

## A TS 044800 sz. OTKA pályázat (2003-2005) zárójelentése (témavezető: Kollár László)

### Bevezetés

A TS044800 sz. OTKA Tudományos Iskola Pályázat keretében egy elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt az érdeklődés homlokterében álló területtel, ionfolyadékok széleskörű vizsgálatával foglalkoztunk. Vizsgálataink kiterjedtek új típusú ionfolyadékok szintézisére, szerkezetének vizsgálatára, elektrokémiai és katalitikus alkalmazására. A zárójelentésben szerepelnek olyan eredmények (közlemények) is, amelyek a fenti célkitűzések elérését szolgálják, de csak érintőlegesen kapcsolódnak a — pályázatban is megfogalmazott — elsődleges célokhoz. (Ide tartozik a koordinációs kémiai vizsgálatok, valamint az ionfolyadékok szenzorkémiai alkalmazásához kapcsolódó 'gazda-vendég' kölcsönhatás-vizsgálatok egy része.)

A beszámolóban csupán 'tézispontszerűen' mutatom be azokat a — 25 közleményben publikált — eredményeket, amelyek már megjelentek, illetve közlésre elfogadták őket. Részletesebben, ábrákkal is illusztrálva foglalkozom azokkal a területekkel, amelyek eredményei a közlemény elkészítésének korábbi fázisában ('beküldve', 'beküldés előtt', vagy a közlemény írásának még korábbi szakaszában) vannak; összességében további kb. 20-22 közleményről van szó. Ezek közül csupán az elbírálás alatt lévöket (6 közlemény) hivatkozom, 'beküldve' megjegyzéssel. A további közlemények jelentős része is gyakorlatilag készen áll és kisebb finomítások (hiányzó analitikai adatok, közlési engedélyek beszerzése, stb.) után néhány héten/hónapon belül közzétehető. Bár a közlemények részletes bibliográfiai adatait a megadott forma szerint feltöltöttem, a közleményekre való utalások miatt szükségessé vált, hogy ezeket rövidített formában (címek nélkül, a közlemények általánosan használt hivatkozás-módjának megfelelően) e szöveges jelentés végén is feltüntessem. Mivel a konferenciákon bemutatott előadások (13 nemzetközi, 3 hazai) döntő többsége közlemények formájában is megjelent, ezek adatait — a kitöltési utasításnak megfelelően — nem töltöttem fel.

A viszonylag nagyszámú, közlés előtt álló, pályázati támogatással született közlemény oka az, hogy a támogatás csupán 2003. végén érkezett meg, ezután viszont intenzív kutatómunkát tett lehetővé.

### Szakmai eredmények

#### A) Ionfolyadékok szerkezetének vizsgálata [5, 11]

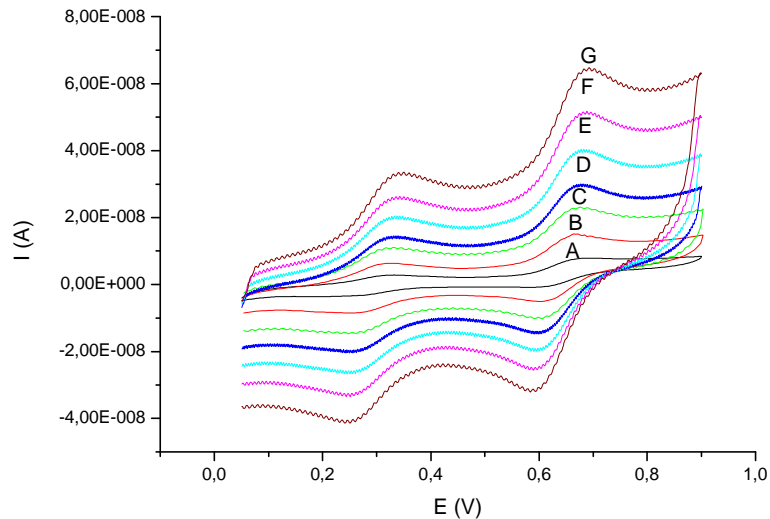
1. Imidazolium alapú ionfolyadékok szerkezetének pontosabb megállapítása céljából a kation-anion pár koordinációt tanulmányoztuk kvantumkémiai módszerekkel. A szerkezetanalízis során különböző anionoknak az imidazolium kationnal alkotott 'ionpár' egyensúlyi konformációit határoztuk meg. A  $[C_{14}mim]^+[PF_6]^-$  esetében két stabil konformációt találtunk,

melyek geometriai adatai nagyon jó egyezést mutattak két különböző hőmérsékleten mért röntgendiffrakciós kísérleti adatokkal.

