

HELYZETELEMZÉS

az MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottsághoz

tartozó tudományterületekről:

A múlt évezred hazai kutatási eredményei, s a közeljövő várható nemzetközi trendjei a felmért területeken

A Fizikai Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság elnökének felkérésére készült a helyzetelemzés, amely az eredményeket mintegy öt évre visszamenőleg, a tárgyalt tudomány-területek várható kutatási főirányait a közvetlen előttünk álló évekre kísérelte meg áttekinteni.

Az eredmények tekintetében, bár törekedtünk a teljességre, de részben hiába kért, részben hozzáférhetetlen információk hiányában, részben a rendelkezésre álló időbeli és terjedelmi korlátok miatt, ez a törekvés nem teljesülhetett maradéktalanul. A trendeket illetően, egyes tudomány ágazatok igen gyors fejlődése miatt nagy a kockázata mindenféle jóslásnak.

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság, alapokmánya értelmében, olyan szer-teágazó területek gondozására vállalkozott, amelyek áttekintése egy személy számára, kellő sa-kértelem és tájékozottság hiányában, teljesen lehetetlen. Ezért, az egyes kutatási területek kie-melkedő hazai szaktekintélyeit kértük föl a helyzetelemzés pontjainak összeállítására. Néhányan közülük jónak látták, ha maguk is további szakembereket vonnak be a munkába. Az egyes pontok összeállítását a pontok elején feltüntetjük, s a rész-dokumentációk egységes anyaggá összeállított formáját megvitattuk, illetve egyeztettük velük.

A felmérésekből is kitűnt az a ma már közhelynek számító tény, hogy az egyes kutatási területek elkülönítése lehetetlen: nemcsak a munkabizottsághoz tartozó területeken és a Bizott-sághoz, illetve az Osztály többi bizottságaihoz tartozó munkabizottságok között, hanem a kémia és más tudományok vonatkozásában is. Egyre inkább a feladat-orientált kutatások irányába hala-dunk, amikor a problémák megoldására csak interdiszciplináris kutató-team-ek vállalkozhatnak, amelyeken a problémák jellege szerint igen rugalmasan változó összetételű szakember-csoporto-sulások értendők.

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság e tekintetben előtte járt korának, mert módszer-orientált felépítése eleve a korábbi években még ritkábban előforduló komplex kutatáso-kat vonzotta érdeklődési körébe. Az anyagok és molekulák szerkezetének nagyműszeres és elmé-leti tanulmányozása ugyanis eleve komplex megközelítést jelent: a szintézisre, a mérés technikára, ti. a mérések kivitelezésére, műszerépítésre, a mérési eredmények értelmezésére, azaz a nagymű-szeres módszerek elméletére és a szerkezetekre vonatkozó ismeretek gyakorlati (ipari, anyagtudo-mányi, biológiai, orvosi, stb.) alkalmazására specializálódott szakemberek együttműködését felté-telezte.

A megváltozott környezetben megváltoztak a tudományos közélet igényei is, amelyeket a munkabizottságokkal szemben támaszt. Ezen igények között talán a legfontosabbak a következők:

- Előadói ülések szervezése, amelyek
 1. alkalmat adnak a tájékozódásra a hazai kutatások témáiról, eredményeiről és terveiről
 2. ugyanezt biztosíthatják nemzetközi téren
 3. lehetővé teszik a friss kutatások megvitatását, kritikáját
 4. tudományos fórumot biztosíthatnak a fiatal szakemberek számára előadói gyakorlat szerzésére, a tudományos közélet előtti bemutatkozásra és kooperáló partnerek keresésére
 5. információ-forrásul szolgálhatnak olyan szakemberek számára, akik a legkülönbözőbb fórumokon és céllal mások tudományos teljesítményét kell véleményezzék
 - 6.
- Felmérések készítése a társadalom, a Parlament, az MTA, minisztériumok, nemzetközi szervezetek és fórumok, stb. számára, amelyhez a legfontosabb és leginkább autentikus adatok éppen az előző pontbeli tevékenység, ti. az előadói ülések révén gyűjthetők össze.

Fentiek adják értelmét, s hasznát annak a nagy munkának, amit a különféle felmérések elkészítése jelent. Ezt a bizottsági elnök számára mentségül, sorstársai és sajátmaga számára vizsgatásul írta

Budapesten, 2001. december 19-én

Sohár Pál,
az Anyag- és Molekulaszerkezeti
Munkabizottság elnöke

*

A helyzetelemzésben szereplő tudományterületek:

1. Kvantumkémia	3
2. Tömegspektrometria	8
3. NMR spektroszkópia	10
4. ESR spektroszkópia	22
5. MW (forgási) spektroszkópia	25
6. IR-Raman (rezgési) spektroszkópia	28
7. UV spektroszkópia	34
8. CD spektroszkópia	36
9. UP spektroszkópia	36
10. AA spektroszkópia	37
11. Mössbauer spektroszkópia	39
12. Elektron-diffrakció	40
13. Röntgen-diffrakció	45

1. A hazai kvantumkémiai kutatások áttekintése.

(Összeállította: Fogarasi Géza)

A felmérés nem csak a Munkabizottsághoz tartozó kutatók munkáját, hanem lehetőleg a teljes magyar kvantumkémiai próbálja meg áttekinteni. A neveknél általában csak az egyetemet (intézetet) tüntettük fel, a tanszéket csak a fizikusok esetében adtuk meg, megkülönböztetésül.

I. Elméleti eredmények, metodikai fejlesztések

- magas szintű elektronkorrelációs módszerek továbbfejlesztése:

gerjesztett elektronállapotok elmélete (Szalay Péter, ELTE; Surján Péter, ELTE)

analitikus második deriváltak a coupled-cluster módszerben (Szalay Péter, ELTE)

coupled-cluster hullámfüggvények generálása tetszőleges elektrongerjesztésekre (Kállay Mihály, Surján Péter, ELTE)

intermolekuláris kölcsönhatások perturbáció-elméleti leírása (Mayer István, KKKI; Surján Péter, ELTE)

perturbáció-elméleti vizsgálatok (Szabados Ágnes, Surján Péter, ELTE)

az N-reprezentabilitás problémája (Bálint Imre, Dezső Gergely, Gyémánt Iván, Szegedi Tudományegyetem - Elméleti Fizika)

- a bázis-szett szuperpozíciós hiba (BSSE) kiküszöbölése:

az a posteriori korrekció általánosítása többkomponensű rendszerekre (Mayer István, KKKI)

az a priori korrekció a Chemical Hamiltonian (CHA) módszer keretében (Mayer István, KKKI; Vibók Ágnes, Debreceni Egyetem - Elméleti Fizika)

- kvantumkémiai számítások maradék hibájának korrekciója:

extrapolációs - empirikus módszer (focal point analysis) (Császár Attila; ELTE)

- a sűrűség-funkcionál elmélet fejlesztése:

gerjesztett állapotok elmélete (Nagy Ágnes, Debreceni Egyetem - Elméleti Fizika)

egzakta relációk az elektronsűrűségekre és energiafunkcionálokra (Nagy Ágnes, Debreceni Egyetem - Elméleti Fizika)

- kvalitatív modellek építése, tesztelése:

a kémiai kötés interpretálása (Rosta Edina, Surján Péter; ELTE)

- polimerek elektronszerkezete (Bogár Ferenc, Szegedi Tudományegyetem - Elméleti Fizika)

- új geometria-optimáló módszerek:

egy belső koordinátákra épülő hatékony direkt módszer (Fogarasi Géza, ELTE)

egy $O(N^2)$ algoritmus a koordináta- és erőtranszformációra (Farkas Ödön, ELTE)

- a Fragmens SCF módszer továbbfejlesztése (Náray-Szabó Gábor, ELTE)

- önkonzisztens nem-ortogonális csoportfüggvény módszer (Ferenczy György, Sanofi)

- rezgési spektrumok számítása:

a Scaled Quantum Mechanical módszer fejlesztése (Pongor Gábor, Fogarasi Géza, ELTE)

- reakcióút-kereső módszerek fejlesztése (Dömötör Gyula, Bán Miklós, Stachó L., Szegedi Tudományegyetem)

II. Alkalmazások

II.1. Biológiai molekulák

- peptidmodellek szerkezete, konformációja:

konformációs térképek (Császár Attila, Perczel András, Farkas Ödön, ELTE)

nem-kötő kölcsönhatások (Körtvélyesi Tamás, Szegedi Tudományegyetem)

- nukleotid bázisok:

citozin-tautomerek relatív stabilitása, a metiladenin rezgési spektruma (Fogarasi Géza, ELTE)

- cukrok, szacharidok:

konformációs térképek (Csonka Gábor, BME)

II.2. Szervetlen és elemorganikus vegyületek, fémkomplexek

- fém-halogenidek szerkezete, elektrondiffrakciós adatok kiértékelése (Hargittai Magdolna, ELTE-MTA)

- P- és Si-tartalmú vegyületek szerkezete és reaktivitása (Veszprémi Tamás, Nyulászi László BME)

- fématomok kölcsönhatása kis molekulákkal (N_2 , CO_2 , C_2H_4) (Pápai Imre, KFKI)

- Mn-karbonil komplexek szerkezete (Frigyes Dávid, Fogarasi Géza, ELTE)

II.3. Spektroszkópiai adatok kiértékelése

- rezgési spektrumok:

N-heterociklusok, benzolszármazékok (Billes Ferenc, Kubinyi Miklós, BME, Keresztury Gábor, KKKI; Pongor Gábor, ELTE)

biológiai molekulák (Fogarasi Géza, ELTE; Billes Ferenc, BME)

fémkomplexek mátrix-izolációs spektrumai (Pápai Imre, KFKI)

nagy pontosságú anharmonikus erőterek (Császár Attila, ELTE)

- fotoelektron-spektrumok:

sziloxánok XPS spektrumának értelmezése (Ferenczy György, Sanofi)

ionizációs energiák, ionállapotok rezgési frekvenciáinak számítása különböző ciklopentadienil-komplexekre (Sztáray Bálint, Szepes László, ELTE)

- NMR-eltolódások:

Si- és P-vegyületek (Magyarfalvi Gábor, ELTE)

aminosavak, peptid-modellek (Császár Attila, Perczel András, ELTE)
fahéjsav protonálódása szupersavas közegben (Pálinkó István, Szegedi Tudományegyetem)

- cirkuláris dikroizmus (Surján Péter, ELTE)

- tömegspektrumok:

szililkarbamidátok (Pongor Gábor, ELTE)

protonált dipeptidek (Csonka István, ELTE, Lendvay György, KKKI)

II.4. Anyagtudomány, felületek, katalízis

- fém-oxidok Brönsted aciditása (Borosy András, CNRS/Paris)

- nitridek, karbidok, Si-felület, elektrosztatikus potenciál (Kádas Krisztina, Kugler Sándor, BME; Náray-Szabó Gábor, ELTE)

- elektrosztatikus katalízis, elektrontranszfer hém peroxidázokban (Náray-Szabó Gábor, ELTE)

- grafitfelületek félempirikus leírása (Szekeres Zsolt, Surján Péter, ELTE)

- tiofén oligomerek elektronszerkezete (Németh Károly, Surján Péter, ELTE)

- fullerének elektronszerkezete (Németh Károly, Lázár Armand, Surján Péter, ELTE)

- fulleren keletkezés és bomlás leírása molekuladinamikai módszerekkel (László István, BME)

II.5. Reakciókinetika, molekuladinamika, Hidrogén-híd, H-transzfer

- kis molekulák reakcióját leíró potenciálfelületek (Lendvay György, KKKI)

- fotodisszociáció (Füsti Molnár László, Szalay Péter, ELTE)

- intramolekuláris H-híd benzolszármazékokban (Hargittai István, BME, ELTE-MTA)

- intra- és intermolekuláris kölcsönhatások fahéjsav-származékokban (Körtvélyesi Tamás, Pálinkó István, Szegedi Tudományegyetem)

- intramolekuláris H-transzfer (Lendvay György, KKKI, Körtvélyesi Tamás, Szegedi Tudományegyetem)

II.6. Általános szerkezeti kérdések, gerjesztett elektronállapotok

- delokalizáció, aromaticitás (Nyulászi László, Veszprémi Tamás, BME)

- a molekulageometriák kvalitatív elméleteinek összevetése ab initio számításokkal (Hargittai István, BME, ELTE-MTA)

- gyökök, kis szerves molekulák gerjesztett állapotai, rezgési és forgási finomszerkezet, rezonancia-Raman spektrum (Szalay Péter, Fogarasi Géza, ELTE)

Néhány kiválasztott publikáció

I. Mayer and P. Valiron: Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory without Basis Set Superposition Error. *J. Chem. Phys.* **109**, 3360--3373 (1998)

I. Mayer: A Chemical Energy Component Analysis. *Chem. Phys. Lett.* **332**, 381--388 (2000)

P.R.Surján An introduction to the theory of geminals
Topics in current chemistry, 203 63--88 (1999)

P.R. Surján
Orthogonality constrained excited states
Chem.Phys.Letters 325 120--126 (2000)

Á. Nagy: Kohn-Sham equations for multiplets, *Phys. Rev. A* **57**, (1998) 1672.

G. J. Halász, Á. Vibók, *Chem. Phys. Lett.* 323 (2000) 287

Hajgató, B., Nguyen, M. T., Veszprémi, T., Nguyen, M.T.: Triplet-singlet energy gaps in iodo carbenes. *PCCP*, **2**, 5041 (2000).

P. G. Szalay and J. Gauss, Spin-restricted open-shell coupled-cluster theory for excited states, *J. Chem. Phys.*, **112**, 4027-4036 (2000).

P. G. Szalay, Th. Müller and H. Lischka, Excitation energies and transition moments by the Multireference Averaged Coupled Cluster (MR-AQCC) method, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2067 (2000).

Nyulászi, L.; Schleyer, P. v. R. Hyperconjugative Π -aromaticity. How to make Cyclopentadiene Aromatic. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 6872-75.

A. Perczel, Ö. Farkas, I. Jákli és I. G. Csizmadia: "Peptide models. 21. Side-chain/backbone conformational interactions in For-L-Ser-NH₂ tracing relaxation paths by an ab initio modeling." *J. Comp. Chem.* **21**, 626 (2000)

J. Mascetti, F. Galan, I. Pápai, "Carbon dioxide interaction with metal atoms: Matrix isolation spectroscopic study and DFT calculations", *Coord. Chem. Rev.*, 190-192, 557 (1999).

A. G. Császár, W. D. Allen, and H. F. Schaefer, III, In Pursuit of the *Ab Initio* Limit for Conformational Energy Prototypes, *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 9751-9764.

A. G. Császár and A. Perczel, *Ab Initio* Characterization of Peptide Building Units, *Progr. Biophys. Mol. Biol.* 1999, 71, 243-309.

Karancsi-Menyhárd D., Náray-Szabó G.
Electrostatic Effect on Electron Transfer at the Active Site of Heme

Peroxidases: A Comparative Molecular Orbital Study on Cytochrome C
Peroxidase and Ascorbate Peroxidase
J. Phys. Chem. B103, 227-233 (1999).

2. Helyzetfelmérés a hazai tömegspektrometriai kutatásokról.

(Összeállította: Vékey Károly)

A tömegspektrometria tudományterületen jelentős változások történtek az utóbbi években. Ez részben a műszerezettségben, részben pedig a bővülő alkalmazási területeken jelentkezett.

A műszerezettségben bekövetkezett legnagyobb fejlődést a HPLC-MS technika rutinszerűvé válása és széleskörű elterjedése jelentette. Ez a folyamat Nyugat-Európában és Amerikában a 1990-es évek elején, Magyarországon a 1990-es évek végén kezdődött. Ma már a HPLC-MS Magyarországon is bevett módszer, becslésünk szerint mintegy 15 laboratóriumban működik ilyen berendezés. Örvendetes fejlődés az is, hogy a HPLC-MS technika már nemcsak tömegspektrometriás kutatólaboratóriumokban, hanem kromatográfias szakemberek körében is elfogadott módszer.

A tömegspektrometria fejlődésének másik jelentős eredménye a műszerek és a módszerek jelentős egyszerűsödése, miniatürizálása, automatizálása és robotizálása. Ennek megfelelően ma már (részben Magyarországon is) kezdenek az automata, sorozatmérésre beállított rutin-készülékek elterjedni.

A tömegspektrometria a legfontosabb hagyományos alkalmazási területein (szerves és szervetlen kémiai analitika, környezetvédelem, gyógyszeripari alkalmazások) továbbra is igen jelentős analitikai és szerkezetkutatói módszer. Ezek mellett a 1990-es években a tömegspektrometria igen fontos új alkalmazási területe a biokémia és a biológia. A tömegspektrometriának jelentős szerepe volt a genom kutatásban, a most induló "proteome" kutatásokban jelentősége várhatóan még nagyobb lesz. Magyarországon e szempontból jelentős lemaradás látszik, előrelépés ezen a területen csak az utóbbi néhány évben történt.

A tömegspektrometria várható fejlődési irányjai közül megemlíteném az ún. Fourier-transzformációs tömegspektrométert. Ez egy különlegesen nagy teljesítőképességű készülék, mely a fizikai-kémia és a biokémiai területen, valamint nemkovalens kötésű adduktok, komplexek, nanorészecskék vizsgálatában jelentősi fejlődést. Ezen készülékek külföldön már elterjedtek, Magyarországon ilyen műszer még nincs. Másik várható fejlődési irány a tömegspektrometria alkalmazása az orvosi diagnosztikában. Ezen a területen is óriási fejlődés várható, Magyarországon a kezdeti lépések szintén megtörténtek.

A tömegspektrometria hazai helyzetével kapcsolatban örvendetes a műszerellátottság jelentős javulása, bár ez nyugat-európai összehasonlításban még mindig viszonylag kezdetlegesnek számít. Hátrány, hogy a biokémiai tömegspektrometria hazai alkalmazásai még kezdetleges stádiumban vannak. A tömegspektrometriában Magyarországon főleg a gyógyszeripari alkalmazások, valamint egyes alapkutatási eredmények jelentősek. Ez utóbbiak közül megemlíteném a Vékey K. "Internal energy effects in mass spectrometry" című cikkét (J. Mass Spectrom., 1996, 31, 445-463 (1996) melyre 1996-2000 között 39 hivatkozás történt.

Legfontosabb eredmények, publikációk:

1) Richter Gedeon Gyógyszerárúgyár

Peptidek és proteinek szerkezetvizsgálata tömegspektrometriával.

M.Mák, G.Mezo, Zs.Skribanek, F.Hudecz, Stability of Asp-Pro Bond under High and Low Energy Collision Induced Dissociation Conditions in the Immunodominant Epitope Region of Herpes Simplex Virion. Glycoprotein D, Rapid Commun. Mass Spectrom.,12 (1998) 837

2) MTA Kémiai Kutatóközpont

A tömegspektrometria új elméleti és reakciókinetikai leírása. Tandem tömegspektrometriás módszer kidolgozása újszülöttkori anyagcsere zavarok kimutatására és szűrésére.

Vékey, K., Internal energy effects in mass spectrometry. J. Mass Spectrom., 1996, 31, 445-463 (a cikkre 2000-ig 39 hivatkozás történt)

3) Gyógyszerkutató Intézet

Biológiailag aktív molekulák tömegspektrometriás szerkezetvizsgálata.

Pálinkó, I., Horváth, Gy., Török, B., Rearrangement reactions of α -phenylcinnamic acid trimethylsilyl esters upon electron impact ionization: practical and theoretical aspects, J. Mass Spectrom. 31, 823-824(1996)

Mester, Z., Horváth, Gy., Vitányi, Gy., Lelik, L., Fodor, P., Simultaneous determination of dimethylarsinic acid and monomethylarsonic acid after derivatization with thioglycol methylate by gas chromatography/mass spectrometry, Rapid Commun. Mass Spectrom. 13, 350-353 (1999)

4) Szent István Tudományegyetem

Biológiailag aktív komponensek tanulmányozása gyógy- és fűszernövényekben.

G. Vitányi, E. Bihatsi-Karsai, J. Lefler, L. Lelik: Application of HPLC-MS with thermospray ionization to the detection of quassinoids extracted from quassia amara L. , Rapid. Comm. Mass Spectrom., 11, 691-693 (1997)

5) Debreceni Egyetem, Szerves Kémiai Tsz.

Szénhidrátok anomer effektusainak vizsgálata, heterociklusos vegyületek gyűrűtranszformációinak vizsgálata.

Z. Dinya, P. Penke, Z. Györgydeák, L. Somsák, J. Jekő, I. Pintér, J. Kuszman, J.P. Praly, Mass spectrometric studies on glycopyranosyl azides, J. Mass Spectrom. 36., 211-219) 2001

E. Tóth, Z. Dinya, Á. Antus, Mass Spectrometric Studies of Pterocapane skeleton and its deuterated derivatives. Rapid Comm. Mass Spectrom., 14, 2367-2372, 2000

3. Összefoglaló helyzetértékelés az NMR spektroszkópia területéről.

(Összeállították: Perczel András és Szilágyi László)

Nemzetközi tendenciák

Az NMR spektroszkópia az alapjelenség felfedezését követő fél évszázad során olyan komplex, interdiszciplináris tudományterületté vált, hogy teljes áttekintése az adott területi korlátokon belül még címszavakban is lehetetlen. (csak összefoglaló cikk több száz jelenik meg évente!) A szűkítés természetes határait nyilvánvalóan a Munkabizottság aktivitási területe jelöli ki, a tematika erőteljes súlyozása azonban ezen belül is szükséges. Minden válogatás szubjektív. E szubjektivitásra a nemzetközi tendenciák bemutatásában egyrészt jelen összeállítás szerzőinek szakmai kompetenciája, másrészt a szakterület hazai súlypontjainak figyelembe vétele ad magyarázatot (ha felmentést nem is).

Az alábbi ismertetésben ezért első sorban a kísérleti technika ill. az alkalmazások újdonságaira koncentrálnunk szemben az elméleti kutatásokkal. Utóbbi területen az elmúlt évtizedben egyébként sem történt olyan léptékű előrelépés ami összemérhető lenne a nagy felbontású szilárdtest-NMR, a Fourier-technika (60-70-es évek), a többdimenziós spektroszkópia (70-80-as évek) vagy az NMR-képzés (70-80-as évek) elméleti megalapozásával. Látványos fejlődésnek lehet(t)ünk szemtanúi ugyanakkor a mérés-technika és az alkalmazások területén. E fejlődés fő hajtóerőiként a korábban elkülönült rész-diszciplínák (szilárdtest, folyadékfázis, képzés) termékenyítő egymásra hatásai, az elmélet által korábban leírt, de a gyakorlatban nem hasznosított kölcsönhatások "újra felfedezése" ill. kiaknázása (pl. maradék dipoláris csatolások, korrelált relaxáció) és a mérőberendezések egyre nagyobb teljesítményű újabb generációinak megjelenése jelölhető meg. E fejlemények jelentősen kibővítették (tovább erősítették) a módszer interdiszciplináris alkalmazási lehetőségeit. Néhány kiragadott példa címszavakban: biológiai ill. mesterséges membránok, membránfehérjék szerkezete, diffúziós ill. "affinitási NMR", lokalizált spektroszkópia, "in situ" reakciókövetés szilárd fázisú szintézisekben (kombinatorikus kémia). Az analitikában tulás nélkül mérőföldkőnek tekinthető a kromatográfias technikákkal kombinált NMR (LC+NMR, kapilláris HPLC+NMR, stb.) megjelenése, sőt: ezek tömegspektrometriával bővített változata (pl. LC-NMR-MS).

