

Egy fotokapcsolható molekuláris áramköri elem tervezése és szintézise

BOGNER Marcell Márk,^{a*} KALAIPOS Péter Pál,^a és LONDON Gábor^a

^aFunkcionális Szerves Anyagok Kutatócsoport, HUN-REN TTK, Magyar tudósok krt. 2., 1117, Budapest, Magyarország

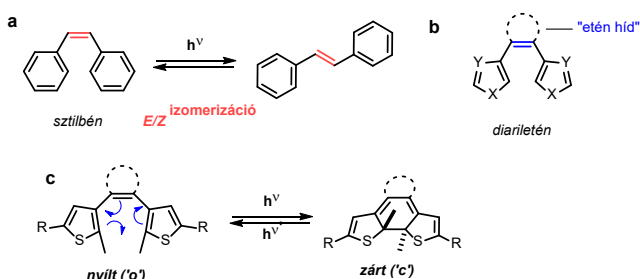
1. Bevezetés

A komplex molekuláris elektronikai feladatok teljesítését célzó rendszerek napjaink egyik fontos kutatási területét képezik és komoly szintetikus kihívást jelentenek.^[1] Korábban számos közlemény számolt be különféle áramköri elemeknek megfelelő szerves kismolekulákról és polimerekről.^[2] Többek között molekuláris vezetékeket és kapcsolókat írtak le, illetve létezik néhány példa unimolekuláris diódákra is. A molekuláris elektronikai rendszerek esetén a szintetikus megvalósítást komoly szerkezeti tervezés előzi meg.^[3] Az ismert építőelemek újszerű szerkezeti egységekkel való összehangolása elengedhetetlen lépés, melyet mind a funkcionalitás, mind a tervezett működési mechanizmus vezérel. A következőkben egy molekuláris kapcsolóból és egy antiaromás karakterű molekularészről álló absztrakt molekuláris áramköri egyenirányító egység kerül bemutatásra, különös figyelemmel a szerkezeti tervezés folyamatára.

2. Molekuláris kapcsolók

A molekuláris kapcsolók kontrollálható bistabilis rendszerek, reverzibilis átmenettel az egyes állapotaik között. Ezen kritériumok szerves kémiai implementálását néhány jellegzetes molekulacsalád teszi lehetővé, leggyakrabban az azobenzolok, sztilbének és spiropiránok kerülnek említésre a területtel kapcsolatban.^[4]

A diariletének sztilbén jellegű rendszerek, azonban fotokémiai gerjesztés hatására a kettős kötés *E/Z* izomerizációja (1. ábra, a) helyett egy elektrociklizáció megy végbe (1. ábra, c). Ezt a reaktivitást a csökkent aromacitású heterociklusok beépítése teszi lehetővé, valamint az *E/Z* izomerizációt az „etén híd” karbociklusba zárásával küszöbölik ki. A tiofén tartalmú ditieniletének (DTE) példáján jól megfigyelhetők a kapcsoló egység két állapotára jellemző tulajdonságai (1. ábra, c). A nyílt izomer geometriai, illetve elektronikai tulajdonságai egyaránt jelentősen változnak az elektrociklizáció során.



1. Ábra. (a) Sztilbén szerkezetek fotoizomerizációja. (b) A diariletének általános szerkezete. (c) A ditieniletének reverzibilis fotoizomerizációja.

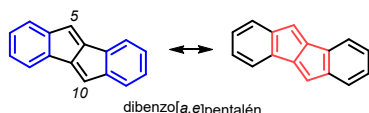
A DTE típusú molekuláris kapcsolók fotofizikai és fotokémiai tulajdonságai jól hangolhatók az egyes szerkezeti egységek (etén híd, aril-gyűrűk) (1. ábra, b) funkcionalizálásával. Ezzel lehetőség nyílik specifikus igények szerinti tervezésre, már a szintézist megelőzően vagy annak korai fázisában. A DTE kapcsolókat integráló fotoreszponzív funkcionális anyagok felhasználása rendkívül széleskörű, többek között az anyagtudomány, a kémiai biológia, illetve a katalízis területén is találkozhatunk velük.^[5,6]

Molekuláris elektronikában, nem meglepő módon, meghatározó szerepet töltenek be, mint potenciális áramköri elemek. Mivel a ditieniletének fotoizomerizációjával a konjugációs mintázatuk is átalakul, vezetési tulajdonságaik besugárzás hatására kontrollálhatók. Ezen jelenség egy absztrakt monomolekuláris egyenirányító elem működési alapját adhatja a megfelelő molekuláris vezetékekkel összekapcsolva.

