



1949

**1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid származékok szintézise és komplexképző
sajátságai**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Najóczki Ferenc

Témavezető: Dr. Fábián István, egyetemi tanár

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Kémiai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2024

*Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács **Kémiai Tudományok Doktori Iskola K/2 programja** keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi/műszaki doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából. Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

Debrecen, 2024.

.....

a jelölt aláírása

*Tanúsítom, hogy **Najóczki Ferenc** doktorjelölt **2017- 2024.** között a fent megnevezett Doktori Iskola **K/2** programjának keretében irányítással 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.

.....

a témavezető aláírása

1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxidok szintézise és komplexképző sajátosságai

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

Írta: **Najóczki Ferenc** okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémiai Tudományok doktori iskolája
(Koordinációs és analitikai kémiai programja programja) keretében

Témavezető: **Dr. Fábián István** Egyetemi tanár

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök:
tagok:

Dr.
Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2024.

Köszönetnyilvánítás

Először is szeretném kifejezni hálámat **Prof. Dr. Fábíán Istvánnak**, aki egyrészt lehetővé tette számomra, hogy a kutatócsoportjában dolgozhassak, küzdhessek, tévedjek, tapasztalatot szerezzek és mindezekkel együtt a doktori munkámat sikeresen befejezhessem. Hálával tartozom a sok tanácsáért, útmutatásáért és kritikájáért, amit megfogalmazott a sok év alatt, mind szakmailag mind emberileg.

Megemlíteném **Dr. Lihi Norbertet**, aki fáradságot nem ismervé és saját idejét nem kímélve szakmailag előre vitte munkámat és ezzel hozzájárult a doktori disszertációm elkészítéséhez, amiért hálával tartozom neki.

Nem maradhat ki a felsorolásból **Dr. Bellér Gábor** sem, amiért elősegítette a MKE Nívódíjám elnyerését, a doktori iskolába való bejutásomat és a számára végsőkig tartó témavezetést és támogatást, ami óriási segítség volt számomra.

Szeretném kiemelni **Prof. Dr. Mario Gabričevićet, Dr. Tin Weirnt és Dr. Ivan Biruš**t és **munkatársaikat**, amiért lehetővé tették, hogy elsajátíthassam a CV alapjait a Zágrábban töltött csodálatos idő alatt.

Külön köszönet jár:

Dr. Gáspár Attilának az ESI-MS mérésekért.

Dr. Bényei Attilának és **Dr. Udvardy Antalnak**, akik nélkül nem sikerült volna egykristályt növesztenünk, szilárd fázisú vizsgálatokat végezünk és kiértékelünk röntgendiffrakció méréseinket.

Krusper Lászlónak, aki elméleti és gyakorlati segítséget nyújtott a szerkezeti izomerek elválasztásában, analitikai és preparatív HPLC technika felhasználásával

Dr. Tircsó Gyulának, aki lehetővé tette a preparatív HPLC korlátlan hozzáférését és **Váradi Baláznak**, aki mindig segített, ha gyakorlati vagy elméleti segítségre volt szükségem, mind a műszerek használatában, mint a szakmai kérdésekben.

Dr. May Nórának, aki a Budapesten elkészült ESR spektrumokkal emelte a dolgozatom színvonalát.

Szeretném megköszönni a témában dolgozott B.Sc.-s és M.Sc.-s hallgatóknak, **Sánta Szófia Otília**nak, **Tóth Elizának**, **Varga Lillának**, **Girincsi Evelin**nek, **Simonyák**

Szabolcsnak, Gulácsik Henriettának, Tímár Tamásnak és Németh Fruzsínának, akiknek a lelkiismeretes és odaadó eredményes munkája számomra felbecsülhetetlen.

Hatalmas köszönet a **D524-es, D504-es, D509-es** labor és **D503-as, D507-es, D508-as** iroda egykori, mostani és jövőbeli dolgozóinak, akik biztosították a kellemes időtöltést a nap minden percében a nehéz munka mellett.

Szeretném megköszönni fiamnak **Noelnek**, szerelmemnek **Szintiának**, édesanyámnak **Annamáriának**, családomnak (mind a 45-nek) és barátaimnak azt a támogatást és szeretetet, amit az egyetemen eltöltött egy évtized alatt végig biztosítottak számomra.

A kutatásainkat a **GINOP-2.3.2-15-2016-00008** és **GINOP-2.3.3-15-2016-00004** számú projektek keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.

A kutatáshoz támogatást nyújtott továbbá a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal: **OTKA K-124983**.

A Zágrábi Egyetemen töltött idő és az ottani kutatásaink Campus Mundi Tempus Közalapítvány (**EFOP-3.4.2-VEKOP-15-2015-00001**) segítségével valósulhatott meg.

Tartalomjegyzék

Az értekezésben előforduló rövidítések	1
1. BEVEZETÉS	2
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK	4
2.1. Peroxomonoszulfát-ion mint oxidálószer.....	4
2.2. A vizsgált 1,10-fenantrolin származékok és reakcióik áttekintése	5
2.3. Az <i>N</i> -oxid, mint funkciós csoport	8
2.4. Heteroaromás vegyületek <i>N</i> -oxidációja	9
2.5. Közvetlen előzmények	10
2.6. A Ni(II)-, Cu(II)- és Zn(II)-ionok néhány koordinációs kémiai tulajdonsága	14
3. CÉLKITŰZÉS	18
4. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK	19
4.1. Felhasznált vegyszerek	19
4.2. pH-potenciometria.....	20
4.3. UV-látható spektroszkópia	22
4.4. NMR spektroszkópia.....	23
4.5. ESR spektroszkópia.....	24
4.6. ESI-QTOF-MS.....	25
4.7. DFT számítások	26
4.8. Nagynyomású folyadékkromatográfia.....	26
4.9. Röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat.....	27
4.10. Relaxometria	27
4.11. Az 1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxidok szintézise	28
4.11.1. <i>1,10-fenantrolin-mono-N-oxid (phenO)</i>	29
4.11.2. <i>2,9-dimetil-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid (DMPO)</i>	29
4.11.3. <i>3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid (TMPO)</i>	30
4.11.4. <i>4-metil-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid (4MPO) és 7-metil-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid (7MPO)</i>	30

4.11.5. 5-metil-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid (5MPO) és 6-metil-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid (6MPO).....	31
4.11.6. 5-nitro-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid (5NPO) és 6-nitro-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid (6NPO)	32
4.11.7. 5-klór-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid (5KPO) és 6-klór-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid (6KPO).....	33
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	35
5.1. A fenantrolin és származékainak sav-bázis sajátosságai.....	35
5.2. A fenantrolin- <i>N</i> -oxid származékok képződéskinetikája	39
5.3. A 1,10-fenantrolin származékok bázicitása és reaktivitása közötti kapcsolat	48
5.4. A fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid és származékainak szintézise.....	49
5.5. Az 1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid származékok sav-bázis sajátosságai.....	53
5.6. A fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxidok röntgendiffrakciós vizsgálata.....	56
5.7. A fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid származékok számított UV-látható spektrumai.....	59
5.8. A phenO, DMPO és TMPO réz(II)-, nikkel(II)- és cink(II)-ionokkal alkotott komplexei.	60
5.8.1. A réz(II) – phenO rendszer	61
5.8.2. A Ni(II) – phenO rendszer	70
5.8.3. A Zn(II) – phenO rendszer.....	73
5.8.4. A Cu(II) és Ni(II) komplexei DMPO-val és TMPO-val.....	74
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	80
7. SUMMARY	82
8. HIVATKOZÁSOK	84
9. FÜGGELÉK.....	93
10. PUBLIKÁCIÓK.....	156

Az értekezésben előforduló rövidítések

ACN	acetonitril
bipy	2,2'-bipiridin
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
COSY	Correlation spectroscopy
DDAO	dodecil-dimetil-amin-oxid
DFT	Density functional theory (sűrűségfüggvény-elmélet)
DMF	dimetilformamid
DMP	2,9-dimetil-1,10-fenantrolin
DMPO	2,9-dimetil-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid
ESI	Electrospray ionization (elektroporlasztásos ionizáció)
ESR	Elektron spin rezonancia spektroszkópia
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation
HSQC	heteronuclear single quantum correlation
LDAO	lauril-dimetil-amin-oxid
mCPBA	metaklór-perbenzoesav
MeOH	metanol
MS	Mass spectrometry (tömegspektrometria)
NMR	Nuclear magnetic resonance
phen	1,10-fenantrolin
phenO	1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid
PMS	peroxomonoszulfát-ion, HSO_5^- vagy oxon
TFA	trifluoecetsav
TD-DFT	Time-dependent density functional theory
TMP	3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolin
TMPO	3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid
TOF	Time of flight (repülési idő)
tpy	2,2':6',2''-terpiridin
XRD	X-ray diffraction
4MP	4-metil-1,10-fenantrolin
4MPO	4-metil-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid
5KP	5-klór-1,10-fenantrolin
5KPO	5-klór-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid
5MP	5-metil-1,10-fenantrolin
5MPO	5-metil-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid
5NP	5-nitro-1,10-fenantrolin
5NPO	5-nitro-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid
6KPO	6-klór-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid
6MPO	6-metil-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid
6NPO	6-nitro-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid
7MPO	7-metil-1,10-fenantrolin-mono- <i>N</i> -oxid

1. BEVEZETÉS

A Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén működő Környezetkémiai Reakciómechanizmusok Kutatócsoportjában hosszabb ideje foglalkoznak a különböző vegyületek és ionok redoxifolyamatainak kinetikai sajátásaival, illetve a megfelelő részletes reakciómechanizmusok kidolgozásával. A csoport egyik kutatási témája a különböző szerves szubsztrátumok oxidációs reakcióinak vizsgálata. Ehhez általában erős oxidálószeret használnak, úgymint O_3 , H_2O_2 , OCl^- , ClO_2 és HSO_5^- (más néven oxon). [1]

A peroxomonoszulfát-ion (PMS) erélyes oxidálószer, ami képes számos vegyület oxidációjára. Kutatócsoportunkban a PMS reakcióit korábban már tanulmányozták fémionokkal (Fe^{2+} , Ce^{3+} , VO^{2+}), [1] biomolekulákkal (dopamin, triptofán és ezek származékai), [1,2] gyógyszermolekulákkal (etionamid, pirazinamid, etambutol) és mindezekon kívül klórfenollokkal és triklóretilénnel is. Részletesen vizsgálták $Fe(II)$ -komplexekkel (vas(II)-trisz-fenantrolin, [3] vas(II)-trisz-bipiridin, [3] vas(II)-bisz-terpiridin [4]), és a megfelelő ligandumokkal (1,10-fenantrolin: phen, 2,2'-bipiridin: bipy és 2,2':6',2''-terpiridin: tpy) lejátszódó oxidációs reakcióit. [3] Számos nitrogéntartalmú heteroaromás vegyület peroxo típusú oxidálószerekkel (H_2O_2 , mCPBA vagy oxon) *N*-oxidokat alakít ki, azaz a reakciók során az aromás gyűrű egy (vagy több) nitrogén atomján N–O kötés jön létre. Az így előállított vegyületek felhasználhatóak szerves kémiai reakciók során oxidálószerként, [5, 6] védőcsoportként, [7] valamint robbanóanyagként is. [8, 9] Ezeket a vegyületeket biokémiai reakciók modellvegyületeiként is használják. [10] Az *N*-oxidok viszonylag könnyen képeznek komplexeket átmenetifém ionokkal [11] vagy lantanoidákkal, amiket előszeretettel alkalmaznak katalitikus folyamatokban. [12]

Az 1,10-fenantrolin származékok *N*-oxidációs reakciói ugyanakkor kevésbé ismertek, előállításukra pedig a gyakorlatban is jól alkalmazható szintézist korábban még nem sikerült találni. Munkánk során célul tűztük ki számos 1,10-fenantrolin-származék és az oxon közötti reakció kinetikájának és mechanizmusának a

tanulmányozását és a zöld kémia alapelveit is figyelembe vevő, megfelelő szintézisútvonal kialakítását az *N*-oxidok előállítására.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1. Peroxomonoszulfát-ion mint oxidálószer

A peroxo-monokénsav (H_2SO_5), amit Caro-savnak is szokás nevezni, savmaradékionja a peroxomonoszulfát-ion (HSO_5^- , oxon vagy PMS). A H_2SO_5 egy kétértékű bomlékony, erős sav. Előállítható tömény kénsav és hidrogén-peroxid elegyéből, amit *piranha* oldatként is ismerhetünk. A mindennapi laboratóriumi munkában igen hasznos üvegeszközök tisztításához is. Sokáig nem használták szerves kémiai reakciók során oxidálószerként, hiszen tiszta, szilárd formában igen bomlékony és robbanékony. Manapság kereskedelmi forgalomban csak összetett káliumsója formájában ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) kapható oxon néven. Ez a vegyület preparatív kémiai szempontból sokkal előnyösebb a forgalomban lévő más oxidálószereknél, egyszerűbb vele dolgozni, emiatt széleskörűen alkalmazzák.

Az oxon nagy előnye, hogy könnyen kezelhető, vízdoldható, olcsón elő lehet állítani és környezetvédelmi szempontból nem tekinthető toxikusnak, mert ha oxidációs reakcióba lép, a belőle képződő termék a szulfát-ion (SO_4^{2-}). A hétköznapi életben egyrészt szennyvizekben lévő ártalmas anyagok megsemmisítésére, másrészt úszómedencék vizének fertőtlenítésére használják a klórtartalmú fertőtlenítőszer felhasználásának csökkentése érdekében.

Egyre gyakrabban alkalmazzák szerves kémiai reakciók során is. [13-16] Nem csak reakciópartnerként, de fázistranszfer katalizátorként, [17] illetve aminosavak [18] és citrátion autokatalitikus oxidációja során is felhasználható. [19] Ezen reakciói nem igényelnek szükségszerűen vizes közeget, vízzel elegyedő oldószerekben (MeOH, aceton és DMF) vagy oldószerelegyben is kivitelezhetőek.

Az oxidáció mechanizmusát tekintve az oxon reakciói kétféleképpen játszódhatnak le. Egyrészt oxigénatom-transzfer útján, az (1)-es reakció szerint:



ahol R egy olyan reaktáns, mely képes oxigénatom felvételére. Jó példa erre, amikor a bromidion hipobromidionná, [1] a tiocianát-ion hipotiocianát-ionná, [2] az azidion

dinitrogén-monoxidá, [20] a dimetil-szulfid dimetil-szulfoxidá oxidálódik, [21] valamint amikor a szekunder amin nitronná [22] alakul át oxon jelenlétében.

A második lehetséges mechanizmus, amikor elektrontranszfer útján valósul meg az oxidáció, ami a (2) reakció szerint játszódhat le:



A Fe(II)-ion Fe(III)-ionná, [23] illetve a V(IV)-ion V(V)-ionná [24] történő oxidációja ezen mechanizmus szerint játszódik le.

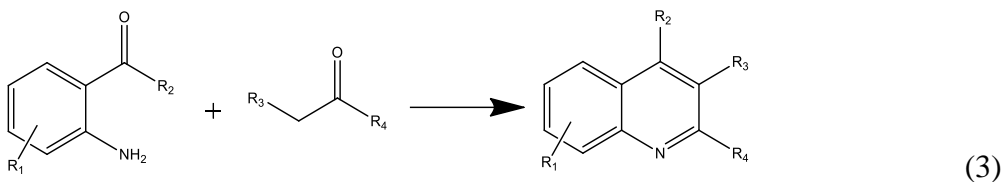
Habár az oxidáció mechanizmusának felderítéskor nem a legjobb módszer csupán az aktiválási paraméterekre hagyatkozni, az aktiválási entrópia (ΔS^\ddagger) nagysága egyfajta segítséget nyújthat a fent említett két mechanizmus megkülönböztetéséhez. [1] Általánosságban elmondható az oxon reakcióval kapcsolatban, hogy azok a reakciók, amelyekhez nagy negatív entrópia érték társíthatóak ($\Delta S^\ddagger \approx -100 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) oxigénatom-transzfer útján játszódhatnak le, míg a kis negatív entrópia értékkel jellemzett reakciók elektrontranszfer útján valósulnak meg.

2.2. A vizsgált 1,10-fenantrolin származékok és reakcióik áttekintése

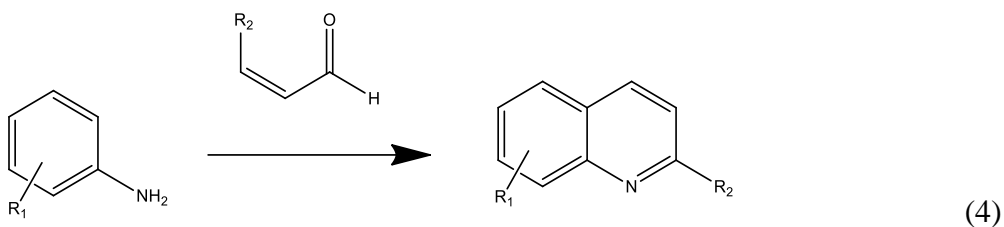
A phen normál körülmények között fehér, nagyon könnyen kristályosodó szilárd anyag, amely könnyen kezelhető és bomlás nélkül tárolható. Magát a vegyületet három kondenzált benzolgyűrű alkotja, ami két nitrogén atomot is tartalmaz.

Merev és sík szerkezetű, síkalkatú, hidrofób jellegű vegyület. Oldatfázisban gyenge egyértékű bázisként viselkedik annak ellenére, hogy két bázisos jellegű nitrogén atomot is tartalmaz. Korábban már meghatározták az egyszeresen protonált forma (Hphen^+) savi disszociációs állandóját (pK_a), és azt tapasztalták, hogy ez 4,7 és 5,8 között változik az ionerősségtől függően. [25-27] A kétszeresen protonált ($\text{H}_2\text{phen}^{2+}$) forma létezését is bizonyították már, azonban csak nagyon erősen savas körülmények ($[\text{H}^+] > 1 \text{ M}$) között létezik ez a részecske. [28]

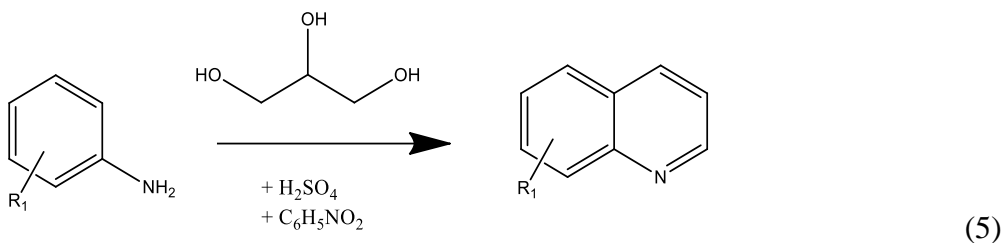
Leggyakrabban keresztkapcsolási reakciókat alkalmaznak az 1,10-fenantrolin prekursorainak előállításához, például a Friedländer szintézist (3), [29, 30]



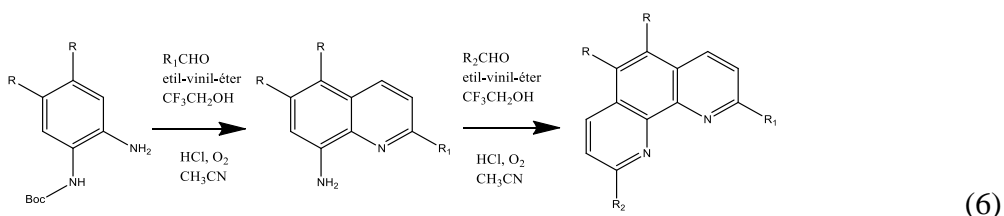
a Doebner-Miller szintézist (4), [31]



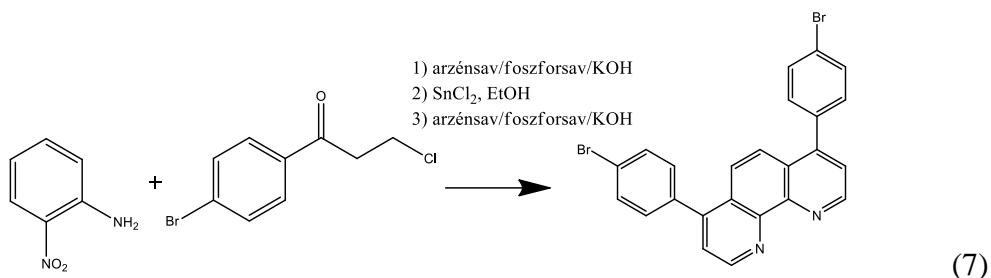
vagy a Skraup szintézist (5). [32]



Az így kapott prekursorokat használják fel kiindulási vegyületként a célmolekula szintetizálásához. Ehhez alkalmazhatunk glicerint, [33] esetleg felhasználhatunk Lewis-sav katalizált keresztkapcsolási reakciót, [34] hogy megkapjuk a kívánt vegyületet. Továbbá a Povarov szintézis (6) [35]



vagy a Sonogashira reakciók is alkalmasak ezen vegyületek előállítására. (7) [36]

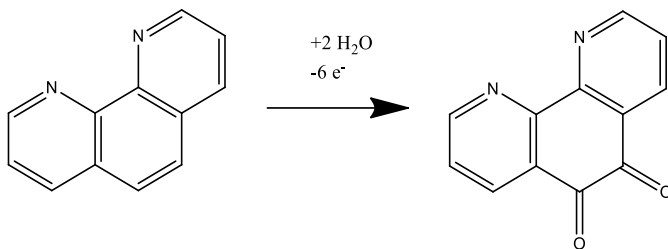


Emellett fotokémiai úton is elő lehet állítani ezeket az aromás vegyületeket. [37] Az 1,10-fenantrolin átalakítása, különböző funkciós csoportok (mind poláris, mind apoláris) kialakítása vagy további gyűrűk hozzákapcsolása is kivitelezhető. [38-40] Mindezek alapján elmondható, hogy a fenantrolin és származékai előállítására számos módszer rendelkezésünkre áll, és azok igen jól definiáltak. Ezen vegyületeket többféle szempontból is (biológiai, spektroszkópiai és szerkezeti) tanulmányozták és jellemezték korábban. [41]

Az aromás gyűrűben lévő *N*-heteroatomok nemkötő elektrópárjaik révén különböző fémionokkal mono-, bisz- és triszkomplexeket alakítanak ki. Ezeket a komplexeket és a különböző származékait manapság egyre szélesebb körben használják DNS hasítására, [42] fotokémiai folyamatok katalízisére, [43] valamint antimikrobiális hatásuk miatt is. [44]

A phen egyik jól ismert felhasználási módja a vas(II)- és vas(III)-ionok mennyiségi meghatározása. A Fe(II)-ionok a phenhez koordinálódva intenzív bíborvörös színű triszkomplexet képeznek, [Fe(phen)₃]²⁺. Az analitikai kémiában redoxiindikátorként is használják ezt a vegyületet, hiszen reverzibilis reakcióban kék színű Fe(III)-komplexé alakul át.

Az 1,10-fenantrolin származékok oxidációs reakciói tipikusan gyűrűfelnyílással, vagy dezaromatizációval járnak, mint például a (8) egyenletben felírt dion-képződés.



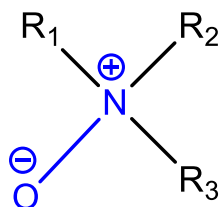
(8)

Ezek a kémiai [45-47] és elektrokémiai (8) [48] oxidációs reakciók jól ismertek. Kémiai oxidáció során a különböző 1,10-fenantrolin származékok réz(II)-kloriddal alkotott komplexét vitték oxidációs reakcióba, ezt követően különböző módszerek segítségével vizsgálták az oldatban jelenlévő komplexekben a változást, és egyben igazolták a reakció lejárásait is. Az 1,10-fenantrolin elektrokémiai oxidációja során platina elektród alkalmazásával 1,10-fenantrolin-5,6-diont állítottak elő, melynek képződését ciklikus voltammetria segítségével követték. Ezen reakciók közül is fontos kiemelni azokat, melyek *N*-oxidokat eredményeznek, hiszen doktori munkám során a tárgyalt fenantrolin származékok *N*-oxidációs reakcióival foglalkoztunk részletesebben. Az ehhez tartozó irodalmi összefoglaló a 2.3.-as alfejezetben olvasható részletesebben.

A doktori munkám nem terjed ki a fenantrolin származékok redukciós [49] és szubsztitúciós reakcióira, [50] viszont ezeket is részletesen vizsgálták az irodalomban.

2.3. Az *N*-oxid, mint funkció csoport

Maga az *N*-oxid egy olyan funkció csoport melyet hívhatunk még amin-*N*-oxidnak, vagy amin-oxidnak is. Benne egyszeres kötéssel kapcsolódik az oxigén a nitrogén atomhoz, melynek ezen kívül még lehetősége van 3 kovalens kötés kialakítására. Így az oxigén atomon formálisan egy parciális negatív, míg a nitrogénen egy parciális pozitív töltés alakul ki, azonban a molekula töltése nulla (1. ábra).



1. ábra: Az *N*-oxid funkció csoport általános szerkezete

Az alifás és az aromás származékok előállításával mintegy fél évszázada, a mai napig folyamatosan foglalkoznak. [51-55] Általánosságban elmondható, hogy a megfelelő aminszármazékok oxidációs reakcióival előállíthatók, erre a célra leggyakrabban a hidrogén-peroxidot alkalmazták.

Az alifás *N*-oxidokat leggyakrabban felületaktív anyagként hajkondicionálókban és samponokban, [56] gázszeperációk során, [57] detergensként vagy felületi tisztítóként alkalmazzák. [58] A háztartásokban az egyik legszélesebb körben alkalmazott *N*-oxid az alkil-dimetil-*N*-oxid (C2-C20), különböző hosszúságú alkil oldalláncokkal. [59] Ezek közül is az egyik legismertebb tisztítószer a dodecil-dimetil-amin-oxid (DDAO) vagy más néven lauril-dimetil-amin-oxid (LDAO), mely 1984 óta ismert. [60-62]

Az aromás *N*-oxidok különösképpen komplexképző tulajdonságuk miatt terjedtek el, [63] és katalízisek során is alkalmazzák azokat. [64] Szerves kémiai reakciók során felhasználják oxidálószerént, [65] de redukációs reakciói is ismertek, melyhez általában diboronsavat használnak. [66] Különböző megbetegedések esetében potenciális biomarkerek. [67]

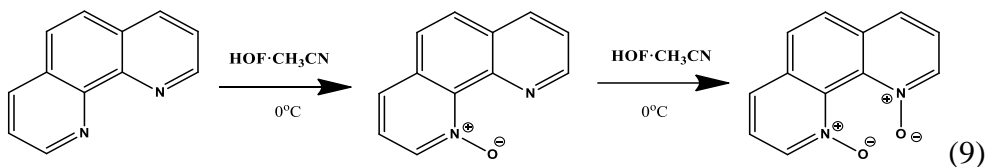
2.4. Heteroaromás vegyületek N-oxidációja

Dolgozatom egyik fontos része a nitrogéntartalmú heteroaromás vegyületek N-oxidációja. Az egy vagy több nitrogén atomot tartalmazó heteroaromás vegyületeknél, úgy mint a korábban már szintetizált és karakterizált piridin-, [68] pirazin-, [52, 69] kinoxalin-, [70-72] akridin- [73] vagy a tetrazolin- [74] *N*-oxidok és származékaiknál a reakciók körülményei és mechanizmusai ma már ismertek, és a képződő termékek igen jól definiáltak.

Az 1,10-fenantrolin esetében az N-oxidáció tipikusan peroxo típusú oxidálószerekkel lehetséges. [75, 76] Erre a célra elsők a hidrogén-peroxidot alkalmazták jégecet (perecetsav) elegyével és így állítottak elő mono-*N*-oxidot. [77] A di-*N*-oxiddal kapcsolatos eredmények ellentmondásosak. Korábban a megfelelő rokonvegyületekkel (bipy [78] és tpy [79]) sikeresen előállították a kétszeresen és háromszorosan oxidált *N*-oxid származékot. A nagy különbség az, hogy a phen esetében az aromás váz merev, feszített szerkezetű, míg a bipyridin és terpyridin

estében nem. Utóbbiaknál a piridin gyűrűk egymáshoz képest szabadon mozoghatnak, nem gátolt a rotáció, és a második vagy harmadik *N*-oxid kötés képződése során nem lép fel szterikus, illetve elektrosztatikus gátlás. Az 1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid további *N*-oxidációja során ezek az effektusok meghatározó jelentőségűek lehetnek.

Az 1,10-fenantrolin di-*N*-oxidját számos kutatócsoport próbálta előállítani, sikertelenül [78, 80], ezért az vált az uralkodó nézetté, hogy az 1,10-fenantrolin *N*-oxidációja során egyetlen termék létezik, mégpedig az 1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid (phenO). [81] A phen mono-*N*-oxidjának első leírása után több, mint fél évszázadot kellett várni, hogy a di-*N*-oxidot is előállítsák. Rozen és Dayan 1999-ben sikeresen előállították ezt a vegyületet. [82] Acetonitril (ACN) és víz elegyében feloldották a fenantrolint, majd egy igen erőlyes oxidálószerrel, elemi fluort (F₂) átbuborékolva a folyadékelegyen azt közel 0 °C-on tartva kapták a kétszeresen oxidált terméket. Ennek a reakciónak a sémáját láthatjuk a (9) egyenleten.



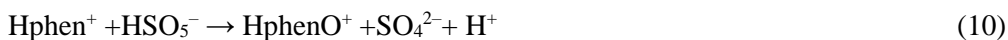
Ezt követően nem sokkal az 1,10-fenantrolin néhány további származékának a kétszeresen *N*-oxidált termékeit is előállították. [83]

Kutatócsoportunk ugyanerre a célra peroxomonoszulfát-ionnal történő oxidációt alkalmazott vizes oldatban közel semleges pH-n. [84] Igazolták, hogy a második *N* atom oxidációjának gátlása nem szterikus effektusokra vezethető vissza. Savas kötegben a reakció a mono-*N*-oxid protonálódása során kialakuló rendkívül erős belső hidrogénkötés miatt nem játszódik le.

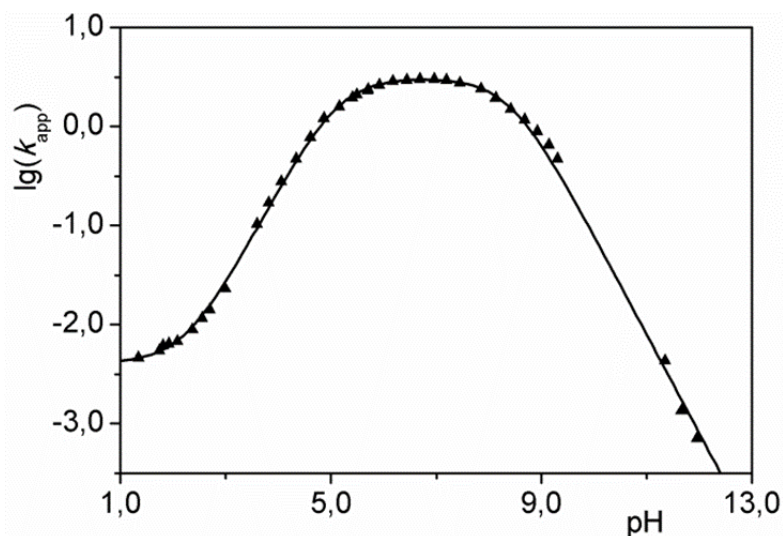
2.5. Közvetlen előzmények

Csoportunkban az elmúlt években részletesen vizsgálták a phen peroxomonoszulfát-ionnal történő redoxireakciójának a kinetikáját. [84] Azt

tapasztalták, hogy a reakció bruttó másodrendű folyamat és primer termékként mono-*N*-oxid keletkezik, (10) egyenlet.



A kiindulási vegyület (Hphen^+) reakciója a peroxomonoszulfát-ionnal (az oxonnal) mono-*N*-oxid képződését eredményezi, ami savas közegben protonálódik (HphenO^+). A reakciót spektrofotometriás módszerrel követték. Megállapították, hogy a reaktánsok 1:1 sztöchiometria szerint reagálnak savas és semleges közegben egyaránt és a sebességi állandó maximuma közel semleges pH-nál van (2. ábra).



2. ábra: Az 1,10-fenantrolin és az oxon közötti reakció látszólagos sebességi állandójának (k_{app} , $M^{-1} s^{-1}$) pH-függése. $[PMS]_0 = 5,0$ mM, $[phen]_0 = 0,250$ mM, $[puffer]_{tot} = 50,0$ mM, $I = 1,00$ M, $T = 25,0$ °C, $\lambda = 375$ nm [84]

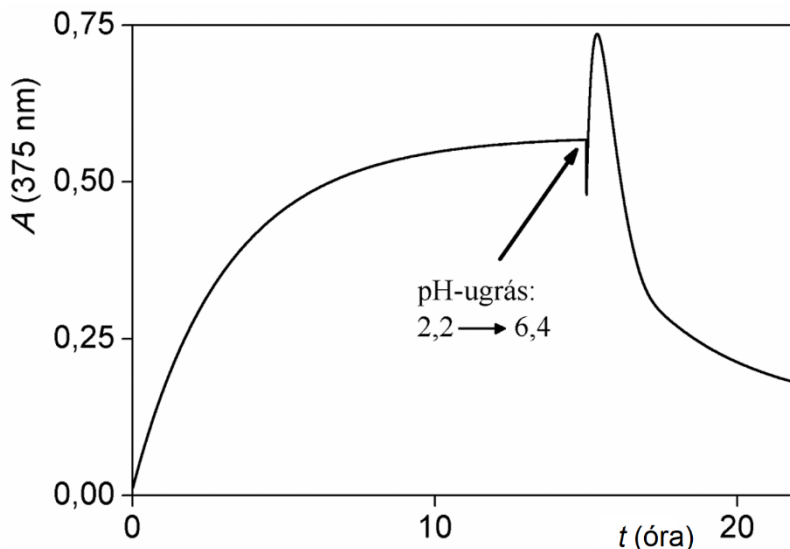
A 2. ábra alapján két lényeges megállapítás tehető. Az egyik, hogy mind a protonált (Hphen^+) és mind a deprotonált (phen) forma képes reakcióba lépni a peroxomonoszulfát-ionnal. Tehát két különböző reakcióút operatív, melyek a következők:



Lúgos közegben, ~ 8,7 pH felett a sebességi állandó csökken. Ez a HSO_5^- deprotonálódásával magyarázható, amellyel párhuzamosan elveszíti a reaktivitását és már nem képes oxidációs reakcióba lépni a fenantrolinnal. Összefoglalva, a protonált oxon és a deprotonált phen között játszódik le a leggyorsabban a reakció. Ez összhangban van kutatócsoportunk korábbi eredményeivel, miszerint közel semleges közegben ez a reakció gyakorlatilag független az ionerősségtől, hiszen a reaktív részecskék töltésének szorzata zérus. Vizsgálták mindkét reakcióút hőmérsékletfüggését és meghatározták az aktiválási paramétereket. Arra a következtetésre jutottak, hogy oxigénatom-transzfer reakció játszódik le. [84]

A másik megállapítás az, hogy a protonált phen oxidációja 3 nagyságrenddel lassúbb, mint a deprotonált formáé. Ez egy intramolekuláris hidrogénhid kötés védőhatásával magyarázható, azaz a két nitrogén atom közötti hidrogénhid csökkenti az N-oxidáció létrejöttének lehetőségét.

Ezzel függ össze kutatásaink egyik közvetlen előzménye, hogy az 1,10-fenantrolin esetében megfelelő körülmények között, konzekutív lépésekben lehet szintetizálni először mono-, majd pedig di-N-oxidot. [84] Ezt a pH kontrollálásával érhetjük el. A di-N-oxid képződésére csak akkor van lehetőség, ha semleges vagy enyhén bázikus közeget biztosítunk. Savas közegben a fenantrolinból (Hphen^+) protonált fenantrolin-mono-N-oxid (HphenO^+) képződik, de ez már nem alakul át di-N-oxiddá. Az csak a deprotonált egyszeresen oxidált termékből szintetizálható (3. ábra).



3. ábra: Az 1,10-fenantrolin oxonnal lejátszódó oxidációjában a pH hatását demonstráló kinetikai görbe. $[phen]_0 = 0,256 \text{ mM}$; $[PMS]_0 = 6,10 \text{ mM}$; $pH_{kezdeti} = 2,2$ ($HClO_4$). A mono-*N*-oxid képződésének lejátszódása után pufferként $50 \mu\text{L}$, $0,5 \text{ M}$ koncentrációjú Na_2HPO_4 oldatot adtunk 2 mL reakcióelegyhez. A hígítás utáni koncentrációk: $[phen] = 0,250 \text{ mM}$; $[PMS] = 5,95 \text{ mM}$; $[foszfat]_{teljes} = 1,22 \times 10^{-2} \text{ M}$; $pH = 6,4$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $\lambda = 375 \text{ nm}$; optikai úthossz = $1,000 \text{ cm}$. [84]

A 3. ábrán azt láthatjuk, hogy a kiindulási fenantrolin (savas közeg miatt protonált formában van jelen) reagál az oxonnal, és a reakció teljes lejátszódása után, savas oldatban nem tapasztalható további reakció. Azonban, ha megváltoztatjuk a közeg pH-ját savasról közel semlegesre, az abszorbancia drasztikus változása további reakciók lejátszódására utal. Ez összhangban van azzal, hogy a fenantrolinból savas közegben protonált mono-*N*-oxid képződik, és a kialakuló intramolekuláris hidrogénkötés miatt gátolt a további oxidáció, még nagy oxidálószer felesleg mellett is. Viszont ahogy megváltoztatjuk a közeg pH-ját (a közeg pH-jának közelítenie kell a vegyület pK_a -jához), a mono-*N*-oxid deprotonálódik, és a jelenlévő oxonnal reakcióba lép. A folyamatban elsődlegesen di-*N*-oxid képződik, majd további oxidációs termékek keletkeznek (feltehetően gyűrűfelynyílás, majd más oxidációs lépések történnek).

2.6. A Ni(II)-, Cu(II)- és Zn(II)-ionok néhány koordinációs kémiai tulajdonsága

A doktori munkám során előállított vegyületek potenciális ligandumok, melyek komplexképződési reakciókban vehetnek részt a különböző fémionokkal. Ezen tulajdonságukat néhány olyan fémionnal kívánjuk tanulmányozni, amelyek koordinációs kémiai sajátosságai jól ismertek. Ez a fejezet áttekintést ad ezen fémionok általános koordinációs kémiai tulajdonságairól.

Egy átlagos testtömegű felnőtt emberi szervezet 80 - 120 mg rezet tartalmaz. [85-87] Az átmenetifémek közül csak a vas és a cink fordul elő nagyobb mennyiségben az élő szervezetekben. A fémionok szabad formában ritkán fordulnak elő biológiai rendszerekben. A fehérjealkotó aminosavak oldalláncaihoz kötődve, leggyakrabban a hisztidinhez, metioninhoz vagy ciszteinhez kapcsolódva találjuk meg azokat. A rézionok a szervezetbe bejutva (a bél traktusain keresztül felszívódva) két fehérje (albumin és ceruloplazmin) segítségével komplexet alakítanak ki. Az albumin igen nagy stabilitással köti a rezet. Ezzel szemben a cerulopazmint nem túl nagy stabilitású komplexet alakít ki a rézzel, és annak koncentrációjának a csökkenése az élő szervezetben a réz lerakódását (Wilson-kór) eredményezi, leggyakrabban a májban vagy az agyban. A felhalmozódás ellen ma már igen hatásos gyógykezelések ismertek. [88] Mindezek alapján elmondható, hogy a réz koordinációs kémiája humánbiológiai szempontból kiemelt jelentőségű.

A réz +1 és +2-es oxidációs állapotokban fordul elő komplexeiben, melyből a nagyobb oxidációs számú a gyakoribb. A réz(I)-ion d^{10} -es elektronszerkezetű, amiből pedig az következik, hogy komplexei diamágnesesek és színtelenek. A hozzá koordinálódó donoratomok száma vagy 2 vagy 4, ami azt eredményezi, hogy komplexeiben a geometria lineáris, esetleg tetraédres elrendeződés között változik. *Soft* karakterű fémion, így nagy komplexképző hajlandóságot mutat az S-donoratomot tartalmazó ligandumok irányába. A réz(II)-ionnak d^9 -es elektronszerkezete van, ami azt eredményezi, hogy az abszorpciós spektruma igen egyszerű. Komplexei színesek és paramágneses tulajdonságúak, a kialakuló komplexekben általában 4-es, 5-ös és 6-os koordinációs számmal fordul elő, így szerkezetükről elmondható, hogy azok síknégyzetes vagy tetragonális torzult

oktaéderez elrendezésűek. A tetragonálisan torzult oktaéderez Cu(II)-komplexekben a 2E_g alap- és ${}^2T_{2g}$ gerjesztett állapotú energiaszintek degeneráltsága megszűnik a Jahn-Teller effektus következtében, és ez három különböző d-d átmenetet eredményez, melyek a következők: $d_{zz}(d_{yz}) \rightarrow d_{x^2-y^2}$; $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$; $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$. A réz(II)-komplexek elektrongerjesztési spektruma általában egy széles sávval jellemezhető, mert az átmenetek gyakran átfedésben vannak egymással. A sáv intenzitását és energiáját nagymértékben befolyásolja, hogy a réz(II)-ionhoz mennyi és milyen minőségű donortom koordinálódik. Az O, N és S donortomokkal egyaránt stabilizálható, így kijelenthetjük, hogy *borderline* típusú fémion.

A **nikkel** sok növény és mikroorganizmus életciklusához nélkülözhetetlen, azonban ugyanilyen biológiai jelentősége az élő emberi szervezetben eddig még nem bizonyított. Számos létfontosságú enzimben fellelhető, mint például az ureázokban, melyek katalizálják a karbamid hidrolízisét szén-dioxidá és ammóniává. A *Helicobacter pylori* baktérium számára létfontosságú ez az enzim. A katalízis során felszabaduló ammónia segít közömbösíteni a gyomorsav pH-ját, és így a baktérium túlélésének valószínűségét nagymértékben megnöveli. Emellett fontos megemlíteni, hogy hidrogenázokban is előfordul a vas mellett.

A nikkel az oxidációs számát tekintve 0-tól +4-ig előfordulhat komplex vegyületeiben. Ettől eltérő oxidációs állapotban csak a fémorganikus vegyületeiben található, ahol gyakran nullától kisebb is lehet az oxidációs állapota. A legnagyobb stabilitással a +2-es oxidációs állapot bír, melyben a nikkelnek d^8 -as az elektronszerkezete. Attól függően, hogy milyen a koordinálódó donortom minősége, szimmetriája, illetve a ligandumtér hatása a d-pályák felhasadása, beszélhetünk síknégyzetes, tetraéderez és oktaéderez szerkezetről. A nikkel(II)-komplexek általában oktaéderez elrendezésűek, melyekben három kis intenzitású elektronátmenet valósul meg. Ezek rendre a következők: ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ és ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$. Mindezek alapján azt várhatjuk, hogy az abszorpciós spektrumon három különböző sáv jelenik meg, és ráadásul a ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ átmeneten egy további váll is észrevehető, amely egy kis intenzitású spintiltott átmenet következménye. Ha a koordinálódó ligandum térerőssége nagy és annak szimmetriája alacsony, akkor általában a síknégyzetes geometria a kedvezményezett.

Az oktaéderes nikkell(II)komplexek mágneses tulajdonságait tekintve paramágnesesek, míg a síknégyszetes elrendeződésű komplexek diamágnesesek. [89, 90] Tetraéderes elrendeződésű nikkell(II)komplex igen korlátozott számban ismert, a legtöbb esetben ezen komplexek előállítását tercier-foszfinok segítségével sikerült megvalósítani. Egyfajta köztes geometriai elrendeződésnek tekinthető a két másik szerkezet (oktaéderes és síknégyszetes) között, hiszen a krisztrálytér-stabilizációs energia értéke $8 Dq$, és szinte minden esetben olyan ligandumokkal alakítja ki ezt a formát, ahol sztérikus okok miatt gátolt a síknégyszetes elrendeződés létrejötte, vagy pedig nincs meg a kellő perturbációs energia, ami a nikkell(II)ion d-elektronjainak spinpárosodását tenné lehetővé. [91] Általánosságban elmondható, hogy a nikkell(II)ionok a gyengeterű ligandumokkal a fentebb említett nagyspínszámú komplexeket képezik. Ezzel ellentétben az erősterű ligandumok esetében, illetve kellően alacsony szimmetriájú donoratomokkal síknégyszetes, kis spínszámú Ni(II)-komplexek kialakulását figyelhetjük meg. Ez azzal magyarázható, hogy a ligandumtér olyan mértékű felhasadást eredményez a d-pályákon, melytől az elektronok párosodása energetikailag kedvezővé válik a kisebb energiájú d pályákon, és emellett a legnagyobb energiájú $d_{x^2-y^2}$ pálya üresen marad. A síknégyszetes geometriájú komplexek képződése során az abszorpciós maximum eltolódik és az oktaéderes komplexekkel szemben 400 - 500 nm környékén lesz a maximum.

A **cinkről** érdemes megemlíteni, hogy egy átlagos súlyú felnőtt ember testében nagyjából 2 - 2,5 g közötti mennyiség található. Ez a második leggyakoribb nyomelem az élő szervezetekben. [87, 92] Csak +2-es oxidációs állapotban fordul elő, ezért a redoxifolyamatok katalízisében közvetlenül nem vesz részt, azonban szerkezetalakító és sav-bázis folyamatokat katalizál a metalloproteinekben és metalloenzimekben (közel 200 ilyen cinktartalmú fehérje és enzim létezik). Ezek közül is elsőként azonosították a szénsav-anhidráz enzimet, mely a víz és a széndioxid közötti reverzibilis reakciót katalizálja. Fontos megemlíteni a cinkujj-fehérjét, illetve azok szerkezetalakító funkcióját, hiszen azok DNS-kötő transzkripciós faktorként működnek. A bennük lévő ismétlődő 2-2 hisztidin és cisztein oldallánc egységek koordinálják a fémiont és így alakítanak ki egy 12-15 aminosavból álló hurkot, mely a DNS-hez képes kötődni. [93]

A cink(II) elektronszerkezete $3d^{10}$, mely alapján a kialakított komplexei színtelen és diamágneses sajátsággal bírnak. Általában kinetikailag labilis komplexeket alakít ki, vagyis a fémion koordinációs szférájában található ligandumok kicserélődésének sebessége gyors. A cinket leggyakrabban a 6-os vagy a 4-es koordinációs szám jellemzi, így az oktaéderes vagy a tetraéderes elrendeződés a kedvezményezett. Attól függően, hogy milyen donoratomokat preferál, a következő sorrendet állíthatjuk fel: $S > N > O$, ahol az oxigén irányába csökken az affinitás.

3. CÉLKITŰZÉS

Kutatómunkám elején célul tűztük ki egy új vegyületcsalád előállítását szubsztituált 1,10-fenantrolin származékok oxonnal történő oxidációjával. Doktori munkám központi témája, az 1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxidok előállítása és ezen vegyületek sajátosságainak vizsgálata. Az 1,10-fenantrolin származékok *N*-oxidációjának kinetikai leírására nem ismertek irodalmi előzmények, így várakozásaink szerint az ezen a területen végzett kutatómunkám új ismereteket eredményez. Széleskörű kinetikai vizsgálataink eredménye alapján az *N*-oxidok előállítására alkalmas szintézist akarunk kidolgozni. Célunk a szintézis körülményeinek (reakciópartnerek aránya, az alkalmazott hőmérséklet és pH) optimalizálása. Az aszimmetrikus phen származékok esetében szerkezeti izomerelegyek képződésére lehet számítani, ezért célunk az izomerek szétválasztására alkalmas elválasztási módszerek kidolgozása is.

Az előállított *N*-oxidok általános jellemzésén túl tanulmányozni kívánjuk ezen vegyületek komplexképződési reakcióit különböző átmenetifémionokkal (Cu(II)-, Zn(II)- és Ni(II)-ionnal).

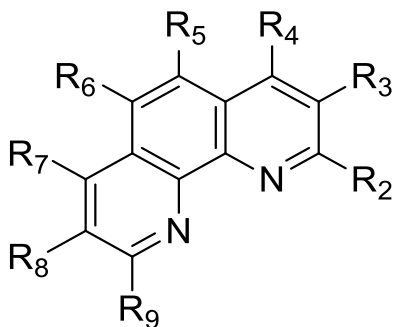
4. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK

4.1. Felhasznált vegyszerek

A munkánk során alkalmazott kiindulási fenantrolin származékokat az 1. táblázatban foglaltuk össze és a szerkezeti képletük a 4. ábrán látható. Ezeket a Sigma-Aldrich, Alfa Aesar és Polske Dczynnik Chemiczne gyártótól szereztük be. Mindegyik kiindulási anyag legalább 97%-os tisztaságú, melyeket további tisztítás nélkül használtunk fel az egyes *N*-oxid-származékok szintéziséhez és a további kísérleteink során.

1. táblázat: A *phen* és származékai

Név	Rövidítés	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
1,10-fenantrolin	<i>phen</i>	H	H	H	H	H	H	H	H
2,9-dimetil-1,10-fenantrolin	<i>DMP</i>	CH ₃	H	H	H	H	H	H	CH ₃
3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolin	<i>TMP</i>	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H
4-metil-1,10-fenantrolin	<i>4MP</i>	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
5-metil-1,10-fenantrolin	<i>5MP</i>	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
5-nitro-1,10-fenantrolin	<i>5NP</i>	H	H	H	NO ₂	H	H	H	H
5-klór-1,10-fenantrolin	<i>5KP</i>	H	H	H	Cl	H	H	H	H



4. ábra: A különböző phen és származékainak általános szerkezeti képlete

Az oxont ($2 \text{ KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) a Sigma-Aldrich gyártótól szereztük be, melyet szilárdan vagy oldat formájában is felhasználtuk kutatásaink során. A mérésekhez használt pufferoldatok elkészítéséhez (Sigma-Aldrich és Alfa Aesar) citromsavat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) és trinátrium-citrátot ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), dinátrium-hidrogén-foszfátot (Na_2HPO_4) és nátrium-dihidrogén-foszfátot (NaH_2PO_4), valamint HEPES-t (4-(2-hidroxietyl)-1-piperazin-etánszulfonsav) használtunk. A pufferoldatok pH-jának beállítása pontosan ismert koncentrációjú NaOH és H_2SO_4 oldatokkal történt, utóbbit alkalmaztuk a savas közeg biztosítására is a reakciók során. Az oldatok elkészítéséhez kétszeresen ioncserélt és ultraszűrt vizet (*MILLI-Q RG* tisztítórendszer) használtunk. Az *N*-oxidok előállítására, feldolgozására és tisztítására a 4.11. és 5.4. fejezetben kerül részletezésre.

Az eredmények kiértékeléséhez Microsoft Excel, Empower 2, Scientist, YLClarity, MestreNova, Origin 8.1 és Compass (Bruker) MS szoftvereket alkalmaztunk.

4.2. pH-potenciometria

A protonálódási és stabilitási állandók ismerete nélkülözhetetlen a szabad ligandum és a fémkomplexek egyensúlyi viszonyainak vizsgálatához, ezért ezek meghatározása fontos lépés volt munkánk során. Ezekhez a mérésekhez kombinált üvegelektrodot, Metrohm 6.0262.100, használtunk. Az elektrodot $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, $0,050 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú kálium-hidrogén-ftalát ($\text{pH} = 4,005$) és bórax ($\text{pH} = 9,180$) standard oldatok segítségével kalibráltuk és a mért pH-t $-\lg[\text{H}^+]$ -vá konvertáltuk.

Ehhez állandó ionerősség mellett erős sav – erős bázis titrálás alapján határoztuk meg a korrekciós tényezőt (Irving-faktor, I): [94]

$$I = pH_{\text{mért}} - pH_{\text{számított}} \quad (13)$$

Ugyanezen titrálás alapján számítottuk a vízionszorzatot, $pK_w = 13,79$; ami jó egyezésben van az irodalomban közölt eredményekkel. A dolgozatban a pH minden esetben a $-\lg[H^+]$ -t jelöli.

A pH-potenciometria széleskörűen alkalmazott vizsgálati módszer a protonálódási és komplexképződési folyamatok jellemzésére és az egyensúlyi állandók meghatározására. A mintákat pontosan ismert koncentrációjú, karbonátionmentes NaOH oldattal ($\sim 0,2 \text{ mol/dm}^3$ vagy $\sim 0,5 \text{ mol/dm}^3$) $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on titráltuk. Ehhez egy Metrohm 888 Titrando automata titrátort alkalmaztunk. A titrált mintákban a ligandum koncentrációja $2,0 \cdot 10^{-3}$ - $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ között változott és 1:1, 2:1 és 3:1 ligandum/fémion koncentrációarányokat alkalmaztunk. Az ionerősség $0,2 \text{ mol/dm}^3$ volt, aminek a beállításához KNO_3 vagy KCl oldatokat használtunk. A phen, phenO, 4MP, 5MP és TMPO esetében a savi disszociációs állandót (pK_a) pH-potenciometriával határoztuk meg.

A pH-potenciometria komplexe egyensúlyok tanulmányozására akkor alkalmazható, ha a fémion jelenlétében a ligandum protonálódási folyamatai és a komplexképződés között kompetíció van. Ezt írja le a következő egyenlet:



A bruttó komplexképződési folyamat a következő általános formában írható fel:



ahol az M a fémiont, az L a szabad ligandum teljesen deprotonált formáját, a H a hidrogéniont a p, q és r indexek pedig a sztöchiometriai együtthatókat jelölik (az egyszerűség kedvéért a töltések nincsenek feltüntetve). A komplex bruttó stabilitási állandóját a (16) egyenlet adja meg.

$$\beta_{pqr} = \frac{[M_p L_q H_r]}{[M]^p [L]^q [H]^r} \quad (16)$$

A ligandum protonálódási állandóinak, illetve a komplexek stabilitási állandóinak a meghatározása a SUPERQUAD, [95] és a *Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén* kifejlesztett PSEQUAD [96] számítógépes programmal történtek. A számításokhoz szükség van a fémion, a ligandum és a hidrogénion analitikai koncentrációjára, a víziionszorozatra, a titráló oldat koncentrációjára, és az egyes részecskék pontos, vagy közelítő stabilitási állandóira, valamint a térfogat és a pH adatpárookra. Ezeknek az ismeretében a szoftver Newton-Raphson iteráció segítségével a számított stabilitási állandókat finomítja mindaddig, míg a $\Sigma(V_{\text{mért}} - V_{\text{számított}})^2$ összefüggésre minimumot nem talál. A kiindulási komponensekre felírható anyagmérleg egyenletek a következők:

$$c_M = [M] + \sum_{i=1}^n p_i \beta_{pqr} [M]_i^p [L]_i^q [H]_i^r \quad (17)$$

$$c_L = [L] + \sum_{i=1}^n q_i \beta_{pqr} [M]_i^p [L]_i^q [H]_i^r \quad (18)$$

$$c_H = [H] + \sum_{i=1}^n r_i \beta_{pqr} [M]_i^p [L]_i^q [H]_i^r \quad (19)$$

Az illesztés jóságát illesztési paraméterrel jellemezzük, ami a $|V_{\text{mért}} - V_{\text{számított}}|$ átlagértéke. Az iteráció végeztével a program megadja a keresett stabilitási állandókat, azok hibájának értékét, valamint az illesztési paramétert és az egyes pontok eltérését a mért és számolt titrálási pontok között. A stabilitási állandók felhasználásával a komplexek koncentrációeloszlását a pH-függvényében a MEDUSA [97] program segítségével számítottuk.

4.3. UV-látható spektroszkópia

A kinetikai vizsgálatok során a reakciókat kísérő spektrális változást és annak a pH, hőmérséklet és koncentráció függését UV-látható spektroszkópia segítségével vizsgáltuk. Ezen túlmenően ezt a technikát alkalmaztuk a nikkel(II)- és réz(II)-ionok, és az általunk szintetizált ligandumok közötti komplexképződési reakciók vizsgálata során is.

A kinetikai vizsgálatainkat SHIMADZU 200 kétsugaras spektrofotométerrel végeztük. Az oldatokat kvarcküvetében vizsgáltuk, melynek optikai úthossza 1,000 cm volt. Az állandó hőmérsékletet (10,0 – 70,0 °C) a készülékbe beépített termosztáttal biztosítottuk. A minták összetétele a 5.1.-es fejezetben részletesen megtalálható. A pK_a értékek meghatározásához, illetve a spektrofotometriás titrálásokhoz Agilent Technologies Cary 8454 UV-Vis spektrofotométert, illetve Agilent Carry 60 UV-látható spektrofotométert használtunk. Az optikai úthossz 1,000 cm vagy 0,100 cm volt. A minták koncentrációja megegyezett az oldategyensúlyi vizsgálatoknál használt ligandum koncentrációkkal, és a fémion és a ligandum aránya 1:1, 1:2 és 1:3 között változott.

Azokban az esetekben, ahol a ligandum oldhatósága nem tette lehetővé a klasszikus pH-potenciometriás vizsgálatot (az 5KP, 5NP, DMP, DMPO, TMP és TMPO esetében), a savi disszociációs állandók (pK_a értékek) meghatározása pH-potenciometriával kombinált UV-látható spektroszkópiával történt. A mérés kivitelezéséhez egy Agilent Technologies Cary 8454 UV-Vis spektrofotométert használtunk, amihez egy speciális Hellma Analytics átfolyó küvetát csatlakoztattunk. A készülék tartalmaz egy termosztálható zárt edényt, amibe belemerül az elektród, az automata titrátor adagolója, egy hőmérő és két műanyag kapilláris. Az egyik műanyag csatornán keresztül egy perisztaltikus pumpa szállítja a folyadékot az optikai cellába és onnan vissza a titráló edénybe. A titráló oldat hozzáadása után mértük a minta pH-értékét, majd az ismert pH-jú oldatnak felvettük az abszorpciós spektrumát. A titrálendő oldatok térfogata 60,00 cm³ volt és a titrálás végpontjában a hozzáadott lúg teljes mennyisége 1 cm³ körül volt. Az ionerősségben ez okozott minimális változást, azonban gyakorlati szempontból ez elhanyagolható.

4.4. NMR spektroszkópia

NMR módszerek segítségével is igazoltuk az előállított *N*-oxidok szerkezetét és tisztaságát. A ligandumok vizsgálata során felvettünk az 1D ¹H- és ¹³C-spektrumokat, illetve vizsgáltuk a 2D (¹H – ¹H és ¹H – ¹³C) korrelációkat. A COSY (CORrelation SpectroscopY) egy olyan 2 dimenziós NMR mérési technika, amely a protonok közötti korrelációt segíti jobban megérteni, mind a geminális, (²J_{HH}) mind

pedig a vicinális (${}^3J_{\text{HH}}$) csatolásban lévő protonok között. Ez a módszer nagyon hasznos, amikor az 1 dimenziós ${}^1\text{H}$ -spektrumok jelei átfednek és nehezen értelmezhetőek. Ennek a technikának az alkalmazása lehetővé teszi a skalárisan csatolt protonok korrelációjának elemzését. A spektrumon többnyire geminális (${}^2J_{\text{HH}}$) és vicinális (${}^3J_{\text{HH}}$) csatolások láthatóak, de speciális beállítások mellett a ${}^4J_{\text{HH}}$ és ${}^5J_{\text{HH}}$ csatolások is detektálhatóak lehetnek. [98]

A *heteronuclear single quantum coherence* vagy *heteronuclear single quantum correlation* azaz HSQC és a *heteronuclear multiple bond correlation* azaz HMBC technikák lehetőséget adnak arra, hogy vizsgáljuk a skaláris magok közötti korrelációt. A kétdimenziós spektrumban az egyik dimenzióban az ${}^1\text{H}$ kémiai eltolódása, míg a másodikban a protonhoz kapcsolódó mag eltolódása látható. Vizsgálataim során ez a mag a ${}^{13}\text{C}$ volt, így ${}^1\text{H}$ és ${}^{13}\text{C}$ korrelációs spektrumokat vettünk fel. A HSQC szekvencia esetében egy kötéstávolságú korrelációt tanulmányozunk, míg a HMBC esetében csak a két és három kötéstávolságra lévő atomok közötti korreláció jelenik meg. [99]

${}^1\text{H}$ -NMR vizsgálataink során belső standardként tetrametil-szilánt alkalmaztunk, amelynek kémiai eltolódás értéke $\delta_{\text{TSP}} = 0,0$ ppm. Oldószerként különböző deuterált oldószereket alkalmaztunk, az oldhatóságtól függően D_2O -t és CDCl_3 -t. A ligandum koncentrációját 3 és 10 mM között változtattuk. Az oxidációs termékek szerkezetének felderítésére, illetve tisztaságuk igazolására Bruker Avance DRX 360 és Bruker Avance I 400 MHz spektrométert használtunk.

