



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00792

(22) Data de depozit: 27/11/2019

(41) Data publicării cererii:  
27/11/2020 BOPI nr. 11/2020

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN  
CLUJ-NAPOCA,  
STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:  
• CRIȘAN ANDREEA PETRONELA,  
STR. MEHEDIŢI, NR.1-3, BL.C1, SC.2,  
ET.3, AP.87, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• BOGDAN ALEXANDRA, STR. ZORILOR,  
NR.57, PETREȘTI, AB, RO;  
• BOGDAN ELENA,  
STR. DR. LOUIS PASTEUR, NR.24, AP.30,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• GROSU ION, BLD.21 DECEMBRIE 1989,  
NR.23-35, AP.81, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A UNUI DONOR PENTRU  
CELULE SOLARE ORGANICE PE BAZĂ DE BETA - NAFTIL,  
PARA - [ 5' - (2'', 2'' - DICIANOVINIL) TIOFEN - 2' - IL] FENIL,  
FENILAMINEI DECORAT ÎN POZIȚIA 3' DE PE NUCLEUL  
TIOFENIC CU O GRUPARE BETA-HIDROXIETIL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compus cu proprietăți donoare utilizat pentru fabricarea de celule solare organice. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza derivatului β-naftil, para-[5'-(2'', 2''-dicianovinil)tiofen-2'-il] fenil, fenilaminei, decorat pe nucleul tiofenic cu o grupare hidroxietil (1) și a interme-

diarilor acestuia. Compusul final are în plus față de alți donori cu unități triarilaminice o grupare β-hidroxietil la nucleului tiofenic care permite funcționalizări ulterioare.

Revendicări: 6

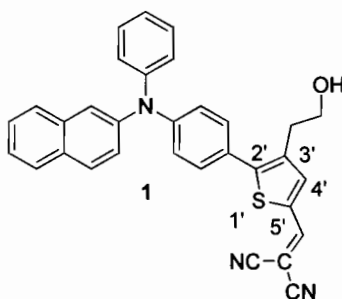


OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2019 0792
Data depozit ....	27-11-2019

**PROCEDEU DE SINTEZA A UNUI DONOR PENTRU CELULE SOLARE ORGANICE PE BAZA DE  $\beta$ -NAFTIL, *PARA*-[5'-(2'',2''-DICIANOVINIL)TIOFEN-2'-IL]FENIL, FENILAMINEI DECORAT IN POZITIA 3' DE PE NUCLEUL TIOFENIC CU O GRUPARE  $\beta$ -HIDROXIETIL**

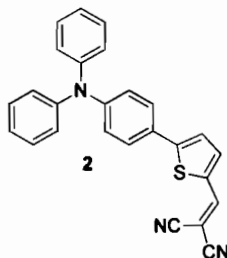
**DESCRIEREA INVENTIEI**

Prin prezenta invenție protejăm elaborarea unor proceduri eficiente de sinteză a unui derivat al  $\beta$ -naftil, *para*-[5'-(2'',2''-dicianovinil)tiofen-2'-il]fenil, fenilaminei decorat în poziția 3' (de pe nucleul tiofenic) cu o grupare hidroxietil (compusul 1 din Schema 1).



Schema 1

Derivații tri- și diarilaminelor substituiți cu grupări 5-formiltiofen-2-il au fost publicați în literatură, [1] fiind considerați intermediari cheie în obținerea de donori versatili pentru accesul la celule solare organice eficiente. În donorul de referință obținut de la tiofenil-trifenilamina molecula a fost activată cu o grupare dicianovinil (compusul 2 din Schema 2) [1a].



