

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar

OTDK dolgozat:

A 4'-dietilamino-3-hidroxiflavon fotokémiai tulajdonságai

Készítette: **Szakács Zoltán**

Témavezető: **Dr. Kubinyi Miklós**

Konzulens: **Dr. Kállay Mihály**

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

2014

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni a dolgozat elkészítésében nyújtott mindenre kiterjedő iránymutatásért és támogatásért témavezetőmnek, Dr. Kubinyi Miklós tanár úrnak.

Továbbá köszönettel tartozom Dr. Vidóczy Tamás tanár úrnak és Hessz Dórának a kísérleti munkában nyújtott segítségért, illetve Dr. Vidóczy Tamás tanár úrnak az alkalmazott matematikai módszerek ismertetéséért.

Köszönöm Dr. Kállay Mihály tanár úrnak a kvantumkémiai számításokhoz nyújtott iránymutatását.

Mindemellett köszönöm Bojtár Mártonnak, a BME – Szerves Kémia és Technológia Tanszék doktoránsának dolgozatom preparatív munkával történő támogatását.

A teljesség igényével köszönetemet szeretném kifejezni a BME-VBK-FKAT-Spektroszkópia csoport és az MTA-TTK-AKI-Spektroszkópia csoport összes dolgozójának a dolgozat elkészítésében nyújtott segítségért.

Végül, de nem utolsó sorban köszönettel tartozom a családomnak, hogy biztosították számomra a nyugodt munka lehetőségét.

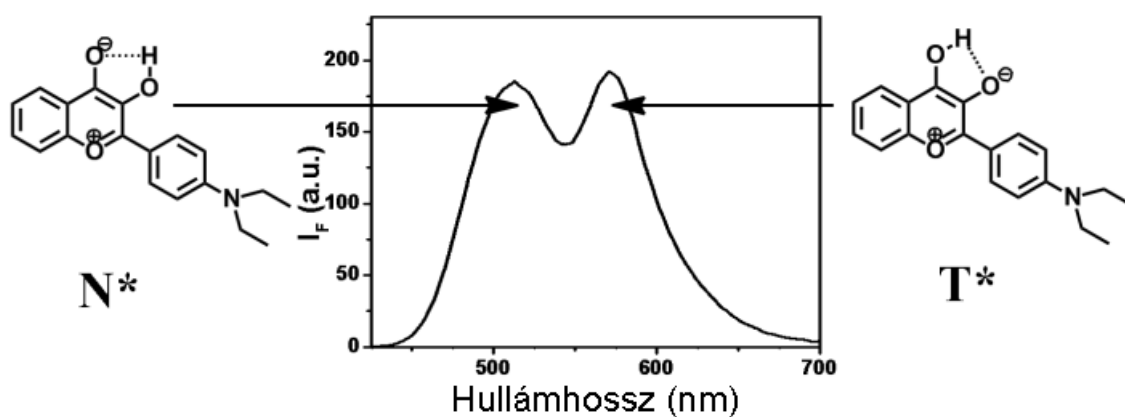
Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	3
1. Bevezetés, irodalmi áttekintés	4
2. Felhasznált vegyszerek és műszerek.....	8
3. Számítási módszerek.....	10
3.1. Az abszorpciós spektrum számításának módszere	10
3.2. A reakció mechanizmus feltárásának módszere	11
4. Eredmények és értelmezésük.....	13
4.1. Kísérleti eredmények.....	13
4.1.1. Fémkomplexek stabilitási állandójának meghatározása	13
4.1.2. Fluoreszcencia spektrumok és élettartamok.....	17
4.1.3. A fotolízis termékének azonososítása	20
4.1.4. A fotolízis kinetikája	21
4.2. Elméleti eredmények	27
4.2.1. Az abszorpciós spektrum számítása.....	27
4.2.2. A fotolízis reakció mechanizmusa	29
5. Összefoglalás	33
6. Függelék, az átmeneti állapotok Descartes-koordinátái	35
7. Irodalomjegyzék	39

1. Bevezetés, irodalmi áttekintés

A flavonoidok egy ismert osztálya a természetes pigmenteknek, fontos szerepet játszanak biológiai folyamatokban - pl.: az UV-sugárzás elleni védelem [1]. Emellett számos gyógyszerhatóanyag is ismert közöttük - antioxidáns-, gyulladáscsökkentő-, antivirális-, májvédő-hatásúak [2-3]. Egyes flavonoid-fém - többnyire átmeneti fém - komplex vegyületek nagy mértékű biológiai aktivitás növekedést mutatnak a komplexálatlan formához képest [4]. Alkalmazásuk kutatása a rákos sejtek kezelésére is kiterjed [5-6]. Biológiai alkalmazásuk következtében kiemelten fontos fotokémiájuk, fotostabilitásuk pontos ismerete.

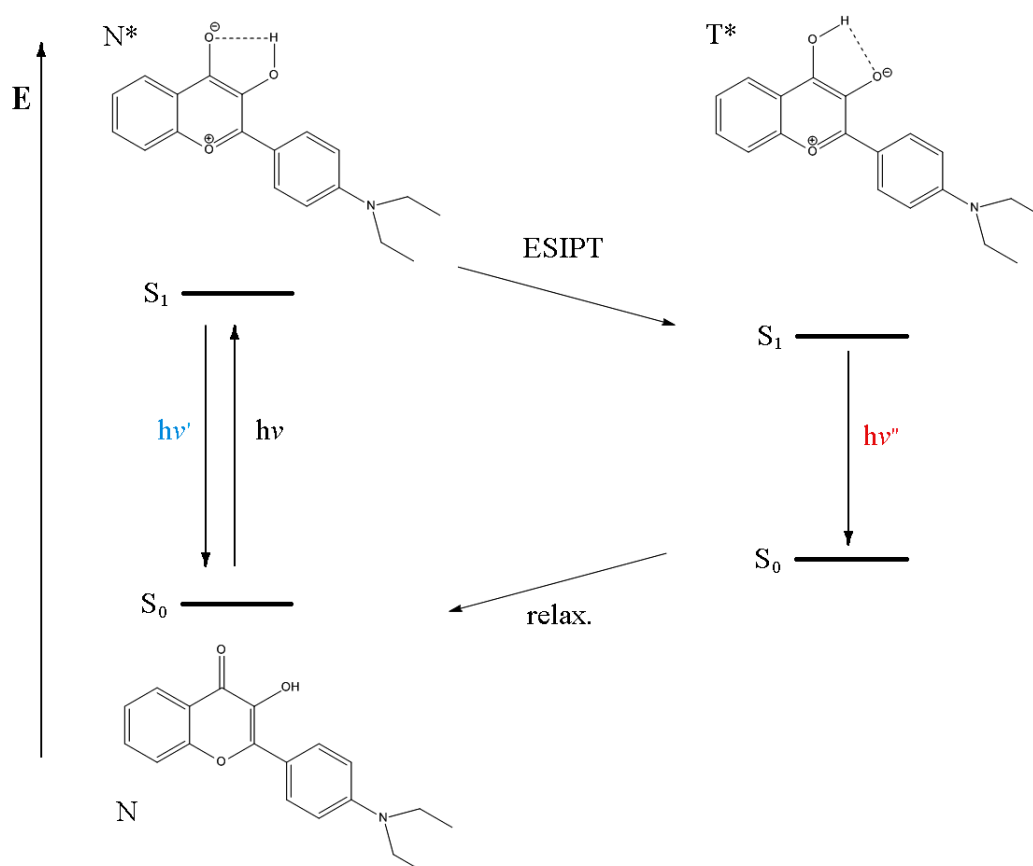
A 3-hidroxi-flavon és származékainak fluoreszcens szenzorként alkalmazhatóak. Előnyös tulajdonsága, hogy az emissziós spektrumukban két sáv jelenik meg. A kisebb hullámhossznál megjelenő sáv a 'normál' (N^*) forma, míg a nagyobb hullámhosszú sáv a tautomer (T^*) forma gerjesztett állapotához tartozik. A gerjesztett állapotban lejátszódó proton transzfer (ESIPT = excited state intramolecular proton transfer, 1.-2. ábra) folyamat során a 3-hidroxi-flavon származékok hidroxil-csoportjáról proton transzfer történik a karbonil csoportra, ezáltal gerjesztett állapotban két speciesz van jelen, melyek a fluoreszcencia spektrumban két külön sávként érzékelhető. [7]



1. ábra: A 4'-dietilamino-3-hidroxi-flavon kettős fluoreszcenciája

A 4'-dietilamino szubsztituált 3-hidroxi-flavon, mint számos más fluoreszcens szenzor, rendelkezik egy oxo elektron szívó-, és egy dialkilamino elektron küldő-csoporttal, és az S_1 állapotba történő gerjesztése során jelentős töltés átrendeződés (ICT = intramolecular charge

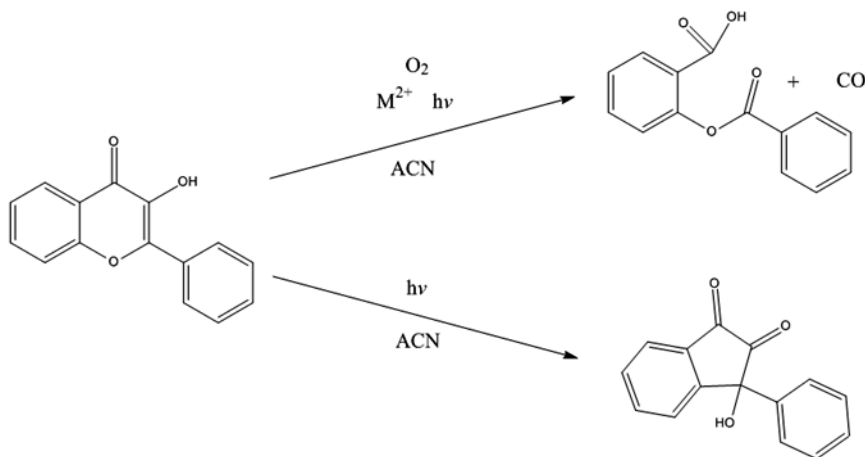
transfer) játszódik le [8]. Emiatt az abszorpciós sáv pozíciója, és az emissziós sáv Stokes-eltolódása érzékenyvé válik a környezet polaritására, ezáltal lehetővé teszi a vegyület polaritás szenzorként történő alkalmazását. Az ESIPT folyamat során lejátszódó proton transzfer mértéke érzékeny a lokális környezetében kialakuló H-hidakra, ezáltal a két emissziós sáv arányából következtethetünk a mikrokörnyezet H-híd donor/akceptor jellegére [9]. Fémionokkal történő komplexálódás esetén a fémion kelátot képez a festék hidroxil- és karbonil-csoportjával, gátolja ESIPT folyamatát, és a komplexálódás az emissziós spektrumban jelentős intenzitás növekedést okoz [10]. Emelett a dialkilamino szubsztituált 3-hidroxi-flavonoknak fontos szerepe lehet a jövőben az adenosin-trifoszfát (ATP) detektálásában, mivel a gerjesztési spektrumuk érzékeny a nukleotidok koncentrációjára [11], és ez a hatás sokkal erősebb az ATP-nél, mint a többi nukleotidnál [12]. A különféle szenzorkénti alkalmazások indokolttá teszik a vegyület fotostabilitásának vizsgálatát.



2. ábra: 4'-dietilamino-3-hidroxiflavon ESIPT folyamata

Kutatómunkánk során optikai spektroszkópiai (UV-Vis spektroszkópia, időfelbontásos és stacionárius fluoreszcencia spektroszkópia) kísérletekkel és kvantumkéimiai számításokkal vizsgáltuk a 4'-dietilamino-3-hidroxi-flavon fotokémiai és fotofizikai tulajdonságait, beleértve az ESIPT-et és a festék fotooxidációs reakciójának mechanizmusát és kinetikáját. Tanulmányaink kiterjedtek a festék stabilitásának vizsgálatára, miközben különböző erősségű kölcsönhatásokban vesz részt. A kölcsönhatásokat alkáliföldfémekkel történő komplexálódással modelleztem, mivel Mg^{2+} ionnal erősebb komplex szerkezet tud kialakulni a többi alkáliföldfémhez (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) képest [10]. A komplex szerkezet kialakulása során a Mg^{2+} kisebb méretéből adódóan képes leszorítani a hidroxil-csoportról a protont és így egy erősebb, ionosabb jellegű kölcsönhatás tud kialakulni a festék és a fémion között. Ez a szerkezet már a Ca^{2+} ion esetén sem tud kialakulni, ezáltal az utóbbi gyengébb kölcsönhatások modellezésére alkalmas a festék molekulával.

