



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar

Szerves Kémia és Technológia Tanszék

**Egy fotokapcsolható molekuláris áramkörü elem tervezése és
szintézise**

Bogner Marcell Márk, III. évf. (BSc)

Tudományos Diákköri Konferencia
Budapest (2023)

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

HUN-REN TTK Funkcionális Szerves Anyagok Kutatócsoport

Kalapos Péter Pál

HUN-REN TTK Funkcionális Szerves Anyagok Kutatócsoport

Konzulens: **Dr. habil. Hegedűs László** tanszékvezető, egyetemi docens

BME Szerves Kémiai és Technológiai Tanszék

Tartalomjegyzék

Rövidítésjegyzék	3
1. Absztrakt	4
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1 Összetett molekuláris elektronikai rendszerek	5
2.2 Diariletén molekuláris kapcsolók	5
2.3 Aromaticitás – A dibenzo[a,e]pentalén	7
2.3.1 Az aromasság elméleti kémiai vizsgálata	8
2.4 Az egyenirányító rendszer működése	8
3. Eredmények	9
3.1 A totálszintézis áttekintése	9
3.2 A ditieniletén molekuláris kapcsoló szintézise	10
3.3 A dibenzo[a,e]pentalén egység szintézise	13
3.4 A konjugált rendszer szintézise	17
3.5 Elméleti kémiai vizsgálatok	23
4. Konklúzió és kitekintés	30
4.1 Eredmények összefoglalása	30
4.2 Kitekintés, további tervek	31
5. Köszönetnyilvánítás	32
6. Felhasznált irodalom	32
7. Kísérleti rész	35
7.1 Anyagok és módszerek	35
7.1.1 Reagensek, oldószerek	35
7.1.2 Analitikai módszerek	35
7.2 Szintetikus részletek	36
8. Függelék	42
8.1 Elméleti kémiai módszerek	42
8.2 Fontosabb NMR spektrumok	43
8.3 UV-Vis spektrumok	44
8.5 Elméleti kémiai eredmények	45
8.5.1 A számított NICS _{zz} értékek táblázatos összefoglalása	45
8.5.2 Az optimalizált szerkezetek karteziánus koordinátái	45

Rövidítésjegyzék

BJ – törőkontaktus („break junction”)

DBP – dibenzo[*a,e*]pentalén

dd – dublett-dublett (NMR multiplicitás)

DFT – sűrűségfunkcionál elmélet

DMF – *N,N*-dimetilformamid

dsx – dublett-szextett (NMR multiplicitás)

DTE – ditieniletén

COF – szerves kovalens térháló („covalent organic framework”)

COSY – „correlation spectroscopy” (2D NMR technika)

Epin – 3,4-dietilhexán-3,4-diol („etil-pinakol”)

GC – gázkromatográfia

HFIP – hexafluoro-izopropanol

m – multipllett (NMR multiplicitás)

MS – tömegspektroszkópia

NMR – mágneses magrezonancia

NOESY – „nuclear Overhauser effect spectroscopy” (2D NMR technika)

p – pentett (NMR multiplicitás)

Pin – 2,3-dimetilbután-2,3-diol („pinakol”)

PEG – polietilén-glikol

EI – elektron ionizáció („electron impact ionization”)

STM – pásztázó alagútmikroszkóp

sept – szeptett (NMR multiplicitás)

szh. – szobahőmérséklet

td – triplett-dublett (NMR multiplicitás)

TIPS – triizopropil-szilil csoport

THF – tetrahidrofurán

TMS – trimetilszilil csoport

tt – triplett-triplett (NMR multiplicitás)

Kulcsszavak: molekuláris kapcsoló, aromaticitás, molekuláris elektronika, fotokémia, elméleti kémia, ditieniletén, dibenzopentalén, szintetikus metodológia

1. Absztrakt

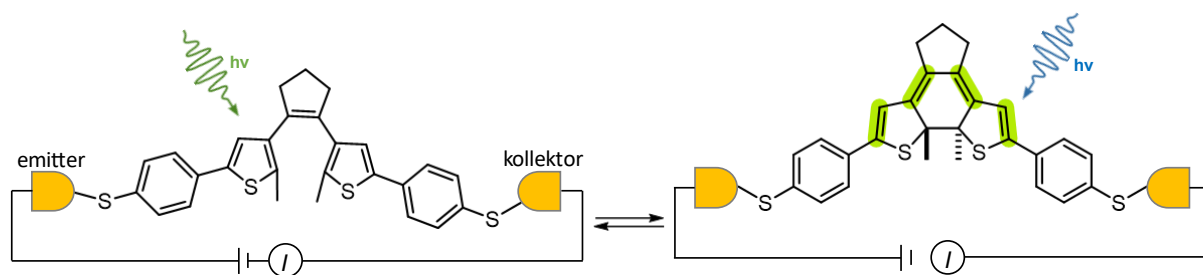
A komplex molekuláris elektronikai feladatok teljesítését célzó rendszerek napjaink egyik fontos kutatási területét képezik és komoly szintetikus kihívást jelentenek.^[1,2,3] Kutatócsoportunk által tervezett új egyenirányító egység a fotoreszponzív molekuláris kapcsolók, valamint, az ígéretes és érdekes elektronikai tulajdonságokkal rendelkező stabilizált antiaromás rendszerek kémiáját egyesíti. Munkám során egy ilyen molekula totálszintézisét dolgoztam ki a diariletén típusú fotokapcsolók és a dibenzopentalén származékok nyújtotta szintetikus platformon. A két megfelelően funkcionális, eltérő "feladatokat" teljesítő molekuláris építőelemet Ag/Pd katalitikus rendszerű Suzuki keresztkapcsolási reakcióban rögzítettük C-C kötésen keresztül konjugált pozícióban. Az egyenirányító elem működése két egymásra ortogonális töltésáramlási irány biztosításában rejlik, melyek a reverzibilis fotokapcsoló egység által kontrollálhatók. A szintézis termékeként kapott molekula szerkezeti és működését igazoló jellemzését átfogó analitikai vizsgálatokkal igazoltuk, többek közt HRMS és besugárzásos UV-Vis/NMR mérésekkel kiegészítve. A fotokapcsolás hatását a dibenzopentalén lokális antiaromás jellegére elméleti kémiai számításokkal vizsgáltuk, továbbá a szinglett-exciton bomlásra való készségét is figyelembe vettük. A totálszintézis kidolgozása során a dibenzopentalén trialkil-szilil származékainak egy újszerű reaktivitását fedeztük fel. Ennek során a kulcsintermedierként kiemelendő dihalo-dibenzopentalén származékok rövid, grammos méretű szintézisének metodológiáját szélesebb szubsztrátkörre is kiterjesztettük.

2. Irodalmi áttekintés

Alábbi fejezetben a kutatásunkat inspiráló, segítő és kiegészítő elméleti háttér és tudományos irodalom kerül összefoglalásra az egyes különálló területek szerint tagolva.

2.1 Összetett molekuláris elektronikai rendszerek

A komplex elektronikai elemeknek és logikai kapuknak megfeleltethető egymolekulás rendszerek irodalma meglehetősen szűkös. Hasonló interdiszciplináris kutatásokban főként polimer-és felületkémiai megoldásokról olvashatunk, szerves kismolekulákban egyesített multifunkcionális áramköri elemek csak néhány „proof-of-concept” tanulmányban^[3, 4] kerültek említésre. Az anyagtudomány ezen ága az egymolekulás áramköri elemeket leggyakrabban törőkontaktusban (BJ) vizsgálja^[5] (2.1.1 ábra). Ezen mérési elrendezés a molekulákat két elektród (aranytű) közé befogva jellemzi, így többek között a vezetőképességi tulajdonságok is meghatározhatók.



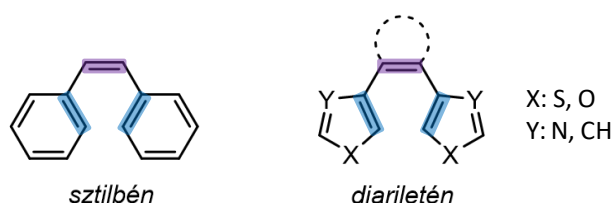
2.1.1 ábra: Molekuláris kapcsoló STM-BJ mérési elrendezése.

A csoportunkat foglalkoztató szintetikus kémiai és mérési kihívás, hogy hasonló működésű unimolekuláris rendszerek megvalósíthatók-e két ortogonális vezetési irány esetén. Az általunk javasolt, új egymolekulás egyenirányító számos tervezési irányelvet követ, melyet N. Xin és társai írtak le^[4] összefoglaló tanulmányukban. Többek között fontos szempont a „push-pull” jellegű polarizáció a töltésáramlási irány mentén, továbbá a kis geometriai változást okozó fotokapcsoló integrálása. Ezen elveket megfontolva történt a TDK munkám törzsét adó molekula tervezése, melyről részletes, építőelemei szerinti leírás a következőkben olvasható.

2.2 Diariletén molekuláris kapcsolók

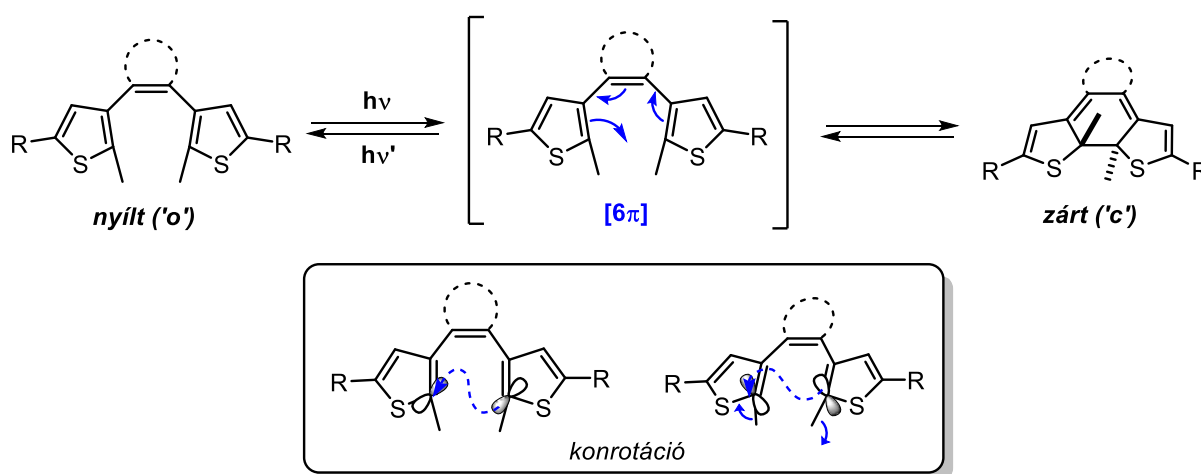
A molekuláris kapcsolók kontrollálható bistabilis rendszerek, ideális esetben reverzibilis átmenettel az egyes állapotaik között. Ezen kritériumok szerves kémiai

implementálását néhány jellegzetes molekulacsalád teszi lehetővé, leggyakrabban az azobenzolok, sztilbén és spiropiránok kerülnek említésre^[6] a területtel kapcsolatban. Utóbb felsorolt szerkezetek mindegyike fotokémiai gerjesztésre reszponzív, bistabilis molekula. A sztilbén jellegű diariletének^[7] benzolhoz képest csökkent aromasságú tiofén, furán vagy tiazol gyűrűket tartalmaznak (2.2.1 ábra) így zárt izomerük stabilabb, tekintve, hogy cikloreverzió elsődleges hajtóereje a heterociklusok rearomatizációja.



2.2.1 ábra: Sztilbén és diariletén molekuláris kapcsolók.

Emellett általános az „**etén**” kötés karbociklusba zárása, mely az aromás gyűrűk izomerizáció során kritikus antiparalell orientációját segíti, úgy, hogy kizárja az *E/Z* izomerizáció lehetőségét. Munkánkat a széles körben ismert és számos előnyös tulajdonsággal rendelkező ditieniletén típusú kapcsolókra alapoztuk.



2.2.2 ábra: A diariletén fotokapcsolók izomerizációs mechanizmusa.

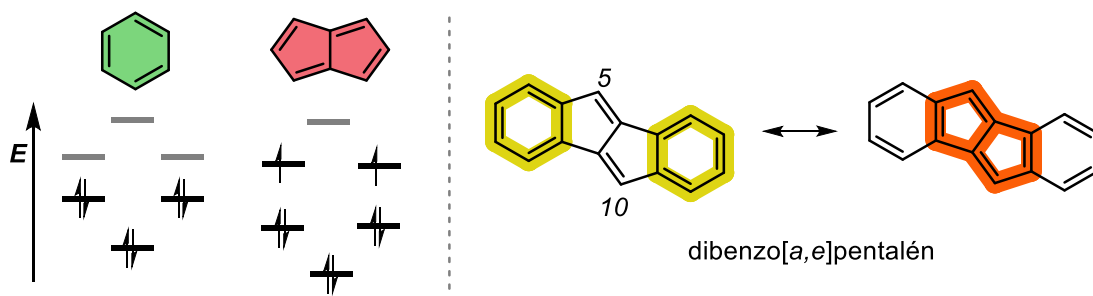
A fenti (2.2.2 ábra) származékok nyílt (**o**) állapota UV ($h\nu$) tartománybeli besugárzás hatására alakítható át, kis geometriai változás mellett zárt (**c**) izomerükké, míg a folyamat látható tartománybeli ($h\nu'$) fényre fordítható vissza. A $[4n+2]$ π -elektronos átmeneti állapot fotokémiai gerjesztés esetén – a Woodward-Hoffmann szabály értelmében – kizárólag konrotációs szimmetriával engedélyezett, ez magyarázza a kiemelt metil csoportok térbeli konfigurációját a gyűrűzárást követően. Érdeemes megfigyelni az izomerizáció hatását a molekula kettős-kötés rendszerére, mely valódi elektronikai kontextust ad a kapcsoló elnevezésnek. A kiinduláskor

keresztkonjugált kötés-elrendeződés az elektrociklizációval kiterjedt, alternáló π -konjugációs mintázatot vesz fel, mely a horizontális irányú vezetőképesség szignifikáns növekedésével jár^[7,8].

A molekuláris kapcsolókat számos analitikai módszerrel kell vizsgálnunk, ugyanis a teljes jellemzéshez a reverzibilitásról, fáradékonyságról, valamint a már említett elektronikai tulajdonságokról is információval kell szolgálnunk. Előbbiekről besugárzással kiegészített UV-Vis, illetve NMR spektroszkópiával kaphatunk részletesebb képet, míg utóbbit speciális szilárdfázisú vagy egymolekulás (STM-BJ) mérésekkel vizsgálhatjuk.

2.3 Aromaticitás – A dibenzo[a,e]pentalén

Az aromaticitás a fizikai szerves kémia (és szervetlen kémia) területének egyik legnagyobb figyelemnek örvendő ága^[9]. Ennek oka, hogy modern molekuláris elektronikai felhasználásokban és ezek pillérét alkotó alap kutatásokban kritikus szerepet játszik ezen fundamentális fizikai jellemző^[10, 11]. Az aromasság jelensége kémiai környezettől függően igen eltérő rendszerekben is definiálható, így nem korlátozódik a planáris, alapállapotú szerves szerkezetekre^[9]. A következőkben a TDK munkámban definiált és vizsgált aromassági paraméterek leírására kerül sor. Elengedhetetlen tehát az antiaromasság fogalmának bevezetése, mely az alapállapotban (S_0) $[4n]$ π -elektronnal rendelkező ciklikus rendszerek destabilizációját írja le. Kitűnő példaként szolgál a pentalén mint erősen antiaromás karakterű 8 π -elektronos rendszer. Kétoldali, benzol gyűrűkkel történő kondenzációval stabilis származékai állíthatók elő^[12], mivel a pentalén két kettős kötése formailag a benzolos delokalizációban vesz részt, melyet az alábbi rezonanciaszerkezetek (2.3.1 ábra) is szemléltetnek.



2.3.1 ábra: A benzol, a pentalén és a dibenzopentalén aromassági tulajdonságai.

A dibenzopentalén jelentősége tehát abban rejlik, hogy az antiaromás molekulákra jellemző előnyös tulajdonságokat hordozza szintetikusan megvalósítható formában. Breslow

hipotézise^[13] – miszerint az antiaromás karakter növekedésével nő a molekuláris vezetőképesség – komoly érdeklődés^[11, 14] tárgyává tette a dibenzopentalén alapú kémiát. A terület eredményei főként optoelektronikai felhasználásokban hozhatnak áttörést alacsony HOMO-LUMO energiakülönbségüknek és potenciális kettős gyök szerkezetüknek köszönhetően. Mindezek ellenére ideális szintetikus eljárás egyszerű és nagy mennyiségű előállításukra még nem került kidolgozásra, részben ezenkihívásra vállalkoztunk munkánk során.

Ahogy az majd később olvasható, kutatásunkban fontos szerepet kap a Baird-aromaticitás, mely a gerjesztett (T_1 , S_1) állapotbeli aromassági viszonyokat írja le. A Baird-szabály értelmében a $[4n+2]$ π elektronos planáris, ciklikus annulének antiaromás, míg a $[4n]$ π típusú molekulák aromás tulajdonságokat hordoznak a magasabb energiaszinten, tehát a Hückel által alapállapothoz megfogalmazott elvekhez képest ellentétes trendhez igazodnak. A Baird-szabály fotokémiai reaktivitások magyarázatában, tervezésében játszhat szerepet^[15, 16].

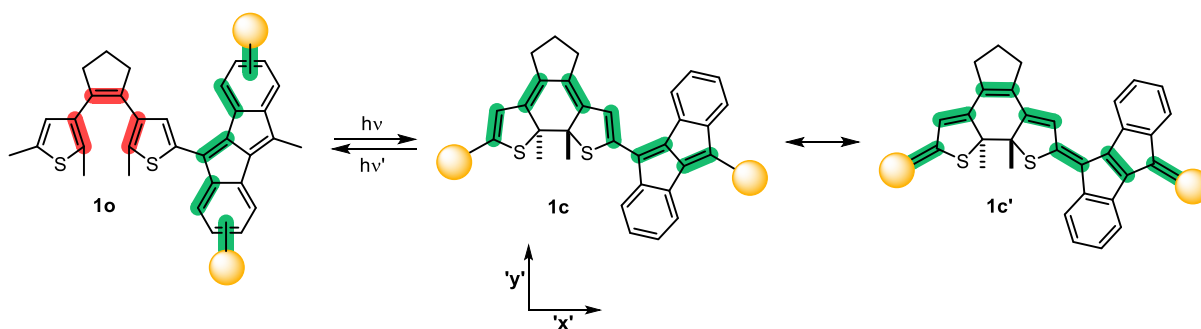
2.3.1 Az aromasság elméleti kémiai vizsgálata

Egy molekula aromás tulajdonságának jellemzése kísérleti úton reaktivitásának vizsgálatával vagy NMR mérések útján történhet. Míg utóbbit gyakran alkalmazzák ezen fizikai paraméter leírására, nem mindig szolgál kellő mennyiségű és minőségű információval. Az említett, illetve számos további gyakorlati nehézség elkerülésére nyújtanak alternatívát a kvantumkémiai számítások, így az elektronszerkezet modellezésével kaphatunk közvetlen képet az aromaticitás alakulásáról. Ezen vizsgálatokat három fő paraméter szempontjából végezhetjük, így geometriai, mágneses és elektronikai kritériumoknak feleltethetjük meg az adott rendszert. Az elméleti kémia fejlődésével számos módszert dolgoztak ki a területen^[11, 17], így a feladatnak megfelelő indexek számításával releváns, több oldalról alátámasztott eredményeket kaphatunk.

