



**1949**

***C*- és *N*-Glikopiranozil-heterociklusok platinafém félszendvics  
komplexeinek előállítása biológiai alkalmazásokra**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

**Kacsir István**

Témavezető: Dr. Bokor Éva

DEBRECENI EGYETEM

Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2024.

*Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács **Kémiai Tudományok Doktori Iskola K/5 „Szénhidrátok és heterociklusok kémiája és kémiai biológiája”** programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.*

*Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

*Debrecen, 2024.05.29.*

*a jelölt aláírása*

*Tanúsítom, hogy **Kacsir István** doktorjelölt 2017-2024 között a fent megnevezett Doktori Iskola K/5 programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

*Az értekezés elfogadását javasolom.*

*Debrecen, 2024.05.29.*

*a témavezető aláírása*

**C- és N-Glikopiranozil-heterociklusok platinafém félszendvics  
komplexeinek előállítása biológiai alkalmazásokra**

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében  
a Kémia tudományágban

Írta: **Kacsir István**, okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémiai Tudományok Doktori Iskolája  
K/5 programja keretében

Témavezető: **Dr. Bokor Éva**

Az értekezés bírálói:

Dr. ....  
Dr. ....  
Dr. ....

A bírálóbizottság:

elnök: Dr. ....  
tagok: Dr. ....  
Dr. ....  
Dr. ....  
Dr. ....

Az értekezés védésének időpontja: 20... ..

## Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani elsősorban témavezetőmnek, Dr. Bokor Évának, a kutatómunkám előrehaladását nagyban segítő tanácsaiért és iránymutatásáért, valamint a dolgozatom összeállításában nyújtott segítségéért.

Köszönettel tartozom a Kémiai Glikobiológiai Kutatócsoport vezetőjének, Prof. Dr. Somsák Lászlónak, aki hasznos szakmai tanácsokkal látott el az évek során.

Köszönöm Prof. Dr. Kurtán Tibornak, a Szerves Kémiai Tanszék vezetőjének a lehetőséget, hogy a kutatómunkámat a Szerves Kémiai Tanszéken végezhettem.

Köszönöm a közvetlen munkatársaimnak, a kutatócsoport oktatóinak (Dr. Kun Sándor, Dr. Kaszás Tímea, Dr. Juhász László, Dr. Juhászné Dr. Tóth Éva, Vágvölgyiné Dr. Tóth Marietta, Dr. József János), technikusainak (Nagy Károlyné, Kiss György Attila, Kulcsár Andrea Enikő), valamint volt és jelenlegi hallgatóinak (Dr. Szennyés Eszter, Dr. Kánya Nándor, Dr. Kiss Mariann, Szakács Bence, Rahaf Akel, Salama Alshimaa Ibrahim Zaki Ahmed), hogy a szakmai tanácsok mellett a mindennapi munkát is élvezetesebbé tették.

Szeretném megköszönni Prof. Dr. Buglyó Péternek a fémkomplexek szintézise és jellemzése terén adott tanácsait.

Prof. Dr. Gáspár Attilának és munkatársainak a HR-MS mérésekért, Dr. Bényei Attilának a röntgendiffrakciós vizsgálatokért mondok köszönetet.

Köszönöm együttműködő partnereinknek Prof. Dr. Bay Péternek, Dr. Sipos Adriennek, Dr. Kardos Gábornak és munkatársaiknak a biológiai vizsgálatokat.

Végezetül szeretném megköszönni a családomnak és barátaimnak, hogy bíztattak és támogattak az évek során.

A munka megvalósításához a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal anyagi támogatása (FK 125067) nyújtott segítséget.

# Tartalomjegyzék

1. Bevezetés .....	1
2. Irodalmi áttekintés .....	3
2.1. A platinafém komplexek biológiai és egyéb alkalmazási lehetőségei.....	3
2.1.1. <i>A rákellenes hatású platinok és lehetséges helyettesítőik</i> .....	3
2.1.2. <i>Platinafém félszendvics komplexek</i> .....	6
2.1.2.1. <i>Rákellenes hatású platinafém félszendvics komplexek</i> .....	7
2.1.2.2. <i>Egyéb biológiai hatással rendelkező platinafém félszendvics komplexek</i> .....	10
2.1.2.3. <i>Katalizátorként alkalmazott platinafém félszendvics komplexek</i> .....	11
2.1.2.4. <i>Szénhidráttartalmú platinafém félszendvics komplexek rákellenes hatása</i> .....	13
2.1.2.5. <i>Szénhidráttartalmú platinafém félszendvics komplexek egyéb alkalmazási lehetőségei</i> .....	19
2.2. <i>C-Glikopiranozil-heterociklusok előállításának lehetőségei</i> .....	20
2.2.1. <i>C-Glikopiranozil-tiazolok előállítása</i> .....	21
2.2.2. <i>C-Glikopiranozil-oxadiazolok előállítása</i> .....	23
2.2.3. <i>Hattagú nitrogéntartalmú C-glikopiranozil-heterociklusok előállítása</i> .....	24
2.3. <i>N-Glikopiranozil-1,2,3-triazolok előállítása</i> .....	28
3. Saját vizsgálatok.....	30
3.1. Célkitűzés .....	30
3.2. Glikopiranozil-heterociklusos ligandumok szintézise .....	31
3.2.1. <i>2-Piridil szubsztituált C-β-D-glikopiranozil-oxadiazolok előállítása</i> .....	31
3.2.2. <i>4-Hetaril szubsztituált 1-(β-D-glükopiranozil)-1,2,3-triazolok előállítása</i> .....	32
3.2.3. <i>Öttagú C- és N-glükózaminil-heterociklusok előállítása</i> .....	34
3.2.4. <i>Hattagú C-glükózaminil-heterociklusok szintézise</i> .....	36
3.3. Platinafém félszendvics komplexek szintézise.....	41
3.3.1. <i>Hetaril szubsztituált C- és N-glikopiranozil-azolok platinafém félszendvics komplexeinek előállítása</i> .....	41
3.3.2. <i>Öt- és hattagú C- és N-glükózaminil-heterociklusok platinafém félszendvics komplexeinek előállítása</i> .....	46
4. A szintetizált vegyületek biológiai vizsgálatainak eredményei .....	52
5. Kísérleti rész .....	57
5.1. C- és N-Glikopiranozil-heterociklusos ligandumok és prekursoraik szintézise ....	57
5.1.1. <i>Általános eljárás per-O-acilezett 2-(β-D-glikopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazolok előállítására</i> .....	57
5.1.2. <i>Általános eljárás a Zemplén-féle dezacilezésre</i> .....	57
5.1.3. <i>Általános eljárás C- és N-glikopiranozil-heterociklusok per-O-benzoilezésére</i> ..	58
5.1.4. <i>Általános eljárás 1-(2',3',4',6'-tetra-O-acetil-β-D-glükopiranozil)-4-hetaril-1,2,3-triazolok előállítására</i> .....	58
5.1.5. <i>Általános eljárás a C- és N-(2'-(terc-butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-heterociklusok előállítására</i> .....	58
5.1.6. <i>Általános eljárás C- és N-(2'-amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozil)-heterociklusok előállítására</i> .....	58
5.1.7. <i>Általános eljárás a hattagú C-(2'-dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-O-benzil-β-D-glükopiranozil)-heterociklusok előállítására</i> .....	58

5.1.8. Általános eljárás a hattagú C-(2'-dezoxi-2'-nitro-β-D-glükopiranozil)-heterociklusok előállítására .....	59
5.1.9. Általános eljárás a hattagú C-(2'-dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozil)-heterociklusok előállítására .....	59
5.1.10. C- és N-Glikopiranozil-heterociklusos ligandumok és prekurzoraik kísérletes adatai .....	59
5.2. A C- és N-glikopiranozil-heterociklusok platinafém félszendvics komplexeinek szintézise .....	75
5.2.1. Általános eljárás a platinafém félszendvics komplexek előállítására .....	75
5.2.2. A C- és N-glikopiranozil-heterociklusok platinafém félszendvics komplexeinek kísérletes adatai .....	75
5.3. Komplexek megoszlási hányadosainak (logD) meghatározása .....	103
6. Összefoglalás .....	104
7. Summary .....	107
8. Irodalomjegyzék .....	110

## 1. Bevezetés

A fémionok szerves kismolekulákkal alkotott komplexei a környezetünkben mindenhol jelen vannak.

Az élő szervezetekben fontos és igen változatos biológiai funkciókat látnak el. Erre példaként a pirroltartalmú porfirinvázis vegyületek különböző fémkomplexeit – a növények fotoszintézisében központi szerepet játszó magnézium(II)-iont tartalmazó fényabszorbeáló klorofillt, a gerincesek gázzállító fehérjéinek (hemoglobin, mioglobin) vas(II)-tartalmú Hem prosztetikus csoportját, illetve a mikroorganizmusok által termelt, az idegrendszerre és vérképzésre jótékony hatású kobalt(III) központú B<sub>12</sub>-vitamint – hozom.

A vegyületosztály mesterségesen előállított származékai számos területen nyertek alkalmazást. Kiemelhető például a kémiai szintézisekben történő felhasználásuk, ahol többek között polimerizációs, redoxi, hidrogénezési, szerves kapcsolási és enantioszelektív reakciók hatékony katalizátoraiként hasznosítják őket.<sup>1</sup>

A gyógyászatban ugyancsak megtalálhatók az ilyen típusú fémkomplexek. Közismert példaként említem az ezüst(I) szulfadiazinnal, valamint a bizmut(III) citromsavval képzett komplexeit. Az előbbit mikrobaellenes hatásai miatt égési sérülések, míg az utóbbit gyomorfekélyben szenvedő betegek kezelésére használják.<sup>2</sup>

Ezen a területen talán a legjelentősebb képviselők a rákgyógyászathoz köthetők. Itt említem meg a gadolínium(III) kelátképző szerves ligandumokkal képzett komplexeit (pl. DOTA-Gd), melyeket képalkotó diagnosztikában MRI kontrasztanyagokként használnak.<sup>2</sup> Ki kell emelnem továbbá a platina(II) síknégyzetes komplexeit (pl. karboplatin, oxaliplatin), melyek kemoterápiás szerként a különféle ráktípusban szenvedő betegek gyógyszeres kezelésében nyertek felhasználást.<sup>2-4</sup>

A platinacsoportbeli fémionok ún. félszendvics típusú komplexei az egyik kiterjedten tanulmányozott alcsoportja a szerves ligandumokkal képzett fémkomplexeknek. A fenti példákhoz hasonlóan ezeknek a vegyületeknek is vizsgálják pl. szerves szintézisekben a katalitikus aktivitásait,<sup>5-9</sup> illetve tesztelik biológiai, pl. mikroba- és rákellenes hatásait.<sup>5,10-13</sup>

Az *N*- és *C*-glikozil-heterociklusok szénhidrátalapú kismolekulák, melyek a cukoregységet és heterociklust összekötő közvetlen C-N vagy C-C kötéseknek köszönhetően megnövekedett kémiai és metabolikus stabilitással rendelkeznek az *O*-glikozidokhoz képest. Többek között e tulajdonságukra alapozva az ilyen típusú vegyületekkel a szénhidrátalapú gyógyszertervezés területén számolnak. Ezek a kutatások például a furanózgyűrűs *N*- és *C*-nukleozid analógok körében már igen jelentős sikereket is hoztak.<sup>14,15</sup> Az elmúlt 20-25 évben mintegy 14

képviselőjükből vált gyógyszerhatóanyag. Közöttük, egyebek mellett találunk antivirális (pl. Remdesivir és Molnupiravir (COVID-19), Azvudin (HIV), Sofosbuvir (Hepatitis C) és rákellenes (pl. Azacitidine, Decitabine, Clofarabine, Nelarabine, Forodesine) szereket is.<sup>15</sup> Piranózgyűrűs heterociklusokat is nagy számban szintetizáltak már, és a biológiai aktivitásaik tanulmányozása során pl. antidiabetikus, mikroba- és rákellenes hatású származékokat derítettek fel.<sup>16-18</sup>

A Debreceni Egyetem Kémiai Intézetében működő Kémiai Glikobiológiai Kutatócsoportban is több évtizede foglalkoznak glikopiranozil-heterociklusok előállításával, elsősorban hatásaik biológiai targeteken történő tesztelésére.<sup>17,18</sup> A kutatócsoporthoz csatlakozva a doktori munkám során én is glikopiranozil-heterociklusokat szintetizáltam, melyeket mint kelátképző ligandumokat használtam fel potenciálisan rák- és baktériumellenes platinafém félszendvics komplexek előállítására.

## 2. Irodalmi áttekintés

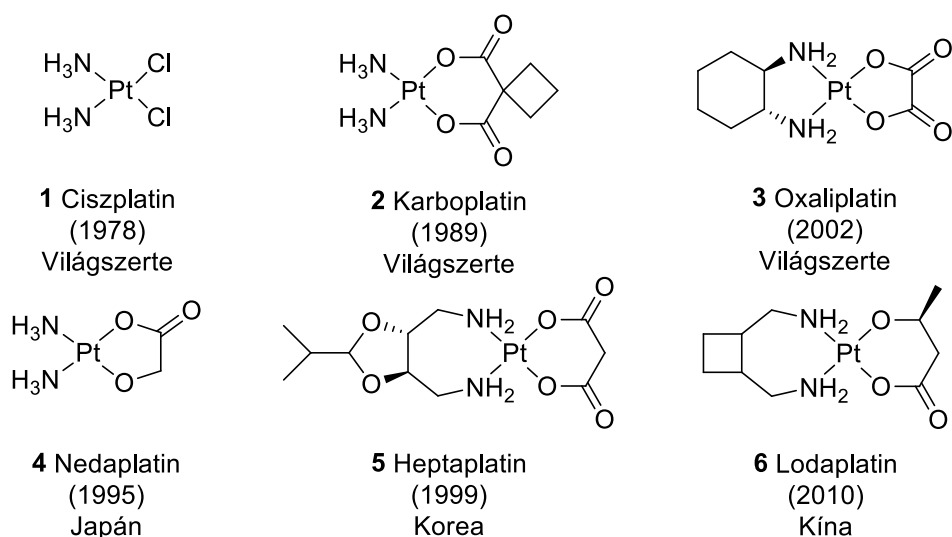
### 2.1. A platinafém komplexek biológiai és egyéb alkalmazási lehetőségei

#### 2.1.1. A rákellenes hatású platinok és lehetséges helyettesítők

Amint azt a bevezetőben említettem, a rákos betegek kemoterápiás kezelése során egyebek mellett síknégyszetes platina(II)-komplexeket, úgynevezett platinokat alkalmaznak.<sup>4</sup>

A platinok sejtsztódás gátlást előidézve citotoxikus hatást fejtenek ki: a rákos sejtekbe jutva – a hidrolízisüket követően – DNS nukleobázisokkal keresztkötéseket létrehozva akadályozzák meg a DNS replikációt.<sup>4</sup>

A vegyületcsoport első képviselője a ciszplatin (1. ábra, **1**), melyet az 1970-es évek végén here- és petefészekrák kezelésére engedélyeztek. Napjainkra világszerte elterjedten alkalmazott kemoterápiás szerré vált, melyet számos egyéb ráktípus (pl. húgyhólyag-, tüdőrák, melanóma, agydaganat stb.) kezelése során is felhasználnak. A ciszplatin sikere nyomán kiinduló kutatások számos hatásos rokonvegyületet eredményeztek, melyek közül több származék is túljutott a klinikai kipróbálás fázisain. Közülük a karboplatin (**2**) és az oxaliplatin (**3**) az 1989-es, valamint a 1996-os engedélyezést követően globálisan hozzáférhető kemoterápiás gyógyszer lett. A karboplatin pl. a petefészekrákban, míg az oxaliplatin a vastagbélrákban szenvedő betegek terápiájában nyert felhasználást. Emellett további három származék, a nedaplatin (**4**), heptaplatin (**5**) és lodaplatin (**6**) is említendő, melyek rákellenes szerként ázsiai országokban kerültek forgalomba.<sup>3,4</sup>



**1. ábra:** Kemoterápiás szerként forgalomban lévő platinakomplexek és engedélyezésük éve

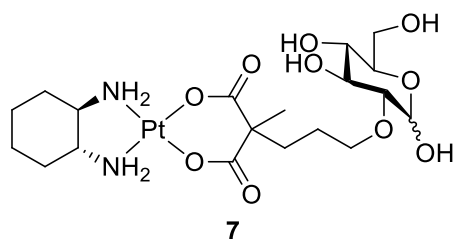
A platinok rákgyógyászatban mutatott hatékonyságát és jelentőségét bizonyítja az a tény, hogy még manapság is a kemoterápiára szoruló rákbetegek csaknem felét ilyen fémkomplexekkel kezelik.<sup>3</sup>

Ennek ellenére a használatukkal kapcsolatosan több hátrány is felmerül. Az egyik az, hogy a platinok nem csupán a rákos sejtekkel szemben fejtik ki a hatásukat, az egészséges – különösen a gyorsan növekvő (pl. bélrendszeri, szőrtüsző, csontvelő) – sejtekre nézve is toxikusak. A szelektivitás hiányából fakadóan a platinokkal kezelt pácienseknél gyakoriak a súlyos, akár visszafordíthatatlan károkat okozó mellékhatások (pl. idegrendszeri, hallás- és vesekárosodás). Emellett a hosszantartó alkalmazásuk során a rákos sejtek velük szemben kialakuló rezisztenciája is korlátozza a hatékony használatukat.<sup>3</sup>

A potenciálisan rákellenes fémkomplexek körében végzett jelenlegi kutatások során elsősorban a fenti problémák megoldására keresnek alternatív lehetőségeket,<sup>3</sup> melyek közül néhány ígéretes irányt a következőkben külön kiemelek.

A platinoknak a nanotechnológia eszközeivel történő továbbfejlesztése egy igen intenzíven kutatott terület.<sup>3</sup> A hatóanyagot ekkor egy olyan speciális biokompatibilis hordozóhoz kötik (pl. dendrimerhez, arany nanorúdhoz) vagy azzal kapszulázzák (pl. liposzómával, lipidburkos nanokapszulával, szén nanocsővel), amivel a komplex rákos sejtek iránti affinitása növelhető. Így egyfajta irányított célbajuttatás válik lehetővé, mely megoldást kínál többek között a szelektivitási problémára. További előnyként említhető, hogy a nanostruktúrákkal reverzibilisen módosított komplexek stabilitása megőrizhető. Emellett akár lassú és folyamatos hatóanyag kibocsátás is elérhető, mellyel a komplexek alkalmazott dózisa is csökkenthető.<sup>19</sup>

Széles körben vizsgálják a több célponton ható fémkomplexek kifejlesztésének lehetőségeit is. Ennek egyik módja lehet az, ha egy olyan molekularészletet, ún. vektor molekulát (pl. biotin, hormon, szénhidrát) építenek be a komplexbe, mely segíti a hatóanyag rákos sejtbe jutását.<sup>3</sup> Erre példaként egy glükóz egységgel módosított oxaliplatin-származékot mutatok be (2. ábra, **7**).<sup>3,20</sup> A rákos sejteknek a gyors növekedésük következtében nagy az energiaigényük, melyet jelentős részben glükóztranszporterek közvetítésével, glükózfelvétel révén fedeznek. Így azt feltételezik, hogy szénhidrát egységet tartalmazó komplexek a cukorrészük segítségével tudnak ilyen szállító fehérjékhez kötődni, így a hatóanyag a transzport folyamat révén könnyebben képes bejutni a sejtbe. A **7** oxaliplatin-származék vizsgálatai azt mutatták, hogy a vegyület a glükóz transzporter 1 (GLUT1) fehérjével való kölcsönhatás eredményeként jut be a rákos sejtbe. Ez a komplex alacsony mikromólos citotoxikus hatást mutatott (pl.  $IC_{50} = 0.18 \mu M$ , A2780 petefészekrák sejtvonala) és a rákos sejtekre nézve szelektívnek is bizonyult.<sup>20</sup>

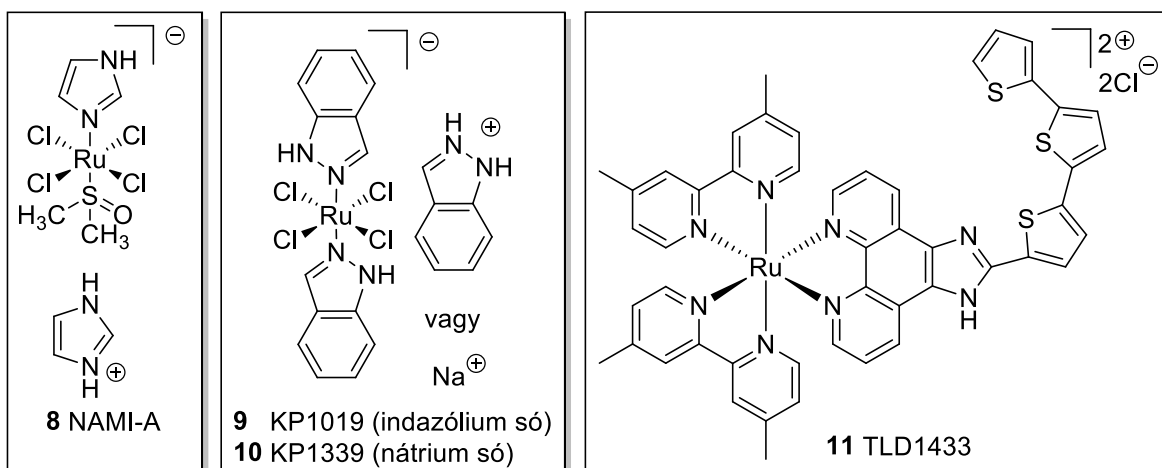


**2. ábra:** Egy szelektív rákellenes hatással rendelkező glükóztartalmú Pt(II)-komplex

A több célponton ható fejlesztések másik iránya az, hogy egy olyan farmakofor csoporttal látják el az alapvegyületet, mely legalább egy, a DNS-től eltérő – de a rákos sejt működésében kulcsszerepet játszó – molekuláris célponton (pl. enzimen, peptiden, intracelluláris fehérjén) hat.<sup>3</sup>

A platinok lehetséges kiváltására irányuló kutatások harmadik fontos területe a más fémion központú komplexek vizsgálata. A platina elsődleges alternatív helyettesítőiként tekintenek a platinacsoportba tartozó egyéb fémekre. Elsőként főleg ruténiumionokkal (Ru(II), Ru(III)) alkotott komplexeket kezdtek el vizsgálni,<sup>3,21-23</sup> mivel e fémionok ligandumcsere kinetikája hasonló, mint a referencia Pt(II)-ionoké.<sup>13</sup> A kutatásokat kiterjesztették más platinacsoportbeli fémionokra is.<sup>10,24-26</sup> Ilyen komplexek akár a platinoktól eltérő hatásmechanizmus szerint fejthetnek ki rákellenes hatást, így alkalmazásuk egyidejűleg a szelektivitás / toxicitás és a rezisztencia problémájára is megoldást teremthet.<sup>3,13,23</sup>

Ezen a területen már biztató eredmények születtek ruténiumtartalmú komplexek vizsgálatai során. A 3. ábrán olyan Ru(III)- és Ru(II)-komplexeket mutatok be, melyek a klinikai kipróbálásig is eljutottak. A **8** imidazólium *transz*[tetrakloro(dimetilszulfoxid)imidazol ruténium(III)] jelentős áttétképzés gátló hatásáról ismert, erre utal a gyakran használatos másik neve, a NAMI-A (NAMI = „New Anticancer Metastasis Inhibitor”) is. A vegyületet fázis II-ben nem kissejtes tüdőrákos betegeken tesztelték, azonban a szükségeszerű dózisznövelésből fakadó mellékhatások megjelenése miatt a klinikai vizsgálatok folytatására már nem került sor.<sup>3,21,23</sup> Az indazólium *transz*[tetraklorobisz(indazol)ruténium(III)] komplex (**9**, KP1019) tumorsejtes vizsgálatokban vastagbélrák ellenes szerként aktívnek bizonyult. Oldhatósági problémák miatt azonban a klinikai kísérleteket (jelenleg fázis I-ben) az ellenionként Na<sup>+</sup>-t tartalmazó, jobb vízdékonyságú analóggal (**10**, KP1339) folytatják.<sup>3,21</sup> A TLD1433 Ru(II)-alapú komplexet (**11**) fotodinamikus rákterápiában való alkalmazásra fejlesztették ki. Ez a komplex a beadást követően fénybesugárzás hatására aktiválódik. A gerjesztés helyén az aktivált forma reaktív oxigén részecskék (ROS) generálásával oxidatív stresszt képes kiváltani, melyre a rákos sejtek rendkívül érzékenyek. A vegyületet jelenleg húgyhólyag rákban szenvedő betegek lehetséges kezelésére fázis I-ben vizsgálják.<sup>23</sup>

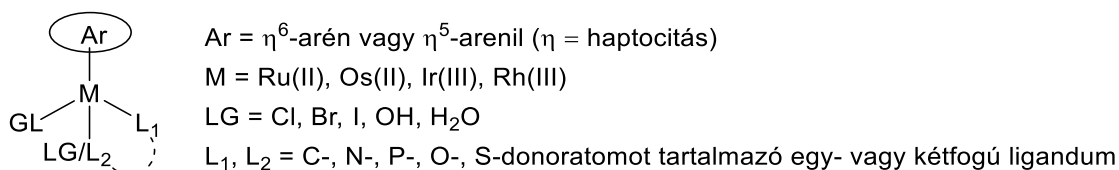


3. ábra: Klinikai kísérletekben vizsgált ruténiumkomplexek

### 2.1.2. Platinafém félszendvics komplexek

A platinacsoportbeli fémionokkal alkotott komplexek egyik jelentős osztályát az ún. félszendvics komplexek alkotják,<sup>5,10-13,23-30</sup> melyeknek többek között a rákellenes hatásait is széles körben vizsgálják. Mivel a PhD kutatómunkám során én is ilyen típusú komplexek szintézisével foglalkoztam, a vegyületsaláddal kapcsolatos ismereteket részletesebben ebben a külön fejezetben mutatom be.

A félszendvics komplexekben a platinacsoportbeli központi fémionhoz (pl. Ru(II), Os(II), Ir(III), Rh(III)) minden esetben hexa- vagy pentahapto kötésmóddal koordinálódik egy arén vagy egy arenil egység (4. ábra). A fémion hat koordinációs helye közül hármát ez a nagy térkitöltésű, síkalkatú aromás csoport foglal el, kialakítva ezáltal egy torzult, pseudo oktaéderes geometriával jellemezhető komplexet. Ennek a ligandumnak fontos szerepe van a fémion +2-es vagy +3-as oxidációs állapotának stabilizálásában is. A fémion megmaradt három koordinációs helyére igen nagy variációs lehetőséggel donortomó(ka)t (pl. szén-, nitrogén-, foszfor-, oxigén- vagy kénatom) tartalmazó egy- vagy kétfogú ligandumok, valamint halogének vagy más cserélhető csoportok kerülhetnek (4. ábra). Az egyes szerkezeti elemek (pl. az aromás egység vagy a heteroatomokat tartalmazó ligandumok) változtatásával a komplex töltése, lipofil / hidrofil jellege is módosítható, így a vegyületek a biológiai hatás és/vagy a jó biohasznosulás elérésének irányába hangolhatók.<sup>5,10-13,23-30</sup>



4. ábra: A platinafém félszendvics komplexek általános szerkezete

### 2.1.2.1. Rákellenes hatású platinafém félszendvics komplexek

Foszfortartalmú ligandumok beépítése a platinafém félszendvics komplexekbe igen gyakori.<sup>10,13,23,25</sup> Ezekre példaként az ún. RAPTA komplexeket említem. Az elnevezésük a kezdeti alap összetételükre utalva az **R** mint ruténium, **A** mint arén / arenil és a **PTA** mint 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán rövidítésekből tevődik össze. A vegyületcsalád egyik legismertebb képviselője a *para*-cimol szubsztituenst tartalmazó RAPTA-C (5. ábra, **12**), mely citotoxikus hatást mutatott pl. petefészekrák sejtvonalon ( $IC_{50} = 353 \mu M$ , A2780),<sup>31</sup> illetve *in vivo* áttétképződést gátló hatásáról is ismert.<sup>13,27</sup> A vizsgálatok szerint ez a vegyület nem közvetlenül a DNS-sel kölcsönhatva, hanem a DNS környezetében található hiszton fehérjékhez (azok N-vagy S-donoratomú aminosavjaihoz) kötődve vált ki citotoxikus hatást.<sup>32</sup>

Egyfogú ligandumként gyakran használatosak N-donoratomot tartalmazó molekulák is.<sup>10,13,23,25</sup> Az 5. ábrán két imidazoltartalmú Ru(II)-komplexet emeltem ki. A **13** vegyület alacsony mikromólos citotoxikus hatást mutatott tüdő-, vastagbél- és mellrák sejtvonalakon ( $IC_{50} = 22-37 \mu M$ ).<sup>33</sup> A biológiai vizsgálatok során kimutatták, hogy e vegyület P-glikoprotein (egy „multidrug” rezisztens, a sejtben lévő idegen anyagok kijuttatásáért felelős plazmamebrán fehérje) gátló tulajdonságot mutat, mely feltehetően összefüggésben áll az antineoplasztikus hatással, de ettől függetlenül DNS interkalátorként is működhet.<sup>33</sup> A **14** etakrinsav-tartalmú Ru(II)-komplex mikromólos gátlószernek bizonyult ciszplatin rezisztens petefészekrák sejtvonalon ( $IC_{50} = 12.9 \mu M$ , A2780R), ami valószínűsíthetően glutation transzferáz (GST P1-1) enzim gátláson is alapul.<sup>34</sup>

A félszendvics típusú komplexek koordinációs szférájába igen változatos módon építhetők be kétfogú, kelátképző ligandumok is.<sup>5,10-13,23-29</sup> Nagy számban ismertek pl. N,N-bidentát ligandumokkal képzett komplexek, melyek egyik fő vezérmolekulája a **RAED** rövidítésű, etilén-diaminnal képzett Ru(II)-komplex (5. ábra, **15**, RM175).<sup>13,27</sup> Ez a vegyület *in vitro* és *in vivo* vizsgálatok során is aktívnak bizonyult, gátló hatása pl. ciszplatin rezisztens petefészekrák sejtvonalon ( $IC_{50} = 1.0 \mu M$ , A2780R) egy nagyságrenddel felülmúlja a karboplatinét ( $IC_{50} = 10 \mu M$ ).<sup>35</sup> A rákellenes hatás DNS-sel megvalósuló kölcsönhatás eredménye. A **15** elsősorban guanin bázissal kialakuló komplexét az etilén-diamin ligandum aminocsoportja hidrogén kötéssel keresztül, míg a síkalkatú bifenil molekularészlet DNS interkaláció révén képes tovább stabilizálni.<sup>13</sup>

Kelátképző N-donoratomot gyakran nitrogén-heterociklusos molekularészlet szolgáltat. Ilyen például a **16** 2-fenilazo-piridino félszendvics Os(II)-komplex, melynél az öttagú kelátgyűrű kialakításában a piridingyűrű nitrogénje is részt vesz (5. ábra). A vegyület

szubmikromólos inhibíciót váltott ki pl. ciszplatin rezisztens petefészekrák sejtvonalon ( $IC_{50} = 0.23 \mu\text{M}$ , A2780R).<sup>36</sup> A biológiai vizsgálatok alapján azt valószínűsítik, hogy ez a vegyület nem DNS-sel kölcsönhatva, hanem inkább redoxifolyamatot katalizálva működhet. A komplex ROS képződést és ezzel járó oxidatív stresszt is kivált.<sup>36</sup>

A **17** indol-benzazepinnel komplexált Ru(II)-vegyület (5. ábra) ciklin-dependens kináz (CDK) inhibíciós hatást mutatott, miközben pl. petefészek-, vastagbél- és nem kissejtes tüdőrák sejtvonalakon alacsony mikromólos ( $IC_{50} = 1.6\text{-}5.2 \mu\text{M}$ ) rákellenes szernek bizonyult.<sup>37</sup> A vegyület enzimgátló tulajdonságát alapul véve azt feltételezik, hogy ez a komplex a tumorsejtek anyagcserefolyamatait megzavarva lassíthatja a sejtosztódást, így válthat ki daganatellenes hatást.<sup>37</sup>

Nagyméretű hidrofób kelátképző ligandumok jelentősen képesek növelni pl. az ionos komplexek lipofil jellegét, így azok könnyebben tudnak bejutni a célsejtbe. Erre példaként egy anellált heterociklust N,N-kelátorként tartalmazó Rh(III)-komplexet mutatok be (5. ábra, **18**). A lipofilicitás növelése mellett ennek a síkalkatú heteroaromás ligandumnak DNS interkalátorként a rákellenes hatás kiváltásában is fontos szerep tulajdonítható. A vegyület mell- és vastagbélrák ellen mutatott jó hatást ( $IC_{50} = 0.8$  és  $3.2 \mu\text{M}$ ).<sup>38</sup>

A félszendvics típusú komplexek körében ismertek rákellenes hatású többmagvú komplexek is. Ilyen például a **19** kétmagvú Ru(II)-komplex (5. ábra), mely UV fény hatására aktiválódik. A besugárzást követően az egyik fémion elveszíti az indán aromás egységét is, ami fluoreszcens sajátosságú, így a komplex sejtbeli lokalizációja is nyomonkövethető.<sup>39</sup>

A C,N-, N,S-, N,O-, illetve O,O-donoratomokat tartalmazó kelátképző ligandumokkal alkotott komplexek között is számos antineoplasztikus tulajdonsággal rendelkező molekula található.<sup>5,10-13,23-29</sup> Ezeknek a vegyülettípusoknak egy-egy képviselőjét tüntettem még fel az 5. ábrán.

A **20** 2-fenilpiridin-tartalmú Ir(III)-komplex esetében kimutatták, hogy a komplex biokatalizátorként képes a sejtben található hidridforrásokból (pl. NADH, formiát) oxigén jelenlétében  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ot, illetve más ROS-t képezve akár nanomólos citotoxikus hatást ( $IC_{50} = 0.12 \mu\text{M}$ , A2780) kiváltani.<sup>40</sup>

A **21** 2-piridin-karbotioamid kelátort tartalmazó Os(II)-komplex mikromólos citotoxikus hatást mutatott petefészek-, vastagbél- és nem kissejtes tüdőrák sejtvonalakon ( $IC_{50} = 6\text{-}29 \mu\text{M}$ ).<sup>41</sup> A vegyület még savas körülmények között is igen nagy stabilitást mutatott, így orálisan alkalmazható rákellenes szerként tekintenek rá.<sup>41</sup>



A topoizomerázok a DNS replikációs folyamatokban résztvevő enzimek, túlműködésük jellemző a rákos sejtekre. A rákterápia szempontjából így ezeket az enzimeket lehetséges molekuáris célpontoknak tekintik. A flavonoidok ismertén topoizomeráz inhibitorok, mely megalapozta a fémkomplexeik hatásának vizsgálatait is.<sup>43</sup> A **23** 3-hidroxi-flavonoiddal O,O-kelátgyűrűt képző Ru(II)-komplex alacsony mikromólos tartományban gátló topoizomeráz II $\alpha$  enzim inhibitor (< 20  $\mu$ M), mely feltehetően ebből kifolyólag antineoplasztikus hatással (pl. IC<sub>50</sub> = 0.86  $\mu$ M, CH1 petefészekrák) is bír.<sup>43</sup>

#### 2.1.2.2. Egyéb biológiai hatással rendelkező platinafém félszendvics komplexek

A platinafémek félszendvics típusú komplexeinek nem csak a rákellenes, hanem egyéb biológiai hatásait is tanulmányozzák. A 6. ábrán néhány olyan származékot mutatok be, melyek különböző mikroorganizmusokkal szemben bizonyultak aktívnak.

Számos anellált heterociklusos N,N- és N,O-kelátort tartalmazó komplex esetében igazoltak antibakteriális hatást. Így például a **24** iminokinolin,<sup>44</sup> valamint a **25** 8-hidroxikinolin<sup>45</sup> ligandumokat tartalmazó Ru(II)-komplexek mind Gram pozitív (MIC = 15-31  $\mu$ g/ml, *S. aureus*), mind Gram negatív (MIC = 10-15  $\mu$ g/ml, *E. coli*) baktériumokkal szemben is mutattak aktivitást.<sup>44,45</sup>

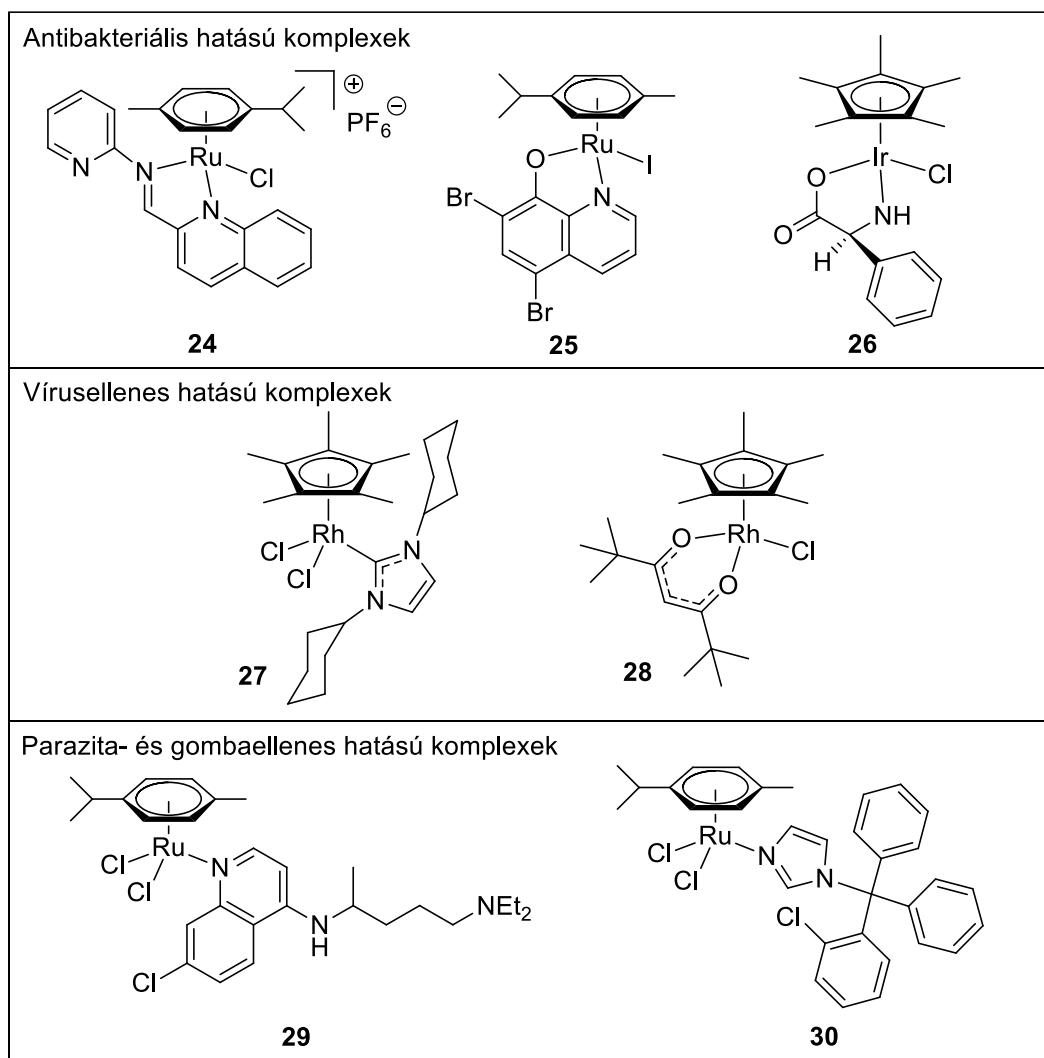
Ismertek antibakteriális hatású, N,O-kétfogú ligandumként aminosavat tartalmazó komplexek is. Közülük pl. a **26** származék estében *Mycobacterium* törzsekkel szembeni baktériumellenes hatást (MIC = 5-15 mg/ml) figyeltek meg.<sup>46</sup>

Ehhez a részhez kapcsolódóan jegyzem meg, hogy az 5. ábrán bemutatott **16**-os komplex a rákellenes hatása mellett *Mycobacterium tuberculosis* baktériummal szemben is aktívnak bizonyult (MIC = 1.25  $\mu$ M), így mint potenciális tuberkulózis ellenes szer is említhető.<sup>47</sup>

A közelmúltban O,O-kelátképző diketonáto és egyfogú N-heterociklusos karbén ligandumok Rh(III)-komplexeinek SARS-CoV-2-vírusellenes hatását vizsgálták. Több vegyület (pl. **27** és **28**) jelentős aktivitást mutatott, közülük a legjobb gátlószernek a **27** komplex bizonyult. Összehasonlító vizsgálatként a vegyületeket tesztelték egészséges tüdőszöveteken is. Itt toxicitást nem mutattak, így szelektív vírusellenes vegyületeknek is tekinthetők.<sup>48</sup> Ezeket a vegyületeket és analóg Ir(III)-komplexeiket *Mycobacterium smegmatis* ellen antibakteriális szerként is megvizsgálták és közöttük alacsony mikromólos tartományban hatásos vegyületeket (pl.: **27**: MIC = 0.46  $\mu$ M, **28**: MIC = 2.19  $\mu$ M) azonosítottak.<sup>49,50</sup>

Az egyfogú N-donor ligandumként klorokint tartalmazó Ru(II)-komplex (**29**) *Plasmodium falciparum* parazita ellen bizonyult aktívnak, így potenciális malária ellenes szerként tartják számon.<sup>51</sup>

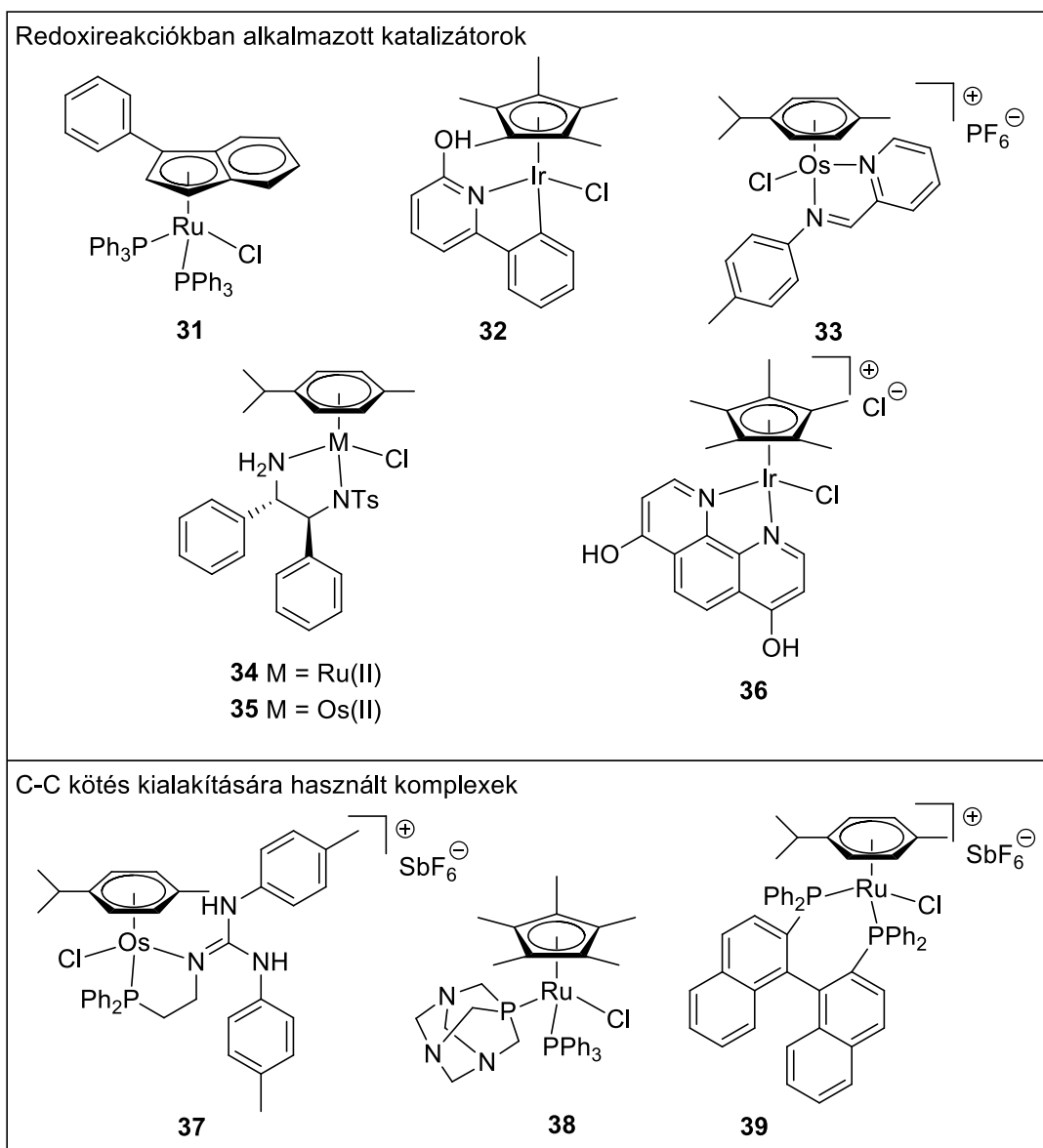
A **30** klórtimazollal képzett Ru(II)-komplex szintén parazitaellenes vegyület, több trópusi betegséget okozó kórokozóval (*Schistosoma mansoni*, *Leishmania major*, *Trypanosoma cruzi*) szemben találták hatékonynak.<sup>52,53</sup> Emellett ez a komplex gombaellenes (*Culvularia lunata*) hatással is rendelkezik.<sup>53</sup>



**6. ábra:** Egyéb biológiai hatással rendelkező platinafém félszendvics komplexek

### 2.1.2.3. Katalizátorként alkalmazott platinafém félszendvics komplexek

A biológiai alkalmazhatóságon túl a platinafém félszendvics komplexek szintetikus kémiai felhasználási lehetőségeit is tanulmányozzák. Számos komplexet fejlesztettek ki különböző oxidációs<sup>6-8</sup> (pl. **31-33**) és redukciós<sup>6</sup> (pl. **31**), különösen transzferhidrogénezési folyamatok<sup>6,8,54</sup> (pl. **31, 34-36**) katalizálására (7. ábra).



**7. ábra:** Katalizátorként alkalmazott platinafém félszendvics komplexek

A **36** Ir(III)-komplex például CO<sub>2</sub> hidrogénezésére és ezáltal hangyasav (vagy metanol) előállítására alkalmas, illetve hangyasav dehidrogénezésével hidrogéngázt is képes felszabadítani. A reakció során a pH változtatásával (a komplex ligandumjain lévő hidroxilcsoportok deprotonálása vagy protonálása révén) szabályozható, hogy éppen a hangyasavképzés vagy a gázfejlődés felé legyen eltolva a reakció. Mindezek alapján ez a komplex hidrogéngáz biztonságos tárolására, valamint az üvegházhatású CO<sub>2</sub> légkörből történő kivonására és ezáltal a globális felmelegedés enyhítésére is alkalmas lehet.<sup>54</sup>

Elsősorban ruténium- és ozmiumkomplexeket szén-szén kötés kialakítására alkalmas reakciók, pl. Friedel Crafts<sup>8</sup> (pl. **37**), Michael addíciós<sup>8</sup> (pl. **35**) vagy gyökös mechanizmusú alkil-halogenid addíciós reakciók<sup>9</sup> (pl. **38**) katalizátoraiként is tesztelnek. Gyűrűs származékok

előállítására Diel-Alder típusú cikloaddíciókban gyakran P,P-kelátképző ligandumokat tartalmazó komplex katalizátorokat (pl. **39**) alkalmaznak.<sup>9</sup>

#### 2.1.2.4. Szénhidrát tartalmú platinafém félszendvics komplexek rákellenes hatása

A 2.1.1. fejezetben bemutatott **7** glükóztartalmú Pt(II)-komplex kapcsán már említettem, hogy egy cukoregység beépítése a komplexbe transzporter fehérjékkel való kölcsönhatás eredményeként megkönnyítheti az adott hatóanyag rákos sejtbe jutását. Egy szénhidrát csoportot tartalmazó komplex esetében arra is lehetőség nyílt, hogy könnyebben módosíthassuk a lipofil / hidrofil jelleget. Ha szabad cukrot építünk be a komplexbe, azzal adott esetben a komplex vízdoldhatósága javulhat, ami megkönnyítheti a szervezetbe juttatást. A szénhidrát hidroxilcsoportjainak hidrofób csoportokkal kialakított védelmével pedig lipofilebbé válhat a komplex, mely a tumorsejt sejtmembránján történő átjutást segítheti elő. Emellett a cukorrész akár olyan szénhidrátkötő fehérjék (pl. lektinek, glikoenzimek) működésére is hathat, melyek befolyásolásával elérhető az, hogy a komplex több molekuláris célpontra egyidejűleg hasson.<sup>3,55,56</sup> Ilyen megfontolások alapján több, szénhidrát tartalmú platinafém félszendvics komplexet is készítettek, melyeket a következőkben mutatok be.

Nagy számú olyan RAPTA analóg vegyületet készítettek például, melyekben a vezérmolekula PTA ligandumát foszfittartalmú furanózgyűrűs monoszacharid egységgel helyettesítették. E vegyületek körében kiterjedt szerkezet-hatás összefüggés vizsgálatokat is végeztek.<sup>55,57</sup> Néhány ilyen vegyületet az összehasonlító biológiai eredményeikkel együtt az 1. táblázatban mutatok be.

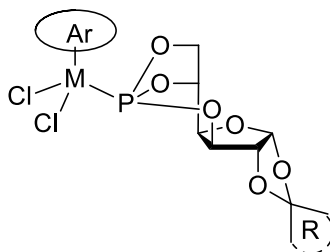
Az adatok alapján összességében elmondható, hogy a komplexek lipofil jellegének növelésével a rákellenes hatás javult. A lipofilicitás növelésének egyik módja az volt, hogy a furanóz 1,2- helyzetű hidroxilcsoportjainak együttes védelmére használt izopropilidén acetált nagyobb, apoláris ciklohexilidén acetálra cserélték. Ez a változtatás 2-7-szeres biológiai hatékonyság javulást eredményezett (1. táblázat, 1. sor **40** vs 3. sor **42**; 5. sor **44** vs 6. sor **45**).<sup>57,58</sup> Egy másik fontos szerkezeti módosítást jelentett a *para*-címol szubsztituens nagyobb bifenilcsoporttal történő helyettesítése. A két különböző arén egységgel rendelkező vegyületek IC<sub>50</sub> értékeit összevetve látható, hogy a nagyobb apoláris aromás egység beépítése is jelentős, akár egy nagyságrenddel jobb inhibíciós hatás eléréséhez vezetett (1. sor **40** vs 5. sor **44**; 3. sor **42** vs 6. sor **45**).<sup>57,58</sup>

A kapott eredmények alapján azt a következtetést vonták le, hogy a lipofilebb komplexek feltehetően könnyebben tudnak átjutni a sejtmembránon. Ezt a feltevést alátámasztotta az a

kísérleti eredmény is, hogy a lipofilicitás növekedésével párhuzamosan a sejtből mért fémtartalom növekedett (1. táblázat utolsó oszlopa).<sup>57</sup>

Készítettek a fenti Ru(II)-vegyületekkel analóg Os(II)-komplexeket is (pl. **41** és **43**). Ezek a származékok is mutattak rákellenes aktivitást, hatásuk azonban – feltételezhetően a nagyobb hidrolitikus stabilitásuk következtében – elmaradt a Ru(II)-vegyületekétől (1. sor **40** vs 2. sor **41**; 3. sor **42** vs 4. sor **43**).<sup>59</sup> A teljes sorozat legaktívabb vegyülete a **45** bifenil szubsztituenst és benzilidén acetál védőcsoportot tartalmazó Ru(II)-komplex volt, mely a vizsgált vastagbél-, petefészek- és tüdőrák sejtvonalakon 10-30-szor hatékonyabbnak bizonyult a referencia RAPTA-C vegyületnél (6. sor **45** vs 7. sor **12**).<sup>57</sup>

**1. táblázat:** Glikofuranóz-alapú foszfit ligandumot tartalmazó RAPTA analóg komplexek rákellenes hatása (IC<sub>50</sub>)

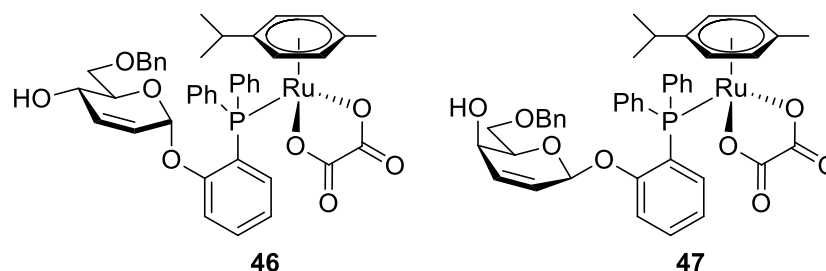


Sor-szám	Komplex	M(II)	Ar	R	IC <sub>50</sub> [μM]			Sejtbeli Ru-tartalom (10 <sup>-15</sup> g/sejt)
					CH1	SW480	A549	
1	<b>40</b>	Ru(II)			60	361	498	10
2	<b>41</b>	Os(II)			113	-	-	-
3	<b>42</b>	Ru(II)			29	150	223	20
4	<b>43</b>	Os(II)			50	215	>640	-
5	<b>44</b>	Ru(II)			29	26	>160	74
6	<b>45</b>	Ru(II)			3.9	5.3	56	224
7	<b>12</b>	Ru(II)	RAPTA-C		65	171	>515	-

CH1: vastagbélrák; SW480: petefészekrák; A549: tüdőrák sejtvonalak

A közelmúltban glikozilezett foszfán ligandumokkal képzett Ru(II)-komplexek antiproliferatív hatását tanulmányozták. A sorozatból két, 2,3-telítetlen cukorrészt tartalmazó komplex (2. táblázat, **46** és **47**) a ciszplatinnál jobb citotoxikus aktivitást mutatott több rákos sejtvonalon is. A vegyületek azonban nem bizonyultak szelektívnek, egészséges sejtekre nézve (MRC-5, HEK-293) is hasonló koncentrációban voltak toxikusak.<sup>60</sup>

**2. táblázat:** Glikozilezett foszfán ligandumokat tartalmazó Ru(II)-komplexek citotoxikus aktivitása (IC<sub>50</sub>, [μM])

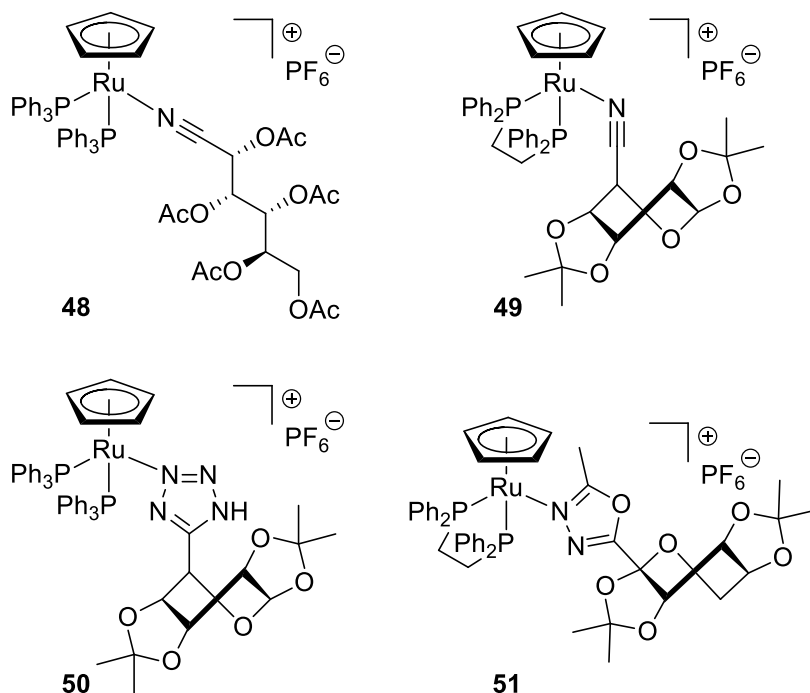


Komplex	A2780R	MCF7	HepG2	HOS	PC-3	A549	MRC-5	HEK-293
<b>46</b>	10.0	19.5	18.3	15.7	16.8	23.3	12.9	12.8
<b>47</b>	2.3	7.8	5.2	6.4	6.0	7.7	3.7	3.8
ciszplatin	37.7	20.9	20.8	32.0	>50	38.4	>80	>80

A2780R: ciszplatin rezisztens petefészekrák; MCF7: mellrák; HepG2: humán máj; HOS: humán oszteosarkóma; PC-3: prosztatatarák; A549: tüdőrák sejtvonalak.  
MRC-5: magzati tüdő fibroblaszt; HEK-293: embrionális vese sejt.

Cianocsoportot és azolgyűrűket (tetrazolt, 1,3,4-oxadiazolt) tartalmazó *O*-védett monoszacharidokat egyfogú N-donoratomos ligandumokként használtak fel ciklopentadienil-Ru(II)-komplexek kialakítására. A kapott kationos komplexek rákellenes hatásának vizsgálati során több alacsony mikromólos tartományban citotoxikus aktivitást mutató származékot (3. táblázat, **48-51**) találtak, melyek közül az **50** és **51** heterociklusos monoszacharidokkal komplexált vegyületek méhnyakrák ellenes hatása felülmúlta a ciszplatinét.<sup>61,62</sup> A **49** cianocsoportot tartalmazó cukorszármazék komplexe pedig az oxaliplatinnal megegyező szubmikromólos gátlást fejtett ki a vastagbélrák sejtvonalon.<sup>62</sup>

**3. táblázat:** Egyfogú N-donoratomos monoszacharid ligandumokat tartalmazó Ru(II)-komplexek citotoxikus aktivitása (IC<sub>50</sub>, [μM])

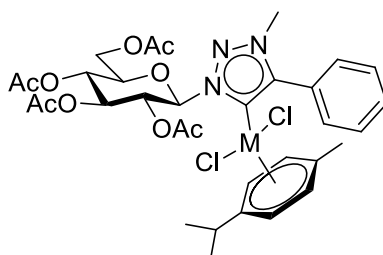


	<b>48</b>	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>	cisplatin	oxaliplatin
HeLa	-	3.58	6.39	4.64	12.4	-
HCT116	1.30	0.45	1.60	-	-	0.45

HeLa: humán méhnyak karcinóma; HCT116: humán vastagbél karcinóma sejtvonalak

A C-donoratommal rendelkező N-heterociklusos karbének (NHC) félszendvics komplexei között is találunk olyan monoszacharid egységet tartalmazó származékokat,<sup>63</sup> melyek rákellenes hatását már tesztelték (4. táblázat).<sup>64</sup> Az **52** és **53** *N*-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl-β-D-glükopiranozil)-1,2,3-triazolilidén Ru(II)- és Os(II)-komplexek közepes citotoxikus aktivitást mutattak A2780 petefészek tumorsejtekkel szemben, hatásuk a ciszplatin rezisztens sejtvonalt változaton (A2780R) azonban jelentősen csökkent. Ugyanakkor egészséges sejtekre (HEK) nézve a citotoxikus hatásuk elhanyagolható volt, így a rákos sejtek iránti szelektivitással rendelkeznek.<sup>64</sup>

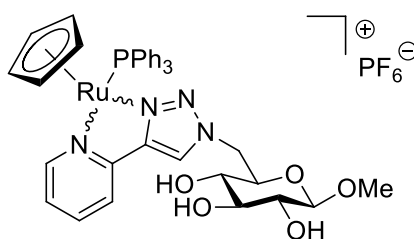
**4. táblázat:** Glükóztartalmú N-heterociklusos karbének félszendvics komplexeinek citotoxikus aktivitása (IC<sub>50</sub>, [μM])



Komplex	M	IC <sub>50</sub> [μM]		
		A2780	A2780R	HEK
<b>52</b>	Ru(II)	41.0	>200	>200
<b>53</b>	Os(II)	19.9	105	>200

A2780: petefészekrák; A2780R: ciszplatín rezisztens petefészekrák; HEK: egészséges embrió vese sejtvonala

1,2,3-Triazolil-piridin szubsztituenst tartalmazó nem védett monoszacharidokat N,N-kétfogú kelátképző ligandumokként ciklopentadienil-Ru(II)-komplexekbe építettek be. A HCT116 vastagbélrák ellenes vizsgálatok során a 8. ábrán látható **54** α-metil-glükozid bizonyult a legjobbnak (IC<sub>50</sub> = 7.41 μM).<sup>65</sup> További kísérletek során azt tapasztalták, hogy ha D-glükózt (igazoltan glükóz transzporter (GLUT) szubsztrát) adtak az **54** komplexhez, annak citotoxicitása jelentősen lecsökkent, míg L-glükóz (nem GLUT szubsztrát) hozzáadására a komplex hatása nem változott. Ebből arra a következtetésre jutottak, hogy az **54** rákos sejtbe jutása glükóz transzporter közvetítésével valósulhat meg.<sup>65</sup>



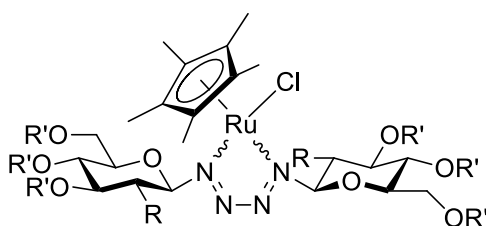
**54**

**8. ábra:** Egy 1,2,3-triazolil-piridin szubsztituenst tartalmazó glükozid félszendvics Ru(II)-komplexe

Pentametil-ciklopentadienil-Ru(II)-komplexeket 1,4-bisz(β-D-glikopiranozil)-tetrazén típusú N,N-kelátorok felhasználásával is készítették. Cukoregységként a ligandumok D-glükózt és N-acetil-D-glükózt tartalmaztak szabad, illetve O-peracilezett formákban (5. táblázat). A rákellenes hatás felderítésére irányuló vizsgálatok azt mutatták, hogy a hidrofil karakterű (logD < 0), nem védett monoszacharid-tartalmú komplexek (**55** és **59**) nem vagy gyenge citotoxikus aktivitással rendelkeznek. A cukoregységek hidroxilcsoportjait alkanoil-

csoportokkal acilezve a komplexek lipofillé ( $\log D > 0$ ) váltak, és többnyire a rákellenes aktivitásuk is javult. A glükóz sorozatban a **57** *O*-propanoilezett, míg a glükózamin-alapú vegyületek közül a **62** *O*-butanoilezett származék volt a leghatékonyabb. A **57** és **62** petefészekrák ellenes hatása ciszplatinénál is jobbnak bizonyult. A vegyületek citotoxicitását egészséges embrió vese sejtvonalon tesztelve azonban az is kiderült, hogy ezek a komplexek nem szelektív rákellenes szerek.<sup>66</sup>

**5. táblázat:** 1,4-Bisz( $\beta$ -D-glikopiranozil)-tetrazének pentametil-ciklopentadienil-Ru(II)-komplexeinek citotoxikus aktivitása ( $IC_{50}$ , [ $\mu M$ ])



Komplex	R	R'	A2780	SK-OV-3	MDA-MB-231	HEK-293	$\log P_{w/o}$
<b>55</b>	OH	H	65	>100	-	>100	-2.3
<b>56</b>	OCOCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	0.31	2.5	-	0.9	0.9
<b>57</b>	OCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.68	5.3	4.3	1.9	0.9
<b>58</b>	OCOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	>100	>100	>100	>100	0.6
<b>59</b>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	23	>100	-	58	-2.4
<b>60</b>	NHCOCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	50	>100	>100	>100	0.3
<b>61</b>	NHCOCH <sub>3</sub>	COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.49	14.7	6.6	4.2	1.6
<b>62</b>	NHCOCH <sub>3</sub>	COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.36	2.01	1.02	0.60	0.2
ciszplatin	-	-	1.7	5.6	3.7	3.8	-

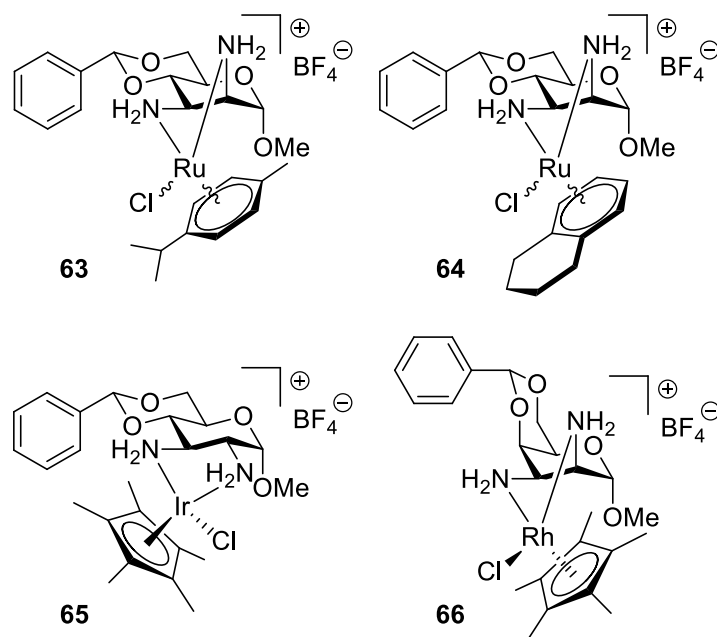
A2780: petefészekrák; SK-OV-3: ciszplatin rezisztens petefészekrák; MDA-MB-231: mellrák sejtvonala.

HEK-293: egészséges embrió vese sejtvonala.

$\log P_{w/o}$ : víz-*n*-oktanol (w/o) elegyben meghatározott megoszlási együttható.

Az irodalomban egy olyan félszendvics típusú komplex sorozatot is találtunk, melyben a központi platinacsoportbeli fémion (Ru(II), Ir(III) vagy Rh(III)) koordinációs szférájában N,N-kelátképző ligandumként egy metil-2,3-diamino-2,3-didezoxi-hexopiranozid (hexo: glüko, manno, gulo vagy talo) található (pl. **63-66** a 6. táblázatban). A tájékoztató jellegű biológiai tesztelés eredménye alapján a vegyületcsoport tagjai közül a Ru(II)-komplexek tűntek ígéretesnek, ezért a további rákellenes vizsgálatokat ezekkel a származékokkal folytatták. A **63** és **64** Ru(II)-komplexek három különböző ráksejt típussal szemben is citotoxikusnak bizonyultak, gátlásuk azonban 4-50-szer gyengébb volt a ciszplatinénál.<sup>67</sup>

**6. táblázat:** 2,3-Diamino-2,3-didezoxi-hexopiranozidok platinafém félszendvics komplexei és citotoxikus aktivitásuk (IC<sub>50</sub>, [μM])



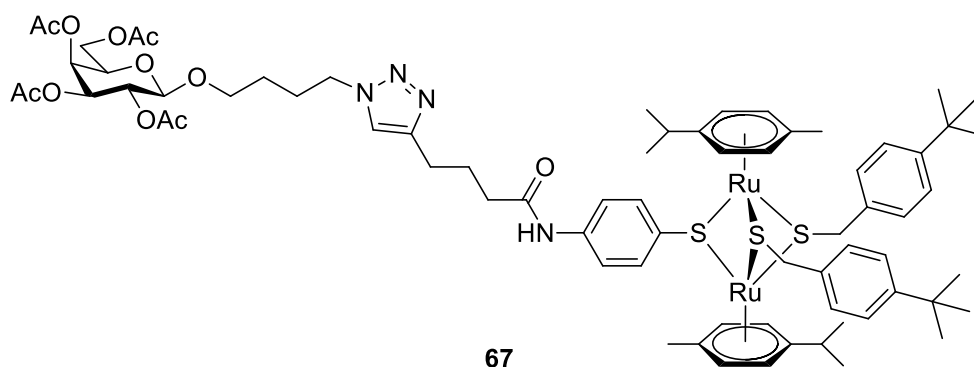
Komplex	DAN-G	SISO	LCLC-103H
<b>63</b>	26.9	5.5	12.5
<b>64</b>	28.5	2.8	4.4
ciszplatin	0.53	0.24	1.1

DAN-G: hasnyálmirigyrák; SISO: méhnyakrák; LCLC-103H: tüdőrák sejtvonalak

#### 2.1.2.5. Szénhidrátartalmú platinafém félszendvics komplexek egyéb alkalmazási lehetőségei

Az irodalomazásunk során szénhidrátartalmú platinafém félszendvics komplexek egyéb alkalmazási lehetőségeire is rákerestünk, melyre azonban kevés példát találtunk.

Egy sorozat glükóz és galaktóz egységgel konjugált kénhidias kétmagvú Ru(II)-komplex *Toxoplasma gondii* parazita ellenes hatását vizsgálták. Közülük a 9. ábrán látható **67** galaktózszármazék nanomólos gátlást mutatva bizonyult a leghatékonyabbnak, mely egyben egészséges bőrszöveten csak elhanyagolható toxicitást mutatott.<sup>68</sup>



67

$IC_{50} = 32 \text{ nM}$  (*Toxoplasma gondii*  $\beta$ -galaktozidáz)

### 9. ábra: Egy galaktózzal konjugált kétmagvú Ru(II)-komplex és parazitaellenes hatása

A 4. táblázatban bemutatott NHC-tartalmú félszendvics komplexeket,<sup>69</sup> valamint további pentametil-ciklopentadienil-Ir(III) analógokat<sup>70</sup> katalizátorként transzferhidrogénezési valamint oxidatív aldehid és imin képzési reakciókban is használták.<sup>69,70</sup>

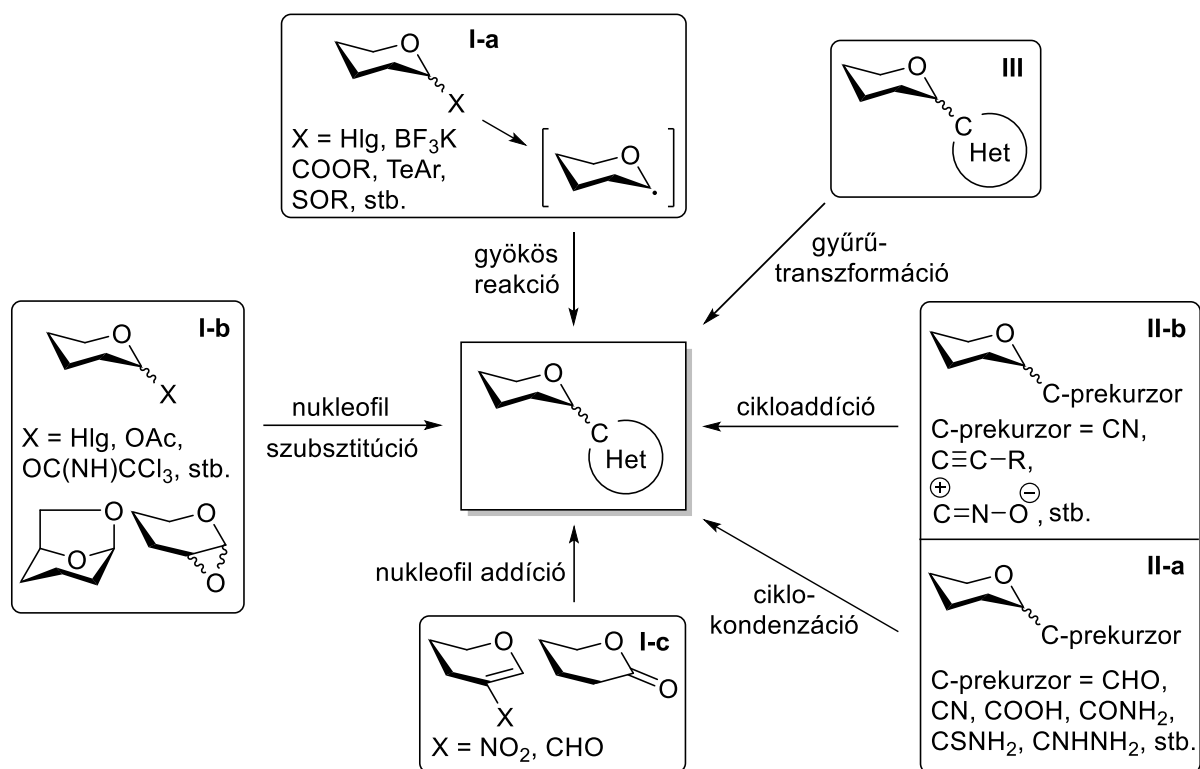
A 6. táblázatban bemutatott 2,3-diamino-2,3-dideoxi-hexopiranozidokkal képzett komplexeket szintén katalizátorként, az acetofenon transzferhidrogénezési reakcióiban tesztelték. Az 1-feniletanol eredményező reakciók konverziója kiváló volt, a komplex katalizátorok enantioselectivitásra gyakorolt hatása azonban elmaradt az általában használatos Noyori típusú katalizátorokétól.<sup>71</sup>

## 2.2. C-Glikopiranozil-heterociklusok előállításának lehetőségei

A szintetikus munkámhoz szorosan kapcsolódik a C-glikopiranozil-heterociklusok szintézise. Ezekben a cukoralapú kismolekulákban a piranozgyűrűs cukoregység C-1 szénatomjához közvetlen C–C kötéssel kapcsolódik egy heterociklus.

Az ilyen típusú vegyületek előállítására három szintetikus irányvonal a meghatározó (10. ábra): **I**) a C–C kötés kialakítása a megfelelően funkcionizált piranozgyűrűs cukorszármazék és a heterociklus között; **II**) egy, a C–C kötést már tartalmazó nyíltlancú C-glikopiranozil prekursor gyűrűzárása; **III**) egy előzetesen kialakított C-glikopiranozil-heterociklus gyűrűtranszformációja.<sup>16</sup>

A három fő stratégián belül a szintetikus megvalósításra több lehetőség is nyílik. Egy heterociklus bevitele a cukor C-1 szénatomjára megvalósítható például gyökös (**I-a**), nukleofil szubsztitúciós (**I-b**) vagy nukleofil addíciós (**I-c**) reakciók révén. A C-glikozil prekursorok alkalmazásával ciklokondenzációs (**II-a**) vagy cikloaddíciós (**II-b**) reakcióban alakíthatók ki a cukorvázon a heterociklusok. Egy új C-glikopiranozil-heterociklust eredményező gyűrűtranszformáció (**III**) szintén alapulhat például cikloaddíciós reakción.<sup>16</sup>

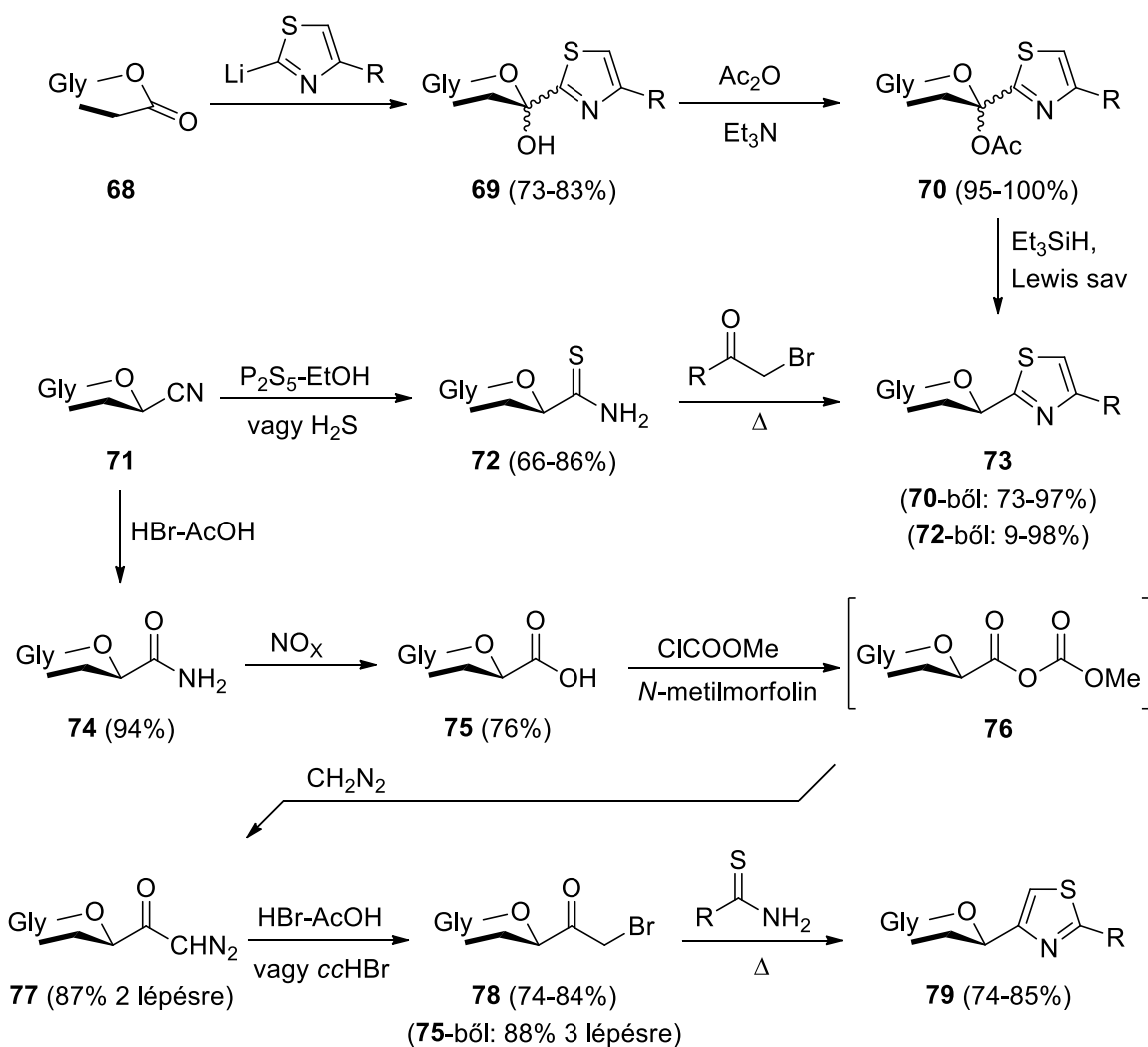


**10. ábra:** C-Glikopiranozil-heterociklusok előállításának általános lehetőségei

A fent bemutatott általános szintézismódszerek alkalmazásával nagy számú 5- és 6-tagú heterociklusos monoszacharidot készítettek már. Ezek közül a következő alfejezetekben azoknak a C-glikopiranozil-heterociklusoknak (heterociklus: tiazol, oxadiazol, piridin, piridazin, pirimidin, pirazin, kinolin) a szintézisét mutatom be részletesebben, melyek a szintetikus munkám irodalmi háttérét adták.

