

STRUKTURA I WŁASNOŚCI ZŁOŻONYCH UKŁADÓW AROMATYCZNYCH.

OBLICZENIA METODAMI DFT

dr hab. Marcin Stępień, Wydział Chemii UW

<http://www.mstepien.edu.pl>

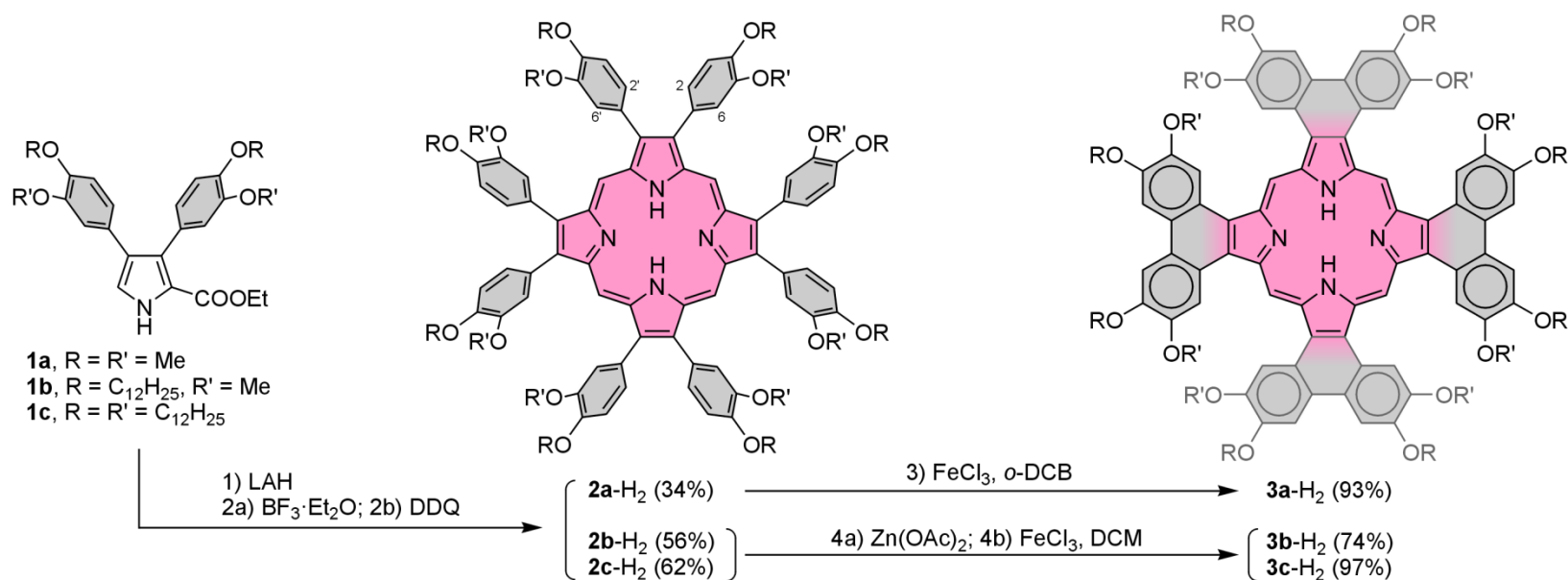
PROBLEMATYKA BADAWCZA

- Nowe strategie syntezy związków aromatycznych
 - układy skondensowane zawierające motywy heterocykliczne
 - układy naprężone/niepłaskie
 - reakcje katalizowane metalami przejściowymi
 - reakcje utleniającego sprzęgania
- Właściwości fizyczne
 - struktura elektronowa
 - aromatyczność i widma NMR
 - samoorganizacja i chemia supramolekularna



