

# Polidopamin alkalmazása a szerves kémiában: katalizátor hordozótól a fotoizomerizálható felületekig

Ph.D. értekezés

Kunfi Attila

Témavezető:

Dr. London Gábor



Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont

Szerves Kémiai Intézet

Budapest

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar

Szerves Kémiai Tanszék

Kémia Doktori Iskola

Szeged

**2020**

# 1. Tartalomjegyzék

1. Tartalomjegyzék.....	2
2. Rövidítések jegyzéke .....	5
3. Bevezetés.....	6
4. Irodalmi összefoglaló .....	8
4.1. Polidopamin.....	8
4.2. Katalízis fém/PDA rendszerekkel .....	10
4.2.1. Katalitikus transzfer hidrogénezés .....	11
4.2.2. C-C kapcsolási reakciók .....	12
4.2.3. Tandem Suzuki reakció/nitroredukció .....	15
4.3. Fotoizomerizálható határfelületek .....	17
4.3.1. Fotokapcsolók .....	17
4.3.2. Fotoizomerizáció szilárd határfelületeken .....	19
4.3.3. Ligandumcsere szilárd határfelületeken .....	21
5. Céltkütyések .....	23
6. Eredmények és kiértékelésük .....	24
6.1. Katalízis Pd/PDA rendszerekkel .....	24
6.1.1. Pd nanorészecskék létrehozása PDA felületen .....	24
6.1.2. Katalitikus transzfer hidrogénezés .....	27
6.1.3. Heck reakció .....	34
6.1.4. Suzuki reakció.....	35
6.1.5. Tandem Suzuki reakció/katalitikus transzfer hidrogénezés.....	42
6.2. Fotoizomerizálható határfelületek előállítása PDA hordozón.....	48
6.2.1. Q-PDA-Au előállítása .....	48
6.2.2. Azobenzol származékok szintézise .....	49

6.2.3.	Q-PDA-Au felület módosítása azobenzol származékokkal .....	52
6.2.4.	Azobenzol származékok izomerizációja a módosított felületeken .....	55
6.2.5.	Ligandumcsere Q-PDA-Au felületen .....	57
7.	Kísérleti rész.....	63
7.1.	Használt anyagok, műszerek, eljárások.....	63
7.2.	Dopamin tömb-, és filmpolimerizációja, PDA módosítása Pd nanorészecskékkel .. .....	64
7.2.1.	Pd/PDA előállítása .....	64
7.2.2.	Pd/PDA/MNP előállítása .....	65
7.2.3.	Pd/PDA-13 előállítása.....	65
7.3.	Katalitikus átalakítások .....	65
7.3.1.	Transzfer hidrogénezés .....	65
7.3.2.	Heck reakció .....	66
7.3.3.	Suzuki reakció.....	66
7.3.4.	Tandem Suzuki reakció/transzfer hidrogénezés .....	66
7.3.5.	Pd/PDA/MNP katalizátor újrahasznosítása .....	67
7.3.6.	Katalizátorszűrési tesztreakciók.....	67
7.3.7.	Méretnövelési kísérletek .....	67
7.4.	Azobenzol-származékok szintézise .....	68
7.5.	Határfelületek előállítása és módosítása.....	73
7.5.1.	Q-PDA-Au előállítása .....	73
7.5.2.	Q-PDA-Au módosítása azobenzol származékokkal .....	73
7.5.3.	Ligandumcsere Q-PDA-Au felületen .....	73
8.	Összefoglalás.....	74
9.	Summary .....	78
10.	Irodalomjegyzék.....	82
11.	Mellékletek.....	90

11.1. Katalitikus átalakítások során nyert termékek NMR jellemzése.....	90
11.2. Ábrák .....	98
12. Köszönetnyilvánítás .....	102

## 2. Rövidítések jegyzéke

4-AP .....	4-aminofenol
4-NP .....	4-nitrofenol
AFM .....	atomerő mikroszkópia
AzoC <sub>3</sub> SH .....	4-(3-merkaptopropil-1-oxi)-azobenzol
AzoC <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> .....	4-(6-aminohexil-1-oxi)-azobenzol
AzoC <sub>6</sub> SH .....	4-(6-merkaptóhexil-1-oxi)-azobenzol
DMF .....	N,N-dimetil-formamid
HR-MS .....	nagyfelbontású tömegspektrometria
ICP-MS.....	induktív csatolású plazma spektrometria – tömeg-spektrométerrel csatolva
Me <sub>2</sub> NAzoC <sub>6</sub> SH.....	4-(6-merkaptóhexil-1-oxi)-4'-(dimetilamino)-azobenzol
MNP .....	mágnese nanorészecske (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
NMP .....	N-metil-pirrolidon
PDA.....	polidopamin
Q-PDA.....	kvarc-polidopamin kompozit
Q-PDA-Au .....	kvarc-polidopamin-arany kompozit
STM.....	pásztázó alagútmikroszkóp
TBAC .....	tetrabutil-ammónium-klorid
TEM .....	transzmissziós elektron mikroszkópia
Tris .....	trisz-(hidroximetil)-amino-metán
XPS.....	röntgen fotoelektron spektroszkópia

### 3. Bevezetés

Határfelületnek nevezzük azt a térrészt, ami elválaszt egy anyaghalmazt környezetétől. Mivel a határfelületeken elhelyezkedő atomok, valamint molekulák eltérő kémiai környezetben vannak a tömbfázisban lévőkhöz képest, ezért kémiai tulajdonságaik is eltérőek, reaktívabbak, így hatékonyabban vehetnek részt különböző kémiai vagy biológiai folyamatokban.

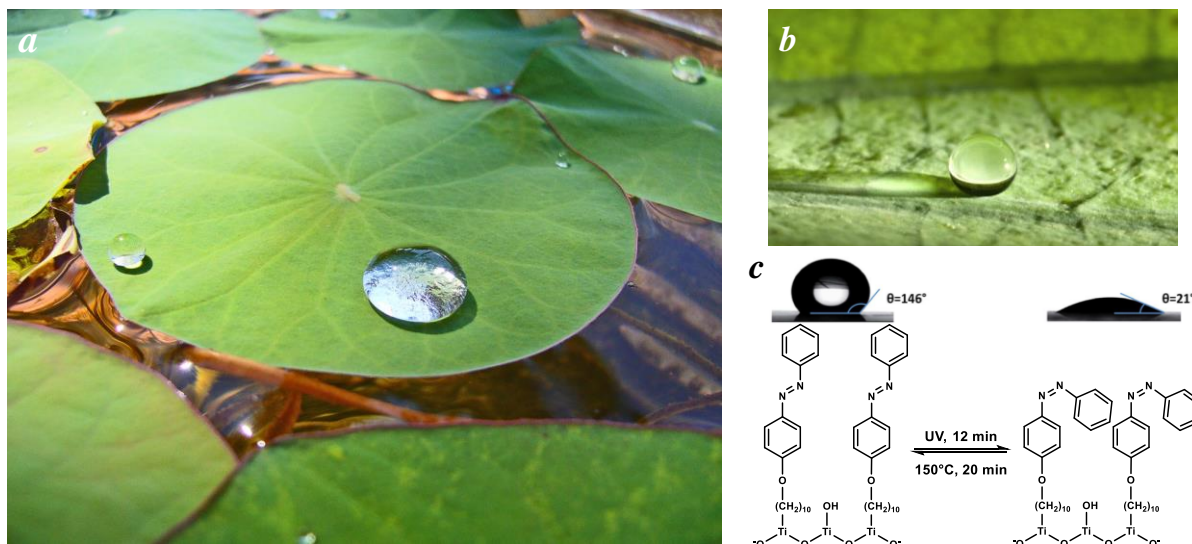
Ilyen, kitüntetett helyzetű határfelületi atomok/molekulák növelhetik egy kémiai reakció sebességét anélkül, hogy a reakció során elfogynának. Ezt a folyamatot heterogén katalízisnek nevezzük, melyben a szilárd katalizátor felületén találhatóak a katalitikusan aktív centrumok. Ezeken a centrumokon reakció során reaktánsok adszorbeálódnak a környezetből, felületi diffúzióban vesznek részt, mely során közel kerülnek reakciópartnereikhez, amikkel elreagálva új molekulákat képeznek. Végül a keletkezett termékek deszorbeálódnak a felületről, helyükre pedig újabb reaktánsok kötődhetnek. Amennyiben egy folyamatban több termék keletkezhet, de a katalizátorunkkal egy specifikus termék keletkezését tudjuk előidézni, úgy szelektív katalízisről beszélünk. Minél nagyobb a termékképződés sebessége a katalizátor jelenlétében, annál reaktívabb felületi atomokat tartalmaz a határfelület. Előfordulhat, hogy nem csak a reaktáns termékké alakulása, de ezzel párhuzamosan a katalitikusan aktív atom felületről való leszakadása is megtörténik, ami a katalizátor aktivitásának csökkenéséhez, vagy akár teljes dezaktiválódásához is vezethet. Ha azonban az ilyen aktivitásvesztés kiküszöbölhető, és a szilárd katalizátor könnyen eltávolítható a reakcióelegyből, akkor akár többször is újrahasznosítható lehet a katalizátorunk kémiai átalakításokban. Napjaink vegyiparában nélkülözhetetlenek a katalitikus átalakítások. Mind a nehézevegyparban (ammónia szintézis, kőolaj feldolgozás), mind a gyógyszer- illetve finomvegyszer gyártásban cél a legtartósabb, legaktívabb, legolcsóbb módszer és katalizátor alkalmazása. Mindemellett, élhető környezetünk megóvása érdekében nélkülözhetlenné vált a „zöld kémia” alapelveit kielégítő eljárások kidolgozása és alkalmazása. Ezért, a határfelületen lejátszódó folyamatok megértése, és befolyásolása fontos céllá vált a 21. század kutatói számára, amihez folyamatosan fejlődő, és egyre kifinomultabb nagyműszeres technikák is segítséget nyújtanak.

A határfelületi jelenségek tanulmányozása a heterogén katalízisen túl egyre több más kémiai vagy kémiával határos területen is megjelenik. Jelentős technológiai kihívást jelent például kémiai, valamint fizikai energiát nagy hatásfokkal tárolni, vagy átalakítani.

Amennyiben tovább szeretnénk csökkenteni elektronikai eszközeink méretét, miközben növeljük műveleti és tároló kapacitásukat, létre kell hoznunk molekuláris méretű tranzisztorokat, és egyéb elektronikai alkatelemeket. Ugyanez igaz az analitikai berendezésekre is. A megfelelő molekulák segítségével nanoanalitikai bioszenzorokat hozhatunk létre a jövőben, amelyek már nem csak egy emberi kézben férhetnek el, de akár emberi szervezetbe is bejuttathatók.

Ha határfelületen szeretnénk folyamatokat irányítani, akkor egy olyan ingerre van szükségünk, ami könnyen elérhető, vagy előállítható, a felület adott pontjára koncentrálható, és nem tesz kárt a határfelületben. Ilyen, külső inger a fény, amelynek a különböző hullámhosszaival akár több, eltérő fizikai és kémiai tulajdonságú rendszert is irányíthatunk egy időben. Ehhez azonban létre kell hoznunk azokat a rendszereket, amik gyorsan, nagy hatásfokkal, valamilyen tulajdonságuk radikális megváltoztatásával reagálnak fénybesugárzásra.

A fentebb felvázolt területek felderítéséhez alap kutatásra van szükségünk, ami egy hosszútávú befektetés. Segítségével megérthetjük a körülöttünk létező világ jelenségeit, majd a megszerzett tudást felhasználva, a jövőben lemásolhatjuk, kihasználhatjuk, vagy befolyásolhatjuk a természetben lejátszódó folyamatokat, újat alkothatunk.

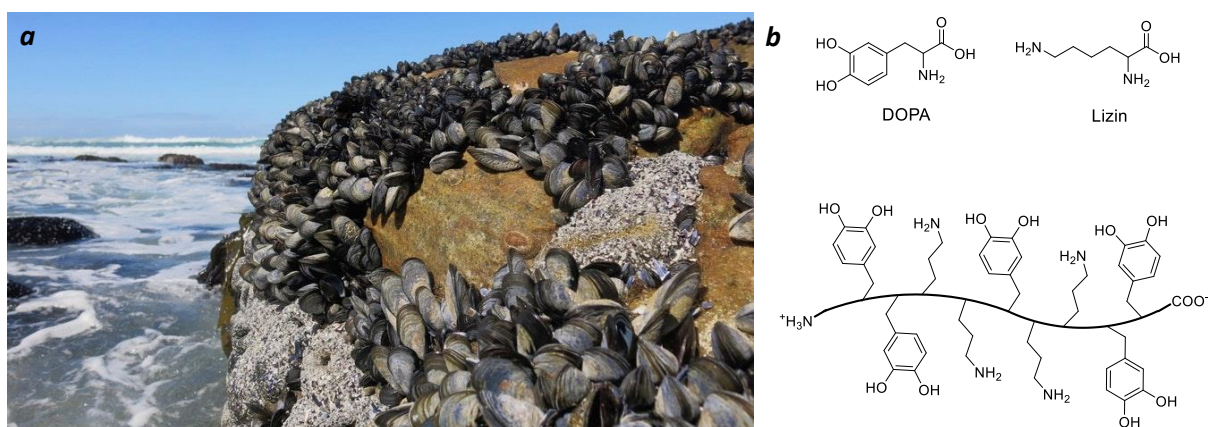


**1. ábra** (a, b) Vízcseppek lótuszleveleken. A mikroszkopikus méretű (50 – 100 nm), hidrofób tüskékkel borított levélfelületnek köszönhetően nagy kontaktszöggel ( $>160^\circ$ ) ülnek rajta a vízcseppek. (c) Azobenzol származékokkal módosított  $\text{TiO}_2$  nanorészecskékkal borított felület. Hasonlóan egyenetlen és hidrofób, mint a lótuszlevél, azonban nedvesedő képessége fénybesugárzással megváltoztatható.<sup>[1]</sup>

## 4. Irodalmi összefoglaló

### 4.1. Polidopamin

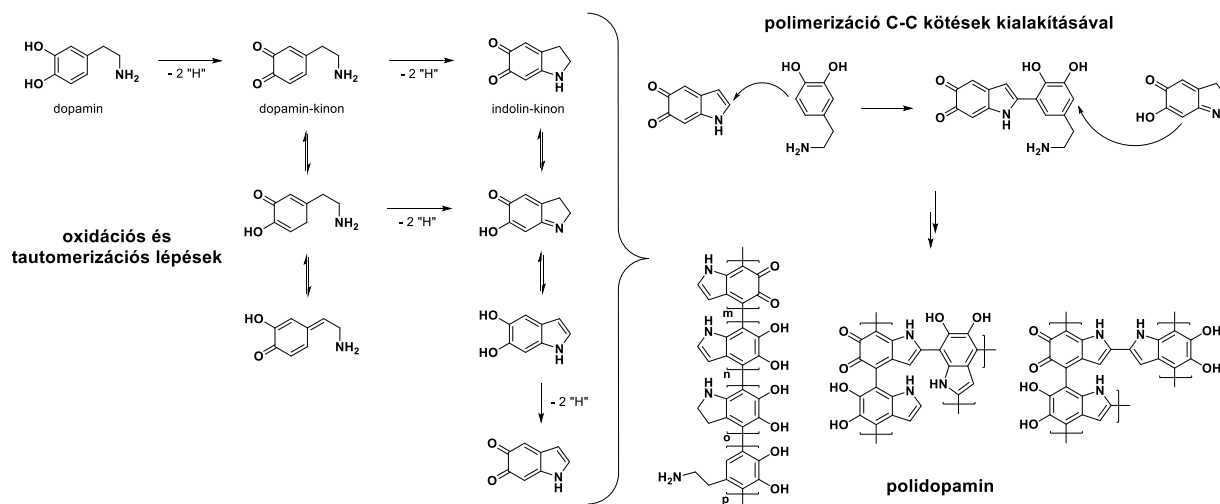
A természetben előforduló jelenségek megfigyelése és megértése új lehetőségeket teremt a tudományos fejlődés számára. Egy ilyen érdekes jelenség, ami iránt a biokémia és a szerves anyagtudományok területén folyamatosan növekvő érdeklődés mutatkozik, a mikro-, és makroorganizmusok által előállított bioadhezívek vizsgálata. A laposférgek másodpercek alatt képesek megtapadni nedves sziklákon vagy elszabadulni róluk; a tengeri uborkák azonnal megkötő ragasztóanyag kilövellésével zavarják meg ragadozóikat; egyes rovarok a levelek fonákjára ragasztják petéiket; pókok és bársonyférgek ragadós fonalaikkal kapják el zsákmányaikat; a tengeri és folyami kagylók pedig megtapadnak a legváltozatosabb anyagi minőségű felületeken is. A kagylók ragasztóanyagának vizsgálatáról már 1981-ben megjelent egy publikáció, melyben a szerzők izolálták és analizálták az élőlények által kiválasztott fehérjét, és nagy mennyiségű lizin, dopa, valamint hidroxiprolin jelenlétét mutatták ki bennük.<sup>[2]</sup> Ezeknek az aminosavaknak a hidroxil-, és aminocsoportjai által létesített hidrogénkötéseket tették felelőssé az erős felületi adhézióért (2. ábra). Csak több mint két évtizeddel később, Messersmith és kutatócsoportja világított rá, hogy dopa,<sup>[3]</sup> valamint dopamin<sup>[4]</sup> oxidatív autopolimerizációja során hasonló szerkezetű és tulajdonságú polimert nyerhetünk. Ezzel a felfedezéssel megindult a polidopamin fizikai és kémiai tulajdonságainak, valamint alkalmazhatóságának a kutatása, ami az elmúlt évtized során exponenciális mértékben növekvő számú publikáció megjelenését eredményezte.<sup>[5, 6, 7, 8]</sup>



**2. ábra** (a) Sziklára tapadt kagylók apály idején. (b) DOPA és lizin szerkezeti képlete, valamint a kagylók által kiválasztott fehérje egy peptidrésztletének sematikus ábrázolása.



Polidopamint (PDA-t) előállíthatunk dopamin-hidroklorid bázikus pH-ra ( $\text{pH} \approx 8,5$ ) pufferelt vizes oldatából aerob körülmények között (3. ábra).<sup>[4]</sup> Pufferként legtöbbször trisz-(hidroximetil)-amino-metánt (Tris) és hidroklorid sóját használják,<sup>[9]</sup> de Tris-en kívül használatos még foszfát-puffer, ammónia, nátrium-hidrogén-karbonát is. Piperidin bázisként való alkalmazása lehetővé teszi a polimerizáció végbemenetelét szerves oldószerben, így vízérzékeny anyagok is bevonhatók PDA-val.<sup>[10]</sup> A polimerizáció oxidatív körülmények között megy végbe, ezért szükséges a levegőben lévő oxigén beoldódása a reakcióelegybe. Ezen kívül, a folyamat lejátszódik egyéb oxidálószeres jelenlétében is ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cu(II)}$ , UV-fény/ $\text{O}_2$ ),<sup>[11–14]</sup> azonban ekkor a polimerizáció jelentősen gyorsabb (10 – 60 perc), mint oxigént használva (1 – 24 óra). A polimerizáció pontos mechanizmusa nem ismert, viszont a PDA képződése közben detektálható köztitermékek arra engednek következtetni,<sup>[15, 16]</sup> hogy a dopamin részleges oxidációja során dopamin-kinon keletkezik, aminek primer aminja intramolekulárisan gyűrűt zárhat a kinonhoz képest  $\beta$  helyzetű szénnel (3. ábra). Az így keletkező indolin-kinon és a dopamin-kinon tautomer formái egymással C-C kötések létesíthetnek különböző helyzetekben.

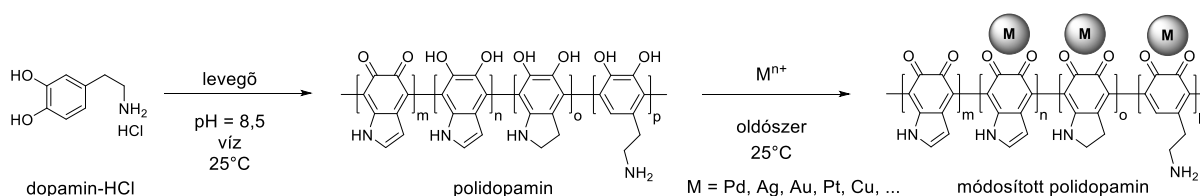


**3. ábra** Dopamin oxidatív polimerizációjának feltételezett mechanizmusa.<sup>[8]</sup>

Több oldalról is bizonyítást nyert, hogy a PDA nem egy egységes polimer, hanem oligomer láncok és hálózatok együttese. Nagyműszeres vizsgálatok alapján (HR-MS, NMR, XPS, IR) legnagyobb mértékben a 3. ábrán feltüntetett oligomer egységeket találták a PDA építőelemei között.<sup>[17]</sup> PDA-val módosított AFM tű segítségével vizsgálták a tűn elhelyezkedő molekulák és a felület közt ébredő kölcsönhatások erősségét.<sup>[18]</sup> Az eredményekből arra következtettek, hogy a PDA kovalnes kötések által összekapcsolt egységeket tartalmazó,

átlagosan 200 nm hosszúságú polimerszálakból épül fel, a szálak pedig nagyrészt gyenge, de néhány pontban erős másodlagos kölcsönhatásokat alakítottak ki a vizsgált felülettel ( $\text{TiO}_2$ ). Polimerizáció közben a keletkező PDA gyakorlatilag bármilyen kémiai minőségű felületen képes megtapadni, ami a funkciós csoportokban gazdag polimerláncok közötti, és a polimer-szubsztrátfelület között ébredő hidrogénkötéseknek, és aromás  $\pi$ - $\pi$  kölcsönhatásoknak köszönhető.<sup>[4]</sup>

A bázis, az oxidálószer, az oldószer, a kezdeti dopamin koncentráció és a reakcióidő változtatásával a keletkező PDA tulajdonságai nagymértékben befolyásolhatók. Tömbpolimerizáció esetén a PDA nanorészecskék átmérője, filmpolimerizáció esetén a polimer rétegvastagsága jelentősen függ az alkalmazott körülményektől. A polimerizáció körülményeitől függetlenül a keletkező PDA több-kevesebb katekol típusú hidroxilcsoportot tartalmaz, amelyek redox-aktívak (katekol/*orto*-kinon  $E^\circ = 0,34 \text{ V}$ ), így a PDA képes a  $\text{Cu(II)/Cu(0)}$  és az annál pozitívabb standard elektródpotenciálú fém/fémion rendszer redukciójára, tehát a megfelelő fémsó oldatából elemi fém előállítására (4. ábra).<sup>[12]</sup> Redukció után a fématomok nanorészecskékké összeállva stabilizálódnak a PDA felületén a polimer különböző O és N tartalmú funkciós csoportjaihoz koordinálva. Így apró méretű (<100 nm), nagy diszperzitású és stabilitású fém nanorészecskéket kapunk.



**4. ábra** Fém nanorészecskék létrehozása PDA felületen.

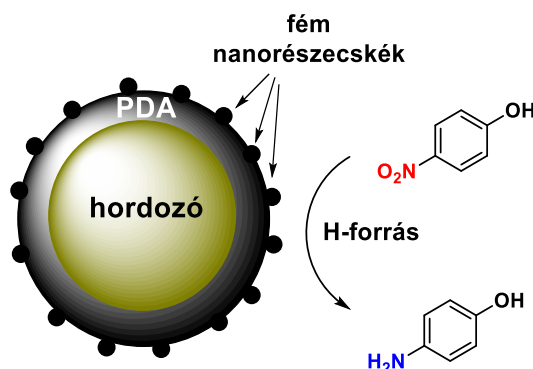
## 4.2. Katalízis fém/PDA rendszerekkel

Napjainkban egyre inkább előtérbe kerül a könnyen előállítható és stabil heterogén katalizátorok iránti igény, a homogén fémkomplexekhez képest egyszerűbb kezelhetőségüknek, a termékelegytől történő könnyebb elválaszthatóságuknak, és újrahasznosíthatóságuknak köszönhetően. Habár találhatunk példát fémentes PDA által katalizált reakcióra is,<sup>[19]</sup> kihasználva a PDA redox-aktivitását és univerzális adhezív képességét, a katalitikus szerves kémia számára fontos, átmenetifém nanorészecskéket tartalmazó katalizátorokat hozhatunk létre különböző felületeken.<sup>[20, 21]</sup> A fém/PDA/hordozó összetételű rendszerek előállítása

kielégíti a zöld kémia több követelményét: a PDA nem toxikus<sup>[22]</sup>; bármilyen felület bevonhatunk a polimerrel vizes közeget használva; minimális mennyiségű hulladék keletkezik a polimerizáció közben; elemi állapotú fém leválasztása a PDA-ra hozzáadott redukálószer nélkül is végbemegy; a polimerizáció és a fémredukció is szobahőmérsékleten lejátszódik. A megfelelő fém, szubsztrát, és reakciókörülmények megválasztásával aktív, újrahasznosítható katalizátort nyerhetünk.

#### 4.2.1. Katalitikus transzfer hidrogénezés

A szakirodalomban számtalan heterogén átmenetifém katalizátorra találhatunk példát, melyeknek alkalmazhatóságát csupán néhány igen népszerű modellreakcióval demonstrálták. Egy ilyen elterjedt modellreakció a nitrobenzol és származékainak katalitikus transzfer hidrogénezése, legtöbbször 4-nitrofenolnak (4-NP) a redukciója 4-aminofenollá (4-AP).<sup>[23]</sup> A reakció  $\text{NaBH}_4$  redukálószer jelenlétében, szobahőmérsékleten, vizes közegben végbemegy. Környezetkémiai relevanciáját az ipari növényvédőszer és festékanyaggyártásban keletkező, toxikus 4-NP kevésbé káros 4-AP-vá alakítása adja. A fém/PDA rendszerek által katalizált transzfer hidrogénezések irodalmában  $\text{Au}$ <sup>[24–34]</sup>,  $\text{Ag}$ <sup>[35–41]</sup>,  $\text{Pd}$ <sup>[34, 42–45]</sup>, és  $\text{Pt}$ <sup>[46]</sup> tartalmú, valamint multikomponensű (pl.  $\text{Au}+\text{Ag}$ )<sup>[47–49]</sup> fém/PDA/hordozó katalizátorokat találunk (5. ábra).



5. ábra Fém/PDA/hordozó rendszerrel katalizált 4-nitrofenol redukció.

Egy heterogén katalizátor aktivitását leginkább befolyásoló tényezők a fém nanorészecskék mérete és geometriája, valamint a hordozóval való interakciójuk. Zhang és munkatársai 4-NP-t redukáltak mezopórusos szilika hordozón rögzített Pd, Pt, Ag, és Au katalizátor segítségével.<sup>[50]</sup> A kezdeti reakciósebesség jelentős növekedését figyelték meg, amennyiben PDA-t használtak a fém nanorészecskék hordozóhoz rögzítéséhez. Elméleti kémiai számításokkal igazolták, hogy a PDA megváltoztatja a reaktáns koordinációja során a felületén elhelyezkedő fém nanorészecskéken ébredő töltéseloszlást, ami a 4-NP fém

nanorészecskékhez történő erősebb koordinációját eredményezi, csökkentve ezzel a reakció aktiválási energiáját. A hordozó kémiai minőségétől azonban nem látszik jelentősen függeni a fém/PDA rendszer katalitikus aktivitása. Több, különböző hordozón is (pl. grafén,<sup>[26, 38, 42, 49]</sup> makropórusos rendszerek,<sup>[27, 36, 37, 43]</sup> mezopórusos szilikák,<sup>[40, 45]</sup> polimerek,<sup>[31, 48]</sup> pórusos membrán<sup>[34]</sup>) ugyanolyan aktív, újrahasznosítható katalizátornak bizonyultak transzfer hidrogénezésben a fém/PDA/hordozó típusú rendszerek.

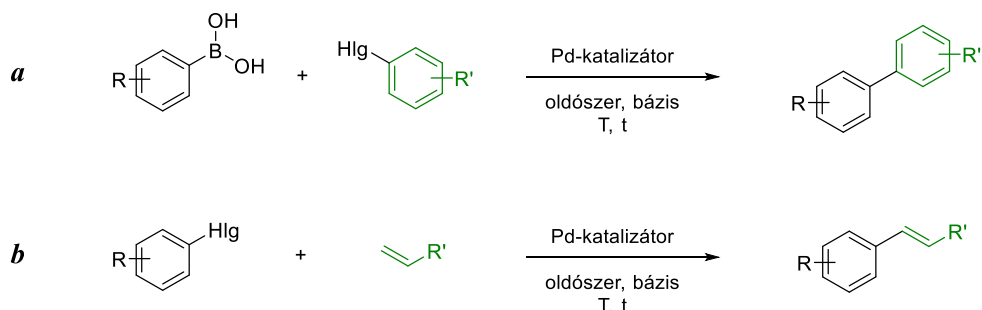
A 4-NP transzfer hidrogénezése megfelelő modellreakció egy új katalizátor tesztelésére. Reakciókinetikai vizsgálatokhoz ugyanis ideális reaktáns a 400 nm hullámhosszon elnyelő 4-NP, míg a redukció során keletkező 4-AP-nak csak 320 nm alatti hullámhosszakon van elnyelése. Így, a reakció során bekövetkező koncentrációváltozások egyszerűen követhetők egy spektrofotométer segítségével. Azonban, a redukcióhoz a néhány század mmol/dm<sup>3</sup> 4-NP koncentráció mellett hatalmas NaBH<sub>4</sub> felesleget szoktak alkalmazni, nem ritka a 200 – 1000 ekvivalens sem.<sup>[24, 25]</sup> Ez azért fontos, hogy a kinetikai vizsgálatokban a redukálószer koncentrációját kvázi állandónak tekinthessük, azonban ez az eljárás az esetleges méretnövelést, és laboratóriumi alkalmazást elképzelhetetlenné teszi. Ezzel szemben, csupán elvétve találkozhatunk olyan publikációval, ahol egy új típusú PDA hordozós katalizátor aktivitását optimalizált reakciókörülmények között, több, különböző reaktáns esetén vizsgálták.<sup>[24, 45, 51]</sup>

Karbonil redukciót, valamint kettős kötés hidrogénezését legjobb tudásunk szerint előttünk csak egy esetben valósítottak meg fém/PDA rendszerrel.<sup>[45]</sup> Szén nanocsövön rögzített, karbonsav-alkil-tiol réteggel módosított Pd/PDA katalizátorral, hidrogén gázt használva redukálószerként, fahéjaldehydet 80 % szelektivitással 3-fenil-propionaldehyddé tudtak redukálni, miközben melléktermékként megjelent fahéjalkohol és fenilpropanol.

#### **4.2.2. C-C kapcsolási reakciók**

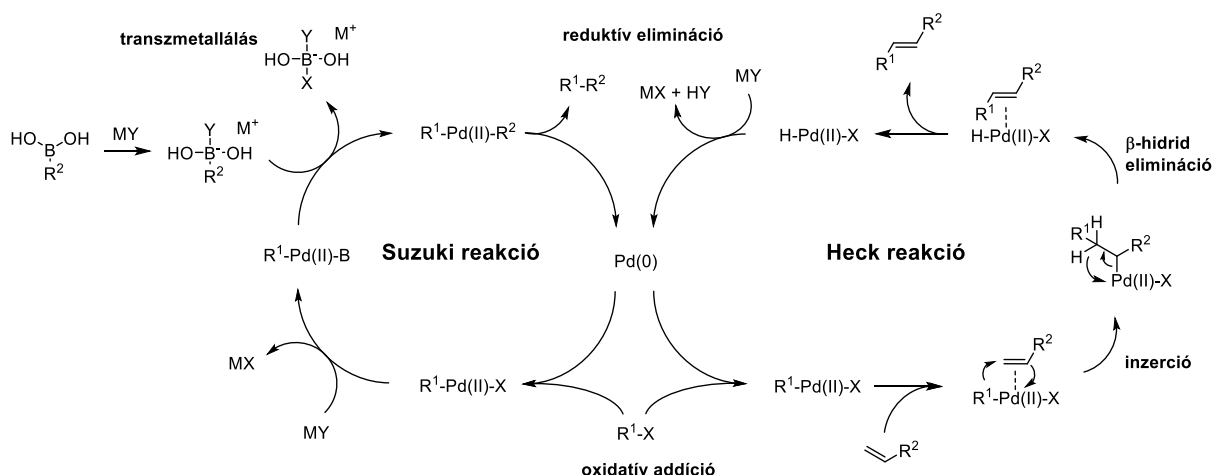
Szintetikus szempontból a legfontosabb átalakítások közé tartoznak az új C-C kötés kialakításával járó reakciók. Ezek közül a leginkább tanulmányozottak a gyógyszeripar által széles körben alkalmazott Heck és Suzuki reakciók (6. ábra).<sup>[52-57]</sup> Mindkettőről elmondható, hogy a katalitikus körfolyamat kezdő lépését Pd(0) indítja (7. ábra), ami bejuttatható a reakcióelegybe Pd(II)-sóként (prekatalizátor), Pd(0) komplexként, vagy Pd nanorészecskék formájában. Az első két esetben homogén katalízisről beszélünk, melynek hátránya, hogy stabilizáló ligandumok hiányában (pl. foszfinok) a keletkező Pd(0) gyorsan aggregál, katalitikusan inaktív ún. *palládium korom* keletkezik. Hordozó felületen rögzített nanorészecskék esetében az aggregáció jelentősen visszaszorítható, sőt, reakció után a

katalizátor könnyen eltávolítható a reakcióelegyből, és akár újra fel is használható, ezért a heterogén katalizátorok fejlesztése napjainkban jelentős figyelmet kap a tudományos szakirodalomban.



**6. ábra** (a) Aril-boronsav és aril-halogenid Suzuki reakciója, és (b) aril-halogenid és alkén Heck reakciója, ahol R' = aril-, vagy acilcsoport.

A hordozón rögzített nanorészecskék leoldódása is megtörténhet a reakció során, sőt, feltételezések szerint az oldatban stabilizált nanorészecskék jelenléte szükséges feltétele a Heck reakció lejátszódásának.<sup>[57]</sup> Továbbá, az oldott Pd(0) megjelenését az alkalmazott körülmények (pl. oldószer, bázis, adalékanyag) elősegíthetik. Így, a katalitikus transzfer hidrogénezéssel ellentétben, a C-C kapcsolási reakcióknál fokozott problémát okoz a fém leoldódása a hordozóról. Amennyiben a reakció során leoldódott fém nem képes megfelelő diszperzitással readszorbálódni a hordozó felületén, úgy a katalizátor dezaktiválódása történik meg. Ezért a kutatások egyre inkább az aktív komponens hordozó felület szintézisére koncentrálnak, ami egyre komplexebb, hosszabb, és drágább eljárások kidolgozásához vezet.<sup>[58-60]</sup> Ez a megközelítés érthető, ugyanis a hordozó felület jelentős mértékben befolyásolja a rajta keletkező Pd nanorészecskék méretét, geometriáját és stabilitását, ami pedig meghatározza a rendszer aktivitását és szelektivitását.<sup>[61, 62]</sup> Azonban, a bonyolult és drága katalizátorgyártási eljárások az ipar számára már kevésbé vonzóak.



**7. ábra** Suzuki és Heck reakció mechanizmusának sematikus ábrázolása. Ahol  $\text{R}^1$  és  $\text{R}^2$  = aril (vagy alkil) csoportok;  $\text{X}$  = halogén, triflát, vagy egyéb jó távozó csoport;  $\text{MY}$  = fémsó (pl. karbonát, foszfát), vagy amin.

A PDA használata Pd/PDA(/hordozó) rendszerek előállításában Heck és Suzuki reakciók kivitelezéséhez a korábbi fejezetekben ismertett univerzális adhezivitása és nanorészecske stabilizáló tulajdonsága miatt előnyösnek bizonyult több esetben. A magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) hordozó használata igen elterjedt, ugyanis megkönnyíti a katalizátor eltávolítását a reakcióelegyből, tisztítását, és további reakciókban való felhasználását.<sup>[63-65]</sup> PDA-val módosított magnetit nanorészecskékre  $\text{NaBH}_4$  segítségével 10 – 70 nm átmérőjű Pd részecskéket redukáltak és alkalmaztak Suzuki reakciókban.<sup>[63]</sup> Fenilboronsav és aril-jodidok reakciójában 80°C-on, 6 óra reakcióidő után izoláltak nagy kitermeléssel bifenileket, azonban aril-bromidok esetén 100°C-ra, és 8 – 12 óra reakcióidőre volt szükség a teljes konverzióhoz. Hasonló, PDA/magnetit hordozós rendszereknél, ahol kihasználták a PDA redox-aktivitását és nem alkalmaztak további redukálószer Pd(0) nanorészecskék előállításához, 8 nm<sup>[64]</sup>, valamint 4 – 6 nm<sup>[65]</sup> átmérőjű Pd részecskék megjelenését figyelték meg a PDA réteg felületén. Az előbbi esetben 75°C-on 30 perc, utóbbi esetben 40°C-on 30 perc – 5 óra szükségeltetett a Suzuki reakciók végbemeneteléhez. Ezek a megfigyelések is erősítik a Pd részecskeméret – reaktivitás összefüggés létezését. A hordozó minőségétől függő aktivitást figyelték meg amennyiben elszenesített szivacsot (Pd@PDA-CL), szilika gél (Pd@PDA-SG), valamint polisztirol habot (Pd@PDA-PS) vontak be PDA-val és választottak le Pd-ot a felületekre.<sup>[66]</sup> Mindegyik katalizátoron egyenletesen eloszló 10 – 30 nm átmérőjű Pd nanorészecskéket találtak, azonban szobahőmérsékleten, sötétben 2 óra után modellreakciójukban csak nyomokban volt megfigyelhető termékképződés Pd@PDA-CL esetében, viszont 58 %-os kitermelést értek el Pd@PDA-SG használatával. Amennyiben fehér

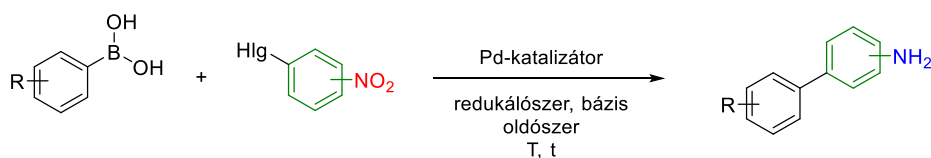
fénnyel megvilágítva végezték a reakciót, mindkét esetben jelentősen növekedett a kitermelés, 90 % izolált hozam fölé. A szerzők elmélete szerint a PDA rétegben lyuk-elektron párok generálódtak a fénybesugárzás hatására, ami töltésszeparációt eredményezett, a negatív töltés a Pd nanorészecskéken dúsult fel, ami elősegítette a fém oxidatív addícióját az aril-halogenidre.

Újrahasznosítást segítő megoldásként szilika nanoszálakkal módosított gömblombik belső falára polimerizáltak dopamint és választottak le rá Pd-ot.<sup>[67]</sup> A keletkező Pd nanorészecskék átmérője mindössze 2 nm-nek adódott, és 15 körben aktivitáscsökkenés nélkül újrahasznosítható rendszernek bizonyult Heck reakcióban (teljes konverziók 100°C, 12 óra alatt), továbbá aktív volt alkén hidrogénezésében, nitrocsoport redukcióban és amidálásban. PDA-val bevont cellulóz nanoszálakból előállított cellulózszivacson a 2 – 3 nm-es Pd részecskék már 1 mmol%-ban is magas hozamot biztosítottak Suzuki (65°C, 3 h) és Heck (140°C, 6 – 12 h) reakciókban.<sup>[68]</sup>

#### 4.2.3. Tandem Suzuki reakció/nitroredukció

Az egyedényes, többlépéses átalakítások fejlesztésének szükségességét a zöld kémia követelményeinek minél szélesebb körű kielégítése alapozza meg mind laboratóriumi, mind ipari szinten. Ezen előnyök közé tartozik a kevesebb szintetikus lépésnek köszönhető kisebb reaktáns-, valamint oldószerigény, kevesebb hulladék keletkezése, rövidebb szintézis idő, továbbá a kevesebb befektetett energia, ami összességében mind alacsonyabb költségeket eredményez egy totálszintézisre nézve.<sup>[69–71]</sup>

Az aminobifenilek fontos építőkövei egyes gyógyszerhatóanyagoknak, mint például aciltranszferáz inhibitoroknak.<sup>[72]</sup> Habár a szakirodalomban fém/PDA rendszerrel még nem található Suzuki reakció és nitroredukció egyedényben történt megvalósítása, más katalitikus rendszerekkel már találhatunk kevés számú publikációt.



