

NÉHÁNY 2-POLIHIDROXIALKIL-TIAZOLIDIN-4-KARBONSAV  
SZÁRMAZÉK KOORDINÁCIÓS SAJÁTSÁGA

Egyetemi doktori értekezés

Írta : Gajda Tamás

JATE

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Szeged , 1990

## TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS .....	1. oldal
1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....	4. oldal
2. KISÉRLETI RÉSZ .....	12. oldal
2.1. Felhasznált anyagok .....	12. oldal
2.2. A ligandumok előállítása .....	12. oldal
2.3. A komplexek előállítása .....	14. oldal
2.4. A potenciometriás mérések kivitelezése .	16. oldal
2.5. A mérési adatok értékelése .....	18. oldal
2.6. Egyéb alkalmazott eszközök .....	20. oldal
3. A LIGANDUMOK PROTONÁLÓDÁSI ÁLLANDÓI .....	22. oldal
4. A KOMPLEXKÉPZŐDÉS VIZSGÁLATA .....	31. oldal
4.1. A cink(II) és Mn(II)-komplexek stabilitási állandóinak meghatározása ..	31. oldal
4.2. Az átmenetifém-Galurcisz komplexek vizsgálata .....	44. oldal
5. A SZILÁRD KOMPLEXEK VIZSGÁLATA .....	57. oldal
5.1. IR spektroszkópiás vizsgálatok .....	57. oldal
5.2. Röntgenabszorpciós vizsgálatok .....	62. oldal
5.2.1. A módszerről .....	62. oldal
5.2.2. A Mn(II),Ni(II) és Zn(II) komplexek XANES vizsgálata .....	65. oldal
6. ÖSSZEFOGLALÁS .....	74. oldal
7. IRODALMI HIVATKOZÁSOK .....	76. oldal



## BEVEZETÉS

A szénhidrátok és aminosavak biológiai és gyakorlati jelentőségük miatt a legfontosabb szénvegyületek közé tartoznak. Élettani szerepüket a több mint egy évszázada tartó, rendkívül széleskörű vizsgálatok nagy részben feltárták. Eszerint a szénhidrátok energiaforrásként szolgálnak, vázanyagok, továbbá számos bioszintézis kiindulási anyagai. Az aminosavak az élő anyag felépítése szempontjából legfontosabb makromolekulák, a fehérjék építőkövei. Fémion koordinációjuk főként az utolsó két-három évtizedben vált igen részletes vizsgálatok tárgyává.

Bár az élő szervezetek fiziológiás oldataiban ezek a vegyületek együtt fordulnak elő, s a köztük lejátszódó reakciók a század eleje óta ismertek, csak néhány évtizede kerültek reflektorfénybe - főként a biokémikusok és gyógyszerkémikusok körében - a cukorból és aminosavból felépülő vegyületek. Ezek közül nem egynek nagy élettani jelentősége van. Találunk közöttük makromolekulákat: pl. az albumin és globulin rendszerint ún. glukoproteid alakban van jelen az élő szervezetekben. Ugyancsak szénhidrát komponenset tartalmazó proteidek a vértetek membrán-

jában található, a vércsoport specifikitást megszabó anyagok. A kisebb molekulású un. N-glukozidok ugyancsak fontos vegyületek pl. a farmakológiai gyakorlatban.

Koordinációs kémiai szempontból mindezideig kevesen foglalkoztak e vegyületekkel. A JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén 1983-ban indultak a biológiailag aktív vegyületek koordinációs kémiai vizsgálatai. Még egyetemi hallgatóként a cukortípusú vegyületek átmenetifémkoordinációját tanulmányozó csoport munkájába kapcsolódtam be. Az egyetem elvégzése után célul tűztük ki - továbbfejlesztve a korábbi témát - cukoraminosav vegyületek előállítását és átmenetifém-koordinációjának vizsgálatát.

Alapvetően két lehetőség áll fenn cukor típusú vegyületek és aminosavak kapcsolására:

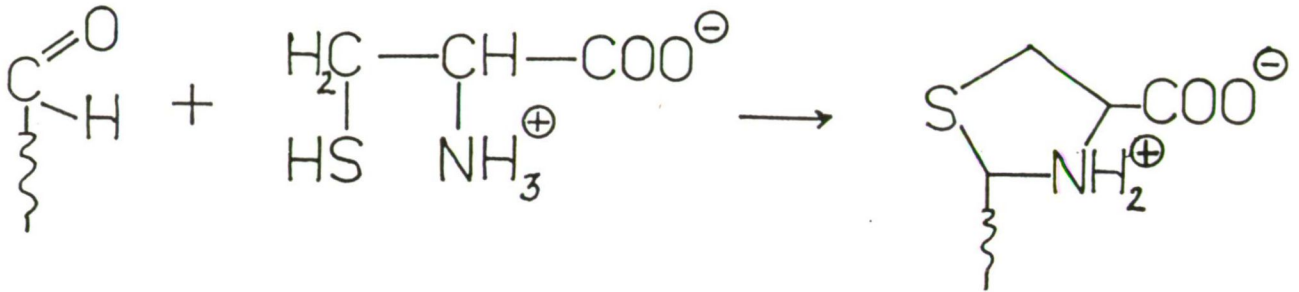
- a.) cukorsavlaktonból - mint aktivált észterből - kiindulva un. N-glukonil-aminosavat állíthatunk elő ahol a cukorsav karboxil-csoportja savamid kötéssel kapcsolódik az aminosav nitrogénjéhez.
- b.) redukáló cukrot reagáltatunk aminosavval s a reakció termékeként aminosav-N-glukozidot nyerünk

Ez utóbbi vegyületek a cisztein-származékok kivételével igen hidrolízisérzékenyek. Ezért értekezésemben a ciszteinből és különböző monoszaharidokból nyert - ún. 2-poli-hidroxialkil-tiazolidin-4-karboxilsav származékok - előállítását, protonálódási állandóit, néhány példán átmenetifém koordinációját s szilárd komplexeiknek vizsgálatát mutatom be. E vizsgálatok alapkérdése, hogy mennyiben különbözik e vegyületek proton és fémkoordinációja az aminosavakétól és szerepet játszik-e ezekben a folyamatokban a vegyület különböző konfigurációjú szénhidrát része.

*miért  
a többi  
is foglalkoztat*

## 1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A  $\beta$ -aminotiolok - főként a cisztein - és az aldehidek között lejátszódó reakció - amely tiazolidin-gyűrű kialakulásához vezet (1.a ábra) - vizsgálatával korábban már több szerző foglalkozott /1-5/. Ennek oka egyrészt ,hogy karbo-



1.a ábra A tiazolidin gyűrű kialakulása

nil-vegyületek és a proteinek kapcsolódásának ez a legvalószínűbb útja abban az esetben ha a protein egymáshoz térközben lévő -NH<sub>2</sub> és -SH-csoportot tartalmaz. Másrészt a tiazolidin-4-karboxilsav (tiaprolin) és annak 2-szubsztituált származékai biológiai és orvosi szerepük miatt is széles körben vizsgált vegyületek. Kimutatták megjelenésü-



ket az emlősök metabolizmusában /6-10/. Széles körben vizsgálták ezen anyagok jellemzőit a gyógyszerészet területén és kimutatták sugárzásellenes /11/, allergiaellenes /12/, gyulladásgátló /13/, fájdalomcsillapító és antikolinergikus aktivitásukat /14/. Több szerző számolt be a tiaprolin tumorellenes hatásáról /13,14/, ill. hogy képes reverzibilis transzformációt előidézni a tumoros sejtekben /15/.

Mindezek a tulajdonságok fontossá teszik e vegyületek koordinációs kémiai sajátosságainak vizsgálatát. Az eddigi kutatások főként a tiaprolin fémkomplexeinek tanulmányozására irányultak, mellőzve a 2-szubsztituált származékokat. Gainsford és mtsai röntgendiffrakciós mérésekkel határozták meg a  $\text{Co(en)LCl}_2$  (L=tiaprolin) szerkezetét, melyet majdnem szabályos oktaédernek találtak /16/. Tatarowski és mtsai egykristály formában állították elő a  $\text{ZnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  összetételű komplexet, melynek röntgendiffrakciós vizsgálatából kitűnt, hogy a komplex geometriája erősen torzult oktaéder, amelyben a két ligandum aminosav típusú koordinációval (N,O) kapcsolódik a cink(II)-höz. Továbbá hogy a két vízmolekula is a fémhez koordinálódik, mégpedig egymáshoz képest cisz-helyzetben /17/. Ugyancsak cink(II)-tiaprolin komplexet állítottak elő Nagase és mtsai. Úgy találták, hogy a dimer vegyület összetétele  $\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{LH})_2\text{Cl}_2$ , melynek négy karboxil-csoportjából kettő protonált állapotban van.

A cink(II) központi atom ötös koordinációjú s a két deprotonált karboxil-csoport hídként köti össze a két fémiont /18/. Utóbbi szerzők előállítottak mind L-tiaprolinból /18/, mind DL-tiaprolinból /19/ kiindulva Co(II), Zn(II), Ni(II) és Cd(II) komplexeket, majd IR és mágneses vizsgálatokkal jellemezték azokat. A kétféle ligandumból nyert komplexek jellemzői különböznek egymástól, de mindegyiknél (N,O)-koordinációt mutattak ki. Pilbrow és mtsai a réz(II)-tiaprolin rendszert jellemezték ESR módszerrel, dimetilformamidós közegben. Úgy találták, hogy  $Cu_2L_2$  összetételű komplex keletkezik, amelyben a ligandum az egyik rézhez (N,O)-koordinációval kötődik, míg a másikhoz a tioéter kötésben lévő kénnel /20/.

Radomska és mtsai a palládium(II)-tiaprolin rendszert vizsgálták  $^{13}C$ -NMR, CD és VIS-spektroszkópiás módszerekkel. Kétféle 1:1=fém:ligandum összetételű komplexet mutattak ki. A monomerben S és N vagy O koordinációt javasoltak, míg a lineáris polimerben a ligandum (N,O)-koordinációval köt az egyik fémhez míg a másik palládium(II)-höz a kéantomon keresztül /21/. A palládium(II)-höz nagyon hasonló platina(II)-komplexeknél úgy találták, hogy citosztatisz tulajdonság /22/ csak a monomer komplexhez rendelhető. A tiaprolin és a kétértékű fémek közötti komplexképződés potenciometriás vizsgálatával két dolgozat is foglalkozik. Fazakerley és mtsai a penicillát egyik modellvegyüle

leteként határozták meg a tiaprolin Co(II),Ni(II),Cu(II) és Zn(II)-komplexének stabilitási állandóit /23/. Az előző fémeken kívül Huang és mtsai a Mg(II),Ca(II) és Mn(II)-komplexek stabilitási állandóit is meghatározták /24/. A független mérések hasonló eredményre vezettek. Mivel ezen adatok eredményeink értékeléséhez szükségesek lesznek a fontosabb állandókat az 1. táblázatban összefoglaltuk.

1. táblázat

A tiaprolin-fém komplexek stabilitási állandói

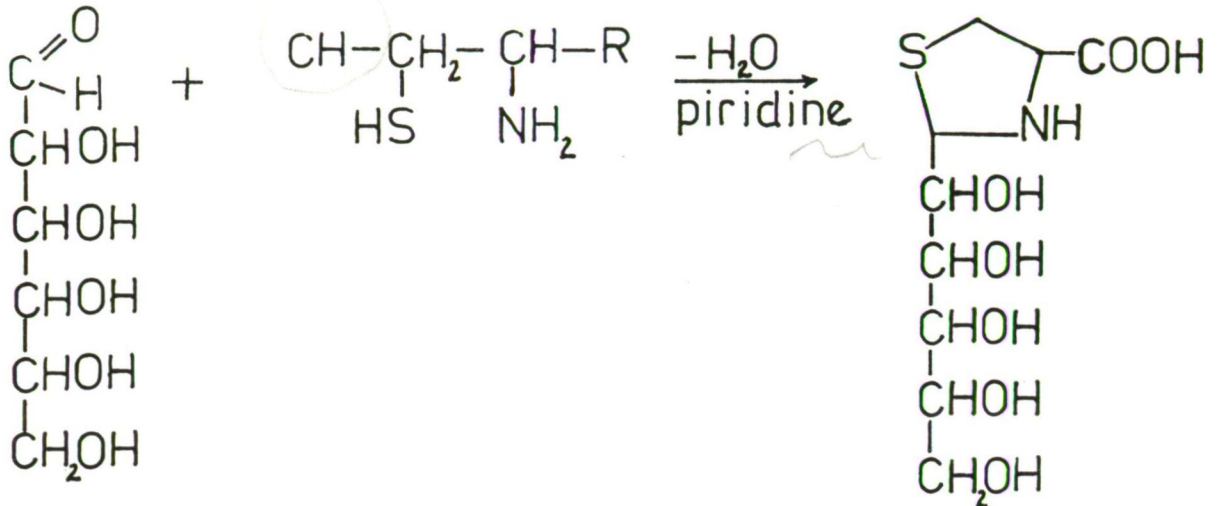
(23. és 24. irodalom alapján)

	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Mn(II)	Ca(II)
$\log \beta_{110}$	3.93	3.03	3.10	1.91	1.66
$\log \beta_{120}$	7.21	5.35	5.63	--	--
$\log \beta_{130}$	8.83	--	--	--	--

Viszonylag régóta ismert a cisztein és a redukáló cukrok közötti reakció (1.b ábra), amely 2-polihidroxialkil-tiazolidin-4-karboxilsav típusú vegyületek kialakulásához vezet /25-29/. Az így létrejött vegyületekben egy új királis centrum alakul ki a C(2)-atomon. Radomski és mtsai legújabban beszámoltak arról, hogy a reakció metanolos közegben sztereospecifikusan játszódik le. Azonban a terméket vízben oldva az gyorsan epimerizálódik, mint ahogy azt a muta



rotáció valamint a  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumok megváltozása is mutatja. E vegyületek terén Bognár Rezső és mtsai igen kiterjedt szerves preparatív jellegű vizsgálatokat végeztek /31-35/.



1.b ábra A PHATs vegyületek  
kialakulása

A reakció enyhe körülmények között akár metanolos akár vizes oldatban, viszonylag széles pH-tartományban végbe megy; a legkedvezőbb a pH=7 körüli tartomány. Weitzel és munkatársai meghatározták a reakció kinetikai jellemzőit. Számításaik szerint a fiziológiásnak tekinthető kb. 0.1 %-os glukóz és ennél valamivel kisebb cisztein koncentrációjánál a reakció 50%-os konverzióig mintegy húsz óra alatt



jut el, ami erősen valószínűsíti ezen anyagoknak az élő szervezetekben való kialakulását /27/. Ez a sejtés később beigazolódt, hiszen Lote és mtsai analóg szerkezetű oligo-glukopeptideket izoláltak az emberi szervezetből. A vizeletből galaktóz- /36/, míg a vörösvértestek membránjából glukóztartalmú oligopeptidet nyertek /37/. A cukorrész mindkét esetben a ciszteinhez, mint N-terminális aminosavhoz kötődik.

Az ún. nem-enzimikus barnulási folyamatok, másnéven Maillard-reakciók miatt - ami a cukrok és az aminosavak bonyolult, pl. a húsok sütése közben fellépő reakciósorozatát jelenti - nagy érdeklődés mutatkozik e vegyületek iránt az élelmiszerkémia területén /38/. Martens ezen vegyületek segítségével rezolválta a racém ciszteint /39/. Roberts és mtsai 8 ilyen cukor-cisztein vegyületet állítottak elő s úgy találták hogy azok alkalmasak az acetaminofén által indukált májdaganat kezelésére ill. megelőzésére /40/. Kiemelték annak fontosságát, hogy e vegyületek lebomlásából "test-barát" cukor keletkezik, míg a hasonló hatású, korábban már alkalmazott tiaprolin formaldehidet eredményez.

A már említett Weitzel és mtsai az 50-es évek végén vizsgálták néhány ilyen vegyület proton- és cink(II)-koordinációját potenciometriás módszerrel. Részben a kor fejlettebb technikai lehetőségei miatt, részben mert kevesebb

ligandummal végezték el vizsgálataikat, nem tudtak átfogó képet adni e vegyületek koordinációs sajátosságairól, pl. nem találtak korrelációt a protonálódási ill. stabilitási állandók és a cukorlánc szerkezete között /27/. Legújabbán Beck és mtsai néhány hasonló vegyület fémkomplexét állították elő s vizsgálták IR módszerrel. Az előállítás körülményeitől függően kétféle platina(II)-komplex keletkezik. Az egyikben (N,S) a másikban (O,S) koordinációval kötődik a két ligandum a fémhez /41/. E vegyületek palládium(II) és réz(II)-komplexeinek szerkezetét is vizsgálták /42/. A Pd(II) esetében hasonló eredményt kaptak mint a Pt(II)-nél. A réz(II)-komplexek esetében (N,O)-koordinációt feltételeznek. Azonban kísérleti módszerük (IR) nem enged következtetéseket levonni az alkoholos OH-csoportok szerepéről. *Rieszi*

Ugyanakkor - mint azt a bevezetőben már említettem - vizsgálataink egyik célja ennek a szerepnek a tisztázása. A cukrok és fémionok - főként az alkáliföldfémek - közötti komplexképződést Angyal és mtsai részletesen vizsgálták és  $^1\text{H-NMR}$  módszerrel igazolták semleges közegben is a nem deprotonált hidroxil-csoportok koordinációját /43/. Hasonló módszerrel igazolták a réz(II) és mangán(II) komplexekben is e kölcsönhatást /44,45/. Ezekből az eredményekből az is kitűnik, hogy semleges oldatokban ez igen gyenge kölcsönhatást jelent, míg a deprotonált hidroxil-csoportok

erős komplexképző hajlama lúgos közegben bizonyított /46,47/. Más a helyzet akkor, ha a cukorszármazék semleges közegben is erősen koordinálódó csoportot (pl. karboxil- vagy aminocsoportot) tartalmaz. Ezekben az esetekben a ke-  
láthatás révén már semleges oldatban is erősebben kapcsoló-  
dik a fémhez /48,49/. Szilárd komplexek esetében is igazol-  
ható volt a protonált OH-csoportok koordinációja, pl. a  
mangán(II)- és cink(II)-glukonát rendszerben /50,51/.

## 2.KISÉRLETI RÉSZ

### 2.1. A felhasznált anyagok

A galakturonsav és deoxi-glukóz (FLUKA) kivételével a ligandumok előállításánál felhasznált összes vegyszer REANAL gyártmány volt.

A fémporklorátok (FLUKA) oldatainak pontos koncentrációját komplexometriásan ellenőriztük. A mérésekhez használt egyéb vegyszerek FLUKA ill. REANAL gyártmányú, a.l.t. minőségűek voltak.

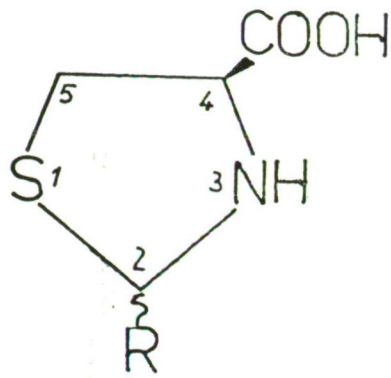
### 2.2. A ligandumok előállítása

Előzetes tapasztalataink alapján a pentózok és a galakturonsav esetében a Bognár által javasolt módszerrel /31/ állítottuk elő a tiazolidin származékokat. A termékeket vízből kristályosítottunk át. A hexózok esetében a Weitzel által leírt eljárást követtük /27/ s ezeket a vegyületeket víz-etanol elegyből kristályosítottuk át. A propil- és benzaldehyd származékokat Schubert /1/ szerint állítottuk elő. A nyert anyagok elemanalízisének és a sav-bázis titrálások alapján meghatározott móltömegek eredményeit az 2. táblázatban foglaltuk össze. Egyben itt adjuk meg az egyes

*Inverte*

*buter-1*

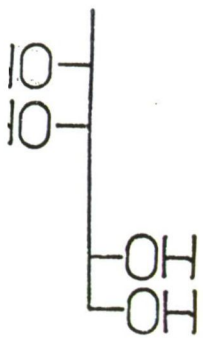




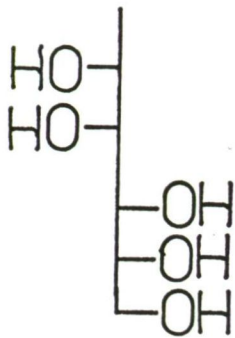
2. ábra

A vizsgált ligandumok  
sematikus szerkezete

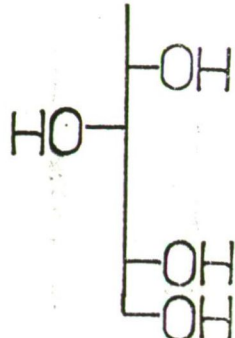
≡



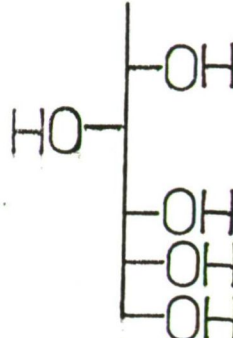
I



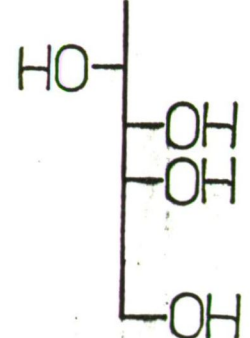
II



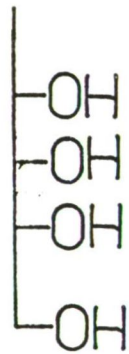
III



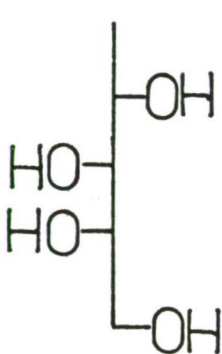
IV



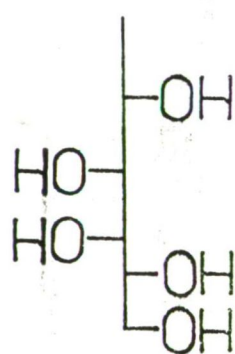
V



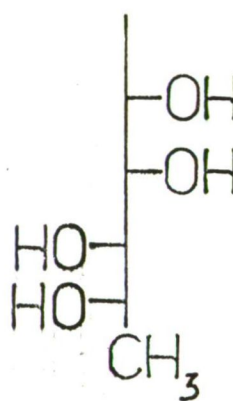
VI



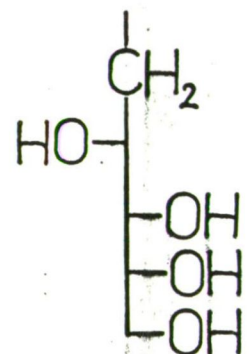
VII



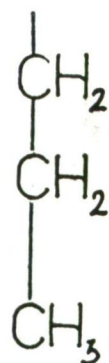
VIII



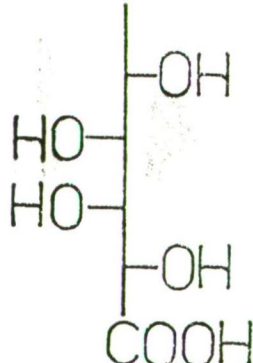
IX



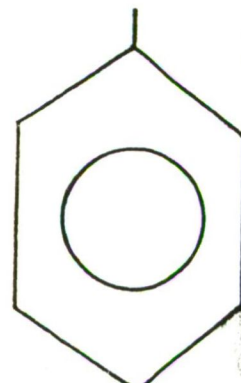
X



XI



XII



XIII

vegyületek rövidített elnevezéseit is melyeket a továbbiakban használunk. Az előállított vegyületek sematikus ábráit a 2. ábrán adtuk meg.

