

Monobenzo-pentalén kromofórok szerkezeti hangolása fotovoltaikus alkalmazásokhoz

Tudományos Diákköri Konferencia Dolgozat

JAKAB MÁTÉ

Témavezetők: Dr. London Gábor, Meiszter Enikő

Belső konzulens: Dr. habil. Hegedűs László

HUN-REN TTK SZKI Funkcionális Szerves Anyagok Kutatócsoport



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar

Kémiai Intézet

Szerves Kémiai és Technológia Tanszék

2024

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	4
Rövidítésjegyzék	5
1. Bevezetés.....	6
2. Irodalmi összefoglaló	7
3. Célkitűzés	12
4. Eredmények és kiértékelésük	13
4.1 Szintézisek.....	13
4.1.1 Az 1,2,3-trifenil-monobenzo-pentalén (A) előállítása	13
4.1.2 A 3-(naft-1-il)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén (B) előállítása.....	14
4.1.3 A 3-(naft-2-il)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén (C) előállítása.....	16
4.1.4 A 3-(9-antraceni)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén (D) előállítása	17
4.1.5 A 3-(2-tienil)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén (E) előállítása	18
4.1.6 A 3-(2-benzotienil)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén (F) előállítása	19
4.1.7 A 3-(4-bridil)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén (G) előállítása	20
4.1.8 Az 1,2,3,8-tetrafenil-monobenzo-pentalén (H) előállítása.....	21
4.1.9 A 8-metil-1,2,3-trifenil-monobenzo-pentalén (I) előállítása	22
4.2 Az előállított monobenzo-pentalének vizsgálata NMR spektroszkópiával.....	23
4.3 Az előállított monobenzo-pentalének vizsgálata UV-Vis spektroszkópiával.....	24
4.4 Stabilitás vizsgálatok.....	26
5. Eredmények összefoglalása.....	30
6. Általános információk	31
7. Receptek	32
7.1 1,2,3-Trifenilciklopenta[<i>a</i>]indén (A) szintézise	33
7.2 3-(1-Naftil)-1,2-difenilciklopenta[<i>a</i>]indén (B) szintézise	34
7.3 3-(2-Naftil)-1,2-difenilciklopenta[<i>a</i>]indén (C) szintézise	36

7.4	2-(Antracén-9-iletinil)benzaldehyd (15) szintézise.....	37
7.5	3-(1,2-Difenilciklopenta[<i>a</i>]inden-3-il)tiofén (E) szintézise	38
7.6	3-(1,2-Difenilciklopenta[<i>a</i>]inden-3-il)benz[<i>b</i>]tiofén (F) szintézise	40
7.7	4-(1,2-Difenilciklopenta[<i>a</i>]inden-3-il)piridin (G) szintézise	42
7.8	1,2,3,8-Tetrafenilciklopenta[<i>a</i>]indén (H) szintézise.....	43
7.9	8-Metil-1,2,3-trifenilciklopenta[<i>a</i>]indén (I) szintézise.....	44
8.	Felhasznált irodalom	46

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. London Gábornak, a Természet Tudományi Kutatóközpont, Szerves Kémiai Intézet, Funkcionális Szerves Anyagok Kutatócsoport vezetőjének, hogy lehetővé tette számomra a kutatómunkát, valamint, hogy odafigyeléssel, hasznos tanácsokkal és gondolatokkal segítette a kutatás előrehaladását.

Legfőképp pedig köszönöm Meiszter Enikő Ph.D. hallgatónak, témavezetőmnek, a rengeteg hasznos tanácsot és türelmet, amivel nap mint nap segítette munkámat.

Köszönöm a Kutatócsoportban és az Intézetben dolgozó összes munkatársamnak a támogatást, amit tőlük kaptam.

Köszönöm Dr. habil. Hegedűs Lászlónak, a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Szerves Kémia és Technológiai Tanszék vezetőjének, hogy vállalta a belső témavezetésemet.

Végül, de nem utolsósorban köszönöm a barátaimnak és a családomnak a támogatásukat, amivel segítették céljaim elérését.

Rövidítésjegyzék

DKM	Diklórmétán
DKE	1,2-Diklóretán
DMF	Dimetilformamid
DIPA	Diizopropilamin
EtOAc	Etil-acetát
GC-MS	Gázkromatográfia-tömegspektroszkópia (<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>)
HOMO	Legnagyobb energiájú betöltött molekulapálya (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HRMS	Nagyfelbontású tömegspektroszkópia (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LED	Light Emitting Diode (fényt kibocsájtó dióda)
LUMO	Legkisebb energiájú betöltetlen molekulapálya (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
NMR	Mágneses magrezonancia spektroszkópia (<i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i>)
NICS	Magfüggetlen kémiai eltolódás (<i>Nucleus Independent Chemical Shift</i>)
ppm	Parts per million
TEA	Trietilamin
THF	Tetrahidrofurán
TMS	Trimetilszilán
UV-Vis	Ultraibolya - látható (<i>Ultraviolet-Visible</i>)
VRK	Vékonyréteg kromatográfia

1. Bevezetés

Az energiagazdaság napjaink egyik legfontosabb kérdése, mind környezetszennyezés, mind globális felmelegedés szempontjából. A megújuló energiaforrások használata elengedhetetlen feltétele ezek csökkentésének. Egyre több szabályozás biztosítja, hogy kihasználjuk ezen energiaforrásokat, illetve sok támogatás érkezik ezek fejlesztésére és használatára. A legnagyobb körben alkalmazott megújuló energiaforrás a napenergia, ami ma már a háztartásokban is jelen van. Egy egyszerű („single junction”) napelem, amelyet leggyakrabban használunk, csak bizonyos hullámhosszú fotonokat nyel el és alakítja őket elektronos árammá. Az eddigi legnagyobb hatékonyságú, szilícium félvezetőt tartalmazó napelemek számítások szerint maximálisan 30-33%-ban alakítják át a nap energiáját árammá, melyet Shockley-Queisser határként ismerünk. Több különböző félvezetőt összekapcsolva („multi junction”) ez a hatékonyság megnövelhető, ugyanis a különböző félvezetők más-más hullámhosszú fotonokat képesek elnyelni és hasznosítani. Egy másik megközelítés szerint szerves molekulák napelembe építésével is növelhető ezek hatékonysága. A jelenség, amelyen ezen megközelítés alapszik a szinglet exciton bomlás. Ennek során egy szinglet gerjesztett elektronból (S_1), két kisebb energiájú triplet gerjesztett elektron (T_1) keletkezik, intermolekuláris energiaátadást követően. A szinglet bomlásra alkalmas molekulák esetén, azok gerjesztett állapotbeli energiaszintjei [$E(S_1)$, $E(T_1)$] között, fenn kell állnia az $E(S_1) \geq 2E(T_1)$ relációnak. Az egy foton hatására keletkező két triplet gerjesztett elektron egy „töltéssokszorozó” folyamatnak tekinthető. Amennyiben a napelem felületén történik ez a folyamat, az könnyen elvezetheti a keletkező elektronokat, így több különböző hullámhossztartományban lévő fotont is elektromos árammá képes átalakítani. Az erre alkalmas szerves molekulák lehetnek például policiklusos aromás rendszerek (tetracén, pentacén), ugyanakkor más antiaromás szerkezetek is eleget tehetnek a szinglet exciton bomlás energetikai követelményeinek. Elméleti számítások alapján a pentalén egységet tartalmazó molekulák beletartoznak ezen antiaromás szerkezetek körébe, bár kevésbé vizsgáltak. Kutatócsoportunk a pentalén származékok vizsgálatával kezdett el foglalkozni, melyek a jelenség produkálására feltehetően képesek. A kutatás során specifikusan monobenzo-pentalén származékok előállításával és vizsgálatával bővítjük az ezen molekulákról ismert szerkezet-tulajdonság összefüggéseket, amely megalapozhatja későbbi gyakorlati alkalmazásaikat.

2. Irodalmi összefoglaló

Az aromaticitás és az antiaromaticitás (1. táblázat) régóta ismert és használt szerves kémiai koncepciók, melyeket ma is széleskörűen vizsgálnak és használnak különböző gyűrűs π -elektron rendszerek leírására. Az aromasságot először Hückel definiálta ^[1], mi szerint azt a rendszert nevezzük aromásnak, melyben teljesülnek az alábbi feltételek: sík térállás; gyűrűs, konjugált π -elektronrendszer, melyben $[4n + 2]$ számú π -elektron alakítja ki a delokalizált rendszert. A delokalizációnak köszönhetően az aromás molekulák termodinamikai stabilitása megnő. A megnövelt stabilitásuk csökkent reaktivitást eredményez például a megfelelő nyílt láncú olefinekhez képest. A legegyszerűbb és egyben legjobb példa egy aromás rendszerre, a 6 ($n = 1$) delokalizált π -elektronnal rendelkező benzol.

Később, 1965-ben, Breslow definiálta az antiaromasságot ^{[2],[3]} kiegészítve Hückel szabályait. A két koncepció között felfedezhetők jelentős hasonlóságok, mint a gyűrűs, planáris szerkezet és a konjugált kettős kötések jelenléte. Az antiaromás vegyületek azonban $[4n]$ π -elektront tartalmaznak és általánosságban instabilabbak az aromás vegyületeknél. Ebből fakadóan a reakciókészségük is nagyobb, ezzel magyarázható az is, hogy gyakran az antiaromás molekulák dimerizációval megszüntetik az antiaromasságukat. Az aromás molekuláknál fellépő delokalizáció helyett, az antiaromás molekulákra a lokalizált jellegű kettőskötések és a váltakozó kötéshossz értékek jellemzőek. Egy tipikus antiaromás vegyület például a ciklobutadién, melynek instabilitását jellemzi a 2 ms élettartam 0,1 Torr nyomáson, mely dimer szerkezetet alkot 35 K feletti hőmérsékleten.

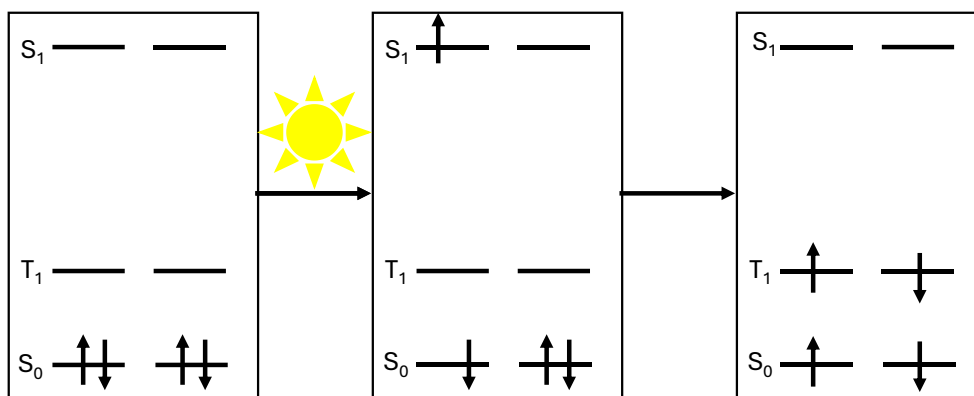
1. Táblázat: Az aromás és antiaromás rendszerek tulajdonságai.

Aromás	Antiaromás
Gyűrűs, planáris Konjugált $[4n + 2]$ π -elektron ¹ H-NMR: Magasabb kémiai eltolódási értékek  Benzol	Gyűrűs, planáris Konjugált $[4n]$ π -elektron ¹ H-NMR: Alacsonyabb kémiai eltolódási értékek  Ciklobutadién

Hückel és Breslow aromassági, illetve antiaromassági szabályai az egyes molekulák alapállapotára (S_0) lettek definiálva. Eltérő képet kapunk, ha az egyes aromás és antiaromás karakterű molekulákat gerjesztett állapotaikban (S_1 , T_1) vizsgáljuk. A gerjesztett állapotbeli aromassági viszonyok leírását Baird elméleti számításokkal közelítette meg.^[4] Számításai szerint az alapállapotban aromás jellegű molekulák a legalacsonyabb energiájú gerjesztett állapotaikban antiaromás karakterűvé válnak, míg az alapállapotban antiaromás karakterű molekulák aromássá. Ez az összefüggés Baird szabályként ismert az irodalomban.

Az antiaromás molekulák felhasználása elektronszerkezeti sajátásaikon alapul. Egyrészt alacsony HOMO-LUMO távolságok, illetve alacsony LUMO energiák jellemzők ezekre a molekulákra, másrészt fényelnyelési sajátásaikat tekintve alacsony energiáknál (magas hullámhossz értékeknél) mutatnak elnyelést. Mindezek elvileg alkalmassá tehetik őket egyrészt szerves félvezetőként való alkalmazásokban, másrészt fotovoltaiikus technológiákban. Míg az antiaromás molekulákat egyre gyakrabban vizsgálják vékonyfilm-alapú szerves elektronikai eszközökben félvezetőként, fotovoltaiikus alkalmazásuk egy új, kevés irodalmi háttérrel rendelkező terület.

A napelemek alkalmasak a fény energiájának elektromos energiává való alakítására. Ugyanakkor az egyetlen típusú félvezetőből álló, egyszerű („single-junction”) napelemek hatékonyságát korlátozza a félvezetőre jellemző tiltott sáv szélessége („band gap”). A vegyértéksávban lévő elektronok a vezetési sávba kerülhetnek a megfelelő energiájú foton elnyelését követően, amely energia a tiltott sáv szélességének megfelelő energia kell legyen. Az ennél alacsonyabb energiájú fotonok nem vezetnek gerjesztéshez, azaz mobilis elektronok létrejöttéhez, a többlet fotonenergia pedig hőveszteségként távozik a rendszerből. Mindezeket számításba véve az egyszerű napelemek hatékonysága maximálisan 30-33% lehet 1,1-1,4 eV szélességű tiltott sávval rendelkező félvezetők esetén. Ez az egyszerű napelemekre jellemző maximális hatékonyság Shockley-Queisser határként ismert az irodalomban^[5]. A napelemek hatékonyságának növelésére összetett („multi-junction”) napelemeket vizsgálnak, amelyekben több, különböző energetikai tulajdonságú félvezetőt kombinálnak a különböző energiájú fotonok hasznosításához. Egy másik lehetőség a hatékonyság növelésére a bizonyos molekulák által mutatott szinglet exciton bomlás^[6] (singlet excitation fission vagy singlet fission) jelensége, ami lényegében egy „töltéssokszorozó” folyamat.

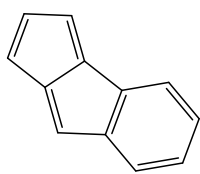


1. ábra: Szinglet exciton bomlás szemléltetése.

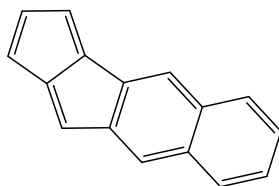
A szinglet bomlásra (1. ábra) képes molekulák esetén, azok gerjesztett állapotbeli energiaszintjei $[E(S_1), E(T_1)]$ között, fenn kell állnia az $E(S_1) \geq 2E(T_1)$ relációnak. Ez elvileg lehetővé teszi, hogy egy S_1 állapotba gerjesztett elektronnak az alacsonyabb energiájú T_1 állapotba kerülése közben felszabaduló energia egy szomszédos kromofór alapállapotú elektronjának gerjesztésére (T_1) fordítódjon. Ebben a folyamatban egyetlen foton elnyelése két gerjesztett állapotú (T_1) elektron létrehozását eredményezi. Ezeket az elektronokat azután egy megfelelő (praktikusan szilícium alapú) félvezető segítségével el lehet vezetni, elektromos árammá lehet alakítani. A szinglet bomlás pontos mechanizmusa nem ismert, jelenleg is széleskörű elméleti és kísérleti kémiai vizsgálatok tárgya.

Az egy foton hatására két gerjesztett elektront létrehozó szinglet bomlás tehát a folyamatból származó árammal növelné a meglévő szilícium alapú napelemek hatékonyságát. Bár egyre többen foglalkoznak a jelenséggel, egyelőre nem készült olyan napelem, amely hatékonyan ki tudná használni ezt a folyamatot. A jelenleg legtöbbet vizsgált kromofórok, aromás rendszerek, főként acének (pentacén, tetracén)^[7]. Az aromásoktól eltérő elektronrendszerrel rendelkező antiaromás karakterű kromofórok vizsgálata a szinglet exciton bomlás területén egy egészen új megközelítés. Ennek egyik alapja, hogy az alapállapotban antiaromás molekulák gerjesztett állapotukban aromás jellegűvé válnak, így fotokémiai stabilitásuk valamelyest megnő, ami a napelemekben való hosszabb távú stabilitásukhoz járulhat hozzá. Továbbá, az alapállapotú antiaromásságuk hangolásával gerjesztett állapotbeli energiaszintjeik hangolhatók, ami kulcsfontosságú a szinglet bomlás energetikai kritériumainak teljesüléséhez.

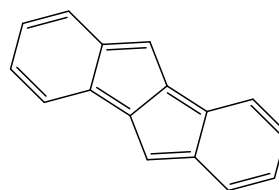
Az eddigi eredmények, amelyek az előbbi szempontok szerint vizsgálják antiaromás rendszerek alkalmazhatóságát fotovoltikus rendszerekben főként számításos jellegűek. Ezek közül kiemelendő, hogy bizonyos pentalén származékok elméleti kémiai számítások szerint (2. ábra)^[8] alkalmasak lennének a szinglet bomlás jelenségének produkálására azonban a számításokat kísérletileg nem vizsgálható, stabilizáló szubsztituensek nélküli alapvázakon végezték el.



$$\begin{aligned} E(T_1) &= 1,04 \\ E(S_1) &= 2,30 \\ E(S_1)/E(T_1) &= 2,21 \end{aligned}$$



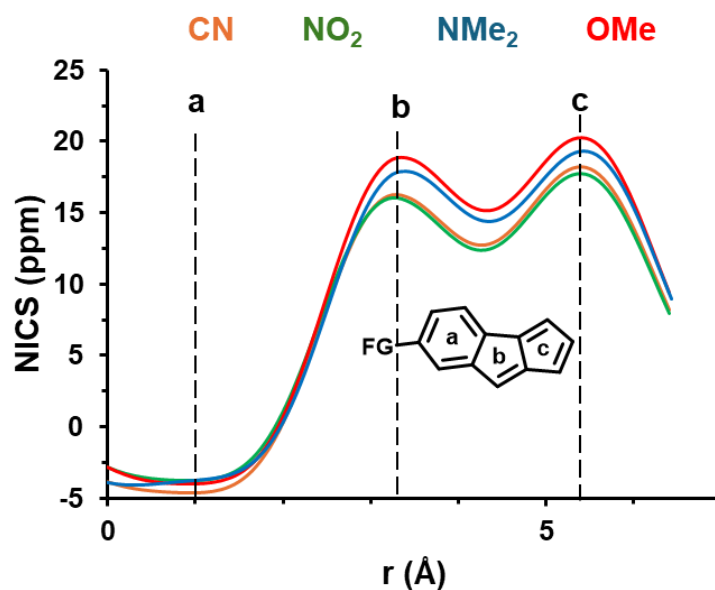
$$\begin{aligned} E(T_1) &= 1,15 \\ E(S_1) &= 2,49 \\ E(S_1)/E(T_1) &= 2,16 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E(T_1) &= 1,70 \\ E(S_1) &= 2,69 \\ E(S_1)/E(T_1) &= 1,58 \end{aligned}$$

2. ábra: Különbözően benzanullált pentalén származékok, alattuk a számított szinglet és triplet energiaszintek eV-ban, illetve az arányuk.