A Munkabizottság érdeklődési területét szem előtt tartva, az alábbiakban megkíséreljük a kémiai szerkezetkutatás (már amennyiben ezt a fogalmat egyáltalán definiálni lehet) terén bemutatni az utóbbi, mintegy fél évtized fontosabb újdonságait és néhány hazai eredményt. Ezen tématerület a fenti, zavarba ejtő sokféleségnek tematikailag egy viszonylag szűk, ám a publikációk számát tekintve minden bizonnyal a legnagyobb szeletét képviseli. A szerkezeti alkalmazások területén a hangsúlyt a nagy felbontású folyadékfázisú módszerekre helyezzük anélkül, hogy lebecsülnénk a nagy felbontású szilárdtest technika terén bekövetkezett impozáns fejlődést. Ez utóbbi eljárás általános alkalmazásáról a kémiai szerkezetkutatásban azonban még ma sem beszélhetünk.

Célszerűségi okból külön tárgyaljuk a kis molekulák (és egyéb specics) és a makromolekulák témakörét, bár az alkalmazott metodikák sok esetben nagyon hasonlóak vagy azonosak. Természetesen ez az osztályozás is meglehetősen önkényes.

Elsőként ejtsünk (néhány) szót a legfontosabb metodikai, mérés-technikai újításokról a nagy felbontású folyadékfázisú módszerek területén. A többdimenziós heteronukleáris kísérletek érzékenysége ugrásszerűen megnőtt a proton-detektált (korábbi, helytelen elnevezéssel: inverz) technika bevezetésével. Legalább ekkora jelentőségű változást hozott az impulzus-gradiens módszerek megjelenése, kitűnően példázva a távoli területek termékenyítő kölcsönhatását: ezt a technikát u.i. korábban kizárólag az NMR-képzéskor használták. A gradiens-technika lehetővé teszi a többdimenziós kísérletek kompromisszum-mentes optimalizálását (pl. egy COSY mérés percek alatt), a kémiai szerkezetmeghatározásban kulcsfontosságú HMBC módszer rutinszerű alkalmazását és a transzlációs diffúzió tanulmányozását ill. kiaknázását (DOSY, "affinitás-NMR"). "Mellékesen" lehetővé vált a mágneses tér inhomogenitás-korrekciónak ("shimmelés") automatizálása gradiens segítségével. A formázott szelektív impulzusok alkalmazása hasonló mértékben növelte a többdimenziós mérés-technika hatékonyságát. Bár a legtöbb említett módszer alapelve korántsem új, széleskörű, rutinszerű alkalmazásait csak a spektrométerek legújabb generációi tették lehetővé az utóbbi években. E berendezések állandó, első sorban a gyártó cégeknél folytatott műszerfejlesztés eredményei, amelynek fő irányai: a mágneses térerősségének növelése (a jelenlegi felső határ 21.14 tesla, ami 900 MHz proton-frekvenciának felel meg), szuperprecíz (digitális), nagyteljesítményű r.f. egységek, több (egészen 8-ig) r.f. csatorna, nagy érzékenységű mérőfejek (a legújabb forradalmat itt a kriotechnika bevezetése jelenti), maximális automatizálás, sokoldalú, fejlett műszervezérlő, adatfeldolgozó és elemző szoftver.

A kémiai szerkezetmeghatározás az NMR paraméterek elemzésén alapul. Folyadékfázisú vizsgálatokban klasszikusan az (izotróp) kémiai eltolódások (δ_i) és skaláris spin-spin csatolási állandók (J_{ij}), valamint a mag-Overhauser hatás (NOE) játszanak szerepet. Az utóbbi években ez a paletta lényegesen bővült. A szilárd fázisban erős dipólus-dipólus (DD, vagy dipoláris) csatolásokat (D_{ij}) folyadékokban a gyors molekuláris mozgások zérusra átlagolják, így közvetlenül nem mérhetők. Nemrég kimutatták azonban, hogy gyenge molekuláris rendezettségű folyadékfázisban (pl. folyadékkristályok) a részleges átlagolás miatt maradék dipoláris csatolások mérhetők nagyfelbontású körülmények között. Ez új eszköz a mag-mag távolságok közvetlen mérésére, ami annál is ígéretesebb fejlemény, mivel a D_{ij} -k "hatótávolsága" lényegesen nagyobb (≤ 10 Å), mint a NOE-val mérhető értékek (2-4 Å). Kis molekulákra ezt a módszert még kevésbé alkalmazták, fehérjékre annál inkább (l. alább). Általában igaz, hogy a tenzor-kölcsönhatásoknak izotróp folyadékokban közvetlenül csak az átlagértékei (δ_i , J_{ij}) mérhetők, a komponensek viszont közvetetten jelentkeznek a relaxációs folyamatokon keresztül. A korrelált relaxációs ill. relaxációs interferencia jelenségek kísérleti tanulmányozása (az elméleti leírás régóta ismert) újabban nagy lendületet vett főleg a fentebb vázolt jelentős műszertechnikai fejlesztéseknek köszönhetően. Ez lehetővé teszi a kémiai eltolódási anizotrópia (CSA) meghatározását (CSA/DD korreláció) ill. torziós szögek (DD/DD korreláció) közvetlen mérését folyadékfázisban. Utóbbi Karplus szabályra támaszkodó becslésével szemben az új módszer lényegesen pontosabb, alkalmazásához nincs szükség empirikus kalibrációra. Új távlatokat nyithat továbbá a szerkezet-vizsgálatokban a DD/DD korrelációs technika azáltal, hogy segítségével két vagy több mag-mag távolság relatív orientációja is mérhető akkor is, ha e távolságvektorok a vizsgált molekulában egymástól viszonylag távol helyezkednek el (pl. egy C-H kötéstől 7-8 Å távolságra levő H-H vektor). Ez ismét a "hatótávolság" jelentős kiterjesztését jelenti a korábban ismert módszerekhez képest, ezáltal anguláris szerkezeti paraméterek meghatározására. Relaxációs interferencián alapul az u.n. TROSY módszer is, amely a makromolekuláris NMR terén ígéretes fronttörést (l. alább). A

korrelált relaxációs effektusokat széles körben hasznosítják a szilárdtest NMR technikában; az említett folyadékfázisú alkalmazások ismét jó példát szolgáltatnak a két terület egyre szorosabb egymásra hatására és részleges átfedésére. Ezen összefüggésben említendő a mágikus szög alatti forgatás (MAS) technikájának (tipikusan szilárdtest NMR módszer) alkalmazása "in situ" reakciókövetésre szilárd fázisú szintézisekben (kombinatorikus kémia).

Hazai áttekintés

A) Kis molekulák

Hazánkban az NMR spektroszkópia művelése és alkalmazása anyag- és molekulaszervezeti kutatásokra csaknem kivétel nélkül kémiai laboratóriumokban folyik. A kutatási tematika sokrétű. Az alkalmazások hagyományos és ma is domináns színtere a szintetikus vagy természetes eredetű szerves vegyületek szerkezetmeghatározása, az esetek túlnyomó többségében folyadékfázisban. Kis molekulák esetében a megoldandó problémák a konstitúció (szerkezeti összetétel, vagy atom-atom konnektivitás) - konfiguráció (kiralitás) - konformáció (3 dimenziós vagy térszerkezet) fogalomkörrel kapcsolatosak. Az 1994-ig terjedő időszak eredményeinek egyedülálló összegzését adja Sohár Pál (nyugodtan mondhatjuk: monumentális) jubileumi összefoglalója [Magyar Kémiai Folyóirat, 100, (1994) 469-496], amely több, mint 200 hivatkozást tartalmaz a hazai NMR-rel kapcsolatos kutatásokról.

Az utóbbi 5-6 évben e témakörben publikált több száz közleményből szinte lehetetlen - és főleg: hálátlan - feladat kiemelni néhányat annak veszélye nélkül, hogy sok tucat hasonló eredményt ne hagyjunk figyelmen kívül. Ezért az alábbi rövid áttekintésben csupán annyira vállalkoz(hat)tunk, hogy minden hazai NMR kutatóhelyet/csoportot néhány friss közleménnyel reprezentáljunk; az érdeklődő számára ezek támpontul szolgálhatnak az adott csoport eredményeinek részletesebb megismeréséhez. Szeretnénk nyomatékkal aláhúzni, hogy az alábbi lista semmiféle jelentőség szerinti súlyozást nem tükröz.

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

Sohár Pál vezetésével, széleskörű kooperációk keretében folytatnak igen eredményes kutatómunkát változatos szerkezetű, első sorban szintetikus eredetű szerves molekulák szerkezetmeghatározására. A vizsgált vegyülettípusok - a teljesség igénye nélkül - a következők: változatos heterociklusok, norbornán/én származékok, telített heterociklusok/izokinolinok, vinkamin- és eburnánvázalkaloidok, szteroidok, sok egyéb, és - újabban - ferrocén-származékok. Az utóbbi évtizedben elért - mintegy 120 közleményben publikált - eredményeiket Sohár professzor a múlt évben megjelent összefoglaló cikkében (l. alább) ismertette.

Sohár Pál

Szerkezetkutatás spektroszkópiával

MAGYAR KÉMIAI FOLYÓIRAT, 106: (3) 93-109 MAR 2000

Sohár P, Perjési P, Tornroos KW, Husebye S, Vértes A, Vankó G, Bozák RE
Study on ferrocenes, part 7. E-2-ferrocenemethylene-1-benzocyclophanones. Synthesis, stereostructure, NMR, IR X-ray, and Mossbauer spectroscopic investigation
JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, 524: 297-304 JUN 13 2000

Sohár P, Forró E, Lázár L, Bernáth G, Sillanpaa R, Fülöp F
Synthesis and stereochemistry of stereoisomeric 1,2,3-oxathiazino[4,3-a]isoquinolines
JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY-PERKIN TRANSACTIONS 2, (2) 287-293 2000

Abrán Á, Csámpai A, Böcskei Z, Sohár P
Study on ferrocenes, part 6. 1,3-dipolar cycloadditions of heterocyclic hydrazones of formylferrocene
TETRAHEDRON, 55: (17) 5441-5448 APR 23 1999

Sohár P, Bodor A, Schwartz R
Study on steroidal oximinoethers: Synthesis and stereostructure by NMR spectroscopy
STEROIDS, 64: (4) 246-251 APR 1999

Böcskei Z, Sohár P, Stájer G
Structures of isobenzofuranone-substituted diexo-norbornane/ene-azetidionones
JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, 513: (1-3) 63-67 DEC 7 1999

Az ugyanezen tanszéken tevékenykedő Rohonczy János egyik szakértője és eredményes művelője a hazánkban ma még kevés helyen alkalmazott szilárdtest NMR technikának:

Buvári-Barcza A, Rohonczy J, Rozlosnik N, Gilányi T, Szabó B, Lovas G, Braun T, Samu J, Barcza L
Aqueous solubilization of [60]fullerene via inclusion complex formation and the hydration of C-60
JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY-PERKIN TRANSACTIONS 2, (2) 191-196 2001

Mezei R, Sinko K, Rohonczy J, Paris O, Fratzl P
Short- and intermediate-range structure in Al(III)-containing gels prepared from Al-nitrate in organic medium
CHEMICAL PHYSICS, 246: (1-3) 295-305 JUL 15 1999

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Az Általános és Analitikai Kémiai Tanszéken működő 500 MHz-es készüléken jelentős kutatások folynak Tóth Gábor (MTA Műszaki Analitikai Kut. Csop.) és senior munkatársa, Szöllősy Áron vezetésével. Fő célkitűzésük szintetikus és természetes eredetű, bioaktív vegyületek szerkezetének meghatározására. A vizsgált molekulaszervezetek igen változatosak, a legkülönbözőbb heterogyűrűs származékok, flavonoidok, szénhidrátok, szteroidok, terpének, kalixarének, és sok egyéb típusú molekula NMR jelhozzárendelésének, primer szerkezeti és térszerkezeti kérdéseinek tisztázásával kapcsolatban folytatnak széleskörű kooperációk keretében igen termékeny kutatómunkát. A csoport munkatársai által jegyzett közlemények száma a vizsgált időszakban százas nagyságrendű.

Balázs B, Tóth G, Horváth G, Grün A, Csókai V, Tőke L, Bitter I
Synthesis and structure elucidation of chromogenic calix[4]arene indophenols capped by carboxamide bridges
EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, (1) 61-71 JAN 2001

Tóth G, Róth M, Weckerle B, Schreiber P:
Structural elucidation of two novel products from the soybean lipoxygenase-catalysed dioxygenation of curcumin
MAGNETIC RESONANCE IN CHEMISTRY, 38: (1) 51-54 JAN 2000.

Tóth G, Simon A, Linker T, Rebien F, Kraus J, Bringmann G
Elucidation of the conformations and absolute configurations of enantiomerically pure tetralin derivatives
MAGNETIC RESONANCE IN CHEMISTRY, 37: (1) 53-59 JAN 1999

Elgamal MHA, Hanna AG, Morsy NAM, Duddeck H, Simon A, Gáti T, Tóth G
Complete H-1 and C-13 signal assignments of 5 alpha-cardenolides isolated from *Calotropis procera* R. BR.
JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, 477: (1-3) 201-208 MAR 16 1999

Szöllősy A, Tischer T, Kádas I, Tőke L, Tóth G
1,3-dipolar cycloaddition of 3,4-dihydro-6,7-dimethoxyisoquinoline-N-methoxycarbonyl methyllide with Schiff bases
TETRAHEDRON, 55: (23) 7279-7288 JUN 4 1999

Rao MS, Rao PS, Tóth G, Balázs B. Duddeck H.:
A revised structure for crotamosmin from *crotolaria ramosissima*
J Nat Prod.61(1998):1148-9.

MTA Kémiai Kutató Központ

Hazánkban elsőként itt létesült NMR laboratórium kémiai szerkezetkutatási célokra. Jelenleg egy 400 MHz-es spektrométer segítségével végeznek folyadék- és (kisebb részben) szilárd fázisú méréseket. A csoport vezetője Radics Lajos, senior munkatársai Gácsné Baitz Eszter, Peredyné Kajtár Mária és (korábban) Sándor Péter. Korábban e csoport tagja volt Neszmélyi András is. Fő kutatási profiljuk a szerves- és (kisebb részben) szervetlen vegyületek szerkezetvizsgálata. Tematikájuk sokszínű, felöleli a szintetikus és természetes vegyületek széles skáláját; számos hazai és külföldi kutatási együttműködésben vesznek részt (l. még a Biomol. NMR fejezetet is).

Deák A, Venter M, Kálmán A, Párkányi L, Radics L, Haiduc I
Synthesis and structural characterization of tin(IV) N-nitroso-N-phenylhydroxylaminato complexes: Crystal structures of $\text{Sn}(\text{O}_2\text{N}_2\text{Ph})(4)$, $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{N}_2\text{Ph})(2)$ and $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{N}_2\text{Ph})(2)](2)$
EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, (1) 127-132 JAN 2000

Gács-Baitz E, Wozniak LA, Kajtár-Peredy M
Conformational properties of diastereomeric 5'-O-DMT-2'-deoxythymidine 3'-O-(S-methyl-methane-phosphonothiolate)s and -(Se-methyl-methanephosphoselenolate)s in solution as studied by NMR methods
CHIRALITY, 12: (9) 675-680 2000

Machytka D, Sági G, Kajtár-Peredy M, Gács-Baitz E

Synthesis and NMR characterization of diastereomeric C(PSMe)G derivatives
NUCLEOSIDES NUCLEOTIDES & NUCLEIC ACIDS, 19: (5-6) 903-915 2000

Franck U, Neszmélyi A, Wagner H
2D-NMR structure elucidation of a procyanidin from *Musanga cecropioides*
ACH-MODELS IN CHEMISTRY, 136: (4) 511-517 1999

De Tommasi N, Piacente S, Gács-Baitz E, De Simone F, Pizza C, Aquino R
Triterpenoid saponins from *Spergularia ramosa*.
J Nat Prod 1998 Mar 61:3 323-7

Makara GM, Keserű GM, Kajtár-Peredy M, Anderson WK
Nuclear magnetic resonance and molecular modeling study on mycophenolic acid: implications
for binding to inosine monophosphate dehydrogenase.
J Med Chem 1996 Mar 15 39:6 1236-42

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutató Intézet

Szélessávú, relaxációs méréstechnikákat alkalmazva szilárd fázisban (kristályok, ötvözetek, üvegek, biológiai szövetek) dinamikai, diffúziós, fázisszerkezeti vizsgálatokat végeznek. A laboratórium vezetője Tompa Kálmán. Korábbi eredményeik összefoglalását l. Sohár P. idézett cikkében (1994).

Lasanda G, Bánki P, Tompa K
Hydrogen occupancy, H-1 NMR spectrum and second moment of $Zr_xNi_{1-x}H$ metallic glasses
JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 313: 34-41 DEC 15 2000

Rácz P, Hargitai C, Alföldy B, Bánki P, Tompa K
H-1 spin-spin relaxation in normal and cataractous human normal fish and bird eye lenses
EXPERIMENTAL EYE RESEARCH, 70: (4) 529-536 APR 2000

Bokor M, Marek T, Tompa K, Gutlich P, Vértes A
Dynamics of BF₄⁻ anion reorientation in the spin-crossover compound [Fe(1-n-propyl-1H-tetrazole)(6)](BF₄)(2)
and in its Zn-II analogue
EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL D, 7: (4) 567-571 DEC 1999

Chinoin Rt

A Podányi Benjámín vezette csoport egy 400 MHz-es spektrométerrel rendelkezik. Kutatómunkájuk értelemszerűen a gyógyszerkutatáshoz kapcsolódik: szintetikus és természetes szerves vegyületek primer szerkezetének és térszerkezetének felderítését végzik korszerű 2D módszerek alkalmazásával.

Morvai M, Nagy T, Kocsis A, Szabó LF, Podányi B
Effect of oxygen substituents on two- and three-bond carbon-proton spin-spin coupling constants
MAGNETIC RESONANCE IN CHEMISTRY, 38: (5) 343-359 MAY 2000

Halász J, Podányi B, Vasvári-Debreczy L, Szabó A, Hajdú F, Böcskei Z, Hegedűs-Vajda J, Györbiró A, Hermecz I
Structure elucidation of fumagillin-related natural products
TETRAHEDRON, 56: (51) 10081-10085 DEC 15 2000

Podányi B, Bokotey S, Kanai K, Fehér M, Hermecz I
Investigations on a flexible prolyl-endopeptidase inhibitor in solution by NMR techniques
MAGNETIC RESONANCE IN CHEMISTRY, 37: (5) 346-352 MAY 1999

Richter Gedeon Rt

Az NMR labor egy 500-as és egy 300 ?? MHz-es spektrométerrel van felszerelve, a kutató csoportot ifj. Szántay Csaba vezeti. Szerkezetvizsgálataik első sorban a vinca alkaloid családhoz tartozó vegyületekhez, intermedierekhez kapcsolódnak. Figyelemre méltó, hogy ipari környezetben jelentős elméleti, metodikai kutatási eredményeket értek el első sorban az un. sugárzási csillapodás és a dinamikus NMR területén.

Szántay Cs, Szabó L, Szántay Cs, Tárkányi G, Czugler M
Chemistry of heterocyclic pseudobasic amino-carbinols, Part 37. Correction of a structure - A new heterocyclic ring system
HETEROCYCLES, 53: (3) 697-+ MAR 1 2000

Szántay Cs

Evolution of magnetization in a B-1 field. I. The impact of B-0/B-1 inhomogeneity and fast chemical exchange in high-resolution NMR
CONCEPTS IN MAGNETIC RESONANCE, 11: (6) 343-362 1999

Szántay Cs, Demeter Á

Radiation damping diagnostics
CONCEPTS IN MAGNETIC RESONANCE, 11: (3) 121-145 1999

Honty K, Demeter Á, Szántay Cs, Hollósi M, Kolonits P, Szántay Cs
Synthesis of vinca alkaloids and related compounds. Part XCIII. Skeletal rearrangement of cyclovinblastine derivatives: Formation of a novel bisindole system
HETEROCYCLES, 50: (1) 169-194 JAN 1 1999

Szántay Cs

Analysis and implications of transition-band signals in high-resolution NMR
J MAGN RESON 135: (2) 334-352 DEC 1998

Debreceni Egyetem

A kémiai tanszékcsoportban egy 200 és egy 500 MHz-es (Szerves Kémiai tanszék), valamint egy 360 MHz-es (Szervetlen és Analitikai Kémiai tanszék) NMR-spektrométer működik.

Szerves Kémiai Tanszék

A tanszéken üzemelő NMR laborban szintetikus és természetes eredetű szerves vegyületek (szénhidrátok, makrolid és egyéb antibiotikumok, peptidek, glikopeptidek, flavanoidok morfin-alkaloidok, stb.) primer- és térszerkezetét vizsgálják oldatfázisban, hazai és nemzetközi együtt-

működések keretében. Kiemelkedő jelentőségűek NMR metodikai, mérés technikai fejlesztése terén elért ill. relaxációs jelenségekkel kapcsolatos eredményeik. Munkatársak: Batta Gyula, E. Kövér Katalin, Szilágyi László. Továbbiakat l. még a Biomol. NMR fejezetben is.

Kövé KE, Fehér K, Szilágyi L, Borbás A, Herczegh P, Lipták A
2D NMR spectra of oligosaccharides enhanced by band-selective suppression of unwanted signals
TETRAHEDRON LETTERS, 41: (3) 393-396 JAN 15 2000

Batta G, Kövé KE
Heteronuclear coupling constants of hydroxyl protons in a water solution of oligosaccharides: trehalose and sucrose
CARBOHYD RES, 320: (3-4) 267-272 AUG 15 1999

Szilágyi,L; Fehér,K: Oligomycins B and C: complete ab initio assignments of their ^1H and ^{13}C NMR spectra and a study of their conformations in solution.
J. Mol. Struct. 471, 195-207 (1998).

Kövé KE, Batta G
A general scheme for suppression of ABX strong coupling signals in heteronuclear scalar and dipolar correlation experiments
J MAGN RESON 138: (1) 89-97 MAY 1999

Kövé,KE; Hruby,VJ; Uhrin,D:
Sensitivity-and Gradient-Enhanced Heteronuclear Coupled/Decoupled HSQC-TOCSY Experiments for Measuring Long-Range Heteronuclear Coupling Constants.
J.Magn.Reson. 129, 125-129 (1997).

Batta-Gy, Kövé-KE, Gervay-J, Hornyák-M, Roberts-GM,
Temperature Dependence of Molecular Conformation, Dynamics and Chemical Shift Anisotropy of α - β -Trehalose in D_2O by NMR Relaxation.
J. American Chemical Society, 119: 1336-1345 (1997)

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Fizikai Kémiai Tanszék

Koordinációs kémiai témában oldatszerkezeti és kinetikai kutatásokat folytatnak multinukleáris NMR módszerek alkalmazásával. Munkatársak: Bányai István és Tóth Imre.

Bodor A, Tóth I, Bányai I, Szabó Z, Hefter GT
F-19 NMR study of the equilibria and dynamics of the $\text{Al}^{3+}/\text{F}^-$ system
INORGANIC CHEMISTRY, 39: (12) 2530-2537 JUN 12 2000

K.Berg, J.Glaser, M.C.Read and I.Tóth,
Nonbutressed metal-metal bonded complexes of Pt and Tl in aqueous solution: characterization
of
[(NC)₅Pt-Tl(CN)]⁻ by multinuclear NMR.
J. Am. Chem. Soc. 117, 7550-7551 (1995).

Pécsi Tudományegyetem

Biokémiai Intézet

Orvosi Kémiai Intézet

Szilárd fázisú mérésekre és NMR képalkotásra is alkalmas 400 MHz-es műszer. Klasszikus kémiai szerkezetvizsgálat mellett in vivo biokémiai és képalkotással kapcsolatos kutatásokat is végeznek. Munkatársak: Ősz Erzsébet és Berente Zoltán.

