



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

**Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem**

**Szerves Kémia és Technológia Tanszék**

# **1-Fenilpirrol összekötőelemet tartalmazó, DSSC típusú napelemben alkalmazható szerves festék előállításának tanulmányozása**

**Varga Bálint, IV. évf. (BSc)**

2015

Témavezetők:

**Dr. Faigl Ferenc** egyetemi tanár

BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék

**Dr. Mátravölgyi Béla** tudományos munkatárs

MTA-BME Szerves Kémiai Technológia Kutatócsoport

Konzulens:

**Hergert Tamás** Ph.D. hallgató

BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék

# Tartalom

<b>1.</b>	<b>Bevezetés.....</b>	<b>4</b>
<b>2.</b>	<b>Jelölések és rövidítések jegyzéke.....</b>	<b>5</b>
<b>3.</b>	<b>Irodalmi áttekintés .....</b>	<b>6</b>
3.1	Festékekkel érzékenyített napelem .....	6
3.2	Triaril-aminok előállítása.....	9
3.3	Keresztkapcsolási reakciók.....	11
3.4	$\pi$ -Híd kialakításának módszerei.....	12
<b>4.</b>	<b>Saját munka .....</b>	<b>16</b>
4.1	Az 1-fenilpirrol alapvázú összekötő molekula szintézise.....	16
4.2	A triaril-amin típusú intermedier előállítása .....	17
4.2.1	Kiindulási anyagok szintézise.....	17
4.2.2	Diaril-amin származék előállítása.....	18
4.2.3	A triaril-amin szerkezet kialakítása .....	20
4.2.4	A triaril-amin intermedier szintézisének zárólépése.....	22
4.3	Előkísérletek az összekötőelem kapcsolási reakcióira.....	22
4.4	A donor molekula kapcsolása a fenilpirrol típusú összekötőelemhez .....	25
<b>5.</b>	<b>Kísérletek leírása .....</b>	<b>26</b>
5.1	A kondenzált fenilpirrol szerkezet kialakítása .....	27
5.1.1	(2-Amino-5-jódfenil)(pirrolidin-1-il)metanon előállítása.....	27
5.1.2	(5-Jód-2-(1 <i>H</i> -pirrol-1-il)fenil)(pirrolidin-1-il)metanon előállítása.....	27
5.1.3	7-Jód-9 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]indol-9-on előállítása .....	28
5.2	A triaril-amin típusú donoregység szintézise.....	28
5.2.1	1-Bróm-4-hexiloxibenzol előállítása .....	28
5.2.2	1-Nitro-4-hexiloxibenzol előállítása .....	29
5.2.3	1-Amino-4-hexiloxibenzol előállítása .....	29

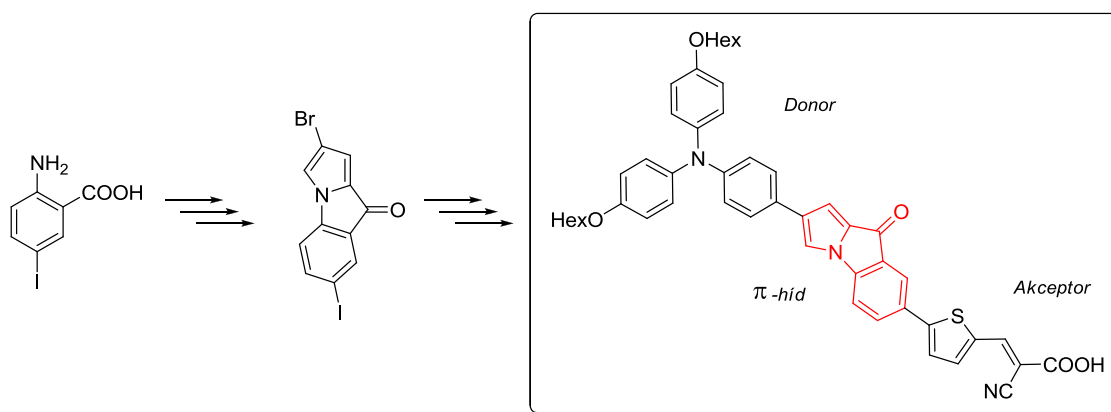
5.2.4	Bisz(4-(hexiloxi)fenil)amin előállítása .....	29
5.2.5	4-Bróm- <i>N,N</i> -bisz(4-(hexiloxi)fenil)anilin előállítása .....	30
5.2.6	4-(Hexiloxi)- <i>N</i> -(4-(hexiloxi)fenil)- <i>N</i> -(4-(4,4,5,5-tetrametil- 1,3,2-dioxaborolán-2-il)fenil)anilin előállítása .....	31
5.3	Az összekötőelem kapcsolási előkísérleteinek eredményei .....	31
5.3.1	7-Fenil-9 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]indol-9- <i>o</i> előállítása .....	31
5.3.2	Az 1-fenil-1 <i>H</i> -pirrol származékainak brómozása .....	32
5.3.3	2-Bróm-7-fenil-9 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]indol-9- <i>on</i> előállítása kapcsolással .....	33
5.4	Az akceptor molekula kapcsolása, a 2-(4-(bisz(4-(hexiloxi)fenil)- amino)fenil)-7-fenil-9 <i>H</i> -pirrolo[1,2- <i>a</i> ]indol-9- <i>on</i> előállítása .....	33
<b>6.</b>	<b>Összefoglalás .....</b>	<b>35</b>
<b>8.</b>	<b>Irodalomjegyzék .....</b>	<b>36</b>
<b>9.</b>	<b>Köszönetnyilvánítás .....</b>	<b>38</b>

# 1. Bevezetés

Napjainkban, az energiaválság korában, egyre nagyobb figyelem fordul a megújuló energiaforrások kihasználása és fejlesztése felé. A tudomány fejlődésével újabb és újabb technológiák jelennek meg, amelyek egyre hatékonyabban tudják átalakítani a különböző természetes energiákat általunk is hasznosítható energiává. Az egyik ilyen nem olyan rég megjelent technológia a szerves festékkel érzékenyített napelem (DSSC), amely valamilyen szintetikus úton előállított vegyületet alkalmaz a Nap sugárzásának elektromos energiává való átalakítására.

Az ebben rejlő potenciált sok kutatócsoport felismerte, és a különböző festékek fejlesztése megkezdődött. A rendelkezésünkre álló számítós kémia módszereivel jól meg lehet jósolni, mely szerkezetek lehetnek megfelelőek egy ilyen rendszerben. A BME Szerves Kémia és Technológia Tanszéke egy olasz kutatócsoporttal együttműködve bekapcsolódott ezekbe a kutatásokba.

Alessandro Mordini kutatócsoportja által végzett elméleti számítások azt mutatták, hogy kondenzált gyűrűs 1-fenilpirrol származékok a szerves festékek hatékony összekötőegységei lehetnek. Így a kutatómunkám elsődleges célja egy új, fenilpirrol-származékot tartalmazó festék előállítása, mely alkalmas lehet a későbbiekben napcella előállítására és annak hatékonyságának tesztelésére. Az így nyert eredmények döntőek lehetnek a további vizsgálatok szempontjából, meghatározhatja a kutatások jövőbeni irányát. Ennek érdekében először előállítom a Suzuki-reakciókhoz megfelelő kulcsintermediert, a dihalogenid 1-fenilpirrol-származékot, illetve egy a szakirodalomból ismert, hatékony donor molekulát, és vizsgáltam a vegyületek reakcióját szén-szén keresztkapcsolásban. Az ábrán látható célfestéket a megfelelő akceptor rész beépítésével tervezzük előállítani.



## 2. Jelölések és rövidítések jegyzéke

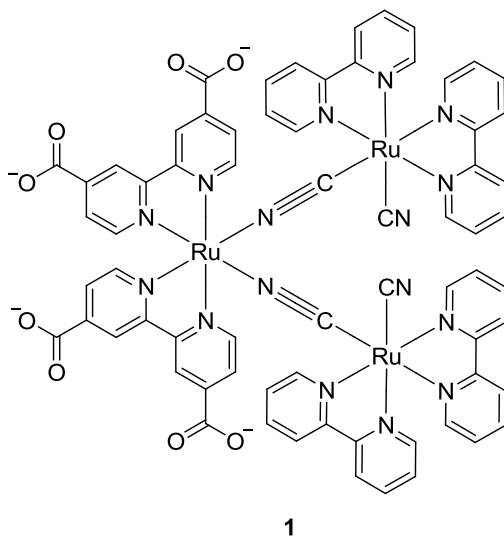
TiO <sub>2</sub>	titán-dioxid
Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	diklór[1,1'-bisz(difenilfoszfino)ferrocén]palládium(II)
DMSO	dimetil-szulfoxid
Pd(dba) <sub>2</sub>	bisz(dibenzilidénaceton)palládium(0)
DMF	<i>N,N</i> -dimetil-formamid
NH <sub>4</sub> OAc	ammónium-acetát
AcOH	ecetsav
NBS	<i>N</i> -bróm-szukcinimid
EDOT	3,4-etiléndioxitifén
<i>t</i> -Bu XPhos	2-di- <i>terc</i> -butilfoszfino-2',4',6'-tri- <i>izo</i> -propilbifenil
CDI	1,1'-karbonil-diimidazol
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	tetrakisz(trifenilfoszfino)palládium(0)
TEBAC	triethylbenzilammónium-klorid
VRK	vékonyréteg kromatográfia

### 3. Irodalmi áttekintés

#### 3.1 Festékekkel érzékenyített napelem

Az elmúlt évszázadban az energiafelhasználás rohamosan növekedett, legfőképp a fosszilis energiahordozókra támaszkodva. Ahogyan kezdenek a források kimerülni, egyre több figyelem fordul a megújuló energiára. Ezek közül is az egyik legnagyobb potenciállal rendelkező a Nap sugárzását elektromos energiává alakító napelemek.<sup>1</sup> A legelső erre a célra készült eszközök szilícium alapúak voltak. Ezek mára megbízható technológiává fejlődtek, de még mindig sok hátrányuk van, úgy mint előállításuk nagy energia és pénz szükséglete, valamint a kiemelkedően nagy tisztaságú kiinduló anyagok igénye.<sup>2</sup>

A témában nagy áttörést hozott Grätzel és O'Regan 1991-es publikációja,<sup>3</sup> melyben egy olyan újfajta rendszerről számoltak be, ami képes jó hatékonysággal átalakítani a napfényt elektromos energiává. A rendszer alapja egy félvezető TiO<sub>2</sub> nanorészecskékkel bevont lemezre felvitt, fényérzékeny ruténium tartalmú szerves komplex (**1**, *1. ábra*), egy szerves festékmolekula.<sup>4</sup> Leírták a napelem elektromos működési elvét: mikor fény gerjeszti a festék molekulát, az egy elektront ad át az *n*-típusú félvezető vezetési sávjába, majd a molekulát egy jodid/trijodid redox rendszer regenerálja, ami végül az ellen elektródon nyeri vissza eredeti állapotát. Ezzel a megoldással egy 7,9%-os hatékonyságú napelemet hoztak létre, amely nélkülözte a korábbi technológiához szükséges nagy tisztaságú kiindulási anyagokat. A festék stabilitásvizsgálatai is biztató eredményeket hoztak, mert két hónapnyi folyamatos besugárzás után is kevesebb, mint 10%-os csökkenést mértek a generált áram mennyiségében.