Kutatócsoportunk a korábbi számításokat végző csoporttal és egy spektroszkópusokból álló csoporttal együttműködve kezdte vizsgálni stabil pentalén származékok fotofizikai tulajdonságait, különös tekintettel a szinglet bomlás jelenségére^[9]. A vizsgálatok során, elektron küldő és elektron szívó csoportokkal szubsztituált 1,2,3-trifenilmonobenzo-pentalénekkal végeztek méréseket. Az elektron donor csoporttal szubsztituált szerkezetekben azt figyelték meg, hogy az antiaromás elektronrendszerhez kapcsolódó protonok kisebb kémiai eltolódásnál jelennek meg az ¹H-NMR spektrumban, mint az elektron akceptor szubsztituensek esetén. Ez a konjugált rendszerben lévő kötések valamelyest erősebb kettős kötés jellegére utal, továbbá a molekula antiaromás jellegének erősödését is jelzi donor szubsztituensek esetén. Ezeket a konklúziókat elméleti számítások is megerősítették. A különbözőképpen szubsztituált alapállapotú monobenzo-pentalén vázakon végzett NICS-szken típusú számítások a donor csoportok esetén valamelyest erősebb antiaromás jelleget jósoltak, amely a magasabb NICS értékekből látszik ezekben az esetekben (3. ábra). Az megnövekedett alapállapotú antiaromás jelleg várhatóan megnövekedett gerjesztett állapotbeli aromassághoz vezet. Ezt a várakozást spektroszkópiai mérések annyiban meg is erősítették, hogy a donor csoportot tartalmazó molekulák esetén a gerjesztett állapot élettartama hosszabbnak adódott. Ugyanakkor az élettartam a molekula koncentrációjától való függést is mutatott, mely szerint töményebb oldatok esetén az élettartam csökkent. Ez azzal magyarázható, hogy ezekben a rendszerekben a gerjesztett állapotú molekula intermolekuláris kölcsönhatások folyamán egy szomszédos molekulának adja át a többlet energiáját. Nagyobb koncentrációban pedig több molekula található, így nagyobb valószínűséggel mehet végbe az intermolekuláris energiaátadás és a relaxáció.



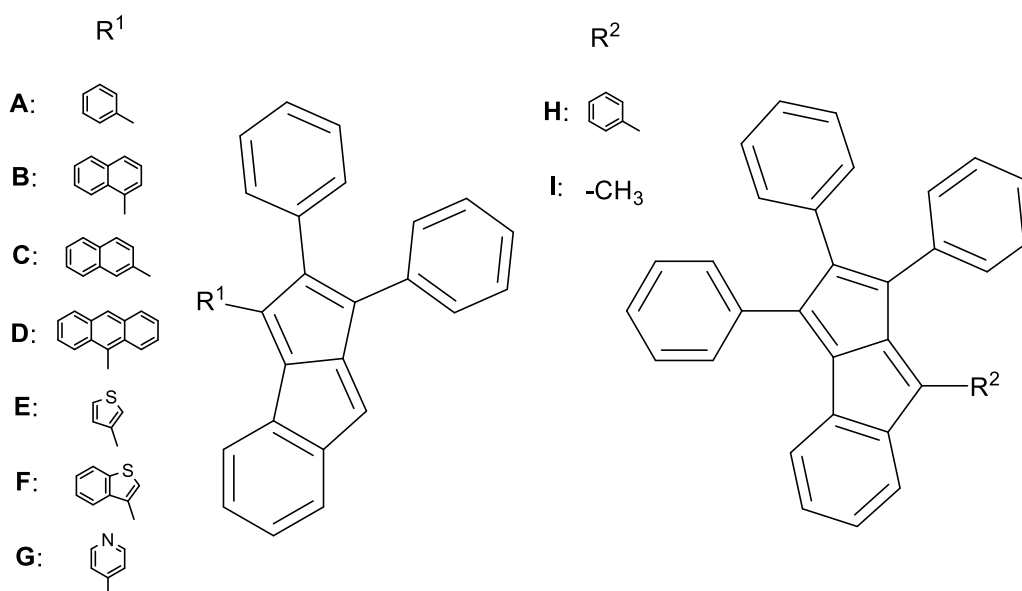
3. ábra: A donor és akceptor csoportokkal szubsztituált monobenzo-pentalének számított NICS értékei. A magasabb NICS érték, erősebb antiaromás jellegre utal.

A gerjesztett állapotú molekulákon végzett fotofizikai mérésekből az is kiderült, hogy a molekulák nem-radiatív folyamat során veszítik el a gerjesztett állapotunkat. Ezek az mérési eredmények gerjesztett állapotbeli reaktivitást mutatnak, amely nem kémiai jellegű, ugyanis a mérés ideje alatt és körülményei között az anyag nem alakult át. Ezek a mérési eredmények összeegyeztethetők a szinglet bomlásról ismert tulajdonságokkal, azonban ennek pontos tisztázásához további molekulákra, illetve további mérésekre van szükség.

A korábbi kezdeti eredmények alapján a munkám során új, szubsztituált monobenzo-pentalén származékokat terveztem vizsgálni, különös tekintettel a lehetséges intermolekuláris interakciók előmozdítására, illetve a molekulák fotostabilitására.

3. Célkitűzés

Munkám céljából olyan új monobenzo-pentalén származékok előállítását tűztem ki, amelyek várhatóan új fotofizikai jelenségek alapjai lehetnek, ezen belül hozzájárulhatnak a szinglet bomlást mutató antiaromás kromofórok körének bővítéséhez. Ehhez egyrészt olyan molekulákat terveztem, melyeken R^1 -es pozícióba különböző aromás és heteroaromás csoportok helyezkednek el (4.ábra). A többgyűrűs aromás és heteroaromás szubsztituensek hatással lehetnek a gerjesztett állapotbeli intermolekuláris interakciókra, ezáltal a molekulák közti energiaátadásra. Másrészt az R^2 -es pozícióban lévő H atom lecserélését is terveztem, ugyanis a pentalén szubsztituáltsági foka hatással lehet a molekula alap és gerjesztett állapotbeli stabilitására. Elsődleges célom volt a monobenzo-pentalén vázhoz közvetlenül kapcsolódó szubsztituensek változtatása, az R^1 pozícióban az 1-naftil- (B), a 2-naftil- (C), a 9-antracenil- (D), a 2-tienil- (E), a 2-benzotienil- (F), valamint a 4-piridilcsoportokkal (G), illetve 1,2,3-trifenil (A), 1,2,3,8-tetrafenil (H) és 8-metil-1,2,3-trifenil (I) származékok előállítása stabilitási vizsgálatok elvégzése érdekében. Az új monobenzo-pentalének szintézisén túl, célom a különböző szubsztituensek által kiváltott elektronikai változások UV-Vis és ^1H -NMR spektroszkópiás vizsgálata. Továbbá célom volt vizsgálni UV-Vis spektrofotométer segítségével, hőmérséklet és különböző hullámhosszúságú fénnel való besugárzás mellett a különbözőképpen szubsztituált (A), (H) és (I) származékok stabilitását, ezzel következtetve az R^2 -es pozícióban lévő szubsztituens befolyásoló hatására.

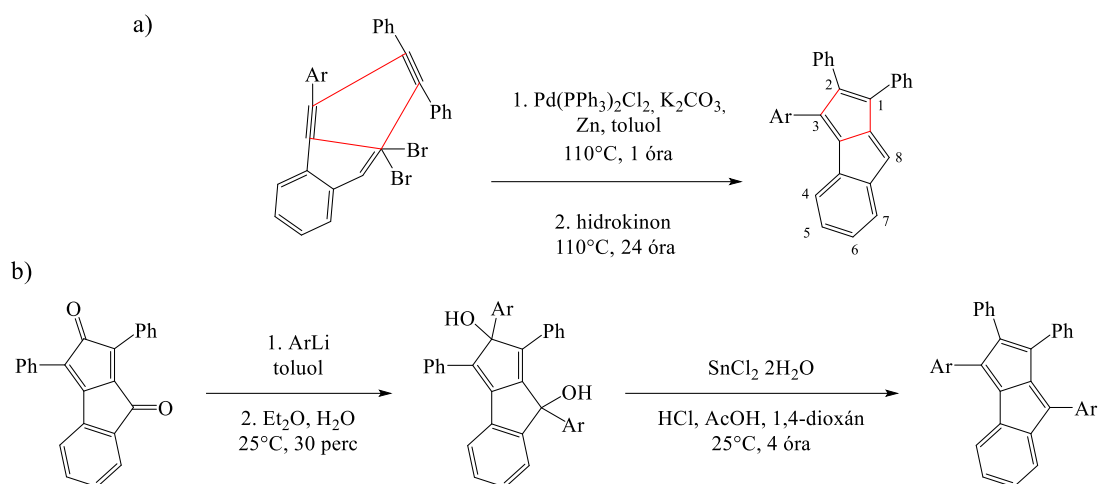


4. ábra Célul kitűzött, előállítani kívánt származékok szerkezete.

4. Eredmények és kiértékelésük

4.1 Szintézisek

A tervezett monobenzo-pentalén előállítására egy palládium-katalizált kaszkád reakciót használtunk, amely egy geminális dibrom-olefin és acetilén reakciópartnerek között megy végbe és 3 új C-C kötés kialakulása mellett hozza létre a pentalén gyűrűrendszert. (5.ábra). Ebben az esetben a beépíteni tervezett szubsztituensek a kiindulási acetilénen keresztül kerültek a végső szerkezetekbe, 3-as pozícióba (5.ábra, a).



5. ábra: a) A karbopalladási kaszkád reakció sematikus ábrája, jelölve a kialakuló C-C kötések, b) A tetraszubsztituált származékok általános előállítása diketonból.

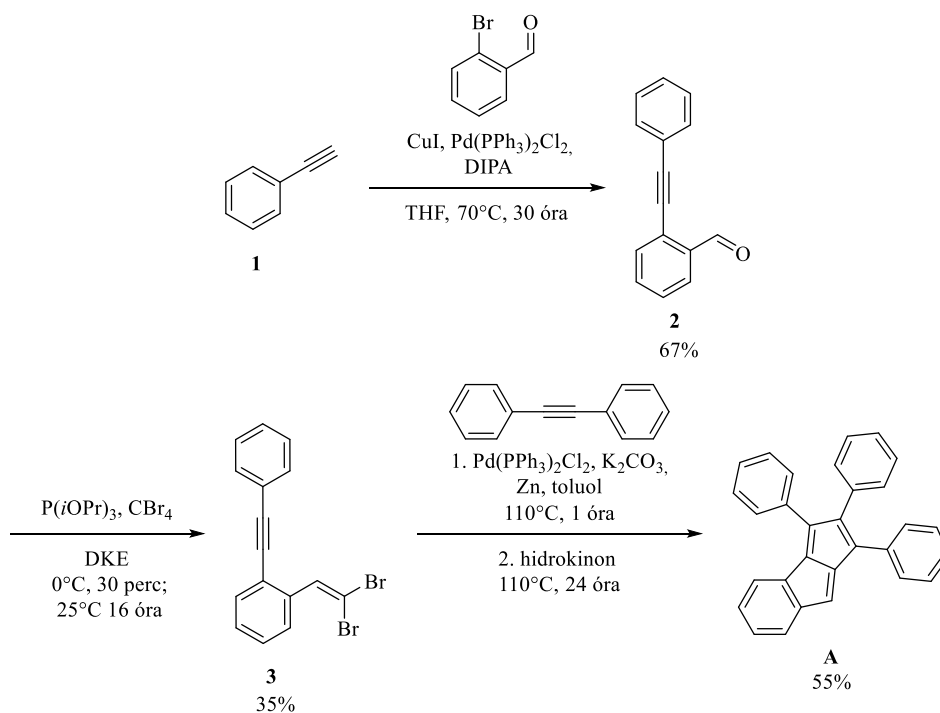
Emellett, a tetraszubsztituált származékok esetén egy diketon prekuzort alkalmazva, a szubsztituensek fémorganikus reagensek segítségével vihetők be a kívánt pozíciókba (5.ábra b)). Az alábbiakban részletesen tárgyalom az egyes molekulák előállítási módjait és azok eredményességét.

4.1.1 Az 1,2,3-trifenil-monobenzo-pentalén (A) előállítása

A munkámat a már az irodalomban ismert 1,2,3-trifenil-monobenzo-pentalén szintézisének reprodukciójával (6. ábra) kezdtem. Ezt a molekulát, mint a legegyszerűbb triaril-monobenzo-pentalén származékot, a későbbiekben, mint összehasonlító molekulát használtam. A szintézis során először egy Sonogashira reakciót hajtottunk végre, fenilacetilén (1) és 2-brómbenzaldehid között. A reakciót a Pd és Cu(I) katalizátorok mellett, THF oldószerben, DIPA bázis alkalmazásával végeztük. A reakció 70°C-on 30 óra alatt játszódott le. A Sonogashira reakció a levegő oxigéntartalmára érzékeny, ezért argon atmoszféra alkalmazása szükséges volt a reakció

során a Glaser-Hay típusú acetilén homokapcsolás elkerülése végett. A **2**-es terméket 16 óra után jó (67%) termeléssel izoláltuk.

A következő lépésben a **2**-es aldehidet, a későbbi karbopalladási kaszkád reakcióhoz szükséges **3**-as terméké alakítottuk Ramirez-féle dibrómolefin képzéssel CBr_4 és $\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3$ reagensek segítségével.^[10] A reakció mechanizmusa hasonlít a Wittig-reakcióhoz, ugyanis vélhetően a CBr_4 -ból és a foszfor vegyületből képződő foszfor-ilid intermedier és az aldehid reakcióján keresztül játszódik le. A reakció 37%-os hozammal játszódott le egy éjszaka (16 óra) alatt, mely eredményeként a kívánt terméket (**3**) sárgás szilárd anyag formájában kaptunk meg. A szintézissor zárólépéseként a már említett (6. ábra) karbopalladási kaszkád reakciót hajtottuk végre. Ehhez a **3**-as dibrómolefint, difenilacetilént, Pd katalizátort, cinket és bázist kevertettük inert atmoszféra alatt 1 órán keresztül 110°C -on, ezt követően szobahőmérsékletre hűtöttük és hidrokinont adtunk a reakcióelegyhez, majd ismét 110°C -ra melegítettük. A reakció VRK alapján egy nap után elérte a 100%-os konverziót. Szűrés és bepárlás után a terméket oszlopkromatográfiásan tisztítottuk, így 55%-os termeléssel kaptuk az **A** végterméket.



6. ábra: Az 1,2,3-trifenil-monobenzo-pentalén (**A**) szintézise.

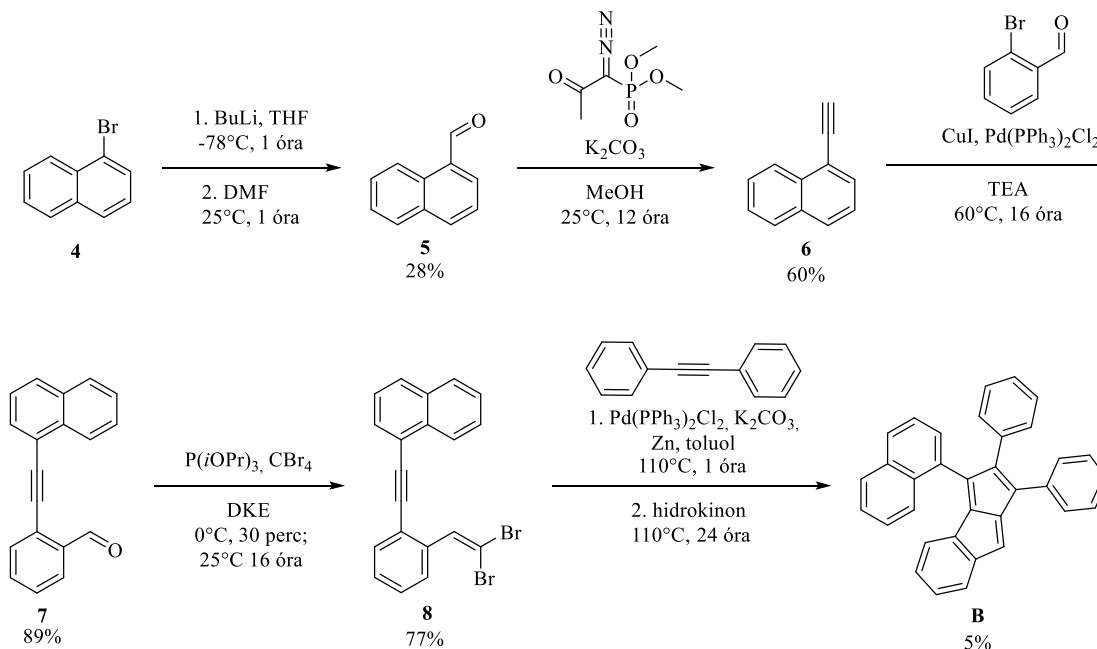
4.1.2 A 3-(naft-1-il)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén (**B**) előállítása

A többgyűrűs aromás rendszerek esetén a lehetséges intermolekuláris interakciók még inkább érvényesülhetnek, hiszen a nagyobb π -rendszerek egymással kölcsönhatásba léphetnek és egy szorosabb térbeli pozíciót vehetnek fel egymáshoz képest. Ez segítheti az energia átadást és csökkenheti a relaxációs időt. Ebből fakadóan az 1,2,3-trifenil-monobenzopentalén előállítását

követően célul tűztük ki a 3-as pozícióban fenilcsoport helyett 1- illetve 2-naftilcsoportot tartalmazó származékok előállítását. Elsőként az 1-naftil-monobenzo-pentalén származék szintézisét valósítottuk meg, mely esetében 1-brómnafthalinból (**4**) kiindulva egy 5 lépéses szintézisút kidolgozásával terveztük előállítani a kívánt monobenzo-pentalén származékot (7.ábra, **B**).