Az irodalomban az alapvegyület (3-hidroxi-flavon) fotobomlási folyamataként acetonnitrilben (ACN) egy gyűrűátrendeződési reakció, illetve a két vegyértékű fémionokkal történő komplexek esetén egy oxidációs folyamat van leírva. Az utóbbi során egy O_2 molekula beépül a festékbe és egy CO távozik [13]. (3. ábra)



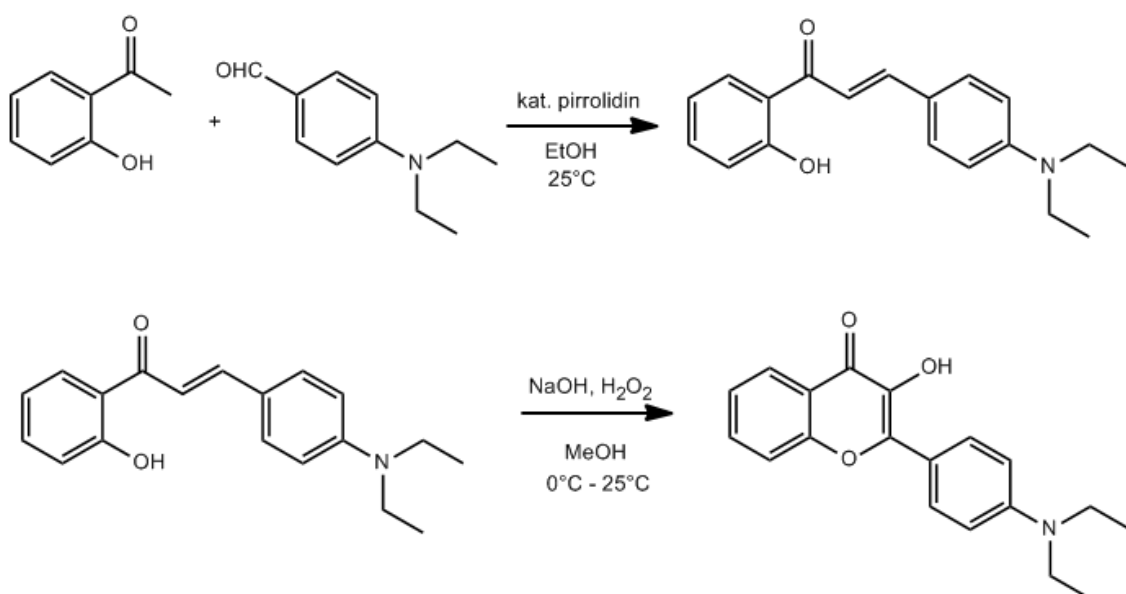
3. ábra: 3-hidroxi-flavon fotokémiai reakciói

Fotolízis kísérleteink során célunk volt, hogy megállapítsuk, a dietilamino szubsztituens milyen változást okoz a 3-hidroxi-flavon és Mg^{2+} komplexének reakciójában. Célunk volt továbbá a reakciók kinetikai jellemzése, és tisztázni, hogy a fotolízis által kiváltott átalakulás

az N^* és/vagy a T^* formából indul. Végül, elméleti számításokat végezve, kiszámítva a különféle reakciókhoz tartozó átmeneti komplexek energiáit, értelmezni kívántuk a kísérleti eredményeket.

2. Felhasznált vegyszerek és műszerek

A 4'-dietilamino-3-hidroxi flavont Bojtár Márton és Dr. Bitter István szintetizálták a BME – Szerves Kémia és Technológia Tanszékén. A szintézis két lépésben történt, első lépés a 2-hidroxi-acetofenon kondenzációja volt 4-dietilamino-benzaldehiddel etanolban, pirrolidin katalizátor jelenlétében [14]. A kapott kalcionból az irodalomból ismert módszer szerint [15] vizes-metanolos közegben nátrium-hidroxid bázis és 30%-os hidrogén-peroxid oxidálószerrel állították elő az irodalomban már leírt [16] terméket a 4'-dietilamino-3-hidroxi flavont (továbbiakban **D**). A termék szerkezetének azonosítása NMR- és tömegspektroszkópiával történt.



4. ábra: (4'-dietilamino)-3-hidroxi flavon előállítása

A vizsgálatok során felhasznált vegyszerek közül a magnézium-perklorát, a kalcium-perklorát, a három kristályvizet tartalmazó stroncium-perklorát és a bárium-perklorát a Sigma-Aldrich terméke volt, ezen vegyszerek mindegyikének tisztasága >98%. A vizsgálatokhoz felhasznált acetonitril oldószer a Merck-től származott, és kromatográfiai tisztaságú volt.

A spektroszkópai vizsgálatok során az abszorpciós spektrumokat Agilent 8453 diódasoros UV-Vis spektrofotométerrel vettük fel, a fluoreszcencia spektroszkópai kísérleteket pedig Edinburgh Instruments FLS 920 időfelbontásos fluoriméteren végeztük.

Az élettartamok méréséhez az Edinburgh Instruments 378 nm-es, és 470 nm-es félvezető lézereit használtuk. A vizsgálatokhoz 10 mm x 10 mm-es kvarc küvettákat használtunk.

A fotolízis tanulmányozása során a besugárzáshoz Osram XBO OFR 150 W teljesítményű xenon-ív lámpát használtunk. A mintateret 30 °C-on termosztáltuk. A fényforrás elé BG3/4g típusú szűrőt helyeztünk, mely az UV-Vis spektrum ~300 nm-től ~430 nm-ig terjedő tartományát engedi át.

3. Számítási módszerek

A kvantumkémia számításokat a GAUSSIAN 09 [17 - 18] programcsomaggal végeztük, az alapbeállításoktól eltérő szoros konvergencia-kritériumok és integrálási-paraméterek alkalmazásával.

3.1. Az abszorpciós spektrum számításának módszere

A számításokat az alap és a gerjesztett állapotokra DFT (Density Functional Theory) és TD-DFT (Time Dependent - Density Functional Theory) [19-20-21] szinten végeztük. Az elektronszerkezet leírásához a PBE1PBE (az irodalomban PBE0 néven ismert) [22-23] és a B3LYP [24] hibrid funkcionálok közül a PBE0 funkcionállal számolt abszorpciós spektrum adta a jobb egyezést **D** kísérleti abszorpciós spektrumával, így a spektrumok számításához a PBE0 funkcionált alkalmaztuk.

A számításokat a 6-31++G** (6-31G bázis polarizációs és diffúz függvényekkel kiegészítve) bázison végeztük. A fématomokat is tartalmazó rendszereken végzett számításoknál szükséges volt figyelembe venni a relativisztikus effektusokat is, melyet a Los Alamos National Laboratory által fejlesztett ECP (Effective Core Potential) segítségével végeztünk, így az összevethetőség végett minden esetben a LANL2DZ [25] bázist alkalmaztuk a fématomokon.

A kondenzált fázisban (acetonitrilben) a spektrumok számításához az IEF-PCM (Integral Equation Formalism – Polarizable Continuum Model) oldószer modellt használtuk, az üregmodellek közül az UAKS (United Atom Topological Model optimalizálva a PBE0/6-31G(d) szintre), és az UFF (Universal Force Field) modelleket próbáltuk. A két modell közül az UFF modellel számolt abszorpciós spektrum mutatott jobb egyezést a kísérleti spektrumokkal, így a további számításokban ezt használtuk. [26-27]

Az abszorpciós spektrumok számítását a vertikális gerjesztés állapot specifikus solvatációjának (State-Specific Solvation of the Vertical Excitation) módszere szerint végeztük. [28-29] A módszer lényege az, hogy az alapállapotú molekula-geometriához tartozó optimált oldószer közeget (reakció teret) és molekulageometriát használjuk gerjesztett

állapotú számítások során (vertical excitation) – ez a megközelítés a Franck-Condon elvből, a folyamatok időskálájából adódik. Viszont a gerjesztett állapotokhoz tartozó energiák meghatározásakor figyelembe vett elektrosztatikus potenciálja a reakció térnek (külső térnek) az adott gerjesztett állapot elektronsűrűségektől is függ, ezáltal a külső potenciál meghatározásakor is egy pszeudo-sajátérték problémához jutunk minden gerjesztett állapotban (state specific), melyet iteratív úton tudunk megoldani.

3.2. A reakció mechanizmus feltárásának módszere

Az átmeneti állapotok – elsőrendű nyeregpontra a potenciális energia hiperfelületen – tanulmányozását szintén DFT/TD-DFT szinten, az M062X funkcionállal végeztük. Ez a funkcionál kiválóan teljesít termokémiai és kinetikai számításokban, illetve alkalmas nem-kovalens kölcsönhatások leírására [30]. A végső számításokat 6-31++G** standard bázison végeztük.

A számítások kondenzált fázisban – acetonitril - történtek az IEF-PCM oldószermodell és az UFF üregmodell alkalmazásával.

Első közelítésben az átmeneti állapotokat (**TS** – transition state) a QST3 (quadratic synchronous transit) módszerrel [31] kerestük kisebb - 6-31G* - bázison. A QST3 módszer lényege, hogy az optimált reaktáns és termék geometriák mellett megadunk egy előzetesen feltételezett **TS** szerkezetet, amely a számolás kiindulási pontja. Ez a sejtés kémiai intuícióból fakad. A reaktáns és termék geometriák között az átmeneti állapot magjainak helyzetét a számítás során egy görbe mentén mozgatjuk (korábbi, kevésbé jó módszer az LST, ahol egy egyenes mentén mozgatjuk a magokat). A számítás során minden ciklus után meghatározza a módszer analitikus módon a Hesse-mátrixot, melyre azért van szükség mivel a **TS** helye a potenciál hiperfelületen egy elsőrendű nyeregpontra, tehát a Hesse-mátrix sajátértékei között pontosan egy darab negatív értéknek kell szerepelnie.

Az ilyen módon megtalált **TS**-eket tovább optimáltuk 6-31++G** standard bázison a 'TS' módszerrel, úgy hogy a számolás során itt is meghatároztuk minden egyes ciklus után a Hesse-mátrixot.

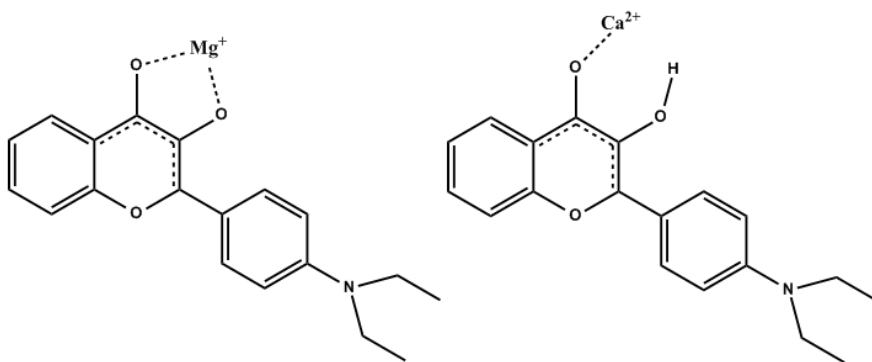
A reakciómechanizmus tanulmányozása során a reaktánsokra vonatkozó gerjesztett állapotú geometria optimálásokat és frekvencia számításokat az összehasonlíthatóság végett szintén az M062X funkcionállal 6-31++G** bázison végezzük.

