

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

TÓTH BALÁZS LÁSZLÓ

vegyész Msc. I.

**SZÉN-SZÉN KÖTÉS KIALAKÍTÁSA
PALLÁDIUM CENTRUMON VÉGBEMENŐ
LÁTHATÓ FÉNY FOTOREDOX KATALÍZIS
ALKALMAZÁSÁVAL**

Témavezető:

Dr. Novák Zoltán

egyetemi adjunktus



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Kémia Intézet, Szerves Kémiai Tanszék

Budapest, 2012. november

Tartalomjegyzék

I.	BEVEZETÉS.....	1
II.	IRODALMI ÁTTEKINTÉS	2
II.1	C-H AKTIVÁLÁS ÉS KERESZTKAPCSOLÁS.....	3
II.1.1	Kettős oxidatív C-H aktiválásos keresztkapcsolás	4
II.1.2	Direkt arilezés	6
II.1.3	Mechanizmusok vizsgálata	7
II.2	TETRAÉDERES ÉS OKTAÉDERES PALLÁDIUM KOMPLEXEK TULAJDONSÁGAI	9
II.2.1	Egymagvú palládium komplexek.....	10
II.2.2	Bimetallikus komplexek	11
II.3	ANILID SZÁRMAZÉKOK <i>ORTO</i> HELYZETŰ KAPCSOLÁSA.....	16
II.4	AROMÁS DIAZÓNIUM-SÓK TULAJDONSÁGAI ÉS KAPCSOLÁSUK	19
II.5	FOTOKÉMIAI ALAPOK ÉS SZERVES MOLEKULÁK FOTOREDOX KATALIZÁLT ÁTALAKÍTÁSAI.....	21
II.5.1	Fotoszenzibilizációs folyamatok	25
II.5.2	Fotoredox katalízis.....	30
III.	CÉLKITŰZÉSEK.....	36
IV.	SAJÁT EREDMÉNYEK	37
IV.1	PALLÁDIUM KOMPLEXEK SZINTÉZISE	37
IV.1.1	Bisz(N-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ 2-bisz(trifluoracetát) előállítása	38
IV.1.2	Bisz(N-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ 2-bisz(perfluorononanoát) előállítása	39
IV.1.3	Bisz(N-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ 2- perfluoroglutarát előállítása	40
IV.2	<i>ORTO</i> HELYZETŰ ARILEZÉSI KÍSÉRLETEK REAGENSEI	41
IV.2.1	4-Izopropilbenzoldiazónium-tetrafluoroborát előállítása.....	41
IV.2.2	4-Izopropilbenzoldiazónium-tetrafluoroborát előállítása.....	41
IV.2.3	Trisz(2,2'-bipiridil)ruténium(II)-diklorid komplex előállítása.....	42
IV.2.4	Trisz(2,2'-bipiridil)ruténium(II)-bisz(tetrafluoroborát) komplex előállítása	43
IV.2.5	Trisz(2,2'-bipiridil)vas(II)-bisz(tetrafluoroborát) komplex előállítása	43
IV.2.6	Trisz(2,2'-bipiridil)réz(II)-diklorid komplex előállítása	44
IV.3	FOTOREDOX KATALIZÁLT <i>ORTO</i> -ARILEZÉSI REAKCIÓK.....	45
IV.3.1	Reakciók ruténium, vas és réz komplexekkel	46
IV.3.2	Reakciók szerves festékekkel	49
IV.3.3	Reakciók etil-eozin fotokatalizátorral	51
IV.4	A FOTOREDOX PALLÁDIUM-KATALIZÁLT REAKCIÓK EREDMÉNYEINEK ÖSSZEVETÉSE	59
V.	KÍSÉRLETI RÉSZ	60

V.1	FELHASZNÁLT ESZKÖZÖK ÉS ANYAGOK.....	60
V.2	VEGYÜLETEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE.....	61
V.2.1	Bisz(N-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ 2-bisz(trifluoracetát) előállítása	61
V.2.2	Bisz(N-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ 2-bisz(perfluorononanoát) előállítása	61
V.2.3	Bisz(N-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ 2-perfluoroglutarát előállítása	62
V.2.4	4-Izopropilbenzoldiazónium-tetraflouroborát előállítása	62
V.2.5	4-Metoxibenzoldiazónium-tetraflouroborát előállítása	63
V.2.6	Trisz(2,2'-bipiridil)vas(II)-bisz(tetraflouroborát) komplex előállítása	63
V.2.7	Trisz(2,2'-bipiridil)réz(II)-diklorid komplex előállítása	64
V.2.8	Optimalizálási körülmények a fotokatalizált átalakítások esetén.....	64
VI.	ÖSSZEFOGLALÁS	66
VII.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	67
VIII.	FÜGGELÉK.....	68
VIII.1	RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE.....	68
IX.	IRODALOMJEGYZÉK.....	70
X.	MEGJEGYZÉS	74

I. Bevezetés

Az elmúlt néhány évtized alatt a katalitikus kémia nagymértékű fellendülésnek indult. Egyre komolyabb kutatásokba fogtak a heterogén és az oldat fázisú átmenetifém-katalizált reakciók megértéséért. A két molekula között vagy intramolekulárisan lezajló szén-szén illetve szén-heteroatom kötések kialakítása mára rutin eljárások segítségével könnyen kivitelezhetővé vált.

Számos módszer alakult ki az idők során szén-szén kötés kialakítására átmenetifém-katalizátorok segítségével úgy, mint például *Sonogashira*-, *Suzuki-Miyaura*-, *Negishi*-, *Hiyama*-, *Kumada*-, vagy éppen *Stille*-kapcsolás [1-9]. A téma jelentőségét és aktualitását a 2010-es kémiai *Nobel*-díj is alátámasztja. Az elért eredmények ellenére, ezen széleskörűen alkalmazható átalakítások nagy hátránya, hogy a két kiindulási vegyület a kapcsolási reakció előtti funkcionálizálása szükséges. Vagyis minden egyes reagenst külön elő kell állítani, ami hosszú procedúra is lehet.

Így néhány éve áttörő erejű változást jelentett az átmenetifém-katalizált szén-hidrogén (C-H) kötés aktiválásával járó homogén fázisú reakciók felfedezése. A módszer hatalmas előnye, hogy nincs szükség a reagens előzetes átalakítására, funkciós csoport bevitelére. A folyamatos munka és a tanulmányok rávilágítottak az inert C-H kötés hasításának és funkcionálizálásának lehetőségére, mely nagy figyelmet kapott a tudományos társadalom és az ipar körében egyaránt [10-12]. A C-H aktiválás egyedülálló szintetikus eszköz, mely a hagyományos módszerekhez képest drasztikusan lerövidíti az előállítás menetét mind az időt, mind pedig a felhasznált reagensek számát tekintve. A C-H kötés jellemzően alacsony reaktivitásúnak mondható, csak a megfelelő körülmények között bontható és így alakíthatunk ki új kötésekkel más molekulákkal. Ezen új stratégia segítségével (hetero)aromás, zártláncú és alifás sp vagy sp^2 C-H, de akár még sp^3 hibridizációjú szénet tartalmazó molekulák is bonyolultabb struktúrákká formálhatóak katalitikus körülmények között [13-19].

A reakciók tervezésekor alapvető elvárás a hatékonyság. Ehhez feltétlenül fontos a mechanizmusok megértése, az intermedierek felfedése, melyek sokszor nem várt szerkezeteket öltenek. Új utak kifejlesztésével lehetőségünk nyílik egy egyszerűen tervezhető, gazdaságosabb és sokkal környezetkímélőbb katalitikus kémia művelésére.

II. Irodalmi áttekintés

A vegyipar és a gyógyszeripar által előállított vegyületek 80 %-ánál legalább egy katalitikus lépést alkalmaznak a szintézisük során ^[20]. A szintetikus kémia alapját már régóta a petrolkémia adja. A legtöbb vegyület valamilyen nagy mennyiségben előállított szénhidrogénből származik. A kiindulási szénhidrogéntől a kívánt vegyületig hosszú reakcióút vezet, de jellemzően tartalmaz oxidációs lépést, amelyet egy átmenetifém-katalizátor közvetít.

A folyamat általában Pd, Ru, Rh, Cu, Fe vagy Ir magvú katalizátorokon és egyéb hozzáadott (többnyire feleslegben lévő) oxidálószer jelenlétében megy végbe. Az oxidálószer minősége is széles határok között mozoghat. A leggyakrabban alkalmazottakból néhány példát kiragadva: Ag(I) sók, Cu(I, II) sók, H₂O₂, TBHP, perszulfátok vagy O₂. A heteroaromás vegyületeket közvetlenül kapcsolhatjuk egy másik heteroatomot tartalmazó aromás rendszerrel, vagy akár szénhidrogénekkel beleértve az aromásokat, az alkánokat, alkéneket és alkineket is. Kutatásomban az átmenetifémek széles sora közül a palládium-organikus átalakításokban mélyedtem el.

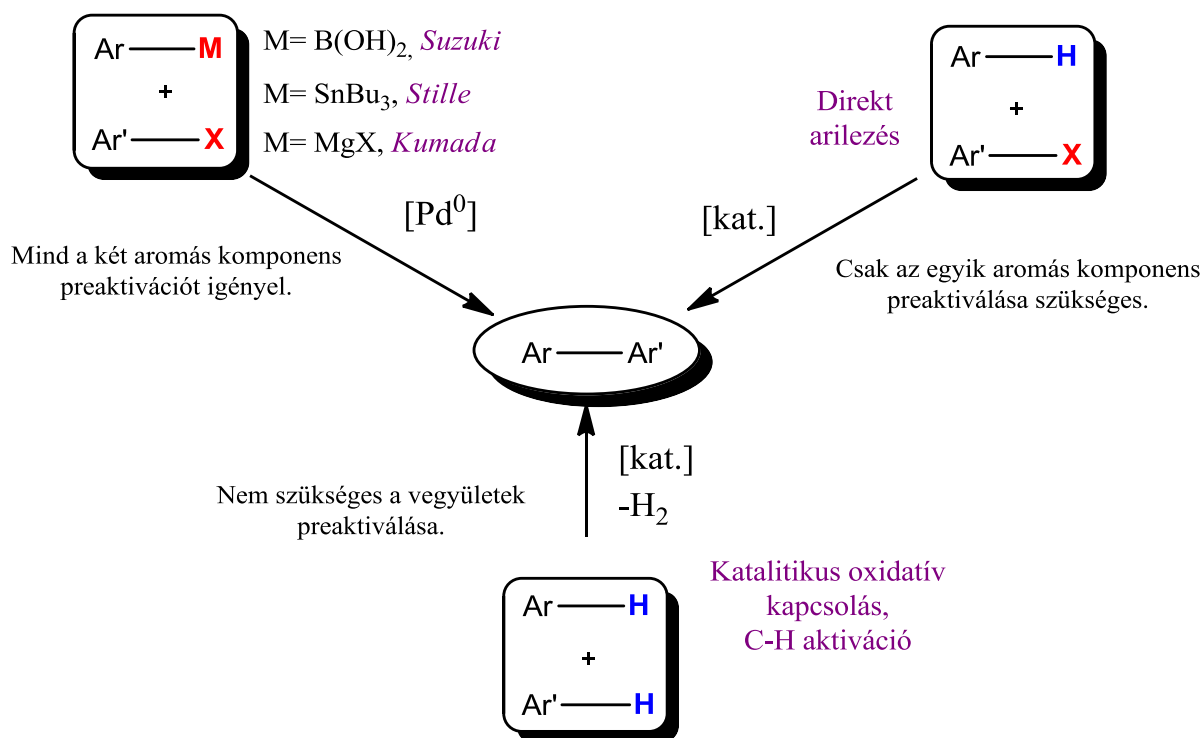
A különböző funkciós csoportokkal szubsztituált biaril származékok fontos strukturális építőelemei különböző természetes anyagoknak, biológiai aktivitással rendelkező gyógyszereknek vagy polimereknek. Széles körűen használhatóak katalitikus eljárások fém ligandumaként (akár kelátképzők is lehetnek) vagy folyadékkristályként ^[21-26]. Ezért érthetően nagy erőfeszítéseket tettek a ciklikus molekulák vázainak felépítésére, a C-C kötés kialakításán keresztül.

A katalitikus ciklusok egyes lépéseinek alapos megértése elengedhetetlenül fontos a reakciók finom hangolásánál és az új körülmények kutatásánál. A két palládium-maggal rendelkező komplexek *orto* helyzetű arilezési reakcióinak tanulmányozása esetén sincs ez másként. A téma még igen kiforratlan, így a mechanizmusok megértésért elvégzett reakciók igen nagy jelentőséggel bírnak. Hasonló körülmények között végbemenő reakciók tanulmányozása sokat segíthet általános nézőpontunk formálásában, és az új stratégiák fejlesztésében.

II.1 C-H aktiválás és keresztkapcsolás

Két aromás vagy heteroaromás molekula C atomjai között többféleképpen tudunk létrehozni kötést. A hagyományos szerves kémiai eljárások mellett több katalitikus reakciót fejlesztettek ki. Az elmúlt évtizedekben az átmenetifém-katalizált szintetikus átalakításokat tartották a leghatékonyabb és legmegbízhatóbb kapcsolási módszereknek, melyekkel bonyolult molekuláris struktúrákat tudunk viszonylag egyszerű feltételek mellett előállítani.

Az alábbi ábra (**1. ábra**) a biaril vegyületek előállítási lehetőségeit mutatja ^[27-29]. Az X funkciós csoport valamilyen halogenidet jelent (X = I, Br, Cl). Az ábra alapján is látható, hogy például a *Suzuki*-reakció során a kapcsoláshoz mind a két reakciópartner előzetes funkcionálizálása szükséges. Az előzetesen aktivált elektrofil (aril-, alkil-halogén) a nukleofil szerves fémvegyülettel reagáltatják. Az így keletkező biaril származékot megkaphatjuk ugyan, de rendkívül időigényes és nem túl hatékony, ha a keletkező melléktermékekre gondolunk. Valamint szem előtt kell tartanunk azt is, hogy a katalitikus folyamat során a palládium vegyületünk oxidációs állapota 0, így védeni kell azt a környezet oxidáló hatásától.



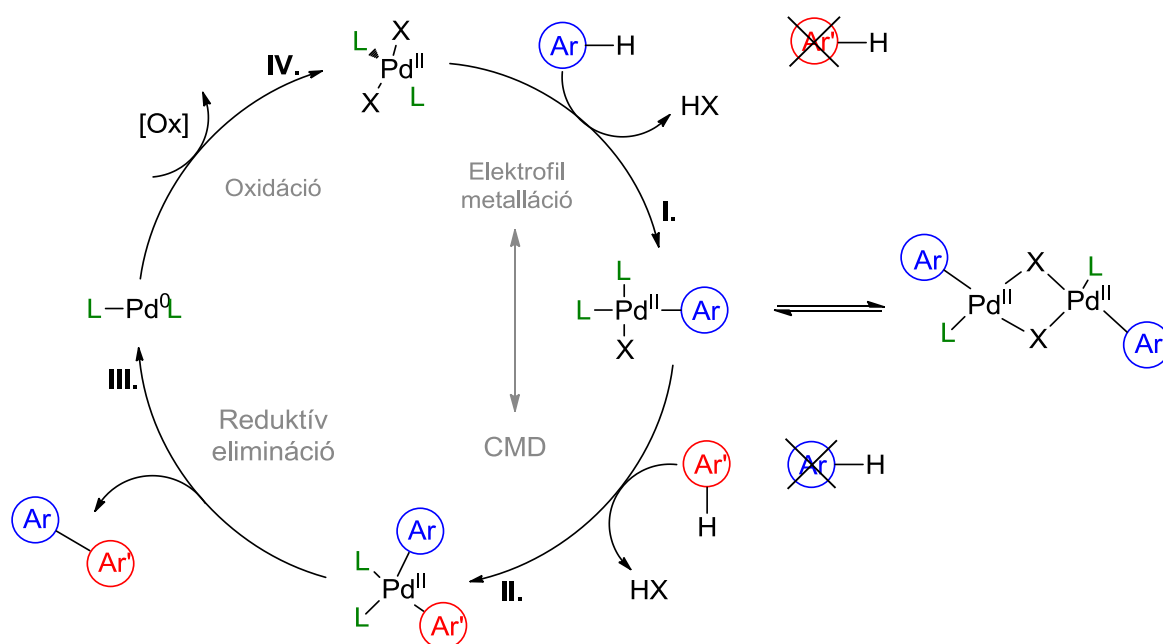
1. ábra: A C-C kötés kialakításának lehetőségei palládium katalizátorokkal, és annak fejlődése.

II.1.1 Kettős oxidatív C-H aktiválásos keresztkapcsolás

A direkt arilezési reakciók és a kettős, oxidatív C-H aktiválásos kapcsolás esetén tehát jóval nagyobb fokú atomhatékonyság érhető el. Ezen módszer alkalmazása lehetővé teszi a reakciólépések számának csökkentését, az egyszerű kiindulási anyagok felhasználásával. Fontos hangsúlyozni, hogy a C-H aktiválásával járó reakciókban a hozzáadott palládium katalizátor jellemzően +II oxidációs állapotú, így a ciklus oxidatív körülmények között megy végbe. A hagyományos keresztkapcsolások lépéseinek általános magyarázatától eltekintünk, hiszen számunkra most tulajdonképpen csak az első, C-H aktiválásos lépések az igazán érdekesek.

A deprotonálódásos keresztkapcsolás (vagy más néven dehidrogenatív heterokapcsolás) olyan reakció, melyben két különböző, nem előzetesen aktivált molekulát közvetlenül összekapcsolunk. Az iparilag is fontos aromás vegyületek keresztkapcsolásához a reaktánsok prefunkcionalizálása eddig elengedhetetlen volt. A legtöbbször ez valamilyen halogén vagy egyéb elektropozitív csoport bevitelével történt, melyre itt nincs szükség.

Az alábbi ábra (**2. ábra**) a palládium katalizált dehidrogenatív keresztkapcsolások általános körfolyamatát mutatja ^[13, 14, 27]. Két C-H kötés oxidatív aktiválásával biaril származékokhoz juthatunk.



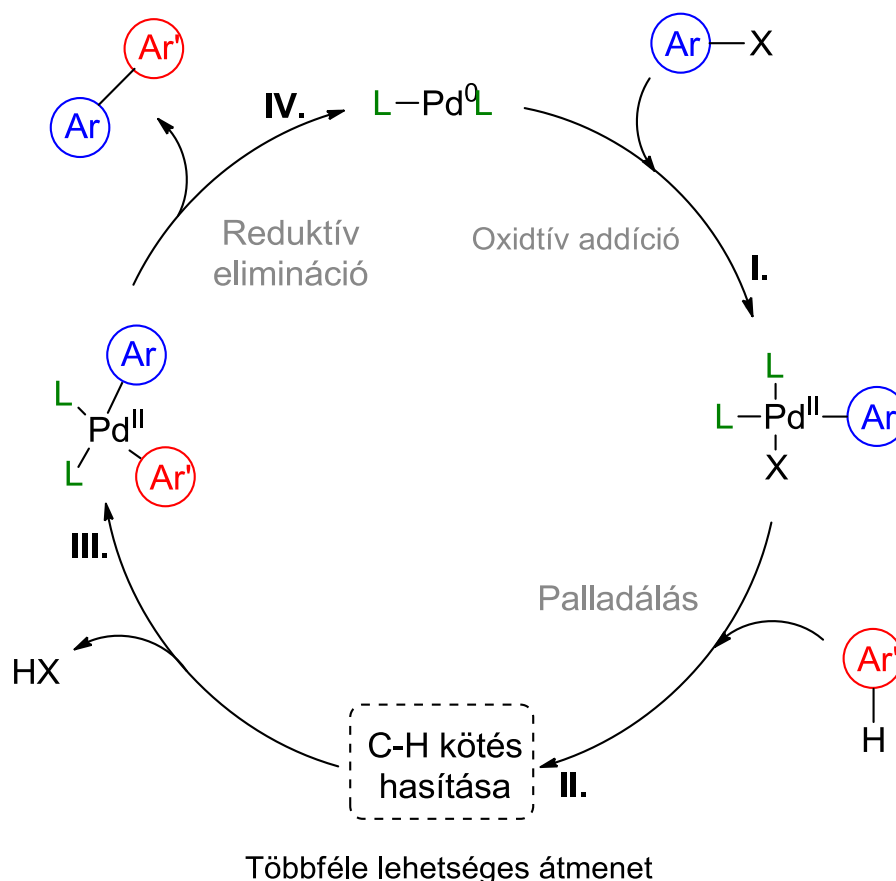
2. ábra: Az aromás dehidrogenatív keresztkapcsolás általános katalitikus körfolyamata.

Az első két lépés (**I.** és **II.**) a C-H kötés aktiválását szimbolizálja. A két lépés mechanizmusa többféle aktivált komplex és sorrend szerint is végbemehet. A katalitikus ciklus ezen két lépése haladhat a (hetero)aromáson végbemenő elektrofil metallálási reakció szerint vagy az úgynevezett összehangolt metallálás-deprotonálódás (CMD: concerted metallation-depronation) lépés szerint. Tulajdonképpen a fém-szén kötés és az arén vagy (hetero)aromás deprotonálódása egy lépésben megy végbe, melyet az oldatban lévő ionok és ligandumok Lewis bázikus tulajdonsága támogat. Egyszerű arének esetében ez inkább a C-H kötés savasságán, mint a nukleofilitásán múlik. A kialakult biaril-palládium komplex – a transz→cisz izomerizációt követően – egy redukív eliminációs mechanizmus (**III.**) szerint elbomlik (miközben a fém centrum redukálódik formálisan: Pd(II) → Pd(0)) és létrejön a keresztkapcsolt termék. Majd a palládium terminális újraoxidálását követően (**IV.**) bezárul a katalitikus körfolyamat. Több hivatkozás számol be kétmagvú palládium komplex keletkezéséről, illetve ilyen többcentrumú kulcs intermediereken végbemenő reakciókról.

Fontos hangsúlyozni, hogy az intermolekuláris C-C kapcsolás - az elektrofil metalláció és CMD lépés - során a két egyforma aromás rendszer kapcsolása nem megengedhető, hiszen ebben az esetben már homokapcsolásról beszélhetnénk. A reakciókörülményeket és a hozzáadott anyagokat úgy kell megválasztanunk, hogy megfelelő reaktivitás mellett kellően nagy szelektivitást érhetünk el, mivel a keletkező homokapcsolt termék ront a termelésünkön. Az **I.** és **II.** lépések során kompetitív folyamatok zajlanak a két különböző aromás reagens között. A katalizátornak az egyik aromás rendszerrel való reakciója után képesnek kell lennie a szelektivitás teljes inverziójára, hogy a másik aromás rendszerrel reagálhasson, a homo termék keletkezése nélkül. A CMD és aromás elektrofil palladálás katalitikus ciklusbeli sorrendje és mibenléte még tudományos vita tárgyát képezi, de a két átmeneti komplex jó magyarázat lehet a szelektivitásinverzióra. Ezen két lépést még a későbbiekben részletesen tárgyaljuk.

II.1.2 Direkt arilezés

A direkt arilezési oxidatív keresztkapcsolás esetén csak az egyik reagens funkcionálizálása szükséges. A reakció sebesség meghatározó lépése ebben az esetben is a C-H kötés aktiválása és hasítása. A C-C kapcsolás igen széleskörűen alkalmazható, hiszen elektronban gazdag, elektronosan semleges (pl.: benzol) és elektronszívó csoportokkal funkcionálizált aromások C-H kötése is aktiválható.



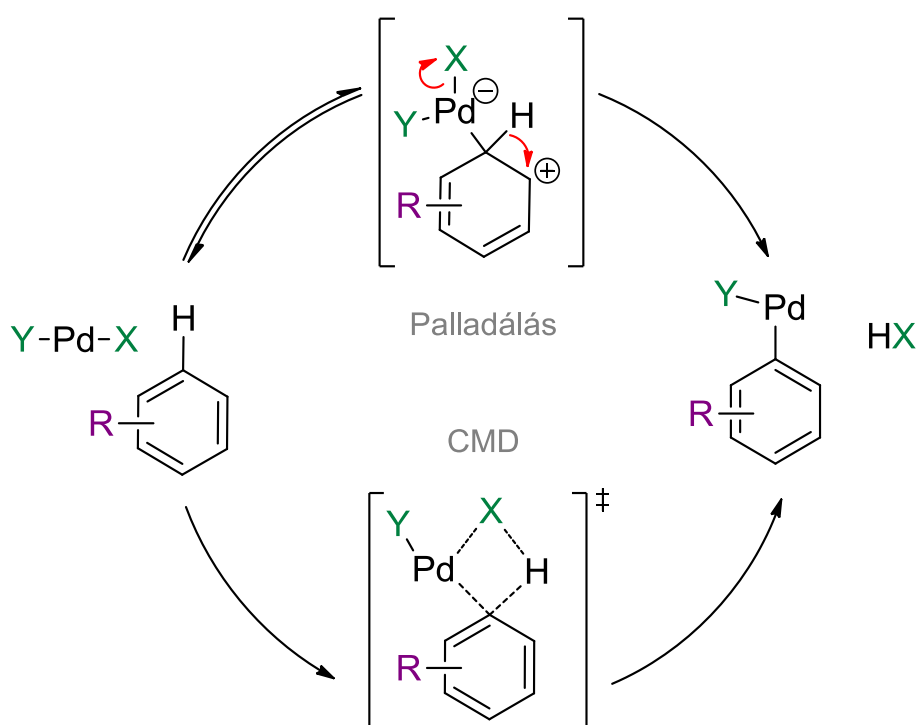
3. ábra: A direkt arilezés általános mechanizmusa egyszerű arének esetén.

A 3. ábra a direkt arilezési reakciók általánosított formáját mutatja be ^[30]. A katalizátor az efféle reakciók esetén alacsony oxidációs állapotú palládium vegyület, de több példát is találhatunk az irodalomban Pd(II) oxidációs állapotban végbemenő addícióra. A katalitikus körfolyamat I. lépése az Ar-X (ahol az X legtöbbször halogént, pl.: jódot jelent) oxidatív addíciója a Pd centrumon. A folyamat viszonylag gyorsan végbemeget. A II. lépés során a legtöbb reakcióban bázis (és, vagy sav) hozzáadásával segítik a C-H aktiválási folyamatot. A C-H kötés hasítása ezen körülmények között sem tisztázott, több lehetséges aktiválási utat jelöltek ki. A III. során eliminált „HX” után megkapjuk a C-Pd-C kötésű intermediert. A cisz-

transz izomériát követően a redukív elimináció folyamat termékeként a kívánt biaril származékhoz jutunk, és a ciklus bezárul.

II.1.3 Mechanizmusok vizsgálata

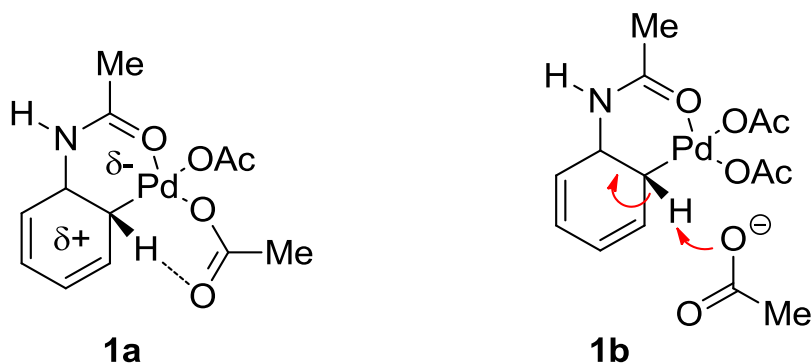
A lejátszódó C-H aktiválási folyamatokat többféle mechanizmussal próbálták már közelíteni: oxidatív, C-H kötésbe való beékelődés, *Heck*-típusú anionos keresztkapcsolás, elektrofil aromás szubsztitúció és az összehangolt metallálás-deprotonálódás (CMD) ^[31-39]. Ez utóbbi kettő vált a legelfogadottabbá. A reakciók ezen intermedierének keletkezéséhez vezető két aktiválási utat a **4. ábra** vázolja ^[27].



4. ábra: A palládium centrumon végbemenő elektrofil palladálás és CMD lépés átmeneti állapotai.

Az X és Y kapcsolódó csoportok most a belső koordinációs szférában elhelyezkedő ligandumokat szemléltetik. Az egyszerűség és gyakorlatiasság kedvéért képzeljük őket acetát (OAc) vagy trifluoracetátnak (OTfa). A Pd(II)-komplexek egy aromás elektrofil metallációs mechanizmus szerint, jó szelektivitás mellett reagálhatnak az elektronban gazdag arénekkal. Az alsó részen látható, proton transzfer- palladálási (agosztikus) mechanizmus szerinti átmeneti állapot jó kiegészítője a S_EAr mechanizmusnak ^[31]. Feltételezhető, hogy a kettős oxidatív C-H aktivációs keresztkapcsolás során tapasztalt jó szelektivitás a két különböző átmeneti komplex reaktivitásából ered.

A legtöbb esetben az aromás rendszerhez olyan funkciós csoport kapcsolódik, mely tartalmaz heteroatomot megfelelő helyzetben és távolságban (a funkciós csoport min. második atomja) a gyűrűtől. A heteroatom nemkötő elektronpárjával koordinál a Pd centrumhoz. Ez jelentősen növeli a kialakuló komplex stabilitását és regioszelektívvé teszi a reakciót.