PORFIRYNY Z ROZBUDOWANĄ KONIUGACJĄ PI-ELEKTRONOWĄ

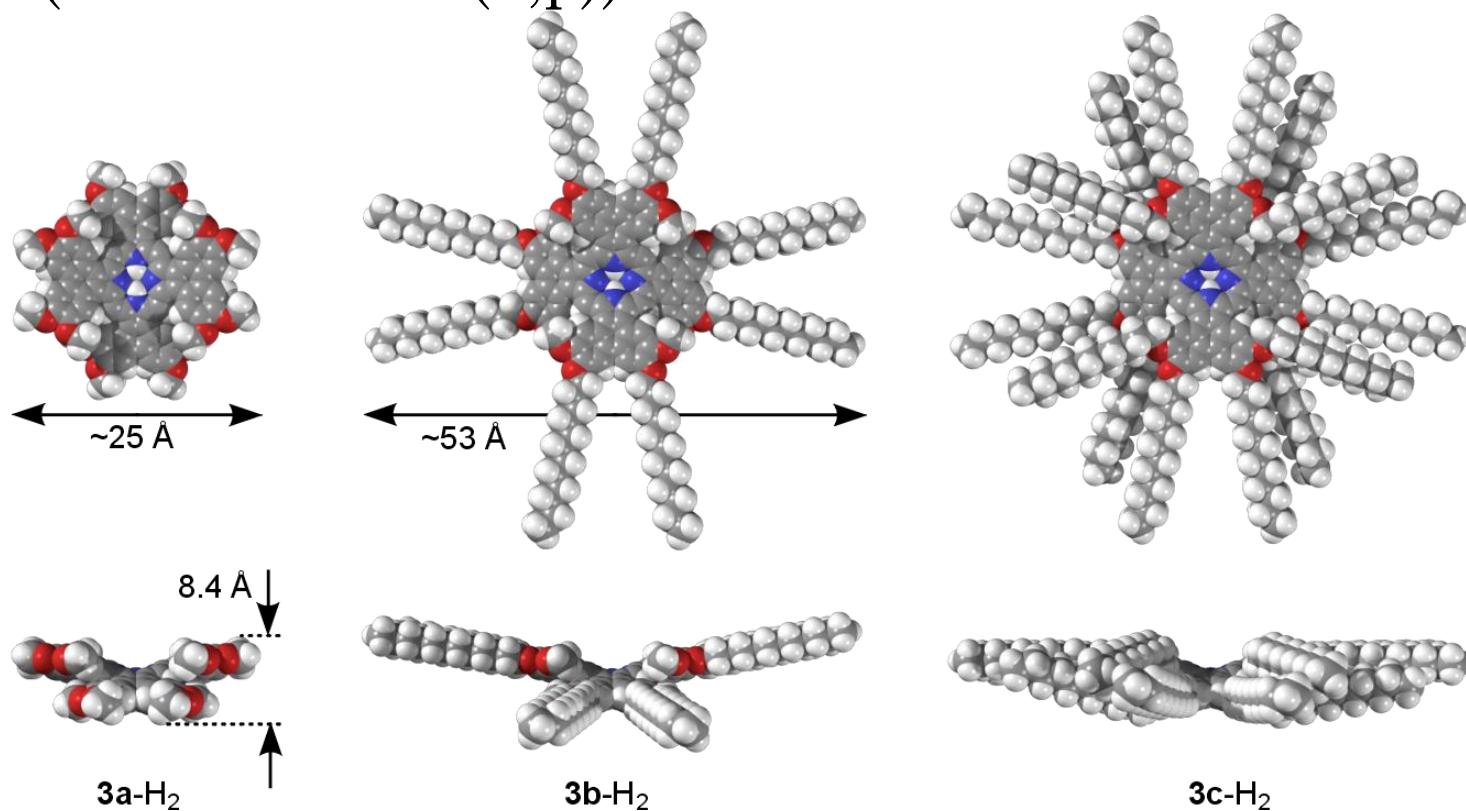
○ Nowe fenantroporfiryny



Myśliwiec, D.; Donnio, B.; Chmielewski, P. J.; Heinrich, B.; Stępień, M.
Peripherally Fused Porphyrins via the Scholl Reaction: Synthesis, Self-assembly,
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 4822-4833

