



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi kar

Kémia Tanszék

[2]Katenán – Együtt vagy külön?

Egy szimmetrikus, fotokapcsoló egységgel funkcionalizált katenán szintézise

Hegedűs Márton Krisztián, I évf, (BSc)

Tudományos Diákköri Konferencia

Budapest (2025)

Témavezetők: **Dr. London Gábor** kutatócsoport-vezető

HUN-REN TTK Funkcionális Szerves Anyagok Kutatócsoport

Bogner Marcell Márk BME-VBK végzős BSc hallgató

HUN-REN TTK Funkcionális Szerves Anyagok Kutatócsoport

Tartalomjegyzék:

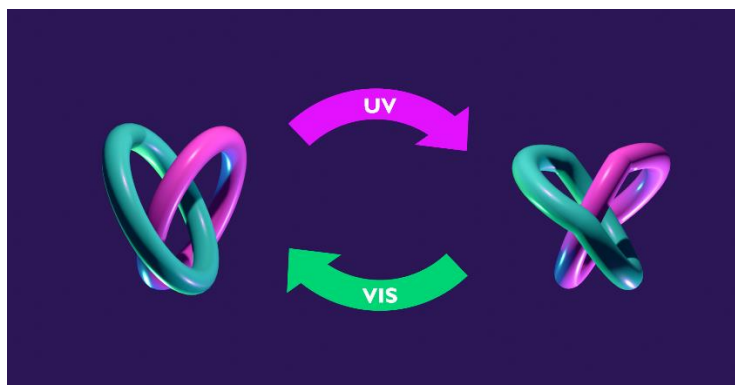
1. Absztrakt	3
2. Áttekintés	4
2.1. Katenánokról.....	4
2.2. Ditienil-etén fotokapcsolókról	5
3. Eredmények	6
3.1.1. Elméleti kémiai számítások – alacsony gyűrűtagszámú katenán	6
3.1.2. Elméleti kémiai számítások – funkcionális [2]katenán mozgása.....	7
3.2. Alacsony gyűrűtagszámú katenán szintézise	8
3.3 Fotokapcsolóval funkcionális katenán szintézise	11
4. Konklúzió és kitekintés.....	12
4.1. Eredmények összefoglalása	12
4.2. Kitekintés	12
5. Köszönetnyilvánítás	13
6. Felhasznált irodalom	13
7. Kísérleti rész	14
7.1. Anyagok és Módszerek.....	14
7.2. Szintézis leírások	15
8. Függelék.....	20
8.1. ^1H -NMR spektrumok	20
8.2. HR-MS spektrumok.....	26
8.3. UV-VIS spektrumok	28
9. Képek	29

1. Absztrakt

Kutatási munkám egy olyan szintetikus szerves kémiai alapokon fekvő terület, melyen belül egy szimmetrikus fotokapcsolóval funkcionalizált [2]katenán, szupramolekuláris rendszer szintézisét végzem. Az irodalomban általánosan leírt katenánok szabad rotációjú makrociklusokból állnak. Munkánk során először az összehurkolt gyűrűk méretének csökkentésével kialakított [2]katenánt vizsgáljuk, melyet egy ditienil-etén típusú molekuláris kapcsolóval tervezünk funkcionalizálni.

Feltételezéseink szerint a kisebb gyűrűk csökkenthetik a gyűrűk egymáshoz viszonyított rotációs képességeit, ezzel befolyásolva a molekula konformerei közötti átalakulást. Ez lehetőséget biztosíthat a funkcionizált katenán (fantázia néven fotokatenán) fotoizomerizációját követő stabil szerkezetek kialakulásához. Ez egy irányított reverzibilis mozgást engedhet meg, melyet molekuláris gépek fejlesztésében, elektronikákban vagy farmakológiában lehetne hasznosítani.

A szintézishez előzetesen számításkémiai kísérleteket végeztünk el, melyet az alacsony gyűrűtagszámú [2]katenán megtervezéséhez, majd a fotokatenán fotoizomerizáció során bekövetkező konformáció változás vizsgálatához végeztünk.



1. ábra – Funkcionizált [2]katenán (Fotokatenán) izomerizáció

A továbbiakban az alacsony gyűrűtagszámú rendszer szintetikus előállítását tűztük ki célul, mely során kidolgoztuk a katenán szintézisét. A makrociklust felépítő naftalin- és fenantrolin származékok grammos méretű szintézisével lehetőségünk nyílt a katenán Williamson-típusú éter képzési reakciójában történő kialakítására. A kutatás eddigi szakaszának zárása során elkezdtük a fotokapcsolóval funkcionizált [2]katenán kiindulási anyagainak szintézisét, mely jelenlegi állapotában egy hasznos, ditienil-etén típusú kapcsolót sikerült előállítani.

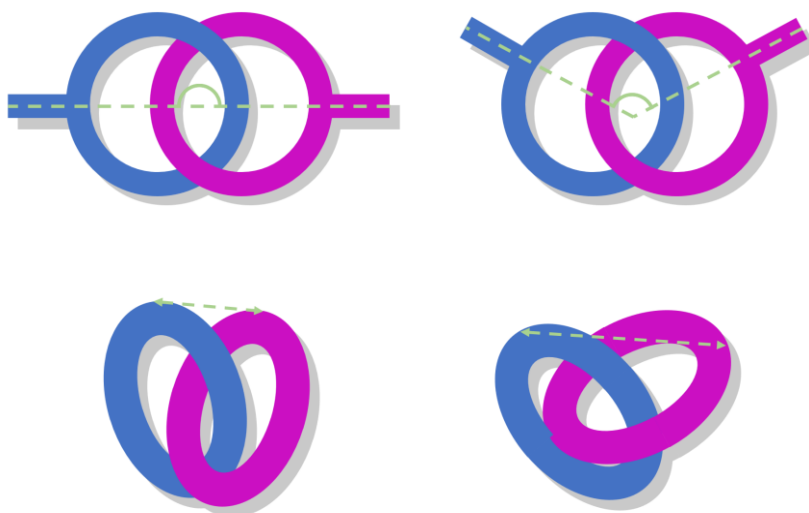
Az előállított anyagokat számos analitikai módszer (LC-MS, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-VIS) segítségével karakterizáljuk, ezeket a makrociklus és a [2]katenán esetében az alábbiakkal kibővítve: NOESY.

2.Áttekintés

Rövid összefoglaló fejezet a katenánokról és a ditienil-etén típusú fotokapcsolókról.

2.1. Katenánokról

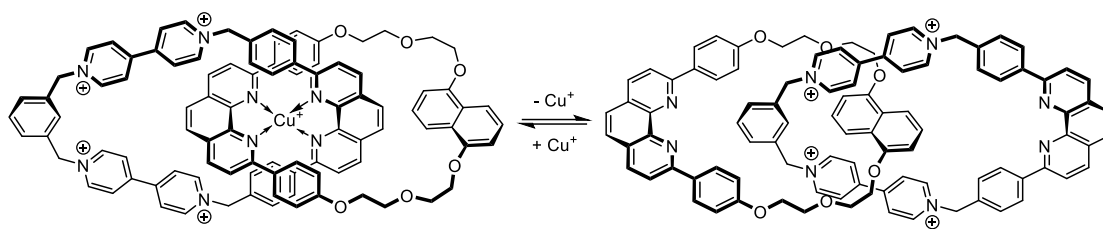
A katenán kifejezés a latin „catena” szóból ered, mely láncot jelent. Ez a név jelöli az olyan szupramolekuláris rendszereket, melyeket két vagy több gyűrűalakú, ún. makrociklus molekula alkotja. Ezekre a vegyületekre az [n]katenán nomenklatura használatos, ahol „n” a gyűrűk számát adja meg. Az ilyen típusú rendszerek jellegzetessége, hogy nem kémiai (kovalens), hanem fizikai interlokációval vannak egymáshoz rögzítve. E tulajdonság jelentősége, hogy a makrociklusok gyűrűtagszámától (méretétől) függően a gyűrűk egymáshoz viszonyítva szabadon foroghatnak és változó szöget zárhatnak be. A 2.1 ábra ezt a jelenséget ábrázolja.



2.1 ábra – [2]katenán mozgásának ábrázolása

A gyűrűk mozgását általában különféle reagensek hozzáadásával vagy körülmények változtatásával lehet elérni. Erre egy példa David B. Amabilino^[9] által leírt „hibrid” [2]katenán működésének elve. A 2.2 ábrán levő reakció a hibrid katenán kettő szerkezete közötti átalakulását ábrázolja. Az egyenlet bal oldalán jelzett szerkezet a katenán makrociklusain fellelhető fenantrolin molekularészek és Réz(I)-ionokkal kialakult komplexet jelzi. A jobb

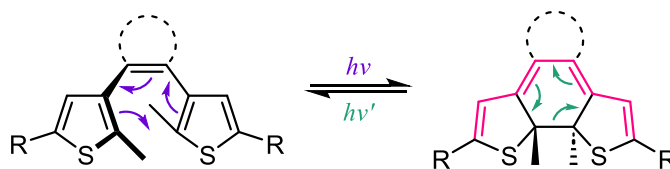
oldalon feltüntetett szerkezet, pedig a szabad katenán, melynek szerkezetét a molekularendszerben lévő naftalin és 4,4-bipiridilinium egységek közti intramolekuláris π - π interakció határozza meg.



2.2 ábra – David B. Amabilino és általuk leírt hibrid [2]katenán mozgásának elve^[9]

2.2 Dítienil-etén fotokapcsolókról

A molekuláris kapcsolók olyan vegyületek, amelyek valamilyen energiaközlés következtében képesek kettő stabil szerkezet közötti reverzibilis izomerizációra. A fényérzékeny molekuláris kapcsolók, avagy fotokapcsolók olyan vegyületek, melyek bizonyos fénybesugárzás következtében mennek át szerkezetbeli változáson. A jelenség egyik legelterjedtebb példája a dítienil-etén típusú vegyületcsoport. Az 2.3. ábra az ilyen típusú molekulák működési mechanizmusát mutatja.



2.3. ábra – Dítienil-etén típusú fotokapcsoló fotoizomerizációja

Ultraibolya sugárzás ($h\nu$) hatására ciklizáció mellett alternáló π -konjugációs mintázatot vesz fel a molekula, melyet a láthatófény tartományba eső sugárzással ($h\nu'$) lehet az eredeti állapotába visszaizomerizálni, ahol a heterociklusok visszanyerik aromaticitásukat.

3.Eredmények

A fejezetben az eddigi elért számítási és szintetikus eredményeket foglaltam össze.

3.1.1. Elméleti kémiai számítások – alacsony gyűrűtagszámú katenán

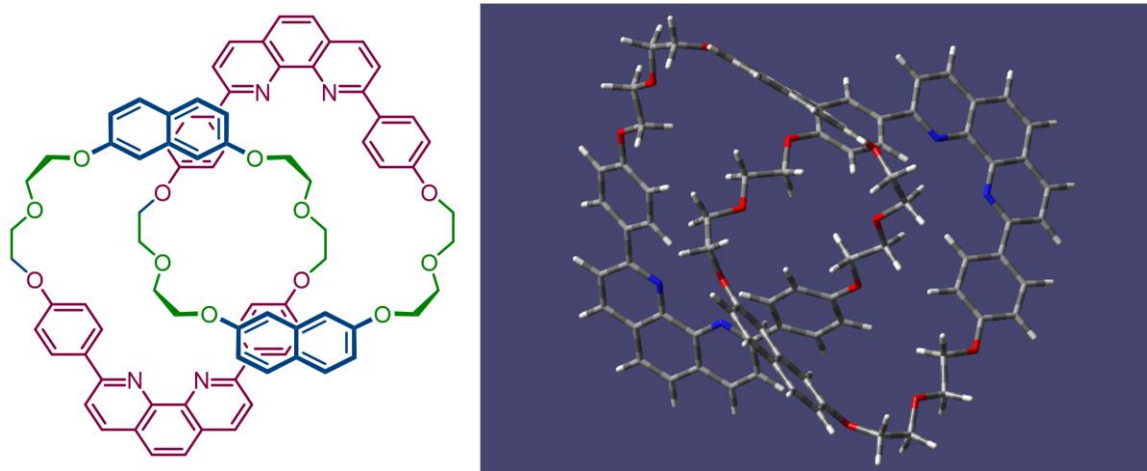
A kutatás kezdeti állapotában egy könnyen módosítható alacsony gyűrűtagszámú [2]katenán szintézisét tűztük ki célul, amit könnyen elérhető kiindulási anyagokból terveztünk megvalósítani. Az irodalomban leírt szintetikus stratégiáknak megfelelően egy 2,9-diaril-1,10-fenantrolin típusú vegyület és egy 2,7-dihidroxinaftalin molekula glikol láncsal való összeköttetéséből terveztük megvalósítani az alacsony gyűrűtagszámú [2]katenánt. Túl alacsony gyűrűtagszám esetében a makrociklusokban lelhető tér nem megfelelően nagy egy másik gyűrű áthurkolódására. Ellenkező esetben, túl nagy gyűrűknél a makrociklusok közötti intermolekuláris interakciók gyengülnek a szabad rotáció miatt. Számításokkal szerettük volna kideríteni a glikol lánc megfelelő méretét, ahol a gyűrűk képesek katenán képzésre. A 3.1. ábra az eljárás elméleti hátterét ábrázolja.