8. ábra Suzuki reakció és nitroredukció egy lépésben, ugyanazzal a katalizátorral végezve.

Tandem, vagy más néven kaszkád reakcióról beszélünk, amennyiben egyedényben, a reakciókörülmények megváltoztatása, valamint további reaktáns hozzáadása nélkül legalább

kettő konszekutív lépés megvalósul (8. ábra).<sup>[73, 74]</sup> Több publikációban egyszerű egyedényes, szekvenciális Suzuki reakció/nitroredukció metodológiát találunk, ahol a C-C kapcsolat lejátszódása után, második lépésként juttatták a redukálószer ( $H_2$ ,<sup>[75, 76]</sup>  $NaBH_4$ <sup>[77, 78]</sup>) a reakcióelegybe. Wang és munkatársai észrevették, hogy amennyiben nitroaril-halogenidek és arilboronsavak Suzuki reakcióját DMF/ $H_2O$  5:1 arányú elegyében hajtották végre  $150^\circ C$ -on,  $Pd(OAc)_2$  katalizátor és  $K_2CO_3$  bázis jelenlétében, a termékmolekulán található nitrocsoport is redukálódott.<sup>[79]</sup> Magyarázattal nem tudtak szolgálni, azonban megfigyelték, hogy arilboronsav, és aril-halogenid hiányában a rendszer nem volt képes nitrobenzolt anilinné redukálni.

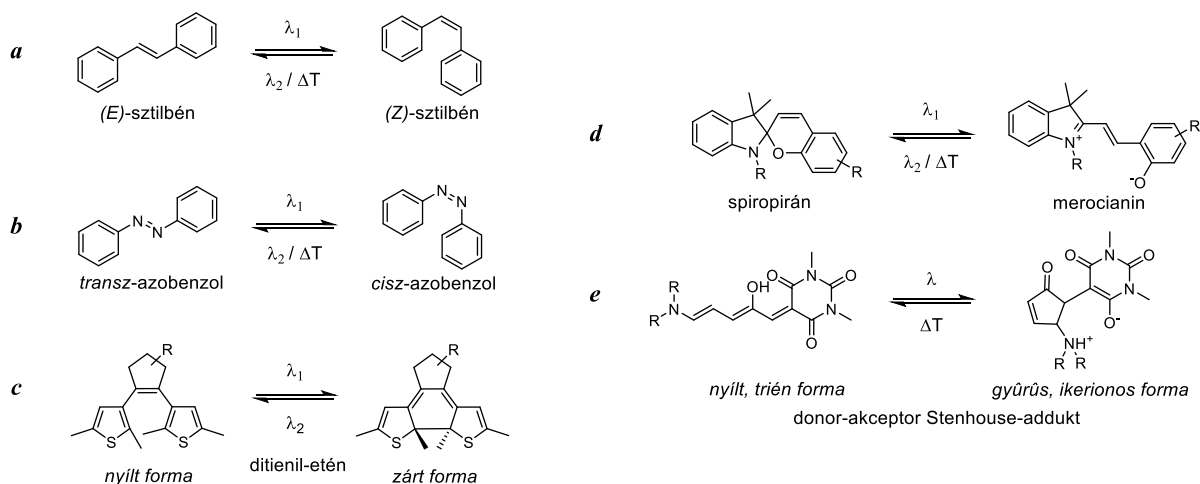
Mikrohullám segítségével, mindössze 60 perc reakcióidő alatt érték el magas kitermeléseket tandem Suzuki-, valamint Heck reakció/nitroredukció során mannóz, mint redukálószer, és  $Pd(OAc)_2$  (3 mol%) katalizátor jelenlétében.<sup>[80]</sup> Szintén csekély reakcióidőt (1 óra), továbbá kis mennyiségű Pd forrást (0,73 mol%) igényelt hidrazin redukálószer mellett az a tandem Suzuki reakció/nitroredukciós eljárás, amiben könnyen kezelhető, aktívszánnal bevont magnetit részecskéken rögzített kocka alakú Pd nanorészecske katalizátort alkalmaztak.<sup>[81]</sup> Valamiért mégsem vizsgálták újrahasznosíthatóságát tandem reakcióban, kizárólag Suzuki reakcióban. Meglepő módon, csak egyetlen katalitikus rendszer található a szakirodalomban, amelyet tandem Suzuki reakció/nitroredukcióban újrahasznosítottak.<sup>[82]</sup> Az említett példában alkalmazott felületmódosított mezopórusos szilika hordozó is csak 3 újrahasznosítási ciklust bírt ki aktivitáscsökkenés nélkül, azonban megjegyzendő, hogy a tandem reakció nem igényelt magas hőmérsékletet, végbement szobahőmérsékleten, 6 óra alatt.



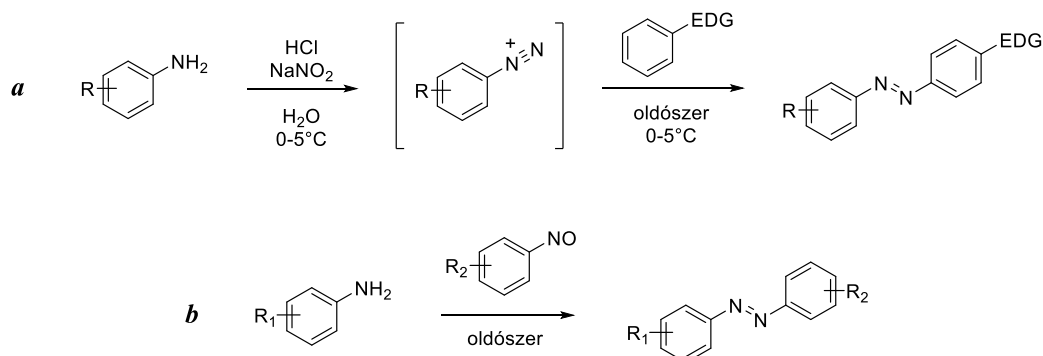
## 4.3. Fotoizomerizálható határfelületek

### 4.3.1. Fotokapcsolók

Ahhoz, hogy mechanikai vagy kémiai munkavégzésre bírjunk molekulákat, először valamilyen energiaközléssel el kell mozdítanunk őket a termodinamikailag stabil állapotukból. A legkézenfekvőbb energiaforrás, a fény fotonjai által hordozott energia bizonyos molekulákban strukturális változást képes létrehozni, ami egy termodinamikailag magasabb energiájú, metastabil állapotot eredményezhet. Amennyiben ez a folyamat reverzibilis, úgy fotoizomerizálható molekulákról (fotokapcsolókról) beszélünk.<sup>[83-86]</sup> A fotokapcsolók iránti érdeklődés folyamatosan növekszik, ugyanis segítségükkel eddig irányíthatatlan rendszereket külső inger hatására irányíthatóvá tudunk tenni. Ilyen például a ki-, és bekapcsolható katalitikus aktivitás,<sup>[87-89]</sup> farmakológiai hatás,<sup>[90, 91]</sup> vagy a szupramolekuláris rendeződés.<sup>[92, 93]</sup> A fentebb említett, fény hatására bekövetkező strukturális változás lehet kettőskötés menti *E/Z* (*transz/cisz*) izomerizáció (pl. sztilbén, azobenzol; 9. ábra, *a*, *b*), vagy konjugált kettőskötésrendszer megváltozása, gyűrűzárás/felnyílás (pl. ditienil-etén, spiropirán, donor-akceptor Stenhouse-addukt; 9. ábra, *c*, *d*, *e*).

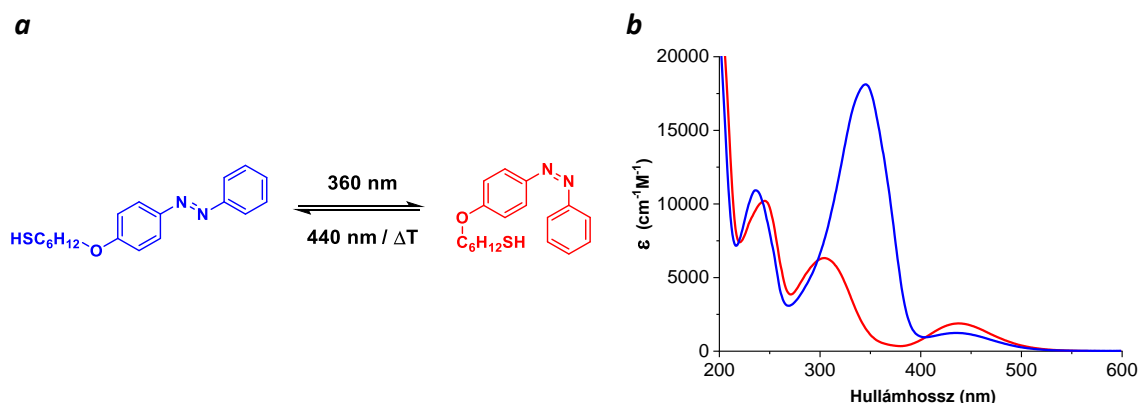


elektronküldő funkciós csoportot (-OR, -NR<sub>2</sub>) tartalmazó benzolszármazék azokapcsolásával (10. ábra, *a*), vagy akár egy nitrozoarén és egy anilinszármazék reakciójával (10. ábra, *b*).<sup>[95]</sup>



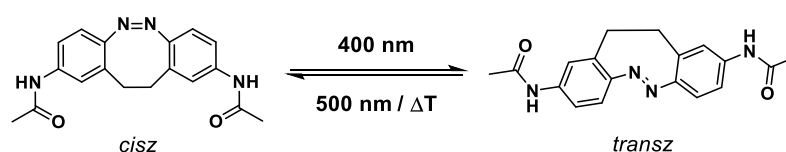
**10. ábra** Azobenzol származékok előállításának két, gyakran alkalmazott útja. EDG = elektron küldő csoport, pl. -OR, -NR<sub>2</sub>.

Spektrális tulajdonságaikat tekintve elmondható, hogy a  $\pi$ - $\pi^*$  átmenethez tartozó jellegzetesen nagy moláris abszorbanciájú elnyelési sáv a közeli UV-tartományba esik (*transz*-azobenzol:  $\lambda_{\pi-\pi^*} \approx 320$  nm), viszont a jelentősen gyengébb  $n$ - $\pi^*$  átmenethez tartozó sáv már a látható spektrális tartományhoz tartozik (*transz*-azobenzol:  $\lambda_{n-\pi^*} \approx 450$  nm). Mivel a *cisz*-azobenzol elnyelési maximuma is a látható tertományba esik ( $\lambda_{max,cisz} \approx 430$  nm), így az azobenzol UV fénnel szelektíven izomerizálható a *cisz* formába (11. ábra). A *cisz*-azobenzol nem csak fehér (kék) fénnel izomerizálható vissza a *transz* formába, hanem már szobahőmérsékleten lejátszódó termikus realxációval is visszakaphatjuk a *transz* izomert, habár ez utóbbi folyamat lassabb.<sup>[94]</sup>



**11. ábra** Egy azofenol származék (*a*) izomerizációja, és (*b*) a két izomer moláris abszorbancia spektruma.

Különböző szubsztituensek beépítésével ezek az elnyelési sávok eltolhatóak a nagyobb hullámhosszak (alacsonyabb energia) irányába, így lehetővé téve, hogy a fotokapcsoló látható fény hatására képes legyen oda-vissza izomerizálni, ami akár orvosbiológiai használatra is alkalmassá teszi az azobenzolokat.<sup>[96]</sup> Ilyen változást okoz például a 4-es helyzetben lévő alkoxi-, illetve dialkil-amin szubsztituens (pl. 4'-(*N,N*-dimetilamino)-azofenol:  $\lambda_{\pi-\pi^*} \approx 440 \text{ nm}$ ),<sup>[94]</sup> vagy a 2-2' pozíció etilén-híddal történő összekötése (12. ábra).<sup>[97]</sup>

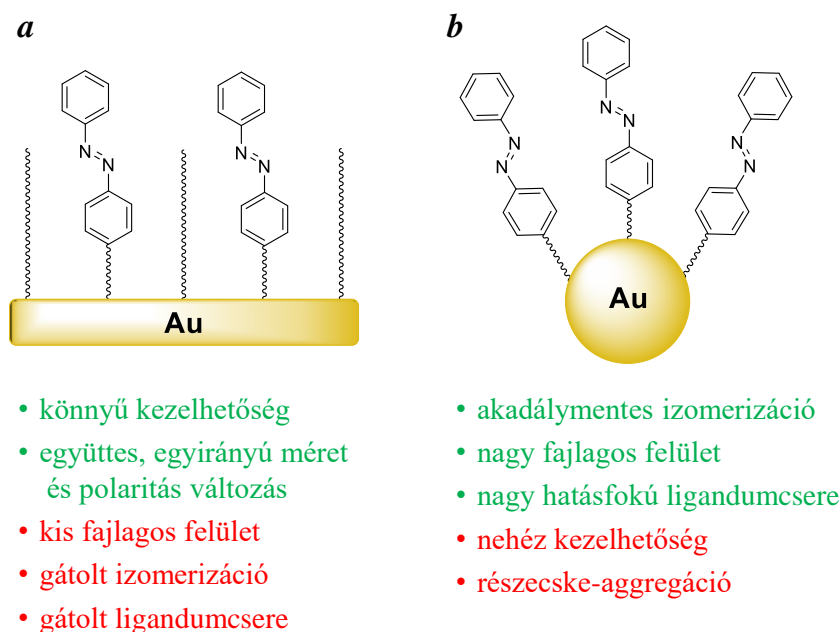


**12. ábra** Látható fénnnyel izomerizálható, 2-2' etilén hidat tartalmazó azobenzol származék. Érdekeség, hogy ebben az esetben a *cis* izomer a termodinamikailag stabilabb.<sup>[97]</sup>

#### 4.3.2. Fotoizomerizáció szilárd határfelületeken

Ahhoz, hogy megszabaduljunk a fotokapcsolók oldatfázisban jelentkező, rendezetlen Brown-mozgásától, és ezzel ne csak az egyes molekulák izomerizációs képességét tudjuk kihasználni, hanem az együttes, egyirányú mozgásukból adódó lehetőségeket, valamilyen határfelületen kell rögzítenünk a kapcsolóinkat.<sup>[98]</sup> Egyre növekvő számú publikáció jelenik meg felületen rögzített fotokapcsolókkal megvalósított nedvesedő képesség-kontrollról,<sup>[99–103]</sup> hatóanyag szállításról,<sup>[104–106]</sup> molekuláris gépezetek előállításáról,<sup>[107–112]</sup> valamint felületi mintázat befolyásolásáról.<sup>[113–115]</sup> Molekulák monomolekulás rétegbe rendezésére leggyakrabban arany felületet használnak, melyhez tiol, vagy amin funkció segítségével rögzíthetők molekulák.<sup>[116, 117]</sup> A fotokapcsolók közül az azobenzolnak a szabad izomerizációhoz legalább  $0,45 \text{ nm}^2$  alapterületű térrészre van szüksége,<sup>[118]</sup> ezért ahhoz, hogy sík felületen izomerizálni tudjuk a fotokapcsolóinkat, a megfelelő mértékben el kell távolítanunk őket egymástól. Ehhez vagy higítanunk szükséges a felületi molekularéteget valamilyen alkil-tiollal (13. ábra, a),<sup>[119–122]</sup> vagy nagy térkitöltésű csoportokat kell beépítenünk a fotokapcsolóba.<sup>[123–125]</sup> Előbbi megoldás problémája, hogy Au felületen kötött molekulák is elmozdulhatnak, így az azonos kémiai minőségű molekulák között ébredő vonzó kölcsönhatások (pl.  $\pi$ - $\pi$  interakció) szigetekbe rendezhetik őket. A szigeteken belül a fotokapcsolók izomerizációja továbbra is gátolt marad. További probléma az alkil-tiol távtartók felületre vitele esetén, hogy adott összetételű alkil-tiol/fotokapcsoló-tiol oldatból

rendszerint eltérő alkil-tiol/fotokapcsoló-tiol arányú molekularéteg rögzül a felületen, köszönhetően az eltérő felület-affinitásból eredő versengésnek, a molekula-molekula interakciók rendező erejének, valamint az ezekből következő ligandumcsere folyamatoknak.<sup>[124, 125]</sup> A másik lehetőség egy nagy térkitöltésű szubsztituens beépítése a fotokapcsoló molekulába, azonban ez jelentősen növeli a szükséges szintetikus lépések számát, és komplikáltságát.



**13. ábra** (a) Sík felületen, valamint (b) nanorészecskén kiépített fotoizomerizálható rendszerek sematikus ábrázolása, valamint ezek előnyei (zölddel) és hátrányai (pirossal).

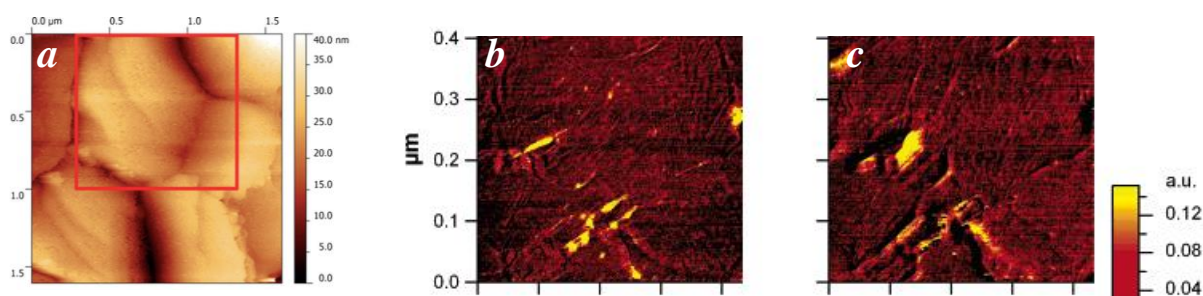
Mindezekkel ellentétben se „higító” ligandumra, se nagy térkitöltésű szubsztituensekre nincs szükségünk, ha Au nanorészecskéken rögzítjük fotokapcsolóinkat (13. ábra, b). Az apró átmérőjű, elegendően nagy felületi görbülettel rendelkező nanorészecskék már biztosítani tudják az azobenzol egység izomerizációjához szükséges szabad térrészt.<sup>[126]</sup> A nanorészecskék további előnyei közé tartozik, hogy a sík felületekhez képest nagyobb fajlagos felületüknek köszönhetően rajtuk több molekula rögzíthető, így ezek oldatfázisú spektrofotometriai jellemzése egyszerűbb, a felületen lejátszódó folyamatok (pl. izomerizáció, ligandumcsere) jobban követhetőek.<sup>[127–132]</sup> A nanorészecskék kezelése és tárolása viszont nehézkes, műveletek közben irreverzibilisen aggregálódhatnak, elveszítve ezzel funkciójukat. Mindebből az következik, hogy fotoizomerizálható szilárd határfelületek előállítása és jellemzése jelentős technikai és szintetikus kihívást jelent.

#### 4.3.3. Ligandumcsere szilárd határfelületeken

Határfelületen rögzített ligandum valamilyen más fizikai vagy kémiai tulajdonságú ligandumra történő részleges vagy teljes cseréjével megváltoztathatjuk a felület makroszkopikus tulajdonságait. Az ilyen, újrakonstruálható felületet akár több, különböző fizikai vagy kémiai feladat elvégzésére is felhasználhatjuk anélkül, hogy építőelemeiből újra és újra össze kellene állítanunk.

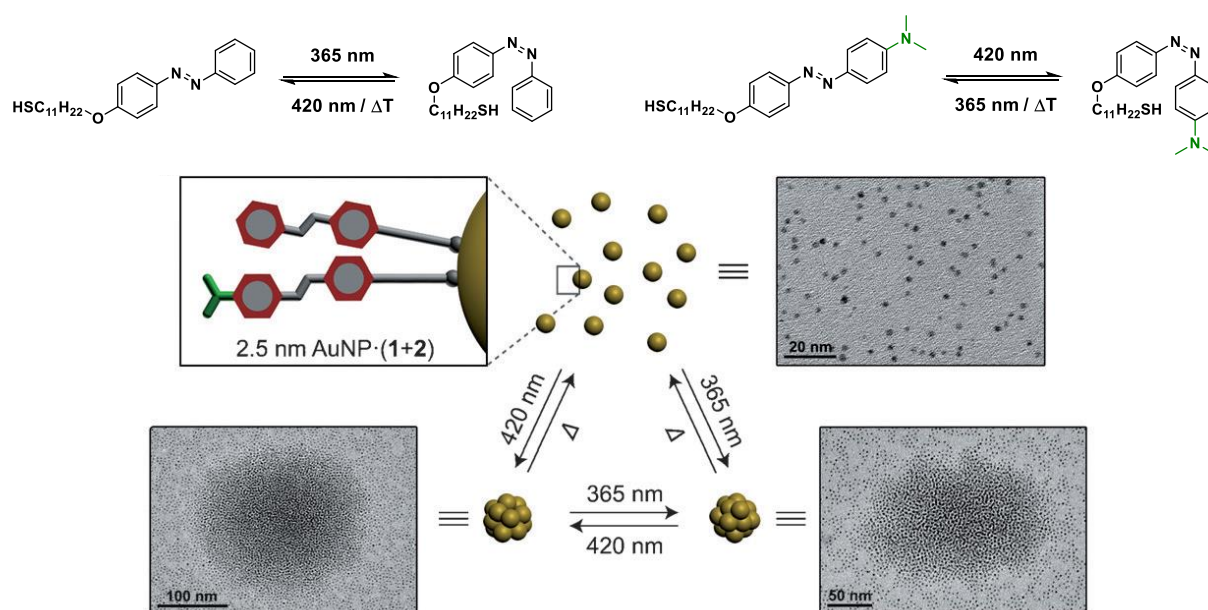
Az ilyen, újrakonstruálható felület létrehozása nem egyszerű feladat. Módosított kvarc felületen, diszulfid híddal rögzített molekulák cserélhetőségét valósították meg Yu és munkatársai.<sup>[131]</sup> Azonban, a felületre vitt fotoizomerizálható molekula mozgására alkalmas UV fény hatására következett be a diszulfid-híd hasítása is, tehát a felületen rögzített molekulák eltávolítása, így az új fizikai feladat elvégzésére képes rendszer nem működött.

Diszulfid híd kiépítése helyett felhasználhatjuk az Au – S között ébredő erős interakciót, mint ligandumrögzítő kölcsönhatást. Általánosságban elmondható, hogy Au felületen a ligandumcsere gyorsítható a felületen és az oldatban lévő ligandumok közötti koncentrációkülönbséggel, a hőmérséklet emelésével, továbbá, hogy a csere minden esetben a felületi egyenetlenségeken kezdődik, és lassulva tart a nagyobb rendezettségű, sík részek felé.<sup>[132–134]</sup> Ezt jól illusztrálja Picardi és munkatársainak munkája, melynek során tioalkán/tioalkil-azobenzol cserét vizsgáltak polikristályos Au felületen.<sup>[135]</sup> A ligandumcsere ebben az esetben is elsősorban a kristályok szélein játszódott le, az egyenetlenségektől távoli sík felszínen viszont meglehetősen gátolt volt a folyamat (14. ábra). Habár érdekes lett volna, de a keletkezett kevert ligandumréteg azobenzol egységeinek izomerizációs képességét nem vizsgálták.



**14. ábra** (a) Polikristályos Au felület STM mikroszkópos képe,<sup>[135]</sup> és (b, c) sík Au felület AFM képe.<sup>[133]</sup> Mindkét esetben láthatunk kristályszeleket, teraszokat, hibahelyeket, valamint nagy rendezettségű, sík felületeket, amelyeken eltérő sebességgel történik meg a ligandumcsere.

Au nanorészecskéken végrehajtott ligandumcsere gyorsabb, jobb hatásfokú, mint sík felületen, továbbá a felületre vitt fotoizomerizálható egység számára elegendő teret biztosít a nanorészecske felületi görbülete. Kétkomponensű molekuláreteget tartalmazó Au nanorészecskéket állítottak elő Klajn és munkatársai tiol terminális azobenzol ligandumok cseréjével, így kék-, valamint UV-fény hatására aggregáló, hő hatására deaggregáló „frusztrált” nanorészecskéket kaptak (15. ábra).<sup>[136]</sup> Azonban megfigyelésük szerint a ligandumcserét 31 % körül le kellett állítaniuk, különben a nanorészecskék precipitációja következett be az alkalmazott toluol/hexán 7/3 elegyből. További hátrányt jelentett, hogy a ligandumcsere előtt és után is több centrifugálás/mosás is szükséges volt, ami körülményessé tette a szintézist. Későbbi publikációjukban hidrofil ligandumokat rögzítettek azobenzol származékokat tartalmazó Au nanorészecskéken, így nem csak vizes közegben stabil nanorészecskéket kaptak, de megfigyelték, hogy hidroxil-csoportot tartalmazó „háttér” ligandumok akár 6000-szeresére is gyorsíthatják a felületi azobenzolok termikus *cisz* → *transz* izomerizációját.<sup>[137]</sup>



**15. ábra** Két, eltérő hullámhosszon izomerizáló fotokapcsolót tartalmazó „frusztrált” Au nanorészecskék. Fénybesugárzás hatására aggregálódnak, termikusan (az azobenzol származék *cisz* → *transz* relaxációja során) deaggregálódnak.<sup>[136]</sup>

## 5. Célkitűzések

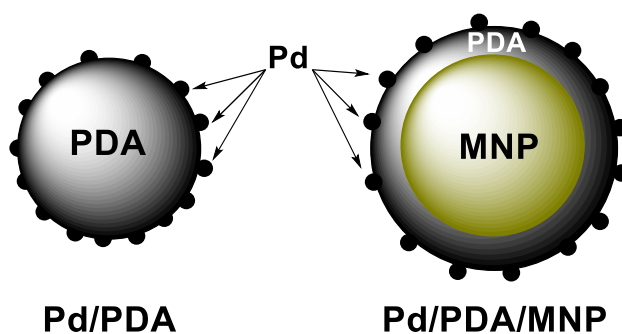
Ismerve a szakirodalomban megmutatkozó Pd részecskeméret – katalitikus aktivitás összefüggést, mindenekelőtt célunk volt létrehozni a lehető legkisebb átmérőjű Pd nanorészecskéket PDA felületen, kihasználva a PDA redukáló képességét. Az így nyert Pd/PDA kompozit katalitikus aktivitását vizsgálni kívántuk katalitikus transzfer hidrogénezési és C-C kapcsolási reakciókban. Mivel egy új típusú heterogén katalizátor jellemzésénél az egyik legfontosabb kérdéskör az újrahasznosíthatóság, ezért kihasználva a PDA univerzális adhezivitását, a katalizátor kezelhetőségét segítő magnetit részecskén kiépített Pd/PDA rendszer aktivitását és újrahasznosíthatóságát is felderíteni terveztük.

További célul tűztük ki egy könnyen előállítható, PDA alapú, fotoizomerizálható határfelület létrehozását. Felhasználva a Pd/PDA jellemzése során megszerzett morfológiai és stabilitási ismereteket, PDA-n rögzített Au nanorészecskékre kívántunk felvinni azobenzol származékokat, és vizsgálni az így nyert PDA-Au-molekula kompozit felületek fotoizomerizáció során bekövetkező fizikai tulajdonságainak változását. Emellett, a felületen elhelyezkedő ligandum molekulák cserélhetőségét kívántuk felderíteni.

## 6. Eredmények és kiértékelésük

### 6.1. Katalízis Pd/PDA rendszerekkel <sup>[138, 139]</sup>

Egy Pd tartalmú heterogén katalizátor tulajdonságait nagymértékben meghatározza a hordozó kémiai minősége, és a fém nanorészecske hordozóra való felvitelének módja. Ezek a körülmények befolyásolhatják a keletkező kompozit stabilitását, katalitikus aktivitását, újrahasznosíthatóságát. Ezeket szem előtt tartva igyekeztünk létrehozni Pd nanorészecskéket tartalmazó PDA hordozós katalizátort (Pd/PDA), valamint ennek magnetit részecskén (MNP – Magnetite NanoParticle) rögzített analógját (Pd/PDA/MNP), (16. ábra) és felderíteni alkalmazhatóságukat, valamint újrahasznosíthatóságukat különböző katalitikus átalakításokban.

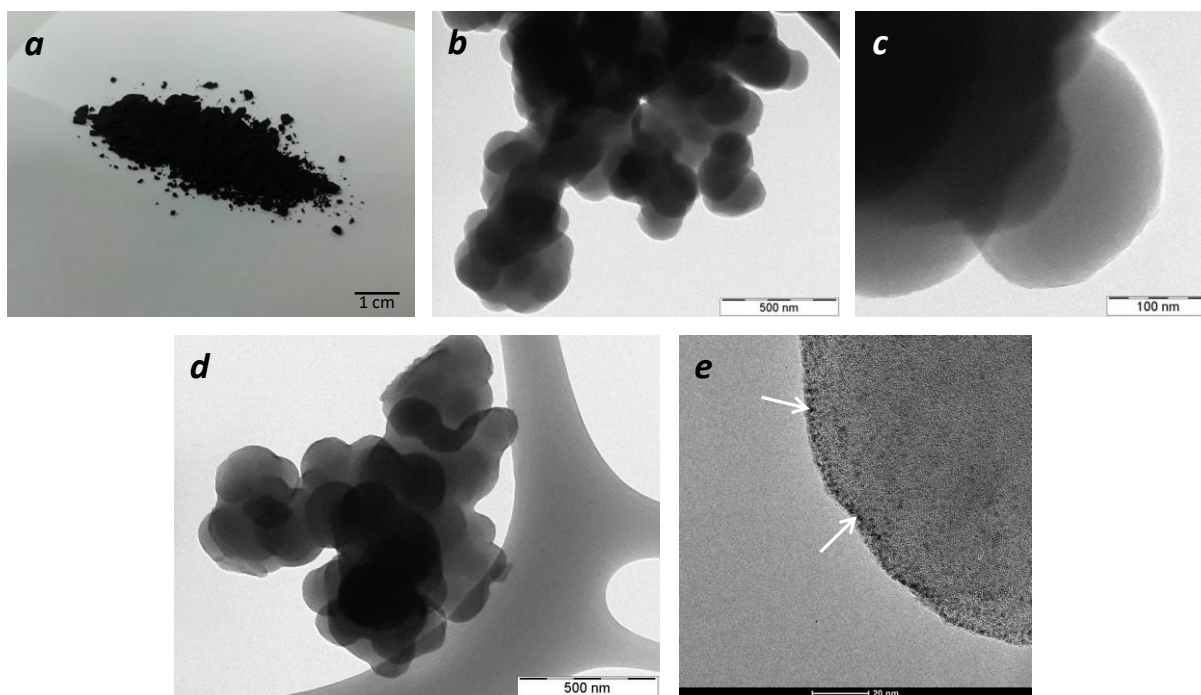


16. ábra Az előállítani kívánt katalizátorok sematikus ábrázolása.

#### 6.1.1. Pd nanorészecskék létrehozása PDA felületen

A *Katalízis fém/PDA rendszerekkel* fejezetben ismertetett, Suzuki reakciót leíró irodalmakban megmutatkozó Pd részecskeméret – aktivitás összefüggés alapján először olyan eljárást kerestünk, amellyel a lehető legkisebb átmérőjű Pd nanorészecskék hozhatóak létre PDA felületen. Ehhez PDA részecskéket állítottunk elő dopamin-hidrokloridból. Oldószerként vizet használva, Tris bázis jelenlétében, aerob körülmények között 30 óra alatt 150 – 250 nm átmérőjű PDA gömböket tartalmazó aggregátumok keletkeztek. (17. ábra, a, b, c)

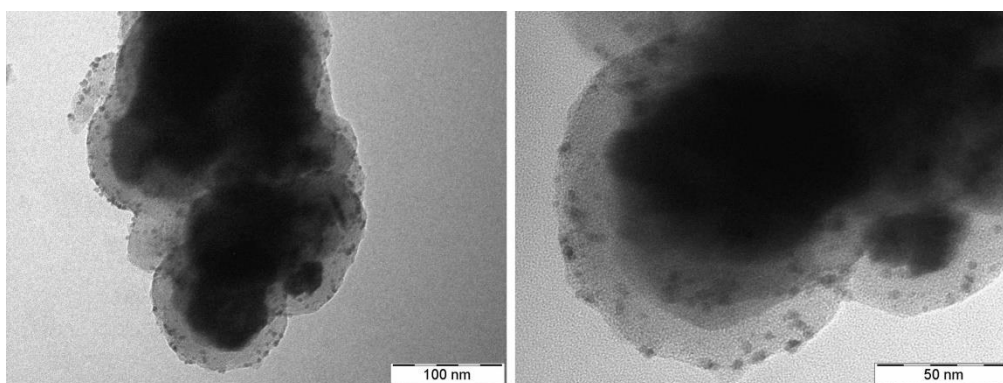




**17. ábra** (a) PDA por makroszkopikus képe; (b, c) PDA TEM képe különböző nagyítás mellett; (d, e) Pd/PDA TEM képe. A nyíllal jelzett apró, sűrűn elhelyezkedő fekete foltok a pár nm-es Pd nanorészecskék.

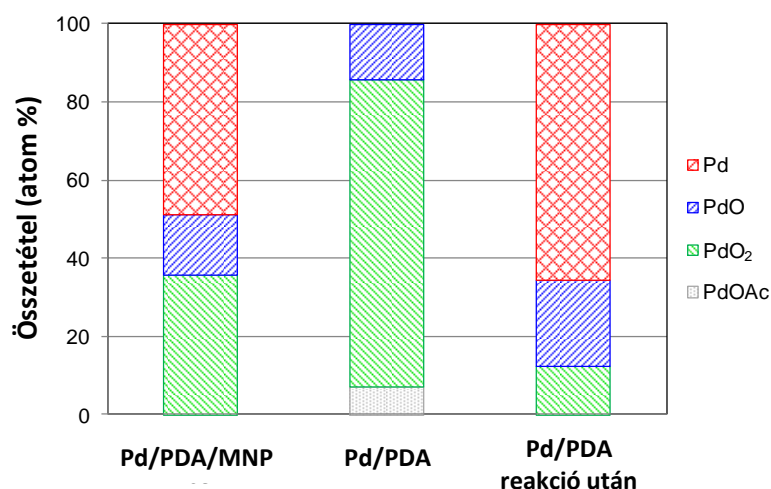
Pd(0) prekursorak  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -ot választottunk, melynek különböző oldószerekből készült oldataiban szuszpendáltuk az előállított PDA részecskéket, majd szobahőmérsékleten kevertettük a reakcióelegyeket 16 órán át. Mivel hexánban és toluolban nem, vagy csak elhanyagolható mértékben oldódott a  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , ezért a vizsgálatainkat leszűkítettük a polárisabb karakterű oldószerekre. TEM és ICP vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy acetón és *i*-propanol esetén a hordozón keletkezett Pd nanorészecskék átlagos átmérője 8 – 15 nm körül alakult, acetonitrilt használva kisebb, 4 – 5 nm-es részecskék megjelenését tapasztaltuk, azonban alacsonyabb koncentrációban (<1 m/m%). Metanolt használva oldószerként, nagy diszperzitású, 1 – 3 nm átmérőjű Pd nanorészecskék megjelenését tapasztaltuk a polimer felületén 3,03 m/m% koncentrációban. A 17. ábra, e részén látható apró átmérőjű nanorészecskék jelenléte nem gyakori jelenség a fémkatalízissal foglalkozó szakirodalomban, csupán kis mennyiségű publikáció található, amiben hasonló mérettartományú Pd részecskék aktivitását jellemzik.<sup>[140, 141]</sup> Az eredmények tükrében további optimalizálást nem végeztünk, katalitikus reakcióink során a metanolos rendszerben előállított 1 – 3 nm-es Pd nanorészecskéket tartalmazó Pd/PDA katalizátort használtuk fel. A különböző átmérőjű Pd nanorészecskék katalitikus aktivitásában megfigyelt különbségekről a Suzuki reakcióval foglalkozó alfejezetben teszünk említést.

A katalizátor újrahasznosíthatóságát megkönnyítendő, előállítottunk PDA-val bevont magnetit magon rögzített Pd nanorészecskéket tartalmazó katalizátort (Pd/PDA/MNP) is (18. ábra). Ebben az esetben  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanorészecskék vizes szuszpenziójában végeztük a dopamin polimerizációját, ami 20 – 30 nm-es PDA réteggel borította be a magnetit magokat. Az így nyert polimer réteg redox aktív maradt, viszont az előbbieken megfigyelt 1 – 3 nm-es Pd nanorészecskék helyett 5 – 8 nm-es részecskék keletkeztek a PDA réteg felületén. Ennek oka, sejteink szerint, a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -on másképp rendeződő polimer szálak csökkent Pd részecske koordináló/stabilizáló képessége lehet.



**18. ábra** A Pd/PDA/MNP katalizátor TEM képe. Az elektronsugár számára átlátszatlan magnetit magot  $\approx 20 - 30$  nm vastagságú PDA réteg veszi körül, amelyen 5 – 8 nm-es Pd nanorészecskék láthatóak.

XPS vizsgálatok alapján jelentős különbség nem figyelhető meg a PDA, Pd/PDA, és a Pd/PDA/MNP katalizátorokon a polimerre jellemző elemek összetételében, ami megegyezik a szakirodalomban leírt megfigyelésekkel is.<sup>[143, 144]</sup> Fontos eredmény, hogy a maximálisan 10 – 20 nm mélységig detektáló XPS alapján a Pd mennyisége 25 – 30 m/m%-nak látszott az az előállítás során 5 m/m%-ban hozzáadott Pd-mennyiséghez képest, ami azt jelenti, hogy a Pd nagyjából a felületen helyezkedett el. A Pd/PDA/MNP katalizátor XP spektrumán nem található Fe-hoz tartozó jel, ami arra utal, hogy a magnetit részecskék legalább 15 nm vastag PDA réteggel borítottak. Érdekes megfigyelést tettünk a Pd nanorészecskék oxidációs állapotának vizsgálatakor. Pd/PDA esetén a Pd nagyrésze ( $\approx 80\%$ )  $\text{PdO}_2$ , kisebb hányada ( $\approx 10\%$ ) PdO-hoz rendelhető eltolódással jelent meg az XP spektrumon, míg a Pd/PDA/MNP Pd tartalma közel fele Pd(0), másik fele valamilyen oxidáltsági fokú (+2, +4) Pd-oxid formájában jelent meg (19. ábra). Ezt a jelenséget szintén a Pd méretéhez lehet kötni.<sup>[145, 146]</sup> Apró, 1 nm körüli Pd nanorészecskék levegő jelenlétében hajlamosabbak oxidációra, ellentétben a nagyobb, 2 – 4 nm körüli, és az afeletti átmérővel rendelkezőkkel.

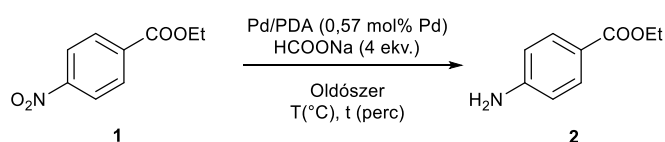


**19. ábra** A katalizátorok felületén talált Pd minőségének megoszlása atom%-ban kifejezve reakció előtti, valamint Pd/PDA Pd összetétele transzfer hidrogénezés utáni XPS mérések alapján.