4. Eredmények és értelmezésük

4.1. Kísérleti eredmények

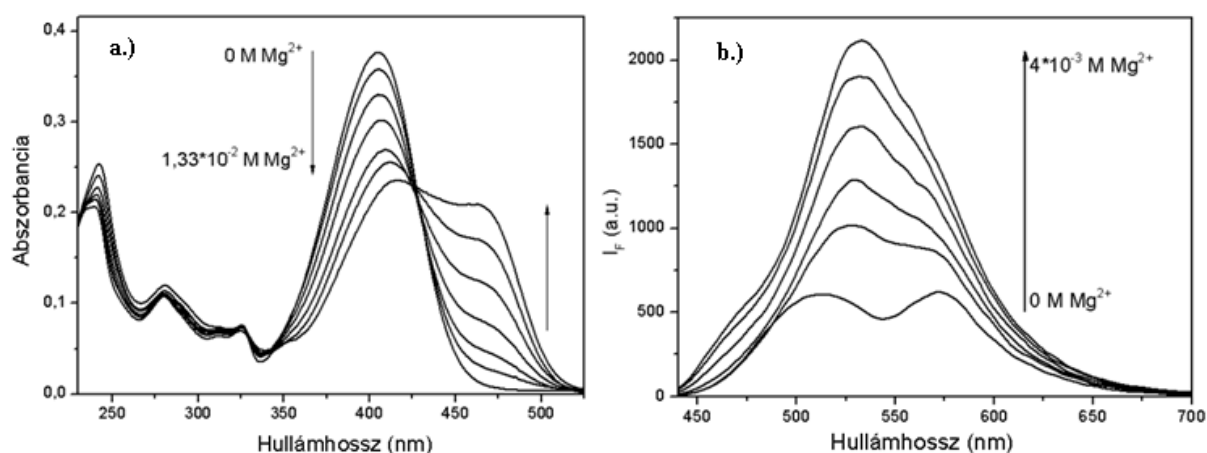
4.1.1. Fémkomplexek stabilitási állandójának meghatározása

A **D** komplex képződését tanulmányoztuk Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} és Ba^{2+} ionokkal, úgy hogy a festék kiindulási koncentrációja a mérések során végig 10^{-5} M-os volt, a fémionok koncentrációját pedig 0 M-tól $\sim 10^{-2}$ M-ig változtattuk. Az ily módon elkészített oldatok abszorpciós-, és emissziós-spektrumait használtuk fel a stabilitási állandók meghatározására.



5. ábra: A DMg^+ és a DCa^{2+} komplexek eltérő szerkezete

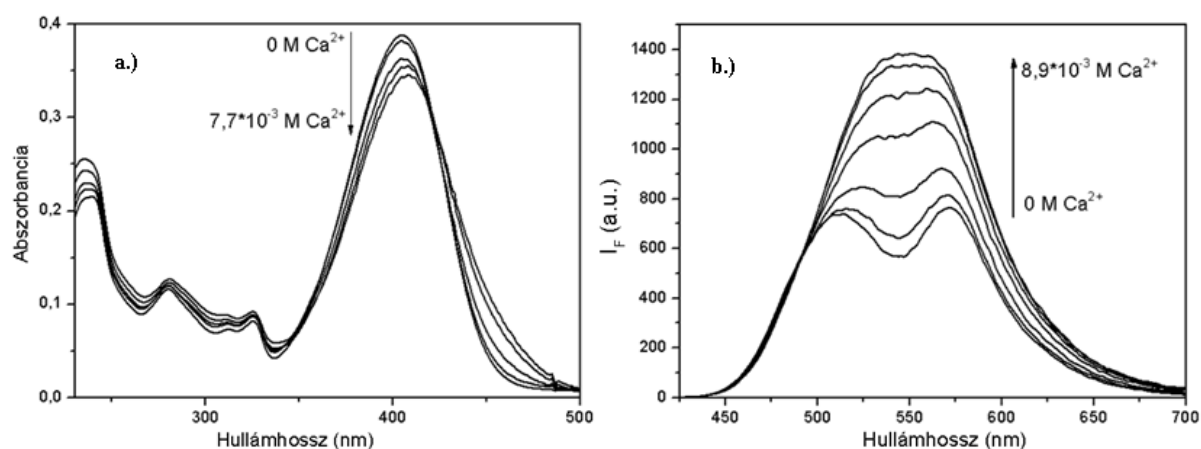
A Mg^{2+} ionokkal történő komplexképződés során a Mg^{2+} ion kis mérete és nagy töltéssűrűsége miatt erősebb kölcsönhatásra képes a két O atommal, leszorítja a hidroxil-csoportról a hidrogént, így stabilabb komplex keletkezik (5. ábra) [10]. Az abszorpciós spektrumban új sáv jelenik meg. A fluoreszcencia spektrum is változik a Mg^{2+} ion koncentráció növekedésével: új, a komplex szerkezetre jellemző nagyobb kvantumhatásfokú emissziós sáv jelenik meg (6. ábra).



6. ábra: A **D** a.) abszorpciós- és b.) emissziós-spektrumainak változása a Mg^{2+} koncentráció függvényében acetonitriles oldatban ($[\text{D}_0]=10^{-5}$ M)

A Ca^{2+} , Sr^{2+} és Ba^{2+} ionok esetén az abszorpciós spektrumokban nem volt jelentős változás, ami vélhetően az ionok méretéből, és az ebből következő gyengébb kölcsönhatásból – a deprotonálódás hiányából - adódik, de a fluoreszcencia spektrumok intenzíven reagáltak a flavon környezetének fémion koncentrációjára.[32] (7. ábra)

Az stabilitási állandó meghatározását a Mg^{2+} ion esetén az abszorpciós és fluoreszcencia spektrumokra történő illesztéssel, míg a Ca^{2+} , Sr^{2+} és Ba^{2+} ionok esetén csak a fluoreszcencia spektrumokra történő illesztéssel végeztük, mivel az abszorpciós spektrumok enyhe változásukból kifolyólag, erre alkalmatlanok voltak.



7. ábra: A **D** a.) abszorpciós- és b.) emissziós-spektrumainak változása a Ca^{2+} koncentráció függvényében acetonitriles oldatban ($[\text{D}_0]=10^{-5}$ M)

A fémion koncentrációját változtatva a rögzített spektrumokból meghatároztuk a komplex stabilitási állandókat a legkisebb négyzetek módszerével történő illesztési eljárással [1], 1:1 komplexet feltételezve az (1) egyenlet szerint:



az (1) egyenlet alapján a stabilitási állandó:

$$K = \frac{x}{(D_0 - x)(M_0 - x)} \quad (2)$$

melyből a komplex koncentrációt kifejezve,

$$x = \frac{1}{2} \cdot \frac{KD_0 + KM_0 + 1 - \sqrt{K^2 D_0^2 - 2K^2 D_0 M_0 + 2KD_0 + K^2 M_0^2 + 2KM_0 + 1}}{K} \quad (3)$$

továbbá az illesztéshez felhasználtuk a Lambert-Beer törvényt:

$$A_\lambda = (\epsilon_D(\lambda) \cdot c_D + \epsilon_{DM}(\lambda) \cdot c_{DM})l \quad (4)$$

A fenti egyenletekben (2-4) K a stabilitási állandó, D_0 és M_0 a festék és a fémion kiindulási koncentrációja, c valamely komponens koncentrációja, A_λ az összegzett abszorbancia, és ϵ a komponens adott hullámhosszhoz tartozó abszorpciós koefficiens értéke, l pedig a kűvetta vastagsága (1 cm).

A DMg^+ komplex kialakulása esetén lejátszódó deprotonálódási folyamatból következően a (1) egyenlettől eltérő egyensúly alakul ki, (2) egyenlet számlálójában x^2 szerepel, de az illesztési eredmények részletes elemzése alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az egyensúlyt jobban leírja a (2) egyenlet. Ennek okát abban látjuk, hogy

ⁱ Az illesztési eljárás során meghatároztuk a tiszta festék abszorpciós koefficienseit a koncentráció és a spektrum ismeretében, majd felvettünk egy nem túl rossz közelítést a komplexált forma abszorpciós koefficienseire, melyeket a hibanégyzetek összegének minimalizálásával optimáltunk. Ezután felvettünk egy nem túl rossz közelítést a stabilitási állandóra, amelyek alapján mindkét forma spektrumát külön-külön kiszámoltuk, majd összeadtuk őket. Az ilyen módon számított spektrumok és a kísérletileg kimért spektrumok eltérés négyzetét képeztük, összegeztük, majd egy nemlineáris optimalizálási algoritmussal minimalizáltuk az összegzett hibanégyzet értékét. Az optimalizálási eljárás során változó paraméternek a komplexált forma abszorpciós koefficienseit, illetve a stabilitási állandót adtuk meg.

tiszta acetonitriles oldatban nem lehet a szabad proton koncentrációt a klasszikus módon tárgyalni, a terméket esetleg ionpárnak tekinthetjük.

A mért fluoreszcencia spektrumokon a gerjesztő és az emittált fény abszorpciója miatt korrekciókat [33] hajtottuk végre:

$$I_{corr.} = I_{meas.} \cdot 10^{\frac{A_{exc.} + A_{em.}}{2}} \quad (5)$$

az (5) összefüggésben $I_{meas.}$ és $I_{corr.}$ a mért és a korrigált fluoreszcencia intenzitás, $A_{exc.}$ és $A_{em.}$ a gerjesztési hullámhosszon, illetve az emissziós hullámhosszon mért abszorbancia érték.

A korrigált spektrumokat a következő képlet szerint normáltuk: [33]

$$I_{corr.,norm.} = \frac{I_{corr.}}{A_{exc.}} \quad (6)$$

az egyenletben (6) $I_{corr.,norm.}$ a korrigált, majd normált fluoreszcencia intenzitást jelöli. Az így kapott intenzitás adatok már alkalmasak voltak arra, hogy meghatározzuk belőlük a komplexek stabilitási állandóját analóg módon, mint az abszorpciós spektrumokból.

A stabilitási állandók meghatározott értékeit a 1. táblázatban foglaltuk össze, a fluoreszcencia spektrumok felvételekor a Mg^{2+} sót tartalmazó minták esetén az izobeszitikus ponton - 427 nm-en – gerjesztettük a mintát, a többi fémion esetében 405 nm-en, az abszorpciós spektrum maximumában gerjesztettünk.

1. táblázat: A **D** stabilitási állandója különböző alkáliföldfém ionokkal

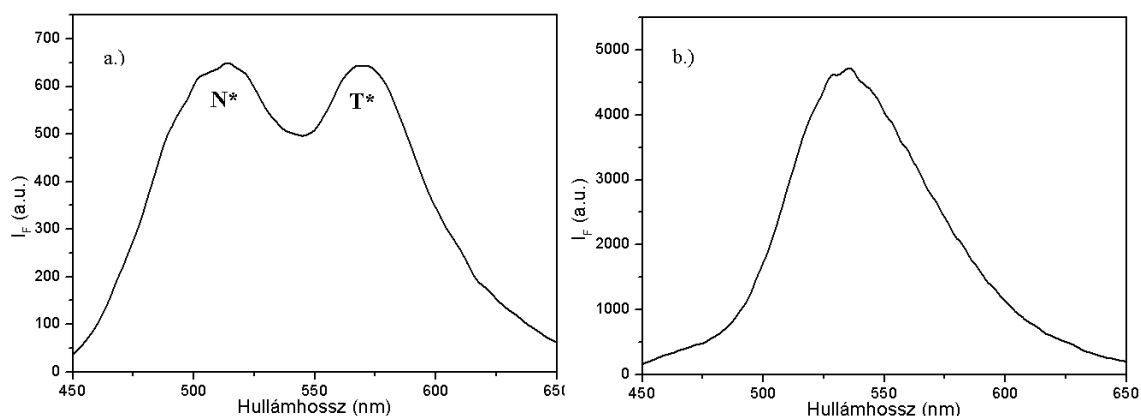
Komplex stabilitási állandók		
	Abszorpciós spektrumokból meghatározva	Fluoreszcencia spektrumokból meghatározva
MgD^+	110 M^{-1}	120 M^{-1}
CaD^{2+}	-	17 M^{-1}
SrD^{2+}	-	$5,6 \text{ M}^{-1}$
BaD^{2+}	-	11 M^{-1}

A legkisebb négyzetek módszerével meghatározott stabilitási állandók alátámasztják az irodalomban leírt erősebb kölcsönhatást a Mg^{2+} ionnal a többi alkáliföldfémhez képest.