### 2.2.1. C-Glikopiranozil-tiazolok előállítása

A 11. ábrán a C-glikopiranozil-tiazolokra kidolgozott szintézisutakat mutatom be. Aldonolaktonok (**68**) és *in situ* képzett 2-lítiált tiazolok nukleofil addíciós reakciókcióján keresztül 2-glikopiranozil-tiazolok (**73**) előállítását valósították meg. A **69** laktol típusú addíciós közttermék **70** acetáttá történő átalakítása, majd az acetoxicsoport redukív hasítása eredményezte a **73** tiazolokat.<sup>72,73</sup>



**73:** Gly =  $Bn_4$ - $\alpha/\beta$ -D-Glc<sub>p</sub>,  $Bn_4$ - $\beta$ -D-Glc<sub>p</sub>,  $Bn_4$ - $\beta$ -D-Gal<sub>p</sub>,  $Bn_4$ - $\beta$ -D-Man<sub>p</sub>,  
 $Bz_4$ - $\beta$ -D-Glc<sub>p</sub>,  $Ac_3$ - $\alpha$ -L-Ara<sub>p</sub>,  $Ac_3$ - $\beta$ -D-Xyl<sub>p</sub>, R = H,  $CO_2Et$ , alkil, aril  
**79:** Gly =  $Bz_4$ - $\beta$ -D-Glc<sub>p</sub>, R = aril

### 11. ábra: C-Glikopiranozil-tiazolok szintézise

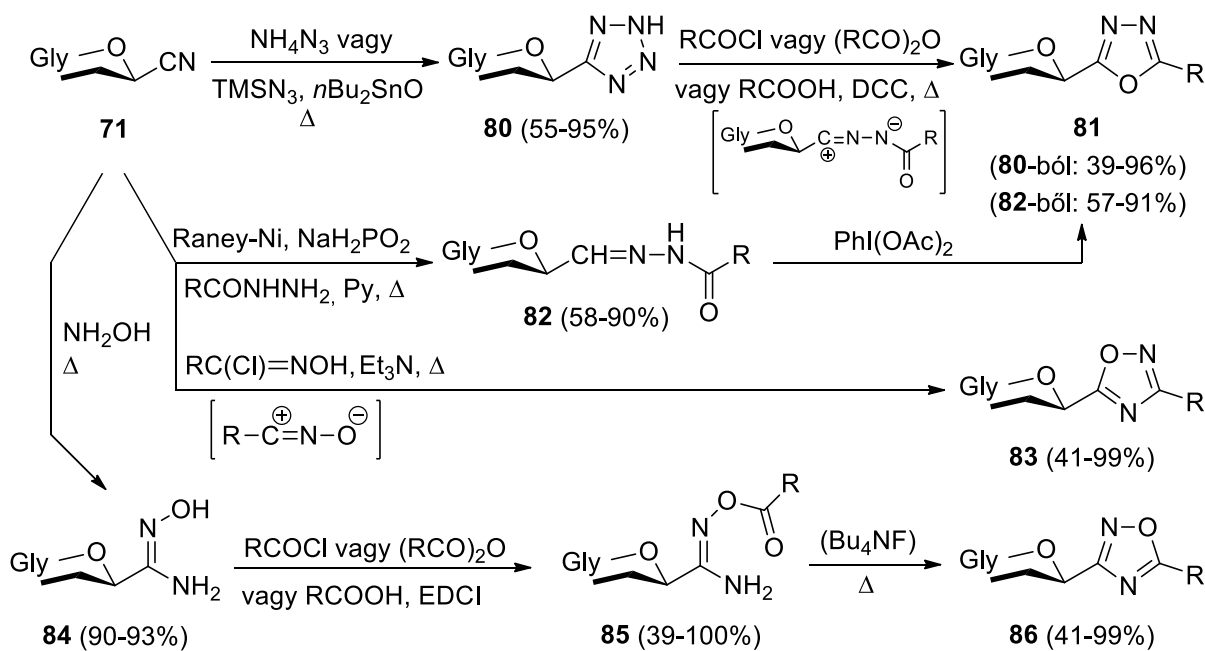
A **73** tiazolok előállítására gyűrűzárási reakciók is ismertek. Per-*O*-acilezett glikopiranozil-cianidokból (**71**) egy lépésben nyerhető **72** tioamidok  $\alpha$ -bromketonokkal történő ciklokondenzációs reakciói 4-es helyzetben észter és aril szubsztituált **73** tiazolokat szolgáltattak.<sup>74,75</sup>

A szubsztráton és a reagensen a funkciós csoportok felcserélésével fordított konstitúciójú 4-glikopiranozil-2-szubsztituált-tiazolokat (**79**) is szintetizáltak. Ehhez a **71** per-*O*-benzoilezett  $\beta$ -D-glükopiranozil-cianidból a **74** amidszármazékon keresztül a **75** 2,6-anhidro-aldonsavat használták fel kiindulási anyagként. A **75** savat metil-klórformiáttal *N*-metilmorfolin (NMM) jelenlétében a **76** karbonsav-szénsav-anhidriddé alakították, melynek diazometánnal végzett reakciója a **77** diazometil-ketont eredményezte. A **77** vegyületet hidrogén-bromiddal kezelve

kapták meg a **78** brómmetil-( $\beta$ -D-glükopiranozil)-ketont,<sup>76</sup> melynek aromás tioamidokkal végzett gyűrűzárása eredményezte a **79**, 2-es helyzetben arilezett 4-glükozil-tiazolokat.<sup>77</sup>

### 2.2.2. C-Glikopiranozil-oxadiazolok előállítása

C-Glikopiranozil-oxadiazolok előállítására C-glikopiranozil prekursorokból kiinduló gyűrűzárási és gyűrűtranszformációs reakciók ismertek (12. ábra). Per-O-acilezett glikopiranozil-cianidok (**71**) azidionnal végzett 1,3-dipoláris cikloaddícióival 5-glikopiranozil-tetrazolokat (**80**) szintetizáltak, melyekből karbonsav-kloridokkal, -anhidridekkel vagy aktivált karbonsavakkal termikus reakcióban nyerték a **81** 2-glikopiranozil-5-szubsztituált-1,3,4-oxadiazolokat.<sup>61,78-81</sup> Az ilyen típusú *one-pot* reakcióban a tetrazolgyűrű először acileződik, majd N<sub>2</sub> veszteséggel N-acil-nitrilimint szolgáltat, melynek intramolekuláris ciklizációja vezet a 2,5-diszubsztituált-1,3,4-oxadiazolhoz. A **81** oxadiazolok előállítására a **71** cianidokból kiindulva egy másik szintézisutat is kifejlesztettek. A cianidokból savhidraziddal redukzív körülmények között anhidro-aldóz acil-hidrazonokat (**82**) kaptak, melyek hipervalens jódszármazékkal végzett oxidatív gyűrűzárása vezetett a kívánt **81** heterociklusokhoz.<sup>79</sup>



**81:** Gly = Bz<sub>4</sub>- $\beta$ -D-Glc<sub>p</sub>, Ac<sub>4</sub>- $\beta$ -D-Glc<sub>p</sub>, Ac<sub>4</sub>- $\beta$ -D-Gal<sub>p</sub>, Ac<sub>3</sub>- $\beta$ -D-Xyl<sub>p</sub>, Ac<sub>3</sub>- $\alpha$ -D-Ara<sub>p</sub>,

R = alkil, aril, hetaril

**83:** Gly = Bz<sub>4</sub>- $\beta$ -D-Glc<sub>p</sub>, R = aril, hetaril

**86:** Gly = Bn<sub>4</sub>- $\beta$ -D-Glc<sub>p</sub>, Bz<sub>4</sub>- $\beta$ -D-Glc<sub>p</sub>, R = alkil, aril, hetaril

12. ábra: C-Glikopiranozil-oxadiazolok szintézise

5-Glükopiranozil-3-szubsztituált-1,2,4-oxadiazolokat (**83**) a **71** per-*O*-benzoilezett  $\beta$ -D-glükopiranozil-cianid és hidroximoil-kloridokból bázissal képzett nitril-oxidok közti [3+2] cikloaddíciós reakciókban nyertek.<sup>79,82</sup>

A fordított konstitúciójú 1,2,4-oxadiazolok szintézisét is megvalósították. Ehhez a **71** *O*-védett  $\beta$ -D-glükopiranozil-cianidra hidroxilamint addíciónálva *C*-glükozil-formamidoximot (**84**) képeztek. Az amidoximot ezt követően karbonsavszármazékokkal *O*-acilezték és az így nyert **85** köztitermékek termikus körülmények között végzett intramolekuláris gyűrűzárása szolgáltatta a **86** 5-ös helyzetben szubsztituált 3-glükopiranozil-1,2,4-oxadiazolokat.<sup>80,83,84</sup>

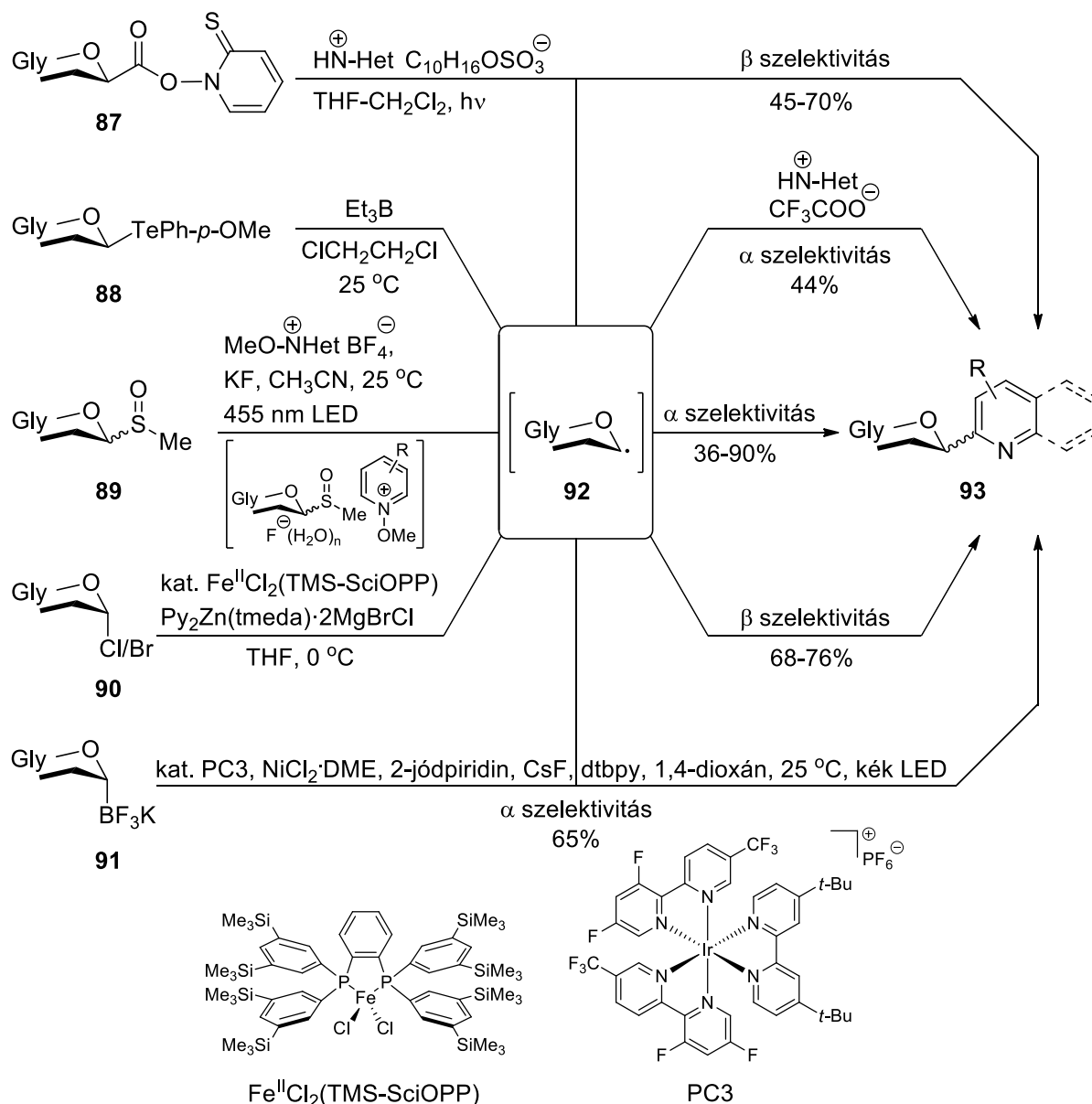
### 2.2.3. Hattagú nitrogéntartalmú *C*-glikopiranozil-heterociklusok előállítása

A 13-16. ábrákon olyan reakcióutakat tüntettem fel, amelyeket hattagú egy, illetve két nitrogénatomot tartalmazó *C*-glikopiranozil-heterociklusok előállítására dolgoztak ki.

2-*C*-Glikopiranozil-piridineket és -kinolinokat (13. ábra, **93**) elsősorban gyökös mechanizmusú reakciókban, glikopiranozil gyök köztiterméken (**92**) keresztül szintetizáltak. Minisci típusú reakciókban egy *O*-acil védett 2,6-anhidro-aldonsavból és *N*-hidroxi-2-tiopiridonnal képzett Barton-észterből (**87**) UV-fény besugárzást alkalmazva képezték a **92** gyököt, melyet a megfelelő protonált heteroaromás reagensekkel kezeltek. Ezekben az esetekben a várt **93** 2-*C*-glikopiranozilezett heterociklusokat többnyire jó  $\beta$ -szelektivitással nyerték.<sup>85</sup>

Szintén protonált heterociklusos reagenssel valósították meg a per-*O*-benzilezett 2-*C*-( $\alpha$ -D-glükopiranozil)-4-metilkinolin (**93**, R = 4-Me) előállítását is, melyhez egy tellúroorganikus vegyületből (**88**) trietil-borán iniciátorral generált gyököt használtak.<sup>86</sup> A **89** per-*O*-acetilezett glikopiranozil-metil-szulfoxidok is alkalmas **92** prekursoroknak bizonyultak 2-*C*-glikopiranozil-piridinek előállításában. A **89** vegyületekből *N*-metoxi-piridínium sókkal és fluoridionokkal képezhető komplexek fénybesugárzás hatására jó  $\alpha$ -szelektivitással szolgáltatták az említett **93** heterociklusokat.<sup>87</sup>

Szubsztituenst nem tartalmazó 2-*C*-glikopiranozil-piridineket (**93**, R = H) *O*-acetyl védett  $\alpha$ -D-glikopiranozil-halogenidekből (**90**),<sup>88</sup> illetve egy per-*O*-benzilezett 2-dezoxi- $\alpha$ -D-glikopiranozil-trifluorboráttól<sup>89</sup> (**91**) fémkatalizált gyökös mechanizmusú keresztkapcsolási reakciókban is nyertek (13. ábra). A **90** halogenidek cinkorganikus piridinnel végzett Fe(II)-komplex katalizált reakcióiban sztereoszelektíven 2-*C*-( $\beta$ -D-glikopiranozil)-piridinekhez,<sup>88</sup> míg a **91** borátszármazékból Ir(III)- és Ni(II)-komplex katalizátorok alkalmazásával, kék fény besugárzás mellett a retenciós termékhez, egy 2-*C*-(2'-dezoxi- $\alpha$ -D-glikopiranozil)-piridinhez jutottak.<sup>89</sup>

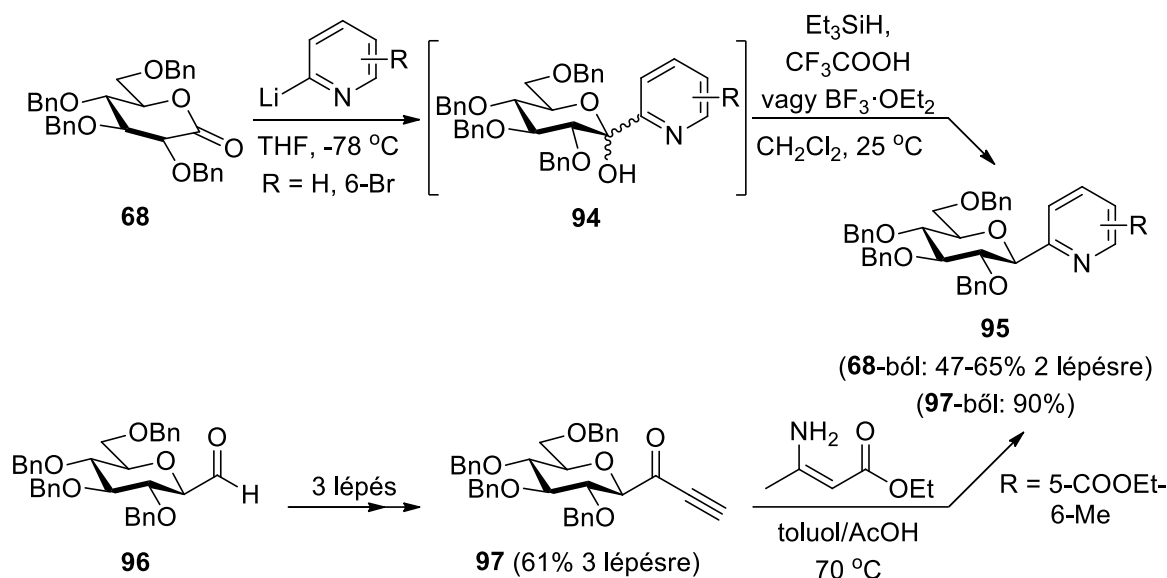


**93**: Gly = Bn<sub>4</sub>- $\alpha$ -D-Glc<sub>p</sub>, 2-dezoxi-Bn<sub>3</sub>- $\alpha$ -D-Glc<sub>p</sub>, 2-dezoxi-Bz<sub>2</sub>- $\alpha$ / $\beta$ -D-Rib<sub>p</sub>, Ac<sub>4</sub>- $\alpha$ -D-Glc<sub>p</sub>, Ac<sub>4</sub>- $\alpha$ / $\beta$ -D-Glc<sub>p</sub>, 2-dezoxi-Ac<sub>3</sub>- $\alpha$ -D-Glc<sub>p</sub>, Ac<sub>4</sub>- $\alpha$ -D-Man<sub>p</sub>, Ac<sub>4</sub>- $\alpha$ -D-Gal<sub>p</sub>, Ac<sub>3</sub>- $\alpha$ -L-Rha<sub>p</sub>, Ac<sub>3</sub>- $\alpha$ -L-Fuc<sub>p</sub>, Ac<sub>3</sub>- $\alpha$ / $\beta$ -D-Ara<sub>p</sub>, Ac<sub>3</sub>- $\alpha$ / $\beta$ -D-Lyx<sub>p</sub>, Ac<sub>3</sub>- $\beta$ -D-Rib<sub>p</sub>  
R = H, Br, CN, CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>H, COMe, CO<sub>2</sub>Me, Ph

### 13. ábra: 2-C-Glikopiranozil-piridinek és -kinolinok előállítása gyökös reakciókban

A gyökös reakciók mellett nukleofil addíción alapuló kapcsolási reakcióra is találtunk példát az irodalomban, mellyel per-*O*-benzilezett 2-C-( $\beta$ -D-glükopiranozil)-piridineket (14. ábra, **95**, R = H vagy 6-Br) szintetizáltak. Ezekhez a származékokhoz a megfelelő 2-lítiált piridin **68** glükonolaktonra történő addíciójával, majd a képződő **94** félacetal hidroxilcsoportjának redukzív hasításával jutottak.<sup>90,91</sup>

Egy másik, szintén  $\beta$ -konfigurációjú 2-C-glükopiranozil-piridint (**95**, R = 5-COOEt-6-CH<sub>3</sub>) gyűrűzárási reakcióval készítették (14. ábra). A **96** per-*O*-benzilezett  $\beta$ -D-glükopiranozil-aldehidből 3 lépésben a **97** C-glükozilezett prop-2-in-1-onhoz jutottak, mely énaminnal reagálva, Bolhmann-Rahtz reakcióban szolgáltatta a várt piridint.<sup>92</sup>



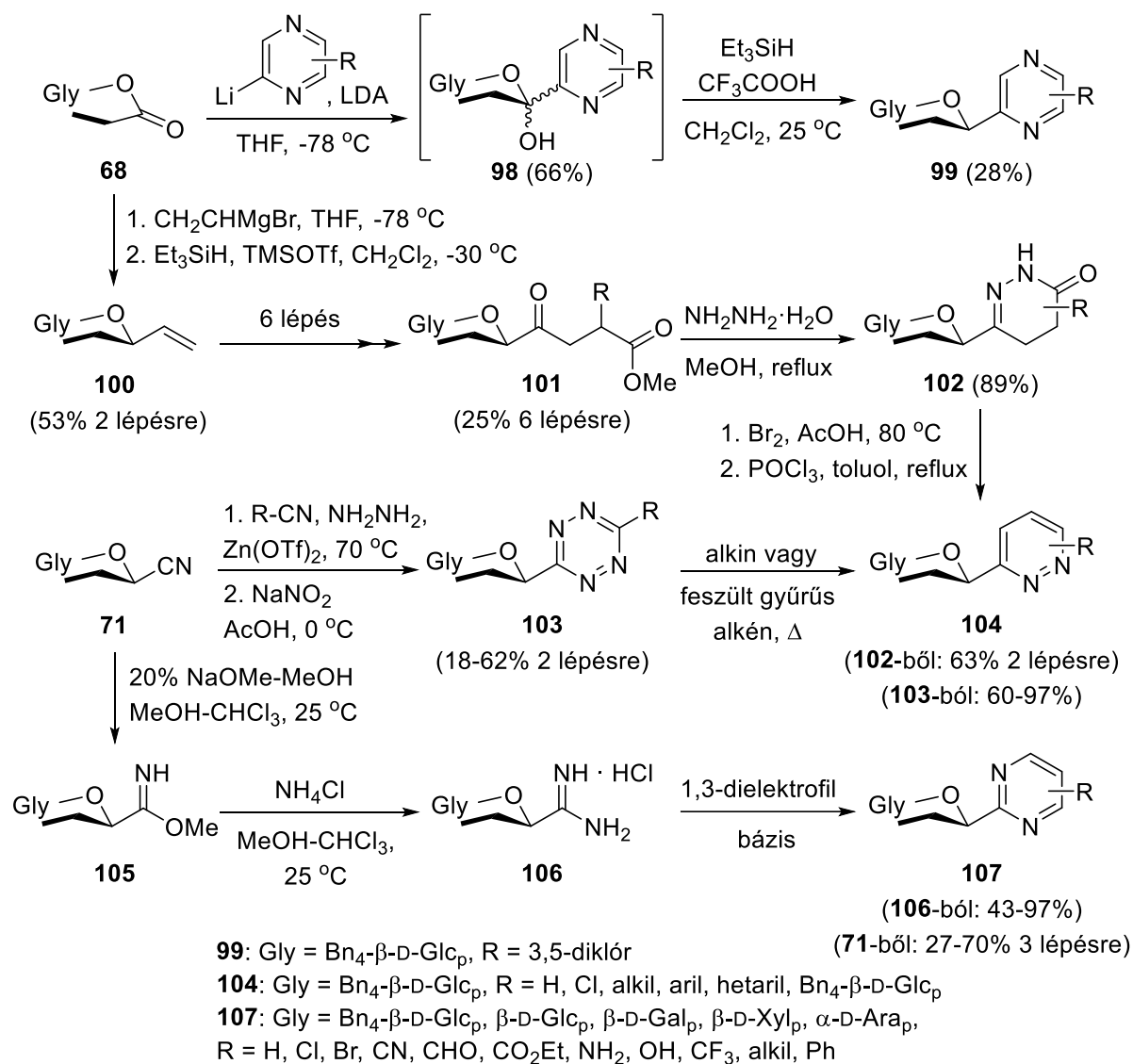
**14. ábra:** 2-C-Glükopiranozil-piridinek előállítása nukleofil addíciós és gyűrűzárási reakciókban

C-Glükopiranozilezett diazinok előállítására kapcsolási, ciklokondenzációs, valamint gyűrűtranszformációs reakciók ismertek, melyeket a 15. ábrán mutatok be.

A **95** piridinszármazékok glükonolaktonból megvalósított kétlépéses szintézisével (14. ábra, **68**→**94**→**95**) analóg módon egy 3,5-diklór szubsztituált 2-C-( $\beta$ -D-glükopiranozil)-pirazint készítették (15. ábra, **68**→**98**→**99**).<sup>91</sup>

A **68** laktonból kiindulva egy nyílt lánccú, ciklizációs reakcióra alkalmas C- $\beta$ -D-glükopiranozil prekuzort is előállítottak (15. ábra). Ehhez a **68** vegyületből elsőként a nukleofil addíciós-redukciós szekvenciát követve a **100** vinilszármazékot készítették el, melyet 6 lépésben alakítottak tovább a **101**  $\gamma$ -keto-észterre. Ezt a dielektrofilt hidrazinnal gyűrűbe zárva jutottak a **102** dihidro-piridazinonhoz, melynek oxidációja és halogénezéssel történő aromatiszációja eredményezett egy 3-C-( $\beta$ -D-glükopiranozil)-piridazint (**104**, R = 6-Cl-5-*p*-metoxibenzil).<sup>72</sup> A közelmúltban a **104** típusú piridazinszármazékok előállítására a kutatócsoportunk is publikált egy gyűrűtranszformáción alapuló szintézismódszert. Ehhez elsőként 3-C-( $\beta$ -D-glükopiranozil)-1,2,4,5-tetrazinokat (**103**) szintetizáltak pl. a **71** per-*O*-benzilezett C- $\beta$ -D-glükopiranozil-cianidból savnitrilekkel vagy formamidinnel és hidrazinnal. E Pinner típusú reakcióban képződő 1,4-dihidro-tetrazin köztitermékek oxidatív aromatiszációja

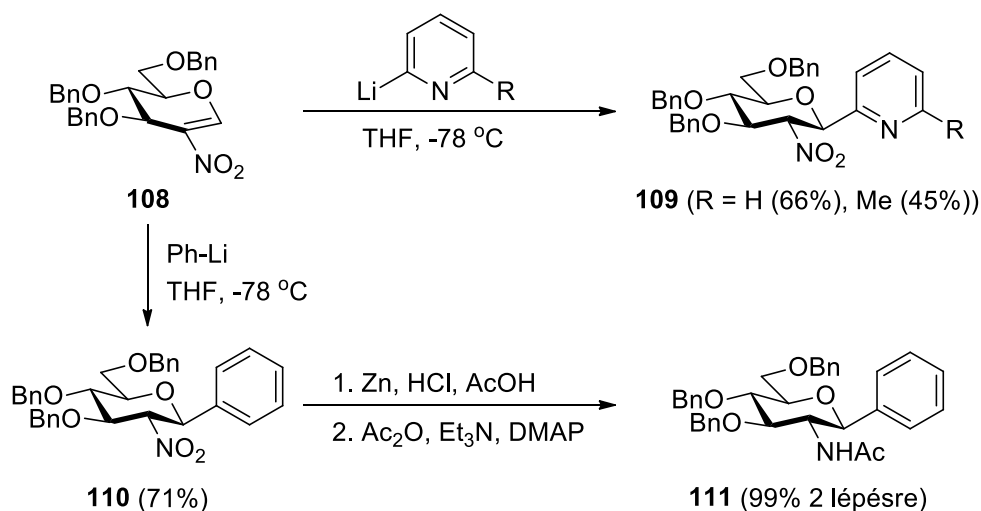
szolgáltatta a **103** tetrazinokat. A **103** heterociklusos vegyületek alkinekkel, norbornadiénnel és pirrolidino-cikloalkénekkel végzett fordított elektronszükségletű Diels-Alder reakcióival egy sorozat, változatosan szubsztituált 3-C-( $\beta$ -D-glikopiranozil)-piridazint (**104**) szintetizáltak (15. ábra).<sup>93</sup>



15. ábra: C-Glikopiranozil-diazinok előállítása

Kutatócsoportunkban Pinner típusú pirimidin szintéziseket is megvalósítottak a **71** *O*-acil és *O*-benzil védett glikopiranozil-cianidokból a **105** iminoésztereken keresztül nyerhető **106** C-glikopiranozil-formamidinekből<sup>94</sup> (15. ábra). A **106** amidinek különféle 1,3-dielectrofilekkel ( $\beta$ -ketoészterek, malonészter,  $\alpha,\beta$ -telítetlen  $\beta$ -klórketonok, szililezett alkinil-ke-tonok, metilén-malonsav-származékok és vinamidinium sók) végzett bázis indukált ciklokondenzációs reakciói révén 5- és 6-mono-, 4,6-di- és 4,5,6-triszubsztituált 2-C-glikopiranozil-pirimidinek (**107**) sorozatához jutottak.<sup>80,95,96</sup>

A 2-nitro-glikálok a szénhidrát prekurzorok egyik széles körben használt vegyületcsoportját alkotják. Jelentőségük elsősorban abban áll, hogy akceptorként nitro-Michael addíciós reakciókba vihetők O-, S-, N-, P-, C-nukleofilekkel. Az ily módon nyert 2-dezoxi-2-nitro-glikozidok nitrocsoportjának redukciója pedig utat nyithat például 2-aminoglikozid alapú glikokonjugátumok felé.<sup>97,98</sup> Az irodalomazásunk során ehhez kapcsolódóan találtunk egy olyan közleményt is, melyben C-(2'-dezoxi-2'-nitro-β-D-glükopiranozil)-piridinek per-O-benzilezett 2-nitro-glükálból megvalósított szintézisét is leírták. A **108** glükál a 2-litiált piridinekkel nitro-Michael típusú addíció szerint reagált és közepes hozamokkal szolgáltatta a várt **109** C-glikozil-heterociklusokat (16. ábra). Ezeknél a származékoknál a nitrocsoport redukcióját nem vizsgálták, azonban az analóg módon szintetizált **110** C-glikozilezett benzol esetében egy konsekutív redukciós és acetilezési reakcióban a nitrocsoport acetamido-csoporttá történő átalakíthatóságát a **111** N-acetil-glükózamin képzésével megmutatták (16. ábra).<sup>99</sup>

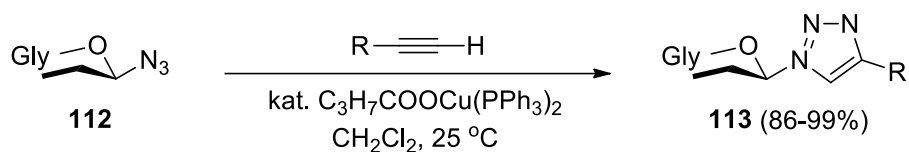


16. ábra: C-Glikopiranozilezett piridin- és benzolszármazékok előállítása 2-nitro-glükálból

### 2.3. N-Glikopiranozil-1,2,3-triazolok előállítása

A doktori munkámhoz az N-glikopiranozil-1,2,3-triazolok szintézise is kapcsolódik. Nagy számú ilyen típusú vegyület előállításáról számoltak már be az irodalomban, melyeket elsősorban könnyen készíthető glikopiranozil-azidok terminális alkinekkkel végzett Cu(I)-katalizált [3+2] cikloaddíciójával nyertek.<sup>100,101</sup> Katalizátorként leggyakrabban Cu(I)-halogenideket vagy redoxireakcióban *in situ* képzett Cu(I)-et (pl. Cu(II) + aszkorbinsav/nátrium-aszkorbát vagy Cu(0) + Cu(II)) alkalmaznak.<sup>100,101</sup> Ismertek azonban Cu(I)-tartalmú komplex katalizátorok is, melyekben a ligandumok stabilan tartják a réz +1-es oxidációs állapotát.<sup>100,101</sup> Erre a katalizátor típusra példaként a Novák Zoltánék által készített

bisz-trifenilfoszfáno-réz(I)-butirátot<sup>102</sup> emlitem meg. Ezt a katalizátort alkalmazva a kutatócsoportunkban peracilezett glikopiranozil-azidokból (**112**) számos 1-glikopiranozil-4-alkil/aryl-1,2,3-triazol (**113**) gyors és kiváló hozamú szintézisét valósították meg (17. ábra).<sup>103</sup>



**113:** Gly = Ac<sub>4</sub>-β-D-Glc<sub>p</sub>, Ac<sub>4</sub>-β-D-Gal<sub>p</sub>, Ac<sub>3</sub>-β-D-Lyx<sub>p</sub>, Ac<sub>3</sub>-β-L-Fuc<sub>p</sub>,  
 Ac<sub>3</sub>-α-D-Ara<sub>p</sub>, 2-NHAc-2-dezoxi-Ac<sub>3</sub>-β-D-Glc<sub>p</sub>, 2-dezoxi-2-NPht-Ac<sub>3</sub>-β-D-Glc<sub>p</sub>  
 R = alkil, aril, CO<sub>2</sub>Et

**17. ábra:** *N*-Glikopiranozil-1,2,3-triazolok előállítása egy Cu(I)-komplex katalizátor alkalmazásával

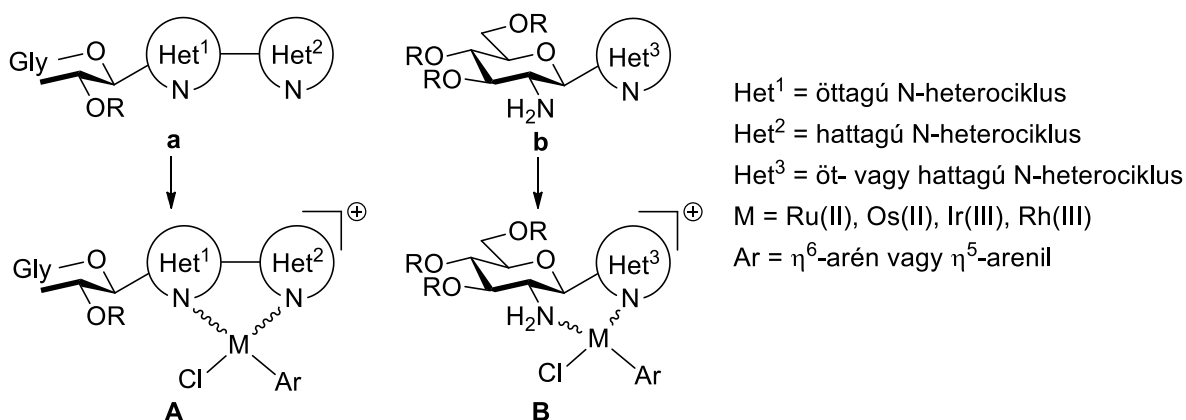
### 3. Saját vizsgálatok

#### 3.1. Célkitűzés

A *C*- és *N*-glikozil-heterociklusok kémiai és enzimatis hidrolízissal szemben nagy stabilitással rendelkező szénhidrátalapú kismolekulák. A biokompatibilis cukorrészhez kapcsolódó heterociklusos aglikon másodlagos kölcsönhatások (H-kötések, van der Waals és stacking kölcsönhatások) vagy akár ionos, koordinatív kötések kialakítása révén nagyban hozzájárulhat például egy ilyen vegyület biomolekulákhoz (pl. fehérjékhez, nukleinsavakhoz) történő kötődéséhez. Ezen előnyös tulajdonságaikból fakadóan farmakológiai hasznosíthatóságaikat kiterjedten vizsgálják, melynek eredményeként már számos biológiailag aktív származékot azonosítottak.<sup>14-16,18</sup>

A platinafém félszendvics komplexek irodalmi áttekintésénél bemutattam, hogy néhány monoszacharid-tartalmú heterociklust egy-, illetve kétfogú *N*-donor ligandumként ilyen típusú komplexek képzésében használtak fel (3. táblázat, 8. ábra). Az így nyert komplexek között pedig rákellenes hatású vegyületeket (pl. **50**, **51**, **54**) találtak. Az irodalmazásunk során olyan példát azonban nem találtunk, melynél valódi *C*- vagy *N*-glikozil-heterociklusokat hasonló módon és célra használtak volna fel.

A kutatómunkám célkitűzése így az lett, hogy olyan *C*- és *N*-glikopiranozil-heterociklusokat szintetizáljak, melyekkel félszendvics típusú platinafém komplexeket készíthetnek biológiai vizsgálatokhoz. Két *N,N*-bidentát ligandumtípust (18. ábra, **a** és **b**) és belőlük kétféle alapszerkezetű kationos komplexet (**A**, illetve **B**) terveztünk. Úgy gondoltuk, hogy hetaril szubsztituált glikopiranozil-azolok (**a**) szintézisén keresztül 5-tagú (**A**), míg *C*-glükózaminil-heterociklusok (**b**) előállításával és felhasználásával 6-tagú (**B**) kelátgyűrűt tartalmazó komplexek képzésére nyílhat lehetőség. A félszendvics komplexek vázának  $\eta^6$ -arén-Ru(II) és -Os(II), valamint  $\eta^5$ -arénil-Ir(III) és -Rh(III) egységeket választottunk.



18. ábra: Célvegyületek

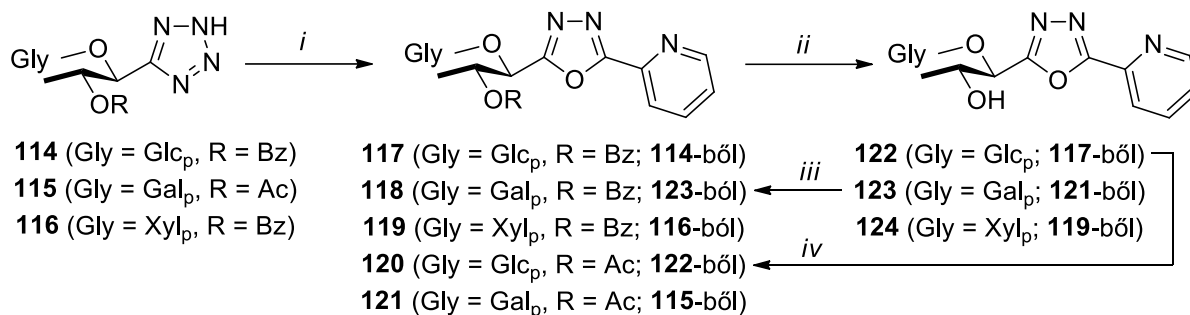
### 3.2. Glikopiranozil-heterociklusos ligandumok szintézise

#### 3.2.1. 2-Piridil szubsztituált C-β-D-glikopiranozil-oxadiazolok előállítása<sup>104,105</sup>

Fémionok heterociklussal történő komplexálására igen gyakran használnak piridintartalmú ligandumot. A 3. táblázatban az **51** vegyület példáján keresztül pedig azt is bemutattam, hogy az 1,3,4-oxadiazol nitrogénje is képes platinafém-ionokhoz koordinálódni.<sup>61</sup> Ezek alapján várhatóan N,N-kétfogú ligandumként alkalmazható 2-(β-D-glikopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazolokat készítettünk.

E vegyületek szintézisét irodalmi analógiák alapján<sup>79</sup> *O*-acil védett 5-(β-D-glikopiranozil)-tetrazolok (**114-116**) gyűrűtranszformációjával valósítottuk meg (7. táblázat). A **114-116** glüko-,<sup>78</sup> galakto-<sup>106</sup> és xilopiranozil-tetrazolokat<sup>106,107</sup> DCC-vel aktivált pikolinsavval reagáltattuk toluolban forráshőmérsékleten. Így a várt per-*O*-acilezett C-glikozil-1,3,4-oxadiazolokat (**117, 119, 121**) közepes-jó hozammal kaptuk.

**7. táblázat:** 2-(β-D-Glikopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazolok előállítása



Reakciókörülmények: *i*) pikolinsav, DCC, absz. toluol, reflux; *ii*) kat. NaOMe, absz. MeOH, absz. CHCl<sub>3</sub>, 25 °C; *iii*) benzil-klorid, absz. piridin, 60 °C; *iv*) Ac<sub>2</sub>O, absz. piridin, 60 °C

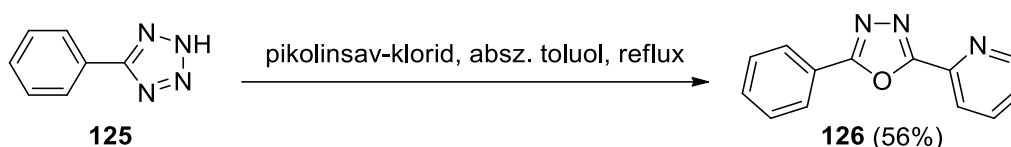
Termékek, reakciókörülmények és hozamok					
Gly	<b>117*</b>	Gly	<b>118</b>	Gly	<b>119</b>
	<i>i</i> 35%		<i>iii</i> 81%		<i>i</i> 58%
Gly	<b>120</b>	Gly	<b>121</b>	-	-
	<i>iv</i> 90%		<i>i</i> 50%	-	-
Gly	<b>122*</b>	Gly	<b>123</b>	Gly	<b>124</b>
	<i>ii</i> 87%		<i>ii</i> 78%		<i>ii</i> 35%

\*Ezeket a vegyületeket a kutatócsoportunkban először Bokor Éva szintetizálta (**117** (52%), **122** (71%)).<sup>108</sup>

A **117**, **119** és **121** vegyületek Zemplén körülmények között végzett dezacilezésével a **122-124** nem védett glikopiranozil-heterociklusokat is előállítottuk.

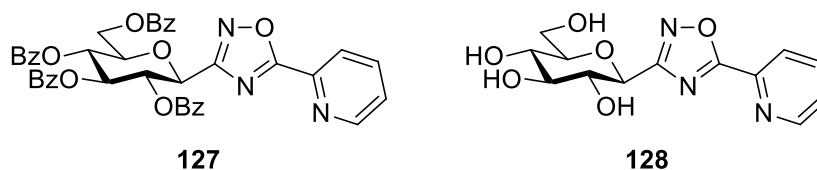
A **117** per-*O*-benzoilezett glükopiranozil- és a **121** per-*O*-acetilezett galaktopiranozil-1,3,4-oxadiazol esetében az észter típusú védőcsoportok cseréjét is megvalósítottuk a **122** és **123** nem védett származékaikon keresztül (7. táblázat, **117**→**122**→**120** és **121**→**123**→**118**). A **122** glükózszármazék piridinben ecetsavanhidriddel a **120** per-*O*-acetilezett glükozil-oxadiazolt, míg a **123** galaktóztartalmú heterociklus benzoil-kloriddal a **118** per-*O*-benzoilezett galaktozil-származékot szolgáltatva kiváló hozammal.

Összehasonlító biológiai vizsgálatokhoz előállítottunk egy olyan 2-piridil szubsztituált 1,3,4-oxadiazolt is, melyben a cukoregységet fenilcsoporttal helyettesítettük (19. ábra). Ezt a 2-fenil-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazolt (**126**) pikolinsav-klorid feniltetrazollal (**125**) végzett reakciójában közepes hozammal nyertük.



**19. ábra:** 2-Fenil-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazol előállítása

A fenti 1,3,4-oxadiazolokon kívül komplexképzéshez egy korábban kidolgozott szintézisutat követve<sup>83,108</sup> (ld. a részleteket a 12. ábrán) 3-( $\beta$ -D-glükopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,2,4-oxadiazolokat is készítettünk per-*O*-benzoilezett (20. ábra, **127**), illetve szabad formában (**128**).



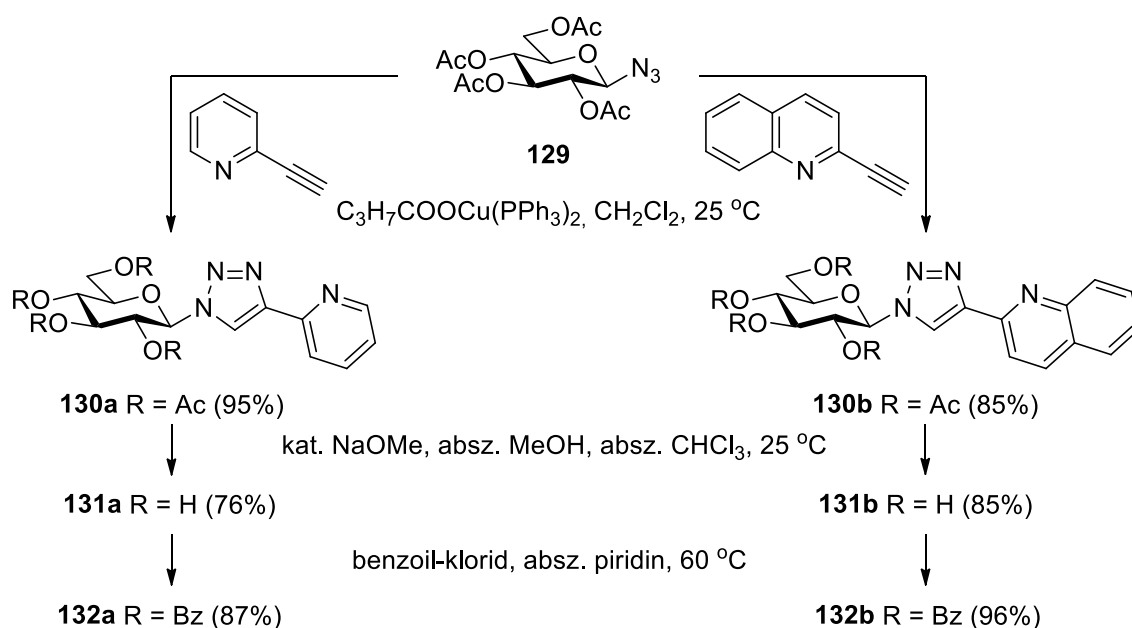
**20. ábra:** 3-( $\beta$ -D-Glükopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,2,4-oxadiazolok

### 3.2.2. 4-Hetaril szubsztituált 1-( $\beta$ -D-glükopiranozil)-1,2,3-triazolok előállítása<sup>104,105,109</sup>

A 8. ábrán bemutattam, hogy egy 1,2,3-triazolil-piridin szubsztituenst tartalmazó metil-glükozidból is készítettek kelátgyűrűt tartalmazó félszendvics komplexet (**54**).<sup>65</sup> Ennek mintájára 4-hetaril szubsztituált 1-( $\beta$ -D-glükopiranozil)-1,2,3-triazolok (hetaril = 2-piridil, 2-kinolinil) szintézisét terveztük, melyek N,N-kétfogú ligandumokként ugyancsak alkalmasak lehetnek komplexképzésre.

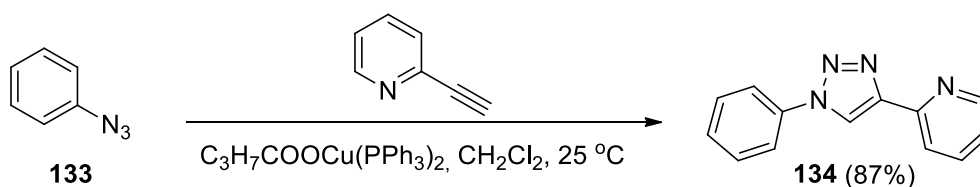
Ezeknek a triazolszármazékoknak a szintézisét Cu(I)-katalizált azid-alkin cikloaddícióval valósítottuk meg (21. ábra). A 2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glükopiranozil-azidot<sup>110,111</sup> (**129**) 2-etinilpiridinnel, valamint 2-etinilkinolinnal<sup>112</sup> reagáltattuk bisz-trifenilfoszfáno-réz(I)-butirát katalizátor<sup>102,103</sup> jelenlétében diklórmetánban, szobahőmérsékleten. Az oszlopkromatográfias tisztítást követően a várt per-*O*-acetilezett 1-( $\beta$ -D-glükopiranozil)-4-hetaril-1,2,3-triazolokat (**130a,b**) kiváló hozammal izoláltuk.

Zemplén körülmények között eltávolítottuk a **130a,b** acetyl védőcsoportjait is, melynek során a nem védett **131a,b** glükozil-heterociklusokhoz jutottunk. A **131a,b** vegyületek hidroxilcsoportjait piridinben benzoil-kloriddal acileztük így nyerve a **132a,b** per-*O*-benzoilezett származékokat.



**21. ábra:** 1-( $\beta$ -D-Glükopiranozil)-4-(piridin-2-il)- és -(kinolin-2-il)-1,2,3-triazolok előállítása

Ehhez a heterociklusos sorozathoz is készítettünk egy cukoregységet nem tartalmazó analógot. A fenti reakciókörülményeket alkalmazva fenil-azid (**133**) és 2-etinilpiridin közti reakcióval az 1-fenil-4-(piridin-2-il)-1,2,3-triazolt (**134**) jó hozammal kaptuk (22. ábra).

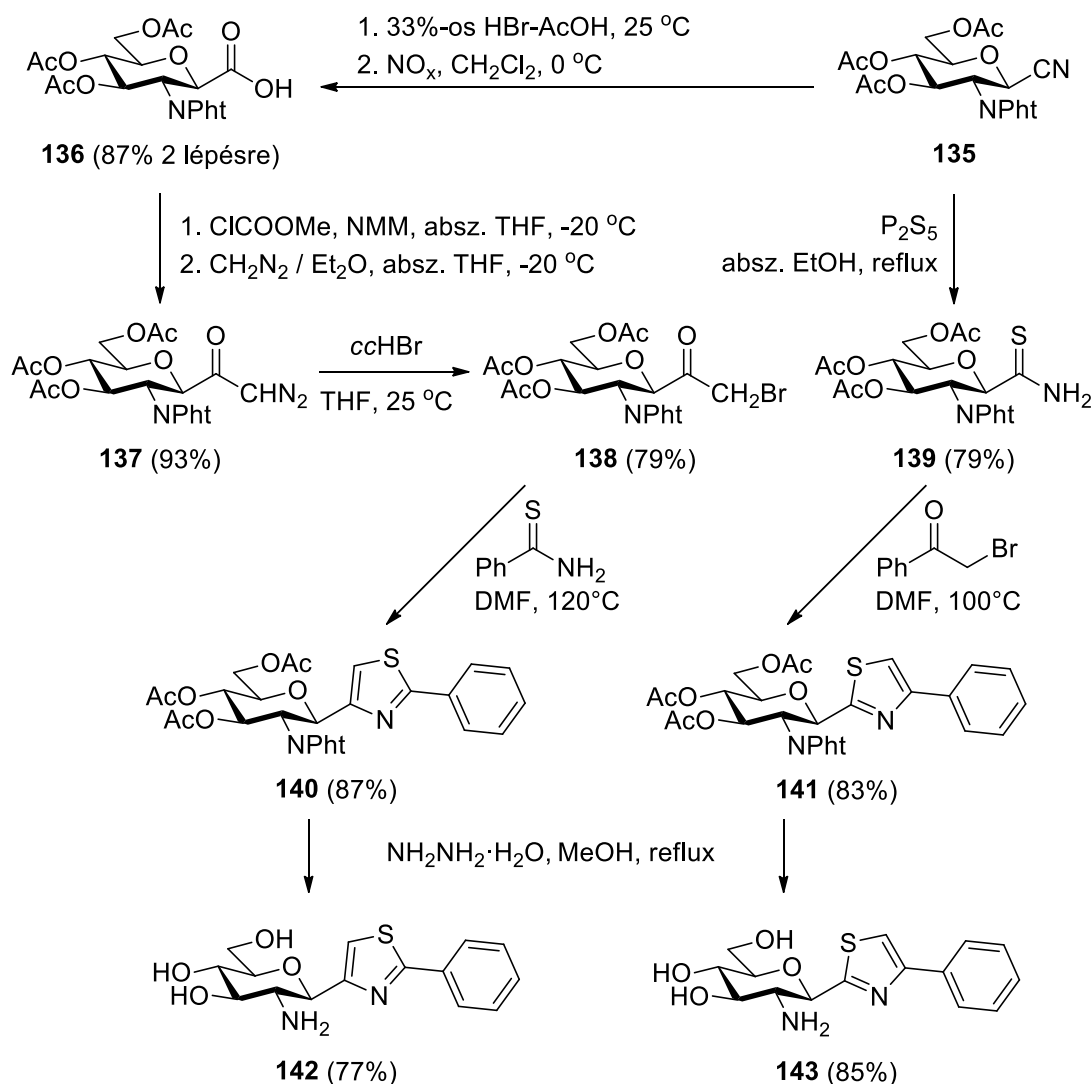


**22. ábra:** 1-Fenil-4-(piridin-2-il)-1,2,3-triazol előállítása

### 3.2.3. Öttagú C- és N-glükózaminil-heterociklusok előállítása

A komplexképzési reakciókhoz C-glükózaminil-azol típusú ligandumokat is készítettünk. Más cukoranalógok szintézisére kidolgozott módszereket<sup>75,77</sup> (11. ábra) adaptálva előállítottuk fenil szubsztituált C-glükózaminil-tiazolok két konstitúciós izomerjét (23. ábra).

Ehhez elsőként a szükséges C-glükózaminil prekursorokat készítettük el (23. ábra). A 2-dezoxi-2-ftálimido-3,4,6-tri-O-acetil-β-D-glükopiranozil-cianidból<sup>113</sup> (**135**) két lépésben nyerhető **136** anhidro-aldonsavat<sup>114</sup> metil-klórformiáttal N-metil-morfolin jelenlétében reagáltattuk. A képződő vegyes karbonsav-szénsav-anhidrid köztitermékhez frissen készített diazometán éteres oldatát adtuk. A reakcióelegy extrakciós feldolgozását követően a várt **137** diazometil-glikozil-ketont kiváló hozammal izoláltuk. Ezt a vegyületet hidrogén-bromiddal reagáltattuk és így a **138** α-brómketont jó hozammal nyertük. A **135** cianidot foszforpentaszulfiddal etanolban forralva a **139** tioamiddá is átalakítottuk.



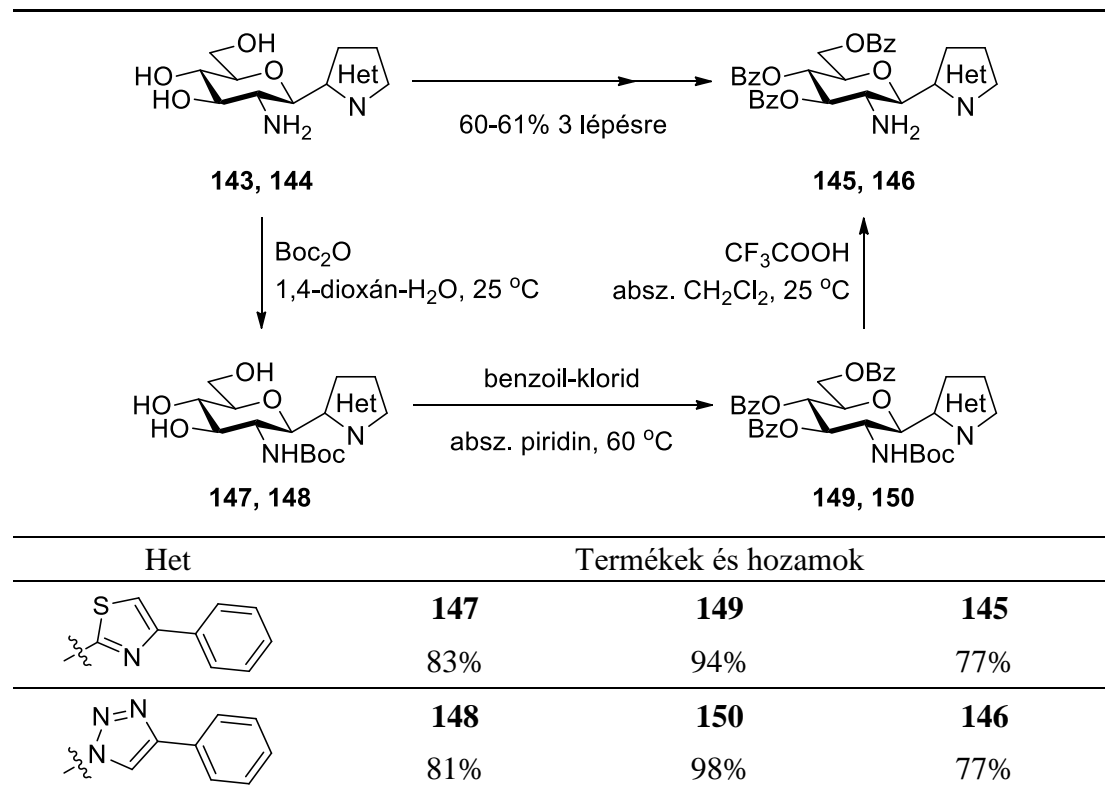
23. ábra: Fenil szubsztituált C-(2'-amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-tiazolok előállítása

Ezt követően a **138**  $\alpha$ -brómketon gyűrűzárását tiobenzamiddal *N,N*-dimetil-formamidban, melegítést alkalmazva valósítottuk meg, és a várt **140** acil védett 2-fenil-4-glikozil-tiazolt jó hozammal kaptuk. A **139** tioamidból és fenacil-bromidból hasonló termikus reakciót végrehajtva a **141** 4-fenil-2-glikozil-tiazolt is jó hozammal szintetizáltuk. Végül a **140** és **141** vegyületek acetil és ftálimido védőcsoportjait egy lépésben hidrazinnal hasítva a **142** és **143** nem védett heterociklusos glükózamin-származékokhoz jutottunk (23. ábra).

A **143** C-glükózaminil-tiazol per-*O*-benzoilezett származékát is előállítottuk (8. táblázat, **145**). Először a **143** aminocsoportját di-*tert*-butil-dikarbonáttal (Boc<sub>2</sub>O) karbamátként<sup>115</sup> védjük, majd az így nyert **147** köztitermék hidroxilcsoportjait benzoil-kloriddal piridinben benzoát észterekké alakítottuk (**149**). Végül a **149** *tert*-butoxikarbonil védőcsoportjának trifluorecetsavval végzett hasításával<sup>115</sup> jutottunk a **145** célvegyülethez. Így a **143**→**147**→**149**→**145** háromlépéses szintézisutat alkalmazva a **145** per-*O*-benzoilezett glükózamin-származékot jó összhozammal (60%) nyertük.

Ezzel teljesen analóg módon a kutatócsoportunkban korábban előállított 1-(2'-amino-2'-dezoxi- $\beta$ -D-glükopiranozil)-4-fenil-1,2,3-triazol<sup>116</sup> (**144**) per-*O*-benzoilezett formájának szintézisét (**144**→**148**→**150**→**146**) szintén jó hozammal (61% három lépésre) megvalósítottuk (8. táblázat).

**8. táblázat:** Per-*O*-benzoilezett C- és N-(2'-amino-2'-dezoxi- $\beta$ -D-glükopiranozil)-azolok előállítása



### 3.2.4. Hattagú C-glükózaminil-heterociklusok szintézise<sup>117</sup>

Vizsgáltuk C-glükózaminil-azin típusú ligandumok előállítását is, melyek szintéziséhez kiindulási anyagként a 3,4,6-tri-*O*-benzil-2-nitro-D-glükált<sup>118</sup> (**108**) választottuk. Azt reméltük, hogy a **108** lítiált heterociklusokkal végzett nitro-Michael típusú addícióján<sup>97,99</sup> keresztül egy általános szintézismódszert dolgozhatunk ki ennek az eddig ismeretlen vegyületosztálynak az előállítására.

Ehhez elsőként a **108** 2-nitro-glükált halogénezett N-heterociklusokból (2-brómpiridin, 2-brómkinolin, 2-jódpirimidin, 2-jódpirazin, 3-brómpiridazin) *n*-butil-lítiummal *in situ* vagy a heterociklusokból előre képzett lítiumorganikus reagensekkel reagáltattuk (9. táblázat, *i*). Így a várt **151a-e** C-(2'-dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-*O*-benzil-β-D-glükopiranozil)-heterociklusokat közepes-jó hozammal nyertük.

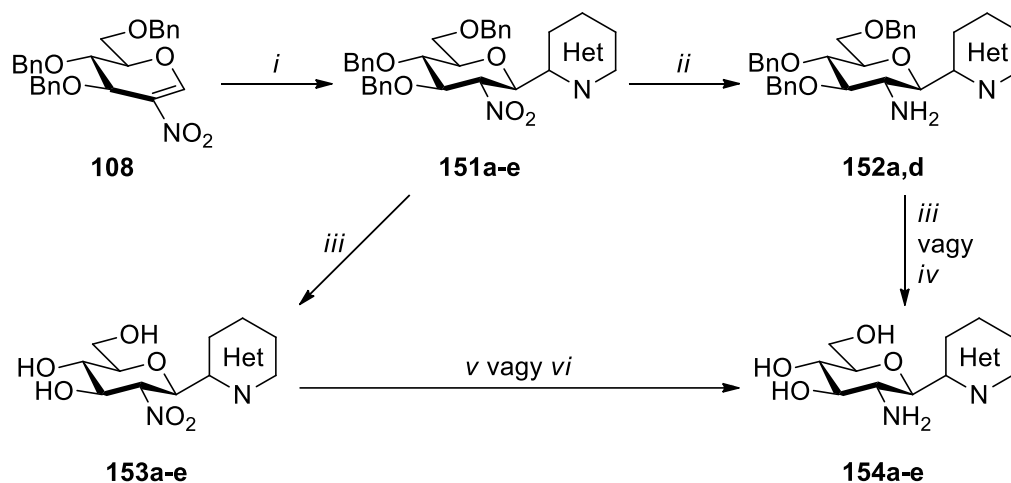
Ezután a megfelelő per-*O*-benzilezett C-glükózaminil-heterociklusok (9. táblázat, **152**) előállításához a **151a-e** nitrocsoportjának redukcióját vizsgáltuk, melynek során azonban nehézségekbe ütköztünk. Először az NO<sub>2</sub>→NH<sub>2</sub> átalakítást Zn-HCl alkalmazásával kíséreltük meg (9. táblázat, *ii*). Ezen az úton azonban csak a **152a** per-*O*-benzilezett 2-C-glükózaminil-piridint tudtuk jó hozammal előállítani. A többi nitroszármazék (**151b-e**) azonos körülmények között végzett redukciója komplex reakcióelegyet eredményezett, melyekből egyedül a **152d** pirazinszármazékot tudtuk alacsony hozammal izolálni. A hiányzó per-*O*-benzilezett C-glükózaminil-kinolin (**152b**), -pirimidin (**152c**) és -piridazin (**152e**) nitrovegyületekből (**151b,c,e**) történő előállítására egyéb redukciós körülményeket is kipróbáltunk. A kísérleteink során azonban vagy nem tapasztaltunk átalakulást (Fe, *cc*HCl, THF-H<sub>2</sub>O 1 : 1, 0 °C; SnCl<sub>2</sub>, absz. EtOH, reflux; SiCl<sub>3</sub>H, DIPEA, absz. CH<sub>3</sub>CN, 0 °C; B<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>, THF-H<sub>2</sub>O 1 : 1, 80 °C) vagy komplex reakcióelegyet kaptunk (Sn, *cc*HCl, THF-H<sub>2</sub>O 1 : 1, 0 °C).

A munkát így a szabad glükózamin-származékok (9. táblázat, **154a-e**) előállításával folytattuk. A **152a** per-*O*-benzilezett 2-C-glükózaminil-piridin védőcsoportjait bór-trikloriddal (*iii*) hasítva közepes hozammal (42%) nyertük a **154a** védetlen származékot. Ezt a reakciót megismételtük kationfogó pentametil-benzol<sup>119</sup> jelenlétében is (*iv*), mellyel így a **154a** vegyület hozamán jelentősen javítani tudtunk (95%).

Katalitikus hidrogénezést alkalmazva (H<sub>2</sub>, Pd(C) vagy Pd(OH)<sub>2</sub>, kat. *cc*HCl, EtOH, reflux) megkíséreltük a **151a-e** vegyületekből az *O*-debenzilezést és a nitrocsoport redukcióját egy lépésben megvalósítani. Ekkor azonban minden esetben komplex reakcióelegy képződését tapasztaltuk. Ezért a **151a-e**→**154a-e** átalakításokat végül lépésenként haladva végeztük el (9. táblázat). Így először a **151a-e** vegyületek bór-trikloridos debenzilezésével (*iii*) a C-(2'-dezoxi-

2'-nitro- $\beta$ -D-glükopiranozil)-heterociklusok (**153a-e**) jó hozamú szintézisét valósítottuk meg. Ezután tanulmányoztuk a **153a-e** vegyületek nitrocsoportjának redukcióját. Katalitikus hidrogénezéssel (v) sikerült jó-közepes hozammal előállítani a **154c** pirimidin- és a **154d** pirazinszármazékot. A **153a,b,e** vegyületek azonos körülmények közötti redukciója során azonban többkomponensű termékelemek képződését tapasztaltuk. Ezekben a reakcióelegyekben vékonyréteg kromatográfiásan a C-glükózaminil-piridin (**154a**), -kinolin (**154b**) és -piridazin (**154e**) céltermékeket azonosítottuk, kinyerni azonban ezeket csak nem tiszta formában és rossz hozammal tudtuk. Redukálószerként az Sn-HCl rendszert is kipróbáltuk (vi), melynek alkalmazásával a **153b** vegyületből a **154b** kinolintartalmú glükózamin-származék alacsony hozamú előállítását tudtuk megvalósítani.

**9. táblázat:** Per-*O*-benzilezett és nem védett C-(2'-amino-2'-dezoxy-β-D-glükopiranozil)-azinok előállítása



Körülmények: *i*) 1.2-2.0 ekv. Het-Hlg (Hlg = Br, I), *n*-Bu-Li 2.5 M-os hexános oldata (1.2-2.0 ekv.), absz. THF, -78 °C; *ii*) Zn por, *cc*HCl vagy 2 M-os HCl, THF-H<sub>2</sub>O (2 : 1), 25 °C; *iii*) BCl<sub>3</sub> 1 M-os CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-os oldata (5 ekv.), absz. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -78 °C; *iv*) BCl<sub>3</sub> 1 M-os CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-os oldata (4 ekv.), pentametil-benzol (9 ekv.), absz. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -78 °C; *v*) H<sub>2</sub>, Pd(C), absz. EtOH, reflux *vi*) Sn por, *cc*HCl, THF-H<sub>2</sub>O (2 : 1), 25 °C

Reakciókörülmények és hozamok (%)									
Het		151	152	153		154			
<b>a</b>		<i>i</i>	52%	<i>ii</i>	64%	<i>iii</i>	85%	<i>iii</i>	42%
									<b>152a-ből</b>
								<i>iv</i>	95%
									<b>152a-ből</b>
	<i>v</i>	komplex elegy							
		<b>153a-ből</b>							
<b>b</b>		<i>i</i>	60%	<i>ii</i>	komplex elegy	<i>iii</i>	76%	<i>v</i>	komplex elegy
									<b>153b-ből</b>
								<i>vi</i>	29%
		<b>153b-ből</b>							
<b>c</b>		<i>i</i>	71%	<i>ii</i>	komplex elegy	<i>iii</i>	98%	<i>v</i>	38%
									<b>153c-ből</b>
<b>d</b>		<i>i</i>	63%	<i>ii</i>	7%	<i>iii</i>	78%	<i>v</i>	66%
									<b>153d-ből</b>
<b>e</b>		<i>i</i>	13%	<i>ii</i>	komplex elegy	<i>iii</i>	89%	<i>v</i>	tisztán nem izolálható
									<b>153e-ből</b>

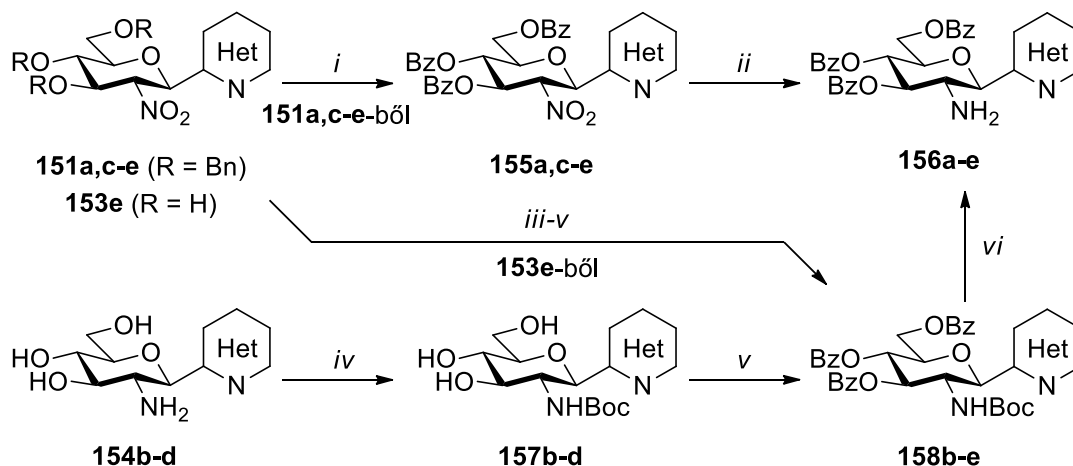
Tanulmányoztuk per-*O*-benzoilezett *C*-glükózaminil-heterociklusok szintézisét is (10. táblázat, **156a-e**). Ehhez először a **151a,c-e** per-*O*-benzilezett *C*-(2'-deoxi-2'-nitro-β-D-glükopiranozil)-heterociklusok benzil védőcsoportjainak benzoilcsoportra történő közvetlen cseréjét valósítottuk meg benzoil-kloriddal Zn(OTf)<sub>2</sub> jelenlétében<sup>120</sup> (i). Így a **155a,c-e** *C*-(2'-deoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-heterociklusokat jó-kiváló hozammal kaptuk. Ezt követően a nitrocsoport redukcióját kíséreltük meg. A **155a** piridinszármazék esetében a Zn-HCl (ii) redukció sikeres volt közepes hozammal szolgáltatva a **156a** per-*O*-benzoilezett 2-glükózaminil-piridint. Ugyanilyen körülmények között azonban a **155c-e** vegyületekből komplex reakcióelegyek képződtek. Más redukzív körülményeket alkalmazva (pl. H<sub>2</sub>, Pd(C) vagy Pd(OH)<sub>2</sub>, absz. EtOH, reflux; SnCl<sub>2</sub>, absz. EtOH, reflux; Sn, *cc*HCl, THF-H<sub>2</sub>O 1 : 1, 0 °C; B<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>, THF-H<sub>2</sub>O 1 : 1, 80 °C) szintén sok komponensű reakcióelegyekhez jutottunk.

A fenti nehézségek miatt a **156b-e** származékok előállítására egy másik utat is megvizsgáltunk. Ekkor a **154b-e** nem védett *C*-glükózaminil-azinokból kiindulva a glükózaminil-azoloknál (8. táblázat) már sikeresen alkalmazott háromlépéses védőcsoport stratégiát alkalmaztuk (10. táblázat). Az *N*-*terc*-butoxikarbonilezés (iv, **154b-d**→**157b-d**), *O*-perbenzoilezés (v, **157b-d**→**158b-d**), majd az aminocsoport savas körülmények közti felszabadítása (vi, **158b-d**→**156b-d**) jó összhozammal (46-54%) szolgáltatva a per-*O*-benzoilezett *C*-glükózaminil-kinolin (**156b**), -pirimidin (**156c**) és -pirazin (**156d**) célvegyületeket.

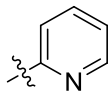
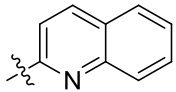
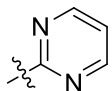
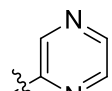
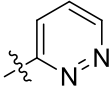
Korábban említettem, hogy a 3-(2'-amino-2'-deoxi-β-D-glükopiranozil)-piridazint (**154e**) a **153e** nitroszármazék redukciójakor képződő termékkeverékből nem tudtuk elfogadható hozammal és tiszta formában kinyerni (9. táblázat). Így ebben a kísérletsorozatban ezzel a termékkeverékkel dolgoztunk tovább (10. táblázat, iii, **153e**→**[154e]**) és egy konszekutív reakcióban elvégeztük vele a karbamát képzést (iv) és az *O*-perbenzoilezést (v). Így végül ezen a **153e**→**[154e]**→**[157e]**→**158e** úton jutottunk el a **158e** *N*- és *O*-védett 3-glükózaminil-piridazinhoz, melyet egységes termékként közepes hozammal (27% három lépésre) izoláltunk. A **158e** *N*-Boc védőcsoportjának trifluorecetsavval végzett hasításával (vi) jó hozammal kaptuk a **156e** per-*O*-benzoilezett glükózamin-származékokat.

A fenti leírásokból kitűnik, hogy a hattagú *C*-glükózaminil-heterociklusok előállítására általánosan jól alkalmazható szintézismódszert a **108** per-*O*-benzilezett 2-nitro-glikálból nem sikerült kidolgoznunk. Ugyanakkor a több irányban végzett kísérleteinknek köszönhetően számos képviselőjét előállítottuk ennek a vegyületcsoportnak.