### 2.3 A komplexek előállítása

2 mmol ligandumot feloldottunk 40 ml forró metanolban (a Galurcisz feloldásához egy ekvivalens lúgra volt szükség) majd 1 mmol metanolban oldott fém-perklorátot adtunk az oldathoz. Az ezüst(I) komplexek előállításánál 2 mmol vizes  $\text{AgNO}_3$  oldatot alkalmaztunk. Ha a komplex nem vált ki az oldatból, acetonnal csaptuk ki, majd kb. 15 perc keverés után szűrtük, acetonnal mostuk és vákuum-exszikkátorban szárítottuk. A komplexek összetételére a fémtartalom atomabszorpciós, lángfotometriás és komplexometriás meghatározása alapján következtettünk. A Zn(II), Mn(II) és Ni(II) komplexek mindegyikénél  $\text{ML}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a Galurcisz esetében  $\text{ML}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) összetételű komplexeket találtunk. Az elméleti és mért fémtartalom eltérése  $\pm 0.3\%$  míg a nátrium tartalom hibája  $\pm 0.5\%$ . Az Ag-komplexek esetében AgL (ill AgLH) összetételű komplexeket nyertünk igen jó egyezéssel a számolt adatokkal.

## Ligandumok

	Ligandumok	Talált (szám.) (%)			Móltömeg	
		C	H	N	Talált	Szám.
I.	2(RS)-D-lixo-(1',2',3',4'-tetrahydroxibutil)thiazolidin-4(R)-karbonsav (Lixcisz)	37.8 (37.9)	6.03 (5.92)	5.40 (5.52)	253.0	253.3
II.	2(RS)-D-manno-(1',2',3',4',5'-pentahydroxipentil)thiazolidin-4(R)-karbonsav*H <sub>2</sub> O (Mancisz)	35.62 (35.88)	6.50 (6.31)	4.62 (4.65)	302.0	301.3
III.	2(RS)-D-xilo-(1',2',3',4'-tetrahydroxibutil)thiazolidin-4(R)-karbonsav (Xilcisz)	37.8 (37.9)	6.15 (5.92)	5.35 (5.52)	250.7	253.3
IV.	2(RS)-D-gluko-(1',2',3',4',5'-pentahydroxipentil)thiazolidin-4(R)-karbonsav (Glucisz)	38.3 (38.12)	5.92 (6.00)	4.83 (4.94)	280.6	283.3
V.	2(RS)-D-arabino-(1',2',3',4'-tetrahydroxibutil)thiazolidin-4(R)-karbonsav (Daracisz)	37.7 (37.9)	6.08 (5.92)	5.35 (5.52)	253.4	253.3
VI.	2(RS)-D-ribo-(1',2',3',4'-tetrahydroxibutil)thiazolidin-4(R)-karbonsav (Ribcisz)	37.75 (37.9)	6.00 (5.92)	5.42 (5.52)	250.2	253.3
VII.	2(RS)-L-arabino-(1',2',3',4'-tetrahydroxibutil)thiazolidin-4(R)-karbonsav (Laracisz)	37.7 (37.9)	5.93 (5.92)	5.4 (5.52)	250.8	253.3
VIII.	2(RS)-D-galakto-(1',2',3',4',5'-pentahydroxipentil)thiazolidin-4(R)-karbonsav*H <sub>2</sub> O (Galcisz)	35.6 (35.88)	6.45 (6.31)	4.62 (4.65)	303.2	301.3
IX.	2(RS)-L-ramno-(1',2',3',4'-tetrahydroxipentil)thiazolidin-4(R)-karbonsav (Ramcisz)	40.3 (40.30)	6.60 (6.70)	5.12 (5.22)	267.0	268.3
X.	2(RS)-D-gluko-(2',3',4',5'-tetrahydroxipentil)thiazolidin-4(R)-karbonsav (Deocisz)	40.18 (40.30)	6.52 (6.70)	5.10 (5.22)	267.9	268.3
XI.	2(RS)-propiltiazolidin-4(R)-karbonsav (Propcisz)	47.00 (48.00)	7.40 (7.50)	8.20 (8.00)	173.5	175.3
XII.	2(RS)-D-galakto-(1',2',3',4'-tetrahydroxipentil-5'-karboxi)thiazolidin-4(R)-karbonsav (Galurcisz)	36.24 (36.42)	6.67 (6.58)	4.70 (4.82)	300.0	298.3
XIII.	2(RS)-feniltiazolidin-4(R)-karbonsav (Fencisz)	57.14 (57.42)	5.13 (5.26)	6.47 (6.70)	212.5	210.0

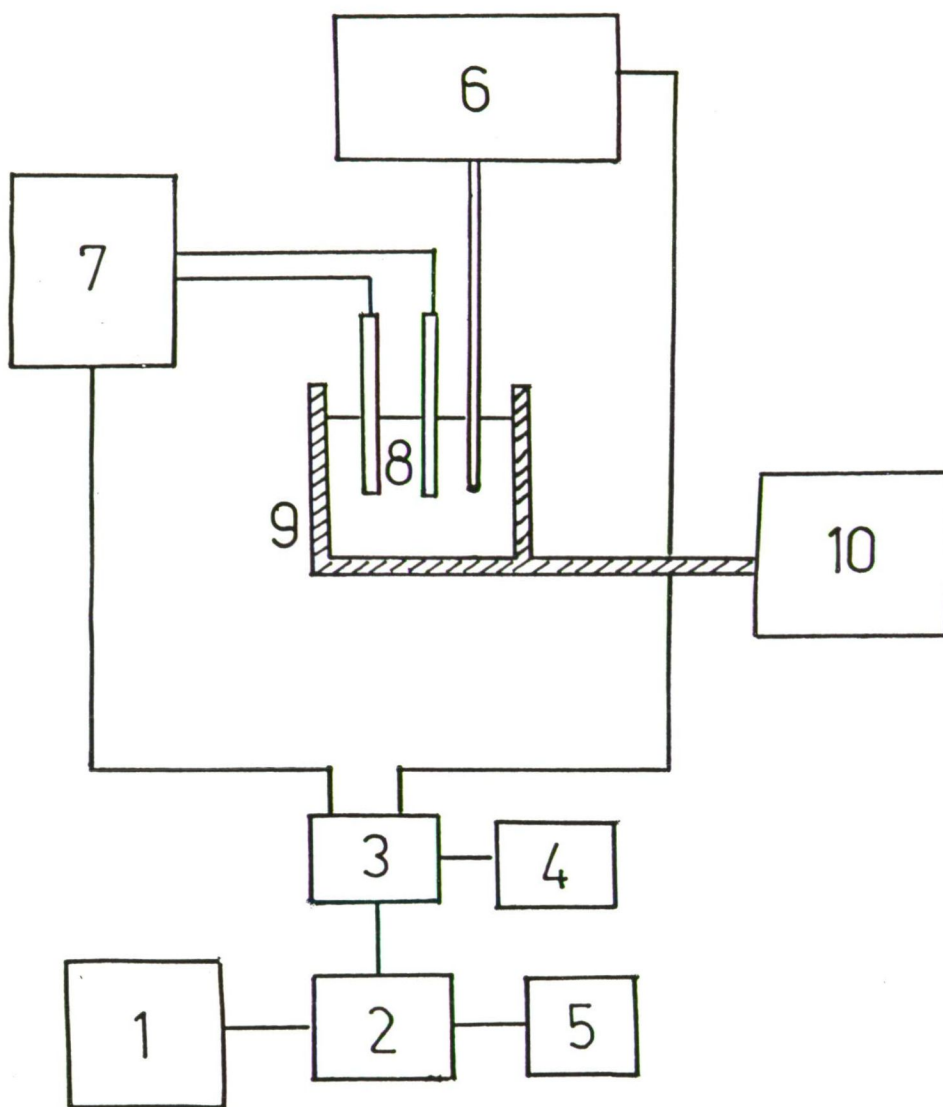


#### 2.4. A potenciometriás mérések kivitelezése

A méréseket  $25.0 \pm 0.1$  °C-ra termosztált, zárt mérőedényben, állandó ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaClO}_4$ ) ionerősség mellett hajtottuk végre. A pH-metriás mérésekhez a NaOH mérőoldatot 50 v%-os karbonátmentes törzsoldatból állítottuk elő, a hígításhoz frissen kiforralt kétszer desztillált vizet használtunk. A mérőoldatot levegőtől elzárva, nátronmeszes levegőszűrővel ellátott edényben tároltuk és pontos koncentrációját minden mérés előtt ellenőriztük. A titrálások során minden alkalommal pontos beméréssel adtuk a ligandumokat a reakcióelegyhez. A mérésekhez "Radiometer" G202B félmikrométerű üvegelektrodát és "Radelkis" OP-0830P vonatkoztatási elektrodát alkalmaztunk. A széndioxid távoltartására az oldaton nagy tisztaságú  $\text{N}_2$  gázt buborékolattunk át, amit oxidációra érzékeny fémek esetében előtte egy lúgospirogallolos mosórendszeren engedtünk keresztül.

A méréseket házikészítésű, potenciometriás mérések kivitelezésére alkalmas számítógépvezérlésű automata titrálóberendezés segítségével hajtottuk végre. A berendezés vázlatát a 3. ábrán látható. Az elektrodapotenciált Radelkis OP 208/1 típusú precíziós digitális mV ill. pH-mérővel határoztuk meg (reprodukálhatóság  $\pm 0.5$  mV ill. 0.01 pH egység). A fenti két berendezés házikészítésű interface közbeiktatásával egy ZX Spektrum számítógéphez csatlakoztattuk.





3. ábra A titráló berendezés vázlata

(1) tápegység, (2) számítógép, (3) memóriabővítő  
 egység, (4) kijelző, (5) sornyomtató, (6) automata buretta,  
 (7) pH mérő, (8) elektródok, (9) termosztálható mérőcella,  
 (10) termosztát.

Ugyanez az interface működteti az automata bürettát is. A rendszer vezérlését egy Basic nyelven írott program végzi. A mérés során a komputer automatikusan hajtotta végre a különböző mérőoldatrészek adagolását és gondoskodott arról is hogy az elektródpotenciált csak az egyensúly beállta után rögzítse.

## 2.5. A mérési adatok értékelése

A pH-metriás mérési adatok értékelésekor először az elektród kalibrálását végeztük el. Korábban erre a célra ismert koncentrációjú erős sav oldatának erős bázissal történő titrálását használtuk fel. Ebben az esetben a kalibrációs adatok közül a pH=3.5-10.5 közötti pontokat a rendszer rendkívül csekély pufferkapacitása miatt el kellett hanyagolnunk. Ez nagy veszteség volt, hiszen a protonálódási és komplexképződési folyamatok zöme ebben a tartományban zajlik le. Ennek a hibának a kiküszöbölésére dolgoztuk ki a következő módszert:

Erős sav és gyenge bázis (TRIS) elegyét titráljuk a lúg mérőoldattal. Ebben az esetben is van ugyan egy gyengén pufferolt tartomány, amely azonban jóval kisebb (pH=3.5-7). A számunkra igen fontos deprotonálódási ill. hidroxivegyeskomplex képződési folyamatok döntően a már jól jellemzett pH= 7-10.5 tartományba esnek. A fent leírt kalibrációt

minden mérés előtt elvégeztük. A kalibrációs görbe összetartozó fogyás-e.m.e. értékpárjaiból a módosított Nernst-egyenlet

$$E = E_0 + p \cdot \lg [H^+] + J_H [H^+] + J_{OH} [OH^-]$$

ismeretlen paramétereit ( $E_0, p, J_H, J_{OH}$ ) a legkisebb négyzetes nemlineáris paraméterbecsléssel határoztuk meg, annak ismeretében hogy a  $H^+$  koncentráció, az erős sav meg titrálását jelentő első ekvivalencia pontig egyenlő:

$$[H^+] = \frac{A \cdot c_{sav} - A \cdot c_L - B \cdot c_{lúg} + K \cdot c_L \cdot A}{K + [H^+]}$$

míg az után

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{B \cdot c_{lúg} - A \cdot c_{sav} - K \cdot A \cdot c_{lig}}{K + [H^+]}$$

ahol

$$A = v_0 / (v_0 + v_i); \quad B = v_i / (v_0 + v_i)$$

továbbá

$v_0$  = a titrálás kezdeti térfogata

$v_i$  = a mindenkori lúgfogyás

$c_{sav}$  = a titrálás kezdeti összes savkoncentrációja

$c_L$  = a titrálás kezdeti TRIS koncentrációja

$c_{lúg}$  = a lúg mérőoldat koncentrációja

$K$  = a TRIS disszociáció állandója

Ez utóbbi értéket nyolc párhuzamos, gondosan kivitelezett mérés átlageredményéből nyertük s az  $pK = 8.169 \pm 0.008$ -nak adódott.

A fentiek alapján nyert kalibrációs paraméterek ismeretében a mért potenciálértékekből a módosított Nernst-egyenletnek a  $[H^+]$ -ionra történő megoldásával kaphatjuk a pH-értékeket.

A vizsgált rendszerekben keletkező különböző összetételű részecskék az alábbi általános egyensúlyi folyamattal írhatók le



Ennek az általánosított részecskének a képződési állandója  $\beta_{pqr}$ . Az így definiált protonálódási ill. komplexképződési állandók számítására a PSEQUAD számítógépes programot /52/ használtuk fel. A dolgozatban megadott stabilitási állandókat általában 5-6 mérés átlagából nyertük. A fém:ligandum arányt 1:1 és 1:14 között változtattuk.

## 2.6 Egyéb alkalmazott eszközök

A kalorimetriás méréseket LKB-2107 keverési mikro-kaloriméterrel végeztük el. Az eredményeket három párhuzamos mérésből nyertük. A hígítási hőket független mérésekből határoztuk meg. A víz ionizációs hőjeként a -54.9 kJ/mol értéket használtuk /53/.

A  $^1H$  és  $^{13}C$ -NMR spektrumokat Varian VFT-100 spektroszkópon vettük fel,  $D_2O$  oldatban. Belső standardként acetónitrilt alkalmaztunk.

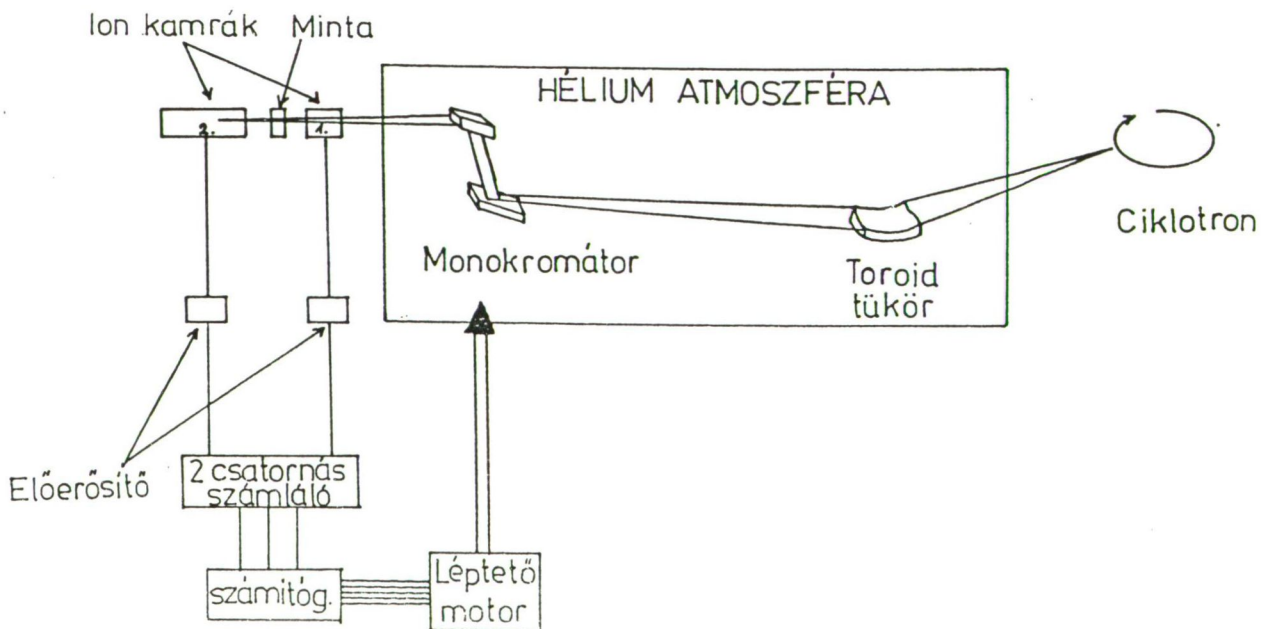


Az IR spektrumokat Carl Zeiss (Jena) UR20 spektrométeren KBr pasztillában vettük fel.

Az ESR spektrumokat JEOL-JES-FE 3X (JEOL, Japán) műszeren szoba és a folyékony nitrogén hőmérsékletén regisztráltuk.

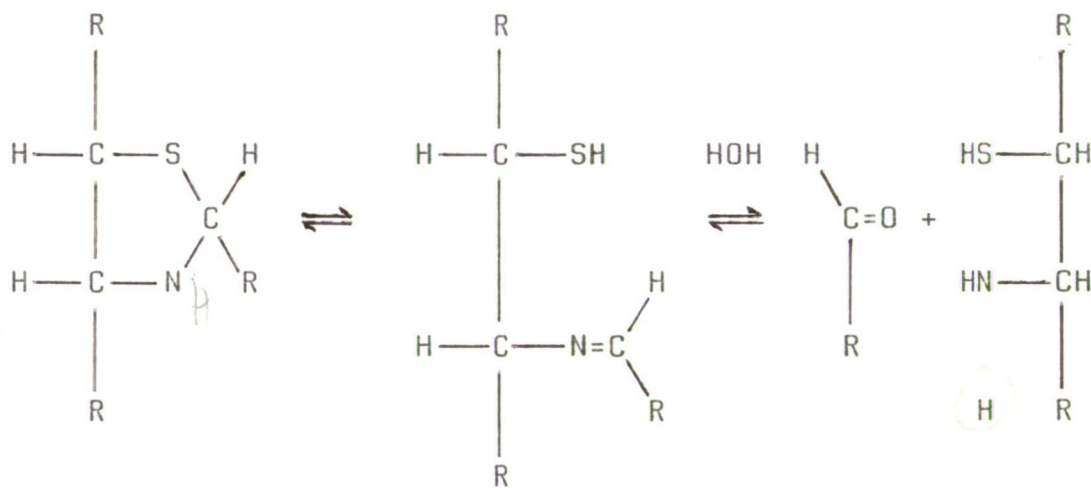
A XANES spektrumokat Tsukubában (Japán) a Photon Factory in the National Laboratory for High Energy Physics-ben a BL10B mérőhelyen vettük fel. A berendezés működése a következőkben foglalható össze (4. ábra): A széles hullámsávú szinkrotron sugárzás egy kettős kristályú monokromátoron, az első ionizációs kamrán, a mintán, majd egy második ionizációs detektoron halad át melynek jelét erősítik majd digitalizálják. A két detektor által mért jel hányadosának logaritmusa a minta abszorpciójának felel meg.