A szerkezeti izomer *N*-oxidok protonálódási állandóinak meghatározására pH-potenciometriával kombinált ${}^1\text{H}$ -NMR módszert alkalmaztunk. A módszer részletes leírása a 5.5. fejezetben található.

4.5. ESR spektroszkópia

Az NMR-hez sok vonatkozásban hasonló szerkezetvizsgálati módszer az ESR (Elektron Spin Rezonancia) spektroszkópia, ahol párosítatlan elektront tartalmazó molekulákat (gyököket), vagy paramágneses fémionokat lehet vizsgálni. Ebben az esetben is erős mágneses térbe helyezzük a mintákat (B_0), viszont a kölcsönhatás nem a mag-spinekkel, hanem elektron-spinekkel jön létre.

Az ESR spektroszkópiai vizsgálatokra hazai együttműködés keretein belül került sor. A méréseket egy Bruker EleXsys E500 spektrométerrel végezték fagyasztott mintákon (77 K), ahol a hűtéshez folyékony nitrogént alkalmaztak. Ilyen körülmények között a vizes mintákban jégkristályok alakulnak ki. Ahhoz, hogy ezt elkerüljék, minden mintához 20 térfogat %-ban metanolt adtak. Minden spektrum rögzítésénél az alapvonallal korrigáltak, majd egy ESR program [100] segítségével szimulálták a mért spektrumokat.

4.6. ESI-QTOF-MS

Méréseinket a Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék munkatársai segítségével végeztük vizes oldatokban. A komplexek esetén nem csak egy egyszerű vizes oldatot vizsgáltunk, hanem a koncentrációeloszlás figyelembevételével kiválasztottunk különböző pH-kat, ahol egy-egy részecske koncentrációja maximumot mutat. A vizes oldatban lévő mintát ESI (Elektronspray ionization) lágy ionizációs technika segítségével ionizáltuk.

A méréseket maXis II UHR ESI-QTOF MS (Bruker, Bremen, Germany) tömegspektrométerrel hajtották végre. A spektrumok felvételéhez 0,1 mg/mL koncentrációjú mintákat készítettünk, mind a ligandum, mind a komplexek esetében. A kapott jelek hozzárendelése minden esetben tömeg/töltés (m/z) értékük alapján történt, illetve figyelembe vettük a számolt és mért izotópeloszlást. A mérések pozitív ionizációs módban történtek, és Na-formiátot használtunk kalibrálására. A kapott tömegspektrumokat a Compass DataAnalysis 4.4-es számítógépes szoftver segítségével dolgoztuk fel (build: 200.55.2969). A számított és mért adatok nagyfokú egyezést mutattak, amit a 4.11. fejezetben részletesebben is tárgyalok. A nikkel(II)- és réz(II)-ionokkal alkotott komplexek esetén, különböző módszerekkel a keletkező komplexek sztöchiometriája jól meghatározható. Meghatároztuk számos komplex stabilitási állandóját, illetve MS módszer segítségével bizonyítottuk a mono- és biszkomplexek jelenlétét.

4.7. DFT számítások

A sűrűségfunkcionál elmélet (DFT) alapja a Hohenberg–Kohn-tétel, [101] mely kimondja, hogy azon számítások, melyek hullámfüggvényeken alapulnak, felválthatóak olyan egyenletekre, melyek elektronsűrűségeen alapulnak.

A protonált mono-*N*-oxidok geometriai optimálása Gaussian 09 [102] szoftver segítségével valósult meg, mely hozzáférhető a *Nemzeti Információs Infrastruktúra Fejlesztési Program* szuperszámítógépein. A számításokhoz hibrid B3P86 funkcionált és tripla- ζ *def2-TZVP* báziskészletet alkalmaztunk. [103] Minden esetben a vizet, mint oldószert, a PCM modell (*polarizable continuum model*) szerint vettük figyelembe. [104] Az elektronátmenetek TD-DFT szinten voltak számítva. Tíz különböző funkcionált teszteltünk: CAM-B3LYP, [105] ω -B97x-D, [106] HSE06, [107] BH&HLYP, [108] meta GGA funkcionál TPSSh, [109] M06, [110] M06-2X, [110] tHCTH, [111] a tiszta BLYP, [112] és a TPSS funkcionál. [109] Mindegyik a *def2-TZVP* báziskészlettel volt kombinálva. A számított UV-látható spektrumok GaussSum szoftver segítségével készültek. [113]

4.8. Nagynyomású folyadékkromatográfia

Az *N*-oxidáció követése analitikai HPLC módszerrel is megtörtént. Az általunk vizsgált vegyületek közül 4 (4MP, 5MP, 5NP és 5KP) nem szimmetrikus, ezeknek az *N*-oxidációja szerkezeti izomereket eredményez. Ezek az izomerek klasszikus módszerekkel nehezen vagy nem választhatók el. Az izomerek szétválasztására alkalmas HPLC módszert dolgoztunk ki, aminek a részleteit a 5.4. fejezet tárgyalja.

Az analitikai HPLC-s mérésekhez két különböző műszert alkalmaztunk, egy Waters 2695 Alliance készüléket, mely 2487-es *Dual λ Absorbance Detector*-ral van felszerelve, illetve egy AZURA KNAUER HPLC-t. Phenomenex Luna C18 100Å 150 × 4,60 mm 3 μ m-es kromatográfias oszlopot használtunk, 1 mL/perc eluens áramlási sebesség mellett. Az elválasztási körülményeket kis változtatással sikeresen alkalmaztuk a 3 moduláris egységből álló (YL9101 gázmentesítő, YL9110 pumpa, YL9120S UV/Vis Detektor) preparatív HPLC rendszer esetében is. A preparatív

elválasztás során Phenomenex Luna 10 μm Prep C18(2) 150A 250 \times 21,20 mm 5 micron 00G-4324-P0 típusú oszlopot használtunk 25 mL/perc eluens áramlási sebesség mellett.

4.9. Röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat

Az 1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid származékok illetve a Ni(II)/phenO és Cu(II)/DMPO szilárdfázisú vizsgálata MiTaGen hurkon történt, ahova olaj segítségével vittük fel a kristályokat. A mérést egy Bruker D8 Venture (SC-XRD) diffraktométer (Bruker Daltonik, Bremen, Germany) segítségével valósítottuk meg, ami INCOATEC I μ S 3,0 dual (Mo, Cu) lezárt csövű mikroforrású (Mo-K α irradiation ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) sugárforrással és Photon II Charge-integrating Pixel detektorral volt felszerelve. A vizsgálatok során a kiértékeléseinkhez Bruker APEX3 szoftvert, az abszorpciós korrekcióhoz MULTI-SCAN módszert alkalmaztunk. A szerkezetet SHELXT módszert [114] használva és az F2 érték finomításához teljes mátrix legkisebb négyzetes módszert alkalmaztunk SHELXL szerint. [115] OLEX2 [116] és WinGX [117] szoftvereket használtunk a finomításokhoz. Minden nem hidrogén atom helyzete anizotropikusan volt finomítva. Az összes hidrogén atom pozícióját figyelembe vettük a modell szerkezet felderítésében a *riding* model szerint. [118] Az optimált szerkezetek analizálására PLATON szoftvert alkalmaztunk. [119] Az eredmények publikálása során a OLEX2 és a Mercury CSD-4.3.0 [120] számítógépes programokat használtunk fel. A meghatározott szerkezeteket a Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) adatbankba töltöttük fel CCDC 2075043, 2075044, 2075045, 2075046 azonosító számokkal.

4.10. Relaxometria

Relaxometriás méréseink során egy kisterű vagy kifelbontású NMR (másnéven relaxométer) műszert alkalmaztunk. Az elnevezés arra utal, hogy a megszokott NMR spektrumok helyett relaxációs időket mérünk (T_1 vagy T_2). Nagy előnye a nagyterű NMR készülékkel szemben, hogy olcsó, könnyű mozgatni, és extrém körülmények között is igen jól működik. [121]

A vizsgálataink során megkülönböztetünk T_1 és T_2 relaxációs folyamatokat, melyekhez külön-külön tartozik egy T_1 és egy T_2 relaxációs idő. A T_1 a longitudinális mágnesezettség visszarendeződésére jellemző idő a z tengely mentén. A T_2 az x és y síkban a létrejövő pulzus hatására, fázisba kerülő spinek relaxációját jellemzi.

Relaxometriás vizsgálatainkat 0,4 ml-es mintatérfogatban, Bruker Minispec MQ20 relaxométerekkel végeztük 25,0 °C-on, 0,2 M KCl ionerősséget alkalmazva. A készülékek 0,49 és 1,41 T térerőn működtek. A T_1 longitudinális relaxációs időket mágnesezettség inverzió módszerrel mértük („*inversion recovery*” impulzus szekvencia, $180^\circ\text{-}\tau\text{-}90^\circ$), [122] a T_2 transzverzális időket pedig Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG) szekvencia segítségével határoztuk meg. [123]

4.11. Az 1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxidok szintézise

Az *N*-oxidok szintézisével kapcsolatos elvi megfontolásokat a 5.4. fejezet részletezi, előállításukra a következő általános módszert alkalmaztuk. A szubsztrátumból ~15 mM koncentrációjú vizes oldatot készítettünk, amihez kevés kénsavat adtunk az oldhatóság növelésére és a savas pH (~ 2,0) biztosítására. Ezt követően 1,1 – 1,2 ekvivalens PMS-t adtunk az oldatokhoz és a reakcióelegyet 60,0 °C-on 2 – 38 óráig kevertettük. A teljes konverzió elérését követően a pH-t NaOH oldat adagolásával az adott fenantrolin-származék pK_a -jánál 3 – 3,5 pH egységgel nagyobbra állítottuk. Ez biztosította, hogy a képződő *N*-oxid gyakorlatilag teljesen semleges bázis-formában legyen jelen az oldatban. Kloroformmal történő háromszoros extrakciót követően (10 mL) az egyesített szerves oldatokat vízmentes Na_2SO_4 -tal szárítottuk, majd szűrtük és vákuumban bepároltuk. A nem-szimmetrikus szubsztrátumok esetében az oxidáció szerkezeti izomer mono-*N*-oxidok képződéséhez vezettek, melyeket preparatív HPLC módszerrel választottunk szét. Az elválasztott oldatokat liofilizáltuk, majd kloroformmal extraháltuk. Az oldatot Na_2SO_4 -tal szárítottuk és végül az oldószert vákuumban elpárologtattuk. A termékek NMR és MS spektrumait bemutató ábrák a Függelékben találhatóak.

4.11.1. 1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid (*phenO*)

Az 1,10-fenantrolint (150,26 mg, 0,758 mmol) feloldottuk vízben (30 mL) és hozzáadtunk 200 μ L 2 M-os koncentrációjú H_2SO_4 oldatot, majd oxonnal (276,95 mg, 0,778 mmol) reagáltattuk. A feldolgozási lépéseket követően barnássárga színű anyagot kaptunk (128,91 mg, 0,650 mmol), melynek hozama 86,6 % volt. A szintetizált 1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid NMR és MS spektrumai a Függelék 1-5. ábráján láthatóak.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 7,35 (dd, $J = 6,5, 1,4$ Hz, 1H, 8), 7,55 (dd, $J = 8,0, 4,5$ Hz, 1H, 3), 7,62 (m, 1H, 7), 7,66 (m, 1H, 5), 7,68 (m, 1H, 6), 8,11 (dd, $J = 8,0, 1,4$ Hz 1H, 4), 8,62 (d, $J = 6,5$ Hz, 1H, 9), 9,19 (dd, $J = 4,5, 1,5$ Hz, 1H, 2). ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3 , 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 121,8 (C8), 122,1 (C3), 123,8 (C7), 125,4 (C6), 127,9 (C4A), 128,0 (C5), 132,2 (C6A), 134,9(C4), 137,1 (C10A), 139,6 (C9), 141,4 (C10B), 148,8 (C2). ESI-MS számolt $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+ = 197,0709$, mért 197,0712.

4.11.2. 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid (*DMPO*)

A 2,9-dimetil-1,10-fenantrolint (148,67 mg, 0,714 mmol) feloldottuk vízben (30 mL) és hozzáadtunk 200 μ L 2 M-os koncentrációjú H_2SO_4 oldatot, majd oxonnal (267,17 mg, 0,750 mmol) reagáltattuk. A feldolgozási lépéseket követően sötét lila színű anyagot kaptunk (146,02 mg, 0,651 mmol), melynek hozama 91,2 % volt. A szintetizált 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid NMR és MS spektrumai a Függelék 6-10. ábráján láthatóak.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 2,69 (s, 3H, 2), 2,86 (s, 3H, 9), 7,42 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H, 7), 7,43 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H, 4), 7,54 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, 8), 7,58 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, 6), 7,62 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, 5), 8,02 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H, 3). ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3 , 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 18,5 ($-\text{CH}_3(9)$), 25,0 ($-\text{CH}_3(2)$), 122,4 (C7), 122,6 (C4), 123,0 (C8), 124,5 (C6), 126,0 (C10A), 126,9 (C5), 130,8 (C6A), 134,9 (C3), 137,0 (C4A), 141,2 (C10B), 149,2 (C9A), 157,7 (C2A). ESI-MS számolt $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+ = 225,1022$, mért 225,1025, számolt $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{ONa}^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 247,0842$, mért 247,0840.

4.11.3. 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid (TMPO)

A 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolint (150,12 mg, 0,635 mmol) feloldottuk 35 mL vízben és hozzáadtunk 200 μ L 2 M-os koncentrációjú H₂SO₄ oldatot, majd oxonnal (226,91 mg, 0,637 mmol) reagáltattuk. A feldolgozási lépéseket követően világos barna színű anyagot kaptunk (141,26 mg, 0,559 mmol), melynek hozama 88,1 % volt. A szintetizált 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid NMR és MS spektrumai a Függelék 11-15. ábráján láthatóak.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 2,43 (s, 3H, 3), 2,53 (s, 3H, 4), 2,61 (s, 3H, 8), 2,67 (s, 3H, 7), 7,94 (d, J = 9,6 Hz, 1H, 6), 8,06 (d, J = 9,6 Hz, 1H, 5), 8,60 (s, 1H, 9), 9,02 (s, 1H, 2). ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃, 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 14,8 (C11), 15,0 (C12), 17,7 (C13, C14), 122,1 (C6), 124,5 (C5), 127,3 (C3), 130,9 (C6A), 131,2 (C4,C7), 131,6 (C4A), 136,8 (C8), 141,0 (C10A), 141,1 (C9), 141,4 (C10B), 151,0 (C2). ESI-MS számolt C₁₆H₁₇N₂O⁺ [M+H]⁺ = 253,1335, mért 253,1335.

4.11.4. 4-metil-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid (4MPO) és 7-metil-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid (7MPO)

A 4-metil-1,10-fenantrolint (150,12 mg, 0,776 mmol) feloldottuk 30 mL vízben, és hozzáadtunk 200 μ L 2 M-os koncentrációjú H₂SO₄ oldatot, majd oxonnal (275,38 mg, 0,773 mmol) reagáltattuk. A feldolgozási lépéseket követően sötét zöld színű anyagot kaptunk (134,65 mg, 0,643 mmol), melynek hozama 82,8 % volt. A hozam a két szerkezeti izomer tömegösszegére vonatkozik. Az izomerek preparatív HPLC módszerrel történő elválasztása során a következő összetételű eluenst használtuk: 8 V/V% ACN, 16 V/V % NaH₂PO₄ vizes oldata (5 mM) és 76 V/V% NaH₂PO₄ vizes oldata (5 mM). A szintetizált 4-metil-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid NMR és MS spektrumai a Függelék 16-21. ábráján, és a 7-metil-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid NMR és MS spektrumai a Függelék 22-27. ábráján láthatóak.

4-metil-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid (4MPO): HPLC t_R = 11,0 perc. ¹H NMR (400 MHz, D₂O, 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 3,01 (s, 3H, -CH₃), 8,01 (dd, J = 8,3, 6,4 Hz, 1H, 8), 8,15 (d, 1H, J = 9,3 Hz, 5), 8,20 (d, J = 8,2 Hz, 1H, 3), 8,26 (d, J = 9,3

Hz, 1H, 6), 8,38 (d, J = 8,4 Hz, 1H, 7), 8,87 (dd, J = 6,3, 0,7 Hz, 1H, 9), 9,00 (d, J = 5,8 Hz, 1H, 9). ¹³C NMR (100,6 MHz, D₂O, 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 19,1 (–CH₃), 123,9 (C6), 125,7 (C8), 126,0 (C3), 127,9 (C6A), 128,3 (C5), 128,5 (C4), 131,2 (C4), 131,4 (C7), 132,1 (C10A), 139,6 (C9), 139,8 (C2), 157,1 (C10B). ESI-MS számolt C₁₃H₁₁N₂O⁺ [M+H]⁺ = 211,0866, mért 211,0864, számolt C₁₃H₁₁N₂ONa⁺ [M+Na]⁺ = 233,0685 mért 233,0681.

7-metil-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid (7MPO): HPLC *t_R* = 15,9 min. ¹H NMR (400 MHz, D₂O, 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 2,83 (s, 3H, –CH₃), 7,86 (d, J = 6,5 Hz, 1H, 8), 8,25 (d, 1H, J = 9,3 Hz, 5), 8,30 (d, J = 9,3 Hz, 1H, 6), 8,37 (dd, J = 8,4, 5,5 Hz, 1H, 3), 8,78 (d, J = 6,5 Hz, 1H, 9), 9,16 (dd, J = 8,5, 1,3 Hz, 1H, 4), 9,22 (dd, J = 5,6, 1,4 Hz, 1H, 2). ¹³C NMR (100,6 MHz, D₂O, 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 17,7 (–CH₃), 125,1 (C3), 125,3 (C6), 126,1 (C8), 127,1 (C5), 127,4 (C6A), 129,2 (C4A), 131,3 (C7), 132,7 (C10A), 138,4 (C9), 141,2 (C2), 142,2 (C10B), 144,4 (C4). ESI-MS számolt C₁₃H₁₁N₂O⁺ [M+H]⁺ = 211,0866, mért 211,0865, számolt C₁₃H₁₁N₂ONa⁺ [M+Na]⁺ = 233,0685 mért 233,0682.

4.11.5. 5-metil-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid (5MPO) és 6-metil-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid (6MPO)

Az 5-metil-1,10-fenantrolint (150,27 mg, 0,777 mmol) feloldottuk 35 mL vízben, és hozzáadtunk 200 µL 2 M-os koncentrációjú H₂SO₄ oldatot, majd oxonnal (279,60 mg, 0,785 mmol) reagáltattuk. A feldolgozási lépéseket követően barna színű anyagot kaptunk (129,36 mg, 0,618 mmol), melynek hozama 79,5 % volt. A hozam a két szerkezeti izomer tömegösszegére vonatkozik. Az izomerek preparatív HPLC módszerrel történő elválasztása során a következő összetételű eluentet használtuk: 10 V/V% ACN, 55 V/V % NaH₂PO₄ vizes oldata (5 mM) és 35 V/V% NaH₂PO₄ vizes oldata (5 mM). A szintetizált 5-metil-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid NMR és MS spektrumai a Függelék 28-32. ábráján, és a 6-metil-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid NMR és MS spektrumai a Függelék 33-37. ábráján láthatóak.

5-metil-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid (5MPO): HPLC: *t_R* = 21,8 min. ¹H NMR (400 MHz, D₂O, 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 2,48 (s, 3H, –CH₃), 7,55 (s, 1H, 6), 7,83 (dd, J = 8,6, 6,3 Hz, 1H, 8), 8,08 (dd, J = 8,3, 5,2 Hz, 1H, 3), 8,18 (dd, J = 8,6,

0,6 Hz, 1H, 7), 8,61 (dd, J = 8,3, 1,3 Hz, 1H, 4), 8,68 (dd, J = 6,3, 0,6 Hz, 1H, 9), 8,95 (dd, J = 5,3, 1,4 Hz, 1H, 2). ¹³C NMR (100,6 MHz, D₂O, 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 17,7 (–CH₃), 124,2 (C8), 124,4 (C3), 125,8 (C6), 126,8 (C7), 128,2 (C10B), 128,5 (C6A), 131,6 (C5), 131,7 (C4A), 135,4 (C10A), 138,5 (C2), 141,2 (C9), 141,5 (C4). ESI-MS számolt C₁₃H₁₁N₂O⁺ [M+H]⁺ = 211,0866, mért 211,0868.

6-metil-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid (6MPO): HPLC: *t_R* = 24,5 min. ¹H NMR (400 MHz, D₂O, 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 2,32 (s, 3H, –CH₃), 7,25 (s, 1H, 5), 7,64 (dd, J = 8,1, 6,3 Hz, 1H, 8), 7,77 (d, J = 8,3 Hz, 1H, 7), 7,95 (dd, J = 8,4, 5,0 Hz, 1H, 3), 8,49 (d, J = 6,2 Hz, 1H, 9), 8,57 (d, J = 8,2 Hz, 1H, 4), 8,87 (dd, J = 5,1, 0,9 Hz, 1H, 2). ¹³C NMR (100,6 MHz, D₂O, 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 16,7 (–CH₃), 123,7 (C3), 124,1 (C8), 125,5 (C5), 127,6 (C6A), 127,9 (C6), 129,0 (C7), 131,0 (C10A), 133,3 (C4A), 134,7 (C10B), 137,6 (C4), 138,0 (C9), 142,2 (C2). ESI-MS számolt C₁₃H₁₁N₂O⁺ [M+H]⁺ = 211,0866, mért 211,0866.

4.11.6. 5-nitro-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid (5NPO) és 6-nitro-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid (6NPO)

Az 5-nitro-1,10-fenantrolint (99,9 mg, 0,411 mmol) feloldottuk 30 mL vízben, és hozzáadtunk 200 µL 2 M-os koncentrációjú H₂SO₄ oldatot, majd oxonnal (164 mg, 0,463 mmol) reagáltattuk. A feldolgozási lépéseket követően narancssárga színű anyagot kaptunk (91,2 mg, 0,378 mmol), melynek hozama 92,1 % volt. A hozam a két szerkezeti izomer tömegösszegére vonatkozik. Az izomerek preparatív HPLC módszerrel történő elválasztása során a következő összetételű eluent használtuk: 10 V/V% ACN és 90 V/V% ecetsav vizes oldata (5 mM és pH = 5,12, a pH-t NaOH oldat segítségével állítottuk be). A szintetizált 5-nitro-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid NMR és MS spektrumai a Függelék 38-42. ábráján, és a 6-nitro-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid NMR és MS spektrumai a Függelék 43-47. ábráján láthatóak.

5-nitro-1,10-fenantrolin-mono-N-oxid (5NPO): HPLC: *t_R* = 14,9 perc. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 7,54 (dd, J = 8,0, 6,5 Hz, 1H, 8), 7,77 (dd, J = 8,6, 4,4 Hz, 1H, 3), 7,84 (d, J = 8 Hz, 1H, 7), 8,45 (s, 1H, 6), 8,78 (dd, J = 6,4, 0,5 Hz, 1H, 9), 8,82 (dd, J = 8,6, 1,6 Hz, 1H, 4), 9,33 (dd, J = 4,4, 1,6 Hz, 1H,

2). ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3 , 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 119,5 (C6A), 123,2 (C8), 123,3 (C3), 123,5 (C6), 124,6 (C7), 129,3 (C4A), 130,7 (C4), 138,3 (C10B), 142,0 (C10A), 142,7 (C9), 144,9 (C5), 149,8 (C2). ESI-MS számított $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_3^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ = 242,0561, mért 242,0560, számított $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ = 264,0380, mért 264,0380.

6-nitro-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid (6NPO): HPLC: t_{R} = 13,4 perc. ^1H NMR (400 MHz, D_2O (+NaOD), 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 6,01 (s, 1H, 5), 7,53 (t, J = 7,3 Hz, 1H, 8), 7,57 (dd, J = 8,2, 4,7 Hz, 1H, 3), 7,74 (d, J = 7,7 Hz, 1H, 7), 8,31 (d, J = 6,5 Hz, 1H, 9), 8,58 (dd, J = 4,8, 1,0 Hz, 1H, 4), 8,81 (dd, J = 8,5, 1 Hz, 1H, 2). ^{13}C NMR (100,6 MHz, D_2O (+NaOD), 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 66,0 (C5), 121,2 (C6A), 123,6 (C3), 124,9 (C8), 127,6 (C4A), 129,4 (C7), 136,6 (C2), 138,9 (C10B), 139,0 (C9), 141,8 (C10A), 142,3 (C6), 145,7 (C4). ESI-MS számolt $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_3^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ = 242,0565, mért 242,0560, számolt $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ = 264,0389, mért 264,0380.

4.11.7. 5-klór-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid (5KPO) és 6-klór-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid (6KPO)

Az 5-klór-1,10-fenantrolint (100,1 mg, 0,430 mmol) feloldottuk 30 mL vízben, és hozzáadtunk 200 μL 2 M koncentrációjú H_2SO_4 oldatot, majd oxonnal (173 mg, 0,489 mmol) reagáltattuk. A feldolgozási lépéseket követően világos barna színű anyagot kaptunk (86,5 mg, 0,375 mmol), melynek hozama 87,2 % volt. A hozam a két szerkezeti izomer tömegösszegére vonatkozik. Az izomerek preparatív HPLC módszerrel történő elválasztása során a következő összetételű eluent használtuk: 19 V/V% ACN és 81V/V % citromsav vizes oldata (5 mM és pH = 6,27) A szintetizált 5-klór-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid NMR és MS spektrumai a Függelék 48-52. ábráján, és a 6-klór-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid NMR és MS spektrumai a Függelék 53-57. ábráján láthatóak.

5-klór-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid (5KPO): HPLC: t_{R} = 11,4 perc. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 7,42 (t, J = 8,4, 6,9 Hz, 1H, 8), 7,60 (d, J = 8,4 Hz, 1H, 7), 7,72 (dd, J = 8,4, 4,4 Hz, 1H, 3), 7,82 (s, 1H, 6), 8,66 (s, 2H, 4,9), 9,29 (d, J = 3,1 Hz, 1H, 2). ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3 , 25,0 °C, TMS) δ

(ppm): 122,5 (C8), 122,6 (C3, C7), 124,7 (C6), 125,7 (C6A), 131,3 (C5), 131,6 (C4A), 132,0 (C4), 136,3 (C10A), 140,1 (C9), 142,0 (C10B), 149,3 (C2). ESI-MS számolt $C_{12}H_8N_2OCl^+$ $[M+H]^+ = 231,0320$, mért 231,0325, számolt $C_{12}H_7N_2OClNa^+$ $[M+Na]^+ = 253,0139$, mért 253,0148.

6-klór-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid (6KPO): HPLC: $t_R = 10,3$ perc. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25,0 °C) δ (ppm): 7,51 (dd, $J = 8,3, 6,4$ Hz, 1H, 8), 7,62 (dd, $J = 8,0, 4,4$ Hz, 1H, 3), 7,89 (s, 1H, 5), 8,10 (dd, $J = 8,2, 1,4$ Hz, 1H, 4), 8,17 (d, $J = 8,4$ Hz, 7), 8,72 (d, $J = 6,3$ Hz, 1H, 9), 9,24 (dd, $J = 4,5, 1,6$ Hz, 1H, 2). ^{13}C NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$, 25,0 °C, TMS) δ (ppm): 120,4 (C7), 122,1 (C8), 122,8 (C3), 127,1 (C4A), 127,4 (C5), 128,6 (C6A), 130,3 (C6), 134,2 (C4), 138,1 (C10A), 140,4 (C9), 140,6 (C10B), 149,1 (C2). ESI-MS számolt $C_{12}H_8N_2OCl^+$ $[M+H]^+ = 231,0320$, mért 231,0327, számolt $C_{12}H_7N_2OClNa^+$ $[M+Na]^+ = 253,0139$, mért 231,0150.

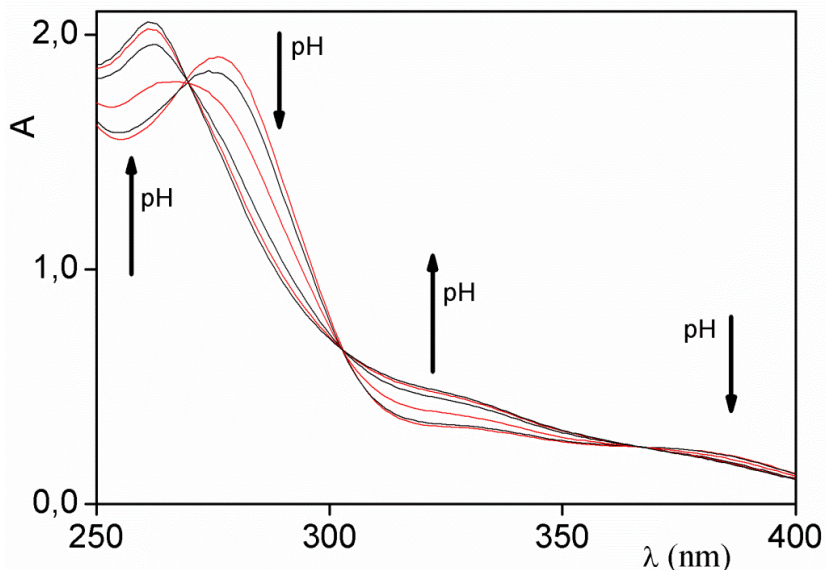
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1. A fenantrolin és származékainak sav-bázis sajátosságai

Ahhoz, hogy a vizsgált fenantrolin származékok mono-N-oxidációjáról szerkezet-reaktivitás összefüggéseket nyerjünk, vizsgáltuk a vegyületek sav-bázis sajátosságait a kinetikai mérések során alkalmazott kísérleti körülmények mellett, azaz azonos ionerősséget és koncentrációtartományt alkalmazva. Ahogyan az a 2.3. fejezetben már említésre került, az 1,10-fenantrolinnak már tanulmányozták a sav-bázis sajátosságait. [25-27] Saját vizsgálatainkat hasonló körülmények között végeztük. A savi disszociációs állandók meghatározása három különböző módszerrel történt: klasszikus pH-potenciometria, UV-látható spektroszkópiával kombinált pH-potenciometria, valamint $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával kombinált pH-potenciometria. A $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával kombinált pH-potenciometria csak az előállított szerkezeti izomerek esetében alkalmaztuk, annak részletes leírása a 5.5. fejezetben olvasható. A másik két módszer az alábbiakban kerül ismertetésre.

Azokban az esetekben (phen, phenO és 5MP), ahol az oldhatóság ezt lehetővé tette, ott a klasszikus módszert alkalmaztuk, vagyis pH-potenciometriás módszerrel határoztuk meg a pK_a értékeket. Minden egyes titrálás alkalmával savas tartományból indultunk ki, azaz a fenantrolin származékhoz 1,3-1,7 ekvivalens HCl-ot adtunk, majd ismert koncentrációjú lúggoldattal (NaOH) titráltuk a mintánkat. Az ionerősség a titrálás alatt gyakorlatilag állandó volt, hiszen a mintához hozzáadott lúg térfogata elhanyagolható a minta teljes térfogatához képest. A kísérleti adatokat a Scientist illesztőprogram segítségével a nem-lineáris legkisebb négyzetes módszert alkalmazva, az irodalomban leírtak szerint illesztettük. [124]

Ahol az oldhatóság ezt nem tette lehetővé (TMP, TMPO, DMP, DMPO, 4MP, 5KP és 5NP), ott pH-potenciometriával kombinált UV-látható spektrofotometriát alkalmaztunk. A vizsgált vegyületek viszonylag nagy moláris abszorbanciája miatt igen híg oldatokkal ($\approx 0,1$ mM) dolgoztunk, ami a korlátozott oldhatóság miatt is kedvező volt. Itt is, mint a klasszikus módszer esetében, savas közegű mintaoldatokat készítettünk és titráltuk ismert koncentrációjú lúggoldattal (NaOH), állandó hőmérsékleten ($25,0$ °C).

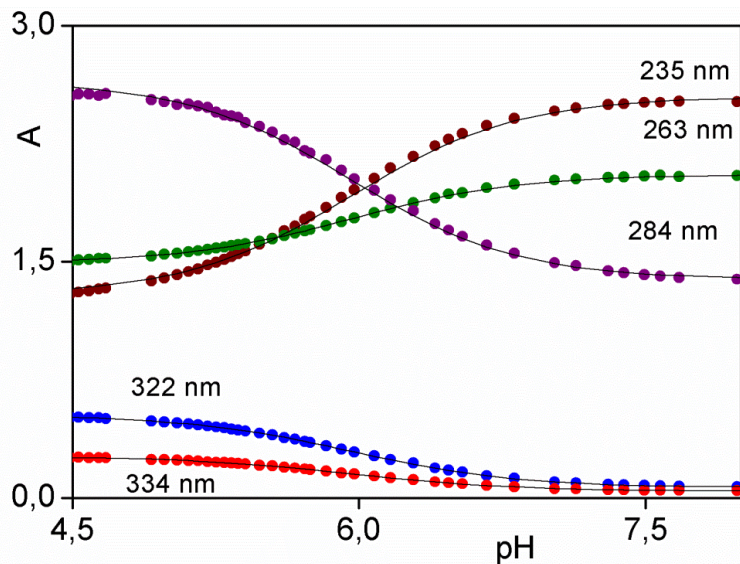


5. ábra: A 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin spektrumának változása lúggal történő titrálás során. Az átláthatóság kedvéért csak a spektrumok 15 %-a került ábrázolásra. $c_{DMP} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1,0 \text{ M (NaCl)}$. A titráló lúg koncentrációja: $c_{NaOH} = 0,5 \text{ M}$.

A titrálószer minden egyes térfogatrészletének hozzáadása után, mértük a pH-t és rögzítettük a minta spektrumát, amint az a 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin esetében a 5. ábrán látható. A spektrumsorozaton több izobesztikus pont is megfigyelhető, ami összhangban van egy egyszerű deprotonálódási folyamat lejátszódásával. A kiértékelések során jellemzően 4-5 hullámhosszat kiválasztottunk (azokat, ahol a viszonylag nagy volt a spektrális változás) és ezeket együttesen illesztettük a következő összefüggés segítségével:

$$A = l \frac{\varepsilon_{HA}[H^+] + \varepsilon_A K_a}{[H^+] + K_a} c_{tot} \quad (20)$$

ahol A az adott hullámhosszon mért abszorbancia, l az optikai úthossz, ami a mi esetünkben $1,000 \text{ cm}$, ε_{HA} és ε_A az adott hullámhosszon a protonált, illetve deprotonált forma moláris abszorbanciája, $[H^+]$ a hidrogénion egyensúlyi koncentrációja, K_a a savi disszociációs állandó és c_{tot} a fenantrolin származék teljes koncentrációja.



6. ábra: A kiválasztott hullámhosszakon mért abszorbanciók egyidejű illesztése a DMP savi disszociációs állandójának meghatározása során. Mért (pontok) és illesztett (folytonos vonal) abszorbanca – pH görbék öt különböző hullámhosszon. $c_{DMP} = 0,1\text{mM}$, $T = 25,0\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1,0\text{ M (NaCl)}$

2. táblázat: Az 1,10-fenantrolin származékok különböző módszerekkel meghatározott savi disszociációs állandói.

Szubsztrátum	pK _a
phen	5,09 ± 0,01 ^a
phen	5,08 ^d
DMP	5,96 ± 0,01 ^b
DMP	5,98 ± 0,04 ^c
TMP	6,53 ± 0,01 ^b
TMP	6,48 ± 0,04 ^c
5MP	5,28 ± 0,02 ^a
4MP	5,75 ± 0,04 ^b
5KP	4,51 ± 0,01 ^b
5NP	3,46 ± 0,01 ^b

^a Klasszikus pH-potentiometria, T = 25,0 °C, I = 1,00 M (NaNO₃).

^b pH-potenciometriával kombinált UV-látható spektrofotometria. T = 25,0 °C, I = 1,00 M (NaCl).

^c Kinetikai méréseinkből kapott pK_a értékek (5.2. fejezet).

^d Ref: [143]

A 2. táblázat foglalja össze a különböző módszerekkel meghatározott pK_a értékeket. Általánosságban elmondható, hogy a savi disszociációs állandók eltérése jól értelmezhető az egyes funkciós csoportok elektronküldő és szívó hatásaival. A –NO₂ csoportot tartalmazó fenantrolin pK_a-ja az alapvegyülethez képest 1,5 egységgel kisebb. Az elektronszívó csoportok ilyen hatása jól ismert, hiszen az o-nitrobenzoesav (pK_{a,o-nitrobenzoesav} = 2,195) és a benzoesav (pK_{a,benzoesav} = 4,195) esetében is hasonló tendenciát figyelhetünk meg. [125, 126] Az adatok alapján az is jól látszik, hogy minél közelebb helyezkedik el a funkciós csoport a protonálódás helyéhez, annál nagyobb mértékben fejt ki a hatását. A szintén elektronszívó csoportot tartalmazó klórszármazék esetében is csökkenést tapasztalunk, bár ennek mértéke kisebb a nitroszármazékhoz képest. Ezekkel ellentétben a metilcsoportot tartalmazó származékok bázikusabbak az alapvegyületnél. A várakozásoknak megfelelően megfigyelhető, hogy metilcsoport hatása a 4-es pozícióban jelentősebb, mint az 5-ös pozícióban. A metilszubsztituensek számát növelve nő a pK_a.

5.2. A fenantrolin-*N*-oxid származékok képződéskinetikája

Részletesen vizsgáltuk az *N*-oxidációs folyamat kinetikáját. Az eredmények alapot szolgáltatnak a további preparatív munkához.

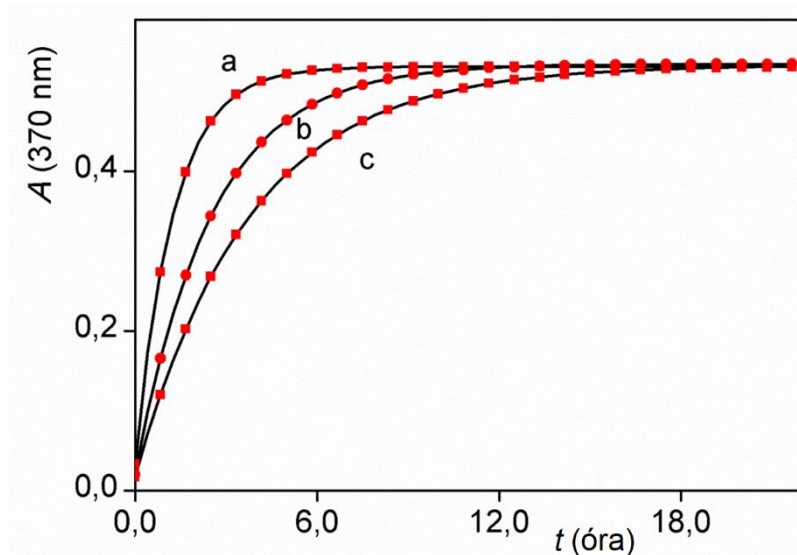
Első lépésként megállapítottuk, hogy a fenantrolin származékok, (phen, DMP, TMP, 4MP, 5MP, 5NP, 5KP) savas körülmények között, oxonnal történő oxidációja során a megfelelő protonált mono-*N*-oxid képződik.

Kinetikai kísérleteinket nagy, legalább 100-szoros oxon-felesleg mellett és savas körülmények között végeztük, azaz a mintát kénsavval savanyítottuk és pszeudo-elsőrendű körülményeket alkalmaztunk. Az összes származék esetében egy adott hullámhosszon (360-380 nm tartományban), spektrofotometriásan követtük az abszorbanciaváltozást az idő függvényében. Példaként a DMP esetében kapott jellemző kinetikai görbéket a 7. ábra mutatja be. Az abszorbanciaváltozás döntően a termék képződéséhez rendelhető, mert a reaktánsok csak kis mértékben járulnak hozzá a fényelnyeléshez az adott hullámhosszon.

A kinetikai görbéket egy exponenciális egyenlet (21) segítségével illesztettük és meghatároztuk a látszólagos sebességi állandót (k_{obs}).

$$A = A_{\infty} - \Delta A e^{-k_{obs}t} \quad \Delta A = A_{\infty} - A_0 \quad (21)$$

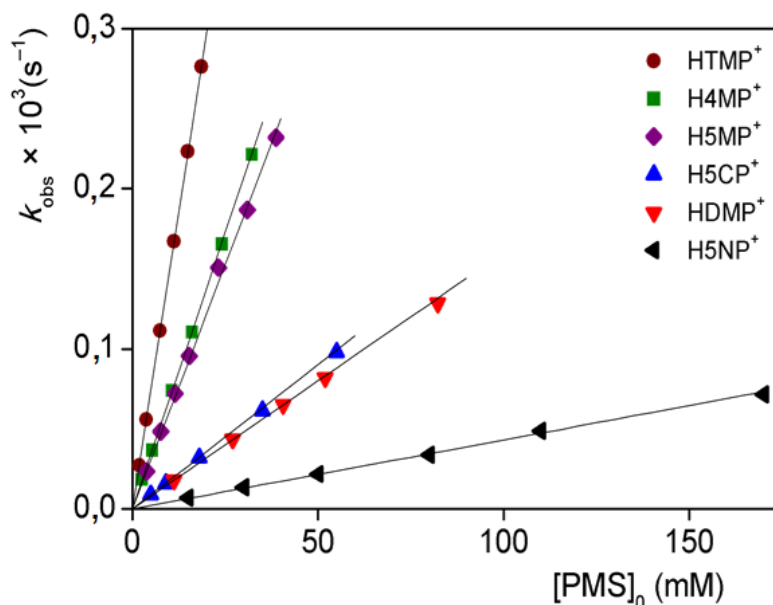
ahol A az abszorbancia az adott időpillanatban, A_0 az abszorbancia kezdeti értéke, A_{∞} az abszorbancia a reakció teljes lejátszódását követően.



7. ábra: A PMS és a DMP közötti reakció kinetikai görbéi; $[PMS]_0 = 82,4 \text{ mM}$ (a), $54,9 \text{ mM}$ (b), $26,2 \text{ mM}$ (c); $[DMP]_0 = 0,220 \text{ mM}$; $[H_2SO_4] = 1,00 \text{ M}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $\lambda = 370 \text{ nm}$. A piros markerek a mért adatokat mutatják. A jobb átláthatóság érdekében a mért adatok mindösszesen 10%-a lett ábrázolva. A folytonos vonalak az egyszerű exponenciális függvénnyel kapott legjobb illeszkedést mutatják.

A 7. ábrán látható kinetikai sajátosságokat tapasztaltuk a többi phen származék esetében is, függetlenül attól, hogy azok elektronszívó vagy elektronszállító szubsztituens csoportot tartalmaznak.

A 8. ábra mutatja be a kinetikai görbék illesztése során kapott pseudo-elsőrendű sebességi állandók függését a feleslegben lévő oxonkoncentrációtól. Minden egyes fenantrolin származék esetében a kapott adatok egy origóból induló egyenessel illeszthetők, ami igazolja, hogy ilyen körülmények között az oxidáció oxonra nézve is elsőrendű folyamat.

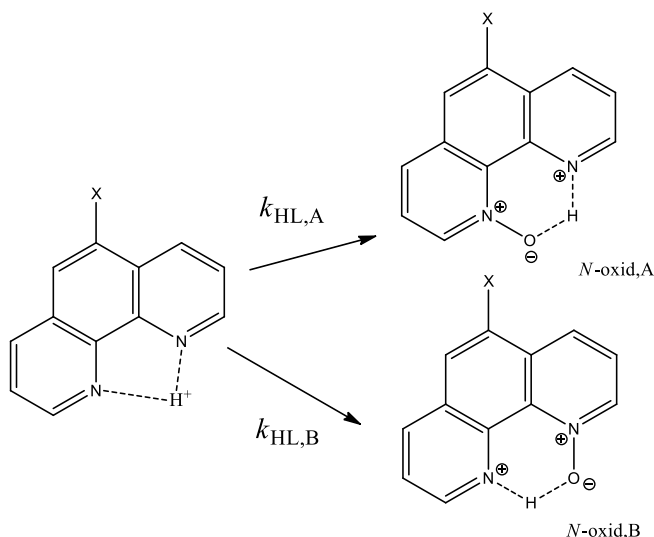


8. ábra: A pseudo-elsőrendű sebességi állandók függése a PMS koncentrációjától; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,00 \text{ M}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$

Összességében a reakció a szubsztrátumra, illetve az oxidálószerre nézve is elsőrendű, azaz ezek a reakciók analóg módon viselkednek és a (22)-es másodrendű sebességi egyenlettel jellemezhetőek:

$$v = k[\text{HL}^+][\text{PMS}] \quad (22)$$

Kutatócsoportunkban korábban a phen esetében igazolták, hogy a pH növelésével jelentősen nő az N-oxidáció sebességi állandója. [84] A jelenség a reaktánsok gyors előgyensúlynak tekinthető protonálódási folyamataival értelmezhető. Valamennyi származék oxidációja során ugyanilyen pH-függést tapasztaltunk. Az aszimmetrikus származékok esetében (4MP, 5MP, 5CP és 5NP) a két aromás nitrogénatom nem ekvivalens, ezért az oxidáció két párhuzamos reakcióúton játszódik le az 1. sémának megfelelően.



1. séma: A szerkezeti izomerek képződésének általános sémája.

A termék szerkezeti izomerek spektrofotometriásan nem különböztethetők meg egymástól, képződésük a (23) és (24) sebességi egyenletekkel írható le.

$$[N - oxid]_{A,t} = \frac{k_{HL,A}}{k_{HL,A} + k_{HL,B}} [L]_0 e^{-(k_{HL,A} + k_{HL,B})t} \quad (23)$$

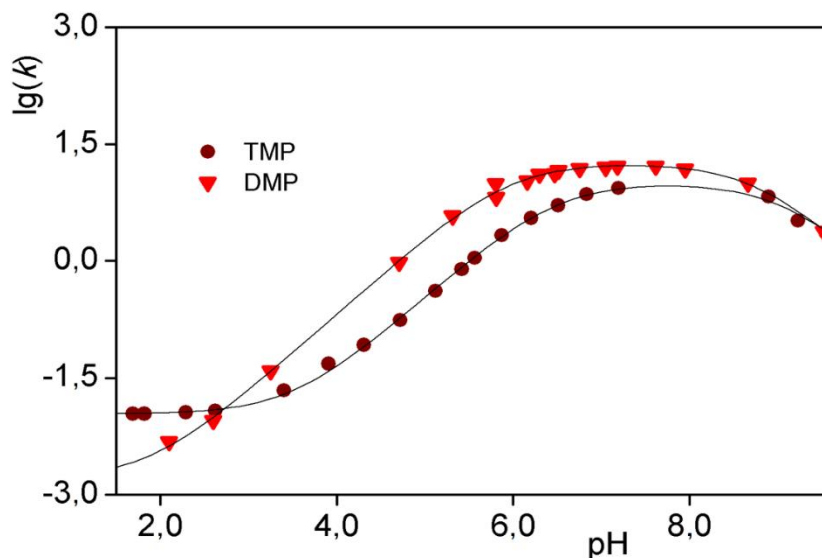
$$[N - oxid]_{B,t} = \frac{k_{HL,B}}{k_{HL,A} + k_{HL,B}} [L]_0 e^{-(k_{HL,A} + k_{HL,B})t} \quad (24)$$

Az összefüggésekből egyértelműen következik, hogy a két reakciólépés sebességi együtthatói akkor sem lennének függetlenül meghatározhatók, ha az egyik vagy a másik izomer képződését szelektíven tudnánk tanulmányozni. Összességében spektrofotometriásan a két izomer képződését együttesen követjük. A meghatározott sebességi állandó a két párhuzamos reakcióút sebességi állandójának az összege (25), ami a két nitrogénatom együttes reaktivitását jellemzi.

$$[N - oxid]_{A,t} + [N - oxid]_{B,t} = [L]_0 e^{-(k_{HL,A} + k_{HL,B})t} \quad (25)$$

Az említett aszimmetrikus származékok pH-függő oxidációjának kinetikai értelmezése szükségessé tenné a mikrospeciációs egyensúlyok részletes ismeretét, de a kísérleti módszerek említett korlátai miatt erre nincs lehetőség. Ezért csak a két szimmetrikus származék, a dimetil (DMP) és a tetrametil (TMP) esetében tanulmányoztuk részletekbe menően az N-oxidáció kinetikájának a pH függését.

Azt tapasztaltuk, hogy a sebességi állandók pH-függése minden esetben közel semleges pH-n mutat maximumot, ami megegyezik a korábban tapasztaltakkal. Ezt láthatjuk a 10. ábrán, ahol a 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin, valamint a 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolin és az oxon között lejátszódó oxidációs reakciók másodrendű sebességi állandójának, k ($M^{-1}s^{-1}$), pH-függése látható.



9. ábra: A DMP és TMP oxonnal történő reakció sebességi állandójának, k ($M^{-1}s^{-1}$), a pH-függése. A folytonos vonal a (27) egyenlet alapján történő illesztés eredményét mutatja. TMP: $[PMS]_0 = 3,2$ mM; $[TMP]_0 = 0,100$ mM; $I = 1,00$ M ($NaNO_3$); $[foszfát]_{tot} = 50,0$ mM; $T = 25,0$ °C. DMP: $[PMS]_0 = 1,7$ mM; $[DMP]_0 = 0,160$ mM; $I = 1,00$ M ($NaNO_3$); $[foszfát]_{tot} = 50,0$ mM; $T = 25,0$ °C.

A korábbi eredményekkel összhangban megállapítottuk, hogy 2 párhuzamos úton játszódik le a reakció. Mind a protonált (HL^+), mind a deprotonált (L) ligandum képes oxidációs reakcióban részt venni az oxidálószer HSO_5^- formájával. Egyértelműen bizonyítottuk, hogy a töltéssel rendelkező, protonált részecske nagyságrendekkel lassabb reakcióban vesz részt a deprotonált formához képest (a 9. ábrán a skála logaritmikus). Mindezek mellett fontos megjegyezni, hogy lúgos körülmények között az oxidálószer (oxon) deprotonálódása lejátszódik, ami általánosan jelentősen csökkenti a sebességi állandó értékét. [1, 2, 84] A reaktánsok sav-bázis tulajdonságait a következő egyenletek írják le:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{L}]}{[\text{HL}^+]} \quad (27)$$



$$K_a^{\text{HSO}_5^-} = \frac{[\text{SO}_5^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HSO}_5^-]} \quad (29)$$

A protonált és a deprotonált phen származékok (L) N-oxidációja a következő egyenletekkel adhatók meg.



Ezeket az egyenleteket felhasználva és feltételezve, hogy az oxon teljesen deprotonált formájával (SO_5^{2-}) lejátszódó reakciót elhanyagolható, a sebességi állandó pH-függése a következő összefüggéssel írható le:

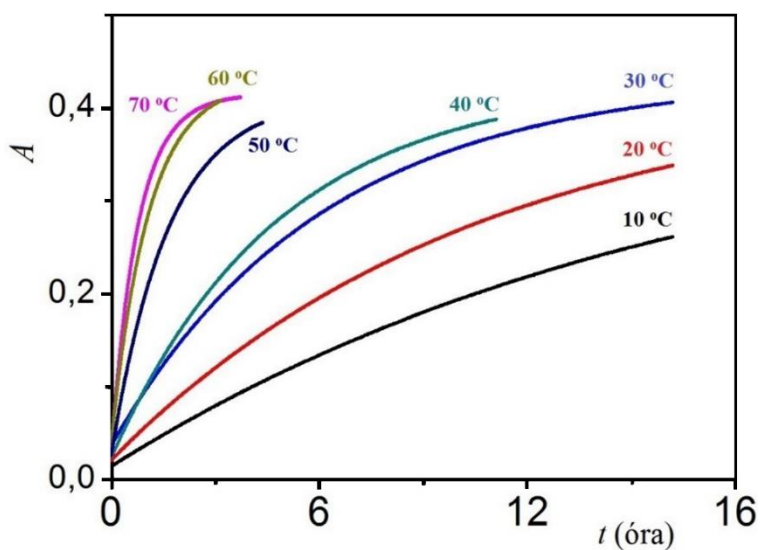
$$k = \frac{k_{\text{HL}}[\text{H}^+]^2 + k_{\text{L}}K_a[\text{H}^+]}{(K_a + [\text{H}^+])(K_a^{\text{HSO}_5^-} + [\text{H}^+])} \quad (32)$$

Az illesztéseket nem lineáris legkisebb négyzetek módszer segítségével végeztük. A (28) reakció sebességi állandóját savas közegben (1,0 M H_2SO_4) függetlenül meghatároztuk és a PMS $\text{p}K_a$ -jával együtt rögzített értékkel vettük figyelembe a számítások során. A k_{L} -t, valamint a dimetil- és a tetrametil-származék $\text{p}K_a$ értékeit illesztettük. A kapott savi disszociációs állandók kiváló egyezésben vannak az egyensúlyi vizsgálatok során kapott adatokkal (2. táblázat).

A kapott másodrendű sebességi állandókat a 3. táblázat foglalja össze. Általánosságban elmondható, hogy a protonált szubsztrátum mintegy három nagyságrenddel lassabban reagál az oxonnal a deprotonált formához képest.

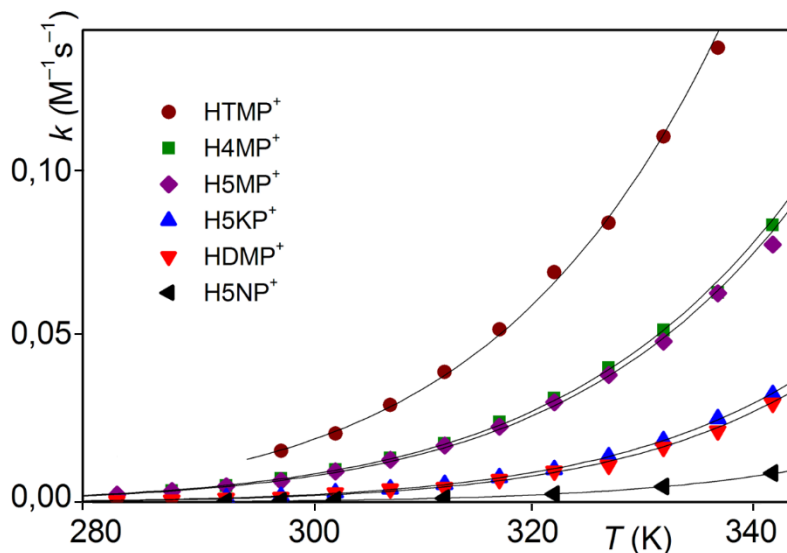
Nagy oxonfelesleg mellett (pszeudo-elsőrendű feltételeket alkalmazva) savas körülmények között (~ 1,0 M H_2SO_4) különböző hőmérsékleteken vizsgáltuk az egyes származékok N-oxidációjának kinetikáját. Egy ilyen mérésorozatot mutat be a 10. ábra, ahol a protonált HDMP^+ és az oxon között lejátszódó reakció kinetikai görbéi láthatók különböző hőmérsékleten. Az egyes kinetikai görbék hibahatáron belül

ugyanahhoz a végabszorbanciához tartanak, ami arra utal, hogy a hőmérséklet változtatásával új reakcióutak nem nyílnak a reakciórendszerben.



10. ábra: $HDMP^+$ és az oxon között lejátszódó reakció kinetikai görbéi különböző hőmérsékleteken. c_{DMP} : 0,214 mM, c_{PMS} : 33,2 mM, 1,014 M H_2SO_4

A kinetikai görbék illesztésével kapott pszeudo-elsőrendű sebességi állandókból számolt másodrendű sebességi állandó (k) hőmérsékletfüggését a 11. ábra mutatja be.



11. ábra: A sebességi állandók hőmérsékletfüggése a fenantrolin származékok és a PMS közötti reakciókban. 1,014 M H_2SO_4 . A pontok a mért adatokat jelölik, míg a folytonos vonal a (33) egyenlet alapján történt illesztés eredménye.

A sebességi állandók hőmérsékletfüggését az Eyring-Polányi egyenlettel illesztettük (33):

$$k = \frac{k_0 T}{h} e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)} e^{-\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)} \quad (33)$$

ahol a k a másodrendű sebességi állandó [$M^{-1}s^{-1}$], k_0 a Boltzmann-állandó ($1,38 \times 10^{23} \text{ JK}^{-1}$), T a hőmérséklet [K], h a Planck-állandó ($6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}$), az R az egyetemes gázállandó ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), a ΔS^\ddagger az aktiválási entrópia [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$] és a ΔH^\ddagger az aktiválási entalpia [Jmol^{-1}]. A DMP és a TMP esetében kevésbé savas oldatokban is tanulmányoztuk a reakció hőmérsékletfüggését és a szubsztrátum deprotonált formájával lejátszódó reakció sebességi állandó aktiválási paramétereit is meghatároztuk. Az illesztések eredményét a 3. táblázatban foglaltuk össze.

Az aszimmetrikus származékok esetében a két párhuzamos reakcióútra elvileg különböző aktiválási paraméterek jellemzőek, azonban a két N atom sajátosságai nem különböznek jelentősen, ezért ezek a paraméterek kísérletesen nem választhatók szét. Az aktiválási entrópiára minden esetben jelentős negatív értéket kaptunk. Ez jellemző az oxon oxigénatom-transzferrel lejátszódó oxidációs reakcióira, ezért

feltételezhető, hogy az itt tanulmányozott N-oxidációs reakciók is ezen mechanizmus szerint játszódnak le. [1, 2, 84, 127]

3. táblázat: A 1,10-fenantrolin származékok peroxomonoszulfát ionnal történő oxidációjára vonatkozó sebességi állandók (25,0 °C), és a hozzájuk tartozó aktiválási paraméterek.

Szubsztrátum	k_{HL} és k_L ($M^{-1} s^{-1}$), 25,0 °C-on	$\Delta S^\#$ [$Jmol^{-1}K^{-1}$]	$\Delta H^\#$ [$kJmol^{-1}$]
Hphen⁺	$4,1 \times 10^{-3a}$	-134 ^a	45,7 ^a
phen	3,1 ^a	-133 ^a	30,6 ^a
HDMP⁺	$(1,59 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	-121 ± 4	53 ± 1
DMP	$18,0 \pm 0,4$	-139 ± 3	$24,5 \pm 0,9$
HTMP⁺	$(1,50 \pm 0,03) \times 10^{-2}$	-134 ± 2	$43,4 \pm 0,7$
TMP	$10,1 \pm 0,8$	-105 ± 2	$36,1 \pm 0,7$
H5MP⁺	$(4,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	-137 ± 1	$44,4 \pm 0,4$
H4MP⁺	$(5,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	-136 ± 1	$45,0 \pm 0,4$
H5KP⁺	$(1,68 \pm 0,08) \times 10^{-3}$	-124 ± 2	$51,5 \pm 0,6$
H5NP⁺	$(0,43 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	-126 ± 1	$54,6 \pm 0,3$

^aA kutatócsoportunkban korábban közölt eredmények [84]

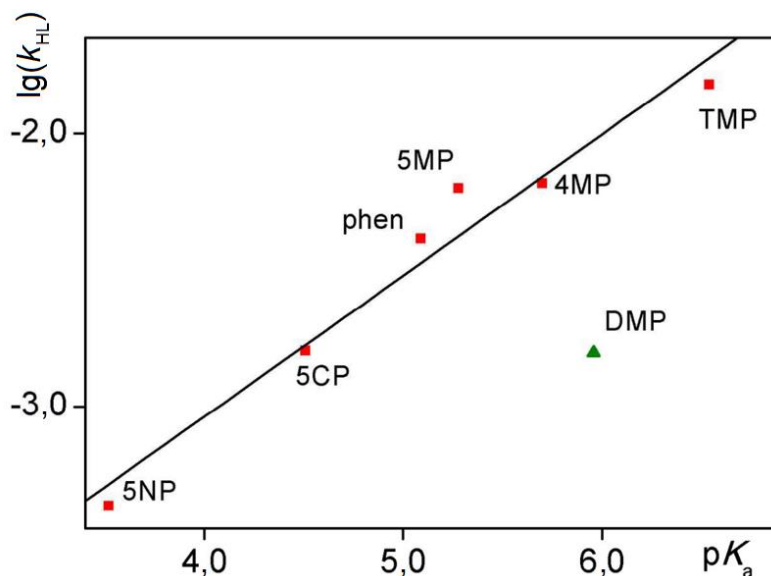
Az aszimmetrikus kiindulási anyagok esetében (4MP, 5MP, 5NP és 5KP) az N-oxidáció során képződő szerkezeti izomerek abban különböznek egymástól, hogy a funkciós csoporthoz közelebbi, vagy távolabbi nitrogén atomon következik be az oxidáció (1. séma), azaz a teljes folyamathoz két különböző k sebességi állandó társítható. Amint ez korábban részletezésre került, ezek a sebességi állandók egymástól függetlenül nem határozhatók meg, a 3. táblázatban a kétféle lehetséges N-oxid képződési állandójának az összegét adjuk meg. A termékarány alapján viszont becsülhető ezeknek a sebességi állandóknak az aránya. ¹H-NMR módszerrel kapott eredményeink alapján az 5MP, 5NP és 5KP esetében az izomerarány 1:1, ami arra utal, hogy a viszonylag távoli 5-ös pozícióban lévő szubsztituens azonos módon befolyásolja a két N atom reaktivitását. A 4MP esetében a képződő 4MPO és 7MPO aránya 3:1. Ez azzal értelmezhető, hogy a 4-es pozícióban lévő elektronküldő

metilcsoport nagyobb mértékben növeli a hozzá közelebbi N atom nukleofilcitasát, mint a távolabbiét.