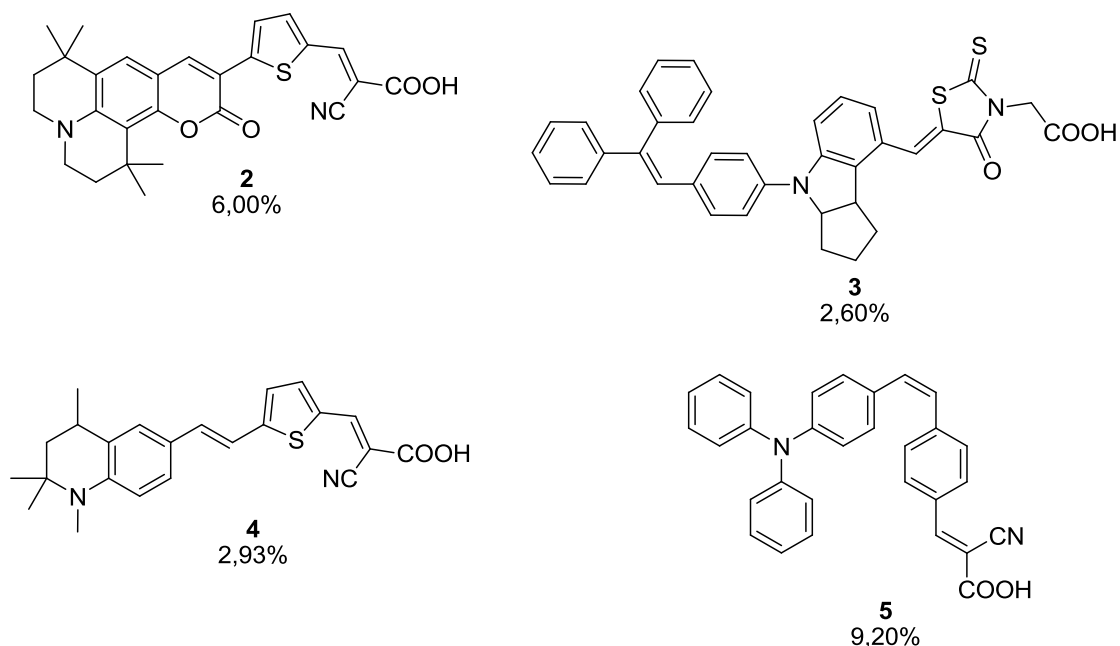
**1. ábra:** Ruténium-tartalmú szerves festék.

Azóta széleskörű vizsgálatok indultak meg a napenergiát elektromos árammá alakító rendszerek kutatásának területén. A témában évente megjelenő tudományos összefoglalók alapján megállapíthatóak az alapvető követelmények az alkalmazásra megfelelő fényérzékeny anyagokkal szemben:<sup>5</sup>

1. A vegyület elnyelési spektrumának le kell fednie a látható tartományt és előnyös, ha a közeli infravörösben is elnyel,
2. Tartalmaznia kell bizonyos csoportokat, amelyek képesek a hordozó anyagra kötni a molekulát,
3. A festékmolekula gerjesztett energiaszintje a félvezető vezetési sávja felett kell, hogy legyen azért, hogy az elektrontranszfer végbemenjen,
4. A megfelelő regenerálódáshoz a festékanyag oxidált állapotának pozitívabbnak kell lennie, mint az elektrolit redox potenciálja,
5. El kell kerülni az aggregálódást a félvezető felületén különböző csoportok bevitelével,
6. Megfelelő fény, elektrokémiai és termikus stabilitással kell rendelkezniük a kívánt működéshez.

Alapvetően két fajta vegyületcsalád felel meg ezen követelményeknek. Az első a különböző fémkomplexek, melyek közül kiemelkednek a ruténium-tartalmú vegyületek<sup>6-8</sup> széles tartományban való elnyelésükkel, megfelelő gerjesztett és alapállapotú energiaszintjeikkel és viszonylagosan hosszú élettartamú gerjesztett állapotukkal.

A másik csoport a fémmentes szerves festékek, melyek számos előnnyel rendelkeznek a nemesfém-tartalmú komplexekkel szemben: sokkal nagyobb számú és változatosabb szerkezetek állíthatók elő, előállításuk kevesebb költséggel és környezeti terheléssel jár, valamint a moláris abszorpciós koefficiensük kedvezőbb.<sup>5</sup> Általánosan ezek a molekulák úgynevezett D- $\pi$ -A szerkezettel jellemezhetők, vagyis donor- $\pi$ -híd-akceptor felépítésűek. Ez azt jelenti, hogy a molekula tartalmaz egy olyan részt, ami fény hatására gerjesztődik, és képes elektront küldeni a félvezető felé. Az elektronátvitel és a megfelelő töltésszétválasztás a donor részhez kapcsolódó konjugált  $\pi$ -rendszeren keresztül történik, végül kell egy olyan szerkezeti elem, amely képes kötődni a választott félvezetőhöz, fogadja a konjugált  $\pi$  rendszeren keresztül érkező gerjesztett elektront és továbbítja a félvezetőhöz. Ezek között található például kumarin alapú **(2)**,<sup>9</sup> indolin szerkezeti egységet tartalmazó **(3)**,<sup>10</sup> tetrahidrokinolin **(4)**<sup>11</sup> és triaril-amin típusú **(5)**<sup>12</sup> festékeket (2. ábra).



**2. ábra:** Néhány példa fémmentes festékekre, a vegyület száma alatt az elért hatásfok látható.

Az elmúlt évtizedben a fejlesztés több iránya is megindult. Az egyik az előzőekben ismertetett szerkezetű napelem, egy kiválasztott szerves festékkel és folyékony elektrolittal. A szerkezetek finomhangolásával 8,6%-os hatásfokot is el tudtak érni, amely 1000 óranyi besugárzás után sem csökkent.<sup>13</sup> A fémtartalmú, porfirin alapú festékkel már 12%-os hatásfok is elérhető, azonban ezek előállítása drágább, illetve nehezebben kezelhetők.<sup>14</sup>

Egy másik irány, az ionos festékek fejlesztése. Ezek között megkülönböztetnek három fajta formációt, attól függően, hogy milyen térhelyzetben helyezkednek el a molekulák egymáshoz képest. Ezek különböző mértékben és irányban befolyásolják a festék fényelnyelő tulajdonságát.<sup>15</sup> Az ionos festékek azonban jobban hajlamosak a van der Waals erők miatt fellépő aggregációra, mely kedvezőtlen hatással van a fényelnyelő képességre. Az aggregáció-képződésnek köszönhetően az eddig előállított legjobb ionos festék típusú rendszer 6,3%-os hatásfokú volt.<sup>16</sup>

A szerves oldószerek használatát is próbálják ionos folyadékokkal kiváltani, mivel ezek tenziója elhanyagolható, esetenként kevésbé veszélyesek. Ezen túlmenően alkalmazásuk szélesebb körben való elterjedését az a megfigyelés is elősegítheti, hogy azokban a rendszerekben, ahol az elektrolitban ionos folyadékot használnak, a festékanyag lassabban degradálódik.<sup>17</sup> Hátrányuk viszont a nagyobb viszkozitásuk, mely miatt bennük az ionok diffúziója lassabb, és csak vékony nanokristályos szerkezettel lehet elérni jó hatékonyságot (7,2%).<sup>18</sup>



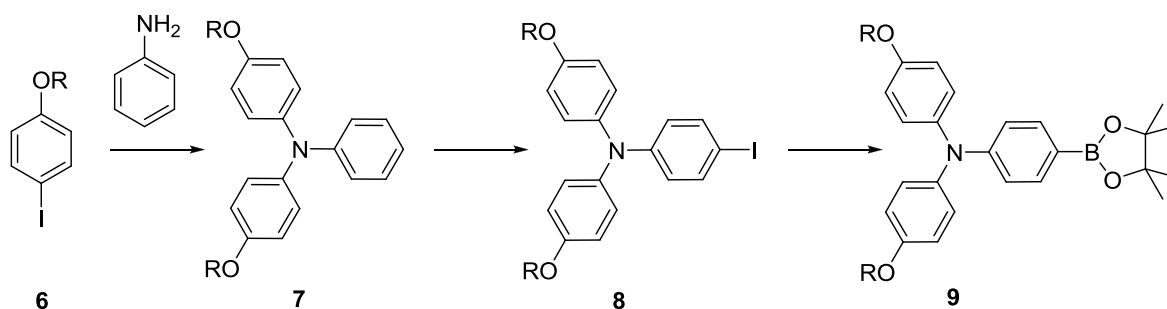
A folyadékok szivárgásának és elpárolgásának problémáját szilárd fázisú elektrolitot alkalmazó technológiák fejlesztésével próbálják kiküszöbölni. Ezek az elektrolitok lyukvezető anyagok, de mivel szilárdak a pórusos titán-dioxid felületét nem töltik ki megfelelően. Ezért előfordulhatnak helyek, ahol a festék nem érintkezik az elektrolittal,<sup>19</sup> emiatt hatékonyságuk elmarad a kívánttól. A leghatékonyabbak is mindössze 5% körüli értéket mutatnak.<sup>20</sup>

Egy megoldatlan kérdés még a technológiával kapcsolatban a tömeggyártás. Több lehetőség is felmerült a forgalomba hozatallal kapcsolatban. Az egyik az üveg alapú eszközök, a másik egy polimereket használó technológia, amellyel akár hajlékony formában is lehetne gyártani napelemeket. Egy ilyen eljárás sokrétű és újszerű felhasználást tenne lehetővé, akár olyan felületek napelemmel való bevonását, amire eddig nem volt módunk, hiszen ezek a rendszerek nem csak, hogy hajlíthatók lennének, de felépítésükből adódóan vékonyak is.<sup>5</sup>

Az összefoglalókból megállapítható, hogy a D- $\pi$ -A típusú vegyületekhez a legjobb donorok az elektronban gazdag aromás aminok közül kerülnek ki, mint például az indol, vagy a trifenil-amin-származékok. Az összekötő  $\pi$ -hídban található tiofén egységek nagyban segítik a hatásfok növelését, mivel nagyszerű töltéstovábbító tulajdonsággal rendelkeznek. Az akceptor oldal eléggé behatárolt, a legtöbb esetben cianoakrilsavat alkalmaznak, melynek sav csoportja végzi a vegyület rögzítését a félvezetőre. Az ilyen szerkezetek tovább finomíthatók „távtartó” csoportok beépítésével, melyek csökkenthetik a nemkívánatos aggregációt a pórusos felületen, megfelelő oldékonyságot biztosítanak a festéknek, illetve segíthetik a megfelelő töltésszétválást és elektrontranszportot.<sup>17</sup>

### 3.2 Triaril-aminok előállítása

A donor molekulaként előszeretettel használt *alkoxi* szubsztituált triaril-aminok előállítására egy hatékony módszert kínai kutatók publikáltak (3. ábra).<sup>21,22</sup>



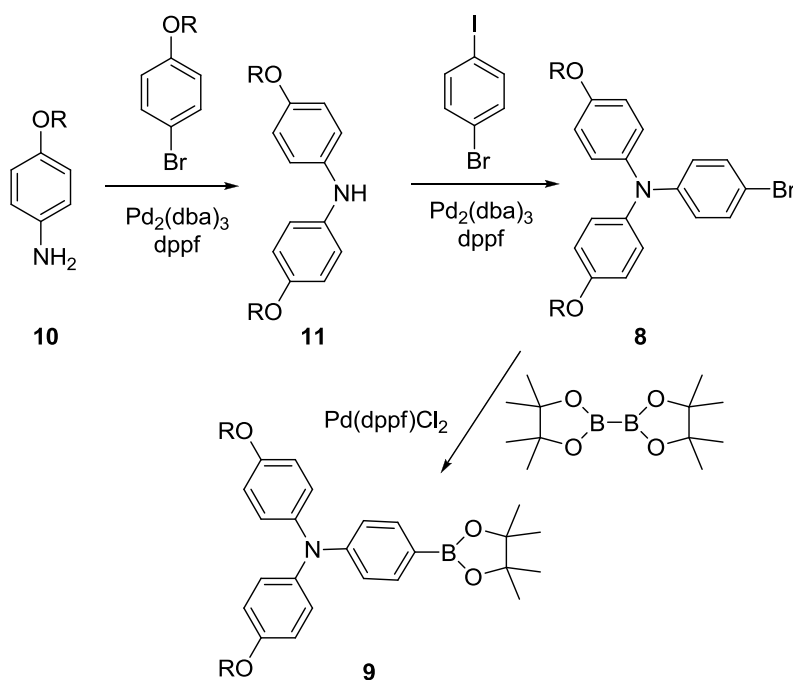
**3. ábra:** Triaril-aminok (**9**) előállítása, R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>. Össztermelés: 46-50%.

Az első lépésben anilint és két ekvivalens 4-jód-feniléter-származékot (**6**) Ullmann típusú reakcióban kapcsoltak, vízmentes körülmények között, inert atmoszférában. Oldószernek toluolt, bázisként kálium-hidroxidot, katalizátornak réz-kloridot használtak, 1,10-fenantrolin komplexképző ligandum jelenlétében. Oszlopkromatográfiás tisztítás után 70-76%-os termelést értek el a különböző vegyületekkel.