**10. táblázat:** Per-*O*-benzoilezett C-(2'-amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-azinok előállítása



Körülmények: *i*) 6 ekv. benzoil-klorid, 2 ekv. Zn(OTf)<sub>2</sub>, absz. ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 25 °C; *ii*) Zn por, *cc*HCl vagy 2M-os HCl, THF-H<sub>2</sub>O (2 : 1), 25 °C; *iii*) H<sub>2</sub>, Pd(C), absz. EtOH, reflux; *iv*) 2 ekv. Boc<sub>2</sub>O, 1,4-dioxán-H<sub>2</sub>O (1 : 1), 25 °C; *v*) 7.2 ekv. benzoil-klorid, absz. piridin, 60 °C; *vi*) 2 ekv. CF<sub>3</sub>COOH, absz. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C

Reakciókörülmények és hozamok (%)							
Het	<b>155</b>	<b>156</b>	<b>157</b>			<b>158</b>	
<b>a</b>		<i>i</i> 88	<i>ii</i> 38% <b>155a-ből</b>	-		-	
<b>b</b>		<i>i</i> -	<i>vi</i> 84% <b>158b-ből</b>	<i>iv</i> 80%		<i>v</i> 81% <b>157b-ből</b>	
<b>c</b>		<i>i</i> 45	<i>ii</i> komplex e. <b>155c-ből</b> 96% <i>vi</i> <b>158c-ből</b>	<i>iv</i> 67%		<i>v</i> 80% <b>157c-ből</b>	
<b>d</b>		<i>i</i> 82	<i>ii</i> komplex e. <b>155d-ből</b> 96% <i>vi</i> <b>158d-ből</b>	<i>iv</i> 67%		<i>v</i> 71% <b>157d-ből</b>	
<b>e</b>		<i>i</i> 97	<i>ii</i> komplex e. <b>155e-ből</b> 88% <i>vi</i> <b>158e-ből</b>	<i>iv</i> tisztán nem izolálható	<i>iii-v</i>	27% (3 lépésre) <b>153e-ből</b>	

### 3.3. Platinafém félszendvics komplexek szintézise

A 3.2. fejezetben bemutatott *C*- és *N*-glikopiranozil-heterociklusok félszendvics komplexeinek képzéséhez kereskedelmi forgalomban kapható vagy irodalmi módszer alapján előállítható dikloro-( $\eta^6$ -*p*-cimol)-ruténium(II)- és -ozmium(II)-dimereket ( $[(\eta^6$ -*p*-cim)Ru/Os(II)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, **Ru-dimer** és **Os-dimer**<sup>121</sup>), valamint dikloro-( $\eta^5$ -pentametil-ciklopentadienil)-irídium(III)- és ródiium(III)-dimereket ( $[(\eta^5$ -Cp\*)Ir/Rh(III)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, **Ir-dimer** és **Rh-dimer**) használtunk.

A reakciók során a dimerekhez adott cukortartalmú ligandumokat a dimer fémionjaihoz viszonyítva ekvimoláris mennyiségben vagy kis feleslegben alkalmaztuk. A komplexképzéseket tallium(I)-hexafluoro-foszfát (TIPF<sub>6</sub>) kloridion megkötő jelenlétében végeztük, a várt kationos komplexeket PF<sub>6</sub><sup>-</sup> ellenionnal nyertük.

Megemlítem, hogy néhány kísérletet a TIPF<sub>6</sub> kihagyásával is elvégeztünk és komplexképzést ezekben az esetekben is tapasztaltunk. Az ekkor izolált klorid elleniont tartalmazó komplexek azonban nem bizonyultak stabilnak, néhány hét alatt ezek bomlását, feketedését figyeltük meg.

#### 3.3.1. Hetaril szubsztituált *C*- és *N*-glikopiranozil-azolok platinafém félszendvics komplexeinek előállítása<sup>104,105,109</sup>

Elsőként a 2-glikopiranozil-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazolok (**117-124**) komplexeinek előállítását vizsgáltuk (11. táblázat).

A **117-124** ligandumok reakcióit a **Ru-dimer**-rel TIPF<sub>6</sub> jelenlétében CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH oldószerkeletben, szobahőmérsékleten végeztük, a kivált tallium(I)-kloridot (TlCl) szűrővel eltávolítottuk. A nyerstelemek tisztítását követően a várt *p*-cimol-tartalmú Ru(II)-komplexeket (**Ru-117–Ru-124**) közepes-jó hozammal nyertük.

A **117-119** per-*O*-benzoilezett glikozil-heterociklusos ligandumoknak a többi klórhidas platinafém dimerrel (**Os/Ir/Rh-dimer**) végzett analóg reakcióit is elvégeztük, melyek során a megfelelő ( $\eta^6$ -*p*-cim)Os(II)- (**Os-117–Os-119**), valamint a ( $\eta^5$ -Cp\*)Ir(III)- és Rh(III)-komplexekhez (**Ir-117–Ir-119** és **Rh-117–Rh-119**) jó hozammal jutottunk.

Az *O*-acil védett *C*-glikozil-1,3,4-oxadiazolokkal képzett komplexek (**Ru-117–Ru-121**, **Os-117–Os-119**, **Ir-117–Ir-119** és **Rh-117–Rh-119**) kellően stabilaknak és inertnek bizonyultak ahhoz, hogy ezeket akár oszlopkromatográfiásan tisztítsuk. A sokkal polárosabb, nem védett heterociklusos cukorszármazékok komplexeit (**Ru-122–Ru-124**) azonban kromatográfiával nem, csak kristályosítással tudtuk tisztán, jó hozammal izolálni.

A kialakuló sztereogén fémcentrum és a cukoregység királis jellege miatt valamennyi komplex két-két diasztereomer keverékeként képződött, melyeket a tisztítási folyamatok során nem tudunk egymástól elválasztani.

A fentiekkel azonos reakciókörülményeket alkalmazva a **Ru-dimer**-rel elkészítettük a 2-fenil-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazol (**126**) félszendvics komplexét (11. táblázat, **Ru-126**) is, melyet kloroformból dietil-éterrel történő kicsapással jó hozammal izoláltunk.

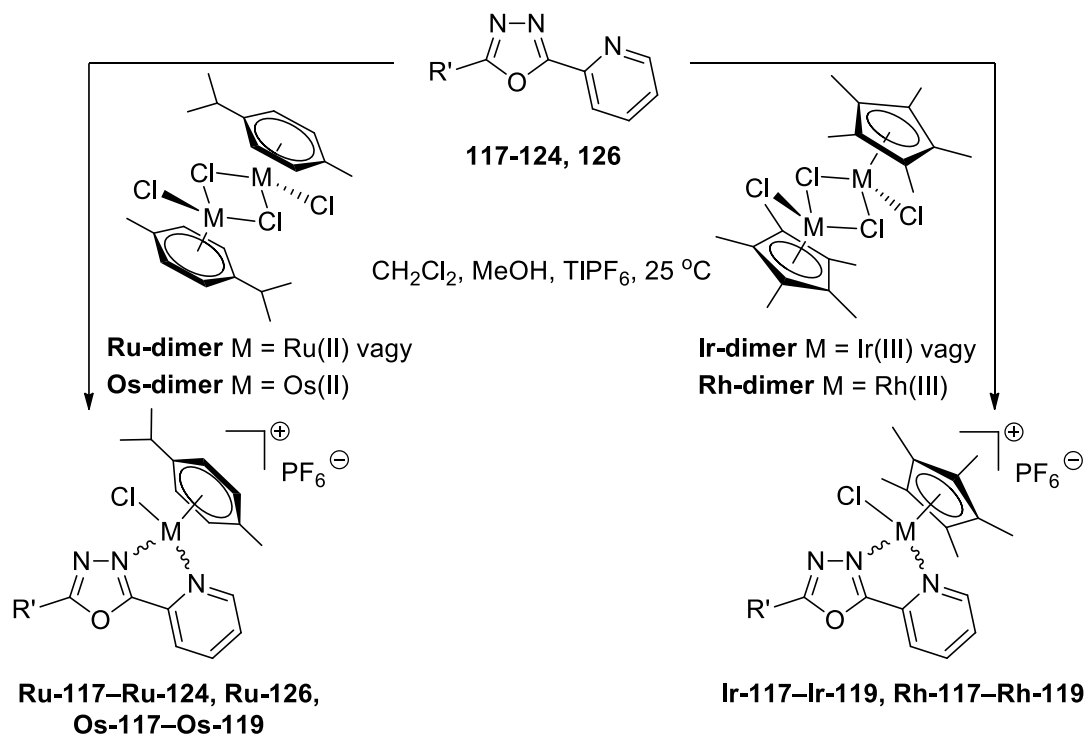
Egy irodalmi protokolt<sup>122</sup> alapul véve az előállított komplexek megoszlási hányadosait (logD) is meghatároztuk *n*-oktanol-PBS (PBS = foszfáttal puffertelt (pH = 7.4) vizes sóoldat) oldószerkeletet alkalmazva. A *per-O*-benzoilezett cukorszármazékok komplexei esetén pozitív logD értékeket kaptunk (11. táblázat), így ezek a kationos komplexek lipofil jellegűek. A kísérletesen kapott számokból az is kitűnik, hogy a semleges *p*-cimolt tartalmazó Ru(II)- és Os(II)-vegyületek lipofilebbek, mint az anionos Cp\* egységet hordozó Ir(III)- és Rh(III)-analógjaik (**Ru/Os-117 vs Ir/Rh-117, Ru/Os-118 vs Ir/Rh-118, Ru/Os-119 vs Ir/Rh-119**). A többi *per-O*-acetilezett vagy nem védett glikozil-oxadiazollal képzett komplex negatív logD értéket mutatva hidrofilnek tekinthető.

A *per-O*-benzoilezett és a nem védett 3-glükopiranozil-5-(piridin-2-il)-1,2,4-oxadiazolokból (**127** és **128**) a **Ru-dimer**-rel és az **Ir-dimer**-rel készítettünk komplexeket (12. táblázat, **Ru-127, Ru-128, Ir-127, Ir-128**). Ezeket a vegyületeket oszlopkromatográfias tisztítással nem, csak oldószerkeletből történő kicsapással vagy átkristályosítással tudtuk tisztán, jó hozammal előállítani.

Ezeknek a komplexeknek is meghatároztuk a megoszlási együtthatóját. Itt is az *O*-benzoil védett cukoregységgel rendelkező komplexek (**Ru/Ir-127**) pozitív, míg a nem védett szénhidrát részt tartalmazó párjaik (**Ru/Ir-128**) negatív logD értéket adtak (12. táblázat).

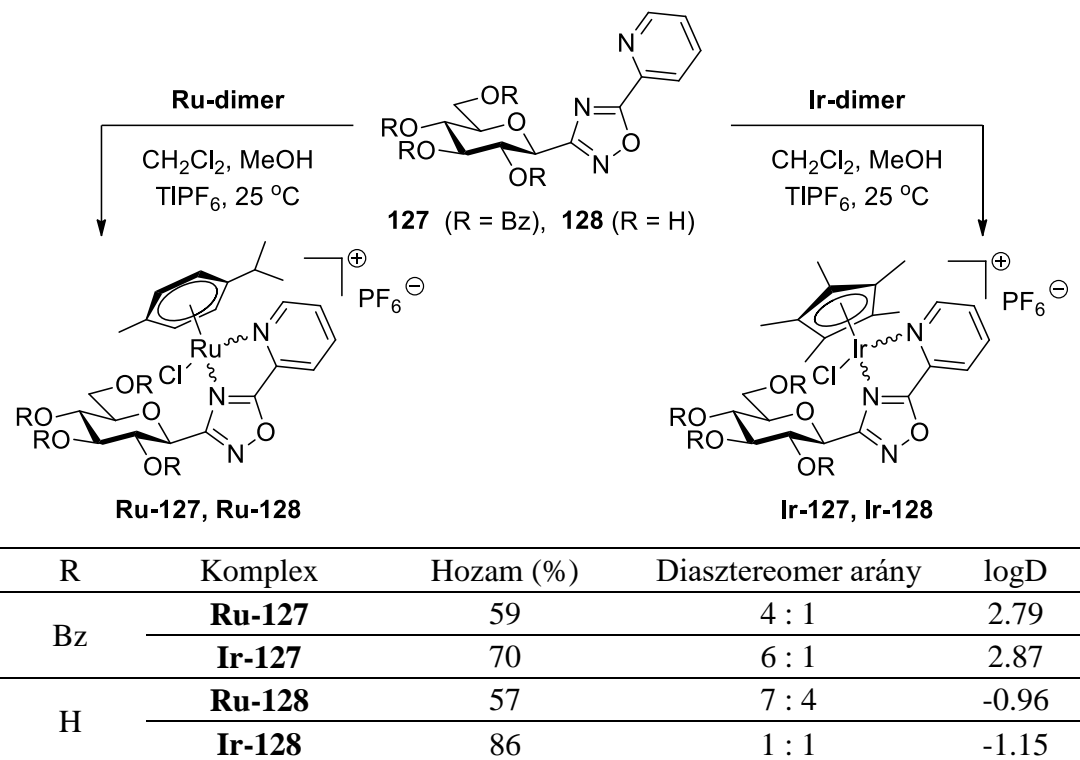
A **Ru-127** és **Ir-128** komplexek egy-egy izomeréből egykristályt is tudunk készíteni. Ezek röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezete (Függelék, F-1. ábra) igazolta a két heterociklusos N-donoratómmal kialakuló öttagú kelátgyűrűk létét.

**11. táblázat:** A 2-piridil szubsztituált 1,3,4-oxadiazolok platinafém félszendvics komplexeinek előállítása



Ligandum		Komplex					
R'	R	M	Termék	Hozam (%)	Diasztereomer arány	logD	
<b>117</b> 	Bz	Ru(II)	<b>Ru-117</b>	76	2 : 1	2.41	
		Os(II)	<b>Os-117</b>	71	7 : 6	3.32	
		Ir(III)	<b>Ir-117</b>	80	5 : 2	1.46	
		Rh(III)	<b>Rh-117</b>	88	3 : 1	1.60	
<b>120</b> 	Ac	Ru(II)	<b>Ru-120</b>	74	4 : 3	-1.80	
	H	Ru(II)	<b>Ru-122</b>	87	1 : 1	-1.93	
<b>118</b> 	Bz	Ru(II)	<b>Ru-118</b>	81	5 : 4	2.44	
		Os(II)	<b>Os-118</b>	78	3 : 2	2.87	
		Ir(III)	<b>Ir-118</b>	77	2 : 1	1.46	
		Rh(III)	<b>Rh-118</b>	85	9 : 2	1.64	
<b>121</b> 	Ac	Ru(II)	<b>Ru-121</b>	74	2 : 1	-1.29	
	H	Ru(II)	<b>Ru-123</b>	50	1 : 1	-1.73	
<b>119</b> 	Bz	Ru(II)	<b>Ru-119</b>	85	3 : 2	2.04	
		Os(II)	<b>Os-119</b>	84	7 : 5	2.36	
		Ir(III)	<b>Ir-119</b>	72	3 : 1	1.80	
		Rh(III)	<b>Rh-119</b>	87	5 : 2	1.80	
<b>124</b>	H	Ru(II)	<b>Ru-124</b>	42	1 : 1	-1.73	
<b>126</b>	R' = Ph	-	Ru(II)	<b>Ru-126</b>	84	-	1.63

**12. táblázat:** 3-( $\beta$ -D-Glükopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,2,4-oxadiazolok platinafém félszendvics komplexeinek előállítása

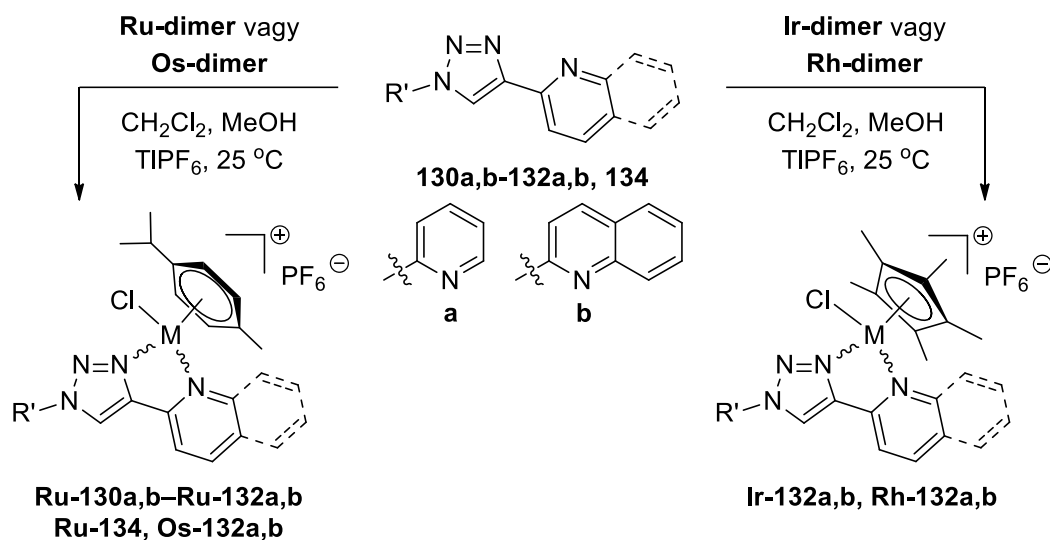


Az 1-( $\beta$ -D-glükopiranozil)-4-hetari-1,2,3-triazolokkal (**130a,b-132a,b**) végzett komplexképzési reakcióink eredményeit a 13. táblázatban foglaltam össze. Az oxadiazol-tartalmú komplexeknél ismertett reakciókörülményeket alkalmazva ezekből a ligandumokból is sikeresen szintetizáltuk a tervezett vegyületeket. A per-*O*-acetilezett és a szabad glükózszármazékokból (**130a,b** és **131a,b**) **Ru-dimer**-rel a megfelelő Ru(II)-komplexeket oszlopkromatográfiás tisztítást (**Ru-130a** és **Ru-130b**), illetve kristályosítást (**Ru-131a** és **Ru-131b**) követően kiváló hozammal kaptuk. A per-*O*-benzoilezett glükozilezett heterociklusokat (**132a,b**) a négy dimerrel (**Ru/Os/Ir/Rh-dimer**) valamennyi lehetséges variációban reagáltattuk és tisztítás után a nyolc komplexet (**Ru/Os/Ir/Rh-132a** és **Ru/Os/Ir/Rh-132b**) jó-kiváló hozammal izoláltuk. Ennek a sorozatnak a tagjait is diasztereomer párok formájában nyertük.

Tesztvegyületként az 1-fenil-4-(piridin-2-il)-1,2,3-triazol (**134**)  $\eta^6$ -*p*-cim-Ru(II)-komplexét (13. táblázat, **Ru-134**) is elkészítettük.

E komplexek megoszlási együtthatói kapcsán (13. táblázat) az oxadiazol-származékoknál ismertett tendenciát figyeltünk meg. Míg *O*-benzoilezett cukorrésszel a kationos komplexek lipofillé váltak ( $\log D = (+1.6) - (+2.9)$ ), addig az *O*-acetil védett, illetve védőcsoport nélküli analógok hidrofilek maradtak ( $\log D = (-1) - (-1.9)$ ).

**13. táblázat:** A hetaril szubsztituált 1,2,3-triazolok platinafém félszendvics komplexeinek előállítása



Ligandum		Komplex				
R' = Gly	R	M	Termék	Hozam (%)	Diasztereomer arány	logD
<b>130a</b>	Ac	Ru(II)	<b>Ru-130a</b>	98	1 : 1	-1.09
		Ru(II)	<b>Ru-130b</b>	96	2 : 1	-0.97
<b>131a</b>	H	Ru(II)	<b>Ru-131a</b>	90	1 : 1	-1.85
		Ru(II)	<b>Ru-131b</b>	96	1 : 1	-1.30
<b>132a</b>	Bz	Ru(II)	<b>Ru-132a</b>	93	1 : 1	2.85
		Os(II)	<b>Os-132a</b>	85	1 : 1	2.33
		Ir(III)	<b>Ir-132a</b>	84	2 : 1	2.36
		Rh(III)	<b>Rh-132a</b>	91	2 : 1	1.85
<b>132b</b>	Bz	Ru(II)	<b>Ru-132b</b>	67	2 : 1	2.21
		Os(II)	<b>Os-132b</b>	67	10 : 9	2.33
		Ir(III)	<b>Ir-132b</b>	61	5 : 3	2.17
<b>134</b>	-	Ru(II)	<b>Ru-134</b>	88	-	0.44

A komplexképződést és a diasztereomer vegyületepárok jelenlétét  $^1\text{H}$ - és  $^{13}\text{C}$ -NMR mérésekkel minden esetben igazoltuk.

Az előállított 5-tagú kelátgyűrűs félszendvics komplexek egyes jeleinél jelentős kémiai eltolódásbeli különbségeket észleltünk a kiindulási klórhidas platinafém komplexek, valamint a glikozil-heterociklusos ligandumok azonos jeleinek megjelenéséhez viszonyítva. Ennek szemléltetésére a Függelék F-2. ábráján a **Ru-dimer**, a **121** ligandum, valamint a belőlük képződő **Ru-121** komplex spektrumainak egymásra vetítését mutatom be. Emellett néhány karakterisztikus jel esetében a számszerű kémiai eltolódás változást is összegzem táblázatos formában (Függelék F-1. – F-5. táblázatai).

Általánosságban elmondható, hogy a komplexképződés eredményeként a  $\eta^6$ -arén és  $\eta^5$ -arenil molekularészletek kvaterner szénjelei a kisebb térerő felé tolódtak el ( $\delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{dimer}} > 0$  ppm). A *p*-cimol-tartalmú komplexek esetében ez (+3) – (+7) ppm, míg a Cp\*-származékoknál (+3) – (+4) ppm tartományba esett (F-2. és F-5. táblázatok).

A cukortartalmú ligandumok heterociklusos aglikonjainak a kelátgyűrűk kialakulásában való részvételére több heterociklusos jel kémiai eltolódásának változása is utalt (F-1. – F-5. táblázatok). Erre egyik példaként hozom a piridintartalmú vegyületek piridingyűrűjének C-6 szénjelét. A 2-piridil szubsztituált glikozil-azol ligandumokban ez a jel a koordináció következtében mindig nagyobb kémiai eltolódásnál jelentkezett ( $\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{ligandum}} \sim (+2) - (+8)$  ppm, F-2. és F-5. táblázatok). Egy másik példaként az *N*-glükozil-1,2,3-triazol-származékok triazolgyűrűjének H-5 jelét említem. Ez a szingulett proton a ligandumok komplexbe vitelével szintén nagyobb kémiai eltolódásnál adott jelet ( $\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{ligandum}} = (+0.37) - (+0.61)$  ppm, F-4. táblázat).

A cukoregység proton- és szénjeleinek kémiai eltolódására a komplexképződés nem volt jelentős hatással. Csupán azoknak a protonjeleknek az elmozdulását figyeltük meg, melyek a koordinációs szférához közel helyezkednek el. A cukortartalmú ligandumok H-1' jelei például a komplexekben a kisebb térerő felé tolódtak el ( $\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{ligandum}} \sim (+0.1) - (+0.6)$  ppm, F-1., F-3. és F-4. táblázatok).

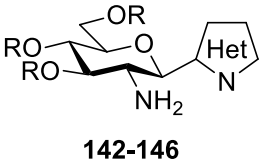
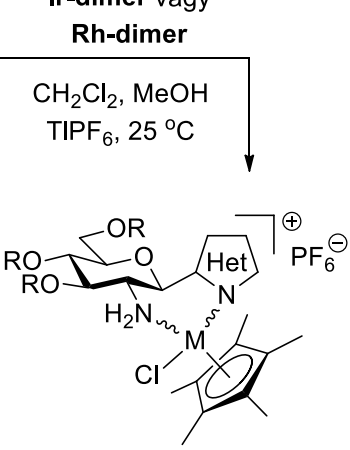
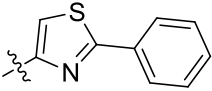
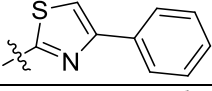
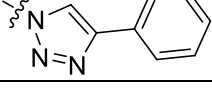
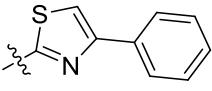
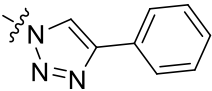
Végül a komplexek vizes oldatbeli stabilitását is tanulmányoztuk. Ehhez ruténium-komplexek (**Ru-117**, **Ru-120**, **Ru-122**, **Ru-130a**, **Ru-131a**, **Ru-132a**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumainak időfüggését vizsgáltuk D<sub>2</sub>O-ban. A komplexek jeleinek kis mértékű eltolódásával minden esetben egy újabb jelsorozat képződése volt megfigyelhető. Az egyensúly beálta után (~ 2 nap) a mintákhoz KCl-ot adva azonban az eredeti spektrumokat nyertük vissza. Ezzel a kísérletsorozattal igazolni tudtuk, hogy vizes oldatban csak a kloridion vízmolekulára történő, reverzibilisen megvalósuló cseréje következett be. Mindez anélkül, hogy ez az 5-tagú kelátgyűrű disszociációját okozta volna. Erre példaként a **Ru-131a** komplexszel végzett <sup>1</sup>H-NMR mérésorozat eredményeit mutatom be a Függelék F-3. ábráján.

### 3.3.2. Öt- és hattagú C- és N-glükózaminil-heterociklusok platinafém félszendvics komplexeinek előállítása<sup>117</sup>

A glükózaminil-azolokat a klórhidas komplex dimerekkel szintén CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH oldószerkeletben, TIPF<sub>6</sub> jelenlétében reagáltattuk, melyek eredményeként a várt hattagú kelátgyűrűt tartalmazó komplexekhez jutottunk (14. táblázat). A nem védett glükózaminil-tiazolokból (**142** és **143**), illetve -1,2,3-triazolból (**144**) a **Ru-dimer**-rel képeztünk komplexeket

(**Ru-142–Ru-144**), melyeket tisztítást követően jó kitermeléssel izoláltunk. A **145** és **146** per-*O*-benzoilezett glükózamin-származékokból a fentiekkel azonos reakciókörülményeket és feldolgozást alkalmazva mind a négy-négy, különböző fémion központú komplexet (**Ru/Os/Ir/Rh-145** és **Ru/Os/Ir/Rh-146**) szintetizáltuk. A komplexeket az esetek többségében itt is 2-2 diasztereomer keverékeként nyertük. Ez alól kivételt jelentettek a **145** tiazoltartalmú ligandummal képzett komplexek (**Ru/Os/Ir/Rh-145**), melyeket sztereoegységes formában nyertünk.

**14. táblázat:** *C*- és *N*-(2'-Amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-azolok platinafém félszendvics komplexeinek előállításása

		Ru-dimer vagy Os-dimer			Ir-dimer vagy Rh-dimer			
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , MeOH TIPF <sub>6</sub> , 25 °C			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , MeOH TIPF <sub>6</sub> , 25 °C			
								
		<b>Ru-142–Ru-146, Os-145, Os-146</b>			<b>Ir-145, Ir-146, Rh-145, Rh-146</b>			
Ligandum		Komplex						
Het		R	M	Termék	Hozam (%)	Diasztereomer arány	logD	
<b>142</b>		H	Ru(II)	<b>Ru-142</b>	89	2 : 1	1.51	
<b>143</b>		H	Ru(II)	<b>Ru-143</b>	62	10 : 1	1.34	
<b>144</b>		H	Ru(II)	<b>Ru-144</b>	66	5 : 2	1.19	
<b>145</b>			Ru(II)	<b>Ru-145</b>	85	1 izomer	1.87	
			Os(II)	<b>Os-145</b>	87		2.00	
		Bz	Ir(III)	<b>Ir-145</b>	82		1.58	
			Rh(III)	<b>Rh-145</b>	87		1.32	
<b>146</b>			Ru(II)	<b>Ru-146</b>	64	4 : 1	2.55	
			Os(II)	<b>Os-146</b>	63	8 : 1	2.04	
		Bz	Ir(III)	<b>Ir-146</b>	78	15 : 1	1.22	
			Rh(III)	<b>Rh-146</b>	93	6 : 1	1.44	

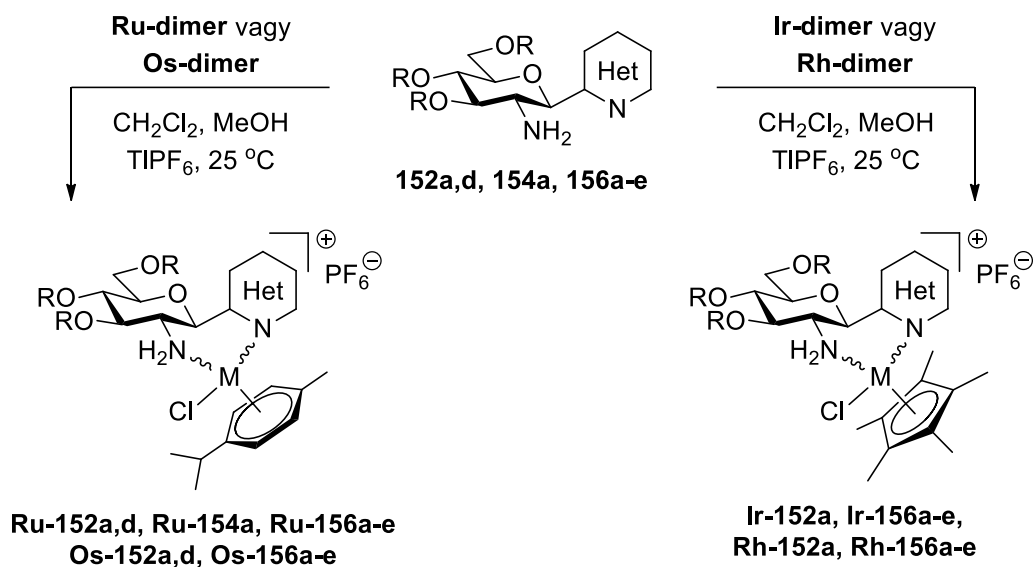
A megoszlási együtthatókat meghatározva az eddigi eredményektől eltérően azt láttuk, hogy nem csak a per-*O*-benzoilezett, hanem a nem védett cukoregységgel rendelkező komplexek is pozitív logD értékekkel rendelkeznek (14. táblázat).

A **Ru-143** egyik izomerjét egykristályként is izolálni tudtuk. E vegyület röntgenszerkezetében (Függelék, F-1. ábra) jól látható a hattagú kelátgyűrű, mely az N,N-kelátorként koordináló glükózaminil-tiazollal alakult ki.

A fentiekkel analóg módon a hattagú C-glükózaminil-heterociklusokkal is készítettünk egy újabb, hattagú kelátgyűrűs komplex sorozatot (15. táblázat). A **154a** nem védett C-glükózaminil-piridinből és a **152d** per-*O*-benzilezett C-glükózaminil-pirazinból *p*-cimol-tartalmú Ru(II)-, illetve Os(II)-komplexeket (**Ru-154a**, **Ru-152d**, **Os-152d**) szintetizáltunk. A többi azintartalmú ligandummal (**152a**, **156a-e**) pedig az analóg Ru(II)- és Os(II)-komplexeken (**Ru/Os-152a**, **Ru/Os-156a-e**) túl a Cp\* szubsztituenst hordozó Ir(III)- és Rh(III)-komplexeket (**Ir/Rh-152a**, **Ir/Rh-156a-e**) is előállítottuk. Az eddigi eredményeinktől eltérően itt a legtöbb esetben a komplexek egy sztereoizomerjét izoláltuk. Diasztereomerek keverékeként csupán a **156e** piridazinszármazék komplexeit (**Ru/Os/Ir/Rh-156e**) kaptuk.

Ezeknek a komplexeknek a megoszlási együtthatóit is meghatároztuk (15. táblázat). Valamennyi per-*O*-benzoilezett és per-*O*-benzilezett glükózamin egységet tartalmazó kationos komplex lipofil ( $\log D > +1$ ), míg a **Ru-154a** a szabad cukor ligandumával hidrofil karakterű ( $\log D = -1.91$ ).

**15. táblázat:** C-(2'-Amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-azinok platinafém félszendvics komplexeinek előállítása



	Ligandum			Komplex				
	Het	R	M	Termék	Hozam (%)	Diasztereomer arány	logD	
<b>152a</b>		Bn	Ru(II)	<b>Ru-152a</b>	74	1 izomer	2.72	
			Os(II)	<b>Os-152a</b>	64		1.78	
			Ir(III)	<b>Ir-152a</b>	93		3.18	
			Rh(III)	<b>Rh-152a</b>	83		1.64	
<b>154a</b>		H	Ru(II)	<b>Ru-154a</b>	43		-1.91	
			Ru(II)	<b>Ru-156a</b>	81		1.15	
<b>156a</b>		Bz	Os(II)	<b>Os-156a</b>	43		2.15	
			Ir(III)	<b>Ir-156a</b>	76		1.08	
			Rh(III)	<b>Rh-156a</b>	86		1.20	
			Ru(II)	<b>Ru-156b</b>	82		2.22	
<b>156b</b>		Bz	Os(II)	<b>Os-156b</b>	96		2.21	
			Ir(III)	<b>Ir-156b</b>	88		1.39	
			Rh(III)	<b>Rh-156b</b>	90		1.66	
			Ru(II)	<b>Ru-156c</b>	99		1.31	
<b>156c</b>		Bz	Os(II)	<b>Os-156c</b>	98		1.59	
			Ir(III)	<b>Ir-156c</b>	99		1.40	
			Rh(III)	<b>Rh-156c</b>	99		1.13	
			Ru(II)	<b>Ru-152d</b>	33		2.06	
<b>152d</b>		Bn	Os(II)	<b>Os-152d</b>	47		2.64	
			Ru(II)	<b>Ru-156d</b>	91		1.26	
<b>156d</b>		Bz	Os(II)	<b>Os-156d</b>	91		1.42	
			Ir(III)	<b>Ir-156d</b>	99		1.30	
			Rh(III)	<b>Rh-156d</b>	96		1.04	
			Ru(II)	<b>Ru-156e</b>	88		2 : 1	1.39
<b>156e</b>		Bz	Os(II)	<b>Os-156e</b>	73		5 : 4	1.32
			Ir(III)	<b>Ir-156e</b>	69		9 : 1	1.17
			Rh(III)	<b>Rh-156e</b>	86		5 : 1	1.41

Az 5- és 6-tagú heterociklusos glükózamin-származékokkal képzett komplexek szerkezetigazolására is végeztünk  $^1\text{H}$ - és  $^{13}\text{C}$ -NMR méréseket. Ezekben az esetekben is azt láttuk, hogy a kiindulási dimerek és a heterociklusos monoszacharid ligandumok több karakterisztikus jelének kémiai eltolódása a képződő komplexek spektrumaiban megváltozott. A jelentősebb különbségeket a Függelék F-6. és F-7. táblázataiban mutatom be.

Egy kicsit részletesebb magyarázatot itt a hattagú C-glükózaminil-heterociklusok komplexeinek szerkezetigazolására adok.

A per-*O*-benzilezett 2-glükózaminil-piridin Ru(II)-komplexéből (**Ru-152a**) egykristályt is sikerült készítenünk. A röntgendiffrakciós felvétel itt is bizonyítékot szolgáltatott a hattagú kelátgyűrű kialakulására, illetve feltárta a szerkezeti elemek térbeli elrendeződését a fémion koordinációs szférájában (Függelék, F-1. ábra). Ennek segítségével, az általános konvenciót követve<sup>30</sup> meghatároztuk a sztereogén Ru(II)-ion abszolút konfigurációját, mely *R*-nek adódott.

Ennek a komplexnek az  $^1\text{H}$ -NMR spektrumát ráillesztettük a kiindulási anyagainak (**Ru-dimer** és **152a**) spektrumaira (Függelék, F-4. ábra). Ez az egymásra vetítés számos kémiai eltolódásbeli változást megmutatott, melyek közül néhányat külön ki is emeltem az F-4. ábrán.

A komplexképződés következtében a **152a** cukrovázának H-2' jele 1.24 ppm-mel a nagyobb térerő felé tolódott el (**B**), míg a H-5' jele 0.29 ppm-mel a kisebb térerő irányába mozdult (**C**). A H-2' és H-5' kémiai eltolódásában bekövetkezett ilyen irányú változások nem csak a **Ru-152a** vegyületnél, hanem e sorozat valamennyi, egyetlen izomerként izolált komplexénél (**Ru/Os/Ir/Rh-152a**, **Ru/Os-152d**, **Ru-154a**, **Ru/Os/Ir/Rh-156a-d**), valamint a **Ru/Os/Ir/Rh-156e** diasztereomer keverékek fő komponenseinél is megfigyelhetőek voltak ( $\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{ligandum}}$ : (-1.25) – (-0.15) ppm a H-2' és (+0.17) – (+0.62) ppm a H-5' jel esetén, F-7. táblázat). Megjegyzem, hogy a **Ru/Os/Ir/Rh-156e** kisebb mennyiségben képződő sztereoiszomerjeinek és a szabad **156e** ligandumnak a H-5' jele a kémiai eltolódásban nem (**156e**→**Ir/Rh-156e**) vagy csak csekély eltérést (+0.15 és +0.13 ppm: **156e**→**Ru/Os-156e**) mutatott (F-7. táblázat).

Az F-4. ábrán az is jól látható, hogy a **Ru-dimer** átalakulása **Ru-152a**-vá befolyásolta a *p*-cimol CH<sub>3</sub> csoportjának protonrezonanciáját is (**E**), mely a komplexképződés eredményeként kisebb kémiai eltolódásnál figyelhető meg ( $\Delta = \delta_{\text{Ru-152a}} - \delta_{\text{Ru-dimer}} = -0.46$  ppm). A CH<sub>3</sub> jel megjelenésében hasonló tendenciát figyeltünk meg az összes egy izomeres Ru(II)- és Os(II)-komplex (**Ru/Os-152a,d**, **Ru-154a**, **Ru/Os-156a-d**), illetve a **Ru-156e** és **Os-156e** fő izomerjeinek esetében is ( $\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{dimer}} \sim (-0.3) - (-0.6)$  ppm, F-7. táblázat). Az utóbbi két komplex kisebb arányban képződő izomerjeinél ugyanez a jel kismértékű kémiai eltolódás növekedést mutatott ( $\Delta = \delta_{\text{Ru/Os-156e}} - \delta_{\text{Ru/Os-dimer}} \sim +0.1$  ppm, F-7. táblázat).

A fenti összevetések alapján úgy gondoljuk, hogy ebben a sorozatban minden olyan komplexben, mely egy diasztereomert tartalmaz (**Ru/Os/Ir/Rh-152a**, **Ru/Os-152d**, **Ru-154a**, **Ru/Os/Ir/Rh-156a-d**) és a **Ru/Os/Ir/Rh-156e** komplexek nagyobb mennyiségben jelenlévő sztereoizomerjeiben a központi fémion abszolút konfigurációja a **Ru-152a** referencia vegyületével megegyező.

## 4. A szintetizált vegyületek biológiai vizsgálatainak

### eredményei<sup>104,105,109,117,123,124</sup>

Az előállított félszendvics komplexek rákellenes hatását a Debreceni Egyetem Orvosi Vegytani Intézetében Dr. Bay Péter kutatócsoportja tanulmányozza.

A glikopiranozil-azol ligandumokkal képzett komplexek sejtsztódás gátló hatását vizsgálták például A2780 petefészekrák sejtvonalon, mely során számos citosztatikussal rendelkező vegyületet találtak (16. táblázat). Azonos körülmények között a ligandumokat és a klórhidas dimer komplexeket (**Ru/Os/Ir/Rh-dimer**) is tesztelték, melyek azonban nem mutattak aktivitást.<sup>104,105,109,124</sup>

A C-glikozil-1,3,4-oxadiazolok komplexeinek IC<sub>50</sub> értékei azt mutatták, hogy a cukorkonfiguráció megváltoztatása számottevően nem befolyásolja a biológiai aktivitást (16. táblázat, **Ru/Os-117** (glüko) vs **Ru/Os-118** (galakto) vs **Ru/Os-119** (xilo)).<sup>104,124</sup>

A cukortartalmú ligandumok azolgyűrűjének hatása azonban jelentős. Míg a per-*O*-benzoilezett glikopiranozil-1,3,4-oxadiazol Ru(II)-komplexe (**Ru-117**) alacsony mikromólos IC<sub>50</sub> értéket mutatott (16. táblázat), addig az izomer 1,2,4-oxadiazol analóg (**Ru-128**) inaktívnak bizonyult. Ugyanakkor az 1,3,4-oxadiazol 1,2,3-triazolra történő cseréje 7-szeres aktivitásbeli javulást eredményezett (16. táblázat, **Ru-117** vs **Ru-132a**). Az utóbbi helyettesítés az Os(II)-, Ir(III)- és Rh(III)-komplexek esetén is kedvezően befolyásolta a biológiai hatást (16. táblázat, **Os/Ir/Rh-117** vs **Os/Ir/Rh-132a**).<sup>104,105,124</sup>

A fémion, illetve a hozzá kapcsolódó polihapto kötésmódú aromás szubsztituens tekintetében az látható, hogy a semleges *p*-cimolt hordozó Ru(II)- és Os(II)-komplexek sokkal hatásosabbak, mint a negatívan töltött Cp\*-tartalmú Ir(III)- és Rh(III) párjaik (16. táblázat, **Ru/Os-117** vs **Ir/Rh-117**, **Ru/Os-118** vs **Ir/Rh-118**, **Ru/Os-119** vs **Ir/Rh-119**, **Ru/Os-132a** vs **Ir/Rh-132a** és **Ru/Os-132b** vs **Ir/Rh-132b**). A biológiai aktivitásra általánosan a Rh(III) << Ir(III) < Ru(II) ≤ Os(II) sorrend adható meg.<sup>104,105,109,124</sup>

A sorozat szerkezet-hatás összefüggéseit tanulmányozva egy további fontos észrevételünk az volt, hogy biológiai aktivitás kiváltásához a szénhidrátégységek hidroxilcsoportjainak nagyméretű, hidrofób vedőcsoportokkal történő ellátása elengedhetetlen. Míg számos per-*O*-benzoilezett glikozil-azol komplexe (pl. **Ru-117–Ru-119**, **Ru-132a,b**) hatásosnak bizonyult (16. táblázat), addig az analóg per-*O*-acetilezett és nem védett ligandumok komplexei (**Ru-120**, **Ru-121**, **Ru-130a,b** és **Ru-122–Ru-124**, **Ru-131a,b**) nem mutattak aktivitást. Ezek alapján úgy gondoljuk, hogy az előbbi kationos komplexek az *O*-benzoil csoportvédelemmel válnak oly mértékben lipofillé, hogy képesek legyenek a sejtmembránon keresztül bejutni a rákos sejtekbe.

Ezt a feltevésünket erősítik meg a komplexek megoszlási együtthatói is. A leghatékonyabb, alacsony mikromólós vagy szubmikromólos aktivitást mutató **Ru-117–Ru-119**, **Ru-132a,b** komplexek logD értéke jellemzően +2 fölötti (16. táblázat), míg a **Ru-120**, **Ru-121**, **Ru-130a,b** és **Ru-122–Ru-124**, **Ru-131a,b** inaktív analógjaik megoszlási együtthatója, hidrophil karaktert jelezve rendre negatív (11-13. és 16. táblázatok).<sup>104,105,109,124</sup>

A per-*O*-benzoilezett cukoregység jelenlétének kedvező hatását az is mutatja, hogy ennek helyettesítése egy fenilcsoporttal az IC<sub>50</sub> érték jelentős, 1-2 nagyságrendbeli csökkenéséhez vezet (16. táblázat, **Ru-117** vs **Ru-126** és **Ru-132a** vs **Ru-134**).<sup>104,124</sup>

A leghatékonyabb komplexek hatását összehasonlítva a platinokéval (**1-3**) az látható, hogy ezek citosztatikus aktivitása összemérhető vagy jobb a referencia vegyületekénél (16. táblázat). Kiemelném azt is, hogy a ciszplatintól és oxaliplatintól eltérően az új félszendvics komplexek szelektivitást is mutattak, nem transzformált primer fibroblaszton inaktívak maradtak.<sup>104,105,109</sup>

A biológiai vizsgálatok során meghatározták az aktív származékok Hill koefficiensét is. A félszendvics komplexekre ez a paraméter 2-3-nak adódott (16. táblázat), ami e vegyületek kooperatív kötődésére utal. Ha egy molekula bejut a rákos sejtbe, az valahogyan segíti a többi molekula belépését is. A platinok egy körüli Hill értékkel rendelkeznek (16. táblázat), így kooperatív hatás kiváltása rájuk nem jellemző. Ezen eredmények alapján az új félszendvics komplexek hatásmechanizmusa nagy valószínűséggel eltér a platinokétól. A biológus kollégák azt is kimutatták, hogy az új vegyületek reaktív oxigén részecskéket generálva oxidatív stresszt váltanak ki,<sup>104,105,109</sup> a pontos működési mechanizmusuk feltárásán azonban még dolgoznak.

Az aktív vegyületek antineoplasztikus hatását egyéb sejtvonalakon is tesztelték és a legtöbb közülük ezekkel szemben is citosztatikusnak bizonyult.<sup>104,105,109,124</sup> A 17. táblázatban példaként egy 1,3,4-oxadiazol- (**Os-119**) és egy 1,2,3-triazol-tartalmú komplex (**Os-132b**) eredményeit mutatom be.

A teljes sorozat leghatékonyabb vegyülete az **Os-132b** volt (16. és 17. táblázat), mely ciszplatin rezisztens petefészekrák sejtekkel szemben is szubmikromólos gátlószernek bizonyult (17. táblázat).<sup>109,124</sup>

A Debreceni Egyetem Metagenomikai Intézetében Dr. Kardos Gábor kutatócsoportja a szintetizált félszendvics komplexek baktériumellenes hatását is tanulmányozta. Általánosságban az mondható el, hogy a sorozat rákellenes hatást mutató tagjai (pl. **Os-119**, **Os-132b**) multirezisztens Gram-pozitív baktériumokkal (*Staphylococcus aureus* és *Enterococcus faecalis*) szemben bakteriosztatikus aktivitást is mutattak (17. táblázat).<sup>109,123,124</sup>

**16. táblázat:** Az öttagú kelátgyűrűt tartalmazó platinafém felszendvics komplexek rákellenes aktivitása A2780 petefészekrák sejtvonalon <sup>104,105,109,124</sup>

Komplex	R <sub>1</sub>	logD	A2780		Komplex	R <sub>2</sub>	logD	A2780	
			IC <sub>50</sub> [μM]	Hill koef.				IC <sub>50</sub> [μM]	Hill koef.
<b>Ru-117</b>		2.41	6.19	2.62	<b>Ru-132a</b>		2.85	0.87	1.95
<b>Os-117</b>		3.32	2.52	1.82	<b>Os-132a</b>		2.33	0.73	3.01
<b>Ir-117</b>		1.46	NH	NH	<b>Ir-132a</b>		2.36	1.64	2.08
<b>Rh-117</b>		1.60	NH	NH	<b>Rh-132a</b>		1.85	25.28	0.71
<b>Ru-118</b>		2.44	4.27	3.50	<b>Ru-132b</b>		2.21	0.85	1.84
<b>Os-118</b>		2.87	3.23	2.52	<b>Os-132b</b>		2.33	0.58	1.80
<b>Ir-118</b>		1.46	NH	NH	<b>Ir-132b</b>		2.17	0.89	1.84
<b>Rh-118</b>		1.64	NH	NH	<b>Rh-132b</b>		1.60	NH	NH
<b>Ru-119</b>		2.04	8.54	3.74	<b>Ru-134</b>		0.44	11.97	1.57
<b>Os-119</b>		2.36	2.81	1.85	<b>Platina(II)-komplex</b>		A2780 (IC <sub>50</sub> )	Hill koef.	Fibro. (IC <sub>50</sub> )
<b>Ir-119</b>		1.80	NH	NH	<b>1 (cisplatin)</b>	1.21 μM	1.20		11.90 μM
<b>Rh-119</b>		1.80	NH	NH	<b>2 (karboplatin)</b>	27.98 μM	1.02		NH
<b>Ru-126</b>		1.63	513.5	0.77	<b>3 (oxaliplatin)</b>	0.12 μM	1.27		0.83 μM

NH: nincs vagy nem meghatározható aktivitás.

Fibroblaszt: egészséges, nem transzformált humán bőrből származó fibroblaszt.

A **Ru/Os/Ir/Rh-117–Ru/Os/Ir/Rh-119**, **Ru/Os/Ir/Rh-132a,b** komplexek nem, vagy elhanyagolható aktivitást mutattak a fibroblaszton.

A per-*O*-acetylzett és nem védett azoltartalmú cukorszármazékok komplexei (**Ru-120**, **Ru-121**, **Ru-130a,b** és **Ru-122–Ru-124**, **Ru-131a,b**; logD < 0) nem mutattak aktivitást az A2780 sejtvonalon.

**17. táblázat:** Az **Os-119** és **Os-132b** komplexek további biológiai eredményei<sup>105,109,123</sup>

Rákellenes hatás:			
Sejtvonal	IC <sub>50</sub> [μM]	Sejtvonal	IC <sub>50</sub> [μM]
A2780R	Nem vizsgált	A2780R	0.43
ID8	1.96	ID8	0.36
Capan2	8.89	Capan2	1.35
Saos	8.52	Saos	1.29

A2780R: ciszplatin rezisztens petefészekrák; ID8: petefészekrák; Capan2: hasnyálmirigy adenokarcinóma; Saos: oszteoszarkóma

Antibakteriális hatás: MIC [μM]			
<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Enterococcus faecalis</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Enterococcus faecalis</i>
0.60-5.00	5.00-10.0	5.00-40.0<	10.0

A heterociklusos glükózaminokkal képzett komplexeket is a fent bemutatott biológiai vizsgálatoknak vetették alá.

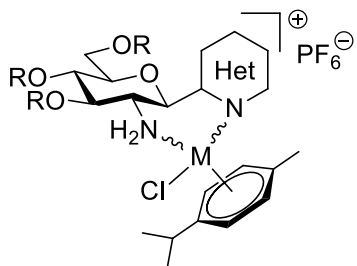
A C-glükózaminil-azolok komplexei rákellenes hatással nem vagy csak elhanyagolható mértékben (pl. **Os-145**, 30% gátlás 100 μM koncentrációban, A2780) rendelkeznek.

Az O-védett C-glükózaminil-azinok komplexei közül a piridin-, pirazin- és piridazintartalmú vegyületek többsége (**Ru/Os/Ir/Rh-152a**, **Ru/Os-152d**, **Ru/Os/Ir/Rh-156a**, **Ru/Os/Rh-156e**) az A2780 sejtekkel szemben mikromólos citosztatikus hatást váltott ki (18. táblázat), míg a kinolin- és pirimidintartalmú analógok (**Ru/Os/Ir/Rh-156b** és **Ru/Os/Ir/Rh-156c**) inaktívnak bizonyultak.<sup>117</sup>

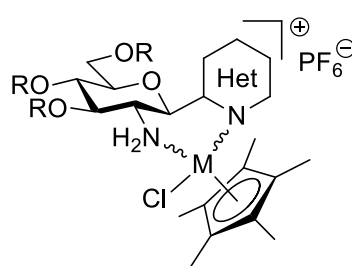
A piridintartalmú komplexek IC<sub>50</sub> értékeiből az látható, hogy a per-O-benzilezett cukoregységet hordozó vegyületek hatásosabbak, mint a per-O-benzoilezett párjaik (**Ru-152a** vs **Ru-156a**, **Os-152a** vs **Os-156a**, **Ir-152a** vs **Ir-156a**, **Rh-152a** vs **Rh-156a**). Ugyanakkor az előbbi molekulák közül három primer fibroblaszton is toxikusnak bizonyult (18. táblázat).<sup>117</sup>

A sorozat legjobb rákellenes hatású komplexe a piridintartalmú **Ru-152a**, mely az A2780 mellett egyéb ráksejt típusokkal szemben is mikromólos citosztatikus aktivitással bír (18. táblázat). Emellett multirezisztens Gram-pozitív baktériumokkal szemben antimikrobiális hatással is rendelkezik (18. táblázat).<sup>117</sup>

**18. táblázat:** Az aktív, hattagú kelátgyűrűt tartalmazó platinafém félszendvics komplexek biológiai eredményei<sup>117</sup>



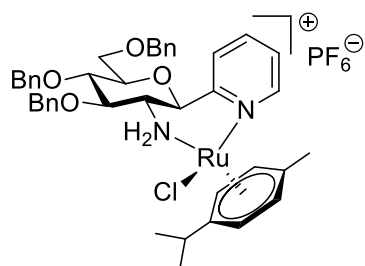
M = Ru(II): **Ru-152a,d, Ru-156a,e**  
M = Os(II): **Os-152a,d, Os-156a,e**



M = Ir(III): **Ir-152a, Ir-156a,e**  
M = Rh(III): **Rh-152a, Rh-156a,e**

Komplex	R	Het	logD	A2780		Fibroblaszt IC <sub>50</sub> [μM]
				IC <sub>50</sub> [μM]	Hill koef.	
<b>Ru-152a</b>			2.72	1.86	2.98	9.62
<b>Os-152a</b>			1.78	2.13	2.12	15.08
<b>Ir-152a</b>	Bn		3.18	1.69	1.41	14.14
<b>Rh-152a</b>			1.64	9.81	1.11	NH
<b>Ru-152d</b>			2.06	3.77	2.31	NH
<b>Os-152d</b>			2.64	6.83	2.52	NH
<b>Ru-156a</b>			1.15	4.11	2.46	NH
<b>Os-156a</b>			2.15	8.58	2.26	NH
<b>Ir-156a</b>	Bz		1.08	6.20	1.96	NH
<b>Rh-156a</b>			1.20	18.25	1.88	NH
<b>Ru-156e</b>			1.39	17.78	2.57	NH
<b>Os-156e</b>			1.32	56.37	1.26	NH
<b>Ir-156e</b>			1.17	NH	NH	NH
<b>Rh-156e</b>			1.41	31.98	1.97	NH

**A Ru-152a komplex további biológiai eredményei**



**Ru-152a**

Citosztatikus aktivitás (IC<sub>50</sub> [μM]) egyéb sejtvonalakon:

ID8	MCF7	Capan2	U251
2.54	2.30	2.25	3.97

Antibakteriális hatás: MIC [μM]

<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Enterococcus faecalis</i>
5	5-10

NH: nincs vagy nem meghatározható aktivitás.

Fibroblaszt: egészséges, nem transzformált humán bőrből származó fibroblaszt.

ID8: petefészekrák; MCF7: mellrák; Capan2: hasnyálmirigy adenokarcinóma; U251: glioblasztóma (agydaganat)

A **Ru-154a, Ru/Os/Ir/Rh-156b-d** nem mutattak aktivitást az A2780 sejtvonalon.

## 5. Kísérleti rész

Az optikai forgatóképességeket egy Jasco P-2000 polariméterrel, szobahőmérsékleten határoztuk meg. Az NMR méréseket Bruker gyártmányú spektrométereken (DRX 360 ( $^1\text{H}$ : 360 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 90 MHz), DRX 400 ( $^1\text{H}$ : 400 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz), Avance II 500 ( $^1\text{H}$ : 500 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 125 MHz)) végeztük. A kémiai eltolódások értékeit  $^1\text{H}$ -NMR mérések esetén a belső standardként használt tetrametilszilánra (TMS) vonatkoztatva, a  $^{13}\text{C}$ -NMR méréseknél pedig az alkalmazott oldószer jeléhez viszonyítva adtuk meg. Néhány vegyület pontosabb NMR asszignációjához COSY és HSQC méréseket is végeztünk. A tömegspektrometriás méréseket a DE Szeretlen és Analitikai Kémiai Tanszékén végezték, az ESI-HRMS adatokat elektronspray ionizációs technikával, egy Bruker maXis II készülékkel határozták meg. A vékonyréteg kromatográfiás analízisekhez (VRK) DC Kieszelgel 60 F<sub>254</sub> lemezeket használtunk, a kromatogramokat UV-fény ( $\lambda = 254$  nm), enyhe melegítés és/vagy egy kénsav alapú előhívószer (*cc*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH-ánizsaldehyd = 5:95:1) segítségével tettük láthatóvá. A brómtartalmú vegyületek esetén a VRK lemezen a foltokat fluoreszcein etanolos oldatával, majd hidrogén-peroxid jégecetes oldatával permeteztük le és ezt követően óvatos melegítéssel hívtuk elő. Az oszlopkromatográfiás elválasztásokhoz Kieszelgel 60, 0.063-0.2 mm szemcseméretű szilikagél állófázist használtunk. A komplexképzéseknél a tallium(I)-klorid (TlCl) csapadék eltávolításához nejlon alapú, 0.22/0.45  $\mu\text{m}$  pórusméretű membránszűrőt alkalmaztunk. A felhasznált oldószereket kereskedelmi forgalomból szereztük be, szükség esetén desztillációval tovább tisztítottuk, abszolútizáltuk. A diklórmétánt, kloroformot és toluolt vízmentesítés céljából foszfor-pentoxidról desztilláltuk. A metanolt magnéziumról történő desztillációval abszolútizáltuk. A vízmentes tetrahidrofuránt mindig frissen készítettük LiAlH<sub>4</sub>-ről történő desztillációval. A vízmentes piridint (Molar Chemicals), etanolt (Molar Chemicals), diklóretánt (Sigma-Aldrich) és *N,N*-dimetil-formamidot (Sigma-Aldrich) megvásároltuk. A 2-pikolinsavat (Fluka), a 2-etinilpiridint (TCI), a 2-brómpiridint (TCI), a 3-brómpiridazint (Fluorochem), a 2-jódpirimidint (Fluorochem), a 2-jódpirazint (Fluorochem), a 2-brómkínolint (TCI), a dikloro-( $\eta^6$ -*p*-cimol)-ruténium(II)-dimert (**Ru-dimer**, Strem Chemicals), a dikloro-(pentametil-ciklopentadienil)-irídium(III)-dimert (**Ir-dimer**, Acros Organics), a dikloro-(pentametil-ciklopentadienil)-ródiium(III)-dimert (**Rh-dimer**, Alfa Aesar) és a tallium(I)-hexafluoro-foszfátot (TlPF<sub>6</sub>, Strem Chemicals) a feltüntetett forgalmazó cégektől szereztük be. A 2-etinilkínolint,<sup>112</sup> a 2-fenil-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazolt<sup>125,126</sup> (**126**), az 1-fenil-4-(piridin-2-il)-1,2,3-triazolt<sup>127</sup> (**134**), a dikloro-( $\eta^6$ -*p*-cimol)-ozmium(II)-dimert<sup>121</sup> (**Os-dimer**) és a **108**,<sup>99,118</sup> **114-116**,<sup>81,106,107</sup> **117**, **122**,<sup>104,108</sup> **127**, **128**,<sup>105,108</sup> **129**,<sup>110,111</sup> **135**,<sup>113</sup> **136**,<sup>114</sup> és **144**<sup>116</sup> kiindulási cukorszarmazékokat irodalmi módszerek szerint készítettük.

### 5.1. C- és N-Glikopiranozil-heterociklusos ligandumok és prekursoraik szintézise

#### 5.1.1. Általános eljárás per-O-acilezett 2-( $\beta$ -D-glikopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazolok előállítására

A megfelelő per-*O*-acilezett 5-( $\beta$ -D-glikopiranozil)-tetrazolt (**114-116**) vízmentes toluolban oldottam (1 ml/100 kiindulási anyag), majd 2-pikolinsavat (2 ekv.) és *N,N*-diciklohexil-karbodiimidet (DCC, 2 ekv.) adtam az oldathoz. A reakcióelegyet forráshőmérsékleten kevertetem míg VRK alapján (EtOAc-hexán = 1:1) a kiindulási tetrazol át nem alakult. A kivált oldhatatlan anyagokat kiszűrtem, diklórmétánnal mostam és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároltam. A kapott nyersterméket oszlopkromatográfiával és/vagy kristályosítással tisztítottam.

#### 5.1.2. Általános eljárás a Zemplén-féle dezacilezésre

Az *O*-acil védett cukorszarmazékot vízmentes MeOH és CHCl<sub>3</sub> 1:1 arányú elegyében oldottam (1 ml/25 mg kiindulási anyag) és ~1 M-os NaOMe MeOH-os oldatából néhány cseppet adtam az oldathoz (pH = 8-9). A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertetem, míg VRK alapján (EtOAc-hexán = 1:1 és CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 7:2) a kiindulási anyag át nem alakult. A reakcióelegyet kationcserélő gyanta (Amberlyst 15, H<sup>+</sup> forma) hozzáadásával semlegesítettem. A gyantát kiszűrtem, a szűrletről az oldószereket csökkentett nyomáson eltávolítottam. A kapott nyersterméket oszlopkromatográfiával vagy kristályosítással tisztítottam.

### 5.1.3. Általános eljárás C- és N-glikopiranozil-heterociklusok per-O-benzoilezésére

A megfelelő, nem védett C- vagy N-glikopiranozil-heterociklust vízmentes piridinben oldottam (1 ml/50 mg kiindulási anyag) és benzoil-kloridot (1.2 ekv./OH-csoport) adtam hozzá. A reakcióelegyet 60 °C-on kevertetem 2 órán át. Ha a kiindulási anyag VRK alapján (EtOAc-hexán = 1:1) nem alakult át teljesen a terméké, akkor a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtöttem és egy újabb részlet benzoil-kloridot (1.2 ekv./OH-csoport) adtam hozzá. Az elegyet további 1 órán át 60 °C-on, majd egy éjszakán át szobahőmérsékleten kevertetem. A teljes átalakulást követően a reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároltam. A kapott anyagot diklórmétánban oldottam (50 ml), telített NaHCO<sub>3</sub> oldattal (25 ml), majd vízzel (25 ml) extraháltam. A szerves fázist MgSO<sub>4</sub>-on szárítottam, szűrtem, csökkentett nyomáson bepároltam. A kapott nyersteget oszlopkromatográfiával tisztítottam.

### 5.1.4. Általános eljárás 1-(2',3',4',6'-tetra-O-acetil-β-D-glükopiranozil)-4-hetari-1,2,3-triazolok előállítására

2,3,4,6-Tetra-O-acetil-β-D-glükopiranozil-azidot (**129**) diklórmétánban oldottam (1 ml/50 mg kiindulási anyag), hozzáadtam a megfelelő 2-etinilezett heterociklust (1 ekv.), valamint a C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOCu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> katalizátort (3 mol %). A reakcióelegyet 1 napig szobahőmérsékleten kevertetem. Ez idő alatt VRK alapján (EtOAc-hexán = 1:1) a reakció végbement. Az elegyet csökkentett nyomáson bepároltam és a nyersteget oszlopkromatográfiával tisztítottam.

### 5.1.5. Általános eljárás a C- és N-(2'-(terc-butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-heterociklusok előállítására

A megfelelő C- vagy N-(2'-amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-heterociklust víz és 1,4-dioxán 1:1 arányú elegyében oldottam (1 ml/10 mg kiindulási anyag), majd hozzáadtam a di-terc-butyl-dikarbonátot (Boc<sub>2</sub>O, 2 ekv.). A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertetem, az átalakulást VRK segítségével (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) követtem. A reakció lejárását követően (~1 nap) az elegyet csökkentett nyomáson bepároltam és a nyersteget oszlopkromatográfiával tisztítottam.

### 5.1.6. Általános eljárás C- és N-(2'-amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozil)-heterociklusok előállítására

A megfelelő C- vagy N-(2'-(terc-butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozil)-heterociklust vízmentes diklórmétánban (5 ml/100 mg kiindulási anyag) oldottam és trifluoecetsavat (2 ekv.) adtam az oldathoz. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertetem, míg a VRK (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5 vagy EtOAc-hexán = 1:1) a kiindulási anyag teljes átalakulását nem mutatta (~1 óra). A reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároltam. A maradékot diklórmétánban oldottam (50 ml), telített NaHCO<sub>3</sub> oldattal (25 ml), majd vízzel extraháltam (25 ml). A szerves fázist MgSO<sub>4</sub>-on szárítottam, szűrtem, vákuumban bepároltam. A nyersteget oszlopkromatográfiával tisztítottam.

### 5.1.7. Általános eljárás a hattagú C-(2'-dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-O-benzil-β-D-glükopiranozil)-heterociklusok előállítására

**A módszer:** Egy kihevített gömblombikba a halogénezett heterociklust (4.33 mmol, 2 ekv.) frissen desztillált THF-ben (10 ml) oldottam, az oldatot lehűtöttem -78 °C-ra. Kevertetés mellett 10 perc alatt *n*-butyl-lítium 2.5 M-os hexános oldatát (1.74 ml, 4.33 mmol, 2 ekv.) csepegtettem hozzá, a kevertetést további 5 percig folytattam. Egy másik, molekulaszitával (kb. 0.2 g) ellátott kihevített gömblombikba a 3,4,6-tri-O-benzil-2-nitro-glükált (**108**, 1.0 g, 2.17 mmol) szintén frissen desztillált THF-ben (10 ml) oldottam és lehűtöttem -78 °C-ra. A két oldatot ezt követően egyesítettem. A reakcióelegyet -78 °C-on kevertetem, az átalakulást VRK segítségével (EtOAc-hexán = 1:4) követtem. Miután a kiindulási 2-nitro-glükál elreagált, a reakcióelegyhez telített NH<sub>4</sub>Cl oldatot (100 ml) adtam és hagytam szobahőmérsékletre melegedni. A molekulaszitát celitágyon kiszűrtem, a kétfázisú elegyet etil-acetáttal hígítottam (200 ml). A szerves fázist elválasztottam, majd azt vízzel (100 ml) és sós vízzel (100

ml) extraháltam. A szerves fázist MgSO<sub>4</sub>-on szárítottam, szűrtem, csökkentett nyomáson bepároltam. Az így nyert szirupot oszlopkromatográfiával tisztítottam.

**B módszer:** Egy kihevített gömblombikba a **108** 2-nitro-glükált (1.00 g, 2.17 mmol) és a halogénezett heterociklust (2.60 mmol, 1.2 ekv.) feloldottam frissen desztillált THF-ben (20 ml). A kapott oldatot lehűtöttem -78 °C-ra és kevertetés mellett, 15 perc alatt fecskendőpumpa segítségével *n*-butil-lítium 2.5 M-os hexános oldatát (1.04 ml, 2.60 mmol, 1.2 ekv.) adtam hozzá. A kevertetést ezután még 15 percig folytattam, miközben VRK alapján (EtOAc-hexán = 1:2) a 2-nitro-glükál teljesen elreagált. A reakcióelegyhez telített NH<sub>4</sub>Cl oldatot (100 ml) adtam és hagytam szobahőmérsékletűre melegedni. A kétfázisú elegyet etil-acetáttal hígítottam (200 ml). A szerves fázist elválasztottam, majd vízzel (100 ml) és sós vízzel (100 ml) extraháltam. A szerves fázist MgSO<sub>4</sub>-on szárítottam, szűrtem, csökkentett nyomáson bepároltam. Az így nyert szirupot oszlopkromatográfiával tisztítottam.

### 5.1.8. Általános eljárás a hattagú C-(2'-dezoxi-2'-nitro-β-D-glükopiranozil)-heterociklusok előállítására

A megfelelő C-(2'-dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-*O*-benzil-β-D-glükopiranozil)-heterociklust vízmentes diklórmétánban oldottam (10 ml/100 mg kiindulási anyag) és az oldatot lehűtöttem -78 °C-ra. Kevertetés közben, 5 perc alatt BCl<sub>3</sub> 1 M-os diklórmétános oldatát (5 ekv.) csepegtettem hozzá. A reakcióelegyet ezen a hőmérsékletem kevertetem tovább, míg VRK alapján (EtOAc-hexán = 1:2 és CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) a kiindulási anyag át nem alakult. A reakciót MeOH (10 ml) hozzáadásával leállítottam és hagytam szobahőmérsékletűre melegedni. A reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároltam és a nyersterméket oszlopkromatográfiával tisztítottam.

### 5.1.9. Általános eljárás a hattagú C-(2'-dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-heterociklusok előállítására

A megfelelő C-(2'-dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-*O*-benzil-β-D-glükopiranozil)-heterociklus vízmentes diklóretánnal készült oldatához (10 ml/100 mg kiindulási anyag) cink-triflátot (Zn(OTf)<sub>2</sub>, 2 ekv.) és benzoil-kloridot (6 ekv.) adtam és a reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertetem. A reakció előrehaladását VRK-val (EtOAc-hexán = 1:2) követtem. A teljes átalakulást követően a reakcióelegyet diklórmétánnal hígítottam (40 ml) és telített NaHCO<sub>3</sub> oldattal (50 ml), majd vízzel (50 ml) extraháltam. A szerves fázist MgSO<sub>4</sub>-on szárítottam, szűrtem, csökkentett nyomáson bepároltam. A nyersterméket oszlopkromatográfiával tisztítottam.

### 5.1.10. C- és N-Glükopiranozil-heterociklusos ligandumok és prekurzoraiak kísérletes adatai

#### 2-(2',3',4',6'-Tetra-*O*-benzoil-β-D-galaktopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazol (118)

Az **5.1.3.** általános eljárás alapján a **123** oxadiazol (20 mg, 0.065 mmol) és benzoil-klorid (36 μl, 0.310 mmol, 4.8 ekv.) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 2:3) fehér amorf anyag. Kitermelés: 38 mg (81%). R<sub>f</sub> = 0.27 (EtOAc-hexán = 2:3). [α]<sub>D</sub> = +9 (c 0.20, CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.81 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, Py-H-6), 8.21 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, Py-H-3), 8.17-7.23 (22H, m, Ar, Py-H-4, Py-H-5), 6.32 (1H, pt, *J* = 10.1, 10.0 Hz, H-2'), 6.16 (1H, d, *J* = 3.3 Hz, H-4'), 5.84 (1H, dd, *J* = 10.1, 3.3 Hz, H-3'), 5.30 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-1'), 4.68 (1H, dd, *J* = 11.1, 6.4 Hz, H-6'a), 4.58 (1H, pt, *J* = 6.4, 5.9 Hz, H-5'), 4.49 (1H, dd, *J* = 11.1, 5.9 Hz, H-6'b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.2, 165.7, 165.6, 165.1, 165.0, 162.4 (4 × C=O, OD-C-2, OD-C-5), 150.5 (Py-C-6), 143.3 (Py-C-2), 137.3 (Py-C-4), 133.8, 133.6, 133.5, 133.4, 130.2-130.0, 129.9-128.5 (Ar), 126.2 (Py-C-5), 123.6 (Py-C-3), 76.1 (C-5'), 72.5, 72.3 (C-1', C-3'), 68.4 (C-4'), 67.9 (C-2'), 62.3 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>41</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>10</sub><sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 748.1902; mért: 748.1901.

#### 2-(2',3',4'-Tri-*O*-benzoil-β-D-xilopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazol (119)

Az **5.1.1.** általános eljárás alapján a **116** tetrazol (3.00 g, 5.83 mmol) és 2-pikolinsav (1.42 g, 11.53 mmol) felhasználásával készült. Reakcióidő: 5 óra. Oszlopkromatográfiával történő tisztítást követően (eluens: EtOAc-hexán = 1:2) az anyagot etanolból átkristályosítottam, fehér szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 2.00 g (58%). R<sub>f</sub> = 0.35 (EtOAc-hexán = 1:4). [α]<sub>D</sub> = -123 (c 0.20, CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.80 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, Py-H-6), 8.21 (1H, d, 7.9 Hz, Py-H-3), 7.99-7.83, 7.57-7.30 (17H, m, Ar, Py-H-4, Py-H-5), 6.05 (1H, pt, *J* = 9.2, 9.2 Hz, H-3'), 5.96 (1H, pt, *J* = 9.2, 9.2 Hz,

H-2'), 5.57 (1H, ddd,  $J = 10.1, 9.2, 5.3$  Hz, H-4'), 5.15 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-1'), 4.62 (1H, dd,  $J = 11.4, 5.3$  Hz, H-5'\_{ekv}), 3.80 (1H, pt,  $J = 11.4, 10.1$  Hz, H-5'\_{ax});  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 165.8, 165.6, 165.1 (2), 162.5 (3  $\times$  C=O, OD-C-2, OD-C-5), 150.6 (Py-C-6), 143.3 (Py-C-2), 137.3 (Py-C-4), 133.7, 133.6, 133.5, 130.0-128.5 (Ar), 126.2 (Py-C-5), 123.5 (Py-C-3), 72.9 (C-3'), 72.5 (C-1'), 70.4 (C-2'), 69.6 (C-4'), 67.5 (C-5'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{NaO}_8^+$  [M+Na] $^+$  614.1534; mért: 614.1535.

#### **2-(2',3',4',6'-Tetra-O-acetil- $\beta$ -D-glükopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazol (120)**

A **122** oxadiazolt (20 mg, 0.065 mmol) vízmentes piridinben (0.5 ml) oldottam és ecetsavanhidridet (0.06 ml, 0.635 mmol, 10 ekv.) adtam hozzá, majd a reakcióelegyet 60 °C-on kevertettem 1 órán át. Ez idő alatt VRK alapján (EtOAc-hexán = 1:1) a per-O-acetilezés lejátszódott. A reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároltam, a nyerstermék oszlopkromatográfiás tisztításával (eluens: EtOAc-hexán = 1:1) fehér amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 28 mg (90%).  $R_f = 0.21$  (EtOAc-hexán = 1:1).  $[\alpha]_D = -61$  (c 0.19,  $\text{CHCl}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.82 (1H, d,  $J = 4.4$  Hz, Py-H-6), 8.26 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, Py-H-3), 7.91 (1H, dt,  $J = 7.9, 1.1$  Hz, Py-H-4), 7.51-7.48 (1H, m, Py-H-5), 5.56 (1H, pt,  $J = 9.8, 9.7$  Hz, H-2'), 5.40 (1H, pt,  $J = 9.4, 9.3$  Hz, H-3'), 5.24 (1H, pt,  $J = 9.8, 9.7$  Hz, H-4'), 4.92 (1H, d,  $J = 10.1$  Hz, H-1'), 4.30 (1H, dd,  $J = 12.6, 5.1$  Hz, H-6'a), 4.18 (1H, dd,  $J = 12.6, 2.2$  Hz, H-6'b), 3.91 (1H, ddd,  $J = 9.7, 5.1, 2.2$  Hz, H-5'), 2.09, 2.07, 2.04, 1.94 (4  $\times$  3H, 4 s, 4  $\times$   $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 170.7, 170.3, 169.4, 169.3 (4  $\times$  C=O), 165.1, 162.1 (OD-C-2, OD-C-5), 150.6 (Py-C-6), 143.2 (Py-C-2), 137.4 (Py-C-4), 126.3 (Py-C-5), 123.6 (Py-C-3), 76.9 (C-5'), 73.5 (C-3'), 71.6 (C-1'), 69.7 (C-2'), 68.0 (C-4'), 62.0 (C-6'), 20.8, 20.7 (2), 20.5 (4  $\times$   $\text{CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{NaO}_{10}^+$  [M+Na] $^+$  500.1276; mért: 500.1275.

#### **2-(2',3',4',6'-Tetra-O-acetil- $\beta$ -D-galaktopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazol (121)**

Az **5.1.1.** általános eljárás alapján a **115** tetrazol (0.50 g, 1.25 mmol) és 2-pikolinsav (0.31 g, 2.50 mmol) felhasználásával készült. Reakcióidő: 2 óra. Oszlopkromatográfiával történő tisztítást követően (eluens: EtOAc-hexán = 1:1) az anyagot etanolból átkristályosítottam, fehér szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 0.30 g (50%).  $R_f = 0.17$  (EtOAc-hexán = 1:1).  $[\alpha]_D = -41$  (c 0.21,  $\text{CHCl}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.82 (1H, ddd,  $J = 4.8, 1.8, 0.9$  Hz, Py-H-6), 8.27 (1H, dd,  $J = 7.9, 0.9$  Hz, Py-H-3), 7.91 (1H, dt,  $J = 7.9, 1.8$  Hz, Py-H-4), 7.50 (1H, ddd,  $J = 7.7, 4.8, 1.1$  Hz, Py-H-5), 5.67 (1H, pt,  $J = 10.1, 10.0$  Hz, H-2'), 5.56 (1H, d,  $J = 3.4$  Hz, H-4'), 5.24 (1H, dd,  $J = 10.1, 3.4$  Hz, H-3'), 4.89 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-1'), 4.23-4.11 (3H, m, H-5', H-6'a,b), 2.23, 2.06, 2.02, 1.96 (4  $\times$  3H, 4 s, 4  $\times$   $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 170.4, 170.3, 170.0, 169.4, 165.0, 162.3 (4  $\times$  C=O, OD-C-2, OD-C-5), 150.5 (Py-C-6), 143.2 (Py-C-2), 137.3 (Py-C-4), 126.2 (Py-C-5), 123.6 (Py-C-3), 75.6 (C-5'), 72.2 (C-1'), 71.4 (C-3'), 67.3 (C-4'), 66.9 (C-2'), 61.6 (C-6'), 20.8, 20.7, 20.6, 20.5 (4  $\times$   $\text{CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_{10}^+$  [M+H] $^+$  478.1456;  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{NaO}_{10}^+$  [M+Na] $^+$  500.1276;  $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{NaO}_{20}^+$  [2M+Na] $^+$  977.2659; mért: [M+H] $^+$  478.1454; [M+Na] $^+$  500.1274; [2M+Na] $^+$  977.2653.