4. ábra A röntgen abszorpciós spektrométer elvi vázlata



### 3. A LIGANDUMOK PROTONÁLÓDÁSI ÁLLANDÓI

E vegyületek tanulmányozásánál alapvető kérdés, hogy a tiazolidin gyűrű a vizsgálat során nem bomlik-e el. Korábbi vizsgálatok alapján /5,54/ ismert, hogy vizes oldatban a tiazolidin gyűrű egyensúlyban van a felnyílt ún. tiol formával ill. a gyűrűt kialakító  $\beta$ -aminotiolal és a karbonil vegyülettel (5. ábra)



5. ábra

Az egyensúlyi helyzet azonban erősen függ a 2-szubsztituens kémiai minőségétől és a pH-tól. E két tényező hatását

a gyűrű felnyílására Pesek és Frost vizsgálta /55/. Kimutatták, hogy nagyon erősen savas közegben (pH=-1) a gyűrű instabillá válik és megjelenik az aciklusos tiol forma. Gyengébben savas közegben (pH=0-4) maga a gyűrű csakúgy mint a 2-aromás ill. alifás származékok stabilak. A semleges pH tartományban (pH=4-9) a gyűrű és a 2-alifás származékok stabilnak bizonyultak míg az aromás származékoknál megindul a gyűrű felnyílása. Ennek magyarázata az lehet, hogy a felnyílt formában megtalálható C=N kötés nagyfokú konjugációba kerülhet az aromás gyűrűvel ami stabilizálólag hat. Lúgos tartományban (pH 11) ugyan csak kis sebességgel, de megindul a többi tiazolidin származék gyűrűfelnyílása is, ez azonban csak pH=13 felett válik teljessé. Mi is vizsgáltuk e vegyületek stabilitását  $^1\text{H}$  ill.  $^{13}\text{C}$ -NMR módszerrel az egyensúlyi vizsgálatok pH tartományában, fémion jelen és távollétében. A felnyílt forma CH=N hidrogénje karakterisztikus jelet ad s a teljesen szétesett gyűrű esetén is jelentkeznie kell a  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumon a glikozidos kötésben lévő karbonil-csoport jelének. Az általunk vizsgált pH tartományban (pH=2-9) Zn(II) és Mn(II) jelen ill. távollétében nem jelentkeztek a fent említett rezonanciavonalak az NMR spektrumokon. Ugyanakkor a  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum egyértelműen igazolta a tiazolidin gyűrű meglétét. Sajnos az utóbbi spektrum vonalainak teljes azonosítása a polihidroxi-lánc egymáshoz nagyon hasonló szénatomjai mi

att nem állt módunkban. Fenti nehézségek miatt mérési eredményeinket csak pH=9-ig értékeltük.

A vizsgált ligandumok potenciometriásan meghatározott protonálódási állandóit a 4.táblázatban foglaltuk össze, néhány irodalmi értékkel együtt. A I-XI vegyületek esetében  $\beta_{011}$  az aminocsoport protonálódási állandóit, míg  $\beta_{012}$  ( $\log K_a \sim 1.5$ ) a karboxil-csoport protonálódását jellemzi. Más aminosavak pK értékeivel összehasonlítva talán meglepő e vegyületek nitrogénjének igen gyenge bázikus karaktere. A 3. táblázatban néhány rokonvegyület protonálódási állandóját adtuk meg.

### 3. táblázat

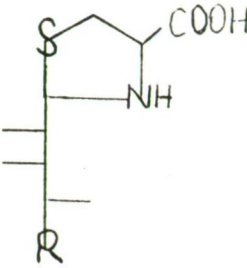
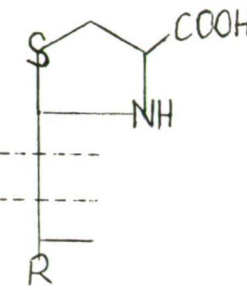
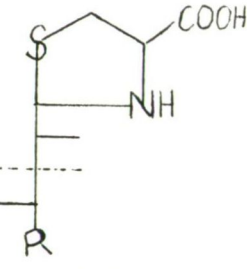
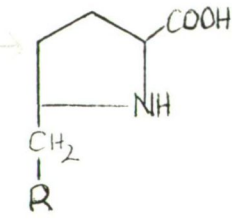
Néhány rokonvegyület protonálódási állandója /56/

ligandum	$\log K_{\text{COOH}}$	$\log K_{\text{NH}}$
pirrolidin	---	11.30
tiazolidin	---	6.54
prolin	1.90	10.41
hidroxi-prolin	1.80	9.47
tiaprolin	1.51	6.11

Ha összehasonlítjuk a pirrolidin és tiazolidin ill. prolin és a tiaprolin nitrogénjeinek bázicitását, látható, hogy e tiazolidin származékok alacsony  $\log K_{\text{NH}}$  értékeiért döntő



4. táblázat  
A ligandumok protonálódási állandói (log. értékek)

Szerkezete	Rövidítése	$\beta_{011}$	$\beta_{012}$	$\beta_{013}$
 <p>A Csop.</p>	I. Lixcisz	$5.10^{\pm 0.02}$	$6.56^{\pm 0.05}$	-
	II. Mancisz	$5.14^{\pm 0.02}$	$6.64^{\pm 0.06}$	-
 <p>B Csop.</p>	III. Xilcisz	$5.32^{\pm 0.02}$	$6.78^{\pm 0.05}$	-
	IV. Glucisz	$5.31^{\pm 0.02}$	$6.77^{\pm 0.06}$	-
	V. Daracisz	$5.37^{\pm 0.02}$	$6.84^{\pm 0.05}$	-
	VI. Ribcisz	$5.43^{\pm 0.03}$	$6.94^{\pm 0.05}$	-
 <p>C Csop.</p>	VII. Laracisz	$5.50^{\pm 0.02}$	$6.93^{\pm 0.06}$	-
	VIII. Galcisz	$5.53^{\pm 0.02}$	$6.96^{\pm 0.05}$	-
	IX. Ramcisz	$5.51^{\pm 0.02}$	$6.99^{\pm 0.06}$	-
 <p>D Csop.</p>	X. Deocisz	$5.53^{\pm 0.02}$	$7.08^{\pm 0.06}$	-
	XI. Propcisz	$6.25^{\pm 0.02}$	$7.84^{\pm 0.05}$	-
	XII. Galurcisz	$5.67^{\pm 0.02}$	$9.06^{\pm 0.05}$	$10.56^{\pm 0.07}$

mértékben a nitrogéntől csak egy szénatomra lévő kén erős induktív hatása a felelős. A hidroxil-prolin és prolin összehasonlításából az is kitűnik, hogy a két szénatomra lévő hidroxil-csoport is befolyásolni, bár jóval kisebb mértékben a nitrogén protonálódási állandóját. Tulajdonképpen ez a hatás érvényesül a jelen dolgozatban vizsgált vegyületek esetében is, ahol a polihidroxil-lánc kb. 0.8 logaritmus egységgel csökkenti a nitrogén bázicitását a tiaprolinhoz képest (3. és 4. táblázat). Hasonlóan csökkenti a kén a gyűrű karboxil-csoportjának  $pK$  értékét is, azonban a poliol-lánc ez utóbbit már nem befolyásolja. A I-IX vegyületek nitrogénjeinek protonálódási állandóiban kicsi, de szignifikáns eltérések tapasztalhatók. E különböző értékek alapján az I-XI vegyületek négy nagyobb csoportba oszthatók. A különbségek csak a polihidroxil-láncok konfigurációjában meglévő eltérésekből adódhatnak. Ezt támasztja alá az a tapasztalat is, hogy azok a vegyületek amelyekben a C-1', C-2' ill. C-3' szénatomokon lévő OH-csoportok konfigurációja azonos - három ilyen páros található a vizsgált vegyületek között : I és II, III és IV ill. VII és VIII - egymáshoz igen közelálló  $pK$  értékekkel rendelkeznek. Ugyanakkor az is egyértelmű, hogy maga a konfigurációbeli különbségek nem okozhatnak ilyen viszonylag nagy eltéréseket, így ez csak közvetett hatás lehet. Közvetlen okként egy intramo-

lekuláris hidrogénhíd kialakulása feltételezhető a nitrogén és a polihidroxi-lánc hidroxil csoportjai között. A vizsgált vegyületek nagy száma lehetőséget nyújthat e hidrogénhíd helyének megállapítására is, nem elfelejtve - hiszen vizes közegről van szó - hogy e hidrogénhidak kialakulása dinamikus egyensúlyban állhat más, kevésbé stabil H-hidakkal. Ha összehasonlítjuk az egyes  $\beta_{011}$  értékeket a polihidroxi-láncok szerkezetével, kitűnik a C-3' szénen lévő OH-csoport térállásának alapvető szerepe. Eredményeink azt mutatják, hogy a fent említett hidrogénhíd a nitrogén nemkötő elektronpárja és a C-3' szénen lévő hidroxil-csoport hidrogénje között alakul ki a legnagyobb valószínűséggel (6. ábra), ami csökkenti a nitrogén bázicitását. Az A. csoportba tartozó vegyületek esetében a C-3' szé-

6. ábra A hidrogénhíd javasolt szerkezete



nen lévő OH-csoport térközelben helyezkedik el a nitrogénhez, míg a C-1' és C-2' szénatomon lévők épp ellenkező irányban. Ennek következtében a hidrogénhíd itt alakulhat ki a legzavartalanabban. Ezért rendelkeznek ezek a vegyületek a legalacsonyabb  $\beta_{011}$  értékekkel. A C. csoportba sorolt vegyületek esetében a C-3' szénen lévő OH-csoport a nitrogéntől távol helyezkedik el. A hidrogénhíd kialakulásának itt van a legkisebb valószínűsége, ami az I-IX vegyületek közül a legnagyobb  $\beta_{011}$  értékeket eredményezi. A B. csoportba tartozó vegyületeknél bár a C-3' szénen lévő OH-csoport kedvező térállásban van, de a C-1' és/vagy a C-2' szénen lévő hidroxil-csoportok, melyek szintén a nitrogén felé állnak, valószínűleg akadályozzák a poliol-lánc a nitrogén irányába történő "behajlását", így gyengítik a hidrogénhidat. Ez okozhatja e vegyületek közepes bázicitását. A X. vegyület (Deocisz) C-1' szénén nincs hidroxilcsoport. Ezáltal jelentősen csökken a polihidroxi lánc indukzív effektusa, amiből az következne, hogy a vegyület  $\beta_{011}$  értéke a tiaprolin megfelelő értékéhez áll közel. Méréseink szerint azonban e vegyület  $\beta_{011}$  értéke sem tér el a többi cukorszármazékétól, aminek valószínű oka az itt is meglévő hidrogénhíd bázicitást csökkentő hatása. A XI. vegyület (Propcisz) vegyület esetében kapott  $\beta_{011}$  érték valamivel magasabb mint a tiaproliné, ami a propil-lánc sztérikus hatásának és elektronküldő jellegének a következménye.



A hidrogénhíd szerepének igazolása céljából kalorimetri-  
ás méréseket is végeztünk a fenti négy csoport néhány tag-  
jánál. A mérésekkor figyelmünket csak a nitrogén protonáló-  
dására korlátoztuk. A meghatározott termodinamikai adato-  
kat a 5.táblázatban foglaltuk össze. A vizsgált vegyületek  
esetében a nitrogén protonálódása a hidrogénhidas szerke-  
zet felbomlásával jár. Ezért a stabilabb H-híddal rendelke-  
ző vegyületek protonálódása során felszabaduló energia -  
mivel a híd felbontása is energiát igényel - kisebb mint a  
lazább H-hidas szerkezetnél. Másrészt az erős hidrogénhi-  
dat kialakító vegyületek alacsonyabb entrópia tartalommal  
rendelkeznek mint ahol a H-híd nem olyan erős. Ugyanakkor  
a protonált formák entrópiája egymáshoz nagyon közel áll.

5. táblázat

Néhány PHATs-vegyület első protonálódásának

termodinamikai jellemzői

vegyület	$\log \beta_{011}$	$\Delta G^0$ kJ/mol	$\Delta H^0$ kJ/mol	$\Delta S^0$ J/molK
I. Lixcisz (A. csop.)	5.37 <i>5,40</i>	-29.14	-20.02	31.07
V. Daracisz (B. csop.)	5.37	-30.65	-25.17	18.68
VII. Laracisz	5.50	-31.41	-27.76	12.35
IX. Ramcisz (C. csop.)	5.51	-31.49	-27.47	13.61
X. Deocisz (D. csop.)	5.53	-31.53	-32.25	-2.26

Emiatt a protonálódás ott ahol a H-híd erősebb nagyobb entropia növekedéssel jár, mint a gyengébbeknél. A nyert termodinamikai jellemzők a fenti gondolatmenetet alátámasztják. Érdemes megemlíteni, hogy ha a nyert adatokat a  $\log \beta_{011}$  függvényében ábrázoljuk egyértelmű lineáris kapcsolatot kapunk. Mindezek alapján a hidrogénhíd szerepe erősen valószínűsíthető. A X. vegyületre kapott érték különbözik a többi vegyület entrópia változásától. Ennek oka lehet pl. a hidratáltságban meglévő különbség.

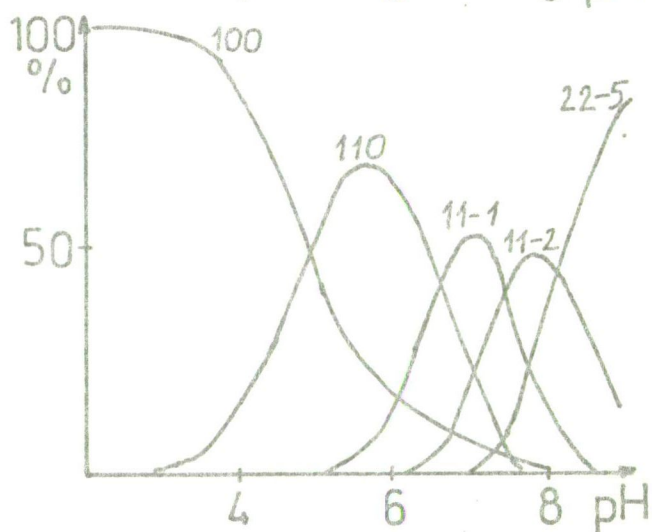
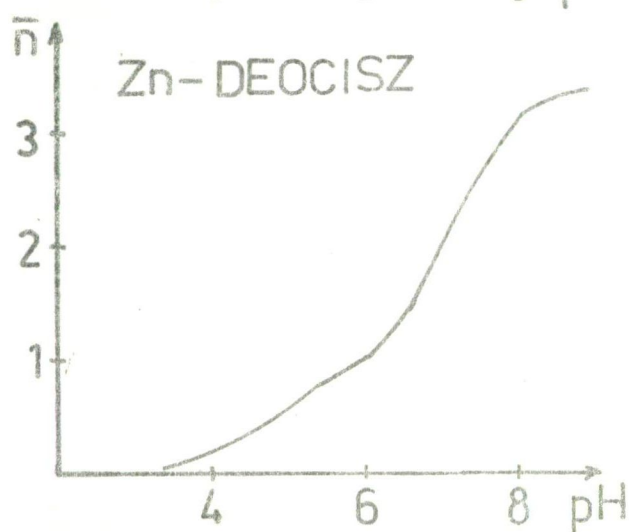
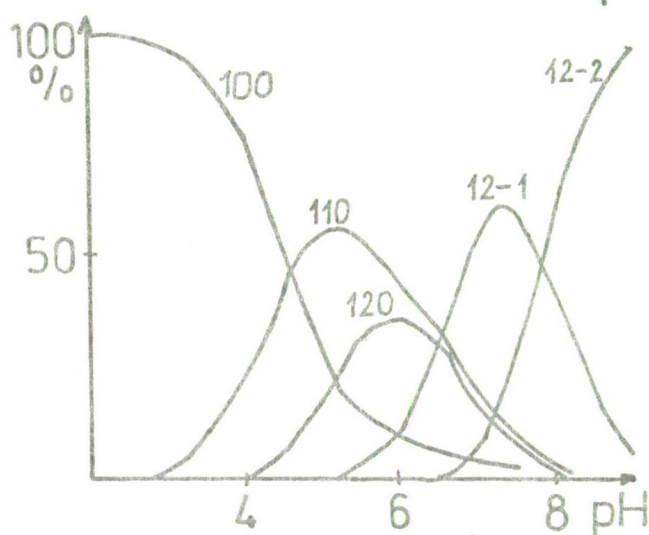
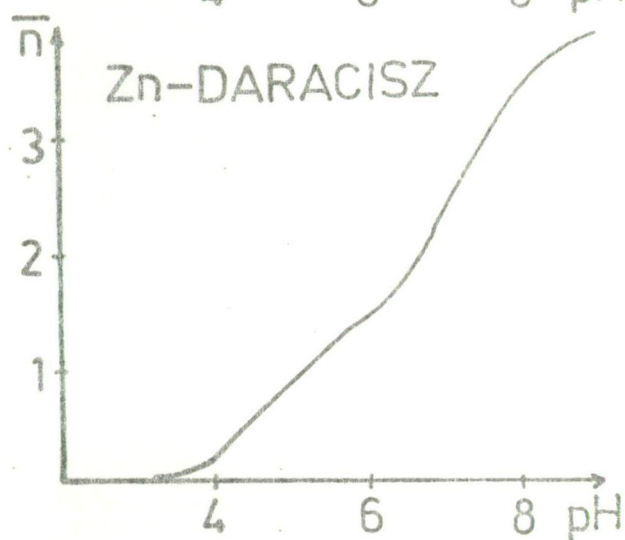
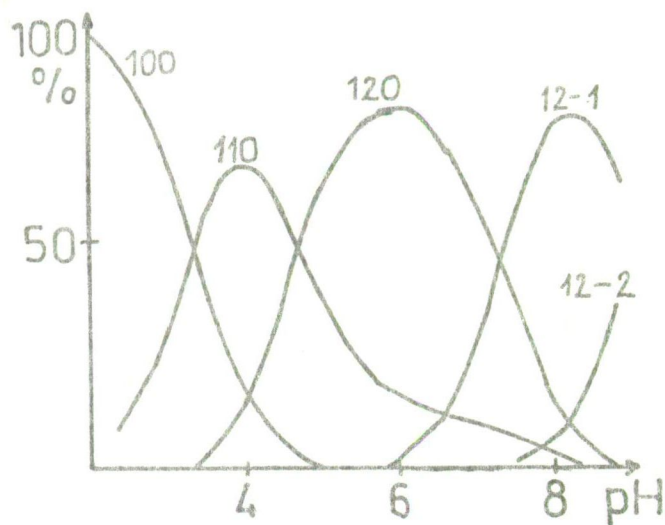
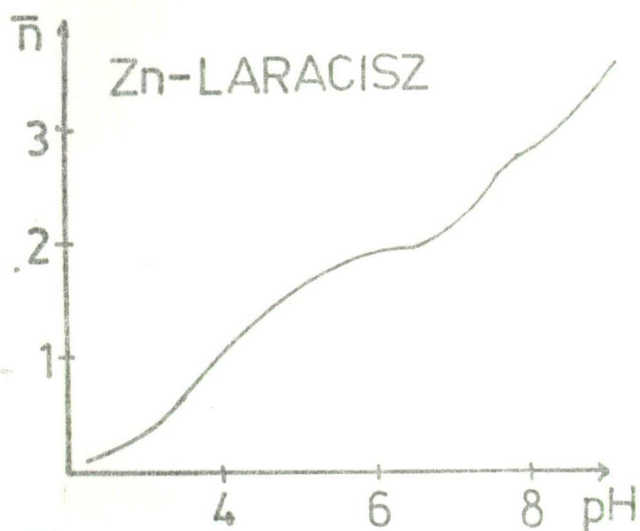
A XII. vegyület  $H_3L$  alakban írható fel hiszen fenti cukorszarmazékoktól eltérően itt a polihidroxi-lánc végén is van karboxil csoport. Ez utóbbi protonálódási állandója ( $\log \beta_{012}=3.39$ ) jól egyezik a cukorsavakéval (pl. a glukonsavnál ez az érték 3.41 /56/). A gyűrűn lévő karboxil-csoport pK-ja a mérés hibahatárán belül megegyezik a fenti vegyületekével. A galurcisszel leginkább összehasonlítható a galcisz (VIII) - a polihidroxi-lánc térszerkezete teljesen azonos -  $\beta_{011}$  értéke azonban valamivel alacsonyabb. Ennek oka valószínűleg a láncvégi karboxil hatásában keresendő. E vegyület esetében a protonálódási folyamatok kis mértékben átfednek. Kiszámítva a protonálódási csoportállandókat, azok csak kb.0.03 logaritmusegységgel térnek el a (makro)protonálódási állandóktól. Ami azt mutatja, hogy a protonálódási folyamatok fenti hozzárendelése megfelel a valóságnak.

#### 4. A KOMPLEXKÉPZŐDÉS VIZSGÁLATA

##### 4.1.A cink(II) és mangán(II) komplexek stabilitási állandóinak meghatározása

A 7. ábrán néhány Zn(II)-PHATs rendszer jellegzetes n-pH képződési görbéje látható, melyekből kitűnik, hogy a komplexképződés nem fejeződik be pH=6-nál - eddig a pH-ig vizsgált Weitzel néhány hasonló rendszert /27/ - hanem a pH=6-8 tartományban csapadék kiválása nélkül, további komplexek képződnek. Az n-pH görbe első szakaszán (pH=6-ig) egy magvú törzskomplexek alakulnak ki, míg a második szakasz - pH-metriás módszerrel el nem dönthetően - vagy hidroxivegyesligandumú komplexek képződésével, vagy a ligandum további deprotonálódásával magyarázható. Az átmenetifém-tia-prolin rendszerek korábbi vizsgálatából /17-24/ kitűnik, hogy a ligandum aminosav típusú (N,O) koordinációval kötődik a fémionhoz. Nagyon valószínű, hogy hasonló a koordináció az általunk vizsgált vegyületekben is azzal a kiegészítéssel, hogy itt esetleg lehetőség nyílhat egy vagy több hidroxil-csoport bekötésére is.