Schema 2

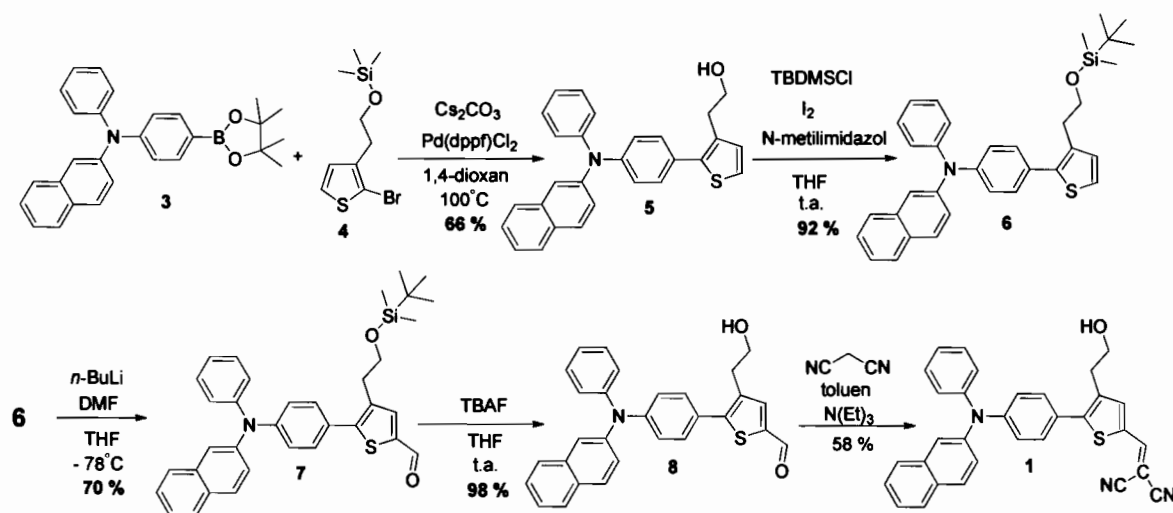
Compusul 1 este un donator utilizabil pentru obținerea de celule solare organice complexe în care se pot face derivatizări ulterioare la gruparea hidroxietil (care pot să crească eficiența donatorului

in celulele solare) si de aceea acest donor este deosebit de valoros. Daca de donor se ataseaza un acceptor se ajunge la obtinerea de Single Material Organic Solar Cells (SMOSCs).

*Problema tehnica pe care o rezolva aceasta inventie* consta in depasirea dificultatilor aduse in sinteza compusului de prezenta gruparii  $\beta$ -hidroxietil pe nucleul tiofenic si care face dificila utilizarea procedurilor publicate anterior pe compusi in care gruparea tiofenil nu este substituita. Strategiile de sinteza si procedurile trebuie sa tina cont de acest fapt.

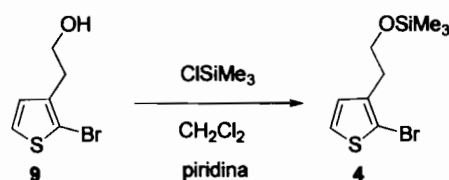
*Scopul prezentei inventii* consta tocmai in elaborarea unei strategii de sinteza si a unor proceduri eficiente de obtinere a derivatului tinta si ale intermediarilor acestuia.

Strategia de sinteza pe care se bazeaza obtinerea derivatului **1** (pe care o brevetam) utilizeaza reactia de cuplare dintre derivatul boronic al triarilaminei utilizate (compusul **3**) cu derivatul bromoalcoolic tiofenic **4** cu obtinerea produsului de cuplare **5**, urmata de reprotectajarea gruparii alcoolice si accesul la eterul sililat **6** (care poarta gruparea hidroxietil protejata) si de formilarea compusului **6** in pozitia 2' a inelului tiofenic cu obtinerea formil derivatului **7**. Dupa deprotectia alcoolului cu obtinerea compusului **8**, in ultima etapa are loc reactia de condensare a compusului **8** cu malonodinitril si obtinerea derivatului tinta **1** (Schema 3).