#### **2-( $\beta$ -D-Galaktopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazol (123)**

Az **5.1.2.** általános eljárás alapján a **121** oxadiazol (0.35 g, 0.73 mmol) felhasználásával készült. Reakcióidő: 1 óra. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens:  $\text{CHCl}_3$ -MeOH = 7:2) fehér amorf anyag. Kitermelés: 0.18 g (78%).  $R_f = 0.33$  ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH = 7:2).  $[\alpha]_D = +25$  (c 0.21, MeOH).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm): 8.77 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz, Py-H-6), 8.27 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, Py-H-3), 8.08 (1H, dt,  $J = 7.9, 1.5$  Hz, Py-H-4), 7.67-7.64 (1H, m, Py-H-5), 4.63 (1H, d,  $J = 9.8$  Hz, H-1'), 4.22 (1H, pt,  $J = 9.8, 9.6$  Hz, H-2'), 4.01 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz, H-4'), 3.84-3.73 (3H, m, H-5', H-6'a,b), 3.67 (1H, dd,  $J = 9.6, 3.2$  Hz, H-3');  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm): 166.5, 165.7 (OD-C-2, OD-C-5), 151.4 (Py-C-6), 144.1 (Py-C-2), 139.3 (Py-C-4), 127.9 (Py-C-5), 124.5 (Py-C-3), 81.7 (C-5'), 75.8 (C-3'), 75.1 (C-1'), 70.7 (C-4'), 70.2 (C-2'), 62.8 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_6^+$  [M+H] $^+$  310.1034;  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_6^+$  [M+Na] $^+$  332.0853;  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{NaO}_{12}^+$  [2M+Na] $^+$  641.1814; mért: [M+H] $^+$  310.1035; [M+Na] $^+$  332.0852; [2M+Na] $^+$  641.1815.

#### **5-(Piridin-2-il)-2-( $\beta$ -D-xilopiranozil)-1,3,4-oxadiazol (124)**

Az **5.1.2.** általános eljárás alapján a **119** oxadiazol (0.50 g, 0.85 mmol) felhasználásával készült. Reakcióidő: 3 óra. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens:  $\text{CHCl}_3$ -MeOH = 9:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 82 mg (35%).  $R_f = 0.27$  ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH = 9:1).  $[\alpha]_D = -44$  (c 0.20, MeOH).  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm): 8.74 (1H, ddd,  $J = 4.9, 1.6, 0.9$  Hz, Py-H-6), 8.24 (1H, ddd,  $J = 7.9, 1.1, 0.9$

Hz, Py-H-3), 8.06 (1H, dt,  $J = 7.9, 1.6$  Hz, Py-H-4), 7.63 (1H, ddd,  $J = 7.7, 4.9, 1.1$  Hz, Py-H-5), 4.59 (1H, d,  $J = 9.8$  Hz, H-1'), 4.03 (1H, dd,  $J = 11.1, 5.4$  Hz, H-5'<sub>ekv</sub>), 3.84 (1H, pt,  $J = 9.8, 9.1$  Hz, H-2'), 3.66 (1H, td,  $J = 10.1, 9.1, 5.4$  Hz, H-4'), 3.47 (1H, pt,  $J = 9.1, 9.1$  Hz, H-3'), 3.41 (1H, pt,  $J = 11.1, 10.1$  Hz, H-5'<sub>ax</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  (ppm): 166.4, 165.7 (OD-C-2, OD-C-5), 151.4 (Py-C-6), 144.0 (Py-C-2), 139.3 (Py-C-4), 127.9 (Py-C-5), 124.5 (Py-C-3), 79.2 (C-3'), 75.4 (C-1'), 73.4 (C-2'), 71.7 (C-5'), 71.0 (C-4'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>5</sub><sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 302.0747; C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>NaO<sub>10</sub><sup>+</sup> [2M+Na]<sup>+</sup> 581.1603; mért: [M+Na]<sup>+</sup> 302.0747; [2M+Na]<sup>+</sup> 581.1604.

#### 1-(2',3',4',6'-Tetra-O-acetil- $\beta$ -D-glükopiranozil)-4-(piridin-2-il)-1,2,3-triazol (130a)

Az 5.1.4. általános eljárás alapján a 129 azid (0.10 g, 0.27 mmol) és 2-etinilpiridin (28  $\mu$ l, 0.27 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 2:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 121 mg (95%).  $R_f = 0.18$  (EtOAc-hexán = 1:1).  $[\alpha]_D = -55$  (c 0.21, CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.61 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz, Py-H-6), 8.42 (1H, s, Tria-H-5), 8.15 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, Py-H-3), 7.78 (1H, dt,  $J = 7.8, 1.6$  Hz, Py-H-4), 7.28-7.23 (1H, m, Py-H-5), 5.94 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-1'), 5.51 (1H, pt,  $J = 9.5, 9.5$  Hz, H-2'), 5.46 (1H, pt,  $J = 9.5, 9.5$  Hz, H-3'), 5.28 (1H, pt,  $J = 9.5, 9.5$  Hz, H-4'), 4.32 (1H, dd,  $J = 12.6, 4.8$  Hz, H-6'a), 4.17 (1H, dd,  $J = 12.6, 1.7$  Hz, H-6'b), 4.04 (1H, ddd,  $J = 9.5, 4.8, 1.7$  Hz, H-5'), 2.10, 2.08, 2.05, 1.90 (4  $\times$  3H, 4 s, 4  $\times$  CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 170.6, 170.1, 169.4, 168.9 (4  $\times$  C=O), 149.8, 149.2 (Tria-C-4, Py-C-2), 149.7 (Py-C-6), 137.0 (Py-C-4), 123.3 (Py-C-5), 120.5 (Py-C-3), 120.7 (Tria-C-5), 86.0 (C-1'), 75.3 (C-5'), 72.8 (C-3'), 70.7 (C-2'), 67.8 (C-4'), 61.7 (C-6'), 20.8, 20.7 (2), 20.3 (4  $\times$  CH<sub>3</sub>). A mért NMR adatok jó egyezést mutatnak az irodalomban megadottakkal.<sup>128</sup> ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 477.1616; C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>NaO<sub>9</sub><sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 499.1435; mért: [M+H]<sup>+</sup> 477.1614; [M+Na]<sup>+</sup> 499.1432.

#### 1-(2',3',4',6'-Tetra-O-acetil- $\beta$ -D-glükopiranozil)-4-(kinolin-2-il)-1,2,3-triazol (130b)

Az 5.1.4. általános eljárás alapján a 129 azid (1.00 g, 2.68 mmol) és 2-etinilkinolin (0.41 g, 2.68 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 1.20 g (85%).  $R_f = 0.23$  (EtOAc-hexán = 1:1).  $[\alpha]_D = -90$  (c 0.20, CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.63 (1H, s, Tria-H-5), 8.31 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, Qu-H-3), 8.24 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, Qu-H-4), 8.08 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, Qu-H-5 vagy Qu-H-8), 7.82 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, Qu-H-5 vagy Qu-H-8), 7.72 (1H, pt,  $J = 7.9, 7.6$  Hz, Qu-H-6 vagy Qu-H-7), 7.53 (1H, pt,  $J = 7.5, 7.4$  Hz, Qu-H-6 vagy Qu-H-7), 5.99 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-1'), 5.59 (1H, pt,  $J = 9.4, 9.2$  Hz, H-2'), 5.48 (1H, pt,  $J = 9.5, 9.4$  Hz, H-3'), 5.31 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.5$  Hz, H-4'), 4.35 (1H, dd,  $J = 12.6, 4.8$  Hz, H-6'a), 4.18 (1H, dd,  $J = 12.6, 2.1$  Hz, H-6'b), 4.07 (1H, ddd,  $J = 9.7, 4.8, 2.1$  Hz, H-5'), 2.11, 2.09, 2.05, 1.91 (4  $\times$  3H, 4 s, 4  $\times$  CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 170.6, 170.1, 169.4, 169.0 (4  $\times$  C=O), 149.8, 149.4, 148.2 (Tria-C-4, Qu-C-2, Qu-C-8a), 137.0 (Qu-C-4), 129.9 (Qu-C-6 vagy Qu-C-7), 129.3 (Qu-C-5 vagy Qu-C-8), 128.0 (Qu-C-4a), 127.8 (Qu-C-5 vagy Qu-C-8), 126.6 (Qu-C-6 vagy Qu-C-7), 121.4 (Tria-C-5), 118.7 (Qu-C-3), 86.0 (C-1'), 75.3 (C-5'), 72.9 (C-3'), 70.7 (C-2'), 67.8 (C-4'), 61.7 (C-6'), 20.8, 20.6 (2), 20.3 (4  $\times$  CH<sub>3</sub>). A mért NMR adatok jó egyezést mutatnak az irodalomban megadottakkal.<sup>129</sup> ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 527.1773; C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>NaO<sub>9</sub><sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 549.1592; mért: [M+H]<sup>+</sup> 527.1773; [M+Na]<sup>+</sup> 549.1593.

#### 1-( $\beta$ -D-Glükopiranozil)-4-(piridin-2-il)-1,2,3-triazol (131a)

Az 5.1.2. általános eljárás alapján a 130a triazol (0.81 g, 1.70 mmol) felhasználásával készült. Reakcióidő: 0.5 óra. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 7:2) fehér amorf anyag. Kitermelés: 0.40 g (76%).  $R_f = 0.26$  (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 7:2).  $[\alpha]_D = -12$  (c 0.20, MeOH). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  (ppm): 8.63 (1H, s, Tria-H-5), 8.59 (1H, d,  $J = 4.3$  Hz, Py-H-6), 8.09 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, Py-H-3), 7.92 (1H, pt,  $J = 7.9, 7.8$  Hz, Py-H-4), 7.38 (1H, m, Py-H-5), 5.70 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-1'), 3.96 (1H, pt,  $J = 9.1, 9.0$  Hz, H-2'), 3.90 (1H, dd,  $J = 12.2, 1.3$  Hz, H-6'a), 3.74 (1H, dd,  $J = 12.2, 5.3$  Hz, H-6'b), 3.64-3.58 (2H, m, H-3' vagy H-4', H-5'), 3.54 (1H, pt,  $J = 9.2, 9.1$  Hz, H-3' vagy H-4'); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  (ppm): 150.9, 148.6 (Tria-C-4, Py-C-2), 150.5 (Py-C-6), 138.9 (Py-C-4), 124.6 (Py-C-5), 123.4 (Tria-C-5), 121.7 (Py-C-3), 89.8 (C-1'), 81.2 (C-5'), 78.5 (C-3' vagy C-4'), 74.1 (C-2'), 70.9 (C-3' vagy C-4'), 62.4 (C-6'). A mért NMR adatok jó egyezést mutatnak az irodalomban megadottakkal.<sup>130</sup> ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>NaO<sub>5</sub><sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 331.1013; C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>NaO<sub>10</sub><sup>+</sup> [2M+Na]<sup>+</sup> 639.2134; mért: [M+Na]<sup>+</sup> 331.1012; [2M+Na]<sup>+</sup> 639.2135.

### 1-(β-D-Glükopiranozil)-4-(kinolin-2-il)-1,2,3-triazol (131b)

Az 5.1.2. általános eljárás alapján a 130b triazol (0.50 g, 0.95 mmol) felhasználásával készült. Reakcióidő: 1 óra. A nyersteget metanolból átkristályosítva fehér amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 0.29 g (85%).  $R_f = 0.44$  ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH = 7:2).  $[\alpha]_D = -4$  (c 0.20, DMSO).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$  + 1-2 csepp  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 8.99 (1H, s, Tria-H-5), 8.51 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, Qu-H-4), 8.25 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, Qu-H-3), 8.06-8.01 (2H, m, Qu-H-5, Qu-H-8), 7.82 (1H, pt,  $J = 7.8, 7.4$  Hz, Qu-H-6 vagy Qu-H-7), 7.63 (1H, pt,  $J = 7.6, 7.4$  Hz, Qu-H-6 vagy Qu-H-7), 5.68 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-1'), 3.90 (1H, pt,  $J = 9.2, 9.1$  Hz, H-2'), 3.77-3.72 (1H, m, H-6'a), 3.56-3.49 (2H, m, H-5', H-6'b), 3.46 (1H, pt,  $J = 9.1, 9.0$  Hz, H-3'), 3.34 (1H, pt,  $J = 9.2, 9.0$  Hz, H-4');  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 150.1, 147.5, 147.3 (Tria-C-4, Qu-C-2, Qu-C-8a), 137.3 (Qu-C-4), 130.1 (Qu-C-6 vagy Qu-C-7), 128.6, 128.1 (Qu-C-5, Qu-C-8), 127.3 (Qu-C-4a), 126.5 (Qu-C-6 vagy Qu-C-7), 123.3 (Tria-C-5), 118.3 (Qu-C-3), 87.8 (C-1'), 80.0 (C-5'), 76.8 (C-3'), 72.2 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.8 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_5^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  359.1350;  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{NaO}_5^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  381.1169;  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{NaO}_{10}^+$   $[\text{2M}+\text{Na}]^+$  739.2447; mért:  $[\text{M}+\text{H}]^+$  359.1349;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  381.1168;  $[\text{2M}+\text{Na}]^+$  739.2448.

### 1-(2',3',4',6'-Tetra-O-benzoil-β-D-glükopiranozil)-4-(piridin-2-il)-1,2,3-triazol (132a)

Az 5.1.3. általános eljárás alapján a 131a triazol (20.0 mg, 0.065 mmol) és benzoil-klorid (36  $\mu\text{l}$ , 0.310 mmol, 4.8 ekv.) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 2:3) fehér amorf anyag. Kitermelés: 41 mg (87%).  $R_f = 0.30$  (EtOAc-hexán = 2:3).  $[\alpha]_D = -75$  (c 0.20,  $\text{CHCl}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.61 (2H, s, Tria-H-5, Py-H-6), 8.17-7.21 (23H, m, Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.34 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-1'), 6.16 (1H, pt,  $J = 9.6, 9.5$  Hz, H-3') 6.07 (1H, pt,  $J = 9.5, 9.2$  Hz, H-2'), 5.90 (1H, pt,  $J = 9.6, 9.6$  Hz, H-4'), 4.69-4.49 (3H, m, H-5', H-6'a,b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 166.2, 165.8, 165.2, 164.7 ( $4 \times \text{C}=\text{O}$ ), 149.7, 149.0 (Tria-C-4, Py-C-2), 149.6 (Py-C-6), 137.1 (Py-C-4), 133.8, 133.7, 133.6, 133.5, 133.4, 130.2-128.2 (Ar), 123.3 (Py-C-5), 121.0 (Tria-C-5), 120.6 (Py-C-3), 86.4 (C-1'), 75.7 (C-5'), 73.2 (C-3'), 71.3 (C-2'), 69.0 (C-4'), 62.8 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{NaO}_9^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  747.2061; mért: 747.2041.

### 1-(2',3',4',6'-Tetra-O-benzoil-β-D-glükopiranozil)-4-(kinolin-2-il)-1,2,3-triazol (132b)

Az 5.1.3. általános eljárás alapján a 131b triazol (0.10 g, 0.28 mmol) és benzoil-klorid (157  $\mu\text{l}$ , 1.35 mmol, 4.8 ekv.) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 2:3) fehér amorf anyag. Kitermelés: 207 mg (96%).  $R_f = 0.40$  (EtOAc-hexán = 2:3).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.80 (H, s, Tria-H-5), 8.27-7.26 (26H, m, Ar, Qu), 6.37 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-1'), 6.17 (1H, pt,  $J = 9.5, 9.2$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.11 (1H, pt,  $J = 9.4, 9.0$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.92 (1H, pt,  $J = 9.5, 9.4$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.72-4.50 (3H, m, H-5', H-6'a, H-6'b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 166.2, 165.8, 165.3, 164.8 ( $4 \times \text{C}=\text{O}$ ), 149.9, 149.4, 148.2 (Tria-C-4, Qu-C-2, Qu-C-8a), 137.1, 133.8, 133.7, 133.6, 133.4, 130.3-128.5, 128.1, 128.0, 127.8, 126.7, 121.7, 118.9 (Tria-C-5, Qu-C-3 – Qu-C-8, Qu-C-4a, Ar), 86.5 (C-1'), 75.8, 73.2, 71.4, 69.0 (C-2' – C-5'), 62.9 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_9^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  775.2399;  $\text{C}_{45}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_9\text{Na}^+$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  797.2218; mért:  $[\text{M}+\text{H}]^+$  775.2395;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  797.2211.

### Diazometil-(2-dezoxi-2-ftálimido-3,4,6-tri-O-acetil-β-D-glükopiranozil)-keton (137)

C-(2-Dezoxi-2-ftálimido-3,4,6-tri-O-acetil-β-D-glükopiranozil)-hangyasav (136, 4.34 g, 9.37 mmol) vízmentes THF-es oldatát (45 ml) jeges-sós vízbe állítottam (-20 °C). Az oldathoz *N*-metil-morfolint (1.03 ml, 9.36 mmol) és metil-klórformiátot (0.73 ml, 9.44 mmol) adtam. A reakcióelegyet 20 percig kevertetem -20°C-on, majd a képződő fehér csapadékot kiszűrtem és THF-el (45 ml) mostam. A karbonsav-szénsav-anhidrid köztitermet tartalmazó szűrletet újra lehűtöttem -20°C-ra és *in situ* generált diazometán éteres oldatát (0 °C-ra hűtött, 50%-os NaOH oldatból (30 ml) és *N*-nitrozo-*N*-metil-karbamidból (2.41 g, 23.4 mmol, 2.5 ekv.) képződő diazometán dietil-éterbe történő átoldásával nyerve) adtam hozzá (3  $\times$  100 ml). Az elegyet 1 órán át kevertetem, az átalakulást VRK (EtOAc-hexán = 1:1) segítségével ellenőriztem. A reakcióelegyet ezt követően csökkentett nyomáson bepárooltam, majd a kapott szirupot kloroformban oldottam (200 ml) és vízzel (3  $\times$  200 ml) extraháltam. A kloroformos fázist  $\text{MgSO}_4$ -on szárítottam, szűrtem, vákuumban bepárooltam. Halványsárga amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 4.24 g (93%).  $R_f = 0.41$  (EtOAc-hexán = 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.89-7.81 (2H, m, Ar), 7.76-7.70 (2H, m, Ar), 5.90 (1H, pt,  $J = 9.9, 9.6$  Hz, H-3 vagy H-4), 5.81 (1H, s,

CHN<sub>2</sub>), 5.15 (1H, pt, *J* = 9.7, 9.6 Hz, H-3 vagy H-4), 4.87 (1H, d, *J* = 10.6 Hz, H-1), 4.42 (1H, pt, *J* = 10.5, 10.5 Hz, H-2), 4.31 (1H, dd, *J* = 12.4, 4.8 Hz, H-6a), 4.24 (1H, dd, *J* = 12.4, 2.3 Hz, H-6b), 3.90 (1H, ddd, *J* = 10.2, 4.8, 2.3 Hz, H-5), 2.13, 2.05, 1.88 (3 × 3H, 3 s, 3 × CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 189.9, 170.7, 170.1, 169.6, 167.6 (2) (6 × C=O), 134.4 (2), 131.6 (2), 123.9 (2) (Ar), 76.0 (2), 71.3, 68.8 (C-1, C-3 – C-5), 62.0 (C-6), 54.1, 52.0 (C-2, CHN<sub>2</sub>), 20.9, 20.7, 20.6 (3 × CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 510.1120; mért: 510.1131.

#### **Brómmetil-(2-dezoxi-2-ftálimido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-β-D-glükopiranozil)-keton (138)**

A **137** ketont (2.00 g, 4.10 mmol) vízmentes THF-ben (65 ml) oldottam és 2 perc alatt 48%-os HBr oldatot (4.20 ml, 37.1 mmol, 9 ekv.) csepegtettem hozzá. A reakcióelegyet erőteljesen kevertetem, az átalakulást VRK segítségével (EtOAc-hexán = 1:1) követtem. A reakció 1 óra alatt lejártszódot. Ekkor a reakcióelegyet etil-acetáttal hígítottam (300 ml), telített NaHCO<sub>3</sub> oldattal (200 ml), vízzel (200 ml), majd sós vízzel (200 ml) extraháltam. A szerves fázist MgSO<sub>4</sub>-on szárítottam, szűrtem, csökkentett nyomáson bepároltam. A szirupot éterben (50 ml) feloldottam és hexánt (10 ml) adtam hozzá. A kivált anyagot kiszűrtem, fehér amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 1.74 g (79%). R<sub>f</sub> = 0.41 (EtOAc-hexán = 1:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.87-7.83 (2H, m, Ar), 7.76-7.72 (2H, m, Ar), 5.87 (1H, pt, *J* = 9.8, 9.7 Hz, H-3 vagy H-4), 5.19 (1H, pt, *J* = 9.8, 9.6 Hz, H-3 vagy H-4), 5.11 (1H, d, *J* = 10.7 Hz, H-1), 4.53 (1H, pt, *J* = 10.6, 10.5 Hz, H-2), 4.32 (1H, dd, *J* = 12.4, 4.8 Hz, H-6a), 4.27 (1H, dd, *J* = 12.4, 2.3 Hz, H-6b), 4.21 (2H, s, CH<sub>2</sub>Br), 3.96 (1H, ddd, *J* = 10.3, 4.8, 2.3 Hz, H-5), 2.14, 2.05, 1.88 (3 × 3H, 3 s, 3 × CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 197.4, 170.7, 170.1, 169.5, 167.6 (2) (6 × C=O), 134.5 (2), 131.5 (2), 123.9 (2) (Ar), 76.4, 76.3, 71.2, 68.6 (C-1, C-3 – C-5), 62.0 (C-6), 51.5 (C-2), 31.8 (CH<sub>2</sub>Br), 20.9, 20.7, 20.5 (3 × CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>BrNO<sub>10</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 562.0320, 564.0299; mért: 562.0321, 564.0302.

#### **C-(2-Dezoxi-2-ftálimido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-β-D-glükopiranozil)-tioformamid (139)**

Foszfor-pentaszulfidot (6.00 g, 27.0 mmol) vízmentes etanolban (12 ml) forráshőmérsékleten kevertetem 1.5 órán át. Az elegyhez ezt követően hozzáadtam a 2-dezoxi-2-ftálimido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-β-D-glükopiranozil-cianidot (**135**, 3.00 g, 6.75 mmol) és a forralást további fél óráig folytattam. Ez idő alatt VRK alapján (EtOAc-hexán = 1:1) a kiindulási cianid teljesen átalakult. A reakcióelegyet ekkor szobahőmérsékletre hagytam lehűlni, majd vízre öntöttem (100 ml) és kloroformmal extraháltam (150 ml). A szerves fázist MgSO<sub>4</sub>-on szárítottam, szűrtem, csökkentett nyomáson bepároltam. Oszlopkromatográfiával történő tisztítást követően (eluens: EtOAc-hexán = 1:1) az anyagot éterrel eldörzsöltem, szűrtem, fehér amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 2.59 g (79%). R<sub>f</sub> = 0.36 (EtOAc-hexán = 1:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.94-7.85 (2H, m, Ar), 7.83 (1H, széles s, NH<sub>2</sub>), 7.76-7.70 (2H, m, Ar), 7.56 (1H, széles s, NH<sub>2</sub>), 6.00 (1H, dd, *J* = 10.2, 9.3 Hz, H-3 vagy H-4), 5.22 (1H, d, *J* = 10.4 Hz, H-1), 5.18 (1H, pt, *J* = 9.7, 9.6 Hz, H-3 vagy H-4), 4.38 (1H, pt, *J* = 10.3, 10.3 Hz, H-2), 4.37 (1H, dd, *J* = 12.5, 5.2 Hz, H-6a), 4.22 (1H, dd, *J* = 12.5, 2.1 Hz, H-6b), 4.00 (1H, ddd, *J* = 10.2, 5.2, 2.3 Hz, H-5), 2.12, 2.06, 1.88 (3 × 3H, 3 s, 3 × CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 200.3 (C=S), 170.9, 170.0, 169.7, 168.0, 167.7 (5 × C=O), 134.3 (2), 131.3 (2), 123.8 (2) (Ar), 78.8, 75.4, 71.1, 68.7 (C-1, C-3 – C-5), 62.1 (C-6), 53.8 (C-2), 20.9, 20.7, 20.5 (3 × CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>S<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 479.1119; C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>SN<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 501.0939; mért: [M+H]<sup>+</sup> 479.1121; [M+Na]<sup>+</sup> 501.0949.

#### **4-(2'-Dezoxi-2'-ftálimido-3',4',6'-tri-*O*-acetyl-β-D-glükopiranozil)-2-fenil-tiazol (140)**

A **138** ketont (1.50 g, 2.78 mmol) és tiobenzamidot (0.40 g, 2.92 mmol) DMF-ben (40 ml) oldottam. A reakcióelegyet 120 °C-on kevertetem, míg VRK (EtOAc-hexán = 2:3) alapján a kiindulási anyag át nem alakult (1 óra). Az elegyet vízre (150 ml) öntöttem és etil-acetáttal (3 × 200 ml) extraháltam. A szerves fázist MgSO<sub>4</sub>-on szárítottam, szűrtem, csökkentett nyomáson bepároltam. Oszlopkromatográfiával történő tisztítást követően (eluens: EtOAc-hexán = 2:3) az anyagot hexánnal eldörzsöltem, szűrtem, fehér amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 1.40 g (87%). R<sub>f</sub> = 0.48 (EtOAc-hexán = 2:3). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.96-7.64 (4H, m, Ar), 7.34 (1H, s, H-5), 7.31-7.10 (5H, m, Ph), 6.10 (1H, pt, *J* = 10.0, 9.5 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.64 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-1'), 5.31 (1H, pt, *J* = 9.6, 9.5 Hz, H-3' vagy H-4'), 4.62 (1H, pt, *J* = 10.5, 10.3 Hz, H-2'), 4.39 (1H, dd, *J* = 12.5, 4.7 Hz, H-6'a), 4.28 (1H, dd, *J* = 12.5, 2.2 Hz, H-6'b), 4.11-4.05 (1H, m, H-5'), 2.13, 2.08, 1.91 (3 × 3H, 3 s, 3 × CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 170.9, 170.3, 169.7, 168.5, 167.4, (5 × C=O), 168.3, 153.2 (C-2, C-4), 134.1,

133.2, 132.2, 131.6, 129.9, 128.7 (2), 126.1 (2), 123.7 (Ar), 116.2 (C-5), 76.3, 73.2, 71.6, 69.4 (C-1', C-3' – C-5'), 62.5 (C-6'), 55.0 (C-2'), 20.9, 20.8, 20.7 (3 × CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>S<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 579.1432; mért: 579.1432.

#### **2-(2'-Dezoxi-2'-ftálimido-3',4',6'-tri-O-acetil-β-D-glükopiranozil)-4-fenil-tiazol (141)**

A **139** tioamidot (2.60 g, 5.43 mmol) és 2-bróm-1-feniletanont (1.00 g, 5.40 mmol) DMF-ben (75 ml) oldottam. A reakcióelegyet 100 °C-on kevertetem, míg VRK (EtOAc-hexán = 2:3) alapján a kiindulási anyag át nem alakult (2 óra). Az elegyet vízre öntöttem (300 ml) és etil-acetáttal (3 × 100 ml) extraháltam. A szerves fázist MgSO<sub>4</sub>-on szárítottam, szűrtem, csökkentett nyomáson bepároltam. Oszlopkromatográfiával történő tisztítást követően (eluens: EtOAc-hexán = 2:3) fehér amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 2.61 g (83%). R<sub>f</sub> = 0.44 (EtOAc-hexán = 2:3). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.98-7.68 (4H, m, Ar), 7.39 (1H, s, H-5) 7.20-7.02 (5H, m, Ph), 6.12 (1H, pt, J = 9.9, 9.7 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.76 (1H, d, J = 10.2 Hz, H-1'), 5.31 (1H, pt, J = 9.7, 9.6 Hz, H-3' vagy H-4'), 4.55 (1H, pt, J = 10.5, 10.2 Hz, H-2'), 4.40 (1H, dd, J = 12.4, 4.8 Hz, H-6'a), 4.31 (1H, dd, J = 12.4, 2.3 Hz, H-6'b), 4.13 (1H, ddd, J = 10.2, 4.8, 2.3 Hz, H-5'), 2.15, 2.08, 1.92 (3 × 3H, 3 s, 3 × CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 170.8, 170.2, 169.7, 168.5, 167.5 (5 × C=O), 166.0, 155.3 (C-2, C-4), 134.2, 133.9, 132.2, 131.7, 128.4 (2), 127.8, 125.8 (2), 123.8 (Ar), 113.2 (C-5), 76.5, 73.9, 71.3, 69.2 (C-1', C-3' – C-5'), 62.2 (C-6'), 54.8 (C-2'), 20.9, 20.8, 20.7 (3 × CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>S<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 579.1432; C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>SNa<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 601.1252; mért: [M+H]<sup>+</sup> 579.1432; [M+Na]<sup>+</sup> 601.1260.

#### **4-(2'-Amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-2-fenil-tiazol (142)**

A **140** tiazolt (1.40 g, 2.42 mmol) metanolban (40 ml) oldottam, hidrazin-monohidrátot (2.36 ml, 48.4 mmol, 20 ekv.) adtam hozzá és forráshőmérsékleten kevertetem. Miután VRK (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) alapján a kiindulási anyag átalakult (6 óra), a reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároltam. Oszlopkromatográfiával történő tisztítást követően (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) az anyagot éterrel eldörzsöltem, szűrtem, fehér amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 0.60 g (77%). R<sub>f</sub> = 0.16 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). [α]<sub>D</sub> = +40 (c 0.01, CH<sub>3</sub>OH). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 7.98-7.95 (2H, m, Ph), 7.61 (1H, s, H-5) 7.51-7.44 (3H, m, Ph), 4.41 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd, J = 12.0, 1.7 Hz, H-6'a), 3.74 (1H, dd, J = 12.0, 4.7 Hz, H-6'b), 3.51-3.40 (3H, m, H-3', H-4', H-5'), 3.09 (1H, pt, J = 9.5, 9.4 Hz, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 170.1, 156.5 (C-2, C-4), 134.7, 131.4, 130.2 (2), 127.6 (2) (Ph), 118.9 (C-5), 82.4, 79.4, 79.2, 71.7 (C-1', C-3' – C-5'), 63.0 (C-6'), 58.2 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 323.1061; C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 345.0880; mért: [M+H]<sup>+</sup> 323.1059; [M+Na]<sup>+</sup> 345.0879.

#### **2-(2'-Amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-4-fenil-tiazol (143)**

A **141** tiazolt (2.60 g, 4.49 mmol) metanolban (80 ml) oldottam, hidrazin-monohidrátot (4.38 ml, 89.9 mmol, 20 ekv.) adtam hozzá és forráshőmérsékleten kevertetem. Miután VRK (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) alapján a kiindulási anyag átalakult (2 óra), a reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároltam. Oszlopkromatográfiával történő tisztítást követően (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) az anyagot éterrel eldörzsöltem, szűrtem, fehér amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 1.23 g (85%). R<sub>f</sub> = 0.43 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). [α]<sub>D</sub> = +59 (c 0.01, CH<sub>3</sub>OH). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 7.94-7.92 (2H, m, Ph), 7.82 (1H, s, H-5), 7.41 (2H, t, J = 7.4 Hz, Ph), 7.33 (1H, t, J = 7.4 Hz, Ph), 4.58 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-1'), 3.95 (1H, dd, J = 12.1, 2.2 Hz, H-6'a), 3.76 (1H, dd, J = 12.1, 5.6 Hz, H-6'b), 3.53 (1H, ddd, J = 9.3, 5.6, 2.2 Hz, H-5'), 3.46-3.43 (2H, m, H-3', H-4'), 2.99 (1H, pt, J = 9.5, 9.5 Hz, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 170.9, 156.2 (C-2, C-4), 135.7, 129.8 (2), 129.2, 127.3 (2) (Ph), 115.1 (C-5), 82.7, 80.2, 78.9, 71.6 (C-1', C-3' – C-5'), 63.0 (C-6'), 59.0 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 323.1061; C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SNa<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 345.0880; mért: [M+H]<sup>+</sup> 323.1059; [M+Na]<sup>+</sup> 345.0878.

#### **2-(2'-Amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozil)-4-fenil-tiazol (145)**

Az **5.1.6.** általános eljárás alapján a **149** tiazolból (0.15 g, 0.20 mmol) készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:2) fehér amorf anyag. Kitermelés: 100 mg (77%). R<sub>f</sub> = 0.22 (EtOAc-hexán = 1:2). [α]<sub>D</sub> = +14 (c 0.01, CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.05-7.87, 7.55-7.31 (21H, m, H-5, Ar), 5.72-5.65 (2H, m, H-3' és H-4'), 4.80 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-1'), 4.68 (1H, dd, J =

12.2, 3.1 Hz, H-6'a), 4.54 (1H, dd,  $J = 12.2, 5.3$  Hz, H-6'b), 4.29 (1H, ddd,  $J = 9.8, 5.3, 3.1$  Hz, H-5'), 3.55 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.6$  Hz, H-2'), 1.92 (2H, s, NH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 168.3, 166.5, 166.3, 165.6, 155.3 (3 × C=O, C-2, C-4), 134.2-126.4 (Ar), 113.8 (C-5), 80.5, 76.8, 76.6, 69.8 (C-1', C-3' – C-5'), 63.5 (C-6'), 57.2 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>36</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 635.1846; C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>SNa<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 657.1666; mért: [M+H]<sup>+</sup> 635.1844; [M+Na]<sup>+</sup> 657.1665.

#### 1-(2'-Amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-4-fenil-1,2,3-triazol (146)

Az 5.1.6. általános eljárás alapján a 150 triazolból (0.12 g 0.17 mmol) készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 79 mg (77%). R<sub>f</sub> = 0.31 (EtOAc-hexán = 1:1). [α]<sub>D</sub> = -19 (c 0.01, CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.02-7.84, 7.56-7.33 (21H, m, H-5, Ar), 5.78 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-1'), 5.77 (1H, pt,  $J = 9.6, 9.5$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.70 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.5$  Hz, H-3' vagy H-4'), 4.64 (1H, dd,  $J = 12.4, 2.9$  Hz, H-6'a), 4.50 (1H, dd,  $J = 12.4, 5.3$  Hz, H-6'b), 4.37 (1H, ddd,  $J = 9.6, 5.3, 2.9$  Hz, H-5'), 3.94 (1H, pt,  $J = 9.5, 9.5$  Hz, H-2'), 1.60 (2H, s, NH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.5, 166.2, 165.5 (3 × C=O), 148.6 (C-4), 133.7-126.0 (Ar), 119.1 (C-5), 89.8, 75.6, 75.3, 69.3 (C-1', C-3' – C-5'), 63.2 (C-6'), 56.3 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 641.2007; mért: 641.2006.

#### 2-(2'-(*tert*-Butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-4-fenil-tiazol (147)

Az 5.1.5. általános eljárás alapján a 143 tiazol (100 mg, 0.31 mmol) és Boc<sub>2</sub>O (135 mg, 0.62 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 109 mg (83%). R<sub>f</sub> = 0.31 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 7.91 (2H, d,  $J = 7.3$ , Ph), 7.77 (1H, s, H-5), 7.40 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, Ph), 7.32 (1H, t,  $J = 7.3$  Hz, Ph), 4.69 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-1'), 3.94 (1H, dd,  $J = 11.9, 1.4$  Hz, H-6'a), 3.75 (1H, dd,  $J = 11.9, 4.4$  Hz, H-6'b), 3.63-3.45 (4H, m, H-2' – H-5'), 1.19 (9H, s, 3 × CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 170.0, 157.8, 155.9 (C=O, C-2, C-4), 135.9, 129.6 (2), 129.1, 127.5 (2) (Ph), 115.1 (C-5), 82.7, 79.8, 76.8, 72.2 (C-1', C-3' – C-5'), 80.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 63.1 (C-6'), 59.7 (C-2'), 28.6 (3 × CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>SNa<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 445.1404; mért: 445.1402.

#### 1-(2'-(*tert*-Butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-4-fenil-1,2,3-triazol (148)

Az 5.1.5. általános eljárás alapján a 144 triazol (90 mg, 0.29 mmol) és Boc<sub>2</sub>O (128 mg, 0.59 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 97 mg (81%). R<sub>f</sub> = 0.48 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 8:2). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 8.50 (1H, s, H-5), 7.81 (2H, d,  $J = 7.5$ , Ph), 7.43 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, Ph), 7.34 (1H, t,  $J = 7.3$  Hz, Ph), 5.78 (1H, d,  $J = 9.8$  Hz, H-1'), 3.98-3.91 (2H, m, H-2' vagy H-3' vagy H-4', H-6'a), 3.78 (1H, dd,  $J = 12.1, 4.4$  Hz, H-6'b), 3.68-3.56 (3H, m, H-2' és/vagy H-3' és/vagy H-4', H-5'), 1.22 (9H, s, 3 × CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 157.7 (C=O), 148.7 (C-4), 131.6, 129.9 (2), 129.4, 126.7 (2) (Ph), 121.1 (C-5), 88.9, 81.2, 75.7, 71.5 (C-1', C-3' – C-5'), 80.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.4 (C-6'), 58.1 (C-2'), 28.5 (3 × CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 429.1745; C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>Na<sup>+</sup> [2M+Na]<sup>+</sup> 835.3597; mért: [M+Na]<sup>+</sup> 429.1748; [2M+Na]<sup>+</sup> 835.6000.

#### 2-(2'-(*tert*-Butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-4-fenil-tiazol (149)

Az 5.1.3. általános eljárás alapján a 147 tiazol (100 mg, 0.24 mmol) és benzoil-klorid (0.20 ml, 1.72 mmol, 7.2 ekv.) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:2) fehér amorf anyag. Kitermelés: 163 mg (94%). R<sub>f</sub> = 0.44 (EtOAc-hexán = 1:2). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.05-7.87, 7.56-7.30 (21H, m, H-5, Ar), 5.83 (1H, pt,  $J = 10.1, 9.5$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.77 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.5$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.09 (1H, d,  $J = 10.1$  Hz, H-1'), 4.97 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, NH), 4.69 (1H, dd,  $J = 12.3, 2.9$  Hz, H-6'a), 4.51 (1H, dd,  $J = 12.3, 4.9$  Hz, H-6'b), 4.29-4.19 (2H, m, H-2', H-5'), 1.09 (9H, s, 3 × CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 182.3, 166.6, 166.3, 165.4, 155.2, 155.0 (4 × C=O, C-2, C-4), 134.5-126.6 (Ar), 114.1 (C-5), 80.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 78.6, 76.7, 74.1, 69.8 (C-1', C-3' – C-5'), 63.3 (C-6'), 56.8 (C-2'), 28.0 (3 × CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>41</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>SNa<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 757.2190; mért: 757.2188.

### **1-(2'-(*tert*-Butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-4-fenil-1,2,3-triazol (150)**

Az **5.1.3.** általános eljárás alapján a **148** triazol (80 mg, 0.20 mmol) és benzoil-klorid (0.17 ml, 1.46 mmol, 7.3 ekv.) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 138 mg (98%).  $R_f = 0.26$  (EtOAc-hexán = 1:2).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.16-7.82, 7.63-7.31 (21H, m, H-5, Ar), 6.23 (1H, d,  $J = 9.9$  Hz, H-1'), 5.96, 5.83 (2 × 1H, 2 pt,  $J = 10.0, 9.8$  Hz mindkettőben, H-3', H-4'), 5.06 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, NH), 4.69-4.59 (2H, m, H-2', H-6'a), 4.50 (1H, dd,  $J = 12.3, 5.1$  Hz, H-6'b), 4.44-4.38 (1H, m, H-5'), 1.11 (9H, s, 3 ×  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 170.7, 166.2, 165.3, 155.2 (4 × C=O), 148.3 (C-4), 133.8-126.1 (Ar), 119.0 (C-5), 86.7, 75.4, 72.9, 69.3 (C-1', C-3' – C-5'), 81.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 63.0 (C-6'), 55.4 (C-2'), 27.9 (3 ×  $\text{CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_9\text{Na}^+$  [M+Na] $^+$  741.2531; mért: 741.2534.

### **2-(2'-Dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-*O*-benzil-β-D-glükopiranozil)-piridin (151a)**

Az **5.1.7.** általános eljárás **A módszere** alapján a **108** 2-nitro-glükál (0.50 g, 1.08 mmol) és 2-brómpiridin (0.21 ml, 2.16 mmol, 2 ekv.) felhasználásával készült. Reakcióidő: 1 óra. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:4) színtelen szirup. Kitermelés: 0.30 g (52%).  $R_f = 0.18$  (EtOAc-hexán = 1:4).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.57 (1H, ddd,  $J = 4.9, 1.8, 0.9$  Hz, H-6), 7.71 (1H, td,  $J = 7.8, 1.8$  Hz, H-4), 7.42 (1H, ddd,  $J = 7.8, 1.8, 0.9$  Hz, H-3), 7.32-7.18 (16H, m, Ar, H-5), 4.95 (1H, pt,  $J = 9.8, 9.2$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.91 (1H, d,  $J = 9.7$  Hz, H-1'), 4.83, 4.61 (2 × 1H, 2 d,  $J = 10.6$  Hz mindkettőben,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.81, 4.63 (2 × 1H, 2 d,  $J = 10.9$  Hz mindkettőben,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.59, 4.53 (2 × 1H, 2 d,  $J = 12.1$  Hz mindkettőben,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.46 (1H, pt,  $J = 8.6, 8.5$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.82 (1H, pt,  $J = 9.5, 8.5$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.81-3.77 (3H, m, H-5', H-6'a,b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 154.9 (C-2), 149.6 (C-6), 137.1 (C-4), 138.0, 137.7, 137.4, 128.6-127.9 (Ar), 124.1, 122.4 (C-3, C-5), 90.0, 83.2, 80.0, 77.9 (2) (C-1' – C-5'), 75.7, 75.4, 73.7 (3 ×  $\text{PhCH}_2$ ), 68.7 (C-6'). A mért NMR adatok jó egyezést mutatnak az irodalomban megadottakkal.<sup>99</sup>

### **2-(2'-Dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-*O*-benzil-β-D-glükopiranozil)-kinolin (151b)**

Az **5.1.7.** általános eljárás **A módszere** alapján a **108** 2-nitro-glükál (2.00 g, 4.33 mmol) és 2-brómkínolin (1.83 g, 8.80 mmol, 2 ekv.) felhasználásával készült. Reakcióidő: 2 óra. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:9) színtelen szirup. Kitermelés: 1.53 g (60%).  $R_f = 0.35$  (EtOAc-hexán = 1:4).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.18 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3 vagy H-4), 8.04 (1H, dd,  $J = 8.5, 1.0$  Hz, H-5 vagy H-8), 7.79 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.4$  Hz, H-5 vagy H-8), 7.69 (1H, ddd,  $J = 8.5, 7.0, 1.4$  Hz, H-6 vagy H-7), 7.57 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3 vagy H-4), 7.53 (1H, ddd,  $J = 8.2, 7.0, 1.0$  Hz, H-6 vagy H-7), 7.35-7.20 (15H, m, Ar), 5.13 (1H, d,  $J = 9.7$  Hz, H-1'), 5.10 (1H, pt,  $J = 9.8, 8.0$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.86, 4.65 (2 × 1H, 2 d,  $J = 10.9$  Hz mindkettőben,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.84, 4.64 (2 × 1H, 2 d,  $J = 10.6$  Hz mindkettőben,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.61, 4.53 (2 × 1H, 2 d,  $J = 12.2$  Hz mindkettőben,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.50 (1H, pt,  $J = 8.5, 8.4$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.88 (1H, pt,  $J = 9.5, 8.4$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.86-3.80 (3H, m, H-5', H-6'a,b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 155.0, 147.3 (C-2, C-8a), 138.0, 137.7, 137.3, 137.4, 130.0, 129.9, 128.7-127.8, 127.6, 127.2, 119.4 (Ar, C-3 – C-8, C-4a), 89.3, 83.3, 80.1, 80.0, 77.8 (C-1' – C-5'), 75.8, 75.4, 73.7 (3 ×  $\text{PhCH}_2$ ), 68.6 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}^+$  [M+Na] $^+$  613.2309; mért: 613.2309.

### **2-(2'-Dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-*O*-benzil-β-D-glükopiranozil)-pirimidin (151c)**

Az **5.1.7.** általános eljárás **B módszere** alapján a **108** 2-nitro-glükál (1.00 g, 2.17 mmol) és 2-jódpirimidin (0.54 g, 2.60 mmol, 1.2 ekv.) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:2) fehér amorf anyag. Kitermelés: 0.83 g (71%).  $R_f = 0.29$  (EtOAc-hexán = 1:2).  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.77 (2H, d,  $J = 4.9$  Hz, H-4, H-6), 7.35-7.15 (16H, m, Ar, H-5), 5.24 (1H, pt,  $J = 10.1, 10.0$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.07 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-1'), 4.82, 4.63 (2 × 1H, 2 d,  $J = 10.6$  Hz mindkettőben,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.82, 4.58 (2 × 1H, 2 d,  $J = 10.6$  Hz mindkettőben,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.58, 4.49 (2 × 1H, 2 d,  $J = 12.2$  Hz mindkettőben,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.46 (1H, pt,  $J = 9.9, 9.5$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.86 (1H, pt,  $J = 9.9, 8.5$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.84-3.74 (3H, m, H-5', H-6'a,b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 163.6 (C-2), 157.8 (C-4, C-6), 137.8, 137.6, 137.3,

128.7-127.9 (Ar), 121.3 (C-5), 88.4, 83.0, 80.6, 80.2, 77.7 (C-1' – C-5'), 75.7, 75.3, 73.6 (3 × PhCH<sub>2</sub>), 68.4 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 542.2286; C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 562.2105; mért: [M+H]<sup>+</sup> 542.2288; [M+Na]<sup>+</sup> 562.2105.

### 2-(2'-Dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-O-benzil-β-D-glükopiranozil)-pirazin (151d)

Az 5.1.7. általános eljárás B módszere alapján a 108 2-nitro-glükál (1.00 g, 2.17 mmol) és 2-jódpirazin (0.54 g, 2.60 mmol, 1.2 ekv.) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:3) fehér amorf anyag. Kitermelés: 0.74 g (63%). R<sub>f</sub> = 0.54 (EtOAc-hexán = 1:2). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.75 (1H, d, J = 1.4 Hz, H-3), 8.58 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-6), 8.52 (1H, dd, J = 2.5, 1.4 Hz, H-5), 7.35-7.19 (15H, m, Ar) 5.00 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-1'), 4.94 (1H, pt, J = 9.9, 9.7 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.84, 4.62 (2 × 1H, 2 d, J = 10.8 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.82, 4.63 (2 × 1H, 2 d, J = 10.6 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.59, 4.53 (2 × 1H, 2 d, J = 12.1 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.45 (1H, pt, J = 8.7, 8.7 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.83 (1H, pt, J = 9.4, 8.7 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.82-3.76 (3H, m, H-5', H-6'a,b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 150.7 (C-2), 145.3, 144.2, 143.9 (C-3, C-5, C-6), 137.8, 137.6, 137.2, 128.7-127.9 (Ar), 89.2, 83.0, 80.1, 77.8, 77.6 (C-1' – C-5'), 75.9, 75.4, 73.7 (3 × PhCH<sub>2</sub>), 68.5 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 564.2105; mért: 564.2107.

### 3-(2'-Dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-O-benzil-β-D-glükopiranozil)-piridazin (151e)

Az 5.1.7. általános eljárás B módszere alapján a 108 2-nitro-glükál (2.00 g, 4.33 mmol) és 3-brómpiridazin (0.83 g, 5.20 mmol, 1.2 ekv.) felhasználásával készült. Az oszlopkromatográfiával tisztított (eluens: EtOAc-hexán = 1:1) szirupot etil-acetátban oldottam (0.5 ml) és diizopropil-étert (15 ml) adtam hozzá. A kivált anyagot kiszűrtem, diizopropil-éterrel mostam és fehér amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 0.30 g (13%). R<sub>f</sub> = 0.21 (EtOAc-hexán = 1:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.19 (1H, dd, J = 5.0, 1.7 Hz, H-6), 7.65 (1H, dd, J = 8.5, 1.7 Hz, H-4), 7.53 (1H, dd, J = 8.5, 5.0 Hz, H-5), 7.35-7.19 (15H, m, Ar), 5.19 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-1'), 4.95 (1H, pt, J = 10.0, 9.9 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.85, 4.63 (2 × 1H, 2 d, J = 10.8 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.83, 4.65 (2 × 1H, 2 d, J = 10.4 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.58, 4.52 (2 × 1H, 2 d, J = 12.2 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.51 (1H, pt, J = 9.8, 8.3 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.86 (1H, pt, J = 9.4, 8.3 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.83-3.74 (3H, m, H-5', H-6'a,b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 158.0 (C-3), 151.9 (C-6), 137.9, 137.6, 137.2, 128.7-127.9 (Ar), 127.3, 125.5 (C-4, C-5), 89.5, 82.8, 80.0, 78.5, 77.6 (C-1' – C-5'), 75.9, 75.4, 73.7 (3 × PhCH<sub>2</sub>), 68.5 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 542.2286; C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 564.2105; C<sub>62</sub>H<sub>62</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>Na<sup>+</sup> [2M+Na]<sup>+</sup> 1105.4318; mért: [M+H]<sup>+</sup> 542.2291; [M+Na]<sup>+</sup> 564.2106; [2M+Na]<sup>+</sup> 1105.4318.

### 2-(2'-Amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-O-benzil-β-D-glükopiranozil)-piridin (152a)

A 151a piridint (0.19 g, 0.35 mmol) és Zn port (0.69 g, 10.55 mmol, 30 ekv.) víz (5 ml) és THF (10 ml) elegyében szuszpendáltam. A heterogén elegyet jeges vízben lehűtöttem és tömény sósavat (0.7 ml, 8.14 mmol, 23 ekv.) adtam hozzá. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertettem, míg VVK alapján (EtOAc-hexán = 1:1) a kiindulási anyag át nem alakult (1 óra). A reakcióelegyhez ezt követően telített NaHCO<sub>3</sub> oldatot (50 ml) adtam. Az oldhatatlan szerves sót és a cinkfelesleget kiszűrtem, a szűrletet diklórmetánnal extraháltam (2 × 50 ml). Az egyesített szerves fázist vízzel (50 ml) és sós vízzel extraháltam (50 ml), MgSO<sub>4</sub>-on szárítottam, szűrtem, csökkentett nyomáson bepárooltam. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5) halványsárga amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 114 mg (64%). R<sub>f</sub> = 0.34 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). [α]<sub>D</sub> = +30 (c 0.5, CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.56 (1H, ddd, J = 4.9, 1.8, 1.0 Hz, H-6), 7.70 (1H, td, J = 7.7, 1.8 Hz, H-4), 7.47 (1H, ddd, J = 7.7, 1.8, 1.0 Hz, H-3), 7.37-7.20 (16H, m, Ar, H-5), 5.01, 4.80 (2 × 1H, 2 d, J = 11.4 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.84, 4.63 (2 × 1H, 2 d, J = 10.7 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.62, 4.56 (2 × 1H, 2 d, J = 12.2 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.27 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-1'), 3.80-3.75 (3H, m, H-4', H-6'a,b), 3.72-3.68 (1H, m, H-5'), 3.62 (1H, pt, J = 9.2, 9.2 Hz, H-3'), 3.22 (1H, pt, J = 9.7, 9.6 Hz, H-2'), 1.65 (2H, s, NH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 158.7 (C-2), 148.9 (C-6), 138.7, 138.3, 138.2 (Ar), 137.0 (C-4), 128.6-127.7 (Ar), 123.2, 122.7 (C-3, C-5), 87.0, 83.0, 79.8, 78.9 (C-1', C-3' – C-5'), 75.5, 75.0, 73.6 (3 × PhCH<sub>2</sub>), 69.4 (C-6'), 57.2 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 533.2410; mért: 533.2411.

### 2-(2'-Amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-*O*-benzil-β-D-glükopiranozil)-pirazin (152d)

A **151d** pirazint (0.10 g, 0.19 mmol) és Zn port (0.12 g, 1.84 mmol, 10 ekv.) víz (2.5 ml) és THF (5 ml) elegyében szuszpendáltam. A heterogén elegyhez keveretetés közben fecskendőpumpa segítségével 1 M-os sósav oldatot (1.5 ml, 1.50 mmol, 8 ekv.) csepegtettem be 1 óra alatt. A reakcióelegyet tovább kevertettem szobahőmérsékleten, míg VRK alapján (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5) a kiindulási anyag át nem alakult (2 óra). A reakcióelegyhez ezt követően telített NaHCO<sub>3</sub> oldatot (25 ml) adtam. Az oldhatatlan szerves részeket és a cinkfelesleget kiszűrtem, a szűrletet diklórmetánnal extraháltam (2 × 25 ml). Az egyesített szerves fázist vízzel (25 ml) és sós vízzel extraháltam (25 ml), MgSO<sub>4</sub>-on szárítottam, szűrtem, csökkentett nyomáson bepároltam. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5) halványsárga szirupot kaptam. Kitermelés: 6.8 mg (7%). R<sub>f</sub> = 0.23 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). [α]<sub>D</sub> = +19 (c 0.1, CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.77 (1H, d, J = 1.0 Hz, H-3), 8.53-8.52 (2H, m, H-5, H-6), 7.35-7.21 (15H, m, Ar), 5.03, 4.78 (2 × 1H, 2 d, J = 11.4 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.85, 4.64 (2 × 1H, 2 d, J = 10.8 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.61, 4.56 (2 × 1H, 2 d, J = 12.3 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.31 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-1'), 3.81-3.73 (2H, m, H-6'a,b), 3.77 (1H, pt, J = 9.8, 8.5 Hz, H-3' vagy H-4'), 3.73-3.69 (1H, m, H-5'), 3.60 (1H, pt, J = 9.2, 9.0 Hz, H-3' vagy H-4'), 3.25 (1H, pt, J = 9.7, 9.6 Hz, H-2'), 1.68 (2H, széles s, NH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 154.2 (C-2), 145.0, 144.3, 143.5 (C-3, C-5, C-6), 138.6, 138.2, 138.1, 129.9-127.8 (Ar), 86.9, 81.4, 80.0, 78.8 (C-1', C-3' – C-5'), 75.6, 75.0, 73.7 (3 × PhCH<sub>2</sub>), 69.2 (C-6'), 56.8 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 512.2544; C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 534.2363; mért: [M+H]<sup>+</sup> 512.2541, [M+Na]<sup>+</sup> 534.2359.

### 2-(2'-Dezoxi-2'-nitro-β-D-glükopiranozil)-piridin (153a)

Az **5.1.8.** általános eljárás alapján **151a** piridinszármazékból (0.30 g, 0.55 mmol) készült. Reakcióidő: 0.5 óra. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 128 mg (85%). R<sub>f</sub> = 0.53 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 4:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 8.53 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-6), 7.85 (1H, t, J = 7.7 Hz, H-4), 7.54 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-3), 7.41-7.38 (1H, m, H-5), 4.95 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-1'), 4.74 (1H, pt, J = 10.1, 9.9 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.21 (1H, pt, J = 9.1, 8.7 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.92-3.89 (1H, m, H-6'a), 3.76 (1H, dd, J = 12.0, 4.2 Hz, H-6'b), 3.62-3.55 (2H, m, H-2' vagy H-3' vagy H-4', H-5'); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 156.4 (C-2), 150.2 (C-6), 138.9 (C-4), 125.6, 124.4 (C-3, C-5), 92.7, 82.7, 80.7, 76.4, 71.1 (C-1' – C-5'), 62.4 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 293.0744; mért: 293.0744.

### 2-(2'-Dezoxi-2'-nitro-β-D-glükopiranozil)-kinolin (153b)

Az **5.1.8.** általános eljárás alapján a **151b** kinolinszármazékból (83 mg, 0.14 mmol) készült. Reakcióidő: 1 óra. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 31 mg (76%). R<sub>f</sub> = 0.19 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 8.36, 7.70 (2 × 1H, 2 d, J = 8.5 Hz mindkettőben, H-3, H-4), 8.00, 7.93 (2 × 1H, 2 d, J = 7.9 Hz mindkettőben, H-5, H-8), 7.77, 7.61 (2 × 1H, 2 t, J = 7.9 Hz mindkettőben, H-6, H-7), 5.14 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-1'), 4.90 (1H, pt, J = 10.1, 10.0 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.27 (1H, pt, J = 9.7, 9.0 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.96 (1H, dd, J = 12.2, < 1 Hz, H-6'a), 3.80 (1H, dd, J = 12.2, 4.7 Hz, H-6'b), 3.69-3.66 (1H, m, H-5'), 3.61 (1H, pt, J = 9.2, 9.1 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 157.2, 148.3 (C-2, C-8a), 138.9, 131.2, 129.7, 129.0, 128.4, 121.2 (C-3 – C-8), 129.5 (C-4a), 92.3, 82.9, 81.1, 76.6, 71.2 (C-1' – C-5'), 62.5 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 343.0901; mért: 343.0900.

### 2-(2'-Dezoxi-2'-nitro-β-D-glükopiranozil)-pirimidin (153c)

Az **5.1.8.** általános eljárás alapján a **151c** pirimidinszármazékból (0.10 g, 0.18 mmol) készült. Reakcióidő: 0.5 óra. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 49 mg (98%). R<sub>f</sub> = 0.52 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 2:1). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 8.99 (2H, d, J = 5.0 Hz, H-4, H-6), 7.70 (1H, t, J = 5.0 Hz, H-5), 5.24 (1H, d, J = 10.1 Hz, H-1'), 4.85 (1H, pt, J = 10.1, 10.0 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.20 (1H, pt, J = 10.0, 9.9 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.96 (1H, dd, J = 12.2, 2.1 Hz, H-6'a), 3.76 (1H, dd, J = 12.2, 5.5 Hz, H-6'b), 3.68 (1H, ddd, J = 9.5, 5.5, 2.1 Hz, H-5'), 3.52 (1H, pt, J = 9.9, 9.5 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 165.2 (C-2), 159.0 (C-4, C-6), 122.8 (C-5), 91.2, 82.9, 80.8, 76.3, 71.0 (C-1' – C-5'),

62.4 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 294.0697; mért: 294.0698.

### 2-(2'-Dezoxi-2'-nitro-β-D-glükopiranozil)-pirazin (153d)

Az 5.1.8. általános eljárás alapján a 151d pirazinszármazékból (0.30 g, 0.55 mmol) készült. Reakcióidő: 0.5 óra. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 117 mg (78%). R<sub>f</sub> = 0.48 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 4:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 8.83 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-3), 8.60 (1H, d, J = 2.6 Hz, H-6), 8.57 (1H, dd, J = 2.6, 1.5 Hz, H-5), 5.10 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-1'), 4.81 (1H, pt, J = 10.0, 10.0 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.21 (1H, pt, J = 10.0, 9.7 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.93 (1H, dd, J = 12.2, 2.1 Hz, H-6'a), 3.76 (1H, dd, J = 12.2, 5.4 Hz, H-6'b), 3.64 (1H, ddd, J = 10.0, 5.4, 2.1 Hz, H-5'), 3.54 (1H, pt, J = 9.4, 9.3 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 152.9 (C-2), 146.2, 145.5, 145.2 (C-3, C-5, C-6), 91.6, 82.9, 78.6, 76.5, 71.1 (C-1' - C-5'), 62.4 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 294.0697; mért: 294.0698.

### 3-(2'-Dezoxi-2'-nitro-β-D-glükopiranozil)-piridazin (153e)

Az 5.1.8. általános eljárás alapján a 151e piridazinszármazékból (0.30 g, 0.55 mmol) készült. Reakcióidő: 0.5 óra. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 133 mg (89%). R<sub>f</sub> = 0.39 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 4:1). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 9.17 (1H, d, J = 4.9 Hz, H-6), 8.00 (1H, dd, J = 8.6, 1.4 Hz, H-4), 7.79 (1H, dd, J = 8.6, 4.9 Hz, H-5), 5.22 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-1'), 4.82 (1H, pt, J = 10.1, 10.0 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.25 (1H, pt, J = 10.0, 9.9 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 3.94 (1H, dd, J = 12.2, 2.1 Hz, H-6'a), 3.77 (1H, dd, J = 12.2, 5.3 Hz, H-6'b), 3.67 (1H, ddd, J = 9.8, 5.3, 2.1 Hz, H-5'), 3.57 (1H, pt, J = 9.8, 9.5 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 160.3 (C-3), 153.0 (C-6), 129.7, 128.2 (C-4, C-5), 91.9, 82.9, 79.2, 76.3, 71.0 (C-1' - C-5'), 62.4 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 294.0697; mért: 294.0698.

### 2-(2'-Amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-piridin hidroklorid (154a)

**A módszer:** Az 5.1.8. általános eljárás alapján a 152a piridinszármazékból (65 mg, 0.13 mmol) készült. Reakcióidő: 1 óra. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 7:3) fehér amorf anyag. Kitermelés: 15 mg (42%).

**B módszer:** A 152a piridinszármazékot (0.22 g, 0.43 mmol) és pentametil-benzolt (0.58 g, 3.88 mmol, 9 ekv.) vízmentes diklórmetánban oldottam (22 ml) és az oldatot lehűtöttem -78 °C-ra. A lehűtött oldathoz kevertetés közben 5 perc alatt BCl<sub>3</sub> 1 M-os diklórmetános oldatát (1.72 ml, 1.72 mmol, 4 ekv.) csepegtettem. A reakcióelegyet ezen a hőmérsékleten kevertetem tovább, míg VRK alapján (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) a kiindulási anyag át nem alakult (0.5 óra). Ezután a reakciót MeOH (10 ml) hozzáadásával leállítottam és hagytam az elegyet szobahőmérsékletűre melegedni, majd csökkentett nyomáson bepároltam. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 7:3) fehér amorf anyag. Kitermelés: 113 mg (95%). R<sub>f</sub> = 0.23 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 7:3). [α]<sub>D</sub> = +84 (c 0.5, MeOH). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 8.57 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-6), 7.90 (1H, td, J = 7.8, 1.7 Hz, H-4), 7.72 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-3), 7.41 (1H, dd, J = 7.5, 5.0 Hz, H-5), 4.57 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-1'), 3.94 (1H, dd, J = 12.1, 1.8 Hz, H-6'a), 3.76 (1H, dd, J = 12.1, 4.9 Hz, H-6'b), 3.66 (1H, pt, J = 9.0, 8.9 Hz, H-3'), 3.54-3.45 (2H, m, H-4', H-5'), 3.21 (1H, pt, J = 10.0, 9.9 Hz, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 158.7 (C-2), 149.6 (C-6), 139.1 (C-4), 125.1, 123.9 (C-3, C-5), 82.5, 78.7, 76.4, 71.6 (C-1', C-3' - C-5'), 62.7 (C-6'), 57.6 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 241.1183; C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 263.1001; mért: [M+H]<sup>+</sup> 241.1183; [M+Na]<sup>+</sup> 263.1002.

### 2-(2'-Amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-kinolin (154b)

A 153b kinolint (0.10 mg, 0.33 mmol) és Sn port (1.17 g, 9.82 mmol, 30 ekv.) víz (2.5 ml) és THF (5 ml) elegyében szuszpendáltam. A heterogén elegyet jeges vízben lehűtöttem és tömény sósavat (0.85 ml, 9.88 mmol, 30 ekv.) adtam hozzá. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertetem tovább, míg VRK alapján (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 4:1) a kiindulási anyag át nem alakult (1 nap). Az elegyet ezt követően 2 M-os NaOH oldattal enyhén lúgosra állítottam, majd telített NH<sub>4</sub>Cl oldattal semlegesítettem. A reakcióelegyet csökkentett nyomáson teljesen bepároltam. A maradékhoz metanol (20 ml) adtam és az oldhatatlan szeretlen sókat és az önfelesleget kiszűrtem, a szűrletet vákuumban bepároltam.

Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) halványsárga amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 28 mg (29%). R<sub>f</sub> = 0.11 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 4:1). [α]<sub>D</sub> = -11 (c 0.1, MeOH). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 8.34 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-4), 8.06 (1H, dd, J = 8.5, 1.2 Hz, H-8), 7.92 (1H, dd, J = 8.2, 1.4 Hz, H-5), 7.76 (1H, ddd, J = 8.5, 6.8, 1.4 Hz, H-7), 7.71 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-3), 7.59 (1H, ddd, J = 8.2, 6.8, 1.2 Hz, H-6), 4.50 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-1'), 3.94 (1H, dd, J = 12.2, 1.3 Hz, H-6'a), 3.79 (1H, ddd, J = 12.2, 3.2, 1.3 Hz, H-5'), 3.56-3.50 (3H, m, H-3', H-4', H-6'b), 3.12 (1H, pt, J = 9.5, 9.4 Hz, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 160.1, 148.3 (C-2, C-8a), 138.7, 131.0, 129.6, 129.0, 128.0, 121.7 (C-3 – C-8), 129.4 (C-4a), 83.3, 82.6, 79.1, 71.7 (C-1', C-3' – C-5'), 62.9 (C-6') 58.3 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 313.1159; C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Na<sup>+</sup> [2M+Na]<sup>+</sup> 603.2425; mért: [M+Na]<sup>+</sup> 313.1158; [2M+Na]<sup>+</sup> 603.2425.

### 2-(2'-Amino-2'-deoxi-β-D-glükopiranozil)-pirimidin (154c)

A **153c** pirimidint (0.11 g, 0.41 mmol) és 10%-os Pd(C) katalizátort (56 mg) vízmentes etanolban (11 ml) szuszpendáltam és Ar gázt buborékolattam át rajta. A reakcióelegyet ezután H<sub>2</sub> gázzal telítettem és H<sub>2</sub> atmoszféra alatt forráshőmérsékleten kevertem, míg VRK alapján (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 3:2) a kiindulási anyag át nem alakult. A reakció lejátszódását követően (2 óra) a katalizátort celitágyon kiszűrtem és metanollal mostam. A szűrletet csökkentett nyomáson bepároltam. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 3:2) fehér amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 37 mg (38%). R<sub>f</sub> = 0.10 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 3:2). [α]<sub>D</sub> = +22 (c 0.1, MeOH). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 8.85 (2H, d, J = 4.9 Hz, H-4, H-6), 7.48 (1H, t, J = 4.9 Hz, H-5), 4.42 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-1'), 3.87 (1H, dd, J = 12.1, 1.5 Hz, H-6'a), 3.73 (1H, dd, J = 12.1, 4.5 Hz, H-6'b), 3.50 (1H, pt, J = 9.5, 9.0 Hz, H-3' vagy H-4'), 3.50-3.45 (1H, m, H-5'), 3.44 (1H, pt, J = 9.2, 9.0 Hz, H-3' vagy H-4'), 3.08 (1H, pt, J = 9.5, 9.4 Hz, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 167.7 (C-2), 158.8 (C-4, C-6), 122.2 (C-5), 83.8, 82.6, 79.3, 71.4 (C-1', C-3' – C-5'), 62.8 (C-6'), 57.6 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 264.0955; mért: 264.0957.

### 2-(2'-Amino-2'-deoxi-β-D-glükopiranozil)-pirazin (154d)

A **153d** pirazint (0.12 g, 0.43 mmol) és 10%-os Pd(C) katalizátort (60 mg) vízmentes etanolban (12 ml) szuszpendáltam és Ar gázt buborékolattam át rajta. A reakcióelegyet ezután H<sub>2</sub> gázzal telítettem és H<sub>2</sub> atmoszféra alatt forráshőmérsékleten kevertem, míg VRK alapján (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 3:2) a kiindulási anyag át nem alakult. A reakció lejátszódását követően (6 óra) a katalizátort celitágyon kiszűrtem, metanollal mostam. A szűrletet csökkentett nyomáson bepároltam. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 7:3) fehér amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 68 mg (66%). R<sub>f</sub> = 0.15 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 3:2). [α]<sub>D</sub> = +41 (c 0.5, MeOH). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 8.79 (1H, d, J = 1.3 Hz, H-3), 8.62 (1H, dd, J = 2.4, 1.3 Hz, H-5), 8.57 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 4.38 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd, J = 12.1, 1.7 Hz, H-6'a), 3.73 (1H, dd, J = 12.1, 5.0 Hz, H-6'b), 3.51-3.40 (3H, m, H-3', H-4', H-5'), 3.00 (1H, pt, J = 9.5, 9.4 Hz, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 155.4 (C-2), 146.0, 145.4, 145.1 (C-3, C-5, C-6), 82.6, 81.4, 79.2, 71.6 (C-1', C-3' – C-5'), 62.8 (C-6'), 58.0 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Na<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 242.1135; mért: 242.1133.

### 2-(2'-Deoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozil)-piridin (155a)

Az **5.1.9.** általános eljárás alapján a **151a** piridin (95 mg, 0.18 mmol) és benzoil-klorid (0.13 ml, 1.12 mmol, 6 ekv.) felhasználásával készült. Reakcióidő: 5 nap. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:4) fehér amorf anyag. Kitermelés: 90 mg (88%). R<sub>f</sub> = 0.38 (EtOAc-hexán = 1:2). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.60 (1H, ddd, J = 4.9, 1.5, 0.9 Hz, H-6), 8.14-7.29 (18H, m, Ar, H-3, H-4, H-5), 6.39 (1H, pt, J = 10.0, 9.7 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.76 (1H, pt, J = 9.8, 9.8 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.46 (1H, pt, J = 10.1, 10.1 Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.28 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-1'), 4.66 (1H, dd, J = 12.4, 3.1 Hz, H-6'a), 4.53 (1H, dd, J = 12.4, 5.3 Hz, H-6'b), 4.41 (1H, ddd, J = 10.1, 5.3, 3.1 Hz, H-5'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.2, 165.4, 165.2 (3 × C=O), 153.8 (C-2), 149.7 (C-6), 137.4 (C-4), 133.8 (2), 133.3, 130.1-128.4 (Ar), 124.6, 123.1 (C-3, C-5), 87.2, 79.5, 76.9, 73.3, 69.4 (C-1' – C-5'), 63.3 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 583.1711; C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 605.1531; mért: [M+H]<sup>+</sup> 583.1713; [M+Na]<sup>+</sup> 605.1532.

### 2-(2'-Dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-pirimidin (155c)

Az 5.1.9. általános eljárás alapján a 151c pirimidin (0.50 g, 0.92 mmol) és benzoil-klorid (0.65 ml, 5.60 mmol, 6 ekv.) felhasználásával készült. Reakcióidő: 30 nap. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán =1:2) fehér amorf anyag. Kitermelés: 0.24 g (45%).  $R_f = 0.34$  (EtOAc-hexán =1:2).  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.81 (2H, d,  $J = 4.8$  Hz, H-4, H-6), 7.98-7.33 (16H, m, Ar, H-5), 6.39 (1H, pt,  $J = 10.0, 9.7$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.80 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.6$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.68 (1H, pt,  $J = 10.2, 10.2$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.42 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-1'), 4.65 (1H, dd,  $J = 12.3, 3.0$  Hz, H-6'a), 4.52 (1H, dd,  $J = 12.3, 5.0$  Hz, H-6'b), 4.44 (1H, ddd,  $J = 10.0, 5.0, 3.0$  Hz, H-5');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 166.2, 165.3 (2), 162.8 (3  $\times$  C=O, C-2), 157.9 (C-4, C-6), 133.8, 133.2, 130.1-128.4 (Ar), 121.5 (C-5), 85.8, 80.4, 77.2, 73.0, 69.2 (C-1' – C-5'), 63.2 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_9\text{Na}^+$  [M+Na] $^+$  606.1483; mért: 606.1483.

### 2-(2'-Dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-pirazin (155d)

Az 5.1.9. általános eljárás alapján a 151d pirazin (50 mg, 0.092 mmol) és benzoil-klorid (64  $\mu\text{l}$ , 0.55 mmol, 6 ekv.) felhasználásával készült. Reakcióidő: 5 nap. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán =1:2) fehér amorf anyag. Kitermelés: 44 mg (82%).  $R_f = 0.14$  (EtOAc-hexán =1:2).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.83 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-3), 8.62 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-6), 8.55 (1H, dd,  $J = 2.5, 1.5$  Hz, H-5), 8.01-7.35 (15H, m, Ar), 6.38 (1H, pt,  $J = 9.4, 9.3$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.74 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.7$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.43 (1H, pt,  $J = 9.9, 9.5$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.39 (1H, d,  $J = 9.8$  Hz, H-1'), 4.68 (1H, dd,  $J = 12.3, 2.9$  Hz, H-6'a), 4.52 (1H, dd,  $J = 12.3, 5.4$  Hz, H-6'b), 4.28 (1H, ddd,  $J = 10.0, 5.4, 2.9$  Hz, H-5');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 166.2, 165.3, 165.2 (3  $\times$  C=O), 149.7 (C-2), 145.7, 144.7, 144.0 (C-3, C-5, C-6), 133.9, 133.4, 130.1-129.9, 129.5, 128.7-128.6, 128.5, 128.3 (Ar), 86.3, 77.4, 77.1, 73.1, 69.1 (C-1' – C-5'), 63.0 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_9^+$  [M+H] $^+$  584.1664;  $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_9\text{Na}^+$  [M+Na] $^+$  606.1483; mért: [M+H] $^+$  584.1659; [M+Na] $^+$  606.1477.

### 3-(2'-Dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-piridazin (155e)

Az 5.1.9. általános eljárás alapján a 151e piridazin (50 mg, 0.092 mmol) és benzoil-klorid (64  $\mu\text{l}$ , 0.55 mmol, 6 ekv.) felhasználásával készült. Reakcióidő: 10 nap. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán =1:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 52 mg (97%).  $R_f = 0.32$  (EtOAc-hexán = 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.21 (1H, d,  $J = 5.0$  Hz, H-6), 8.01-7.33 (17H, m, Ar, H-4, H-5), 6.45 (1H, pt,  $J = 9.8, 9.2$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.79 (1H, pt,  $J = 9.5, 9.5$  Hz, H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.60-5.49 (2H, m, H-1', H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.73-4.43 (3H, m, H-5', H-6'a,b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 166.2, 165.3, 165.2 (3  $\times$  C=O), 157.0 (C-3), 152.1 (C-6), 133.9, 133.4, 130.1-129.8, 129.4, 128.6-128.5, 128.4, 128.2 (Ar), 127.5, 126.2 (C-4, C-5), 86.4, 78.0, 77.0, 73.0, 69.0 (C-1' – C-5'), 62.9 (C-6'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_9\text{Na}^+$  [M+Na] $^+$  606.1483; mért: 606.1479.

### 2-(2'-Amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-piridin (156a)

A 155a piridinszármazékot (0.10 g, 0.17 mmol) és Zn port (0.11 g, 1.71 mmol, 10 ekv.) víz (5 ml) és THF (10 ml) elegyében szuszpendáltam. A heterogén elegyhez 2 M-os sósav oldatot (2.6 ml, 5.14 mmol, 30 ekv.) adtam. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertettem, míg VRK alapján ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH} = 95:5$ ) a kiindulási anyag át nem alakult (5 óra). A reakcióelegyhez telített  $\text{NaHCO}_3$  oldatot (50 ml) adtam. Az oldhatatlan szerves sót és a cinkfelesleget kiszűrtem, a szűrletet diklórmetánnal extraháltam (2  $\times$  50 ml). Az egyesített szerves fázist vízzel (25 ml) és sós vízzel (25 ml) extraháltam,  $\text{MgSO}_4$ -on szárítottam, szűrtem, csökkentett nyomáson bepárooltam. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens:  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH} = 100:1$ ) fehér amorf anyagot kaptam. Kitermelés: 36 mg (38%).  $R_f = 0.47$  ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH} = 50:1$ ).  $[\alpha]_D = -16$  (c 0.5,  $\text{CHCl}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.60 (1H, ddd,  $J = 4.9, 1.9, 0.9$  Hz, H-6), 8.01-7.25 (18H, m, Ar, H-3, H-4, H-5), 5.71 (1H, pt,  $J = 9.5, 9.5$  Hz, H-4'), 5.66 (1H, pt,  $J = 9.5, 9.5$  Hz, H-3'), 4.63 (1H, dd,  $J = 12.2, 3.1$  Hz, H-6'a), 4.53 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-1'), 4.52 (1H, dd,  $J = 12.2, 5.3$  Hz, H-6'b), 4.25 (1H, ddd,  $J = 9.4, 5.3, 3.1$  Hz, H-5'), 3.58 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.6$  Hz, H-2'), 1.71 (2H, s,  $\text{NH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 166.6, 166.3, 165.7 (3  $\times$  C=O), 157.7 (C-2), 149.1 (C-6), 137.2 (C-4), 133.4, 133.3, 133.1, 129.9-128.4 (Ar), 123.6, 122.9 (C-3, C-5), 83.9, 77.7, 76.6, 70.3 (C-1', C-3' – C-5'), 64.0 (C-6'), 56.7 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z):

számolt:  $C_{32}H_{29}N_2O_7^+$   $[M+H]^+$  553.1969;  $C_{32}H_{28}N_2O_7Na^+$   $[M+Na]^+$  575.1789; mért:  $[M+H]^+$  553.1970;  $[M+Na]^+$  575.1789.

