

Magyar

Kémiai Folyóirat

Kémiai Közlemények

125. ÉVFOLYAM, 2019

4

A Magyar Kémikusok Egyesülete tudományos folyóirata
A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának közleményei
Magyar Kémiai folyóirat 125. évfolyam, 4. szám 145-176. oldal, 2019

Útmutatás szerzőknek

A Magyar Kémiai Folyóirat fő feladata egyrészt a magyar kémiai szaknyelv folyamatos ápolása, s a kémiai tudomány fejlődéséhez, az aktuális tudományos újításokhoz alkalmazása, egyidejűleg a minél teljesebb körű szakmai információ-csere késedelem nélkül biztosítása, s az, hogy magas szakmai színvonalon tegye hozzáférhetővé az érdeklődők számára a hazai és külföldön élő magyar kémikusok kiemelkedő tudományos kutatási eredményeit, sikereit és mutassa be a kémiai tudományok világszerte bekövetkező fejlődését, változását, a kémia legfrissebb vívmányait, alkalmazásait, az érdeklődés gyújtópontjába kerülő területeit, másrészt, hogy segítséget nyújtson következő kémikus nemzedékeknek a kémiai tudomány anyanyelven való megismeréséhez, a kémiai ismeretek, fogalmak szakmailag helyes és pontos magyar nyelvű kifejezéseinek megtanulásához.

A Magyar Kémiai Folyóirat negyedévenként jelenik meg. Eredeti magyarnyelvű közleményeket – az alább megadott, szigorúan korlátozott terjedelemben, a nemzetközi tudományos folyóiratok átlagos színvonalát elérő munkák esetén – jelentet meg, előnybe részesítve fiatal kutatók első önálló közleményeit. Összefoglaló cikkeket közöl (felkérés alapján) hazai kiemelkedő teljesítményű kutatóműhelyek hosszabb idő alatt elért eredményeiről, hazai nemzetközi konferenciákról, a nemzetközi érdeklődés gyújtópontjába került kutatási területekről, bemutatva a friss eredményeket, fejlődési irányokat, s ha van, a hazai hozzájárulást, külföldön élő, sikeres magyar származású vegyész-kutatók munkájáról, a szomszédos országokban, határainkon kívül működő magyar kémikusok közzétételre érdemes tudományos eredményeiről. Helyet kapnak a folyóiratban könyvismertetések, kémiai és rokontárgyú kiadványokról. Külön rovatként közli a korábban már a Magyar Kémiai Folyóirat-ba beolvadt Kémiai Közlemények profiljából átvéve akadémiai székfoglalók, MTA doktora címért megvédett értekezések és PhD-dolgozatok összefoglalóit és akadémiai fórumokon elhangzott egyes előadások rövidített változatát. Idegen nyelven már közzétett cikkek másod-közlését a folyóirat nem vállalja. Terjedelem túllépést csak a szerkesztőbizottság hozzájárulásával, a többlet terjedelem megváltása ellenében fogad el.

Az egyes közlemény-fajták térítésmentesen, szerkesztőbizottsági hozzájárulás nélkül kitölthető terjedelme (nyomtatott oldalak):

1. Összefoglaló közlemények a) jelentős, aktuális kutatási terület legújabb nemzetközi eredményeiről: max. 8 + 1 oldal angol nyelvű kivonat, b) kiemelkedő hazai kutatóhelyek újabb eredményeiről, ill. c) külföldön alkotó magyar származású kiemelkedő elismertségű kutatók munkásságáról: max. 6 + 1 oldal angol nyelvű kivonat.

2. Eredeti közlemények: új tudományos eredményeket bemutató, lektorált magyar nyelvű közlemények: max. 4 + 1 oldal angol nyelvű kivonat. Előnyt élveznek fiatal kutatók (pl. kiemelkedő PhD értekezések összefoglalója) és határon túli magyar kutatók munkái.

3. A "Kémiai Közlemények" rovatban a) Akadémiai székfoglaló előadások rövidítve és b) MTA Doktora védések anyagának összefoglalói: max. 4-4, továbbá c) a Szerk. Bizottság, vagy az MTA Kémiai Tud. Osztálya által kiválasztott és az Osztály szervezésében elhangzott előadás összefoglalója: max. 2 oldal + féloldalas angol nyelvű kivonat.

4. Könyvismertetés: max. fél oldal.

A megadott maximális terjedelemtől való túllépéséhez esetenként a Szerkesztő Bizottság - a költség-többlet szerző általi megtérítése ellenében - hozzájárulhat.

A papír-alakú bírálatokat a következő címre kérjük eljuttatni: 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4, BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Szerves Kémia Csoport, Huszthy Péter szerkesztő.

Az ELTE címet (ebben a formában: Magyar Kémiai Folyóirat, főszerkesztő, c/o ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1528 Budapest 112., Pf. 32.) csak akkor használják, ha kimondottan a főszerkesztőnek szóló levélről van szó (pl. reklamáció - mondjuk elfogult bírálat, plágium, etc. esetében).

Az irodalmi hivatkozásoknál a DOI számokat is kérjük feltüntetni.

A kézirat elkészítését segítő mintafájlt, valamint a részletes formai követelményeket a folyóirat honlapján találja meg:

<http://www.mkf.mke.org.hu>

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

és

MTA Kémiai Közlemények

A Magyar Kémikusok Egyesületének lapja

Megindította Than Károly 1895-ben

Főszerkesztő: Sohár Pál

A szerkesztőbizottság tagjai:

Baranyai András, Felinger Attila, Gelencsér András,
Keglevich György, Szakonyi Zsolt, Szilágyi László

Szerkesztő: Huszthy Péter

Technikai szerkesztő: Molnár István

TARTALOMJEGYZÉK

Főszerkesztői levél 146

KÖZLEMÉNYEK

Tompa Kálmán, Bokor Mónika, Tompa Péter:
Globuláris szerkezetű fehérjék vizes oldatainak
olvadási diagramja és termodinamikai
értelmezésük 147

*Ruff Ferenc, Jalsovszky István, Rábai József, Szabó
Dénes:* Kénorganikus kémiai kutatások az ELTE
Szerves Kémiai Tanszékén, 1953-2012.
Témavezető: Dr. Kucsman Árpád professzor 156

CONTENTS

Letter from editor-in-chief 146

PAPERS

Kálmán Tompa, Mónika Bokor, Péter Tompa:
Globular proteins – melting diagrams of aqueous
solutions, thermodynamic interpretation 147

*Ferenc Ruff, István Jalsovszky, József Rábai, Dénes
Szabó:* Studies on Sulfur Chemistry in the Institute
of Organic Chemistry, Eötvös Loránd University,
with the leadership of Professor Árpád Kucsman:
1953-2012 156

Tisztelt Előfizetők és Olvasók!

A *Magyar Kémiai Folyóirat* új folyama „kisjubileumhoz” érkezett! A jelen szám, a 125. évfolyam 4. füzete, amellyel a 2004-ben kezdődött új folyam 15. kötete zárul. A másfél évtized, reményeink szerint, csak kezdete a folyóirat második évszázadának. A megszűnés veszélye, amely éveken át Damoklész-kardként lebegett a több, mint százéves múltú egyetlen hazai magyar nyelvű kémiai szakfolyóirat fölött, eltűnni látszik. Köszönet ezért a Magyar Kémikusok Egyesületének és a Magyar Tudományos Akadémiának a folyamatos erkölcsi és anyagi támogatásért, alkalmi szponzorainknak, de legfőképpen szerzőinknek, előfizetőinknek és olvasóinknak. Köszönet illeti a szerkesztőket és a Szerkesztőbizottság volt és jelenlegi tagjait. Nevük megtalálható a lapszámokban.

A közlésre benyújtott kéziratokat lektoráló kollégáinknak minden kötetben hagyományosan köszönetünket fejezzük ki, hiszen ők is fontos szerepet vállalnak a folyóirat fenntartásában önzetlen, felelősségteljes, nem egyszer hálátlan munkájukkal. A 125. évfolyamban megjelent publikációk bírálóit név szerint is felsoroljuk:

Balla József, Batori Sándor, Bölcseki Hedvig, Csámpai Antal, Eke Zsuzsanna, Felinger Attila, Horváth Krisztián, Mező Gábor, Simig Gyula, Szabó Dénes, Szakonyi Zsolt és Szántay Csaba.

A szerkesztőség céljai változatlanok: a lap szakmai színvonalának fenntartása, s lehetőség szerinti emelése, a magyar naprakész kémiai szaknyelv megismertetése a vegyészutánpótlás, és különösen a tudományt magyar nyelven művelő, határainkon kívül élő magyar kémikusok számára, akik más nyelven tanulták a kémiát, olvassák a szakirodalmat.

Tovább folytatjuk új sorozatainkat. Megemlékeztünk, életútjának legfontosabb állomásait számba véve, az immár hét esztendeje elhunyt kiváló kollégánkról, Kucsman Árpád professzorról, a szerves-kémia, s ezen belül a kénvegyületek kutatásának kiemelkedő szaktekintélyéről és az elméleti szerves kémia hazai oktatásának egyik úttörőjéről. A folyóirat 125. kötete három, a Magyar Tudományos Akadémia közgyűléseihez csatlakozó és a Kémiai Tudományok Osztálya szervezte előadóülés programjának előadásait foglalja magába. A több, mint félévszázada megalakult Kolloidkémiai Munkabizottság jubileumi előadásai a 2018/4 és 2019/1 lapszámokban kaptak helyet. A környezetkémiai előadói ülés anyaga a 2019/2 füzetben, a hazai kvantum-kémiáról áttekintést nyújtó előadói ülés 6 előadása, a vendégszerkesztő, *Náray-Szabó Gábor* bevezetőjével, a 2019/3 számban látott napvilágot. *Náray-Szabó* akadémikusnak és a másik két előadói ülést bemutató lapszámok vendégszerkesztőinek, *Kiss Évának*, illetve *Salma Imrének* és *Zsigrainé Vasanits Anikónak* e helyen is köszönetem fejezem ki a tematikus lapszámok előkészítői munkájáért.

Ismételten köszönöm – a szerkesztőség nevében – a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya anyagi támogatását, a közlemények szerzőinek és a lap előfizetőinek a *Magyar Kémiai Folyóirat* iránti bizalmukat és elkötelezettségüket. Köszönetem illeti munkatársaimat, *Huszthy Péter* szerkesztőt és *Molnár István* technikai szerkesztőt, valamint a Szerkesztőbizottság minden tagját, akiknek szakszerű és a lap iránti elkötelezettséggel végzett munkája biztosította a folyóiratszámok jól előkészített, színvonalas taralmú és formátumú, időben való megjelenését.

Sohár Pál
főszerkesztő

Globuláris szerkezetű fehérjék vizes oldatainak olvadási diagramja és termodinamikai értelmezésük

TOMPA Kálmán,^{a,*} BOKOR Mónika^a és TOMPA Péter^{b,c}

^aMTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet, Konkoly-Thege út 29-33.,
1121 Budapest, Magyarország

^bMTA Természettudományi Kutatóközpont Enzimológiai Intézet, Magyar tudósok körútja 2.,
1117 Budapest, Magyarország

^cVIB Department of Structural Biology, Vrije Universiteit Brussel,
Building E, Pleinlaan 2, 1050 Brussel, Belgium

Összefoglalás

Dolgozatunkban bemutatjuk a fehérje-víz rendszerek vizsgálatára kidolgozott, mozgékonyág szempontjából kétkomponensű, széles jelű ¹H NMR szabad precessziós jelek felvételi és értékelési módszerét, továbbá az így nyert kísérleti eredményeink termodinamikai értelmezésére általunk bevezetett és alkalmazott eljárás alapvető elemeit. Az eljárásban meghatároztuk a fehérjemolekulához is kötött vízmolekulák mozgását gátló potenciálgátak energiaeloszlását desztillált vizes oldatokban. Továbbá, jól definiált rendparamétereket vezettünk be, és segítségükkel a globuláris/rendezett és az oldószernek nagyobb mértékben kitett/rendezetlen fehérjék molekuláris mozgékonyágon alapuló osztályozására tettünk javaslatot, valamint a rendezett és rendezetlen részek arányaira, és bennük a fehérje-víz potenciálgátak energiaeloszlására nyerhettünk közvetlen mérési eredményeket. Az eljárás használhatóságát négy globuláris szerkezetűnek tekintett standard fehérje, az ubikvitin, a lizozim, a α -kazein és a szarvasmarha szérum albumin lehűtött és egyensúlyi állapotain keresztül lassan felmelegített vizes oldatán nyert olvadási diagramokat felhasználva mutatjuk be. Referenciának desztillált vizet és vonatkozási pontként az azonos körülmények között mért olvadási diagramját használtuk.

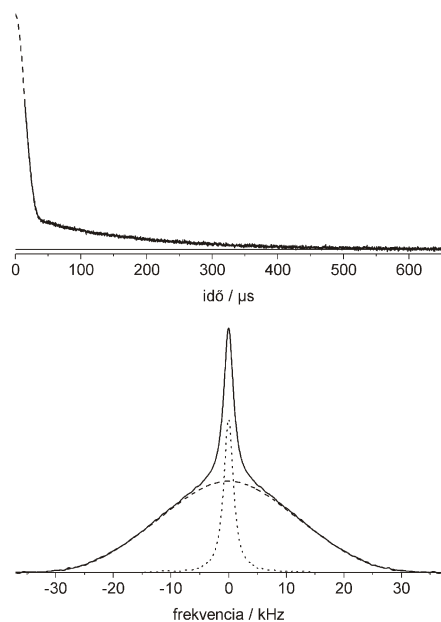
1. Bevezetés

A széles jelű ¹H NMR-spektroszkópia általában elfogadott kísérleti módszer a hidrogénatomokat tartalmazó molekulák többnyire röntgen-, és kisebb mértékben neutronszórás módszerekkel feltárt geometriájának az ellenőrzésére, különös tekintettel a hidrogénatomok elhelyezkedésére. Ugyanakkor az NMR meghatározó módszernek tekinthető a molekulák kondenzált fázisaiban fellépő rotációs-transzlációs (alapvetően nem vibrációs) mozgásainak közvetlen megfigyelésében. A viszonylag gyorsan -70 °C-ig lehűtött, aztán egyensúlyi állapotokon keresztül történő felmelegítés során mért NMR spektrumjellemzők a vizsgált minta molekuláinak mozdulatlan, illetve részben, vagy teljes mértékben mozgékony állapotáról

nyújtanak közvetlen információt. A széles jelű ¹H NMR spektrumból, illetve szabad precessziós (free induction decay, FID) jelből levonható lehetséges következtetéseket korábban összefoglaltuk^{1,2}. Irodalmi ismereteink^{2,3} alapján határozottan kijelenthetjük, hogy a molekuláris mozgás a széles jelű NMR-spektrum keskenyedésével jár. A jelenség mozgási keskenyedés. Tekintettel arra, hogy széles jelű NMR-vizsgálataink célja a fehérjék, illetve a fehérjét is tartalmazó rendszerek – sztatikus leírason túllépő – termodinamikai jellemzése, így a mozgási keskenyedés megfigyelését használhatjuk célszerűen a legegyszerűbb információforrásként.

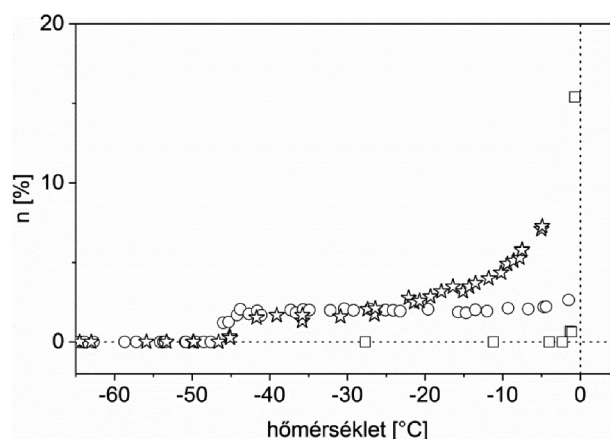
Az NMR-spektroszkópiában alkalmazott rádiófrekvenciás gerjesztések változatait és a kapott válaszokat az adott szűk tématerületet művelő kutatók számára könnyen elérhetővé téve azokat két könyvfejezetbe beírtuk^{4,5}. Jelen munkánkban csak a lehető legegyszerűbb, egyetlen 90°-os rádiófrekvenciás pulzussal történő gerjesztéssel foglalkozunk. Az 1. ábrán, felül két különböző mozgékonyágú, hidrogénatommag párokból (proton-proton párokból) álló spinsokaság ¹H NMR szabad precessziós (FID) jelét, és alul annak NMR-spektrumát láthatjuk. Hasonló NMR-jelét és -spektrumot kapunk bizonyos hőmérsékleteken fehérjét és vizet is tartalmazó oldatokon. Az időskálán (felül) és a frekvencia, energia-skálán (alul) bemutatott ábrázolás között matematikailag Fourier-transzformációs kapcsolat áll ugyan fenn, de mégsem felesleges mindkettő felvétele, és információforrásként történő felhasználása. Könnyen hasznosítható információtartalmuk ugyanis különböző. A FID-jel zéró időre extrapolált amplitúdója, így a lassan lecsengő komponensé is, az érintett rezonáns spinek (atommagok) mennyiségéről, a spektrum pedig a protonspinpárok mozgásáról ad közvetlenül mérhető jellemzőket. A mozgás a mágneses dipólus-momentumok egymáshoz viszonyított távolság- és/vagy orientáció-változásában nyilvánul meg. Kétfázisú, vagy a hőmérséklet függvényében azzá váló (például merev és mozgékony spinpárokat is tartalmazó) minta esetén, tehát mindkét jellemzőpárról nyerünk alapvető mennyiségi és mozgékonyági adatokat.

* tel.: +36 1 392 2213, e-mail: tompa.kalman@wigner.mta.hu



1. Ábra. ^1H NMR szabad precessziós jel, FID (felül) és spektruma (alul), mozgékonyág szempontból kétfázisú spinrendszeren. (A gyorsan lecsengő FID-komponens szaggatott vonallal jelzett, a holt idő miatt elvesző része – mivel a lassan lecsengő részre fordítjuk figyelmünket –, most csak jóval kisebb gondot okoz).

Sokan kételkednek abban, hogy egy ilyen, egyszerűnek tűnő mérés ad-e, adhat-e valami lényegesen újat olyan bonyolult rendszerről, mint például a fehérjemolekula és vizes környezete. Az igenlő válasz megfogalmazásához a lassan lecsengő FID-komponens két jellemzőjének (a $t = 0$ -ra extrapolált FID-amplitúdónak és a mozgásjellemző spektrumkomponensnek) viszonylag széles hőmérséklet-tartományban történő független mérését hívtuk segítségül. Jelen munkánkban tehát a lassan lecsengő komponens amplitúdója, és annak hőmérsékletfüggése szolgál primer információforrásként. A 90° -os rádiófrekvenciás gerjesztő pulzusra adott válasz amplitúdója ugyanis arányos az $M_0 nB_0/T$, egyensúlyi nukleáris mágneszettséggel. Az összefüggésben B_0 az állandó mágneses indukció, T az abszolút hőmérséklet, és n a rezonanciában résztvevő magok (itt a protonok) száma. Tehát n relatív skálán közvetlenül mérhető, és ismert protonszámú minta azonos körülmények között mért hasonló adatával összevetve, tényleges értéke meghatározható. Abból a (ma már bizonyított) munkahipotézisből indultunk ugyanis ki, hogy a lassan lecsengő komponens azoktól a vízmolekuláktól (a bennük levő protonoktól) származik, amelyek fehérjemolekulákhoz is kötődnek, tehát az elfogadott terminológia szerint ezek a fehérjéhez kötött vízmolekulák⁶. Kísérleteinkben tehát a fehérjemolekulák felületén lévő vízmolekulák mozgásának, feltehetően forgásának, a megindulását és hőmérsékletfüggését, vagyis olvadási diagramját vesszük fel széles jelű ^1H NMR-módszerrel, az NMR-spektrum mozgási keskenyedése alapján. 2. ábránkon három jellegzetes anyag olvadási diagramját mutatjuk be, azaz a mozgó vízmolekulák n számát $^\circ\text{C}$ skálán. A tiszta vizét (négyzetek), egy tipikus globuláris standardnak tekintett fehérjeoldatát (körök), és egy rendezetlennek tekintett fehérjeoldatát (csillagok). A rendezetlen fehérjék (IDPs, intrinsically disordered proteins) natív, funkcionális állapotukban sem rendelkeznek jól definiált térszerkezettel.



2. Ábra. Olvadási diagram (MD) desztillált vízben (négyzet), globuláris/rendezett ubikvitin (kör) és rendezetlen ERD10 fehérje (csillag) desztillált vizes oldatán.

A problémához méltó kérdések egész sorát lehet feltenni velük kapcsolatban, például hányan vannak, milyen erővel kötődnek a fehérjékhez; ez a kötődés gyengébb vagy erősebb-e mint a szomszédos vízmolekulákhoz való kötődés, stb. Természetes továbbá, a gyorsan lecsengő komponenssel kapcsolatos hasonló kérdések sora is, amelyek annak eredetére és viselkedésére vonatkoznak. Hivatkozott munkáinkban^{1,2} érintettük ezt a kérdést.

Korábban megjelent cikkeinkben⁷⁻¹⁰ részletesen foglalkoztunk vízben és pufferelt vizes oldószerben oldott globuláris és rendezetlen fehérjék vizsgálatával, valamint a mérési eredmények részbeni értelmezésével. Példaképpen megemlítünk néhányat a vizsgált fehérjék közül, ubikvitin (UBQ), szarvasmarha szérumalbumin (BSA, bovine serum albumin), -szinuklein és pontmutánsai, kalpasztatin, -kazein. Folyamatban van az MTA-ELTE Fehérjemodellező Kutatócsoportjával és a Szerkezeti Kémia és Biológia Laboratóriummal triptofánkalitka típusú minifehérjék, és az MTA Korea Research Council-lel való együtt-működésben vizsgált fehérjék, pl. p53 TAD tanulmányozása.

Azokban a lassú lecsengésű, $t = 0$ -ra extrapolált FID-amplitúdó hőmérsékletfüggését olvadási diagram formájában mutattuk be. Amint az a 2. ábrán is látható, a heterogén rendszerek (ilyenek a vizsgált oldataink mind) molekuláris léptékű olvadása eltér a homogén anyag elsődrendű fázisátalakulására jellemző viselkedésétől, mint amilyen pl. a jég egyetlen hőmérsékleten történő olvadása. Oldataink esetén az olvadás értelmezése szélesebb körű. Olvadásnak tekintjük a heterogén összetételű minta egyik komponensének (pl. kötött víz), vagy magas szimmetriájú molekularészének (pl. $-\text{CH}_3$, vagy más végcsoportok) mozgásának a megindulását. Olvadásként észleljük továbbá a lehetséges translációs és rotációs molekuláris mozgások akár csak egyikének a megindulását is. Esetünkben ezek a mozgásindulások hőmérsékleti eloszlást mutatnak, és az eloszlást leíró olvadási diagramok összekapcsolják az NMR-rel megfigyelhető atomi, molekuláris mozgásokat, és a jól definiált, közvetlenül mérhető NMR-jellemzőket. Így azok a molekuláris mozgásokról és a rendszerben fellépő

kölcsönhatásokról adnak közvetlen, molekuláris szintű termodinamikai információt. Az olvadási diagramokból idézett munkáinkban⁷⁻¹⁰ megjelenésükkor csak kvalitatív következtetéseket vontunk, vonhattunk le.

Ezek a következők voltak. Vizes oldatokban az olvadás, pontosabban a molekuláris mozgások megindulása, közöttük a fehérjemolekulákhoz is kötött vízmolekulák NMR-rel látható mozgása (lényegesen) alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik, mint a jég elsőrendű fázisátalakulásának a hőmérséklete, vagyis 0 °C. Minden egyes fehérjeoldatnak termodinamikai jellemzőkön alapuló egyéni olvadási diagramja (egyéni arca) van. A globuláris/rendezett, illetve az IDP/rendezetlen molekulák olvadási diagramjuk (a továbbiakban *MD*, melting diagram) alapján két, markánsan megkülönböztethető karakterű, részben hőmérséklettől független FID-amplitúdóval, azaz platóval rendelkező, illetve plató nélküli csoportba sorolhatók.

2. Olvadási diagramok új formában és értelmezésben

Mérési eredményeink bemutatásának és értelmezésének jó néhány kérdésében cikkeink⁷⁻¹⁰ megjelenése óta lényegesen előbbre jutottunk¹¹⁻¹². Felismertük, hogy a fehérjéhez is kötött vízmolekulákban lévő hidrogén atommagok (protonok) a vizsgált minta szerves részét képező (és nem a szórás kísérletekben szereplő nagyenergiájú protonnyalábként) mágneses dipólus szondákként térképezik fel a fehérjemolekulák potenciálfelületét. Megtett lépéseinket cikkünk¹¹ 4-6. fejezetében részben leírtuk, és itt kiegészítve, valamint potenciális felhasználók számára rendezve, könnyen érthetővé és használhatóvá téve azokat – hazai folyóiratunkban – bemutatjuk.

Mérési eredményeink értelmezéséhez a klasszikus irodalmat felhasználva, segítségül hívtuk – e területen elsőként – C. Kittel és H. Kroemer nyomán¹³ a hőmérséklet energiaegységekben mérő, fundamentális hőmérséklet (T_f), valamint ezen a területen új elemként bevezettük az adott molekuláris mozgás megindulási hőmérsékletét és a szükséges termikus gerjesztési energiát ($E_a \sim T$) összekapcsoló J. S. Wough és E. I. Fedin¹⁴ által javasolt formalizmust (dimenziók tekintetében kijavítva és fundamentális hőmérsékletskálát használva).