3. Antiaromás rendszerek

Az antiaromás molekulák előnyös tulajdonságokkal bírnak elektronikai felhasználások szempontjából. A jellemző alacsony HOMO-LUMO energiaszint-különbség, valamint a π -rendszereik révén való rendeződésük („ π -stacking”) kedvez az alkalmazásoknak.^[7] Ugyanakkor jelentős kihívást jelent ezen szerkezetek szintetikus elérése, hiszen a 4π -elektronos antiaromás gyűrűrendszerek rendkívül instabilak.

Erre megoldást jelent az antiaromás motívum kiterjedt konjugációban való stabilizálása aromás gyűrűk anellációjával, így lokálisan megőrizhető a kívánt antiaromás jelleg, viszont stabil származékokat kapunk. A dibenzo[*a,e*]pentalén esetén a reaktív pentalént benzol gyűrűkkel kondenzálva kapjuk a szintetikusán releváns vázat, melynek legfontosabb funkcionálizálási pontjai az öttagú gyűrűkön található 5-ös és 10-es pozíciók^[8] (2. ábra).

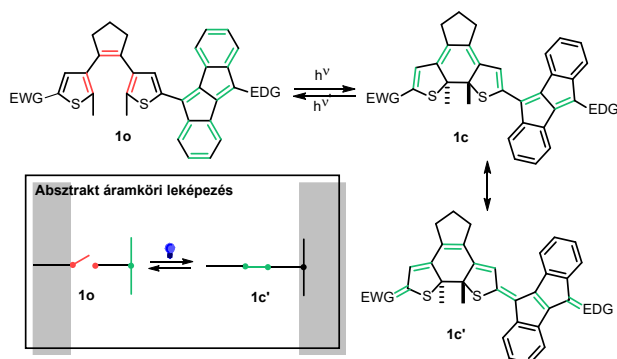


2. Ábra. A dibenzo[*a,e*]pentalén rezonancia szerkezetei és legfontosabb funkcionálizálási pontjai (5,10).

Szintén jelentős érdeklődés övezi az antiaromaticitás molekulán belüli modulálását, melynek demonstrálására korábban csoportunk több molekuláris szerkezetet is tervezett^[9,10,11]. Jelen közleményben egy fotokapcsolható ditiénilettel konjugált dibenzopentalén rendszert mutatunk be. A konceptuális molekuláris elektronikai felhasználás mellett azt is vizsgáljuk, hogy hogyan kontrollálható a dibenzopentalén rendszer lokális aromássága a konjugált DTE fotokapcsoló izomerizációja során.

4. Egy fotokapcsolható molekuláris áramköri elem

A fentiekben leírt építőelemekre alapozva terveztünk és állítottunk elő egy konjugált monomolekuláris rendszert, melyben egy ditiénilettel fotokapcsoló és egy dibenzopentalén váz összekapcsolásával alkottuk meg az absztrakt molekuláris áramköri elemet. A működés alapját a fotokapcsoló egység besugárzás hatására történő, reverzibilis izomerizációja jelenti. Mivel egy elektronszívó csoportot tartalmazó DTE kapcsolóegység, illetve egy elektron donor csoport kapcsolódik a dibenzopentalén vázhoz a kiemelt 5-ös és 10-es pozíciókon, így lehetőség nyílik egy új, kiterjedt konjugációs mintázat kialakulására. Ezzel amellet, hogy a molekulán belüli kitüntetett vezetési irány megváltozik, a pentalén részlet aromássági karakterének hangolása is lehetővé válhat (3. ábra). Ezen folyamatokat (töltésáramlás, elektro ciklizáció/reverzió) a „horizontális” tengelyen beépített donor-akceptor csoportok okozta polarizáltság is elősegíti.



3. Ábra. A fotokapcsolható molekuláris áramköri elem működése.