Az $^1\text{H-NMR}$ spektrumok alapján megállapítható, hogy az aszimmetrikus származékokból képződő izomerek koncentrációaránya nem változik a 20 – 60 °C hőmérséklet-tartományban. Ez alátámasztja azt a feltételezést, hogy a két versengő reakcióút azonos mechanizmus szerint és azonos sebességmeghatározó lépésen keresztül játszódik le.

5.3. A 1,10-fenantrolin származékok bázicitása és reaktivitása közötti kapcsolat

Hammett, majd Taft munkássága nyomán elterjedten alkalmazzák a lineáris szabadenergia összefüggéseket (LFER) a szerves kémiában egy vegyületcsaládon belül a különböző sajátságok közötti korreláció feltárására és annak igazolására, hogy egy adott reakció típus azonos mechanizmus szerint játszódik-e le az egyes vegyületekkel. [132, 133] Esetünkben egy 1,10-fenantrolin-származék kivételével egyértelmű korrelációt találtunk a savi disszociációs állandó és az N-oxidáció sebességi állandója között (12 ábra). Ez arra utal, hogy ugyanazon kémiai sajátságok határozzák meg a szubsztrátumok bázicitását és reaktivitását. A pK_a -ban tapasztalt trend azt tükrözi, hogy az aromás N atom bázicitása hogyan változik a szubsztituensek elektronszívó és -küldő hatásában meglévő különbségek miatt. Minden bizonnyal az N atom elektronsűrűségének meghatározó szerepe van az elektrofil oxidálószerrel lejátszódó N-oxidációban, azaz az elektronszívó szubsztituensek gyorsítják, az elektronszívók pedig lassítják a reakciót. A DMP oxidációjára kapott sebességi állandó nagyjából egy nagyságrenddel kisebb, mint az LFER alapján várható érték. Ebben az esetben feltételezhető, hogy a reakciócentrumhoz közel lévő 2-es és 9-es helyzetű metilszubsztituensek szterikusan gátolják a reakció lejátszódását.



12. ábra: Az 1,10-fenantrolin-származékok és a HSO_5^- között lejátszódó *N*-oxidációs reakció sebességi állandójának (k_{HL}) logaritmusának a sav disszociációs állandó (pK_a) függvényében. $T = 25,0\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1,0\text{ M}$

5.4. A fenantrolin-mono-*N*-oxid és származékainak szintézise

Az előző fejezetekben tárgyalt kinetikai eredményeket használtuk fel ahhoz, hogy a fenantrolin-mono-*N*-oxidot és származékait preparatív léptékben is előállítsuk. A tapasztalatok és korábbi eredmények szerint a szubsztrátumnak mind a protonált, mind a deprotonált formája képes oxidációs reakcióba lépni az oxonnal. Ugyanakkor csak savas közegben biztosított az, hogy a primer termék, a mono-*N*-oxid, ne vegyen részt további oxidációs lépésekben. Emiatt minden egyes reakció során kénsavval ($c \approx 0,015\text{ M}$) biztosítottuk a megfelelő, savas körülményeket. Ez elősegítette a fenantrolin származékok oldódását és az *N*-oxidokban kialakuló intramolekuláris hidrogénhidas szerkezet miatt gátoltá vált a di-*N*-oxid képződése és annak további oxidációs reakciói. Mindezek tudatában az általános eljárás a phenO származékok előállítására a következő: A phen származékok oldódása még a savas körülmények és a melegítés mellett is körülbelül 15 percet vesz igénybe. Miután maradéktalanul feloldottuk a szilárd anyagot, a reakcióelegy minimális részletét injektáltuk a HPLC készülékbe, hogy vizsgáljuk az anyag tisztaságát és meghatározzuk annak retenció

idejét. Az így kapott kromatogramokon 1 csúcs volt azonosítható és ezt tekintettük referenciaként a kiindulási anyag kromatogramjának. Miután a kiindulási vegyületünk teljes mértékben feloldódott, számított mennyiségű ($\approx 1,1$ ekvivalens) oxidálószerrel adtuk a vizes oldathoz. Az oxon az összetett só és a KHSO_4 tartalma miatt, ha kismértékben is, de savanyítja a reakcióközeget. Kinetikai eredményeink azt mutatták, hogy ilyen körülmények között bármennyire növeljük a PMS mennyiségét (akár százszoros oxidálószer felesleg mellett is), csak egy termék lesz megfigyelhető. Minden esetben azt tapasztaltuk, hogy a kezdeti színtelen vagy halványsárga színű oldat egy igen élénk citromsárga színű oldattá változott. A reakciók előremenetelét kromatográfiai módszerrel követtük. Azt tekintettük a reakció végpontjának, amikor a kiindulási csúcs a kromatogramból teljes mértékben eltűnt és egy más retenció idejű csúcs pedig megjelent. Általánosan elmondható, hogy a kiindulási vegyület konverziója közel 99%-os volt. A feldolgozás során NaOH-oldatot adtuk a reakcióelegyhez. Olyan pH-értéket állítottunk be, hogy az a termék pK_a értéke felett legyen. Így a szintetizált vegyület deprotonálódott, ami segítette az extrakciós lépést. A reakcióelegyet kloroformmal extraháltuk, majd vízmentes nátrium-szulfát segítségével szárítottuk. A szerves fázist bepároltuk rotációs vákuumpumpa segítségével. A termékek tömegét és a számolt hozamot a 4. táblázatban foglaltuk össze. Fontos megjegyezni, hogy a szerkezeti izomerek esetében a két forma tömegének összegéből határoztuk meg a hozamot.

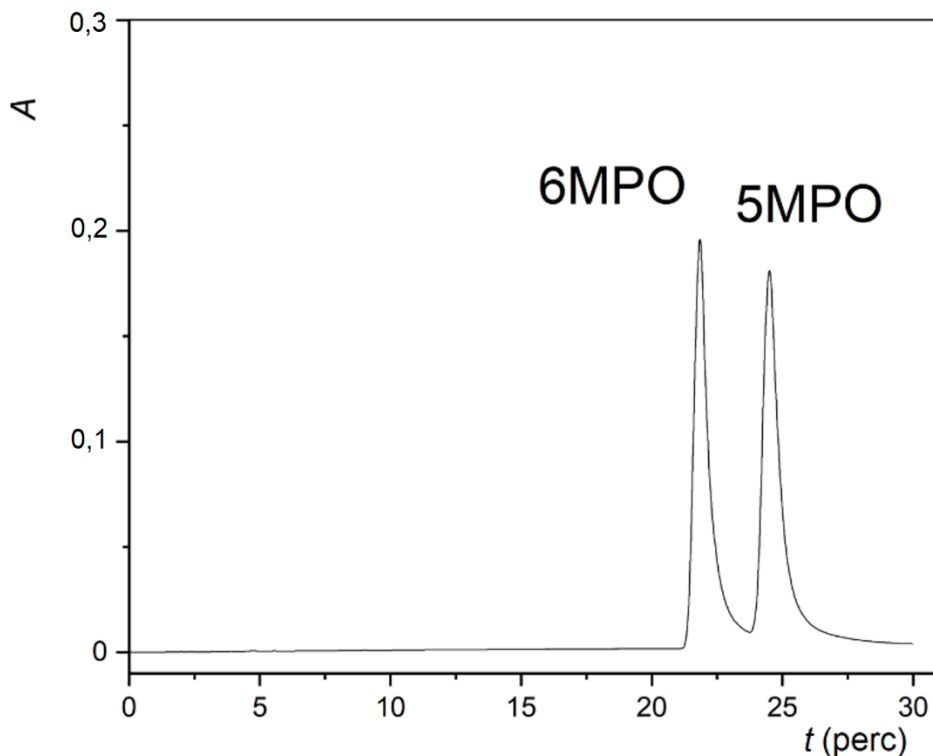
4. táblázat: Az előállított phen származékok hozama.

<i>N</i> -oxid	Hozam [%]
phenO	86,6
DMPO	91,2
TMPO	88,1
5MPO és 6MPO	79,5
5NPO és 6NPO	92,1
5KPO és 6KPO	87,2
4MPO és 7MPO	82,8

Minden szintetizált mono-*N*-oxid származékot különböző módszerrel azonosítottunk. Vizsgáltuk az 1 dimenziós ^1H NMR és ^{13}C NMR spektrumaikat és a 2 dimenziós ^1H - ^1H és ^1H - ^{13}C korrelációkat. Korábban már közölték a phenO [134] és DMPO [135] ^1H és ^{13}C NMR spektrumait, melyekkel jó egyezést mutatnak az általunk

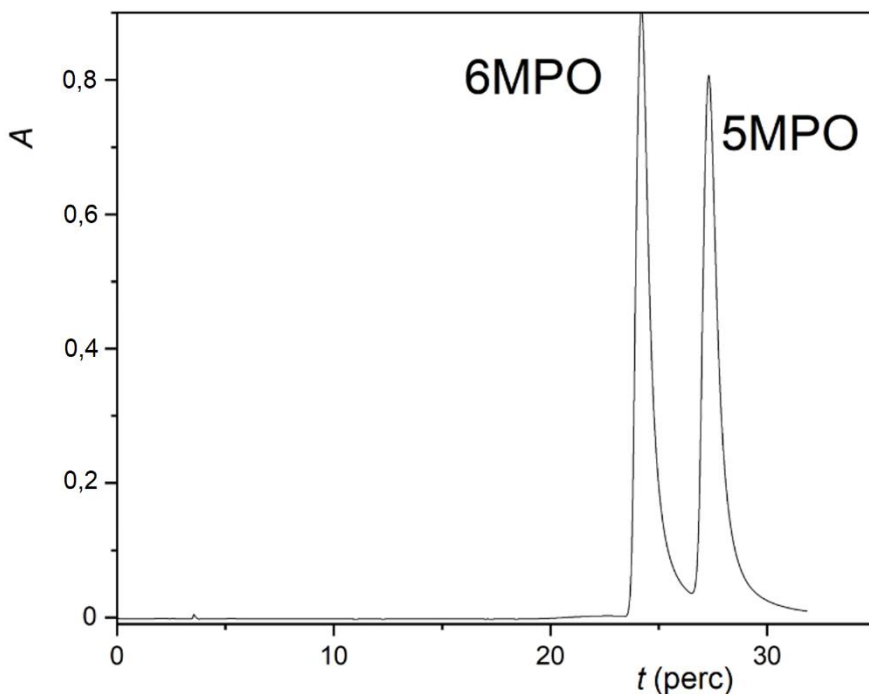
mért spektrumok. Ezen kívül alkalmaztunk még ESI-MS-t és analitikai HPLC módszereket a tisztaság vizsgálatára. Ahol sikerült egykristályt növeszteni az anyagainkból, ott szilárd fázisú röntgen vizsgálatokat is végeztünk.

A szerkezeti izomerek esetében a szintézist tekintve hasonló módon jártunk el az eddig leírtakkal. A kapott izomerelegyet külön-külön is izolálni és jellemezni kívántuk különböző spektroszkópai módszerekkel. Az izomerek szétválasztására analitikai HPLC módszert fejlesztettünk ki. Minden elválasztásnak az volt az alapja, hogy olyan körülményeket teremtsünk, ahol az egyik forma protonált, míg a másik deprotonált. Ennek eredményeként különbség van az egyes formák retenciós ideje között és lehetőség van az elválasztásukra. Ehhez az izomerelegy elválasztás nélkül meghatározott savi disszociációs állandóit használtuk fel (5.5. fejezet). Olyan körülményeket teremtettünk az elválasztás során, hogy az eluens pH-ja a két szerkezeti izomer pK_a értéke közé essen. A 4MPO és 7MPO, illetve a 6MPO és 5MPO esetében ehhez foszfátpuffert alkalmaztunk, a nitrocsoportot tartalmazó származék esetében az ecetsav/nátrium-acetát, míg a klórszármazék esetében a dinátrium-hidrogén-citrát/nátrium-citrát bizonyult alkalmasnak. A puffer pH-ját úgy állítottuk be, hogy a legjobb mértékű elválasztást kapjuk az alkalmazott kromatográfias körülmények között. A kidolgozott analitikai HPLC módszer hatékonyságát a 13. ábra illusztrálja az 5MPO és 6MPO esetében.



13. ábra: Az 5MPO és a 6MPO elválasztása analitikai HPLC módszer segítségével. Kolonna: Waters® C18(2) (180 mm × 250 mm; 0,25 μm); eluens: 10 V/V% ACN, 55 V/V% NaH₂PO₄ vizes oldata (5 mM) és 35 V/V% NaH₂PO₄ vizes oldata (5 mM); áramlási sebesség: 1 mL/perc.

Az analitikai HPLC módszerhez képest minimálisan más paramétereket alkalmaztunk preparatív körülmények között, mivel más típusú műszert és kolonnát használtunk, illetve a módszer jellegének megfelelően néhány paraméter is más volt (nagyobb kolonnaátmérő, nagyobb mennyiségű minta injektálása és nagyobb eluens áramlási sebesség). Az 5MPO és 6MPO preparatív szétválasztása során kapott kromatogramot a 14. ábra mutatja be.



14. ábra: Az 5MPO és a 6MPO elválasztása preparatív HPLC módszer segítségével. Oszlop: Luna® Prep C18(2) (100 Å, 250 mm × 21,2 mm; 5 µm; eluens: 10 V/V% ACN, 55 V/V% NaH₂PO₄ vizes oldata (5 mM) és 35 V/V% NaH₂PO₄ vizes oldata (5 mM); áramlási sebesség: 25 mL/perc.

Az elválasztott mintákat –108 °C-on fagyasztottuk, majd napokig liofilizáltuk. Az oldószermaradványok eltávolítása után a minták a szerkezeti izomert és az alkalmazott puffer sóját tartalmazták szilárd formában. A szilárd szennyező eltávolítására kloroformmal eldörzsöltük a mintákat, majd szűrtük és a kloroformos oldatot szárazra pároltuk. Az ily módon előállított és megtisztított *N*-oxidok szerkezetét spektroszkópiai módszerekkel igazoltuk.

5.5. Az 1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid származékok sav-bázis sajátosságai

Az *N*-oxidok p*K*_a-jának meghatározásához hasonló módszereket használtunk, mint a megfelelő kiindulási szubsztituált 1,10-fenantrolinok esetében. Ahol az oldhatóság lehetővé tette ott klasszikus pH-potenciometriás módszert alkalmaztunk.

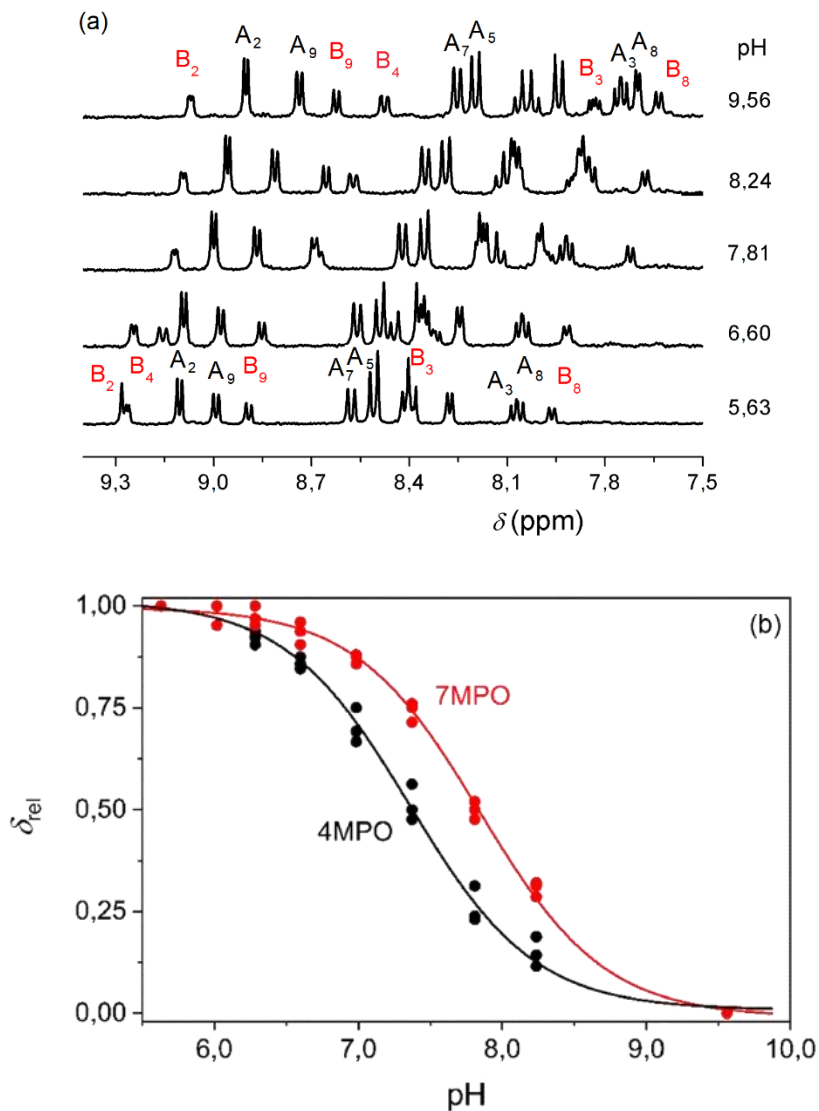
A TMPO és a DMPO oldhatósága ezt nem tette lehetővé, így ezek esetében klasszikus pH-potenciometriával kombinált UV-látható spektrofotometriát alkalmaztunk. (Az említett két módszert már a 5.1. fejezetben részletesen ismertettük).

Azokban az esetekben, amikor két szerkezeti izomer képződik, az említett módszerek egyike sem alkalmas a pK_a reakcióelegyből történő közvetlen meghatározására. A pH-potenciometriás titrálások során az izomerek deprotonálódási folyamatai nem válnak szét, illetve az UV-látható spektrumaik sem különböznek jelentős mértékben ahhoz, hogy a két átfedő folyamatot külön detektálhassuk. Elvileg az izomerek szétválasztása feloldja ezt a problémát, de amint az a megelőző fejezetben részletezésre került, az elválasztás kidolgozásához ismerni kell mindkét izomer pK_a -ját. Így az 5NPO-6NPO, 5KPO-6KPO, 4MPO-7MPO és 5MPO-6MPO szerkezeti izomerpárok esetében elválasztás nélküli módszer szükséges pK_a -k meghatározáshoz. Erre a pH-potenciometriával kombinált $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópia alkalmas.

A módszer azt használja ki, hogy az *N*-oxidok protonálódása a szabad (nem oxidált) nitrogén atomon történik meg, és az $^1\text{H-NMR}$ spektrum alapján megállapítható, hogy melyik jelcsoport melyik izomerhez rendelhető. A spektrumok pH-függése alapján a megfelelő pK_a -k akkor is jól becsülhetők, ha értékük közel áll egymáshoz. A módszer alkalmazására a 15. ábra mutat be példát, a többi izomerpárra vonatkozó $^1\text{H-NMR}$ titrálásokat pedig a Függelék 58-60. ábrái mutatják be. A mérések során az $^1\text{H-NMR}$ spektrumokat vízelnyomásos módszerrel vettük fel és vizsgáltuk az egyes izomerekre jellemző jelek relatív kémiai eltolódását a pH függvényében. Amint az a 15. b ábrán látható, a két izomer titrálási görbéje elkülönül, az inflexiós pontokhoz tartozó pH értékek közötti különbség nagyjából 0,5. Miután a két izomert szelektíven detektáljuk, ezek a görbék alkalmasak pK_a -k független meghatározására. A kísérleti adatokat a (34) egyenletet alapján a nemlineáris legkisebb négyzetek módszerét alkalmazva illesztettük.

$$\delta_{\text{pH}} = \frac{\delta_{\text{HA}}[\text{H}^+] + \delta_{\text{A}}K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (34)$$

, ahol δ_{pH} az adott pH-n mért kémiai eltolódás, δ_{HA} és δ_{A} a protonált, illetve deprotonált forma kémiai eltolódása, K_{a} a savi disszociációs állandó és $[\text{H}^+]$ a hidrogénion koncentrációja.



15. ábra: A 4MPO és 7MPO ¹H-NMR spektrumai különböző pH-n. A 4MPO-hoz rendelt csúcsok fekete, a 7MPO-hoz rendelt csúcsok pedig piros betűkkel vannak jelölve. (a). Az izomerekre jellemző csúcsok eltolódása a pH-függvényében. Az ábrázolt csúcsok: A2, A9 (4MPO); B2, B9 (7MPO). A folytonos vonal a (34) egyenlet alapján illesztett görbét jelöli. (B). $c_{\text{tot}} = 1,00 \text{ mM}$, $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ M (NaCl)}$

A számított savi disszociációs állandókat az 5. táblázat tartalmazza. Összességében megállapítható, hogy az alapvegyületekhez képest az *N*-oxidok pK_a -ja 1,5-2,5 egységgel nagyobb. Feltételezéseink szerint ez annak a következménye, hogy az *N*-oxidokban egy viszonylag stabil, belső hidrogén kötés kialakulására van lehetőség a parciálisan negatívan töltött O és a N atom között, ami stabilizálja a protonot. Lényegében ezzel a szerkezettel értelmezhető az is, hogy a protonált *N*-oxidok további reakcióban nem vesznek részt a PMS-sel. [41, 84]

5. táblázat: Az előállított *N*-oxidok különböző módszerekkel meghatározott savi disszociációs állandó értékei.

Szubsztrátum	pK_a	Szubsztrátum	pK_a
phenO	$7,10 \pm 0,02^a$		
DMPO	$8,83 \pm 0,02^b$		
TMPO	$9,03 \pm 0,03^b$		
5MPO	$7,40 \pm 0,02^c$	6MPO	$7,50 \pm 0,03^c$
4MPO	$7,36 \pm 0,03^c$	7MPO	$7,85 \pm 0,02^c$
5KPO	$6,40 \pm 0,02^c$	6KPO	$6,14 \pm 0,03^c$
5NPO	$5,41 \pm 0,04^c$	6NPO	$5,27 \pm 0,03^c$

^a Klasszikus pH-potenciometria, $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1,00 \text{ M (NaNO}_3\text{)}$.

^b pH-potenciometriával kombinált UV-látható spektrofotometria. $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1,00 \text{ M (NaCl)}$.

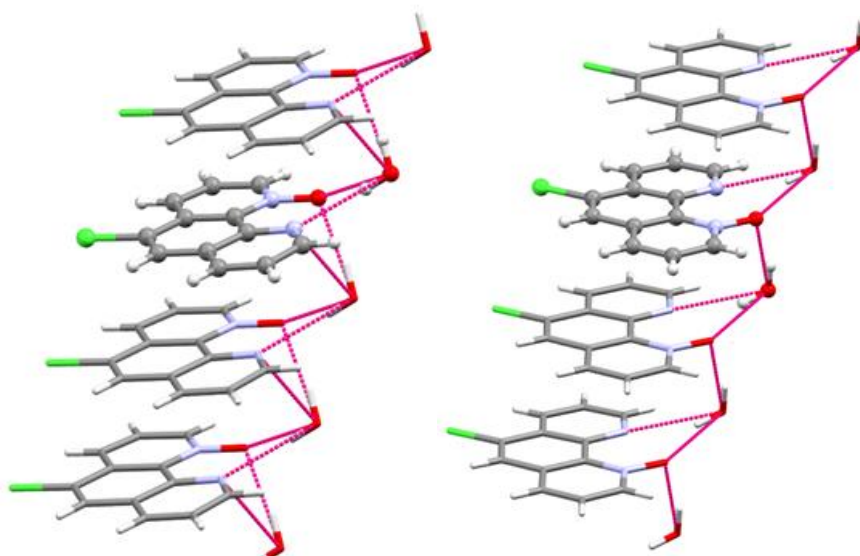
^c ¹H NMR titrálás. $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ M (NaCl)}$.

5.6. A fenantrolin-mono-*N*-oxidok röntgendiffrakciós vizsgálata

A röntgendiffrakciós vizsgálatainkhoz, a szintetizált mono-*N*-oxid származékokat használtuk fel. A szilárd mintákat feloldottuk különböző szerves oldószerekben (ritkán vizet vagy lúgot is hozzáadtunk a mintához), esetenként hexánt rétegeztünk az oldatra és $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ -on tárolva próbáltunk egykristály röntgendiffrakcióra alkalmas kristályokat növeszteni. Három esetben több hét elteltével röntgendiffrakciós vizsgálatra alkalmas kristályokat kaptunk.

Az irodalomban már ismert volt az 4,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid [136] és a 2,9-dimetil származék [135] molekulaszervezete. Sikeresen izoláltuk a 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxidot (2 TMPO $4\text{H}_2\text{O}$), az 5-klór-1,10-

fenantrolin-mono-*N*-oxidot (5KPO H₂O) és a 6-klór-1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxidot (6KPO H₂O) és meghatároztuk a szerkezetüket, amik a Függelék 61 – 71 ábráin láthatóak. A metanolos oldatból kinyert 5KPO H₂O és 6KPO H₂O izomerek monoklin *P*/21/*c* tércsoportba sorolhatók, szerkezetük a 16. ábrán látható, illetve a legfontosabb kötéstávolságokat a 6. táblázatban foglaltuk össze. További röntgendiffrakciós adatok a Függelék 1 - 10 táblázatában találhatóak. A 5KPO H₂O esetében a nitrogén és az oxigén közötti kötéstávolság 1,294(4) Å, míg a 6KPO H₂O-ban az ugyanezen atomok közötti kötéshossz 1,306(2) Å. Ez igen jó egyezést mutat az irodalomban közölt N-O kötéstávolságokkal. [135, 136] A két izomerpár 15 atomja a gyűrű síkjában helyezkedik el, vagyis az oxidációs reakció nem torzította el a kondenzált aromás gyűrűk planáris szerkezetét. Két szomszédos molekula síkja 3,494 Å, illetve 3,392 Å távolságban vannak egymástól. A 16. ábrából kitűnik, hogy egy vízmolekula két *N*-oxid alegységet stabilizál hidrogénkötésen keresztül.



16. ábra: Az 5KPO H₂O (balra) és 6KPO H₂O (jobbra) térbeli elrendeződése. Az aszimmetria egységek pálcika és golyó ábrázolással is feltüntetésre kerültek.

A 6KPO esetében a kloroform lassú bepárlását követően nem monoklin *P*/21/*c* tércsoportú szerkezet, hanem ortorombos *Pbca* tércsoportú kristályt sikerült izolálni. Ahogyan az várható volt a 6KPO és a 6KPO H₂O molekulaszervezete nagyon hasonló, bár a 6KPO-ban a nitrogén – oxigén kötéstávolság valamennyivel kisebb.

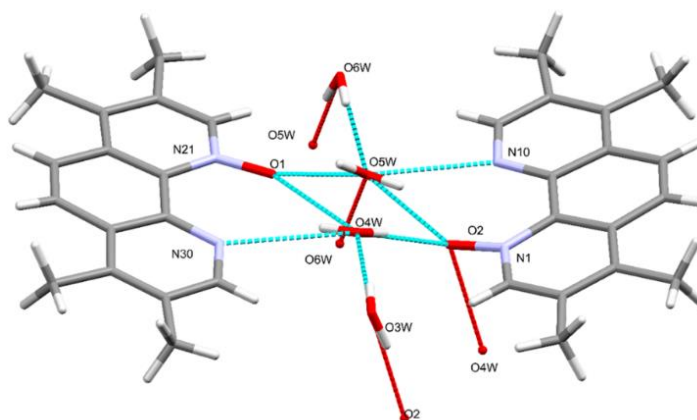
6. táblázat: A legfontosabb kötéstávolságok az 5KPO H₂O, 6KPO H₂O and 6KPO esetében (Å-ben kifejezve).

	5KPO H ₂ O	6KPO H ₂ O	6KPO	DMPO ^a	4,10phenO ^b
N₁-O₁	1,30 ± 0,04	1,31 ± 0,02	1,28 ± 0,03	1,28	1,32
C-Cl	1,74 ± 0,04	1,75 ± 0,02	1,74 ± 0,02	-	-
O₁-O₂W	2,87 ± 0,04	2,86 ± 0,02	-	2,75	2,82
N-O₂W	3,01 ± 0,05	2,98 ± 0,03	-	3,48	2,84
plate-plate	3,49	3,39		6,67	3,36

a: Hiv.: [135]

b: 4,10phenO: 4,10-phenanthroline-4-*N*-oxide, Hiv.: [136]

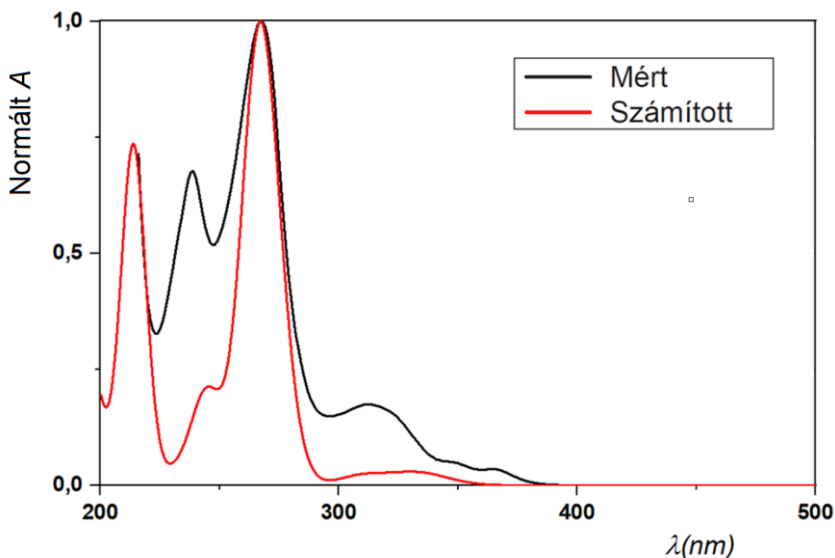
A TMPO esetében a metanolos oldat lassú bepárlásával sikerült egykristályt izolálni, a kristályok minősége ugyanakkor nem volt teljes mértékben megfelelő a röntgendiffrakciós vizsgálathoz, így azokból kötéstávolság és kötésszög értékeket nem tudtuk meghatározni ($R_1 = 9,81\%$ míg $wR_2 = 30,92\%$). A TMPO triklin kristályrendszerben $\bar{P}1$ tércsoporttal kristályosodott, ahogyan az irodalomban már közölt a 2,9-dimetil származék is. [135] Az elemi cellában 2 mono-*N*-oxid molekula található, melyet négy vízmolekula stabilizál. A térbeli elrendeződésből látszik, hogy a négy vízmolekula oldószer-csatornát alakít ki, és az erős hidrogénkötések alakítják ki a réteges szerkezetet. Ezt a 17. ábrán figyelhetjük meg.



17. ábra: A TMPO és a víz közötti kölcsönhatás a $2 \times \text{TMPO} \times 4\text{H}_2\text{O}$ -ban.

5.7. A fenantrolin-mono-*N*-oxid származékok számított UV-látható spektrumai.

Az újonnan szintetizált mono-*N*-oxid származékoknak felvettük az UV-látható spektrumait. Annak érdekében, hogy az *N*-oxidok elektronátmeneteit, illetve a számításokkal meghatározott abszorpciós spektrumait modellezzük, DFT és TD-DFT számításokat végeztünk. Erre a célra különböző funkcionálokat alkalmaztunk (BH&HLYP, BLYP, CAM-B3LYP, HSE06, M06, M06-2X, THCTH, TPSS, TPSSH és a wB97xD). A számított és a mért adatok között a legnagyobb fokú egyezést (10 %-os eltéréssel) a TPSSH funkcionállal kombinált tripla- ζ *def2-TZVP* báziskészlet eredményezte. Erre egy példa látható a 18. ábrán, ahol a phenO számolt és mért abszorpciós spektruma látható. A többi származék esetében a mért és számított UV-látható spektrumokat a Függelék 72 - 79. ábrái mutatják be és a hozzájuk tartozó adatokat a Függelék 11 - 22. táblázatai tartalmazzák.



18. ábra: Az 1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid mért (fekete) és a számolt (piros) UV-látható spektrumai. A számításokat a TD-DFT/TPSSH/ *def2-TZVP* báziskészletet felhasználva végeztük. Az oldószer vízmolekulák hatását a PCM modell segítségével vettük figyelembe.

Minden spektrumon megfigyelhetünk három vagy négy abszorpciós sávot 200 - 400 nm hullámhossz tartományban. A spektrumok maximumot mutatnak 260 -

280 nm értékek között. A számolt és mért spektrumok intenzitásai között sok esetben jelentős eltérés figyelhető meg, azonban ennek kisebb jelentősége van ilyen számítási eljárások mellett. Az összehasonlításaink alapját a mért és számított elnyelési maximumok jelenti. A legintenzívebb rezgés 260-280 nm között jelentkezik, amelyek két átmenet szuperpozíciójaként adódnak. Ezek a betöltött, π_{arom} jellegű kombinált MO-k gerjesztéséhez rendelhetők. Általánosan megállapítható, hogy a legnagyobb intenzitású átmenet abszorpciós maximumának helyzetére sem az elektronküldő, sem az elektronszívó csoportok nincsenek nagymértékű hatással. Ez azt támasztja alá, hogy a gerjesztés az aromás jelleget hordozó MO-khoz kapcsolódik.

5.8. A phenO, DMPO és TMPO réz(II)-, nikkel(II)- és cink(II)-ionokkal alkotott komplexei.

Az 1,10-fenantrolin-mono-*N*-oxid származékok koordinációs kémiai sajátosságairól az irodalomban csak kevés információ áll rendelkezésre, ezért célunk volt a phenO, DMPO és TMPO ligandumok átmenetifém ionokkal alkotott komplexeinek vizsgálata egyensúlyi és spektroszkópiai módszerekkel. Elsőként a phenO réz(II)-, nikkel(II)-, és cink(II)ionokkal alkotott komplexeit vizsgáltuk pH-potenciometria segítségével. A réz(II) esetében ESR módszert is alkalmaztunk. Minden esetben 1:1, 1:2 és 1:3 fémion:ligandum koncentrációarányánál dolgoztunk. Az egyes rendszerekben képződő komplexek összetételét és stabilitási állandóját a 7. táblázat foglalja össze. Összehasonlításként az 1,10-fenantrolin komplexeinek stabilitási állandóit is feltüntettük. A komplexképződési reakciókkal és a koordinációs kémiai sajátosságokkal kapcsolatos részletes eredményeket a következő fejezetben tárgyaljuk.

7. táblázat: Az *phenO* és *phen* réz(II)-, nikkel(II)- és cink(II)-ionokkal képzett komplexeinek pH-potenciometriával meghatározott stabilitási állandói. ($\log\beta_{pqr}$).^a $T = 25,0$ °C, $I = 0,2$ M (KCl).

$\log\beta_{pqr}$ ^a	phenO				phen^d	
	Cu(II)	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cu(II)	Ni(II)
ML	6,28 ± 0,04	6,61 ± 0,02 ^c	5,0 ± 0,01	3,43 ± 0,01	9,20	8,65
ML(OH)				-5,06 ± 0,01	2,07	
ML(OH)₂					-5,21	
ML₂	12,98 ± 0,06	13,13 ± 0,02 ^c	9,9 ± 0,01	6,49 ± 0,02	15,90	16,70
ML₂(OH)	1,98 ± 0,08	1,98 ± 0,02 ^c				
ML₂(OH)₂					10,61	
M₂L₄(OH)₂	7,8 ± 0,03	8,4 ± 0,01				
ML₃					17,95	24,25
logK₁/K₂^b	-0,4		0,1	0,37	2,50	0,60

^aA 3σ standard deviáció ± értéként van feltüntetve.

^b $\log K_1/K_2 = 2 \times \log\beta(\text{ML}) - \log\beta(\text{ML}_2)$

^cA réz(II) – phenO rendszerben képződő részecskék ESR segítségével meghatározott stabilitási állandói

^dHiv : [143], [144], [145].

5.8.1. A réz(II) – phenO rendszer

A pH-potenciometriás titrálásokat a teljes pH tartományban el tudtuk végezni 1:2 és 1:3 fémion - ligandum koncentrációarány mellett, ugyanakkor 1:1 aránynál pH = 5 fölött csapadékkiválást tapasztaltunk. A titrálási görbék illesztése során a réz(II)-ionokkal mono-, bisz- és vegyes hidroxo-komplexek képződését vettük figyelembe. Eredetileg a CuL₃²⁺ összetételű komplex képződését is feltételeztük, azonban a pH-potenciometriával kombinált UV-látható spektroszkópiái, valamint és az ESR spektroszkópiái vizsgálatok egyértelműen kizárták ennek az összetételű részecskének a képződését.

A pH-potenciometriás titrálási görbék illesztése alapján kapott eredmények szerint $\log K_1/K_2 = -0,42$ a réz(II)/phenO rendszer esetében, ami arra utal, hogy az CuL_2^{2+} összetételű komplex képződése preferált. Ennek az a következménye, hogy a ligandumot és fémiont 1:1 koncentrációarányban tartalmazó oldatban a fémion egy része szabad formában van jelen, ami a pH növelésével hidroxid csapadékot képez.

Nagyobb ligandumfelesleg mellett már savas körülmények között kialakul az CuL^{2+} összetételű komplex, amit az abszorpciós maximum nagymértékű eltolódása is igazol (Függelék 80. ábra). A komplexben (N, O) koordináció valósul meg, ezáltal hattagú kelátgyűrű képződik. A monokomplex stabilitása három nagyságrenddel kisebb, mint a réz(II) – phen rendszerben képződő CuL^{2+} részecske stabilitása (7. táblázat). A nagyobb kelátgyűrű kialakulásának stabilitáscsökkentő hatását nem tudja kompenzálni, hogy a phenO lényegesen nagyobb bázicitású, mint a phen.

A pH növelésével a fémion koordinációs szférájába belép a második ligandum is és a CuL_2^{2+} komplex képződésével jelentős átfedésben van a CuL_2^{2+} komplex kialakulása. Ez utóbbi komplex széles pH-tartományban a domináns részecske. Érdekes módon a második phen, illetve phenO azonos erősséggel kötődik a megfelelő monokomplexhez, $\lg K_2 = 6,70$, ami arra utal, hogy a biszkomplex képződése során kisebb jelentősége van annak, hogy a phenO hattagú kelátgyűrűt képez. Semleges – enyhén lúgos körülmények között a biszkomplex kizárólagos jelenlétét tömegspektrometriás módszerrel is igazoltuk. A $(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{CuCl})^+$ részecske HRMS spektrumában talált m/z érték: 490,0249 (Függelék 81. ábra) kiváló egyezésben van az elméletileg várt m/z = 490,0252 értékkel.

Lúgos pH-tartományban (pH > 10) a fémionhoz koordinálódó vízmolekula deprotonálódik és vegyes hidroxokomplex képződik. A pH-potenciometriás titrálási adatok alapján a komplex sztöichiometriája 1 : 2 : 1 a $\text{Cu}^{2+} - \text{L} - \text{OH}^-$ -ra nézve, de nem dönthető el, hogy monomer, vagy dimer részecskéről van-e szó. Ugyanakkor az UV-látható spektrumok lúgos közegben jelentős változást nem mutatnak, így azt feltételezzük, hogy a két fenantrolin-mono-N-oxid koordinációs módja számottevő mértékben nem változik.

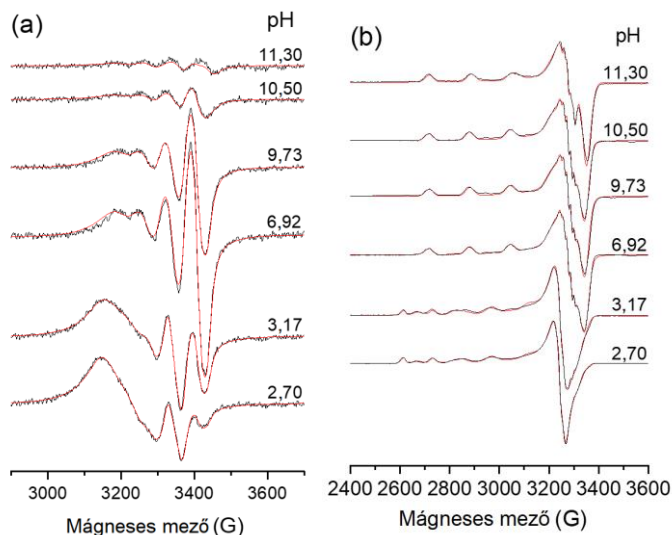
A réz(II) – phenO rendszerben képződő komplexeket elektronspin-rezonancia spektroszkópia (ESR) módszerrel is tanulmányoztuk. Ezek a mérések lehetővé tették

további részletek feltárását. A szobahőmérsékleten és fagyasztott mintákban felvett ESR spektrumok pH-függését a 19. ábra mutatja be. Az egyes komplexek anizotróp és izotróp spektrumai pedig a 20. ábrán láthatók. A spektrumokat az egyes komponensspektrumok móltörttel súlyozott összegeként illesztettük, és a komponensek ESR paramétereit a 8. táblázatban foglaltuk össze.

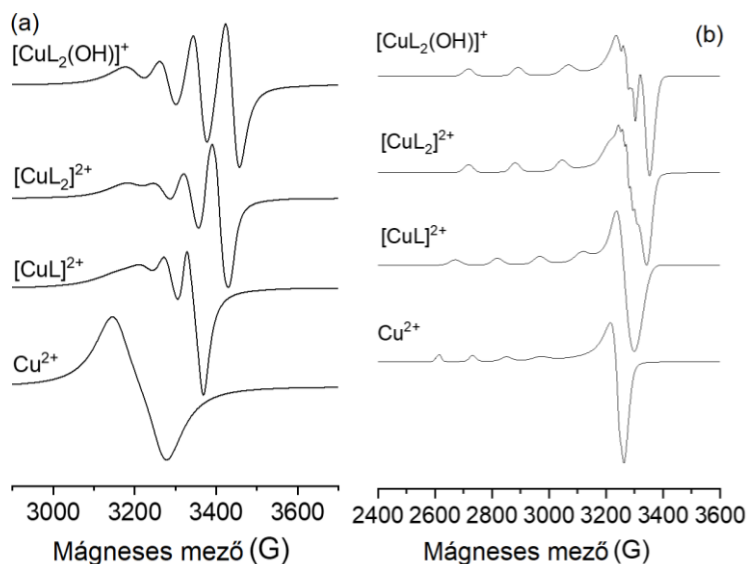
8. táblázat: A réz(II) phenO-val alkotott komplexeinek anizotróp és izotróp ESR paraméterei.

Komplex	Izotróp paraméterek ^a			Anizotróp paraméterek ^b			Számolt izotróp param. $g_{0,calc.}^a$
	g_0	$A_0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$a_0^{N1}/a_0^{N2} \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	g_x, g_y, g_z	$A_x, A_y, A_z \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$\frac{a_x^{N1}, a_y^{N1}, a_z^{N1}}{a_x^{N2}, a_y^{N2}, a_z^{N2}} \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	
Cu^{2+}_{aq}	2,195	31,2		2,080; 2,080; 2,415	11,3; 11,3; 131,1	-	2,192
[CuL]	2,156	51,5	13,6	2,060; 2,060; 2,330	5,7; 5,7; 157,7	9,6; 9,6; 8,7	2,150
[CuL ₂]	2,129	64,1	11,3 11,3	2,044; 2,061; 2,275	19,4; 2,8; 170,2	5,7; 13,3; 10,4 11,1; 12,9; 9,1	2,127
[CuL ₂ (OH)]	2,120	75,2	6,9 6,9	2,045; 2,057; 2,263	22,5; 19,9; 180,7	9,6; 5,8; 6,3 9,8; 13,5; 6,3	2,121

^aAz anizotróp g tenzor alapján számított érték, az alábbi egyenletnek megfelelően: $g_{0,calc} = (g_x + g_y + g_z)/3$.



19. ábra: A réz(II) – phenO rendszerben 1:2 fémion/ligandum koncentrációaránynál szobahőmérsékleten (a) és fagyasztott mintában (77 K) (b) felvett spektrumok pH-függése. Az illesztett komponensspektrumok móltörttel súlyozott összegét piros vonal mutatja. $c_{phenO} = 2,00 \text{ mM}$.



20. ábra: A réz(II) – phenO rendszer komponenseinek számolt anizotróp (a) és izotróp (b) ESR spektrumai.

Az adatok alapján megállapíthatjuk, hogy az ESR eredmények alátámasztják a pH-potenciometriás és UV-látható spektroszkópai mérések során feltételezett részecskék képződését, továbbá az egyes komponensek g_0 értéke nagyon jó egyezésben van a 77 K-n meghatározott anizotróp g tenzorból származó $g_{0,calc}$ számított értékkel. Következésképpen a fagyasztás jelentős mértékben nem változtatja meg a komplexek szerkezeti sajátosságait, a fagyasztott és szobahőmérsékletű mintákkal felvett spektrumok azonos komponensekkel írhatók le.

Savas tartományban (pH = 2,70 – 3,17) a g és az A nagymértékű változása a pH növelésével (a g csökken, míg az A növekszik) jelzi, hogy a szabad réz(II)-ion mellett megjelenik egy új részecske, a CuL^{2+} komplex, amelynek ESR spektruma egy nitrogén atom koordinációját támasztja alá. A pH további növelésével CuL_2^{2+} összetételű részecske képződik, amelyben már két nitrogén atom koordinálódik a központi fémionhoz. Az A értékek arra utalnak, hogy a donatoratomok a réz(II)ionok ekvatoriális síkjában helyezkednek el.

A pH további növelésével (pH = 10,50-11,30) az ESR spektrum drasztikusan megváltozik. A jel intenzitásában nagymértékű csökkenés figyelhető meg, ami azt mutatja, hogy a mintában lévő paramágneses részecskék koncentrációja lecsökken. Ez azzal magyarázható, hogy az oldatfázisban dimer részecskék képződnek és bennük, a két fémközpont közel kerül egymáshoz. Ez azt eredményezi, hogy a két fémcentrum között spinkicserélődés vagy antiferromágneses csatolás következik be, lényegében egy diamágneses sajátosságú (ESR inaktív) dimer képződik. Feltételezésünk szerint a dimerben a két réz(II) centrumot két hidroxido-híd köti össze, amik a fémionok ekvatoriális síkjában vannak. Az így kialakult részecske sztöchiometriája a $Cu_2L_4(OH)_2^{2+}$ -ként adható meg. A spektrumok alapján még egy monomer, vegyes hidroxó részecske képződése is feltételezhető, aminek a 8. táblázatban feltüntetett paraméterei csak minimálisan térnek el az CuL_2^{2+} komplex ESR paramétereitől.

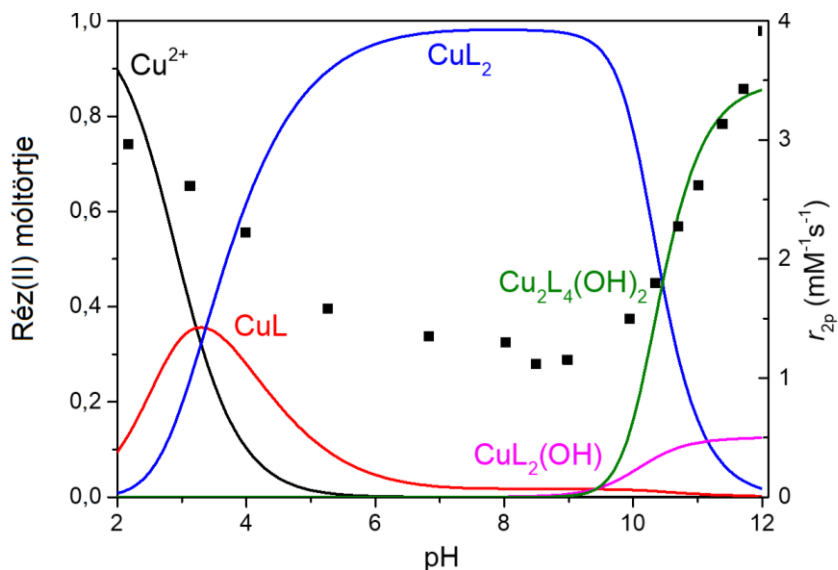
A szobahőmérsékletű (izotróp) ESR spektrumok dupla integrálja arányos a réz(II)ionok koncentrációjával, így meg tudtuk becsülni az egyes részecskék stabilitási állandóit (7. táblázat). A mono- és biszkomplekre kapott egyensúlyi

állandók jó egyezésben vannak a pH-potenciometriás adatok illesztésével kapott értékekkel.

A $\text{CuL}_2(\text{OH})^+$ és a $\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{OH})_2^{2+}$ részecskék stabilitási állandóinak egyidejű meghatározása pH-potenciometria segítségével nem lehetséges, mert képződésük során a CuL_2^{2+} -re vonatkoztatott lúgfogyás megegyezik. Ugyanakkor a dimerizáció egyensúlyi állandójának a meghatározása ESR spektroszkópia segítségével lehetséges, hiszen a paramágneses komplexek egyensúlyi koncentrációját szelektíven meg tudjuk határozni. Így a paramágneses komplexek koncentrációja és a fémion teljes koncentrációjának ismeretében a dimer egyensúlyi koncentrációja számítható. A dimerizációs állandó, K_D , a 33 összefüggéssel adható meg

$$\log K_D = \log \beta [\text{Cu}_2(\text{phenO})_4(\text{OH})_2] - 2 \times \log \beta [\text{Cu}(\text{phenO})_2(\text{OH})] \quad (33)$$

A $\log K_D$ becült értéke 4,4-nek adódott, ami arra utal, hogy a dimer hidroxó részecske képződése jóval kedvezményezettebb, mint a monoméré. Az adatok végső illesztése során a $\text{CuL}_2(\text{OH})^+$ komplexet rögzített, az ESR módszerrel meghatározott bruttó stabilitási állandóval vettük figyelembe. A réz(II) – phenO rendszer koncentráció-eloszlási diagramja a pH-függvényében a 21. ábrán látható.



21. ábra: A réz(II) – 1,10-fenantrolin-mono-N-oxid rendszer koncentrációeloszlása a pH-függvényében kombinált pH-potenciometriás és ESR mérések alapján 1 : 2 koncentráció-aránynál a pH függő T_2 relaxitás (■). $c_{phenO} = 3,00 \text{ mM}$, $I = 0,2 \text{ M (KCl)}$, $T = 25,0 \text{ °C}$.

A paramágneses réz(II)-ion és komplexei koordinált vízmolekula és a víz fő tömege közötti vízcseré miatt a víz ¹H NMR jelének jelentős sávszélesedését okozhatják. A Jahn – Teller hatás miatt a réz(II)-komplexeire a torzult oktaéderez szerkezet jellemző és a koordinált vízmolekulák ekvatoriális és axiális pozícióban fordulhatnak elő. Az axiális vízmolekula rendkívül gyors, diffúziókontrollált csere folyamatban vesz részt az oldószerrel. A paramágneses centrum relaxitást növelő hatása ugyan csak az ekvatoriális síkban lévő víz-protonokon jelentkezik, de a komplex gyors Jahn – Teller inverziója miatt a kétféle pozícióban lévő vízmolekula gyorsan kicserélődik és ezért a hatás a mért vízjelben is tapasztalható. A T_2 relaxitás alapján következtetések vonhatók le a komplexben lévő vízmolekulák számáról és pozíciójáról.

Az egyensúlyi modell alapján az egyes részecskék moláris relaxitását egy túldefiniált lineáris egyenletrendszer megoldásával határoztuk meg, az eredményeket a 9. táblázatban foglaltuk össze.

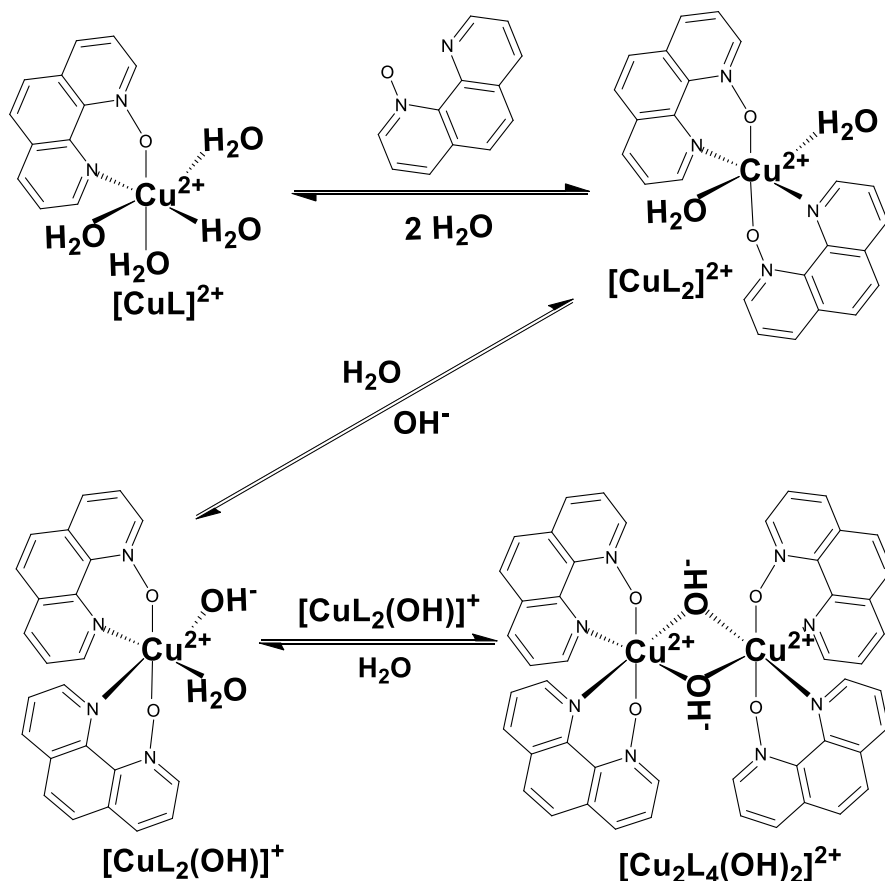
Savas körülmények között a szabad fémion van döntő mennyiségben jelen, amihez négy ekvatoriális vízmolekula koordinálódik, és a relaxivitás ekkor a legnagyobb (21 ábra). A biszkomplex képződésével párhuzamosan a relaxivitás csökken, de akkor sem válik nullává, amikor lényegében csak CuL_2^{2+} van az oldatban (pH = 6,0 – 8,5). Ez azzal értelmezhető, hogy a koordinációs szférában jelenlévő vízmolekulákat a ligandum részben kiszorítja, de marad olyan, a fémionhoz erősen koordinálódó vízmolekula, ami az oldószerrel cserefolyamatban vesz részt. Az ezen feltételnek megfelelő geometriák közül az ESR paraméterek alapján a trigonális bipiramis kizárható. Mindezek alapján feltételezhető, hogy a biszkomplex vagy cisz-oktaéderez, vagy négyzetes piramisos szerkezetű.

A lúgos tartományban a pH növelésével a relaxivitás jelentősen növekszik, ami a $\text{CuL}_2(\text{OH})^+$ komplex képződésével és a hidroxido csoport oldószerrel történő protoncseréjének relaxációs hatásával értelmezhető. Ezek a tapasztalatok megegyeznek a korábban a réz(II) – 2,2'-bipiridin (bipy) rendszerben kapott eredményekkel (9. táblázat).[141]

9. táblázat: A réz(II) - phenO és - bipy rendszerekben képződő komplexek relaxivitása.

Komplex	PhenO		2,2'-bipiridin (bipy) [141]	
	$\log\beta_{pqr}$	$r_{2p} (M^{-1}s^{-1})$	$\log\beta_{pqr}$	$r_{2p} (M^{-1}s^{-1})$
CuL_2	12,98	$(3,4 \pm 0,4) \times 10^2$	14,96	$6,8 \times 10^2$
CuL^{2+}			9,06	$3,6 \times 10^3$
$\text{CuL}(\text{OH})_2$			-9,10	$1,8 \times 10^4$
$\text{CuL}_2(\text{OH})$	1,98	$(1,67 \pm 0,07) \times 10^4$	5,38	$3,7 \times 10^3$
$\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{OH})_2$	8,4			

Mindezen eredmények alapján a pH-potenciometria, ESR és relaxometriás mérések kombinált felhasználásával a 2. sémán feltüntetett egyensúlyi reakciók játszódhatnak le a pH-függvényében a réz(II) – phenO rendszerben.



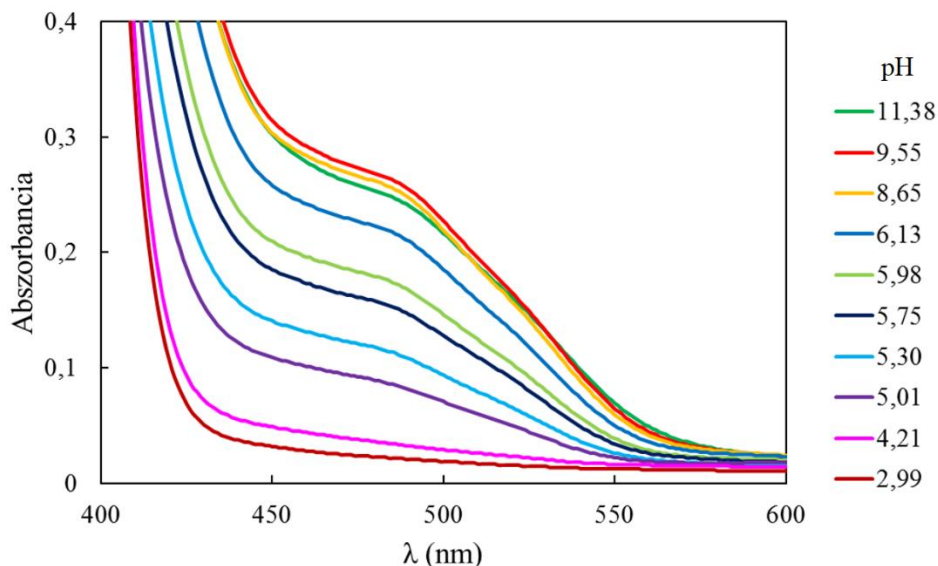
2. séma: Az 1,10-fenantrolin-mono-N-oxid és a réz(II) rendszerben lejátszódó komplexképződési reakciók

5.8.2. A Ni(II) – phenO rendszer

A réz(II) – phenO rendszerhez hasonlóan itt is pH-potenciometriás vizsgálatokat végeztünk először. A nikkel(II)iont tartalmazó minták esetében 1:1 koncentrációarányánál a monokomplex képződése igazolható, de itt is csapadékképződést tapasztaltunk pH = 5,0 felett. Nagyobb ligandumfelesleg mellett igazoltuk a biszkomplex képződését is. Az egyensúlyi állandókat a 7. táblázat foglalja össze. Ebben a rendszerben a $\log K_1/K_2$ értéke közel nulla, ami a statisztikai megfontolásokat is figyelembe véve arra utal, hogy a biszkomplex képződése valamivel kedvezményezettebb a monokomplexhez képest.