Első lépésként az 1-brómnafthalint (**4**) formilezési reakcióba vittük, melyhez elsőként butillitiummal reagáltattuk -78°C -on, majd 30 perc múlva DMF-et adtunk a reakcióelegyhez, ezt követően hagytuk lassan felmelegedni szobahőmérsékletre, mely eredményeként megkaptuk a kívánt **5**-ös aldehidet alacsony hozammal (28%). Az **5**-ös vegyület aldehid csoportját Bestmann-Ohira reagenssel Seyferth-Gilbert homologizálási reakcióban acetiléné alakítottuk, hogy a megfelelő 1-naftilacetilénhez (**6**) jussunk. A tisztítást követően közepes termeléssel (60%) kaptuk a **6**-os terméket.

Az 1-naftilacetilén (**6**) előállítását követően az **A** termék szintéziséénél bemutatott reakcióúttal analóg módon jutottunk a **B** végtermékhez. Sonogashira reakcióval keresztkapcsoltuk a korábban előállított acetilént (**6**) 2-bróm-benzaldehiddel, mellyel 89%-os hozammal kaptuk a várt **7**-es terméket. A tisztítás után kapott olajszerű sárga folyadékot dibrómmolefin képzési reakcióba vittük, mely szintén jó (77%) termeléssel adta a kívánt terméket (**8**).



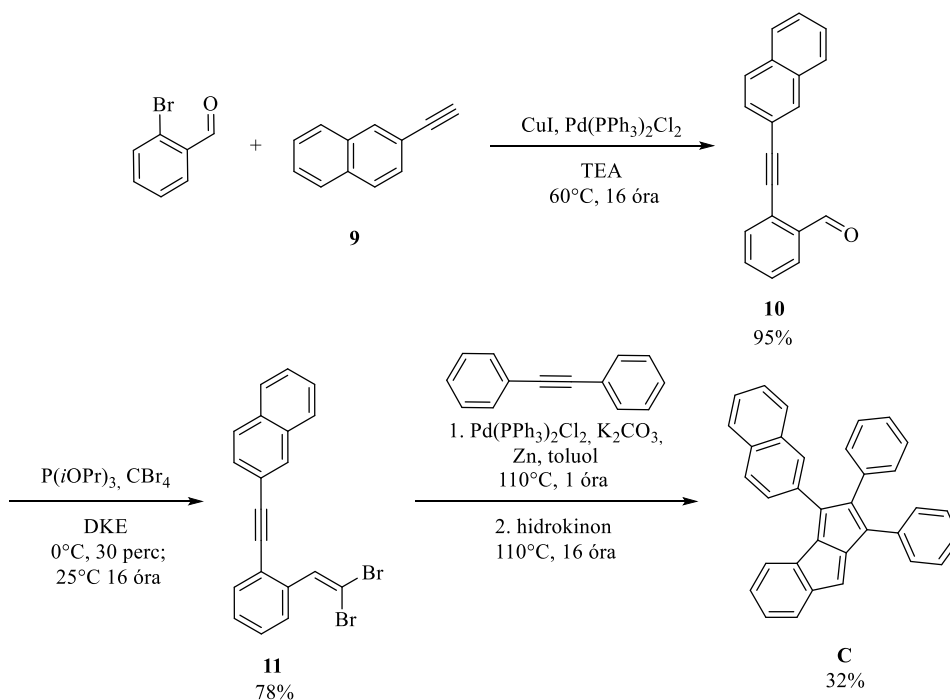
7. ábra: A 3-(naft-1-il)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén szintézise.

A szintézis utolsó lépése során a karbopalladási kaszkádreakcióba vittük az előállított dibrómmolefint (**8**) difenilacetilénnel, az előzőekben leírtak szerint. A termék pentalén-származék (**B**) tisztítása során megfigyelhető volt a bomlás szilika gél állófázison, mely mind a 2D VRK

vizsgálatok, mind az oszlopkromatográfiás tisztítás során látható volt. Végül a termék (**B**) több oldószerben való oldhatóságának vizsgálatát követően *i*PrOH-ból való átkristályosítás eredményezett megfelelően tiszta zöld kristályokat, alacsony (5%) termeléssel.

4.1.3 A 3-(naft-2-il)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén (**C**) előállítása

Az 1-naftil-származék után, a 2-naftil-monobenzo-pentalén szintézisét valósítottuk meg 3 lépésben (8. ábra). Első lépésként egy Sonogashira reakciót hajtottunk végre, hogy megkapjuk a kívánt acetilén származékot (**10**), melynek során 2-brómbenzaldehidet kapcsoltunk 2-naftilacetilénnel, bázikus körülmények között, Pd katalizátor és Cu(I) kokatalizátor jelenléte mellett. A 16 órás 60 °C-on való kevertetést követően magas (95%) hozammal a kívánt **10**-es termékhez jutottunk. Ezt követően a **10**-es vegyület formilcsoportját, dibrómolefinné alakítottuk, a korábban leírt Ramirez körülmények között, mely 78%-os termeléssel eredményezte a **11**-es terméket sárga folyékony anyag formájában.



8. ábra: A 3-(naft-2-il)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén szintézise.

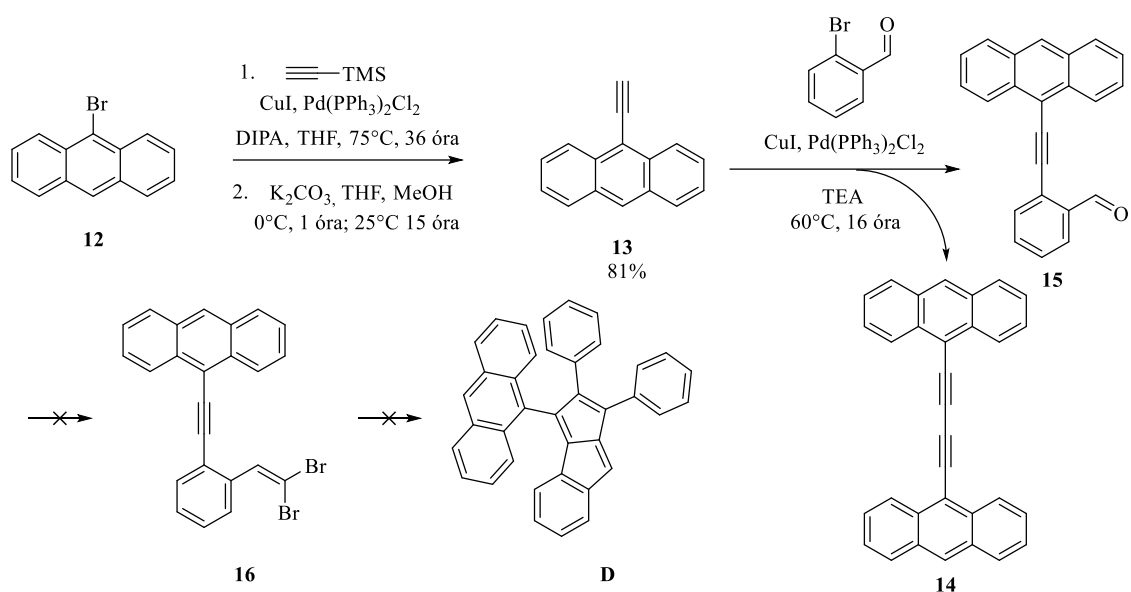
A szintézissor zárólépéseként ez esetben is elvégeztük a pentalén rendszert kialakító karbopalladási kaszkád reakciót. A termék oszlopkromatográfiás elválasztás során az 1-naftil-monobenzo-pentalénhez hasonlóan feltehetően bomlott a szilikagél oszlopon, ezért a terméket tartalmazó frakciók egyesítése és bepárlása után szükséges volt átkristályosítani a terméket hexán/CH₂Cl₂ 3:1 arányú elegyből, mely már tiszta terméket (**C**) eredményezett mérsékelt (32%) hozammal.

4.1.4 A 3-(9-antraceni)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén (D) előállítása

Az szubsztituens aromás rendszer további kiterjesztése érdekében a naftilcsoport mellett az antracénnel szubsztituált származék előállítását is terveztük (9.ábra).

A korábban az 1-etinilnaftalin (4) szintézise során alkalmazott, aldehiden keresztüli Seyferth-Gilbert megközelítés helyett ebben az esetben első lépésként 9-brómantracén TMS-acetilénnel történő Sonogashira reakcióját valósítottuk meg. Ennek a módszernek az előnye, hogy a Sonogashira reakció egyszerűbben megvalósítható és kevésbé igényel körültekintést a kivitelezése, biztonságtechnikai okokból adódóan, a BuLi-val való munkához képest. Továbbá a TMS-védőcsoport eltávolítása „telescoping” (termék izolálása nélkül) reakció úttal is kivitelezhető. Ugyanakkor a Sonogashira útvonal hátránya, hogy a két lépésnél (C-C kapcsolás és védőcsoport eltávolítás) mindig csak teljes konverziót elérve biztosít megfelelő tisztaságú acetilént, ugyanis a TMS-védőcsoportot tartalmazó acetilént nehéz elválasztani a szabad acetiléntől, de esetenként még a kiindulási aril-bromid származéktól is. A reakciót GC-MS segítségével követtük, a konverzió 36 óra után érte el a 100%-ot. A reakciót követő feldolgozás után a védett acetilént tisztítás nélkül vittük tovább a következő reakciólépésbe, amelynek során K_2CO_3 és metanol segítségével eltávolítottuk a védőcsoportot. A reakció magas hozammal (81%) eredményezte az előállítani kívánt **13**-as terméket.

A **13**-as acetilén előállítását követően azt Sonogashira keresztkapcsolási reakcióba vittük 2-brómbenzaldehiddel. A kívánt terméket (**15**) azonban többszöri próbálkozást követően sem sikerült tisztán, nagy hozammal előállítani, a reakció főterméke a homokapcsolt acetilén (**14**) volt, mely keletkezése több órán keresztül acetilén adagolással sem volt elkerülhető. Ennél a keresztkapcsolási reakciónál, tisztítás során valószínűleg oldhatósági problémák léptek fel. Az oszlopon való tisztításkor nehezen oldódott be termék az eluensbe, sok frakció tartalmazta a (**15**)-ös terméket szennyezetten. Mivel az aldehid képzés során kevés szennyezett terméket kaptunk (<5mg), a **16**-os dibrómmolefint és a **D** végterméket nem sikerült előállítanunk. A reaktivitási és tisztítási nehézségek miatt további kiterjedt aromás szubsztituenst tartalmazó monobenzo-pentalén származékok helyett a továbbiakban heteroaromás rendszereket terveztünk beépíteni a pentalén vázba.



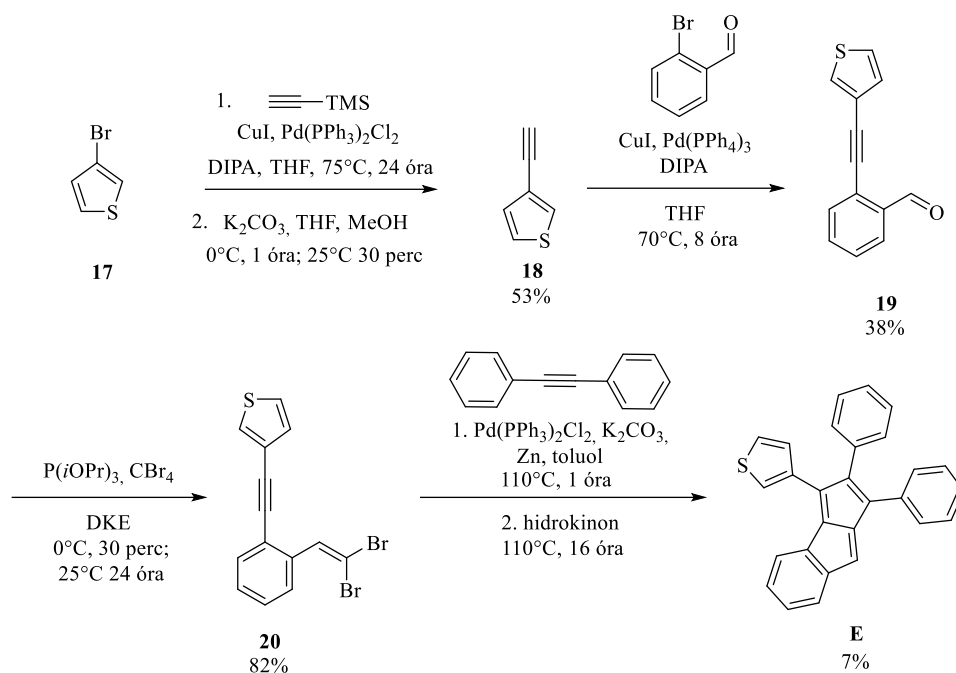
9. ábra: A 3-(9-antracénil)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén szintézise.

4.1.5 A 3-(2-tienil)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén (E) előállítása

A korábban leírtakkal analóg módon jártunk el az **E** vegyület szintézise esetében is (10. ábra). Első lépésként 3-brómtiofént (**17**) reagáltattunk TMS-acetilénnel Sonogashira reakcióban. A reakciót GC-MS segítségével követtük. A brómtiofén konverziója 1 nap 75 °C-on történő kevertetést követően elérte a 100%-ot. A reakcióelegy feldolgozását követően eltávolítottuk a TMS-védőcsoportot K_2CO_3 /metanol segítségével THF oldószerben. A reakciót GC-MS-el követtük, a kiindulási anyag teljes átalakulása után feldolgoztuk, majd a terméket oszlopkromatográfiásan tisztítottuk. Az elvégzett két lépést követően 53%-os hozammal kaptuk a sárgás színű kívánt acetilént (**18**).

A **18**-as acetilén származék sikeres előállítását követően a szintézissor további lépéseit az előzőekben leírtakkal azonos módon hajtottuk végre. A **17**-es acetilént Sonogashira reakcióba vittük 2-brómbenzaldehyddel THF oldószerben, DIPA bázis és a CuI és $\text{Pd(PPh}_3)_4$ katalizátorok mellett. A reakció 8 óra alatt végbement és közepes hozammal (38%) adta a kívánt aldehidet (**19**). A **19**-es aldehidet ezt követően Ramirez-féle dibrómolefin képzési reakcióba vittük, mely magas hozammal (80%) adta a megfelelő dibrómolefin származékot (**20**).

Az előállított dibrómolefin származékot (**20**) karbopalladási kaszkádreakcióba vittük, mely során képződött a kívánt végtermék (**E**). A feldolgozást és oszlopkromatográfiás tisztítást követően, a termék szennyezett volt, ezért *i*PrOH-ból átkristályosítottuk, mely már tiszta terméket (**E**) eredményezett alacsony (7%) termeléssel, zöld szilárd kristályos anyag formájában.

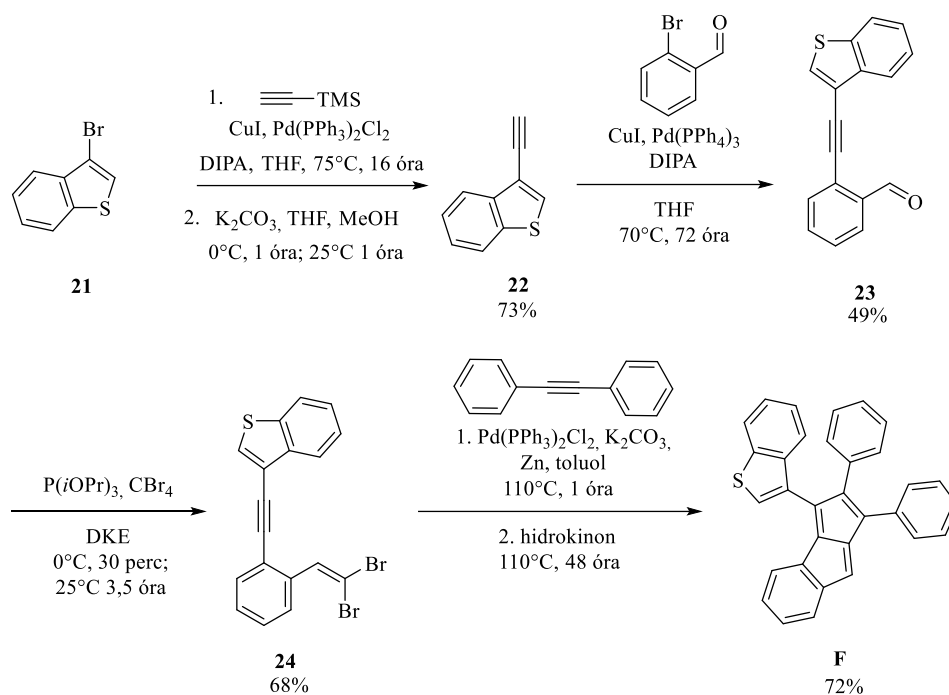


10. ábra: A 3-(2-tienil)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén szintézise.