3.1. ábra – Glikol lánc megfelelő méretének keresése

A makrociklusokat az ábrán látható általános szerkezet szerint a Gaussian programcsomag segítségével szerkesztettük meg. A glikol láncok méretét növelve 0-tól 2-ig vizsgáltuk a metodológia alapján. A makrociklust először megszerkesztettük, majd optimalizáltuk. Az optimalizált makrociklus megduplázása, egymáson való áthurkolása és a rendszer optimalizálása. A glikol láncot nem tartalmazó szerkezet esetében (n=0) az optimalizálás többszörös próbálkozást követően sem fejeződött be, a szoftver rendszeres hibaüzeneteket adott vissza. Az 1 glikol egységgel rendelkező rendszer (n=1) esetében az optimalizálás sikeresen befejeződött, azonban a két gyűrű egymásból kiugrott és áthurkolatlan állapotban voltak jelen. 2 glikol egység (n=2) során az optimalizálás sikeresen befejeződött és

a gyűrűk áthurkolt állapotban voltak jelen a 3D-s szerkezetben, így további méreteket nem vizsgáltunk. A 3.2. ábra az alacsony gyűrűtagszámú ($n=2$) [2]katenán szerkezetét mutatja.

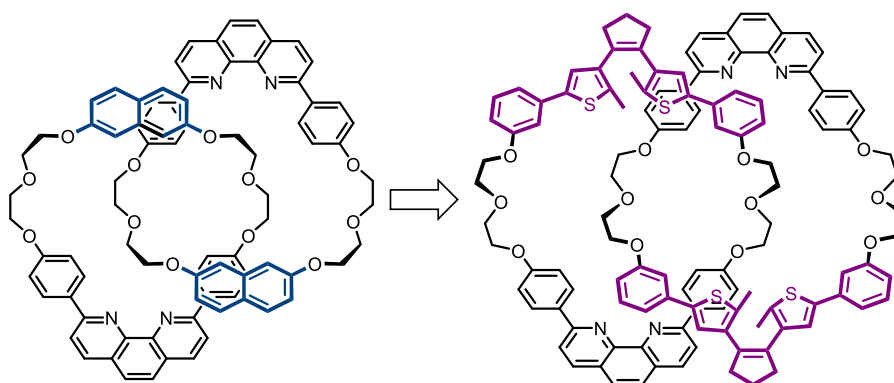


3.2. ábra – Alacsony gyűrűtagszámú [2]katenán rajzolt és 3D-s szerkezete

Az optimalizálás során a megszerkesztett molekulák optimalizálását egy félempirikus AM1, majd egy empirikus időfüggetlen DFT_B3LYP metódus és 6-31G(d) bázisszettel végeztük el gázfázisban. Az optimalizálások helyességét frekvencia számítással és valós értékek esetében tekintettük sikeresnek.

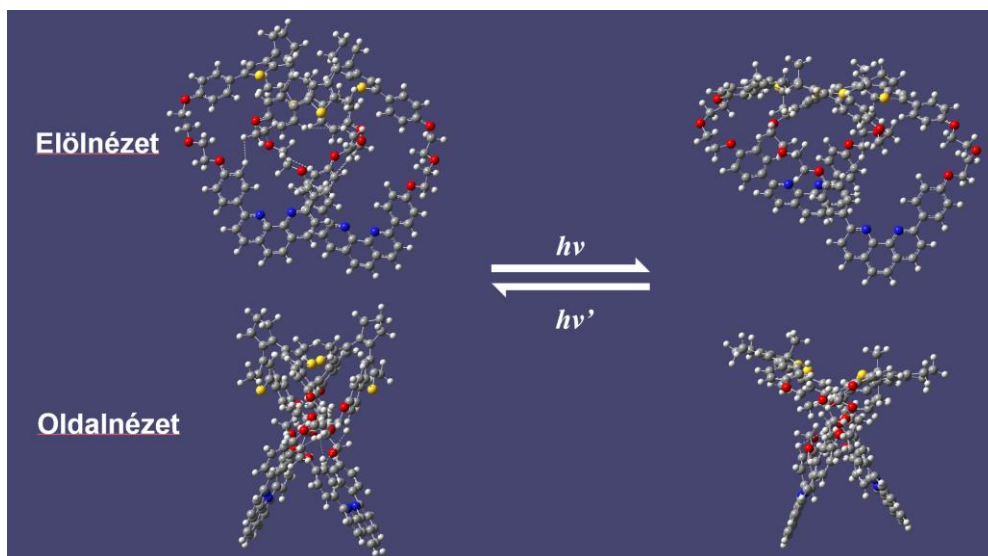
3.1.2. Elméleti kémiai számítások – funkcionális [2]katenán mozgása

Az alacsony gyűrűtagszámú [2]katenán szintézisét követően a funkcionális [2]katenán szerkezeti változását terveztük vizsgálni elméleti úton. Az elméletikísérlet során az eredeti katenánban levő 2,7-dihidroxinaftalin molekularészt egy 3,3'-(ciklopent-1-én-1,2-diilbisz(tiofén-4,2-diil))difenolra cserétük le (3.3. ábra)



3.3. ábra – [2]katenán funkcionálizálása fotokapcsolóval

A funkcionális [2]katenáon lelkhető fotokapcsoló egységet változtattuk az eredeti és besugárzott állapot között és a két izomer közötti szerkezetbeli változást vizsgáltuk. Az eredeti és besugárzott szerkezetet a 3.4. ábra jelzi.

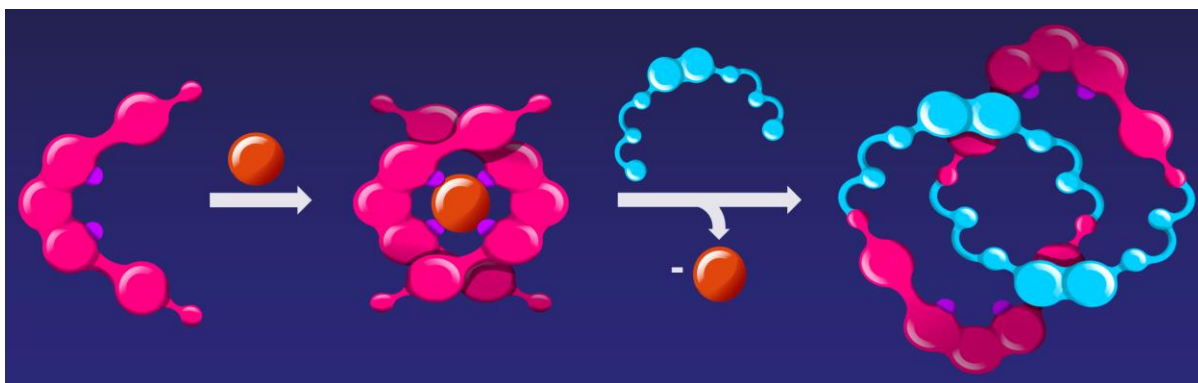


3.4. ábra – Fotokatenán elől és oldalnézete az eredeti (bal) és besugárzott (jobb) állapotban

A nem besugárzott szerkezetben a két gyűrű által bezárt szög kisebb, mint a besugárzottban (jobb oldali). A jelenség magyarázatára további számítási kísérletek elvégzésére lenne szükség, azonban feltételezhető, hogy a ditienil-etén kapcsolókon lelhető tiofén részek intermolekuláris π - π interakció voltán vannak egymáshoz közel. A fotoizomerizáció következtében egy π -konjugált rendszer alakul ki, mely megszünteti a tiofén gyűrűk aromacitását, ezzel a köztük levő π - π interakciót is. Ilyenkor a gyűrűk által bezárt szög megnő. A visszasugárzás során a molekula újra az eredeti állapotába kerül, így a π - π kötések újra kialakulhatnak.

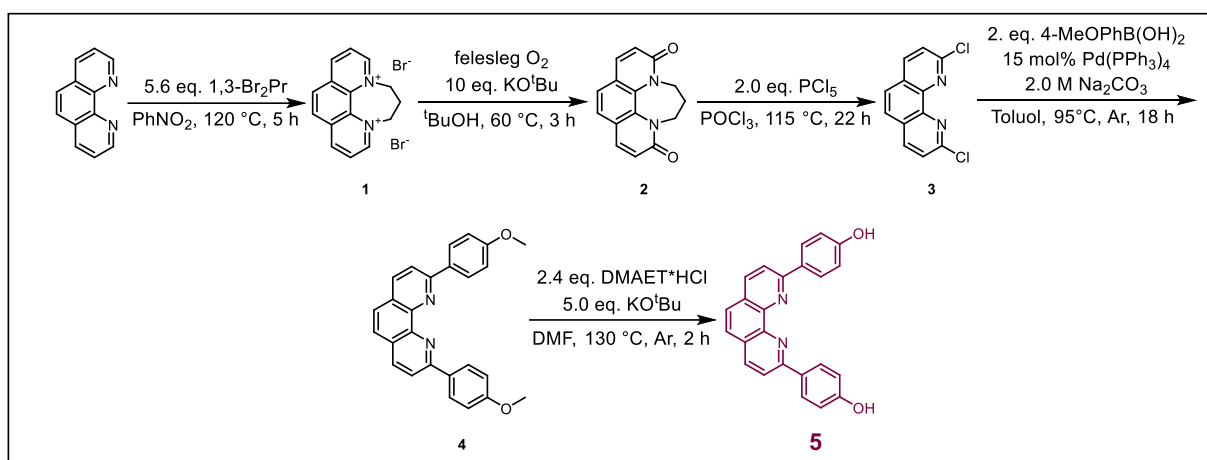
3.2. Alacsony gyűrűtagszámú katenán szintézise

Az alacsony gyűrűtagszámú rendszer szintézisét az irodalomban leírtak alapján egy templát alapú stratégiával végeztük el. A templát egy diaril-fenantrolin ligandummal (rózsaszín) képzett Réz(I) komplex, melyre a makrociklusok másik felét (ciánkék) egy Williamson típusú éterképzési reakcióval lehet összekapcsolni, majd a réz-ionok (barna gömb) eltávolítása során megkapjuk a szabad katenánt. (ábra 3.5)



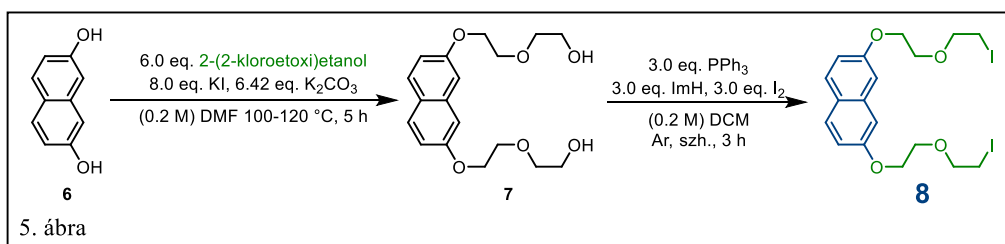
3.5 ábra – A [2]katenánok szintézisének egyik (általunk is használt) stratégiája

Először le kellett gyártani a szubsztituált fenantrolin származékot. Melyet a 3.6 ábra mutat. Ezt több úton is megpróbáltuk, azonban az alábbi 5 lépéses szintézisút volt a legeffektívebb. Első lépésben 1,10-fenanrolint 1,3-dibromopropánnal védjük, majd kálium-tercbutoxid jelenlétében atmoszférikus oxigénnel oxidáltuk. Ezt követően egy foszfor-pentakloriddal történő klórozás, majd egy Suzuki kapcsolás következett 4-bromoanizollal. Végző lépésben a két oxigénről eltávolítottam a metil csoportokat N,N-dimetilamino-2-tiol segítségével.