Schema 3

Compusul **3** este cunoscut fiind un produs comercial la firma Abclabory Scientific Co. Ltd, in timp ce compusul **4** este nou si s-a obtinut prin protejarea bromoalcoholului **9**. Compusul **9** este un produs raportat deja in literatura [2]. (Schema 4)



Schema 4

*Procedurile de sinteza (care se protejeaza) pentru obtinerea compusilor 1 si 4-8*

*Procedura de sinteza pentru obtinerea compusului 4*

La o soluție de 2-bromo-3- $\beta$ -hidroxietiltiofen (1.2 g, 5.79 mmol) în 80 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se adaugă la temperatura camerei (t.a.) clorură de trimetilsilil (0.9 mL, 6.95 mmol) și piridină (5 picături). Masa de reacție se agită la temperatura camerei timp de 16 h. Se evaporă solventul, iar brutul de reacție se purifică cromatografic folosind silicagel ca fază staționară și un amestec de pentan/eter etilic 4/1 ca eluent.  $R_f = 0.8$ , plăcuțe TLC Silicagel 60  $F_{254}$  și vizualizare la lampa de UV ( $\lambda = 254$  nm).

*Procedura de sinteza pentru obtinerea compusului 5*

La un amestec format din derivatul bromurat **4** (850 mg, 3.04 mmol) și esterul boronic **3** (1.4 g, 3.35 mmol) în 80 mL dioxan se adaugă 20 mL soluție apoasă de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (2.97 g, 9.12 mmol), iar amestecul final se degazează timp de 20 minute înainte de a adăuga catalizatorul  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  (225 mg, 0.3 mmol). Amestecul de reacție se încălzește la 100 °C timp de 16 h în atmosferă de argon. Apoi, se răcește la temperatura camerei și se evaporă solventul. Reziduu obținut se solubilizează în diclorometan, iar faza organică se spală cu apă (2x70 mL) și soluție saturată de NaCl (50 mL) și apoi iar cu apă (70 mL). Faza organică se usucă pe sulfat de magneziu (12 g), se filtrează și se evaporă rezultând un ulei maroniu care se purifică cromatografic folosind ca fază staționară silicagel, iar ca fază mobilă, pentan/eter etilic în raport de 3/2.  $R_f = 0.25$ , plăcuțe TLC Silicagel 60  $F_{254}$  și vizualizare la lampa UV ( $\lambda = 254$  nm).

*2-(2-(4-(naftalen-2-il(fenil)amino)fenil)tiofen-3-il)etanol (5).*

Solid alb (850 mg,  $\eta = 66\%$ ), p.t. = 85-86 °C.  $R_f = 0.25$  (pentan/eter etilic = 3/2)

HRMS (ESI+) (m/z): calculat pentru  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{NOS}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 422.1538, experimental: 422.1580;

$^1\text{H}$  RMN (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.77 (d, 1H,  $J = 8$  Hz), 7.75 (d, 1H,  $J = 9$  Hz), 7.63, (d, 1H,  $J = 8$  Hz), 7.50 (d, 1H,  $J = 2$  Hz), 7.42-7.36 (semnale suprapuse, 2H), 7.35-7.29 (semnale

suprapuse, 5H), 7.25 (d, 1H,  $J = 5.5$  Hz), 7.19 (m, 2H), 7.13 (d, 2H,  $J = 8$  Hz), 7.08 (m, 1H), 7.02 (s, 1H,  $J = 5.5$  Hz), 3.88 (t, 2H,  $J = 7$  Hz), 2.98 (t, 2H,  $J = 7$  Hz).

$^{13}\text{C}$  RMN (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 147.6, 147.4, 145.3, 140.0, 134.6, 133.7, 130.4, 130.3, 129.6, 129.4, 129.2, 128.3, 127.7, 127.2, 126.5, 125.0, 124.9, 124.8, 124.0, 123.6, 123.5, 121.1, 63.3, 32.1.

#### *Procedura de sinteza pentru obtinerea compusului 6*

Unei soluții a derivatului 5 (500 mg, 1.19 mmol) în 80 mL THF anhidru se adaugă în atmosferă inertă (Ar) și sub agitare *N*-metilimidazol (0.2 mL, 2.6 mmol),  $\text{I}_2$  (600 mg, 2.37 mmol) și clorură de *terț*-butildimetilsilil (200 mg, 1.3 mmol). Amestecul de reacție se menține la agitare, la temperatura camerei, în atmosferă inertă timp de 18 h. La final se adaugă o soluție saturată de tiosulfat de sodiu (100 mL) și produsul reacției se extrage cu eteretic (3 x 40 mL). Fazele organice reunite se spală cu o soluție saturată de NaCl (100 mL), cu apă (2 x 50 mL) și se usucă pe sulfat de magneziu (10 g), se filtrează și se evaporă solventul la rotavapor. Reziduul obținut (585 mg) s-a utilizat în etapa următoare fără nicio purificare prealabilă.

