



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

B-szubsztituált karboránok előállítása és fotofizikai vizsgálata

OTDK dolgozat

Szerző:

Gyökeres Csongor Csaba

Témavezető:

Dr. Kelemen Zsolt

egyetemi adjunktus

Konzulens:

Dr. Holczbauer Tamás

tudományos munkatárs

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2023

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban hatalmas köszönet illeti témavezetőmet, Dr. Kelemen Zsoltot, aki mindig aktívan igyekezett a bennem felmerülő kérdésekre válaszolni, illetve szakmai kompetenciáim bővítésére.

Köszönöm László Szabolcsnak, a „labor atyjának” a sok ’ősi trükköt’, amellyel e bő másfél év alatt ellátott.

Köszönöm Dr. Holczbauer Tamásnak a röntgen diffrakciós krisztallográfia mérések felvételét, valamint Mokrai Rékának, aki tanácsaival segítette munkámat.

Szeretném megköszönni a „Schlenk-labor” felsőbbéves hallgatóinak, hogy segítettek elsajátítani az inertizálás művészetét.

Köszönöm Tomor Alexandrának támogatását, valamint a dolgozat helyesírási hibáinak javítását.

Végül, de nem utolsósorban szeretném megköszönni családomnak és barátaimnak, hogy bíztattak a nehezebb pillanatokban is.

.

JELÖLÉSJEGYZÉK	4
I. BEVEZETÉS	5
II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	5
A boránok története	5
Boránok szerkezete és nomenklatúrája	6
Karboránok	10
Karborán előállítása	11
A karboránok „elektronhiányossága”	12
A karboránok reaktivitása	12
Karboránok lehetséges felhasználási területei	18
Az aggregáció indukált emisszió (AIE)	20
III. EREDMÉNYEK	24
Termékek karakterizálása	29
Kísérletek részletes leírása	29
NMR adatok	34
NMR spektrumok	36
IR spektrumok	39
Krisztallográfia	41
Fotofizikai jellemzés	43
Abszorpció és emisszió spektrumok	43
Oldószerhatás	45
Aggregált állapot emissziójának vizsgálata	48
IV. ÖSSZEFOGLALÁS	56
V. FÜGGELÉK	57
VII. IRODALOMJEGYZÉK	69

Jelölésjegyzék

HOMO – Legmagasabb (energiájú) betöltött molekulapálya

LUMO – Legalacsonyabb betöltetlen molekulapálya

AIE – aggregáció indukált emisszió

absz. – abszolútizált

EtOAc – etil-acetát

THF – tetrahidrofurán

AcCN – acetonitril

VRK – vékonyréteg kromatográfia

NMR – mágneses magrezonancia spektroszkópia

IR – infravörös spektroszkópia

ekv. – ekvivalens

BuLi – butil-lítium

I. Bevezetés

A karboránok az utóbbi évtizedekben az érdeklődés középpontjában álltak, köszönhetően egyedi szerkezeti tulajdonságaiknak, kiemelkedő stabilitásuknak, valamint alacsony toxicitásuknak. Számos előállított karborán vegyület közül a fluoreszcenciát mutató karborán-fluoroför konjugátumok kerültek előtérbe az elmúlt években. Amíg a legtöbb fluoreszcens anyag esetében a koncentráció növekedésével a fluoreszcencia intenzitás egy bizonyos koncentráció felett nem nő arányosan a koncentrációval, addig a szénen-szubsztituált *orto*-karboránoknál ellentétes folyamatot észleltek. Ezt a jelenséget aggregáció indukált emisszióknak nevezik és először szilolok esetében írták le. Karboránok esetében a folyamat mechanizmusa nem teljesen tisztázott. Az irodalomban csupán néhány bóron szubsztituált karboránt írtak le és azok fotofizikai tulajdonságait nem vizsgálták behatóan.^{1,2} Munkám során bór-szubsztituált *orto*- és *meta*-karboránokat állítottam elő, majd vizsgáltam fotofizikai tulajdonságaikat. Az eredmények jobb megértéséhez kvantumkémiai számításokat is végeztem.

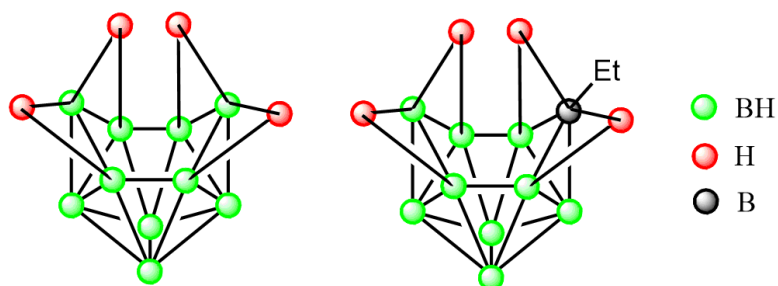
II. Irodalmi áttekintés

A boránok története

A boránok bórból és hidrogénből (általános képlettel B_xH_y) felépülő vegyületek, melyek a természetben nem fordulnak elő, mesterséges vegyületeknek tekinthetők. A borán kémia úttörő alakja Alfred Stock volt, aki a XX. század elején foglalkozott boránok előállításával. A boránok általában levegőre érzékeny, sokszor pirofóros anyagok, ezért előállításuk 100 évvel ezelőtt nagy kihívásnak számított. Döntően levegőkizárás mellett, Schlenk-technika segítségével szintetizálták ezeket a vegyületeket kis mennyiségben, de a kor szerkezetvizsgálati módszereinek kezdetlegessége miatt sok esetben nem tudták bizonyítani a tényleges szerkezeteket. Maga a diborán szerkezetét először 1940-ben Stitt, majd 1943-ban Longuet-Higgins munkája után tudták megfelelően leírni.^{3,4}

A borán kémia az 1950-es években kapott újabb lendületet, amikor a hidegháború elején a nagyhatalmak célja az volt, hogy olyan vegyületeket állítsanak elő, amelyek effektívebben használhatók (például egy atombomba célba juttatásánál) repülő- és rakétaüzemanyagként.

Az Amerikai Egyesült Államokban a ZIP- és HEF-projekt keretében olyan borán- és karboránszármazékokat állítottak elő, amelyek kezdetben nagyon ígéretesnek tűntek, miután a borán alapú üzemanyagok 40%-kal nagyobb fajlagos (tömegre vetített) égéshővel rendelkeznek a megfelelő szénhidrogén alapú üzemanyagokhoz képest. A leggyakoribb anyagok a pentaborán-9 (B_5H_9) és a dekaborán-14 (**1. ábra**), illetve ezeknek az alkilezett származékai voltak. A HEF-3 kódú anyagot például az etil-dekaborán jelölte (**1. ábra**).