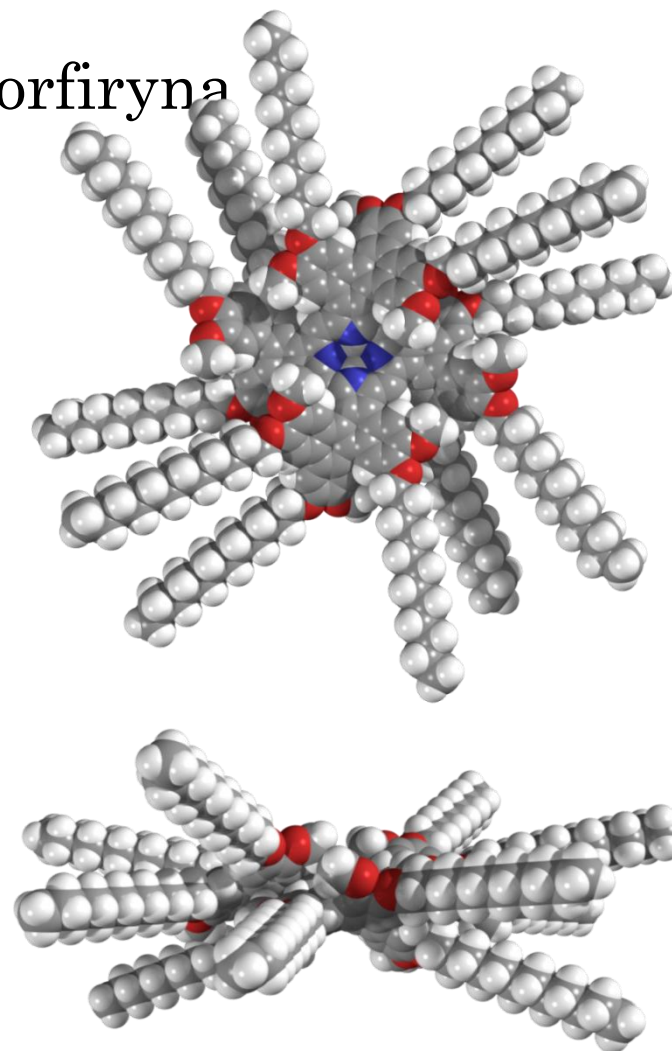
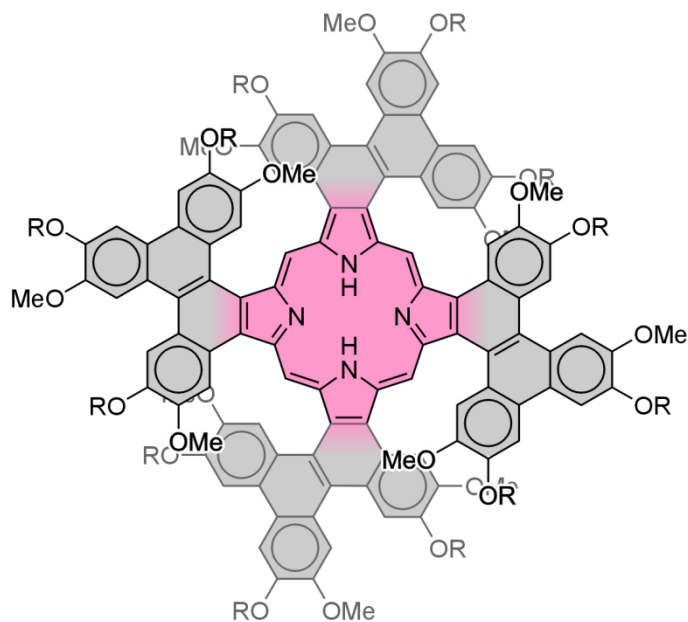
PORFIRYNY Z ROZBUDOWANĄ KONIUGACJĄ PI-ELEKTRONOWĄ

- Nowe fenantroporfiryny – modelowanie DFT (B3LYP/6-31G(d,p))



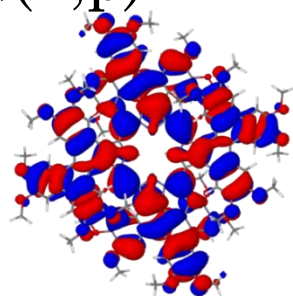
PORFIRYNY Z ROZBUDOWANĄ KONIUGACJĄ PI-ELEKTRONOWĄ

- Tetrakis(benzochryzeno) porfiryne

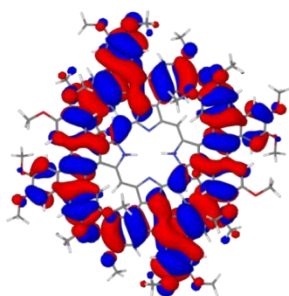


PORFIRYNY Z ROZBUDOWANĄ KONIUGACJĄ PI-ELEKTRONOWĄ

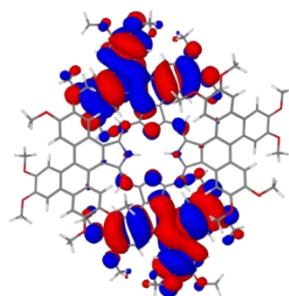
- Diagramy MO: B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)