#### *N-(4-(3-(2-((*terț*-butildimetilsilil)oxi)etil)tiofen-2-il)fenil)-*N*-fenilnaftalen-2-amină (6).*

$^1\text{H}$  RMN (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.77 (d, 1H,  $J = 8$  Hz), 7.74 (d, 1H,  $J = 9$  Hz), 7.62 (d, 1H,  $J = 8$  Hz), 7.49 (d, 1H,  $J = 2.5$  Hz), 7.42-7.28 (semnale suprapuse, 7H), 7.20-7.18 (semnale suprapuse, 3H), 7.13 (s, 2H,  $J = 8.5$  Hz), 7.07 (m, 1H), 7.00 (s, 1H,  $J = 5.5$  Hz), 3.82 (t, 2H,  $J = 7$  Hz), 2.92 (t, 2H,  $J = 7$  Hz), 0.86 (s, 9H), 0.006 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  RMN (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 147.7, 147.2, 145.4, 139.3, 134.6, 134.5, 130.4, 130.3, 130.1, 129.5, 129.1, 128.8, 127.7, 127.1, 126.5, 124.9, 124.8, 124.7, 123.7, 123.4, 123.3, 120.9, 64.0, 32.4, 26.1, 5.2.

HRMS (APCI+) (m/z): calculat pentru  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{NOSSi}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 536.2438, experimental: 536.2480.

#### *Procedura de sinteza pentru obtinerea compusului 7*

Soluției derivatului 6 (580 mg, 1.08 mmol) în 60 mL THF anhidru, răcită la  $-78^\circ\text{C}$ , se adaugă în picături *n*-BuLi 1.8 M în hexan (0.72 mL, 1.3 mmol). Amestecul de reacție se menține sub agitare la  $-78^\circ\text{C}$  în atmosferă de argon timp de 40 minute, după care se adaugă la  $-50^\circ\text{C}$  *N,N'*-dimetilformamidă (0.13 mL, 1.62 mmol). Masa de reacție se menține sub agitare la temperatura camerei, în atmosferă de argon timp de 15 h. La final peste masa de reacție se adaugă 50 mL apă

și produsul reacției se extrage cu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 30 mL). Fazele organice reunite se usucă pe  $\text{MgSO}_4$  (10 g), se evaporă, iar brutul de reacție se purifică cromatografic folosind silicagel ca faza staționară și o faza mobilă formată dintr-un amestec de pentan/eteretic 6/1.  $R_f = 0.4$ , plăcuțe TLC Silicagel 60  $F_{254}$  și vizualizare la lampa UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).

*4-(2-((terț-butildimetilsilil)oxi)etil)-5-(4-(naftalen-2-il(fenil)amino)fenil)tiofen-2-carbaldehidă (7).*

Ulei galben (430 mg,  $\eta = 70 \%$ ).  $R_f = 0.4$  (pentan/eteretic = 6/1).

HRMS (APCI+) (m/z): calculat pentru  $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{NO}_2\text{Si}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 564.2331, experimental: 564.2377;

$^1\text{H RMN}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.84 (s, 1H), 7.78 (m, 2H), 7.70 (s, 1H), 7.64 (d, 1H,  $J = 8 \text{ Hz}$ ), 7.51 (d, 1H,  $J = 2.5 \text{ Hz}$ ), 7.44–7.37 (semnale suprapuse, 4H), 7.33–7.30 (semnale suprapuse, 3H), 7.19 (m, 2H), 7.15–7.10 (semnale suprapuse, 3H), 3.85 (t, 2H,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ ), 2.94 (t, 2H,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ ), 0.86 (s, 9H), 0.007 (s, 6H).  $^{13}\text{C RMN}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 182.9, 150.2, 148.6, 147.3, 144.9, 140.6, 139.7, 136.5, 134.6, 130.6, 130.3, 129.7, 129.4, 127.8, 127.2, 126.8, 126.6, 125.4, 125.1, 124.9, 124.0, 122.8, 121.7, 63.5, 32.1, 26.1, 18.4, 5.2.