2. Megállapítottuk, hogy a  $[\text{C}_{14}\text{mim}]^+[\text{PF}_6]^-$  ionpár elemi cella méreteinek a szokatlan változása az ionpár általunk talált két stabil konformációja között létrejövő átmenetnek tulajdonítható. Eredményeink alapján valószínűsíthető, hogy az imidazolium kation alapú ionfolyadékok kristályos polimorfizmusa közvetlen összefüggésben van a kation-anion koordinációnak a  $[\text{C}_{14}\text{mim}]^+[\text{PF}_6]^-$  esetében kimutatott tulajdonságaival.

## B) Elektrokémiai vizsgálatok ionfolyadékokban [26]

1. Glükóznak glükóz-oxidáz enzim által katalizált reakcióját vizsgáltuk különböző összetételű víz — butil-metil-imidazolium tetrafluoroborát ( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ) elegyekben. A vizsgálatokhoz kifejlesztett vékonyréteg típusú amperometriás mérőcella segítségével meghatároztuk az enzimátikus folyamatban keletkező hidrogén-peroxid oxidációs áramát az idő függvényében. Mértük a különböző összetételű oldatokban végbemenő reakció sebességét. Vizsgáltuk továbbá különböző összetételű víz- $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  elegyekben oldott glükóz-oxidáz enzim, különböző hőmérsékleteken mutakozó fél-élettartamát. Megállapítottuk, hogy a glükóz enzimátikus oxidációja vízmentes  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$  és  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  (BMIM = butil-metil-imidazolium) ionfolyadék oldatban nem játszódik le mérhető sebességgel annak ellenére, hogy a reakciópartner oxigén rendelkezésre áll az oldatban. Különböző összetételű víz —  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  elegyekben végezve méréseket, úgy találtuk, hogy víz jelenlétében a reakció végbemegy. Vizsgáltuk az elegy víztartalma és a reakció sebesség közötti függvénykapcsolatot. Különböző hőmérsékleteken tárolt, különböző víztartalmú oldatok esetében vizsgáltuk az enzimoldat stabilitását. Úgy találtuk, hogy az oldat ionfolyadék tartalma csökkenti ugyan az enzimátikus folyamat sebességét, de jelentősen növeli az enzim fél-élettartamát, stabilitását.
2. Egyes ionfolyadékok széles potenciál-ablakokkal, nagy elektromos vezetőségükkel voltametriás mérésekhez ideálisan alkalmazható alap-elektrolitok. Tanulmányoztuk különböző redoxi-rendszerekben vizsgált anyagok ionfolyadékokban mutakozó elektrokémiai viselkedését. Ferrocén származékok (ferrocén, ferrocenil-jodid, ferrocén-karbonsav, ferrocenil-ecetsav, valamint ferrocenil-jodid palládium-katalizált, kettős szén-monoxid beékelődéssel járó aminokarbonilezési reakciójában előállított N-ferrocenil-glioxil-prolin-metilészter és N-ferrocenil-glioxil-glicin-metilészter) különböző mérési paraméterek melletti ciklikus voltammogramjait, chronoamperetriás görbéit felvéve  $5\mu\text{m}$ ,  $30\mu\text{m}$ ,  $0.5\text{mm}$  és  $3\text{mm}$  átmérőjű platina és szénszál, Glassy Carbon elektródokon jellemeztük az elektród folyamatokat (1.ábra). Megállapítottuk az elektronszám változást, mértük az átlépési koefficienszt, az áramkonstansokat, becsültük a diffúziós állandó értékét.



