

Lezárva:
2024. 12. 16.



Karboranil-szilolok fotofizikai vizsgálata – két AIE-aktív egység egy csárdában?

TDK dolgozat

Készítette: Balogh Marcell János
II. évf. vegyészmérnök MSc hallgató

Témavezető: Dr. Kelemen Zsolt
egyetemi docens
BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Konzulens: Szathmári Balázs
PhD hallgató
BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2024

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Kelemen Zsoltnak szakmai iránymutatásáért, támogatásáért, illetve hogy lehetőséget biztosított kutatómunkám végzésére.

Köszönöm konzulensemnek és jó barátomnak, Szathmári Balázsnak a tudományos látóköröm szélesítését, a különféle területeken való elmélyülésem segítségét.

Továbbá köszönettel tartozom Gál Dalmának a mindennapi labormunkában való segítségéért, a kellemes labori légkör megteremtéséért.

Köszönöm a munkáját a BME Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék NMR laborjának, Dr. Holczbauer Tamásnak és Dr. Udvardy Antalnak az egykristály röntgendiffrakciós mérésekben, és Dr. Zámbó Dánielnek a szilárd fázisú kvantumhatásfok mérésekben való segédkezést.

Végül, szeretném megköszönni családomnak és barátaimnak a sok éven át tartó támogatásukat céljaim elérésében.

Tartalom

1. Bevezető.....	5
2. Irodalmi áttekintés.....	6
2.1. Szilolok.....	6
2.1.1. A szilolok előállítása.....	7
2.1.2. A molekulaszervezet hatása a fotofizikai tulajdonságokra.....	8
2.1.2. Bisz-szilolok	10
2.2. Karboránok	11
2.2.1. Karboránok szerkezeti tulajdonságai	12
2.2.2. Karboránok fotofizikai tulajdonságai.....	12
2.2.3. Karboranil-szilícium vegyületek.....	14
2.2.3.1. Karboranil-szilol vegyületek.....	14
2.3. Fotofizikai tulajdonságok jellemzése	15
2.3.1. UV-Vis spektroszkópia	15
2.3.2. Fotolumineszcencia.....	16
2.3.3. Fluoreszcencia.....	18
2.3.4. Kvantumhatásfok	20
2.3.5. Aggregáció-indukált emisszió	21
3. Eredmények.....	25
3.1. Fotofizikai mérések	25
3.1.1. UV-Vis mérések.....	25
3.1.1.1. Mérések oldatban	25
3.1.1.2. Mérések aggregált állapotban	28
3.1.2. Fluoreszcencia mérések	30
3.1.2.1. Mérések oldatban	30
3.1.2.2. Mérések aggregált állapotban	33
3.1.3. Számításos kémiai eredmények	39
3.1.4. A 2-es és 6-os vegyület fotofizikai jellemzése.....	41
3.2. Szintetikus eredmények.....	45
4. Kísérletek leírása	52
4.1. Kvantumhatásfok mérés menete.....	52
4.2. Szintetikus munka részletes leírása	54
5. Összefoglalás.....	57
Irodalomjegyzék.....	64

Rövidítések jegyzéke

ACQ – aggregáció-okozta kioltás (Aggregation-Caused Quenching)

AEE – aggregáció-erősített emisszió (Aggregation-Enhanced Emission)

AIE – aggregáció-indukált emisszió (Aggregation-Induced Emission)

C₆D₆ – deuterált benzol

CDCl₃ – deuterált kloroform

CT – töltésátvitel (Charge Transfer)

ESIPT – gerjesztett állapotú intramolekuláris proton-transzfer (Excited-State Intramolecular Proton Transfer)

EtOAc – etil-acetát

HPLC – nagy teljesítményű folyadékkromatográfia (High Performance Liquid Chromatography)

HOMO – legmagasabb energiájú betöltött molekulapálya (Highest Occupied Molecular Orbital)

IC – belső konverzió (Internal Conversion)

ICT – intramolekuláris töltésátvitel (Intramolecular Charge Transfer)

ISC – rendszerek közötti átmenet (Intersystem Crossing)

LE – lokális gerjesztés (Local Excitation)

LED – világító dióda (Light-Emitting Diode)

LUMO – legalacsonyabb energiájú üres molekulapálya (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

***n*-BuLi** – *n*-butil-lítium

NMR – magmágneses rezonancia (Nuclear Magnetic Resonance)

OLED – szerves világító dióda (Organic Light-Emitting Diode)

Ph – fenil-csoport

THF – tetrahidrofurán

TMS – trimetilszilil-csoport

UV-Vis – ultraibolya és látható fény tartománya

VRK – vékonyréteg-kromatográfia

Φ – kvantumhatásfok

1. Bevezető

A szilaciklopentadiének (szilolok) és a karboránok értékes tulajdonsága, hogy vegyületeik az aggregáció-indukált emisszió jelenségét mutathatják, azaz aggregált állapotban nagyobb kvantumhatásfokkal rendelkeznek, mint oldatban. Ez ellentétes a fluoreszcenciát mutató vegyületeknél általában megfigyelhető aggregáció-okozta kioltással, ahol a koncentráció növekedésével a fluoreszcencia drasztikusan csökken. Felmerül a kérdés, hogy két AIE tulajdonságot hordozó vegyületcsoport összekapcsolásával kapott karboranil-szilolok milyen jellegű fotofizikai tulajdonságokkal bírhatnak.

Diplomamunkám során célom volt olyan vegyületek szintézise és fotofizikai vizsgálata, ahol karborán és szilol egységek kapcsolódnak össze. E vegyületek kvantumhatásfokának meghatározása oldott és aggregált állapotban segít feltérképezni a szerkezet hatását a fluoreszcens tulajdonságokra. Kutatásom során szintetikus labor munkát végezve sikeresen előállítottam két új karboranil-szilol vegyületet is. A termékek szerkezetének alátámasztására, NMR, IR és egykristály röntgendiffrakciós mérések is történtek. A reakciók mélyebb megértésére, a mechanizmusok feltérképezésére kvantumkémiai számításokat végeztem.

A halogénezett szilolok már a levegő nedvességtartalmának hatására is hidrolizálhatnak, ezért munkám során standard Schlenk-technikát alkalmaztam, szárított nitrogén, illetve argon atmoszférában dolgoztam.

2. Irodalmi áttekintés

A 20. században a fluoreszcencia jelenségének tanulmányozása során az izolált luminofor molekulák fénykibocsátására helyeződött a hangsúly, így sikeresen feltérképezték az alapvető sugárzásos folyamatokat híg oldatokban.¹ Azonban a különböző típusú molekulák sugárzásmentes relaxációs folyamatait kevésbé tanulmányozták. Korábban a fotofizikai folyamatokat rendszerint oldatokban vizsgálták, ugyanakkor az aggregált és film, illetve szilárd fázisú fénykibocsátás a 21. századi gyakorlati alkalmazások terén relevánsabbnak bizonyult.^{2,3} Ennek ellenére, egészen az utóbbi évtizedekig a fluoreszcens aggregátumok fotofizikai folyamatai nem kaptak elegendően nagy tudományos figyelmet.⁴

Az aggregáció-indukált emisszió (AIE) kutatása azért nagyon fontos, mert kiszélesíti és elmélyíti a fotofizikai folyamatok megértését, segít a sugárzásmentes relaxációs utakról többet megtudni, amely által könnyebben érthetővé válnak a sugárzásos átmeneteket előidéző aggregált állapot mögöttes okai.⁵ Ezek ismeretében új luminogén rendszereket hozhatunk létre, amelyekkel kiaknázhathatjuk azok egyedi funkcióit, tulajdonságait. Ezáltal szerkezetileg irányítottan alkothatunk fénykibocsátási alkalmazásokhoz tervezett anyagokat.⁶

Az aggregáció következtében fellépő AIE-t a molekulákon belüli kötések menti forgások vagy rezgések gátlása okozza általában. Ennek jelentősége abban rejlik, hogy olyan anyagok is képessé tehetők fotonemisszióra, amelyek oldott állapotban nem luminoforak. Erről a tulajdonságról részletesebben a 2.3.5. fejezetben értekezek.⁷

Korábbi kutatások bemutatták, hogy mind a szilolokra,⁸ mind a karboránokra⁹ jellemző az AIE-jelenség, ennek is köszönhető, hogy különféle szubsztituált és polimerizált szilolokat már alkalmaznak optoelektronikai készülékekben (pl. OLED-ekben).⁴ Emiatt különösen érdekes vizsgálni, miként hat kölcsön két AIE-aktív rendszer a karboranil-szilolok esetén, képes-e a szilaciklopentadién konjugált elektronrendszere kiterjedni a karborán 3D-aromás rendszerére.¹⁰

2.1. Szilolok

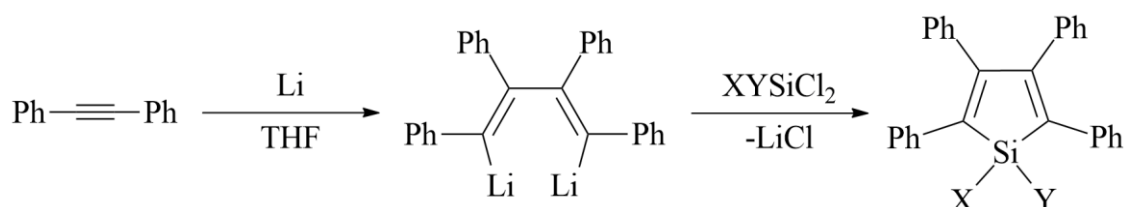
A Braye¹¹ és Benkeser¹² által az 1950-es évek végén először szintetizált 14. csoportba tartozó metallolok, a szilícium-, germánium- vagy óntartalmú metallociklopentadiének a szokatlan elektronszerkezetük és az ebből adódó fotofizikai jellemzőik miatt kiemelt tudományos figyelmet kapnak.¹³

A szilaciklopentadiének vagy szilolok olyan telítetlen öttagú ciklikus vegyületek, amelyek egyedülállóan alacsonyan fekvő LUMO szinttel rendelkeznek (más telítetlen heterociklusokhoz képest).¹⁴ Ez a szilíciumatomon lévő két exociklusos σ -kötés σ^* pályája és a butadién rész π^*

pályája kölcsönhatása révén kialakuló $\sigma^*-\pi^*$ konjugáció miatt jelentkezik.¹⁵ A szilolok jó elektronakceptorok és gyors elektronmobilitást mutatnak, ezért elektronszállító és fénykibocsátó réteggént használják őket elektrolumineszcens (EL) eszközök, például OLED-ek gyártásában.¹⁶

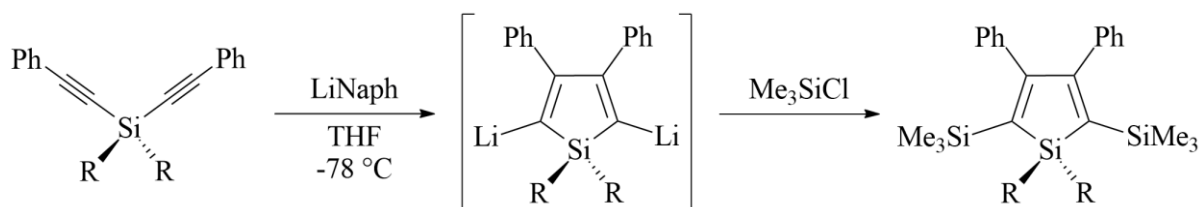
2.1.1. A szilolok előállítása

A szilolok előállítása általában a tetraklór-szilán (SiCl_4), illetve annak eltérően szubsztituált vegyületeiből történhet. A korábban előállított szilolok esetén az eltérő szintézisutak a szilol különböző pozícióiban való (1-es, 2,5-ös vagy 3,4-es) szubsztituálását szolgálják. Tang és társai különböző alkil-csoportokkal rendelkező dialkil-diklór-szilánt reagáltattak lítiált difenil-acetilénnel, így különféle tetrafenil-szilolokat nyertek (1. ábra).¹⁶



1. ábra: Tetrafenil-szilolok előállítása ($\text{X}=\text{Ph}/\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{Cl}$)

2,5-helyzetben szubsztituált, 3,4-helyzetben fenil-csoportot tartalmazó szilolok előállítása Tamao-hoz és munkatársaihoz kötődik, akik 1997-ben először állítottak elő 1,1-dialkoxi-, 1-klór, 1,1-diklór- és 1,1-difluorszilolokat 1,1-diaminoszilolból kiindulva (Tamao módszer).¹⁷ Később ebből a módszerből kiindulva, kisebb változtatásokkal további célvegyületeket állítottak elő. Erre egyik példa, amikor di(fenilacetilenil)-dialkil-szilán (vagy -diaril-szilán) származékhoz lítium-naftalidot (egyes esetekben ehhez cink-klorid-TMEDA-t¹⁸) adnak, majd egy halogén-tartalmú vegyülettel (Me_3SiCl , Bu_3SnCl , Ph_3SiCl , Br_2 , $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$, PhSeCl stb.) reagáltatják (2. ábra).^{14,19}



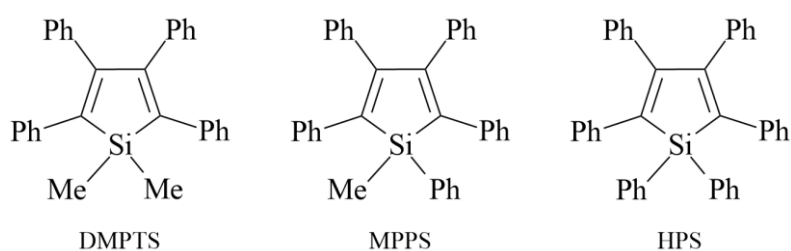
2. ábra: 2,5-helyzetben szubsztituált szilolok előállítása

A szilolok számos más típusú csoportja került előállításra, amelyek közül csak az alkalmazás szempontjából lényegesebbeket említem. Szintetizáltak spiroszilolokat, amelyek exociklikus vegyületek (1-es pozícióban egy cikloalkil-csoport a szilícium atomra köt vissza) képviselőit,²⁰

majd később spiro-biszilolokat is előállítottak.²¹ Szila-Friedel-Crafts reakcióval fuzionált szilolokat (a szilolgyűrű két oldalára, a kettős kötésekre kondenzáltan tartalmaz további aromás rendszereket) és fuzionált spiro-szilolokat hoztak létre.²² Világítástechnikai alkalmazás szempontjából ígéretes, hogy 100%-os kvantumhatásfokkal rendelkező ciklikus tetrafenil-szilolokat állítottak elő.²³ A szakirodalomban bemutatásra került további fuzionált szilolok preparálása is,^{24,25} valamint érdemes kiemelni még a kinoidálisan fuzionált oligoszilolok előállítását.²⁶

2.1.2. A molekulaszerkezet hatása a fotofizikai tulajdonságokra

A szilolok fotolumineszcens tulajdonságaira hatással van a szilolgyűrűn levő szubsztituensek minősége. Ha összevetjük a 3. ábrán látható propeller-alakú molekulakonformációjú 1,1-dimetil-2,3,4,5-tetrafenilszilol (DMTPS), 1-metil-1,2,3,4,5-pentafenilszilol (MPPS) és 1,1,2,3,4,5-hexafenilszilol (HPS) – amik az AIE (aggregáció-indukált emisszió) jelenség archetípusai – fotofizikai tulajdonságait megállapíthatjuk, hogy az emissziós maximum és az abszorpciós csúcsok szignifikánsan függenek az 1,1 pozícióban levő fenilgyűrűk számától.²⁷



3. ábra: 1-dimetil-2,3,4,5-tetrafenilszilol (DMTPS), 1-metil-1,2,3,4,5-pentafenilszilol (MPPS) és 1,1,2,3,4,5-hexafenilszilol (HPS)

Ha az 1-es pozícióban lévő metil-csoportokat fokozatosan fenil-csoportokra cseréljük, vörös-eltolódást tapasztalunk a fluoreszcencia spektrumon. Általánosságban elmondható, hogy minél elektronegatívabb 1,1-szubsztituensek vannak a szilol molekulában, annál nagyobbak az abszorpciós hullámhosszok, elsősorban a LUMO-k energiájának csökkenése miatt.²⁸ Ezeknek a csoportoknak elsősorban induktív hatásuk van a szilolgyűrűre, de az csak kissé módosítja az abszorpciós és emissziós spektrumokat oldatban, azonban szilárd állapotban már nem elhanyagolható a jelentőségük.²⁹ Az 1,1-difenil vegyületek nagyobb kvantumhatásfokkal rendelkeznek az 1,1-dimetil analógjaiknál oldatban.¹³ A kis méretű csoportok lehetővé teszik a szilol molekulák szorosabb elrendeződését, ami vörösebb emissziós színeket és alacsonyabb emissziós hatékonyságot eredményez.³⁰

A 2,5-helyzetű szubsztituensek változtatása esetén nyílik lehetőség a legnagyobb mértékben befolyásolni a szilolok optikai tulajdonságait (meghatározzák az emissziós hullámhosszt) a HOMO erős π -donorokkal való destabilizálásán vagy a LUMO erős π -akceptorokkal való stabilizálásán keresztül.^{14,31} Azonban ezekben a pozíciókban nem szükségesek az aromás szubsztituensek egy szilol AIE-aktívvá tételéhez. Tang és társai 2,5-bisz(fenil-szilil)-szubsztituált 3,4-difenilszilolok sorozatát állították elő.³² Ezek a szilolok akkor is mutatnak AIE-jelenséget, ha a fenilgyűrűk nincsenek közvetlenül kötve a szilolgyűrű 2,5-helyzetéhez, ami azt jelzi, hogy a 3,4-es pozícióban lévő fenil-csoportok sokkal fontosabbak a szilolok AIE-jellemzőinek megőrzéséhez. A fenil-szilil-csoportok és a szilolgyűrű közötti gyenge σ - π^* konjugáció lehetővé teszi, hogy a molekula sokkal kékebb fényt bocsásson ki, mint a legtöbb szilol. Viszont a 2,5-helyzetben lévő trimetilszilil-szubsztituensek tönkreteszik a 2,5-helyzetű kromoforok és a szilolgyűrű közötti kölcsönhatásokat, ami a fluoreszcencia kioltását eredményezi akár oldatban, akár szilárd állapotban.³³ A perifériás alkil-szilil-csoportok csekély mértékben befolyásolják a szilolok abszorpciós tulajdonságait, és oldatban a fenilgyűrűk 3,4-helyzetű forgását szinte egyáltalán nem akadályozzák távoli helyzetük miatt. Azonban aggregált állapotukban a flexibilis szilil-csoportok jól szabályozzák a szilolok emissziós hullámhosszát és hatásfokát.³⁰

A 3,4-es pozícióban levő csoportok szerepe nem teljesen tisztázott még, részben a korlátozottan elérhető szintetikus utak miatt.²⁹ A fenil-csoportok a szilolgyűrűhöz, annak síkjához képest elfordulva csatlakoznak, hogy csökkentsék a szterikus torlódást, függetlenül attól, hogy vannak-e szubsztituensek a 2,5-ös helyzetben, tehát egy gyengén konjugálódó konformációt eredményeznek. Forgásuk miatt oldat állapotban kioltják a fluoreszcens emissziót.³⁴ A 3,4-es helyzetben lévő fenilgyűrűk nélkül, a 2,5-helyzetben lévő fenilgyűrűk sokkal jobban konjugálnak a szilolgyűrűvel, síkabb és merevebb konformációjuk miatt. Azonban a 3,4-helyzetű fenil-csoportok is hozzájárulnak a megnövekedett emisszióhoz aggregált állapotban, amikor a csoportok forgása gátoltta válik.³⁵

Oldatban a szilolgyűrűhöz kapcsolódó fenilgyűrűk az egyszeres kötés tengelye mentén való intramolekuláris forgása miatt kiszélesítik az emissziós spektrumot. Legmagasabb kvantumhatásfokot dioxánban, benzolban, a legalacsonyabbat acetonitrilben mérték.¹³

A szilolok esetében az oldószer polaritásának hatása elhanyagolható az abszorpciós és emissziós átmenetekre, ugyanis ezen vegyületek alapvetően nem poláris, nem push-pull (elektron donor és -akceptor csoportot tartalmazó) rendszerek,⁷ azonban különféleképpen szubsztituálva push-pull vegyületekké alakíthatóak.^{18,36}

Ezzel szemben az intramolekuláris gátlások hatása számottevő, a forgási energiarelaxáció sugárzásmentesen deaktiválhatja a gerjesztett állapotokat. Oldatban, szobahőmérsékleten a perifériás fenilgyűrűk aktív intramolekuláris forgása a központi szilolgyűrűhöz kapcsolódó egyszeres kötések tengelye körül kioltja a gerjesztett állapotokat, így a szilol molekulák nem emittálnak. Az aggregátumokban a kristályosodásban szerepet játszó összetartó erők korlátozhatják az intramolekuláris forgásokat, ami blokkolhatja a sugárzásmentes energialeadást, ezáltal a szilol molekulák lumineszcenssé válnak. A szilolok oldataikban is emittálóká válhatnak az oldat viszkozitásának növelésével és/vagy az oldat hőmérsékletének csökkentésével, mert mindkettő körülmény akadályozza az intramolekuláris forgást.⁷

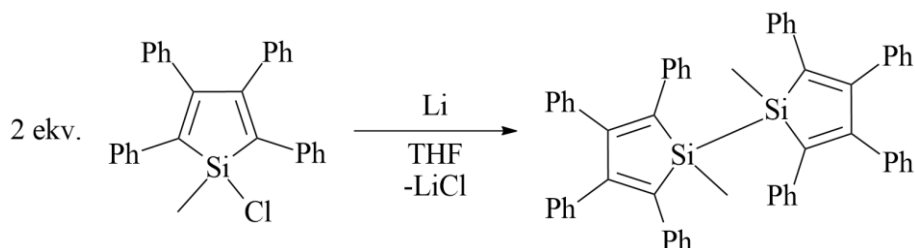
A szilolok ígéretes jelöltek fotofizikai alkalmazásokra az AIE jelenséget kihasználva, mivel a belőle készült LED alacsony feszültség mellett felkapcsolható, mérsékelt hiba mellett intenzíven emittál nagyon magas hatékonysággal.³⁷ A szilolok „molekuláris fénykapcsolóként” is szolgálhatnak bioszenzoros alkalmazásoknál.³⁸ Megfelelő kémiai módosításokkal olyan vízzoldható amfifil szilolok állíthatók elő, amelyek fiziológiás folyadékokban sugárzásmentesek. Amikor a biopolimerek, például fehérjék és DNS hidrofób zsebeibe kerülnek, a szilolok aggregálódhatnak és lumineszkálhatnak. Az aggregált és nem aggregált állapotok közötti fényemisszió ki-be kapcsolása felhasználható a biopolimerek konformációs változásait kísérő hajtogatási és feltekeredési (vagy denaturáló) folyamatok vizsgálatára.³⁹

2.1.2. Bisz-szilolok

Két szilolgyűrű Si-Si kötésen keresztül való összekapcsolódását nevezzük bisz-szilolnak. A bisz-szilolokban σ - σ^* hiperkonjugáció valósul meg az egyik szilolban levő szilícium σ pályáján és a szomszédos szilícium σ^* pályáin keresztül.⁴⁰ Emiatt a bisz-szilolokra is teljesül, hogy habár nagyon gyenge fluoreszcens emissziót mutatnak oldatban, de erős az emissziójuk aggregált állapotban. A bisz-szilolok AIE aktív tulajdonságait már több alkalommal is vizsgálták, a potenciális alkalmazás céljából,⁴⁰ amelyek közül talán a legjelentősebb a robbanóanyagok észlelésére való felhasználás.⁴¹

Ilyen típusú molekulák előállítására több kísérlet is irányult, azonban az eddig előállított bisz-szilol vegyületek száma meglehetősen alacsony (2024. 10. 09-i Sci-Finder keresés alapján eddig csupán 14 darab bisz-szilol molekulát szintetizáltak). 1,4-dilítio-1,2,3,4-tetrafenilbutadién és 1,2-dimetil-1,1,2,2-tetraklórdiszilán reakciójával bisz(1-metil-2,3,4,5-tetrafenil-1-szilaciklopentadien-1-il) molekulához jutottak.⁴² Közvetlenül két szilolgyűrű összekapcsolásával szilolid-dianionon keresztül, káliumos redukcióval a további reagenstől függően bisz(1-metil-2,3,4,5-tetrametil-1-szilaciklopentadien-1-il) vagy

bisz(1-trimetilszilil-2,3,4,5-tetrametil-1-szilaciklopentadien-1-il) vegyületet lehet előállítani.⁴³ Sohn és társainak 1-klór-1-metil-2,3,4,5-1-szilaciklopentadént lítiummal reagáltatva szintén bisz(1-metil-2,3,4,5-tetrafenil-1-szilaciklopentadien-1-il)-t sikerült előállítaniuk (4. ábra).⁴⁰



4. ábra: Bisz(1-metil-2,3,4,5-tetrafenil-1-szilaciklopentadien-1-il) előállítása

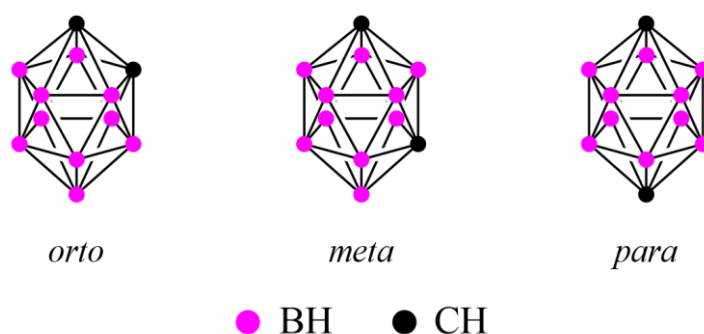
Utóbbi vegyület abszolút kvantumhatásfoka aggregált állapotban 60%,⁴⁰ tehát további bisz-szilolok előállítása és fotofizikai tulajdonságainak kutatása indokolt lehet.

Mindezekén túl az aggregált állapotú bisz-szilolok alkalmazhatóak különböző veszélyes vegyületek, például robbanószerke (pl.: DNT, TNT, PA) azonosítására, hiszen az aggregáció hatására megnövekedett emisszió érzékenyebb választ ad a TNT által okozott fotolumineszcencia kioltására.^{40,41}

2.2. Karboránok

A karboránok (IUPAC nevük: *closo*-1,2-dikarbadodekaborán) poliéderez bór-szén molekulaklaszterek, amelyeket elektron-delokalizált kovalens kötés stabilizál a vázrendszerben.⁴⁴ A karboránokban található szén atomoknak tipikusan legalább három, de akár öt-hat szomszédja is lehet a klaszterben, amelyek stabil – esetenként rendkívül stabil – molekulaszervezeteket alkotnak. Ezek a molekulaklaszterek az 1950-es évek közepe óta ismertek.⁴⁴

A $C_2B_{10}H_{12}$ izomerek a *closo*-karboránok sorozatának tagjai, amelyekben ha a C-atomok 1,2-helyzetben helyezkednek el, akkor *orto*-, ha 1,7-helyzetben *meta*-, ha 1,12-helyzetben *para*-karboránokról beszélünk (5. ábra).



5. ábra: A *closo*-karboránok három izomere

A szén- és bóratomokra funkciós csoportok bevezetése egy újabb dimenziót nyitott meg, összekapcsolta a karborán kémiát a szerves kémiával.⁴⁴

2.2.1. Karboránok szerkezeti tulajdonságai

A *closo*-karboránok olyan ikozaéderes, szervesetlen bórklaszterek, amelyek háromcentrumos kételektronos kötésekkel állnak. A vázelektronok háromdimenziós delokalizációja miatt erősen polarizálható háromdimenziós aromás karakterük van, ezáltal rendkívül stabil molekulák. Szerves molekulákban szubsztituensként kapcsolva elektron-szívó csoportként (EWG), elektronakceptorként viselkednek.⁴⁵ Ez a karakter teszi lehetővé, hogy a két szénatom a karborán vázon könnyen kölcsönhatásba lépjen egymással, még a *para* izomer esetén is, a nagyobb távolság ellenére.⁴⁶

A $C_2B_{10}H_{12}$ rendszerek vizsgálata feltárta, hogy a vázban lévő C-H kötések erősen polárisak (főleg az *orto* és *meta* izomerekben, kisebb mértékben a *para* vegyületben), egy viszonylagos pozitív töltést előidézve a CH hidrogéneken, ezáltal Lewis-bázisokkal szemben a karboránok savként viselkednek.⁴⁴ Ez lehetővé tette az 1,2 és 1,7 izomerek C-szubsztituált származékai széles skálájának szintézisét a CH hidrogének helyettesítésével (a BH csúcsok helyettesítése más megközelítésekkel lehetséges). A C-H savasság sorrendje egyszerű *closo*-karboránok esetén a következő: *orto* > *meta* > *para*, ami azt jelenti, hogy az *orto*-karborán rendelkezik a legsavasabb protonnal, más szóval a legnagyobb elektronvonzó képességgel ezen izomerek közül.⁴⁷

Az *orto*-karborán rendkívül ellenálló oxidáló ágensekkel és erős savakkal szemben és 400 °C-ig termikusan stabil. További előnyös tulajdonsága a hidrofóbicitása és neutron befogó képessége. Emiatt az *orto*-karborán származékok széleskörű felhasználását kutatják, például katalízisben⁴⁸, radionuklidok extrakciójánál⁴⁹, hibrid anyagok⁵⁰ és orvosi alkalmazások^{51,52} esetén.