#### *Procedura de sinteză pentru obținerea compusului 8*

Soluției derivatului 7 (420 mg, 0.75 mmol) în 40 mL THF se adaugă sub agitare și la temperatura camerei fluorură de tetrabutilamoniu trihidrat (117 mg, 0.37 mmol). Masa de reacție se menține sub agitare timp de 30 minute. La final se adaugă 60 mL apă și produsul organic se extrage cu eteretic (3 x 40 mL). Fazele organice reunite se spală cu 80 mL soluție saturată de NaCl și 2 x 50 mL de apă, se usucă pe  $\text{MgSO}_4$  anhidru (12 g), se îndepărtează solventul la rotavapor, iar brutul de reacție se purifică cromatografic folosind silicagel ca faza staționară și eteretic pe post de faza mobilă.  $R_f = 0.6$ , plăcuțe TLC Silicagel 60  $F_{254}$  și vizualizare la lampa UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).

*4-(2-hidroxi)etil)-5-(4-(naftalen-2-il(fenil)amino)fenil)tiofen-2-carbaldehidă (8).*

Ulei galben-portocaliu (330 mg,  $\eta = 98 \%$ ).  $R_f = 0.6$  (eteretic).

HRMS (APCI+) (m/z): calculat pentru  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 450.1522, experimental: 450.1563.

$^1\text{H RMN}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.85 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.78 (m, 2H), 7.73 (d, 1H,  $J = 8 \text{ Hz}$ ), 7.52 (d, 1H,  $J = 2 \text{ Hz}$ ), 7.44–7.39 (semnale suprapuse, 2H), 7.36 (d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H), 7.34–7.31 (semnale suprapuse, 3H), 7.20 (d, 2H,  $J = 8 \text{ Hz}$ ), 7.15–7.11 (semnale suprapuse, 3H), 4.92 (t, 2H,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ ), 3.00 (t, 2H,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ ).  $^{13}\text{C RMN}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 182.9, 150.6,

148.7, 147.2, 144.8, 141.0, 138.9, 135.6, 134.5, 130.7, 130.2, 129.7, 129.4, 127.8, 127.3, 126.6, 126.4, 125.5, 125.2, 125.0, 124.1, 122.6, 121.9, 62.9, 31.9.

#### *Procedura de sinteza pentru obtinerea compusului 1*

La o soluție a derivatului **8** (110 mg, 0.24 mmol) în 20 mL toluen se adaugă malonodinitril (50 mg, 0.73 mmol) și 0.15 mL trietilamină. Amestecul de reacție se refluxează timp de 1h, apoi se răcește la temperatura camerei și se evaporă solventul. Se adaugă 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> și faza organică se spală cu 30 mL soluție saturată de NaCl și 2 x 25 mL de apă și se usucă pe MgSO<sub>4</sub> anhidru (8 g). După filtrare, solventul se îndepărtează la rotavapor, iar brutul de reacție se purifică cromatografic folosind silicagel ca faza staționară și un amestec de toluen / acetona = 4 / 1 ca faza mobilă. R<sub>f</sub> = 0.4, plăcuțe TLC Silicagel 60 F<sub>254</sub> și vizualizare la lampa UV (λ = 254 nm).

#### *2-((4-(2-hidroxietyl)-5-(4-(naftalen-2-il(fenil)amino)fenil)tiofen-2-il)metilen)malononitril (1)*

Solid roșu (70 mg, η = 58%), m.p. 90-92°C. R<sub>f</sub> = 0.4 (toluen / acetona = 4/1).