A festékmolekulán Suzuki-kapcsolással alakították ki a donor részt, ezért a vegyület boronsav-észterét képezték. Ehhez előbb a triaril-amint (**7**) halogéneztek, elemi jódval és perjódsavval, 95%-os etanolos szuszpenzióban. Itt is oszlopkromatográfiás tisztítást végeztek, és 93%-os termeléssel kapták a megfelelő jódvegyületet (**8**).

A boronészter funkciót a jód-triaril-amin (**8**) palládium katalizált reakciójával hozták létre. Ehhez bisz(pinakol)diboránt, kálium-acetátot, valamint Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> katalizátort használtak, szintén vízmentesen, argon atmoszféra alatt, dimetil-szulfoxidban. Az oszlopkromatográfiás tisztítás után 71%-os termeléssel nyerték ki a termékeket.

A szintézissor különböző lépéseit, koncepcióját később más kutatócsoportok továbbfejlesztették (4. ábra). Diaril-aminok előállítására kitűnő, 93%-os termeléssel alkalmaztak Buchwald-Hartwig reakciót, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> kloroformos komplexéből és dppf-ből *in situ* előállított fémkatalizátort használva, nátrium-*terc*-butoxid bázissal.<sup>23</sup> Ugyanezen körülmények között a benzol-dihalogenid kapcsolását valósították meg a **11** vegyülettel, 88%-os termeléssel.<sup>24</sup> Végül a leendő Suzuki-reakcióhoz szükséges boronsavészter funkciót Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> katalizátorral és kálium-acetát bázissal alakították ki 71%-os termeléssel.<sup>25</sup>

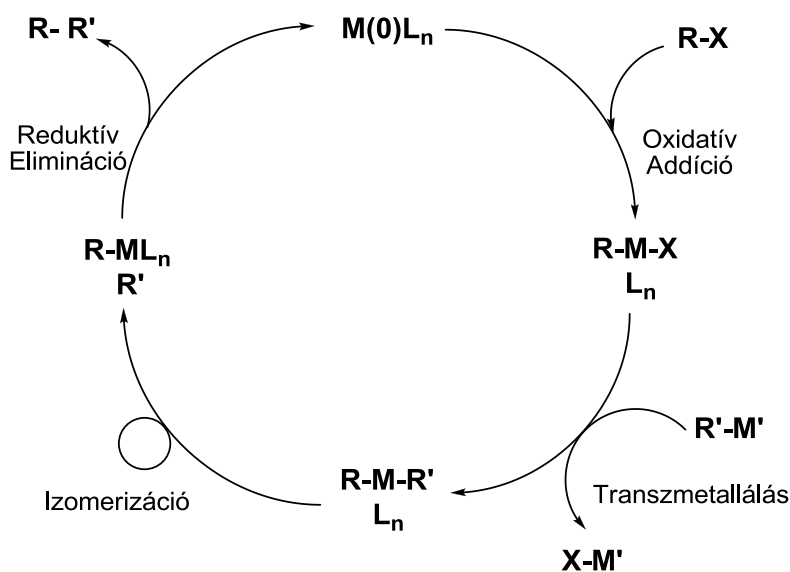


**4. ábra:** Triaril-aminok (**9**) alternatív előállítása, R= alkil. Össztermelés: 58%.

Ugyanezen körülmények között a benzol-dihalogenid kapcsolását valósították meg a **11** vegyülettel, 88%-os termeléssel.<sup>24</sup> Végül a leendő Suzuki-reakcióhoz szükséges boronsavészter funkciót Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> katalizátorral és kálium-acetát bázissal alakították ki 71%-os termeléssel.<sup>25</sup>

### 3.3 Keresztkapcsolási reakciók

Az előzőekben bemutatott C-N kötés kialakítása (Buchwald-Hartwig reakció), illetve egy későbbi lépésben a festék molekula különböző részeinek összeillesztése és új C-C kötések kialakítása (Suzuki-reakció) az utóbbi időben egyre többet használt úgynevezett keresztkapcsolási reakciók. Ezek során aril-halogenidet, vagy egyéb jó távozó csoportot tartalmazó vegyületet reagáltatnak egy nukleofil fémorganikus vegyülettel, valamilyen fémkomplex, tipikusan palládium, réz vagy nikkeltartalmú katalizátorok jelenlétében.<sup>26</sup> A keresztkapcsolás általános mechanizmusát az 5. ábrán láthatjuk.



5. ábra. A keresztkapcsolási reakció általános mechanizmusa.

A folyamat első lépése az oxidatív addíció, ami a 0 oxidáció fokú fémet tartalmazó komplex reakciója az R-X szerves halogénszármazékkal. Ezután következik a transzmetallálási lépés, amely során a kapcsolni kívánt R'-M' jelű vegyület koordinálódik a komplexhez, miközben M' csoport a halogénnel együtt M'-X formájában távozik. Ezek után következik egy izomerizáció, amikor is a kezdetben *transz* helyzetű diaril-fém komplex *cisz*-helyzetűvé alakul, mely téréllás már megengedi az utolsó lépést, a redukív eliminációt, amikor az új kötést kialakított R-R' termék kilép a komplexből, miközben a katalizátor regenerálódik.

A katalizátor mellett megtalálható ligandum szerkezete nagymértékben meghatározza a reakció sebességét. Kutatók azt találták, hogy a reakció során az oxidatív addíció a sebesség-meghatározó lépés, és az bizonyul előnyösnek, ha ligandumként nagy térkitöltésű, elektronban gazdag foszfánokat vagy karbénokat alkalmaznak. A nagy kiterjedésű ligandum a redukzív elimináció sebességét is növeli, feltehetően a fém-komplex stabilizációja révén.<sup>26</sup>

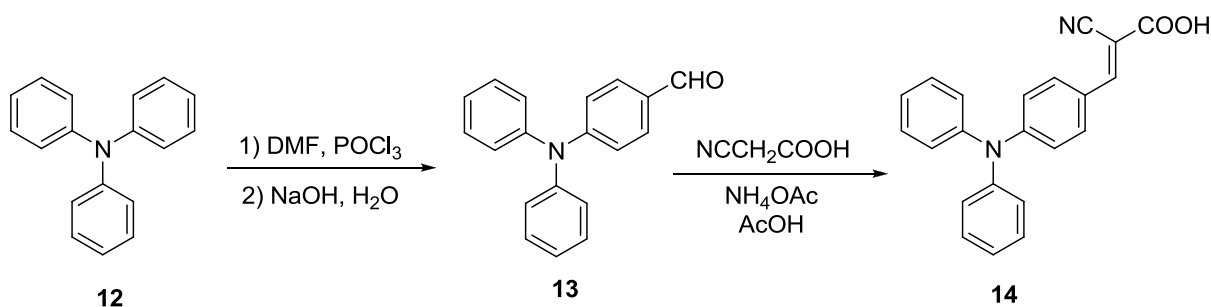
Suzuki-kapcsolásnál az aril-halogeniddel egy aromás boronsavat vagy boronsavésztert reagáltatnak palládium katalizátor és valamilyen bázis jelenlétében, ami növeli a boronsav transzmetallálási lépésének a sebességét. A bórorganikus vegyületek csökkent nukleofilitással rendelkeznek, ezért számos funkciós csoport jelenlétét tolerálják és felhasználásuk ennek köszönhetően széleskörű.<sup>26</sup>

A C-N kötés kialakítására alkalmas Buchwald-Hartwig reakcióhoz *primer*- vagy *szekunder*-aminokat reagáltatnak aril-halogeniddel, palládium katalizátor és bázis jelenlétében. A reakció mechanizmusa annyiban különbözik, hogy a halogenid oxidatív addíciója után az amin nukleofil támadást intéz a palládium-kompleyre, és a bázis hatására hidrogén-halogenid távozik a rendszerből, majd bekövetkezik a redukzív elimináció. Éppen ezért a bázist nem katalitikus, hanem ekvivalens mennyiségben használják. Feladata az amin deprotonálása, ezért erős bázisok, általában nátrium-*terc*-butoxid vagy cézium-karbonát szükséges a reakcióhoz.<sup>26</sup>

### 3.4 $\pi$ -Híd kialakításának módszerei

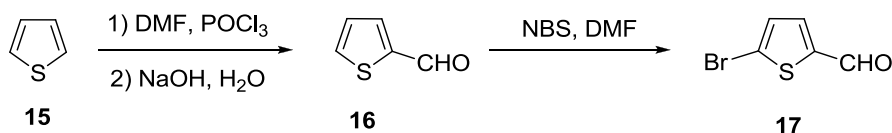
A gerjesztett donor részből, az elektronnak el kell jutnia a félvezetőig, ahol képes annak átadódni, és elektromos áramot generálni. Ebben a folyamatban meghatározó szerepet játszik a donor és az akceptor között elhelyezkedő molekularész.

A legegyszerűbb lehetőség, hogyha ezt a részt kihagyva az elektront szolgáltató részhez közvetlenül hozzákapcsoljuk a fogadó-részt, a cianoakrilsav egységet. A **14** vegyület a trifenil-amin (**10**) Vilsmeier-Haack formilezésével, majd az akceptor rész Knoevenagel kondenzációjával egyszerű módon előállítható (6. ábra), azonban csak 2,5%-os hatásfok érhető el vele.<sup>26</sup>



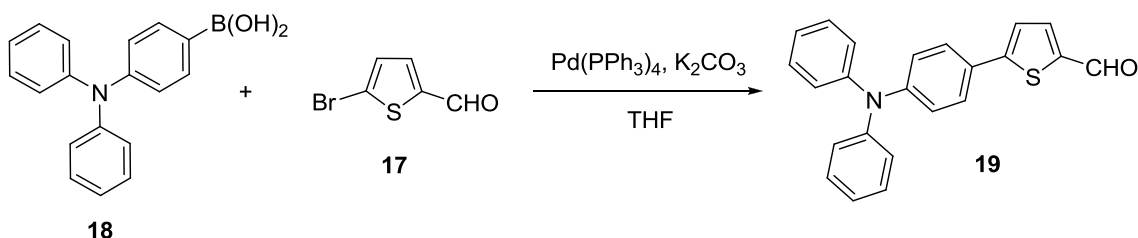
**6. ábra:**  $\pi$ -Híd nélküli festék.

Jobb hatásfok volt tapasztalható a donor és az akceptor közötti tiofén egység beépítésével. A megfelelő tiofén-származékot (**17**), mely tartalmazza a szükséges funkciókat a tiofén formilezésével, majd elemi brómos vagy NBS-es halogénezésével állítható elő (**7. ábra**).<sup>27</sup>



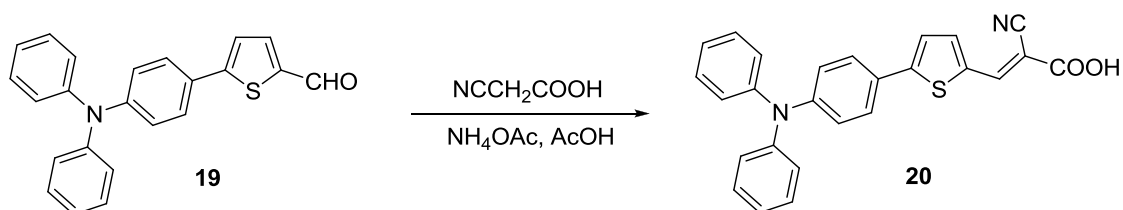
**7. ábra:** Tiofén építőelem előállítása.

A trifetil-amin részhez (**18**) Suzuki-reakcióval kapcsolták a tiofén egységet, trifetil-foszfán ligandumos palládium katalizátorral (**8. ábra**).<sup>27</sup>



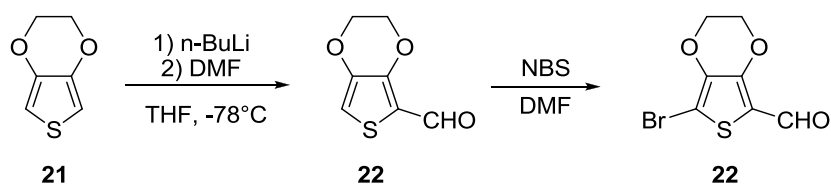
**8. ábra:** Tiofén Suzuki kapcsolása.