4.1.6 A 3-(2-benzotienil)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén (F) előállítás

A benzotiofén gyűrűrendszert tartalmazó pentalén származékot (**F**) azonos úton állítottuk elő, mint a tiofén gyűrűt tartalmazó analógot (**E**) (11. ábra). A 3-bróm-benzotiofént (**21**) első lépésben kapcsoltuk TMS-acetilénnel Sonogashira reakciókörülmények között, majd eltávolítottuk a védőcsoportot, hogy a kívánt acetilén származékhoz (**22**) jussunk. A **22**-es terméket azonnal tovább vittük a következő reakciólépésbe. Ennek során a **22**-es acetilén származékot 2-brómbenzaldehyddel Sonogashira reakcióban keresztkapcsoltuk, mely során halványsárga folyadék formájában kaptuk a kívánt terméket (**23**). Az előállított **23**-as aldehid származékot Ramirez-féle dibrómolefin képzési reakcióba vittük. A reakciót VRK-val követtük, melyen 3,5 óra reakcióidőt követően már nem volt látható a kiindulási anyag foltja, ezért a reakcióelegyet feldolgoztuk és tisztítottuk, mely eredményeként a kívánt **24**-es terméket kaptuk jó (68%) hozammal.

A **24**-es dibrómolefint karbopalladási kaszkádreakcióba vittük, hogy előállítsuk a célul kitűzött benzotiofén-szubsztituált monobenzo-pentalén származékot (**F**). A reakció ebben az esetben a korábbiaknál lassabban játszódott le, a teljes konverzióhoz 2 napra volt szükség, azonban a reakció magas hozammal eredményezte a kívánt terméket (**F**). Az **F** végtermék a tiofén-szubsztituenst tartalmazó származékkal ellentétben (**E**) szilika állófázison stabilnak bizonyult, így átkristályosítás nélkül, az oszlopkromatográfiát követően tisztán kaptuk zöld kristályos anyag formájában.



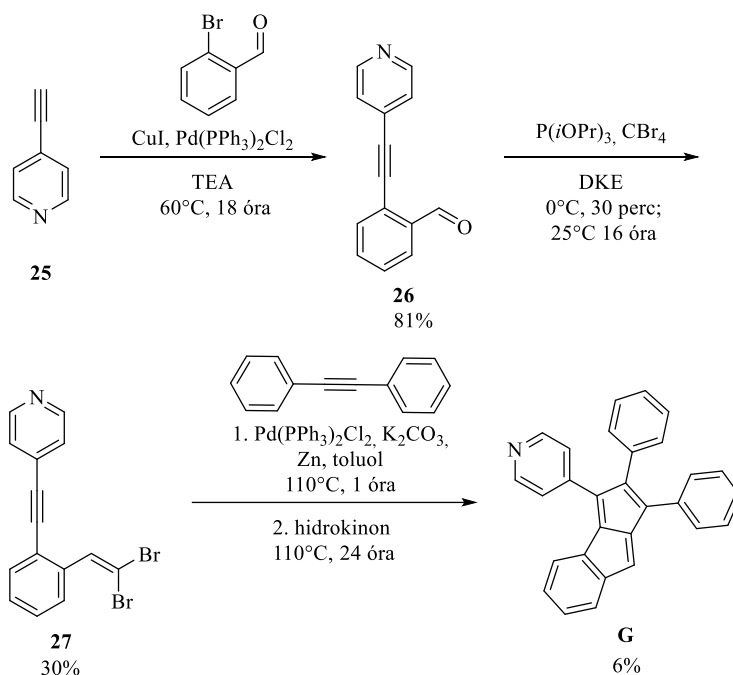
11. ábra: A 3-(2-benzotienil)-1,2-difenil-monobenzo-pentalén szintézise.

4.1.7 A 3-(4-piridil)-1,2-difenil-monbenzo-pentalén (G) előállítása

A piridin gyűrűt tartalmazó származék szintéziséhez rendelkezésünkre állt a szükséges 4-etilnilpiridin (**25**) így a **G** monobenzo-pentalén előállítását 3 lépésben terveztük megvalósítani (12. ábra). Első lépésként Sonogashira-reakcióba vittük a **25**-ös acetilént 2-brómbenzaldehiddel, mely során magas hozammal kaptuk a **26**-os származékot. A reakciót LC-MS segítségével könnyen és egyértelműen követni tudtuk. A reakciót kétszer is el kellett végeznünk, ugyanis a feldolgozás során a **26**-os termék nagy része valószínűleg piridínium sóként a vizes fázisba került, emiatt a termelés nagyon alacsonynak adódott. A továbbiakban, ezt elkerülendő, vizes feldolgozás nélkül tisztítottuk mind a **26**-os mind a **27**-es terméket. A szintézissor köztitermékei jóval polárisabbak voltak az eddigi származékoknál, így az oszlopkromatográfiás tisztítás során a polárisabb CH_2Cl_2 /metanol eluenselegy alkalmazására volt szükség. Továbbá a piridin származékok esetében a szilika állófázis enyhe savassága miatt az eluensbe kevés (0,5%) TEA bázist keverünk. A **26**-os aldehiddel ezután elvégeztük a jól működő dibromolefin képzést, a korábbiakhoz képest alacsony (30%) termeléssel jutottunk a **27**-es termékhez.

A szintézissor zárólépéseként elvégzett kaszkádreakció végbement, a termék $[\text{M} + \text{H}]^+$ ionjához tartozó tömegcsúcsot (m/z) az MS spektrumban láttuk, azonban a feldolgozást és a tisztítást követően a termék (**G**) $^1\text{H-NMR}$ spektruma jelentősen szennyezett termékre utalt. A **G** termék alacsony termelése (6%) feltehetően ebben az esetben is a szilikagél oszlopon történő

bomlásnak volt köszönhető, még a TEA hozzáadása ellenére is. Az átkristályosítás sem eredményezett tiszta anyagot a **G** termékből, így ebből a származékból tiszta izolált végterméket nem tudtunk jellemezni.

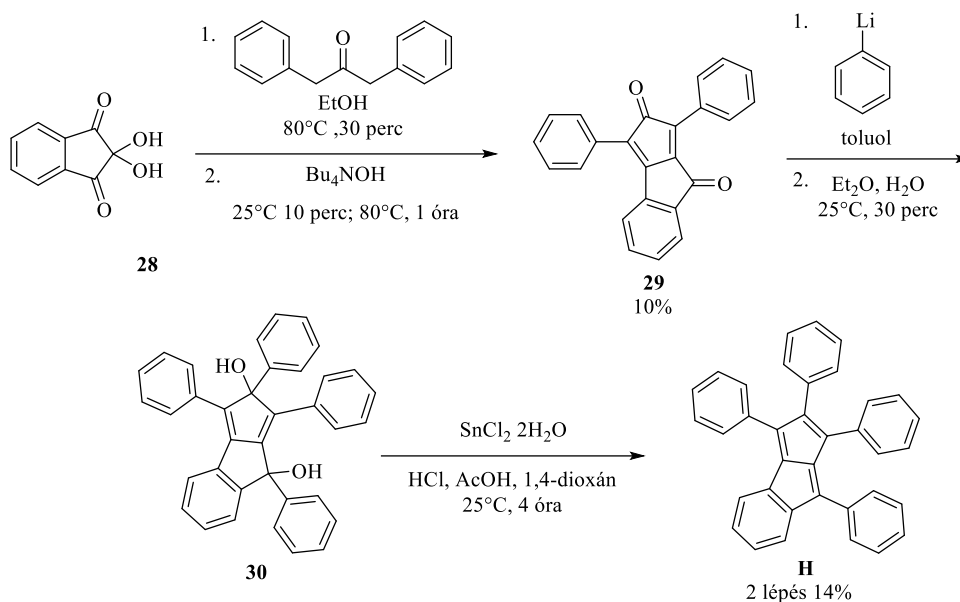


12. ábra: A 3-(4-piridil)-1,2-difenil-monbenzo-pentalén szintézise.

4.1.8 Az 1,2,3,8-tetrafenil-monbenzo-pentalén (H) előállítása

Az 1,2,3,8-tetrafenil származékot 3 lépésben állítottuk elő (13.ábra). Először a ninhidrint (**28**) és a dibenzil-acetont EtOH-ban refluxáltattuk fél órán keresztül, majd lassan hozzácsepegtettük a tetrabutil-ammónium hidroxidot, amikor is a sárgás oldat színe minden csepp után sötétedett. Az adagolás végére lilává váló oldatot bepároltuk, majd a nyers terméket metanoltól kristályosítottuk át és kaptuk tisztán a termék diketon (**29**). Bár a termelés nagyon alacsonynak, mindössze 10%-nak adódott, a kiindulási anyagok grammos mennyiségben kereskedelemben kaphatók.

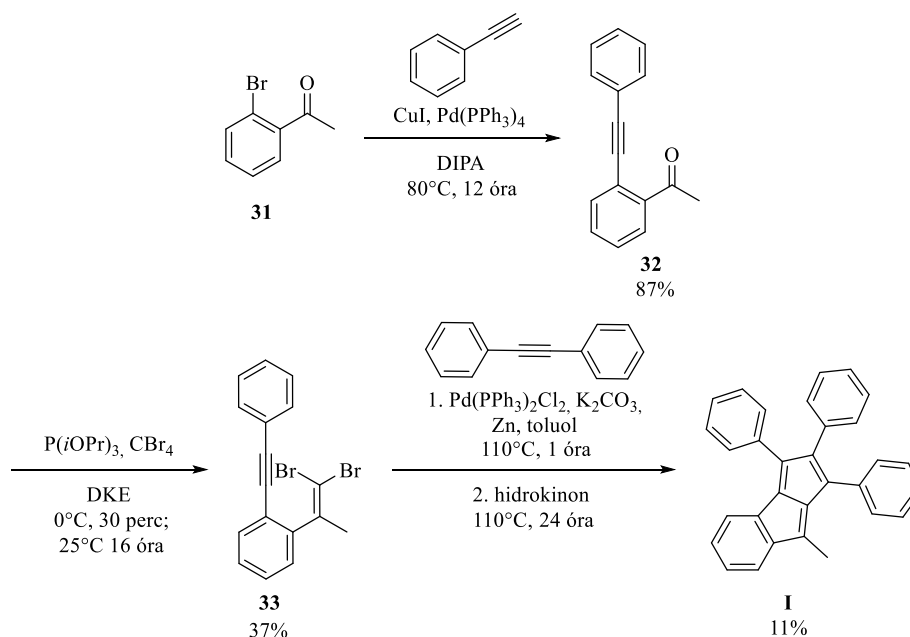
A következő két lépés során tisztítást csak a második lépést követően végeztünk. A **29**-es diketon arilezése során a fenil-lítium adagolása, más lítiálásokkal ellentétben, szobahőmérsékleten történt és a reagens ártalmatlanítása során is alig volt tapasztalható intenzív buborékolás. A **30**-as terméket feldolgozás után 1,4-dioxánban oldottuk fel és az oldatot SnCl_2 dihidrát, tömény sósav, és tömény ecetsav elegyéhez csepegtettük. A vízelvonás 4 óra alatt végbement szobahőmérsékleten. A zöld kristályos terméket (**H**) vízzel való mosás és oszlopkromatográfiás tisztítás után kaptuk. A terméket (**H**) a két lépésre vonatkozóan 14% termeléssel sikerült előállítani.



13. ábra: Az 1,2,3,8-tetrafenil-monobenzo-pentalén szintézise.

4.1.9 A 8-metil-1,2,3-trifenil-monobenzo-pentalén (I) előállítása

Utolsóként a pentalén vázhoz kapcsolódó hidrogén helyén metil csoportot tartalmazó 8-metil-1,2,3-trifenil származékot állítottuk elő 3 lépésben (14. ábra). Elsőként Sonogashira reakciót hajtottunk végre 2-bromacetofenon (**31**) és fenilacetilén között, amivel megkaptuk a **32**-es ketont. Ebben az esetben jelentős különbséget jelentettek a reakciókörülmények kisebb változtatásai. Az eddigi Pd(II) helyett itt Pd(0)-t használtunk $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ formájában, a CuI koncentrációját 10 %-ra növeltük, bázisként és egyben oldószerként pedig DIPA-t használtunk. A reakciót 80°C-on végeztük, a **32**-es ketont 12 óra után kaptuk magas (87%) termeléssel. A



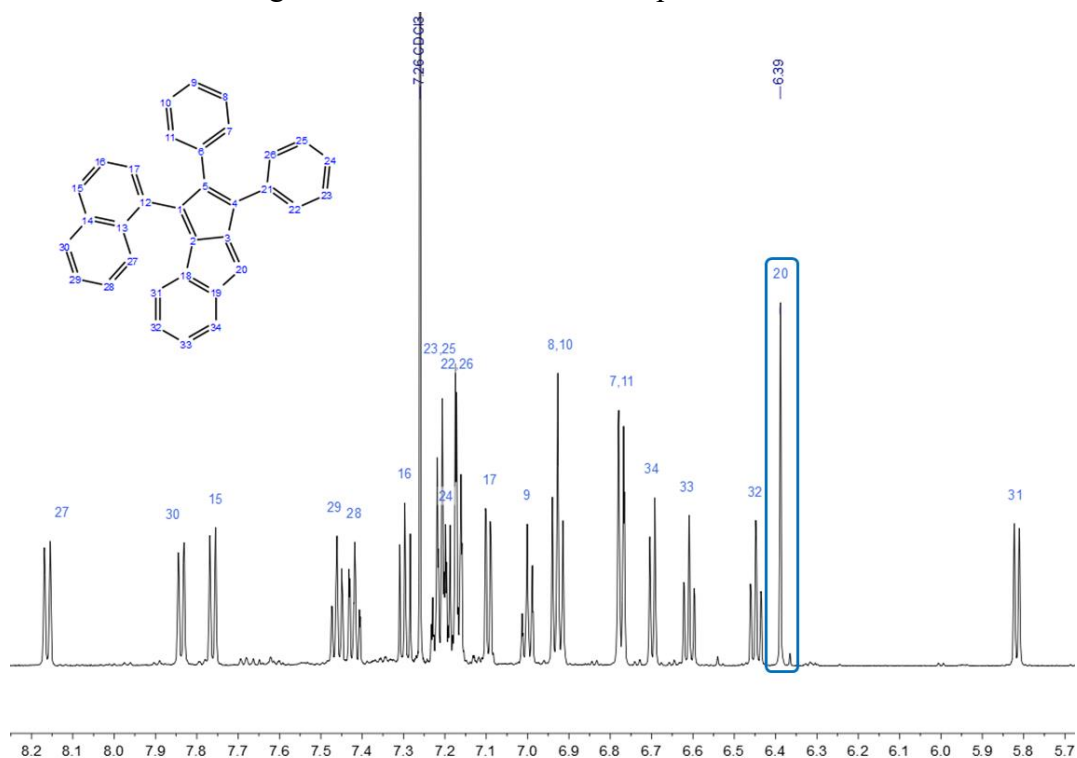
14. ábra: A 8-metil-1,2,3-trifenil-monobenzo-pentalén szintézise.

következő lépésben dibrómolefinné alakítottuk az oxocsoportot, 37%-os termeléssel izolálva a **33**-as terméket.

A szintézissort a karbopalladási kaszkádreakcióval zártuk. A termék feltehetően bomlott a szilikagél oszlopon való tisztítás során, így ezt a végterméket is átkristályosítottuk. Ehhez hexán/DCM 3:1 arányú elegyét használtuk, mely már tiszta **I** terméket adott 11%-os hozammal.

4.2 Az előállított monobenzo-pentalének vizsgálata NMR spektroszkópiával

A négy új szintetizált végterméket (**B**, **C**, **E**, **F**) ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, illetve UV-Vis spektroszkópiai módszerekkel is vizsgáltuk. Az NMR spektrumok szolgálták a végtermékek valódi szerkezetének azonosítására, továbbá következtetéseket lehet belőlük levonni a pentalén-váz antiaromasságát illetően. A monobenzo-pentalén szerkezetek esetében, az



15. ábra: Egy új monobenzo-pentalén származék (**B**) ^1H -NMR spektruma (CDCl_3 , 500 MHz). A pentalén alszerkezethez kapcsolódó proton kékkel bekeretezve.

antiaromás pentalén-vázon elhelyezkedő proton ^1H -NMR spektrumban szinglet jelet mutat. Ezen jel kémiai eltolódása összefüggésbe hozható a szerkezet antiaromás jellegével, illetve a π -rendszert alkotó kettős kötések lokalizációjával. A spektrumok felvételét CD_2Cl_2 és CDCl_3 oldószerekben végeztük. Illusztratív a **B** származék spektruma (15. ábra).

A pentalén alszerkezethez kapcsolódó H kémiai eltolódása információval szolgál a szomszédos kettőskötés rendszer lokalizáltságáról, így összefüggésbe hozható a molekula antiaromás jellegével. Egy aromás, delokalizált π -rendszerhez kapcsolódó H magasabb kémiai

eltolódásával ellentétben, az antiaromás karakterű molekulák esetén alacsonyabb kémiai eltolódás értékek kaphatók. Ezek az értékek a nem-aromás kettőskötésekhez kapcsolódó H-ek eltolódásaihoz hasonlóak. Tehát minél alacsonyabb kémiai eltolódás értéknél található az említett szinglet jel, annál inkább kettős kötés jellegű a kötés, amihez a proton kapcsolódik. Az előállított monobenzo-pentalén származékok ezen proton kémiai eltolódás értékeit (R^2) a (16.ábra) szemlélteti.

	R^1	R^2	$\delta(^1H)/ppm$
A:		-H	6,35
B:		-H	6,39
C:		-H	6,37
E:		-H	6,33
F:		-H	6,41

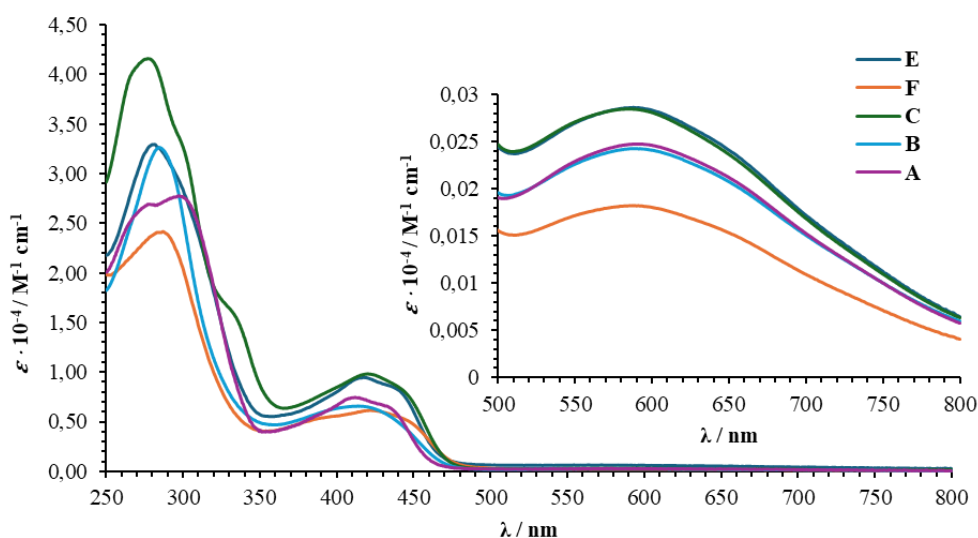
16. ábra: Az előállított monobenzo-pentalének proton eltolódásai.