HRMS (APCI+) (m/z): calculate pentru C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>OS [M+H]<sup>+</sup>: 498.1635, experimental: 498.1674;

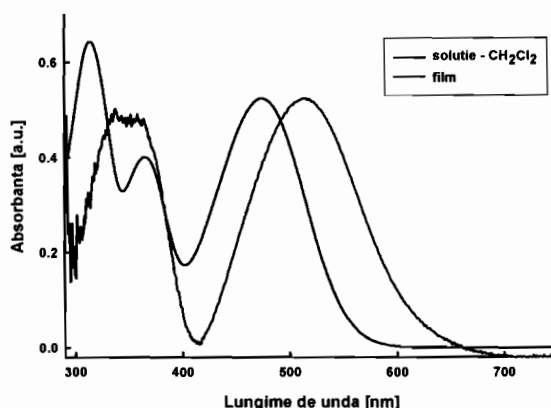
<sup>1</sup>H RMN (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.79 (m, 2H), 7.74 (s, 1H), 7.71(s, 1H), 7.66 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.45–7.41 (semnale suprapuse, 2H), 7.38 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.35–7.31 (semnale suprapuse, 3H), 7.20 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.15–7.13 (semnale suprapuse, 3H), 3.92 (m, 2H), 3.00 (t, J = 6.5 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C RMN (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 153.2, 150.6, 149.3, 147.0, 144.5, 141.5, 136.6, 134.5, 132.8, 130.8, 130.2, 129.8, 129.5, 127.8, 127.3, 126.6, 125.7, 125.3, 125.2, 125.0, 124.4, 122.2, 122.1, 114.5, 113.6, 76.1, 62.6, 31.1.

#### *Proprietățile de absorbție și electrochimice ale compusului 1*

##### *Spectrele de absorbție*

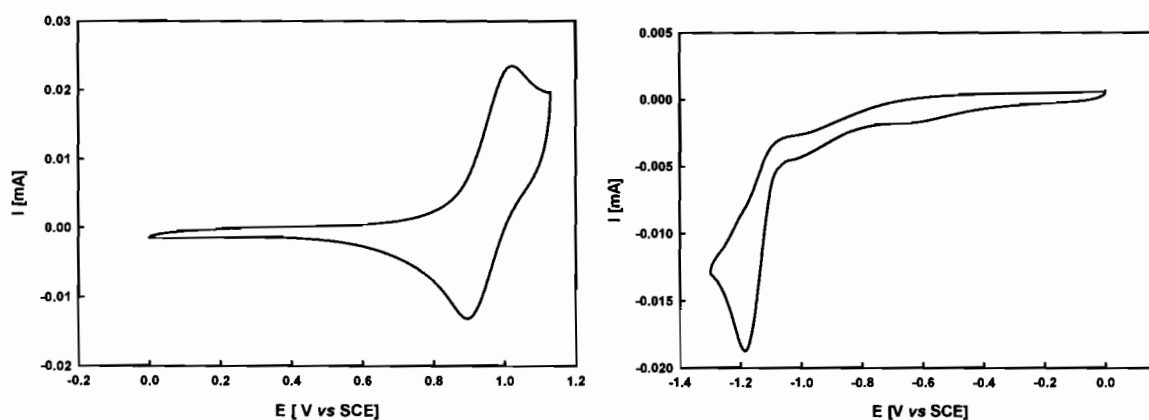
Spectrele de absorbție au fost înregistrate în CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> la temperatura camerei, iar cele în film au fost obținute prin spin-cotarea unei soluții în CHCl<sub>3</sub> (5 mg derivat **1** în 0.5 ml CHCl<sub>3</sub>). Din spectrul UV-Vis (Figura 1) se poate observa că derivatul **1** prezintă o primă bandă în regiunea 300–400 nm atribuită tranzițiilor π-π\*, urmată de un maxim de absorbție la 475 nm atribuit benzii de transfer de sarcină. În stare solidă se poate observa o lărgire și o ușoară deplasare batocromă a maximumului de absorbție.



**Figura 1.** Spectrele UV-Vis ale derivatului 1 înregistrate în CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> la temperatură camerei (negru) și în film subțire obținut prin spin-coating (roșu)

#### Voltametrie ciclică

Proprietățile electrochimice au fost analizate prin voltametrie ciclică înregistrată la o viteză de 100 mV/s, utilizând ca și electrolit o soluție 0.1 M tetrabutilamoniu hexafluorofosfat. Electrocul de calomel saturat a fost utilizat ca electrod de referință, iar un fir de platină a fost contra electrodul. Din voltamogramele ciclice (Figura 2) se poate observa că derivatul 1 prezintă un pic de oxidare reversibil cu potențialul de pic anodic,  $E_{pa}$  de 1.02 V și un pic de reducere ireversibil cu potențialul de pic catodic,  $E_{pc}$  de -1.18 V.