2.2.2. Karboránok fotofizikai tulajdonságai

Az *orto*-karborán izomer, elektronszívó csoportként viselkedik,⁵³ amikor a C_c (klaszter szénatom) atomokon keresztül kapcsolódik, és a szubsztituensek elektronikus tulajdonságainak változásai a C_c - C_c kötéshossz változásában tükröződnek. Ez a távolság a szénatomokon lévő szubsztituensekkel módosítható. A tisztán alkil-szubsztituensek nem változtatják meg lényegesen az alapvegyület C_c - C_c távolságát, ami arra utal, hogy bár a szterikus hatások relevánsak, nem a hosszabbodás fő okai.⁵⁴ Ezzel szemben a magános párokat tartalmazó szubsztituensek jelentősen megváltoztatják a C_c - C_c távolságot. Ez nem magyarázható az

elektronpolarizáló csoportok hatásával. A valószínűbb magyarázat azzal kapcsolatos, hogy az elektronsűrűség a szénszubsztituenseken elérhető magános párokról a Ψ^* pályákra kerül, ami a C_c-C_c kötésrend csökkenését, és ezáltal a C_c-C_c távolság növekedését eredményezi.⁵⁴

Különböző antracén és fluorén szubsztituált *orto*-karboránokat már előállítottak korábban⁵⁵ és e vegyületek fotolumineszcencia tulajdonságai azt mutatják, hogy ha a fluorofort a klasztertől egy hosszú távtartó (pl. alifás lánc) választja el, a vegyületek jó kvantumhatásfokot (32-44%) mutatnak. Mindazonáltal azok a vegyületek, amelyekben a fluorenil-csoport közvetlenül kapcsolódik a C_c atomokhoz, nagyon alacsony fluoreszcens emissziót (6%) vagy teljes fluoreszcencia-kioltást mutatnak. Ez arra utal, hogy a fluorént és a karboránt áthidaló fragmentum befolyásolja az elektrontranszfer folyamatát, amelyet a második C_c szubsztituens modulálhat. Továbbá megfigyelték, hogy oldatban a fluoreszcenciát egyértelműen befolyásolja a szomszédos C_c szubsztituense, és korrelációt figyeltek meg a C_c-C_c kötés hossza és a fluoreszcencia intenzitása között; azok a szubsztituensek (például fenil), amelyek a C_c-C_c távolság megnagyobbodását okozzák, nagyon alacsony fluoreszcencia kvantumhatásfokot vagy a fluoreszcencia teljes kioltását eredményezik.⁵⁵

Az *orto*-karborán klaszterek beépítése kiterjedt π -konjugált rendszerekbe növelik a molekulák merevségét, valamint relatív fluoreszcencia kvantumhatásfokuk 22-70%-os növekedéséhez vezet.⁵⁶ Dash és társai különböző karborán-szubsztituált π -konjugált molekulák UV-spektrumait vizsgálta és megfigyelték, hogy az összes karboránhoz kötött trimer UV abszorpciós spektruma vöröseltolódást mutatott, ami azt jelzi, hogy a karboránok részt vesznek a π -konjugáció kiterjesztésében.⁵⁷ A maximális vöröseltolódás az abszorpciós és emissziós spektrumban az *orto*-karboránhoz kötött trimereknél jelentkezik, majd a *meta*- és *para*-karboránhoz kötött trimereknél figyelhető meg. Azonban a π -konjugált rendszerekhez közvetlenül kapcsolódó *orto*-karborán jelenléte fluoreszcencia kioltást indukál, és az *orto*-karboránhoz kapcsolódó trimerek emissziós intenzitása csökken.⁵⁷

A karboránvázon levő szubsztituensek is befolyásolják a molekula színeképét. Ha a klaszteren levő metil-csoportot fenilre cseréljük, az az emissziós maximum batokrómm eltolódásához vezet, ami azt jelzi, hogy a karborán vázon levő szubsztituens befolyásolja a lumineszcenciát. Lerouge és társai *orto*-karboranil vegyületek vizsgálatakor szignifikáns oldószerfüggő fluoreszcens tulajdonságot állapított meg.⁵⁸

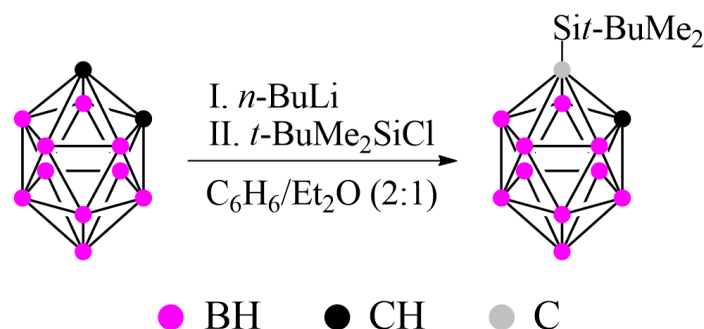
Általános megállapítás, hogy amennyiben a karborán C-atomján keresztül kapcsoljuk a luminoft a karboránhoz az AIE jelenséget fog eredményezni.⁹ A π -konjugált csoportokról az *orto*-karborán C-C kötésére^{59,60} történő intramolekuláris töltésátvitel (ICT) kioltja az emissziót oldatban, viszont a C-C kötés rezgésének befagyásakor AIE lép fel. Tominaga és társai több

π -elektronrendszerű csoportot kapcsolt *orto*-karborán C1 és B9 (és/vagy B12) pozíciójába és kettős emissziót észleltek (normál és AIE). Az emittált fény intenzitása arányának megfelelő szabályozása ezeknél a színezékeknél színre hangolható fénykibocsátást eredményez kéktől fehéren keresztül narancssárgáig.⁶¹

A karboránok optikai eszközökben való alkalmazására folyamatosan zajlanak kutatások, a közelmúltban beszámoltak karborán-tartalmú OLED-ekről, például *orto*-karboránokon alapuló polimer fénykibocsátó diódákról (PLED) fluorén polimerekkel,⁶² és foszforeszkáló szerves fénykibocsátó diódákról (PHOLED) *meta*- és *para*-karboránokon karbazolil egységekkel.⁶³

2.2.3. Karboranil-szilícium vegyületek

A szakirodalomban megtalálható számos szubsztituált karborán vegyület előállítása, melynek eredményeképpen a karborán szénatomja szilíciummal hoz létre kötést. Hawthorne és társai *orto*-karboranil-dimetil-terc-butil-szilánt szintetizált (6. ábra),⁶⁴ majd később *orto*-karboranil-trimetil-szilán is előállításra került.⁶⁵



6. ábra: *Orto*-karboranil-dimetil-terc-butil-szilán előállítása⁶⁴

Előállítottak 1,2-(1',1',2',2'-tetrametildiszilán)-1',2'-karboránt⁶⁶, illetve abból poli(karborán-szilánt), ami kiváló termooxidatív stabilitású anyagok, kerámia prekursorok gyártására lehet alkalmas. Szintetizáltak továbbá 1,2-bisz(1'-*orto*-karboranil)-1,1,2,2-tetrametil-1,2-diszilánt, illetve abból 3,4-*orto*-karboranilén-(1,1,2,2-tetrametil)-1,2-diszilaciklobutánt és 4,5-*orto*-karboranilén-(1,1,2,2,3,3-hexametil)-1,2,3-triszilaciklopentánt.⁶⁷ Xie és csoportja pedig 1-*orto*-karboranil-1,1-dimetil-1-(1'-indenil)-szilánt,⁶⁸ valamint *orto*-karboranil-dimetil-tetrametilciklopentadienil-szilán-Li sót állított elő.⁶⁹

2.2.3.1. Karboranil-szilol vegyületek

Kutatócsoportunk elsőként szintetizált karboranil-szilolokat, vagyis olyan vegyületeket, amikor karboránok közvetlenül a szilol szubsztituens szilícium atomjával alakítanak ki kovalens kötést. Korábban olyan molekulák előállítása történt meg, amely tartalmazott

karborán és szilol részt is, azonban köztük különféle távtartók helyezkednek el. Kim, Son és Kang bisz-*orto*-karboranil-szilolokat állított elő és ezek szilárd fázisú fotokromizmusát vizsgálta.⁷⁰ Megállapították, hogy a fenil távtartóra való csatlakozás helyétől függően megkülönböztethető izomerek kristályai sárga vagy kék emissziót mutattak, és ezeket a kristályokat mechanikusan amorf porokká őrölve emissziójuk kékre, illetve sárgára változott. A fenil távtartó mindkét egység esetében periférikus csoportnak tekinthető, amely elősegítheti az $\sigma^*-\pi^*$ kölcsönhatást. Az ilyen kölcsönhatás különösen szilárd állapotban maximalizálható, és a molekuláris konformációktól függően különböző mértékű elektronikus kölcsönhatás várható a szilol és az *orto*-karborán egységek között az összekötő benzolgyűrűn keresztül, és az ilyen kölcsönhatások jellegzetes színekben válhatnak láthatóvá.⁷⁰

2.3. Fotofizikai tulajdonságok jellemzése

Bár a fluoreszcenciát, mint fizikai jelenséget már a 16. században leírták, széleskörű alkalmazási lehetőségei miatt folyamatos tudományos érdeklődés követi új fluoreszcens anyagok előállítását, fotofizikai tulajdonságaik jellemzését. Ezen vegyületek különféle felhasználási módjai kiterjednek a világítástechnikára, például LED-ek készítésének formájában,⁷¹ orvostudományra,⁷² például fluoreszcens jelölés terén analitikai vizsgálatok céljából,⁷³ vagy szenzorok gyártására,⁷⁴ ezáltal folyamatosan kutatások tárgyát képezik.

2.3.1. UV-Vis spektroszkópia

Az ultraibolya (UV), illetve a látható fény (Vis) spektroszkópiai módszereknél használt hullámhossz-tartomány nagyjából 180-380 nm, illetve 380-750 nm között van.⁷⁵ Ezen analitikai technika az ebből a tartományból érkező elektromágneses sugárzás abszorpciójának mérésén alapul, amely értékes kémiai információkat szolgáltat a sávok helyzetéről, intenzitásáról és alakjáról, jelezve bizonyos szerkezeti tulajdonságok vagy funkciós csoportok jelenlétét, illetve hiányát.⁷⁶

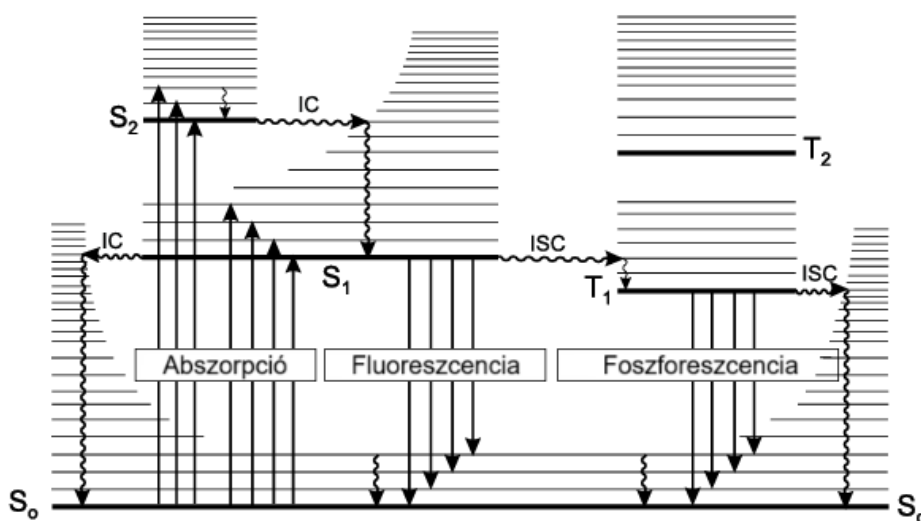
Az UV-Vis tartományú fényt elnyelő anyagok rendelkeznek úgynevezett kromofor csoporttal, amelyek az elektrongerjesztésben részt vevő, könnyen gerjeszthető elektront tartalmazó atomcsoportok. Tehát egyes molekulák abszorpciós tulajdonságai finomhangolhatóak kromofor csoportok beépítésével. Továbbá az abszorpció változtatható a kromoforokkal kölcsönhatásba lépő (pl.: induktív, mezomer vagy sztérikus effektus), önmagukban nem abszorbeáló auxokróom csoportokkal is. Amennyiben ezen kölcsönhatás során az abszorpciós hullámhossz változik meg, batokróom (hullámhossz növekedés), illetve

hipszokróm (hullámhossz csökkenés) eltolódásról, ha az abszorpciós csúcs intenzitása változik meg, akkor hiperkróm (abszorbancia növekedés), illetve hipokróm eltolódásról (abszorbancia csökkenés) beszélünk. Ugyanakkor az UV-Vis spektrum csúcsai gyakran meglehetősen szélesek és csak nehezen társíthatók egy-egy kromofor csoporthoz.⁷⁷

Leggyakrabban a molekulák kötéseinek elektronjai, valamint a molekula egyes atomjaihoz tartozó magános elektronpár egyik elektronjának gerjesztése következhet be, tehát a $\pi \rightarrow \pi^*$, valamint $n \rightarrow \pi^*$ és $n \rightarrow \sigma^*$ átmenetek a leggyakoribbak. Előbbi a telítetlen kettős és hármas kötések tartalmazó vegyületekre jellemző, mivel a konjugáció miatt a HOMO és LUMO közötti energiakülönbség lecsökken, az abszorpciós maximum hullámhossza megnő, így az UV-Vis tartományba kerül. Utóbbi átmenetek nemkötő magános elektronpárral rendelkező atomot (O, N, S, P, halogének) tartalmazó molekulákra jellemző. Emellett lehetséges a $\sigma \rightarrow \sigma^*$ átmenet gerjesztése is, azonban általában nem vizsgálható, mivel az egyszeres kötésben résztvevő elektronok gerjesztéséhez nagy energiájú távoli UV sugarak kellenek.⁷⁷

2.3.2. Fotolumineszcencia

A lumineszcencia alatt azt a jelenséget értjük, amikor az anyag az elnyelt energiát elektromágneses sugárzás kibocsátásával adja le. Az energiaelnyelés történhet elektromágneses sugárzás (fotolumineszcencia), elektronnyaláb (katodolumineszcencia), hő (termolumineszcencia), mechanikus energia (tribo- vagy mechanolumineszcencia), elektromos mező (elektrolumineszcencia), kémiai reakció (kemilumineszcencia, biolumineszcencia), ionizáló sugárzás (radiolumineszcencia) vagy ultrahang (szonolumineszcencia). következtében.⁷⁸



7. ábra: A Perrin-Jablonski-diagram. A sugárzásos folyamatok folytonos, a sugárzásmentesek hullámos nyilakkal szemléltetve¹

Fotolumineszcencia esetén leggyakrabban a gerjesztéshez szükséges elektromágneses sugárzás az UV-Vis tartományba eső fény. A Perrin–Jablonski diagram (7. ábra) jól szemlélteti a lehetséges gerjesztési és relaxációs folyamatokat, mint például fotonabszorpció, belső konverzió (IC), fluoreszcencia, rendszerek közötti átmenet (ISC), foszforeszcencia, késleltetett fluoreszcencia és triplett-triplett átmenetek.^{1,79}

Az abszorpciónak megfelelő függőleges nyilak (7. ábra) az alapállapot (S_0) legalacsonyabb rezgési energiaszintjéről indulnak, mivel a molekulák többsége szobahőmérsékleten ezen a szinten van. Egy foton abszorpciójakor a molekula a szingulett gerjesztett állapotok (S_1 , S_2 , ...) egyik rezgésszintjére gerjesztődik.^{1,79}

Fotolumineszcencián belül megkülönböztetünk fluoreszcenciát és foszforeszcenciát. Fluoreszcencia esetén a fény az emisszió egy gerjesztett szingulett állapotból (S_1) történik, amelynek jellemző ideje kevesebb, mint $1\ \mu\text{s}$, míg foszforeszcencia esetén a $1\ \mu\text{s}$ -nál lassabb emisszió egy gerjesztett triplett állapotból (T_1) történik.⁷⁹ Lényeges különbség továbbá, hogy a fluoreszcencia tulajdonképpen független a hőmérséklettől; míg a foszforeszcencia erős hőmérséklet-függést mutat.⁷⁸

A fluoreszcencia spektrum az abszorpció spektrumnál nagyobb hullámhosszakon helyezkedik el (alacsonyabb energiájú), a rezgési relaxáció következtében fellépő energiavesztés miatt. Általánosságban elmondható, hogy a rezgésszintek közötti különbségek alap- és gerjesztett állapotban hasonlóak, így a fluoreszcencia spektrum gyakran hasonlít az első abszorpció csúcsra („tükörkép” szabály).^{1,79}

Alacsony hőmérsékleten és/vagy merev közegben foszforeszcencia figyelhető meg. A triplett állapot élettartama ilyen körülmények között elég hosszú lehet ahhoz, hogy a foszforeszcenciát akár másodpercekig, percekig vagy még hosszabb ideig is megfigyeljük.^{1,79}

A belső konverzió (IC) két azonos spin-multiplicitású elektronállapot közötti, míg a rendszerek közötti átmenet (ISC) két különböző multiplicitású elektronállapotokhoz tartozó, azonos energiájú rezgésszint közötti nem sugárzásos átmenet. Oldatban az IC-t egy rezgési relaxáció követi a végső elektronállapot legalacsonyabb rezgésszintjére, a felesleges energiát felveheti az oldószer. ISC esetén a különböző multiplicitású állapotok közötti átmenet elvileg tiltott, de a spin-pálya csatolás elég nagy lehet ahhoz, hogy lehetővé tegye. Azt is meg kell jegyezni, hogy a nehéz atomok jelenléte (nagy atomszámúak, például Br, Pb) növeli ezt a csatolást, és így kedvez az ISC-nek.^{1,79}

2.3.3. Fluoreszcencia

A fluoreszcencia spektroszkópiában a gerjesztő és az emittált hullámhossz különbözik (a gerjesztési és az emissziós maximum különbségét nevezik „Stokes' shift”-nek), amely lehetővé teszi, hogy a jelhez tartozó zajszint majdnem nulla legyen, másrészt egy gyenge jelet jobb közvetlenül mérni, mint két erős jel különbségeként, ahogy az UV-Vis spektroszkópiában kis abszorbancia értékek mérése során történik. Bár viszonylag kevés molekula fluoreszkál, ez egyben előny is, mert a fluoreszkáló molekula nem fluoreszkáló molekulák között elválasztás nélkül meghatározható. Továbbá nem fluoreszkáló molekula kémiai reakcióval (pl.: származékképzéssel) fluoreszkáló molekulává alakítható.⁷⁷

Általában a delokalizált π -elektronokat tartalmazó aromás vegyületek és többszörösen konjugált kettős kötést tartalmazó vegyületek (poliének) mutatnak fluoreszcencia vagy foszforeszcencia jelenséget. A fluoreszcencia erősségét befolyásolja a molekulaszervezet merevsége. Egyrészt megakadályozza, hogy a gerjesztési energiát rezgéssel, forgással vagy hő formájában adja le, másrészt rögzítheti a koplanáris szerkezetet. Ezt különböző szubsztituensek kapcsolásával is el lehet érni, ilyenek például a polikondenzált gyűrűs szénhidrogének (pl.: antracén, pirén).⁵⁵

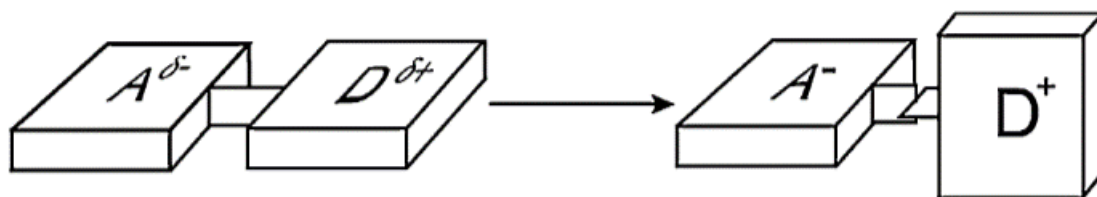
A molekula szubsztituensei is befolyásolják a fluoreszcencia intenzitását és az emissziós sáv hullámhosszát. Elektronküldő, „+” mezomer effektussal rendelkező csoportok (-OH, -O-alkil, -NH₂, -NH-alkil) általában növelik az intenzitást és a hullámhosszt, míg elektronvonzó, „-” mezomer effektussal rendelkező csoportok legtöbbször intenzitáscsökkenést (-COOH, -NHCOCH₃) vagy teljes kioltást (-NO, -NO₂) okoznak. Savas szubsztituens beépítésével a fluoreszcencia pH-érzékenyvé válhat.⁷⁷

A molekulába nehézatomot (pl.: halogénatomot) beépítve az atomtömeg növekedésével ($\sim Z^4$ -el arányosan, ahol Z az atomtömeg) a molekula fluoreszcenciája csökken, míg foszforeszcenciája növekszik (belső nehézatom-effektus). Ez a hatás különösen fontos a szervesetlen luminoforoknál a fémionok erős spin-pálya csatolása miatt, szerves társaikra kevésbé jellemző.⁷⁹ A hatás azonban csekély lehet néhány aromás vegyület esetében, ha a fluoreszcencia kvantumhatásfoka nagy, így a fluoreszcens emisszió általi relaxáció dominál az összes többi relaxációs folyamathoz képest, vagy a fluoreszcencia kvantumhatásfoka nagyon alacsony, így az ISC hatékonyságának növekedése viszonylag kicsi, illetve ha nincs a fluoreszkáló állapothoz energetikailag közel álló triplett állapot (például perilén esetén).¹

Az, hogy egy anyag fog-e fluoreszcenciát mutatni a fentiekén kívül több tényezőtől is függ, például az oldószer polaritásától és a hőmérséklettől. Eltérő polaritású oldószerek különböző

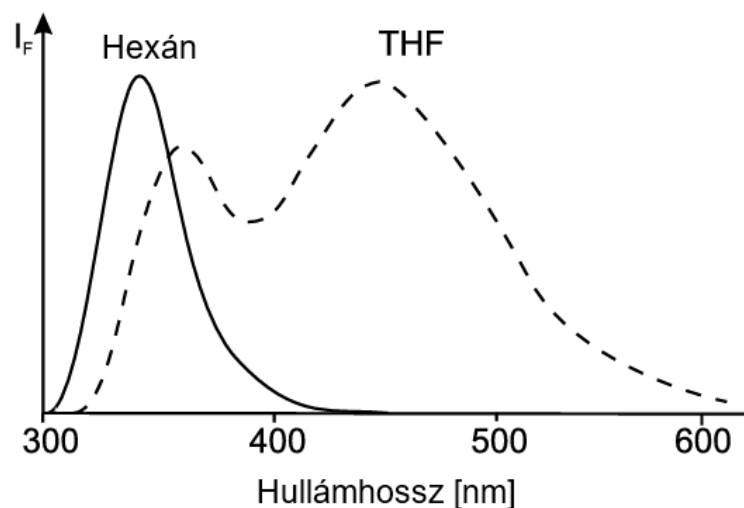
kölcsönhatásokba léphetnek a vizsgálandó molekulával. Például az erős van der Waals kölcsönhatást kialakító oldószerek megnövelik az ütközéses együttlét idejét, ezáltal lecsökkentik a fluoreszcencia intenzitását.⁷⁷

Egy fluorofor gerjesztése egy elektron mozgását váltja ki alacsonyabb energiaszintű pályáról egy magasabbra. Ha a kezdeti és a végső pályát térben elválasztjuk, az elektronátmenet a fluorofor dipólusmomentumának szinte azonnali változásával jár együtt. Ha ez utóbbi rendelkezik egy elektronküldő csoporttal (például $-\text{NH}_2$, $-\text{NMe}_2$, $-\text{CH}_3\text{O}$), amely egy elektronszívó csoporthoz konjugálódik (például $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{CN}$), a dipólusmomentum növekedése meglehetősen nagy lehet. Következésképpen a gerjesztés során elért gerjesztett állapot (amelyet Franck–Condon állapotnak vagy lokálisan gerjesztett állapotnak, LE-nek neveznek) nincs egyensúlyban a környező oldószermolekulákkal, ha azok polárisak.¹ Kellően folyékony közegben az oldószermolekulák a gerjesztett állapot élettartama alatt addig forognak, amíg a solvatációs burok termodinamikai egyensúlyba nem kerül a fluoroforral. Ezután elérjük a relaxált intramolekuláris töltéstranszfer (ICT) állapotot.¹



8. ábra: A forgás hatására bekövetkező LE (balra) és TICT (jobbra) állapotok közötti átmenet (A=akceptor, D=donor)⁸⁰

Az ilyen oldószerek relaxációja magyarázza a fluoreszcencia spektrum vöröseltolódásának növekedését az oldószerek polaritásának növekedésével. Az ICT-állapot felé történő relaxációt a fluorofor belső forgása kísérheti. Egy alapállapotban sík molekula LE állapota a Franck Condon-elv szerint továbbra is planáris, de oldószerek relaxáció lép fel a molekula konjugált szubsztituensének egyidejű forgásakor, amíg az derékszögben elcsavarodik és a konjugáció megszűnik. Az így létrejövő csavart intramolekuláris töltésviteli (TICT) állapotban, amelyet a poláris oldószermolekulák stabilizálnak, az elektronszívó és elektronküldő rész között teljes töltéskülönbség van (8. ábra).¹



9. ábra: Kettős emisszió THF esetén, balra az LE-hez, jobbra a TICT-hez tartozó csúcs¹

Az 9. ábrán az LE állapotból származó emisszióból eredő fluoreszcencia sávon kívül („normál” sáv) a TICT állapot emissziójának megfelelő emissziós sáv figyelhető meg magasabb hullámhosszokon („anomális” sáv).¹

Számos fluoroforban előfordulhat belső forgás, akár kísérő oldószerrel történő relaxáció, akár nem, de a kettős fluoreszcencia és a derékszögű csavarodás (amely a teljes töltésleválasztáshoz szükséges) kivételes. Ha egy gerjesztett molekulában több lehetőség is van a belső forgásra, a fotofizikai tulajdonságok értelmezése nehézkessé válik. A TICT állapotok (fluoreszkáló vagy sem) létezésére gyakran hivatkoznak a fluoroforok fotofizikai tulajdonságainak értelmezéséhez.¹

A hőmérséklet növelésével nő a molekulák mozgékonyasága, ezáltal gyakrabban fognak ütközni, ami a fluoreszcencia csökkenéséhez vezet.⁷⁷

2.3.4. Kvantumhatásfok

A kvantumhatásfok egy olyan anyagi jellemző, mérőszám, amely fontos gyakorlati jelentéssel bír, hiszen egy anyag „fénykibocsátó” képességéről ad információt, amely például LED-ek készítésénél egy jó összehasonlítási alap. A kvantumhatásfok egyes vegyületekre való meghatározása azt jelenti, hogy megvizsgáljuk a minta által emittált (fluoriméterrel) és abszorbeált fotonok (UV/Vis spektrométerrel) arányát.⁸¹ Ennek mérésére az egyik legegyszerűbb és ezáltal általánosan használt módszer ismert kvantumhatásfok értékű referencia alkalmazásával történik. A standard és mintaoldattal végzett fluorimetriás mérésből azonos körülmények között meghatározható a két anyag kvantumhatásfok-aránya. Ehhez csupán a két anyag fluoreszcencia intenzitásának hányadosát kell venni.⁸²

A mérés megkezdése előtt több megfontolással is kell élni, például a standard kiválasztása kapcsán. Meg kell győződni róla, hogy képes abszorbeálni a mintánál kiválasztott gerjesztési hullámhosszon, és lehetőség szerint hasonló tartományban emittáljon, mint a minta. A leggyakrabban használt standardok közé tartozik a kinin-szulfát, krezil-viola, rodamin 101, fluoreszcein, rodamin 6G.^{83,84}

A gyakorlatban számolni kell azonban más tényezőkkel is, például a koncentráció-változásból fakadó intenzitásváltozással, illetve, hogy általában más oldószer használata szükséges a mintához és a standard anyaghoz. Ezért figyelembe kell venni többek között az oldószerek törésmutatóját is, hiszen a reflexióból fakadó intenzitáscsökkenés mindig előfordul, amikor a monokromatikus fény két eltérő törésmutatójú közeg közötti határon halad át.⁷⁷