A biszkomplexben a phenO koordinációja $2 \times (\text{N}, \text{O})$ kötésen keresztül jön létre, a komplex síknégyszetes geometriájú. Ezt a pH-függő UV-látható spektrumok

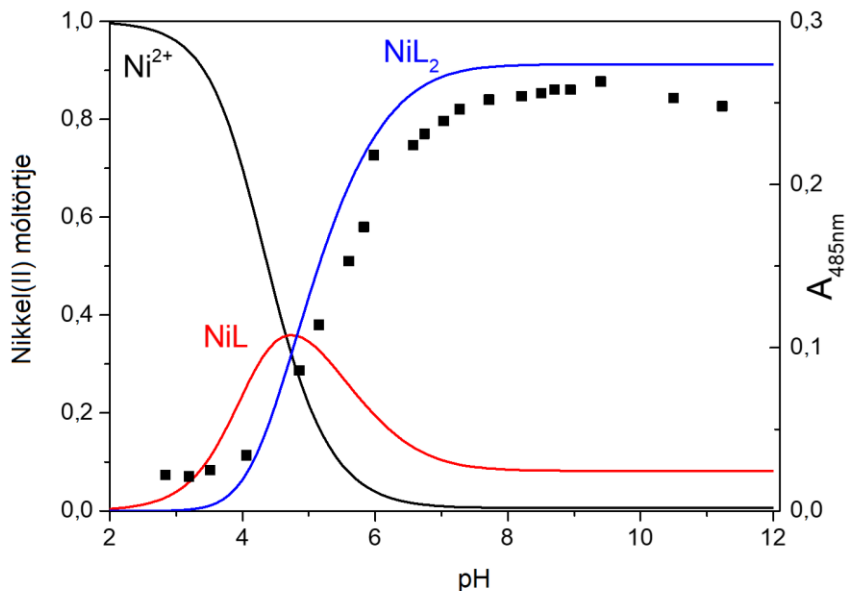
igazolják (22. ábra), ahol egy nagy intenzitású $d-d$ átmenet látható $\text{pH} > 5,0$ -nél, melynek abszorpciós maximuma 480 nm-nél jelenik meg. Az abszorbancia növekedése az NiL_2^{2+} komplex képződésével értelmezhető.



22. ábra: A nikkel(II) – phenO rendszerben mért spektrális változás a pH függvényében 1:2 koncentrációaránynál. $c_{\text{phenO}} = 3,00 \text{ mM}$, $I = 0,2 \text{ M (KCl)}$, $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

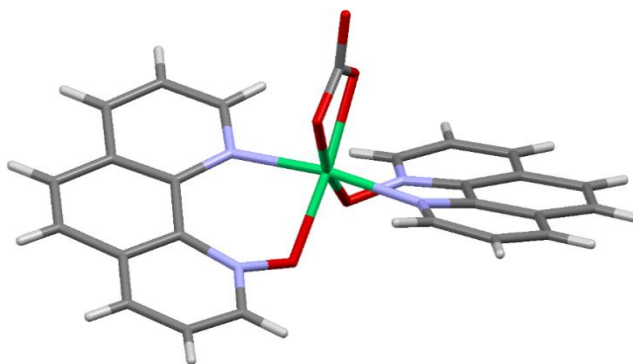
A biszkomplexek jelenlétét tömegspektrometriás mérésekkel is alátámasztottuk. A mért és számolt tömeg/töltés arányok jó egyezésben vannak egymással. A $(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{NiCl})^+$ részecske mért HRMS spektruma pozitív módban 485,0307 és a $(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{NiCl})^+$ összetételre számolt $m/z = 485,0310$. (Függelék 82. ábra).

A rendszer koncentrációeloszlását a 23. ábra mutatja be. Az NiL_2^{2+} összetételű komplex viszonylag nagy stabilitású, és a vegyes hidroxokomplexek képződését nem tapasztaltuk. Triszkomplexek képződése ebben a rendszerben sem valósul meg.



23. ábra: A nikkell(II) – phenO rendszer pH-függő eloszlási diagramja 1 : 2 fémion/ligandum koncentrációarányánál és a 485 nm-en mért abszorbanca a pH függvényében (■). $c_{phenO} = 3,00 \text{ mM}$, $I = 0,2 \text{ M (KCl)}$, $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Ni(II) – phenO rendszerben 1:2 fémion/ligandum koncentrációarányánál röntgendiffrakciós vizsgálatokra alkalmas narancssárga színű kristályokat nyertünk ki a lúgos minta metanolos oldatának lassú bepárlásával. A szilárd fázisú vizsgálat során kapott szerkezetet a 24. ábra mutatja be.



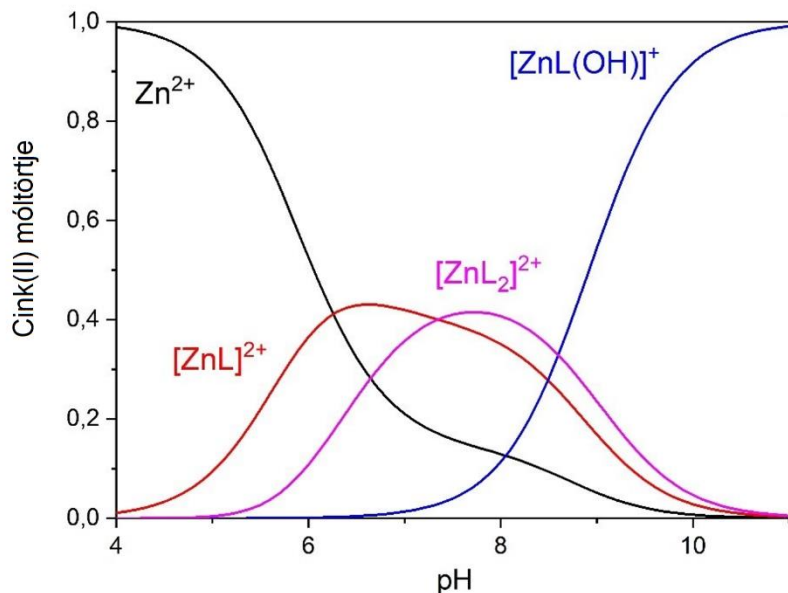
24. ábra: A $[\text{Ni}(\text{phenO})_2\text{CO}_3]$ röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezete.

A röntgenkristallográfiával meghatározott szerkezetből egyértelműen látszik, hogy a biszkomplexben $2 \times (\text{N}, \text{O})$ kötés valósul meg. A négy donoratom a fémion ekvatoriális síkjában helyezkedik el. Ugyanakkor a kondenzált aromás gyűrűk már nem egy síkban vannak, azaz egy torzult szerkezet alakul ki.

A phenO-val képződött +2-es töltésű biszkomplexhez egy karbonátion kötődik kétfogú ligandumként. A kristály növesztése során nem adtunk karbonátiont a rendszerhez, ezért feltételezzük, hogy a levegőből szén-dioxid diffundált a mintába és így jött létre a komplex. A vizsgált komplex legfontosabb röntgenszerkezeti paramétereit a Függelék 23. táblázatában foglaltuk össze.

5.8.3. A Zn(II) – phenO rendszer

Vizsgálatainkat ebben az esetben is három különböző fémion/ligandum koncentrációarányánál végeztük és hasonló komplexek képződését tudtuk igazolni, mint a másik két fémion esetében. Ahogy már eddig is tapasztaltuk, az 1:1 fémion/ligandum koncentrációarányú rendszerben a pH növelésével a Zn(II)-ion hidrolízise következik be, ami egy hidroxó csapadék megjelenését eredményezi. Nagyobb ligandumfelesleg mellett ebben az esetben is a ZnL^{2+} és a ZnL_2^{2+} komplexek képződésére kerül sor, illetve a monokomplex hidrolízisével egy vegyes hidroxokomplex képződése is megtörténik. A két koordinálódó phenO nagy térkitöltése miatt a triszkomplex képződését ebben az esetben sem tapasztaltuk (7. táblázat). A rendszer koncentrációeloszlását a 25. ábra mutatja be.



25. ábra: A cink(II) – phenO rendszer koncentrációeloszlása a pH függvényében 1:2 fémion/ligandum koncentrációarány mellett. $c_{\text{phenO}} = 3,00 \text{ mM}$, $I = 0,2 \text{ M (KCl)}$, $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

A réz(II)- és nikkell(II)-rendszerekhez képest a viszonylag kis stabilitású ML^{2+} és ML_2^{2+} komplexek képződése nagyobb pH-tartományban történik meg a Zn(II) esetében. A biszkomplex képződése ebben az esetben nem kedvezményezett ezért domináns részecskéként sohasem jelenik meg a vizsgált körülmények között. A lúgos pH-tartományban a hidroxidion kiszorítja az egyik phenO-t és a ZnL(OH)^+ komplex domináns részecskéként van jelen, amikor $\text{pH} > 9,0$. Kiemelendő, hogy a koncentrációeloszlás számítása során a Zn(OH)_4^{2-} képződését is figyelembe vettük, de ez a komplex számottevő koncentrációban nem képződik.

5.8.4. A Cu(II) és Ni(II) komplexei DMPO-val és TMPO-val

Amint azt az előző fejezetben részleteztük, a phenO a Cu(II)-vel, a Ni(II)-vel és a Zn(II)-vel egyaránt képez komplexeket és a rendszerek egyensúlyi viszonyai a klasszikus vizsgálati módszerekkel leírhatók. A DMPO és a TMPO esetében alapvetően eltérő sajátságokat találtunk. Amint azt a továbbiakban részletezzük, ezek a ligandumok szelektíven képeznek komplexet a három fémionnal. Így a Zn(II)-ionnal

komplekxképződést nem tudunk igazolni. Vizes oldatban a DMPO a réz(II)-ionnal képez, míg a nikkell(II)ionnal nem képez komplexet. A TMPO esetében ellenkező viselkedést tapasztaltuk. A pH-potenciometria módszerrel meghatározott képződési állandókat a 10. táblázatban foglaltuk össze.

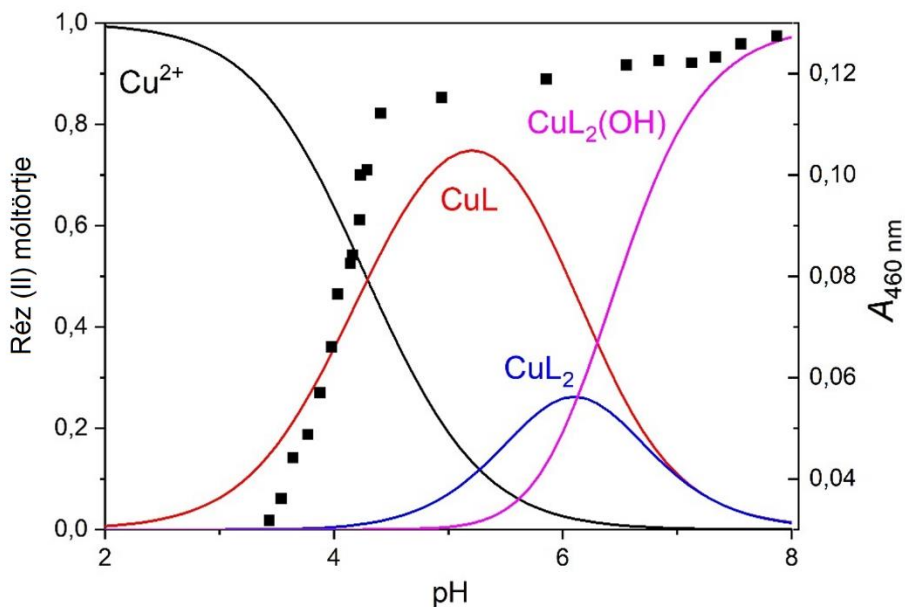
10. táblázat: A réz(II) és nikkell(II) DMPO-val és TMPO-val képzett komplexeinek stabilitási állandói ($\log\beta_{pqr}$).^a $T = 25,0\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,2\text{ M}$ (KCl).

$\log\beta_{pqr}$	DMPO		TMPO	
	Cu(II)	Ni(II)	Cu(II)	Ni(II)
ML	$6,80 \pm 0,01$	N/A	N/A	$5,56 \pm 0,04$
ML(OH)		N/A	N/A	$-2,81 \pm ,04$
ML(OH) ₂		N/A	N/A	$-12,91 \pm 0,02$
ML ₂	$12,00 \pm 0,02$	N/A	N/A	$11,92 \pm 0,02$
ML ₂ (OH)	$5,87 \pm 0,03$	N/A	N/A	
$\log K_1/K_2^b$	1,60	N/A	N/A	-0,8

^aA táblázatban megadott hiba 3σ .

^b $\log K_1/K_2 = 2 \times \log\beta(\text{ML}) - \log\beta(\text{ML}_2)$.

A 7 és a 10. táblázatban szereplő adatok összehasonlítása alapján megállapítható, hogy a DMPO a réz(II)ionnal nagyjából fél nagyságrenddel nagyobb stabilitású ML²⁺ komplexet képez, mint a phenO. Ez vélhetően azzal magyarázható, hogy a metilcsoportok elektronküldő hatása miatt a DMPO bázicitása lényegesen nagyobb a phenO-hoz képest. Ez összhangban van a ligandumok pK_a értékeiben tapasztalt különbséggel (5. táblázat). A biszkomplexek esetében fordított a stabilitási állandók különbsége, ami a két ligandum 2-es és a 9-es pozíciókban lévő metilcsoportjainak szterikus taszításával magyarázható.



26. ábra: A réz(II) – DMPO rendszer koncentrációeloszlása a pH-függvényében a pH-potenciometriás vizsgálatok alapján 1:2 fémion/ligandum koncentrációarány mellett, és a 460 nm-en mért abszorbanca a pH-függvényében. $c_{\text{DMPO}} = 3,00 \text{ mM}$, $I = 0,2 \text{ M (KCl)}$, $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

A réz(II)-ion – DMPO rendszer koncentrációeloszlását pH-függvényében a pH-potenciometriás vizsgálatok alapján a 26. ábra mutatja be. Enyhén savas közegben a CuL^{2+} komplex jelentős koncentrációban képződik. A pH növelésével biszkomplex képződése történik meg, azonban a komplex hidrolízise is elkezdődik. Lúgos tartományban ($\text{pH} > 8,0$) a vegyes hidroxo-komplex, a $\text{CuL}_2(\text{OH})^+$, válik a meghatározó részecskévé.

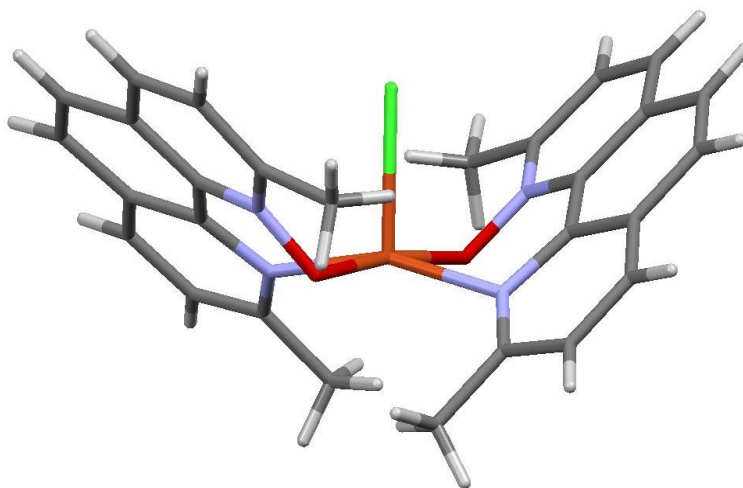
11. táblázat: A réz(II) DMPO- és TMPO-val alkotott komplexeinek anizotróp és izotróp ESR paramétereit.

Komplex	Izotróp paraméterek ^a			Anizotróp paraméterek ^b			Számolt izotróp param.
	g_0	$A_0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$a_0^{N1}/a_0^{N2} \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	g_x, g_y, g_z	$A_x, A_y, A_z \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$a_x^{N1}, a_y^{N1}, a_z^{N1} / a_x^{N2}, a_y^{N2}, a_z^{N2} \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	
Cu ²⁺ _{aq}	2,195	31,2		2,080; 2,080; 2,415	11,3; 11,3; 131,1		2,192
DMPO							
[CuL]	2,160	50,0	13,6				
[CuL ₂]	2,128	62,6	12,7 12,7	2,029; 2,078; 2,263	25,2; 40,6; 156,8	11,6; 6,0; 6,0 9,6; 6,0; 6,0	2,124
TMPO							
[CuL]				2,054; 2,054; 2,330	9,6; 9,6; 157,7	15,3; 11,6; 7,4	2,146
[CuL ₂]				2,048; 2,065; 2,265	23,9; 13,3; 175,7	15,3; 11,6; 7,4 15,3; 11,6; 7,4	2,126
dimer				2,055; 2,055; 2,260	24,0; 24,0; 175,0		2,123

^aAz anizotróp g tenzor alapján számított érték, az alábbi egyenletnek megfelelően: $g_{0,calc} = (g_x + g_y + g_z)/3$.

A képződő komplexek ESR vizsgálata során kapott paramétereket a 11. táblázat mutatja be. Szobahőmérsékleten a phenO-val és DMPO-val képződő CuL^{2+} , és CuL_2^{2+} komplexek spektruma hasonló, és az eredmények alátámasztják, hogy a DMPO esetében is (N,O) koordináció történik. A 77 K-n mérések során a CuL^{2+} spektrumát nem lehetett megkülönböztetni a Cu^{2+} és a CuL_2^{2+} spektrumaitól. Ilyen körülmények között a biszkomplex spektrumát csak $\text{pH} < \sim 8,0$ esetben lehetett detektálni. Lúgosabb tartományban az ESR jel eltűnik. Ez arra utal, hogy ebben az esetben is egy ESR inaktív dimer hidroxokomplex képződik. Azonban a már említett okok miatt pH-potenciometriás mérések alapján a $\text{CuL}_2(\text{OH})^+$ komplex és dimerje ebben a rendszerben nem különböztethető meg. A biszkomplexekre kapott anizotróp ESR paramétereket összehasonlítva megállapítható, hogy a phenO-hoz képest a DMPO esetében az A_z lényegesen kisebb, a g_y és g_x különbsége pedig nagyobb. Ez arra utal, hogy a $\text{Cu}(\text{DMPO})_2^{2+}$ komplex geometriájának rombos torzulása jelentősebb.

A CuCl_2 és DMPO metanos oldatának lassú bepárlásával röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatra alkalmas kristályt nyertünk. Ez a ligandum (N,O) donorcsoportjain keresztül történő koordinációját a réz(II)ionhoz egyértelműen igazolja. Az így kapott szerkezetet a 27. ábrán láthatjuk. Az aszimmetrikus egységben még megtalálható egy további kloridion és egy metanol molekula. Összességében egy négyzetes piramisos geometria jön létre. Az elektronküldő metilcsoportok taszító hatása miatt a ligandum aromás gyűrűrendszere kifordul a donoratomok által meghatározott síkból. A szilárdfázisú vizsgálataink paramétereit a Függelék 23. táblázatban foglaltuk össze.

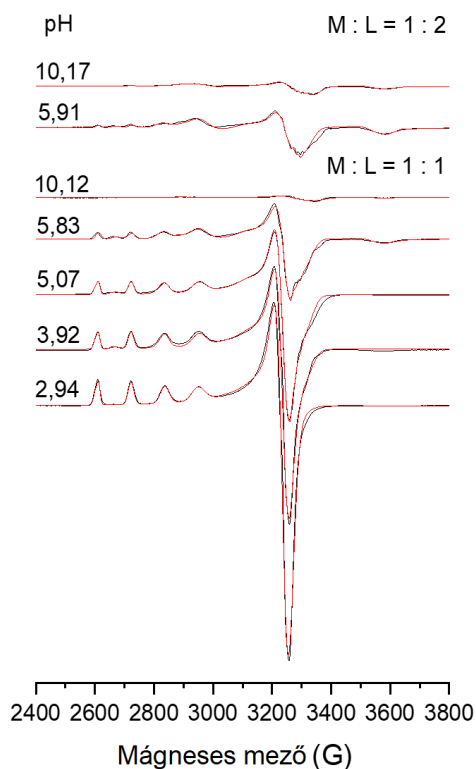


27. ábra: A $[\text{Cu}(\text{DMPO})\text{Cl}]^+$ komplex röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezete

A réz(II) koordinációs geometriája a Jahn-Teller torzulás miatt viszonylag flexibilis, ami lehetővé teszi egy torzult koordinációs geometria kialakulását. Ugyanakkor a Ni(II)-ionnak a DMPO ligandummal alkotott bármilyen összetételű komplexét sem a pH-potenciometriás vizsgálatokkal, sem spektrofotometriás módszerrel nem tudtuk kimutatni vizes oldatban. Ezt azzal magyarázzuk, hogy a donoratomokhoz közeli két metilsubstitúens szterikus hatása miatt az általában sokkal feszebb

koordinációs szférájú Ni(II)-ion körül nem tud egy síknégyzetes geometria kialakulni, egy erősen torzult szerkezet létrejötte pedig termodinamikailag nem kedvezményezett.

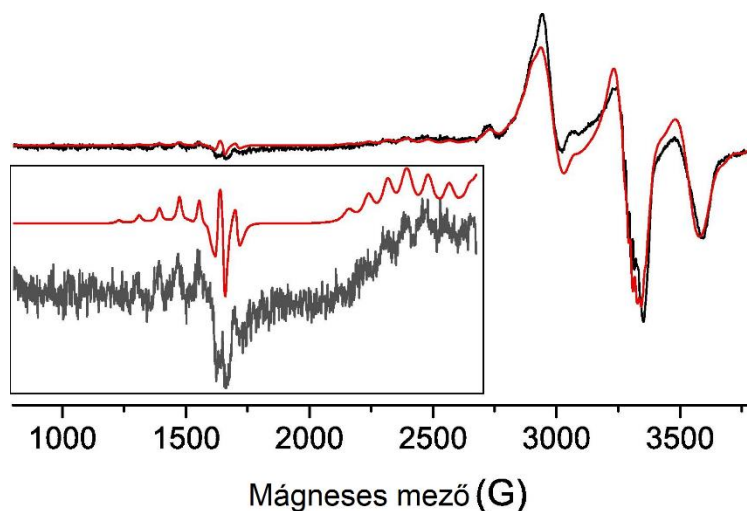
A Cu(II) – TMPO rendszerben már enyhén savas körülmények között is egy halványkék csapadék képződése volt megfigyelhető a fémion/ligandum koncentrációaránytól függetlenül. Feltételeztük, hogy egy vízben rosszul oldódó komplex képződik. Egy lehetséges magyarázat az, hogy a réz(II) koordinációs környezetének flexibilitása lehetővé teszi, hogy a négy metilsubstituenst tartalmazó ligandumok olyan hidrofób kölcsönhatásokban vegyenek részt, amik megakadályozzák egy strukturált hidratációs szféra kialakulását a komplex körül és ezáltal elősegítik a csapadékképződést. Ebben az esetben oldatfázisú vizsgálatokra nem volt lehetőség. Ugyanakkor 77 K-n ESR módszerrel vizsgáltuk a különböző fémion/ligandum koncentrációarányú és különböző pH-jú egyedi mintákból nyert csapadékot. A spektrumokat jól lehetett illeszteni feltételezve, hogy CuL^{2+} , CuL_2^{2+} és egy dimer, de paramágneses részecske képződik a rendszerben. Lúgos közegben az ESR jel intenzitása jelentősen csökkent, ami egy diamágneses réz(II) részecske képződésére utal. A mono- és a biszkomplex esetében az anizotróp ESR paraméterek alátámasztják, hogy ebben az esetben is (N,O) koordináció történik (11. táblázat). A különböző pH-nál felvett kísérleti és illesztett ESR spektrumok jó egyezést mutatnak (28 ábra).



28. ábra: Cu(II)/TMPO rendszer pH-függő kísérleti (fekete) és szimulált (piros) 77 K-n mért ESR spektrumai. 80 % H_2O – MeOH oldószerkeleg.

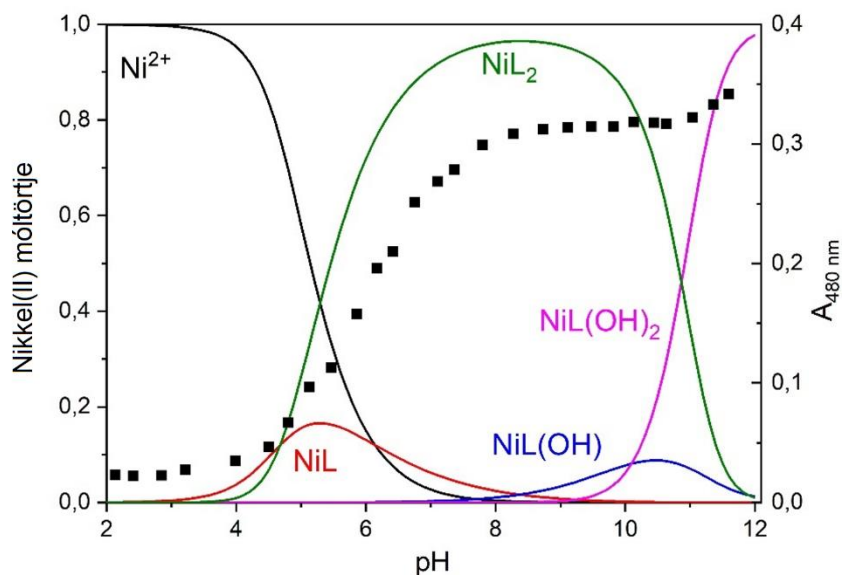
Az említett paramágneses dimer komplex képződését egyértelműen igazolja a nagy térerőnél mért jól definiált dublett jel, és a fél-térerőnél (1600 G) egyidejűleg megjelenő jelcsoport. Ezek a

spektrális sajátosságok két paramágneses réz(II)-ionhoz rendelhetők, melyek elég közel kerülnek egymáshoz ahhoz, hogy a köztük lévő antiferromágneses csatolás kioltsa az ESR jelet. A mért és a szimulált spektrumokat a 29. ábra mutatja be.



29. ábra: A Cu(II) – TMPO rendszerben 77 K-n mért (fekete) és szimulált (piros) spektrumok. 80% H₂O – MeOH oldószerkelet, pH = 6,1. Az ábrabetét a spektrum 800 – 2700 G tartományát mutatja. A számított spektrumban a CuL₂²⁺ és a dimer komponensspektrumok súlyozása 9 : 91 volt.

A Ni(II) – TMPO rendszer pH-függő koncentrációeloszlását (30. ábra) a 10. táblázatban található egyensúlyi állandókat felhasználva számítottuk.



30. ábra: A Ni(II) – TMPO rendszer pH-függő eloszlási diagramja 1 : 2 fémion/ligandum koncentrációarányánál és a 480 nm-en mért abszorbancia a pH-függvényében. $c_{TMPO} = 3,00 \text{ mM}$, $I = 0,2 \text{ M (KCl)}$, $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

A NiL^{2+} komplex képződése $\text{pH} = 4,0$ körül kezdődik meg, de lényegében már ezen a pH -n a biszkomplex is megjelenik a rendszerben. Ennek oka az, hogy ebben az esetben is kedvezményezettebb a második ligandum belépése ($\log K_1/K_2 = -0,80$), és emiatt a két komplex képződése jelentős átfedésben van. A hidrolitikus folyamatok $\text{pH} > 8,0$ tartományban kezdődnek el. Erősen lúgos közegben a második TMPO ligandum kiszorul a koordinációs szférából és a $\text{NiL}(\text{OH})_2$ komplex válik dominánssá.

Nem csak pH -potenciometriás, de pH -potenciometriával kombinált UV-látható spektrofotometriás módszerrel is vizsgáltuk a nikkell(II) – TMPO rendszert. A biszkomplex képződése jelentős spektrális változással jár. A 480 nm-nél mért intenzív abszorpciós sáv síknégyzetes, diamágneses komplex kialakulásához rendelhető, amiben $2 \times (\text{N}, \text{O})$ koordináció jön létre. A spektrumok azt is alátámasztják, hogy biszkomplex és a $\text{NiL}(\text{OH})_2$ vegyes komplex koordinációs geometriája megegyezik. A NiL_2^{2+} komplex képződését HRMS tömegspektrometriás módszerrel is igazoltuk (Függelék 83. ábra). Pozitív módba a NiL_2Cl^+ ($\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{NiCl}$)⁺ komplex mért és számolt m/z értéke 597,1565, illetve 597,1562.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során különböző fenantrolinszármazékok (phen, DMP, TMP, 4MP, 5MP, 5KP és 5NP) oxidációját vizsgáltuk peroxomonoszulfát-ionnal. Tanulmányoztuk az N-oxidációs folyamatok kinetikáját az oxidálószer koncentrációjának, a pH- és a hőmérséklet függvényében. Megállapítottuk, hogy mind a protonált (savas tartomány), mind a deprotonált szubsztátumok (semleges tartomány) oxidációja lejátszódhat. Meghatároztuk a versengő oxidációs utak kinetikai és aktiválási paramétereit. A kiindulási vegyületek savi disszociációs állandója és a mono-N-oxidáció másodrendű sebességi állandója közötti korreláció alapján megállapítottuk, hogy a fenantrolinszármazékok bázicitásának meghatározó szerepe van ezekben a folyamatokban. Igazoltuk, hogy a 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin estében a szubsztituensek szterikus gátlása miatt a reakció a vártnál lassabban játszódik le. Megállapítottuk, hogy savas körülmények között kizárólag mono-N-oxid képződik termékként, aminek a protonált formájában erős intramolekuláris hidrogénkötés alakul ki. Ez a kölcsönhatás megvédi a második nitrogén atomot és további oxidáció még az oxidálószer nagy feleslege mellett sem játszódik le.

Vizsgáltuk mind a szubsztátumok, mind az előállított mono-N-oxidok sav bázis tulajdonságait többféle módszer segítségével. Ahol a vegyület oldhatósága lehetővé tette, ott klasszikus pH-potenciometriával határoztuk meg a savi disszociációs állandókat, más esetekben pH-potenciometriával kombinált UV spektrofotometriát alkalmaztunk. A szerkezeti izomer mono-N-oxidok esetében pedig az izomerelegeből ^1H NMR titrálást alkalmaztunk a pK_a -k meghatározására. Általánosságban elmondható, hogy a mono-N-oxidok 1,5 – 2,5 nagyságrenddel gyengébb savak, mint a megfelelő kiindulási fenantrolinszármazékok. Ez a már említett a termékben kialakuló intramolekuláris H-kötés stabilizáló hatásával lehet magyarázni. A pK_a értékek egyértelműen függenek a szubsztituensek elektronküldő és -szívó sajátságától. A 4MPO és 5MPO, valamint a 6MPO és 7MPO savi disszociációs állandókat összehasonlítva megállapítható, hogy az N-oxidok bázicitása függ az azonos típusú szubsztituens és a protonálható N atom távolságától.

A kinetikai eredményeket felhasználva módszert dolgoztunk ki a mono-N-oxidok szintézisére. Azokban az esetekben, amikor nem szimmetrikus a kiindulási vegyület, két párhuzamos mono-N-oxidációs út létezik melyek szerkezeti izomerek képződéséhez vezetnek. Az egyes reakcióutakhoz rendelhető sebességi állandók klasszikus kinetikai módszerekkel egymástól függetlenül nem határozhatók meg, de arányuk becsülhető a képződött izomerek koncentrációaránya alapján. A szerkezeti izomerek elválasztására preparatív HPLC módszert fejlesztettünk ki. A termék N-oxidok tisztaságát UV-Vis, HRMS, NMR módszerekkel vizsgáltuk. Néhány esetben a szilárd N-oxid szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel tanulmányoztuk.

Vizsgáltuk az előállított vegyületek abszorpciós spektrumait vizes közegben és azt találtuk, hogy az izomerek spektrumai egymástól jelentősen eltérnek. DFT módszer segítségével, számos funkcionált

kipróbálva arra jutottunk, hogy a TPSSh funkcionál alkalmazható a leginkább a spektrális sajátságok értelmezésére.

pH-potenciometria segítségével tanulmányoztuk a phenO, a DMPO és a TMPO különböző átmenetifémionokkal lejátszódó komplexképződési reakcióit és meghatároztuk a képződő komplexek stabilitási állandóit. A réz(II) esetében a komplexeket ESR spektroszkópiai módszerrel is jellemeztük. Néhány esetben a komplexekből egykristályt állítottunk elő és szerkezetüket röntgenspektroszkópiai módszerrel meghatároztuk. Megállapítottuk, hogy a phenO a Cu(II)-, a Ni(II)- és a Zn(II)-ionnal egyaránt képes stabil komplexeket képezni. Ugyanakkor a DMPO és a TMPO esetében szelektív komplexképző sajátságot tapasztaltunk, amennyiben a DMPO a réz(II)-vel, míg a TMPO a nikkel(II)-vel vesz részt komplexképződési reakcióban vizes oldatban. Feltételezésünk szerint az aromás gyűrűkön lévő elektronszívó metil-szubsztituensek pozíciója nagymértékben befolyásolja a komplexképződést, ezen túlmenően a két fémion koordinációs sajátságainak is meghatározó szerepe van.

7. SUMMARY

In my thesis, the oxidation of various phenanthroline derivatives (phen, DMP, TMP, 4MP, 5MP, 5CP and 5NP) with peroxomonosulfate ions were investigated. We studied the kinetics of N-oxidation processes as a function of the oxidant concentration, pH and temperature and found that both the protonated and deprotonated forms of the substrates can be oxidized. The kinetic and activation parameters of the competing oxidation pathways were determined. The basicity of phenanthroline derivatives plays the main role in the correlation between the acid dissociation constant of the starting compounds and the second-order rate constant of mono-N-oxidation. We proved that in the case of 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, the reaction is slower than expected due to the steric hindrance of the methyl substituents. Under acidic conditions, only mono-N-oxide is formed as product. The protonated form features a strong intramolecular hydrogen bond, which protects the second nitrogen atom from further oxidation. Further oxidation cannot occur even with a large excess of the oxidizing agent.

We examined the acid-base properties of both the substrates and the produced mono-N-oxides using several methods. If the solubility of the compound is appropriate, the acid dissociation constants were determined by conventional pH potentiometry, in other cases UV spectrophotometry was used in combination with pH potentiometry. To determine the pK_a -s of the structurally isomeric mono-N-oxides ^1H NMR titration was used. In general, mono-N-oxides are weaker acids than the corresponding starting phenanthroline derivatives. This can be explained by the intramolecular H-bond formed in the product. The pK_a values clearly depend on the electron-donating and -accepting characteristics of the substituents. The basicity of N-oxides depends on the distance of the same type of substituent from the N atom as shown by comparing the acid dissociation constants of 4MPO and 5MPO and 6MPO and 7MPO.

We developed a method for the synthesis of mono-N-oxides, on the basis of the kinetic results. Where the starting compound is asymmetrical, there are two parallel mono-N-oxidation pathways, leading to the formation of structural isomers. The rate constants assigned to each reaction path cannot be determined independently by conventional kinetic methods. We developed a preparative HPLC method for the separation of structural isomers. The purity of the N-oxides was tested using UV-Vis, HRMS, and NMR methods. In some cases, the structure of the solid N-oxide was studied using the X-ray method. We examined the absorption spectra of the asymmetric compounds and the spectra of the isomers show significant differences from each other. The spectra were modelled using the DFT method. The TPSSh functional is the most applicable to the interpretation of spectral features.

The complex formation reactions of phenO, DMPO and TMPO with various transition metal ions were studied using pH potentiometry. The stability constants of the complexes were determined. In the case of copper(II), the complexes were also characterized by ESR spectroscopic method. In some cases, single crystals were prepared from the complexes and their structures were determined by X-ray spectrometry. phenO can form stable complexes with Cu(II), Ni(II) and Zn(II) ions. In the case of DMPO and TMPO, a selective complex-forming property was observed. DMPO participates in a

complex formation reaction with copper(II), while TMPO with nickel(II) in aqueous solution. According to our assumption, the position of the electron-donating methyl substituents on the aromatic rings greatly influences the complex formation.

8. HIVATKOZÁSOK

1. Lente, G., Kalmár, J., Baranyai, Z., Kun, A., Kék, I., Bajusz, D., Takács M., Veres L., Fábíán, I., *One- Versus Two-Electron Oxidation with Peroxomonosulfate Ion: Reactions with Iron(II), Vanadium(IV), Halide Ions, and Photoreaction with Cerium(III)*. Inorganic Chemistry, 2009. **48**(4): p. 1763-1773.
2. Kalmár, J., Lente, G., Fábíán, I. *Detailed Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Thiocyanate Ion (SCN^-) by Peroxomonosulfate Ion (HSO_5^-). Formation and Subsequent Oxidation of Hypothiocyanite Ion ($OSCN^-$)*. Inorganic Chemistry, 2013. **52**(4): p. 2150-2156.
3. Beller, G., Batki, G., Lente, G., Fabian, I., *Unexpected adduct formation in the reaction of peroxomonosulfate ion with the tris-(2,2'-bipyridine)iron(II) and tris-(1,10-phenanthroline)iron(II) complexes*. Journal of Coordination Chemistry, 2010. **63**(14-16): p. 2586-2597.
4. Beller, G., Lente, G., Fabian, I., *Kinetics and Mechanism of the Autocatalytic Oxidation of Bis(terpyridine)iron(II) by Peroxomonosulfate Ion (Oxone) in Acidic Medium*. Inorganic Chemistry, 2017. **56**(14): p. 8270-8277.
5. Kianmehr, E., Rezaeefard, M., Khalkhali, M. R., Khan, K. M., *Pd-catalyzed dehydrogenative cross-coupling of pyridine-N-oxides with uracils*. RSC Advances, 2014. **4**(27): p. 13764-13767.
6. Chen, J., Takenaka, N., *Helical Chiral Pyridine N-Oxides: A New Family of Asymmetric Catalysts*. Chemistry – A European Journal, 2009. **15**(30): p. 7268-7276.
7. Chen, J., Takenaka, N., MacCoss M., Ryu E. K., White R. S., Last R. L., *A new synthetic use of nucleoside NI-oxides*. The Journal of Organic Chemistry, 1980. **45**(5): p. 788-794.
8. Chavez, D. E., Hiskey, M. A., Naud, D. L., *Tetrazine Explosives*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2004. **29**(4): p. 209-215.
9. Wu, Q., Zhu, W., Xiao, H., *Designing and screening novel explosives with high energy and low sensitivity by appropriately introducing N-oxides, amino groups, and nitro groups into s-heptazine*. RSC Advances, 2014. **4**(95): p. 53000-53009.
10. Farahani, M. D., Honarparvar, B., Albericio, F., Maguire, G. E., Govender, T., Arvidsson, P. I., Kruger, H. G., *Proline N-oxides: modulators of the 3D conformation of linear peptides through "NO-turns"*. Organic & Biomolecular Chemistry, 2014. **12**(25): p. 4479-4490.
11. Martins, A. F., Eliseeva, S. V., Carvalho, H. F., Teixeira, J. M., Paula, C. T., Hermann, P., Platas-Iglesias, C., Petoud S., Tóth É., Geraldes C. F. G., *A Bis(pyridine N-oxide) Analogue of DOTA: Relaxometric Properties of the GdIII Complex and Efficient Sensitization of Visible and NIR-Emitting Lanthanide(III) Cations Including PrIII and HoIII*. Chemistry – A European Journal, 2014. **20**(45): p. 14834-14845.
12. Karayannis, N. M., Pytlewski, L. L., Mikulski, C. M., *Metal complexes of aromatic amine n-oxides*. Coordination Chemistry Reviews, 1973. **11**(2): p. 93-159.
13. Hussain, H., Green, I. R., Ahmed, I., *Journey Describing Applications of Oxone in Synthetic Chemistry*. Chemical Reviews, 2013. **113**(5): p. 3329-3371.
14. Nelson, A. C., Kalinowski, E. S., Czerniecki, N. J., Jacobson, T. L., Grundt, P., *Is the 2,3-carbon-carbon bond of indole really inert to oxidative cleavage by Oxone? – Synthesis of isatoic anhydrides from indoles*. Organic & Biomolecular Chemistry, 2013. **11**(43): p. 7455-7457.
15. Yakura, T., Omoto, M., *Efficient Synthesis of p-Quinols Using Catalytic Hypervalent Iodine Oxidation of 4-Arylphenols with 4-Iodophenoxyacetic Acid and Oxone®*. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 2009, **57**(6): p. 643-645.

16. Zhu, W., Ford, W. T., *Oxidation of alkenes with aqueous potassium peroxymonosulfate and no organic solvent*. The Journal of Organic Chemistry, 1991. **56**(25): p. 7022-7026.
17. Balakrishnan, T., Damodarkumar, S., *Phase-transfer catalysis: Free-radical polymerization of acrylonitrile using potassium peroxomonosulphate– tetrabutyl phosphonium chloride catalyst system: A kinetic study*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **76**(10): p. 1564-1571.
18. Kannan, R. S., Ramachandran, M. S., *Studies on the autocatalyzed oxidation of amino acids by peroxomonosulfate*. International Journal of Chemical Kinetics, 2003. **35**(10): p. 475-483.
19. Ragukumar, G., Andal, P., Murugavelu, M., Lavanya, C., Ramachandran, M. S., *Effect of metal ions on acetone dicarboxylic acid catalyzed peroxomonosulphate reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014. **390**: p. 22-28.
20. Thompson, R. C., Wieland, P., Appelman, E. H., *Oxidation of azide and azidopentaamminechromium(III) by peroxymonosulfate in aqueous solution*. Inorganic Chemistry, 1979. **18**(7): p. 1974-1977.
21. Betterton, E. A., *Oxidation of alkyl sulfides by aqueous peroxymonosulfate*. Environmental Science & Technology, 1992. **26**(3): p. 527-532.
22. Gella, C., Ferrer, E., Alibés, R., Busque, F., De March, P., Figueredo, M., Font, J., *A Metal-Free General Procedure for Oxidation of Secondary Amines to Nitrones*. The Journal of Organic Chemistry, 2009. **74**(16): p. 6365-6367.
23. Gilbert, B.C., Stell, J.K., *Mechanisms of peroxide decomposition. An ESR study of the reactions of the peroxomonosulphate anion (HOOSO₃⁻) with Ti, Fe, and α-oxygen-substituted radicals*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1990 (8): p. 1281-1288.
24. Thompson, R.C., *Reduction of peroxomonosulfate by oxovanadium(IV) in acidic solution. Role of the sulfate radical anion*. Inorganic Chemistry, 1981. **20**(11): p. 3745-3748.
25. Fahsel, M.J., Banks C.V., *Reaction between Hydrogen Ion and 1,10-Phenanthroline. Two Novel Species, HP₂⁺ and HP₃⁺*. Journal of the American Chemical Society, 1966. **88**(5): p. 878-884.
26. Ishiguro, S. I., Wada, H., Ohtaki, H., *Solvation and Protonation of 1,10-Phenanthroline in Aqueous Dioxane Solutions*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1985. **58**(3): p. 932-937.
27. Bretti, C., Crea, F., De Stefano, C., Sammartano, S., *Solubility and activity coefficients of 2,2'-bipyridyl, 1,10-phenanthroline and 2,2',6',2''-terpyridine in NaCl(aq) at different ionic strengths and T=298.15K*. Fluid Phase Equilibria, 2008. **272**(1): p. 47-52.
28. Margerum, D. W., Bystroff, R. I., Banks, C. V., *Kinetics 1,10-Phenanthroline Chelation. I. Mono-(1,10-phenanthroline)-nickel(II)*². Journal of the American Chemical Society, 1956. **78**(17): p. 4211-4217.
29. Gladiali, S., Chelucci, G., Mudadu, M. S., Gastaut, M. A., Thummel, R. P., *Friedländer Synthesis of Chiral Alkyl-Substituted 1,10-Phenanthrolines*. The Journal of Organic Chemistry, 2001. **66**(2): p. 400-405.
30. Chi-Ying, H., Tie-Lin, W., Zhiqiang, S., Thummel, R. P., *A Friedländer approach to novel 1,10-phenanthrolines and their use as ligands for Ru(II) and Cu(I)*. Tetrahedron, 1994. **50**(36): p. 10685-10692.
31. Denmark, S.E., Venkatraman S., *On the Mechanism of the Skraup–Doebner–Von Miller Quinoline Synthesis*. The Journal of Organic Chemistry, 2006. **71**(4): p. 1668-1676.
32. Manske, R.H.F., Kulka M., *The Skraup Synthesis of Quinolines*, in *Organic Reactions*. p. 59-98.

33. Saggadi, H., Luart, D., Thiebault, N., Polaert, I., Estel, L., Len, C., *Quinoline and phenanthroline preparation starting from glycerol via improved microwave-assisted modified Skraup reaction*. RSC Advances, 2014. **4**(41): p. 21456-21464.
34. Cheng, Y., Han, X., Ouyang, H., Rao, Y., *A new practical approach towards the synthesis of unsymmetric and symmetric 1,10-phenanthroline derivatives at room temperature*. Chemical Communications, 2012. **48**(23): p. 2906-2908.
35. De, K., Legros, J., Crousse, B., Chandrasekaran, S., Bonnet-Delpon, D., *Synthesis of substituted 8-aminoquinolines and phenanthrolines through a Povarov approach*. Organic & Biomolecular Chemistry, 2011. **9**(2): p. 347-350.
36. Jeong, M., Nam, H., Sohn, O. J., Rhee, J. I., Kim, H. J., Cho, C. W., Lee, S., *Synthesis of phenanthroline derivatives by Sonogashira reaction and the use of their ruthenium complexes as optical sensors*. Inorganic Chemistry Communications, 2008. **11**(1): p. 97-100.
37. Takahashi, A., Hirose, Y., Kusama, H., Iwasawa, N., *Chelation-assisted electrocyclic reactions of 3-alkenyl-2,2'-bipyridines: an efficient method for the synthesis of 5,6-dihydro-1,10-phenanthroline and 1,10-phenanthroline derivatives*. Chemical Communications, 2008(5): p. 609-611.
38. Xiao, B., Zhao, J., Liu, X., Wang, P., Yang, Q., *Synthesis of 1,10-phenanthroline functionalized periodic mesoporous organosilicas as metal ion-responsive sensors*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. **199**: p. 1-6.
39. Chandler, C.J., Deady L.W., Reiss J.A., *Synthesis of some 2,9-disubstituted-1,10-phenanthrolines*. Journal of Heterocyclic Chemistry, 1981. **18**(3): p. 599-601.
40. Otani, T., Tsuyuki, A., Iwachi, T., Someya, S., Tateno, K., Kawai, H., Saito, T., Kanyiva K. S., Shibata, T., *Facile Two-Step Synthesis of 1,10-Phenanthroline-Derived Polyaza[7]helicenes with High Fluorescence and CPL Efficiency*. Angewandte Chemie International Edition, 2017. **56**(14): p. 3906-3910.
41. Summers, L.A., *The Phenanthrolines*, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A.R. Katritzky and A.J. Boulton, Editors. 1978, Academic Press. p. 1-69.
42. Anbu, S., Shanmugaraju S., Kandaswamy M., *Electrochemical, phosphate hydrolysis, DNA binding and DNA cleavage properties of new polyaza macrobicyclic dinickel(ii) complexes*. RSC Advances, 2012. **2**(12): p. 5349-5357.
43. Shakeri, J., Farrokhpour, H., Hadadzadeh, H., Joshaghani, M., *Photoreduction of CO₂ to CO by a mononuclear Re(i) complex and DFT evaluation of the photocatalytic mechanism*. RSC Advances, 2015. **5**(51): p. 41125-41134.
44. Lobana, T. S., Indoria, S., Kaur, H., Arora, D. S., Jassal, A. K., Jasinski, J. P., *Synthesis and structures of 5-nitro-salicylaldehyde thiosemicarbazones of copper(ii): molecular spectroscopy, ESI-mass studies, antimicrobial activity and cytotoxicity*. RSC Advances, 2015. **5**(20): p. 14916-14936.
45. Dickeson, J.E., Summers L. A., *Derivatives of 1,10-Phenanthroline-5,6-quinone*. Australian Journal of Chemistry, 1970. **23**(5): p. 1023-1027.
46. Wimmer, F.L., Wimmer S., *A facile synthesis of 2, 2'-bipyridyl-3, 3'-dicarboxylic acid*. Organic Preparations and Procedures International, 1983. **15**(5): p. 368-369.
47. Kumar, R., Mathur P., *Aerobic oxidation of 1,10-phenanthroline to phen-dione catalyzed by copper(ii) complexes of a benzimidazolyl Schiff base*. RSC Advances, 2014. **4**(63): p. 33190-33193.
48. Mirífico, M. V., Svartman, E. L., Caram, J. A., Vasini, E. J., *Partial electrooxidation of nitrogenated heterocycles: novel synthesis of 1,10-phenanthroline-5,6-quinone by electrooxidation of 1,10-phenanthroline*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **566**(1): p. 7-13.

49. Hand, O. W., Detter, L. D., Lammert, S. A., Cooks, R. G., Walton, R. A., *Reduction induced by ion beams: hydrogenation of nitrogen-containing heterocycles and quinones in molecular secondary ion mass spectrometry*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(15): p. 5577-5583.
50. Braunholtz, J. T., Mann F. G., 374. *The preparation of bis-2-cyanoethyl derivatives of aromatic primary amines, and their conversion into 1 : 6-diketojulolidines. Part II*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1953(0): p. 1817-1824.
51. Cerecetto, H., Dias, E., Di Maio, R., González, M., Pacce, S., Saenz, P., Seoane G., Suescun L., Mombrú A., Fernández G., Lema M., Villalba, J., *Synthesis and Herbicidal Activity of N-Oxide Derivatives*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000. **48**(7): p. 2995-3002.
52. Jaso, A., Zarranz, B., Aldana, I., Monge, A., *Synthesis of new 2-acetyl and 2-benzoyl quinoxaline 1,4-di-N-oxide derivatives as anti-Mycobacterium tuberculosis agents*. European Journal of Medicinal Chemistry, 2003. **38**(9): p. 791-800.
53. Dondoni, A., Franco, S., Junquera, F., Merchan, F. L., Merino, P., Tejero, T. J. S. C., *Synthesis of N-Benzyl Nitrones*. Synthetic Communications, 1994. **24**(18): p. 2537-2550.
54. Manna, S., Narayan, R., Golz, C., Strohmman, C., Antonchick, A. P., *Regioselective annulation of nitrosopyridine with alkynes: straightforward synthesis of N-oxide-imidazopyridines*. Chemical Communications, 2015. **51**(28): p. 6119-6122.
55. Den Hertog, H. J., Combé W. P., *Reactivity of 4-nitropyridine-N-oxide: Preparation of 4-substituted derivatives of pyridine-N-oxide and pyridine*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1951. **70**(7): p. 581-590.
56. Snyder, F.H., Buehler E. V., Winek C. L., *Safety evaluation of zinc 2-pyridinethiol 1-oxide in a shampoo formulation*. Toxicology and Applied Pharmacology, 1965. **7**(3): p. 425-437.
57. Bollini, P., Didas S. A., Jones C. W., *Amine-oxide hybrid materials for acid gas separations*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(39): p. 15100-15120.
58. Battista, S., Campitelli, P., Galantini, L., Köber, M., Vargas-Nadal, G., Ventosa, N., Giansanti, L., *Use of N-oxide and cationic surfactants to enhance antioxidant properties of (+)-usnic acid loaded liposomes*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. **585**: p. 124154.
59. Sanderson, H., Tibazarwa, C., Greggs, W., Versteeg, D. J., Kasai, Y., Stanton, K., Sedlak, R. I., *High Production Volume Chemical Amine Oxides [C8–C20] Category Environmental Risk Assessment*. Risk Analysis, 2009. **29**(6): p. 857-867.
60. Lotscher, H. R., DeJong C., Capaldi R. A., *Interconversion of high and low ATPase activity forms of ECF1 by the detergent lauryldimethylamine oxide*. Biochemistry, 1984. **23**(18): p. 4140-4143.
61. Dunn, S.D., Tozer R. G., Zadorozny V. D., *Activation of Escherichia coli F1-ATPase by lauryldimethylamine oxide and ethylene glycol: relationship of ATPase activity to the interaction of the .epsilon. and .beta. subunits*. Biochemistry, 1990. **29**(18): p. 4335-4340.
62. Bech Ørving, R., Carpenter, B., Roth, S., Reich, J., Kallipolitis, B. H., Sonne-Hansen, J., *Bacterial Endotoxin Testing—Fast Endotoxin Masking Kinetics in the Presence of Lauryldimethylamine Oxide*. Microorganisms, 2020. **8**(11): p. 1728.
63. Luh, T.-Y., *Trimethylamine N-oxide—a versatile reagent for organometallic chemistry*. Coordination Chemistry Reviews, 1984. **60**: p. 255-276.
64. Bernier, D., Wefelscheid U. K., Woodward S., *Properties, Preparation and Synthetic Uses of Amine N-Oxides. An Update*. Organic Preparations and Procedures International, 2009. **41**(3): p. 173-210.

65. Murray, K. N., Watson J. G., Chaykin S., *Catalysis of the Direct Transfer of Oxygen from Nicotinamide N-Oxide to Xanthine by Xanthine Oxidase*. Journal of Biological Chemistry, 1966. **241**(20): p. 4798-4801.
66. Kokatla, H. P., Thomson, P. F., Bae, S., Doddi, V. R., Lakshman, M. K., *Reduction of Amine N-Oxides by Diboron Reagents*. The Journal of Organic Chemistry, 2011. **76**(19): p. 7842-7848.
67. Janeiro, M. H., Ramírez, M. J., Milagro, F. I., Martínez, J. A., Solas, M., *Implication of Trimethylamine N-Oxide (TMAO) in Disease: Potential Biomarker or New Therapeutic Target*. Nutrients, 2018. **10**(10): p. 1398.
68. Kennedy, R.J., Stock A. M., *The Oxidation of Organic Substances by Potassium Peroxymonosulfate*. The Journal of Organic Chemistry, 1960. **25**(11): p. 1901-1906.
69. Klein, B., Berkowitz J., *Pyrazines. I. Pyrazine-N-oxides. Preparation and Spectral Characteristics I*. Journal of the American Chemical Society, 1959. **81**(19): p. 5160-5166.
70. Pérez-Silanes, S., Torres, E., Arbillaga, L., Varela, J., Cerecetto, H., González, M., Azqueta A., Moreno-Viguri, E., *Synthesis and biological evaluation of quinoxaline di-N-oxide derivatives with in vitro trypanocidal activity*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2016. **26**(3): p. 903-906.
71. Kim, K. S., Qian, L., Bird, J. E., Dickinson, K. E., Moreland, S., Schaeffer, T. R., Waldron T. L., Delaney C. L., Weller H. N., Miller, A. V., *Quinoxaline N-oxide containing potent angiotensin II receptor antagonists: synthesis, biological properties, and structure-activity relationships*. Journal of Medicinal Chemistry, 1993. **36**(16): p. 2335-2342.
72. Zarranz, B., Jaso, A., Aldana, I., Monge, A., *Synthesis and antimycobacterial activity of new quinoxaline-2-carboxamide 1,4-di-N-Oxide derivatives*. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2003. **11**(10): p. 2149-2156.
73. Lehr, R.E., Kumar S., *Synthesis of dihydrodiol and other derivatives of benz[c]acridine*. The Journal of Organic Chemistry, 1981. **46**(18): p. 3675-3681.
74. Göbel, M., Karaghiosoff, K., Klapötke, T. M., Piercey, D. G., Stierstorfer, J., *Nitrotetrazolate-2N-oxides and the Strategy of N-Oxide Introduction*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(48): p. 17216-17226.
75. Corey, E.J., Borrer A. L., Foglia T., *Transformations in the 1,10-Phenanthroline Series*. The Journal of Organic Chemistry, 1965. **30**(1): p. 288-290.
76. Balicki, R., Golinski J., *A Simple and Efficient Method for the Preparation of N-Heteroaromatic N-oxides*. Synthetic Communications, 2000. **30**(8): p. 1529-1534.
77. Linsker, F., Evans R. L., *Phenanthroline Di-N-oxides*. Journal of the American Chemical Society, 1946. **68**(3): p. 403-403.
78. Wenkert, D., Woodward R. B., *Studies of 2,2'-bipyridyl N,N'-dioxides*. The Journal of Organic Chemistry, 1983. **48**(3): p. 283-289.
79. Case, F.H., *The Preparation of Certain Trisubstituted 2,6-Bis(2'-pyridyl)pyridines I*. The Journal of Organic Chemistry, 1962. **27**(2): p. 640-641.
80. Maerker, G., Case F. H., *The Synthesis of Some 4,4'-Disubstituted 2,2'-Bipyridines I*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**(11): p. 2745-2748.
81. Gillard, R.D., *1,10-Phenanthroline-N,N'-dioxide*. Inorganica Chimica Acta, 1989. **156**(2): p. 155.
82. Rozen, S., Dayan S., *At Last, 1,10-Phenanthroline-N,N'-dioxide, A New Type of Helicene, has been Synthesized using HOF·CH₃CN*. Angewandte Chemie International Edition, 1999. **38**(23): p. 3471-3473.
83. Carmeli, M., Rozen, S., *Synthesis of 1,10-N,N'-Phenanthroline Dioxides Using HOF·CH₃CN Complex*. The Journal of Organic Chemistry, 2005. **70**(6): p. 2131-2134.

84. Bellér, G., Szabó, M., Lente, G., Fábrián, I., *Formation of 1,10-Phenanthroline-N,N'-dioxide under Mild Conditions: The Kinetics and Mechanism of the Oxidation of 1,10-Phenanthroline by Peroxomonosulfate Ion (Oxone)*. The Journal of Organic Chemistry, 2016. **81**(13): p. 5345-5353.
85. Linder, M.C., *Biochemistry of copper*. Vol. 10. 2013: Springer Science & Business Media.
86. Karlin, K.D., Tyeklár Z., *Bioinorganic chemistry of copper*. 2012: Springer Science & Business Media.
87. Kaim, W., Schwederski B., Klein A., *Bioinorganic Chemistry--Inorganic Elements in the Chemistry of Life: An Introduction and Guide*. 2013: John Wiley & Sons.
88. Wilkinson, M.L., Portmann B., Williams R., *Wilson's disease and hepatocellular carcinoma: possible protective role of copper*. Gut, 1983. **24**(8): p. 767-771.
89. Kolodziej, A. F., *The Chemistry of Nickel-Containing Enzymes*, in *Progress in Inorganic Chemistry*. 1994. p. 493-597.
90. Kowalik-Jankowska, T., Kozłowski, H., Farkas, E., Sóvágó, I., *Nickel Ion Complexes of Amino Acids and Peptides*. 2007. p. 63-107.
91. Venanzi, L. M., *140. Tetrahedral nickel(II) complexes and the factors determining their formation. Part I. Bistriphenylphosphine nickel(II) compounds*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1958(0): p. 719-724.
92. Prasad, A. S., *Biochemistry of zinc*. Vol. 11. 2013: Springer Science & Business Media.
93. Riordan, J. F., *Biochemistry of zinc*. The Medical clinics of North America, 1976. **60**(4): p. 661-674.
94. Irving, H. M., Miles M. G., Pettit L. D., *A study of some problems in determining the stoichiometric proton dissociation constants of complexes by potentiometric titrations using a glass electrode*. Analytica Chimica Acta, 1967. **38**: p. 475-488.
95. Gans, P., Sabatini A., Vacca A., *SUPERQUAD: an improved general program for computation of formation constants from potentiometric data*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1985(6): p. 1195-1200.
96. Zekany, L., Nagypál I., *PSEQUAD*, in *Computational methods for the determination of formation constants*. 1985, Springer. p. 291-353.
97. Puigdomenech, I., *Hydra/Medusa chemical equilibrium database and plotting software*. KTH Royal Institute of Technology, 2004.
98. Zhang, Z., Chen, H., Wu, C., Wu, R., Cai, S., Chen, Z., *Spatially encoded ultrafast high-resolution 2D homonuclear correlation spectroscopy in inhomogeneous fields*. Journal of Magnetic Resonance, 2013. **227**: p. 39-45.
99. Bauer, W., Braun S., Kalinowski H. O., Berger S. *100 and More Basic NMR Experiments. A Practical Course VCH, Weinheim, 1996. DM 68. ISBN 3 527 29091 5*. Magnetic Resonance in Chemistry, 1996. **34**(11): p. 979-979.
100. Rockenbauer, A., Korecz L., *Automatic computer simulations of ESR spectra*. Applied Magnetic Resonance, 1996. **10**(1): p. 29-43.
101. Hohenberg, P., Kohn W., *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
102. Frisch, A., *Gaussian 09W Reference*. Wallingford, USA, 25p, 2009.
103. Sciortino, G., Marechal, J. D., Fabian, I., Lihi, N., Garribba, E., *Quantitative prediction of electronic absorption spectra of copper(II)-bioligand systems: Validation and applications*. J Inorg Biochem, 2020. **204**: p. 110953.
104. Tomasi, J., Mennucci B., Cammi R., *Quantum Mechanical Continuum Solvation Models*. Chemical Reviews, 2005. **105**(8): p. 2999-3094.