#### 6.1.2. Katalitikus transzfer hidrogénezés

A nitroaril vegyületek nitrocsoportjának redukciója a legelterjedtebb tesztreakciók közé tartozik egy új típusú heterogén, átmenetifém katalizátor jellemzésében. Amint azt az irodalmi előzmények tárgyalásánál bemutattuk, a különböző Pd/PDA/hordozó rendszerek katalitikus aktivitásai között a nitroredukcióban jelentős eltérés nem található, azonban vizsgálatuk szélesebb szubsztrátkörön egy esetben sem történt meg. Ezért, modellvegyületként 4-nitro-etilbenzoátot (**1**) választva, először optimalizáltuk az általunk előállított Pd/PDA által katalizált nitroredukciót, majd kiterjesztettük vizsgálatainkat különböző funkcióscsoportot tartalmazó vegyületekre. Modellvegyületünk redukciója során keletkező 4-amino-etilbenzoát (**2**), más néven benzokain, egy lokális érzéstelenítő, amit napjainkban is használnak különböző füll-orr-gégészeti, fogászati beavatkozásoknál, valamint gyógyszerhatóanyagként (pl. Dorithricin).

# 1. Táblázat Pd/PDA által katalizált transzfer hidrogénezés optimalizálása. <sup>a</sup>



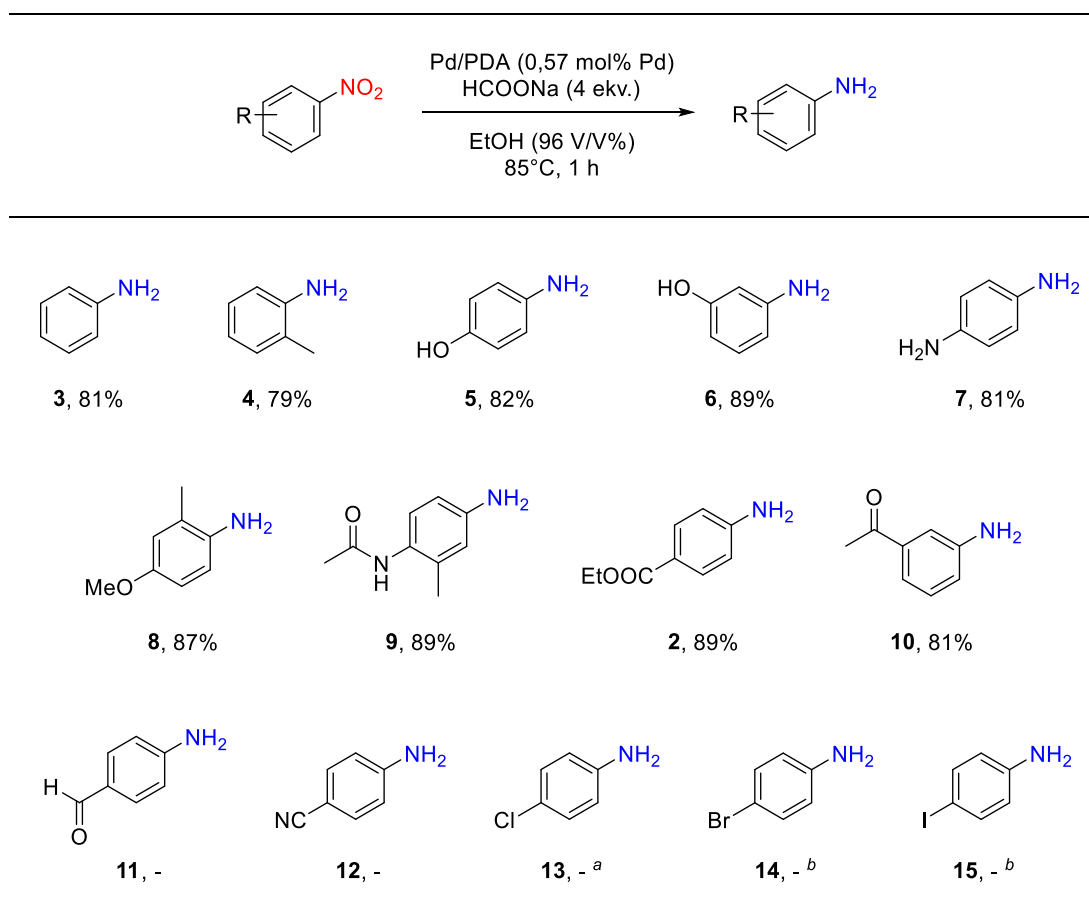
Sor	Oldószer	T (°C)	t (perc)	Konverzió (%) <sup>b</sup>
1	EtOH (96 V/V%)	85	60	>99
2 <sup>c</sup>	EtOH	85	60	30
3	H <sub>2</sub> O	85	60	0
4	MeOH	85	60	23 <sup>d</sup>
5	MeCN	85	60	0
6	toluol	85	60	0
7	<i>i</i> PrOH	85	60	1
8	DMF	85	60	10
9 <sup>e</sup>	DMF	85	60	24
10	EtOH (96 V/V%)	50	90	8
11	EtOH (96 V/V%)	70	90	73
12	EtOH (96 V/V%)	100	30	>99
13 <sup>f</sup>	EtOH (96 V/V%)	85	60	63
14 <sup>g</sup>	EtOH (96 V/V%)	85	60	>99
15 <sup>h</sup>	EtOH (96 V/V%)	85	60	40
16 <sup>i</sup>	EtOH (96 V/V%)	85	60	>99

<sup>a</sup> Általános reakciókörülmények: Pd/PDA (10 mg, 0,57 mol% Pd), 4-nitro-etilbenzoát (98 mg, 0,5 mmol), HCOONa (136 mg, 2,0 mmol), oldószer (2 ml). <sup>b</sup> A nitrovegyület konverziója; GC-MS-el meghatározva. <sup>c</sup> Abszolútizált oldószerrel használva. <sup>d</sup> 4-amino-metilbenzoát keletkezett 75 % szelektivitással. <sup>e</sup> 4 V/V% vizet hozzáadva. <sup>f</sup> 2 ekv. HCOONa-t használva. <sup>g</sup> 6 ekv. HCOONa-t használva. <sup>h</sup> 1 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>-t használva katalizátorként. <sup>i</sup> 1 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> + 10 mg PDA-t használva katalizátorként.

Teljes konverziót 85°C-on, 60 perc után, 96 V/V%-os EtOH oldószerrel használva tapasztaltunk (1. táblázat, 1. sor). Amennyiben vízmentes EtOH-t alkalmaztunk, a konverzió 30 %-ra csökkent (1. táblázat, 2. sor), valószínűleg a HCOONa kisebb oldhatósága miatt. Vízet használva oldószerként, azonban egyáltalán nem tapasztaltunk átalakulást (1. táblázat, 3. sor). Alacsony konverzió (23 %) mellett 75 % szelektivitással az átésztereződött termék megjelenését figyeltük meg MeOH-ban (1. táblázat, 4. sor). Semmilyen átalakulás nem történt, vagy csak nyomnyi termék jelent meg MeCN-ben, toluolban, és *i*PrOH-ban (1. táblázat, 5-7. sor), amit szintén a HCOONa oldhatóságának tulajdonítunk. DMF esetén enyhe konverziónövekedést tapasztaltunk 10 %-ról 24 %-ra, amennyiben 4 V/V% vizet adtunk a reakcióelegyhez (1. táblázat, 8, 9. sor). Ezen eredmények tükrében 96 V/V%-os EtOH-t választottunk oldószernek a további vizsgálatainkhoz. A reakció hőmérsékletét 50, illetve 70°C-ra csökkentve, meg kellett növelnünk a reakcióidőt 90 percre, azonban így is a

konverzió 8, valamint 73 %-ra csökkenését tapasztaltuk (1. táblázat, 10, 11. sor). Ezzel szemben 100°C-on már 30 perc alatt végbement a redukció (1. táblázat, 12. sor). A redukálószerből 2 ekvivalenst használva a reakció 63 % környékén megállt, 6 ekvivalens használata viszont nem befolyásolta a reakció végbemenetelét a 4 ekvivalens alkalmazásához képest (1. táblázat, 13, 14. sor). Összehasonlításképpen Pd/PDA helyett Pd(OAc)<sub>2</sub>-ot használva katalizátorként az optimalizált körülmények között csupán 40 % konverziót értünk el, azonban PDA-t adva a reakcióelegyhez ugyanúgy **1** teljes átalakulását értük el, mint Pd/PDA jelenlétében (1. táblázat, 14, 15. sor). Ennek magyarázata az lehet, hogy az adott körülmények közt a PDA redukálja a Pd(II)-t, *in situ* Pd/PDA-t képezve, ami jobb katalizátora a transzfer hidrogénezésnek, mint önmagában a Pd(OAc)<sub>2</sub>, vagy a belőle keletkező Pd(0) valamilyen diszpergált formája. Érdeemes megemlíteni, hogy egyik vizsgált körülmény sem vezetett az észter funkció redukciójához, továbbá a katalizátor, vagy a redukálószer hiányában nem tapasztaltunk reakciót.

A fenti eredmények alapján, az 1. táblázat 1. sorában ismertetett körülményeket használva folytattuk munkánkat, amelynek során különböző funkciós csoportokat tartalmazó aromás nitrovegyületek átalakulásait vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy elektronküldő, valamint elektronszívó szubsztituensek nem voltak hatással a reaktivásra, közel teljes konverzió mellett magas kitermelést eredményeztek (20. ábra, **2 – 10**). Amid és észter funkció redukcióját nem tapasztaltuk (20. ábra, **2, 9**). 4-Nitro-benzaldehid esetén nem történt átalakulás (20. ábra, **11**), aminek magyarázata lehet, hogy az adott körülmények között az aldehid imint képez a PDA szabad aminjaival<sup>[19]</sup>, így sztérikusan gátolja további reaktáns kötődését a Pd nanorészecskékhez. Hasonlóan katalizátorméregnek bizonyult a nitrilcsoport jelenléte is (20. ábra, **12**). Ennek igazolásához nitrobenzol és 4-nitro-benzonitril 1:1 arányú elegyét az optimalizált körülmények között reakcióba víve, a nitrobenzol anilinné történő redukcióját 1 óra eltelte után sem tapasztaltuk, pedig azonos körülmények között, 4-nitro-benzonitril hiányában teljes konverziót figyeltünk meg.

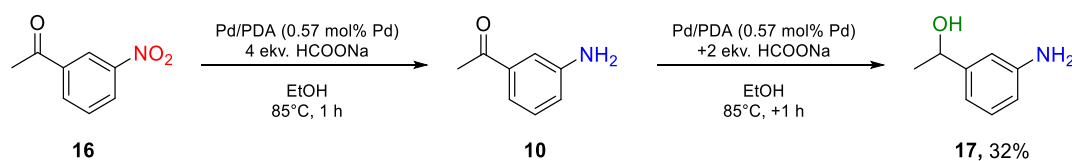


**20. ábra** Nitroaril vegyületek Pd/PDA által katalizált transzfer hidrogénezése. Általános reakciókörülmények: Pd/PDA (10 mg, 0,57 mol% Pd), reaktáns (0,5 mmol), HCOONa (136 mg, 2,0 mmol), 96 V/V% EtOH (2 ml), 85°C, 60 perc. A feltüntetett értékek izolált hozamok. <sup>a</sup> 32 % nitrobenzol keletkezett. <sup>b</sup> < 5 % nitrobenzol keletkezett.

*Para*-halo-nitrobenzolok közül a 4-klór-nitrobenzol esetén 32 %-ban nitrobenzol melléktermék megjelenését tapasztaltuk. Br, és I-szubsztituált nitrobenzolok redukciója nem történt meg, viszont nyomokban itt is dehalogénezett melléktermékek megjelenését detektáltuk (20. ábra, **13** – **15**). Ennek oka az lehet, hogy a Pd(0) aril-bromidokra és jodidokra történő oxidatív addíciója olyan gyors és nagymértékű a nitroredukcióhoz képest (lásd a *Suzuki reakció* alfejezetben), hogy a hidrogénforrás HCOONa már nem fér hozzá a Pd nanorészecskékhez, a reakció megáll. Ezt az elképzelést támasztja alá Dehury és munkatársainak megfigyelése tandem Suzuki/transzfer hidrogénezés reakciók esetén, ugyanis a redukciót találták sebességmeghatározó (tehát lassabb) lépésnek a kompetitív Suzuki reakcióval szemben.<sup>[142]</sup>

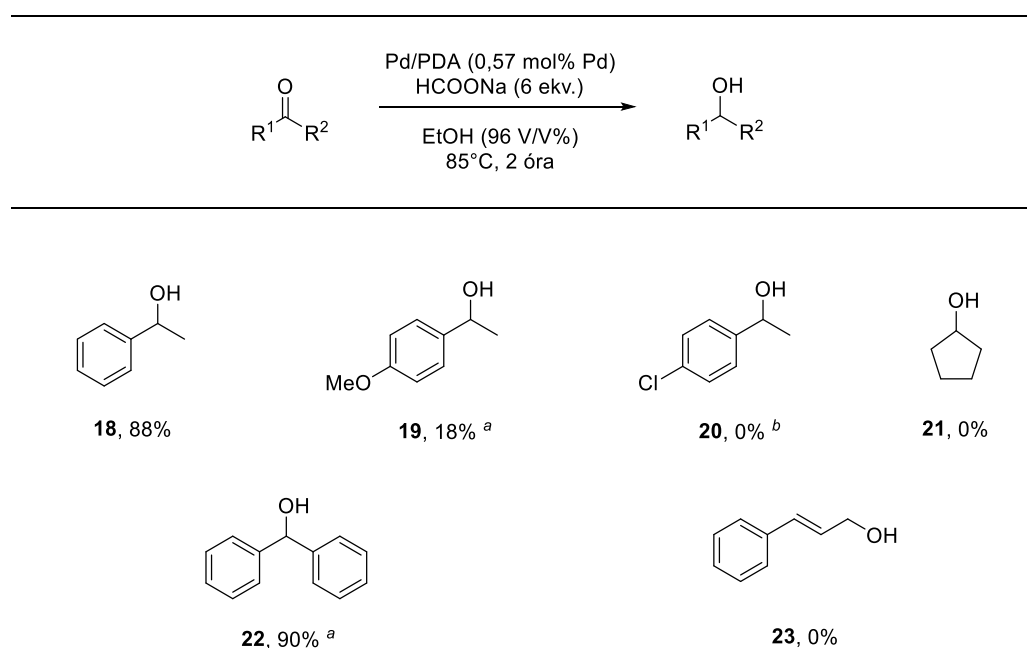
Fontos megemlítenünk, hogy 3-nitro-acetofenon (21. ábra, **16**) redukciója során nyomnyi mennyiségben 3-amino-feniletanol (21. ábra, **17**) megjelenését figyeltük meg.

Amennyiben megnöveltük a HCOONa mennyiségét 6 ekvivalensre, a teljesen redukált 3-amino-feniletanol 32 %-ban izolálható volt 2 óra reakcióidő után (21. ábra).



**21. ábra** 3-nitro-acetofenon karbonil funkciójának redukciója a redukálószer mennyiségének és a reakcióidő növelésének hatására.

E megfigyelés alapján megvizsgáltuk további karbonil funkciót tartalmazó vegyületek viselkedését transzfer hidrogénezésben, 6 ekvivalens HCOONa jelenlétében, a megnövelt, 2 óra reakcióidővel.

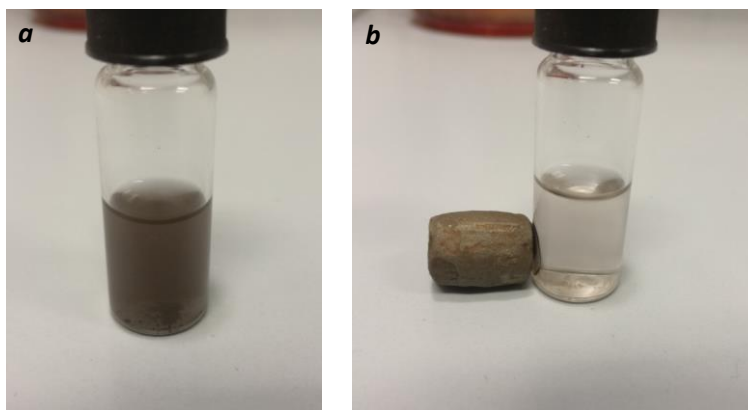


**22. ábra** Karbonil-vegyületek Pd/PDA által katalizált transzfer hidrogénezése. Általános reakciókörülmények: Pd/PDA (10 mg, 0,57 mol% Pd), reaktáns (0,5 mmol), HCOONa (204 mg, 3,0 mmol), 96 V/V% EtOH (2 ml), 85°C, 2 h. A feltüntetett értékek izolált hozamok. <sup>a</sup> Reakcióidő: 5 h, a termékarány <sup>1</sup>H NMR spektroszkópiával lett meghatározva. <sup>b</sup> Acetofenon keletkezett 85 % hozammal.

Az acetofenon reaktívabbnak bizonyult a többi karbonil vegyülethez képest (22. ábra, 18). Öt óra reakcióidő szükségeltetett a benzofenon redukációjához, azonban a 4-metoxi-acetofenon konverziója ez idő után is alacsony maradt (22. ábra, 22, és 19). 4-klór-

acetofenonnál csak a deklórozódást figyeltük meg, míg a ciklopentanon nem alakult át a reakció körülményei között (22. ábra, **20**, és **21**). Fahéjaldehid esetén az átalakulás hiányát a katalizátorral történő imin képződésen keresztüli lemergeződéssel magyarázhatjuk (22. ábra, **23**), úgy mint a 4-nitrobenzaldehid reakciójában.

Egy heterogén katalizátor leghasznosabb tulajdonsága az újrahasznosíthatóság. Mivel a Pd/PDA egy finom szemcséjű por, ez nehézkessé teszi elválasztását a reakcióelegytől. Kihasználva a PDA univerzális adhezivitását, a szakirodalomban egyre szélesebb körben alkalmazott  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  részecskéket borítottunk be PDA-val, amire Pd-ot redukáltunk. Az így létrehozott katalizátor külső mágneses térrel összegyűjthetővé vált, elválasztva ezzel a termékelegytől, megkönnyítve annak további tisztítását (23. ábra).

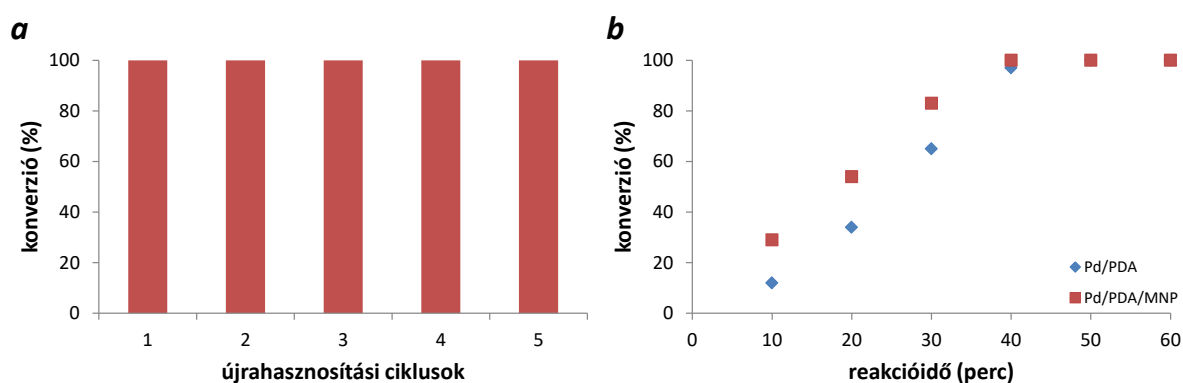


**23. ábra** (a) Pd/PDA/MNP etanolos szuszpenziója, (b) külső mágneses tér hatására a katalizátor a fiola falához tapad.

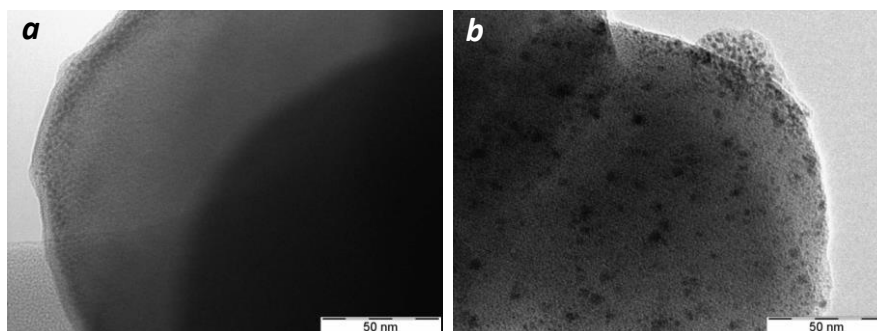
ICP-MS analízis alapján a Pd/PDA/MNP katalizátor Pd tartalma 1,86 m/m%-nak adódott, illetve TEM mérések alapján a Pd/PDA-nál nagyobb, 5 – 8 nm átmérőjű Pd nanorészecskék keletkeztek rajta. Ennek ellenére, a transzfer hidrogénezésben mutatott katalitikus aktivitása közel megegyezett a Pd/PDA katalizátoréval, így 5 újrahasznosítási ciklusban is **1** teljes konverzióját figyeltük meg (24. ábra, *a*). Az öt reakcióban használt katalizátor ICP-MS és TEM analíziséből kiderült, hogy a katalizátor Pd tartalma csupán 1,55 m/m%-ra csökkent, míg a nanorészecskék morfológiája jelentősen nem változott. Ezzel ellentétben, egyszeri használat után TEM-el vizsgálva a Pd/PDA katalizátort, a kezdeti 1 – 3 nm-es Pd nanorészecskék enyhe aggregációját figyeltük meg (25. ábra). XPS alapján megállapítottuk, hogy a használt Pd/PDA felületén jelentősen megnőtt, kb. 65 %-ra, a Pd(0) mennyisége a kezdeti  $\text{PdO}_2$  dús katalizátorfelülethez képest (19. ábra).



Mindezek tükrében kíváncsiak lettünk a két katalizátor aktivitásában megmutatkozó különbségekre, ezért az optimalizált körülmények között mindkét katalizátor esetén 10 percenkénti mintavétellel folyamatosan követtük **1** redukcióját, megegyező Pd koncentráció mellett (0,57 mol%). A 24. ábra *b* részén látható, hogy a Pd/PDA/MNP kezdetben magasabb konverziót biztosít, aminek okaként azt sejtjük, hogy a Pd/PDA felületén lévő Pd-oxidoknak először redukálódniuk kell Pd(0) formává, hogy elindulhasson **1** redukciója. Miután ez megtörtént, mindkét katalizátorral 40 – 45 perc alatt közel teljes konverzió érhető el.



**24. ábra** (a) Pd/PDA/MNP újrahasznosítása **1** transzfer hidrogénezésében, (b) **1** konverziójának változása a reakcióidő függvényében Pd/PDA és Pd/PDA/MNP katalizátor használata esetén.



**25. ábra** Pd/PDA TEM képe (a) használat előtt, és (b) transzfer hidrogénezés után. A reakció során a Pd nanorészecskék enyhe aggregációja következett be.

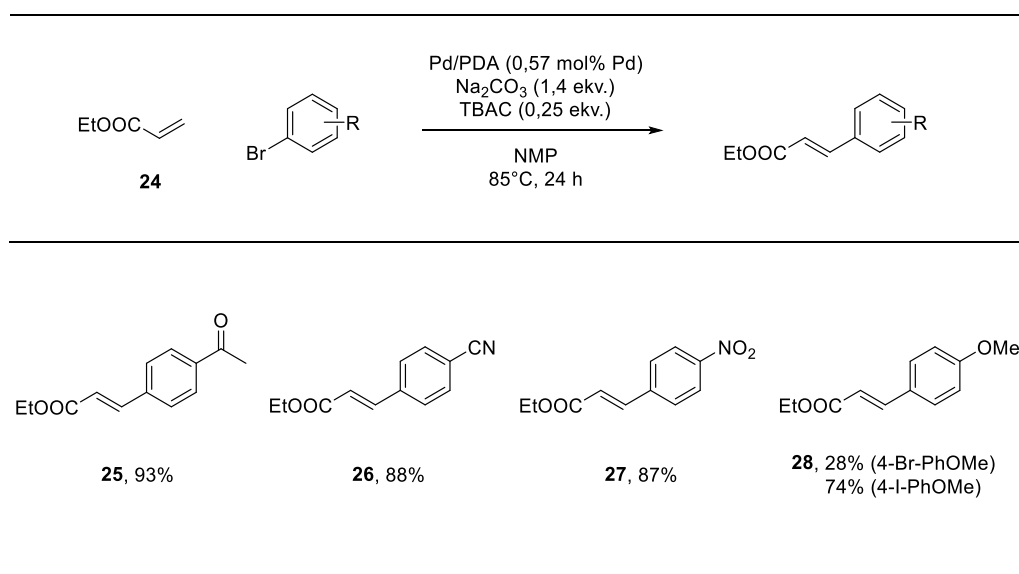
A transzfer hidrogénezés heterogén jellegének alátámasztásaként 15 perc reakcióidő után forrón szűrtük a reakcióelegyet, eltávolítva ezzel a katalizátort, majd 85°C-on további 45 percig kevertettük. **1** konverziója a szűrés előtti 22 %-ról elhanyagolható mértékben, 24 %-ra emelkedett a 60. percre. Ez a megfigyelés, és az újrahasznosítás során megfigyelt alacsony fokú fémvesztés alapján úgy véljük, hogy egyrészt a redukció a hordozón rögzített Pd

nanorészecskék felületén játszódik le, másrészt az adott körülmények között igen jelentős stabilitást biztosít a PDA hordozó a Pd nanorészecskék számára.

Egy milligrammos méretekben jól működő reakciót méretnövelhetősége alkalmassá tehet akár mindennapi laboratóriumi vagy ipari szintézisek során történő felhasználásra is. Ezért megkíséreltük 1 g tömegű **1** redukcióját az optimalizált körülmények között. Habár 3 óra kellett a teljes konverzióhoz, 744 mg (88 % kitermelés) benzokaint sikerült izolálnunk a termékelegy feldolgozása után.

### 6.1.3. Heck reakció

A katalitikus C-C kapcsolási reakciók egyik legösszetettebb, és ezért széleskörűen vizsgált átalakítása a Heck reakció, így mi is kíváncsiak voltunk a Pd/PDA katalizátorunk Heck reakcióban való alkalmazhatóságára. Előzetes tapasztalataink alapján<sup>[147]</sup> bázisként Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ot választva, tetrabutil-ammónium-klorid (TBAC) jelenlétében, N-metil-2-pirrolidon (NMP) oldószerben, 85°C-on vizsgáltuk különböző aril-halogenidek reakcióját etil-akriláttal (26. ábra, **24**). Várakozásainknak megfelelően magas hozamokat értünk el *para* helyzetben elektronszívó csoportokat tartalmazó aril-bromidokkal (26. ábra, **25** – **27**), míg *para* helyzetben elektronszívó csoporttal rendelkező aril-halogenideknél alacsonyabb termelést tapasztaltunk (26. ábra, **28**). Bróm helyett, kapcsolási reakciókban reaktívabb, jó szubsztituenst használva távozó csoportként, a 4-jód-anizol esetében jelentősen nagyobb, 28 % helyett 74 % kitermelést értünk el, a 4-bróm-anizolhoz képest.



**26. ábra** Etil-akrilát és aril-halogenidek Pd/PDA által katalizált Heck reakciója. Általános reakciókörülmények: Pd/PDA (10 mg, 0,57 mol% Pd), aril-halogenid (0,5 mmol), etil-akrilát (65 µl,

0,6 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (74 mg, 0,7 mmol), TBAC (35 mg, 0,125 mmol), NMP (2 ml), 85°C, 24 h. A feltüntetett értékek izolált hozamok.

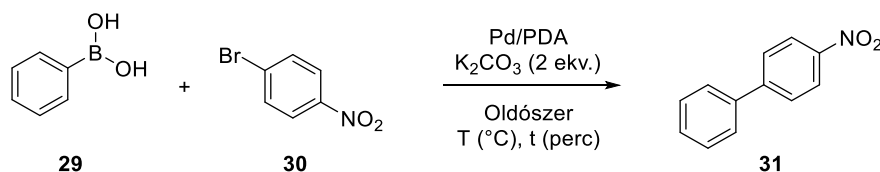
Megegyezően a katalitikus transzfer hidrogénezésnél tapasztaltakkal, Heck reakcióban sem tapasztaltunk aktivitásbeli különbséget Pd/PDA/MNP katalizátor használatakor 4-bróm-acetofenon esetén. Azonban, az újrahasznosított katalizátorral ugyanolyan körülmények között végrehajtott reakció során nem tapasztaltuk termék megjelenését. Ezt a Pd hordozóról történő leoldódásának tulajdonítottuk, amit ICP-MS mérés is alátámasztott. A kezdeti 3,53 m/m% Pd tartalom egy reakció után 0,50 m/m%-ra csökkent. Tovább erősítette sejtésünket a reakcióelegy 2 óra reakcióidő utáni forrón szűrése, ami további 22 óra után, szilárd katalizátor jelenléte nélkül, jelentős konverziönövekedést mutatott, a 2 óránál mért 27 %-ról 85 %-ra.

Ezzel szemben a Pd/PDA katalizátor aktivitásának köszönhetően eredményes méretnövelést hajtottunk végre 1 g 4-bróm-acetofenon etil-akriláttal való kapcsolási reakciójában. 24 óra elteltével 81 % izolált hozamot értünk el.

#### **6.1.4. Suzuki reakció**

A gyógyszeripartól a szerves elektronikáig széles körben kiemelt fontosságú bifenilek szintézisére a legelterjedtebb eljárás kétséget kizáróan a Pd-katalizált Suzuki reakció. Így Pd/PDA katalizátorunk aktivitását Suzuki reakcióban is megvizsgáltuk. Modellreakcióként fenilboronsav (**29**) 1-bróm-4-nitrobenzollal (**30**) történő kapcsolását választva, először optimális reakciókörülményeket kerestünk (2. táblázat). Alkohol típusú oldószerekben (EtOH, MeOH, *i*PrOH) gyorsan, 10 percen belül, magas konverziókat értünk el 80°C-on, szelektíven 4-nitro-bifenil (**31**) keletkezett (2. táblázat, 1 – 5. sor). Érdekes kiemelni, hogy az iparilag könnyebben, olcsóbban előállítható 96 V/V%-os EtOH ugyan olyan jó oldószernek bizonyult, mint a vízmentes EtOH (2. táblázat, 1, 2. sor). Azonban tovább növelve a víztartalmat 50 V/V%-ra, a hozam 41 %-ra csökkent, továbbá a szelektivitás is 65 %-ra esett bifenil és fenol melléktermékek megjelenése miatt (2. táblázat, 3. sor). Vízben végezve a reakciót mindössze 12 % **31** megjelenését tapasztaltuk (2. táblázat, 6. sor). Aceton, EtOAc, THF, és toluol hasonló, 33 – 40 % közötti hozamokat biztosított (2. táblázat, 7 – 10. sor).

## 2. Táblázat Pd/PDA által katalizált Suzuki reakció optimalizálása. <sup>a</sup>



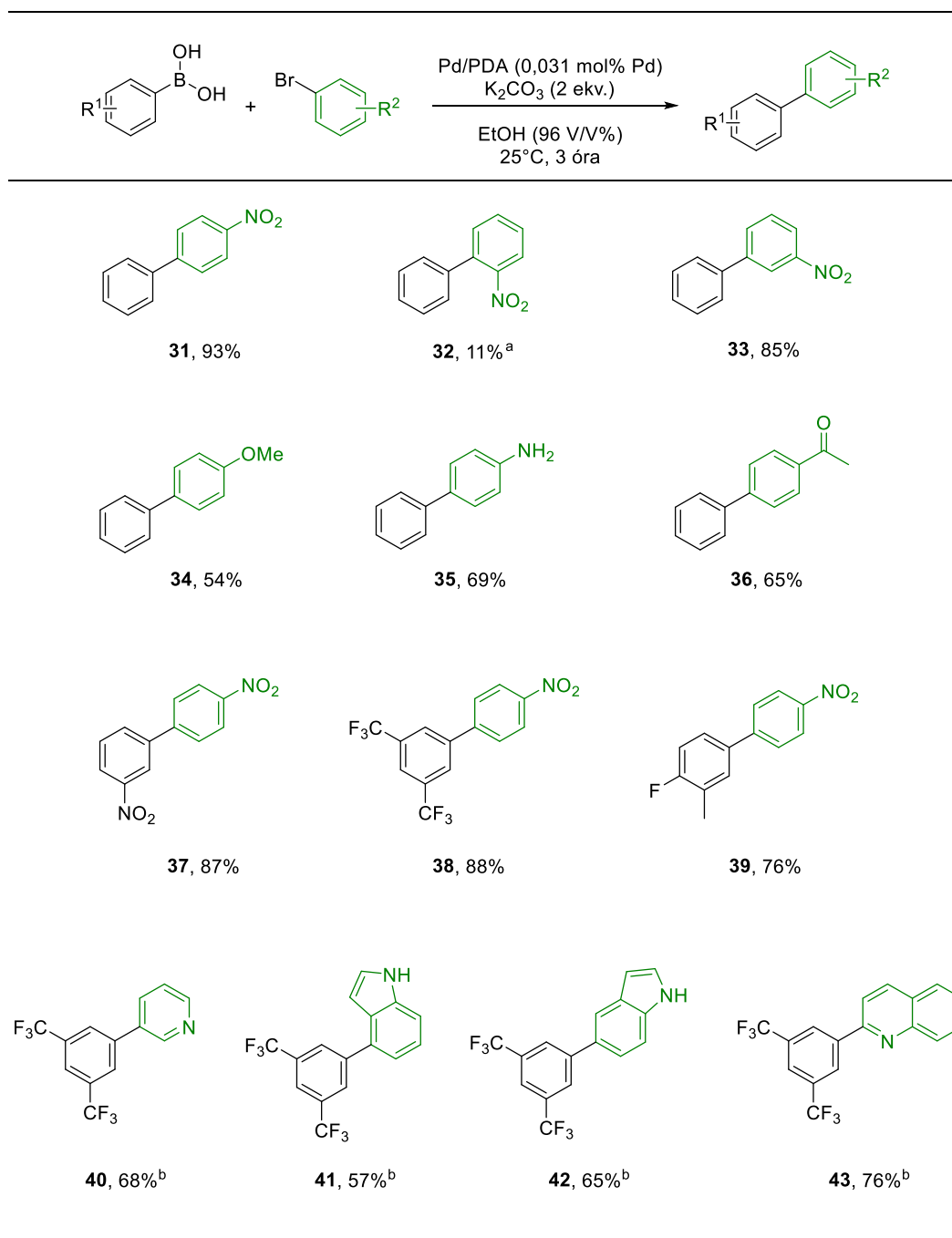
Sor	Oldószer	Pd (mol%)	T (°C)	t (perc)	Konverzió (%) <sup>b</sup>
1	EtOH (abs.)	0,62	80	10	>99
2	EtOH (96 V/V%)	0,62	80	10	>99
3	EtOH/víz (1:1)	0,62	80	10	41 <sup>c</sup>
4	MeOH	0,62	80	10	99
5	<i>i</i> PrOH	0,62	80	10	85
6	víz	0,62	80	10	12
7	aceton	0,62	80	10	39
8	EtOAc	0,62	80	10	40
9	THF	0,62	80	10	39
10	toluol	0,62	80	10	33
11	EtOH (abs.)	0,62	80	5	>99
12	EtOH (96 V/V%)	0,62	80	5	>99
13	EtOH (96 V/V%)	0,31	80	5	>99
14	EtOH (96 V/V%)	0,031	80	5	>99
15	EtOH (96 V/V%)	0,031	25	120	99
16 <sup>d</sup>	EtOH (96 V/V%)	0,62	25	120	54
17 <sup>d</sup>	EtOH (96 V/V%)	0,62	80	5	93
18 <sup>e</sup>	EtOH (96 V/V%)	0,62	80	30	13
19 <sup>e,f</sup>	EtOH (96 V/V%)	0,62	80	30	58

<sup>a</sup> Általános reakciókörülmények: 1-bróm-4-nitrobenzol (0,50 mmol), fenilboronsav (0,55 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,0 mmol), Pd/PDA, oldószer (2 ml). <sup>b</sup> GC-MS-el meghatározva. <sup>c</sup> 65 % szelektivitás mellett fenol és bifenil melléktermék megjelenését tapasztaltuk. <sup>d</sup> Katalizátorként Pd/C-t használva. <sup>e</sup> 1-klór-4-nitrobenzolt használva reaktánsként. <sup>f</sup> 1 ekv. TBAC adalékanyagot hozzáadva.

Csökkentve a reakcióidőt 5 percre, még mindig nem volt tapasztalható különbség absz. és 96 V/V%-os EtOH-ban végzett reakció között (2. táblázat, 11, 12. sor), ezért a további vizsgálatokat 96 V/V%-os EtOH-ban végeztük. A katalizátor mennyiségét a kezdetben alkalmazott 10 mg (0,62 mol% Pd) felére, majd utóbbi tizedére (0,5 mg Pd/PDA; 0,031 mol% Pd) csökkentve sem tapasztaltunk változást, teljes konverzió mellett szelektíven **31** keletkezett 80°C-on (2. táblázat, 13, 14. sor), ezért a hőmérséklet csökkentése mellett döntöttünk. Szobahőmérsékleten, 0,031 mol% katalizátormennyiség mellett is, magas, 99 % konverziót értünk el 2 óra elteltével (2. táblázat, 15. sor). Összehasonlításképpen, Pd/C-t használva katalizátorként szükséges volt 0,62 mol% Pd-t juttatnunk a reakcióelegybe, hogy a Pd/PDA-

hoz hasonló katalitikus aktivitást kapjunk, viszont szobahőmérsékleten, 2 óra alatt így is csak 54 % hozamot értünk el (2. táblázat, 16. sor). Pd/C használata mellett, 80°C-ra emelve a hőmérsékletet már 5 perc alatt 93 %-ra emelkedett a hozam (2. táblázat, 17. sor), igaz, a Pd/PDA-hoz képest tízszeres Pd mennyiség kellett 80°C-on is, valószínűleg a csökkent reaktivitással társuló nagyobb Pd részecskeméret miatt. Fontos kiemelni, hogy **30** helyett 1-klór-4-nitrobenzolt használva 13 %-ban jelent meg a kapcsolt termék a termékelegyben, viszont 1 ekv. TBAC hozzáadása esetén 58 % konverziót értünk el 30 perc alatt, ami nem változott a reakcióidő meghosszabbításával (2. táblázat, 18, 19. sor). A kvaterner ammónium-sók szerepe C-C kapcsolási reakciókban sokrétű.<sup>[147]</sup> Jelen esetben a Pd nanorészecskék leoldódását segíthette a hordozóról, azonban sejtéseink szerint ezután nanorészecske aggregáció következhetett be, ami katalitikusan inaktív Pd-korom megjelenésével járt.

A fenti eredmények tükrében további vizsgálatainkat a 2. táblázat, 15. sorában feltüntetett körülmények között végeztük, kivételt képez ez alól a reakcióidő, amit 3 órára növeltünk, ugyanis több szubsztrát esetén még nem volt teljes a konverzió 2 óra elteltével. Fontos kiemelni, hogy inert atmoszférát egyik esetben sem használtunk, ettől függetlenül magas termékszelektivitásokat tapasztaltunk, csupán <1,5 % bifenil melléktermék megjelenését detektáltuk néhány esetben. A szubsztituensek pozíciójának hatását vizsgálva *orto*-, *meta*-, és *para*-bróm-nitrobenzolt reagáltattunk fenilboronsavval (27. ábra, **31 – 33**). *Orto* szubsztituens esetén jelentősen esett a kitermelés, viszont a *meta* helyzetű szubsztituens már csak elhanyagolható mértékben gátolta a reakciót. A megfigyelt szterikus gátlást valószínűleg Pd *orto*-szubsztituált aril-halogenidre történő oxidatív addíciója során, a hordozó felülettel történő valamilyen interakciójának köszönhetjük. *Para* helyzetű elektronküldő szubsztituensek (27. ábra, **34, 35**) enyhén csökkentették a kitermelést (54 %, 69 %), azonban 4-bróm-acetofenon esetén is hasonló hozamot figyeltünk meg (27. ábra, **36**). Szubsztituált fenilboronsavakat használva magas konverziókat és izolált hozamokat értünk el (27. ábra, **37 – 39**). Fontos eredmény, hogy a szakirodalomban problémás eseteknek jegyzett heteroaromás vegyületekkel végzett Suzuki reakciókban<sup>[148]</sup> is magas hozamokat értünk el, azonban ehhez növelni kellett az alkalmazott hőmérsékletet 80°C-ra (27. ábra, **40 – 43**).