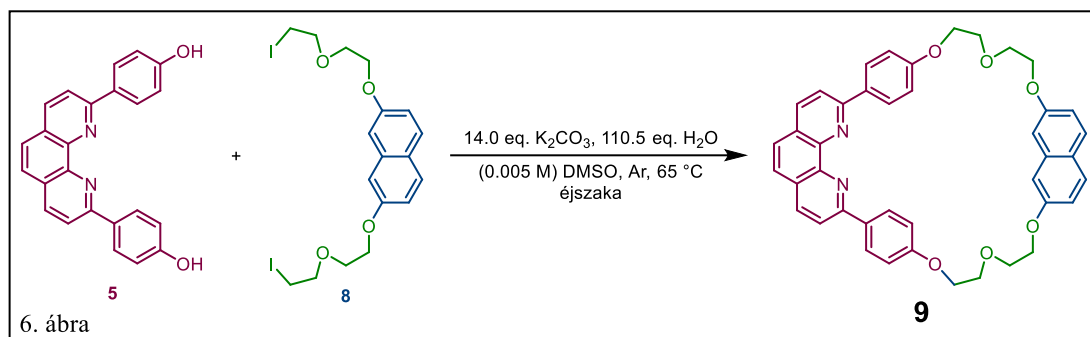
3.6 ábra – 2,9-diaril-1,10-fenantrolin szintézise

A gyűrű naftalinnal felszerelt egységét, pedig az alábbi 2 lépésből álló úton állítottuk elő. Első lépésben 2,7-dihidroxinaftalin 2-(2-kloroetoxi)etanollal való alkilezése, majd az alkoholos hidroxil-csoportot jódra szubsztituálása segítségével jutottunk el a makrociklusok másik feléhez. (3.7. ábra)



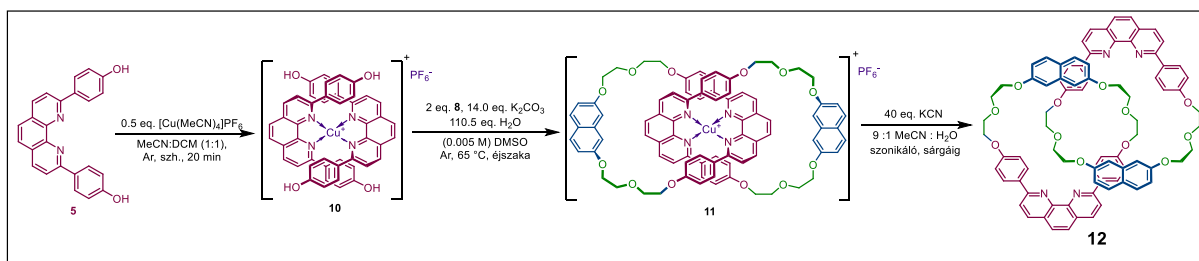
3.7 ábra – 2,7-szubsztituált naftalin szintézise

A kis méretű katenán karakterizálásához referenciaként előállítottuk a katenán egyedi gyűrűjét, avagy csak a makrociklust, mely az 5-ös és a 8-as köztitermék Williamson típusú éterképzéssel való összekapcsolásának eredményeként kaptam. A reakció szelektivitása érdekében magas hígítást kellett alkalmazni (3.8 ábra).



3.8 ábra – Kis gyűrűtagszámú makrociklus szintézise

A katenánhoz először réz(I) ionokkal komplexet kellett képeznem, egy ún. templátot, melyet az 5-ös köztitermék és tetrakis(acetonitril)réz(I)-hexafluorofoszfát reakciójából kaptam. A keletkezett komplexet kellett Williamson éterképzési reakció segítségével összekapcsolni a 8-as köztitermékkel. A réz(I)-ionok eltávolításához, pedig Kálium-cianidos kezelés volt szükséges, így megkaptuk a szabad alacsony gyűrűtagszámú [2]katenánt. Ezen 3 lépést a 3.9. ábra mutatja.

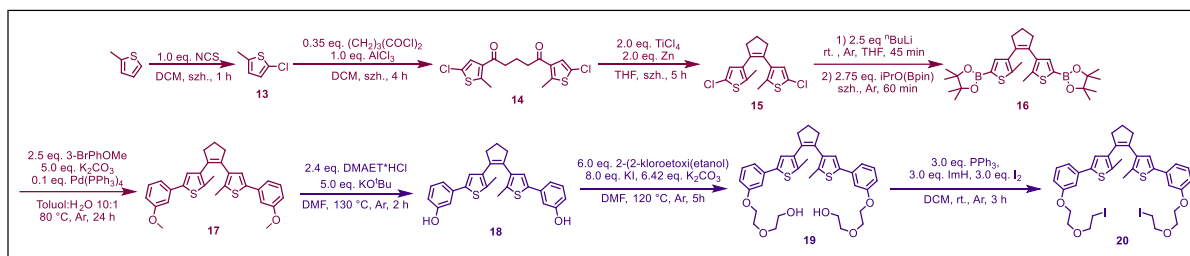


3.9 ábra – alacsony gyűrűtagszámú katenán szintézise

Az előállított [2]katenán tisztítási folyamata rendkívül nehéznek bizonyult, ugyanis oldhatósági problémák és mérete végett az általánosságban használt normálfázisú Flash-kromatográfiai módszerek alkalmatlannak bizonyultak az anyag tisztítására. A következőkben tervezünk további tisztítási eljárásokat kipróbálni a probléma kiküszöbölése érdekében.

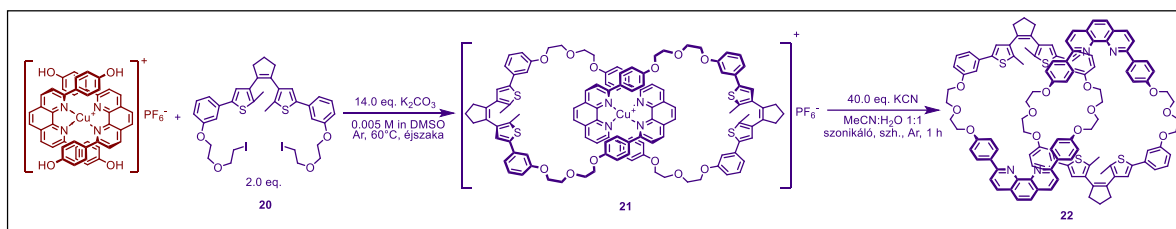
3.3. Fotokapcsolóval funkcionizált katenán szintézise

A fotokapcsolóval funkcionizált katenán szintézise ugyanazon alapszik, mint a kis méretű katenán szintézise, azzal az eltéréssel, hogy a naftalin egységet egy ditienil-etén fotokapcsolóra cserélnénk le. Először le kell elő kell állítani a fotokapcsolót, melyet további átalakításokkal lehet rákapcsolni az 5-ös fenantrolin származékra. A 18-as köztitermék már az irodalomban egy leírt anyag, azonban előállítása a leírtak alapján nem volt reprodukálható^[11], így egy új előállítási utat kellett terveznünk. Az alábbi ábra (3.10.) mutatja ennek a fotokapcsolónak a szintézisét, melyen a pirossal jelzett részek a már sikeresen elvégzett lépések. Az első lépés 2-metiltiofén klórozása, majd glutaril-kloriddal való Friedel Crafts acilezése. Ezt követően egy McMurry reakcióval alakítjuk ki magát a fotokapcsolható egységet melyből egy pinakol-boronsav észtert képzünk az ezt követező Suzuki kapcsolási reakció érdekében. A Suzuki reakció többszörös próbálkozást követően sikerült elvégezni. reakciókörülménnyel is el kellett végezni, míg sikerült megkapni a 17-es köztitermékét. További elvégzendő lépésekben ennek a molekulának az alkilezése és a jódosása van hátra.



3.10 ábra – ditienil-etén fotokapcsolóval felszerelt hemiciklus szintézise

Továbbiakban ezt a vegyületet tervezzük az eredeti [2]katenán szintézise során használt réz(I)-fenantrolin komplexszel (templát) reagáltatni, majd cianid ionokkal dekomplexálni. (3.11 ábra)



3.11 ábra – Fotokapcsolóval funkcionizált [2]katenán szintézise

A szintetikus lépések pontos leírása a kísérleti rész fejezetben megtalálhatóak. Az előállított anyagok ^1H -NMR spektrumai is függelékben lelhetők fel.

4. Konklúzió és kitekintés

4.1. Eredmények összefoglalása

A kutatást az szintetikus munkát megelőzően számításkémiai modellezéssel kezdtük. A glikol lánc megfelelő méretének meghatározásával sikerült az alacsony gyűrűtagszámú [2]katenán optimális szerkezetét előre jelezni. Az optimális méretű rendszer 2 glikol egységű láncot tartalmazott, amely lehetővé tette a gyűrűk áthurkolódását. További számítási eredmények alapján a fotokapcsolóval funkcionizált [2]katenán szignifikáns szerkezeti változásokon mehet át fénybesugárzás hatására.

A preparatív munka során templát-alapú szintetikus stratégiát alkalmaztunk, ahol egy réz(I)-komplex segítségével sikerült áthurkolni a két makrociklust a kis méretű [2]katenán esetében. A fotokapcsolóval funkcionizált rendszer szintézisét az előzőekben említett katenán előállításához használt stratégiák szerint tervezzük elvégezni, azzal a különbséggel, hogy a naftalint egy ditienil-etén típusú fotokapcsolóra cseréljük le. A szintézis során a fotokapcsoló előállításának új módszereit alkalmaztuk, mivel az irodalomban található útvonalat nem találtuk reprodukálhatónak.

4.2 Kitekintés

További terveinkben szeretnénk a fotokapcsolható [2]katenán szintézisét befejezni és a molekula konformációs változását különféle analitikai módszerekkel karakterizálni. Emellett további kisméretű [2]katenán előállítását szeretnénk elvégezni a tisztítási folyamatok optimalizálása érdekében, ugyanis a [2]katenán oldhatósági problémák miatt eddig nem tudtuk tisztán izolálni csak kimutatni.

5. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Dr. London Gábornak a HUN-REN Természettudományi Kutatóközpont Funkcionális Szerves Anyagok kutatócsoport csoportvezetőjének és Bogner Marcell Márknak a Budapesti Műszaki Egyetem VBK Vegyészmérnöki kar végzős BSc hallgatójának a szakmai segítségért és a lehetőségért, hogy a kutatási projektet elvégezhetem. Továbbá szeretném megköszönni a Funkcionális Szerves Anyagok munkatársainak fáradhatatlan segítségét a laboratóriumi munkában.

6. Felhasznált irodalom

- [1] Zuzana B., Hashem A., Madhav N., Sydney C. G., Andreas E., Nattamai B., Joseph H. R., John A. G., Aust. J. Chem., 2017, 70, 373-386
- [2] Jia-Sheng W., Peng-Fei W., Xiao-Hong Z., Shi-Kang W., Spectrochimica Acta Part A, 2007, 67, 281-286
- [3] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, Tetrahedron, 1990, 46, 503-512
- [4] G. L. Lange, C. Gottardo, Synthetic communications, 1990, 20:10, 1473-1479
- [5] Ludovica Rossa, Fritz Vögtle, Synthesis of Medio- and Macrocyclic Compounds by High Dilution Principle Techniques
- [6] M. M. Cetin, R. T. Hodson, C. R. Hart, D. B. Cordes, M. Findlater, D. J. Casadonte Jr., A. F. Cozzolino, M. F. Mayer, Dalton Trans., 2017, 46 6553-6569
- [7] Christopher A. Hunter, J. Am. Chem. Soc, 1992, 114, 5303-5311
- [8] F. L. Huber, D. Nauroozi, A. K. Mengele, S. Rau, Eur. J. Inorg. Chem. 2017, 34, 4020-4027
- [9] D. B. Amabilino, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Livoreil, L. Pérez-García, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118(16), 3905-3913
- [10] Donald. A. White, Synthetic Communications, 1977, 7(8), 559-568
- [11] Reisinger, B., Kuzmanovic, N., Löffler, P., Merkl, R., König, B., & Sterner, R. (2013). Exploiting protein symmetry to design Light-Controllable enzyme inhibitors. Angewandte Chemie International Edition, 53(2), 595–598. <https://doi.org/10.1002/anie.201307207>

7. Kísérleti rész

A felhasznált anyagokat és műszereket az a Magyar Kutatási Hálózat (HUN-REN) Természettudományi Kutatóközpont Szerves Kémia Intézete, illetve az itt működő „Lendület” Funkcionális Szerves Anyagok Kutatócsoport biztosította.

7.1. Anyagok és módszerek

A kiindulási anyagokat, reagenseket, oldószereket és egyéb vegyszereket a SigmaAldrich, Flurochem, illetve VWR Int. cégektől szereztük be. A szintetikus munka során technikai minőségű, míg az UV-VIS és NMR mérésekhez analitikai („opti-grade”) minőségű oldószereket használtunk. A szerves oldatokból rotációs vákuumbepárlással távolítottuk el az oldószereket, általánosan 40°C-on. Preparatív oszlopkromatográfiát a Teledyne Isco CombiFlash Rf+ automata rendszerével végeztünk szilikagél állófázison (25-40 μ m, Redisep Gold), hexán:etil-acetát (EtOAc) eluens megfelelő arányú elegyével. Vékonyréteg kromatográfiához szilikagéllel rétegzett alumínium lapokat használtunk (60778-25EA, Fluka). Az alacsony hőmérsékleten kontrollált reakciókhoz aceton-szárazjég (-78°C), illetve víz-jég (0°C) hűtőelegyeket alkalmaztunk.

Az előállított vegyületeket mágneses magrezonancia spektroszkópiával (NMR), Varian Inova 300 (1H, 300 MHz; 13C, 75 MHz) vagy Varian Inova 500 (1H, 500 MHz; 13C, 125 MHz) készüléken végeztük Belső referenciának a nem-deuterált oldószerek jeleit vettük alapul (CDCl₃: δ H = 7,26 ppm, δ C = 77,16 ppm; CD₂Cl₂: δ H = 5,32 δ C = 54,00 ppm), a kémiai eltolódásokat ppm-ben, a tetrametil-szilánhoz (δ = 0,00 ppm) viszonyítva adtuk meg.

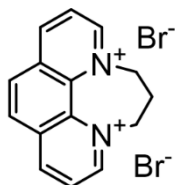
A reakciók monitorizálásához egy Shimadzu 2010 Ultra GC-MS (gázkromatográfia tömegspektroszkópia) készüléket használtunk (ionforrás: 220°C, EI ionizáció).