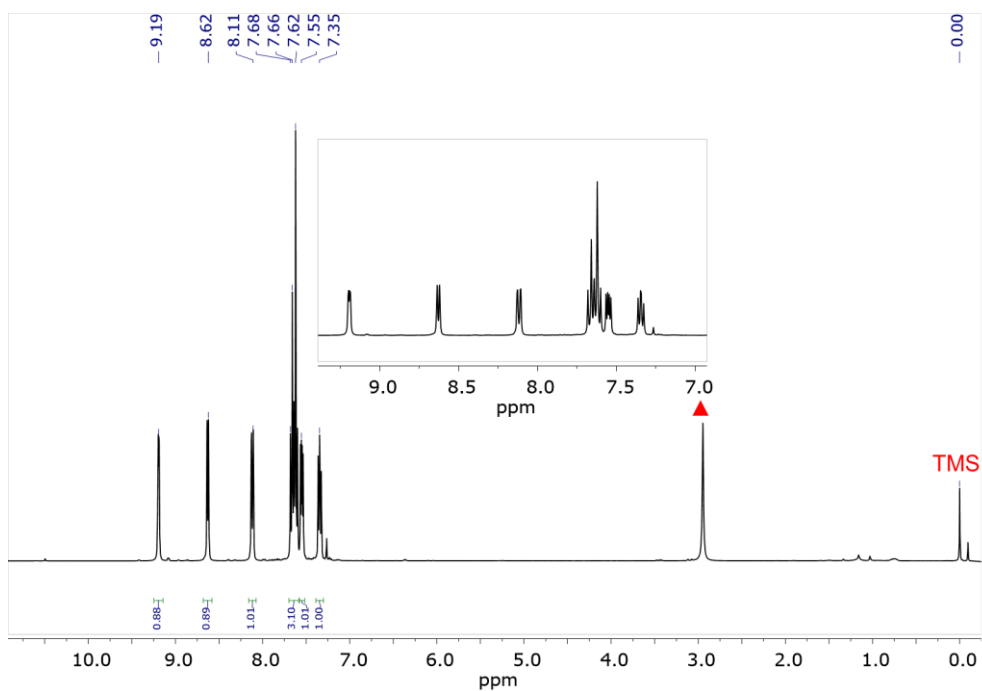
105. Yanai, T., Tew D. P., Handy N. C., *A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*. Chemical Physics Letters, 2004. **393**(1): p. 51-57.
106. Chai, J.-D., Head-Gordon, M., *Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals*. The Journal of Chemical Physics, 2008. **128**(8): p. 084106.
107. Krukau, A. V., Vydrov, O. A., Izmaylov, A. F., Scuseria, G. E., *Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals*. The Journal of Chemical Physics, 2006. **125**(22): p. 224106.
108. Becke, A. D., *A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories*. The Journal of chemical physics, 1993. **98**(2): p. 1372-1377.
109. Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., *Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta--Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids*. Physical Review Letters, 2003. **91**(14): p. 146401.
110. Zhao, Y., Truhlar D. G., *A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions*. The Journal of Chemical Physics, 2006. **125**(19): p. 194101.
111. Boese, A. D., Handy N. C., *New exchange-correlation density functionals: The role of the kinetic-energy density*. The Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(22): p. 9559-9569.
112. Becke, A. D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical Review A, 1988. **38**(6): p. 3098-3100.
113. O'boyle, N. M., Tenderholt A. L., Langner K. M., *cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms*. Journal of Computational Chemistry, 2008. **29**(5): p. 839-845.
114. Sheldrick, G., *SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination*. Acta Crystallographica Section A, 2015. **71**(1): p. 3-8.
115. Sheldrick, G., *Crystal structure refinement with SHELXL*. Acta Crystallographica Section C, 2015. **71**(1): p. 3-8.
116. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., Puschmann, H., *OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program*. Journal of Applied Crystallography, 2009. **42**(2): p. 339-341.
117. Farrugia, L., *WinGX and ORTEP for Windows: an update*. Journal of Applied Crystallography, 2012. **45**(4): p. 849-854.
118. Wońska, M., Grabowsky, S., Dominiak, P. M., Woźniak, K., Jayatilaka, D., *Hydrogen atoms can be located accurately and precisely by x-ray crystallography*. Science advances, 2016. **2**(5): p. e1600192.
119. Spek, A., *checkCIF validation ALERTS: what they mean and how to respond*. Acta Crystallographica Section E, 2020. **76**(1): p. 1-11.
120. Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, Wood, P. A., *Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures*. Journal of Applied Crystallography, 2008. **41**(2): p. 466-470.
121. Blümich, B., F. Casanova, S. Appelt, *NMR at low magnetic fields*. Chemical Physics Letters, 2009. **477**(4): p. 231-240.
122. Bydder, G.M., Young I. R., *MR Imaging: Clinical Use of the Inversion Recovery Sequence*. Journal of Computer Assisted Tomography, 1985. **9**(4): p. 659-675.
123. Meiboom, S., Gill D., *Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times*. Review of Scientific Instruments, 1958. **29**(8): p. 688-691.
124. Szabó, K., Nagypál, I., Fábrián, I., *Unexpected dependence of the protonation constant of 2,2'-bipyridyl on ionic strength*. Talanta, 1983. **30**(10): p. 801-804.

125. Niazi, M. S. K., Shah, S. S., Ali, J., Khan, M. Z. I., *Thermodynamic dissociation constants of benzoic and nitrobenzoic acids in mixtures of ethanol and 1-propanol with water at 25°C*. Journal of Solution Chemistry, 1990. **19**(6): p. 623-638.
126. Ashton, L.A., Bullock J. I., *Effect of temperature on the ionisation constants of 2-, 3- and 4-nitrobenzoic, phthalic and nicotinic acids in aqueous solution*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1982. **78**(4): p. 1177-1187.
127. Szabo, M., Beller, G., Kalmar, J., Fabian, I., *Chapter One - The Kinetics and Mechanism of Complex Redox Reactions in Aqueous Solution: The Tools of the Trade*, in *Advances in Inorganic Chemistry*, R. van Eldik and C.D. Hubbard, Editors. 2017, Academic Press. p. 1-61.
128. Granato, M. Q., Gonçalves, D. D. S., Seabra, S. H., McCann, M., Devereux, M., Dos Santos, A. L. S., Kneipp, L. F., *1,10-Phenanthroline-5,6-Dione-Based Compounds Are Effective in Disturbing Crucial Physiological Events of Phialophora verrucosa*. Frontiers in Microbiology, 2017. **8**.
129. Lakraychi, A. E., De Kreijger, S., Gupta, D., Elias, B., Vlad, A., *Phendione-Transition-Metal Complexes with Bipolar Redox Activity for Lithium Batteries*. ChemSusChem, 2020. **13**(9): p. 2225-2231.
130. Oliveira, S. S., Santos, V. S., Devereux, M., McCann, M., Santos, A. L., Branquinha, M. H., *The Anti-Leishmania amazonensis and Anti-Leishmania chagasi Action of Copper(II) and Silver(I) 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Coordination Compounds*. Pathogens, 2023. **12**(1): p. 70.
131. Ferrari, E., Saladini, M., Pignedoli, F., Spagnolo, F., Benassi, R., *Solvent effect on keto-enol tautomerism in a new β -diketone: a comparison between experimental data and different theoretical approaches*. New Journal of Chemistry, 2011. **35**(12): p. 2840-2847.
132. Hammett, L. P., *The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives*. Journal of the American Chemical Society, 1937. **59**(1): p. 96-103.
133. Taft, R. W., Jr., *Linear Free Energy Relationships from Rates of Esterification and Hydrolysis of Aliphatic and Ortho-substituted Benzoate Esters*. Journal of the American Chemical Society, 1952. **74**(11): p. 2729-2732.
134. Moustafa, M. E., Boyle P. D., Puddephatt R. J., *Carbon-Hydrogen versus Nitrogen-Oxygen Bond Activation in Reactions of N-Oxide Derivatives of 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline with a Dimethylplatinum(II) Complex*. Organometallics, 2014. **33**(19): p. 5402-5413.
135. Newkome, G. R., Theriot, K. J., Gupta, V. K., Fronczek, F. R., Baker, G. R., *Chemistry of heterocyclic compounds. 124. Mono-.alpha.-functionalization of 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline*. The Journal of Organic Chemistry, 1989. **54**(7): p. 1766-1769.
136. Kutyla, S. E., Stepień, D. K., Jarzemska, K. N., Kamiński, R., Dobrzycki, Ł., Ciesielski, A., Boese R., Młochowski J., Cyrański, M. K., *Structural and Stability Studies of a Series of para-Phenylenediboronic and para-Hydroxyphenylboronic Acid Cocrystals with Selected Aromatic N-Oxides*. Crystal Growth & Design, 2016. **16**(12): p. 7037-7050.
137. Ambrose, J., Covington A. K., Thirsk H. R., *Standard electrode potential of β -manganese dioxide and its relation to other properties*. Transactions of the Faraday Society, 1969. **65**(0): p. 1897-1905.
138. Giorgio, A., Emilio B., *On Thallium(I) Chelates of 1,2-Cyclohexanediamine-N,N',N'-tetraacetic Acid and Diethylenetriaminepentaacetic Acid*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1979. **52**(10): p. 3133-3133.

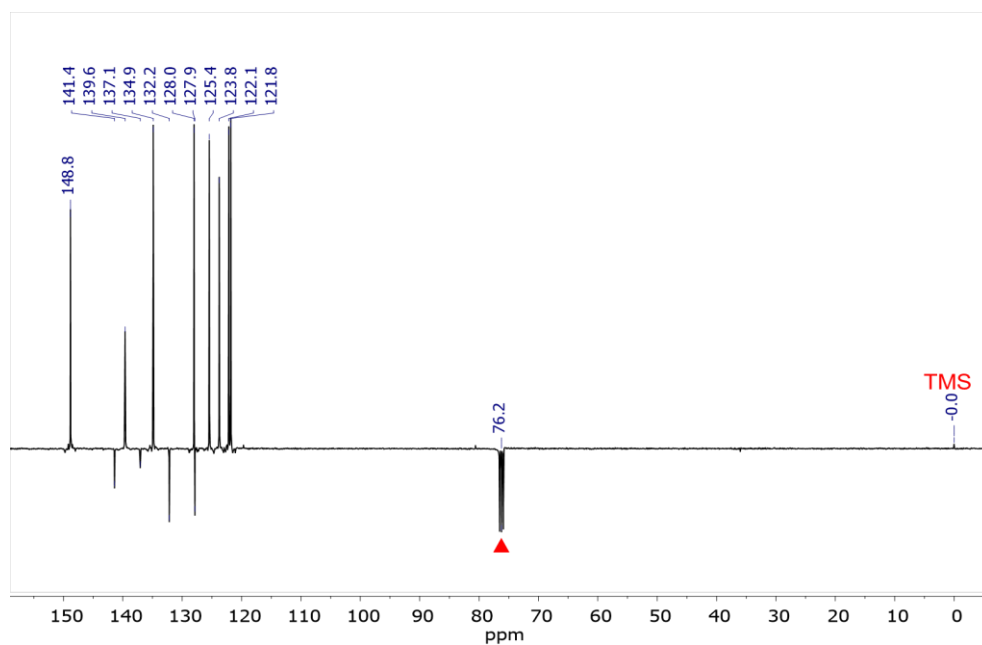
139. Quentel, F., M. L'Her, J. Courtot-Coupez, *Stabilité de complexes organometalliques dans le carbonate de propylene saturé d'eau: Complexes 1,10-Phenanthroline-Cuivre(II), Cadmium(II), Zinc(II) et Plomb(II)*. *Analytica Chimica Acta*, 1978. **97**(2): p. 373-383.
140. Bates, R.G., *The Thermodynamics of Bi-univalent Electrolytes. IV. Cadmium Bromide in Aqueous Solution*. *Journal of the American Chemical Society*, 1939. **61**(2): p. 308-315.
141. Fábrián, I., *Hydrolytic reactions of copper(II) bipyridine complexes*. *Inorganic Chemistry*, 1989. **28**(20): p. 3805-3807.
142. Bretti, C., Crea, F., De Stefano, C., Sammartano, S., *Solubility and activity coefficients of 2, 2'-bipyridyl, 1, 10-phenanthroline and 2, 2', 6', 2''-terpyridine in NaCl (aq) at different ionic strengths and T= 298.15 K*. *Fluid phase equilibria*, 2008. **272**(1-2), p.: 47-52.
143. Gasque, L., Moreno-Esparza, R., Ruiz-Ramirez, L., *Stability of ternary copper and nickel complexes with 1,10-phenanthroline*. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1992. **48**(2), p.: 121-127.
144. Yokoi, H., Isobe, T., *On the Hyperfine Structure of the ESR Spectra of Copper(II)*. *Bulletin of the Chemical society of Japan*, 2006. **39**(9), p.: 2054.
145. Irving, H. M., Mellor D. H., *The stability of metal complexes of 1,10-phenanthroline and its analogues. Part I. 1,10-Phenanthroline and 2,2'-bipyridyl*. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1962. **1002**: p. 5222-5237.

9. FÜGGELÉK

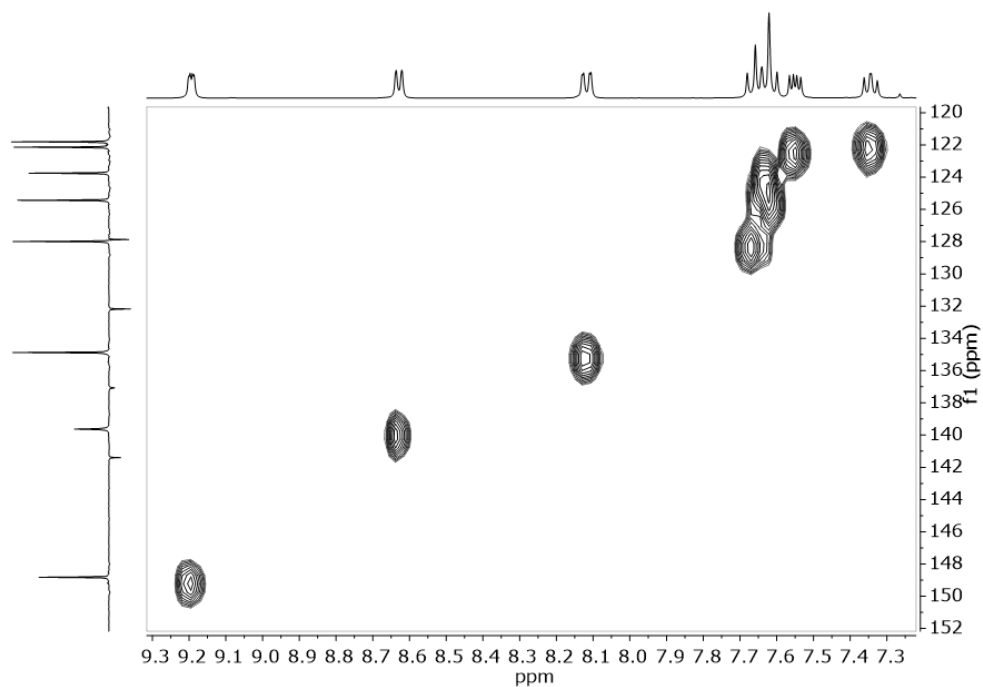
Az előállított fenantrolin származékok tömeg és NMR spektrumai:



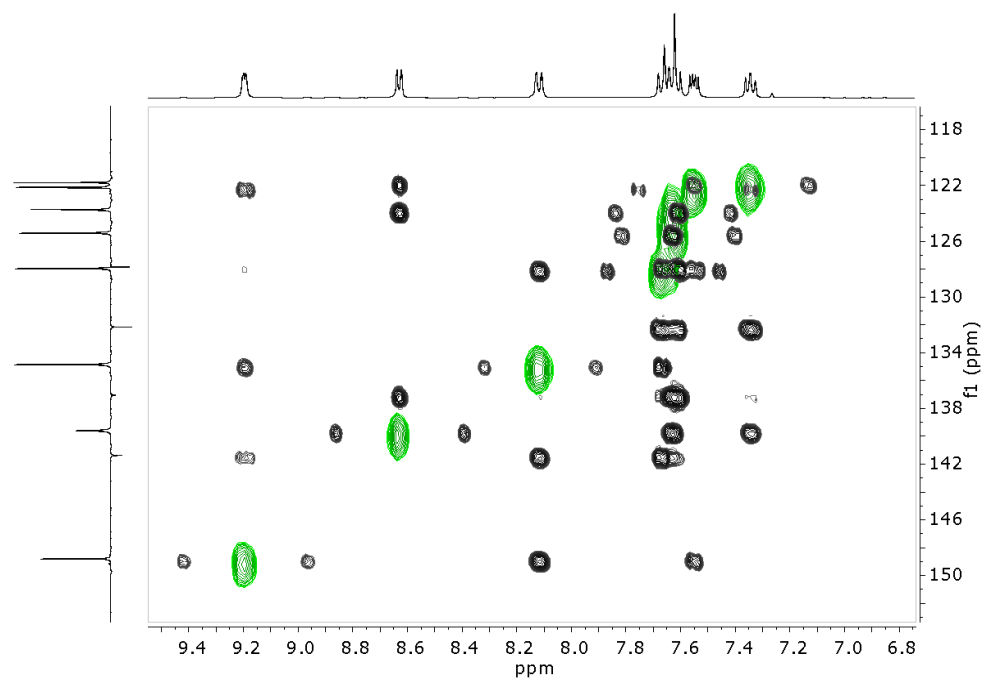
Függelék 1. ábra: A szintetizált phenO ^1H -NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C). ▲ oldószer szennyezés. A kiválasztott aromás régió kinagyítva látható.



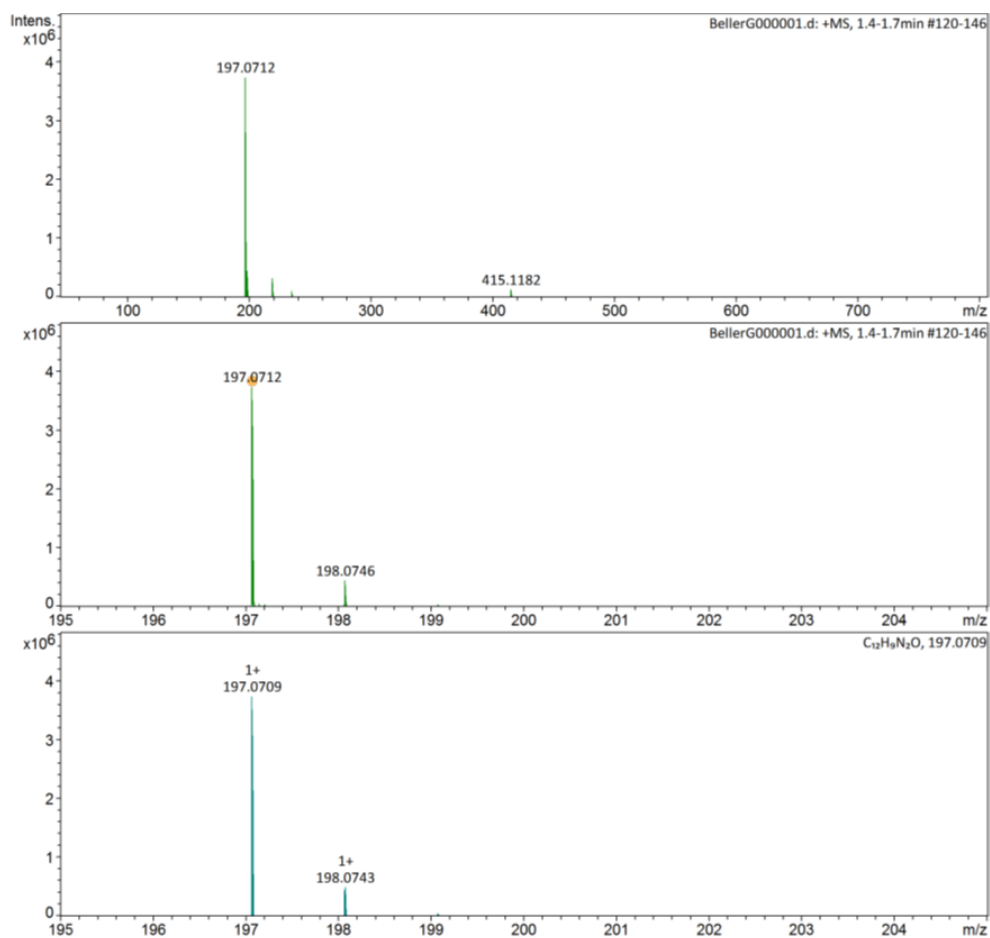
Függelék 2. ábra: A phenO ^{13}C -NMR spektruma CDCl_3 -ban (100,6 MHz, 25,0 °C). ▲ Oldószerjel



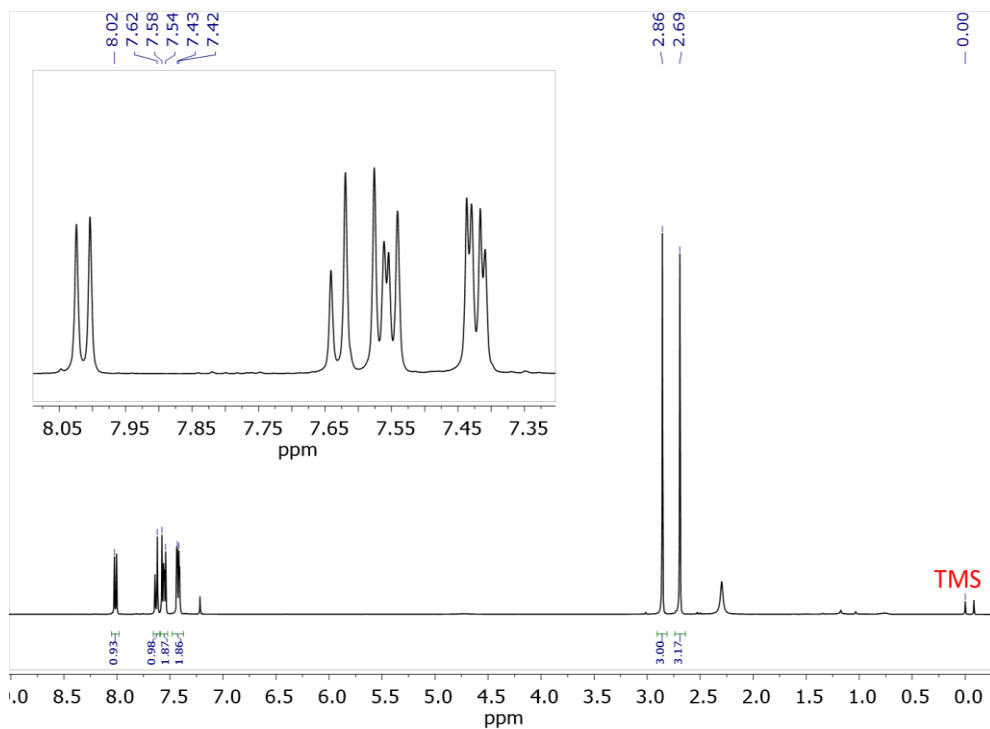
Függelék 3. ábra: A phenO (^1H - ^{13}C) HSQC NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C)



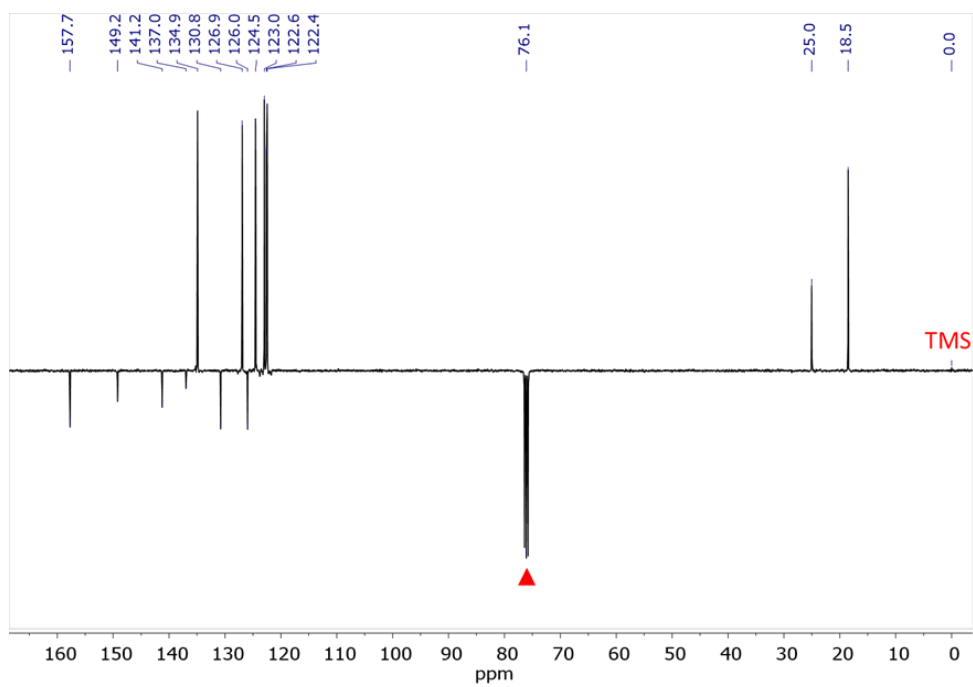
Függelék 4. ábra: A phenO (^1H - ^{13}C) HSQC (zöld) és (^1H - ^{13}C) HMBC (fekete) egyidejűleg ábrázolt NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C).



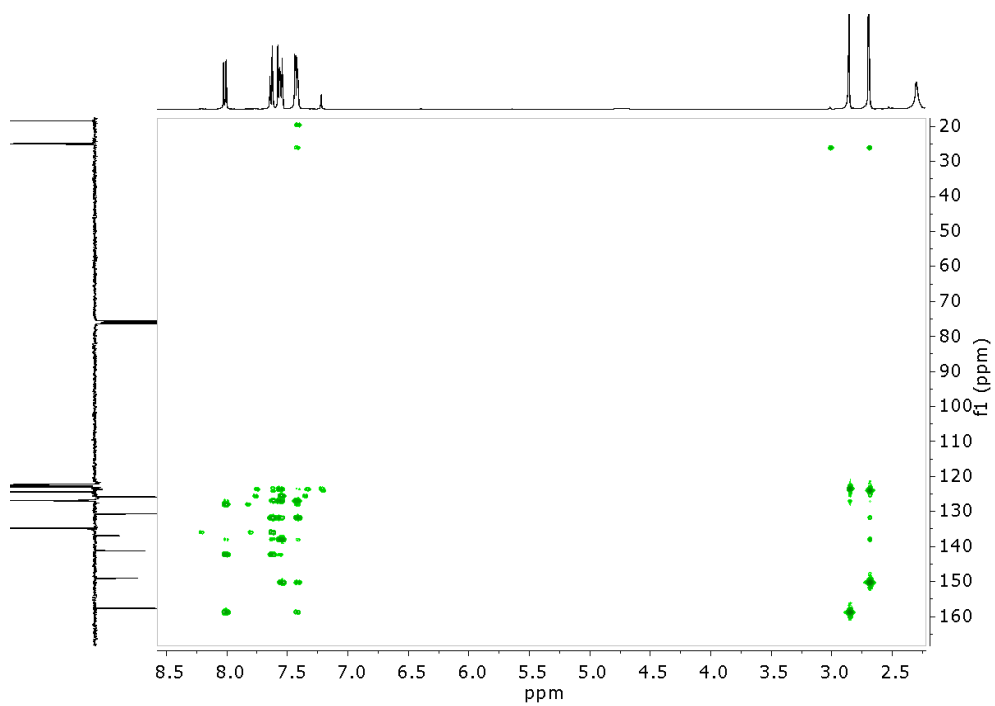
Függelék 5. ábra: A phenO HRMS spektruma pozitív módban.



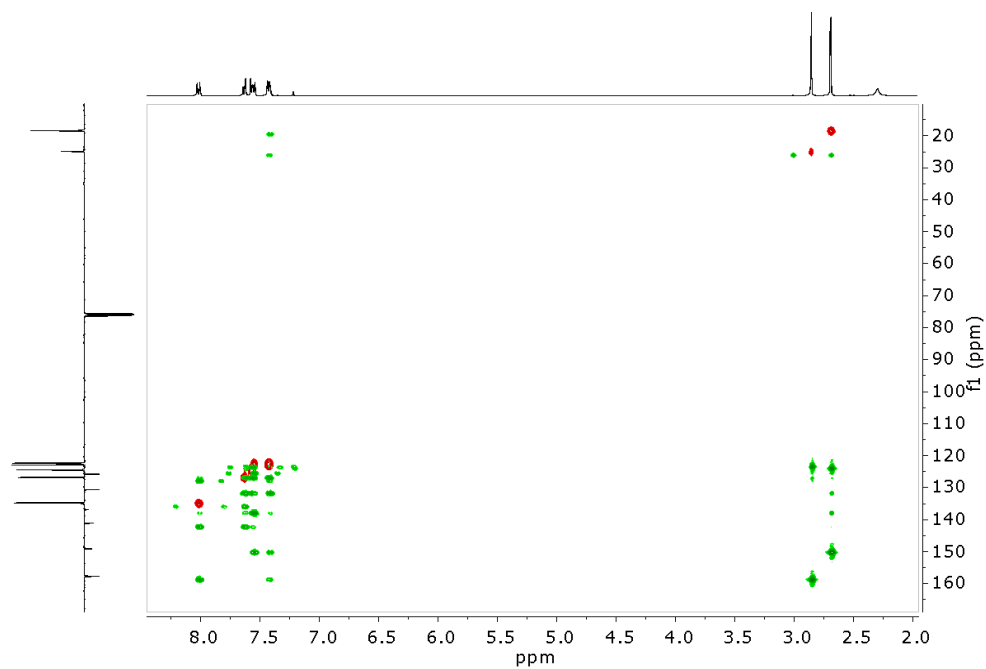
Függelék 6. ábra: A DMPO $^1\text{H-NMR}$ spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C), illetve a kiválasztott aromás régió kinagyítva látható.



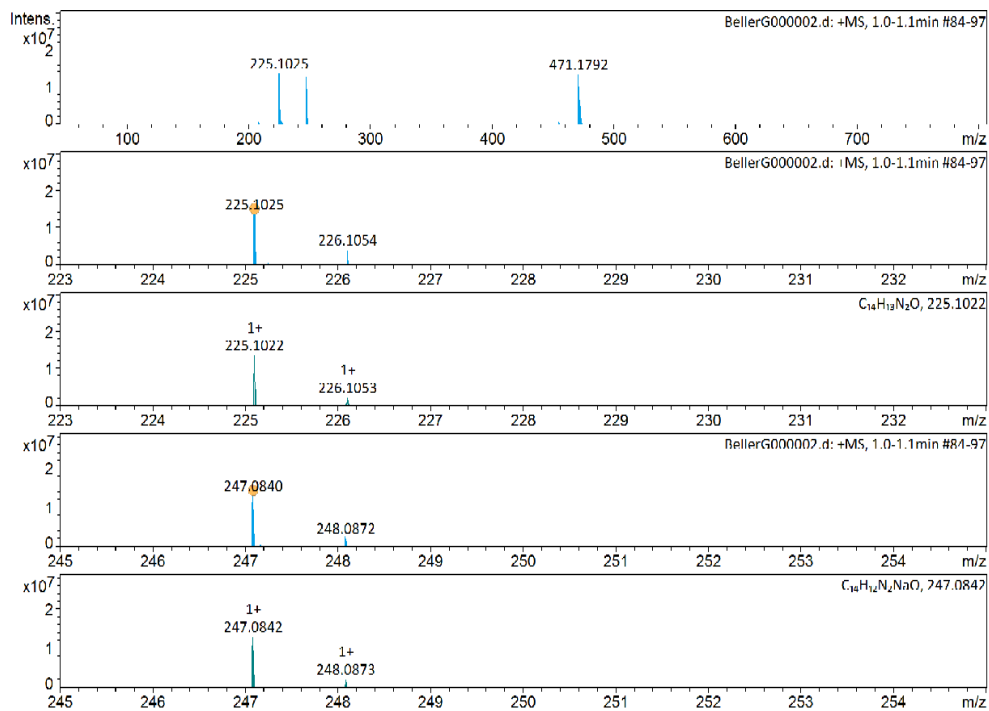
Függelék 7. ábra: A DMPO ^{13}C -NMR spektruma CDCl_3 -ban (100,6 MHz, 25,0 °C). ▲ Az oldószer jele.



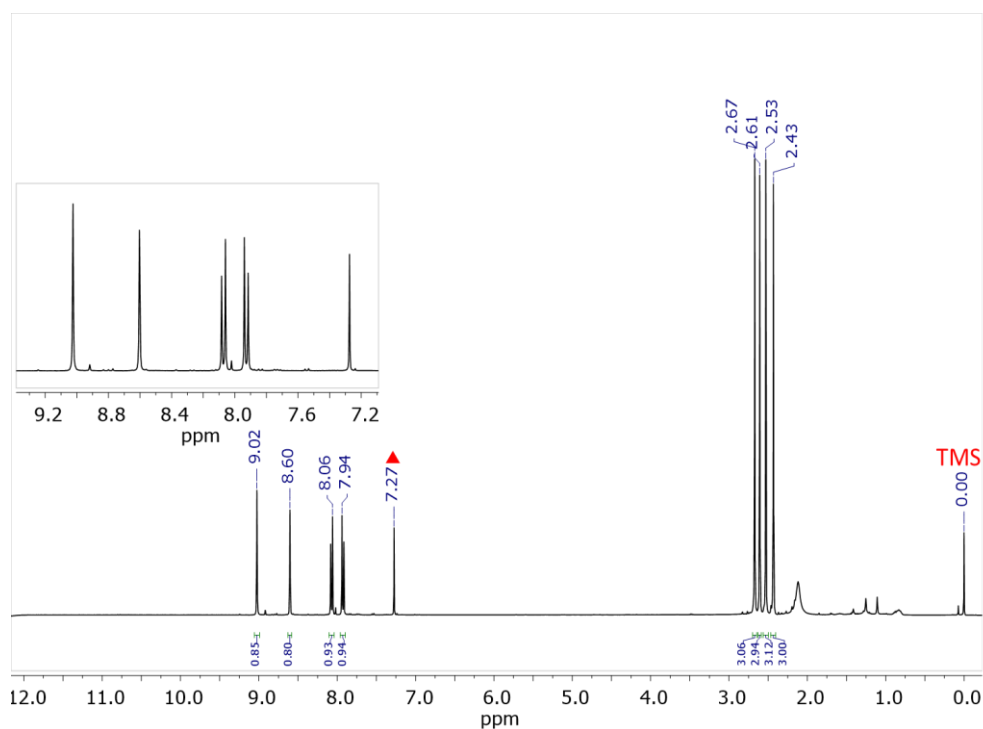
Függelék 8. ábra: A DMPO (^1H - ^{13}C) HMBC NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C).



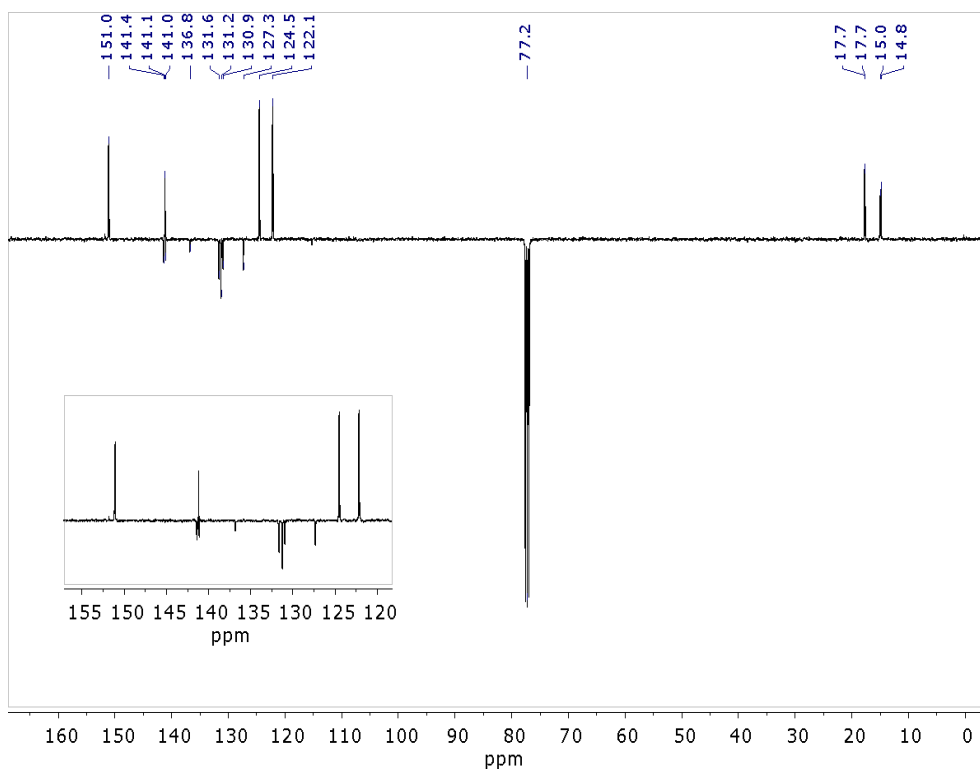
Függelék 9. ábra: A DMPO (^1H - ^{13}C) HSQC (piros) és (^1H - ^{13}C) HMBC (zöld) egyidejűleg ábrázolt NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C).



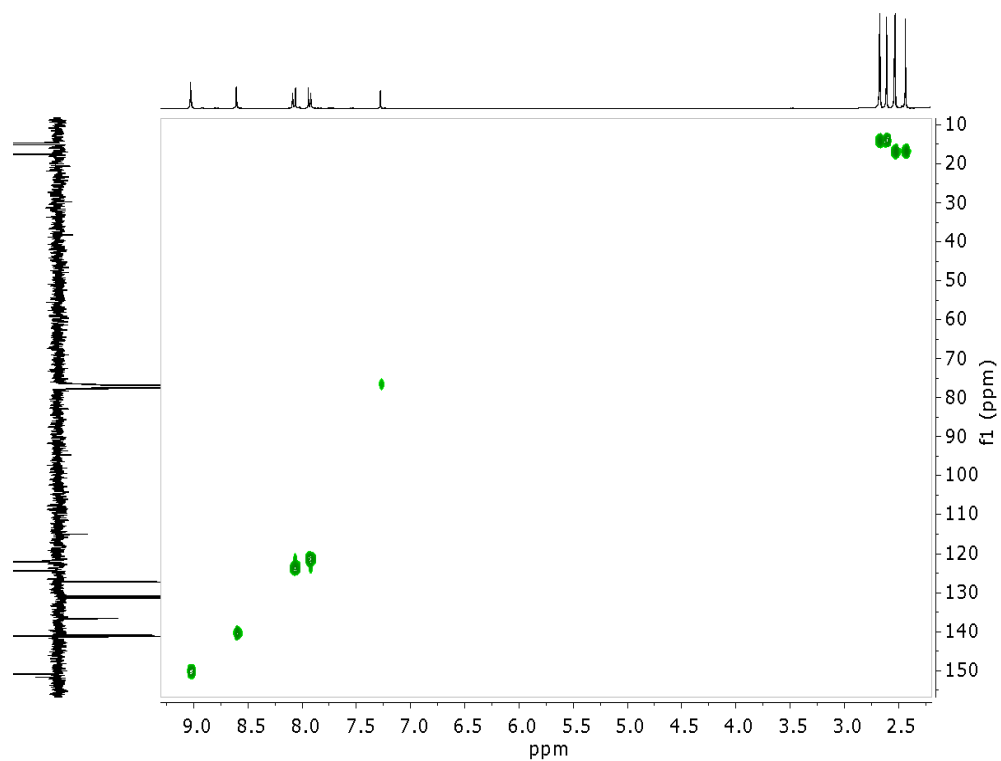
Függelék 10. Ábra: A DMPO HRMS spektruma pozitív módban.



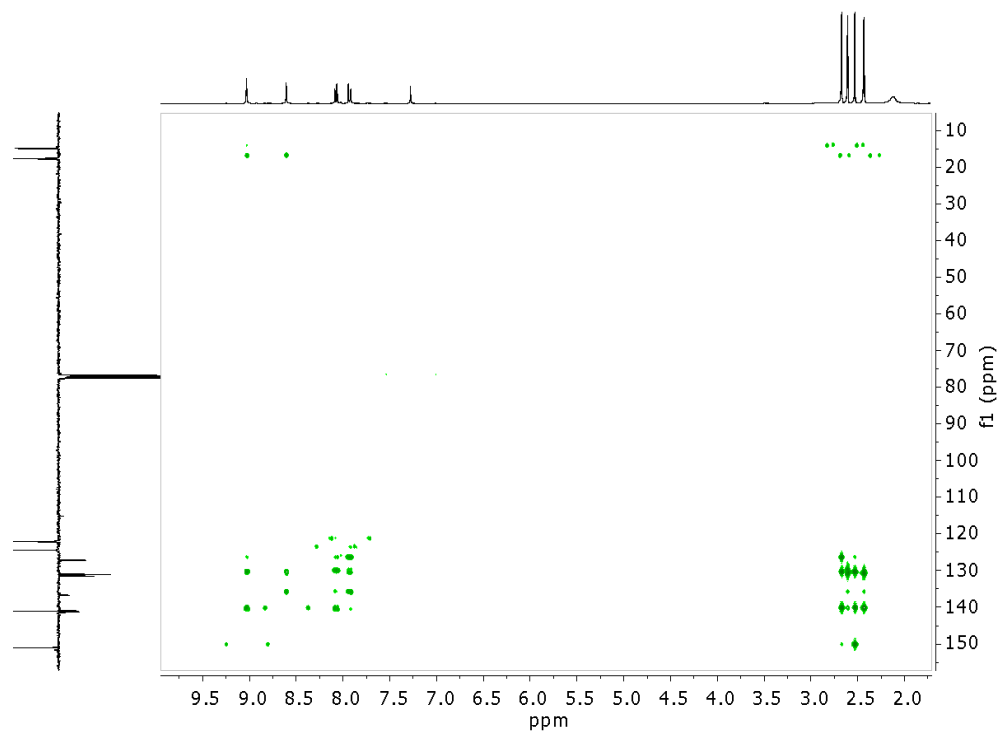
Függelék 11. ábra: A TMPO ^1H -NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C), illetve a kiválasztott aromás régió. ▲ oldószerjel.



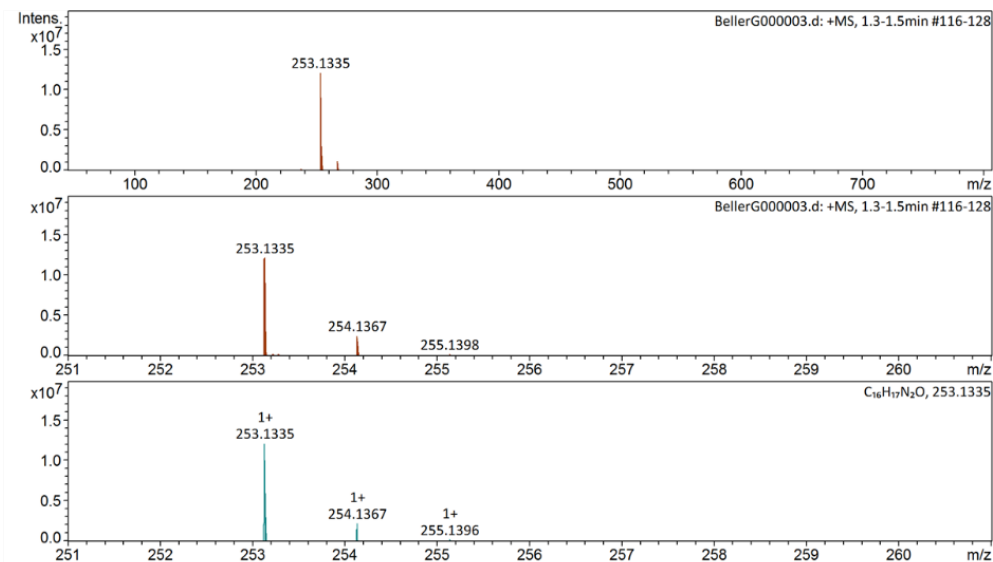
Függelék 12. ábra: A TMPO ^{13}C -NMR spektruma CDCl_3 -ban (100,6 MHz, 25,0 °C) és a kinagyított aromás régió.



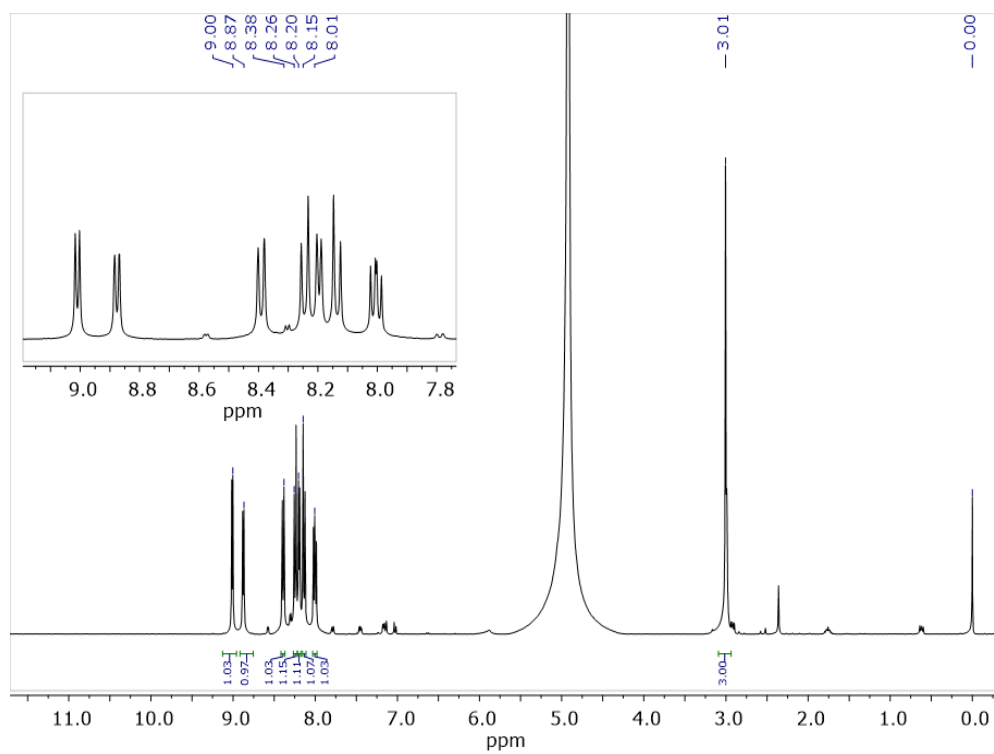
Függelék 13. ábra: A TMPO (^1H - ^{13}C) HSQC NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C).



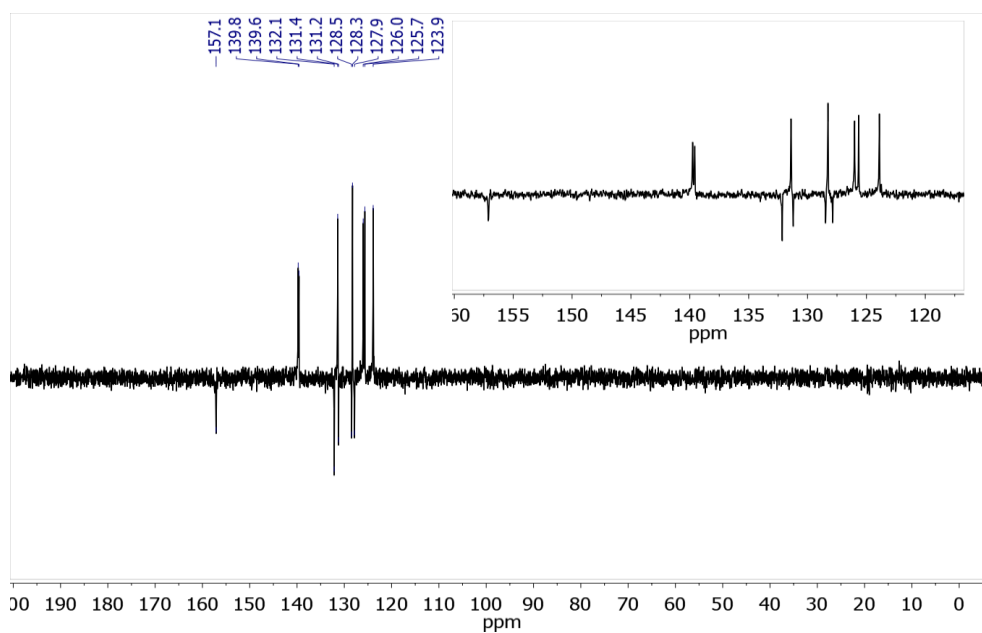
Függelék 14. ábra: A TMPO (^1H - ^{13}C) HMBC NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C).



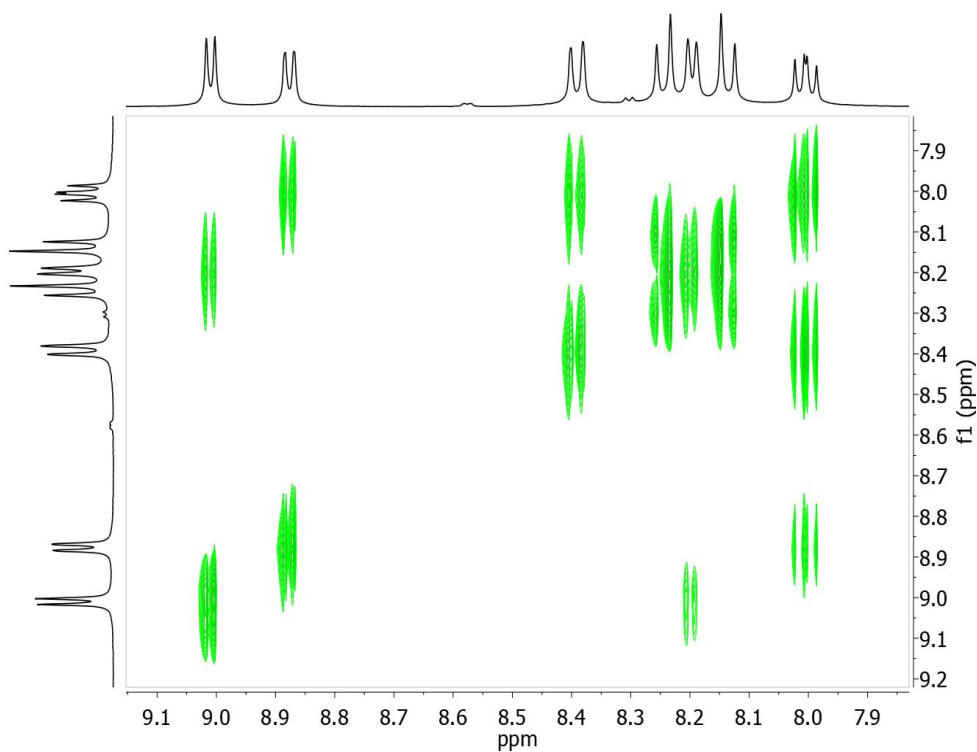
Függelék 15. ábra: A TMPO HRMS spektruma pozitív módban.



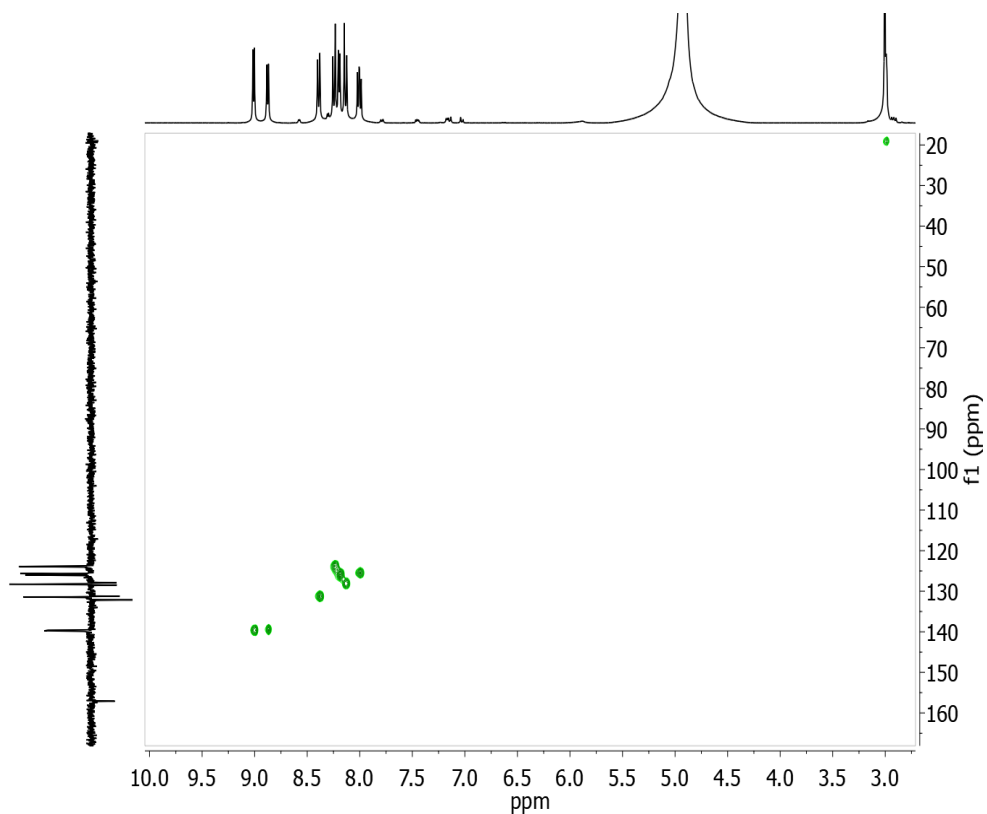
Függelék 16. ábra: A 4MPO ^1H -NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C) és a kinagyított aromás régió.



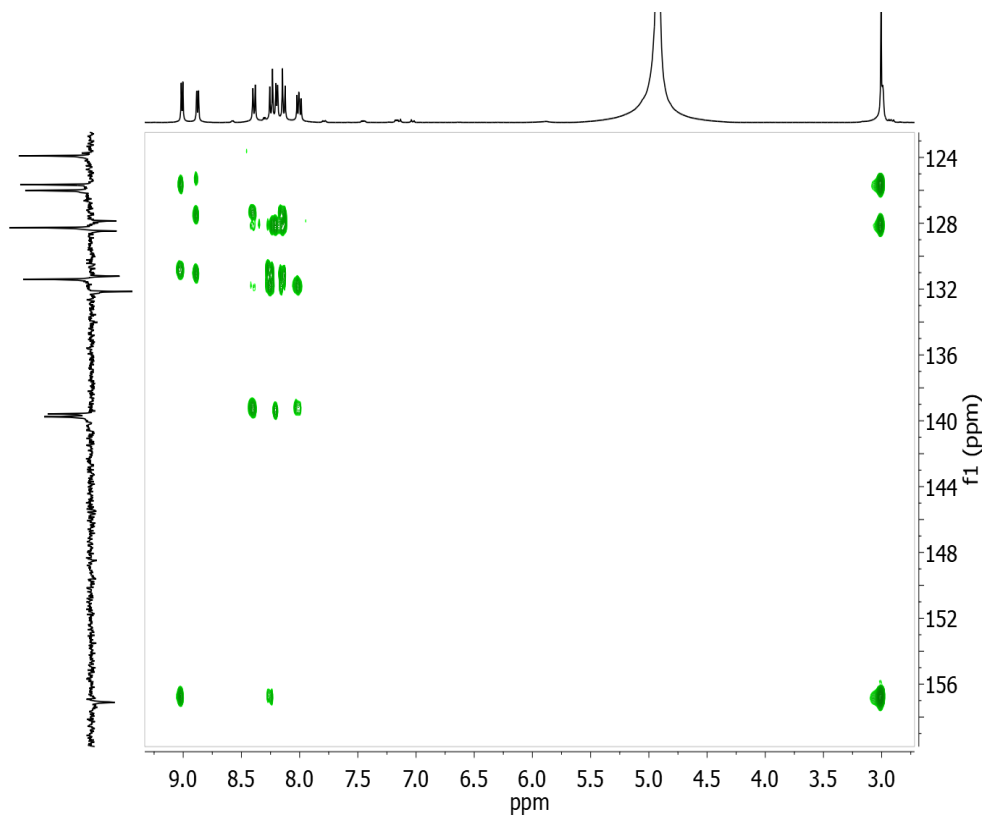
Függelék 17. ábra: A 4MPO ^{13}C -NMR spektruma D_2O -ban (100,6 MHz, 25,0 °C) és a kiválasztott aromás régió nagyításban.



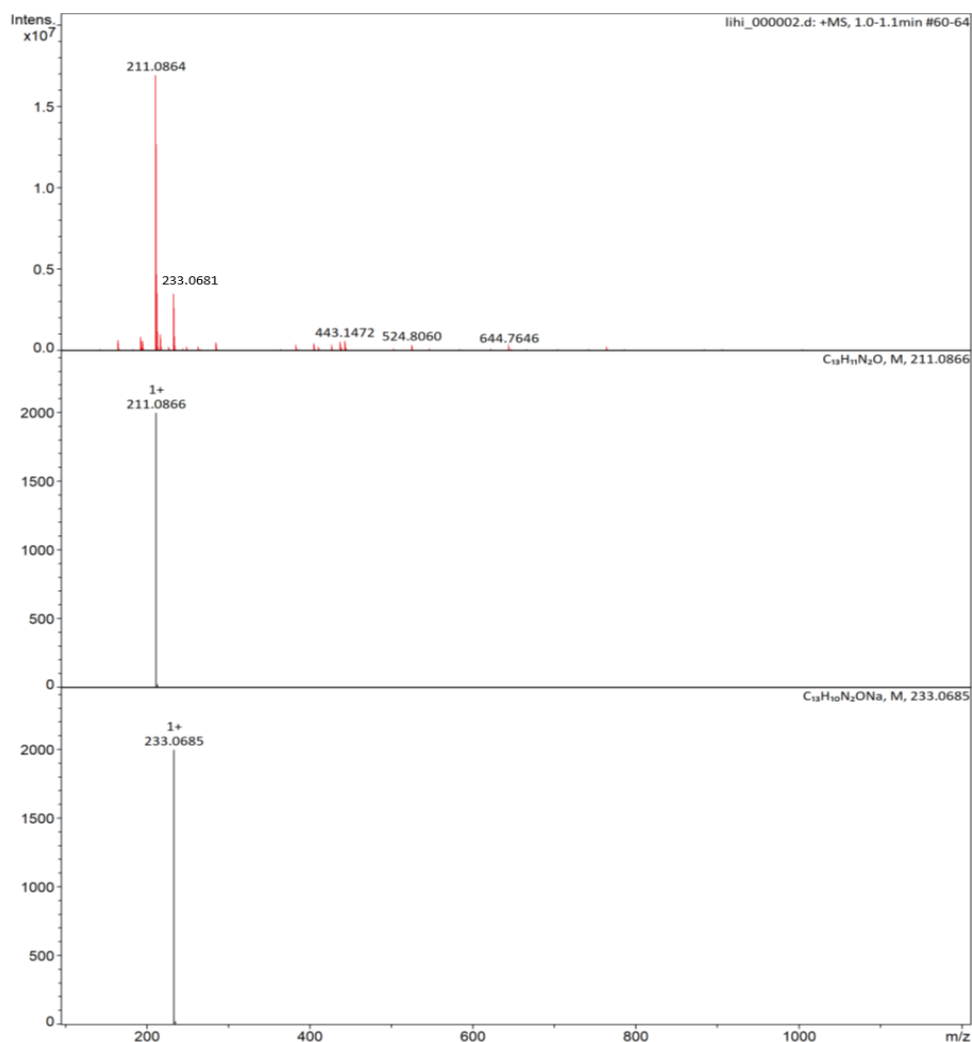
Függelék 18. ábra: A 4MPO (^1H - ^1H) COSY45 NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C). A kiválasztott aromás régió nagyítva.