A 16.ábrán látható, hogy a legkisebb kémiai eltolódás érték az **E** termékhez tartozik, a legmagasabb érték pedig az **F** termékhez. Az összes termék eltolódás értékei közel vannak a már az irodalomban leírt és jellemzett **A** termékéhez, amiből arra lehet következtetni, hogy az egyes beépített szubsztituensek alapvetően nem változtatják meg a benzopentalén váz elektronrendszerét. Ennek következtében, várhatóan az **A** molekulához hasonlóan, megfelelnek a szinglet bomlás energetikai követelményeinek, ugyanakkor az ezt megerősítő számítások jelenleg folyamatban vannak. A felhasználás szempontjából fontos, hogy a rendszer szerkezete finomhangolható lehessen a gerjesztett állapotbeli energiaviszonyok számottevő megváltozása nélkül. Az eredmények szerint, ez a monobenzo-pentalén váz közvetlen szubsztitúciójával megvalósítható.

4.3 Az előállított monobenzo-pentalének vizsgálata UV-Vis spektroszkópiával

Az újonnan szintetizált céltermékek UV-Vis spektrumát is vizsgáltuk. A spektrumokban látható maximumokból, illetve ezek pozíciójából következtetéseket lehet levonni az elektronátmenetek megvalósulásáról és valószínűségéről. A spektrumok alapján az új származékokat össze tudjuk hasonlítani egymással, továbbá ezt az irodalomban említett származékokkal, mint például az 1,2,3-trifenil származékkal (**A**) is.

Két koncentrációban, spektroszkópai minőségű diklórmétán oldószerben vettük fel az UV-Vis spektrumokat szobahőmérsékleten. A származékok teljes spektrumát 200-800 nm között vettük fel 3×10^{-5} M-os koncentrációkban. A vizsgálni kívánt, monobenzo-pentalén vázra jellemző, maximumokat töményebb $2,5 \times 10^{-3}$ M-os koncentrációban vizsgáltuk 450-800 nm hullámhossz tartományban (2. Táblázat). A moláris abszorpciós koefficienseket (ϵ) a hullámhossz (λ) függvényében a (17. ábra) mutatja.



17. ábra: A referencia (A) 1,2,3-trifenilmonobenzo-pentalén és az előállított céltermékek (B, C, E, F) UV-Vis spektrumai.

A pentalénekre jellemző alacsony intenzitású elnyelés 500 nm felett a szimmetria-tiltott HOMO-LUMO átmenetre vezethető vissza. A HOMO és LUMO pályák szimmetriájának torzulása során, a maximumcsúcs intenzitása nő és a csúcs alacsonyabb hullámhossznál jelenik meg. Ezek a pentalénekre jellemző kísérleti megfigyelések lehetőséget biztosítanak azok elektronrendszerbeli változásainak vizsgálatára, ami közvetett módon utal antiaromás jellegük mértékére, hasonlóan, mint az $^1\text{H-NMR}$ eltolódások.

2. Táblázat: Az előállított céltermékek UV-Vis spektrumából leolvasható maximális hullámhossz értékek 500-800 nm között és a megfelelő energiaértékek.

Származék betűjelzése	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	E / eV
A	590,0	2,101
B	587,5	2,110
C	583,5	2,123
E	588,0	2,109
F	588,0	2,109

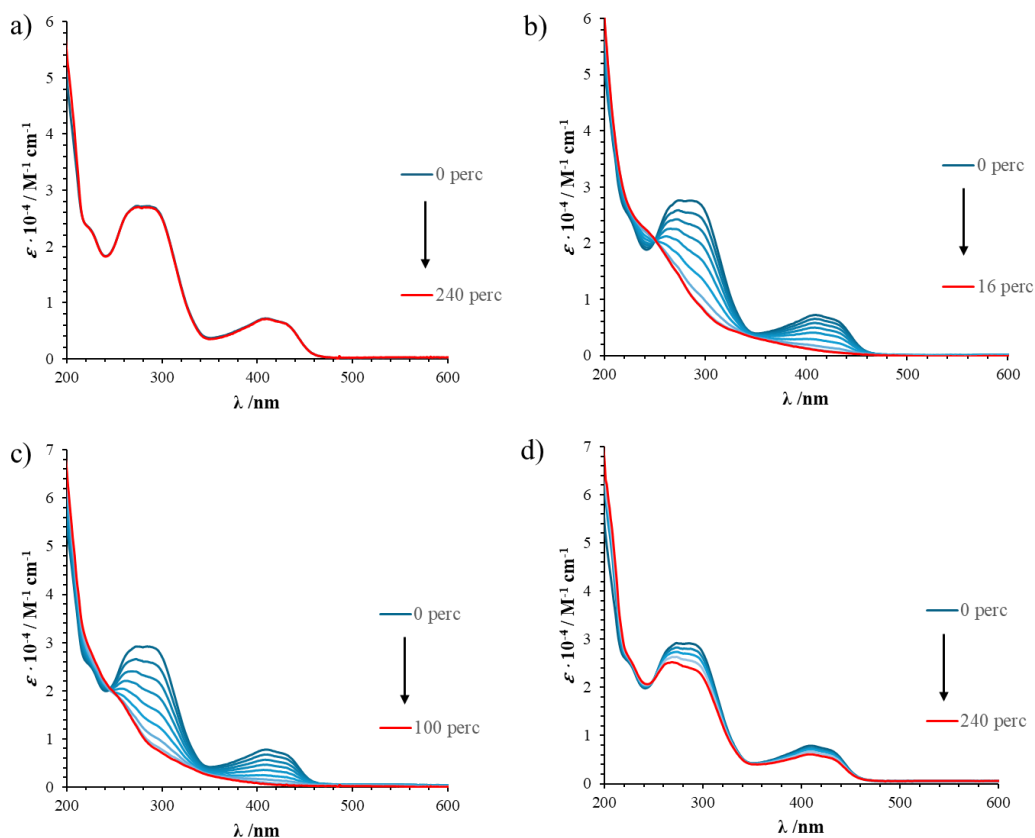
Általánosságban, az eredmények alapján kimondható, hogy a pentalén egység antiaromás jellege megmaradt minden termék esetében. Belátható az is, hogy a különbözően szubsztituált monobenzo-pentalének spektrálisan eltérnek, tehát befolyásoló tényező a vázhoz kapcsolt csoport milyensége, ugyanakkor az eltérés mértéke nem számottevő a maximumok helyzetét tekintve. Az intenzitásbeli eltérések a szubsztituensek eltérő kiterjedésű π -rendszeréhez köthetők.

Az UV-Vis spektrumokból is látható, hogy az energetikai viszonyaik a különböző előállított származékoknak nagyon hasonlóak. A vázhoz kapcsolt csoportok tehát nem befolyásolják jelentős mértékben a pentalén egység elektronrendszerét, annak antiaromás jellegét. A származékok előállításai azonban eltérnek egymástól körülményekben és termelésben is. Ezek függvényében „kiválasztható”, hogy melyik származék előállítása és további spektroszkópiai vizsgálata lenne a legkedvezőbb a gyakorlatban, hiszen jelentős energetikai eltérésekre nem utalnak az eredmények.

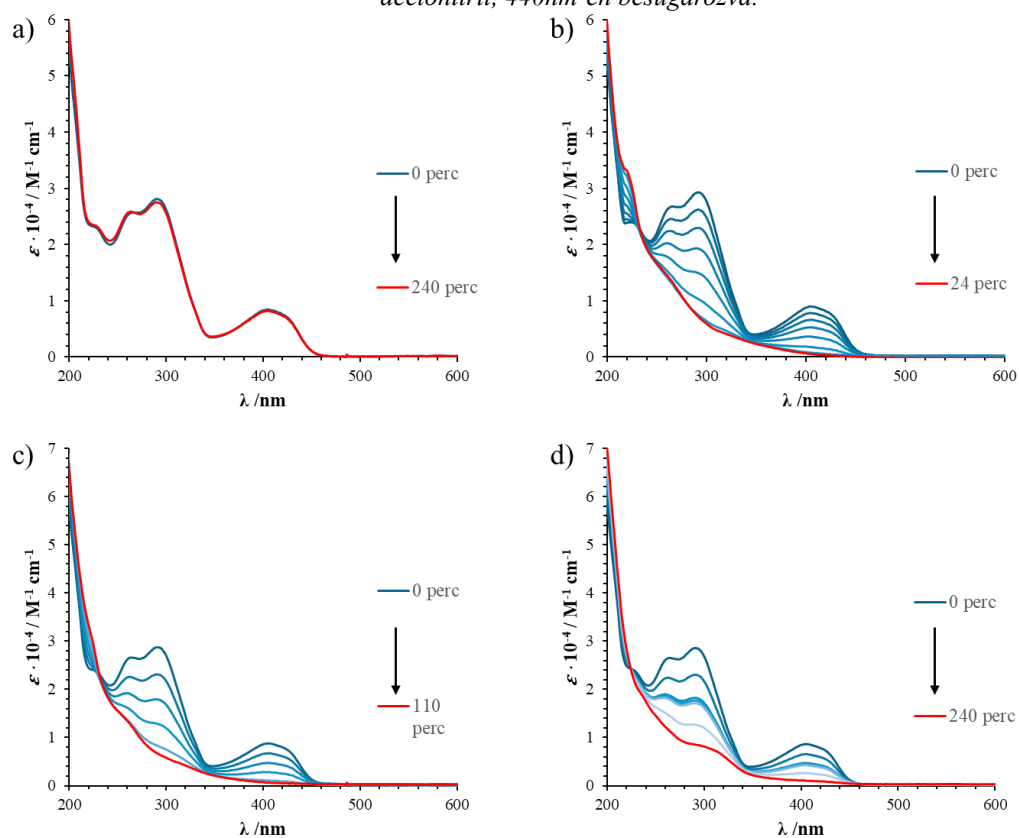
4.4 Stabilitás vizsgálatok

Vizsgálatokat végeztünk annak feltárására, hogy a pentalén egység szubsztituáltsági foka és a szubsztituensek jellege milyen hatással van a molekulák termális és fotokémiai stabilitására. Ennek során UV-Vis spektroszkópiai összehasonlítást végeztünk az **A**, **H**, **I** sorozaton belül. A stabilitási vizsgálatokat minden esetben 4 órán keresztül végeztük, acetonitril oldószert alkalmazva. Valamennyi anyagot először 50°C-on, fénybesugárzás nélkül mértünk meg, termális stabilitást vizsgálva, ezután pedig 25°C-on sorra 365nm-es, 405nm-es és 440nm-es 30W-os LED lámpákkal sugároztuk be a mintákat és követtük a UV-vis spektrumaikban bekövetkező változást. A hőmérsékletet kriosztát segítségével állítottuk a megfelelő értékre. Az ábrákon minden esetben feltüntettük a kiindulási UV-Vis spektrumokat és pirossal ábrázoltuk az utolsó felvett spektrumot, amely vagy nem változott már a mérés további szakaszában, vagy a 4 óra mérési idő utolsó spektrumát mutatja (18., 19., 20. ábrák). A mérési eredményekből félélettartamot határoztunk meg (3. táblázat), elsőrendű kinetikát feltételezve.

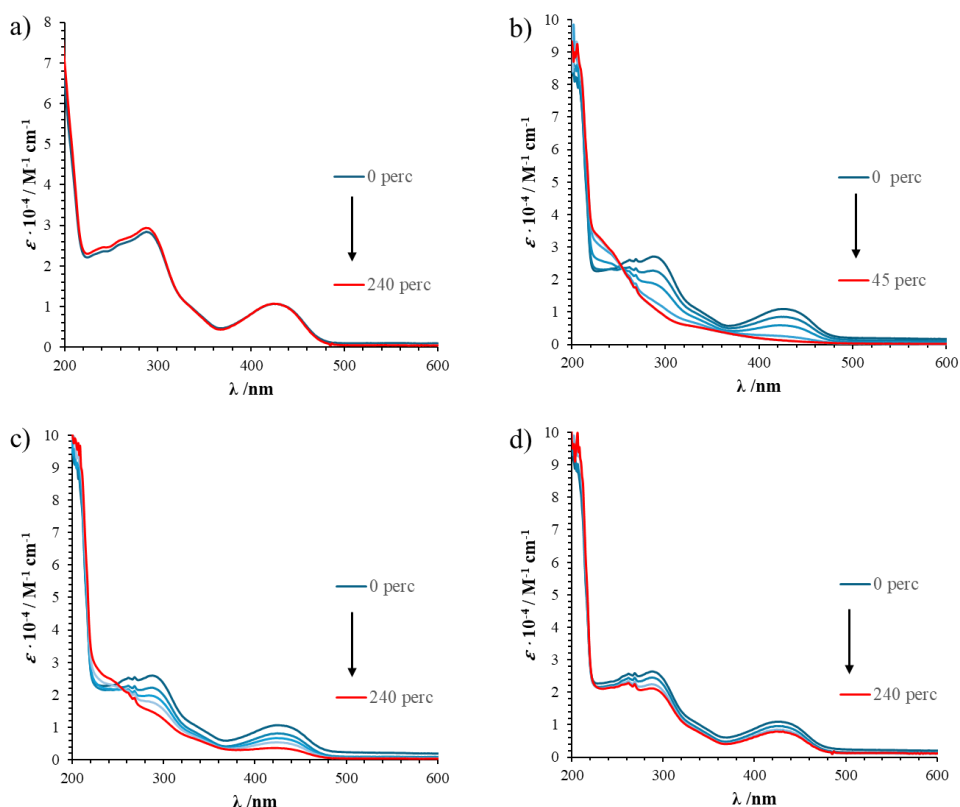
A kapott degradációs időközön megfigyelhető, hogy termálisan mindegyik szerkezet stabilnak bizonyult, míg a molekulák besugárzás hatására teljes, vagy jelentős degradációt szenvednek hullámhossztól függően. Az eredményekből látható, hogy a kevésbé szubsztituált molekula (**A**) a legérzékenyebb szerkezet 365 és 405 nm-en besugározva. Ez mutatja, hogy a pentalén váz teljes szubsztituálása jó megközelítés a benzopentalén szerkezet fotostabilitásának növelésére.



18. ábra: Az 1,2,3-trifenilmonobenzo-pentalén (A) mért UV-Vis spektrumai: a) 50°C-on acetonitrilben, b) 25°C, acetonitril, 365nm-en besugározva, c) 25°C, acetonitril, 405nm-en besugározva, d) 25°C, acetonitril, 440nm-en besugározva.



19. ábra: A 8-metil-1,2,3-trifenilmonobenzo-pentalén (I) mért UV-Vis spektrumai: a) 50°C-on acetonitrilben, b) 25°C, acetonitril, 365nm-en besugározva, c) 25°C, acetonitril, 405nm-en besugározva, d) 25°C, acetonitril, 440nm-en besugározva.



20. ábra: Az 1,2,3,8-tetrafenilmonobenzo-pentalén (**H**) mért UV-Vis spektrumai: a) 50°C-on acetonitrilben, b) 25°C, acetonitril, 365nm-en besugározva, c) 25°C, acetonitril, 405nm-en besugározva, d) 25°C, acetonitril, 440nm-en besugározva.

Ugyanakkor az is látszik, hogy nem mindegy, hogy milyen szubsztituenseket alkalmazunk. A metilcsoportot tartalmazó molekula (**I**) fotokémiai stabilitása 365 és 405 nm-en besugározva lényegében megegyezik az **A** molekula stabilitásával, illetve mindkettő (**A**, **I**) jóval érzékenyebbnek adódott a négy fenilcsoportot tartalmazó **H** molekulához képest, ilyen körülmények között (3. táblázat).

3. Táblázat: A mért eredmények alapján számított féllélettartamok, 1,2,3-trifenilmonobenzo-pentalén (**A**), 8-metil-1,2,3-trifenilmonobenzo-pentalén (**I**), 1,2,3,8-tetrafenilmonobenzo-pentalén (**H**) esetén.

Körülmény	$t_{1/2}(\mathbf{A})$	$t_{1/2}(\mathbf{I})$	$t_{1/2}(\mathbf{H})$
50°C	stabil	stabil	stabil
25°C, 365nm, 30W	8 perc	9 perc	25 perc
25°C, 405nm, 30W	42 perc	45 perc	300 perc
25°C, 440nm, 30W	829 perc	122 perc	803 perc

Természetesen a kisebb hullámhosszú, magasabb energiájú besugárzás hatására gyorsabb a degradáció. Az is megfigyelhető, hogy 440 nm-en, a látható fény tartományában már viszonylag

lassan bomlanak el a molekulák, hiszen 4 órán keresztül végzett mérések során egyik anyag sem bomlott el teljesen. Az eredmények szerint a tetrafenil származék (**H**) pedig még 405 nm-en is csak részben bomlott el a mérés ideje alatt.

Belátható az is, hogy hullámhosszfüggő a vizsgált molekulák stabilitása. 440 nm-en az eddigi tendenciákkal ellentmondó félélettartamokat eredményeztek a mérések. Az eredményekre a válasz a molekulák gerjesztett állapotában rejlik, azonban ezek vizsgálatára a kutatás keretein belül nem volt lehetőségünk.