5. ábra: A legvalószínűbb átmeneti állapotok belső (**1a**) és külső (**1b**) bázis támogatásával, az acetanilid példáján.

Az ilyen többciklusos állapotokon végbemenő C-H aktiválást összefoglalóan *ciklopalladási* folyamatoknak nevezzük. Az acetanilid esetén szemléltetve, láthatjuk a palladási mechanizmusok lehetőségeit (**5. ábra**). Az amid csoport O atomjának nemkötő elektronja datív kötést hoz létre a Pd centrummal, ez által elősegítve a Pd-C kötés kialakítását. A C-H aktiválás így szelektíven, az *orto* helyzetben jön létre. A folyamat végbemehet CMD lépés által támogatva úgynevezett belső bázis segítségével (**1a**) vagy az alternatív mechanizmus szerint, a külső bázis támadásán keresztül (**1b**). Az acetát egyik oxigén atomja a palládiumhoz kapcsolódik, míg a másik oxigén elősegíti az aromás C-H hasadását. A Pd-hez kapcsolódó O atom nem vesz részt ebben a folyamatban ^[40]. A legtöbb reakcióban ezt a folyamatot feleslegben hozzáadott bázissal segítik elő. A savak aktiváló hatásának mikéntje összetettebb reakció utakat feltételez, melyeket most nem tárgyalunk.

Az irodalomban találunk példát az intramolekuláris (egy molekulán belüli) kettős C-H aktivációs gyűrűzárási folyamatokra is. Az említett heteroatom- palládium kötés helyett (vagy mellett) egy újabb Pd-C kovalens kötés alakul ki, ami kondenzált gyűrűs rendszereket eredményez ^[41, 42].

II.2 Tetraéderes és oktaéderes palládium komplexek tulajdonságai

Az intermolekuláris szén-szén kapcsolást bizonyos reakciókörülmények között valamilyen átmenetifém katalizátor, esetünkben palládium komplexek alkalmazásával valósítjuk meg. A ciklikus reakciók aktív intermediereiben és a kipreparált komplexekben minden esetben kialakul a Pd-C kötés, így definíciószerűen hívhatjuk őket fémorganikus vegyületeknek. A szerves molekularészlet származhat ionból (karbanion, karbokation) gyóktól vagy semleges molekulától.

A kötés típusát és erősségét az elektronszerkezet határozza meg. A fémorganikus vegyületek jellemzője, hogy gyengébb kötésekkel rendelkeznek, mint például az adott fém valamilyen halogenidje, oxidja vagy nitridje. A palládium elektronegativitása 2,2 míg a széné 2,55. Tehát az elektronegativitás különbség kicsi, amiből fakadóan kötésük kovalens jellegűnek mondható. Azonban nem felejtethjük el, hogy egy C-C kötéshez képest a Pd-C enyhén polarizált. A parciális pozitív töltés a fémén, míg a negatív a szerves molekula fémhez kapcsolódó szénatomján van: $\text{Pd}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$.

A koordinatív kötés természetéből fakadóan általánosan igaz, hogy a fémorganikus vegyület fém magja képezi az elektrofil centrumot, és a fémhez kapcsolódó ligandumok pedig a nukleofil centrumot. A kölcsönhatást a két részecske elektron donor-akceptor tulajdonsága befolyásolja. Az MO elmélet szerint elképzelve a folyamatot, a koordináló ligandum *Lewis*-bázis (elektron donor) karakteréből adódóan elektronjaival a központi fém centrum megfelelő szimmetriájú, üres (akceptor) pályáival hat kölcsön. Az elektronszerkezetből fakadóan σ -szimmetriájú kötések kialakítása lehetséges. A ligandumok donált elektronjai származhatnak magányos elektronpárból, vagy π -kötés elektronfelhőjéből.

A Pd-C kötés energiája igen széles tartományban változhat. Jól ismerünk alkil, vinil, aril és alkinil komplexeket $\text{Pd-C}(sp^3)$, $\text{Pd-C}(sp^2)$ és $\text{Pd-C}(sp)$ kötésekkel. A kötések stabilitásában jól látható tendencia mutatkozik: $\text{Pd-C}_{\text{Alkinil}} > \text{Pd-C}_{\text{Vinil}} \approx \text{Pd-C}_{\text{Aril}} > \text{Pd-C}_{\text{Alkil}}$, ahol a kötés disszociációs energia balról jobbra csökken. Ezzel összhangban, a kötéstávolság az előzőekkel ellenkezően, $\text{Pd-C}_{\text{Alkinil}} < \text{Pd-C}_{\text{Vinil}} \approx \text{Pd-C}_{\text{Aril}} < \text{Pd-C}_{\text{Alkil}}$, balról jobbra haladva nő [43].

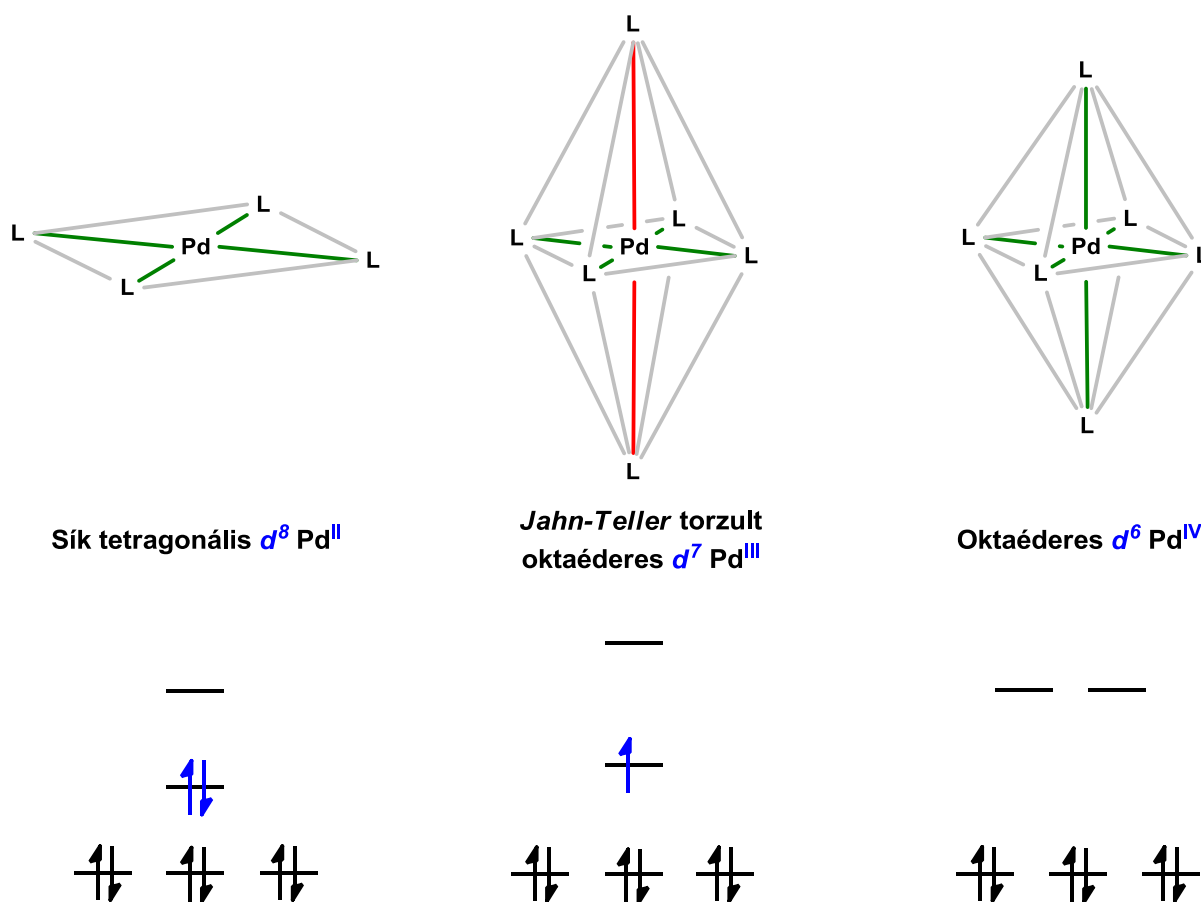
II.2.1 Egymagvú palládium komplexek

A palládium az egyik legszélesebb körben alkalmazott átmenetifém a katalitikus és szerves kémiában. Atomjának elektronkonfigurációja: $[\text{Kr}] 4d^{10}$, tehát telített alhéjjal rendelkezik. Vegyületeiben oxidációs állapota Pd(0) és +I, +II, +III vagy +IV lehet. A 0, +II és +IV oxidációs állapotú egymagú komplexek reakcióban mutatott tulajdonságaik a fémorganikus kémia sokat tanulmányozott és jól ismert alapját képezik ^[44]. A Pd(I) kémiája nem túl szerteágazó, ennek ellenére több példát is találhatunk rá az irodalomban ^[45-46]. Míg a többihez képest a Pd(III) komplexekkel kapcsolatos kutatások még csak gyerekcipőben járnak. Az új lehetséges reakció út és így a feltételezett mechanizmus +III oxidációs állapotú intermediereinek vizsgálata nagy reményekkel kecsegtetnek.

A központi atom és a koordináló ligandumok elektronszerkezetét a kristálytér elmélet keretein belül tárgyaljuk. A ligandumokból származó elektronok a lehető legalacsonyabb energiájú pályákat töltik fel (energiaminimumra törekvés elve) maximális multiplicitás feltétele mellett (*Hund*-szabály). A ligandum térerősség (Δ_o) szempontjából két végletet különböztethetünk meg. A *nagy spin* számú komplexek (nagyszámú párosítatlan elektronok, gyenge terű ligandumok, kicsi a térfelhasadás, vagyis a ligandum térerősség kisebb a spinpárosítási energiánál), vagy a *kis spin* számúak (kisszámú párosítatlan elektronok, erős terű ligandumok, nagy a térfelhasadás, vagyis a ligandum térerősség nagyobb a spinpárosítási energiánál). A ligandumokat erőterük alapján egy empirikusan összeállított, az ún. ligandumok spektroszkópiái sora fogja össze. Jellemzően nagy spin számú komplexek keletkeznek I^- és Br^- ionok koordinálása esetén, és kis spin számú lesz a komplex, ha annak ligandumai CO , CN^- . A Pd-C kötéssel rendelkező fémorganikus vegyületek ez utóbbi csoportba sorolhatóak ^[47].

Az alábbi **6. ábra** szemlélteti, hogy a d^8 elektronos mononukleáris Pd(II)-komplex sík négyzetes geometriával rendelkezik ^[48]. A HOMO pályáján (d_{z^2} orbitál) két elektron helyezkedik el ^[49]. Az ábra csak az elektronok hozzávetőleges számát hivatott mutatni, és elhanyagolásokkal él (pl.: csak azonos ligandumok esetén lenne teljes mértékben igaz a szabályos sík tetragonális vagy oktaédes elrendeződés. Továbbá nem veszi figyelembe a *Jahn-Teller*-hatás miatt bekövetkező eltérést a t_{2g} molekula orbitálok energiaszintjei között). Az egyelektronos oxidációt követően egy paramágneses, kis spin számú d^7 elektronkonfigurációjú Pd(III)-komplexhez jutunk, mely kristályszerkezetét tekintve torzult oktaéder. A d_{z^2} pályára egy elektron kerül (míg a $d_{x^2-y^2}$ MO-ra semmi), aminek

következtében a koordinátarendszer z tengelye mentén megnyúlik. További egy elektron eltávolításával megkapjuk a d^6 elektronnal rendelkező, szabályos oktaédes Pd(IV)-komplexet.



6. ábra: A mononukleáris Pd(II), Pd(III) és Pd(IV)-komplexek geometriája és molekula orbitáljainak diagramja.

II.2.2 Bimetallikus komplexek

Egymagvú szerkezeteket feltételezve néhány reakciókörülmény hatása nem magyarázható egyértelműen. Így a figyelem az eddig még javarészt ismeretlen redox tulajdonságú kétmagú palládium komplexekre fordult. Ha egy molekulában a két palládium centrum egymáshoz elég közel helyezkedik el, lehetségessé válik a kötés kialakítás köztük. A **7. ábra** szemlélteti a kvalitatív molekula pályák diagramját ^[48]. A d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} és d_{yz} lineáris kombinációjával létrehozuk a kötő- és lazító fém-fém pályákat. A Pd(II)-Pd(II)-komplex esetén a σ és a σ^* pályák is telítve vannak elektronnal tehát a két fém atom között nem jöhet létre kötés. Elképzelhető olyan átmeneti állapot is, amikor két fém van jelen (binukleáris), de csak az egyik centrum vesz részt a redox kémiai folyamatban

(monometallikus). A Pd(II)-Pd(III) kötésrendje 0,5. A Pd₂(II) kételektronos oxidációjával a Pd(III)-Pd(III) bimetalikus diamágneses komplexet kapjuk, melynek σ^* lazító pályája már üres, így létrejöhet egy σ (Pd-Pd) kötés.

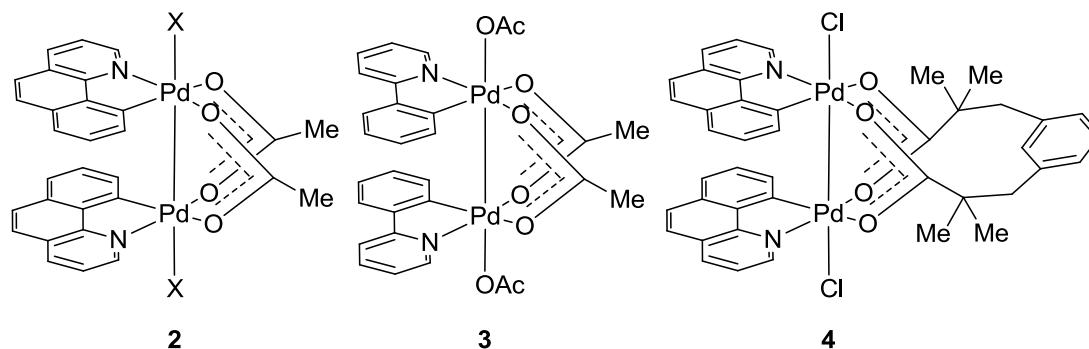
d pályák kombinációi	Kötésrend	Pd ^{II} - Pd ^{II} $d^8 - d^8$	Pd ^{II} - Pd ^{III} $d^8 - d^7$	Pd ^{III} - Pd ^{III} $d^7 - d^7$
		0	0,5	1
$d_{z^2} - d_{z^2}$ σ^*				—
$d_{xz} - d_{xz}$ $d_{yz} - d_{yz}$ π^*				
$d_{xy} - d_{xy}$ δ^*				Lazító pályák
$d_{xy} + d_{xy}$ δ				Kötő pályák
$d_{xz} + d_{xz}$ $d_{yz} + d_{yz}$ π				
$d_{z^2} + d_{z^2}$ σ				

7. ábra: A d orbitálok lineáris kombinációjával kapott binukleáris Pd-komplexek kvalitatív molekula pályadiagramja.

2009-ben TOBIAS RITTER és DAVID C. POWERS kutatócsoportjukkal jelentős eredményeket értek el a bimetalikus palládium katalízisben ^[50-54]. Palládium(II)-acetát felhasználásával kétmagvú komplexen keresztül valósították meg aromások acetoxilezését és a C-H kötés klórozását.

Megfelelő körülmények között izoláltak Pd₂(II) és Pd₂(III) dimereket és működő katalitikus ciklust állítottak fel, így feltételezték, hogy a reakciók egy Pd₂(III)-intermedieren keresztül mentek végbe. Az általuk előállított Pd₂(III) szerkezeteket a 8. ábra mutatja. A 2 számú vegyületben szereplő X csoport lehet Cl, Br vagy OAc, melyeket igen jó termeléssel állítottak elő (Cl esetén ~90 %). A komplexek -35 °C körül stabilisak, szobahőmérsékletűre melegítve őket redukív eliminációs lépésben elbomlanak. Az ilyen átmeneti komplexeken haladó reakció utak kisebb aktiválási energiával járnak az egy palládium centrumot

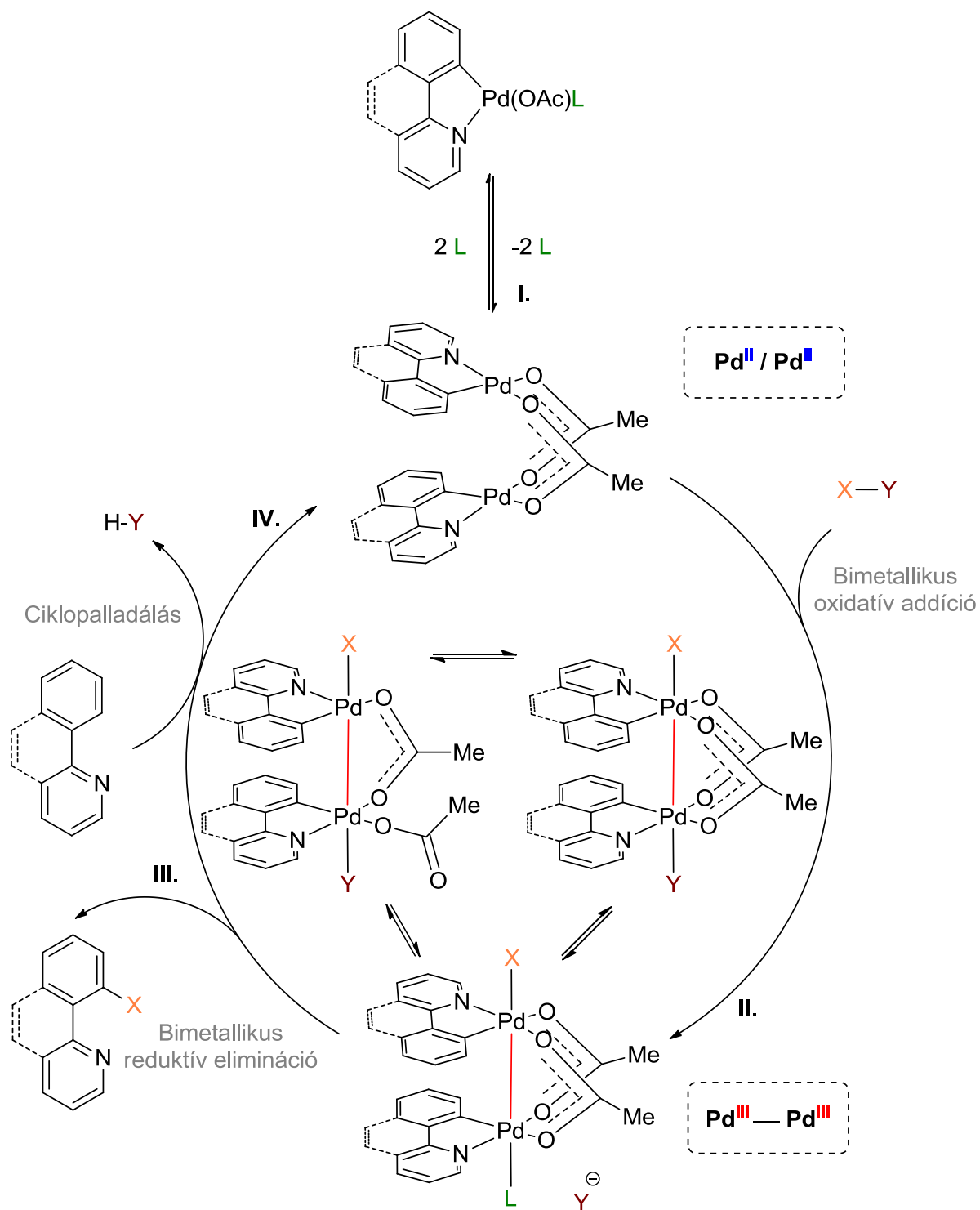
tartalmazóakhoz képest. A **4** vegyület egy dikarbonsavból képzett komplex, mely a többihez képest nagyobb stabilitással bír a keláthatás révén. Ezt bizonyítja az is, hogy katalitikus reakciói során a redukív eliminációs lépést lassúbbnak találták.



8. ábra: Az ismert Pd(III)-Pd(III) szerkezetek.

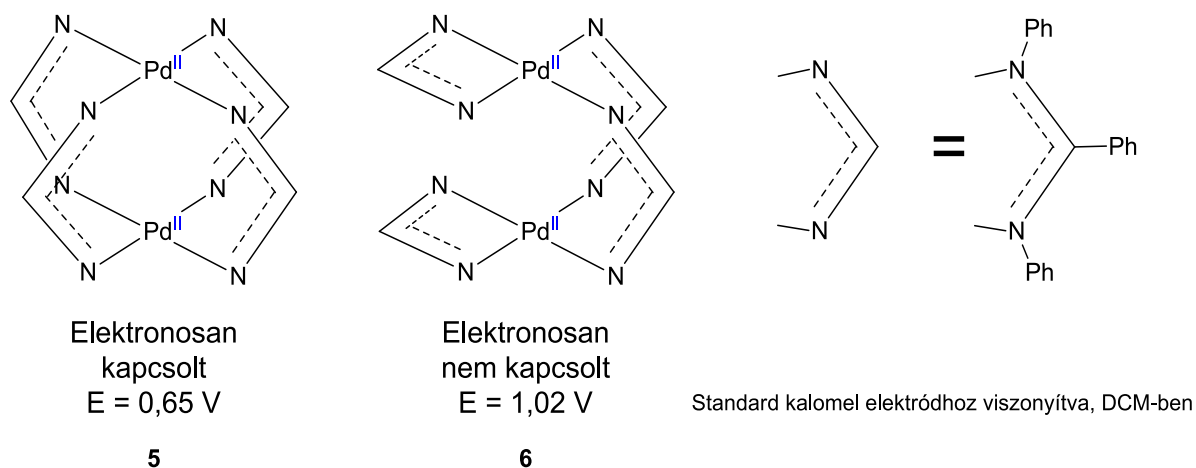
A következő **9. ábra** a bimetallikus halogénezés és acetoxilezés katalitikus körfolyamatát általánosítva szemlélteti. A C-H aktivációt követően létrejött Pd-C molekula két L ligandum disszociációja után dimerizál (**I**). Az acetát csoportok híd helyzetben stabilizálják a szerkezetet és elektronosan összekötik a két Pd atomot (köztük még nincs kémiai kötés). A körfolyamat legérdekesebb lépése a bimetallikus kételektronos oxidatív addíció (**II**) mely során létrejön a Pd₂(III) átmeneti aktivált állapot. Kísérletekkel igazolták, hogy az intermedier szétesése két egymagú Pd(III) komplexre vagy kevert oxidációja: Pd(II)-Pd(IV) nem valószínűsíthető. Illetve a kationos állapoton (amikor a Pd¹-en pozitív töltés van, míg a Pd² klórral köt) végbemenő reakcióút is kizárható. Ezen lépéseket a **III.** bimetallikus redukív elimináció követi, melyet szintén további részekre lehetne bontani. A Pd₂(III) intermedier stabilitásának növelése a reakció sebességét csökkenteni fogja. A folyamat sebesség-meghatározó lépése a C-H kötés aktiválása, a **IV.** ciklopalladálás. HY sav eltávolítása mellett klórozott vagy acetoxilezett arilt kaptak.

Ilyen kétmagú komplexeken végbemenő arilezési reakciókról rendelkezésünkre áll elegendő információ, így az ilyen hasonló körülmények jó kiindulási pontként szolgálhatnak a további munkában [55-59].



9. ábra: A bimetallikus katalízis lehetséges körfolyamata az irodalmi példák alapján.

Az oxidáció több fém centrum jelenléte mellett történik. Elektrokémiai kísérletekkel bizonyították, hogy az elektronosan kapcsolt híd helyzetű, kétfogú ligandumokkal koordinált Pd₂(II)-komplexek (**5**) jóval könnyebben oxidálhatóak, mint az a Pd₂-komplex, melyben két ligandum híd helyzetű, kettő pedig kelátosan kapcsolódik (**6**). Ez a Pd-Pd távolsággal van összefüggésben, hiszen röntgenkristallográfiás mérésekkel bizonyították, hogy az **5** vegyület esetében a két Pd atom közötti távolság kisebb, mint **6**-ban.

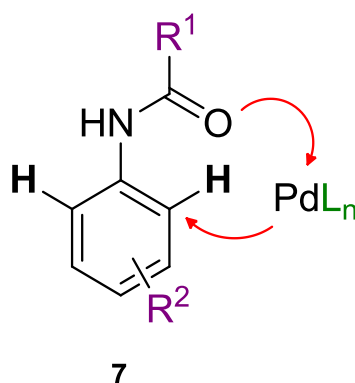


10. ábra: A különböző redox tulajdonságú komplexek.

Habár mind az oxidatív addíció és a redukzív elimináció két fém centrumos, csökkentett aktiválási energiával rendelkező redox átmeneti állapotokon keresztül mennek, nem tekinthetünk rájuk mikroszkopikusan reverzibilis folyamatokként.

II.3 Anilid származékok *orto* helyzetű kapcsolása

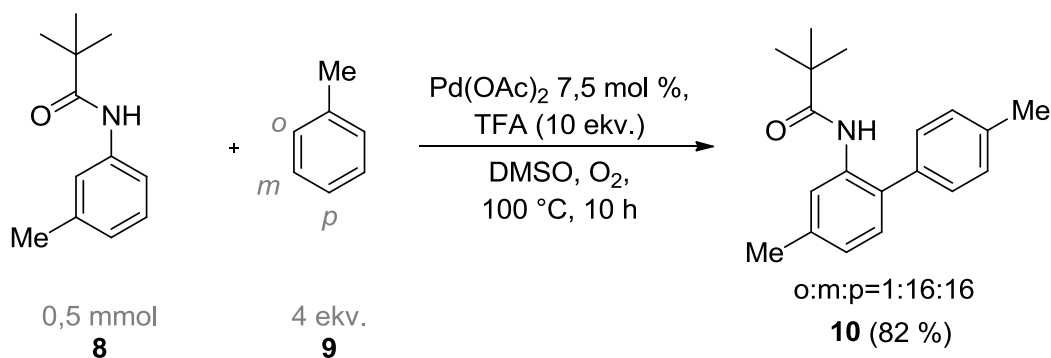
A C-H aktivációs folyamatok rengeteg előnye mellett akad némi hátrány is. Az egyik ilyen megoldandó probléma a regioszelektivitás kérdése. A szerves molekulák rengeteg kémiai környezetű C-H kötéssel rendelkezhetnek egy molekulán belül (a heteroatom-hidrogén kötések nem is említve). A jól ismert C-H aktiválós katalitikus folyamatok során így különböző mértékben, de keletkeznek a lehetséges regioizomerek. A konstitúció és a C-H kapcsolások száma ugyan szabályozható az oldószerek, oxidálószer és különböző térigényű csoportok variálásával, de az esetek döntő többségében egyik sem zárható ki teljesen.



11. ábra: Anilid származék általános képlete. R¹=alkil, R²=aril, alkil, F, Cl, Br, kivéve I.

Erre a problémára nyújt némileg megoldást az irányító funkciós csoportokkal rendelkező molekulák felhasználása. Az elektronban gazdag anilid származékok esetén legnagyobb részben az *orto* helyzetű C-H aktiválása következik be (**11. ábra**). Az amid csoport M⁺ és I⁻ effektusa végett *o*, *p* irányító, azonban az elsődleges szempontunk most mégsem ez. Az amid oxigénjének koordinációja következtében szterikusan csak a két *orto* hidrogén szubsztitúciója preferált. A mono- és bisz(aril) származékok aránya könnyen befolyásolható a reaktánsok megfelelő mennyiségű megválasztásával. A reakciók tehát kemo- és regioszelektívvé váltak. Az irodalomban találhatunk több példát is a kettős C-H aktiválás útján kapcsolt és a direkt arilezési reakciókkal előállított anilid származékokra [28, 29, 60-64]. Néhány példát kiragadva mutathatjuk be a tárgyalatokat.

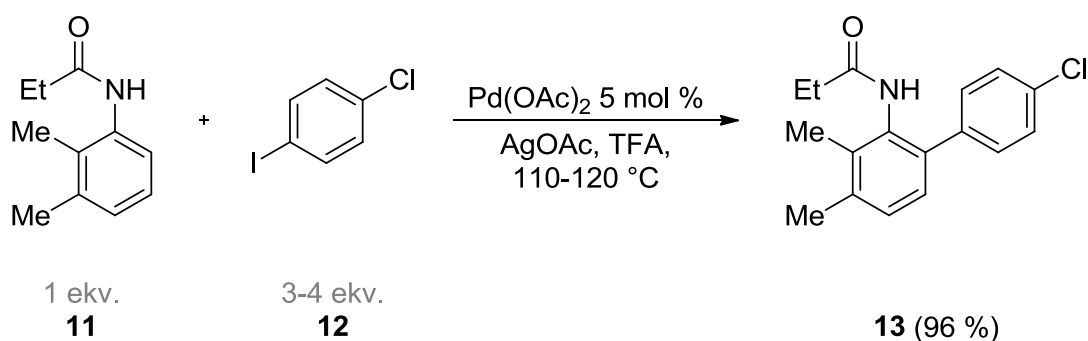
STEPHEN L. BUCHWALD és kutatócsoportja 2008-ban megvalósították a pivalamid származékok palládium-katalizált, oxidatív, kettős C-H aktiválós kapcsolását 18 hasonló szerkezetű vegyületen [60]. A reakciót elektronban gazdag és -hiányos molekulákon is elvégezték.