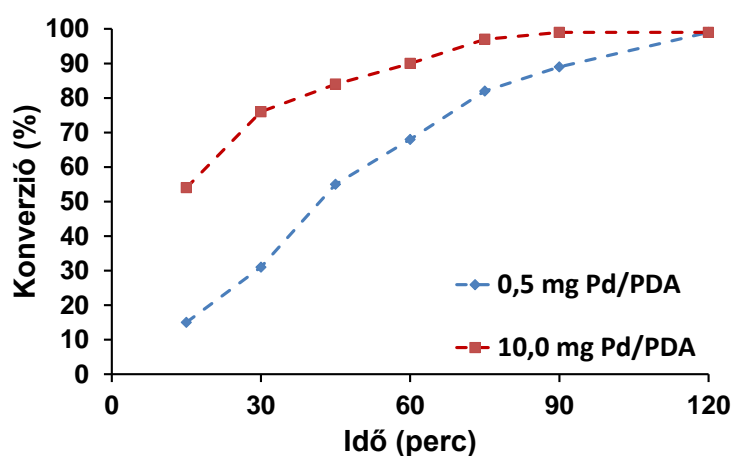


**27. \u00e1bra** Alacsony Pd mennyis\u00e9get ig\u00e9nyl\u0151 Suzuki reakci\u00f3k term\u00e9kei. \u00c1ltal\u00e1nos reakci\u00f3k\u00f6r\u00fcm\u00e9nyek: Pd/PDA (0,5 mg; 0,031 mol% Pd), aril-halogenid (0,5 mmol), aril-boronsav (0,55 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,0 mmol), EtOH 96 V/V% (2 ml), 25\u00b0C, 3 \u00f3ra. A felt\u00fcntetett \u00e9rt\u00e9kek izol\u00e1lt hozamok. <sup>a</sup> Kitermel\u00e9s GC-MS-el meg\u00e1llap\u00edtva. <sup>b</sup> Reakci\u00f3k 80\u00b0C-on v\u00e9gezve 1 \u00f3r\u00e1n \u00e1t.

Megvizsg\u00e1ltuk **29** \u00e9s **30** Suzuki reakci\u00f3j\u00e1nak m\u00e9retn\u00f6velhet\u0151s\u00e9g\u00e9t. Az irodalomban fellelhet\u0151 extr\u00e9m alacsony Pd koncentraci\u00f3val v\u00e9gzett Suzuki reakci\u00f3k<sup>[58, 149]</sup> \u00e1ltal \u00f3szt\u00f6n\u00f6zve \u00fcgy d\u00f6nt\u0151tt\u00fcnk, hogy az alkalmazott Pd/PDA kataliz\u00e1tor mennyis\u00e9g\u00e9t amennyire lehets\u00e9ges, lecs\u00f3kkentj\u00fcnk. \u00cdgy 2 g **30**, 1,1 ekvivalens **29**-el t\u00f6rt\u00e9n\u0151 reakci\u00f3j\u00e1ban mind\u00f3ssze 18 ppm Pd

( $1,8 \times 10^{-3}$  mol%) jelenlétében 80°C-on 30 perc elteltével már teljes konverziót figyeltünk meg. A termékelegy feldolgozását követően 92 % izolált hozamot értünk el.

Két különböző hőmérsékleten végeztünk katalizátorszűrési tesztet, hogy megvizsgáljuk a Suzuki reakció során bekövetkező Pd leoldódás mértékét a hordozóról. Mivel a szűrést 10 és 50 % konverzió között érdemes végezni, ezért a megfelelő szűrési időpont kiválasztásához 15 percenkénti mintavételezéssel követtük **29** és **30** Suzuki reakcióját szobahőmérsékleten, 2 órán keresztül (28. ábra). A tesztreakciót 0,5 mg és 10 mg Pd/PDA katalizátorral is elvégeztük.



**28. ábra** Konverzió változása a reakcióidő függvényében **29** és **30** szobahőmérsékleten végzett Suzuki reakciójában 0,5 mg és 10,0 mg Pd/PDA katalizátor jelenlétében.

Az eredmények alapján, katalizátorszűrési tesztjeinkben a reakció indításától számolt 15. percben távolítottuk el a katalizátort a reakcióelegyekből, majd további 60 percen át kevertettük a szűrleteket. A katalizátor mennyiségétől függetlenül jelentős konverziónövekedést tapasztaltunk, ami oldatfázisban jelenlévő katalitikusan aktív Pd részecskékre utalt (3. táblázat, 1, 2, és 5, 6. sorok). A szűrési tesztet 80°C-on is megismételtük, ám ekkor 5 perc elteltével (teljes konverzió) távolítottuk el a szilárd katalizátort, majd a szűrletet „oldószerként” használva további reaktánsokat adva az elegyhez, dodekán belső sztenderd mellett, további 10 percig kevertettük az elegyet 80°C-on (3. táblázat, 3, 4, és 7, 8. sorok). Összehasonlítva a homogén oldatok katalitikus aktivitását elmondhatjuk, hogy szobahőmérsékleten végezve a reakciót, 15 perc utáni szűréssel, a szűrlet lényegesen aktívabbnak bizonyult, mint 80°C-on 5 perc után. Ezek alapján úgy gondoljuk, hogy a leoldódás inkább idő, mint hőmérsékletfüggő, valamint a leoldódott Pd részecskéknak

jelentős szerepe van a Suzuki reakcióban, ellentétben a katalitikus transzfer hidrogénezésnél tapasztaltakkal.

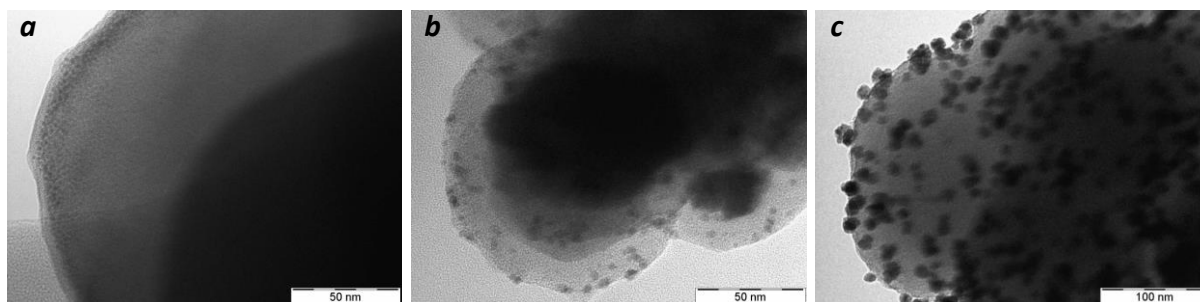
**3. táblázat** Suzuki reakciók során végzett szűrési tesztek eredményei <sup>a</sup>

Sor	Pd/PDA (mg)	Hőmérséklet (°C)	Idő (perc)	Konverzió (%) <sup>b</sup>
1	0,5	25	15	14
2	0,5	25	60	81
3	0,5	80	5	>99
4	0,5	80	10	35
5	10,0	25	15	63
6	10,0	25	60	99
7	10,0	80	5	>99
8	10,0	80	10	51

<sup>a</sup> Általános reakciókörülmények: 1-bróm-4-nitrobenzol (0,5 mmol), fenilboronsav (0,55 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,0 mmol), Pd/PDA, EtOH 96V/V% (2 ml). <sup>b</sup> A konverziók GC-MS-el lettek meghatározva.

Az újrahasznosíthatóság vizsgálatához a Pd/PDA/MNP katalizátorunkat használtuk, ennek aktivitása azonban már észrevehetően különbözött a Pd/PDA Suzuki reakcióban mutatott aktivitásától (4. táblázat). Magyarázatul szolgálhat a szakirodalomban fellelhető Pd részecskeméret – aktivitás összefüggés,<sup>[150]</sup> ugyanis az 1 – 3 nm átmérőjű Pd nanorészecskéket tartalmazó Pd/PDA-val ellentétben a Pd/PDA/MNP-n 5 – 8 nm-es Pd részecskék találhatók. Hogy a méret – aktivitás összefüggést bizonyítsuk, előállítottunk egy, a szakirodalomban leírt recept alapján<sup>[66]</sup> 10 – 20 nm közötti, átlagban 13 nm-es Pd részecskéket tartalmazó Pd/PDA katalizátort (Pd/PDA-13, 29. ábra). Összehasonlítva a három katalizátor aktivitását, megegyező Pd koncentrációt használva **29** és **30** Suzuki reakciójában alkalmaztuk őket (4. táblázat). Mindhárom katalizátor szelektíven a várt terméket eredményezte, azonban várakozásainknak megfelelően a nagyobb Pd részecskeméret valóban kisebb aktivitást eredményezett. Míg 60 perc reakcióidő alatt a Pd/PDA 90 % konverziót biztosított, addig a Pd/PDA/MNP ennek alig több mint felét eredményezte. A legnagyobb Pd részecskemérettel rendelkező Pd/PDA-13 további 8 %-al alacsonyabb konverziót adott.





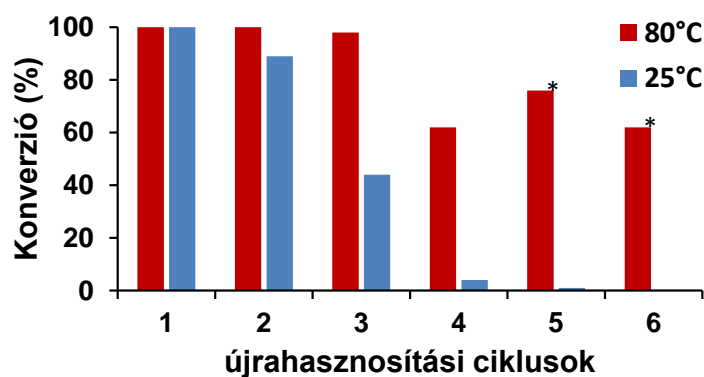
**29. ábra** A Pd részecskeméret – aktivitás összefüggés vizsgálatában felhasznált katalizátorok TEM képe. (a) Pd/PDA, (b) Pd/PDA/MNP, (c) Pd/PDA-13.

**4. táblázat** PDA-on rögzített Pd katalizátorok aktivitása **29** és **30** Suzuki reakciójában. <sup>a</sup>

Sor	Katalizátor	Pd átmérő (nm)	Konverzió (%) <sup>b</sup>
1	Pd/PDA	1 - 3	90
2	Pd/PDA/MNP	5 - 8	50
3	Pd/PDA-13	10 - 20	42

<sup>a</sup> Reakciókörülmények: 1-bróm-4-nitrobenzol (0,5 mmol), fenilboronsav (0,55 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,0 mmol), „Pd” (0,031 mol%), EtOH 96V/V% (2 ml), 25°C, 60 perc. <sup>b</sup> A konverziók GC-MS-el lettek meghatározva.

A részecskemérettől függetlenül a Pd/PDA/MNP 80°C-on csak három használatot követően mutatott csökkenő konverziót **29** és **30** Suzuki reakciójában, így az 5. és 6. körben 5-ről 15 percre növeltük a reakcióidőt, ami így elfogadható, 60 % feletti konverzióig vitte a reakciót (30. ábra). Az újrahasznosított katalizátor ICP-MS analízise jelentős, a kezdeti 3,53 m/m%-ról 2,36 m/m%-ra történő Pd tartalom csökkenést mutatott 6 kör után. Amennyiben az újrahasznosítást szobahőmérsékleten, 2 órás ciklusokban végeztük, a konverzió esését már a 3. körben detektáltuk, és közel teljes aktivitásvesztést tapasztaltunk a 4. kör során. Az 5. kör után mindössze 1,85 m/m% Pd koncentrációt mértünk ICP-MS-el a katalizátoron, ami kevesebb a 6 kör 80°C-os reakció után mért 2,36 %-nál. Ezek, és a szűrési tesztek során kapott eredmények alapján arra következtettünk, hogy a reakcióidő változtatása nagyobb hatással van a Pd leoldódására a PDA hordozóról, mint az emelt hőmérséklet. Megjegyzendő, hogy a leoldódás mellett jelentős Pd aggregáció is megfigyelhető az újrahasznosított Pd/PDA/MNP-ről készült TEM felvételeken, az eredeti méret duplája, 8 – 15 nm átmérőjű Pd részecskék jelentek meg a 80°C-on végzett újrahasznosítás 6. köre után.

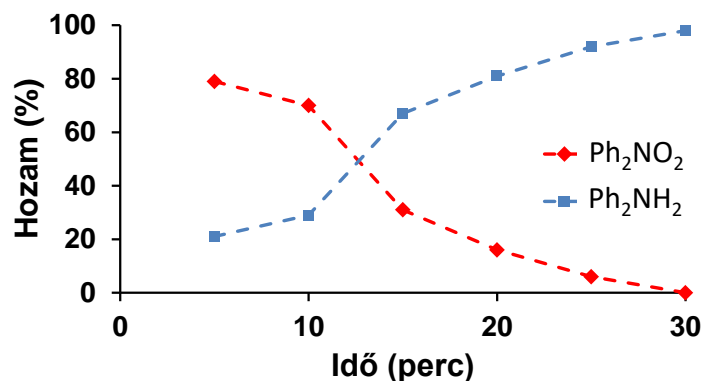
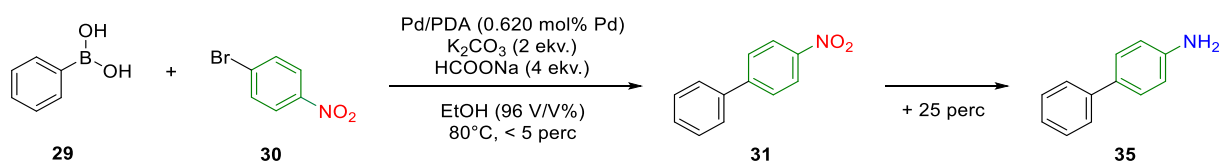


**30. ábra** Pd/PDA/MNP újrahasznosítása Suzuki reakcióban 80 és 25°C-on. Reakciókörülmények: 1-bróm-4-nitrobenzol (0,5 mmol), fenilboronsav (0,55 mmol),  $K_2CO_3$  (1,0 mmol), Pd/PDA/MNP (0,031 mol% Pd), EtOH 96V/V% (2 ml), 80°C, 5 perc, vagy 25°C, 2 h. (\*) Reakcióidő: 15 perc.

#### 6.1.5. Tandem Suzuki reakció/katalitikus transzfer hidrogénezés

A Pd/PDA katalizátor Suzuki reakcióban mutatott kiemelkedő aktivitása, és a transzfer hidrogénezésben való széleskörű alkalmazhatósága arra ösztönzött minket, hogy kapcsoljuk össze a két folyamatot egy úgynevezett tandem rendszerré, így egyedényben, egy katalizátorral, egy időben, ugyanazon körülmények között hajtsuk végre a C-C kapcsolást és a nitroredukciót. Mindkét reakcióban használható oldószernak bizonyult az EtOH, valamint nitroredukcióban hatékony hidrogénforrás volt a  $HCOONa$ . Mivel transzfer hidrogénezésben aril-halogenidek halogénvesztését figyeltük meg, ezért szükségesnek tűnt, hogy a Suzuki reakció gyorsan, a redukció előtt végbemenjen. Ez megtörtént a Suzuki reakcióban modell rendszernek választott **29** és **30** reakciója esetén (31. ábra), amely tandem reakciójához a katalitikus transzfer hidrogénezésekben alkalmazotthoz hasonló katalizátormennyiség (10 mg Pd/PDA, 0,62 mol% Pd), azonos mennyiségű  $HCOONa$  (4 ekv., 2,0 mmol), valamint a Suzuki reakcióban használt  $K_2CO_3$  bázis (2 ekv., 1,0 mmol) jelenlétében 30 perc után teljes konverziót tapasztaltunk.

A modell rendszerhez hasonlóan, a reaktánsok nagy részénél 80°C-on percek alatt teljes konverzióval végbement a C-C kapcsolás, majd 1 órán belül a nitroredukció (31. ábra). Azonban egyes esetekben a Suzuki reakció sebessége összemérhető volt a transzfer hidrogénezésével, így melléktermékek megjelenése mellett az izolált hozam romlását tapasztaltuk. Ennek kiküszöbölése érdekében két, különböző hőmérsékletprogrammal rendelkező módszert dolgoztunk ki (5. táblázat).



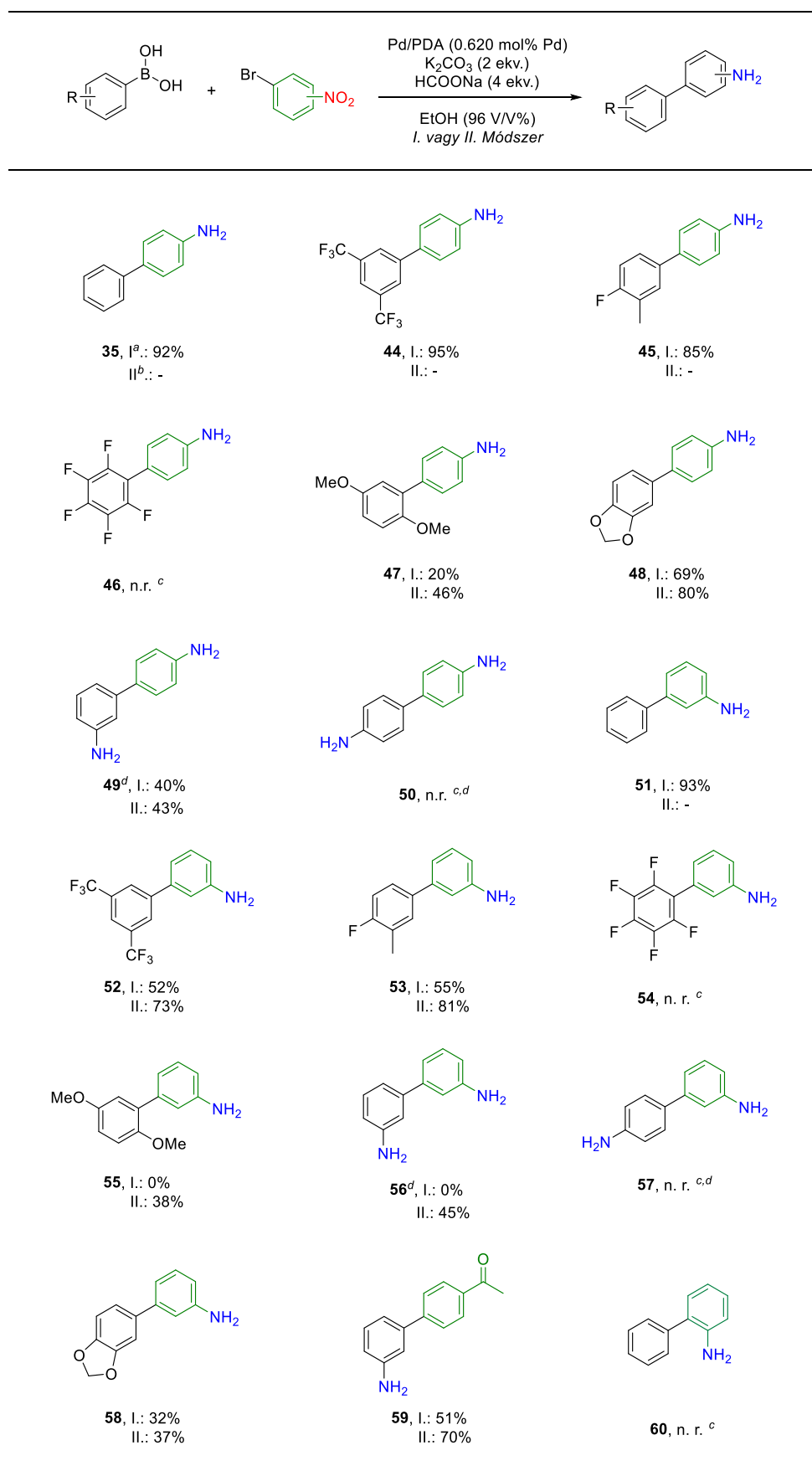
**31. ábra** 29 és 30 tandem Suzuki reakció/transzfer hidrogénezése során 5 percen belül teljes konverzióval keletkező 4-nitro-bifenil redukciója 4-amino-bifenillé (*I. Módszer* használva).

A nagyobb reakciósebességű Suzuki reakciónál alkalmazott *I. Módszer* esetén 1 órán át 80°C-on tartottuk az összes reaktánst tartalmazó reakcióelegyet. Amennyiben a Suzuki reakció nem folyt le elég gyorsan, és a redukcióval összemérhető reakciósebességgel zajlott 80°C-on, úgy a *II. Módszer* alkalmazva a reakcióelegyet először 2 órán át szobahőmérsékleten kevertettük, majd felfűtöttük 80°C-ra, és további 1 órán át folytattuk a kevertetését. Mivel a redukcióhoz szükséges az emelt hőmérséklet, ezért a folyamat első szakaszában csak a Suzuki reakció tudott lejátszódni, elkerülve ezzel a mellékreakciókat. Fontos megjegyeznünk, hogy mindkét módszer esetén, a reakció elindítása előtt minden reaktánst, és a katalizátort is behelyeztük a reakcióelegybe, és csak a hőmérsékletet változtattuk a szelektivitás növelésének érdekében. Így, a *II. Módszernek* köszönhetően több esetben is a kitermelés jelentős növekedését tudtuk elérni (32. ábra, **47, 48, 52, 53, 55, 56, 59**).

**5. Táblázat** A tandem Suzuki reakció/transzfer hidrogénezésekben használt körülmények

	<i>I. Módszer</i>	<i>II. Módszer</i>	<i>III. Módszer</i>
Reakcióidő	1 h	2 h + 1 h	2 h + 1 h
Hőmérséklet	80°C	25°C / 80°C	80°C / 80°C
HCOONa reakcióelegybe juttatása	reakció kezdetén	reakció kezdetén	második lépés elején

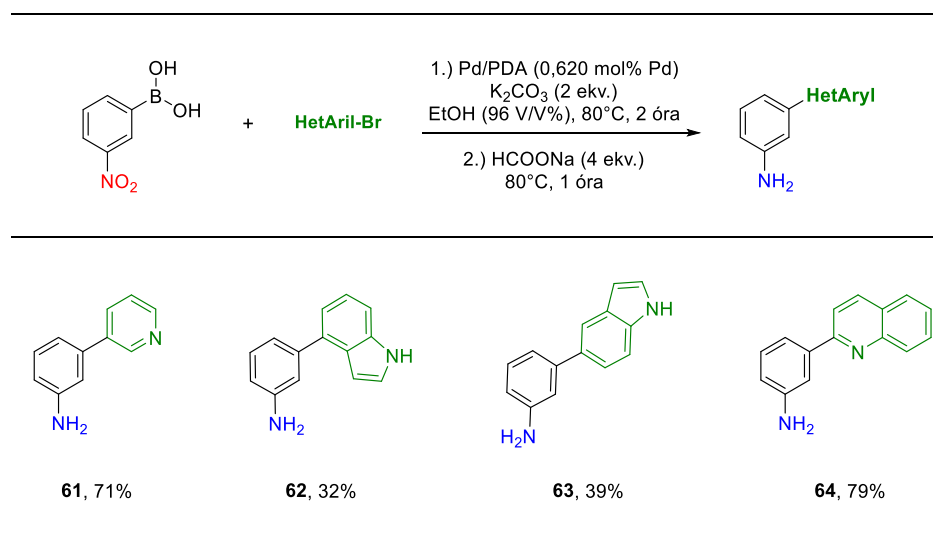
Aril-boronsavak 1-bróm-4-nitrobenzollal történő reakciói általában magasabb hozamot biztosítottak, mint 1-bróm-3-nitrobenzol esetén (32. ábra, **35, 44 – 49** vs. **51 – 58**), azonban 1-bróm-2-nitrobenzolt használva nem kaptunk várt terméket, csak anilin megjelenését tapasztaltuk (32. ábra, **60**). Ez a Suzuki reakcióban is megfigyelt *orto*-helyzetű csoport szterikus gátlása miatt történhetett. 3-Nitro-fenilboronsav és 1-bróm-3-, valamint -4-nitrobenzol tandem reakciója esetén a mindkét reaktánson jelenlévő nitrocsoporthoz redukciójának teljessé tétele érdekében 6 ekvivalens HCOONa használata volt szükséges (32. ábra, **49, 56**). Ezzel szemben, a redukálószer mennyiségétől függetlenül, 3-nitro-fenilboronsav helyett 4-nitro-fenilboronsavat alkalmazva a Suzuki reakció lejárásodását nem tapasztaltuk egyik reaktáns esetén sem (32. ábra, **50, 57**). A nitrocsoporthoz szelektív redukcióját figyeltük meg 3-nitro-fenilboronsav és 4-bróm-acetofenon tandem reakciójában, a *II. Módszernek* köszönhetően magas, 70 % kitermelést elérve (32. ábra, **59**).



**32. ábra** Tandem Suzuki reakció/transzfer hidrogénezés termékei. Általános reakciókörülmények: aril-halogenid (0,50 mmol), aril-boronsav (0,55 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,0 mmol), HCOONa (2,0 mmol),

Pd/PDA (10 mg, 0,620 mol% Pd), EtOH 96V/V% (2 ml). A feltüntetett értékek izolált hozamok. <sup>a</sup> *I. Módszer*: 80°C, 1 h. <sup>b</sup> *II. Módszer*: 25°C, 2 h, majd 80°C, 1 h. <sup>c</sup> Anilin keletkezését detektáltuk. <sup>d</sup> 3,0 mmol HCOONa-t használtunk. (n.r. = nincs reakció)

A kevésbé reaktív heteroaril-bromidok esetén módosítanunk kellett módszereinken, hogy csökkentsük a mellékreakciók során bekövetkező reaktánsvesztést. Először is 80°C-on 2 órán át kevertettük a reakcióelegyet a redukálószer hiányában, így elkerülve a dehalogéneződést, majd a 2 óra letelte után hozzáadtuk a 4 ekvivalens HCOONa-t, és a redukciót további 1 órán át hagytuk lejátszódni (*III. Módszer*). Habár az átalakulás így már nem tekinthető tandem reakciónak, hanem egyszerű egyedényes, szekvenciális folyamat, de ennek a módosításnak köszönhetően elfogadható mértékű izolált hozamokat értünk el viszonylag rövid reakcióidő (3 óra) alatt (33. ábra).



**33. ábra** Heteroaril-bromidok és 3-nitro-fenilboronsav tandem Suzuki reakció/transzfer hidrogénezésében előállított termékek. Általános reakciókörülmények: heteroaril-halogenid (0,50 mmol), aril-boronsav (0,55 mmol),  $K_2CO_3$  (1,0 mmol), Pd/PDA (10 mg, 0,620 mol% Pd), EtOH 96V/V% (2 ml), 80°C, 2 h, majd HCOONa (2,0 mmol) hozzáadása után további 1 h 80°C-on. A feltüntetett értékek izolált hozamok.

A méretnövelhetőség vizsgálatához a fentebb vázolt modell rendszerünket (31. ábra) használtuk az *I. Módszer* körülményei között. 1 g **29**-ből kiindulva 1 óra után teljes konverziót detektáltunk, és 87 % hozammal izoláltuk a kapcsolt, redukált 4-aminobifenil terméket.

Jelentős hátránynak bizonyult az 5 – 8 nm Pd részecskeátmérő a Pd/PDA/MNP újrahasznosítása esetén tandem Suzuki reakció/transzfer hidrogénezésben (6. táblázat). A

katalizátor modell rendszerünkben történő *I. Módszer* szerinti használatát követően csak 66 % hozamot detektáltunk, míg a 2. körben már nem értünk el vele konverziót. Érdekes módon, a *II. Módszert* használva csak a 2. körben csökkent a hozam 61 %-ra, azonban a 3. körre e módszer mellett is dezaktiválódott a katalizátor.

**6. táblázat** Pd/PDA/MNP újrahasznosítása **29** és **30** tandem Suzuki reakció/transzfer hidrogénezés reakciójában.

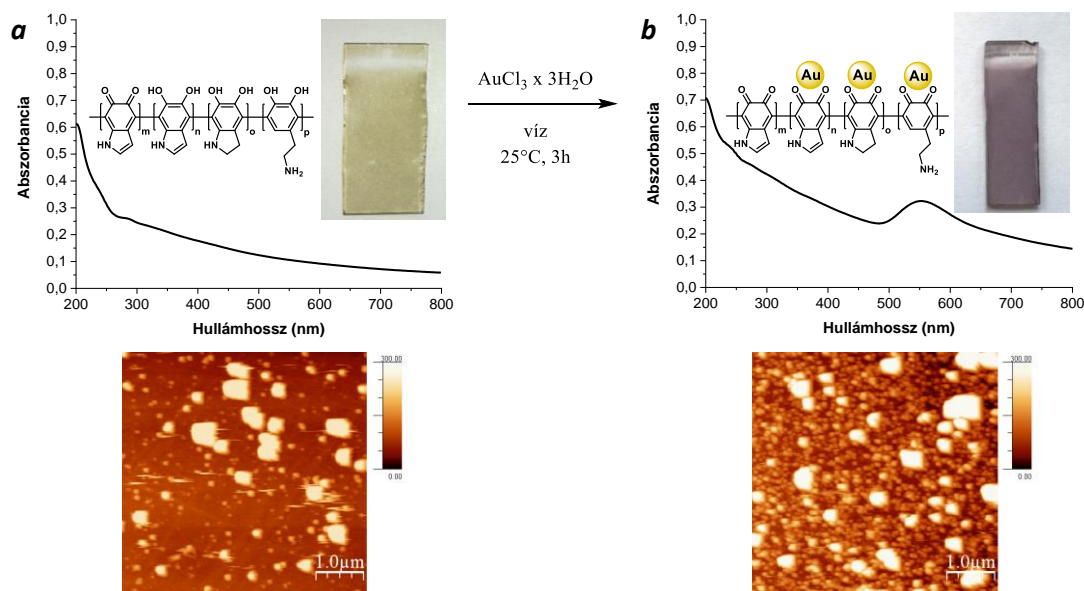
Sor	Módszer <sup>a</sup>	Újrahasznosítási ciklus	Konverzió (%) <sup>b</sup>
1	I.	1	66
2	I.	2	0
3	I.	3	0
4	II.	1	84
5	II.	2	61
6	II.	3	0

Általános reakciókörülmények: 1-bróm-4-nitrobenzol (0,50 mmol), fenilboronsav (0,55 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,0 mmol), HCOONa (2,0 mmol), Pd/PDA/MNP (0,620 mol% Pd), EtOH 96V/V% (2 ml). <sup>a</sup> *I. Módszer*: 80°C, 1 h. *II. Módszer*: 25°C, 2 h, majd 80°C, 1 h. <sup>b</sup> A feltüntetett konverziók GC-MS-el lettek meghatározva.

## 6.2. Fotoizomerizálható határfelületek előállítása PDA hordozón<sup>[151]</sup>

### 6.2.1. Q-PDA-Au előállítása

Kihasnálva a PDA univerzális adhezivitását, kvarc lemezeket merítettünk Tris-puffert tartalmazó dopamin-hidrokolrid oldatba és 24 órán át kevertettük a rendszert. Habár, a polimerizáció gyorsítható oxidálószer hozzáadásával, mi a levegőben lévő oxigén használata mellett döntöttünk, hogy elkerüljük a felület szennyezését szervesen sókkal, amik esetlegesen befolyásolhatják a felületmódosítás kimenetelét, vagy zavarhatják a felületek analitikáját.<sup>[152, 153]</sup> A kvarclapokon vékony, sötétbarna film képződését figyeltük meg (Q-PDA), amelynek abszorpciós spektrumán szélessávú, egyenletes fényelnyelés látható az UV régiótól egészen a közeli infravörös tartományokig (34. ábra, *a*). Az így előállított PDA vékonyréteg UV-Vis transzmittanciája megfelelőnek bizonyult, hogy a felületen bekövetkező további változásokat spektrofotometriával kövessük. A lemezeket ezután  $\text{AuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  vizes oldatába merítettük. 1 óra elteltével, szemmel látható lila elszíneződést figyeltünk meg, ami a szilárd fázisú abszorpciós spektrumon, az Au nanorészecskékre jellemző, 550 nm körüli elnyelési sávként jelent meg. További 2 óra eltelte után az abszorpciós sáv intenzitása és szélessége megnőtt, maximuma enyhén vörös-eltolódott  $\approx 560$  nm környékére (34. ábra, *b*). XPS mérések is igazolták Au(0) megjelenését a felületen (Melléklet, 1. ábra).



**34. ábra** (a) Q-PDA abszorpciós spektruma, és makroszkopikus képe, valamint AFM képe. (b) Q-PDA-Au abszorpciós spektruma a jellegzetes 560 nm körüli elnyeléssel, amelyet lila színű Au nanorészecskék megjelenése okoz, valamint a Q-PDA-Au AFM képe, amin nagy diszperzitású 50 – 80 nm-es Au részecskék láthatóak.



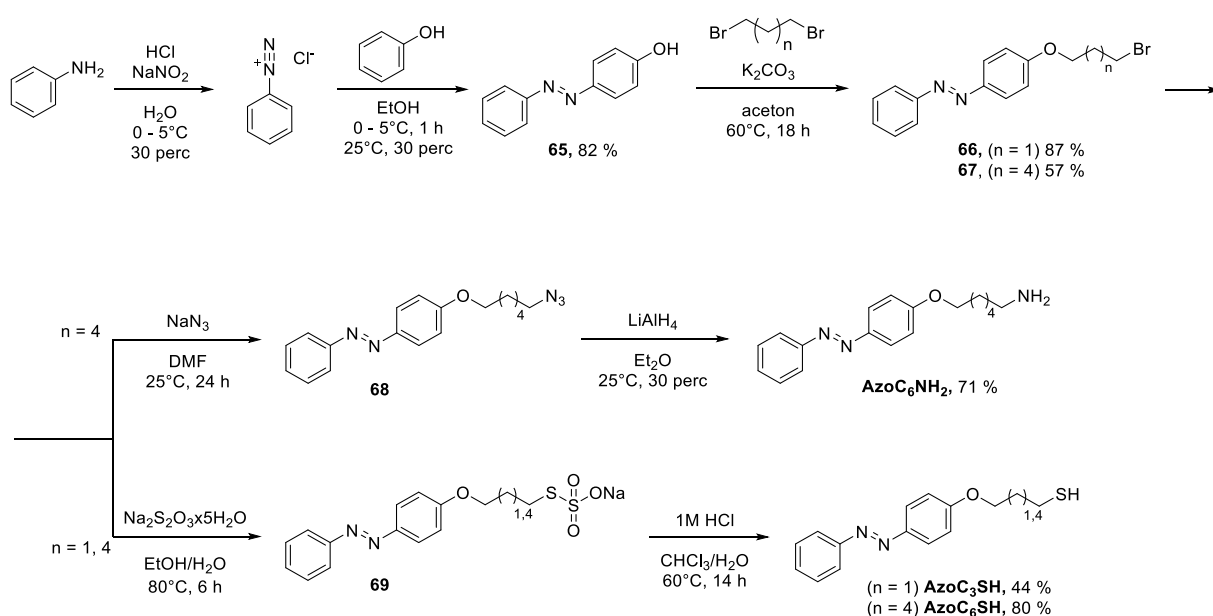
Az előállított felületeket mikroszkópiásan is jellemeztük. Az AFM képeken jól megfigyelhető, hogy a Q-PDA lemezeken egyenletes polimerréteg található, amely elsősorban, a polimerizáció során a felületre kitapadt 50 – 150 nm-es PDA részecskéket tartalmaz, amelyek ellenálltak a felület tisztítása során alkalmazott ultrahangos kezelésnek is (34. ábra, *a*, AFM kép). 3 óra Au(III) redukciót követően a felület egyenetlensége megnőtt, 50 – 80 nm átmérőjű Au nanorészecskék keletkeztek (Q-PDA-Au; 34. ábra, *b*, AFM kép). A nagy mennyiségű, magas diszperzitású Au részecskét tartalmazó felület előnyösnek tűnt fotoizomerizálható molekulák rögzítésére, ezért hosszabb Au(III) redukciós idővel nem kísérleteztünk, az ugyanis nagyobb részecske aggregátumokat, valamint rendezettebb, sík felülethez hasonló geometriájú felületet eredményezne (lásd még: 14. ábra, *a*), ami már nem kedvez a fotoizomerizációnak. Mind a Q-PDA, mind pedig a Q-PDA-Au felület hidrofílsajátságúnak bizonyult víz-kontaktszög mérések alapján (7. táblázat).

### 6.2.2. Azobenzol származékok szintézise

A felületi fotoizomerizáció és a ligandumcsere vizsgálatához a 35. és 36. ábrán látható, különböző funkciós csoportokkal rendelkező azobenzolszármazékokat terveztük előállítani. Az alkil-tiol végcsoportot tartalmazó molekulák (AzoC<sub>3</sub>SH, AzoC<sub>6</sub>SH) Au affinitása nagyobb, mint az alkil-amin tartalmazóké (AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>), ami megkönnyítheti egy esetleges ligandumcsere kivitelezését<sup>[132, 154]</sup>. Ahhoz, hogy teszteljük a különböző hosszúságú alkil-láncok közt ébredő van der Waals kölcsönhatások molekularéteget stabilizáló hatását, valamint az izomerizálhatóságot, propil-, és hexil-lánccal rendelkező származékokat is előállítottunk (AzoC<sub>3</sub>SH, AzoC<sub>6</sub>SH). Dimetil-amin funkció beépítésével az azobenzol egység 4'-helyzetébe (Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH), a szubsztituátlan azofenol származékokhoz képest eltolható a molekula abszorpciós maximuma a látható spektrális tartomány felé (37. ábra, *a*, *b*, *c*, vs. *d*).<sup>[136]</sup> Így, egyrészt spektroszkópiai úton könnyen követhetővé válik a különböző abszorpciós maximumokkal rendelkező azobenzol származékok ligandumcseréje, másrészt, olyan többkomponensű molekularéteget hozhatunk létre, amelynek komponenseit más-más hullámhosszakon tudjuk izomerizálni.