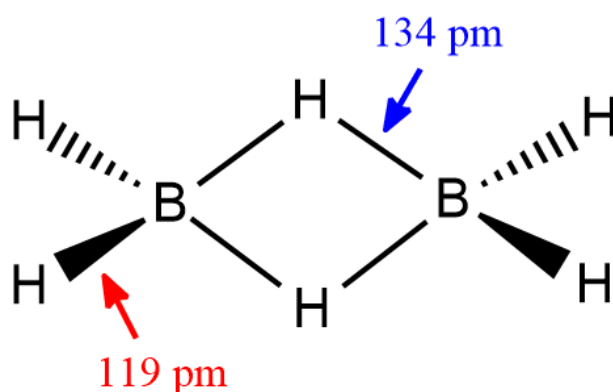
1. ábra: A dekaborán-14 (balra) és az etil-dekaborán (jobbra)

E vegyületek felhasználása során számos probléma merült fel, többek közt pirofórosak, ami megnehezíti a társolásukat. Ezenkívül rendkívül mérgezőek, bőrön át is könnyen felszívódnak. Felhasználásuknak azonban nem ezek a problémák szabtak gátat, hanem hogy égésük során nagy keménységű szilárd bór-karbidok, -nitridek és -oxidok keletkeztek, amik károsították a hajtóművet, így a projekteket hamar lezárták. A nagy mennyiségű nem publikált kutatás egy részét az 1960-as években hozták nyilvánosságra, viszont manapság már az interneten könnyen találhatunk titkosítás alól feloldott dokumentumokat.

Boránok szerkezete és nómenklatúrája

A boránok legegyszerűbb képviselője a borán (BH_3), amely normál körülmények között gázhalmazállapotú és dimerizál, diboránt alkot (B_2H_6). A diborán szerkezetét eleinte a

megfelelő telített szénhidrogénnel analóg módon próbálták leírni, ugyanakkor nem vonható közvetlen párhuzam, miután a bór eggyel kevesebb vegyértékelektronnal rendelkezik; tehát amíg az etánban (C_2H_6) $2 \cdot 4 + 6 \cdot 1 = 14$ vegyértékelektron található, addig a diboránban $2 \cdot 3 + 6 \cdot 1 = 12$. Ez is bizonyítja, hogy nem lehet H_3B-BH_3 a szerkezet. Ma már tudjuk, hogy a diborán szerkezete nem írható le tradicionális (két centrumos két elektronos) kovalens kötésekkel.



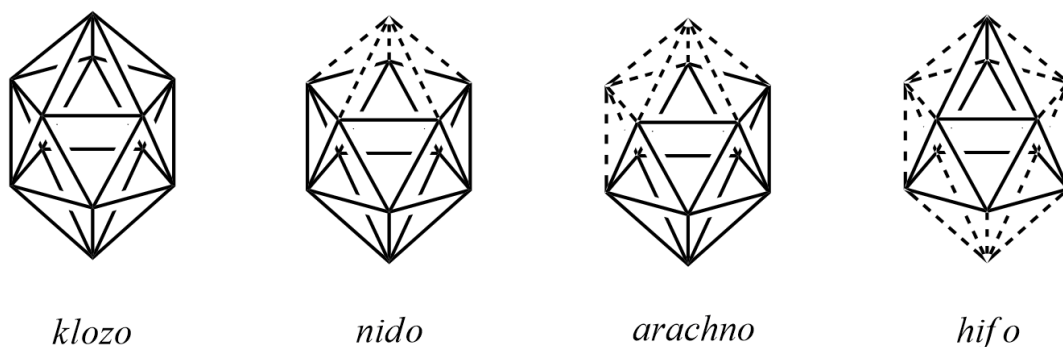
2. ábra: A diborán szerkezete

A 2. ábra mutatja be a diborán szerkezetét, ahol néhány kötéshossz adatot is megjeleníttek. A B-H-B hídban található B-H kötések hosszabbak (1,34 Å) mint a terminális B-H_t kötések (1,19 Å), ami megmutatkozik különféle spektroszkópai adatokban is. A kialakuló szerkezetet három centrumos, két elektronos kötések kialakulásával tudjuk magyarázni. A hidrogénatom 1s pályája, egy bóratom egy elektront tartalmazó sp^3 hibrid pályája és egy másik bóratom betöltetlen sp^3 hibrid pályája keveredéséből áll elő három molekulapálya, egy kötő, egy nemkötő és egy lazító pálya. A három atom így két elektronnal osztozik úgy, hogy a két bóratomon az elektronsűrűség azonos. A diborán két ilyen B-H-B hidat tartalmaz, valamint egy-egy bóratomhoz két úgynevezett terminális hidrogén (H_t) is kapcsolódik. Ezek a B-H_t kötések klasszikus 2 centrumos 2 elektronos kötések. Az áthidaló hidrogének a sík alatt, illetve felett helyezkednek el, míg a terminális B-H_t kötések egy síkban.

A nagyobb tagszámú boránok szerkezetében szintén dominánsak a több centrumú kötések, aminek köszönhetően – ellentétben a szénhidrogénekkal – e vegyületek nem láncokat és gyűrűket, hanem háromdimenziós szerkezeteket alakítanak ki.⁵ A boránok némely

képviselője kiemelkedő stabilitással bír, ami miatt William Lipscomb, későbbi kémiai Nobel-díjas szuperaromásoknak nevezte ezeket a vegyületeket.⁵ E vegyületek kötésszerkezetét a legegyszerűbben a $[B_6H_6]^{2-}$ szerkezetén keresztül lehet demonstrálni, amit sokáig a C_6H_6 szervetlen kémiai analógjaként próbáltak leírni. Ugyanakkor hamar kiderült, hogy e vegyületekre nem alkalmazhatóak a korábbi szabályszerűségek. A bóratomok 2s és 2p_z atompályái hibridizálódnak és az atomonként keletkező két sp hibrid pálya egyike a klaszteren kívüli B-H kötésekért felelős, ezek nem vesznek részt a klaszter kötésének a kialakításában. A bóratomok másik sp hibrid pályája a klaszter közepe felé mutat és kötő molekulapályát hoznak létre. A nem hibridizált p_x és p_y pályák érintőirányú (tangenciális) kötő- és lazítópályákat alkotnak. A tangenciális kötő molekulapályák három centrumos két elektronos kötéseként írhatók le.

Miután a klaszterek zárt vagy nyílt poliéder formát vesznek fel, a következő nomenklatúrát alkalmazhatjuk: a *klozo* előtagot használjuk a zárt poliéderek jellemzésénél, illetve a *nido* (egy), *arachno* (kettő), *hifo* (három) (vagy *klado* (négy)) deskriptorokkal jellemezzük a különböző nyílt klaszterű vegyületeket az alapján, hogy hány atomcsúcs hiányzik a zárt poliéder szerkezetéhez (3. ábra).



3. ábra: A különböző klasztervegyületek poliéder szerkezetei

Noha a fenti nomenklatúra pontosan definiálja e vegyületeket szerkezetét, egy adott összegképletű boránhoz tartozó szerkezetet nehéz megjósolni. Kenneth Wade 1971-ben megalkotott egy, később róla elnevezett szabályt, ami alapján képes volt előre jelezni a klaszterek szerkezetét. Később Michael Mingos kiterjesztette más klasztervegyületekre, így ma Wade-Mingos szabálynak is nevezzük (1. táblázat).⁷ A szabály alkalmazása az alábbi főbb pontokból áll:

1. Határozzuk meg, hány darab vegyértékelektron található a rendszerben.
2. Vonjuk ki belőle azokat az elektronokat, amik nem vesznek részt a váz kötéseiben (B-H vagy C-H kötések).
3. Osszuk el a kapott elektronszámot kettővel, így megkapjuk a vázelektronpárok számát.
4. A vázelektronpár szám alapján és a csúcsok száma (hány darab BH és CH csúcs van) alapján az alábbi táblázatból olvashatjuk ki a szerkezetet.