12. ábra: C-H aktiválásos, kettős oxidatív C-C kapcsolás, 3-metilfenilpivalamidból kiindulva.

Példánkban kiindulási anyagként *N*-(3-metilfenil)-pivalamidot (**8**) használtak, melyet toluollal (**9**) kapcsoltak. Katalizátorként palládium(II)-acetátot alkalmaztak, hozzáadott 2,2,2-trifluorecetsav (TFA) mellett. Oldószernek a dimetil-szulfoxidot (DMSO) választották és azt tapasztalták, hogy a reakció magasabb hőmérsékleten, légköri oxigén alkalmazásával 10 óra alatt játszódik le, kellően magas termeléseket eredményezve (60-95 %). A toluállal végzett kapcsolás esetén a regioizomerek keverékét kapták. Más szubsztrátummal pl.: 1,2-dimetoxibenzollal a kapcsolás szelektíven a ment végbe.

OLAFS DAUGULIS és DMITRY SHABASHOW 2007-ben az anilidek direkt, *orto* helyzetű arilezését valósították meg ^[28]. Elektronban gazdag, -neutrális és -hiányos propionamidok és acetanilid származékokat kapcsoltak különböző aril-jodidokkal.

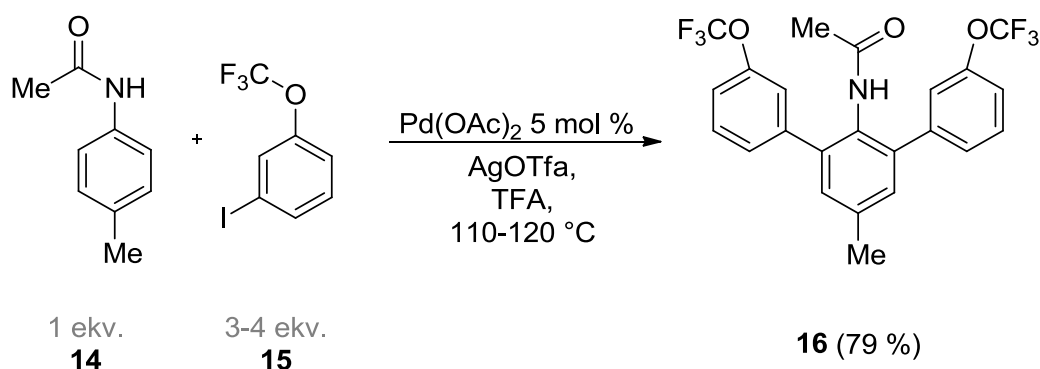


13. ábra: A 2,3-dimetilfenilpropionamid direkt monoarilezése.

A propionamidok hasonló reakcióját a 2,3-dimetilfenilpropionamid (**11**) példáján mutatom be. A kiindulási anyagot 1-klór-4-jódbenzollal (**12**) kapcsoltak. A direkt kapcsolást kis mennyiségű palládium(II)-acetát katalizátor alkalmazása mellett, TFA-ban 120 °C-on hajtották végre. Terminális oxidálószerként ezüst(I)-trifluoracetátot használtak. Azt tapasztalták, hogy a reakció kiváló termelés mellett megy végbe (96 %), míg a klór a folyamat

során érintetlen maradt. A regioszelektivitás problémája itt nem merült fel, hiszen a ciklopalladáás az amidon és a jód konstitúciója a szubsztátumon egyértelműen meghatározza a konstitúciót. 8 kísérletet végeztek különböző acetanilidekkel is, melyek szintén jó termeléssel (75-85 %) adták a kapcsolt terméket.

A kutatócsoport továbbá megvalósította az acetanilidek mindkét *orto* helyzetű hidrogénjének aktiválását, direkt kapcsolási stratégián keresztül. A termékek így bisz(aril)-acetanilidek lettek.



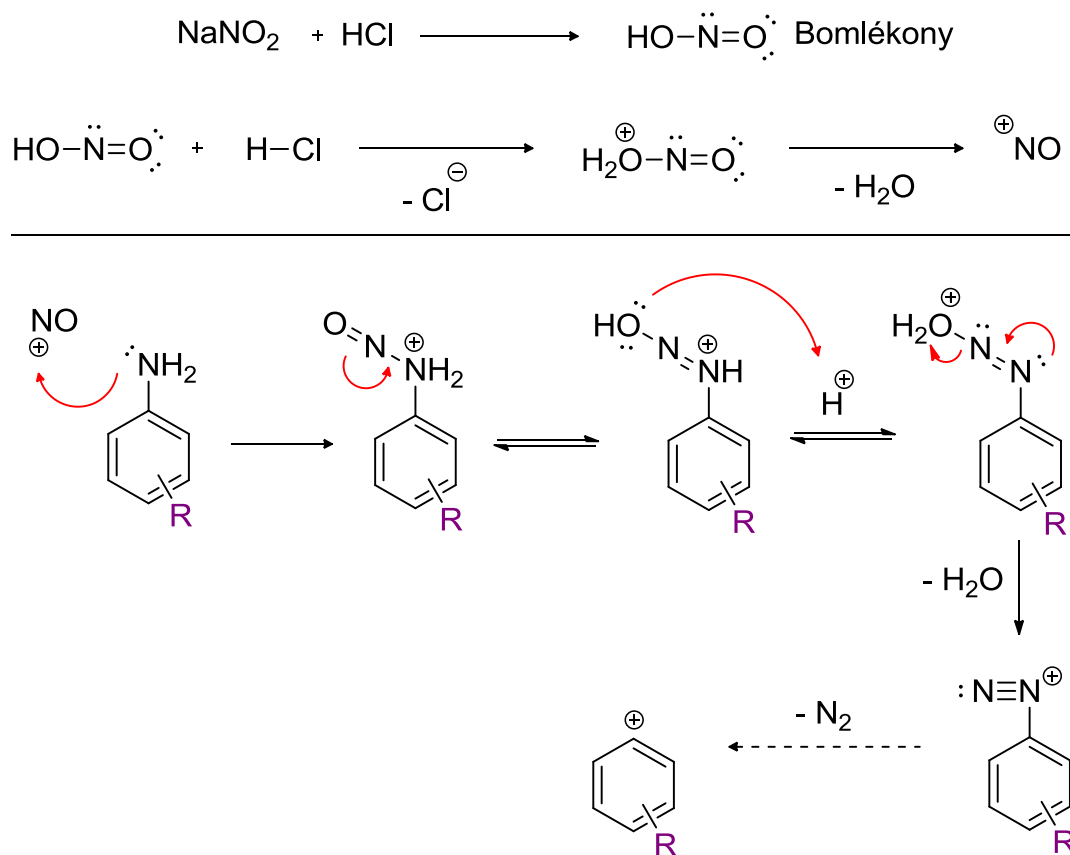
14. ábra: 4-metilacetanilid kétszeres direkt arilezése.

A 4-metilacetanilidet (**14**) 1-jód-3-trifluorometoxibenzollal (**15**) kapcsolták hasonló katalitikus környezetben. Azonban AgOAc helyett AgOTf -t használtak, mert észrevették, hogy a reakció sebessége így jelentősen megnő, ami a termék (**16**) keletkezésének kedvezett. A reakció szintén regioszelektíven ment végbe.

Összefoglalva tehát láthatjuk, hogy az amid funkciós csoporttal rendelkező aromás vegyületek katalitikus *orto* helyzetű arilezési reakciói jó termeléssel hajthatóak végre. A paraméterek megválasztása igen fontos, de általánosságban elmondható, hogy a kapcsolásokhoz $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ és TFA alkalmazása szükséges. A kettős C-H aktiválás esetén sokszor adódik probléma a regioszelektivitással, míg a direkt kapcsolat hátránya a jódvegyületek alkalmazása és az esetleges bisz(aril)- melléktermékek keletkezése. Ezen túlmenően mindkét esetben észrevehettük, hogy reakciók lejátszódásához 100 °C fölötti hőmérséklet szükséges.

II.4 Aromás diazónium-sók tulajdonságai és kapcsolásuk

Az aromás diazónium-sókat már a 19. század közepe óta ismerjük. Szerves és katalitikus kémiája az elmúlt évtizedekben ugrásszerű fejlődésnek indult. Előállíthatjuk őket anilinek és nitritek reakciójával. Vizes közegben ásványi sav és nátrium-nitrit összekeverésével S_{N1} mechanizmus szerint kaphatjuk a terméket. A reakció szerves oldószerekben is kivitelezhető szerves nitritek (pl.: izopentil-nitrit) reakciójával (ahol melléktermékként alkohol keletkezik).



15. ábra: A diazotálás mechanizmusa egy általános anilin származékon bemutatva.

A diazónium vegyületek alacsony hőmérsékletű előállítása és tárolása is mutatja, hogy bomlékony vegyületek. Száraz állapotukban robbanékonyak, így a biztonsági intézkedések betartása nagyon fontos. A aromás diazónium kationok alacsony stabilitását gyenge nukleofilitású anionok (pl.: tetrafluoroborát, perklorát, hexafluorofoszfát, tozilát) növelik. A hőmérsékletet emelve az erősebb szerves vagy szervetlen anionok esetén (pl.: Cl⁻ vagy AcO⁻) adott Ar-Nu keletkezése mellett elbomlik. Alacsony oxidációs állapotú fémek jelenlétében

könnyen eliminálódik nitrogén gáz. Reaktivitásuk a kiváló távozó csoportnak számító nitrogénnel is magyarázható.

Katalitikus környezetben történő alkalmazásuk még nem sorolható a rutin reakciók közé. Használatuk nagy potenciállal bír, hiszen a diazónium-sók reaktivitása még az említett ciklusok esetén alkalmazott szerves jód vegyületekét is felülmúlja ^[65]. A kapcsolás az aromás diazónium vegyületek esetén is a fentebb említett metódusokon keresztül mehet végbe. Lehetséges hagyományosan, a másik reagens előaktiválásával ^[66], vagy egyszerűbben, közvetlenül C-H aktiválás útján, az ún. *Matsuda-Heck*-reakció szerint. A direkt reakciók között több példát találunk alkénnel ^[67, 68] és alkinekkel ^[69, 70] végrehajtott keresztkapcsolásra.

A stratégia előnye, hogy a nagyfokú reaktivitás miatt alacsony hőmérséklet (> 60 °C) alkalmazása mellett is igen gyorsan, órák alatt végbemegy a katalitikus reakció. A diazónium-sók a poláris oldószerekben oldódnak jól, így a megfelelő oldószerük lehet az alkohol (metanol, etanol) és éter típusúak (THF) egyike, vagy esetleg acetone, acetonitril és diklórmétán. A C-H aktivációs direkt reakciók e fajtája is jól tolerálja a két reagensen lévő elektronszívó csoportokat éppúgy, mint és küldő csoportokat. Megjegyzendő, hogy egyes kutatások szerint az erős elektronszívó csoportokkal szubsztituált aromás diazónium-sók kapcsolása csak kisebb mértékben ment végbe ^[65, 66]. Több kísérletben használtak ekvivalens vagy annál nagyobb mennyiségű bázist, azonban ennek szükségességéről és szerepéről még megoszlanak a vélemények.

A katalitikus körfolyamat főbb lépései megegyeznek a „Direkt arilezés” című fejezet alatt tárgyalt általános ciklusával. Jelentős eltérés azonban, hogy ebben az esetben az aktiválás ionos intermediereken keresztül halad, ahol a Pd centrumon van a pozitív töltés. A folyamat sebesség meghatározó lépése most is a C-H kötés aktiválása.

A diazónium-sók hallatán nem hagyhatjuk ki az azo-kapcsolás említését. Számunkra most az ezen S_{EAr} mechanizmus szerint lezajló folyamat csak melléktermékek megjelenését eredményezi. Nem is beszélve a további ciklikus palladálási reakciókról, melyek lassítják a céltermékek keletkezését és növelik a melléktermékek mennyiségét ^[11].

II.5 Fotokémiai alapok és szerves molekulák fotoredox katalizált átalakításai

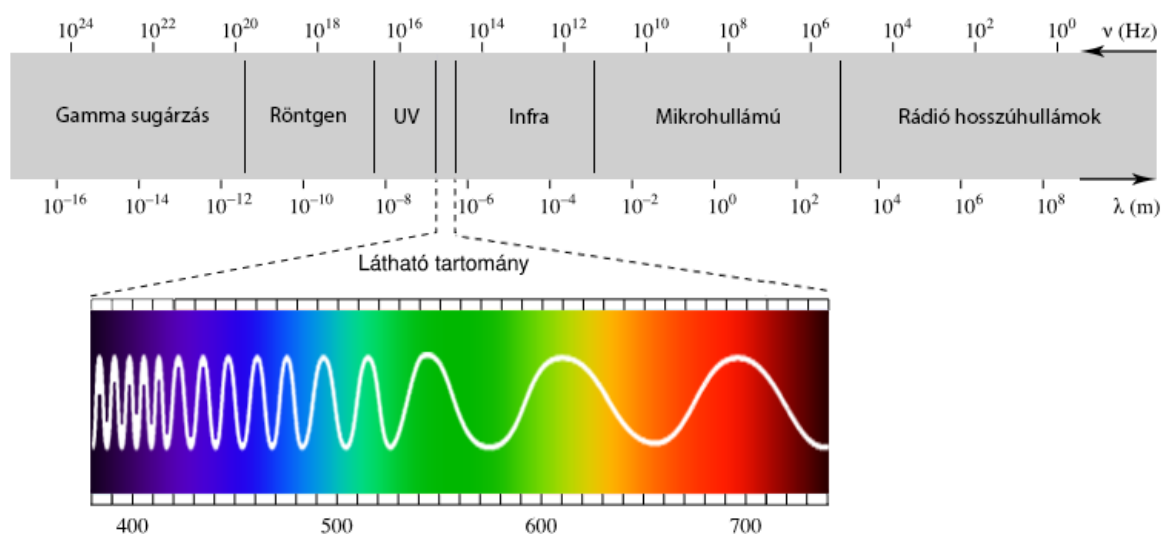
Az elektromágneses sugárzás energiája a teljes spektrumon igen széles határok között változhat. A magkémiai és spektroszkópia ismereteink alapján tudhatjuk, hogy a legnagyobb energiával a γ -sugarak rendelkeznek, míg a skála másik végén a rádióhullámok foglalnak helyet. A fotonok energiája azok frekvenciájával van összefüggésben:

$$E = h\nu$$

Ahol E a foton energiája, h a Planck-állandó és ν a fény frekvenciája. A frekvencia és a hullámhossz között fordított arányosságot állapíthatunk meg, és az összefüggést a c fénysebesség segítségével leírhatjuk a következő alakban.

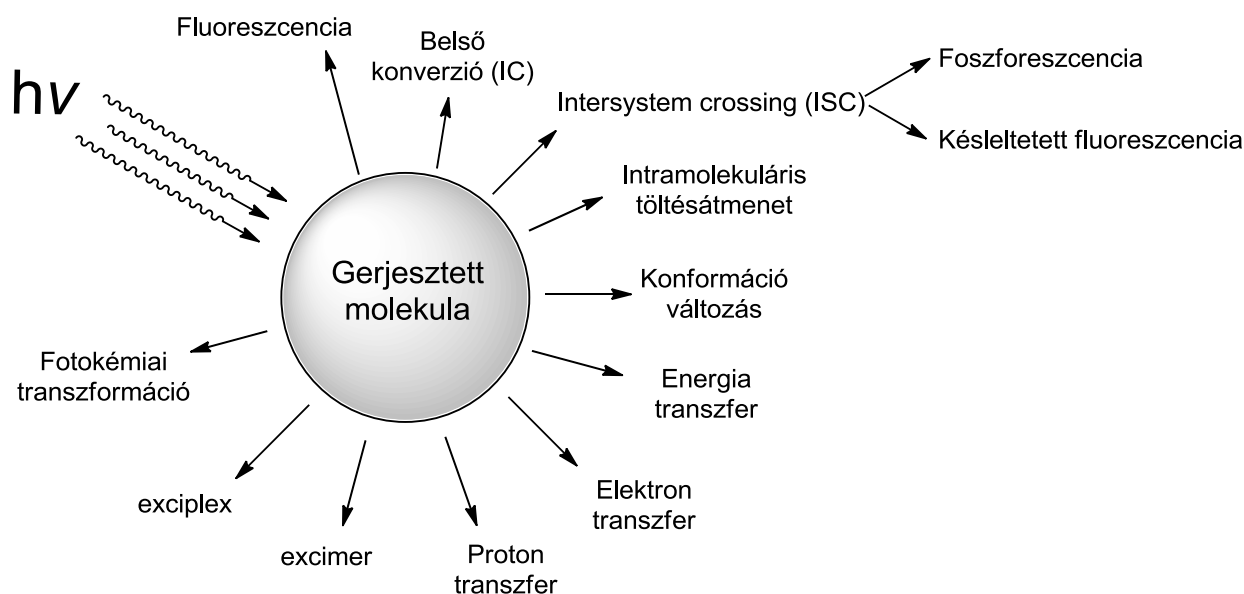
$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Az emberi szem számára csupán a teljes sugárzásnak csak egy töredéke, körülbelül a 390 nm és a 750 nm közötti tartomány érzékelhető. Ezt a tartományt nevezzük látható fénynek, vagy látható spektrumnak (16. ábra) [71, 72]. A nagy energiájú fotonok alkalmazásával a fotokémia tárgyköre foglalkozik. Az átalakítások során a teljes spektrum 150 – 800 nm-es (távoli UV – közeli IR) tartományát használjuk ki.



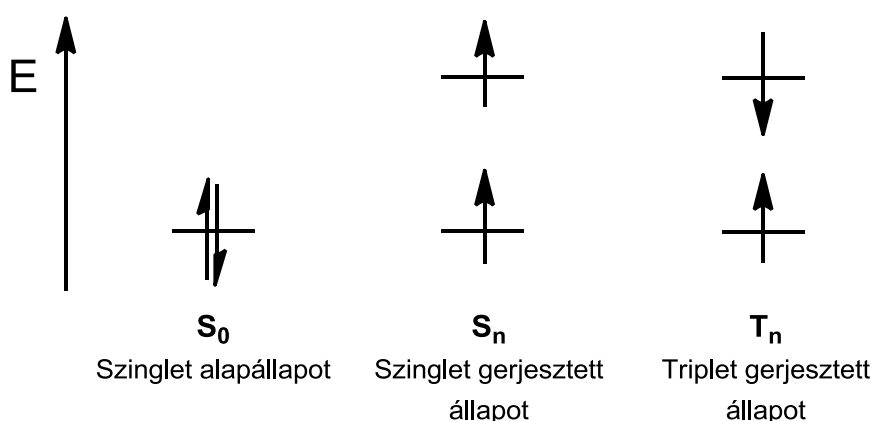
16. ábra: Az elektromágneses sugárzás és a látható fény spektrum.

A fotokémiai átalakítások tárgyköre mára már egy önálló diszciplínává nőtte ki magát. Lehetőséget biztosít a nehezen bontható kötések hasítására és új, alacsony hőmérsékletű reakciók kivitelezésére. A termékek és a reakciómechanizmusok igen sokfélék lehetnek, azonban az első lépésük biztosan megegyezik (**17. ábra**) ^[73]. Minden fotokémiai reakció a fény – anyag kölcsönhatással, egy egységnyi energiájú foton elnyelésével kezdődik, ezt a folyamatot nevezzük *abszorpciónak*. Az abszorpciót követően az adott molekula egy magasabb energiájú reaktívabb állapotba, ún. *gerjesztett állapotba* kerül. Minden nagy energiájú állapot az alapállapot elérésére törekszik, és energiájának leadását több úton valósíthatja meg.



17. ábra: Az abszorpciót követő lehetséges folyamatok diagramja.

A legtöbb szerves molekulában az elektronok alap állapotban párosítva, a *Pauli*-elvnek megfelelően ellentétes spinnel helyezkednek el ^[71]. A molekula energia elnyelésével gerjesztődik, az elektron párból az egyik egy magasabb energiájú pályára kerül, és mind a két elektron párosítatlan lesz. Ha a két különböző energiájú pályán lévő elektronok azonos spinnel szerepelnek *szinglet*, ha ellenétes spinnel *triplet* állapotról beszélünk (**18. ábra**). Minden gerjesztett szinglet állapothoz tartozik egy más (legtöbbször alacsonyabb) energiájú megfelelő triplet állapot is. Az esetek túlnyomó többségében (az ún. kiválasztási szabályok miatt) a gerjesztés a szinglet alapállapotból közvetlenül triplet állapotba nem valószínű, és a szinglet-szinglet átmenet valósul meg. A szinglet-triplet átmenet a nehéz atomok (pl. jód) esetén nagyobb valószínűséggel játszódik le.



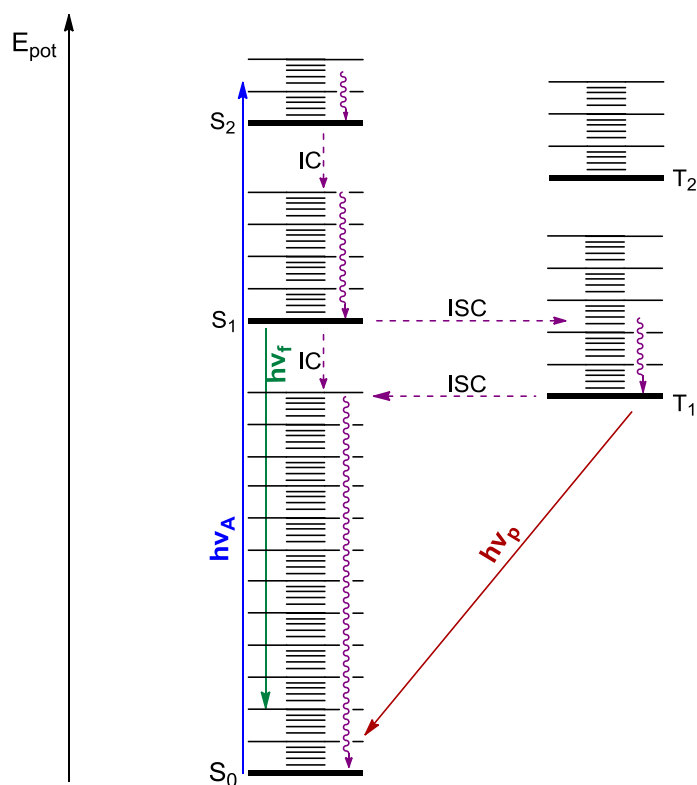
18. ábra: Szinglet, triplet állapotok.

Az alapvető fotofizikai folyamatokat az alábbi **19. ábra** kiválóan szemlélteti ^[74]. Az ábrán a vastag vonalak jelzik az adott energiájú pálya legalacsonyabb szintű rezgési állapotát, a vékony vonalak az egyes rezgési, míg a rövid vonalak a forgási szinteket. A molekula $h\nu$ energia felvételével az S_0 alapállapotból egy magasabb energiájú, például S_2 állapotba kerül. A *Frank-Condon* elv értelmében az elektronmozgások és az újabb pálya betöltése jóval nagyobb sebességgel megy végbe (10^{-16} - 10^{-15} s), mint ahogy az atommagok elmozdulnának. Megfelelően nagy energia befektetéssel a kötések akár fel is szakadhatnak.

Oldat fázis esetén a gerjesztett molekula vibrációs relaxáció (lila hullámos nyíl, 10^{-13} - 10^{-11} s) és ütközések révén gyorsan átadja energiáját más molekuláknak. Az S_2 legalacsonyabb energiájú rezgési szintjéről az S_1 legnagyobb energiájú rezgési szintjére az előzőekhez képes lassabban jutunk el, a nagy energiakülönbség miatt. Ezt a fénykibocsátással nem járó (nonradiatív) folyamatot *belső konverzió*nak (Internal Conversion, IC) nevezzük. Az energia kaszkád révén a nagyobb energiájú rezgési szintekről hamar eljutunk a legfontosabb első gerjesztési S_1 állapotba. Az S_1 állapotú molekula fénykibocsátás mellett (radiatív) egyszerre és gyorsan (10^{-9} s) juthat az alapállapot valamelyik rezgési szintjére. Ez a folyamatot hívjuk *fluoreszcenciának* (zöld nyíl). A jelenség láthatóan több nagyságrenddel lassabb, mint az eddig tárgyalt folyamatok, és elsősorban kis molekulákra érvényes.

Az S_1 állapotú gerjesztett molekuláknak más úton is alacsonyabb energiájú állapotba kerülhetnek. Ha a molekula S_1 legalacsonyabb energiájú rezgési szintje megfeleltethető egy triplet rezgési állapotnak (azaz a két gerjesztett állapot átfed) egy ún. *ISC* (Intersystem crossing) átmenet során a molekula energia vesztes nélkül jut a legalacsonyabb állapotú T_1 valamelyik rezgési szintjére, majd vibrációs relaxáció révén az első gerjesztett triplet

energiaszintre (T_1). Természetesen ilyen esetben a T_1 legalacsonyabb energiájú rezgése is fedésbe hozható egy S_0 magasabb energiájú rezgési szinttel és a folyamat az ellenkező (triplet $\rightarrow$ szinglet) irányban is végbemehet. A T_1 első gerjesztési szintről fény kibocsátásával szintén szinglet alap állapotú lehet (S_0 valamelyik rezgési szintjén), ezt *foszforeszcenciának* nevezzük (piros nyíl). Mivel az ISC és a foszforeszcencia igen lassú folyamatok (10^{-3} - 10^1), a triplet gerjesztett állapot jóval hosszabb élettartamú a szinglet gerjesztési szintekhez képest.



19. ábra: Az a gerjesztett és az alapállapotú állapotok között lejátszódó folyamatok Jablonski diagramja.

A fotokémiai reakciók és a fotofizikai folyamatok hatékonysága a *kvantumhasznosítási tényező* segítségével definiálható. Megadja az 1 fotonra eső folyamatok számát.

$$\Phi = \frac{\text{termékmolekulák száma}}{\text{elnyelt fénykvantumok száma}}$$

Ha a fotokémiai mechanizmus során az összes részlépés sebességi állandója ismert, a kvantumhasznosítási tényező az egyes átmeneti állapotokra is kiszámítható.

$$\Phi = \frac{\text{részlépés reakció sebességi együtthatója}}{\text{fényabszorpció sebességi együtthatója}}$$

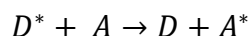
A fény abszorpciójának sebességi állandója felírható az egyes részfolyamatok sebességi állandójának összegével is.

II.5.1 Fotoszenzibilizációs folyamatok

A fényelnyelést követően a gerjesztett állapotú molekula, mint láthattuk már, több módon is elérheti alap állapotát. A kémiai reakciók esetén azonban legalább egy reaktáns jelen van a rendszerben, így a gerjesztett molekulának lehetősége van fénykibocsátás nélkül kölcsön hatni azzal ^[75]. Az efféle folyamatokat *fotoszenzibilizációs* (vagy más néven fotoérzékenyítő) folyamatoknak nevezzük. A gerjesztett állapot elbontása (kvencselés, az angol *quenching* szóból) két módon mehet végbe. Ha a gerjesztett molekula az energia feleslegét egyszerűen átadja a másik molekulának, akkor *energia-transzfer* folyamat megy végbe. A relaxáció során azonban –különböző mechanizmusok szerint – elektron is átléphet az egyik molekuláról a másikra, ebben az esetben pedig *elektron-transzfer* folyamatról beszélünk.

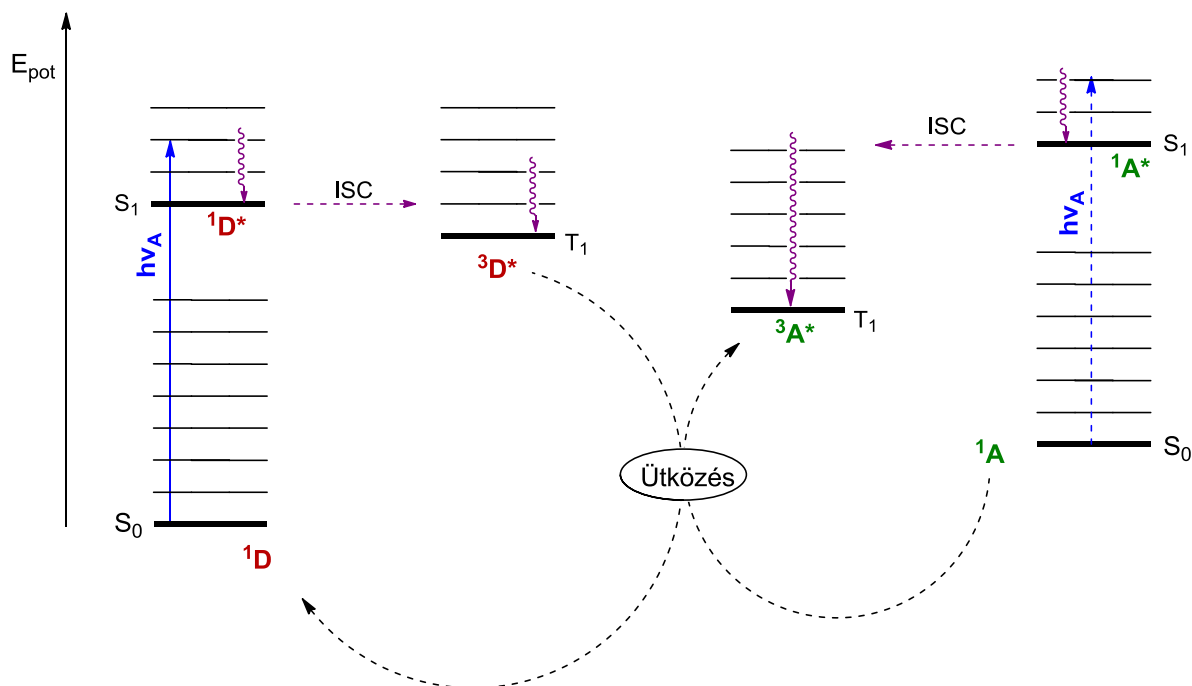
II.5.1.1 Fotoindukált energia-transzfer

A gerjesztett állapotú „energiában dús” fotoérzékenyítő molekulát nevezzük „D” donor atomnak, míg a fölösleges energiával nem rendelkező másik molekulát akceptornak (A). A jobb felső indexben jelölt csillag a gerjesztett állapotot, míg a bal felsőben jelölt 1-es a szinglet, a 3-as pedig a triplet multiplicitást jelzi. Az energiaátadási reakció szerves molekulák esetén, két fő úton valósulhat meg ^[71]:



Az alábbi ábra az utóbbi triplet-triplet átmenetet ábrázolja. A szinglet-szinglet átmenet bár nagyobb távolságból végbemehet, a fotoérzékenyítés szempontjából mégis a triplet-triplet átmenet a jelentősebb, hiszen a hosszabb élettartama miatt nagyobb esély van az ütközésre.