Záró lépésként a már ismert Knoevenagel-kondenzációval alakították ki az akceptor részt (**9. ábra**). Így, egy tiofén egység beépítésével már 5,2%-ra tudták emelni a napelem összesített hatékonyságát.<sup>27</sup>



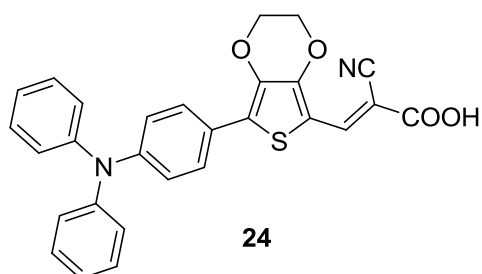
**9. ábra:** Tiofént tartalmazó festékmolekula (**20**).

A tiofén egység további módosításával (10. ábra), elektronküldő alkoxicsoportok beépítésével a festék hatékonysága tovább növelhető.<sup>27</sup>



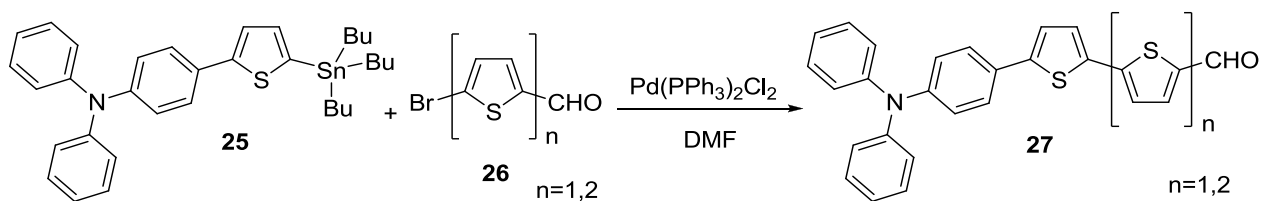
10. ábra: EDOT-származék (23) előállítása.

Az előbbiekkal analóg módon szintetizált EDOT típusú festékmolekula (24, 11. ábra) hatásfoka már 7,3%-ra emelkedett, vagyis az alkoxicsoportok további 2,1%-kal növelték a cella napenergiahasznosítását.<sup>27</sup>



11. ábra: EDOT egységet tartalmazó festék molekula

Egy másik kutatócsoport a tiofén egységek számának hatását vizsgálta. Suzuki-reakció helyett Stille-kapcsolással állították elő a festékeket, önorganikus vegyületeket használva (23, 12. ábra).<sup>29</sup>



12. ábra: Több tiofén egységet tartalmazó festék

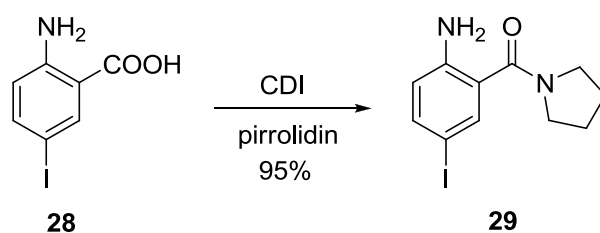
A cianoakrilsav rész kiépítése után tesztelt cellák napenergia-hasznosítása érdekes tendenciát mutat. Eggyel több tiofént tartalmazó vegyület (27,  $n = 1$ ) további majdnem 1%-kal jobb hatásfokot 6,1%-ot eredményezett, míg a kettővel többet (27,  $n = 2$ ) tartalmazóé 5,4%-ot, közel azonos értéket mutatott 20 származékkal.<sup>29</sup>

Az eredmények összevetéséből jól látszik, hogy a tiofén egységek nagyban növelhetik a festékek hatékonyságát, azonban bizonyos szám fölött már csökkenő tendenciát mutathat. Több kutatás is folyik a tiofénen kívül más, különböző áthidaló molekulák ( $\pi$ -híd) szerkezetét és alkalmazhatóságát vizsgálva, melyek új, hatékony napelemfestékeket eredményezhetnek.

## 4. Saját munka

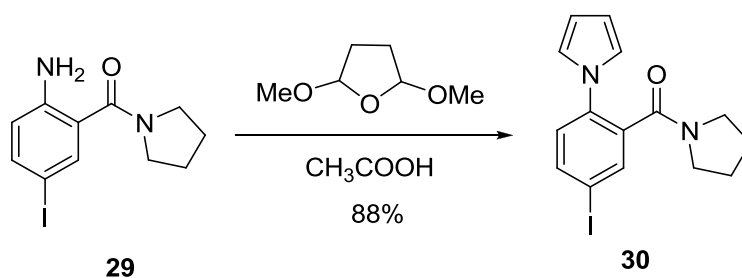
### 4.1 Az 1-fenilpirrol alapvázú összekötő molekula szintézise

A célvegyület szintézisét a kereskedelmi forgalomban kapható jód-antranilsavból (**28**) valósítottuk meg. Az anilin típusú vegyület aminocsoportjából kondenzációval alakíthatjuk ki a pirrolgyűrűt, illetve a karboxilfunkció aktiválásával, intramolekuláris acilezéssel terveztük a triciklusos keton szintézisét. A reakciósor lépéseit nagyban meghatározza, hogy a pirrolgyűrű sav hatására könnyen polimerizálódhat, degradálódhat. Ezért elsőként a karbonsavcsoport maszkírozását szükséges elvégezni, a későbbi reakcióhoz megfelelő származékká alakítással. Ezt a lépést pirrolidinnel végeztük CDI használatával (13. ábra). A megfelelő amidot (**29**) kiváló termeléssel (95%) izoláltuk.



13. ábra: Az antranilsav-amid előállítás

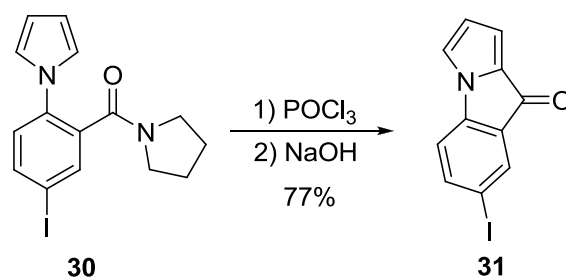
Ezek után a pirrolgyűrű kialakítását végeztük el. Ehhez Elming és Clauson-Caas módszerét alkalmaztuk,<sup>30</sup> amikor is egy amint dimetoxi-tetrahidrofuránnal reagáltatunk savkatalízis segítségével. Ennek a katalízisnek a legegyszerűbb formája, ha ecetsavas oldószerben játszadjuk le a reakciót (14. ábra). A termék egy része a reakció során kátrányosodott, így a nyersterméket szilikagélen átszűrve tisztítottuk. Így a tiszta fenilpirrol-származékot (**30**) jó termeléssel sikerült kinyerni (88%).



14. ábra: A pirrolgyűrű kialakítása



A célvegyület jód-származék (**31**) előállításának zárólépéseként a fenil- és a pirrolgyűrű karbonilfunkcióval való összekötését egy intramolekuláris acilezéssel végeztük el, amit egy Vilsmeier formilezéshez analóg reakcióval valósítottunk meg. A reakciót foszforoxi-kloridban hajtottuk végre, mely reagensként és oldószerként is szolgált (15. ábra). Feldolgozás után megkaptuk a gyűrűzárt kulcsintermediert (**31**), amit felhasználtuk a tervezett festékmolekula további előállításához.



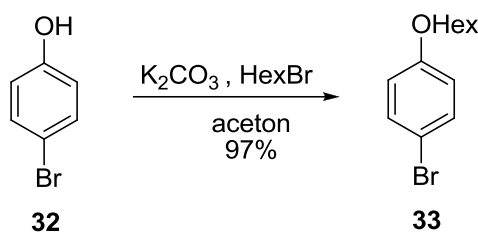
15. ábra: A gyűrűzárási lépés.

## 4.2 A triaril-amin típusú intermedier előállítása

### 4.2.1 Kiindulási anyagok szintézise

A festékmolekula elkészítéséhez ezután a donor részt állítottam elő. Ennek a molekularésznek, egy már leírt és megbízhatóan működő *O*-hexil szubsztituált triaril-amin-származékot választottam, melyet a 4. ábrán bemutatott reakcióúton szintetizáltam, mivel ezzel összességében jobb termelés érhető el, mint a másik irodalmi példában (3. ábra).

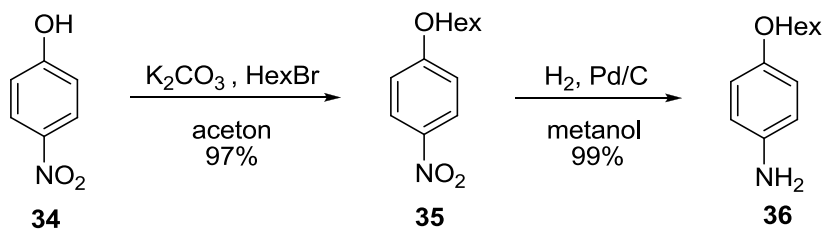
Ennek első lépéseként *O*-alkileztük a megfelelő halogén- és aminofenolt. Erre egy általánosan használt eljárást választottam.<sup>31</sup> A kiinduló vegyületet acetonban feloldottam, majd kálium-karbonátot és alkil-halogenidet, jelen esetben hexil-bromidot adtam hozzá. A bróm-fenol (**32**) esetében a reakció 48 óra alatt játszódott le, majd egy etil-acetátos extrakciót követően vákuum desztillációval tisztítottam a nyersterméket. Így 97%-os termeléssel tudtam kinyerni a vegyületet (**33**, 16. ábra).



**16. ábra:** Brómfenol *O*-alkilezése.

Ezt a reakciót analóg módon próbáltam alkalmazni aminofenolra is, azonban ugyan ezek a körülmények között a reakcióelegy elkátrányosodott, célterméket nem sikerült kimutatni a nyerstermékből. A reakció meggyorsítása, és a kátrányosodás visszaszorítása érdekében 5 mol% TEBAC fázistranszfer katalizátor használatával is megismételtem a kísérletet, azonban így sem sikerült előállítani az alkilezett származékot. Miután azt tapasztaltuk, hogy a kívánt termék nem stabil, más utat kerestünk célvegyületünk előállítására.

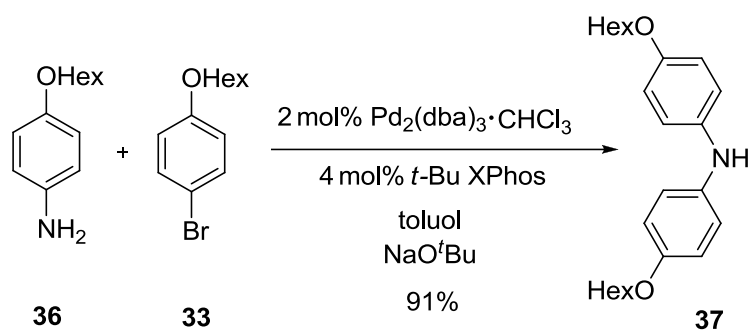
Választásunk a megfelelő nitro-származékra (**35**) esett, melyet egy egyszerű hidrogénezéssel aminná redukálva, és egyből a következő lépésben felhasználva terveztünk előállítani. A nitrofenol alkilezése a brómszármazékhoz hasonló körülmények között, 20 óra alatt lejártsódott, majd szilikagélen történő oszlopkromatográfiás tisztítás után 97%-os termeléssel sikerült izolálnom a terméket. Ezek után a hidrogénezést autoklávban végeztük 10% palládiumot tartalmazó aktív szén hordozós katalizátorral metanolban, 3 bar túlnyomással. A reakció 10 perc alatt lejártsódott és a megfelelő anilint (**36**) közel kvantitatívan lehetett kinyerni, egyszerű bepárlással (*17. ábra*).



**17. ábra:** Anilin-származék (**36**) előállítása.

#### 4.2.2 Diaril-amin származék előállítása

A két hexiloxi-származék kapcsolásához az irodalmi részben ismertetett<sup>23</sup> palládiumos reakciót alkalmaztam (*18. ábra*).



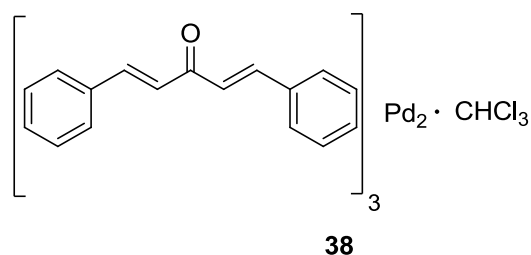
**18. ábra:** Diaril-amin előállítása.