Egyensúlyi méréseink alapján a pH=2.2-5.5 tartományban az I-IX. ligandumok esetében 1:1 ill. 1:2 törzskomplexek, míg X. és XI. vegyületeknél csak 1:1 törzskomplexek ala-



7. ábra

A Zn(II)-PHATs rendszerek  $n$ -pH ill. eloszlásgörbéi  
 ( Zn(II):L=1:10 )

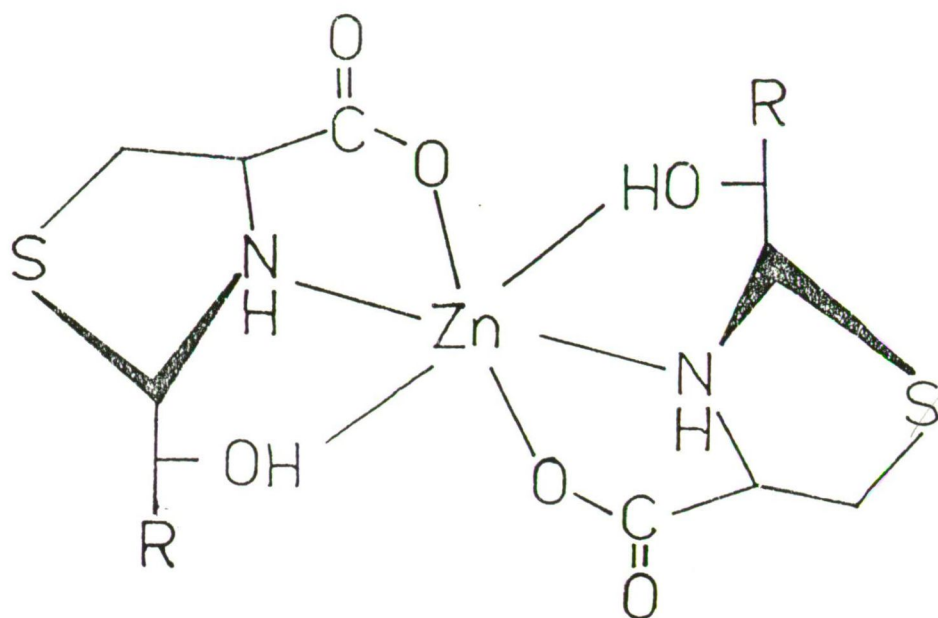


kulnak ki. A meghatározott stabilitási állandók értékeit a 6. táblázatban foglaltuk össze. Mint látható a cink(II)-komplexek  $\log K_1$  ill.  $\log K_2$  értékei nagy mértékben különböznek egymástól és azok sorrendje semmi összefüggést nem mutat a  $pK_{NH}$  értékekkel. Tehát a C-3' szénen lévő OH-csoport nincs hatással a komplexképződésre. Ennek ellenére a  $\log K$  értékek eltérései most sem magyarázhatók mással, mint a poli-ol-lánc szerkezetében meglévő különbségekkel. A stabilitási állandók értékei alapján az I-IX. vegyületek három csoportba sorolhatók. Segítségünkre lehet, ha a mért stabilitási állandókat összehasonlítjuk a kérdéses vegyület polihidroxi-láncának szerkezetével. Könnyen megállapítható, hogy a különbségekért itt döntően a a C-1' szénatomon lévő OH-csoport térállása a felelős. E vegyületcsalád aminosav típusú koordinációval kötődik a fémhez, öttagú kelátgyűrűt kialakítva. Eredményeink alapján feltételezhető, hogy azokban a vegyületekben ahol a C-1' szénatomon lévő hidroxil-csoport a nitrogénhez képest (így a fémhez képest is) cisz helyzetben helyezkedik el, ez is képes a fémhez koordinálódni. Ennek során a ligandum a fémmel két öttagú kelátgyűrűt alakít ki (8. ábra), ami jelentősen növeli a képződött részecske stabilitását. Ezzel magyarázható a ligandumok I. csoportjába tartozó vegyületek cink(II)-komplexeinek a többi származék analóg-komplexeinél nagyobb stabilitása. A ligandumok C. csoportjában a C-1' szénatom hidro-

A (Zn<sup>2+</sup>)<sub>p</sub>(PHATs)<sub>q</sub>(proton)<sub>r</sub> komplexek képződési állandói (log értékek)

Szerkezet	Ligandum	$\beta_{110}$	$\beta_{120}$ (log K <sub>2</sub> )	$\beta_{12-1}$ (log K <sub>3</sub> )	$\beta_{12-2}$ (log K <sub>4</sub> )	n
	V. Laracisz	4.19 <sup>±</sup> 0.06	7.13 <sup>±</sup> 0.10 (2,94)	-0.18 <sup>±</sup> 0,16 (6.44)	-9.28 <sup>±</sup> 0.21 (4.64)	330
	III. Xilcisz	4.05 <sup>±</sup> 0.05	6.86 <sup>±</sup> 0.11 (2,81)	-0.44 <sup>±</sup> 0.15 (6.45)	-9.31 <sup>±</sup> 0.22 (4.88)	340
	VIII. Galcisz	4.01 <sup>±</sup> 0.05	6.93 <sup>±</sup> 0.10 (2,92)	-0.94 <sup>±</sup> 0.16 (5,88)	-9.20 <sup>±</sup> 0.24 (5.49)	320
	A csop.	IV. Glucisz	3.75 <sup>±</sup> 0.06	6.51 <sup>±</sup> 0.12 (2,76)	-0.95 <sup>±</sup> 0.17 (6.29)	-8.24 <sup>±</sup> 0.25 (5.86)
	VI. Ribcisz	3.45 <sup>±</sup> 0.07	6.1 <sup>±</sup> 0.13 (2,65)	-1.23 <sup>±</sup> 0.17 (6.42)	-9.67 <sup>±</sup> 0.26 (5.31)	280
	IX. Ramcisz	3.23 <sup>±</sup> 0.07	5.57 <sup>±</sup> 0.14 (2,34)	-1.9 <sup>±</sup> 0.18 (6.28)	-9.93 <sup>±</sup> 0.28 (5.72)	290
	B. csop.					
	V. Daracisz	2.9 <sup>±</sup> 0.08	5.02 <sup>±</sup> 0.15 (2,12)	-1.46 <sup>±</sup> 0.18 (7.28)	-9.27 <sup>±</sup> 0.26 (5.93)	320
	I. Lixcisz	2.9 <sup>±</sup> 0.08	4.9 <sup>±</sup> 0.14 (2,00)	-1.44 <sup>±</sup> 0.19 (7.41)	-9.44 <sup>±</sup> 0.25 (5.75)	280
	II. Mancisz	2.69 <sup>±</sup> 0.09	4.98 <sup>±</sup> 0.16 (2,29)	-2.14 <sup>±</sup> 0.20 (6.83)	-9.99 <sup>±</sup> 0.28 (5.7)	280
C. csop.						
		$\beta_{110}$	$\beta_{11-1}$ (log K <sub>2</sub> )	$\beta_{11-2}$ (log K <sub>3</sub> )	$\beta_{22-5}$	n
	X. Deocisz	2.81 <sup>±</sup> 0.10	-3.72 <sup>±</sup> 0.18 (7.22)	-11.07 <sup>±</sup> 0.25 (6.4)	-27.00 <sup>±</sup> 0,3	270
	XI. Propcisz	3.06 <sup>±</sup> 0.08	-2.40 <sup>±</sup> 17 (8.29)	-9.28 <sup>±</sup> 0.23 (6.87)	-	250
D. csop.						

a.) 27-es irodalom alapján  
n = a mérési pontok száma



8. ábra A ligandumok javasolt koordinációja

xil-csoportja transz helyzetben áll a nitrogénhez képest. Mivel a cink(II) a karboxil- és amino-csoporthoz erősen kötött, így a hidroxil-csoporttól olyan távol helyezkedik el, hogy az említett második kelátgyűrű nem alakulhat ki. Ennek eredményeként az ide tartozó ligandumoknak az előző csoportnál jóval kisebb stabilitású cink(II)-komplexei képződnek. Végül a B. csoportba sorolt két vegyület Zn(II)-komplexei az előzőekhez viszonyítva köztes stabilitási állandókkal rendelkeznek. Ennek feltételezhető oka, hogy a C-2' szénatomon lévő OH-csoport akadályozza a második kelátgyűrű teljes kialakulását.

Ugyancsak a kettős kelát kialakulására utal a törzskomplexelek stabilitási állandóinak a cink(II)-tiaprolin rendszer megfelelő értékeivel történő összehasonlítása (1. táblázat). Az A. csoportba sorolt vegyületek cink(II)-komplexeinek mind a  $\log K_1$  mind a  $\log K_2$  értéke nagyobb ( $\log K_1 = \text{kb. } 1.0$ ;  $\log K_2 = \text{kb. } 0.3$ ) mint a tiaproliné. Ez egyértelműen a tiaprolinnál is meglévő aminosav típusú koordináción felüli plusz stabilizációra, háromfogú ligandum bekötésére utal. Erre pedig az egyetlen, szterikusan is kedvező lehetőség a C-1' szénatomon lévő OH-csoport. A vegyületek B. csoportjában a  $\log K_1$  értéke még valamivel nagyobb, azonban  $\log K_2$  azonos sőt valamivel alacsonyabb mint a cink(II)-tiaprolin komplexek megfelelő értékei. Ez arra enged következtetni, hogy az első ligandum az előbbieknél kevésbé erős koordinációval de még háromfogúként köti be, a második ligandum beépülése azonban már csak kétfogúként történhet. A C. csoportnál mindkét tárgyalt érték kisebb mint a tiaprolin esetében, ami az tükrözi, hogy ezeknél nem alakulhat ki a plusz stabilizációt okozó második kelátgyűrű, sőt a nagy térkitöltésű lánc csak tovább csökkenti a stabilitást.

A 2. ábrán látható, hogy a X. és XI. vegyületeknél a C-1' szénatomon nincs OH-csoport. E vegyületek Zn(II)-komplexeinek  $\log K_1$  értékei jól egyeznek az előző, C. csoport esetén nyert értékekkel, ahol nincs lehetőség a C-1' szénen lévő OH bekötésére. A titrálási görbék számítógépes



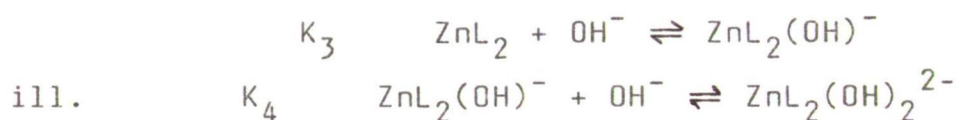
értékelése alapján e rendszerben csak 1:1 összetételű törzskomplexek voltak kimutathatók.

A további komplexképződésre vonatkozólag csak közvetett információk állnak rendelkezésünkre. Egyaránt lehetséges a C-1' szénen lévő OH-csoport deprotonálódása ill. ezen alkoholos OH-nak hidroxid-ionnal történő szubsztitúciója, ami vegyesligandumú komplexet eredményez.

A szénhidrátok általában igen gyenge savak. Első deprotonálódási állandóik kb.  $pK = 12$  körüli értékek /57/. Jól ismert hogy fémek jelenlétében már alacsonyabb pH-kon is megindul a deprotonálódás. Pl. a réz(II) kb. két logaritmus egységgel csökkenti a ribóz  $pK$ -ját /58/. Esetünkben a cink(II)-től nem várható a  $pK$  ilyen mértékű csökkentése. Az is igaz ugyanakkor, hogy a vizsgált vegyületek C-1' szénén lévő OH-csoport aciditását jelentősen befolyásolhatja a közeli kén és nitrogén hatása.

Eredményeink alapján a kérdéses részecskék kialakulása a  $pH=5-7$  tartományban indul meg. Ez az érték túl alacsony ahhoz, hogy az alkoholos OH-k deprotonálódását tételezhessük fel. Így véleményünk szerint a továbbiakban hidroxo-vegyesligandumú komplexek alakulnak ki. Alátámasztja ezt az elképzelést a következő tapasztalat. A Laracisz (VII) és Daracisz (V) cink(II)-komplexeinek eloszlásgörbéjét összehasonlítva látható, hogy az "e"-vel jelzett részecske képződése a Daracisz esetében jóval alacsonyabb pH-kon indul. Ugyanez igaz csak kisebb mértékben a "d" részecskére is. A

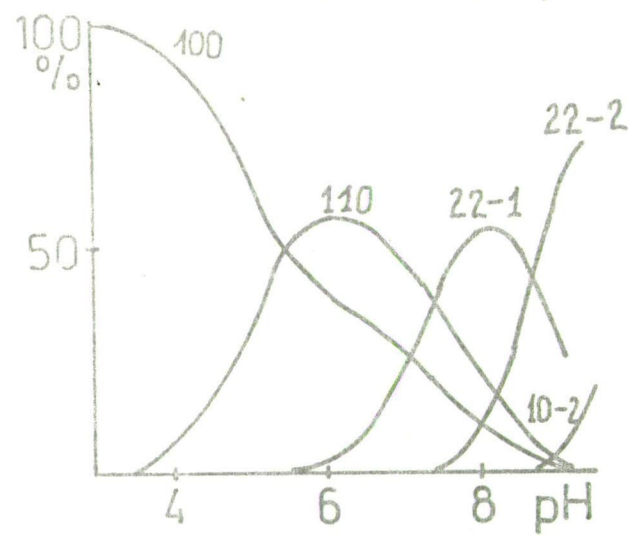
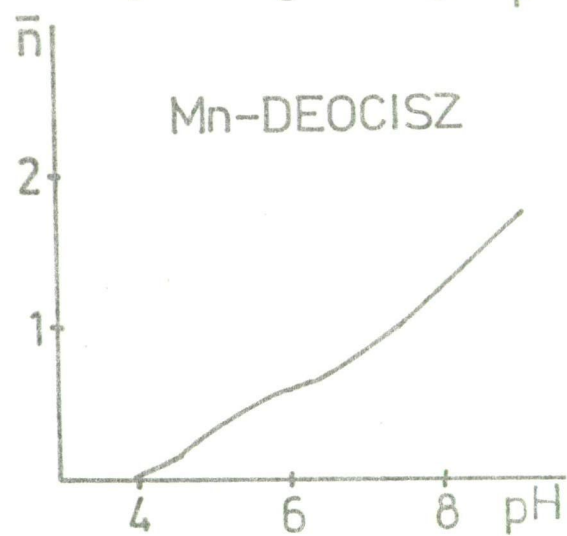
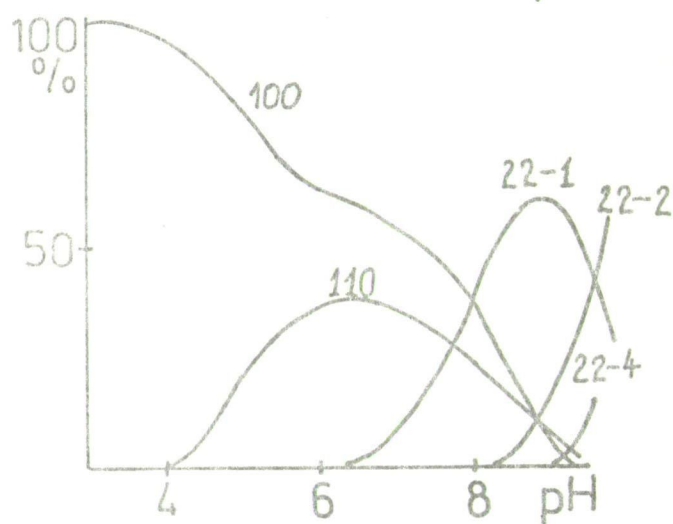
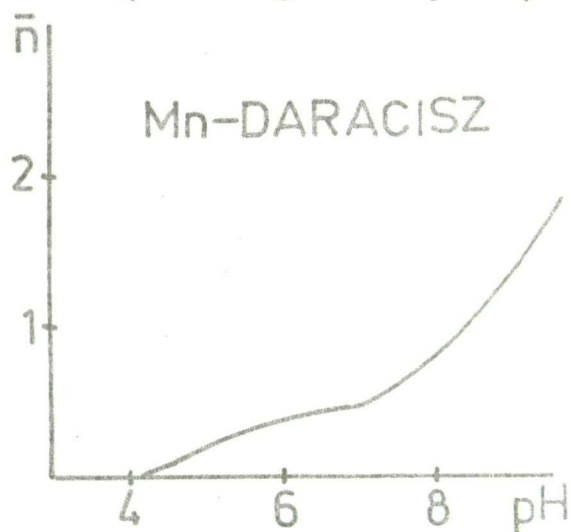
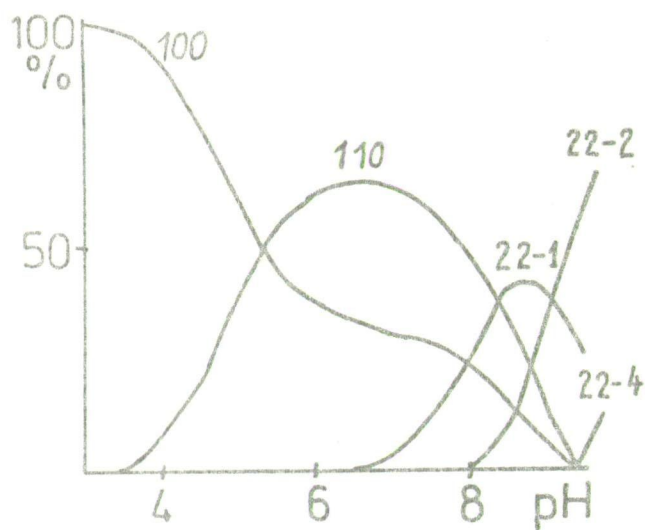
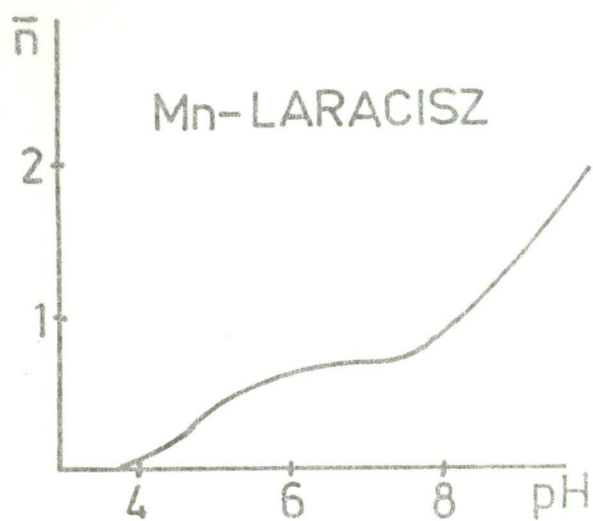
törzskomplexek kialakulását jellemző állandók alapján tudjuk, hogy a Laracisz esetében a C-1' szénen lévő OH-csoport erősen koordinálódik a cink(II)-hez, míg a Daracisz ligandumnál esetében erre nincs lehetőség. Tehát a koordinálódó OH-csoport kiszorításához az első koordinációs szférából, nagyobb hidroxid-ion koncentráció szükséges. Mindezek alapján mondhatjuk hogy a pH=5-8.5 tartományban az alábbi folyamatok játszódnak le:



Természetesen a X. és XI. ligandumoknál hasonlóan képződnek a vegyes ligandumú komplexek csak 1:1 törzskomplexekből kiindulva (ezeket  $\log K_2$  ill.  $\log K_3$ -al jelöljük).

A Deocisz (X) vegyületnél az összes többtől eltérően egy féltre 2.5 ekvivalens lúg fogyott a törzskomplex kialakulása után. Különböző modellekkel próbáltuk szimulálni a nyert görbéket. Ezek közül csak az írja le kielégítően a kísérleti adatokat, amelynél egy dimer  $\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{OH})_5^{3-}$  összetételű részecske kialakulását is feltételeztük. Elképzeléseink szerint e komplexben egy hidroxid-ion hídként köti össze a két cink(II)-t. Ilyen dimer részecskét a cink(II) hidrolízis termékei között is kimutattak /56/.