1. ábra Ferrocenil- ecetsav telített  $[BMIM][PF_6]$  ionfolyadékos oldatának ciklikus voltammetriás görbéi  $D=0,5$  mm Pt elektródon, növekvő pásztázási sebesség esetében (10 (A), 40 (B), 90 (C), 160 (D), 250 (E), 36 (F), 490 (G) mV/s)

- Laboratóriumunkban új elektrokémiai mérőműszert, pásztázó elektrokémiai mikroszkópot (SECM) építettünk. A készülék speciális sajátosságának köszönhetően sikerült egy viszonylag gyors, egyszerűen elvégezhető diffúziós koefficiens-mérő módszert kidolgoznunk. A módszer mikroméretű mintabejuttató forrás, és az attól adott, pontosan változtatható távolságra elhelyezett detektor alkalmazásán alapul. A minta bejuttatása és a detektoron regisztrálható tranziens jel maximumának megjelenése közötti idő (repülési idő) és a távolság közötti függvénykapcsolat alapján történik az értékelés. A „repülési idő” módszerrel több ferrocén származék diffúziós koefficiensét mértük.
- Ferrocén esetében három különböző méréstechnikát alkalmazva részletesen vizsgáltuk a  $[BMIM][BF_4]$  ionfolyadék oldatban mutatkozó diffúziós állandó értékét. Úgy találtuk, hogy a diffúziós koefficiens függ a ferrocén-koncentrációtól. Kisebb koncentrációk esetében kisebb értéket mértünk, míg nagyobb koncentrációk alkalmazásakor a diffúziós koefficiens – koncentráció függvény egy határértékhez tart. A jelenség valószínűleg a folyadékkristály sajátosságú oldószer speciális sajátosságának, strukturális átrendeződésének köszönhető.

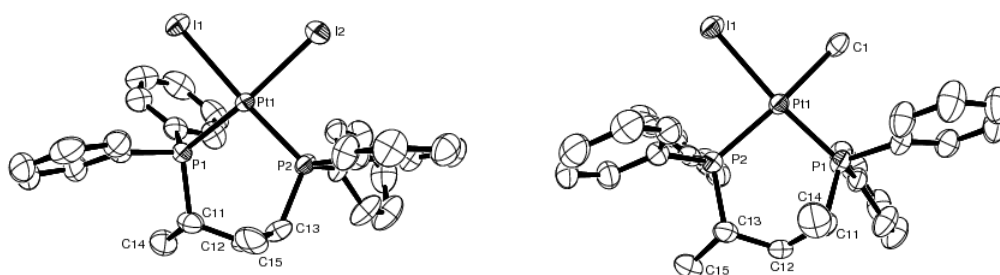
### C) Új típusú ionfolyadékok szintézise [16, 20]

- A hagyományos  $[BMIM][PF_6]$  és  $[BMIM][BF_4]$  típusú ionfolyadékok szerkezetét a  $n$ -butilcsoport helyettesítésével változtattuk. Növeltük az ionfolyadék lipofil karakterét ( $C_6$ ,  $C_{12}$  oldalláncok bevitel), az  $\alpha$ -helyzetű metilencsoportok CH-savasságát ( $\beta$ -keto-csoportot tartalmazó oldallánc bevitel), valamint az oldallánc térkitöltését. Metil-imidazol  $\alpha,\omega$ -diklór-alkánokkal történő alkilezésével bisz(imidazolium) típusú ionfolyadékokat állítottunk elő.
- Királis anionok bevitelével optikailag aktív imidazolium-típusú ionfolyadékokat szintetizáltunk.

3. Jórészt 'szobahőmérsékletű ionfolyadékként' alkalmazható tetrametil-guanidinium (TMG) halogenid és tetrametil-guanidinium karboxilát sókat szintetizáltunk és jellemeztünk. (Az új ionfolyadékok koordinációs kémiai és katalitikus 'tesztelése' folyamatban van.)