2.1. Az értelmezés elemei részletesen

a) Javasoltuk a fundamentális hőmérsékletskála (T_f) használatát, valamint annak a jég olvadáspontjára normált változatát (T_{fn}). Definíciószerűen $T_f = k_B T$ alakban írható, ahol $k_B = 1,381 \cdot 10^{-16}$ erg/K ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K) a Boltzmann állandó, T pedig az abszolút hőmérséklet. Moláris anyagmennyiségekben gondolkodva a $T_f = RT$ összefüggés használható, ahol $R = 8,317$ J/(mol·K), az univerzális gázállandó. Amennyiben dimenzió nélküli skálát szeretnénk, úgy T_{fn} normált fundamentális hőmérséklet használata célszerű, mégpedig a tömbi jég olvadáspontjára normálva, azaz $T_{fn} = RT/(R \cdot 273,15) = T/273,15$. Ezek alapján lehetővé válik tehát a molekuláris mozgások megindulásának T_f energiaskálán történő jellemzése.

b) Következő lépésként segítségül hívtuk a J. S. Wough és E. I. Fedin által javasolt formalizmust¹⁴, és alkalmaztuk vizes oldatokra, dimenziók tekintetében kijavított alakban, T_f fundamentális hőmérsékletskálát használva.

A javasolt és használt összefüggés atomi, molekuláris szinten

$$E_a [\text{erg}] \quad c T_f [\text{erg}], \quad (1, a)$$

vagy mólnyi mennyiségre alkalmazva

$$E_a [\text{kJ/mol}] \quad c T_f [\text{kJ/mol}]. \quad (1, b)$$

Az összefüggésekben c dimenzió nélküli mennyiség, vagyis szám. Értékét úgy határoztuk meg, hogy az (1,b) összefüggést a tömbi (bulk) jég olvadására alkalmaztuk, és felhasználtuk a jég olvadáshőjét, amit régóta ismerünk. Értéke 6,01 kJ/mol (1,435 kcal/mol)^{15,16}. A $T = 273,15$ K-nel ekvivalens fundamentális hőmérséklete pedig $T_f = RT = 2,272$ kJ/mol. Az (1,b) összefüggés alapján az arányossági tényező $c = 2,65!$

Az (1,a) egyenletünket összevetve az ekvipartíció tétel egy szabadsági fokra jutó $1/2 k_B T$ összefüggésével, úgy a vízmolekula $2c = 5,3$ szabadsági fokú mozgására következtethetünk, ami egy elektromos dipólus vízmolekula forgómozgása esetén nem tűnik abszurdumnak, és figyelmeztet, hogy a szórás módszerek keV-os, MeV-os energiája sok nagyságrenddel felette van az itteni $6 \cdot 10^2$ eV-os termikus gerjesztési energiaszintnek.

c) Bevezettünk továbbá a fehérjemolekulák rendezett/rendezetlen állapotának kvantitatív jellemzésére vonatkozó, a sztatikus szerkezeti leírás túlmutató termodinamikai jellemzőket (**rendparamétereket**).

Heterogenitás Arány, *HeR*. Tapasztalataink⁷⁻¹¹ és az ott idézett irodalom szerint a fehérjemolekulák vízkötési energiaeloszlásuk homogenitása/heterogenitása alapján jellemezhetők, és osztályozhatók! Az osztályozás alapjául a heterogenitási arány mérésére általunk javasolt összefüggés

$$HeR = (1 - T_{fne}) / (1 - T_{fno}), \quad (2)$$

ahol $(1 - T_{fne})$ és $(1 - T_{fno})$ a tömbi jég olvadáspontjától mért távolságokat adnak meg a normált fundamentális hőmérsékletskálán. (A 3. és 4. ábrák megtekintése segít az eligazodásban.) Ezek az értékek az olvadási diagramokról közvetlenül leolvashatók. T_{fno} az *MD* hőmérséklettől független részének, a platónak a kezdetét, illetve T_{fne} annak a magas hőmérsékleti végét jelenti. *HeR* értéke 1 (egy) heterogén kötésű (plató nélküli) rendszerekre. Értéke 0 (zéró) homogén kötésű rendszerekre (pl. a víz), 0-1 közötti értéket mutat a részben heterogén kötésű rendszerekre (tényleges értékeket a példaként vizsgált oldatokra az 1. táblázatban adunk meg). *HeR* tehát arra ad rendparaméter tulajdonságú felvilágosítást, hogy a fehérjemolekula felülete vízkötés szempontból milyen mértékben tekinthető heterogénnek (rendezetlennek), illetve, hogy mennyiben nem. Hangsúlyoznunk kell, hogy ez az összefüggés a lehetséges két energiatartomány kiterjedésének

összehasonlítása alapján, és nem a bennük megvalósuló tényleges fehérje-víz kötések száma alapján méri a heterogenitás arányát. A heterogenitás, illetve homogenitás mind a vonatkozó potenciál jellegében, nagyságában, mind annak távolságfüggésében jelentkezhet¹⁶⁻¹⁸.

Finomítható a vízkötések (potenciálgátak) homogenitására, heterogenitásának mértékére vonatkozó kijelentésünk; amennyiben azt a kérdést is feltesszük, hogy a kérdéses energiatartományban ténylegesen mennyi a fehérje-víz kötések száma. A heterogenitás arányára a tényleges kötőszámok alapján javasolt második összefüggés

$$HeR_n = n_{he}/(n_{he} + n_{ho}), \quad (3)$$

ahol n_{ho} az első hidráthéjban, n_{he} pedig a heterogén tartományban mért összes fehérje-víz kötés száma. Az összefüggésben szereplő számok MD alapján közvetlenül is mérhetők. n_{ho} nagy pontossággal a plátón mért összes n pont átlagaként kapható meg, $(n_{he} + n_{ho})$ pedig közelítőleg (alsóhatár becslésként) a legmagasabb, $T_{fn} = 1$ -hez közeli ($T_{fn} = 0,995$ hőmérsékleten) megbízhatóan mért n érték alapján.

d) A bevezetett normált fundamentális hőmérsékletskála alapján lehetővé válik például hatvány függvénnyel való közelítés, nevezetesen az alábbi sor alkalmazása.

$$n = A + B(T_{fn} - T_{fn1}) + C(T_{fn} - T_{fn2})^2 + \dots \quad (4)$$

Így, a (4) összefüggés segítségével az olvadási diagramot, MD -t, azaz az összes mozgó vízmolekula szám termikus gerjesztési energiától való függését analitikusan írhatjuk le. Az összefüggésben (a további ki nem írt tagokat illetően is) T_{fnx} illesztési paraméter, alsó indexében x a zárójel kitevőjével azonos. Az összefüggés jelen formája egyben figyelem felhívás is az egyes tagok meghatározott hőmérséklettartományban való érvényességére. Továbbá, tartományonként megadhatjuk MD változását a normált fundamentális hőmérséklettel, azaz n/T_{fn} differenciáhányadost, DMD -t,

$$n/T_{fn} = B + 2C(T_{fn} - T_{fn2}) + \dots, \quad (5)$$

tehát az adott hőmérsékleten éppen megmozduló vízmolekulák számát. Hangsúlyoznunk kell, hogy az összefüggésekben minden mennyiség, így az együtthatók is dimenzió nélküli mennyiségek: számok, tehát matematikai műveletek alkalmas szereplői.

Heterogenitás Mértéke, HeM . A második rendparaméter jelegű mennyiség, amit említettünk,

$$HeM = (B + 2C)/(1 - T_{fne}). \quad (6)$$

Megjegyezzük, hogy ez az összefüggés is rendben van dimenziók tekintetében, és HeM , illetve $B + 2C$ értékét illetően szükségünk van az illesztés eredményeire. HeM értéke pozitív szám, a kvázi ekvipotenciális molekulafelületű (kb. gömb alakú!) fehérjékre értéke zéró. HeM tehát rendparaméter jellegű mennyiségnek tekinthető. A nevező, $(1 - T_{fne})$ azt az energiatartományt jelöli ki, ahol a

hőmérséklettel változó nagyságú (heterogén potenciáeloszlású) fehérje-víz kötések vannak, $B + 2C + \dots$ pedig a két tartományban előforduló kötések számának a növekedési sebessége. A tört így a DMD függvény meredeksége, iránytangense. Fehérjékre vonatkozó értékei nem szoríthatók a 0-1 tartományba, mint ahogy a tangensfüggvény sem. A nem teljesen heterogén kötésfelületű fehérjék esetén, mint amilyenek a tapasztalat szerint a globuláris fehérjék, így a példánk is, HeM értéke értelemszerűen a plató feletti tartományra vonatkozik.

A legegyszerűbb esetekben (ide tartoznak eddigi tapasztalataink szerint a tiszta vizes oldatok), a heterogén tartományba eső fehérje-víz kötések mennyisége az illesztési tagok számától függően a következő lehet: $B(1 - T_{fne})$, illetve $2C(1 - T_{fne})$, ha mindkettő, akkor a két tag összege. Leegyszerűsítve a fehérje-víz kötések számának (makroszkopikusan a hidratáció mértékének) a meghatározását, azt a DMD diagramról közvetlenül leolvasható síkidomok, az ábrákon beszínezett területek összege (elméletben a T_{fne} -től $T_{fn} = 0,995$ -ig terjedő tartományra vett határozott integráloknak az értéke), illetve azok összege adja.

Amint (3) összefüggésünkkel kapcsolatban említettük, n_{ho} nagy pontossággal n_{he} pedig alsó határ becslésként MD -ből közvetlenül is leolvashatók. Részletekről a példánkban lesz majd szó; itt pedig lehetőséget nyújtanak a matematikai műveletek ellenőrzésére, mert a vonatkozó illesztési paramétereknek meg kell egyeznie az MD alapján leolvasottakkal. Az eljárás így önellenőrzési lehetőséget tartalmaz és így javul az adatok megbízhatósága.

Az analitikusan leírható MD függvény derivált alakjának, DMD -nek a meghatározása lehetővé teszi a fehérjemolekulához is kötött vízmolekulák mozgását gátló potenciálgátak energiaeloszlásának egyedüli és egyedi feltérképezését. Az olvadási diagramok értelmezéshez szükséges elemeket felhasználva jelen munkánk célkitűzése egyszerűen megfogalmazható. Nevezetesen, mérési eredményeink mélyebb, termodinamikai értelmezése. A példák, melyeket bemutatunk a sokak által vizsgált és globuláris standardnak tekinthető UBQ, a lizozim, a -kazein és a BSA fehérjék vizes oldatai.

3. A mintafehérjék és a rajtuk kapott eredmények

A kisméretű UBQ molekula, 76 aminosavból áll, központi szerepet játszik abban, hogy a sejtek vezéreljék azon saját fehérjéik megsemmisítését, amelyekre már nincs szükségük. Az UBQ molekula a feleslegessé vált fehérjékhez kapcsolódik, és jelzi a sejtnak, hogy ezek a megjelölt fehérjék szétbonthatók. Az UBQ megtalálható minden eukarióta sejtben, szerte a testben.

A lizozim fontos szerepet játszik az immunrendszer működésében, elsősorban a szervezet „kapuinál” (száj, szem, orr). Megtalálható a könnyben, a nyálban, a verejtékben, az anyatejben, az orrváladékban és a gyomornedvben egyaránt. Egyes növényekben (pl. torma) is előfordul. Az emlősök lizozimjai csak kis mértékben különböznek egymástól, mindegyikük 129 aminosavból felépülő polipeptid.

A tehéntej négyféle kazeint tartalmaz, közöttük a β -kazein a második leggyakoribb fehérje, 209 aminosavból áll, a micellaképződésben érintett, és fontos biológiai aktivitást mutat az immun-, szív- és ér-, gyomor-bél-, és a központi idegrendszerben. A β -kazein a tej teljes fehérjetartalmának 27%-át adja.

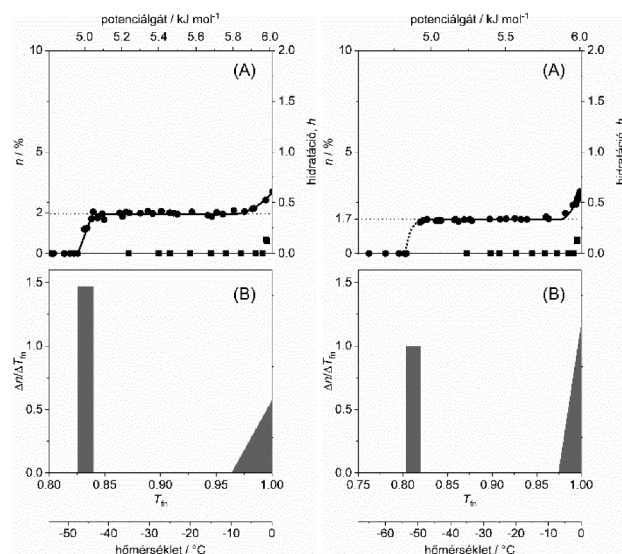
Szérumalbuminból, így szarvasmarha szérumalbuminból (BSA) is a legnagyobb mennyiség a vérplazmában van. Nagy molekula, 607 aminosav alkotja. A zsírsavakat szállítja a vérben, és sok más vízben oldhatatlan molekulát is meg tud kötni. Sok gyógyszermolekulához is kötődik, mint pl. az ibuprofenhez, és erőteljesen befolyásolja a testben történő szállításukat.

Mind a négy molekulát széleskörűen használják nem specifikus fehérjeként tudományos kutatások modellanyagaként.

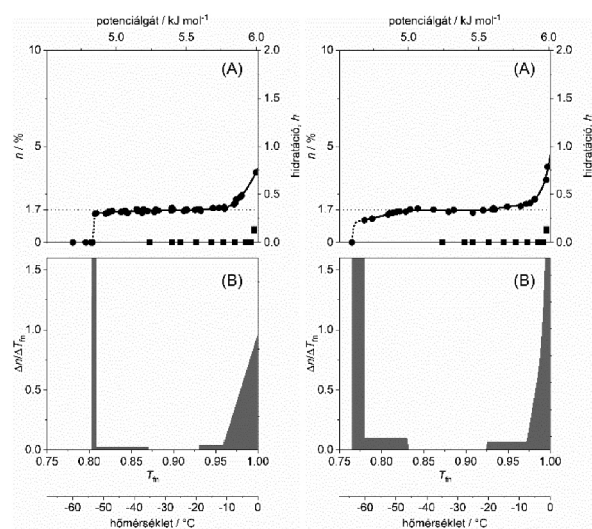
A 3. és 4. ábrán az (A) részekben tiszta vízben oldott fehérjéken mért MD -ket, a hozzá referenciának használt tiszta vízben mért hasonló görbéket, a (B) részekben pedig a fehérje oldatokra vonatkozó derivált görbéket (DMD) mutatjuk be. Mérési eredményeink eredete UBQ esetén publikációnk⁷, illetve lizozim, β -kazein és BSA esetén pedig saját, csak konferencia kiadványokban bemutatott eredményeink. A mérőberendezésre és a mérés részleteire vonatkozó információk említett cikkünkben, és könyvfejezetekben^{4,5} találhatóak.

Konkrét kísérleteink jellemzését két lényeges sajátság megemlítésével kívánjuk kiegészíteni. Méréseink zárt mintatérben, termodinamikailag állandó térfogatban történtek, tehát melegítés során a hőközléshez nem kapcsolható térfogati munkavégzés. (A jég olvadása – egyébként is, anomális módon – térfogatcsökkenéssel jár.) A második jellegzetesség, hogy méréseink nagy része még akkor történt, amikor az értelmezés általunk bevezetett új módszerében támasztott magas követelmények még nem merülhettek fel. Ezzel magyarázható a mérési pontokban helyenként mutatkozó egyenetlen sűrűség. Ez a hiányosság levont következtetéseinket azonban nem befolyásolja.

A 3. ábrán két fehérje, az UBQ (baloldal) és a β -kazein (jobboldal) vizes oldatán mért eredményeket mutatjuk be. A 4. ábrán a másik két molekula (baloldal lizozim, jobboldal szarvasmarha szérumalbumin) vizes oldatán mért eredményeket láthatjuk. A fejezet végén az 1. táblázatban együtt mutatjuk be mind a négy molekula jellemző tulajdonságait.



3. Ábra. Kétszer desztillált vízben oldott UBQ és β -kazein fehérje olvadási diagramja (MD) (fekete körök) és a lefagyasztott oldószer, desztillált víz hasonló körülmények között felvett olvadási görbéje (fekete négyzetek) látható az ábra (A) részein. A baloldali ábra az UBQ-en, jobboldali ábra a lizozimon mért eredményeket mutatja. Mindkét fehérjén, a jobboldali ordinátákon a hagyományos hidratációs értéket is feltüntettük – a cél a makro- és mikro-jellemzők összehasonlítása. A (B) részekben a DMD görbék láthatók. Az ábrák $T_m = 0,995 - 1,00$ ($-2 - 0$ °C) tartományában nincs megbízható mért adat. Az ábrákon az (A) részekben az alsó $T_m = 0,81-0,84$ közötti részén a mért pontok kis száma és a tartomány nagyon kis szélessége azt sugallja, hogy a tartomány minden n értékét azonosnak tekintjük, és a (B) részekben a feltehetően normál eloszlást téglalappal közelítjük.



4. Ábra. Kétszer desztillált vízben oldott lizozim és BSA fehérje olvadási diagramja (MD) (fekete körök), és az oldószer (víz) olvadási görbéje (fekete négyzetek) láthatók az ábrák (A) részein. A (B) részen a DMD görbékét tüntettük fel. Az ábra $T_m = 0,995 - 1,00$ ($-2 - 0$ °C) tartományában nincs megbízható mért adat. A jobboldali ordinátán a hagyományos hidratációs értékeket tüntettük fel. A cél a makro- és mikro-jellemzők összehasonlítása. Az ábrán az alsó $T_m = 0,77-0,87$ közötti részén a mért pontokat két tartományra oszthatjuk és a derivált ábrázolásban (a 3. ábraszöveg indoklásához hasonlóan) itt két téglalappal közelítjük.

3.1. A 3. és 4. (A) ábráról leolvasható információ

A fekete négyszögek a jég-víz fázisátalakulás mikroszkopikus képét mutatják.

Mit várnánk egy végtelen nagyságú (elvileg periodikus határfeltétellel rendelkező) abszolút tisztaságú vízminta esetén, feltéve, hogy minden vízmolekula azonos környezetben, hidrogénkötésekkel kapcsolódik a szomszédjaihoz? Egyetlen, végtelen iránytangensű lépést $T_{fn} = 1,00$ és $E_a = 6,01$ kJ/mol gerjesztési energiánál (0,00 °C-on), ahol a tetraédres szimmetriájú környezetben lévő vízmolekula minden kötése egyszerre olvad meg. A végtelen iránytangensű lépés helyett, nem sokkal 0 °C fok alatt ($T_{fn} = 0,995$ környékén) már mozgó vízmolekulákat detektálunk. Ennek több oka lehet. A mintánk nem végtelen nagy, és a kisméretű minta felületén lévő molekulák környezete és az így a fellépő kölcsönhatások sem azonosak a tömbi környezetben lévő vízmolekuláival. Másodsor, a minta nem abszolút tisztaságú, a szennyezések környezete sem azonos a tiszta környezetben lévőkével. Harmadsor, a minta hőmérsékletét a mérés során $\pm 0,1$ °C tartományban tudjuk kézben tartani. A mért hőmérsékletek ilyen határozatlansággal értendők, 0 °C környezetében pedig nem tüntettük fel azokat.

4. A fehérjék vizes oldataira vonatkozó eredmények

A 3. és 4. ábrán bemutatott olvadási diagramok alapján a globuláris fehérjék olvadása három jól megkülönböztethető tartományra bontható. Az első a legalacsonyabb hőmérsékleten felvett (téli körökkel jelzett) olvadási tartomány (kezdeti $T_{fns} = 0,78$ BSA esetén és $T_{fns} = 0,83$ UBQ esetén) azt a hőenergia befektetést (termodinamikai jelöléssel dQ -t) mutatja, ami részben a fehérjéhez is kötött vízmolekulák megmozdításához szükséges. Ez a szűk energiatartomány (UBQ és α -kazein esetén $E_{a,s} = 4,93$ - $5,00$ kJ/mol) az első hidráthéj kötési energiájának kismértékű (lizozim és BSA esetén $E_{a,s} = 4,69$ - $4,85$ kJ/mol értékű, nagyobb és két szakaszra osztható) heterogenitására jellemző. Ez az UBQ és α -kazein esetén közel azonos elemekből álló, lizozim és BSA esetén még mindig szűk, de kétkomponensű potenciáltér a lehetséges H-hidak sajátságára emlékeztet¹⁶⁻¹⁸, és nagymértékben különbözik a modellek szerinti, erősen távolságfüggő (pl. Coulomb-, van der Waals-típusú) potenciáloktól. A tartományban lévő fehérje-víz kötések n_{ho} számát a platón mért n -ek átlaga, illetve a (B) részen a vonatkozó alsó energiatartományra eső síkidom(ok) területe (a határozott integrál értéke, téglányösszege) adja. A fehérjékre jellemző különbség a mintafehérjék kémiai összetételétől (elsőrendű szerkezettől) függő sajátság, pontos kimérésük és értelmezésük a H-hidak sajátságairól nyújt majd további lényeges információt.

Növelve a hőmérsékletet, a második szélesebb tartomány, a plató (kiterjedése UBQ esetén $T_{fno} = 0,83$ -tól $T_{fne} = 0,96$ -ig, α -kazein esetén $T_{fno} = 0,82$ -tól $T_{fne} = 0,97$ -ig, lizozim esetén $T_{fno} = 0,86$ -tól $T_{fne} = 0,93$ -ig, BSA esetén $T_{fno} = 0,84$ -tól $T_{fne} =$

$0,93$ -ig tart). Ez az a tartomány, ahol a 3. és 4. ábra (B) részein a n/T_{fn} értéke 0 (zéró). A plató nagyon lényeges mondanivalót hordoz. Ebben a gerjesztési energiatartományban n nem változik, tehát nem mozdulnak meg újabb vízmolekulák, mert nem léteznek olyan vízmolekulák, amelyek ekkora energiával kötődnek a fehérjéhez (hidrofób hatás¹⁶). Feltételezzük, hogy az eredetileg itt lévő H-hidak kötik gombolyaggá (feltekeredetté) a fehérjemolekula globuláris/rendezett részét. A tartományban befektetett hő (dQ) belső energia növelésre (dU), a már forgó vízmolekulák forgássebességének növelésére fordítódik, amint azt az UBQ-en végzett DSC méréseket is tartalmazó munkánkban⁷ valószínűsítettük.

Tovább növelve a hőmérsékletet T_{fne} -hez, vagyis a plató végéhez érünk. Itt kezdődik a harmadik energiatartomány, ahol a víz-víz és a fehérje-víz kötések eredője közelít a tiszta vízben lévő értékhez, feltehetően a fehérjemolekula víznek jobban kitett részein. Mérhető kiterjedése UBQ esetén $T_{fne} = 0,96$ -tól $T_{fn} = 0,995$ -ig és BSA esetén $T_{fne} = 0,93$ -tól $T_{fn} = 0,995$ -ig tart. A felső határhoz tartozó gerjesztési energia érték 5,98 kJ/mol, az alsó határok T_{fne} alapján UBQ esetén 5,77 kJ/mol, BSA esetén pedig 5,57 kJ/mol (a további két vizsgált fehérje jellemzői az 1. táblázatban található). Itt n hőmérsékletfüggését a hatványfüggvény magasabb kitevőjű tagjaival tudjuk leírni. A heterogén kötési tartomány termodinamikai értelmezése lényegesen különbözik a platóval kapcsolatban mondottaktól. Először is n , a fehérjéhez kötött víz mennyisége (amit itt mi közvetlenül megmérünk) a melegítés következtében folytonosan növekszik. Ennek megfelelően változik a már megolvadt kötött víz térfogata, dV változik (termodinamikában elfogadott jelöléssel) a rendszert jellemző entrópia, dS , és entalpia, dH , valamint az összes többi állapotfüggvény (dF : szabadenergia, dG : szabadentalpia, és változik a kémiai potenciált, μ -t tartalmazó $dn \cdot \mu$ tag) is. A részleteket illetően Nagy Károly könyvére, különösen annak 10. és 11. fejezetére utalunk¹⁹. A többváltozós függés az itt levont következtetéseinket nem befolyásolja, (mert a dU belső energia változását, a molekuláris mozgás létezését az NMR jel lassan lecsengő komponense közvetlenül bizonyítja, és sajátságait meghatározza). Határozottan felhívja viszont a figyelmet a nagymértékben rendezetlen, valamint a puffertelt oldatok rendezetlenségének/heterogenitásának az értelmezésével kapcsolatos gondokra. Ezeknél a fehérjéknél a heterogén tartományban kötött vízmolekulák kötéseiben a szomszédos vízmolekulákkal és nem a fehérjével való kötések kapnak nagyobb hangsúlyt, valamint a van der Waals-típusú kötések egyéb változatai^{16-18,20}. Nagyszámú fehérje és aminosav vizes oldatain végzett mérés (hangsúlyozottan az NMR relaxációs idők mérési) eredményének az elemzése vezethet csak a fellépő kötések természetének mélyebb feltérképezéséhez.

Minden adat rendelkezésünkre áll, így a 3. és 4. ábráról leolvasható jellemzőket, és az általunk bevezetett rendparamétereket az 1. táblázatban összefoglalhatjuk.

1. Táblázat. A vizsgált fehérjék olvadási diagramjának jellemzői. T_{ins} : a molekuláris mozgás indulása, T_{ino} : a plató kezdete, T_{inc} : a plató vége, HeR : az első, valamint a többi hidráthéj olvadáspontjának arányán alapuló heterogenitási arány, n_{ho} : homogénen kötött vízmolekulák száma, n_{he} : heterogénen kötött vízmolekulák száma, HeR_n : a hidráthéjak nagyságán alapuló heterogenitási arány, HeM : heterogenitási mértéke.

Protein	T_{ins}	T_{ino}	T_{inc}	n_{ho}^b	HeR	$n_{\text{he}}^{b,c}$	HeR_n^c	HeM^c
UBQ	0,82	0,83	0,96	226(3) ^a	0,23(1)	>102(33)	≈0,3	≈241
lizozim	0,81	0,86	0,93	267(2)	0,49(9)	>272(26)	≈0,50	≈317
β-kazein	0,82	0,82	0,97	433(3)	0,142(5)	>249(25)	≈0,56	≈1828
BSA	0,78	0,83	0,93	1290(17)	0,46(3)	>1345(46 8)	≈0,51	≈10 ⁵

^a a zárójelbe tett szám a mérési hiba az utolsó szám nagyságrendjében, az első három oszlopban értéke 0,005

^b mol H₂O/mol fehérje

^c az adatok alsó határ becslés eredményei

Első közelítésben, a rendezetlen gerjesztési energiatartományok szélessége alapján kijelenthetjük, hogy globuláris molekuláink bizonyos, konkrétan 14-49% mértékben rendezetlenek.