Alapjaiban a fentiekhez hasonló következtetések vonhatók le a mangán(II)-PHATs rendszerek vizsgálatából is. A 9. ábrán néhány jellegzetes n-pH görbét mutatunk meg. Látható,



9. ábra

A Mn(II)-PHATs rendszerek  $n$ -pH ill. eloszlásgörbéi  
 ( Mn(II):L=1:10 )



hogy a mangán törzskomplexek jóval kisebb egyensúlyi stabilitásnak, mint a cink(II) komplexek, továbbá az is hogy a pH=6-10 tartományban előbbi rendszerekben is hidroxo vegyes komplexek képződésével kell számolnunk. A meghatározott stabilitási állandókat a 7. táblázatban foglaltuk össze. A pH=2-6 tartományban csak 1:1 törzskomplexek lehetnek. Ez megfelel annak amit a mangán(II)-tiaprolin

7. táblázat

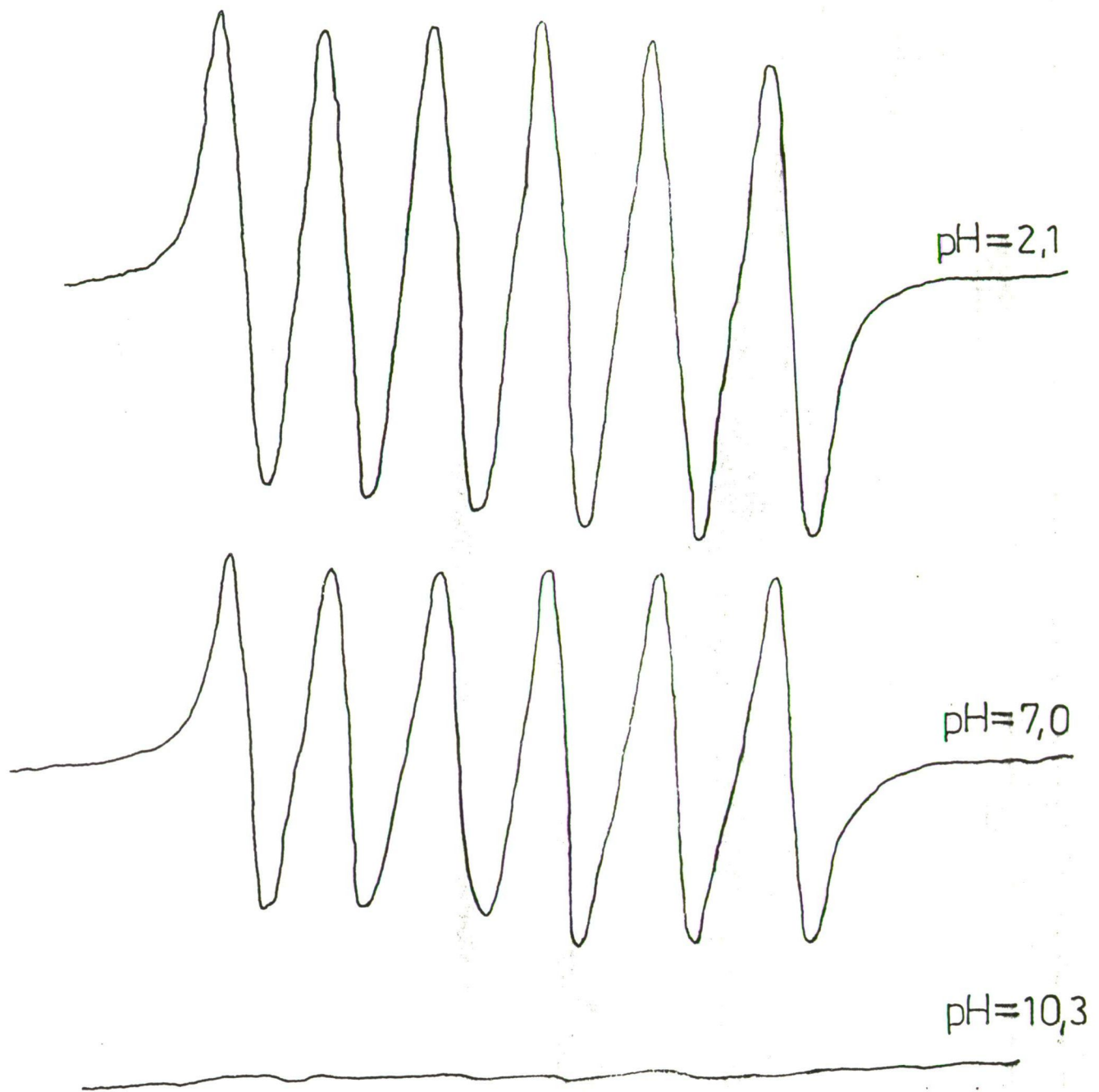
A (Mn(II))<sub>p</sub>(PHATs)<sub>q</sub>(proton)<sub>r</sub> komplexek  
képződési állandói ( logaritmus értékek )

Ligandumok	$\beta_{110}$	$\beta_{22-1}$	$\beta_{22-2}$	$\beta_{22-4}$	n
Laracisz (VII)	2.43 (+0.06)	-0.32 (+0.10)	-9.41 (+0.015)	-29.66 (+0.25)	300
Glucisz (IV)	2.35 (+0.07)	-0.47 (+0.12)	-10.21 (+0.18)	-30.10 (+0.22)	280
Xilcisz (III)	2.34 (+0.05)	-0.47 (+0.10)	-9.31 (+0.16)	-29.40 (+0.25)	240
Galcisz (VIII)	2.31 (+0.06)	-0.66 (0.08)	-10.30 (+0.15)	-30.40 (+0.22)	250
Ramcisz (IX)	2.24 (+0.07)	-0.55 (+0.11)	-10.53 (+0.20)	-31.00 (+0.20)	240
Lixcisz (I)	2.20 (+0.07)	-0.49 (+0.10)	-10.34 (+0.17)	-30.60 (+0.25)	240
Ribcisz (VI)	2.17 (+0.08)	-0.46 (+0.12)	-9.85 (+0.18)	-29.90 (+0.28)	270
Mancisz (II)	2.12 (+0.08)	-0.55 (+0.12)	-10.43 (+0.20)	-30.90 (+0.30)	250
Daracisz (V)	1.92 (+0.08)	-0.59 (+0.15)	-10.17 (+0.20)	-30.77 (+0.30)	300
Deocisz (X)	2.36 (+0.07)	0.49 (+0.10)	-8.18 (+0.16)	-----	250



rendszer esetében tapasztaltak /24/. A  $\log K_1$  értékek nagyság szerinti sorbarendezése alapvetően most is hasonló csoportosítást tesz lehetővé, mint a cink komplexeknél. Az eltérés annyi, hogy a legnagyobb és legalacsonyabb értékek között jóval kisebbek a különbségek (max. 0.5 logaritmus egység) mint a cink(II) komplexeknél tapasztaltak. Ezért az utóbbiaknál kimutatott II. és III. csoportok itt már nem különülnek el egymástól. Maguk a konkrét értékek valamivel magasabbak mint a mangán(II)-tiaprolin megfelelő értékei, de alapjaiban az előbbi rendszerhez hasonló viselkedést mutatnak a savas tartományban. Míg lúgos tartományban a tiaprolin tartalmú oldatból  $Mn(OH)_2$  csapadék válik ki, addig az általunk vizsgált vegyületek oldható mangán(II) komplexeket képeznek. (Kivételt a X. (Deocisz) vegyület, amelynek mangán(II) tartalmú oldatából pH=9 körül a fémre nézve kb. egy ekvivalens plusz lúg hozzáadása után  $Mn(OH)_2$  csapadék kezd kiválni). A többi ligandum mangán(II)-komplexeinél a a pH=6-10 tartományban a fémre nézve két ekvivalens lúg fogyását tapasztaltuk. Utóbbi vegyületeknek a mangán(II)-Deocisz rendszertől való eltérő viselkedése arra utalhat, hogy a törzskomplexek kialakulása után, a fémre nézve második ekvivalens lúg, a C-1' szénen lévő hidroxil csoport deprotonálódásából származó protonra fogy. Ilyen pH-n ez már elképzelhető lenne.

A vizsgált rendszerek ESR spektrumait a pH függvényében felvéve, azt tapasztaltuk hogy pH=6.5 felett a mangán(II) jellemző hatvonalas spektrumának intenzitása fokozatosan csökken, majd pH=9 felett teljesen eltűnik (10. ábra). Ez a megfigyelés arra utal, hogy a rendszerben dimerizáció játszódik le, ami nagyon jellemző viselkedése a cukortípusú ligandumokkal képzett Mn(II)-komplexeknek /46-48/. Mindezek figyelembevételével pH=6.5 felett valószínűleg  $Mn_2L_2(OH)_n$  összetételű részecskék keletkeznek. Érdeemes még megemlíteni, hogy a mangán(II)-Deocisz rendszerben a hidroxó-vegyes-komplexek kialakulása a többi ligandumhoz viszonyítva jóval alacsonyabb pH-kon megindul.



10. ábra

A Mn(II)-Laracisz rendszer ESR spektrumai a pH függvényében ( Mn(II):L=1:10 )

## 4.2 ÁTMENETIFÉM-GALURCISZ KOMPLEXEK VIZSGÁLATA

Az előzőekben két fémion, a mangán(II) és a cink(II) a ligandumok teljes sorával képezett komplexeit jellemeztük egyensúlyi viselkedésük alapján. A továbbiakban egy kiválasztott ligandum több fémionnal való komplexképződési folyamatait tanulmányoztuk. Sajnos a vizsgált fémionok sorába a réz(II) nem kerülhetett be, mivel az a tiazolidin-származékokkal redoxi-reakcióba lép. Ugyanakkor a réz(II)-hez ( $d^9$ ) bizonyos szempontból nagyon hasonló, és más szempontból is fontosnak látszó vanadil-ionra ( $d^1$ ) is kiterjesztettük a vizsgálatainkat. Ligandumként a Galurcisz-t (XII) választottuk, mivel e vegyület-láncvégi karboxil-csoportja révén- további érdekes tapasztalatokat nyújthat. Fentiek alapján e fejezetben a galakturonsav tiazolidin-származéka és a Ca(II), VO(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) és Zn(II) közötti komplexképződést jellemezzük. A meghatározott stabilitási állandókat a 8. táblázatban foglaltuk össze.

A kalcium(II) komplexnél nyert stabilitási állandó a hibahatáron belül egyezik a tiaprolin ligandummal mért értékkel (1. és 8. táblázat). Mindkét esetben csak 1:1 összetételű komplex képződik.

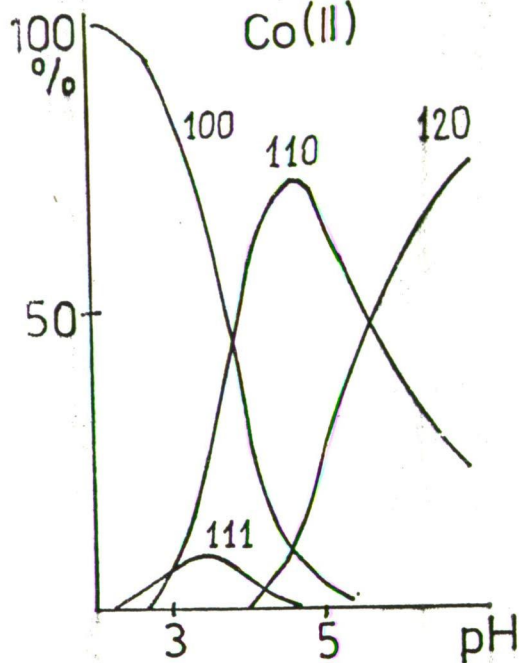
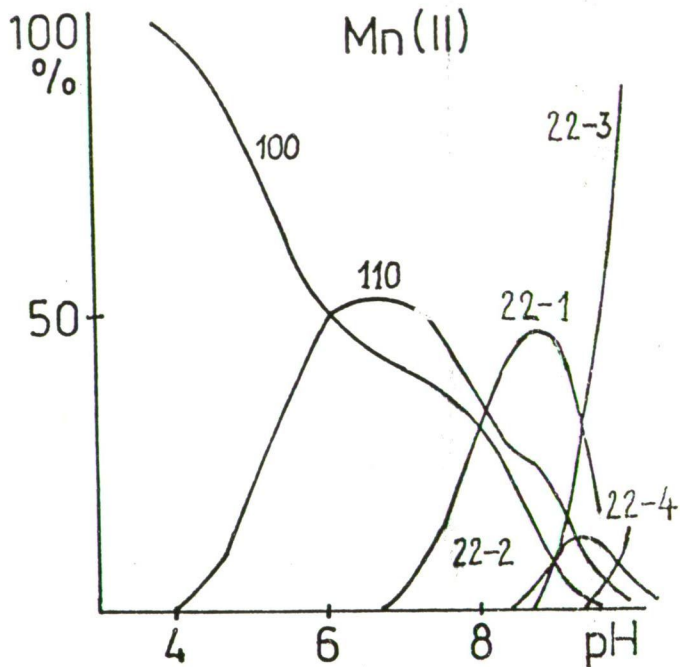
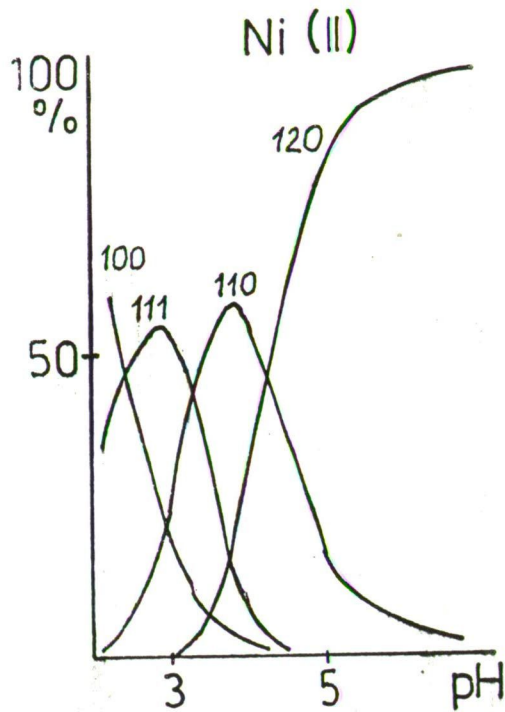
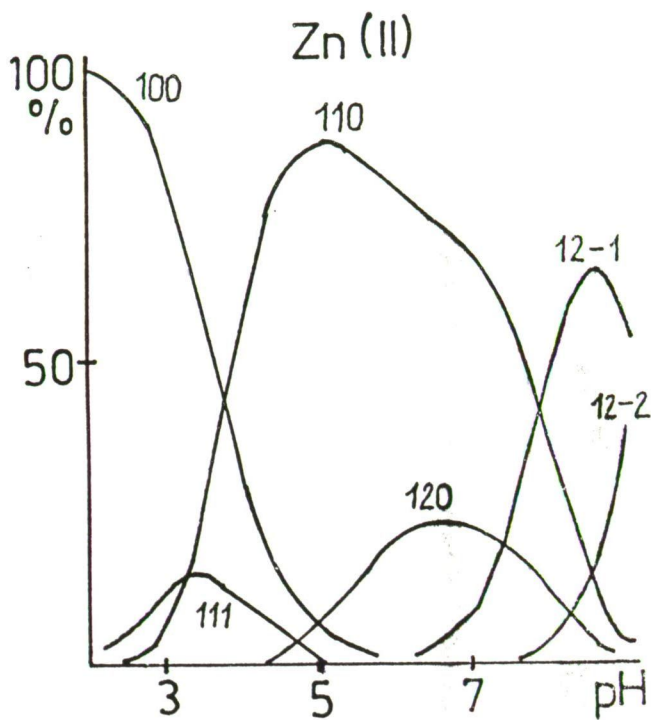
A mangán(II)-Galurcisz rendszer vizsgálatakor kapott



komplekképződési állandók is megegyeznek a mangán(II)-tiaprolin ( ill. a Mn(II)-Galcisz(VIII))rendszerével. A pH=2-6 tartományban (11. ábra) most is csak 1:1 komplex képződése volt kimutatható, s magasabb pH-kon -az ESR vizsgálatok alapján- a alapján- a mangán(II)-Galurcisz rendszerben is dimer keletkezik. Az egyetlen különbséget a két rendszer között a  $Mn_2L_2(OH)_3$  összetételű részecske kialakulása jelenti, amely a Galurcisz esetében - a potenciometriás vizsgálatok alapján - egyértelműen kimutatható volt, míg a mangán(II)-Galcisz rendszerben, feltételezhetően az erősen át-fedő folyamatok miatt nem keletkezett számottevő mennyiségben.

Összefoglalva megállapítható, hogy a kalcium(II) esetében a polihidroxi-lánc megléte gyakorlatilag (a tiaprolin-hoz képest) semmilyen hatással nincs a komplexképződésre. A mangán(II)-nél a  $\log \beta_{110}$  mintegy 0.4 logaritmusegységgel nagyobb mint a tiaproliné, teljesen hasonlóan a Galcisz analóg adatához, ami a C-1' szénen lévő OH-csoport nem túl erős koordinációjának tulajdonítható. A Galcisz és Galurcisz komplexek képződési állandóinak teljes azonossága arra enged következtetni, hogy utóbbinál a láncvégi karboxil csoport nem játszik szerepet a koordinációban.

Az eddigiektől eltérő a helyzet a cink(II)-Galurcisz rendszerénél. Mivel a komplexképződés a Zn(II)nél viszonylag erős, tehát az már a láncvégi karboxil teljes deprotonálódása előtt megindul, a savas tartományban viszonylag



11. ábra

A M(II)-Galurcisz rendszerek eloszlásgörbéi  
 ( M(II):L=1:5)

nagy mennyiségben keletkezik a ZnLH összetételű részecske (11. ábra). A Galurcisz ZnL komplexének képződési állandója valamivel nagyobb, mint a Galciszé, bár az eltérés még a mérési hiba határán van. Mivel ez az érték a tiaprolin megfelelő értékénél kb. egy nagyságrenddel nagyobb, a korábbi tapasztalatok alapján itt is erősen valószínűsíthető a C-1' OH koordinációja a fémhez. A galurcisz komplexekben a második ligandum bekötését jellemző állandó nem csak a Galcisz de a tiaprolin komplexénél is kisebb ( $\log K_2/\log K_1 = 0.43$ ). Mivel a Galcisz-tól (VIII.) a Galurcisz csak abban különbözik, hogy a láncvégén karboxil csoportja van, e változást annak tulajdonítható, hogy a már koordinált ill. az éppen beépülő ligandumok láncvégi karboxiljai elektrosztatikusan erősen taszítják egymást, jelentősen csökkentve utóbbi koordinációs esélyeit. A pH=5.5-8.5 tartományban az előző tapasztalatoknak megfelelően most is két hidroxid-ion beépülését tapasztaltuk (11. ábra a). A hidroxo-komplexek kialakulását jellemző állandók valamelyest eltérnek a Galcisz-nél kapottaktól, ami valószínűleg a fenti hatással van összefüggésben.

A kobalt(II) és nikkell(II) komplexek viselkedése alapjaiban hasonló, bár utóbbinál a komplexek stabilitása nagyobb. A Zn(II)-hez hasonlóan e fémeknél is kimutatható a protonált MLH komplex a pH=2-4.5 tartományban (11. ábra

b ill d). A képződött komplexek stabilitási állandóit összehasonlítva a tiaprolin megfelelő értékeivel(1. és 8. táblázat) jól látható a jelentős stabilitásnövekedés.

8. táblázat

A Galurcisz komplexek  $(M)_p(L)_q(H)_r$  képződési állandói (log. értékek, zárójelben a mérés hibája)

$\beta_{pq r}$	Ca(II)	VO(II)	Mn(II)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)
$\beta_{11 1}$	--	8.33 (0.10)	--	7.12 (0.10)	8.70 (0.06)	7.32 (0.10)
$\beta_{11 0}$	1.61 (0.10)	5.73 (0.05)	2.27 (0.06)	4.10 (0.07)	5.41 (0.07)	4.08 (0.04)
$\beta_{12 0}$	--	9.88 (0.10)	--	6.65 (0.10)	9.09 (0.10)	5.83 (0.07)
$\beta_{11-1}$	--	2.14 (0.10)	--	--	--	-3.75 (0.10)
$\beta_{11-2}$	--	--	--	--	--	-12.51 (0.20)
$\beta_{12-1}$	--	4.34 (0.12)	--	--	--	-1.56 (0.12)
$\beta_{12-2}$	--	-2.40 (0.12)	--	--	--	-10.75 (0.18)
$\beta_{12-3}$	--	-11.89 (0.15)	--	--	--	--
$\beta_{22-1}$	--	--	-0.77 (0.15)	--	--	--
$\beta_{22-2}$	--	--	-10.43 (0.18)	--	--	--
$\beta_{22-3}$	--	1.46 (0.10)	-19.31 (0.20)	--	--	--
$\beta_{22-4}$	--	-4.96 (0.12)	-30.19 (0.22)	--	--	--
$\beta_{22-5}$	--	-13.68 (0.15)	--	--	--	--
$\beta_{22-6}$	--	-23.88 (0.20)	--	--	--	--



Pl. a  $\log K_1$  növekedése a nikkell(II)-komplexnél 1.5, a kobalt(II)-nél 1.1. Mivel ezen értékek hasonlóak a megfelelő cink(II) komplexekéhez ( $\log K_1=1.0$ ) a kobalt(II)- és nikkell(II)-komplexeknél is valószínűsíthető, hogy a stabilitásnövekedés oka a C-1' hidroxil koordinációja. A  $\log K_2/\log K_1$  arány ugyan itt is valamivel kisebb az egyszerű aminosavakra általánosan jellemző 0.83-as értéknél (0.62 ill. 0.68), de közel sem olyan alacsony mint a Zn(II) komplexnél. PH=7 felett a tirálási görbéken nagyobb ugrás jelentkezik és a további részecskék képződése csak PH=8.5 felett indul meg. Ezt a szakaszt - a bevezetőben már említett lúgos hidrolízis miatt- nem értékeltük.

Összefoglalva, a megfelelő komplexek  $\log K_1$  értékei alapján a következő stabilitási sorrend állítható fel



amely jól egyezik az Irving-Williams sorrenddel.