**D) Átmenetifém-komplexek koordinációs kémiai vizsgálata ionfolyadékokban [1, 7, 9, 11, 15, 24, 25, 28]**

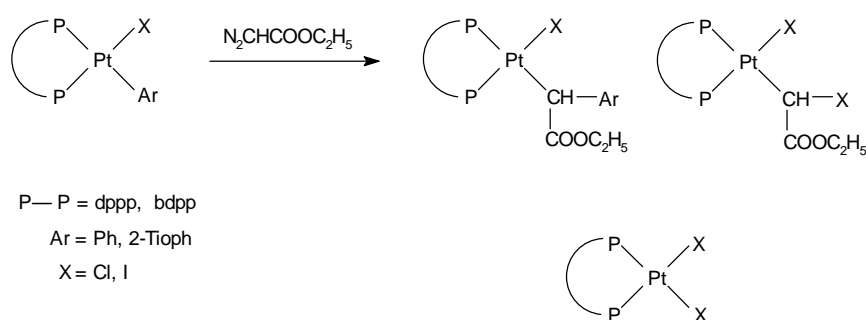
1. Azt találtuk, hogy mind a Pt(difoszfín)Cl<sub>2</sub>, mind az analóg palládium-komplexek [BMIM][PF<sub>6</sub>]-ban mért <sup>31</sup>P NMR spektrumai hasonló jellegűek, mint a CDCl<sub>3</sub>-ban. Néhány egyszerű ligandumcserével járó reakcióban (ciano, jodo ligandumok cseréje), valamint [Pt(difoszfín)(monofoszfín)Cl]<sup>+</sup> komplex kationt eredményező reakcióban ugyancsak meglepően erőteljes a hasonlóságot tapasztaltunk. Megállapítottuk, hogy a bisz(diklorszannáto)-platina komplexek képződése, valamint a triklorszannát ellenion kialakulása kedvezményezett ionfolyadéokban.
2. PtCl<sub>2</sub>(P-P) típusú komplexek viselkedését imidazolium-karboxilát típusú ionfolyadéokban vizsgálva megállapítottuk, hogy az — esetenként optikailag aktív — anion nem 'vértlen', koordinálódik a központi fémhez.
3. NMR vizsgálatokkal igazoltuk a [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> anion víznyomok jelenlétében lejátszódó bomlását, a bomlási folyamatban a 'kokatalizátorként' jelenlévő ón(II)-klorid szerepét. Bizonyítottuk, hogy a reakcióban 'PF<sub>3</sub>' egységet tartalmazó részecskék egyensúlyi elegye, valamint PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup> keletkezik.
4. Folytattuk korábbi vizsgálatainkat a platina-difoszfín komplexek kelát-konformációinak vizsgálata terén. A korábban szintetizált Pt(bdpp)I(SnCl<sub>3</sub>) (bdpp = 2,4-bisz(difenilfoszfino)pentán) komplex után előállítottuk a Pt(bdpp)I<sub>2</sub>, a Pt(bdpp)(CH<sub>3</sub>)I (2. ábra) és a Pt(bdpp)(Ph)I komplexeket is. Valamennyi komplex esetében elvégeztük a röntgenkristallográfiás szerkezet-meghatározást is.



2. ábra. A Pt(bdpp)I<sub>2</sub> és a Pt(bdpp)(CH<sub>3</sub>)I komplex röntgenkristallográfiás szerkezete ('felülnézet')

5. Az átmenetifém-katalizált enantioszelektív katalitikus reakciók kulcslépése (a reakció sztereo-kémiaja szempontjából) a szubsztrátum beékelődése, azaz a sztereogén centrumot

tartalmazó, átmenetifémhez kapcsolódó alkil-csoport keletkezése. Ennek modellezésére optikailag aktív királis ditercier foszfinokat tartalmazó platina-aril-komplexek diasztereoselektív karbén-beékelődési reakcióit vizsgáltuk. A karbén-forrásként etil-diazoacetát szolgált. Megállapítottuk, hogy a reakcióban (a reakciókörülményektől erőteljesen függően) platina-dihalogeno komplex is képződik. A — királis foszfin (bdpp = (2S,4S)-2,4-bisz(difenilfoszfino)pentán) alkalmazása esetén diasztereoselektív — beékelődési reakció mind a kiindulási komplex Pt-aril kötésébe, mind a dihalogeno-komplex Pt-halogén kötésébe lejátszódik (3. ábra). A komplexek  $^{31}\text{P}$  és  $^1\text{H}$  NMR vizsgálatán túl elemeztük az etil-diazoacetát 'dimerizációjával' keletkező termékeket. A beékelődés során nyert alkil-komplexek szerkezetét a Pt-alkil kötés hidrolízisével nyert szerves termékek elemzésével is bizonyítottuk.