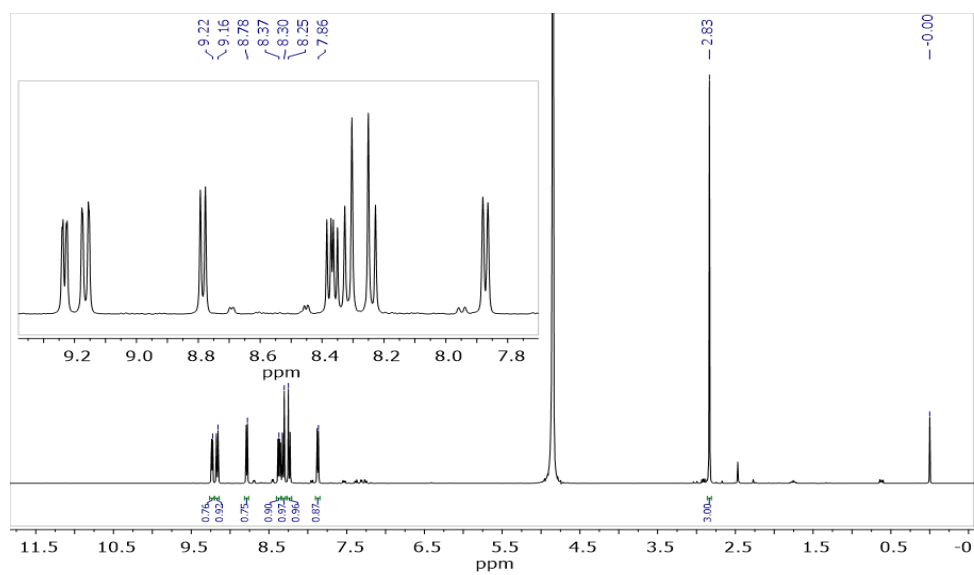
Függelék 19. ábra: A 4MPO (^1H - ^{13}C) HSQC NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C).



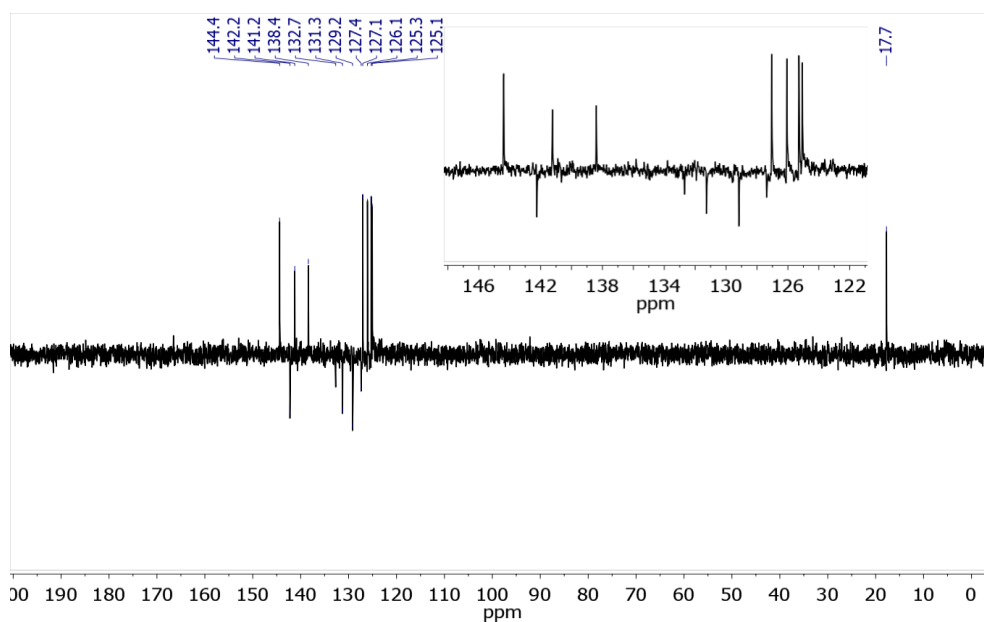
Függelék 20. ábra: A 4MPO (^1H - ^{13}C) HMBC NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C).



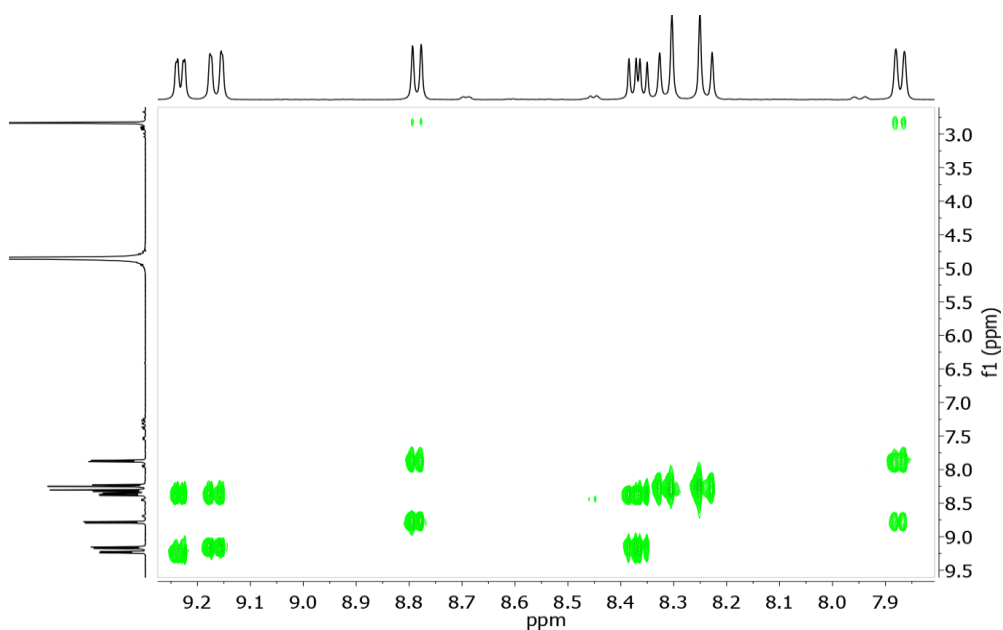
Függelék 21. ábra: A 4MPO HRMS spektruma pozitív módban.



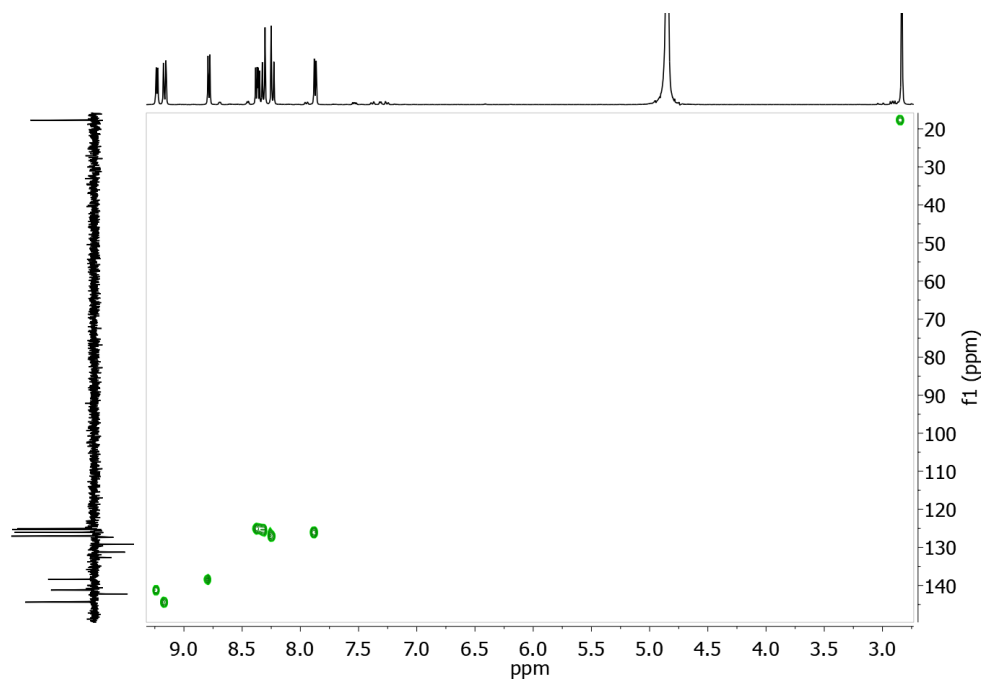
Függelék 22. ábra: A 7MPO ¹H-NMR spektruma D₂O-ban (400 MHz, 25,0 °C), az aromás rész kinagyítva.



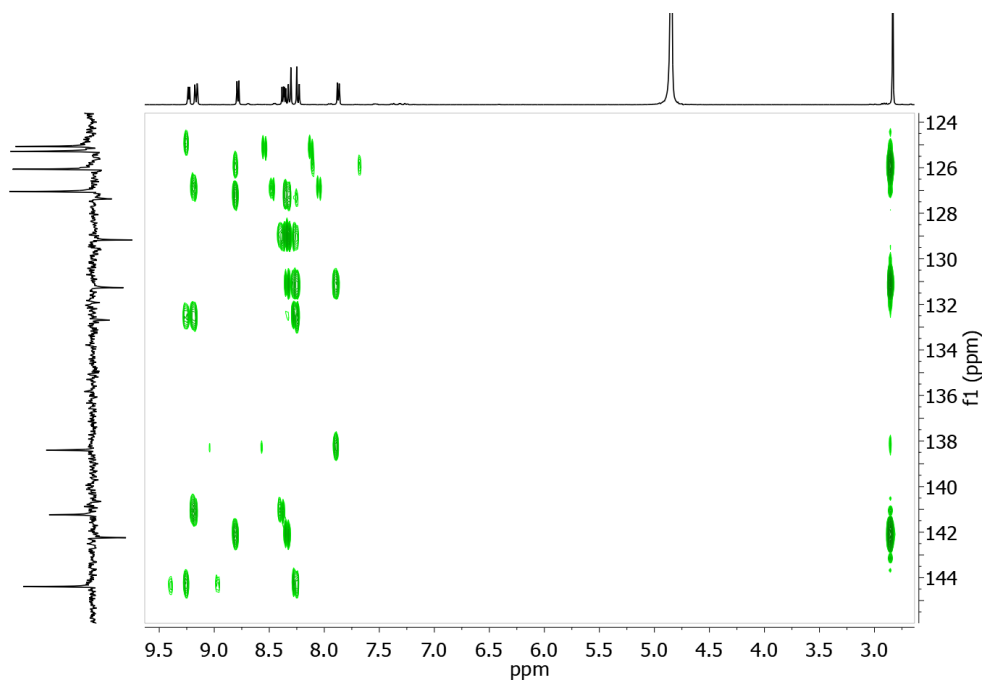
Függelék 23. ábra: A 7MPO ^{13}C -NMR spektruma D_2O -ban (100.6 MHz, 25 °C) és az aromás rész kinagyítva.



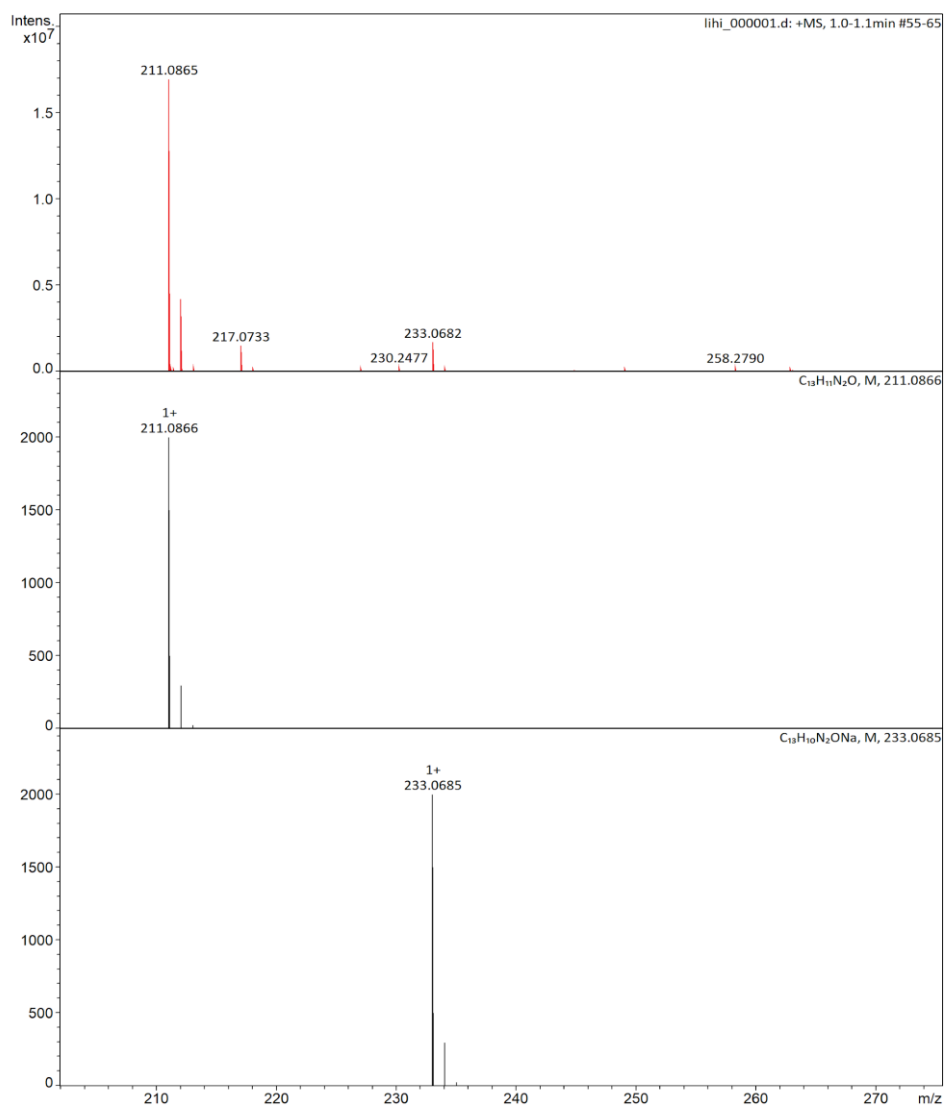
Függelék 24. ábra: A 7MPO (^1H -1H) COSY45 NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C), ahol a kiválasztott aromás rész kinagyítva látható.



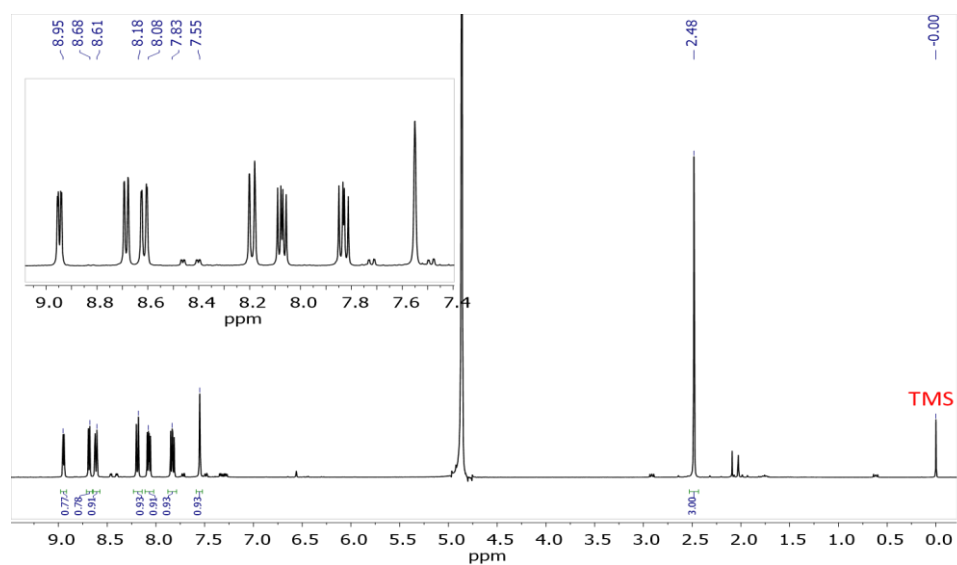
Függelék 25. ábra: A 7MPO (^1H - ^{13}C) HSQC NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C).



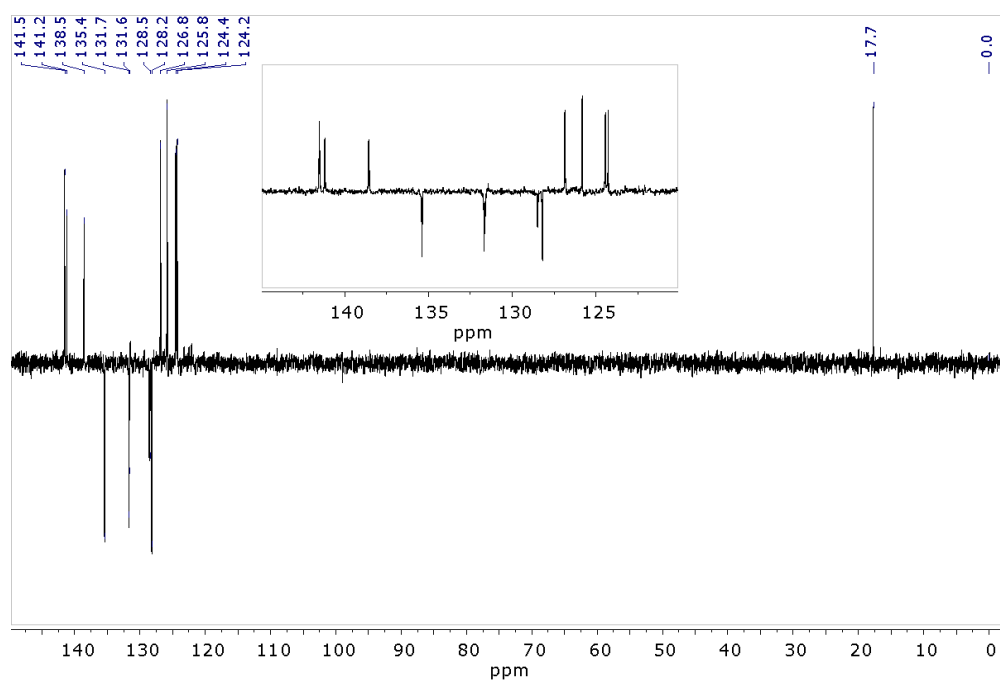
Függelék 26. ábra: A 7MPO (^1H - ^{13}C) HMBC NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C).



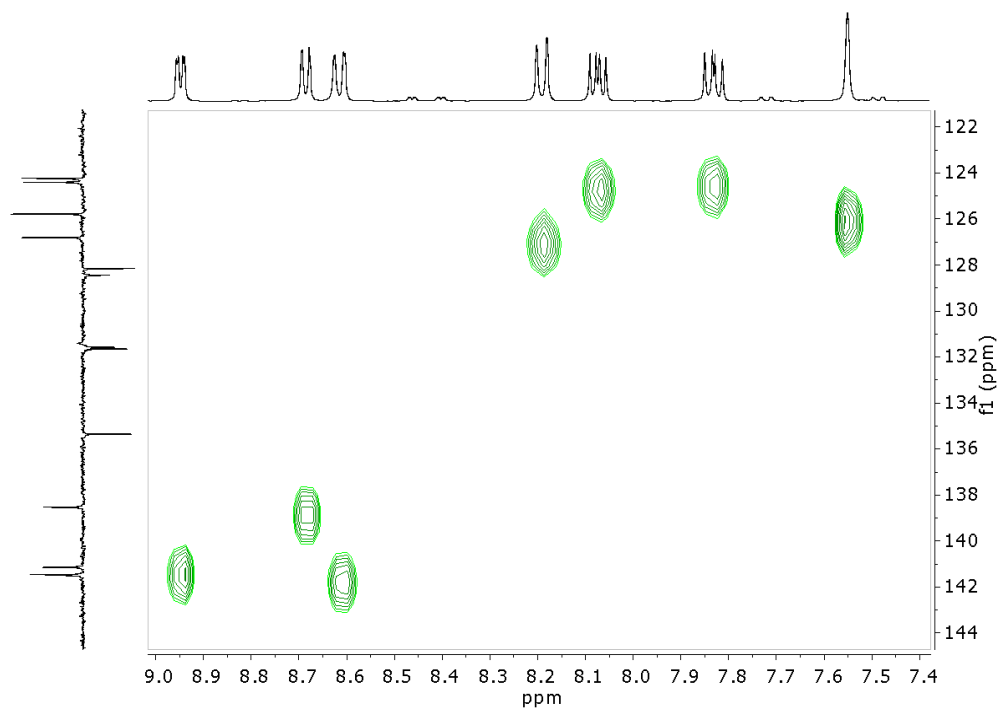
Függelék 27 ábra: A 7MPO HRMS spektruma pozitív módban.



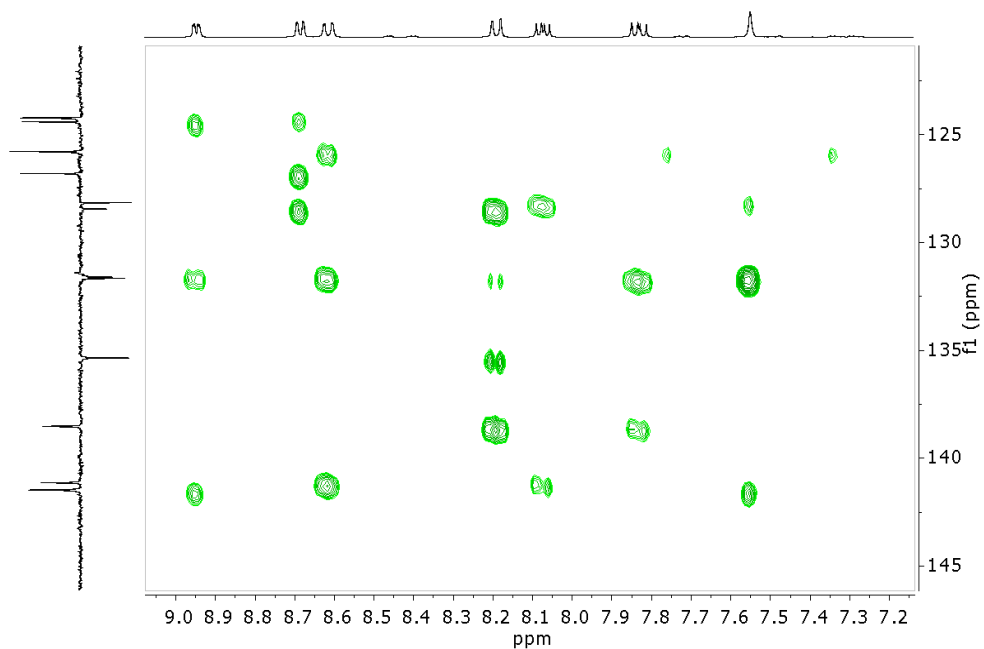
Függelék 28. ábra: Az 5MPO 1H -NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C) és az aromás régió kinagyítva.



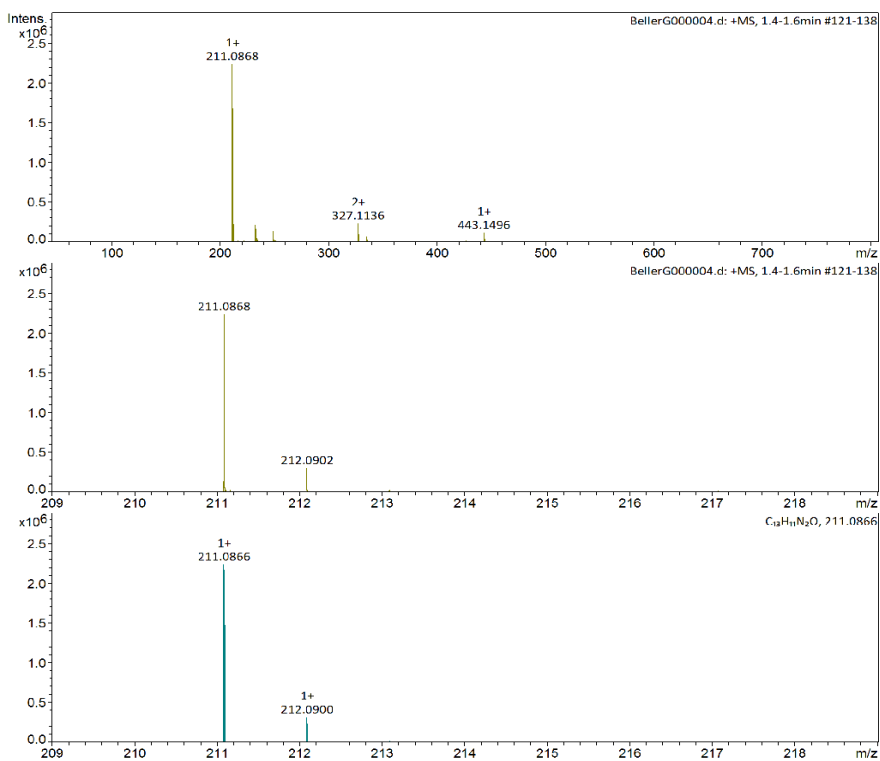
Függelék 29. ábra: Az 5MPO ^{13}C -NMR spektruma D_2O -ban (100,6 MHz, 25,0 °C) és a kiválasztott aromás régió kinagyítva.



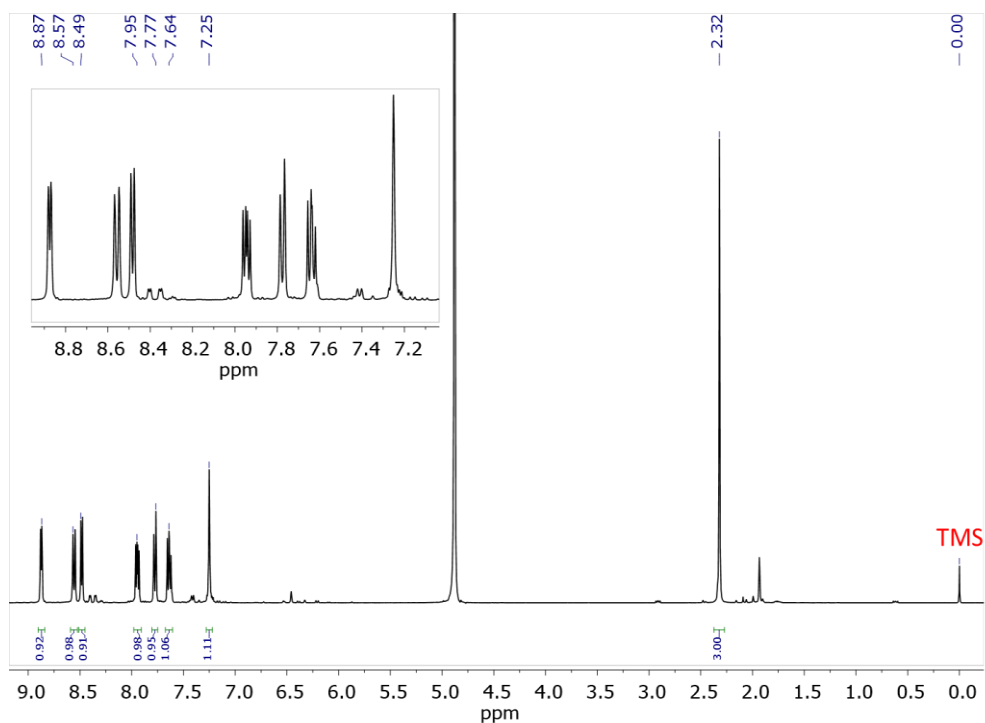
Függelék 30. ábra: Az 5MPO (^1H - ^{13}C) HSQC NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C).



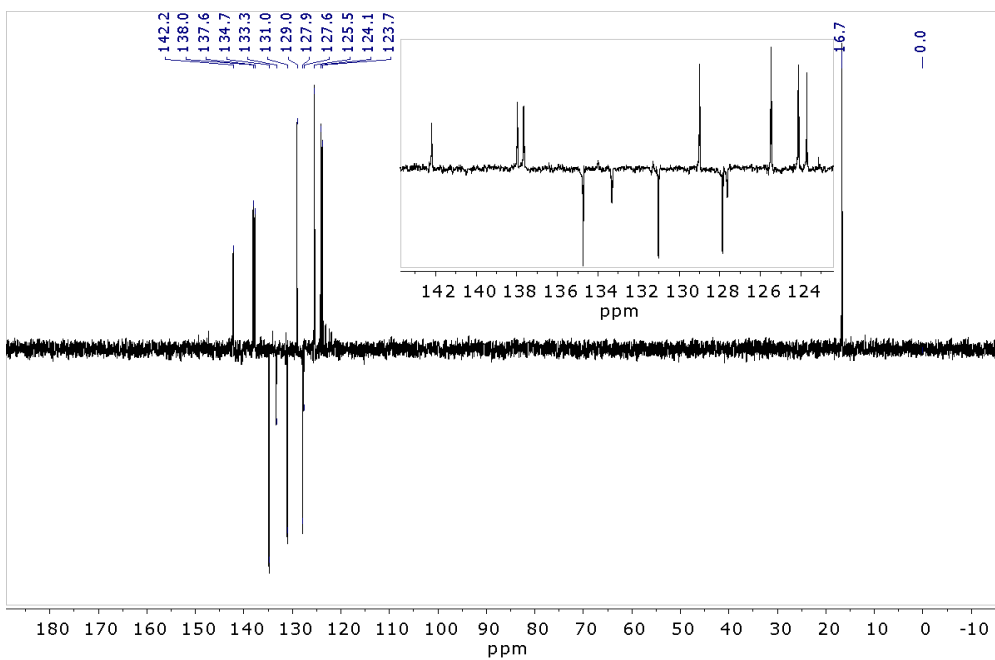
Függelék 31. ábra: Az 5MPO (^1H - ^{13}C) HMBC NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C).



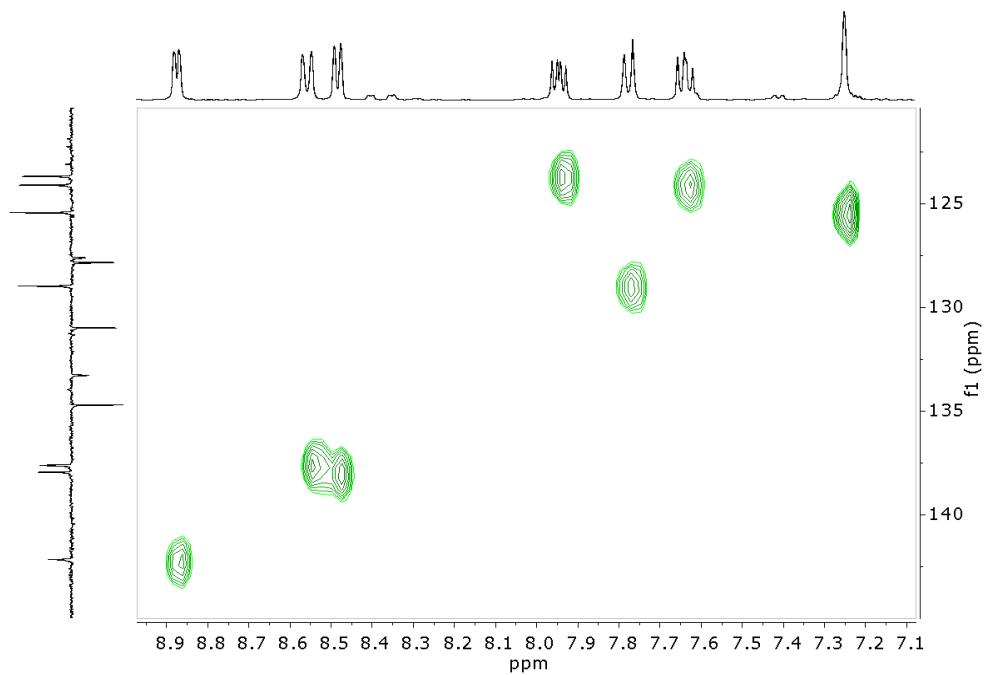
Függelék 32. ábra: Az 5MPO HRMS spektruma pozitív módban.



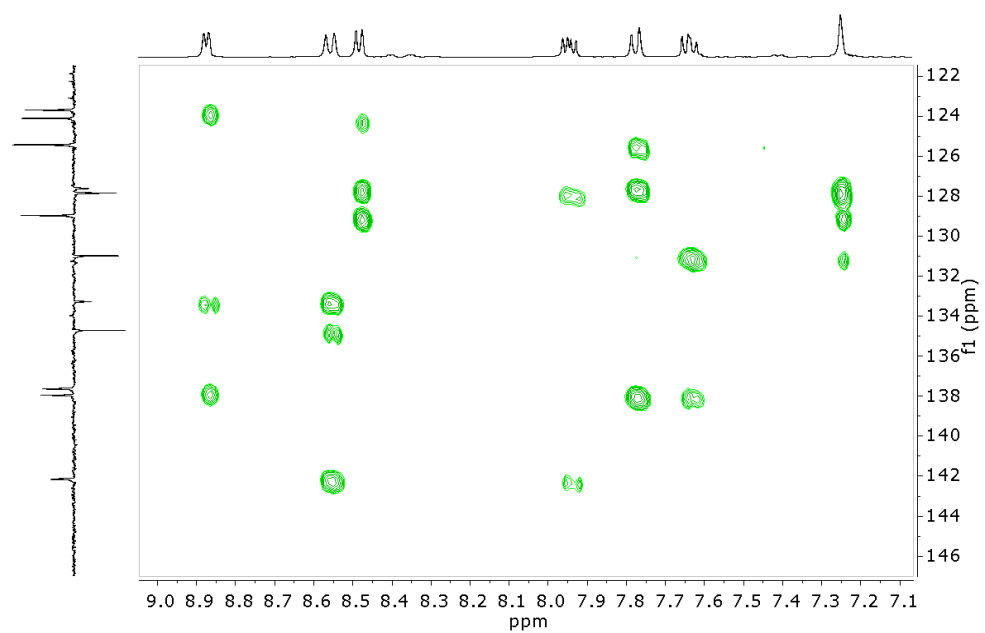
Függelék 33. ábra: A 6MPO ^1H -NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C) és a kiválasztott aromás régió kinagyítva.



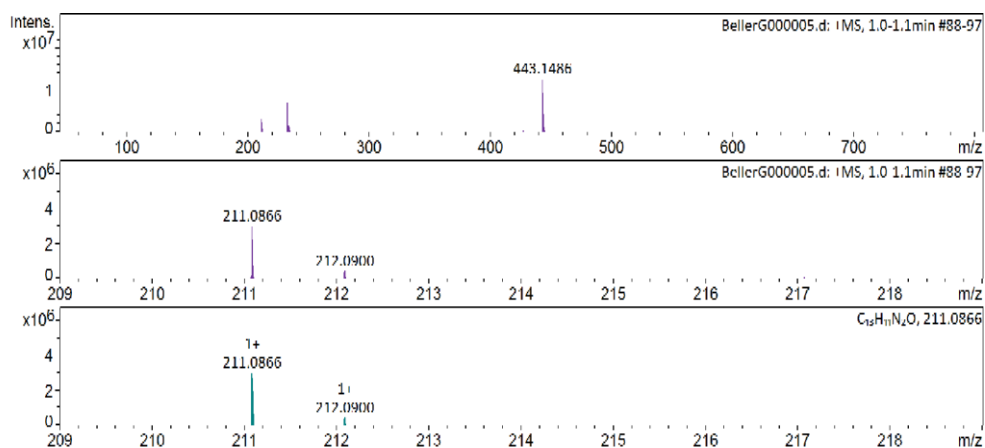
Függelék 34. ábra: A 6MPO ^{13}C -NMR spektruma D_2O -ban (100,6 MHz, 25,0 °C) és a kiválasztott aromás régió kinagyítva.



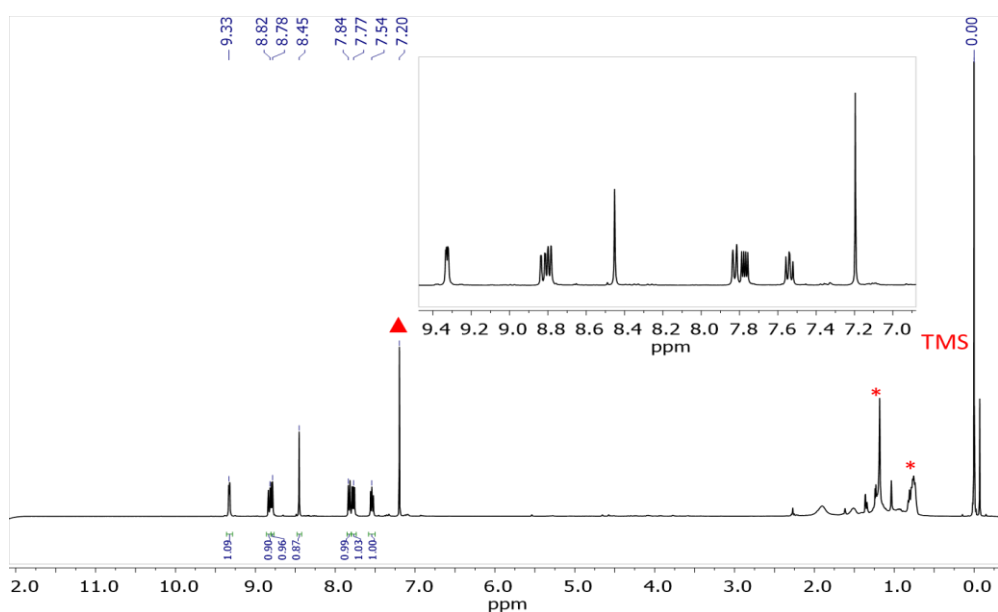
Függelék 35. ábra: A 6MPO (^1H - ^{13}C) HSQC NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C).



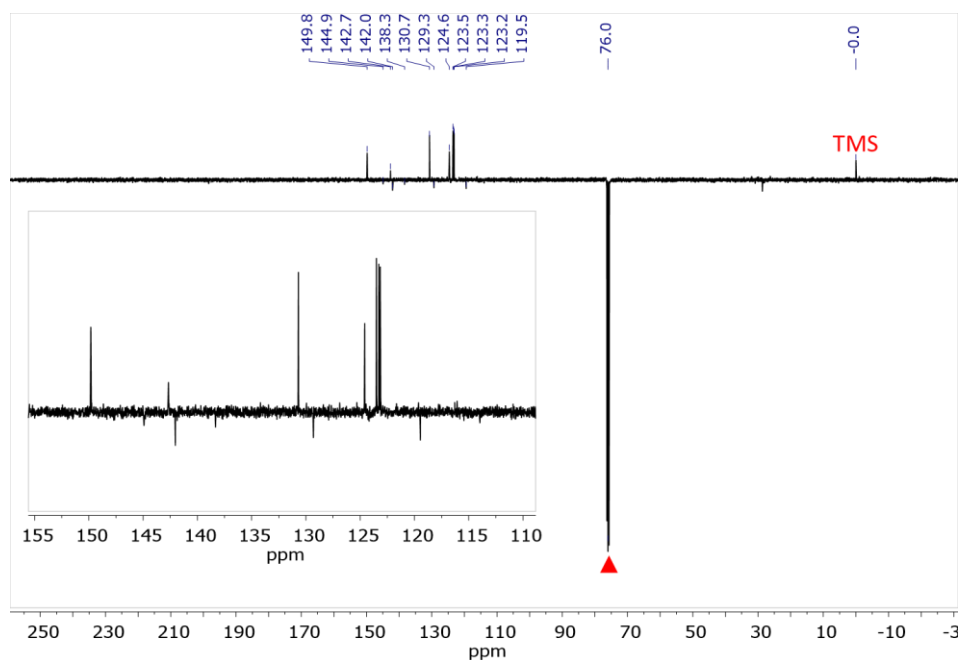
Függelék 36. ábra: A 6MPO (^1H - ^{13}C) HMBC NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C).



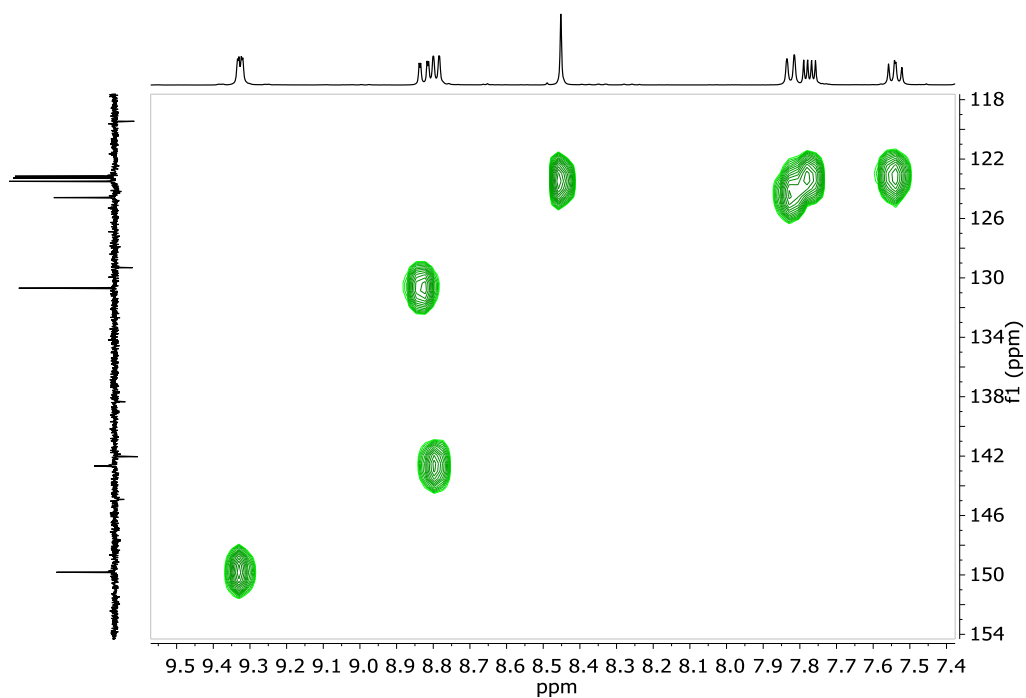
Függelék 37. ábra: A 6MPO HRMS spektruma pozitív módban.



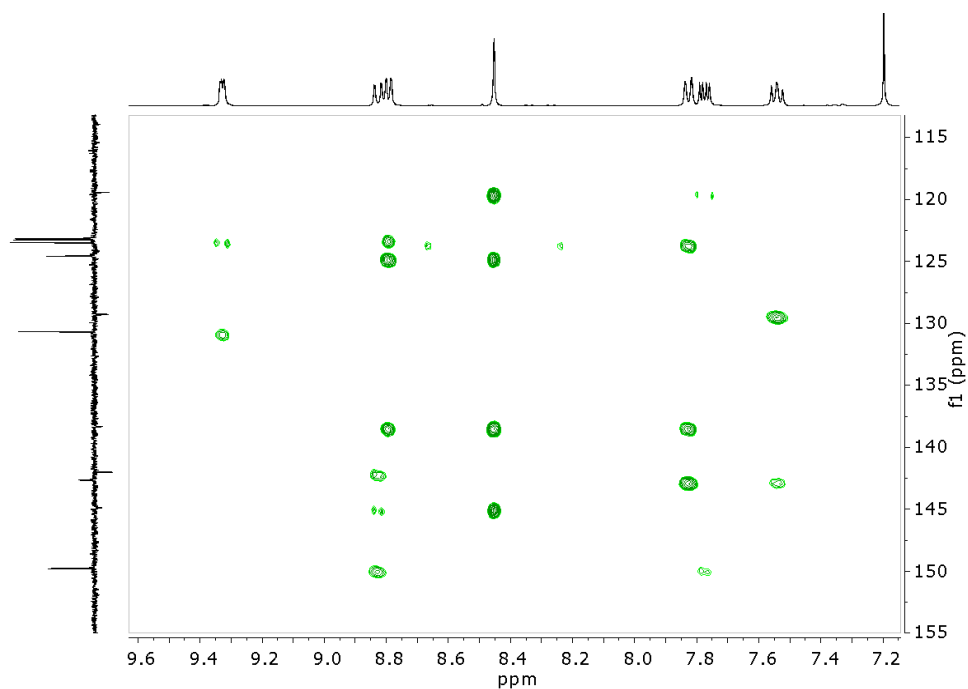
Függelék 38. ábra: Az 5NPO ^1H -NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C) és az aromás régió kinagyítva. ▲ oldószerjel, illetve a benne található szennyeződés.



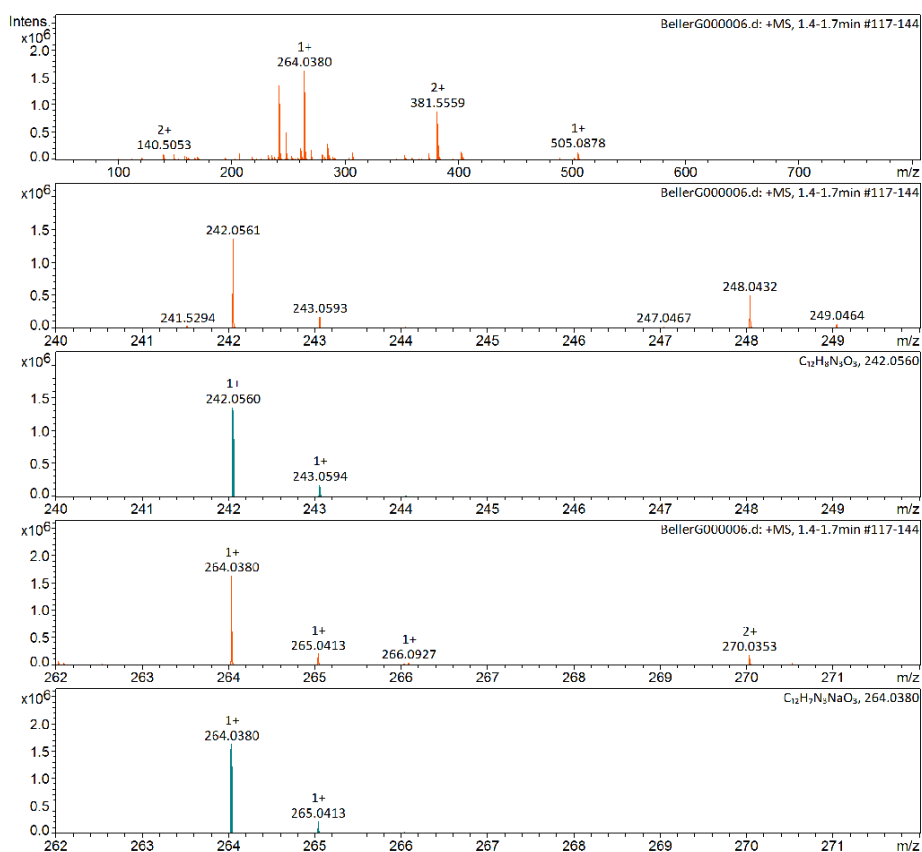
Függelék 39. ábra: Az 5NPO ^{13}C -NMR spektruma CDCl_3 -ban (100,6 MHz, 25,0 °C) és a kinagyított aromás régió. ▲ Oldószerjel.



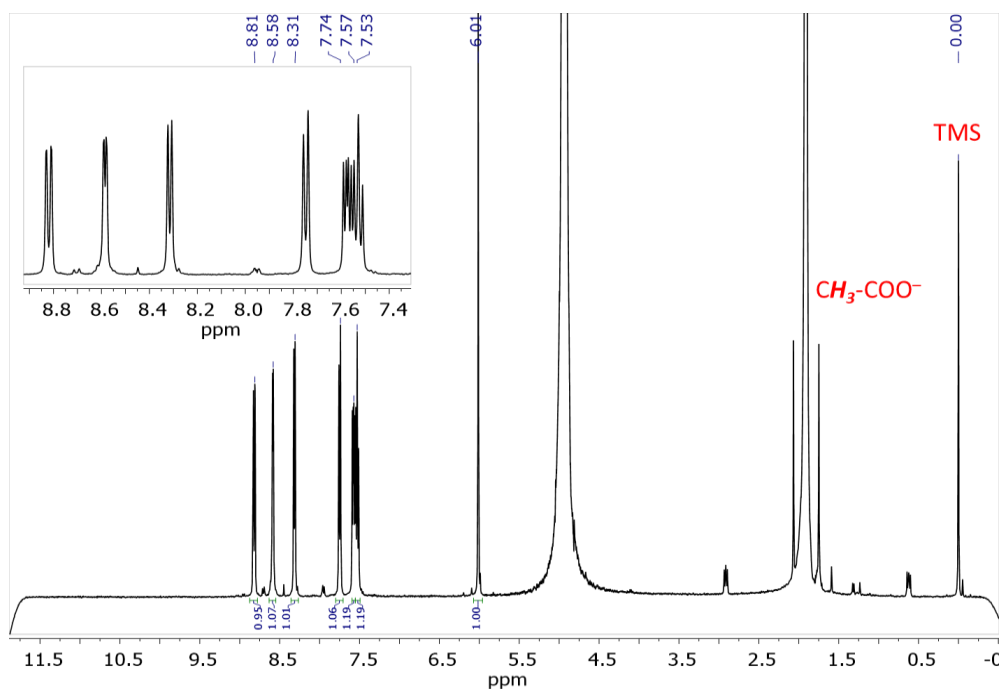
Függelék 40. ábra: Az 5NPO (^1H - ^{13}C) HSQC NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C).



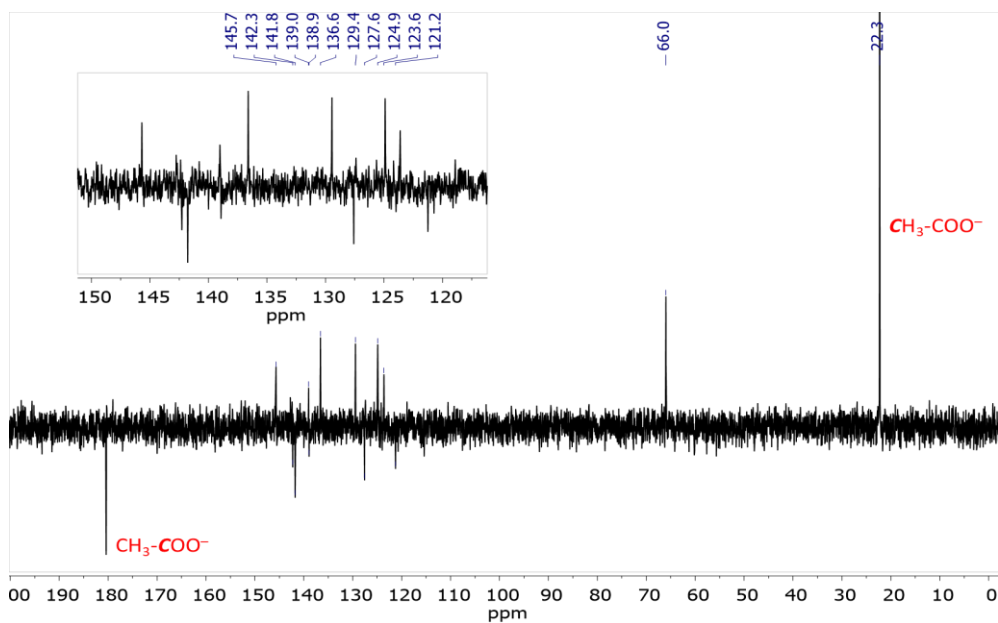
Függelék 41. ábra: Az 5NPO (^1H - ^{13}C) HMBC NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C).



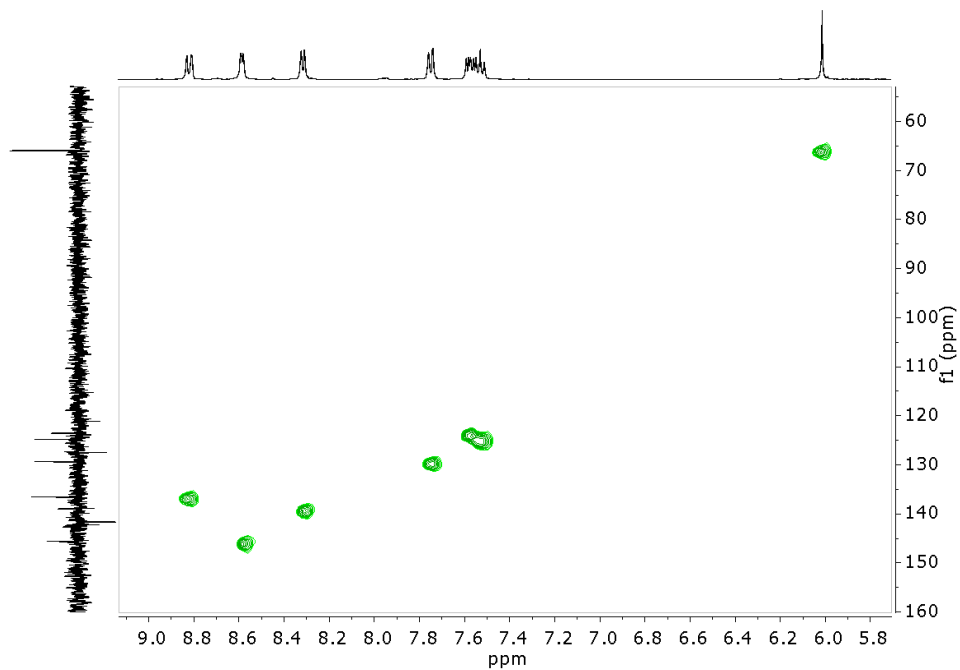
Függelék 42. ábra: Az 5NPO HRMS spektruma pozitív módban.



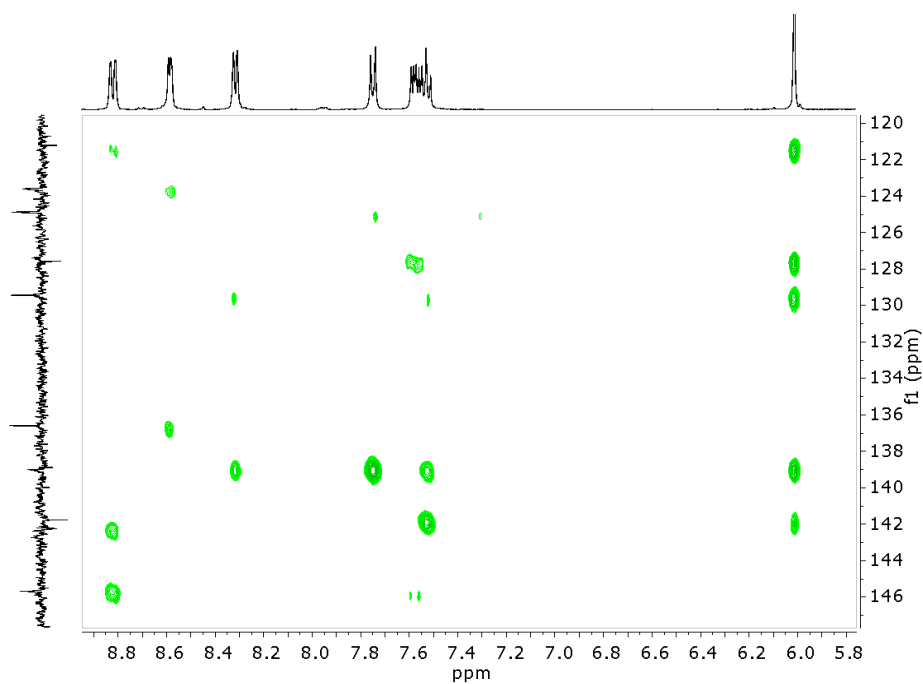
Függelék 43. ábra: A 6NPO ¹H-NMR spektruma D₂O-ban (400 MHz, 25,0 °C) és a kinagyított aromás régió.



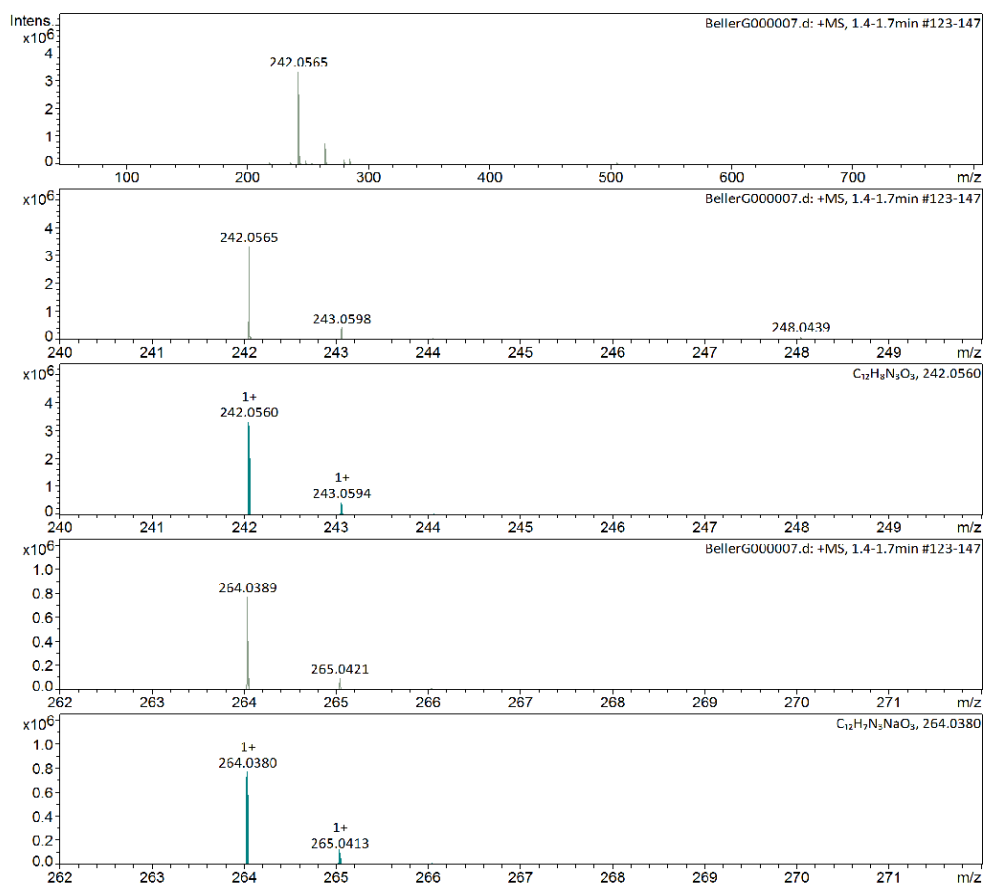
Függelék 44. ábra: A 6NPO ¹³C-NMR spektruma D₂O-ban (100,6 MHz, 25,0 °C) és a kinagyított aromás régió.