### 2-(2'-Amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozil)-kinolin (156b)

Az 5.1.6. általános eljárás alapján a 158b kinolinszármazékból (0.12 g, 0.16 mmol) készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 83 mg (84%).  $R_f = 0.18$  (EtOAc-hexán = 1:1).  $[\alpha]_D = +30$  (c 0.5,  $CHCl_3$ ).  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.22-7.31 (21H, m, Ar, H-3 – H-8), 5.77-5.71 (2H, m, H-3', H-4'), 4.73 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-1'), 4.66 (1H, dd,  $J = 12.2, 2.8$  Hz, H-6'a), 4.54 (1H, dd,  $J = 12.2, 5.4$  Hz, H-6'b), 4.31 (1H, ddd,  $J = 9.1, 5.4, 2.8$  Hz, H-5'), 3.69 (1H, pt,  $J = 9.5, 9.1$  Hz, H-2'), 1.83 (2H, br s,  $NH_2$ );  $^{13}C$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 166.6, 166.3, 165.7 (3  $\times$  C=O), 157.9, 147.2 (C-2, C-8a), 137.4, 133.4, 133.3, 133.1, 130.0-129.6, 129.5, 129.2, 128.5-128.4, 128.0, 127.7, 127.0, 119.9 (Ar, C-3 – C-8, C-4a), 84.2, 77.6, 76.7, 70.3 (C-1', C-3' – C-5'), 63.9 (C-6'), 56.5 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $C_{36}H_{31}N_2O_7^+$   $[M+H]^+$  603.2126; mért: 603.2123.

### 2-(2'-Amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozil)-pirimidin (156c)

Az 5.1.6. általános eljárás alapján a 158c pirimidinszármazékból (90 mg, 0.14 mmol) készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens:  $CHCl_3$ -MeOH = 95:5) fehér amorf anyag. Kitermelés: 73 mg (96%).  $R_f = 0.33$  ( $CHCl_3$ -MeOH = 95:5).  $[\alpha]_D = -15$  (c 0.5,  $CHCl_3$ ).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.84 (2H, d,  $J = 4.9$  Hz, H-4, H-6), 7.99-7.30 (16H, m, Ar, H-5), 5.74 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.6$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.65 (1H, pt,  $J = 9.8, 9.6$  Hz, H-3' vagy H-4'), 4.67 (1H, d,  $J = 9.9$  Hz, H-1'), 4.60 (1H, dd,  $J = 12.2, 3.2$  Hz, H-6'a), 4.51 (1H, dd,  $J = 12.2, 5.4$  Hz, H-6'b), 4.29 (1H, ddd,  $J = 9.2, 5.4, 3.2$  Hz, H-5'), 3.88 (1H, pt,  $J = 10.0, 9.8$  Hz, H-2'), 1.46 (2H, s,  $NH_2$ );  $^{13}C$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 166.8, 166.3, 165.9, 165.6 (3  $\times$  C=O, C-2), 157.7 (C-4, C-6), 133.4, 133.3, 133.0, 130.0-129.8, 129.4, 129.2, 128.5-128.3 (Ar), 120.9 (C-5), 85.2, 77.8, 77.0, 70.4 (C-1', C-3' – C-5'), 64.2 (C-6'), 55.3 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $C_{31}H_{28}N_3O_7^+$   $[M+H]^+$  554.1922;  $C_{31}H_{27}N_3O_7Na^+$   $[M+Na]^+$  576.1741; mért:  $[M+H]^+$  554.1916;  $[M+Na]^+$  576.1734.

### 2-(2'-Amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozil)-pirazin (156d)

Az 5.1.6. általános eljárás alapján a 158d pirazinszármazékból (0.12 g, 0.18 mmol) készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens:  $CHCl_3$ -MeOH = 95:5) fehér amorf anyag. Kitermelés: 98 mg (96%).  $R_f = 0.32$  ( $CHCl_3$ -MeOH = 95:5).  $[\alpha]_D = -7$  (c 0.5,  $CHCl_3$ ).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.82 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-3), 8.58-8.56 (2H, m, H-5, H-6), 8.01-7.31 (15H, m, Ar), 5.71 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.4$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.68 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.4$  Hz, H-3' vagy H-4'), 4.65 (1H, dd,  $J = 12.3, 3.0$  Hz, H-6'a), 4.62 (1H, d,  $J = 9.8$  Hz, H-1'), 4.51 (1H, dd,  $J = 12.3, 5.3$  Hz, H-6'b), 4.28 (1H, ddd,  $J = 8.9, 5.3, 3.0$  Hz, H-5'), 3.64 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.7$  Hz, H-2'), 1.82 (2H, s,  $NH_2$ );  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 166.6, 166.2, 165.6 (3  $\times$  C=O), 153.1 (C-2), 145.1, 144.6, 143.6 (C-3, C-5, C-6), 133.5, 133.4, 133.1, 129.9-129.8, 129.7, 129.2, 129.0, 128.5-128.4 (Ar), 81.9, 77.4, 76.7, 70.0 (C-1', C-3' – C-5'), 63.7 (C-6'), 56.1 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $C_{31}H_{28}N_3O_7^+$   $[M+H]^+$  554.1922;  $C_{31}H_{27}N_3O_7Na^+$   $[M+Na]^+$  576.1741; mért:  $[M+H]^+$  554.1916;  $[M+Na]^+$  576.1735.

### 3-(2'-Amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozil)-piridazin (156e)

Az 5.1.6. általános eljárás alapján a 158e piridazinszármazékból (105 mg, 0.16 mmol) készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens:  $CHCl_3$ -MeOH = 95:5) fehér amorf anyag. Kitermelés: 78 mg (88%).  $R_f = 0.31$  ( $CHCl_3$ -MeOH = 95:5).  $[\alpha]_D = +7$  (c 0.5,  $CHCl_3$ ).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.17 (1H, d,  $J = 5.0$  Hz, H-6), 8.02-7.32 (17H, m, Ar, H-4, H-5), 5.74-5.68 (2H, m, H-3', H-4'), 4.82 (1H, d,  $J = 9.7$  Hz, H-1'), 4.65 (1H, dd,  $J = 12.2, 2.9$  Hz, H-6'a), 4.52 (1H, dd,  $J = 12.2, 5.2$  Hz, H-6'b), 4.32-4.27 (1H, m, H-5'), 3.55 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.6$  Hz, H-2'), 1.78 (2H, s,  $NH_2$ );  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 166.6, 166.3, 165.6 (3  $\times$  C=O), 160.6 (C-3), 151.5 (C-6), 133.5, 133.4, 133.2, 129.9-129.8, 129.7, 129.3, 129.0, 128.5-128.4 (Ar), 127.5, 125.8 (C-4, C-5), 82.3, 77.4, 76.7, 69.9 (C-1', C-3' – C-5'), 63.6 (C-6'), 56.7 (C-2'). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $C_{31}H_{28}N_3O_7^+$   $[M+H]^+$  554.1922;  $C_{31}H_{27}N_3O_7Na^+$   $[M+Na]^+$  576.1741; mért:  $[M+H]^+$  554.1922;  $[M+Na]^+$  576.1740.

### 2-(2'-(*tert*-Butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi- $\beta$ -D-glükopiranozil)-kinolin (157b)

Az 5.1.5. általános eljárás alapján a **154b** kinolin (25.0 mg, 0.086 mmol) és Boc<sub>2</sub>O (37.6 mg, 0.172 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 27 mg (80%). R<sub>f</sub> = 0.35 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 4:1). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  (ppm): 8.29 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-4), 8.05 (1H, dd, *J* = 8.5, 1.2 Hz, H-8), 7.90 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.4 Hz, H-5), 7.75 (1H, ddd, *J* = 8.5, 6.9, 1.5 Hz, H-7), 7.69 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3), 7.58 (1H, ddd, *J* = 8.1, 6.9, 1.2 Hz, H-6), 4.49 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-1'), 3.94 (1H, dd, *J* = 12.1, 2.3 Hz, H-6'a), 3.82 (1H, dd, *J* = 12.1, 5.2 Hz, H-6'b), 3.70-3.56 (3H, m, H-2', H-3', H-4'), 3.49 (1H, ddd, *J* = 9.5, 5.2, 2.3 Hz, H-5'), 1.00 (6H, s, 2  $\times$  CH<sub>3</sub>), 0.79 (3H, s, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  (ppm): 160.2, 157.4, 148.0 (C=O, C-2, C-8a), 138.2, 130.9, 129.2, 128.9, 127.8, 121.7 (C-3 – C-8), 129.4 (C-4a), 83.6, 82.3, 77.0, 72.0 (C-1', C-3' – C-5'), 79.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.9 (C-6'), 58.8 (C-2'), 28.4 (3  $\times$  CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 413.1683; mért: 413.1683.

### 2-(2'-(*tert*-Butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi- $\beta$ -D-glükopiranozil)-pirimidin (157c)

Az 5.1.5. általános eljárás alapján a **154c** pirimidin (60 mg, 0.25 mmol) és Boc<sub>2</sub>O (0.11 g, 0.50 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 57 mg (67%). R<sub>f</sub> = 0.37 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 4:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  (ppm): 8.81 (2H, d, *J* = 5.0 Hz, H-4, H-6), 7.55 (1H, t, *J* = 5.0 Hz, H-5), 4.51 (1H, d, *J* = 9.7 Hz, H-1'), 3.94 (1H, dd, *J* = 12.4, 1.9 Hz, H-6'a), 3.86 (1H, dd, *J* = 12.4, 4.6 Hz, H-6'b), 3.74-3.61 (4H, m, H-2' – H-5'), 1.21 (6H, s, 2  $\times$  CH<sub>3</sub>), 1.10 (3H, s, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O + 1-2 csepp CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  (ppm): 165.0 (C-2), 157.7 (C-4, C-6), 156.8 (C=O), 121.6 (C-5), 81.2, 79.7, 74.5, 69.8 (C-1', C-3' – C-5'), 80.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 60.9 (C-6'), 56.8 (C-2'), 27.6 (3  $\times$  CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 364.1479; C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>Na<sup>+</sup> [2M+Na]<sup>+</sup> 705.3066; mért: [M+Na]<sup>+</sup> 364.1474; [2M+Na]<sup>+</sup> 705.3057.

### 2-(2'-(*tert*-Butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi- $\beta$ -D-glükopiranozil)-pirazin (157d)

Az 5.1.5. általános eljárás alapján a **154d** pirazin (0.10 g, 0.42 mmol) és Boc<sub>2</sub>O (0.18 g, 0.83 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 94 mg (67%). R<sub>f</sub> = 0.37 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 4:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  (ppm): 8.72 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-3), 8.56 (1H, dd, *J* = 2.7, 1.5 Hz, H-5), 8.53 (1H, d, *J* = 2.7 Hz, H-6), 4.41 (1H, d, *J* = 9.1 Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd, *J* = 12.1, 2.2 Hz, H-6'a), 3.77 (1H, dd, *J* = 12.1, 5.1 Hz, H-6'b), 3.62-3.52 (3H, m, H-2', H-3', H-4'), 3.44 (1H, ddd, *J* = 9.0, 5.1, 2.2 Hz, H-5'), 1.22 (9H, s, 3  $\times$  CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  (ppm): 157.5, 155.3 (C=O, C-2), 145.0, 144.9, 144.8 (C-3, C-5, C-6), 82.3, 81.3, 76.6, 71.8 (C-1', C-3' – C-5'), 79.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.7 (C-6'), 58.6 (C-2'), 28.6 (3  $\times$  CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 364.1479; mért: 364.1471.

### 2-(2'-(*tert*-Butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-*O*-benzoil- $\beta$ -D-glükopiranozil)-kinolin (158b)

Az 5.1.3. általános eljárás alapján a **157b** kinolin (50 mg, 0.13 mmol) és benzoil-klorid (0.11 ml, 0.95 mmol, 7.2 ekv.) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:2) fehér amorf anyag. Kitermelés: 73 mg (81%). R<sub>f</sub> = 0.21 (EtOAc-hexán = 1:2). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.23-7.32 (21H, m, Ar, H-3 – H-8), 5.84 (1H, pt, *J* = 9.6, 9.5 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.77 (1H, dd, *J* = 10.0, 9.8 Hz, H-3' vagy H-4'), 4.98 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, NH), 4.89 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-1'), 4.67 (1H, dd, *J* = 12.2, 2.9 Hz, H-6'a), 4.52 (1H, dd, *J* = 12.2, 4.8 Hz, H-6'b), 4.36 (1H, q, *J* = 10.2 Hz, H-2'), 4.28 (1H, ddd, *J* = 9.7, 4.8, 2.9 Hz, H-5'), 0.86 (9H, s, 3  $\times$  CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 170.8, 166.4, 165.5 (3  $\times$  C=O), 157.4, 155.1, 146.5 (C=O, C-2, C-8a), 137.9, 133.5, 133.3, 133.2, 130.3-129.8, 129.4, 129.1, 128.5-128.3, 128.2, 127.9, 127.0, 119.5 (Ar, C-3 – C-8, C-4a), 82.5, 76.6, 74.7, 70.1 (C-1', C-3' – C-5'), 79.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 63.5 (C-6'), 56.1 (C-2'), 27.7 (3  $\times$  CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>41</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 725.2470; mért: 725.2473.

### 2-(2'-(*tert*-Butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-*O*-benzoil- $\beta$ -D-glükopiranozil)-pirimidin (158c)

Az 5.1.3. általános eljárás alapján a **157c** pirimidin (60 mg, 0.18 mmol) és benzoil-klorid (0.15 ml, 1.29 mmol, 7.2 ekv.) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 92 mg (80%). R<sub>f</sub> = 0.22 (EtOAc-hexán = 1:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,

CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.82 (2H, d, *J* = 4.9 Hz, H-4, H-6), 7.98-7.27 (16H, m, Ar, H-5), 5.86 (1H, pt, *J* = 9.9, 9.6 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.80 (1H, pt, *J* = 9.6, 9.4 Hz, H-3' vagy H-4'), 4.98 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, NH), 4.90 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-1'), 4.63 (1H, dd, *J* = 12.3, 3.5 Hz, H-6'a), 4.58 (1H, dd, *J* = 12.3, 5.4 Hz, H-6'b), 4.55 (1H, pt, *J* = 10.2, 9.7 Hz, H-2'), 4.30 (1H, ddd, *J* = 9.2, 5.4, 3.5 Hz, H-5'), 1.09 (9H, s, 3 × CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.7, 166.3, 165.4, 165.2 (3 × C=O, C-2), 154.6 (C=O), 157.4 (C-4, C-6), 133.4, 133.3, 133.0, 130.0-129.8, 129.7, 129.2, 129.0, 128.4-128.2 (Ar), 120.7 (C-5), 82.8, 76.7, 74.6, 70.2 (C-1', C-3' – C-5'), 79.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 64.1 (C-6'), 55.2 (C-2'), 28.0 (3 × CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>36</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 676.2266; mért: 676.2256.

### 2-(2'-(*terc*-Butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-pirazin (158d)

Az **5.1.3.** általános eljárás alapján a **157d** pirazin (90 mg, 0.26 mmol) és benzoil-klorid (0.22 ml, 1.89 mmol, 7.2 ekv.) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: EtOAc-hexán = 1:1) fehér amorf anyag. Kitermelés: 122 mg (71%). R<sub>f</sub> = 0.36 (EtOAc-hexán = 1:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.83 (1H, s, H-3), 8.55-8.53 (2H, m, H-5, H-6), 8.02-7.30 (15H, m, Ar), 5.88 (1H, d, *J* = 9.8, 9.6 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.83 (1H, d, *J* = 9.5, 9.3 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.15 (1H, d, *J* = 9.3 Hz, NH), 4.83 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-1'), 4.68 (1H, dd, *J* = 12.3, 2.9 Hz, H-6'a), 4.53 (1H, dd, *J* = 12.3, 4.9 Hz, H-6'b), 4.35 (1H, pt, *J* = 9.8, 9.7 Hz, H-2'), 4.34-4.29 (H, m, H-5'), 1.09 (9H, s, 3 × CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.8, 166.3, 165.4 (3 × C=O), 154.8, 152.4 (C=O, C-2), 144.6 (2), 143.4 (C-3, C-5, C-6), 133.5, 133.4, 133.2, 130.0-129.8, 129.7, 129.1, 129.0, 128.5-128.4 (Ar), 80.7, 76.8, 74.3, 70.0 (C-1', C-3' – C-5'), 79.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 63.5 (C-6'), 55.9 (C-2'), 28.0 (3 × CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>36</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>Na<sup>+</sup> [M+Na]<sup>+</sup> 676.2266; mért: 676.2260.

### 3-(2'-(*terc*-Butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-piridazin (158e)

A **153e** piridazinszármazékot (0.13 g, 0.48 mmol) és 10%-os Pd(C) katalizátort (65 mg) vízmentes etanolban (13 ml) szuszpendáltam és Ar gázt buborékolttam át rajta. A reakcióelegyet ezután H<sub>2</sub> gázzal telítettem és H<sub>2</sub> atmoszféra alatt forráshőmérsékleten kevertem, míg VRK alapján (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 3:2) a kiindulási anyag át nem alakult. A reakció végbemenetele után (3 óra) a katalizátort celitágyon kiszűrtem és metanollal mostam. A szűrletet csökkentett nyomáson bepároltam. A nyerstermék oszlopkromatográfiás tisztításával (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 3:2) kb. 100 mg fehér amorf anyagot kaptam, mely azonosítatlan szennyezők mellett tartalmazta a várt 3-(2'-amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-piridazint (**154e**). Ezt a keveréket víz (5 ml) és 1,4-dioxán (5 ml) elegyében oldottam, majd Boc<sub>2</sub>O-t (0.21 g, 0.96 mmol) adtam hozzá. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertettem, az átalakulást VRK segítségével (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) követtem. A reakció végbemenetele után (1 nap) a reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároltam. A nyerstermék oszlopkromatográfiás tisztításával (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) kb. 70 mg fehér amorf anyagot kaptam, mely elválaszthatatlan szennyezőkkel együtt tartalmazta a várt 3-(2'-(*terc*-butoxikarbonil)-amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-piridazint (**157e**). Ezt a keveréket vízmentes piridinben oldottam (5 ml) és benzoil-kloridot (0.2 ml, 1.72 mmol) adtam hozzá. A reakcióelegyet 60 °C-on kevertettem, a reakció előrehaladását VRK segítségével (EtOAc-hexán = 1:1) ellenőriztem. Mivel egy óra alatt az átalakulás nem volt teljes, így az elegyet szobahőmérsékletűre hűtöttem és egy újabb részlet benzoil-kloridot (0.2 ml, 1.72 mmol) adtam hozzá. A reakcióelegyet további 1 órán át 60 °C-on, majd egy éjszakán keresztül szobahőmérsékleten kevertettem. A reakcióelegyet ezután diklórmetánnal hígítottam (50 ml), telített NaHCO<sub>3</sub> oldattal (25 ml) és vízzel (25 ml) extraháltam. A szerves fázist MgSO<sub>4</sub>-on szárítottam, szűrtem, csökkentett nyomáson bepároltam. Oszlopkromatográfiás tisztítással (eluens: EtOAc-hexán = 1:1) a végtermék **158e** vegyületet fehér amorf anyagként nyertem. Kitermelés: 83 mg (27%, 3 lépésre). R<sub>f</sub> = 0.28 (EtOAc-hexán = 1:1). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.12 (1H, dd, *J* = 4.9, 1.7 Hz, H-6), 8.04-7.32 (17H, m, Ar, H-4, H-5), 5.82 (1H, pt, *J* = 9.3, 9.3 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.79 (1H, pt, *J* = 9.7, 9.5 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.12 (1H, d, *J* = 9.9 Hz, NH), 5.02 (1H, d, *J* = 10.3 Hz, H-1'), 4.67 (1H, dd, *J* = 12.3, 2.8 Hz, H-6'a), 4.50 (1H, dd, *J* = 12.3, 4.8 Hz, H-6'b), 4.30 (1H, ddd, *J* = 9.5, 4.8, 2.8 Hz, H-5'), 4.28 (1H, pt, *J* = 10.1, 10.0 Hz, H-2'), 1.05 (9H, s, 3 × CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.7, 166.2, 165.4 (3 × C=O), 159.6, 155.0 (C=O, C-3), 151.4 (C-6), 133.6, 133.4, 133.2, 130.0-129.8, 129.7, 129.1, 128.9, 128.6-128.4 (Ar), 127.3, 125.7 (C-4, C-5), 81.3, 76.7, 74.3, 69.8 (C-1', C-3' – C-5'), 80.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 63.3 (C-6'), 55.9 (C-2'), 27.9 (3 × CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:

$C_{36}H_{35}N_3O_9Na^+ [M+Na]^+$  676.2266;  $C_{72}H_{70}N_6O_{18}Na^+ [2M+Na]^+$  1329.4639; mért:  $[M+Na]^+$  676.2256;  $[2M+Na]^+$  1329.4641.

## 5.2. A C- és N-glikopiranozil-heterociklusok platinafém félszendvics komplexeinek szintézise

### 5.2.1. Általános eljárás a platinafém félszendvics komplexek előállítására

A dimer komplexet (**Ru-dimer**, **Os-dimer**, **Ir-dimer** vagy **Rh-dimer**) diklórmetánban oldottam (1 ml/10 mg dimer), hozzáadtam a megfelelő glikopiranozil-heterociklust (1.9-2.3 ekv.) és a tallium(I)-hexafluoro-foszfátot (TIPF<sub>6</sub>, 2 ekv.). A reakcióelegyhez metanolt (1 ml/10 mg dimer) is adtam, hogy ezzel elősegítsem a reakció során képződő tallium(I)-klorid (TlCl) kiválását. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertettem, míg a VRK (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) a kiindulási dimer teljes átalakulását nem mutatta (~1 óra). Ezt követően a TlCl csapadékot kiszűrtem, a szűrletről az oldószeret csökkentett nyomáson eltávolítottam. A kapott nyersteget oszlopkromatográfiával, oldószerkeletéből történő kicsapással vagy kristályosítással tisztítottam.

### 5.2.2. A C- és N-glikopiranozil-heterociklusok platinafém félszendvics komplexeinek kísérletes adatai

#### Ru-117 komplex

Az 5.2.1. általános eljárás alapján a **117** ligandum (24.9 mg, 0.034 mmol, 2.1 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TIPF<sub>6</sub> (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget kloroformban oldottam (3 ml) és dietil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 28.4 mg (76%).  $R_f = 0.38$  (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: A:B = 2:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 9.50 (s, B izomer Py-H-6), 9.26 (s, A izomer Py-H-6), 8.18-7.70, 7.60-7.28 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.19 (pt,  $J = 9.8, 9.7$  Hz, B izomer H-3'), 6.16 (pt,  $J = 9.8, 9.5$  Hz, A izomer H-2'), 6.08 (pt,  $J = 9.5, 9.5$  Hz, A izomer H-3'), 5.88 (pt,  $J = 9.7, 9.5$  Hz, A izomer H-4'), 5.86 (pt,  $J = 9.7, 9.6$  Hz, B izomer H-4'), 5.90-5.84 (m, 2  $\times$  B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.76-5.72 (m, A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, B izomer H-2'), 5.68-5.65 (m, 2  $\times$  B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.53-5.51 (m, A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.46 (d,  $J = 9.8$  Hz, A izomer H-1'), 5.35 (d,  $J = 9.8$  Hz, B izomer H-1'), 5.31-5.29 (m, 2  $\times$  A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 4.74-4.68 (m, A és B izomer H-6'a), 4.57-4.52 (m, A és B izomer H-6'b), 4.50-4.42 (m, A és B izomer H-5'), 2.78 (hept,  $J = 6.8$  Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.72 (hept,  $J = 6.8$  Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.02 (s, B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.95 (s, A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.16, 1.15, 1.12, 1.08 (4 d,  $J = 6.8$  Hz mindegyikben, A és B izomer 2  $\times$  *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 166.2, 165.8, 165.7, 165.7, 165.3, 165.2, 165.2, 164.9, 164.8, 164.7 (A és B izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 158.3 (B izomer Py-C-6), 156.6 (A izomer Py-C-6), 140.3 (B izomer Py-C-4), 140.2 (A izomer Py-C-2), 140.1 (A izomer Py-C-4), 139.1 (B izomer Py-C-2), 134.6, 134.0, 133.9, 133.8, 133.7, 133.5, 133.4, 131.1, 130.6, 130.2-128.5, 127.8 (A és B izomer Ar, Py-C-5), 125.3 (B izomer Py-C-3), 125.2 (A izomer Py-C-3), 107.0, 102.3 (B izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 104.8, 102.1 (A izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 88.7, 84.6, 83.2 (2) (A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 85.5, 85.2, 83.8, 83.6 (B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 77.8 (B izomer C-5'), 77.4 (A izomer C-5'), 73.8, 71.5, 69.8 (A izomer C-1' – C-3'), 72.8, 71.9, 71.4 (B izomer C-1' – C-3'), 68.8 (A izomer C-4'), 68.7 (B izomer C-4'), 63.0 (B izomer C-6'), 62.6 (A izomer C-6'), 31.3 (B izomer *i*-Pr-CH), 31.1 (A izomer *i*-Pr-CH), 23.1, 21.3 (A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 22.2, 22.1 (B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.8 (B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.1 (A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>51</sub>H<sub>45</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 996.1843; C<sub>53</sub>H<sub>52</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>-Cl+OMe+MeOH]<sup>+</sup> 1024.2604; mért: [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 996.1861; [M-PF<sub>6</sub>-Cl+OMe+MeOH]<sup>+</sup> 1024.2598.

#### Os-117 komplex

Az 5.2.1. általános eljárás alapján a **117** ligandum (18.4 mg, 0.025 mmol, 2 ekv.), az **Os-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TIPF<sub>6</sub> (8.8 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget kloroformban oldottam (3 ml) és dietil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerkelettel (1:2, 1 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 22.1 mg (71%).  $R_f = 0.44$  (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: A:B = 7:6. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 9.45 (d,  $J = 5.6$  Hz, A izomer Py-H-6), 9.18 (d,  $J = 5.6$  Hz, B izomer Py-H-6), 8.18-7.28 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.21-6.05, 5.90-5.84, 5.77-5.72 (m,  $J = 9.8, 9.7$  Hz, A és B izomer H-2', H-3', H-4', 4  $\times$  A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, 2  $\times$  B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.57, 5.51 (2 d,  $J =$

5.7 mindegyikben, 2 × B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.46 (d, *J* = 9.8 Hz, B izomer H-1'), 5.35 (d, *J* = 9.9 Hz, A izomer H-1'), 4.73, 4.72 (2 dd, *J* = 12.6, 2.6 Hz mindkettőben, A és B izomer H-6'a), 4.56, 4.55 (2 dd, *J* = 12.6, 5.6 Hz mindkettőben, A és B izomer H-6'b), 4.48, 4.45 (2 ddd, *J* = 9.9, 5.6, 2.6 Hz mindkettőben, A és B izomer H-5'), 2.63 (hept, *J* = 6.9 Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.57 (hept, *J* = 6.9 Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.09 (s, A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.01 (s, B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.14, 1.10, 1.05, 1.04 (4 d, *J* = 6.9 Hz mindegyikben, A és B izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 169.1, 168.8, 166.3, 165.8, 165.7, 165.3, 165.2 (2), 164.9, 164.8 (A és B izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 158.3 (B izomer Py-C-6), 156.5 (A izomer Py-C-6), 140.3 (A izomer Py-C-4), 140.1 (B izomer Py-C-2), 140.1 (B izomer Py-C-4), 139.0 (A izomer Py-C-2), 134.6, 134.0 (2), 133.8, 133.7, 133.5 (2), 133.4, 131.8-127.7 (A és B izomer Ar, Py-C-5), 125.3 (2) (A és B izomer Py-C-3), 98.2, 94.9 (A izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 95.5, 93.7 (B izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 81.0, 77.8, 77.7, 77.5, 77.4, 76.7, 75.4, 74.9, 74.8, 74.4, 73.8, 72.8, 71.8, 71.4 (2), 69.7, 68.8, 68.7 (A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1' – C-5'), 63.0 (A izomer C-6'), 62.6 (B izomer C-6'), 31.4 (A izomer *i*-Pr-CH), 31.1 (B izomer *i*-Pr-CH), 23.5, 21.3 (B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 22.5, 22.2 (A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.7 (A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.0 (B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (*m/z*): számolt: C<sub>51</sub>H<sub>45</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Os<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 1086.2406; mért: 1086.2391.

### Ir-117 komplex

Az 5.2.1. általános eljárás alapján a 117 ligandum (36.4 mg, 0.050 mmol, 2 ekv.), az Ir-dimer (20.0 mg, 0.025 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (17.5 mg, 0.050 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5) citromsárga szilárd anyag. Kitermelés: 49.3 mg (80%). R<sub>f</sub> = 0.32 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: A:B = 5:2. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.95 (d, *J* = 5.5 Hz, B izomer Py-H-6), 8.78 (d, *J* = 5.5 Hz, A izomer Py-H-6), 8.22-7.78, 7.57-7.26 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.32 (pt, *J* = 9.7, 9.6 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.19 (pt, *J* = 9.7, 9.5 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.04 (pt, *J* = 9.5, 9.5 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.87 (pt, *J* = 9.8, 9.7 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.86 (pt, *J* = 9.8, 9.7 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.78 (pt, *J* = 9.7, 9.7 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.51 (d, *J* = 10.2 Hz, A izomer H-1'), 5.42 (d, *J* = 9.9 Hz, B izomer H-1'), 4.72 (dd, *J* = 12.8, 2.4 Hz, B izomer H-6'a), 4.67 (dd, *J* = 12.6, 2.4 Hz, A izomer H-6'a), 4.57 (dd, *J* = 12.8, 5.6 Hz, B izomer H-6'b), 4.53 (dd, *J* = 12.6, 4.3 Hz, A izomer H-6'b), 4.47 (ddd, *J* = 9.8, 4.3, 2.4 Hz, A izomer H-5'), 4.46 (m, B izomer H-5'), 1.61 (s, B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.50 (s, A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 169.4, 166.2, 165.8, 165.3, 165.2, 165.0 (A izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 169.2, 166.2, 165.8, 165.7, 165.6, 165.4 (B izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 153.8 (B izomer Py-C-6), 152.5 (A izomer Py-C-6), 140.8 (B izomer Py-C-4), 140.4 (A izomer Py-C-4), 140.0 (A izomer Py-C-2), 138.9 (B izomer Py-C-2), 134.4, 133.9, 133.8, 133.7, 133.6, 133.5, 133.4, 133.3, 132.0, 130.9, 130.5, 130.1-127.8 (A és B izomer Ar, Py-C-5), 125.8 (A izomer Py-C-3), 125.7 (B izomer Py-C-3), 90.3 (B izomer Cp\*), 90.0 (A izomer Cp\*), 77.7, 72.9, 71.8, 71.3, 68.8 (B izomer C-1' – C-5'), 77.3, 74.2, 71.2, 69.1, 68.7 (A izomer C-1' – C-5'), 63.0 (B izomer C-6'), 62.6 (A izomer C-6'), 8.8 (B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 8.5 (A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (*m/z*): számolt: C<sub>53</sub>H<sub>53</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub>Ir<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>-Cl+OMe+MeOH]<sup>+</sup> 1116.3253; mért: 1116.3248.

### Rh-117 komplex

Az 5.2.1. általános eljárás alapján a 117 ligandum (23.5 mg, 0.032 mmol, 2 ekv.), a Rh-dimer (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.3 mg, 0.032 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget kloroformban oldottam (3 ml) és dietil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerrel (1:2, 4 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 32.6 mg (88%). R<sub>f</sub> = 0.62 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: A:B = 3:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.96 (d, *J* = 5.4 Hz, B izomer Py-H-6), 8.76 (d, *J* = 5.4 Hz, A izomer Py-H-6), 8.22-7.79, 7.59-7.28 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.33 (pt, *J* = 10.0, 9.7 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.18 (pt, *J* = 9.6, 9.6 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.04 (pt, *J* = 9.5, 9.4 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.85 (2 pt, *J* = 9.7, 9.7 Hz mindkettőben, A és B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.74 (pt, *J* = 9.9, 9.7 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.48 (d, *J* = 10.1 Hz, A izomer H-1'), 5.37 (d, *J* = 10.0 Hz, B izomer H-1'), 4.73-4.66 (m, A és B izomer H-6'a), 4.57-4.51 (m, A és B izomer H-6'b), 4.48-4.40 (m, A és B izomer H-5'), 1.61 (s, B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.52 (s, A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.3, 166.2, 165.8, 165.7, 165.3, 165.2, 165.1, 165.0, 164.9 (A és B izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 153.6 (B izomer Py-C-6), 152.1 (A izomer Py-C-6), 140.6 (B izomer Py-C-4), 140.3 (A izomer Py-C-4), 140.1 (A izomer Py-C-2), 139.0 (B izomer Py-C-2), 134.6, 133.9, 133.8 (2), 133.7, 133.5, 133.4, 133.3, 131.4-127.8 (A és B izomer Ar, Py-C-5),

125.5 (A izomer Py-C-3), 125.2 (B izomer Py-C-3), 98.1, 98.0 (B izomer Cp\*), 97.8, 97.7 (A izomer Cp\*), 77.7, 72.8, 71.9, 71.3, 68.8 (B izomer C-1' – C-5'), 77.2, 74.2, 71.2, 69.1, 68.7 (A izomer C-1' – C-5'), 63.0 (B izomer C-6'), 62.5 (A izomer C-6'), 9.1 (B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 8.8 (A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>51</sub>H<sub>46</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Rh<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 998.1921; mért: 998.1905.

### Ru-118 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **118** ligandum (24.9 mg, 0.034 mmol, 2.1 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5) citromsárga szilárd anyag. Kitermelés: 30.3 mg (81%). R<sub>f</sub> = 0.49 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: A:B = 5:4. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.49 (d, J = 4.7 Hz, B izomer Py-H-6), 9.26 (d, J = 5.1 Hz, A izomer Py-H-6), 8.21-7.25 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.43 (pt, J = 10.1, 10.0 Hz, A izomer H-2'), 6.20 (d, J = 3.3 Hz, A izomer H-4'), 6.16 (d, J = 2.6 Hz, B izomer H-4'), 6.02-5.94 (m, B izomer H-2', H-3'), 5.84-5.75 (m, A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, A izomer H-3'), 5.67, 5.64 (2 d, J = 6.1 Hz mindegyikben, B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>) 5.52 (d, J = 6.1 Hz, A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.47 (d, J = 10.1 Hz, A izomer H-1'), 5.37 (d, J = 8.7 Hz, B izomer H-1'), 5.32, 5.27 (2 d, J = 6.1 Hz mindegyikben, A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 4.72-4.62 (m, A és B izomer H-5', H-6'a), 4.53 (dd, J = 10.3, 4.1 Hz, B izomer H-6'b), 4.44 (dd, J = 10.3, 4.0 Hz, A izomer H-6'b), 2.80 (hept, J = 6.9 Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.73 (hept, J = 6.9 Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.03 (s, B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.94 (s, A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.17, 1.15 (2 d, J = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.14, 1.09 (2 d, J = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.2, 166.1, 165.9, 165.7, 165.5 (2), 165.4, 165.3, 164.9, 164.8 (2), 164.7 (2 × 4 × C=O, 2 × OD-C-2, 2 × OD-C-5), 157.9 (B izomer Py-C-6), 156.3 (A izomer Py-C-6), 140.4 (A izomer Py-C-2), 140.3 (B izomer Py-C-4), 140.2 (A izomer Py-C-4), 139.3 (B izomer Py-C-2), 134.5, 134.2, 133.9, 133.8 (2), 133.6, 133.5 (2), 130.9-128.1 (A és B izomer Ar, Py-C-5), 125.3 (B izomer Py-C-3), 125.2 (A izomer Py-C-3), 106.8, 104.7, 102.3, 102.0 (A és B izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 88.8, 85.4 (2), 84.5, 83.6, 83.5, 83.0 (2) (A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 76.7 (B izomer C-5'), 76.3 (A izomer C-5'), 72.5 (A izomer C-3'), 72.2 (B izomer C-1'), 71.7 (A izomer C-1'), 71.3, 68.7 (B izomer C-2', C-3'), 68.3 (A izomer C-4'), 68.2 (B izomer C-4'), 66.8 (A izomer C-2'), 62.4 (B izomer C-6'), 62.1 (A izomer C-6'), 31.3 (B izomer *i*-Pr-CH), 31.1 (A izomer *i*-Pr-CH), 23.2, 21.3 (A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 22.2, 22.0 (B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.7 (B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.0 (A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>51</sub>H<sub>45</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 996.1843; mért: 996.1842.

### Os-118 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **118** ligandum (36.7 mg, 0.051 mmol, 2 ekv.), az **Os-dimer** (20.0 mg, 0.025 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (17.6 mg, 0.050 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (5 ml) és dietil-étert (10 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:2, 2 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 48.4 mg (78%). R<sub>f</sub> = 0.69 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: A:B = 3:2. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.43 (d, J = 5.6 Hz, A izomer Py-H-6), 9.22 (d, J = 5.6 Hz, B izomer Py-H-6), 8.21-7.24 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.42 (pt, J = 10.1, 10.0 Hz, B izomer H-2'), 6.20 (d, J = 3.4 Hz, B izomer H-4'), 6.17 (d, J = 2.6 Hz, A izomer H-4'), 6.06, 6.04 (2 d, J = 5.8 Hz mindegyikben, 2 × A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 6.03-5.95 (m, A izomer H-2', H-3'), 5.88-5.84 (m, B izomer és 2 × A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.80 (dd, J = 10.1, 3.4 Hz, B izomer H-3'), 5.76, 5.56, 5.53 (3 d, J = 5.8 Hz mindegyikben, 3 × B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.48 (d, J = 10.2 Hz, B izomer H-1'), 5.39 (d, J = 9.7 Hz, A izomer H-1'), 4.73-4.63 (m, A és B izomer H-5', H-6'a), 4.54 (dd, J = 10.3, 4.1 Hz, A izomer H-6'b), 4.48 (m, B izomer H-6'b), 2.63 (hept, J = 6.9 Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.57 (hept, J = 6.9 Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.10 (s, A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.00 (s, B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.13, 1.06 (2 d, J = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.10, 1.04 (2 d, J = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 169.0, 168.8, 166.2, 166.1, 165.9, 165.7, 165.6, 165.5, 165.4, 165.3, 165.0, 164.9 (A és B izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 158.1 (A izomer Py-C-6), 156.6 (B izomer Py-C-6), 140.4 (A izomer Py-C-4), 140.2 (B izomer Py-C-4), 140.1 (B izomer Py-C-2), 139.1 (A izomer Py-C-2), 134.5, 134.2, 133.9, 133.8 (2), 133.6, 133.5 (2), 131.6-128.0 (A és B izomer Ar, Py-C-5), 125.4 (A izomer Py-C-3), 125.3 (B izomer Py-C-3), 97.9, 94.9 (A izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 95.6, 93.7 (B izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 80.9, 78.0, 77.3, 76.7, 76.6, 76.3, 75.3, 74.9 (2), 74.5, 72.4, 72.1, 71.7, 71.3, 68.7, 68.4, 68.3, 66.8 (A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1' – C-5'), 62.4 (A izomer C-6'), 62.2 (B izomer C-6'), 31.3 (A izomer *i*-Pr-CH), 31.0 (B izomer *i*-Pr-CH), 23.5, 21.3 (B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 22.6, 22.1 (A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.6 (A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 17.9 (B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>51</sub>H<sub>45</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Os<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 1086.2406; mért: 1086.2390.

### Ir-118 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **118** ligandum (36.7 mg, 0.051 mmol, 2 ekv.), az **Ir-dimer** (20.0 mg, 0.025 mmol) és  $\text{TIPF}_6$  (17.5 mg, 0.050 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (5 ml) és dietil-étert (10 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem,  $\text{CHCl}_3$ - $\text{Et}_2\text{O}$  oldószerkeleggyel (1:1, 2 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 47.5 mg (77%).  $R_f = 0.60$  ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: A:B = 2:1.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.94 (d,  $J = 5.5$  Hz, B izomer Py-H-6), 8.79 (d,  $J = 5.5$  Hz, A izomer Py-H-6), 8.22-7.79, 7.69-7.24 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.54 (pt,  $J = 10.2, 10.1$  Hz, A izomer H-2'), 6.19 (dd,  $J = 3.3, 1.0$  Hz, A izomer H-4'), 6.17 (dd,  $J = 3.3, 1.0$  Hz, B izomer H-4'), 6.05 (pt,  $J = 10.1, 9.8$  Hz, B izomer H-2'), 5.94 (dd,  $J = 10.1, 3.3$  Hz, B izomer H-3'), 5.75 (dd,  $J = 10.1, 3.3$  Hz, A izomer H-3'), 5.50 (d,  $J = 10.2$  Hz, A izomer H-1'), 5.44 (d,  $J = 9.8$  Hz, B izomer H-1'), 4.74-4.42 (m, A és B izomer H-5', H-6'a,b), 1.62 (s, B izomer  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 1.51 (s, A izomer  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 169.4, 166.1, 165.7, 165.5, 165.3, 165.1 (A izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 169.2, 166.2, 165.7, 165.6, 165.5, 165.4 (B izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 153.5 (B izomer Py-C-6), 152.3 (A izomer Py-C-6), 140.8 (B izomer Py-C-4), 140.5 (A izomer Py-C-4), 140.2 (A izomer Py-C-2), 139.2 (B izomer Py-C-2), 134.3, 134.2, 133.8 (2), 133.7, 133.6, 133.5, 133.4, 131.7, 130.7-128.2 (A és B izomer Ar, Py-C-5), 125.9 (A izomer Py-C-3), 125.7 (B izomer Py-C-3), 90.3 (B izomer  $\text{Cp}^*$ ), 90.0 (A izomer  $\text{Cp}^*$ ), 76.6, 72.1, 71.5, 68.5, 68.2 (B izomer C-1' – C-5'), 76.2, 72.8, 71.4, 68.3, 66.1 (A izomer C-1' – C-5'), 62.4 (B izomer C-6'), 62.2 (A izomer C-6'), 8.8 (B izomer  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 8.5 (A izomer  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{ClN}_3\text{O}_{10}\text{Ir}^+ [\text{M-PF}_6]^+$  1088.2491; mért: 1088.2492.

### Rh-118 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **118** ligandum (47.0 mg, 0.065 mmol, 2 ekv.), a **Rh-dimer** (20.0 mg, 0.034 mmol) és  $\text{TIPF}_6$  (22.6 mg, 0.065 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (6 ml) és dietil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem,  $\text{CHCl}_3$ - $\text{Et}_2\text{O}$  oldószerkeleggyel (1:2, 2 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 63.0 mg (85%).  $R_f = 0.29$  ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: A:B = 9:2.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.95 (d,  $J = 5.4$  Hz, B izomer Py-H-6), 8.81 (d,  $J = 5.3$  Hz, A izomer Py-H-6), 8.22-7.24 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.55 (pt,  $J = 10.2, 10.1$  Hz, A izomer H-2'), 6.19 (d,  $J = 3.4$  Hz, A izomer H-4'), 6.16 (d,  $J = 3.3$  Hz, B izomer H-4'), 6.02 (pt,  $J = 10.1, 9.7$  Hz, B izomer H-2'), 5.94 (dd,  $J = 10.1, 3.3$  Hz, B izomer H-3'), 5.76 (dd,  $J = 10.1, 3.4$  Hz, A izomer H-3'), 5.47 (d,  $J = 10.2$  Hz, A izomer H-1'), 5.40 (d,  $J = 9.7$  Hz, B izomer H-1'), 4.71-4.40 (m, A és B izomer H-5', H-6'a,b), 1.61 (s, B izomer  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 1.52 (s, A izomer  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 166.2, 165.8, 165.6, 165.4 (2), 164.9 (B izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 166.1, 165.7, 165.5, 165.3, 165.2, 165.0 (A izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 153.5 (B izomer Py-C-6), 152.2 (A izomer Py-C-6), 140.6 (B izomer Py-C-4), 140.4 (A izomer Py-C-4), 140.1 (A izomer Py-C-2), 139.2 (B izomer Py-C-2), 134.5, 134.2, 133.8 (2), 133.6, 133.5 (2), 131.2-128.1 (A és B izomer Ar, Py-C-5), 125.5 (A izomer Py-C-3), 125.2 (B izomer Py-C-3), 98.1, 98.0 (B izomer  $\text{Cp}^*$ ), 97.8, 97.7 (A izomer  $\text{Cp}^*$ ), 76.6, 72.2, 71.5, 68.5, 68.3 (B izomer C-1' – C-5'), 76.1, 72.8, 71.4, 68.3, 66.2 (A izomer C-1' – C-5'), 62.4 (B izomer C-6'), 62.1 (A izomer C-6'), 9.0 (B izomer  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ), 8.8 (A izomer  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{ClN}_3\text{O}_{10}\text{Rh}^+ [\text{M-PF}_6]^+$  998.1921; mért: 998.1920.

### Ru-119 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **119** ligandum (97 mg, 0.164 mmol, 2 ekv.), a **Ru-dimer** (50 mg, 0.082 mmol) és  $\text{TIPF}_6$  (57 mg, 0.163 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens:  $\text{CHCl}_3$ -MeOH = 9:1) citromsárga szilárd anyag. Kitermelés: 140 mg (85%).  $R_f = 0.67$  ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: A:B = 3:2.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.46 (d,  $J = 4.1$  Hz, B izomer Py-H-6), 9.26 (d,  $J = 4.2$  Hz, A izomer Py-H-6), 8.18-7.73, 7.60-7.32 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.11 (pt,  $J = 9.1, 9.1$  Hz, A izomer H-2'), 6.06-6.02 (m, A és B izomer H-3'), 5.86 (d,  $J = 5.4$  Hz, B izomer *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.80-5.76 (m, A és B izomer *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.74 (pt,  $J = 9.3, 9.1$  Hz, B izomer H-2'), 5.65, 5.63 (2 d,  $J = 6.1$  Hz mindegyikben, B izomer *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.61-5.53 (m, A és B izomer H-4'), 5.53 (d,  $J = 5.4$  Hz, A izomer *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.37-5.35 (m, A izomer *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.28 (d,  $J = 9.1$  Hz, A izomer H-1'), 5.24 (d,  $J = 9.1$  Hz, B izomer H-1'), 4.64 (dd,  $J = 11.8, 5.1$  Hz, B izomer H-5' <sub>ekv</sub>), 4.60 (dd,  $J = 11.8, 5.4$  Hz, A izomer H-5' <sub>ekv</sub>), 3.87 (pt,  $J = 10.9, 10.1$  Hz, A és B izomer H-5' <sub>ax</sub>), 2.80 (hept,  $J = 6.9$  Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.75 (hept,  $J = 6.9$  Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.04 (s, B izomer  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 1.99 (s, A izomer  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 1.19-1.11 (m, A és B izomer 2 × *i*-Pr-

CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 165.7, 165.6 (2), 165.5, 165.4, 165.3, 165.2, 164.9, 164.7, 164.6 (A és B izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 157.9 (B izomer Py-C-6), 157.0 (A izomer Py-C-6), 140.4 (B izomer Py-C-4), 140.3 (A izomer Py-C-4), 140.0 (A izomer Py-C-2), 139.3 (B izomer Py-C-2), 134.4, 133.9, 133.8 (2), 133.7, 133.5, 130.8-128.0 (A és B izomer Ar, Py-C-5), 125.2 (B izomer Py-C-3), 125.1 (A izomer Py-C-3), 106.3, 104.9, 102.4, 102.1 (A és B izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 88.4, 86.0, 85.1, 84.3, 83.5, 83.4, 83.3, 83.1 (A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 73.1, 72.1, 71.9, 71.8, 70.5, 69.7, 69.5, 69.0 (A és B izomer C-1' – C-4'), 67.8, 67.4 (A és B izomer C-5'), 31.2, 31.0 (A és B izomer *i*-Pr-CH), 23.1, 22.4, 21.8, 21.1 (A és B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.6, 18.1 (A és B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>43</sub>H<sub>39</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 862.1473; C<sub>45</sub>H<sub>46</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>-Cl+OMe+MeOH]<sup>+</sup> 890.2234; mért: [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 862.1470; [M-PF<sub>6</sub>-Cl+OMe+MeOH]<sup>+</sup> 890.2231.

### Os-119 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **119** ligandum (15.0 mg, 0.025 mmol, 2 ekv.), az **Os-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.8 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (3 ml) és dietil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:2, 2 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 23.3 mg (84%). R<sub>f</sub> = 0.34 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: A:B = 7:5. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.40 (d, *J* = 5.6 Hz, A izomer Py-H-6), 9.22 (d, *J* = 5.6 Hz, B izomer Py-H-6), 8.17-7.32 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.11 (pt, *J* = 9.0, 9.0 Hz, A izomer H-2' vagy H-3'), 6.08-6.03 (m, A izomer és B izomer H-2' vagy H-3', *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.91 (d, *J* = 5.8 Hz, B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.86, 5.84 (2 d, *J* = 6.2 Hz mindegyikben, 2 × A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.76 (pt, *J* = 9.1, 9.0 Hz, B izomer H-2' vagy H-3'), 5.75 (m, A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.64 (d, *J* = 5.8 Hz, B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.62-5.51 (m, A és B izomer H-4', B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.30 (d, *J* = 9.7 Hz, B izomer H-1'), 5.25 (d, *J* = 9.0 Hz, A izomer H-1'), 4.66 (dd, *J* = 11.7, 5.2 Hz, A izomer H-5'<sub>ekv</sub>), 4.60 (dd, *J* = 11.4, 5.5 Hz, B izomer H-5'<sub>ekv</sub>), 3.88 (pt, *J* = 11.4, 9.7 Hz, A izomer H-5'<sub>ax</sub>), 3.87 (pt, *J* = 11.4, 10.4 Hz, B izomer H-5'<sub>ax</sub>), 2.63 (hept, *J* = 6.9 Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.60 (hept, *J* = 6.9 Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.11 (s, A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.14, 1.12, 1.06, 1.05 (4 d, *J* = 6.9 Hz mindegyikben, A és B izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 167.0, 168.8, 165.8, 165.7 (2), 165.6, 165.5, 165.4, 165.3, 165.1 (A és B izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 158.0 (A izomer Py-C-6), 156.7 (B izomer Py-C-6), 140.3 (A izomer Py-C-4), 140.2 (B izomer Py-C-4), 140.0 (B izomer Py-C-2), 139.2 (A izomer Py-C-2), 134.5, 134.0, 133.9 (2), 133.8, 133.6, 131.5-128.0 (A és B izomer Ar, Py-C-5), 125.3 (2) (A és B izomer Py-C-3), 97.7, 94.9 (A izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 95.7, 93.9 (B izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 80.7, 78.3, 77.3, 76.7, 75.2, 74.9, 74.8, 74.4, 73.0, 72.1, 71.9, 71.8, 70.7, 69.7, 69.6, 69.0 (A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1' – C-4'), 67.9 (B izomer C-5'), 67.5 (A izomer C-5'), 31.3 (A izomer *i*-Pr-CH), 31.1 (B izomer *i*-Pr-CH), 23.4, 21.4 (B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 22.7, 22.1 (A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.6 (A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.0 (B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>43</sub>H<sub>39</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Os<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 952.2037; mért: 952.2025.

### Ir-119 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **119** ligandum (29.7 mg, 0.050 mmol, 2 ekv.), az **Ir-dimer** (20.0 mg, 0.025 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (17.5 mg, 0.050 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (5 ml) és dietil-étert (10 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:2, 1 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 34.6 mg (72%). R<sub>f</sub> = 0.44 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: A:B = 3:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.93 (d, *J* = 5.5 Hz, B izomer Py-H-6), 8.80 (d, *J* = 5.5 Hz, A izomer Py-H-6), 8.23-7.80, 7.57-7.30 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.21 (pt, *J* = 9.7, 9.5 Hz, A izomer H-2' vagy H-3'), 6.11 (pt, *J* = 9.2, 9.2 Hz, B izomer H-2' vagy H-3'), 6.00 (pt, *J* = 9.6, 9.5 Hz, A izomer H-2' vagy H-3'), 5.78 (pt, *J* = 9.2, 9.2 Hz, B izomer H-2' vagy H-3'), 5.59 (ddd, *J* = 10.1, 9.6, 5.4 Hz, B izomer H-4'), 5.51 (ddd, *J* = 10.4, 9.9, 5.4 Hz, A izomer H-4'), 5.33 (d, *J* = 10.0 Hz, A izomer H-1'), 5.29 (d, *J* = 9.3 Hz, B izomer H-1'), 4.65 (dd, *J* = 11.6, 5.4 Hz, B izomer H-5'<sub>ekv</sub>), 4.57 (dd, *J* = 11.3, 5.4 Hz, A izomer H-5'<sub>ekv</sub>), 3.87 (pt, *J* = 11.3, 10.4 Hz, A izomer H-5'<sub>ax</sub>), 3.86 (pt, *J* = 11.6, 10.1 Hz, B izomer H-5'<sub>ax</sub>), 1.63 (s, B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.52 (s, A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 169.4, 169.1, 165.8 (2), 165.7, 165.6 (3), 165.5, 165.1 (A és B izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 153.5 (B izomer Py-C-6), 152.4 (A izomer Py-C-6), 140.8 (B izomer Py-C-4), 140.5 (A izomer Py-C-4), 140.1 (A izomer Py-C-2), 139.2 (B izomer Py-C-2), 134.3, 133.8, 133.7, 133.5, 131.7, 130.8-128.1 (A és B

izomer Ar, Py-C-5), 125.9 (A izomer Py-C-3), 125.6 (B izomer Py-C-3), 90.3 (B izomer Cp\*), 90.0 (A izomer Cp\*), 73.5, 71.7, 69.5, 69.0 (A izomer C-1' – C-4'), 72.3, 72.2, 70.8, 69.2 (B izomer C-1' – C-4'), 67.8 (A izomer C-5'), 67.7 (B izomer C-5'), 8.8 (B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 8.6 (A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>45</sub>H<sub>47</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Ir<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 954.2128; mért: 954.2121.

### Rh-119 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **119** ligandum (19.1 mg, 0.032 mmol, 2 ekv.), a **Rh-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.3 mg, 0.032 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (3 ml) és dietil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 2 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 28.3 mg (87%). R<sub>f</sub> = 0.34 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: A:B = 5:2. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.95 (d, J = 5.3 Hz, B izomer Py-H-6), 8.80 (d, J = 5.3 Hz, A izomer Py-H-6), 8.21-7.82, 7.59-7.31 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.22 (pt, J = 9.6, 9.7 Hz, A izomer H-2' vagy H-3'), 6.12 (pt, J = 9.3, 9.3 Hz, B izomer H-2' vagy H-3'), 6.00 (pt, J = 9.4, 9.3 Hz, A izomer H-2' vagy H-3'), 5.75 (pt, J = 9.4, 9.3 Hz, B izomer H-2' vagy H-3'), 5.59 (ddd, J = 10.7, 9.7, 5.4 Hz, B izomer H-4'), 5.51 (ddd, J = 10.7, 9.7, 5.5 Hz, A izomer H-4'), 5.31 (d, J = 10.0 Hz, A izomer H-1'), 5.25 (d, J = 9.4 Hz, B izomer H-1'), 4.64 (dd, J = 11.6, 5.4 Hz, B izomer H-5' ekv), 4.56 (dd, J = 11.3, 5.5 Hz, A izomer H-5' ekv), 3.87 (pt, J = 11.3, 10.7 Hz, A izomer H-5' ax), 3.84 (pt, J = 11.6, 10.7 Hz, B izomer H-5' ax), 1.63 (s, B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.53 (s, A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 165.8, 165.7, 165.6 (2), 165.5 (2), 165.2, 165.1, 164.9 (2) (A és B izomer C=O, OD-C-2, OD-C-5), 153.5 (B izomer Py-C-6), 152.2 (A izomer Py-C-6), 140.6 (B izomer Py-C-4), 140.4 (A izomer Py-C-4), 140.1 (A izomer Py-C-2), 139.2 (B izomer Py-C-2), 134.5, 133.9, 133.8, 133.7, 133.5, 131.2-128.0 (A és B izomer Ar, Py-C-5), 125.5 (A izomer Py-C-3), 125.1 (B izomer Py-C-3), 98.1, 98.0 (B izomer Cp\*), 97.8, 97.7 (A izomer Cp\*), 73.5, 71.7, 69.6, 69.0 (A izomer C-1' – C-4'), 72.4, 72.2, 70.8, 69.2 (B izomer C-1' – C-4'), 67.7 (2) (A és B izomer C-5'), 9.1 (B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 8.8 (A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>43</sub>H<sub>40</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Rh<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 864.1553; mért: 864.1552.

### Ru-120 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **120** ligandum (17.9 mg, 0.038 mmol, 2.3 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) citromsárga szilárd anyag. Kitermelés: 21.7 mg (74%). R<sub>f</sub> = 0.54 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: A:B = 4:3. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.45 (d, J = 3.9 Hz, B izomer Py-H-6), 9.30 (d, J = 4.4 Hz, A izomer Py-H-6), 8.23-8.08 (m, A és B izomer Py-H-3, Py-H-4), 7.88 (m, B izomer Py-H-5), 7.80 (m, A izomer Py-H-5), 6.01-5.96, 5.82-5.69 (m, A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.75 (pt, J = 9.7, 9.6 Hz, A izomer H-2'), 5.44, (pt, J = 9.3, 9.2 Hz, B izomer H-2'), 5.40 (pt, J = 9.4, 9.0 Hz, A és B izomer H-3'), 5.24 (pt, J = 9.8, 9.2 Hz, B izomer H-4'), 5.23 (pt, J = 9.8, 9.8 Hz, A izomer H-4'), 5.03 (d, J = 10.0 Hz, A izomer H-1'), 5.00 (d, J = 8.7 Hz, B izomer H-1'), 4.30 (dd, J = 12.8, 4.8 Hz, A és B izomer H-6'a), 4.17 (dd, J = 12.8, 2.4 Hz, A és B izomer H-6'b), 3.99 (ddd, J = 10.2, 4.8, 2.4 Hz, A és B izomer H-5'), 3.03 (hept, J = 6.8 Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.91 (hept, J = 6.8 Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.23, 2.17, 2.10-2.02 (szinglettek, A és B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>), 1.36 (d, J = 6.8 Hz, A izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.30, 1.25 (2 d, J = 6.8 Hz mindegyikben, B izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 170.7, 170.6, 170.1, 170.0, 169.8, 169.6, 169.4 (2 × 4 × C=O), 164.9, 164.6 (A izomer OD-C-2, OD-C-5), 164.9, 164.7 (B izomer OD-C-2, OD-C-5), 157.6 (B izomer Py-C-6), 156.4 (A izomer Py-C-6), 140.5 (B izomer Py-C-4), 140.3 (A izomer Py-C-4), 140.3, 139.5 (A és B izomer Py-C-2), 130.8 (B izomer Py-C-5), 130.0 (A izomer Py-C-5), 125.5 (B izomer Py-C-3), 125.4 (A izomer Py-C-3), 106.4 (B izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 105.0 (A izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 102.7 (B izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 102.4 (A izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 88.2, 86.0, 85.6, 83.5, 83.2, 83.1 (A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 77.2 (B izomer C-5'), 77.0 (A izomer C-5'), 73.7, 70.9 (A izomer C-1', C-3'), 73.0, 71.2, 70.0 (B izomer C-1' – C-3'), 68.8 (A izomer C-2'), 67.7 (B izomer C-4'), 67.6 (A izomer C-4'), 61.9 (B izomer C-6'), 61.7 (A izomer C-6'), 31.3 (B izomer *i*-Pr-CH), 31.2 (A izomer *i*-Pr-CH), 22.9, 21.7 (A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 22.4, 22.0 (B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 20.8, 20.7, 20.6, 20.6, 20.5 (2 × 4 × COCH<sub>3</sub>), 18.8 (B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.3 (A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 748.1211; mért: 748.1212.

### Ru-121 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **121** ligandum (78 mg, 0.163 mmol, 2 ekv.), a **Ru-dimer** (50 mg, 0.082 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (57 mg, 0.163 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) citromsárga szilárd anyag. Kitermelés: 108 mg (74%). R<sub>f</sub> = 0.54 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: A:B = 2:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.46 (d, *J* = 4.4 Hz, B izomer Py-H-6), 9.34 (d, *J* = 4.4 Hz, A izomer Py-H-6), 8.24-8.10 (m, A és B izomer Py-H-4, Py-H-3), 7.87 (m, B izomer Py-H-5), 7.80 (m, A izomer Py-H-5), 6.01-5.95 (m, A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.85 (pt, *J* = 10.2, 10.0 Hz, A izomer H-2'), 5.82-5.71 (m, A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.57-5.55 (m, A és B izomer H-4'), 5.47 (pt, *J* = 10.0, 10.0 Hz, B izomer H-2'), 5.29 (dd, *J* = 10.0, 3.2 Hz, B izomer H-3'), 5.25 (dd, *J* = 10.0, 3.2 Hz, A izomer H-3'), 5.01 (d, *J* = 10.2 Hz, A izomer H-1'), 4.98 (d, *J* = 10.0 Hz, B izomer H-1'), 4.23-4.10 (m, A és B izomer H-5', H-6'a,b), 3.01 (hept, *J* = 6.8 Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.89 (hept, *J* = 6.8 Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.24-2.23, 2.17, 2.07-2.04 (szinglettek, A és B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>), 1.34 (d, *J* = 6.8 Hz, 2 × A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.28, 1.24 (2 d, *J* = 6.8 Hz mindkettőben, 2 × B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 170.3, 170.2, 170.1, 170.0, 169.8, 169.7 (2 × 4 × C=O), 164.8, 164.7, 164.5 (2) (A és B izomer OD-C-2, OD-C-5), 157.4 (B izomer Py-C-6), 156.5 (A izomer Py-C-6), 140.3 (B izomer Py-C-4), 140.1 (A izomer Py-C-4), 139.9 (A izomer Py-C-2), 139.2 (B izomer Py-C-2), 130.5 (B izomer Py-C-5), 129.9 (A izomer Py-C-5), 125.3 (B izomer Py-C-3), 125.2 (A izomer Py-C-3), 106.2, 102.6 (B izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 105.1, 102.2 (A izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 87.6, 85.0, 83.1, 82.9 (A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 85.7, 85.2, 83.3, 83.0 (B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 75.6 (B izomer C-5'), 75.4 (A izomer C-5'), 71.4, 71.0, 67.0 (A izomer C-1', C-3', C-4'), 71.3, 70.7, 67.1, 66.9 (B izomer C-1' - C-4'), 65.8 (A izomer C-2'), 61.4 (B izomer C-6'), 61.3 (A izomer C-6'), 31.1 (B izomer *i*-Pr-CH), 31.0 (A izomer *i*-Pr-CH), 22.6, 21.4 (A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 22.2, 21.8 (B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 20.6, 20.6, 20.5, 20.5, 20.4, 20.4 (2 × 4 × COCH<sub>3</sub>), 18.5 (B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.1 (A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (*m/z*): számolt: C<sub>33</sub>H<sub>44</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>-Cl+OMe+MeOH]<sup>+</sup> 776.1973; mért: 776.1973.

### Ru-122 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **122** ligandum (39 mg, 0.126 mmol, 2 ekv.), a **Ru-dimer** (39 mg, 0.064 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (44 mg, 0.126 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget dietil-éterrel eldörzsölve narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 80 mg (87%). Diasztereomerek aránya: 1:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 9.54 (2H, d, *J* = 5.5 Hz, 2 × Py-H-6), 8.40-8.36 (4H, m, 2 × Py-H-3, 2 × Py-H-4), 7.98-7.93 (2H, m, 2 × Py-H-5), 6.19-6.13 (2 × 2H, m, 2 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.94-5.92 (2 × 2H, m, 2 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 4.85, 4.83 (2 × 1H, 2 d, *J* = 9.8 Hz mindkettőben, 2 × H-1'), 3.92, 3.91 (2 × 1H, 2 dd, *J* = 12.1, 6.1 Hz mindkettőben, 2 × H-6'a), 3.83, 3.81 (2 × 1H, 2 pt, *J* = 9.5, 9.3 Hz mindkettőben, 2 × H-2'), 3.71, 3.70 (2 × 1H, 2 dd, *J* = 12.1, <1 Hz mindkettőben, 2 × H-6'b), 3.59-3.54 (4H, m, 2 × H-3', 2 × H-5'), 3.45, 3.45 (2 × 1H, 2 pt, *J* = 9.8, 9.5 Hz mindkettőben, 2 × H-4'), 2.91, 2.90 (2 × 1H, 2 hept, *J* = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH), 2.23 (6H, s, 2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.28-1.23 (12H, m, 2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 168.5 (2), 166.0 (2) (2 × OD-C-2, 2 × OD-C-5), 158.3, 158.3 (2 × Py-C-6), 142.0 (2) (2 × Py-C-4), 141.6, 141.5 (2 × Py-C-2), 131.1 (2) (2 × Py-C-5), 126.6, 126.5 (2 × Py-C-3), 107.3, 107.2, 103.5, 103.4 (2 × 2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 87.4, 87.2, 85.9, 85.8, 85.1, 85.0, 84.9, 84.8 (2 × 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 83.2, 83.1 (2 × C-5'), 78.8, 78.7 (2 × C-3'), 74.6 (2) (2 × C-1'), 73.3, 73.2 (2 × C-2'), 71.1 (2) (2 × C-4'), 62.6 (2) (2 × C-6'), 32.4 (2) (2 × *i*-Pr-CH), 22.8, 22.7, 22.1, 22.0 (2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.8 (2) (2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (*m/z*): számolt: C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 580.0786; C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>-Cl+OMe+MeOH]<sup>+</sup> 608.1548; mért: [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 580.0787; [M-PF<sub>6</sub>-Cl+OMe+MeOH]<sup>+</sup> 608.1545.

### Ru-123 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **123** ligandum (10.1 mg, 0.033 mmol, 2 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget izopropil-alkohol-dietil-éter oldószerkelegyből (2:5, 7 ml) átkristályosítottam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 11.9 mg (50%). Diasztereomerek aránya: 1:1. <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 9.55 (2H, d, *J* = 5.6 Hz, 2 × Py-H-6), 8.40-8.35 (4H, m, 2 × Py-H-3, 2 × Py-H-4), 7.96-7.93 (2H, m, 2 × Py-H-5), 6.19-6.13 (2 × 2H, m, 2 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.94-5.92 (2 × 2H, m, 2 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 4.78, 4.76 (2 × 1H, 2 d, *J* = 9.8 Hz mindkettőben, 2 × H-1'), 4.18, 4.15 (2 × 1H, 2 pt, *J* = 9.8, 9.4 mindkettőben, 2 × H-2'), 4.01 (2H, d, *J* = 3.2 Hz, 2 × H-4'), 3.84-3.73 (6H, m, 2 × H-5', 2 × H-6'a,b), 3.69, 3.68 (2 × 1H, 2

dd,  $J = 9.4, 3.2$  mindkettőben,  $2 \times \text{H-3}'$ ), 2.91 (2H, 2 hept,  $J = 6.9$  Hz,  $2 \times i\text{-Pr-CH}$ ), 2.23 (6H, s,  $2 \times \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 1.27-1.23 (12H, m,  $2 \times 2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm): 168.7, 168.6, 166.0, 165.9 ( $2 \times \text{OD-C-2}$ ,  $2 \times \text{OD-C-5}$ ), 158.1 (2) ( $2 \times \text{Py-C-6}$ ), 141.9 (2) ( $2 \times \text{Py-C-4}$ ), 141.6, 141.5 ( $2 \times \text{Py-C-2}$ ), 131.1 (2) ( $2 \times \text{Py-C-5}$ ), 126.5, 126.4 ( $2 \times \text{Py-C-3}$ ), 107.4, 107.3, 103.5, 103.4 ( $2 \times 2 \times p\text{-cim-C}_{\text{qAr}}$ ), 87.2, 87.1, 86.0, 85.8, 85.0 (2), 84.8, 84.7 ( $2 \times 4 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 82.0, 81.9 ( $2 \times \text{C-5}'$ ), 75.6, 75.5, 75.1, 75.0 ( $2 \times \text{C-1}'$ ,  $2 \times \text{C-3}'$ ), 70.6, 70.5, 70.2, 70.0 ( $2 \times \text{C-2}'$ ,  $2 \times \text{C-4}'$ ), 62.7 (2) ( $2 \times \text{C-6}'$ ), 32.4 (2) ( $2 \times i\text{-Pr-CH}$ ), 22.7, 22.6, 22.1, 22.0 ( $2 \times 2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ ), 18.7 (2) ( $2 \times \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $[\text{M-PF}_6]^+$  580.0786;  $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_8\text{Ru}^+$   $[\text{M-PF}_6\text{-Cl+OMe+MeOH}]^+$  608.1548; mért:  $[\text{M-PF}_6]^+$  580.0792;  $[\text{M-PF}_6\text{-Cl+OMe+MeOH}]^+$  608.1553.

### Ru-124 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **124** ligandum (9.1 mg, 0.033 mmol, 2 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és  $\text{TIPF}_6$  (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. A nyerterméket izopropil-alkohol-metanol oldószerkeletből (2:5, 7 ml) átkristályosítottam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 9.5 mg (42%). Diasztereomerek aránya: 1:1.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm): 9.53 (2H, d,  $J = 5.4$  Hz,  $2 \times \text{Py-H-6}$ ), 8.38-8.34 (4H, m,  $2 \times \text{Py-H-3}$ ,  $2 \times \text{Py-H-4}$ ), 7.95-7.92 (2H, m,  $2 \times \text{Py-H-5}$ ), 6.18-6.12 ( $2 \times 2\text{H}$ , m,  $2 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.94-5.90 ( $2 \times 2\text{H}$ , m,  $2 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.77, 4.76 ( $2 \times 1\text{H}$ , 2 d,  $J = 9.6$  Hz mindkettőben,  $2 \times \text{H-1}'$ ), 4.07, 4.06 ( $2 \times 1\text{H}$ , 2 dd,  $J = 11.1, 5.3$  Hz mindkettőben,  $2 \times \text{H-5}'_{\text{ekv}}$ ), 3.81, 3.80 ( $2 \times 1\text{H}$ , 2 pt,  $J = 9.6, 9.0$  Hz mindkettőben,  $2 \times \text{H-2}'$ ), 3.68, 3.65 ( $2 \times 1\text{H}$ , 2 ddd,  $J = 10.5, 8.9, 5.3$  Hz mindkettőben,  $2 \times \text{H-4}'$ ), 3.51 (2H, pt,  $J = 9.0, 8.9$  Hz,  $2 \times \text{H-3}'$ ), 3.47, 3.46 ( $2 \times 1\text{H}$ , 2 pt,  $J = 11.1, 10.5$  Hz mindkettőben,  $2 \times \text{H-5}'_{\text{ax}}$ ), 2.91 (2H, 2 hept,  $J = 6.8$  Hz,  $2 \times i\text{-Pr-CH}$ ), 2.22 (6H, s,  $2 \times \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 1.28-1.23 (12H, m,  $2 \times 2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm): 168.8, 168.6, 166.1, 166.0 ( $2 \times \text{OD-C-2}$ ,  $2 \times \text{OD-C-5}$ ), 158.2 (2) ( $2 \times \text{Py-C-6}$ ), 142.0 (2) ( $2 \times \text{Py-C-4}$ ), 141.6, 141.5 ( $2 \times \text{Py-C-2}$ ), 131.1 (2) ( $2 \times \text{Py-C-5}$ ), 126.6, 126.5 ( $2 \times \text{Py-C-3}$ ), 107.4 (2), 103.5, 103.4 ( $2 \times 2 \times p\text{-cim-C}_{\text{qAr}}$ ), 87.4, 87.3, 86.0, 85.9, 85.0 (2), 84.9, 84.8 ( $2 \times 4 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 79.0, 78.9 ( $2 \times \text{C-3}'$ ), 75.4, 75.3 ( $2 \times \text{C-1}'$ ), 73.5, 73.3, ( $2 \times \text{C-2}'$ ), 71.8, 71.7 ( $2 \times \text{C-5}'$ ), 70.8 (2) ( $2 \times \text{C-4}'$ ), 32.4 (2) ( $2 \times i\text{-Pr-CH}$ ), 22.7 (2), 22.0 (2) ( $2 \times 2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ ), 18.7 (2) ( $2 \times \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{ClN}_3\text{O}_5\text{Ru}^+$   $[\text{M-PF}_6]^+$  550.0680;  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_7\text{Ru}^+$   $[\text{M-PF}_6\text{-Cl+OMe+MeOH}]^+$  578.1442; mért:  $[\text{M-PF}_6]^+$  550.0672;  $[\text{M-PF}_6\text{-Cl+OMe+MeOH}]^+$  578.1432.

### Ru-126 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **126** ligandum (14.6 mg, 0.065 mmol, 2 ekv.), a **Ru-dimer** (20.0 mg, 0.033 mmol) és  $\text{TIPF}_6$  (22.8 mg, 0.065 mmol) felhasználásával készült. A nyerterméket kloroformban oldottam (3 ml) és dietil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 34.9 mg (84%).  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz, aceton- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 9.69 (1H, ddd,  $J = 5.6, 1.3, 0.8$  Hz, Py-H-6), 8.54 (1H, ddd,  $J = 7.8, 1.6, 0.8$  Hz, Py-H-3), 8.48 (1H, dt,  $J = 7.8, 1.3$  Hz, Py-H-4), 8.33-8.29 (2H, m, Ph), 8.01 (1H, ddd,  $J = 7.8, 5.6, 1.6$  Hz, Py-H-5), 7.85-7.72 (3H, m, Ph), 6.30-6.27, 6.07-6.04 ( $2 \times 2\text{H}$ , 2 m,  $4 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.03 (1H, hept,  $J = 6.9$  Hz,  $i\text{-Pr-CH}$ ), 2.31 (3H, s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 1.32, 1.30 ( $2 \times 3\text{H}$ , 2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben,  $2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz, aceton- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 168.2, 164.7 (OD-C-2, OD-C-5), 157.8 (Py-C-6), 141.6 (Py-C-4), 141.5 (Py-C-2), 134.9, 130.7, 130.3, 128.5, 125.9, 122.7 (Ph, Py-C-3, Py-C-5), 106.7, 102.9 ( $2 \times p\text{-cim-C}_{\text{qAr}}$ ), 86.9, 85.6, 84.7, 84.5 ( $4 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 32.0 ( $i\text{-Pr-CH}$ ), 22.7, 22.0 ( $2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ ), 18.8 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{ORu}^+$   $[\text{M-PF}_6]^+$  494.0556; mért: 494.0553.