Az anyagok abszorbanciás spektrumát és a fényérzékeny anyagok fotokémiai vizsgálatát Perkin-Elmer Lambda 465 UV-Vis spektrofotométerrel végeztük. A mintákat 1,0 cm-es oldalhosszú Hellma Analytics High Precision kvarc küvettákban 36 helyeztük a műszerbe. A besugárzás ugyanezekben a küvettákban történt 254 nm , illetve 500 nm 10 W COB LED-ekkel.

A HR-MS (nagy felbontású tömegspektroszkópia) méréseket a TTK MS Metabolomika Kutató Laboratórium munkatársai szolgáltatták, melyhez a Sciex TripleTOF 5600+ tandem MS, DuoSpray ion forrással felszerelt műszerüket használták. A mérésekhez pozitív ion

detektoros elektropray ionizációt (ESI+) használtak, a mintákat acetonitrilben oldva fecskendezték be az acetonitril/víz 1:1 arányú, 0,2 ml/perc áramlási sebességű eluensbe. A tömegspektrométer felbontása 35000 volt.

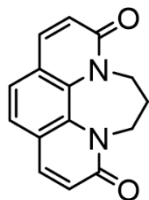
7.2. Szintézis leírások



6,7-dihidro-5H-[1,4]diazepino[1,2,3,4-lmn][1,10]fenantrolin-4,8-diium

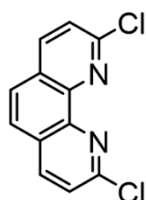
bromid (1): Egy 250 mL-es gömblombikban 1,10-fenantrolin-monohidrátot (10,2 g, 50,6 mmol) oldottunk 80 mL nitrobenzolban, majd 1,3-dibromopropánt (29 mL, 285,8 mmol) adtunk hozzá folyamatos keverés mellett.

A keletkezett keveréket 120 °C-ra melegítettük 5 órán keresztül. A reakció befejeztével a keveréket szobahőmérsékletre hűtöttük, és a sárga csapadékot leszűrtük, majd vízben feloldottuk, és 50 mL toluol és 50 mL diklórmétán segítségével kivontuk a szerves fázisban oldódó szennyeződések. A nitrobenzol anyalúgot szintén háromszor kivontuk 50 mL vízzel. Az egyesített vizes fázisokat leszűrtük, hogy eltávolítsuk a kivonás során keletkezett fehér csapadékot. A vizet csökkentett nyomáson eltávolítottuk, majd magas vákuumban szárítottuk, így (18.1g) 94%-os hozammal kaptuk meg a terméket.



6,7-dihidro-5H-[1,4]diazepino[1,2,3,4-lmn][1,10]fenantrolin-3,9-dion

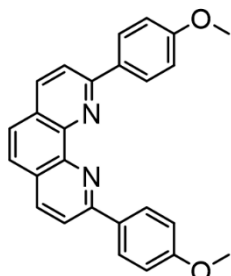
(2): Egy 250 mL-es gömblombikban 5,00 g (13,1 mmol, 1,0 ekv.) 6,7-dihidro-5H-[1,4]diazepino[1,2,3,4-lmn][1,10]-fenantrolin-4,8-diium-bromidot és 14,68 g (131 mmol, 10,0 ekv.) KOtBu-t szuszpendáltunk 100 mL tBuOH-ban, majd 60 °C-ra melegítettük. Oxigéngázt buborékkoltunk a keverékbe 3 órán keresztül. 300 mL desztillált vizet adtunk a keverékhez, és a vizes keveréket négyszer kivontuk 50 mL EtOAc segítségével. Az organikus fázist MgSO₄-tal megszártottuk, majd rotációs bepárlóval koncentráltuk. A maradékot minimális mennyiségű EtOAc-ban feloldottuk, és szilika oszlopon átszűrtük. Az így kapott sárga oldatot rotációs párologtatóval elpárologtattuk, sárga szilárd anyagot kaptunk. Hozam: 2,54 g (77%).



2,9-dikloro-1,10-fenantrolin (3):

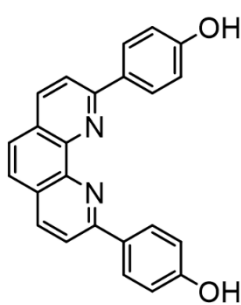
Egy 100 mL-es Schlenk lombikba **2** (1,76 g, 6,98 mmol) és PCl₅ (2,96 g, 14,2 mmol) került, majd három vákuum-argon ciklusnak volt kitéve. A szilárd anyagokat 21 mL POCl₃-ban szuszpendáltuk, és a keveréket 20 percig degáztáltuk, majd 115 °C-on, folyamatos keverés mellett, 22 órán keresztül refluxáltuk. A keverék lehűtése után a felesleges POCl₃-at desztilláltuk le (p = 500 mbar, T = 100 °C). Az így keletkezett szuszpenziót jéggel bomlasztottuk, majd a barna szuszpenziót 25%-os vizes ammónia oldattal semlegesítettük (pH

5-6) folyamatos hűtés mellett. A szuszpenziót négyszer kivontuk 50 mL DCM-mel, majd koncentráltuk. Az így kapott barna szilárd anyagot 1:9 MeOH:DCM keverékben feloldottuk és egy kis szilika oszlopon átszűrtük. Az így kapott sárga oldatot vákuumban elpárologtattuk, sárga kristályos szilárd anyagot kaptunk. Hozam: 1,39 g (80%)



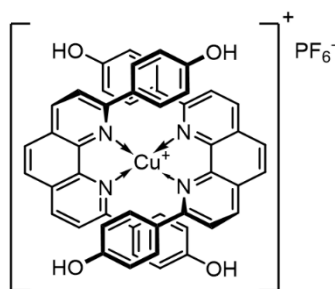
2,9-bisz(4-metoxifenil)-1,10-fenantrolin (4): Egy gömblombikba a 2,9-dikloro-1,10-fenantrolin (3) (1,00 g, 4,00 mmol) és 4-metoxifenilboronsavat (1,60 g, 10,5 mmol) toluolban (80 mL) és kálium-karbonát (8,40 g, 60,1 mmol) vizes oldatát kevertettük 5 percig. Ezt követően a lombikot nitrogénnel töltöttük meg. Pd(PPh₃)₄ (0,69 g, 0,60 mmol) került hozzáadásra, és a keveréket 95 °C-ra melegítettük 18 órán keresztül.

A fázisokat szétválasztottuk és a vizes réteget 3 × 100 mL DCM-mel kivontuk. Az oldószert vákuumban eltávolítottuk, majd a nyers terméket szilika oszlopon átszűrtük 1:9 MeOH:DCM keverékkel, és hexán:EtOAc 8:2 arányú keverékkel kristályosítottuk. Eredményül fehér kristályos szilárd anyagot kaptunk. Hozam: 1,27 g (81%)



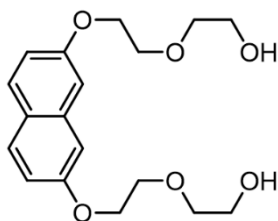
2,9-bisz(4-hidroxifenil)-1,10-fenantrolin (5): 750 mg (1.91 mmol, 1,0 ekv.) 2,9-bisz(4-metoxifenil)-1,10-fenantrolin, 650 mg (4,59 mmol, 2,4 ekv.) N,N-(dimetil-amino)-N-etán-2-tio-hidroklorid és 1,07 g (9,55 mmol, 5,0 ekv.) KOtBu oldódott 5 mL DMF-ben, és 130 °C-on, argon alatt keverve 2 órán keresztül reagált. Az élénkpiros oldatot 30 mL desztillált vízzel hígítottuk, ami sárga szuszpenziót eredményezett, és

ezt 10%-os HCl-lel semlegesítettük. A pH-t telített NaHCO₃-oldattal 7-8-ra állítottuk, és az így keletkezett narancssárga csapadékot leszűrtük. A szűrőn maradt maradékot acetonban feloldottuk, majd a szűrletet rotációs bepárlóval eltávolítottuk. A csapadékot EtOH-ban feloldották, majd szintén pároltuk. Ezt a lépést kétszer megismételtük a maradék víz és DMF eltávolítására, így üvegszerű narancssárga – skarlátvörös szilárd anyagot kaptunk. Hozam: 654 mg (94%)



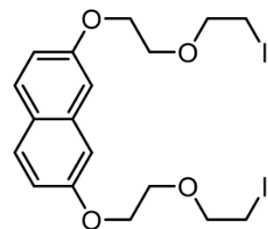
[Cu(bhpf)₂]PF₆ (10): 100 mL-es gömb lombikban 350 mg (0,96 mmol, 1,0 ekv.) 2,9-bisz(4-hidroxifenil)-1,10-fenantrolin oldódott 50 mL acetonitril-diklórmétán 1-1 keverékében. A lombikot argonnal inertizáltuk. 179 mg (0,48 mmol, 0,5 ekv.) tetrakis(acetonitril)-réz(I)-hexafluorofoszfát oldódott ugyanabban a 20 mL oldószerkeverékben, melyet a ligandum

oldatba injektáltuk. Az élenkpiros oldatot 20 percig kevertük, majd rotációs bepárlóval koncentráltuk, ami egy sötét, lilás-vörös szilárd anyagot eredményezett. Hozam: 450 mg (~100%)



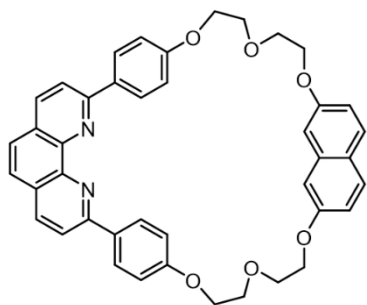
2,7-bisz((2-hidroxi)etoxi)naftalin (7): Egy 250 mL-es gömblombikban 18,68 g (150 mmol) 2-(2-kloroetoxi)etanol, 4,00 g (25 mmol) 2,7-dihidroxi-naftalin, 33,2 g (200 mmol) kálium-jodid és 22,18 g (160,5 mmol) finomra őrölt kálium-karbonátot oldottunk 150 mL DMF-ben, és argon alatt 120 °C-on 5 órán keresztül kevergetve

reagáltattuk. A reakciókeveréket 500 mL 1%-os tioszulfát-oldatba öntöttük, majd pH 3-ra savanyítottuk 10%-os HCl segítségével. A vizes fázist 4-szer extraháltuk 40 mL DCM-mel, majd a keletkezett szerves fázist 2-szer 50 mL 10%-os NaOH-oldattal, majd 2-szer 50 mL 10%-os HCl-oldattal mostuk. Az szerves fázist sósvízzel mostuk, aktivált szénnel és vízmentes MgSO₄-tal kevergettük néhány percig, majd leszűrtük. Ezzel a színezett szennyezőket eltávolítottuk. Ezt követően egy rotációs bepárlóval bepároltuk. Az így kapott maradékot Flash kromatográfia segítségével tisztítottuk egy szilikagél oszlopon, 1%-os MeOH-DCM eleggyel. Hozam: mg (%)



2,7-bisz((2-jodo)etoxi)naftalin (8): 2,337 g (8,91 mmol) trifenilfoszfin, 606,6 mg (8,91 mmol) imidazol és 2,261 g (8,91 mmol) jód oldódik 20 mL DCM-ben. Egy külön edényben 1,0 g (2,97 mmol) 2,7-bisz((2-hidroxi)etoxi)naftalin oldódik 5 mL DCM-ben, melyet óvatosan hozzáadtunk a korábban elkészített keverékhez. A

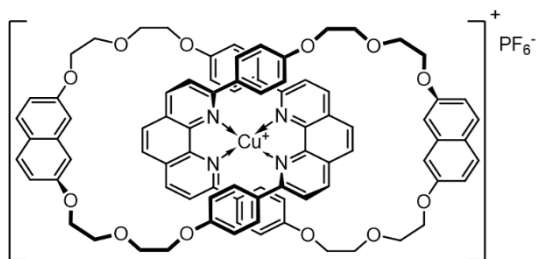
reakciót 3 órán át kevergetve hagyjuk. A reakcióelegyet ezt követően után leszűrjük. A szűrletet tioszulfát-oldattal, majd sósvízzel mossuk, vízmentes MgSO₄-tal szárítjuk és rotációs bepárlóval bepárolgatjuk. A szennyezett terméket Flash kromatográfias eljárással tisztítottuk egy szilikagél oszlopon DCM-mel eluálva. Hozam: g (%)



Alacsony gyűrűtagszámú makrociklus (9): 20 mg (0,05 mmol) 2,9-bisz(4-hidroxifenil)-1,10-fenantrolin, 30,5 mg (0,05 mmol) 2,7-bisz(2-(2-jodo)etoxi)naftalin és 106,2 mg (0,7 mmol) kálium-karbonát oldódik 11 mL nedves DMSO-ban, majd argon alatt 65 °C-on kevergetve hagyjuk egy éjszakán át. A reakciókeveréket 50 mL desztillált vízzel

hígítjuk, és 4 alkalommal 25 mL kloroformmal extraháljuk. Az szerves fázist vízzel mossuk,

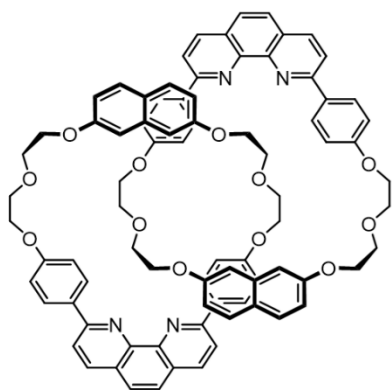
amíg a DMSO eltávolításra nem kerül, sósvízzel mossuk, vízmentes MgSO_4 -tal szárítjuk, majd rotációs bepárlóval koncentrálnak. A maradékot minimális mennyiségű acetonban visszaoldjuk, és hexánnal kicsapjuk. A csapadékot leszűrjük, hexánnal mossuk, és rotációs bepárlóval szárítjuk. Hozam: 14 mg (34%)



Alacsony gyűrűtagszámú Cu(I)-[2]katenát

(10): 60 mg (0,065 mmol) $[\text{Cu}(\text{bhp})_2]\text{PF}_6$ (10), 72,3 mg (0,13 mmol) 2,7-bisz(2-(2-jodoethoxi)ethoxi)naftalin és 125,8 mg (mmol) kálium-karbonát oldódik 15 mL nedves DMSO-ban, majd argon alatt 65 °C-on kevergetve

hagyjuk egy éjszakán át. A reakciókeveréket 100 mL desztillált vízzel hígítjuk. A komplex kicsapódik, amelyet leszűrünk, vízzel és dietil-éterrel mossuk. A csapadékot egy fiolába helyezzük, és rotációs párologtatóval szárítjuk, így megkapva a szennyezett terméket, egy élénk narancssárga szilárd anyagot. Hozam: nem mérve, a következő reakcióban közvetlen használva.