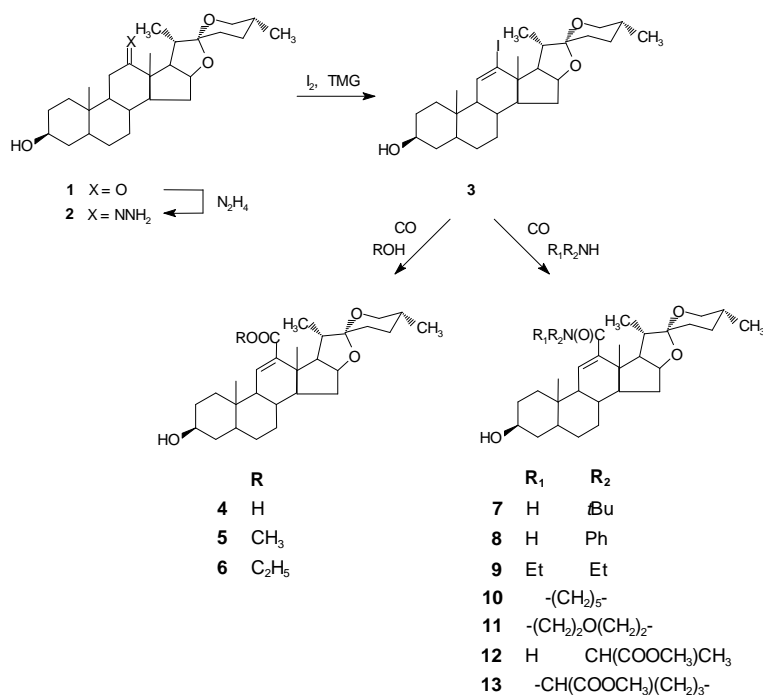
3. ábra. Etil-diazoacetát beékelődési reakciói

**E) Homogén (aszimmetrikus) katalízis szerves oldószerekben és ionfolyadékokban [2, 3, 6, 10, 12, 13, 16, 17, 21, 22, 23, 27, 29, 30, 31]**

1. Számos jód-alkén (1-jód-ciklohexén, 1-jód-6-metil-ciklohexén, 3-jód-2-tropén, jód-kamfén, 17-jód-androszt-16-én), valamint jód-aromás (jódbenzol, 2-jód-naftalin, jód-szubsztituált anilin-származékok) vegyület karbonilezési reakcióit vizsgáltuk szerves és ionfolyadékos rendszerekben. Aminosav-észterek mint amin-komponensek felhasználásával számos potenciális gyakorlati jelentőségű vegyületet állítottunk elő.
2. Sztírol enantioszelektív hidroformilezését és hidroalkoxikarbonilezését valósítottuk meg hagyományos ([BMIM][PF<sub>6</sub>]) és a fenti ('TMG-alapú') ionfolyadékokban.
3. Különböző ionfolyadékokat tartalmazó rendszerekben (ld. C) pont) palládium-katalizált hidroalkoxikarbonilezési (részletesebben a hidroetoxikarbonilezési) reakciókat végeztünk, vizsgáltuk a reakció-paraméterek kemo- és regioszelektivitásra gyakorolt hatását.
4. Mind hagyományos oldószerekben, mind ionfolyadékokban vizsgáltuk 17-jód-16-én szerkezeti részletet tartalmazó szteroidok aminokarbonilezési, valamint 2,3-epoxidok aminokkal történő gyűrűnyitási reakcióját. Megállapítottuk, hogy ionfolyadékokban a katalizátor recirkuláltható,

bár — elsősorban a termékek extrakciója során egyidejűleg eltávolított foszfin komponensnek köszönhetően — a rendszer aktivitása a 3-5. 'visszafogatás' során jelentősen csökken.

5. Előkísérleteket végeztünk szteroidok (elsősorban hecogeninből előállított 12-jód-11-én, **3** származék) szterikusán gátolt helyzetben történő funkcionálisására. Kitűnő hozammal állíthatók elő aminokarbonilezési reakcióban a 12-karboxamido-11-spirosztén származékok (**7-13**), miközben az alkoxikarbonilezési reakció során — az *O*-nukleofil kisebb reakcióképességének és az oldószer víztartalmának köszönhetően — főtermékként a megfelelő 12-karbonsavat (**4**) nyerjük (*4. ábra*).