Az adott energiájú sugárzás révén ¹D alapállapotú szerves anyag a sugárzás hatására bekövetkező gerjesztés után a belső vibrációval a ¹D* első gerjesztett állapot legalacsonyabb rezgési szintjére jut. Az ¹A molekula gerjesztése az adott hullámhosszon nem, vagy csak elhanyagolható módon következik be. Az ISC átmenet révén egy hosszú élettartamú ³D* triplet jön létre, mely alapállapotú akceptor molekulával ütközve hamar sugárzásmentesen leadja az energiáját.



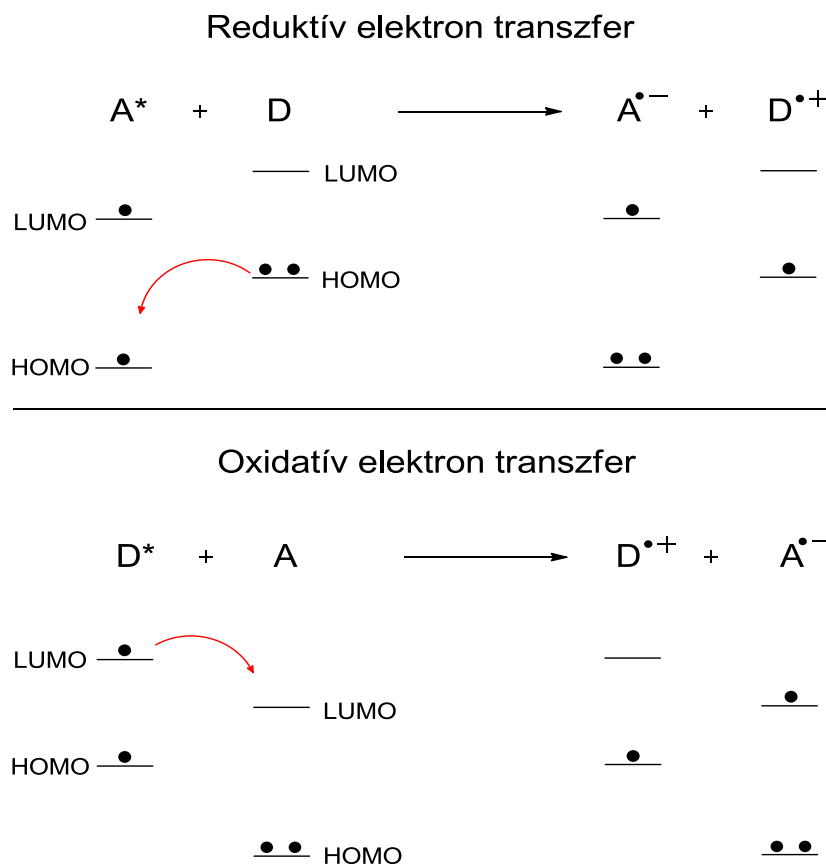
20. ábra: A triplet-triplet energia-transzfer vázlatos energiadiagramja.

A két fő út mellett megemlíthetjük a triplet-szinglet átmenetet is. Mivel tudjuk, hogy az alap állapotú oxigén gáz triplet multiplicitású. A fotoszenzibilizáció során a belőle keletkező szinglet O_2 reaktív részecske, és így különféle mechanizmusú fotokémiai reakciók alapját képezheti [76, 78].

II.5.1.2 Fotoindukált elektron-transzfer

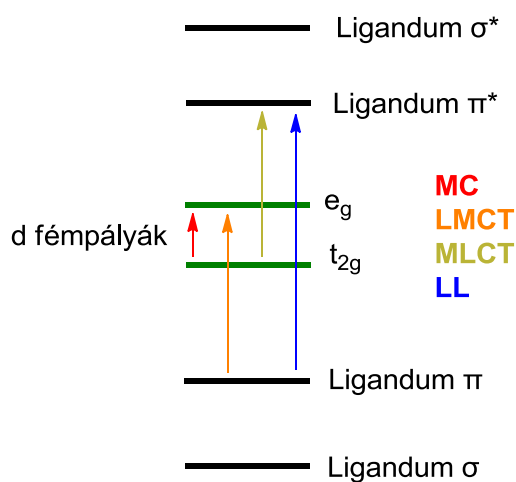
A gerjesztett állapot elektron-transzfer elbontása során egy elektron reakciójáról beszélhetünk [79]. A gerjesztett állapotú fotoérzékenyítő molekulák, a legtöbbször valamilyen fémkomplexek [80-83], vagy szerves festékmolekulák [84-88]. A szenzitizált molekula, párosítatlan elektronjai révén, egyaránt viselkedhet elektron akceptorként (a gerjesztés során magasabb energiaszintre került elektron helyébe egy másik donor molekula elektronját átveszi) vagy donorként (a gerjesztés során magasabb energiaszintre került elektront egy másik akceptor molekulának átadva) (21. ábra) [73, 79].

Az oxidatív és redukív tulajdonságok az adott reakció redox potenciáljával és a gerjesztési energiával írhatóak le. Az elektrokémiai mérések és a kvantumkémiai számolások (HOMO-LUMO energiaszintek) lehetővé teszik számunkra, hogy meghatározzuk őket. Gerjesztett állapotban az adott részecske fokozott oxidatív és redukív tulajdonságokkal rendelkezik.



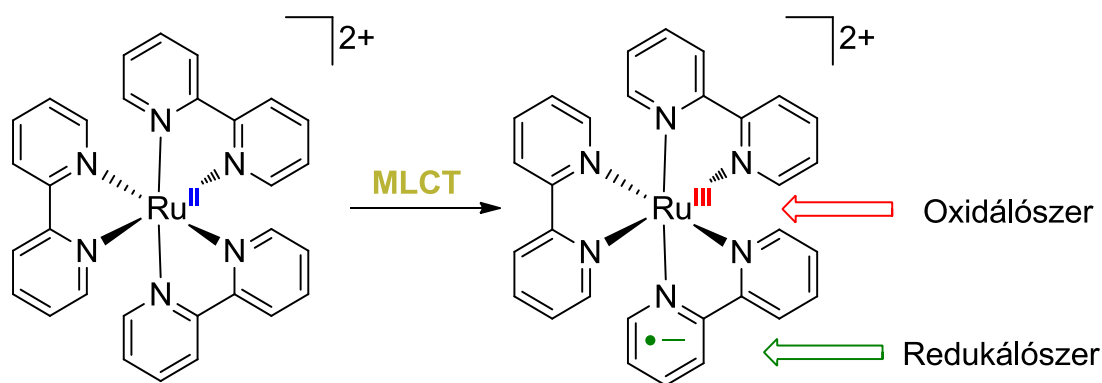
21. ábra: Az egy elektron redukció és oxidáció értelmezése.

A molekula gerjesztése és az átmenet típusa jelentősen függ annak anyagi minőségétől, kémiai tulajdonságaitól, és elektronszerkezetétől. A periódusos rendszer *d* mezőjében elhelyezkedő átmeneti fémek koordinációs vegyületeiben az elektrongerjesztés töltésátviteli (*charge transfer*) komplexeken keresztül valósul meg. A komplexet alkotó központi fémcentrum pályák és a ligandum pályák között elektron átmenet következik be^[89-92].



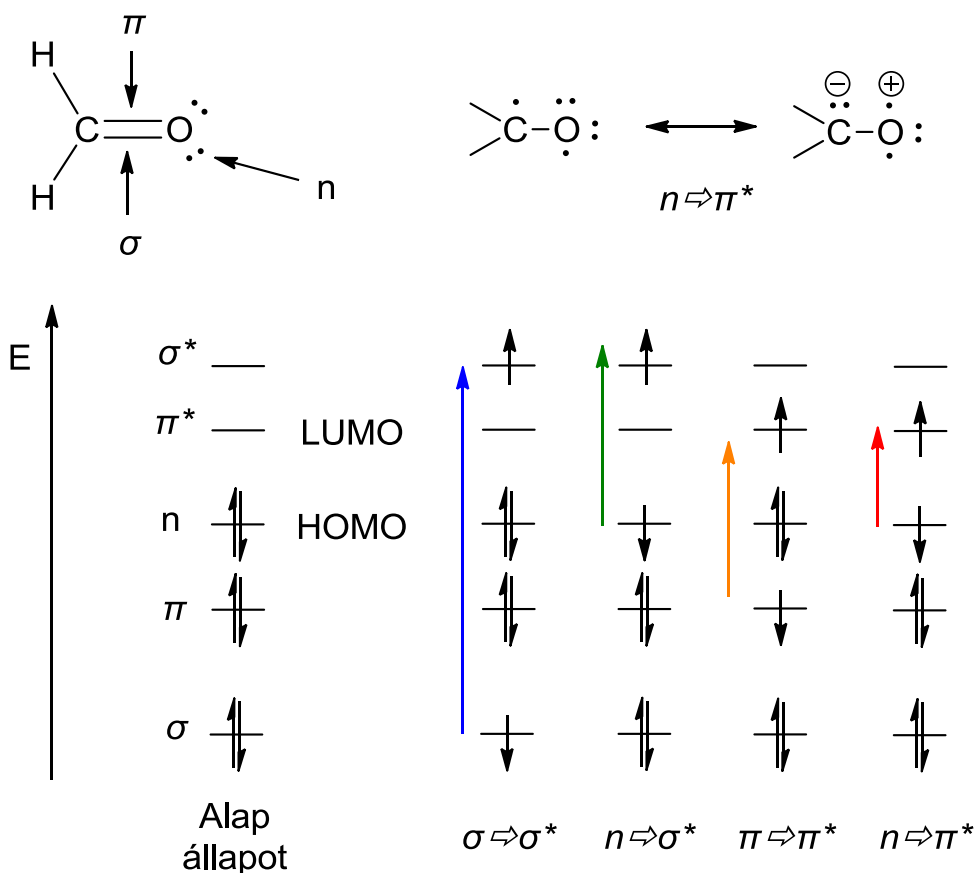
22. ábra: Az elektrongerjesztés típusai fémkomplexekben.

Az előbbi ábra szemlélteti a lehetséges gerjesztések típusait. A fémcentrált MC (Metal Centered) átmenet esetén a fém d pályái között valósul meg a töltésátvitel. Az LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) esetén az elektron a ligandum jellegű π pályájáról a fém d pályájára kerül, míg az MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) gerjesztésnél a fém egy d elektronja a magasabb energiájú ligandum π^* pályájára jut. Az LL (Ligand to Ligand) gerjesztésnél pedig a ligandum kötő és lazító pályái között valósul meg az átmenet. A fémkomplexen végbemenő fotoindukált redox reakciók szempontjából a MLCT és az LMCT átmenetek a legfontosabbak, hiszen láthatjuk, hogy a fém pályákról való elektron elvétel az oxidációs lépésnek felel meg, míg a d pályákra kerülő elektron a fém redukcióját vonja maga után. Természetesen a gerjesztési energia függ az adott fém és a ligandumok minőségétől. A fotoredox kémiában széles körben elterjedt a különböző ruténium komplexek alkalmazása. Például a $[\text{Ru}(\text{bpy})]^{2+}$ komplex esetén az alacsony energiájú π^* ligandumpálya és a fém alacsony oxidációs állapota révén könnyen megy végbe MLCT elektrongerjesztés, vagyis az oxidáció.



23. ábra: Az MLCT átmenet a $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ komplex esetén.

A szerves többatomos molekulák gerjesztését az ultraibolya- és látható fény spektroszkópiai tanulmányok foglalják egybe. Az elektronikus gerjesztés négy típusát különböztethetjük meg, a gerjesztéshez szükséges energia (vagyis a fény hullámhossza) szerint. Az átmenetek energiája az $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$ irányban csökken. A 24. ábra a formaldehid példáján mutatja be a lehetséges elektrongerjesztéseket ^[73].



24. ábra: A formaldehid példáján illusztrált lehetséges átmenetek, a C-H kötésektől eltekintve.

A molekulában a hidrogén s gömbszimmetrikus karakterű és a szén sp^2 karakterű pályák átfedésével létrejön az erős $\sigma(\text{C-H})$ kötés. A $\sigma(\text{C-O})$ kötés a szénatom sp^2 és az oxigén p_x pályájának átfedéséből, míg a gyengébb $\pi(\text{C=O})$ kötés a szén és az oxigén p_z átfedéséből alakítható ki. Az oxigén két nemkötő elektronpárja az alacsonyabb energiájú n ($n(s)$ és $n(p_y)$) pályákon foglal helyet melyek az $n(p)$ a legnagyobb hullámhosszú, 304 nm-es fénnyel aktiválható ^[93]. A gerjesztést követő töltésátvitel révén a molekula reaktivitása jelentősen megnövekszik.

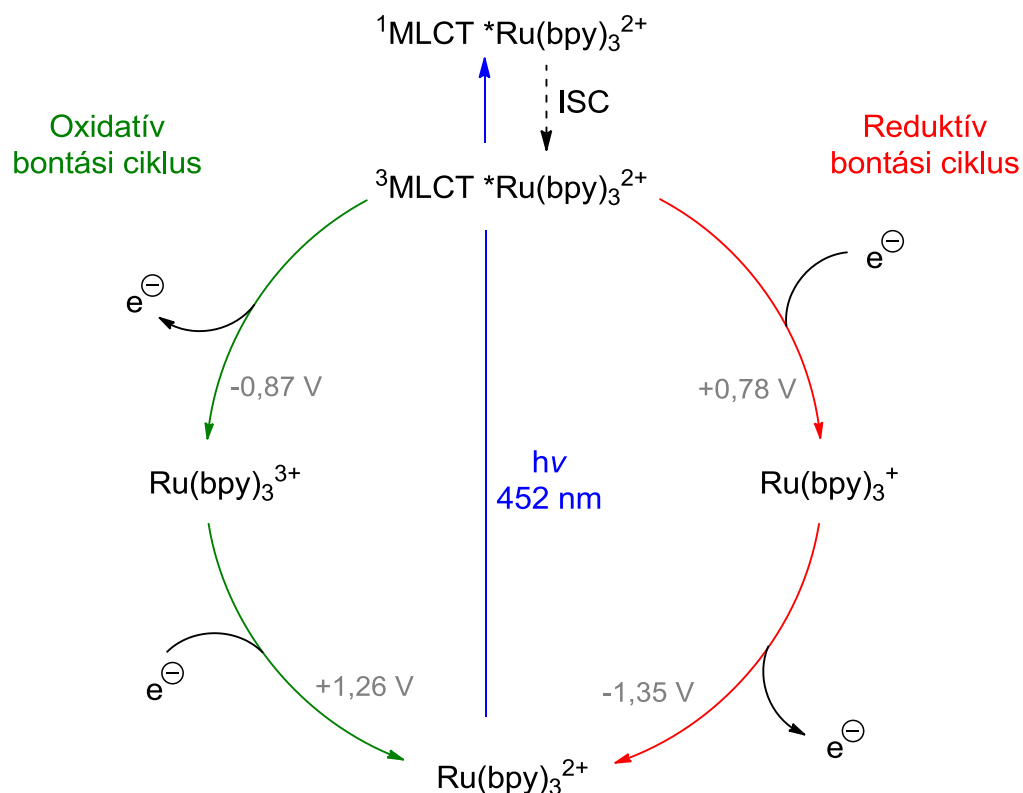
A szerves festékmolekulák a kondenzált, aromás gyűrűs szerkezetük, a konjugált kettős kötések és több különböző funkciós csoport együttes hatása miatt már látható fénnyel is gerjeszthetővé válnak. A jellemzően $n \rightarrow \pi^*$ és $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetek miatt bekövetkező elektron transzfer folyamatok potenciális redox sajátságokat tesznek lehetővé.

II.5.2 Fotoredox katalízis

A fotoredox katalízis során egy szerves vagy szervetlen *fotokatalizátor* segítségével végezzük el a kémiai átalakítást. A fotokatalizátor fény abszorpcióját követően gerjesztett állapotba kerül, és a reaktánsokkal kémiai reakciókkal intermediereket képez, majd visszatér a kiindulási állapotába. Az ismételt reakciók során a fotokatalizátor redox tulajdonságai reverzibilisen és ciklusszerűen változnak ^[94-97].

Mint minden fotokémiai folyamat, a fotoredox katalízis is a fény abszorpciójával kezdődik. A nagy energiájú látható fény fotokatalizátoron közvetített reakciója révén megszabadulhatunk a közvetlenül gerjesztett szerves szubsztrátokból képződő melléktermékektől ^[98]. A szervetlen fotokatalizátorok között nagy múltra vezethetők vissza a $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ komplexek. A jó hőmérséklettűrésük, savas és bázikus közegben való alkalmazhatóságuk, a látható fény elnyelésük és egyéb előnyös tulajdonságuk miatt széleskörűen elterjedtek. Az abszorpciós sávjai az MLCT átmenettel hozhatóak összhangba, és magas ($\Phi \approx 1$) kvantumhasznosítási tényező mellett képződik a redox-aktív gerjesztett $\text{Ru}^*(\text{bpy})_3^{2+}$ állapot ^[96]. Az így kialakult komplex az intermolekuláris elektron transzfer reakciók során akceptor és donorként is viselkedhet, és különféle kvencserekkel reagálhat. A **25** szemlélteti, hogy a gerjesztett állapotot két úton bonthatjuk el ^[96, 98-100]. Ha a $\text{Ru}^*(\text{bpy})_3^{2+}$ egy elektron akceptorral reagál, egy elektronos transzfert (SET) követően képződik belőle az oxidált alapállapotú $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ forma. Az így kialakult speciesz, mint ahogy a redox potenciálok is mutatják, egy igen erős oxidálószer. Az oxidált formából a rendszer sztöchiometrikus mennyiségű elektrondús redukálószer (például, trietil-amin) jelenlétében regenerálja az alap állapotú $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ komplexet. Ezt a reakcióutat (az ábrán zöld színnel jelölve) nevezzük *oxidatív bontási ciklusnak* (vagy oxidatív kvencselésnek).

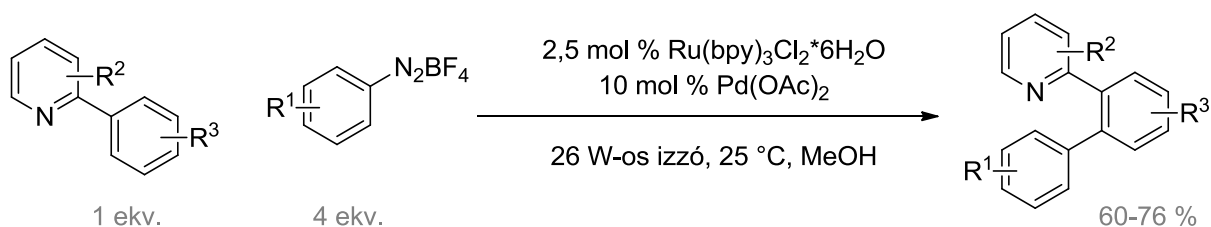
Alternatív reakcióútként a gerjesztett $\text{Ru}^*(\text{bpy})_3^{2+}$ komplex elektron donorral reagálva (pl.: erős szervetlen vagy fémorganikus redukálószer) egy alap állapotú redukált $\text{Ru}^*(\text{bpy})_3^{2+}$ formát szolgáltatja, ami egy erős redukálószer. Az egy elektron felvételével ismét a kiindulási ponthoz érkezünk.



25. ábra: Fotoredox katalízis a Ru komplexek példáján.

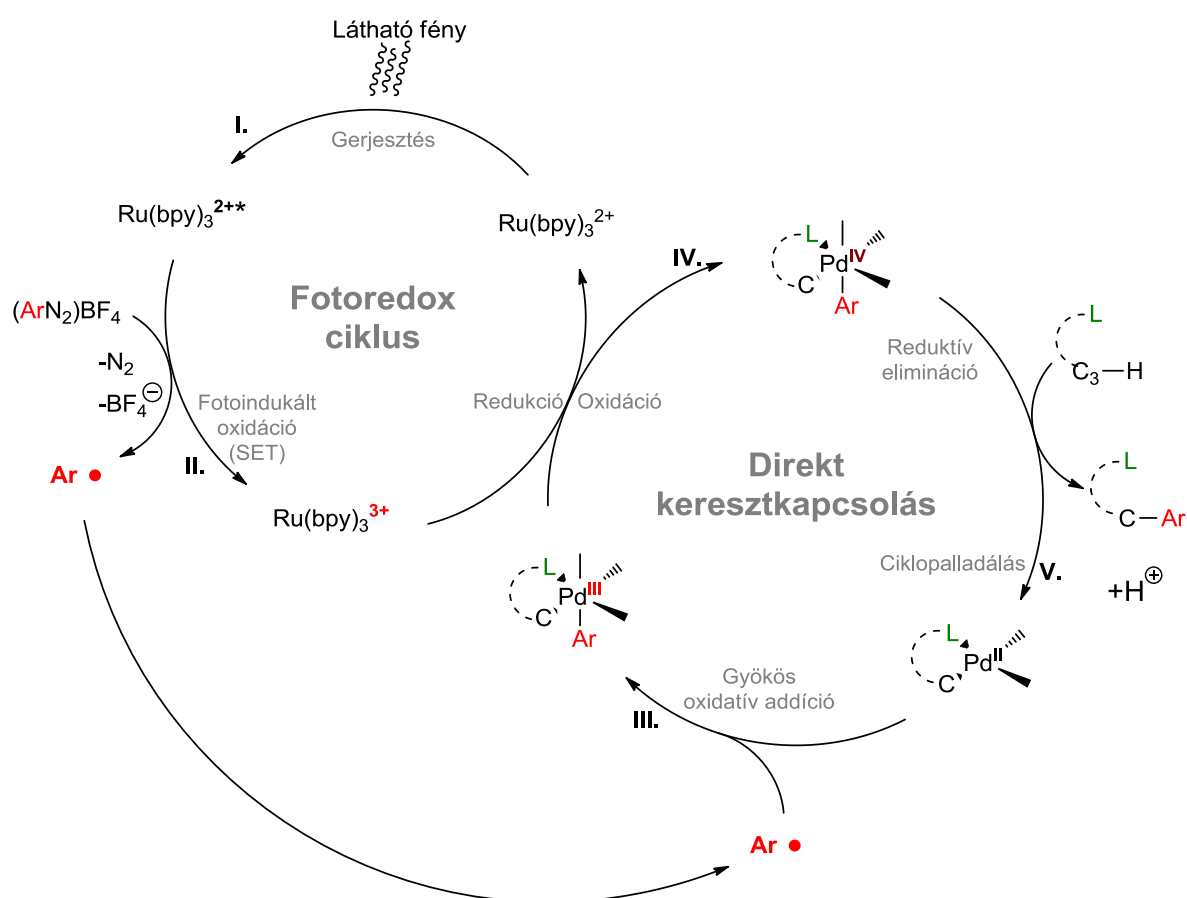
Az irodalomban számos példát találhatunk a Ru és Ir polipiridil komplexekkel végrehajtott redukív és oxidatív fotoredox katalitikus átalakításokra ^[101-116].

Számunkra nagy jelentőséggel volt MELANIE S. SANFORD és kutatócsoportjának 2011-ben publikált egyik munkája ^[117]. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fotokatalizátor és palládium(II)-acetát kokatalizátor alkalmazása mellett valósították meg 2-fenilpiridinek és aromás diazónium-sók kapcsolását. A reakciót metanolban négyszeres feleslegű diazónium-só felhasználásával, szobahőmérsékleten, energiatakarékos izzóval megvilágítva végezték.



26. ábra: 2-fenilpiridinek fotokatalizált, direkt arilezése.

A folyamat feltételezett mechanizmusa az alábbi **27. ábra** szerint megy végbe. Az **I.** kulcslépés a fény elnyelés és a ruténium komplex gerjesztése. A gerjesztett $\text{Ru}^*(\text{bpy})_3^{2+}$ egy oxidatív bomlás során egy elektront ad át a diazónium-sónak és egy aromás gyök keletkezik. A reaktív aromás gyök a C-H aktiválós palládium ciklusba kapcsolódik és egy gyökös oxidatív addíció során a kialakul a +III oxidációs állapotú palládium intermedier (**III.**). A fotokatalizátor egy elektronos redukciója a palládium ciklus egy elektronos oxidációját vonja maga után (SET, **IV.**). A +IV-es oxidációs állapotú intermedierből egy reduktív eliminációs lépés során a C-C kötés kialakításával megkapjuk a terméket (**V.**). Ezt követően egy újabb molekula C-H aktiválásával és a fotokatalizátor oxidációjával újra indul a ciklus. A folyamat melléktermékeként nitrogén gáz és tetrafluoroborsav keletkezik.

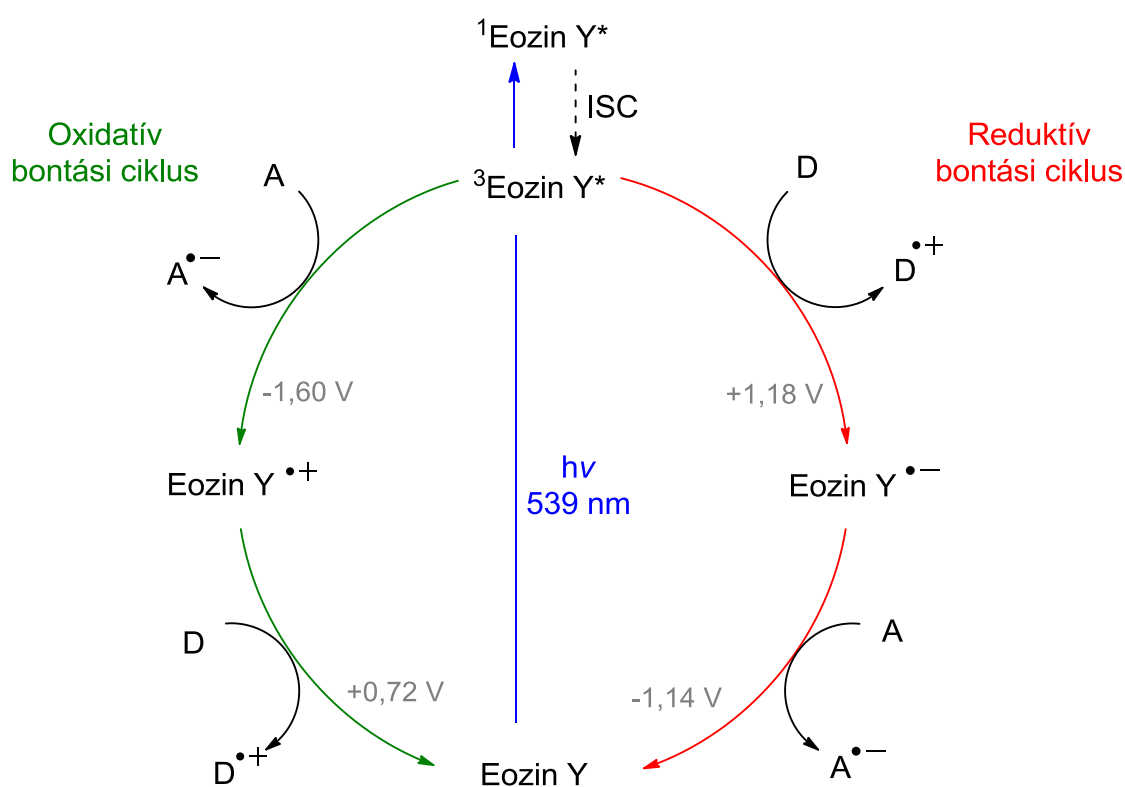


27. ábra: A diazónium-sók fotoredox palládium-katalizált direkt arilezése.

Az átmeneti fém fotoredox katalízis egy igen hasznos és jól működő szintetikus eljárás. Azonban hátrányuk, hogy a fémvegyületeik nagyon drágák, ezért folyamatosan előtérbe kerülnek olyan új eljárások, melyek a fémeket valamilyen szerves molekulára cserélve hasonló hatékonyságot érnek el.