5. Eredmények összefoglalása

A célul kitűzött 9 monobenzo-pentalén közül sikeresen előállítottunk 7 származékot. Ezek közül 4 új (**B**, **C**, **E**, **F**) előállított származékot izoláltunk és NMR, illetve UV-Vis spektroszkópia segítségével jellemeztük őket. Az ^1H -NMR és az UV-Vis spektrumok összehasonlító elemzése alapján megállapítottuk, hogy a monobenzo-pentalén-vázhoz kapcsolt különböző aromás és heteroaromás szubsztituensek nem változtatják meg jelentősen a váz elektronikus szerkezetét, így alkalmasak lehetnek a szinglet exciton bomlás produkálására. Mivel a szerkezet-tulajdonság összefüggések hasonlóak az új származékok esetén, ezért a szintézisük kivitelezését és körülményeit figyelembevéve kiválasztható a további vizsgálatok és mérések szempontjából az erre legalkalmasabb származék. Nagyobb volumenű előállításuk lehetősége támpontot jelenthet az esetleges felhasználásuk során is. Méréseket végeztünk az egyes származékok termális és fotokémiai stabilitásának összehasonlítására. A stabilitási mérések eredményeiből kiderült, hogy a monobenzo-pentalének szubsztituáltsági foka, illetve a szubsztituensek szerkezete befolyásolja ezen molekulák stabilitását. Bár e jelenség mélyebb megértéséhez több vizsgálat, számítás és kísérlet szükséges, a kezdeti eredményekből arra következtethetünk, hogy a magasabb szubsztituáltsági fok stabilabb származékot eredményez. A kapott eredmények biztatóak a monobenzo-pentalén származékok szinglet exciton bomláson alapuló fotovoltaikus rendszerekben való alkalmazására. A kutatócsoport keretein belül további vékonyfilm réteg vizsgálatokat tervezünk végezni, valamint tervezzük CV (Ciklikus Voltammetria) segítségével a származékok redukciós és oxidációs tulajdonságait is feltérképezni. A jövőben más kutatócsoportokkal történő együttműködés során számítunk az eredményeinket megerősítő spektroszkópai mérésekre, ami várhatóan tovább mélyíti a monobenzo-pentalének, mint antiaromás szerkezetek megértését.

6. Általános információk

A használt reagenseket, kiindulási anyagokat és oldószereket a Fluorochem, VWR és a Sigma-Aldrich (Merck) cégektől vásároltuk. Technikai oldószereket használtunk mind az extrakciókhoz mind az oszlopkromatográfiához. A szerves oldószereket rotációs vákuum bepárlón távolítottuk el 25-40°C-on. A preparatív folyadékkromatográfiához Zeochem® 'ZEOprep 60 25-40 µm' szilikagélt használtunk. Az oszlopkromatográfiás tisztításokat egy Teledyne Isco CombiFlash® Rf+ automata flash kromatográfiás készüléken végeztük.

Az ^1H NMR spektrumokat 300, 500 és 600 MHz-es Varian (Varian NMR System) készülékeken vettük fel. A ^{13}C NMR spektrumok ennek megfelelően 76, 126 és 151 MHz-en készültek. Az ^1H spektrumokat a deuterált oldószerben jelenlévő prócium származék jelére referáltuk, míg a ^{13}C mérések esetében belső referenciának a deuterált oldószernek megfelelő csúcsot vettük (CD_2Cl_2 : $\delta(^1\text{H}) = 5,32$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 53,84$ ppm CDCl_3 : $\delta(^1\text{H}) = 7,26$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 77,16$ ppm).

Az ^1H NMR spektrumok interpretálása a következő: kémiai eltolódás (δ), ppm egységekben tetrametil-szilánhoz ($\delta = 0$ ppm) viszonyítva, multiplicitás, csatolási állandó (J , Hz-ben), valamint protonszám. A multiplicitások leírása a következő: s (szinglet), d (dublett), t (triplett), q (kvartett), illetve ezek kombinációi vagy m (multiplett). A ^{13}C NMR spektrumok interpretálása a következő: kémiai eltolódás (δ) ppm egységekben tetrametil-szilánhoz képest ($\delta = 0$ ppm). A VRK vizsgálatokhoz 'Merck silica gel 60 F 254' típusú UV-aktív szilika lapokat használtunk. A VRK lapon futtatott anyagok vizualizálásához 254 nm-en sugárzó UV lámpát, illetve ánizsaldehides előhívó oldatokat használtunk. Az UV-Vis spektrumokat spektroszkópiai minőségű oldószerekben vettük fel egy Jasco V-750 készüléken, $3 \times 10^{-5}\text{M}$ oldatokkal. A fotokémiai vizsgálatokat Perkin-Elmer Lambda 465 UV-Vis spektrofotométerrel végeztük, a mintákat 1,0 cm-es oldalhosszú Hellma Analytics High Precision kvarc küvettákban helyeztük a műszerbe. A besugárzás ugyanezekben a küvettákban történt 365, 405 illetve 440 nm névleges emissziójú (λ_{max}) 30 W COB LED-ekkel. A HRMS spektroszkópiai mérések egy Sciex TripleTOF 5600+ készüléken lettek felvéve. ESI vagy APCI ionizálást használva történt a pozitív ionok detektálása. A szobahőmérséklet értékek $25(\pm 1)$ °C -ra vonatkoznak.

7. Receptek

Általános eljárás a Sonogashira reakcióra (GP1):

Egy fiolába kimértünk a bróm-benzaldehidet (1 ekv.), a megfelelő acetilént (1,2 ekv.), a $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ -ot (3 mol%), a CuI -ot (3 mol%) majd hozzáadtuk a THF-et (10 mmol/ml). Inert atmoszféra alatt (N_2) kevertetés közben hozzácepegtettük DIPA-t (10 ekv.). Ezután az elegyet kevertettük 1-16 órán át 70°C -on. A reakció előrehaladtát VRK-val követtük. A reakcióelegyet EtOAc -tal hígítottuk és mostuk kétszer 10%-os HCl oldattal, majd desztilláltvízzel, végül pedig telített sóoldattal. A szerves fázist MgSO_4 -on megszáritottuk, majd csökkentett nyomáson eltávolítottuk az oldószert. A nyers terméket CH_2Cl_2 -vel hígítottam és Celite-re pároltuk, végül oszlopkromatográfiásan tisztítottuk (SiO_2 , hexán $\rightarrow$ hexán/ EtOAc 10%).

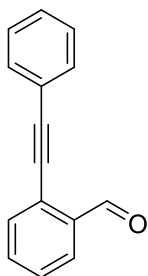
Általános eljárás a Ramirez-féle dibrómolefin képzésre (GP2):

Egy fiolába kimértük az aldehidet (1 ekv.), a CBr_4 -ot (2 ekv.) és hozzáadtuk a DKE -t (10 mmol/ml), majd inert atmoszféra (N_2) alatt lehűtöttük 0°C -ra rendszert. A rendszerhez kevertetés közben csepegtetve hozzáadtuk a P(OiPr)_3 -ot (4 ekv.). 1-6 óra kevertetést követően, amikor már VRK-n nem volt látható a kiindulási aldehid vegyületnek megfelelő folt, a reakcióelegyet CH_2Cl_2 -al hígítottuk, és kétszer mostuk desztillált vízzel, majd a szerves fázist MgSO_4 -on megszáritottuk és alacsony nyomáson eltávolítottuk az oldószert. A nyers terméket CH_2Cl_2 -vel hígítottuk és Celite-re pároltuk, végül oszlopkromatográfiásan tisztítottuk (SiO_2 , hexán $\rightarrow$ hexán/ EtOAc 5%).^[10]

Általános eljárás a karbopalladálási kaszkád reakcióra (GP3):

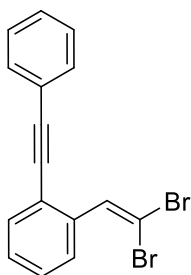
Egy fiolába kimértük a dibrómolefint (1 ekv.), a difenilacetilént (5 ekv.), a Zn port (1,4 ekv.), a $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ -ot (10 mol%), a K_2CO_3 -ot (2 ekv.) és hozzáadtunk vízmentes toluolt (10 mmol/ml). Inert atmoszféra (N_2) alatt 110°C -on kevertettük 1 órát, majd szobahőmérsékletűre hűtöttük és hozzáadtuk a hidrokinont (1,2 ekv.). Ezután további 16 órán keresztül kevertettük inertatmoszféra (N_2) alatt 110°C -on. A reakcióelegyet hígítottuk EtOAc -tal, mostuk kétszer desztillált vízzel és egyszer telített sóoldattal. A szerves fázist MgSO_4 -on szárítottuk, majd csökkentett nyomáson eltávolítottuk az oldószert. A nyers terméket CH_2Cl_2 -vel hígítottuk és Celite-re pároltuk, majd kromatográfiás oszlopon tisztítottuk (SiO_2 , hexán $\rightarrow$ hexán/ EtOAc 5%).^[11]

7.1 1,2,3-Trifenilciklopenta[*a*]indén (A) szintézise



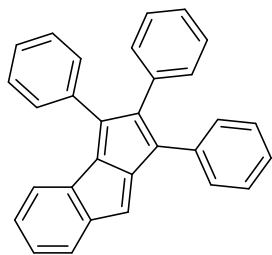
2-(Feniletinil)benzaldehyd (**2**). A 2-brómbenzaldehydből (325 mg, 1,75 mmol) kiindulva a kívánt terméket a **GP1** eljárás szerint állítottuk elő, fenilacetilénnel történő keresztkapcsolással. A reakcióelegyet 30 órán át kevertettük. A keletkezett termék sárgás-fehér szilárd anyag (242 mg, **67%**).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 10.66 (d, J = 0.9 Hz, 1H), 7.96 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.65 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.61 – 7.55 (m, 3H), 7.46 (tt, J = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 7.42 – 7.37 (m, 3H) ppm. HRMS (ESI⁺): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}^+$): 207,0804, mért: 207,0800. (Megjegyzés: A termék az irodalomban már jellemzett, ezért a proton spektrum elegendő volt a beazonosítására.)^[12]



1-(2,2-Dibromvinil)-2-(feniletinil)benzol (**3**). A terméket a **GP2** eljárás szerint **2** vegyületből (200 mg, 970 μmol) állítottuk elő. A reakció 16 óra alatt játszódott le. A termék sárga folyadék (124 mg, **35%**).

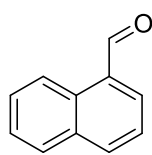
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.87 (s, 1H), 7.80 – 7.74 (m, 1H), 7.58 – 7.52 (m, 3H), 7.41 – 7.29 (m, 5H) ppm. HRMS (APCI): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Br}_2^+$): 360,9227, mért: 360,9216. (Megjegyzés: A termék az irodalomban már jellemzett, ezért a proton spektrum elegendő volt a beazonosítására.)^[13]



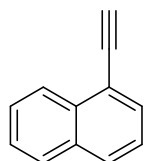
1,2,3-Trifenilciklopenta[*a*]indén (**A**). A terméket a **GP3** eljárás szerint állítottuk elő a **3**-as vegyületből (124 mg, 341 μmol) kiindulva. A termék zöld szilárd anyag (71,4 mg, **55%**).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 7.26 (m, 1H), 7.25 (m, 2H), 7.20 (m, 2H), 7.19 (m, 1H), 7.18 (m, 1H), 7.14 (m, 2H), 7.12 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 6.93 – 6.88 (m, 2H), 6.87 – 6.83 (m, 1H), 6.73 (dd, J = 6.5, 1.8 Hz, 1H), 6.69 (m, 1H), 6.68 (m, 1H), 6.35 (s, 1H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ = 154.32, 149.38, 148.43, 144.38, 140.58, 136.68, 134.86, 134.51, 134.19, 133.57, 132.92, 129.57, 129.05, 128.61, 128.47, 128.20, 128.17, 127.90, 127.81, 127.58, 127.36, 127.00, 124.05, 120.84 ppm. HRMS (APCI): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{30}\text{H}_{21}^+$): 381,1637, mért: 381,1645. ^[13]

7.2 3-(1-Naftil)-1,2-difenilciklopenta[*a*]indén (B) szintézise

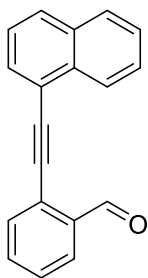


1-Naftaldehyd (5). Egy fiolába kimértük **4**-et (500 mg, 2,4 mmol, 1 ekv.) és feloldottuk 30 ml vízmentes THF-ben, majd inert atmoszféra (N₂) alá helyeztük a rendszert. Kevertetés közben -78 °C-on lassan hozzácsepegtettük a BuLi-ot (1,25 ml 2,5 M-os Et₂O-ban készült oldat, 3,1 mmol, 1,3 ekv.). 30 perc kevertetést követően DMF-et (318 µl, 4,1 mmol, 1,7 ekv.) adtunk hozzá csepegtetve, mely hatására csapadék vált ki az oldatból. 1 óra elteltével a reakciót hagytuk felmelegedni szobahőre. 2 óra elteltével a reakcióelegyet ismételten lehűtöttük -78 °C-ra és 5 ml NH₄Cl-ot adtunk hozzá, majd felmelegítettük szobahőre. A reakcióelegyet CH₂Cl₂-vel és vízzel hígítottuk, majd a szerves fázist MgSO₄-en szárítottuk, szűrtük és alacsony nyomáson eltávolítottuk az oldószert. A nyers terméket CH₂Cl₂-vel hígítottuk, majd Celite-re pároltuk, végül pedig oszlopkromatográfiásan tisztítottuk (SiO₂, hexán → hexán/EtOAc 5%). A termék magenta színű folyadék (180 mg, **24%**). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 10.41 (s, 1H), 9.26 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.99 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 7.93 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.75 – 7.55 (m, 3H) ppm.^[14]



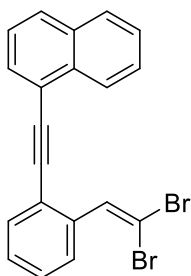
1-Etinilnaftalin (6). Az **5**-ös aldehydet (105 mg, 670 µmol, 1 ekv.) és a K₂CO₃ -ot (370 mg, 2,68 mmol, 4 ekv.) feloldottuk metanolban (10 ml), majd a Bestmann-Ohira reagenst (193 mg, 1,01 mmol, 1,5 ekv) 3 ml metanolban hozzácsepegtettük szobahőmérsékleten. A reakciót 12 órán át kevertettük. A nyers termékről csökkentett nyomáson eltávolítottuk az oldószert, majd hígítottuk EtOAc-tal és mostuk NH₄Cl-dal. A szerves fázist MgSO₄-en szárítottuk, szűrtük majd CH₂Cl₂-vel történő hígítást követően Celite-re pároltuk, végül oszlopkromatográfiás tisztítottuk (SiO₂, hexán → hexán/EtOAc 10%). A kapott termék bézs színű viszkózus folyadék (62 mg, **60%**).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 8.39 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.77 (dd, *J* = 7.1, 1.2 Hz, 1H), 7.61 (ddd, *J* = 8.3, 6.8, 1.4 Hz, 1H), 7.54 (ddd, *J* = 8.1, 6.8, 1.3 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 8.3, 7.1 Hz, 1H), 3.49 (s, 1H) ppm; ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 133.68, 133.25, 131.37, 129.41, 128.43, 127.08, 126.62, 126.20, 125.23, 119.94, 82.09, 81.92 ppm. HRMS (APCI): *m/z*: [M + H]⁺, számolt (C₁₂H₈⁺): 152,0626, mért: 152,0616.^[15]



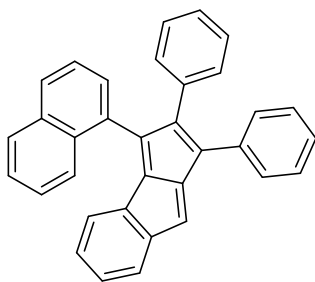
2-(Naft-1-iletinil)benzaldehyd (7). A terméket a **GP1** eljárás szerint állítottuk elő, **6** (200 mg, 1,31 mmol) és 2-brómbenzaldehyd (203 mg, 1,10 mmol) keresztkapcsolásával. A reakció elegyet 16 órán át kevertettük. A termék sárga szilárd anyag (250 mg, **89%**).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 10.79 (s, 1H), 8.41 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.01 (dd, J = 8.2, 1.0 Hz, 2H), 7.90 (dd, J = 7.9, 3.1 Hz, 2H), 7.80 (ddd, J = 20.6, 7.8, 1.2 Hz, 3H), 7.68 – 7.60 (m, 2H), 7.60 – 7.55 (m, 1H), 7.58 – 7.46 (m, 3H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ = 191.62, 135.98, 133.91, 133.60, 133.35, 133.30, 131.13, 129.73, 128.80, 128.58, 127.70, 127.30, 126.96, 126.75, 126.07, 125.38, 120.14, 94.71, 89.92 ppm. HRMS (APCI): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}^+$): 257,0966, mért: 257,0955.^[16]



1-((2-(2,2-Dibrómvinil)fenil)etinil)naftalin (8). A terméket **GP2** eljárás szerint állítottuk elő **7** vegyületet (200 mg, 780 μmol) használva kiindulási anyagként, a reakciót 16 órán át kevertetve. A kapott termék halványsárga viszkózus folyadék (250 mg, **78%**).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 8.45 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.88 (dd, J = 8.2, 4.8 Hz, 2H), 7.82 – 7.77 (m, 2H), 7.69 – 7.64 (m, 2H), 7.58 – 7.54 (m, 1H), 7.48 (dd, J = 8.1, 7.3 Hz, 1H), 7.42 – 7.36 (m, 2H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ = 137.51, 136.34, 133.38, 133.35, 132.36, 130.75, 129.30, 128.51, 128.38, 128.31, 127.38, 126.68, 126.39, 125.43, 123.13, 120.72, 93.54, 92.26, 91.98 ppm. HRMS (APCI): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Br}_2^+$): 410,9383, mért: 410,9370.^[16]

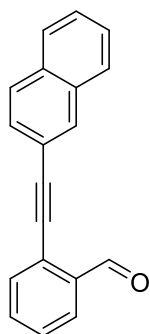


3-(1-Naftil)-1,2-difenilciklopenta[a]indén (B). A terméket a **GP3** eljárás szerint állítottuk elő és **8**-ból (200 mg, 485 μmol) indultunk ki. 24 óra kevertetés után állítottuk le a reakciót. Az oszlopkromatográfiás tisztítást követően *i*PrOH-ból (30 ml) átkristályosítottuk, melyet követően tisztán megkaptuk a kívánt terméket zöld kristályos anyag (10,1 mg, **5%**) formájában.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 8.16 (dd, J = 8.5, 1.3 Hz, 1H), 7.84 (dt, J = 8.3, 1.0 Hz, 1H), 7.76 (dd, J = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 7.46 (ddd, J = 8.1, 6.7, 1.3 Hz, 1H), 7.42 (ddd, J = 8.2, 6.8, 1.4 Hz, 1H), 7.30 (dd, J = 8.2, 7.1 Hz, 1H), 7.22 (m, 2H), 7.20 (m, 1H), 7.17 (m, 2H), 7.10 (dd, J = 7.1, 1.2 Hz, 1H), 7.03 – 6.98 (m, 1H), 6.95 – 6.89 (m, 2H), 6.80 – 6.74 (m, 2H), 6.70 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 6.61 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 6.45 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 5.82

(dd, $J = 7.2, 1.0$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) $\delta = 154.50, 149.72, 149.50, 142.93, 142.40, 136.46, 134.73, 134.68, 133.76, 133.55, 132.37, 132.25, 130.99, 129.08, 128.54, 128.47, 128.42, 128.36, 128.27, 127.67, 127.44, 127.22, 127.09, 126.93, 126.72, 126.22, 126.04, 124.93, 123.91, 122.13$ ppm. HRMS (APCI): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{34}\text{H}_{23}^+$): 431,1799 mért: 431,1787.