2.4 Az egyenirányító rendszer működése

Bár a fentiekben tárgyalt anyagokat önmagukban már számos felhasználásban vizsgálták, ezen építőelemekből konstruált áramkörök és áramköri elemek még nem léteznek. A 2022-es TDK munkámban már bemutatott molekuláris rendszer absztrakt kapcsolatban elképzelve egyenirányító logikai kapuként funkcionál. Alábbiakban a hipotetikus működési elv a gyakorlati megvalósíthatóság kontextusában kerül bemutatásra. A tervezett új molekulában (1) tehát konjugált pozícióban rögzítjük a ditieniletén típusú fotokapcsolót, illetve az

antiaromás dibenzopentalén egységet. Ennek szintetikus megvalósításáról a későbbiekben esik szó. A kapcsoló egység nyílt állapotában (**1o**) a keresztkonjugált kettő-kötés mintázat eredményeként az 'x' irányú vezetőképesség alacsony (2.4.1 ábra), míg Breslow hipotézisének (melyet M. Schmidt és társai igazoltak a dibenzopentalénre^[18]) megfelelően az antiaromás rendszeren ('y' irány) keresztült kedvezményezett a töltésáramlás. Ezzel szemben a kapcsoló egység zárt állásba történő izomerizációjával megnyílik a konjugációs kritériuma az 'x' irányú vezetésnek. Az **1c'** rezonanciaszerkezet egy teljes ikerionos polarizációs állapotnak feleltethető meg, mely funkcionalitási szempontból ideális esetnek mondható. Mindezek mellett természetesen alapvető elvárás a rendszer reverzibilis, dinamikus kontrollálhatósága. Továbbá felhasználás szempontjából előnyös a molekula levegőn, standard körülmények között való stabilitása, mely kritériumok, ahogy később olvasható, esetünkben maradéktalanul teljesülnek.



2.4.1 ábra: A hipotetikus unimolekuláris egyenirányító rendszer működési elve.

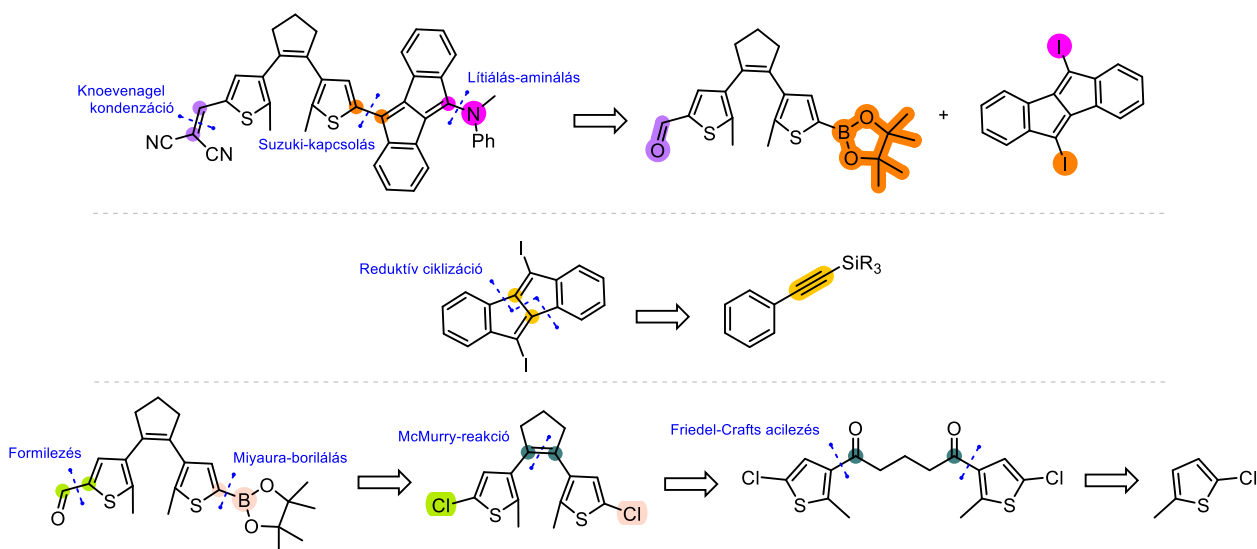
3. Eredmények

A következőkben saját kutatási eredményeink kerülnek bemutatásra, először a szintetikus munka, majd az elméleti kémiai számítások részletes kifejtése olvasható. A két témakör technikai jellegű aspektusait a „Kísérelati rész”, illetve „Függelék” sorai tárgyalják.

3.1 A totálszintézis áttekintése

A Nicolau és Sorensen^[19] besorolása szerint „design” -alapú konvergens totálszintézis a célmolekula szerkezetéből kifolyólag már a legelején ketté ágazik. Ennek megfelelően párhuzamosan történt a dibenzopentalén, valamint a diariletén részlet szintézise, funkcionálizálása. A két építőegység konjugált pozícióban való egymáshoz rögzítésére a szintézissor jelenlegi végét jelentő Suzuki-keresztkapcsolási reakció adott lehetőséget. Az ehhez elengedhetetlenül fontos funkciós csoportok beépítését már a retroszintetikus tervezésnél

figyelembe vettük. Mivel a molekula periferiáin a „horizontális” irányú polarizációt segítő elektronszívó (EWG), valamint elektronszálló (EDG) motívumokat terveztünk kialakítani, ezért a két építőegység aszimmetrikus funkcionálisására volt szükség. A szóban forgó molekula retroszintetikus analízisét illusztrálja az alábbi (3.1.1 ábra) ábra, mely így a 11 lépéses szintézist foglalja össze.



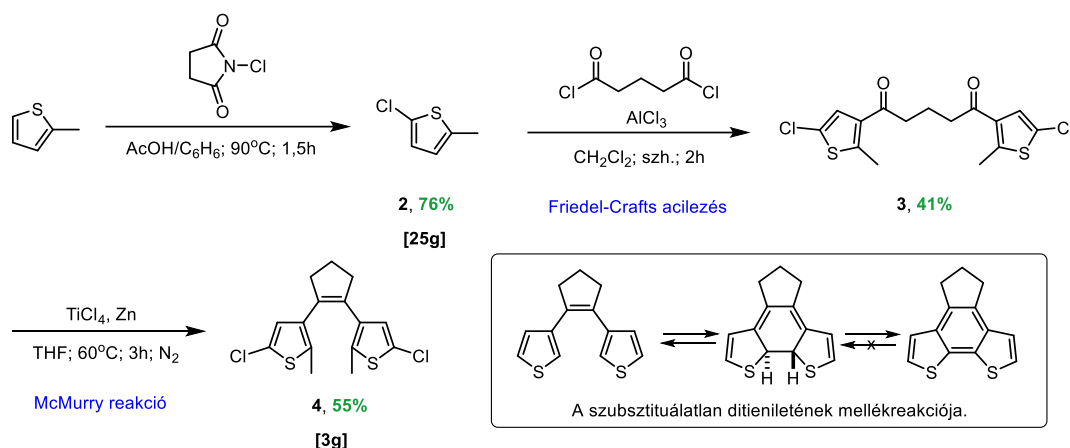
3.1.1 ábra: A célmolekula retroszintetikus lebontása.

A szintetikus munka kihívását tehát a számos, korábban irodalomban nem leírt, aszimmetrikusan felépített származék előállítása jelentette, mindezt teljes analitikai leíráshoz szükséges anyagmennyiségű terméket produkálva. A rendkívül színes, érdekes szerves kémiai megoldásokat felvonultató totálszintézis két lineáris szálát az alábbi fejezetek elkülönítve írják le.

3.2 A ditieniletén molekuláris kapcsoló szintézise

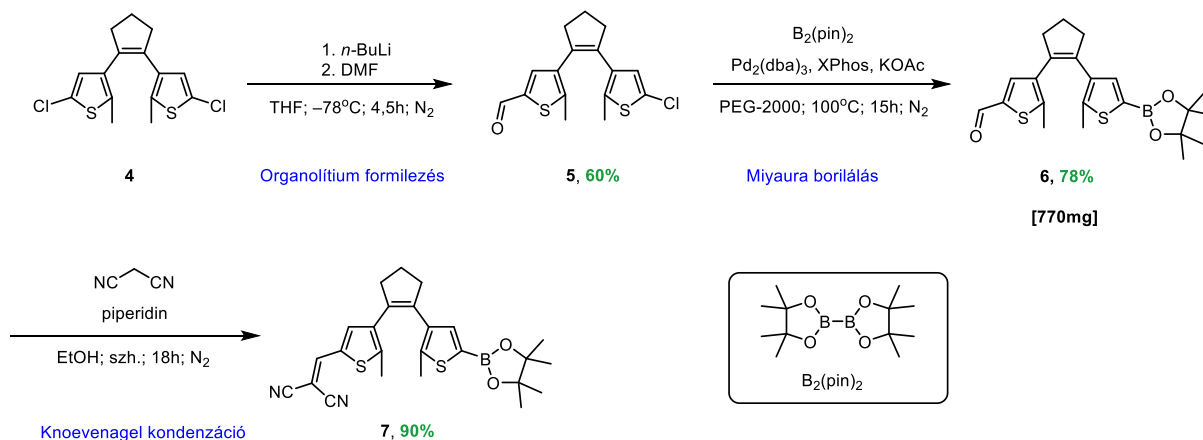
A szimmetrikus ditieniletének szintézise az irodalomban jól ismert^[20] eljárás szerint történik, mely néhány lépésben, egyszerű kiindulási anyagokból megvalósítható. A további céljainak legmegfelelőbb diklór-szubsztituált származékot (**4**) három lépésben állítottuk elő (3.2.1 ábra). Itt fontosnak tartom kiemelni, hogy a tiofénen található metil csoportoknak a fotokapcsolási reakcióban van fontos szerepük. Amennyiben szubsztituátlan tiofén gyűrűkkel dolgozunk, a zárt izomer oxidációra képes (melynek hajtóereje az központi gyűrű aromatizációja), így irreverzibilis gátat szabva a visszaalakulásnak. Ezen mellékreakció (3.2.1

ábra) kiküszöbölhető a metil csoportok segítségével, anélkül, hogy komoly sztérikus akadályt jelentenének az elektrociklizáció során.



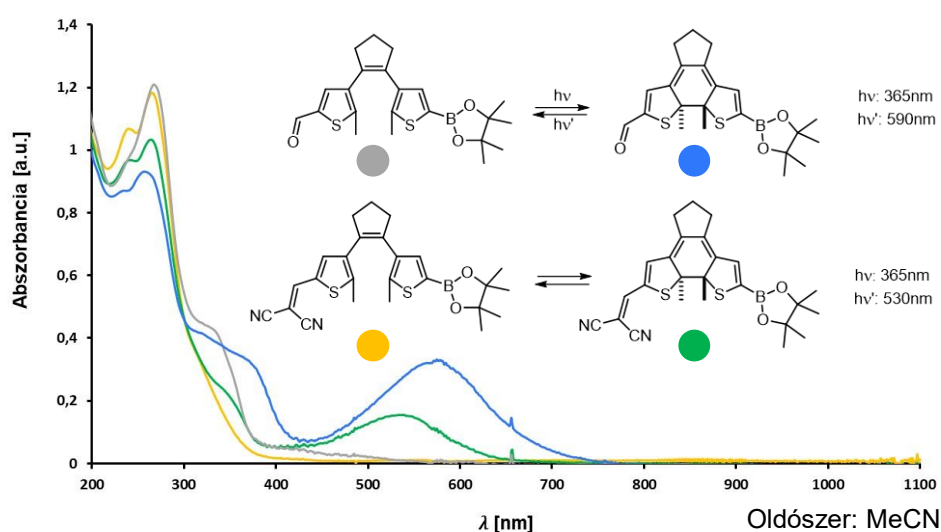
3.2.1 ábra: A szimmetrikus ditieniletén származékok szintézise és jellemző melléreakciója.

A klórozással kapott kloro-metil-tiofén származék (2) Friedel-Crafts reakciójában kialakított diketonból (3) McMurry-reakcióban alakítható ki a telítetlen karbociklus, mely a ditieniletén kapcsolók központi eleme. Mivel az elmúlt évből már voltak kezdeti eredményeink a fenti reakciósorral kapcsolatban, jelen célunk az alapanyaggyártás, valamint optimalizálási lehetőségek feltérképezése volt. A szintézis megismétlésével demonstráltuk az egyes reakciók méretnövelhetőségét, mely egyedül a titán-tetrakloriddal történő munkát nehezítette meg. A fentiek szerint tehát a 4-es származékot három lépésben körülbelül 17%-os össztermeléssel kaptuk, így gramm nagyságrendű anyagmennyiséget biztosítva. Ezután tovább haladtunk az aszimmetrikus származékok előállítására (3.2.2 ábra), melyek mind eddig ismeretlen, azonban szintetikusán rendkívül releváns anyagoknak bizonyultak.



3.2.2 ábra: Az aszimmetrikus ditieniletén származékok szintézise.

A 4-es diklór-diteniletén egy ekvivalens reagenssel történő lítiálása után közepes termeléssel tudtunk bevinni egy aldehid funkciót (5). A molekula „másik oldalán” ezután Suzuki-Miyaura borilálás útján kialakítottuk a későbbi keresztkapcsolásban fontos szerepet játszó boronsavészter részletet (6). Kezdetben általánosan használt oldószer-katalizátor (toluol, 1,4-dioxán - Pd) rendszerekben próbáltuk kivitelezni az említett reakciót, azonban termékképződést kizárólag a kevésbé konvencionális polietilén-glikol olvadékban tapasztaltunk. Az ezen reakciókörülményeket tárgyaló irodalom^[21] szerint a Pd(II) ionok az éter típusú mátrixban komplexálódnak, így akár újrahasznosítható katalitikus rendszerrel dolgozhatunk. Végül az elektronszívó akceptor motívumként jellemzett malonitrilidén funkciót bázis katalizálta Knoevenagel-kondenzációban vittük be (7). Az új fotoreszponzív intermediereket (5, 6, 7) a fentiekben tárgyaltak szerint grammos, illetve száz milligrammos nagyságrendben tudjuk előállítani. A funkcionizálás hatását a fotokapcsolók elektronikai-optikai tulajdonságaira jól szemléltetik a 6-os és 7-es molekulákról felvett besugárzásos UV-Vis spektrumok (3.2.3 ábra). A két molekula nyílt izomerének elnyelési tulajdonságai jelentős hasonlóságot mutatnak, míg a megfelelő hullámhosszon történő gerjesztés hatására („kapcsolás”) megjelenő új abszorpciós csúcsok maximumai egymáshoz képest eltolódva jelennek meg. A kapcsoló egység fotokémiai tulajdonságainak szubsztituensekkel történő hangolása sok esetben kritikus pontja lehet a komplexebb fotoreszponzív rendszerek működésének. Amennyiben az izomerizáció valamely irányába mutató gerjesztési hullámhossz átfed egy jelen levő másik kromofór spektrumával, inaktív vagy irreverzibilis változásra hajlamos molekulákat kaphatunk.

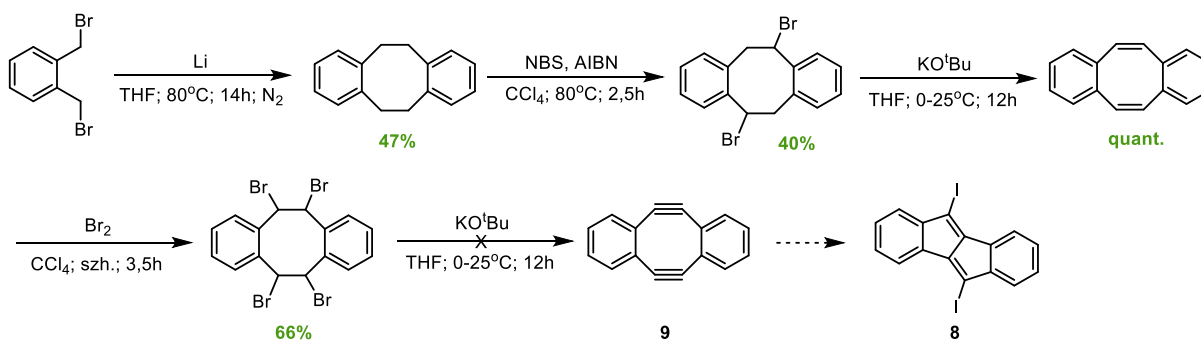


3.2.3 ábra: Akceptor (EWG) csoportok hatása a fotokapcsolók fotokémiai tulajdonságaira.

Az in situ besugárzásos UV-Vis spektroszkópia mérési paramétereiről és körülményeiről a függelék „Anyagok és módszerek” fejezetében található részletes leírás.

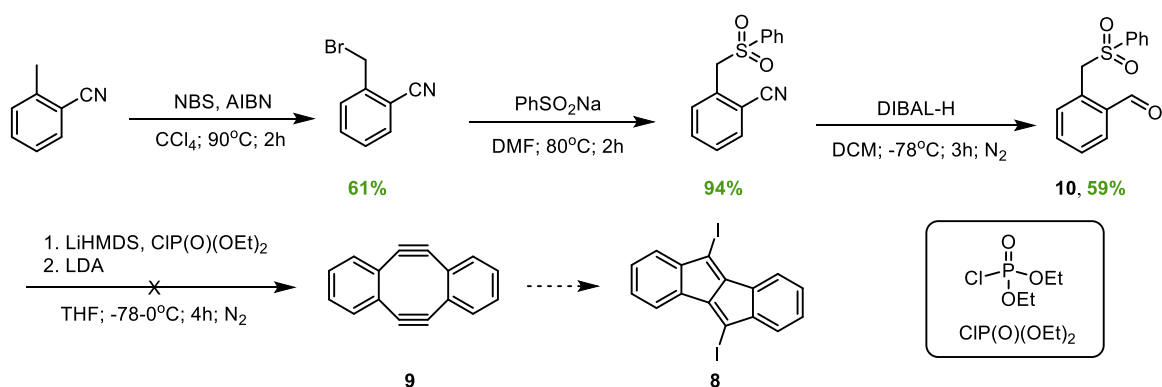
3.3 A dibenzo[a,e]pentalén egység szintézise

A dibenzopentalén szintézise szerkezetéből és lokális antiaromás jellegéből eredően nem triviális szintetikus kihívás. Az irodalmi stratégiák^[22,23,24] szinte kivétel nélkül szimmetrikus megközelítésben, egy lépésben igyekeznek kialakítani a centrális pentalén részletet, így az esetleges reaktív, instabil intermedierek elkerülhetők. Ezen módszerek hátránya, hogy az így kapott dibenzopentalén származékok gyakran nehezen alakíthatók tovább, vagy már eredendően nagy térkitöltésű alkil, illetve aril csoportokkal szubsztituáltak. Mindezen problémákra az 5,10 pozíciójú dihalo származékok (**8**) jelentik az egyik legkézenfekvőbb megoldást, azonban ezek szintézisére csak kevés eljárás^[23,24,25] létezik.