### Ru-127 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **127** ligandum (23.7 mg, 0.033 mmol, 2 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és  $\text{TIPF}_6$  (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. A nyerterméket kloroformban oldottam (3 ml) és dietil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, kloroformmal (1 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 22.1 mg (59%).  $R_f = 0.21$  ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH} = 9:1$ ). Diasztereomerek aránya: A:B = 4:1.  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz, aceton- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 9.80 (d,  $J = 5.6$  Hz, A izomer Py-H-6), 9.72 (d,  $J = 5.6$  Hz, B izomer Py-H-6), 8.61-7.31 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.49-6.14 (m, A és B izomer H-2', H-3', H-4',  $p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ , B izomer H-1'), 5.95 (d,  $J = 10.3$  Hz, A izomer H-1'), 5.34 (ddd,  $J = 9.6, 4.5, 2.4$  Hz, A izomer H-5'), 5.11-5.04 (m, B izomer H-5), 5.06 (dd,  $J = 13.0, 2.4$  Hz A izomer H-6'a), 4.89 (dd,  $J = 12.8, 2.9$  Hz B izomer H-6'a), 4.84-4.77 (m, B izomer H-6'b), 4.79 (dd,  $J = 13.0, 4.5$  Hz, A izomer H-6'b), 2.98-2.81 (m, A és B

izomer *i*-Pr-CH), 2.37 (s, A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.21, 1.16 (2 d, *J* = 6.9 Hz mindkettőben, A és B izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, aceton-d<sub>6</sub>) δ (ppm) (csak A izomer): 176.6, 166.7, 166.4 (2), 165.8, 165.0 (C=O, OD-C-3, OD-C-5), 158.3 (Py-C-6), 142.0 (Py-C-4), 141.0 (Py-C-2), 134.7, 134.6, 134.5, 132.5, 130.6-129.4 (Ar, Py-C-5), 128.6 (Py-C-3), 108.6, 105.5 (*p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 86.0, 83.5, 83.0, 82.3 (*p*-cim-CH<sub>Ar</sub>) 77.8, 74.9, 71.8, 70.3, 69.7 (C-1' – C-5'), 64.0 (C-6'), 32.1 (*i*-Pr-CH), 22.7, 22.1 (A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 19.3 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>51</sub>H<sub>45</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 996.1843; mért: 996.1841.

### Ir-127 komplex

Az 5.2.1. általános eljárás alapján a **127** ligandum (18.9 mg, 0.025 mmol, 2 ekv.), az **Ir-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.8 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (3 ml) és dietil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 3 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 21.7 mg (70%). R<sub>f</sub> = 0.26 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: A:B = 6:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.91 (m, B izomer Py-H-6), 8.90 (d, *J* = 5.4 Hz, A izomer Py-H-6), 8.31-7.76, 7.54-7.18 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.30 (pt, *J* = 10.1, 10.0 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.41 (pt, *J* = 9.9, 9.7 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.33 (pt, *J* = 9.9, 9.9 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.07 (pt, *J* = 9.5, 9.5 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.86 (pt, *J* = 9.8, 9.7 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.80 (pt, *J* = 9.7, 9.6 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.36 (d, *J* = 10.2 Hz, B izomer H-1'), 5.20 (d, *J* = 10.2 Hz, A izomer H-1'), 4.73 (dd, *J* = 12.5, 2.9 Hz, A izomer H-6'a), 4.64-4.57 (m, B izomer H-6'a), 4.59 (dd, *J* = 12.5, 5.8 Hz, A izomer H-6'b), 4.54-4.41 (m, B izomer H-6'b, H-5'), 4.48 (ddd, *J* = 9.1, 5.8, 2.9 Hz, A izomer H-5'), 1.75 (s, A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.73 (s, B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) (csak A izomer): 179.0, 166.3, 165.9, 165.3, 164.9, 164.6 (4 × C=O, OD-C-3, OD-C-5), 152.8 (Py-C-6), 140.9 (Py-C-4), 139.5 (Py-C-2), 133.9, 133.8, 133.7, 133.6, 133.0, 130.4-128.0 (Ar, Py-C-3, Py-C-5) 90.2 (Cp\*), 77.2, 73.8, 70.6, 70.4, 69.0 (C-1' – C-5'), 63.6 (C-6'), 9.1 (A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>51</sub>H<sub>46</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Ir<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 1088.2491; mért: 1088.2493.

### Ru-128 komplex

Az 5.2.1. általános eljárás alapján a **128** ligandum (25.3 mg, 0.082 mmol, 2 ekv.), a **Ru-dimer** (25.0 mg, 0.041 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (28.5 mg, 0.0408 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket izopropil-alkohollal eldörzsölve narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 33.8 mg (57%). Diasztereomerek aránya: A:B = 7:4. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 9.59 (d, *J* = 5.5 Hz, B izomer Py-H-6), 9.57 (d, *J* = 5.5 Hz, A izomer Py-H-6), 8.54 (d, *J* = 7.8 Hz A és B izomer Py-H-3), 8.42 (t, *J* = 7.9 Hz, A és B izomer Py-H-4), 8.04 (m, A és B izomer Py-H-5), 6.51-6.48 (m, A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 6.23 (d, *J* = 6.2 Hz, B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 6.19-6.14 (m, 2 × A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 6.02, 6.00 (2 d, *J* = 6.6 Hz mindegyikben, 2 × B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.93 (d, *J* = 6.2 Hz, A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 4.91 (d, *J* = 10.3 Hz, A izomer H-1'), 4.57 (d, *J* = 10.0 Hz, B izomer H-1'), 4.19-3.37 (m, A és B izomer H-2' – H-6'a,b), 2.82-2.71 (m, A és B izomer *i*-Pr-CH), 2.28 (s, A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.18-1.11 (m, A és B izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 176.4, 168.2 (A izomer OD-C-3, OD-C-5), 176.3, 167.8 (B izomer OD-C-3, OD-C-5), 158.5 (B izomer Py-C-6), 158.3 (A izomer Py-C-6), 142.2 (A izomer Py-C-4), 142.1 (B izomer Py-C-4), 141.6 (B izomer Py-C-2), 141.4 (A izomer Py-C-2), 132.6 (A izomer Py-C-5), 132.5 (B izomer Py-C-5), 128.4 (A izomer Py-C-3), 128.3 (B izomer Py-C-3), 107.9, 103.0 (A és B izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 86.6, 85.4, 82.8, 82.1 (A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>) 83.7, 78.8, 74.5, 71.9, 71.5 (B izomer C-1' – C-5'), 83.6, 79.5, 74.9, 72.4, 70.7 (A izomer C-1' – C-5'), 63.3 (B izomer C-6'), 61.7 (A izomer C-6'), 32.5 (B izomer *i*-Pr-CH), 32.4 (A izomer *i*-Pr-CH), 22.7, 22.3 (A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 22.6, 22.5 (B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 19.1 (B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 19.0 (A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 580.0786; mért: 580.0781.

### Ir-128 komplex

Az 5.2.1. általános eljárás alapján a **128** ligandum (15.5 mg, 0.050 mmol, 2 ekv.), az **Ir-dimer** (20.0 mg, 0.025 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (17.5 mg, 0.050 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket metanol-izopropil-alkohol oldószerkelegyből (1:2, 6 ml) átkristályosítottam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 35.2 mg (86%). Diasztereomerek aránya: 1:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 9.12-

9.10 (2H, m, 2 × Py-H-6), 8.63 (2H, d,  $J = 7.8$  Hz, 2 × Py-H-3), 8.46 (2H, t,  $J = 7.8$  Hz, 2 × Py-H-4), 8.12, 8.10 (2 × 1H, ddd,  $J = 7.4, 5.5, 1.5$  Hz mindkettőben, 2 × Py-H-5), 4.72, 4.56 (2 × 1H, 2 d,  $J = 9.9$  Hz mindkettőben, 2 × H-1'), 4.10, 4.04 (2 × 1H, 2 pt,  $J = 9.4, 9.4$  Hz mindkettőben, 2 × H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.00, 3.87 (2 × 1H, 2 dd,  $J = 12.0, 1.8$  Hz mindkettőben, 2 × H-6'a), 3.76-3.38 (8H, m, 2 × H-2' és/vagy H-3' és/vagy H-4', 2 × H-5', 2 × H-6'b), 1.79, 1.78 (2 × 15H, 2 s, 2 × 5 × Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 180.2, 180.1, 168.2, 168.0 (2 × OD-C-3, 2 × OD-C-5), 154.3, 154.2 (2 × Py-C-6), 142.6, 142.5 (2 × Py-C-4), 141.7, 141.5 (2 × Py-C-2), 133.7, 133.6 (2 × Py-C-5), 128.5, 128.4 (2 × Py-C-3), 91.4, 91.3 (Cp\*), 83.1, 83.1, 79.3, 78.7, 74.1, 74.0, 73.9, 73.0, 71.3, 71.1 (2 × C-1' - C-5'), 63.2, 62.9 (2 × C-6'), 9.5, 9.3 (2 × 5 × Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Ir<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 672.1439; mért: 672.1426.

### Ru-130a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **130a** ligandum (86 mg, 0.181 mmol, 2.2 ekv.), a **Ru-dimer** (50 mg, 0.082 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (57 mg, 0.163 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) citromsárga szilárd anyag. Kitermelés: 143 mg (98%). R<sub>f</sub> = 0.32 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: 1:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.25, 9.22 (2 × 1H, 2 d,  $J = 5.5$  Hz mindkettőben, 2 × Py-H-6), 8.92, 8.79 (2 × 1H, 2 s, 2 × Tria-H-5), 7.96 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz, 2 × Py-H-4), 7.89 (2H, d,  $J = 7.8$  Hz, 2 × Py-H-3), 7.57-7.52 (2H, m, 2 × Py-H-5), 6.00, 5.99 (2 × 1H, 2 d,  $J = 9.4$  Hz mindkettőben, 2 × H-1'), 5.95-5.83, 5.73-5.67 (10H, m, 2 × 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, 2 × H-2'), 5.47, 5.46 (2 × 1H, 2 pt,  $J = 9.4, 9.2$  Hz mindkettőben, 2 × H-3'), 5.35, 5.33 (2 × 1H, 2 pt,  $J = 9.7, 9.7$  Hz mindkettőben, 2 × H-4'), 4.38, 4.32 (2 × 1H, 2 dd,  $J = 12.8, 4.7$  Hz mindkettőben, 2 × H-6'a), 4.26-4.15 (4H, m, 2 × H-5', 2 × H-6'b), 2.79, 2.74 (2 × 1H, 2 hept,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH), 2.22, 2.20 (2 × 3H, 2 s, 2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.10, 2.09, 2.05, 1.95, 1.93 (24H, szinglettek, 2 × 4 × COCH<sub>3</sub>), 1.17-1.12 (12H, m, 2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 170.8, 170.7, 170.0, 169.9, 169.6, 169.5, 169.4, 169.2 (2 × 4 × C=O), 155.5, 155.4 (2 × Py-C-6), 147.6, 147.5, 147.1, 146.7 (2 × Tria-C-4, 2 × Py-C-2), 140.3, 140.2 (2 × Py-C-4), 127.1, 126.9 (2 × Py-C-5), 125.4, 125.3 (2 × Tria-C-5), 122.9 (2) (2 × Py-C-3), 106.3, 105.5, 103.1, 101.8 (2 × 2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 86.8, 86.7 (2 × C-1'), 86.4, 85.4, 85.3, 85.0, 84.8, 83.9, 83.9, 83.1 (2 × 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 75.5, 75.3 (2 × C-5'), 73.1, 73.0 (2 × C-3'), 70.2, 69.8 (2 × C-2'), 67.6, 67.5 (2 × C-4'), 61.6, 61.5 (2 × C-6'), 31.1, 31.0 (2 × *i*-Pr-CH), 22.5, 22.2, 22.1, 21.7 (2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 20.8-20.3 (2 × 4 × COCH<sub>3</sub>), 18.7 (2) (2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 747.1371; mért: 747.1370.

### Ru-130b komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **130b** ligandum (95 mg, 0.180 mmol, 2.2 ekv.), a **Ru-dimer** (50 mg, 0.082 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (57 mg, 0.163 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) citromsárga szilárd anyag. Kitermelés: 145 mg (96%). R<sub>f</sub> = 0.55 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: A:B = 2:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.24 (s, B izomer Tria-H-5), 9.03 (s, A izomer Tria-H-5), 8.75 (d,  $J = 8.8$  Hz, A izomer Qu-H-8), 8.68 (d,  $J = 8.7$  Hz, B izomer Qu-H-8), 8.39 (d,  $J = 8.6$  Hz, A izomer Qu-H-4), 8.37 (d,  $J = 8.9$  Hz, B izomer Qu-H-4), 8.04-7.89, 7.75-7.70 (2 m, A és B izomer Qu-H-3, Qu-H-5 - Qu-H-7), 6.11 (d,  $J = 9.4$  Hz, B izomer H-1'), 6.08 (d,  $J = 9.2$  Hz, A izomer H-1'), 6.03 (pt,  $J = 9.2, 9.0$  Hz, A izomer H-2'), 5.97 (pt,  $J = 9.4, 9.0$  Hz, B izomer H-2'), 5.96, 5.95 (2 d,  $J = 6.0$  Hz mindegyikben, A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>) 5.88, 5.84 (2 d,  $J = 6.0$  Hz mindegyikben, B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>) 5.83-5.80 (m, A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.78 (d,  $J = 6.0$  Hz, B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.67 (d,  $J = 5.9$  Hz, A izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.52 (pt,  $J = 9.2, 9.2$  Hz, A izomer H-3'), 5.49 (pt,  $J = 9.5, 9.4$  Hz, B izomer H-3'), 5.39 (pt,  $J = 10.2, 9.7$  Hz, B izomer H-4'), 5.34 (pt,  $J = 10.0, 9.7$  Hz, A izomer H-4'), 4.44 (dd,  $J = 12.7, 4.7$  Hz, B izomer H-6'a), 4.33 (dd,  $J = 12.7, 5.1$  Hz, A izomer H-6'a), 4.32-4.17 (m, A és B izomer H-5', H-6'b), 2.57 (hept,  $J = 6.9$  Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.53 (hept,  $J = 6.9$  Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.15 (s, B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.13, 2.09 (szinglettek, COCH<sub>3</sub>), 2.07 (s, A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.06, 2.02, 1.96 (szinglettek, COCH<sub>3</sub>), 1.07, 1.04 (2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, 2 × A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.02, 1.00 (2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, 2 × B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 170.9, 170.0, 169.6, 169.4 (B izomer 4 × C=O), 170.8, 170.1, 169.8, 169.7 (A izomer 4 × C=O), 149.6, 148.4, 147.5 (A izomer Tria-C-4, Qu-C-2, Qu-C-8a), 149.2, 148.4, 148.9 (B izomer Tria-C-4, Qu-C-2, Qu-C-8a), 141.3 (B izomer Qu-C-4), 141.0 (A izomer Qu-C-4), 133.1, 129.6, 129.2, 129.1, 129.1 (B izomer Qu-C-4a, Qu-C-5 - Qu-C-8), 132.7, 129.5, 129.1, 129.1, 129.0 (A izomer Qu-C-4a, Qu-C-5 - Qu-C-8), 127.6 (A izomer Tria-C-5), 127.5 (B izomer Tria-

C-5), 119.1 (A izomer Qu-C-3), 118.8 (B izomer Qu-C-3), 106.3, 102.1 (B izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 105.4, 102.7 (A izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 88.1, 86.7, 86.5, 86.4, 85.7, 85.1, 84.6, 84.5, 84.3, 84.0 (A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, A és B izomer C-1'), 75.6 (B izomer C-5'), 75.2 (A izomer C-5'), 73.2 (B izomer C-3'), 73.0 (A izomer C-3'), 70.2 (A izomer C-2'), 69.8 (B izomer C-2'), 67.5 (A izomer C-4'), 67.7 (B izomer C-4'), 61.6 (A izomer C-6'), 61.5 (B izomer C-6'), 31.3 (B izomer *i*-Pr-CH), 31.1 (A izomer *i*-Pr-CH), 22.7, 21.6 (A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 22.4, 21.8 (B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 20.8, 20.7, 20.7, 20.6, 20.4 (2 × 4 × COCH<sub>3</sub>), 18.7 (B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.5 (A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>35</sub>H<sub>40</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 797.1528; mért: 797.1531.

### Ru-131a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **131a** ligandum (50 mg, 0.163 mmol, 2 ekv.), a **Ru-dimer** (50 mg, 0.082 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (57 mg, 0.163 mmol) felhasználásával készült. Kitermelés: 107 mg (90%). A termék izopropil-alkoholból történő átkristályosításával 20 mg, analitikai tisztaságú narancssárga szilárd anyagot kaptam. Diasztereomerek aránya: 1:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 9.42 (2H, d, *J* = 5.4 Hz, 2 × Py-H-6), 9.22, 9.21 (2 × 1H, 2 s, 2 × Tria-H-5), 8.19 (2H, pt, *J* = 7.8, 7.7 Hz, 2 × Py-H-4), 8.10 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, 2 × Py-H-3), 7.69-7.66 (2H, m, 2 × Py-H-5), 6.12-6.05 (4H, m, 2 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.90-5.84 (4H, m, 2 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.88 (2H, d, 2 × H-1'), 3.95-3.89 (4H, m, 2 × H-2', 2 × H-6'a), 3.77 (2H, dd, *J* = 12.1, 5.3 Hz, 2 × H-6'b), 3.69 (2H, ddd, *J* = 9.5, 5.3, 1.9 Hz, 2 × H-5'), 3.64 (2H, pt, *J* = 9.5, 8.9 Hz, 2 × H-3'), 3.56 (2H, pt, *J* = 9.3, 9.1 Hz, 2 × H-4'), 2.79-2.71 (2H, hept, *J* = 6.7 Hz, 2 × *i*-Pr-CH), 2.22 (6H, s, 2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.18-1.09 (12H, m, 2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 156.8 (2) (2 × Py-C-6), 149.6 (2), 148.2, 148.1 (2 × Py-C-2, 2 × Tria-C-4), 141.5 (2) (2 × Py-C-4), 127.6 (2) (2 × Py-C-5), 125.5, 125.2 (2 × Tria-C-5), 123.6 (2) (2 × Py-C-3), 106.8, 106.6, 104.1, 103.8 (2 × 2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 91.3, 91.2 (2 × C-1'), 87.3, 87.2, 86.3, 86.1, 85.6, 85.5, 84.8, 84.6 (2 × 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 81.7, 81.6 (2 × C-5'), 78.2, 78.1 (2 × C-3'), 74.5, 74.3 (2 × C-2'), 70.8, 70.7 (2 × C-4'), 62.3, 62.2 (2 × C-6'), 32.3, 32.2 (2 × *i*-Pr-CH), 22.6 (2), 22.0, 21.9 (2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.8, 18.7 (2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 579.0946; mért: 579.0946

### Ru-131b komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **131b** ligandum (59 mg, 0.164 mmol, 2 ekv.), a **Ru-dimer** (50 mg, 0.082 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (57 mg, 0.163 mmol) felhasználásával készült. Kitermelés: 121 mg (96%). A termék izopropil-alkoholból történő átkristályosításával 34 mg, analitikai tisztaságú narancssárga szilárd anyagot kaptam. Diasztereomerek aránya: 1:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 9.42, 9.41 (2 × 1H, 2 s, 2 × Tria-H-5), 8.80 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, 2 × Qu-H-8), 8.70, 8.68 (2 × 1H, 2 d, *J* = 8.5 Hz mindkettőben, 2 × Qu-H-4), 8.15-8.09, 7.88-7.84 (2 × 4H, m, Qu-H-3, Qu-H-5 – Qu-H-7), 6.13-5.96 (2 × 4H, m, 2 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.95, 5.93 (2 × 1H, 2 d, *J* = 9.1 Hz mindkettőben, 2 × H-1'), 4.00, 3.99 (2 × 1H, 2 pt, *J* = 9.2, 9.1 Hz mindkettőben, 2 × H-2'), 3.97, 3.95 (2 × 1H, 2 dd, *J* = 12.1, 2.1 Hz mindkettőben, 2 × H-6'a), 3.80 (2H, dd, *J* = 12.1, 5.3 Hz, 2 × H-6'b), 3.74, 3.71 (2 × 1H, ddd, *J* = 9.3, 5.3, 2.1 Hz mindkettőben, 2 × H-5'), 3.68, 3.67 (2 × 1H, 2 pt, *J* = 9.0, 8.9 Hz mindkettőben, 2 × H-3'), 3.60, 3.59 (2 × 1H, 2 pt, *J* = 9.3, 9.2 Hz mindkettőben, 2 × H-4'), 2.48, 2.46 (2 × 1H, 2 hept, *J* = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH), 2.20 (6H, s, 2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.00, 0.98, 0.92 (2) (2 × 2 × 3H, 4 d, *J* = 6.9 Hz mindegyikben, 2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 151.0 (2), 149.7 (2), 149.1 (2), (2 × Tria-C-4, 2 × Qu-C-2, 2 × Qu-C-8a), 142.6 (2 × Qu-C-4), 134.0, 130.7, 130.6 (3), 130.5, 130.1 (2 × Qu-C-4a, 2 × Qu-C-5 – Qu-C-8), 127.1, 126.9 (2 × Tria-C-5), 119.5, 119.4 (2 × Qu-C-3), 106.5, 106.3, 104.9, 104.7 (2 × 2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 91.4, 91.2 (2 × C-1'), 88.6, 88.5, 86.5, 86.3, 86.2, 85.8, 84.6, 84.3 (2 × 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 81.8, 81.7 (2 × C-5'), 78.2, 78.1 (2 × C-3'), 74.4, 74.3 (2 × C-2'), 70.7 (2) (2 × C-4'), 62.3, 62.20 (2 × C-6'), 32.3, 32.2 (2 × *i*-Pr-CH), 22.7, 22.6, 21.6, 21.5 (2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.8, 18.7 (2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 629.1103; mért: 629.1103

### Ru-132a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **132a** ligandum (24.9 mg, 0.034 mmol, 2.1 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5) narancssárga szilárd anyag. Kitermelés: 34.6 mg (93%). R<sub>f</sub> = 0.46 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: 1:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.23,

9.20 (2 × 1H, 2 d,  $J = 5.6$  Hz mindkettőben, 2 × Py-H-6), 9.02, 8.98 (2 × 1H, 2 s, 2 × Tria-H-5), 8.11-7.75, 7.62-7.24 (46H, m, 2 × 20 × Ar, 2 × Py-H-3 – Py-H-5), 6.60, 6.10 (2 × 1H, 2 pt,  $J = 9.4$ , 9.3 Hz mindkettőben, 2 × H-2'), 6.50, 6.43 (2 × 1H, 2 d,  $J = 9.3$  Hz mindkettőben, 2 × H-1'), 6.22, 6.15 (2 × 1H, 2 pt,  $J = 9.6$ , 9.4 Hz mindkettőben, 2 × H-3'), 5.97, 5.94 (2 × 1H, 2 pt,  $J = 9.7$ , 9.6 Hz mindkettőben, 2 × H-4'), 5.81, 5.65 (2), 5.57 (2), 5.53, 5.47, 5.44 (2 × 4H, 2 × 4 d,  $J = 6.1$  Hz mindegyikben, 2 × 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 4.78-4.52 (2 × 3H, m, 2 × H-5', 2 × H-6'a,b), 2.50, 2.36 (2 × 1H, 2 hept,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH), 2.08, 2.00 (2 × 3H, 2 s, 2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.94, 0.91, 0.79, 0.74 (2 × 2 × 3H, 2 × 2 d,  $J = 6.9$  Hz mindegyikben 2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.3, 166.2, 165.6, 165.5, 165.2 (2), 164.9, 164.8 (2 × 4 × C=O), 155.7, 155.5 (2 × Py-C-6), 147.3, 147.2, 147.0, 146.6 (2 × Tria-C-4, 2 × Py-C-2), 140.1, 140.0 (2 × Py-C-4), 134.4, 134.2, 133.9, 133.8, 133.7 (2), 133.6, 133.5, 133.3, 130.3-128.0 (Ar), 127.2, 126.9 (2 × Py-C-5), 126.2, 123.8 (2 × Tria-C-5), 122.7 (2 × Py-C-3), 105.8, 105.3, 103.9, 102.6 (2 × 2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 87.2, 86.7 (2 × C-1'), 86.4, 85.8, 85.2, 85.0, 84.0, 83.9, 83.2, 82.5 (2 × 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 76.1, 75.6 (2 × C-5'), 73.6, 72.7 (2 × C-3'), 71.7, 70.4 (2 × C-2'), 68.7, 68.6 (2 × C-4'), 62.8, 62.7 (2 × C-6'), 31.0 (2) (2 × *i*-Pr-CH), 22.5, 22.3, 21.7, 21.4 (2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.8, 18.6 (2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>51</sub>H<sub>46</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 995.2002; mért: 995.1994

### Os-132a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **132a** ligandum (36.7 mg, 0.051 mmol, 2.0 ekv.), az **Os-dimer** (20.0 mg, 0.025 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (17.6 mg, 0.050 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (5 ml) és dietil-étert (10 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 2 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 52.9 mg (85%).  $R_f = 0.57$  (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: 1:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.19 (2H, d,  $J = 5.3$  Hz, 2 × Py-H-6), 9.07, 9.05 (2 × 1H, 2 s, 2 × Tria-H-5), 8.05-7.75, 7.53-7.23 (46H, m, 2 × 20 × Ar, 2 × Py-H-3 – Py-H-5), 6.58, 6.24-5.60 (14H, m, 2 × H-2', 2 × H-3', 2 × H-4', 2 × 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 6.49, 6.43 (2 × 1H, 2 d,  $J = 9.2$  és 9.0 Hz, 2 × H-1'), 4.79-4.53 (6H, m, 2 × H-5', 2 × H-6'a, 2 × H-6'b), 2.35, 2.16 (2 × 1H, 2 hept,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH), 2.14, 2.07 (2 × 3H, 2 s, 2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.89, 0.86, 0.75, 0.63 (2 × 2 × 3H, 2 × 2 d,  $J = 6.9$  Hz mindegyikben, 2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.3, 166.2, 165.6, 165.5, 165.2 (2), 164.9, 164.8 (2 × 4 × C=O), 155.8, 155.7 (2 × Py-C-6), 148.4, 148.1, 148.0, 147.9 (2 × Tria-C-4, 2 × Py-C-2), 140.3, 140.2 (2 × Py-C-4), 134.3, 134.2, 133.9, 133.8, 133.7, 133.6, 133.5, 133.3, 130.2-128.4, 128.0, 127.9, 127.7, 127.6 (Ar, 2 × Py-C-5, 2 × Tria-C-5), 122.5, 122.4 (2 × Py-C-3), 97.0, 96.4, 96.1, 95.2 (2 × 2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 87.2, 86.7 (2 × C-1'), 78.2, 77.7, 76.9, 76.8, 76.1, 75.7, 74.9, 74.5, 73.7, 73.6, 72.8, 72.7, 71.7, 70.4, 68.7, 68.6 (2 × 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, 2 × C-1' – C-5'), 62.8, 62.7 (2 × C-6'), 31.1 (2) (2 × *i*-Pr-CH), 22.8, 22.6, 21.9, 21.5 (2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.6, 18.5 (2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>51</sub>H<sub>46</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Os<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 1085.2566; mért: 1085.2555.

### Ir-132a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **132a** ligandum (36.4 mg, 0.050 mmol, 2.0 ekv.), az **Ir-dimer** (20.0 mg, 0.025 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (17.5 mg, 0.050 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (5 ml) és dietil-étert (10 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 2 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 51.9 mg (84%).  $R_f = 0.58$  (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: A:B = 2:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.20 (s, B izomer Tria-H-5), 9.13 (s, A izomer Tria-H-5), 8.69-8.67 (m, A és B izomer Py-H-6), 8.05-7.82, 7.58-7.23 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.53 (d,  $J = 9.3$  Hz, A izomer H-1'), 6.48 (d,  $J = 8.5$  Hz, B izomer H-1'), 6.46 (pt,  $J = 9.4$ , 9.2 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.22 (pt,  $J = 9.2$ , 9.2 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.19 (pt,  $J = 9.2$ , 8.7 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.13 (pt,  $J = 9.5$ , 9.5 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.98 (pt,  $J = 9.5$ , 9.5 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.92 (pt,  $J = 9.9$ , 9.7 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.78-4.54 (A és B izomer H-5', H-6'a,b), 1.62 (s, A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.57 (s, B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.3, 165.6, 165.2, 164.6 (B izomer C=O), 166.2, 165.5, 165.3, 164.7 (A izomer C=O), 151.5 (2) (A és B izomer Py-C-6), 148.5, 147.8 (B izomer Tria-C-4, Py-C-2), 148.1, 147.9 (A izomer Tria-C-4, Py-C-2), 140.6 (B izomer Py-C-4), 140.5 (A izomer Py-C-4), 134.1, 134.0, 133.8, 133.7, 133.6, 133.5, 133.4, 133.3, 130.2-127.8 (A és B izomer Ar, Py-C-5, Tria-C-5), 123.0 (B izomer Py-C-3), 122.9 (A izomer Py-C-3), 89.6 (A izomer Cp\*), 89.5 (B izomer

Cp\*), 87.3 (B izomer C-1'), 87.0 (A izomer C-1'), 76.1, 72.9, 71.4, 68.7 (B izomer C-2' – C-5'), 75.8, 73.6, 70.3, 68.6 (A izomer C-2' – C-5'), 62.8 (B izomer C-6'), 62.7 (A izomer C-6'), 8.7 (A és B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>51</sub>H<sub>47</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Ir<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 1087.2655; mért: 1087.2647.

### Rh-132a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **132a** ligandum (46.9 mg, 0.065 mmol, 2.0 ekv.), a **Rh-dimer** (20.0 mg, 0.032 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (22.6 mg, 0.065 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget kloroformban oldottam (6 ml) és dietil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 2 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 67.5 mg (91%). R<sub>f</sub> = 0.33 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: A:B = 2:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.06 (s, B izomer Tria-H-5), 9.03 (s, A izomer Tria-H-5), 8.67 (1 jel, A és B izomer Py-H-6), 8.04-7.82, 7.60-7.22 (m, A és B izomer Ar, Py-H-3 – Py-H-5), 6.53-6.46, 6.25-6.11, 5.99-5.90 (A és B izomer H-1' – H-4'), 4.77-4.52 (A és B izomer H-5', H-6'a, H-6'b), 1.62 (s, A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.55 (s, B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.3, 165.6, 165.2, 164.6 (B izomer C=O), 166.2, 165.5, 165.2, 164.7 (A izomer C=O), 151.5 (2) (A és B izomer Py-C-6), 146.9, 146.8, 146.2 (2) (A és B izomer Tria-C-4, Py-C-2), 140.4 (B izomer Py-C-4), 140.2 (A izomer Py-C-4), 134.3, 134.1, 133.9, 133.8, 133.7, 133.5, 133.4, 133.3, 130.2-128.5, 127.9, 127.8, 127.5, 127.4 (A és B izomer Ar, Py-C-5, Tria-C-5), 122.9 (B izomer Py-C-3), 122.8 (A izomer Py-C-3), 97.5 (B izomer Cp\*), 97.4 (A izomer Cp\*), 87.3 (B izomer C-1'), 86.8 (A izomer C-1'), 76.1, 72.8, 71.6, 68.7 (B izomer C-2' – C-5'), 75.7, 73.7, 70.3, 68.6 (A izomer C-2' – C-5'), 62.9 (B izomer C-6'), 62.7 (A izomer C-6'), 9.0 (A és B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>51</sub>H<sub>47</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Rh<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 997.2081; mért: 997.2068.

### Ru-132b komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **132b** ligandum (26.6 mg, 0.034 mmol, 2.1 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget kloroformban oldottam (3 ml) és dietil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 1 ml) mostam, barnás narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 26.2 mg (67%). R<sub>f</sub> = 0.42 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: A:B = 2:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.32 (s, B izomer Tria-H-5), 9.28 (s, A izomer Tria-H-5), 8.63 (d, J = 8.8 Hz, A izomer Qu-H-8), 8.60 (d, J = 8.9 Hz, B izomer Qu-H-8), 8.27 (d, J = 8.5 Hz, A izomer Qu-H-4), 8.26 (d, J = 8.4 Hz, B izomer Qu-H-4), 8.07-7.28 (m, A és B izomer Ar, Qu-H-3, Qu-H-5 – Qu-H-7), 6.66 (pt, J = 9.3, 9.3 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.57 (d, J = 9.3 Hz, A izomer H-1'), 6.53 (d, J = 8.8 Hz, B izomer H-1'), 6.28 (pt, J = 9.5, 9.5 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.17 (pt, J = 9.5, 9.4 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.16 (pt, J = 9.5, 9.2 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.01 (pt, J = 10.0, 9.6 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.95 (pt, J = 10.0, 9.6 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.72-5.45 (m, A és B izomer 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 4.83-4.55 (m, A és B izomer H-5', H-6'a, H-6'b), 2.35 (hept, J = 6.9 Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.12 (hept, J = 6.9 Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.10 (s, A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.02 (s, B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.85, 0.81 (2 d, J = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 0.69, 0.60 (2 d, J = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.3, 165.6, 165.2, 165.0 (B izomer 4 × C=O), 166.2, 165.5, 165.3, 165.2 (A izomer 4 × C=O), 149.2, 148.4, 147.5 (A izomer Tria-C-4, Qu-C-2, Qu-C-8a), 149.1, 148.3, 147.8 (B izomer Tria-C-4, Qu-C-2, Qu-C-8a), 141.1, 134.3, 133.8 133.5, 133.3, 133.0, 130.6-128.0, 118.8, 118.7 (A és B izomer Ar, Tria-C-5, Qu-C-5 – Qu-C-8, Qu-C-4a), 105.6, 103.0 (B izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 105.6, 103.6 (A izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 87.3, 87.2, 87.0, 86.7, 85.1, 85.0, 84.5, 83.4, 82.8 (A és B izomer *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1'), 76.2, 72.7, 72.2, 68.8 (B izomer C-2' – C-5'), 75.8, 73.6, 70.5, 68.6 (A izomer C-2' – C-5'), 62.9 (B izomer C-6'), 62.7 (A izomer C-6'), 31.1 (B izomer *i*-Pr-CH), 31.0 (A izomer *i*-Pr-CH), 22.5, 21.4 (B izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 22.3, 21.4 (A izomer *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.8 (A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.7 (B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>55</sub>H<sub>48</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 1045.2165; mért: 1045.2163.

### Os-132b komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **132b** ligandum (20.6 mg, 0.027 mmol, 2.1 ekv.), az **Os-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.8 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget

kloroformban oldottam (3 ml) és dietil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 2 ml) mostam, barnás narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 21.7 mg (67%). R<sub>f</sub> = 0.38 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: 10:9. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.36, 9.26 (2 × 1H, 2 s, 2 × Tria-H-5), 8.52, 8.50 (2 × 1H, 2 d, J = 8.9 Hz mindkettőben, 2 × Qu-H-8), 8.24, 8.22 (2 × 1H, 2 d, J = 8.9 Hz mindkettőben, 2 × Qu-H-4), 8.08-7.28 (48H, m, 2 × 20 × Ar, 2 × Py-H-3 – Py-H-5), 6.55, 6.51 (2 × 1H, 2 d, J = 9.3 Hz mindkettőben, 2 × H-1'), 6.65, 6.26, 6.18, 6.17, 6.03-5.93 (2 × 3H, 4 pt, m, J = 9.4 Hz mindegyikben, 2 × H-2', H-3', H-4'), 6.03-5.93, 5.82, 5.79, 5.74, 5.71, 5.69, 5.66 (2 × 4H, m, 6 d, J = 5.7 Hz mindegyikben, 2 × 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 4.84-4.55 (2 × 3H, m, 2 × H-5', 2 × H-6'a, 2 × H-6'b), 2.22, 2.13 (2 × 3H, 2 s, 2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.20, 1.91 (2 × 1H, 2 hept, J = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH), 0.80, 0.73, 0.54, 0.51 (2 × 2 × 3H, 2 × 2 d, J = 6.9 Hz mindegyikben, 2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.4, 166.2, 165.6, 165.4, 165.3, 165.2, 165.1, 164.9 (2 × 4 × C=O), 149.8, 148.9, 148.6, 148.1 (2 × Tria-C-4, Qu-C-2, Qu-C-8a), 141.5, 141.3 (2 × Qu-C-2), 134.3, 134.2, 133.8, 133.6, 133.5, 133.4, 133.3, 133.2, 130.4-127.9 (Ar, 2 × Tria-C-5, Qu-C-4a, Qu-C-5 – Qu-C-8), 118.5, 118.4, (2 × Qu-C-3), 97.2, 96.7, 96.6, 96.1 (2 × 2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 87.3, 86.8 (2 × C-1'), 78.9, 78.7, 76.7, 76.2, 75.8, 75.4, 75.2, 74.1, 73.5, 73.2, 72.7, 72.0, 70.4, 68.8, 68.6 (2 × 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, 2 × C-2 – C-5'), 62.8, 62.7 (2 × C-6'), 31.2, 31.1 (2 × *i*-Pr-CH), 22.9, 22.6, 21.7, 21.6 (2 × 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.7, 18.6 (2 × C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>55</sub>H<sub>48</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Os<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 1135.2725; mért: 1135.2724.

### Ir-132b komplex

Az 5.2.1. általános eljárás alapján a **132b** ligandum (20.4 mg, 0.026 mmol, 2.1 ekv.), az **Ir-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.7 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (3 ml) és dietil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 1 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 19.7 mg (61%). R<sub>f</sub> = 0.41 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: A:B = 5:3. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.41 (s, B izomer Tria-H-5), 9.34 (s, A izomer Tria-H-5), 8.38-7.24 (m, A és B izomer, Ar, Qu-H-3 – Qu-H-8), 6.61 (d, J = 9.3 Hz, A izomer H-1'), 6.58 (d, J = 9.9 Hz, B izomer H-1'), 6.46 (pt, J = 9.4, 9.4 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.29-6.23 (m, B izomer H-2' és/vagy H-3' és/vagy H-4'), 6.15 (pt, J = 9.4, 9.4 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.02 (pt, J = 9.8, 9.7 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.93 (pt, J = 9.8, 9.7 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.81-4.54 (m, A és B izomer H-5', H-6'a,b), 1.52 (s, A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.48 (s, B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.3, 165.5, 165.3, 165.0 (A és B izomer 4 × C=O), 149.7, 148.9, 145.7, (B izomer Tria-C-4, Qu-C-2, Qu-C-8a), 149.3, 149.1, 145.6 (A izomer Tria-C-4, Qu-C-2, Qu-C-8a), 141.8, 141.6, 134.2, 134.1, 134.0, 133.8, 133.5, 133.4, 133.3, 132.7, 132.6, 130.3-127.9, 127.3, 118.8 (A és B izomer Ar, Tria-C-5, Qu-C-4a, Qu-C-3 – Qu-C-8), 90.0 (A izomer Cp\*), 89.9 (B izomer Cp\*), 87.4 (B izomer C-1'), 87.2 (A izomer C-1'), 76.1, 75.9, 73.7, 72.9, 71.7, 70.5, 68.7, 68.5 (A és B izomer C-2' – C-5'), 62.8 (A izomer C-6'), 62.7 (B izomer C-6'), 9.1 (A és B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>55</sub>H<sub>49</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Ir<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 1137.2813; mért: 1137.2810.

### Rh-132b komplex

Az 5.2.1. általános eljárás alapján a **132b** ligandum (26.3 mg, 0.034 mmol, 2.1 ekv.), a **Rh-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.3 mg, 0.032 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (3 ml) és dietil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 2 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 26.2 mg (80%). R<sub>f</sub> = 0.38 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: A:B = 5:3. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.33 (s, B izomer Tria-H-5), 9.28 (s, A izomer Tria-H-5), 8.40-7.22 (m, A és B izomer Ar, Qu-H-3 – Qu-H-8), 6.61 (d, J = 9.3 Hz, A izomer H-1'), 6.57 (d, J = 8.6 Hz, B izomer H-1'), 6.52 (pt, J = 9.3, 9.2 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.28 (pt, J = 9.6, 9.4 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.23 (pt, J = 9.5, 9.0 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.17 (pt, J = 9.5, 9.4 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 6.02 (pt, J = 9.5, 9.5 Hz, B izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 5.94 (pt, J = 9.8, 9.7 Hz, A izomer H-2' vagy H-3' vagy H-4'), 4.80-4.54 (m, A és B izomer H-5', H-6'a,b), 1.51 (s, A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.2 (2), 165.7, 165.5, 156.3, 165.2, 165.0, 164.7 (A és B izomer 4 × C=O), 148.1, 148.0, 147.9, 147.5, 145.9 (2) (A és B izomer Tria-C-4, Qu-C-2, Qu-C-8a), 141.3, 141.2, 134.1, 133.8, 133.7, 133.6, 133.5, 133.4, 133.3, 133.2, 130.3-127.8, 127.3, 119.0 (A és B izomer Ar, Tria-C-5, Qu-C-4a, Qu-C-3 –

Qu-C-8), 97.9, 97.8 (A és B izomer Cp\*), 87.5 (B izomer C-1'), 87.0 (A izomer C-1'), 76.2, 75.8, 73.7, 72.8, 71.8, 70.6, 68.7, 68.6 (A és B izomer C-2' – C-5'), 62.8 (B izomer C-6'), 62.7 (A izomer C-6'), 9.3 (A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 9.2 (B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>55</sub>H<sub>49</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Rh<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 1047.2243; mért: 1047.2240.

### Ru-134 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **134** ligandum (14.5 mg, 0.065 mmol, 2 ekv.), a **Ru-dimer** (20.0 mg, 0.033 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (22.8 mg, 0.065 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget kloroformban oldottam (3 ml) és dietil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 36.8 mg (88%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, acetone-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 9.62 (1H, s, Tria-H-5), 9.57 (1H, ddd, J = 5.6, 1.4, 0.9 Hz, Py-H-6), 8.29 (1H, dt, J = 7.6, 1.4 Hz, Py-H-4), 8.25 (1H, ddd, J = 7.9, 1.9, 0.9 Hz, Py-H-3), 8.12-8.09 (2H, m, Ph), 7.79-7.68 (4H, m, Ph, Py-H-5), 6.27, 6.24, 6.04, 5.99 (4 × 1H, 4 d, J = 6.2 Hz mindegyikben, 4 × p-cim-CH<sub>Ar</sub>), 2.91 (1H, hept, J = 6.9 Hz, i-Pr-CH), 2.29 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.23, 1.19 (2 × 3H, 2 d, J = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × i-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, acetone-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 156.6 (Py-C-6), 149.2, 148.2 (Tria-C-4, Py-C-2), 141.1 (Py-C-4), 131.6, 131.2, 127.3, 124.0, 123.3, 121.9 (Ph, Py-C-3, Py-C-5, Tria-C-5), 106.2, 103.4 (2 × p-cim-C<sub>qAr</sub>), 87.4, 85.8, 85.1, 84.5 (4 × p-cim-CH<sub>Ar</sub>), 31.9 (i-Pr-CH), 22.6, 21.9 (2 × i-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.7 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>ClN<sub>4</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 493.0730; mért: 493.0709.

### Ru-142 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **142** ligandum (21.6 mg, 0.067 mmol, 2.05 ekv.), a **Ru-dimer** (20.0 mg, 0.033 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (22.8 mg, 0.065 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget metanolban oldottam (0.5 ml) és diizopropil-étert (10 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, diizopropil-éterrel (2 ml) mostam, barnás narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 42.3 mg (89%). R<sub>f</sub> = 0.19 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: A:B = 2:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 8.29-8.28 (m, A izomer Ph), 8.16 (s, A izomer H-5), 8.04-7.88 (m, B izomer Ph), 7.74-7.45 (m, B izomer H-5, A és B izomer Ph), 5.80, 5.71, 5.59, 5.55 (4 d, J = 6.0 Hz mindegyikben, B izomer 4 × p-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.41, 5.06, 4.93, 4.92 (4 d, J = 6.1 Hz mindegyikben, A izomer 4 × p-cim-CH<sub>Ar</sub>), 4.54 (d, J = 9.7 Hz, B izomer H-1'), 4.45 (d, J = 10.7 Hz, A izomer H-1'), 4.00-3.49 (m, A izomer H-3' vagy H-4', A és B izomer H-5', H-6'a,b), 3.26 (pt, J = 9.3, 9.2 Hz, B izomer H-3' vagy H-4'), 3.25 (pt, J = 9.3, 9.2 Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 3.18 (dd, J = 10.8, 9.1 Hz, B izomer H-3' vagy H-4'), 2.92 (pt, J = 10.3, 10.1 Hz, B izomer H-2'), 2.82 (hept, J = 6.9 Hz, B izomer i-Pr-CH), 2.61 (hept, J = 6.9 Hz, A izomer i-Pr-CH), 2.20-2.13 (m, A izomer H-2'), 2.15 (s, B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.30-1.26 (m, B izomer 2 × i-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.10, 1.05 (2 d, J = 6.9 Hz mindkettőben, A izomer 2 × i-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 179.0, 154.4 (B izomer C-2, C-4), 177.0, 156.3 (A izomer C-2, C-4), 134.9, 132.3 (2), 130.0 (2), 127.7 (A izomer Ph), 134.7, 132.7 (2), 131.7, 130.3 (2) (B izomer Ph), 120.9 (A izomer C-5), 120.6 (B izomer C-5), 106.4, 100.6 (A izomer 2 × p-cim-C<sub>qAr</sub>), 101.5, 98.4 (B izomer 2 × p-cim-C<sub>qAr</sub>), 85.0, 84.5, 83.3, 82.2, 81.1, 78.5, 76.2, 70.1 (A izomer 4 × p-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' – C-5'), 84.8, 84.2, 82.0, 80.8, 79.9, 79.8, 78.2, 71.9 (B izomer 4 × p-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' – C-5'), 62.8 (A izomer C-6'), 61.9 (B izomer C-6'), 61.4 (B izomer C-2'), 55.8 (A izomer C-2'), 32.1 (B izomer i-Pr-CH), 32.0 (A izomer i-Pr-CH), 23.2, 21.5 (A izomer 2 × i-Pr-CH<sub>3</sub>), 22.9, 22.0 (B izomer 2 × i-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.4 (B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.3 (A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SRu<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 593.0812; mért: 593.0813.

### Ru-143 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **143** ligandum (43.2 mg, 0.134 mmol, 2.05 ekv.), a **Ru-dimer** (40.0 mg, 0.065 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (45.6 mg, 0.130 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget metanolban oldottam (5 ml) és diizopropil-étert (20 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, diizopropil-éterrel (5 ml) mostam, barnás narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 60 mg (62%). R<sub>f</sub> = 0.37 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: A:B = 10:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 8.11-8.09 (m, A izomer Ph), 8.02-7.88 (m, B izomer H-5, Ph), 7.84 (s, A izomer H-5), 7.63-7.40 (m, A és B izomer Ph), 5.83, 5.75, 5.60, 5.59 (4 d, J = 6.0 Hz mindegyikben, B izomer 4 × p-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.45 (d, J = 6.1 Hz, A izomer p-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.00-4.93 (m, A izomer 3 × p-cim-CH<sub>Ar</sub>), 4.68 (d, J = 10.7 Hz, A izomer H-1'), 4.60 (d, J = 10.6 Hz, B izomer H-1'), 4.00 (dd, J = 12.2, 1.9 Hz,

A és B izomer H-6'a), 3.91 (pt,  $J = 9.3, 9.2$  Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 3.81 (dd,  $J = 12.3, 5.3$  Hz, B izomer H-6'b), 3.76 (dd,  $J = 12.2, 6.0$  Hz, A izomer H-6'b), 3.65 (ddd,  $J = 9.6, 6.0, 1.9$  Hz, A izomer H-5'), 3.60-3.54 (m, B izomer H-5'), 3.55 (pt,  $J = 9.6, 9.4$  Hz, B izomer H-3' vagy H-4'), 3.33-3.28 (m, A izomer H-3' vagy H-4'), 3.25-3.18 (m, B izomer H-3' vagy H-4'), 2.99-2.90 (m, B izomer H-2'), 2.84 (hept,  $J = 6.9$  Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.66 (hept,  $J = 6.9$  Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.34-2.23 (m, A izomer H-2'), 2.18 (s, B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.98 (s, A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.31, 1.30 (2 d,  $J = 6.9$  Hz, B izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.10, 1.04 (2 d,  $J = 6.9$  Hz, A izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm) (csak A izomer): 175.3, 161.7 (C-2, C-4), 136.7, 132.6 (2), 130.9, 129.5 (2), (Ph), 121.9 (C-5), 106.0, 100.7 (2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 84.7, 84.3, 83.7, 83.2, 82.1, 78.0, 77.4, 70.9 (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' – C-5'), 62.5 (C-6'), 55.1 (C-2'), 31.9 (*i*-Pr-CH), 23.2, 21.5 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.3 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SrRu<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 593.0812; mért: 593.0817.

### Ru-144 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **144** ligandum (20.5 mg, 0.067 mmol, 2.05 ekv.), a **Ru-dimer** (20.0 mg, 0.033 mmol) és TIPF<sub>6</sub> (22.8 mg, 0.065 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával történő tisztítást követően (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1) a komplexet metanolban oldottam (1 ml) és diizopropil-étert (20 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, MeOH-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:20, 2 ml) mostam, barnás narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 31.1 mg (66%). R<sub>f</sub> = 0.13 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 9:1). Diasztereomerek aránya: A:B = 5:2. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 9.01 (s, B izomer H-5), 9.00 (s, A izomer H-5), 7.98-7.95, 7.54-7.43 (m, A és B izomer Ph), 6.03, 5.94, 5.79, 5.74 (4 d,  $J = 6.1$  Hz mindegyikben, A izomer 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.92, 5.91, 5.78, 5.70 (4 d,  $J = 6.1$  Hz mindegyikben, B izomer 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.58 (d,  $J = 9.5$  Hz, B izomer H-1'), 5.50 (d,  $J = 9.3$  Hz, A izomer H-1'), 4.02 (dd,  $J = 11.2, 2.1$  Hz, B izomer H-6'a), 4.00 (dd,  $J = 11.2, 2.1$  Hz, A izomer H-6'a), 3.80-3.74 (m, A és B izomer H-6'b, B izomer H-3' vagy H-4'), 3.71 (pt,  $J = 9.2, 9.1$  Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 3.67 (ddd,  $J = 9.6, 6.3, 2.1$  Hz, B izomer H-5'), 3.60 (ddd,  $J = 9.6, 6.3, 2.1$  Hz, A izomer H-5'), 3.39 (dd,  $J = 9.9, 8.9$  Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 3.34-3.30 (m, B izomer H-3' vagy H-4'), 3.02 (hept,  $J = 6.9$  Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.84 (hept,  $J = 6.9$  Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.78 (pt,  $J = 9.6, 9.6$  Hz, B izomer H-2'), 2.66 (pt,  $J = 9.4, 9.4$  Hz, A izomer H-2'), 2.27 (s, A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.31, 1.27 (2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, A izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.24, 1.19 (2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, B izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 150.9 (B izomer C-4), 150.3 (A izomer C-4), 130.5-126.8 (A és B izomer Ph), 125.2 (B izomer C-5), 125.0 (A izomer C-5), 107.2, 101.0 (A izomer 2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 106.9, 101.3 (B izomer 2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 88.0, 86.5, 85.3, 85.0, 84.8, 81.0, 76.8, 70.6 (B izomer 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' – C-5'), 87.2, 87.0, 85.9, 85.1, 84.9, 80.9, 77.2, 70.7 (A izomer 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' – C-5'), 62.2 (B izomer C-6'), 62.1 (A izomer C-6'), 59.4 (A izomer C-2'), 56.4 (B izomer C-2'), 32.0 (B izomer *i*-Pr-CH), 31.9 (A izomer *i*-Pr-CH), 22.7, 22.1 (A izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 22.6, 22.3 (B izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.3 (A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.2 (B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 577.1153; mért: 577.1147.

### Ru-145 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **145** ligandum (21.2 mg, 0.033 mmol, 2.05 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TIPF<sub>6</sub> (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. A nyerterméket kloroformban oldottam (1 ml) és diizopropil-étert (8 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:4, 1 ml) mostam, barnás narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 29.1 mg (85%). R<sub>f</sub> = 0.43 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.03-7.06 (21H, m, H-5, Ar), 6.23 (1H, pt,  $J = 9.2, 9.1$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.83-5.72 (1H, m, NH<sub>2</sub>), 5.61 (1H, pt,  $J = 9.8, 9.7$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.35-5.20 (1H, széles s, NH<sub>2</sub>), 5.14 (1H, d,  $J = 10.6$  Hz, H-1'), 4.94 (1H, dd,  $J = 12.8, 2.3$  Hz, H-6'a), 4.70 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 4.62 (1H, ddd,  $J = 10.2, 3.5, 2.3$  Hz, H-5'), 4.51-4.44 (3H, m, 3 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 4.45 (1H, dd,  $J = 12.8, 3.5$  Hz, H-6'b), 3.05-2.98 (1H, m, H-2'), 2.67 (1H, hept,  $J = 6.9$  Hz, *i*-Pr-CH), 1.57 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.11, 0.88 (2 × 3H, 2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 172.9, 167.3, 166.0, 164.7, 161.0 (3 × C=O, C-2, C-4), 134.7-127.2 (Ar), 120.3 (C-5), 105.1, 100.1 (2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 83.3 (2), 83.1 (2) (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 76.1, 75.4, 74.7, 68.6 (C-1', C-3' – C-5'), 61.6 (C-6'), 53.1 (C-2'),

30.5 (*i*-Pr-CH), 23.5, 20.6 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.0 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>CIN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>SRu<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 905.1605; mért: 905.1609.

### Os-145 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **145** ligandum (16.3 mg, 0.026 mmol, 2.05 ekv.), az **Os-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.7 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget kloroformban oldottam (1 ml) és diizopropil-étert (8 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:4, 1 ml) mostam, zöldesbarna szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 25.0 mg (87%). R<sub>f</sub> = 0.34 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.06-7.70 (12H, m, Ar), 7.49 (1H, s, H-5), 7.46-7.14 (8H, m, Ar), 6.63-6.40 (1H, széles s, NH<sub>2</sub>), 6.21 (1H, pt, *J* = 9.4, 9.1 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.68 (1H, pt, *J* = 9.8, 9.7 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.70-5.66 (1H, m, *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.22 (1H, d, *J* = 5.6 Hz, *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.11 (1H, d, *J* = 10.6 Hz, H-1'), 4.94 (1H, dd, *J* = 12.8, 2.3 Hz, H-6'a), 4.94-4.75 (2H, m, 2 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 4.76 (1H, dd, *J* = 12.0, 3.0 Hz, NH<sub>2</sub>), 4.62 (1H, ddd, *J* = 10.2, 3.6, 2.3 Hz, H-5'), 4.47 (1H, dd, *J* = 12.8, 3.6 Hz, H-6'b), 3.41-3.34 (1H, m, H-2'), 2.66 (1H, hept, *J* = 6.9 Hz, *i*-Pr-CH), 1.67 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.14, 0.86 (2 × 3H, 2 d, *J* = 6.9 Hz mindegyikben, 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 172.2, 167.3, 166.0, 164.9, 162.0 (3 × C=O, C-2, C-4), 134.6-127.3 (Ar), 120.2 (C-5), 96.0, 92.4 (2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 75.7, 75.5, 75.1 (2), 74.8, 73.6 (2), 68.6 (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' - C-5'), 61.6 (C-6'), 53.2 (C-2'), 30.7 (*i*-Pr-CH), 24.4, 20.5 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.0 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>CIN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>SOs<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 995.2157; mért: 995.2164.

### Ir-145 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **145** ligandum (16.5 mg, 0.026 mmol, 2.05 ekv.), az **Ir-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.8 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget kloroformban oldottam (1 ml) és diizopropil-étert (8 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:4, 1 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 23.4 mg (82%). R<sub>f</sub> = 0.43 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.13-7.95, 7.57-7.33 (21H, m, H-5, Ar), 5.97 (1H, pt, *J* = 9.3, 9.2 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.83 (1H, pt, *J* = 9.9, 9.7 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.38 (1H, t, *J* = 10.9 Hz, NH<sub>2</sub>), 4.95 (1H, dd, *J* = 12.8, 2.4 Hz, H-6'a), 4.92 (1H, d, *J* = 10.6 Hz, H-1'), 4.88 (1H, ddd, *J* = 10.2, 3.5, 2.4 Hz, H-5'), 4.63 (1H, dd, *J* = 11.6, 5.4 Hz, NH<sub>2</sub>), 4.49 (1H, dd, *J* = 12.8, 3.5 Hz, H-6'b), 3.29-3.22 (1H, m, H-2'), 1.34 (15H, s, Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 173.3, 168.1, 166.1, 165.5, 160.5 (3 × C=O, C-2, C-4), 134.2-128.0 (Ar), 121.5 (C-5), 88.7 (Cp\*), 77.0 (2), 74.8, 67.5 (C-1', C-3' - C-5'), 61.8 (C-6'), 54.4 (C-2'), 8.7 (Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>46</sub>H<sub>45</sub>CIN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>SIr<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 997.2253; mért: 997.2243.

### Rh-145 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **145** ligandum (21.1 mg, 0.033 mmol, 2.05 ekv.), a **Rh-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.3 mg, 0.032 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget kloroformban oldottam (1 ml) és diizopropil-étert (8 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:4, 1 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 29.7 mg (87%). R<sub>f</sub> = 0.26 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.12-7.95, 7.57-7.30 (21H, m, H-5, Ar), 5.92 (1H, pt, *J* = 9.4, 9.4 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.80 (1H, pt, *J* = 9.9, 9.7 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.00 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-1'), 4.94 (1H, dd, *J* = 12.8, 2.4 Hz, H-6'a), 4.86 (1H, ddd, *J* = 10.1, 3.5, 2.4 Hz, H-5'), 4.61 (1H, t, *J* = 10.4 Hz, NH<sub>2</sub>), 4.51 (1H, dd, *J* = 12.8, 3.5 Hz, H-6'b), 4.07 (1H, dd, *J* = 11.2, 6.2 Hz, NH<sub>2</sub>), 3.10-3.02 (1H, m, H-2'), 1.37 (15H, s, Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 173.7, 168.1, 166.1, 165.5, 159.7 (3 × C=O, C-2, C-4), 134.2-128.0 (Ar), 121.2 (C-5), 97.1, 97.0 (Cp\*), 77.7, 76.8, 75.0, 67.5 (C-1', C-3' - C-5'), 61.8 (C-6'), 54.7 (C-2'), 9.0 (Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>46</sub>H<sub>45</sub>CIN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>SRh<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 907.1686; mért: 907.1673.

### Ru-146 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **146** ligandum (21.7 mg, 0.035 mmol, 2.15 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. A nyersteget kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:2, 1 ml) mostam, barnás narancssárga szilárd anyagot kaptam.

Kitermelés: 21.8 mg (64%).  $R_f = 0.27$  ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH} = 95:5$ ). Diasztereomerek aránya: A:B = 4:1.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.34 (s, A izomer H-5), 8.30 (s, B izomer H-5), 8.09-7.81, 7.58-7.29 (m, A és B izomer Ar), 6.17 (d,  $J = 9.2$  Hz, A és B izomer H-1'), 6.04-5.85 (m, A izomer H-3' vagy H-4', B izomer H-3' és H-4', A izomer *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , B izomer  $3 \times$  *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , A és B izomer  $\text{NH}_2$ ) 5.83 (d,  $J = 6.0$  Hz, A izomer *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.79 (d,  $J = 6.1$  Hz, A izomer *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.72 (dd,  $J = 10.4, 9.3$  Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 5.67 (d,  $J = 6.3$  Hz, A és B izomer *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.94 (dd,  $J = 12.9, 2.3$  Hz, A izomer H-6'a), 4.75 (dd,  $J = 12.5, 2.6$  Hz, B izomer H-6'a), 4.59 (ddd,  $J = 10.3, 3.7, 2.3$  Hz, A izomer H-5'), 4.55 (dd,  $J = 12.5, 5.0$  Hz, B izomer H-6'b), 4.51-4.44 (m, B izomer H-5', A izomer  $\text{NH}_2$ ), 4.48 (dd,  $J = 12.9, 3.7$  Hz, A izomer H-6'b), 3.86 (t,  $J = 11.7$ , B izomer  $\text{NH}_2$ ), 3.44-3.32 (m, A és B izomer H-2'), 3.07 (hept,  $J = 6.9$  Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.88 (hept,  $J = 6.9$  Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.32 (s, B izomer  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 2.00 (s, A izomer  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 1.31 (2) (2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, B izomer  $2 \times$  *i*-Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.20, 1.21 (2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, A izomer  $2 \times$  *i*-Pr- $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 167.2, 166.4, 165.1 (A izomer  $3 \times$  C=O), 167.0, 166.3, 165.0 (B izomer  $3 \times$  C=O), 150.2 (A izomer C-4), 149.2 (B izomer C-4), 134.2-126.0 (A és B izomer Ar), 122.9 (A izomer C-5), 122.5 (B izomer C-5), 105.8, 102.0 (A izomer  $2 \times$  *p*-cim- $\text{C}_{\text{qAr}}$ ), 105.1, 101.0 (B izomer  $2 \times$  *p*-cim- $\text{C}_{\text{qAr}}$ ), 86.2 (2), 84.3, 83.9, 83.1, 76.0, 74.2, 67.3 (A izomer  $4 \times$  *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , C-1', C-3' – C-5'), 85.1, 84.8, 83.8, 78.9, 78.2, 75.3, 74.8, 68.5 (B izomer  $4 \times$  *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , C-1', C-3' – C-5'), 62.1 (B izomer C-6'), 61.3 (A izomer C-6'), 55.9 (B izomer C-2'), 55.3 (A izomer C-2'), 31.0 (B izomer *i*-Pr-CH), 30.8 (A izomer *i*-Pr-CH), 22.9, 21.5 (A izomer  $2 \times$  *i*-Pr- $\text{CH}_3$ ), 22.5, 22.3 (B izomer  $2 \times$  *i*-Pr- $\text{CH}_3$ ), 18.2 (B izomer  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 18.1 (A izomer  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{ClN}_4\text{O}_7\text{Ru}^+$  [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 889.1946; mért: 889.1946.

### Os-146 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **146** ligandum (16.0 mg, 0.026 mmol, 2.05 ekv.), az **Os-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.7 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens:  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH} = 100:1$ ) citromsárga szilárd anyag. Kitermelés: 18.0 mg (63%).  $R_f = 0.29$  ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH} = 100:1$ ). Diasztereomerek aránya: A:B = 8:1.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.35 (s, B izomer H-5), 8.30 (s, A izomer H-5), 8.11-7.78, 7.68-7.29 (m, A és B izomer Ar, A izomer  $\text{NH}_2$ ), 7.18-7.07 (széles s, B izomer  $\text{NH}_2$ ), 6.55 (d,  $J = 9.3$  Hz, B izomer H-1'), 6.47 (d,  $J = 9.0$  Hz, A izomer H-1'), 6.24-6.10 (m, A izomer H-3' vagy H-4', A és B izomer  $3 \times$  *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.06 (d,  $J = 5.6$  Hz, B izomer *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.96 (d,  $J = 5.7$  Hz, A izomer *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.85 (pt,  $J = 9.4, 9.3$  Hz, B izomer H-3' vagy H-4'), 5.79-5.71 (m, B izomer H-3' vagy H-4'), 5.77 (pt,  $J = 9.9, 9.6$  Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 4.96 (1H, dd,  $J = 12.9, 2.2$  Hz, A izomer H-6'a), 4.82-4.76 (m, A izomer  $\text{NH}_2$ , B izomer H-6'a), 4.72-4.65 (m, B izomer H-6'b), 4.70 (ddd,  $J = 10.2, 3.7, 2.2$  Hz, A izomer H-5'), 4.59 (dd,  $J = 12.7, 5.1$  Hz, B izomer  $\text{NH}_2$ ), 4.50 (dd,  $J = 12.9, 3.7$  Hz, A izomer H-6'b), 4.41-4.36 (m, B izomer H-5'), 3.78-3.70 (1H, m, A izomer H-2'), 3.58-3.48 (m, B izomer H-2'), 2.95 (hept,  $J = 6.9$  Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.82 (hept,  $J = 6.9$  Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.32 (s, B izomer  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 2.09 (s, A izomer  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 1.29-1.25 (m, B izomer  $2 \times$  *i*-Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.24, 1.16 (2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, A izomer  $2 \times$  *i*-Pr- $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) (csak A izomer): 167.2, 166.4, 165.2 ( $3 \times$  C=O), 150.0 (C-4), 134.2-126.1 (Ar), 122.2 (C-5), 95.9, 92.4 ( $2 \times$  *p*-cim- $\text{C}_{\text{qAr}}$ ), 86.5, 77.9, 75.9, 75.8, 75.7, 74.2, 73.8, 67.6 ( $4 \times$  *p*-cim- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , C-1', C-3' – C-5'), 61.4 (C-6'), 55.4 (C-2'), 30.8 (*i*-Pr-CH), 23.6, 21.5 ( $2 \times$  *i*-Pr- $\text{CH}_3$ ), 18.2 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{ClN}_4\text{O}_7\text{Os}^+$  [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 979.2500; mért: 979.2500.

### Ir-146 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **146** ligandum (15.9 mg, 0.026 mmol, 2.05 ekv.), az **Ir-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.8 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (1 ml) és diizopropil-étert (8 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem,  $\text{CHCl}_3\text{-}i\text{Pr}_2\text{O}$  oldószerrel (1:4, 1 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 22.0 mg (78%).  $R_f = 0.53$  ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH} = 95:5$ ). Diasztereomerek aránya: A:B = 15:1.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.37 (s, A izomer H-5), 8.35 (s, B izomer H-5), 8.14-7.75, 7.59-7.34 (m, A és B

izomer Ar), 6.81 (d,  $J = 9.2$  Hz, B izomer H-1'), 6.21 (d,  $J = 9.1$  Hz, A izomer H-1'), 5.96 (pt,  $J = 9.1$ , 9.0 Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 5.85 (pt,  $J = 9.5$ , 9.4 Hz, B izomer H-3' vagy H-4'), 5.84 (dd,  $J = 10.2$ , 9.3 Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 5.73 (pt,  $J = 9.4$ , 9.2 Hz, B izomer H-3' vagy H-4'), 5.45-5.42 (m, B izomer NH<sub>2</sub>), 5.34 (t,  $J = 11.8$  Hz, A izomer NH<sub>2</sub>), 5.02 (d,  $J = 11.5$  Hz, A izomer NH<sub>2</sub>), 4.92 (dd,  $J = 12.8$ , 2.3 Hz, A izomer H-6'a), 4.87-4.83 (m, B izomer NH<sub>2</sub>), 4.76-4.73 (1H, m, B izomer H-6'a), 4.74 (ddd,  $J = 10.3$ , 4.0, 2.3 Hz, A izomer H-5'), 4.60 (1H, dd,  $J = 12.6$ , 5.1 Hz, B izomer H-6'b), 4.51 (dd,  $J = 12.8$ , 4.0 Hz, A izomer H-6'b), 4.46 (ddd,  $J = 10.3$ , 5.1, 2.3 Hz, B izomer H-5'), 4.10-4.03 (m, A izomer H-2'), 3.89-3.81 (m, B izomer H-2'), 1.75 (s, A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); 1.71 (s, B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) (csak A izomer): 167.7, 166.5, 165.3 (3 × C=O), 149.9 (C-4), 134.3-126.0 (Ar), 122.4 (C-5), 89.3 (Cp\*), 86.7, 76.8, 74.0, 67.5 (C-1', C-3' – C-5'), 61.5 (C-6'), 55.8 (C-2'), 8.9 (Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>45</sub>H<sub>45</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Ir<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 981.2595; mért: 981.2597.

### Rh-146 komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **146** ligandum (20.5 mg, 0.033 mmol, 2.05 ekv.), a **Rh-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.3 mg, 0.032 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (1 ml) és diizopropil-étert (8 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-iPr<sub>2</sub>O oldószerkelettel (1:4, 1 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 31.2 mg (93%). R<sub>f</sub> = 0.35 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomerek aránya: A:B = 6:1. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.36 (s, A izomer H-5), 8.28 (s, B izomer H-5), 8.12-7.78, 7.58-7.32 (m, A és B izomer Ar), 6.69 (d,  $J = 9.2$  Hz, B izomer H-1'), 6.23 (d,  $J = 9.2$  Hz, A izomer H-1'), 5.93 (pt,  $J = 9.1$ , 9.1 Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 5.80 (pt,  $J = 9.7$ , 9.5 Hz, B izomer H-3' vagy H-4'), 5.78 (dd,  $J = 10.1$ , 10.1 Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 5.65 (pt,  $J = 9.7$ , 9.4 Hz, B izomer H-3' vagy H-4'), 4.87 (dd,  $J = 12.8$ , 2.3 Hz, A izomer H-6'a), 4.69-4.66 (m, B izomer H-6'a), 4.67 (ddd,  $J = 10.1$ , 4.0, 2.3 Hz, A izomer H-5'), 4.61-4.56 (m, A és B izomer NH<sub>2</sub>), 4.52-4.44 (m, B izomer H-6'b, A és B izomer NH<sub>2</sub>), 4.50 (dd,  $J = 12.8$ , 4.0 Hz, A izomer H-6'b), 4.37 (ddd,  $J = 10.1$ , 5.4, 2.7 Hz, B izomer H-5'), 3.86-3.79 (m, A izomer H-2'), 3.74-3.67 (m, B izomer H-2'), 1.77 (s, A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.76 (s, B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 169.1, 166.3, 164.8 (B izomer 3 × C=O), 167.5, 166.4, 165.2 (A izomer 3 × C=O), 149.7 (A izomer C-4), 149.2 (B izomer C-4), 134.4-125.9 (A és B izomer Ar), 122.8 (A és B izomer C-5), 97.8, 97.7 (B izomer Cp\*), 97.5, 97.4 (A izomer Cp\*), 86.4, 77.1, 74.0, 67.5 (A izomer C-1', C-3' – C-5'), 85.5, 76.8, 75.8, 68.2 (B izomer C-1', C-3' – C-5'), 62.4 (B izomer C-6'), 61.5 (A izomer C-6'), 56.0 (A izomer C-2'), 55.3 (B izomer C-2'), 9.1 (A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 8.9 (B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>45</sub>H<sub>45</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Rh<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 891.2026; mért: 891.2033.

### Ru-152a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **152a** ligandum (47 mg, 0.092 mmol, 1.9 ekv.), a **Ru-dimer** (30 mg, 0.049 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (34 mg, 0.097 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5) citromsárga szilárd anyag. Kitermelés: 63 mg (74%). R<sub>f</sub> = 0.50 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.02 (1H, d,  $J = 5.5$  Hz, H-6), 7.86 (1H, dd,  $J = 8.1$ , 1.8 Hz, H-3), 7.82 (1H, td,  $J = 8.1$ , 1.5 Hz, H-4), 7.40-7.26 (16H, m, Ar, H-5), 5.84, 5.80, 5.59, 5.13 (4 × 1H, 4 d,  $J = 5.9$  Hz mindegyikben, 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.34 (1H, pt,  $J = 10.8$  Hz, NH<sub>2</sub>), 4.89, 4.59 (2 × 1H, 2 d,  $J = 12.1$  Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.78, 4.56 (2 × 1H, 2 d,  $J = 12.3$  Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.75, 4.65 (2 × 1H, 2 d,  $J = 11.3$  Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.54 (1H, d,  $J = 10.2$  Hz, H-1'), 4.23 (1H, pt,  $J = 8.9$ , 8.8 Hz, H-3'), 3.99 (1H, ddd,  $J = 9.4$ , 5.6, 2.6, H-5'), 3.84-3.77 (2H, m, H-6'a,b), 3.53 (1H, pt,  $J = 9.1$ , 9.0 Hz, H-4'), 3.20 (1H, dd,  $J = 10.8$ , 5.3 Hz, NH<sub>2</sub>), 2.58 (1H, hept,  $J = 6.9$  Hz, *i*-Pr-CH), 2.03-1.94 (1H, m, H-2'), 1.70 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.16, 1.02 (2 × 3H, 2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 162.0 (C-2), 156.8 (C-6), 139.4 (C-4), 138.4, 138.1 (2), 129.1-127.8 (Ar), 124.5, 123.2 (C-3, C-5), 104.9, 98.7 (2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 86.6, 84.8, 83.8, 83.4, 82.9, 77.7, 76.8, 76.0 (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' – C-5'), 75.1, 74.2, 73.5 (3 × PhCH<sub>2</sub>), 68.7 (C-6'), 53.6 (C-2'), 31.0 (*i*-Pr-CH), 23.2, 21.5 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 17.7 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 781.2349; mért: 781.2346.

### Os-152a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **152a** ligandum (12.3 mg, 0.024 mmol, 1.9 ekv.), az **Os-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.7 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával történő tisztítást követően (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5) a komplexet kloroformban oldottam (1 ml) és diizopropil-étert (8 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-iPr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:8, 1 ml) mostam, sötétlila szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 15.6 mg (64%). R<sub>f</sub> = 0.58 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.87 (1H, dd, *J* = 6.0, 1.5 Hz, H-6), 7.90 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-3), 7.81 (1H, td, *J* = 7.8, 1.5 Hz, H-4), 7.41-7.26 (16H, m, Ar, H-5), 6.09, 6.08, 5.82, 5.27 (4 × 1H, 4 d, *J* = 5.7 Hz mindegyikben, 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.90-5.76 (1H, széles m, NH<sub>2</sub>), 4.91, 4.77 (2 × 1H, 2 d, *J* = 12.3 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.76, 4.67 (2 × 1H, 2 d, *J* = 11.5 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.59, 4.55 (2 × 1H, 2 d, *J* = 12.2 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.50 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-1'), 4.22 (1H, pt, *J* = 9.0, 8.8 Hz, H-3' vagy H-4'), 4.00-3.98 (1H, m, H-5'), 3.84-3.77 (2H, m, H-6'a,b), 3.67 (1H, dd, *J* = 11.4, 4.6 Hz, NH<sub>2</sub>), 3.57 (1H, pt, *J* = 9.2, 9.1 Hz, H-3' vagy H-4'), 2.47 (1H, hept, *J* = 7.0 Hz, *i*-Pr-CH), 2.32-2.23 (1H, m, H-2'), 1.75 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.19, 0.98 (2 × 3H, 2 d, *J* = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 161.3 (C-2), 157.7 (C-6), 139.5 (C-4), 138.4, 138.1 (2), 129.9-127.8 (Ar), 124.9, 122.5 (C-3, C-5), 95.0, 89.9 (2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 82.7, 78.3, 77.7, 76.8, 76.3, 75.6, 75.4, 73.6 (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' - C-5'), 75.2, 74.2, 73.5 (3 × PhCH<sub>2</sub>), 68.7 (C-6'), 53.6 (C-2'), 31.1 (*i*-Pr-CH), 23.6, 21.6 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 17.6 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>42</sub>H<sub>47</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Os<sup>+</sup> [M-HCl-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 835.3148; mért: 835.3143.

### Ir-152a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **152a** ligandum (12.2 mg, 0.024 mmol, 1.9 ekv.), az **Ir-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.8 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5) citromsárga szilárd anyag. Kitermelés: 22.7 mg (93%). R<sub>f</sub> = 0.51 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.58 (1H, d, *J* = 5.8 Hz, H-6), 7.92-7.87 (2H, m, H-3, H-4), 7.42-7.27 (16H, m, Ar, H-5), 4.83, 4.70 (2 × 1H, 2 d, *J* = 12.6 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.78, 4.69 (2 × 1H, 2 d, *J* = 11.4 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.60, 4.56 (2 × 1H, 2 d, *J* = 12.1 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.25 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-1'), 4.12-4.05 (2H, m, H-5', NH<sub>2</sub>), 4.08 (1H, pt, *J* = 8.1, 8.0 Hz, H-3' vagy H-4'), 3.95 (1H, dd, *J* = 11.5, 5.5 Hz, NH<sub>2</sub>), 3.85 (1H, dd, *J* = 10.8, 4.1 Hz, H-6'a), 3.79 (1H, dd, *J* = 10.8, 3.0 Hz, H-6'b), 3.69 (1H, pt, *J* = 8.0, 7.9 Hz, H-3' vagy H-4'), 2.55-2.47 (1H, m, H-2'), 1.41 (15H, s, Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 160.8 (C-2), 155.3 (C-6), 139.9 (C-4), 138.3, 138.1, 137.8, 129.9, 129.3-127.9 (Ar), 126.0, 123.0 (C-3, C-5), 88.1 (Cp\*), 81.5, 77.5, 77.4, 77.1 (C-1', C-3' - C-5'), 74.3, 74.1, 73.5 (3 × PhCH<sub>2</sub>), 69.0 (C-6'), 54.1 (C-2'), 8.5 (Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>42</sub>H<sub>49</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ir<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 873.2999; mért: 873.2997.