Deli J, Molnár P, Ősz E, Tóth G
Capsoneoxanthin, a new carotenoid isolated from the fruits of *Asparagus falcatus*
TETRAHEDRON LETTERS, 41: (42) 8153-8155 OCT 14 2000

Kollár L, Berente Z, Forintos H, Keglevich G
Detection of the enantiomers of P-stereogenic pentacoordinated phosphorus compounds: P-31
NMR of
oxaphosphetes in optically active solvents
TETRAHEDRON-ASYMMETRY, 11: (22) 4433-4436 NOV 17 2000

Szegedi Tudományegyetem

Szerves Kémiai Tanszék

Egy korszerű 500 MHz-es spektrométert üzemeltetnek, munkatárs: Forgó Péter.

Gyógyszeranalitikai Intézet

Az NMR labor vezetője Dombi György, 400 MHz-es berendezést üzemeltetnek.
Mindkét laboratóriumban szerves molekulák (szteroidok, terpének, heterociklusok)
szerkezetvizsgálatával foglalkoznak.

Hohmann J, Evanics F, Dombi Gy, Molnár J, Szabó P
Euphosalicin, a new diterpene polyester with multidrug resistance reversing activity from *E. salicifolia*
TETRAHEDRON, 57: 211-215, 2001

Szendi Z, Forgó P, Kövér KE, Sweet F
High-field NMR studies of 3 beta-tetrahydropyranyloxy steroids
STEROIDS, 65: (7) 415-422 JUL 2000

Forgó P, D'Souza VT
Application of a selective HSQC experiment to measure interglycosidic heteronuclear long-range
coupling
constants in cyclodextrins
MAGNETIC RESONANCE IN CHEMISTRY, 37: (1) 48-52 JAN 1999

Günther G, Martinek T, Dombi Gy, Hohmann J, Vasas A
Structural characterization and dynamic NMR studies of a new peracylated macrocyclic diterpene
MAGNETIC RESONANCE IN CHEMISTRY, 37: (5) 365-370 MAY 1999

Alkalmazott és Környezetkémiai Tanszék

Hannus István vezetésével szilárdtest NMR vizsgálatokat végeznek zeolitokon és egyéb kolloid/felületkémiai rendszereken nemzetközi kooperáció keretében.

Hannus I, Kiricsi I, Lentz P, Nagy JB

Characterisation of alkali ions in the Y-type zeolites by multi MAS NMR studies
COLLOIDS AND SURFACES A, 158: (1-2) 29-34 NOV 10 1999

Veszprémi Egyetem

Az NMR labort (300 MHz-es spektrométer) Szalontai Gábor irányítja. Fő kutatási terület: fémorganikus vegyületek szerkezete szilárd fázisban, orientált rendszerek, 2H NMR.

Szalontai G

NMR spectroscopy in partially oriented phases. Routine H-2 NMR of small to medium sized molecules

MAGN RESON CHEM 38: (10) 872-876 OCT 2000

Szalontai G, Sóvágó J, Ungváry F

Solution- and solid-state NMR study of intermediate eta(3)-allyl-cobalt tricarbonyl type complexes in

3-methyl-1,2-butadiene polymerization

J ORGANOMET CHEM 586: (1) 54-60 AUG 31 1999

B) Biomolekuláris szerzetkutatás (peptidek, fehérjék)

Jelenleg Magyarországon kevés olyan NMR-készülék található, amely nagyméretű biomolekulák szerzetvizsgálatára alkalmas. Ilyen irányú kutatások a Debreceni Egyetem Szerves Kémiai Tanszékén, a Központi Kémiai Kutatóintézetben, valamint az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékén folynak.

Eötvös Loránd Tudományegyetem

A Szerves Kémiai Tanszéken három éve működik a fehérje NMR labor Dr. Perczel András vezetésével. A műszerezettségi háttér a Kémiai Tanszékcsoport 500 MHz-es NMR-készüléke jelenti. A kutatócsoport nemzetközi és hazai együttműködések révén tevékenykedik, jelenleg három fő téma köré csoportosulva több fehérje és peptid (TSG-6, Penetratin és variánsai, kisméretű szerinproteáz-inhibitorok) térszerzetének meghatározása folyik. Foglalkoznak még NMR-paraméterek ab initio számításával is.

Wiles AP, Shaw G, Bright J, Perczel A, Campbell ID, Barlow PN:

NMR studies of a viral protein that mimics the regulators of complement activation.

J Mol Biol. 272 (1997):253-65.

Császár A.G. Perczel A.

Ab initio characterization of building units in peptides and proteins
Progress in Biophysics & Molecular Biology 71 (1999): 243-309.

Perczel A, Császár A.G:

Toward direct determination of conformations of protein building units from multidimensional NMR experiments I. A theoretical case study of For-Gly-NH₂ and For-L-Ala-NH₂
J.Comp.Chem 21 (2000): 882-900.

Blundell C.D., Kahmann J.D., Perczel A., Mahoney D.J., Cordell M.R., Teriete P., Campbell I.D. & Day A.J.

Getting to grips with HA-protein interactions. In: Hyaluronan 2000 (Kennedy, J.F. ed.)
Woodhead Publishing Ltd, Abington, Cambridge 2001

KKKI

A kutatóintézetben Dr. Radics Lajos csoportja foglalkozik biomolekulák (peptidek, alkaloidok, oligoszacharidok, nukleotidok, nukleozidok, antibiotikumok, stb) NMR-spektroszkópiájával.

Csaba Söti, Lajos Radics, Ichiro Yahara and Péter Csermely

Interaction of vanadate oligomers and permolybdate with the 90-kDa heat-shock protein, Hsp90
European Journal of Biochemistry 255 (1998) 611-617

Csermely P, Radics L, Rossi C, Szamel M, Ricci M, Mihály K, Somogyi J

The nonapeptide leucinostatin A acts as a weak ionophore and as an immunosuppressant on T lymphocytes.

Biochim Biophys Acta 1221 (1994): 125-32

Calcagni A, Kajtár-Peredy M, Lucente G, Luisi G, Pinnen F, Radics L, Rossi D:

Nine-membered cyclodepsitriptides containing the retroisomeric sequence of ergot peptides
Int J Pept Protein Res 42 (1993):84-92

Debreceni Egyetem

Kis molekulák szerkezetvizsgálata mellett (l. fent) az NMR csoport specifikus kutatási területe peptidek és fehérjék térszerkezetének és intermolekuláris kölcsönhatásainak vizsgálata modern többdimenziós NMR módszerekkel oldatfázisban. Az utóbbi évek során erőfeszítéseket tettek fehérjék térszerkezetének NMR-spektroszkópiával történő meghatározására, illetve a megfelelő metodikák meghonosítására a Debreceni Egyetemen. Jelenleg külföldi partnerekkel való együttműködés keretében folytatnak ilyen jellegű kutatásokat. E vegyületek molekuláris dinamikai viselkedését is tanulmányozzák relaxációs mérésekkel és molekula modellezési számításokkal.

Nikiforovich GV, Kövér KE, Zhang WJ, Marshall GR

Cyclopentapeptides as flexible conformational templates

Journal of the American Chemical Society, 122 (2000) 3262-3273

El-Joubary, M. Bruix, J. Santoro, V. Cafaro, R. Sconamiglio, A. Di Donato, G. D'Alessio, K.E. Kövér, Gy. Batta, L. Szilágyi, M. Rico: Letter to the Editor: ^1H and ^{15}N sequential assignment and solution secondary structure of ^{15}N labelled human pancreatic ribonuclease J. Biomol. NMR 15, (1999) 265 -266

H. Matter, L. Szilágyi, P. Forgó, Z. Marinic, B. Klaić: Structure and Dynamics of a Peptidoglycan Monomer in Aqueous Solution Using NMR Spectroscopy and Simulated Annealing Calculations. Journal of the American Chemical Society 119, (1997) 2212-2223

Shenderovich, MD; Kövér, KE; Wilke, S; Collins, N; Hruby, VJ Solution Conformations of Potent Bicyclic Antagonists of Oxytocin by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulations. Journal of the American Chemical Society 119, (1997) 5833-5846

G. V. Nikiforovich, K. E. Kövér, S. A. Kolodziej, B. Nock, C. George, J. R. Deschamps, J. L. Flippen Anderson and G. R. Marshall Design and Comprehensive Conformational Studies of Tyr¹-cyclo(D-Pen²-Gly³-Phe⁴-L-3-Mpt⁵) and Tyr¹-cyclo(D-Pen²-Gly³-Phe⁴-D-3-Mpt⁵): Novel Conformationally Constrained Opioid Peptides Journal of the American Chemical Society 118 (1996) 959-969

Szilágyi, L.: Chemical shifts in proteins come of age Progress in NMR Spectroscopy 27 (1995) 325-443

Összefoglalás

A hazai kutatóhelyek műszerezettségének csúcsát az 500 MHz-es készülékek jelentik, így az ezen a téren meg nem oldható kutatási problémák megoldása csak külföldi együttműködések keretében lehetséges. Ezt a megállapítást az idézett publikációk szerzőlistája is alátámasztja. A nagyméretű biopolimerek (fehérjék, nukleinsavak) térszerkezetének meghatározása ma a világ biokémiai jellegű kutatásainak egyik frontvonala. Magyarországon csupán néhány éve léteznek olyan kutatóhelyek, ahol ilyen jellegű kutatások folynak, ezek közül a fehérjék mérettartományába eső polipeptidek térszerkezetét csak a Debreceni Egyetem és az ELTE laboratóriumaiban vizsgálják. A hasonló kutatásokhoz a korszerű NMR-készülékek mellett jelentős számítástechnikai háttér is szükséges. A továbblépéshez megfontolásra érdemesnek tartjuk egy biomolekuláris szerkezetkutatásra orientált nagyterű (700-800MHz) NMR labor létesítését az országban. Egy ilyen terv belátható időn belüli (3-4 év) megvalósítása az anyagi és szellemi erőforrások jelentős összpontosítását feltételezi.

4. A hazai ESR kutatások áttekintése.

(Összeállította: Belágyi József és Rockenbauer Antal)

A KKKI ESR csoportjában különböző hazai és nemzetközi együttműködések keretében szabad gyökök szerkezetét és mozgásait, átmenetifémionok koordinációját és relaxációs tulajdonságait, endohedrális és szubsztituált fullerének spinsűrűségeloszlását, magashőmérsékletű szupravezetők mágneses tulajdonságait vizsgálták. Ket-dimenziós spektrumszimulációs módszert fejlesztettek ki oldatfázisú kémia egyensúlyok meghatározására, sokszorosan összetett ESR spektrumok felbontására.

- A. Rockenbauer and L.Korecz:
Automatic Computer Simulations of ESR Spectra,
Appl. Magn. Reson., 10, 29-43 (1996).
- P. Caravan , E. Toth, A. Rockenbauer, A. E. Merbach
Nuclear and electronic relaxation of Eu-(aq)(2+): An extremely labile aqua ion
J. Amer. Chem. Soc. 121, 10403-10409 (1999)
- F. Fülöp, A. Rockenbauer, F. Simon, S. Pekker, L. Korecz, S. Garaj, A. Jánossy
Azafullerene C₅₉N, a stable free radical substituent in crystalline C₆₀
Chem. Phys. Lett. 334, 233-237 (2001)

Jánossy András nagyfrekvenciás ESR laborja (BMGE, Fizikai Intézet)

A. Janossy, N. Nemes, T. Feher, G. Oszlanyi, G. Baumgartner, L. Forró
Antiferromagnetic Resonance in the Linear Chain Conducting Polymers RbC₆₀ and CsC₆₀
Physical Review Letters 79 2718 (1997).

Megmutattuk, hogy a lineáris fulleren alkali vezető polimerekből kettőnek az alapállapota antiferromagneses.

Titusz Fehér, András Jánossy, Gábor Oszlányi, Ferenc Simon, Bogdan Dabrowski, Piotr W. Klamut, Mladen Horvatic, Grant V.M. Williams
Magnetic field induced low energy spin excitations in YBa₂Cu₄O₈ as measured by high frequency Gd³⁺ ESR
Physical Review Letters 85, 5627-5630 (2000)

A magashőmérsékletű szupravezetők alacsony hőmérsékletű spin szuszceptibilitása hőmérsékletfüggése a különleges d-hullám szimmetriájú paroknak megfelelően lineáris és a varakozással

Szegedi Biológiai Központ ESR laborja:

Kifejlesztettünk olyan, a mikrohullámú telítődés spektrális hatásain alapuló nemlineáris EPR módszereket [1], amelyekkel különféle célzottanspin jelzett természetes és modell membrán-

fehérje rendszerekben aktivált aminosavak membránbeli lokalizációját, lipidek felé való elérhetőségét, valamint a fehérje oligomerizációs állapotát meg tudjuk meghatározni [2]. A natív vagy izolált membránfehérjéről ilyen módosított szerkezeti adatok a hagyományos mobilitási adatokkal együtt geometriai korlátokként vehetők figyelembe az adott membránfehérjék tér szerkezeti modellezésénél [3]. Ezen kutatásainkat a fehérje-lipid kölcsönhatás témában egy EU együttműködés (<http://www.unil.ch/cost/chem/docs/D22/d22.htm>) keretében folytatjuk tovább.

[1] Marsh, D., Pali, T., and Horvath, L. I. (1998)
Chapter 2: Progressive Saturation and Saturation Transfer EPR for Measuring Exchange Processes and Proximity Relations in Membranes. In: Biological Magnetic Resonance - Spin Labeling, The Next Millennium (Berliner, L.J., ed.). Plenum Press, New York, pp. 23-82.

[2] Pali, T., Kleinschmidt, J.H., Powell, G. and Marsh, D. (2000) Non-linear electron paramagnetic resonance studies of the interaction of cytochrome c oxidase with spin-labelled lipids in gel-phase membranes. *Biochemistry* 39(9), 2355-2361.

[3] Bashtovyy, D., Hemminga, H.M., Marsh, D. and Pali, T. (2001) Constrained modelling of spin-labelled major coat protein mutants from M13 bacteriophage in a phospholipid bilayer. *Protein Science* 10(5), 979-987.

PTE ÁOK Központi Kutatólaboratórium, Pécs

(i) Az izomműködés energiáját szolgáltató ATP miozin által katalizált hidrolízise során legalább hat intermedier állapotot különböztetnek meg, amelyekhez eltérő miozin konformáció tartozik.

Lôrinczy, D., Belagyi, J.:

Functional and structural differences in skeletal and cardiac myosin. A molecular dynamical approach. *Thermochim. Acta* 343. 27-34. (2000)

(ii) Vizsgálták az monomer aktin nukleotid ATP vagy ADP -hez való kötését, valamint az aktint alkotó szubdomének térbeli elrendeződését és belső mozgásukat.

Gaszner, B., Nyitrai, L., Hartvig, N., Kôszegi, T., Somogyi, B., Belagyi, J.: Replacement of ATP with ADP affects the dynamic and conformational properties of actin monomer. *Biochemistry* 38. 12885-12892. (1999)

(iii) A reaktív oxigén specieszek vizsgáltak protein rendszerekben. Megállapították, hogy SH csoportot tartalmazó proteineknél kevésbé reaktív oxidáló szerek jelenlétében rövid élettartamú thiol szabad gyökök detektálhatók.

Lôrinczy, D., Kônczöl, F., Farkas, L., Gaszner, B., Belagyi, J.: UV generated oxygen free radicals in cardiac myosin. DSC and EPR study. *Thermochim. Acta* 343. 35-41. (2000)

(iv) Biológiai membránokban EPR mérésekkel kimutatták a Cr(VI) ill. Cr(III) kölcsönhatást és transzportdinamikai vizsgálatokkal *in vivo* végeztek a hatásmechanizmusra és a nehézfém-rezisztenciára vonatkozóan.

Belagyi, J., Pas, M., Raspor, P., Pesti, M., Páli, T.:
Effect of hexavalent chromium on eukaryotic plasma membrane studied by EPR spectroscopy
Biochim. Biophys. Acta 1421. 175-182. (1999)

5. Áttekintés a forgási (MW) spektroszkópia modern alkalmazásairól

(Összeállította. Nemes László)

Az alábbiakban szeretném áttekinteni a cm- és mm-hullámhossz tartományú forgási spektroszkópia modern alkalmazásait. Előre is mentegetődzöm az összeállítás rövidege miatt. Ennek oka a sok egyébirányú elfoglaltságom.

A jelen munka alapja egy nemrégiben megrendezett NATO Advanced Research Workshop (Spectroscopy from Space, Bratislava, 2000 október 31 – november 4), amelyben sok rotációs spektroszkópiai előadás hangzott el, és véleményem szerint remekül tükrözte ennek a spektroszkópiai módszernek sokirányú alkalmazását és hasznosságát légkörkémi és fizikai, asztrofizikai és meteorológiai területeken.

Először a laboratóriumi mérésekről adok összefoglalást, majd különböző gázfázisú alkalmazásokról, kivétel nélkül néhányatomos molekulákkal kapcsolatban.

A nagyfelbontású szubmilliméter területű mérések utóbbi években egyre nagyobb szerephez jutnak a földi atmoszférában és a csillagközi térben található molekulák vizsgálatában. Ilyen mérésekhez fejlesztettek ki a FÁK-ban (volt SzU) a Nizsnii-Novgorodi (korábban Gorkii) Mikrohullámú Laboratóriumban (OTA Alkalmazott Fizikai Kutató Intézet) BWO oszcillátorokra és He hűtésű InSb detektorokra épülő berendezéseket, amelyek egészen az 1.3 THz tartományig (tehát kb. 43 cm⁻¹ felső határig) alkalmazhatók. Ezekkel a spektrométerekkel abszorpciós és emissziós vonalprofilok, nyomás-szélesedés és nyomás-függő spektrális eltolódás, vonalak paramétereinek hőmérséklet függése határozható meg. Néhány fontosabb molekulát említhetünk meg: CH₃OH, CO, HCl, NH₃ és H₂O. Ezekkel a módszerekkel egyébként abszolút vízgőz és oxigén koncentráció is meghatározható üzemi körülmények között is.

A mm-tartományú forgási spektroszkópiai mérések ukrainai-NSzK kooperációban alkalmasak voltak a mono-deuterált hangyasav (HCOOD) szerkezeti és centrifugális torzulási paramétereinek meghatározására. Erre a célra 0.1 MHz pontossággal végeztek méréseket a 170-350 GHz frekvenciatartományban a HCOOD v₅=1 rezgési állapotában érvényes molekuláris paraméterekre.

Széles nemzetközi kooperációban (Marokkó-NSzK-Franciaország) vizsgálták az NF₃ molekula v₄=1 és v₂=1,2 gerjesztett állapotait a molekuláris geometriai paramétereket, a mikrohullámú méréseket nagyfelbontású FTIR spektroszkópiai adatokkal kombinálva.

Olasz kutatók (Bologna-Firenze) mérték a HC₁₇O⁺ oxigénmagjának hiperfinom szerkezetét a 87-350 GHz tartományban. Ezekből meghatározható volt mag-kvadrupól momentum és spinforgási kölcsönhatási állandók. Az eredmények alapján sikerült azonosítani a HC₁₇O⁺ (1-0) hiperfinom szerkezetét az L1544 csillagászati objektumban, a Taurusz molekuláris felhőben.

A Villeneuve d'Ascq-I (Lille-i) mikrohullámú laboratóriumban működik egy Fourier-transzformációs mikrohullámú spektrométer a 4-20 és 100-2500 GHz tartományban. Itt sok asztrofizikai szempontból fontos kismolekula forgási spektrumát mérték és analizálták, ezek között is a legújabb a formaldehid és izotopomerjei, de intenzív munka folyik földi légköri szempontból fontos molekulákon is (H₂O, O₃, CO, N₂O...), továbbá pl. a Jupiter atmoszférájában található

HCN és egyéb cianid molekulákon, vagy pl. a Titán hold atmoszférájában található CH₃CN molekulán.

Ugyancsak fontos terület a molekuláris ütközési keresztmetszetek meghatározása a forgási vonalak nyomás szélesedéséből, pl., a CH₃Br molekula. Ilyen méréseket végeznek a Poznan-I (Lengyelország) Molekulafizikai Intézetében. Ezekben az Anderson-Tsao-Curnutte elméletet alkalmazták az elméleti ütközési vonalkeresztmetszetek kiszámítására.

A Kiel-i Egyetemen (NSzK) különböző ketén izotopomerek rezgésileg gerjesztett állapotú forgási spektrumait elemezték, aminek alapján az eddigieknél sokkal pontosabb becslések kaphatók a keténmolekula geometriájára. Ezeket a méréseket is egy Fourier-transzformációs mm-hullámú spektrométerrel végezték, a spektrométert az egykori Dreizler kutatócsoportban konstruálták.

A Kharkov-i Rádiócsillagászati Intézetben, Ukrajnában, konstruáltak egy automatizált milliméter tartományú berendezést, amely 50 és 360 GHz között működik, Doppler limitált spektrális felbontással. Méréseket végeztek a CH₃COOH és CF₃CH₃ molekulákon, az utóbbi esetben rezgésileg gerjesztett állapotokon is.

Nagyobb molekulák esetében, ha a molekula alacsony szimmetriájú és kvadrupólus magokat tartalmaz, a forgási spektrum analízise igen nehéz feladat. Ilyen molekulák forgási analízisével foglalkoztak a varsói akadémiai Fizikai Intézetben, pl. a következő molekulákon CBrClF₂, CH₂I₂, Cl₂C=CHCl és Cl₃CCH₃. Ezekben a mérésekben is Fourier transzformációs mikrohullámú spektrométert alkalmaztak.

A kölni egyetem I. Fizikai Intézetében van der Waals molekulakomplexek nagyfelbontású spektroszkópiájával foglalkoztak, többek között a FÁK Triotsk-I Spektroszkópiai Intézetével együttműködve, ahol szubmilliméter hullámhossz tartományú, BWO-kat alkalmazó spektrométerek és egy nagyérzékenységű rezonátoros mm-spektrométer (OROTRON) működik. Néhány komplexet iott megemlíthetünk: Ar-CO, Ne-CO, H₂-CO, D₂-CO, N₂-CO, He-CO, CO-CO.

A Lille-i Műszaki és Tudománygyetemről hangzottak el beszámolók szubmilliméter és terahertz tartományú spektroszkópiai mérésekről reaktív molekulákon. Ilyenek pl. ArH₃⁺ és C₂H₃⁺ továbbá negatív ionokon (pl. SH⁻ és SD⁻). Ezeket az ionokat elektromos kisülésekben állították elő. Mindezeknek a reaktív molekuláknak nagy szerep jut az asztrofizikában. Tervezik molekulagyökök előállítását excimer lézer fotolízissel is.

A továbbiakban röviden összefoglalnám a légkörfizikai alkalmazásokat. A California Institute of Technology, Jet Propulsion Laboratory részéről hangzott el egy érdekes előadás az MLS (Microwave Limb Sounder) kísérletekről, amelyek célja a földi atmoszféra termális mikrohullámú sugárzását használják fel kiválasztott molekulák koncentrácioprofiljainak meghatározására. Ezek fő célja az ózonréteget befolyásoló kémiai tényezők analízise, pl. a halogénoxidok koncentrációjának meghatározása és nyomonkísérése.

A berlini Institute of Space Sensor Technology and Planetary Exploration részéről tartottak beszámolót a szubmilliméter tartományú (300 mikron – 1 mm) és távoli infravörös csillagászati mérésekről a 30-300 mikron között. A szubmilliméter tartományban működik az SWAS

(Submillimeter Wave Astronomy Satellite) és további megfigyelési platformok felbocsátását tervezik a szubmilliméter és távoli infravörös tartományú csillagászati mérésekre (pl. FIRST, ODIN, SIRTf és SOFIA). Ezek nem csupán mikrohullámú, hanem optikai méréseket is jelentenek.