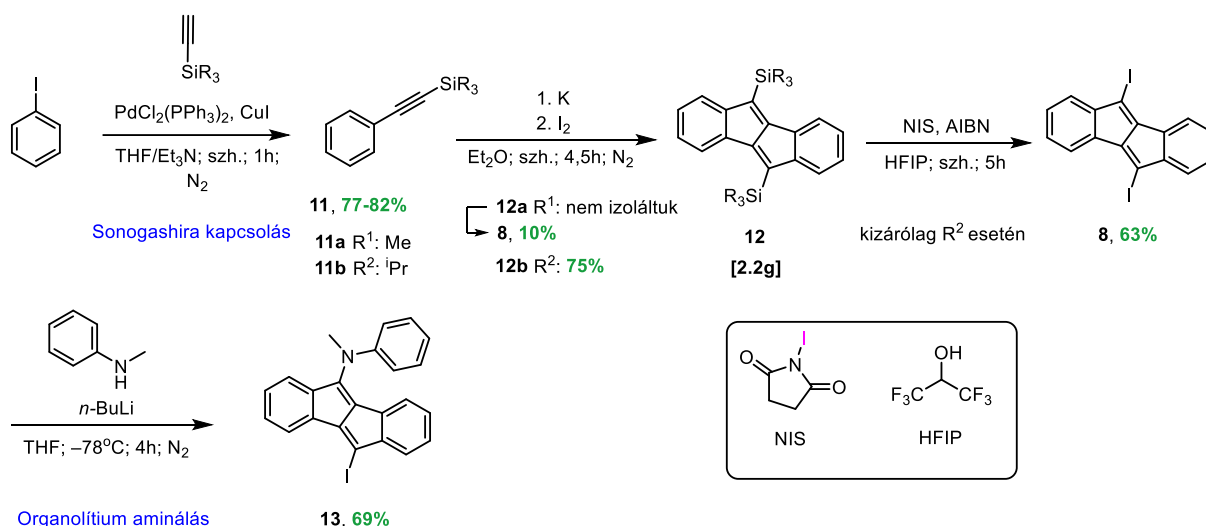
3.3.1 ábra: A dibenzopentalén addíciós-eliminációs stratégiájú szintézise.

Kezdeti próbálkozásainkat foglalja össze a 3.3.1-es és 3.3.2-es ábra. Mindkét szintézisterv a **9**-es számú, erősen feszült telítetlen gyűrűs rendszeren keresztül állítja elő a halogénezett dibenzopentalént, azonban ezt az intermediert többszöri próbálkozás után sem sikerült izolálnunk. Míg az I.-es (3.3.1 ábra) szintetikus megközelítés egy ismételt addíciós-eliminációs stratégiát követ, addig a II.-es reakciósor (3.3.2 ábra) egy Horner-Wadsworth-Emmons reakcióban alakítaná ki a gyűrűs diacetilén motívumot. A sztereoszelektív, foszfor organikus kettős kötés képzés előbb inter- majd intramolekuláris lépéseken keresztül ad lehetőséget acetilén származékok szintézisére.



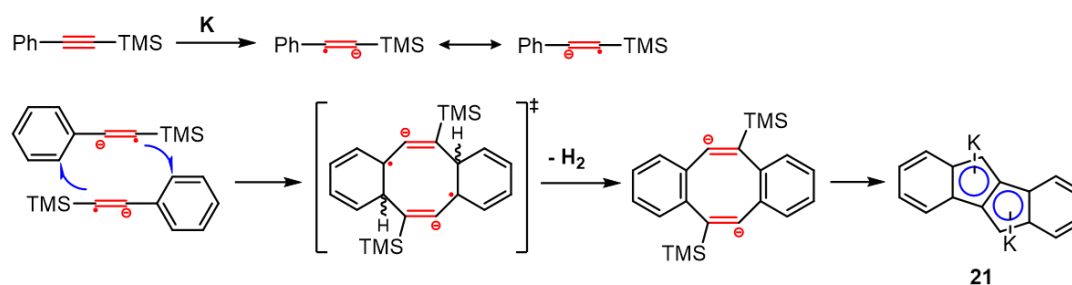
3.3.2 ábra: A dibenzopentalén szintézise Horner-Wadsworth-Emmons reakcióban.

A megoldást végül egy kevésbé ismert és kidolgozott alkálifém mediált acetilén dimerizációs reakció jelentette. Ez az egzotikus metodológia lehetővé tette a dibenzopentalén alapú kulcsintermedierek száz milligrammos mennyiségben történő szintézisét egy rövid és robusztus szintézisút megnyitásával (3.3.3 ábra).



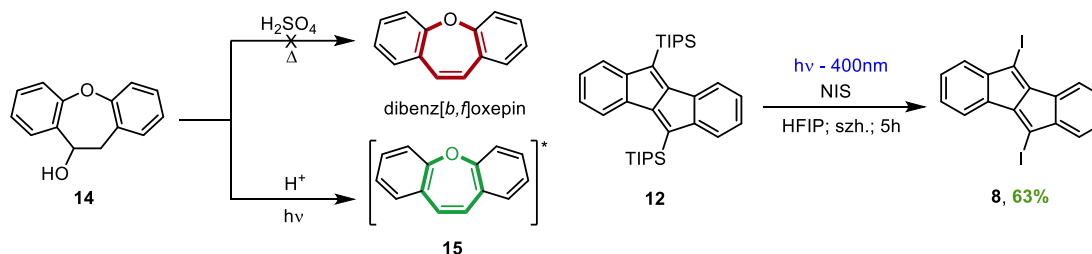
3.3.3 ábra: A dibenzopentalén reduktív ciklizációs szintézise.

Első lépésben Sonogashira-reakcióban állítottunk elő trialkil-szilil-fenilacetiléneket (**11**), melyek közül több is kereskedelmileg elérhető, bár a palládium katalizált kapcsolási reakció széles szubsztrátkörben demonstrált jó termelése lehetővé teszi a gazdaságos laboratóriumi szintézist. A kapott kiindulási anyagok a reduktív ciklizációs reakcióban először a dibenzopentalén kálium sóját (**21**), majd jóddal történő feldolgozás után a végső DBP vázat alakították ki (3.3.3 ábra). A reakció mechanizmusára az alábbi ábrán (3.3.4 ábra) illusztrált javaslat született az irodalomban^[25], mely egy koncertikus gyök-rekombinációt feltételez.



3.3.4 ábra: A redukció ciklizáció feltételezett mechanizmusa.

A reakcióelegy mély vörös-lila színét a kálium-organikus só jellegzetes megjelenése magyarázza. A szintézis méretnövelése során jelentős reaktivitás-beli különbséget tapasztaltunk az eltérő védőcsoportok között, így legjobb termeléssel a **12b** származékot (3.3.3 ábra) tudtuk előállítani. Trimetil-szilil csoport esetén a kapott intermedier (**12a**) kevésbé bizonyult stabilnak, így már a jóddal történő feldolgozás során a dijódd terméket (**8**) kaptuk, azonban alacsony termeléssel (10%). Ezen eredmények alapján gazdaságosabb volt a bisz(triizopropil-szilil)-dibenzopentalénből (**12b**) tovább indulni, itt azonban újabb nehézségek merültek fel. A TIPS csoportot többféle általánosnak tekinthető reagens használatával sem tudtuk lecserélni, így többek között jódd-monokloridos és elemi jódos körülmények közt sem ment végbe a szubsztitúció. Ekkor azzal a feltételezéssel élve, hogy a termékképződés gátját egy esetleges alapállapotú antiaromás köztitermék kialakulása jelenti, fotokémiai körülményeket is kipróbáltunk. Elképzelésünk szerint tehát a feltételezett közti termék gerjesztett állapotban nyert Baird-aromás karaktere a szubsztitúciós reakció hajtóerejeként szolgálhat. Korábban a dibenz[*b,f*]oxepin (**15**) példáján írtak le hasonló jelenséget az irodalomban^[16, 26]. A hidoxi-dihidro-dibenzoxepin (**14**) vízkilépéses eliminációját nem tudták termikusan megvalósítani, fotokémiai gerjesztés hatására azonban végbe ment a reakció (3.3.5 ábra).



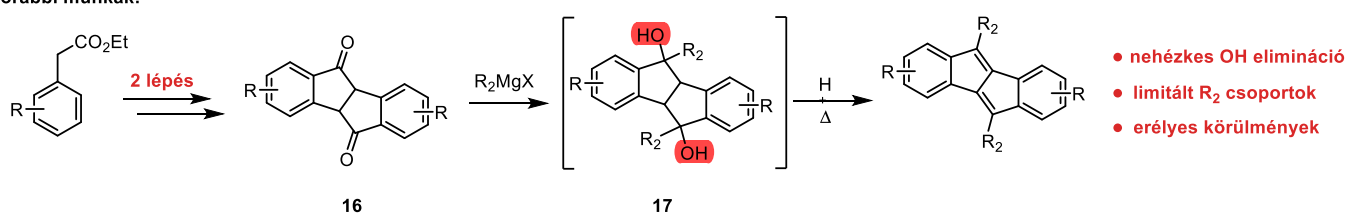
3.3.5 ábra: A dibenzoxepin és a dibenzopentalén fotokémiai reaktivitása.

Ennek magyarázata, hogy az elimináció során kialakuló központi héttagú telítetlen heterociklus alapállapotban **antiaromás**, míg S_1 energiaszinten **aromás**ként jellemezhető.

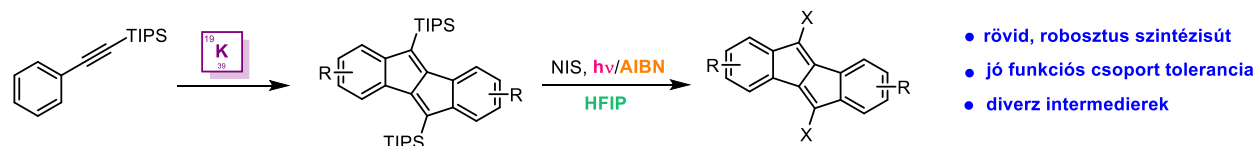
Nagy örömünkre szolgált, hogy 400 nm-es fény besugárzás mellett közepes termeléssel végbement az általunk vizsgált szubsztitúciós reakció. Annak érdekében azonban, hogy igazoljuk, hogy a reaktivitás lehetőségét a gerjesztett állapotbeli aromás köztitermék adja, további tesztreakciókra volt szükségünk. Elsőként fénytől elzárva, gyökinitiator jelenlétében (AIBN) kíséreltük meg eredeti elképzeléseinket megcáfolni, sikeresen. Ezzel tehát arra a következtetésre jutottunk, hogy a fény kizárólag a homolitikus kötés hasadást segítette a jódzó ágensben, így a gyökös mechanizmust promótálva. Több kísérletet tettünk az ábrán (3.3.5 ábra) feltüntetett egzotikus oldószer (HFIP – hexafluoro-izopropanol) kiváltására – többek között dietil-étert, diklórmétánt, etanolt, metanolt is használtunk – azonban a reakció teljes dependenciát mutatott az eredeti oldószer irányába. A fent leírt körülményeket csupán néhány irodalmi forrás említi^[27], itt a HFIP erős hidrogén kötés donálási képességét emelik ki a NIS-t aktiváló hatások között.

A dibenzopentalén szintézis terén szerzett tapasztalatink alapján az új metodológia kiterjesztésével kezdtünk foglalkozni. Ennek relevanciáját több, az utóbbi években megjelent, dibenzopentalén alapú rendszerekkel foglalkozó tanulmány^[22, 28] igazolja. Az eddig elterjedten alkalmazott stratégia a **16**-os dikarbonil vegyület (3.3.6 ábra) Grignard-reagensekkel történő addícióján, majd a kapott diol származék (**17**) dehidratációján alapult. Ezen megközelítés fő hátrányát a Grignard-reakció funkciós csoport toleranciája, valamint a vízkilépéses elimináció gyakran nehézkes, alacsony termeléssel megvalósítható kivitelezése jelenti. Az így beépíthető R csoportok főként limitáltan funkcionális aril motívumokra korlátozódnak^[28].

Korábbi munkák:



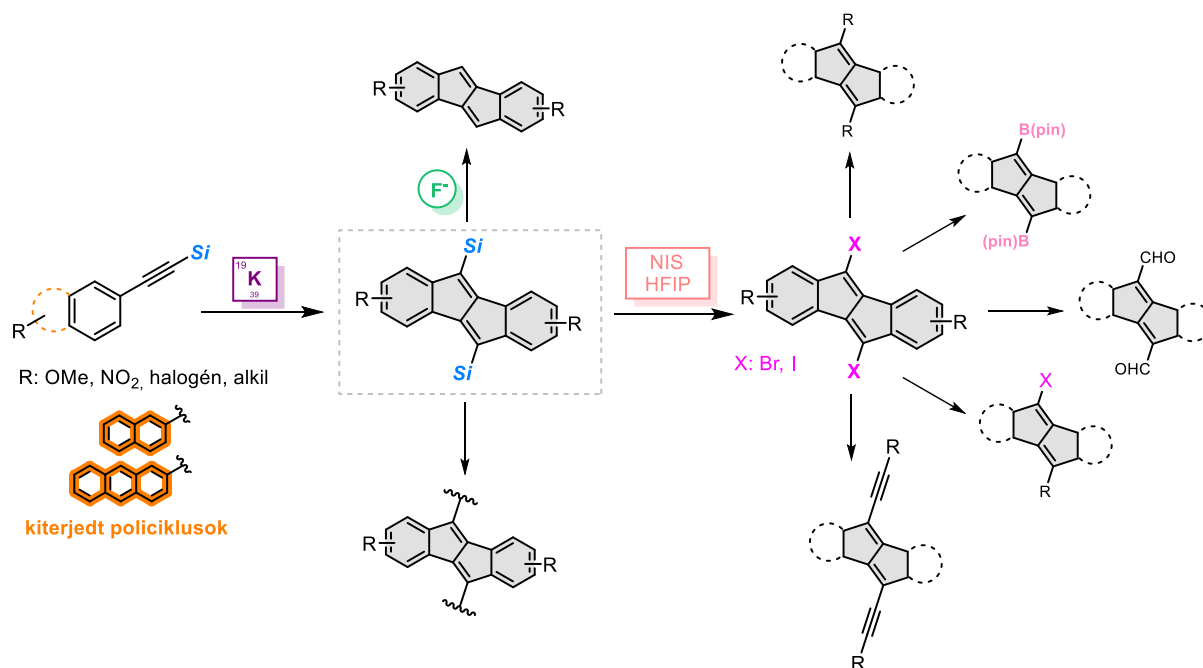
Általunk javasolt metodológia:



3.3.6 ábra: A dibenzopentalén funkcionálisítására elérhető stratégiák.

Ezzel ellentétben a dihalo származékok szintetikus hasznossága kiemelkedő, ugyanis számos C-C keresztkapcsolási és egyéb fémorganikus umpolung reakcióban tovább építhető

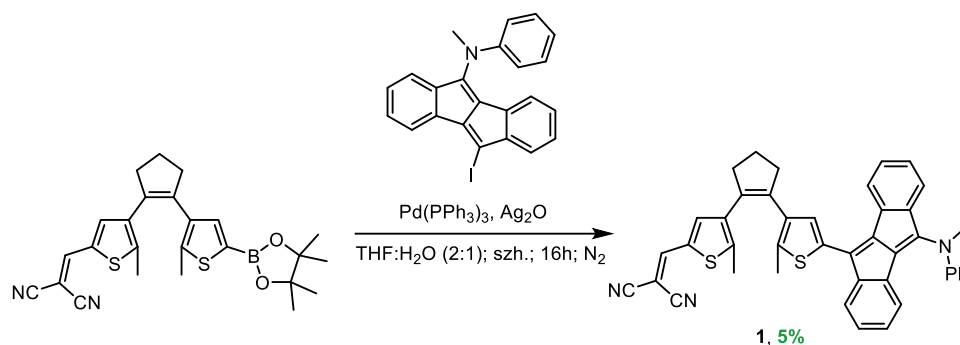
Ezenfelül a „one-pot” diód-dibenzopentalén szintézist is megvalósíthatónak tartjuk, mely, noha további kísérleteket igényel, nagyban javíthatná a stratégia termelékenységét. A más úton nehezen elérhető pentalén centrumú policiklusos molekulák előállítását naftalin vagy antracén alapú kiindulási anyagokból tervezzük megvalósítani. A trialkil-szilil védőcsoportok fluoridionos deprotektelésével szubsztituátlan pentalén származékok nyerhetők, ugyanakkor az aszimmetrikus funkcionizálás irányába tett kísérleteink is ígéretesek. Mindezek összefoglalásával szeretnénk felhívni a figyelmet a gramm nagyságrendű szintéziseket lehetővé tevő és különlegesen diverz szubsztrátkört átfogó új metodológiai javaslatunkra.



3.4 A konjugált rendszer szintézise

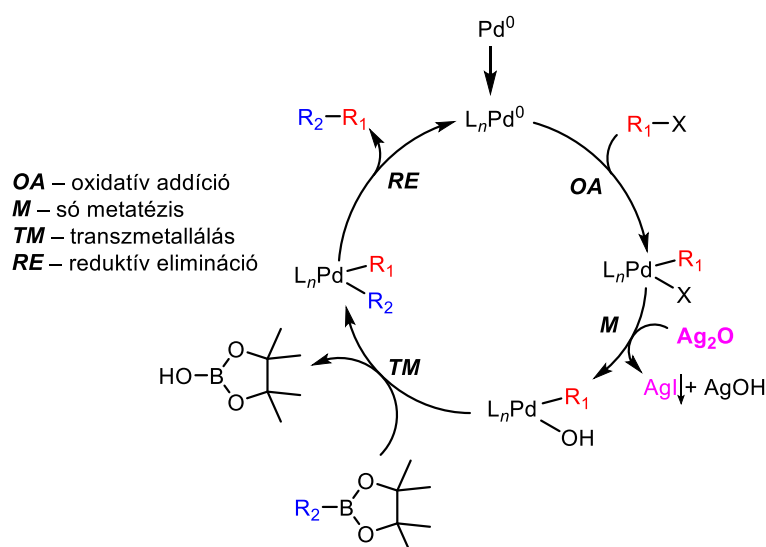
17

toluol, 110°C], némiképp változtatva (3.4.1 ábra) szignifikáns termelésbeli javulást tudtunk elérni.