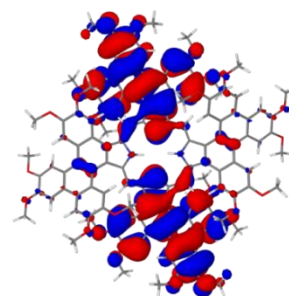
528



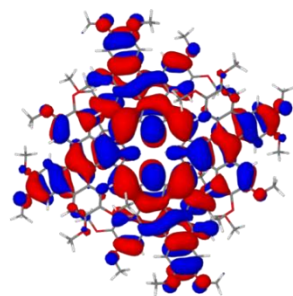
529



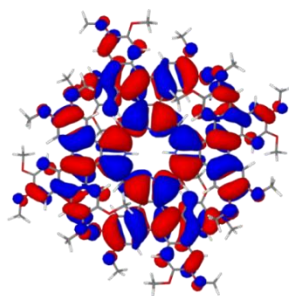
530



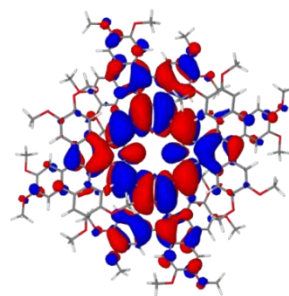
531



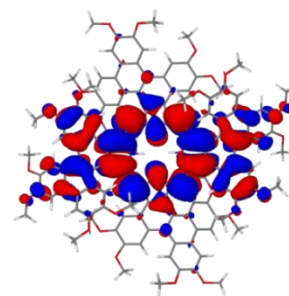
532



533
(HOMO)



534
(LUMO)



535



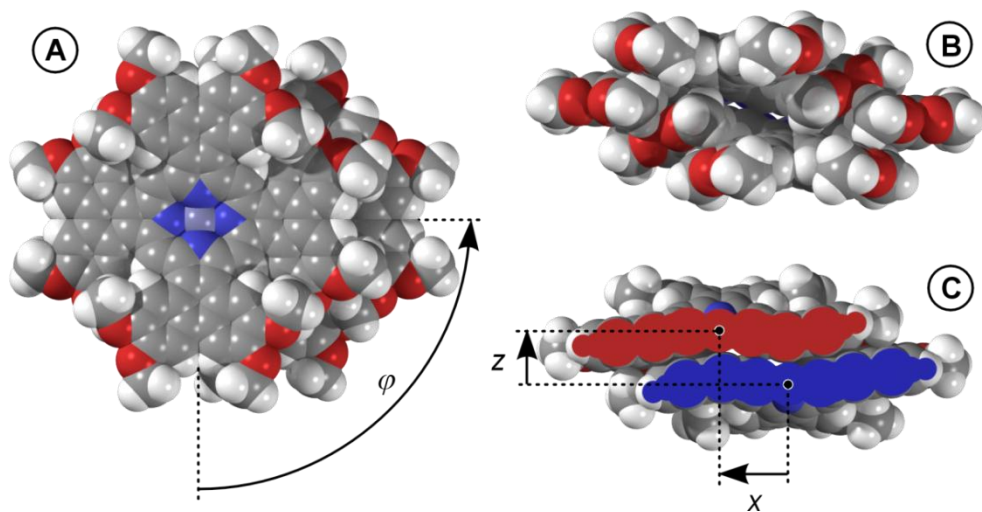
PORFIRYNY Z ROZBUDOWANĄ KONIUGACJĄ PI-ELEKTRONOWĄ

○ Oddziaływania międzycząsteczkowe

- agregacja w roztworze
- mezofazy
- ω B97XD/6-31G(d,p)