1. táblázat: A Wade-Mingos szabályok

vegyület típusa	általános képlet	vegyértékelektron szám	vázelektronpárok száma (SEP)
<i>klozo</i>	$B_nH_n^{2-}$	$4n + 2$	$n+1$
<i>nido</i>	$B_nH_n^{4-}$	$4n + 4$	$n+2$
<i>arachno</i>	$B_nH_n^{6-}$	$4n + 6$	$n+3$
<i>hifo</i>	$B_nH_n^{8-}$	$4n + 8$	$n+4$

Maradva a fent tárgyalt $[B_6H_6]^{2-}$ példájánál, amennyiben összeadjuk a rendelkezésre álló vegyértékelektronokat és kivonjuk belőle a B-H kötésekhez szükséges elektronok számát,

$$(6 \cdot 3) + (6 \cdot 1) - 6 \cdot 2 = 12 e^-$$

azt tapasztaljuk, hogy a 7 darab kötő molekulapálya mindegyikét nem tudjuk betölteni pusztán a vegyértékelektronokkal. További két elektron szükséges a stabil szerkezet kialakításához, amivel egyértelművé válik hogy miért lesz kétszeresen negatív töltésű a rendszer. Tehát a $[B_6H_6]^{2-}$ -ban a vázelektronpárok száma:

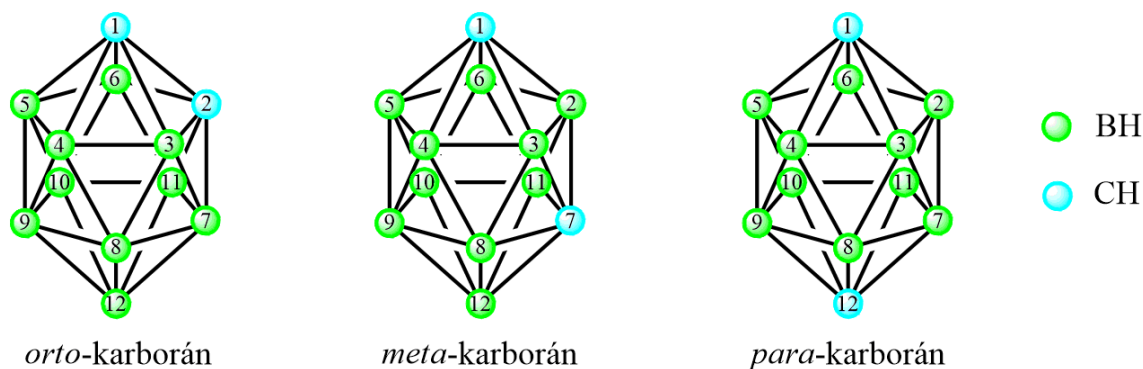
$$(6 \cdot 3) + (6 \cdot 1) + 2 - 6 \cdot 2 = 14$$

$$\frac{14}{2} = 7 \text{ elektronpár}$$

Ez a vegyület $n+1$ típusú lesz tehát, így *klozo* poliéder formát vesz fel. Ismeretlen típusú klasztervegyület esetén a Wade-Mingos szabály segítségével a klaszterek típusát meg tudjuk határozni az összegképletből.

Karboránok

A boránok egy vagy több bóratomját más heteroaromokra cserélhetjük, így heteroboránokhoz jutunk. Ezek közül a karboránok – amelyek bór és hidrogén mellett szénatomokat is tartalmaznak – kiemelkednek nagy stabilitásukkal és számos területen való felhasználhatóságukkal. A stabilitás részben magyarázható azzal a ténnyel, hogy a bór- és szénatomok méretében nincs jelentős különbség. Karboránt, mint elnevezést használhatjuk az egész vegyületcsalád jellemzésére, ugyanakkor legtöbbször a *klozo*-dikarbadodekaboránokra alkalmazzák, köszönhetően annak a ténynek, hogy e vegyületek a legstabilabbak és ennél fogva a leggyakrabban vizsgáltak. Három izomert különböztethetünk meg a szénatomok elhelyezkedése alapján és szerves kémiai analógia alapján *orto*-, *meta*- és *para*-karboránoknak nevezzük ezeket a vegyületeket (4. ábra). Miután a vezető kémiai folyóiratokban megjelenő közleményekben is ezeket a triviális neveket alkalmazzák, ezért dolgozatomban én is ezt a nomenklatúrát követem.

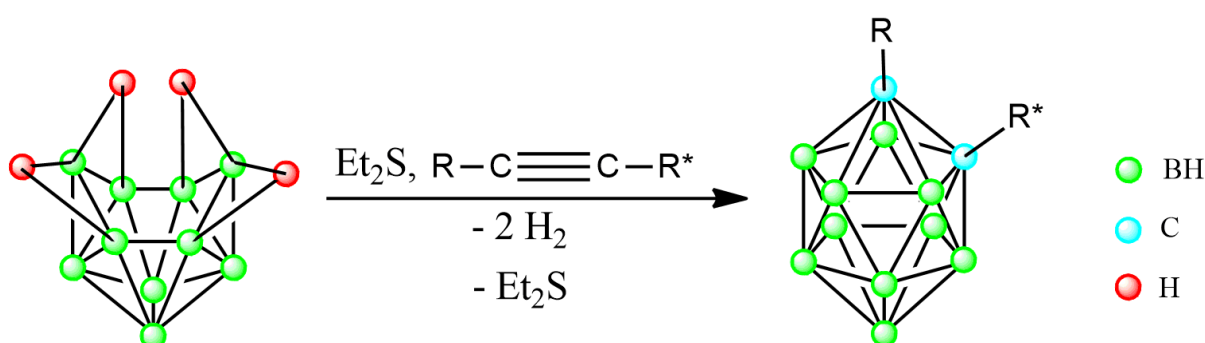


4. ábra: A karborán három izomerje

A boránoknál részletezett többcentrumos kötések dominanciája a karboránoknál is megfigyelhető, ugyanakkor a szénatomok jelenléte miatt gyökeresen megváltozik a kémiai jellegük. Egyrészt a szénatom eggyel több elektronnal rendelkezik, ami megjelenik a klaszterek töltésében, másrészt a szén elektronegatívabb a bóratomoknál. Például az egyik legstabilabb szervetlen vegyület, a *klozo*-dodekaborát ($[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$) izoelektronos a karboránnal ($\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$), amely szintén kiemelkedően stabil. Mivel a szénatomok elektronegativitása nagyobb a bóratomokénál, a klaszter elektroneloszlása nem szimmetrikus az *orto*- és a *meta*-karborán esetében (a *para* izomer esetében viszont igen). Többek között ezért tudjuk szelektív reakciókba vinni a különböző csúcsatomokat e vegyületekben.