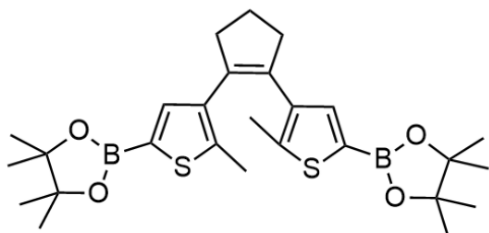


Alacsony gyűrűtagszámú [2]katenán (11):

50 mg (0,033 mmol) Cu(I)-[2]katenát komplexet és 86 mg (1,32 mmol) kálium-cianidot oldunk fel 15 mL 9:1 acetonitril-víz oldószer keverékben. A keveréket ultrahangos fürdőbe helyezzük, amíg a szuszpenzió élénk vörös-narancssárgáról sárgára változik. Miután már nincs további színváltozás, a keveréket leszűrjük, a szűrletet 50 mL desztillált vízzel hígítjuk, és háromszor 50 mL DCM-mel mossuk. A szerves

fázist desztillált vízzel, sósvízzel mossuk, vízmentes MgSO_4 -tal szárítjuk, majd rotációs párologtatóval koncentrálnak. A termék egy sárga szilárd anyag. Hozam: 41 mg (93%)

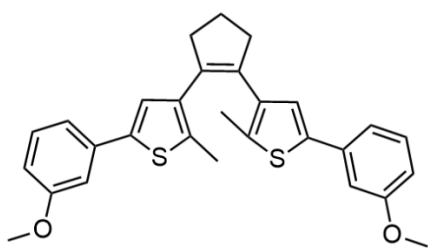
A 12, 13, 14 és 15-ös köztitermékek preparatív leírásait a beadás ideje alatt nem tudom csatolni. Azonban a 16-os köztitermék első előállításának kísérletét már a laborban előzőleg legyártott, másik kutatási projekt során gyártott 15-ös köztiterméből végeztem el.



1,2-bisz(2-metil-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2dioxaborolán-2-il)tiofén-3-il)ciklopent-1-én (16):

Egy 100 mL-es 2 nyakú gömblombikba 100 mg (0.304 mmol, 1.0 ekv.) 1,2-bisz(5-kloro-2-metiltiofén-3-

il)ciklopent-1-én (15) lett helyezve, majd a lombikot argonnal inertizáltuk. 15 mL abszolút THF lett fecskendezve a lombikba, majd jégfürdő felett hűtöttük. 0.475 mL (0.76 mmol, 2.5 ekv.) 1.6M n-buti-lítium hexános oldatát csepegtettünk lassan az elegybe, majd a jégfürdő eltávolítása után 45 percig kevertettük. 156 mg (0.836 mmol, 2.75 ekv.) 2-izopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolán lett fecskendezve az elegybe, majd további 1 órán keresztül kevertettük szobahőmérsékleten. A reakció után desztillált vízzel hígítottuk az elegyet, majd diklórmetánnal extraháltuk. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-gyel szárítottuk, majd rotációs bepárlóval koncentráltuk. A szennyezett terméket Flash kromatográfia segítségével szilikagél oszlopon tisztítottuk Hexán-EtOAc eluens gradiens segítségével. Az anyag 10% EtOAc-nál jött le az oszlopról. Frakciók bepárlását követően egy bézs fehér szilárd anyagot kaptunk. Hozam: 63.5 mg (41%)



1,2-bisz(5-(3-metoxifenil)-2-metiltiofén-3-il)ciklopent-1-én (17): 300 mg (0.586 mmol, 1.0 ekv.) 1,2-

bisz(2-metil-5-(4,4,5,5-tetrametil-

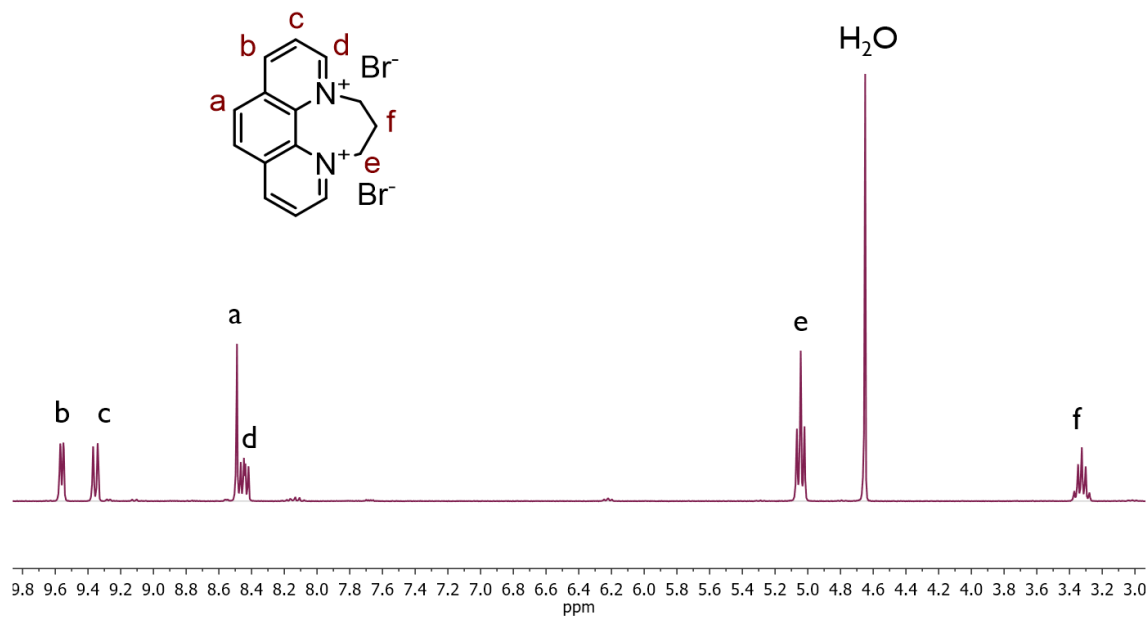
1,3,2dioxaborolán-2-il)tiofén -3-il)ciklopent-1-én

(16), 405 mg (2.93 mmol, 5.0 ekv.) K₂CO₃ és 68 mg

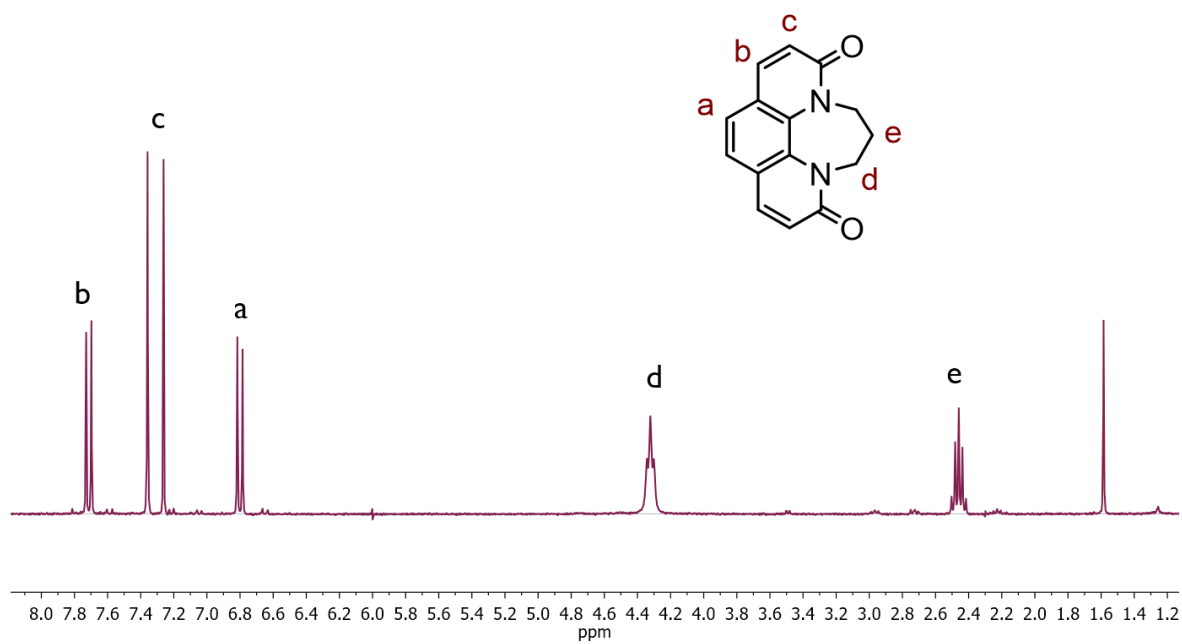
(0.0586 mmol, 0.1 ekv.) Pd(PPh₃)₄ egy 30 mL-es fiolába lett helyezve, melyet argonnal inertizáltunk. 10 mL toluolt és 1 mL vizet fecskendeztünk a fiolába, majd 274 mg (1.465 mmol, 2.5 ekv.) 3-bromoanizolt fecskendeztünk az elegyhez. A fiolát 80°C-on kevertettük 48 órán keresztül. A reakció után az elegyet vízzel hígítottuk, majd egy celit padon átszűrtük. A szűrletet Etil-acetáttal extraháltuk, a szerves fázist MgSO₄-tal szárítottuk, majd rotációs bepárlóval koncentráltuk. A keletkezett piros anyagot Flash kromatográfia segítségével tisztítottuk egy szilikagél oszlopon, Hexán-EtOAc eluens gradienssel. Az anyag 10%-os EtOAc eluens jelenlétében jött le az oszlopról. A frakciók bepárlását követően egy sötétlila olajos anyagot kaptunk. Hozam: 253.5 mg (92%)