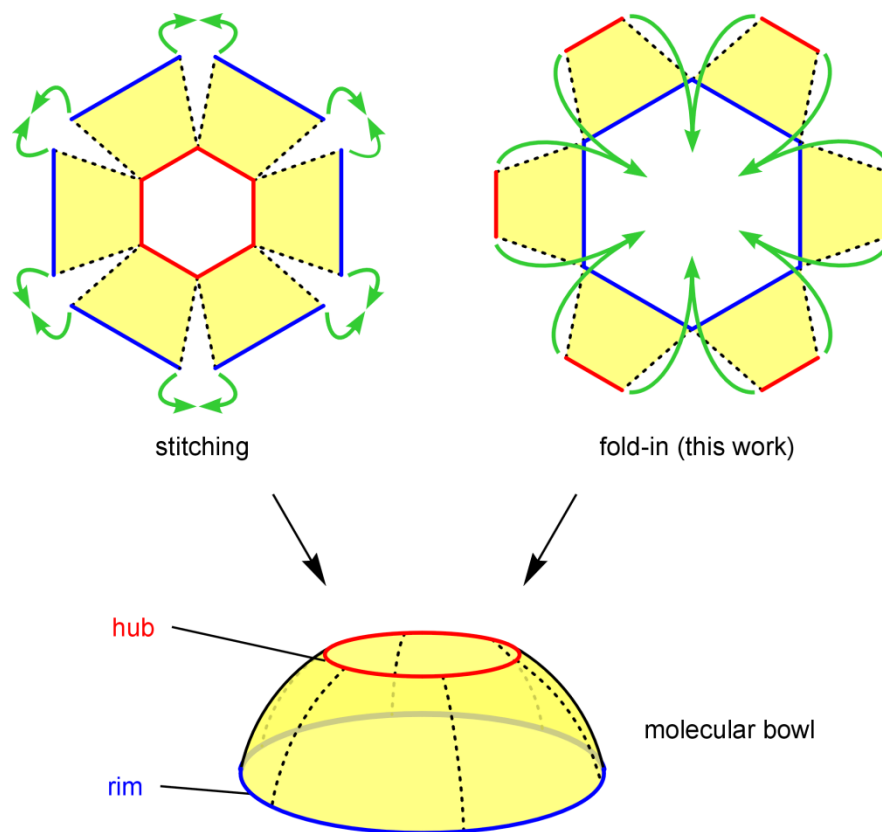
Table 1. Calculated energies and geometrical parameters of dimers $[\mathbf{3a-H}_2]_2$ and $[\mathbf{3a-Zn}]_2$.

Species	method	E [kcal/mol] ^a	z [Å] ^b	x [Å]	ϕ [°]
$[\mathbf{3a-H}_2]_2$ -C _{2h}	DFT ^c	76.23	3.97	5.49	90
	MM ^d		3.86	4.49	90
$[\mathbf{3a-H}_2]_2$ -C ₂	DFT	67.55	4.11	5.68	107
	MM		4.14	5.44	105
$[\mathbf{3a-Zn}]_2$ -C _{2h}	DFT	83.89	3.57	4.40	90



CHRYZAOROLE

- Synteza przez zawijanie (*fold-in*)