A kvázi homogén kötési energiatartományban, más szóval az első hidráthéjban a fehérje-víz kötések n_{ho} (platón is ellenőrzött!) mért számának a realitását többre értékelhetjük, ha azokat összehasonlítjuk a fehérjét felépítő aminosavak hidratációjára vonatkozó klasszikus ismeretekkel²¹⁻²³.

UBQ esetén az első hidráthéjban a közel azonos energiával kötött vízmolekulák száma közvetlen mérésünk szerint $n_{\text{ho}} = 226(3)$. A heterogén kötések tartományában alsó határként további $n_{\text{he}} = 77(33)$ kötött vízmolekulával számolhatunk. A kettő összege 303(33), az egy fehérje molekulára jutó kötött vízmolekulák mért száma. Összeadva az UBQ molekula lehetséges elméleti H-hídjainak számát²¹⁻²³, úgy 444 adódik. Ez a szám az összes mért kötött víz számához esik közel.

-kazein esetén az első hidráthéjban a közel azonos energiával kötött vízmolekulák száma közvetlen mérésünk szerint $n_{\text{ho}} = 433(3)$. A heterogén kötések tartományában alsó határként további $n_{\text{he}} = 388(25)$ kötött vízmolekulával számolhatunk. A kettő összege 821(25) az egy fehérje molekulára jutó kötött vízmolekulák mért száma. Összeadva a -kazein molekula lehetséges elméleti H-hídjainak számát²¹⁻²³ úgy 539 adódik. Ez a szám láthatóan az $n_{\text{ho}} = 433(3)$ mért értékhez esik közelebb, és nem az összes kötött vízmolekula számához.

Lizozim esetén az első hidráthéjban a közel azonos energiával kötött vízmolekulák száma közvetlen mérésünk szerint $n_{\text{ho}} = 267(2)$. A heterogén kötések tartományában alsó határként további $n_{\text{he}} = 272(26)$ kötött vízmolekulával számolhatunk. A kettő összege 539(26), az egy fehérje molekulára jutó kötött vízmolekulák mért száma. Összeadva az lizozim molekula lehetséges elméleti H-hídjainak számát²⁰⁻²² úgy 810 adódik. Ez a szám az összes mért kötött víz számához esik közel.

BSA esetén az első hidráthéjban a közel azonos energiával kötött vízmolekulák száma közvetlen mérésünk szerint $n_{\text{ho}} = 1290(17)$. A heterogén kötések tartományában alsó határként további $n_{\text{he}} = 2000(150)$ kötött vízmolekulával számolhatunk. A kettő összege 3290(167) az egy fehérje molekulára jutó kötött vízmolekulák mért száma. Összeadva az BSA molekula lehetséges elméleti H-hídjainak számát²¹⁻²³ úgy 1725 adódik. Ez a szám az $n_{\text{he}} = 2000(150)$ mért értékhez esik közelebb, és nem az összes kötött vízmolekula számához.

A lehetséges elméleti értékeket a mért értékekkel való összehasonlítás végett közöltük, a hasonlóságokból és az eltérésekből következtetést most nem kívánunk levonni.

Hangsúlyoznunk kell viszont, hogy a táblázat első négy oszlopában közvetlenül mért értékek szerepelnek, és a rendezettség/rendezetlenség arányára, az általunk bevezetett rendparaméterek számszerű értéket adnak. Az egy aminosavra jutó közvetlenül (első szomszédként) kötött vízmolekula-szám (n_{ho} /aminosav-szám) UBQ esetén 226/76 $\cong 3$, lizozim esetén 267/129 $\cong 2$, -kazein esetén 433/209 $\cong 2$ valamint 1290/607 $\cong 2$ BSA-nál. Az n_{ho} /aminosav számok egész számokkal való azonosság (≅ 2, és 3), illetve UBQ esetén a többiektől való markáns eltérése (≅ 3) elgondolkodtat és további, a molekulák nagyságával, aminosav-összetételével és jellemzőivel kapcsolatos kérdés feltevését sugallja.

5. Rövid összefoglalás és kitekintés

Korábbi mérési eredményeinket újraértelmezve meghatároztuk a fehérjemolekulához is kötött vízmolekulák mozgását gátló potenciálgátak energieloszlását négy standard globuláris szerkezetűnek tekintett – UBQ, lizozim, α-kazein, és BSA – fehérje lehűtött és egyensúlyi állapotain keresztül lassan felmelegített tiszta vizes oldatán. A globuláris/rendezett és az oldószernek nagyobb mértékben kitétt/rendezetlen fehérjemolekula-részek arányaira és az utóbbi mértékére, valamint a vízmolekulák mozgását gátló potenciálgátak energiaviszonyaira vonhattunk le kvantitatív következtetéseket. Valószínűsítettük a H-hidak első hidrát héj kialakításában játszott domináns szerepét. A bemutatott fehérjék vízkötési tulajdonságainak a feltérképezése távolról

sem az egyedüli területe az eljárás alkalmazhatóságának. Megemlítünk néhány további lehetőséget erre, például a NaCl-ot is tartalmazó standard puffertelt oldószer fehérjemolekula-tulajdonságokra gyakorolt hatásának a meghatározását. A NaCl-ot tartalmazó puffer hatását a vízzel-érintkező felület megváltozásán keresztül detektáljuk. A változás olyan irányú, ami az elfogadott terminológia szerint rendezetlenebbé teszi a molekulákat. Megnöveli a víz (feltehetően még ezenkívül más kismolekulák) számára a hozzáférhető molekulafelület nagyságát.

Az eljárás nyújtotta további lehetőségek például a molekulák közötti kölcsönhatás, makromolekulák és aggregátumok, valamint magasabb rendű struktúrák kialakulásának gyors roncsolásmentes mérése, továbbá szilárd fázisú minták (pl. gyógyszerek) nedvesség-tartalmának a meghatározása.

Köszönetnyilvánítás

E helyen is köszönetünket fejezzük ki mindazoknak, akik a felsorolt publikációinkban társszerzőként munkánkban részt vettek, továbbá azon intézményeknek, itthon és külföldön, amelyek azt támogatták.

Hivatkozások

1. Tompa, K.; Bokor, M.; Han, K.-H.; Tompa, P. *Intrinsically Disordered Proteins* 2013, *1*, 77–86. <https://doi.org/10.4161/idp.25767>
2. Grüner, Gy.; Tompa, K. *Kémiai Közlemények*, **1968**, *30*, 315–356.
3. Slichter C. P. *Principles of magnetic resonance*. Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 1, **1990**. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09441-9>
4. Tompa, K.; Bokor, M.; Tompa, P. *In Instrumental Analysis of Intrinsically Disordered Proteins: Assessing Structures and Conformation*; Uversky, V.; Longhi S. Eds.; John Wiley, & Sons, **2010** <https://doi.org/10.1002/9780470602614>
5. Tompa, K.; Bokor, M.; Tompa, P. *In Intrinsically Disordered Protein Analysis: Volume 1, Methods and Experimental Tools; Methods in Molecular Biology*, vol. 895 V. N. Uversky and A. K. Dunker Eds.; Springer Science+Business Media, LLC, **2012**. <https://doi.org/10.1007/978-1-61779-927-3>
6. Cooke, R.; Kuntz, I. D. *Annual Revs. of Biophys, Bioeng.* **1974**, *3*, 95-124. <https://doi.org/10.1146/annurev.bb.03.060174.000523>
7. Tompa, K.; Bánki, P.; Bokor, M.; Kamasa, P.; Lasanda, G.; Tompa, P. *Biophys. J.* **2009**, *96*, 2789–2798. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2008.11.038>
8. Csizmók, V.; Bokor, M.; Bánki, P.; Klement, E.; Medzihradzky, K. F.; Friedrich, P.; Tompa, K.; Tompa, P. *Biochemistry*. **2005**, *44*, 3955–3964. <https://doi.org/10.1021/bi047817f>
9. Hazy, E.; Bokor, M.; Kalmar, L.; Gelencser, A.; Kamasa, P.; Han, K.-H.; Tompa, K.; Tompa, P. *Biophys. J.* **2011**, *101*, 2260–2266. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2011.08.052>
10. Tompa, P.; Bánki, P.; Bokor, M.; Kamasa, P.; Kovács, D.; Lasanda, G.; Tompa, K. *Biophys. J.* **2006**, *91*, 2243-2249. <https://doi.org/10.1529/biophysj.106.084723>
11. Tompa, K.; Bokor, M.; Verebélyi, T.; Tompa, P. *Chem. Phys.* **2015**, *448*, 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.12.008>
12. Tompa, K.; Bokor, M.; Ágner, D.; Iván, D.; Kovács, D.; Verebélyi, T.; Tompa, P. *ChemPhysChem*. **2017**, *18*, 677–682. <https://doi.org/10.1002/cphc.201601136>
13. Kittel, C.; Kroemer, H. *Thermal Physics*, W. H. Freeman, San Francisco, **1980**; Appendix B. Temperature Scales, p. 445. <https://doi.org/10.12691/ijp-2-6-2>
14. Waugh, J. S.; Fedin, E. I. *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)*. **1962**, *4*, 2233-2237. English translation *Sov. Phys. Solid State*. **1963**, *4*, 1633-1636.
15. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 97th Edition, Haynes, W. M., Editor-in-Chief; CRC Press, Taylor & Francis Group, **2016**. ISBN-13: 978-1498754286
16. Atkins, P.; de Paula, J. *Physical Chemistry*, 9th edition., Oxford University Press, Oxford, **2010**. ISBN-13: 978-1429218122
17. Chaplin, M. *Water's hydrogen bond strength*. **2007**, arXiv:0706.1355 [cond-mat.soft].
18. Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U)
19. Nagy, K. *Termodinamika és statisztikus mechanika*. Tankönyvkiadó, Budapest, **1991**. ISBN: 963-18-3562-6
20. Persegian, V. A. *Van der Waals Forces, A handbook for Biologists, Chemists, Engineers and Physicists*; Cambridge, University Press, **2006**. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511614606>
21. Kuntz, I. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 514-516. <https://doi.org/10.1021/ja00731a036>
22. Bizzarri, A. R.; Wang, C. X.; Chen, W. Z.; Cannistraro, S. *Chem. Phys.* **1995**, *201*, 463-472. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(95\)00267-7](https://doi.org/10.1016/0301-0104(95)00267-7)
23. Matsuoka, D.; Nakasako, M. *Chem. Phys.* **2013**, *419*, 59-64. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.12.040>

Globular proteins – melting diagrams of aqueous solutions, thermodynamic interpretation

A novel thermodynamic method is presented, applicable in the characterization of aqueous protein solutions. The method is based on measurements and evaluation of the two-component wide line ^1H NMR free induction decay (FID) signal and its Fourier transformed spectrum. We also provide the definition and description of key elements of the procedure conceived for the thermodynamic interpretation of such results. The essential elements are the fundamental temperature, order/disorder parameters based on molecular dynamics/mobility, heterogeneous and homogeneous binding regions, etc. This interdependent experimental and

theoretical treatment provides direct experimental data on the potential energy surface of protein molecules.

The usefulness and merits of our approach are demonstrated through four globular structured protein examples, like ubiquitin, lysozyme, α -casein, and bovine serum albumin. These proteins were selected because of their widespread utility in protein research. We provide a detailed analysis and interpretation of data recorded earlier on aqueous protein solutions.

As a first step of experiment, the solutions are cooled as fast as possible and then slowly warmed up through thermal equilibrium states. In these states NMR FID signals generated by a simple 90° pulse were detected. The characteristics of FID give direct information about the mobility states of the protein molecules. FID amplitudes extrapolated to zero time give the number of resonant nuclei and spectra provide information about the motional states. The amplitudes and the spectral characteristics are directly measurable quantities. These properties are collected in a wide temperature range and provide independent information sources. Molecular motion produces narrowing of the wide line NMR spectrum, which phenomenon serves as the simplest information source and it is independent of the amplitude values of the FID signals.

The temporal behavior of the slowly decaying FID component proves clearly that during heating the internal energy changes and that there do exist molecular motions. The characteristics of the motion can be determined by the analysis of this component. Thermal distributional data of the amounts of mobile entities yield direct, thermodynamic, molecular level information.

We introduced and use energy based description of the measured thermal properties. Characteristics of the distribution of potential energy barriers inhibiting the rotational movement of water molecules bound to the water-accessible surface of protein molecules are provided by this description. The amount of mobile hydration water as a function of the normalized fundamental temperature gives a melting diagram. Melting diagrams provide special characterization of the proteins, they are a kind of rough-sketch of them. We can deduce quantitative conclusions about the ratios of the globular (ordered) and the more solvent exposed (disordered) regions of the protein molecules, and also about the energy relations of the protein-water interactions. We suggest that the short range forces (i.e. hydrogen bonds) play dominant roles in the formation of the first hydrate shell.

Melting of a globular protein solution takes place in three steps. First, water molecules in the first hydrate layer of the protein gradually arrive at a mobile state at the lowest potential barriers. In some cases, this happens in two stages,

referring to two different types of hydrogen bridges. Other interaction types than hydrogen bonds (e.g. Coulomb or van der Waals interactions) probably do not exist here.

The second step of melting is the plateau section of the melting diagram. There is no change in the number of moving water molecules, this constant region corresponds to the globular part of protein. The heat put in at this stage results in elevated internal energy, and a higher rotational speed of mobile water molecules.

The third step of melting is the potential range starting at the higher end of the plateau. A disordered region starts here, and van der Waals interactions are probably characteristic in these regions. The interaction strengths are very near to that of the water-water hydrogen bonds in bulk water. Most possibly, those parts of the protein molecule which are most accessible to water molecules are involved in this process.

It can be stated that these “globular” proteins are disordered to some definite, though small degree. The extent of disorder ranges from 0.14% to 0.49% in the presented proteins.

The introduced experimental and interpretational procedures based on wide line NMR measurements are applicable usefully by far not only to map the protein-water binding characteristics of protein solutions. The rapid non-disruptive measurement and the data interpretation had already opened a novel avenue to study inter- and intramolecular interactions and to determine the moisture content of solid-phase protein samples.

In the outline of our present work we listed some additional possibilities. Three of these are i) the possibility to directly demonstrate the interaction between different molecules (e.g. protein and drug), ii) the possibility of direct, non-destructive measurement of the different bonds between identical molecules (oligomeric and amyloid connections), and iii) to determine the effect of a standard solvent (often NaCl containing) on the structure and properties of protein molecules. The bonding heterogeneities of these systems make the analysis and interpretation to a not so easy, straightforward task at present. The van der Waals type interactions of water are realized with other molecules too (e.g. sugar, carbohydrate), not only with the protein.

Kénorganikus kémiai kutatások az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén, 1953-2012.

Témavezető: Dr. Kucsman Árpád professzor

RUFF Ferenc, JALSOVSZKY István, RÁBAI József, SZABÓ Dénes*

ELTE Szerves Kémiai Tanszék, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

Kucsman Árpád 1927-ben született Budapesten. Személyiségét és tudományos pályafutását döntő mértékben befolyásolták a farsori gimnáziumban (1937-1945) és az Eötvös Kollégiumban (1945-1950) eltöltött évei. Egyetemi tanulmányait az Eötvös Loránd Tudományegyetemen végezte (1945-1949). Diplomájának megszerzése után az ELTE Szerves Kémiai Tanszékére került. Kezdetben Müller Sándor professzor munkatársa volt a propenil-oldalláncú fenoléterek dimerizációjával kapcsolatos témában. Szerkesztőként azonban hamarosan bekapcsolódott Bruckner Győző professzor Szerves Kémia tankönyvének megírásába. A tankönyvírással kapcsolatosan felmerült probléma keltette fel érdeklődését a kénorganikus kémia iránt, és 1953-tól ez a téma vált fő kutatási területévé. Tudományos pályája egyenes ívben folytatódott. 1959-ben doktorált és adjunktusi kinevezést kapott, 1965-ben megszerezte a kémiai tudomány kandidátusa címet és kinevezték egyetemi docenssé, 1972-ben megvédte akadémiai doktori értekezését, és egyetemi tanárrá nevezték ki. 1971-ben a nyugdíjba vonuló Bruckner Győző professzor után Kucsman Árpád lett a Szerves Kémiai Tanszék vezetője. Ezt a funkciót 1993-ig töltötte be. 1997-ben nyugdíjba vonult,



1998-ban professzor emeritus címet kapott, 2007-ben az Eötvös Loránd Tudományegyetemen honoris causa professzori címmel tüntették ki. Érdeklődése a tanszéki oktatási problémák és kénkémiai kutatások iránt, a későbbi években gyengülő egészségi állapota ellenére, 2012-ben bekövetkezett haláláig töretlenül megmaradt. A Kucsman Árpád professzor által vezetett kutatócsoport kénorganikus kémia terén elért tudományos

eredményeit, témák szerint csoportosítva, a következők szerint foglalhatjuk össze.

1. Szulfiliminek szerkezete

A kénorganikus kémiai kutatások egy kötéselméleti problémából indultak ki. Az RR'SX típusú kénvegyületek nem planáris, királis szerkezete alapján általánosan elfogadottá vált az a nézet, hogy az S és X atomok közötti kötés dipoláris (S⁺-X⁻) jellegű. Kucsman professzor 1953-ban megjelent dolgozatában¹ viszont kifejtette, hogy a háromligandumos kénvegyületek piramisos szerkezete a kénatom *d* és az X atom *p* pályája közötti kettős kötés (S=X) kialakulása mellett is értelmezhető. Stabilis RR'SX típusú vegyületek sorába tartoznak pl. a szulfoxidok (RR'S=O) és a szulfiliminek (RR'S=NQ; Q = ArSO₂, COCHCl₂). Kötéselméleti kutatások céljára különösen az utóbbi vegyületcsoport mutatkozott alkalmasnak. Ha ugyanis a kén- és nitrogénatomok közötti kettős kötés körüli rotáció gátolt, akkor a szulfilimineknél egyrészt cisz-transz izoméria (1,2), a kénhez kapcsolódó azonos R=R' csoportokkal szubsztituált gauche konformációjú származékoknál pedig királis szerkezetek (3,4) kialakulásával lehet számolni (1.ábra.)

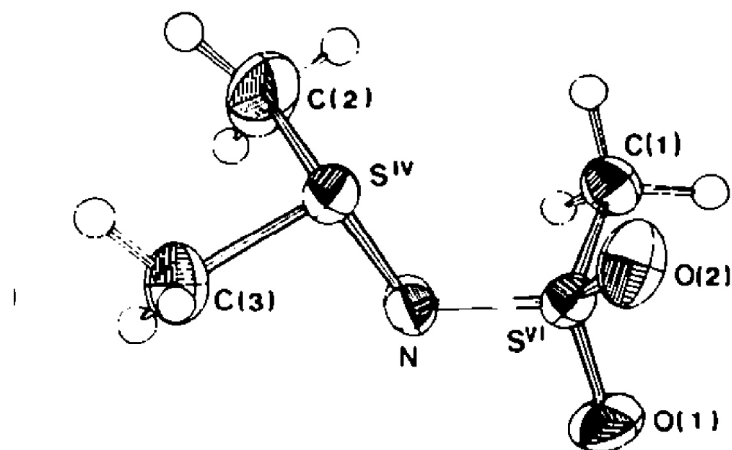
Mivel a klasszikus preparatív kémiai módszerek alkalmazása a sztereoizomerek szétválasztása és kimutatása terén nem vezetett eredményre,²⁻⁸ a csoport figyelme a szulfiliminek kötésrendszerének felderítésére az IR, UV és NMR spektroszkópia, valamint a röntgendiffrakció és a kvantumkémia felé fordult. A szulfiliminek IR spektrumában^{9-11,16,36} az SN kötés vegyértékrezgéséhez rendelhető sávok frekvenciája [RR'SNSO₂Ar: (SNS) = 950 cm⁻¹, RR'SNCOCHCl₂: (SN) = 800 cm⁻¹] arra utal, hogy a kén és a nitrogén atomok között *dπ-pπ* kötés alakul ki. Ez a kötés azonban a kötésfrekvenciák összehasonlítása alapján szulfoxidok analóg kötésénél polárisabb [RR'SO: *i*(SO) = 1050 cm⁻¹].



Q = ArSO₂, COCHCl₂

1. Ábra. A szulfiliminek lehetséges szerkezete.

* Tel.: +36 1 372 2500; e-mail: szabad@elte.hu



2. Ábra. Az S,S-dimetil-N-metil-szulfilimin röntgendiffrakciós szerkezete.

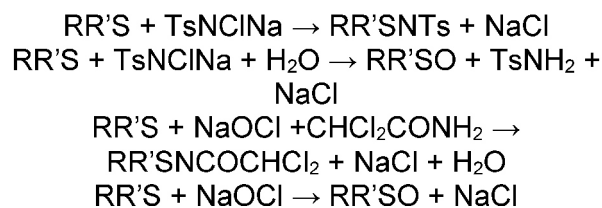
A $\text{Me}_2\text{SNSO}_2\text{Me}$ szulfilimin UV spektrumában¹² a kén magános elektronpárjának $n \rightarrow \pi^*$ átmenetéhez tartozó sáv 200 nm-nél kisebb hullámhossznál található, a dimetil-szulfoxid analóg abszorpciója viszont 220 nm-nél van. A szulfilimineknél a kénatom magános elektronpárjának gerjesztése tehát nagyobb energiát igényel, mint a szulfoxidoknál, ami a szulfilimineknél a kénatomjának nagyobb pozitív töltésével és $d\pi-p\pi$ kötésük nagyobb polaritásával függ össze.

Röntgendiffrakciós mérések^{14,15,23,25,30,32,50,54} is igazolták, hogy a szulfilimineknél az $\text{S}^{\text{IV}}\text{NS}^{\text{VI}}$ és az $\text{S}^{\text{IV}}\text{NC}=\text{O}$ atomokon delokalizált π -kötésrendszer alakul ki. A kötéshosszak alapján [$\text{Me}_2\text{SNSO}_2\text{Me}$: $R(\text{S}^{\text{IV}}\text{N}) = 1.63 \text{ \AA}$, $R(\text{S}^{\text{VI}}\text{N}) = 1.58 \text{ \AA}$; $\text{Me}_2\text{SNCOCHCl}_2$: $R(\text{S}^{\text{IV}}\text{N}) = 1.67 \text{ \AA}$], az SN kötések egyszeres kötésnél erősebbek. Kristályokban a molekuláknak királis gauche konformációja van jelen (2. ábra).

Az $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}$ $d\pi-p\pi$ kötés azonban ezt a konformációt nem rögzíti. NMR vizsgálatok¹⁸ szerint oldatban a $\text{Me}_2\text{SNSO}_2\text{Me}$ szulfilimin S^{IV} atomhoz kötődő metilcsoportjai ekvivalensek. Az $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}$ atomok közötti $d\pi-p\pi$ kapcsolat tehát a kötés körüli rotációt nem gátolja. Kvantumkémiai számítások^{22,26,29,34,40,45,52} szintén alátámasztották, hogy az N-szulfonil szulfilimineknél $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}$ és $\text{S}^{\text{VI}}\text{N}$ kötése az egyszeres kötésnél erősebb, a kristályrácsban megjelenő gauche konformer az egyik energiaminimumnak felel meg. A különböző konformerek közötti energiagátak viszont olyan alacsonyak, hogy oldatban az egyes konformerek rotációval szinte szabadon egymásba alakulhatnak. A $d\pi-p\pi$ kötés kialakulásakor a nitrogén p pályája a kén öt d pályája közül bármelyikkel átfedésbe kerülhet, és ez a rotáció energiagátjának csökkenését eredményezi. Az N-szulfonil-szulfilimineknél az $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}$ és $\text{S}^{\text{VI}}\text{N}$ kötések π -kötésrendje szinte független a kén-nitrogén kötések körüli elfordulás szögétől, és a konjugáció kiterjedésével csökken.

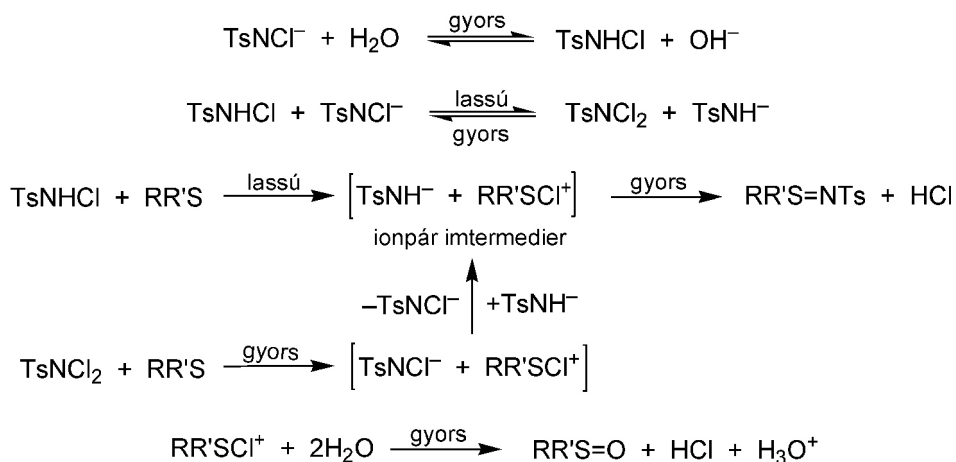
2. A szulfilimineknél képződésének mechanizmusa

A szulfilimineknél szulfidok és N-klórsavamidok reakciójában állíthatók elő.^{2,3} Az N-szulfonil-szulfilimineknél esetében N-klórszulfonamidokat (pl. klóramin-T, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCINa}$, TsNCINa), az N-acetil típusú vegyületeknél karbonsavamidot és nátrium-hipokloritot használunk a vegyületek előállítására. A reakcióban a szulfilimineknél mellett, a szulfid szerkezetétől és a reakció körülményeitől függően változó hozammal szulfoxidok is keletkeznek (3. ábra).



3. Ábra. A szulfidok és N-klórsavamidok víz tartalmazó közegben lejátszódó reakciói.