8. Függelék

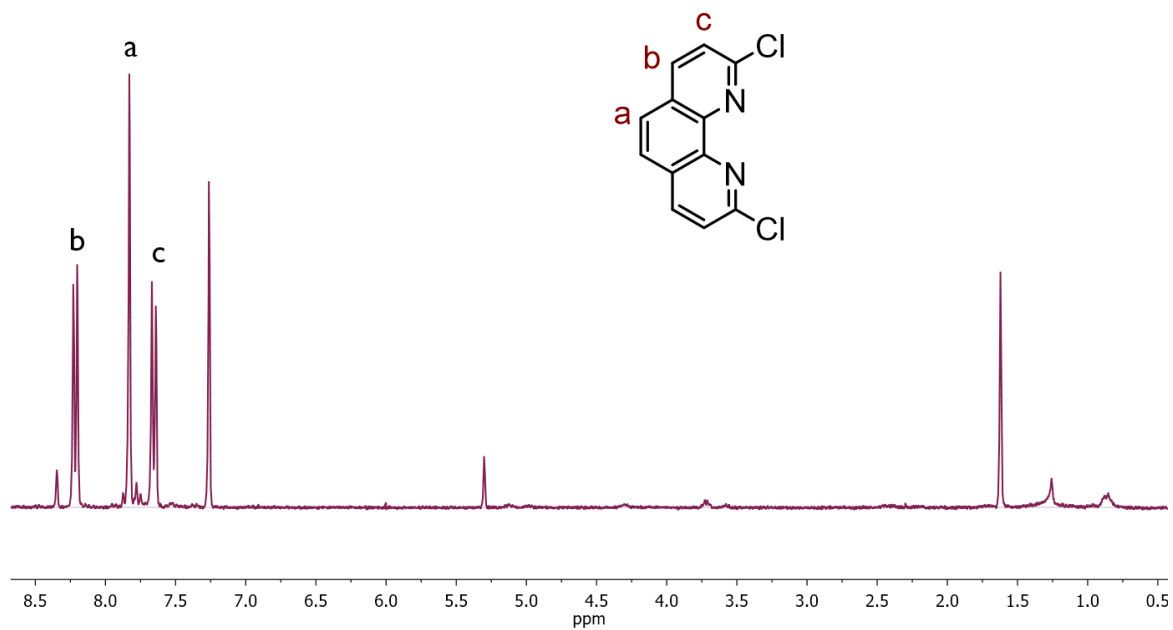
8.1. ^1H -NMR spektrumok



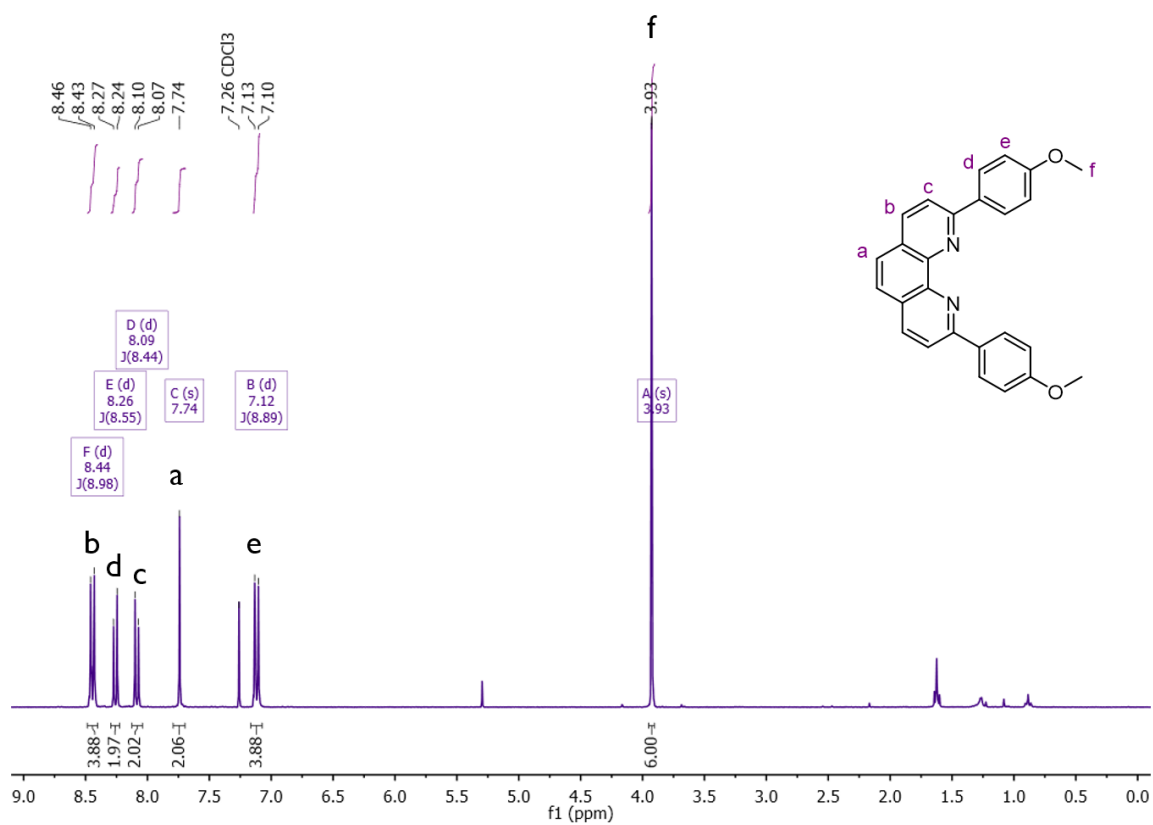
^1H -NMR spektrum (1)



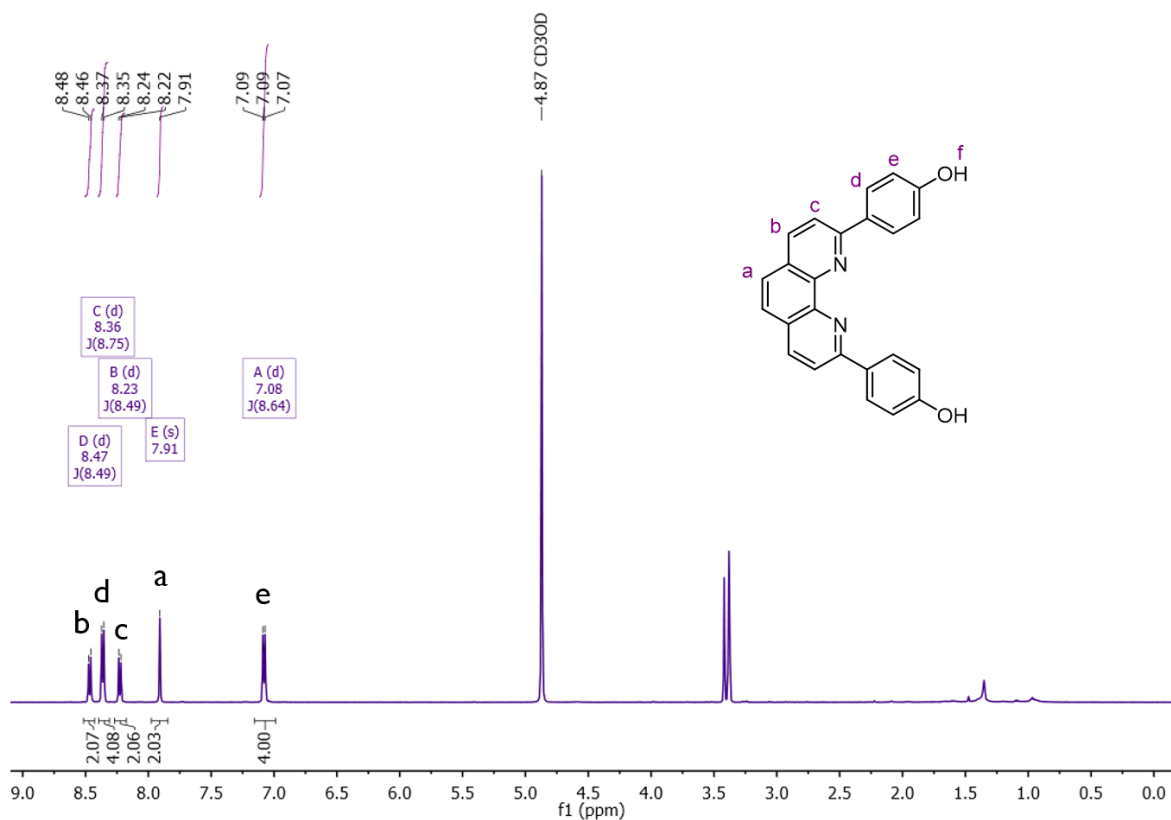
^1H -NMR spektrum (2)



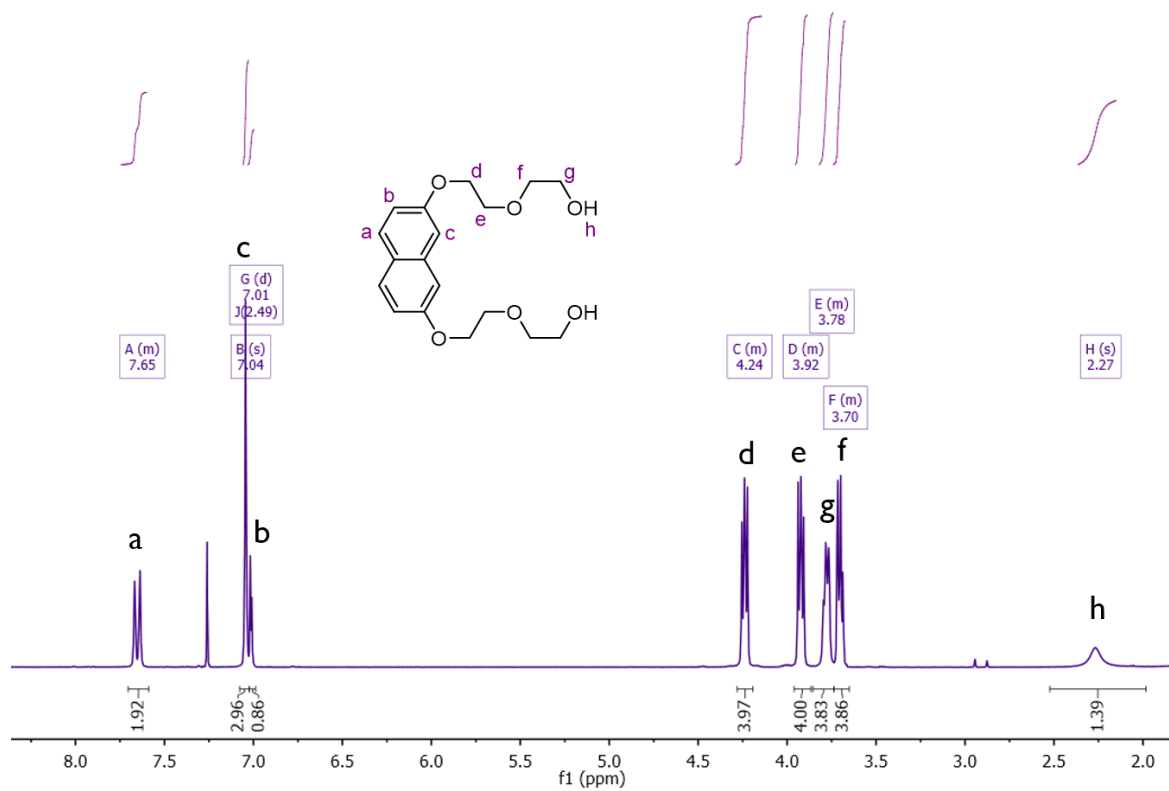
¹H-NMR spektrum (3)



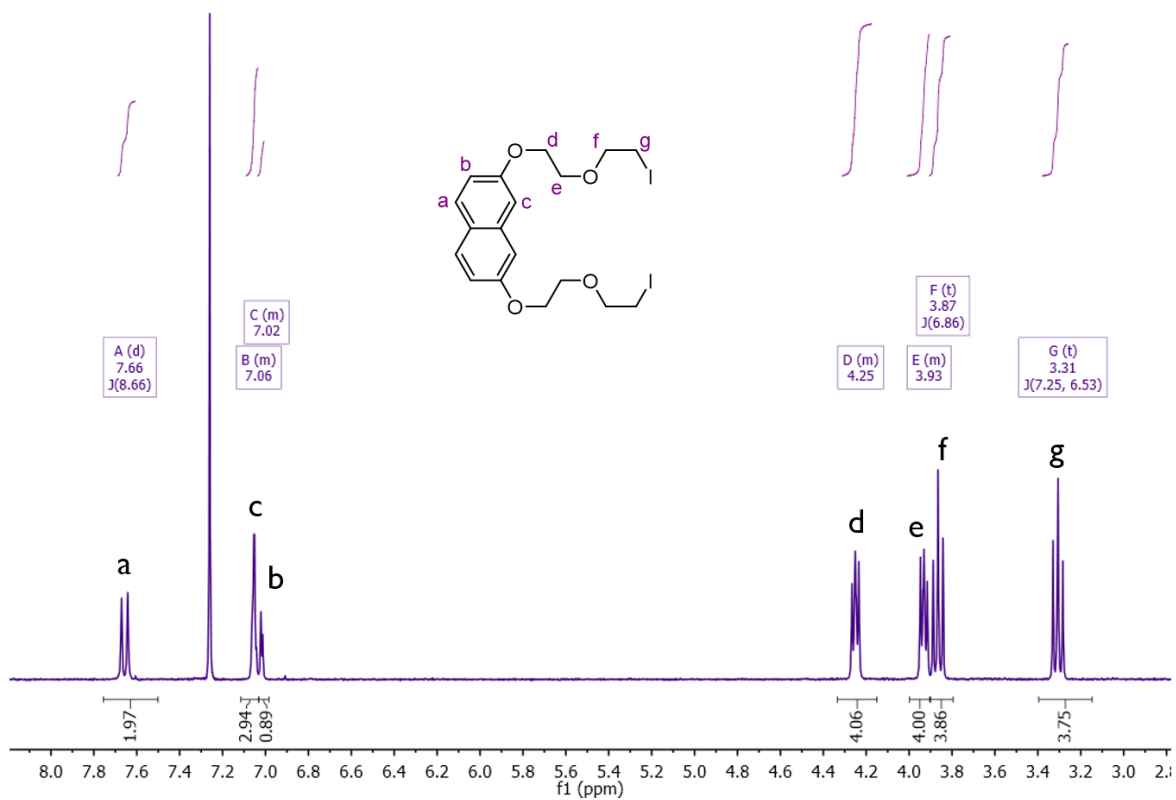
¹H-NMR spektrum (4)