4. ábra. 12-Jód-11-én származék szintézise és palládium-katalizált alkoxi- és aminokarbonilezése

#### F) 'Gazda-vendég' kölcsönhatások vizsgálata [4,8,12,14,18,19]

Az ionfolyadékokban a gyenge ('host-guest') komplexek képződése sajátosan mehet végbe. Ennek oka az, hogy a kísérletek tanúsága szerint a komplexek képződését követően az oldószermolekulák nagyobb rendezettséget mutatnak, mint azt megelőzően. Az oldószermolekulák rendezésében az elektrosztatikus kölcsönhatásoknak nagy szerepe van és korábbi vizsgálataink tapasztalatai alapján nagyobb permittivitású oldószerekben erősebb rendező hatás érvényesül. A rendeződés következtében negatív entrópiaváltozás kis szabadentalpia-csökkenést eredményez, ami igen gyenge komplexek létrejöttét, vagy a komplexképződés teljes gátlását okozhatja. Mivel az alacsony permittivitású ionfolyadékokban ez a hatás várhatóan sokkal gyengébb, ezért itt erősebb komplexek kialakulását valószínűsíthetjük, ami pl. szenzorkémiai alkalmazásokban juthat fontos szerephez.

- 1) A nagy permittivitással bíró vízben kimutattuk, hogy az entrópia a komplexek kialakulásakor jelentősen csökken, ami az egyébként sem túlságosan nagy entalpiaváltozást csaknem teljes

mértékben túlkompenzálja. Az entalpia közvetlen kalorimetriás mérésével igazoltuk, hogy az adott komplexek esetében valóban az entrópia határozza meg a komplexek stabilitását.

- 2) Ionfolyadékokban ugyanakkor az aromás vegyületek oldódását kation- $\pi$  koordináció kíséri, ami az oldószermolekulák rendezettségében bekövetkező további jelentős változást várhatóan megakadályozza. Ezt a hatást egy modellrendszeren sikerült igazolnunk: kimutattuk, hogy a kation- $\pi$  koordináció az entrópia-változást szignifikánsan csökkenti, ami a lecsökkent entrópia-kompenzáció révén segíti erősebb komplexek kialakulását.
- 3) Az ionfolyadékban végbemenő komplexképződés dinamikájának vizsgálatához először egy ionfolyadék, mint oldószer szerkezetét és dinamikai tulajdonságait elméleti módszerekkel vizsgáltuk. Ezután a komplexképződés dinamikájának leírására egy elméleti módszert kisebb molekulákon (aszimmetrikus olefinek disszociációja) teszteltünk, majd kalixarén-benzotrifluorid komplexek disszociációjának dinamikai vizsgálatára alkalmaztuk.

## Összefoglalás

A fenti OTKA támogatás felhasználásával a pályázatban megjelölt valamennyi kutatási részterülettel foglalkoztunk. A 'hangsúly-eltolódások' egyrészt az időközben megjelent közleményeknek köszönhetőek, másrészt az ionfolyadékokban vizsgálandó komplexek szintézisét, jellemzését, valamint a 'gazda-vendég' kölcsönhatások hagyományos oldószerekben történő vizsgálatát is meg kellett oldanunk. Mint a bevezetőben is jeleztem, a pályázati támogatás – a folyamatban lévő közlemények miatt is – a következő egy(két) évben még biztosan érezteti jótékony hatását.