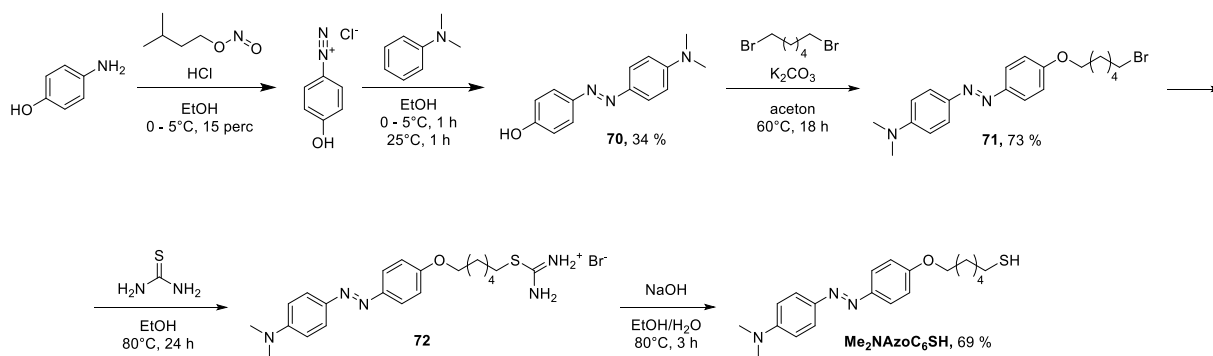
Az AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>, AzoC<sub>6</sub>SH, és AzoC<sub>3</sub>SH szintéziséhez először elő kellett állítanunk azofenolt (35. ábra, **65**), melyet anilin NaNO<sub>2</sub>-el történő diazotálásával, majd ezt követően, a diazónium-só fenollal történő reakciójával nyertünk. A fenolszármazék K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bázis jelenlétében könnyen deprotonálható, így nukleofil szubsztitúcióban vehet részt alkil-bromidokkal. Így, a megfelelő hosszúságú szénláncot tartalmazó  $\alpha,\omega$ -dibróm-alkánnal alkilezve az azofenolt, jutottunk el a **66** és **67** vegyületekhez. A dibróm-alkánt azonban

ötszörös feleslegben kellett alkalmaznunk, hogy elkerüljük a diszubsztituált alkán keletkezését. A terminális brómszubsztituens aminra történő cseréjét két lépésben oldottuk meg: először  $\text{NaN}_3$ -al azidot képeztünk (35. ábra, **68**), majd az azidot  $\text{LiAlH}_4$ -el redukáltuk aminná, így előállítva az  $\text{AzoC}_6\text{NH}_2$ -t. Tiol végcsoportot is két lépésben sikerült kialakítanunk. Először  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ -val úgynevezett Bunte-sót képeztünk (35. ábra, **69**), mely teljes konverzióval megtörtént, így nem kellett átkristályosítanunk a terméket. Végül, a Bunte-só savas hidrolízisével jutottunk el az  $\text{AzoC}_3\text{SH}$ , és  $\text{AzoC}_6\text{SH}$  termékekhez.

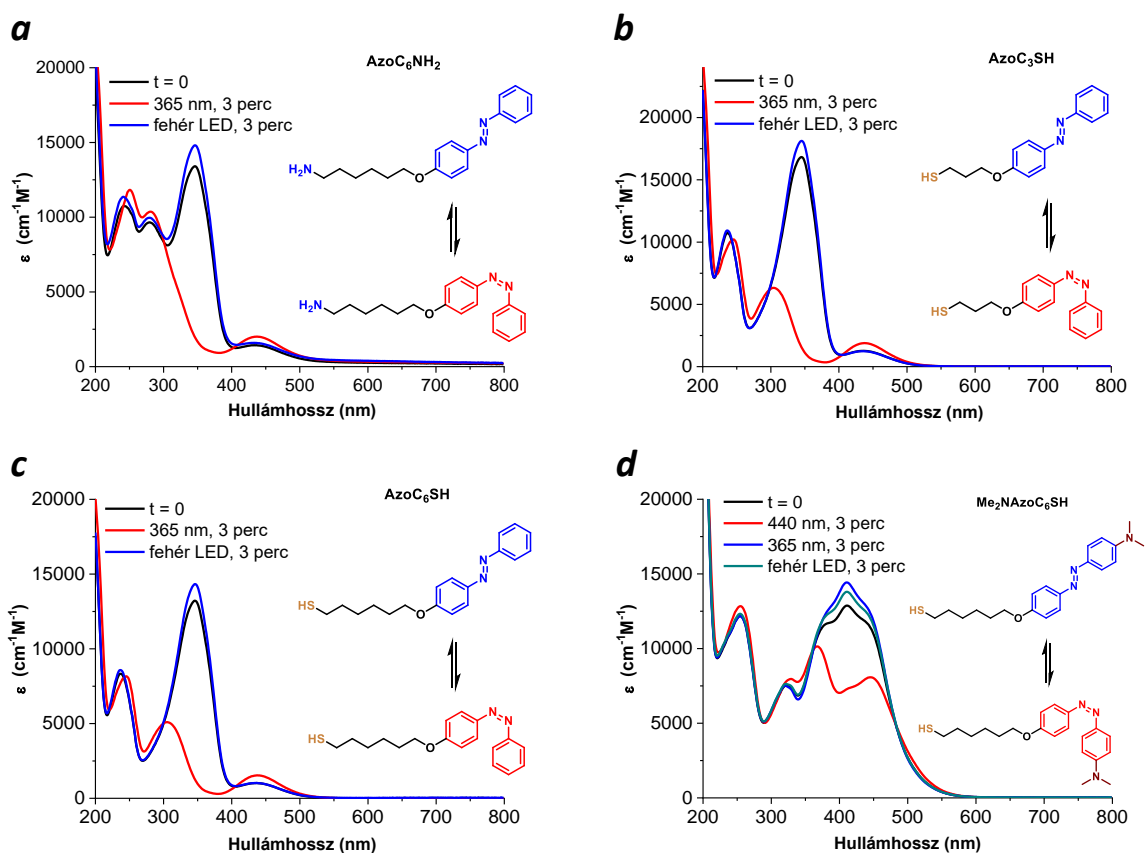


35. ábra Azofenol származékok szintézisútjai.

$\text{Me}_2\text{NAzoC}_6\text{SH}$  előállításához változtatnunk kellett a fentebb leírt úton (36. ábra). 4-Aminofenol izopentil-nitrittel történő diazotálásával, majd a diazóniumsó *N,N*-dimetil-anilinnel történő azokapcsolásával jutottunk a **70**-es számú vegyülethez. Alkilezését a fentebb ismertetett módon sikerült kivitelezni 1,6-dibrom-hexánnal, amit tiokarbamid segítségével alakítottunk tovább a megfelelő tiollá. Erre azért volt szükség, mert  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ -val nem tudtuk teljes konverzióval kialakítani a Bunte-sót, az átkristályosítás túlságosan körülményes volt, így amikor a kiindulási anyaggal szennyezett sót elhidrolizáltuk, a keletkezett tiolt nem lehetett oszlopkromatográfiával elválasztani **71**-től, megegyező polaritásuk miatt. Az izotiourónium-só (36. ábra, **72**) azonban hexán/etanol elegyben történő digerálással elkülöníthető volt a kiindulási brómvegyulettől, így lúgos hidrolízis során tisztán hozzájutottunk az  $\text{Me}_2\text{NAzoC}_6\text{SH}$ -hoz.



36. ábra Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH előállításának szintézisútja.



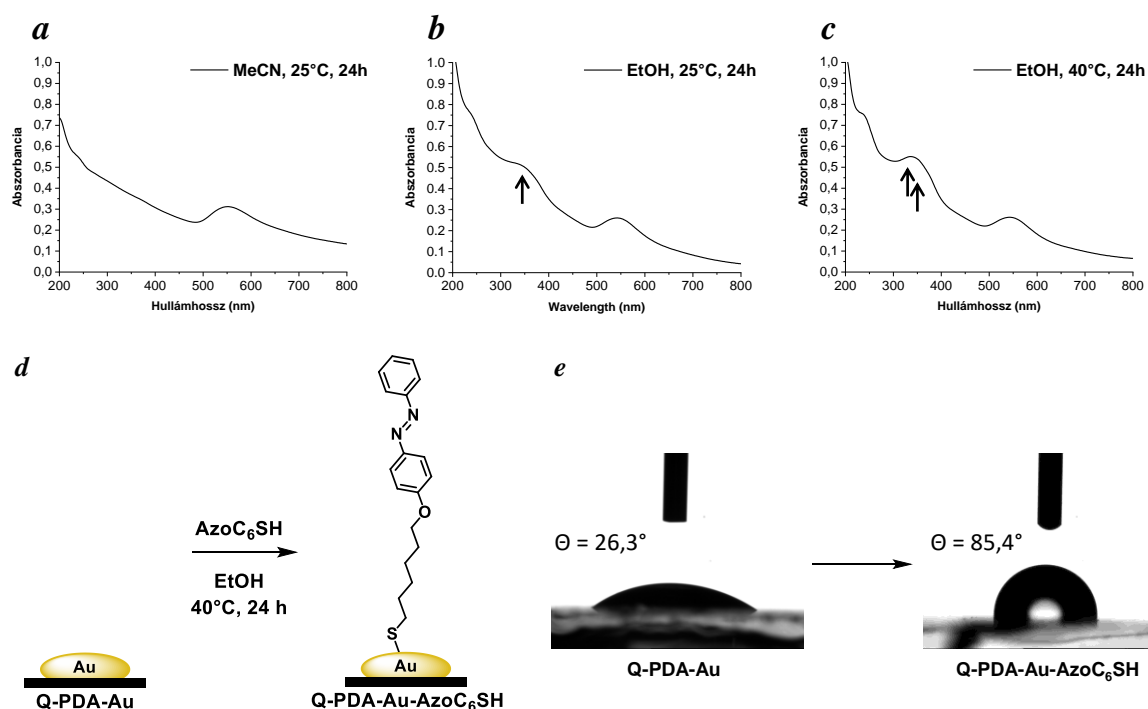
37. ábra Az előállított azobenzol származékok [(a) AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>, (b) AzoC<sub>3</sub>SH, (c) AzoC<sub>6</sub>SH, (d) Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH], valamint a molekulák moláris abszorbancia spektrumainak változása különböző hullámhosszúságú fény hatására.

Az előállított azobenzol származékok híg MeCN-es oldatban gyors fotoizomerizációs készséget mutattak. Az AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>, AzoC<sub>3</sub>SH, és AzoC<sub>6</sub>SH molekulák percek alatt (< 3perc) *cis* izomerre alakultak 365 nm hullámhosszú fény hatására, míg fehér fény jelenlétében visszaizomerizáltak *transz* formába (37. ábra, a, b, c). Ezzel szemben, céljainknak

megfelelően, a  $\text{Me}_2\text{NAzoC}_6\text{SH}$  esetén magasabb, 440 nm-es hullámhosszon tudtuk *cisz* izomerré alakítani a molekulát, viszont 365 nm és fehér fény hatására is visszakaptuk a *transz* izomerben dúsabb elegyet (37. ábra, *d*).

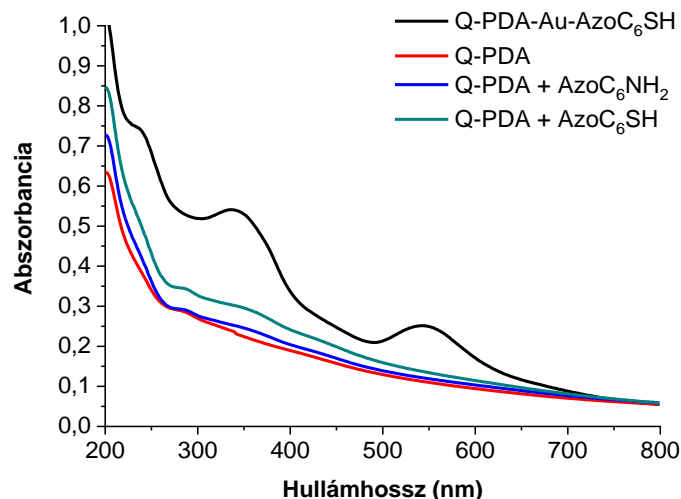
### 6.2.3. Q-PDA-Au felület módosítása azobenzol származékokkal

A tiol-végcsoporthú  $\text{AzoC}_6\text{SH}$  és az amin-végcsoporthú  $\text{AzoC}_6\text{NH}_2$  segítségével kerestünk megfelelő reakciókörülményeket a Q-PDA-Au felület módosításához. Megfigyeltük, hogy az oldószer anyagi minősége nagymértékben befolyásolja a határfelületi reakció kimenetelét. Az azofenolokra jellemző 360 nm körüli abszorpciós sáv megjelenését mindkét molekula esetén kizárólag EtOH-t használva figyeltük meg (38. ábra), MeCN, THF, DCM esetén nem láttunk változást a spektrumokon 24 óra reakcióidőt követően sem (Melléklet, 2. ábra). Ennek magyarázata lehet, hogy az EtOH-t kivéve minden kipróbált oldószer rendkívül jó oldószere az azobenzol származékoknak, ezzel gátolva a felületi reakciót, míg az alkalmazott 1 mM koncentrációjú EtOH-os oldatok elkészítéséhez minden esetben ultrahangos kezelést kellett alkalmazni, ami rosszabb oldhatóságra utal. Növelve a reakcióidőt (25°C, 72 h), vagy a hőmérsékletet (40°C, 24 h) a 360 nm körüli abszorpciós sáv intenzitásának növekedését tapasztaltuk, ami a felületen elhelyezkedő nagyobb mennyiségű azobenzol jelenlétére utal (38. ábra, *c*). A magasabb hőmérséklet növeli az oldatfázisban jelenlevő molekulák, és a felülethez kötött molekulák mobilitását is, ezért a túl magas hőmérséklet általában a deszorpciónak kedvez híg oldatok esetén. Csökkentve a felületi reakció hőmérsékletét 6°C-ra, ezért nem meglepő módon kevesebb molekula jelent meg a felületen a 40°C-on végzett módosításhoz képest (Melléklet, 2. ábra). Mivel az  $\text{AzoC}_6\text{SH}$  és az  $\text{AzoC}_6\text{NH}_2$  molekulákat megegyező körülmények között (1 mM, EtOH, 40°C, 24 h) sikerült legnagyobb mértékben a felületre vinni, ezért a továbbiakban is ezt a módszert használtuk a Q-PDA-Au felületek módosításához. Mint az az abszorpciós spektrumokból kiderült, az  $\text{AzoC}_3\text{SH}$  és az  $\text{Me}_2\text{NAzoC}_6\text{SH}$  is eredményesen, megfelelő koncentrációban rögzíthetők voltak Q-PDA-Au felületen (40. ábra).



**38. ábra** Q-PDA-Au felület módosítása AzoC<sub>6</sub>SH-val ( $c = 1 \text{ mM}$ ) különböző körülmények között. A molekulára jellemző, 360 nm körüli abszorpciós sáv megjelenését kizárólag (b, c) EtOH oldószert használva figyeltük meg. Magasabb hőmérsékleten (c, 40°C) végzett reakció esetén a sáv intenzitása megnőtt. A felületmódosítás (d) sematikus ábrázolása, és (e) követése kontaktszög méréssel.

A szakirodalomban leírt jelenség aminok<sup>[155]</sup> és tiolok<sup>[156]</sup> reakciója PDA-val, ezért megvizsgáltuk, hogy az általunk választott körülmények között történik-e felületi reakció Au mentes Q-PDA felület és AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>, valamint AzoC<sub>6</sub>SH között. A PDA UV-Vis elnyelésétől alig elkülönülő abszorpcióemelkedés történt a spektrumokon 360 nm körül, ami elhanyagolható mennyiségű azobenzol jelenlétére utal a Q-PDA-Au felületen megjelenő azobenzol mennyiségéhez képest (39. ábra). Továbbá, XPS mérések eredményei is Au felülethez kötött tiolok jelenlétére utalnak (Melléklet, 3. ábra).



**39. ábra** AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>-vel (kék), és AzoC<sub>6</sub>SH-val (zöld) kezelt (1 mM, EtOH, 40°C, 24 h) Au nanorészecske mentes Q-PDA felületek abszorpciós spektrumai összehasonlítva a Q-PDA-Au-AzoC<sub>6</sub>SH spektrumával (fekete). A Q-PDA felületen elhanyagolható mennyiségű amin-, és tiol-terminális azobenzol jelenik meg.

A molekulák megjelenése radikális változást okozott a felület hidrofilitásában, ami víz-kontaktszög mérésekkel könnyen követhető volt (38. ábra, *e*, és 7. táblázat). Ez a jelentős kontaktszög növekedés a kezdeti hidrofil sajátosságú Q-PDA-Au felülethez képest, az apoláris molekulák sűrű rétegének megjelenésére utal.

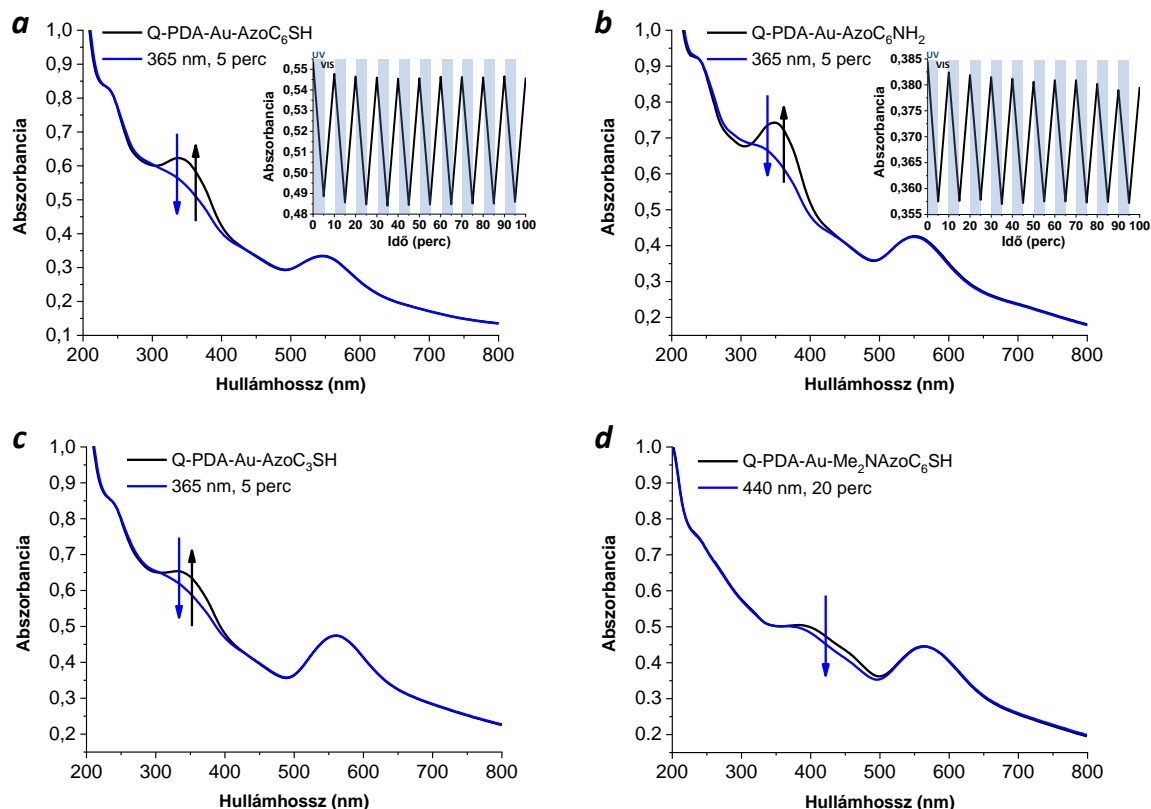
**7. táblázat** A szintetizált felületek haladó ( $\theta_A$ ) és hátráló ( $\theta_R$ ) kontaktszögei izomerizáció előtt, és után.

Sor	Minta	$\theta_A$ (°)	$\theta_R$ (°)	$\theta_{A, Irrad}$ (°)	$\theta_{R, Irrad}$ (°)
1	Q-PDA	25,6 (± 3,7)	8,1 (± 1,7)	-	-
2	Q-PDA-Au	26,3 (± 2,8)	8,3 (± 2,4)	-	-
3	Q-PDA-Au-AzoC <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	79,5 (± 1,7)	52,9 (± 2,1)	64,0 (± 3,0) <sup>a</sup>	22,0 (± 3,0) <sup>a</sup>
4	Q-PDA-Au-AzoC <sub>3</sub> SH	90,1 (± 4,1)	52,7 (± 4,4)	80,6 (± 3,3) <sup>a</sup>	19,3 (± 4,0) <sup>a</sup>
5	Q-PDA-Au-AzoC <sub>6</sub> SH	85,4 (± 3,1)	26,8 (± 4,6)	73,1 (± 4,8) <sup>a</sup>	16,3 (± 4,6) <sup>a</sup>
6	Q-PDA-Au-Me <sub>2</sub> NAzoC <sub>6</sub> SH	75,8 (± 2,6)	18,9 (± 3,1)	60,1 (± 3,6) <sup>b</sup>	16,4 (± 4,2) <sup>b</sup>

A méréseket minden felületen 7 – 9 különböző pontban végeztük el, majd a kapott adatokat átlagoltuk. A 20 percig besugárzott mintákon azonnal mértük a haladó ( $\theta_{A, Irrad}$ ) és a hátráló ( $\theta_{R, Irrad}$ ) kontaktszögeket. (a) 365 nm-es fénnel történt a besugárzás, (b) Q-PDA-Au-Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH esetén 440 nm-es fénnel történt a besugárzás.

#### 6.2.4. Azobenzol származékok izomerizációja a módosított felületeken

Minden Q-PDA-Au felülethez rögzített azobenzol származék *transz*  $\rightarrow$  *cisz* izomerizáción ment keresztül a megfelelő hullámhosszú fénybesugárzás hatására. A Q-PDA-Au-AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>, -AzoC<sub>3</sub>SH, és az -AzoC<sub>6</sub>SH esetén az azofenolokra jellemző 360 nm körüli elnyelési sáv intenzitásának jelentős csökkenését figyeltük meg 365 nm hullámhosszú fénnel 5 percig tartó besugárzást követően (40. ábra, *a*, *b*, *c*). Ez meglehetősen gyors változást jelent a felületen elhelyezkedő molekulák konfigurációjában, főleg a rövid propil-lánccal rendelkező AzoC<sub>3</sub>SH esetén, amelynek Au hordozón megfigyelt gátolt izomerizációs képességéről számoltak be korábbi publikációkban.<sup>[137, 157]</sup> A mi esetünkben bekövetkező izomerizációra egy lehetséges magyarázat lehet a PDA valamilyen elektronikus interakciója az Au nanorészecskékkal, aminek hatására nem tud megtörténni az azobenzol egység gerjesztett állapotának legerjesztődése. Hasonló mechanizmusról számoltak be fém/PDA rendszerek katalitikus aktivitását vizsgáló tanulmányban is.<sup>[50]</sup> A Q-PDA-Au felülethez kötött Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH *transz*  $\rightarrow$  *cisz* izomerizációjához lényegesen hosszabb időre volt szükség, az MeCN oldatban megfigyeltekhez képest (40. ábra, *d*). 440 nm-es fény hatására már pár perc alatt látható volt változás a szilárd fázisú abszorpciós spektrumon a származékra jellemző 411 nm körüli sávban, azonban 20 perc besugárzásra volt szükség, hogy a sáv intenzitásának további csökkenése ne legyen megfigyelhető. A molekulák *transz*  $\rightarrow$  *cisz* izomerizációját kontaktszög mérésekkel is követtük (7. táblázat). Minden módosított felület esetén lényeges növekedést detektáltunk a besugárzott felületek hidrofilicitásában (kisebb kontaktszög), amely a nagyobb dipólusmomentumú *cisz*-izomerek megjelenésének köszönhető.



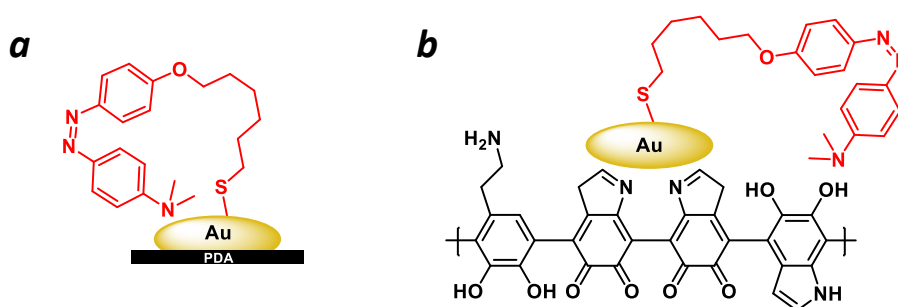
**40. ábra** Q-PDA-Au felületen rögzített azobenzol származékok besugárzás előtti (fekete), és utáni (kék) szilárd fázisú UV-Vis spektrumai, valamint *a*, és *b* esetén egy minta felváltva UV- és fehér fényel 10 db 5-5 perces ciklusban történő besugárzás hatására bekövetkező abszorpcióváltozása az elnyelési maximumban (360 nm) mérve.

Miközben a *transz*  $\rightarrow$  *cisz* átalakulás besugárzás hatására viszonylag gyors folyamatnak bizonyult a módosított felületeken, addig a termikus *cisz*  $\rightarrow$  *transz* relaxációt vizsgálva a Q-PDA-Au-AzoC<sub>6</sub>SH esetén, 20°C-on 18 órára volt szükségünk, hogy visszakapjuk a termikusan stabilabb *transz* izomert. Ezzel szemben, fehér fényel besugározva a *cisz* izomerben dús Q-PDA-Au-AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>, -AzoC<sub>6</sub>SH, és -AzoC<sub>3</sub>SH felületeket, 3 – 5 perc alatt bekövetkezett a *transz* formába való visszaizomerizáció. Fontos megjegyeznünk, hogy nem történt detektálható degradáció a Q-PDA-Au-AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>, és -AzoC<sub>6</sub>SH fotokróm egységében, amennyiben 5-5 perces ciklusokban 365 nm hullámhosszú, valamint fehér fényel felváltva, *cisz* és *transz* formába izomerizáltuk őket 10 cikluson keresztül (40. ábra, *a*, *b*). Mindezen megfigyelések a módosított felületek magas fokú termikus stabilitásáról, és fotostabilitásáról tanúskodnak.

Nem ez a helyzet a vörös-eltolódott abszorpciós maximummal rendelkező Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH esetén. Se spektroszkópiai úton, se kontaktszög mérésekkel nem detektáltunk



*cisz* → *transz* izomerizációt se 365 nm, se fehér fénnel történő besugárzás hatására (40. ábra, d). Csupán kis mértékben növekedett az abszorpció sáv intenzitása és a kontaktszög, amennyiben a felületet 80°C-on 18 órán át tartottuk. Mivel oldatban az Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH gyors, nagy fokú *cisz* → *transz* izomerizációját figyeltük meg, ezért úgy gondoljuk, hogy a dimetil-amin szubsztituens tercier nitrogénjének elektronpárja vagy az Au felülethez koordinálva, vagy a PDA katekol és amin funkcióival hidrogén kötések kialakítva gátolta meg a *transz* izomerré visszaalakulást (41. ábra). Hasonló szubsztitúciós mintázatú azobenzolszármazék csökkent *cisz* → *transz* izomerizációs készségéről korábbi publikációkban is beszámoltak.<sup>[136, 158, 159]</sup>



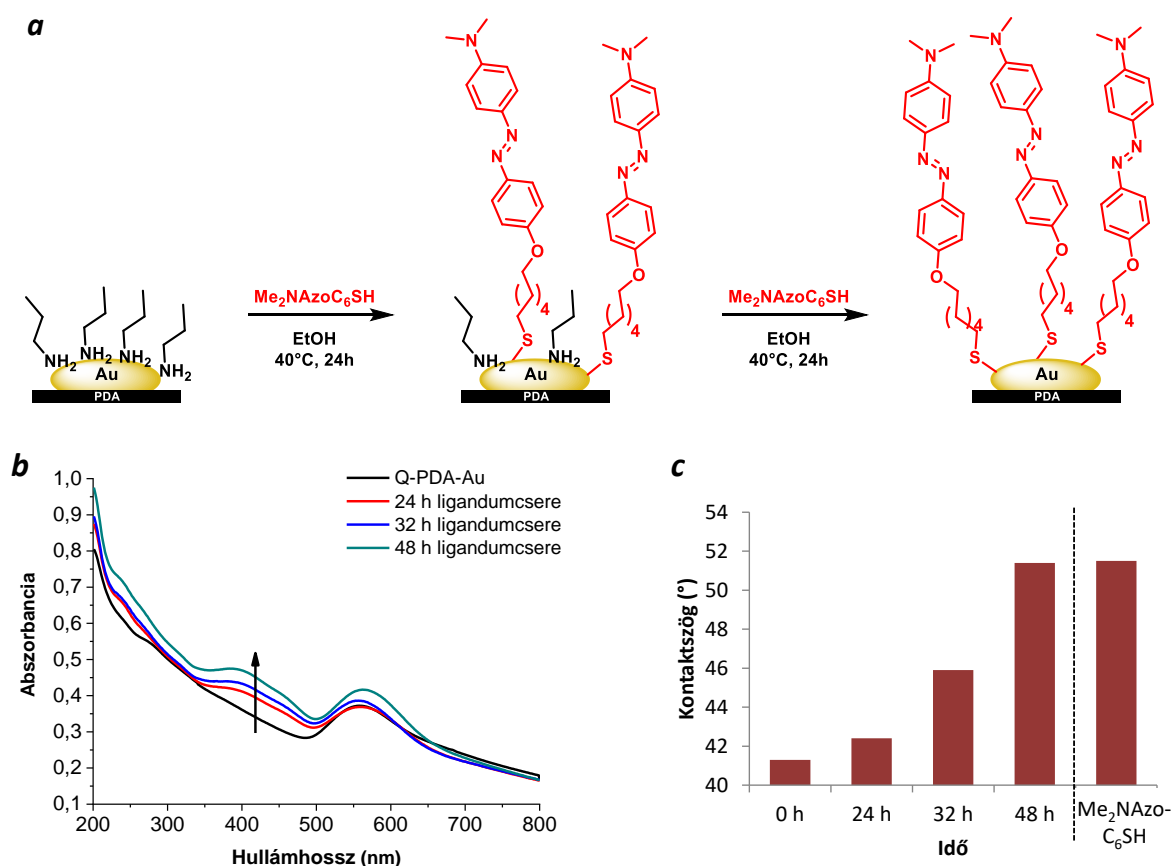
**41. ábra** Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH tercier nitrogénjének (a) koordinációja Au felülethez, (b) hidrogénkötés kialakítása a PDA hidroxil-csoportjával.

### 6.2.5. Ligandumcsere Q-PDA-Au felületen

Makroszkopikus felületen végrehajtott ligandumcserével létrehozhatunk egy, a kezdetitől eltérő funkcióval rendelkező molekuláréteget, vagy egy többkomponensű felületet (42. ábra). Ezek a molekuláris újrendeződési folyamatok lehetővé teszik, hogy ne kelljen újra és újra alkotóelemeiből felépítenünk a rendszerünket, hanem elegendő legyen csak a legkülső molekuláréteget lecserélni. Így nem csak időt és energiát spórolhatunk, de csökkenthetjük a keletkező melléktermékek mennyiségét is, ezzel egy egyszerű, könnyen kezelhető, robosztus rendszert teremtve.

Úgy véltük, hogy a Q-PDA-n elhelyezkedő, nagy felületi görbülettel rendelkező Au nanorészecskék elősegíthetik a nagy hatásfokú ligandumcserét. Ennek vizsgálatára először létrehoztunk egy *n*-propil-aminnal módosított felületet (Q-PDA-Au-*n*PrNH<sub>2</sub>, 42. ábra a), amit Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH 1 mM-os etanolos oldatába merítettünk, és 40°C-on tartva, adott időközönként rögzítettük a szilárd minta UV-Vis spektrumát (42. ábra b), valamint kontaktszöget mértünk (42. ábra c). A tiol-Au interakciónál gyengébb amin-Au interakció, és az *n*-propil láncok kis szterikus gátlása miatt gyors ligandumcserére számítottunk. A 42. ábra

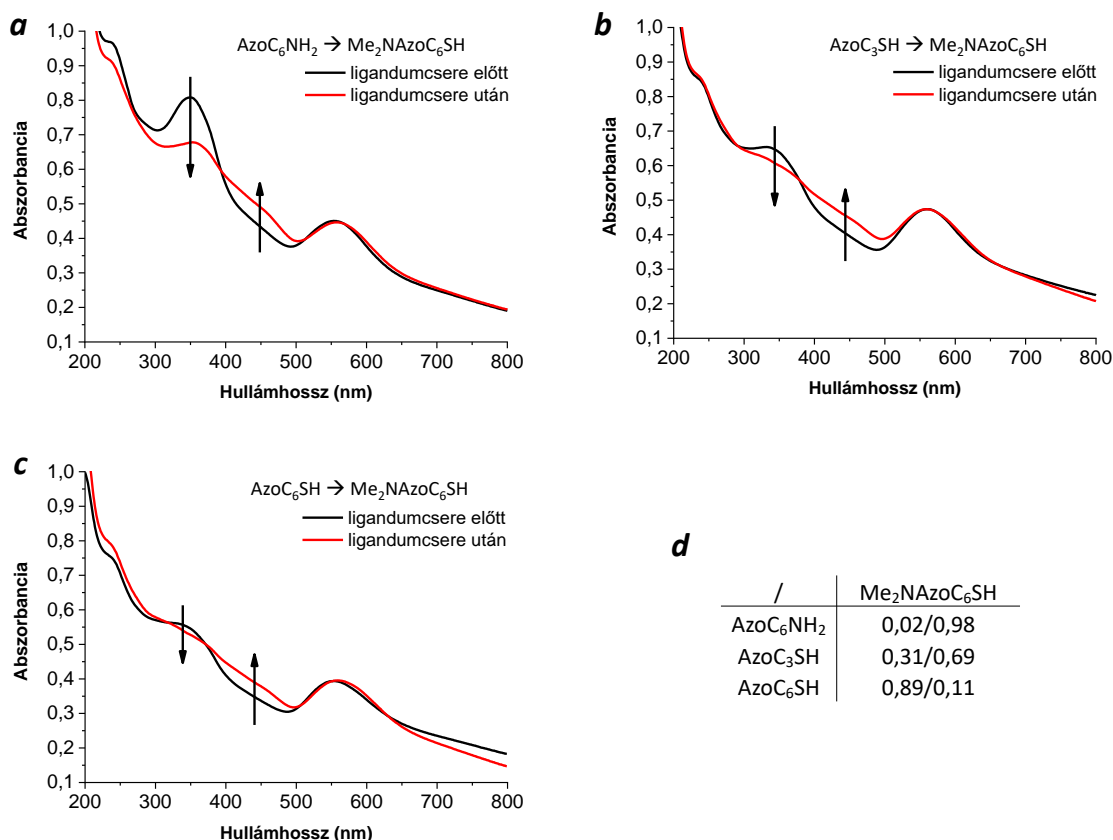
*b*, és *c* részén látható, hogy az idő előrehaladtával a Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH-ra jellemző elnyelés, valamint a kontaktszög értéke növekszik. 48 óra elteltével az abszorpciós spektrum közel megegyezett a Q-PDA-Au-Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH spektrumával, valamint a kontaktszög is megközelítette a tisztán Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH-t tartalmazó felületen mért értéket, ami a kiindulási felületen elhelyezkedő *n*PrNH<sub>2</sub> teljes cseréjét jelzi.



**42. ábra** (a) Q-PDA-Au felületen történő *n*PrNH<sub>2</sub> → Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH ligandumcsereének sematikus ábrázolása, és a ligandumcsere követése (b) UV-Vis spektrofotometriával és (c) kontaktszög mérésekkel.

Érdekesebb eset egy fotoizomerizálható ligandum cseréje egy másik, eltérő fizikai tulajdonságokkal rendelkező fotoizomerizálható ligandumra. Először a Q-PDA-Au felületre kötött amin-terminális AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>-t kíséreltük meg lecserélni a magasabb hullámhosszon abszorbeáló Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH-ra, a folyamat spektroszkópiai úton történő könnyebb követhetősége miatt. A Q-PDA-Au-AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub> mintát 40°C-on, 24 órán át tartottuk Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH 1 mM-os etanolos oldatában. A 43. ábra *a* részének abszorpciós spektrumán látható, hogy a 360 nm körüli elnyelési sáv intenzitása jelentősen csökkent a folyamat során, továbbá megjelent 411 nm körül a Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH-ra jellemző sáv, jelezve a ligandumcsere

sikerességét. Hasonló körülmények között a Q-PDA-Au-AzoC<sub>3</sub>SH, és -AzoC<sub>6</sub>SH cseréjét is elvégeztük Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH-ra, hogy megvizsgálhassuk az alkillánc hosszának, valamint a tiol végcsoport hatását a cserefolyamatra. Mindkét esetben a Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH-ra jellemző sáv megjelenését, valamint a rövidebb hullámhosszú sáv intenzitásának csökkenését tapasztaltuk (43. b, és c ábrák).



**43. ábra** (a, b, c) Q-PDA felületen végzett ligandumcserek követése UV-Vis spektrofotometriával, és (d) a cserélt felületeken mért kontaktszögekből számolt közelítő ligandumösszetétel arányok.

Ahhoz, hogy kvantifikáljuk a felületeken keletkezett kevert molekularétegek összetételét, kontaktszögmérésekkel megállapítottuk a felületekhez tartozó átlag haladó-, valamint átlag hátráló kontaktszöget, melyeket felhasználva Wolfram és Faust összefüggésében<sup>[160, 161]</sup> (1. egyenlet), meghatároztuk az egyensúlyi kontaktszöget ( $\theta_0$ ).

1. egyenlet 
$$\cos\theta_0 = 0,5 \times (\cos\theta_A + \cos\theta_R)$$

A heterogén felületekre leírt Cassie-egyenletet<sup>[162]</sup> alkalmazva (2. egyenlet), a kevert felület egyensúlyi kontaktszöge ( $\theta_{0,mix}$ ), valamint a tisztán a cserélendő ( $\theta_{0,Azo1}$ ), és tisztán a cserélő

ligandumot ( $\theta_{0,Azo2}$ ) tartalmazó felület egyensúlyi kontaktszögéből megkaptuk a felületi ligandumarányt ( $f_{Azo1}/f_{Azo2}$ ).

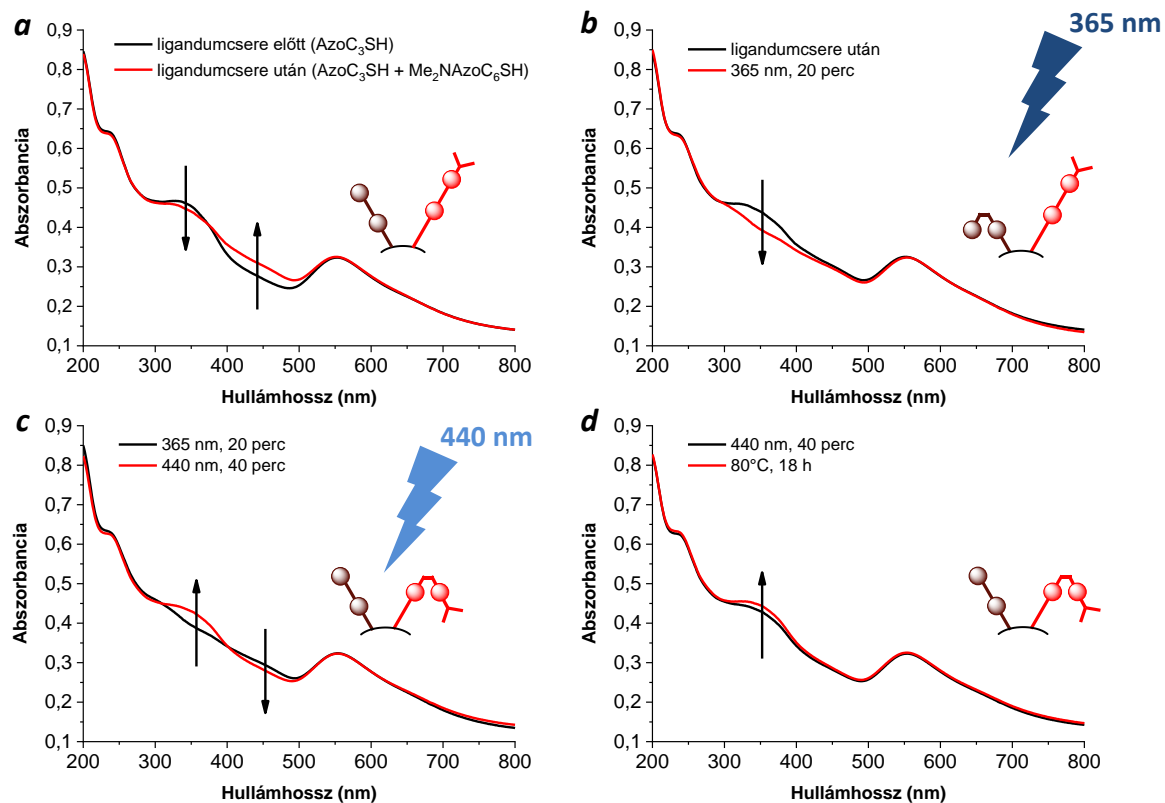
2. egyenlet 
$$\cos\theta_{0,mix} = f_{Azo1}\cos\theta_{0,Azo1} + f_{Azo2}\cos\theta_{0,Azo2}$$

A számolt eredmények alapján a 43. ábra, *d* táblázatában feltüntetett ligandum-összetétel arányokat kaptuk a 24 órás cserefolyamatokat követően. Jól látszik, hogy az amin-terminális molekulák nagyobb százalékban cseréltek helyet a tiol-terminális  $Me_2NAzoC_6SH$ -val adott idő alatt, mint bármelyik tiol-tiol csere esetén. Azonos láncvégi funkció (tiol) mellett a cserélendő molekula alkilánchossza is befolyásolta a folyamatot. A rövidebb, propil-láncú azobenzol cseréje 24 óra után 69 %-ban megtörtént, míg a hosszabb, hexil-láncú csupán 11 %-ban cserélődött le. Ezek a számolt értékek kölcsönösen megerősítik az UV-Vis spektrumokon megfigyelt változásokat. Azonban az  $AzoC_6NH_2 \rightarrow Me_2NAzoC_6SH$  csere esetén, míg az abszorpciós spektrumon nem elhanyagolható mennyiségű  $AzoC_6NH_2$  jelenlétét figyelhetjük meg, addig az egyensúlyi kontaktszögekből számolt összetétel szerint a ligandumcsere közel teljes volt (98 %). Tehát, a számolt összetétel arányok elővigyázatossággal kezelendők, főleg a szakirodalomban megjelent, az eljárást kritizáló publikációk fényében.<sup>[163–165]</sup> Továbbá meg kell jegyeznünk, hogy a Q-PDA-Au-„Azo” nem csak heterogén, de egyenetlen, összetett rendszer is, míg a Cassie-egyenletet sík, heterogén felületekre írták le, így a segítségével számolt értékek csupán közelítő jellegűek, ezért a mi esetünkben kizárólag a vizsgált felületek nagyvonalú összehasonlítására alkalmasak.