3.4.1 ábra: A célmolekula (**1**) szintézise Suzuki-reakcióban.

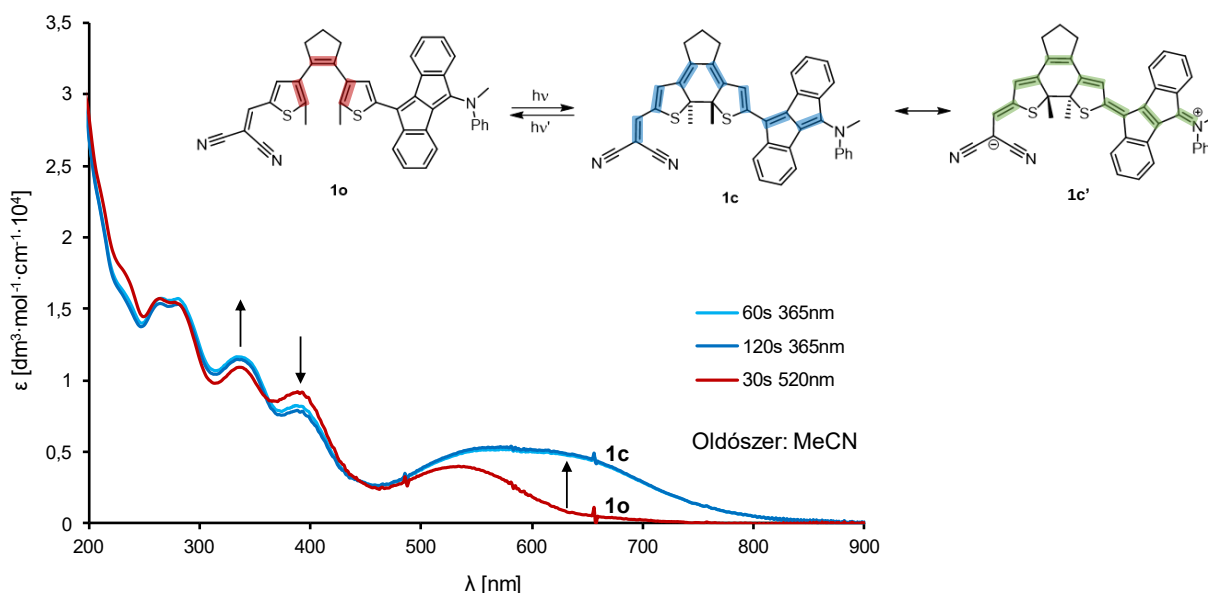
Noha az eddigiekhez képest relatíve nagy mennyiségben sikerült izolálni a terméket (**1**), a reakció további optimalizálása még folyamatban van, melyet eltérő hőmérséklet, illetve alternatív katalizátor-oldószer paraméterek mellett tervezünk elérni. Fontos kiemelni, hogy az alkalmazott bázis megválasztása nem véletlenszerűen történt, ugyanis Inoue és társai frissen megjelent eredményeik^[29] alapján bizonyították az Ag-promóció összetett molekulák Suzuki-kapcsolása esetén játszott szerepét. A katalitikus ciklus sebességmeghatározó lépése több forrás^[29, 30] szerint is a transzmetalláció, így az azt megelőző halogén-bázis metatézis során (3.4.2 ábra, **M**), a közegben oldhatatlan, termodinamikailag rendkívül stabil ezüst-sók képződése a kritikus lépést nagy mértékben gyorsítja.



3.4.2 ábra: Az Ag_2O bázisú Suzuki-reakció katalitikus ciklusa.

Ahogy a fenti ábrán (3.4.2 ábra) is jelzett, az **M** lépésnél megtörténik a csapadékot képző ezüst(I)-sók kiválása a vizes-tetrahidrofurános közegből. Ez, a transzmetallációs (**TM**) lépés egyik kiindulási specieszenék koncentrációbeli emelkedésével, vezet a reakciósebesség ugrásszerű növekedéséhez. Az eddigiekben leírt új szintetikus eljárások eredményeként a tisztított végterméket sikerült 3,6 mg-os mennyiségben izolálnunk, ami a rendszer teljes részletességű leírására adott lehetőséget, mely a következőkben kerül részletes kifejtésre.

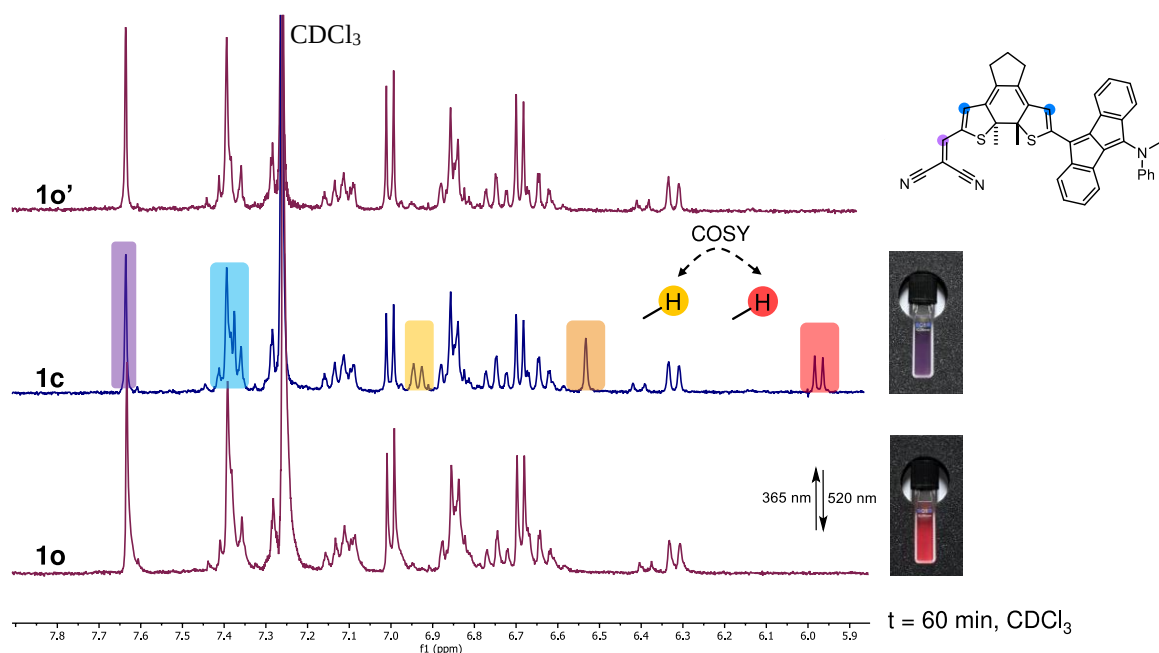
Az általános analitikai vizsgálatok mellett ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR, HRMS) a fotoreszponzív ditieniletén egység működésére specifikus méréseket is végeztünk. A komplex szerkezetbe integrált fotokapcsoló egység akár egyirányú, akár reverzibilis izomerizációja nem magától értetődő jelenség, igazolására a megfelelő hullámhosszágú fénnel besugárzott molekula UV-Vis spektroszkópiai jellemzése ad lehetőséget. Ekkor, a mérések során a spektrumok felvétele között történik a megfelelő hullámhosszú fénnel való gerjesztés. Az alábbi 3.4.3-as ábrán a fotokapcsoló nyílt (vörös görbe) és zárt (kék görbe) állapotának spektrumai jelentősen eltérnek, ugyanakkor a megfelelő hullámhosszú fénnel reverzibilisen egymásba alakíthatók, mely a ditieniletén egység várt működését jelzi. Ez esetben tehát az UV tartománybeli (365 nm) sugárzás a konrotációs szimmetriájú elektrociklizációt váltja ki, míg a látható 520 nm-es fény a cikloreverzios reakcióért felelős. Az anyag fotokémiai, optikai tulajdonságát ezen folyamatok nagymértékben befolyásolják.



3.4.3 ábra: A célmolekula fotokémiai átalakulásának UV-Vis spektroszkópiás vizsgálata.

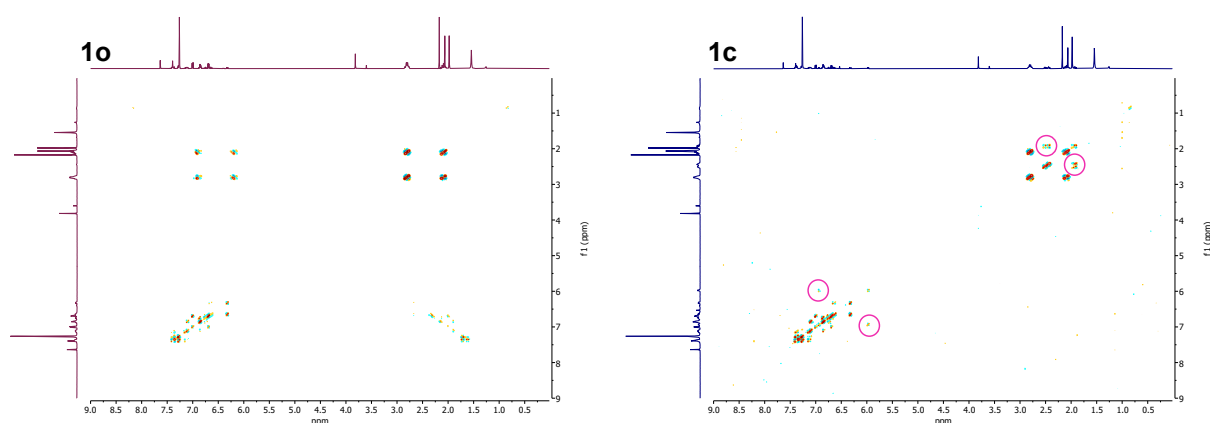
A fenti spektrumon (3.4.3 ábra) nyilak jelzik az izomerek egymásba alakításakor megjelenő, illetve eltűnő elnyelési sávokat. Az **1o** (**1 open'**) jelű szerkezet esetén megfigyelhető keresztkonjugált elrendeződéshez képest a zárt **1c** állapotban megnövekedett konjugációs hossz batokróm eltolódással („redshift”) jár, tehát az új abszorpciós maximum nagyobb hullámhossz értéknél (**1o**: 535 nm; **1c**: 600 nm) jelenik meg. Ezzel természetesen közvetlen összefüggésben változik a minta oldat színe is, mely kezdetben vörösből (**1o**) mélykék (**1c**) árnyalatba megy át. Az ábra bal oldalán feltüntetett rezonanciaszerkezet (**1c'**) a molekula egy szélsőséges elektronszerkezetét illusztrálja, melyben a periférián található donor-akceptor csoportok hatására ikerionos töltéeloszlás alakul ki. Ez molekuláris elektronikai felhasználások esetén kifejezetten érdekes és hasznos tulajdonság lehet, azonban nyílt és zárt izomer közti spektrális változások alapján nem tartjuk valószínűnek az új konjugációs mintázat megjelenését. Utóbbi feltételezésünket támasztják alá sűrűség-funkcionál elméleti (DFT) számításaink is, melyek a szóban forgó alternáló kötés mintázatot a LUMO energiaszintű molekulapályákban tükrözik.

A szerkezeti változások megfigyeléséhez a fotokémiai átalakulást NMR méréssel is vizsgáltuk. Ez a mérés kivitelezés szempontjából analóg a korábban bemutatott UV-Vis spektroszkópiával, tehát a spektrumok felvétele között történik besugárzást. Ez esetben az NMR méréshez szükséges nagyobb koncentrációjú minták jelentősen hosszabb gerjesztési időt követelnek meg. Az alább bemutatott spektrumok mérésének előkészülete során a mintákat a megfelelő hullámhosszú fénnel 60 perces intervallumban világítottuk meg (a LED teljesítmény 10W). A 3.4.4-es ábra illusztrálja az esetünkben „alifás”-nak tekinthető régió spektrális változásait. A fotokapcsoló egység jellegzetes metil jelei (●) kémiai eltolódás-beli különbséget szokatlan módon nem mutatnak ugyanakkor a szinglettek intenzitás aránya aszimmetrikussá válik. Ez arra utal, hogy a két metilcsoport az izomerizáció során nagyon hasonló kémiai környezetbe kerül, jelük ugyanott jelenik meg. A ditieniletén öttagú telített karbociklusán található protonok jelei (●,●) már látványosan elmozdulnak, a szimmetrikus metilének (●) két külön multiplicitásként tűnnek fel az új spektrumon. A besugárzás az „elszigetelt” N-metil csoport (●) különálló szinglettjét nem befolyásolja. A legfelső (**1o'**) demonstrálja, hogy a rendszer teljes reverzibilitással visszaalakítható eredeti állapotába [**1o** → **1c** → **1o'**].



3.4.5 ábra: Az **1**-es molekula besugárzásos ^1H NMR mérésének spektrumai – aromás régió.

A két izomerről (**1o**, **1c**) COSY („Correlation Spectroscopy”) és NOESY („Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy”) spektrumokat is felvettünk. A fenti két 2D NMR technikával homonukleáris – ez esetben hidrogén-hidrogén – kölcsönhatásokat tudtunk vizsgálni kötéseken át, valamint egymáshoz viszonyított térbeli pozíció szerint. Ezen mérések újabb bizonyítékként szolgáltak a reverzibilis kapcsolás, valamint ezzel együttes jel hozzárendelés igazolásában. Az alábbiakban a két teljes COSY spektrum látható, részletes elemzés a „Függelékben” található.

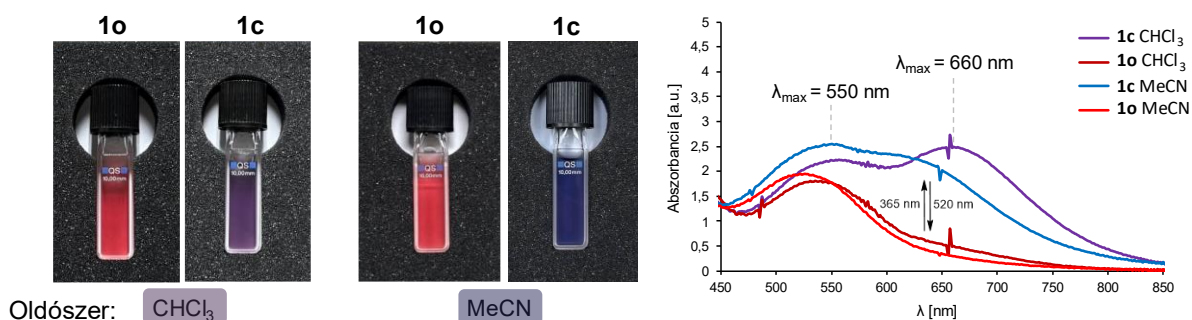


3.4.6 ábra: Az **1**-es molekula besugárzásos COSY 2D NMR mérésének spektrumai.

A fenti (3.4.6 ábra) indikatív jellegű illusztráción **kiemelve** kerültek feltüntetésre a kapcsolás hatására megjelenő, új, bizonyító erejű jelek. Annak érdekében, hogy az izomerizáció

megfelelő mértékben végbe menjen rövid idő alatt, kellően híg mintákat kell készítenünk. Az alkalmazott koncentrációnál a NOESY spektrumok a várt jeleknél bővebb információval nem szolgáltak.

Különbféle NMR oldószerek használatakor váratlan megfigyelést tettünk az anyag színének közegtől való függéséről. Az új molekula szolvatokromizmusát elsőként az acetonitril és kloroform közti eltérések példáján tapasztaltuk, ezt követően pedig további három általános laboratóriumi oldószer hatását is kipróbáltuk. A vizsgált közegeket igyekeztünk eltérő tulajdonságaik alapján megválasztani, így alkoholos (MeOH), alifás (*n*-hexán) és éter (THF) típusú oldószereket teszteltünk. Ezenfelül amennyiben lehetőségünk adódott az UV-Vis spektrumokat is felvettünk a különböző közegekben (3.4.7 ábra). A jelenség egyik lehetséges magyarázata, hogy a fotokapcsolás hatására a molekulában történő polarizáltságbeli változást a közeg polaritása alapján eltérő szín indikálja. Így a polárisabb acetonitrilben kialakuló dipól-dipól jellegű kölcsönhatások a zárt izomer elnyelési maximumát eltolják ($\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3) = 660 \text{ nm} \rightarrow \lambda_{\max}(\text{MeCN}) = 550 \text{ nm}$).



3.4.7 ábra: A DTE-DBP rendszer szolvatokromizmusa, mintaoldatok színváltozása és UV-Vis spektrumai.

3.5 Elméleti kémiai vizsgálatok

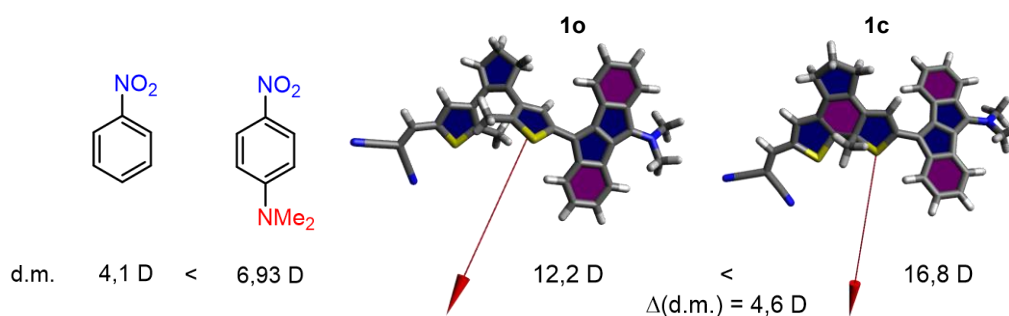
A rendszer működésének részletesebb leírására, modellezésére, valamint aromaticitási tulajdonságainak meghatározására elméleti kémiai számításokat is végeztünk. Ezek segítségével számos mérési eredmény és feltételezett paraméter megerősítést vagy éppen magyarázatot nyert. A számításokhoz alkalmazott módszerek részletes leírása a Függelék „Elméleti kémiai módszerek” fejezetében szerepel. Az előállított új molekulát a két állapotában (nyílt/zárt) külön vizsgáltuk, így első lépésben ezen szerkezetek geometria optimalizációját végeztük el, az irodalomban általános elfogadott bázis készleteken (B3LYP/Pople), valamint egy még kevésbé elterjedt, L. J. Karas és munkatársai által javasolt módszerrel^[31]. Utóbbi

kifejezetten a kiterjedt π -konjugált rendszerek pontosabb leírására szolgál, melynek főként az aromaticitási indexek számításakor van jelentősége.