A milliméter tartományú rádiocsillagászatban végeznek fontos munkát a madridi CSIC IEM Department of Molecular Physics intézetben. A csillagok formálódási tartományában, a fotodisszociációs térrészekben, lökéshullámokkal gerjesztett tértartományokban levő molekulák legerősebb emissziós vonalai éppen a szubmilliméter és távoli infravörös tartományba esnek. Ezek spektroszkópiai megfigyelései csupán műholdakról és egyéb űrplatformokról lehetséges, a földfelszínről nem a földi légkör erős abszorpciója miatt ezekben a spektrális tartományokban. A FIRST műhold pl. igen fontos lesz ezekben a mérésekben, felbocsátása a jövőben várható.

A csillagközi térben lejátszódó kémiai folyamatok nagyon speciálisak, aminek fő oka a csillagközi tér abszolút zéróhoz közeli hőmérséklete és a molekulák rendkívül kis koncentrációja (a hőmérséklet 10 és 100 K között, a koncentráció 10 – 10000 molekula per cm³). Ezeknek a molekuláknak, tehát az interstelláris kémiának a megfigyelése a mikrohullámú csillagászat módszereivel történik. A csillagközi porfelhők kémiájának leírására olyan gázfázisú modelleket alkalmaznak, amelyekben mintegy száz molekula között lejátszódó több ezer kémiai reakciót lehet szimulálni. Ezekben különösen fontos szerepet töltenek be a molekulaionok.

Nagyon fontosak a légkörkémiailag mérésekben azok az adatbázisok, amelyek gázfázisú adatokat tartalmaznak sok légkörkémiailag fontos molekula spektrális vonalairól (frekvencia, intenzitás és vonalprofil). Ilyen adatbázisokról szólt egy előadás a párizsi (Orsay) Laboratoire de Photophysique Moléculaire CNRS intézetből. A mikrohullámú adatoknak igen fontos szerep jut ezekben az adatbázisokban, noha azok többségét rezgési-forgási vonaladatok (tehát infravörös spektroszkópiai adatok) teszik ki.

Ezzel a rövid beszámolóval az volt célom, hogy felhívjam a figyelmet arra, a modern mikrohullámú spektroszkópiai módszerek ma már nem csupán a klasszikus, gázfázisú molekulaszervezet meghatározásban fontosak, hanem a légkörfizikában és légkörkémiában, továbbá a rádiocsillagászatban is. A forgási spektroszkópiai mérések kiterjedése a milliméter és szubmilliméter tartományban egyre inkább kiterjesztik a mikrohullámú módszert az optikai tartomány felé, olyanmódon, hogy a fent összefoglalt alkalmazásokban a mikrohullámú és optikai módszerek ma már összemosódnak. Alkalmazásuk az égető légkörkémiailag problémákban ma már sokkal fontosabb, mint a klasszikus molekulaszervezeti alkalmazások.

6. Rezgési spektroszkópia (IR, Raman) - Hazai körkép, 1995-2000

(Összeállította: Keresztury Gábor, MTA KK KI)

Az alábbi rövidített összeállításban azoknak az elsősorban rezgési (infravörös és Raman) spektroszkópiával foglalkozó, vagy azt jelentős eredménnyel alkalmazó kutatócsoportoknak az 1995-2000-es időszakban publikált főbb alapkutatási, illetve alkalmazás-centrikus eredményeire térünk ki, amelyek munkáikkal hazai, vagy nemzetközi spektroszkópiai konferenciákon, illetve ilyen profilú nemzetközi folyóiratokban rendszeresen szerepelnek. Ugyanakkor nem itt szerepelnek a spektroszkópiai mérési eredményeket nem tartalmazó, tisztán elméleti munkák.

Az adott időszakban ezen a területen világviszonylatban is jelentősnek mondható mérés-technikai újításokban, ill. muszerfejlesztési kísérletekben magyar kutatók tudomásunk szerint nem működtek közre. A hazai kutatóhelyeken (az akadémiai és egyetemi, valamint a gazdasági szféra kutatólaboratóriumaiban) 3 új FT-IR, ill. 2 FT-Raman spektrométer került beszerzésre, ami egyes helyeken jelentősen javította a mérési lehetőségeket (pl. Veszprémben és Szegeden). Megjegyzendő azonban, hogy az új beszerzések mértéke nem tart lépést az igényekkel. A muszerek korszerű optikai tartozékokkal való elégtelen ellátottsága, a muszertelep öregedése, a felújítási lehetőségek szűkössége néhány intézményben erózióvesztést okozott a hatékony és igényes kutatómunkát. Az iparban dolgozó spektroszkópikus kollégák szinte kizárólag analitikai, minőségellenőrzési rutinfeladatok megoldására használják korszerű FT-IR muszereiket. Az akadémiai-egyetemi szektorban az FT-IR spektrométerek egy része dedikáltan egy bizonyos mérés-típusra (pl. katalitikus reakciók követésére) van beállítva, így kutatási eredményeik más tudományterületen jelentkeznek.

(A) Az MTA Izotóp és Felületkémiai Intézet spektroszkópiai osztályán és a Veszprémi Egyetem Analitikai Kémia Tanszékén egyaránt Mink János vezetésével számos területen folytak a kutatások, szélesebb hazai és nemzetközi együttműködésben. Jelentős eredményeket mutattak fel a fémorganikus és koordinációs vegyületek szerkezetkutatása terén: elsőként mérték meg a Zeise-só egyes palládium analógjainak rezgési szinképeit és elméleti számítások (DFT és speciális normálkoordináta-analízis) segítségével meghatározták a komplexek egyensúlyi geometriáját és kötési erőállandóit.

Kiterjedt vizsgálatokat folytattak az FTIR emissziós spektroszkópia (IRES) területén: tisztázták pl. a detektor hőmérsékletének szerepét az emissziós mérésekben és próbálkoztak szilárd minták kvantitatív emissziós mérési módszerének kidolgozásával. Felismerték az emissziós-abszorpciós jelenséget, ami segítette megérteni a nemesfém-oxid alapú elektrokatalizátorok esetén a prekursorok termikus bomlási folyamatát, valamint egyes komponensek migrációját és felületi dúsulását. Sikeres IR emissziós méréseket végeztek a Pd-, Pt- és Rh-korom felületén kemisorbeált CO azonosítására. - Diffúzreflexiós (DRIFTS), fotoakusztikus (PA), valamint FT-Raman spektrumok alapján követték a poli(4-vinil)-piridin hordozóra felvitt OsO₄ felületi kötődését. - FTIR gázspektroszkópiai módszerek alkalmazásával (speciális terepi és laboratóriumi muszerekkel) jelentős eredményeket értek el légköri szennyezők detektálásában.

Kiterjedt vizsgálatokat végeztek a rezgési spektroszkópia kromatográfiás alkalmazásai terén is, amelyek GC-FTIR mérésekre, TLC foltok direkt DRIFTS-mérésére, továbbá az állófázis-analít átmeneti komplexek szerkezetének normál FT-Raman és felületerosított Raman (SERS) spektroszkópiai tanulmányozására terjedtek ki. Különböző reagensekkel interkalált kaolinokban a kaolin-szerves anyag komplexek rezgési spektroszkópiai analízisét végezték el hőmérsékletfüggő FTIR (DRIFTS) és Raman mikroszkópiai vizsgálatok alapján.

(B) Az MTA KK Kémiai Intézet optikai spektroszkópiai laboratóriuma Holly Sándor révén a

legnagyobb múltú hazai rezgési spektroszkópai kutatóhely, ahol a tárgyidőszakban Jalsovszky György, majd Keresztury Gábor vezetése alatt is sokoldalú FT-IR és FT-Raman spektroszkópai vizsgálatok folytak alapkutatási (egyetemi spektroszkópai laboratóriumokkal együttműködésben is), valamint alkalmazott spektroszkópai témákban is. Az utóbbi kategóriában kiemelendő, hogy az országban egyedül itt folytak valódi on-line, on-the-fly GC/FT-IR vizsgálatok. Ennek keretében vizsgálták egy sor ketoszteroid gázkromatografálás során lejátszódó termikus bomlását és meghatározták a bomlástermékek szerkezetét, valamint azonosították egy potenciális gyógyszer, a Deramciclane négy izolált, in vivo metabolitja szerkezetét. - Számos szerves anyag, köztük biológiailag aktív vegyületek és gyógyszerhatóanyagok, valamint deutériummal jelzett folyadék-kristály alapanyagok és köztitermékek, valamint tereftálsav-típusú folyadék-kristályok szerkezetét vizsgálták FT-IR és FT-Raman spektrumaik alapján. A *Heisteria acuminata* kérgéből izolált poliacetilén-vázis vegyületek szerkezetfelderítéséhez, valamint peptidek térszerkezetének meghatározásához járultak hozzá FT-IR és FT-Raman vizsgálatokkal.

DFT szintű kvantummechanikai számításokon alapuló, empirikusan skálázott (u.n. SQM) erőterekkel végzett rezgési analízis segítségével részletesen értelmezték 20-30 atomos szerves molekulák (pl. Uhle-ke-ton, izokromanon-származékok) spektrumait, tisztázva a tautoméria, a cisz-transz izoméria és a lehetséges konformerek szerepét és gyakorlati spektrumelemzés szempontjából lényeges sávasszignációs kérdéseket. - Nematikus folyadék-kristályban oldott, uniaxiálisan orientált molekulák IR spektrumainak lineáris dikroizmus (IR-LD) mérése alapján vizsgálták az elnyelési sávok polarizációs sajátságait. Kimutatták, hogy az átmeneti momentum irányok standard DFT számításokkal kapott elméleti predikciója jól korrelál a mért polarizációs irányokkal. A módszert eredményesen alkalmazták több benzolszármazék IR spektrumasszignációjának pontosítására, valamint a szubsztituensek aszimmetrikus torzító hatásának jellemzésére.

Emissziós-abszorpciós IR spektroszkópai mérésekkel kísérletileg igazolták azt a feltevést, hogy két sugárzó test között a sugárzási egyensúlytól való eltérés (a nettó sugárfluxus) a spektrum különböző tartományaiban egymással ellentétes irányú is lehet.

Nemzetközi szakmai enciklopediák számára összefoglaló fejezeteket írtak a GC/IR alkalmazásokról, az IR emissziós spektroszkópia elméletéről és gyakorlatáról, valamint a Raman spektroszkópia elméleti alapjairól.

(C) Az MTA Szilárdtestfizikai Kutató Intézet spektroszkópai laboratóriumában 1994-ben állítottak üzembe egy Bruker IFS 28 FTIR készüléket, amelyhez infravörös mikroszkóp is csatlakozik. A Kamarás Katalin nevéhez köthető fő kutatási profiljukat a fullerénsók vizsgálata képezi. Mivel azok nagy része levegőre rendkívül érzékeny, fontos mérés-technikai lépés volt a szárazdobozban történő mintakészítés megoldása, valamint a hőmérsékletfüggő mérések feltételeinek megteremtése (a folyékony nitrogén hőmérséklete és 250 °C közötti tartományban). A fullerénszármazékok közül polimereket, alkálisókat és szerves kationokkal képzett sókat, valamint szerves oldószerekkel képzett klatrátok infravörös és (nemzetközi együttműködésben) Raman-spektrumát tanulmányozták. Ezeknek a vizsgálatoknak a célja kettős: egyrészt a szimmetria fokozatos csökkentésével a C₆₀ teljes rezgési spektrumának kísérleti felderítését remélik, másrészt a rezgési spektrumok kiválóan alkalmasak a szilárd fullerénszármazékok fázisátalakulásainak, valamint a polimerizáció folyamatának nyomonkövetésére.

(D) A Semmelweis Egyetem biofizikai és sugárbiológiai intézetében Smeller László végzett jelentős kutatásokat az infravörös spektroszkópia terén a belga „Katholieke Universiteit Leuven” Kémiai Intézetével együttműködve (ittthon nem áll rendelkezésére megfelelő muszer). A nagy

nyomás (1 GPa) hatását tanulmányozták számos fehérje esetében (mioglobín, tormaperoxidáz, tripszin inhibitor, lipoxigenáz, stb.) és megállapították, hogy a fehérjék hő-, hideg- és nyomás-denaturációja elsősorban az intermolekuláris kölcsönhatások szintjén különbözik. A hodenaturált fehérjék intermolekuláris antiparallel béta szerkezetű gélt képeznek, míg a nyomás- és hideg-denaturált molekulák ilyen szerkezetű hidrogénhid kötések nem tartalmaznak. A gél nyomásérzékenysége lehetőséget nyújt a különböző biotechnológiai folyamatokban aggregálódott fehérjék diszaggregálására.

A mérés technikát illetően először alkalmazták a kétdimenziós korrelációs spektroszkópiai módszert (2D COSY) a nagy nyomás által okozott perturbációk vizsgálatára. Segítségével szétválasztani a nyomás okozta konformációs változások és a H/D kicserélődés által okozott spektrális változásokat. - Elméleti módszert dolgoztak ki a mért spektrumvonal-pozíciók pontosságának meghatározására, valamint az átlapoló sávok szétválasztásához használt Fourier öndeconvolúciós módszer optimális paramétereinek meghatározására.

(E) Az ELTE Szerves Kémia Tanszékén a Hollósi Miklós által vezetett csoport a 90-es évek közepétől a cirkuláris dikroizmus (CD) és a Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópia együttes alkalmazásán alapuló módszert fejlesztett ki, amely alkalmas a nehezen kristályosítható és nagyfokú konformációs mozgékonyosságuk miatt NMR módszerekkel nem, vagy csak korlátozottan vizsgálható kis és közepes tagszámú (<30 aminosavból felépített) peptidok, valamint hasonló tagszámú foszfopeptidok, glikopeptidok, peptid-mimetikumok térszerkezeti jellemzésére. A módszer használható fehérjék, más makromolekulák és konjugátumok tájékoztató jellegű (röntgen-kristallográfiai vagy NMR vizsgálatot megelőző, vagy időlegesen helyettesítő) konformációanalízisére is.

(F) A JATE Szerves Kémiai Technológia Tanszékén az IR spektroszkópiát α -fenil-fahéjsavak és észterek hidrogénhidás hálózatképzésének vizsgálatára használták szilárd fázisban és oldatokban. Megállapították, hogy hosszútávú rendezettség csak a kristályos mintákban fordul elő, a hálózatok összetartásában pedig mind a savak, mind az észterek esetében alapvető szerepük van az (aromás)C-H...O intermolekuláris hidrogénhidaknak. Az asszociált szerkezeteket kvantumkémiai számításokkal is valószínűsítették.

A katalitikus alkalmazások között említésre méltó a SiO₂-hordozós fémkatalizátorokon (Pt, Pd, Rh, Ni, Cu) lejátszódó felületi reakciók mechanizmusának pontosabb vizsgálatára kidolgozott IR spektroszkópiai módszer. Ennek alapötlete, hogy a felületet előzetesen deuteralják, így az OH-sávok megjelenése a modellvegyületekkel (metilén-ciklohexán, alkilszubsztituált ciklopropánok és metil-oxirán) való reakció során disszociatív adszorpcióra utal, ellenkező esetben az adszorpció asszociatív.

(G) A BME Fizikai Kémia Tanszékén Billes Ferenc témavezetésével igen termékeny munka folyt a különféle N- és O-tartalmú heterociklusos vegyületek, karbamidszármazékok, szerves üvegek, valamint bizonyos szupramolekulák IR és Raman spektrumainak kvantumkémiai számításokkal és normálkoordináta-analízissel alátámasztott részletes értelmezése terén. Egy másik jelentős kutatási terület a folyadékok rezgési szinképeinek modellezése, amelyre a statisztikus molekuladinamika és a normálkoordináta-analízis módszerét együttesen alkalmazták saját fejlesztésű számítógépes program segítségével.

A Sztraka Lajos témavezetésével folyó kutatások a nagyfelbontásos IR spektroszkópiával kapcsolatosak: nagyamplitudójú gátolt mozgást végző molekulák potenciálfelületét próbálják meghatározni a nagyfelbontásos infravörös vibrációs-rotációs átmenetekből, illetve az ezekből meghatározott rotációs együtthatókat használják a kvantumkémiai módszerekkel számított flexibilis geometria igazolására. (H)

(I) A BME Analitikai Kémia Tanszék spektroszkópai csoportja holland kutatóintézetekkel együttműködésben fém- és félfém-halogenidek (TeCl_4 , UF_4 , CeCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , GdCl_3 , DyCl_3 , LaCl_3 , LaBr_3 , LaI_3 , TeO_2 , SeO_2) extrém magas hőmérsékleten történő gázfázisú IR spektrumait vizsgálta és értelmezte sávkontúr-analízis és kvantumkémiaili számítások segítségével. - Kovács Attila témavezetésével (az MTA KK Optikai Spektroszkópia csoportjával együttműködve) különböző szerves molekulák, közöttük intramolekuláris hidrogénkötéses rendszerek (pl. 2,6-difluor-fenol, 2-nitro-fenol, 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinon, 2-nitro-rezorcin) teljes rezgési analízisét végezték. a kísérleti információt FT-IR és Raman spektroszkópai mérések szolgáltatták, a spektrumok teljes értelmezése pedig az ú.n. SQM ("skálázott kvantummechanikai módszer") segítségével történt. A kutatások magukban foglalták új skálafaktorok kifejlesztését az adamantánváz, a hidrogénkötött OH csoport, továbbá Cl és S atomokat tartalmazó molekulaegységek rezgéseire.

(J) A JATE Fizikai Kémia Tanszék rezgési spektroszkópai laboratóriumának kezelésében lévő FT-IR és FT-Raman berendezéseken Berkesi Ottó szakmai felügyeletével több tanszék kutatási irányába eső, szétágazó munkák folytak és ennek megfelelő eredmények születtek. A klaszikus alkalmazásokon túl az alábbi fő témákban folytak spektroszkópai vizsgálatok:

- az FT-Raman spektroszkópia orvosi alkalmazása; extrém körülmények közötti kvantitatív egyensúlyi mérésekre való alkalmazás; élelmiszeranalízisben való alkalmazás;
- az FT-IR spektroszkópia reakciómechanizmusok kutatásban való alkalmazása; az élelmiszeranalízisben való alkalmazás; a DRIFTS faipari alkalmazása, a PAS technika terjesztése; adszorpció követése.

Válogatott publikációk:

- A1. É. Bencze, I. Pápai, J. Mink, P.L. Goggin: Spectroscopic and theoretical study of $[\text{PdCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ and $[\text{PdCl}_3(\text{C}_2\text{D}_4)]^-$ complexes; *J. Organometal. Chem.*, 584 (1999) 118-121.
- A2. I. Pápai, A. Stirling, J. Mink, K. Nakamoto: Can the FeCO bending be higher than the FeC stretching frequency in CO adducts of heme proteins? *Chem. Phys. Lett.*, 287 (1998) 531-534.
- A6. G. Keresztury, J. Mink, J. Kristóf: Quantitative aspects of FT-IR emission spectroscopy and simulation of emission-absorption spectra; *Analytical Chemistry*, 67, 20 (1995) 3782-3787.
- A18. E. Horváth, J. Mink, J. Kristóf: Surface-enhanced Raman spectroscopy as a Technique for Drug Analysis; *Mikrochim. Acta*, [Suppl.] 14 (1997) 745-746.
- A19. L. Kocsis, E. Horváth, J. Kristóf, R.L. Frost, Á. Rédey, J. Mink: Effect of the preparation conditions on the surface-enhanced Raman-spectrometric identification of thin-layer-chromatographic spots; *J. Chromatography A*, 845 (1999) 197-202.
- A20. E. Horváth, L. Kocsis, B. Hren, R.L. Frost, L.P Szabó: Investigation of Enantiomer Bonding on a Chiral Stationary Phase by FT-Raman Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 70 (1998) 2766-2770.
- B1. G. Jalsovszky: Chromatography IR Applications; in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (Eds.: J.C. Lindon, G.E. Tranter, J.L. Holmes), Academic Press, New York, 2000, 6 oldal.
- B2. G. Jalsovszky, O. Egyed, S. Holly and B. Hegedus: Investigation of the morphological composition of Cimetidine by FT-Raman spectroscopy; *Appl. Spectrosc.*, 49 (1995) 1142-1145.
- B7. G. Jalsovszky and S. Holly: Vibrational analysis of dipeptides containing alanine and serine; *Vibr. Spectrosc.*, 8 (1995) 279-291.
- B10. M. Hollósi, S. Holly, Zs. Majer, I. Laczkó, Gerald D. Fasman: Complexes of Aluminium with

- Peptide Ligands: A Fourier Transform IR Spectroscopic Study; *Biopolymers*, 36 (1995) 381-389.
- B13. O. Egyed and G. Keresztury: Vibrational analysis of Uhle's ketone and its oxidized tautomeric derivatives; *Vibr. Spectrosc.*, 22 (2000) 143-157.
- B15. F. Jurányi and G. Keresztury: Simulation of Reduced IR-LD Spectra of p-Substituted Nitrobenzene Derivatives by the SQM Force Field Method; *J. Mol. Structure*, 482/483 (1999) 443-447.
- B16. G. Keresztury, F. Billes, M. Kubinyi, and T. Sundius: A density functional, IR linear dichroism and normal coordinate study of phenol and its deuterated derivatives: Revised interpretation of the vibrational spectra; *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 1371-1380.
- B19. M. Rogojevov, B. Jordanov, G. Keresztury: Vibrational analysis of terephthalaldehyde from its IR and Raman spectra in isotropic and anisotropic solutions; *J. Mol. Structure*, 550-551 (2000) 455-465.
- B21. J. Mink and G. Keresztury: Spectroscopy, Emission; in: *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology* (Eds. J. Swarbrick and J. C. Boylan) Dekker, New York, Vol. 14, pp. 123-179, 1996.
- B22. G. Keresztury: Emission Spectroscopy, Infrared; in *Encyclopedia of Analytical Chemistry, Instrumentation and Applications* (Ed.: R. A. Meyers), pp. 10750-10777, Wiley, Chichester, 2000.
- B23. G. Keresztury: Raman Spectroscopy: Theory; in *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (Eds.: J. M. Chalmers and P. R. Griffiths), Vol. 1, pp. 71-87, Wiley, Chichester, 2001.
- C4. K. Kamarás, D. B. Tanner, L. Forró: Experimental investigation of symmetry reduction and electron-molecular vibration coupling in various RbC₆₀ phases; *Fullerene Sci. Tech.*, 5 (1997) 465-478.
- C5. K. Kamarás, Y. Iwasa, L. Forró: Infrared spectra of one- and two-dimensional fullerene polymer structures: RbC₆₀ and rhombohedral C₆₀; *Phys. Rev. B*, 55 (1997) 10999-11002.
- C6. V. C. Long, J. L. Musfeldt, K. Kamarás, A. Schilder, W. Schütz: Far-infrared study of the Jahn-Teller distorted C₆₀ monoanion in C₆₀-tetraphenyl-phosphonium iodide; *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 14338-14348.
- D4. L. Smeller, P. Rubens, J. Frank, J. Fidy and K. Heremans: Two dimensional Fourier-Transform Infrared correlation spectroscopy study of the High-Pressure tuning of Proteins; *Vibr. Spectrosc.*, 22 (2000) 119-125.
- D9. L. Smeller: How precise are the positions of the computer determined peaks? *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 1623-1626.
- D15. L. Smeller, K. Heremans: In situ observation of the pressure-induced changes in biopolymers with infrared spectroscopy in the diamond anvil cells; in: *High Pressure Research in the Bioscience and Biotechnology* (Ed: K. Heremans), Leuven University Press, pp. 131-134, 1997.
- D18. L. Smeller, K. Goossens, K. Heremans: How to avoid artifacts in Fourier self-deconvolution; *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 1538-1542.
- E7. E. Vass, S. Holly, Zs. Majer, J. Samu, I. Laczkó, I., M. Hollósi: FTIR and CD spectroscopic detection of H-bonded folded polypeptide structures; *J. Mol. Structure*, 408/409 (1997) 47-56.
- E8. S. Horvát, A. Jakas, E. Vass, J. Samu, M. Hollósi: CD and FTIR spectroscopic studies of Amadori compounds related to the opioid peptides; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997, 1523-1528.
- E10. E. Vass, M. Kurz, R. K. Konat, M. Hollósi: FTIR and CD spectroscopic studies on cyclic penta- and hexapeptides; Detailed examination of hydrogen bonding in b- and g-turns determined by NMR; *Spectrochim. Acta*, A54 (1998) 773-786.
- F4. Á. Kukovecz, I. Pálinkó: Calculated vs. measured IR characteristics of α -phenylcinnamic acid stereoisomers: structural consequences; *J. Mol. Struct.* 482/483 (1999) 461.
- F5. J. T. Kiss, K. Felföldi, T. Körtvélyesi, I. Pálinkó: Hydrogen bonding interactions in α -