**Figura 2.** Voltamogramele ciclice ale derivatului 1 înregistrate în 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, electrod de Pt, viteza de scanare 100mV/s

- [1] a) A. Leliege, C.-H. Le Regent, M. Allain, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8907; b) S. Mohamed, D. Demeter, J.-A. Laffitte, P. Blanchard, J. Roncali, *Sci. Rep.* **2015**, 5; c) Y. Jiang, C. Cabanetos, M. Allain, P. Liu, J. Roncali, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 5145.  
 [2] J. Yu, S. Holdcroft, *Macromolecules* **2000**, 33, 5073.



**PROCEDEU DE SINTEZA A UNUI DONOR PENTRU CELULE SOLARE ORGANICE PE BAZA DE  $\beta$ -NAFTIL, PARA-[5'-(2'',2''-DICIANOVINIL)TIOFEN-2'-IL]FENIL, FENILAMINEI DECORAT IN POZITIA 3' DE PE NUCLEUL TIOFENIC CU O GRUPARE  $\beta$ -HIDROXIETIL**

**REVENDICARI**

*Procedura de sinteza pentru obtinerea compusului 1*

La o soluție a derivatului **8** (11-550 mg, 0.024-1.2 mmol) în 10-50 mL toluen se adaugă malononitril (10-100 mg, 0.146-1.460 mmol) și 0.1-0.5 mL trietilamină. Amestecul de reacție se refluxează timp de 1-10h, apoi se răcește la temperatura camerei și se evaporă solventul. Se adaugă 10-100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> și faza organica se spală cu 10-50 mL soluție saturată de NaCl și 2 x (10-50) mL de apă și se usucă pe MgSO<sub>4</sub> (5-15 g). După filtrare, solventul se îndepărtează la rotavapor, iar brutul de reacție se purifică cromatografic folosind silicagel ca fază staționară și un amestec de toluen / acetonă = 1 / 4 - 4 / 1 ca fază mobilă. R<sub>f</sub> = 0.2-0.8, plăcuțe TLC Silicagel 60 F<sub>254</sub> și vizualizare la lampa UV ( $\lambda = 254$  nm).

*Procedura de sinteza pentru obtinerea compusului 4*

La o soluție de 2-bromo-3- $\beta$ -hidroxietiltiofen (0.5-2.0 g, 2.41-9.65 mmol) în 50-150 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se adaugă la temperatura camerei (t.a.) clorură de trimetilsilil (0.5-2 mL, 3.86-15.44 mmol) și piridină (5 picături). Masa de reacție se agită la temperatura camerei timp de 6-24 h. Se evaporă solventul, iar brutul de reacție se purifică cromatografic folosind silicagel ca fază staționară și un amestec de pentan/eter etilic 1/4-4/1 ca eluent. R<sub>f</sub> = 0.6-0.9, plăcuțe TLC Silicagel 60 F<sub>254</sub> și vizualizare la lampa de UV ( $\lambda = 254$  nm).

*Procedura de sinteza pentru obtinerea compusului 5*

La un amestec format din derivatul bromurat **6** (600-1500 mg, 2.15-5.36 mmol) și esterul boronic **5** (1.0-2.0 g, 2.39-4.78 mmol) în 100-200 mL dioxan se adaugă 10-50 mL soluție apoasă de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.0-5.0 g, 6.14-15.35 mmol), iar amestecul final se degazează timp de 20 minute înainte de a adăuga catalizatorul Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (50-500 mg, 0.066-0.66 mmol). Amestecul de

reacție se încălzește la 60-120 °C timp de 10-50 h în atmosferă de argon. Apoi, se răcește la temperatura camerei și se evaporă solventul. Reziduu obținut se solubilizează în diclorometan, iar faza organică se spală cu apă (2x70 mL) și soluție saturată de sare (50 mL) și apoi iar cu apă (70 mL). Faza organică se usucă pe sulfat de magneziu (10.0-12.0 g), se filtrează și se evaporă rezultând un ulei maroniu care se purifică cromatografic folosind ca fază staționară silicagel, iar ca fază mobilă, pentan/eter etilic în raport de 1/10 – 10/1. Rf = 0.1-0.8, plăcuțe TLC Silicagel 60 F<sub>254</sub> și vizualizare la lampa UV ( $\lambda = 254$  nm).