### Rh-152a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **152a** ligandum (15.7 mg, 0.031 mmol, 1.9 ekv.), a **Rh-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.3 mg, 0.032 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával történő tisztítást követően (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5) a komplexet kloroformban oldottam (1 ml) és diizopropil-étert (8 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-iPr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:8, 1 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 23.6 mg (83%). R<sub>f</sub> = 0.30 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.61 (1H, dd, *J* = 5.7, 1.7 Hz, H-6), 7.94-7.85 (2H, m, H-3, H-4), 7.46-7.28 (16H, m, Ar, H-5), 4.81, 4.68 (2 × 1H, 2 d, *J* = 12.5 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.77, 4.70 (2 × 1H, 2 d, *J* = 11.2 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.61, 4.58 (2 × 1H, 2 d, *J* = 12.8 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.26 (1H, d, *J* = 9.9 Hz, H-1'), 4.03 (1H, ddd, *J* = 7.6, 4.1, 3.2 Hz, H-5'), 3.96 (1H, pt, *J* = 7.7, 7.6 Hz, H-3' vagy H-4'), 3.85 (1H, dd, *J* = 10.8, 4.1 Hz, H-6'a), 3.79 (1H, dd, *J* = 10.8, 3.2 Hz, H-6'b), 3.72 (1H, pt, *J* = 7.7, 7.7 Hz, H-3' vagy H-4'), 3.47 (1H, dd, *J* = 11.1, 5.9 Hz, NH<sub>2</sub>), 3.24 (1H, pt, *J* = 10.2 Hz, NH<sub>2</sub>), 2.40-2.32 (1H, m, H-2'), 1.43 (15H, s, Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 160.8 (C-2), 154.2 (C-6), 139.8 (C-4), 138.2, 138.1, 137.7, 129.9, 129.2-127.9 (Ar), 125.6, 123.2 (C-3, C-5), 96.5, 96.4 (Cp\*), 82.3, 77.7, 77.6, 76.9 (C-1', C-3' - C-5'), 74.3, 74.0, 73.6 (3 × PhCH<sub>2</sub>), 69.0 (C-6'), 54.4 (C-2'), 8.9 (Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>42</sub>H<sub>49</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Rh<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 783.2430; mért: 783.2430.

### Ru-152d komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **152d** ligandum (16.7 mg, 0.033 mmol, 2 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával történő tisztítást követően (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 100:1) a komplexet kloroformban oldottam (1.5 ml) és diizopropil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, diizopropil-éterrel (1 ml) mostam, barna szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 10.0 mg (33%). R<sub>f</sub> = 0.31 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.09 (1H, s, H-3), 8.94 (1H, dd, *J* = 3.2, 1.1 Hz, H-5), 8.65 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-6), 7.43-7.26 (15H, m, Ar), 5.89, 5.85, 5.54, 5.15 (4 × 1H, 4 d, *J* = 6.0 Hz mindegyikben, 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.22-5.16 (1H, széles m, NH<sub>2</sub>), 4.92, 4.77 (2 × 1H, 2 d, *J* = 12.3 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.76, 4.66 (2 × 1H, 2 d, *J* = 11.3 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.67 (1H, d, *J* = 10.3 Hz, H-1'), 4.56 (2H, s, PhCH<sub>2</sub>), 4.20 (1H, pt, *J* = 9.1, 8.9 Hz, H-3' vagy H-4'), 3.99-3.94 (1H, m, H-5'), 3.81-3.77 (2H, m, H-6'a,b), 3.56 (1H, pt, *J* = 9.2, 9.1 Hz, H-3' vagy H-4'), 3.16 (1H, dd, *J* = 11.1, 5.1 Hz, NH<sub>2</sub>), 2.56 (1H, hept, *J* = 6.9 Hz, *i*-Pr-CH), 2.04-1.95 (1H, m, H-2'), 1.76 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.16, 1.03 (2 × 3H, 2 d, *J* = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 156.5 (C-2), 149.9, 145.3, 145.2 (C-3, C-5, C-6), 138.4, 138.0, 137.9, 129.1-127.9 (Ar), 105.7, 98.9 (2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 86.8, 85.2, 84.1, 84.0, 83.3, 77.5, 77.2, 75.1 (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' - C-5'), 75.3, 74.4, 73.5 (3 × PhCH<sub>2</sub>), 68.5 (C-6'), 53.2 (C-2'), 31.1 (*i*-Pr-CH), 23.0, 21.6 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 17.8 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>41</sub>H<sub>47</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 782.2307; mért: 782.2315.

### Os-152d komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **152d** ligandum (13.0 mg, 0.025 mmol, 2 ekv.), az **Os-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.7 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával történő tisztítást követően (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 100:1) a komplexet kloroformban oldottam (1.5 ml) és diizopropil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, diizopropil-éterrel (1 ml) mostam, barnászöld szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 12.0 mg (47%). R<sub>f</sub> = 0.27 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.10 (1H, s, H-3), 8.76 (1H, dd, *J* = 3.3, 1.1 Hz, H-5), 8.56 (1H, d, *J* = 3.3 Hz, H-6), 7.42-7.27 (15H, m, Ar), 6.12, 6.11, 5.80, 5.29 (4 × 1H, 4 d, *J* = 5.8 Hz mindegyikben, 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.90-5.77 (1H, széles m, NH<sub>2</sub>), 4.92, 4.75 (2 × 1H, 2 d, *J* = 12.3 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.77, 4.68 (2 × 1H, 2 d, *J* = 11.4 Hz mindkettőben, PhCH<sub>2</sub>), 4.70-4.65 (1H, széles m, NH<sub>2</sub>), 4.62 (1H, d, *J* = 10.4 Hz, H-1'), 4.56 (2H, s, PhCH<sub>2</sub>), 4.23 (1H, pt, *J* = 9.1, 9.0 Hz, H-3' vagy H-4'), 3.99-3.95 (1H, m, H-5'), 3.83-3.76 (2H, m, H-6'a,b), 3.59 (1H, pt, *J* = 9.3, 9.2 Hz, H-3' vagy H-4'), 2.46 (1H, hept, *J* = 6.9 Hz, *i*-Pr-CH), 2.33-2.24 (1H, m, H-2'), 1.80 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.18, 0.99 (2 × 3H, 2 d, *J* = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 155.4 (C-2), 150.4, 146.0, 144.8 (C-3, C-5, C-6), 138.4, 138.0, 137.9, 129.1-127.9 (Ar), 96.2, 90.3 (2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 82.5, 78.5, 77.5, 77.1, 76.2, 76.0, 75.3, 74.7 (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' - C-5'), 75.3, 74.4, 73.5 (3 × PhCH<sub>2</sub>), 68.4 (C-6'), 53.0 (C-2'), 31.1 (*i*-Pr-CH), 23.4, 21.7 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 17.6 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>41</sub>H<sub>47</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Os<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 872.2861; mért: 872.2867.

### Ru-154a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **154a** ligandum (26 mg, 0.094 mmol, 2.3 ekv.), a **Ru-dimer** (25 mg, 0.041 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (62 mg, 0.176 mmol, 4.3 ekv.) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával tisztítva (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5) citromsárga szilárd anyag. Kitermelés: 23 mg (43%). R<sub>f</sub> = 0.50 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 7:3). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 9.09 (1H, ddd, *J* = 5.8, 1.4, 0.8 Hz, H-6), 8.07-8.00 (2H, m, H-3, H-4), 7.53-4.49 (1H, ddd, *J* = 7.8, 5.8, 2.0 Hz, H-5), 5.96, 5.94, 5.81, 5.64 (4 × 1H, 4 d, *J* = 6.0 Hz mindegyikben, 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.70 (1H, dd, *J* = 11.8, 5.6 Hz, NH<sub>2</sub>), 4.41 (1H, d, *J* = 10.1 Hz, H-1'), 4.01 (1H, dd, *J* = 12.2, 2.1 Hz, H-6'a), 3.87-3.79 (1H, széles m, NH<sub>2</sub>), 3.84 (1H, pt, *J* = 9.6, 8.9 Hz, H-3'), 3.82 (1H, dd, *J* = 12.2, 5.6 Hz, H-6'b), 3.67 (1H, ddd, *J* = 9.5, 5.6, 2.1 Hz, H-5'), 3.39 (1H, pt, *J* = 9.3, 9.2 Hz, H-4'), 2.83 (1H, hept, *J* = 6.9 Hz, *i*-Pr-CH), 2.22-2.18 (1H, m, H-2), 1.91 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.28, 1.23 (2 × 3H, 2 d, *J* = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm): 161.8 (C-2), 158.1 (C-6), 140.9 (C-4), 125.8, 123.6 (C-3, C-5), 106.0, 100.8 (2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 87.8, 85.2, 84.1, 83.4, 81.8, 80.2, 77.5, 71.3 (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' - C-5'), 62.6 (C-

6'), 56.1 (C-2'), 32.3 (*i*-Pr-CH), 23.3, 21.9 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.0 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 511.0935; mért: 511.0934.

### Ru-156a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156a** ligandum (18.0 mg, 0.033 mmol, 2 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:2, 1 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 25.5 mg (81%). R<sub>f</sub> = 0.49 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.02 (1H, d, *J* = 6.1 Hz, H-6), 8.12-7.31 (18H, m, Ar, H-3, H-4, H-5), 6.68-6.59 (1H, széles m, NH<sub>2</sub>), 6.15 (1H, d, *J* = 5.9 Hz, *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 6.10 (1H, pt, *J* = 9.4, 9.3 Hz, H-3'), 6.03, 6.00 (2 × 1H, 2 d, *J* = 6.0 Hz mindkettőben, 2 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.75 (1H, pt, *J* = 9.8, 9.6 Hz, H-4'), 5.47 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.01-4.97 (2H, m, H-1', H-6'a), 4.86 (1H, ddd, *J* = 10.0, 3.4, 2.8 Hz, H-5'), 4.49 (1H, dd, *J* = 12.7, 3.4 Hz, H-6'b), 3.39 (1H, dd, *J* = 11.2, 7.3 Hz, NH<sub>2</sub>), 2.89 (1H, hept, *J* = 6.9 Hz, *i*-Pr-CH), 2.65-2.57 (1H, m, H-2'), 1.81 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.25, 1.23 (2 × 3H, 2 d, *J* = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 168.7, 166.3, 165.6 (3 × C=O), 160.2 (C-2), 156.7 (C-6), 140.0 (C-4), 134.4, 133.8, 133.3, 130.4-130.0, 129.9, 128.7-128.6, 127.8 (Ar), 125.3, 122.9 (C-3, C-5), 104.3, 100.7 (2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 88.0, 84.5, 82.6, 82.3, 77.9, 77.2, 74.4, 67.6 (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' - C-5'), 62.1 (C-6'), 54.3 (C-2'), 31.0 (*i*-Pr-CH), 22.8, 22.2 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 17.9 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 823.1727; mért: 823.1727.

### Os-156a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156a** ligandum (14.0 mg, 0.025 mmol, 2 ekv.), az **Os-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.7 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. Oszlopkromatográfiával történő tisztítást követően (eluens: CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5) a komplexet kloroformban oldottam (2 ml) és diizopropil-étert (16 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:4, 1 ml) mostam, sötétlila szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 11.5 mg (43%). R<sub>f</sub> = 0.45 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.86 (1H, dd, *J* = 5.9, 1.6 Hz, H-6), 8.15-7.34 (18H, m, Ar, H-3, H-4, H-5), 7.24-7.16 (1H, széles m, NH<sub>2</sub>), 6.52, 6.38, 6.20, 5.66 (4 × 1H, 4 d, *J* = 5.6 Hz mindegyikben, 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.96 (1H, pt, *J* = 9.3, 9.1 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.78 (1H, pt, *J* = 9.7, 9.6 Hz, H-3' vagy H-4'), 4.99 (1H, dd, *J* = 12.7, 2.1 Hz, H-6'a), 4.88 (1H, d, *J* = 10.1 Hz, H-1'), 4.84 (1H, ddd, *J* = 10.2, 3.3, 2.1 Hz, H-5'), 4.49 (1H, dd, *J* = 12.7, 3.3 Hz, H-6'b), 4.24 (1H, dd, *J* = 11.6, 7.2 Hz, NH<sub>2</sub>), 2.87-2.78 (2H, m, H-2', *i*-Pr-CH), 1.85 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.27, 1.26 (2 × 3H, 2 d, *J* = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 168.8, 166.3, 165.6 (3 × C=O), 159.6 (C-2), 156.8 (C-6), 140.2 (C-4), 134.5, 133.8, 133.3, 130.4-130.0, 129.9, 128.8-128.6, 127.7 (Ar), 125.5, 122.4 (C-3, C-5), 94.3, 92.2 (2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 80.6, 79.0, 77.1, 76.2, 74.3, 73.2, 73.1, 67.3 (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' - C-5'), 62.0 (C-6'), 54.2 (C-2'), 31.2 (*i*-Pr-CH), 23.1, 22.6 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 17.8 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Os<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 913.2292; mért: 913.2288.

### Ir-156a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156a** ligandum (13.9 mg, 0.025 mmol, 2 ekv.), az **Ir-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.8 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 1 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 20.1 mg (76%). R<sub>f</sub> = 0.36 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.67 (1H, ddd, *J* = 5.8, 1.6, 0.7 Hz, H-6), 8.14-7.36 (18H, m, Ar, H-3, H-4, H-5), 6.08 (1H, dd, *J* = 11.9, 6.0 Hz, NH<sub>2</sub>), 5.82 (1H, pt, *J* = 9.9, 9.7 Hz, H-4'), 5.69 (1H, pt, *J* = 9.6, 9.5 Hz, H-3'), 5.08 (1H, dd, *J* = 12.8, 2.2 Hz, H-6'a), 4.78 (1H, ddd, *J* = 10.0, 3.2, 2.2 Hz, H-5'), 4.53 (1H, dd, *J* = 12.8, 3.2 Hz, H-6'b), 4.49 (1H, d, *J* = 10.5 Hz, H-1'), 4.22 (1H, dd, *J* = 11.9, 8.2 Hz, NH<sub>2</sub>), 3.09-3.00 (1H, m, H-2'), 1.76 (15H, s, Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, acetone-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 167.9, 166.5, 166.0 (3 × C=O), 158.9 (C-2), 156.3 (C-6), 141.4 (C-4), 134.7, 134.6, 134.2, 130.8, 130.7-130.4, 130.0, 129.9, 129.5-129.4 (Ar), 127.2, 123.4 (C-3, C-5), 89.0 (Cp\*), 81.8, 76.4, 76.3, 70.1 (C-1', C-3' - C-5'), 63.3 (C-6'), 54.8 (C-2'), 9.2 (Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>42</sub>H<sub>43</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Ir<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 915.2377; mért: 915.2381.

### Rh-156a komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156a** ligandum (17.9 mg, 0.032 mmol, 2 ekv.), a **Rh-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.3 mg, 0.032 mmol) felhasználásával készült. A nyerstermékét kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 0.5 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 27.1 mg (86%). R<sub>f</sub> = 0.32 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.68 (1H, d, *J* = 5.3 Hz, H-6), 8.13-7.43 (18H, m, Ar, H-3, H-4, H-5), 5.81 (1H, pt, *J* = 9.8, 9.7 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.66 (1H, pt, *J* = 9.8, 9.6 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.15 (1H, dd, *J* = 11.0, 5.0 Hz, NH<sub>2</sub>), 5.06 (1H, dd, *J* = 12.9, 2.2 Hz, H-6'a), 4.72 (1H, ddd, *J* = 10.2, 3.1, 2.2 Hz, H-5'), 4.53 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-1'), 4.51 (1H, dd, *J* = 12.9, 3.1 Hz, H-6'b), 3.51 (1H, pt, *J* = 10.2, 9.8 Hz, NH<sub>2</sub>), 2.88-2.80 (1H, m, H-2'), 1.76 (15H, s, Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 169.3, 166.2, 165.6 (3 × C=O), 158.0 (C-2), 153.8 (C-6), 140.4 (C-4), 134.6, 133.8, 133.3, 130.5-130.0, 129.9, 128.8-128.7, 128.6, 127.6 (Ar), 126.0, 123.4 (C-3, C-5), 97.4, 97.3 (Cp\*), 79.1, 78.3, 75.3, 67.2 (C-1', C-3' – C-5'), 62.0 (C-6'), 55.0 (C-2'), 9.3 (Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>42</sub>H<sub>43</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Rh<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 825.1808; mért: 825.1807.

### Ru-156b

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156b** ligandum (21.2 mg, 0.035 mmol, 2.15 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. A nyerstermékét kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:2, 2 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 27.2 mg (82%). R<sub>f</sub> = 0.66 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.38 (1H, d, *J* = 9.3 Hz, H-3 vagy H-4 vagy H-5 vagy H-8), 8.37 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3 vagy H-4 vagy H-5 vagy H-8), 8.16-7.34 (19H, m, Ar, H-3 és/vagy H-4 és/vagy H-5 és/vagy H-8, H-6, H-7), 6.58 (1H, dd, *J* = 11.4, 6.3 Hz, NH<sub>2</sub>), 6.22-6.18 (3H, m, 3 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 6.04 (1H, pt, *J* = 9.5, 9.2 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.83 (1H, pt, *J* = 9.7, 9.7 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.51 (1H, d, *J* = 6.1 Hz, *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.14 (1H, d, *J* = 10.1 Hz, H-1'), 5.05 (1H, dd, *J* = 12.7, 2.1 Hz, H-6'a), 4.93 (1H, ddd, *J* = 9.8, 3.3, 2.1 Hz, H-5'), 4.53 (1H, dd, *J* = 12.7, 3.3 Hz, H-6'b), 3.61 (1H, dd, *J* = 11.4, 7.6 Hz, NH<sub>2</sub>), 2.89 (1H, hept, *J* = 6.9 Hz, *i*-Pr-CH), 2.82-2.74 (1H, m, H-2), 1.59 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.26, 1.19 (2 × 3H, 2 d, *J* = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 168.9, 166.3, 165.7, 163.5, 149.3 (3 × C=O, C-2, C-8a), 141.3, 134.4, 133.8, 133.3, 131.4, 131.3, 130.4-130.0, 129.9, 129.3, 129.0-128.6, 127.8, 120.0 (Ar, C-4a, C-3 – C-8), 104.4, 100.6 (2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 87.3, 85.2, 83.3, 82.3, 79.9, 77.4, 74.6, 67.3 (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' – C-5'), 62.1 (C-6'), 54.6 (C-2'), 31.0 (*i*-Pr-CH), 22.8, 21.7 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 17.7 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 873.1885; mért: 873.1876.

### Os-156b komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156b** ligandum (15.6 mg, 0.026 mmol, 2.05 ekv.), az **Os-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.7 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyerstermékét kloroformban oldottam (1 ml) és diizopropil-étert (8 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:4, 2 ml) mostam, sötétzöld szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 26.9 mg (96%). R<sub>f</sub> = 0.58 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.18 (1H, d, *J* = 9.1 Hz, H-3 vagy H-4 vagy H-5 vagy H-8), 8.29 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3 vagy H-4 vagy H-5 vagy H-8), 8.16-7.33 (19H, m, Ar, H-3 és/vagy H-4 és/vagy H-5 és/vagy H-8, H-6, H-7), 7.25 (1H, dd, *J* = 11.7, 6.9 Hz, NH<sub>2</sub>), 6.54-6.51 (2H, m, 2 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 6.48 (1H, d, *J* = 5.7 Hz, *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.96 (1H, pt, *J* = 9.2, 9.1 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.83 (1H, pt, *J* = 9.8, 9.6 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.71 (1H, d, *J* = 5.7 Hz, *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.04 (1H, dd, *J* = 12.7, 2.3 Hz, H-6'a), 4.99 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-1'), 4.90 (1H, ddd, *J* = 10.0, 3.4, 2.3 Hz, H-5'), 4.58 (1H, dd, *J* = 11.9, 7.3 Hz, NH<sub>2</sub>), 4.52 (1H, dd, *J* = 12.7, 3.4 Hz, H-6'b), 3.03-2.95 (1H, m, H-2'), 2.82 (1H, hept, *J* = 6.9 Hz, *i*-Pr-CH), 1.63 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.28, 1.18 (2 × 3H, 2 d, *J* = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 168.9, 166.3, 165.7, 163.2, 149.4 (3 × C=O, C-2, C-8a), 141.6, 134.4, 133.8, 133.3, 132.5, 131.4, 130.5-130.0, 129.9, 129.4, 129.0-128.6, 127.8, 119.5 (Ar, C-4a, C-3 – C-8), 95.0, 92.4 (2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 81.0, 79.3, 77.4, 76.8, 75.2, 74.5, 73.5, 67.2 (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' – C-5'), 62.1 (C-6'), 54.8 (C-2'), 31.1 (*i*-Pr-CH), 23.1, 21.9 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 17.6 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Os<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 963.2439; mért: 963.2432.

### Ir-156b komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás kis módosításával a **156b** ligandum (15.5 mg, 0.026 mmol, 2.05 ekv.), az **Ir-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.8 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A reakcióelegyből a TlCl mellett a várt **Ir-156b** komplex is kivált. Így a komplexképzési reakció lejátszódása után a heterogén elegyet csökkentett nyomáson teljesen bepároltam. A kapott anyagkeverékhez acetonnitrilt (10 ml) adtam, kiszűrtem a TlCl csapadékot és vákuumban bepároltam a komplex oldatát. A nyersterméket acetonnitril (0.1 ml) és kloroform (2 ml) elegyében oldottam, majd diizopropil-étert (8 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-iPr<sub>2</sub>O oldószerkelettel (1:2, 2 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 24.6 mg (88%). R<sub>f</sub> = 0.41 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 8.72 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-3 vagy H-4 vagy H-5 vagy H-8), 8.60 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-3 vagy H-4 vagy H-5 vagy H-8), 8.16-7.43 (19H, Ar, H-3 és/vagy H-4 és/vagy H-5 és/vagy H-8, H-6, H-7), 5.80 (1H, pt, J = 9.8, 9.4 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.73 (1H, pt, J = 9.6, 9.3 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.27 (1H, d, J = 12.9, NH<sub>2</sub>), 4.80 (1H, dd, J = 12.4, 2.2 Hz, H-6'a), 4.82-4.73 (1H, széles m, NH<sub>2</sub>), 4.63 (1H, dd, J = 12.4, 3.9 Hz, H-6'b), 4.62-4.56 (1H, m, H-5'), 4.55 (1H, d, J = 10.5 Hz, H-1'), 3.50-3.52 (1H, m, H-2'), 1.70 (15H, s, Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 168.1, 166.8, 166.2, 162.6, 147.1 (3 × C=O, C-2, C-8a), 142.9, 134.9, 134.8, 134.4, 132.6, 131.9, 130.6-130.0, 129.9, 129.6-129.4, 120.4 (Ar, C-4a, C-3 – C-8), 89.7 (Cp\*), 84.3, 76.4 (2), 70.0 (C-1', C-3' – C-5'), 63.3 (C-6'), 54.4 (C-2'), 9.9 (Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Ir<sup>+</sup> [M+H-Cl-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 931.2929; mért: 9631.2920.

### Rh-156b komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás kis módosításával a **156b** ligandum (20.0 mg, 0.033 mmol, 2.05 ekv.), a **Rh-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.3 mg, 0.032 mmol) felhasználásával készült. A reakcióelegyből a TlCl mellett a várt **Rh-156b** komplex is kivált. Így a komplexképzési reakció lejátszódása után a heterogén elegyet csökkentett nyomáson teljesen bepároltam. A kapott anyagkeverékhez acetonnitrilt (10 ml) adtam, kiszűrtem a TlCl csapadékot és vákuumban bepároltam a komplex oldatát. A nyersterméket acetonnitril (0.1 ml) és kloroform (2 ml) elegyében oldottam, majd diizopropil-étert (8 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-iPr<sub>2</sub>O oldószerkelettel (1:4, 2 ml) mostam, vörös szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 29.9 mg (90%). R<sub>f</sub> = 0.58 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 8.86 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-3 vagy H-4 vagy H-5 vagy H-8), 8.61 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-3 vagy H-4 vagy H-5 vagy H-8), 8.12-7.43 (19H, m, Ar, H-3 és/vagy H-4 és/vagy H-5 és/vagy H-8, H-6, H-7), 5.83 (1H, dd, J = 10.2, 9.3 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.68 (1H, pt, J = 9.8, 9.4 Hz, H-3' vagy H-4'), 4.80 (1H, dd, J = 12.6, 2.6 Hz, H-6'a), 4.71 (1H, d, J = 10.3 Hz, H-1'), 4.64 (1H, dd, J = 12.6, 4.0 Hz, H-6'b), 4.63-4.58 (1H, m, H-5'), 4.49 (1H, d, J = 12.6 Hz, NH<sub>2</sub>), 3.95 (1H, pt, J = 10.4 Hz, NH<sub>2</sub>), 3.24-3.16 (1H, m, H-2'), 1.68 (15H, s, Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 168.2, 166.9, 166.3, 162.7, 147.2 (3 × C=O, C-2, C-8a), 142.3, 134.9, 134.8, 134.4, 132.0, 131.6, 130.8, 130.7-130.5, 130.0, 129.9, 129.8-129.3, 120.8 (Ar, C-4a, C-3 – C-8), 98.1, 98.0 (Cp\*), 82.1, 77.3, 76.3, 70.0 (C-1', C-3' – C-5'), 63.4 (C-6'), 54.4 (C-2'), 10.0 (Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Rh<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 875.1965; mért: 875.1953.

### Ru-156c komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156c** ligandum (18.5 mg, 0.033 mmol, 2.05 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-iPr<sub>2</sub>O oldószerkelettel (1:2, 2 ml) mostam, barnás narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 31.2 mg (99%). R<sub>f</sub> = 0.44 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.33, 8.93 (2 × 1H, 2 dd, J = 5.8, 2.2 Hz és 4.7, 2.2 Hz, H-4, H-6), 8.02-7.21 (16H, m, Ar, H-5), 6.19 (1H, dd, J = 11.6, 8.3 Hz, NH<sub>2</sub>), 6.11 (1H, pt, J = 9.2, 9.2 Hz, H-3' vagy H-4'), 6.01, 5.91, 5.89, 5.40 (4 × 1H, 4 d, J = 6.0 Hz mindegyikben, 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 5.71 (1H, pt, J = 9.7, 9.6 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.11 (1H, d, J = 10.3 Hz, H-1'), 4.82 (1H, dd, J = 12.7, 2.4 Hz, H-6'a), 4.75-4.71 (1H, m, H-5'), 4.60 (1H, dd, J = 12.7, 3.6 Hz, H-6'b), 3.67 (1H, dd, J = 11.6, 6.2 Hz, NH<sub>2</sub>), 2.94-2.86 (1H, m, H-2'), 2.75 (1H, hept, J = 6.9 Hz, *i*-Pr-CH), 1.72 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.23, 1.09 (2 × 3H, 2 d, J = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 168.5, 166.4, 166.2, 165.2 (3 × C=O, C-2), 165.1 (C-6), 159.4 (C-4), 134.4, 133.8, 133.2, 130.3-128.5, 127.4 (Ar), 122.1 (C-5), 105.4, 100.8

(2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 86.2, 84.2, 83.5, 82.6 (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 78.0, 77.4, 74.3, 68.2 (C-1', C-3' – C-5'), 62.7 (C-6'), 54.2 (C-2'), 31.0 (*i*-Pr-CH), 23.0, 21.8 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.0 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>41</sub>H<sub>41</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Ru<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 824.1679; mért: 824.1681.

### Os-156c komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156c** ligandum (14.2 mg, 0.026 mmol, 2.05 ekv.), az **Os-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TIPF<sub>6</sub> (8.7 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyerstermékét kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 2 ml) mostam, sötétzöld szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 26.3 mg (98%). R<sub>f</sub> = 0.27 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.21, 8.86 (2 × 1H, 2 dd, *J* = 5.9, 2.2 Hz és 4.7, 2.2 Hz, H-4, H-6), 8.03-7.21 (16H, m, Ar, H-5), 6.86 (1H, dd, *J* = 12.0, 8.5 Hz, NH<sub>2</sub>), 6.23, 6.18, 6.14, 5.57 (4 × 1H, 4 d, *J* = 5.7 Hz mindegyikben, 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>), 6.07 (1H, pt, *J* = 9.2, 9.2 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.74 (1H, pt, *J* = 9.8, 9.6 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.03 (1H, d, *J* = 10.3 Hz, H-1'), 4.82 (1H, dd, *J* = 12.7, 2.4 Hz, H-6'a), 4.71 (1H, ddd, *J* = 10.2, 3.5, 2.4 Hz, H-5'), 4.60 (1H, dd, *J* = 12.7, 3.5 Hz, H-6'b), 4.43 (1H, dd, *J* = 12.0, 6.0 Hz, NH<sub>2</sub>), 3.19-3.10 (1H, m, H-2'), 2.68 (1H, hept, *J* = 6.9 Hz, *i*-Pr-CH), 1.75 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.23, 1.06 (2 × 3H, 2 d, *J* = 6.9 Hz mindkettőben, 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 168.4, 166.2, 165.6, 165.2 (3 × C=O, C-2), 165.5 (C-6), 159.2 (C-4), 134.5, 133.9, 133.2, 130.3-130.0, 129.8, 128.8-128.5, 127.3 (Ar), 122.4 (C-5), 96.0, 92.5 (2 × *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 78.3, 77.9, 77.0, 75.8, 74.5, 74.2, 73.5, 68.0 (4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' – C-5'), 62.6 (C-6'), 53.9 (C-2'), 31.1 (*i*-Pr-CH), 23.4, 21.9 (2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 17.9 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>41</sub>H<sub>41</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Os<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 914.2234; mért: 914.2234.

### Ir-156c komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156c** ligandum (14.2 mg, 0.026 mmol, 2.05 ekv.), az **Ir-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TIPF<sub>6</sub> (8.8 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyerstermékét kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 4 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 26.4 mg (99%). R<sub>f</sub> = 0.30 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.98, 8.84 (2 × 1H, 2 dd, *J* = 4.8, 2.2 Hz és 5.9, 2.2 Hz, H-4, H-6), 8.01-7.29 (16H, m, Ar, H-5), 5.94 (1H, dd, *J* = 11.8, 5.2 Hz, NH<sub>2</sub>), 5.83 (1H, pt, *J* = 9.6, 9.6 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.66 (1H, pt, *J* = 9.5, 9.6 Hz, H-3' vagy H-4'), 4.81-4.56 (4H, m, H-1', H-5', H-6'a,b), 4.29 (1H, dd, *J* = 11.8, 8.2 Hz, NH<sub>2</sub>), 3.37-3.29 (1H, m, H-2'), 1.74 (15H, s, Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 169.3, 166.3, 165.5, 164.1 (3 × C=O, C-2), 162.3, 160.5 (C-4, C-6), 134.8, 133.8, 133.2, 130.6-130.0, 129.8, 128.9-128.5, 127.5 (Ar), 123.2 (C-5), 89.4 (Cp\*), 80.5, 77.9, 75.2, 67.7 (C-1', C-3' – C-5'), 62.8 (C-6'), 54.9 (C-2'), 9.1 (Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>41</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Ir<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 916.2329; mért: 916.2324.

### Rh-156c komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156c** ligandum (9.2 mg, 0.017 mmol, 2.05 ekv.), a **Rh-dimer** (5.0 mg, 0.008 mmol) és TIPF<sub>6</sub> (5.6 mg, 0.016 mmol) felhasználásával készült. A nyerstermékét kloroformban oldottam (1.5 ml) és diizopropil-étert (3 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 4 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 15.5 mg (99%). R<sub>f</sub> = 0.24 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.02, 8.92 (2 × 1H, 2 dd, *J* = 4.9, 2.3 Hz és 5.7, 2.3 Hz, H-4, H-6), 8.03-7.29 (16H, m, Ar, H-5), 5.84 (1H, pt, *J* = 9.6, 9.6 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.67 (1H, pt, *J* = 9.7, 9.6 Hz, H-3' vagy H-4'), 5.15 (1H, dd, *J* = 12.1, 3.7 Hz, NH<sub>2</sub>), 4.85-4.58 (3H, m, H-5', H-6'a,b), 4.72 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-1'), 3.46 (1H, pt, *J* = 10.0 Hz, NH<sub>2</sub>), 3.21-3.13 (1H, m, H-2'), 1.81 (15H, s, Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 169.4, 166.3, 165.5, 164.7 (3 × C=O, C-2), 161.7, 160.4 (C-4, C-6), 134.8, 133.8, 133.2, 130.6-130.0, 129.9, 128.9-128.5, 127.5 (Ar), 122.8 (C-5), 97.9, 97.8 (Cp\*), 80.0, 78.4, 75.4, 67.8 (C-1', C-3' – C-5'), 62.8 (C-6'), 55.3 (C-2'), 9.5 (Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>41</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Rh<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 826.1761; mért: 826.1757.

### Ru-156d komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156d** ligandum (18.5 mg, 0.033 mmol, 2.05 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és TIPF<sub>6</sub> (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. A nyerstermékét

kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem,  $\text{CHCl}_3$ - $i\text{Pr}_2\text{O}$  oldószerkeleggyel (1:2, 6 ml) mostam, barna szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 28.8 mg (91%).  $R_f = 0.35$  ( $\text{CHCl}_3$ - $\text{MeOH} = 95:5$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.09 (1H, s, H-3), 9.02 (1H, dd,  $J = 3.2, 1.1$  Hz, H-5), 8.76 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz, H-6), 8.08-7.26 (15H, m, Ar), 6.26 (1H, dd,  $J = 11.5, 8.3$  Hz,  $\text{NH}_2$ ), 6.07 (1H, pt,  $J = 9.3, 9.2$  Hz, H-3' vagy H-4'), 6.01-5.96 (3H, m,  $3 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.72 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.7$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.44 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz,  $p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.03 (1H, d,  $J = 10.2$  Hz, H-1'), 4.98 (1H, dd,  $J = 12.8, 2.2$  Hz, H-6'a), 4.76 (1H, ddd,  $J = 10.2, 3.4, 2.2$  Hz, H-5'), 4.48 (1H, dd,  $J = 12.8, 3.4$  Hz, H-6'b), 3.54 (1H, dd,  $J = 11.5, 6.7$  Hz,  $\text{NH}_2$ ), 2.81 (1H, hept,  $J = 6.9$  Hz,  $i\text{-Pr-CH}$ ), 2.73-2.64 (1H, m, H-2'), 1.77 (3H, s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 1.23, 1.16 ( $2 \times 3\text{H}$ , 2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben,  $2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 168.4, 166.3, 165.4 ( $3 \times \text{C=O}$ ), 154.7 (C-2), 150.1, 146.3, 144.6 (C-3, C-5, C-6), 134.4, 133.9, 133.4, 130.3-130.0, 129.7, 128.8-128.6, 127.6 (Ar), 105.4, 101.0 ( $2 \times p\text{-cim-C}_{\text{qAr}}$ ), 87.4, 84.9, 83.4, 83.3 ( $4 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 77.0, 76.9, 74.6, 67.7 (C-1', C-3' - C-5'), 61.9 (C-6'), 53.8 (C-2'), 31.0 ( $i\text{-Pr-CH}$ ), 22.9, 21.9 ( $2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ ), 17.9 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{ClN}_3\text{O}_7\text{Ru}^+$  [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 824.1679; mért: 824.1673

### Os-156d komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156d** ligandum (14.2 mg, 0.026 mmol, 2.05 ekv.), az **Os-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.7 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem,  $\text{CHCl}_3$ - $i\text{Pr}_2\text{O}$  oldószerkeleggyel (1:2, 3 ml) mostam, barna szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 24.4 mg (91%).  $R_f = 0.29$  ( $\text{CHCl}_3$ - $\text{MeOH} = 95:5$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.09 (1H, s, H-3), 8.87 (1H, dd,  $J = 3.2, 1.1$  Hz, H-5), 8.69 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz, H-6), 8.09-7.28 (15H, m, Ar), 6.96 (1H, dd,  $J = 11.9, 8.4$  Hz,  $\text{NH}_2$ ), 6.27-6.24 (2H, m,  $2 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.20 (1H, d,  $J = 5.7$  Hz,  $p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.03 (1H, pt,  $J = 9.2, 9.2$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.75 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.6$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.62 (1H, d,  $J = 5.7$  Hz,  $p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.99 (1H, dd,  $J = 12.8, 2.2$  Hz, H-6'a), 4.94 (1H, d,  $J = 10.2$  Hz, H-1'), 4.75 (1H, ddd,  $J = 10.2, 3.4, 2.2$  Hz, H-5'), 4.49 (1H, dd,  $J = 12.8, 3.4$  Hz, H-6'b), 4.28 (1H, dd,  $J = 11.9, 6.4$  Hz,  $\text{NH}_2$ ), 2.97-2.88 (1H, m, H-2'), 2.74 (1H, hept,  $J = 6.9$  Hz,  $i\text{-Pr-CH}$ ), 1.80 (3H, s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 1.23, 1.14 ( $2 \times 3\text{H}$ , 2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben,  $2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 168.5, 166.3, 165.3 ( $3 \times \text{C=O}$ ), 153.6 (C-2), 150.4, 147.1, 144.3 (C-3, C-5, C-6), 134.5, 133.9, 133.4, 130.3-130.0, 129.7, 128.8-128.6, 127.5 (Ar), 95.9, 92.7 ( $2 \times p\text{-cim-C}_{\text{qAr}}$ ), 79.5, 77.6, 76.7, 76.6, 74.6, 74.3, 74.1, 67.5 ( $4 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ , C-1', C-3' - C-5'), 61.8 (C-6'), 53.6 (C-2'), 31.1 ( $i\text{-Pr-CH}$ ), 23.3, 22.1 ( $2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ ), 17.7 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{ClN}_3\text{O}_7\text{Os}^+$  [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 914.2234; mért: 914.2233.

### Ir-156d komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156d** ligandum (14.2 mg, 0.026 mmol, 2.05 ekv.), az **Ir-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.8 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem,  $\text{CHCl}_3$ - $i\text{Pr}_2\text{O}$  oldószerkeleggyel (1:1, 4 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 26.5 mg (99%).  $R_f = 0.24$  ( $\text{CHCl}_3$ - $\text{MeOH} = 95:5$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.18 (1H, s, H-3), 8.76 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz, H-6), 8.54 (1H, dd,  $J = 3.2, 1.2$  Hz, H-5), 8.10-7.32 (15H, m, Ar), 5.94 (1H, dd,  $J = 11.8, 6.4$  Hz,  $\text{NH}_2$ ), 5.84 (1H, pt,  $J = 9.8, 9.7$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.68 (1H, pt,  $J = 9.6, 9.5$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.03 (1H, dd,  $J = 12.9, 2.2$  Hz, H-6'a), 4.74 (1H, ddd,  $J = 10.1, 3.0, 2.2$  Hz, H-5'), 4.56 (1H, d,  $J = 10.1$  Hz, H-1'), 4.50 (1H, dd,  $J = 12.9, 3.0$  Hz, H-6'b), 4.27 (1H, dd,  $J = 11.8, 7.9$  Hz,  $\text{NH}_2$ ), 3.17-3.09 (1H, m, H-2'), 1.73 (15H, s,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 169.3, 166.2, 165.5 ( $3 \times \text{C=O}$ ), 152.1 (C-2), 147.8, 147.5, 145.5 (C-3, C-5, C-6), 134.8, 133.8, 133.3, 130.6-130.0, 129.8, 128.8-128.6, 128.5, 127.5 (Ar), 89.7 ( $\text{Cp}^*$ ), 78.9, 77.7, 75.4, 67.1 (C-1', C-3' - C-5'), 61.8 (C-6'), 54.5 (C-2'), 8.9 ( $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{ClN}_3\text{O}_7\text{Ir}^+$  [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 916.2329; mért: 916.2331.

### Rh-156d komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156d** ligandum (9.2 mg, 0.017 mmol, 2.05 ekv.), a **Rh-dimer** (5.0 mg, 0.008 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (5.6 mg, 0.016 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (1.5 ml) és diizopropil-étert (3 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem,  $\text{CHCl}_3$ - $i\text{Pr}_2\text{O}$  oldószerkeleggyel (1:1, 4 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés:

15.1 mg (96%).  $R_f = 0.21$  ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH = 95:5).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.19 (1H, s, H-3), 8.83 (1H, d,  $J = 3.1$  Hz, H-6), 8.61 (1H, dd,  $J = 3.1, 1.2$  Hz, H-5), 8.11-7.32 (15H, m, Ar), 5.83 (1H, pt,  $J = 9.8, 9.7$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.69 (1H, pt,  $J = 9.7, 9.6$  Hz, H-3' vagy H-4'), 5.13 (1H, dd,  $J = 11.4, 6.1$  Hz,  $\text{NH}_2$ ), 5.05 (1H, dd,  $J = 12.9, 2.2$  Hz, H-6'a), 4.75 (1H, ddd,  $J = 10.2, 2.9, 2.2$  Hz, H-5'), 4.69 (1H, d,  $J = 10.1$  Hz, H-1'), 4.51 (1H, dd,  $J = 12.9, 2.9$  Hz, H-6'b), 3.54 (1H, pt,  $J = 9.9$  Hz,  $\text{NH}_2$ ), 3.02-2.93 (1H, m, H-2'), 1.78 (15H, s,  $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 169.4, 166.2, 165.5 ( $3 \times \text{C=O}$ ), 152.6 (C-2), 147.1, 146.8, 145.6 (C-3, C-5, C-6), 134.8, 133.8, 133.3, 130.6-130.0, 129.8-128.7, 128.6, 127.5 (Ar), 98.1, 98.0 ( $\text{Cp}^*$ ), 78.3, 78.2, 75.5, 67.1 (C-1', C-3' - C-5'), 61.7 (C-6'), 54.9 (C-2'), 9.3 ( $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{ClN}_3\text{O}_7\text{Rh}^+ [\text{M-PF}_6]^+$  826.1761; mért: 826.1754.

### Ru-156e komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156e** ligandum (18.5 mg, 0.033 mmol, 2.05 ekv.), a **Ru-dimer** (10.0 mg, 0.016 mmol) és  $\text{TIPF}_6$  (11.4 mg, 0.033 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (12 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem,  $\text{CHCl}_3$ - $i\text{Pr}_2\text{O}$  oldószerkeleggyel (1:2, 2 ml) mostam, barnás narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 28.0 mg (88%).  $R_f = 0.51$  ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH = 95:5). Diasztereomer arány: A:B = 2:1.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.18 (dd,  $J = 4.9, 2.0$  Hz, A izomer H-6), 9.08 (dd,  $J = 4.8, 2.0$  Hz, B izomer H-6), 8.21 (dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz, A izomer H-4), 8.19 (dd,  $J = 8.4, 2.0$  Hz, B izomer H-4), 8.08-7.25 (m, A és B izomer Ar), 7.79 (dd,  $J = 8.5, 4.9$  Hz, B izomer H-5), 7.77 (dd,  $J = 8.5, 4.9$  Hz, A izomer H-5), 6.33 (pt,  $J = 10.6$  Hz, A izomer  $\text{NH}_2$ ), 6.09 (pt,  $J = 9.2, 9.0$  Hz, A izomer H-3'), 6.06 (pt,  $J = 9.5, 9.1$  Hz, B izomer H-3'), 6.03-5.96 (széles m, B izomer  $\text{NH}_2$ ), 6.00, 5.94, 5.76, 5.42 (4 d,  $J = 6.0$  Hz mindegyikben, A izomer  $4 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.82, 5.80, 5.77, 5.69 (4 d,  $J = 6.0$  Hz mindegyikben, B izomer  $4 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.65 (pt,  $J = 9.9, 9.6$  Hz, A izomer H-4'), 5.57 (pt,  $J = 9.2, 9.1$  Hz, B izomer H-4'), 5.23 (d,  $J = 10.3$  Hz, A izomer H-1'), 5.18 (d,  $J = 10.5$  Hz, B izomer H-1'), 4.97 (dd,  $J = 12.7, 2.2$  Hz, A izomer H-6'a), 4.72-4.68 (m, B izomer H-6'a vagy H-6'b), 4.68 (ddd,  $J = 10.1, 3.4, 2.2$  Hz, A izomer H-5'), 4.49-4.44 (m, B izomer H-6'a vagy H-6'b), 4.46 (dd,  $J = 12.7, 3.4$  Hz, A izomer H-6'b), 4.44-4.39 (m, B izomer H-5'), 4.13 (dd,  $J = 11.3, 4.9$  Hz, A izomer  $\text{NH}_2$ ), 3.79 (pt,  $J = 11.9$  Hz, B izomer  $\text{NH}_2$ ), 3.22-3.15 (m, B izomer H-2'), 3.01 (hept,  $J = 6.9$  Hz, B izomer  $i\text{-Pr-CH}$ ), 2.93-2.85 (m, A izomer H-2'), 2.80 (hept,  $J = 6.9$  Hz, A izomer  $i\text{-Pr-CH}$ ), 2.28 (s, B izomer  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 1.85 (s, A izomer  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 1.28, 1.27 (2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, B izomer  $2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ ), 1.22, 1.17 (2 d,  $J = 6.9$  Hz mindkettőben, A izomer  $2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 167.7, 166.4, 165.4, 165.3 (A izomer  $3 \times \text{C=O}$ , C-3), 166.9, 166.3, 165.3, 164.1 (B izomer  $3 \times \text{C=O}$ , C-3), 152.3 (A izomer C-6), 151.1 (B izomer C-6), 134.1, 133.9, 133.8, 133.7, 133.5 (2), 130.3-127.8 (A és B izomer Ar, C-4, C-5), 105.7, 100.5 (B izomer  $2 \times p\text{-cim-C}_{\text{qAr}}$ ), 104.9, 100.5 (A izomer  $2 \times p\text{-cim-C}_{\text{qAr}}$ ), 88.5, 85.7, 85.5, 83.2 (A izomer  $4 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 86.6, 86.5, 86.0, 83.3 (B izomer  $4 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 77.4, 75.0, 74.4, 67.7 (A izomer C-1', C-3' - C-5'), 76.3, 75.7, 73.3, 69.2 (B izomer C-1', C-3' - C-5'), 62.7 (B izomer C-6'), 61.9 (A izomer C-6'), 53.6 (B izomer C-2'), 53.6 (A izomer C-2'), 30.9 (B izomer  $i\text{-Pr-CH}$ ), 30.8 (A izomer  $i\text{-Pr-CH}$ ), 22.9, 21.8 (A izomer  $2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ ), 22.5, 22.3 (B izomer  $2 \times i\text{-Pr-CH}_3$ ), 18.2 (B izomer  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 17.9 (A izomer  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt:  $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{ClN}_3\text{O}_7\text{Ru}^+ [\text{M-PF}_6]^+$  824.1679; mért: 824.1674.

### Os-156e komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156e** ligandum (14.2 mg, 0.026 mmol, 2.05 ekv.), az **Os-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és  $\text{TIPF}_6$  (8.7 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem,  $\text{CHCl}_3$ - $i\text{Pr}_2\text{O}$  oldószerkeleggyel (1:2, 3 ml) mostam, sötétzöld szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 19.6 mg (73%).  $R_f = 0.38$  ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH = 95:5). Diasztereomer arány: A:B = 5:4.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.08 (dd,  $J = 4.9, 2.0$  Hz, A izomer H-6), 8.93 (dd,  $J = 4.8, 2.0$  Hz, B izomer H-6), 8.30 (dd,  $J = 8.7, 2.0$  Hz, B izomer H-4), 8.24 (dd,  $J = 8.6, 2.0$  Hz, A izomer H-4), 8.12-7.31 (m, A és B izomer Ar), 7.85 (dd,  $J = 8.7, 4.8$  Hz, B izomer H-5), 7.69 (dd,  $J = 8.6, 4.9$  Hz, A izomer H-5), 6.89 (pt,  $J = 11.0$  Hz, A izomer  $\text{NH}_2$ ), 6.72-6.65 (széles m, B izomer  $\text{NH}_2$ ), 6.27, 6.22, 6.19, 5.70 (4 d,  $J = 5.8$  Hz mindegyikben, A izomer  $4 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.08, 6.04, 6.03, 5.92 (4 d,  $J = 5.7$  Hz mindegyikben, B izomer  $4 \times p\text{-cim-CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.94 (pt,  $J = 9.0, 9.0$  Hz, A izomer H-3'), 5.88 (pt,  $J = 9.2, 8.9$  Hz, B izomer H-3'), 5.73 (pt,  $J = 9.9, 9.8$  Hz, A izomer H-4'), 5.63 (pt,  $J = 9.4, 9.3$  Hz, B izomer H-4'), 5.49 (d,  $J =$

10.5 Hz, B izomer H-1'), 5.12 (d,  $J = 10.3$  Hz, A izomer H-1'), 4.98 (dd,  $J = 12.7, 2.2$  Hz, A izomer H-6'a), 4.73 (dd,  $J = 12.5, 2.5$  Hz, B izomer H-6'a), 4.70 (ddd,  $J = 10.1, 3.4, 2.2$  Hz, A izomer H-5'), 4.64 (dd,  $J = 11.7, 4.9$  Hz, A izomer NH<sub>2</sub>), 4.52-4.44 (m, A és B izomer H-6'b), 4.44-4.34 (m, B izomer H-5', NH<sub>2</sub>), 3.38-3.27 (m, B izomer H-2'), 3.13-3.05 (m, A izomer H-2'), 2.88 (hept,  $J = 6.9$  Hz, B izomer *i*-Pr-CH), 2.77 (hept,  $J = 6.9$  Hz, A izomer *i*-Pr-CH), 2.26 (s, B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.26-1.20 (m, A és B izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 167.9, 167.0, 166.4, 166.3, 165.4, 165.3, 164.4, 163.6 (A és B izomer 3 × C=O, C-3), 152.7 (A izomer C-6), 152.0 (B izomer C-6), 134.2, 133.9, 133.8, 133.7, 133.5, 133.4, 130.9-127.9 (A és B izomer Ar, C-4, C-5), 96.5, 94.2 (2 × B izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 94.9, 92.5 (2 × A izomer *p*-cim-C<sub>qAr</sub>), 80.3, 79.8 (2), 78.3 (2), 77.0, 76.5, 75.2 (2), 75.9, 75.8, 74.3, 73.6, 73.3, 69.0, 67.4 (A és B izomer 4 × *p*-cim-CH<sub>Ar</sub>, C-1', C-3' – C-5'), 62.6 (B izomer C-6'), 61.8 (A izomer C-6'), 54.5 (B izomer C-2'), 53.5 (A izomer C-2'), 31.0 (B izomer *i*-Pr-CH), 30.9 (A izomer *i*-Pr-CH), 22.4, 21.9 (A izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 22.7, 22.6 (B izomer 2 × *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 18.2 (B izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 17.9 (A izomer C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>41</sub>H<sub>41</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Os<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 914.2234; mért: 914.2239.

### Ir-156e komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156e** ligandum (14.2 mg, 0.026 mmol, 2.05 ekv.), az **Ir-dimer** (10.0 mg, 0.013 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (8.8 mg, 0.025 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (3 ml) és diizopropil-étert (6 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 4 ml) mostam, citromsárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 18.5 mg (69%). R<sub>f</sub> = 0.33 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomer arány: A:B = 9:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.09 (dd,  $J = 4.9, 2.0$  Hz, A izomer H-6), 8.96 (dd,  $J = 4.8, 2.0$  Hz, B izomer H-6), 8.34 (dd,  $J = 8.7, 2.0$  Hz, A izomer H-4), 8.29 (dd,  $J = 8.7, 2.0$  Hz, B izomer H-4), 8.12-7.34 (m, A és B izomer Ar), 7.86 (dd,  $J = 8.7, 4.8$  Hz, B izomer H-5), 7.78 (dd,  $J = 8.7, 4.9$  Hz, A izomer H-5), 5.96 (d,  $J = 10.2$  Hz, B izomer H-1'), 5.87 (pt,  $J = 9.1, 9.0$  Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 5.81 (pt,  $J = 9.8, 9.3$  Hz, B izomer H-3' vagy H-4'), 5.78 (pt,  $J = 9.9, 9.5$  Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 5.66 (pt,  $J = 9.2, 9.1$  Hz, B izomer H-3' vagy H-4'), 5.59 (pt,  $J = 10.6$  Hz, A izomer NH<sub>2</sub>), 5.36-5.29 (m, B izomer NH<sub>2</sub>), 5.12-5.05 (m, B izomer NH<sub>2</sub>), 4.99 (dd,  $J = 12.7, 2.2$  Hz, A izomer H-6'a), 4.89 (d,  $J = 10.3$  Hz, A izomer H-1'), 4.75 (ddd,  $J = 10.3, 3.6, 2.2$  Hz, A izomer H-5'), 4.77-4.66 (m, A izomer NH<sub>2</sub>, B izomer H-6'a), 4.54 (dd,  $J = 12.5, 5.2$  Hz, B izomer H-6'b), 4.48 (dd,  $J = 12.7, 3.6$  Hz, A izomer H-6'b), 4.29 (ddd,  $J = 10.0, 5.2, 2.7$  Hz, B izomer H-5'), 3.75-3.67 (m, B izomer H-2'), 3.44-3.35 (m, A izomer H-2'), 1.69 (s, A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 1.57 (s, B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) (csak A izomer): 168.4, 166.4, 165.5, 163.7 (3 × C=O, C-3), 153.5 (C-6), 134.3, 133.8, 133.4, 130.5-130.0, 129.8, 129.6-127.6, 127.9 (Ar, C-4, C-5), 89.3 (Cp\*), 78.0, 76.4, 74.6, 67.3 (C-1', C-3' – C-5'), 61.9 (C-6'), 54.3 (C-2'), 8.8 (Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>41</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Ir<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 916.2329; mért: 916.2322.

### Rh-156e komplex

Az **5.2.1.** általános eljárás alapján a **156e** ligandum (9.2 mg, 0.017 mmol, 2.05 ekv.), a **Rh-dimer** (5.0 mg, 0.008 mmol) és TlPF<sub>6</sub> (5.6 mg, 0.016 mmol) felhasználásával készült. A nyersterméket kloroformban oldottam (1.5 mL) és diizopropil-étert (3 ml) adtam hozzá. A kivált terméket kiszűrtem, CHCl<sub>3</sub>-*i*Pr<sub>2</sub>O oldószerkeleggyel (1:1, 2 ml) mostam, narancssárga szilárd anyagot kaptam. Kitermelés: 13.5 mg (86%). R<sub>f</sub> = 0.38 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH = 95:5). Diasztereomer arány: A:B = 5:1. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.17 (dd,  $J = 4.9, 1.9$  Hz, A izomer H-6), 9.10 (dd,  $J = 4.8, 1.9$  Hz, B izomer H-6), 8.28 (dd,  $J = 8.7, 1.9$  Hz, A izomer H-4), 8.17 (dd,  $J = 8.7, 1.9$  Hz, B izomer H-4), 8.12-7.32 (m, A és B izomer Ar), 7.80 (dd,  $J = 8.7, 4.8$  Hz, B izomer H-5), 7.77 (dd,  $J = 8.7, 4.9$  Hz, A izomer H-5), 6.01 (d,  $J = 10.0$  Hz, B izomer H-1'), 5.89 (pt,  $J = 9.2, 9.1$  Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 5.79 (pt,  $J = 9.7, 9.6$  Hz, B izomer H-3' vagy H-4'), 5.74 (pt,  $J = 9.8, 9.6$  Hz, A izomer H-3' vagy H-4'), 5.61 (pt,  $J = 9.6, 9.4$  Hz, B izomer H-3' vagy H-4'), 5.07 (d,  $J = 10.3$  Hz, A izomer H-1'), 4.95 (dd,  $J = 12.7, 2.2$  Hz, A izomer H-6'a), 4.92-4.87 (széles m, B izomer NH<sub>2</sub>), 4.81 (pt,  $J = 10.6$  Hz, A izomer NH<sub>2</sub>), 4.73 (ddd,  $J = 10.2, 3.7, 2.2$  Hz, A izomer H-5'), 4.63 (dd,  $J = 12.4, 2.6$  Hz, B izomer H-6'a), 4.50 (dd,  $J = 12.4, 5.4$  Hz, B izomer H-6'b), 4.48 (dd,  $J = 12.7, 3.7$  Hz, A izomer H-6'b), 4.37 (pt,  $J = 9.1$  Hz, B izomer NH<sub>2</sub>), 4.25 (dd,  $J = 10.6, 4.4$  Hz, A izomer NH<sub>2</sub>), 4.21 (ddd,  $J = 10.1, 5.4, 2.6$  Hz, B izomer H-5'), 3.57-3.47 (m, B izomer H-2'), 3.30-3.21 (m, A izomer H-2'), 1.73 (s, A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); 1.65 (s, B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 170.0, 165.1, 164.5, 162.7 (B izomer 3 × C=O, C-3), 168.3,

166.4, 165.5, 164.5 (A izomer  $3 \times \text{C}=\text{O}$ , C-3), 152.8 (A izomer C-6), 151.4 (B izomer C-6), 134.5, 134.2, 133.7 (2), 133.4, 133.3, 130.5-128.1 (A és B izomer Ar, C-4, C-5), 98.0, 97.9 (B izomer Cp\*), 97.5, 97.4 (A izomer Cp\*), 79.1, 76.4, 74.3, 68.9 (B izomer C-1', C-3' – C-5'), 78.9, 75.5, 74.6, 67.5 (A izomer C-1', C-3' – C-5'), 63.0 (B izomer C-6'), 62.0 (A izomer C-6'), 54.8 (B izomer C-2'), 52.6 (A izomer C-2'), 9.0 (A izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>), 8.7 (B izomer Cp\*-CH<sub>3</sub>). ESI-HRMS pozitív mód (m/z): számolt: C<sub>41</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Rh<sup>+</sup> [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 826.1761; mért: 826.1757.

### 5.3. Komplexek megoszlási hányadosainak (logD) meghatározása

Első lépésként összemértem 1:1 térfogatarányban *n*-oktanolt és vizes PBS oldatot (pH = 7.40). A kétfázisú elegyet szobahőmérsékleten kevertettem 1 hétig, hogy mindkét fázist telítődjön a másikkal. Ezután a megfelelő komplexet (0.1-0.3 mg) PBS oldattal telített *n*-oktanol és *n*-oktanollal telített PBS oldat keverékében (3-3 ml) 3 napig szobahőmérsékleten kevertettem. (A korábbi stabilitásvizsgálataim tapasztalatai alapján ez az idő szükséges és már elegendő a komplex különböző ionos formái közti egyensúly beállításához.) Ezután a fázisokat elválasztottam, centrifugáltam, meghatároztam az abszorbanciájukat (Absz<sub>okt.törzsoldat</sub> vagy Absz<sub>PBS-törzsoldat</sub>). Azt a fázist, amely a komplexet tartalmazta (az *O*-benzoil védett ligandumokat tartalmazó komplexek az *n*-oktanolos fázisban (1. egyenlet), az *O*-acetyl védett és szabad ligandumok komplexei pedig a vizes PBS fázisban oldódtak jobban (2. egyenlet)) mint „törzsoldatot” használtam fel a megoszlási hányados meghatározására. A megfelelő törzsoldatból 2.5 ml-t mértem ki (V<sub>okt.törzsoldat</sub> vagy V<sub>PBS-törzsoldat</sub>), melyhez az ellenkező telített fázisból 20 ml-t adtam (V<sub>PBSfázis</sub> vagy V<sub>okt.fázis</sub>). Az így kapott heterogén elegyet egy napig szobahőmérsékleten kevertettem. Ezt követően törzsoldatból származó fázist újra elválasztottam, centrifugáltam és ennek is megmértem az abszorbanciáját (Absz<sub>okt.-kevertetés után</sub> vagy Absz<sub>PBS-kevertetés után</sub>). A kezdeti törzsoldatok és a kísérletsorozat végén elválasztott komplex oldatának abszorbancia különbségéből az 1. és 2. egyenletek szerint<sup>122</sup> számoltam ki az adott komplex megoszlási hányadosát.

$$\log D = \log \left[ \left( \frac{\text{Absz}_{\text{okt.-kevertetés után}}}{\text{Absz}_{\text{okt.törzsoldat}} - \text{Absz}_{\text{okt.-kevertetés után}}} \right) \times \frac{V_{\text{PBSfázis}}}{V_{\text{okt.törzsoldat}}} \right] \quad (1. \text{ egyenlet})$$

$$\log D = \log \left[ \left( \frac{\text{Absz}_{\text{PBS-törzsoldat}}}{\text{Absz}_{\text{PBS-kevertetés után}}} - 1 \right) \times \frac{V_{\text{PBS-törzsoldat}}}{V_{\text{okt.fázis}}} \right] \quad (2. \text{ egyenlet})$$

## 6. Összefoglalás

A platinacsoport fémionjainak (pl. Ru(II), Os(II), Ir(III), Rh(III)) félszendvics típusú komplexei a fémorganikus vegyületek egyik fontos alcsoportja. Az ilyen típusú vegyületekre többek között a rákgyógyászatban kemoterápiás szerként alkalmazott síknégyszetes Pt(II)-komplexek, a platinok esetleges helyettesítőiként tekintenek. Egyes képviselők különböző kórokozókkal (pl. baktériumokkal, vírusokkal, gombákkal, parazitákkal) szembeni hatékonyságát is kimutatták már. Emellett a szerves szintetikus kémia területén a katalitikus aktivitásaikat is tanulmányozzák. A doktori munkám során elsősorban biológiai célokra olyan, eddig még nem ismert platinafém félszendvics komplexek előállítását vizsgáltam, melyek N,N-kelátképző ligandumokként glikopiranozil-heterociklusokat hordoznak.

Ehhez elsőként a heterociklusos monoszacharid-származékokat szintetizáltam.

Per-*O*-acilezett 5-( $\beta$ -D-glikopiranozil)-tetrazolokból (**115** (acil = acetil, -gliko- = -galakto-), **116** (acil = benzoil, -gliko- = -xilo-) *N,N*-diciklohexil-karbodiimiddel aktivált 2-pikolinsavval per-*O*-acilezett 2-( $\beta$ -D-glikopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazolokat (**121**, **119**) nyertem. A **121** per-*O*-acetilezett galaktózszármazékból, valamint újrashintetizált **117** per-*O*-benzoilezett glükózanalóg vegyületből a **123** és **122** nem védett formáikon keresztül az észter típusú védőcsoportok cseréjét (BzO/AcO  $\rightarrow$  OH  $\rightarrow$  AcO/BzO) valósítottam meg. Így a 2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-benzoil- $\beta$ -D-galaktopiranozil)- és 2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetil- $\beta$ -D-glükopiranozil)-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazolokat (**118** és **120**) készítettem el. A 2-fenil-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazolt (**126**) – mint egy cukoregységet nem tartalmazó analógot – is előállítottam pikolinsav-klorid 5-feniltetrazollal (**125**) végzett reakciójával.

Per-*O*-acetilezett 1-( $\beta$ -D-glükopiranozil)-4-hetaril-1,2,3-triazolokat (**130a,b**, hetaril = piridin-2-il, kinolin-2-il) szintetizáltam 2,3,4,6-tetra-*O*-acetil- $\beta$ -D-glükopiranozil-azidból (**129**) 2-etinilpiridinnel, valamint 2-etinilkinolinnal bisz-trifenilfoszfáno-réz(I)-butirát katalizátort alkalmazva. A **130a,b** vegyületek acetil védőcsoportjainak Zemplén körülmények közötti eltávolításával a **131a,b** védetlen glükózszármazékokhoz jutottam. A **131a,b** benzoil-kloriddal történő kezelése a per-*O*-benzoilezett 1-( $\beta$ -D-glükopiranozil)-4-hetaril-1,2,3-triazolokat (**132a,b**) eredményezte. Analóg módon, Cu(I)-katalizált azid-alkin cikloaddíciós reakcióval fenil-azidból (**133**) és 2-etinilpiridinből 1-fenil-4-(piridin-2-il)-1,2,3-triazolt (**134**) is készítettem.

Előállítottam *C*-glükózaminil-tiazolokat, melyekhez prekursorokként brómmetil-(2-dezoxi-2-ftálimido-3,4,6-tri-*O*-acetil- $\beta$ -D-glükopiranozil)-ketont (**138**), valamint *C*-(2-dezoxi-2-ftálimido-3,4,6-tri-*O*-acetil- $\beta$ -D-glükopiranozil)-tioformamidot (**139**) szintetizáltam elsőként

a közös kiindulási anyagként használt 2-dezoxi-2-ftálimido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-β-D-glükopiranozil-cianidból (**135**). A **138**-nak tiobenzamiddal, valamint a **139**-nek fenacil-bromiddal végzett gyűrűzárásaival a konstitúciós izomer 4/2-(2'-dezoxi-2'-ftálimido-3',4',6'-tri-*O*-acetyl-β-D-glükopiranozil)-2/4-fenil-tiazolokhoz (**140** és **141**) juttottam. A **140** és **141** vegyületek *O*- és *N*-acil védőcsoportjait hidrazinolízissel eltávolítva kaptam meg a **142** és **143** szabad glükózamin-származékokat. A **143** vegyületből egy háromlépéses védőcsoport stratégiát alkalmazva (*N*-*tert*-butoxikarbonilezés→per-*O*-benzoilezés→aminocsoport felszabadítás) szintetizáltam a 2-(2'-amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-4-fenil-tiazolt (**145**). Ezzel azonos úton a korábban szintetizált 1-(2'-amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-4-fenil-1,2,3-triazolból (**144**) előállítottam az 1-(2'-amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-4-fenil-1,2,3-triazolt (**146**) is.

Lítiált hattagú N-heterociklusok 3,4,6-tri-*O*-benzil-2-nitro-D-glükálra (**108**) történő nitro-Michael típusú addíciójával egy sorozat C-(2'-dezoxi-2'-nitro-3',4',6'-tri-*O*-benzil-β-D-glükopiranozil)-azint (**151a-e**, azin = piridin (**a**), kinolin (**b**), pirimidin (**c**), pirazin (**d**), piridazin (**e**)) készítettem. A **151a-e** vegyületek esetén vizsgáltam a nitrocsoport redukcióját. E kísérletek során a várt per-*O*-benzilezett glükózamin-származékok közül azonban csak a 2-(2'-amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-*O*-benzil-β-D-glükopiranozil)-piridint (**152a**) és -pirazint (**152d**) tudtam előállítani. Tanulmányoztam a nem védett C-glükózaminil-heterociklusok előállítását is. A 2-(2'-amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-piridint (**154a**) a **152a** vegyület Lewis-savval (BCl<sub>3</sub>) segített debenzilezésével készítettem. A 2-(2'-amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-kinolint (**154b**), -pirimidint (**154c**) és -pirazint (**154d**), valamint nem tiszta formában a 3-(2'-amino-2'-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-piridazint (**154e**) pedig a **151b-e** vegyületek benzil védőcsoportjainak bór-trikloriddal végzett eltávolításával és a kapott debenzilezett nitroszármazékok (**153b-e**) nitrocsoportjának redukciójával nyertem. Előállítottam a hattagú C-glükózaminil-heterociklusok per-*O*-benzoilezett származékait is. A 2-(2'-amino-2'-dezoxi-3',4',6'-tri-*O*-benzoil-β-D-glükopiranozil)-piridinhez (**156a**) a **151a**-ból egy Zn(OTf)<sub>2</sub>-segített közvetlen benzil→benzoil védőcsoport cserével (**151a**→**155a**), majd a nitrocsoport redukálásával (**155a**→**156a**) jutottam. Az analóg kinolin- (**156b**), pirimidin- (**156c**), pirazin- (**156d**) és piridazinszármazékok (**156e**) előállítását a **154b-e** szabad glükózamin-származékokból, a glükózaminil-azoloknál említett háromlépéses védőcsoport stratégiát alkalmazva valósítottam meg.

A fent bemutatott heterociklusos monoszacharid-származékokat N,N-kétfogú ligandumokként használtam, ezeket dikloro-(η<sup>6</sup>-*p*-cimol)-ruténium(II)- és -ozmium(II)-dimerrel (**Ru/Os-dimer**), valamint dikloro-(η<sup>5</sup>-pentametil-ciklopentadienil)-irídium(III)- és

-ródiium(III)-dimerrel (**Ir/Rh-dimer**) reagáltattam TlPF<sub>6</sub> kloridion absztraktor jelenlétében. Így a hetaril szubsztituált glikopiranozil-azolokkal öttagú kelátgyűrűt (**Ru-117–Ru-124, Os/Ir/Rh-117–Os/Ir/Rh-119, Ru/Ir-127, Ru/Ir-128, Ru-130a,b–Ru-132a,b, Os/Ir/Rh-132a,b**), míg a glükózaminil-heterociklusokkal hattagú kelátgyűrűt (**Ru-142–Ru-146, Os/Ir/Rh-145, Os/Ir/Rh-146, Ru/Os/Ir/Rh-152a, Ru/Os-152d, Ru-154a, Ru/Os/Ir/Rh-156a-e**) tartalmazó kationos platinafém félszendvics komplexeket szintetizáltam.

A szintetizált vegyületek rákellenes és baktériumellenes hatását hazai együttműködő partnereink vizsgálták. A cukortartalmú félszendvics komplexek között több, rákos sejtvonalakon alacsony mikromólos vagy szubmikromólos citosztatikus aktivitást mutató vegyületet is találtak (pl. **Ru/Os-117–Ru/Os-119, Ru/Os/Ir-132a,b, Ru/Os/Ir/Rh-152a, Ru/Os-152d, Ru/Os/Ir-156a**). A kiindulási komplex dimerek (**Ru/Os/Ir/Rh-dimer**) és a heterociklusos monoszacharid ligandumok nem bizonyultak aktívnak, valamint a **126** és **134** nem cukortartalmú azol ligandumok komplexeinek (**Ru-126** és **Ru-134**) antineoplasztikus hatása is több nagyságrenddel elmaradt az analóg glikozil-azolokkal képzett komplexekétől (**Ru-117–Ru-119** és **Ru-132a**).

A glikopiranozil-azolokkal nyert komplexek sorozatában a per-*O*-benzoilezett 1-(β-D-glikopiranozil)-4-(kinolin-2-il)-1,2,3-triazol *p*-cimol-tartalmú ozmium(II)-komplexe (**Os-132b**) bizonyult a leghatékonyabbnak. Ciszplatin rezisztens petefészekrák sejtvonalon például szubmikromólos citosztatikus hatást váltott ki (IC<sub>50</sub> = 0.43 μM, A2780R). Az IC<sub>50</sub> = 0.58 μM értéke A2780 sejtekkel szemben összemérhető vagy kicsivel jobb is, mint a referencia platinoké (IC<sub>50</sub> = 1.21 μM (ciszplatin); 28.0 μM (karboplatin); 0.12 μM (oxaliplatin)). Emellett az **Os-132b**, ellentétben a platinokkal, egészséges, nem transzformált fibroblaszton inaktív maradt, tehát bizonyos szelektivitással is rendelkezik. A glükózaminil-heterociklusokkal képzett komplexek legaktívabb tagja a per-*O*-benzilezett 2-(2'-amino-2'-dezoxi-β-D-glikopiranozil)-piridin *p*-cimol-tartalmú ruténium(II)-komplexe (**Ru-152a**). Bár a komplex alacsony mikromólos gátlást mutatott több rákos sejttípusal szemben is (IC<sub>50</sub> = 1.86-3.97 μM, A2780, ID8, MCF7, Capan2, U251), szelektívnek azonban nem bizonyult (IC<sub>50</sub> = 9.62 μM, fibroblaszt).

A rákellenes aktivitással rendelkező komplexek többségénél antibakteriális hatást is megfigyeltek. Multirezisztens Gram-pozitív baktériumokkal szemben e vegyületek gyakran alacsony mikromólos (MIC = 0.5-20.0 μM, *Staphylococcus aureus* és *Enterococcus faecalis*) bakteriosztatikus hatást váltottak ki.

## 7. Summary

The half-sandwich complexes of platinum-group metal ions (e.g. Ru(II), Os(II), Ir(III), Rh(III)) represent an important subgroup of the organometallics. Such complexes are considered, among others, as possible substitutes of the planar Pt(II) complex type chemotherapeutic agents, the platins. The potency of some representatives against pathogens (e.g. bacteria, viruses, fungi, parasites) has also been shown. In addition, their catalytic activities have been studied in synthetic organic chemistry.

In my PhD study, mainly for biological tests, I synthesized previously unknown half-sandwich platinum-group metal complexes containing glycopyranosyl heterocycles as *N,N*-bidentate ligands. To this end, heterocyclic monosaccharide derivatives were prepared first.

*O*-Peracylated 2-( $\beta$ -D-glycopyranosyl)-5-(pyridin-2-yl)-1,3,4-oxadiazoles (**121** (acyl = acetyl, -glyco- = -galacto-), **119** (acyl = benzoyl, -glyco- = -xylo-)) were obtained from the corresponding 5-( $\beta$ -D-glycopyranosyl)tetrazoles (**115** and **116**) with *N,N*-dicyclohexyl carbodiimide-activated 2-picolinic acid. From the *O*-peracetylated galactose derivative **121** and the resynthesized *O*-perbenzoylated glucose analog **117** via their unprotected forms **123** and **122**, the exchange of the ester-type protecting groups (BzO/AcO $\rightarrow$ OH $\rightarrow$ AcO/BzO) was carried out, providing the 2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-benzoyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)- and 2-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-5-(pyridin-2-yl)-1,3,4-oxadiazoles (**118** and **120**, respectively). 2-Phenyl-5-(pyridin-2-yl)-1,3,4-oxadiazole (**126**) as a non-sugar derived analog was also synthesized by the reaction of picolinoyl chloride and 5-phenyltetrazole (**125**).

*O*-Peracetylated 1-( $\beta$ -D-glucopyranosyl)-4-hetaryl-1,2,3-triazoles (**130a,b**, hetaryl = pyridin-2-yl, quinolin-2-yl) were synthesized from 2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl azide (**129**) with 2-ethynylpyridine and 2-ethynylquinoline using bis-triphenylphosphano-copper(I)-butyrate catalyst. The cleavage of the acetyl protecting groups of **130a,b** under Zemplén conditions furnished the unprotected glucose derivatives **131a,b**. Treatment of **131a,b** with benzoyl chloride yielded the *O*-perbenzoylated 1-( $\beta$ -D-glucopyranosyl)-4-hetaryl-1,2,3-triazoles (**132a,b**). Analogous Cu(I) catalyzed azide-alkyne cycloaddition of phenyl azide (**133**) and 2-ethynylpyridine was also performed resulting in 1-phenyl-4-(pyridin-2-yl)-1,2,3-triazole (**134**).

The preparation of *C*-glucosaminyl thiazoles was also accomplished, for which bromomethyl-(2-deoxy-2-phthalimido-3,4,6-tri-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)ketone (**138**) and *C*-(2-deoxy-2-phthalimido-3,4,6-tri-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)thioformamide (**139**) as precursors were synthesized first starting from a common starting material, 2-deoxy-2-

phthalimido-3,4,6-tri-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl cyanide (**135**). The ring-closure of **138** with thiobenzamide and that of **139** with phenacyl bromide resulted in isomeric 4/2-(2'-deoxy-2'-phthalimido-3',4',6'-tri-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-2/4-phenyl-thiazoles (**140** and **141**). The cleavage of the *O*- and *N*-acyl protecting groups of **140** and **141** by hydrazinolysis yielded the free glucosamine derivatives **142** and **143**. The synthesis of 2-(2'-amino-2'-deoxy-3',4',6'-tri-*O*-benzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-4-phenyl-thiazole (**145**) was carried out starting from compound **143** by applying a three-step protecting group manipulation (*N*-*tert*-butoxycarbonylation  $\rightarrow$  *O*-perbenzoylation  $\rightarrow$  amino group release). 1-(2'-Amino-2'-deoxy-3',4',6'-tri-*O*-benzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-4-phenyl-1,2,3-triazole (**146**) was also obtained in a same way starting from the earlier prepared 1-(2'-amino-2'-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-4-phenyl-1,2,3-triazole (**144**).