Elsőnek a megfelelő palládiumforrást kellett elkészíteni, annak kloroformos komplexét előállítani. Ehhez  $Pd_2(dba)_3$ -at forrón, kloroformban feloldottam, majd hűlést követően dietil-éterrel kicsapattam a keletkező komplexet, melyet szűrtem. Az így elkészített palládiumforrást használtam a reakcióimhoz.

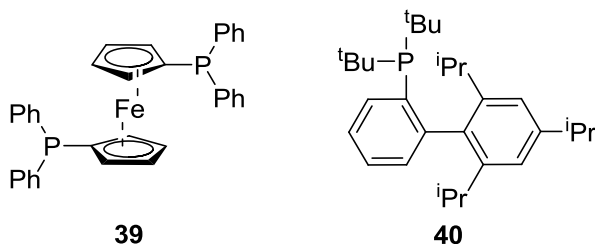
A reakciót az inert körülményeket lehetővé tevő Schlenk-technikával végeztem el, vagyis előre kiszárított erre a célra kialakított Schlenk-csővet használtam, ami vákuum alatt hűlt le szobahőmérsékletűre, így vízmentes közeget biztosítva. Az oxigén kizárása érdekében nitrogén atmoszférát alkalmaztam a reakciókhoz. Az inert körülmény nem csak azért fontos, mivel a katalizátor érzékeny oxidációra, hanem a reakcióban használt erős bázisok a levegő nedvességtartalmának hatására hidrolizálhatnak.

A reakciót vízmentes toluolban végeztem, amit miután betöltöttem a reakciócsöbe, nitrogénnel átbuborékolttam, hogy a benne oldott oxigént eltávolítsam. Katalizátornak az előkészített  $Pd_2(dba)_3$ -at (**38**, 19. ábra) használtam 2 mol%-ban, illetve dppf-et (**39**, 20. ábra) foszfin tartalmú ligandnak 4 mol%-ban. Bázisként, a nátrium-*terc*-butoxidot adagoltam a reakcióhoz. Az idő előrehaladtával az elegy elfeketedett a kiváló palládium klaszterek miatt. Három óra melegítés után a VRK analízis még mindig mutatott kiinduló anyagot az elegyben, ami hosszabb reakcióidő hatására sem alakult át.

A reakció teljessé tételének érdekében, egy másik liganddal is megismételtem a reakciót. Az új foszfin tartalmú vegyületnek a *t*-Bu XPhos-t (**40**, 20. ábra) választottam. Ezen változtatások hatására a vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálat már egy óra elteltével a kiindulási anyag elfogyását mutatta. Az elegyben most is kiváló palládium eltávolítására feldolgozáskor celliten szűrtem az elegyet, majd a kapott sötét, olajos nyersterméket flash-kromatográfiával szilikagélen tisztítva 91%-os termeléssel kaptam meg a piszkosfehér szilárd diaril-amint (**33**).



**19. ábra:** A  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  komplex szerkezete.

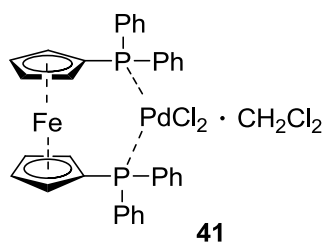


**20. ábra:** A használt foszfán-ligandumok szerkezete.

### 4.2.3 A triaril-amin szerkezet kialakítása

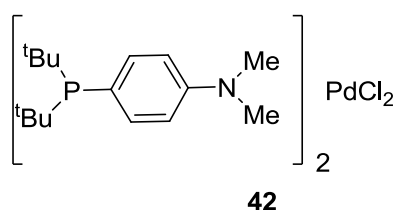
A szintézis következő lépése a diaril-aminhoz a harmadik aromás rész hozzákapcsolása, jód-bróm-benzol felhasználásával (23. ábra). Ezt a lépést először az előző kapcsolásnál már bevált katalizátor-ligand párossal kíséreltem meg ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , *t*-Bu XPhos), az irodalomban leírt 0,5 mol% katalizátor, 0,75 mol% ligand aránnyal. A körülmények azonosak voltak, azonban a nyers termék LC-MS analízise alapján nem keletkezett a kívánt termék.

A következő kísérletet már egy kész, ligandot is tartalmazó komplexszel, a  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  diklór-metános komplexével (41, 21. ábra) kíséreltem meg 0,5 mol% mennyiségben alkalmazva. A reakció nyers termékét LC-MS-sel vizsgálva megállapítottam, hogy kis mennyiségben már keletkezett a kívánt termék, de még túlnyomó részt a kiinduló anyag volt jelen.



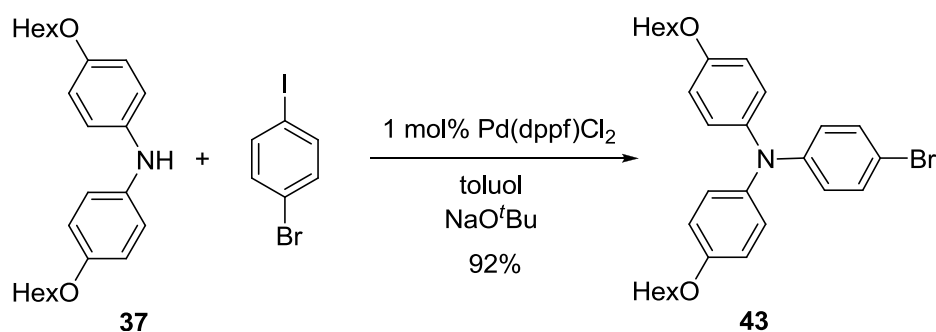
**21. ábra:** A 41 katalizátor szerkezete.

Mivel ezzel a módszerrel sem sikerült a kívánt eredményt elérni, egy másik, ezúttal *tercier*-amin tartalmú katalizátort (**42**, 22. ábra) használtam a célvegyület előállításához. Ezzel a katalizátorral kezdetben bízató eredményeket értem el, az LC-MS vizsgálatok alapján már nagyobb mennyiségű várt termék volt jelen a reakcióelegyben. Azonban oszlopkromatográfiás tisztítás után főleg a kiindulási diaril-amin sikerült visszanyerni, a triaril-amin-származékot csak nagyon kis termeléssel sikerült izolálnom, annak ellenére, hogy végül már nagyobb mennyiségű (5 mol%) katalizátort használtam.



**22. ábra:** Az amin tartalmú katalizátor.

Mivel a Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> diklór-metános komplexével sikerült termék képződését kimutatnunk a katalizátor diklór-metán mentes vegyületét is teszteltem összesen 1 mol% mennyiségben alkalmazva. Ezzel a katalizátorral 20 óra után már a kiindulási anyag majdnem teljes elreagálását tapasztaltam. A szokásos cellites szűrés után, a nyersterméket flash-kromatográfiával tisztítottam, így 92%-os termeléssel sikerült kinyerni egy sárga viszkózus olajat (23. ábra). NMR mérés alapján megállapítottuk, hogy a termék az általunk előállítani kívánt triaril-amin-származék (**43**).

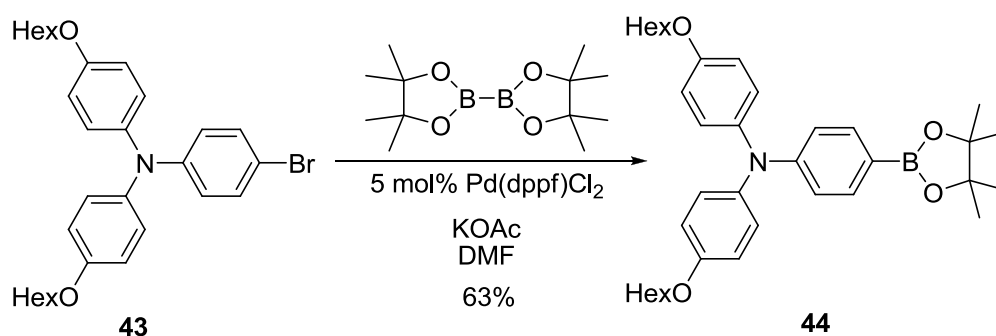


**23. ábra:** A **43** triaril-amin szerkezet kialakítása.

#### 4.2.4 A triaril-amin intermedier szintézisének zárólépése

Annak érdekében, hogy a donor részt később az egész festékmolekulához hozzá lehessen kapcsolni, annak egy boronsav-származékát (**44**) kell belőle előállítani, alkalmassá téve Suzuki-kapcsolásra. Ezt is az irodalomban említett palládium katalizált reakcióval kívántam megvalósítani.<sup>25</sup>

A reakcióban toluol helyett DMF oldószert, és egy gyengébb bázist, kálium-acetátot használtam reagensként. A katalizátorként az irodalmi példában is használt Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>-et használtam, azonban 5 mol%-ban. A reakció sikeresen végbement (24 óra, 80 °C), flash-kromatográfiás tisztítás után 63%-os termeléssel kaptam meg a **44** végterméket, melynek szerkezetét NMR vizsgálatokkal is bizonyítottuk (24. ábra).



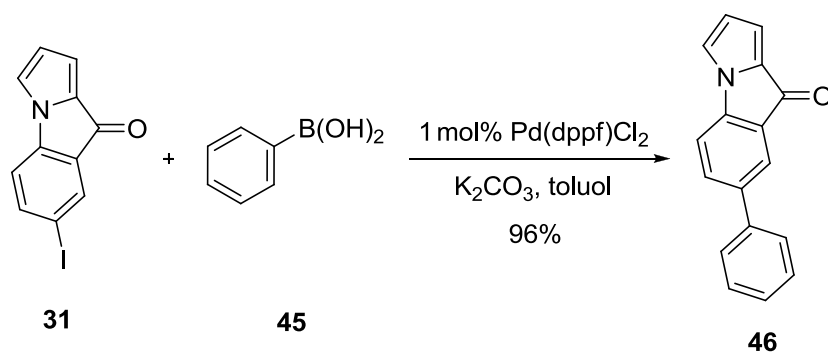
24. ábra: A triaril-amin intermedier (**44**) szintézisének zárólépése.

#### 4.3 Előkísérletek az összekötőelem kapcsolási reakcióira

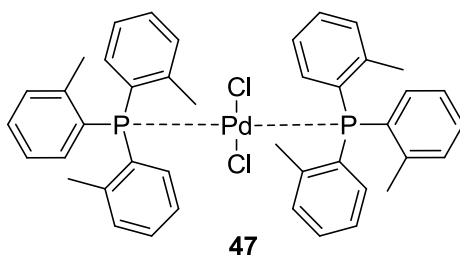
A festék elkészítéséhez a fenilpirrol származékot (**31**), a triaril-amint (**44**) és az akceptor részt kell összekapcsolni. A megfelelő egységek összekapcsolása a már ismert C-C keresztkapcsolási reakciók segítségével lehetséges. Mint az látható volt, a katalizátor minősége nagyban befolyásolja a reakció kinetikáját, ezért először modellezni kívántam a kapcsolási reakciókat, fenilboronsavval (**45**) helyettesítve a donor és az akceptor molekularészeket.

Az első lépés a fenil gyűrűn lévő jódatom lecserélése kapcsolási reakcióban. A reakcióhoz már nem szükséges olyan erős bázis, mint a C-N kapcsolásnál, ezért a kevésbé higroszkópos kálium-karbonátot használtam a kísérletekhez, oldószernek oxigénmentesített, vízmentes toluolt. Több fajta katalizátorral is végeztem kísérleteket, melyek közül a

legjobbnek a már használt Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> bizonyult. Használatával egységes termék (46) keletkezett 30 óra reakcióidő után. A már szintén bemutatott anilin típusú katalizátorral (38) sok melléktermék keletkezett, ezért ezt nem találtuk megfelelőnek erre a reakcióra. Egy eddig nem használt ligandumot, az *o*-toluil csoportokat tartalmazó foszfán-származékot (47, 26. ábra) is teszteltem az átalakítás hatékony megvalósítása érdekében. Ezzel a katalizátorral ugyan csak egy termék keletkezett, viszont 30 óra után még nem volt teljes a reakció.