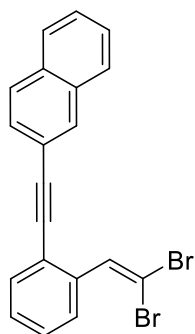
7.3 3-(2-Naftil)-1,2-difenilciklopenta[*a*]indén (C) szintézise



2-(Naphthalen-2-yl)benzaldehyd (**10**). A terméket a **GP1** eljárás szerint állítottuk elő, acetilénforrásként **9**-et (303 mg, 1,99 mmol) használva. A reakciót 16 órán át kevertettük. A kapott termék sárgás-fehér szilárd anyag (396 mg, **95%**).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 10.73$ (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.98 (dd, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 1H), 7.86 – 7.82 (m, 3H), 7.69 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.62 – 7.58 (m, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.47 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H) ppm; ^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 191.78, 136.08, 133.91, 133.40, 133.31, 133.09, 132.04, 128.76, 128.40, 128.20, 128.04,$

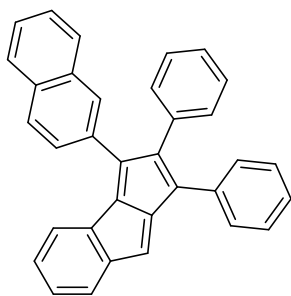
127.97, 127.50, 127.25, 127.02, 126.92, 119.75, 96.94, 85.40 ppm. HRMS (APCI): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}^+$): 257,0966, mért: 257,0954.^[17]



2-((2,2-Dibromovinil)fenil)etinil)naftalin (**11**). A terméket a **GP2** eljárás szerint állítottuk elő **10** vegyületből (300 mg, 1,17 mmol) kiindulva. A reakciót egy éjszakán át kevertettük. A termék sárga folyadék (542 mg, **78%**).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.08$ (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.86 – 7.82 (m, 3H), 7.81 – 7.77 (m, 1H), 7.62 – 7.58 (m, 2H), 7.54 – 7.49 (m, 2H), 7.36 (tt, $J = 7.4, 5.7$ Hz, 2H) ppm; ^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 137.56, 136.14, 133.19, 133.17, 132.29, 131.72, 128.48, 128.42, 128.31, 128.28, 128.26,$

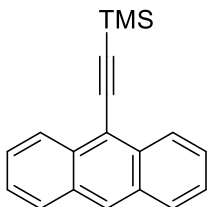
128.04, 127.97, 127.02, 126.81, 123.02, 120.37, 95.80, 91.63, 87.74 ppm. HRMS (APCI): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Br}_2^+$): 410,9383, mért: 410,9372.



3-(2-Naftil)-1,2-difenilciklopenta[a]indén (C). A terméket a **GP3** eljárás szerint állítottuk elő a **11**-es vegyületből (152 mg, 364 μ l). A reakciót 16 órán át kevertettük 110°C-on. A terméket oszlopkromatográfiás tisztítás után hexán/CH₂Cl₂ 3:1 elegyből (35 ml) átkristályosítottuk. A termék zöld kristályos anyag (51,4 mg, **33%**).

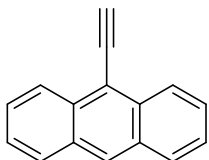
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 7.79 (dd, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.69 (dd, J = 7.6, 1.8 Hz, 1H), 7.66 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.62 (t, J = 1.2 Hz, 1H), 7.47 (dd, J = 6.9, 1.5 Hz, 1H), 7.46 (dd, J = 7.0, 5.5 Hz, 1H), 7.21 – 7.19 (m, 2H), 7.20 – 7.17 (m, 1H), 7.19 – 7.14 (m, 1H), 7.15 – 7.10 (m, 2H), 7.13 – 7.07 (m, 3H), 6.96 – 6.89 (m, 2H), 6.84 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 6.74 (dd, J = 7.1, 1.4 Hz, 1H), 6.69 (td, J = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 6.65 (td, J = 7.4, 1.3 Hz, 1H), 6.37 (s, 1H) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 154.38, 149.44, 148.43, 144.43, 140.98, 136.75, 134.93, 134.55, 133.66, 133.07, 133.05, 132.94, 131.91, 129.60, 128.72, 128.52, 128.31, 128.23, 128.01, 127.82, 127.65, 127.43, 127.22, 127.07, 126.89, 126.55, 126.31, 124.13, 120.91 ppm. HRMS (APCI): m/z : [M + H]⁺, számolt (C₃₄H₂₃⁺): 431,1799, mért: 431,1787.

7.4 2-(Antracén-9-iletinil)benzaldehyd (15) szintézise



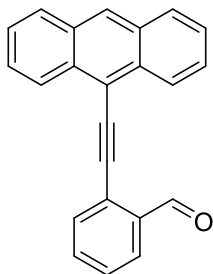
(Antracén-9-iletinil)trimetilszilán (13/a). A terméket a **GP1** eljárás szerint állítottuk elő úgy, hogy a brómbenzaldehyd helyett **12**-t (650 mg, 2,53 mmol) alkalmaztunk kiindulási anyagként, illetve acetilénforrásként TMS-acetilént (540 μ l, 3,79 mmol) használtunk. A reakciót GC-MS segítségével követtük.

36 óra után a reakció elérte a 100% konverziót, a kromatogrammon nem volt látható **12** csúcsa, ezért a reakciót a **GP1** eljárás szerint feldolgoztuk. A nyers terméket tisztítás nélkül vittük tovább a következő reakciólépésbe.^[18]



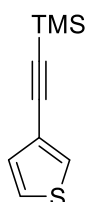
9-Etinilantracén (13). Egy 100 ml-es gömblombikba kimértük a nyers terméként kapott, melléktermékekkel szennyezett **13/a** vegyületet (694 mg, 2,53 mmol) és a K₂CO₃-ot (1,75 g, 12,6 mmol), majd inert atmoszféra (N₂) alatt kevertettük 20 ml vízmentes THF és 20 ml vízmentes metanol elegyében 0 °C-on. 1 óra elteltével GC-MS alapján a reakció konverziója elérte a 100%-ot. A reakcióelegyet Celite-rétegen szűrtük, majd a nyers terméket oszlopkromatográfiásan tisztítottuk (SiO₂, hexán). A

termék sárga szilárd anyag (462 mg, két lépésre **81%**). HRMS (ESI⁺): m/z : [M + H]⁺, számolt (C₁₆H₁₁⁺): 203,0855 mért: 203,0853.^[18]

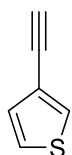


2-(Antracén-9-iletinil)benzaldehyd (15). A terméket a **GP1** eljárás szerint állítottuk elő, **13**-t (460 mg, 2,27 mmol) alkalmazva acetilénforrásként. Az acetilént fecskendőpumpa segítségével 4 órán keresztül adagoltam hozzá a reakcióelegyhez, majd ezután még további 12 órán át kevertettük a reakcióelegyet 70 °C-on. A terméket alacsony (1%) hozammal kaptuk meg a tisztítás végén, mely ¹H-NMR alapján nem volt tiszta.^[19]

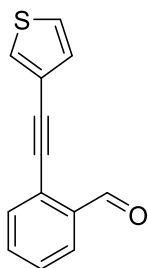
7.5 3-(1,2-Difenilciklopenta[a]inden-3-il)tiofén (E) szintézise



Trimetil(tiofén-3-iletinil)szilán (18/a). A terméket a **GP1** eljárás szerint állítottuk elő, brómbenzaldehyd helyett, **17**-ből (582 mg, 3,57 mmol) kiindulva, valamint TMS-acetilént alkalmazva acetilénforrásként. A reakciót GC-MS segítségével követtük. 24 óra után a reakció elérte a 100% konverziót, a kromatogrammon nem volt látható a kiindulási **17** csúcsa, ezért a reakciót a **GP1** eljárás szerint feldolgoztuk. A nyers terméket tisztítás nélkül vittük tovább a következő reakciólépésbe.^[20]

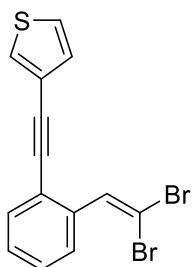


3-Etiniltiofén (18). Egy 100 ml-es gömblombikba kimértük a nyers termékként kapott, melléktermékekkel szennyezett **18/a** vegyületet (403 mg, 2,23 mmol) és a K₂CO₃-ot (772 mg, 5,58 mmol), majd inert atmoszféra (N₂) alatt kevertettük 8 ml vízmentes THF és 8 ml vízmentes metanol elegyében 0 °C-on. 1 óra elteltével GC-MS alapján a reakció 100%-os konverzióval lejátészódott. A reakcióelegyet 50 ml 10%-os sósavra öntöttük, hígítottuk Et₂O-el kétszer mostuk vízzel majd telített sóoldattal. A kapott termék sárga folyadék (205 mg, két lépésre **53%**). HRMS (APCI): m/z : [M + H]⁺, számolt (C₆H₅S⁺): 109,0111, mért: 109,0115.^[21]



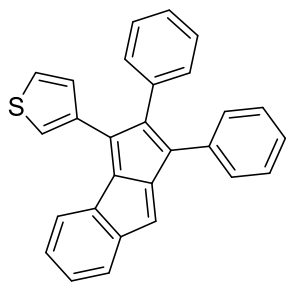
2-(Tiofen-3-iletinil)benzaldehyd (19). A terméket a **GP1** eljárás szerint állítottuk elő **18** vegyületből kiindulva (400 mg, 2,16 mmol). A reakcióelegyhez az alkalmazott acetilént 6 órán át adagoltuk hozzá fecskendőpumpa segítségével, majd a reakciót további 8 órán át kevertettük. A kapott termék sárgás-fehér szilárd anyag (174 mg, **38%**).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ = 10.61 (s, 1H), 7.92 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.68 – 7.57 (m, 3H), 7.47 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.39 (dd, J = 4.9, 3.0 Hz, 1H), 7.26 (d, J = 4.9 Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2) δ = 191.82, 136.38, 134.19, 133.59, 130.21, 130.12, 129.03, 127.61, 127.09, 126.36, 121.91, 91.73, 84.97 ppm. HRMS (ESI $^+$): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OS}^+$): 213,0368, mért: 213,0365.^[22]



3-((2,2-Dibrómvinil)fenil)etiniltiofén (20). A terméket a **GP2** eljárás szerint állítottuk elő a **19-es** vegyületből (235 mg, 1,11 mmol) kiindulva. A reakciót 24 órán át kevertettük. A kapott termék sárgás-fehér szilárd anyag (334 mg, **82%**).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.85 (s, 1H), 7.76 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 7.40 – 7.33 (m, 3H), 7.24 (d, J = 4.1 Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2) δ = 137.81, 136.62, 132.55, 130.34, 129.73, 128.98, 128.72, 128.67, 126.35, 123.29, 122.47, 91.98, 90.78, 87.25 ppm. HRMS (ESI $^+$): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SBr}_2^+$): 366,8786, mért: 366,8784.

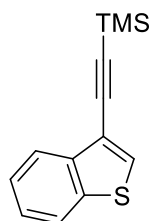


3-(1,2-Difenilciklopenta[a]inden-3-il)tiofén (E). A terméket a **GP3** eljárás szerint állítottuk elő **20** vegyületből kiindulva (200 mg, 543 μmol). A reakciót 16 órán át kevertettük. Az alkalmazott oszlopkromatográfiás tisztítás nem eredményezett elegendően tiszta anyagot, ezért *i*PrOH-ból (25 ml) átkristályosítottuk, mely már megfelelően tiszta terméket eredményezett. A kapott termék zöld kristályos anyag (16 mg, **7%**).

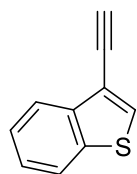
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 7.25 – 7.20 (m, 1H), 7.18 (m, 3H), 7.16 (m, 3H), 7.11 – 7.04 (m, 2H), 6.97 (m, 2H), 6.95 (m, 1H), 6.90 (dd, J = 3.0, 1.2 Hz, 1H), 6.83 (dd, J = 5.0, 1.2 Hz, 1H), 6.73 (m, 1H), 6.71 (m, 1H), 6.70 (m, 1H), 6.33 (s, 1H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz CDCl_3) δ = 154.32, 149.22, 148.34, 139.72, 139.15, 136.66, 135.20, 134.98, 134.39, 133.30, 133.07,

129.70, 128.72, 128.63, 128.44, 128.18, 128.02, 127.56, 127.43, 127.04, 126.01, 124.68, 124.11, 121.04 ppm. HRMS (ESI⁺): m/z : [M + H]⁺, számolt (C₂₈H₁₉S⁺): 387,1201, mért: 387,1200.

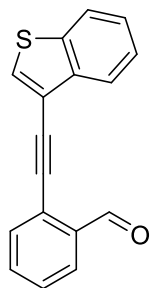
7.6 3-(1,2-Difenilciklopent[*a*]inden-3-il)benz[*b*]tiofén (F) szintézise



(*Benzo[b]thiophen-3-iletinil*)trimetilszilán (**22/a**). A terméket a **GP1** eljárás szerint állítottuk elő, brómbenzaldehid helyett **21**-et (510 mg, 2,39 mmol) alkalmaztuk kiindulási anyagként, melyhez TMS-acetilént (511 µl, 3,59 mmol) adtunk acetilénforrásként. A reakció előrehaladtát GC-MS segítségével követtük. A reakció konverziója 24 óra után még nem érte el a 100%-ot, valamint stagnálást mutatott, ezért hozzáadunk még 1,5 ekv acetilént (511 µl, 3,59 mmol) és 4-4 mol% Pd(PPh₃)₂Cl₂ (67,2 mg, 96 µmol) és CuI (18,2 mg, 96 µmol) katalizátort, majd újabb 24 órán át kevertettük a reakcióelegyet. A nyers terméket a **GP1** szerint feldolgoztuk, majd tisztítás nélkül vittük tovább azonnal a következő reakciólépésbe, a termék instabilitása végett. A kapott termék áttetsző viszkózus olaj (teljes konverziót és tisztaságot feltételezve 551 mg).^[23]

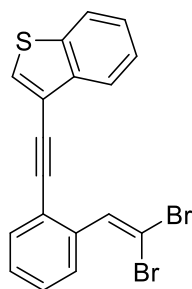


3-Etinilbenzo[*b*]tiofén (**22**). Egy 100 ml-es gömblombikba kimértük a nyers termékként kapott, melléktermékekkel szennyezett **22/a** vegyületet (551 mg, 2,39 mmol) és a K₂CO₃-ot (826 mg, 5,98 mmol), majd inert atmoszféra (N₂) alatt kevertettük 15 ml vízmentes THF és 15 ml vízmentes metanol elegyében 0 °C-on. 1 óra elteltével GC-MS alapján a reakció konverziója elérte a 100%-ot. A reakcióelegyet 50 ml 10%-os sósavra öntöttük, hígítottuk Et₂O-el kétszer mostuk vízzel majd telített sóoldattal. A kapott termék sárga folyadék (276 mg, két lépésre **73%**).^[24]



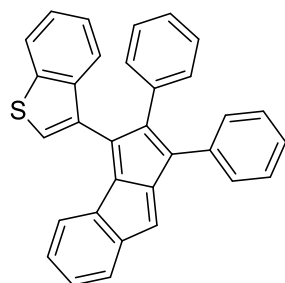
2-(*Benzo[b]thiophen-3-iletinil*)benzaldehyd (**23**). A terméket a **GP1** eljárás szerint állítottuk elő 2-bómbenzaldehidből (276 mg, 1,49 mmol) kiindulva, melyhez kapcsoltuk a korábban előállított **22**-es acetilént (376 mg, 2,39 mmol), melyet fecskendőpumpa segítségével adagoltuk a reakcióelegyhez 2 óra alatt. A reakció elegyet további 72 órán át kevertettük. A kapott termék sárgás folyadék (190 mg, **49%**).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 10.74 (s, 1H), 8.04 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.72 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.62 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.53 – 7.41 (m, 3H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ = 191.58, 139.07, 139.01, 135.96, 133.95, 133.61, 131.38, 128.85, 127.79, 126.75, 125.46, 125.20, 123.11, 122.89, 117.73, 90.22, 87.64 ppm. HRMS (ESI^+): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{OS}^+$): 263,0525, mért: 263,0530.



3-((2-(2,2-Dibrómvinil)fenil)etinil)benz[b]tiofén (**24**). A terméket a **GP2** eljárás szerint állítottuk elő a **23**-as vegyületből (190 mg, 724 μmol) kiindulva. A reakciót 3,5 órán át kevertettük 25 °C-on. A termék sárgás-fehér szilárd anyag (207 mg, **68%**).

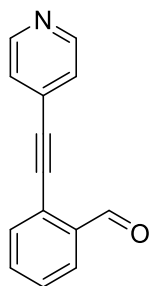
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 8.08 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.97 (s, 1H), 7.89 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 6.7 Hz, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.63 (dd, J = 7.1, 1.6 Hz, 1H), 7.52 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.44 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.41 – 7.34 (m, 2H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ = 139.17, 138.97, 137.38, 136.16, 132.25, 130.40, 128.49, 128.33, 128.27, 125.32, 125.14, 123.32, 122.84, 122.79, 118.19, 91.89, 89.87, 89.03 ppm. HRMS (ESI^+): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{SBr}_2^+$): 416,8942, mért: 416,8946.