A series of *C*-(2'-deoxy-2'-nitro-3',4',6'-tri-*O*-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)azines (**151a-e**, azine = pyridine (**a**), quinoline (**b**), pyrimidine (**c**), pyrazine (**d**), pyridazine (**e**)) was prepared by nitro-Michael addition of the corresponding lithiated six-membered N-heterocycles to 3,4,6-tri-*O*-benzyl-2-nitro-D-glucal (**108**). Next, the reduction of the nitro group of compounds **151a-e** was investigated, however, among the desired *O*-perbenzylated glucosamine derivatives only the 2-(2'-amino-2'-deoxy-3',4',6'-tri-*O*-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)pyridine (**152a**) and -pyrazine (**152d**) could be achieved. The preparation of the unprotected *C*-glucosaminyl heterocycles was also studied. A Lewis acid (BCl<sub>3</sub>) mediated debenzoylation of **152a** gave the 2-(2'-amino-2'-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl)pyridine (**154a**). Removal of the benzyl protecting groups of compounds **151b-e** by boron trichloride, followed by the reduction of the nitro group of the resulting debenzoylated derivatives **153b-e** afforded the 2-(2'-amino-2'-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl)quinoline (**154b**), -pyrimidine (**154c**) and -pyrazine (**154d**) as well as the impure 3-(2'-amino-2'-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl)pyridazine (**154e**). The synthesis of *O*-perbenzoylated derivatives of the six-membered *C*-glucosaminyl heterocycles was also performed. 2-(2'-Amino-2'-deoxy-3',4',6'-tri-*O*-benzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)pyridine (**156a**) was produced by a direct exchange of the benzyl protecting groups with benzoyl groups in a Zn(OTf)<sub>2</sub> mediated reaction of compound **151a**, followed by the reduction of the nitro group of the resulting intermediate **155a**. The synthesis of the analogous quinoline (**156b**), pyrimidine (**156c**), pyrazine (**156d**) and pyridazine (**156e**) derivatives was carried out starting from the corresponding unprotected glucosamine derivatives **154b-e** by using the same three-step protecting group manipulation as mentioned above for the glucosaminyl azoles.

The above heterocyclic monosaccharide derivatives were used as N,N-bidentate ligands and reacted with dichloro-( $\eta^6$ -*p*-cymene)-ruthenium(II) and -osmium(II) dimers (**Ru/Os-**

**dimer**) as well as with dichloro-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-iridium(III) and -rhodium(III) dimers (**Ir/Rh-dimer**) in the presence of the halide abstractor TlPF<sub>6</sub>. Thus, cationic half-sandwich complexes containing either five-membered chelate ring with hetaryl substituted glycopyranosyl azoles (**Ru-117–Ru-124**, **Os/Ir/Rh-117–Os/Ir/Rh-119**, **Ru/Ir-127**, **Ru/Ir-128**, **Ru-130a,b–Ru-132a,b**, **Os/Ir/Rh-132a,b**) or six-membered chelate ring with glucosaminyl heterocycles (**Ru-142–Ru-146**, **Os/Ir/Rh-145**, **Os/Ir/Rh-146**, **Ru/Os/Ir/Rh-152a**, **Ru/Os-152d**, **Ru-154a**, **Ru/Os/Ir/Rh-156a-e**) were formed.

The anticancer and antibacterial activities of the synthesized compounds were studied by our domestic collaborative partners. Several members of the sugar containing half-sandwich complexes (e.g. **Ru/Os-117–Ru/Os-119**, **Ru/Os/Ir-132a,b**, **Ru/Os/Ir/Rh-152a**, **Ru/Os-152d**, **Ru/Os/Ir-156a**) were found to have low micromolar or submicromolar cytostatic activity against cancer cells. The starting dimers (**Ru/Os/Ir/Rh-dimer**) and the heterocyclic monosaccharide ligands proved to be inactive, and the antineoplastic effects of the complexes of the non-sugar containingazole ligands (**Ru-126** and **Ru-134**) were also several orders of magnitude weaker than those of the analog complexes of the glycosyl azoles (**Ru-117–Ru-119** and **Ru-132a**).

Among complexes of the glycopyranosyl azoles, the *p*-cymene containing osmium(II) complex of the *O*-perbenzoylated 1-( $\beta$ -D-glucopyranosyl)-4-(quinolin-2-yl)-1,2,3-triazole (**Os-132b**), exerting e.g. submicromolar cytostatic activity on cisplatin resistant ovarian cancer line (IC<sub>50</sub> = 0.43  $\mu$ M, A2780R), proved to be the most effective. Its IC<sub>50</sub> = 0.58  $\mu$ M value against A2780 cells was comparable or somewhat better than that of the reference platins (IC<sub>50</sub> = 1.21  $\mu$ M (cisplatin); 28.0  $\mu$ M (carboplatin); 0.12  $\mu$ M (oxaliplatin)). Moreover, in contrast to the platins, **Os-132b** was inactive against healthy, non-transformed human fibroblast, thereby displaying certain selectivity. The most potent member of the complexes of the glucosaminyl heterocycles was the *p*-cymene ruthenium(II) complex of the *O*-perbenzylated 2-(2'-amino-2'-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl)pyridine (**Ru-152a**). This complex exerted low micromolar inhibition against different cancer cell lines (IC<sub>50</sub> = 1.86-3.97  $\mu$ M, A2780, ID8, MCF7, Capan2, U251), showed, however, no selectivity (IC<sub>50</sub> = 9.62  $\mu$ M, fibroblast).

Most of the complexes with anticancer activity were also shown to have antibacterial potency. These compounds even displayed low micromolar bacteriostatic effects against multiresistant Gram-positive bacteria (MIC = 0.5-20.0  $\mu$ M, *Staphylococcus aureus* and *Enterococcus faecalis*).

## 8. Irodalomjegyzék

1. Faigl, F.; Kollár, L.; Kotschy, A.; Szepes, L. *Szerves fémvegyületek kémiája*. Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest, 2001.
2. Guo, Z.; Sadler, P. J. Metals in medicine. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1512-1531.
3. Kenny, R. G.; Marmion, C. J. Toward multi-targeted platinum and ruthenium drugs-a new paradigm in cancer drug treatment regimens? *Chem. Rev.* **2019**, 119, 1058-1137.
4. Wheate, N. J.; Walker, S.; Craig, G. E.; Oun, R. The status of platinum anticancer drugs in the clinic and in clinical trials. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8113-8127.
5. Gichumbi, J. M.; Friedrich, H. B. Half-sandwich complexes of platinum group metals (Ir, Rh, Ru and Os) and some recent biological and catalytic applications. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 866, 123-143.
6. Manzini, S.; Fernández-Salas, J. A.; Nolan, S. P. From a decomposition product to an efficient and versatile catalyst: the [Ru( $\eta^5$ -indenyl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] story. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 3089-3101.
7. Michon, C.; MacIntyre, K.; Corre, Y.; Agbossou-Niedercorn, F. Pentamethylcyclopentadienyl iridium(III) metallacycles applied to homogeneous catalysis for fine chemical synthesis. *ChemCatChem* **2016**, 8, 1755-1762.
8. Crochet, P.; Cadierno, V. Arene-osmium(II) complexes in homogeneous catalysis. *Inorganics* **2021**, 9, 55.
9. Kumar, P.; Gupta, R. K.; Pandey, D. S. Half-sandwich arene ruthenium complexes: synthetic strategies and relevance in catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 707-733.
10. Štarha, P.; Trávníček, Z. Non-platinum complexes containing releasable biologically active ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 395, 130-145.
11. Málíková, K.; Masaryk, L.; Štarha, P. Anticancer half-sandwich rhodium(III) complexes. *Inorganics* **2021**, 9, 26.
12. Tremlett, W. D. J.; Goodman, D. M.; Steel, T. R.; Kumar, S.; Wieczorek-Blauz, A.; Walsh, F. P.; Sullivan, M. P.; Hanif, M.; Hartinger, C. G. Design concepts of half-sandwich organoruthenium anticancer agents based on bidentate bioactive ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 445, 213950.
13. Süss-Fink, G. Arene ruthenium complexes as anticancer agents. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1673-1688.
14. Jiang, H.; Qin, X.; Wang, Q.; Xu, Q.; Wang, J.; Wu, Y.; Chen, W.; Wang, C.; Zhang, T.; Xing, D.; Zhang, R. Application of carbohydrates in approved small molecule drugs: A review. *Eur. J. Med. Chem.* **2021**, 223, 113633.
15. Cao, X.; Du, X.; Jiao, H.; An, Q.; Chen, R.; Fang, P.; Wang, J.; Yu, B. Carbohydrate-based drugs launched during 2000-2021. *Acta Pharm. Sin. B* **2022**, 12, 3783-3821.
16. Bokor, É.; Kun, S.; Goyard, D.; Tóth, M.; Praly, J. P.; Vidal, S.; Somsák, L. C-Glycopyranosyl arenes and hetarenes: synthetic methods and bioactivity focused on antidiabetic potential. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 1687-1764.
17. Somsák, L.; Bokor, É.; Juhász, L.; Kun, S.; Lázár, L.; Juhász-Tóth, É.; Tóth, M. New syntheses towards C-glycosyl type glycomimetics. *Pure Appl. Chem.* **2019**, 91, 1159-1175.
18. Bokor, É. N- and C-Glycopyranosyl heterocycles as glycogen phosphorylase inhibitors. In *Recent Trends in Carbohydrate Chemistry*, Rauter, A. P.; Christensen, B. E.; Somsák, L.; Kosma, P.; Adamo, R., Eds. Elsevier: 2020; pp 253-300.
19. Parker, J. P.; Ude, Z.; Marmion, C. J. Exploiting developments in nanotechnology for the preferential delivery of platinum-based anti-cancer agents to tumours: targeting some of the hallmarks of cancer. *Metallomics* **2016**, 8, 43-60.
20. Patra, M.; Awuah, S. G.; Lippard, S. J. Chemical approach to positional isomers of glucose-platinum conjugates reveals specific cancer targeting through glucose-transporter mediated uptake in vitro and in vivo. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 12541-12551.
21. Coverdale, J. P. C.; Laroia-McCarron, T.; Romero-Canelón, I. Designing ruthenium anticancer drugs: What have we learnt from the key drug candidates? *Inorganics* **2019**, 7, 31.
22. Zeng, L.; Gupta, P.; Chen, Y.; Wang, E.; Ji, L.; Chao, H.; Chen, Z. S. The development of anticancer ruthenium(II) complexes: from single molecule compounds to nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 5771-5804.

23. Meier-Menches, S. M.; Gerner, C.; Berger, W.; Hartinger, C. G.; Keppler, B. K. Structure–activity relationships for ruthenium and osmium anticancer agents – towards clinical development. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 909-928.
24. Konkankit, C. C.; Marker, S. C.; Knopf, K. M.; Wilson, J. J. Anticancer activity of complexes of the third row transition metals, rhenium, osmium, and iridium. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9934-9974.
25. Hanif, M.; Babak, M. V.; Hartinger, C. G. Development of anticancer agents: wizardry with osmium. *Drug Discov. Today* **2014**, *19*, 1640-1648.
26. Leung, C. H.; Zhong, H. J.; Chan, D. S. H.; Ma, D. L. Bioactive iridium and rhodium complexes as therapeutic agents. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1764-1776.
27. Zhang, P. Y.; Sadler, P. J. Advances in the design of organometallic anticancer complexes. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *839*, 5-14.
28. Liu, Z.; Sadler, P. J. Organoiridium complexes: anticancer agents and catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1174-1185.
29. Habtemariam, A.; Melchart, M.; Fernández, R.; Parsons, S.; Oswald, I. D.; Parkin, A.; Fabbiani, F. P.; Davidson, J. E.; Dawson, A.; Aird, R. E.; Jodrell, D. I.; Sadler, P. J. Structure-activity relationships for cytotoxic ruthenium(II) arene complexes containing N,N-, N,O-, and O,O-chelating ligands. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 6858-6868.
30. Romero, M. J.; Sadler, P. J. Chirality in organometallic anticancer complexes. In *Bioorganometallic Chemistry: Applications in Drug Discovery, Biocatalysis, and Imaging*, Jaouen, G.; Salmain, M., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469: Weinheim, Germany, 2015; pp 85-116.
31. Casini, A.; Edafe, F.; Erlandsson, M.; Gonsalvi, L.; Ciancetta, A.; Re, N.; Ienco, A.; Messori, L.; Peruzzini, M.; Dyson, P. J. Rationalization of the inhibition activity of structurally related organometallic compounds against the drug target cathepsin B by DFT. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5556-5563.
32. Adhireksan, Z.; Davey, G. E.; Campomanes, P.; Groessl, M.; Clavel, C. M.; Yu, H.; Nazarov, A. A.; Yeo, C. H.; Ang, W. H.; Dröge, P.; Rothlisberger, U.; Dyson, P. J.; Davey, C. A. Ligand substitutions between ruthenium-cymene compounds can control protein versus DNA targeting and anticancer activity. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3462.
33. Vock, C. A.; Ang, W. H.; Scolaro, C.; Phillips, A. D.; Lagopoulos, L.; Juillerat-Jeanneret, L.; Sava, G.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Development of ruthenium antitumor drugs that overcome multidrug resistance mechanisms. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 2166-2175.
34. Ang, W. H.; De Luca, A.; Chapuis-Bernasconi, C.; Juillerat-Jeanneret, L.; Lo Bello, M.; Dyson, P. J. Organometallic ruthenium inhibitors of glutathione-S-transferase P1-1 as anticancer drugs. *ChemMedChem* **2007**, *2*, 1799-1806.
35. Aird, R. E.; Cummings, J.; Ritchie, A. A.; Muir, M.; Morris, R. E.; Chen, H.; Sadler, P. J.; Jodrell, D. I. In vitro and in vivo activity and cross resistance profiles of novel ruthenium(II) organometallic arene complexes in human ovarian cancer. *Br. J. Cancer* **2002**, *86*, 1652-1657.
36. Fu, Y.; Habtemariam, A.; Pizarro, A. M.; van Rijt, S. H.; Healey, D. J.; Cooper, P. A.; Shnyder, S. D.; Clarkson, G. J.; Sadler, P. J. Organometallic osmium arene complexes with potent cancer cell cytotoxicity. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 8192-8196.
37. Schmid, W. F.; John, R. O.; Mühlgassner, G.; Heffeter, P.; Jakupec, M. A.; Galanski, M. S.; Berger, W.; Arion, V. B.; Keppler, B. K. Metal-based paullones as putative CDK inhibitors for antitumor chemotherapy. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 6343-6355.
38. Scharwitz, M. A.; Ott, I.; Geldmacher, Y.; Gust, R.; Sheldrick, W. S. Cytotoxic half-sandwich rhodium(III) complexes: Polypyridyl ligand influence on their DNA binding properties and cellular uptake. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2299-2309.
39. Magennis, S. W.; Habtemariam, A.; Novakova, O.; Henry, J. B.; Meier, S.; Parsons, S.; Oswald, I. D.; Brabec, V.; Sadler, P. J. Dual triggering of DNA binding and fluorescence via photoactivation of a dinuclear ruthenium(II) arene complex. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5059-5068.
40. Liu, Z.; Romero-Canelón, I.; Qamar, B.; Hearn, J. M.; Habtemariam, A.; Barry, N. P. E.; Pizarro, A. M.; Clarkson, G. J.; Sadler, P. J. The potent oxidant anticancer activity of organoiridium catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3941-3946.

41. Meier, S. M.; Hanif, M.; Adhireksan, Z.; Pichler, V.; Novak, M.; Jirkovsky, E.; Jakupec, M. A.; Arion, V. B.; Davey, C. A.; Keppler, B. K.; Hartinger, C. G. Novel metal(II) arene 2-pyridinecarbothioamides: a rationale to orally active organometallic anticancer agents. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1837-1846.
42. Zhu, L. G.; Wang, Z. F.; Gao, Y.; Qin, Q. P.; Huang, X. L.; Tan, M. X.; Zeng, C. J.; Zou, B. Q. New 5-chloro-8-hydroxyquinoline derivatives organometallic Ru(II)-arene complexes as antitumor agents. *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, *108*, 107537.
43. Kurzwernhart, A.; Kandioller, W.; Bartel, C.; Bächler, S.; Trondl, R.; Mühlgassner, G.; Jakupec, M. A.; Arion, V. B.; Marko, D.; Keppler, B. K.; Hartinger, C. G. Targeting the DNA-topoisomerase complex in a double-strike approach with a topoisomerase inhibiting moiety and covalent DNA binder. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4839-4841.
44. Lapasam, A.; Adhikari, S.; Banothu, V.; Addepally, U.; Kollipara, M. R. Arene platinum group metal complexes containing imino-quinolyl ligands: Synthesis and antibacterial studies. *J. Coord. Chem.* **2020**, *73*, 737-753.
45. Kljun, J.; León, I. E.; Peršič, S.; Cadavid-Vargas, J. F.; Etcheverry, S. B.; He, W.; Bai, Y.; Turel, I. Synthesis and biological characterization of organoruthenium complexes with 8-hydroxyquinolines. *J. Inorg. Biochem.* **2018**, *186*, 187-196.
46. Karpin, G. W.; Merola, J. S.; Falkinham, J. O. Transition metal- $\alpha$ -amino acid complexes with antibiotic activity against Mycobacterium spp. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2013**, *57*, 3434-3436.
47. Coverdale, J. P. C.; Guy, C. S.; Bridgewater, H. E.; Needham, R. J.; Fullam, E.; Sadler, P. J. Osmium-arene complexes with high potency towards Mycobacterium tuberculosis. *Metallomics* **2021**, *13*, mfab007.
48. Chuong, C.; DuChane, C. M.; Webb, E. M.; Rai, P.; Marano, J. M.; Bernier, C. M.; Merola, J. S.; Weger-Lucarelli, J. Noble metal organometallic complexes display antiviral activity against SARS-CoV-2. *Viruses* **2021**, *13*, 980.
49. Bernier, C. M.; DuChane, C. M.; Martinez, J. S.; Falkinham, J. O.; Merola, J. S. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of Rh<sup>III</sup> and Ir<sup>III</sup> N-heterocyclic carbene piano-stool complexes. *Organometallics* **2021**, *40*, 1670-1681.
50. DuChane, C. M.; Brown, L. C.; Dozier, V. S.; Merola, J. S. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of Rh<sup>III</sup> and Ir<sup>III</sup>  $\beta$ -diketonato piano-stool compounds. *Organometallics* **2017**, *37*, 530-538.
51. Rajapakse, C. S.; Martínez, A.; Naoulou, B.; Jarzecki, A. A.; Suárez, L.; Deregnacourt, C.; Sinou, V.; Schrével, J.; Musi, E.; Ambrosini, G.; Schwartz, G. K.; Sánchez-Delgado, R. A. Synthesis, characterization, and in vitro antimalarial and antitumor activity of new ruthenium(II) complexes of chloroquine. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1122-1131.
52. Martínez, A.; Carreon, T.; Iniguez, E.; Anzellotti, A.; Sánchez, A.; Tyan, M.; Sattler, A.; Herrera, L.; Maldonado, R. A.; Sánchez-Delgado, R. A. Searching for new chemotherapies for tropical diseases: ruthenium-clotrimazole complexes display high in vitro activity against Leishmania major and Trypanosoma cruzi and low toxicity toward normal mammalian cells. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 3867-3877.
53. Kljun, J.; Scott, A. J.; Rižner, T. L.; Keiser, J.; Turel, I. Synthesis and biological evaluation of organoruthenium complexes with azole antifungal agents. First crystal structure of a tioconazole metal complex. *Organometallics* **2014**, *33*, 1594-1601.
54. Wang, W. H.; Himeda, Y.; Muckerman, J. T.; Manbeck, G. F.; Fujita, E. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo- and electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12936-129373.
55. Fernandes, A. C. Synthesis, biological activity and medicinal applications of ruthenium complexes containing carbohydrate ligands. *Curr. Med. Chem.* **2019**, *26*, 6412-6437.
56. Hartinger, C. G.; Nazarov, A. A.; Ashraf, S. M.; Dyson, P. J.; Keppler, B. K. Carbohydrate-metal complexes and their potential as anticancer agents. *Curr. Med. Chem.* **2008**, *15*, 2574-2591.
57. Hanif, M.; Meier, S. M.; Nazarov, A. A.; Risse, J.; Legin, A.; Casini, A.; Jakupec, M. A.; Keppler, B. K.; Hartinger, C. G. Influence of the  $\pi$ -coordinated arene on the anticancer activity of ruthenium(II) carbohydrate organometallic complexes. *Front. Chem.* **2013**, *1*, 27.

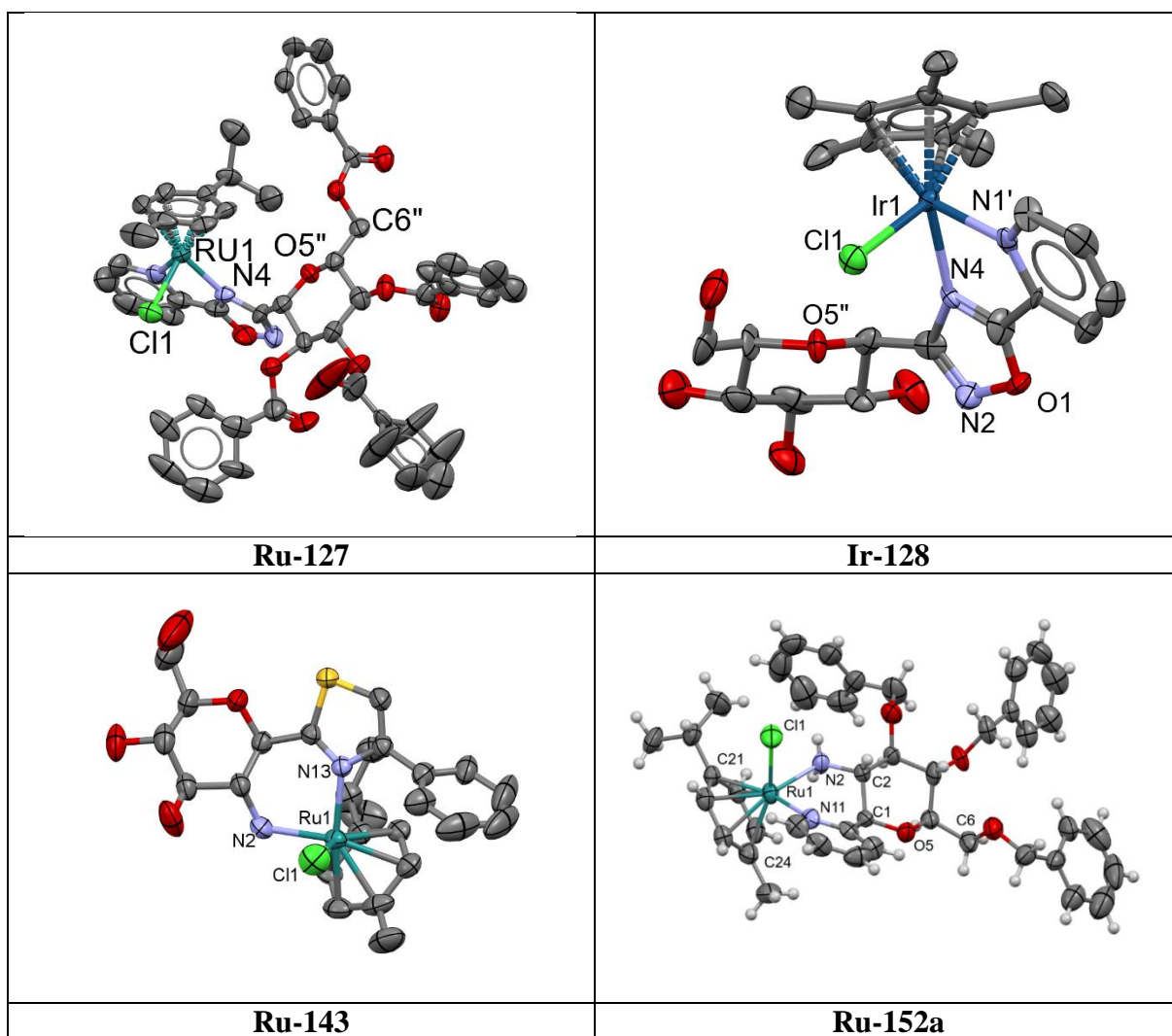
58. Berger, I.; Hanif, M.; Nazarov, A. A.; Hartinger, C. G.; John, R. O.; Kuznetsov, M. L.; Groessl, M.; Schmitt, F.; Zava, O.; Biba, F.; Arion, V. B.; Galanski, M.; Jakupec, M. A.; Juillerat-Jeanneret, L.; Dyson, P. J.; Keppler, B. K. In vitro anticancer activity and biologically relevant metabolization of organometallic ruthenium complexes with carbohydrate-based ligands. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 9046-9057.
59. Hanif, M.; Nazarov, A. A.; Hartinger, C. G.; Kandioller, W.; Jakupec, M. A.; Arion, V. B.; Dyson, P. J.; Keppler, B. K. Osmium(II)–versus ruthenium(II)–arene carbohydrate-based anticancer compounds: similarities and differences. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7345-7352.
60. Iacopini, D.; Vančo, J.; Di Pietro, S.; Bordoni, V.; Zacchini, S.; Marchetti, F.; Dvořák, Z.; Malina, T.; Biancalana, L.; Trávníček, Z.; Di Bussolo, V. New glycoconjugation strategies for ruthenium(II) arene complexes via phosphane ligands and assessment of their antiproliferative activity. *Bioorg. Chem.* **2022**, *126*, 105901.
61. Florindo, P.; Marques, I. J.; Nunes, C. D.; Fernandes, A. C. Synthesis, characterization and cytotoxicity of cyclopentadienyl ruthenium(II) complexes containing carbohydrate-derived ligands. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *760*, 240-247.
62. Florindo, P. R.; Pereira, D. M.; Borralho, P. M.; Rodrigues, C. M.; Piedade, M. F.; Fernandes, A. C. Cyclopentadienyl-ruthenium(II) and iron(II) organometallic compounds with carbohydrate derivative ligands as good colorectal anticancer agents. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 4339-4347.
63. Zhao, W. H.; Ferro, V.; Baker, M. V. Carbohydrate-N-heterocyclic carbene metal complexes: Synthesis, catalysis and biological studies. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *339*, 1-16.
64. Kilpin, K. J.; Crot, S.; Riedel, T.; Kitchen, J. A.; Dyson, P. J. Ruthenium(II) and osmium(II) 1,2,3-triazolylidene organometallics: a preliminary investigation into the biological activity of 'click' carbene complexes. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 1443-1448.
65. Florindo, P. R.; Pereira, D. M.; Borralho, P. M.; Costa, P. J.; Piedade, M. F.; Rodrigues, C. M.; Fernandes, A. C. New  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)]\text{[PF}_6\text{]}$  compounds: colon anticancer activity and GLUT-mediated cellular uptake of carbohydrate-appended complexes. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11926-11930.
66. Hamala, V.; Martišová, A.; Červenková Šťastná, L.; Karban, J.; Dančo, A.; Šimarek, A.; Lamač, M.; Horáček, M.; Kolářová, T.; Hrstka, R.; Gyepes, R.; Pinkas, J. Ruthenium tetrazene complexes bearing glucose moieties on their periphery: synthesis, characterization, and in vitro cytotoxicity. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5896.
67. Böge, M.; Fowelin, C.; Bednarski, P.; Heck, J. Diaminohexopyranosides as ligands in half-sandwich ruthenium(II), rhodium(III), and iridium(III) complexes. *Organometallics* **2015**, *34*, 1507-1521.
68. Holzer, I.; Desiatkina, O.; Anghel, N.; Johns, S. K.; Boubaker, G.; Hemphill, A.; Furrer, J.; Păunescu, E. Synthesis and antiparasitic activity of new trithiolato-bridged dinuclear ruthenium(II)-arene-carbohydrate conjugates. *Molecules* **2023**, *28*, 902.
69. Byrne, J. P.; Musembi, P.; Albrecht, M. Carbohydrate-functionalized N-heterocyclic carbene Ru(II) complexes: synthesis, characterization and catalytic transfer hydrogenation activity. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11838-11847.
70. Pretorius, R.; Olguín, J.; Albrecht, M. Carbohydrate-functionalized 1,2,3-triazolylidene complexes for application in base-free alcohol and amine oxidation. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12410-12420.
71. Böge, M.; Heck, J. Catalytic sugar-assisted transfer hydrogenation with Ru(II), Rh(III) and Ir(III) halfsandwich complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, *408*, 107-122.
72. Kang, S. Y.; Song, K. S.; Lee, J.; Lee, S. H.; Lee, J. Synthesis of pyridazine and thiazole analogs as SGLT2 inhibitors. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 6069-6079.
73. Dondoni, A.; Marra, A. Thiazole-mediated synthetic methodology. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2557-2599.
74. Kovács, L.; Herczegh, P.; Batta, G.; Farkas, I. Thiazole C-nucleosides. III. Synthesis of pyranose analogues of tiazofurin. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 5539-5548.
75. Bokor, É.; Kun, S.; Docsa, T.; Gergely, P.; Somsák, L. 4(5)-Aryl-2-C-glucopyranosyl-imidazoles as new nanomolar glucose analogue inhibitors of glycogen phosphorylase. *ACS Med. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1215-1219.

76. Szennyés, E.; Bokor, É.; Docsa, T.; Sipos, Á.; Somsák, L. Synthesis of C-β-D-glucopyranosyl derivatives of some fused azoles for the inhibition of glycogen phosphorylase. *Carbohydr. Res.* **2019**, *472*, 33-41.
77. Barr, D.; Szennyés, E.; Bokor, É.; Al-Oanzi, Z. H.; Moffatt, C.; Kun, S.; Docsa, T.; Sípó, Á.; Davies, M. P.; Mathomes, R. T.; Snape, T. J.; Agius, L.; Somsák, L.; Hayes, J. M. Identification of C-β-D-glucopyranosyl azole-type inhibitors of glycogen phosphorylase that reduce glycogenolysis in hepatocytes: in silico design, synthesis, in vitro kinetics, and ex vivo studies. *ACS Chem. Biol.* **2019**, *14*, 1460-1470.
78. Hadady, Z.; Tóth, M.; Somsák, L. C-(β-D-Glucopyranosyl)heterocycles as potential glycogen phosphorylase inhibitors. *Arkivoc* **2004**, 2004, 140-149.
79. Tóth, M.; Kun, S.; Bokor, É.; Bentifa, M.; Tallec, G.; Vidal, S.; Docsa, T.; Gergely, P.; Somsák, L.; Praly, J. P. Synthesis and structure-activity relationships of C-glycosylated oxadiazoles as inhibitors of glycogen phosphorylase. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 4773-4785.
80. Sipos, Á.; Szennyés, E.; Hajnal, N. É.; Kun, S.; Szabó, K. E.; Uray, K.; Somsák, L.; Docsa, T.; Bokor, É. Dual-target compounds against type 2 diabetes mellitus: proof of concept for sodium dependent glucose transporter (SGLT) and glycogen phosphorylase (GP) inhibitors. *Pharmaceuticals* **2021**, *14*, 364.
81. Kun, S.; Nagy, G. Z.; Tóth, M.; Czece, L.; Van Nhien, A. N.; Docsa, T.; Gergely, P.; Charavgi, M. D.; Skourti, P. V.; Chrysin, E. D.; Patonay, T.; Somsák, L. Synthesis of variously coupled conjugates of D-glucose, 1,3,4-oxadiazole, and 1,2,3-triazole for inhibition of glycogen phosphorylase. *Carbohydr. Res.* **2011**, *346*, 1427-1438.
82. Bentifa, M.; Vidal, S.; Gueyraud, D.; Goekjian, P. G.; Msaddek, M.; Praly, J. P. 1,3-Dipolar cycloaddition reactions on carbohydrate-based templates: synthesis of spiro-isoxazolines and 1,2,4-oxadiazoles as glycogen phosphorylase inhibitors. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6143-6147.
83. Bentifa, M.; Vidal, S.; Fenet, B.; Msaddek, M.; Goekjian, P. G.; Praly, J. P.; Brunyánszki, A.; Docsa, T.; Gergely, P. In search of glycogen phosphorylase inhibitors: 5-Substituted 3-C-glucopyranosyl-1,2,4-oxadiazoles from β-D-glucopyranosyl cyanides upon cyclization of O-acylamidoxime intermediates. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4242-4256.
84. Cecioni, S.; Argintaru, O.-A.; Docsa, T.; Gergely, P.; Praly, J.-P.; Vidal, S. Probing multivalency for the inhibition of an enzyme: Glycogen phosphorylase as a case study. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 148-156.
85. Togo, H.; Ishigami, S.; Fujii, M.; Ikuma, T.; Yokoyama, M. Synthesis of C-nucleosides via radical coupling reaction. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 2931-2942.
86. He, W.; Togo, H.; Waki, Y.; Yokoyama, M. Application of the versatile character of the tellurium atom for the synthesis of C-nucleoside analogues via sugar tellurides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2425-2433.
87. Xie, D.; Wang, Y.; Zhang, X.; Fu, Z.; Niu, D. Alkyl/glycosyl sulfoxides as radical precursors and their use in the synthesis of pyridine derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204922.
88. Adak, L.; Kawamura, S.; Toma, G.; Takenaka, T.; Isozaki, K.; Takaya, H.; Orita, A.; Li, H. C.; Shing, T. K. M.; Nakamura, M. Synthesis of aryl C-glycosides via iron-catalyzed cross coupling of halosugars: Stereoselective anomeric arylation of glycosyl radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10693-10701.
89. Miller, E. M.; Walczak, M. A. Light-mediated cross-coupling of anomeric trifluoroborates. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4289-4293.
90. Kraus, G. A.; Molina, M. T. A direct synthesis of C-glycosyl compounds. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 752-753.
91. Imamura, M.; Nakanishi, K.; Suzuki, T.; Ikegai, K.; Shiraki, R.; Ogiyama, T.; Murakami, T.; Kurosaki, E.; Noda, A.; Kobayashi, Y.; Yokota, M.; Koide, T.; Kosakai, K.; Ohkura, Y.; Takeuchi, M.; Tomiyama, H.; Ohta, M. Discovery of ipragliflozin (ASP1941): a novel C-glucoside with benzothiophene structure as a potent and selective sodium glucose co-transporter 2 (SGLT2) inhibitor for the treatment of type 2 diabetes mellitus. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 3263-3279.
92. Reddy, M. R.; Aidhen, I. S. Convenient access to 2-β-D-glucopyranosylpyridines by using Bohlmann-Rahtz heteroannulation. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2018, 5744-5753.
93. Bokor, É.; Kecskés, D. T.; Gombás, F.; Fehér, A.; Kardos, E.; Dabian, A.; Vonza, Z.; Szennyés, E.; Somsák, L. First representatives of C-glycosyl 1,2,4,5-tetrazines: synthesis of 3-β-D-

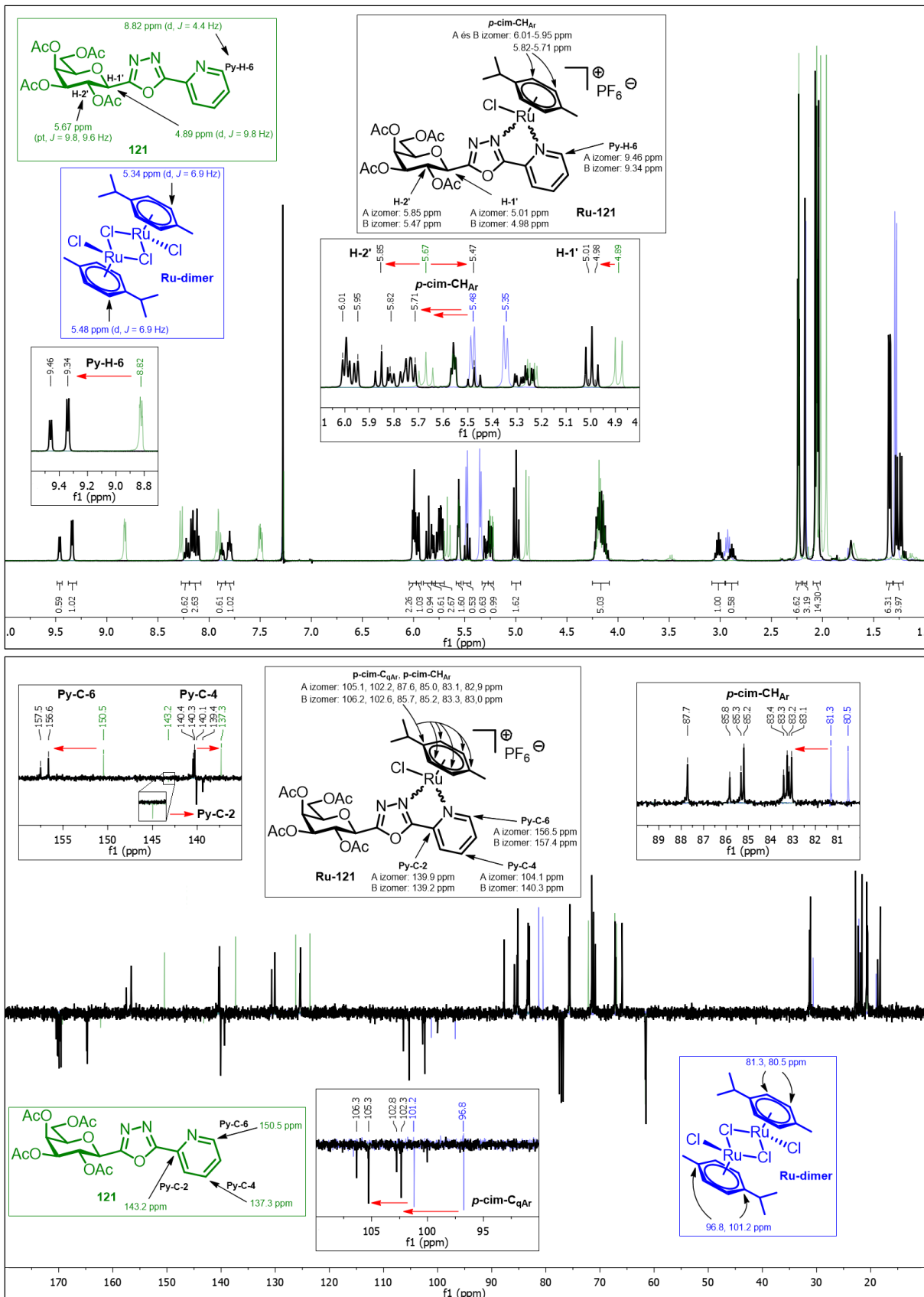
- glucopyranosyl 1,2,4,5-tetrazines and their transformation into 3- $\beta$ -D-glucopyranosyl pyridazines. *New J. Chem.* **2023**, 47, 56-74.
94. Szennyés, E.; Bokor, É.; Batta, G.; Docsa, T.; Gergely, P.; Somsák, L. Improved preparation of 4(5)-aryl-2-( $\beta$ -D-glucopyranosyl)-imidazoles, the most efficient glucose analogue inhibitors of glycogen phosphorylase. *RSC Adv.* **2016**, 6, 94787-94794.
  95. Szennyés, E.; Bokor, É.; Langer, P.; Gyémánt, G.; Docsa, T.; Sipos, Á.; Somsák, L. The first general synthesis of 2-C-( $\beta$ -D-glucopyranosyl)pyrimidines and their evaluation as inhibitors of some glycoenzymes. *New J. Chem.* **2018**, 42, 17439-17446.
  96. Szennyés, E.; Gyémánt, G.; Somsák, L.; Bokor, É. Synthesis of new series of 2-C-( $\beta$ -D-glucopyranosyl)-pyrimidines and their evaluation as inhibitors of some glycoenzymes. *Molecules* **2020**, 25, 701.
  97. Schmidt, R. R.; Vankar, Y. D. 2-Nitroglycals as powerful glycosyl donors: application in the synthesis of biologically important molecules. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1059-1073.
  98. Delaunay, T.; Poisson, T.; Jubault, P.; Pannecoucke, X. 2-Nitroglycals: Versatile building blocks for the synthesis of 2-aminoglycosides. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 7525-7546.
  99. Delaunay, T.; Poisson, T.; Jubault, P.; Pannecoucke, X. Stereoselective access to  $\beta$ -C-glycosamines by nitro-Michael addition of organolithium reagents. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 3341-3345.
  100. Tiwari, V. K.; Mishra, B. B.; Mishra, K. B.; Mishra, N.; Singh, A. S.; Chen, X. Cu-Catalyzed click reaction in carbohydrate chemistry. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 3086-3240.
  101. Agrahari, A. K.; Bose, P.; Jaiswal, M. K.; Rajkhowa, S.; Singh, A. S.; Hotha, S.; Mishra, N.; Tiwari, V. K. Cu(I)-Catalyzed click chemistry in glycoscience and their diverse applications. *Chem. Rev.* **2021**, 121, 7638-7956.
  102. Gonda, Z.; Novák, Z. Highly active copper-catalysts for azide-alkyne cycloaddition. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 726-729.
  103. Bokor, É.; Koppány, C.; Gonda, Z.; Novák, Z.; Somsák, L. Evaluation of bis-triphenylphosphano-copper(I)-butyrate ( $C_3H_7COOCu(PPh_3)_2$ ) as catalyst for the synthesis of 1-glycopyranosyl-4-substituted-1,2,3-triazoles. *Carbohydr. Res.* **2012**, 351, 42-48.
  104. Kacsir, I.; Sipos, A.; Ujlaki, G.; Buglyó, P.; Somsák, L.; Bai, P.; Bokor, É. Ruthenium half-sandwich type complexes with bidentate monosaccharide ligands show antineoplastic activity in ovarian cancer cell models through reactive oxygen species production. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, 22, 10454.
  105. Kacsir, I.; Sipos, A.; Bényei, A.; Janka, E.; Buglyó, P.; Somsák, L.; Bai, P.; Bokor, É. Reactive oxygen species production is responsible for antineoplastic activity of osmium, ruthenium, iridium and rhodium half-sandwich type complexes with bidentate glycosyl heterocyclic ligands in various cancer cell models. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23, 813.
  106. Farkas, I.; Szabó, I. F.; Bognár, R. Conversion of acetylated glycosyl cyanides into C-glycosyl derivatives of benzothiazole and tetrazole. *Carbohydr. Res.* **1977**, 56, 404-406.
  107. Somsák, L.; Bokor, É.; Czibere, B.; Czifrák, K.; Koppány, C.; Kulcsár, L.; Kun, S.; Szilágyi, E.; Tóth, M.; Docsa, T.; Gergely, P. Synthesis of C-xylopyranosyl- and xylopyranosylidene-spiro-heterocycles as potential inhibitors of glycogen phosphorylase. *Carbohydr. Res.* **2014**, 399, 38-48.
  108. Bokor, É. Heterociklusos glükózszármazékok, mint lehetséges antidiabetikumok. *Magy. Kém. Lapja* **2010**, LXV, 77-78.
  109. Kacsir, I.; Sipos, A.; Kiss, T.; Major, E.; Bajusz, N.; Tóth, E.; Buglyó, P.; Somsák, L.; Kardos, G.; Bai, P.; Bokor, É. Half sandwich-type osmium, ruthenium, iridium and rhodium complexes with bidentate glycosyl heterocyclic ligands induce cytostasis in platinum-resistant ovarian cancer cells and bacteriostasis in Gram-positive multiresistant bacteria. *Front. Chem.* **2023**, 11, 1086267.
  110. Paulsen, H.; Györgydeák, Z.; Friedmann, M. Konformationsanalyse, III. exo-Anomerer Effekt und Circular dichroismus von Glycopyranosylaziden. *Chem. Ber.* **2006**, 139, 1568-1578.
  111. Györgydeák, Z.; Thiem, J. Synthesis and transformation of glycosyl azides. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **2006**, 60, 103-182.
  112. Son, M. H.; Kim, J. Y.; Lim, E. J.; Baek, D. J.; Choi, K.; Lee, J. K.; Pae, A. N.; Min, S. J.; Cho, Y. S. Synthesis and biological evaluation of 2-(arylethynyl)quinoline derivatives as mGluR5 antagonists for the treatment of neuropathic pain. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, 23, 1472-1476.

113. Myers, R. W.; Lee, Y. C. Improved preparations of some per-*O*-acetylated aldohexopyranosyl cyanides. *Carbohydr. Res.* **1986**, 154, 145-163.
114. Áts, S.-C.; Lausberg, E.; Lehmann, J.; Sandhoff, K. Synthese von 4-Acetamido-3,7-anhydro-2-azi-1,2,4-tridesoxy-D-glycero-D-gulo-octitol, einem potentiellen Photoaffinitätsreagens mit guter Affinität zu menschlicher  $\beta$ -Hexosaminidase. *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 1990, 1261-1264.
115. Shendage, D. M.; Fröhlich, R.; Haufe, G. Highly efficient stereoconservative amidation and deamidation of  $\alpha$ -amino acids. *Org. Lett.* **2004**, 6, 3675-3678.
116. Bokor, É.; Kyriakis, E.; Solovou, T. G. A.; Koppány, C.; Kantsadi, A. L.; Szabó, K. E.; Szakács, A.; Stravodimos, G. A.; Docsa, T.; Skamnaki, V. T.; Zographos, S. E.; Gergely, P.; Leonidas, D. D.; Somsák, L. Nanomolar inhibitors of glycogen phosphorylase based on  $\beta$ -D-glucosaminyl heterocycles: A combined synthetic, enzyme kinetic, and protein crystallography study. *J. Med. Chem.* **2017**, 60, 9251-9262.
117. Kacsir, I.; Sipos, A.; Major, E.; Bajusz, N.; Bényei, A.; Buglyó, P.; Somsák, L.; Kardos, G.; Bai, P.; Bokor, É. Half-sandwich type platinum-group metal complexes of C-glucosaminyl azines: synthesis and antineoplastic and antimicrobial activities. *Molecules* **2023**, 28, 3058.
118. Dharuman, S.; Gupta, P.; Kancharla, P. K.; Vankar, Y. D. Synthesis of 2-nitroglycals from glycals using the tetrabutylammonium nitrate–trifluoroacetic anhydride–triethylamine reagent system and base-catalyzed Ferrier rearrangement of acetylated 2-nitroglycals. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 8442-8450.
119. Tokuyama, H.; Okano, K.; Okuyama, K.-i.; Fukuyama, T. Mild debenzoylation of aryl benzyl ether with  $\text{BCl}_3$  in the presence of pentamethylbenzene as a non-Lewis-basic cation scavenger. *Synlett* **2008**, 2008, 1977-1980.
120. Polat, T.; Linhardt, R. J. Zinc triflate–benzoyl bromide: a versatile reagent for the conversion of ether into benzoate protecting groups and ether glycosides into glycosyl bromides. *Carbohydr. Res.* **2003**, 338, 447-449.
121. Godó, A. J.; Bényei, A. C.; Duff, B.; Egan, D. A.; Buglyó, P. Synthesis and X-ray diffraction structures of novel half-sandwich Os(II)-and Ru(II)-hydroxamate complexes. *RSC Adv.* **2012**, 2, 1486-1495.
122. Kozsup, M.; Dömötör, O.; Nagy, S.; Farkas, E.; Enyedy, E. A.; Buglyó, P. Synthesis, characterization and albumin binding capabilities of quinizarin containing ternary cobalt(III) complexes. *J. Inorg. Biochem.* **2020**, 204, 110963.
123. Balázs, B.; Tóth, Z.; Kacsir, I.; Sipos, A.; Buglyó, P.; Somsák, L.; Bokor, É.; Kardos, G.; Bai, P. Targeting multiresistant Gram-positive bacteria by ruthenium, osmium, iridium and rhodium half-sandwich type complexes with bidentate monosaccharide ligands. *Front. Chem.* **2022**, 10, 868234.
124. Bai, P.; Bokor, É.; Somsák, L.; Kacsir, I.; Buglyó, P.; Sipos, A.; Kardos, G.; Tóth, Z.; Kiss, Gy. A.; Half sandwich transition metal complexes and uses thereof. Nemzetközi szabadalom, **2023**, WO2023041947.
125. Wei, F. X.; Fang, L.; Huang, Y. Synthesis, characterization, crystal structures, and photophysical properties of a series of room-temperature phosphorescent copper(I) complexes with oxadiazole-derived diimine ligand. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 2600-2605.
126. Weiss, V. C.; Farias, G.; Amorim, A. L.; Xavier, F. R.; Camargo, T. P.; Bregalda, M. B.; Haukka, M.; Nordlander, E.; de Souza, B.; Peralta, R. A. Luminescent PhotoCORMs: Enabling/disabling CO delivery upon blue light irradiation. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 13078-13090.
127. Tawfiq, K. M.; Miller, G. J.; Al-Jeboori, M. J.; Fennell, P. S.; Coles, S. J.; Tizzard, G. J.; Wilson, C.; Potgieter, H. Comparison of the structural motifs and packing arrangements of six novel derivatives and one polymorph of 2-(1-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2014**, 70, 379-389.
128. Wilkinson, B. L.; Bornaghi, L. F.; Poulsen, S. A.; Houston, T. A. Synthetic utility of glycosyl triazoles in carbohydrate chemistry. *Tetrahedron* **2006**, 62, 8115-8125.
129. Kraft, J.; Schmollinger, D.; Maudrich, J.; Ziegler, T. Synthesis of sugar-derived triazole- and pyridine-based metal complex ligands. *Synthesis* **2015**, 47, 199-208.
130. Shen, C.; Zheng, H.; Zhang, P.; Chen, X. Synthesis of some novel glucosyl triazoles from 2,3,4,6-tetra-*O*-pivaloyl-D-glucopyranosyl azide. *J. Carbohydr. Chem.* **2010**, 29, 155-163.

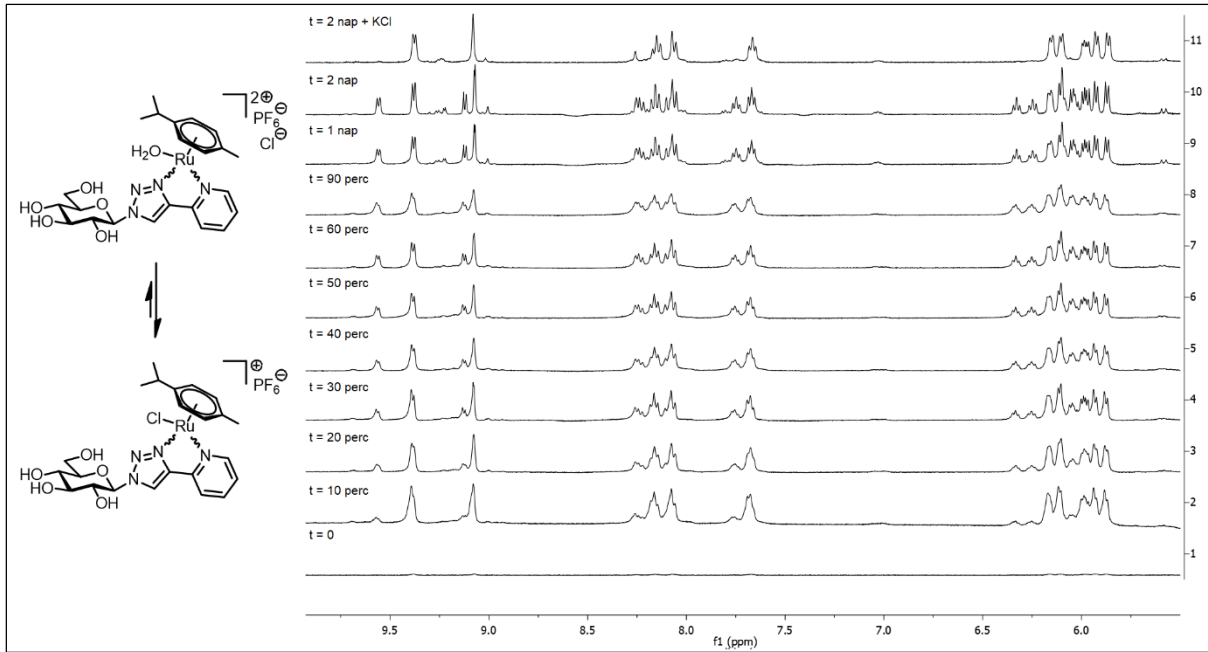
## Függelék



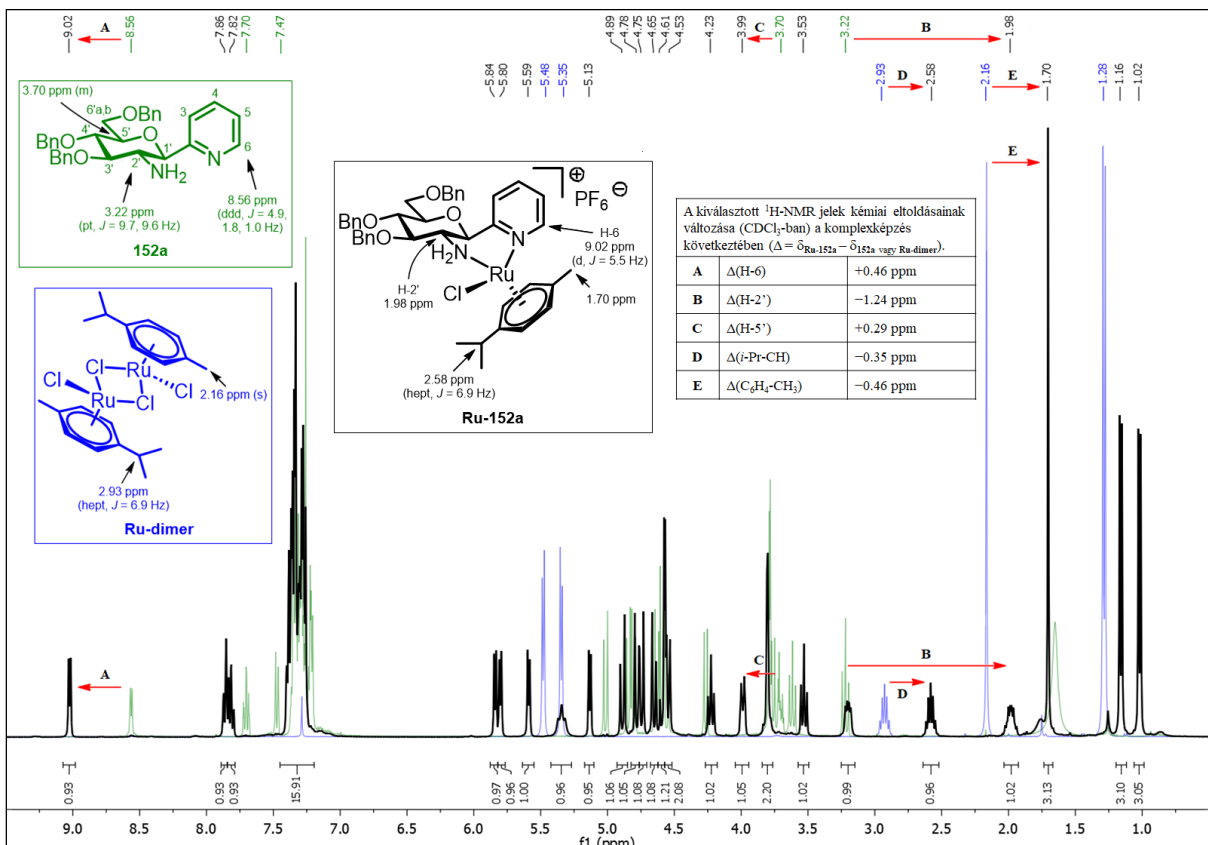
**F-1. ábra:** A Ru-127, Ir-128, Ru-143 és Ru-152a komplexekből nyert egykristályok röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezetei



**F-2. ábra:** A **121** ligandum (zöld), a **Ru-dimer** (kék) és a **Ru-121** komplex (fekete) CDCl<sub>3</sub>-ban mért <sup>1</sup>H- és <sup>13</sup>C-NMR spektrumainak egymásra vetítése



**F-3. ábra:** A Ru-131a komplex  $^1\text{H-NMR}$  spektrumának időfüggése  $\text{D}_2\text{O}$ -ban (2 napos periódus). KCl hozzáadására (~100 ekv.) az eredeti kiindulási spektrumot visszakaptuk



**F-4. ábra:** A 152a ligandum (zöld), a Ru-dimer (kék) és a Ru-152a komplex (fekete)  $\text{CDCl}_3$ -ban mért  $^1\text{H-NMR}$  spektrumainak egymásra vetítése

**F-1. táblázat:** A kiválasztott <sup>1</sup>H-NMR jelek kémiai eltolódásának változása ( $\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{ligandum}}$  vagy Ru/Os/Ir/Rh-dimer) a komplexképződés (**Ru-117–Ru-124, Os/Ir/Rh-117–Os/Ir/Rh-119**) következtében

	Aglikon		Cukorváz		Félszendvics egység	
	$\Delta(\text{Py-H-5})$	$\Delta(\text{Py-H-6})$	$\Delta(\text{H-1}')$	$\Delta(\text{H-2}')$	$\Delta(i\text{-Pr-CH})$	$\Delta(\text{Ar-CH}_3)$
<b>Ru-117</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.29 +0.43	+0.45 +0.69	+0.18 +0.07	+0.11 -0.33	-0.15 -0.21	-0.21 -0.14
<b>Os-117</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	+0.37 +0.64	+0.18 +0.07	*	-0.15 -0.21	-0.20 -0.12
<b>Ir-117</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	-0.03 +0.14	+0.23 +0.14	*		-0.09 +0.02
<b>Rh-117</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	-0.05 +0.15	+0.20 +0.09	*		-0.10 -0.01
<b>Ru-118</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.33 +0.46	+0.45 +0.68	+0.17 +0.07	+0.11 -0.34	-0.13 -0.20	-0.22 -0.13
<b>Os-118</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	+0.41 +0.67	+0.18 +0.09	+0.10 -0.33	-0.15 -0.21	-0.21 -0.11
<b>Ir-118</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	-0.02 +0.13	+0.20 +0.14	+0.22 -0.27		-0.08 +0.03
<b>Rh-118</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	0 +0.14	+0.17 +0.10	+0.23 -0.30		-0.10 -0.01
<b>Ru-119</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.30 +0.42	+0.46 +0.66	+0.13 +0.09	+0.15 -0.22	-0.13 -0.18	-0.17 -0.12
<b>Os-119</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	+0.42 +0.60	+0.15 +0.10	*	-0.15 -0.18	-0.17 -0.10
<b>Ir-119</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	0 +0.13	+0.18 +0.14	*		-0.08 +0.03
<b>Rh-119</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	0 +0.15	+0.16 +0.10	*		-0.09 +0.01
<b>Ru-120</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.31 +0.39	+0.48 +0.63	+0.11 +0.08	+0.19 -0.12	+0.10 -0.02	*
<b>Ru-121</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.30 +0.37	+0.52 +0.64	+0.12 +0.09	+0.18 -0.20	+0.08 -0.04	*
<b>Ru-122</b> (CD <sub>3</sub> OD)	+0.31 +0.30	+0.79	+0.17 +0.15	-0.01 -0.03	-0.40 -0.41	+0.03
<b>Ru-123</b> (CD <sub>3</sub> OD)	+0.30 +0.29	+0.78	+0.15 +0.13	-0.04 -0.07	-0.40	+0.03
<b>Ru-124</b> (CD <sub>3</sub> OD)	*	+0.79	+0.18 +0.17	-0.03 -0.04	-0.40	+0.02

\*A jelek átfedése miatt az értékeket nem lehetett pontosan megadni.

**F-2. táblázat:** A kiválasztott <sup>13</sup>C-NMR jelek kémiai eltolódásának változása ( $\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{ligandum}}$  vagy Ru/Os/Ir/Rh-dimer) a komplexképződés (**Ru-117–Ru-124, Os/Ir/Rh-117–Os/Ir/Rh-119**) következtében

	Aglikon					Félszendvics egység	
	$\Delta(\text{Py-C-2})$	$\Delta(\text{Py-C-3})$	$\Delta(\text{Py-C-4})$	$\Delta(\text{Py-C-5})$	$\Delta(\text{Py-C-6})$	$\Delta(\text{C}_{\text{qAr}})$	$\Delta(\text{Ar-CH}_3)$
<b>Ru-117</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-3.0 -4.1	+1.7 +1.8	+2.8 +3.0	*	+6.1 +7.8	+3.6, +5.3 +5.8, +5.5	-0.9 -0.2
<b>Os-117</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-3.1 -4.2	+1.8 +1.8	+2.8 +3.0	*	+6.0 +7.8	+2.9, +4.4 +5.6, +5.6	-1.6 -0.9
<b>Ir-117</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-3.2 -4.3	+2.3 +2.2	+3.1 +3.5	*	+2.0 +3.3	+3.6 +3.9	-1.0 -0.7
<b>Rh-117</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-3.1 -4.2	+2.0 +1.8	+3.0 +3.3	*	+1.6 +3.1	+3.5, +3.4 +3.8, +3.7	-0.7 -0.4
<b>Ru-118</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-3.1 -4.0	+1.6 +1.7	+2.9 +3.0	*	+5.8 +7.4	+3.5, +5.2 +5.6, +5.5	-1.0 -0.3
<b>Os-118</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-3.2 -4.2	+1.7 +1.8	+2.9 +3.1	*	+6.1 +7.6	+3.0, +4.4 +5.3, +5.6	-1.7 -1.0
<b>Ir-118</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-3.1 -4.1	+2.3 +2.1	+3.2 +3.5	*	+1.8 +3.0	+3.6 +3.9	-0.9 -0.7
<b>Rh-118</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-3.2 -4.1	+1.9 +1.6	+3.1 +3.3	*	+1.7 +3.0	+3.5, +3.4 +3.8, +3.7	-0.7 -0.4
<b>Ru-119</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-3.3 -4.0	+1.6 +1.7	+3.0 +3.1	*	+6.4 +7.3	+3.7, +5.3 +5.1, +5.6	-0.9 -0.4
<b>Os-119</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-3.3 -4.1	+1.8	+2.9 +3.0	*	+6.1 +7.4	+3.1, +4.6 +5.1, +5.6	-1.6 -1.0
<b>Ir-119</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-3.2 -4.1	+2.4 +2.1	+3.2 +3.5	*	+1.8 +2.9	+3.6 +3.9	-1.0 -0.7
<b>Rh-119</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-3.2 -4.1	+2.0 +1.6	+3.1 +3.3	*	+1.6 +2.9	+3.5, +3.4 +3.8, +3.7	-0.7 -0.5
<b>Ru-120</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-2.9 -3.7	+1.8 +1.9	+2.9 +3.1	+3.7 +4.5	+5.8 +7.0	+3.8, +5.6 +5.2, +5.9	-0.7 -0.2
<b>Ru-121</b> (CDCl <sub>3</sub> )	-3.3 -4.0	+1.6 +1.7	+2.8 +3.0	+3.7 +4.3	+6.0 +6.9	+3.9, +5.4 +5.0, +5.8	-0.9 -0.5
<b>Ru-122</b> (CD <sub>3</sub> OD)	-2.4 -2.5	+2.1 +2.0	+2.7	+3.2	+6.9	+4.6, +5.0 +4.5, +4.9	-0.1
<b>Ru-123</b> (CD <sub>3</sub> OD)	-2.5 -2.6	+2.0 +1.9	+2.6	+3.2	+6.7	+4.7, +5.0 +4.6, +4.9	-0.2
<b>Ru-124</b> (CD <sub>3</sub> OD)	-2.4 -2.5	+2.1 +2.0	+2.7	+3.2	+6.8	+4.7, +5.0 +4.7, +4.9	-0.2

\*A jelek átfedése miatt az értékeket nem lehetett pontosan megadni.

**F-3. táblázat:** A kiválasztott <sup>1</sup>H-NMR jelek kémiai eltolódásának változása ( $\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{ligandum}}$  vagy Ru/Os/Ir/Rh-dimer) a komplexképződés (**Ru-127, Ru-128, Ir-127, Ir-128**) következtében

	Aglikon	Cukorváz	Félszendvics egység	
	$\Delta(\text{Py-H-6})$	$\Delta(\text{H-1}')$	$\Delta(i\text{-Pr-CH})$	$\Delta(\text{Ar-CH}_3)$
<b>Ru-127</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.83 +0.73	+0.05 +0.55	-0.14 -0.17	+0.11 +0.10
<b>Ir-127</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.12 +0.22	+0.03 +0.13	/	+0.16 +0.14
<b>Ru-128</b> (CD <sub>3</sub> OD)	+0.79 +0.81	+0.36 +0.12	-0.62 -0.64	+0.08 +0.07
<b>Ir-128</b> (CD <sub>3</sub> OD)	+0.33 +0.33	+0.17 +0.01	/	+0.23 +0.22

**F-4. táblázat:** A kiválasztott <sup>1</sup>H-NMR jelek kémiai eltolódásának változása ( $\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{ligandum}}$  vagy Ru/Os/Ir/Rh-dimer) a komplexképződés (**Ru-130a,b**, **Ru-131a,b**, **Ru/Os/Ir/Rh-132a,b**) következtében

	Aglikon		Cukorváz		Félszendvics egység	
	$\Delta(\text{Tria-H-5})$	$\Delta(\text{Py-H-6})$	$\Delta(\text{H-1}')$	$\Delta(\text{H-2}')$	$\Delta(i\text{-Pr-CH})$	$\Delta(\text{Ar-CH}_3)$
<b>Ru-130a</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.50 +0.37	+0.64 +0.61	+0.06 +0.05	*	-0.14 -0.19	+0.06 +0.04
<b>Ru-130b</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.40 +0.61	/	+0.09 +0.12	+0.44 +0.38	-0.36 -0.40	-0.09 -0.01
<b>Ru-131a</b> (CD <sub>3</sub> OD)	+0.59 +0.58	+0.83	+0.18 +0.18	*	*	+0.02
<b>Ru-131b</b> (DMSO-d <sub>6</sub> )	+0.43 +0.42	/	+0.27 +0.25	+0.10 +0.09	-0.34 -0.36	+0.12
<b>Ru-132a</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.41 +0.37	+0.62 +0.59	+0.16 +0.09	+0.53 +0.03	-0.43 -0.57	-0.08 -0.16
<b>Os-132a</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.46 +0.43	+0.58	+0.15 +0.09	*	-0.43 -0.62	-0.09 -0.02
<b>Ir-132a</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.52 +0.59	+0.07	+0.19 +0.14	*	/	+0.03 -0.02
<b>Rh-132a</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.42 +0.45	+0.06	+0.19- +0.12	*	/	0 -0.7
<b>Ru-132b</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.48 +0.52	/	+0.20 +0.16	*	-0.81 -0.58	-0.06 -0.14
<b>Os-132b</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.46 +0.56	/	+0.18 +0.14	*	-0.87 -0.58	+0.01 -0.08
<b>Ir-132b</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.54 +0.61	/	+0.24 +0.21	*	/	-0.07 -0.11
<b>Rh-132b</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.53 +0.48	/	+0.24 +0.20	*	/	-0.11 -0.18

\*A jelek átfedése miatt az értékeket nem lehetett pontosan megadni.

**F-5. táblázat:** A kiválasztott <sup>13</sup>C-NMR jelek kémiai eltolódásának változása ( $\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{ligandum}}$  vagy Ru/Os/Ir/Rh-dimer) a komplexképződés (**Ru-130a,b**, **Ru-131a,b**, **Ru/Os/Ir/Rh-132a,b**) következtében

	Aglikon			Cukorváz		Félszendvics egység	
	$\Delta(\text{Tria-C-5})$	$\Delta(\text{Py-C-5})$	$\Delta(\text{Py-C-6})$	$\Delta(\text{C-1}')$	$\Delta(\text{C-2}')$	$\Delta(\text{C}_{\text{qAr}})$	$\Delta(\text{Ar-CH}_3)$
<b>Ru-130a</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+4.7 +4.6	+3.8 +3.6	+5.8 +5.7	+0.8 +0.7	-0.5 -0.9	+5.1, +5.0 +4.3, +4.6	-0.3
<b>Ru-130b</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+6.2 +6.1	/	/	*	-0.5 -0.9	+4.2, +5.9 +5.1, +5.3	-0.5 -0.3
<b>Ru-131a</b> (CD <sub>3</sub> OD)	+2.1 +1.8	+3.0	+6.3	+1.5 +1.4	+0.4 +0.2	+4.1, +5.3 +3.9, +5.6	-0.1 -0.2
<b>Ru-131b</b> (DMSO-d <sub>6</sub> )	+3.8 +3.6	/	/	+3.6 +3.4	+0.2 +0.1	+0.1, +4.6 -0.1, +4.8	+0.9 +0.8
<b>Ru-132a</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+5.2 +2.8	+3.9 +3.6	+6.1 +5.9	+0.8 +0.3	+0.4 +0.1	+4.6, +5.8 +4.1, +7.1	-0.2 -0.4
<b>Os-132a</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	*	+6.2 +6.1	+0.8 +0.3	*	+4.6, +5.8 +3.8, +6.1	-1.0 -1.1
<b>Ir-132a</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	*	+1.9 +1.9	+0.6 +0.9	*	+3.2 +3.1	-0.8 -0.8
<b>Rh-132a</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	+4.1 +4.2	+1.9 +1.9	+0.4 +0.9	*	+3.1 +3.2	-0.5 -0.5
<b>Ru-132b</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	/	/	*	*	+4.4, +5.8 +4.1, +7.1	-0.1 -0.2
<b>Os-132b</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	/	/	+0.8 +0.3	*	*	-1.0 -0.9
<b>Ir-132b</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	/	/	+0.7 +0.9	*	+3.6 +3.5	-0.4
<b>Rh-132b</b> (CDCl <sub>3</sub> )	*	/	/	+0.5 +1.0	*	+3.6 +3.5	-0.2 -0.3

\*A jelek átfedése miatt az értékeket nem lehetett pontosan megadni.

**F-6. táblázat:** A kiválasztott <sup>1</sup>H-NMR jelek kémiai eltolódásának változása ( $\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{ligandum}}$  vagy Ru/Os/Ir/Rh-dimer) a komplexképződés (**Ru-142/143/144, Ru/Os/Ir/Rh-145/146**) következtében

	Aglikon		Cukorváz			Félszendvics egység	
	$\Delta(\text{Tria-H-5})$	$\Delta(\text{Tia-H-5})$	$\Delta(\text{H-1}')$	$\Delta(\text{H-2}')$	$\Delta(\text{H-5}')$	$\Delta(i\text{-Pr-CH})$	$\Delta(\text{Ar-CH}_3)$
<b>Ru-142</b> (CD <sub>3</sub> OD)	/	+0.56 *	+0.09 +0.13	-0.92 -0.17	+0.10 +0.10	-0.25 +0.05	-0.25 -0.05
<b>Ru-143</b> (CD <sub>3</sub> OD)	/	+0.02 *	+0.10 +0.02	-0.70 -0.04	+0.08 +0.04	-0.12 +0.06	-0.22 -0.02
<b>Ru-144</b> (CD <sub>3</sub> OD)	+0.43 +0.44	/	-0.12 -0.04	-0.72 -0.60	-0.02 +0.05	+0.24 +0.06	+0.07 -0.04
<b>Ru-145</b> (CDCl <sub>3</sub> )	/	+0.03	+0.34	-0.53	+0.33	-0.26	-0.59
<b>Os-145</b> (CDCl <sub>3</sub> )	/	-0.03	+0.31	-0.17	+0.33	-0.12	-0.54
<b>Ir-145</b> (CDCl <sub>3</sub> )	/	-0.09	+0.12	-0.29	+0.59	/	-0.25
<b>Rh-145</b> (CDCl <sub>3</sub> )	/	-0.04	+0.20	-0.49	+0.57	/	-0.25
<b>Ru-146</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.32 +0.28	/	+0.39 +0.39	-0.56 -0.51	+0.22 +0.10	-0.05 +0.14	-0.16 +0.16
<b>Os-146</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.28 +0.33	/	+0.69 +0.77	-0.17 -0.38	+0.33 +0.02	+0.04 +0.17	-0.12 +0.11
<b>Ir-146</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.35 +0.33	/	+0.43 +1.03	+0.16 -0.06	+0.37 +0.09	/	-0.16 -0.12
<b>Rh-146</b> (CDCl <sub>3</sub> )	+0.34 +0.26	/	+0.45 +0.91	-0.08 -0.20	+0.30 0	/	+0.15 +0.14

\*A jelek átfedése miatt az értékeket nem lehetett pontosan megadni.

**F-7. táblázat:** A kiválasztott <sup>1</sup>H-NMR jelek kémiai eltolódásának változása ( $\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{ligandum}}$  vagy Ru/Os/Ir/Rh-dimer) a komplexképződés (Ru/Os/Ir/Rh-152a, Ru/Os-152d, Ru-154a, Ru/Os/Ir/Rh-156a-e) következtében

	Aglikon				Cukorváz			Félszendvics egység	
	$\Delta(\text{H-3})$	$\Delta(\text{H-4})$	$\Delta(\text{H-5})$	$\Delta(\text{H-6})$	$\Delta(\text{H-1}')$	$\Delta(\text{H-2}')$	$\Delta(\text{H-5}')$	$\Delta(i\text{-Pr-CH})$	$\Delta(\text{Ar-CH}_3)$
<b>Ru-152a</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	+0.39	+0.12	+0.04	+0.46	+0.27	-1.24	+0.29	-0.35	-0.46
<b>Os-152a</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	+0.43	+0.11	+0.05	+0.31	+0.23	-0.95	+0.29	-0.31	-0.46
<b>Ir-152a</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	+0.43	+0.20	+0.06	+0.02	-0.02	-0.71	+0.39	/	-0.18
<b>Rh-152a</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	+0.45	+0.16	+0.08	+0.05	-0.01	-0.86	+0.33	/	-0.19
<b>Ru-152d</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	+0.32	/	+0.41	+0.13	+0.36	-1.25	+0.26	-0.37	-0.40
<b>Os-152d</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	+0.33	/	+0.23	+0.04	+0.31	-0.96	+0.26	-0.32	-0.41
<b>Ru-156a</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	*	*	*	+0.42	+0.39	-0.97	+0.61	-0.04	-0.35
<b>Os-156a</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	*	*	*	+0.26	+0.35	-0.76	+0.59	+0.04	-0.36
<b>Ir-156a</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	*	*	*	+0.07	-0.04	-0.54	+0.59	/	+0.17
<b>Rh-156a</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	*	*	*	+0.08	0.00	-0.74	+0.47	/	+0.14
<b>Ru-156b</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	/	/	/	/	+0.41	-0.92	+0.62	-0.04	-0.57
<b>Os-156b</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	/	/	/	/	+0.26	-0.70	+0.59	+0.04	-0.58
<b>Ru-156c</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	/	+0.09	*	+0.49	+0.44	-0.89	+0.44	-0.18	-0.44
<b>Os-156c</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	/	+0.02	*	+0.37	+0.36	-0.74	+0.42	-0.10	-0.46
<b>Ir-156c</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	/	+0.14	*	0.00	+0.02	-0.55	+0.40	/	+0.15
<b>Rh-156c</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	/	+0.18	*	+0.08	+0.05	-0.71	+0.37	/	+0.19
<b>Ru-156d</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	+0.27	/	+0.45	+0.19	+0.41	-0.96	+0.48	-0.12	-0.39
<b>Os-156d</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	+0.27	/	+0.30	+0.10	+0.32	-0.72	+0.47	-0.04	-0.41
<b>Ir-156d</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	+0.36	/	-0.03	+0.19	-0.06	-0.51	+0.46	/	+0.14
<b>Rh-156d</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	+0.37	/	+0.04	+0.26	+0.07	-0.66	+0.47	/	+0.16
<b>Ru-156e</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	/	+0.49	*	+0.01	+0.41	-0.67	+0.41	-0.13	-0.31
<b>Ru-156e</b> (S) (CDCl <sub>3</sub> )	/	+0.47	*	-0.09	+0.36	-0.36	+0.15	+0.08	+0.12
<b>Os-156e</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	/	+0.52	*	-0.09	+0.30	-0.46	+0.43	-0.01	-0.28
<b>Os-156e</b> (S) (CDCl <sub>3</sub> )	/	+0.58	*	-0.24	+0.67	-0.23	+0.13	+0.10	+0.05
<b>Ir-156e</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	/	+0.62	*	-0.08	+0.07	-0.15	+0.48	/	+0.10
<b>Ir-156e</b> (S) (CDCl <sub>3</sub> )	/	+0.57	*	-0.21	+1.14	+0.16	+0.02	/	-0.02
<b>Rh-156e</b> (R) (CDCl <sub>3</sub> )	/	+0.56	*	0.00	+0.25	-0.29	+0.46	/	+0.11
<b>Rh-156e</b> (S) (CDCl <sub>3</sub> )	/	+0.45	*	-0.07	+1.19	-0.03	-0.06	/	+0.03
<b>Ru-154a</b> (R) (CD <sub>3</sub> OD)	+0.32	+0.14	+0.11	+0.52	-0.16	-1.01	+0.17	+0.05	-0.29

\*A jelek átfedése miatt az értékeket nem lehetett pontosan megadni.