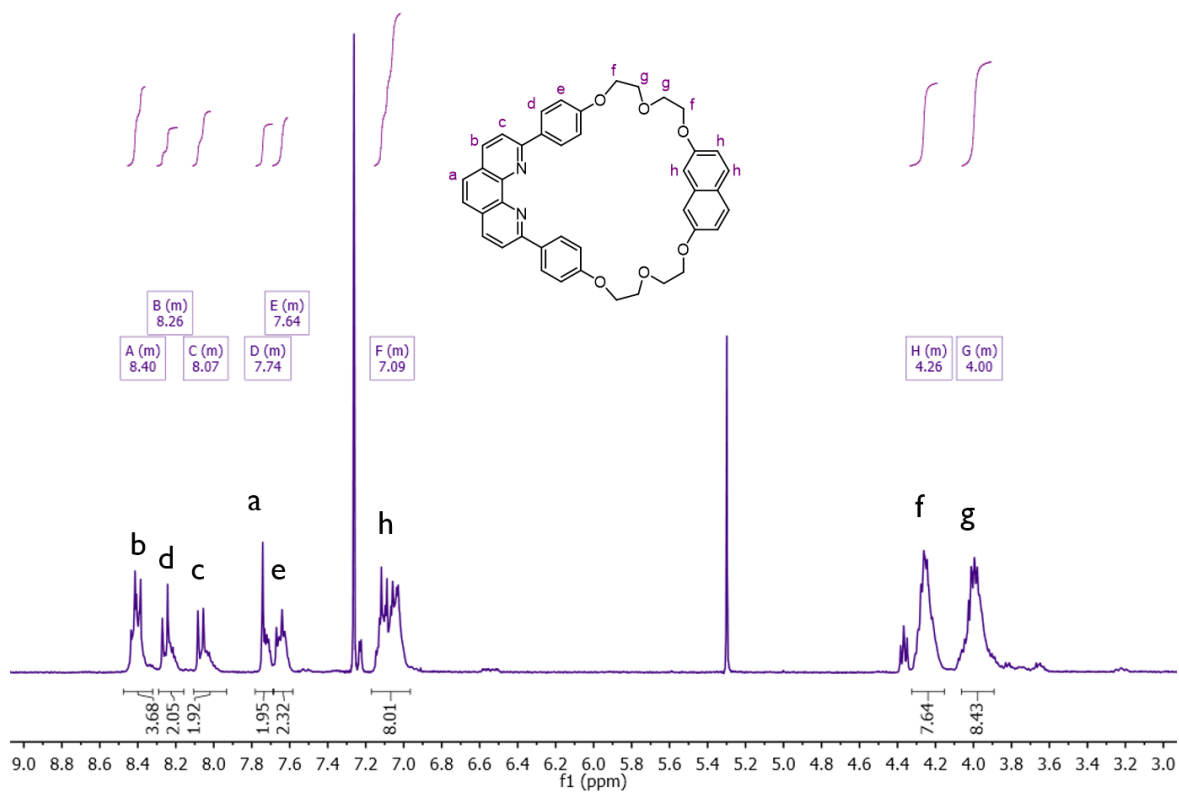
¹H-NMR spektrum (5)



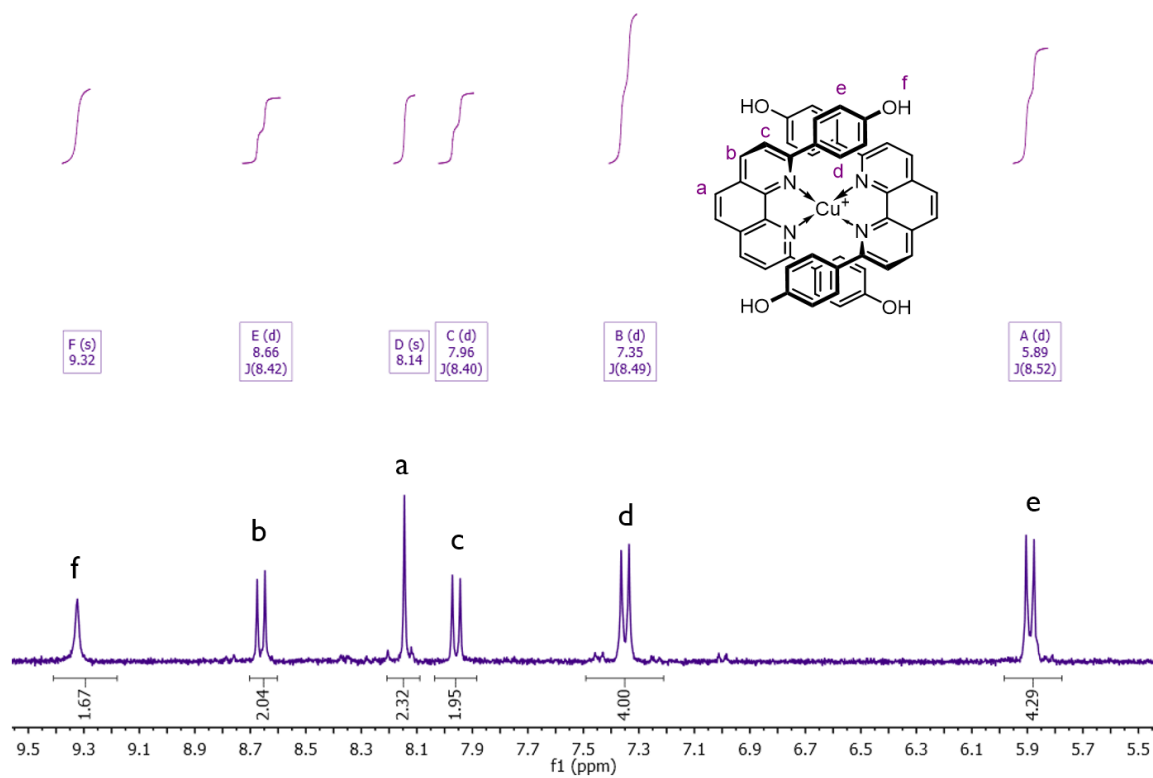
¹H-NMR spektrum (7)



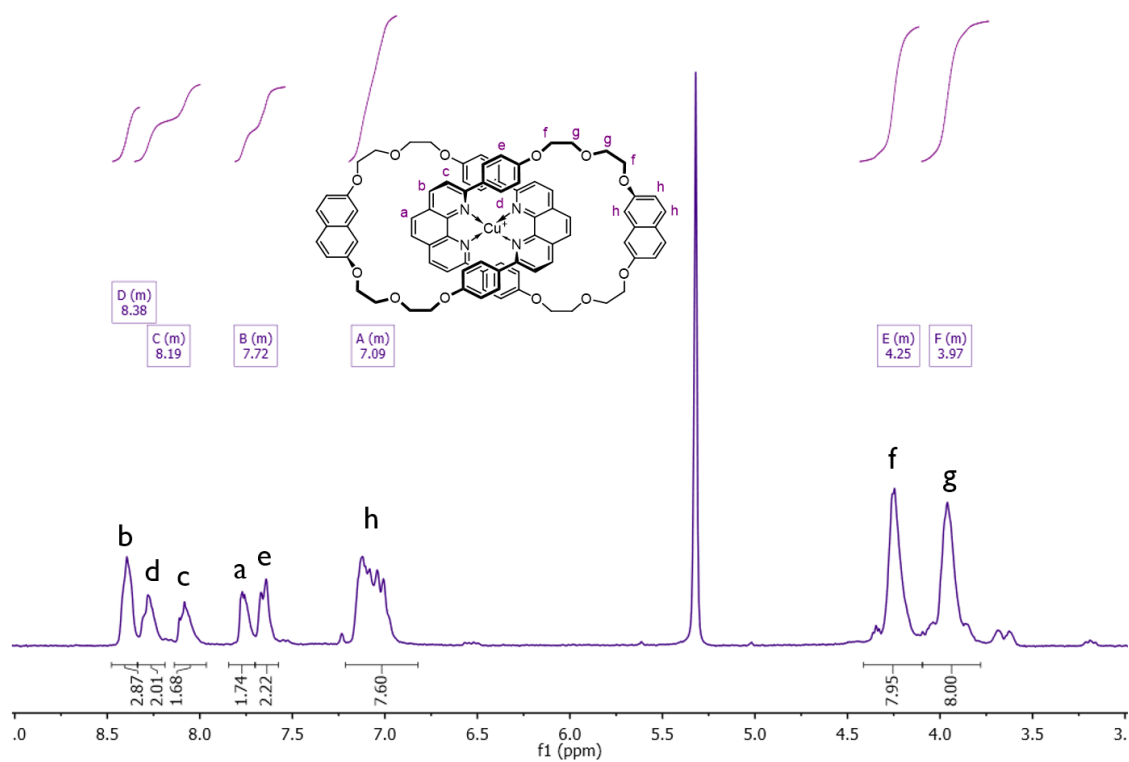
¹H-NMR spektrum (8)



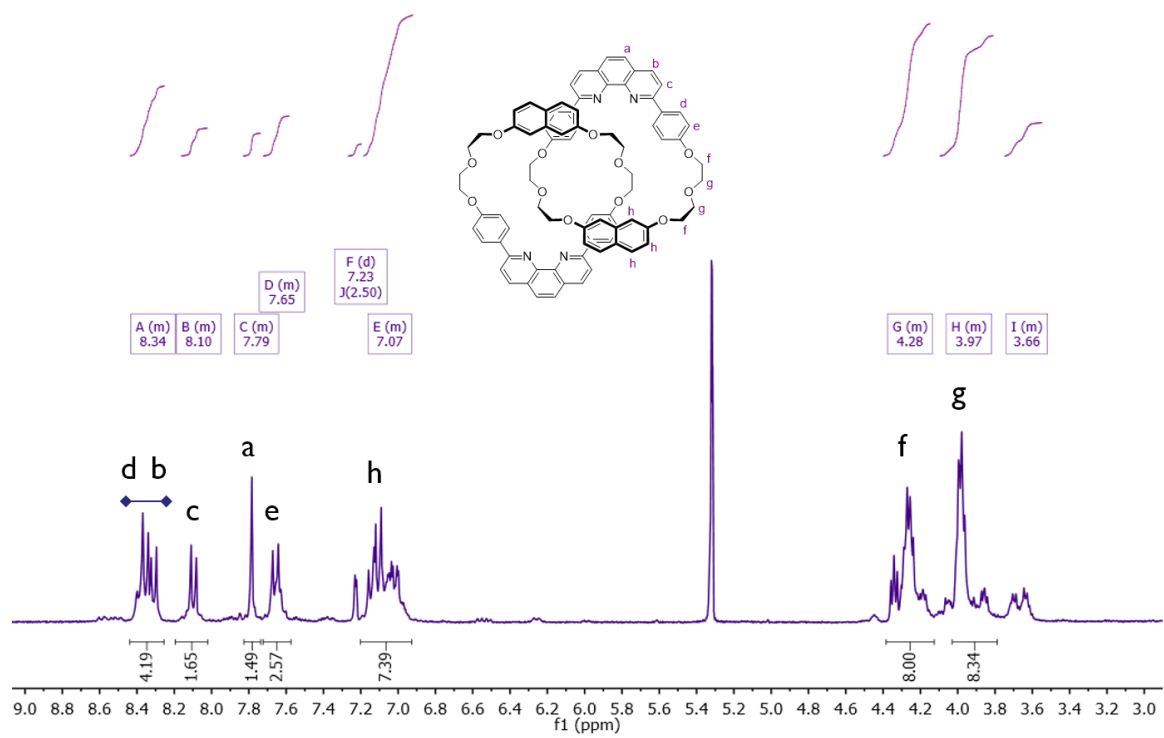
¹H-NMR spektrum (9)



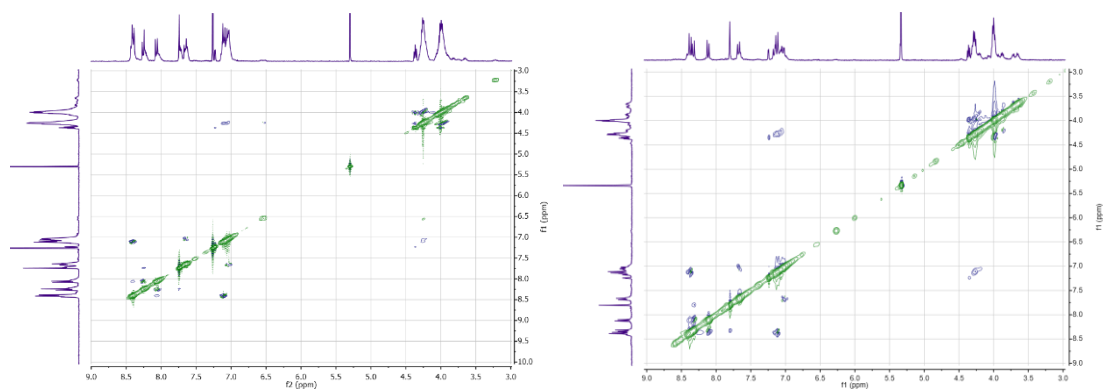
¹H-NMR spektrum (10)



¹H-NMR spektrum (11)