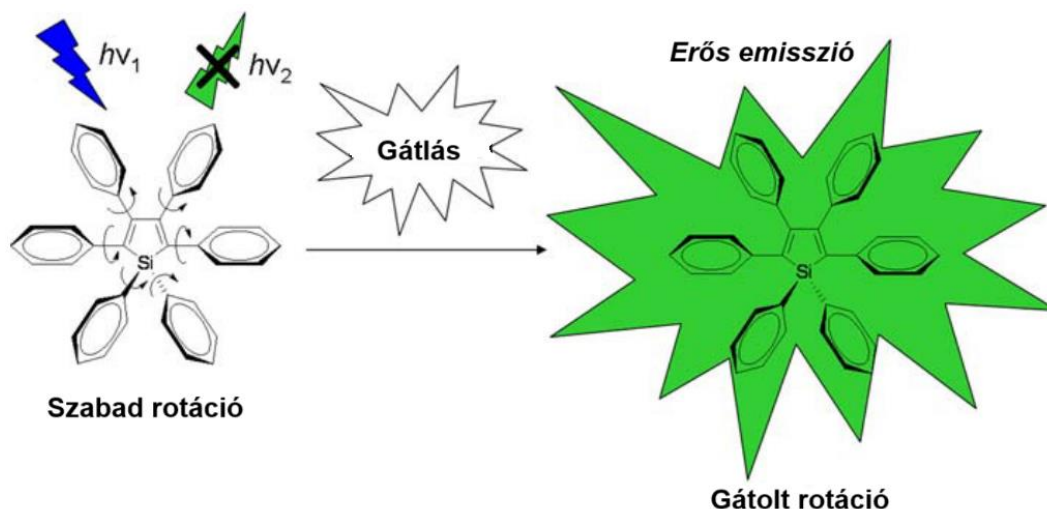
2.3.5. Aggregáció-indukált emisszió

A hagyományos luminoforok általában korongszerű lapos molekulák, amelyek hatékonyan tudnak emittálni, ha molekulárisan vannak feloldva vagy diszpergálva jó oldószerekben. Aggregált állapotban azonban az ilyen molekulák kompakt tömörülésen mennek keresztül, és az erős π - π halmozási kölcsönhatások következtében a fluoreszcencia kioltásához, a nemkívánatos aggregáció-okozta kioltási-effektushoz (ACQ, aggregation-caused quenching) vezethet.⁸⁵ Ellenkező esetben az aggregáció hatására megnövekedett fotonemissziót mérünk (AEE, aggregation-enhanced emission), vagy aggregáció által indukált emissziót (AIE, aggregation-induced emission) figyelhetünk meg. Az AIE-effektus technológiai jelentőségű, tekintve, hogy a szerves fénykibocsátó anyagokat általában vékony szilárd filmként használják LED-ek készítéséhez, amiknél előfordul, hogy oldott állapotban nem mutatnak fluoreszcencia jelenséget, de szilárd állapotban igen, ezért mivel aggregálva vagy vékony filmként már a szilárd állapothoz hasonló viselkedést mutat az anyag, fotont fog emittálni.⁴

Először Tang és csoportja írta le kis szerves molekulák esetén az aggregáció-indukált emissziót, aki felismerte, hogy az aggregáció nagymértékben növeli szilárd állapot emisszióját, ezáltal egy gyenge luminoforból egy erősen emittáló anyag válhat.^{16,86}

Azóta számos mechanikai útvonalat feltételeztek az AIE jelenség leírására, beleértve a konformációs planarizációt, a J-aggregátum képződést, az E/Z izomerizációt, a csavart intramolekuláris töltésátvitelt (TICT) és az ESIPT-t (gerjesztett állapotú intramolekuláris proton-transzfer). Azonban egyik sem támasztható alá teljes mértékben kísérleti adatokkal, és nem alkalmazható az összes jelentett AIE rendszerre. Az AIE hatások mechanisztikus okainak három fő hipotézise van, azaz a RIR (intramolekuláris forgások gátlása), a RIV

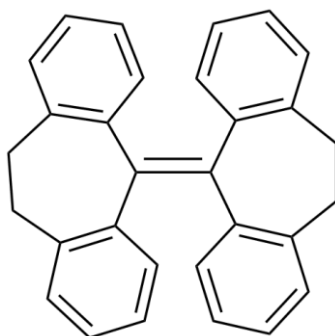
(intramolekuláris rezgések gátlása) és az előző kettőt egyaránt tartalmazó RIM (intramolekuláris mozgások gátlása).⁷



10. ábra: Az AIE mechanizmusának sematikus ábrája HPS esetén⁸⁰

A hexafenil-szilol (HPS) esetében az intramolekuláris gátlások és a HPS-molekulák síkszerűtől való eltérése kölcsönösen erősítő kapcsolatban állnak egymással. A többszörös inter- és intramolekuláris C–H $\cdots\pi$ kölcsönhatások együttesen szinergetikusan korlátozzák a HPS molekulákat a kristályrácsokban, és gátolják a fenilgyűrűk forgását szilárd állapotban (10. ábra). A RIR mechanizmus felelős a HPS AIE hatásáért. Oldatban hat fenil rotor dinamikusan foroghat a szilol állórészhez képest az egykötéses tengelyeken keresztül, ami sugárzásmentes útvonalként szolgál a gerjesztett állapotok kioltásához. Az aggregátumokban az ilyen forgásokat a fizikai kényszer miatt gátolják. Így a sugárzásmentes út elzáródik, míg a sugárzásos csatorna megnyílik.⁷

Az AIE vizsgálat előrehaladtával új AIE-t mutató vegyületeket fedeztek fel, amelyek AIE folyamatai nem magyarázhatók a RIR mechanizmussal. Ilyen például a THBDBA (10,10',11,11'-tetrahidro-5,5'-bidibenzo[a,d][7]annulenilidén), amelynek nincsenek forgatható egységei, mivel fenilgyűrűit egy etilén kötés rögzíti (11. ábra). Azonban AIE aktivitást mutat: oldatban nem emittál, de aggregátumként erősen lumineszcens. Számításos kémiai módszerekkel feltárták, hogy ez a RIV mechanizmussal magyarázható.⁸⁷



11. ábra: THBDBA molekula szerkezeti képlete⁸⁷

Világossá vált, hogy akár a RIR, akár a RIV vezethet AIE effektushoz. Kétségtelenül, ha mind a RIR, mind a RIV részt vesz a rendszerben, akkor a luminogénnek AIE aktívnak kell lennie. Az AIE-gén rendszerben a működési mechanizmus a RIM, ahol az M (mozgás) az R-t (forgás) és a V-t (rezgés) foglalja magában. A RIM elve alapján leírható AIE-gének csoportja egy rezegni képes belső vázat és forgatható perifériális egységeket tartalmaz.^{87,88}

Alkalmazás szempontjából kívánatos lenne aggregáció-okozta kioltást mutató molekulákat AIE-t mutató molekulákká alakítani. Erre több megoldás is létezik. Az AIE elemek ACQ tulajdonsággal rendelkező anyagokba való beépítésének egyik legegyszerűbb módja a jól ismert AIE archetípusok közvetlen csatolása az ACQ magokhoz.⁴

Az AIE-gének ACQ-forhoz való csatlakoztatásán kívül az új AIE-aktív rendszerek létrehozásának egy másik hatékony módja a tipikus AIE alapegységek módosítása ACQ-for egységek beépítésével. Ez a módszer arra törekszik, hogy fenntartsa az AIE-gén magok meglévő aktivitását, miközben integrálja az ACQ-for funkcionális tulajdonságait és kiküszöböli kioltó hatásukat. Például új AIE-származékok létrehozásának sokoldalúságát az AIE-gének, mint szilolok fenilgyűrűinek ACQ-forra való helyettesítésével bizonyították.^{18,19}

Az AIE mechanizmus és a korábban említett munka alapján megállapítható, hogy az ACQ-AIE transzformációs stratégiák lényege a megfelelő mozgó elemek és a nem-planaritás bevezetése. Ennek fényében előre látható, hogy minden, ennek a lényegnek megfelelő megközelítés működőképes.⁴

Az effektus mechanizmusa hátterének megismerése mellett fontos tárgyalni, hogy ezen rendszereket a gyakorlatban fotofizikai szempontból milyen módon vizsgálják. Az aggregált állapotot például kétkomponensű oldószer összetételének változtatásával érhetjük el. Hexafenil-szilolt (HPS) különböző összetételű aceton/víz oldószerkelegyen vizsgálva megállapították, hogy a spektrum profilja 50% víztartalom mellett az oldószerben nem okoz változást.⁷ Azonban tovább növelve a víz arányát, az abszorpciós spektrum emelkedni kezdett (a maximumot általában 90%-nál tapasztalták¹³, míg más anyagoknál ezt 99%-nál

jelentkezett⁴⁰). Ekkor a szilolgyűrűhöz tartozó abszorpciós csúcsnak kis batokróom eltolódása volt megfigyelhető. Az abszorbancia növekedése a teljes spektrális régióban a nanoaggregátumok fényszórásának köszönhető, ami jelentősen lecsökkentette a fény transzmisszióját a szilol-oldaton keresztül. Méreteloszlást mérve kijelenthető, hogy az aggregátumok mérete és száma az acetón/víz oldószerkelegben levő vízrészt növelésével egyre növekszik.⁷ A legnagyobb AIE effektust dioxán/víz, THF/víz és acetónitril/víz rendszerekben mérték.¹³

3. Eredmények

Kutatómunkám során a csoportunkban előállított *orto*- és *meta*-karboránokkal szubsztituált szilolok fotofizikai jellemzését végeztem. Bekapcsolódtam a szintetikus munkába is, ugyanakkor fontos kiemelni, hogy az én feladatom elsősorban az analitikai és fotofizikai jellemzés volt és kisebb hangsúlyt kapott a szintetikus munka. A vegyületek szerkezetének azonosítását NMR és IR spektroszkópiai mérések alapján végeztem el, valamint a szerkezeteket egykristály röntgendiffrakciós mérésekkel is alátámasztottuk. A reakciók mélyebb megértésére, a mechanizmusok feltérképezésére kvantumkémiai számításokat végeztem. A halogénezett szilolok már a levegő nedvességtartalmának hatására is hidrolizálnak, ezért munkám során standard Schlenk-technikát alkalmaztam, szárított nitrogén, illetve argon atmoszférában végeztem a levegőre érzékeny reakciólépéseket.

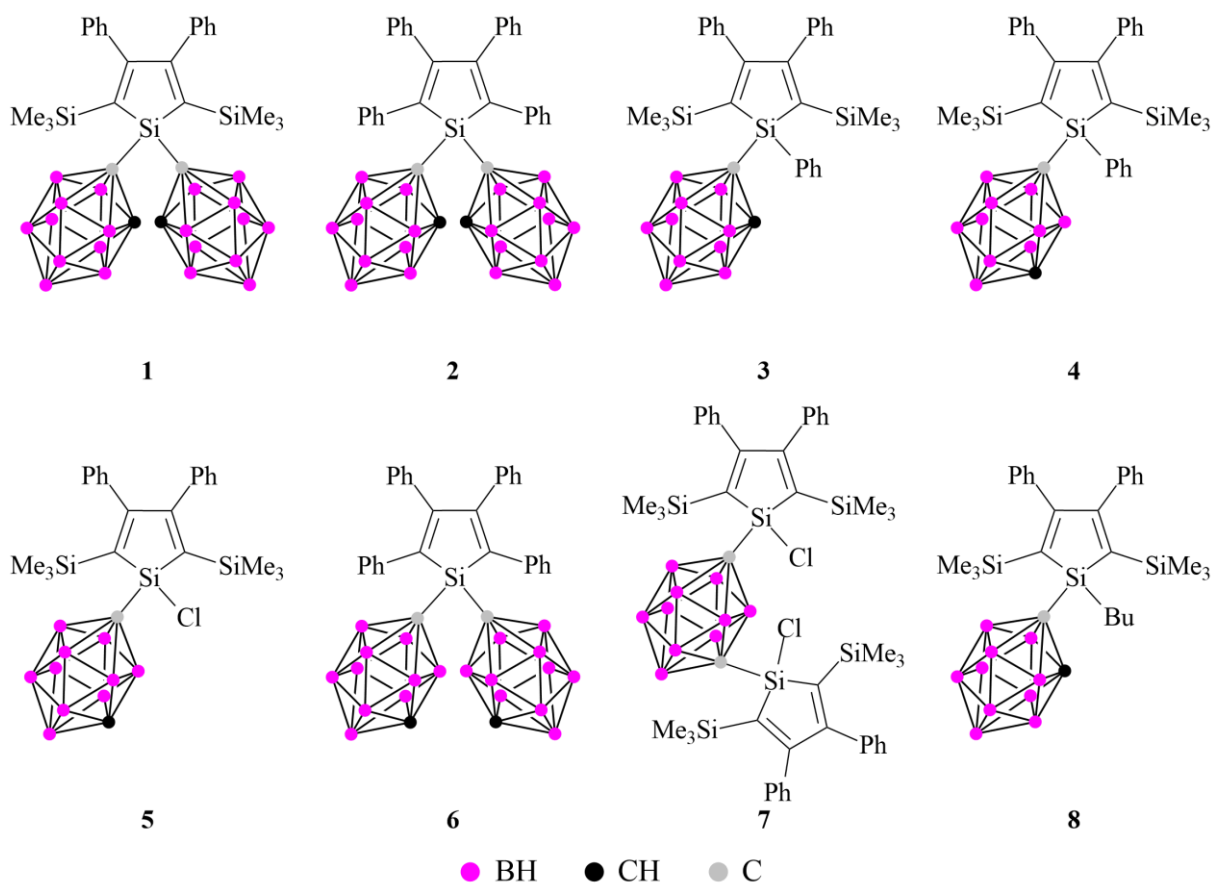
3.1. Fotofizikai mérések

3.1.1. UV-Vis mérések

3.1.1.1. Mérések oldatban

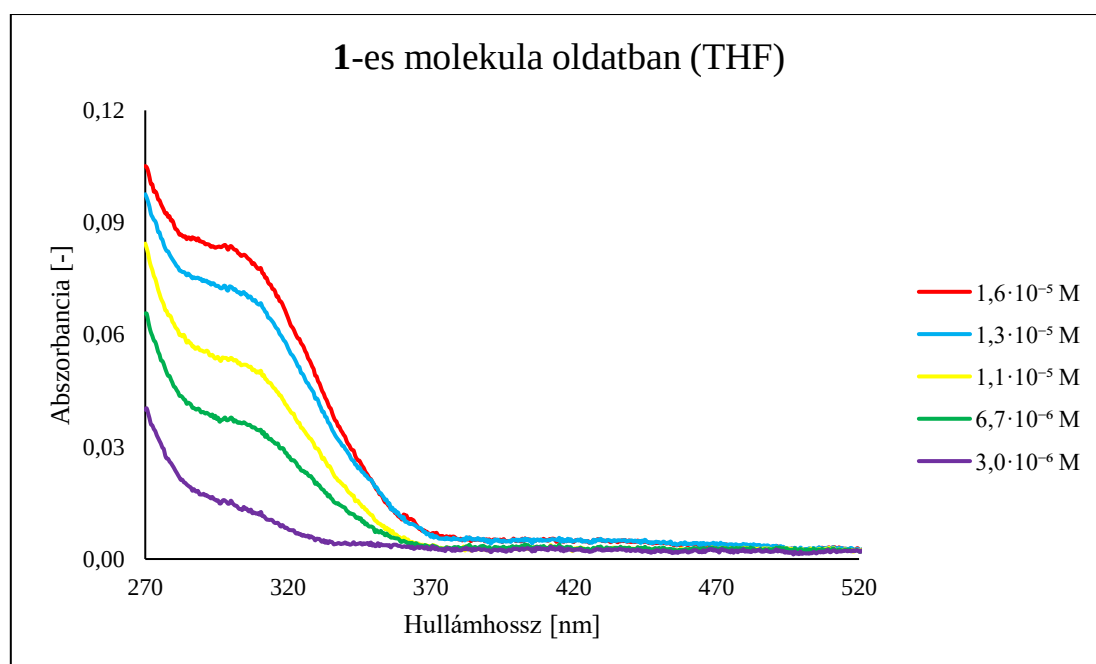
Először a 12. ábrán látható **1-6** vegyületek fotofizikai jellemzését végeztem el, amelyhez elsőként UV-Vis méréseket végeztem híg oldatban.

Bár az előállított anyagok NMR spektroszkópia segítségével jól karakterizálhatóak, jelentős bomlási reakciót ezen mérések során nem tapasztaltunk. Ugyanakkor az NMR mérések érzékenysége nem elegendő olyan kis mennyiségű bomlástermékek azonosítására, ami már zavarja a fotofizikai méréseket. Sajnos a **2-es** és **6-os** vegyületek oldatban bomlanak, vékonyréteg kromatográfiával egyértelműen kimutatható egy új, erős fluoreszcenciát mutató bomlástermék megjelenése (29. ábra), ami kis mennyisége miatt nem azonosítható az NMR spektrumokban. A bomlást vizsgálva **6-os** vegyület esetén az emissziós spektrum esetében megjelenik még egy emissziós sáv (28. ábra). Elsőre duál-emisszió jelenségére is lehetne gondolni, amit tovább erősítene az a tény, hogy hasonló vegyületek esetében leírtak ilyen jelenséget.⁷⁰ Ugyanakkor követve a duál emissziós összefoglalók általános mondanivalóját, miszerint folyamatosan kételkedni kell a jelenségben és inkább szennyezőket keresni, sikeresen azonosítottuk, hogy ebben az esetben is bomlási folyamatról van szó. (A nem homogén mintát megerősítik a felvett gerjesztési spektrumok is.) Ennek a két anyagnak a fotofizikai jellemzését egy külön fejezetben ismertetem.



12. ábra: A fotofizikai mérések során vizsgált molekulák szerkezeti képlete

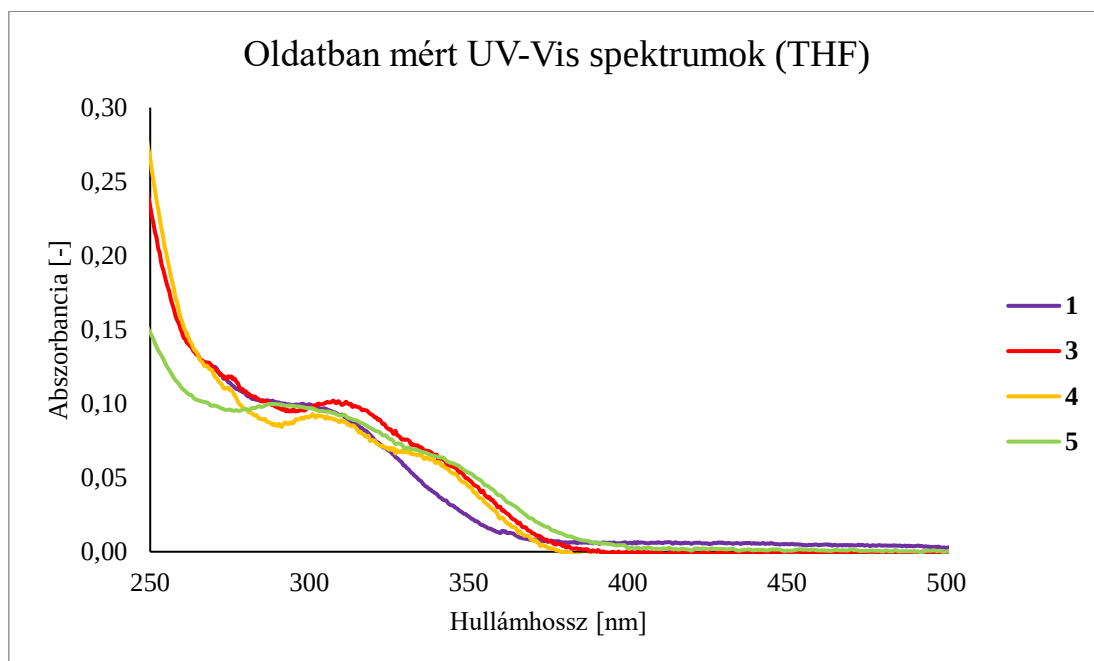
Továbbá sikeresen előállítottam két új karboranil-szilol vegyületet (7 és 8), amelyek fotofizikai tulajdonságait a szintézisük után mutatom be.



13. ábra: 1-es molekula abszorbancia spektrumai oldatban

Az **1-es** vegyület abszorpciós mérései (13. ábra) alapján látható, hogy az anyag elnyelése 270 nm alatt jelentősen megnő. Nagyobb koncentrációk esetén egyértelműen sikerül azonosítani a 304 nm-nél lévő abszorpciós csúcsot, ami a szilolokra jellemző π - π^* átmeneteknek feleltethető meg.

A hígítási sor UV-Vis spektrumának felvételét minden vizsgált anyag esetén elvégeztem (14. ábra).



14. ábra: A vizsgált anyagok UV-Vis spektruma oldatban (~10⁻⁵ M-os koncentráció)

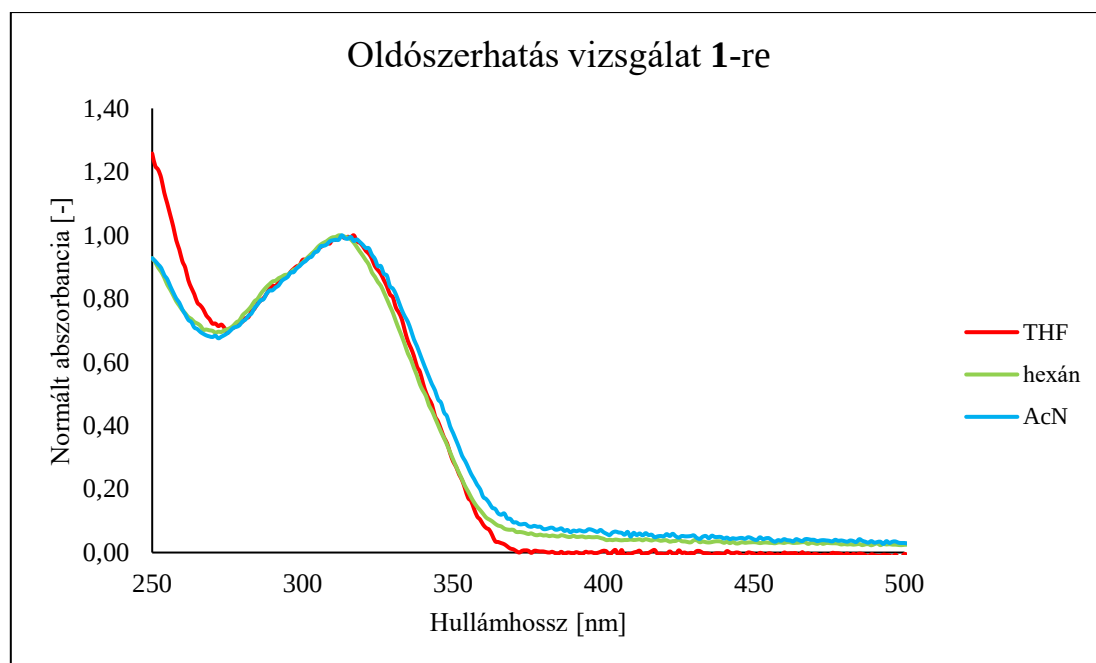
Az **1**, **3** és **4** vegyületek abszorpciós spektruma nagyon hasonló, 300 nm körüli széles sávval, amely a szilol rész megfelelő π - π^* átmenetéhez rendelhető.

Ha az **1-es** molekulán az 1-es helyzetben levő *orto*-karborán csoportot fenilre cseréljük a **3** vegyülethez jutunk. Ekkor kisebb batokróm eltolódást (9 nm) figyelhetünk meg az abszorpciós csúcs esetén, illetve ebben az esetben a **3-as** molekula maximális abszorbanciája jobban kiemelkedik.

A **3-as** és a **4-es** molekulák közötti különbség csak az 1-es helyzetben levő karboránokban van, a **3-as** *orto*-karboránt, a **4-es** *meta*-karboránt tartalmaz. Minimális hipszokróm eltolódást (6 nm) figyelhetünk meg az abszorpciós csúcs esetén, azonban ezt leszámítva a két molekula spektruma szinte azonos, a 330 nm körül található „váll”-at egyaránt tartalmazzák.

Ha a **4-es** molekulában az 1-es helyzetben levő fenil-csoportot klórra cseréljük (**5-ös** molekula), az szintén nem befolyásolja jelentősen a spektrumot, azonban az **5-ös** molekula esetén kevésbé figyelhetők meg éles csúcsok, tehát az 1-es helyzetű klór kiszélesíti az abszorpciós csúcsokat, de eltolódást nem okoz.

Az irodalomban korábban tárgyaltakkal ellentétben a vizsgált vegyületek esetében nem teljesül, hogy minél elektronegatívabb atom kötődik a szilíciumhoz 1-es helyzetben (esetünkben ez a klór), akkor az abszorpciós maximumhoz tartozó hullámhossz megnő a LUMO-k energiájának csökkenése miatt.²⁸ Tehát pusztán az induktív effektus hatásával nem lehet indokolni az UV-Vis spektrum csúcsainak eltolódását.

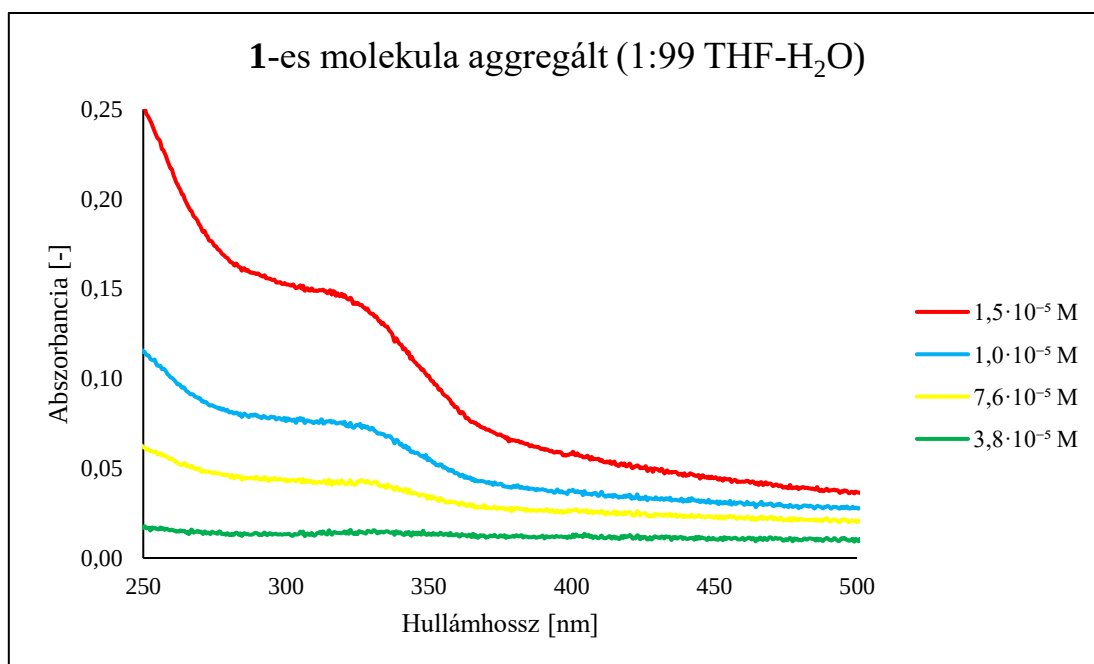


15. ábra: Oldószerhatás vizsgálata az UV-Vis abszorpciós spektrumra az **1**-es vegyület esetén ($\sim 10^{-5}$ M-os koncentráció)

Érdemes kiemelni, hogy a vizsgált vegyületek UV-Vis spektruma független az oldószerek polaritásától (15. ábra), ami megerősíti az irodalomban néhány esetben tárgyaltakat.^{7,58}

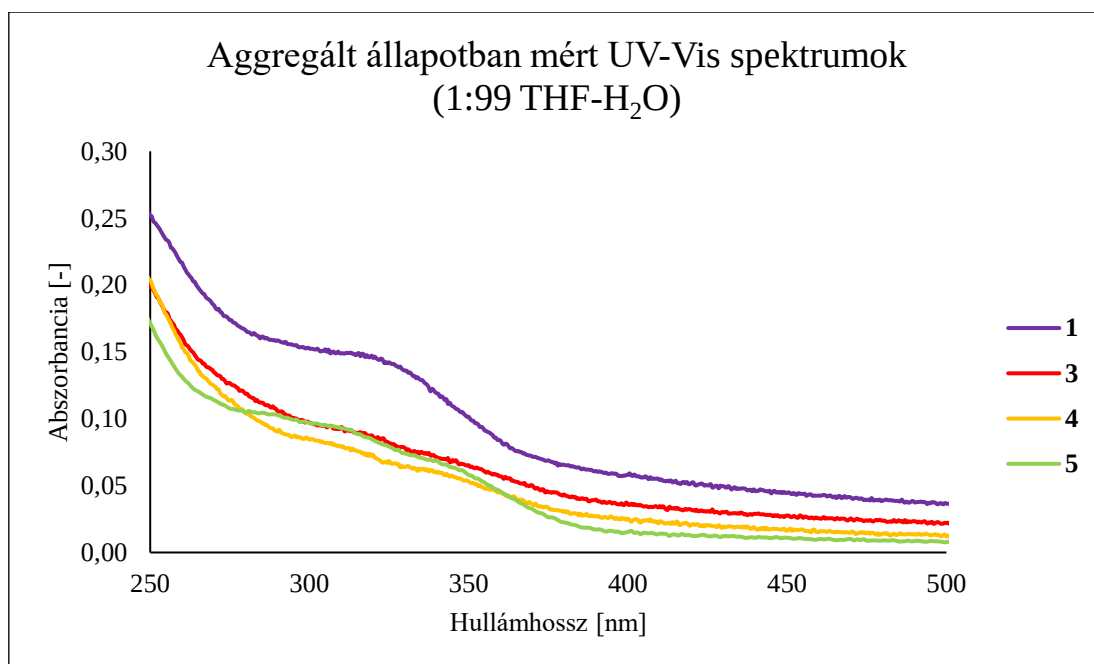
3.1.1.2. Mérések aggregált állapotban

Az abszorbancia méréseket az oldat állapothoz hasonló módon, hígítási sorral, aggregált állapotban is elvégeztem. Az aggregált állapotot az anyagok megfelelő koncentrációjú THF-s oldatának 99-szeres térfogatú vízhez való hozzáadásával értem el.