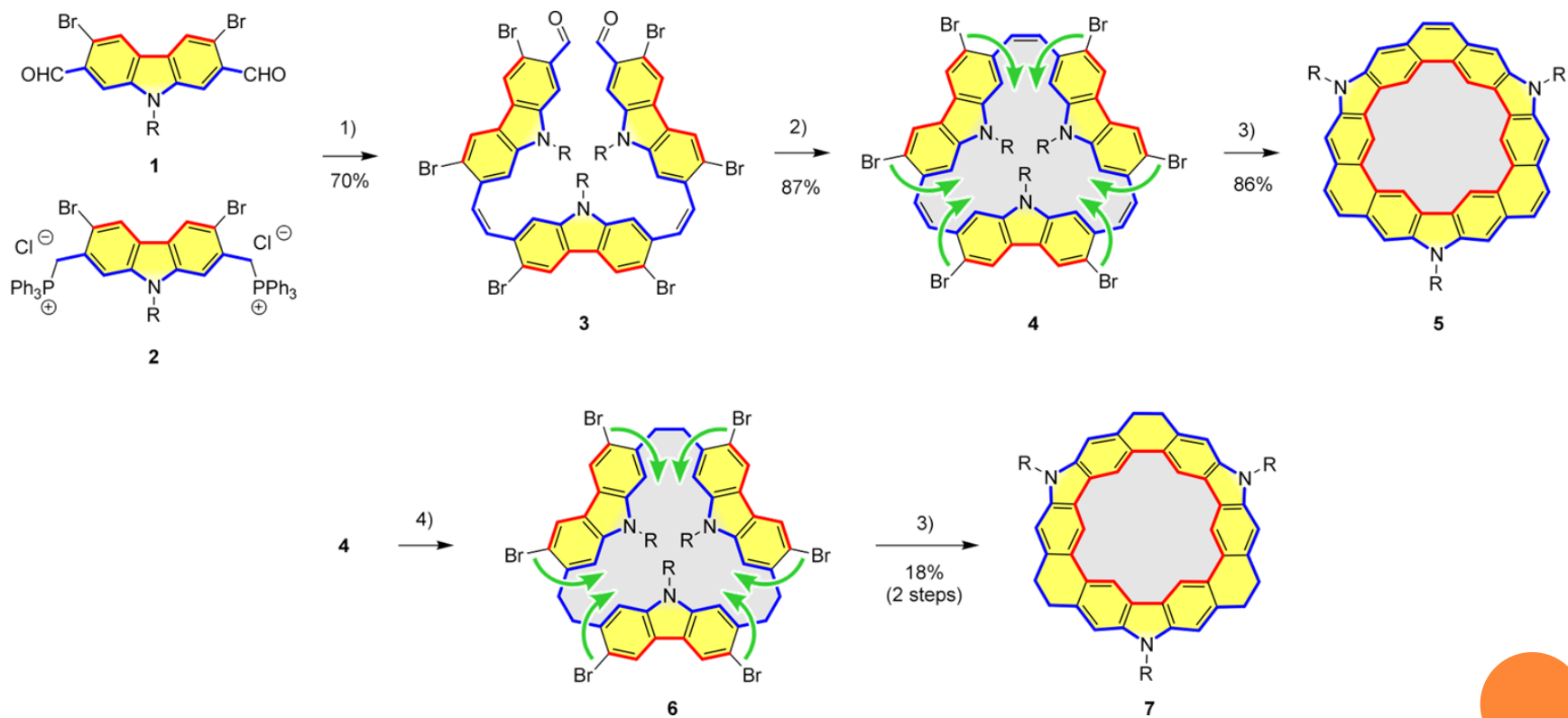


Myśliwiec, D.; Stępień, M.
The Fold-In Approach to Bowl-Shaped Aromatics. Synthesis of Chrysaoroles
Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, *52*, 1713–1717



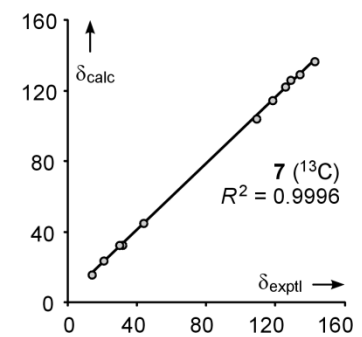
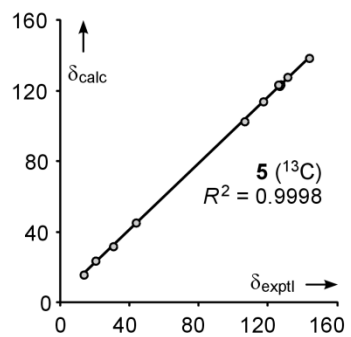
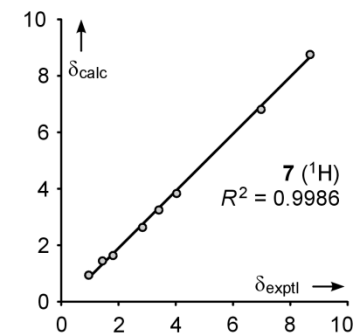
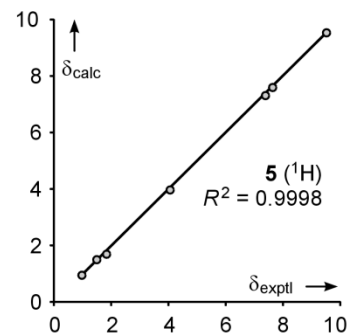
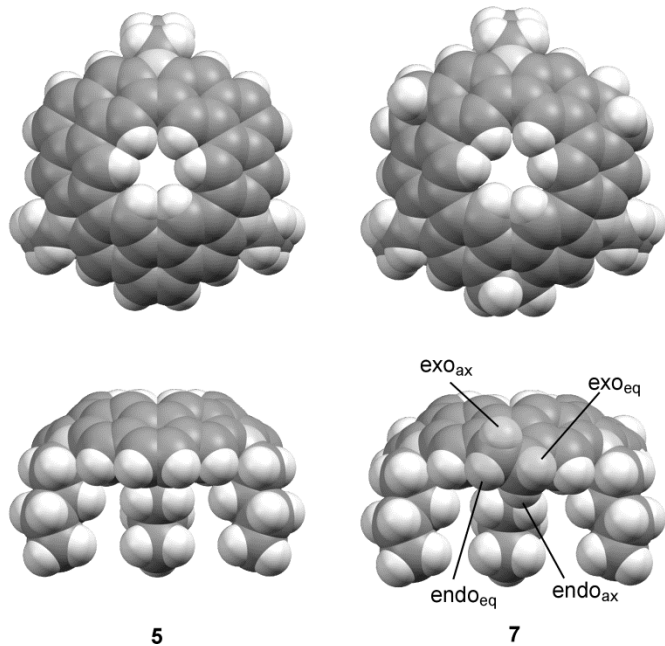
CHRYZAOROLE