A szulfidok és N-klórszulfonamidok közötti reakciók mechanizmusának felderítésére reakciókinetikai vizsgálatokat végeztünk.^{19,20,35,38,55} Megállapítottuk, hogy a reakciók sebesség-meghatározó lépésében a pozitív klór elektrofil addíciója révén klórszulfónium kation ($\text{RR}'\text{SCI}^+$) és szulfonamidát anion (TsNH^-) ionpárt alkotó intermedierek képződnek (4. ábra). Klórozószerként az N-klórszulfonamidok (TsNHCl) és a diszproporcionálódási reakciójukban kialakuló N,N-diklórszulfonamidok (TsNCl_2) szerepelnek. A szulfilimin végtermék a szulfonamidát anion klórszulfónium kationon végrehajtott nukleofil szubsztitúciójában, a szulfoxid pedig a klórszulfónium kation hidrolízisének keletkezik.

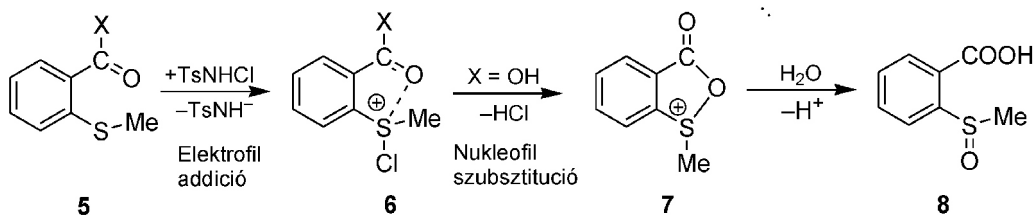


4. Ábra. A szulfidok és klóramin-T reakciójának mechanizmusa.

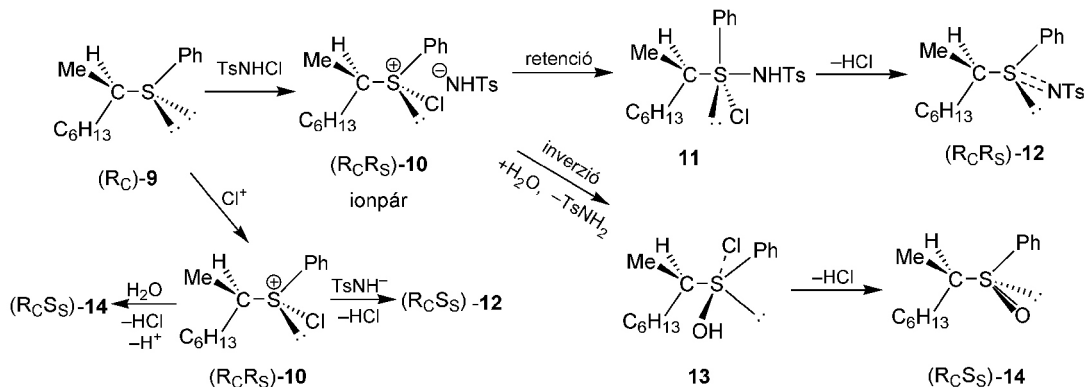
A klór elektrofil addíciójával lejátszódó reakciólépésben (5. ábra, **5**→**6**) elektrosztatikus stabilizáción és $n\text{-}\sigma^*$ jellegű delokalizáción alapuló, új típusú szomszédcsoport közreműködést észleltünk.^{42,70} A szulfidok aromás gyűrűjéhez kapcsolódó *orto* helyzetű karbonilcsoportok az oxigénatom negatív polározottságának nagyságától függő mértékben növelik a reakció sebességét. Szomszédcsoport közreműködés a termékekhez vezető nukleofil szubsztitúciós reakciólépésben is fellép. Az *orto*-karboxi-fenil szulfidok reakciójában, vizet akár csak nyomokban is tartalmazó közegben, aciloxi-szulfónium kation intermedieren keresztül csak szulfoxidok keletkeznek (**6**→**7**→**8**).

A klórszulfónium kation intermedier rendkívül kicsi stabilitása és rövid élettartama miatt a szulfilimin és szulfoxid termékek keletkezésének sztereokémiáját⁴⁹ az aszimmetrikus indukció jelenségének felhasználásával vizsgáltuk (6. ábra). Királis -szénatomot tartalmazó szulfidból [(**R_C**)-**9**] kiindulva két, klórszulfónium kation és

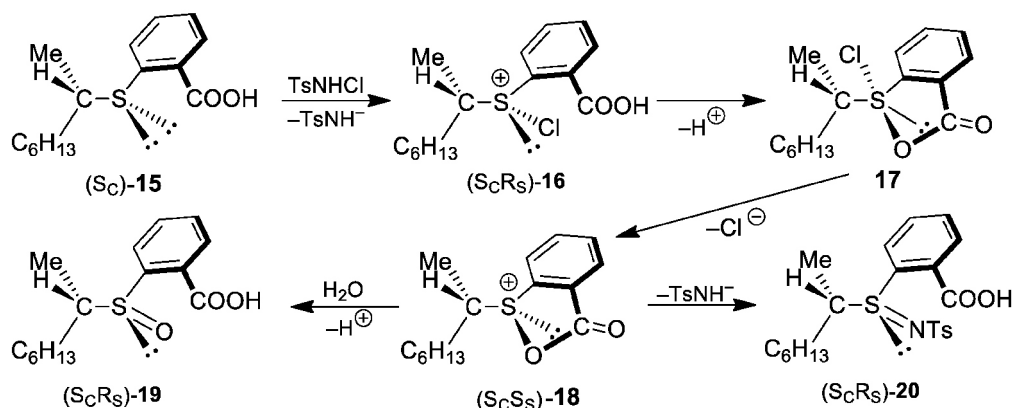
szulfonamidát anion ionpárt tartalmazó intermedier diasztereomer keletkezik [(**R_CR_S**)-**10**, (**R_CS_S**)-**10**], amelyekből a TsNH⁻ és a víz nukleofil támadásával alakulnak ki a termékek két-két diasztereomerjeinek keverékei. (A 6. ábrán csak a nagyobb mennyiségben keletkezett diasztereomereket ábrázoltuk.) A reakcióelegyek HPLC analízisével⁵¹ megállapítottuk, hogy a termékek nagyobb mennyiségben keletkező diasztereomerjei [(**R_CR_S**)-**12**, (**R_CS_S**)-**14**] a kénatomon heterokirálisak. Az eredményt azzal magyaráztuk, hogy a szulfilimin a klórszulfónium kation-szulfonamidát anion ionpárból retenciával, a szulfoxid viszont a külső nukleofil vízzel inverzióval keletkezik. Ha viszont a hipokloritot (Cl⁺) és a tozilamidat egymást követő külön lépésekben adjuk a szulfidhoz, akkor a nagyobb mennyiségben keletkező szulfilimin és szulfoxid diasztereomerek a kénatomon azonos konfigurációjúak [(**R_CS_S**)-**10** → (**R_CS_S**)-**12** + (**R_CS_S**)-**14**], homokirálisak, mert azonos sztereokémiájú hátoldali támadásban alakulnak ki.



5. Ábra. Szomszédcsoport közreműködés szulfidok és klóramin-T reakciójában.



6. Ábra. Aszimmetriás indukció királis szulfidok és klóramin-T reakciójában.



7. Ábra. Szomszédcsoport közreműködés királis szulfidok és klóramin-T reakciójában.

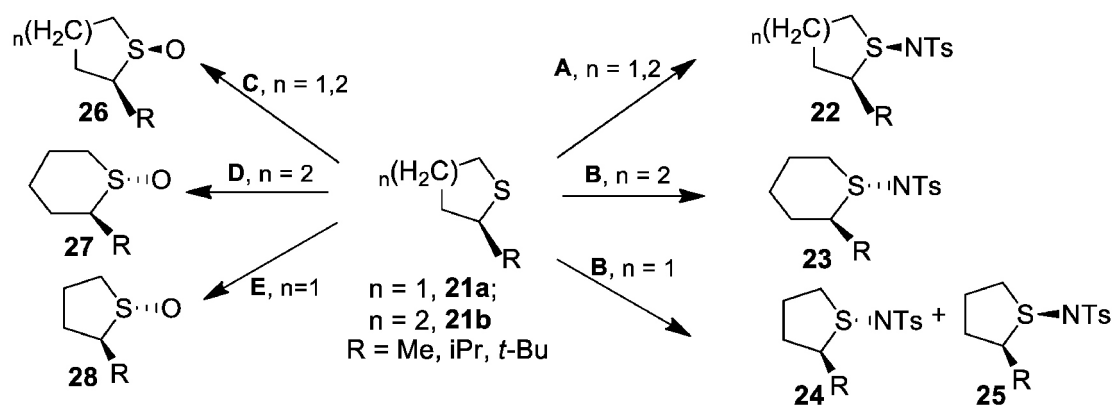
Királis -szénatomot és *ortho*-karboxi-fenil csoportot tartalmazó szulfidok [(S_C)-15] szomszédcsoport közreműködéssel lejátszódó reakciójában a termékek a kénatomot tekintve homokirálisak [(S_CR_S)-19 és (S_CR_S)-20, 7. ábra]. A szomszédos karboxilcsoport nukleofil támadása a klórszulfónium kation kénatomján megelőzi a TsNH⁻ és a víz támadását. Mindkét termék az aciloxiszulfónium kation intermedierből [(S_CR_S)-18] inverzióval keletkezik.

3. Gyűrűs szulfilimin és szulfoxid diasztereoiszomerek előállítás és szerkezete

Az aszimmetrikus indukció alkalmazásával végzett kísérletek tapasztalatait felhasználva megvizsgáltuk miként befolyásolja az öttagú gyűrűs tiolánok és a hattagú gyűrűs tiánok -szénatomjához kapcsolódó alkilcsoport a kialakuló cisz és transz szulfilimin és szulfoxid izomerek arányát^{63,64,82} (8. ábra). A 2-alkil-tiánokat (21b) klóramin-T-vel reagáltatva (B módszer) főleg transz-szulfiliminek (23) kapunk, a 2-alkil-tiolánok (21a) esetében viszont a cisz és transz izomerek (24, 25) kb. azonos arányú keveréke keletkezik. Ha viszont a klórozás első lépését *t*-butil-hipoklorittal végezzük, majd ezután adjuk hozzá a tozilamidátot (A módszer), akkor a tiánoknál és tiolánoknál egyaránt cisz-szulfiliminek (22) képződnek.

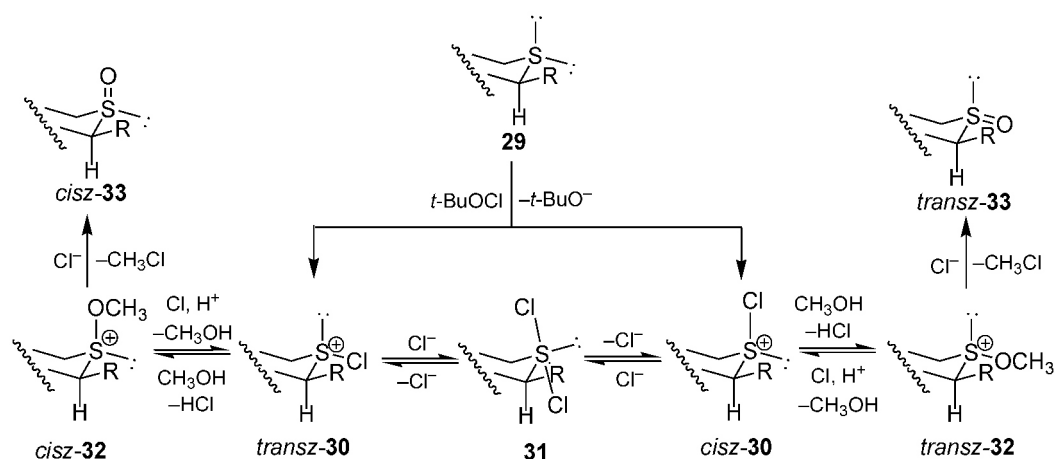
A tiánokat és tiolánokat metanolban *t*-butil-hipoklorittal, -78 °C-on klórozva, majd nátrium-karbonátot adva a reakcióelegyhez (C módszer) nagyobb mennyiségben cisz-szulfoxidok (26) keletkeznek. Tiánokat kloroformban reagáltatva *t*-butil-hipoklorittal és vízzel hidrolizálva a reakcióelegyet (D módszer) jó termeléssel transz-szulfoxidok (27) nyerhetők. Tiolánokból kromtrioxidos oxidációval (E módszer) állíthatók elő a transz-szulfoxidok (28).

A gyűrűs szulfoxidok keletkezésének mechanizmusát a 2-alkil-tiolánok és 2-alkil-tiánok *t*-butil-hipoklorittal lejátszódó reakciójában tanulmányoztuk⁹² (9. ábra). A reakciókban klórszulfónium kation (30) intermedieren keresztül reverzibilisen metoxiszulfónium sók (32) képződnek, melyek klordion jelenlétében diklórszulfánon (31) keresztül ekvilibrálnak. A metoxicsere sebessége az öt- és hattagú gyűrűs vegyületeknél egyaránt a transz származékoknál gyorsabb. Az egyensúly így a cisz-metoxiszulfónium sók irányába tolódik el, ezek termodinamikailag stabilisabbak, kitermelésük nagyobb. A szulfoxidok a klordionnak a CH₃O csoport szénatomján végbemenő nukleofil támadásában (32 → 33) alakulnak ki.



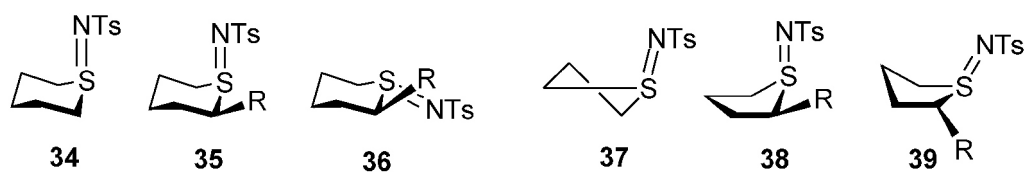
Módszerek: A: *t*-BuOCl, MeOH, -78°C, TsNH₂-TEA, DMFA-MeOH ; B: TsNCINa, MeOH, 20°C ;
C: *t*-BuOCl, MeOH, Na₂CO₃, -78°C, D: *t*-BuOCl, CHCl₃, -50°C, H₂O, 0°C; E: CrO₃, piridin, 0°C

8. Ábra. Gyűrűs szulfiliminek és szulfoxidok sztereoselektív szintézise.



9. Ábra. A kloridion katalitikus hatása gyűrűs szulfoxidok keletkezésében.

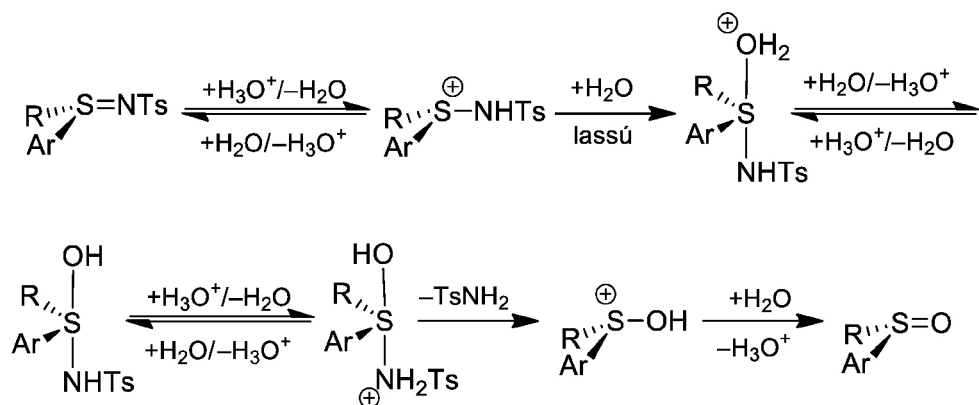
Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal^{65,66} meghatároztuk a tián- és tiolán-1-tozilimid valamint cisz- és transz-2-alkil származékaik konformációját (10. ábra). Az elektronvonzó tozilimino csoport axiális helyzetet foglal el a tián-1-tozilimidben (34) valamint a cisz-2-alkil-tián-1-tozilimidek (35) esetében. Ekvatoriális térhelyzetű viszont a tozilimino csoport a transz származékoknál (36). A 2-alkilcsoportok minden izomernél ekvatoriálisak. A tián gyűrű torzult szék konformációjú. A 2-szubsztituált-tián-1-tozilimidek (35, 36) konformációját a szin-axiális kölcsönhatás és a szterikus tasztítás határozza meg. A tozilimino csoport a tiolán-1-tozilimidben (37) pseudoaxiális. Az 1,2-diszubsztituált-tiolánok esetében a cisz származékoknál (38) a tozilimino csoport axiális, az alkilcsoport ekvatoriális. A transz származékoknál (39) a tozilimino csoport 1-endo-izoklinális, az alkilcsoport 2-exo-izoklinális. Az $S^{IV}N$, $N-S^{VI}$ és $S^{VI}-C_{Ar}$ kötések körüli rotációt a szterikus effektusokkal, a konjugációval és az $n-\pi^*$ típusú sztereoelektronos effektusokkal lehet magyarázni.



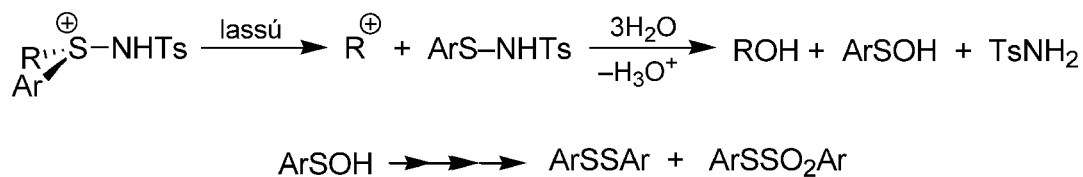
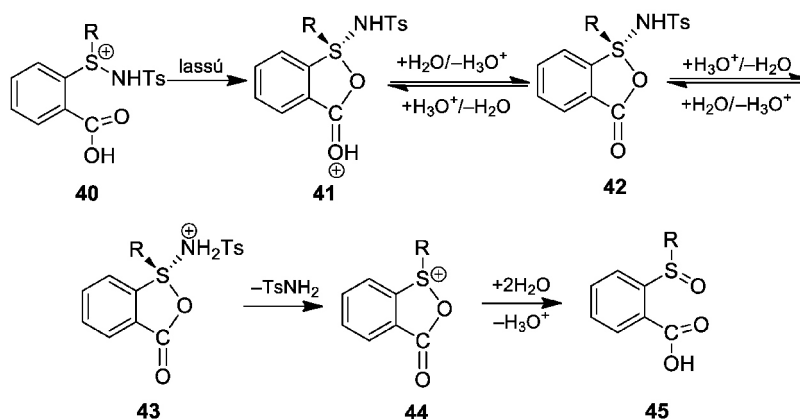
10. Ábra. Gyűrűs szulfiliminek konformációja.

4. Szulfónium centrumon lejártszódo nukleofil szubsztitució. A szulfiliminek hidrolízise

A háromligandumos kénatomon lejártszódo nukleofil szubsztituciók mechanizmusát a szulfiliminek savas hidrolízisen tanulmányoztuk kinetikai módszerekkel.^{27,37} A reakció savkatalizált, a szubsztát protonálódásával kezdődik. A szulfiliminek a nagyon gyenge bázisok körébe tartoznak, UV fotometriás módszerrel meghatározott pK_a értékük $-1,8$ és $-3,0$ közé esik.²⁸ A reakció további lépései a kénatomhoz kapcsolódó szubsztituensektől függenek. Amennyiben csak a szulfonamido csoport lehet a távozócsoport, akkor a reakció a víz S^{IV} atomon lejártszódo nukleofil addíciójával folytatódik. Az $S^{IV}-N$ kötés hasadását és a szulfoxid keletkezését az oldószer segítségével létrejövő protonátmenetek segítik elő (11. ábra).



11. Ábra. Szulfiliminek savas hidrolízisének S_N2 mechanizmusa.

12. Ábra. Szulfilimeinek savas hidrolízisének S_N1 mechanizmusa.

13. Ábra. Szulfilimeinek szomszédcsoport közreműködéssel lejátszódó savas hidrolízise.

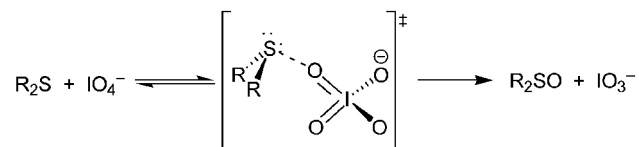
Ha a kénatom egyik szubsztituense karbokation képzésére hajlamos, akkor unimolekuláris reakcióban az S^{IV}-C kötés hasad el, végtermékként pedig diszulfidok és tiolszulfonátok keletkeznek³⁷ (12. ábra).

A fenil gyűrűn *ortho* helyzetben karboxilcsoportot tartalmazó szulfilimeinekél (40), szomszédcsoport közreműködés révén a reakció sebessége jelentősen megnő, aciloxi-szulfán (42) és aciloxi-szulfónium só (44) intermediereken keresztül keletkezik a szulfoxid (45) végtermék³⁷ (13. ábra).

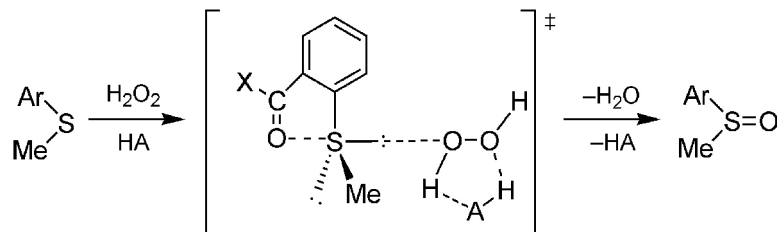
5. Szulfoxidok képződése szulfidok oxidációs reakcióiban

Régóta ismert, hogy a szulfidok nátrium-perjodáttal enyhe körülmények között szulfoxiddá oxidálhatók. A reakció mechanizmusát kinetikai módszerekkel vizsgáltuk.⁵⁹ Megállapítottuk, hogy a bimolekuláris reakciót az elektronküldő csoportok ($\rho = -1.4$), az oldószer polaritásának és kisebb mértékben az ionerősségnek a

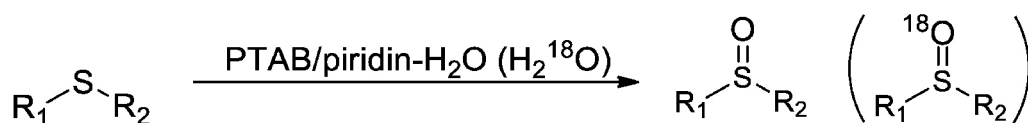
növekedése gyorsítja. Deutérium oldószer-izotópeffektus az átalakulás során nem lép fel. A szulfidok reakciópartnere a perjodát anion, amelynek hidratált formái viszont semleges vagy gyengén savas közegben, lényegesen kisebb reakciókészségük miatt számottevően nem vesznek részt az átalakulásban. A reakció korai átmeneti állapotban megvalósuló egy lépéses elektrofil oxigén transzfer a perjodát iontól a szulfid kénatomjára felé^{59,125} (14. ábra).



14. Ábra. A szulfidok perjodátos oxidációjának mechanizmusa.



15. Ábra. Szomszédcsoport közreműködés szulfidok peroxidos oxidációjában.



16. Ábra. Szulfidok oxidációja fenil-trimetilammónium-tribromiddal.

A szulfidok perjordatos és az ugyancsak egylépéses oxigén transzfer reakcióval lejátszódó peroxidos oxidációjában kisebb mértékű szomszédcsoport közreműködést észleltünk.^{70,80} A poláris átmeneti állapotot a közelben elhelyezkedő poláris szubsztituensek stabilizálják (15. ábra), vonzó S•••O nemkötő kölcsönhatás kialakításával növelik a reakció sebességét ($\text{CH}_2\text{OH} < \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \ll \text{CH}_2\text{CO}_2^- < \text{CO}_2\text{H} < \text{CONH}_2 \ll \text{CO}_2^-$). A szomszédcsoport közreműködés nagyságát az elektronos és szerikus effektusok leválasztásával, *orto* és *para* szubsztituált aril-metil-szulfidok reaktivitásának összehasonlításával értékeltük.⁷⁰

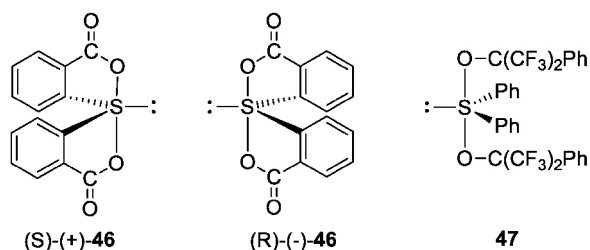
Különböző szulfidok (dialkil-, alkil-aril, benzil- és szubsztituált-diaril) szelektíven és jó termeléssel oxidálhatók a megfelelő szulfoxidokká fenil-trimetilammónium-tribromid (PTAB) felhasználásával vizes piridines oldatban. Ez a módszer lehetőséget ad ¹⁸O jelzett szulfoxidok előállítására is a felhasznált H₂¹⁸O izotóparányának megtartásával⁸¹ (16. ábra).

6. ⁴-Szfánok felfedezése

A négyértékű, négy-ligandumos kénatomot tartalmazó kénvegyületeket, a ⁴-szfánokat (korábbi nevén a szulfuránokat) reakciókban fellépő intermedierként szinte már a kénkémiai kutatások kezdete óta feltételezték, ilyen típusú szerves vegyületet előállítani azonban 1971-ig senkinek sem sikerült. Ebben az évben publikálta Kapovits István²⁴ a vegyületcsoport első spirociklusos (**46**), J. C. Martin és munkatársai^{127,128} pedig az aciklusos (**47**) képviselőjét. A spirociklusos vegyületek lényegesen stabilisabbak és sokkal könnyebben kinyerhetők, mint a szobahőmérsékleten és levegőn rendkívül gyorsan elbomló aciklusos származékok.

A ⁴-szfánokban a kénatom vegyértékei trigonális bipiramis (TBP) orientációt mutatnak. Ekvatoriális helyzetben, egy síkban az aromás gyűrűk és a magános elektronpár, a síkra merőlegesen apikális helyzetben pedig az elektronegatívabb heteroatomok, pl. oxigén vagy nitrogénatomot tartalmazó szubsztituensek helyezkednek

el.^{61,127,128} A spiro-⁴-szfánok királis szerkezetűek, azonos ekvatoriális és apikális csoportokat tartalmazó származékaik is enantiomer párként vannak jelen (**46**).