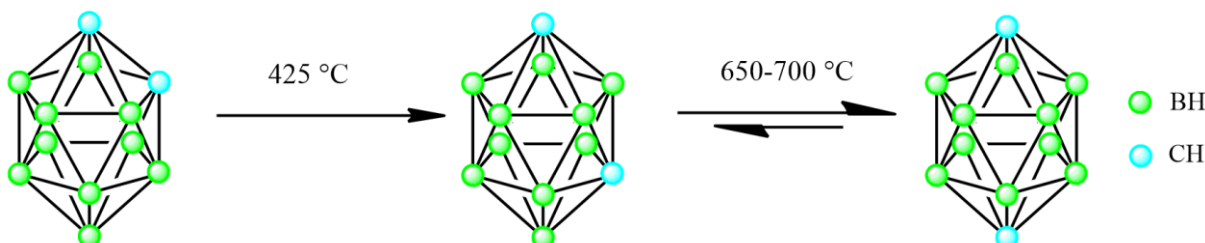
Karborán előállítása

A *klozo*-1,2-dikarbadodekaborán előállítása dekaboránból történik acetilénnel, (vagy acetilénszármazékkal) Lewis-bázis, például dietil-szulfid jelenlétében (5. ábra).



5. ábra: Az orto-karborán előállítása

Ezzel a reakcióval *orto*-karboránt tudunk szintetizálni, a *meta*-, illetve *para* izomereket termikus izomerizációval lehet előállítani. Hevítés hatására 425°C-on a *meta* (1,7), 650-700 °C hőmérsékleten pedig egyensúlyi reakcióban a legstabilabb *para* (1,12) izomer alakul ki (6. ábra). Termodinamikailag az *orto* izomer a legkevésbé stabilabb, mivel a két elektronegatív szénatom egymás mellett helyezkedik el. Az *orto*- és *meta*-karborán között B3LYP/6-311+G** számítási szinten 16,2 kcal/mol, amíg a *meta* és *para* izomer között már kisebb a stabilitásbeli különbség, 2,8 kcal/mol, így átalakulásuk egyensúlyra vezet. Ezzel magyarázható a nagy tisztaságú *para*-karborán nehéz előállítása, aminek megfelelően ára 5-10-szerese is lehet a másik két izomerhez képest.



6. ábra: A karborán termikus izomerizációja

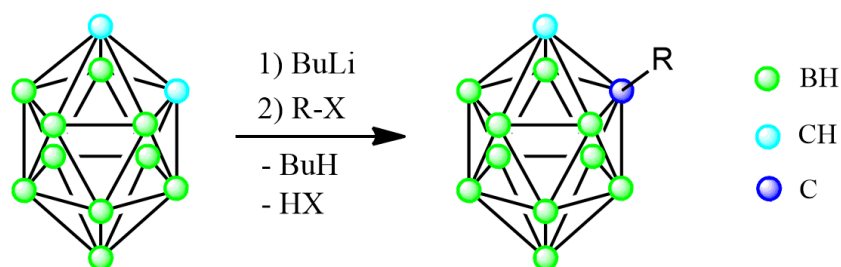
A karboránok „elektronhiányossága”

Sokáig a boránokról, karboránokról és általánosságban a poliéderez klasztervegyületekről azt hitték, hogy elektronhiányos vegyületek. Ennek oka, hogy az akkorra már jól ismert két centrumos, két elektronos kötések alapján akarták levezetni az újonnan felfedezett vegyületek szerkezetét. A karboránok esetében az elektronhiány elméletet az is alátámasztotta, hogy a karborán szénatomjain keresztül erős elektronszívó szubsztituensként viselkedik. A jelenség magyarázata nem az elektronhiányos környezet, hanem az, hogy a szénatomok bóratomokhoz kapcsolódnak és nagyobb elektronegativitásuk miatt a szénatomok elektronszívó hatású környezetet alakítanak ki maguk körül. Ugyancsak fontos megemlíteni, hogyha a bóratomokhoz kapcsolunk szubsztituens, általában elektrondonálást tapasztalhatunk a klaszter irányából.⁸ Az elektronhiányos elméletet tovább gyengíti az a tény, hogy ha elektrokémiai úton redukáljuk a karboránokat, akkor azok legtöbb esetben felnyílnak, ami bomlási reakciókhoz vezet. E kísérleti tény egyértelműen mutatja, hogy a karboránok pontosan annyi elektronnal rendelkeznek, amennyivel „jól érzik magukat”, további elektron felvételét nem igénylik. Elméleti úton a molekulapályák vizsgálatával is ugyanerre a konklúzióra juthatunk; karboránok esetében az összes kötőpálya betöltődik és a lazítópályák pedig betöltetlenek maradnak, ez pedig a lehető legnagyobb stabilitást jelenti (lásd a $B_6H_6^{2-}$ szerkezete).

A karboránok reaktivitása

Az *orto*-karborán reakcióinál általában 5 fő reakciótípust különböztetünk meg; szubsztitúció a szén-, illetve bóratomon, termikus klaszter-átrendeződés, bázis által elősegített deboronizáció, továbbá bór eltávolítás nélküli redukciós klaszternyitás, amellyel *nido* szerkezet alakul ki.⁸