Mint ahogy azt már láthattuk, a szerves molekulák, elsősorban festékek fotoindukált gerjesztése és elektron transzfer reakciói is megvalósíthatóak. Többféle molekulacsaládba tartozó fotoérzékenyítő festéket ismerünk, melyek a természetben is számos hasonló feladatot látnak el. Ilyenek például a profirinek, akridinek, kumarinok, cianin festékek, karotinok, azofestékek vagy éppen a xantének. Ez utóbbiak családjába tartozik a fotoredox katalízisben már használt eozin Y, bengáli vörös (vagy rózsza), fluoreszcein és rodaminok. A szerves festékek további előnye, hogy a molekulák átalakításával, funkciós csoportok bevitelével, tudatos tervezéssel a vegyület gerjesztési tulajdonságai kívánt módon beállíthatóak. Az abszorpció hullámhossza mellett a fotoérzékenyítő redox sajátosságai is az adott rendszerhez hangolhatóak^[118-122].

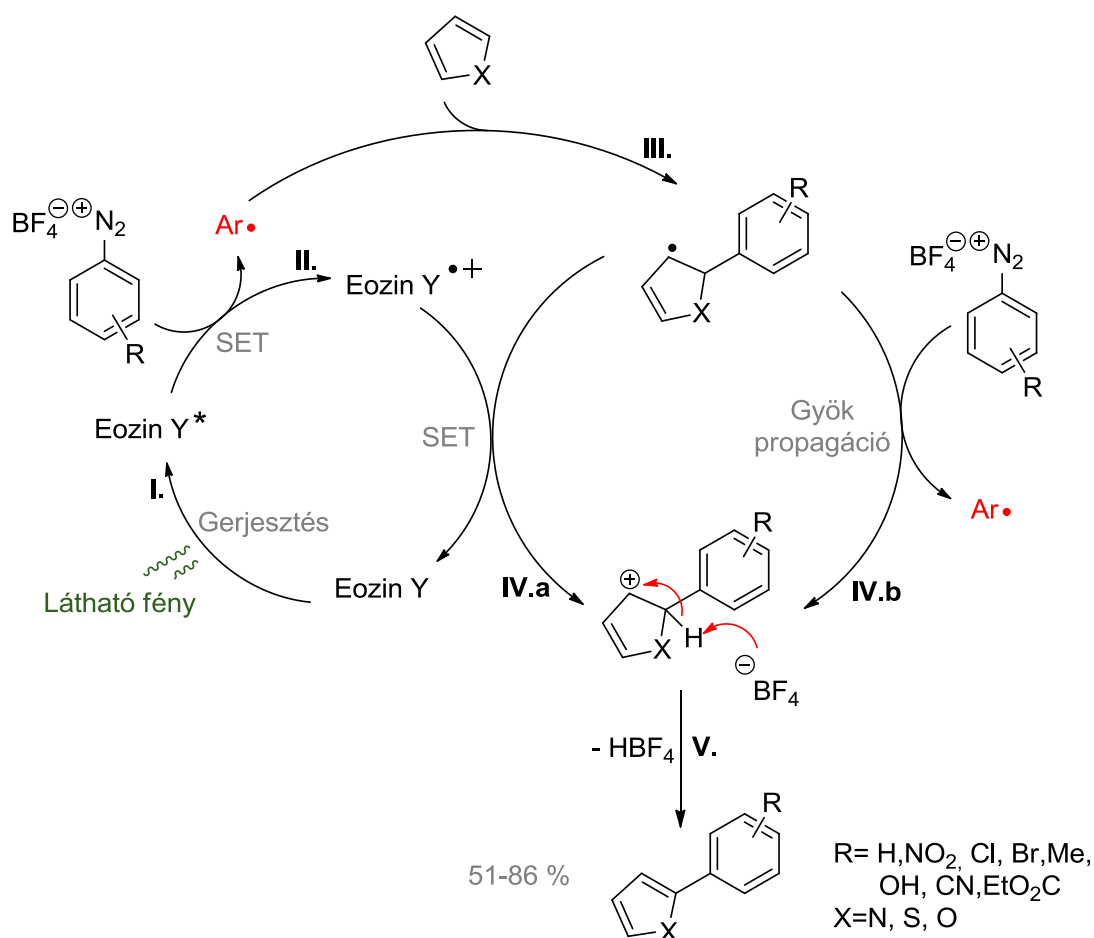
A fotoindukált elektron transzfer az eddigiekkel megegyező módon mehet végbe. Az alábbi **28. ábra** az eozin Y példáján szemlélteti az oxidatív és redukív bontási ciklust^[123].



28. ábra: Fotoredox katalízis a szerves festékek esetén, az eozin Y példáján.

A szerves festékek fotoredox katalízisben való alkalmazhatóságának megértéséért az elmúlt egy évben több kutatócsoport is erőfeszítéseket tett. A téma a Ru és Ir komplexek kémiájához képest még kiforratlan, de néhány friss publikáció már rendelkezésünkre áll^[124-128].

A diazónium-sókkal elvégzett kapcsolási reakciók folytán kitűnt számunkra BURKHARD KÖNIG és kutatócsoportjának munkája ^[128]. 2012-ben publikált cikkükben leírják az aromás diazónium-sók öttagú heteroaromás vegyületekkel való C-C kapcsolását. A fotoredox katalizált reakciót fémmentesen, 1 mol % eozin és ekvivalens mennyiségű reagensek felhasználásával, DMSO oldószerben, inert atmoszféra alatt, 20 °C-on vitték véghez. A reakcióelegyet 530 nm-es zöld LED-del 2 órán keresztül világították meg és jó termeléssel kapták az izolált kapcsolt termékeket (51-86 %).

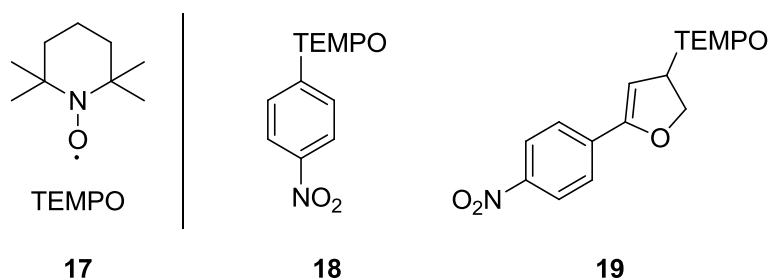


29. ábra: Fémmentes fotoredox katalízis.

A reakció feltételezett mechanizmusa a **29** alapján értelmezhető. A folyamat első lépése az eozin zöld fénnel való gerjesztése (**I.**). A diazónium-sók erős redukáló hatásuk révén elektron akceptorként viselkedve az eozintól SET-es folyamatban elektront vesznek át. A folyamat tehát ismét a gerjesztett állapot oxidatív elbontásának irányában halad végig (**II.**). A keletkező aromás gyök a heteroaromás öttagú ciklussal reagálva egy új kapcsolt gyökös intermediert eredményez (**III.**), mely két úton alakulhat át. Az egyik reakcióút szerint az alap

állapotú eozin regenerálásában vesz részt, és egy elektron átadásával egy karbokation jön létre (**IV.a**). Míg a másik lehetőség, hogy az intermediér egy újabb diazónium gyök propagációja során alakul át a karbokationos formába (**IV.b**). A folyamat záró aktusa során egy tetrafluoroborát anion támadásával a proton lehasad a molekuláról, és 2-es helyzetben arilezett furán, pirrol és tiofén származékokhoz jutunk. A folyamat mellékterméke a tetrafluorobórsav és a nitrogén gáz.

A gyökös mechanizmus bizonyítása érdekében további kísérleteket végeztek. A furán helyett a reakcióelegybe gyökcsapdázó vegyületet (TEMPO, **17**) tettek. A reakció eredményeképpen a TEMPO-val kapcsolt *p*-nitrobenolhoz (**18**) jutottak. A csapdázást furán jelenlétében megismételve pedig ismét sikeresen elfogták a (**III**.) lépés során keletkező gyököt és a **19** számú vegyülethez jutottak.



30. ábra: A csapdázott kimutatott termékek.

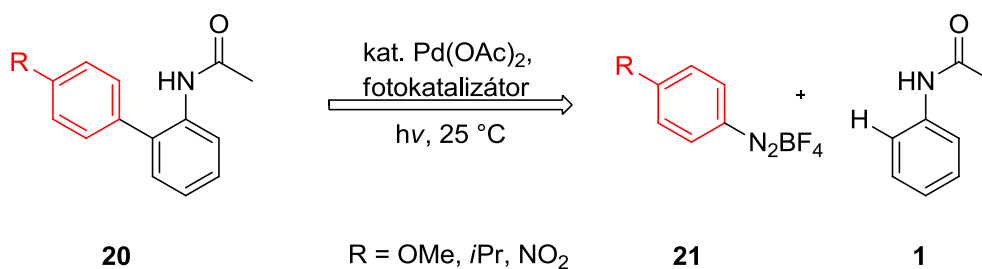
A kutatócsoport 2012. október elején beszámolt az *o*-metiltio-aréndiazónium-sók acetilénkel való gyűrűzárási reakciójáról is, melynek eredményeként különböző szubsztituált benzotioféneket állítottak elő ^[127].

III. Célkitűzések

Az irodalmi ismeretek alapján célul tűztem ki olyan új +II oxidációs állapotú, kétmagú palládium-organikus komplexek előállítását, melyek feltételezhetően katalitikus körfolyamatok intermediereiként fordulhatnak elő. A szintézisük mellett, katalitikus aktivitásukat, fizikai-kémiai tulajdonságaikat és pontos szerkezetük megismerését is célul tűztük ki. A szerkezet ismeretében egyes C-H aktiválásával járó folyamatok feltételezett mechanizmusa is alátámaszthatóvá válik.

Munkánk további célja, hogy egy új, széleskörűen alkalmazható, fotoérzékenyítő szerves festékmolekulákkal támogatott palládium-katalizált oxidatív keresztkapcsolási eljárást dolgozzunk ki, és különböző funkciós csoportokat tartalmazó molekulákon alkalmazzuk azt. A megfelelően magas konverziók és a kívánt termékek elérése érdekében elvégezzük a reakciókörülmények optimalizálását (oldószer hatása, katalizátorok típusa, és mennyiségeik, fényforrás, szubsztrát hatás, adalékok, reakcióidő, stb.)

Így a laboratóriumban kísérletet tettem *N*-fenilacetamid *orto* helyzetű palládium-katalizált arilezésére, benzoldiazónium-tetrafluoroborát sók felhasználásával.



31. ábra: A keresztkapcsolással elérni kívánt termékek.

Célunk, hogy a modellreakción elvégzett optimalizálási körülményeket más molekulák esetén is alkalmazzuk, és egy vegyülettárat hozzunk létre.

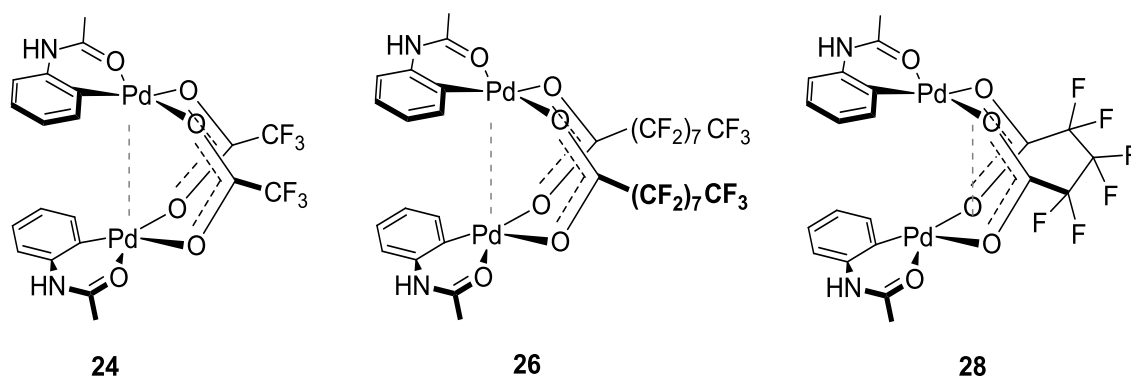
A reakciókörülményeket és tapasztalatokat figyelembe véve munkám során összehasonlítom az egyes kísérletek közötti különbségeket és kísérletet teszek az okok feltárására.

IV. Saját eredmények

Az irodalmi előzmények alapján számunkra az acetanilidek *orto* helyzetű direkt arilezésének lehetősége vált érdekessé. Az aromás diazónium-sók reaktivitását is figyelembe véve egy igen eredményes eljáráshoz juthatunk. Az eddigi stratégiákkal szemben a fotoérzékenyítő festékek és a palládium-katalizátorok együttes alkalmazása illetve az aril csoport beépítésére szolgáló reagens optimális megválasztása előnyös lehet, és így a kívánt arilezési folyamat alacsony hőmérsékleten is lejátszódhat, környezetbarát oldószerek felhasználásával is. Mindezt szeretnénk összekötni a kétmagvú komplexek alkalmazásában rejlő lehetőségek kiaknázásával.

IV.1 Palládium komplexek szintézise

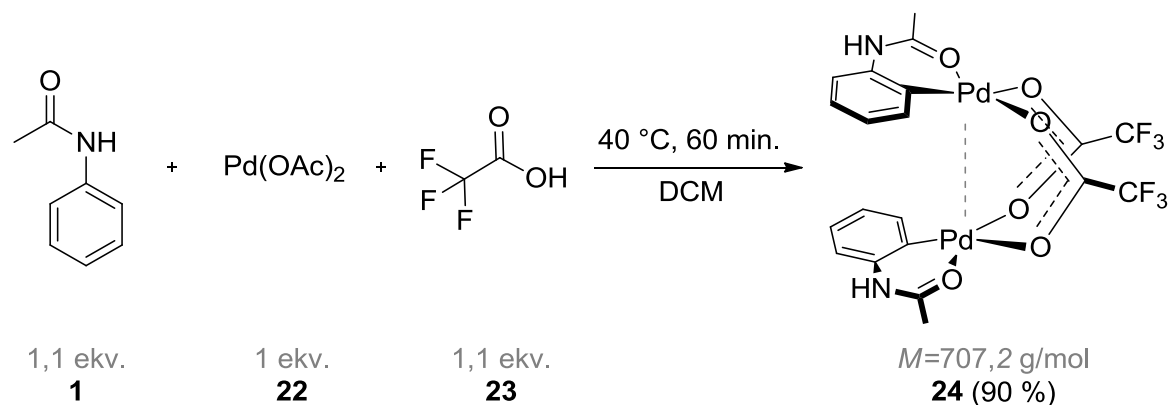
Laboratóriumi munkám során palládium vegyületekkel foglalkoztam. Több alkalommal szintetizáltam különböző savak felhasználásával +II oxidációs állapotú kétmagú palládium komplexeket, köztük az alábbi ábrán látható három, az irodalomban még nem leírt vegyület: a **24**-es számú bisz(*N*-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ_2 -bisz(trifluoracetát), bisz(*N*-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ_2 -bisz(perfluorononanoát) (**26**), valamint a kelátos szerkezetű bisz(*N*-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ_2 -perfluoroglutarát (**28**) komplexeket. A komplexek korábbi előállításához képest a tapasztalatokat újraértékelve a szintézisek egyes lépéseit átdolgozva új reakciókörülményeket alkalmaztunk, melyek új eredményeket szültek.



32. ábra: Az előállított Pd₂-komplexek javasolt szerkezete.

IV.1.1 Bisz(*N*-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ_2 -bisz(trifluoracetát) előállítás

Előállítottam az $(\text{acetanilid})_2(\text{OTfa})_2\text{Pd}_2$ egyszerűsített összegképletű komplexet, egy más szerves részletet tartalmazó palládium-komplex előállítására leírt eljárás körülményeit alkalmazva ^[129, 130].



33. ábra: A $(\text{acetanilid})_2(\text{OTfa})_2\text{Pd}_2$ komplex szintézise.

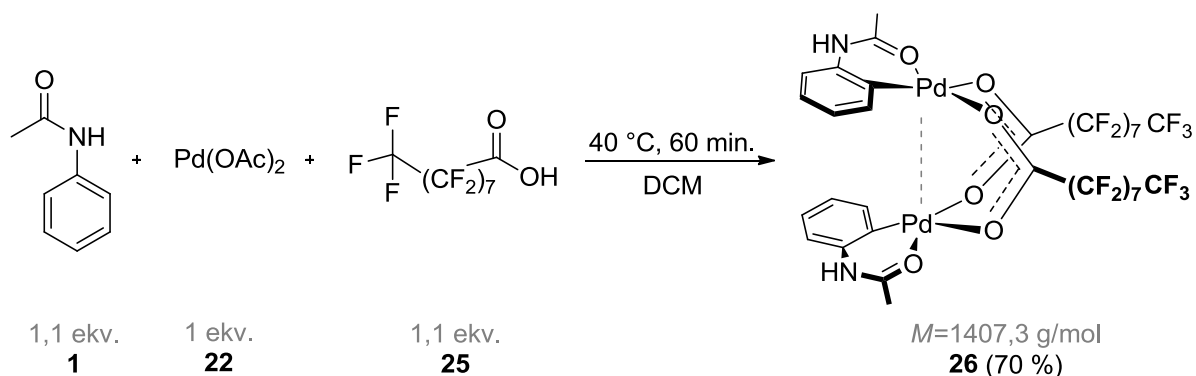
Az előállításához 1,1 ekvivalens acetanilidet (**1**) és a palládium(II)-acetátot (**22**) ekvivalens mennyiségekben használtam fel. Hozzáadtam 1,1 ekvivalens trifluorecetsavat (TFA) (**23**). A kiindulási anyagokat DCM oldószerben 40 °C-on 60 percen keresztül erős kevertetés mellett reagáltattam. A reakcióelegy kezdetben barnás színű volt az oldódó $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ miatt, majd a reakció előrehaladásával sárga csapadék vált ki belőle. Vékonyréteg kromatográfiával követve láthatjuk az acetanilid mennyiségének csökkenését. A komplex szilika és alumina vékonyréteg lapon, hexán : etil-acetát = 8 : 1 és 4 : 1 és 1:1 = hexán : aceton különböző arányú elegyekben sem eluálódott.

A kristályokat szűrtem, és kevés hexánnal és DCM-mel mostam. A reakció eredményeképpen sárgás színű kristályos anyagot kaptam, jó termelés mellett (90 %). A sárga kristályok (**24**) levegőn észlelhető színváltozás és bomlás nélkül eltarthatóak. Az előállítást többször is megismételtem. A röntgendiffrakciós mérésekhez kísérletet tettem egykristály növesztésére. Az anyag metanolban, etanolban és tetrahidro-furánban oldódott azonban egy nap leforgása alatt fényben el is bomlott, azonban acetonban hosszú ideig stabil maradt.

Az anyag $^1\text{H-NMR}$ vizsgálata megerősítette az elképzelésünket. Az acetanilid aromás hidrogénjeinek jele megváltozott (7,5 ppm helyzetű H). Az anyagot IR (ATR) berendezéssel vizsgálva látható volt, hogy az amid ($1668, 1540, 1330\text{ cm}^{-1}$) és az aromás $\text{C}=\text{C}$ rezgések ($1607, 1540, 1460\text{ cm}^{-1}$) jelentősen megváltoztak. A spektrumban jól megfigyelhető a trifluormetil csoport rezgése is ($1196, 1166, 1145\text{ cm}^{-1}$).

IV.1.2 Bisz(*N*-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ_2 -bisz(perfluorononanoát) előállítása

Az előző kísérletben előállított (acetanilid)₂(OTfa)₂Pd₂ komplex körülményeivel analóg módon előállítottam a kilenc szén atomból álló perfluorononánsavval képzett komplexet. A fluorok elektronszívó hatása a 3. lánctag után már nincs jelentős hatással a vegyület savasságára, így a molekula a trifluoracetáthoz hasonló elektronos tulajdonságokkal rendelkezik.



34. ábra: Az (acetanilid)₂(perfluorononanoát)₂Pd₂ dimer előállítása.

A kétmagú komplex (**26**) előállításához 1,1 ekvivalens mennyiségű acetanilidből (**1**), palládium(II)-acetátból (**20**) és 1,1 ekvivalens perfluorononánsavból (**25**) indultam ki. A reagensek összemérése után DCM-et adtam hozzá oldószerként és 40 °C-ra melegített alumínium blokkba helyeztem. Az erős kevertetés mellett a reakció kb. 60 perc alatt lejártszódott. Az oldat összeállítása után kezdetben barna színt láttam. A reakció előrehaladtával sárgás csapadék jelent meg a barna oldat alján.

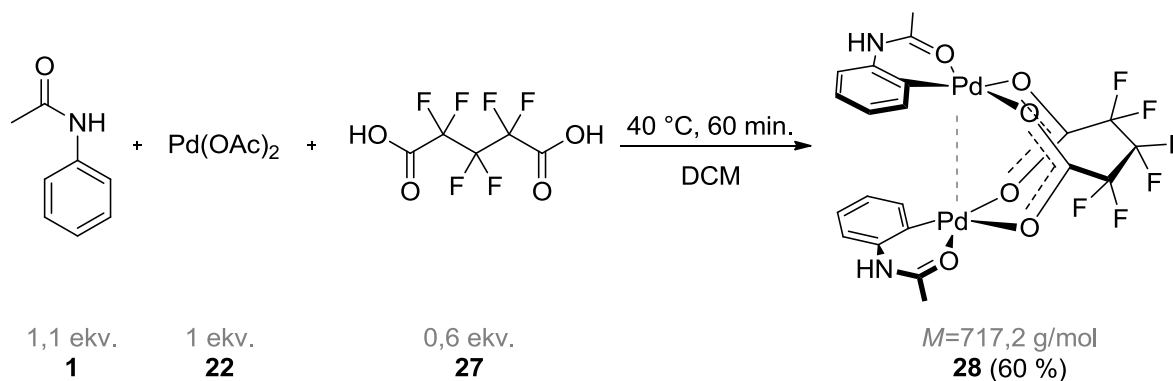
A reakcióelegy feldolgozás is hasonlóan történt, szűrtem majd hexánnal és kevés DCM-mel mostam. A műveletek legvégén a komplexet nagyvákuum segítségével szárítottuk. A végtermék egy kristályos, sárgás anyag, amely a levegőn probléma nélkül eltartható. Az előállítását jó termelés mellett sikerült megvalósítani (70 %). Az anyag acetonban gyengén míg dietil-éterben jól oldható és nem bomlik el hosszú idő után sem. A vegyület metanol vagy etanol oldószerekben fekete csapadék megjelenése mellett elbomlott. Vékonyréteg lapon az előzőhöz hasonló módon nem eluálódott.

Az anyag ¹H-NMR spektrumában megfigyelhetjük, hogy a szabad acetanilid spektrumához képest eggyel kevesebb aromás hidrogén található. Az IR (ATR) elemzés során kapott spektrum nagy hasonlóságot mutat a **24**-es anyagéval. Az intenzitásokban eltérés van

ugyan, de láthatóak a megváltozott amid (1664, 1540, 1325 cm^{-1}) és aromás C=C rezgések (1616, 1463, 1411 cm^{-1}) és C-F kötés széles sávja (1197, 1142 cm^{-1}).

IV.1.3 Bisz(*N*-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ_2 -perfluoroglutarát előállítása

Az említett irodalmi példák alapján kíváncsiak voltunk, hogy a trifluorecetsavhoz hasonló elektronos szerkezetű perfluoroglutársav komplex képzésre. A dikarbonsavak kelát effektusuk révén nagymértékben stabilizálják a kialakuló szerkezetet.



35. ábra: Az (acetanilid)₂(perfluoroglutarát)Pd₂ dimer előállítása.

Az előállításának reakciókörülményei lényegében megegyeznek az (acetanilid)₂(OTfa)₂Pd₂ komplexével. A kiindulási reagensek hasonlóan 1,1 ekvivalens acetanilid (**1**), palládium acetát (**22**) és 0,6 ekvivalens perfluoroglutársav (**27**). DCM-ben oldva őket, 40 °C-ra melegítettem és 60 percig kevertettem az oldatot. Az oldat kezdetben barna színt öltött és a reakció lezajlását követően világosbarna csapadékos oldatot figyeltem meg.

Az reakcióedény tartalmát szűrtem, és a barnás-sárga kristályokat hexánnal és DCM-mel mostam. A termelés 60 %-os lett. Az anyag barna színű por, levegőn teljesen stabil, különös tárolási körülményeket nem igényel. Az anyag nehezen oldható, acetonban kis mértékben, DMSO-ban melegen oldódik.

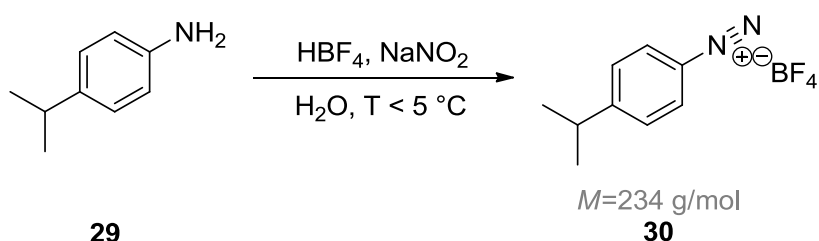
Az anyagról deuterált DMSO-ban ¹H-NMR felvétel készült. A spektrum alapján látszott, hogy a molekulákban, eggyel kevesebb aromás proton található, megegyezve a **24**-es és **26**-os komplexekkel. Az IR (ATR) spektrumában látható az N-H rezgés (3327 cm^{-1}) a szennyezésre utaló karbonil rezgés (1765 cm^{-1}), és a megváltozott amid (1661, 1539, 1326 cm^{-1}) és aromás C=C rezgések (1608, 1570, 1461 cm^{-1}). Továbbá kitűnik a C-F rezgés széles sávja 1157 cm^{-1} hullámszámmal.

IV.2 Orto helyzetű arilezési kísérletek reagensei

Az aromás diazónium-sók kapcsolása aromások sp^2 C-H kötésének direkt aktiválásával a kémia egy teljesen új ágát képezi. Az efféle, palládium katalizátorokon végbemenő katalitikus reakciókról az irodalomban csak kevés példát találhatunk. Így kísérletet tettem, e stratégia szerint a biaril származékok egyszerű, enyhe körülmények között megvalósított szintézisére.

IV.2.1 4-Izopropilbenzoldiazónium-tetrafluoroborát előállítása

A direkt arilezési reakciókat diazónium-sók felhasználásával szeretnénk volna megvalósítani. Előállítottam egy viszonylagosan jó stabilitású tetrafluoroborát sót.

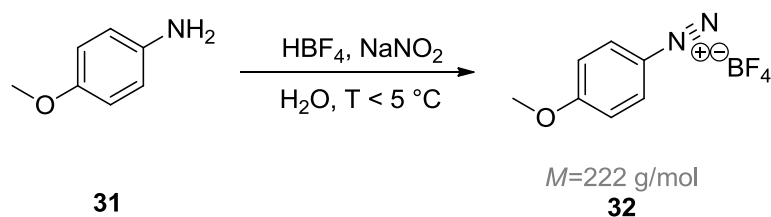


36. ábra: A 4-izopropilanilin diazotálása.

Kiindulási vegyületként 4-izopropilanilint (**29**) használtam. A jól ismert diazotálási eljárásnak megfelelően állítottam elő a 4-izopropilbenzoldiazónium-tetrafluoroborát (**30**) sót. A szintézist több alkalommal, különböző méretekben végeztem el, jó termelések mellett (80-90 %). A termék tisztaságát szilika vékonyréteg lapon hexán: etil-acetát= 4:1 eluensben futtatva vizsgáltam.

IV.2.2 4-Izopropilbenzoldiazónium-tetrafluoroborát előállítása

A fentiekhez hasonló módon előállítottam a még jobb stabilitási tulajdonságokkal rendelkező diazónium-sót.



37. ábra: A 4-metoxianilin diazotálási reakciója.

A fotoérzékenyített molekulákkal végrehajtott kapcsolási reakciókhoz az irodalomból már ismert módon szintetizáltuk az fotoredox katalízisben sokat használt ruténium komplexeket ^[131]. Így kutatócsoportunk tagjai előállították a $[Ru(bpy)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$ összegképletű vegyületet.

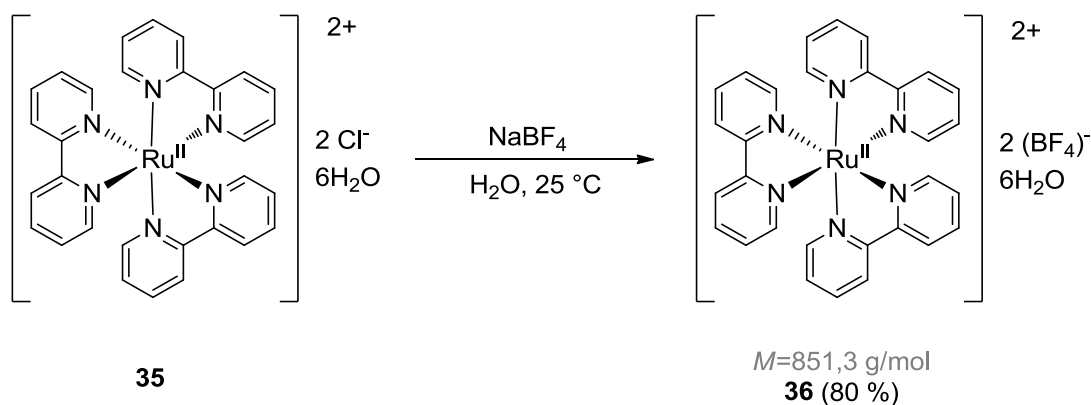


A **33**-as számú fotokatalizátort vízmentes, szárított ruténium(III)-kloridból (**33**) és 3 ekvivalens mennyiségű 2,2'-bipiridinből (**34**) állítottuk elő. Az összemért szilárd reaktánsokhoz desztillált vizet öntöttünk. Ezt követően az előre elkészített nátrium-hipofoszfínát oldatot kis feleslegben adtuk hozzá és a reakcióelegyet fél órán át refluxáltattuk. Az oldat színe kezdetben zöld színű volt, majd pirossá változott.