3-(1,2-Difenilciklopent[a]inden-3-il)benz[b]tiofén (**F**). A terméket a **GP3** eljárás szerint állítottuk elő az **24** vegyületből (150 mg, 359 μmol) kiindulva. A reakciót 48 órán át kevertettük 110 °C-on. A kapott termék zöld szilárd anyag (114 mg, **72%**).

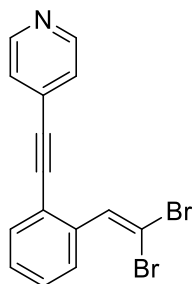
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 7.89 – 7.85 (m, 1H), 7.80 – 7.76 (m, 1H), 7.39 – 7.36 (m, 1H), 7.36 – 7.32 (m, 1H), 7.24 – 7.18 (m, 3H), 7.16 (m, 2H), 7.15 – 7.11 (m, 1H), 7.10 – 7.05 (m, 2H), 6.89 – 6.85 (m, 2H), 6.81 (s, 1H), 6.73 (dt, J = 7.2, 0.8 Hz, 1H), 6.66 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 6.55 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 6.41 (s, 1H), 6.10 (dd, J = 7.2, 1.0 Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz CDCl_3) δ = 154.51, 149.42, 148.91, 141.61, 139.71, 137.34, 137.31, 136.41, 134.70, 134.47, 133.85, 132.60, 130.13, 129.45, 128.50, 128.44, 128.25, 127.86, 127.49, 127.36, 127.13, 127.11, 124.65, 124.44, 124.23, 123.98, 122.96, 122.66 ppm. HRMS (APCI): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{S}^+$): 437,1363, mért: 437,1364.

7.7 4-(1,2-Difenilciklopenta[*a*]inden-3-il)piridin (G) szintézise



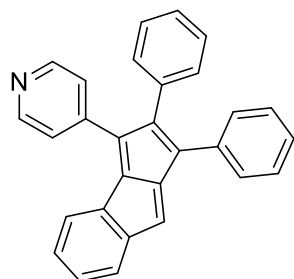
2-(Piridin-4-iletinil)benzaldehyd (**26**). A terméket a **GP1** eljárás szerint állítottuk elő **25**-ből (401 mg, 3,89 mmol) és 2-brómbenzaldehydből (600 mg, 3,24 mmol) kiindulva. A reakciót LC-MS segítségével követtük, mely alapján 18 óra elteltével már nem volt látható a kiindulási anyag. A nyers terméket oszlopkromatográfiásan tisztítottuk (SiO₂, CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/MeOH 10% + 0,5% TEA). A kapott termék sárga szilárd anyag (545 mg, **81%**).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ = 10.58 (s, 1H), 8.66 (s, 2H), 7.94 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.62 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.52 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.43 (d, J = 4.9 Hz, 2H) ppm; ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 191.01, 150.02, 136.25, 133.93, 133.65, 132.14, 130.59, 129.69, 128.64, 127.89, 125.56, 125.29, 93.11, 89.39 ppm. HRMS (ESI⁺): m/z : [M + H]⁺, számolt (C₁₄H₁₀NO⁺): 208,0756, mért: 208,0750.^[25]



4-((2-(2,2-Dibrómvinil)fenil)etinil)piridin (**27**). A terméket a **GP2** eljárás szerint állítottuk elő a **26**-os vegyületből (303 mg, 1,46 mmol) kiindulva. A reakciót 16 órán át kevertettük szobahőmérsékleten, majd feldolgozás nélkül oszlopkromatográfiásan tisztítottuk (SiO₂, CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/MeOH 0,5% + 0,5% TEA). A kapott termék bézs szilárd anyag (159 mg, **30%**).

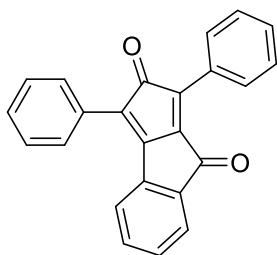
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.62 (d, J = 4.5 Hz, 2H), 7.84 (s, 1H), 7.76 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.61 (dd, J = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.48 – 7.43 (m, 3H), 7.39 (td, J = 7.5, 1.3 Hz, 1H) ppm; ¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ = 150.43, 138.40, 136.24, 132.99, 131.33, 129.68, 129.03, 128.85, 125.89, 122.07, 92.69, 92.62, 91.90 ppm. HRMS (ESI⁺): m/z : [M + H]⁺, számolt (C₁₅H₁₀NBr₂⁺): 361,9174, mért: 361,9162.



4-(1,2-Difenilciklopenta[*a*]inden-3-il)piridin (**G**). A terméket a **GP3** eljárás szerint állítottuk elő a **27**-es vegyületből (65,6 mg, 181 μ mol) kiindulva. A reakciót 24 órán át kevertettük 110 °C-on. A kapott nyers terméket oszlopkromatográfiásan tisztítottuk (SiO₂, CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/MeOH 5% + 0,5% TEA), mely nem eredményezett tiszta anyagot, ezért hexán/CH₂Cl₂ 3:1 arányú elegyből (30 ml)

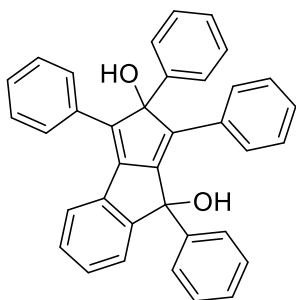
kristályosítottuk át, azonban ez is szennyezett terméket eredményezett (4 mg, **6%**). HRMS (ESI⁺): m/z : [M + H]⁺, számolt (C₂₉H₂₀N⁺): 382,159, mért: 382,1589.

7.8 1,2,3,8-Tetrafenilciklopenta[*a*]indén (H) szintézise

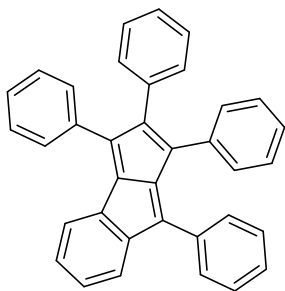


1,3-Diphenylcyclopenta[a]indén-2,8-dion (29). Az 1,3-dibenzil-aceton (850 mg, 4,76 mmol) és **28** (1 g, 4,76 mmol) keverékét feloldottuk forró etanolban (25 ml). Ezt követően a reakciót 5 percig öblítettük N₂-vel, majd 30 percig refluxáltattuk és lehűtöttük szobahőmérsékletre. Az elegyhez hozzácsepegtettük tetrabutilammónium-hidroxid (3,73 ml 40%-os vizes oldatban, 5,7 mmol) oldatát, melynek hatására az oldat belilult, majd felmelegítettük és további 1 órán át refluxáltattuk a reakcióelegyet. A nyers terméket CH₂Cl₂-vel hígítottuk és vízzel extraháltuk, majd alacsony nyomáson eltávolítottuk az oldószert és metanoltól (40 ml) kristályosítottuk át. A termék lila kristályos anyag (200 mg, **10%**). [26]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.63 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 8.27 – 8.18 (m, 1H), 8.09 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 7.74 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 7.58 – 7.45 (m, 6H) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 200.49, 185.13, 150.05, 143.61, 143.29, 138.27, 135.42, 133.41, 131.37, 131.19, 130.65, 130.08, 129.74, 129.45, 128.91, 128.78, 128.71, 125.93, 125.08, 121.90 ppm. HRMS (ESI⁺): m/z : [M + H]⁺, számolt (C₂₄H₁₅O₂⁺): 335,1066, mért: 335,1068.



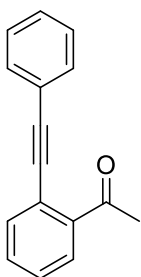
*1,2,3,8-Tetrafenil-2,8-dihidrociklopenta[*a*]indén-2,8-diol (30)*. A fenillítium oldatát (1,36 ml 1,8M-os oldat dibutil-éterben, 2,45 mmol) cseppenként hozzáadtuk a **29**-es vegyület (200 mg, 598 μ mol) toluolos oldatához (20 ml) szobahőmérsékleten, inert atmoszféra (N₂) alatt. A reakciót 30 percet át kevertettük, majd vízzel telített Et₂O-t (40 ml) és jeges-vizet (40 ml) adtunk a reakcióelegyhez 0°C-on. A szerves fázist rázótolcsér segítségével elválasztottuk, majd pedig a vizes fázist extraháltuk CH₂Cl₂-vel. Az egyesített szerves fázist MgSO₄-en szárítottuk, szűrtük, majd csökkentett nyomáson eltávolítottuk az oldószert. A nyers terméket további tisztítás nélkül vittük tovább a következő reakcióba. A kapott termék áttetsző viszkózus olaj (teljes konverziót és tisztaságot feltételezve 293 mg). [26]



1,2,3,8-Tetrafenilciklopenta[a]indén (H). $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -t (741 mg, 3,28 mmol) feloldottunk tömény HCl (6,4 ml, 37%-os vizes oldat) és AcOH (3,2 ml) elegyében. Ezzel párhuzamosan a **30**-as vegyületet (293 mg, 598 μmol) feloldottuk 1,4-dioxánban (6,4 ml), majd hozzácsepegtettük az $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oldatához. A reakcióelegyet 4 órán át kevertettük szobahőmérsékleten. A reakció során kivált kristályos csapadékot szűrtük és vízzel (2 x 10 ml) mostuk. A kiszűrt sötétzöld szilárd anyagot feloldottuk CH_2Cl_2 -ben és MgSO_4 -en szárítottuk, szűrtük, majd alacsony nyomáson eltávolítottuk az oldószert. A nyers terméket oszlopkromatográfiásan tisztítottuk (SiO_2 , hexán $\rightarrow$ hexán/ CH_2Cl_2 20%). A kapott termék sötétzöld szilárd anyag (38,5 mg, két lépésre **14%**).^[27]

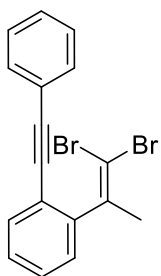
^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 7.25 (m, 3H), 7.19 (tt, J = 5.1, 3.7 Hz, 1H), 7.121 (m, 2H), 7.09 (m, 4H), 7.07 (s, 1H), 7.25 (m, 2H), 6.95 (m, 1H), 6.89 (dt, J = 6.9, 1.0 Hz, 1H), 6.85 (m, 2H), 6.76 (m, 2H), 6.73 (dd, J = 8.3, 1.2 Hz, 2H), 6.72 (m, 1H), 6.7 (m, 1H), 6.69 (m, 1H) ppm; ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 149.85, 149.04, 148.66, 147.84, 143.40, 140.16, 136.85, 134.68, 134.53, 134.44, 134.34, 132.63, 129.85, 129.33, 129.16, 128.98, 128.96, 128.74, 128.07, 127.97, 127.84, 127.62, 127.50, 127.09, 126.93, 126.44, 123.47, 120.74 ppm. HRMS (ESI⁺): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{36}\text{H}_{25}^+$): 457,165, mért: 457,1950.

7.9 8-Metil-1,2,3-trifenilciklopenta[a]indén (I) szintézise



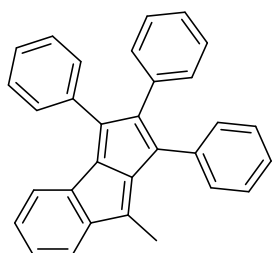
1-(2-(Feniletinil)fenil)etán-1-on (32). A **31**-as vegyületet (250 mg, 1,26 mmol), fenil-acetilént (192 mg, 1,88 mmol) feloldottuk DIPA-ban (5 ml), majd $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ -ot (72,6 mg, 62,8 μmol) és CuI-ot (23,9 mg, 126 μmol) katalizátorokat adtunk hozzá. A reakcióelegyet 80°C-on inert atmoszféra alatt 12 órán át kevertettük. Az oldószert alacsony nyomáson eltávolítottuk, a maradékot CH_2Cl_2 -ben feloldottuk, a szerves fázist vízzel 3-szor mostuk és MgSO_4 -on szárítottuk. A nyers terméket oszlopkromatográfiásan tisztítottuk (SiO_2 , hexán $\rightarrow$ hexán/ CH_2Cl_2). A termék barna folyadék (241 mg, **87%**).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.76 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.55 (dd, J = 6.6, 3.0 Hz, 2H), 7.47 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.42 – 7.35 (m, 4H), 2.80 (s, 3H) ppm; ^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3) δ = 200.42, 140.96, 134.00, 131.65, 131.40, 128.89, 128.80, 128.59, 128.40, 123.05, 121.83, 95.17, 88.62, 30.09 ppm. HRMS (APCI): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}^+$): 221,096, mért: 221,0956.^[28]



1-(1,1-Dibrómprop-1-en-2-il)-2-(feniletinil)benzol (33). A terméket a **GP2** eljárás szerint állítottuk elő a **32**-es vegyületből (500 mg, 2,27 mmol) kiindulva. A reakciót 16 órán át kevertettük. A kapott termék sárgás folyadék (317 mg, **37%**).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.55 (ddd, J = 18.0, 7.5, 1.5 Hz, 3H), 7.38 – 7.29 (m, 5H), 7.18 (dd, J = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 2.25 (s, 3H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ = 145.08, 142.83, 132.31, 131.81, 128.66, 128.57, 128.56, 127.86, 127.64, 123.38, 121.35, 93.20, 89.13, 87.45, 25.27 ppm. HRMS (APCI): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Br}_2^+$): 374,9378, mért: 374,9357.



8-Metil-1,2,3-trifenilciklopenta[a]indén (I). A terméket a **GP3** eljárás szerint állítottuk elő a **33**-as vegyületből (100 mg, 266 μmol) kiindulva. A reakciót 24 órán át kevertettük 110 °C-on. Tisztítás után hexán/ CD_2Cl_2 3:1 elegyből (30 ml) átkristályosítottuk. A kapott termék zöld szilárd anyag (12 mg, 11%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.25 (m, 3H), 7.23 (m, 2H), 7.20 (m, 1H), 7.16 (m, 2H), 7.10 (m, 1H), 7.09 (m, 2H), 7.05 (m, 2H), 6.82 (m, 2H), 6.80 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 6.73 (m, 1H), 6.72 (m, 1H), 6.70 (m, 1H), 1.84 (s, 3H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2) δ = 151.35, 149.02, 148.52, 146.84, 141.77, 139.98, 136.84, 135.57, 135.34, 134.99, 134.61, 130.01, 129.67, 129.32, 129.22, 128.28, 128.11, 127.80, 127.42, 127.28, 127.14, 121.79, 120.21, 12.06 ppm. HRMS (APCI): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$, számolt ($\text{C}_{31}\text{H}_{23}^+$): 395,1794, mért: 395,1796.

8. Felhasznált irodalom

- [1] E. Hückel, *Z. Phys. Chem.* **1931**, 70, 204.
- [2] R. Breslow, R. Haynie, J. Mirra, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 247.
- [3] R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsi, I. Murata, R. A. Peterson, J. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1326.
- [4] N. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4941.
- [5] A.R. Zanatta, *Results in Optics* **2022**, 9, 100320.
- [6] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6891.
- [7] B. S. Basel, I. Papadopoulos, D. Thiel, R. Casillas, J. Zirzmeier, T. Clark, D. M. Guldi, R. R. Tykwinski, *Trends Chem.* **2019**, 1, 11.
- [8] O. El Bakouri, J. R. Smith, H. Ottosson, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 5602.
- [9] T. Gazdag, E. Meiszter, P. J. Mayer, T. Holczbauer, H. Ottosson, A. B. Maurer, M. Abrahamsson, G. London, *ChemPhysChem*, **2024**, 25, e202300737.
- [10] Y.-Q. Fang, O. Lifchits and M. Lautens, *Synlett* **2008**, 3, 413.
- [11] G. London, M. v. W. Rekowski, O. Dumele W. B. Schweizer, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, F. Diederich, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 965.
- [12] F. Seoane-Carabel, L. Alonso-Marañón, L. A. Sarandeses, J. P. Sestelo, *Synthesis* **2023**, 55, 1714.
- [13] P. Rivera-Fuentes, M. v. W. Rekowski, W. B. Schweizer, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, F. Diederich, *Org. Lett.* **2012**, 14, 4066.
- [14] L. Chao, X. Liangxuan, *Chinese Academy of Sciences, Method for rapidly converting aldehyde group into cyano group*. CN115724706, **2023**, 0419.
- [15] V. R. Sirivolu, S. K. V. Vernekar, T. Ilina, N. S. Myshakina, M. A. Parniak, Z. Wang, *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 21, 8765.
- [16] V. Claus, L. Molinari, S. Büllmann, J. Thusek, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 9385.
- [17] K. Luo, T. Cao, H. Jiang, L. Chen, S. Zhu, *Org. Lett.* **2017**, 19, 5856.
- [18] M. A. Heuft, S. K. Collins, G. P. A. Yap, A. G. Fallis, *Org. Lett.* **2001**, 18, 2883.
- [19] A. S. K. Hashmi, M. Wietek, I. Braun, P. Nösel, L. Jongbloed, M. Rudolph, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 555.
- [20] Y. Yuan, T. Michinobu, *Journal of Polymer Science*, **2011**, 49, 225.
- [21] V. Weingand, T. Wurm, V. Vethacke, M. C. Dietl, D. Ehjeij, M. Rudolph, F. Rominger, J. Xie, A. S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 3725.

- [22] N. A. Markina, R. Mancuso, B. Neuenswander, G. H. Lushington, R. C. Larock, *ACS Comb. Sci.* **2011**, 3, 265.
- [23] L. Feng, T. Hu, S. Zhang, H.-Y. Xiong, G. Zhang, *Org. Lett.* **2019**, 21, 9487.
- [24] X. Yan, Y. Zhu, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202304462.
- [25] M. Dell'Acqua, V. Pirovano, S. Peroni, G. Tseberlidis, D. Nava, E. Rossi, G. Abbiati, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1425.
- [26] J. Karunakaran, A. K. Mohanakrishnan, *Org. Lett.* **2018**, 20, 966.
- [27] S. Kato, S. Kuwako, N. Takahashi, T. Kijima, Y. Nakamura *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 7700.
- [28] X. Chen, J. Jin, N. Wang, P. Lu, Y. Wang, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 4, 824.