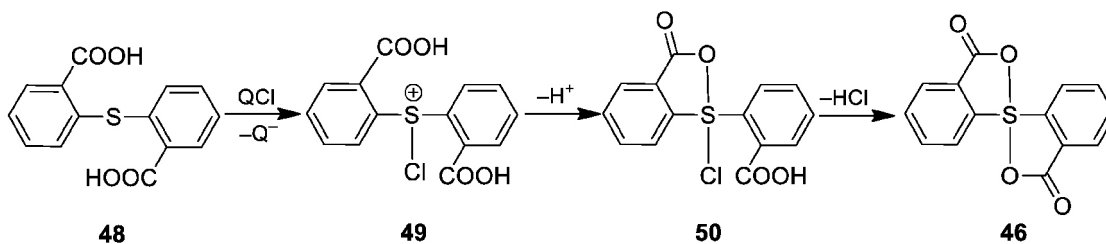
17. Ábra. Az elsőként publikált ⁴-szfánok

7. Spiro-⁴-szfánok előállítása

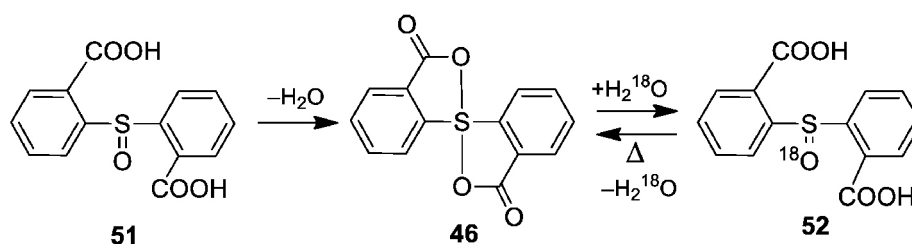
A diarilbisz(aciloxi)spiro-⁴-szfánt (**46**) Kapovits²⁴ bisz(2-karboxiaril)-szulfidból (**48**) vízmentes dioxánban klóramin-T-vel (QCl = TsNCINA) állította elő (18. ábra). Az eljárást más halogénezőszerekre (TsNCl₂, *t*-BuOCl, Cl₂, NBS, PhI(OAc)₂) és oldószerre (AcOH, piridin) is kiterjesztették,⁴⁶ de a szulfidok anódos oxidációjával³³ is megoldották. Korábbi kutatások alapján^{35,42} a reakciókban intermedierként először klórszulfónium kation (**49**), majd a karboxilcsoport gyűrűzárásával (aciloxi)(klór)-⁴-szfán (**50**) keletkezik, amely a kloridion disszociációja és a második gyűrűzárás után alakul át a végtermékké (18. ábra).

A spiro-⁴-szfánok (**46**) bisz(2-karboxiaril)szulfoxidokból (**51**) is előállíthatók⁴⁷ (19. ábra) acilező szerekkel (AcCl, Ac₂O/AcOH, dioxán, piridin), vagy vízelvonással (DCC/dioxán, hevítés 240° C-on difilben).

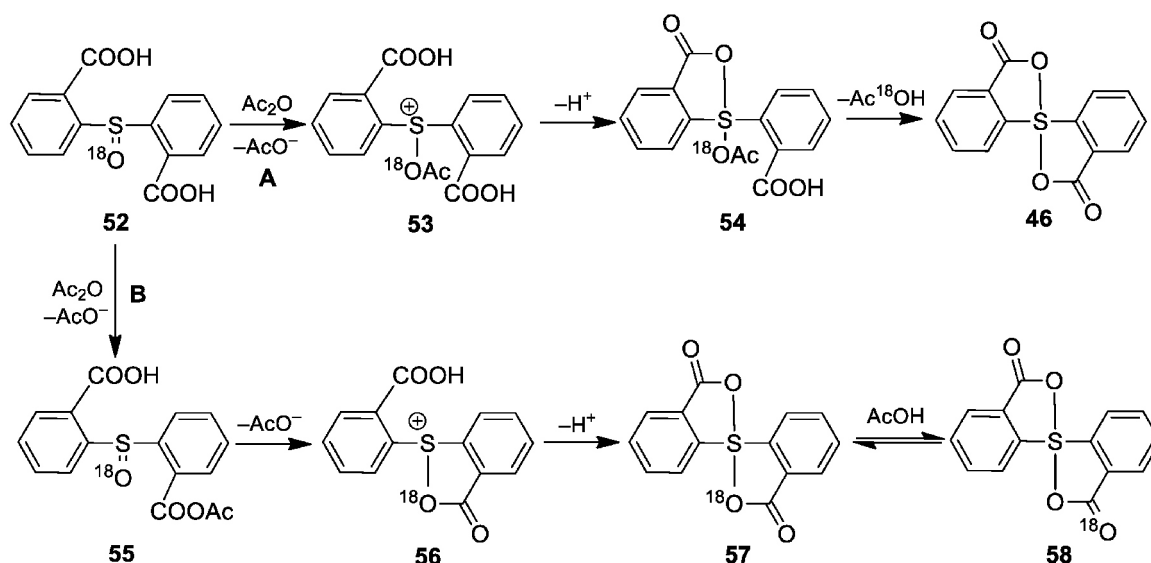
A spiro-⁴-szfánok (**46**) vízzel szulfoxidokká (**52**) hidrolizálnak, amelyeknek ¹⁸O izotóp tartalma a reakcióban használt vízzel azonos (19. ábra). Hevítés hatására az ¹⁸O atommal jelölt szulfoxidból (**52**) csak ¹⁸O izotópot nem tartalmazó spiro-⁴-szfán (**46**) keletkezik.⁴⁷ ¹⁸O izotóppal jelölt szulfoxidokból (**52**) kiindulva, a ⁴-szfán



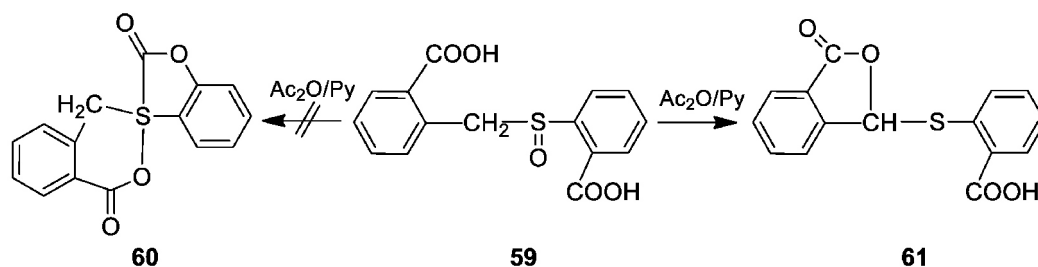
18. Ábra. A diarilbisz(aciloxi)spiro-⁴-szfánok előállítása klórozó szerekkel.



19. Ábra. Diarilbisz(aciloxi)spiro-⁴-szfánok szulfoxidokból kiinduló előállítása és hidrolízise.



20. Ábra. Diarilbisz(aciloxi)spiro-⁴-szulfánok szulfoxidokból kiinduló szintézisének mechanizmusai.



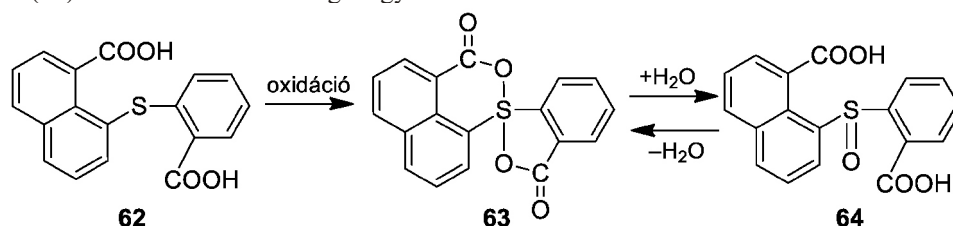
21. Ábra. Alkil-aryl-szulfoxidok Pummerer reakciója

képződésére, a termékek ¹⁸O izotóptartalma alapján két, a szulfoxid oxigénjének acilezésével (A), illetve vegyes-anhidrid képződésével (B) járó mechanizmust lehet javasolni⁴⁷ (20. ábra). Ecetsavban a spiro-⁴-szulfán apikális helyzetű oxigénatomja és a karbonil között csere (57 ⇌ 58) játszódik le.⁴⁷

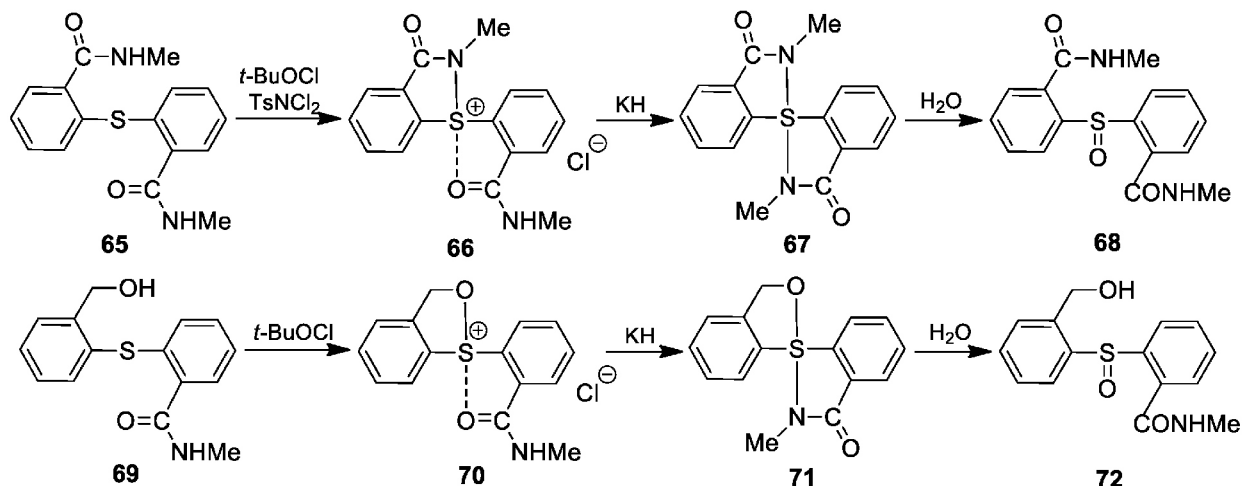
Az -helyzetben CH₂ csoportot tartalmazó szulfoxid-dikarbonsavakból (59) nem öt- és hattagú gyűrűs

spiro-⁴-szulfán (60), hanem Pummerer reakcióban öttagú gyűrűs lakton (61) keletkezik (21. ábra).⁴⁷

Hattagú gyűrűs spiro-⁴-szulfánokat (63) naftalin gyűrűn peri-helyzetben karboxilcsoportot tartalmazó szulfoxidokból (62) és szulfoxidokból (64) lehet szintetizálni az előzőekben tárgyalt módszerekkel (22. ábra).⁸⁹



22. Ábra. Hattagú gyűrűs spiro-⁴-szulfánok szintézise.



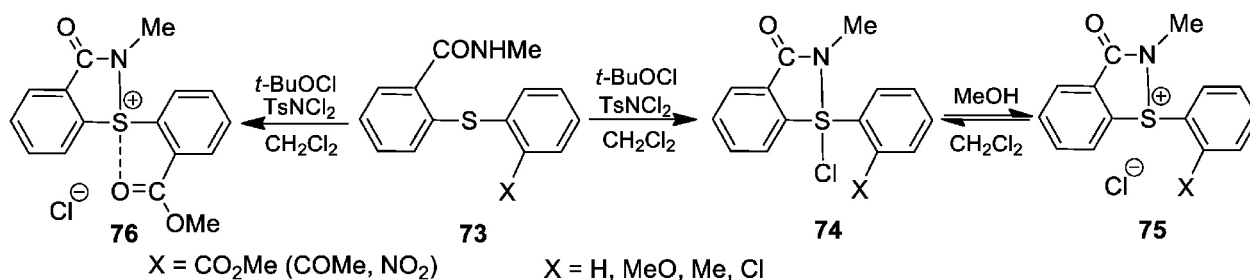
23. Ábra. Bisz(acilamino)- és (acilamino)(alkoxi)spiro-⁴-szulfánok szintézise.

A CONHMe szomszédcsoportokat tartalmazó diarilszulfidok (**65**) klórozószerek hatására először TBP geometriájú szulfóniumsókká (**66**) alakulnak át, amelyeknél az egyik apikális szubsztituens kovalens S–N kötéssel, a másik nemkötő S•••O kölcsönhatással kapcsolódik a szulfónium kénatomhoz (23. ábra).^{79,112} Erős bázissal (KH) a spirogyűrű bezárható, a bisz (acilamino)spiro-⁴-szulfánokban (**67**) két nitrogén kötődik a kénatomhoz. A dihidro-1,2-tiazolium és dihidro-1,2-tiazin származékoknak tekinthető szulfóniumsók és a spiro-⁴-szulfánok vízzel gyorsan szulfoxidokká (**68**) hidrolizálnak. Analóg módon alkoxi-szulfóniumsók és (acilamino)(alkoxi)spiro-⁴-szulfánok (**69-72**) is előállíthatók^{79,86} (23. ábra).

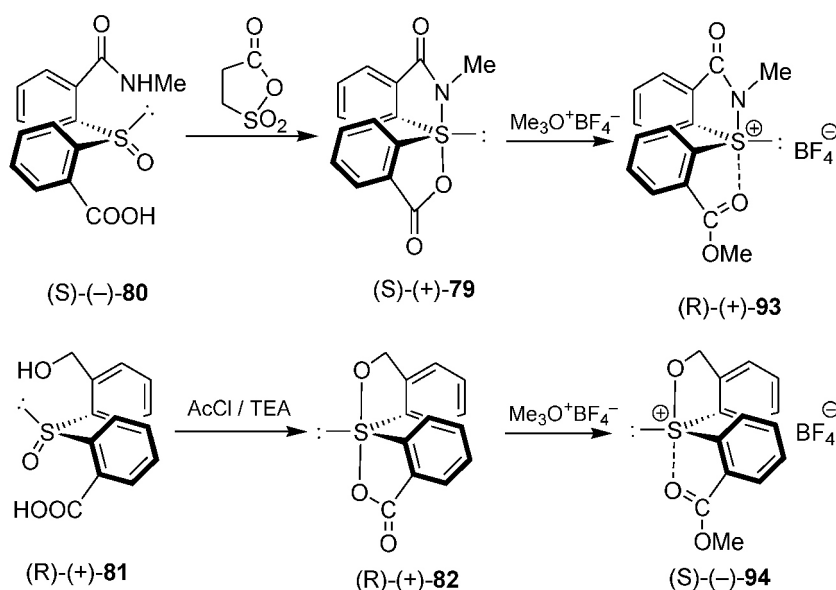
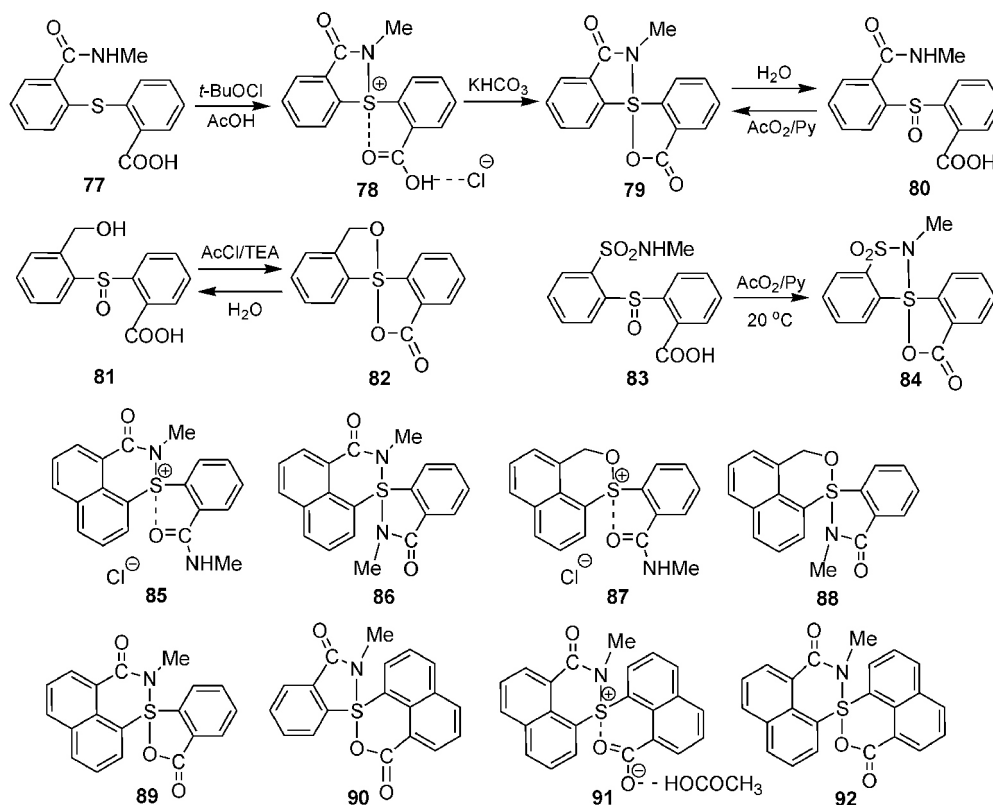
Csak egy CONHMe szomszédcsoportot és egy másik, S•••O kölcsönhatásra nem képes *ortho* szubsztituens (X = H, MeO,

Me, Cl) tartalmazó diaril-szulfidokból (**73**) klórozószerekkel aprotikus közegben (acilamino)klór-⁴-szulfán (**74**) keletkezik,¹²⁰ amely aprotikus közegben a klór disszociációjával szulfónium-kloriddá (**75**) alakul át (24. ábra). Ha viszont S•••O kölcsönhatás kialakítására alkalmas másik *ortho* szubsztituens (X = CO₂Me, COMe, NO₂) van a szulfidon, akkor aprotikus közegben is szulfóniumsó (**76**) a termék.^{117,120}

A CONHMe, CH₂OH, SO₂NHMe és COOH szomszédcsoportokkal vegyesen szubsztituált szulfidokból és szulfoxidokból apikális helyzetben különböző heteroatomokat tartalmazó, öt-^{87,91,101,104,105,107} és hattagú^{79,84-86,93,104} gyűrűs szulfóniumsókat és spiro-⁴-szulfánokat állítottunk elő (25. ábra).



24. Ábra. (Acilamino)klórspiro-⁴-szulfánok és szulfónium-kloridok képződése és egyensúlyai.



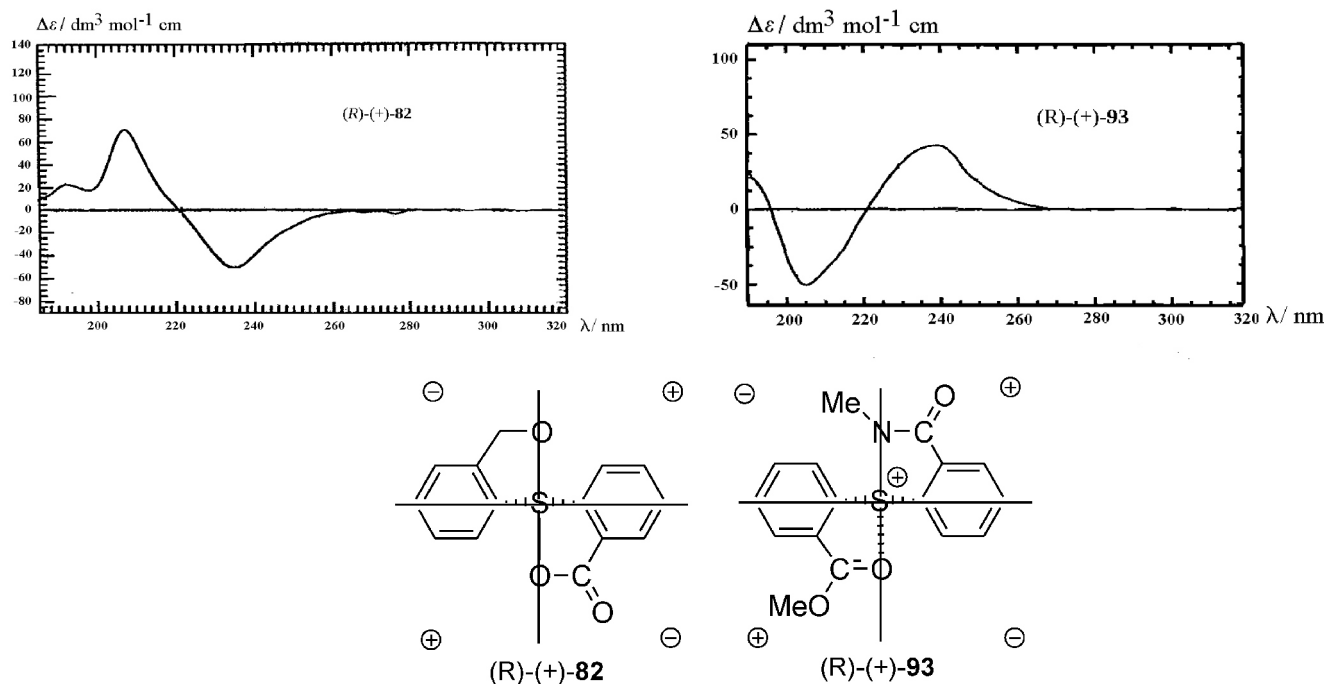
Optikailag aktív diaril-szulfoxidokból¹⁰⁹ (**80**, **81**) sztereospecifikus reakciókban optikailag aktív spiro-⁴-szulfánokat (**79**, **82**) szintetizáltunk^{110,119,121} (26. ábra). A spiro-⁴-szulfánok karboxilátion jellegű csoportjának $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ reagenssel végrehajtott metilezésével pedig optikailag aktív szulfónium sókat (**93**, **94**) készítettünk. A piramisos szulfoxidok és szulfóniumsók sztereokémiai jelölésére a Cahn-Ingold-Prelog konvenciót, a TBP geometriájú spiro-⁴-szulfánoknál viszont a Martin-Balthazor konvenciót¹²⁹ használtuk.

Az optikailag aktív spiro-⁴-szulfánok (**79**, **82**) sztereospecifikus szintéziséhez¹¹⁰ az optikailag aktív szulfoxidokat klasszikus rezolválással állítottuk elő.¹⁰⁹ S. Allenmark a **46** spiro-⁴-szulfánt kromatográfias rezolválással enantiomerekre választotta szét.¹³⁰ Szókán Gyula és munkatársai¹¹⁶ a **46** spiro-⁴-szulfán szubsztituált származékainak, valamint az (alkoxi)(aciloxi)spiro-⁴-szulfánok (**82**) és az (acilamino)(aciloxi)spiro-⁴-szulfánok (**79**) kromatográfias rezolválását is megoldották.

Az optikailag aktív szulfoxidok, spiro-⁴-szulfánok és szulfóniumsók abszolút konfigurációját röntgendiffrakciós^{109,110} és CD spektroszkópiai^{114,119} módszerekkel vizsgáltuk. A CD spektrumok analizésének alapját az adta meg, hogy a TBP geometriájú spiro-⁴-szulfánok és az analóg térszerkezetű szulfóniumsók színeképeiben exciton felhasadások jelentkeznek, amelyekhez tartozó átmeneti momentumok a geometriák hasonlósága miatt azonosak.¹¹⁹ A vegyületek abszolút konfigurációját a röntgendiffrakciós mérésekből ismert konfigurációjú szulfánok és szulfóniumsók színeképeivel összehasonlítva, az exciton couplet előjeléből lehet meghatározni. A probléma megoldására egyszerű szektorszabály is alkalmazható.¹²⁴ A magános elektronpár felől nézve a molekulákat és az apikális kötéstengelyt függőlegesen elhelyezve, ha az aromás gyűrűkkel kondenzált heterogyűrű a bal felső és a jobb alsó szektorba esik, akkor a couplet előjele negatív, az ellentétes esetben pedig pozitív (27. ábra).

8. ⁴-Szulfánok és szulfóniumsók szerkezete

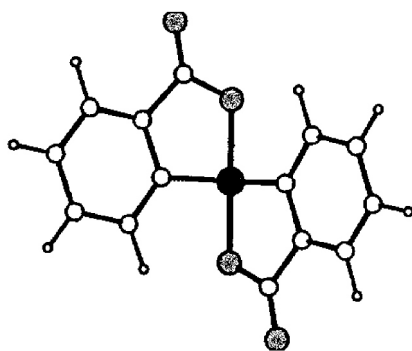
A difenilbisz(aciloxi)spiro-⁴-szulfán (46) TBP szerkezetét röntgendiffrakciós mérésekkel igazoltuk (28. ábra).^{24,31} Az ekvatoriális fenilcsoportoknak a kénatommal alkotott kötési a szokásos hosszúságúak, az apikális oxigénatomokat tartalmazó szubsztituensek kötési viszont lényegesen hosszabbak, mint a szokásos egyes kötések. A kénatomot és az apikális helyzetű két heteroatomot 3 centrumos 4 elektronos hipervalens kötés kapcsolja össze lineáris elrendeződésben. Kísérleti^{24,61,127,128} és elméleti^{67,73,98-100,102,106} kutatások arra utalnak, hogy a TBP geometriájú ⁴-szulfánokban és a szulfónium sókban a kén és az apikális helyzetű oxigén, nitrogén vagy klóratomok között egyes és hipervalens kötések, valamint nem kötött kölcsönhatások egyaránt kialakulhatnak. A kötésrendszerben lévő atomok töltése és a kötések polaritása azonos vagy különböző is lehet, ami a kötéstávolságokat jelentősen befolyásolja. A jellemző atomtávolságokat, a kettős kötésekkel és a van der Waals távolságokkal összehasonlítva az 1. táblázat tartalmazza.