1. C-H deprotonálás

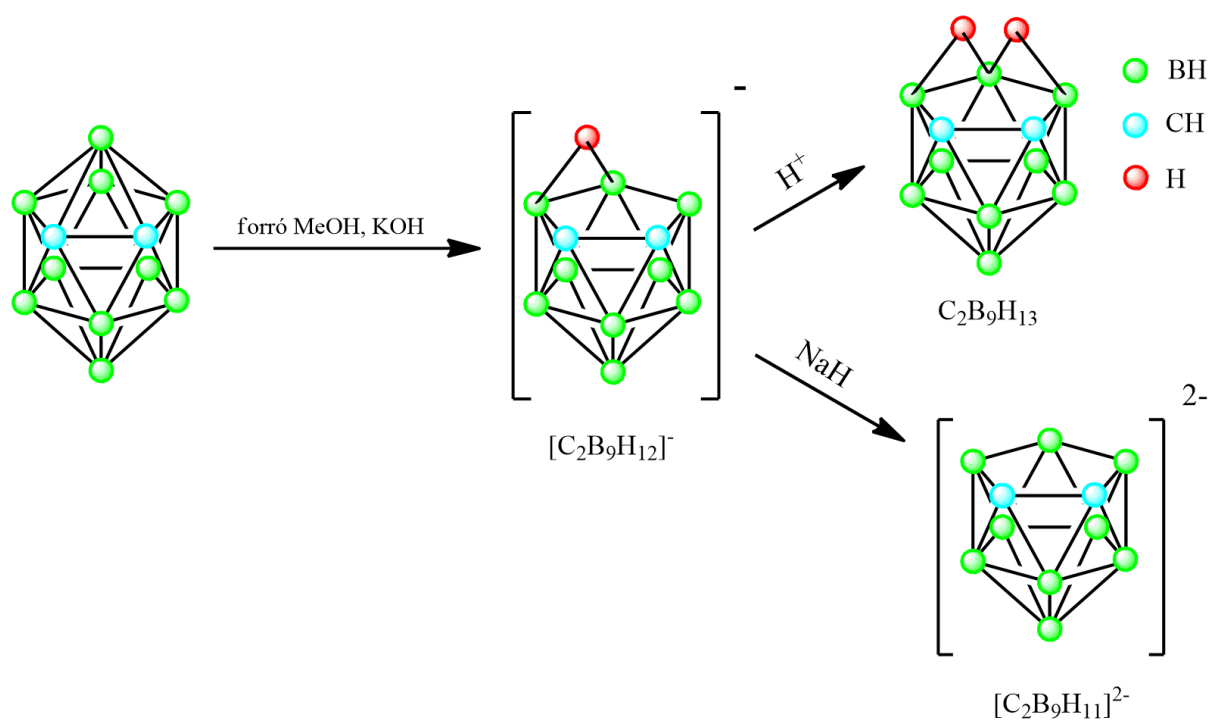


7. **ábra:** Az orto-karborán deprotonálása, majd C-alkilezése

A szénatomok a klaszterben parciális negatív töltésűek az őket körülvevő bóratomok miatt, így a C-H kötések erősen polarizáltak, ellentétben a B-H kötésekkel. Ez azt jelenti, hogy erős bázis jelenlétében a szénatomok deprotonálhatóak és a megfelelő aniont, illetve dianiont kapjuk. A karboránt általában butil-lítiummal reagáltatják toluolban monolítiált (vagy 2 ekv. reagens esetében dilítiált) származékot kapva a bután mellett (7. **ábra**).⁸ (Hasonló módon Grignard-reagens, alkálifém vagy alkálifém-hidridek is alkalmasak erre a célra.) A lítiált karboránt alkil-halogeniddel reagáltatva C-szubsztituált monoalkil- (vagy dialkil-) karboránokat kaphatunk. Éter típusú oldószerben a mono- és diszubsztituált termékek egyensúlyi elegyet alkothatnak, ami miatt szelektív reakciók megvalósítása különösen nehéz. A C-H deprotonálás az *orto*-karborán esetében a legkönnyebb, a *meta* és *para* izomerek deprotonálása nehezebb feladat. Ennek az a magyarázata, hogy a két szomszédos szénatom miatt az *orto* izomerben a legpolárisabb a C-H kötés, de ahogy messzebb kerülnek a szénatomok egymástól, a C-H kötés polaritása is csökken.

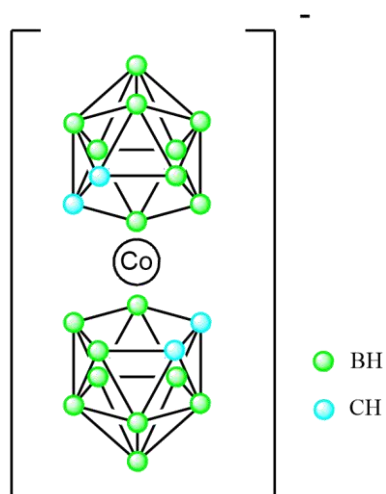
2. A klaszter degradációja BH csúcsvesztéssel

A karboránok nagy stabilitást mutatnak a legtöbb degradáló reagenssel (erős savak, oxidálószeres vagy bázisok) szemben. Egyedüli és egyben legfontosabb degradációjuk erős nukleofilekkel való reakciójuk, mely során egy BH csúcs kihasad (bórsav származékként). *Orto*-karborán esetén érélyes körülmények között a mindkét szénhez kapcsolódó, így a legelektropozitívabb 3-as helyzetű BH csúcson történik a támadás. E reakciót legtöbbször forró metanol és kálium-hidroxid elegyével végzik (8. **ábra**).⁸ A BH csúcs kiszakításával *nido*-karborán monoaniont kapunk ($[C_2B_9H_{12}]^-$), ami amfoterként viselkedik, protonálhatjuk a *nido*-karborán kinyeréséhez, illetve újból deprotonálhatóak is (8. **ábra**). A deprotonálással (pl.: nátrium-hidriddel vagy butil-lítiummal) előálló dianion nyitott oldala a ciklopentadienil anionnal izoelektronos, ennél fogva kitűnő komplexképző (η^5 -ös komplexek).



8. ábra: A nido-karborán anion protonálása és deprotonálása

Ez az anion kitűnő ligandum szendvics komplexek képzéséhez pl. Co^{3+} , Fe^{3+} vagy Ni^{3+} ionokkal, melyek közül a kobalt-biszdikarbolid (**9. ábra**) számos felhasználási lehetősége ismert, például radioaktív hulladékokból a $^{137}Cs^+$ izotóp extrahálása.^{8,9}