Felvetődik a ligandumcsere mechanizmusának kérdése. Ehhez Q-PDA-Au- $AzoC_6NH_2$ , és - $AzoC_6SH$  mintákat kezeltünk a ligandumcsere körülményei között (EtOH, 40°C, 24 h), de cserélő ligandum nélkül. A felületi molekulák deszorpciójának mértéke a kötőcsoporttól függött. Az UV-Vis spektrumok alapján 45 %-al csökkent az amin-terminális azobenzolok mennyisége a felületen, míg a tiol-terminális azobenzolok csak 25 %-ban deszorbeálódtak 24 óra alatt (Melléklet, 4. ábra). Így, az eddigi eredmények alapján úgy tűnik, hogy a deszorpció csak részben játszik szerepet a ligandumcserében, vele párhuzamosan a cserélő ligandum elfoglalhatja nem csak az újonnan létrejövő, de az eredendően jelen lévő szabad helyeket is az Au felületen. Fontos kiemelnünk, hogy egyik lépés után se tapasztaltuk Au nanorészecskék leoldódását a felületről, így a Q-PDA-Au ligandumcsere szempontjából is alkalmazható kompozit felületnek bizonyult.

Részleges felületi ligandumcserével létrehoztunk egy kevert molekularéteget tartalmazó felületet a 365 nm hullámhosszú fényre izomerizáló  $AzoC_3SH$ , és a látható

tartományba eső, 440 nm-es fényre izomerizáló  $\text{Me}_2\text{NAzoC}_6\text{SH}$  felhasználásával (44. a ábra). Egyrészt kíváncsiak voltunk arra, hogy ligandumcsere után megtartják-e izomerizációs képességüket a molekulák, másrészt az  $\text{AzoC}_3\text{SH}$ -t „higító” ligandumként használva célunk a  $\text{Me}_2\text{NAzoC}_6\text{SH}$  izomerizációjának reverzibilissé kényszerítése volt, akár az eltérő izomer formában lévő molekulák közt ébredő másodrendű kölcsönhatásokat kihasználva, akár a megnövelt felületi zsúfoltság segítségével megakadályozni egy erősebb hidrogénkötés kialakulását a PDA és az azobenzol tercier aminja között. A kevert felületet először 365 nm-es fénynek tettük ki, aminek hatására az  $\text{AzoC}_3\text{SH}$  korábban tapasztalt sebességű és mértékű *transz*  $\rightarrow$  *cisz* izomerizációját figyeltük meg az UV-Vis spektrum 360 nm körüli tartományában, miközben a 411 nm körüli,  $\text{Me}_2\text{NAzoC}_6\text{SH}$ -ra jellemző régióban nem láttunk változást (44. b ábra). Ezt követően, a mintát 440 nm-es fénnel besugározva, az  $\text{AzoC}_3\text{SH}$  *transz* izomerére jellemző sáv intenzitása megnőtt, amivel párhuzamosan a  $\text{Me}_2\text{NAzoC}_6\text{SH}$  abszorpciós maximuma körül intenzitáscsökkenést figyeltünk meg, ami a *cisz* forma megjelenésére utalt (44. c ábra). Ezután azonban semmilyen hullámhosszúságú fénnel (UV/fehér) nem sikerült visszanyerni a  $\text{Me}_2\text{NAzoC}_6\text{SH}$  *transz* formáját, csupán hőközlés hatására (80°C, 18 h) figyeltük meg a 411 nm körüli régió intenzitásának elhanyagolható mértékű növekedését a spektrumon (miközben az  $\text{AzoC}_3\text{SH}$  *transz/cisz* arány a termikus relaxációnak köszönhetően tovább növekedett; 44. d ábra).



**44. ábra** (a) Ligandumcsere előtti egykomponensű, és csere utáni, kétkomponensű Q-PDA-Au-„Azo” felület abszorpciós spektrumai. (b) 365 nm, és (c) 440 nm hullámhosszú fénybesugárzásnak, valamint (d) 80°C-nak kitett minta spektrumának változása. A fekete színű spektrum minden esetben az adott lépés előtti állapotot mutatja, a piros, pedig a ligandumcsere/besugárzás utáni spektrum.

## 7. Kísérleti rész

### 7.1. Használt anyagok, műszerek, eljárások

Vegyszerek, reagensek a Sigma-Aldrich, Fluorochem, VWR, Reanal cégektől kerültek beszerzésre, és további tisztítás nélkül lettek felhasználva. A tisztítási lépésekhez használt oldószerek, eluensek technikai minőségűek voltak. Spektroszkópai mérésekhez *opti-grade* jelölésű oldószereket használtunk. Oldatokról az oldószert rotációs vákuumbepárlóval távolítottuk el 25 – 40°C hőmérsékleten. Vékonyréteg kromatográfiához fluoreszcens bevonatú SiO<sub>2</sub> állófázist használtunk (VWR), oszlopkromatográfiát SiO<sub>2</sub>–60 (230–400 mesh ASTM, 40–63 µm, Merck) állófázison, 25 °C-on végeztünk, valamint automata oszlopkromatográfiát Teledyne Isco CombiFlash® Rf+ flash kromatográfival végeztünk, SiO<sub>2</sub> (25-40 µm, Redisep Gold®) állófázist alkalmazva. Szobahőmérséklet alatt 24(+/-1)°C értendő.

NMR spektrumokat egy Varian 500, valamint egy Varian 300 NMR spektrométeren rögzítettük, 500 és 126 MHz <sup>1</sup>H / <sup>13</sup>C, valamint 300 és 75 MHz <sup>1</sup>H / <sup>13</sup>C térerősség mellett. Referenciaként a deuterálatlan oldószercsúcsokat használtuk. A kémiai eltolódást (δ) ppm-ben határoztuk meg. A jelek multiplicitását a következő rövidítésekkel jelöltük az NMR spektrumokon: s, szinglet; d, dublet; t, triplet; q, kvartet; p, pentet; h, heptet; m, multiplet. <sup>13</sup>C NMR spektrumok szélessávú lecsatolással lettek rögzítve.

UV-Vis spektrofotometriás méréseket egy Jasco V-750 spektrofotométeren végeztük 800 nm-től 200 nm-ig 0,5 és 1 nm-enkénti adatpont rögzítéssel, 1 és 2 nm sávszélességgel, 400 nm/s szkennelési sebességgel.

GC-MS analízist egy Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra System műszeren, elektronütköztetési ionizációs módban végeztünk, LC-MS analízist egy Shimadzu LCMS-2020 System műszeren, elektronütköztetési ionizációs módban.

Transzmissziós elektronmikroszkópiához (TEM) a mintákat először etanolban diszpergáltuk, majd a diszperziót egy szén filmmel bevont réz rostéjon bepároltuk. A TEM felvételeket egy Morgagni 268D elektron mikroszkópon 100 kV gyorsítófeszültséget használva rögzítettük. A képeket és az electron diffrakciós mintázatokat SIS Megaview 1K töltéscsatolt kamerával 1376×1032 pixel formátumban rögzítettük. A mérések kivitelezésében segítségünkre volt Dr. Németh Péter, MTA TTK.

Az atomerő mikroszkópiás (AFM) képeket egy Veeco Digital Instrument Multimode AFM eszközzel, Nanoscope® V unit Veeco Nanoprobe™ fej segítségével rögzítettük

$k=0,12$  N/m rugóállandó mellett. Képfeldolgozáshoz WSxM Develop 3.1 softvert használtunk. A mérések kivitelezésében segítségünkre volt Dr. Keresztes Zsófia, MTA TTK.

Optikai kontaktszögméréshez Dataphysics OCA15+ rendszert használtunk. A mérések zárt, termosztált, telített gőztérben történtek 5  $\mu$ l térfogatú vízcsepp felületre vitelével. A maximum haladó ( $\theta_A$ ) és minimum hátráló ( $\theta_R$ ) kontaktszögek a felületi vízcsepp mennyiségének motor-vezérelt Hamilton fecskendővel végzett változtatásával történtek. A rögzített képek kiértékelését SCA 20 software segítségével, tangens módszerrel analizáltuk. A mérések kivitelezésében, és az eredmények feldolgozásában segítségünkre voltak Dr. Ábrahám Ágnes, és Dr. Kiss Éva, ELTE TTK.

Röntgen fotoelektron spektrumokat (XPS) egy Kratos XSAM 800 spektrométeren rögzítettük Mg  $K\alpha_{1,2}$  (1253,6 eV) gerjesztést használva. A spektrumok 150 – 1300 eV kinetikus energia tartományon, 0,5 eV léptékkal lettek rögzítve. A kvantitatív analízist a Kratos Vision 2 és a XPS MultiQuant programokkal végeztük. A mérések kivitelezésében, és az eredmények feldolgozásában segítségünkre voltak Dr. Mohai Miklós, és Dr. Bertóti Imre, MTA TTK.

Az izomerizációs kísérletek során a besugárzásokhoz egy Spectroline ENB-280C/FE 8W 365 nm UV fényforrást, egy Euromate 3,4W fehér LED-et, és egy Epistar 10W 440 nm LED-et használtunk.

## **7.2. Dopamin tömb-, és filmpolimerizációja, PDA módosítása Pd nanorészecskékkel**

### **7.2.1. Pd/PDA előállítása**

Tris bázist (484 mg, 4,0 mmol) feloldottunk oxigénnel 10 percig átbuborékolgatott desztillált vízben (350 ml), és szobahőmérsékleten, 30 percig kevertettük. Ezután dopamin-hidroklorid (1,0 g, 5,27 mmol) 50 ml vízzel készült oldatát hozzáadva, 30 órán át kevertettük. A keletkezett sötétbarna szuszpenziót Büchner tölcsér segítségével szűrtük, vízzel mostuk (kb. 50 ml), majd 18 órán át levegőn szárítottuk. Az így nyert PDA-ból 200 mg-ot  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (21 mg, 0,094 mmol) 50 ml MeOH-os oldatában szuszpendáltuk, és intenzíven kevertettük szobahőmérsékleten, 18 órán át. Ezután a szuszpenziót szűrtük, MeOH-lal (20 ml) mostuk, majd levegőn szárítottuk. ICP-MS analízis segítségével 3,30 – 3,53 m/m% Pd tartalmat állapítottunk meg, ami sarzsonként 6 – 8 %-al változott, ezért minden sarzs előállítása után



ICP-MS mérést követően határoztuk meg a reakciókban alkalmazott tömegű (0,5 – 5,0 – 10,0 mg) Pd/PDA katalizátor Pd tartalmát.

### **7.2.2. Pd/PDA/MNP előállítása**

$\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$  (7,0 g, 25,2 mmol) és  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (10,0 g, 25,0 mmol) 250 ml vízzel készült oldatához 25%-os  $\text{NH}_3$  oldatot adagoltunk a  $\text{pH} \approx 10$ -re állításához. Ezután a reakcióelegyet  $60^\circ\text{C}$ -ra melegítve 3 órán át kevertettük, amely során kicsapódott részecskéket külső mágneses térrel szeparáltuk, vízzel mostuk (3 x 20 ml), levegőn szárítottuk. Az így előállított MNP-t (500 mg, 2,16 mmol) Tris bázis (200 mg, 1,65 mmol) vizes oldatában (150 ml) szuszpendáltuk, majd motoros keverővel történő erőteljes kevertetés mellett dopamin-hidroklorid (500 mg, 2,64 mmol) vizes oldatát (20 ml) hozzáadva 24 órán át kevertettük. Végül a szuszpenziót külső mágneses tér segítségével elválasztottuk, vízzel (3 x 20 ml) mostuk, levegőn szárítottuk, és a Pd/PDA előállításánál leírt Pd-redukciós módszert alkalmaztuk. Minden sarzs előállítása után ICP-MS mérés segítségével állapítottunk meg a katalizátor Pd tartalmát, ami sarzsonként eltérő volt.

### **7.2.3. Pd/PDA-13 előállítása**

PDA-t (200 mg) szuszpendáltunk 20 ml vízben, majd  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (70 mg, 0,31 mmol) 5 ml acetonos oldatához adtuk, és intenzíven kevertettük  $90^\circ\text{C}$ -on, 1 órán át. Ezután a szuszpenziót szűrtük, MeOH-lal (20 ml) mostuk, majd levegőn szárítottuk. ICP-MS analízis segítségével 13,47 m/m% Pd tartalmat állapítottunk meg.

## **7.3. Katalitikus átalakítások**

### **7.3.1. Transzfer hidrogénezés**

Pd/PDA (10 mg, 0,57 mol% Pd), reaktáns (0,5 mmol),  $\text{HCOONa}$  (136 mg, 2,0 mmol; karbonil vegyületek esetén 3,0 mmol), és 96 V/V% EtOH (2 ml) fiolába juttatása után a fiolát lezártuk, majd  $85^\circ\text{C}$ -on, 1 órán kevertettük a reakcióelegyet. Ezután a lehűtött rendszert 2 ml EtOAc-al hígítottuk, majd kevés szilikán átszűrtük, a szilikát további 20 ml EtOAc-al átmostuk. Az oldószert ezután rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, a nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk, a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük.

### 7.3.2. Heck reakció

Pd/PDA (10 mg, 0,57 mol% Pd), aril-halogenid (0,5 mmol), etil-akrilát (65  $\mu$ l, 0,6 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (74 mg, 0,7 mmol), *n*Bu<sub>4</sub>NCl (35 mg, 0,125 mmol), és NMP (2 ml) fiolába juttatása után a fiolát lezártuk, majd a reakcióelegyet 85°C-on 24 órán át kevertettük. Ezután a lehűtött rendszert 2 ml EtOAc-al hígítottuk, majd kevés szilikán átszűrtük, a szilikát további 20 ml EtOAc-al átmostuk. Az oldószert ezután rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, a nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk, a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük.

### 7.3.3. Suzuki reakció

Pd/PDA (0,5 mg, 0,031 mol% Pd), aril-halogenid (0,5 mmol), aril-boronsav (0,55 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (138 mg, 1,0 mmol), és EtOH (96 V/V%) (2 ml) fiolába juttatása után a fiolát lezártuk, majd a reakcióelegyet szobahőmérsékleten, 3 órán át kevertettük. A rendszert 2 ml EtOAc-al hígítottuk, majd kevés szilikán átszűrtük, a szilikát további 20 ml EtOAc-al átmostuk. Az oldószert ezután rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, a nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk, a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük.

### 7.3.4. Tandem Suzuki reakció/transzfer hidrogénezés

*I. Módszer:* Pd/PDA (10 mg, 0,62 mol% Pd), aril-halogenid (0,5 mmol), aril-boronsav (0,55 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (138 mg, 1,0 mmol), HCOONa (136 mg, 2,0 mmol), és EtOH (96 V/V%) (2 ml) fiolába juttatása után a fiolát lezártuk, majd a reakcióelegyet 80°C-on, 1 órán át kevertettük.

*II. Módszer:* Pd/PDA (10 mg, 0,62 mol% Pd), aril-halogenid (0,5 mmol), aril-boronsav (0,55 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (138 mg, 1,0 mmol), HCOONa (136 mg, 2,0 mmol), és EtOH (96 V/V%) (2 ml) fiolába juttatása után a fiolát lezártuk, majd a reakcióelegyet szobahőmérsékleten 2 órán át, majd 80°C-on, 1 órán át kevertettük.

*III. Módszer:* Pd/PDA (10 mg, 0,62 mol% Pd), aril-halogenid (0,5 mmol), aril-boronsav (0,55 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (138 mg, 1,0 mmol), és EtOH (96 V/V%) (2 ml) fiolába juttatása után a fiolát lezártuk, majd a reakcióelegyet 80°C-on, 2 órán át kevertettük. Ezt követően HCOONa-ot (136 mg, 2,0 mmol) adtunk a reakcióelegyhez, majd további 1 órán át 80°C-on kevertettük.

A termékelegyek feldolgozása minhárom módszer esetén ugyanúgy történt: A rendszert 2 ml EtOAc-al hígítottuk, majd kevés szilikán átszűrtük, a szilikát további 20 ml

EtOAc-al átmostuk. Az oldószert ezután rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, a nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk, a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük.

#### **7.3.5. Pd/PDA/MNP katalizátor újrahasznosítása**

Az újrahasznosítási kísérletek során a Pd/PDA/MNP katalizátort transzfer hidrogénezésben, Heck reakcióban, Suzuki reakcióban, és tandem Suzuki reakció/transzfer hidrogénezési reakcióban a fentebb leírt eljárások szerint használtuk. A termékelegyek feldolgozása során a reakcióedény (fiola vagy lombik) aljára helyezett neodímium mágnes segítségével szeparáltuk a Pd/PDA/MNP katalizátort, az oldatot dekantáltuk, a katalizátort ezután EtOAc-al (2 ml), vízzel (2 x 2 ml), végül Et<sub>2</sub>O-rel (2 ml) mostuk, levegőn, szobahőmérsékleten szárítottuk. Az így kezelt katalizátort egy következő reakcióban használtuk fel.

#### **7.3.6. Katalizátorszűrési tesztreakciók**

Szűrési kísérleteket a fentebb ismertetett reakciókörülmények között, a reakciók kezdeti szakaszában (kivétel a 80°C-on végzett Suzuki reakció), 40 % konverzió elérése előtt hajtottuk végre. A szűrést a reakció hőmérsékletén, Büchner-tölcsér segítségével végeztük. Ezt követően a szűrletet tovább kevertettük a reakció hőmérsékletén a feltüntetett ideig. A konverziót GC-MS analízissel követtük.

#### **7.3.7. Méretnövelési kísérletek**

*Transzfer hidrogénezés:* Pd/PDA (100 mg, 0,57 mol% Pd), 4-nitro-etilbenzoát (1,00 g, 5,12 mmol), HCOONa (1,39 g, 20,48 mmol), és 96 V/V% EtOH (20 ml) visszafolyós hűtővel szerelt gömblombikba juttatása után az elegyet 85°C-on, 3 órán át kevertettük. Ezután a lehűtött rendszert Et<sub>2</sub>O-rel (30 ml) hígítottuk, desztillált vízzel (3 × 20 ml), valamint telített NaCl oldattal (20 ml) mostuk, MgSO<sub>4</sub>-on szárítottuk. Az oldószert ezután rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, a nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk (SiO<sub>2</sub>, hexán → hexán/EtOAc 5:1), a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük. Kitermelés: 744 mg, 88 %.

*Heck reakció:* Pd/PDA (100 mg, 0,57 mol% Pd), 4-bróm-acetofenon (1,00 g, 5,02 mmol), etil-akrilát (660 µl, 6,0 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (745 mg, 7,0 mmol), *n*Bu<sub>4</sub>NCl (350 mg, 1,25 mmol), és NMP (10 ml) fiolába juttatása után a fiolát lezártuk, majd a reakcióelegyet 85°C-on 24 órán át kevertettük. Ezután a lehűtött rendszert 10 ml EtOAc-al hígítottuk, majd kevés

szilikán átszűrtük, a szilikát további 30 ml EtOAc-al átmostuk. A szűrletet desztillált vízzel (4 × 30 ml), és telített NaCl oldattal (20 ml) mostuk, a szerves fázist MgSO<sub>4</sub>-on szárítottuk. Az oldószert ezután rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, a nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk (SiO<sub>2</sub>, hexán → hexán/EtOAc 9:1), a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük. Kitermelés: 883 mg, 81 %.

*Suzuki reakció:* Pd/PDA (0,58 mg,  $1,82 \times 10^{-3}$  mol% Pd), 1-bróm-4-nitrobenzol (2,00 g, 9,90 mmol), fenil-boronsav (1,33 g, 10,90 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2,74 g, 19,8 mmol), és 96 V/V% EtOH (40 ml) visszafolyós hűtővel szerelt gömblombikba juttatása után a reakcióelegyet 80°C-on, 30 percen át kevertettük. A termékelegyet desztillált vízzel (50 ml) hígítottuk, és EtOAc-al (2 × 30 ml) extraháltuk, majd a szerves fázist telített NaCl oldattal mostuk, és MgSO<sub>4</sub>-on szárítottuk. Az oldószert ezután rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, a nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk (SiO<sub>2</sub>, hexán → hexán/EtOAc 9:1), a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük. Kitermelés: 1,81 g, 92 %.

*Tandem Suzuki reakció/transzfer hidrogénezés:* Pd/PDA (100 mg, 0,62 mol% Pd), 1-bróm-4-nitrobenzol (1 g, 4,95 mmol), fenil-boronsav (664 mg, 5,45 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,368 g, 10,67 mmol), HCOONa (1,35 mg, 19,80 mmol), és 96 V/V% EtOH (20 ml) visszafolyós hűtővel szerelt gömblombikba juttatása után a reakcióelegyet 80°C-on, 60 percen át kevertettük. A termékelegyet desztillált vízzel (50 ml) hígítottuk, és EtOAc-al (2 × 30 ml) extraháltuk, majd a szerves fázist telített NaCl oldattal mostuk, és MgSO<sub>4</sub>-on szárítottuk. Az oldószert ezután rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, a nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk (SiO<sub>2</sub>, hexán → hexán/EtOAc 5:1), a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük. Kitermelés: 732 mg, 87 %.

## 7.4. Azobenzol-származékok szintézise

### *4-hidroxi-azobenzol (azofenol, 65)*

Telített sósav oldat (50 ml) és víz (250 ml) elegyében anilint (14,7 ml, 161 mmol) oldottunk fel, majd jeges-vizes fürdő segítségével 0°C-ra hűtve NaNO<sub>2</sub> (12,2 g, 176,8 mmol) vízzel (75 ml) készült oldatát csepegtettük bele olyan sebességgel, hogy a reakcióelegy hőmérséklete ne haladja meg az 5°C-ot. Ezután 0 – 5°C között tartva a hőmérsékletet még 15 percig kevertettük a rendszert, majd fenol (15,15 g, 161,0 mmol) EtOH-os (50 ml) oldatát lassan hozzáadagoltuk, és további 1 órán át kevertettük jeges-vizes hűtést alkalmazva. A reakcióidő lejártá után a pH-t NaHCO<sub>3</sub>-oldat segítségével 7-re állítottuk, majd

szobahőmérsékleten fél órán át kevertettük a csapadékos rendszert. Ezt követően a vörös csapadékot szűrtük, vízzel (kb. 30 ml) mostuk, vákumban szárítottuk. A nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk (SiO<sub>2</sub>, hexán/EtOAc 9:1). Kitermelés: 26,2 g, 82 %. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 10.27 (s, 1H), 7.81 (dd, *J* = 8.1, 3.3 Hz, 4H), 7.55 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.49 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 6.95 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 160.90, 152.07, 145.19, 130.38, 129.25, 124.77, 122.03, 115.88 ppm. HRMS (ESI+) *m/z* = 199.0870; számított: 199.0871; [M + H]<sup>+</sup>.

### ***1-(4-(3-bromopropoxi)fenil)-2-fenildiazén (66)***

**65** (300 mg, 1,50 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (628 mg, 4,54 mmol), és 1,3-dibrom-propán (772  $\mu$ l, 7,57 mmol), és aceton (20 ml) fiolába juttatása után a reakcióelegyet nitrogén atmoszféra alatt 60°C-on 18 órán át kevertettük. Ezután a lehűtött rendszert 10 ml EtOAc-al hígítottuk, majd kevés szilikán átszűrtük, a szilikát további 30 ml EtOAc-al átmostuk. Az oldószert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, a nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk (SiO<sub>2</sub>, hexán  $\rightarrow$  hexán/EtOAc 9:1), a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük. Kitermelés: 419 mg, 87 %. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.90 (dd, *J* = 20.7, 8.2 Hz, 4H), 7.50 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.44 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.19 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H), 3.62 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.36 (p, *J* = 6.1 Hz, 2H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 161.28, 152.93, 147.33, 130.53, 129.16, 124.90, 122.72, 114.90, 65.82, 32.43, 29.87 ppm. HRMS (ESI+) *m/z* = 319.0447; számított: 319.0446; [M + H]<sup>+</sup>.

### ***3-(4-(fenildiazenil)fenoxi)propán-1-tiol (AzoC<sub>3</sub>SH)***

**66**-ot (575 mg, 1,80 mmol) feloldottuk EtOH-ban (10 ml), majd hozzáadtuk Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\times$  5 H<sub>2</sub>O (670 mg, 2,7 mmol) vízzel készült oldatát (3 ml). Az elegyet nitrogén atmoszféra alatt 80°C-on, 6 órán át kevertettük. Ezt követően 0°C-ra hűtve a termékelegyet, a sárga csapadékot leszűrtük, és további tisztítás nélkül feloldottuk CHCl<sub>3</sub> (6 ml) és HCl oldat (6 ml, 1M) kétfázisú keverékében. A rendszert nitrogén gázzal 5 percig átbuboréktattuk, majd 60°C-on, 14 órán át erőteljesen kevertettük. Ezt követően a szerves fázist elválasztottuk, a vizest CHCl<sub>3</sub>-al (20 ml) extraháltuk, az egyesített szerves fázisokat vízzel (10 ml), valamint telített NaCl oldattal (10 ml) mostuk, MgSO<sub>4</sub>-on szárítottuk. Az oldószert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítva, tiszta termékhez jutottunk. Kitermelés: 217 mg, 44 %. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.91 (dd, *J* = 19.7, 8.2 Hz, 4H), 7.50 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.44 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 4.17 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H), 2.77 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.18 – 2.04 (m, 2H), 1.42 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 161.48,

152.91, 147.23, 130.50, 129.16, 124.92, 122.71, 114.87, 66.15, 33.39, 21.32 ppm. HRMS (ESI+)  $m/z$  = 273.1065; számított: 273.1062;  $[M + H]^+$ .

#### ***1-(4-(6-bromohexiloxi)fenil)-2-fenildiazén (67)***

**65** (500 mg, 2,52 mmol),  $K_2CO_3$  (628 mg, 4,54 mmol), és 1,6-dibrom-hexán (1,55 ml, 12,61 mmol), és aceton (20 ml) fiolába juttatása után a reakcióelegyet nitrogén atmoszféra alatt 60°C-on 18 órán át kevertettük. Ezután a lehűtött rendszert 10 ml EtOAc-al hígítottuk, majd kevés szilikán átszűrtük, a szilikát további 30 ml EtOAc-al átmostuk. Az oldószert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, a nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk ( $SiO_2$ , hexán  $\rightarrow$  hexán/EtOAc 9:1), a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük. Kitermelés: 519 mg, 57 %.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.97 – 7.82 (m, 4H), 7.53 – 7.41 (m, 3H), 7.00 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 4.05 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 2H), 3.44 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 2H), 1.88 (dd,  $J$  = 14.1, 6.8 Hz, 4H), 1.54 (s, 4H) ppm;  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 161.72, 152.93, 147.06, 130.45, 129.15, 124.89, 122.67, 114.82, 68.21, 33.89, 32.80, 29.17, 28.06, 25.42 ppm. HRMS (ESI+)  $m/z$  = 361.0923; számított: 361.0915;  $[M + H]^+$ .

#### ***6-(4-(fenildiazenil)fenoxi)hexán-1-tiol (AzoC<sub>6</sub>SH)***

**67**-et (845 mg, 2,34 mmol) feloldottuk EtOH-ban (10 ml), majd hozzáadtuk  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (640 mg, 2,57 mmol) vízzel készült oldatát (2,5 ml). Az elegyet nitrogén atmoszféra alatt 80°C-on, 2 órán át kevertettük. Ezt követően 0°C-ra hűtve a termékelegyet, a sárga csapadékot leszűrtük, és további tisztítás nélkül feloldottuk  $CHCl_3$  (10 ml) és HCl oldat (10 ml, 1M) kétfázisú keverékében. A rendszert nitrogén gázzal 5 percig átbuborékolattuk, majd 60°C-on, 18 órán át erőteljesen kevertettük. Ezt követően a szerves fázist elválasztottuk, a vizest  $CHCl_3$ -al (20 ml) extraháltuk, az egyesített szerves fázisokat vízzel (10 ml), valamint telített NaCl oldattal (10 ml) mostuk,  $MgSO_4$ -on szárítottuk. Az oldószert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítva, tiszta termékhez jutottunk. Kitermelés: 588 mg, 80 %.  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.95 – 7.84 (m, 4H), 7.50 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.45 – 7.41 (m, 1H), 7.03 – 6.97 (m, 2H), 4.05 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 2H), 2.56 (dd,  $J$  = 14.6, 7.4 Hz, 2H), 1.87 – 1.79 (m, 2H), 1.71 – 1.62 (m, 2H), 1.55 – 1.45 (m, 4H), 1.35 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H) ppm;  $^{13}C$  NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 161.78, 152.97, 147.09, 130.43, 129.15, 124.89, 122.68, 114.85, 68.32, 34.03, 29.24, 28.22, 25.70, 24.68 ppm. HRMS (ESI+)  $m/z$  = 315.1534; számított: 315.1531;  $[M + H]^+$ .

#### **6-(4-(fenildiazenil)fenoxi)hexán-1-amin (AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>)**

**67**-et (300 mg, 0,83 mmol), NaN<sub>3</sub> (108 mg, 1,66 mmol), és DMF (20 ml) fiolába juttatása után a reakcióelegyet nitrogen atmoszféra alatt, szobahőmérsékleten, 24 órán át kevertettük. Ezután az elegyet desztillált vízzel (100 ml) hígítottuk, EtOAc-al (2 x 30 ml) extraháltuk. Az egyesített szerves fázisokat desztillált vízzel (3 x 30 ml), telített NaCl oldattal (20 ml) mostuk, MgSO<sub>4</sub>-on szárítottuk. Az oldószert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítva, a nyers terméket száraz Et<sub>2</sub>O-ben (20 ml) feloldottuk, majd kis részletekben LiAlH<sub>4</sub>-et (63 mg, 1,66 mmol) adagoltunk hozzá nitrogén atmoszféra alatt, szobahőmérsékleten. A redukálószer beadagolása után az elegyet 30 percig kevertettük, majd vízzel telített Et<sub>2</sub>O (20 ml) hozzáadagolásával elreagáltattuk a maradék LiAlH<sub>4</sub>-et. A termékelegyet desztillált vízzel (30 ml), és telített NaCl oldattal (20 ml) mostuk, a szerves fázist MgSO<sub>4</sub>-on szárítottuk. Az oldószert ezután rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, a nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk (SiO<sub>2</sub>, hexán → hexán/EtOAc 5:1), a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük. Kitermelés: 175 mg, 71 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.89 (dd, *J* = 11.3, 8.1 Hz, 4H), 7.52 – 7.40 (m, 3H), 7.00 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.04 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.71 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.91 – 1.76 (m, 2H), 1.54 – 1.41 (m, 6H), 1.29 (s, 2H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 161.82, 152.98, 147.07, 130.42, 129.15, 124.88, 122.68, 114.86, 68.41, 42.32, 33.91, 29.34, 26.82, 26.09 ppm. HRMS (ESI+) *m/z* = 298.1919; számított: 298.1919; [M + H]<sup>+</sup>.

#### **4-Hidroxi-4'-dimetilamino-azobenzol (70)**

4-Aminofenolt (500 mg, 4,58 mmol) feloldottunk absz. EtOH (12 ml) és telített sósavoldat (1,2 ml, 13,75 mmol) keverékében. Az elegyet jeges-vizes hűtés segítségével 0 – 5°C-ra hűtöttük, majd izoamil-nitritet (616 µl, 4,58 mmol) csepegtettünk bele folyamatos kevertetés közben. Ezt követően további 15 percen át kevertettük 0 – 5°C-on a reakcióelegyet, majd jéghideg Et<sub>2</sub>O-re (30 ml) öntöttük. A diazónium-só szürke kristályok formájában, 5 perc alatt csapódott ki, amit szűrővel eltávolítottunk, kevés jéghideg Et<sub>2</sub>O-rel mostunk, majd *N,N*-dimetil-anilin (581 µl, 4,58 mmol) absz. EtOH-os (25 ml) oldatához adagoltuk 0°C-on. Ezután a reakcióelegyet 1 órán át 0 – 5°C körüli hőmérsékleten, majd szobahőmérsékleten további 1 órán át kevertettük. A reakcióidő letelte után az oldószert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, és a maradékot EtOAc-ban (30 ml) feloldottuk. Az elegyet citromsav vizes oldatával (20 ml, 10 m/m%), valamint telített NaCl oldattal (20 ml) mostuk, MgSO<sub>4</sub>-on szárítottuk. Az oldószert végül rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, a nyers

terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk (SiO<sub>2</sub>, hexán → hexán/EtOAc 5:1), a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük. Kitermelés: 373 mg, 34 %. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 9.98 (s, 1H), 7.70 (dd, *J* = 20.2, 8.9 Hz, 4H), 6.89 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.80 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 3.02 (s, 6H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 159.27, 151.81, 145.55, 142.65, 123.93, 123.66, 115.66, 111.56 ppm. HRMS (ESI+) *m/z* = 242.1290; számított: 242.1293; [M + H]<sup>+</sup>.

#### **4-(6-bromohexil-1-oxi)-4'-(*N,N*-dimetilamino)azobenzol (71)**

**70** (400 mg, 1,66 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (687 mg, 4,97 mmol), és 1,6-dibrom-hexán (1,28 ml, 8,29 mmol), és aceton (20 ml) fiolába juttatása után a reakcióelegyet nitrogén atmoszféra alatt 60°C-on 18 órán át kevertettük. Ezután a lehűtött rendszert 10 ml EtOAc-al hígítottuk, majd kevés szilikán átszűrtük, a szilikát további 30 ml EtOAc-al átmostuk. Az oldószert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottuk, a nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk (SiO<sub>2</sub>, hexán → hexán/EtOAc 7:1), a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük. Kitermelés: 492 mg, 73 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.83 (dd, *J* = 8.5, 4.9 Hz, 4H), 6.97 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.76 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.03 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.43 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 3.07 (s, 6H), 1.98 – 1.74 (m, 4H), 1.53 (s, 4H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 160.53, 152.18, 143.94, 124.67, 123.98, 114.78, 111.84, 68.16, 40.52, 33.87, 32.85, 29.24, 28.09, 25.46 ppm. HRMS (ESI+) *m/z* = 404.1334; számított: 404.1337; [M + H]<sup>+</sup>.

#### **4-(6-merkaptohexil-1-oxi)-4'-(dimetilamino)azobenzol (Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH)**

**71** (300 mg, 0,74 mmol), tiokarbamid (113 mg, 1,48 mmol), és absz. EtOH (40 ml) fiolába juttatása után a reakcióelegyet nitrogén atmoszféra alatt 80°C-on, 24 órán át kevertettük. A reakcióidő letelte után az elegyet lehűtöttük szobahőmérsékletre, majd rotációs vákuumbepárló segítségével 10 ml-re csökkentettük a rendszer térfogatát. A maradékot pentánnal (20 ml) hígítottuk, a kivált csapadékot leszűrtük. Az így nyert tiourónium-sót (269 mg, 76 %) absz. EtOH-ban (12 ml) feloldottuk, és NaOH (23 mg) vizes oldatát (2 ml) hozzáadva a reakcióelegyet nitrogén gázzal 5 percig átbuboréktattuk, majd 80°C-on 3 órán át kevertettük. A lehűlt reakcióelegyről ezután eltávolítottuk az oldószert, majd CHCl<sub>3</sub>-ban (30 ml) feloldva mostuk vízzel (20 ml), és telített NaCl oldattal (20 ml), végül MgSO<sub>4</sub>-on szárítottuk. Az oldószert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítva, a nyers terméket oszlopkromatográfiával tisztítottuk (SiO<sub>2</sub>, hexán → hexán/EtOAc 7:1), a terméket NMR spektroszkópiával jellemeztük. Kitermelés: 184 mg, 69 %. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.83 (t, *J* = 8.6 Hz, 4H), 6.97 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 6.76 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 4.03 (t, *J* = 6.5 Hz,



2H), 3.07 (s, 6H), 2.55 (dd,  $J = 14.6, 7.5$  Hz, 2H), 1.88 – 1.76 (m, 2H), 1.73 – 1.59 (m, 2H), 1.55 – 1.44 (m, 4H), 1.34 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 160.55, 152.18, 147.55, 143.94, 124.63, 123.98, 114.78, 111.79, 68.24, 40.50, 34.06, 29.30, 28.26, 25.73, 24.70$  ppm. HRMS (ESI+)  $m/z = 358.1953$ ; számított: 358.1953;  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

## 7.5. Határfelületek előállítása és módosítása

### 7.5.1. Q-PDA-Au előállítása

Polimerizáció előtt a kvarc lapokat forró  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  1:1 arányú keverékével mostuk (Au szennyeződés esetén ezt megelőzően királyvízzel is) 15 percig. A megtisztított kvarc lapokat (8 db, 10 x 20 mm) Tris bázis (148 mg, 1,22 mmol) és Tris-hidroklorid (75 mg, 0,48 mmol) vízzel (150 ml) készült puffer-oldatába merítettük, melyet oxigénnel 10 percig átbuborékolattunk. Dopamin-hidroklorid (340 mg, 1,79 mmol) vizes oldatát (50 ml) hozzáadva szobahőmérsékleten, 24 órán át enyhén kevertettük a rendszert. A reakcióidő letelte után a lemezeket desztillált vízzel, valamint MeCN-lel mostuk, ultrahangos kádban (MeCN-ben) tisztítottuk, levegőn szárítottuk. Az így elkészített Q-PDA lemezt  $\text{AuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  (250  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , 10 ml) vizes oldatába merítettük szobahőmérsékleten, 3 órára. Végül, a Q-PDA-Au lemezeket vízzel, valamint MeCN-lel mostuk, levegőn szárítottuk.