4.1.2. Fluoreszcencia spektrumok és élettartamok

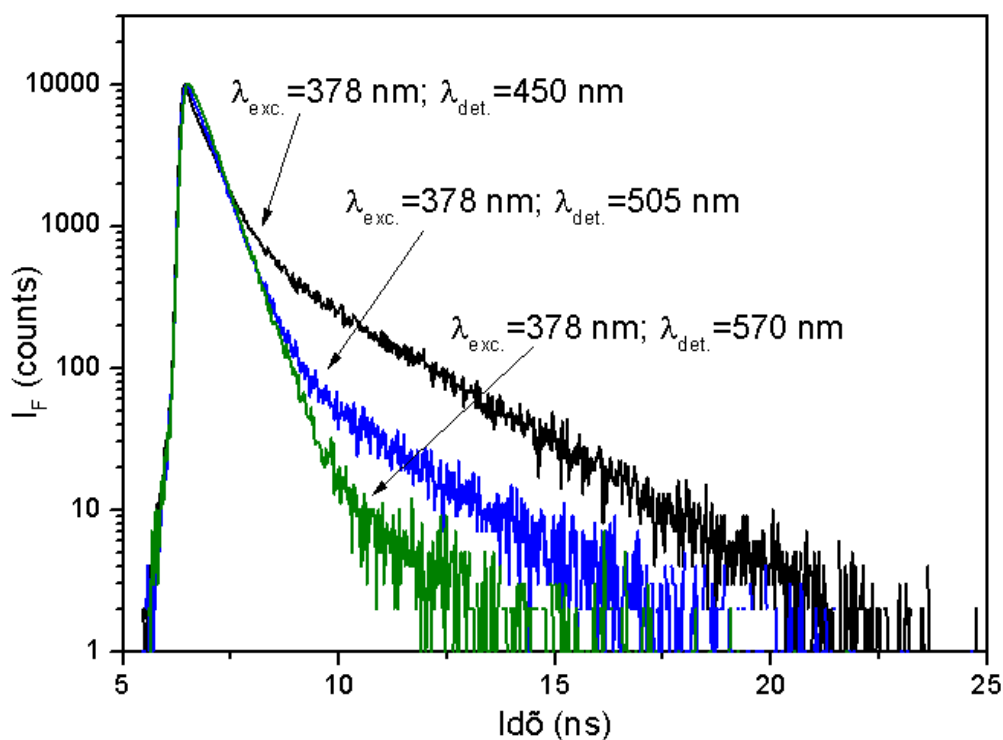
A festék és a Mg^{2+} és Ca^{2+} komplexek fluoreszcencia élettartamait meghatároztuk, a lecsengési görbék felvételéhez 378 nm-es és 470 nm-es félvezető lézereket használtunk, a detektálási hullámhosszak pedig 450, 465, 505, 535, 570, 600 nm-ek voltak. Az IRF (instrument response function) figyelembe vétele után a 7. egyenletre történő illesztéssel határoztuk meg a lecsengési időket. [33]

$$I = A + \sum_n B_n \cdot e^{-t/\tau_n} \quad (7)$$

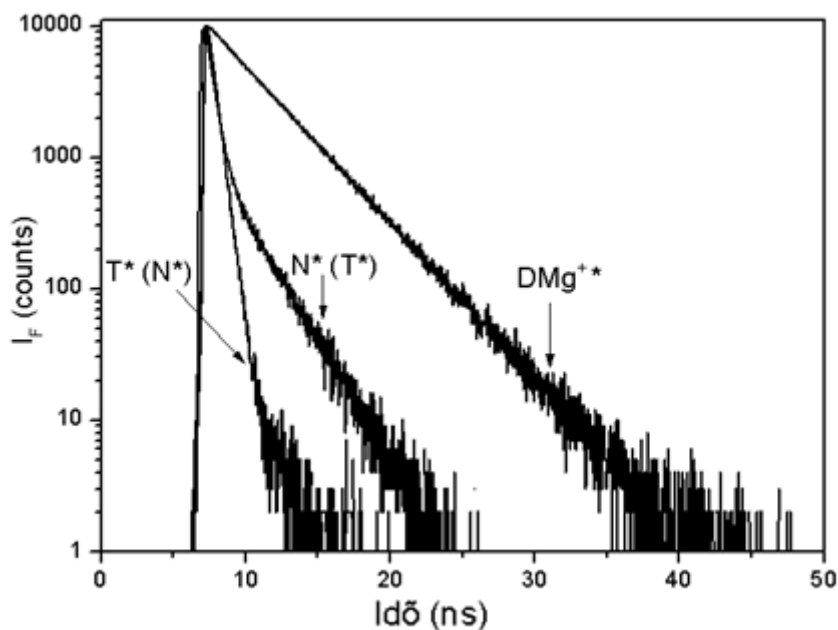


8. ábra: a.) A **D** festék emissziós spektruma ($\lambda_{exc.}=405$ nm) b.) A **D** festék emissziós spektruma 830x-os magnézium felesleg mellett ($\lambda_{exc.}=427$ nm)

A lecsengési idők mérése során az N* és T* formákhoz tartozó élettartamokat a detektálási hullámhossz változtatásával próbáltuk elkülöníteni (9. ábra). **D** összes lecsengési görbéje két exponenciális tag összegének bizonyult (az N*-nak és a T*-nak megfelelő).



9. ábra: A **D** lecsengési görbéi különböző detektálási hullámhosszakon



10. ábra: A **D** N* és T* gerjesztett állapotú specieszeinek és a **DMg⁺** komplexek fluoreszcencia lecsengési görbéi - zárójelben a kisebb arányú specieszek – (T*(N*): $\lambda_{\text{exc.}}=378$ nm, $\lambda_{\text{det.}}=570$ nm; N*(T*): $\lambda_{\text{exc.}}=378$ nm, $\lambda_{\text{det.}}=450$ nm; **DMg⁺**: $\lambda_{\text{exc.}}=470$ nm, $\lambda_{\text{det.}}=535$ nm)

A komplexált formák mérése során két oldalról készítettünk felvételeket, az egyik ~50 % arányban tartalmazta a komplexált formát (Ca²⁺ és Mg²⁺ esetén), a másik ~80 %-ban (Mg²⁺

esetén). Az oldatok fémionra vonatkozó koncentrációit a stabilitási állandók ismeretében választottuk meg. Ezek a lecsengési görbék három exponenciálissal voltak leírhatóak, melyek az N^* , a T^* speciesznek és a DMe^{*+} komplexnek feleltek meg.

Az ESIPT folyamathoz tartozó két forma – N^* és T^* –, illetve a Mg^{2+} és Ca^{2+} komplexek élettartamait a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat: Lecsengési idők összefoglalása (o.sz.: acetonitril)

Fluoreszcencia élettartamok		
D	0,5 ns (T^* , 580 nm-es sáv)	2,4 ns (N^* , 510 nm-es sáv)
MgD^+	3,6 ns	
CaD^{2+}	1,4 ns	

A 9. ábrán $N^*(T^*)$ lecsengési görbén észlelhető az N^* főkomponens mellett megjelenő rövidebb élettartamú T^* speciesz még 450 nm-es detektálási hullámhossznál is.

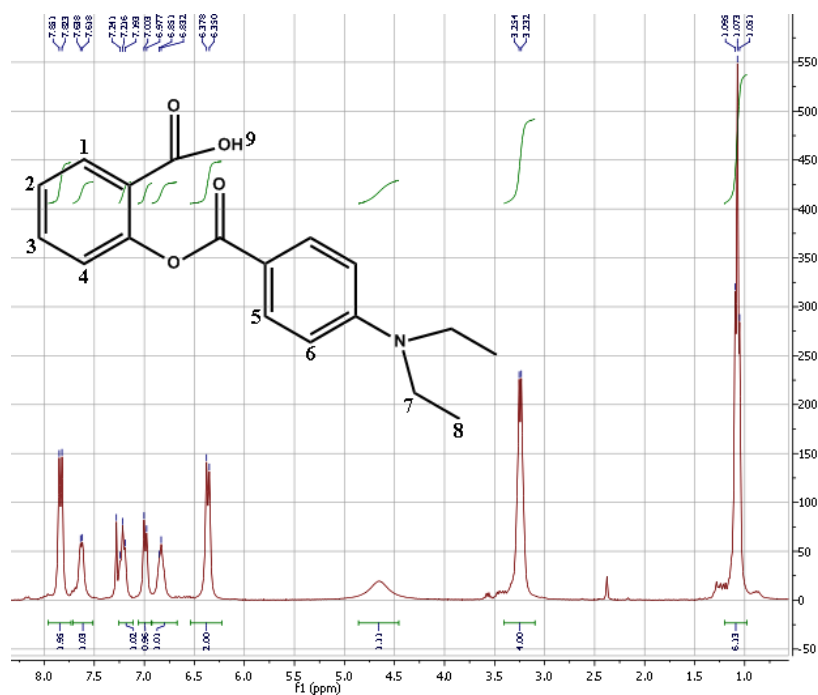
A DMg^+ komplex fluoreszcencia élettartama nőtt a **D** festékhez képest, és az erősebb kölcsönhatásban lévő DMg^+ komplexnek hosszabb az élettartama, a gyengébb kölcsönhatásban lévő DCa^{2+} komplexnél.

Az irodalomban a **D** festék N^* és T^* formáihoz tartozó élettartamként etil-acetátban $\tau_{N^*}=0,70$ ns és $\tau_{T^*}=0,64$ ns, míg diklórmétánban $\tau_{N^*}=2,16$ ns és $\tau_{T^*}=2,05$ ns van feltüntetve [34]. Ezen oldószerek dielektromos állandója kisebb, mint az acetonitrilé (vákuumra vonatkoztatott relatív dielektromos állandók: $\epsilon_{\text{etil-ac.}}=6,02$; $\epsilon_{\text{DKM}}=8,93$; $\epsilon_{\text{ACN}}=36,64$ [35]). Megállapítható, hogy az oldószer polaritását növelve nő az N^* forma élettartama a T^* formához viszonyítva.

4.1.3. A fotolízis termékének azonososítása

A fotobomlás termékének azonosítása ^1H -NMR spektroszkópiával történt. A termék ^1H -NMR spektruma a 11. ábrán látható. A reakció termékének azonosításához az anyagot nagyobb koncentrációjú acetonitriles oldatban ($[\text{D}]=0,5 \text{ mM}$; és $[\text{D}]=0,5 \text{ mM}$, $[\text{Mg}^{2+}]=7 \text{ mM}$ ($\sim 50\%$ komplexált forma)) sugároztuk be UV-fénnyel, kb. 70%-os konverzió után oszlopkromatográfiával, a Merck Silica gel 60 ($d=0,063 \text{ mm} - 0,200 \text{ mm}$) típusú szilika gélén választottuk el toluol-metanol 9:1 arányú eluens alkalmazásával.

Oxidációs reakcióra utalnak azok az előzetes tapasztalatok, hogy a nagyobb koncentrációjú oldat ($[\text{D}]=0,5 \text{ mM}$) esetén a fotobomlás jelentősen lelassult, ha bedugózott lombikban világítottuk meg.



11. ábra: A fotolízis termékének ^1H -NMR spektruma

A spektrum csúcsainak azonosítása: ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) 1: 7,6 (d, 1H_{ar}); 2: 6,8 (t, 1H_{ar}); 3: 7,2 (t, 1H_{ar}); 4: 7,0 (d, 1H_{ar}); 5: 7,8 (d, 2H_{ar}); 6: 6,3 (d, 2H_{ar}); 7: 3,3 (q, 4H_{al}); 8: 1,1 (t, 6H_{al}); 9: 4,7 (s, 1H_{al})

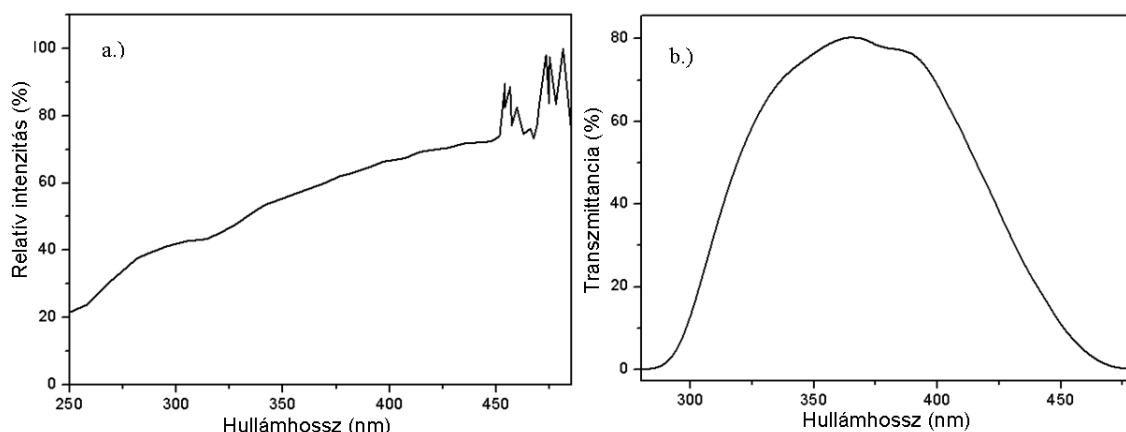
Mg(ClO₄)₂ jelenlétében megismételtük a reakciót. Az izolált termék NMR szinképe hasonló volt a 11. ábrán láthatóhoz, azzal az eltéréssel, hogy a termék több szennyezőt tartalmazott.