16. ábra: Az 1-es molekula aggregált formájának abszorpciós spektruma

Az 1-es molekula aggregált formájának UV spektrumait mutatja be a 16. ábra, különböző hígítások esetén. A hígítási sorok felvétele (oldat és) aggregált állapotban a kvantumhatásfok méréshez volt szükséges.



17. ábra: A vizsgált anyagok UV-Vis spektruma aggregált állapotban ($\sim 10^{-5}$ M-os koncentráció)

A 17. ábra az 1% vizet tartalmazó THF-víz oldószerben készített aggregált állapotú vegyületek UV-Vis spektrumait mutatja be. A fotofizikai tulajdonságokat aggregált állapotban

vizsgálva enyhe vöröseltolódású (11-22 nm) abszorpció figyelhető meg **1** és **3** esetén, míg a **4** esetén az abszorpciós maximum nem változik.

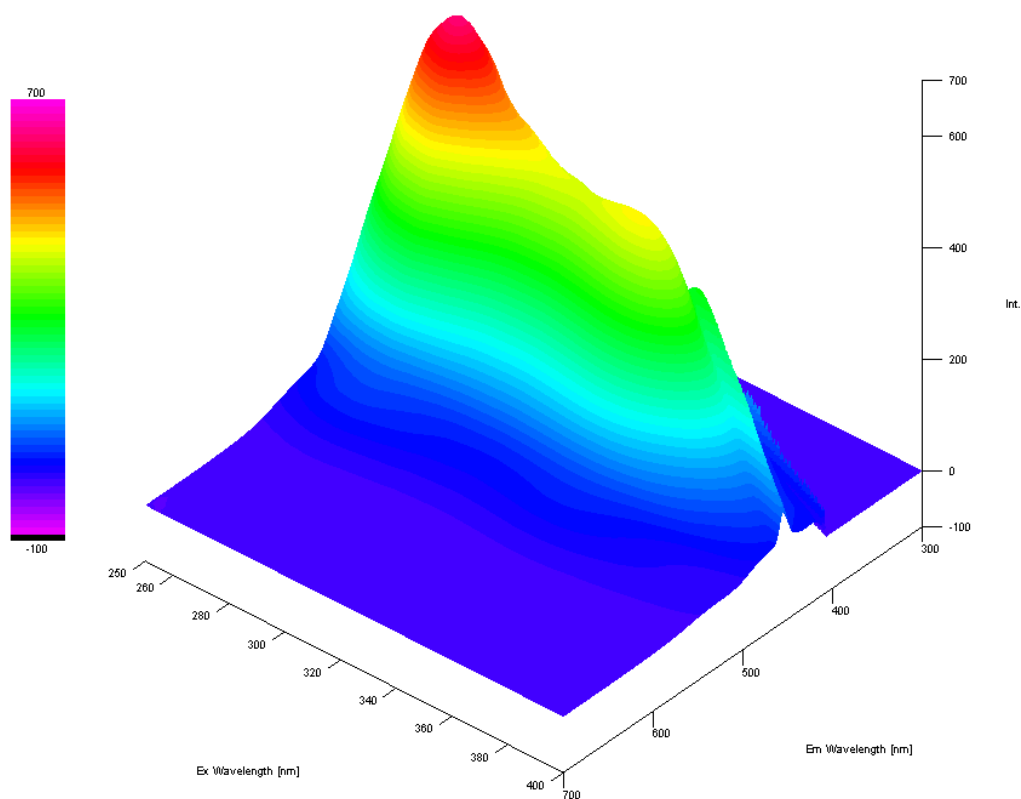
A 14. ábrához viszonyítva megfigyelhető, hogy a spektrumok lefutása szinte azonos, ugyanazokon a hullámhosszokon jelentkeznek az abszorpciós csúcsok. Azonban eltérést jelent, hogy a nagyobb hullámhosszok esetében kisebb intenzitásúak a megfelelő csúcsok az azonos görbén levő nagyobb energiájú gerjesztéshez tartozó csúcsokhoz viszonyítva.

A látható spektrális tartományban egy lassan csökkenő farki rész látható, ilyen görbelefutás általában nanorészecske-szuszpenzióknál megfigyelhető,⁸⁶ ami megerősíti a nanoaggregátumok jelenlétét az oldószerkeletben. Új csúcsok a nanoaggregátumok abszorpciójának köszönhetően nem figyelhetők meg.

3.1.2. Fluoreszcencia mérések

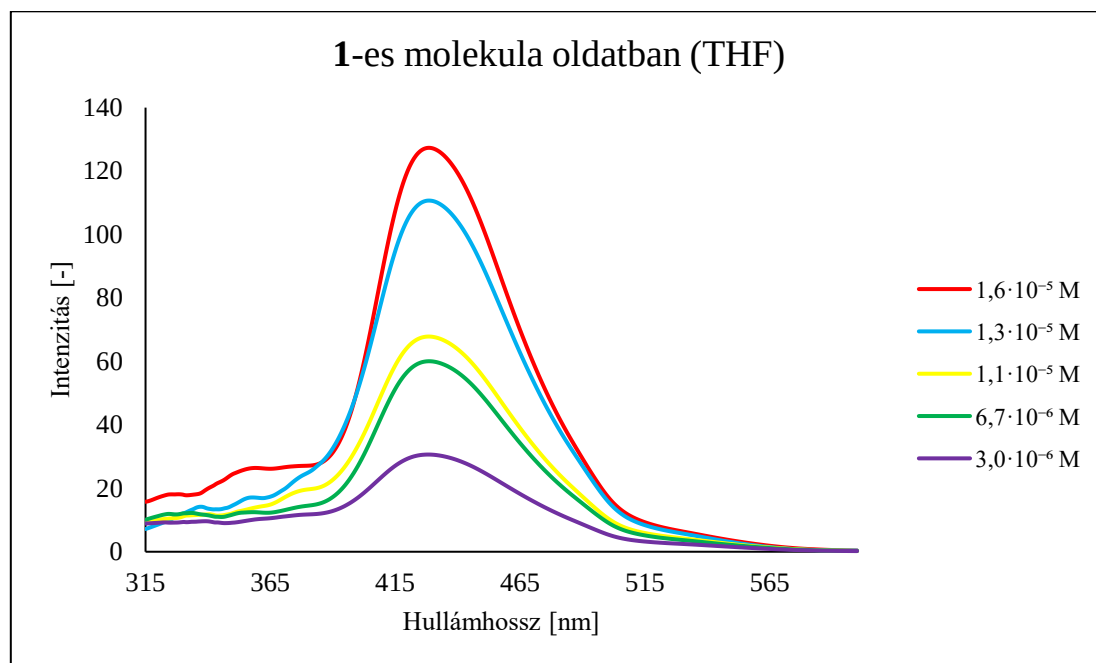
3.1.2.1. Mérések oldatban

Az abszorbancia mérések követően a fluoreszcencia mérés emissziós és gerjesztési spektrumának felvétele történt. Minden minta esetén a legtöményebb törzsoldatból felvettem egy 3D fluoreszcencia spektrumot is, ahol a készülék a megadott gerjesztési hullámhossz tartományon adott szakaszonként (pl. 5 nm) felvett egy emissziós spektrumot (18. ábra).



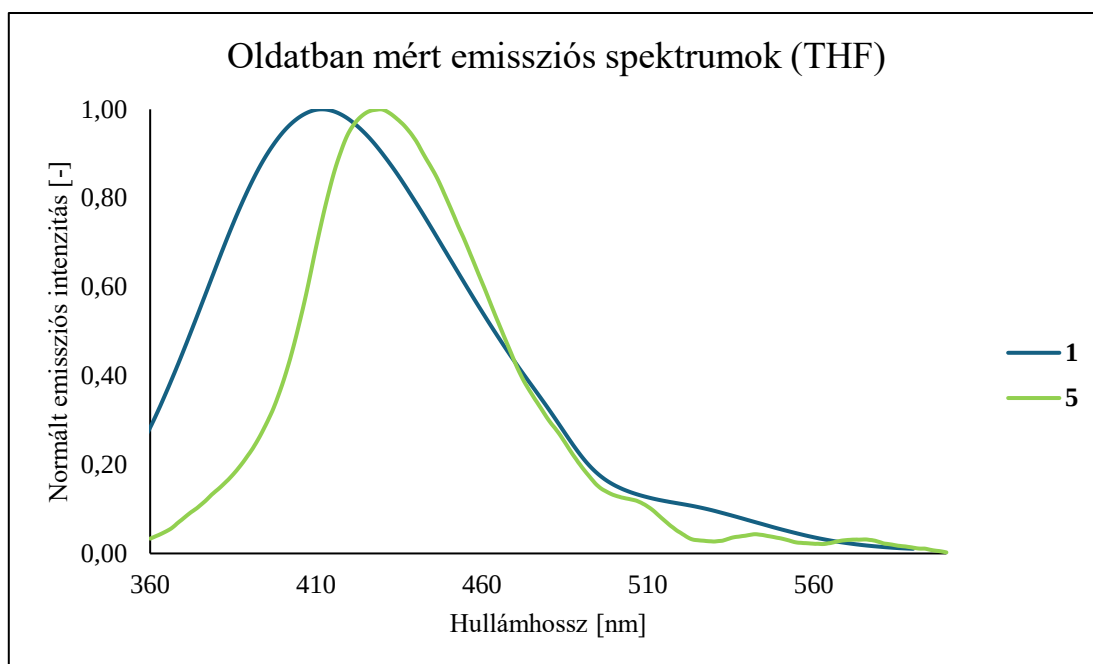
18. ábra: 1-es molekula 3D emissziós spektruma oldatban

Így meghatározható egy vegyület abszolút maximális intenzitásához tartozó gerjesztési hullámhossz, emissziós hullámhossz párosa, ami gyakorlati szempontból fontos, hiszen így elérhető a legnagyobb emisszió, ha az adott hullámhosszon sugározzuk be az anyagot. A 3D spektrumból arra következtethetünk, hogy egyféle speciesz van az oldatban, hiszen ha változtatjuk a gerjesztési hullámhosszt, a kapott emissziós spektrum alakja nem módosul (Kasha szabály).



19. ábra: 1-es molekula emissziós spektrumai oldatban

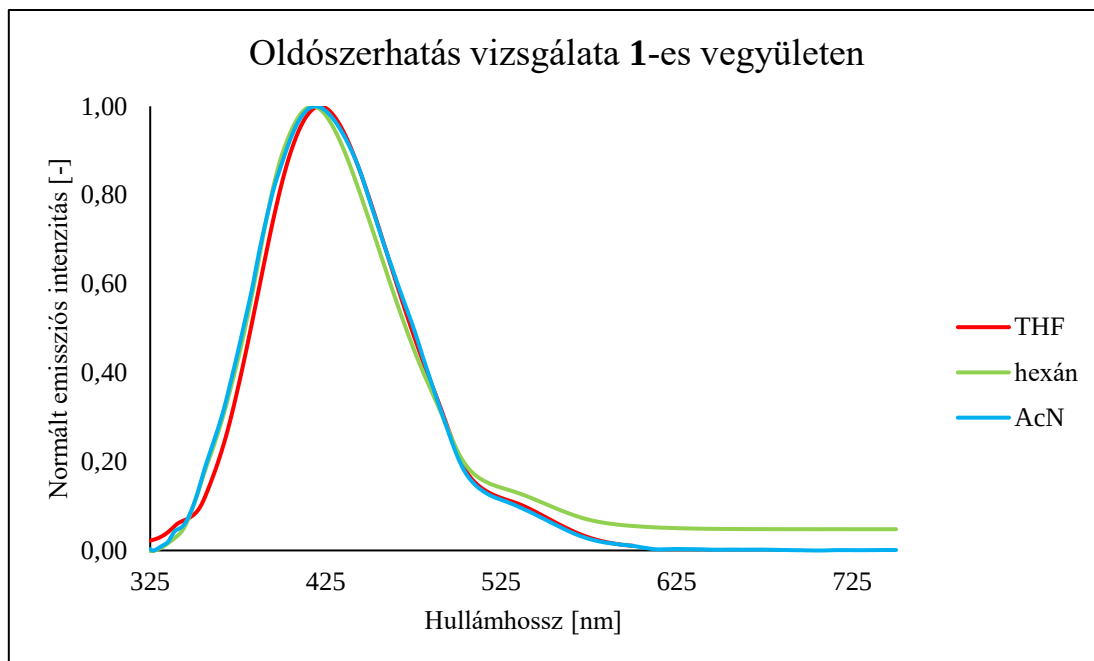
A fluoreszcencia mérés paramétereinek meghatározása próbamérésekkel történt. Minden abszorbancia mérés után (minden koncentrációnál a hígítási sorban) a küvetát áthelyeztem a fluoriméterbe és felvettem az oldat emissziós és gerjesztési spektrumát. Az emissziós spektrum felvételéhez az abszorbancia spektrumából választott maximum hullámhosszt kell megadni, míg a gerjesztési spektrum paramétere az emissziós spektrum csúcsmaximumához tartozó hullámhossz. A 19. ábrán az 1-es vegyület hígítási sorának emissziós görbéi láthatók.



20. ábra: A vizsgált anyagok emissziós spektruma oldatban ($\sim 10^{-5}$ M-os koncentráció)

A 20. ábrán láthatóak a vizsgált vegyületek oldatban mért emissziós spektrumai normált értékekkel. A 3-as és 4-es molekulák görbéi nem lettek feltüntetve, ezek a vegyületek oldatban gyakorlatilag nem fluoreszkálnak még a legtöményebb koncentrációk esetén sem. Az 1-es és 5-ös vegyület emissziója is meglehetősen csekély mértékű, kvantumhatásfokuk 1% alatti.

Megfigyelhető, hogy habár az 5-ös vegyületnek gyakorlatilag nincs mérhető fluoreszcenciája, a görbe lefutása megegyezik az 1-es vegyületével. Vagyis az 1-es helyzetben levő klór, illetve karborán szubsztituens nem okoz eltérést az emissziós spektrumban, ami összhangban van az irodalmi részben tárgyaltakkal, miszerint az 1-es pozícióban levő szubsztituensek emissziós spektrumokra gyakorolt hatása elhanyagolható. A klór negatív induktív (nagy elektronegativitása) és pozitív mezomer effektust fejt ki a szilolgyűrűre, míg a karborán gyenge induktív effektusú, de elektronhiányos szerkezete miatt elektronszívó csoportként viselkedik. Tehát két elektronikus tulajdonságokban és méretben jelentősen eltérő szubsztituens sem fejt ki hatást, amennyiben azok az 1-es helyzetben vannak.



21. ábra: Oldószerhatás vizsgálata 1-es vegyületen ($\sim 10^{-5}$ M-os koncentráció)

Ahogy az abszorbancia mérésnél is megtettem, vizsgáltam az oldószerek változtatásának hatását a fénykibocsátásra nézve is. Ugyancsak megállapítható, hogy a vizsgált vegyületek fluoreszcencia emissziós spektruma nem változik az oldószerek változásával, ezért nem függ a közeg polaritásától (21. ábra), tehát – ahogyan korábban tárgyaltam – inkább lokális gerjesztés történhet.

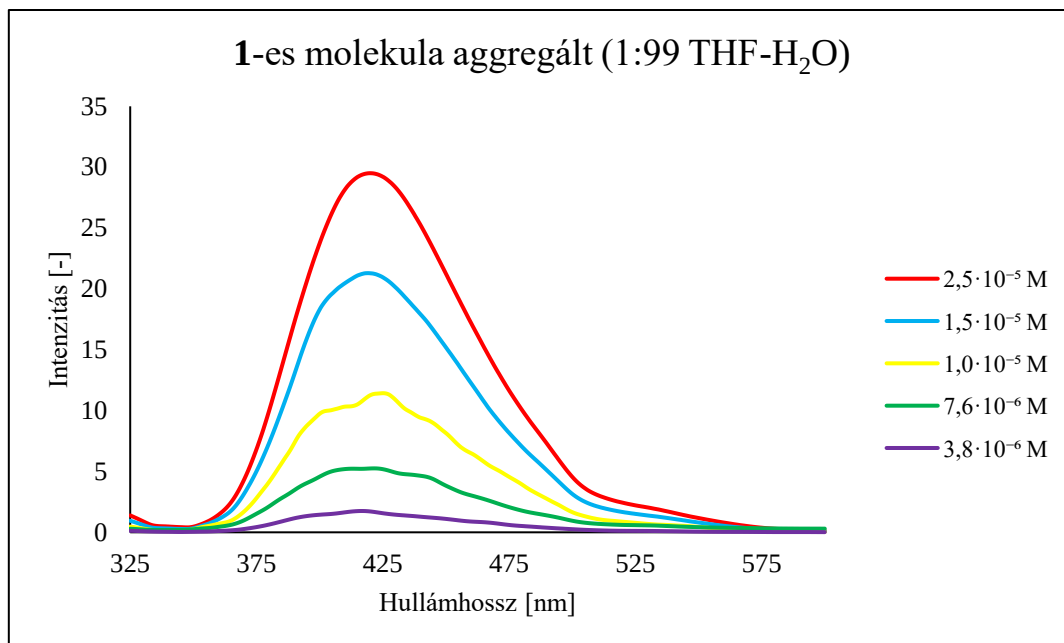
3.1.2.2. Mérések aggregált állapotban

Az emissziós méréseket az oldat állapotnak megfelelően, hígítási sorral, aggregált állapotban is elvégeztem. Az aggregált állapotot szintén az anyagok megfelelő koncentrációjú THF-s oldatának 99-szeres térfogatú vízhez való hozzáadásával értem el.



22. ábra: Hígítási sorok oldat fázisban (alsó sor) és aggregáltan (felső sor).

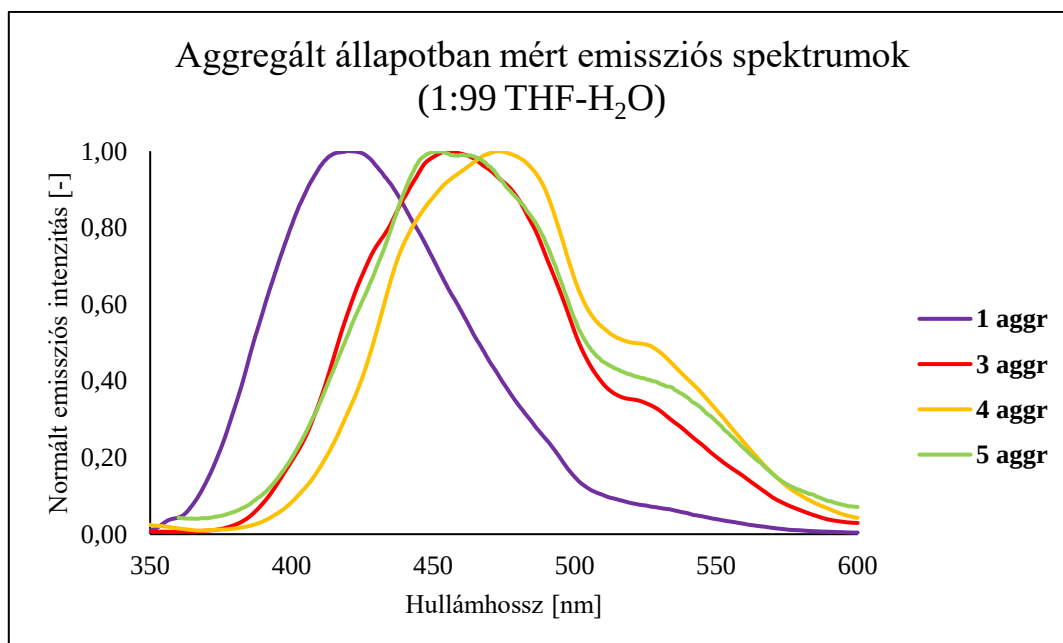
A koncentráció balról jobbra növekszik.



23. ábra: Az 1-es molekula aggregált formájának emissziós spektrumai

A 1-es molekula emissziós spektrumai (23. ábra) alapján látható, hogy az emissziós spektrum kiszélesedik minden esetben, feltehetően azért, mert az aggregáció folyamata során keletkező molekulaklaszterek kevésbé kvantáltak, mint az izolált molekulák oldatban, így a különböző mértékű gátlások eltérő energiájú gerjesztési utakat nyithatnak meg, ezáltal a kibocsátott fény hullámhossza szélesebb sávban érkezik.

A fenti műveletsort elvégeztem a többi minta esetén is oldat és aggregált állapotban egyaránt. A normált intenzitásokat tartalmazó görbék egyesítve láthatóak a 24. ábrán.

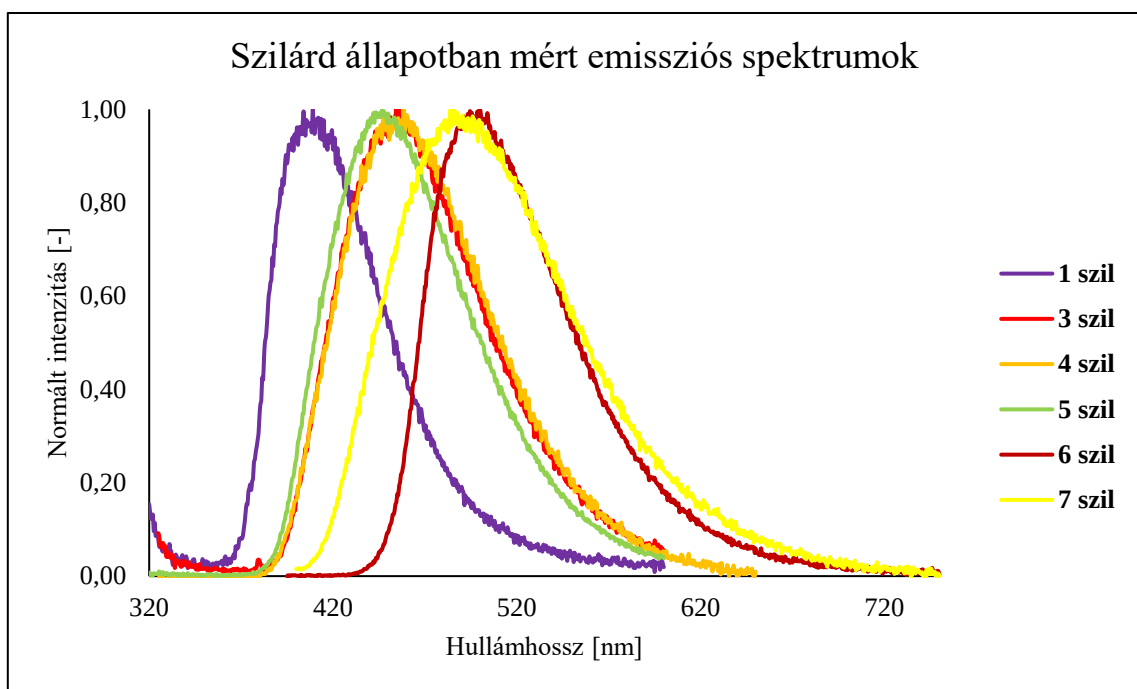


24. ábra: A vizsgált anyagok emissziós spektruma aggregált állapotban (~10⁻⁵ M-os koncentráció)

Aggregált esetekben nagyobb intenzitásokat mértem, mint oldott állapotban az 1-es és 5-ös anyag esetén (AEE-jelenség), ami már utalhat az AEE jelenségre. Természetesen az intenzitások függenek a készülékbeállításoktól is, így ez csak egy gyenge indikáció a jelenségre. Ugyanakkor a 3-as és 4-es anyag, melyek oldatban nem mutattak detektálható fluoreszcenciát, aggregált állapotban ezek is fluoreszcenssé váltak (AIE-jelenség). Ezek alapján sejthető, hogy megfigyelhető a várt AEE és AIE hatás. Természetesen ennek a pontos jellemzéséhez kvantumhatásfok méréseket kell elvégezni, amiket a későbbiekben ismertetek. Érdekes módon, amíg oldat állapotban az 1 és 5 emissziós csúcsa ugyanazon a hullámhosszon volt, addig aggregált állapotban az 1 enyhe kékeltolódást (8 nm-rel), az 5 vöröseltolódást (25 nm-rel) szenvedett. Valamint az 5 spektruma aggregáltan is szinte egybeesik egy másik vizsgált anyagéval, ezúttal a 3-éval, tehát ha a szilolon az 1-es helyzetű klórt fenilre cseréljük, az emissziós spektrumban jelentősen kisebb változást okoz, mintha karboránra cserélnénk. Feltehetően a két 1-es helyzetű karborán aggregálva nagyobb szterikus gátlást okoz, ez okozza a látványos spektrális különbséget. A 3-as vegyület görbéje a 4-es görbéjéhez képest nagyon hasonló lefutású, tehát a különböző karboránok nem módosítják szignifikánsan az emissziós spektrum alakját, azonban meglepően a *meta*-karborán az *orto*-karborán helyén 17 nm-es vöröseltolódást okoz. Ugyanez a megállapítás tehető a 4-es és 5-ös vegyület vonatkozásában is, az 1-es helyzetű fenil-csoport a klór helyén nem módosítja jelentősen a spektrumot, azonban 20 nm-es vöröseltolódást eredményez. Ez összhangban van az irodalmi részben tárgyaltakkal. Ugyancsak az irodalmi részben leírt feltételezést erősítik az eredményeim, miszerint a 2,5-ös helyzetben nem szükségesek aromás szubsztituensek AIE-jelenség kiváltásához.³² Továbbá a mi vegyületeinkre is teljesül, hogy feltehetően a szilil-csoportok és a szilolgyűrű közötti gyenge σ - π^* konjugáció miatt az anyagok kéken emittálnak.

Megfigyelhető azon anyagok esetén, amelyek oldat és aggregált állapotban is mérhető emisszióval rendelkeznek, hogy aggregált állapotban alacsonyabb hullámhossz felé tolódik az emissziós csúcsuk, kisebb-nagyobb mértékben (2-16 nm). Ez alól kivétel az 5, ami egyedülként klórt tartalmaz 1-es helyzetben és aggregálva 25 nm-rel nagyobb hullámhosszra tolódik az emissziós maximuma.

Az előzőekben tárgyalt vegyületek fluoreszcens tulajdonsága szilárd állapotban is megvizsgálásra került. Miután tanszékünkön a készülékhez nem tartozik integráló gömb, így ezeket a méréseket Dr. Zámbo Dániel, az Energiatudományi Kutatóközpont, Fotonika laboratórium tudományos munkatársának készülékén végeztük el, az ő segítségével.



25. ábra: A vizsgált anyagok emissziós spektruma szilárd állapotban

A 25. ábra az **1**, **3**, **4**, **5**, **6** és **7** szilárd, kristályos porának emissziós tulajdonságait hivatott bemutatni. Az ábrát érdemes összevetni az aggregált állapotú spektrumokkal, hiszen habár az aggregátumok kevésbé kompakt, tömör rendszerek, mégis a részecskék közelebb helyezkednek el egymáshoz, ezért ez az állapot általában közelebb áll a szilárdhoz, mint az oldathoz. Ha a spektrumok eltolódását vizsgáljuk, elmondható, hogy a klórtartalmú **5**-n kívül a többi görbe tendenciózusan a kéeltolódás felé mozdult (0-28 nm), ellenben az irodalomban általánosan megfigyelhető vöröseltolódással.⁴ A **3** és **4** spektrumai szinte tökéletesen átfednek, ami nem is meglepő, hiszen ezen két molekula szerkezetében található a legkisebb eltérés (*orto*- helyett *meta*-karborán).

Míg a **6**-os vegyület (amely bár oldatban bomlik, szilárd állapotban stabil) kvantumhatásfoka 54%-ra nő, a 2,5-ös pozícióban levő fenil szubsztituensek lecserélése TMS-re (az **1** vegyületnél) még szilárd állapotban is viszonylag alacsony kvantumhatásfokot (8,5%) eredményez. A **3** és **4** vegyületnél nagyon magas (85% feletti) kvantumhatásfokot mértünk, a **4** vegyületnél gyakorlatilag 100%-os kvantumhatásfok érhető el.