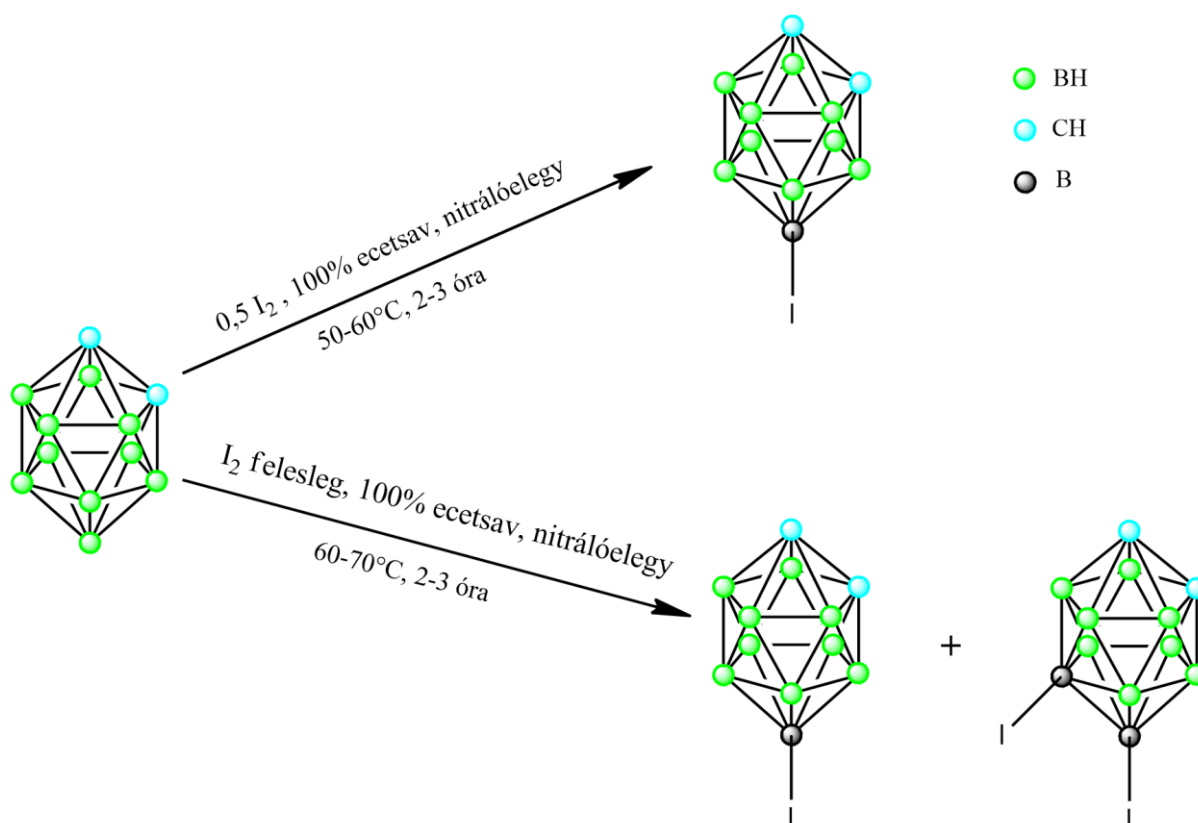


9. ábra: A kobalt-bisz(dikarbolid) szerkezete

3. Elektrofil szubsztitúció:

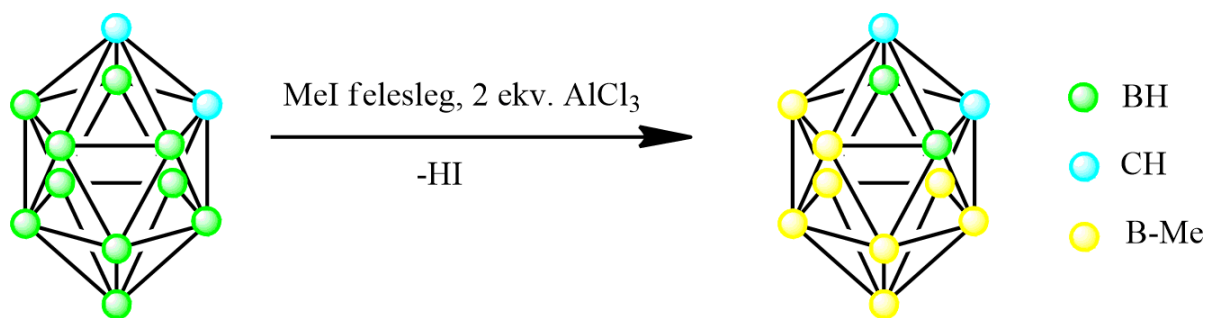
Először mindenképpen fontos megemlíteni, hogy a bóratomok funkcionálizálása nehezebb, mint a szeneké. A bór alacsony elektronegativitása révén a B-H kötések kevésbé polárisak, mint a C-H kötések, hidrid karakterűek, például nem reagálnak butil-lítiummal. Az *orto* izomer esetében a szénatomoktól legtávolabb lévő két bóratom (9-es és 12-es pozíció, lásd **4. ábra**) egyikén (vagy 2 ekvivalens reagens esetén mindkettőn) elektrofil szubsztitúciót valósíthatunk meg. Ezt a típusú reakciót azzal lehet magyarázni, hogy a szénatomok elektronegativitása nagyobb a bóratomokénál, így a két szénatomtól a legtávolabb lévő 9-es és 12-es pozícióban elhelyezkedő bóratomok a többi bórhoz képest nukleofilebbek. E két, nagyobb elektronsűrűséggel rendelkező atom már támadható elektrofil ágenssel, például Friedel-Crafts reakcióban vagy halogénezőszerrel. Hasonló módon a *meta*-karborán esetében a 9-es, 10-es számú atomok könnyen támadhatók elektrofil ágenssel, amíg az 5-ös és 12-es bóratomok már csekélyebb nukleofilitással rendelkeznek. A *para*-karborán szimmetrikus vegyület, vagyis mindegyik bóratom egy szénatomhoz kapcsolódik és kémiaiilag azonos környezetben találhatóak. Ebben az esetben az elektrofil szubsztitúció nehezen megvalósítható feladat.

A halogénezést elemi halogénnel és Lewis-sav katalizátorral vagy erősen savas közegben (pl. nitrálóelegy) kell elvégezni (**10. ábra**). Feleslegben használt jód esetén mono- és dijódszármazék elegye keletkezik. A mono- és dihalogénezett származékokon túl további halogén is bevihető a rendszerbe, de ehhez sokkal erélyesebb reakciókörülmények szükségesek.



10. ábra: Orto-karborán jódozása egy és két ekvivalens jódal

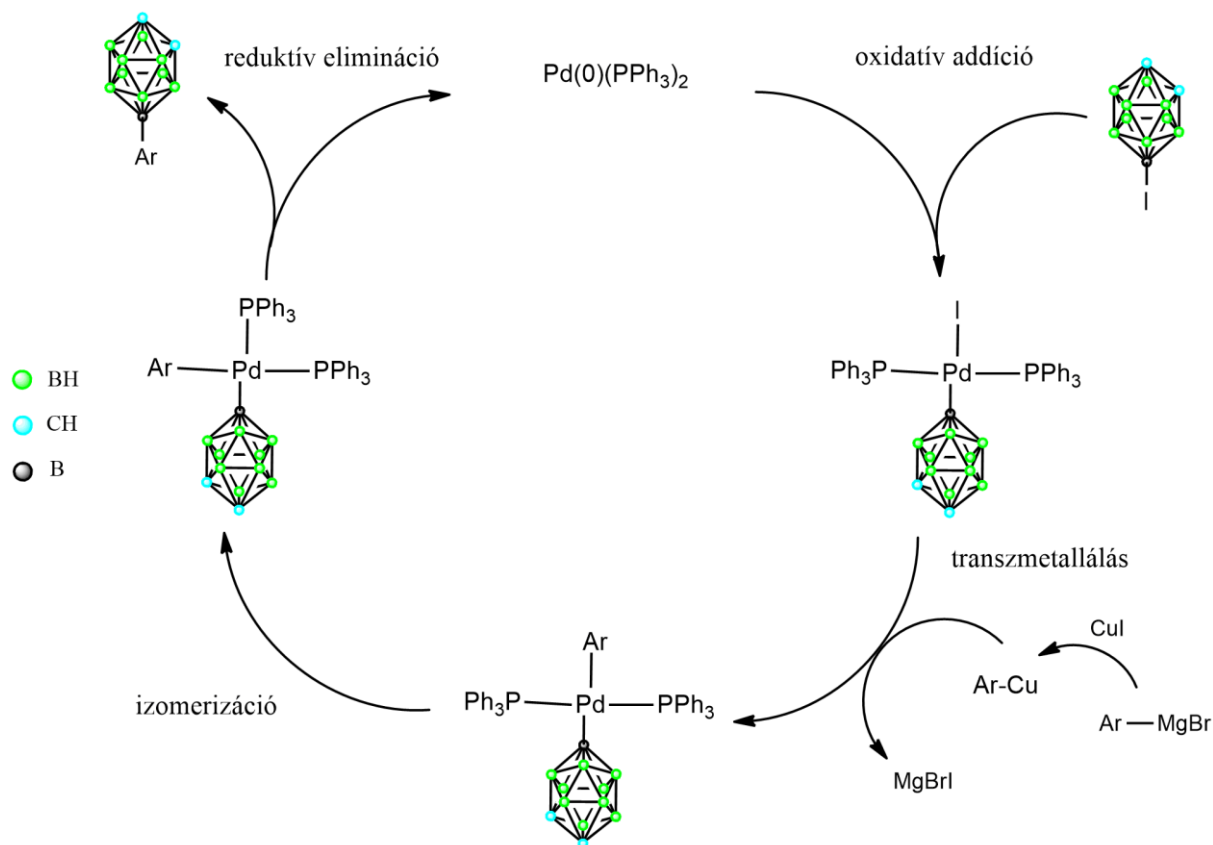
Az elektrofil szubsztitúciós reakciók közül a Friedel-Crafts alkilezésnek van még jelentős szerepe a karboránok kémiájában. Lewis-sav katalizátor jelenlétében alkil-halogeniddal alkilcsoportok vihetők be a karborán vázra. A halogénezéssel szemben ebben az esetben oktaalkilezett termékeket is lehet izolálni. A szerves kémiában az alkilcsoportok elektrondonáló (+I) szubsztituensekként vesznek részt a reaktivásban, viszont a karborán metilezésénél azt vették észre, hogy a metilcsoportok elektronszívók is lehetnek; kvantumkémiai számításokkal, illetve ^{11}B -NMR spektrum alapján megállapították, hogy a bór-szubsztituált metilcsoportok elektronszívó (-I) hatást fejtenek ki a klaszterre, ezzel dezaktiválják a karboránt a további elektrofil szubsztitúcióra.¹⁰ Így feleslegben vett metil-jodiddal nem dekametilezés, hanem oktametilezés történik, a 3-as és 6-os számú bórokon (**4. ábra**) kívül mindegyik bóratomon szubsztitúció megy végbe (**11. ábra**).¹¹