A reakcióelegyből a nyersterméket kálium-kloridos kisózás útján kaptuk. A kinyert kristályokat újra kristályosítottuk, és vizes acetonnal mostuk, levegő átszívásával szárítottuk. A kapott **33**-as komplex narancssárga színű, levegőn stabilis vegyület. Jól oldható vízben és metanolban.

IV.2.4 Trisz(2,2'-bipiridil)ruténium(II)-bisz(tetrafluoroborát) komplex előállítása

Mivel a diazónium-sók az erős nukleofil karakterű anionok (mint a klorid anion is) jelenlétében könnyebben bomlanak el, célszerűnek tűnt kísérleteket végezni a tetrafluoroborát anionnal is.



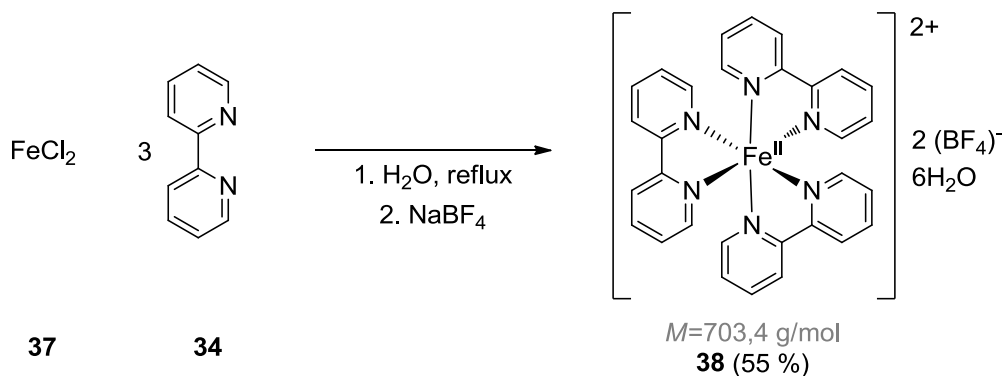
39. ábra: A ruténium fotokatalizátor szintézise II.

A komplex terafluoroborát analógiának (**36**) előállítását egy egyszerű ioncsere reakcióval hajtottuk végre. A **35**-ös komplex vizes oldatához nagy feleslegben nátrium-tetrafluoroborát sót adagoltunk. A rosszabbul oldódó trisz(2,2'-bipiridil)ruténium(II)-bisz(tetrafluoroborát) komplex az oldatból lehűtve kicsapódott.

A kristályokat szűrés, vizes acetonos mosást követően levegőn szárítottuk, és narancssárga- piros színű kristályokat kaptunk.

IV.2.5 Trisz(2,2'-bipiridil)vas(II)-bisz(tetrafluoroborát) komplex előállítása

A ruténium vegyületek magas ára miatt szerettük volna helyettesíteni ezt a fotokatalizátort. Ezért előállítottam a jóval olcsóbb, hasonló tulajdonságokkal rendelkező vas-bipiridil komplexet.

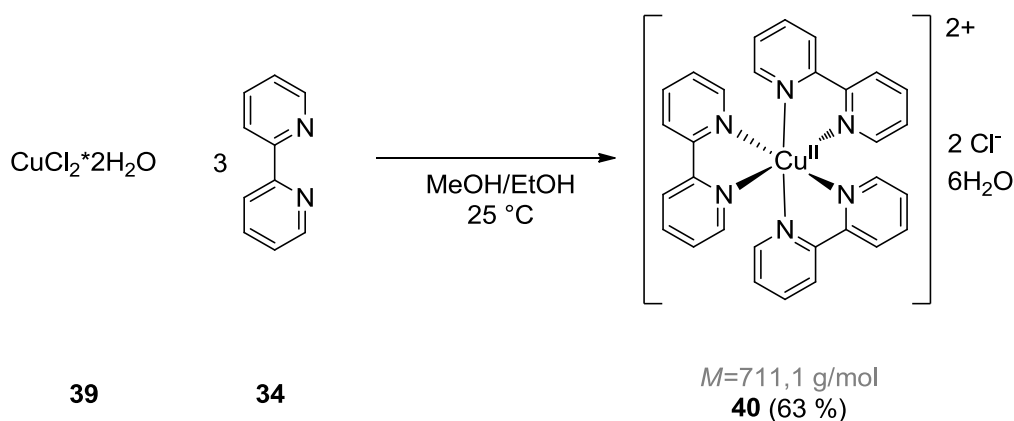


40. ábra: A vas fotokatalizátor szintézise.

A **38**-os számú vasas fotokatalizátor előállításához vízmentes vas(II)-kloridot (**37**) és 3 ekvivalens 2,2'-bipiridint (**34**) mértem be egy gömblombikba. Oldószerként desztillált vizet adtam hozzá és fél órán keresztül refluxáltattam. Az oldat igen hamar mélyvörös színűvé változott. Ezt követően a reakcióelegyhez 2 ekvivalens nátrium-tetrafluoroborátot adtam és az oldatot lehűtve kristályosodni hagytam. A lombik alján rövid idő alatt nagyméretű bíbor kristályok nőttek. A kristályokat leszűrtem az anyalúgot gyűjtöttem és a kristályokat kevés hideg, vizes etanollal mostam. Az anyalúgot felére párolva majd lehűtve újabb adag kristályt nyertem, melyeket szintén hideg, vizes etanollal mostam.

IV.2.6 Trisz(2,2'-bipiridil)réz(II)-diklorid komplex előállítása

A fém minősége az elektronos szerkezete, a redox potenciálja és atomrádiusza révén hatással lehet a reakciók kimenetelére. Így az előzőekhez hasonlóan, egy irodalmi recept alapján további kísérletek céljából előállítottam a réz-bipiridil komplexet is ^[132].



41. ábra: A réz fotokatalizátor szintézise.

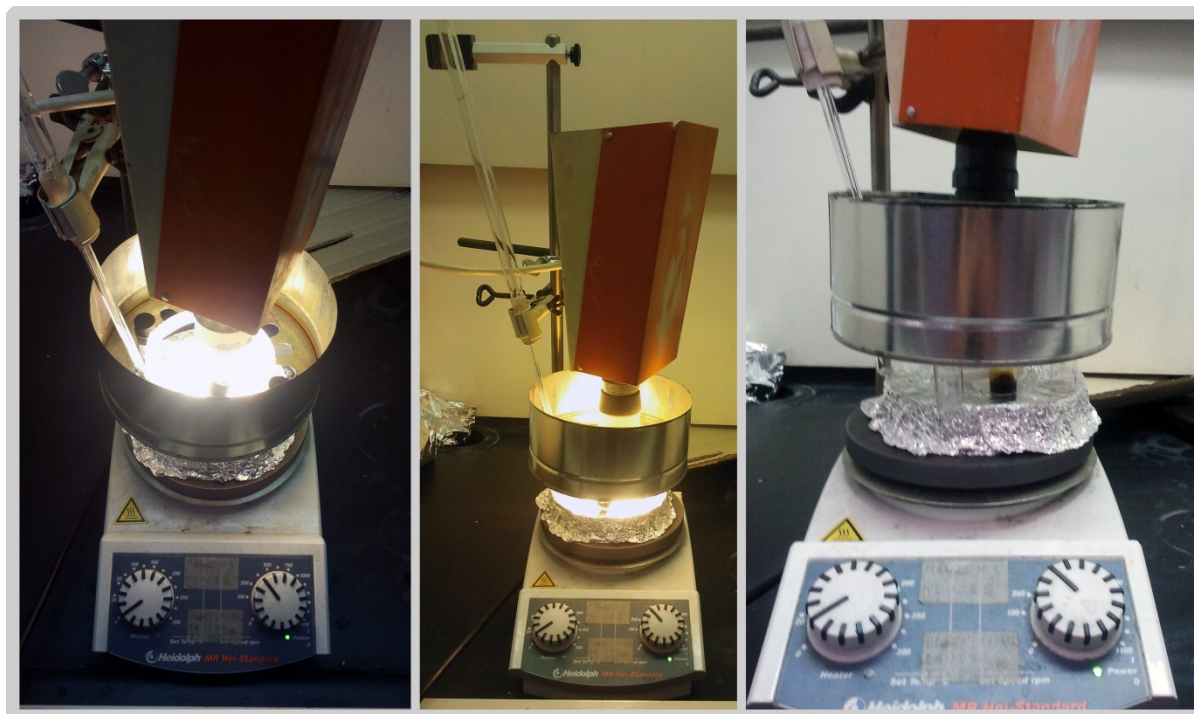
A szintézis réz(II)-klorid dihidrátból (**39**) és három ekvivalens mennyiségű 2,2'-bipiridinből (**34**) indul ki. A kristályvizet tartalmazó rézvegyület előnye, hogy a bemérés pontosabb lesz. Az előző bipiridil komplexek előállításával szemben, a réz komplex (**40**) esetén oldószerként metanol-etanol használtam. A reakcióelegyet 2 órán keresztül kevertettük, miközben a színe világoszöldből türkizkékévé változott. Ezt követően a recept hűtést és kristályosítást írt elő, azonban az oldatból hosszú idő után sem váltak ki kristályok. Ezért rotációs vákuumbepárlón az oldatot szárazra pároltam és a kicsapódó világoskék nyersterméket összegyűjtve dietil-éterrel eldörzsöltem. A kék színű só szemmel láthatóan nem oldódott az éteres fázisban. A kioldást követően a terméket szűrtem, kevés dietil-éterrel és alkohollal mostam.

IV.3 Fotoredox katalizált *orto*-arilezési reakciók

Munkám kezdetén, a fotokatalitikus reakciók elvégzése előtt, számos kísérletet végeztem az acetanilidek diazónium-sókkal való *orto*-arilezésének megvalósítása érdekében. A reakciókörülmények igen változóak voltak és a reagensek számos tulajdonságára mutattak rá. Az optimális körülmények keresése során azt tapasztaltam, hogy magas hőmérsékleten (max. 60 °C), nagymennyiségű palládium katalizátorok alkalmazásával, és adalékok hozzáadásával sem érhető el a közepes konverzió. Az oldószerek hatásosának vizsgálata során több szempontból is a metanol bizonyult a legmegfelelőbbnek.

Mivel kezdetben a reakciók termikus gerjesztése nem jelentett áttörést, a reakció aktiválási energiáját látható fény besugárzással, és szerves fotoérzékenyítő festékmolekulák ún. fotokatalizátorok jelenlétével kíséreltük meg biztosítani.

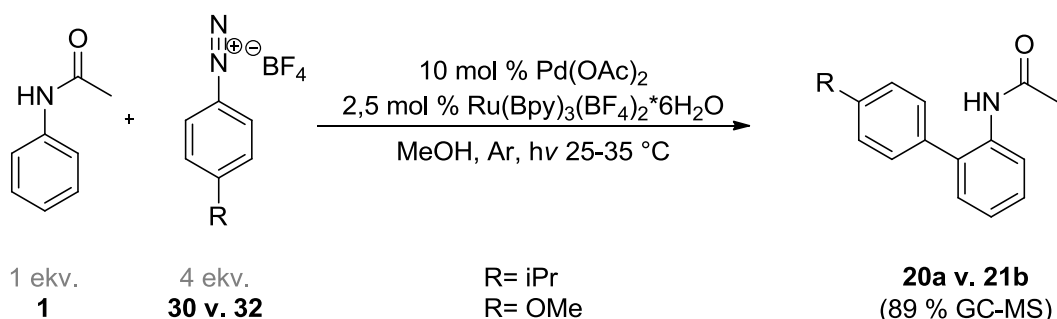
Az optimalizálási kísérleteket az általunk épített „fotoreaktorban” végeztük el. A berendezés egy mágneses keverőből, a lámpatestből és foglalatból, és egy hengeres elrendezésű mintatartóból áll. A 4 ml-es reakcióedényeket a fémből készült - fényvisszaverő tükröként is szolgáló – 16 férőhelyes mintatartó fogai közé helyezve egyenletes megvilágítás mellett kevertethetjük. A reakció hőmérsékletét levegő áramoltatásával állandó értéken tartottuk, melyet egyszerűen, higanyos hőmérővel ellenőriztünk.



42. ábra: A fotoreaktor felépítése.

IV.3.1 Reakciók ruténium, vas és réz komplexekkel

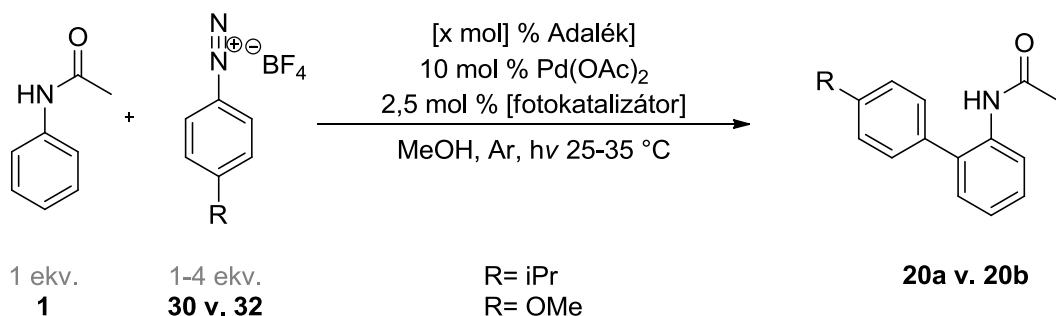
Az új kutatásunk első lépéseit M. S. SANFORD és kutatócsoportjának 2011-ben publikált cikke^[17] alapján tettem meg. A leírt körülmények alkalmazva további kísérleteket végeztem és kiváló konverziókkal jutottam el a céltermékhez. Ebben az esetben acetanilidet vagy 2-metilacetanilidet reagáltattam négyszeres mennyiségű 4-metoxi vagy 4-izopropilbenzoldiazónium-sóval 10 mol % palládium(II)-acetát katalizátor és 2,5 mol % trisz(2,2'-bipiridil)ruténium(II) komplex fotokatalizátor alkalmazása mellett. Oldószerként metanolt használtam, és inert atmoszféra alatt közönséges energiatakarékos izzóval világítottam meg az oldatot. A reakciót melegítés nélkül a laboratórium hőmérsékletén végeztem. Az alábbi ábra a legmegfelelőbb körülményeket tartalmazza.



43. ábra: Ruténium komplexszel végrehajtott fotoredox katalízis.

Az optimalizálási kísérleteket az alábbi **1. táblázat** foglalja össze. Látható, hogy az eredeti körülmények alkalmazása mellett, $\text{Ru(Bpy)}_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fotokatalizátorral is már igen jó konverziót értünk el (1. sor). A reakciót palládium forrás nélkül (2. sor) vagy fotokatalizátor nélkül (3-3. sor) megismételve nem tapasztaltam jelentős mértékű átalakulást. Ebben az esetben a négyszeres diazónium-só felesleg sem javít a konverzió. A táblázat 5-7. sorában feltüntetett kísérletek mutatják, hogy a reakció érzékeny a légköri gázokra, leginkább az oxigén gázra (mivel annak triplet alapállapotú molekulái a gerjesztési energia jelentős részét elveszik a komplexektől), így az inert argon atmoszféra elengedhetetlenül fontos volt. A 8. sorban lévő kísérlet bizonyítja, hogy a megvilágítás hiányában nem juthatunk céltermékhez. A diazónium-só reaktivitása és a fotokémiai körülmények használata egy gyors katalízist tesz lehetővé. A reakció idejét 17 órától 22 órára emelve nem kaptam jobb eredményeket (9. sor). A komplex fotoindukált töltésátvitelének köszönhetően a redoxi reakció gyorsan végbemehet. További terminális oxidálószer használata mellett csak a nem kívánt 4,4'-dimetoxibifenil mennyisége nő meg, azonban a reakció idejét jelentősen lecsökkenti (10-11. sor). A komplex klorid anionját egy gyenge nukleofilitású tetrafluoroborát anionra cserélve kaptam a legjobb

eredményt. Az ilyen kis nukleofilitású anionok növelik a diazónium-só stabilitását. További oxidálószer és sav ebben az esetben sem növelte a konverziót (13-14. sor). A fotokatalizátort $\text{Ru(Phen)}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ komplexre cserélve csupán 47%-os konverziót tapasztaltam. A reakciókörülmények lehetőséget adnak a katalitikus rendszer kiterjesztésére. A 15-17. sorban leírt kísérletekben a 4-metoxibenzoldiazónium-sót 4-izopropilbenzoldiazónium-sóra cseréltem, illetve az acetanilidet 2-metilacetanilidre, és mindkét esetben jó konverzióértékeket tapasztaltam.

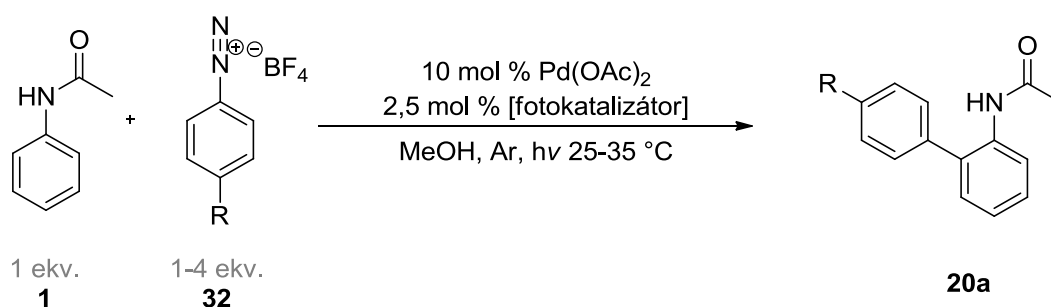


Sor	Fotokatalizátor	Diazónium-só	Adalékok	1. Idő / h	1. Konv. ^a %	2. Idő / h	2. Konv. ^a %
1	$\text{Ru(Bpy)}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MeO		2,5	39	17	79
2^b	$\text{Ru(Bpy)}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MeO		2,5	0	17	10
3		MeO		4	10	22	16
4^c		MeO				24	20
5^d	$\text{Ru(Bpy)}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MeO		4	58	22	65
6^{c,d}		iPr				24	12
7^{c,d}	$\text{Ru(Bpy)}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	iPr				24	45
8^e	$\text{Ru(Bpy)}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MeO		4	7	22	9
9	$\text{Ru(Bpy)}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MeO		4	56	22	80
10	$\text{Ru(Bpy)}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MeO	10 % Ag_2CO_3	3,5	70	22	77
11	$\text{Ru(Bpy)}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MeO	10 % Ag_2CO_3 , 40 % TFA	3,5	75	22	70
12	$\text{Ru(Bpy)}_3(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MeO		4	8	19	89
13	$\text{Ru(Bpy)}_3(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MeO	10 % Ag_2CO_3	4	40	19	89
14	$\text{Ru(Bpy)}_3(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MeO	10 % Ag_2CO_3 , 40 % TFA	4	43	19	82
15	$\text{Ru(Phen)}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MeO		4	22	22	47
16	$\text{Ru(Bpy)}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	iPr	40 % TFA	4	59	19	80
17^f	$\text{Ru(Bpy)}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MeO		4	59	19	80

1. táblázat: A ruténium fotokatalizátorokkal végrehajtott keresztkapcsolások. ^a GCMS konverziók. ^b Pd(OAc)_2 nélkül. ^c 0,1 mmol diazónium-sóval. ^d Argon atmoszféra nélkül. ^e sötétben. ^f acetanilid helyett 2-metilacetaniliddel.

A $\text{Ru}(\text{Bpy})_3(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kiváló tulajdonságainak köszönhetően a katalitikus ciklus jól működött, de a használt anyagok ára jelentősen behatárolja reakciónk szintetikus alkalmazhatóságát. Mivel a palládium-acetát nélkülözhetetlen a kívánt keresztkapcsoláshoz, figyelmünket a fotokatalizátorra fordítottuk.

Az irodalomban ismert recepteket felhasználva előállítottam a trisz(2,2'-bipiridil)vas(II)-tetrafluoroborát és trisz(2,2'-bipiridil)réz(II)-klorid komplexeket is ^[131, 132]. A reakcióikat a **2. táblázat** tartalmazza. Azonban a remélt eredményekkel ellentétben a legideálisabb körülmények esetén is csak alacsony konverzió értékekig jutottam. A sorból kitűnt a ferrocének alkalmazásának lehetősége, azonban ez még további vizsgálódást igényel.

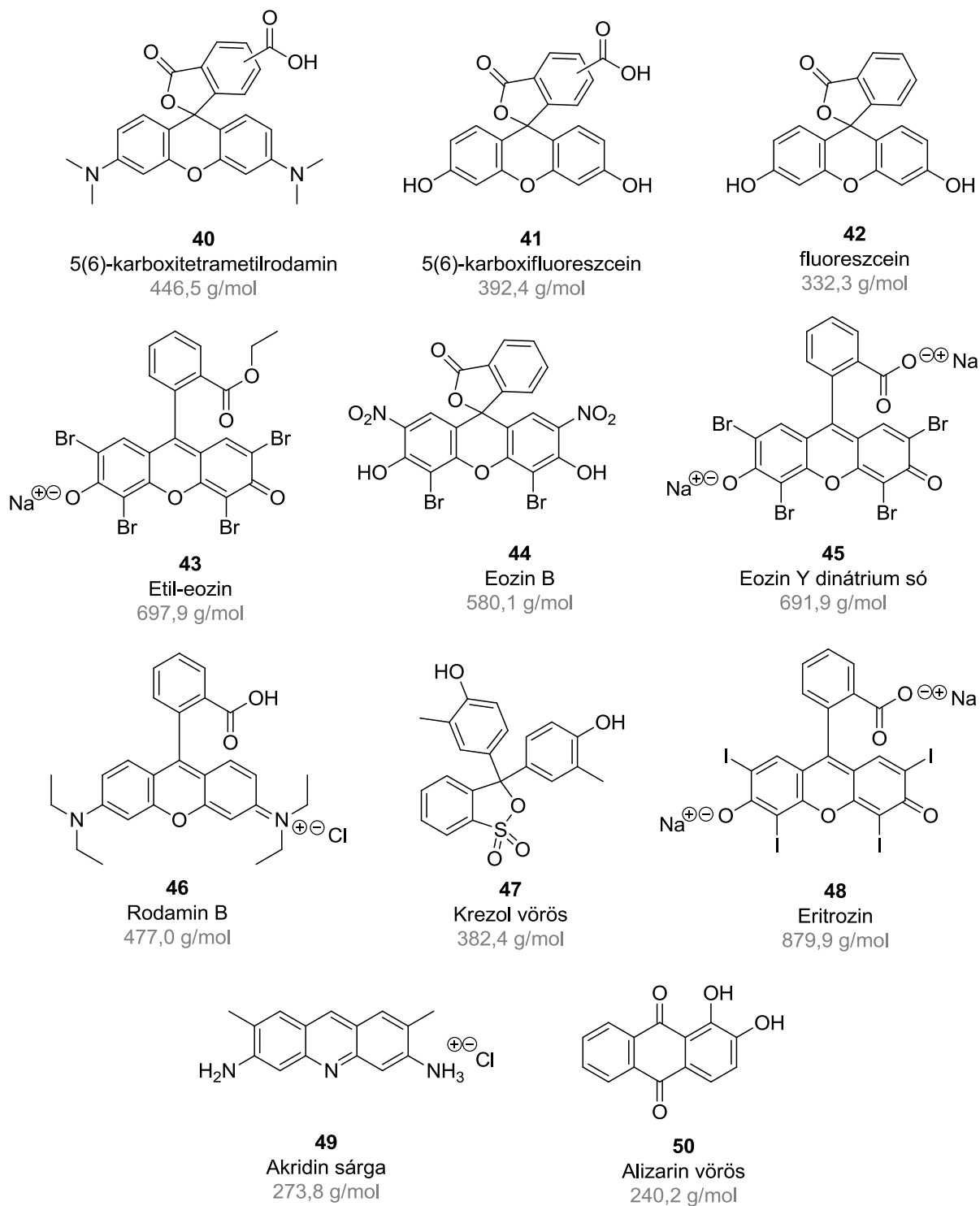


Sor	Fotokatalizátor	Katalizátor	Atmoszféra	32 / mmol	Konv. % ^a 4 h	Konv. % ^a 24 h
1	$\text{Fe}(\text{Bpy})_3(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ar	0,4	8%	19
2	$\text{Fe}(\text{Bpy})_3(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$		0,1	5	5
3	$\text{Fe}(\text{Bpy})_3(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			0,1	0	0
4	$\text{Cu}(\text{Bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ar	0,4	1	9
5	$\text{Cu}(\text{Bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$		0,1	0	8
6	$\text{Cu}(\text{Bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			0,1	0	0
7 ^b	$\text{Fe}(\text{Cp})_2$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Ar	0,4	23	43
8 ^b	$\text{Fe}(\text{Cp})_2$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$		0,1	4	10
9 ^b	$\text{Fe}(\text{Cp})_2$			0,1	0	0

2. táblázat: Reakciók Fe és Cu komplexekkel: 25-35 °C közötti hőmérsékleten, 1 ml metanolban, energiatakarékos izzóval világítva. 0,1 mmol acetanilid, 2,5 mol % fotokatalizátor, 10% katalizátor. ^a GCMS konverziók. ^b 10 % fotokatalizátor.

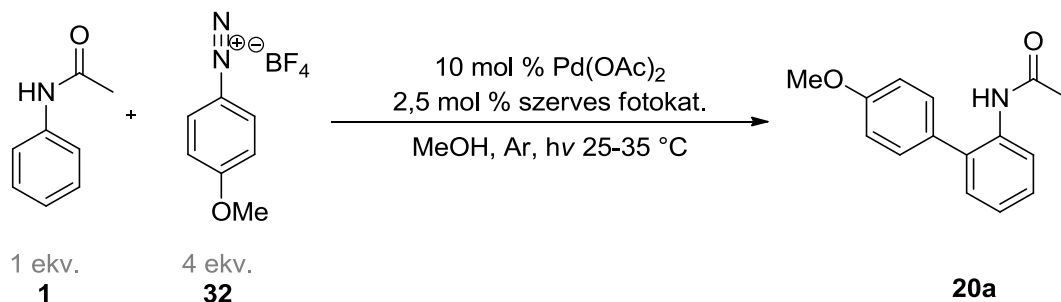
IV.3.2 Reakciók szerves festékekkel

Az elmúlt 1 évben több publikáció is megjelent a szerves vegyületekkel végrehajtott fotoredox katalitikus átalakításokról. A jól ismert fém komplexek cseréje szerves festékmolekulákra így már kézenfekvően adódott számunkra. A következő ábra mutatja be a munkánk során kipróbált festékek szerkezetét.



44. ábra: A fotokémiai katalitikus reakcióban kipróbált festékmolekulák.

A kísérleti körülményeket 11 különböző festékmolekulával is megismétltem. A reakciót szintén acetanilid és négy ekvivalens 4-metoxibenzoldiazónium-tetrafluoroborát só felhasználásával inert argon atmoszféra alatt metanolban, a labor hőmérsékletén végeztem el. Katalizátorként 10 mol % palládium(II)-acetátot, és 2,5 mol % szerves festékeket választottam. A fényforrás 23 W-os energiatakarékos izzó volt.



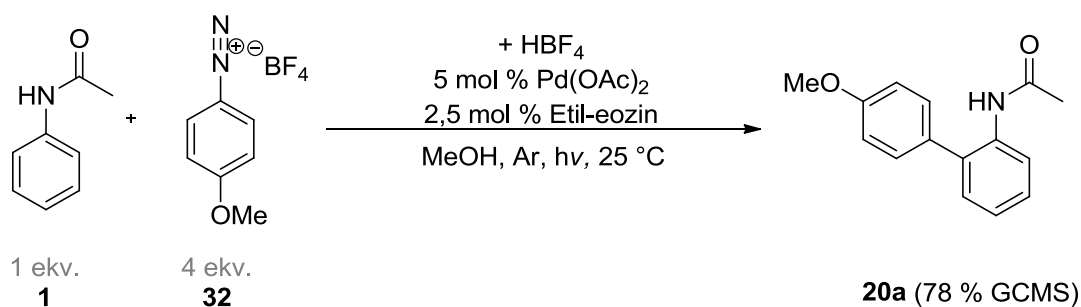
Sor	Fotokatalizátor	λ_{absz} / nm	Adalékok	1. Idő / h	1. Konv.%	2. Idő / h	2. Konv.%
1	Etil-Eozin	532		2,5	10	17	66
2	Etil-Eozin	532	40 % TFA	4	33	19	53
3	Eozin Y Na só	520		4	15	22	43
4	Eozin Y Na só	520	40 % TFA	4	26	22	56
5	Eozin B	522		4	11	22	26
6	Eozin B	522	40 % TFA	4	13	22	26
7	Fluorescein	490		4	20	22	52
8	5(6)karboxifluoreszcein	492		4	11	22	62
9	5(6)karboxifluoreszcein	492	40 % TFA	4	23	22	52
10	Eritrozin Na só	533		4	6	19	26
11	Rodamin B	554		4	6	20	17
12	Alizarinvörös	567, 609		4	4	20	9
13	5(6)karboxitetrametilrodamin	543		4	7	22	25
14	Krezol vörös	367, 570		4	8	22	30
15	Akridin sárga	442		4	4	22	15

3. táblázat: A fotoérzékenyítő festékekkel elvégzett katalitikus reakciók.