Bár az **1** vegyület viszonylag kicsi kvantumhatásfoka az irodalomban leírt trimetilszilil-csoportok által okozott kioltással magyarázható,³³ ugyanakkor **3** és **4** vegyületnél megfigyelt erős emisszió ezzel ellentétes lenne, ami azt mutatja, hogy a trimetilszilil-csoportok hatása nem teljesen tisztázott. Ennek a viselkedésnek a jobb megértése érdekében érdemes megvizsgálni ezen vegyületek szupramolekuláris szerkezetét. A **3** és **4** szupramolekuláris szerkezeteiben a szilíciumatomhoz kapcsolódó fenilcsoport a szomszédos molekula 3,4-es pozíciójában

elhelyezkedő két fenilcsoport között helyezkedik el. Ez az elrendezés hatékonyan gátolta a fenilcsoportok forgását, megakadályozva ezzel a szilolok fluoreszcenciájának rendkívül hatékony kioltó mechanizmusát. Ugyanakkor ez az **1** esetén a két karborán térbeli kiterjedése miatt nem lehetséges, emiatt jelentősen kioltódik a vegyület fluoreszcenciája. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a trimetilszilil-csoportok kevésbé játszanak szerepet a vegyület fluoreszcenciájának kioltása során.

1. táblázat: Abszorpció és emissziós jellemzők

Anyag sorszáma	Oldat fázis (THF)		Aggregált állapot		Szilárd fázis	
	λ_{absz} (nm)	λ_{emi} (nm)	λ_{absz} (nm)	λ_{emi} (nm)	λ_{absz} (nm)	λ_{emi} (nm)
1	298	428	315	420	304	409
2	-	-	-	-	-	-
3	308	-	300	456	302	456
4	302	-	302	473	309	458
5	291	428	302	453	302	447
6	-	-	-	-	377	500

A következő táblázatban összefoglaltam a mért molekulák oldat, aggregált és szilárd állapotukban számolt kvantumhatásfokát:

2. táblázat: Kvantumhatásfok értékek oldat, aggregált és szilárd állapotban

Anyag sorszáma	Φ oldat fázisban (THF)	Φ aggregált állapotban (THF-H ₂ O 1:99)	Φ szilárd állapotban
1	<1%	4%	8%
2	<1%	6%	-
3	0% (nincs fluoreszcencia)	2%	86%
4	0% (nincs fluoreszcencia)	2%	100%
5	<1%	<1%	55%
6	1%	22%	54%

A kvantumhatásfok – növekedése ellenére – csekély maradt aggregált állapotban az **1**, **3**, **4** és **5** vegyületek esetében. Az egyetlen kivétel a **6** vegyület, ahol a kvantumhatásfok 22%-ig nő,

illetve a **2**, amelynek kvantumhatásfoka 5% feletti, sajnos ezek nem stabil vegyületek. Ez a megfigyelés annak tudható be, hogy az **1**, **3**, **4** és **5** egységeknél TMS szubsztituensek vannak jelen, amelyek általánosságban aggregált állapotban is hatékonyan csökkentik a fluoreszcenciát. Ugyanakkor az irodalomban tárgyalt esetekkel ellentétben az általam vizsgált vegyületek esetén nem okozott ACQ-jelenséget a TMS-csoport jelenléte, az **1**, **3** és **4** esetekben AEE-, illetve AIE-jelenség lépett fel.

Összességében megfigyelhető, hogy az 1-es pozícióban kisebb méretű szubsztituenszt tartalmazó vegyületeknek (**3**, **4**, **5**) emissziója vörös irányba tolódott el. Habár az irodalomban korábban arról számoltak be, hogy mivel az ilyen molekulák szilárd fázisban szorosabban tudnak elrendeződni kisebb emissziós hatékonysággal rendelkeznek,³⁰ ezzel szemben a mi esetünkben nagyobb kvantumhatásfok jelentkezett.

A legnagyobb mértékű kvantumhatásfok-növekedés a **3** és **4** vegyületek esetén jelentkezik, oldat állapotban egyáltalán nem emittálnak, aggregáltan már mérhető emissziójuk lesz, szilárd állapotban pedig már az emittált fotonok száma megközelíti az elnyelt fotonok számát. Ez a jelenség feltehetően annak köszönhető, hogy míg oldatban az 1-es helyzetű fenil-csoportok forgással kioltják a fluoreszcens emissziót, addig a rendezettebb aggregált, majd szilárd állapotban ezen fenil-csoportok a 3,4-es helyzetű fenilek közötti térbe kerülnek, ezáltal elektrosztatikusan és sztérikusan is gátolva egymás forgását. Az **1** viszont két karboránt tartalmaz 1-es pozícióban, amelyek bár méretben megegyeznek egy fenil-csoporttal, de háromdimenziós szubsztituens lévén sztérikusan nem férnek a két, 3,4-helyzetű fenil közé. Ennek köszönhető a szilárd állapotban is csekély kvantumhatásfoka.

A klór-tartalmú **5** vegyület esetén a belső nehézatom-effektus nem szignifikáns, feltehetően a klór kisebb (mint például brómé vagy jódé) atomtömege, valamint a Si-Cl kötés erőssége miatt.

Az irodalmi részben tárgyaltam, hogy karboránok beépítése kiterjedt π -konjugált rendszerekbe növelik a molekulák merevségét, illetve hogy a karboránok részt vesznek a π -konjugáció kiterjesztésében. A merevítő funkciójuk mellett azonban arról számoltak be, hogy ha a karborán klasztereket közvetlenül kapcsolták π -konjugált rendszerekhez, az fluoreszcencia kioltást okozott.^{55,57} A fenti állítás a mi esetünkben is megállja a helyét, hiszen mindegyik vizsgált vegyület tartalmazott kapcsolódó karborán részt, azonban nem közvetlenül a π -konjugált rendszerekhez, hanem a szilíciumatomon keresztül, amely a távtartó szerepét tölti be. A következő fejezetben tárgyalt számításos kémiai részben bemutatom azt is, hogy a karboránok nem vesznek részt a π -konjugáció kiterjesztésében. Ugyanakkor a vizsgált vegyületek szilárdan rendkívül magas kvantumhatásfok értékkel rendelkeznek, szembevetően,

hogy a két karborán egységet is tartalmazó **1** molekula kvantumhatásfok értékei a legalacsonyabbak összességében.

Fontos megjegyezni, hogy az irodalomban közöltekkel ellentétben,³³ a mi vegyületeink esetén nem tapasztalható a 2,5-helyzetű TMS-csoportok miatti ACQ-jelenség. Továbbá látszólag úgy tűnik, hogy a 2,5-helyzetben fenil-csoportot tartalmazó analóg molekulákhoz képest a TMS-csoportok ebben a pozícióban stabilizáló szerepet töltenek be. Azonban ennek az állításnak az igazolása további kutatást igényel.

3.1.3. Számítási kémiai eredmények

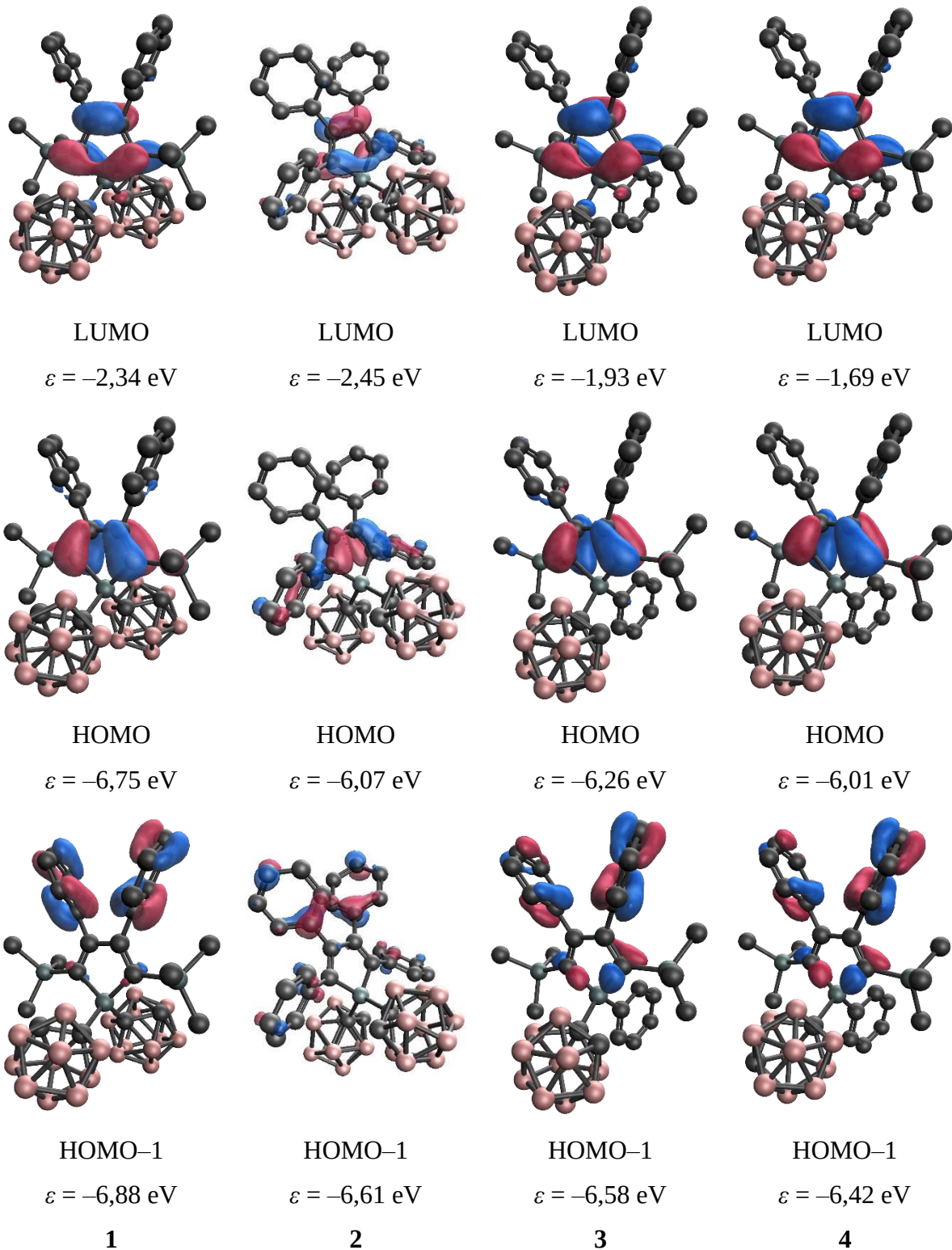
A fotofizikai tulajdonságok jobb megértése érdekében DFT-számításokat (density functional theory) végeztem ω B97X-D/6-311+G** elméleti szinten. A további számításokhoz B3LYP módszert használtam, a molekulapályák számításához 6-31G* báziskészlettel.

A Kohn-Sham molekulapályákat vizsgálva megállapítható, hogy a legmagasabban betöltött molekulapályák (HOMO-1 - HOMO) és a legalacsonyabb betöltetlen molekulapályák (LUMO) alakja és sorrendje a vizsgált rendszerek esetén nem függ a szubsztitúciós mintázattól (26. és 27. ábra). A pályák energiaszintje azonban eltolódott a szubsztituensek miatt, különösen a 2,5-ös helyzetű fenil-szubsztituensek TMS-csoportra váltásakor,⁸⁹ ekkor a HOMO-LUMO energiakülönbség nő (3,62 eV-ről 4,43 eV-re), ezért abszorpció esetén a fenil-tartalmú **2**-es vegyület abszorpciós csúcsa jelenik meg magasabb hullámhossznál.

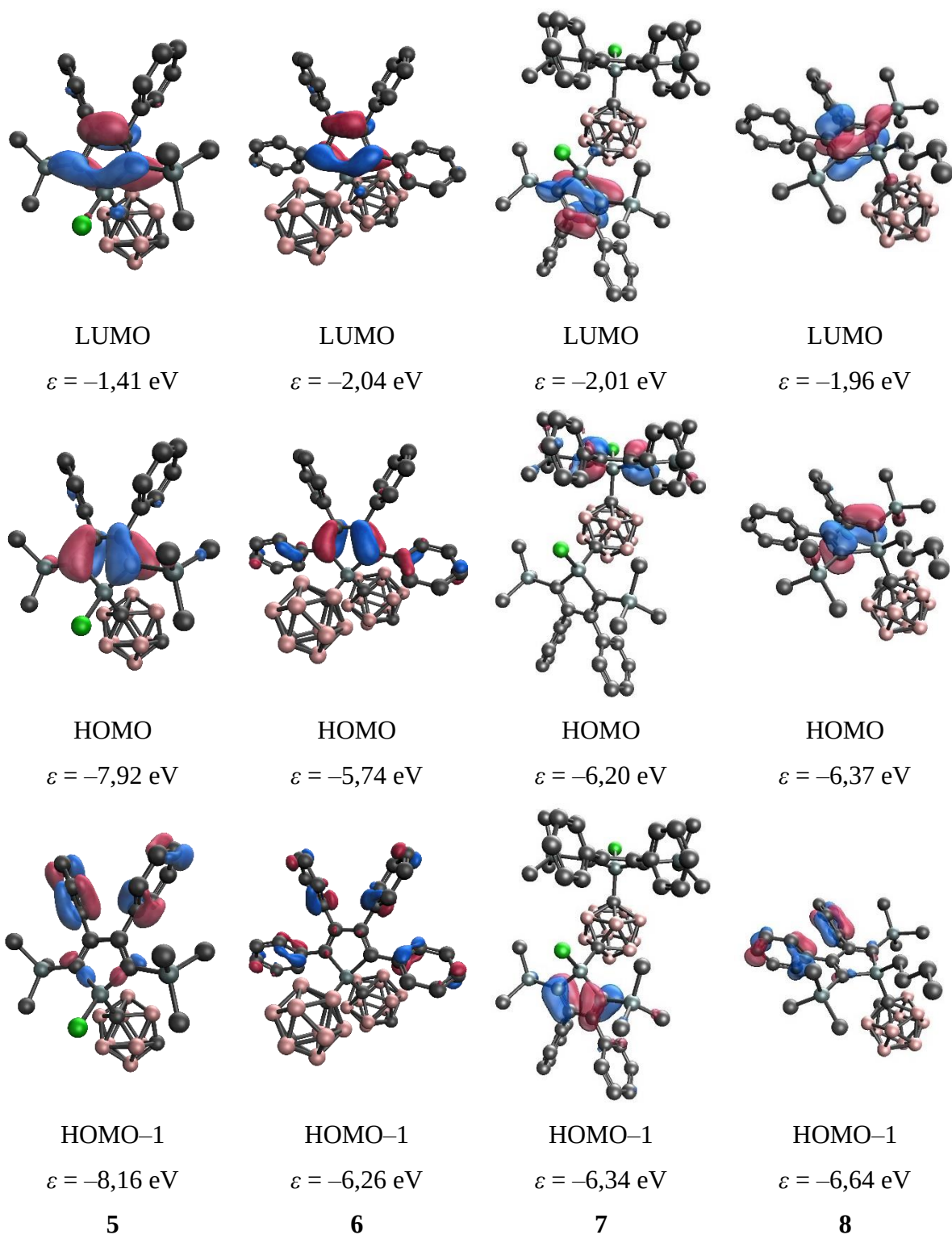
Az 1-es helyzetű fenil klórra cserélése jelentősen csökkenti a HOMO energiáját. Ha viszont további klórt is tartalmaz a molekula (**7** esetén), a HOMO szintje még tovább csökkenthető.

Fontos kiemelni, hogy a karborán csoportok nem vesznek részt ezeknek a pályáknak a kialakításában, ami arra utal, hogy elektronikusan indifferens egységekként viselkednek az UV-Vis fénnel történő gerjesztés során.

A TD-DFT számítások megmutatták, hogy a megfigyelt abszorpciós maximumok túlnyomórészt az első két gerjesztett állapotnak köszönhetőek, amelyek magukban foglalják a HOMO-LUMO és HOMO-1-LUMO átmeneteket és ezek kombinációit. Valójában ezek az átmenetek alacsony töltésátviteli karakterrel rendelkeznek, ami teljes összhangban volt a megfigyelt oldószerfüggetlen abszorpciós és emissziós spektrumokkal. Mivel a karborán részek nem járulnak hozzá a határ-molekulapályákhoz, ezért nem járulnak hozzá aktívan a fotofizikai tulajdonságokhoz sem. Mindezek által kijelenthető, hogy a szilol egység felelős a vizsgált vegyületek aggregáció-indukált emissziós tulajdonságáért.



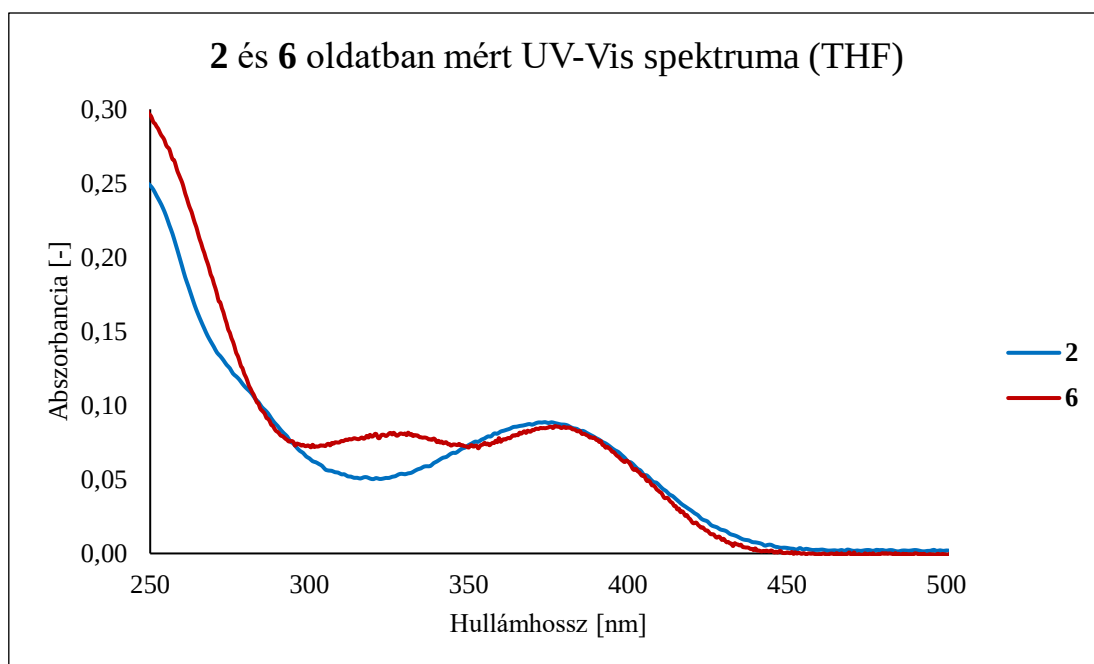
26. ábra: Az 1, 2, 3 és 4 kiválasztott Kohn-Sham molekulapályái



27. ábra: Az 5, 6, 7 és 8 kiválasztott Kohn-Sham molekulapályái

3.1.4. A 2-es és 6-os vegyület fotofizikai jellemzése

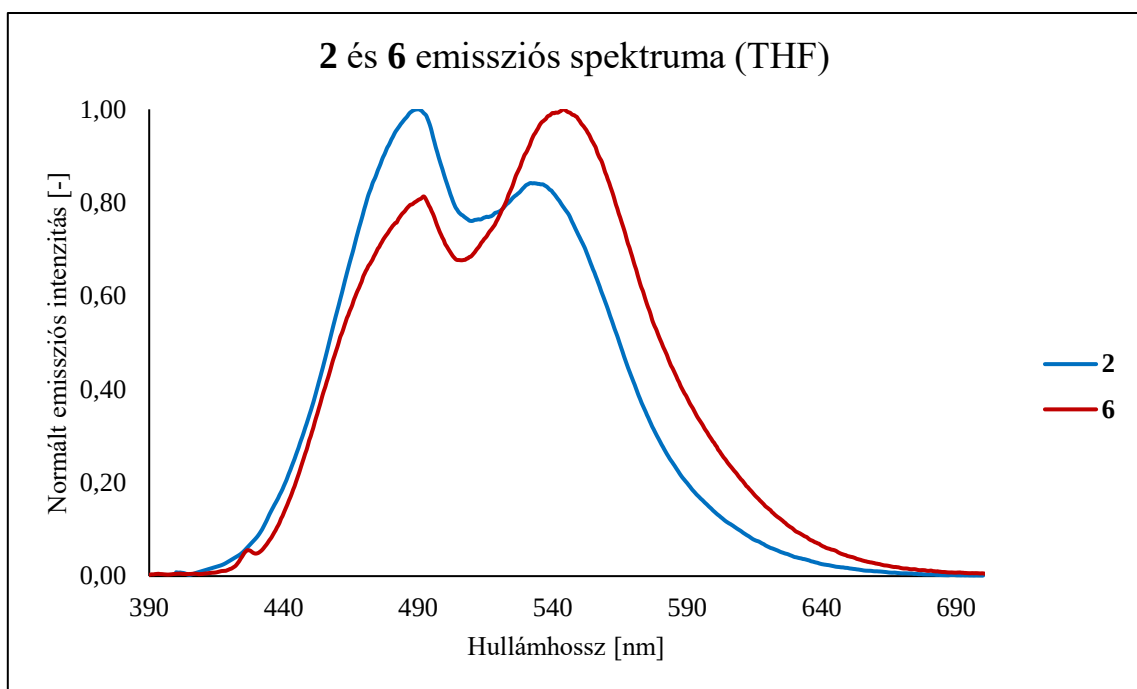
Mivel a 2 és 6 molekulák bomlást szenvednek, ezért azok spektrumait külön ábrázoltam, fotofizikai tulajdonságaik nehezen elemezhetőek, a stabil anyagokéval nehezen összehasonlíthatóak.



28. ábra: 2 és 6 UV-Vis spektruma oldatban.

A 28. ábra alapján megállapítható, hogy a **2-es** és a **6-os** vegyületek nyelnek el a legnagyobb hullámhosszakon. Ez nem meglepő, hiszen ezek az anyagok zöld színűek. A **2-es** és a **6-os** molekulák közti különbség az 1-es helyzetben levő karboránokban van: a **2-es** *orto*-, a **6-os** *meta*-karboránokat tartalmaz. Empirikusan arra számítanánk, hogy a két vegyület közel azonos abszorbancia spektrummal fog rendelkezni, látható is, hogy a 380 nm körül levő abszorpciós csúcsok (374, illetve 377 nm), szinte tökéletesen lefedik egymást, azonban a *meta*-karboránnal szubsztituált esetben egy második csúcs is megfigyelhető 331 nm-nél. Ez a fent tárgyalt bomlás következménye, feltehetően az egyik szennyező bomlástermék okozza a másik elnyelő csúcs megjelenését, ami a **6-os** vegyület esetén az anyaggal együtt jelen van, míg a **2-es** teljesen elbomlik.

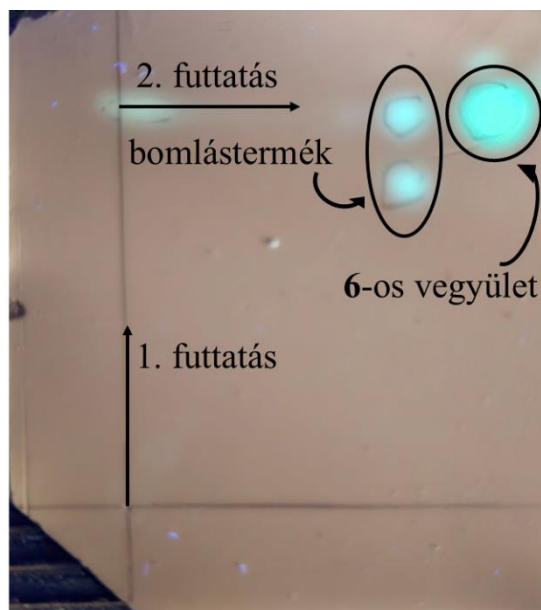
Ha a **6-os** molekula 2,5-helyzetű fenil-csoportjait trimetilszilil (TMS) csoportokra cseréljük az **1-es** molekulához jutunk (eltekintve az 1-es helyzetben levő *orto*- és *meta*-karborán közti különbségtől, amelyek nem okoznak szignifikáns változást az UV-Vis spektrumon), akkor jelentős batokróm eltolódást (79 nm) figyelhetünk meg, az anyagok zölden emittálnak. Az eltolódásból következik, hogy a fenil-csoportok csökkentik a HOMO-LUMO közti energiakülönbséget, hiszen a szilolgyűrűn levő konjugáció képes kiterjedni a fenil-csoportokra, míg a TMS-csoportokra sokkal kevésbé.



29. ábra: A **2** és **6** anyagok emissziós spektruma oldatban

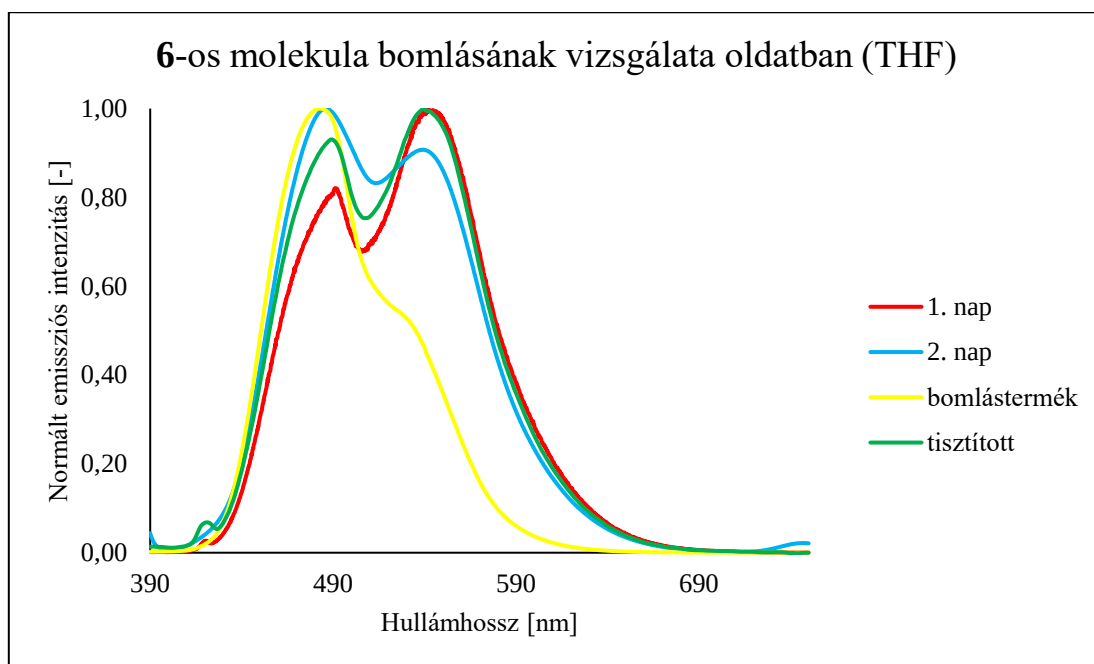
A két vegyület spektrumán látható (29. ábra), hogy két jól elkülönülő csúcs jelentkezik, ami az anyagok bomlékonyságára utal. Habár a bomlástermékek mennyisége 0,1%-nál kisebb, erőteljesen emittálnak. Ha a **6**-os molekula 2,5-ös helyzetű fenil csoportjait trimetilszililekre cseréljük (**1**-es molekula), a spektruma jelentősen, 116 nm-rel eltolódik az alacsonyabb hullámhosszak felé, amire az irodalomban tárgyaltak alapján előzetesen számítani is lehetett.³² Ez azt jelenti, hogy a 2,5-helyzetben trimetilszililt tartalmazó karboranil-szilolok gerjesztési átmenete nagyobb energiájú, mint a fenil-tartalmú karboranil-sziloloké.

A **6**-os vegyület bomlását VRK-lapon való keresztbefuttatással igazoltam (30. ábra). Az anyag oldatát felcseppentettem a képen látható két (alap)vonallal metszésponthoz, így az eluens (hexán-EtOAc, 9:1 V/V) a függőleges vonal mentén futtatta fel az anyagot. Ezt követően a lapot 90°-kal balra fordítottam és az elválasztást megismételtam. Látható, hogy a főtermék (jobb felső, intenzív folt) mellett megjelennek a bomlástermékhez tartozó foltok is, azonban azok nem csak a metszésponttal összeköthető átlóra esnek, hanem egy felette is megtalálható, tehát a második elválasztás során is keletkeztek bomlástermékek, a tiszta anyaghoz tartalmazó foltból.



30. ábra: 6-os vegyület bomlása vékonyréteg-kromatográfiás (VRK) lapon

A bomlás folyamata az emissziós spektrumok segítségével is végigkövethető (31. ábra).