A VO(II)-aminosav rendszerek egyensúlyi vizsgálatáról viszonylag kevés adat található az irodalomban. Feltehetően azért, mert a sok esetben fellépő fémhidrolízis miatt nagy ligandumfelesleget kell alkalmazni, ami megnehezíti a pH-metriás mérések kiértékelését. Egyeszerű karbonsavak és azok származékainak vizsgálata azt mutatta, hogy a VO(II)-ion előnyben részesíti azokat a donor atomokat (csoportokat) melyek -kötés mellett -tipusú koordinációra is képesek. Ilyen lehet többek között az alkoholos OH-csoport

/60/. A hidroxikarbonsavak közül a tartarát volt az első, melynek VO(II)-komplexeit igen részletesen vizsgálták /61/ s úgy találták, hogy a komplexek stabilitása erősen függ a hidroxil-csoportok térállásától. Így a mezoborkósav kisebb stabilitású komplexeket képez, mint a D- vagy L-borkósav. Az egymással egyensúlyban lévő részecskék között, kis ligandum:fém arány mellett, egy dimer  $(VO(II))_2L_2H_{-4}$  összetételű komplexet is kimutattak, majd ezt szilárd formában is előállították és vizsgálták /62/. Ebben a komplexben a ligandum mindkét hidroxil-csoportja deprotonált s hídként maga a ligandum szerepel. A nagy ligandum felesleg mellett történő pH-metriás vizsgálatok kiértékelésére Fábián és Nagypál dolgozott ki eljárást s vizsgálták a VO(II)-glicin rendszert /59/. Úgy találták, hogy a 3d-fémek közül csak a Cu(II) képez stabilabb komplexeket a glicinnel. Hasonló következtetésre jutottak Pessoa és munkatársai az egyszerűbb aminosavak VO(II)-komplexeinek vizsgálata során /94/. A VO(II)-szerin rendszerben pH-metriás, ESR, CD és VIS vizsgálatok összevetésével is csak valószínűsíteni tudták, hogy az alkoholos OH-csoport pH=6-7 körül deprotonálódik, előtte alacsonyabb pH-kon azonban hidroxo-vegyes komplexek keletkeznek a rendszerben. Pettit és mtsainak vizsgálata szerint alapvetően megváltozik a helyzet háromfogú aminosavak esetében pl. a VO(II)-hisztidin rendszerben /66/. Itt már alacsony ligandum-fém arány ( 1:1 ) mellett is

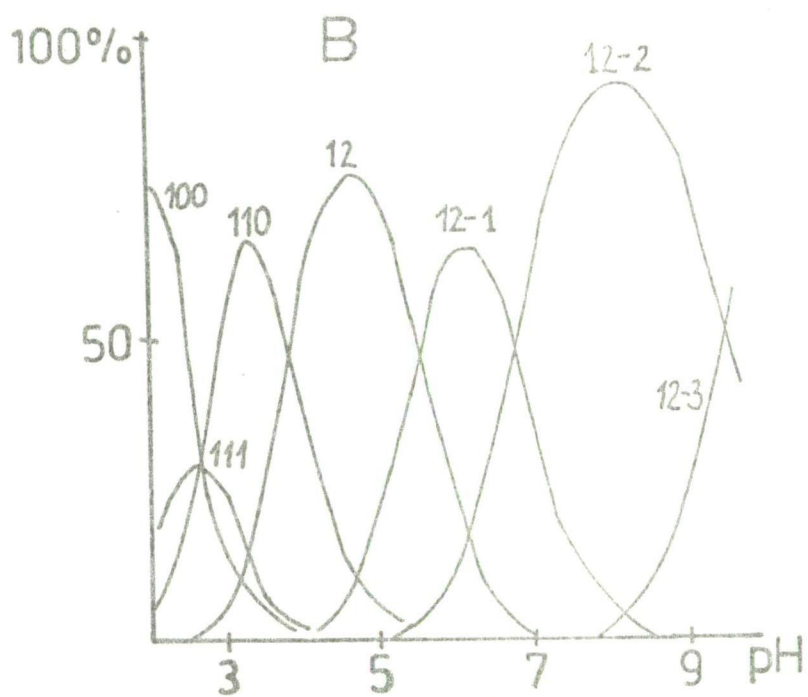
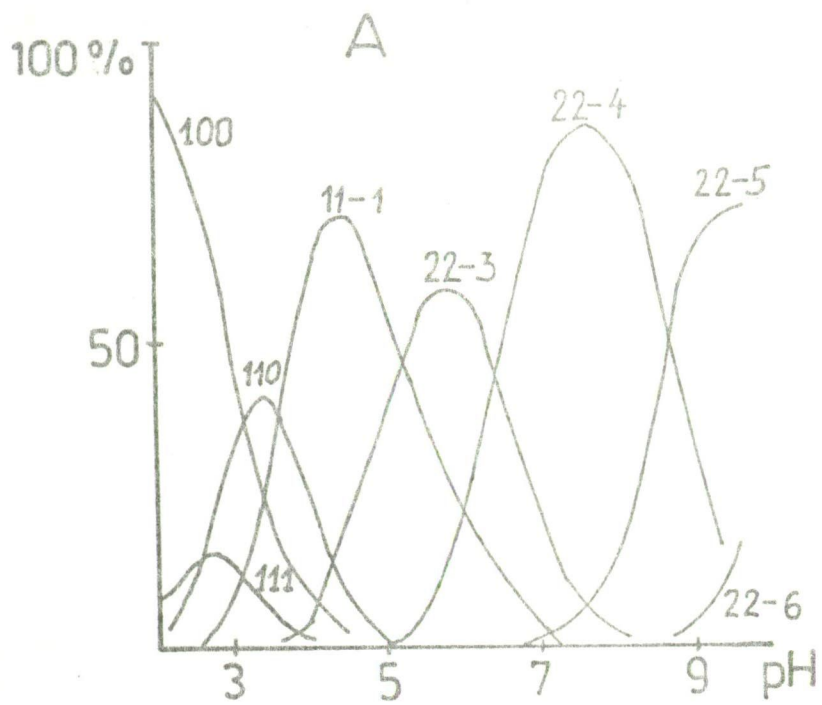
oldatban marad a VO(II)-ion, feltehetően az első ligandumnak háromfogúként történő beépülésével járó stabilitás növekedés miatt. A cukorszármazékok közül a galakturonsav VO(II)-komplexeit vizsgálták Micera és mtsai /63-65/. Eredményeik szerint a galakturonsav ugyancsak hatásos komplexképző, még 1:1 fém:ligandum arány mellett sem tapasztalható fémhidrolízis. Mindemellett a VOL és VOL<sub>2</sub> összetételű komplexek stabilitási állandói alacsonyak, pH-metriás módszerrel nem határozhatóak meg. Jelentős stabilitásnövekedés csak a hidroxil-csoportok deprotonálódása után tapasztalható, ami véleményük szerint már pH=4-nél megindul. A lúgosabb tartományokban egy fémre nézve maximálisan 4 OH-csoport deprotonálódik, s ekkor már csak deprotonált alkoholos OH-csoport van a VO(II)-ion koordinációs szférájában. 1:1 fém:ligandum arány mellett, hasonlóan a VO(II)-tartarát rendszerhez, itt is kimutattak egy (VO(II))<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>-4</sub> összetételű dimer részecskét.

Az általunk vizsgált VO(II)-Galurcisz rendszerben - az irodalmi adatok tükrében - meglepően nagy stabilitású VOL ill. VOL<sub>2</sub> összetételű komplexek képződnek (8. táblázat). Sőt kimutatható a láncvégi karboxil-csoporton protonált VOLH részecske is. Ezek a tapasztalatok arra mutatnak, hogy alapvetően más a koordináció jellege a galurcisznál,



mint a galakturonsavnál. Ugyanakkor vizsgálataink során 1:1 fém:ligandum arány mellett sem tapasztaltunk csapadék-kiválást, ami a hisztidinhez hasonlóan háromfogú koordinációra utalhat. Ez összhangban van a többi vizsgált fémion esetében nyert következtetéssel, nevezetesen, hogy a C-1' szénen lévő OH-csoport a VO(II)-komplexeknél is szerepet játszhat a koordinációban. A vanadil-ion különböző típusú koordinációit érzékenyen tükrözi az ESR spektrum. Vizsgálataink szerint sajnos a szobahőmérsékleten felvett spektrumok a komplexképződés előrehaladtával kiszélesednek s egyre inkább értékelhetetlenné válnak. Jól értékelhetőek viszont a folyékony nitrogén hőmérsékletén felvett spektrumok. Ez arra utal, hogy a szobahőmérsékleten tapasztalt kiszélesedést nem a VO-VO kölcsönhatás okozza. A fém és ligandum 1:5 koncentráció aránya mellett - pH=4,6 kémhatású oldatban, mint az az eloszlás görbén is látszik (12. ábra) - a VO<sub>2</sub> részecske aránya kb. 80%. Ez lehetővé teszi az ESR paraméterek becslését, melyek a következők:  $g_{\parallel} = 1,947$ ;  $A_{\parallel} = -186$ ;  $g_{\perp} = 1,99$ ;  $A_{\perp} = 62,77$  (13. ábra). A további komplexképződésről mint a Zn(II) és Mn(II) esetében is, csak közvetett információink lehetnek. S bár a következőkben az irodalmi analógiák alapján (tartarát, galakturonsav, szerin) az alkoholos OH-csoportok deprotonálódásáról fogunk beszélni, meg kell jegyezni, hogy ez csak feltételezés, hasonlóképpen lehetséges hidroxo-vegyeskomplexek képződése is.

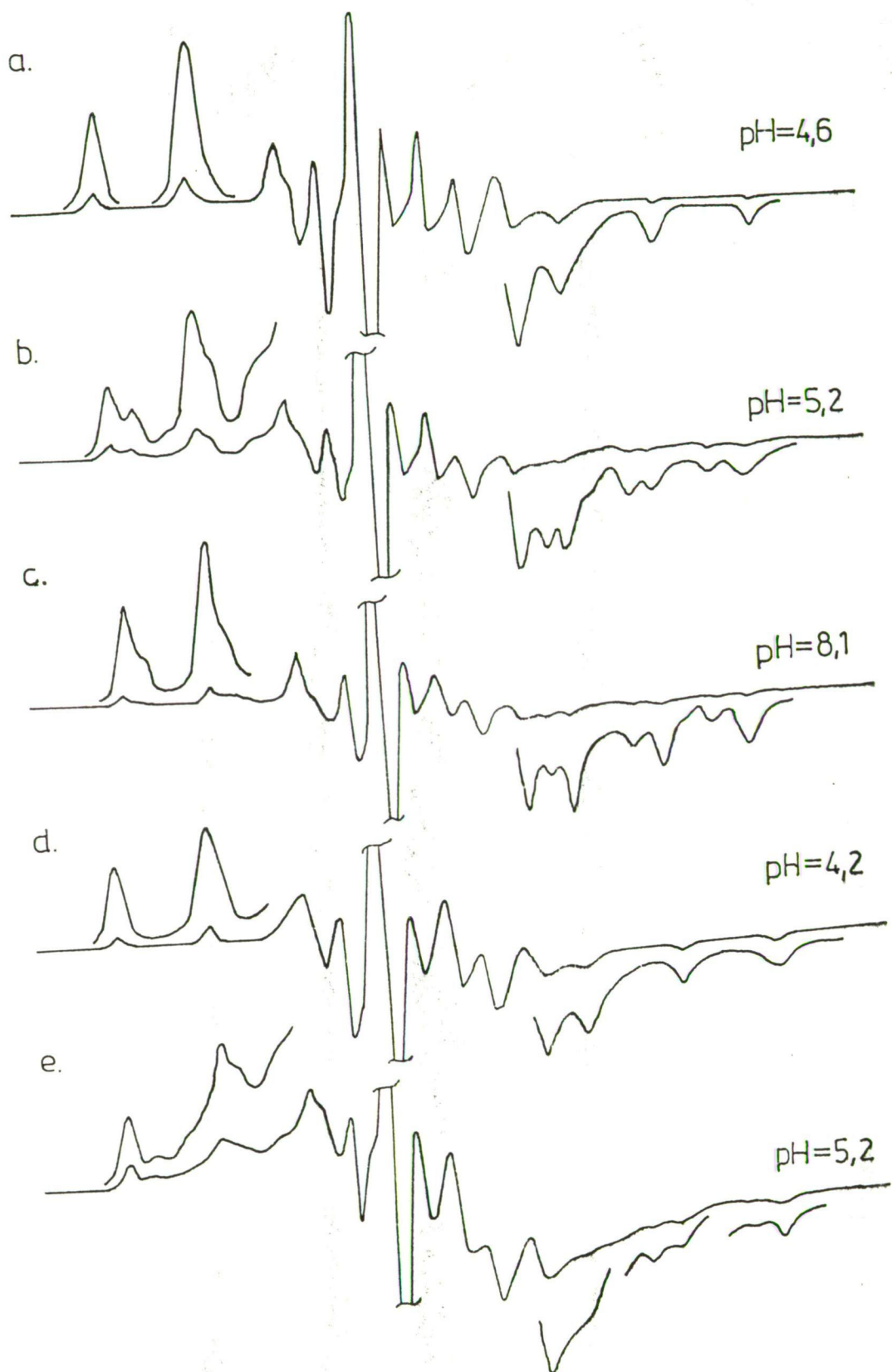




12. ábra

A VO(II)-Galurcis rendszerek eloszlásgörbéi

A: VO(II):L=1:1 ; B: VO(II):L=1:5



13. ábra

A VO(II)-Galurcisz rendszerek ESR spektrumai a pH függvényében ( a,b és c VO(II):L=1:5, d és e VO(II):L=1:1)

A hidroxil csoportok deprotonálódásának megindulásával a spektrum szélső csúcsai (bármely pH-n) jól láthatóan két jelre hasadnak fel. Mivel ezek intenzitása és helye nem a lépcsőzetes komplexképződésnek megfelelően változik, nem voltak egy-egy komplexhez hozzárendelhetők (13. ábra b és c). Valószínűbbnek látszik valamilyen izomérek fellelése. Annyi azonban az ábrákból jól látszik, hogy  $A_{\parallel}$  és  $A_{\perp}$  értékek fokozatosan csökkennek míg a megfelelő  $g$  értékek nőnek. Ez megfelel az egyre erősebb ligandumtérnek, egyre több deprotonált OH-csoport beépülésének. A lépcsőzetes komplexképződés jól nyomonkövethető az eloszlásgörbén. A  $VO_2H_{-2}$  részecske a Galurcisz esetében csakúgy mint a galakturonsavnál a pH=7 körüli tartományban szinte 100%-ban van jelen. E komplex kialakulása csak úgy képzelhető el, ha a karboxil-csoportok elhagyják a fémet s helyükbe a két deprotonált C-1' OH koordinálódik. Jelentős eltérés tapasztalható a galakturonsavhoz képest a titrálás további szakaszában. Utóbbinál viszonylag hamar elindul a további deprotonálódás, a  $VO_2H_{-3}$  komplex képződése pH=7 előtt, míg a  $VO_2H_{-4}$  komplexé pH=8 körül indul meg. Ez utóbbi pH=9.5-nél már kb. 50 %-ban van jelen a rendszerben. Ugyanakkor a VO(II)-Galurcisz rendszerben a háromszor deprotonált részecske kialakulása is valamivel később indul meg és pH=9.5-ig a négyszer deprotonált komplex jelenléte nem mutatható ki. Ez a  $VO_2H_{-2}$  ill.  $VO_2H_{-3}$  komplexek kitüntetett

stabilitására utal, ami azzal magyarázható, hogy a nitrogén továbbra is a koordinációs övben marad s a harmadik deprotonált hidroxil az axiális pozícióban koordinálódik a központi fémionhoz. A potenciometriás mérések pH=9.5 feletti szakaszát már nem értékeltük bár az pH=11-ig egy további deprotonálódásra mutat. Feltehetőleg ekkor már analóg módon viselkedik a VO-Galurcisz és -galakturonsav rendszer. Erre utal a VIS-spektrumokazonossága is.

A potenciometriás és ESR vizsgálatokat a fémet és ligandumot 1:1 arányban tartalmazó oldatokban is elvégeztük. Az ESR-spektrumokon jól látható, hogy a fémre nézve egy ekvivalens hidroxil deprotonálódása után, kb. pH=5.2-nél a spektrum korábban is meglévő vonalai egy széles jelre szuperponálódtak (13. ábra d,e), amely gyenge, nem közvetlen VO(II)-VO(II) kölcsönhatásra utal, ami megfelel a tartarát és galakturonsav rendszerekben is meglévő  $(VO)_2L_2H_{-4}$  összetételű komplex sajátosságainak. A vizsgált rendszerek közül csak ebben a komplexben valószínűsíthető a láncvégi karboxil-csoport koordinációja. Ugyanis e komplexnek a ligandum szerepel hídként, amelynek második koordinációs centruma kézenfekvően a láncvégi karboxil csoport. A potenciometriás vizsgálatok azt mutatták, hogy a pH növelésével további hidroxilok deprotonálódnak (12. ábra a), de a nagyobb fém-ligandum arányhoz hasonlóan a vizsgált tartományban egy vanadil-ionra számolva most is csak három hidroxil deprotonálódik.



## 5. A SZILÁRD KOMPLEXEK VIZSGÁLATA

### 5.1 IR spektroszkópiás vizsgálatok

A ligandumok infravörös spektrumainak adatait a 9. míg a komplexekét a 10. táblázatban foglaltuk össze. Az észlelt sávok asszignációjához felhasználtuk az L-prolin /69/ a 4-hidroxi-prolin /70/, az L-tiaprolin /18/, DL-tiaprolin /19/ és azok fémkomplexeinek IR vizsgálatából nyert információkat is.

A jelen dolgozatban vizsgált ligandumok IR spektrumainak karakterisztikus sávjai egymáshoz és a fent említett rokonvegyületek megfelelő sávjaihoz nagyon hasonlóak. Kivételt képez a Fencisz  $\nu_{as} \text{COO}^-$  rezgése amely mintegy  $60 \text{ cm}^{-1}$ -el kisebb hullámszámnál jelentkezik. Nagyon valószínű, hogy ezért a fenil-szubsztituens a felelős. További eltérés az összehasonlító alap vegyületekhez képest a polihidroxi-lánc  $3300\text{-}3550 \text{ cm}^{-1}$  között megjelenő széles, az intramolekulárisan asszociálódott OH-csoportokra jellemző sávja. A kb.  $3080 \text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező  $\nu_{\text{NH}_2^+}$ -rezgés ill. a karboxilcsoport kb.  $1660 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő  $\nu_{as} \text{COO}^-$  és a kb.  $1400 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő  $\nu_s \text{COO}^-$  rezgése arra utal, hogy e vegyületek szilárd formában is ikerionos szerkezetűek.

A Galurcisz spektrumában  $1760\text{ cm}^{-1}$ -nél nagy intenzitású sáv jelzi a polihidroxi-lánc végén lévő protonált karboxil-csoportot. A ligandumok esetében viszonylag jól asszignálható a kb.  $640\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező közepes intenzitású  $\nu_{\text{C-S}}$  rezgés sávja, ez a komplexek spektrumain már nem jelentkezett észlelhető intenzitással.

A fémkomplexek spektruma jelentősen leegyszerűsödött, jeleül a komplexképződésnek de annak is hogy ezen komplexek polimorf szerkezetűek. Ezt bizonyítják a komplexek sikertelen porröntgen-diffrakciós vizsgálatai is.

A komplexek spektrumai is hasonlítanak egymáshoz. A ligandumok spektrumaihoz képest a komplexeknél egy új sáv jelenik meg kb.  $3180\text{ cm}^{-1}$ -nél váll formájában, amit a N-H rezgésként azonosítottunk. Eltűntek a  $\nu_{\text{NH}_2^+}$  és az  $\nu_{\text{NH}_2^+}$ -ollózó rezgések. Továbbá megváltozik a  $\nu_{\text{asCOO}^-}$  és  $\nu_{\text{sCOO}^-}$  rezgések helye és a kettő közötti távolság is. A Fencisz mindhárom fémkomplexének spektrumán mindkét fent említett sáv helye megváltozik. A  $\nu_{\text{asCOO}^-}$  rezgés kb.  $60\text{ cm}^{-1}$ -el, míg a  $\nu_{\text{sCOO}^-}$  kb.  $45\text{ cm}^{-1}$ -el nagyobb hullámszámokra tolódik el. A polihidroxi-láncot tartalmazó vegyületek asszimmetrikus  $\text{COO}^-$  rezgései változatlan helyen jelentkeznek, míg a  $\nu_{\text{sCOO}^-}$ -rezgés kb.  $40\text{ cm}^{-1}$ -el a magasabb hullámszámok felé tolódik el. Fenti eredmények azt bizonyítják, hogy a karboxil-csoportok az általunk vizsgált komplexekben a

fémhez koordinálódnak. Kevésbé egyértelmű a nitrogén koordinációjának bizonyítása, hiszen a hozzá tartozó sávok kevésbé jellemzőek. Bár IR méréseink a nitrogén koordinációra utalnak, arra független bizonyítékot is kerestünk. E célt szolgálta az alábbi preparatív és egyensúlyi vizsgálatunk.

A komplexeket metanolos közegben állítottuk elő s a kivált csapadékot leszűrtük. Ha ezt a szűrletet NaOH-val megtráltuk, minden alkalommal a bevitt fémre nézve két ekvivalens protont mértünk. Ebből - a fejezet elején említett rokonvegyületekkel analóg módon - arra következtettünk, hogy a Mn(II), Ni(II) és Zn(II)-komplexekben a ligandum aminosav típusú koordinációval kötődik a fémhez.

Az eddigiektől eltérő az ezüst komplexek viselkedése. Mint az a 10. táblázatból látható komplexben a karboxil csoportok szimmetrikus és asszimmetrikus rezgéseinek helye megegyezik a ligandum megfelelő értékeivel. A nitrogén koordinációja részben az IR adatok alapján, részben azon az alapon, hogy a komplex fémtartalmával ekvivalens mennyiségű proton volt leszorítható a ligandum nitrogénjéről, bizonyítható volt.

Ismertes, hogy a szoft jellegű ezüst a kén donor koordinációjának kedvez. Más vizsgálat hiányában az (N,O) ill. (N,S) koordináció nem volt megkülönböztethető. Az ezüst(I)-Galurcisz komplexet lúg hozzáadása nélkül sikerült előál-

lítani, s az eredmények alapján kizárható a láncvégi karboxil-csoport koordinálódása. Felvettük a mangán(II)-komplexek (Zn(II)komplexszel diamágnesesen hígított) ESR-spektrumait is. Ezek mindegyike nagyon hasonló volt, s a g értékek elhanyagolható eltérésekkel 2.023 körül mozogtak.

