

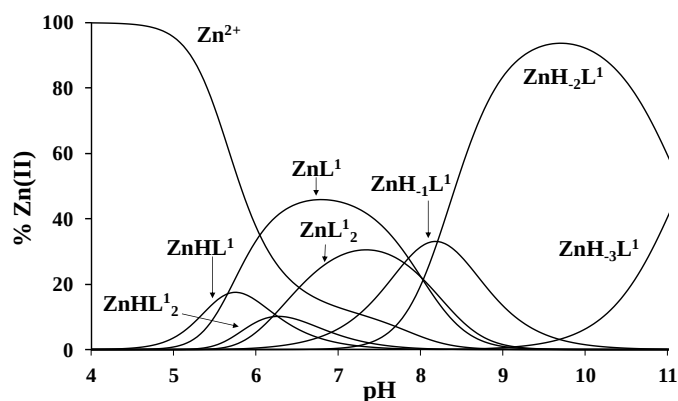
Pályamunka aktualizálási dokumentum

A dolgozatban az Eredmények és értékelésük c. fejezetben adódott pár kisebb változás, melyek az L^1 jelzésű ligandum Zn^{2+} jelenlétében végzett potenciometriás mérési eredményeire vonatkoznak. Néhány nehezen magyarázható eredmény miatt (pl. koordinált vízmolekulák kooperatív deprotonálódása, pH~9,3-ig kiértékelhető titrálások) újabb méréseket végeztünk, melyek értékelésével egyértelmű, jól értelmezhető eredmények adódtak. A változatlan bekezdésrészleteket helyhiány miatt [...]ként jelölöm:

A) a 18. oldal utolsó, a 19. oldal első bekezdése, valamint a 19. oldalon látható, az L^1 ligandumra vonatkozó ábra és táblázat:

A ligandumok cink(II)komplexeit pH-potenciometriás és NMR spektroszkópiás mérésekkel vizsgáltuk. Az $L^1:Zn^{2+} = 1:1$ arányú rendszerekben mért eloszlásgörbék az 5. ábra, a kialakuló komplexek képződési és deprotonálódási állandóit a 2. táblázat szemlélteti. Az L^1 ligandum esetén az első kimutatható részecske a savas tartományban képződő $ZnHL^1$ komplex. Kis mennyiségben jelenik meg pH ~ 5-7 között, képződésével csaknem teljesen átfed a pH 6 és 8 között domináns ZnL^1 kialakulása, s pH ~ 6-tól két biszkomplex, a $ZnHL^1_2$ és a ZnL^1_2 képződése is elindul. A monokomplexek ($ZnHL^1$, ZnL^1) esetében 2 illetve 3 imidazolnitrogén koordinációja feltételezhető. A bevezetőben említett, az L^1 -hez hasonlóan távoli hisztidineket tartalmazó Ac-KAHEFGHSLGLDHSK-NH₂ peptid {2N_{im}} és {3N_{im}} koordinációjú komplexeire számított log K értékek (log $K_{ZnH_3L} = 3,65$, log $K_{ZnH_2L} = 4,47$) viszonylagos hasonlósága, valamint a cink(II)ion jelenlétében felvett NMR spektrumok is egyértelműen az imidazol nitrogének koordinációját mutatják (lásd később, 6. A-B. ábra).

L^1		
$Zn_pH_qL_r$	log β_{pqr}	pK _{pqr}
ZnHL	9,92(9)	5,65
ZnL	4,27(3)	7,85
ZnH ₁ L	-3,58(4)	8,20
ZnH ₂ L	-11,78(4)	11,16
ZnH ₃ L	-22,94(2)	
ZnHL ₂	13,99(8)	6,20
ZnL ₂	7,79(4)	
log K_{ZnHL}	3,16	
log K_{ZnL}	4,27	



2. táblázat: Az L^1 ligandum cink(II)komplexeinek képződési és (de)protonálódási állandói.

5. ábra: Az L^1 -Zn(II) 1:1 arányú rendszerében számolt eloszlásgörbék (c_{lig} és $c_{Zn(II)} = 1 \times 10^{-3}$ M, $I = 0,1$ M, $T = 25$ °C).

B) A 24. oldal utolsó bekezdése:

Az L^1 peptid fiziológiai tartományban domináns ZnL^1 komplexe pH ~ 7-8 között kezd deprotonálódni és két átfedő protonvesztési folyamaton keresztül alakul ki előbb a ZnH_1L^1 , majd a ZnH_2L^1 összetételű részecske. [...] Méréseink során éppen ellenkezőleg, a ligandumcsere sebességének növekedése volt tapasztalható pH 7-10 között, ezért feltételezhetően a vizsgált pH-tartományban nem amidkoordináció, hanem két koordinált vízmolekula deprotonálódása zajlik le. A pH ~ 8 felett dominánssá váló ZnH_2L^1 igen stabil, nagy mennyiségben keletkezik; s a potenciometriás eredmények alapján pH ~ 10 felett egy ZnH_3L^1 összetételű komplex képződésére is következtethetünk.