○ [3]Chryzaorol i heksahydro[3]chryzaorol: synteza



CHRYZAOROLE

○ Obliczenia DFT



CHRYZAOROLE

Chrysaora quinquecirrha

<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Six-Sea-Nettles.jpg>



A Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker
Angewandte Chemie
International Edition
www.angewandte.org

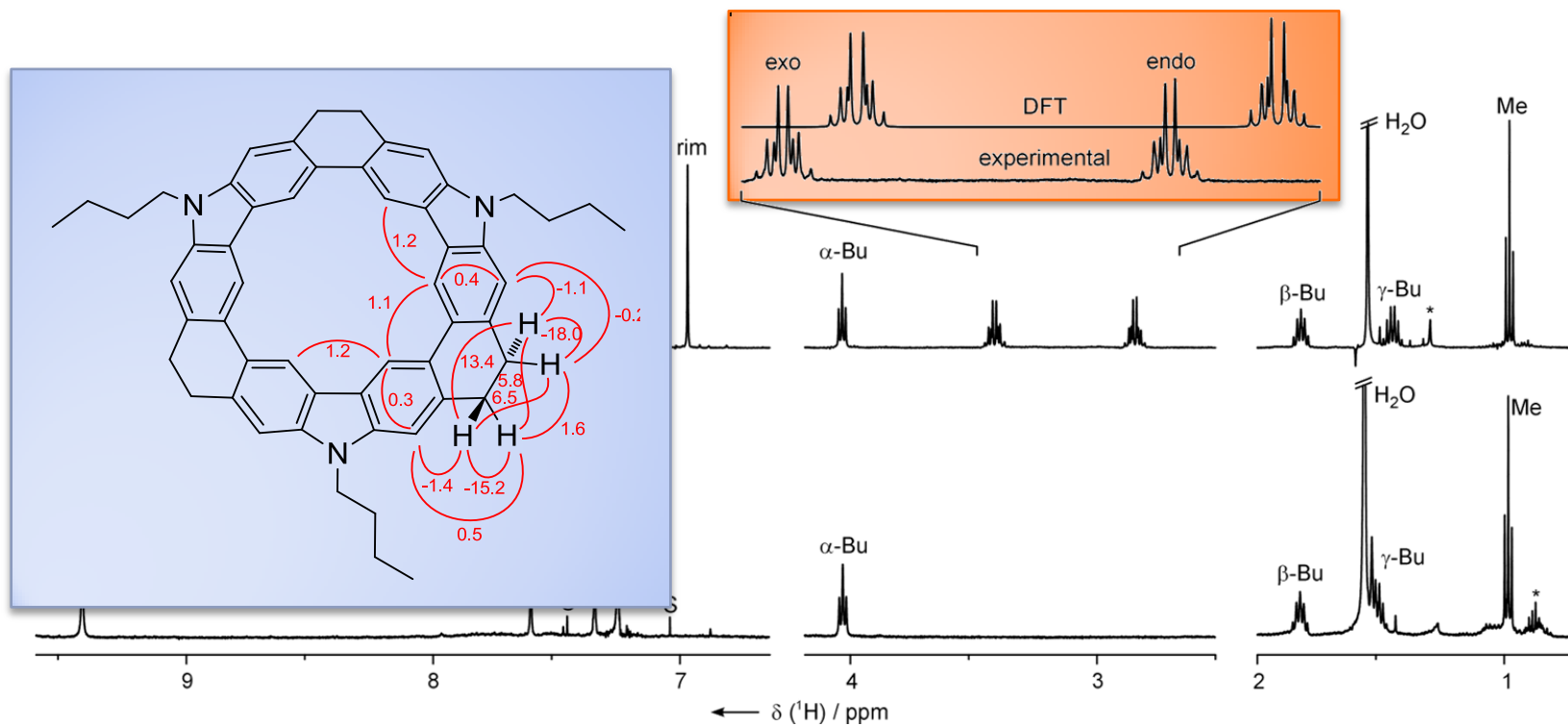
The synthesis of chrysaorole, which is a jellyfish-shaped heteroaromatic molecule, is described by D. Myśliwiec and M. Stepień in their Communication (DOI: 10.1002/anie.201208547). This strained system was obtained from a carbazole-based macrocyclic precursor by using a new "fold-in" strategy.