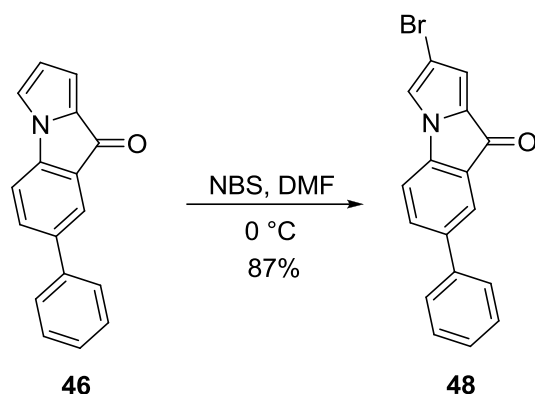


**25. ábra:** A fenilpirrol származék első kapcsolása



**26. ábra:** A tri(*o*-toluil)foszfán ligandumos katalizátor (47)

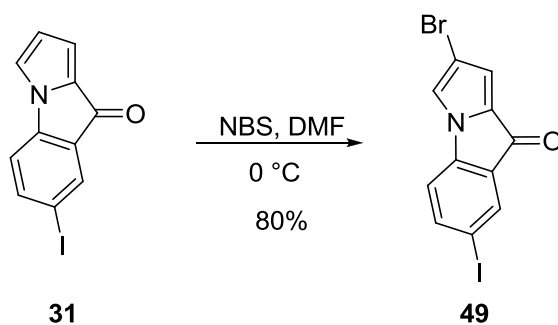
A második kapcsolási reakcióhoz halogénezni kell a terméket. A szakirodalomból ismert, hogy a pirrolgyűrű  $\alpha$ -szénatomján levő elektronszívó szubsztituensek irányító csoportként viselkedve főként  $\beta$ -szubsztituált halogénszármazékot eredményeznek.<sup>32</sup> Esetünkben ezért is terveztük a halogénatom kialakítását a szintézissor ezen stádiumában. Erre egy, a kutatócsoportban kifejlesztett regioszelektív brómozást használtam.<sup>32</sup> Brómozó szerként *N*-bróm-szukcinimidet alkalmaztam, DMF-ben, 0 °C-on. Esetemben is sikerült szelektíven, csak  $\beta$ -helyzetben halogénezett vegyületet előállítanom (48, 27. ábra).



**27. ábra:** A **46** keton szelektív  $\beta$ -brómozása.

Az előbbi esetben nem kell a jód és brómatomok együttes cseréjétől tartanunk, mivel külön lépésekben alakítottuk ki, illetve cseréltük le a csoportokat. Vizsgálni kívántuk azonban, hogy elérhető e szelektivitás a dihalogenid (**49**, 28. ábra) Suzuki-reakciójában, ugyanis a sikeres kísérletek alapjául szolgálhatnak a donor- és akceptoregységek „egy-üstben”, egymás utáni reakciókban megvalósított kapcsolásához. Így egyben alternatív szintézisútként is lehetne alkalmazni, ha előbb a jód-származékot (**31**) brómozuk, és szelektíven kapcsoljuk a két molekula részt. Erre azért lehet szükség, mert egy nagyobb aromás rendszer bevitelével, nem biztos, hogy a brómozás regioszelektív lesz, illetve stabilitási problémák is felléphetnek a brómozás körülményei között.

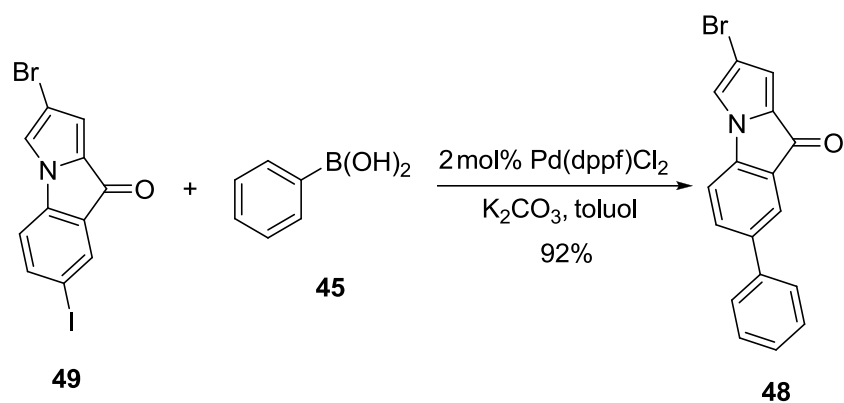
A **31** vegyület brómozását a már említett módon végeztem el NBS-el, és hasonlóan az előzőekhez, egységes, csak  $\beta$ -helyzetben halogénezett terméket izoláltam (**49**).



**28. ábra:** A jód-származék (**31**) brómozása.

A szelektivitást vizsgáló első boronsavas kísérletet a kutatómunka során már többször eredményesen alkalmazott dppf tartalmú katalizátorral kíséreltem meg. A reakció VRK-s követése 48 óra elteltével a kiinduló anyag teljes elreagálását és csak egy termék keletkezését jelezte. Feldolgozás után az NMR vizsgálatok megerősítették, hogy a fenilcsoport a várt helyre, a reaktívabb jódatom helyére épült be a molekulába (**48**, 29. ábra).

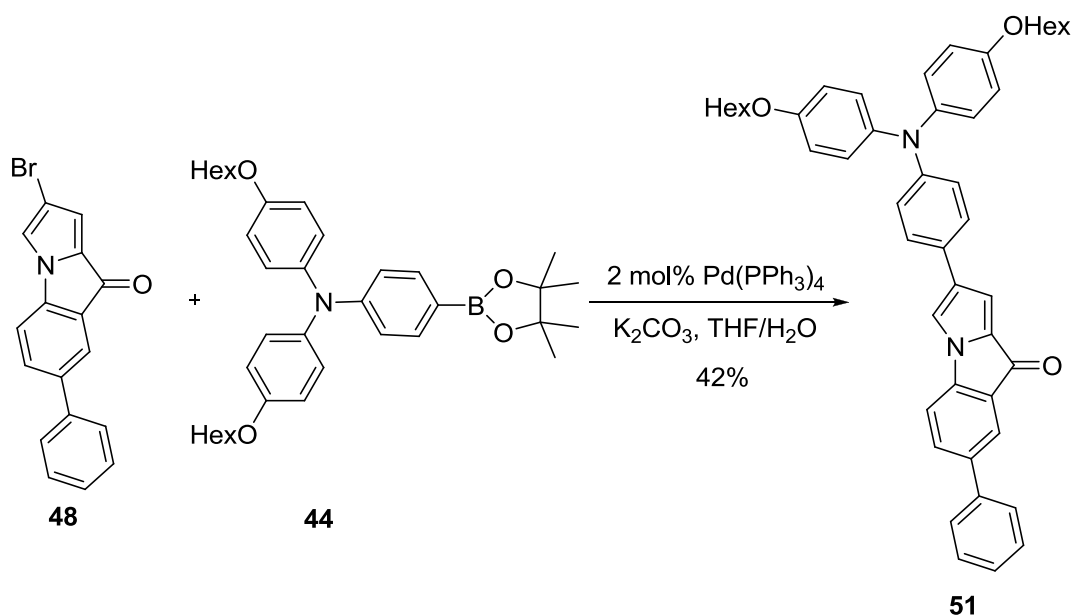




**29. ábra:** A dihalogenid-származék (**49**) szelektív Suzuki-reakciója.

#### 4.4 A donor molekula kapcsolása a fenilpirrol típusú összekötőelemhez

A megfelelő katalizátorok megtalálása után a kapcsolási reakciókat az elkészült intermedierekkel is meg lehetett kísérelni. A reakció körülményei annyiban különböznek az előzőektől, hogy kevés vizet is be kell vinni a reakcióba, mivel a C-C kapcsolásban a boronsav-származék az aktív szubsztrát, ezért a boronsav-észtert a reakcióban el kell hidrolizálni. Ezen túlmenően a jól bevált dppf tartalmú katalizátor használatával nem sikerült megvalósítani a reakciót, a termék csak nyomokban keletkezett. Ez is jól mutatja, hogy különféle aromás rendszerek kapcsolását általában különböző katalizátorok segítségével lehet hatékonyan megvalósítani. A célmolekula (**51**) előállítására végül a  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  katalizátor bizonyult sikeresnek, és flash-kromatográfiás tisztítás után 42%-os kihozattal tudtam a végterméket tiszta formában előállítani (*30. ábra*).



**30. ábra:** A triaril-amin donor egységet tartalmazó fenilpirrol-származék előállítása.

## 5. Kísérletek leírása

A kereskedelmi forgalomban kapható kiindulási anyagokat a Sigma-Aldrich és Merck cégektől vásároltuk, felhasználásuk további tisztítás nélkül történt. A fémorganikus reakciókat Schlenk csövekben végeztük száraz nitrogén gáz használatával. A reakciókhoz használt vízmentes oldószereket (toluol, tetrahidrofurán) nátriumdrótról való desztillációval nyertük. A reakciók előrehaladását vékonyréteg kromatográfiával (VRK) követtük. Ehhez szilikagél 60 F254 (Merck) és neutrális alumínium-oxid (Merck) lapokat használtunk, a termékek láthatóvá tételét a lapok UV fényel történő megvilágításával vagy  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  és  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  vizes kénsavas oldatába való hevítésével végeztük. Az anyagok tisztítására oszlop-, vagy flash-kromatográfiát (CombiFlash Rf), illetve vákuumdesztillációt alkalmaztunk. Az oszlopkromatográfiás elválasztáshoz szilikagél 60 (Merck) illetve neutrális alumínium-oxid Brockmann I 60A (Merck) adszorbenseket használtunk. Az oldószerkelegyek esetén megadott összetételek térfogatarányt (V/V) jelentenek. A bepárlásokat csökkentett nyomáson végeztük.

Az anyagok tisztaságának ellenőrzésére NMR és gázkromatográfiás (GC, Agilent 4890 D készülék, Agilent J&W HP-1 kapillárkolonna) vizsgálatokat, vékonyréteg kromatográfiát illetve olvadáspontmérést használtunk. Az olvadáspontokat (korrigálatlan érték) Gallenkamp olvadáspontmérő készüléken kapillárisban mértük. Az előállított vegyületek szerkezetét  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR és tömegspektroszkópiai módszerekkel igazoltuk. Az NMR spektrumok felvételét  $\text{CDCl}_3$  vagy  $\text{DMSO}-d_6$  oldószerekben Bruker AV 300 vagy Bruker DRX 500 készülékben végezték. A proton kémiai eltolódásokat ppm egységben adtuk meg, viszonyítva az alkalmazott belső standardhoz ( $\delta_{\text{TMS}} = 0$  ppm) vagy az oldószerhez.

## 5.1 A kondenzált fenilpirrol szerkezet kialakítása

### 5.1.1 (2-Amino-5-jódfenil)(pirrolidin-1-il)metanon (29) előállítása

Egy lombikba bemértem 2-amino-5-jódbenzooesavat (27,6 mmol, 7,27 g) vízmentes tetrahydrofuranban (100 ml), majd hozzáadtam karbonil-diimidazol (41,8 mmol, 6,78 g). Két óra szobahőmérsékleten való kevertetést követően pirrolidint (47,5 mmol, 3,96 ml) adagoltam hozzá és egy éjszakán át kevertettem. Az elegyet bepároltam, majd gradiens elúciót alkalmazva flash-kromatográfiával tisztítottam (eluens: hexán/etil-acetát).

Termelés: 95% (8,30 g) fehér kristályos anyag.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ : 7,46 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H), 7,38 (dd,  $J = 8,5, 2,0$  Hz, 1H), 6,49 (d,  $J = 8,5$  Hz, 1H), 4,66 (s, 2H), 3,60 (br.s, 2H), 3,45 (br.s, 2H), 1,94 (br.s, 2H), 1,89 (br.s, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ : 167,79, 145,67, 139,02, 136,19, 122,89, 118,72, 77,16, 49,54, 46,04, 26,31, 24,41.