- substituted cinnamic acid ester derivatives studied by FT-IR spectroscopy and calculations; *Vibr. Spectrosc.* 22 (2000) 63.
- F8. Kiss, J.T., Pálinkó, I., Molnár, Á.: Surface properties of silica gel and a silica gel supported ion-exchanged copper in trans-formations of various molecular probes: an infrared study; *Spectrochim. Acta Part A* 52 (1996) 185.
- G1. F. Billes, E. Geidel: Vibrational spectra and harmonic force fields of pyrrolidine derivatives: comparison between HF, MP2 and DFT force fields; *Spectrochim. Acta*, A53 (1997) 2537-2551.
- G2. F. Billes, H. Mikosch, S. Holly: A comparative study on the vibrational spectroscopy of pyridazine, pyrimidine and pyrazine; *J. Mol. Structure (Theochem)*, 423 (1998) 225-234.
- G12. F. Billes, H. Endrédi, G. Keresztury: Vibrational spectroscopy of triazoles and tetrazole; *J. Mol. Structure (Theochem)*, 530 (2000) 183-200.
- H1. G.I. Csonka, L. Sztraka: Density functional and post Hartree-Fock equilibrium geometries, potential energy surfaces and vibrational frequencies for methylamine; *Chem. Phys. Letter*, 233 (1995) 611-618.
- H4. L. Sztraka, S. Alanko, M. Koivusaari: Coupling between the first inversion and the third torsional levels in the infrared spectrum of the methyl amine; *A.C.H. - Models in Chemistry*, 134 (1997) 219-231.
- I3. A. Kovács, R.J.M. Konings: High-temperature infrared spectra of rare earth trihalides II. Re-interpretation of the infrared spectra of CeCl₃, NdCl₃, SmCl₃, GdCl₃, DyCl₃. using ab initio molecular orbital calculations; *Vibr. Spectrosc.*, 15 (1997) 131-135.
- I7. A. Kovács, V. Izvekov, G. Keresztury, G. Pongor: Vibrational analysis of 2-nitrophenol. A joint FT-IR, FT-Raman and scaled quantum mechanical study. *Chem. Phys.*, 238 (1998) 231-243.
- I10. A. Kovács, G. Keresztury, V. Izvekov: Intramolecular hydrogen bonding in 2-nitroresorcinol. A combined FT-IR, FT-Raman and computational study. *Chem. Phys.*, 253 (2000) 193-204.
- J4. I. Dreveni, O. Berkesi, J.A. Andor és J. Mink: Influence of the spatial structure of the alkyl chain on the composition of the product of direct neutralization reaction between aliphatic carboxylic acids and zinc hydroxide; *Inorg. Chim. Acta*, 249 (1996) 17-23.
- J7. I. Pócsik, M. Koós, S.H. Moustafa, J.A. Andor, O. Berkesi and M. Hundhausen: Comparative Raman Studies of Hydrogenated Amorphous Carbon Films Using Infrared and Visible Laser Excitations; *Microchim. Acta [Suppl.]*, 14 (1997) 755-756.
- J9. P. Fejes, J.B. Nagy, J. Halász and A. Oszkó: Heat treatment of isomorphously substituted ZSM-5 zeolites and its structural consequences An X-ray diffraction, ²⁹Si MAS-NMR, XPS and FT-IR spectroscopy study; *Applied Catal. A: General*, 175 (1998) 89-104.
- J11. S. Gál, J. Madarász, E. Fórizs, I. Labádi, V. Izvekov, and G. Pokol: Thermal, Magnetic, FTIR and XRD Study of New Co(II)- and Ni(II)-Thephyllinato Complexes with Benzylamine or Ethanolamine; *J. Thermal Analysis*, 53 (1998) 343-354.
- J18. J.A. Andor, O. Berkesi, I. Dreveni and E. Varga: Physical and Chemical Modification of Zinc Carboxylate-containing Lubricants by Molecular Structure Changes; *Lubrication Science*, 11 (1999) 115-134.
- J19. A. Dombi, Z.A. Fekete, I. Kiricsi: In situ photocatalytic reactor with FT-IR analysis for heterogeneous catalytic studies; *Appl. Catal.* 193 (2000) 5.

7. Az UV spektroszkópia hazai helyzetelemzése:

(Összeállította: Horgváth Gábor)

1. Szerkezetkutatás

Az utóbbi tíz évben az UV spektroszkópia a sokkal több és gyorsabb információkat nyújtó modern szerkezetkutatási (NMR, MS, IR, Röntgendiffrakció stb.) rohamos fejlődése során kiszorult a szerkezetkutatás területéről.

Az UV spektroszkópia – mint szerkezetkutatási módszer – betöltötte történelmi szerepét és megdöngölendő, hogy érdemes-e szerepeltetni a Fizikai – Kémiai módszerek között mindaddig, amíg hazai kutatók elméleti kutatásaikhoz nem veszik-e igénybe.

2. Műszerek és alkalmazás

Az UV spektrométerek fejlődése az utóbbi 10-15 évben annyiban változott, hogy a kvarc prizma helyett optikai rácst, a fotocella helyett elektronsokszorozót alkalmaznak, az egy fényutas rendszertől többnyire két fényutas rendszerre tértek át. A műszerek felbontása, pontossága javult.

A kompjuterizálás és automatizálás az analitikai alkalmazások széles skáláját tette lehetővé. Az UV spektrometria elsősorban a kémiai analitikai, a reakciókinetikai, biológiai-egészségügyi laboratóriumokban tölt be fontos szerepet.

8. Cirkuláris dikroizmus (CD) spektroszkópia

(Összeállította: Hollósi Miklós)

ELTE Szerves Kémiai Tanszék, Kiroptikai Spektroszkópai Laboratórium (KSL)

A kiroptikai spektroszkópia – elsősorban a CD módszer – reneszánszát éli. Ennek több oka is van. Az egyik az, hogy a rekombináns DNS technológiával előállított, exponenciálisan növekvő számú fehérje természetes hajtogatottsága („folding”) legegyszerűbben ezzel a módszerrel ellenőrizhető. A másik az „enantiomertiszta” hatóanyagot tartalmazó gyógyszerek, mezőgazdasági vegyszerek és egyéb készítmények iránti egyre nagyobb igény. A KSL egyik legfontosabb eredménye az elmúlt években vitathatatlanul az volt, hogy a Jobin-Yvon III-as dikrográfot házilag kivitelben sikerült összekapcsolni egy HPLC berendezéssel. Az így kialakított HPLC/CD rendszer – királis töltetű oszlopok alkalmazásával – lehetőséget teremt nemcsak racémátok szétválasztására, de az enantiomerek térszerkezetének, elsősorban relatív (esetenként abszolút konfigurációjának) „on-line” meghatározására is.

Legfontosabb közlemények:

1. PERCZEL, A., HOLLÓSI, M. urns.in: Circular Dichroism and the Conformational Analysis of Biomolecules. Ch. 9. Ed. Fasman, G.D. Plenum Publ. Co, New York (1996) 285-380 pp.
2. VASS, E., HOLLY, S., MAJER, ZS., SAMU, J., LACZKÓ, I., HOLLÓSI, M.
FTIR and CD spectroscopic detection of H-bonded folded polypeptide structures.
J. Mol. Struct., 408/409 47-56 (1997)
3. SOMOGYI, L., HUSZTHY, P., BRADSHAW, J.S., IZATT, R.M., HOLLÓSI, M.
Enatiomeric Recognition of Aralkyl Ammonium Salts by Chiral Pyridino-18-crown-6
Ligands: Use of Circular Dichroism Spectroscopy
Chirality, 9 545-549 (1997)
4. SZENDEFFY, SZ., SZARVAS, SZ., SZABÓ, D., KAPOVITS, I., HOLLÓSI, M.
Chiroptical Properties of Diaryl-Spiro- λ^4 -Sulfanes: An Exciton Chirality Model
Enantiomer 3, 323-329 (1998)
5. AVDAGIC, A., LESAC, A., MAJER, ZS., HOLLÓSI, M., ŠUNJIC, V.
Lipase-Catalyzed Acetylation of 3-Substituted 2,3-Dihydro-1H-1,4-benzodiazepin-2-
ones: Effect of Temperature and Conformation on Enantioselectivity and Configuration
Helvetica Chimica Acta 81, 1567-1582 (1998)
6. SZÓKÁN, GY., SZARVAS, SZ., MAJER, ZS., SZABÓ, D., KAPOVITS, I., HOLLÓSI, M.
On-line CD detection in chiral separation of spiro- λ^4 -sulfanes
J.Liq.Chrom. and Rel. Technol. 22(7), 993-1007 (1999)
7. VARGA, J., SZABÓ, D. and HOLLÓSI, M.
Exciton Coupling in the CD Spectra of Chiral Spiro- λ^4 -Sulfanes and Related Sulfonium
Salts. Enantiomer Vol. 5. (2000) 513-520

9. Helyzetjelentés az Ultraibolya Fotoelektron Spektroszkópiái (UPS) kutatások hazai és nemzetközi helyzetéről, valamint a várható trendekről.

(Összeállította: Pasinszky Tibor)

Az ultraibolya fotoelektron spektroszkópiái (UPS) módszert a 60-as években fejlesztették ki, és különösen nagy népszerűsége tett szert az azt követő évtizedben. A 70-es években sorra jöttek létre UPS-el foglalkozó kutatócsoportok, ez a tendencia a 80-as években lelassult. A 80-as évekre az UPS egy jól kidolgozott módszerré vált, és nyilvánvalóvá váltak a módszer lehetőségei. Az UPS vizsgálatok két legkiemelkedőbb területévé az elektronszerkezet tanulmányozása és az ionizációs energiák meghatározása vált. Speciális esetekben térszerkezeti információk is nyerhetők a módszer felhasználásával. Az UPS spektrum is a molekula „ujjlenyomata”, de minőségi analízisben való felhasználása a kismolekulákra és a gázfázisú vizsgálatokra korlátozódik. Ennek fő oka, hogy a spektrum a molekula méretének, ill. az ionizálható molekulapályák számának, növelésével igen bonyolulttá válik. Ez korlátozza az anyagkeverékek vizsgálatát is. A szilárd fázisú vizsgálatok terén a szilárd anyagok sávszerkezetének vizsgálata vált kiemelkedőbb kutatási területté. Az UPS módszer az alapkutatással foglalkozó műhelyekben lett különösen népszerű, ahol rendszerint házilag készítették el őket, a speciális igényeknek megfelelően. Ez magyarázza, hogy noha a 70-es években UPS készüléket több cég is piacra dobott, ezek forgalmazását a 80-as években beszüntették. V-fotonforrást továbbra is gyártanak kereskedelmi céllal, és rendszerint a rokon XPS módszer kiegészítőjeként UPS mérésekre is alkalmasak, vagy alkalmassá tehetők, a kereskedelmi XPS készülékek.

Várható jövőbeli trendek: Az UPS módszer kifejlesztése után nagy mennyiségű munka irányult a különféle vegyületek UPS spektrumának felvételére és értelmezésére. A XX. század végére az ilyen típusú munkák jelentőse csökkent, hisz gyakorlatilag az összes fontos spektrumot értelmezték. Ma az UPS felhasználása leginkább a kémiai problémák megoldására terelődik. A módszer jövőbeli felhasználása nagyrészt, mint kombinált spektroszkópiái módszerek alkalmazásának része képzelhető el. A módszer előnye, hogy minden molekulát „lát”, mivel a fotoionizáció minden esetben megengedett, tehát pl. gázfázisú reakciók optimálására jól használható. Az új kismolekulájú anyagok gázfázisú szerkezetvizsgálata terén az UPS várhatóan továbbra is fontos szerepet fog betölteni. Az UPS várhatóan továbbra is az egyik legfontosabb módszer lesz az ionizációs energia meghatározására.

Hazai helyzet: ma Magyarországon két csoportban, az ELTE Szervetlen Kémia Tanszékén és a BMGE Szervetlen Kémia Tanszékén végeznek UPS méréseket és az UPS módszert is felhasználó kutatásokat. Mindkét intézményben megfigyelhetők az alábbi kutatási irányok: 1. új, illetve kevésbé tanulmányozott molekulák szerkezetvizsgálata, 2. gázfázisú reakciók nyomon követése és optimálása. Mindkét intézményben kapcsolódik a módszer preparatív kémiai kutatásokhoz.

10. Helyzetkép a hazai analitikai atomspektroszkópiái (AA) kutatásokról és a várható nemzetközi trendekről.

(Összeállította: Kántor Tibor)

Az analitikai atomspektroszkópi, analitikai atomspektrometria, vagy analitikai atomspektro-kémia részterületein különböző méréstechnikákat használnak fel az anyagok minőségi és mennyiségi, kémiai elemzésére. E spektroszkópiai módszerek, kémiai elválasztást alkalmazó egyéb analitikai (pl. kromatográfiás) módszerekkel kombinálva vegyületanalízisre (speciációs analízisre) is alkalmassá tehetők. A főbb részterületek: az optikai spektroszkópia (atomabszorpció, atomemisszió, atomfluoreszcencia), röntgen spektroszkópia (emissziós és fluoreszcencia) és tömegspektroszkópi. Az analitikai atomspektroszkópi igen dinamikus fejlődő tudományág, a fejlődést elsősorban a nyomelemek meghatározásának fokozódó igénye diktálja, különösen a biotechnológiában, az élelmiszeriparban és a környezetvédelemben. Részben változatlan, részben pedig növekvő analitikai igény jelentkezik a kohászat és a különféle kémiai iparok részéről.

Az optikai atomspektroszkópiái módszerek közül a grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria (GF-AAS) a 80-as évek elejére a nyomelem analitika általánosan elterjedt módszerévé vált. A fémek nagyobb része az 1-50 pg tömeg tartományban határozható meg segítségével, és a kisebb érzékenységet biztosító láng-AAS módszerrel együtt alkalmazható. Az AAS műszerek mérsékelt költségigénye megengedte, hogy a módszer hazánkban is elérhető majd pedig meghatározó fontosságúvá vált. E témakörben született a legnagyobb számú, hazai tudományos publikáció az utóbbi két évtized alatt.

A rádiófrekvenciás, indukciósan csatolt plazma alkalmazásán alapuló (atom)emissziós spektrometria (ICP-AES) széles körű alkalmazása a 80-as évek közepére tehető, és ez csekély kéréssel, a hazai elterjedésre is fennáll. Az ICP-AES kb. két nagyságrenddel kisebb érzékenységet nyújt, mint a GF-AAS a könnyen atomizálható elemekre, de a nagy stabilitású oxidokat képező elemek (pl. Ti, V, Zr, Ta, W) meghatározásához nagyobb érzékenységet nyújt. Emellett, számos elem szimultán, vagy kvázi-szimultán meghatározását teszi lehetővé, az optikai készülék rendszerétől és kiépítésétől függően (10-40 alkotó "sok-elemes" meghatározása). Jelenleg 20-30-ra tehető az ilyen készülékekkel rendelkező hazai laboratóriumok száma. Az utóbbi időben az optikai spektrometria igen jelentős fejlődését hozta a félvezető-detektorok (CCD), továbbá a magasabb spektrumrendekben dolgozó, echelle-optika alkalmazása. Ehhez járul az ICP alternatív axiális/radiális leképzési lehetősége.

Az optikai ICP-spektrometria újabb fejlődésével csaknem egybeesett az ICP-tömegspektrometria (ICP-MS) megszületése és előretörése. Ezen technika többlet teljesítménye az ICP-AES-hez képest az, hogy valamennyi elemre biztosítja a GF-AAS legjobb teljesítményét az érzékenység (kimutatási képesség) szempontjából, és emellett az izotóp összetétel meghatározására is alkalmas. Az spektrométerek kezdetben csaknem kizárólag kvadrupól rendszerűek voltak (ICP-QP-MS), később, kisebb számban a nagyfelbontású tömegspektrométerek (ICP-HR-MS) is alkalmazásra kerültek. Legújabban a time-of-flight készülékek (ICP-TOF-MS) vannak elterjedőben, melyek jobb feltételeket biztosítanak a tranziens jelek észleléséhez és feldolgozásához. Hazánkban jelenleg 4-6-ra tehető az ICP-MS készülékek száma.

Egy ugyancsak újnak számító, sok-elemes atomspektroszkópiái módszer a totál-reflexiós röntgen-fluoreszcenciás spektrometria. Az oldatok közvetlen elemzésére alkalmas TXRF spektrométereket a 90-es évektől forgalmazzák; hazánkban egyetlen laboratórium rendelkezik TXRF spektrométerrel, melyet főként biológiai folyadékok elemzéséhez alkalmaznak.

A nemzetközi folyóiratokban publikált, hazai (részben nemzetközi kooperáció keretében végzett) kutatási témák közül az alábbiak említhetők meg a teljesség igénye nélkül. Megjegyzendő, hogy a tudományos igényű publikációs tevékenység számos hazai laboratóriumban elmarad más, közép-európai országra vonatkozó ilyen adatokhoz képest.

- Nagynyomású, hidraulikus oldatporlasztás (HHPN) adaptálása ICP-hez és lángokhoz [1]
- Folyadék-injektálásos (flow injection) módszerek króm-specieszek meghatározásához [2]
- Kapilláris elektroforézis-ICP csatolás fejlesztése
- Híganyvegyületek speciációs elemzési módszerei.
- Cellulózalapú kelátképzők kifejlesztése és optimalálása kémiai dúsításokhoz [3]
- Arzén- és szelén-vegyületek speciációs elemzési módszerei
- Mikro-hullámú plazma forrás fejlesztése [4]
- Kioldáson alapuló speciációs módszerek kidolgozása
- Sok-elemes AAS módszerek kidolgozása élelmiszerek vizsgálatához.
- GF-AAS és ICP-AES módszerek kidolgozása optikai kristályok elemzéséhez.
- Lézer-ablációs mintabevitel bevezetése stacionárius forrásokhoz (lángok, plazmák)
- Lézer-ablációs és grafitkemencés mintabeviteli módszerek fejlesztése és elvi tulajdonságainak (aeroszol képződés és transzport) vizsgálata [5].

[1] J. Posta, H. Brendt, Spectrochim. Acta Part B 47 (1992) 993.

[2] J. Posta, H. Brendt, S.K. Luo, G. Schaldach, Anal. Chem. 65 (1993) 2590.]

[3] Zs. Horváth, A. Lásztity, K. Zih-Perényi, Á. Lévai, Mikrochim. J. 54 (1996), 391.

[4] Gy. Heltai, J.A.C. Broekaert, P. Burba, F. Leis, P. Tschöpel, G. Tölg, Spectrochim. Acta Part B, 45 (1990) 857.

[5] T. Kántor, Spectrochim. Acta Part B 55 (2000) 431.

11. Áttekintés a Mössbauer spektroszkópia modern alkalmazásairól

(Összeállította: Lázár Károly és Vértes Attila)

A Mossbauer-spektroszkópia legfontosabb alkalmazási területei továbbra is a mágneses tulajdonságok, a kémiai kötések, a felületszerkezetek és a felületeken vegbeméno kémiai változások (katalízis és korrozio) tanulmányozása.

A szinkrotronsugárzás és a Mossbauer-effektus összekapcsolása új szerkezetvizsgáló módszerek kifejlődését teszi lehetővé. Nagyon ígéretesek a monokromatizált szinkrotronsugárzás nukleáris rugalmatlan szorosan alapuló vizsgálatok. Ezek a mérések molekulán belüli rezgésekről (folyadékfázisban is) és fononspektrumokról adnak az IR és Raman-spektroszkópiát kiegészítő információkat.

A megfelelő szűrőkkel elállított, monoenergetikus szinkrotronsugárzás lehetővé teszi olyan nuklidok Mossbauer-spektroszkópiái vizsgálatát is amelyeknek gerjesztett állapotát nem tudjuk radioaktív izotópok segítségével elállítani.

Az MTA KK Izotóp és Felületkémiai Intézetében folyó Mossbauer-spektroszkópiás vizsgálatok a elsősorban mikro- és mezoporózus ferri- és sztaniszilikátokba beépített vas és ón ionok in situ körülmények között történő jellemzését célozzák. Az átmeneti-fém ionokon savas, ill. redox folyamatokban katalitikus centrumok alakíthatók ki. Az in situ Mossbauer-spektroszkópiás vizsgálatokkal a katalitikus folyamatokban bekövetkező oxidációs és koordinációs állapotváltozásokat követjük nyomon. Nemrégiben különbozó molekulasziták (ETS-10, ZSM-5, ZSM-12, AIPO-11, MCM-41) viselkedésének összehasonlításával kimutattuk, hogy azonos kísérleti körülmények között a Fe^{3+}/Fe^{2+} , ill. az Sn^{4+}/Sn^{2+} állapot stabilizálódására (és így a redox egyensúlyokra) a molekulasziták szerkezete is jelentős hatással van [1]. A mezoporózus MCM-41 szerkezetben a vasionok olyan koordinációs állapotai is kimutathatók, melyek a mikroporózus zeolitokban kevesse tudnak stabilizálódni [2].

[1] K. Lazar, A.J. Chandvadkar, P. Fejes, J. Cejka, A.V. Ramaswamy, Valency changes of iron and tin in framework-substituted molecular sieves investigated by in situ Mossbauer spectroscopy
J. Radioanal. Nucl. Chem., 246 (2000) 143.

[2] K. Lazar, G. Pal-Borbély, A. Szegedi, H.K. Beyer, Coordination and oxidation states of iron incorporated in mesoporous MCM-41 Hyperfine Interactions, közlésre beküldve

12. Áttekintés a hazai elektrondiffrakciós kutatásokról

(Összeállította: Hargittai Istvánné és Hargittai István)

Gyenge kölcsönhatások szerkezeti következményeinek meghatározása A gyenge kölcsönhatások szerkezeti következményei sokat elarulnak az intramolekularis viszonyokról. Ezen a területen kutatócsoportunk utolsó munkát végzett. Ez annak is volt köszönhető, hogy nagyon pontos és megbízható kísérleti elektrondiffrakciót építettünk ki 1965 óta.

Viszonylag hamar kezdtük elektrondiffrakciós kísérleti adataink analízisét kvantumkémiai számításokkal kombinálni. Ennek kezdetben az összehasonlítás lehetősége adott érdekességet. Kesőbb az egymáshoz hasonló paraméterek közötti különbségeket kvantumkémiai számításokból fogadtuk el az elektrondiffrakciós szerkezetanalízisben, de egyre inkább láttuk, hogy a számítások az egyszerű szerves rendszerekre a kísérleti munka mennyiségének töredékéért, hasonló megbízhatóságu eredményeket adnak. Ma már például az intramolekularis hidrogénkötéses rendszerek meghatározására a számítási módszerek legalább annyira ajánlhatók, mint az elektrondiffrakciós kísérlet.

Az elmúlt évek néhány fontosabb elektrondiffrakciós eredménye a következő: Egyszerű alampolekulák új vizsgálatával az eddigieknél megbízhatóbb szerkezetet állítottunk elő az anilinnél és a nitrobenzolnál. Meghatároztuk a nitro csoport forgási gátját a nitrobenzolban és szubsztituált származékaiban. A forgási gát növekedése összefüggésbe hozható a szubsztituált nitrobenzolokban kialakuló intramolekularis hidrogénkötéssel.