9.táblázat

A ligandumok IR adatai

Asszignáció	tiapro- lin	XIII	V	IX	VII	XII
$\nu_{OH}$	--	--	3300- 3550	3300- 3500	3250- 3550	3200- 3550
$\nu_{NH_2^+}$	3080	3080	3060	3075	3095	3070
$\nu_{C=O}$	--	--	--	--	--	1760
$\nu_{as} C=O$	1650	1600	1660	1660	1650	1660
$\nu_{NH_2}$ o11ó	1580	1600	1590	1590	1585	1570
$\nu_{NH_2}$ bó1o	1445	1430	1410	1425	1430	1445
$\nu_s C=O$	1400	1395	1390	1400	1405	1385
$\nu_{C-OH}$	--	--	1090	1095	1100	1120
$\nu_{C-S}$	635	630	650	640	660	660



10. táblázat

Az előállított komplexek IR adatai

Komplexek		Asszignációk				
		$\nu_{OH}$	$\nu_{NH}$	$\nu_{asCOO}$	$\nu_sCOO$	$\nu_{C-OH}$
	XIII	--	3200	1650	1460	--
Ni(II)	V	3300 -3600	3180	1660	1445	1105
	IX	3300 -3600	3190	1660	1440	1090
	VII	3300 -3600	3180	1660	1440	1100
	XII	3250 -3550	3170	1660	1420	1110
		XIII	--	3230	1630	1440
Mn(II)	V	3300 -3600	3200	1660	1420	1090
	IX	3300 -3600	3180	1660	1430	1110
	VII	3300 -3600	3170	1660	1440	1090
	XII	3250	3190	1660	1440	1020
		XIII	--	3260	1665	1435
Zn(II)	V	3300 -3600	3200	1660	1445	1120
	IX	3300 -3600	3190	1660	1435	1100
	VII	3300 -3600	3180	1660	1430	1110
	XII	3250 -3600	3160	1660	1440	1115
		tiaprolin	--	3140	1660	1400
Ag(I)	V	3300 -3600	3150	1660	1405	1090
	VII	3300 -3600	3140	1650	1405	1090
	XII	3250 -3550	3200	1655 (1760)	1380	1110

## 5.2 Röntgenabszorpciós vizsgálatok

### 5.2.1 A módszerről

A röntgenabszorpciós spektroszkópia 1931 óta alkalmazott eljárás. Az abszorpció a belső - K(1s), L(2s,2p) stb - pályák elektronjainak gerjesztését idézi elő. Ezek alapján pl. közvetlen információkat nyerhetünk a vizsgált atom (effektív)oxidációs állapotára. Maga a spektrum azonban, a fenti leegyszerűsített képből várhatónál jóval bonyolultabb, s így több információt is tartalmaz. Az abszorpciós koefficiens alapvetően két tényező befolyásolja:

Többatomos molekuláknál jól ismert, hogy az egyes atomok legkülső, le nem zárt elektronhéjai molekulapályákat alkotnak. Így érthető, hogy a spektrum szerkezetét jelentősen megváltoztathatja a vizsgált atommal közvetlen kémiai kötésben lévő más atomok minősége. Pl. komplex vegyületek esetében a spektrum szerkezete közvetlen összefüggésben áll a ligandumtér szimmetriájával

Kondenzált rendszerekben az abszorpciós koefficiens másik meghatározó összetevője az un. sokszoros visszaverődés (multiple scattering MS). A gerjesztett állapot megszűnésével kilépő fotoelektron a környező (döntően az első koordinációs szférába tartozó) atomokon történő sokszoros vagy

egyszeres visszaverődése, amely ezután interferálva a kilépő sugárral karakterisztikus, hullámzó (szinuszos) jelleggel kölcsönöz a spektrumnak.

Mindezek alapján az átmenetifém komplexek röntgenabszorpciós spektrumát négy többé-kevésbé elkülöníthető részre oszthatjuk:

a.) az ún. abszorpciós él előtti (pre edge) szakasz, amely az elektronnak a legalacsonyabb be nem töltött pályára történő gerjesztéséhez rendelhető. Az átmeneti fémek első sora esetén ez az  $1s \rightarrow 3d$  átmenet /71/. A csúcs helye alapján a kérdéses atom effektív oxidációs állapotától függ, de azzal sem változik jelentősen. A  $d^1, d^2, d^8$  és  $d^9$  fémek vizsgálatánál több példát találtak e csúcs felhasadására, amely megfeleltethető a d-pálya degenerációjának, azaz a ligandumtér által okozott felhasadásának /62-65/. Ha az első csúcs első inflexiós pontját jelöljük ki nulla-pontnak ez a szakasz a 0-8 eV tartományban jelenik meg.

b.) Az ún. "teljes, sokszoros visszaverődés" (full multiple scattering FMS) szakasz a 8-20 eV tartományban. Az abszorpciós koefficiens általában itt a legnagyobb. Ebben a tartományban az előbb említett hatások együtt jelentkeznek. Az  $1s \rightarrow 4p$  ( $t_{1u}^*$ ) /71/ átmenethez tartozó abszorpció mellett a fotoelektron igen sokszori, teljes visszaverődés utáni rezonanciája is megfigyelhető, melyek közül utóbbi a

meghatározó. Ez a szakasz jellemző a központi atom körüli geometriára, ezért ezt alak (shape) rezonancia szakasznak is szokták nevezni. A fotoelektron visszaverődése itt döntően az első koordinációs szféra atomjain történik, így azoknak a központi atomtól mért átlagos távolsága is meghatározó jellegű.

c.) A sokszoros visszaverődés (MS) szakasza (20-60 eV), amelyben az  $1s - np$  átmenetek abszorpciójára "rárakódik" az első, második, esetleg harmadik koordinációs szféra atomjai által okozott visszaverődés hatása is. Ebben a visszaverődések száma az előzőnél jóval kevesebb (2-4).

Ezt a három tartományt közös néven XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) szakasznak nevezik

d.) Az EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) régió, amelyet alapvetően az egyszeri visszaverődés (single scattering) okozta szabályos, lecsengő, szinuszos hullámzás szuperponálódása határoz meg. E tartományból nyerhető információk: a koordinációs szám és a központi atomot körülvevő első, második esetleg harmadik szféra átlagos távolsága. Bár az első szféra a központi iontól mért távolsága az FMS szakasz alapján is számítható, ott a többféle zavaró hatás miatt jóval nagyobb az adat hibája.

Az összes előállított komplexnél felvettük a teljes abszorpciós tartományt. Az EXAFS-régió értékelésére Japánban

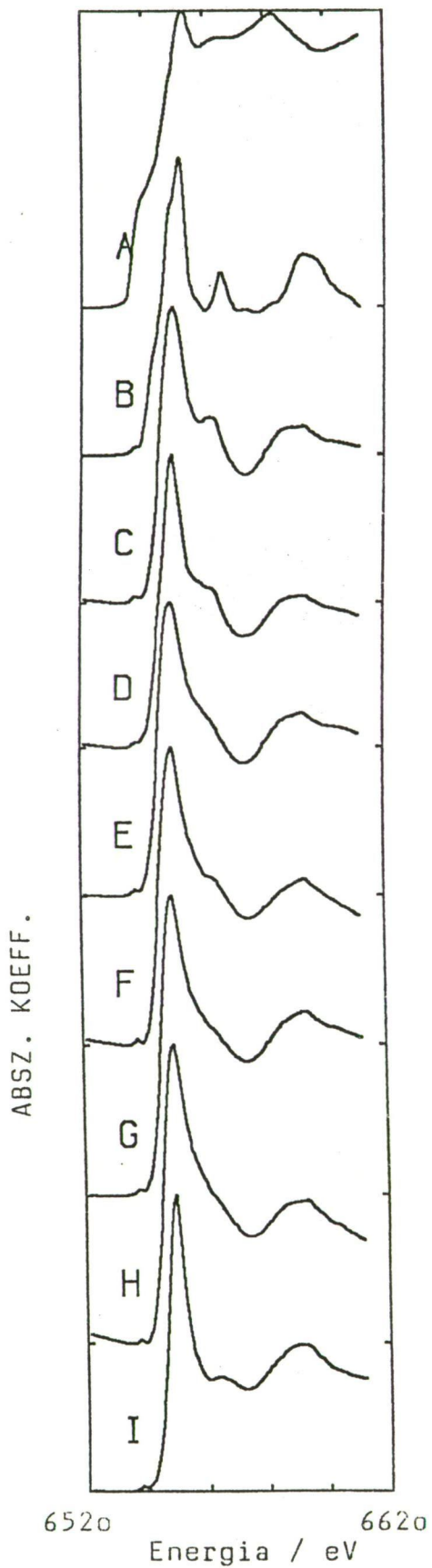


kidolgozott bonyolult számítógépes értékelő program hazai adaptálása nehézségekbe ütközött, így annak értékelése csak első közelítésben történt meg. Ezért jelen dolgozatomban elsősorban a XANES-tartományból nyerhető információkról számolok be.

### 5.2.2 A Mn(II) , Ni(II) és Zn(II) komplexek XANES Vizsgálata

A Mn(II) és Ni(II) komplexek és néhány referencia anyag XANES-spektrumai a 14. ill. 15. ábrán láthatóak. Mindkét fém esetében jól detektálható bár igen kis intenzitású csúcs jelentkezik a spektrum él előtti szakaszán (Ni(II)-nél kb. 8320 eV, Mn(II)-nél kb. 6530 eV-nál). Kivételt képez a Ni(II)(dimetilglioxim)<sub>2</sub> komplex, amelynél két, az előbbieknél jóval nagyobb intenzitású csúcs jelentkezik ebben a szakaszban. A spektrumnak ez a tartománya - mint arról már volt szó - az 1s → 3d átmenetekhez rendelhető. A Ni(dmg)<sub>2</sub> esetében jelentkező két csúcs a d-pálya felhasadásával értelmezhető. További információkat hordoz az e csúcsokhoz rendelhető abszorpciós koefficiens is. Az 1s → 3d átmenet ui. normálisan tiltott, hiszen itt  $\Delta l=2$ . A d-pálya a ligandumok alacsonyan fekvő p-típusú orbitáljaival keveredve mégis megjelenik a spektrumon. E keveredés mértékét, így az abszorpciós koefficiens a központi fémion körüli geometria határozza meg. Az abszorpciós koefficiens legna

a

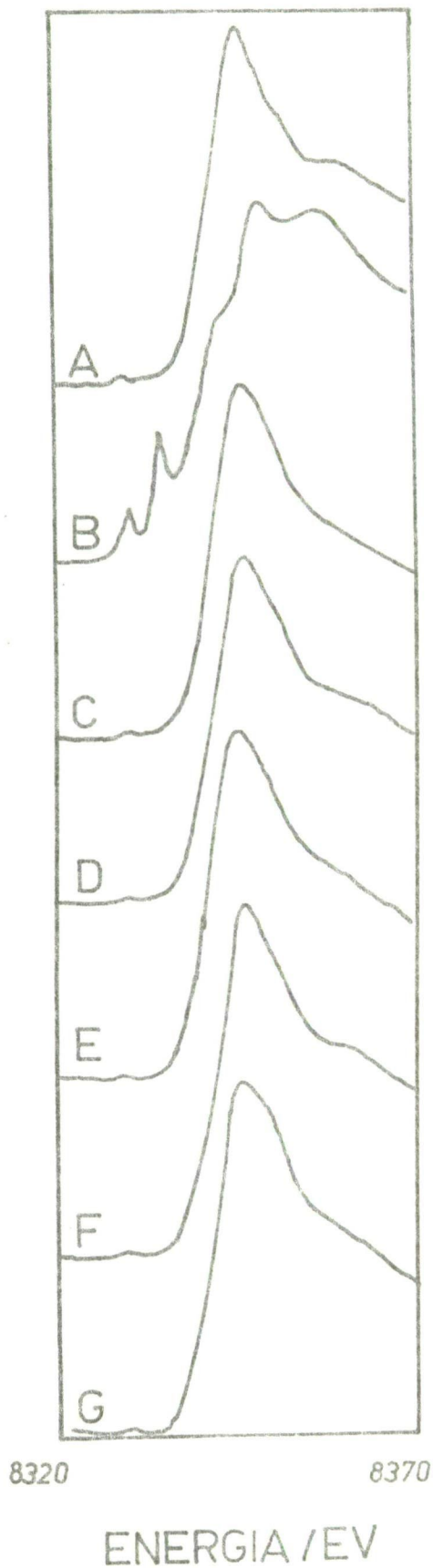


14. ábra

A Mn(II)-komplexek  
XANES spektrumai

- A.: fém mangán
- B.: MnO
- C.: Mn(acetát)<sub>2</sub>
- D.: Mn(etilacetát)<sub>2</sub>
- E.: Mn-Fencisz
- F.: Mn-Galúrcisz
- G.: Mn-Ramcisz
- H.: Mn-Daracisz
- I.: Mn-Laracisz

ABSZ. COEFF.



15. ábra

A Ni(II)-komplexek  
XANES spektrumai

A.:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

B.:  $\text{Ni}(\text{dmg})_2$

C.: Ni-Fencisz

D.: Ni-Galurcisz

E.: Ni-Ramcisz

F.: Ni-Laracisz

G.: Ni-Daracisz

gyobb a tetraéderes komplexeknél, kisebb a síknégyszetese-  
nél és a legkisebb az oktaéderes komplexek esetében /76/.  
Ezek alapján könnyen azonosítható volt a  $\text{Ni}(\text{dmg})_2$  planáris  
szimmetriája, de hasonlóképpen igazolták más nikkell(II)-  
komplexek esetében is a síknégyszetes szimmetriát /77,78/.  
Oktaéderes komplexekre pedig is vizsgálat található az iro-  
dalomban. Irodalmi analógiák alapján az általunk előállít-  
ott nikkell(II) és mangán(II)-komplexek az oktaéderes szim-  
metriájának tekinthetők. Ezt támasztja alá spektrumuk az  
oktaéderes referenci anyagok spektrumához való nagyfokú ha-  
sonlósága. A fő abszorpciós csúcs eredetéről már volt szó.  
Jól látható, hogy e csúcsok jellege egymáshoz nagyon hason-  
ló, mutatva a fémhez koordinálódó atomok és szimmetriák  
azonosságát. Az is megállapítható azonban, hogy pl. az el-  
ső koordinációs szférában csak O-atomokat tartalmazó  
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  csúcsa élesebb mint az általunk előállított  
nikkell(II)-komplexeké. Ennek oka az (N,O) koordináció nem  
teljesen szimmetrikus voltában kereshető /72,79/. Talán  
nem véletlen az, hogy a nikkell(II)- és mangán(II)-Daracisz  
komplexeknél a legélesebb ez csúcs - itt a C-1' OH a  
nitrogénhez, így a fémhez képest is cisz helyzetben  
helyezkedik el. Míg a Daracisznál (ill. a Fencisz-nél) a  
legszélesebb e csúcs, mutatva a szimmetria erősebb  
torzulását. Ugyancsak mindegyik spektrumon megtalálható  
egy kisebb intenzitású, szélesebb maximum, sok esetben csak



Je

váll , az abszorpciós éltől 20-30 eV-ra. Watanabé és munkatársai vizsgálták a 3d-fémek akva komplexeit vizes és szilárd fázisban egyaránt /80/. A M(ultiple) S(cattering) formalizmust alkalmazva munkájukból kitűnik, hogy e csúcs főleg szilárd fázisban jelentkezik s a második koordinációs szféra hatásához rendelhető.

Már volt róla szó, hogy az FMS tartományt is erősen meghatározza a központi atom és az első koordinációs szféra átlagos távolsága. Lloyd /81/ majd Napoli és munkatársai /82/ igen részletes elméleti tárgyalását adták a XANES tartománynak az MS formalizmus alapján. Az abszorpció leírására általuk levezetett bonyolult összefüggés egzakt megoldása azonban nehéz, sok esetben lehetetlen. Bizonyos megszorításokkal azonban segítségével egyszerű, lineáris kapcsolatot vezethető le az R (az első koordinációs szféra átlagos távolsága a központi atomtól) és  $k_r$  (a visszaverődést szenvedett fotoelektron hullámvektora) között /83/.

$$k_r * R = \text{konstans}$$

Ez még mindig problémákat vet fel, hiszen

$$k_r^2 = (m(E_r - E_0 + V) * h / 2)$$

ahol a V az ún. intersticiális potenciál, kísérleti módszerekkel nem határozható meg, de értéke alapvetően csak a központi iont körülvevő atomok szimmetriájától függ. Ez lehetőséget teremt arra, hogy azonos geometriájú és ismert kötéstávolságokkal rendelkező anyagot referenciaként al-

kalmazva, az

$$(E_{r1} - E_{o1})R_1^2 = (E_{r2} - E_{o2})R_2^2$$

egyenlet alapján, az ismeretlen kötéstávolságot számítani tudjuk.  $E_r$  az FMS tartomány abszorpcós maximumának helye, míg  $E_o$  az él előtti csúcs első inflexiós pontjának a helye eV-ban. A fenti összefüggéssel az alábbi megszorítások mellett 5-6%-os hibán belül meghatározhatóak az átlagos kötéstávolságok

- a.) a referenciaként alkalmazott s a vizsgált vegyület geometriájának azonosnak kell lennie
- b.) a két kötéstávolság 20%-nál nagyobb mértékben nem térhet el egymástól.

Fenti összefüggés helyességét nagy számú vegyület esetében igazolták /84-90/.

#### 12. táblázat

A Mn(II) és Ni(II) komplexek koordinációs szférájának átlagos távolsága pm-ben (+- 10 pm)

ligandum	ref.	V.	VII.	IX.	XII.	XIII.
fém						
Ni(II)	204.5 <sup>a</sup>	210.7	208.6	207.3	209.3	206.7
Mn(II)	220.4 <sup>b</sup>	218.0	220.1	218.7	217.4	219.0

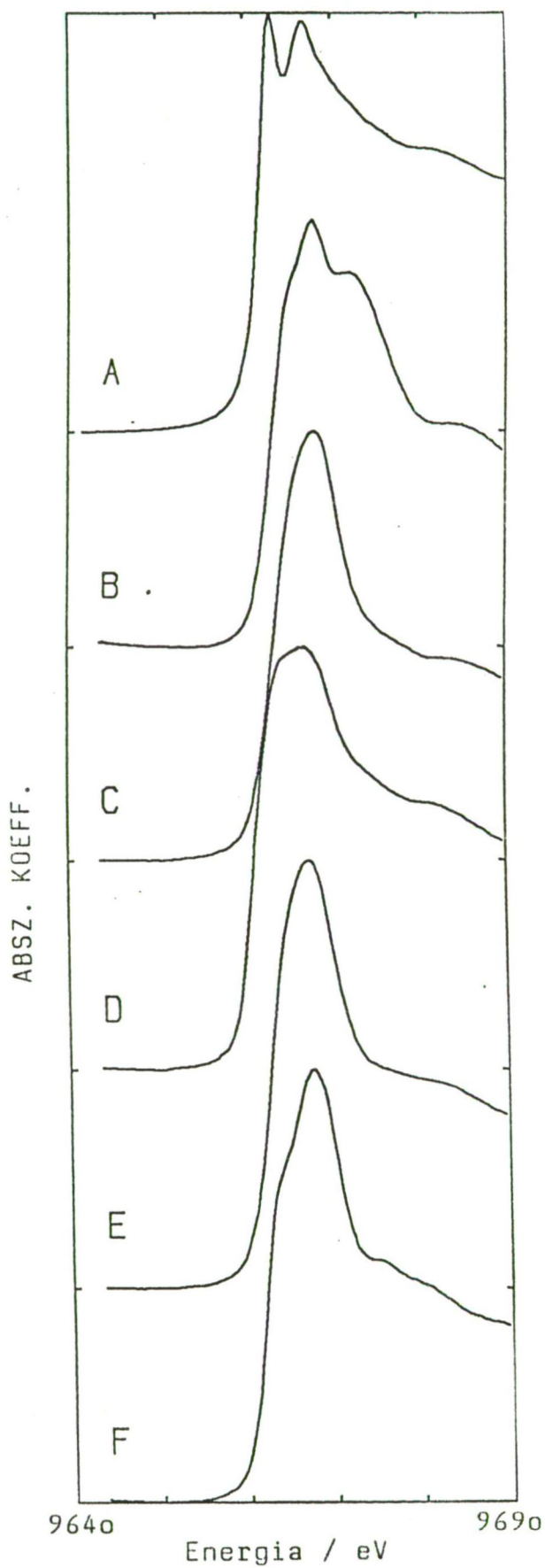
a.)  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  /91/

b.)  $Mn(acetát)_2$  /92/

A vázoltak alapján mi is meghatároztuk az átlagos kötéstávolságokat, melyeket a 12. táblázatban foglaltunk össze. Látható, hogy a kapott értékek egymástól nem térnek el lényegesen s megfelelnek az oktaéderes szimmetriájú komplexeknél várható kötéstávolságoknak.

A cink(II)-komplexek XANES spektrumai a 16. ábrán láthatóak. A cink-ion teljesen betöltött 3d-pályája miatt hiányzik a spektrumról az előző fémeknél meglévő  $1s \rightarrow 3d$  átmenet. Emiatt a spektrum információ szegényebb, sem a koordinációs geometriát sem a kötéstávolságokat nem tudjuk meghatározni. A részben elvégzett EXAFS-analízis egyértelműen mutatja a cink(II) négyes koordinációját.

A Zn(II)-fencisz komplex kivételével az összes többinek hasonló a spektrum lefutása. A fő abszorpciós csúcs erősen kiszélesedett. Teljesen hasonló jellegű a cink(II)- ill. réz(II)-prolin komplexek XANES spektruma, melyekről ismert, hogy sínégyszetes szimmetriájúak (72-79). A fő abszorpciós csúcs kiszélesedését a Zn-N ill. Zn-O kötéstávolságok különbözősége miatti torzulás okozza. Az előbbiektől jelentősen eltér a Zn(II)-fencisz spektruma. Két egymástól jól elkülönülő (E kb. 4eV) csúcsra hasad fel az FMS tartomány, amely általában jellemző a tetraéderes komplexekre. Ez jól látható a referenciként alkalmazott  $Zn(NH_3)Cl_2$  komplex esetében is, de hasonló viselkedést találtak pl.