#### *Procedura de sinteza pentru obtinerea compusului 6*

Unei soluții a derivatului **5** (100-1000 mg, 0.24-2.4 mmol) în 50-150 mL THF anhidru se adaugă în atmosferă inertă și sub agitare *N*-metilimidazol (0.1-1.0 mL, 1.3-13.0 mmol), I<sub>2</sub> (100.0-1000.0 mg, 0.4-4 mmol) și clorură de *tert*-butildimetilsilil (100-500 mg, 0.65-3.25 mmol). Amestecul de reacție se menține la agitare, la temperatura camerei, în atmosferă inertă timp de 10-40 h. La final se adaugă o soluție saturată de tiosulfat de sodiu (100-500 mL) și produsul reacției se extrage cu eteretilic [3 x 40-100 mL]. Fazele organice reunite se spală cu o soluție saturată de sare (100 mL), cu apă [2 x (50-200) mL] și se usucă pe sulfat de magneziu (10-50 g), se filtrează și se evaporă solventul la rotavapor. Reziduu obținut (100.0-1000.0 mg) s-a utilizat în etapa următoare fără nicio purificare prealabilă.

#### *Procedura de sinteza pentru obtinerea compusului 7*

Soluției derivatului **6** (200.0-1000.0 mg, 0.37-1.85 mmol) în 10-100 mL THF anhidru, răcită la -78°C, se adaugă în picături *n*-BuLi 1.8 M în hexan (0.1-1.0 mL, 0.18-1.8 mmol). Amestecul de reacție se menține sub agitare la -78°C în atmosferă de argon timp de 10-60 minute, după care se adaugă la -0.0 - -60.0°C *N,N'*-dimetilformamidă (0.1-1.0 mL, 1.25-12.5 mmol). Masa de reacție se menține sub agitare la temperatura camerei, în atmosferă de argon timp de 1-30 h. La final peste masa de reacție se adaugă 10-150 mL apă și produsul reacției se extrage cu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [3 x (30-100) mL]. Fazele organice reunite se usucă pe MgSO<sub>4</sub> (10-50 g), se evaporă, iar brutul de reacție se purifică cromatografic folosind silicagel ca faza staționară și o fază mobilă formată dintr-un amestec de pentan/eter etilic 1/10 - 10/1. Rf = 0.1-0.7, plăcuțe TLC Silicagel 60 F<sub>254</sub> și vizualizare la lampa UV ( $\lambda = 254$  nm).

*Procedura de sinteza pentru obtinerea compusului 8*

Soluției derivatului 7 (100.0-600.0 mg, 0.18-1.08 mmol) în 10-100 mL THF se adaugă sub agitare și la temperatura camerei fluorură de tetrabutilamoniu trihidrat (10.0-200.0 mg, 0.032-0.64 mmol). Masa de reacție se menține sub agitare timp de 10-120 minute. La final se adaugă 60 mL apă și produsul organic se extrage cu eter etilic [3 x (10-100) mL]. Fazele organice reunite se spală cu 10-100 mL soluție saturată de sare și 2 x (10 – 100) mL de apă, se usucă pe MgSO<sub>4</sub> (10-30 g), se îndepărtează solventul la rotavapor, iar brutul de reacție se purifică cromatografic folosind silicagel ca fază staționară și eter etilic pe post de fază mobilă. R<sub>f</sub> = 0.2-0.8, plăcuțe TLC Silicagel 60 F<sub>254</sub> și vizualizare la lampa UV ( $\lambda = 254$  nm).