4.1.4. A fotolízis kinetikája

A komplexképződési vizsgálatok során észleltük a **DMg⁺** komplexének instabilitását, már a laboratórium ablakain beszűrődő kis intenzitású fény hatása is érzékelhető volt a fluoreszcencia spektrumokon intenzitás csökkenés formájában. Ezért elkezdtek a fotokémiai folyamatot vizsgálni a komplexátlan festék, a Mg²⁺ komplex, illetve Ca²⁺ komplex esetén.

A vizsgálatok során a festék koncentrációja 10⁻⁵ M-os, a fémkomplexek vizsgálatakor a fémionok koncentrációja a rendszerben 10⁻² M-os volt. A mintákat xenon ív fényforrással világítottuk be, a fényforrás elé egy BG3/4g típusú szűrőt helyeztünk, mely az UV-Vis spektrum ~300nm-től ~430 nm-ig terjedő tartományát engedi át. (12. ábra)

Az UV-besugárzás által keltett fotooxidációs folyamatot az abszorpciós spektrumok alapján követtük nyomon. A spektrumok felvétele során nem használtuk a deutérium lámpát, hogy a spektrum rögzítéséből fakadó reakciót minimálisra csökkentsük. Pszeudo-elsőrendű kinetikát tételeztünk fel - a nagy fény intenzitás, a keverés mellett állandónak tekinthető O₂ koncentráció és az alacsony festék koncentráció miatt, azaz csak a festék koncentrációja befolyásolja az átrendeződés sebességét, állandó fényintenzitás mellett. A legkisebb négyzetek módszerével illesztettük a sebességi együtthatót (k) a spektrumok felhasználásával. Természetesen a sebességi együttható erősen függ a bevilágító fény intenzitásától, így a kimért adatok csupán egymással összevethetőek, abszolút jelentéssel nem bírnak.



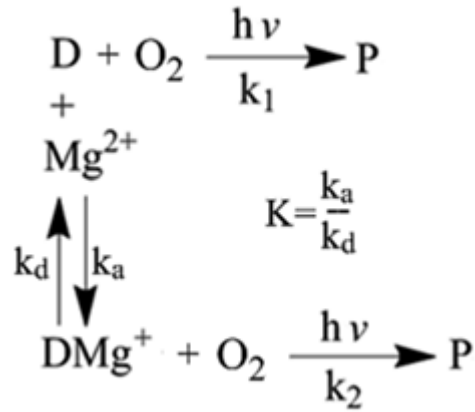
12. ábra: A xenon-ív lámpa relatív intenzitás spektruma (a.)),
és a BG3/4g típusú szűrő transzmittancia spektruma (b.))

A tiszta **D** és a **DCa²⁺** komplexek esetén a mért spektrumokra egyszerű I. rendű kinetikának megfelelő egyenletek alapján illesztettük a sebességi együtthatót.

$$\frac{d[D]}{dt} = -k \cdot [D] \quad (8)$$

Az egyenletekben (8) $[D]$ a festék pillanatnyi koncentrációja, t az idő és k a sebességi állandó. A **Ca²⁺** komplex esetén a komplexálódási folyamatot nem tudtuk figyelembe venni az abszorpciós spektrumok alapján, mivel nincs bennük értékelhető változás - a későbbiekben látni fogjuk, hogy ezzel nem vétettünk túl nagy hibát -, így ha a **D Ca²⁺** komplex gyorsabban reagál azt csak a k nagyobb értékéből látjuk.

A **DMg⁺** komplex esetén meg tudtuk határozni pontosan a komplex fogyásának sebességi együtthatóját, mivel az abszorpciós spektrumból tudtunk következtetni a komplexált forma koncentrációjára. A korábban meghatározott stabilitási állandót felbontottuk egy asszociációs- illetve egy disszociációs-sebességi együtthatóra, így lehetővé téve az egyensúllyal való számolást a fotokémiai reakció kinetikai paraméterének meghatározásakor. Az értékük megválasztásakor (arányuk természetesen a stabilitási állandó értékével kell, hogy egyenlő legyen) figyelembe kell venni a reakció sebességi állandójának nagyságát, hogy ahhoz képest pillanatnyinak lehessen tekinteni az egyensúly beállását (a $k_a=1100 \text{ min}^{-1}\text{M}^{-1}$; $k_d=10 \text{ min}^{-1}$ hipotetikus értékeket használtuk). A **DMg⁺** komplex fotokémiai reakciójára a 13. ábra szerinti modellt állítottuk fel, mely modellnek egzakt leírása a 9-11 egyenletek szerinti differenciál egyenletrendszer.



13. ábra: A Mg^{2+} iont és D -t tartalmazó rendszer fotooxidációs sémája

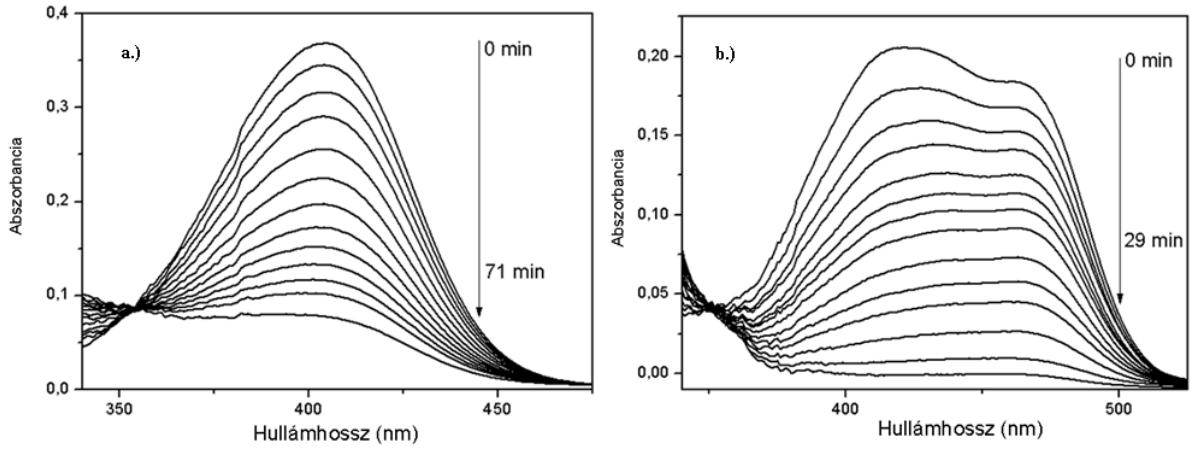
$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (9)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = -k_1 \cdot [D] - k_a \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [D] + k_d \cdot [\text{DMg}^+] \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{DMg}^+]}{dt} = -k_2 \cdot [\text{DMg}^+] + k_a \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [D] - k_d \cdot [\text{DMg}^+] \quad (11)$$

Az egyenletrendszerben (9-11) K a stabilitási állandó, $[D]$, $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{DMg}^+]$ a koncentrációk és k_1 és k_2 a tiszta festék és a komplex bomlásának kinetikus együtthatója.

Az egyenletrendszert 4-ed rendű Runge-Kutta numerikus módszerrel [36] oldottuk meg, $h=0,01$ min lépésközzel (a lépésköz további csökkentése már elhanyagolható változást mutatott a koncentrációk értékekben).



14. ábra: A a.) **D** és b.) **DMg⁺** formák abszorpciós spektrumainak változása UV-besugárzás hatására,

a.) [**D**]=0,01 mM, b.) [**D**]=0,01 mM, [**Mg²⁺**]=10 mM

A fotooxidációs folyamat jellemzésére bevezettünk egy másik sebességi együtthatót (k'), abból a célból, hogy eredményeinket normáljuk az elnyelt fotonok számával, és így függetlenné tegyük a **D** és **DMg⁺** formák spektrális különbségeitől. A meghatározás a következő egyenletek alapján történt.

$$\frac{d[D]}{dt} = -k \cdot [D] \quad (12)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = -k' \cdot I \quad (13)$$

$$I = \sum_{\lambda} (S_{\lambda} - S_{\lambda} \cdot T_{\lambda}) \cdot \Delta\lambda \quad (14)$$

$$\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$$

$$k' = \frac{k \cdot [D]}{\sum_{\lambda} (S_{\lambda} - S_{\lambda} \cdot T_{\lambda})} \quad (15)$$

A fenti egyenletekben (12-15) S_{λ} a lámpa spektrumának λ hullámhosszon lévő relatív intenzitásának és a spektrális szűrő λ hullámhosszon mért transzmittanciájának a szorzata, T_{λ} pedig a vizsgált oldat transzmittanciája adott hullámhosszon, tehát az így számolt I az elnyelt fotonok számával arányos mennyiség.

A k' dimenziójának $\text{mol}/(\text{x}_{\text{foton}} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min})$ adódik, ahol x_{foton} I dimenziója. Az így számolt k' előnye, hogy míg k a koncentrációkra van vonatkoztatva, addig k' az elnyelt fotonokra, tehát a fotooxidáció kvantumhatásfokát jellemzi egy relatív értékkel. A kvantumhatásfok abszolút értékének meghatározásához szükséges lenne az abszolút fényintenzitás ismerete, melyet aktinometriás kísérletekkel lehetne meghatározni.

A Mg^{2+} komplex esetén a korábbi illesztési eljárásokból meghatározott abszorpciós koefficiens értékeket használtuk fel a spektrum felbontására, és a Mg^{2+} komplexhez tartozó transzmittancia értékek meghatározására, amelyből már tudtuk számolni az elnyelt fotonok számával arányos kinetikus paramétert. A módszer szerint így minden egyes spektrumhoz ki tudunk számolni egy k' sebességi állandót, amelynek az átlagát képeztük eredményül.

O₂ mentesítés:

10 perces nitrogén átbuborékolatással speciális küvettában oxigén mentesítettük az oldatot, majd a csökkentett oxigén tartalmú oldatok kinetikai paramétereit is meghatároztuk.

Az O₂ mentesítés esetén a sebességi állandó értéke jelentős csökkenést mutatott, de a pszeudo-elsőrendű modell, még az oxigén mentesítés után is szépen illeszkedett. Az O₂ koncentrációja a levegővel egyensúlyban lévő acetonitril oldatban 2,42 mM [37], ami 242 x-es felesleget jelent a festék koncentrációjára nézve, így az O₂ mentesítés után is feleslegben volt még az oldatban az O₂.