Már az alapvető optimalizálási eredményekből is számos releváns adat nyerhető, többek között a molekula dipólus momentumáról, polarizáltságáról, valamint a legfontosabb molekulapályákról is. Ahogy az alábbi ábrán is látható (3.5.1 ábra) a számítási költségek minimalizálása érdekében az *N*-fenil-metil amino funkciót *N,N*-dimetil csoportra redukáltuk. A gázfázisban számított dipólus momentum matematikailag az egyes kötések dipólus momentumának a vektoriális összege (1. egyenlet).

$$\mathbf{p} = \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (1)$$

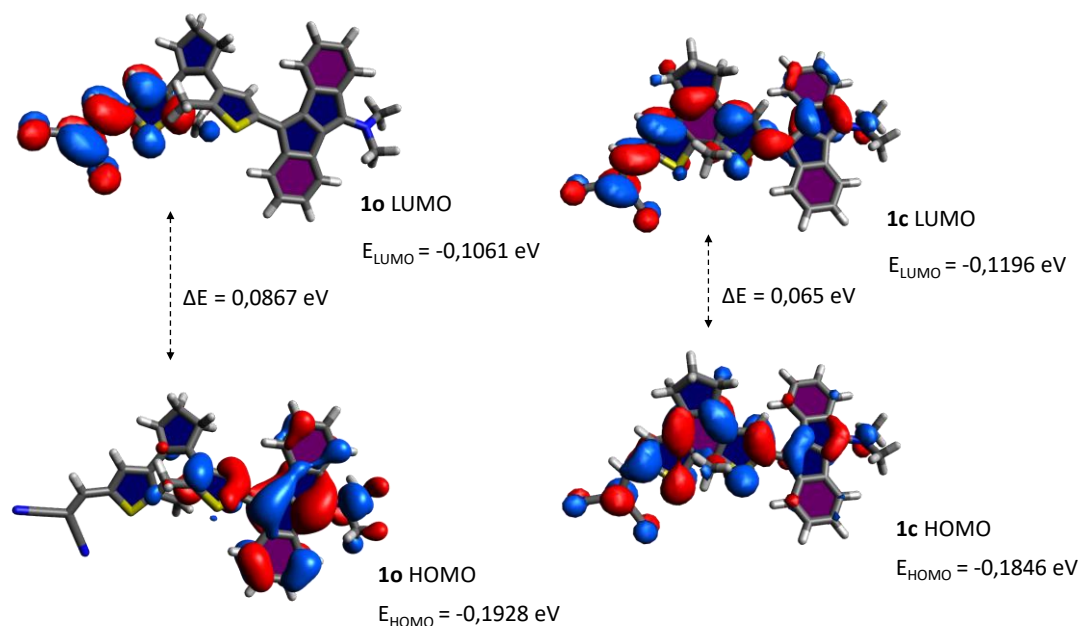
A 3.5.1-es ábra a bistabilis rendszerben megfigyelhető dipól momentum változást mutatja be, melynek magyarázata a periférián eltérő konjugációs környezetben található donor-akceptor csoportokban rejlik. A Debye-ban [D] megadott értékek kontextualizálását az ábrán feltüntetett néhány jól ismert szerves vegyület szolgálja.



3.5.1 ábra: Az optimalizált szerkezetek és dipólus momentumaik (d.m.).

A fenti értékek jól jellemzik a „push-pull” jellegű funkcionizálásnak a molekula polarizáltságára kifejtett hatását. Az elektronszerkezetről a molekulapályák vizualizációjával kaphatunk részletesebb képet. A két szerkezetre számított HOMO („highest occupied molecular orbital”), valamint LUMO („lowest unoccupied molecular orbital”) pályák jól demonstrálják a fotokapcsoló egység izomerizációja hatására bekövetkező konjugációs úthossz növekedést. A 3.5.2-es ábrán látható, ahogy a nyílt izomer esetén az említett orbitálok részlegesen lokalizálódva helyezkednek el, míg a zárt állapotban a molekula horizontális tengelyén végigfutó kötésmintázat jelenik meg. A kritikus pályák energiájának különbségében („HOMO-LUMO gap”; ΔE) a fotokapcsolás hatására bekövetkező csökkenés, szintén az eddig leírtakat igazolja. A pályae energiákból számítható gerjesztési energiák azonban nem olyan pontosak,

mint az időfüggő sűrűség funkcionál-elméleti (TD-DFT) számítások eredményei, melyek eredményeit még nem tudjuk a kutatás ezen pontján részletezni.

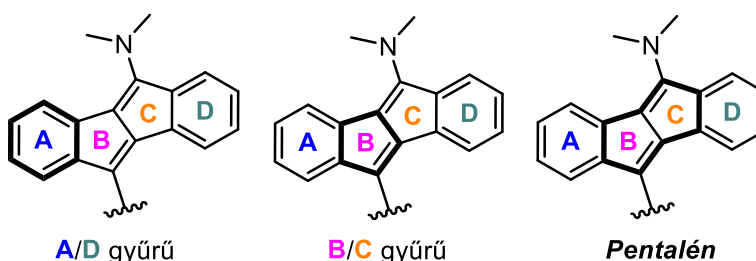


3.5.2 ábra: Az új molekula két izomerének HOMO és LUMO pályái.

A következőkben az **1-es** molekulában található dibenzopentalén egység aromaticitási tulajdonságainak különféle kritériumok szerinti leírásával foglalkoztunk. Mivel egy molekula aromás karaktere közvetlenül nem mérhető fizikai paraméter, jellemzése elsősorban geometriai, mágneses és elektronikai megfontolások szerint történhet. Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy policiklusos rendszerek esetén az (anti)aromasság vizsgálata gyűrűnként (bizonyos esetekben többgyűrűs alegységként), azok lokális tulajdonságainak analízisét végezve történik. Ennek megfelelően, a fotokapcsolás hatását vizsgáltuk a dibenzopentalén (anti)aromás karakterére, átfogó elméleti kémiai számításokkal.

Az aromaticitás geometriai aspektusát veszi figyelembe a HOMA index („harmonic oscillator model of aromaticity”). Ez az index a kötéshosszak delokalizáció során történő kiegyenlítésének mértékét írja le a benzolhoz, mint referenciához képest, melynek HOMA indexe = 1 (tökéletes kötéshossz kiegyenlítés). Az 1-hez közeli értékekkel jellemezhetjük az aromás rendszereket, míg 0 közeli vagy negatív értéket vesznek fel az antiaromás gyűrűk.

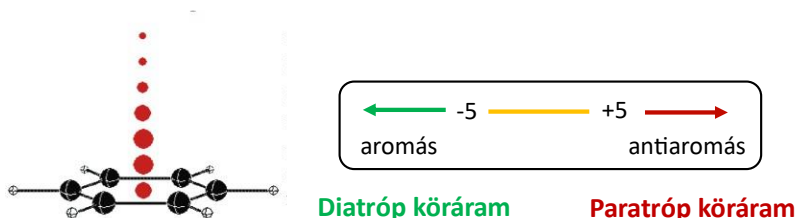
Táblázat 1. A dibenzopentalén egység egyes szerkezeti elemeire számított HOMA indexek.



HOMA indexek	'A' gyűrű	'B' gyűrű	'C' gyűrű	'D' gyűrű	Pentalén
1o	0,907	0,066	-0,114	0,936	-0,039
1c	0,909	0,122	-0,100	0,931	-0,049

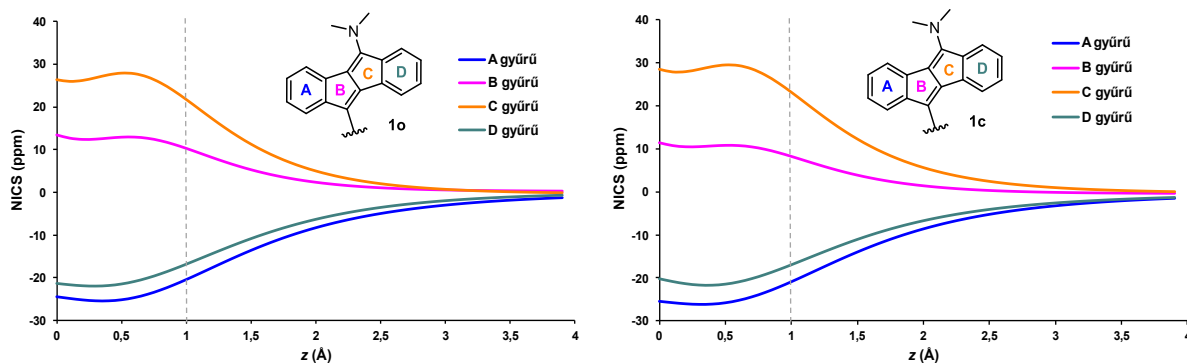
A számított indexek kvalitatív értelmezése jól mutatja az A és D karbociklusok benzolhoz képest némiképp csökkent **aromasságát**, ezzel ellentétben a központi pentalén motívum egyértelműen lokálisan **antiaromás** rendszer. Az egyes gyűrűkre számított értékek olyan tendenciára engednek következtetni, melyben a fotokapcsolás hatására a pentalén részlet antiaromás jellege valamelyest csökken.

A mágneses kritériumok vizsgálatában az elterjedt NICS („Nucleus Independent Chemical Shift”), valamint újabban kifejlesztett SYSMOIC indexek számítására hagyatkoztunk. Utóbbi Zanasi és munkatársai által 2021-ben elérhetővé tett rendkívül diverz szoftvercsomag^[32]. A NICS egy NMR méréssel analóg számítási módszer, melyben az adott molekulát külső mágneses térbe helyezve, az **aromás** vagy **antiaromás** karakterű gyűrűk által indukált **diatróp** vagy **paratróp** köráramok hatását figyeljük a tér választott pontjában elhelyezett atommag („dummy atom”) kémiai eltolódására. Ekkor szintén könnyen interpretálható számszerű értékeket kapunk, melyek konzisztens kvalitatív összehasonlító elemzésekre kitűnően megfelelnek.



3.5.3 ábra: A NICS_{zz} index 'z' tengely szerinti változása és értelmezési tartományai.

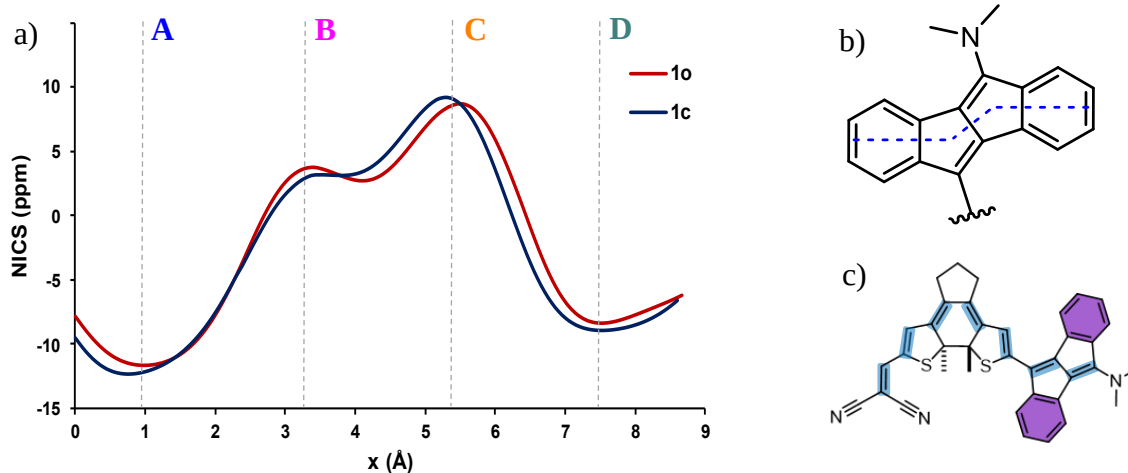
A NICS_{ZZ} index a gyűrűrendszerre merőleges irányú szkennelés során tízed ángström közökkel meghatározható, mely irodalmi egyezmény szerint a π -kontribúció maximális (σ -kölcsönhatások kizárásával) értékénél, a szerkezettől függően, de leggyakrabban 1.0 és 1.7 ángströmnél kerül megadásra. A fenti ábra (3.5.3 ábra, jobb) a NICS skála tartományait illusztrálja, mely a számított index által felvett értékek szerint aromás (< -5), antiaromás (> 5) vagy nem aromás ($-5 < \text{NICS} < 5$).



3.5.4 ábra: A molekulára merőleges 'z' tengely menti NICS „scan” eredmények.

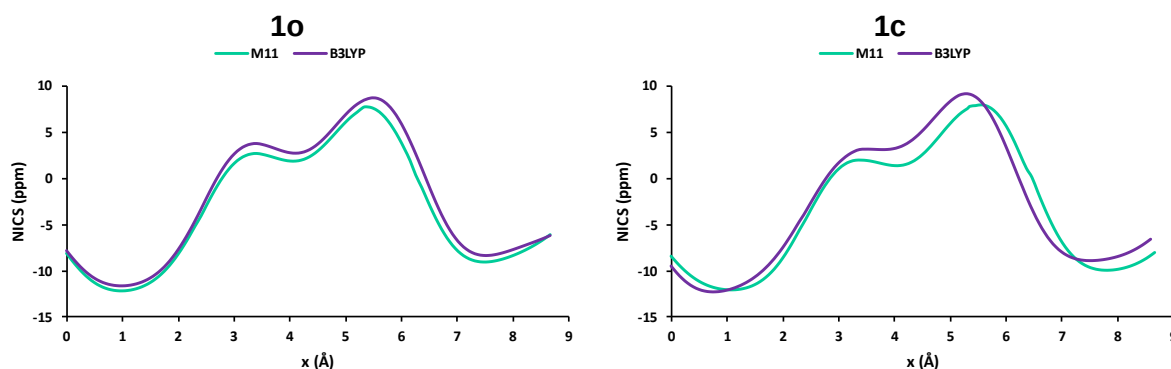
A 3.5.4-es ábrán szemléletesen ábrázoltuk a molekula síkjától, arra merőlegesen irányban távolodó NICS_{ZZ} scan eredményeit, így könnyen megállapítható a B és C gyűrűk antiaromás karaktere. Ugyanakkor érdekes megfigyelni, hogy az említett (B/C) pentalén gyűrűk közötti különbséget lényegesen jobban kifejezi a NICS a HOMA indexhez képest, mely alig mutatott eltérést. Eszerint tehát a nagyobb elektronsűrűséggel rendelkező C gyűrű visel nagyobb „terhet” az antiaromás destabilizációból. Az adatvizualizáció másik, kompaktabb módja az XY irányú NICS_{XY} scan leírására. Ekkor a molekula felett kijelölt síkon előre meghatározott útvonalon (3.5.5. ábra b) végezzük a „pásztázást”. Ez a számítás ennek megfelelően egy planaritási kritériummal jár. Az alábbi ábra (3.5.5 ábra a) a NICS_{XY} scan útvonalát, valamint eredményeit foglalja össze. A feltüntetett két görbe közti minimális elcsúszást a két izomer néhány ángströmben eltérő mérete okozza. A számított adatokból tehát lehetőségünk adódik következtetni a fotokapcsolásnak a pentalén egységre gyakorolt hatására. Minden eddig értékelt elméleti kémiai eredmény egybehangzóan arra utal, hogy a diteniletén kapcsoló izomerizációja némileg szeparáltan megy végbe, közvetlen és szignifikáns befolyása nincs a DBP tulajdonságaira. A felsorolt tapasztalatok alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a zárt izomer egy polién jellegű kromofór rendszert tartalmaz, melyhez a pentalén kettős kötése

butadién jellegű rendszerként járulnak hozzá. Ettől különálló, szeparált konjugációt alkot a két **benzol** gyűrű (3.5.5 ábra c).



3.5.5 ábra: A $NICS_{XY}$ pásztázás eredményei (a), útvonala (b) és az 1-es molekulában elkülönülő kromofór konjugációs mintázatok (c).

A fentiekben leírt számításokat az M11-es hibrid funkcionál használatával is elvégeztük, követve L. J. Karas és munkatársai által frissen közölt tanulmány^[31] javaslatait. Számos szintetikus is előállított és vizsgált rendszeren igazolták, hogy a B3LYP alapú módszerek felülbecsülik a policiklusos π -rendszerek delokalizációját. Emellett azt is kiemelik, hogy a módszer pozitív irányú hibája antiaromás karakterű π -konjugált gyűrűkre még szignifikánsabb. A NICS indexel kapcsolatos megfigyeléseiket saját eredményeink is igazolják, miszerint a b3lyp funkcionál pozitívabb értékeket ad, kiváltképp az antiaromás tulajdonságú B és C gyűrűk esetén (3.5.6 ábra).



3.5.6 ábra: A B3LYP és M11 alapú $NICS_{XY}$ számítások összehasonlítása.

Ezen elméleti kémiai megfontolások egymás között konzisztens, kvalitatív jellemzésre és összehasonlításra szánt számítások esetén, noha kevésbé bizonyulnak relevánsnak, ugyanakkor hosszú távon paradigma váltó lehet a szakterületen.

A SYSMOIC szoftvercsomag^[32] lehetőséget ad a molekulát külső mágneses térbe helyezve az abban indukált áramsűrűségek vizualizációjára, hasonlóan az ismertebb ACID („Anisotropy of the Induced Current Density”) ábrázoláshoz. A perturbáló külső mágneses tér iránya szabadon választható, míg a gyűrűben megjelenő köráramok irányából (a Lorenz-törvény értelmében) következtethetünk a molekula aromaticitási tulajdonságaira. Az alábbi ábrán (3.5.7 ábra) az áramsűrűség térképek láthatók a tárgyalt molekula dibenzopentalén egységére lokalizálva.



3.5.7 ábra: A dibenzopentalén egység köráram-sűrűség térképe és értelmezése.

A nyílt és zárt izomer nem mutat szignifikáns eltérést a pentalén centrum köráramaiban, így az ábrázolási nehézségek miatt csak a nyílt izomerre vonatkozó szerkezet került bemutatásra. A fenti (3.5.7 ábra) ábrán megfigyelhetjük az indukált köráramok öt-és hattagú gyűrűkben való ellentétes irányát, mely az **aromás-antiaromás** rendszerek indikatív jellegzetessége. A benzolgyűrűk belsejében látható vektorok irányából, ugyanakkor a dibenzopentalén gyenge globális paratropicitására következtethetünk.