Intramolekularis hidrogénkötést tartalmazó benzolszármazékok kiterjedt vizsgálatával meghatároztuk a hidrogénkötés kialakulásának következményeit a molekula többi részében. A benzolszármazékok kiterjedt és rendszeres vizsgálatával összefüggéseket állapítottunk meg a szubsztituensek természeténél és a benzolgyűrű (a benzolhoz viszonyított) deformálódásának között.

Vizsgáltuk a szilícium-szen kötés változásait a szénatom hibridizációjától függően és megállapítottuk, hogy a Si-C kötés hossza nem az általánosan feltételezett és elfogadott módon változik. Így a szilícium-fenilszen kötés nem rövidebb, mint a szilícium-metilszen kötés. Elektrondiffrakciós vizsgálatunkban nagy figyelmet fordítottunk arra, hogy a különböző kísérleti (beleértve a kvantumkémiai számítási) technikákkal meghatározott szerkezeti paraméterek fizikai tartalma nem azonos és ezt az eredmények összehasonlításában, különösen pedig a különböző fizikai módszerektől (beleértve a kvantumkémiai számításokat) származó adatok kombinált analízisében figyelembe vettük.

A szerkezetanalízisben dinamikus modelleket is felhasználunk olyankor, amikor feltételezhető, hogy nagyamplitúdójú mozgások érzékelhetően befolyásolják a kapott szerkezeti eredményeket.

Reprezentatív publikációk az elmúlt öt évben:

G. Schultz, G. Portalone, F. Ramondo, A. Domenicano, I. Hargittai:

Molecular structure of aniline in the gaseous phase: A concerted study by electron diffraction and ab initio molecular orbital calculations Struct. Chem. 7 (1996) 59-71.

K.B. Borisenko, C. W. Bock, and I. Hargittai:
Molecular geometry of benzaldehyde and salicylaldehyde: A gas-phase electron diffraction and ab initio molecular orbital investigation. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 7426-7434.

K.B. Borisenko, I. Hargittai: Barrier to internal rotation of the nitro group in ortho-nitrophenols from gas-phase electron diffraction *J. Mol. Struct.* 382 (1996) 171-176.

A. Domenicano, A. Arcadi, F. Ramondo, A. R. Campanelli, G. Portalone, G. Schultz, I. Hargittai:
Molecular structure and large-amplitude motion of p-diethynylbenzene from gas-phase electron diffraction and theoretical calculations.
J. Phys. Chem. 100 (1996) 14625-14629.

K. B. Borisenko, K. Zauer, I. Hargittai: Intramolecular hydrogen bonding and molecular structure of 2,5-dihydroxy-terephthalaldehyde and 4,6-dihydroxy-isophthalaldehyde: a gas-phase electron diffraction and ab initio molecular orbital study *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19303-19309.

K. B. Borisenko, B. Rozsondai, I. Hargittai: Molecular structure and intramolecular motion of hexamethyldisiloxane from gas-phase electron diffraction *J. Mol. Struct.* 406 (1997) 137-144.

A. R. Campanelli, F. Ramondo, A. Domenicano, I. Hargittai: Molecular structure and conformation of trimethylsilylbenzene: a study by gas-phase electron diffraction and theoretical calculations *J. Organometal Chem.* 536-537 (1997) 309-318.

K. B. Borisenko, M. Kolonits, B. Rozsondai, I. Hargittai: Electron diffraction study of the nitrogen dioxide molecular structure at 294, 480, and 691 K
J. Mol. Struct. 413-414 (1997) 121-131.

G. Szász, A. Kovács, I. Hargittai, I. Jeon, G. P. Miller: Molecular structure and molecular vibrations of 1,3,5,7,-tetramethyl-2,4,6,8,9,10-hexathiaadamantane
J. Phys. Chem. 102 (1998) 484-489.

G. Schultz, I. Hargittai: Molecular structure of tetravinylmethane from gas-phase electron diffraction *J. Mol. Struct.* 445 (1998) 47-53.

I. Hargittai, J. Brunvoll, T. Sonoda, T. Abe, H. Baba: Molecular structure of perfluoroadamantane from gas-phase electron diffraction *J. Mol. Struct.* 445 (1998) 55-58.

I. F. Shishkov, L. V. Vilkov, A. Kovács, I. Hargittai: Molecular geometry of 2-nitrotoluene from gas phase electron diffraction and quantum chemical study
J. Mol. Struct. 445 (1998) 259-268.

A. Kovács, I. Hargittai: Bifurcated hydrogen bonding in 2-trifluoromethylphenol confirmed by gas electron diffraction *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 3415-3419.

G. Schultz, I. Hargittai, N. Rot, F. Bickelhaupt: Molecular structure of 1,3,5-tris (trimethylstannyl) benzene: an electron diffraction study *Struct. Chem.* 9 (1998) 209-214.

G. Portalone, F. Ramondo, A. Domenicano, I. Hargittai: Molecular structure of phenylsilane: a study by gas-phase electron diffraction and ab initio molecular orbital calculations
J. Organometal. Chem. 560 (1998) 183-190.

I. Hargittai: Rejuvenating gas-phase electron diffraction In: The Electron. Proceedings of the International Centennial Symposium on the Electron. A. Kirkland, P. D. Brown, eds. pp. 357-362. Cambridge University Press: Cambridge, U.K. 1998.

A. R. Campanelli, F. Ramondo, A. Domenicano, I. Hargittai: Molecular structure and conformation of p-bis(trimethylsilyl)benzene: a study by gas-phase electron diffraction and theoretical calculations Struct. Chem. 10 (1) (1999) 29-40.

A. R. Campanelli, F. Ramondo, A. Domenicano, I. Hargittai: Towards a more accurate silicon stereochemistry: an electron diffraction study of the molecular structure of tetramethylsilane
Struct. Chem. 11 (2/3) (2000), 155-160.

Fém-halogenid vizsgálatok

Csoportunk évek óta foglalkozik szervesetlen halogenidek (elsősorban fém-halogenidek) szerzetkutatásával kísérleti és elméleti szinten egyaránt. Különleges kísérleteinknek (magashőmérsékletű gázelektron-diffrakció, hozzácsatolt kvadrupólusos tömegspektrometria) köszönhetően a világon egyedülálló lehetőségeink voltak ezen rendszerek vizsgálatára. Ugyanakkor, a magasszintű kvantumkémiai számítások és azoknak a kísérlettel együtt történő alkalmazása és értelmezése, megnövelték a kísérleti vizsgálatokból nyerhető információ mennyiségét is.

Külföldi kooperációban rezgési spektroszkópiai vizsgálatokat is végeztünk az érintett fém-halogenid rendszerekre és kiépítettünk egy olyan adatfeldolgozási programot, amelyben az elektron-diffrakciós és rezgési spektroszkópiai adatokat együtt dolgoztuk fel. Ezzel a molekulák geometriájáról és egyidejűleg a dinamikájáról is információt nyerhettünk. Ez különösen azért fontos, mert a fém-halogenidek rendkívül mozgékony rendszerek és ezért geometriájuk leírása dinamikájuk tárgyalása nélkül lehetetlen.

A Jahn-Teller effektus jelentkezésére találtunk egyértelmű bizonyítékot a MnF_3 , AuF_3 , és $AuCl_3$ molekulákban.

Vizsgáltuk az alumíniumcsoport trihalogenidjeinek szerkezetét; mind a monomer, mind a dimer molekulákat, valamint a 15 oszlop trihalogenidjeit is. Az utóbbiak esetében a geometriai változásokat a csoport összes eleme halogenidjeire vonatkozóan értelmeztük.

Vonatkozó publikációk

J. Molnár, R. J. M. Konings, M. Kolonits, M. Hargittai: Molecular structure of CeI_3 from gas-phase electron diffraction and vibrational spectroscopy. J. Mol. Struct., 375 (1996) 223

M. Hargittai, M. Kolonits, L. Gödörházi: Molecular Geometry of Monomeric and Dimeric Aluminum Tribromide from Gas-Phase Electron Diffraction.
Chem. Phys. Letters, 257 (1996) 321

I. Hargittai, M. Hargittai: Structure of Molecules and Assemblies.
Croatica Chemica Acta, 69 (1996) 1023

J. Molnár, M. Kolonits, M. Hargittai, R.J.M. Konings, A.S. Booi: Molecular Structure of SbI_3 and BiI_3 from Combined Electron Diffraction and Vibrational Spectroscopic Studies
Inorg. Chem., 35 (1996) 7639

J. Molnár, M. Kolonits, M. Hargittai:
Molecular Structure of SbF_3 and BiF_3 : An Electron Diffraction Study
J. Mol. Struct., 413/414 (1997) 441

M. Hargittai, B. Réffy, M. Kolonits, C.J.Marsden, J.-L. Heully:
The Structure of the Free MnF_3 Molecule – A Beautiful Example of the Jahn-Teller Effect
J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 9042

B. Réffy, M. Kolonits, M. Hargittai: Gallium Tribromide: Molecular Geometry of Monomer and Dimer from Gas-Phase Electron Diffraction. J. Mol. Struct., 445 (1998) 139

M. Kolonits, M. Hargittai: Molecular Structure of Silicon Tetraiodide.
Struct. Chem., 9 (1998) 349

J.B. Levy, N. Martin, I. Hargittai, M. Hargittai: Intra- and Intermolecular Hydrogen Bonding in 2-Phosphinylphenol: A Quantum Chemical Study. J. Phys. Chem. A, 102 (1998) 274

A. McKenzie, T.M. Klapotke, Gy. Schultz, M. Hargittai: Molecular Structure of tert-Butylazide: A Gas-Phase Electron Diffraction and Quantum Chemical Study
Struct. Chem., 10 (1999) 59

Gy. Schultz, M. Kolonits, M. Hargittai: Molecular Structure of $BiBr_3$: An Electron Diffraction Study. Struct. Chem., 10 (1999) 321

M. Hargittai: Comment on “A Theoretical Study of Bonding in Lanthanide Trihalides by Density Functional Methods”. J. Phys. Chem. A, 103 (1999) 7552

B. Réffy, M. Kolonits, A. Schulz, T. M. Klapötke, M. Hargittai: Intriguing Gold Trifluoride – Molecular Structure of Monomers and Dimers: An Electron Diffraction and Quantum Chemical Study. J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 3127

J. B. Levy and M. Hargittai: Unusual Dimer Structures of the Heavier Alkaline Earth Dihalides: A Density Functional Study. J. Phys. Chem. A, 104 (2000) 1950

MacKenzie, M. Kolonits, M. Hargittai: Molecular Structure of MnI_2 : A Gas-Phase Electron Diffraction Study. Struct. Chem. 11 (2000) 203

Schultz G., M. Kolonits, M. Hargittai: Molecular Structure of Germanium Dibromide: A Reinvestigation. Struct. Chem. 11 (2000) 161

M. Hargittai: Metal Halide Molecular Structures. Chem. Rev. 100 (2000) 2233

13. A röntgenkrisztallográfia helyzetértékelése 1996-2000.

(Összeállították: Bényei Attila, Böcskei Zsolt, Harmat Veronika, Kálmán Alajos és Simon Kálmán)

Bevezetés

Ebben a tanulmányban áttekintjük a röntgenkrisztallográfia nemzetközi és hazai helyzetét. A röntgendiffrakció tavaly ünnepelte 90 éves jubileumát. A röntgensugár kristályokon történő diffrakciójának felfedezése óta a tudományág fejlődése folyamatos, ez azonban véleményünk szerint – elsősorban a gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából – az utolsó tíz évben rendkívüli mértékben felgyorsult.

Mik ezek a gyakorlati elterjedést elősegítő tényezők? Elsőnek a térdetektorok új generációját az ún. Image plate (Fuji cég) és a CCD (charged coupled device) detektorokat kell kiemelni. Először a Fuji cég által szabadalmaztatott elektronikus film az Image plate jelent meg a nyolcvanas évek végén. Ez az általában 20-50 cm átmérőjű, nagy intenzitástartományban lineáris elektronikus film egyaránt használható mind kis- mind makromolekuláris szerkezeteknél. Segítségével az adatgyűjtés egy nagyságrenddel gyorsult fel.

A CCD detektor a kilencvenes évek közepén terjedt el. A detektor egy néhány cm élhosszúsági chip, melyről az intenzitásadatok optikai kábelkötegen keresztül jutnak a számítógépbe, segítségével a kismolekulás adatgyűjtés egy-két órára csökkenthető, illetve szokásosnál egy nagyságrenddel kisebb egykristályokról is megfelelő minőségű adatgyűjtést tesz lehetővé. Makromolekulás szerkezetmeghatározáshoz az image plate detektorokhoz hasonló méretű és képfelbontású CCD detektorokat alkalmaznak. A két detektorfajta közötti verseny még nem dőlt el, az image plate elsősorban makromolekuláknál, míg a CCD detektor kismolekuláknál tűnik alkalmasabb eszköznek, bár a legutóbbi időben a fehérjekrisztallográfiánál is egyre terjed a CCD detector alkalmazása.

Ezekkel az új típusú detektorokkal az adatgyűjtést és kiértékelést a számítógép szoftver és hardver, elsősorban a grafikus rendszerek fejlődése, tette lehetővé. A kilencvenes évek első felében unixos grafikus munkaállomások voltak a jellemző vezérlő és adatfeldolgozó eszközök, míg ezt követően fokozatosan Microsoft Windows operációs rendszerű személyi számítógépek válnak uralkodóvá. Számos röntgendiffrakciós programrendszer létezik, az értékelésünkben egyet emelünk ki: G. Sheldrick SHEL-X programrendszere a szerkezetmegoldást és a szerkezetfinomítást egyaránt magába foglalja, a kismolekulákon kívül alkalmas makromolekulás szerkezetek kezelésére is.

Szerencsés esetben makromolekulák szerkezete közel hasonló mélységig felderíthető, mint a kismolekuláké, ez utolsó évtized kutatásainak eredménye: ehhez az alábbi fejlesztési elemek járultak hozzá: klónozás segítségével nagy tisztaságú fehérjék válnak elérhetővé, a kristályosítást megkönnyítő robotok megjelenése, a közönséges röntgensugárzásnál több nagyságrenddel intenzívebb szinkrotron sugárzás alkalmazásának elterjedése.

A makromolekulák szerkezetmeghatározásában egyre inkább előtérbe kerül a szinkrotronok alkalmazása, ami a publikált szerkezetek felbontásának jelentős javulását eredményezi. A szinkrotronhasználatának elterjedéséhez több dolog hozzájárult. A kristályoknak az igen intenzív sugárzás hatására történő gyors elbomlását megakadályozó alacsony hőmérsékleten történő adatgyűjtés rutinszerűvé válása; a detektálás sebességének ugrásszerű növekedése (a legújabb image plate és CCD detektorok kiolvasási sebessége 1 perc alatti ill. néhány másodperc); új anomálishan szóró atom származékolási módszerek megjelenése (pl. Xe, Kr, Se-Met) a megfelelő hullámhosz-

szű röntgensugárzás elérhetővé válásával. Néhány esetben lehetővé vált igen nagy molekula-asszociátumok szerkezetmeghatározása vagy a fehérje működésének követése pillanatfelvételek segítségével. az alacsony hőmérsékletű mérés kiterjesztése fehérjékre, a direkt módszerek kiterjesztése makromolekulákra és az un restrained szerkezetfinomítás bevezetése.

A fehérjekrisztallográfia alkalmazása a gyógyszerkutatásban

Napjainkban a fehérjekrisztallográfia gyógyszeripari alkalmazása robbanásszerűen terjed. Ennek alapvető okai: 1./ a vizsgálandó fehérjéket viszonylag könnyen elő lehet állítani nagy mennyiségben (~10 mg) és tisztaságban (>95%) molekuláris biológiai módszerekkel 2./ a krisztallográfiai hardware és software fejlettsége gyors mérések elvégzését teszi lehetővé gyakorlatilag a molekulamérettől függetlenül 3./ a rendkívül nagy intenzitású – és így igen kis méretű kristályok vizsgálatára is alkalmas – hangolható Röntgen-sugárzást generáló részecskegyorsítók (a szinkrotronok) elterjedése. Ugyanakkor igény is jelentkezik az ilyen jellegű vizsgálatokra: 1./ a human genom project által feltárt mintegy harmicezer gén által kódolt fehérje igen jelentős hányadának szerepe nem ismert, ezek hozzárendelésében a térszerkezet ismerete igen jelentős segítséget nyújt 2./ ismert szerkezetű célpontokra vezérmolekulák (leaderek) tervezhetők (eddig viszonylag kis sikerrel), ennél azonban sokkal fontosabb, hogy 3./ a leaderek optimalizálása során a krisztallográfiai vizsgálat sok esetben rutin módszerre vált és gyakran egy-egy szerkezeti alapon tervezett molekula szintézisét napokon belül követi annak a célfehérjével alkotott komplexének szerkezetmeghatározása. Ez lehetőséget ad arra, hogy megvizsgáljuk, vajon létrejött-e az előzőleg megtervezett kölcsönhatás a célpont és a gyógyszerjelölt molekula között. Ilyen típusú vizsgálatokból a nagy gyógyszergyárak évente többszázat végeznek.

Az utolsó nagy akadály a vízben nem oldódó – ám igen fontos gyógyszer-célpontnak minősülő – membránfehérjék szerkezetvizsgálata. E téren sem maga a krisztallográfiai szerkezetvizsgálat okozza a problémát, hanem sokkal inkább az a tény, hogy molekuláris biológiai módszerekkel is rendszerint csak igen kis mennyiségű fehérje állítható elő, mely rendszerint ugyancsak nehezen vihető oldatba és még nehezebben kristályosítható. Ilyen típusú fehérjéből néhány tíznek ismert csupán a szerkezete, de e célra is nagy, hosszú távú nemzetközi projektek szerveződnek, többnyire a vezető gyógyszergyártó cégek részvételével.

A fehérjekrisztallográfia megnövekedett teljesítőképességét és alkalmazhatóságát jelzi, hogy az elmúlt két-három évben megjelentek a krisztallográfiai szolgáltatást nyújtó profitorientált vállalkozások. A San Diego-i Structural GenomiX az összes farmakológiai szempontból érdekes és várhatóan kristályosítható, vízoldható fehérje szerkezetmeghatározását kísérli meg és kínálja ezt a szolgáltatását a gyógyszeriparnak, míg a konkurens cambridge-i Astex Technologies, vagy a holland Crystallics bármiféle krisztallográfiai vizsgálatot vállal (ideértve target-ligand komplexek rutinszerű vizsgálatát, vagy utóbbi esetében a ligandok önálló szerkezetmeghatározását).

A nem-profitorientált szféra ezekhez képest átfogóbb célokért dolgozhat.

Nemzetközi összefogásban próbálják meghatározni valamennyi fehérjecsalád (fold) legalább egy, de inkább több reprezentánsának szerkezetét.

A vadul gyorsuló tempóban néhányan már felvetették a fehérjekrisztallográfia öngyilkosságának gondolatát is, hiszen a természetben előforduló szerkezetek száma végsősoron nem túl nagy. A lehetséges fehérje-fehérje, fehérje-nukleinsav illetve a fent vázolt fehérje-ligand kölcsönhatások vagy a membránfehérjék vizsgálata azonban még sok tennivalót hagy a krisztallográfusok számára.

Magyarországi egykristály diffrakció

Magyarországon egykristály diffrakciós vizsgálattal foglalkozó centrumok: MTA Kémiai Központ Röntgendiffrakciós osztály, ELTE TTK Frhérjekrisztallográfiai laboratórium, Debreceni Egyetem Fizikai-kémiai Tanszék, Chinoi K+F Preklinikai Analitikai Laboratórium. Beszámolónkban az 1996-2000. közötti időszakot tekintjük át. A legfontosabb közleményeket a melléklet tartalmazza.

MTA Kémiai Központ Röntgendiffrakciós osztály

A beszámolási időszakra általánosságban jellemző a sokoldalú hazai és nemzetközi kooperáció folytatása, amelyben a kooperáló egyetemi kutatóhelyek, illetve gyógyszeripari intézmények igényeinek megfelelően az osztály munkatársai röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározásokat végeztek. Ezek keretén belül tovább folytatódott a kénorganikus vegyületek, elsősorban spiroszulfuránok térszerkezetének sokoldalú vizsgálata az ELTE Szerves Kémiai Tanszékével. A hazai (BME Szervetlen Kémiai Tanszék) és nemzetközi (University of Texas at El Paso) együttműködésben végzett vizsgálatok közül kiemelhető még a szilíciumorganikus vegyületek és általában a 14 csoport elemei által képzett vegyületek szerkezetvizsgálata (Párkányi László), különös tekintettel az izostrukturalitás sajátos eseteire. Önálló kutatási eredményeket értek el az izostrukturalitás homo- és heteromolekuláris rendszerekben felismerhető formáinak jobb megismerésére, ezen belül megoldották (1999) az izostrukturalitás fokának általánosan alkalmazható ún. "térfogatos számítását" (Fábián László). Folytatták a polimorfia jelenségének tanulmányozását, kimutatva többek között, hogy a polimorfok megőrizhetnek bizonyos fokú pl. kétdimenziós izostrukturalitást. Alacsonyhőmérsékletű röntgen- és neutrondiffrakciós adatokkal (Bombicz Petra) pontosan lokalizálják a tetraacetil-ribofuranóz alacsony és magas olvadáspontú dimorfjában a monotróp fázisátalakulásért felelős hidrogén atomokat. A beszámolási időszakban Kálmán Alajos és Párkányi László az izostrukturalitás jelenségéről összefoglaló könyvfejezetet írt az *Advances in Molecular Structure Research* (Eds M. Hargittai & I. Hargittai) JAI Press Inc. (1997) sorozat 3. kötetében. A szupramolekuláris jelenségek további vizsgálatában eredményeket értek el az alacsony szimmetriájú kristályokban kialakuló pszeudoszimmetriák tanulmányozásában. Kimutatták (Kálmán Alajos, Argay Gyula), hogy nem ideális molekulailleszkedések esetén szimmetria felhasadások és vándorlások következhetnek be, amelyek eredményeként sajátos nem krisztallográfiai szimmetria operátorok is keletkeznek.

Folytatták a zárványkomplexek képződésének és spontán rezolválódásának tanulmányozását, elsősorban a benzimidazol akirális savak homológ sorával alkotott klatrátjain. Eredményesen tanulmányozták Piedfort típusú komplexek képződésének sztérikus és elektronikus feltételeit (Czugler Mátyás és Bombicz Petra). Vizsgálták a teofilin tartalmú zárványkomplexekben a vendégmolekula tulajdonságától függően a teofilin protonálódásának és/vagy deprotonálódásának körülményeit.

A szupramolekuláris kémia jelenségeinek (zárványképződés, izostrukturalitás és polimorfia stb.) tanulmányozásának eredményeképpen egy PhD értekezés készült (Fábián László), sikeres megvédése megtörtént.

Jelenleg kidolgozás alatt álló PhD téma (Deák Andrea) keretén belül, a koordinációs kémiai gyakorlatban rendkívül flexibilis kupferron ligandum felhasználásával új típusú ón(IV) komplexeket állítottak elő. Megfelelően tervezett reakciókkal az ón(IV) 5>8-as koordinációjú tiszta, majd vegyes ligandumú kupferronát komplexeit előállították és térszerkezetüket felderítették. Ugyancsak vizsgálták a kupferronát és más N-donor heterociklusok vegyes komplex képzését Co(II) és Ni(II) ionokkal. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal felderítették az így képzett komplexekben a koordinációs és hidrogén kötések által képzett kétdimenziós hexagonális hálók felépítését.