## Közlemények:

1. G. Petöcz, Z. Berente, T. Kégl, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 1188-1193.
2. Á. Kuik, Z. Szarka, R. Skoda-Földes, L. Kollár, *Lett. Org. Chem.* 1 (2004) 151-153.
3. G. Keglevich, T. Kégl, I. Odinet, N. M. Vinogradova, L. Kollár, *Compt. Rend. Chim.* 7 (8-9) (2004) 779-784.
4. S. Kunsági-Máté, E. Végh, G. Nagy, L. Kollár, *Chem. Phys. Lett.* 388 (2004) 84-88.
5. S. Kunsági-Máté, G. Nagy, L. Kollár, *J. Phys. Chem. B.* 108(26) (2004) 9246-9250.
6. Z. Szarka, Á. Kuik, R. Skoda-Földes, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 2770-2775.
7. G. Keglevich, M. Sipos, D. Szieberth, G. Petöcz, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* 689 (20) (2004) 3158-3162.
8. S. Kunsági-Máté, K. Szabó, I. Bitter, G. Nagy, L. Kollár, *J. Phys. Chem. B.* 108 (40) (2004) 15519-15522.
9. I. L. Odinet, N. M. Vinogradova, E. V. Matveeva, D. D. Golovanov, K. A. Lyssenko, G. Keglevich, L. Kollár, G-V. Roesenthaler, T. A. Mastryukova, *J. Organomet. Chem.* 690(10) (2005) 2559-2570.
10. E. Müller, G. Péczely, R. Skoda-Földes, E. Takács, G. Kokotos, E. Bellis, L. Kollár, *Tetrahedron* 61 (4) (2005) 797-802.
11. G. Rangits, Z. Berente, T. Kégl, L. Kollár, *J. Coord. Chem.* 58 (10) (2005) 869-874.
12. S. Kunsági-Máté, K. Szabó, B. Lemli, I. Bitter, G. Nagy, L. Kollár, *Thermochim. Acta* 425 (1-2) (2005) 121-126.

12. L. Horváth, Z. Berente, L. Kollár, *Lett. Org. Chem.* 2 (2005) 124-1227.
13. Á. Kuik, R. Skoda-Földes, J. Balogh, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* 690 (13) (2005) 3237-3242.
14. S. Kunsági-Máté, K. Szabó, I. Bitter, G. Nagy, L. Kollár, *J. Phys. Chem. A.* 109 (2005) 5237-5242.
15. I. Odinets, T. Kégl, E. Sharova, O. Artyushin, E. Goryunov, G. Molchanova, K. Lyssenko, T. Mastryukova, G.-V. Rösenthaller, G. Keglevich, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* 690(14) (2005) 3456-3464.
16. G. Rangits, L. Kollár, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 242 (1-2) (2005) 156-160.
17. E. Takács, R. Skoda-Földes, P. Ács, E. Müller, G. Kokotos, L. Kollár, *Lett. Org. Chem.* 3 (2006) 62-67.
18. S. Kunsági-Máté, K. Szabó, E. L. Szabó, I. Bitter, G. Nagy, L. Kollár, *Supramol. Chem.* 000 (2006) 000 (közlésre elfogadva)
19. B. Lemli, J. Peles, L. Kollár, G. Nagy, S. Kunsági-Máté, *Supramol. Chem.* 000 (2006) 000 (accepted for publication) (közlésre elfogadva)
20. G. Rangits, L. Kollár, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 000 (2006) 000 (accepted for publication) (közlésre elfogadva)
21. R. Skoda-Földes, L. Kollár, *Polish J. Chem.* 000 (2006) 000 (accepted for publication) (közlésre elfogadva)
22. R. M. D. Nunes, A. F. Peixoto, M. R. Axet, M. M. Pereira, M. J. Moreno, L. Kollár, C. Claver, S. Castillón, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 000 (2006) 000 (accepted for publication) (közlésre elfogadva)
23. R. Skoda-Földes, L. Kollár, *Synth. Commun.* 0000 (2006) 0000. (accepted for publication) (közlésre elfogadva)
24. L. Jánosi, L. Kollár, P. Macchi, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.* 0000 (2006) 0000. (accepted for publication) (közlésre elfogadva)
25. E. Bellis, L. Hajba, B. Kovács, K. Sándor, L. Kollár, G. Kokotos, *J. Biochem. Biophys. Meth.* 000 (2006) 000. (accepted for publication) (közlésre elfogadva)
26. L. Nagy, G. Gyetvai, L. Kollár, G. Nagy, *J. Biochem. Biophys. Meth.* (beküldve)
27. A. Kuik, R. Skoda-Földes, A. C. Bényei, G. Rangits, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* (beküldve)
28. L. Jánosi, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* (beküldve)
29. A. Horváth, R. Skoda-Földes, J. Horváth, S. Mahó, L. Kollár, *Eur. J. Org. Chem.* (beküldve)
30. A. Petz, G. Péczely, Z. Pintér, L. Kollár, *J. Mol. Catal. A.* (beküldve)
31. P. Ács, E. Müller, G. Czira, M. Perreira, L. Kollár, *Steroids* (beküldve)