Elektronikai kritériumokat vizsgáló indexek számítására az eddigiekben nem volt lehetőségünk, azonban a közel jövőben a delokalizáció mértékét jellemző MCI (multicenter index) számításával tervezünk foglalkozni, mely a lokális tulajdonságok mellett kisebb gyűrűrendszerek globális jellemzésére is alkalmas lehet. Mindazon által jelen eredményeink alapján elmondható, hogy a dibenzopentalén egység aromássági karakterét átfogóan meghatároztuk, továbbá megállapítható, hogy a fotokapcsolás nincs jelentős befolyással a pentalén centrumra. Ez ismét megerősíti a feltételezést miszerint a ditieniletén izomerizációjakor kialakuló új, kiterjedt konjugációs mintázat a benzolgyűrűktől független

kromofórként viselkedik, amelyben a pentalén π -elektronjai nem rendeződnek át számottevően, melyet a formailag változatlan antiaromás karakter jelez.

4. Konklúzió és kitekintés

4.1 Eredmények összefoglalása

Kutatásunk interdiszciplinaritásából adódóan nehéz rövid összefoglalást adni, a szintetikus és elméleti kémiai munka számos jellegében eltérő, mégis összefüggő, egymást kiegészítő eredménnyel szolgált. A totálszintézis kidolgozása hosszú laboratóriumi órákat, újabb és újabb stratégiák kipróbálását és ezekről való ötletelést igényelt, amelyről részletesen 2021-es TDK dolgozatomban írtam. Azóta a kezdeti eredményekre alapozott szintézis optimalizálásán, méretnövelésén dolgoztunk, amelynek részeként egy új, eddig ismeretlen módszert is kidolgoztunk halogénezett dibenzopentalén származékok előállítására. Friss eredményeinknek köszönhetően nagyobb mennyiségben tudtuk izolálni a tervezett molekulát, így annak tulajdonságait, működését részleteiben adódott lehetőségünk vizsgálni. A fotokapcsolás hatására bekövetkező változásokat besugárzással csatolt UV-Vis, NMR és 2D NMR módszerekkel is bemutattuk. A felsorolt mérésekben kapott spektrumok egybehangzóan igazolták a diteniletén egység reverzibilis izomerizációját. Ezen analitikai módszerek átfogó képet adtak az összetett rendszer működési mechanizmusáról. A szintézissor megismétlésével új metodológia fejlesztések felé tettük meg az első lépéseket. Elsősorban a dibenzopentalén származékok előállításában nyitottunk meg új lehetőségeket, értékes dihalo- és bisz(trialkil-szilil) intermedierek rövid, hatékony szintézisének kidolgozásával. Erre egy különleges alkálifém-mediált acetilén dimerizációs reakció adott lehetőséget, melyben rejlő potenciál feltérképezése még további kísérleteket igényel. Többek között aszimmetrikus szubsztitúciós mintázatú DBP egységek és kiterjedt pentalén centrumú policiklusok szintézisét is magába foglaló szubsztrátkört tervezve kezdtünk a reaktivitással foglalkozni.

Az új unimolekuláris rendszer (**10-1c**) működésének részletesebb leírására kvantumkémiai módszerekkel tettünk kísérletet. A kiterjedt, poli -és heterociklusos szerkezet geometria optimalizációja után főként elektronszerkezetének leírásával foglalkoztunk. Számításaink magukba foglalták a molekula polarizáltságát indikáló dipólus momentumot, valamint az optoelektronikai felhasználások szempontjából legfontosabb molekulapályákat is. Ezt követően a dibenzopentalén egység aromaticitási tulajdonságait írtuk le geometriai és mágneses deszkriptorok segítségével. A különféle fundamentális (geometriai és mágneses) kritériumokat vizsgáló indexek átfogó képet adtak az egyes gyűrűk aromás karakteréről.

Eddigi eredményeink alapján a bemutatott rendszert alkalmasnak látjuk a tervezett molekuláris elektronikai elrendezésben történő vizsgálatra és alkalmazásra. Ennek megfelelően számos további tervünk van, hogy a molekulát áramkörbe integrálhatóvá tegyük.

4.2 Kitekintés, további tervek

A fentiekben bemutatott eredmények közel sem jelentik a kutatási projekt végét, mondhatni a téma minden aspektusával kapcsolatban vannak további terveink. A következőkben ennek megfelelően tagolva ismertetem célkitűzéseinket. Az előállított célmolekula diteniletén alapú molekuláris kapcsoló egységet különféle elektronszívó csoportokkal funkcionálizálva a spektrális és fotokémiai tulajdonságok izomerizációra gyakorolt hatását tervezzük feltérképezni. Ehhez újabb eddig ismeretlen fotokapcsoló molekulák szintézisét kell kidolgoznunk, mely az általunk bemutatott kulcsintermedierek (5, 6) segítségével lényegesen leegyszerűsödik. Jelenlegi fókuszunkban a dibenzopentalén származékok szintézisének metodológiai fejlesztése áll, mely egy megfelelően diverz és széles szubsztrátkör prezentálásával, úgy gondolom valóban jelentős eredmény lehet az antiaromás rendszerek és ezt alkalmazó molekuláris elektronikai kutatások területén. A policiklusos vegyület A és D gyűrűin (benzol gyűrűk) szubsztituensek beépítésével „kétirányban” tovább építhető értékes intermedierek állíthatók elő. A rövid, robosztus metodológia, mely nagy mennyiségű kiindulási anyagot szolgáltat lineáris C-C kapcsolásokon alapuló reakciókhoz. A szilil-acetilének redukzív dimerizációjában naftalin vagy antracén vázas reaktánsokból komplex pentalén centrumú policiklusok tervezhetők. A konvergens szintézisek metszéspontja mindig kritikus fontosságú – esetünkben a fentiekben bemutatott Suzuki-keresztkapcsolás (1 előállítása) – így ennek további optimalizációja még szintén terveink listáját bővíti. Megfelelő anyagmennyiség előállítása pedig újabb, felhasználás specifikus analitikai vizsgálatokra nyújtana lehetőséget, többek között filmrétegbeli méréseket szeretnénk kivitelezni. Elméleti kémiai munkánkban az alkálifém-mediált dimerizáció pontosabb mechanisztikus leírására törekszünk, továbbá a tervezett dibenzopentalén származékok szinglett-exciton bomlási kritériumait fogjuk vizsgálni. Eddigi és jövőbeli eredményeinket nemzetközi folyóiratban megjelenő tanulmányban tervezzük összefoglalni.

5. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom első sorban témavezetőimnek Dr. London Gábornak és Kalapos Péter Pálnak, illetve konzulensemnek Dr. habil. Hegedűs Lászlónak a szakmai iránymutatásért és a kutatási lehetőségért. Továbbá szeretném kiemelni Mayer Péter, Gazdag Tamás, Dr. Kunfi Attila, Meiszter Enikő, Zsignár-Nagy Barnabás, a Funkcionális Szerves Anyagok és az Organokatalízis Kutatócsoport munkatársainak fáradhatatlan segítségét a laboratóriumi munkában. Az elméleti kémiai számításokhoz nyújtott kiegészítésekért köszönettel tartozom Stirling Andrásnak és Fekete Péter Pálnak, az Elméleti Kémiai Kutatócsoport tagjainak. Végül, de nem utolsó sorban köszönet illeti Németh Krisztinát az MS Metabolomika Kutatólaboratórium munkatársát, a gyors HRMS mérésekért.

6. Felhasznált irodalom

- [1] C. Engelbrekt, R. R. Nazmutdinov, S. Shermukhamedov, J. Ulstrup, T. T. Zinkicheva, X. Xiao, *Electrochemical Science Advances* **2021**, 2, 1-13.
- [2] L. Sun, Y. A. Diaz-Fernandez, T. A. Gschneidtnr, F. Westerlund, S. Lara-Avila, K. Moth-Poulsen, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 7378–7411.
- [3] T. A. Su, M. Neupane, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls, *Nature Reviews Materials* **2016**, 1, 16002.
- [4] N. Xin, J. Guan, C. Zhou, X. Chen, C. Gu, Y. Li, M. A. Ratner, A. Nitzan, J. F. Stoddart, X. Guo, *Nature Reviews Physics* **2019**, 1, 211–230.
- [5] H. Chen, C. Jia, X. Zhu, C. Yang, X. Guo, J. F. Stoddart, *Nature Reviews Materials* **2022**, 8, 165–185.
- [6] N. Fuentes, A. Martín-Lasanta, L. Álvarez de Cienfuegos, M. Ribagorda, A. Parra, J. M. Cuerva, *Nanoscale* **2011**, 3, 4003.
- [7] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chemical Reviews* **2014**, 114, 12174–12277.
- [8] C. Jia, A. Migliore, N. Xin, S. Huang, J. Wang, Q. Yang, S. Wang, H. Chen, D. Wang, B. Feng, et al., *Science* **2016**, 352, 1443–1445.

- [9] M. Solà, *Nature Chemistry* **2022**, *14*, 585–590.
- [10] S. Fujii, S. Marqués-González, J.-Y. Shin, H. Shinokubo, T. Masuda, T. Nishino, N. P. Arasu, H. Vázquez, M. Kiguchi, *Nature Communications* **2017**, *8*, 15984.
- [11] I. Fernández, *Aromaticity: Modern Computational Methods and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **2021**.
- [12] H. Hopf, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 12224–12226.
- [13] Ronald. Breslow, John. Brown, J. J. Gajewski, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 4383–4390.
- [14] C. K. Frederickson, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 16827–16838.
- [15] B. Oruganti, P. Pál Kalapos, V. Bhargav, G. London, B. Durbeej, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 13941–13953.
- [16] J. Yan, T. Slanina, J. Bergman, H. Ottosson, *Chemistry – A European Journal* **2023**, *29*, 1–30.
- [17] M. Solà, A. I. Boldyrev, M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, G. Merino, *Aromaticity and Antiaromaticity: Concepts and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, West Sussex, **2023**.
- [18] M. Schmidt, D. Wassy, M. Hermann, M. González, N. Agrait, L. Zotti, B. Esser, E. Leary, *Chemical Communications* **2021**, *57*, 745–748.
- [19] K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, **2008**.
- [20] L. Lucas, J. Jong, J. Esch, R. Kellogg, B. Feringa, *European Journal of Organic Chemistry* **2003**, *2003*, 155–166.
- [21] M. Cai, B. Huang, C. Luo, C. Xu, *Synthesis* **2021**, *54*, 1339–1346.
- [22] M. Hermann, D. Wassy, J. Kohn, P. Seitz, M. U. Betschart, S. Grimme, B. Esser, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 10680–10689.

- [23] A. Orita, D. Hasegawa, T. Nakano, J. Otera, *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 2000-2004.
- [24] F. Wudl, S. Chaffins, M. Brettreich, *Synthesis* **2002**, *9*, 1191-1194.
- [25] T. Kuwabara, K. Ishimura, T. Sasamori, N. Tokitoh, M. Saito, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 7571-7575.
- [26] D. Shukla, P. Wan, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 2990–2991.
- [27] E. A. Ilardi, C. E. Stivala, A. Zakarian, *Organic Letters* **2008**, *10*, 1727–1730.
- [28] J. Sprachmann, T. Wachsmuth, M. Bhosale, D. Burmeister, G. J. Smales, M. Schmidt, Z. Kochovski, N. Grabicki, R. Wessling, E. J. List-Kratochvil, B. Esser, O. Dumele, *Journal of the American Chemical Society* **2023**, *145*, 2840–2851.
- [29] Y. Watanabe, H. Morozumi, H. Mutoh, K. Hagiwara, M. Inoue, *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, *62*, 1-8.
- [30] J. Uenishi, J. M. Beau, R. W. Armstrong, Y. Kishi, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 4756–4758.
- [31] L. J. Karas, S. Jalife, R. V. Viesser, J. V. Soares, M. M. Haley, J. I. Wu, *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, *62*, 1-6.
- [32] G. Monaco, F. F. Summa, R. Zanasi, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2020**, *61*, 270–283.

7. Kísérleti rész

Az alábbi fejezetben a preparatív szerves kémiai munka részletes leírása olvasható, valamint a laboratóriumban alkalmazott általános módszerek kerülnek említésre.

7.1 Anyagok és módszerek

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.

7.1.1 Reagensok, oldószerek

A kiindulási anyagokat, reagenset, oldószereket és egyéb vegyszereket a Sigma-Aldrich, 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 μm , Redisep Gold), hexán:etil-acetát eluens megfelelő arányú elegyével. Vékonyréteg kromatográfiához szilikagéllal rétegzett alumínium lapokat használtunk (60778-25EA, Fluka). Az alacsony hőmérsékleten kontrollált reakciókhoz aceton-szárazjég (-78°C), illetve víz-jég (0°C) hűtőelegyeket alkalmaztunk.

7.1.2 Analitikai módszerek

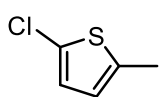
Az előállított molekulák elsődleges karakterizálását mágneses magrezonancia spektroszkópiával (NMR), Varian Inova 300 (^1H , 300 MHz; ^{13}C , 75 MHz) vagy Varian Inova 500 (^1H , 500 MHz; ^{13}C , 125 MHz) készüléken végeztük Belső referenciának a nem-deuterált oldószerek jeleit vettük alapul (CDCl_3 : $\delta_{\text{H}} = 7,26 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 77,16 \text{ ppm}$; CD_2Cl_2 : $\delta_{\text{H}} = 5,32$ $\delta_{\text{C}} = 54,00 \text{ ppm}$), a kémiai eltolódásokat ppm-ben, a tetrametil-szilánhoz ($\delta = 0,00 \text{ ppm}$) viszonyítva adtuk meg. A multiplicitás leírására használt rövidítések a rövidítésjegyzékben megtalálhatók. A reakciók követéséhez egy Shimadzu 2010 Ultra GC-MS (gázkromatográfia-tömegspektroszkópia) készüléket használtunk (ionforrás: 220°C, EI ionizáció).

A fotokémiai vizsgálatokat Perkin-Elmer Lambda 465 UV-Vis spektrofotométerrel végeztük, a mintákat 1,0 cm-es oldalhosszú Hellma Analytics High Precision kvarc küvettákban

helyeztük a műszerbe. A besugárzás ugyanezekben a küveltákban történt 254, 365, 380, 440, 520, 590, illetve 620 nm névleges emissziójú (λ_{max}) 10 W COB LED-ekkel.

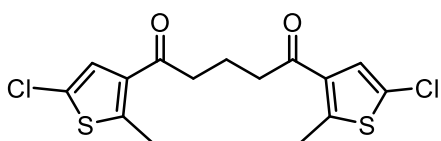
A HRMS (nagy felbontású tömegspektroszkópia) méréseket a TTK MS Metabolomika Kutató Laboratórium munkatársai szolgáltatták, melyhez a Sciex TripleTOF 5600+ tandem MS, DuoSpray ion forrással felszerelt műszerüket használták. A mérésekhez pozitív ion detektoros elektropray ionizációt (ESI+) használtak, 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 Szintetikus részletek



2-klór-5-metil-tiofén (2): 2-metil-tiofént (6,00 g; 61,1 mmol) bemértünk egy 100 ml-es gömblombikba, majd 50 ml benzol-ecetsav 1:1 arányú elegyében

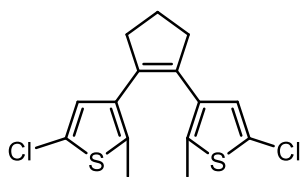
feloldottuk és hozzáadtuk az N-klórszukcinimidet (8,98 g; 67,2 mmol). Vigreux kolonnával való összeállítás után 30 percet kevertettük szobahőmérsékleten, majd 1 órát refluxáltattuk 90°C-on. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre való lehűlés után 120 ml 1M koncentrációjú NaOH-oldathoz adtuk, majd a szerves fázist további 3 × 25 ml 1M koncentrációjú NaOH-oldattal mostuk. A kapott szerves fázist MgSO₄-on szárítottuk és bepárlás után atmoszférus desztillációval tisztítottuk ($T_{\text{forr}} = 155^{\circ}\text{C}$). A kapott termék egy sárgás, olajos folyadék (3,95 g; 49%). ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δ = 2,41 (s, 3H); 6,50-6,54 (m, 1H); 6,69 (d, J = 3,6 Hz, 1H) ppm. ¹³C (75 MHz; CDCl₃) δ = 15,64; 124,54; 125,95; 126,67; 138,66 ppm.



1,5-bisz(5-kloro-2-metiltiofen-3-il)pentán-1,5-dion (3):

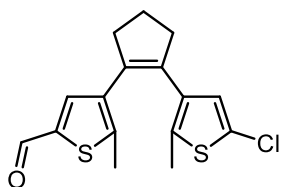
2-klór-5-metil-tiofént (2) (3,95 g; 29,8 mmol) bemértünk egy 100 ml-es gömblombikba, majd 35 ml vízmentes diklórmetánban feloldottuk és hozzáadtuk a kimért glutaril-kloridot (2,52 g; 14,9 mmol), majd az elegyet 0°C-ra hűtöttük. Intenzív kevertetés közben részletekben hozzáadtuk az alumínium-trikloridot (4,77 g; 35,7 mmol), ekkor mélyvörös elegyet kaptunk, majd szobahőmérsékletre melegítve a reakcióelegyet további 2 órát kevertettük. A reakció végeztével az elegyhez óvatosan jeget adtunk, majd az így kapott vizes fázist 3 × 50 ml kloroformmal extraháltuk. A kombinált szerves fázist telített NaCl-oldattal és MgSO₄-on szárítottuk, ezt követően bepároltuk. Kromatográfiás tisztítás után (SiO₂, hexán:EtOAc, 9:1) kaptuk a sárgás-fehér kristályos terméket (2,84 g; 53%). ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δ = 1,99 (h, J = 6,9 Hz, 2H);

2,57 (s, 6H); 2,79 (t, $J = 6,9$ Hz, 2H); 7,10 (s, 2H) ppm. ^{13}C (75 MHz; CDCl_3) $\delta = 15,91; 18,06; 40,43; 125,13; 126,77; 134,82; 147,54; 194,65$ ppm.