### 7.5.2. Q-PDA-Au módosítása azobenzol származékokkal

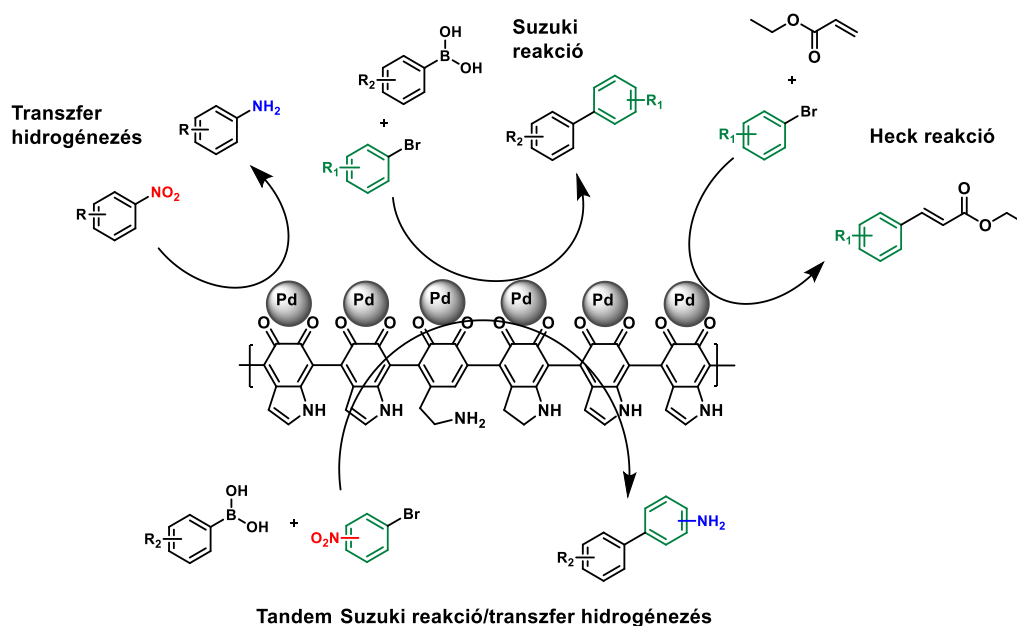
Az előállított Q-PDA-Au lemezt belemerítettük a megfelelő azobenzol származék lezárható fiolában lévő EtOH-os (10 ml, 1 M) oldatába, majd 40°C-on, 24 órán át, kevertetés nélkül tartottuk. Ezt követően a rendszert szobahőmérsékletre hűtöttük, a lemezt mostuk EtOH-lal (10 ml), MeCN-lel (10 ml), és levegőn szárítottuk. Az elkészült felületet spektrofotometriás vizsgálatoknak, és kontaktszög méréseknek vetettük alá.

### 7.5.3. Ligandumcsere Q-PDA-Au felületen

A megfelelő ligandummal módosított Q-PDA-Au lemezt belemerítettük a cserélő ligandum EtOH-os (10 ml, 1 M) oldatába, majd 40°C-on, 24 órán át (vagy a feltüntetett ideig), kevertetés nélkül tartottuk. Ezt követően a rendszert szobahőmérsékletre hűtöttük, a lemezt mostuk EtOH-lal (10 ml), MeCN-lel (10 ml), és levegőn szárítottuk. Az elkészült felületet spektrofotometriás vizsgálatoknak, és kontaktszög méréseknek vetettük alá.

## 8. Összefoglalás

A dopamin vizes közegben, szobahőmérsékleten végbemenő autopolimerizációjának, univerzális adhezivitásának, és redukív sajátosságának köszönhetően, valamint a zöld kémia igényeit kielégítve állítottunk elő polidopamin (PDA) hordozós katalizátorokat, és fotoizomerizálható határfelületeket.



I. ábra Pd/PDA katalizátorral megvalósított reakciók.

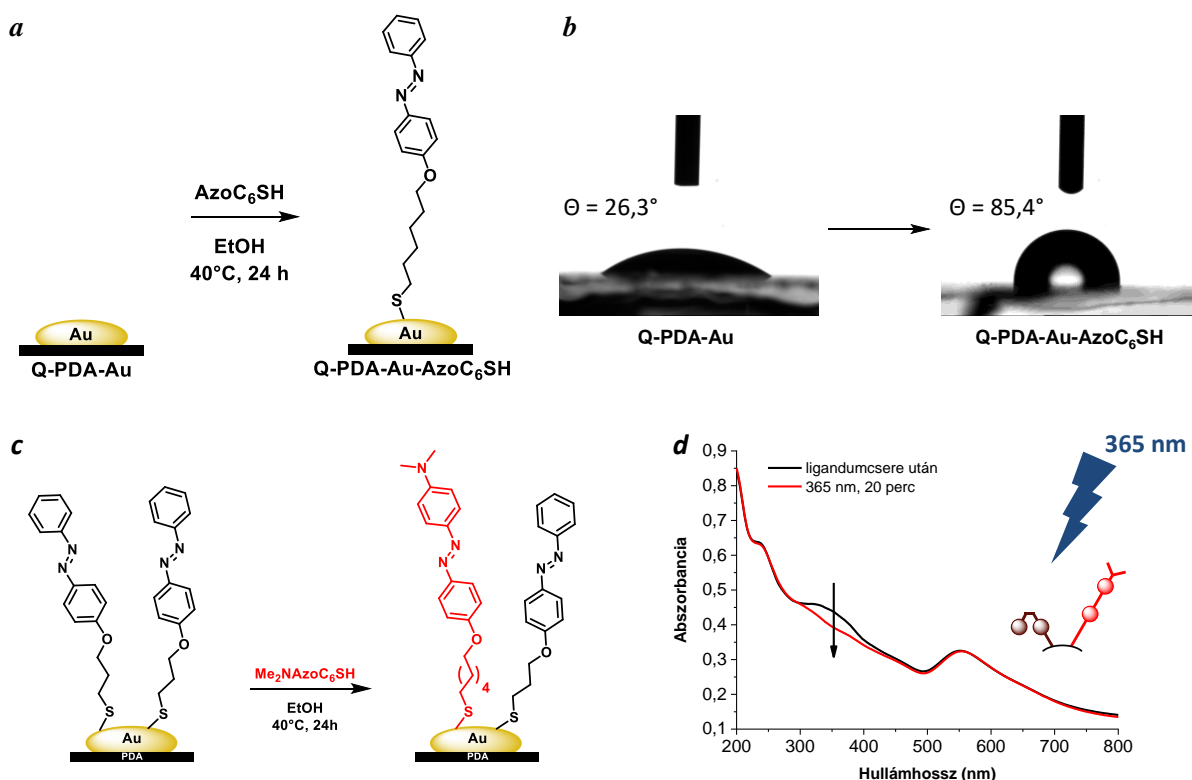
A PDA tömbpolimerizációja során nyert polimer részecskék felületén Pd(OAc)<sub>2</sub> metanolos oldatából rendkívül kis átmérőjű (1 – 3 nm), és kiemelkedő katalitikus aktivitással rendelkező Pd nanorészecskéket hoztunk létre (Pd/PDA), és sikeresen alkalmaztuk több, különböző katalitikus átalakításban (I. ábra). Nitroaril vegyületek katalitikus transzfer hidrogénezése során magas hozammal, nagy funkciócsoport tolerancia mellett tudtunk előállítani anilin származékokat. Mindez gyorsan (60 perc), stabil hidrogénforrás mellett (HCOONa), megújuló forrásból származó oldószer (96 V/V% EtOH) jelenlétében kivitelezhető volt. Ezzel szemben, karbonil vegyületek redukciója már kevésbé bizonyult széleskörűnek, csak acetofenon származékok redukciója játszódott le a megfelelő alkohollá. Általánosan elmondható, hogy az aldehid funkcióval rendelkező molekulák nem kompatibilisek a PDA hordozós rendszerünkkel, ugyanis vélhetően a polimer aminocsoportjaival imint képezve gátolták a katalízist. Aril-halogenidek és etil-akrilát Heck

reakciójában is aktív katalizátornak bizonyult a Pd/PDA. Kiemelkedő katalitikus aktivitást tapasztaltunk aril-boronsavak aril-halogenidekkel történő Suzuki reakciójában, ahol 80°C-on több esetben is 5 perc alatt teljes konverziót detektáltunk, ezen kívül szobahőmérsékleten végezve a reakciókat 2 – 3 óra elegendő volt magas hozamok eléréséhez. Lecsökkentve a Pd mennyiségét 18 ppm-re ( $1,8 \times 10^{-3}$  mol%), 80°C-on csupán 30 percre kellett növelnünk a reakcióidőt, hogy teljes konverzió mellett, magas kitermeléssel megkapjuk fenilboronsav 4-brom-nitrobenzollal Suzuki-kapcsolt termékét grammos mennyiségben. Úgy gondoljuk, hogy ezt a kimagasló aktivitást az apró átmérőjű Pd nanorészecskéknek köszönhetjük. Kihasználva a gyors Suzuki reakciót, és a felismerést, hogy ugyanabban az oldószerben (96 V/V% EtOH), ugyanazzal a katalizátorral kivitelezhető, mint a transzfer hidrogénezés, összekapcsoltuk a két reakciólépést egy egyedényes, tandem folyamattá. A tandem Suzuki reakció/transzfer hidrogénezésben magas hozammal tudtunk előállítani aril-boronsavak és nitroaryl-bromidok reakciójával amino-bifenileket. Amennyiben kisebb reakciósebességű Suzuki reakció történt a redukciós lépéssel párhuzamosan, romló szelektivitásokat tapasztaltunk, így egy második módszert dolgoztunk ki a reakcióelegy felfűtési programjának módosításával. Heteroaryl-bromidok egyedényes Suzuki reakció/transzfer hidrogénezését is megvalósítottuk 3-nitro-fenilboronsavval, azonban ekkor a hidrogénforrást (HCOONa) a Suzuki lépés után kellett a reakcióelegyhez adnunk, hogy elkerüljük a melléktermékek képződését.

Előállítottuk a Pd/PDA katalizátorunk magnetit magon rögzített megfelelőjét (Pd/PDA/MNP), hogy megkönnyítsük a katalizátor újrahasznosítását, azonban valamelyest nagyobb, 5 – 8 nm átmérőjű Pd nanorészecskéket kaptunk a katalizátor felületén. Ettől függetlenül a Pd/PDA/MNP több körben újrahasznosíthatónak bizonyult transzfer hidrogénezési és Suzuki reakcióban is. Utóbbiban azonban nagyobb mértékű Pd leoldódást figyeltünk meg a katalizátorról, amit ICP-MS mérések is igazoltak. A Pd leoldódás okozta katalitikus aktivitáscsökkenést jobban befolyásolta a reakcióidő, mint az emelt hőmérséklet, ugyanis 80°C-on 5 perces reakciókban később következett be a teljes deaktiválódás, mint szobahőmérsékleten 2 órás reakciók során. A Suzuki reakcióban megfigyeltékhez hasonló újrahasznosíthatóságot tapasztaltunk tandem Suzuki reakció/transzfer hidrogénezésben. Ezzel szemben Heck reakció során már a második körben inaktívvá vált a Pd/PDA/MNP.

Mind a négy reakció esetén sikeres méretnövelést hajtottunk végre, bizonyítva ezzel a rendszerek hasznosíthatóságát akár mindennapi laboratóriumi gyakorlatban is.

PDA filmet kvarc lapon létrehozva, majd erre arany nanorészecskéket rögzítve előállítottunk egy kompozit felületet (Q-PDA-Au), amelyen fotoizomerizálható molekularétegek izomerizációját, és ligandumcseréjét is végre tudtuk hajtani (II. ábra).



**II. ábra** (a) Azobenzol származék Q-PDA-Au felületre történő rögzítésének sematikus ábrázolása, (b) víz-kontaktszög változása a felületmódosítás hatására. (c) Kétkomponensű felület létrehozása ligandumcserével, és (d) az egyik komponens szelektív izomerizációjának követése UV-Vis spektrofotometriával.

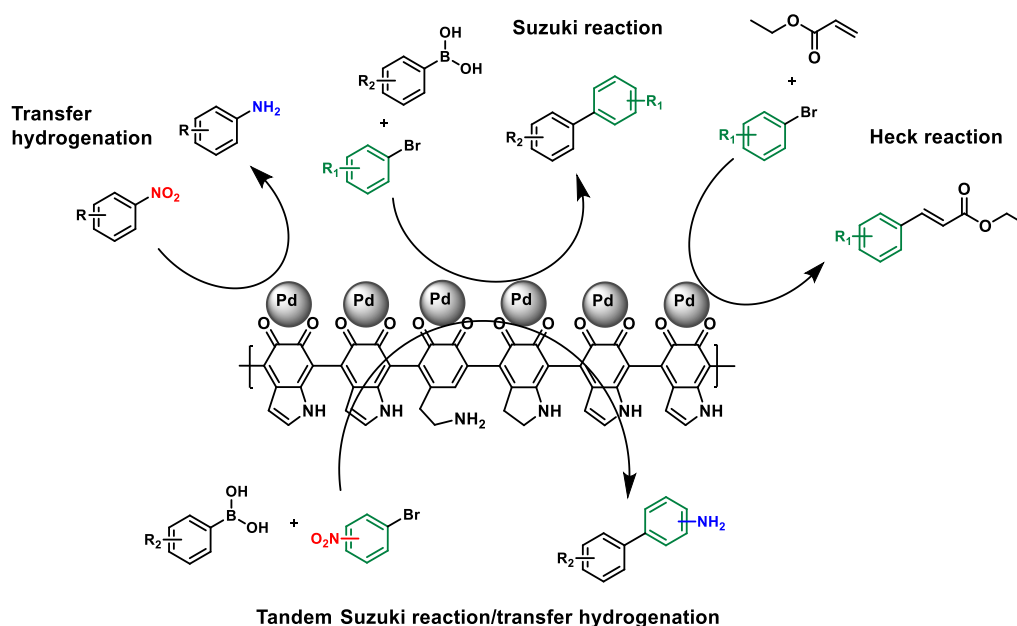
A határfelületi ligandumcserére fókuszálva, előállítottunk különböző abszorpciós maximumokkal rendelkező azobenzol származékokat, ami segítette az egyes származékok felületen történő megkülönböztetését abszorpciós spektrumuk alapján. Előállítottunk alkil-amin-, valamint alkil-tiol-terminális azobenzolokat, hogy kihasználhassuk a tiolcsoport nagyobb Au-affinitását amin  $\rightarrow$  tiol ligandumcserében. Ezen kívül propil-, és hexil-lánccal rendelkező azo-alkiltiol származékok előállításával vizsgálni terveztük az alkil-lánc hosszának hatását a ligandumcserére. UV-Vis spektrofotometriás és víz-kontaktszög mérések alapján megállapítottuk, hogy a Q-PDA-Au felületen rögzített azobenzol származékaink gyors, reverzibilis izomerizációra képesek. Ez igaznak bizonyult még a rövid, propil-lánccú molekulára is, amelynek Au felületen való izomerizációja, a szakirodalom szerint, erősen gátolt. Kivételt a könnyű izomerizálhatóság alól egyedül a 4' helyzetben dimetil-amin szubsztituenst tartalmazó azobenzol származék jelentett, aminek tercier nitrogénje vagy az Au felülethez koordinálva, vagy a PDA funkciós csoportjaival hidrogén kötést létesítve már nem

volt képes a *cisz*  $\rightarrow$  *transz* visszaizomerizációra. Ligandumcsere folyamatokat vizsgálva megállapítottuk, hogy az amin-terminális molekulák gyorsan, nagy százalékban lecserélhetők a tiol-terminálisakra. Ezen kívül tiol  $\rightarrow$  tiol csere is lehetséges, ami az alkil-lánc hosszának növekedésével egyre lassabban megy végbe, azonos körülmények között. Végül, ligandumcserével előállítottunk egy kétkomponensű Q-PDA-Au-„Azo” határfelületet, amelyben mindkét ligandum megőrizte izomerizációs készségét.

Mindezen eredmények tükrében úgy véljük, hogy a PDA egy, a kémia több területén alkalmazható, multifunkciós polimer, amely a jövőben összetett rendszerek építőköve lehet.

## 9. Summary

In our work, we exploited the autopolymerization of dopamine to create polydopamine (PDA) supported catalysts and photoresponsive surfaces. For the construction of these systems, we harnessed the universal adhesivity and redox activity of PDA.



**Figure I.** Pd/PDA catalyzed organic transformations.

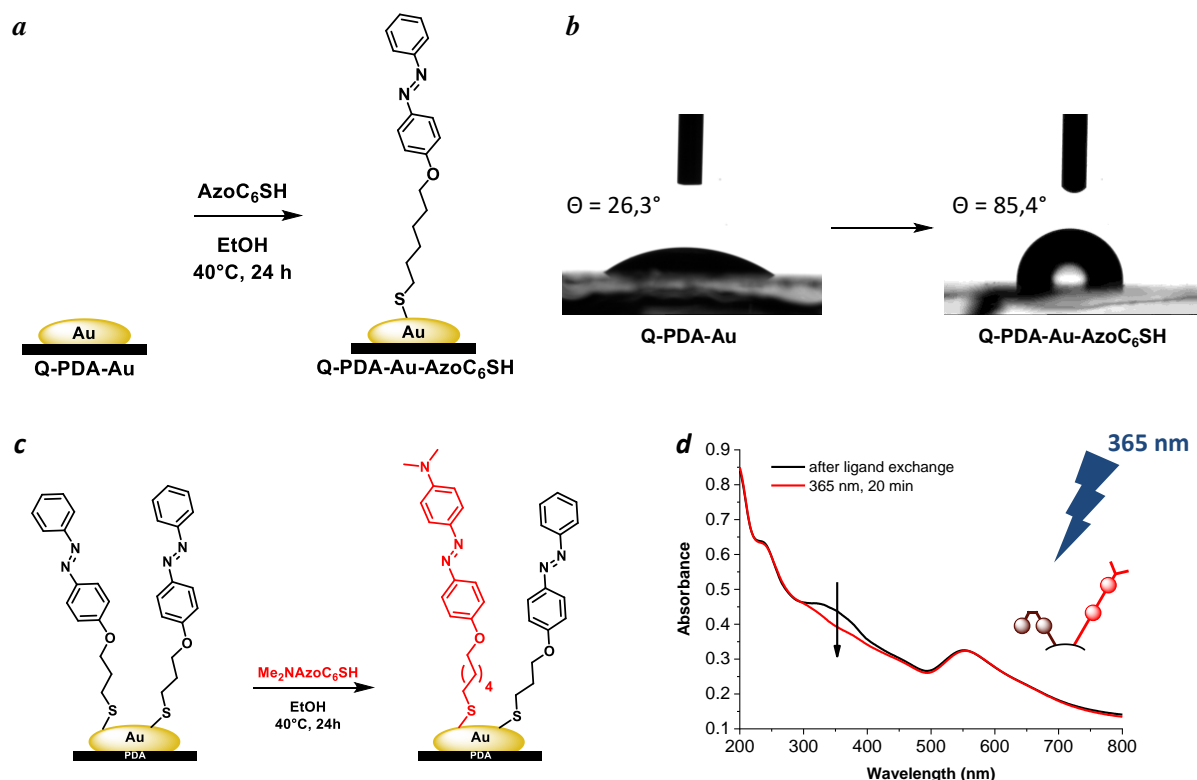
For catalytic transformations, we prepared Pd nanoparticle doped PDA using the methanolic solution of  $Pd(OAc)_2$  as a Pd source. Because of the metal particle stabilizing ability of PDA, small Pd nanoparticles with a diameter of 1 – 3 nm were appeared on the PDA surface, and proved to be highly active in multiple Pd-catalyzed reactions (Figure I.). The reduction of a wide range of aromatic nitro compounds to the corresponding anilines could be efficiently performed in relatively short reaction times (60 min), in the presence of a bench-stable hydrogen source ( $HCOONa$ ), and a renewable solvent (96 V/V% EtOH). However, the carbonyl reduction was not as general as the nitro reduction, and only aromatic ketones could be reduced to the corresponding alcohols. In transfer hydrogenation reactions aldehyde functional groups were unaffected, probably because of their imine formation with the amine moieties of PDA, which we identified as a possible catalyst deactivation mechanism. Pd/PDA was also an active catalyst in the Heck reaction of aryl halides and ethyl acrylates. Importantly, we observed superior catalytic activities in the Suzuki reactions of aryl halides

and arylboronic acids. In many cases, full conversions were achieved within 5 minutes at 80°C, and in 2 – 3 hours at room temperature. Moreover, the Suzuki coupling of 4-bromonitrobenzene and phenylboronic acid resulted in high yields in the presence of only 18 ppm ( $1.8 \times 10^{-3}$  mol%) Pd. We presumed that this elevated catalytic activity is due to the relatively small Pd nanoparticle size. This particle size dependent catalytic activity was further explored by control experiments, where we found decreased activity parallel with increased Pd particle diameter.

In both Suzuki reactions and catalytic transfer hydrogenations, the solvent (96 V/V% EtOH) and the catalyst (Pd/PDA) were the same, therefore, to take advantage of the similarities in these systems, we combined the two reactions in a one-pot, tandem process. In this tandem Suzuki reaction/transfer hydrogenation process, aminobiphenyles were prepared from arylboronic acids and nitroaryl halides in mostly good to high yields. However, decreased selectivity and low yields were observed in many cases when the reaction rate of the Suzuki coupling was comparable to that of the transfer hydrogenation. We were able to increase these yields by applying different temperatures during the two reaction steps. One-pot Suzuki coupling and nitro reduction of heteroaryl halides with 3-nitrophenylboronic acid were conducted, however, in these cases the delayed addition of the reducing agent (HCOONa) was necessary to suppress side reactions.

We have also prepared a PDA supported Pd catalyst on a magnetite core (Pd/PDA/MNP) to simplify catalyst recycling. However, larger, 5 – 8 nm Pd nanoparticles were generated on the PDA/MNP surface compared to neat PDA (1 – 3 nm Pd size). Pd/PDA/MNP catalyst was found recyclable in transfer hydrogenation and Suzuki reactions. However, in the latter case, an elevated Pd leaching was observed, which resulted in decreased activity after the 4<sup>th</sup> run. We found that longer reaction time resulted in greater decrease of catalytic activity, than higher reaction temperature. Similar recyclability was observed in tandem Suzuki reaction/transfer hydrogenation. On the other hand, Pd/PDA/MNP became inactive already in the second run in Heck reaction, probably because of the high Pd leaching, and nanoparticle aggregation.

Successful large-scale experiments indicated the applicability of all four reaction systems in everyday preparative tasks.



**Figure II.** (a) Schematic representation of the Q-PDA-Au surface modification with an azobenzene derivative, and (b) change in water contact angle during the process. (c) Preparation of a multicomponent surface via ligand exchange reaction, and (d) selective photoswitching of one component in the mixed layer monitored by UV-Vis spectrophotometry.

By coating quartz slides with PDA and anchoring Au nanoparticles on its surface, we created a composite material (Q-PDA-Au) which was capable to host photoisomerizable molecules and enabled ligand exchange processes (Figure II.).

To examine ligand exchange processes on Q-PDA-Au surface, we synthesized azobenzene derivatives that exhibit different UV-Vis absorption maxima for easier identification by UV-Vis spectroscopy. We prepared amine and thiol terminated derivatives to harness the higher affinity of thiol to Au in an amine  $\rightarrow$  thiol exchange. Moreover, the impact of alkyl chainlength was also investigated by preparing a propyl-, and a hexyl-chained azobenzene derivative. We demonstrated via UV-Vis spectrophotometry and water contact angle measurements that the azobenzenes kept their fast and reversible switching property, thermal-, and photostability on Q-PDA-Au surface. Only exception was the 4'-dimethylamino substituted azobenzene, which was unable to isomerize back from its *cis* configuration to *trans* form after *trans*  $\rightarrow$  *cis* photoswitching. This phenomenon can be explained either by the coordination of its tertiary nitrogen to the Au surface, or by the formation of hydrogen bond with the OH and NH<sub>2</sub> moieties of PDA. In ligand exchange processes we observed significant



amine to thiol exchange capability, moreover, thiol to thiol exchange was also occurred on Q-PDA-Au surface, however with decreasing efficiency along with increasing alkyl-chainlength. Furthermore, a mixed Q-PDA-Au-„Azo” surface was created, where both ligands were retained their photoisomerizability, however the *cis*  $\rightarrow$  *trans* reverse isomerization of Me<sub>2</sub>NAzoC<sub>6</sub>SH on the mixed surface was not observable in this case either.

We conclude that PDA is an environmentally being, multifunctional polymer which can be a building block of complex systems in the near future.

## 10. Irodalomjegyzék

1. G. Petroffe, C. Wang, X. Sallenave, G. Sini, F. Goubard, S. Peralta, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 11533–11542.
2. J. H. Waite, M. L. Tanzer, *Science* **1981**, 212, 1038–1040.
3. H. Lee, N. F. Scherer, P. B. Messersmith, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 12999–13003.
4. H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, P. B. Messersmith, *Science* **2007**, 318, 426–430.
5. Q. Ye, F. Zhou, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4244–4258.
6. Y. Liu, K. Ai, L. Lu, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 5057–5115.
7. J. H. Ryu, P. B. Messersmith, H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 7523–7540.
8. J. Liebscher, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 4976–4994.
9. N. F. Della Vecchia, A. Luchini, A. Napolitano, G. D’Errico, G. Vitiello, N. Szekely, M. d’Ischia, L. Paduano, *Langmuir* **2014**, 30, 9811–9818.
10. I. You, H. Jeon, K. Lee, M. Do, Y. C. Seo, H. A. Lee, H. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, 46, 379–385.
11. F. Ponzio, J. Barthès, J. Bour, M. Michel, P. Bertani, J. Hemmerlé, M. d’Ischia, V. Ball, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 4697–4705.
12. M. Salomäki, L. Marttila, H. Kivelä, T. Ouvinen, J. Lukkari, *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122, 6314–6327.
13. L. Jiao, Z. Xu, W. Du, H. Li, M. Yin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 28339–28345.
14. X. Du, L. Li, J. Li, C. Yang, N. Frenkel, A. Welle, S. Heissler, A. Nefedov, M. Grunze, P. A. Levkin, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 8029–8033.
15. E. Herlinger, R. F. Jameson, W. Linert, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2* **1995**, 259–263.
16. M. L. Alfieri, L. Panzella, S. L. Oscurato, M. Salvatore, R. Avolio, M. E. Errico, P. Maddalena, A. Napolitano, M. d’Ischia, *Biomimetics* **2018**, 3, 26.
17. J. Liebscher, R. Mrówczyński, H. A. Scheidt, C. Filip, N. D. Hädade, R. Turcu, A. Bende, S. Beck, *Langmuir* **2013**, 29, 10539–10548.
18. P. Delparastan, K. G. Malollari, H. Lee, P. B. Messersmith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 1077–1082.
19. R. Mrówczyński, A. Bunge, J. Liebscher, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 8647–8653.

20. A. Kunfi, G. London, *Synthesis* **2019**, *51*, 2829–2838.
21. A. Molnar, *ChemCatChem*, először publikált verzió: 2019. december 20., DOI: 10.1002/cctc.201902125
22. X. Liu, J. Cao, H. Li, J. Li, Q. Jin, K. Ren, J. Ji, *ACS Nano* **2013**, *7*, 9384–9395.
23. T. Aditya, A. Pal, T. Pal, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9410–9431.
24. T. Zeng, X. Zhang, H. Niu, Y. Ma, W. Li, Y. Cai, *App. Catal. B* **2013**, *134–135*, 26–33.
25. R. Liu, Y. Guo, G. Odusote, F. Qu, R. D. Priestley, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9167–9171.
26. J. Luo, N. Zhang, R. Liu, X. Liu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 64816–64824.
27. I. Kim, H. Y. Son, M. Y. Yang, Y. S. Nam, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 14415–14422.
28. J. Cao, S. Mei, H. Jia, A. Ott, M. Ballauff, Y. Lu, *Langmuir* **2015**, *31*, 9483–9491.
29. Y. Ni, G. Tong, J. Wang, H. Li, F. Chen, C. Yu, Y. Zhou, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 40698–40705.
30. Q. Wei, R. Shi, D. Lu, Z. Lei, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 29245–29253.
31. Z. Wu, H. Lin, Y. Wang, X. Yu, J. Li, Z. Xiong, Y. Wang, Y. Huang, T. Chen, F. Liu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 62302–62309.
32. J. Yu, S. Lu, W. Xu, G. He, D. He, *Appl. Organomet. Chem.* **2017**, *31*, 3785.
33. J. Zhang, Q. Fang, J. Duan, H. Xu, H. Xu, S. Xuan, *Langmuir*, **2018**, *34*, 4298–4306.
34. Z. Zeng, M. Wen, B. Yu, G. Ye, X. Huo, Y. Lu, J. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 14735–14743.
35. G. H. Choi, D. K. Rhee, A. R. Park, M. J. Oh, S. Hong, J. J. Richardson, J. Guo, F. Caruso, P. J. Yoo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 3250–3257.
36. S. Lu, J. Yu, Y. Cheng, Q. Wang, A. Barras, W. Xu, S. Szunerits, D. Cornu, R. Boukherroub, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *411*, 163–169.
37. E. Cao, W. Duan, F. Wang, A. Wang, Y. Zheng, *Carbohydr. Polym.* **2017**, *158*, 44–50.
38. L. Du, A. Guo, A. Cai, *Micro Nano Lett.* **2018**, *13*, 518–523.
39. Y. Zeng, W. Liu, Z. Wang, S. Singamaneni, R. Wang, *Langmuir* **2018**, *34*, 4036–4042.
40. Y. Song, H. Jiang, B. Wang, Y. Kong, J. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 1792–1801.
41. T. K. Das, S. Ganguly, P. Bhawal, S. Remanan, S. Mondal, N. C. Das, *Appl. Nanosci.* **2018**, *8*, 173–186.
42. J.-X. Ma, H. Yang, S. Li, R. Ren, J. Li, X. Zhang, J. Ma, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 97520–97527.

43. J. Xi, J. Xiao, F. Xiao, Y. Jin, Y. Dong, F. Jing, S. Wang, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 21904.
44. Y. Liu, G. Li, R. Qin, D. Chen, *Langmuir* **2016**, *32*, 13675–13686.
45. P. Fu, Z. Xiao, Y. Liu, L. Wang, X. Zhang, G. Li, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 3351–3361.
46. S.-W. Bian, S. Liu, L. Chang, *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 3643–3649.
47. X. Yu, G. Cheng, S.-Y. Zheng, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 25459.
48. Y. Rong, A. Dandapat, Y. Huang, Y. Sasson, L. Zhang, L. Dai, J. Zhang, Z. Guoc, T. Chen, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 10713–10718.
49. W. Ye, J. Yu, Y. Zhou, D. Gao, D. Wang, C. Wang, D. Xue, *Appl. Catal. B* **2016**, *181*, 371–378.
50. M. Zhang, G. Li, X. Sun, Y. Jiang, X. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 20789–20796.
51. S. K. Movahed, N. F. Lehi, M. Dabiri, *J. Catal.* **2018**, *364*, 69–79.
52. T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.
53. R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146–151.
54. N. Miyauro, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
55. I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009–3066.
56. L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133–173.
57. N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609–679.
58. D. Wang, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2317–2334.
59. W. Xu, C. Liu, D. Xiang, Q. Luo, Y. Shu, H. Lin, Y. Hu, Z. Zhang, Y. Ouyang, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 34595–34600.
60. P. P. Das, V. C. Prabhakaran, S. Nanda, D. Sen, B. Chowdhury, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 3823–3832.
61. Y. Li, E. Boone, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2002**, *18*, 4921–4925.
62. S. Chatterjee, S. K. Bhattacharya, *ACS Omega* **2018**, *3*, 12905–12913.
63. A. V. Dubey, A. V. Kumar, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 46864–46870.
64. R. Ma, P. Yang, Y. Ma, F. Bian, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1446–1454.
65. E. Farzad, H. Veisi, *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *60*, 114–124.
66. A. Xie, K. Zhang, F. Wu, N. Wang, Y. Wang, M. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 1764–1771.
67. X. Fei, W. Kong, X. Chen, X. Jiang, Z. Shao, J. Y. Lee, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2412–2418.
68. Y. Li, L. Xu, B. Xu, Z. Mao, H. Xu, Y. Zhong, L. Zhang, B. Wang, X. Sui, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 17155–17162.
69. F.-X. Felpin, E. Fouquet, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 718–724.

70. M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. J. Sabater, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 870–891.
71. A. Behr, A. J. Vorholt, K. A. Ostrowski, T. Seidensticker, *Green Chem.* **2014**, *16*, 982–1006.
72. D. Robert, B. Adrian, W.-H. Cheung, F. Firooznia, M. M. Hamilton, L. A. McDermott, Y. Qian, J. Tan, W. Yun, *US Patent* **2009** US8058299B2.
73. L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 131–163.
74. K. C. Nicolaou, D. J. Edmonds, P. G. Bulger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7134–7186.
75. L. Pedersen, M. F. Mady, M. O. Sydnese, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4772–4775.
76. F. Chahdoura, C. Pradel, M. Gómez, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3648–3660.
77. A. Kumar, K. Purkait, S. K. Dey, A. Sarkar, A. Mukherjee, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 35233–35237.
78. P. M. Uberman, C. S. García, J. R. Rodríguez, S. E. Martín, *Green Chem.* **2017**, *19*, 739–748.
79. H.-S. Wang, Y.-C. Wang, Y.-M. Pan, S.-L. Zhao, Z.-F. Chen, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2634–2637.
80. S. Rohilla, P. Pant, N. Jain, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 31311–31317.
81. B. S. Kumar, A. J. Amalia, K. Pitchumani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *423*, 511–519.
82. A. Qazi, A. Sullivan, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10637–10642.
83. B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11060–11078.
84. M. Kathan, S. Hecht, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5536–5550.
85. M. Baroncini, L. Casimiro, C. Vet, J. Groppi, S. Silvi, A. Credi, *ChemistryOpen* **2018**, *7*, 169–179.
86. H. Nie, J. L. Self, A. S. Kuenstler, R. C. Hayward, J. R. de Alaniz, *Adv. Optical Mater.* **2019**, *7*, 1900224.
87. B. M. Neilson, C. W. Bielawski, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1874–1885.
88. R. Göstl, A. Senf, S. Hecht, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1982–1996.
89. R. Dorel, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6477–6486.
90. J. Broichhagen, J. A. Frank, D. Trauner, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1947–1960.
91. M. M. Lerch, M. J. Hansen, G. M. van Dam, W. Szymanski, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10978–10999.
92. Q. Zhang, D.-H. Qu, H. Tian, *Adv. Optical Mater.* **2019**, *7*, 1900033.
93. M. Baroncini, J. Groppi, S. Corra, S. Silvi, A. Credi, *Adv. Optical Mater.* **2019**, *7*, 1900392.

94. H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.
95. E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3835–3853.
96. M. Dong, A. Babalhavaeji, S. Samanta, A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2662–2670.
97. H. Sell, C. Näther, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1–7.
98. W. R. Browne, B. L. Feringa, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 25–35.
99. D. Kessler, F. D. Jochum, J. Choi, K. Char, P. Theato, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 124–128.
100. C. Kallweit, M. Bremer, D. Smazna, T. Karrock, R. Adelung, M. Gerken, *Vacuum* **2017**, *146*, 386–395.
101. J. Zhang, W. Zhang, N. Zhou, Y. Weng, Z. Hu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24973–24977.
102. X. Liu, M. Cai, Y. Liang, F. Zhou, W. Liu, *Soft Matter* **2011**, *7*, 3331.
103. R. D. Mukhopadhyay, B. Vedhanarayanan, A. Ajayaghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *129*, 16234–16238.
104. S. Jia, W.-K. Fong, B. Graham, B. J. Boyd, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 2873–2887.
105. Y. Chen, Z. Li, H. Wang, Y. Pei, Y. Shi, J. Wang, *Langmuir* **2018**, *34*, 2784–2790.
106. S. O. Poelma, S. S. Oh, S. Helmy, A. S. Knight, G. L. Burnett, H. T. Soh, C. J. Hawker, J. Read de Alaniz, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10525–10528.
107. G. B. Demirel, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1693–1699.
108. C. Liu, Y. Jiang, C. Zhou, J. Caro, A. Huang, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 24949–24955.
109. S. N. Ramanan, N. Shahkaramipour, T. Tran, L. Zhu, S. R. Venna, C.-K. Lim, A. Singh, P. N. Prasad, H. Lin, *J. Membr. Sci.* **2018**, *554*, 164–174.
110. O. Rifaie-Graham, S. Ulrich, N. F. B. Galensowske, S. Balog, M. Chami, D. Rentsch, J. R. Hemmer, J. Read de Alaniz, L. F. Boesel, N. Bruns, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8027–8036.
111. A. Balamurugan, H. Lee, *Macromolecules* **2016**, *49*, 2568–2574.
112. G. T. Carroll, M. M. Pollard, R. van Deldena, B. L. Feringa, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 97–101.
113. S. Ulrich, J. R. Hemmer, Z. A. Page, N. D. Dolinski, O. Rifaie-Graham, N. Bruns, C. J. Hawker, L. F. Boesel, J. Read de Alaniz, *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 738–742.
114. F.-Y. Tang, J.-N. Hou, K.-X. Liang, Y. Liu, L. Deng, Y.-N. Liu, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 6071–6075.

115. S. Singh, K. Friedel, M. Himmerlich, Y. Lei, G. Schlingloff, A. Schober, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1273–1277.
116. A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
117. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.
118. M. Nakagawa, R. Watase, K. Ichimura., *Chem. Lett.* **1999**, 1209–1210.
119. S. D. Evans, S. R. Johnson, H. Ringsdorf, L. M. Williams, H. Wolf, *Langmuir* **1998**, *14*, 6436–6440.
120. U. Jung, O. Filinova, S. Kuhn, D. Zargarani, C. Bornholdt, R. Herges, O. Magnussen, *Langmuir* **2010**, *26*, 13913–13923.
121. N. Heinemann, J. Grunau, T. Leißner, O. Andreyev, S. Kuhn, U. Jung, D. Zargarani, R. Herges, O. Magnussen, M. Bauer, *Chem. Phys.* **2012**, *402*, 22–28.
122. D. T. Valley, M. Onstott, S. Malyk, A. V. Benderskii, *Langmuir*, **2013**, *29*, 11623–11631.
123. M. Han, T. Honda, D. Ishikawa, E. Ito, M. Harab, Y. Norikane, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4696–4702.
124. D. Ishikawa, E. Ito, M. Han, M. Hara, *Langmuir* **2013**, *29*, 4622–4631.
125. M. Kaneta, T. Honda, K. Onda, M. Han, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1827–1833.
126. T. Moldt, D. Brete, D. Przyrembel, S. Das, J. R. Goldman, P. K. Kundu, C. Gahl, R. Klajn, M. Weinelt, *Langmuir* **2015**, *31*, 1048–1057.
127. M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir* **1999**, *15*, 3782–3789.
128. A. Caragheorgheopol, V. Chechik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5029–5041.
129. A. Dong, X. Ye, J. Chen, Y. Kang, T. Gordon, J. M. Kikkawa, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 998–1006.
130. T. Kang, D. X. Oh, J. Heo, H.-K. Lee, S. Choy, C. J. Hawker and D. S. Hwang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 24656–24662.
131. L. Yu, J. Sun, Q. Wang, Y. Guan, L. Zhou, J. Zhang, L. Zhang, H. Yang, *Small*, **2017**, *13*, 1700480.
132. M. Kluenker, M. Mondeshki, M. N. Tahir, W. Tremel, *Langmuir* **2018**, *34*, 1700–1710.
133. G. G. Baralia, A.-S. Duwez, B. Nysten, A. M. Jonas, *Langmuir* **2005**, *21*, 6825–6829.
134. E. Beurer, N. V. Venkataraman, A. Rossi, F. Bachmann, R. Engeli, N. D. Spencer, *Langmuir* **2010**, *26*, 8392–8399.