11. ábra: 4,5,7,8,9,10,11,12-oktametil-orto-karborán szintézise

Metiltől különböző alkilcsoport bevitele esetén viszont elektrondonálást (+I) tapasztaltak az alkilcsoporttól a klaszter felé. Az etilezési reakció önfenntartó és a megfelelő izomer kinyerése lehetséges, ha megfelelő pillanatban állítjuk le a reakciót. Itt is oktaetilezett terméket kapunk, ha hagyjuk a reakciót végbemenni. Friedel-Crafts reakcióval nem regioszelektív módon lehet alkilcsoportokat bevinni a karboránra és általában különböző mértékűen alkilezett termékek elegyét kapjuk, amiknek az izolációja is problémás. Ezért volt fontos megalkotni egy olyan szintézist, amely során szabályozni tudjuk a bevinni kívánt alkil és aril csoportok számát és ahol a kívánt terméket könnyen ki tudjuk nyerni az elegyből.

A halogénezett, különösen a jódozott vegyületek lehetőséget adnak keresztkapcsolási reakciók kivitelezésére, amelyek közül a Kumada-kapcsolás a legkiemelkedőbb. E reakciók a fémorganikus kémiából jól ismert mechanizmussal (**12. ábra**) mennek végbe, egészen egyszerűen a C-X kötés helyett a B-X kötés reagál. A Kumada kapcsolás palládium katalizálta reakciójában különböző csoportok vihetők be (alkil, aril, heterociklusok).^{12,13,14,15}



12. ábra: A Kumada-kapcsolási reakció mechanizmusa

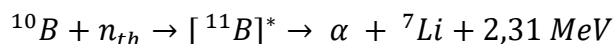
A **12. ábrán** az *orto*-karborán keresztkapcsolási reakcióját tüntettem fel, de ez a megfelelő *meta*-karboránnal is hasonló módon mehet végbe. A palládium katalizátorként funkcionál, erre addíciónál a jódkarborán, amit a transzmetallálási lépés követ. A réz-jodid kokatalizátor szerepet tölt be, a Grignard-aril vegyületből réz-aril vegyületet képez, amely transzmetallálási lépésben előnyösebben viselkedik. A Grignard-reagens az aril- vagy alkilezőszer, hiszen a palládiumot (a réz-intermedieren keresztül) arilezi vagy alkilezi meg. A megfelelő izomerizáció után a reduktív eliminációs lépésben nyerjük vissza a katalizátort.

Karboránok lehetséges felhasználási területei

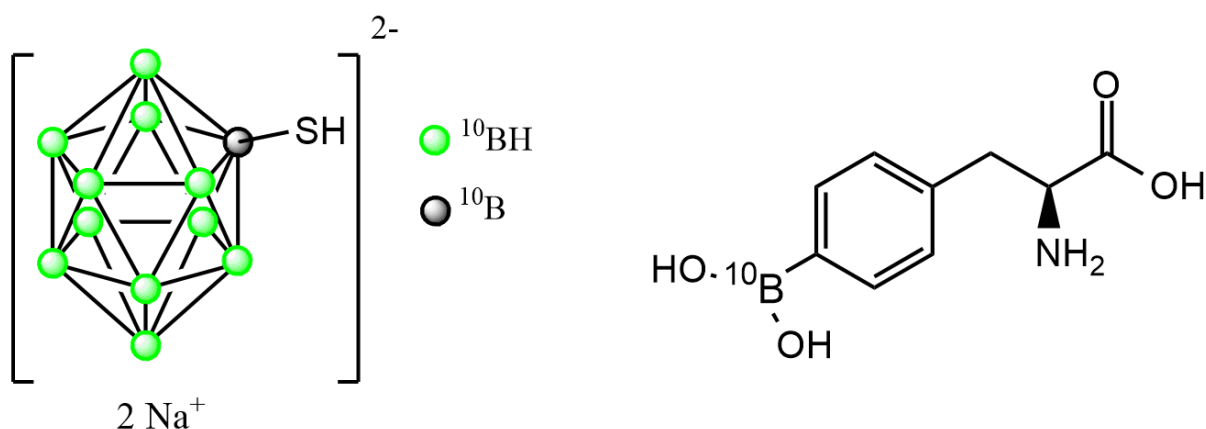
A számos már ma is alkalmazott felhasználás közül talán a legérdekesebb az úgynevezett bór neutron befogásos terápia (BNCT),^{16,17} amely egy olyan klinikailag alkalmazott rákterápia, amivel fej- és nyaktájéki daganatokat lehet kezelni. A BNCT azon alapszik, hogy a nem radioaktív ^{10}B izotópot tartalmazó hordozó vegyületet a páciens rákos sejtjébe injektálják, majd az érintett területet lassú, termális neutronokkal sugározzák be,

amelyek a szöveten áthatolva találkoznak a ^{10}B atomokkal. A besugárzott neutronok régebben speciális kialakítású nukleáris reaktorokból származtak, manapság már neutrongyorsítóval sugározzák be azokat.

A ^{10}B és a termális neutronok maghasadással alakulnak α -részecskére (^4He), ^7Li atomra és 2,31 MeV energiára.



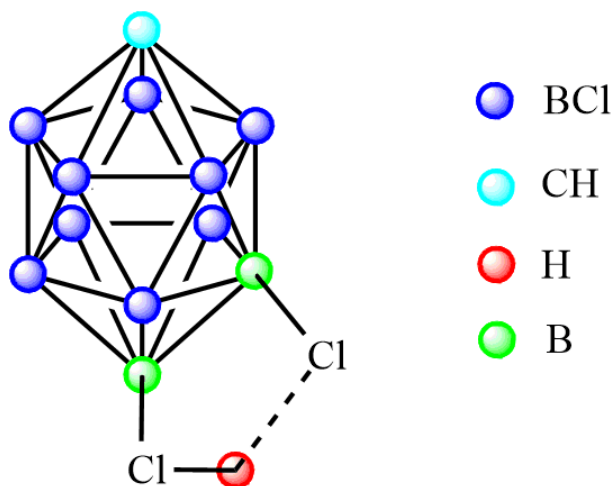
Fontos kiemelni, hogy ez az energia körülbelül egy sejt átmérőjével összehasonlítható területen képes pusztítani, így amennyiben szelektíven csak a rákos sejtek veszik fel a bór tartalmú szert, akkor csak a rákos sejtek pusztulnak el. A BNCT agytumorok kezelésében sikeresnek bizonyult, viszont sok más régióban észlelt tumor kezelésénél emberi testben még nem érték el hasonló eredményeket. A borokaptát-nátrium (BSH), illetve az L- borofenilalanin (L-BPA) voltak az 1960-as, illetve az 1980-as évek legjelentősebb hordozó vegyületei (**13. ábra**), de ma már különböző szubsztituált karboránokat is vizsgálnak.¹⁸



13. ábra: A BSH (balra) és az L-BPA szerkezete

A BNCT mellett érdemes megemlíteni, hogy az úgynevezett karboránsavak szupersavaknak tekinthetők, amelyek képesek a fullerének és a benzol protonálására (C_6H_7^+ szigma-komplex keletkezik). Gázfázisban monomerként viselkednek, továbbá spektroszkópiai mérések során kimutatták, hogy a savas proton (piros az ábrán) a 7-es és 12-es számú bóratomhoz kapcsolódik (**14. ábra**).¹⁹ Kondenzálva olyan polimert alkot, ahol a savas proton hidat képez a karborán egységek között. A $\text{H}(\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11})$ szobahőmérsékleten protonálja a

butánt is. A karboránsavak erős protonálási hajlamainak oka az, hogy a savmaradékionjaik rendkívül jól tudnak delokalizálódni a rezonáns határszerkezeteiken keresztül.