16. ábra

Zn(II)-komplexek  
XANES spektrumai

- A.:  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$
- B.: Zn-Fencisz
- C.: Zn-Galúrcisz
- D.: Zn-Ramcisz
- E.: Zn-Laracisz
- F.: Zn-Daracisz



a  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  /79/ vagy a  $\text{Zn}(\text{imidazol})_4$  /83/ komplexek esetében is. Valószínű tehát, hogy a nagy térigényű fenil-szubsztituens jelentősen megváltoztatja a szimmetriát s a komplex szerkezete a tetraédereshez áll közelebb.

## ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során 13 tiazolidin származékot állítottunk elő. Többségüket monoszaharidoknak ciszteinnel lejátszódó kondenzációs reakciójával nyertük.

Meghatároztuk e vegyületek protonálódási állandóit, s úgy találtuk a polihidroxi-lánc jelentős hatást gyakorol a szekunder amin bázicitására, amiért egy a C-3' szénatomon lévő hidroxil-csoport és a szekunder amin között kialakuló intramolekuláris hidrogénhíd a felelős.

Vizsgáltuk e ligandumok mangán(II) és cink(II) koordinációját. Eredményeink szerint a komplexek stabilitása széles határok között változik, ami ebben az esetben is a polihidroxilánc szerkezetével kapcsolatos. Nevezetesen ha a C-1' szénen lévő hidroxil csoport térállása megfelelő - az amino csoporthoz képest cisz-helyzetben van -, az is a fémhez koordinál, jelentősen növelve a stabilitást.

Egy ligandumot ( Galurcisz ) kiválasztva vizsgáltuk annak a Ca(II), VO(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) és Zn(II) fémekkel képzett komplexeinek egyensúlyi viszonyait is. A nyert stabilitási sorrend teljesen megfelel az Irwing-Williams sor-  
nak. Különleges a vanadil(II)-Galurcisz komplexek viselkedése. Itt az alkoholos OH-csoportok deprotonálódása már pH=4 körül megindul s a vizsgált pH tartományban három hidroxil-csoport deprotonálódik, teljesen kitöltve a vana

dil(II)-ion koordinációs helyeit. 1:1 fém:ligandum arány mellett dimer komplexek kialakulását tapasztaltuk.

Öt ligandumot kiválasztva előállítottuk szilárd formában azok Mn(II),Ni(II),Zn(II) és Ag(I) komplexeit. IR és XANES vizsgálatok alapján javaslatot tettünk a koordináció jelle- gére, a szimmetria viszonyokra, sőt a XANES vizsgálatok le- hetőséget adtak - a mangán(II)- és nikkell(II)-komplexek e- setében - az első koordinációs szféra átlagos távolságának becslésére is.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

1. M.P. Schubert J.Biol. Chem. 114(1936)341
2. S. Ratner, H.T. Clark. J. Am. Chem. Soc 59(1937)200
3. I.R. Schmolka, P.E. Spoerri J. Org. Chem 22(1957)943
4. R. Reimschneider, G. Hayer Z. Naturforsch. 25(1963)1813
5. R.G. Kallen J. Am. Chem. Soc 93(1971)6227
6. C.G. Mckenzie, J. Harris J. Biol. Chem. 277(1957)393
7. L. Loreti, M.E. Ferioli, G.G. Guidatti Europ. J. Cancer  
7(1971)281
8. H. Oshima, M. Freisen, I.K. O'Neill, H. Bartsch  
Cancer. Lett. 20(1983)183
9. M.A. Pereira, L.W. Chang, J.L. Ferguson, D. Couri  
Chem. Biol. Interact. 51(1984)115
10. M. Tsuda, J. Niitsuma, S. Sato, T. Hirayama, T. Kakizoe,  
T. Sugimura Cancer. Lett. 30(1986)117
11. V.M. Kulkarni, D.A. Grampurhit, H.T. Tipuis Indian. J.  
Exp. Biol. 14(1976)362
12. D. Desideri, A. Milanese Pat. Belg. BE 902,031  
(CA 104:88530x)
13. C. Moreau, R. Chevalier, D. Logain FR. Demande  
FR 2,547,729 (CA 103:59316f)
14. V.V. Sarnatskaya, F.G. Kalinin, L.V. Zheltonozhskaya,  
F.F. Podalko, M.Yu. Lidak, A.V. Eremeev Fiziol.  
Biochim. Kul't. Rast. 18(1986)248



15. M. Burgarolas, M. Gosalvez Lancet 1(1980)61
16. G.J. Gainsford, W.G. Jackson, A.M. Sargeon and A. Watson  
Aust. J. Chem. 33(1980)1213
17. T. Tatarowski, M. Kubiak, T. Glowiak, J.P. Morawiec, H.  
Kozlowski and M. Gosalvez Inorg. Chim. Acta  
93(1984)L3
18. M. Nagase, Y. Yukawa, Y. Inomata and T. Takeuchi Bull.  
Chem. Soc. Jpn. 61(1988)775
19. M. Nagase, Y. Yukawa, Y. Inomata and T. Takeuchi Inorg.  
Chim. Acta 152(1988)211
20. J.R. Pilbrow, T.D. Smith and A.D. Toy Aust. J. Chem  
23(1970)2287
21. B. Radomska, T. Tatarowski, J.P. Morawiec and H.  
Kozlowski Inorg. Chim. Acta 106(1985)L29
22. D.G. Craciunescu, A. Doadrio, A. Furlani and V. Scarcia  
Inorg. Chim. Acta 67(1982)L11
23. G.V. Fazakerley, G.E. Jackson, P.W. Linder J. Inorg.  
Nucl. Chem. 38(1976)1397
24. Z.X. Huang, P.M. May, D.R. Williams Inorg. Chim. Acta  
56(1981)41
25. M.P. Schubert J. Biol. Chem. 130,(1939)601
25. G. Agren Enzymologia 9(1941)321
26. G. Weitzel, J. Engelman und A.M. Frietzdorf Hoppe  
Seyler's Z. Physiol. Chem. 315(1959)236
27. F. Schneider und U. Geyer Hoppe-Seyler's Z. Physiol.  
Chem. 330(1963)182

29. F. Takahashi, J. Mizuguchi Bull. Chem. Soc. Jpn. 35(1962)1818
30. J. Radomska and A. Temeriusz Carbohydrate Res. 187(1989)223
31. R. Bognár, L. Somogyi und Z. Györgydeák Justus Liebigs Ann. Chem. 68(1970)738
32. R. Bognár, Z. Györgydeák, L. Szilágyi und L. Somogyi Justus Liebigs Ann. Chem. (1975)1637
33. R. Bognár, Z. Györgydeák, L. Szilágyi, G. Horváth, G. Czira und L. Radics Justus Liebigs Ann. Chem. (1976)450
34. R. Bognár, Z. Györgydeák, L. szilágyi, G. Czira und J. Tamás Justus Liebigs Ann. Chem. (1977)1536
35. R. Bognár, Z. Györgydeák, L. Szilágyi, P. Sándor und L. Radics Justus Liebigs Ann. Chem. (1979)701
36. C.J. Lote, J.B. Weiss Biochem. J. 123(1971)25R
37. J.B. Weiss, C.J. Lote, H. Bobinski Nature, New Biol. 154(1971)25
38. F. Ledl und Th. Severin Z. Lebensm. Unter-Forsch 154(1974)29
39. J. Martens und D. Dranz Liebigs Ann. Chem (1983)2703
40. J.C. Roberts, H.T. Nagasawa, R.T. Zera, R.F. Fricke and D.J. Goon J. Med. Chem. 30(1987)1891
41. Y. Nagel und W. Beck Z. Naturforsch 41B(1986)1447
42. J. Chen, T. Pill and W. Beck Z. Naturforsch B-rész megjelenés alatt

43. S.J. Angyal Adv. Coord. Chem and Biochem. 47(1989)000
44. K. Dill, M.E. Daman, E. Decoster, J.M. Lacombe, A.A. Pavia  
Inorg. Chim. Acta 106(1985)203
45. K. Araki, S. Shiraishi Carbohydrate Res. 148(1986)121
46. Nagy L., Horváth I., Gajda T., Burger K. Magyar Kémiai  
Folyóirat 91(1985)393
47. L. Nagy, T. Gajda, T. Páli and K. Burger Inorg. Chim.  
Acta 123(1986)35
48. L. Nagy, T. Gajda, T. Páli and K. Burger Acta Chim.  
Hung. 125(1988)403
49. M. Vicedomini J. Coord. Chem. 12(1983)307
50. G. Micera, S. Deina, P. Decock, H. Kozlowski Inorg. Chim.  
Acta 107(1985)45
51. T. Lis Acta Cryst. B35(1979)1699
52. L. Zékány, I. Nagypál PSEQUAD, in "Computational  
Methods for the Determination of Stability Constants"  
ed. D. Legget Plenum Press, New York, 1985
53. S.J. Ashcroft and C.T. Mortimer "Thermochemistry of  
Transition Metal Complexes", Academic Press, New  
York, 1970
54. J. Heller Biochemistry 7(1968)2914
55. J.J. Pesek, J.H. Forst Tetrahedron 31(1975)907
56. A.E. Martell and R.M. Smith (eds), "Critical Stability  
Constants", Plenum Press, New York, 1977

57. A.P.G. Kieboom, H.M.A. Buurmans and H.J. Benschop  
Recl. Trav. Chim. Pays-bas 98(1979)393
58. Y.H. Chao, D.R. Kearns J. Am. Chem. Soc. 99(1977)6425
59. I. Fábrián, I. Nagypál Inorg. Chim. Acta 62(1983)193
60. R.R. Reeder and P.H. Rieger Inorg. Chem. 10(1971)1258
61. L.D. Pettit and J.L. Swash J. Chem. Soc. Dalton  
286(1978)
62. R.L. Beeford, N.D. Chasten, H. So and R.E. Tapscott  
J. Am. Chem. Soc. 91(1969)4675
63. M. Branca, G. Micera, A. Dessi and H. Kozlowski J. Chem.  
Soc. Dalton 1283(1989)
64. G. Micera, A. Dessi, H. Kozlowski, P. Decock  
Carbohydrate Res. 188(1989)25
65. M. Branca, G. Micera, A. Dessi and H. Kozlowski J. Chem.  
Soc. Dalton közlésre elfogadva
66. L.D. Pettit, J.L. Swash J. Chem. Soc. Dalton 588(1976)
67. G.R. Lenz, A. E. Martell Biochemistry 3(1964)745
68. I. Sóvágó, A. Gergely, B. Harman, T. Kiss J. Inorg.  
Nucl. Chem. 41(1979)1629
69. A.W. Herlinger, T. Veach Long J. Am. Chem. Soc.  
22(1970)6481
70. Y. Inomata, T. Takeuchi, T. Moriwaki Inorg. Chim. Acta  
68(1983)187
71. C. Mande, A.R. Chetal Int. Conf. X-ray Spectra Chem.  
Binding Karl Marx University, Leipzig 1966, p194



72. F.A. Cotton, H.P. Hanson J. Chem. Phys 25(1956)619
73. K.B. Pandey and H.L. Nigam Proc. Chem. Symp Chandigar (India), 1(1968)147
74. A. Meisel Phys. Status Solidi 10(1965)365
75. R.A. Bair and W.A. Goddard Phys Rev. B22(1980)2767
76. U.C. Srivastava and H.L. Nigam Coord. Chem. Rev. 9(1972-1973)275
77. G.J. Mitchell J. Chem Phys. 37(1962)216
78. M. Obashi Sci. Rep. Osaka Univ. 1(1967)16
79. F.A. Cotton and H.P. Hanson J. Chem. Phys. 28(1958)83
80. T. Miyaga, I. Watanaba, S. Ikeda, T. Fujikawa Bull. Chem. Soc. Jpn. 61(1988)3199
81. P. Lloyd and P.V. Smith Adv. Phys. 21(1972)69
82. C.R. Natoli, M. Benfenatto and S. Doniach Phys. Rev. 34A(1986)4682
83. C.R. Natoli EXAFS and Near Edge Structure, Springer Series in Chem. Phys. 27(1983)43
84. A. Bianconi in Proc. of Meeting on EXAFS for Inorganic Systems, Daresbury 1981 p13
85. A. Bianconi, M. Dell, A. Gargano, C.R. Natoli EXAFS and Near Edges Structure Springer Series in Chemical Physics vol.27 p57
86. C.R. Natoli EXAFS and Near Edge Structure III. Springer Proc. Phys. vol.2 p38

87. J. Stohr, J.L. Glandl, W. Eberhardt, D. Outka Phys. Rev. Lett. 51(1983)2414
88. F. Sette, J. Stohr, A.P. Hitchcock J. Chem. Phys. Lett. 110(1984)517
89. A.P. Hitchcock, S. Bealieu, T. Steel, J. Stohr, F. Sette J. Chem. Phys. 80(1984)3927
90. A. Bianconi, E. Fritsch, G. Colas, J. Petiau Phys. Rev. B32(1985)4292
91. H. Ohtaki Rev. in Inorg. Chem. 4(1982)103
92. E.F. Bertant, T.Q. Duc, P. Burlet, M. Thomas, J.M. Moreau Acta Cryst. B30(1974)2234
93. V. Yachandra, L. Powers, T.G. Spiro J. Am. Chem. Soc. 105(1983)6596
94. J. Costa Pessoa, L.F. Vilas Boas and R.D. Gillard Polyhedron 8(1989)1173

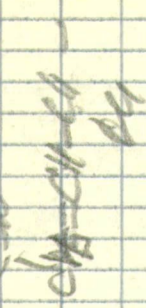
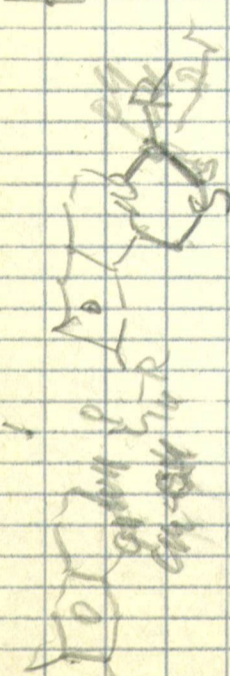
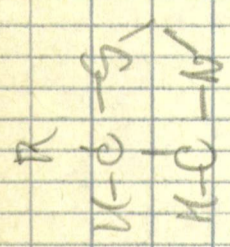
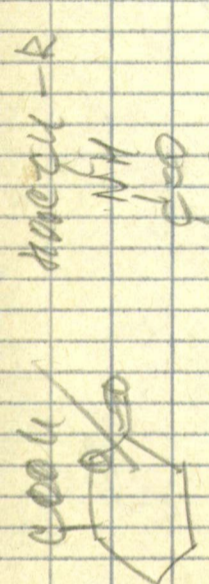
Köszönettel tartozom Dr. BURGER KÁLMÁN tanszékvezető egyetemi tanárnak, a kémia tudományok doktorának, hogy lehetővé tette számomra a kutató csoport munkájába való bekapcsolódást s hogy értékes tanácsaival megkönnyítette előrehaladásom.

Köszönetet mondok Dr. NAGY LÁSZLÓ adjunktusnak, a kémia tudományok kandidátusának hogy végig segítette munkámat, s hogy a XANES méréseket Japánban elvégezte.

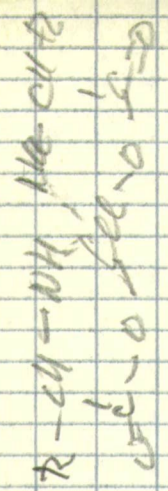
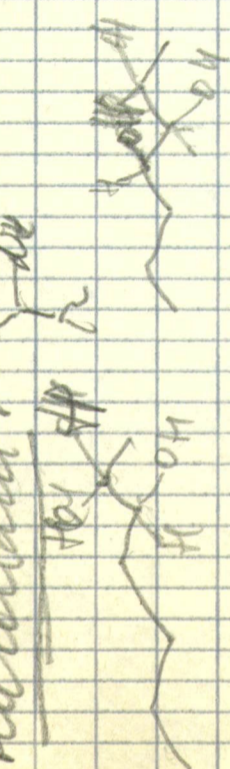
E helyen szeretnék köszönetet mondani TÓTH ZSUZSANNA technikusnak segítségéért és hogy elkészítette e dolgozat ábranyagát.

Végül megköszönöm a JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai tanszék valamennyi dolgozójának, hogy segítséget nyújtottak a munkám során adódó részfeladatok megoldásában.

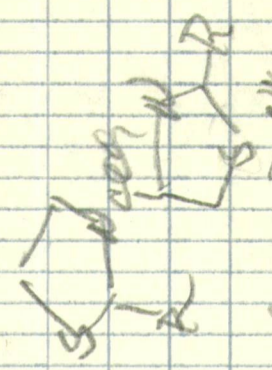




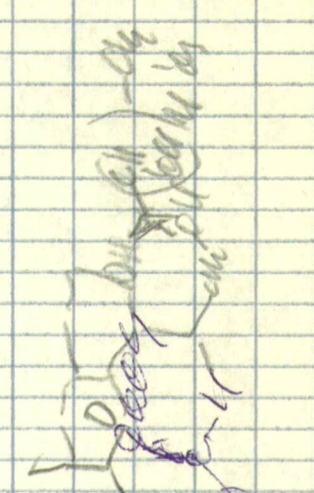
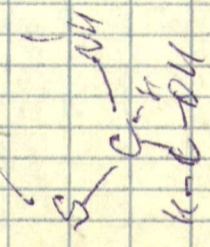
staccolidol



in staccolidol all  
 four hydroxyl  
 methyl groups are  
 primary



methyl groups are primary in staccolidol  
 as indicated by the presence of  
 primary hydroxyl groups





giant a leaf beet (H. H. H.)

A giant a leaf beetle (H. H. H.)  
found in the garden.  
It is a very common pest of the garden.  
It is a very common pest of the garden.  
It is a very common pest of the garden.

Wade hat.  
Saddles  
and M.

Wade hat.  
Saddles  
and M.

Wade hat.  
Saddles  
and M.

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees

garden trees  
the garden trees  
the garden trees



**JÓZSEF ATILA TUDOMÁNYEGYETEM**

**Természettudományi Kar Dékáni Hivatala**

6720 SZEGED, ARADI VÉRTANÚK TERE 1.

PF.: 428. TEL.: 11-622

16-3781/65-31/1990.

M e g h i v ó

doktori disszertáció védésére

A jelölt neve: Gajda Tamás TMB ö-dijas

A védés időpontja: 1991. január 7-én, 11,30 h-tól

A védés helye: JATE TTK Tanácsterme  
Szeged, Aradi vértanúk tere 1. fsz.

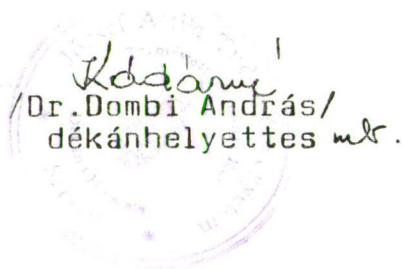
A Védési Bizottság összetétele:

Elnök: Dr. Csányi László egy.tanár

Tagjai: Dr. Sóvágó Imre egy.docens /opponens/  
Dr. Földeák Sándor egy.docens /opponens/  
Dr. Kóbor Jenő főisk.tanár  
Dr. Plánkáné dr. Szabó Terézia adj.

A disszertáció címe: A cukor aminosav típusú vegyületek komplex-  
képződésének egyensúlyi vizsgálata.

Szeged, 1991. január 2.

  
/Dr. Dombi András/  
dékánhelyettes mlr.

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi Kar Dékáni Hivatala

6720 SZEGED, ARADI VERTANÚK TERE 1.

PF.: 428. TEL.: 11-622

16-3781/65-31/1990.

Kóbor Jenő főisk. tanár  
Dr. ....

S z e g e d

JGYTF

a 20/1983./XI.3./MM.sz. rendelet 18.§./1/ bekezdése alapján  
hatályba lépett JATE Doktori Szabályzat értelmében felkérem,  
hogy

..... Gajda Tamás TMR ö-dijas  
.....

doktori disszertációjának védésére megalakult Bíráló Bizottságban  
tagként közreműködni szíveskedjék.

A jelölt sikeres szakmai vizsgát tett ..... főtárgyból  
kandidátusi szakmai vizsga miatt felmentve ..... melléktárgyakból

Disszertációjának címe: .....  
A cukor-aminosav típusú vegyületek komplexképződésének .....

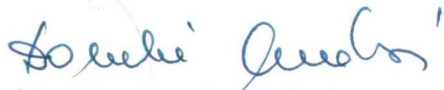
egyensúlyi vizsgálata ..... Dr.Csányi László prof.  
Tájékoztatom, hogy a Bíráló Bizottság elnöke: .....

tagjai még: Dr.Földeák Sándor docens  
..... } a disszertáció opponensei  
..Dr..Sóvágyó Imre docens /KLTE/ }  
Dr.Plánkáné dr.Szabó Terézia adj.  
.....

A védés időpontjának egyeztetése céljából a jelölt a Bíráló  
Bizottság elnökét felkeresi, aki felveszi a kapcsolatot a  
bizottság tagjaival az időpont kijelölése ügyében.

Tájékoztatom, hogy a disszertációt betekintésre az  
elnöktől fogja megkapni.

Szeged, 19 90.december 5. ....

  
/Dr.Dombi András/  
dékánhelyettes