Op: 133-134 °C

### 5.1.2 (5-Jód-2-(1H-pirrol-1-il)fenil)(pirrolidin-1-il)metanon (30) előállítása

A tisztított **29**-et (26,2 mmol, 8,3 g) feloldottam jégcetben (80 ml), majd 2,5-dimetoxitetrahydrofuran (31,44 mmol, 4,08 ml) adtam hozzá és negyvenöt percen keresztül kevertettem. A sötétvörös elegyet csökkentett nyomáson, 50 °C-on bepároltam. Telített  $\text{NaHCO}_3$  oldatot (30 ml) csepegtettem hozzá, majd extraháltam diklór-metánnal (2 x 30 ml). Az egyesített szerves fázist bepároltam, majd a kapott fekete nyersterméket szilikagélen szűrtem etil-acetát eluenst alkalmazva. Az oldószert lepárolva kaptam a végterméket.

Termelés: 88% (8,53 g) halványsárga kristályos anyag.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ : 7,84 – 7,71 (m, 2H), 7,11 (d,  $J = 8,7$  Hz, 1H), 7,00 – 6,86 (m, 2H), 6,36 – 6,21 (m, 2H), 3,46 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H), 2,71 (s, 2H), 1,75 (m, 2H), 1,60 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ : 165,69, 139,18, 137,25, 136,89, 133,89, 125,75, 120,86 (2C), 110,70 (2C), 90,91, 47,07, 45,51, 25,52, 24,19.

Op: 132-133 °C

### 5.1.3 7-Jód-9H-pirrolo[1,2-a]indol-9-on (31) előállítása

Az előző reakció termékeként kapott **30**-at (23,0 mmol, 8,53 g) foszforoxikloridban (375 mmol, 35 ml) oldottam, és 80 °C-on kevertetem hat órán keresztül. A reakció lejátszódása után jeges vízre öntöttem (240 ml), majd diklór-metánnal extraháltam (240 ml). A piros színű vizes fázishoz vizes hűtés mellett számított mennyiségű NaOH-ot adagoltam (1,87 mol, 75,0 g) és a kivált terméket szűrtem.

Termelés: 87% (5,90 g) világosbarna kristályos anyag.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$ : 7,90 (dd,  $J = 8,1, 1,7$  Hz, 1H), 7,73 (d,  $J = 1,6$  Hz, 1H), 7,69 – 7,64 (m, 1H), 7,37 (d,  $J = 8,1$  Hz, 1H), 6,85 (d,  $J = 3,7$  Hz, 1H), 6,38 (dd,  $J = 3,6, 2,7$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{C}}$ : 177,02, 142,75, 131,93, 131,34, 130,44, 122,36, 116,46, 114,55, 113,85, 110,29, 89,42.

Op: 182-183 °C

## 5.2 A triaril-amin típusú donoregység szintézise

### 5.2.1 1-Bróm-4-hexiloxibenzol (33) előállítása

Feloldottam 4-brómfenolt (17,3 mmol, 3,00 g) acetonban (30 ml), majd hozzáadtam hexil-bromidot (19,0 mmol, 2,66 ml) és kálium-karbonátot (20,8 mmol, 2,87 g). 48 óráig forraltam, majd lepároltam az acetont az elegyről. A nyersterméket feloldottam etil-acetátban (60 ml), majd extraháltam egyszer desztillált vízzel (60 ml), majd kétszer telített  $\text{NaHCO}_3$  oldattal (2 x 60 ml). A szerves fázist bepároltam és vákuum desztillációval tisztítottam (2,5 Hgmm, 37 °C).

Termelés: 97% (4,31 g) citromsárga olaj.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ : 7,35 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H), 6,76 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H), 3,90 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H), 1,74 (quintett,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 1,51–1,23 (m, 6H), 0,90 (t,  $J = 6,6$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ : 158,25, 132,18 (2C), 116,31 (2C), 112,56, 68,29, 31,57, 29,15, 25,68, 22,59, 14,02.

### 5.2.2 1-Nitro-4-hexiloxibenzol (35) előállítása

Feloldottam 4-nitrofenolt (28,8 mmol, 4,00 g) acetonban (40 ml), majd hozzáadtam hexil-bromidot (31,7 mmol, 4,42 ml) és kálium-karbonátot (34,6 mmol, 4,77 g). 20 órán keresztül forraltam, kiszűrtem a szilárd kiválásokat, majd lepároltam az acetont az elegyről. A nyersterméket először vákuumdesztilláció (2,5 Hgmm, 35 °C)., majd szilikagélen történő oszlopkromatográfia segítségével tisztítottam etil-acetát eluenst alkalmazva.

Termelés: 97% (6,22 g) citromsárga olaj.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ : 8,19 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H), 6,94 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H), 4,05 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H), 1,82 (quintett,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 1,55 – 1,19 (m, 6H), 0,92 (t,  $J = 7,5$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ : 164,28, 141,33, 125,90 (2C), 114,41 (2C), 68,93, 31,50, 28,96, 25,61, 22,58, 14,01.

### 5.2.3 1-Amino-4-hexiloxibenzol (36) előállítása

Feloldottam **35**-öt (27,9 mmol, 6,22 g) metanolban (150 ml), majd autoklávba töltöttem. Hozzáadtam a 10%-os palládium/csontszén katalizátort (0,622 g) és 3 bar túlnyomásig hidrogén atmoszférát töltöttem rá. Tíz perc után leengedtem a hidrogént, és az oldatot bepároltam.

Termelés: 99% (5,38 g) sárga olaj.

A reakció lejátszódását, a termék azonosítást VRK-val végeztük el. Mivel a vegyület rendkívül bomlékony és nem készült belőle NMR vizsgálat.

VRK eluens: hexán/etil-acetát: 4/1  $R_f = 0,29$

### 5.2.4 Bisz(4-(hexiloxi)fenil)amin (37) előállítása

Kimelegített, nitrogén atmoszférával inertizált Schlenk csőbe bemelegítve toluolt (50 ml), majd 10 percen keresztül nitrogént buborékolattam rajta keresztül. Belemértem **33**-at (16,8 mmol, 4,31 g), majd a  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  katalizátort (0,168 mmol, 0,173 g), végül a *t*-Bu XPhos ligandot (0,336 mmol, 0,142 g) és 15 percig szobahőmérsékleten kevertettem. Ezt követően hozzáadtam **36**-ot (25,2 mmol, 5,38 g), végül

nátrium-terc-butoxidot (33,6 mmol, 3,23 g). Két óráig 130 °C-on forraltam, ami alatt a sötétbarna oldat fekete lett, majd celliten szűrtem és toluollal mostam a reakció elegyet. A toluol lepárlása után szilikagélre pároltam a fekete olajos nyersterméket, és gradiens elúciót alkalmazva flash-kromatográfiával tisztítottam (Eluens: hexán/etil-acetát).

A termék. Termelés: 91% (5,65 g) piszkosfehér, pelyhes állagú kristályos anyag.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ : 6,91 (d,  $J = 6,9$  Hz, 4H), 6,80 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H), 5,25 (br.s, 1H), 3,90 (t,  $J = 6,6$  Hz, 4H), 1,80 – 1,70 (quintett,  $J = 7,5$  Hz, 4H), 1,45 (quintett,  $J = 7,3$  Hz, 4H), 1,38 – 1,26 (m, 8H), 0,90 (t,  $J = 7,5$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ : 153,82 (2C), 137,89 (2C), 119,54 (4C), 115,47 (4C), 68,55 (2C), 31,64 (2C), 29,39 (2C), 25,77 (2C), 22,63 (2C), 14,05 (2C).

Op: 73 °C-on bomlik

### 5.2.5 4-Bróm-*N,N*-bisz(4-(hexiloxi)fenil)anilin (43) előállítása

Kimelegített, nitrogén atmoszférával inertizált Schlenk csőbe bemértem abszolútizált toluolt (55 ml), majd 10 percen keresztül nitrogént buborékolattam rajta keresztül. Bemértem az 1-bróm-4-jódbenzolt (17,6 mmol, 4,98 g) és a  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  katalizátort (0,153 mmol, 0,112 g) és egy narancssárga színű oldatot kaptam. 15 percig kevertetem szobahőmérsékleten, majd hozzáadtam **37**-et (15,3 mmol, 5,65 g) és nátrium-*terc*-butoxidot (23,0 mmol, 2,20 g), amittől sötét zöld színű lett az elegy. 110 °C-on forraltam 20 órán keresztül, aminek a végére világosbarnára változott az oldat színe. Szűrtem celliten, majd szilikagélre pároltam és flash-kromatográfiával tisztítottam.

Termelés: 92% (7,38 g) halványsárga olaj.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ : 7,21 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H), 7,00 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H), 6,79 (dd,  $J = 12,3, 8,9$  Hz, 6H), 3,91 (t,  $J = 6,5$  Hz, 4H), 1,77 (quintett,  $J = 6,25$  Hz, 4H), 1,49 – 1,42 (m, 4H), 1,38 – 1,30 (m, 8H), 0,91 (t,  $J = 6,3$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155,64 (2C), 148,00, 140,35 (2C), 131,71 (2C), 126,56 (4C), 121,85 (2C), 115,32 (4C), 112,17, 68,24 (2C), 31,60 (2C), 29,31 (2C), 25,76 (2C), 22,62 (2C), 14,05 (2C).

## 5.2.6 4-(Hexiloxi)-N-(4-(hexiloxi)fenil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolán-2-il)fenil)anilin (44) előállítása

Kimelegített, nitrogén atmoszférával inertizált Schlenk csőbe bemértem abszolútizált DMF-ot (55 ml), majd 10 percen keresztül nitrogént buborékolattam rajta keresztül. Belemértem **43**-at (14,5 mmol, 7,38 g), *bisz*(pinakol)diboránt (21,8 mmol, 5,52 g), Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> katalizátort (0,725 mmol, 0,530 g), amit követően az oldat piros lett és végül kálium-acetátot (43,5 mmol, 4,26 g). Az oldatot 80 °C-on melegítettem 40 órán keresztül, amialatt folyamatosan sötétedett, végül fekete színű lett. Az oldathoz hozzáadtam diklór-metánt (40 ml) és extraháltam desztillált vízzel (3 x 120 ml). Az egyesített szerves fázist nátrium-szulfáton szárítottam, majd bepároltam. A kapott fekete olajos nyersterméket flash-kromatográfiával tisztítottam.

Termelés: 63% (5,21 g) halványsárga olaj.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>: 7,59 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H), 7,04 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H), 6,86 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 6,81 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H), 3,92 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H), 1,77 (quintett, *J* = 6,3 Hz, 4H), 1,45 (dd, *J* = 14,4, 6,8 Hz, 4H), 1,40 – 1,25 (m, 20H), 0,91 (t, *J* = 6,8 Hz, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub>: 155,79 (2C), 151,45, 140,20 (2C), 135,73 (2C), 127,11 (4C), 118,53 (2C), 115,25 (4C), 104,95, 83,35 (2C), 68,21 (2C), 31,61 (2C), 29,33 (2C), 25,76 (2C), 24,84 (4C), 22,61 (2C), 14,04 (2C).

## 5.3 Az összekötőelem kapcsolási előkísérleteinek eredményei

### 5.3.1 7-Fenil-9H-pirrolo[1,2-a]indol-9-on (46) előállítása

Kimelegített, nitrogén atmoszférával inertizált Schlenk csőbe bemértem abszolútizált toluolt (30 ml), majd 10 percen keresztül nitrogént buborékolattam rajta keresztül. Bemértem **31**-et (10,2 mmol, 3 g), fenilboronsavat (12,2 mmol, 1,49 g), Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> katalizátort (0,102 mmol, 0,0743 g) és kálium-karbonátot (30,6 mmol, 5,89 g). A kapott világos barna szuszpenziót 80 °C-on melegítettem 30 órán keresztül. Celliten szűrtem, majd a toluolt bepároltam.

Termelés: 96% (2,39 g) narancssárga kristály.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ : 7,81 (d,  $J = 1,5$  Hz, 1H), 7,64 (dd,  $J = 8,0, 1,8$  Hz, 1H), 7,55 (d,  $J = 7,3$  Hz, 2H), 7,44 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H), 7,36 (t,  $J = 7,4$  Hz, 1H), 7,16 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 7,09 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H), 6,80 (d,  $J = 3,7$  Hz, 1H), 6,32 (dd,  $J = 3,6, 2,7$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ : 179,51, 142,80, 139,54, 138,90, 132,59, 132,29, 130,93, 128,94 (2C), 127,73, 126,67 (2C), 123,14, 119,59, 116,05, 114,14, 110,55.