Az **1o** molekulát 11 lépésben, konvergens módon (dibenzopentalén váz + ditiénilettel fotokapcsoló) állítottuk elő. A molekula tervezésénél számos szintetikus, illetve funkcionálitási szempontot vettünk figyelembe, így került a retroszintetikus diszkonnekció során a boronsav-észter részlet a kapcsolóegységre, a halogén a dibenzopentalénre, valamint a ditiénilettel metil csoportjai is egy oxidatív mellékreakciót küszöbölnek ki.

A kapott termék fotokémiai vizsgálata (UV/vis spektroszkópia) a kapcsolóegység reverzibilis működését mutatta, melyet besugárzásos NMR mérésekkel is kiegészítettünk. A dibenzopentalén részlet (anti)aromássági tulajdonságait elméleti kémiai módszerekkel jellemeztük. Ezen fizikai-kémiai karakter leírására elsősorban geometriai és mágneses paramétereken alapuló indexeket használtunk, melyek hasonló eredményekkel szolgáltak. A számítási módszerek alapján megállapítható, hogy a fotokapcsolás során bekövetkező izomerizáció nem befolyásolja jelentős mértékben a pentalén részlet aromássági karakterét. Ugyanakkor jól látható mind mérési, mind számítási adatok alapján, ahogy a fotoizomerizáció a molekula fő kromofór motívumát megváltoztatja.

A rendszer egymolekulás vezetési tulajdonságait, áramköri működését a jövőben tervezzük vizsgálni.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet illeti a Funkcionális Szerves Anyagok Kutatócsoport, valamint az Organokatalízis Kutatócsoport munkatársait.

Hivatkozások

1. D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4318–4440.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680>
2. H. Chen, J.F. Stoddart, *Nat. Rev. Mater.* **2021**, *6*, 804–828.
<https://doi.org/10.1038/s41578-021-00302-2>
3. L. Sun, Y.A. Diaz-Fernandez, T.A. Gscheidtner, F. Westerlund, S. Lara-Avila, K. Moth-Poulsen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7378–7411.
<https://doi.org/10.1039/C4CS00143E>
4. D. Dattler, G. Fuks, J. Heiser, E. Moulin, A. Perrot, X. Yao, N. Giuseppone, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 310–433.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00288>
5. M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.
<https://doi.org/10.1021/cr500249p>
6. S.Z. Pu, Q. Sun, C.B. Fan, R.J. Wang, G. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3075–3093.
<https://doi.org/10.1039/C6TC00110F>
7. M. Schmidt, L.A. Vicente, M.T. González, L.A. Zotti, B. Esser, E. Leary, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, 1–8.
<https://doi.org/10.1002/chem.202400935>
8. F. Xu, L. Peng, A. Orita, J. Otera, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3970–3973.
<https://doi.org/10.1021/ol3017353>
9. B. Oruganti, P.P. Kalapos, V. Bhargava, G. London, B. Durbecq, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13941–13953.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c06327>

10. P.P. Kalapos, P.J. Mayer, T. Gazdag, A. Demeter, B. Oruganti, B. Durbeej, G. London, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 9532-9542.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c00504>
11. P.P. Kalapos, A. Kunfi, M.M. Bogner, T. Holczbauer, M.A. Kochman, B. Durbeej, G. London, *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 16-26.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.3c00828>

Design and synthesis of a photoresponsive subunit for molecular electronics

Molecular electronics is a prominent research area aiming to develop systems that mimic circuit elements at the molecular level. Among these, molecular switches such as diarylethenes have received considerable attention due to their controllable bistable behaviour. Dithienylethenes (DTEs) undergo reversible photocyclization, exhibiting different electronic properties in their two (open and closed) states. In this work, a photoswitchable molecular rectifier unit is introduced that integrates a DTE switch with a dibenzo[*a,e*]pentalene (DBP) core. DBP represents a stabilized antiaromatic system with low HOMO-LUMO gap and favourable π -stacking, making it attractive for nanoscale conductors. The

system was designed to enable conjugation modulation upon photoisomerization, potentially altering both unimolecular conductivity and local aromaticity of the DBP core. The target molecule was synthesized in 11 steps via a convergent strategy considering both synthetic and functional requirements. UV/vis and NMR studies confirmed reversible switching, while computational analyses indicated minimal aromaticity changes in the DBP unit during isomerization. However, the photoisomerization significantly alters the chromophore structure, laying the groundwork for future single-molecule conductance measurements.