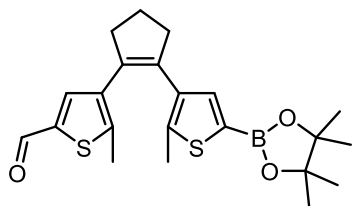
1,2-bisz(5-kloro-2-metiltiofen-3-il)ciklopent-1-én (4): 50 ml-es

kétnyakú gömblombikba bemértük a cinkport (725 mg; 11,1 mmol) és Vigreux kolonnával összeállítva nitrogéngázzal inertizáltuk a rendszert. Ezután bemértünk 15 ml vízmentes tetrahidrofuránt és dugattyús pipettával cseppenként hozzáadtuk a TiCl_4 -ot (1,57 g; 8,4 mmol; 0,92 ml). A kapott élénksárga elegyet 45 percen át 65°C -on refluxáltattuk. A reakcióelegyet jégfürdőben 0°C -ra hűtöttük és 25 ml THF-ben oldva hozzáadtuk a szerves reagenst (3) (2,00 g; 5,5 mmol). Ezt követően ismét 65°C -on refluxáltattuk a reakcióelegyet további 2 órán át. A reakció végeztével 25 ml telített Na_2CO_3 oldatot adtunk a reakcióelegyhez, majd 3×10 ml dietil-éterrel extraháltuk. Az egyesített szerves fázist telített NaCl oldattal mostuk és MgSO_4 -on szárítottuk, majd bepároltuk. Kromatográfiás tisztítás után (SiO_2 , hexán eluens) kaptuk a halványrózsaszín kristályos terméket (1,00 g; 55%). ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3) $\delta = 1,98$ (s, 6H); 1,97-2,06 (m, 2H); 2,72 (t, $J = 7,5$ Hz, 4H); 6,58 (s, 2H) ppm. ^{13}C (75 MHz; CDCl_3) $\delta = 14,30; 22,95; 38,46; 125,32; 126,81; 133,42; 134,55; 134,96$ ppm.



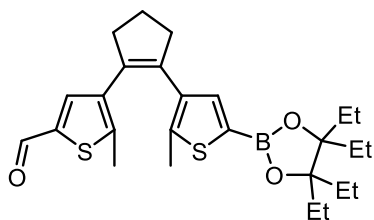
4-(2-(5-kloro-2-metiltiofen-3-il)ciklopent-1-én-1-il)-5-metiltiofén-2-karbaldehyd (5): A kiindulási anyagot (4) (400 mg; 1,2 mmol)

bemértük egy 20 ml-es fiolába, majd N_2 gázzal inertizáltuk és feloldottuk 8 ml vízmentes THF-ben. Ezután a reakcióelegyet acetonszárazjég fürdőben -78°C -ra hűtöttük és cseppenként hozzáadagoltuk az $n\text{-BuLi}$ -ot (77,8 mg; 1,2 mmol; 1,6 M; 760 μL). Ezt követően az elegyet 30 percet kevertettük ezen a hőmérsékleten. -78°C -on hozzáadtuk a vízmentes DMF-ot (133 mg; 1,8 mmol; 141 μL) és további 4 órát kevertettük miközben hagytuk szobahőmérsékletre melegedni a reakcióelegyet. A reakció végén az elegyet vízzel hígítottuk, majd dietil-éterrel extraháltuk. Az egyesített szerves fázist telített NaCl oldattal mostuk, majd MgSO_4 -on szárítottuk és bepároltuk. Továbbiakban kromatográfiás tisztítás (SiO_2 , hexán:EtOAc, 9:1) után kaptuk a sárgás-barna szilárd terméket (270 mg; 69%). ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3) $\delta = 1,84$ (s, 3H); 1,89 (s, 3H); 1,96-2,08 (m, 2H); 2,71 (t, $J = 7,6$ Hz, 4H); 6,57 (s, 1H); 9,74 (s, 1H) ppm. ^{13}C (75 MHz; CDCl_3) $\delta = 14,24; 15,55; 22,99; 38,42; 38,51; 125,80; 126,65; 133,48; 133,96; 134,64; 135,75; 137,58; 137,95; 140,06; 146,66; 182,62$ ppm. HRMS (ESI), m/z . $[\text{M}+\text{H}]^+$ számított $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OS}_2\text{Cl}^+$: 323,0331; mért: 323,0332.



5-metil-4-(2-(2-metil-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolán-2-il)tiofen-3-il)ciklopent-1-én-1-il)tiofén-2-karbaldehid (6):

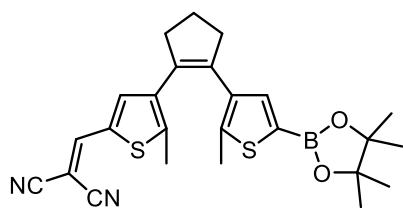
30 ml-es fiolába bemértük a kiindulási anyagot (5) (50 mg; 0,15 mmol), illetve a reagenseket és katalizátort, B₂(pin)₂ (59 mg; 0,23 mmol), KOAc (44,1 mg; 450 μmol), Pd₂(dba)₃ (1,4 mg; 1,5 μmol), XPhos (3 mg; 6 μmol), továbbá az oldószerként alkalmazott 0,5 g PEG-2000-et is. A fiola tartalmát N₂ gázzal inertizáltuk, és a reakcióelegyet 110°C-on 16 órán át kevertettük. Ezután a reakcióelegyet 50°C-ra hűtöttük és ezen a hőmérsékleten 4 × 2,5 ml *n*-heptánnal extraháltuk. Az így kapott sárga oldatot bepároltuk, végül kromatográfiás tisztítás (SiO₂, hexán:EtOAc, 9:1) után kaptuk a sárgás szilárd terméket (21,4 mg; 33%). ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δ = 1,30 (s, 12H); 1,87 (s, 3H); 1,99 (s, 3H); 2,04 (p, *J* = 7,5 Hz, 2H); 2,78 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H); 7,33 (s, 1H); 7,38 (s, 1H); 9,68 (s, 1H) ppm. ¹³C (75 MHz; CDCl₃) δ = 14,56; 15,61; 23,08; 24,88; 25,14; 38,49; 38,88; 83,61; 84,13; 120,43; 133,08; 136,55; 136,99; 137,90; 138,19; 139,87; 142,59; 146,62; 182,62 ppm. HRMS (ESI), *m/z*. [M+H]⁺ számított C₂₂H₂₈BO₃S₂⁺: 415,1572; mért: 415,1582.



5-metil-4-(2-(2-metil-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolán-2-il)tiofen-3-il)ciklopent-1-én-1-il)tiofén-2-karbaldehid (6b):

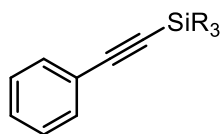
40 ml-es fiolába bemértük a kiindulási anyagot (5) (50 mg; 0,15 mmol), illetve a reagenseket és katalizátort, B₂(Epin)₂ (85,1 mg; 0,23 mmol), KOAc (44,1 mg; 450 μmol), Pd₂(dba)₃ (1,4 mg; 1,5 μmol), XPhos (3 mg; 6,2 μmol), továbbá az oldószerként alkalmazott 0,5 g PEG-2000-et is. A fiola tartalmát N₂ gázzal inertizáltuk, és a reakcióelegyet 110°C-on 16 órán át kevertettük. Ezután a reakcióelegyet 50°C-ra hűtöttük és ezen a hőmérsékleten 5 × 5 ml *n*-heptánnal extraháltuk. Az így kapott sárga oldatot bepároltuk, végül kromatográfiás tisztítás (SiO₂, hexán:EtOAc, 9:1) után kaptuk a sárgás szilárd terméket (2,1 mg; 2,9%). ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δ = 0,94 (t, *J* = 7,5 Hz, 12H); 1,73 (sept, *J* = 7,2 Hz, 8H); 1,92 (s, 3H); 2,02 (s, 3H); 2,04 (m, 2H); 2,81 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H); 7,32 (s, 1H); 7,40 (s, 1H); 9,71 (s, 1H) ppm.

A fenti **6b** származékot a szilikagélen való kiemelkedő stabilitása miatt állítottuk elő egy rövid mellékprojekt keretein belül, mely részletesebb tárgyalására 2021-es TDK munkámban került. Az inspiráció forrása N. Oka és munkatársai által közölt tanulmány^[irodalom] volt.



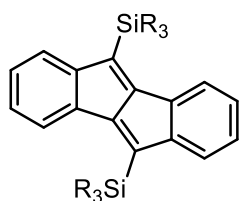
2-((5-metil-4-(2-(2-metil-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxa-borolán-2-il)tiofen-3-il)ciklopent-1-én-1-il)tiofen-2-il)metilén)malononitril (7): A kiindulási aldehidet (6) (250 mg; 0,6 mmol) 50 ml vízmentes etanolban feloldottuk,

majd hozzáadtuk a malonitrilt (44 mg; 0,66 mmol), illetve a bázisként használt piperidint (6 µl; 0,06 mmol). A 100 ml-es gömblombikot CaCl₂-os szárítócsővel lezártuk, a reakcióelegyet egy éjaskán át (16 óra) kevertettük. A reakcióelegyet ezután bepároltuk, a termék további tisztítására nem volt szükség, így aranysárga mikrokristályok formájában kaptuk kitűnő termeléssel (250 mg, 90%). ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δ = 1,33 (s, 12H); 1,90 (s, 3H); 2,08 (s, 3H); 2,80 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H); 7,34 (m, 2H); 7,63 (s, 1H) ppm. ¹³C (75 MHz; CDCl₃) δ = 14,26; 15,74; 22,80; 24,91; 31,74; 38,44; 38,95; 84,23; 129,66; 131,79; 132,13; 136,73; 137,77; 138,03; 138,85; 140,54; 147,21; 149,56; 150,86 ppm. HRMS (ESI), *m/z*. [M+H]⁺ számított C₂₅H₂₈BN₂O₂S₂⁺: 463,1685; mért 463,1683.



Trialkil(fenilacetil)szilán származékok általános előállítás (11a/b): 100 ml-es gömblombikba bemértük a réz(I)-jodidot (0,11 g; 0,59 mmol) és (PPh₃)₂PdCl₂ katalizátort (0,21 g; 0,29 mmol), majd a rendszert N₂ gázzal inertizáltuk.

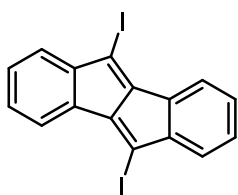
30 ml vízmentes THF-ben oldva hozzáadtuk a jódbenzolt (3,0 g; 15 mmol; 1,6 ml), trialkil-szililacetilént (15 mmol) és trietilamint (6 ml). Ezután a reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertettük 1 órán át. Végül a kapott sötétbarna szuszpenziót dietil-éterrel hígítottuk és Celite™ hozzáadása után üvegszűrőn szűrtük. A szűrletet bepároltuk, a nyers terméket kromatográfiásan tisztítottuk (SiO₂, hexán eluens). A sárga olajszerű termékeket jó termeléssel és tisztasággal kaptuk (77-82%). R = Me (**11a**) ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δ = 0,25 (s, 9H); 7,27-7,33 (m, 3H); 7,42-7,50 (m, 2H) ppm. ¹³C (75 MHz; CDCl₃) δ = 0,012; 94,23; 105,26; 123,28; 128,33; 128,61; 132,10 ppm. R = ⁱPr (**11b**) ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δ = 1,10 (s, 21H); 7,28-7,30 (m, 3H); 7,46-7,49 (m, 2H) ppm. ¹³C (75 MHz; CDCl₃) δ = 11,44; 18,75; 90,46; 107,26; 123,68; 128,24; 128,35; 132,10 ppm.



5,10-bisz(trimetilpropil-szilil)indeno[2,1-a]indén (12b): 100 ml-es

kihevített gömblombikba bemértük a fém káliumot (1,36 g; 35 mmol), majd a rendszert argon gázzal inertizáltuk. 30 ml vízmentes dietil-éterben óvatosan befecskendeztük **11b**-t (3,00 g; 12 mmol) és 4 órán át szobahőmérsékleten kevertettük. Ezután szintén dietil-éterben oldva befecskendeztük a telített

jód (10,3 g; 41 mmol) oldatot és további 30 percet kevertettük. A reakció végeztével az elegyet dugattyús pipettával Na₂S₂O₃ 1M koncentrációjú vizes oldatába csepegtettük, majd a vizes fázist dietil-éterrel extraháltuk. Az egyesített szerves fázist mostuk telített NaCl oldattal, majd szárítottuk vízmentes MgSO₄-on és bepároltuk. A kapott termék mélyvörös szilárd anyag (2,25 g; 75%) ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δ = 1,20 (d, J = 7,5 Hz, 36H); 1,65 (sept, J = 7,5 Hz, 6H); 6,82 (m, 4H); 7,11 (m, 2H); 7,34 (m, 2H); 7,22-7,25 (m, 2H) ppm. ¹³C (75 MHz; CDCl₃) δ = 13,42; 19,53; 123,52; 125,06; 126,14; 127,86; 136,51; 140,24; 156,25; 161,90 ppm.



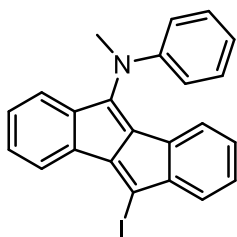
5,10-dijódindeno[2,1-a]indén (8) [„one-pot” reakció 11a-ból kiindulva]:

250 ml-es gömblombikba bemértük a fém káliumot (1,3 g; 33 mmol), majd a rendszert N₂ gázzal inertizáltuk. 20 ml vízmentes dietil-éterben óvatosan befecskendeztük **11a**-t (1,9 g; 11 mmol) és 4 órán át szobahőmérsékleten kevertettük. Ezután szintén dietil-éterben oldva befecskendeztük a telített jód (9,7 g; 38 mmol) oldatot és további 30 percet kevertettük. A reakció végeztével az elegyet Pasteur-pipettával NaHSO₃ telített vizes oldatába csepegtettük, majd a vizes fázist dietil-éterrel extraháltuk. Az egyesített szerves fázist mostuk telített NaCl oldattal, majd szárítottuk vízmentes MgSO₄-on és bepároltuk. A nyers terméket hexán:metanol 5:1 térfogatarányú elegyében oldva a **8**-as termék kristályosodott ki (250 mg). A reakcióból visszamaradó intermedier, az 5,10-bisz(trimetilszilil)indeno[2,1-a]indén az anyalúgban maradt, nem izoláltuk. ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δ = 6,84 (m, 2H); 7,05 (dsx, J = 1,2, 1,3, 1,4, 7,8, 14,7 Hz, 4H); 7,43 (m, 2H) ppm. ¹³C (75 MHz; CDCl₃) δ = 93,13; 120,99; 124,07; 128,62; 129,24; 132,85; 149,81; 150,06 ppm.

Általánosan kiterjeszthető metodológia a dijód-dibenzopentalén (**8**) **11b**-ből történő előállítására:

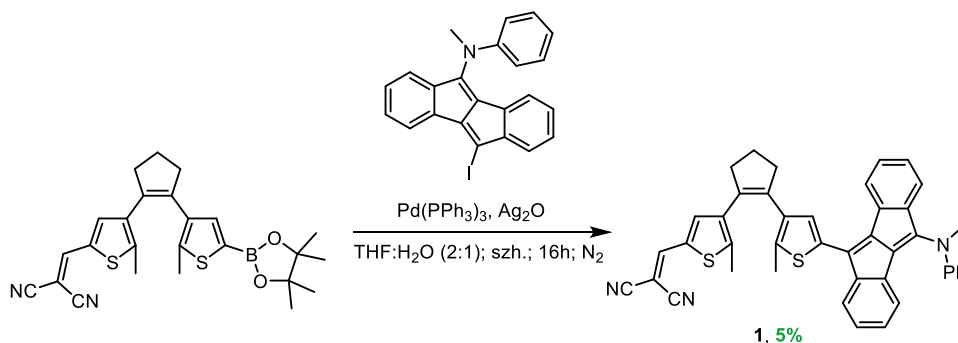
Egy 20 ml-es fiolába bemérjük a bisz(trialkil-szilil)dibenzopentalént (a továbbiakban TIPS; 250 mg; 0,49 mmol), illetve az N-jódszukcinimidet (330 mg; 1,5 mmol) és gyökinitiatorként alkalmazott AIBN-t (160 mg; 0,97 mmol). Utóbbi komponens hozzáadása kiváltható 440 nm-es hullámhosszú fény besugárzással. A fiola tartalmát 10 ml hexafluoro-izopropanolban (HFIP) felszuszpendáljuk, majd szobahőmérsékleten kevertetjük 6 órát. A reakció végeztével a kapott elegyet 25 ml 1M koncentrációjú Na₂S₂O₃ oldatra öntjük és diklórmetánnal extraháljuk. Az egyesített szerves fázist metanol:víz 1:1 arányú elegyével (maradék AIBN eltávolítása), végül telített NaCl oldattal. A mélyvörös oldatot MgSO₄-on szárítjuk, az oldószert bepárlással

távolítjuk el. A terméket vörös szilárd anyag formájában kapjuk, közepes termeléssel (140 mg; 63%).



10-jód-N-metil-N-fenilindeno[2,1-a]indén-5-amin (13): 30 ml-es fiolába bemértük az N-metilanilint (39 mg; 360 μ mol) 1,5 ml THF-ben oldva és a fiolát N₂ gázzal inertizáltuk. Az oldathoz -78°C-on hozzáadtuk az *n*-BuLi-ot (21 mg; 330 μ mol; 1,6 M; 206 μ l) és 30 percet kevertettük ezen a hőmérsékleten. Ezután az inertizált **8**-at (150 mg; 330 μ mol) 6 ml

THF-ben feloldottuk és befecskendeztük a reakcióelegybe, majd a hűtőelegyet eltávolítva hagytuk szobahőmérsékletre melegedni a reakciót, 3 óra kevertetés alatt. Az idő leteltével a reakcióelegyhez óvatosan vizet adtunk, majd a vizes fázist diklórmetánnal extraháltuk, az egyesített szerves fázist mostuk telített NaCl oldattal és MgSO₄-on szárítottuk, majd bepároltuk. Kromatográfiás tisztítás (SiO₂, hexán:EtOAc, 12:1) után kaptuk a fekete szilárd terméket (99 mg; 69%). ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δ = 3,75 (s, 3H); 6,27 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H); 6,69 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H); 6,77 (td, *J* = 1,1, 7,6 Hz, 1H); 6,87 (td, *J* = 1,1, 7,6 Hz, 1H); 6,87 (td, *J* = 1,9, 6,8 Hz, 1H); 6,93-7,02 (m, 3H); 7,16 (tt, *J* = 1,2, 7,4 Hz, 1H); 7,22 (m, 2H); 7,36 (m, 2H); 7,65 (d, *J* = 7,0 Hz, 1H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz; CDCl₃) δ = 43,03; 82,02; 120,31; 122,32; 122,98; 123,25; 124,01; 124,42; 125,5; 126,47; 127,55; 128,14; 129,51; 132,57; 136,37; 145,04; 145,78; 147,21; 148,40; 149,99 ppm.