31. ábra: 6-os molekula bomlásának vizsgálata oldatban

Látható, hogy az első mérés során (piros görbe) még kevesebb bomlásterméket tartalmazott az anyag (jobb oldali, célvegyülethez tartozó csúcs magasabb, mint a bomlásterméké). A minta egy napig a küvettában állt, majd a mérés meg lett ismételve (kék görbe). Ekkor már a bomlástermék relatív intenzitása nagyobb lett a célvegyületénél, tehát biztosan bomlás történt. Az anyag lapkromatográfiásan elválasztásra került, majd a bomlástermék izolálását követően, annak emissziós spektruma is meg lett mérve (sárga görbe), ami egybeesik az eddig csak

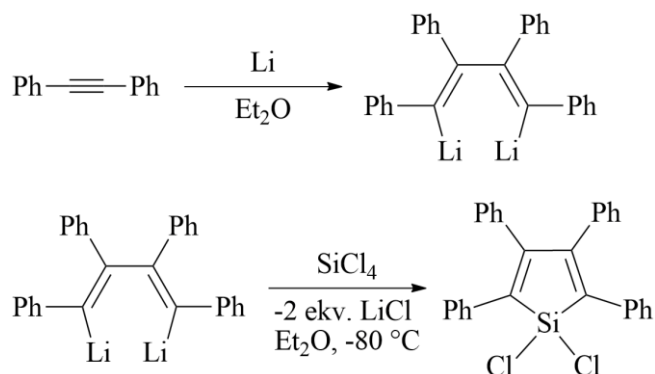
feltételezetten bomlástermékhez tartozó csúccsal. Mivel az így megtisztított célvegyület, emissziós spektruma újra meg lett mérve (zöld görbe), és az továbbra is tartalmazza a bomlásterméket, így biztosan kijelenthető, hogy az anyag folyamatos bomlást szenved és nem egy másik anyagot tartalmaz melléktermékként vagy szennyezőként.

3.2. Szintetikus eredmények

Diplomamunkám során a fotofizikai mérések mellett bekapcsolódtam a kísérleti szintetikus munkába is. Céлом a fentebb vizsgált szilol rendszerek tovább kombinálása volt. A bisz-szilolok célvegyületekkel még csak korlátozott számú tanulmány foglalkozott, azonban további vegyületek előállítása ígéretes lehet fotofizikai tulajdonságok terén, hiszen két szilol egység közvetlenül kapcsolódik Si–Si kötésen keresztül, ami gátoltabb intramolekuláris forgást és a szilícium kötés konjugációját okozhatja, ezáltal feltehetően nagyobb mértékben jelentkezne az AIE-effektus. Kísérletet tettem *orto*- és *meta*-karboránt tartalmazó, 2,5-helyzetben fenil-, illetve TMS-csoportokkal rendelkező bisz-szilolok előállítására. Ezeket többféle reakcióvezetéssel is megkíséréltem, halogénezett szilolok összekapcsolásával, majd utólagos karborán-szubsztitúcióval, illetve a bisz-szilolok mono-prekurzorainak előállításával, izolálásával, majd összekapcsolásával. Továbbá az előállított vegyületeim segítségével lehetővé vált vizsgálni azt, hogy a meglévő, 1-es helyzetben halogént (**5**), aromás (**4**) vagy háromdimenziós szubsztituenst (**1**) tartalmazó szilolok mellett miként befolyásolja az emissziós spektrumot, ha egy alkil-csoport van a szilícium atomhoz kötve.

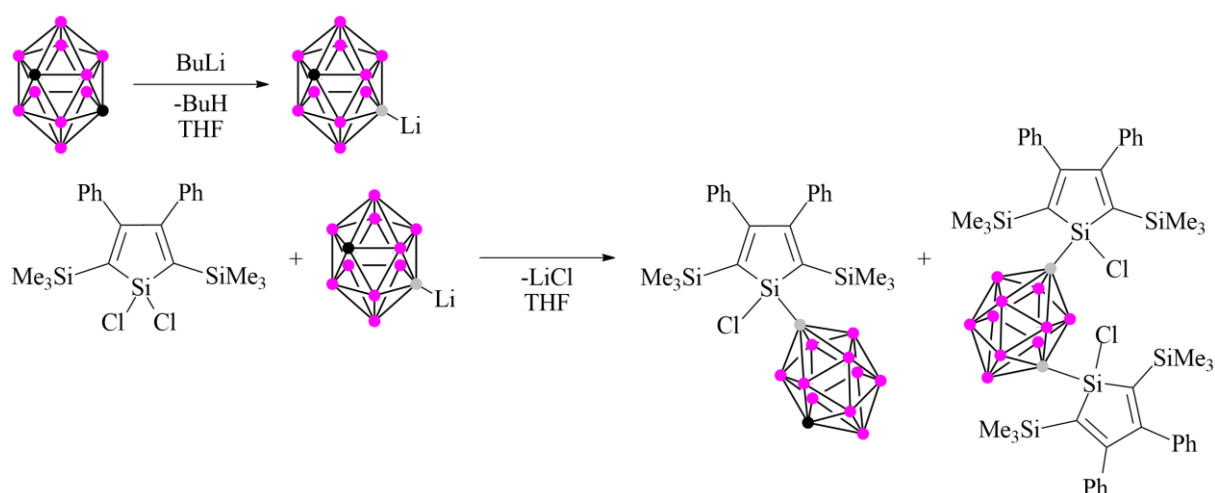
Sajnálatos módon az elvégzett nagy mennyiségű reakció ellenére csupán néhány volt sikeres, ugyanakkor szeretném a negatív kísérleti eredményeket is vázlatosan bemutatni, ezért minden elvégzett reakciót összegyűjtöttem, amelyek a függelék 43. ábrájától kezdve láthatóak. Ebben a fejezetben két általam izolált anyagot jellemzek.

Reakcióim elkezdéséhez először a kiindulási szilol vegyületet az 1,1-diklór-2,3,4,5-tetrafenil-1-szilacilopentadién szintetizáltam (32. ábra).⁷ Előállítását az 1. ábrán szereplő reakcióút szerint végeztem (X,Y=Cl). Az 1,1-diklór-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-1-szilaciklopentadién a rendelkezésemre állt a szintéziseimhez, amit a csoport korábban előállított.¹⁷



32. ábra: 1,1-diklór-2,3,4,5-tetrafenil-szilol előállításának két lépéses reakciója

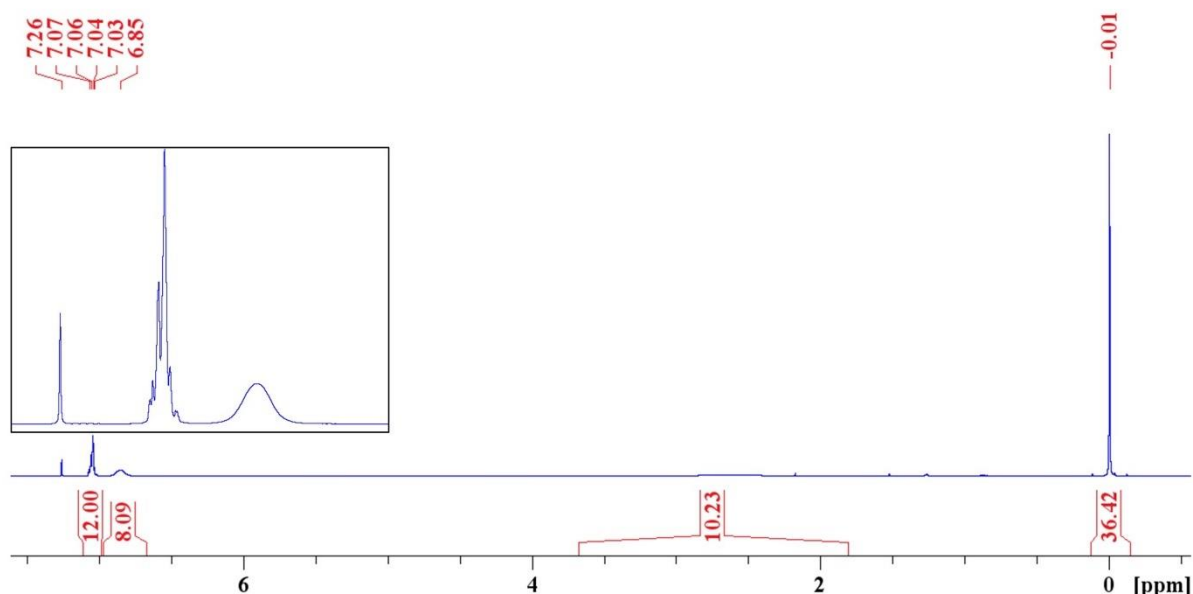
Először bisz(1-*meta*-karboranil-2,5-(bis(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol-1-il) előállításának reakcióját vizsgáltam. Ehhez 1-*meta*-karboranil-1-klór-2,5-(bis(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol) prekursor előállítását végeztem el. A reakcióelegyből két terméket sikerült izolálnom és azonosítanom, a céltermék 1-*meta*-karboranil-1-klór-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-1-szilolt (5) és melléktermékként a korábban még ismeretlen 1,7-bisz(1-klór -2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil -szilol-1-il)-*meta*-karboránt (7) (33. ábra).



33. ábra: 1-*meta*-karboranil-1-klór-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-1-szilol és 1,7-bisz(1-klór-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol-1-il)-*meta*-karborán előállítása

Ezt követően célom volt az új, diszilolil-karborán vegyület főtermékként való előállítása is. Szobahőmérsékleten 1,0 ekv. *meta*-karborán THF-es oldatához 2,0 ekv. *n*-BuLi-t csepegtettem, majd fél óra kevertetést követően hozzácsepegtettem a 2,0 ekv. 1,1-diklór-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol THF-es oldatához és egy napot keveredni hagytam. A reakció feldolgozáshoz a THF-et csökkentett nyomáson eltávolítottam, majd diklórmetánt adtam a maradékhoz, és az így kivált lítium-kloridot kiszűrtem. A diklórmetánt vákuumban eltávolítottam, majd a maradékot oszlopkromatográfiásan elválasztottam. A termékről az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam, majd dietil-éter-hexán elegyből

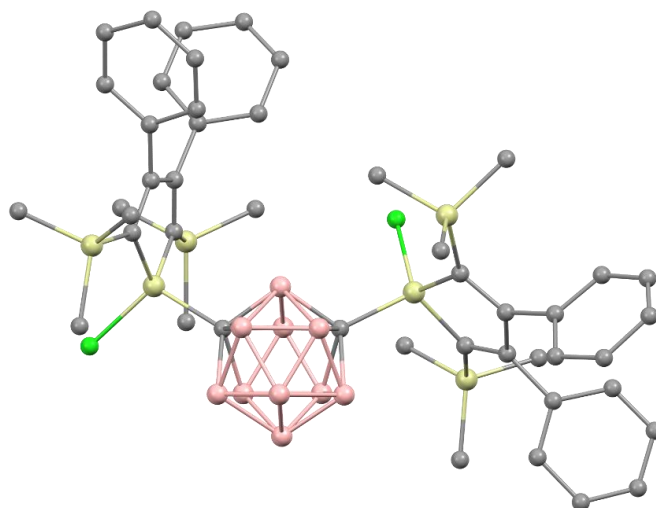
kristályosítottam, így szintelen kristályokat kaptam. Ezután a kapott anyag fotofizikai tulajdonságait is vizsgáltam, amelynek eredményét az alfejezet végén ismertetem.



34. ábra: A 7-es vegyület ^1H NMR spektruma

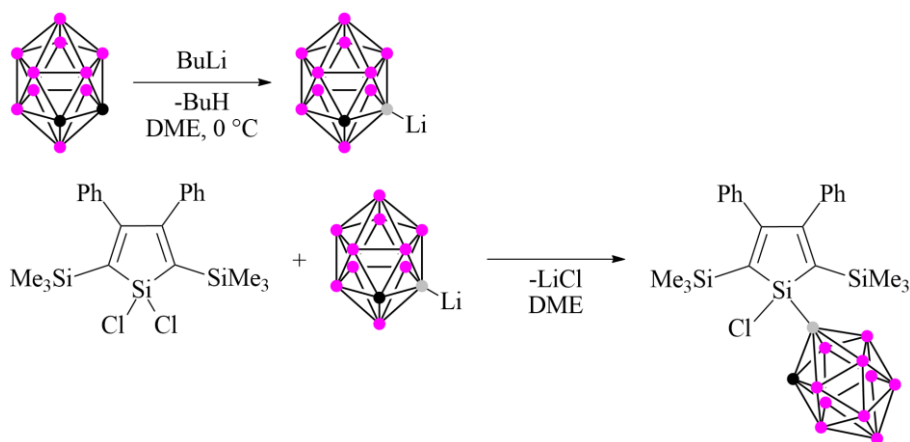
Az ^1H NMR alapján egyértelműen azonosítható, hogy a termék két szilol és egy karborán részt tartalmaz (34. ábra). Ugyanis az 1,8-3,7 ppm között levő karboránhoz tartozó, a bórok miatt kiszélesedő és a spektrumba laposodó jelek (10 db hidrogén), és a 0,01 ppm-nél levő TMS-jel (36 db hidrogén, 4 db TMS-csoport) és a 6,85-7,26 ppm között levő fenil-csoporthoz tartozó jelek (20 db hidrogén, 4 db fenil-csoport) integráljainak aránya alapján ez bizonyított. Továbbá a karborán szénatomjához kapcsolódó hidrogénekre jellemző élesebb jel nem jelentkezik a spektrumon. A szilolokra jellemző módon a fenil *orto*-hidrogénjének jele (6,85 ppm) kiszélesedik.

Az egykristály röntgendiffrakciós méréseket Dr. Udvardy Antal a Debreceni Egyetem egyetemi adjunktusa végezte. A molekula feltételezett szerkezetét egykristály röntgendiffrakciós mérés is alátámasztja (35. ábra).



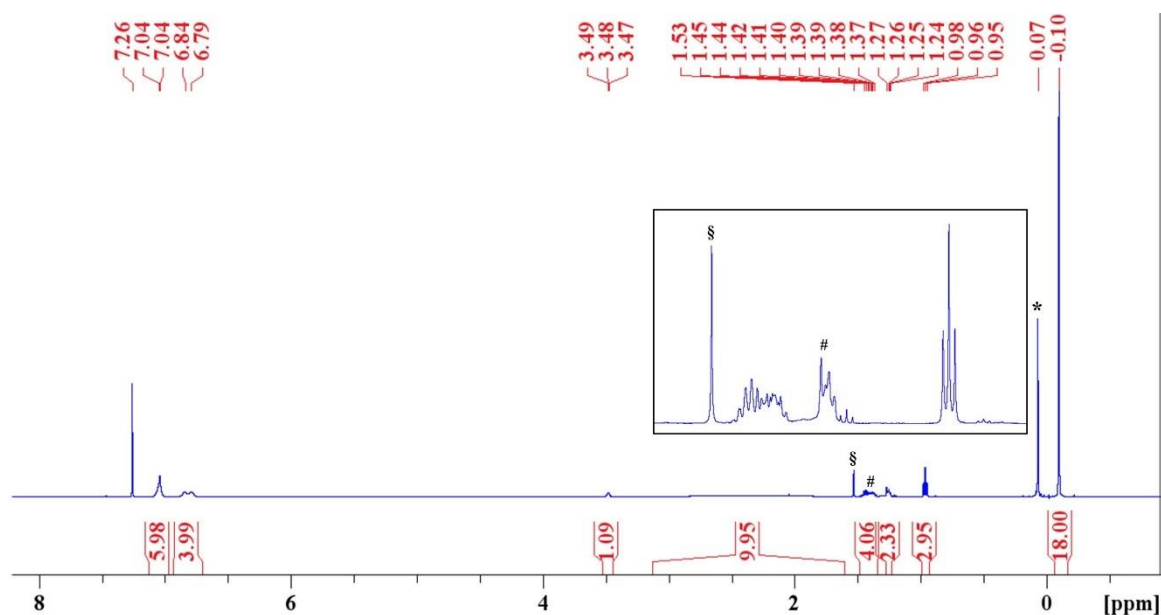
35. ábra: 1,7-bisz(1-klór -2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol-1-il)-*meta*-karborán (7) egykristály röntgendiffrakciós szerkezete; a hidrogének nincsenek feltüntetve a jobb átláthatóság miatt.

A bisz(1-*orto*-karboranil-2,5-(bis(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol-1-il) szintéziséhez először 1-*orto*-karboranil-1-klór-2,5-(bis(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol) prekursor előállítására törekedtem a 36. ábra szerint.



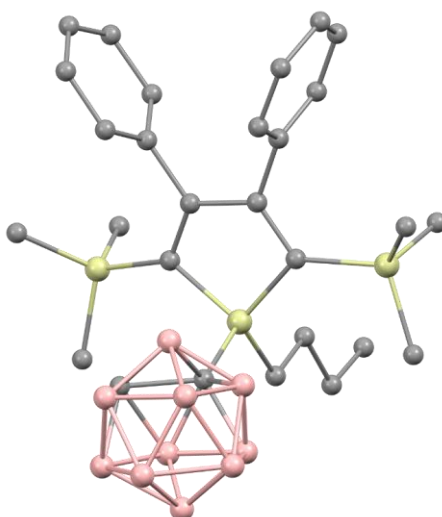
36. ábra: 1-*orto*-karboranil-2,5-(bis(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol) előállítása

0 °C-on 1,0 ekv. *orto*-karborán dietil-éteres oldatához 1,0 ekv. *n*-BuLi-t csepegtettem, majd fél óra kevertetést követően hozzácsepegtettem az 1,0 ekv. 1,1-diklór-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol dietil-éteres oldatához és egy napot keveredni hagytam. A reakció feldolgozáshoz a reakcióelegyet desztillált vízre öntöttem, majd dietil-éterrel extraháltam. Az étert csökkentett nyomáson eltávolítottam, majd a szilárd anyagot vákuumszublimáltam. Oszlopkromatográfiás elválasztást követően a főterméket aceton-hexán elegyből kristályosítottam, így szintelen kristályokat kaptam. Ezután a kapott anyag fotofizikai tulajdonságait is vizsgáltam, amelynek eredményét az előző alfejezetben ismertettem.



37. ábra: A **8**-as vegyület ^1H NMR spektruma

A **8**-as vegyület ^1H NMR spektrumán látható néhány kis mennyiségben jelen levő szennyeződéshez tartozó jel, ezek sorban a szilikonsírhoz (*), vákuumsírhoz (#) és vízhez (§) rendelhetők (37. ábra). A 2,3,4,5 szubsztituensekre jellemző jelek mellett 0,95-1,53 ppm-nél is megjelentek további jelek. Az integrálok és a multiplicitás alapján butil-csoportra lehet gyanakodni. A feltételezés megerősítése érdekében egykristály röntgendiffrakciós mérés lett elvégezve (38. ábra) Dr. Holczbauer Tamás a HUN-REN Természettudományi Kutatóközpont tudományos munkatársa által.

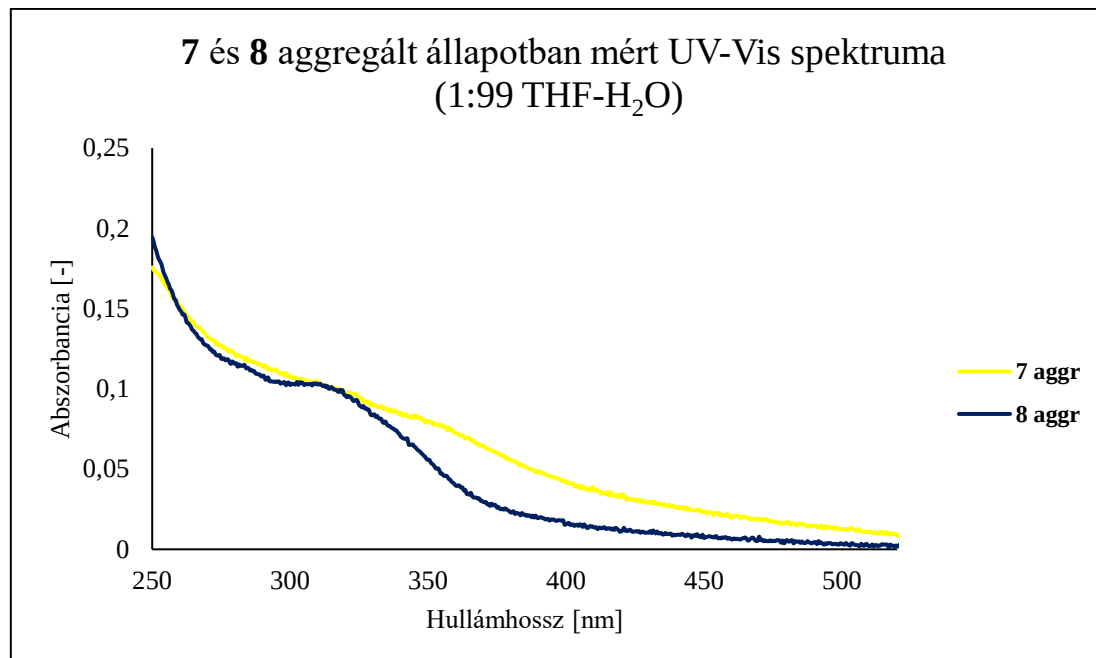


38. ábra: 1-butil-1-*orto*-karboranil-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol (**8**) egykristály röntgendiffrakciós szerkezete; a hidrogének nincsenek feltüntetve a jobb átláthatóság miatt.

Az NMR-spektrum és az egykristály röntgendiffrakciós mérés alapján tehát az izolált termék nem az 1-klór-1-*orto*-karboranil-2,5bis(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol volt. Feltéhetően a

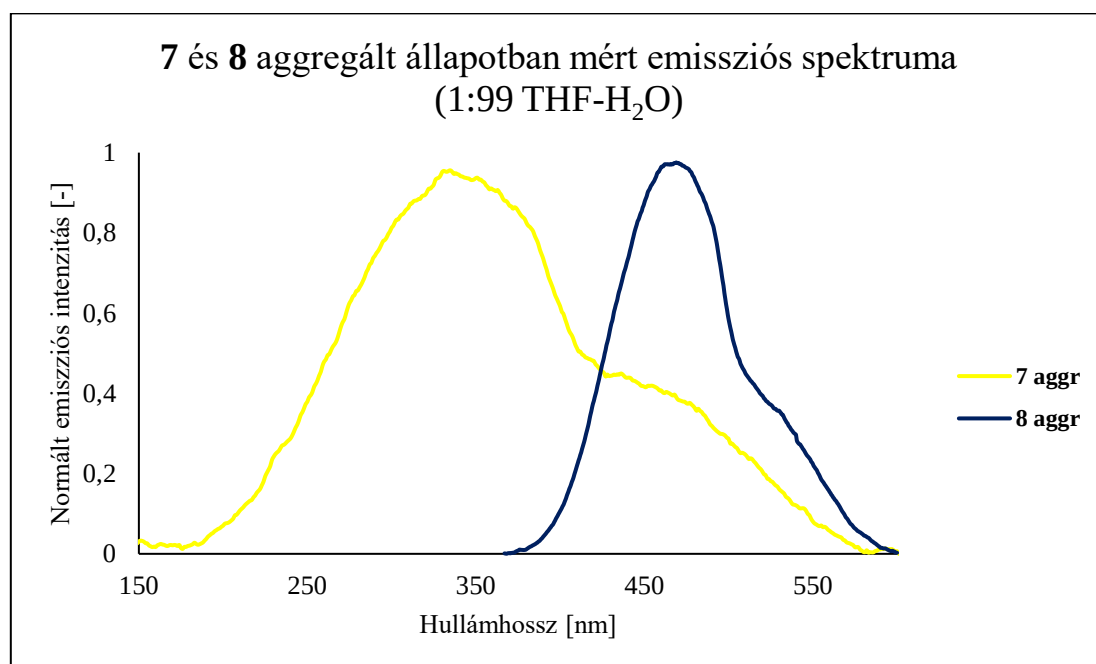
reakció során a klór a kis feleslegben levő *n*-BuLi miatt butil-csoportra cserélődött, így 1-butil-1-*orto*-karboranil-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol (**8**) keletkezett, amelyet korábban még nem állítottak elő.

Az előállított új vegyületek fotofizikai karakterizálását is elvégeztem.



39. ábra: 7 és 8 UV-Vis spektruma aggregált állapotban ($\sim 10^{-5}$ M-os koncentráció)

Az abszorbancia spektrumok alapján látható, hogy a 7-es vegyület két klóratomja miatt az abszorpciós csúcsok kiszélesednek, még az 5-höz képest is nagyobb mértékben (39. ábra).



40. ábra: 7 és 8 emissziós spektruma aggregált állapotban ($\sim 10^{-5}$ M-os koncentráció)

A két előállított vegyület emissziós spektruma jelentősen eltér (40. ábra). A 7-es vegyületé teljesen eltér a korábban tárgyalt vegyületekétől, jelentős kékeltolódást szenvedett és feltehetően a klóratomok hatására széles emissziós csúccsal rendelkezik. A 8-as anyag spektruma nagy hasonlóságot mutat az 1-es helyzetben fenil vagy klór szubsztituenset tartalmazó anyagokéval, tehát megállapítható, hogy a spektrális jellemzőkre kis hatása van annak, ha alifás csoportot tartalmaz a vegyület más szubsztituensekhez képest.

3. táblázat: 7 és 8 abszorpció és emissziós jellemzői, kvantumhatásfok értékei

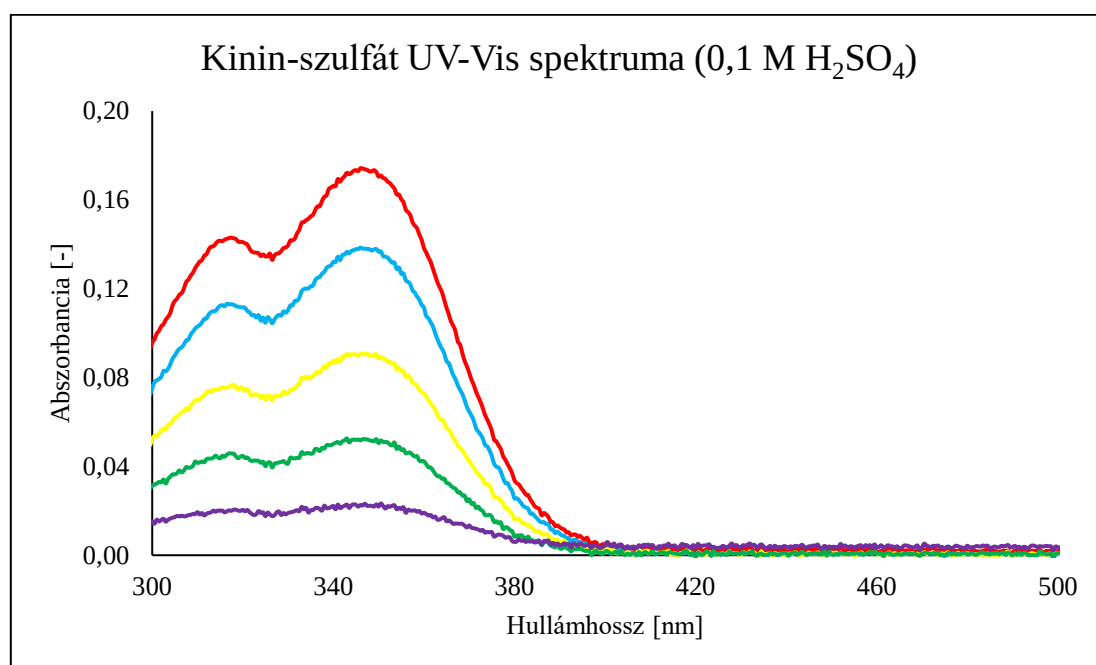
Anyag sorszáma	Oldat fázisban (THF)			Aggregáltan (THF-H ₂ O 1:99)			Szilárd állapotban		
	λ_{absz} (nm)	λ_{emi} (nm)	Φ	λ_{absz} (nm)	λ_{emi} (nm)	Φ	λ_{absz} (nm)	λ_{emi} (nm)	Φ
7	-	-	0% (nincs fluoreszcencia)	275	336	<1%	385	484	19%
8	-	-	0% (nincs fluoreszcencia)	310	470	<1%	-	-	-

Bár a vegyületek oldatban nem fluoreszkálnak, azonban aggregált állapotban kis mértékű emisszió megfigyelhető mindkét anyagnál, tehát ezek a karboranil-szilolok is rendelkeznek AIE-tulajdonsággal. Ez feltehetően annak is köszönhető, hogy a 7-es molekula három egységből áll, így aggregált állapotban a molekulák nehezebben rendeződnek, a részecskék sztérikus okok miatt távolabb helyezkednek el egymástól, így gyengébb gátlások léphetnek fel. A 8-as esetben pedig az egyszeres kötések menti szabad forgások miatt a butil-csoport nem képes hozzájárulni az AIE-jelenség erősödéséhez. A 7-es vegyület kvantumhatásfoka szilárd fázisban is meghatározásra került, amely elmarad a fent tárgyalt vegyületek többségétől, de így is jelentősen nőtt az aggregált formához képest. A 8-as anyag szilárd fázisú mérése eddig technikai okok miatt elmaradt.