A kísérletek eredményeit a következő **3. táblázat** szemlélteti. A munka során különböző fluoreszcein származékok álltak rendelkezésemre (1-10. sor) melyek közül az eozin B (5. sor) és az eritrozin (10. sor) kivételével közepes vagy jó konverzió mellett adták a számunkra fontos *orto* arilezett acetanilidet. A sorból az etil-eozinnal (1. sor) és a karboxifluoreszceinnel (8. sor) végrehajtott reakciók emelkedtek ki. Egyéb festékek, mint a rodamin, alizarin vörös, karboxitetrametilrodamin, krezol vörös vagy akridin sárga szintén nem mutattak nagy reaktivitást.

IV.3.3 Reakciók etil-eozin fotokatalizátorral

A különböző festékek vizsgálata során az etil-eozin bizonyult a legjobbnak, ezért megkezdtük a katalitikus ciklus optimalizálását. A különböző körülmények, a reagensek mind egyenként is hatással vannak a kémiai reakció kimenetelére. Kiindulási reakcióként az eddig is alkalmazott reakció-beállítást használtuk. Az acetanilidet 4-metoxibenzoldiazónium-tetrafluoroborát sóval reagáltattuk palládium(II)-acetát katalizátor és etil-eozin fotokatalizátor alkalmazása mellett. Az alábbi reakcióegyenlet az eddigi legjobb konverzióértéket elért körülményeket tartalmazza.

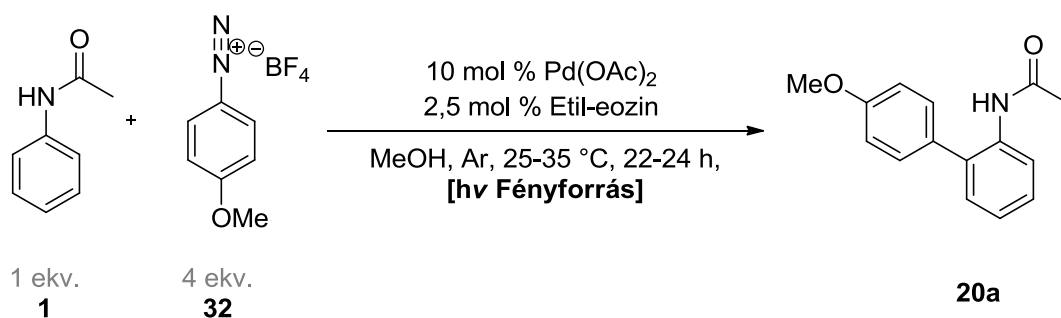


45. ábra: Az optimális körülményeket bemutató reakcióegyenlet.

A reakció kezdetén a csapadékos oldat az etil-eozintól piros színű volt, majd a folyamat előrehaladtával sötétebb barnássá vált.

IV.3.3.1 *Fényforrás hatása*

A direkt arilezési reakciónk aktiválási energiáját a fotonok energiája fedezi, ezért rendkívül fontos a megfelelő fényforrás megválasztása. A kísérletet egy 23 W –os energiatakarékos izzóval kezdtük meg (**4. táblázat** 1-2. sor). A fényforrást egy kisebb teljesítményű, szintén energiatakarékos izzóra cserélve a 24 órás mintavételt követően a konverzió csökkenését tapasztaltuk (3-4. sor). Mivel az etil-eozin abszorpciós maximuma 532 nm hullámhosszúságú zöld fény tartományába esik, megpróbáltuk egy kis teljesítményű, power green típusú 530 nm-es LED megvilágítással (5. sor). A konverzió csupán 18 %-os volt, ami feltehetőleg a kis fényerőnek tudható be. A táblázat 6-8. sorai bizonyítják, hogy megvilágítás nélkül, pusztán a hőmérséklet emelésével nem érhetünk 15 %-nál jobb konverziót.

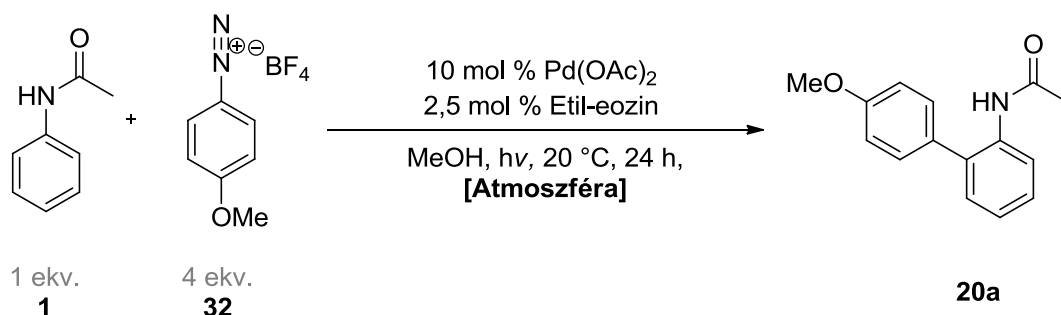


Sor	Fényforrás	Megjegyzés	Hőmérséklet / °C	Idő / h	Konv. % ^a
1	23 W izzó	absz. MeOH	23	24	51
2	23 W izzó		23	24	68
3	13 W izzó	absz. MeOH	23	24	23
4	13 W izzó		23	24	44
5	Zöld 530 nm LED		25-30	22	18
6	Sötétben		30-35	22	12
7	23 W izzó	Üvegse körbe alufóliával	25	24	10
8	Sötétben	Alumínium blokkban	40	22	15

4. táblázat: A különböző fényforrások hatásának összefoglalása. Reakciókörülmények: 0,1 mmol acetanilid, 0,4 mmol MeOPhN₂BF₄, 10 mol % Pd(OAc)₂, 2,5 mol % etil-eozin, metanolban, Ar alatt kevertetve. ^a GCMS konverziók.

IV.3.3.2 *Reakcióelegy légterének változtatása*

A ruténium komplexekkel elvégzett kísérletek során már felfigyeltünk a reakció inert atmoszférájának fontosságára. Az etil-eozin fotokatalizátor alkalmazása mellett sincs ez másként. Ha a reakcióelegy feletti légterben levegő vagy oxigén gáz van, nem lesz sikeres az átalakítás (**5. táblázat** 1-2. sor). Az oldószer nitrogénnel való átbuborékoltatása illetve a hozzá adott nitrogén gáz lényegesen nem változtatta meg a reakció kimenetelét. A diazónium-só bomlása és a katalízis során nitrogén gáz fejlődik, így előbb-utóbb a rendszerben mindenképpen jelen lesz.



Sor	Atmosféra	Oldószer	Konverzió % ^a
1	O ₂	MeOH	20
2		MeOH	18
3	Ar	absz. MeOH	60
4	Ar + N ₂	MeOH	57
5	Ar + N ₂	absz. MeOH	56

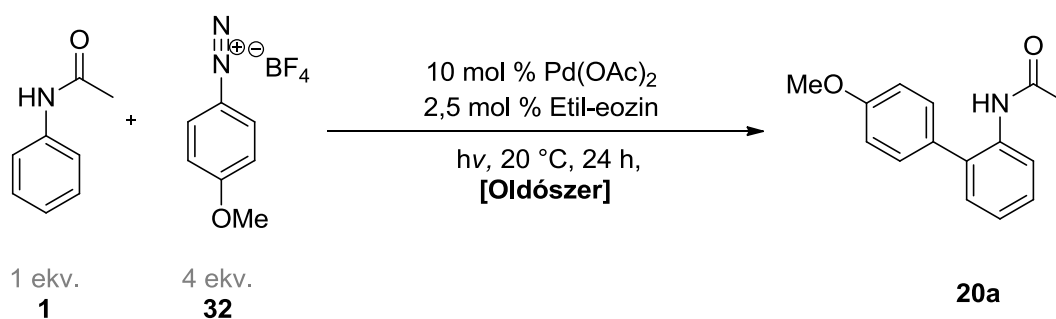
5. táblázat: A légköri gázok és az inert atmosféra alatt elvégzett reakciók összefoglalása. Reakciókörülmények: 0,1 mmol acetanilid, 0,4 mmol MeOPhN₂BF₄, 10 mol % Pd(OAc)₂, 2,5 mol % etil-eozin, metanolban 20 °C-on 24 órán keresztül kevertetés mellett. ^a GCMS konverziók.

IV.3.3.3 *Oldószer hatása a fotokatalízisre*

A IV.2 fejezetben tárgyalt reakciók alapján tudhatjuk, hogy a diazónium-sók reaktivitása, a katalizátor hatékonysága, egyszerű oldhatósági szempontok vagy a fényelnyelés miatt a megfelelő oldószer kiválasztása igen sarkalatos pontja a körülmények optimalizálásának. A fotokémiai reakciók a legtöbb esetben acetonitrilben, DMSO-ban vagy alkoholban mennek végbe.

Ugyan a dimetil-szulfoxid (**6. táblázat** 1. sora) oldószerben az anyagok nagyon jól oldódtak, mégsem tapasztaltunk átalakulást. A kísérletet etil-acetátban (**6. táblázat** 2. sor), acetonitrilben (3. sor) diizopropil-éterben (4. sor), vízben (5. sor) vagy diklórmétán-víz 1:1

elegyében (6. sor) nem mentek jól a reakciók, ami a diazónium-só vagy az etil-eozin rossz oldódásának tudható be. A kevésbé savas karakterű etanol (7. sor) szintén rosszabb volt a standard kísérlethez képest. Az elektronszívó fluorokkal szubsztituált, etanolnál savasabb 2,2,2-trifluoetanol (8. sor) és az elektronküldő bázikusabb 2-metoxietanol (9. sor) oldószerben szintén nem kaptunk jó konverziót. A szennyeződésekre gyanakodva elvégeztük HPLC tisztaságú metanollal is a kísérletet, de nem befolyásolta lényegében az eredményeket. Ha a metanolt desztillált vízzel elegyítettük (11. sor), a konverzió drasztikusan romlott. A rendszert valószínűleg a víz jelenléte nem zavarja meg, csupán ismét oldhatósági problémába ütköztünk. Az oldószer abszolútizálása (13. sor) és a kihígítás (14. sor) is rossz hatással volt a rendszerre.

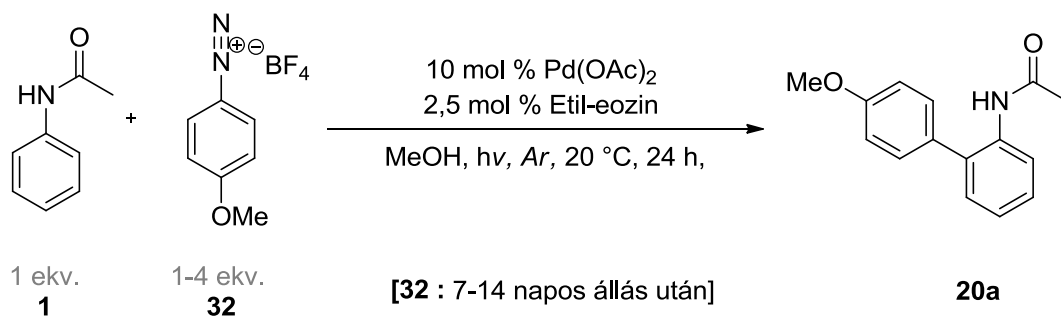


Sor	Oldószer	Mennyiség / ml	Konverzió % ^a
1	DMSO	1	0
2	EtOAc	1	0
3	MeCN	1	0
4	<i>i</i> Pr ₂ O	1	4
5	H ₂ O	1	4
6	DCM:H ₂ O = 1:1	1	6
7	EtOH	1	27
8	TFE	1	0
9	2-metoxietanol	1	12
10	HPLC MeOH	1	56
11	MeOH:H ₂ O = 1:1	1	16
12	MeOH	1	68
13	absz. MeOH	1	55
14	MeOH	4	10

6. táblázat: Az oldószer hatása a reakcióra. Reakciókörülmények: 0,1 mmol acetanilid, 0,4 mmol MeOPhN₂BF₄, 10 mol % Pd(OAc)₂, 2,5 mol % etil-eozin, 21 °C-on 24 órán keresztül kevertetés mellett. ^a GCMS konverziók.

IV.3.3.4 *A diazónium-só mennyisége és bomlása*

A kísérletek során alkalmazott 4-metoxibenzoldiazónium-tetrafluoroborát só stabilitása kiemelkedő a többi diazónium-sóhoz képest. Ez egyrészt a metoxi csoport elektronküldő tulajdonságának, másrészt a kis nukleofilitású tetrafluorobát anionnak köszönhető.



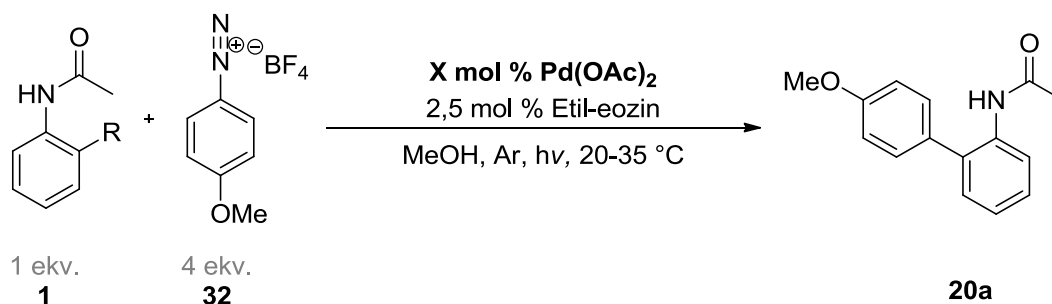
Sor	Előállítás óta eltelt napok	Mennyisége / ekv.	1. Idő / h	1. Konv. % ^a	2. Idő / h	2. Konv. % ^a
1	14	4	4	10	22	43
2	7	4	4	10	22	60
3	7	2	4	18	22	42
4	7	1	4		22	12

7. táblázat: A diazónium-só hasznos mennyiségének hatása. Reakciókörülmények: 0,1 mmol acetanilid, 10 mol % Pd(OAc)₂, 2,5 mol % etil-eozin, 25-30 °C-on kevertetés mellett. ^a GCMS konverziók.

A nagyfokú stabilitás szobahőmérsékleten és levegőn azonban esetünkben is csupán néhány napot jelent. Az előbbi táblázat alapján láthatjuk, hogy egy régebbi diazónium-só sokkal rosszabb konverziót eredményez, mint egy, melyet néhány nappal az előállítást követően közvetlenül felhasználtunk (**7. táblázat** 1. sor). A reakciók során nagy, négyszeres feleslegben alkalmaztuk a diazónium-sót, azonban a mennyiségének lecsökkentésével lineárisan csökken a céltermék konverziója is. A nagy felesleg a nagy reaktivitás miatt sajnos szükségesnek bizonyul. A feltehetőleg gyökös mechanizmusú folyamat során a nitrogén kihasadását követően keletkezett aril gyök egy másik aril gyökkel könnyedén elreagál. A problémára megoldást jelenthet a diazónium-só időszakos, vagy lassú folyamatos adagolása. További terveink között szerepel, hogy 4-metoxianilinből kiindulva *in situ* végezzük el a diazotálást, célszerűen valamilyen szerves nitrit és sav hozzáadásával, majd ezt követve az aril kapcsolást.

IV.3.3.5 *A Pd katalizátor mennyisége és minősége*

Az irodalomban szereplő, hasonló átalakítások körülményeit átvéve kezdetben 10 mol% palládium(II)-acetáttal végeztük a direkt arilezést. A palládium vegyületek széles körben elterjedt katalizátorok. Számos átalakításhoz szükségesek, azonban magas árak és az eltávolításukhoz szükséges hosszadalmas procedúrák miatt a lehetőségekhez képest csökkenteni kell a mennyiségüket.



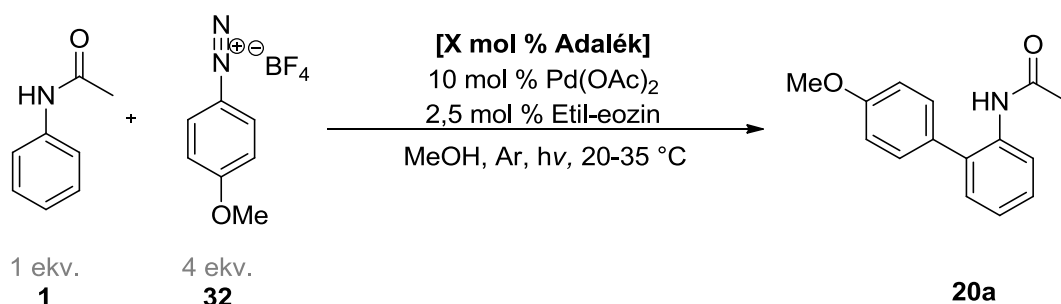
Sor	Katalizátor	Mennyisége / mol %	R =	Hőmérséklet / °C	Idő / h	Konv. %
1	Pd(OAc) ₂	15	H	20-21	22	63
2	Pd(OAc) ₂	10	H	20-21	22	58
3	Pd(OAc) ₂	5	H	20-21	22	60
4	Pd(OAc) ₂	2,5	H	20-21	22	28
5 ^b	Pd(OTfa) ₂	10	H	30-35	24	47
6 ^b	Pd(OAc) ₂	10	Me	25-35	24	52
7 ^b	Pd ₂ (OTfa) ₂ (acetanilid) ₂	5	Me	25-35	24	53

8. táblázat: Az alkalmazott katalizátor mennyiségének és minőségének hatása. 0,1 mmol acetanilid, 0,4 mmol MeOPhN₂BF₄, 2,5 mol % etil-eozin, kevertetés mellett. ^a GCMS konverziók. ^b abszolútizált metanollal.

A táblázat alapján látható, hogy 5 mol %-kal növelve a palládium(II)-acetát mennyiségét, nem növekszik számottevően a konverzió értéke (8. táblázat 1. sor). A palládium mennyiséget 5 mol %-ra csökkentve nem tapasztalhatunk változást, 2,5%-ra csökkenve azonban a konverzió is felére esik (2-4. sor). A palládium forrás ellenionja szintén befolyásolhatja a reaktivitást. Palládium(II)-trifluoracetátra cserélve a katalizátort, a konverzió valamivel alacsonyabb lesz. A 7. sor alapján láthatjuk, hogy az új előállított katalizátorunk ugyanolyan konverzió mellett biztosítja az *orto* arilezett acetanilidet.

IV.3.3.6 *Savak és bázisok hatása*

A savak és bázisok hatása igen összetett és sokrétű lehet a katalitikus ciklusunkban. A pH megváltozása magával vonhatja a szervers festékmolekula protonálódását vagy éppen deprotonálódását, aminek következtében megváltozhat az abszorpciója, az emissziós spektruma vagy éppen a redox potenciálja. A savasság növelheti a palládium katalizátoron végbemenő C-H kötés aktiválását, hasítását, és befolyásolhatja a diazónium-só reaktivitását, bomlását.



Sor	Oldószer	Adalék	Hőmérséklet / °C	Idő / h	Konv. % ^a
1	MeOH	40 mol % HBF ₄ *H ₂ O	30-35	24	78
2	absz. MeOH	40 mol % HBF ₄ *H ₂ O	30-35	24	63
3	MeOH	1 ekv. HBF ₄ *H ₂ O	21-25	24	48
4	MeOH	40 mol % HBF ₄ *Et ₂ O	30-35	24	75
5	absz. MeOH	40 mol % HBF ₄ *Et ₂ O	30-35	24	67
6	MeOH	1 ekv. HBF ₄ *Et ₂ O	21-25	24	60
7	absz. MeOH	40 mol % NaBF ₄	30-35	24	45
8	absz. MeOH	40 mol % AcOH	30-35	24	34
9	absz. MeOH	40 mol % TFA	30-35	24	59
10	MeOH	40 mol % TFA	25-30	19	53
11	MeOH	1 ekv. TFA	21-25	24	30
12	MeOH	1 ekv. TEA	21-25	24	4
13	MeOH	1 ekv. Ca(Oac) ₂	21-25	24	4
14	MeOH	60 mol % CaCO ₃	21-25	24	27

9. táblázat: Adalékok, savak bázisok hatása. Reakciókörülmények: 0,1 mmol acetanilid, 0,4 mmol MeOPhN₂BF₄, 10 mol % Pd(OAc)₂, 2,5 mol % etil-eozin, metanolban, Ar alatt kevertetve. ^a GCMS konverziók.

A standard reakció metanolban átlagosan 68%-os konverzióra, míg abszolutizált metanolban 55 % elérésére volt képes. A reaktánsokat tartalmazó oldathoz tetrafluoroborsav 50 tömegszázalékos vizes oldatát adva a konverzió 78%-ra emelkedett (9. táblázat 1. sor). Abszolutizált metanol használata esetén bár alacsonyabb értékeknél maradt, megfigyelhetjük a növekedést (2. sor). A sav mennyiségének növelésével azonban fordítottan arányosan

változik a konverzió értéke (3. sor). Ezt a tendenciát figyelhetjük meg a tetrafluorobórsav dietil-éteres komplexének alkalmazása esetén is (4-6. sor). Ha a pH-t nem változtatjuk, és növeljük az oldatban a tetrafluoroborát ionok mennyiségét a konverzió szintén lecsökken (7. sor). A gyenge nukleofilitású anionokról ecetsavra vagy trifluorecetsavra váltva sem tapasztalunk javulást. A további trifluorecetsav adagolása pedig tovább ront a helyzeten és mindösszesen 30%-os konverzió érhető el (11. sor).

Ha a savak helyett a katalitikus ciklusokban sokat használt bázisokat próbáljuk alkalmazni a változás még drasztikusabb. Az ekvivalens mennyiségű trietil-amin vagy kalcium-acetát hozzáadása szinte teljesen leállítja a céltermék keletkezését (12-13. sor), és a kisebb mennyiségű kalcium-karbonát bemérése ugyanígy nem volt célravezető (14. sor).

Az eredeti reakciót elvégeztük egy nagyobb preparatív méretben is négyszeres mennyiségek felhasználásával. A reakció 75%-os konverzióval ment végbe.

IV.4 A fotoredox palládium-katalizált reakciók eredményeinek összevetése

Az eddigi kísérletek alapján összefoglalva elmondhatjuk, hogy az új fotoredox katalitikus rendszer a fény alkalmazása nélkül végzett reakciókhoz képest jóval hatékonyabb direkt arilezés elérését tette lehetővé.

Láthattuk, hogy közel 80 %-os konverzió is elérhető a megfelelő adalékok használatával, valamint azt, hogy a palládium(II)-acetát katalizátor mennyisége is a felére csökkenthető.

A kísérleti munka során kényesen ügyelnünk kellett az inert körülmények fenntartására, és elsősorban az oxigénmentesítésre. Az egyes komponensek oldódása és az egyéb mellékreakciók miatt kizárólagosan a metanol volt megfelelő. Azt tapasztaltuk, hogy a hőmérséklet változása a 20 és 35 °C-os tartományban számottevően nem befolyásolja a reakciók kimenetelét. Továbbá, hogy a reakció 16-18 óra alatt teljesen megáll. Ez a diazónium-só vagy a katalizátor elbomlása miatt következhet be.

A katalitikus rendszerhez egyelőre pazarlóan nagy feleslegben kell alkalmaznunk a diazónium-sókat. Ez a probléma abból adódik, hogy a diazónium-sók a fotokatalizátor révén igen könnyen aktiválhatóak és gyors reakcióban alakulhatnak át melléktermékké, az oldószerrel vagy egy másik diazónium-sóval reagálva. Ezzel szemben a kívánt reakcióúton az acetanilid *orto* C-H aktiválása a lassú és egyben sebesség meghatározó lépés. A kulcsot a két sebességi állandó közelítése jelentheti, melyet például a megfelelő adalékokkal érhetünk el. A savak látszólag javították a konverziót, ami a ciklopalladálási lépés felgyorsításával magyarázható.

A megfelelő szerves festék kiválasztása és a fényforrás használata szintén sarkalatos pontja ezen fotokatalitikus átalakításnak. A festéknek, több kritériumnak is meg kell felelnie. Nem reagálhat el a reakcióban, megfelelően nagy hatékonysággal kell elnyelnie a fotonokat és a redox sajátosságai is megfelelőnek kell lennie. Így a továbbiakban még tervezzük egyéb szerves molekulák, köztük porfirinek, ftalocianinok és egyéb kondenzált gyűrűs vegyületek tesztelését.

V. Kísérleti rész

V.1 Felhasznált eszközök és anyagok

A laboratóriumi munka során felhasznált reagenseket és oldószereket vegyszer kereskedelmi cégektől vásároltuk (Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, Fluka, Merck). Az esetlegesen más forrásból származó anyagok felhasználását külön jelzem.

A vékonyréteg kromatográfiás vizsgálatokhoz Merck TLC (Al) Silica 0,25 mm Kieselgel 60 F₂₅₄ típusú UV érzékenyített illetve Merck Aluminium-oxid 0,2 mm 60 F₂₅₄ neutrális (E type) lapokat használtam. Eluensnek a legtöbb esetben hexán : etil-acetát = 8 : 1 vagy 4 : 1 elegyét választottam.

A szerkezetkutatáshoz Bruker Avance 250 és használtunk, DMSO-*d*₆-ban vagy CDCl₃-ban oldva a vegyületeket.

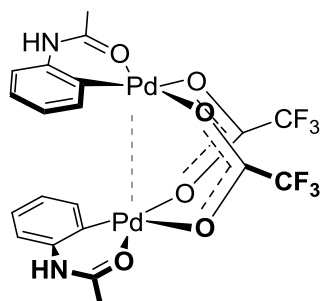
Az FT-IR spektroszkópiai vizsgálatokat egy Bruker IFS55 típusú készüléken végeztük, szilárd fázisú mintákkal egy gyémánt ATR egységen.

Az olvadáspontokat egy Büchi 501 készüléken határoztuk meg.

Az optimalizációs reakciók kimenetelét MS detektorral szerelt GC-vel vizsgáltuk. A készülék paraméterei: Agilent 6890N Gas Chromatograph, 30 m x 0.25 mm oszlop, 0,25 µm HP-5MS bevonattal, He vivőgáz, és Agilent 5973 Mass Spectrometer (Ionforrás: EI+, 70eV, 230 °C; interface: 300 °C).

V.2 Vegyületek előállítása és jellemzése

V.2.1 Bisz(*N*-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ_2 -bisz(trifluoracetát) előállítása

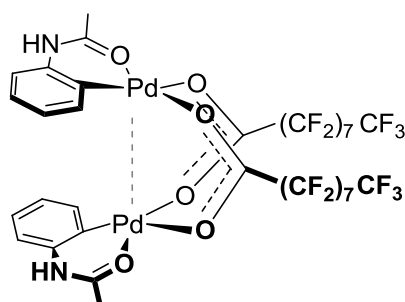


Egy kis 4 ml-es csavaros kupakú üvegcsébe bemérünk *N*-fenilacetamidot (1,1 mmol, 149 mg) és palládium(II)-acetátot (1 mmol, 225 mg), keverőbabával látjuk és oldószerként 2 ml diklórmetánt fecskendezünk hozzá. Az oldathoz trifluorecetsavat (1,1 mmol, 127 mg, 85 μ l) csepegtetünk. A reakcióelegyet 40 °C-osra melegített alumíniumblokkban 60 percen keresztül erősen kevertetjük.

A barnás oldat alján sárga csapadék jelenik meg. A sárga anyagot üvegfrittes szűrőn szűrjük, 2 ml hexánnal és 2 ml diklórmetánnal mossuk, levegő átszívásával, és vákuumszivattyú segítségével szárítjuk. A termék sárga színű, levegőn stabil por. A vegyületet előállítását megismételtem négyszeres mennyiségű reaktánsok felhasználásával is.

Sárga por, Termelés: 310 mg 90 %. Olvadáspont: 213-214 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, d^6 -DMSO) δ 12,01 (s, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,13 (d, 1H), 6,99 (t, 2H), 2,32 (s, 1H) ppm. IR (ATR) ν = 3331, 1668, 1607, 1571, 1540, 1460, 1330, 1196, 1196, 1166, 1145, 854, 789, 749, 731, 447 cm^{-1} .

V.2.2 Bisz(*N*-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ_2 -bisz(perfluorononanoát) előállítása



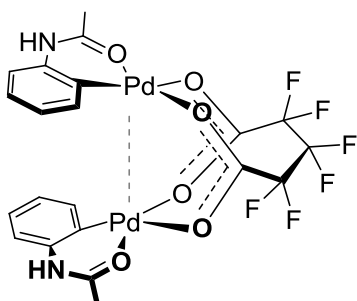
Egy kis 4 ml-es csavaros kupakú üvegcsébe bemérünk *N*-fenilacetamidot (1,1 mmol, 149 mg), palládium(II)-acetátot (1 mmol, 225 mg), és perfluorononánsavat (1,1 mmol, 511 mg) majd keverőbabát helyezünk bele és oldószerként 2 ml diklórmetánt fecskendezünk hozzá. Az oldathoz. A reakcióelegyet 40 °C-osra melegített alumíniumblokkban 60 percen keresztül erősen kevertetjük.