2-((5-metil-4-(2-(2-metil-5-(10-(metil(fenil)amino)indeno[2,1a]indén-5-il)tiofen-3-il)ciklopent-1-én-1-il)tiofen-2-il)metilén)malononitril (1):

A kiindulási dibenzopentalén származékot (**13**) (47 mg; 0,1 mmol), ditieniletént (50 mg; 0,1 mmol), továbbá a katalizátort (37,5 mg; 32 μ mol) és a bázisként használt Ag₂O-ot bemértük egy 20 ml-es fiolába, majd hozzáadtuk az argonnal gázmentesített oldószerkelegy 3 ml-ét. Ezután a reakciót szobahőmérsékleten hagytuk lejátszódni az éjszaka folyamán (16h). A reakció végeztével telített NH₄Cl oldatot adtunk az elegyhez, majd etil-acetáttal extraháltuk. Az egyesített szerves fázist telített NaCl oldattal mostuk, MgSO₄-on szárítottuk, végül az oldatot üvegszűrőn szűrtük.

Az oldószer bepárlásával visszamaradó mélyvörös szilárd anyagot Flash kromatográfiával tisztítottuk (SiO₂, hexán:EtOAc 12:1), így a terméket megfelelő tisztasággal kaptuk (3,6 mg; 5,2%). ¹H NMR (500 MHz; CDCl₃) δ = 1,98 (s); 2,08 (s); 2,09 (sept); 2,80 (m); 3,81 (s); 6,32 (d); 6,64 (m); 6,69 (d); 6,76 (m); 7,00 (d); 7,11 (m); 7,26-7,28 (m); 7,39 (m); 7,63 (s). HRMS (ESI), m/z. [M+H]⁺: számított C₄₂H₃₂N₃S₂⁺: 642,1959; detektált 641,1993. (korábbi mérés, az anyagok NMR spektrum alapján megegyeznek)

8. Függelék

8.1 Elméleti kémiai módszerek

Az elméleti kémiai vizsgálatoknak a Debrecen2 HPC rendszer és Gaussian09 kvantumkémiai szoftvercsomag adott számítási platformot. A geometria optimalizációkat az M11 és B3LYP hibrid funkcionálok használatával, általánosan Pople-féle bázis szettek 6-311+G* elméleti szintjén végeztük. A számított szerkezetekre alkalmazott frekvencia analízissel (szintén 6-311+G*) igazoltuk, hogy valódi energiaminimumokat találtunk. Oldószermodellt nem alkalmaztunk, a molekulákat gáz fázisban vizsgáltuk standard (298.15 K, 1 atm) körülmények alatt. Az optimalizált geometriák és molekulapályák vizualizációjára az Avogadro programot használtuk.

A korábban számított szerkezetekből az aromasság geometria deskriptorát, a (B3LYP/6-311+G*) HOMA indexet (*Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*) bármely gyűrű kombinációra meghatározhattuk. HOMA index értékét az alábbi egyenlet definiálja:

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_i (R_i - R_{opt})^2$$

ahol n a karbociklus C-C kötéseinek száma, R_i a számított kötэшossz, R_{opt} az aromás gyűrűkre jellemző ideális kötэшossz, melyet esetünkben a benzol ad meg referenciaként és végül α egy normalizációs faktor, melyet úgy adunk meg hogy az antiaromás rendszerekre a HOMA index értéke 0 legyen.

Az aromasság mágneses kritériumok szerinti vizsgálatát elsősorban a NICS index („Nucleus Independent Chemical Shift”) használatával végeztük. Ezen számítások – hasonlóan az optimalizációkhoz – a B3LYP/6-311+G(d,p) bázis szett elméleti szintjén kerültek kivitelezésre. A céljainknak megfelelően az aromás karakter kvalitatív leírására kizárólag a π -kontribúció került figyelembevételre ezen szkennel során. A NICS index értékét az irodalommal összhangban három önkényesen felosztott tartományban definiáltuk, így a diatropicitást NICS

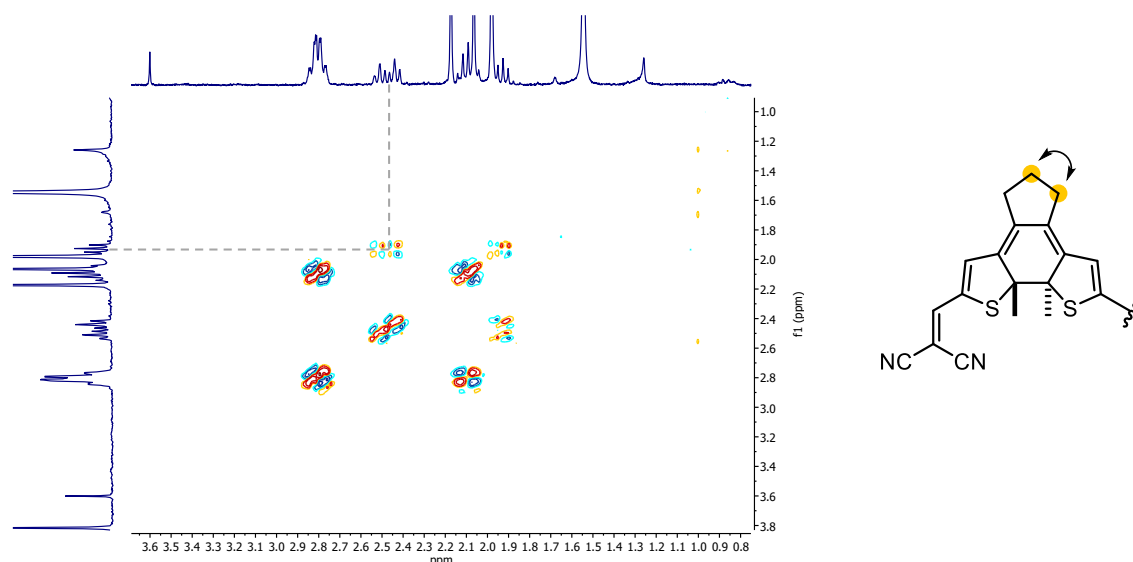
< 5 , a paratropicitást pedig $\text{NICS} > 5$ értéknél került meghatározásra. A két tartomány közötti értékek a nem-aromás rendszereket jellemzi.

A SYSMOIC szoftvercsomag a Gaussian alapú számítások fájljait konvertálja az áramsűrűség térképek vizualizálható formátumába. Ennek megfelelően az áramsűrűség tenzorok számítása szintén az eddig leírt optimalizált geometriákból történik.

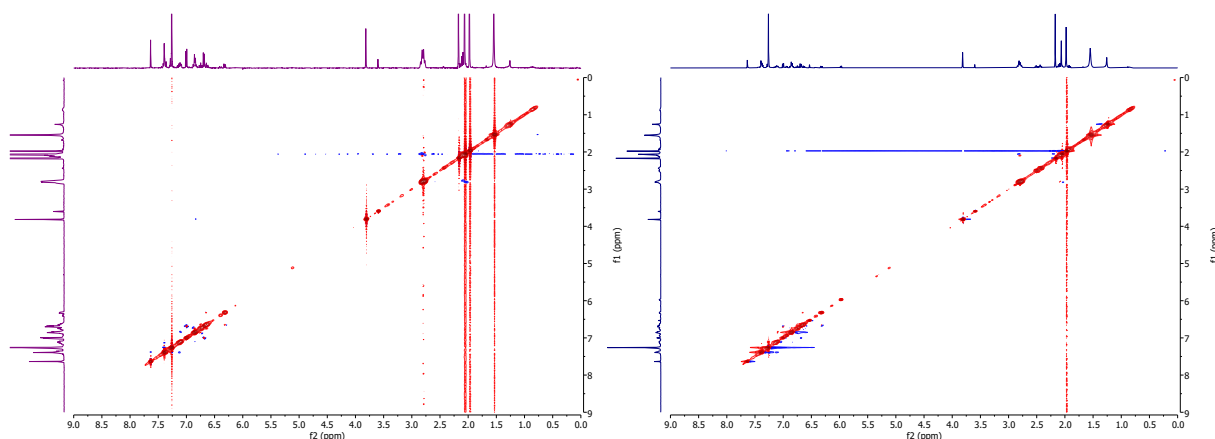
8.2 Fontosabb NMR spektrumok

A 8.2.1-es ábrán az **1c** molekula COSY spektruma látható az alifás régió kiemelésével. A feltüntetett egyenesek metszéspontjában a fotokapcsolás hatására a ditieniletén öttagú karbociklusához tartozó, szétváló jelek láthatók. A megjelenő jelcsoportok eltolódása, ugyanakkor 2D NMR-ben kimutatható csatolása bizonyítja a reverzibilis elektrociklizációs reakciót.

Lejebb (8.2.3 ábra) a besugárzásos NOESY NMR spektrumok láthatók. A DFT számításaink eredményeként kapott optimalizált szerkezetek alapján a ditieniletén és dibenzopentalén gyűrűrendszerek a kapcsolóegység zárásával koplanáris pozícióba kerülnek, melyet várakozásaink szerint a megfelelő protonok között fellépő Overhauser effektus észlelhető tesz. A minták kis koncentrációja miatt, azonban 20 órás mérési idő mellett sem kaptunk új, a várttól eltérő jeleket.



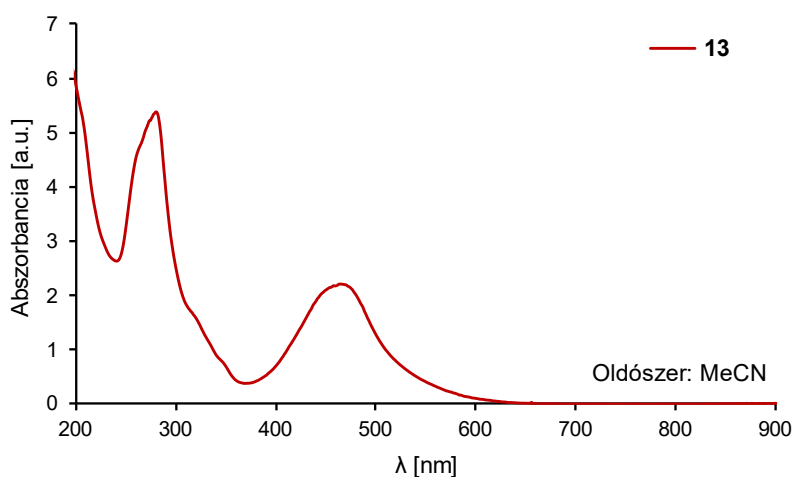
8.2.1 ábra: Az **1c** molekula besugárzásos COSY spektruma az alifás régió kiemelésével.



8.2.2 ábra: Az 1-es molekula besugárzásos NOESY spektrumai.

8.3 UV-Vis spektrumok

A következőkben néhány fontosabb UV-Vis spektrum kerül bemutatásra kiegészítő, illusztratív jelleggel. Az alábbi ábrán (8.3.1) látható spektrum vizsgálata a ditieniletén kapcsoló egység elnyelési maximumának hangolásában szolgált hasznos információval. A dibenzopentalén és a fotokapcsoló részlet abszorpciós sávjainak minimális átfedésére kell törekednünk. Összehasonlítva a korábban bemutatott UV-Vis spektrumokkal, látható, hogy a gerjesztéshez alkalmazott 365 nm-es hullámhossz „szelektíven” az elektrociklizációt promótálja, míg a dibenzopentalénnek elnyelési minimuma van.



8.3.1 ábra: A 13-as dibenzopentalén származék UV-Vis spektruma.

8.5 Elméleti kémiai eredmények

8.5.1 A számított NICS_{zz} értékek táblázatos összefoglalása

Táblázat 2. NICS_{zz}(1,0) értékek összehasonlítása a B3LYP és M11 funkcionálokra

<i>NICS (1.0) / Funkcionál</i>	<i>Gyűrű 'A'</i>	<i>Gyűrű 'B'</i>	<i>Gyűrű 'C'</i>	<i>Gyűrű 'D'</i>
1o (B3LYP)	-20,5075	10,1889	21,7549	-16,8096
1o (M11)	-21,5957	7,8957	19,8100	-18,0704
Δ[NICS (1.0)]	-1,0882	-2,2932	-1,9449	-1,2608
1c (B3LYP)	-20,8750	8,2789	23,1873	-16,9252
1c (M11)	-21,6686	6,6555	20,2517	-18,7529
Δ[NICS (1.0)]	-0,7936	-1,6234	-2,9356	-1,8277

8.5.2 Az optimalizált szerkezetek karteziánus koordinátái

1o molekula [B3LYP/6-311G]

C	-3.218500	3.718697	-0.998907	C	-5.055752	1.264804	-0.070798
C	-2.797028	2.346984	-0.492568	C	-5.801258	0.113616	-0.261284
C	-1.511102	2.349901	-0.080774	S	-4.838197	-1.076338	-1.120776
C	-0.875515	3.714960	-0.303580	C	-3.475237	-0.006650	-1.195140
C	-2.083645	4.649471	-0.523228	C	-7.142791	-0.040686	0.189538
C	-3.732555	1.210148	-0.575755	C	-8.003019	-1.101315	0.096146
C	-0.721307	1.247363	0.491830	C	-9.317935	-0.993483	0.641642
C	-1.111480	0.441626	1.541279	C	-7.668584	-2.340099	-0.523899
S	0.124711	-0.727100	1.918626	N	-7.400388	-3.346361	-1.026318
C	1.195048	-0.124280	0.662483	N	-10.380825	-0.898739	1.085933
C	0.594120	0.925388	0.018788	C	-2.232057	-0.457961	-1.893243

C	-2.367143	0.482132	2.357533	H	1.065205	1.431304	-0.813726
C	2.507022	-0.707027	0.422936	H	-5.461413	2.127759	0.442873
C	2.796252	-2.145132	0.283255	H	-7.541425	0.836282	0.691118
C	4.182622	-2.317250	-0.034480	H	-1.715145	0.398082	-2.330099
C	4.765888	-0.978331	-0.056993	H	-1.536083	-0.933473	-1.195888
C	3.691618	-0.042767	0.213433	H	-2.457863	-1.172425	-2.687343
C	5.942381	-0.270820	-0.266482	H	-2.821672	1.471965	2.293618
C	5.623230	1.184428	-0.110755	H	-3.106852	-0.244498	2.006056
C	4.239027	1.309919	0.192223	H	-2.164628	0.266307	3.409401
C	1.941877	-3.243057	0.343172	H	0.889771	-3.111039	0.565000
C	2.448773	-4.520884	0.102427	H	1.789260	-5.379788	0.152273
C	3.794186	-4.694201	-0.218519	H	4.175189	-5.689234	-0.420278
C	4.659970	-3.600653	-0.298410	H	5.689742	-3.769727	-0.581414
C	6.440070	2.308582	-0.090278	H	7.506574	2.240784	-0.256612
C	5.875601	3.563127	0.178136	H	6.509792	4.442216	0.183270
C	4.518462	3.684484	0.452871	H	4.097786	4.659789	0.670623
C	3.692052	2.554253	0.473602	H	2.644866	2.648231	0.730125
N	7.210437	-0.731673	-0.471666	H	7.704992	0.786876	-1.841073
C	8.170879	-0.051544	-1.330944	H	9.042497	0.302882	-0.767503
C	7.626039	-2.050293	-0.028742	H	8.527324	-0.750140	-2.097403
H	-4.199899	4.026997	-0.625102	H	6.958952	-2.406742	0.752570
H	-3.302759	3.697996	-2.093768	H	7.648352	-2.779142	-0.849438
H	-0.249310	4.020817	0.538965	H	8.637730	-1.982630	0.385464
H	-0.221380	3.686635	-1.185336				
H	-1.875860	5.458347	-1.226148	1c molekula [B3LYP/6-311G]			
H	-2.363794	5.107305	0.429458				
C	0.959747	-0.226145	0.447764	C	3.795474	1.280662	-0.653007
C	2.320050	-0.713029	0.360548	C	2.082338	-3.186678	1.146453
C	2.785465	-2.072807	0.690690	C	2.763496	-4.383550	1.367496
C	4.200925	-2.143447	0.485271	C	4.135210	-4.468352	1.132616
C	4.616666	-0.821138	0.029878	C	4.856628	-3.357226	0.693042
C	3.432674	-0.000375	-0.047493	C	5.846818	2.354102	-1.404493
C	5.705856	-0.102817	-0.457889	C	5.100552	3.496676	-1.727588
C	5.196490	1.233846	-0.902332	C	3.725209	3.517887	-1.538398

C	3.065505	2.412935	-0.984455	H	4.651313	-5.408794	1.290785
N	7.017884	-0.457239	-0.481239	H	5.916848	-3.461899	0.510062
C	7.967458	0.025631	-1.476126	H	6.917124	2.374859	-1.552349
C	7.570590	-1.415323	0.463344	H	5.606371	4.365899	-2.131629
C	0.569542	1.007396	0.906142	H	3.156550	4.400616	-1.808019
C	-0.825484	1.261997	0.868160	H	1.997173	2.447410	-0.817920
C	-1.644844	-0.014154	0.617281	H	7.448160	0.450426	-2.330888
S	-0.406526	-1.221858	-0.098168	H	8.659905	0.767932	-1.060237
C	-1.498598	2.435200	1.083755	H	8.559846	-0.822185	-1.834728
C	-2.917300	2.516247	0.885809	H	6.880028	-1.564611	1.289266
C	-3.613923	1.490212	0.298405	H	7.789924	-2.379884	-0.009464
C	-2.822087	0.325788	-0.320513	H	8.508598	-1.016418	0.864723
C	-5.005457	1.343939	0.134485	H	1.289420	1.728474	1.269943
C	-5.430475	0.101190	-0.290948	H	-5.712755	2.132963	0.362848
S	-4.084440	-1.053641	-0.498434	H	-0.159699	3.678946	2.289382
C	-0.975861	3.769743	1.569082	H	-0.598465	4.364563	0.726961
C	-2.236231	4.432011	2.176709	H	-2.195502	5.522422	2.152874
C	-3.421954	3.860881	1.362542	H	-2.333914	4.128112	3.222696
C	-2.379629	0.734172	-1.744991	H	-4.342165	3.791167	1.948107
C	-2.083835	-0.576697	1.991217	H	-3.644302	4.497868	0.496983
C	-6.804511	-0.190144	-0.484290	H	-3.255449	1.035686	-2.320650
C	-7.429002	-1.353470	-0.869784	H	-1.682454	1.574613	-1.707164
C	-8.851392	-1.369812	-0.982188	H	-1.895463	-0.093567	-2.262137
C	-6.768052	-2.580019	-1.167138	H	-1.205284	-0.707009	2.624420
N	-6.275974	-3.598466	-1.410034	H	-2.768107	0.116763	2.484535
N	-10.004767	-1.371269	-1.070296	H	-2.584742	-1.537523	1.881330
H	1.014866	-3.132799	1.315875	H	-7.469672	0.645081	-0.287291
H	2.218958	-5.254321	1.713970				