Op: 132-138 °C-on bomlik

### 5.3.2 Az 1-fenil-1*H*-pirrol származékainak brómozása

#### Általános recept:

A megfelelő fenil-pirrol származékot (**31** vagy **46**, 8,16 mmol) DMF-ben (20 ml) oldottam. Egy ekvivalens *N*-bróm-szukcinimid (NBS, 8,16 mmol, 1,45 g) DMF-es (10 ml) oldatát adagoltam hozzá 0 °C-on. 30 perc kevertetés után 90 ml desztillált vízre öntöttem, majd a fázisokat választótölcsérben elválasztottam. A vizes fázist etil-acetáttal (5 × 20 ml) kiráztam, majd az egyesített szerves fázist  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -on szárítottam, végül bepároltam.

#### 2-Bróm-7-fenil-9*H*-pirrolo[1,2-*a*]indol-9-on (**48**):

Termelés: 87% (2,30 g) barnássárga kristály.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ : 7,79 (d,  $J = 1,2$  Hz, 1H), 7,68 – 7,62 (m, 1H), 7,54 (d,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 7,44 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 7,37 (t,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 7,15 – 7,08 (m, 2H), 6,77 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ : 178,95, 142,78, 142,62, 139,62, 139,35, 132,95, 129,39, 129,03 (2C), 127,95, 126,75 (2C), 123,55, 118,89, 115,31, 110,65, 103,14.

Op: 174-175 °C-on bomlik.

#### 2-Bróm-7-jód-9*H*-pirrolo[1,2-*a*]indol-9-on (**49**):

Termelés: 80% (3,05 g) sárga kristály.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ : 7,88 (s, 1H), 7,77 (d,  $J = 8,1$  Hz, 1H), 7,10 (s, 1H), 6,89 (d,  $J = 8,1$  Hz, 1H), 6,79 (s, 1H).

Op.: 162-163 °C



### 5.3.3 2-Bróm-7-fenil-9*H*-pirrolo[1,2-*a*]indol-9-on (48) előállítása kapcsolással

Kimelegített, nitrogén atmoszférával inertizált Schlenk csőbe bemértem abszolútizált toluolt (30 ml), majd 10 percen keresztül nitrogént buborékolttam rajta keresztül. Bemértem **49**-et (5,34 mmol, 2 g), fenilboronsavat (5,34 mmol, 0,652 g), Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> katalizátort (0,107 mmol, 0,0781 g) és kálium-karbonátot (16,0 mmol, 3,09 g). A kapott világos barna szuszpenziót 80 °C-on melegítettem 30 órán keresztül. Celliten szűrtem, majd a toluolt bepároltam.

Termelés: 92% (1,59 g) barnássárga kristály.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>: 7,79 (d, *J* = 1,2 Hz, 1H), 7,68 – 7,62 (m, 1H), 7,54 (d, *J* = 7,4 Hz, 2H), 7,44 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H), 7,37 (t, *J* = 7,2 Hz, 1H), 7,15 – 7,08 (m, 2H), 6,77 (s, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub>: 178,95, 142,78, 142,62, 139,62, 139,35, 132,95, 129,39, 129,03 (2C), 127,95, 126,75 (2C), 123,55, 118,89, 115,31, 110,65, 103,14.

Op: 174-175 °C-on bomlik.

### 5.4 Az akceptor molekula kapcsolása, a 2-(4-(bisz(4-(hexiloxi)fenil)-amino)fenil)-7-fenil-9*H*-pirrolo[1,2-*a*]indol-9-on (51) előállítása

Kimelegített, nitrogén atmoszférával inertizált Schlenk csőbe bemértem THF-t (5 ml) és desztillált vizet (2 ml), majd 10 percen keresztül nitrogént buborékolttam rajta keresztül. Bemértem a brómvegyületet (**48**, 0,308 mmol, 100 mg) és Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> katalizátort (0,00616 mmol, 7,1 mg). A kapott sötétbarna oldatot 40 °C-on kevertetem 30 percen keresztül. Hozzámértem **44**-et (0,369 mmol, 211 mg), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ot (0,924 mmol, 128 mg) és 70 °C-on kevertetem 48 órán keresztül. Az elegyhez hozzáadtam desztillált vizet (10 ml) és extraháltam etil-acetáttal (5 x 15 ml). Az egyesített szerves fázisokat Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-on szárítottam, és bepároltam. A kapott bordó olajos nyersterméket alumínium-oxidra pároltam, és flash-kromatográfiával tisztítottam (hexán/etil-acetát eluens).

Termelés: 42% (89 mg) vörös olaj.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>: 7,78 (d, *J* = 1,4 Hz, 1H), 7,63 (dd, *J* = 8,1, 1,7 Hz, 1H), 7,54 (d, *J* = 7,1 Hz, 2H), 7,48 – 7,22 (m, 6H), 7,13 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 7,05 (d, *J* = 8,9 Hz, 4H),

6,96 (dd,  $J = 13,7, 4,7$  Hz, 3H), 6,82 (d,  $J = 9,0$  Hz, 4H), 3,93 (t,  $J = 6,5$  Hz, 4H), 1,78 (quintett,  $J = 6,8$  Hz, 4H), 1,57 – 1,15 (m, 12H), 0,91 (t,  $J = 6,8$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ : 179,62, 155,51 (2C), 147,96, 142,90, 140,66, 139,60, 138,89, 132,68, 132,60, 130,75, 128,97 (2C), 127,73, 126,71, 126,68 (2C), 126,52 (4C), 125,76 (2C), 125,49, 123,05, 120,81, 116,07, 115,32 (4C), 115,24, 114,16, 110,96, 110,34, 68,30 (2C), 31,62 (2C), 29,35(2C), 25,78(2C), 22,62 (2C), 14,04 (2C).

## 6. Összefoglalás

Kutatómunkám során egy új, 1-fenilpirrol egységet tartalmazó szerves festék molekula szintézisét vizsgáltam. Elsőként a kulcsintermedierek tekinthető, jódatomot tartalmazó, kondenzáltgyűrűs fenilpirrol (**31**) előállítására dolgoztam ki hatékony szintézist 2-amino-5-jód-benzoészavból, mellyel a vegyület jó termeléssel előállítható. Ezt követően sikerrel valósítottam meg a jódvegyület (**31**) kapcsolási reakcióját fenilboronsav modellszubsztráttal. Megállapítottam, hogy mind a **31** jód-származék, mind a **46** fenil-szubsztituált-származék *N*-bróm-szukcinimides halogénezése szelektíven a pirrolgyűrű  $\beta$ -helyzetében valósul meg. További vizsgálataim során megállapítottam, hogy a halogénatomok szelektíven is lecserélhetők Suzuki-reakció körülményei között, így a **48** bróm-származékot két alternatív úton is előállítottam.

A tervezett festékmolekula donor részének (**44**) előállítását is sikerült megvalósítani irodalmi szintézisút alapján 6 lépésben. A szintézisek során kiválasztottuk, illetve meghatároztuk az általunk is megfelelőnek talált palládium-katalizátorokat, reakció- és feldolgozási körülményeket, tisztítási módokat.

Végül a triaril-amin típusú donoregység, és az új 1-fenilpirrol vázú összekötőmolekula kapcsolását is sikerrel valósítottam meg, ezzel jelentős lépést téve célvegyületem előállításához. A jövőbeni munka célja az így kapott **51** származék fenil-szubsztituensének helyére a megfelelő akceptor egység kiépítése.

Sikeres szintézis esetén a kész festékmolekula hatékonyság-vizsgálatát a megfelelő technológiai háttérrel és tapasztalattal rendelkező olasz kutatócsoport végezné el számunkra. A kapott eredmények alapján tervezzük további hasonló szerkezetek, összekötőegységek előállítását, jobb és jobb hatásfokot adó molekulák szintézise céljából.

## 8. Irodalomjegyzék

1. Schiermeier, Q.; Tollefson, J.; Scully, T.; Witze, A.; and Morton, O: *Nature* **2008**, *454*, 816.
2. Saga T: *NPG Asia Mater.* **2010**, *2*, 96.
3. O'Regan, B.; Grätzel, M.: *Nature* **1991**, *353*, 737.
4. Armadelli, R.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Scandola, F.: *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7099.
5. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H.: *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
6. Klein, C.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Di Censo, D.; Hirata, N.; Palomares, E.; Durrant, J. R.; Grätzel, M.: *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 178.
7. Wang, P.; Klein, C.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.: *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 808.
8. Chen, C.-Y.; Wu, S.-J.; Wu, C.-G.; Chen, J.-G.; Ho, K.-C.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5822.
9. Hara, K.; Wang, Z. S.; Sato, T.; Furube, A.; Katoh, R.; Sugihara, H.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S. J.: *Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15476.
10. Ito, S.; Miura, H.; Uchida, S.; Takata, M.; Sumioka, K.; Liska, P.; Comte, P.; Pechy, P.; Grätzel, M.: *Chem. Commun.* **2008**, 5194.
11. Chen, R.; Yang, X.; Tian, H.; Sun, L. J.: *Photochem. Photobiol. A* **2007**, *189*, 295.
12. Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; Inoue, T.; Anderson, N. A.; Ai, X.; Lian, T. Q.; Yanagida, S.: *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806.
13. Choi, H.; Baik, C.; Kang, S. O.; Ko, J.; Kang, M.-S.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.: *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 333.
14. Yella, A.; Lee, H. W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.: *Science* **2011**, *334*, 629.
15. Mishra, A.; Behera, P. K.; Mishra, B. K.; Behera, G. B.: *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973.
16. Yao, Q.-H.; Shan, L.; Li, F.-Y.; Yin, D.-D.; Huang, C.-H.: *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1277.
17. Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P.: *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 2474.
18. Kuang, D.; Uchida, S.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.: *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1949.
19. Kroeze, J. E.; Hirata, N.; Schmidt-Mende, L.; Orizu, C.; Ogier, S. D.; Carr, K.; Grätzel, M.; Durrant, J. R.: *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1832.

20. Nogueira, A. F.; Longo, C.; Paoli, M.-A. D.: *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1455.
21. Li, R.; Liu, J.; Cai, N.; Zhang, M.; Wang, P. : *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 4461.
22. Cao, Y.; Cain, N.; Wang, Y.; Li, R.; Yuan, Y.; Wang, P.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8282.
23. Nguyen, W. H.; Bailie, C. D.; Burschka, J.; Moehl, T.; Grätzel, M.; McGehee, M. D.; Sellinger, A.: *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1519.
24. Lambert, C.; Schelter, J.; Fiebig, T.; Mank, D.; Trifonov, A.: *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10600.
25. Appukkattan, P.; Van der Eycken, E.; Dehaen, W.: *Synlett* **2003**, *8*, 1204.
26. Faigl, F.; Kovács, E.; Mátravölgyi, B.; Thurner, A.: *Gyógyszerkémiai alapfolyamatok* **2011**, 195.
27. Xu, W.; Peng, B.; Chen, J.; Liang, M.; Cai, F. : *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 874.
28. Liu, W.-H.; Wu, I. C.; Lai, C.-H.; Chou, P.-T.; Li, Y.-T.; Chen, C.-L.; Hsu, Y.-Y.; Chi, Y.: *Chem. Commun.* **2008**, 5152.
29. Thomas Justin, K. R.; Hsu, Y.-C.; Lin, J. T.; Lee, K.-M.; Ho, K.-C.; Lai, C.-H.; Cheng, Y.-M.; Chou, P.-T.: *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1830.
30. Elming, N.; Clauson-Kaas, N.: *Acta Chemica Scandinavica* **1952**, *6*, 867.
31. Allen, C. F. H.; Gates, J. W.: *J. Org. Synth.* **1955**, *3*, 140.
32. Faigl, F.; Deák, Sz.; Mátravölgyi, B.; Holczbauer, T.; Czugler, M.; Balázs, L.; Hermeecz, I.: *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4259.

## **9. Köszönetnyilvánítás**

Ezúton szeretném kifejezni köszönetemet témavezetőimnek, Dr. Faigl Ferenc és Dr. Mátravölgyi Bélának valamint Hergert Tamás konzulensemnek és a labor összes többi dolgozójának, akik dolgozatom készítése során elméleti és gyakorlati téren egyaránt segítségemre voltak, és hogy mindig jó hangulatban teltek a munkával töltött órák.

Illetve köszönöm Dr. Hegedűs Lászlónak a hidrogénezési reakció elvégzésében nyújtott segítségét.