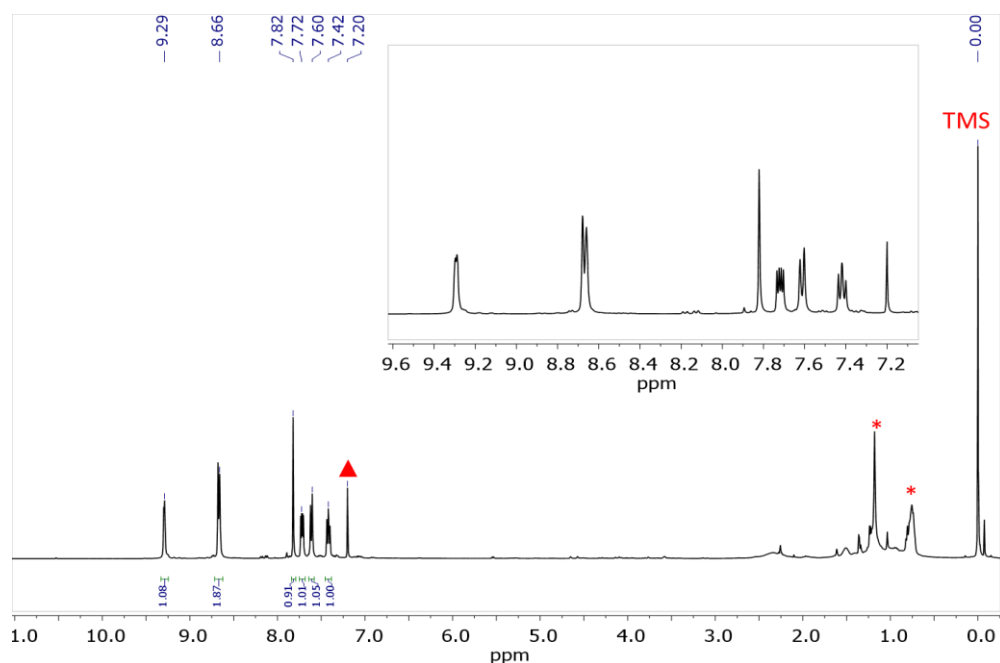
Függelék 45. ábra: A 6NPO (^1H - ^{13}C) HSQC NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C).



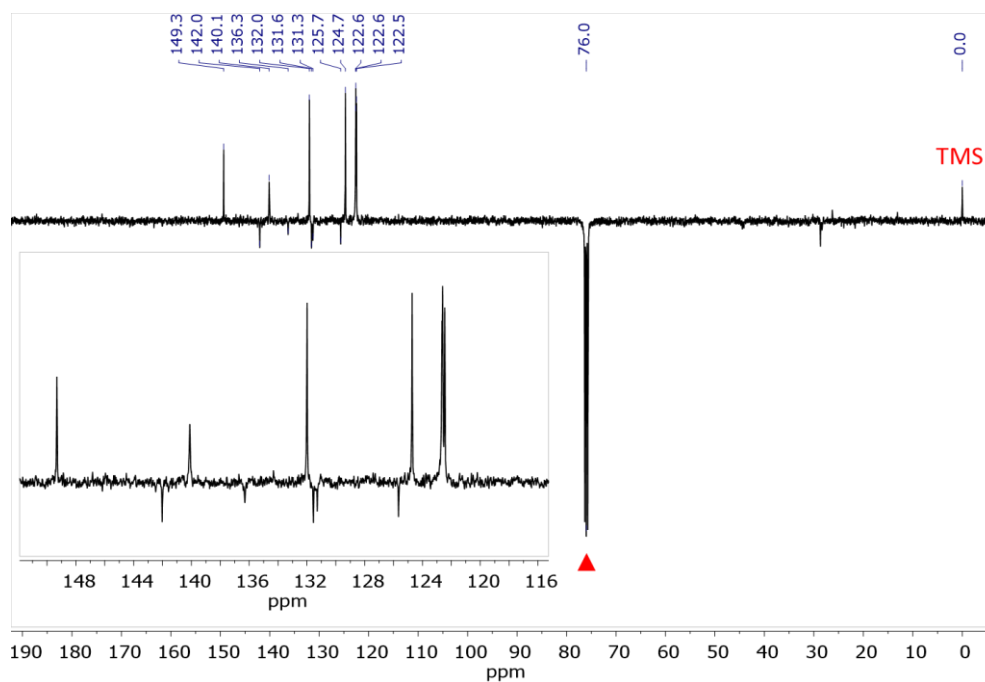
Függelék 46. ábra: A 6NPO (^1H - ^{13}C) HMBC NMR spektruma D_2O -ban (400 MHz, 25,0 °C).



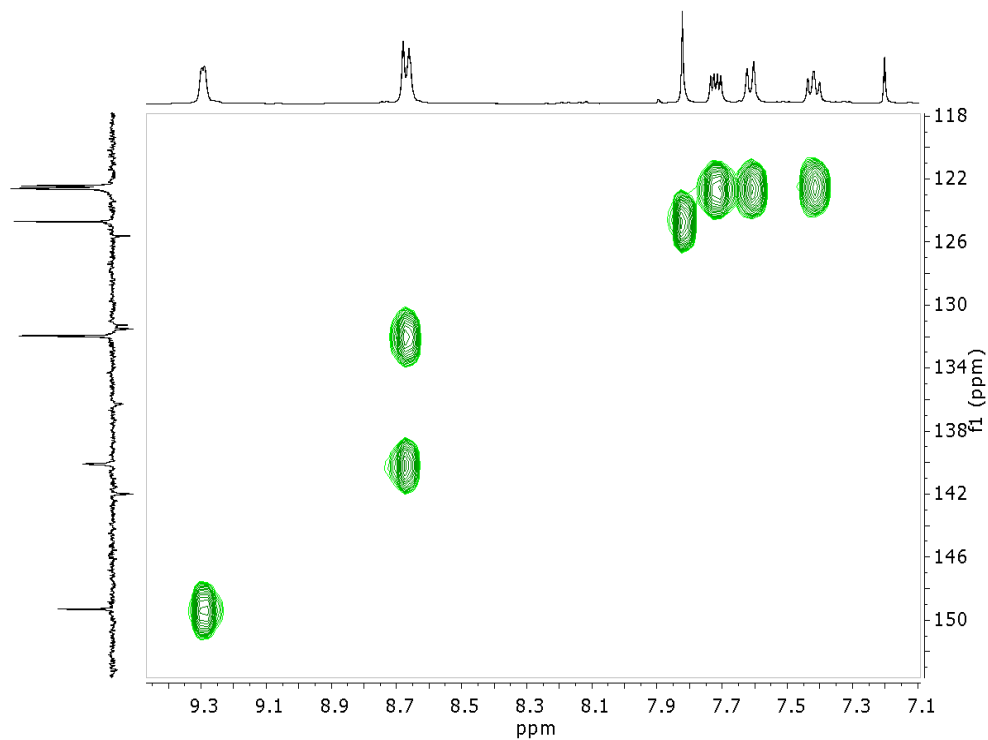
Függelék 47. ábra: A 6NPO HRMS spektruma pozitív módban.



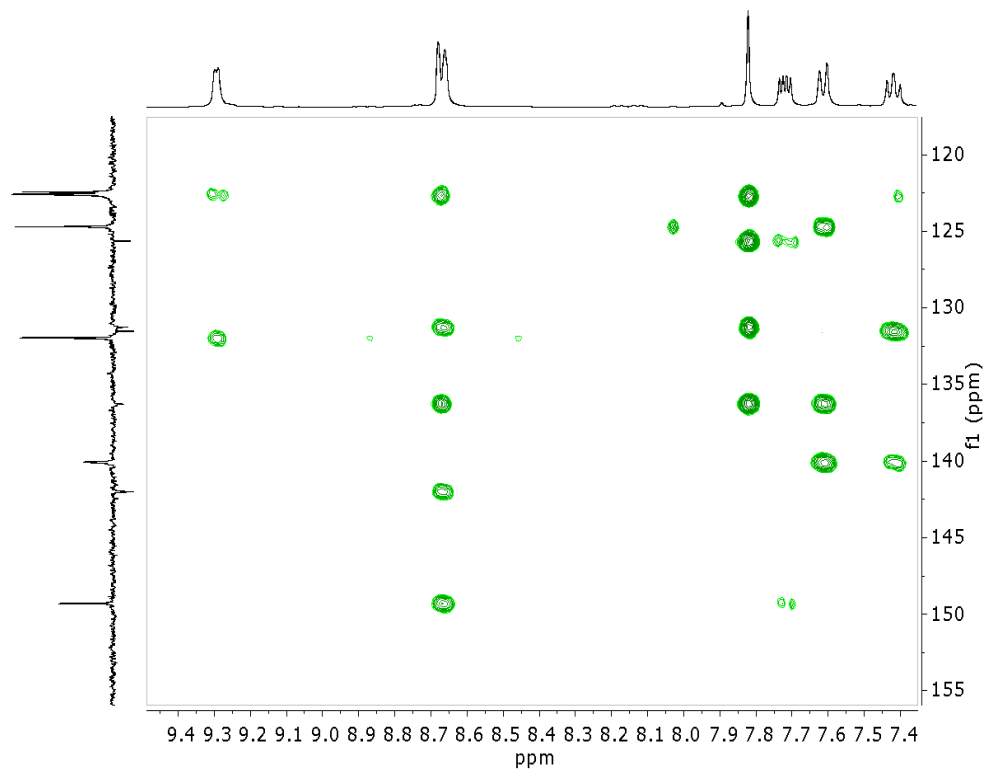
Függelék 48. ábra: Az 5KPO ¹H-NMR spektruma CDCl₃-ban (400 MHz, 25,0 °C) és a kinagyított aromás régió. ▲ Az oldószer jele és a benne lévő szennyeződés.



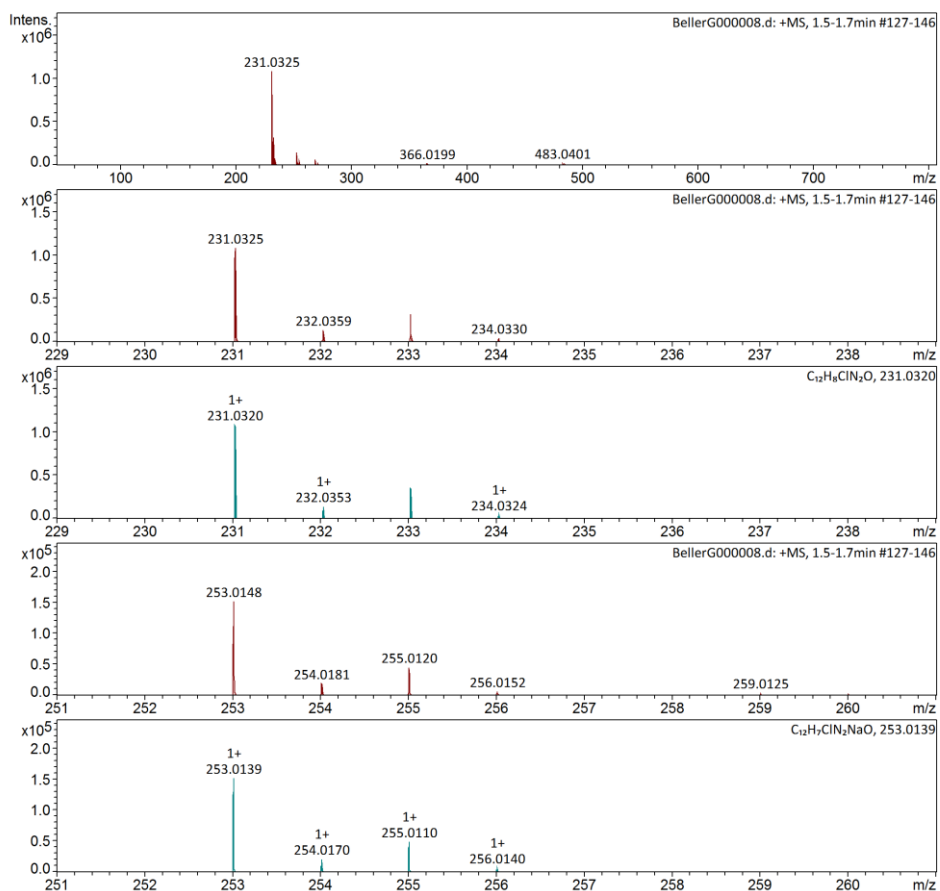
Függelék 49. ábra: Az 5KPO ^{13}C -NMR spektruma CDCl_3 -ban (100.6 MHz, 25,0 °C) és a kinagyított aromás tartomány. ▲ oldószerjel



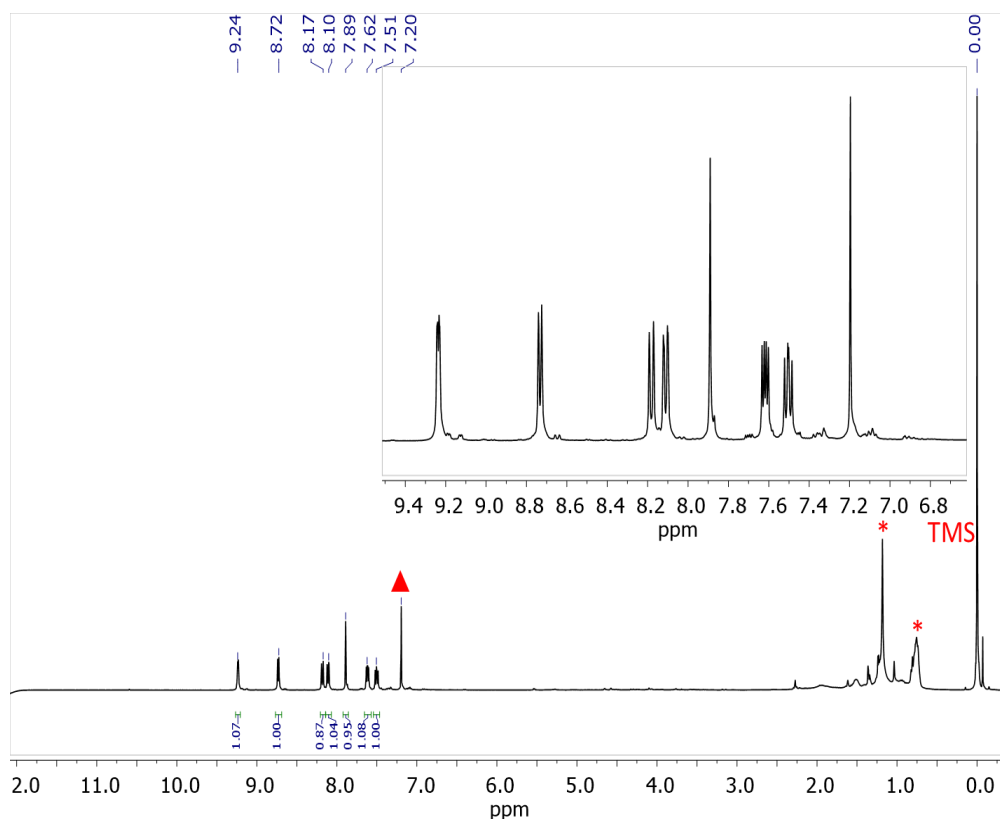
Függelék 50. ábra: Az 5KPO (^1H - ^{13}C) HSQC NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C).



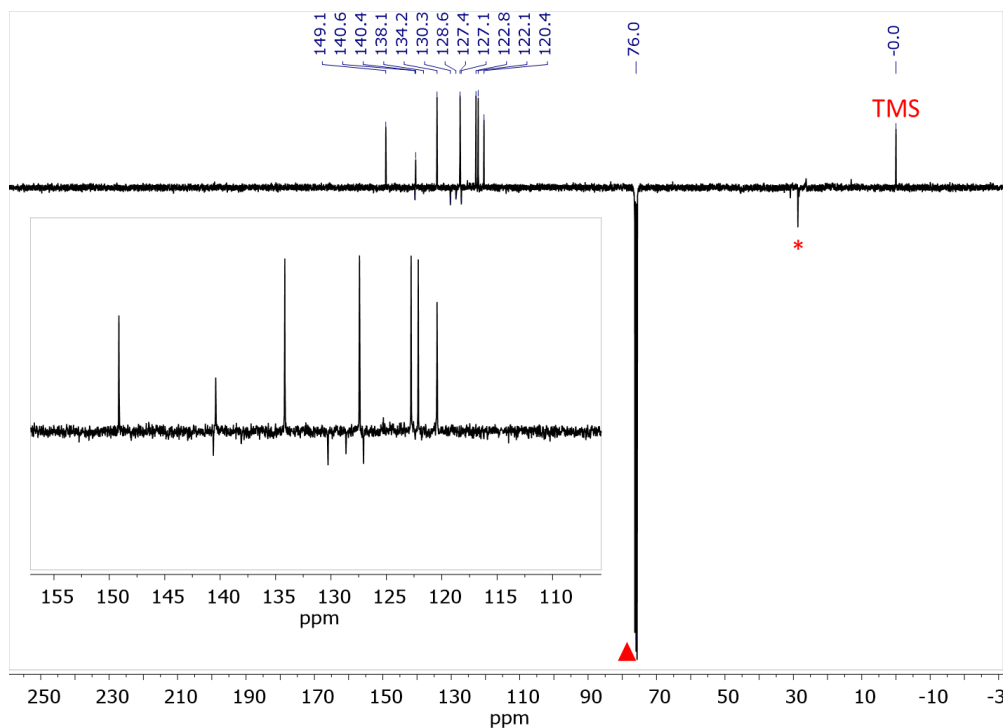
Függelék 51. ábra: Az 5KPO (^1H - ^{13}C) HMBC NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C).



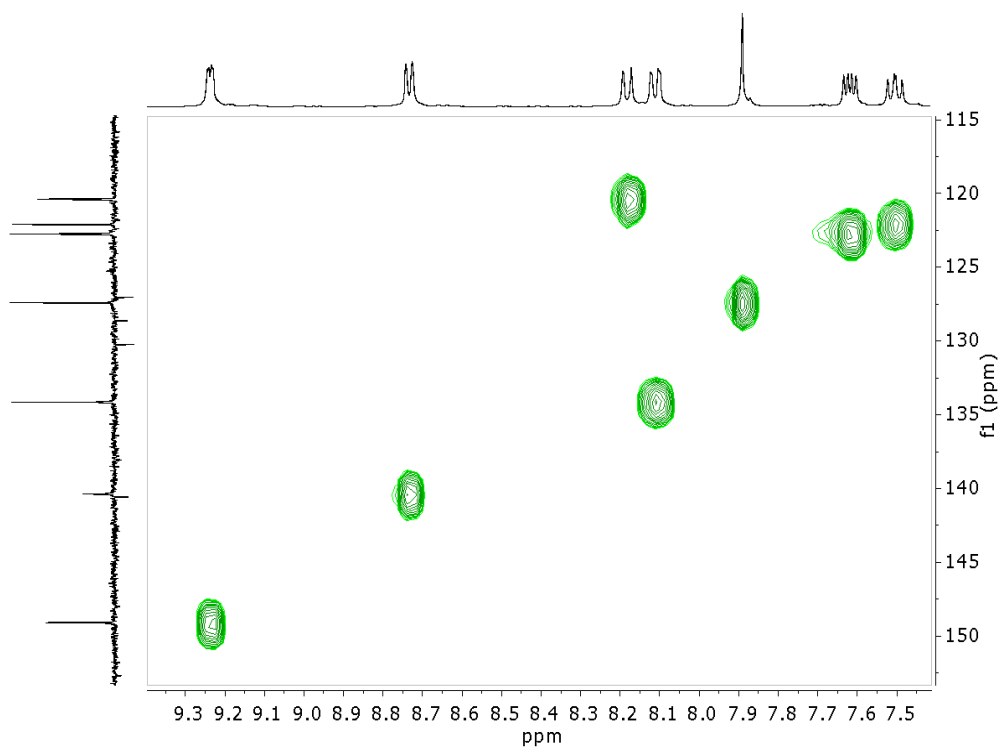
Függelék 52. ábra: Az 5KPO HRMS spektruma pozitív módban.



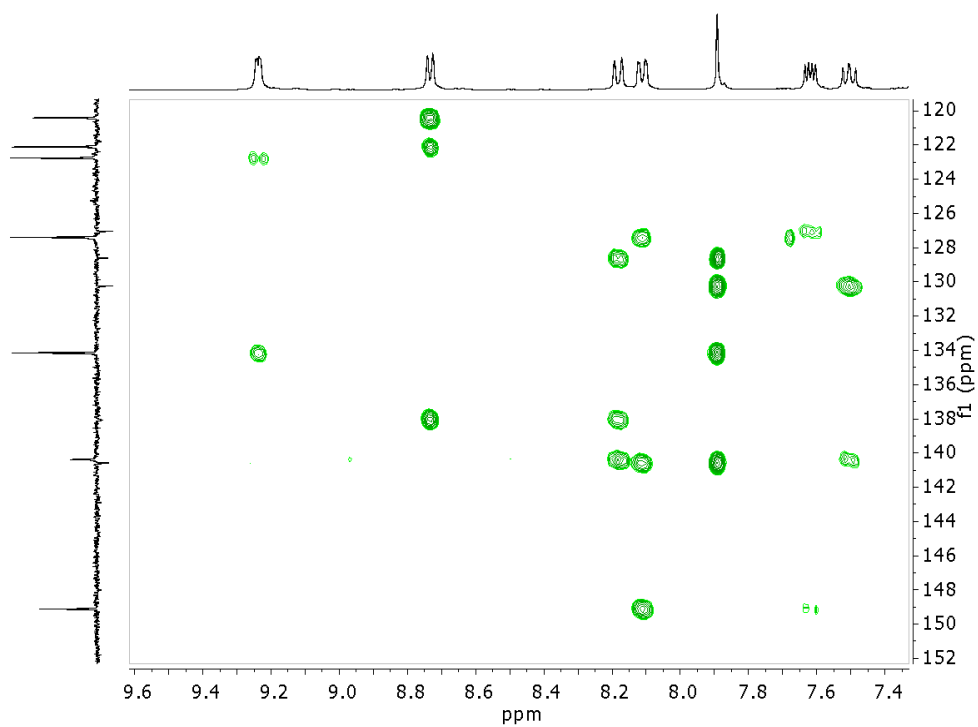
Függelék 53. ábra: A 6KPO ^1H -NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C) és a kinagyított aromás régió. ▲ oldószerjel és a benne lévő szennyező.



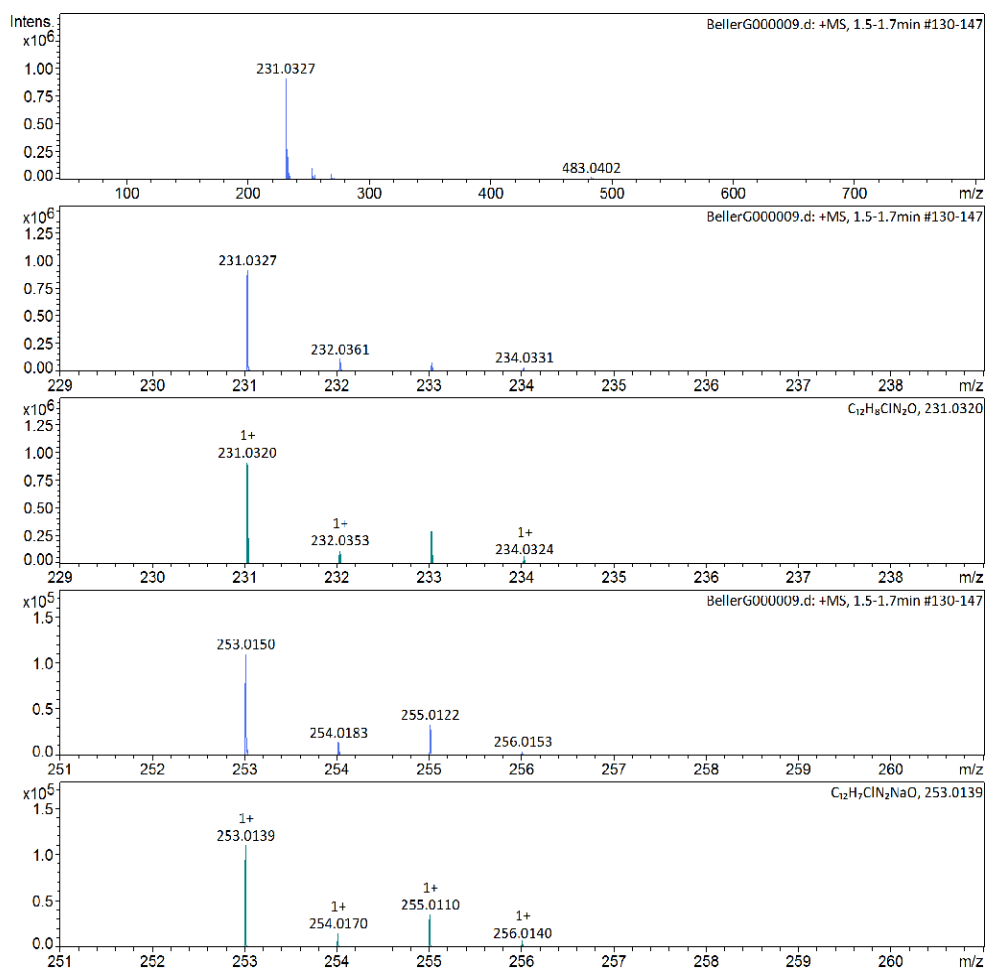
Függelék 54. ábra: A 6KPO ^{13}C -NMR spektruma CDCl_3 -ban (100,6 MHz, 25,0 °C) és a kinagyított aromás régió. ▲ oldószerjel.



Függelék 55. ábra: A 6KPO (^1H - ^{13}C) HSQC NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C).

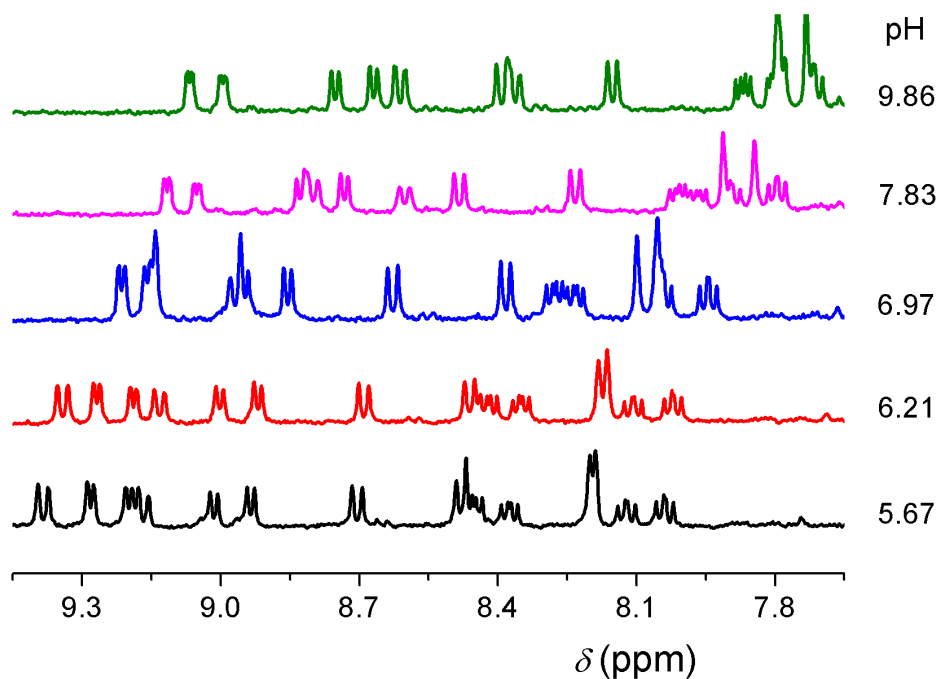


Függelék 56. ábra: A 6KPO (^1H - ^{13}C) HMBC NMR spektruma CDCl_3 -ban (400 MHz, 25,0 °C).

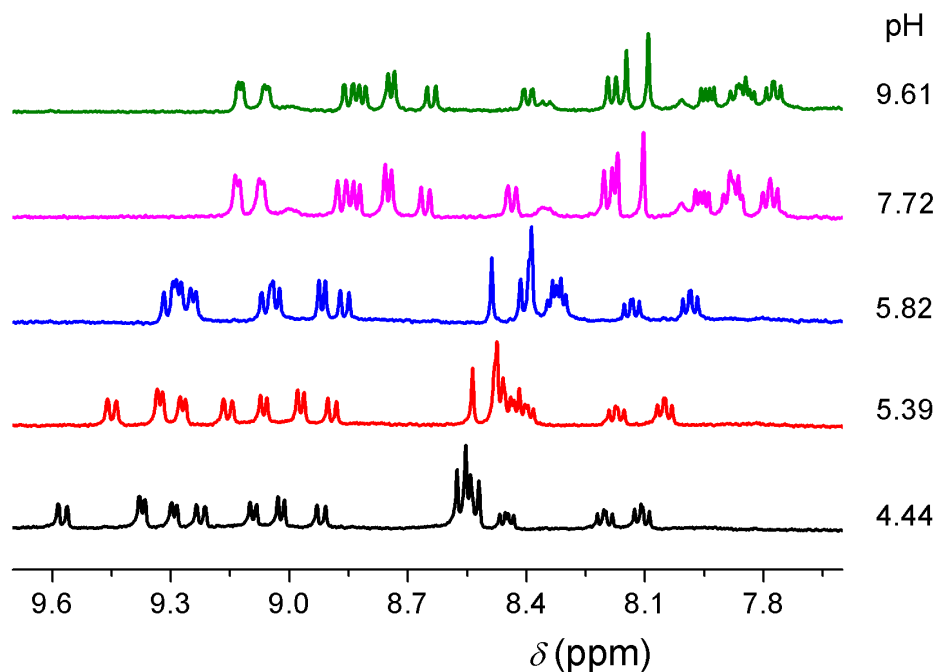


Függelék 57. ábra: A 6KPO HRMS spektruma pozitív módban.

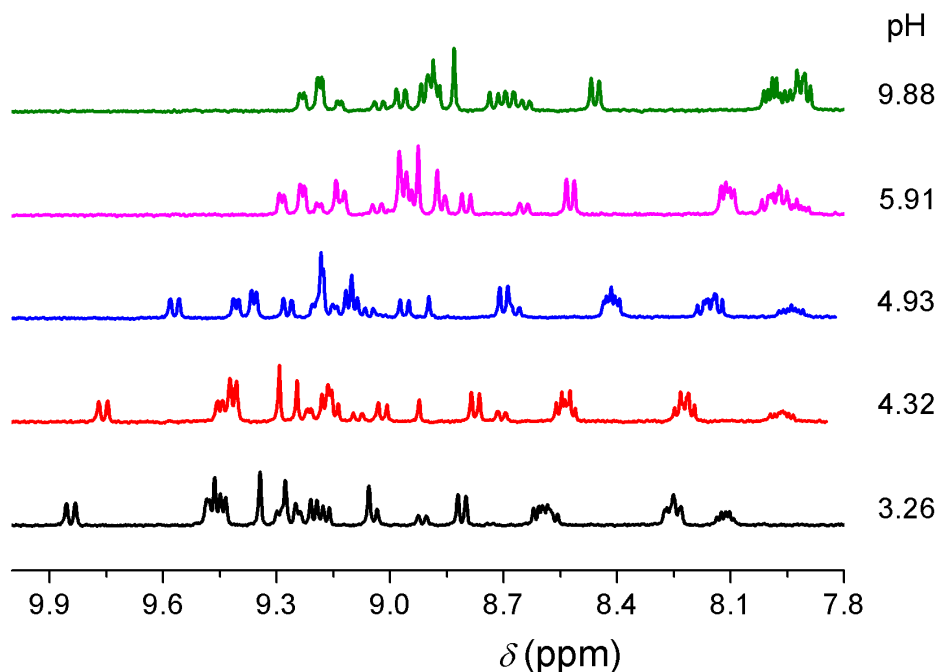
A savi disszociációs állandók meghatározása a szerkezeti izomerek esetében:



Függelék 58. ábra: Az 5MPO és 6MPO ¹H-NMR spektruma aromás régiójának pH-függése, vizes oldatban, 400 MHz. $[5MPO+6MPO]_{tot} = 8,10$ mM, $I = 0,10$ M; $T = 25,0$ °C. Az átláthatóság kedvéért a spektrumoknak csak az 50%-a került ábrázolásra.

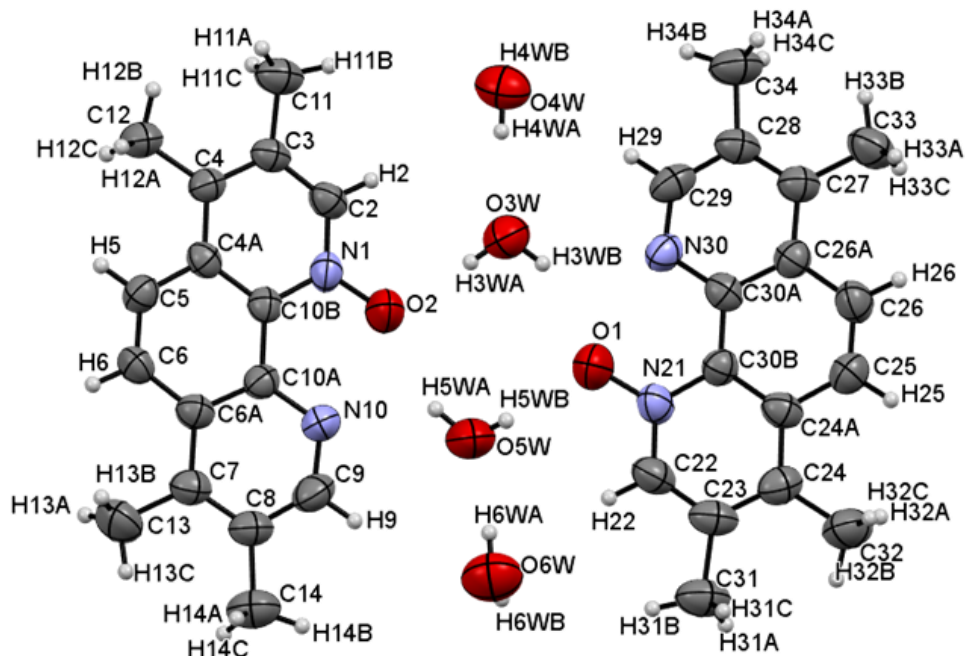


Függelék 59. ábra: Az 5KPO és 6KPO ¹H-NMR spektruma aromás régiójának pH-függése, vizes oldatban, 400 MHz. $[5KPO+6KPO]_{tot} = 8,00$ mM, $I = 0,10$ M; $T = 25,0$ °C. Az átláthatóság kedvéért a spektrumoknak csak az 50%-a került ábrázolásra.

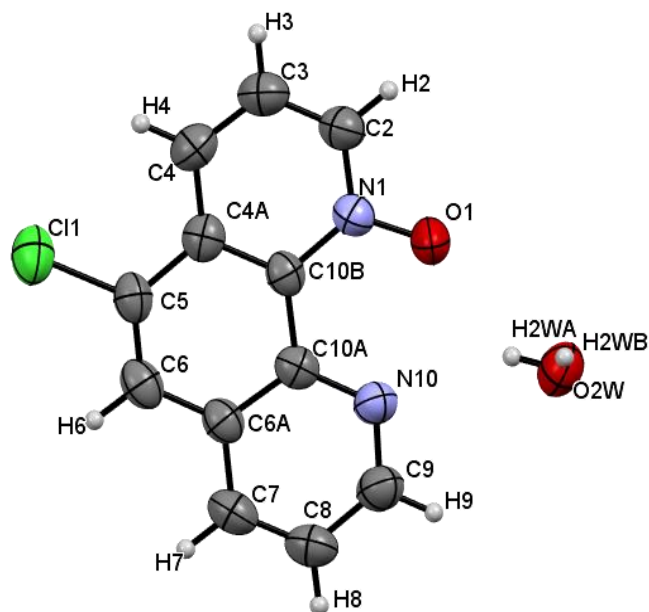


Függelék 60. ábra: Az 5NPO és 6NPO $^1\text{H-NMR}$ spektruma aromás régiójának pH-függése, vizes oldatban, 400 MHz. $[\text{5NPO}+\text{6NPO}]_{\text{tot}} = 8,20 \text{ mM}$, $I = 0,10 \text{ M}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Az átláthatóság kedvéért a spektrumoknak csak az 50%-a került ábrázolásra.

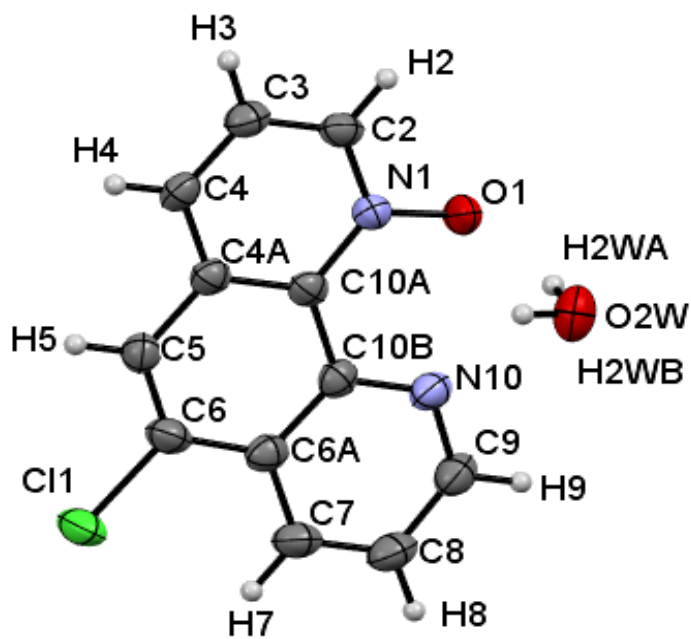
Az 1,10-fenantrolin-mono-N-oxid származékok meghatározott röntgenszerkezetei



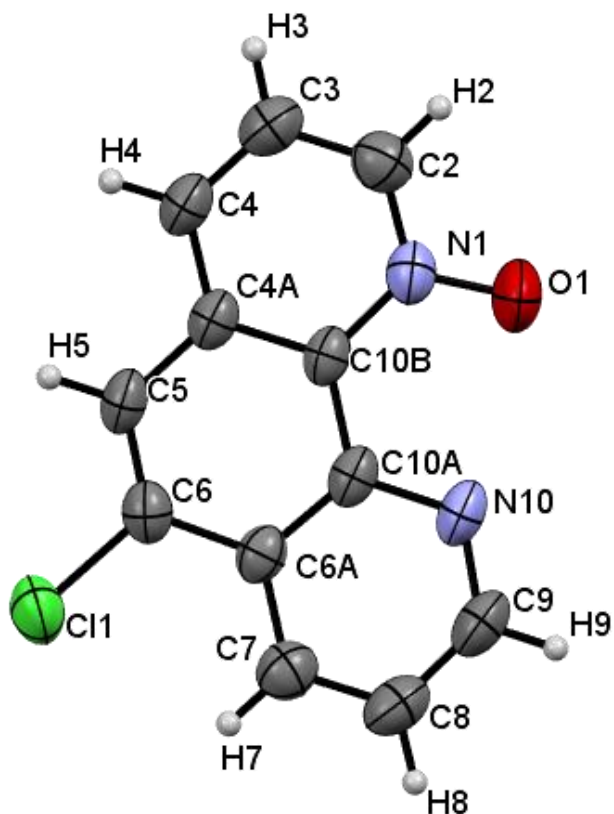
Függelék 61. ábra: A TMPO molekulaszervezete, ahol a megrajzolt szerkezet lehetséges elmozdulása 50%-os.



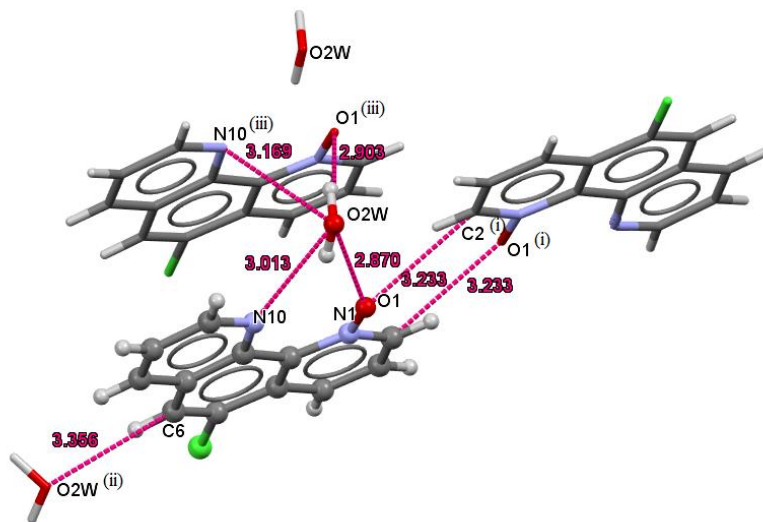
Függelék 62. ábra: Az *5KPO* H_2O molekulaszervezete, ahol a megrajzolt szerkezet lehetséges elmozdulása 50%-os.



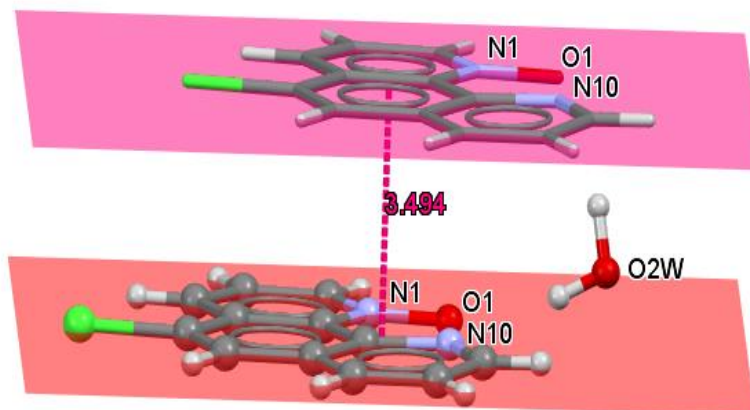
Függelék 63. Ábra: A *6KPO* H_2O molekulaszervezete, ahol a megrajzolt szerkezet lehetséges elmozdulása 50%-os.



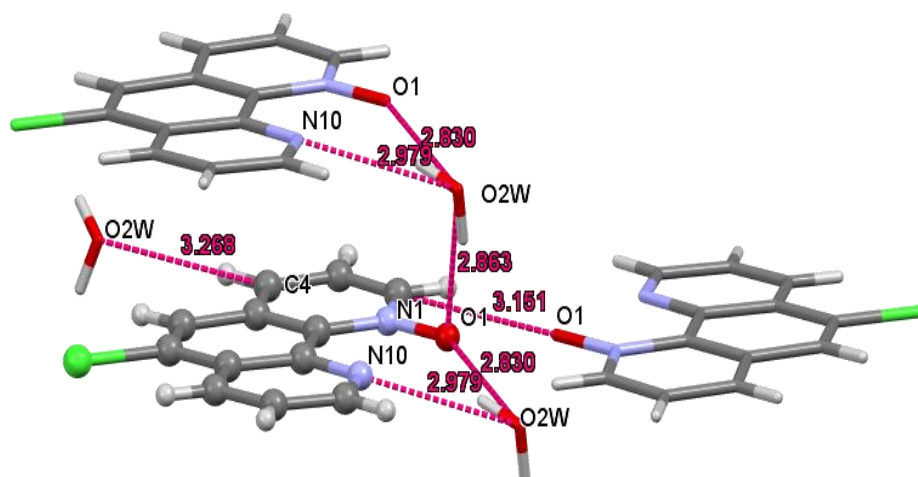
Függelék 34. ábra: A *6KPO* molekulaszervezete, ahol a megrajzolt szerkezet lehetséges elmozdulása 50%-os.



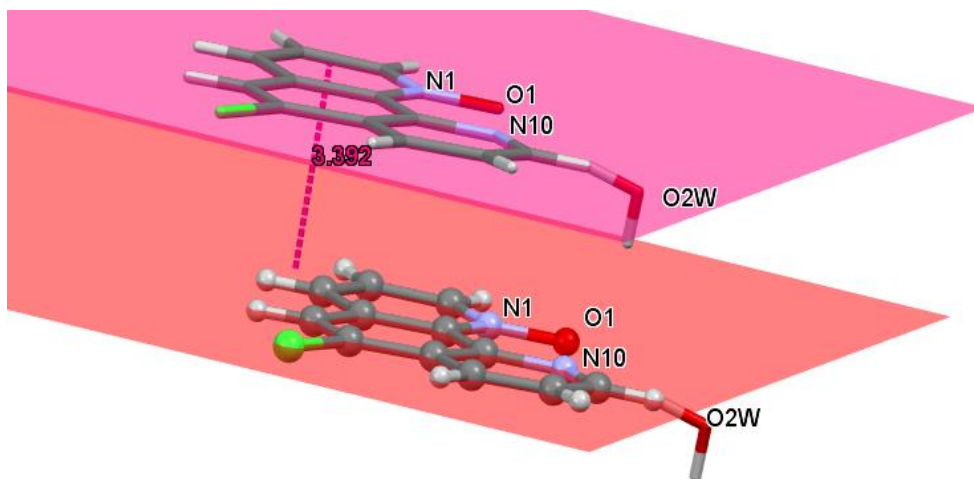
Függelék 65. ábra: Az *5KPO* H_2O esetében a hidrogénhíd kötések, ahol az aszimmetrikus egységek gömb és pálcika, a vegyület szimmetria-generált részét pedig pálcika ábrázolásban adom meg.



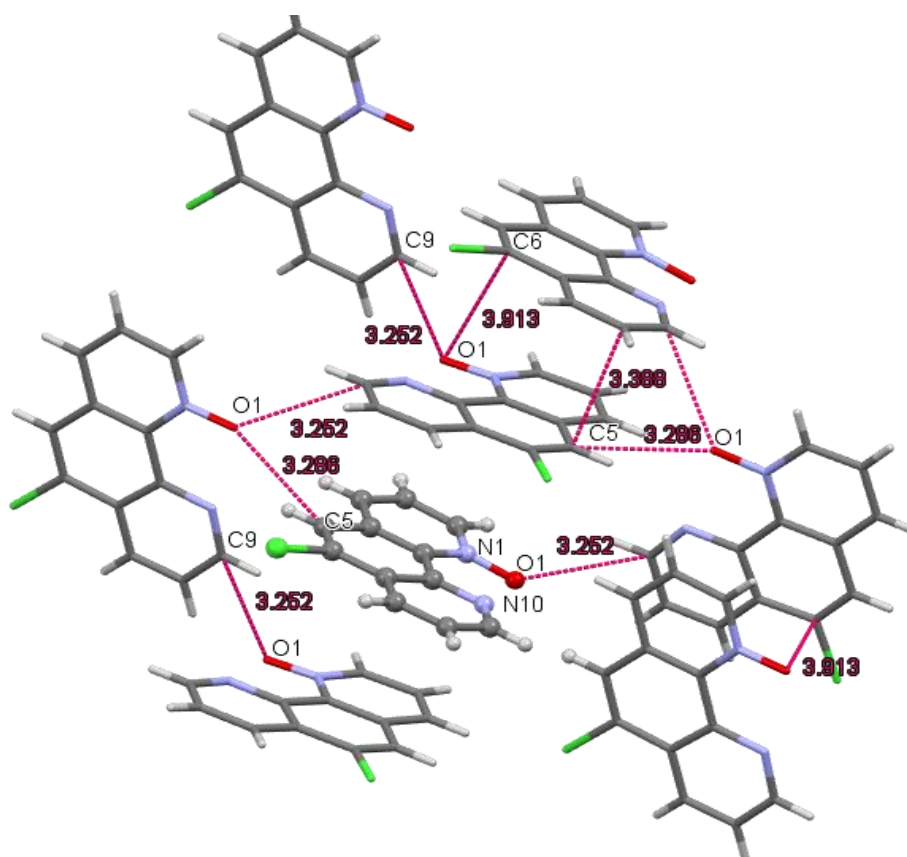
Függelék 66. ábra: Az 5KPO H_2O -ban meglévő távolság az aromás gyűrűk között.



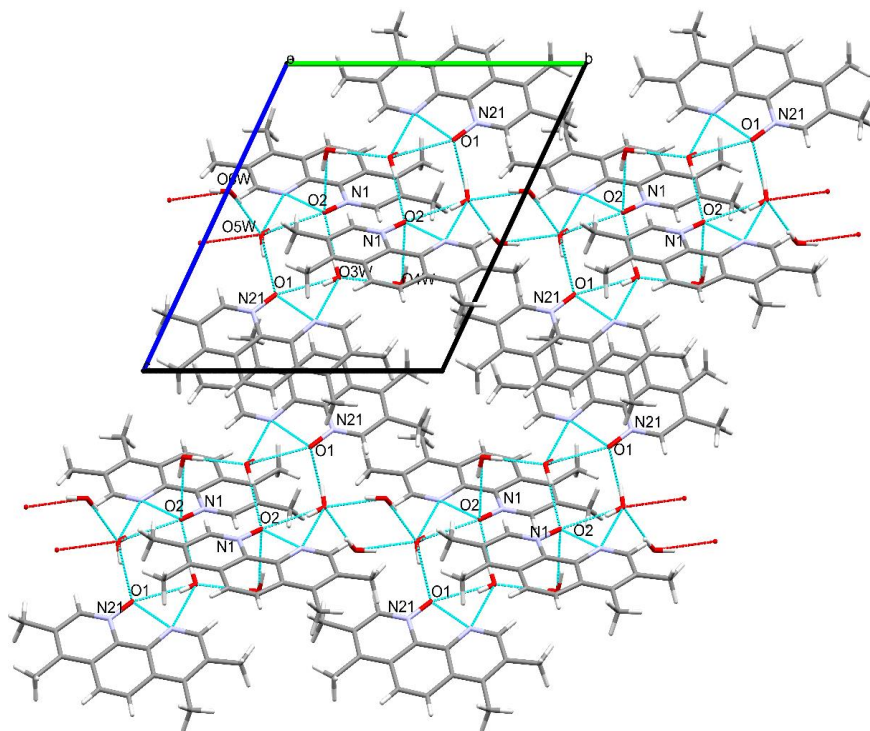
Függelék 67. ábra: A 6KPO H_2O esetében a hidrogénhíd kötések, ahol az aszimmetrikus egységék gömb és pálcika, a vegyület szimmetria-generált részét pedig pálcika ábrázolásban adom meg.



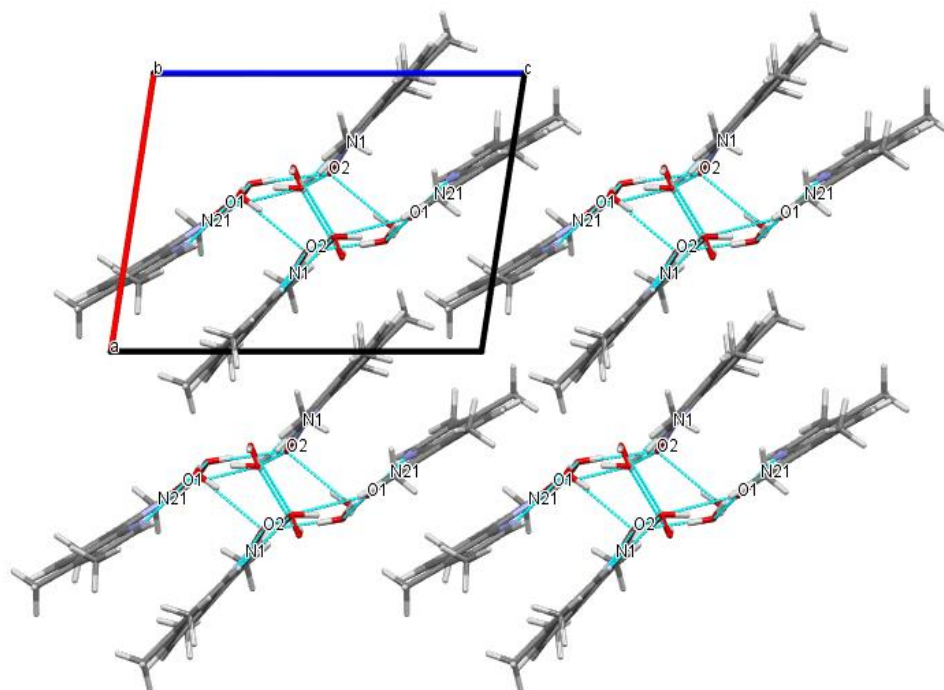
Függelék 68. ábra: A 6KPO H_2O -ban meglévő távolság az aromás gyűrűk között.



Függelék 69. ábra: A 6KPO hosszútávú részleges elrendeződése a fontosabb gyenge kölcsönhatásokkal. A 6KPO aszimmetrikus egységét gömb és pálcika, a vegyület szimmetria-generált részét pedig pálcika ábrázolásban adom meg.



Függelék 70. ábra: A TMPO hosszútávú részleges elrendeződése az "a" tengely mentén.



Függelék 71. ábra: A TMPO hosszútávú részleges elrendeződése az "b" tengely mentén.

Függelék 1. táblázat: Az 1,10-fenantrolin-mono-N-oxid röntgendiffrakciós adatai.

Vegyület	5KPO H₂O	6KPO H₂O	6KPO	2×TMPO×4H₂O
Összegképlet	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ O	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ O ₂	C ₁₂ H ₇ ClN ₂ O	C ₃₂ H ₄₀ N ₄ O ₆
<i>M</i> (K)	248,66	248,66	230,65	576,31
<i>T</i>	298(2)	100(2)	298(2)	299,12
Kristály osztály	monoklin	monoklin	ortorombos	triklin
Tér csoport	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Pbca	P-1
Kristály színe és morfológiája	színtelen tükrkristály	színtelen tükrkristály	színtelen tükrkristály	színtelen blokk
<i>a</i> [Å]	3,8520(5)	17,7612(15)	14,2028(7)	9,1842(6)
<i>b</i> [Å]	20,096(2)	3,8411(4)	8,7203(4)	12,9797(9)
<i>c</i> [Å]	14,0112(18)	16,1120(14)	15,5475(7)	13,8860(9)
α [°]	90	90	90	115,642(4)
β [°]	95,414(4)	109,656(3)		95,436(4)
γ [°]	90	90		96,332(4)
<i>V</i> [Å ³]	1079,7(2)	1035,15(17)	1925,60(16)	1464,33(18)
<i>Z</i>	4	4	8	2
<i>D</i> _{számított} [g cm ⁻³]	1,530	1,596	1,591	1,307
μ (mm ⁻¹)	0,343	0,358	0,371	0,091
F(000)	512,0	512,0	944,0	614,0
Kristály mérete/mm ³	0,304 × 0,118 × 0,081	0,372 × 0,072 × 0,046	0,376 × 0,103 × 0,061	0,252 × 0,081 × 0,51
Sugárzás, λ [Å]	MoK α ($\lambda = 0,71073$)	MoK α ($\lambda = 0,71073$)	MoK α ($\lambda = 0,71073$)	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
2 θ -tartomány [°]	6,748 - 51,762	5,914 - 52,286	5,974 - 52,136	5,246 - 50,802
Index tartomány	-4 ≤ <i>h</i> ≤ 4, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -4 ≤ <i>k</i> ≤ 4, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflexiók száma	19759	17581	49701	33460
Független reflexiók száma (<i>R</i> _{int})	2075 [<i>R</i> _{int} = 0,1383]	2048 [<i>R</i> _{int} = 0,0954]	1902 [<i>R</i> _{int} = 0,1333]	5382 [<i>R</i> _{int} = 0,1798]
Adat/határ/paraméter	2075/0/163	2048/0/157	1902/0/145	5382/0/399
Illesztés jósága F ²	1,011	1,060	1,038	1,019
Végső <i>R</i> index [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0526, w <i>R</i> ₂ = 0,1110	<i>R</i> ₁ = 0,0444, w <i>R</i> ₂ = 0,1081	<i>R</i> ₁ = 0,0453, w <i>R</i> ₂ = 0,1116	<i>R</i> ₁ = 0,0913, w <i>R</i> ₂ = 0,2222
Végső <i>R</i> index [összes adat]	<i>R</i> ₁ = 0,1258, w <i>R</i> ₂ = 0,1484	<i>R</i> ₁ = 0,0562, w <i>R</i> ₂ = 0,1174	<i>R</i> ₁ = 0,0709, w <i>R</i> ₂ = 0,1315	<i>R</i> ₁ = 0,2248, w <i>R</i> ₂ = 0,3092
Legnagyobb különbség a csúcsban/lyukban / e Å ⁻³	0,23/-0,25	0,39/-0,33	0,22/-0,21	0,54/-0,28
CCDC-szám	2075043	2075045	2075044	2075046

Függelék 2. táblázat: Kötéstávolságok (Å) a **5KPO H₂O** esetében.

Atom	Atom	távolság	Atom	Atom	távolság
C11	C5	1,738(4)	C10B	C4A	1,420(5)
O1	N1	1,294(4)	C10A	C6A	1,419(5)
N1	C2	1,346(4)	C6A	C7	1,411(5)
N1	C10B	1,398(4)	C6A	C6	1,418(5)
N10	C10A	1,359(4)	C7	C8	1,356(5)
N10	C9	1,315(4)	C8	C9	1,388(5)
C3	C2	1,368(5)	C4	C4A	1,400(5)
C3	C4	1,363(5)	C4A	C5	1,441(5)
C10B	C10A	1,450(5)	C5	C6	1,336(5)

Függelék 3. táblázat: Kötésszögek (°) a **5KPO H₂O** esetében.

Atom	Atom	Atom	szög	Atom	Atom	Atom	szög
O1	N1	C2	116,8(3)	C7	C6A	C6	120,8(3)
O1	N1	C10B	122,1(3)	C6	C6A	C10A	121,1(3)
C2	N1	C10B	121,1(3)	C8	C7	C6A	119,5(3)
C9	N10	C10A	117,6(3)	C7	C8	C9	118,1(4)
C4	C3	C2	120,9(4)	C3	C4	C4A	119,1(4)
N1	C2	C3	121,4(4)	C10B	C4A	C5	117,4(3)
N1	C10B	C10A	121,6(3)	C4	C4A	C10B	120,3(3)
N1	C10B	C4A	117,3(3)	C4	C4A	C5	122,3(3)
C4A	C10B	C10A	121,1(3)	C4A	C5	C11	118,0(3)
N10	C10A	C10B	121,6(3)	C6	C5	C11	119,6(3)
N10	C10A	C6A	121,2(3)	C6	C5	C4A	122,4(3)
C6A	C10A	C10B	117,2(3)	C5	C6	C6A	120,7(3)
C7	C6A	C10A	118,1(3)	N10	C9	C8	125,3(4)

Függelék 4. táblázat: Hidrogén kötések a **5KPO H₂O** esetében.

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
C2	H2	O1 ⁽ⁱ⁾	0,93	2,37	3,233(5)	154,4
C6	H6	O2W ⁽ⁱⁱ⁾	0,93	2,55	3,356(5)	145,1
C7	H7	O2W ⁽ⁱⁱ⁾	0,93	2,57	3,366(5)	144,0
O2W	H2WA	O1	0,82(5)	2,19(5)	2,870(4)	140(5)
O2W	H2WA	N10	0,82(5)	2,29(5)	3,012(5)	147(5)
O2W	H2WB	O1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0,93(6)	2,00(6)	2,903(5)	164(5)
O2W	H2WB	N10 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0,93(6)	2,59(6)	3,169(5)	121(4)

[Szimmetria kód: (i): 1-x, 1-y, 1-z; (ii): 1+x, 1/2-y, -1/2+z; (iii): -1+x, +y, +z]

Függelék 5. táblázat: Kötéstávolságok (Å) a 6KPO

H₂O esetében.

Atom	Atom	távolság	Atom	Atom	távolság
C11	C6	1,745(2)	C10A	C10B	1,450(3)
O1	N1	1,306(2)	C10B	C6A	1,427(3)
N1	C2	1,352(3)	C9	C8	1,396(3)
N1	C10A	1,391(3)	C8	C7	1,370(3)
N10	C9	1,320(3)	C4	C4A	1,401(3)
N10	C10B	1,356(3)	C4A	C5	1,429(3)
C3	C4	1,373(3)	C5	C6	1,341(3)
C3	C2	1,379(3)	C6	C6A	1,430(3)
C10A	C4A	1,416(3)	C6A	C7	1,399(3)

Függelék 6. táblázat: Kötésszögek (°) a 6KPO H₂O

Atom	Atom	Atom	szög	Atom	Atom	Atom	szög
O1	N1	C2	116,96(17)	C7	C8	C9	118,2(2)
O1	N1	C10A	122,22(17)	C3	C4	C4A	118,7(2)
C2	N1	C10A	120,81(18)	C4	C4A	C10A	121,32(19)
C9	N10	C10B	118,97(19)	C4	C4A	C5	118,85(19)
C4	C3	C2	119,9(2)	C10A	C4A	C5	119,83(19)
N1	C2	C3	122,02(19)	C6	C5	C4A	120,3(2)
N1	C10A	C4A	117,20(18)	C5	C6	C6A	122,6(2)
N1	C10A	C10B	122,96(18)	C5	C6	C11	118,77(17)
C4A	C10A	C10B	119,84(18)	C6A	C6	C11	118,61(17)
N10	C10B	C6A	120,94(19)	C7	C6A	C10B	117,90(19)
N10	C10B	C10A	120,74(19)	C7	C6A	C6	123,02(19)
C6A	C10B	C10A	118,32(19)	C10B	C6A	C6	119,09(19)
N10	C9	C8	123,8(2)	C8	C7	C6A	120,1(2)

Függelék 7. táblázat: Hidrogénkötések a 6KPO H₂O

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A ^o
O2W	H2WA	O1 ⁽ⁱ⁾	0,87	2,07	2,830(2)	146,00
O2W	H2WA	N10 ⁽ⁱ⁾	0,87	2,26	2,979(3)	140,00
O2W	H2WB	O1	0,87	2,03	2,863(2)	161,00
C2	H2	O1 ⁽ⁱⁱ⁾	0,95	2,26	3,151(3)	155,00
C4	H4	O2W ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0,95	2,40	3,267(3)	152,00
C5	H5	O2W ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0,95	2,55	3,375(3)	146,00

[Szimmetria kód: (i): x, -1+y, z, (ii) 1-x, 1-y, 1-z, (iii): x, -1/2-y, -1/2+z]

Függelék 8. táblázat: Kötéstávolságok (Å) a 6KPO esetében.