27. Ábra. (R)-(+)-82 és (R)-(+)-93 CD spektruma és az exciton couplet előjélére vonatkozó empirikus szabály

1. Táblázat. S, O, N és Cl atomok távolsága szerves kénvegyületekben.

Kettős kötés	S=O: 1,40-1,49 Å	S=N: 1,52-1,67 Å	
Egyes kötés	S-O: 1,56-1,65 Å	S-N: 1,66-1,74 Å	S-Cl: 2,05-2,20 Å
Hipervalens kötés	S-O: 1,65-2,25 Å	S-N: 1,73-1,90 Å	S-Cl: 2,69-3,10 Å
Nem kötő kölcsönhatás	S...O: 2,03-3,25 Å	S...N: 2,09-2,93 Å	S...Cl: 3,18-3,37 Å
van der Waals távolság	S/O: 3,25 Å	S/N: 3,35 Å	S/Cl: 3,65 Å



28. Ábra. A difenilbis(aciloxi)spiro-⁴-szulfán (46) röntgendiffrakciós mérésekkel megállapított szerkezete.

A szimmetrikus spiro-⁴-szulfánoknak (46, 67) tökéletes TBP szerkezete van,^{89,101,104,107} az O–S–O és N–S–N kötések lineárisak. Az ekvatorilális szubsztituensek közötti $\angle(C_{Ar}-S-C_{Ar})$ szögek 120°-nál kisebbek, 102–107° között változnak a kénatom magános elektronpárjának taszító hatása miatt. A nem szimmetrikus spiro-⁴-szulfánok^{79,86} (63, 71, 79, 82, 84, 86, 88–90, 92) és a klór-⁴-szulfánok^{117,120} (74) torzult TBP struktúrával rendelkeznek, az apikális és ekvatorilális helyzetű csoportok közötti kötésszögek az ideális 180° és 90° foktól eltéréseket mutatnak. Meg kell jegyezni viszont, hogy a nem szimmetrikus spiro-⁴-szulfánok és az ugyancsak TBP struktúrájú, S•••O nem kötött kölcsönhatással stabilizált szulfóniumsók^{79,95} között lényeges strukturális eltérés nem mutatkozik.

A bis(aciloxi)spiro-⁴-szulfánok^{79,86,105} (46, 63) hipervalens S–O kötése (1,84–1,87 Å) az egyes kötésnél lényegesen hosszabbak, de jelentősen rövidebbek, mint a S•••O nem kötött kölcsönhatások. Az (alkoxi)(aciloxi)spiro-⁴-szulfánokban^{105,110} (82) az S–(alkoxi) kötés (1,66–1,71 Å) a szokásos egyes kötésnél kissé hosszabb, az S–(aciloxi) kötés (2,05–2,13 Å) viszont gyenge hipervalens kötésnek bizonyult. A kén-oxigén kölcsönhatással stabilizált alkoxiszulfóniumsókban^{79,86} (70) olyan S–O egyes kötés (1,62–1,65 Å) alakul ki, amely a szokatlanul rövid S•••O kölcsönhatással (2,25–2,35 Å) egy egyenesbe esik.

Az acilamino-⁴-szulfánokban (67) és az (acilamino)-szulfóniumsókban (66) a kén- és nitrogénatomok közötti kötések erőssége a másik apikális helyzetben lévő csoporttól függ. Akkor a legerősebb az S–N kötés (1,68 Å) az (acilamino)szulfóniumsókban,¹¹⁷ ha a másik apikális helyzetben nincs szubsztituens (75, X = H). Gyengébb a kötés, ha a másik apikális helyzetet nem kötött kölcsönhatásban lévő oxigénatom foglalja el^{79,86,87,91,117} [76, (N–S•••O); S–N: 1,69–1,70 Å, S•••O: 2,37–2,50 Å]. További kötésgyengülés lép fel az S–N kötésnél az (acilamino)-(aciloxi)-spiro-⁴-szulfánokban⁹¹ [79, (N–S–O); S–N: 1,71–1,74 Å, S–O: 2,13–2,25 Å], és a bis(acilamino)-spiro-⁴-szulfánokban¹⁰⁷ [67, 86, (N–S–N); S–N: 1,90–1,93 Å]. Ezeknél a vegyületeknél két hipervalens kötés alakul ki a kénatommal.

Az (acilamino)(klór)-⁴-szulfánokban^{117,120} (74) hipervalens S–Cl kötés (2,69–3,10 Å) van, amely szignifikánsan rövidebb, mint a van der Waals rádiuszok összege, de lényegesen hosszabb, mint az S–Cl egyes kötés. A protikus oldószer, vagy

az S•••O nem kötött kölcsönhatás kiszorítja a klórt a hipervalens S–Cl kötésből, a molekula szulfóniumsóvá alakul át (75), mert így nagyobb a stabilitása.¹¹⁷ NMR spektroszkópiai vizsgálatok igazolták,¹²⁰ hogy az X = Me, MeO, és Cl szubsztituált (acilamino)(klór)-⁴-szulfánokban (74) a két aromás gyűrű síkja egymásra merőleges, a molekulának csavart konformációja van. Az *orto* szubsztituens nem tartalmazó vegyületnél (74, X = H) viszont a monoszubsztituált aromás gyűrű szabadon forog. A szulfónium-sóvá alakuló X = COOMe, CONHMe, COMe, vagy NO₂ szubsztituált származékoknak (76) TBP szerkezete^{79,86,91} van, mert S•••O nem kötött kölcsönhatás alakul ki a szubsztituens oxigénatomja és a kénatom között.^{117,120} A kölcsönhatásban szereplő oxigénatom a kénatom negyedik szubsztituense, az N–S•••O atomok lineáris elrendeződésben vannak. Az (acilamino)szulfónium-sóknál^{79,112} (75) a pozitív töltésű S⁺ centrum és a klór ellenion távolsága 3,18–3,37 Å közé esik, az C_{Ar}–S⁺•••Cl[–] atomok elrendeződése a lineárishoz közel áll (169–174°), a $\angle(C_{Ar}-S-C_{Ar})$ szög 102°, a $\angle(N-S-C_{Ar})$ szög pedig 92–103° között változik. Az analóg felépítésű alkoxiszulfónium-sók^{86,105} (70) szerkezete és kötésszögei nem mutatnak lényeges eltérést az előzőektől.

Röntgendiffrakciós mérések^{31,89,96,103,110}, alapján a molekulák aromás gyűrűi és az öttagú heterociklusos gyűrűk kevés eltéréssel planárisak. A hattagú heterociklusos gyűrűk a molekula szerkezetétől függően torzult félszék vagy kád konformációt vehetnek fel. A 4-szulfánokban és szulfóniumsókban az aromás gyűrűk konformációja a C_{Ar}–S–C_{Ar} atomok által alkotott síkhoz képest elfoglalt helyzetükkel jellemezhető.^{58,79,89,91,107} Az öttagú gyűrűs spiro-⁴-szulfánokban (46, 67, 71, 79, 82) az aromás gyűrűk a megadott síkra merőlegesek, a molekulának pillangó konformációja van. Hattagú heterogyűrűket tartalmazó spiro-⁴-szulfánoknál (63, 86, 88–90, 92) a pillangó konformáció torzulásával kell számolni. Hasonló szabályok érvényesülnek a nemkötött kölcsönhatást nem létesítő csoportokkal rendelkező szulfóniumsók esetében is.

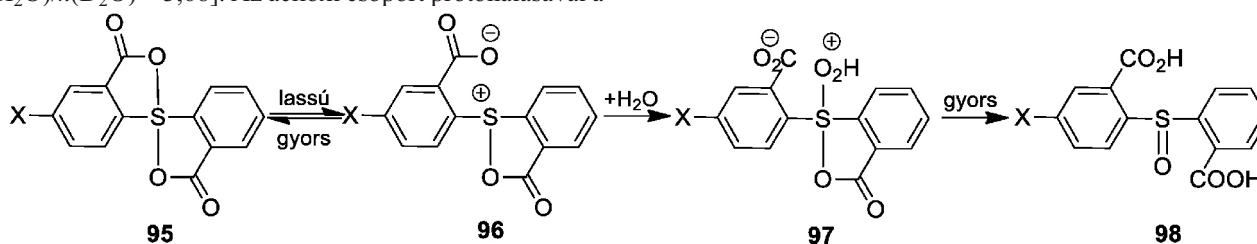
9. ⁴-Szulfánok és szulfóniumsók hidrolízisének mechanizmusa

A ⁴-szulfánok és szulfóniumsók szerkezete és reakciókészsége közötti összefüggéseket a hidrolízisek mechanizmusának felderítésével vizsgáltuk.

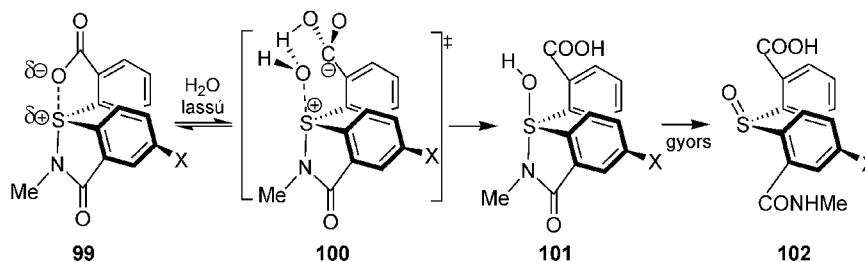
Az öttagú gyűrűs *diarilbis(aciloxi)spiro-λ4-szulfánok* (95) hidrolízisének⁹⁰ döntő lépése az egyik hipervalens S–O kötés egyensúlyi felhasadása (29. ábra). A reakciót az aromás gyűrűn lévő elektronküldő csoportok ($\rho = -0,52$) és az oldószer ionizáló erejének növekedése segítik elő. A keletkező zwitterion intermedier (96) azonban a karboxilát ionnak a szulfónium centrumon lejátszódó támadásával nagyon könnyen visszazár a kiindulási spiro-⁴-szulfánná (95). Ez a reakciólépés az öttagú gyűrű képződése és az ellentétes elektromos töltések miatt rendkívül gyors. A hidrolízis csak a víznek, a nagyon rövid élettartamú zwitterion intermedier (96) pozitív töltésű kénatomján végbemenő támadásával mehet végbe. Erős savak a zwitterion karboxilát ionjának protonálásával katalizálják a reakciót. A keletkező alkoxiszulfónium-sók vízzel nagyon gyorsan átalakulnak szulfoxiddá (98). Az észlelt kis

oldószer-izotópeffektus $[k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O}) = 1,66]$ igazolja, hogy a protonátmenetek nem tartoznak a sebességmeghatározó-lépéshez. Az ötnél nagyobb tagszámú gyűrűt tartalmazó bisz(aciloxi)- λ^4 -spiroszulfánok hidrolízisének sebessége nagyobb, mint az öttagú gyűrűseké. Az S–O kötések erőssége⁸⁹ és a zwitterion visszazáródási sebessége a spirogyűrű növekedésével csökken, ami a zwitterion intermedier élettartamát, és a hidrolízis sebességét növeli.

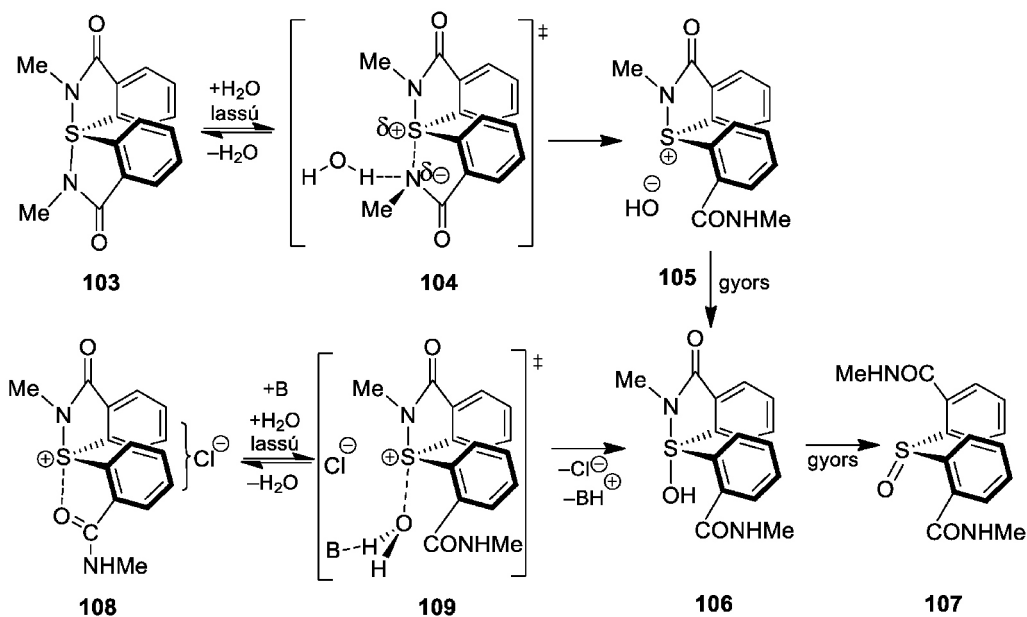
A *diaril(acilamino)(aciloxi)spiro- λ^4 -szulfánoknak*⁹¹ (**99**) erős S–N kötése és poláris, hipervalens S–O kötése, a szulfónium-karboxilát zwitterionhoz hasonló szerkezete van. Öttagú gyűrűs acilamino csoportot tartalmazó származékoknál¹⁰⁸ a reakció sebességét az aromás gyűrűhöz kapcsolódó elektronvonzó csoportok növelik ($\rho = 1,43$) és primer kinetikus izotópeffektus jellemzi a reakciót $[k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O}) = 3,68]$. Az aciloxi csoport protonálásával a



29. Ábra. Bisz(aciloxi)- λ^4 -spiroszulfánok hidrolízisének mechanizmusa.



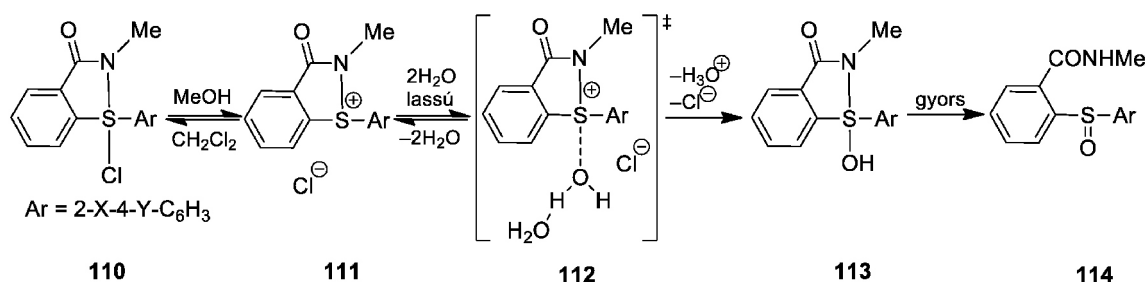
30. Ábra. Diaril(acilamino)(aciloxi)- λ^4 -spiroszulfánok hidrolízisének mechanizmusa.



31. Ábra. Diarilbis(acilamino)- λ^4 -spiroszulfánok hidrolízisének mechanizmusa.

hidrolízist erős savak katalizálják. Mivel a kén-oxigén kötés gyenge és ezért az aciloxi csoportot tartalmazó gyűrű felnyílása nagyon gyors folyamat, a reakció sebességmeghatározó-lépése a víz protonátmenettel együtt járó támadása a pozitívan polározott kénatomon (**100**). A hattagú gyűrűbe zárt acilamino viszont gyengébb távozó csoport. Az ilyen származékok reakciókészsége vízzel szemben lényegesen kisebb, mint az öttagú gyűrűseké. Hidroxidionokkal azonban ezek a vegyületek is gyorsan reagálnak, a hidrolízis sebessége vizes oldatban egy-egy nagyságrenddel nő a pH növekedésével.

A *diarilbis(acilamino)spiro- λ^4 -szulfánok* (**103**) hidrolízisének a sebességmeghatározó-lépésben az egyik hipervalens S–N kötés felhasad, és proton megy át egy vízmolekuláról a nitrogénatomra¹¹³ (31. ábra).



32. Ábra. 1,2-tiazolin gyűrűs (acilamino)(klór)- 4-szulfánok hidrolízisének mechanizmusa.

Az egyidejűen képződött hidroxidion támadja a szulfóniumion (105) pozitív töltésű kénatomját és diaril(acilamino)(hidroxi)-⁴-szulfánon (106) keresztül szulfoxid (107) keletkezik. A mechanizmust az észlelt szubsztituens hatás ($\rho^+ = -0,44$) és az oldószer izotópeffektus [$k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O}) = 1,8\text{-}2,0$], valamint az unimolekuláris reakcióra utaló magas aktiválási entropia érték ($H^\ddagger = 78,7 \text{ Jmol}^{-1}$, $S^\ddagger = -25,1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) is alátámasztja. Az öt- és hattagú gyűrűt egyaránt tartalmazó diarilbisz(acilamino)spiro-⁴-szulfán gyorsabban hidrolizál mint a csak öttagú gyűrűt tartalmazó vegyület, mert a hattagú spirogyűrű könnyebben nyílik fel és nehezebben zárul vissza az első egyensúlyi lépésben.

Az orto helyzetben karbamoil csoporttal szubsztituált gyűrűs diaril(acilamino)szulfóniumsók (108) híg oldatban egyensúlyban vannak¹¹³ a bisz(acilamino)spiro-⁴-szulfánokkal (103). Savas közegben azonban az egyensúly teljesen a szulfóniumsó felé tolódik el. A szulfóniumsókban a karbamoil-csoport oxigénatomja nemkötő kölcsönhatásban van a szulfónium-kénatommal (31. ábra). A szulfóniumsók (108) mintegy 25-ször lassabban hidrolizálnak, mint a bisz(acilamino)spiro-⁴-szulfánok (106). A hidrolízist a savak nem, de a bázisok, pl. az acetátionok katalizálják. A vízzel és hidroxidionokkal lejártszódo reakció sebessége a pH növekedésével nő. Elektronvonzó csoportok gyorsítják a hidrolízist, a primer deutérium oldószer-izotópeffektus értéke az átmeneti állapotban végbemenő jelentős protonátmenetre utal [$k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O}) = 4,4$]. A sebességmeghatározó lépésben vízmolekula támadja a szulfónium kénatomot (109), a bázis protont szakít le a vízről, és (acilamino)(hidroxi)-⁴-szulfán (106) intermedieren keresztül alakul ki a szulfoxid (107) végtermék (31. ábra).

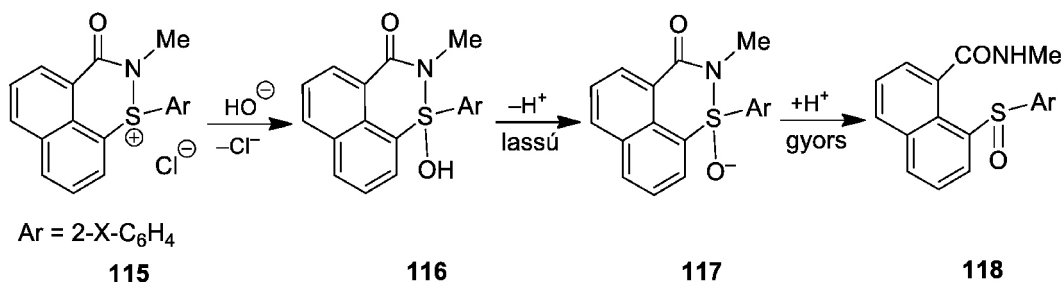
NMR vizsgálatok bizonyították, hogy az (acilamino)(klór)- λ^4 -szulfánok (110) csak aprotikus oldószerben létképesek, protikus oldószerekben azonnal acilamino-szulfónium kloridokká (111) alakulnak át.¹²⁰ Az öttagú 1,2-tiazolin gyűrűt tartalmazó szulfóniumsók vízzel olyan gyorsan hidrolizálnak, hogy szokásos módszerekkel csak az igen kevés vizet tartalmazó dioxán-víz elegyekben (2-4 %) lehet a reakció sebességét mérni. A reakciót elektronvonzó csoportok gyorsítják ($\rho = 1,03$), a primer deutérium kinetikus oldószer izotópeffektus értéke [$k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O}) = 3$] sebességmeghatározó protonátmenetre, az aktiválási paraméterek bimolekuláris sebességmeghatározó lépésre utalnak ($H^\ddagger = 30,5 \text{ Jmol}^{-1}$, $S^\ddagger = -202 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Az orto helyzetű karbonilcsoportot tartalmazó szubsztituensek csökkentik a reakció sebességét a karbonil oxigén és a szulfónium kénatom

között kialakuló nemkötő kölcsönhatás révén. A reakció sebességmeghatározó-lépésében a víz támadja a szulfónium centrumot (112), protonátmenettel (acilamino)(hidroxi)-⁴-szulfán (113) keletkezik, amely szulfoxiddá (114) alakul át (32. ábra).

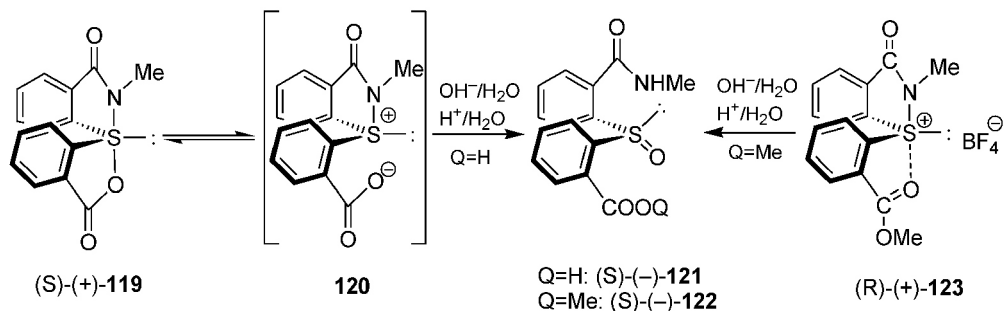
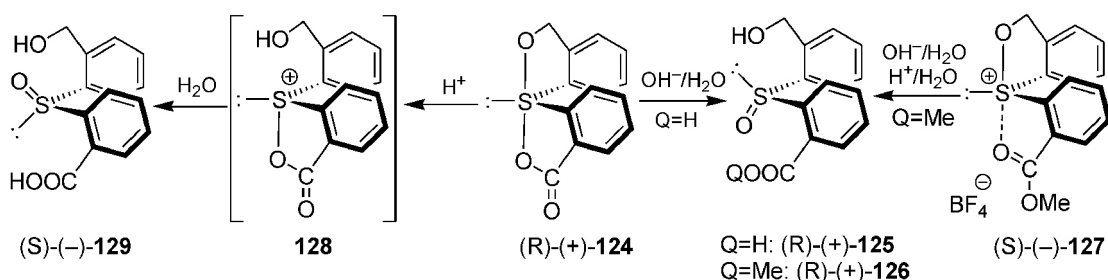
A hattagú 1,2-tiazin gyűrűt tartalmazó acilamino-szulfóniumsók (115) hidrolízise¹²⁰ lényegesen lassúbb folyamat, mint az 1,2-tiazolin gyűrűs (111) származékoké. A reakció sebessége vizes oldatban mérhető és a pH növekedésével nő. Csak a hidroxidion tudja eredményesen támadni a molekulát, mert a hattagú gyűrűben lévő S–N kötés az öttagú gyűrűbe zártnál rövidebb és erősebb. Az oldószer izotópeffektus alapján [$k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{D}_2\text{O}) = 6,5$] a szulfoxid termék (118) az (acilamino)(hidroxi)-⁴-szulfán intermedierből (116) protonátmenettel keletkezik (33. ábra). Az aktiválási paraméterek oldószer molekulákkal támogatott unimolekuláris reakcióra utalnak ($H^\ddagger = 78,7 \text{ Jmol}^{-1}$, $S^\ddagger = -45,9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

A szulfánok és szulfóniumsók hidrolízisének sztereokémiáját optikailag aktív vegyületeken vizsgáltuk. A reaktánsok és a termékek abszolút konfigurációját CD és NMR spektroszkópiai módszerek alkalmazásával határoztuk meg. Az (acilamino)(aciloxi)-spiro-⁴-szulfánok (119), valamint a COOMe szomszédcsoporttal szubsztituált acilamino-szulfóniumsók^{118,119,121} származékai (123) savas és bázikus közegben ugyanolyan konfigurációjú szulfoxiddá (121, 122) hidrolizálnak (34. ábra). A szulfóniumsók (123) hidrolízisének $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció játszódik le, mert az észter karbonilcsoportja és a szulfónium kénatom közötti gyenge nemkötő kölcsönhatás könnyen felszakad, és a hidroxidion vagy a víz csak hátoldalról támadhatja a szulfónium centrumot. Az aciloxi csoportot tartalmazó (acilamino)-(aciloxi)spiro-⁴-szulfánok (119) gyenge hipervalens kén-oxigén kötése szintén nagyon könnyen felszakad. A képződött zwitterion jellegű szulfóniumsó (120) vízzel vagy hidroxidionnal, savas vagy bázikus közegben egyformán, $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcióban alakul át szulfoxiddá.

Az (alkoxi)(aciloxi)-spiro-⁴-szulfánokból (124) és az alkoxiszulfónium sókból (127) bázikus közegben ugyanolyan konfigurációjú szulfoxid keletkezik (125, 126).^{118,119,121} Az eredmény a szulfán aciloxi csoportot tartalmazó gyűrűjének felnyílásával magyarázható, mert az intermedierként keletkező és a modellként használt alkoxiszulfóniumsók konfigurációja azonos. Az (alkoxi)(aciloxi)-spiro-⁴-szulfánok (124) savas közegben lejátszódo reakciója azonban az előbbivel ellentétes konfigurációjú termékhez (129) vezetett (35. ábra).



33. Ábra. 1,2-tiazin gyűrűs acilamino-szulfóniumsók hidrolízisének mechanizmusa.

34. Ábra. (Acilamino)(aciloxi)-spiro-⁴-szulfánok és acilamino-szulfóniumsók hidrolízisének sztereokémiája.35. Ábra. (Alkoxi)(aciloxi)-spiro-⁴-szulfánok és alkoxiszulfóniumsók hidrolízisének sztereokémiája.

Az eredmények alapján savanyú közegben az alkoxi csoportot tartalmazó gyűrű nyílik ki, és az aciloxi-szulfónium kationon (**128**) megy végbe a konfiguráció inverziójával járó S_N2 reakció.