4. Kísérletek leírása

4.1. Kvantumhatásfok mérés menete

A kvantumhatásfok mérésekhez HPLC tisztaságú THF-et és vizet, az oldószerhatás vizsgálatához THF mellett HPLC tisztaságú hexánt és acetonitrilt, a kinin-szulfát referencia oldatához 0,1 M-os kénsav oldatot használtam, amelyhez az oldószert 95-97%-os kénsavból friss hígítással készítettem. Az abszorbancia méréseket UNICAM UV 4-100 UV-Vis spektrofotométerrel, a fluoreszcencia méréseket JASCO-8350 készüléken végeztem. A szilárd fázisú mérésekre integráló gömbbel felszerelt Edinburgh Instruments FS5 készüléket használtunk.



41. ábra: A kinin-szulfát hígítási sor abszorbancia spektruma

A méréseim során kinin-szulfát 0,1 M-os kénsavas oldatát használtam (irodalmi kvantumhatásfoka 0,54), amit 300-375 nm gerjesztési és 400-600 nm emissziós hullámhossz tartományban lehet alkalmazni. A méréshez standard 10 mm-es kvarcüveg küvettát használtam. Az önabszorpciós jelenség minimalizálása érdekében a mérésekhez nagyjából 10^{-5} - 10^{-6} M-os oldatok kellene, hogy az abszorbancia ne haladja meg jelentősen a 0,1-s értéket a gerjesztési hullámhosszon és afelett. A választott koncentráció tartományt úgy választottam meg, hogy a 0,01 és 0,1 mért abszorbancia értékek között nagyjából 5-6 mért pont legyen, lehetőleg azonos távolságra egymástól (41. ábra). Az aggregált állapotot úgy értem el, hogy a vizsgált vegyület előre meghatározott koncentrációjú THF-es oldatát gyors mozdulattal a 99-szeres mennyiségű

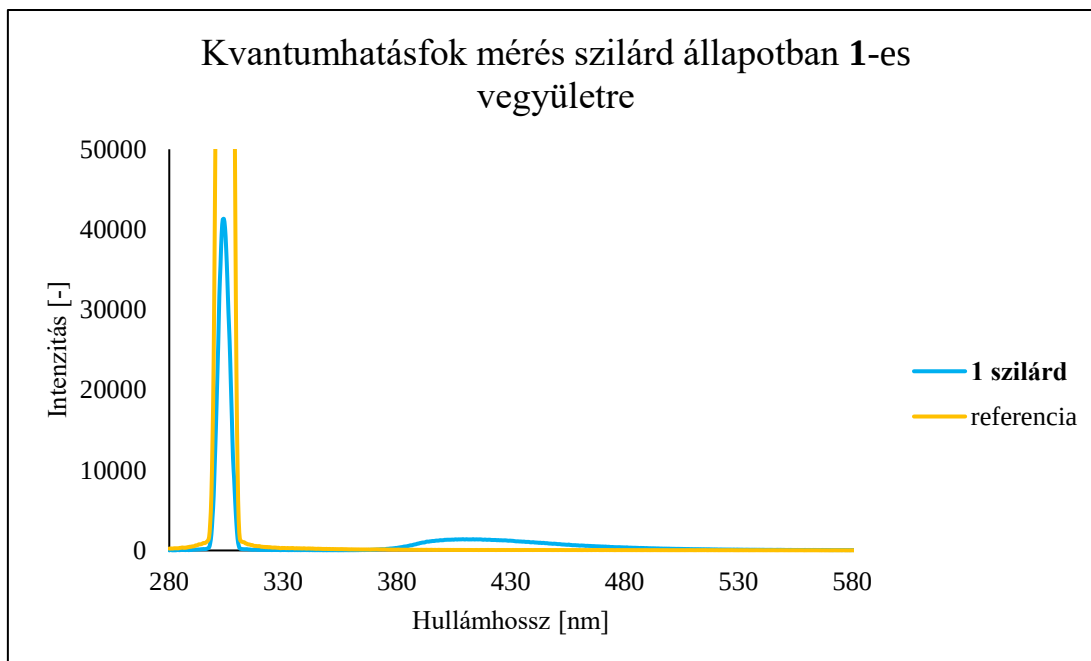
vízhez pipettáztam az oldószer párolgás és ezáltal koncentráció-változás minimalizálása érdekében.

Megvizsgáltam, hogy az adott tartományban teljesül-e a linearitás. A mérésekhez spektroszkópiai (HPLC) tisztaságú oldószereket (víz, tetrahidrofurán) használtam. A referenciaanyag (kinin-szulfát) és a minták eltérő intenzitású oldatai miatt úgy módosítottam a rések méretét, attenuátorok használatának szükségességét és a gerjesztési hullámhosszt, hogy elemezhető spektrumokat kapjak.

A kvantumhatásfok-mérés menete a következő:

1. Az UV/Vis abszorbancia spektrum felvétele a referenciára, majd a használandó gerjesztési hullámhossz feljegyzése (ahol maximuma van a görbének 300 nm felett).
2. A fluoreszcencia spektrum felvétele ugyanarra az oldatra, majd a fluoreszcencia intenzitás csúcsok területének kiintegrálása a fluoreszcencia spektrumból (további esetleges szükséges korrekciók elvégzése).
3. Az 1. és 2. lépés ismétlése a különböző koncentrációjú referencia oldatra úgy, hogy a korábban ismertetett módon a pontok egyenlő távolságban legyenek a koncentráció tartományban és a megfelelő abszorbanciával rendelkezzenek.
4. Az integrált fluoreszcencia ábrázolása az abszorbancia függvényében. Egy egyenest kell kapni, ami az origóból indul.
5. Az 1-4. pontok megismétlése minden mintára. Fontos, hogy azonos beállításokkal végezzük a mérést a minták és a referencia esetén. Ha ekkor kisebb intenzitást tapasztalunk, úgy a gerjesztési hullámhosszt minél közelebbinek válasszuk, lehetőleg 50 nm-n belülre.

A szilárd fázisú kvantumhatásfok mérés egy, a fény 99%-át visszaverő anyaggal bevont integráló gömbbel történik, amely során először a megadott gerjesztési hullámhosszon (jelen esetben 304 nm) besugározzák az üres mintateret (referencia mérés). Ezt követően behelyezésre kerül a minta, amely a besugárzott fény egy részét elnyeli, és egy nagyobb hullámhosszon fényt bocsát ki, amit detektál a műszer (42. ábra). Az átengedett fény intenzitása és a referencia mérés intenzitása (a gerjesztési hullámhosszon) különbségeként kiszámítható az abszorbancia értéke, amellyel az emissziós csúcs integrálját osztva nyerhető a kvantumhatásfok.



42. ábra: Kvantumhatásfok mérés **1-es** vegyületre, szilárd állapotban. Gerjesztési csúcs (balra) és emissziós csúcs (jobbra)

4.2. Szintetikus munka részletes leírása

Munkám során minden reakció esetében standard Schlenk-technikát alkalmaztam, szárított nitrogén, illetve argon atmoszférában dolgoztam. Az oldószereket az irodalomból ismert módszerrel abszolutizáltam (a toluolt, THF-et, dietil-étert, dimetoxi-etánt, nátrium/benzofenonnal, a diklórmetánt foszfor-pentoxiddal szárítottam), majd nitrogén atmoszférában desztilláltam és tároltam. A Merck Kft-től beszerzett *n*-BuLi hexános oldatának aktív alkáli koncentrációját felhasználás előtt Gilman-féle kettőstitrálással⁹⁰ határoztam meg. A termékeket átkristályosítással, illetve vákuumdesztillációval tisztítottam. A vegyületek szerkezetének karakterizálására ¹H NMR spektroszkópai méréseket, és egykristály röntgendiffrakciót alkalmaztunk. Az NMR minták elkészítéséhez aktivált molekulaszitán vízmentesített CDCl₃-at használtam, vagy CDCl₃-at, illetve C₆D₆-ot tartalmazó kapillárist alkalmaztam. Az NMR spektroszkópai mérések Bruker DRX-500 Avance spektrométeren, az IR spektrumok Perkin Elmer Spectrum Two ATR feltétes FT-IR spektrométeren lettek rögzítve. Az egykristály röntgendiffrakciós felvételek Rigaku R-AXIS RAPID II diffraktométeren 143(2) K hőmérsékleten készültek (grafit monokromátor; MoK α). A kvantumkémiiai számításokat Gaussian16 programcsomaggal⁹¹ végeztem.

1,1-diklór-2,3,4,5-tetrafenil-szilol

Egy gömblombikba N₂-atmoszféra alatt bemértem 11 mg (60 mmol) difenilacetilént és 120 ml absz. dietil-étert. Ar-atmoszférában kimértem 0,5 mg (72 mmol) lítiumot és a difenilacetilénhez adtam. A reakcióelegyet 1 napig kevertettem, miközben fehér csapadék vált ki a sötétnarancssárga elegyben. A 12 ml (105 mmol) frissen desztillált SiCl₄-ot hozzácsepegtettem a –80 °C-ra behűtött reakcióelegyhez. A csepegtetőtölcsért 5 ml absz. dietil-éterrel mostam, majd a reakcióelegyet hagytam, hogy szobahőmérsékletűre melegedni. Zölde-sárga csapadékos szuszpenziót kaptam vöröses oldatban. A csapadékot szűrtem, absz. dietil-éterrel mostam. Az éterből való kristályosítással –30 °C-on zöld kristályokat nyertem.

Termelés: 68%

IR spektrum az irodalmi értékekkel megegyezik.

1-*meta*-karboranil-1-klór-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-1-szilol (5)

Egy gömblombikba N₂ atmoszféra alatt bemértem 347 mg (2,401 mmol) *meta*-karboránt és 30 ml absz. THF-ben feloldottam. Kevertetés közben a karboránhoz hozzácsepegtettem 1,7 ml 2,401 mmol, 1,41 M) *n*-BuLi hexános oldatát. Az így kapott lítiált *meta*-karboránt 978 mg (2,183 mmol) 1,1-diklór-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-1-szilol 100 ml absz. THF-fel készült oldatához csepegtettem, majd egy napot kevertetni hagytam. A kapott reakcióelegyről csökkentett nyomáson eltávolítottam az oldószert, majd a fehér, viszkózus anyagból diklórmetános extrakcióval nyertem a nyersterméket. A kapott anyagot oszlopkromatográfiával tisztítottam (eluens: hexán-EtOAc 9:1), majd a fő frakciókat dietil-éter-hexán elegyből kristályosítva két terméket nyertem.

Termelés: 5: 452,9 mg (46%), 7: 153,6 mg (16%)

¹H NMR (500,13 MHz, CDCl₃): δ –0,03 (s, 18H, SiMe₃), 3.10 (s, 1H, CH_{karborán}), 6,82–6,86 (m, 4H, PhH), 7,02–7,08 (m, 6H, PhH).

1,7-bisz(1-klór-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-1-szilolil)-*meta*-karborán (7)

Egy gömblombikba N₂ atmoszféra alatt bemértem 255 mg (1,765 mmol) *meta*-karboránt és 40 ml absz. THF-ben feloldottam. Kevertetés közben a karboránhoz hozzácsepegtettem 2,45 ml (3,530 mmol, 1,45 M) *n*-BuLi hexános oldatát. Az így kapott lítiált *meta*-karboránt 1580 mg (3,530 mmol) 1,1-diklór-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-1-szilol 100 ml absz. THF-fel készült oldatához csepegtettem, majd egy napot kevertetni hagytam. A kapott reakcióelegyről csökkentett nyomáson eltávolítottam az oldószert, majd a fehér, viszkózus anyagból diklórmetános extrakcióval nyertem a nyersterméket. A kapott anyagot oszlopkromatográfiával

tisztítottam (eluens: hexán-EtOAc 9:1), majd a fő frakciókat dietil-éter-hexán elegyből kristályosítva két terméket nyertem.

Termelés: 619,4 mg (39%)

^1H NMR (500,13 MHz, CDCl_3): δ -0,01 (s, 36H, SiMe_3), 6,85 (bs, 8H, Ph_H), 7,03–7,07 (m, 12H, Ph_H).

1-butyl-1-orto-karboranil -2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-1-szilol (8)

Egy gömblombikba N_2 atmoszféra alatt bemértem 61 mg (0,420 mmol) *orto*-karboránt és 4 ml absz. dietil-éterben feloldottam. Kevertetés közben a karboránhoz hozzácepegtettem 0,87 ml 1,260 mmol, 1,45 M) *n*-BuLi hexános oldatát. Az így kapott lítiált *orto*-karboránt 188 mg (0,42 mmol) 1,1-diklór-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-1-szilol 15 ml absz. dietil-éterrel készült oldatához csepegtettem, majd egy napot kevertetni hagytam. Ezalatt az oldat narancssárga színű lett. A reakcióelegyet 100 ml desztillált vízre öntöttem, majd 3x30 ml éterrel extraháltam, és magnézium-szulfáton szárítottam. A kapott nyerstermékről csökkentett nyomáson eltávolítottam az oldószert, majd oszlopkromatográfiával tisztítottam az anyagot (eluens: hexán-EtOAc 9:1). A főterméket aceton-hexán elegyből kristályosítottam. Színtelen kristályokat kaptam.

Termelés: Néhány kristály

^1H NMR (500,13 MHz, CDCl_3): δ -0.1 (s, 18H, SiMe_3), 0,95–0,98 (t, 3H, butil- CH_3), 0,95–1,27 (m, 2H, butil- CH_2), 1,37–1,45 (m, 4H, butil- CH_2), 3,48 (bs, 1H, $\text{CH}_{\text{karborán}}$), 6.79–6,84 (bd, 4H, Ph_H), 7.04 (bs, 6H, Ph_H).

5. Összefoglalás

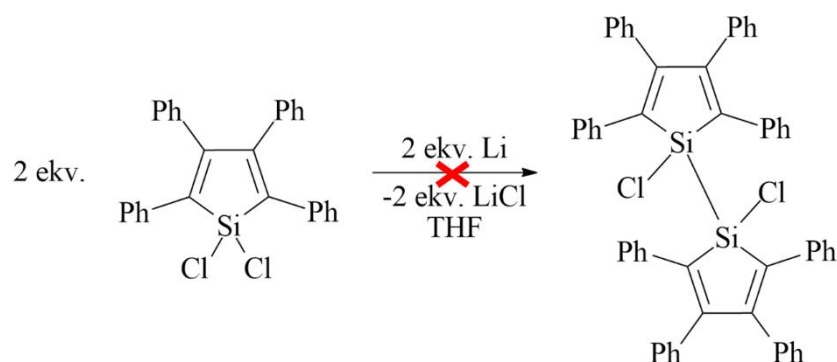
Munkám során a kutatócsoportunk által korábban sikeresen előállított, eltérően szubsztituált karboranil-szilol vegyületek fotofizikai jellemzését végeztem. Vizsgáltam a vegyületek UV-Vis abszorpciós és fluoreszcens tulajdonságait oldott és aggregált állapotban. A mért spektrumok jellege és a kapott kvantumhatásfok értékek alapján összefüggéseket vontam le a molekulák színe és szerkezetük között. Bemutattam, hogy az összes vizsgált vegyület mutat kvantumhatásfok növekedést aggregált állapotban, vagyis a korábban emisszió-kioltó csoportnak hitt TMS-tartalmú vegyületeink is. Az 1-es pozícióban kisebb méretű szubsztituenszt tartalmazó vegyületek (3, 4, 5) emissziója vörös irányba tolódott, és habár az irodalmi példák szerint az ilyen molekulák szilárd fázisban kisebb kvantumhatásfokkal rendelkeznek, a mi esetünkben nőtt ennek az értéke. A szilárd fázisú mérések megmutatják, hogy a vegyületeink világítástechnikai alkalmazásokra való használata további kutatást érdemel, hiszen több anyagnak is közel 100%-os kvantumhatásfoka van.

Az optikai tulajdonságok hátterének további feltérképezése érdekében DFT-számításokat végeztem. A HOMO-k és LUMO-k energiaszintjei, illetve a gerjesztési útvonalak alapján megállapítottam, hogy a karboránok nem vesznek részt a konjugációban, a spektrális jelenségek csak a szilol résznek tulajdoníthatók.

Kutatómunkám részeként kísérletet tettem az irodalomban még csak kevésbé kutatott, de nagy potenciállal rendelkező bisz-szilolok előállítására, a szilol- és karborán-alapú vegyületek további kombinálására. Szintetikus munkám során két új, az irodalomban eddig nem ismert vegyületet (7 és 8) állítottam elő. Sikeresen szintetizáltam két szilol egységet tartalmazó karborán vegyületet (7), amely a halogén atomok jelenléte miatt tovább funkcionálizálható, így lehetőséget teremt nagyobb karborán-szilol konjugátumok létrehozására. A 8-as vegyület kiterjesztette a vizsgált szubsztituensek (halogén, aromás-, illetve karboranil-csoport) körét, ugyanis a szilíciumon a karboranil-csoport mellett egy alkil csoportot is tartalmaz. Fotofizikai vizsgálataim megmutatták, hogy a két új anyag is rendelkezik AIE-tulajdonsággal. A termékek szerkezeti jellemzésére ^1H NMR spektroszkópiai méréseket, IR spektroszkópiát és egykristály röntgendiffrakciós méréseket használtunk.

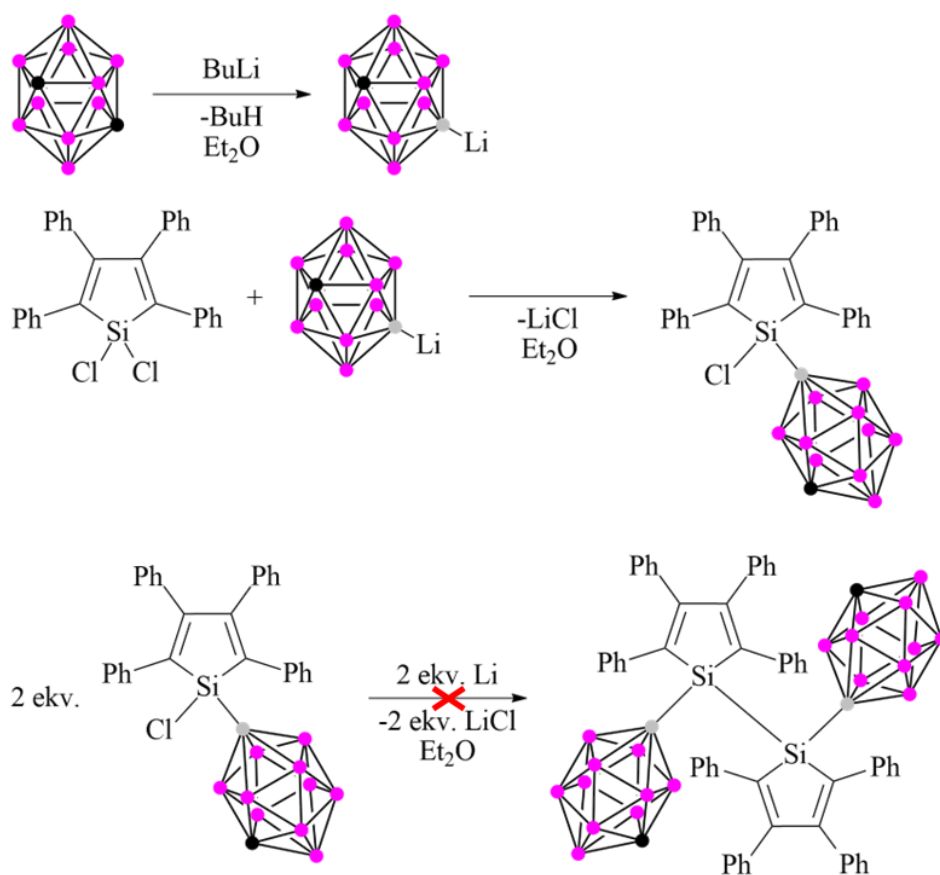
Kutatómunkám által betekintést nyerhettünk ezen vegyületcsalád fotofizikai viselkedésébe. Ezáltal könnyebben érthetővé vált a különféle típusú és helyzetű szubsztituensek hatása a fluoreszcenciára, illetve az aggregáció-indukált emisszió kialakulásának mechanizmusa. Azonban a számos felmerülő kérdés és az irodalomban korábban közölt elméletekkel ellentétes eredmények további vegyületek előállítását és karakterizálását teszik szükségessé.

Függelék



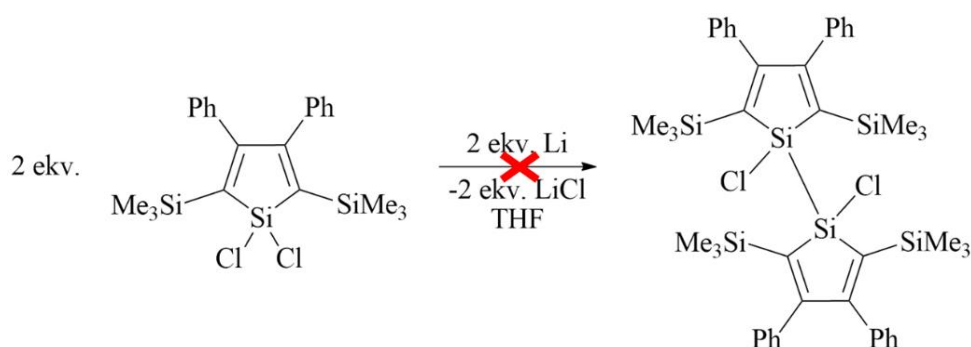
43. ábra: Bisz(1-klór-2,3,4,5-tetrafenil-szilol-1-il) előállítási reakciósémája

IR-mérés alapján a reakciótermék nem egyezett meg a kiindulási anyaggal, azonban az NMR-mérések alapján nem a céltermék keletkezett.



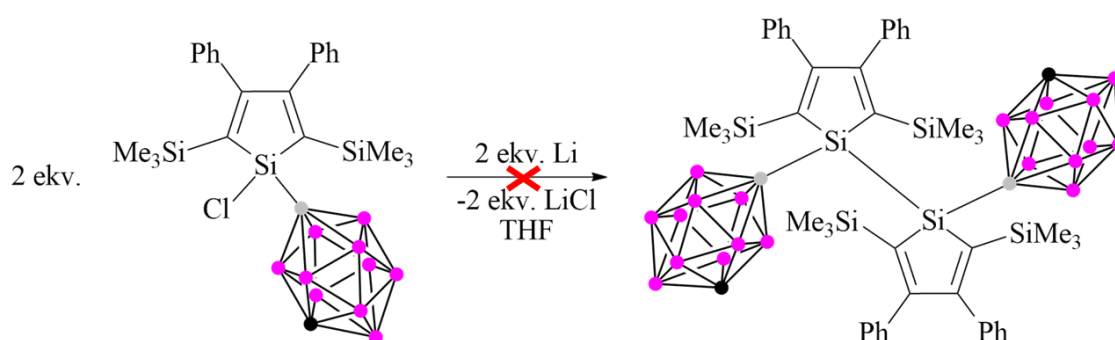
44. ábra: Bisz(1-*meta*-karboranil-2,3,4,5-tetrafenil-szilol-1-il) előállítási reakciósémája

A reakcióból sok, kis mennyiségű, nehezen elválasztható termék keletkezett, az NMR spektrumok alapján nem keletkezett a termék.



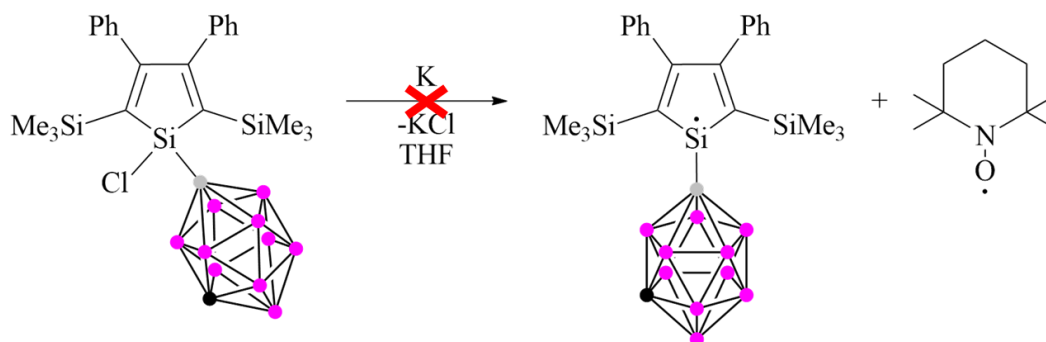
45. ábra: Bisz(1-klór-2,5-(bis(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol-1-il) előállítási reakciósémája

A reakcióból sok, kis mennyiségű, nehezen elválasztható termék keletkezett, az NMR spektrumok alapján nem keletkezett a termék.



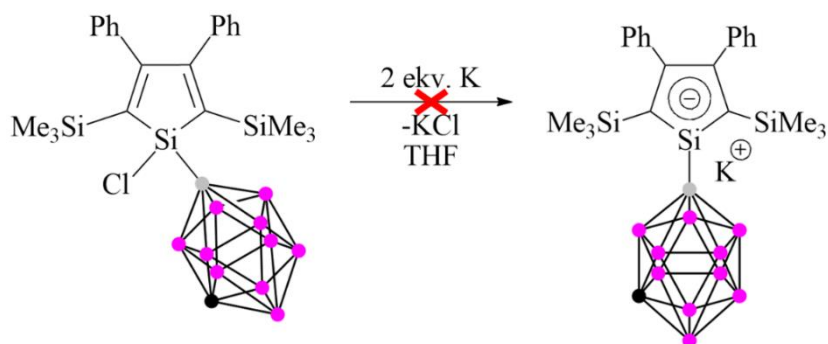
46. ábra: Bisz(1-*meta*-karboranil-2,5-(bis(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol-1-il) előállítási reakciósémája

A reakciótermékek elválasztása után, az NMR spektrumok alapján nem keletkezett a termék.



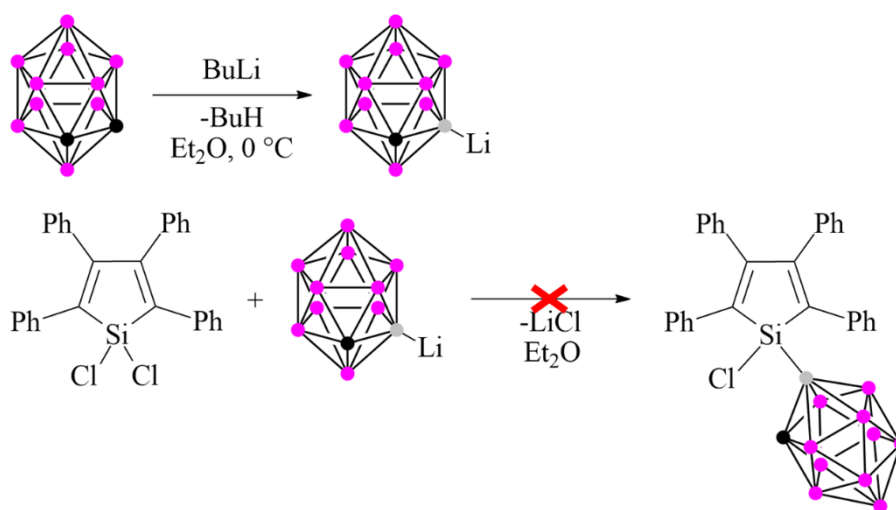
47. ábra: 1-*meta*-karboranil-2,5-(bis(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol-1-il gyök keletkezésének vizsgálata

Az NMR spektrum alapján nem sikerült azonosítani a TEMPO-kapcsolt gyököt.



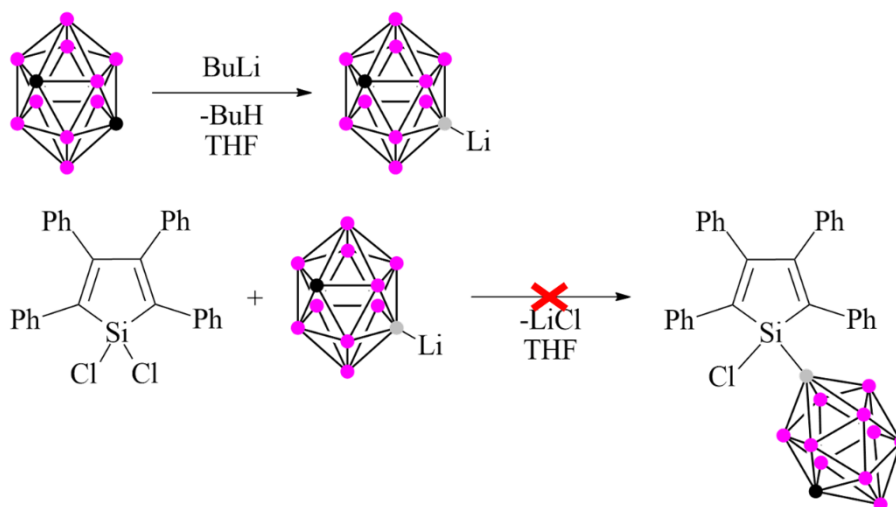
48. ábra: 1-*meta*-karboranil-2,5-(bis(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol-1-il ion előállítási reakciósémája

Az NMR spektrum alapján nem játszódott le a reakció.