Kinetikai eredmények:

A meghatározott relatív sebességi állandókat (k) a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat: A meghatározott k sebességi együtthatók összefoglalása

Relatív sebességi együtthatók (k)		
	O ₂ mentesítés nélkül	O ₂ mentesítéssel
D	0,022 min ⁻¹	0,0086 min ⁻¹
MgD ⁺	0,16 min ⁻¹	0,039 min ⁻¹
CaD ²⁺	0,023 min ⁻¹	-

Az elnyelt fotonok száma szerinti sebességi állandókat (k') a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat: A meghatározott k' sebességi együtthatók összefoglalása

Relatív sebességi együtthatók /elnyelt fotonok száma szerint/ (k')		
	O ₂ mentesítés nélkül	O ₂ mentesítéssel
D	$2,3 \cdot 10^{-12}$ mol/(x _{foton} ·dm ³ ·min)	$9,7 \cdot 10^{-13}$ mol/(x _{foton} ·dm ³ ·min)
MgD ⁺	$2,9 \cdot 10^{-11}$ mol/(x _{foton} ·dm ³ ·min)	$7,4 \cdot 10^{-12}$ mol/(x _{foton} ·dm ³ ·min)
CaD ²⁺	$2,4 \cdot 10^{-12}$ mol/(x _{foton} ·dm ³ ·min)	-

A meghatározott sebességi együtthatókból egyértelműen látszik, hogy a **DMg⁺** komplex fotolízise jelentősen gyorsabb – egy nagyságrenddel –, melynek egyik oka a gerjesztett állapotok élettartamában lévő különbség. A **D T*** formájához tartozó élettartam 0,5 ns, míg az **DMg⁺** komplex élettartama 3,6 ns. Tehát statisztikusan ~7x annyi ideig van lehetősége a komplexeknek reakcióba lépni az O₂-nel, mint a tiszta festéknek. Szembetűnő, hogy a **DCa²⁺** komplex sebességi együtthatójában nincs jelentős eltérés a tiszta **D**-hez képest, pedig a fluoreszcencia élettartama 1,4 ns. Az **N*** formához tartozó élettartam jelen megközelítésben nem érdekes. (a 4.2. pontban látni fogjuk, hogy a fotolízis sztérikus okokból az **N*** formából nem indulhat)

4.2. Elméleti eredmények

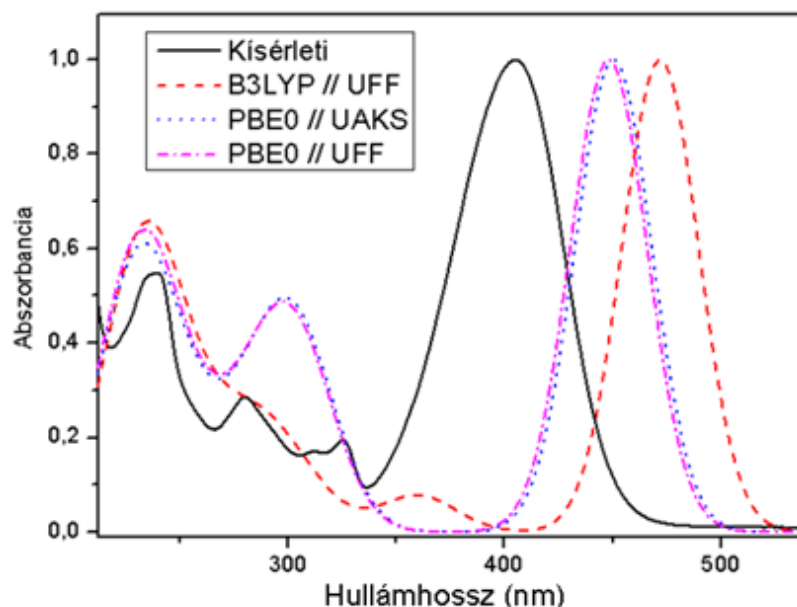
4.2.1. Az abszorpciós spektrum számítása

A kvantumkémiai számítások DFT/TD-DFT szinten történtek, 6-31++G** standard bázison.

Az abszorpciós spektrumok kondenzált fázisban történő kvantumkémiai számításához a 3.1. pontban ismertetett módszert - State-specific solvation of the vertical excitation – alkalmaztuk.

Első lépésként kiválasztottuk a **D** kísérleti abszorpciós spektrumával legjobb egyezést adó funkcionált és üregmodellt. Számításokat végeztünk PBE0 és B3LYP hibrid funkcionálokkal, illetve az UFF és UAKS üregmodellekkel. Oldószer modellként minden esetben az IEF-PCM formalizmust alkalmaztuk. A spektrumokat az első 20 elektronikus átmenetre határoztuk meg. (15. ábra)

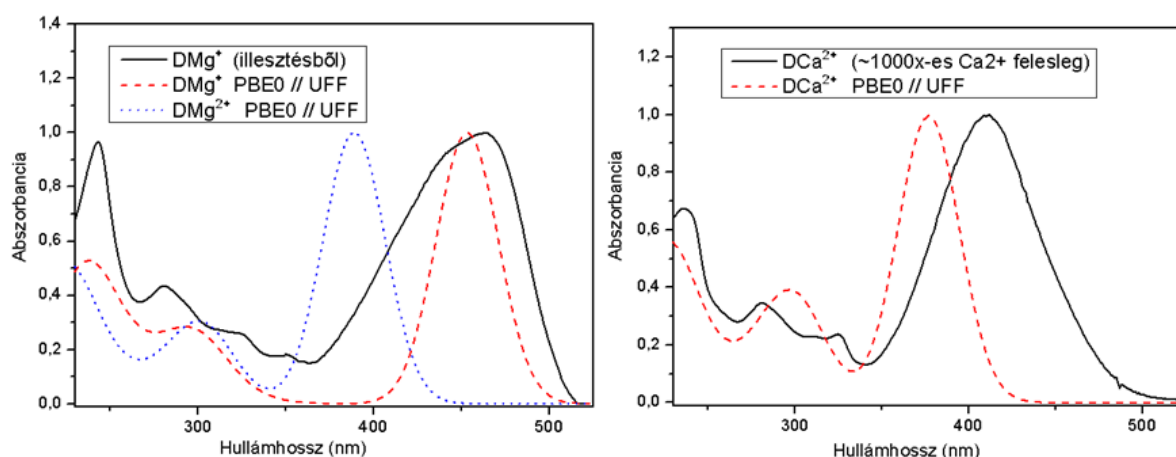
A spektrumok szimulálása során az elektronikus átmenetekre 25 nm félértékszélességű Gauss-görbéket illesztettünk, és kísérleti és szimulált spektrumokat a legnagyobb hullámhosszú csúcsok szerint minden esetben egyre normáltuk.



15. ábra: A **D** festék kísérleti és szimulált spektrumai

A kísérleti eredményekkel a legjobb egyezést a PBE0 funkcionál adta UFF üregmodellel, így a továbbiakban ezt használtuk a spektrumok szimulálására.

Ezután az előbbi számítási módszerrel a DMg^+ komplex eltérő szerkezetét – deprotonálódását - vizsgáltuk spektrum szimulálások útján, oly módon, hogy összevetettük a DMg^+ , DMg^{2+} és a DCa^{2+} komplex szimulált spektrumát és az illesztésből adódó Mg^{2+} ionnal kölcsönhatásban lévő **D** spektrumát. (16. ábra)



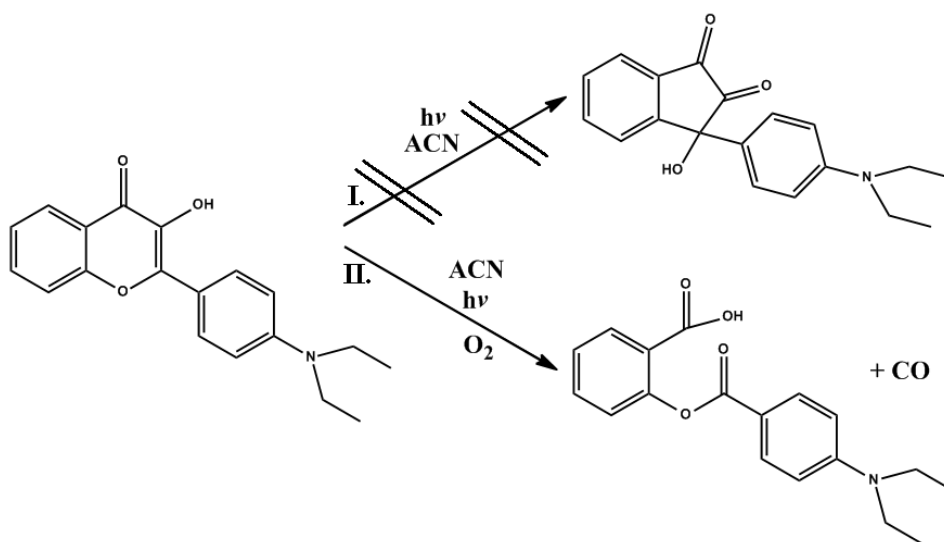
16. ábra: Fémkomplexek kísérleti és szimulált abszorpciós spektrumai

A 16. ábra alapján levonható a következtetés, hogy a deprotonált komplex esetén az S_1 gerjesztett állapot közelebb kerül az alapállapothoz, ez a spektrumban az $S_0 \rightarrow S_1$ átmenet magasabb hullámhossz felé tolódásából látszik. Ezen számolások alapján igazoltnak véltük azt, hogy a Mg^{2+} ionnal történő komplexálódás esetén deprotonálódik a hidroxil-csoport.

4.2.2. A fotolízis reakció mechanizmusa

A fotolízis folyamatának pontosabb megértése céljából számításokat végeztünk különböző specieszekre alap és gerjesztett állapotban. Megkerestük az oxidációs- és átrendeződési-folyamathoz tartozó lehetséges TS-eket, és felvázoltuk a főbb reakcióútakat.

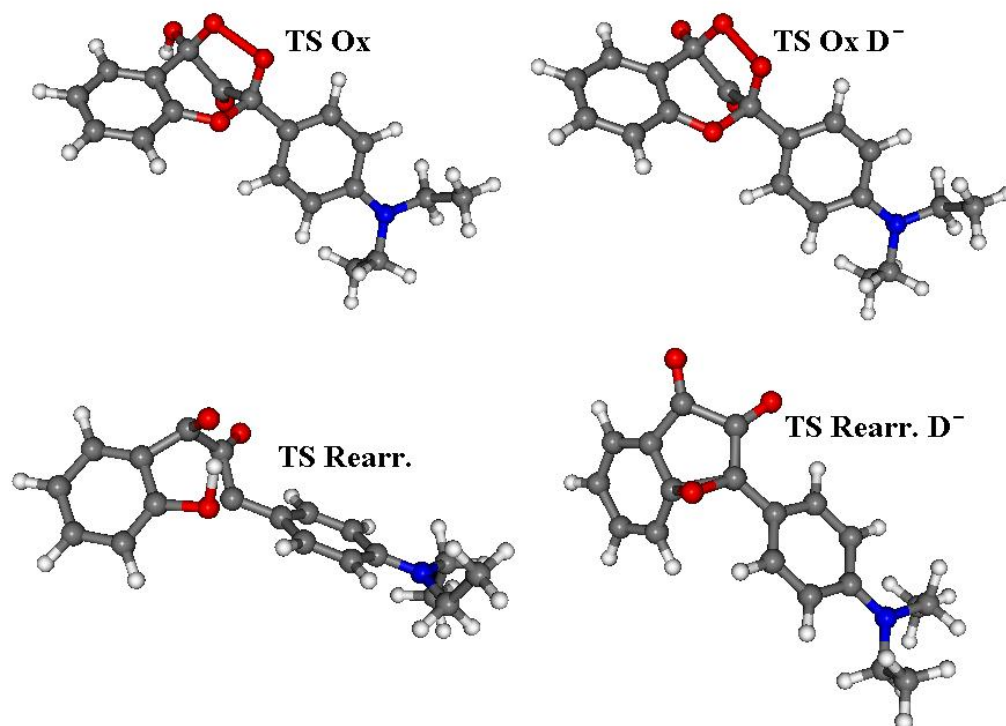
Az átmeneti állapotok keresése során fontosnak tartottuk a nem-kovalens kölcsönhatások megfelelő figyelembevételét, így az M062X funkcionált találtuk optimálisnak rendszereink leírására. A DMg^+ komplexet a deprotonált specieszre vonatkozó számításokkal közelítettük.



17. ábra: A D S_1 gerjesztett állapotból induló lehetséges fotoreakciói

Kísérleti eredményeink alapján tudjuk, hogy a dietilamino-csoporttal szubsztituált 3-hidroxi-flavon fotolízise során komplexálódás nélküli esetben is a 17. ábra szerinti oxidációs reakció (II.) játszódik le, míg a 3-hidroxi-flavon alapvegyület (továbbiakban **3OHF**) esetén az átrendeződési reakció (I.) [13], ennek mint látni fogjuk energetikai okai vannak.

Az oxidációs reakció esetén a fotolízis kiinduló pontja csak a T^* vagy a deprotonált speciesz lehet, ennek szterikus okai vannak, mivel a flavon-váz 3-as C atomja a rajta lévő O atommal elhagyja a molekulát CO formájában, a H atom azonban nem távozik.