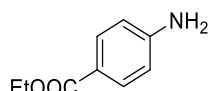
135. G. Picardi, A. Królikowska, R. Yasukuni, M. Chaigneau, M. Escude, V. Mourier, C. Licitra, R. Ossikovski, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 276–282.
136. D. Manna, T. Udayabhaskararao, H. Zhao, R. Klajn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12394–12397.
137. Z. Chu, Y. Han, T. Bian, S. De, P. Král, R. Klajn, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1949–1960.
138. A. Kunfi, V. Szabó, Á. Mastalir, I. Bucsí, M. Mohai, P. Németh, I. Bertóti, G. London, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 3236–3244.
139. A. Kunfi, Z. May, P. Németh, G. London, *J. Catal.* **2018**, *361*, 84–93.
140. P. Oswal, A. Arora, J. Kaushal, G. K. Rao, S. Kumar, A. K. Singh, Arun Kumar, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 22313–22319.
141. M. Blanco, D. Mosconi, C. Tubaro, A. Biffis, D. Badocco, P. Pastore, M. Otyepka, A. Bakandritsos, Z. Liu, W. Ren, S. Agnoli, G. Granozzi, *Green Chem* **2019**, *21*, 5238–5247.
142. N. Dehury, N. Maity, S. K. Tripathy, J.-M. Basset, S. Patra, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5535–5540.
143. Y. Ding, L.-T. Weng, M. Yang, Z. Yang, X. Lu, N. Huang, Y. Leng, *Langmuir* **2014**, *30*, 12258–12269.
144. M. Zhang, X. He, L. Chen, Y. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10696–10704.
145. S. F. J. Hackett, R. M. Brydson, M. H. Gass, I. Harvey, A. D. Newman, K. Wilson, A. F. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8593–8596.
146. A. F. Lee, K. Wilson, *Green Chem* **2004**, *6*, 37–42.
147. A. Kunfi, Á. Mastalir, I. Bucsí, G. London, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2016**, *119*, 165–178.
148. V. F. Slagt, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, R. M. Kellogg, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 30–47.
149. R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181–190.
150. S. Chatterjee, S. K. Bhattacharya, *ACS Omega* **2018**, *3*, 12905–12913.
151. A. Kunfi, R. B. Vlocskó, Zs. Keresztes, M. Mohai, I. Bertóti, Á. Ábrahám, É. Kiss, G. London, *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 797–805.
152. F. Bernsmann, V. Ball, F. Addiego, A. Ponche, M. Michel, J. J. de Almeida Gracio, V. Toniazzi, D. Ruch, *Langmuir* **2011**, *27*, 2819–2825.



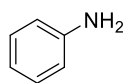
153. V. Ball, J. Gracio, M. Vila, M. K. Singh, M.-H. Metz-Boutigue, M. Michel, J. Bour, V. Toniazzi, D. Ruch, M. J. Buehler, *Langmuir* **2013**, 29, 12754–12761.
154. Y. Wei, S. Han, J. Kim, S. Soh, B. A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11018–11020.
155. C.-Y. Liu, C.-J. Huang, *Langmuir* **2016**, 32, 5019–5028.
156. Y. Du, H.-C. Yang, X.-L. Xu, J. Wu, Z.-K. Xu, *ChemCatChem* **2015**, 7, 3822–3825.
157. C. Gahl, R. Schmidt, D. Brete, S. Paarmann, M. Weinelt, *Surf. Sci.* **2016**, 643, 183–189.
158. R. Dong, B. Zhu, Y. Zhou, D. Yan, X. Zhu, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 912–915.
159. J. Wang, Q. Li, S. Yi, X. Chen, *Soft Matter* **2017**, 13, 6490–6498.
160. E. Wolfram, R. Faust, in J.F. Padday (Ed.), *Wetting, Spreading and Adhesion*, Academic Press, London, **1978**, p. 213.
161. É. Kiss, *Coll. Surf. A*, **1993**, 76, 135–140.
162. A. B. D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.* **1948**, 3, 11–16.
163. J. W. Drelich, *Adv. Coll. Interface Sci.* **2019**, 267, 1–14.
164. C. Della Volpe, D. Maniglio, S. Siboni, M. Morra, *Oil & Gas Sci. Technol.* **2001**, 56, 9–22.
165. L. Gao, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2009**, 25, 14105–14115.

## 11. Mellékletek

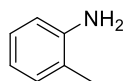
### 11.1. Katalitikus átalakítások során nyert termékek NMR jellemzése



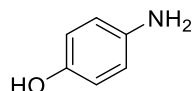
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.85 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 6.63 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 4.31 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H), 4.04 (s, 2H), 1.36 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 166.64, 150.67, 131.51, 120.16, 113.75, 60.25, 14.39 ppm.



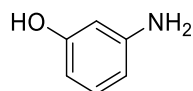
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.20 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 2H), 6.80 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H), 6.71 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 3.63 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 146.42, 129.30, 118.55, 115.13 ppm.



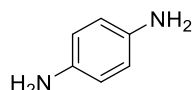
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.02 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2H), 6.76 – 6.58 (m, 2H), 3.50 (s, 2H), 2.14 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 144.69, 130.91, 127.40, 122.95, 119.29, 115.57, 17.75 ppm.



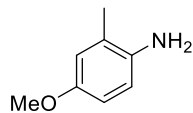
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO)  $\delta$  = 8.27 (s, 1H), 6.42 (dd,  $J$  = 29.6, 8.6 Hz, 4H), 4.32 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO)  $\delta$  = 148.66, 141.08, 115.97, 115.67 ppm.



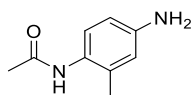
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$  = 8.84 (s, 1H), 6.81 (t,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 6.10 – 5.90 (m, 3H), 4.87 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO)  $\delta$  = 158.92, 150.65, 130.28, 106.33, 104.23, 101.89 ppm.



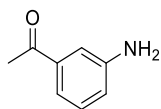
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.57 (s, 4H), 3.32 (s, 4H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 138.57, 116.70 ppm.



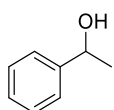
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.67 (s, 1H), 6.66 – 6.59 (m, 2H), 3.74 (s, 3H), 3.29 (s, 2H), 2.17 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 152.74, 138.18, 124.00, 116.41, 116.02, 112.13, 55.72, 17.66 ppm.



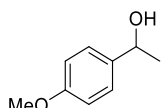
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO)  $\delta$  = 8.92 (s, 1H), 6.85 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 6.39 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 1H), 6.33 (dd,  $J$  = 8.3, 2.1 Hz, 1H), 4.85 (s, 2H), 2.01 (s, 3H), 1.95 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO)  $\delta$  = 168.46, 146.77, 133.76, 127.30, 125.75, 115.67, 111.85, 23.37, 18.39 ppm.



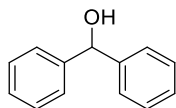
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.32 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 7.27 – 7.18 (m, 2H), 6.86 (dd,  $J$  = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 3.73 (s, 2H), 2.54 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 198.33, 146.57, 138.26, 129.40, 119.65, 118.91, 114.05, 26.64 ppm.



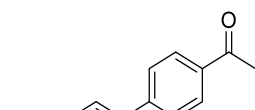
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.41 – 7.31 (m, 4H), 7.30 – 7.22 (m, 1H), 4.88 (q,  $J$  = 6.5 Hz, 1H), 2.09 (s, 1H), 1.49 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 145.82, 128.45, 127.41, 125.37, 70.34, 25.11 ppm.



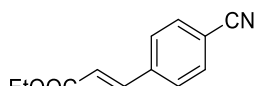
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.29 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 6.86 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 4.84 (q,  $J$  = 6.4 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 1.88 (s, 1H), 1.47 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.95, 138.07, 126.61, 113.81, 69.88, 55.24, 25.02 ppm.



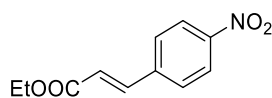
**(20)**  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.41 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 7.36 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 4H), 7.29 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2H), 5.86 (s, 1H), 2.22 (s, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 143.81, 128.47, 127.54, 126.53, 76.25 ppm.



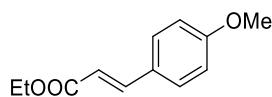
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.94 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.67 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1H), 7.58 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 6.50 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1H), 4.26 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H), 2.59 (s, 3H), 1.33 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 196.65, 165.87, 142.41, 138.26, 137.46, 128.28, 127.54, 120.31, 60.18, 26.08, 13.73 ppm.



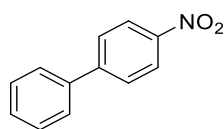
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.70 – 7.55 (m, 5H), 6.50 (d,  $J$  = 16.0 Hz, 1H), 4.27 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H), 1.33 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 166.05, 142.05, 138.74, 132.59, 128.32, 121.89, 118.28, 113.34, 60.87, 14.22 ppm.



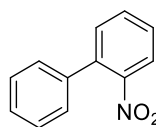
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.24 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.68 (dd,  $J$  = 19.0, 12.4 Hz, 3H), 6.55 (d,  $J$  = 16.1 Hz, 1H), 4.29 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H), 1.35 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 165.95, 141.55, 140.58, 128.56, 124.13, 122.61, 60.95, 14.22 ppm.



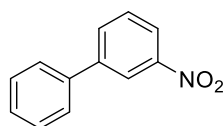
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.63 (d,  $J$  = 15.9 Hz, 1H), 7.46 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 6.89 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 6.30 (d,  $J$  = 15.9 Hz, 1H), 4.24 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.32 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 167.25, 161.32, 144.17, 129.63, 127.21, 115.78, 114.29, 60.25, 55.31, 14.32 ppm.



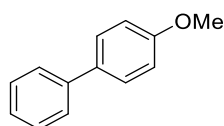
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.30 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 7.74 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.63 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.50 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H), 7.45 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 147.60, 138.76, 129.12, 128.88, 127.76, 127.35, 124.06 ppm.



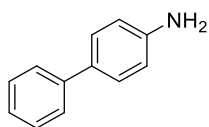
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.86 (dd,  $J$  = 8.1, 1.0 Hz, 1H), 7.62 (td,  $J$  = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 7.52 – 7.40 (m, 5H), 7.33 (dd,  $J$  = 7.7, 1.7 Hz, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 137.38, 136.33, 132.20, 131.93, 128.64, 128.20, 128.12, 127.88, 124.02 ppm.



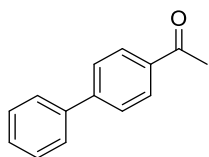
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.48 – 8.42 (s, 1H), 8.19 (dd,  $J$  = 8.2, 1.2 Hz, 1H), 7.91 (dd,  $J$  = 7.8, 0.4 Hz, 1H), 7.61 (m, 3H), 7.50 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.43 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 142.85, 138.63, 137.56, 132.98, 129.67, 129.14, 128.52, 127.12, 121.98, 121.89 ppm.



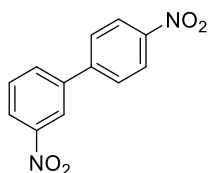
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.59 (dd,  $J$  = 11.3, 8.2 Hz, 4H), 7.46 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 7.34 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H), 7.02 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 159.19, 140.86, 133.81, 128.72, 128.15, 126.74, 126.66, 114.24, 55.35 ppm.



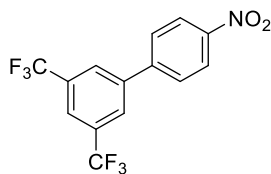
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.56 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 2H), 7.49 – 7.36 (m, 4H), 7.28 (m, 1H), 6.77 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 3.71 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 145.84, 141.17, 131.58, 128.64, 127.99, 126.39, 126.23, 115.37 ppm.



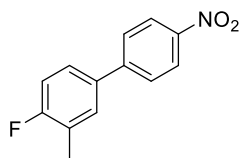
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.06 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 7.71 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 7.65 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H), 7.50 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.43 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H), 2.66 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 197.65, 145.76, 139.88, 135.90, 128.95, 128.90, 128.23, 127.26, 127.21, 26.62 ppm.



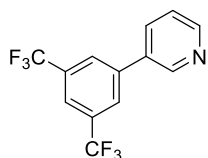
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.49 (s, 1H), 8.37 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 8.31 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 7.96 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 7.80 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.70 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 144.84, 140.43, 133.16, 130.23, 128.07, 124.41, 123.51, 122.26, 121.84, 115.75 ppm.



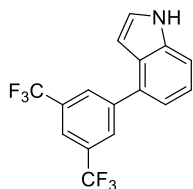
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.37 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 8.07 (s, 2H), 7.96 (s, 1H), 7.81 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 148.13, 144.27, 140.96, 132.65 (q,  $J$  = 33.6 Hz), 128.21, 127.48 (d,  $J$  = 2.9 Hz), 124.44, 123.07 (q,  $J$  = 272.8 Hz), 122.40 (h,  $J$  = 3.6 Hz) ppm.



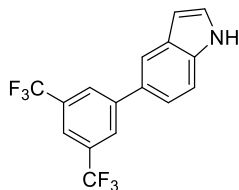
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.26 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.67 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.44 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 7.40 (m, 1H), 7.11 (t,  $J$  = 8.9 Hz, 1H), 2.36 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 161.93 (d,  $J$  = 248.1 Hz), 146.95, 146.76, 134.58 (d,  $J$  = 3.6 Hz), 130.53 (d,  $J$  = 5.6 Hz), 127.53, 126.36 (d,  $J$  = 8.3 Hz), 125.74 (d,  $J$  = 17.7 Hz), 124.04, 115.73 (d,  $J$  = 22.9 Hz), 14.62 (d,  $J$  = 3.6 Hz) ppm.



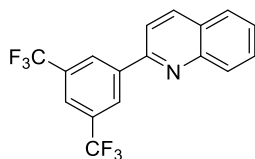
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.88 (s, 1H), 8.71 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H), 8.01 (s, 2H), 7.93 (d,  $J$  = 9.5 Hz, 2H), 7.51 – 7.42 (m, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 149.78, 147.95, 139.94, 134.74, 134.03, 132.59 (q,  $J$  = 33.4 Hz), 127.24 (d,  $J$  = 2.8 Hz), 123.92, 123.12 (q,  $J$  = 273.7 Hz), 121.84 (h,  $J$  = 3.8 Hz) ppm.



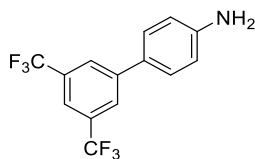
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.36 (s, 1H), 8.17 (s, 2H), 7.89 (s, 1H), 7.49 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 7.35 – 7.31 (m, 2H), 7.23 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 1H), 6.65 (s, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 143.35, 136.32, 131.80 (q,  $J$  = 33.1 Hz), 131.14, 128.88 – 128.46 (m), 125.84, 125.40, 124.60, 122.45, 120.50 (h,  $J$  = 3.9 Hz), 120.11, 111.71, 101.17 ppm. A  $\text{CF}_3$  szén-13 kvartett jele 240 ppm körül a kis intenzitás miatt nem látható.



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.27 (s, 1H), 8.07 (s, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.52 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 7.45 (dd,  $J$  = 8.5, 1.4 Hz, 1H), 7.30 (t,  $J$  = 2.6 Hz, 1H), 6.66 (s, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 144.59 (s), 135.96 (s), 131.86 (q,  $J$  = 33.0), 130.32 (s), 128.58 (s), 127.21 (m), 125.44 (s), 123.54 (q,  $J$  = 272.7 Hz), 121.43 (s), 119.80 (m), 119.69 (s), 111.75 (s), 103.30 (s) ppm.

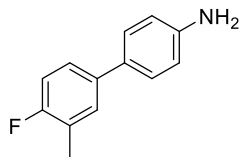


$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.66 (s, 2H), 8.29 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H), 8.21 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H), 7.97 (s, 1H), 7.88 (dd,  $J$  = 21.4, 8.3 Hz, 2H), 7.78 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H), 7.59 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 153.54, 148.09, 141.37, 137.54, 132.16 (q,  $J$  = 33.4 Hz), 130.29, 129.81, 127.58, 127.50, 127.46, 127.27, 124.48 (q,  $J$  = 272.6 Hz), 122.71 (h,  $J$  = 3.7 Hz), 118.04 ppm.

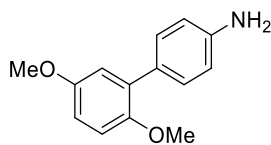


$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.96 (s, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.44 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 6.78 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 3.82 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  =

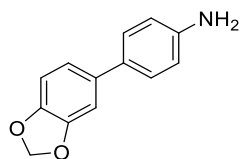
147.31, 143.17, 131.89 (q,  $J = 33.0$  Hz), 128.13, 128.07, 126.09, 123.55 (q,  $J = 272.7$  Hz), 119.58 (h,  $J = 3.9$  Hz), 115.43 ppm.



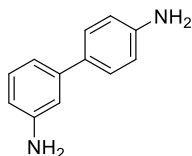
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.41 - 7.22$  (m, 4H), 7.02 (t,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 6.74 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 3.70 (s, 2H), 2.33 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 161.41, 145.67, 137.04, 130.87, 129.44, 129.40, 127.83, 125.14, 125.08, 115.35, 115.12, 114.95, 14.67$  ppm.



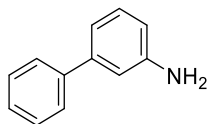
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.38$  (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 6.94 – 6.88 (m, 2H), 6.82 (dd,  $J = 8.9, 3.0$  Hz, 1H), 6.74 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.53 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 153.83, 150.88, 145.56, 131.86, 130.36, 128.56, 116.41, 114.77, 112.82, 112.27, 56.38, 55.77$  ppm.



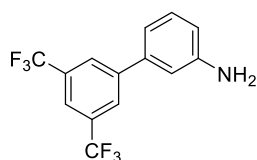
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.34$  (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.06 – 6.97 (m, 2H), 6.86 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.73 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 5.98 (s, 2H), 3.70 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 148.00, 146.26, 145.56, 135.74, 131.40, 127.74, 119.66, 115.36, 108.47, 107.12, 100.96$  ppm.



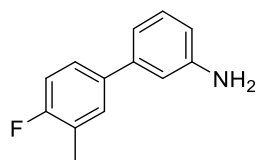
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.40$  (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.19 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 6.96 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 6.86 (s, 1H), 6.73 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 6.66 – 6.57 (m, 1H), 3.69 (s, 4H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 146.67, 145.81, 142.36, 131.72, 129.55, 127.93, 127.27, 117.00, 115.29, 113.23$  ppm.



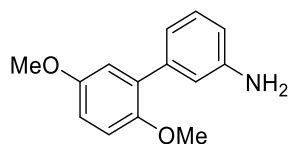
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.62$  (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 7.47 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.38 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.27 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.05 (dd,  $J = 7.6, 0.5$  Hz, 1H), 6.94 (t,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 6.73 – 6.67 (m, 1H), 3.71 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 146.74, 142.48, 141.44, 129.71, 128.67, 127.25, 127.14, 117.71, 114.17, 113.96$  ppm.



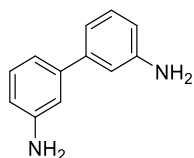
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.99 (s, 2H), 7.84 (s, 1H), 7.28 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 6.98 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.76 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 1H), 3.78 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 147.16, 143.51, 139.39, 131.96 (q,  $J$  = 33.2 Hz), 130.20, 127.13, 123.37 (q,  $J$  = 272.7 Hz), 120.77 (h,  $J$  = 3.9 Hz), 117.44, 115.42, 113.52 ppm.



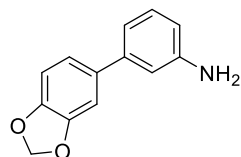
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.35 (m, 2H), 7.22 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 7.05 (t,  $J$  = 8.9 Hz, 1H), 6.94 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 6.86 (s, 1H), 6.67 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 1H), 3.73 (s, 2H), 2.34 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 161.96, 160.01, 146.62, 141.67, 137.21, 137.19, 130.17, 130.13, 129.66, 125.89, 125.82, 124.89, 124.75, 117.55, 115.16, 114.98, 113.98, 113.77, 14.66, 14.63 ppm.



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.21 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 6.95 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 6.92 – 6.88 (m, 3H), 6.84 (dd,  $J$  = 8.8, 3.1 Hz, 1H), 6.70 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.56 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 153.71, 150.81, 145.39, 139.54, 131.87, 128.90, 120.35, 116.64, 116.56, 114.31, 113.16, 112.86, 56.43, 55.77 ppm.

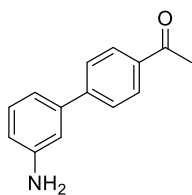


$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO)  $\delta$  = 7.04 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 6.76 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 2H), 6.68 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 6.52 (dd,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 2H), 5.07 (s, 4H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO)  $\delta$  = 149.27, 142.29, 129.57, 114.77, 113.33, 112.59 ppm.

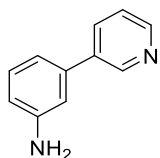


$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.20 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.06 – 7.03 (m, 2H), 6.93 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 6.89 – 6.80 (m, 2H), 6.68 – 6.60 (m, 1H), 5.99 (s, 2H), 3.70 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 147.96, 146.98, 146.69, 142.12, 135.79, 129.64, 120.51, 117.42, 113.81, 113.65, 108.43, 107.65, 101.06 ppm.

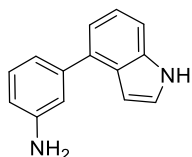




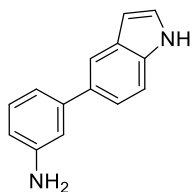
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.00 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.65 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.25 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 7.01 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 6.93 (s, 1H), 6.72 (dd,  $J$  = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 3.78 (s, 2H), 2.63 (s, 3H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 197.72, 146.86, 146.00, 141.06, 135.84, 129.85, 128.76, 127.14, 117.67, 114.95, 113.78, 26.59 ppm.



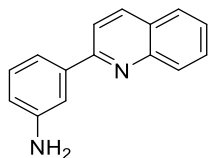
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO)  $\delta$  = 8.76 (s, 1H), 8.51 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 1H), 7.91 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1H), 7.41 (dd,  $J$  = 7.8, 4.8 Hz, 1H), 7.12 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 6.86 (s, 1H), 6.80 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 6.65 – 6.58 (m, 1H), 5.19 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO)  $\delta$  = 149.74, 148.58, 147.85, 138.19, 136.86, 134.23, 130.09, 124.18, 114.84, 114.23, 112.53 ppm.



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO)  $\delta$  = 11.15 (s, 1H), 7.40 – 7.30 (m, 2H), 7.12 (q,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.01 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.80 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 1H), 6.56 (s, 2H), 5.09 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO)  $\delta$  = 149.23, 142.14, 136.81, 134.39, 129.41, 126.04, 125.77, 121.65, 118.53, 116.53, 114.41, 113.09, 110.83, 101.05 ppm.



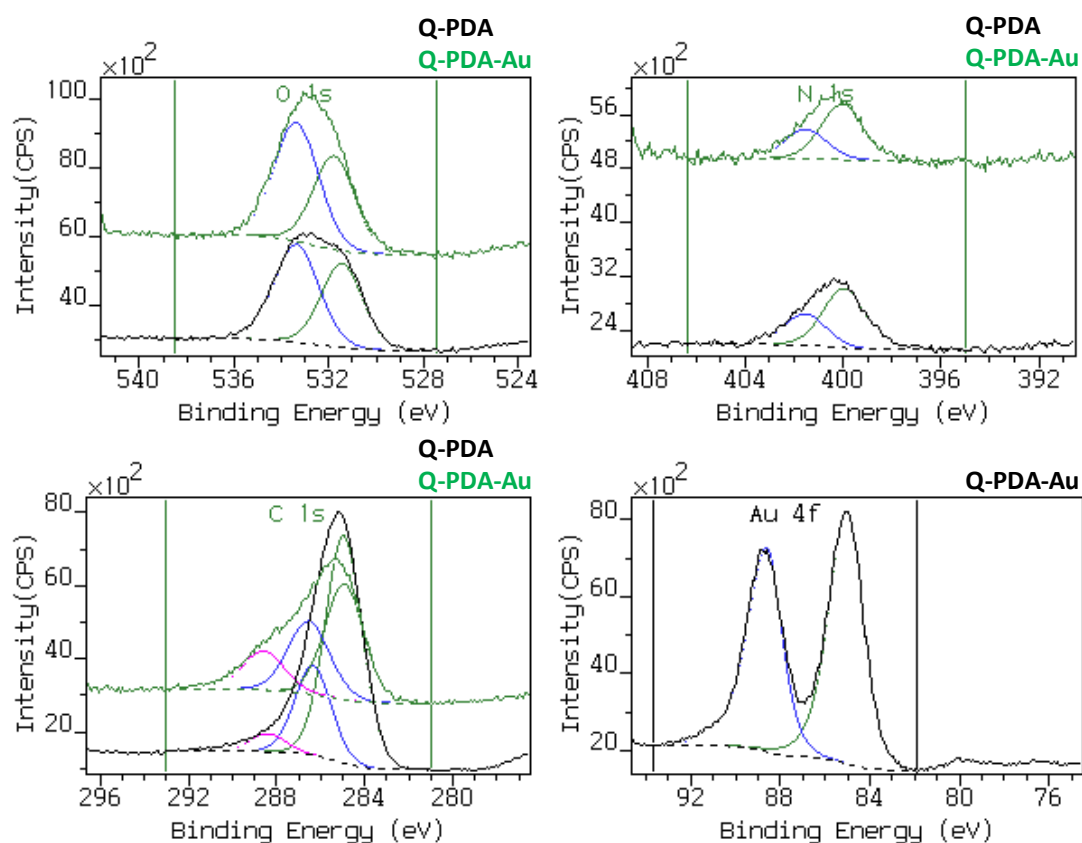
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO)  $\delta$  = 11.06 (s, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.42 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 7.33 (s, 1H), 7.30 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 7.07 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.80 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 6.52 (dd,  $J$  = 7.9, 0.7 Hz, 1H), 6.45 (s, 1H), 5.18 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO)  $\delta$  = 153.74, 147.85, 140.56, 137.41, 134.37, 133.32, 131.01, 125.50, 122.96, 120.05, 117.84, 117.45, 116.72, 106.62 ppm.



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO)  $\delta$  = 8.37 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H), 8.02 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H), 7.96 (t,  $J$  = 10.0 Hz, 2H), 7.74 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H), 7.59 – 7.49 (m, 2H), 7.34 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 7.17 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 6.70 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1H), 5.24 (s, 2H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO)  $\delta$  = 153.74, 147.85, 140.56, 137.41, 134.37, 133.32, 131.01, 125.50, 122.96, 120.05, 117.84, 117.45, 116.72, 106.62 ppm.

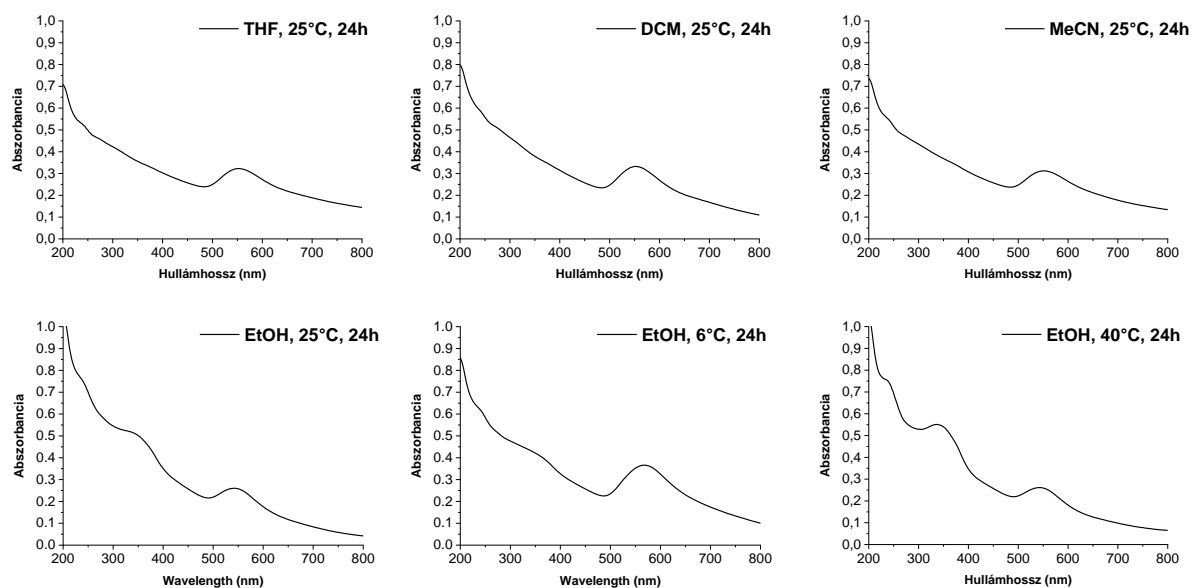
MHz, DMSO)  $\delta = 157.34, 149.57, 147.97, 139.81, 137.26, 130.19, 129.71, 129.39, 128.18, 127.35, 126.59, 119.21, 115.76, 115.45, 112.97$  ppm.

## 11.2. Ábrák

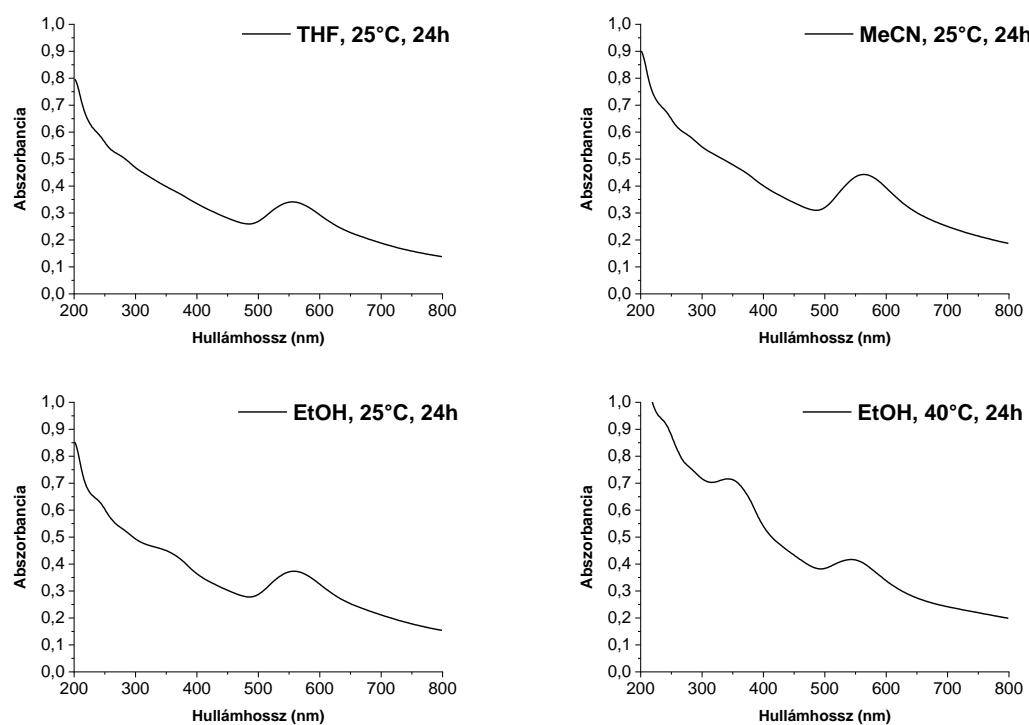


**M1. ábra** Q-PDA és Q-PDA-Au XPS spektrumainak részletei. Az Au 4f jelének eltolódásértéke apró szemcseátmérőjű Au(0) jelenlétére utal.

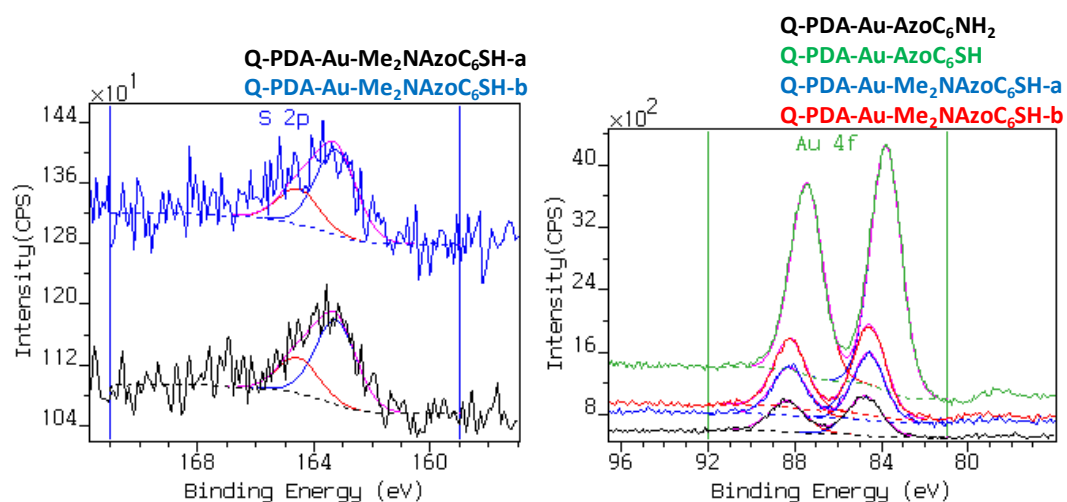
**a**



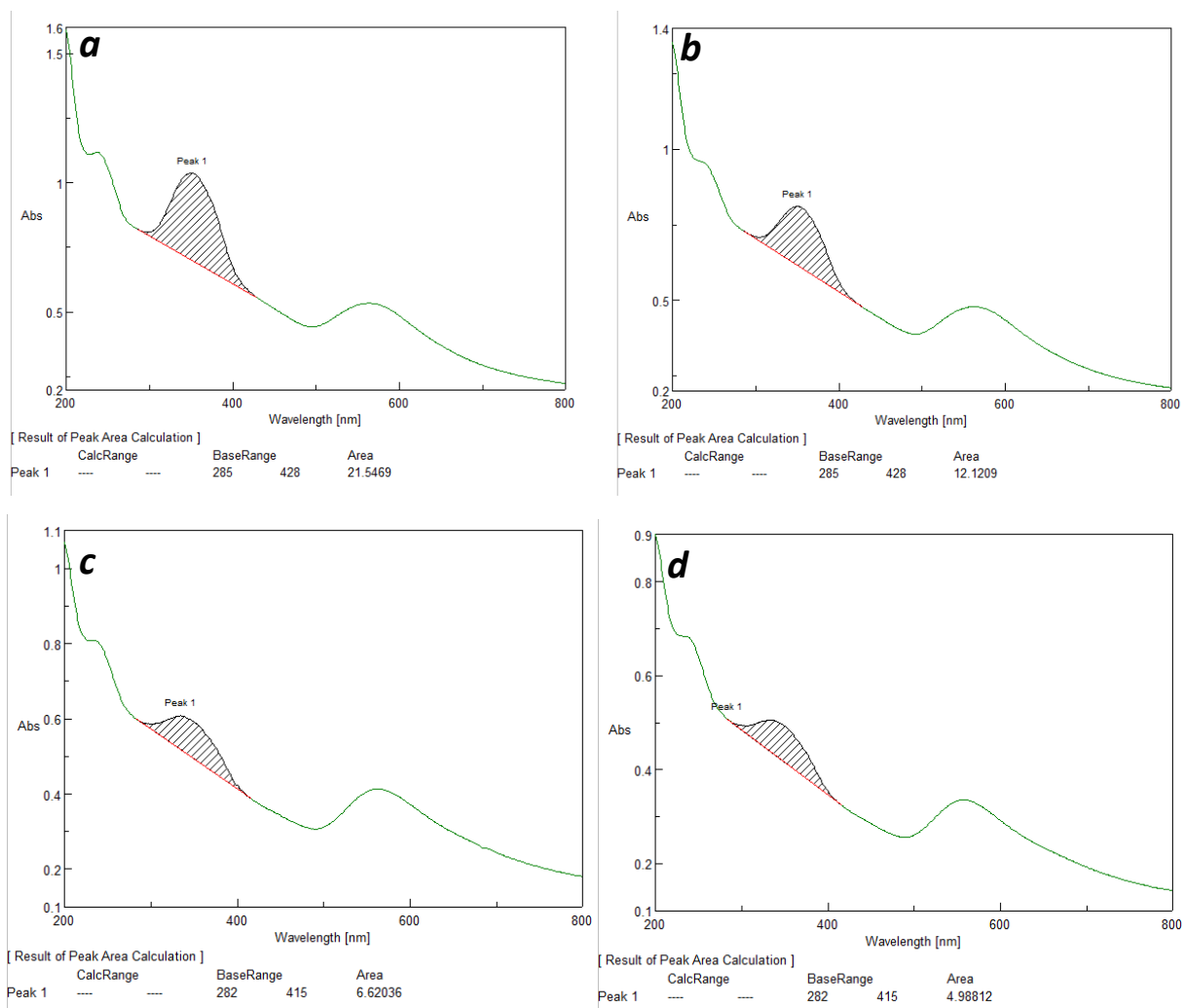
**b**



**M2. ábra** Q-PDA-Au felület (a) AzoC<sub>6</sub>SH, és (b) AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>-nal való funkcionizálhatóságának vizsgálata különböző körülmények között.



**M3. ábra** Q-PDA-Au-„Azo” minták XPS spektrumainak részletei. Az S 2p jel eltolódása 1 eV-tal alacsonyabban helyezkedik el, mint a nem kötött ligandumok esetén, míg az Au 4f jele magasabban található a ligandummentes Q-PDA-Au-nál tapasztaltakhoz képest, ami Au-S interakcióra utal.



**M4. ábra** (a, b) Q-PDA-Au-AzoC<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>, és (c, d) –AzoC<sub>6</sub>SH deszorpciójának követése cserélő ligandum mentes EtOH-ban (40°C, 24 h). (a, c) Deszorpciós kísérlet előtt, és (b, d) után. A spektrumok alapján az amin-terminális azobenzolok mennyisége 45 %-al, míg a tiol-terminális azobenzoloké csak 25 %-al csökkent a felületen 24 óra alatt.

## 12. Köszönetnyilvánítás

Elsősorban témavezetőmnek, London Gábornak szeretném megköszönni, hogy lehetővé tette számomra, és mindenben támogatta kutatómunkám végzését a Funkcionális Szerves Anyagok Kutatócsoportban. Köszönöm az eltelt évek alatt átadott szakmai tapasztalatot, tanácsot és támogatást, valamint a doktori disszertációm alapos áttanulmányozását és értékes észrevételeit.

Továbbá köszönettel tartozom Bucsi Imrének, és Mastalir Ágnesnek, akik a szegedi egyetemi éveim alatt szintén témavezetőimként megalapozták a szakmai előmenetelemhez szükséges utat. Köszönöm a számos elméleti és gyakorlati tanácsot, amit a közös munka során kaptam. Gabnai Jánosnak, valamint Szőri Kornélnak köszönöm a rengeteg technikai segítséget, valamint a vidám hangulatot, ami a sikeres hallgatói laboratóriumi oktatómunkámat biztosította, továbbá köszönöm, hogy a laborgyakorlatok után is nyitottak voltak hosszú, izgalmas szakmai beszélgetésekre.

Köszönet illeti Wölfling Jánost, az SZTE Szerves Kémiai Tanszékének vezetőjét, és a Kémiai Intézet minden dolgozóját, aki segítette tanulmányi, valamint szakmai előmeneteletemet.

Hálával tartozom Soós Tibornak és Kele Péternek, valamint kutatócsoportjaiknak, hogy befogadtak minket az MTA TTK Szerves Kémiai Intézetébe, és mindenben segítették az elmúlt évek során megszülető kutatócsoportunkat.

Köszönöm a Funkcionális Szerves Anyagok Kutatócsoport minden volt és jelenlegi tagjának, különösképpen hallgatóimnak, hogy közös munkával, és jó hangulattal támogattuk egymást a mindennapi laboratóriumi munka során.

Köszönettel tartozom Ábrahám Ágnes, Kiss Éva, Bertóti Imre, May Zoltán, Miskolczy Zsombor, Mohai Miklós, és Németh Péter műszeres mérésekben, valamint az eredmények kiértékelésében nyújtott segítségét, nélkülük a kémia csak megalapozatlan hipotézisek halmaza lenne.

Nem utolsó sorban, pedig hálásan köszönöm Szüleimnek a megnyugtató családi légkört, melyet mindvégig biztosítottak. Támogatásuk, bizalmuk és társaságuk még a legnehezebb időszakokon is segített átlendülni. Nélkülük disszertációm nem készülhetett volna el.