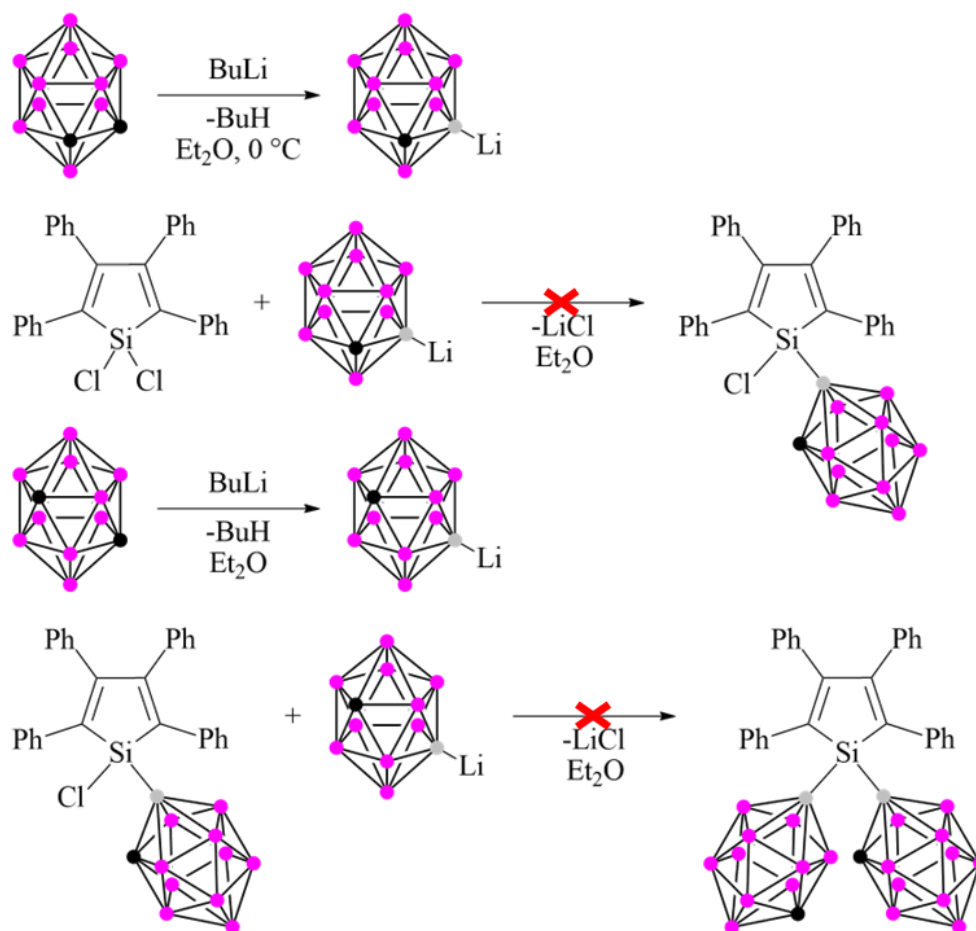
49. ábra: 1-*orto*-karboranil-1-klór-2,3,4,5-tetrafenil-szilol előállítási reakciósémája

Az NMR spektrum alapján a várt termék nem keletkezett a reakcióban, feltehetően annak kis stabilitása miatt (a di-karboranil vegyületek is bomlást szenvedtek).



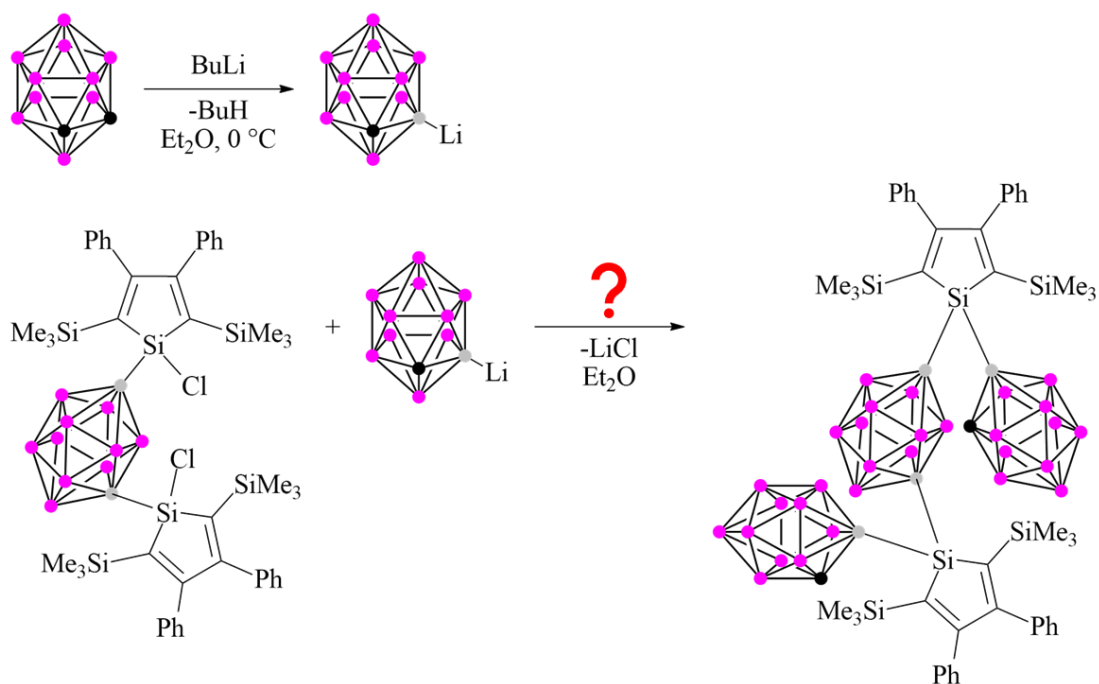
50. ábra: 1-*meta*-karboranil-1-klór-2,3,4,5-tetrafenil-szilol előállítási reakciósémája

Az NMR spektrum alapján a várt termék nem keletkezett a reakcióban, feltehetően annak kis stabilitása miatt (a di-karboranil vegyületek is bomlást szenvedtek).



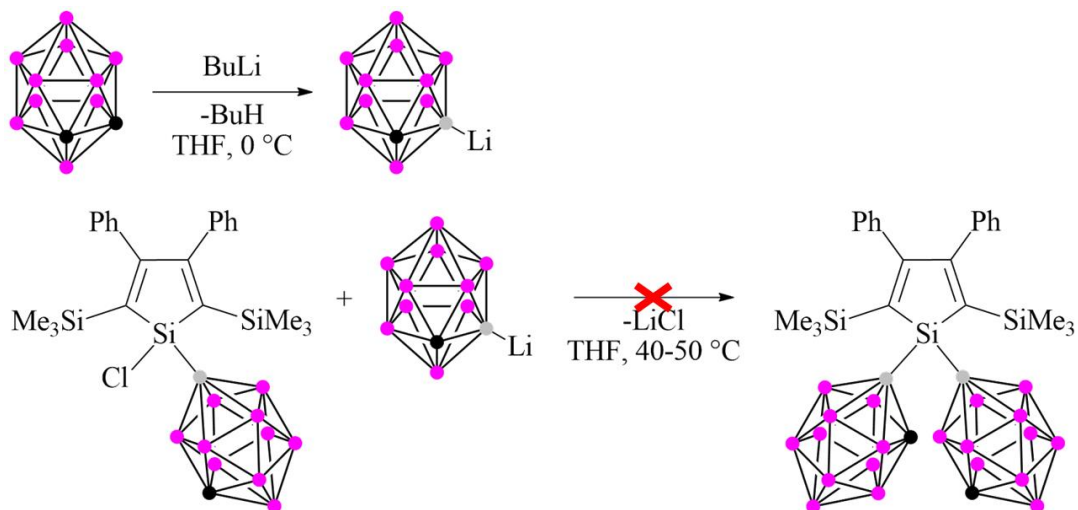
51. ábra: 1-*meta*-karboranil-1-*orto*-karboranil-2,3,4,5-tetrafenil-szilol előállítási reakciósémája

A reakcióból sok, kis mennyiségű, nehezen elválasztható termék keletkezett, az NMR spektrumok alapján nem keletkezett a termék, feltehetően annak kis stabilitása miatt (a di-karboranil vegyületek is bomlást szenvedtek).



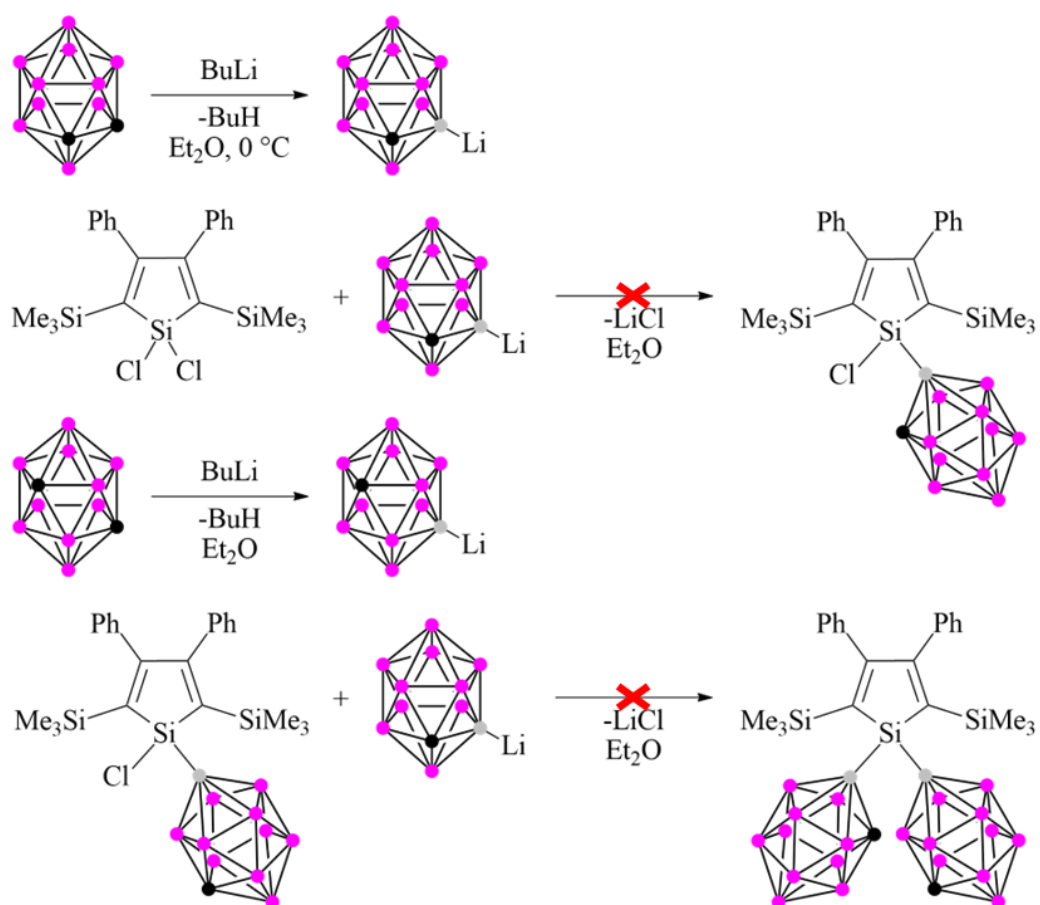
52. ábra: 1,7-bisz(1-*orto*-karboranil-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol-1-il)-*meta*-karborán

^1H NMR spektrum alapján keletkezett a termék is, viszont további tisztítást igényel az azonosításhoz.



53. ábra: 1-*meta*-karboranil-1-*orto*-karboranil-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol előállítási reakciósémája

A reakcióból sok, kis mennyiségű, nehezen elválasztható termék keletkezett, az NMR spektrumok alapján nem keletkezett a termék



54. ábra: 1-*meta*-karboranil-1-*orto*-karboranil-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilol előállítási reakciósémája

A reakcióból az 1-*orto*-karboranil-1-klór-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilolt nem sikerült izolálni, azonban a *meta*-karborános kapcsolás után az 1-butil-1-*orto*-karboranil-2,5-bisz(trimetilszilil)-3,4-difenil-szilolt azonosítottam termékként.

Irodalomjegyzék

1. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).
2. Wang, D. & Tang, B. Z. Aggregation-induced emission luminogens for activity-based sensing. *Acc. Chem. Res.* **52**, 2559–2570 (2019).
3. Sun, M. *et al.* Towards efficient solid-state photoluminescence based on carbon-nanodots and starch composites. *Nanoscale* **6**, 13076–13081 (2014).
4. Mei, J., Leung, N. L. C., Kwok, R. T. K., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. Aggregation-induced emission: Together we shine, united we soar! *Chem. Rev.* **115**, 11718–11940 (2015).
5. He, Z., Ke, C. & Tang, B. Z. Journey of aggregation-induced emission research. *ACS Omega* **3**, 3267–3277 (2018).
6. Chen, Y., Lam, J. W. Y., Kwok, R. T. K., Liu, B. & Tang, B. Z. Aggregation-induced emission: Fundamental understanding and future developments. *Mater. Horiz.* **6**, 428–433 (2019).
7. Chen, J. *et al.* Synthesis, light emission, nanoaggregation, and restricted intramolecular rotation of 1,1-substituted 2,3,4,5-tetraphenylsiloles. *Chem. Mater.* **15**, 1535–1546 (2003).
8. Uchida, M. *et al.* Structural optimization of 2,5-diarylsiloles as excellent electron-transporting materials for organic electroluminescent devices. *Chem. Mater.* **13**, 2680–2683 (2001).
9. Kokado, K. & Chujo, Y. Emission via aggregation of alternating polymers with o-carborane and p-phenylene-ethynylene sequences. *Macromolecules* **42**, 1418–1420 (2009).
10. Buzsáki, D., Kovács, M. B., Hümpfner, E., Harcsa-Pintér, Z. & Kelemen, Z. Conjugation between 3D and 2D aromaticity: does it really exist? The case of carborane-fused heterocycles. *Chem. Sci.* **13**, 11388–11393 (2022).
11. Braye, E. H., Hübel, W. & Caplier, I. New unsaturated heterocyclic systems. *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4406–4413 (1961).
12. Benkeser, R. A., Grossman, R. F. & Stanton, G. M. A new class of organosilicon compounds: silicon analogs of cyclopentadiene. *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3716 (1961).

13. Tracy, H. J. et al. Enhanced photoluminescence from group 14 metalloids in aggregated and solid solutions. *Inorg. Chem.* **44**, 2003–2011 (2005).
14. Yamaguchi, S. & Tamao, K. Silole-containing and conjugated compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2153–2160 (1998).
15. Tamao, K., Uchida, M., Izumizawa, T., Furukawa, K. & Yamaguchi, S. Silole derivatives as efficient electron transporting materials. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11974–11975 (1996).
16. Tang, B. Z. et al. Efficient blue emission from siloles. *J. Mater. Chem.* **11**, 2974–2978 (2001).
17. Yamaguchi, S., Jin, R.-Z., Tamao, K. & Shiro, M. Synthesis of a series of 1,1-difunctionalized siloles. *Organometallics*. **16**, 2230–2232 (1997).
18. Mei, J. et al. Siloles symmetrically substituted on their 2,5-positions with electron-accepting and donating moieties: facile synthesis, aggregation-enhanced emission, solvatochromism, and device application. *Chem. Sci.* **3**, 549–558 (2012).
19. Chen, B. et al. 2,5-Difluorenyl-substituted siloles for the fabrication of high-performance yellow organic light-emitting diodes. *Chem. Eur. J.* **20**, 1931–1939 (2014).
20. Son, H. J. et al. Spiro-silacycloalkyl tetraphenylsiloles with a tunable exocyclic ring: preparation, characterization, and device application of 1,1'-silacycloalkyl-2,3,4,5-tetraphenylsiloles. *Organometallics* **26**, 519–526 (2007).
21. Lee, J. et al. 2,5-Functionalized spiro-bisiloles as highly efficient yellow-light emitters in electroluminescent devices. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 681–686 (2006).
22. Klare, H. F. T. & Oestreich, M. Silylium ions in catalysis. *Dalton Trans.* **39**, 9176–9184 (2010).
23. Cai, Y. et al. AEE-active cyclic tetraphenylsilole derivatives with $\approx 100\%$ solid-state fluorescence quantum efficiency. *Dalton Trans.* **44**, 12970–12975 (2015).
24. Lee, S. H., Jang, B. Bin & Kafafi, Z. H. Highly fluorescent solid-state asymmetric spiro-silabifluorene derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9071–9078 (2005).
25. Zhang, F. B., Adachi, Y., Ooyama, Y. & Ohshita, J. Synthesis and properties of benzofuran-fused silole and germole derivatives: reversible dimerization and crystal structures of monomers and dimers. *Organometallics* **35**, 2327–2332 (2016).
26. Shintani, R. et al. Synthesis of quinoidal fused oligosiloles by rhodium-catalyzed stitching reaction and theoretical investigation of their properties. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3861–3867 (2017).

27. Yui, G. et al. Structures, electronic states, photoluminescence, and carrier transport properties of 1,1-disubstituted 2,3,4,5-tetraphenylsiloles. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6335–6346 (2005).
28. Yamaguchi, S., Jin, R.-Z. & Tamao, K. Modification of the electronic structure of silole by the substituents on the ring silicon. *J. Organomet. Chem.* **559**, 1–7 (1998).
29. Zhan, X., Barlow, S. & Marder, S. R. Substituent effects on the electronic structure of siloles. *Chem. Commun.* **45**, 1948–1955 (2009).
30. Zhao, Z., He, B. & Tang, B. Z. Aggregation-induced emission of siloles. *Chem. Sci.* **6**, 5347–5365 (2015).
31. Zhan, X. et al. Fluorenyl-substituted silole molecules: geometric, electronic, optical, and device properties. *J. Mater. Chem.* **18**, 3157–3166 (2008).
32. Zhou, J. et al. Deep blue fluorescent 2,5-bis(phenylsilyl)-substituted 3,4-diphenylsiloles: synthesis, structure and aggregation-induced emission. *Dyes Pigments* **99**, 520–525 (2013).
33. Han, Z. & Xie, K. Abnormally aggregation-induced emissions observed from hydrogen- and silyl-substituted siloles. *Main Group Metal Chem.* **43**, 125–131 (2020).
34. Zhao, Z. et al. Structural modulation of solid-state emission of 2,5-bis(trialkylsilylethynyl)-3,4-diphenylsiloles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7608–7611 (2009).
35. Zhao, Z. et al. Steric hindrance, electronic communication, and energy transfer in the photo- and electroluminescence processes of aggregation-induced emission luminogens. *J. Phys. Chem. C* **114**, 7963–7972 (2010).
36. Du, X. & Wang, Z. Y. Donor–acceptor type silole compounds with aggregation-induced deep-red emission enhancement: synthesis and application for significant intensification of near-infrared photoluminescence. *Chem. Commun.* **47**, 4276–4278 (2011).
37. Li, Z. et al. Functionalized siloles: versatile synthesis, aggregation-induced emission, and sensory and device applications. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 905–917 (2009).
38. Dong, Y. et al. Endowing hexaphenylsilole with chemical sensory and biological probing properties by attaching amino pendants to the silolyl core. *Chem. Phys. Lett.* **446**, 124–127 (2007).
39. Che, C. M., Zhang, J. L. & Lin, L. R. PEG-linked luminescent platinum(II) complex as aqueous polymeric molecular light switch for protein binding reactions. *Chem. Commun.* **21**, 2556–2557 (2002).

40. Haque, M. H. & Sohn, H. Comparison of aggregation-induced emission enhancement effect between π - σ^* and σ - σ^* conjugation on silole and application in explosives detection. *Dyes Pigments* **201**, 110175 (2022).
41. Shin, B. & Sohn, H. Enhanced explosive sensing based on bis(methyltetraphenyl)silole nanoaggregate. *J. Korean Phys. Soc.* **72**, 234–237 (2018).
42. Sekiguchi, A., Zigler, S. S. & West, R. Synthon for the silicon-silicon triple bond. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4241–4242 (1986).
43. Freeman, W. P., Tilley, T. D., Liable-Sands, L. M. & Rheingold, A. L. Synthesis and study of cyclic π -systems containing silicon and germanium. The question of aromaticity in cyclopentadienyl analogues. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7227–7237 (1996).
44. Grimes, R. N. *Carboranes*. (Academic Press, 2016).
45. Nakamura, H., Aoyagi, K. & Yamamoto, Y. O-Carborane as a novel protective group for aldehydes and ketones. *Tetrahedron* **53**, 10929–10938 (1997).
46. Fox, M. A. et al. Transmission of electronic effects by icosahedral carboranes; skeletal carbon-13 chemical shifts and ultraviolet-visible spectra of substituted aryl-p-carboranes (1,12-dicarba-closo-dodecaboranes). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1461–1470 (1998).
47. Shatenshtein, A. I. et al. The equilibrium and kinetic acidities of isomeric carborane methines. *J. Organomet. Chem.* **23**, 313–322 (1970).
48. Tutusaus, O. et al. The modulating possibilities of dicarbollide clusters: optimizing the Kharasch catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11830–11831 (2003).
49. Rais, J., Plešek, J., Selucký, P., Kyrs, M. & Kadlecová, L. Extraction of cesium with derivatives of carborane into nitrobenzene. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **148**, 211–215 (1991).
50. González-Campo, A., Boury, B., Teixidor, F. & Núñez, R. Carboranyl units bringing unusual thermal and structural properties to hybrid materials prepared by sol-gel process. *Chem. Mater.* **18**, 4344–4353 (2006).
51. Valliant, J. F. et al. The medicinal chemistry of carboranes. *Coord. Chem. Rev.* **232**, 173–230 (2002).
52. Calabrese, G., Daou, A., Barbu, E. & Tsibouklis, J. Towards carborane-functionalised structures for the treatment of brain cancer. *Drug Discov. Today* **23**, 63–75 (2018).
53. Teixidor, F., Núñez, R., Viñas, C., Sillanpää, R. & Kivekäs, R. The distinct effect of the o-carboranyl fragment: its influence on the I–I distance in R3PI2 complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **112**, 4460–4462 (2000).

54. Llop, J. et al. C-C plasticity in boron chemistry: modulation of the C_c...C_c distance in mixed pyrrolyl/dicarbollide complexes. *Organometallics* **20**, 5129–5135 (2001).
55. Ferrer-Ugalde, A. et al. Fluorescence of new o-carborane compounds with different fluorophores: can it be tuned? *Chem. - A Eur. J.* **20**, 9940–9951 (2014).
56. Dash, B. P., Satapathy, R., Gaillard, E. R., Maguire, J. A. & Hosmane, N. S. Synthesis and properties of carborane-appended C₃-symmetrical extended π systems. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6578–6587 (2010).
57. Dash, B. P. et al. Enhanced π -conjugation and emission via icosahedral carboranes: synthetic and spectroscopic investigation. *Inorg. Chem.* **50**, 5485–5493 (2011).
58. Lerouge, F. et al. High boron content carboranyl-functionalized aryl ether derivatives displaying photoluminescent properties. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1898–1903 (2007).
59. Oliva, J. M., Allan, N. L., Schleyer, P. V. R., Viñas, C. & Teixidor, F. Strikingly long C...C distances in 1,2-disubstituted ortho-carboranes and their dianions. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13538–13547 (2005).
60. Llop, J. et al. Modulation of the C-C distance in disubstituted 1,2-R₂-o-carboranes. Crystal structure of closo 1,2-(SPh)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀. *J. Organomet. Chem.* **657**, 232–238 (2002).
61. Tominaga, M., Naito, H., Morisaki, Y. & Chujo, Y. Colour-tunable aggregation-induced emission of trifunctional o-carborane dyes. *New J. Chem.* **38**, 5686–5690 (2014).
62. Davis, A. R., Peterson, J. J. & Carter, K. R. Effect of o-carborane on the optoelectronic and device-level properties of poly(fluorene)s. *ACS Macro Lett.* **1**, 469–472 (2012).
63. Wee, K. R. et al. Carborane-based optoelectronically active organic molecules: Wide band gap host materials for blue phosphorescence. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 17982–17990 (2012).
64. Jiang, W. et al. Carboracycles: Macrocyclic Compounds Composed of Carborane Icosahedra Linked by Organic Bridging Groups. *Chem. Mater.* **8**, 1455–1457 (1996).
65. Tsuji, M. On attempts at generation of carboranyl carbocation. *J. Org. Chem.* **68**, 9589–9597 (2003).
66. De Rege, F. M., Kassebaum, J. D., Scott, B. L., Abney, K. D. & Balaich, G. J. Synthesis, structure, and reactivity of 1,2-(1'1'2',2'-tetramethyldisilane-1',2') carborane. *Inorg. Chem.* **38**, 486–489 (1999).

67. Lee, Y. J. et al. Unusual reactivities of linear disilanes with o-carboranyl unit. *Organometallics* **23**, 490–497 (2004).
68. Xie, Z., Wang, S., Yang, Q. & Mak, T. C. W. Application of a new versatile ligand to lanthanide(II) chemistry: Synthesis, reactivity, and structure of a new class of organolanthanide complexes. *Organometallics* **18**, 2420–2427 (1999).
69. Cho, Y. J. et al. Solid-state photochromism by molecular assembly of bis-o-carboranyl siloles. *Chem. Eur. J.* **25**, 8149–8156 (2019).
70. Zi, G., Yang, Q., Mak, T. C. W. & Xie, Z. Tetramethylcyclopentadienyl vs cyclopentadienyl substituents. Synthesis and structural characterization of organolanthanide compounds derived from the versatile ligand Me₂Si(C₅Me₄H)(C₂B₁₀H₁₁). *Organometallics* **20**, 2359–2366 (2001).
71. Chen, H. Y. et al. Highly efficient organic light-emitting diodes with a silole-based compound. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 574–576 (2002).
72. Yu, Y. et al. Synthesis of an AIE-active fluorogen and its application in cell imaging. *Sci. China B Chem.* **52**, 15–19 (2009).
73. Chan, C. P. Y. et al. Silole nanocrystals as novel biolabels. *J. Immunol. Methods* **295**, 111–118 (2004).
74. Sanchez, J. C. et al. Catalytic hydrosilylation routes to divinylbenzene bridged silole and silafluorene polymers. Applications to surface imaging of explosive particulates. *Macromolecules* **41**, 1237–1245 (2008).
75. Nielsen, S. S. *Food Science Text Series Food Analysis*. (Springer, 2017).
76. Claßen, J., Aupert, F., Reardon, K. F., Solle, D. & Scheper, T. Spectroscopic sensors for in-line bioprocess monitoring in research and pharmaceutical industrial application. *Anal. Bioanal. Chem.* **409**, 651–666 (2017).
77. Pokol, György. *Analitikai Kémia*. (Typotex, Budapest, 2011).
78. Murthy, K. V. R. & Virk, H. S. Luminescence phenomena: An introduction. *Defect Diffusion Forum* **347**, 1–34 (2014).
79. Omary, M. A. & Patterson, H. H. Luminescence, theory. in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* 636–653 (Elsevier, 2016).
80. Liu, J., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. Aggregation-induced emission of silole molecules and polymers: Fundamental and applications. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **19**, 249–285 (2009).
81. Braslavsky, S. E. Glossary of terms used in photochemistry 3rd edition: (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.* **79**, 293–465 (2007).

82. Brouwer, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* **83**, 2213–2228 (2011).
83. Resch-Genger, U. & DeRose, P. C. Fluorescence standards: Classification, terminology, and recommendations on their selection, use, and production (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **82**, 2315–2335 (2010).
84. Rurack, K. Fluorescence Quantum Yields: Methods of Determination and Standards. in *Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I* 101–145 (Springer Berlin Heidelberg, 2008).
85. Lemmer, U. et al. Aggregate fluorescence in conjugated polymers. *Chem. Phys. Lett.* **240**, 123–128 (1995).
86. Luo, J. et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chem. Commun.* **18**, 1740–1741 (2001).
87. Leung, N. L. C. et al. Restriction of intramolecular motions: The general mechanism behind aggregation-induced emission. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 15349–15353 (2014).
88. Banal, J. L., White, J. M., Ghiggino, K. P. & Wong, W. W. H. Concentrating aggregation-induced fluorescence in planar waveguides: A proof-of-principle. *Sci. Rep.* **4**, 1–7 (2014).
89. Nie, H. et al. Modulation of aggregation-induced emission and electroluminescence of silole derivatives by a covalent bonding pattern. *Chem. - A Eur. J.* **21**, 8137–8147 (2015).
90. Gilman, H. & Cartledge, F. K. The analysis of organolithium compounds. *J. Organomet. Chem.* **2**, 447–454 (1964).
91. Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.