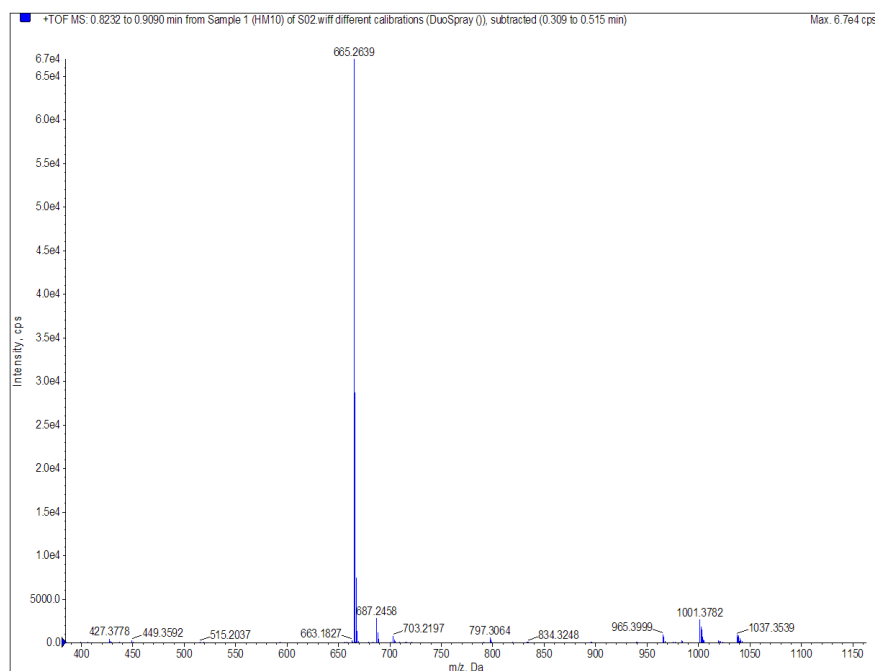


^1H -NMR spektrum (**12**)



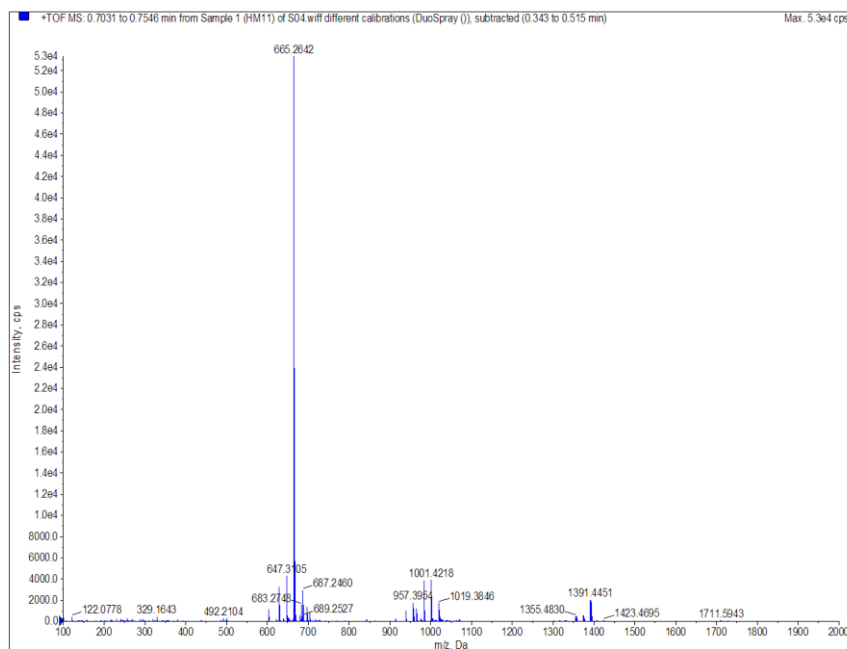
^1H -NMR 2D NOESY spektrumok (**9** és **12**)

8.2.HR-MS spektrumok



Formula	Calculated mass	Error / mDa	Error / ppm	DBE
C42 H37 N2 O6	665.2651	-1.2623	-1.8974	25.5

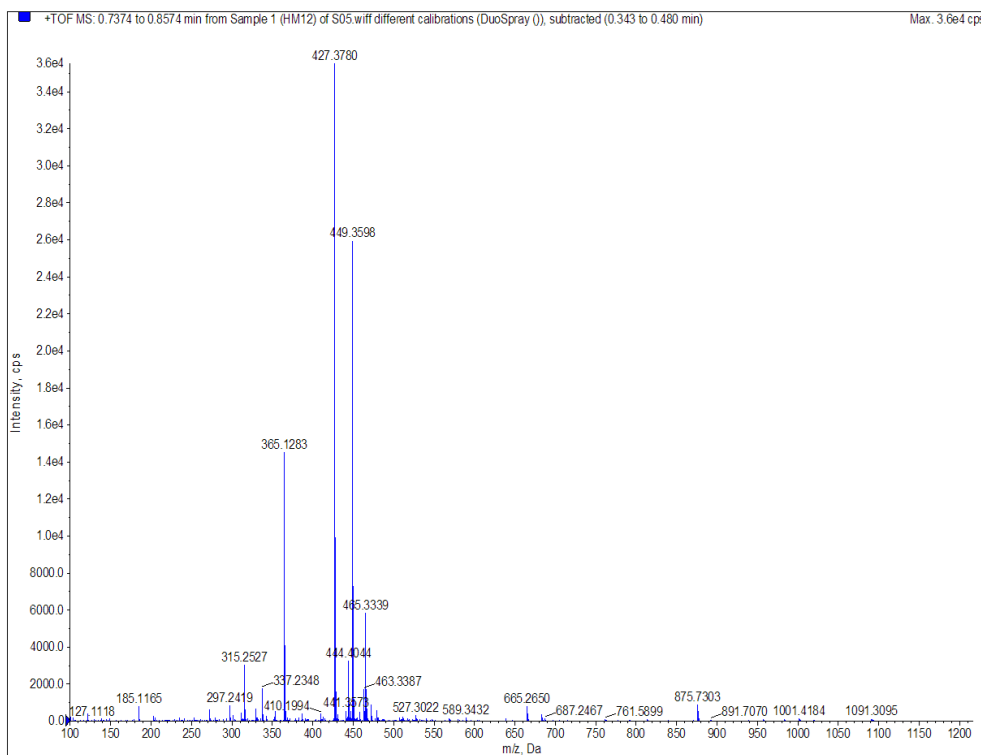
HR-MS – alacsony gyűrűtagszámú makrociklus (9)



Formula	Calculated mass	Error / mDa	Error / ppm	DBE
C84 H72 N4 O12 Cu	1391.4442	0.8262	0.5937	51
C42 H37 N2 O6	665.2651	-0.9623	-1.4465	25.5

A keresett termék jelen van, de a ligandum (HM08) magában van a legnagyobb mennyiségben.

HR-MS – alacsony gyűrűtagszámú [2]katenán Cu(I) komplex (11)



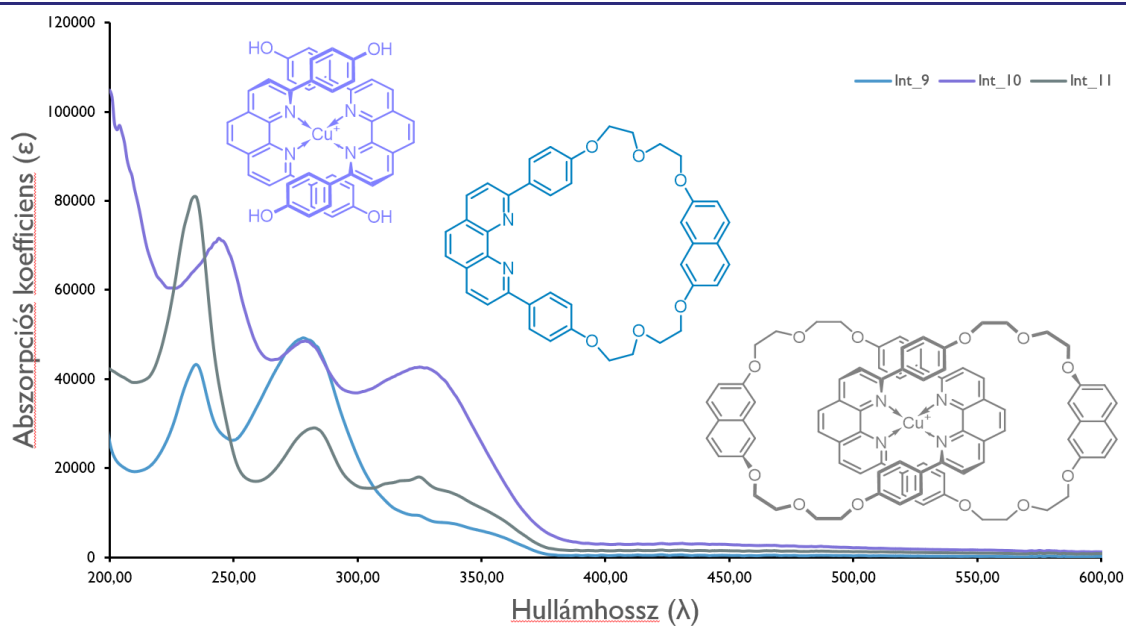
Formula	Calculated mass	Error / mDa	Error / ppm	DBE
C84 H74 N4 O12	665.2646	0.7724	0.5805	50
C42 H37 N2 O6	665.2651	-0.1623	-0.244	25.5
C24 H17 N2 O2	365.129	-0.7029	-1.9252	17.5

Ketszeresen toltott ion $[M+2H]^{2+}$

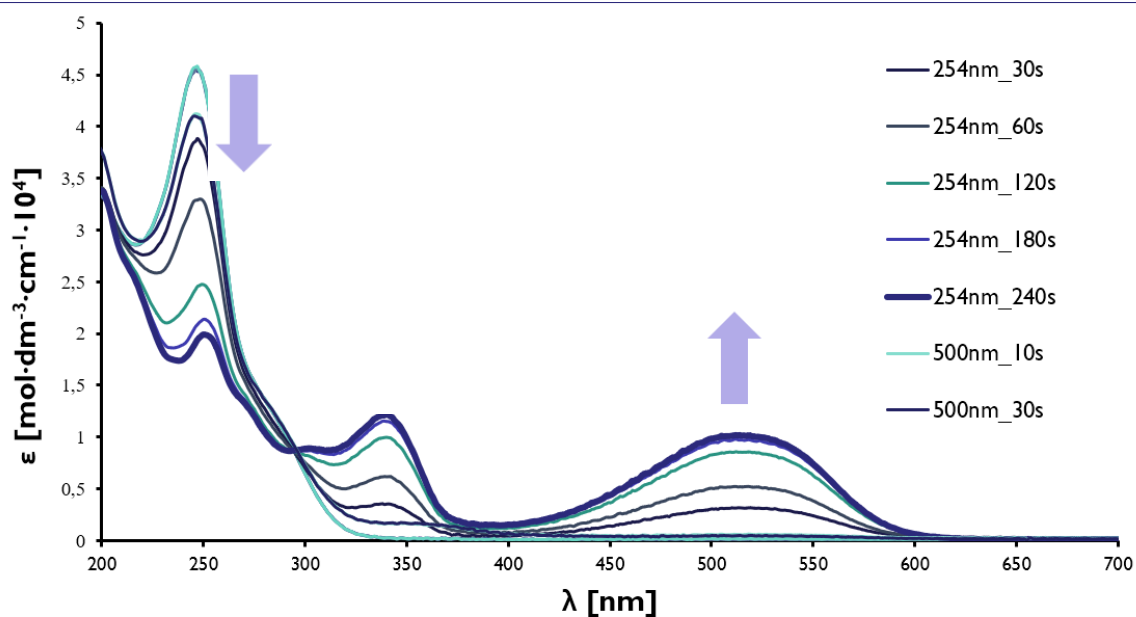
A ketszeresen toltott ion m/z erteke nem lehet (ezen a muszeren) elvalasztani a monomer (nem tudom ez e a jo szo ra, jobbat nem tudok) egyszeresen toltottjetol. Az izotop-eloszlasbol latszik, hogy a keresett vegyulet biztosan jelen van, de kis mennyisegben.

HR-MS – alacsony gyűrűtagszámú [2]katenán (12)

8.3. UV-VIS spektrumok



10, 9 és 11, abszorpciós spektruma $10^{-5}M$ koncentráció, acetonitril oldószerben



16-os köztitermék besugárzásos UV-VIS spektruma. $3 \times 10^{-5}M$ koncentráció, acetonitrilben.

9.Képek



Kép két köztiterméről. Bal oldalon a Cu(I) komplexált [2]katenán (11. köztitermék) jobb oldalon a szubsztituált fenantrolin származék (5-ös köztitermék)



Ezen három kép közül az első a védett fenantrolin oxidációja. Az oxigén gázt lufik és tűk segítségével buborékoltattuk át a folyadékon.

A második képen az 5-ös köztitermék látható, ahogy egy rotációs bepárlón távolítjuk el róla az oldószert és kristályosodik ki a lombik falán.

A harmadik kép a 2,7-dihidroxinaftalin alkilezés reakciójának a rendszerét mutatja be. Szintén olajfürdőn keverve egy vigroux kolonnával ellátva és inert argon atmoszféra alatt kevertetve.



Az utolsó 3 képből az első magát az UV-VIS spektrofotométert mutatja.

Az alatta lévő két kép közül a jobb oldalon a 16-os köztitermék normál állapotú oldatát tartalmazza.

A bal oldali kép a már 265 nm-es fénnel besugárzott 16-os köztiterméket tartalmazza. Az anyag színtelenből rózsaszín lett, mely vizuális reprezentációja a kapcsoló működésére.