Vizsgálták a $[Pd_2Cl_2(dppm)_2]$ [$dppm = bisz(difenil-foszfino)-metán$] palládiumdimer és arénszulfonil-azidok kölcsönhatását. Az előállított $[Pd_2Cl_2(dppm)_2(\mu-N_3SO_2Ar)]$ azidkomplexek közül kettőt röntgendiffrakciós módszerrel is jellemeztek. A 2-nitro-benzolszulfonil-azid esetében nemkötő kölcsönhatást mutattak ki a nitro- és az azidcsoportok között, amit felhasználtak a vegyület anomáliás szerkezeti sajátosságainak és kinetikai viselkedésének értelmezésében.

A Debreceni Egyetem Kémiai Tanszékcsoport Röntgendiffrakciós Szerkezetvizsgáló Laboratórium

A modern kémiai kutatás nélkülözhetetlen eszköze az egykristály röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás. A KLTE Kémiai Tanszékcsoport 1992-95-ben számos próbálkozást tett egy ilyen berendezés megvásárlásához szükséges pénz előteremtésére (FEFA, PECO stb.) és végül a TEMPUS Structural JEP No. 9252-95. sz. pályázat sikeresnek bizonyult. A TEMPUS pályázat biztosította egy Enraf Nonius MACH3 típusú négykörös röntgen diffraktométer megvásárlását valamint többszöri szakmai tanulmányutakat a St. Andrews University egyetemre (Skócia). A Laboratórium kialakítására a Fizikai Kémiai Tanszék biztosította a helyiségeket. Az Egyetem a központi felújítási keretből elvégezte a szükséges átalakításokat (festés, megfelelő elektromos hálózat kialakítása és az ajtók cseréje). A KLTE-MTA Homogén Katalízis Tanszéki Kutatócsoport biztosította egy zártkörű hűtőrendszerhez szükséges hőcserélő megvásárlását. Magyary Zoltán ösztöndíjasként majd, mint OTKA posztdoktori ösztöndíjas Dr. Bényei Attila irányításával működik a Laboratórium. Végül is 1996. december 12-én a Nonius mérnöke segítségével sikeresen installáltuk a diffraktométert és ettől kezdve végzünk szerkezetvizsgálatokat Debrecenben. Évente 40-45 szerkezet-meghatározást végzünk, ami évi 10-16 közleményi szintig elvitt eredményt jelent és a publikációk egy része már meg is jelent illetve folyamatosan jelenik meg. A készülék üzemeltetését pályázatokból és kisebb részben a megrendelők hozzájárulásából fedeztük. A Laboratórium fejlesztését folyamatosan végezzük, így OMFB és saját forrásból Oxford Cryosystem Cryostream Cooler alacsony hőmérsékletű termosztátot, OTKA műszerpályázatból nagy teljesítményű munkaállomás számítógépet, MKM, PFP, és OM forrásból sztereo mikroszkópot, oktatási célú segédanyagokat és röntgen csöveket szereztünk be és sikerült néhány esetben a Régió gyógyszergyárai támogatását is megszereznünk. Mindösszesen eddig kb. 51M Ft pályázati és egyéb forrást használtunk fel a laboratórium létrehozatalára, fejlesztésére és üzemeltetésére.

Munkánk során mind az Egyetem Tanszékeivel, mind hazai és külföldi egyetemekkel szoros kutatási együttműködést alakítottam ki, aminek eredménye, hogy három év alatt referált tudományos folyóiratban 16 cikk jelent meg amelynek impakt faktora 47.5 , részt vettünk 3 nemzetközi konferencián, a munkát 10 hazai konferencián és tudományos ülésen mutattuk be előadás formájában. A született eredményekről a következő években számos további publikáció fog születni. Bényei Attila kidolgozta és elindította a 'Röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat' című tárgyat. Bekapcsolódva a Kémia Doktori Programba ezt a tárgyat emelt követelményrendszerrel PHD hallgatók számára is meghirdette. Az elmúlt években sikerült külföldi előadókat (Philip Lightfoot, Paul Wright, Farideh Jalilehvand) is bevonni az oktatásba.

ELTE TTK Fehérjekrisztallográfiai Laboratórium

Az ELTE TTK Fehérjekrisztallográfiai Laboratóriumunkban 1992-ben alakult. Laboratóriumunkban működő röntgendiffraktométer Rigaku gyártmányú, image plate detektorral és forgóanódos generátorral felszerelt készülék, cserélhető réz, vagy molibdén anóddal, amely kis- és makromolekulás szerkezetvizsgálatok elvégzését is lehetővé teszi.

A szinkrotron sugárforrások egyre több kutató számára elérhetővé válásával egyre gyakoribb, hogy az otthoni sugárforrást csak tesztmérésekre használják, és a publikációban szereplő, gyakran igen nagy felbontású adatkészletet a szinkrotronnál gyűjtik (elérte a most meghatározott szerkezetek 80%-át). A labor megalakulása óta nekünk is többször lehetőségünk volt szinkrotronnál mérni (Elettra ,DESY, LURE, ESRF). 2000 januárja óta az ESRF társult tagja Magyarország, ami megnövelte a lehetőségeinket. Ezzel egyidőben megteremtettük a feltételeket az alacsony hőmér-

sékletű adatgyűjtéshez kapcsolódó rutinszerű teszteléshez a Chinointól kölcsönkapott alacsony-hőmérsékletű feltét segítségével.

Kooperáló partnereink között, akik a fehérjék előállítását, tisztítását és oldatbeli jellemzését végzik, megtalálhatók az MTA SzBK Enzimológiai Intézet, Gödöllői Biokémiai és Fehérjetechnológiai Intézet, az ELTE Biokémiai és Immunológiai Tanszékeinek laboratóriumai. Az elmúlt években szoros együttműködés fűzött a Chinoin Rt-hez, aminek keretében bekapcsolódtunk a gyógyszertervezésbe, és esetenként kismolekulás vizsgálatokat is elvégeztünk. A kismolekulás szerkezet-meghatározások terén kapcsolatban állunk a BME, SOTE és ELTE több tanszékével is.

Három új fehérje szerkezet-meghatározásában vettünk részt. Egy új szerin proteáz család, a prolil-oligopeptidáz család két képviselőjének, a prolil-oligopeptidáznak (1.) és oligopeptidáz B-nek (előkészületben) szerkezetvizsgálatát Fülöp Vilmossal (Oxford) együttműködésben végeztük. Az egér agouti fehérje szerkezetvizsgálata nagy kihívást jelentett a molekula kis mérete miatt és amiatt, hogy csak NMR vizsgálatokból származó modell állt rendelkezésre a molekuláris helyzetítéshez (előkészületben).

Fehérjekrisztallográfiás vizsgálataink közül többnek is volt gyógyszer- ill. ligandumtervezési vonatkozása. A kalmodulin-antagonista (2.,3.,4.) és prolil-oligopeptidáz-inhibitor komplexek (előkészületben) esetén szerkezeti alapon tudtuk magyarázni a vizsgált ligandumok kiugróan magas kötési erősségére és gátló hatását. A komplex szerkezetek számítógépes modellezés segítségével történő ligandumtervezéshez is alapul szolgáltak.

Szintén voltak ipari vonatkozásai a glükóz-fruktóz átalakulás katalizálására használt xilóz-izomeráz enzim különböző fémkomplexei és mutánsai vizsgálatának, ami a katalitikus mechanizmus nem várt változásának jobb megértését eredményezte (5.,6.). A fehérjeműködés jobb megértését célozták a tripszin és kimotripszin mutánsok (7.), 3-foszfoglicerát-kináz komplexek és miozin regulációs domén szerkezetvizsgálatok.

Több kismolekulás téma kidolgozásában is részt vettünk, ezek közül az alábbiakban a legfontosabbakat ismertetjük a teljesség igénye nélkül. Bekapcsolódtunk a molekuláris felismerés alapjainak megismerésére szolgáló kutatásokba. A dibenzoil-borkősav különböző alkoholokkal képzett komplexek röntgendiffrakciós vizsgálatának eredményei alátámasztották az egyéb méréseket, továbbá több hipotézist igazoltak. Négy molekula szerkezetének megoldásával hozzájárultunk egy eddig felderítetlen reakciómechanizmus magyarázatához. Koronaéter komplexek kristályszerkezeteinek megoldásával és ezt kiegészítő molekulamechanikai számításokkal feltártuk a gazda- és a vendégmolekulák közötti kölcsönhatások rendszerét.

Minden évben Röntgenkrisztallográfia speciál kollégium meghirdetésére kerül sor, mely a szerkezetkutató szakos hallgatók részére kötelező. Intenzíven rész veszünk a doktoráns képzésben és a diákköri tevékenységben is.

Chinoin K+F Preklinikai Fejlesztési Analitikai Laboratórium

Ay MTA KKKI Röntgendiffrakciós Osztályával az együttműködés többévtizedes múltra tekintethet vissza. Saját MSC-Rigaku AFC6S típusú egykristálydiffraktométer üzembe helyezése 1992 elején történt meg. Mint ismeretes 1991-től kezdődően a Sanofi fokozatosan többségi tulajdonost szerzett a Chinoinban. Az újonnan létrejött Röntgendiffrakciós Laboratórium Böcskei Zsolt vezetésével 1992 és 1998 között a teljes Sanofi részére nyújtott egykristálydiffrakciós szolgáltatást. Böcskei Zsolt közben bekapcsolódott az ELTE Fehérjekrisztallográfiai Laborjának kiépítésébe. A röntgendiffrakciós laboratórium, illetve személy szerint Böcskei Zsolt munkájának elismerése, hogy a Sanofi-Synthelabo egyesülést követően 1998 októberétől meghívták a cég Strasbourgi Fehérjekrisztallográfiai Laborjának vezetésére.

Következtetések

Megállapítható, hogy az elmúlt időszak rendkívül eredményes volt Magyarországon az egykristálydiffrakció elterjesztése szempontjából, mivel három új centrum jött létre. A műszerek fejlődése azonban rendkívül gyors, ezért szükségessé válik legalább egy helyen CCD detector beszerzése.

Melléklet
Közlemények
MTA Kémiai Központ Röntgendiffrakciós osztály

Argay Gy., Kálmán A., Leovac V.M., Cesljevic V.I., Ribár B.:
Transition metal complexes with thiosemicarbazide-based ligands. Part 25. Synthesis and X-ray crystal structure of cis-dioxo [(salicylaldehyde thiosemicarbazonato(1-))] aquomolybdenum (VI)chloride monohydrate, $[\text{MoO}_2(\text{HL})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$
J.Coord.Chem., 37, 165-171 (1996)

Szabó L., Kalaus Gy., Argay Gy., Kálmán A., Párkányi L., Kolonits P., Szántay Cs.:
Structural Investigation of a new heterocyclic ring system: NMR and X-ray studies
J.Mol.Struct., 375, 249-258 (1996)

Párkányi L., Hencsei P., Nyulászi L.:
On the conformation of triethanolamine and the triethanolammonium ion. The crystal structure of triethanolammonium bromide
J.Mol.Struct., 377, 27-33 (1996)

Kapor Á., Ribár B., Leovac V.M., Argay Gy., Kálmán A., Chundak S.Yu.:
Transition metal complexes with hydrazides and hydrazones. Part 8¹. X-ray crystal structure of a catena-polybromo (acetone-1-naphthoylhydrazone) copper(II)-copper(I) complex
J.Coord.Chem., 38, 139-144 (1996)

Argay Gy., Kálmán A., Kovács J., Pintér I.:
Crystal structure of 6(R)-acetoxymethyl-7(S)-acetoxy-4-(triphenylphosphinimino)-6,7-dihydro-pyrano[3,4-d]-1,2,3-triazole, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PN}(\text{C}_5\text{H}_2\text{ON}_3)(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2)$
Z. für Krist., 211, 425-426 (1996)

6.
Leovac V.M., Ribár B., Argay Gy., Kálmán A., Brceski I.:
Transition metal complexes with thiosemicarbazide-based ligands. Part 25. Synthesis and X-ray crystal structure of the first phosphorus-bonded thiosemicarbazide complex: [2-(diphenylphosphino)benzaldehyde thiosemicarbazonato(1-)] pyridinenickel(II)-nitrate
J.Coord.Chem., 39, 11-19 (1996)

Párkányi L., Bölcskei H.:
Crystal structure of 10,13-methano-4H-pyrido[2,1-b]pyrrolo-[4,3,2-f,g][3] benzazocine-6,7,10,12a-tetrahydro-7-oxo-13(9H)-carboxylic acid methylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$
Z. für Krist., 211, 637-638 (1996)

Lukács A., Szabó L., Kalaus Gy., Baitz-Gács E., Bombicz P., Szántay Cs.:
Synthesis of Vinca Alkaloids and Related Compounds. Part. 81. Unexpected Formation of an Enammonium Salt
J.Chem.Res., (S) 344 (1996)

Rábai J., Kapovits I., Jalsovszky I., Argay Gy., Fülöp V., Kálmán A., Koritsánszky T.:

Molecular structures of cyclic sulfilimines without and with intramolecular sulfur-oxygen interaction: an X-ray study
J.Mol.Struct., 382, 13-21 (1996)

Kuti M., Rábai J., Kapovits I., Jalsovszky I., Argay Gy., Kálmán A., Párkányi L.:
Transannular sulfur-nitrogen interaction in 1,5-thiazocine derivatives: an X-ray study
J.Mol.Struct., 382, 1-11 (1996)

Bombicz P., Czugler M., Kálmán A., Kapovits I.:
A Database Study of the Bonding and Conformation of Bis-sulfonylamide/-imide Moieties
Acta Cryst., B52, 720-727 (1996)

Adam W., Jekő J., Lévai A., Majer Zs., Nemes Cs., Patonay T., Párkányi L., Sebők P.:
Determination of the Absolute Configuration of Optically Active 2,2-Dimethyl-3,4-epoxychromans Prepared by the Catalytic Enantioselective Epoxidation with the Dimethyldioxirane/Jacobsen Mn(III)salen System
Tetrahedron: Asymmetry, 7, 2437-2446 (1996)

Sharma H.K., Cervantes-Lee F., Párkányi L., Pannell K.H.:
Catenated Group 14 Compounds. Synthesis, Structural and Spectral Characterization, and Chemistry of the Chains $\text{Me}_3\text{CSiMe}_2\text{GeMe}_2\text{SnR}_3$ (R = Me, Ph)
Organometallics, 15, 429-435 (1996)

Kálmán A., Argay Gy.:
Crystal structure of trans-cyclohexa[f]-2,3,4,5,5a,9a-hexahydro-4-(2-chloro)-benzoyl-1,4-oxazepin-3-one, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClNO}_3$
Z. für Krist. 211, 719-720 (1996)

Argay Gy., Kálmán A.:
Crystal structure of (5R*,6R*,11S*,12S*)-3,8-dimethoxy-14,16-dimethyl-5,6,11,12-tetrahydro-5,12,6,11-bis(iminomethano)-dibenz[a,e]cyclooctane, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$
Z. für Krist. 211, 721-722 (1996)

Argay Gy., Kálmán A., Kovacevic N., Grubišić D., Ribár B.:
Crystal structure of 1,8-dihydroxy-3-methyl-9,10-anthracendion, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$
Z. für Krist. 211, 723-724 (1996)

Argay Gy., Kálmán A., Vladimirov S., Zivanov-Stakic D., Ribár B.:
Crystal structure of stigmast-5-en-3 β -ol monohydrate, $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}_2$
Z. für Krist. 211, 725-727 (1996)

Párkányi L., Kolos Zs., Knausz D.:
Crystal structure N-trimethylsilyl carbamic acid trimethylsilylester, $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Si}_2$
Z. für Krist. 211, 861-862 (1996)

Párkányi L., Knausz D., Kolos Zs.:
Crystal structure N-2-methylphenyl carbamic acid trimethylsilylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}$

Z. für Krist. 211, 863-864 (1996)

Simon L., Talpas G., Fülöp F., Bernáth G., Argay Gy., Kálmán A., Sohár P.:
Telített heterociklusok, 216 [1] transz-Perhidro-1,4-benzoxazepin-3-on származékok szintézise és
gyűrűfelnyílása
Acta Pharm. Hung., 66, 1-8 (1996)

Merz A., Schneider O., Párkányi L.:
Side-Arm Participation in a Four-Component Template Synthesis of a [30]Crown-10 Derivative
Angew.Chem. Int. Ed. Engl. 35, 2369-2372 (1996)

Csöregyházi I., Weber E., Hens T., Czugler M.:
Simultaneous electrophile-nucleophile Cl... π interactions stabilizing solid state inclusions: a new
tool for supramolecular crystal engineering
J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2, 2733-2739 (1996)

Weber E., Trepte J., Gloe K., Piel M., Czugler M., Kravtsov Ch.,V., Simonov Y.A.,
Lipkowski, J., Ganin, E.V.:
Heterocalixarenes featuring the benzimidazol-2-one subunit. Synthesis and X-ray structural
studies of solvent inclusions
J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2, 2359-2366 (1996)

Párkányi L., Kálmán A., Pannell K.H., Cervantes-Lee F., Kapoor R.N.:
Iso- and Homeostructuralism of Analogous Ph_4E and $\text{Ph}_3\text{E-E}'\text{R}_3$ Compounds (E = C, Si, Ge, Sn,
Pb; E' = Si, Ge, Sn; R = Me, Ph): Crystal Structure of 1,1,1-Trimethyltriphenyldistannane
Inorg.Chem., 35, 6622-6624 (1996)

Hencsei P., Párkányi L., Kovács I.: The crystal structure of 1-[N-(2-aminoethyl)aminopropyl]
silatrane
Chem. Heterocyclic Comp. (Riga) 1600-1604 (1966)

Párkányi L., Kertész Cs., Bihátsi L., Hencsei P.:
The crystal structure of 1-p-bromophenylsilatrane at 293 K and 133 K
J.Mol.Struct., 385, 153-158 (1996)

Kálmán A. On the isostructurality of supramolecules packing similarities governed by molecular
complementarity
In Fundamental Principles of Molecular Modeling (Eds Gans, W., Amann, A., Boeyens, J.C.A.)
Plenum Press, New York pp. 201-221 (1996)

Szabó D., Kapovits I., Argay Gy., Czugler M., Kálmán A., Koritsánszky T.:
Spiro- λ^4 -sulfanes with O-ligands of different electronegativity in axial positions. A comparison
of $\text{CH}_2\text{O-S}^{\text{IV}}\text{-OCO}$ and $\text{CH}_2\text{O-S}^{\text{IV}}\text{O=C}$ bond systems
J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2, 1045-1053 (1997)

Kálmán A., Párkányi L.:
Isostructurality of Organic Crystals: A tool to estimate the complementarity of homo- and heteromolecular associates
in *Advances in Molecular Structure Research*, Volume 3. (Eds M. Hargittai & I. Hargittai) JAI Press Inc. (Greenwich, Connecticut; London) pp. 189-226 (1997)

Fülöp F., Tari J., Bernáth G., Sohár P. Dancsó A., Argay Gy., Kálmán A.:
Synthesis and Stereochemistry of Stereoisomeric 6-Methyl-Substituted Pyrimido [6,1-a]isoquinolines
Leibigs. Ann., 1165-1171 (1997)

*Czugler M., Korkas P.P., Bombicz P., Seichter W. Weber E.:
Chiral Separation Machinery Using New Crystalline Inclusion Hosts: Match/Mismatch in the Enantiomer Recognition of (R,S)-1-Methoxy-2-Propanol Effected by a Borneol/Fenchol Building Block Exchange in the Host Molecule
Chirality, 9, 203-210 (1997)

Szabó D., Szendeffy Sz., Kapovits I., Kucsman Á., Argay Gy., Kálmán A., Párkányi L.:
Resolution and absolute configuration of enantiomeric spiro- λ^4 -sulfane-precursor diaryl sulfoxides
Tetrahedron: Asymmetry, 8, 2403-2410 (1997)

Besenyey G., Párkányi L., Foch I., Simándi L.I., Kálmán A.:
Insertion of arylsulfonylnitrene fragments into Pd-Pd bonds. Crystallographic characterization of the novel $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-2})]$ A-frame
Chem. Commun., 1143-1144 (1997)

*Bombicz P., Madarász J., Forizs E., Foch I.:
Structure and thermal behaviour of (SPY-5-12)-(2-aminoethanol-N)(2-aminoethanol-N,O)-bis(theophyllinato)copper(II)dihydrate: a model for DNA-metal interactions
Polyhedron, 16, 3601-3607 (1997)

Szabó D., Szendeffy Sz., Kapovits I., Kucsman Á., Czugler M., Kálmán A., Nagy P.:
Stereospecific synthesis and absolute configuration of optically active diaryl(acyloxy)(alkoxy)spiro- λ^4 -sulfanes
Tetrahedron: Asymmetry, 8, 2411-2420 (1997)

*Trepte J., Czugler M., Gloe K., Weber E.:
Odd-membered higher heterocalixarene architecture featuring cage conformation. Synthesis and X-ray structure analysis of a 1:2:2: inclusion cascade complex with acetone and dichloromethane
Chem. Commun., 1461-1462 (1997)

Bakó P., Tóke L., Szöllösy Á., Bombicz P.:
Asymmetric Michael Addition of 2-Nitropropane to a Chalcone Catalyzed by Chiral Crown Ethers Incorporating a D-glucose Unit
Heteroatom Chem., 8, 333-337 (1997)

Bakó P., Szöllösy Á., Bombicz P., Tőke L.:
Asymmetric C-C Bond Forming Reactions by Chiral Crown Catalysts: Darzens Condensation and Nitroalkane Addition to the Double Bond
Synlett, 291-292 (1997)

Szabó D., Kuti M., Kapovits I., Rábai J., Kucsman Á., Argay Gy., Czugler M., Kálmán A., Párkányi L.:
Spiro- λ^4 -sulfanes with intramolecular sulfur-oxygen interactions: Syntheses and molecular structures
J.Mol.Struct., 415, 1-16 (1997)

Kálai T., Jekő J., Szabó Z., Párkányi L., Hideg K.:
Synthesis and Reactions of New Nitronyl Nitroxides
Synthesis, 1049-1055 (1997)

*Apel S., Czugler M., Griffith V.J., Nassimbeni L.R., Weber E.:
Structure and kinetics of novel cyclophane inclusion compounds
J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2, 1949-1953 (1997)

*Roesky Ch.E., Weber E., Czugler M.:
Crystal structure of 1,1,1-tris(4-benzyloxyphenyl)ethane, C₄₁H₃₆O₃
Z. für Krist., 212, 327-328 (1997)

*Weber E., Zaumüller A., Seichter W., Czugler M.:
Triol Crystalline Hosts Derived from Malic Acid. Synthesis, Inclusion Formation and X-ray Crystal Structures of a Free Host and its Inclusion Compound with Ethanol (1:1)
Supramol. Chem., 8, 351-359 (1997)

*Argay Gy., Kálmán A., Kapor A., Ribár B., Petrovic S., Gorunovic M.:
Crystal structure of a mixture of lupeol-acetate tautomers isolated from Hieracium plumulosum
A. Kerner, Asteraceae
J. Mol. Struct., 435, 169-179 (1977)

*Merz A., Gromann L., Karl A., Párkányi L., Schneider O.:
Conformers and rotamers of (\pm)-trans-2,3-bis(2-naphthyl)-15-crown-5 and -18-crown-6 and their alkali metal complexes
Eur. J. Org. Chem., 403-408 (1998)

Bozó É., Boros S., Kuszmann J., Gács-Baitz E., Párkányi L.:
An economic synthesis of 1,2,3,4-tetra-O-acetyl-5-thio-D-xylopyranose and its transformation into 4-substituted-phenyl 1,5-dithio-D-xylopyranosides possessing antithrombotic activity^{1,2}
Carbohydr. Res. 308, 297-310 (1998)

*Párkányi L., Kertész Cs., Mayr A.J., Eastman M.P.:
The crystal structure of 3-(9-antraceny)-1,5-diphenyl-verdazyl, a stable free radical

J. Mol. Struct., 447, 141-150 (1998)

Besenyei G., Párkányi L., Németh S., Simándi L.I.:

Synthesis and characterization of novel derivatives of N-(ferrocenesulfonyl)carbamic acid. X-ray structure determination of ferrocenesulfonamide and N-(ferrocenesulfonyl)-N'-butylurea

J. Organomet. Chem., 563, 81-86 (1998)

*Göndös Gy., Gera L., Tóth G., Kálmán A., Bridson J.