A barnás oldat alján sárga csapadék jelenik meg. A sárga anyagot üvegfrittes szűrőn szűrjük, 2 ml hexánnal és 2 ml diklórmetánnal mossuk, levegő átszívásával, és vákuumszivattyú segítségével szárítjuk. A termék sárga színű, levegőn stabil por. Termelés:

Levegőn stabilis, szilárd sárga színű kristályos vegyület. Termelés: 410 mg (70 %). Olvadáspont: 88-93 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, d^6 -DMSO) δ 12,00 (s, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,11 (d,

1H), 6,96 (t, 2H), 2,16 (s, 1H) ppm. IR (ATR) ν = 3308, 3188, 3129, 1664, 1616, 1540, 1463, 1411, 1367, 1325, 1197, 1142, 1034, 814, 751, 696, 526, 448 cm^{-1} .

V.2.3 Bisz(*N*-fenilacetamid)dipalládium(II)- μ_2 -perfluoroglutarát előállítása

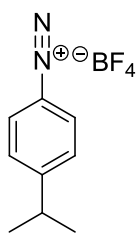


Egy kis 4 ml-es csavaros kupakú üvegcsébe bemérünk *N*-fenilacetamidot (1,1 mmol, 149 mg), palládium(II)-acetátot (1 mmol, 225 mg), és perfluoropentándikarbonsavat (1,1 mmol, 264 mg) majd keverőbabát dobunk bele és oldószerként 2 ml diklórmetánt fecskendezünk hozzá. A reakcióelegyet 40 °C-osra melegített alumíniumblokkban 60 percen keresztül erősen kevertetjük.

A barnás oldat alján sárga csapadék jelenik meg. A sárga anyagot üvegfrítes szűrőn szűrjük, 2 ml hexánnal és 2 ml diklórmetánnal mossuk, levegő átszívásával, és vákuumszivattyú segítségével szárítjuk. A termék sárga színű, levegőn stabil por. Termelés:.

A termék világosbarna szilárd por, mely levegőn teljes mértékben stabilis. Az anyag nehezen oldható, de dimetil-szulfoxidban feloldódik. Termelés: 354 mg (60 %). Olvadáspont: 174-179 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, d^6 -DMSO) δ 11,95 (s, 1H), 7,53 (s, 1H), 7,12 (d, 1H), 6,97 (t, 2H), 2,27 (s, 1H) ppm. IR (ATR) ν = 3327, 1765, 1661, 1608, 1570, 1539, 1461, 1406, 1326, 1157, 1049, 813, 751, 695, 447 cm^{-1} .

V.2.4 4-Izopropilbenzoldiazónium-tetrafluoroborát előállítása

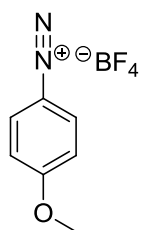


A *p*-izopropil-anilint (4,85 mmol, 656 mg, 663 μl , sötétbarna folyadék) egy 50 cm^3 -es Erlenmeyer lombikba mérjük be automata pipetta segítségével. Hozzáadjuk a tetrafluorobórsav 50 m/m %-os vizes oldatát (21,8 mmol, 2,7 ml). Barnás csapadék válik ki. Fecskendővel hozzáadunk 3 ml desztillált vizet, hogy a só feloldódjon. Az oldatot jeges vizes fürdőn 0 °C-osra hűtjük. A nátrium-nitritet (7,87 mmol, 670 mg) feloldjuk 3 ml vízben majd az így kapott vizes oldatot egy tű segítségével fecskendőbe szívjuk. Lassan, és óvatosan, hőmérséklet gondos figyelme mellett becsepegetjük az előre behűtött reakcióelegybe. A hőmérséklet nem érheti el az 5 °C-ot.

Az így kapott barnás (mályva) színű csapadékos oldatot további 20-30 percig mágneses keverővel a jégfürdőben kevertetjük. A kiváló anyagot üvegszűrőn szűrjük, 2 * 5 ml hideg desztillált vízzel és 2 * 5 ml dietil-éterrel mossuk, végül 10 perces levegő átszívással szárítjuk. Hűtőben tárolva hetekig eltartható. A terméket teljes szárítás nélkül használtuk fel.

Az anyag előállítását megismételtem kétszeres mennyiségű reaktánsok felhasználásával is. A keletkezett diazónium-só viszonylag stabil, mályvaszínű, szúrós szagú, szilárd anyag. Termelés 80-90 %.

V.2.5 4-Metoxibenzoldiazónium-tetrafluoroborát előállítása

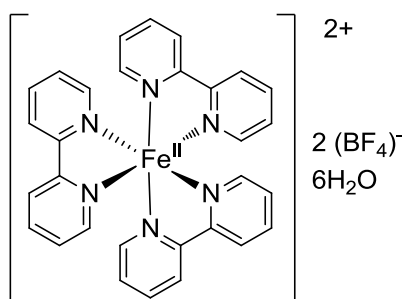


A *p*-metoxi-anilint (9,7 mmol, 1,195 g, barnás szilárd anyag) egy 50 cm³-es Erlenmeyer lombikba mérjük be automata pipetta segítségével. Hozzáadunk 10 cm³ desztillált vizet és az 50 m/m %-os vizes oldatát (43,6 mmol, 5,4 ml). A szilárd anyag feloldódik. Az oldatot jeges vizes fürdőn 0 °C-osra hűtjük. A nátrium-nitritet (15,74 mmol, 1,086 g) feloldjuk 10 ml vízben majd az így kapott vizes oldatot egy tű segítségével fecskendőbe szívjuk. Lassan, és óvatosan, hőmérséklet gondos figyelme mellett becsepegetjük az előre behűtött reakcióelegybe úgy, hogy hőmérséklet nem érje el az 5 °C-ot.

Az így kapott barnás színű csapadékos oldatot további 20-30 percig mágneses keverővel a jégfürdőn kevertetjük. A kiváló anyagot üvegszűrőn szűrjük, 2 * 5 ml hideg desztillált vízzel és 2 * 1 ml etil-acetáttal mossuk, végül 10 perces levegő átszívattal, és vákuum-ekszikkátorban foszfor-pentoxid felett 1 napig szárítjuk. Hűtőben tárolva hetekig eltartható. Az anyag előállítását megismételtem kétszeres mennyiségű reaktánsok felhasználásával is.

A keletkezett só levegőn lassan bomlik, fehér színű, szúrós szagú, szilárd anyag. Termelés 80-90%. ¹H-NMR (250 MHz, d⁶-DMSO) δ 8,6 (d, 2H), 7,5 (d, 2H), 4,02 (s, 3H) ppm. ¹³C-NMR (62,5 MHz, d⁶-DMSO) δ 169,13; 136,42; 117,59; 103,60; 57,79 ppm. IR (ATR) ν = 3741, 3731, 3105, 2250, 1582, 1567, 1290, 1020, 841, 532, 521 cm⁻¹.

V.2.6 Trisz(2,2'-bipiridil)vas(II)-bisz(tetrafluoroborát) komplex előállítása



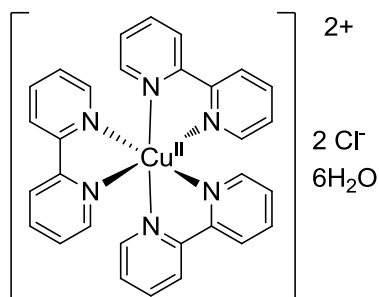
Egy 25 ml-es gömblombikba bemérünk vízmentes vas(II)-kloridot (0,64 g, 5,03 mmol, 1 ekv.) majd hozzáadunk 2,2'-bipiridint (2,4 g, 15,1 mmol, 3 ekv.) és 10 ml desztillált víz hozzáadása után fél órán át refluxáltatjuk.

A keletkező piros színű oldathoz hozzáadunk 5 ml desztillált vízben feloldott nátrium-tetrafluoroborátot (1,105 g, 10,06 mmol, 2 ekv.). Az oldatot jeges vizes fürdőn hűtjük, és kristályosodni hagyjuk. A keletkezett vörös kristályokat szűrjük, az anyalúgot pedig felére párolva, lehűtve

újabb adag kristályokat kapunk. A vörös kristályokat vízzel és kevés etanollal mossuk, levegő átszívásával szárítjuk.

Levegőn stabilis bordó kristályok. Termelés: 1,584 g (55%). IR (ATR) $\nu = 3636, 3547, 1631, 1467, 1442, 1428, 1032, 770, 732, 520 \text{ cm}^{-1}$.

V.2.7 Trisz(2,2'-bipiridil)réz(II)-diklorid komplex előállítása



A 2,2'-bipiridint (469 mg, 3 mmol, 3 ekv.) feloldjuk 50 ml etanolban, majd hozzáadjuk a réz(II)-klorid dihidrát (170,4 mg, 1 mmol, 1 ekv.) 15 ml metanolos oldatát. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 2 órán át kevertetjük.

A kezdetben zöld színű oldat türkizkék színűvé változik. Az oldatot rotációs vákuumbepárló segítségével szárazra pároljuk, a türkizkék kristályokat dietil-éterrel eldörzsöljük, szűrjük és nagyon kevés metanollal mossuk.

Türkizkék levegőn stabilis kristályos anyag. Termelés: 443 mg (63%). IR (ATR) $\nu = 3397, 3315, 3231, 3106, 1598, 1493, 1473, 1442, 1316, 1011, 764, 730 \text{ cm}^{-1}$.

V.2.8 Optimalizálási körülmények a fotokatalizált átalakítások esetén

A reakciókat itt is kis 4 ml-es üvegcsében végeztem el. Az első standard kísérlethez analitikai táramérlegen az edénybe mértem *N*-fenilacetamidot (0,1 mmol, 13,5 mg), 4-metoxibenzoldiazónium-tetrafluoroborát sót (0,4 mmol, 88 mg), palládium(II)-acetátot (10 mol %, 0,01 mmol, 2,2 mg) és etil-eozint (2,5 mol %, 0,0025 mol, 1,7 mg). Az üvegcsébe ki mágneses keverőbabát helyeztem és teflonos szeptumos kupakkal jól lezártam. Ezt követően inertizáltam: az atmoszféráját motoros, olajos vákuumszivattyú segítségével leszívattam, majd argon gázt engedtem be („vacuum-line”-on). A műveletet 3-szor ismételtam. Ezt követően egy tüvel ellátott fecskendővel 1 ml metil-alkoholt adtam hozzá oldószerként, és az üvegcsét egy 23 W-os GE 1450 Lumen-es típusú közönséges háztartási energiatakarékos izzó elé helyeztük, kb 10 cm távolságban. Az üvegcsé körül szobahőmérsékletű levegőt áramoltattunk, a hőmérséklet állandó értéken tartása érdekében. Alacsony fokozaton (~ 300 rpm) 24 órán keresztül kevertettük az oldatot. A reakcióedényből 4 óra után egy tüvel ellátott fecskendővel 0,15 ml mintát vettünk ki gázkromatográfiás analízisre. A mintákat metil-alkohollal hígítottuk, csapadékosodás esetén pipetta végére tekert puha papír segítségével megsűrtem.

Az optimalizálás során változtattam a reaktánsok, a katalizátorok és az oldószer mennyiségét. Kísérleteztünk többféle fotoérzékenyítő szerves festékkel, különböző palládium katalizátorokkal és különféle oldószerekkel. A fényforrás minőségét, a hőmérsékletet és a reakcióelegy atmoszféráját is megváltoztattuk. Vizsgáltuk egyes adalékok hatását is. A szilárd anyagokat analitikai mérlegen mértük be és az inertizálás előtt adtuk hozzá, míg a folyékony anyagokat már az inertizált oldathoz csepegtettük.

A metanol abszolútizálásánál technikai minőségű metanolt használtunk fel. Az oldószert kalcium-hidriddel kevertettük egy napon keresztül, majd inert argon atmoszféra alatt desztilláltuk le.

VI. Összefoglalás

Dolgozatomban a szerves kémia egy új és igen érdekes témakörével, a C-H aktiváláson keresztül megvalósított fotoredox palládium katalizált C-C kapcsolással foglalkozom. Munkám két fő részre osztható, melyek ugyanakkor egymással szorosan összefüggnek.

A laboratóriumi munkám első felében acetanilidből kiindulva előállítottam 3 különböző — az irodalomban még nem szereplő — kétmagú +II oxidációs állapotú palládium-organikus komplexet, melyek a keresztkapcsolási reakciókban fontos szerepet játszhatnak. A Pd-C kötés kialakítását regioszelektíven, az *orto* helyzetű ciklopalladálás útján valósítottam meg.

Majd ezt követően az etil-eozin fotoérzékenyítő festékkel fotokatalizált palládium centrumon végbemenő direkt arilezési tesztreakciók optimalizálását hajtottuk végre. Az aromás vegyületek keresztkapcsolása aromás diazónium-sók felhasználásával a kémia egy teljesen új és még javarészt ismeretlen ágát képezi. Az acetanilidet egy fotoredox katalizált direkt arilezési reakcióban különböző körülmények között reagáltattam benzoldiazónium-tetrafluoroborát sók metanolos szuszpenziójával. A folyamat során a megfelelő *orto*aril-acetanilid termékhez jutottunk.

A több száz elvégzett kísérlet rámutatott, hogy az inert körülmények biztosítása és az oldószer megfelelő megválasztása elengedhetetlenül fontos a magas konverziók eléréséhez. A fénnel való gerjesztésnek köszönhetően az átalakításokat szobahőmérsékleten valósíthattuk meg. Az eredmények igen biztatóak, és ha a katalitikus ciklusunk lehetőségeit valamint a diazónium-sók reaktivitását tekintjük egy igen hatékony és széleskörűen alkalmazható szintetikus eljáráshoz juthatunk.

További célunk a katalitikus ciklus további optimalizálása majd kiterjesztése, sémaszerű alkalmazása elektronhiányos, semleges és elektronküldő csoportokkal rendelkező aromásokon (mindkét kapcsolni kívánt reagensre nézve) és így egy vegyületkönyvtár létrehozása, valamint egy mechanizmus felállítása és bizonyítása.

VII. Köszönetnyilvánítás

Tudományos diákköri kutatómunkám során igen sok érdekes problémákkal kerültem szembe, azonban mindig számíthattam a csoport tagjainak segítségére.

Ezért szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, **Dr. Novák Zoltánnak** a folyamatos útmutatásáért, a hasznos szakmai és gyakorlati tanácsokért, és munkám türelmes irányításáért.

Továbbá köszönettel tartozom **Gonda Zsombornak** a munkájáért, laboratóriumban nyújtott pótolhatatlan segítségéért és hasznos tanácsaiért, továbbá **Kovács Szabolcsnak**, **Tischler Orsolyának**, **Szabó Fruzsínának** és a csoport minden tagjának a támogatásukért és segítségükért.

Külön köszönöm **Schelb Tamásnak** a hosszú évek alatt rám fordított figyelmet és idejét.

VIII. Függelék

VIII.1 Rövidítések jegyzéke

^{13}C -NMR	13-as tömegszámú szén izotóp NMR
^1H -NMR	Proton/hidrogén atom NMR
absz.	Abszolútizált
AcO	Acetát
AcOH	Ecetsav
ATR	Gyengített teljes reflexió (<u>A</u> ttenuated <u>t</u> otal <u>r</u> eflectance)
Bpy	2, 2'-Bipiridin
C-H	Szén-hidrogén kötés
CI	Kémiai ionizáció (<u>C</u> hemical <u>I</u> onisation)
CMD	Összehangolt metalláció-deprotonálódás (<u>C</u> oncerted <u>M</u> etallation <u>D</u> eprotonation)
DCM	Diklórmétán (Etilén-klorid)
DMF	Dimetil-formamid (<i>N,N</i> -Dimetilmetánamid)
DMSO	Dimetil-szulfoxid
ekv.	Ekvivalens mennyiségű
ESI	Elektroszpré ionizáció (<u>E</u> lectrospray <u>i</u> onisation)
Et	Etil- csoport
EtOAc	Etil-acetát
FT	Fourier-transzformációs
GC	Gázkromatográfia
HPLC	Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (<u>H</u> igh <u>P</u> erformance <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography)
HRMS	Nagyfelbontású MS (<u>H</u> igh <u>R</u> esolution)
HOMO	Legmagasabb betöltött MO (<u>H</u> ighest <u>O</u> ccupied MO)
IC	Belső konverzió (<u>I</u> nternal <u>C</u> onversion)
iPr	Izopropil- csoport
IR	Infravörös spektroszkópia
ISC	<u>I</u> ntersystem <u>C</u> rossing (szinglet-triplet, triplet-szinglet átmenet, sugárzás és energiavesztés nélkül)
LED	Világító dióda (<u>L</u> ight <u>E</u> mitting <u>D</u> iode)
LMCT	Ligandum-Fém töltésátmenet (Ligandum to metal charge transfer)
LUMO	Legalacsonyabb betöltetlen MO (<u>L</u> owest <u>U</u> noccupied MO)
Me	Metil- csoport
MeCN	Acetonitril
MeO	Metoxi csoport
MLCT	Fém-ligandum töltésáttiteli transzfer (<u>M</u> etal to <u>l</u> igand <u>c</u> harge <u>t</u> ransfer)

MO	Molekula orbitál
MS	Tömegspektroszkópia (<u>M</u> ass <u>S</u> pectroscopy)
NaDS	Nátrium-dodecilszulfát
NMR	Mágneses magrezonancia spektroszkópia (<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance)
OTfa	Trifluoracetát
Pd-C	Palládium-szén kötés
PET	Fényindukált elektron transzfer (<u>P</u> hotoinducated <u>E</u> lectron <u>T</u> ransfer)
Phen	1, 10-fenantrolin
r. t.	Szobahőmérséklet (<u>r</u> oom <u>t</u> emperature)
S _E Ar	Elektrofil aromás szubsztitúció
SET	Egy elektron transzfer (<u>S</u> ingle <u>E</u> lectron <u>T</u> ransfer)
TBHP	Tercbutil-hidroperoxid
TEMPO	(2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-il)oxil
TFA	Trifluorecetsav
TFE	2,2,2-trifluoretanol
THF	Tetrahidrofurán
UV	Ultraibolya (<u>U</u> ltraviolet)
VRK	Vékonyréteg kromatográfia

IX. Irodalomjegyzék

- 1 J. K. Stille, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508.
- 2 N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- 3 V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Organic Reactions*, **1997**, 50.
- 4 A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147.
- 5 I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009.
- 6 S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron* **2002**, 58, 9633.
- 7 S. E. Denmark, R. F. Sweis, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 835.
- 8 A. R. Muci, S. L. Buchwald, *Top. Curr. Chem.* **2002**, 219, 131.
- 9 E. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1979.
- 10 K. I. Goldberg, A. S. Goldman, *Activation and functionalization of C-H bonds*, American Chemical Society, **2004**. Chap. 9.
- 11 J.-Q. Yu, Z. Shi, *C-H Activation*, Springer, **2010**.
- 12 A. K. Yudin, J. F. Hartwig, *Catalyzed Carbon-Heteroatom Bond Formation*, Wiley-VCH, **2010**.
- 13 C.-L. Sun, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1293.
- 14 S. H. Cho, J. Y. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5068.
- 15 W. Shi, C. Liu, A. Lei, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2761.
- 16 Z. Li, L. Cao, C.-J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6505.
- 17 L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1315.
- 18 J. L. Bras, J. Muzart, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1170.
- 19 C. S. Yeung, V. M. Dong, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1215.
- 20 F. Meyer, C. Limberg, *Organometallic oxidation catalysis Vol. 22/Topics in organometallic chemistry*, Springer, **2007**.
- 21 K. Hirai, T. Fujishita, T. Ishiba, H. Sugimoto, S. Matsutani, Y. Tsukinoki, K. Hirose, *J. Med. Chem.* **1982**, 25, 1466.
- 22 K. Hirai, T. Ishiba, H. Sugimoto, K. Sasakura, T. Fujishita, T. Toyoda, Y. Tsukinoki, H. Joyama, H. Hatakeyama, K. Hirose, *J. Med. Chem.* **1980**, 23, 764.
- 23 G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 977.
- 24 J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2651.
- 25 X. He, A. Alian, R. Stroud, P. R. Ortiz de Montellano, *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 6308.
- 26 J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359.
- 27 D. R. Stuart, K. Fagnou, *Science*, **2007**, 316, 1172.
- 28 D. Shabashov, O. Daugulis, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7720.
- 29 O. Daugulis, V. G. Zaitsev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4046.
- 30 H.-Y. Sun, S. I. Gorelsky, D. R. Stuart, L.-C. Campeau, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8180.
- 31 B. S. Lane, M. A. Brown, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8050.
- 32 M. Lafrance, C. N. Rowley, T. K. Woo, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8754.

- 33 S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11748.
- 34 D. -Cuadrado, P. de Mendoza, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6880.
- 35 B. Glover, K. A. Harvey, B. Liu, M. J. Sharp, M. F. Tymoschenko, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 301.
- 36 W. Li, D. P. Nelson, M. S. Jensen, R. S. Hoerrner, G. J. Javadi, D. Cai, R. D. Larsen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4835.
- 37 S. Chuprakov, N. Chernyak,; A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2333.
- 38 J.-X. Wang, J. A. McCubbin, M. Jin, R. S. Laufer, Y. Mao, A. P. Crew, M. J. Mulvihill, V. Snieckus, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2923.
- 39 S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848.
- 40 D. L. Davies, S. M. A. Donald, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13754.
- 41 D. G. Pintori, M. F. Greaney, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1209.
- 42 L. Ackermann, R. Jeyachandran, H. K. Potukuchi, P. Novák, L. Büttner, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 2056.
- 43 V. P. Ananikov, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics*, **2005**, *24*, 715.
- 44 E. Negishi, *Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis*. Wiley, **2002**.
- 45 T. Murahashi, H. Kurosawa, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 207.
- 46 T. Hama, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1545.
- 47 K. Muñiz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9412.
- 48 D. C. Powers, T. Ritter, *Topics in Organometallic Chemistry*, Springer, **2011**, *503*, 129.
- 49 T. A. Albright, *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 1339.
- 50 D. C. Powers, T. Ritter, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 302.
- 51 D. C. Powers, D. Benitez, E. Tkatchouk, W. A. Goddard III, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14092.
- 52 D. C. Powers, M. A. L. Geibel, J. E. M. N. Klein, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17050.
- 53 D. C. Powers, D. Y. Xiao, M. A. L. Geibel, T. Ritter. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14530.
- 54 D. C. Powers, T. Ritter, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 840.
- 55 H. Horino, N. Inoue, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4416.
- 56 S. J. Tremont, H. Ur Rahman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5759.
- 57 D. Yuan, H. V. Hiyh, *Organomet.* **2012**, *29*, 6020.
- 58 D. Penno, F. Estevan, E. Fernández, P. Hirva, P. Lahuerta, M. Sanaú, M. A. Úbeda, *Organomet.* **2011**, *30*, 2083.
- 59 M. Yu, Y. Xie, C. Xie, Yuhong Zhang, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2164.
- 60 G. Brasche, J. G.-Fontanet, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2207.
- 61 D.-D. Li, T.-T. Yuan, G.-W. Wang, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3341.
- 62 T. Nishikata, A. R. Abela, S. Huang, B. H. Lipshutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4978.
- 63 D. Shabashov, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4947.
- 64 D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174.

- 65 A. Roglans, A. Pla-Quintana, M. M.-Mañas, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4622.
- 66 S. Sengupta, S. Bhattacharyya, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3405.
- 67 M. B. Andrus, C. Song, J. Zhang, *Org. Lett.* **2002**, Vol. 4, 2079.
- 68 F. Le Callonnec, E. Fouquet, F.-X. Felpin, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2646.
- 69 S. Cacchi, G. Fabrizi, A. Goggiamani, A. Perboni, A. Sferrazza, P. Stabile, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3279.
- 70 S. Cacchi, G. Fabrizi, A. Goggiamani, D. Persiani, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1597.
- 71 M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, Wiley, **2007**. Chap. 7.
- 72 K. Burger, *Az analitikai kémia alapjai: Kémiai és műszeres elemzés*, Alliter, **2002**.
- 73 B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley, **2002**.
- 74 D. O. Cowan, R. L. Drisko, *Elements of Organic Photochemistry*, Plenum Press, **1978**.
- 75 S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, No. 3, 293.
- 76 M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233-234, 351.
- 77 W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1993**, *22*, 113.
- 78 R. Gerdes, O. Bartels, G. Schneider, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Int. J. of Photoenergy*, **1999**, *1*, 41.
- 79 G. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401.
- 80 S. Wei, J. Zhou, D. Haiung, X. Wang, B. Zhang, J. Shen, *Dye and Pigments*, **2006**, *71*, 61.
- 81 D. Wöhrle, J. Gitzel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1985**, *8*, 1171.
- 82 T. Shimidzu, H. Segawa, T. Iyoda, K. Honda, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1987**, *83*, 2191.
- 83 B. Jing, M. Zhang, T. Shen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3709.
- 84 J. J. M. Laberts, D. R. Schumacher, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5879.
- 85 E. D. Sternberg, D. Dolphin, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 4151.
- 86 J. Pérez-Prieto, L. P. Pérez, M. Gonzalez-Béjar, M. A. Miranda, S.-E. Stiriba, *Chem. Commun.* **2005**, 5569.
- 87 D. Huang, J. Zhao, W. Wu, X. Yi, P. Yang, J. Ma, *Asian J. Org. Chem.*, **2012**, ASAP.
- 88 P. Yang, J. Zhao, W. Wu, X. Yu, Y. Liu, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6166.
- 89 A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- 90 V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 97.
- 91 V. Balzani, F. Bolletta, *J. of Photochem.* **1981**, *17*, 479.
- 92 D. G. Whitten, *Acc. of Chem. Res.* **1980**, *13*, 83.
- 93 G. Tóth, B. Barbara, *Szerves vegyületek szerkezetfelfedezése*, Műegyetemi Kiadó, **2007**.
- 94 M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albini, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2725.
- 95 K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2.
- 96 T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 527.
- 97 G. J. Rowlands, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2012**, *108*, 15.
- 98 J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617.
- 99 L. Shi, W. Xia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, ASAP.
- 100 J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102.

-
- 101 J. Xuan, W.-J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828.
- 102 P. Renaud, P. Leong, *Science*, **2008**, *322*, 55.
- 103 J. R. Premkumar, R. Ramaraj, *Chem. Commun.* **1998**, 1195.
- 104 J. W. Tucker, J. D. Nguyen, J. M. R. Naraynam, S. W. Krabbe C. R. J. Stephenson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4985.
- 105 J. W. Tucker, J. M. R. Narayanam, P. S. Shah, C. R. J. Stephenson, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5040.
- 106 A. G. Condie, J. C. Gonzalez-Gómez, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1464.
- 107 J. D. Nguyen, J. W. Tucker, M. D. Konieczynska, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4160.
- 108 M. Rueping, C. Vila, R. M. Koenigs, K. Poscharny, D. C. Fabry, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2360.
- 109 M. Rueping, S. Zhu, R. M. Koenigs, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8679.
- 110 M. Rueping, D. Leonori, T. Poisson, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9615.
- 111 M. Rueping, S. Zhu, R. M. Koenigs, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12709.
- 112 R. Ananthakrishnan, S. Gazi, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1463.
- 113 K. Maruoka, H. Yamamoto, L.-Z. Gong, B. List, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4509.
- 114 M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12886.
- 115 D. A. DiRocco, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8094.
- 116 Y. Cheng, J. Yang, Y. Qu, P. Li, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 98.
- 117 D. Kalyani, K. B. McMurtrey, S. R. Neufeldt M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18566.
- 118 Y. Hou, L. A. Huck, P. Wan, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 1408.
- 119 S. Ishihara, J. P. Hill, A. Shundo, G. J. Richards, J. Labuta, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, A. Sato, M. R. J. Elsegood, S. J. Teat, K. Ariga, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16119.
- 120 K. Krumova, G. Cosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17560.
- 121 J. Polak, A. Jarosz-Wilkolazka, *Biotechnol. Prog.* **2012**, *28*, 93.
- 122 K. Fidaly, C. Ceballos, A. Falguières, M. S.-I. Veitia, A. Guy, C. Ferroud, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1293.
- 123 D. Ravelli, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, ASAP.
- 124 J. H. Park, K. C. Ko, E. Kim, N. Park, J. H. Ko, D. H. Ryu, T. K. Ahn, J. Y. Lee, S. U. Son, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5502.
- 125 S. Guo, W. Wu, H. Guo, J. Zhao, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3933.
- 126 M. Neumann, K. Zeitler, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2658.
- 127 D. P. Hari, T. Hering, B. König, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5334.
- 128 D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2958.
- 129 X. Zhao, C. S. Yeung, V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5837.
- 130 C. S. Yeung, X. Zhao, N. Boruas, V. M. Dong, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 331.
- 131 J. A. Broomhead, C. G. Young, *Inorg. Synth.*, **1990**, *28*, 338.
- 132 F. P. Canhota, G. C. Salomao, N. M. F. Carvalho, O. A. C. Antunes. *Catal. Comm.* **2008**, *9*, 182.
-

X. Megjegyzés