125 Angewandte Chemie
WILEY-VCH



CHRYZAOROLE

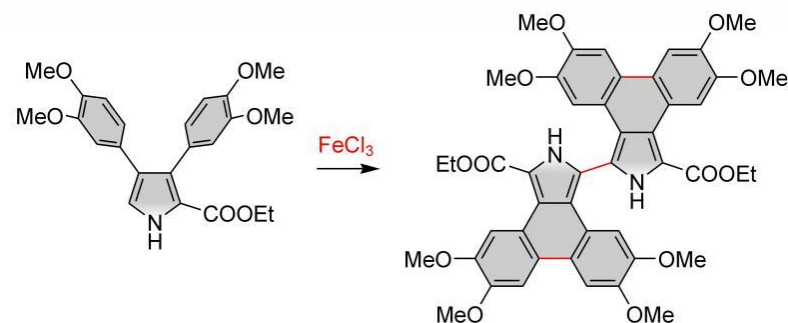
- DFT a widma NMR: symulacja sprzężeń skalarnych



POZOSTAŁE PRACE

Gońka, E.; Myśliwiec, D.; Lis, T.;
Chmielewski, P. J.; Stępień, M.
*Synthesis of Bis(phenanthropyrroles) via a
Tandem Scholl Oxidation*

J. Org. Chem. **2013**, *78*, 1260–1265



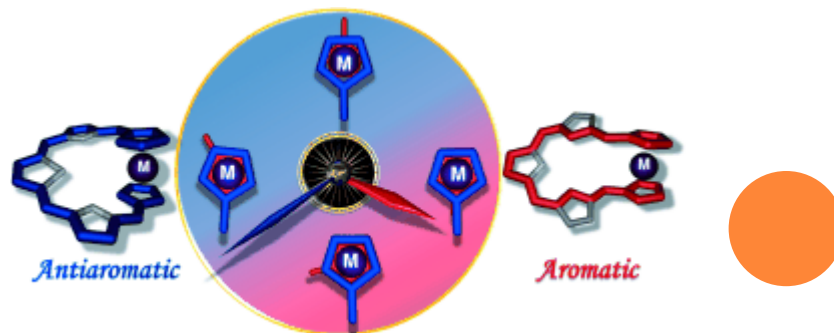
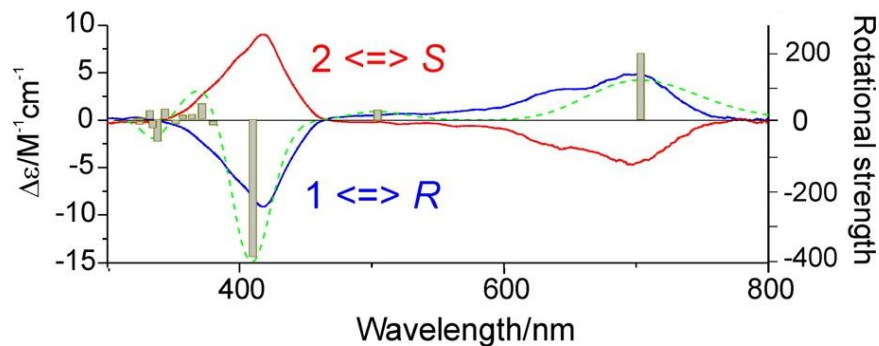
Bin, L.; Li, X.; Xu, X.; Stępień, M.;
Chmielewski, P. J.
*3-(Dialkoxyphosphoryl)-N-confused
Phlorin and Porphyrin and Its Zinc,
Cadmium, and Nickel(II) Complexes.
Synthesis and Stereochemistry*

J. Org. chem. **2013**, *Article ASAP*

Grocka, I.; Latos-Grażyński, L.; Stępień,
M.

*Ruthenocenoporphyrinoids: Conformation
Determines Macrocyclic π Conjugation
Transmitted Across a d -Electron
Metallocene*

Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, *52*, 1044-
1048



PODZIĘKOWANIA

○ Doktoranci

- Damian Myśliwiec
- Elżbieta Gońska

○ Magistranci

- Mateusz Kondratowicz
- Marcin Majewski
- Marika Żyła

○ Współpraca

- P. J. Chmielewski
- B. Donnio
(Strasbourg)
- B. Heinrich
(Strasbourg)
- L. Latos-Grażyński
- T. Lis

○ Wsparcie

- WChUWr
- NCN
- KDM WCSS