18. ábra: A megtalált TS-ek optimált geometriái

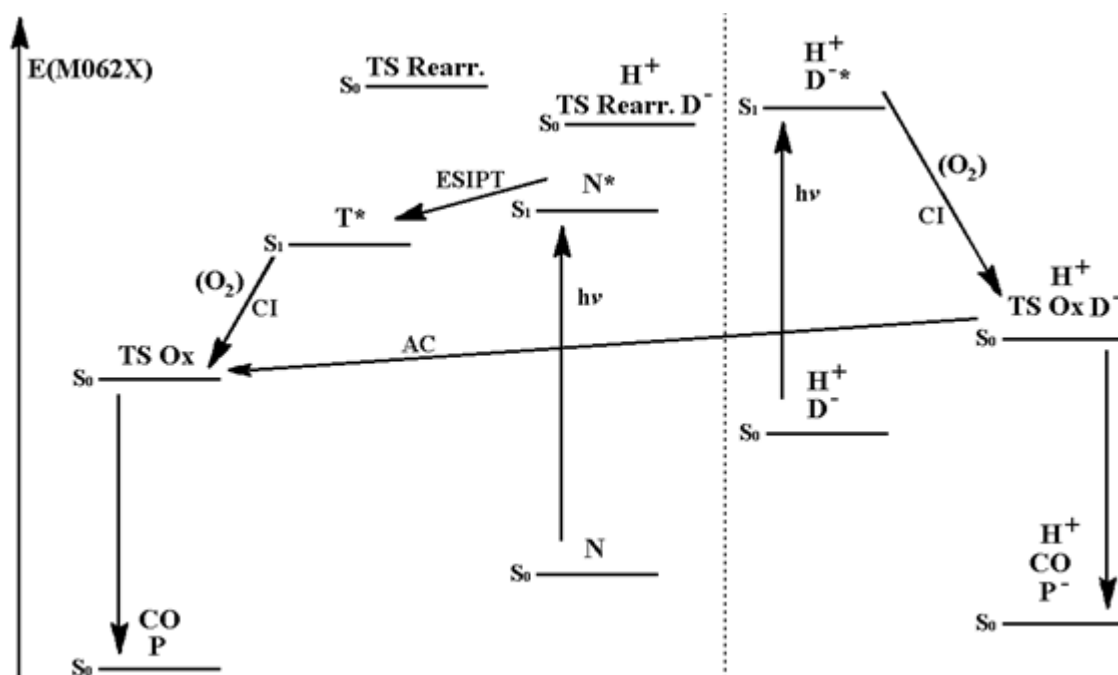
A következő jelölésekkel élve a 18. ábrán bemutatjuk az egyes megtalált TS-ek szerkezetét (Descartes-koordináták a függelékben), illetve a 4. táblázatban összefoglaljuk az egyes specieszek energia értékeit. (A magok rezgő- és forgó-mozgásából származó energia hiányzik a teljes szabadentalpiához. A frekvencia számolások a dolgozat írásának pillanatában is futnak a pontos szabadentalpiák meghatározásához, de ezek már döntő változást nagyságrendjükből adódóan nem fognak okozni.) Újabb jelölések bevezetése: D⁻: deprotonált formára utal, Ox.: oxidációs reakcióra utal, Rearr.: átrendeződési reakcióra utal.

5. táblázat: Az optimált geometriájú specieszek energia sajátértékei /M062X/6-31++G**/IEF-PCM/
(1 hartree = 627,509 469 kcal/mol)

	S ₀ E(M062X)	S ₁ E(M062X)
CO	-113,205465706 hartree	-
O ₂	-150,205465706 hartree	-
H ⁺ ⁱⁱ [38]	-260,2 kcal/mol = = - 0,4147 hartree	-
TS Ox	-1165,77758012 hartree	
TS Ox D ⁻	-1165,30821122 hartree	
TS Rearr.	-1015,33856242 hartree	
TS Rearr. D ⁻	-1014,96739796 hartree	
N	-1015,53327907 hartree	
D ⁻	-1015,05019065 hartree	
N*	-	-1015,42229577 hartree
T*	-	-1015,42878468 hartree
D ⁻ *	-	-1014,95793609 hartree
P	-1052,67374029 hartree	-
P D ⁻	-1052,21120908 hartree	-

A 5. táblázat eredményei alapján felrajzolhatóak a 19. ábra szerint reakció utak. Az ábrán $h\nu$ az S₀→S₁ elektronikus átmenet gerjesztési energiáját jelöli. CI a kónikus metszést (Conical Intersection) jelöli, amely a potenciál energia felület (továbbiakban PES = Potential Energy Surface) azon része, ahol a magasabb állapotú rendszer PES-e degenerálódik az alacsonyabb állapotúéval. AC a tiltott kereszteződés (Avoided Crossing), mely a PES azon része, ahol az ionos (jelen esetben: TS Ox D⁻ + H⁺) formák PES-e közel degenerálttá válik az asszociált molekula (jelen esetben: TS Ox) PES-ével.

ⁱⁱ Irodalmi adat



19. ábra: A fotolízis reakció útja

Eredményeink magyarázatot adnak a reakció lefolyásának útjára, és a szubsztituens hatására. A DMg^+ komplex magasabb sebességi állandójára magyarázatként csak a gerjesztett állapotok élettartamaiban lévő ~ 7 x-es különbséggel tudunk szolgálni. Kvantumkémiai úton nehéz lenne választ adni, mivel az Arrhenius egyenlet szerint $5,708 \text{ kJ/mol}$ eltérés ($T = 298,15 \text{ K}$) a szabadentalpiákban egy nagyságrendet változtat a kinetikus állandó értékén. Azzal tisztában kell lenni, hogy ezt a pontosságot nem lehet elérni egy ekkora méretű rendszerre a jelenkor számítástechnikai eszközeivel.

Az ionos formából (D^*) az energiák alapján lejátszódhat az átrendeződési reakció is a TS Rearr. D^- átmeneti állapoton keresztül, ebben az esetben a $\text{D}^* \sim 0,01$ hartree-val bír több energiával, mint a TS Rearr. D^- állapot. Viszont a $\text{D}^* + \text{O}_2$ rendszer energiája a TS Ox. átmeneti állapothoz képest $\sim 0,15$ hartree-val van magasabban, ami az átrendeződési reakció valószínűségét az oxidációs reakcióhoz képest elhanyagolhatóvá teszi.

5. Összefoglalás

Kutatómunkánk célja egy sokoldalúan alkalmazható fluoreszcens szenzor, a 4'-dietilamino-3-hidroxi flavon (**D**) fotokémiai reakcióinak kinetikai jellemzése és mechanizmusuk feltárása volt. A festék fémionok kimutatására is alkalmazható. Mi a szabad festék tulajdonságai mellett a magnézium komplexének képződését és fotoreakcióit vizsgáltuk részletesen. A vizsgálatokat acetonnitrilben végeztük.

D egyik fotoreakciója a gyors gerjesztett állapotú intramolekuláris proton transzfer (ESIPT), mely során a gerjesztett állapotú molekula (N^*) hidroxi-protonja a karbonil csoportra ugrik át, így létrehozva a tautomer gerjesztett specieszt (T^*). A festék stacionárius és időfelbontásos fluoreszcencia spektrumai demonstrálták a festék kettős fluoreszcenciáját. A különböző hullámhosszakon mért lecsengési görbéket jól leírta két exponenciális függvény (az N^* és a T^* dezaktiválódásához tartozó) összege. Alkáliföldfémekkel **D** 1:1 arányú komplexet képez, melyek közül a nagy töltéssűrűségű Mg^{2+} ionnal alkotott komplex a legstabilabb. A fém sók jelenlétében mért fluoreszcencia spektrumok három komponensből tevődnek össze, az N^* és T^* formáké mellett megjelenik a komplexhez tartozó, a tiszta festék két formájának sávjánál intenzívebb új sáv is. Ezzel összhangban, a Mg komplex gerjesztett állapotú élettartama hosszabb, mint az N^* és T^* specieszeké.

A másik tanulmányozott folyamat **D** fotolízise volt. Ezekről a vizsgálatokról a szenzor fotostabilitása szempontjából releváns információkat reméltünk. A fotolízis termékét NMR spektruma alapján azonosítottuk. Megállapítottuk, hogy ellentétben a 3-hidroxi flavon alapvegyülettel, amelynek fotolízise során gyűrűátrendeződés történik, **D** az intenzív besugárzás hatására oxidálódik, egy O_2 molekula beépül és egy CO molekula távozik. A reakció már látható fény hatására, tehát az S_1 gerjesztett állapotból is elindul. Megelőzi az ESIPT – a CO kilépése az eredeti N^* szerkezetből valószínűtlen. Mg^{2+} sót tartalmazó rendszerekben az oxidáció felgyorsul, a Mg^{2+} komplex fotooxidációjának sebességi állandója kb. egy nagyságrenddel nagyobb, ami kapcsolatos lehet a komplex S_1 állapotának hosszabb élettartamával. A kísérleti eredmények értelmezése, a mechanizmus feltárása céljából elméleti számításokat végeztünk.

Ezek során a **D**, ill. a Mg^{2+} komplexet reprezentáló deprotonált **D**-nek (D^-) reakcióit vizsgáltuk, a specieszek S_1 gerjesztett állapotából kiindulva. Eredményeink szerint **D** T^* formájának, mind a deprotonált D^- nak az energiája S_1 állapotban lényegesen több, mint az

oxidációs reakciókban belőlük képződő átmeneti komplexeké. Ezzel szemben a két speciesz gyűrűátrendeződési reakcióiban az átmeneti komplexek energiája hasonló értékű, mint az S_1 állapotú **D** és **D[•]** specieszeké. Így az elméleti számítás egyértelműen D fotooxidációját jósolja a valószínűbb reakciónak.

6. Függelék, az átmeneti állapotok Descartes-koordinátái

Az optimált TS Ox speciesz Descartes-koordinátái:

	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C	-0.011455	-0.011258	0.001219
C	-0.000463	-0.002718	1.636293
O	1.386860	-0.004021	1.988190
C	2.321387	-0.657579	1.206409
C	2.008533	-1.395911	0.056081
C	0.535719	-1.576704	-0.268041
C	3.026890	-1.968885	-0.701422
C	4.355795	-1.831015	-0.307918
C	4.658609	-1.110858	0.848695
C	3.648789	-0.519528	1.603972
C	-0.650041	1.294491	2.066705
C	-1.977861	1.326991	2.490790
C	-2.579589	2.526381	2.842345
C	-1.871230	3.752412	2.774090
C	-0.524814	3.694783	2.332387
C	0.065565	2.489898	1.983539
N	-2.459386	4.939457	3.121555
C	-3.875010	5.023106	3.457561
C	-4.153403	4.737715	4.932774
O	-0.648944	-1.085018	1.934138
O	0.192669	-1.876302	-1.573881
O	-0.121754	-2.281302	0.614802
O	-0.348445	0.747346	-0.812651
C	-1.701610	6.182986	3.178423
C	-1.629630	6.898353	1.829943
H	0.395576	-1.126036	-2.155472
H	-5.223012	4.820718	5.144834
H	-3.620406	5.454044	5.565110
H	-3.822828	3.731747	5.206438
H	-4.209404	6.034032	3.204535
H	-4.443394	4.345762	2.813410
H	-2.635463	7.140760	1.474122
H	-1.062552	7.829199	1.919029
H	-1.146018	6.268682	1.077727
H	-2.190700	6.827189	3.915782
H	-0.699461	5.981959	3.568642
H	-3.602712	2.501016	3.195674
H	-2.545826	0.405134	2.559978
H	1.097629	2.483289	1.645909
H	0.064819	4.598532	2.243096
H	2.763266	-2.527545	-1.594154
H	5.146903	-2.282412	-0.896194
H	5.690728	-0.998264	1.164033
H	3.871751	0.057591	2.495025

Az optimált TS Ox D⁻ speciesz Descartes-koordinátái:

	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C	0.033985	0.073005	-0.107129
C	0.149332	0.166935	1.517598
O	1.565168	0.286458	1.745176
C	2.408361	-0.597139	1.103520
C	2.015624	-1.431759	0.046781
C	0.544059	-1.520539	-0.409659
C	2.980653	-2.223869	-0.573906
C	4.308677	-2.213022	-0.152271
C	4.681829	-1.385787	0.908403
C	3.736284	-0.577061	1.533203
C	-0.535637	1.428424	1.984793
C	-1.853824	1.393696	2.438947
C	-2.510381	2.555099	2.824820
C	-1.867868	3.815482	2.765932
C	-0.533507	3.832979	2.293216
C	0.110455	2.663165	1.910344
N	-2.509871	4.968330	3.151182
C	-3.920966	4.973736	3.509277
C	-4.164908	4.645284	4.982154
O	-0.376896	-0.946879	1.935959
O	0.303420	-1.809452	-1.653699
O	-0.214005	-2.138846	0.535386
O	-0.355005	0.859602	-0.881064
C	-1.813616	6.245002	3.218376
C	-1.804219	6.992186	1.884805
H	-5.234371	4.668429	5.210326
H	-3.660537	5.375415	5.622358
H	-3.778964	3.652515	5.230589
H	-4.311309	5.971057	3.282188
H	-4.465030	4.280660	2.860285
H	-2.828017	7.194184	1.555683
H	-1.279296	7.946887	1.981693
H	-1.308969	6.401462	1.108916
H	-2.316270	6.850953	3.979203
H	-0.794080	6.085778	3.582845
H	-3.524222	2.471702	3.196589
H	-2.371755	0.442108	2.503749
H	1.132132	2.715567	1.547451
H	0.006467	4.767732	2.204431
H	2.659616	-2.845165	-1.404874
H	5.045320	-2.837695	-0.646794
H	5.712380	-1.362109	1.248693
H	4.009914	0.082733	2.350465

Az optimált TS Rarr. speciesz Descartes-koordinátái:

	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.409076
C	1.254152	0.000000	2.048567
C	2.439371	0.000000	1.329359
C	2.443982	-0.008097	-0.086647
C	1.178923	-0.005922	-0.726440
C	-1.252857	0.020170	2.148672
O	-1.017835	0.041726	3.584728
C	-2.187654	0.519212	4.240334
C	-3.300249	-0.297695	4.017252
C	-2.790590	-1.388933	3.141122
C	-2.350032	-0.864300	1.784559
C	-4.524397	0.059461	4.558653
C	-4.587947	1.221939	5.336675
C	-3.460141	2.015102	5.543781
C	-2.222253	1.676442	4.981030
O	-2.669565	-1.234078	0.660052
O	-1.944110	-2.157725	3.728649
N	3.614023	-0.010667	-0.803995
C	3.622557	-0.147522	-2.253880
C	3.478657	1.189982	-2.979675
C	4.909997	0.118934	-0.152685
C	5.477916	-1.220361	0.316668
H	-5.402531	-0.554286	4.393734
H	-5.533346	1.511221	5.782106
H	-3.538041	2.913702	6.145703
H	-1.335798	2.285623	5.114013
H	-1.131496	-1.167046	3.887680
H	-0.945394	0.017778	-0.529865
H	1.309741	0.002084	3.132034
H	3.371133	-0.013960	1.881663
H	1.111718	0.018719	-1.807355
H	5.592464	0.579277	-0.874230
H	4.830055	0.822686	0.681404
H	4.570331	-0.620204	-2.530725
H	2.835659	-0.843723	-2.559064
H	4.807707	-1.698530	1.036625
H	5.603299	-1.898385	-0.532874
H	6.453164	-1.079378	0.791209
H	3.499409	1.043553	-4.063318
H	4.299320	1.860406	-2.707200
H	2.537609	1.679839	-2.713875

Az optimált TS Rearr. D⁻ speciesz Descartes-koordinátái:

	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C	-0.037349	-0.005372	0.012061
C	-0.009006	0.004950	1.447101
C	1.284142	0.017988	2.106649
C	2.468054	-0.077497	1.363874
C	2.422088	-0.150334	-0.019757
C	1.157066	-0.089051	-0.668108
C	-1.158470	0.873501	2.483754
C	-0.248925	1.297743	3.516980
C	1.129211	0.518322	3.449810
O	-1.052855	-0.531504	2.191712
C	-2.350017	1.567143	2.007422
C	-2.560805	2.940286	2.230690
C	-3.681649	3.596772	1.737936
C	-4.669991	2.917905	0.987915
C	-4.454511	1.541052	0.762806
C	-3.325800	0.893324	1.256139
N	-5.785049	3.572275	0.497114
C	-6.083539	4.946406	0.864909
C	-5.411476	5.973202	-0.047765
O	-0.328954	2.294663	4.231654
O	1.915694	0.536068	4.389238
C	-6.736173	2.902969	-0.373977
C	-7.812415	2.129018	0.389194
H	3.420024	-0.044481	1.889650
H	3.330611	-0.218945	-0.606640
H	1.127590	-0.125751	-1.754788
H	-0.991623	0.009094	-0.505660
H	-3.201292	-0.167261	1.060092
H	-1.831525	3.505338	2.800880
H	-3.774417	4.659702	1.929157
H	-5.178875	0.955135	0.208835
H	-7.170890	5.070766	0.820935
H	-5.801903	5.115454	1.909502
H	-7.206590	3.670026	-0.998489
H	-6.198712	2.241260	-1.061071
H	-4.323317	5.865478	-0.021504
H	-5.740832	5.833943	-1.082055
H	-5.666617	6.991469	0.260522
H	-8.507483	1.646208	-0.304130
H	-8.382960	2.806560	1.031927
H	-7.363513	1.358673	1.022767

7. Irodalomjegyzék

- ¹ S. B. Hendricks, H.A. Borthwick, T. W. Goodwin (Ed.), *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, Academic Press, London, New York (1965) pp. 405–436.
- ² V. Cody, E. Middleton, J.B. Harborne, A. Beretz, *Plant Flavonoids in Biology and Medicine II: Biochemical, Cellular and Medicinal Properties*, Alan R. Liss Inc., New York, (1988)
- ³ P. G. Pietta, Flavonoids as Antioxidants. *J. Nat. Prod.* 63 (2000) 1035-1042.
- ⁴ M. Grazula, E. Budzisz, Biological activity of metal ions complexes of chromones, coumarins and flavones, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 2588–2598.
- ⁵ J. Jankun, S. H. Selman, R. Swiercz, E. Skrypczak-Jankun, Why Drinking Green Tea Could Prevent Cancer. *Nature* 387 (1997) 561.
- ⁶ S. Garbisa, S. Biggin, N. Cavallarin, L. Sartor, A. Benelli, A. Albini, Tumor Invasion: Molecular Shears Blunted by Green Tea, *Nat. Med.* 5 (1999) 1216.
- ⁷ A. P. Demchenko, Visualization and sensing of intermolecular interactions with two-color fluorescent probes, *FEBS Lett.* 580 (2006) 2951-2957.
- ⁸ P.-T. Chou, S.-C. Pu, Y.-M. Cheng, W.-S. Yu, Y.-C. Yu, F.-T. Hung, W.-P. Hu, Femtosecond Dynamics on Excited-State Proton/ Charge-Transfer Reaction in 4'-N,N-Diethylamino-3-hydroxyflavone. The Role of Dipolar Vectors in Constructing a Rational Mechanism, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 3777-3787.
- ⁹ C. A. Kenfack, A. S. Klymchenko, G. Duportail, A. Burgerc, Y. Mély, Ab initio study of the solvent H-bonding effect on ESPT reaction and electronic transitions of 3-hydroxychromone derivatives, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8910–8918.
- ¹⁰ A. D. Roshal,* A. V. Grigorovich, and A. O. Doroshenko, V. G. Pivovarenko, A. P. Demchenko, Flavonols and Crown-Flavonols as Metal Cation Chelators. The Different Nature of Ba²⁺ and Mg²⁺ Complexes, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 5907-5914.
- ¹¹ D. A. Yushchenko, O. B. Vadzyuk, S. O. Kosterin, G. Duportail, Y. Mély, V. G. Pivovarenko, Sensing of adenosine-50-triphosphate anion in aqueous solutions and mitochondria by fluorescent 3-hydroxyflavone dye, *Anal. Biochem.* 369 (2007) 218-225.
- ¹² V. G. Pivovarenko, O. B. Vadzyuk, S. O. Kosterin, Fluorometric Detection of Adenosine Triphosphate with 3-Hydroxy-4'-(dimethylamino)flavone in Aqueous Solutions, *J. Fluoresc.* 16 (2006) 9-15.
- ¹³ K. Grubel, S. L. Saraf, S. N. Anderson, B. J. Laughlin, R. C. Smith, A. M. Arif, L. M. Berreau, Synthesis, characterization, and photoinduced CO-release reactivity of a Pb(II) flavonolate complex: Comparisons to Group 12 analogs, *Inorg. Chim. Acta* 407 (2013) 91–97.
- ¹⁴ P. Seokan; K. Hae-Jo, *Chem. Comm.* 46 (2010) 9197 – 9199.
- ¹⁵ D. A. Yushchenko, O. B. Vadzyuk, S. O. Kosterin, G. Duportail, Y. Mély, V. G. Pivovarenko, Sensing of adenosine-5'-triphosphate anion in aqueous solutions and mitochondria by a fluorescent 3-hydroxyflavone dye, *Anal. Biochem.* 369 (2007) 218–225.
- ¹⁶ H. Kazuyuki; N. Kiyohiko; K. Miyoko; F. Kazuki; S. Hiroshi, *B. Chem. Soc. Jpn.* 86 (2013) 721 – 723.
- ¹⁷ Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,

-
- R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009
- ¹⁸ James B. Foresman, AEleen Frisch, Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, Pittsburgh (1996)
- ¹⁹ P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev., 136, (1964), B864-B871
- ²⁰ W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133–1138.
- ²¹ F. Furche, D. Rappoport, Density functional methods for excited states: equilibrium structure and electronic spectra, Computational Photochemistry, Theor. Comp. Chem. 16 (2005) 93–128.
- ²² J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-68.
- ²³ J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Errata: Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396.
- ²⁴ Lee CT, Yang WT, Parr RG, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density, Phys. Rev. B 37 (1988) 785-789.
- ²⁵ T.H. Dunning, P.J. Hay, Modern theoretical chemistry, (Plenum Press, New York, 1976) p. 1.
- ²⁶ A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, Quantum Mechanical Continuum Solvation Models, Chem. Rev. 105 (2005) 2999-3093.
- ²⁷ R. Improta, V. Barone, PCM/TD-DFT study of the two lowest excited states of uracil derivatives in solution: The effect of the functional and of the cavity model, J. Mol. Struct.: THEOCHEM 914. (2009) 87–93.
- ²⁸ A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, C. A. Guido, Benedetta Mennucci, Practical computation of electronic excitation in solution: vertical excitation model, Chem. Sci. 2 (2011) 2143.
- ²⁹ R. Improta, V. Barone, G. Scalmani, M. J. Frisch, A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional theory method for excited state calculations in solution, J. Chem. Phys. 125 (2006) 054103
- ³⁰ Y. Zhao, D. G. Truhlar, Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry, Acc. Chem. Res. 41 (2008) 157-167.
- ³¹ C. Peng, H. B. Schlegel, Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States, Isr. J. Chem. 33 (1993) 449-454.
- ³² A. D. Roshal, A. V. Grigorovich, A. O. Doroshenko, V. G. Pivovarenko, A. P. Demchenko, Flavonols and Crown-Flavonols as Metal Cation Chelators. The Different Nature of Ba²⁺ and Mg²⁺ Complexes, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 5907-5914.
- ³³ J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Kluwer Academic, New york, USA, (1999)
- ³⁴ V. V. Shynkar, Y. Mély, G. Duportail, E. Pie'mont, S. Klymchenko, A. P. Demchenko, Picosecond Time-Resolved Fluorescence Studies Are Consistent with Reversible Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 4'-(Dialkylamino)-3-hydroxyflavones, J. Phys. Chem. A 107 (2003) 9522-9529.
- ³⁵ D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC press, Boca Raton, USA, 2005
- ³⁶ Kutta, M. Wilhelm, Beitrag zur näherungsweise Integration totaler Differentialgleichungen, Zeitschrift für Mathematik und Physik 46 (1901) 435–453.
- ³⁷ C. Franco, J. Olmsted, Photochemical Determination of the Solubility of Oxygen in Various Media, Talanta, 37 (1990) 905-909.

³⁸ C. P. Kelly, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, Single-Ion Solvation Free Energies and the Normal Hydrogen Electrode Potential in Methanol, Acetonitrile, and Dimethyl Sulfoxide, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 408-422.