Atom	Atom	távolság	Atom	Atom	távolság
C11	C6	1,740(2)	C10A	C10B	1,454(3)
N1	O1	1,284(3)	C6	C5	1,334(3)
N1	C2	1,352(3)	C10B	C4A	1,408(3)
N1	C10B	1,394(3)	C5	C4A	1,426(3)
N10	C9	1,322(3)	C4A	C4	1,395(3)
N10	C10A	1,352(3)	C4	C3	1,359(4)
C6A	C7	1,403(3)	C9	C8	1,385(4)
C6A	C10A	1,419(3)	C7	C8	1,358(4)
C6A	C6	1,433(3)	C2	C3	1,381(4)

Függelék 9. táblázat: Kötésszög (°) a 6KPO esetében.

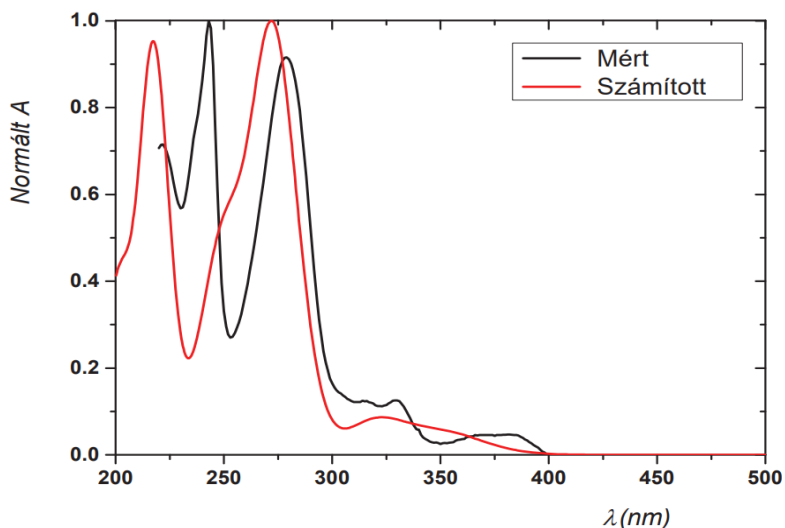
Atom	Atom	Atom	szög	Atom	Atom	Atom	szög
O1	N1	C2	116,9(2)	N1	C10B	C4A	117,8(2)
O1	N1	C10B	123,4(2)	N1	C10B	C10A	122,4(2)
C2	N1	C10B	119,7(2)	C4A	C10B	C10A	119,8(2)
C9	N10	C10A	118,2(2)	C6	C5	C4A	120,6(2)
C7	C6A	C10A	117,8(2)	C4	C4A	C10B	121,0(2)
C7	C6A	C6	122,6(2)	C4	C4A	C5	119,0(2)
C10A	C6A	C6	119,6(2)	C10B	C4A	C5	120,0(2)
N10	C10A	C6A	121,3(2)	C3	C4	C4A	119,4(2)
N10	C10A	C10B	120,6(2)	N10	C9	C8	124,5(3)
C6A	C10A	C10B	118,0(2)	C8	C7	C6A	120,0(3)
C5	C6	C6A	122,1(2)	N1	C2	C3	122,5(3)
C5	C6	C11	119,70(19)	C7	C8	C9	118,2(3)
C6A	C6	C11	118,23(19)	C4	C3	C2	119,5(3)

Függelék 10. táblázat: Hidrogénkötés a 6KPO esetében.

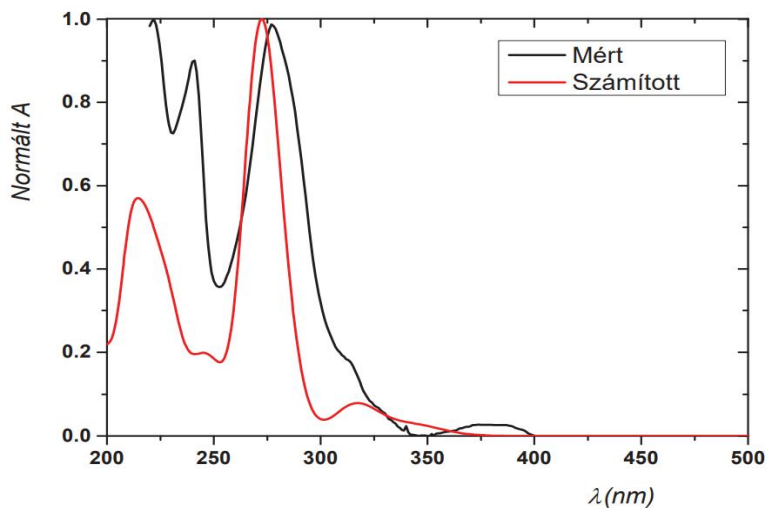
D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A°
C5	H5	O1 ⁽ⁱ⁾	0,93	2,45	3,286(2)	149,00

[Szimmetria kód: (i): 1/2+x,y,3/2-z]

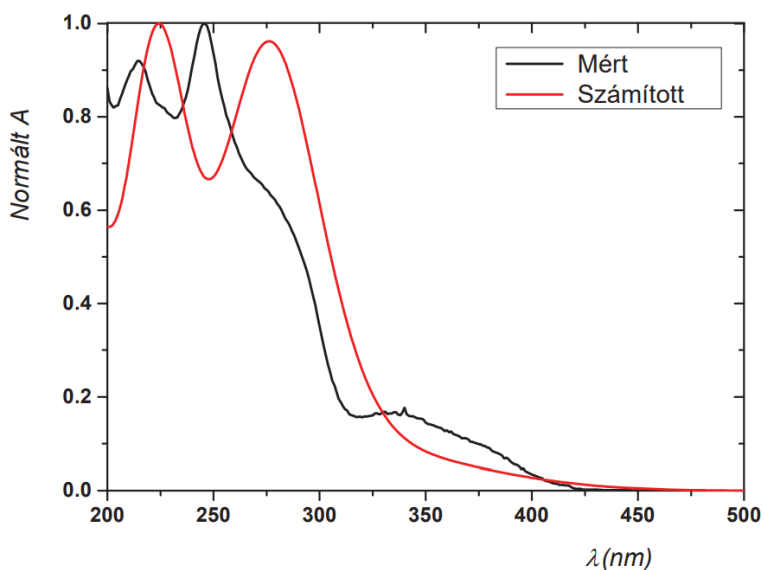
DFT és TD-DFT számítások:



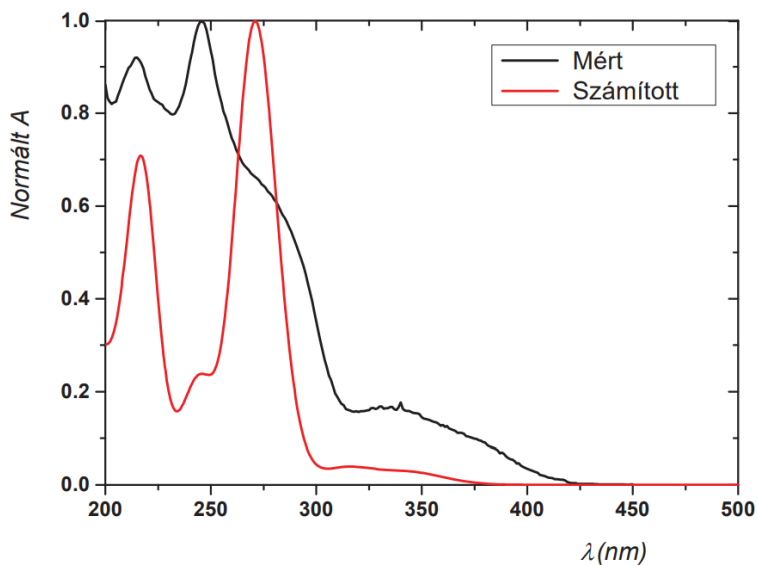
Függelék 72. ábra: Az 5KPO számított (piros) és a mért (fekete) UV-látható spektruma, TD-DFT/TPSSH/ def2-TZVP sűrűség funkcionált alkalmazva. A víz jelenlétét a PCM modellel vettük figyelembe.



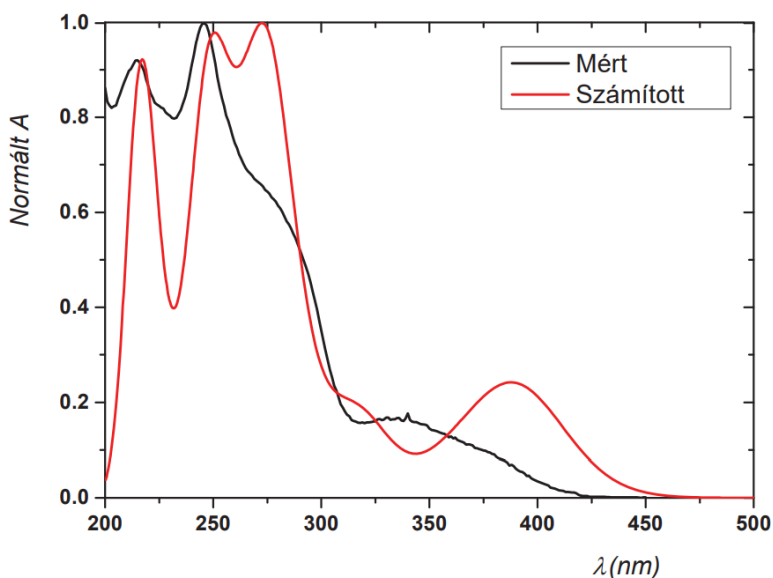
Függelék 73. Ábra: A 6KPO számított (piros) és a mért (fekete) UV-látható spektruma, TD-DFT/TPSSH/ def2-TZVP sűrűség funkcionált alkalmazva. A víz jelenlétét a PCM modellel vettük figyelembe.



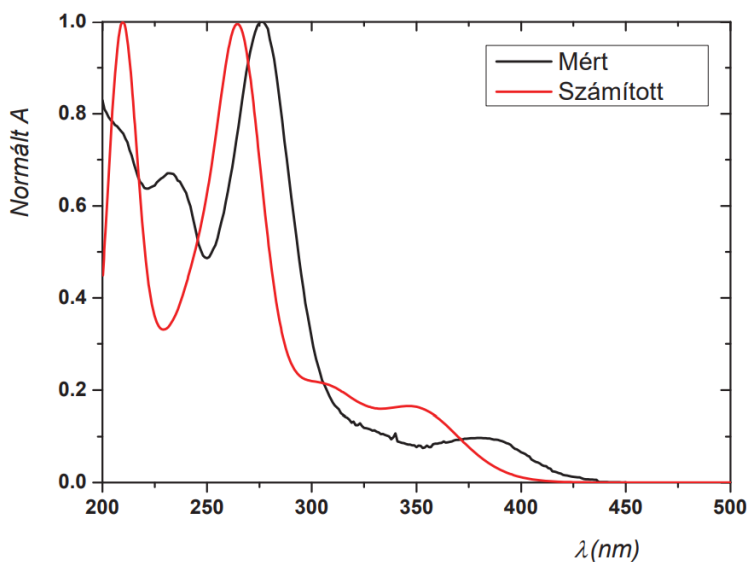
Függelék 74. ábra: A 5MPO számított (piros) és a mért (fekete) UV-látható spektruma TD-DFT/TPSSH/ def2-TZVP sűrűség funkcionált alkalmazva. A víz jelenlétét a PCM modellel vettük figyelembe.



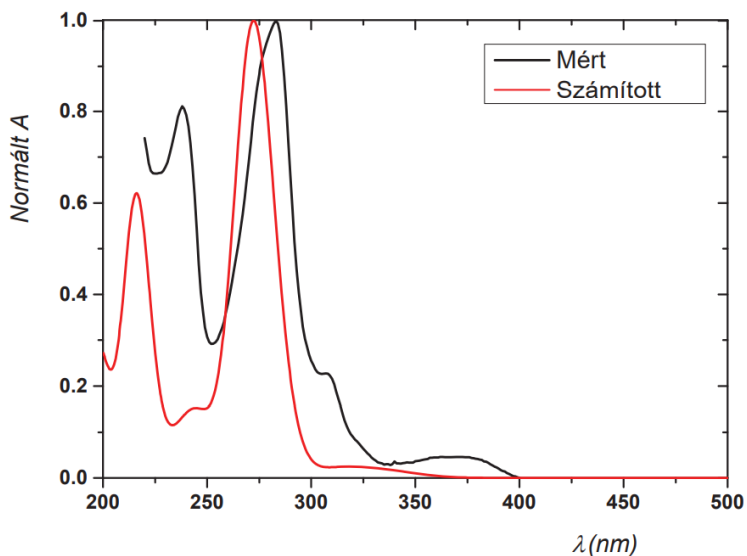
Függelék 75. ábra: A 6MPO számított (piros) és a mért (fekete) UV-látható spektruma TD-DFT/TPSSH/ def2-TZVP sűrűség funkcionált alkalmazva. A víz jelenlétét a PCM modellel vettük figyelembe.



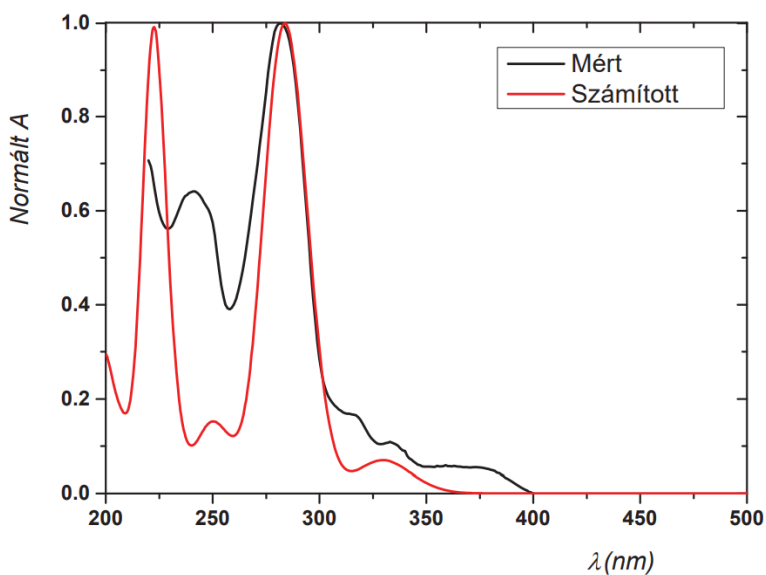
Függelék 76. ábra: A 5NPO számított (piros) és a mért (fekete) UV-látható spektruma TD-DFT/TPSSH/ def2-TZVP sűrűség funkcionált alkalmazva. A víz jelenlétét a PCM modellel vettük figyelembe.



Függelék77. ábra: A 6NPO számított (piros) és a mért (fekete) UV-látható spektruma TD-DFT/TPSSH/ def2-TZVP sűrűség funkcionált alkalmazva. A víz jelenlétét a PCM modellel vettük figyelembe.



Függelék 78. ábra: A DMPO számított (piros) és a mért (fekete) UV-látható spektruma TD-DFT/TPSSH/ def2-TZVP sűrűség funkcionált alkalmazva. A víz jelenlétét a PCM modellel vettük figyelembe.



Függelék 79. ábra: A TMPO számított (piros) és a mért (fekete) UV-látható spektruma TD-DFT/TPSSH/ def2-TZVP sűrűség funkcionált alkalmazva. A víz jelenlétét a PCM modellel vettük figyelembe.

Függelék 11. táblázat: A phenO számított teljes energiája, az elméleti frekvenciájának száma és Cartesian koordinátái, B3P86 def2-TZVP sűrűségfunkcionált alkalmazva.

Elektron Energia (Eh)	-649,31024044
Elektron és zérus-pont Energiák összege (Eh)	-649,123705
Elektron és hő Energiák összege (Eh)	-649,113654
Elektron és entalpia Energiák összege (Eh)	-649,112709
Elektron és szabad termikus Energiák összege (Eh)	-649,159405

A molekula geometria Cartesian koordinátái

C	-3,501112	-0,362585	-0,000476
C	-2,932999	0,886720	-0,000067
C	-1,535657	1,018140	0,000246
C	-0,781760	-0,169136	0,000270
C	-2,673320	-1,486402	-0,000455
C	-0,873112	2,278815	0,000300
C	0,643512	-0,082860	0,000336
C	1,280297	1,171840	0,000106
C	0,477979	2,350207	0,000182
C	2,680000	1,223920	-0,000314
H	3,173432	2,186884	-0,000458
C	3,407400	0,059677	-0,000597
C	2,750971	-1,158140	-0,000269
H	-1,476980	3,177482	0,000345
H	-4,574518	-0,491353	-0,000759
H	-3,547267	1,778740	-0,000044
H	-3,084921	-2,487703	-0,000744
H	0,987224	3,305094	0,000088
H	4,487699	0,062464	-0,001061
H	3,247198	-2,117296	-0,000393
N	-1,359051	-1,387799	-0,000016
N	1,422946	-1,204007	0,000276
O	0,860583	-2,427426	0,000696
H	-0,196986	-2,233431	0,000074

Függelék 12. táblázat: A DMPO számított teljes energiája, az elméleti frekvenciájának száma és Cartesian koordinátái, B3P86 def2-TZVP sűrűségfunkcionált alkalmazva.

Elektron Energia (Eh)	-725,902894207
Elektron és zérus-pont Energiák összege (Eh)	-725,659681
Elektron és hő Energiák összege (Eh)	-725,646149
Elektron és entalpia Energiák összege (Eh)	-725,645205
Elektron és szabad termikus Energiák összege (Eh)	-725,700065

A molekula geometria Cartesian koordinátái

C	-3,517638	0,090786	0,000195
C	-2,926295	1,322619	0,000082
C	-1,524386	1,429964	-0,000006
C	-0,800798	0,231292	0,000026
C	-2,721475	-1,067757	0,000223
C	-0,842495	2,683067	-0,000111
C	0,633270	0,290398	-0,000053
C	1,281744	1,528778	-0,000162
C	0,505706	2,728628	-0,000187
C	2,685155	1,555667	-0,000240
H	3,194981	2,509919	-0,000332
C	3,391540	0,388273	-0,000194
C	2,735717	-0,843399	-0,000075
H	-4,594096	-0,009821	0,000272
H	-3,523954	2,225745	0,000067
H	4,471793	0,383815	-0,000245
N	-1,405474	-0,974357	0,000146
N	1,401129	-0,846723	-0,000023
O	0,812931	-2,063752	0,000037
H	-0,214451	-1,866291	0,000028
H	1,035879	3,671713	-0,000262
H	-1,431051	3,591491	-0,000120
C	3,442342	-2,146471	-0,000037
H	3,165925	-2,729569	0,880158
H	3,165969	-2,729562	-0,880258
H	4,515775	-1,977032	-0,000022
C	-3,320340	-2,434034	0,000310
H	-2,992838	-2,987875	-0,881101
H	-2,992084	-2,988114	0,881283
H	-4,407159	-2,383699	0,000760

Függelék 13. táblázat: A TMPO számított teljes energiája, az elméleti frekvenciájának száma és Cartesian koordinátái, B3P86 def2-TZVP sűrűségfüggvényű alkalmazva.

Elektron Energia (Eh)	-804,53670418
Elektron és zérus-pont Energiák összege (Eh)	-804,237059
Elektron és hő Energiák összege (Eh)	-804,220366
Elektron és entalpia Energiák összege (Eh)	-804,219422
Elektron és szabad termikus Energiák összege (Eh)	-804,280726

A molekula geometria Cartesian koordinátái

C	-3,520540	-0,492349	0,000076
C	-2,908199	0,749709	-0,000082
C	-1,492033	0,804666	-0,000051
C	-0,777079	-0,398007	0,000001
C	-2,706946	-1,632162	0,000185
C	-0,764288	2,035511	-0,000010
C	0,660984	-0,366023	-0,000022
C	1,356899	0,849695	0,000033
C	0,583980	2,055135	0,000073
C	2,771925	0,869361	0,000053
C	3,454561	-0,338714	-0,000036
C	2,720602	-1,513570	-0,000121
N	-1,394197	-1,595483	0,000117
N	1,396931	-1,513103	-0,000080
O	0,810672	-2,735255	-0,000112
H	-0,205451	-2,533750	0,000014
H	1,102554	3,002283	0,000165
H	-1,307173	2,969785	0,000001
H	-3,158656	-2,617158	0,000318
H	3,175669	-2,493212	-0,000227
C	-3,700474	2,019280	-0,000261
H	-3,460837	2,620343	0,879312
H	-3,459824	2,620785	-0,879248
H	-4,770107	1,830983	-0,000931
C	-5,008912	-0,669454	0,000106
H	-5,461039	-0,208779	0,880155
H	-5,460961	-0,209472	-0,880355
H	-5,266209	-1,727785	0,000492
C	4,949919	-0,442408	-0,000044
H	5,261438	-1,485457	-0,000161
H	5,372345	0,042609	-0,881133
H	5,372284	0,042366	0,881220
C	3,500148	2,174092	0,000167
H	3,230743	2,761952	-0,879544
H	3,230533	2,761888	0,879857
H	4,576900	2,036186	0,000292

Függelék 14. táblázat: A 7MPO számított teljes energiája, az elméleti frekvenciájának száma és Cartesian koordinátái, B3P86 def2-TZVP sűrűségfunkcionált alkalmazva.

Elektron Energia (Eh)	-686,574988522
Elektron és zérus-pont Energiák összege (Eh)	-686,358271
Elektron és hő Energiák összege (Eh)	-686,346768
Elektron és entalpia Energiák összege (Eh)	-686,345824
Elektron és szabad termikus Energiák összege (Eh)	-686,395606

A molekula geometria Cartesian koordinátái

C	3,057030	1,128577	-0,006520
C	2,765888	-0,215471	-0,003080
C	1,398976	-0,593916	-0,001399
C	0,436345	0,425133	-0,000996
C	2,031988	2,072720	-0,005011
C	0,979323	-1,961040	-0,000238
C	-0,955473	0,066780	0,000217
C	-1,341400	-1,280454	-0,001413
C	-0,328694	-2,287673	-0,001197
C	-2,704948	-1,606368	-0,002828
C	-3,645997	-0,611234	-0,002049
C	-3,234487	0,710142	0,001102
N	0,761314	1,735456	-0,001730
N	-1,943770	1,012684	0,002390
O	-1,648683	2,331649	0,007864
H	-0,609803	2,366510	0,003315
H	-0,645583	-3,322036	-0,001785
H	1,729115	-2,739489	0,000599
H	2,253391	3,132516	-0,006091
H	-3,908838	1,553487	0,003169
H	4,084221	1,467197	-0,009367
H	-2,997220	-2,648068	-0,004591
H	-4,704707	-0,822643	-0,003274
C	3,853697	-1,239390	0,007962
H	3,816289	-1,826944	0,927914
H	3,747118	-1,935580	-0,825672
H	4,829184	-0,761947	-0,059051

Függelék 15. táblázat: A 4MPO számított teljes energiája, az elméleti frekvenciájának száma és Cartesian koordinátái, B3P86 def2-TZVP sűrűségfunkcionált alkalmazva.

Elektron Energia (Eh)	-686,575280874
Elektron és zérus-pont Energiák összege (Eh)	-686,358704
Elektron és hő Energiák összege (Eh)	-686,347016
Elektron és entalpia Energiák összege (Eh)	-686,346072
Elektron és szabad termikus Energiák összege (Eh)	-686,396441

A molekula geometria Cartesian koordinátái

C	-3,792588	-0,296722	0,000150
C	-2,959141	-1,382414	0,000140
C	-1,566907	-1,191820	0,000101
C	-1,096658	0,127654	0,000063
C	-3,232729	0,983785	0,000123
C	-0,641217	-2,277054	0,000096
C	0,322859	0,357730	-0,000007
C	1,220154	-0,720475	-0,000053
C	0,687601	-2,049992	0,000027
C	2,616421	-0,477483	-0,000171
C	3,044548	0,831155	-0,000250
C	2,136055	1,869336	-0,000181
N	-1,933614	1,187290	0,000078
N	0,835658	1,624905	-0,000052
O	0,032570	2,715899	0,000036
H	-0,925196	2,332240	0,000037
H	1,377232	-2,881728	0,000030
H	-1,031335	-3,286682	0,000150
H	-3,861038	1,865537	0,000138
H	2,412972	2,913058	-0,000211
H	-4,867148	-0,411384	0,000179
H	4,097348	1,073922	-0,000368
H	-3,354488	-2,390331	0,000162
C	3,600450	-1,599056	-0,000112
H	3,463244	-2,229827	0,880155
H	3,462562	-2,230741	-0,879599
H	4,617887	-1,214496	-0,000712

Függelék 16. táblázat: A 5MPO számított teljes energiája, az elméleti frekvenciájának száma és Cartesian koordinátái, B3P86 def2-TZVP sűrűségfunkcionált alkalmazva

Elektron Energia (Eh)	-686,573224657
Elektron és zérus-pont Energiák összege (Eh)	-686,356294
Elektron és hő Energiák összege (Eh)	-686,344778
Elektron és entalpia Energiák összege (Eh)	-686,343834
Elektron és szabad termikus Energiák összege (Eh)	-686,393574

A molekula geometria Cartesian koordinátái

C	-3,650961	0,139172	-0,000119
C	-2,826230	1,232277	-0,000148
C	-1,432401	1,053805	-0,000111
C	-0,956665	-0,261627	-0,000045
C	-3,083208	-1,137684	-0,000054
C	-0,518353	2,149203	-0,000124
C	0,464276	-0,469407	0,000009
C	1,348052	0,622474	0,000012
C	0,821394	1,968489	-0,000062
C	2,727541	0,369336	0,000101
C	3,198714	-0,918276	0,000202
C	2,300765	-1,967239	0,000195
N	-1,782057	-1,329255	-0,000022
N	0,996966	-1,727777	0,000089
O	0,204900	-2,823469	0,000059
H	-0,761231	-2,450968	0,000060
H	-3,704314	-2,024341	-0,000033
H	2,580941	-3,009896	0,000258
H	-4,726340	0,246455	-0,000142
H	4,255595	-1,138260	0,000288
H	-3,231004	2,236449	-0,000200
H	3,424753	1,194742	0,000098
H	-0,931514	3,150467	-0,000182
C	1,762012	3,132620	-0,000032
H	2,408267	3,118428	0,880175
H	2,408492	3,118334	-0,880066
H	1,203174	4,066705	-0,000147

Függelék 17. táblázat: A 6MPO számított teljes energiája, az elméleti frekvenciájának száma és Cartesian koordinátái, B3P86 def2-TZVP sűrűségfunkcionált alkalmazva

Elektron Energia (Eh)	-686,573803809
Elektron és zérus-pont Energiák összege (Eh)	-686,357461
Elektron és hő Energiák összege (Eh)	-686,345606
Elektron és entalpia Energiák összege (Eh)	-686,344662
Elektron és szabad termikus Energiák összege (Eh)	-686,396141

A molekula geometria Cartesian koordinátái

C	3,098035	-1,484542	0,000068
C	2,871069	-0,133631	0,000055
C	1,555007	0,361643	-0,000004
C	0,525196	-0,591618	-0,000044
C	2,007059	-2,353630	0,000038
C	1,253398	1,772870	0,000000
C	-0,839436	-0,144016	-0,000064
C	-1,122981	1,226743	0,000001
C	-0,042269	2,160516	0,000019
C	-2,460495	1,648814	0,000052
C	-3,470034	0,722676	0,000039
C	-3,156429	-0,624863	-0,000044
N	0,765910	-1,919186	-0,000005
N	-1,890384	-1,017208	-0,000099
O	-1,689240	-2,354337	-0,000186
H	-0,661319	-2,462714	-0,000365
H	-0,296931	3,212918	0,000053
H	2,147572	-3,426966	0,000053
H	-3,889687	-1,417302	-0,000067
H	4,101814	-1,884965	0,000108
H	-4,510597	1,010457	0,000082
H	3,705024	0,554824	0,000098
H	-2,678856	2,708532	0,000099
C	2,365372	2,773628	0,000146
H	3,000303	2,650504	0,880021
H	3,000641	2,650435	-0,879471
H	1,966320	3,786188	0,000028

Függelék 18. táblázat: A 5KPO számított teljes energiája, az elméleti frekvenciájának száma és Cartesian koordinátái, B3P86 def2-TZVP sűrűségfunkcionált alkalmazva

Elektron Energia (Eh)	-1106,8566487
Elektron és zérus-pont Energiák összege (Eh)	-1106,67764
Elektron és hő Energiák összege (Eh)	-1106,666371
Elektron és entalpia Energiák összege (Eh)	-1106,665427
Elektron és szabad termikus Energiák összege (Eh)	-1106,715422

A molekula geometria Cartesian koordinátái

C	3,572871	-1,234061	0,000073
C	2,421832	-1,974736	0,000015
C	1,177807	-1,322208	-0,000032
C	1,182697	0,076513	-0,000029
C	3,480199	0,160041	0,000076
C	-0,054635	-2,038803	-0,000047
C	-0,076478	0,769459	-0,000043
C	-1,290725	0,062556	-0,000002
C	-1,226109	-1,375936	-0,000025
C	-2,495272	0,777340	0,000071
H	-3,437357	0,248874	0,000103
C	-2,481052	2,147449	0,000110
C	-1,272760	2,815282	0,000050
H	-0,026315	-3,120151	-0,000062
H	4,544987	-1,705579	0,000113
H	2,452700	-3,056841	0,000010
H	4,369848	0,776709	0,000120
H	-3,393809	2,723657	0,000181
H	-1,169066	3,890030	0,000059
N	2,325968	0,790430	0,000022
N	-0,134916	2,134830	-0,000041
O	0,988914	2,883648	-0,000160
H	1,765868	2,199339	-0,000073
C1	-2,705046	-2,275260	-0,000020

Függelék 19. táblázat: A 6KPO számított teljes energiája, az elméleti frekvenciájának száma és Cartesian koordinátái, B3P86 def2-TZVP sűrűségfunkcionált alkalmazva

Elektron Energia (Eh)	-1106,85804283
Elektron és zérus-pont Energiák összege (Eh)	-1106,678679
Elektron és hő Energiák összege (Eh)	-1106,66741
Elektron és entalpia Energiák összege (Eh)	-1106,666465
Elektron és szabad termikus Energiák összege (Eh)	-1106,716545

A molekula geometria Cartesian koordinátái

C	2,361634	2,422142	0,000260
C	2,516267	1,061851	0,000062
C	1,384456	0,231241	-0,000044
C	0,128546	0,859039	-0,000019
C	1,073704	2,958583	0,000332
C	1,437386	-1,204106	-0,000074
C	-1,063167	0,055475	-0,000075
C	-0,969356	-1,340397	0,000085
C	0,319513	-1,954261	0,000046
C	-2,140013	-2,111894	0,000264
H	-2,061007	-3,190682	0,000363
C	-3,361775	-1,493428	0,000341
C	-3,423383	-0,111185	0,000094
H	3,217581	3,081690	0,000358
H	3,505376	0,625898	0,000002
H	0,912555	4,028805	0,000515
H	-4,286084	-2,051107	0,000546
H	-4,343000	0,454540	0,000026
N	-0,000567	2,200219	0,000172
N	-2,311338	0,610556	-0,000173
O	-2,483610	1,950498	-0,000765
H	-1,527328	2,337382	-0,000027
H	0,369449	-3,034275	0,000109
Cl	2,981283	-1,986472	-0,000200

Függelék 20. táblázat: A 5NPO számított teljes energiája, az elméleti frekvenciájának száma és Cartesian koordinátái, B3P86 def2-TZVP sűrűségfunkcionált alkalmazva

Elektron Energia (Eh)	-851,759349198
Elektron és zérus-pont Energiák összege (Eh)	-851,567991
Elektron és hő Energiák összege (Eh)	-851,556301
Elektron és entalpia Energiák összege (Eh)	-851,555356
Elektron és szabad termikus Energiák összege (Eh)	-851,606237

A molekula geometria Cartesian koordinátái

C	3,267683	-2,065786	0,000047
C	1,957533	-2,462667	-0,000019
C	0,945577	-1,489681	-0,000029
C	1,321050	-0,145495	0,000003
C	3,553639	-0,699745	0,000118
C	-0,429057	-1,836566	-0,000058
C	0,291963	0,864525	-0,000010
C	-1,077955	0,526239	0,000008
C	-1,387777	-0,888438	-0,000033
C	-2,016817	1,572394	0,000081
H	-3,068872	1,356174	0,000109
C	-1,603228	2,878177	0,000121
C	-0,257440	3,172487	0,000067
H	-0,697260	-2,882570	-0,000086
H	4,075747	-2,782796	0,000064
H	1,686062	-3,510294	-0,000053
H	4,576171	-0,344976	0,000190
H	-2,314761	3,690001	0,000176
H	0,152017	4,171347	0,000063
N	2,614390	0,224663	0,000097
N	0,631691	2,190332	-0,000009
O	1,921045	2,589854	-0,000143
H	2,476188	1,712826	-0,000399
N	-2,770073	-1,400667	-0,000059
O	-2,924894	-2,604467	0,000105
O	-3,697197	-0,618221	-0,000218

Függelék 21. táblázat: A 6NPO számított teljes energiája, az elméleti frekvenciájának száma és Cartesian koordinátái, B3P86 def2-TZVP sűrűségfunkcionált alkalmazva

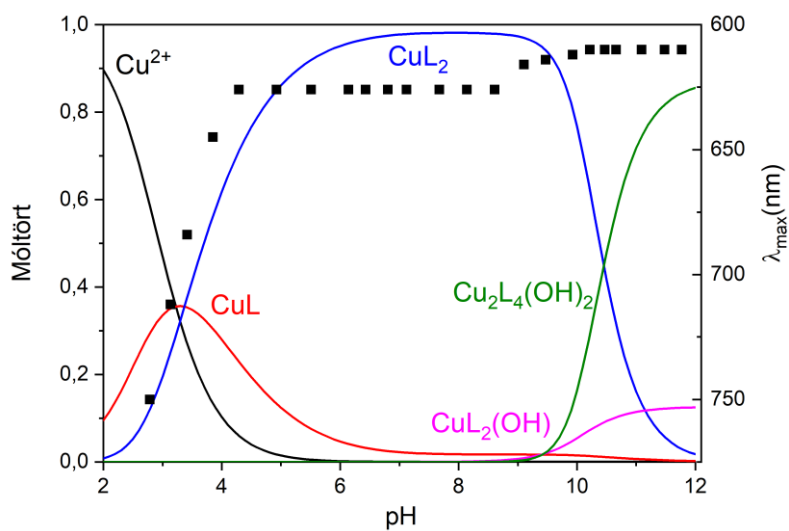
Elektron Energia (Eh)	-851,762941246
Elektron és zérus-pont Energiák összege (Eh)	-851,571386
Elektron és hő Energiák összege (Eh)	-851,558851
Elektron és entalpia Energiák összege (Eh)	-851,557907
Elektron és szabad termikus Energiák összege (Eh)	-851,610741

A molekula geometria Cartesian koordinátái

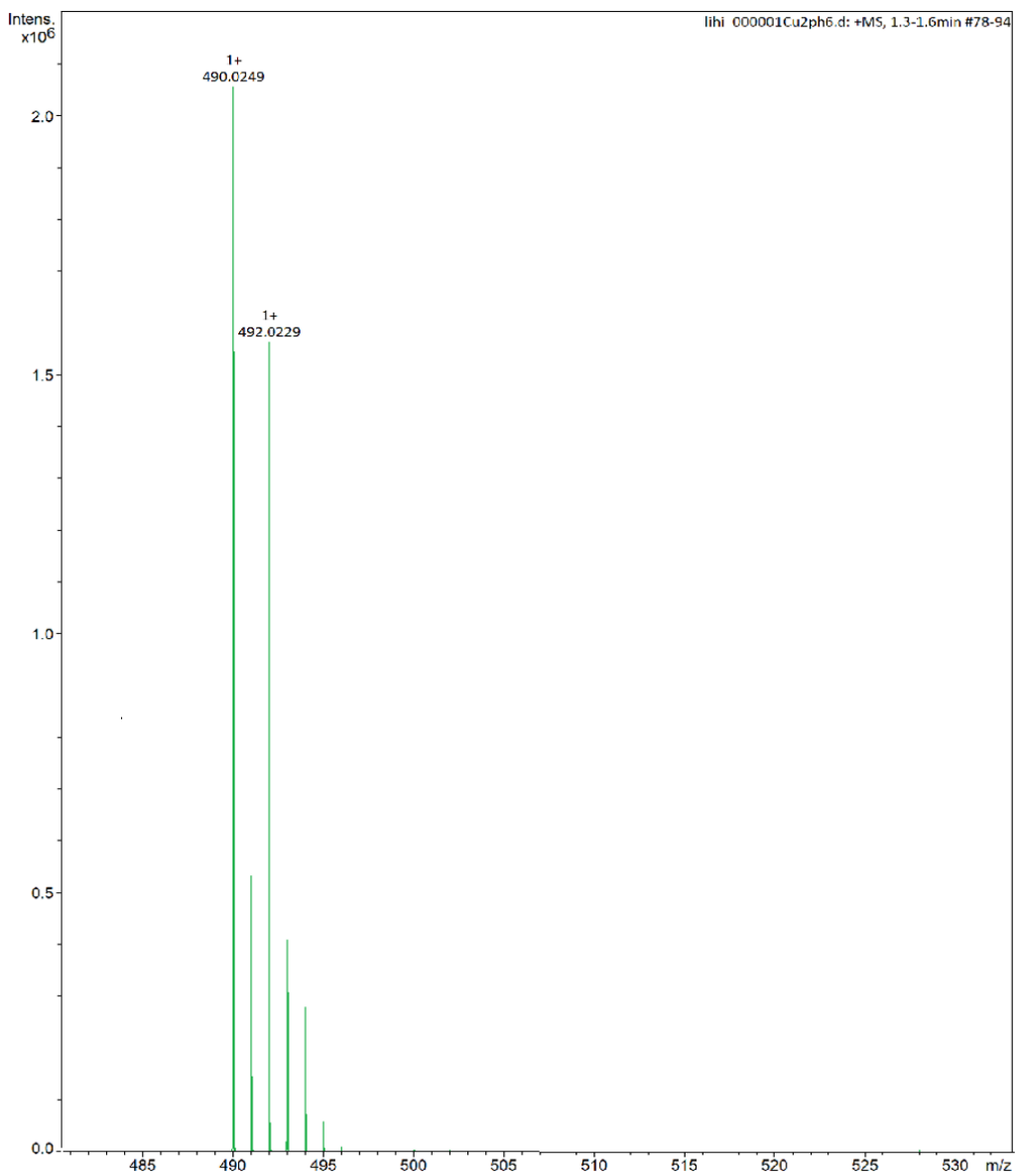
C	1,748773	2,878346	0,120291
C	2,138497	1,566548	0,092942
C	1,165585	0,553778	0,023816
C	-0,179609	0,957564	0,014738
C	0,389490	3,186954	0,080408
C	1,430207	-0,855770	0,015679
C	-1,223883	-0,033124	-0,006488
C	-0,910726	-1,396109	0,004117
C	0,460572	-1,785794	0,024827
C	-1,934938	-2,351141	-0,014916
H	-1,679659	-3,402141	-0,009354
C	-3,241703	-1,939949	-0,039663
C	-3,524063	-0,586432	-0,046769
H	2,478819	3,672937	0,173818
H	3,188220	1,317904	0,128092
H	0,046173	4,213205	0,092456
H	-4,062507	-2,640956	-0,053798
H	-4,523345	-0,177633	-0,066956
N	-0,536998	2,255769	0,035995
N	-2,545243	0,310751	-0,030809
O	-2,937187	1,602693	-0,045179
H	-2,056984	2,141688	-0,007172
H	0,698362	-2,840548	0,021536
N	2,809989	-1,350519	-0,044208
O	3,093252	-2,316985	0,629924
O	3,582368	-0,781419	-0,787165

Függelék 22. táblázat: A különböző N-oxidok számított és mért átmenetei.

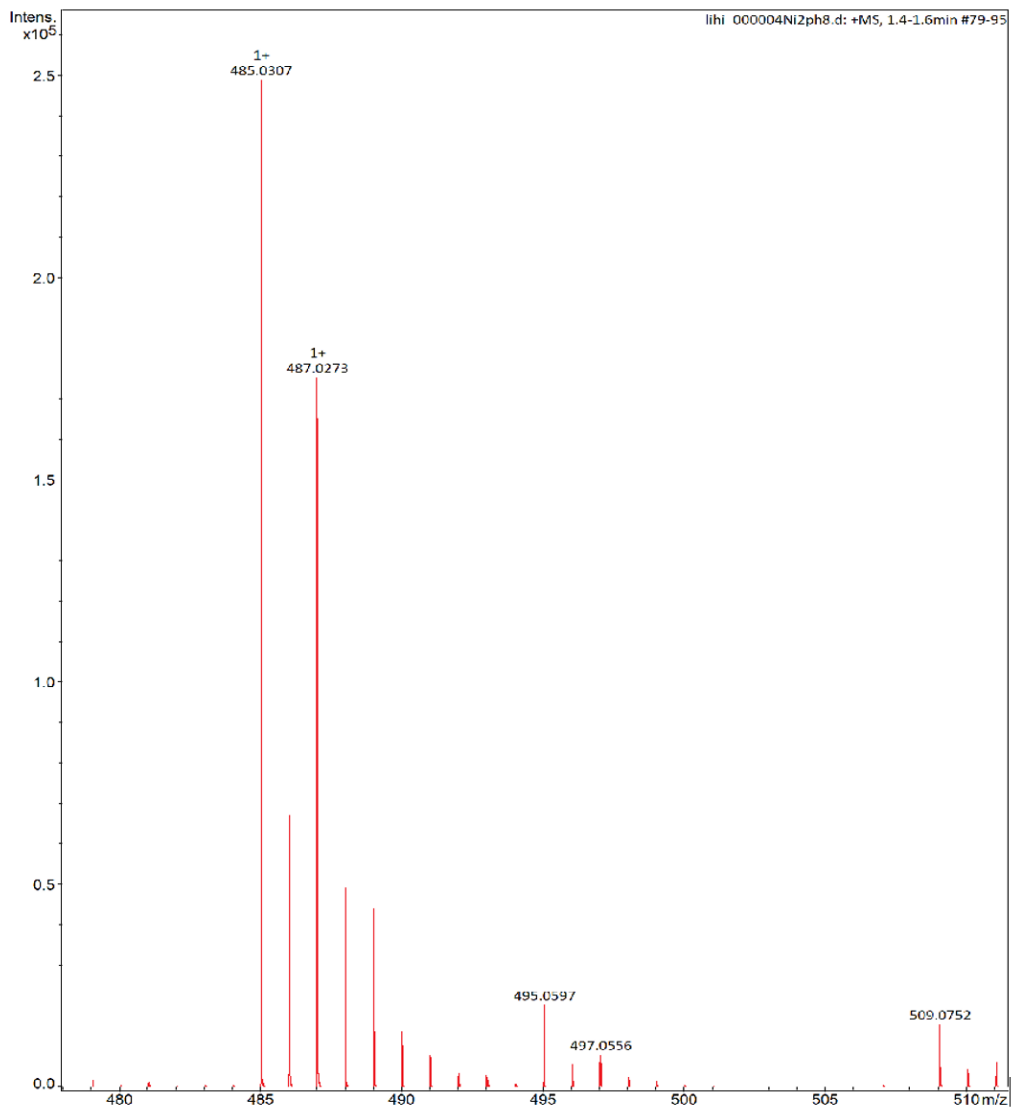
	$\lambda_{szám.}$	Átmenet(súlyozás%)	Fő karakter	$\lambda_{mért}$	APD
phenO	334	HOMO → LUMO (66,3)	C(p_z) (83%) → C(p_z) (76%)	318	4,9
	269	H-1 → LUMO (45,2)	C(p_z) (90%) → C(p_z) (76%)	268	0,2
	265	H-2 → L+1 (53,1)	N(p_z) (48%) → C(p_z) (90%)		
	245	H-4 → LUMO (56,9)	C(p_z) (92%) → C(p_z) (76%)	240	2,0
TMPO	335	HOMO → LUMO (56,7)	C(p_z) (75%) → C(p_z) (76%)	333	0,5
	288	H-1 → LUMO (47,5)	C(p_z) (78%) → C(p_z) (76%)	283	1,7
	278	H-1 → L+1 (63,1)	C(p_z) (78%) → C(p_z) (81%)		
	258	H-3 → LUMO (58,2)	C(p_z) (63%) → C(p_z) (76%)	244	5,5
DMPO	344	HOMO → LUMO (66,5)	C(p_z) (78%) → C(p_z) (74%)	315	9,1
	277	H-1 → LUMO (52,7)	C(p_z) (91%) → C(p_z) (74%)	271	2,2
	253	H-3 → LUMO (63,7)	O(p_z) (35%) → C(p_z) (74%)	240	5,2
5KPO	353	HOMO → LUMO (67,7)	C(p_z) (77%) → C(p_z) (74%)	376	6,1
	321	HOMO → L+1 (58,4)	C(p_z) (77%) → C(p_z) (88%)	331	3,2
	274	H-1 → LUMO (49,6)	C(p_z) (88%) → C(p_z) (74%)	277	1,0
	269	H-1 → L+1 (50,1)	C(p_z) (88%) → C(p_z) (88%)		
	252	H-3 → L+1 (53,5)	C(p_z) (87%) → C(p_z) (88%)		
	251	H-3 → LUMO (56,4)	C(p_z) (87%) → C(p_z) (74%)	244	2,8
6KPO	344	HOMO → LUMO (64,7)	C(p_z) (74%) → C(p_z) (76%)	381	9,7
	317	HOMO → L+1 (56,6)	C(p_z) (74%) → C(p_z) (88%)	317	0,1
	279	H-1 → L+1 (47,7)	C(p_z) (82%) → C(p_z) (88%)	274	1,9
	271	H-1 → LUMO (46,6)	C(p_z) (82%) → C(p_z) (76%)		
	244	H-3 → LUMO (52,9)	C(p_z) (54%) → C(p_z) (76%)	242	1,0
5MPO	352	HOMO → LUMO (68,3)	C(p_z) (82%) → C(p_z) (75%)	342	2,8
	316	HOMO → L+1 (57,4)	C(p_z) (82%) → C(p_z) (89%)		
	272	H-1 → LUMO (50,8)	C(p_z) (90%) → C(p_z) (75%)	277	1,9
	248	H-3 → LUMO (60,2)	O(p_z) (37%) → C(p_z) (75%)	247	0,2
6MPO	345	HOMO → LUMO (67,2)	C(p_z) (82%) → C(p_z) (75%)	342	0,9
	315	HOMO → L+1 (56,6)	C(p_z) (82%) → C(p_z) (88%)		
	274	H-1 → L+1 (42,4)	C(p_z) (87%) → C(p_z) (88%)	281	2,5
	244	H-3 → LUMO (52,0)	O(p_z) (35%) → C(p_z) (75%)	248	1,7
5NPO	355			345	3,0
	299	HOMO → LUMO (67,5)	C(p_z) (69%) → C(p_z) (53%)	288	3,7
	272	HOMO → L+1 (60,6)	C(p_z) (69%) → C(p_z) (72%)		
	260	H-4 → LUMO (47,1)	C(p_z) (59%) → C(p_z) (53%)	251	3,7
6NPO	353	H-1 → L+1 (48,4)	C(p_z) (89%) → C(p_z) (72%)	381	7,3
	311	HOMO → LUMO (66,2)	C(p_z) (72%) → C(p_z) (50%)		
	273	HOMO → L+1 (50,7)	C(p_z) (72%) → C(p_z) (72%)		
	266	H-4 → L+1 (47,8)	NO ₃ (38%) → C(p_z) (72%)	265	0,3



80. ábra A réz(II) – 1,10-fenantrolin-mono-N-oxid rendszer koncentrációeloszlása a pH-függvényében kombinált pH-potenciometriás és a mért λ_{max} a pH-függvényében (■). $c_{\text{phenO}} = 3,00 \text{ mM}$. $I = 0,2 \text{ M (KCl)}$, $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.



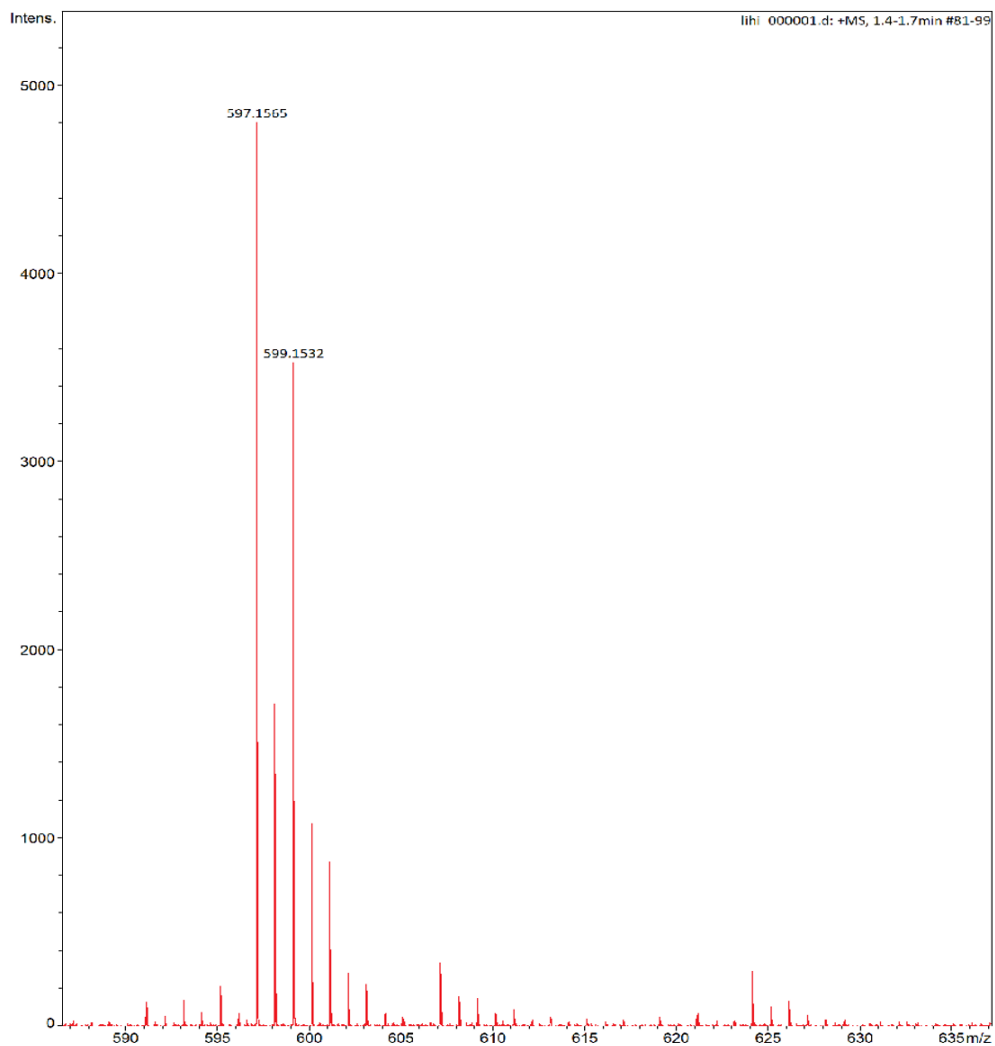
Függelék 81. ábra: A $(C_{24}H_{16}N_4O_2CuCl)^+$ részecske HRMS spektruma pozitív módban. A $(C_{24}H_{16}N_4O_2CuCl)^+$ összetételre számolt $m/z = 490,0252$.



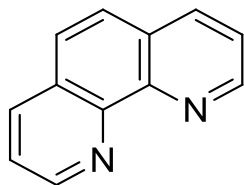
Függelék 82. ábra: A $(C_{24}H_{16}N_4O_2NiCl)^+$ részecske HRMS spektruma pozitív módban. A $(C_{24}H_{16}N_4O_2NiCl)^+$ összetételre számolt $m/z = 485,0310$.

Függelék 23. táblázat A vizsgált komplexek legfontosabb röntgenszerkezeti és adatgyűjtési paraméterei.

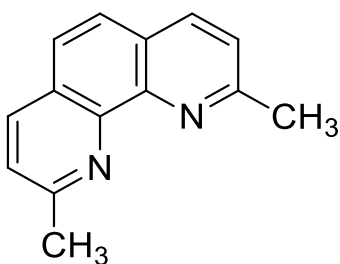
	[Ni(phenO)]CO ₃ ·H ₂ O	[Cu(DMPO)Cl]Cl×CH ₃ OH
Összegképlet	C ₂₅ H ₂₀ N ₄ NiO ₇	C ₂₉ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₄ O ₃
Molekulatömeg	547,14	614,99
Kristály osztály	ortorombos	triklin
Tércsoport	Fdd2	P1
a/b/c (Å)	13,158(5); 31,899(12); 10,082(3)	9,6035(3); 12,1719(3); 13,3569(4)
α/° β/° γ/°	90; 90; 90	64,921(5); 76,073(5); 88,096(6)
V/Å³	4264(3)	1368,35(9)
Z	8	2
D_{calc}/Mg m⁻³	1,705	1,493
μ(Mo-K_α)/mm⁻¹	0,971	1,032
szín / morfológia	narancssárga, blokk	zöld, prizma
T/K	299(2)	293(2)
Reflexiók száma	1518	6245
R[F²> 2σ(F²)]	0,0675	0,0394
wR(F²)	0,1507	0,0919
GOF	0,990	1,116



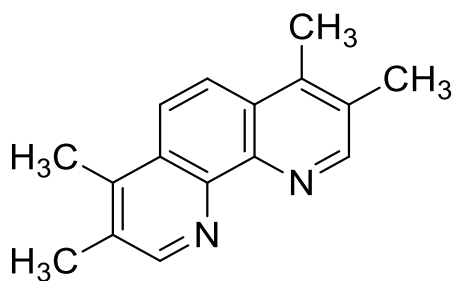
Függelék 83. ábra: A $(C_{32}H_{32}N_4O_2NiCl)^+$ részecske HRMS spektruma pozitív módban. A $(C_{32}H_{32}N_4O_2NiCl)^+$ összetételre számolt $m/z = 597,1562$.



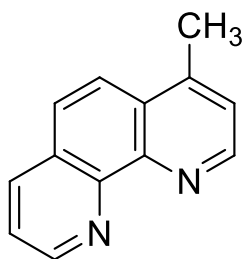
Függelék 84. ábra: Az 1,10-fenantrolin molekulaszervezete



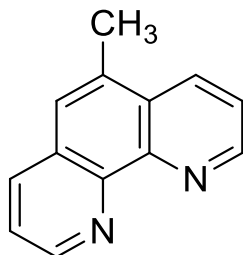
Függelék 85. ábra: A 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin molekulaszervezete



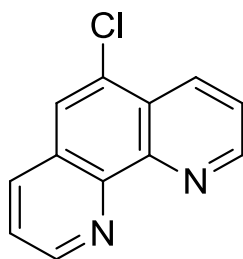
Függelék 86. ábra: A 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolin molekulaszervezete



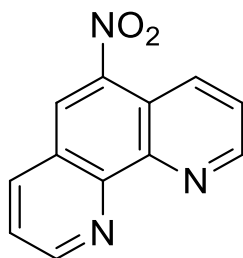
Függelék 87. ábra: A 4-metil-1,10-fenantrolin molekulaszervezete



Függelék 88. ábra: Az 5-metil-1,10-fenantrolin molekulaszervezete



Függelék 89. ábra: Az 5-klór-1,10-fenantrolin molekulaszervezete



Függelék 90. ábra: Az 5-nitro-1,10-fenantrolin molekulaszervezete

10. PUBLIKÁCIÓK

Az értekezés alapját képező közlemények

Tudományos folyóiratban megjelent közlemények

1. Ferenc Najóczki, Gábor Bellér, Mária Szabó and István Fábián; **Substituent effect on the N-oxidation of 1,10-phenanthroline derivatives by peroxomonosulfate ion**, *New Journal of Chemistry*, 41 (2017) 9947-9953. (IF: 3,201, Q1)
2. Ferenc Najóczki, Mária Szabó, Norbert Lihi, Antal Udvardy and István Fábián; **Synthesis and Characterization of 1,10-Phenanthroline-mono-N-oxides**, *Molecules* 26 (2021) 3632. (IF: 4,927, Q1)
3. Norbert Lihi, Nóra V. May, Antal Udvardy, Ferenc Najóczki, Dóra Bonczidai-Kelemen, Róbert Diószegi, Dóra Szalóki, Szófia O. Sánta, István Fábián **Complexes of 1,10-phenanthroline-mono-N-oxides with copper (II) and nickel(II) in aqueous solution and solid phase**, *Inorganic Chimica Acta* 557 (2023) 121715. (IF: 2,700, Q2)

Az értekezés anyagához kapcsolódó előadások (lectures)

1. Najóczki Ferenc, Bellér Gábor, Szabó Mária, Fábián István: **Heteroaromás N-oxidok kinetikailag kontrollált előállítása** *MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági ülés*, Balatonalmádi, 2017. május 29-30.
2. Najóczki Ferenc, Bellér Gábor, Szabó Mária, Fábián István: **Fenantrolin-mono-N-oxidok kinetikailag kontrollált előállítása és vizsgálata** XL. KEN, Szeged, 2017. október 16-18.
3. Najóczki Ferenc, Bellér Gábor, Udvardy Antal, Bényei Attila, Fábián István: **1,10-fenantrolin-mono-N-oxidok előállítása és szerkezetvizsgálata III.** *Debreceni Röntgendiffrakciós Kerekasztal*, Debrecen, 2019. január 24.
4. Najóczki Ferenc, Bellér Gábor, Udvardy Antal, Fábián István: **1,10-fenantrolin-mono-N-oxid-származékok szerkezeti izomereinek elválasztása és vizsgálata I.** *FKF Szimpózium*, Debrecen, 2019. április 3-5.
5. Najóczki Ferenc, Bellér Gábor, Udvardy Antal, Szabó Mária, Fábián István: **1,10-fenantrolin-mono-N-oxid származékok előállítása, oldat- és szilárdfázisú jellemzése** *MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai munkabizottsági ülés*, Balatonalmádi, 2019. május 23-24.

Az értekezés anyagához kapcsolódó poszterek (posters)

1. Gábor Bellér, Ferenc Najóczki, Mária Szabó, István Fábián: **Kinetically controlled syntheses and characterization of phenanthroline-N-oxides.** EUCHEMS Inorganic Chemistry Conference, Koppenhága, Dánia 2017. július 2-5.
2. Ferenc Najóczki, Gábor Bellér, Mária Szabó and István Fábián: **Substituent effect on the N-oxidation of 1,10-phenantroline derivates by peroxomonosulfate-ion.** II. YRICCCE, Budapest 2018. május 3-5.
3. Ferenc Najóczki, Dr. Gábor Bellér, Dr. Antal Udvardy, Mária Szabó, Dr. István Fábián: **Characterization and separation of structural isomers of 1,10-phenanthroline-mono-N-oxides** ISMEC, Hajdúszoboszló 2019. június 11-14.