Synthesis and stereochemistry of 8,13-diaza-2,3-dimethoxygon-1,3,5(10),9(11)-tetraen-12-one and D-homo derivatives

Steroids, 63, 375-382 (1998)

Kálmán A., Argay Gy.:

Topological description of pseudosymmetries in trans-2,3,4,5,5a,6,7,8,9,9-Decahydro-2-methyl-4-phenylaminocarbonylbenzo[f][1,4]oxazepin-3-one and other structures which crystallize in space group P1 with Z = 8

Acta Cryst., B54, 877-888 (1998)

*Deák A., Párkányi L., Kálmán A., Venter M., Hajduc I.:

Dimethanolbis(N-nitroso-N-phenylhydroxyl-aminato-O,O')cobalt(II)

Acta Cryst., C54, (1998)

*Takeuchi Y., Tanaka K., Tanaka K., Ohnishi-Kamsyama M., Kálmán A., Párkányi L.:

Synthesis and structure of a novel pentacoordinate organogermanium compound

Chem. Commun., 2289-2290 (1998)

Tálas E., Margitfalvi J., Machytka D., Czugler M.:

Synthesis and resolution of naphthyl-Tröger's base

Tetrahedron: Asymmetry, 9, 4151-4156 (1998)

*Cervantes-Lee F., Párkányi L., Kapoor R.N., Mayr A.J., Pannell K.H., Pang Y., Barton T.J.:

Decamethylpentasilacycloheptyne • Mo₂(CO)₄(η⁵-C₅H₅)₂ and cycloheptyne • Mo₂(CO)₄(η⁵-C₅H₅)₂¹

J. Organomet. Chem., 562, 29-33 (1998)

*Pollex R., Weber E., Czugler M.:

Preorganized macrocyclic dicarboxylic receptors

In: Molecular Recognition and Inclusion (Ed.: Coleman A.W.) Kluwer Academic Publishers (1998) pp 467-470

*Roesky C.E.O., Czugler M., Webwer E.:

New endo-functional cryptophanes as selective complexants

In: Molecular Recognition and Inclusion (Ed.: Coleman A.W.) Kluwer Academic Publishers (1998) pp 471-474

*Czugler M., Weber E., Korkas P.P.

Success rate in a chiral separation: Towards a better separation machinery

In: Molecular Recognition and Inclusion (Ed.: Coleman A.W.) Kluwer Academic Publishers (1998) pp 305-308

Lukács A., Szabó L., Gács-Baitz E., Bombicz P., Dobó A., Kalas Gy., Szántay Cs.
Synthesis of vinca alkaloids and related compounds. Umpolung reactions of enamines through enammonium salts
Heterocycles, 48, 2507-2520 (1998)

Hajdú Zs., Varga E., Hohmann J., Kálmán A., Argay Gy., Günther G.:
A stilbene from the roots of *Leuzea carthamoides*
J. Nat. Prod. 61, 1298-1299 (1998)

Cserépi-Szűcs S., Tóth I., Párkányi L., Bakos J.:
Asymmetric hydroformylation of styrene using rhodium and platinum complexes of diphosphites containing chiral chelate backbones and chiral 1,3,2-dioxaphosphorinane moieties
Tetrahedron: Asymmetry 9, 3135-3142 (1998)

Hohmann J., Günther G., Vasas A., Kálmán A., Argay Gy.:
Isolation and Structure Revision of Pepluane Diterpenoids from *Euphorbia peplus*
J. Nat. Prod. 62, 107-109 (1999)

Szabó D., Kapovits I., Kucsman Á., Nagy P., Argay Gy., Kálmán A.:
Hypervalent S-Cl bond in cyclic acylaminochloro- λ^4 -sulfanes: a comparison of N-S-Cl, N-S⁺...O=C bond systems
J. Mol. Struct., 476, 157-171 (1999)

Bombicz P., Kálmán A.:
Crystallographic evidence of the formation of an N-alkylated enammonium salt: 5-ethoxycarbonylmethyl-1-ethyl-2,3,6,7-tetrahydro-4H,12H-indolo[2,3-a]quinolinyin-5-ium trifluoromethanesulfonate
Acta Cryst., C55, 454-455 (1999)

*Párkányi L., Kálmán A., Deák A., Venter M., Haiduc, I.:
A new inorganic (carbon-free) chelate ring: SnO₂N₂. Eight-coordinated tin(IV) in Sn(O₂N₂Ph)₄ and a self-assembled 20-membered macrocycle in [Me₃Sn(O₂N₂Ph)]₄
Inorg. Chem. Comm., 2, 265-268 (1999)

*Kovács J., Pintér I., Kajtár-Peredy M., Argay Gy., Kálmán A., Descotes G., Praly J.-P.:
Synthesis of ν -triazole derivatives from anomeric sugar diazides
Carbohydr. Res., 316, 112-120 (1999)

*Weber E., Haase R., Pollex R., Czugler M.:
Preorganized Macrocyclic Receptors Featuring endo-Carboxylic Acid Groups. Host Synthesis and Inclusion Compounds with Alcohol and Amine Guests
J. Prakt. Chem., 341, 274-283 (1999)

*Merz A., Kronberger J., Dunsch L., Neudeck A., Petr A., Párkányi L.:
Radical Dimerization of 5,5'-Diphenyl-3,3',4,4'-tetramethoxy-2,2'-bipyrrole: π Dimer in the Crystal, σ Dimer in Solution
Angew. Chem. Int. Ed., 38, 1442-1446 (1999)

Balogh-Hergovich É., Kaizer J., Speier G., Fülöp V., Párkányi L.:
Quercetin 2,3-Dioxygenase Mimicking Ring Cleavage of the Flavonolate Ligand Assisted by Copper. Synthesis and Characterization of Copper(I) Complexes [Cu(PPh₃)₂(fla)] (fla = Flavonolate) and [Cu(PPh₃)₂(O-bs)] (O-bs = O-Benzoylsalicylate)
Am. Chem. Soc. Inorg. Chem., 38, 3787-3795 (1999)

*Deák A., Haiduc I., Párkányi L., Venter M., Kálmán A.:
Main Group Metal Directed Self-Assembly in a Tetrameric Trimethyltin(IV) N-nitroso-N-phenylhydroxylaminato Complex Containing an Unprecedented 20-Membered Inorganic (Carbon-Free) Metallamacrocycle
Eur. J. Inorg. Chem., 1593-1596 (1999)

Argay Gy., Fábián L., Kálmán A.:
On the Hydrogen Bonding of Succinimide Derivatives: Crystal Structure of 3(4-Pyridylmethyl)amino-pyrrolidine-2,5-dione
Croatica Chemica Acta, 72 (2-3) 551-565 (1999)

Fábián L., Argay Gy., Kálmán A.:
On the polymorphism of a sapogenin monohydrate induced by different rotations of water molecules
Acta Cryst., B55, 788-792 (1999)

Fábián L., Kálmán A.:
Volumetric measure of isostructurality
Acta Cryst., B55, 1099-1108 (1999)

Foch I., Párkányi L., Besenyei G., Simándi L.I., Kálmán A.
Arylsulfonylnitrene and arenesulfonyl azide complexes of palladium
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 293-299 (1999)

*Fábián L., Bombicz P., Czugler M., Kálmán A., Weber E., Hecker M.:
Clathrate Engineering of Piedfort Hosts. Crystal Structures and Molecular Modelin of the para-mono- and meta-di-methyl/t-butyl Substituted Derivatives of 2,4,6-tris (alkylphenoxy)-1,3,5-triazine
Supramol. Chem., 11, 151-167 (1999)

Bakó P., Czinege E., Bakó T., Czugler M., Tőke, L.:
Asymmetric C-C bond forming reactions with chiral crown catalysts derived from D-glucose and D-galactose
Tetrahedron: Asymm., 10, 4539-4551 (1999)

Ladányi L., Sztruhár I., Budai Z., Lukács Gy., Mezei T., Argay Gy., Kálmán A., Simig Gy.: Stereochemistry and Enantiomeric Purity of a Novel Anxiolytic Agent, Deramciclone Fumarate Chirality, 11, 689-693 (1999)

Balogh-Hergovich É., Kaizer J., Speier G., Argay Gy., Párkányi L. Kinetic studies on the copper(II)-mediated oxygenolysis of the flavonolate ligand. Crystal structures of [Cu(fla)₂] (fla=flavonolate and [Cu(O-bs)₂(py)₃] (O-bs = O-benzoylsalicylate) J. Chem. Soc. Dalton Trans., 3847-3854 (1999)

*Deák A., Venter M., Kálmán A., Párkányi L., Radics L., Haiduc I. Synthesis and Structural Characterization of Tin(IV) N-nitroso-N-phenylhydroxylaminato Complexes: Crystal Structures of Sn(O₂N₂Ph)₄, Ph₂Sn(O₂N₂Ph)₂ and [MeSn(O₂N₂Ph)₂]₂ Eur. J. Inorg. Chem. 127-132 (2000)

Szántay Cs., Szabó L., Jr. Szántay Cs., Tárkányi G., Czugler M. Chemistry of heterocyclic pseudobasic amino- carbinols. Part 37. Correction of a structure- A new heterocyclic ring system. Heterocycles, 53, 697-702 (2000)

*Marek T., Bokor M., Lasanda Gy., Tompa K., Párkányi L., Buschmann J. Temperature dependence of solid state ¹H NMR line shapes and M₂ in polycrystalline BF₄⁻ salts of 1-propyltetrazole complexes of iron(II) and zinc(II) J. Phys. Chem. Solids, 61, 621-631 (2000)

*Argay Gy., Kálmán A., Párkányi L., Leovac V.M., Brceski I.D., Radivojsa P.N. Transition metal complexes with thiosemicarbazide-based ligands. Part 37. Synthesis and study of the first thiosemi-carbazide-derived copper(I) complexes: Crystal structure of [2-(diphenylphosphino)benzaldehyde thiosemicarbazonato(-1)] copper(I)-nitrate-methanol solvate J. Coord. Chem., 51, 9-19 (2000)

Reiter J., Barkóczy J., Argay Gy., Kálmán A. On Triazoles XLI[1]. Synthesis of meso-ionic [1,2,4]triazolo[5,1-c]thiadiazoles J. Heterocyclic Chem., 37, 261-267 (2000)

Madarász J., Bombicz P., Czugler M., Pokol Gy. Comparison of theophyllinato Cu(II) complexes of ethanolamine and diethanolamine Part 2. Structure and thermal study of the dimeric complex with diethanolamine Polyhedron, 19, 457-463 (2000)

Ferenczy, G.G., Párkányi L., Ángyán, J.G., Kálmán A., Hegedűs, B. Crystal and electronic structure of two polymorphic modifications of famotidine. An experimental theoretical study J. Mol. Struct. (Theochem), 503, 73-79 (2000)

Hohmann J., Rédei D., Evanics F., Kálmán A., Argay Gy., Bartók T. Serrulatin A and B, new diterpene polyesters from Euphorbia serrulata Tetrahedron, 56, 3619-3623 (2000)

Bálint J., Hell Z., Markovits I. Párkányi L., Fogassy E.
Synthesis and resolution of a Tolperisone metabolite
Tetrahedron: Asymmetry, 11, 1323-1329 (2000)

Besenyey G., Párkányi L., Foch I., Simándi L.I., Kálmán A.
Crystallographic characterisation of arenesulfonyl azides. Structural and kinetic effects induced
by ortho- and para-substituents
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1798-1799 (2000)

Nemes A., Kreidl J., Czibula L., Nógrádi K., Farkas M., Szántay Jr. Cs., Tárkányi G., Balogh G.,
Juhász I., Kálmán A., Párkányi L.:
Oxazino[5,6-i]quinolizine and indolo[2,3-a]pyrano[3,2-i]-quinolizine, and their application for
the synthesis of eburnamine-vincamine alkaloids
Heterocycles 53, 1697-1711 (2000)

Porcs-Makkay M., Argay Gy., Kálmán A., Simig Gy.
Synthesis of 1,3-Di[alkoxy(aryloxy)carbonyl]-2-oxo-2,3-dihydroindoles
Tetrahedron 56, 5893-5903 (2000)

14.

*Kövér P., Hajós Gy., Reidl Zs., Párkányi L., Kollenz G.
An unexpected valence bond isomerization to the heteroaromatic ring system: [1,2,3]triazolo[4,5-
d]pyridazine
Chem. Comm., 1785-1786 (2000)

A Debreceni Egyetem Kémiai Tanszékcsoport Röntgendiffrakciós Szerkezetvizsgáló Laboratóri-
um

1. F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei and Á. Kathó
The effects of pH on the molecular distribution of water soluble ruthenium(II) hydrides and its consequences on the selectivity of the catalytic hydrogenation of unsaturated aldehydes
Catalysis Today, 42, 441-448 (1998) Imp.(1998, SCI): 1.860
2. F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei and Á. Kathó
Solution pH: The Selectivity Switch in Aqueous Organometallic Catalysis. The Ruthenium-Sulfonated Phosphane-catalyzed Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes
Angewandte Chemie Int. Ed., 37, 969-970 (1998)
Angewandte Chemie, 110, 1024-1026 (1998) Imp.(1998, SCI): 8.029
3. F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A.C. Bényei, T. Decuir and D.J. Darensbourg:
(Meta-Sulfonatophenyl)diphenylphosphine, Sodium Salt and its Complexes with
Rhodium(I), Ruthenium(II), Iridium(I)
Inorganic Synthesis, 32, 1-8 (1998) Imp.(1995, SCI): 11.6
4. A.C. Bényei, C. Glidewell, P. Lightfoot, B.J.L. Royles and D.M. Smith:
Functionalised acyl ferrocenes: crystal and molecular structures of 4-aminobenzoylferrocene, 4-hydroxybenzoyl-ferrocene and 1,1'-bis-(4-hydroxybenzoyl)ferrocene
J. Organometal. Chem. 539, 177-186 (1997). Imp.(1997, SCI): 1.724
5. J. Rankin, A.D. Poole, A.C. Bényei and D.J. Cole-Hamilton:
A highly efficient catalyst precursor for ethanoic acid production: $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$; X-ray crystal and molecular structure of carbonyldiiodo(methyl)bis(triethylphosphine)-rhodium(II)
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1997, 1835-1836 Imp.(1997, SCI): 3.200
6. A. Kotschy, D.M. Smith and A.Cs. Bényei:
Tandem 'Inverse Electron-Demand' Diels-Alder Reactions of Dienamines with a 1,2,4,5-Tetrazine. A New Azo-Bridged Ring System
Tetrahedron Letters, 39 1045-1048 (1998). Imp.(1998, SCI): 2.617
7. S. Minhas, A. Devlin, D.T. Richens, A.C. Bényei and P. Lightfoot:
Formation of a Novel μ_3 -borate-capped Trinioberium Cluster via Hydrolysis of a Hydridotris(pyrazol-1-yl)borate Ligand
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, 953-957 Imp.(1998, SCI): 2.507
8. Attila Agócs, Attila Bényei, László Somogyi and Pál Herczegh:
Cycloaddition Reactions of Carbohydrate Derivatives. Part VII. [3+2] Cycloadditions of Chiral Nitrilimines
Tetrahedron Asymmetry, 9, 3359-3363 (1998) Imp.(1998, SCI): 2.484

9. A.C. Bényei, P.I. Coupar, G. Ferguson, C. Glidewell, R.M. Gregson and P.R. Meehan:
Tenfold Interpretation of Giant Hexagonal $R^{12}_{12}(126)$ Nets in the Hydrogen-Bonded
Structure of 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethane-4,4'-Bipyridil (2/3)
Acta Crystallography C, C54, 1515-1519 (1998) Imp.(1998, SCI): 0.557
10. E. Ősz, L. Szilágyi, L. Somsák, A. Bényei
Syntheses of Novel Glycosylidene-Spiro-Heterocycles Related to Hydantocidin
Tetrahedron, 55 2419-2430 (1999) Imp.(1999, SCI): 2.121
11. Attila Bényei and László Somogyi:
Stereostructure of Isomeric (+/-)-1-Thioflavanone 1-Oxides
Phosphorous, Sulfur and Silicon, 143, 191-196 (1998) Imp.(1995, SCI): 0.166
12. Andrew C. Marr, Evert J. Ditzel, Attila C. Bényei, P.
Lightfoot and David J. Cole-Hamilton:
High activity cobalt based catalyst for the carbonylation of Methanol
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1999, 1379-1380 Imp.(1999, SCI): 3.477
13. Joanne Rankin, Attila C. Bényei, Andrew D. Poole and David J. Cole-Hamilton:
The carbonylation of methanol catalysed by $[RhI(CO)(PEt_3)_2]$; crystal and molecular structure of
 $[RhMeI_2(CO)(PEt_3)_2]$
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 3771-3782 Imp.(1999, SCI): 2.310
14. Sándor Kéki, György Deák, Attila Cs. Bényei and Miklós Zsuga:
Novel Synthesis and Crystal Structure of 1,4-Bis(3-chloro-1,1,3-trimethylbutyl)benzene
Chemistry Letters, 810-811 (2000) Imp.(1999, SCI):1.536
15. Liliana Strinna Erre, Giovanni Micera, Eugenio Garribba and Attila Cs. Bényei:
Molecular structure and spectral properties of bis(2,6-dimethoxybenzoato)(2,2':6',2''-
terpyridine)manganese(II): a five-coordinate Mn(II) complex
New Journal of Chemistry, 725-728 (2000) Imp.(1999, SCI): 2.206
16. Csaba G. Ágoston, Katalin Várnagy, Attila Bényei, Daniele Sanna, Giovanni Micera and
Imre Sóvágó:
Solution equilibria and structural characterisation of the transition metal complexes of
glycyl-L-cysteine disulfide
Polyhedron, 19, 1849-1857 (2000) Imp.(1999, SCI): 1.116

ELTE Fehérjekristallográfiai Laboratórium

1. 1 V. Fülöp, Z. Böcskei, L. Polgár
Prolyl oligopeptidase: an unusual beta-propeller domain
regulates Cell, 94, 161-170 (1998) proteolysis.

2. 2 B. G. Vertessy, Z. Böcskei, V. Harmath, G. Náray-Szabó, J. Ovádi
Crystallization and preliminary diffraction analysis of Ca^{2+} -calmodulin-drug and apocalmodulin-
drug complexes.

Proteins 28 131-134 (1997)

3. 3 B. G. Vertessy, V. Harmat, Z. Böcskei, G. Náray-Szabó, F. Orosz, J. Ovádi
Simultaneous binding of drugs with different chemical structures to Ca^{2+} -calmodulin:
crystallographic and spectroscopic studies.
Biochemistry 37, 15300-15310 (1998).

4. 4 V. Harmat, Zs. Böcskei, G. Náray-Szabó, I. Bats, A.S. Csutor, I. Hermeecz, P. Arányi, B.
Szabó, K. Liliom, B.G. Vértessy, O. Judit
A new potent calmodulin antagonist with arylalkylamine structure: crystallographic,
spectroscopic and functional studies.
J.Mol.Biol. 297, 747-755 (2000).

5. 5 M. Fuxreiter, Z. Böcskei, Z. Szeibert, A. Dallmann, G. Náray-Szabó, B. Asbóth
Role of electrostatics at the catalytic metal binding site in xylose isomerase action: Ca^{2+} -
inhibition and metal competence in the double mutant D254E/D256E.
Proteins 28, 183-193 (1997).

6. 6 T. Gérczei, Z. Böcskei, E. Szabó, G. Náray-Szabó, B. Asbóth
Structure determination and refinement of the Al^{3+} complex of the D254,256E mutant of
Arthrobacter D-xylose isomerase at 2.40 Å resolution. Further evidence for inhibitor-induced
metal ion movement.
Int. J.Biol. Macromol. 25, 329-336 (1999).

7. E. Szabó, Z. Böcskei, G. Náray-Szabó, L. Gráf
The three-dimensional structure of Asp189Ser trypsin provides evidence for an inherent
structural plasticity of the protease.
Eur.J.Biochem. 263, 20-26 (1999).

Chinoín K+F Preklinikai Fejlesztési Analitikai Laboratórium

1. Zs. Böcskei, K. Simon, V. Németh, B. Ágai, L. Tőke, Interesting Conformational and Substi-
tutional Disorder in the Crystal Structures of Three Homogenous Crowns, Acta Cryst. B52, 194-
200 (1996).

2. Zs. Böcskei, Cs. Kassai, K. Simon, E. Fogassy, D. Koyma, Racemic compound formation-
conglomerate formation. Part 3. Investigation of the acidic salts of \square -phenethylamine by achiral
dicarboxylic acids. Optical resolution by preferential crystallization and a structural study of (R)-
 \square -phenethylammoniumhydrogen itaconate J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2, 1996, 1511-1515.

3. D. Kozma, Zs. Böcskei, Cs. Kassai, K. Simon. E. Fogassy, Optical resolution of racemic al-
cohols by diastereomeric complex formations with O,O-dibenzoyl (2R,3R)-tartaric acid: the crys-
tal structure of the (-)-(1R,2S,5R)-menthol-O,O-dibenzoyl-(2R,3R)-tartaric acid complex, Chem.
Commun., 1996, 753-754.

4. J. Kökösi, J. Almási, B. Podányi, M. Fehér, Zs. Böcskei, K. Simon, I. Hermecz, Nitrogen Bridgehead Compounds Part 90. An Efficient Versatile Synthesis of 1-Methyl-2-substituted 1,2,3,4-tetrahydro-6H-pyrazino[2,1-b]quinazoline-3,6-dione, *Heterocycles*, 48, 211-226 (1998)
5. A. Mravik, Zs. Böcskei, K. Simon, F. Elekes, Z. Izsáki, Chiral Recognition of Alcohols in the Crystal Lattice of Simple Metal Complexes of O,O'-Dibenzoyltartaric Acid: Enantiocomplementarity and Simultaneous Resolution, *Chem. Eur. J.* 1998 1621-1627.
6. K. Simon, V. Harmat, Z. Török, Zs. Böcskei, I. Hermecz, Isostructural Mrtabolites of Two Anti-Parkinson Drugs, *Acta Cryst. C*54, 811-813 (1998).
7. Zs. Böcskei, K. Simon, R. Rao, A. Caron, C. A. Rodger, M. Bauer, Irbesartan Crystal Form B, *Acta Cryst.*, C54, 808-810 (1998).
8. Z. Hajnal, Gy. M. Keserű, K. Simon, A semiempirical approach to hydrogen bonding networks. Application of the Cyclic Cluster Model to organic crystals, *J. Mol. Struct.*, (Theochem) 463, 169-174, (1999).
9. É. Kozsda-Kovács, Gy. M. Keserű, Zs. Böcskei, I. Szilágyi, K. Simon, B. Bertók, E. Fogassy, Role of the solvent in optical resolution of trans-chrysanthenic acid via diastereomeric salt formation with (1R, 2R)-1-(4-nitrophenyl)-2-dimethylaminopropane-1,3-diol, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 2000, 149-153.
10. O. Barabás, D. K. Menyhárd, Zs. Böcskei, K. Simon, I. Kiss-Ajzert, K. Takács, I. Hermecz, Structural basis of solid solution formation during chiral resolution, *Tetrahedron: Asymmetry*, 11, 4161-4070 (2000).