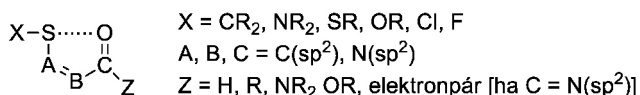
10. Kén-oxigén kölcsönhatások

A kén-oxigén kölcsönhatások területére olyan vonzó szekunder kölcsönhatásokat sorolunk, amelyeknél a molekulákban közvetlenül kötésben nem lévő kén- és oxigénatomok egymáshoz képest a van der Waals távolságnál (3,35 Å) közelebb vannak. Akceptorként a kölcsönhatásban a szulfidok, diszulfidok, szulfenátok, szulfóniumsók és szulfoxidok kénatomja, donorként a karbonilcsoportok, valamint a nitro- és a nitrózócsoport oxigénatomja szerepelhet.

A kén- és oxigénatomok közötti vonzó kölcsönhatások kialakulásának szerkezeti feltételeit röntgen- és elektrondiffrakciós vizsgálatok eredményeinek elemzése alapján tapasztalati szabályokba foglaltuk össze.⁶¹ A kölcsönhatásban lévő atomok távolságát a kovalens és hipervalens kötések hosszával, valamint a van der Waals távolsággal együtt tárgyaltuk. Különösen érdekes tapasztalatokat eredményezett kén-oxigén nemkötő

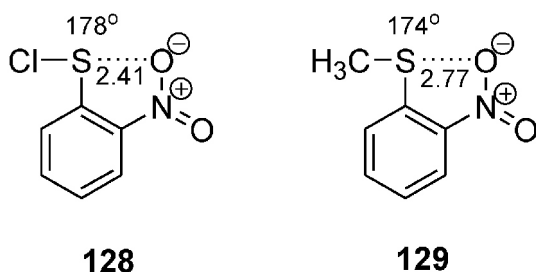
kölcsönhatások és a hipervalens kötések tartományának összevetése, mert ezek átfedésben vannak egymással. Esetenként az erős nemkötő kölcsönhatás kisebb kén-oxigén távolságot eredményezhet, mint a gyenge hipervalens kötés. A hipervalens kén-oxigén kötések és a kén-oxigén kölcsönhatások hossza ugyanis számottevően függ a kénhez kovalens kötéssel kötődő, az oxigénnel ellentétes helyzetű apikális atom vagy csoport elektronegativitásától. A kén-oxigén kölcsönhatások kialakulásának, tapasztalatok alapján megfogalmazott feltételei a következők.

1. A kötésben nem lévő kén- és oxigénatom 1,5-helyzetet foglaljon el (36. ábra).
2. A kén- és oxigénatomot összekötő sp²hibridállapotú szén- vagy nitrogénatomok (A, B, C) folytonos konjugációt biztosítsanak, az S–A=B–C=O kötésrendszer az X csoporttal együtt egy síkban helyezkedjen el.
3. Az X, S, és O atomok lineáris elrendeződésben legyenek.
4. Az X atom vagy csoport elektronegativitásának növekedése segíti a nemkötő kölcsönhatás kialakulását és erősségének növekedését, ami a kén-oxigén távolság csökkenésében nyilvánul meg.



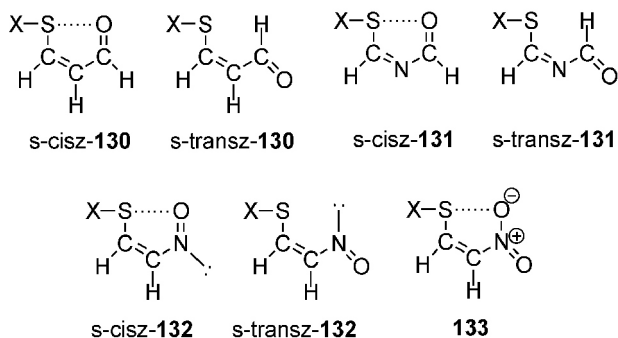
36. **Ábra.** A kén-oxigén kölcsönhatás tapasztalati szerkezeti feltételei.

A szabályok érvényesülését ismert szerkezetű anyagok adatainak elemzése⁶¹ mellett tervezett szerkezetű vegyületek előállításával és struktúrájuk röntgendiffrakciós^{57,58,62,75,76,86} vagy elektrondiffrakciós meghatározásával is alátámasztottuk. Az *orto*-nitrobenzolszulfenilklorid (**128**) és az *orto*-nitrofenil-metil-szulfid (**129**) elektrondiffrakciós vizsgálata^{56,69} igazolta például, hogy a nemkötő kölcsönhatásban lévő kén- és oxigénatom távolsága a háttératom vagy csoport (X = Cl és CH₃) elektronegativitásának növekedésével csökken és a háttératom, valamint a kén és oxigénatomok lineáris elrendeződése minden esetben megvalósul.



37. **Ábra.** Kén-oxigén kölcsönhatás az *orto*-nitrobenzolszulfenilkloridban (**128**) és az *orto*-nitrofenil-metil-szulfidban (**129**).

A kvantumkémia ab initio számítási módszereinek alkalmazása^{60,67,71,73} a modellvegyületek szerkezetének egyszerűsítését és tervszerű változtatását, sorozatok vizsgálatát, a kén-oxigén kölcsönhatásra vonatkozó szabályok kvantitatív leírását tette lehetővé. Négy egyszerű sorozatot választottunk (38. ábra). A kölcsönhatásért felelős oxigénatomot a formil-, a nitro- vagy a nitrózocsoport adta (**130-133**). A formilcsoportot tartalmazó sorozatnál az összekötő lánc középső szénatomját nitrogénatomra is kicseréltük (**130, 131**). A háttércsoportot (X) az elektronegativitás csökkenésének sorrendjében változtattuk (38. ábra). A kölcsönhatás kvantitatív értékelésére az eredményeket a formil- és a nitrózó-csoportot (**130-132**) tartalmazó sorozatokban az *s*-*cisz* és *s*-*transz* konformerek adatainak összevetésével is megvizsgáltuk.



38. **Ábra.** Modellsorozatok a kén-oxigén kölcsönhatás kvantumkémiai számítására (X = F, OH, NH₂, CH₃, SH).

A kén-oxigén kölcsönhatás kvantitatív leírására az alábbi paramétereket találtuk alkalmasnak.

1. A kölcsönhatásban részt vevő oxigén kettős kötésének hosszabbodása az *s*-*transz* *s*-*cisz* konformációváltásnál [$r(Y=O) = r(Y=O)_{s-cisz} - r(Y=O)_{s-transz}$, Y = C vagy N].
2. A kölcsönhatásban lévő kén és oxigén atomok távolsága [$r(S \cdots O)$].
3. Az *s*-*transz* *s*-*cisz* konformáció-változáskor bekövetkező energiacsökkenés (E).
4. A „nemkötőnek” nevezett kölcsönhatásban lévő kén- és oxigénatomok közötti kovalens kötésre számítható Mayer-féle kötésrend adat.¹³¹

A kvantumkémiai számítások alapján kapott adatok jól jellemzik a kén-oxigén kölcsönhatásokat és igazolják a korábbi kvalitatív szabályokat.

1. Planáris folytonosan konjugált rendszer alakul ki.
2. Az X, S, O atomok lineáris elrendeződésben vannak.
3. A kölcsönhatás erőssége nő az X háttératom elektronegativitásával (F > O > N > C) és polárizálhatóságával (S > N ~ C).
4. Az oxigén jóval közelebb van a kénhez, mint a van der Waals távolság.
5. A vonzó kölcsönhatást jellemző $r(S \cdots O)$ távolságcsökkenés mindig jelentős.
6. Az $r(S \cdots O)$ távolságok csökkenésével az $r(C=O)$, $r(N=O)$ és $r(X-S)$ távolságok kismértékben növekednek.
7. Az *s*-*transz* *s*-*cisz* konformációváltozás jelentős energiacsökkenéssel jár. Lineáris összefüggés áll fenn a kén-oxigén kölcsönhatásban lévő atomokra számított kötésrend és az *s*-*transz* *s*-*cisz* átalakulásra számolt energiacsökkenés között.
8. A kén-oxigén kölcsönhatás részleges kovalens kötés kialakulásával és az atomok polaritásának növekedésével jár együtt.

Az eredmények alapján megállapítható volt, hogy a kén-oxigén kölcsönhatás és a gyenge hipervalens kötések között nincs elvi különbség. Mivel a hipervalens kötések és a kén-oxigén kölcsönhatások elektronszerkezet szempontjából különböznek a valódi kovalens kötésektől, jelölésükre a hipervalens kötésekre a szaggatott vonal (---), a kén-oxigén kölcsönhatásoknál a pontsor (·····) lenne leginkább ajánlható.

A kénorganikus kémia területén végzett kutatásokról 126, nemzetközi folyóiratokban megjelent tudományos dolgozatot publikáltunk, nemzetközi konferenciákon 18 tudományos előadást tartottunk. Az eredmények iránti érdeklődést a cikkekre kapott 1500 feletti idézetek száma jellemzi. A kénorganikus csoport munkájának elismeréséért 1975-ben akadémia díjat kapott. A díjban Kucsman Árpád, Kapovits István, Kálmán Alajos, Ruff Ferenc és Tanács Béla részesült. 1996-ban a csoport vezető kutatói, Kucsman Árpád, Kapovits István és Ruff Ferenc megosztott Széchenyi Díjat kaptak. Ezeken túlmenően Kucsman Árpád professzor még Zemplén Géza fődíjban és Bruckner Győző díjban is részesült és a Magyar Tudományos Akadémia Eötvös Koszorút adott számára, Rábai József pedig Zemplén Géza díjat kapott.

A Kucsman professzor által vezetett kénorganikus kémiai kutatásokban tanítványként, munkatársként és együttműködő partnerként a következők vettek részt. Ádám Tibor, Ángyán János, Argay Gyula, Balla Mária, Bencze Zsolt, Bihari Mária, Bonelle C., Chambers J.Q., Csámpai Antal, Csizmadia Imre, Csonka Gábor, Csonka István, Czako Klára, Czugler Mátyás, Daudel R., Duffin B., Fischer János, Farkas Ödön, Forgács György, Fülöp Viktor, Gulyás József, Harmat Veronika, Hargittai István, Holósi Miklós, Huszthy Péter, Innes E.A., Jalsovszky István, Kajtár-Peredi Mária, Kálmán Alajos, Kapovits István, Koritsánszky Tibor, Kövesdi István, Kremmer Tibor, Kuti Miklós, Liao Chi-sheng, Mayer Zsuzsa, Mezey Pál, Loos M., Nagy Péter, Náray-Szabó Gábor, Nemes András, Ósapay Klára, Párkányi László, Poirier R.A., Rábai József, Radics Lajos, Rivail J.-L., Robb M.A., Ruff Ferenc, Sasvári Kálmán, Schultz György, Schuster I., Serke I., Sólyom Sándor, Szabó Dénes, Szabó Gábor, Szarvas Szilvia, Szendeffy Szilárd, Szepes László, Szirtes Tamás, Szókán Gyula, Tamás József, Tanács Béla, Theodorakopoulos G., Vajda János, Vajda Miklós, Varga Jenő, Vass Elemér, Vass Gábor.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki Dr. Nemes Anikónak a kézirat végleges formájának kialakításáért.

11. A kénorganikus csoport közleményei

- Kucsman Á.: Über den Bau optisch aktiver Schwefelverbindungen. Acta Chim. Sci. Hung., **3**, 47-55 (1953).
- Kucsman Á., Kapovits I., Balla M.: Über den Mechanismus der Sulfilimine-Bildung - I. Die Reaktion substituierter Methylarylsulfide und Diarylsulfide mit Chloramine-T. Tetrahedron, **18**, 75-78 (1962). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(62\)80026-X](https://doi.org/10.1016/0040-4020(62)80026-X)
- Kucsman Á., Kapovits I., Tanács B.: Über den Mechanismus der Sulfilimine-Bildung - II. Die Reaktion von Thioethercarbonsäuren mit Chloramine-T. Tetrahedron, **18**, 79-86 (1962). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(62\)80027-1](https://doi.org/10.1016/0040-4020(62)80027-1)
- Kucsman Á., Kapovits I.: Über die Herstellung von symmetrischen Thiodibenzoensäuren. Acta Chim. Sci. Hung., **34**, 71-74 (1962).
- Kucsman Á., Kremmer T.: Kettenverlängerung der Thioäthercarbonsäuren mit Hilfe der Arndt-Eistner-Reaktion. Acta Chim. Sci. Hung., **34**, 75-78 (1962). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(62\)80026-X](https://doi.org/10.1016/0040-4020(62)80026-X)
- Kapovits I., Kucsman Á.: Über die Synthese des 1,4-Dibrom-butan- und des 1,5-Dibrom-pentan-2-carbonsäure-äthylesters. Acta Chim. Sci. Hung., **34**, 79-86 (1962).
- Kucsman Á., Kapovits I., Tanács B., Nemes A.: Herstellung der Tetrahydrothiopyran-2- und -3-carbonsäure. Beitrag zur Synthese von Thioäthercarbonsäuren. Acta Chim. Sci. Hung., **34**, 87-91 (1962).
- Kucsman Á., Kapovits I.: Über die Raumstruktur der Sulfilimine. Ann. Univ. Sci. Budapest, Rolando Eötvös nom., Sect. Chim. **6**, 161-170 (1964).
- Kucsman Á., Kapovits I., Ruff F.: On the infrared absorption of N-acyl sulphilimines. Acta Chim. Sci. Hung., **40**, 75-77 (1964).
- Kucsman Á., Ruff F., Kapovits I.: Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - I. IR-spektroskopische Untersuchung der N-Sulfonyl-sulfilimine. Tetrahedron, **22**, 1575-1585 (1966). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(66\)80148-5](https://doi.org/10.1016/0040-4020(66)80148-5)
- Kucsman Á., Ruff F., Kapovits I., Fischer J.G.: Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - II. IR-spektroskopische Untersuchung der N-Dihalogenacetyl-sulfilimine. Tetrahedron, **22**, 1843-1849 (1966). [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)82258-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)82258-4)
- Kucsman Á., Ruff F., Kapovits I.: Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - III. UV-spektroskopische Untersuchung der N-Acyl-sulfilimine. Acta Chim. Sci. Hung., **50**, 325-337 (1966).
- Vajda, M., Ruff, F.: The polarography of sulphilimines - I. The reduction of simple S,S-dialkyl-toluene-sulphonyl-sulfilimines. In: Polarography 1964, Vol. 2. pp. 759-760. MacMillan, London. 1966.
- Kálmán, A.: Crystal and molecular structure of S,S-dimethyl-N-methylsulphonylsulfilimine, (CH₃)₂SNSO₂CH₃. Acta Crystallogr., **22**, 501-507 (1967). <https://doi.org/10.1107/S0365110X67001057>
- Kucsman Á., Kálmán, A., Kapovits I.: The bond system of N-acyl sulfilimines - IV. The delocalized S^{IV}NS^{VI}d bond system and conformation of N-sulfonyl sulfilimines. Acta Chim. Sci. Hung., **53**, 97-104 (1967).
- Kucsman Á., Kapovits I., Ruff F.: Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - V. IR-spektroskopische Untersuchung der N-p-nitrophenylsulfonyl-sulfilimine. Acta Chim. Sci. Hung., **54**, 153-160 (1967).
- Kucsman Á., Ruff F., Sólyom, Szirtes, T.: Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - VI. Konjugativer Effect der S-Methyl-N-p-tolyl-sulfonyl-sulfilimengruppe. Acta Chim. Sci. Hung., **57**, 205-212 (1968).
- Ruff F., Kucsman Á., Schuster, I., Kapovits I., Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - VII. NMR-spektroskopische Untersuchung der N-Acyl-sulfilimine. Acta Chim. Sci. Hung., **58**, 85-91 (1968).
- Ruff F., Kucsman Á.: Über den Mechanismus der Sulfilimine-Bildung - III. Kinetische Untersuchung der Reaktion einiger Methyl-aryl-sulfide mit Chloramin-T. Acta Chim. Sci. Hung., **62**, 437-443 (1969).
- Ruff F., Kucsman Á.: Über den Mechanismus der Sulfilimine-Bildung - IV. Kinetische Untersuchung der Reaktion einiger Methyl-aryl-sulfide mit Chloramin-T: pH-Abhängigkeit und Substituenteneffect Acta Chim. Sci. Hung., **65**, 107-113 (1970).
- Tanács, B., Kucsman Á.: Bindungssystem der N-Acyl-sulfilimine - VIII. Herstellung von ¹⁵N-Acyl-sulfiliminen. Acta Chim. Sci. Hung., **65**, 369-373 (1970).
- Mezey P.: The bond system of N-acyl sulfilimines - X. -electron structure of N-dichloroacetyl sulfilimines. Acta Chim. Sci. Hung., **65**, 389-395 (1970).
- Kálmán, A., Duffin, B., Kucsman Á.: Crystal and molecular structure of S,S-diphenyl-N-p-tolylsulfonyl-sulfilimine. (The bond system of N-acylsulfilimines - XI). Acta Crystallogr., Sect. B, **27**, 586-594 (1971).
- Kapovits, I., Kálmán, A.: Formation and structure of a four-coordinate organosulfur(IV) compound. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 649-651 (1971). <https://doi.org/10.1107/S0567740871002607>
- Kapovits, I., Kálmán, A.: Formation and structure of a four-coordinate organosulfur(IV) compound. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 649-651 (1971). <https://doi.org/10.1039/C2971000649B>
- Kálmán, A., Sasvári, K., Kucsman Á.: Crystal and molecular structure of S,S-diethyl-N-dichloroacetyl sulphilimine. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1447-1448 (1971). <https://doi.org/10.1039/C29710001447>
- Mezey, P., Kucsman, Á.: Rotation about a sulphur(IV)-nitrogen double bond. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1448-1449 (1971). <https://doi.org/10.1039/C29710001448>

27. Kapovits, I., Ruff, F., Kucsman Á.: Acid catalysed hydrolysis of the S(IV)N bond in N-sulphonyl sulphilimines - I. Mechanism and substituent effect. *Tetrahedron*, **28**, 4405-4412 (1972). [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)88963-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)88963-8)
28. Kapovits, I., Ruff, F., Kucsman Á.: Basicity of S(IV)N(sp²)S(VI) group in N-sulphonyl sulphilimines. *Tetrahedron*, **28**, 4413-4417 (1972). [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)88964-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)88964-X)
29. Mezey, P. Kucsman, Á.: Rotation-independent conjugation between a sulphur(IV)-nitrogen double bond and a sulphonyl group. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **68**, 2060-2063 (1972). <https://doi.org/10.1039/f29726802060>
30. Kálmán, A., Sasvári, K.: S-Propyl-S-phenyl-N-tolylsulphonyl-sulphilimine, C₁₆H₁₉NO₂S₂. *Cryst. Struct. Commun.*, **1**, 243-246 (1972).
31. Kálmán, A., Sasvári, K., Kapovits, I.: Structure of bis-(2-carboxyphenyl)sulphur-dihydroxy-dilactone. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 355-357 (1973). 32. Kálmán, A., Sasvári, K., Kucsman, Á.: The crystal and molecular structure of S,S-dimethyl-N-trichloroacetyl sulphilimine, C₄H₆ONSCl₃. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 1241-1244 (1973). <https://doi.org/10.1107/S0567740873002475>
32. Kálmán, A., Sasvári, K., Kucsman, Á.: The crystal and molecular structure of S,S-dimethyl-N-trichloroacetyl sulphilimine, C₄H₆ONSCl₃. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29**, 1241-1244 (1973). <https://doi.org/10.1107/S0567740873004310>
33. Liao, Chi-Sheng, Chambers, J.Q., Kapovits, I., Rábai, J.: Electrochemistry of four-co-ordinated quadrivalent organosulphur(IV) compounds. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 149-150 (1974). <https://doi.org/10.1039/c39740000149>
34. Mezey, P., Kucsman, Á., Theodorakopoulos, G., Csizmadia, I.G.: Theoretical conformation analysis of a simple sulphilimine model. *Theor. Chim. Acta*, **38**, 115-119 (1975). <https://doi.org/10.1007/BF00581468>
35. Ruff, F., Kucsman, Á.: Mechanism of the reaction of sulphides with N-chloroarenesulphonamides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 509-519 (1975). <https://doi.org/10.1039/p29750000509>
36. Kucsman, Á., Ruff, F., Tanács, B.: IR spectroscopic studies of ¹⁵N-acyl sulphilimines (The bond system of N-acyl sulphilimines - IX). *Int. J. Sulfur Chem.*, **8**, 505-510 (1974).
37. Kapovits, I., Ruff, F., Gulyás, J., Kucsman Á.: Acid-catalysed hydrolysis of N-sulphonyl sulphilimines - II. *Tetrahedron*, **32**, 1811-1818 (1976). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(76\)85179-4](https://doi.org/10.1016/0040-4020(76)85179-4)
38. Ruff, F., Komoto, K., Furukawa, N., Oae, S.: Steric effect in the reaction of alkyl-phenyl and dialkyl-sulphides with chloramine-T. *Tetrahedron*, **32**, 2763-2767 (1976). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(76\)80120-2](https://doi.org/10.1016/0040-4020(76)80120-2)
39. Theodorakopoulos, G., Csizmadia, I.G., Robb, M.A., Kucsman, Á., Kapovits, I.: Experimental (ESCA) and theoretical (SCF-MO) determination of the oxidation state of sulphur in bis-(2-carboxyphenyl) sulphur dihydroxi dilactone. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **73**, 293-297 (1977). <https://doi.org/10.1039/F29777300293>
40. Ósápay, K., Mezey, P., Kucsman, Á.: Theoretical conformational analysis of sulphilimines of the S-aryl type. In: *Progress in Theoretical Chemistry*, Vol. 2. Application of MO Theory in Organic Chemistry, (I.G. Csizmadia), Amsterdam, Elsevier, 1977, pp. 34-46.
41. Kucsman, Á., Kapovits, I.: Structure, stereochemistry and mechanism of formation of sulfilimines. *Phosphorus Sulfur*, **3**, 9-18 (1977). <https://doi.org/10.1080/03086647708070724>
42. Ruff, F., Kapovits, I., Rábai, J., Kucsman Á.: Neighbouring group participation in the reaction of sulphides with chloramine-T. *Tetrahedron*, **34**, 2767-2773 (1978). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(78\)88417-8](https://doi.org/10.1016/0040-4020(78)88417-8)
43. Huszthy, P., Kapovits, I., Kucsman Á., Radics, L.: Synthesis of optically active spiro-sulfuranes. *Tetrahedron Letters*, 1853-1856 (1978). [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)94689-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94689-1)
44. Bihari, M., Tamás, J., Kapovits, I., Rábai, J.: Ortho-effect in the electron impact fragmentation of some diarylsulphides, -sulphoxides, and -sulphones. In: *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 7B. (Proceedings of the International Mass Spectrometry Conference, Firenze, 1976. N.R. Day, London.) 1978, 1362-1370.
45. Náray-Szabó, G., Kucsman, Á.: Localized molecular-orbital representation of the bonding in N-sulphinosulphimides. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 891-894 (1979). <https://doi.org/10.1039/DT9790000891>
46. Kapovits, I., Rábai, J., Ruff, F., Kucsman Á.: Diaryldiacloxyspirosulfuranes - I. Synthesis from sulfides with halogenating agents. *Tetrahedron*, **35**, 1869-1874 (1979). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(79\)80012-5](https://doi.org/10.1016/0040-4020(79)80012-5)
47. Kapovits, I., Rábai, J., Ruff, F., Kucsman Á., Tanács, B.: Diaryldiacloxyspirosulfuranes - II. Synthesis from sulphoxides and hydrolysis. *Tetrahedron*, **35**, 1875-1881 (1979). [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(79\)80013-7](https://doi.org/10.1016/0040-4020(79)80013-7)
48. Schultz, G., Serke, I., Kapovits, I.: Molecular structure of o-phenylene sulphite, an electron diffraction study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **75**, 1612-1619 (1979). <https://doi.org/10.1039/f29797501612>
49. Ruff, F., Szabó, G., Vajda, J., Kövesdi, I., Kucsman Á.: Stereochemistry of sulphilimine and sulphoxide formations in reactions of sulphides with chlorinating agents and nucleophiles. *Tetrahedron*, **36**, 1631-1641 (1980). [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)83133-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)83133-1)
50. Kálmán, A., Párkányi, L., Kucsman, Á.: A reinvestigation of the structure of S,S-dimethyl-N-methylsulphonyl-sulphilimine. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 1440-1443 (1980). <https://doi.org/10.1107/S0567740880006231>
51. Szókán, G., Ruff, F., Kucsman, Á.: High-performance liquid chromatography of diastereomeric sulphoxides and sulphilimines. *J. Chromatogr.*, **198**, 207-211 (1980). [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)80112-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)80112-0)
52. Theodorakopoulos, G., Kucsman, Á., Kapovits, I., Náray-Szabó, G., Csizmadia, I.G.: Minimal basis study of inner shell ionization potentials for molecules containing sulphur: S,S-diphenyl-N-p-tolylsulphonyl-sulphilimine. *J. Computation. Chem.*, **2**, 212-217 (1981). <https://doi.org/10.1002/jcc.540020212>
53. Kövesdi, I.: A new static NMR method for the determination of magnetic susceptibilities. *J. Magn. Res.*, **43**, 1-7 (1981). [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(81\)90074-3](https://doi.org/10.1016/0022-2364(81)90074-3)
54. Kálmán, A., Koritsánszky, T., Kapovits, I., Kucsman, Á.: A reinvestigation of the structure of N-dichloroacetyl-S,S-ethylsulphilimine. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 1843-1845 (1982). <https://doi.org/10.1107/S0567740882007390>
55. Ruff, F., Kucsman, Á.: Mechanism of the reaction of dialkyl sulphides with bromamine T in alkaline medium. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1075-1079 (1982). <https://doi.org/10.1039/p29820001075>
56. Schultz, G., Hargittai, I., Kapovits, I., Kucsman, Á.: Molecular structure of 2-nitrobenzenesulphenyl chloride. An electron-diffraction study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **80**, 1273-1279 (1984). <https://doi.org/10.1039/f29848001273>
57. Kucsman, Á., Kapovits, I., Párkányi, L., Argay, Gy., Kálmán, A.: Intramolecular sulphur(II)-oxygen interaction in sulphides and disulphides with 2-methoxycarbonylphenyl and 2-nitrophenyl groups: an X-ray study. *J. Mol. Struct.*, **125**, 331-347 (1984). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(84\)85031-0](https://doi.org/10.1016/0022-2860(84)85031-0)
58. Kucsman, Á., Kapovits, I., Kövesdi, I., Kálmán, A., Párkányi, L.: Intramolecular sulphur(IV)-oxygen interaction in sulphoxides and sulphilimines with 2-methoxycarbonyl-phenyl and 2-nitrophenyl groups: an X-ray study. *J. Mol. Struct.*, **127**, 135-148 (1985). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(85\)80158-7](https://doi.org/10.1016/0022-2860(85)80158-7)

59. Ruff, F., Kucsman, Á.: Mechanism of the oxidation of sulphides with sodium periodate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 683-687 (1985).
<https://doi.org/10.1039/p29850000683>
60. Ángyán, J., Kucsman, Á., Poirier, R.A., Csizmadia, I.G.: Intramolecular sulphur-oxygen interaction: an ab initio conformational study of (Z)-3-fluorothio-2-propenal. *J. Mol. Struct.*, **123**, 189-201 (1985).
[https://doi.org/10.1016/0166-1280\(85\)80163-9](https://doi.org/10.1016/0166-1280(85)80163-9)
61. Kucsman, Á., Kapovits, I.: Nonbonded sulfur-oxygen interaction in organic sulfur compounds. In: *Organic Sulfur Chemistry: Theoretical and Experimental Advances* (F. Bernardi, I.G. Csizmadia, A. Mangini), Amsterdam, Elsevier, 1985, Ch.4, pp. 191-245.
<https://doi.org/10.1002/chin.198552342>
62. Kucsman, Á., Kapovits, I., Párkányi, L., Kálmán, A.: Conformation of diaryl sulphides with intramolecular sulphur(II)-oxygen interaction: an X-ray study of methyl 2-(4-nitrophenylthio)-benzoate and 2-diazoacetyl-4'-nitrodiphenyl sulphides. *J. Mol. Struct.*, **140**, 141-150 (1986). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(86\)80156-9](https://doi.org/10.1016/0022-2860(86)80156-9)
63. Jalsovszky, I., Ruff, F., Kajtár-Peredy, M., Kövesdi, I., Kucsman, Á.: Stereoselective synthesis of cis and trans N-tosyl sulphilimines and sulfoxides from 2-alkylthianes and 2-alkylthiolanes. Assignments of configurations and preferred conformations. *Tetrahedron*, **42**, 5649-5656 (1986).
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)88170-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)88170-9)
64. Jalsovszky, I., Szókán, Gy., Ruff, F., Kucsman, Á.: High-performance liquid chromatography of cyclic sulphilimine and sulfoxide diastereoisomers. *J. Chromatogr.* **389**, 439-443 (1987).
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)94456-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)94456-5)
65. Jalsovszky, I., Kucsman, Á., Ruff, F., Koritsánszky, T., Argay, Gy., Kálmán, A.: Conformational analysis of thiane-1-imides: an X-ray study of thiane-1-tosylimide and diastereoisomeric 2-alkyl- and 4-phenylthiane-1-tosylimides. *J. Mol. Struct.*, **156**, 165-192 (1987).
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(87\)87023-0](https://doi.org/10.1016/0022-2860(87)87023-0)
66. Jalsovszky, I., Kucsman, Á., Ruff, F., Argay, Gy., Koritsánszky, T., Kálmán, A.: Conformational analysis of thiolane-1-imides: an X-ray study of thiolane-1-tosylimide and diastereoisomeric 2-alkylthiolane-1-(arylsulphonyl)-imides. *J. Mol. Struct.*, **156**, 193-212 (1987).
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(87\)87024-2](https://doi.org/10.1016/0022-2860(87)87024-2)
67. Ángyán, J., Poirier, R.A., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Bonding between nonbonded sulfur oxygen atoms in selected organic molecules. (A quantum chemical study). *J. Amer. Chem. Soc.*, **109**, 2237-2245 (1987).
<https://doi.org/10.1021/ja00242a001>
68. Ángyán, J., Daudel, R., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Surface modification by substitution, changing topology of conformational potential energy surfaces. *Chem. Phys. Letters*, **136**, 1-8 (1987).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(87\)87287-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(87)87287-1)
69. Schultz, Gy., Hargittai, I., Kapovits, I., Kucsman, Á.: Molecular structure of methyl-2-nitrophenyl sulphide. An electron-diffraction study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **83**, 2113-2123 (1987).
<https://doi.org/10.1039/f29878302113>
70. Ruff, F., Kucsman, Á.: Electronic effect, steric hindrance and anchimeric assistance in the oxidation of sulphides. Neighbouring-group participation through sulphur-oxygen non-bonded interaction. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1123-1128 (1988). <https://doi.org/10.1039/P29880001123>
71. Ángyán, J., Bonelle, C., Daudel, R., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: The use of theoretical indices for the characterization of S-O linkage multiplicity. *J. Mol. Struct., Theochem*, **165**, 273-287 (1988).
[https://doi.org/10.1016/0166-1280\(88\)87025-8](https://doi.org/10.1016/0166-1280(88)87025-8)
72. Schultz, Gy., Kucsman, Á., Hargittai, I.: The molecular structure of thiane from electron diffraction. *Acta Chem. Scand.*, **A 42**, 332-337 (1988).
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.42a-0332>
73. Ángyán, J., Daudel, R., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Intramolecular sulfur-oxygen interaction in sulfonium compounds and sulfoxides. *J. Mol. Struct., Theochem*, **186**, 53-60 (1989).
[https://doi.org/10.1016/0166-1280\(89\)87038-1](https://doi.org/10.1016/0166-1280(89)87038-1)
74. Forgács, Gy., Schultz, Gy., Hargittai, I., Jalsovszky, I., Kucsman, Á.: Molecular structure of tetrahydrothiophene-1-oxide and cis-2-methyltetrahydrothiophene-1-oxide from electron-diffraction. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **85**, 303-315 (1989). <https://doi.org/10.1039/F29898500303>
75. Kucsman, Á., Kapovits, I., Czugler, M., Párkányi, L., Kálmán, A.: Intramolecular sulphur-oxygen interaction in organosulphur compounds with different sulphur valence state: an X-ray study of methyl 2-nitrobenzenesulphenate, -sulphinate, -sulphonate and 2-nitrobenzenesulphenyl chloride. *J. Mol. Struct.*, **198**, 339-353 (1989).
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(89\)80048-1](https://doi.org/10.1016/0022-2860(89)80048-1)
76. Párkányi, L., Kálmán, A., Kucsman, Á., Kapovits, I.: Intramolecular sulphur(II)-oxygen interaction in acyl chlorides: an X-ray study of 2,2'-thiodibenzoyl chloride and 2,2'-dithiodibenzoyl chloride. *J. Mol. Struct.*, **198**, 355-364 (1989). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(89\)80049-3](https://doi.org/10.1016/0022-2860(89)80049-3)
77. Rábai, J.: 3-Mercaptopropionic Acid: A new tool in the synthesis of symmetrical diaryl sulfides from unactivated aryl iodides as substitute for anhydrous sodium sulfide. *Synthesis*, 523-525 (1989).
<https://doi.org/10.1055/s-1989-27305>
78. Bencze, Zs., Kucsman, Á., Schultz, Gy., Hargittai, I.: The molecular structure of 1,3,5-trithiane from electron diffraction. *Acta Chem. Scand.*, **43**, 953-956 (1989).
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.43-0953>
79. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Fülöp, V., Czugler, M., Kálmán, A.: Cyclic Sulfonium salts with S-O interactions – 1. Molecular structures with five-membered rings. *Struct. Chem.*, **1**, 305-308 (1990).
<https://doi.org/10.1007/BF00674275>
80. Ruff, F., Kucsman, Á.: Neighbouring-group participation in the oxidation of sulphides with hydrogen peroxide. *Gazz. Chim. Ital.*, **120**, 241-246 (1990).
<https://doi.org/10.1002/chin.199042098>
81. Rábai, J., Kapovits, I., Tanács, B., Tamás, J.: Phenyltrimethylammonium tribromide for selective oxidation of sulfides to sulfoxides. A convenient synthesis of sulfanyl-¹⁸O-labelled sulfoxide carboxylic acids. *Synthesis*, 847-849 (1990).
<https://doi.org/10.1055/s-1990-27033>
82. Jalsovszky, I., Ruff, F., Kajtár-Peredy, M., Kucsman, Á.: Stereoselective synthesis of trans-2-alkylthiane-1-oxide. *Synthesis*, 1037-1039 (1990).
<https://doi.org/10.1055/s-1990-27088>
83. Forgács, Gy., Hargittai, I., Jalsovszky, I., Kucsman, Á.: The molecular structure of thiane-1-oxide from electron diffraction. *J. Mol. Struct.*, **243**, 123-130 (1991).
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(91\)87030-L](https://doi.org/10.1016/0022-2860(91)87030-L)
84. Loos, M., Rivail, J.-L., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Conformationally induced double degenerate uneven sulfuranes. *J. Mol. Struct., Theochem*, **230**, 143-153 (1991).
[https://doi.org/10.1016/0166-1280\(91\)85176-8](https://doi.org/10.1016/0166-1280(91)85176-8)
85. Szabó, D., Kapovits, I.: Syntheses of some spiro-sulfurane precursor sulfides. *Sulfur Letters*, **13**, 37-44 (1991).
86. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Czugler, M., Fülöp, V., Kálmán, A.: Cyclic Sulfonium salts with S-O interactions – 2. Molecular structures with six-membered rings. *Struct. Chem.*, **2**, 529-535 (1991).
<https://doi.org/10.1007/BF00672886>

87. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Czugler, M., Argay, Gy., Kálmán, A.: Hydrogen-bonded molecular complexes of cyclic carboxyaryl sulfonium salts with chlorides: Synthesis and molecular structures. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 571-573 (1992). <https://doi.org/10.1039/C39920000571>
88. Rábai, J.: Salting out selective extraction. A novel method for the optical resolution of chiral sulfanylcarboxylic acids and its application for convenient determination of optical purity. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1631-1633 (1992). <https://doi.org/10.1002/anie.199216311>
89. Kapovits, I., Rábai, J., Szabó, D., Czákó, K., Kucsman, Á., Argay Gy., Fülöp, V., Kálmán, A., Koritsánszky, T., Párkányi, L.: Diaryldiacyloxyspirosulfuran. Part 3. Sulfuranes with five-, six- and seven-membered spirorings: Syntheses and molecular structures. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 847-853 (1993). <https://doi.org/10.1039/P29930000847>
90. Vass, E., Ruff, F., Kapovits, I., Rábai, J., Szabó, D.: Diaryldiacyloxyspirosulfuran. Part 4. A kinetic study on the mechanism of hydrolysis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 855-859 (1993). <https://doi.org/10.1039/P29930000855>
91. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Huszthy, P., Argay, Gy., Czugler, M., Fülöp, V., Kálmán, A., Koritsánszky, T., Párkányi, L.: Spirosulfuranes with different heteroatoms in axial positions. A comparison of N-S(IV)-O and N-S⁺(IV)•••O= bond systems. *J. Mol. Struct.*, **300**, 23-46 (1993). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(93\)87004-S](https://doi.org/10.1016/0022-2860(93)87004-S)
92. Jalsovszky, I., Ruff, F., Kucsman, Á.: Stereoelectronic effect in equilibration and methoxy exchange of cyclic methoxysulfonium salts. *Tetrahedron*, **49**, 8407-8417 (1993). [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)81923-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)81923-2)
93. Kuti, M., Rábai, J., Kapovits, I.: Novel reactions of spiro-sulfuran precursor sulfides and sulfoxides. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **85**, 119-127 (1993). <https://doi.org/10.1080/10426509308038190>
94. Loos, M., Rivail, J.-L., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Constitutionally symmetric, structurally uneven sulfuranes. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **85**, 441-442 (1993). <https://doi.org/10.1080/10426509308038154>
95. Kálmán, A., Párkányi, L., Szabó, D.: The structure of a spiro-sulfuran rearrangement product: X-ray study of a ten-membered cyclic acid anhydride. *J. Mol. Struct.*, **317**, 279-285 (1994). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(93\)07888-4](https://doi.org/10.1016/0022-2860(93)07888-4)
96. Kuti, M., Rábai, J., Kapovits, I., Kucsman, Á., Párkányi, L., Argay Gy., Kálmán, A.: Transannular sulfur-nitrogen interaction in 1,5-thiazonine derivatives: an X-ray study. *J. Mol. Struct.*, **318**, 161-169 (1994). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(93\)07890-9](https://doi.org/10.1016/0022-2860(93)07890-9)
97. Kuti, M., Rábai, J., Kapovits, I., Kucsman, Á., Párkányi, L., Argay Gy., Kálmán, A.: Conversion of diaryl sulfoxides to cyclic sulfonium ylide: Dehydration with sigma-bond shift and decarboxylation. *ACH-Models in Chemistry*, **131**, 313-325 (1994).
98. Innes, E.A., Csizmadia, I.G., Rivail, J.-L., Loos, M., Kucsman, Á.: Conformationally induced and conjugatively amplified doubly degenerate uneven sulfuranes. *Can. J. Chem.*, **72**, 2153-2158 (1994). <https://doi.org/10.1139/v94-273>
99. Csonka, G.I., Loos, M., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Ab initio geometry optimization of the Cl-S(H)OH-Cl uneven sulfuran with the inclusion of electron correlation. *J. Mol. Struct., Theochem*, **315**, 29-33 (1994). [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(94\)03759-E](https://doi.org/10.1016/0166-1280(94)03759-E)
100. Csonka, G.I., Loos, M., Kucsman, Á., Csizmadia, I.G.: Ab initio study of the energy hypersurface of uneven sulfuranes. Dissociation of HCl from Cl-SH(OH)-Cl. *Chem. Phys. Letters*, **230**, 203-208 (1994). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)01155-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)01155-9)
101. Rábai, J., Kapovits, I., Argay Gy., Koritsánszky, T., Kálmán, A.: Diaryl(acyloxy)sulfonylaminospiro-⁴-sulfanes. Synthesis, molecular structure and rearrangement. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1069-1070 (1995). <https://doi.org/10.1039/C39950001069>
102. Jalsovszky, I., Farkas, Ö., Rábai, J., Kucsman, Á.: The extent of transannular sulfur-nitrogen interaction in stereoisomeric 1,5-thiazocine derivatives: A semiempirical MO study. *J. Mol. Struct., Theochem*, **365**, 93-102 (1996). [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(96\)04482-X](https://doi.org/10.1016/0166-1280(96)04482-X)
103. Kuti, M., Rábai, J., Kapovits, I., Jalsovszky, I., Argay, Gy., Párkányi, L.: Transannular sulfur-nitrogen interaction in thiazocine derivatives: an X-ray study. *J. Mol. Struct.*, **382**, 1-11 (1996). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(96\)09237-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(96)09237-X)
104. Rábai, J., Kapovits, I., Jalsovszky, I., Argay, Gy., Fülöp, V., Kálmán, A., Koritsánszky, T.: Molecular structure of cyclic sulfilimines without and with intramolecular sulfur-oxygen interaction: an X-ray study. *J. Mol. Struct.*, **382**, 13-21 (1996). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(96\)09248-4](https://doi.org/10.1016/0022-2860(96)09248-4)
105. Szabó, D., Kapovits, I., Argay, Gy., Czugler, M., Kálmán, A., Koritsánszky, T.: Spiro-⁴-sulfanes with O-ligands of different electronegativity in axial positions. A comparison of CH₂O-S(IV)-OCO and CH₂O-S⁺(IV)•••O=C bond systems. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1045-1053 (1997). <https://doi.org/10.1039/a604157d>
106. Jalsovszky, I., Farkas, Ö., Kucsman, Á.: Transannular sulfur-nitrogen interactions in stereoisomeric 1,5-thiazocine derivatives: An ab initio MO study. *J. Mol. Struct., Theochem*, **418**, 155-163 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(97\)00170-X](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(97)00170-X)
107. Szabó, D., Kuti, M., Kapovits, I., Rábai, J., Kucsman, Á., Argay, Gy., Czugler, M., Kálmán, A., Párkányi, L.: Spiro-⁴-sulfanes with intramolecular sulfur-oxygen interactions: synthesis and molecular structures. *J. Mol. Struct.*, **415**, 1-16 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(97\)00098-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00098-7)
108. Vass, E., Ruff, F., Kapovits, I., Szabó, D., Kucsman, Á.: Spiro-⁴-sulfanes with N-S(IV)-O axial bond system. A kinetic study on the mechanism of hydrolysis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2061-2068 (1997). <https://doi.org/10.1039/a701002h>
109. Szabó, D., Szendeffy, Sz., Kapovits, I., Kucsman, Á., Argay, Gy., Kálmán, A., Párkányi, L.: Resolution and absolute configuration of enantiomeric spiro-⁴-sulfane-precursor diaryl sulfoxides. *Tetrahedron: Asymmetry*, **8**, 2403-2410 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(97\)00244-9](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(97)00244-9)
110. 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-⁴-sulfanes. *Tetrahedron: Asymmetry*, **8**, 2411-2420 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(97\)00245-0](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(97)00245-0)
111. Kapovits, I., Rábai, J., Szabó, D., Kuti, M.: Rearrangements in spiro-⁴-sulfane chemistry. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **120-121**, 435-436 (1997). <https://doi.org/10.1080/10426509708545585>
112. Szabó, D., Ádám, T., Kapovits, I.: Syntheses of cyclic diaryl(acylamino)sulfonium salts and diarylbis(acylamino)spiro-⁴-sulfanes. *Sulfur Letters*, **21**, 21-34 (1997).
113. Ádám, T., Ruff, F., Kapovits, I., Szabó, D., Kucsman, Á.: Diarylbis(acylamino)spiro-⁴-sulfanes and cyclic acylaminosulfonium salts: A kinetic study of equilibrium and hydrolysis reactions. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1269-1275 (1998). <https://doi.org/10.1039/a705660e>
114. Szendeffy, Sz., Szarvas, Sz., Szabó, D., Kapovits, I., Hollósi, M.: Chiroptical properties of diaryl-spiro-⁴-sulfanes: An exciton chirality model. *Enantiomer*, **3**, 323-329 (1998).
115. Csonka, I.P., Vass, G., Szepes, L., Szabó, D., Kapovits, I.: He(I)/He(II) ultraviolet photoelectron spectroscopic studies on organosulfur compounds with emphasis on the sulfur-oxygen interaction. *J. Mol. Struct.*, **455**, 141-159 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(98\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(98)00119-5)

116. Szókán, Gy., Szarvas, Sz., Mayer, Zs., Hollósi, M., Szabó, D., Kapovits, I.: On-line CD detection in chiral separation of spiro-⁴-sulfanes. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* **22**, 993-1007 (1999). <https://doi.org/10.1081/JLC-100101713>
117. Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Nagy, P., Argay, Gy., Kálmán, A.: Hypervalent S–Cl bonding cyclic acylaminochloro-⁴-sulfanes: a comparison of N–S–Cl, N–S⁺ClO₄[−] and N–S⁺•••O=C bond system. *J. Mol. Struct.* **476**, 157-171 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(98\)00543-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00543-2)
118. Szabó, D., Varga, J., Csámpai, A., Kapovits, I.: Optically active cyclic diaryl(alkoxy)sulfonium salts with intramolecular S•••O interaction: synthesis, absolute configuration and stereoselective hydrolysis. *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 1303-1312 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(00\)00064-1](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(00)00064-1)
119. Varga, J., Szabó, D., Hollósi, M.: Exciton coupling in the CD spectra of chiral spiro-⁴-sulfanes and related sulfonium salts. *Enantiomer*, **5**, 513-520 (2000).
120. Nagy, P., Csámpai, A., Szabó, D., Varga, J., Harmat, V., Ruff, F., Kucsman, Á.: Structure and mechanism of hydrolysis of diaryl(acylamino)(chloro)-⁴-sulfanes and diaryl(acylamino)sulfonium salts. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 339-349 (2001). <https://doi.org/10.1039/b008156f>
121. Varga, J., Szabó, D., Sár, P.C., Kapovits, I.: Stereospecific synthesis and hydrolysis of optically active diaryl(acylamino)-(acyloxy)spiro-⁴-sulfanes and related cyclic diaryl(acylamino)sulfonium salts. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 745-753 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(01\)00113-6](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(01)00113-6)
122. Szabó, D., Ruff, F., Kucsman, Á.: 1,2-Oxathiole, 1,2-oxathiin, 1,2-thiazole and 1,2-thiazine derivatives with hypervalent bonds and close contacts. *Targets in Heterocyclic Systems*, Vol. V. 199-233 (2001).
123. Nagy, P., Szabó, D., Kapovits, I., Kucsman, Á., Argay, Gy., Kálmán, A.: Intramolecular S•••S and S•••O close contacts in 1,8-bis(phenylsulfanyl)naphthalene derivatives of different sulfur valence state: an X-ray study. *J. Mol. Struct.* **606**, 61-76 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00821-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00821-3)
124. Varga, J., Rábai, J., Ruff, F., Kucsman, Á., Vass, E., Hollósi, M., Szabó, D.: Synthesis and hydrolysis of optically active naphthyl-phenyl bis(acyloxy)spiro-⁴-sulfanes: absolute configurations of spiro-⁴-sulfanes, related sulfonium salts and naphthyl phenyl sulfoxides determined by CD spectroscopy using exciton chirality and empirical rules. *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 3745-3753 (2003). <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2003.09.011>
125. Ruff, F., Fábán, A., Farkas, Ö., Kucsman, Á.: Mechanism for the Oxidation Sulfides and Sulfoxides with Periodates: Reactivity of the Oxidizing Species. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2102-2111. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200801180>
126. Ruff, F., Jalsovszky, I., Szabó, D., Rábai, J., Kucsman, Á.: Mechanism for the reactions of sulfides and sulfoxides with hypochlorites: racemization and oxygen exchange of oxysulfonium salts and sulfoxides. *J. Phys. Org. Chem.* **25**, 1086-1096 (2012). <https://doi.org/10.1002/poc.2941>

A közleményben idézett további cikkek.

127. Martin, J.C., Arhart, J.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 2339. <https://doi.org/10.1021/ja00738a053>
128. Hayes, R.A., Martin, J.C.: In *Organic Sulfur Chemistry: Theoretical and Experimental Advances*; Elsevier: Amsterdam 1985, Ch. 4. 408-483.
129. Martin, J.C., Balthazor, T.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 152. <https://doi.org/10.1021/ja00443a029>
130. Allenmark, S., Claeson, S.: *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**, *4*, 2329; [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(00\)80095-6](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(00)80095-6) Allenmark, S., Claeson, *Enantiomers*, **1996**, *1*, 423. [https://doi.org/10.1016/S0165-7836\(96\)00503-6](https://doi.org/10.1016/S0165-7836(96)00503-6)
131. Mayer, I.: *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *110*, 440.; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)85461-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)85461-5) *Int. J. Quantum Chem.*, **1984**, *26*, 151. <https://doi.org/10.1002/qua.560260111>

Studies on Sulfur Chemistry in the Institute of Organic Chemistry, Eötvös Loránd University, with the leadership of Professor Árpád Kucsman: 1953-2012

Árpád Kucsman (born in 1927) got his master (1949) and PhD degree (1959) on the Eötvös Loránd University, became full professor of chemistry (1972), and was leader of the Institute of Organic Chemistry from 1972 till 1993. After his retire (1997) he continued his work with undiminished energy on organic sulfur chemistry problems till his death (2012).

Investigations of the research group on sulfur chemistry comprise the syntheses, the determination of the structure and bond system, and the study of the mechanism of formation and transformation of a large scale of sulfur compounds. To achieve the results the suitable methods of spectroscopy, X-ray and electron diffraction, chromatography, MO calculations were applied and the principles of stereochemistry, theoretical organic chemistry, reaction kinetics and quantum chemistry were used. The topics of the chapters are listed as follows.

1. Structure of sulfilimines, character of the sulfur-nitrogen bond (UV, IR, NMR, X-ray studies, MO calculations).
2. Mechanism of the formation of sulfilimines and sulfoxides from sulfides and N-halogen agents, neighboring group participation of the carboxyl group (kinetic studies, HPLC analysis, polarography, asymmetric induction).

3. Stereoselectiv syntheses and structure of cyclic sulfilimines and sulfoxides (HPLC analysis, X-ray studies, asymmetric induction).
4. Nucleophilic substitution on sulfonium center, acid catalyzed hydrolysis of sulfilimines (kinetic studies, polarography, principles of reactions in strong acids).
5. Mechanism of oxidation of sulfides to sulfoxides (kinetic studies, neighboring group participation, MO calculations).
6. Trigonal bipyramidal structure of ⁴-sulfanes.
7. Syntheses of stable and optically active spiro-⁴-sulfanes and sulfonium salts with five and six member rings.
8. Structure of spiro-⁴-sulfanes and analogous sulfonium salts (X-ray and CD studies).
9. Mechanism of hydrolyses of spiro-⁴-sulfanes and analogous sulfonium salts (kinetic studies).
10. Sulfur-oxygen interaction (X-ray studies, electron diffraction, MO calculations).

The team of Professor Árpád Kucsman published 126 scientific papers and had several oral presentations and posters on international meetings.

A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült

Főszerkesztő: Sohár Pál

Szerkesztő: Huszthy Péter

Technikai szerkesztő: Molnár István

A szerkesztőség címe:

ELTE Kémiai Intézet, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány sétány 1A;
telefon: 372-2911, fax: 372-2592; e-mail: mkf@chem.elte.hu

Kiadó:

Magyar Kémikusok Egyesülete, 1015 Budapest, Hattyú u. 16. II/8.; Felelős kiadó: Androsits Beáta
telefon: 201-6883; e-mail: androsits@mke.org.hu

URL: <http://www.mke.org.hu>

Internetes változat: <http://www.mkf.mke.org.hu>

Nyomda:

Europrinting Kft., 1201 Budapest, Vágóhíd u. 55.; telefon: 287-8495, 96; fax: 287-8497

Felelős vezető: Endzsel Ernő

Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete

Előfizetési díj egy évre MKE tagoknak 1400,- forint, közületeknek 5000,- forint.

Közleményeink kivonatossan is csak a lapunkra való hivatkozással vehetők át.

Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

A folyóiratot az MTMT indexeli, és a REAL archiválja.

Index: 25.540

HU ISSN 1418-9933