14. ábra: A $H(CHB_{11}Cl_{11})$ szerkezete

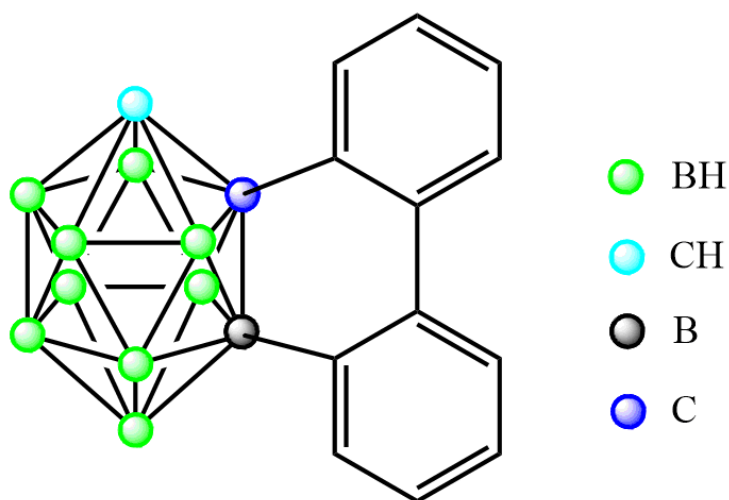
Az aggregáció indukált emisszió (AIE)

A karboránok széleskörű alkalmazása közül napjainkban a különböző karborán-fluorofór konjugátumok kerültek előtérbe. Ha egy molekulát UV-Vis tartományú fénnel gerjesztünk, akkor egy elektronja magasabb energiájú betöltetlen pályára kerül. A kapott energiát leadhatja foton formájában, ezt hívjuk fluoreszcenciának (vagy speciális esetben foszforeszcenciának), vagy sugárzásmentes folyamat során végső soron hő formájában. Fontos kiemelni, hogy számos tényező befolyásolja, hogy egy adott rendszer adott környezetben hogyan viselkedik. Általánosan elmondható, hogy amennyiben merev, robusztus szerkezetű egy molekula, kevesebb lehetőség áll rendelkezésre intramolekuláris rezgésekre vagy forgásokra, ilyenek például a poliaromás szénhidrogének. Ekkor a rendszer nagyobb hajlandóságot mutat arra, hogy a többlet energiát foton formájában adja le. A fluoreszcenciát több tényező is befolyásolja, úgy mint az oldószer polaritása, a koncentráció, a pH, illetve a hőmérséklet. A fluoreszcencia jellemzésére a kvantumhatásfokot (ϕ) használjuk, amely megadja a kibocsátott fotonok és az abszorbeált fotonok hányadosát. Ha egy fluoreszcenciát mutató anyag emisszióját vizsgáljuk tömény oldatban, akkor az emittált fényintenzitás általában nem nő arányosan a koncentrációval. Ennek az a magyarázata, hogy töményebb oldatban intermolekuláris

kölcsönhatások léphetnek fel, amelyek kioltják a fluoreszcenciát. Ezt a jelenséget aggregáció indukált kioltásnak (angolul aggregation caused quenching – ACQ) hívjuk.

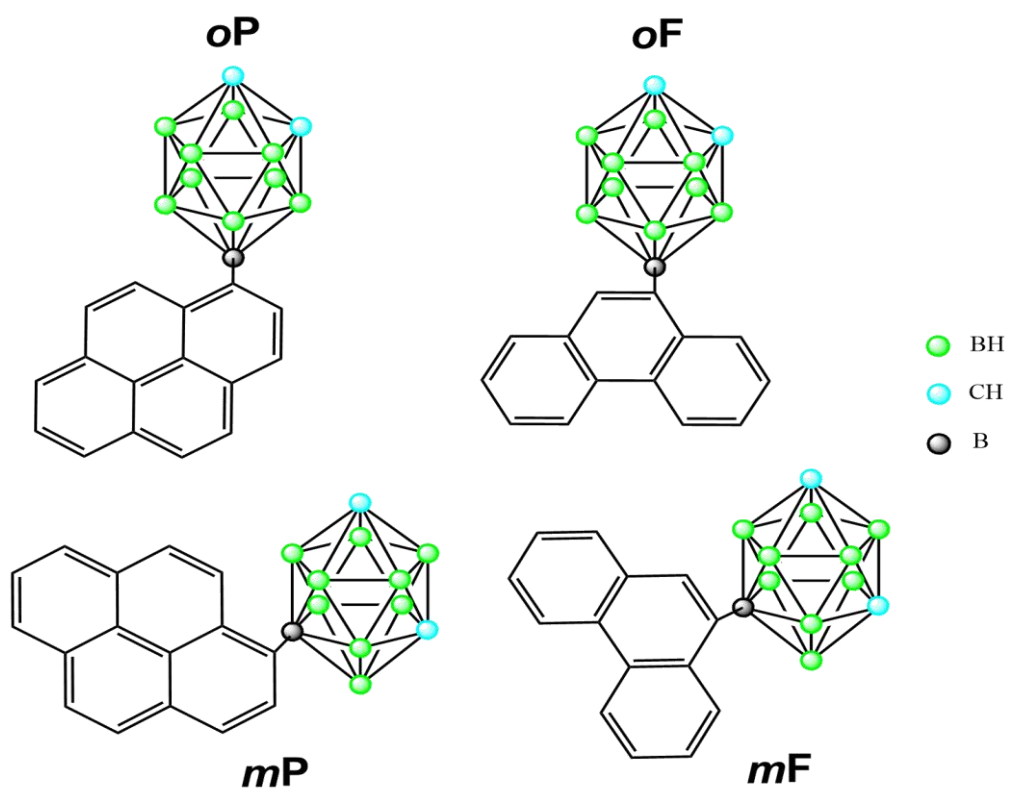
Ugyanakkor egy ezzel ellentétes folyamat az úgynevezett aggregáció indukált emisszió (AIE), amikor is bizonyos vegyületek esetében az aggregáció növeli a fotonemisszió mértékét. Az első ilyen jelenséget szilolok esetében írták le,²⁰ ahol a szilolon lévő fenil szubsztituensek gátolt rotációjának következtében aggregált állapotban erős emissziót mutatott a rendszer. Fontos kiemelni, hogy hasonló jelenséget figyeltek meg szén-szubsztituált *orto*-karboránok esetében is, ahol az AIE jelenségét döntően két relaxációs folyamattal magyarázták; a karborán szénatomjához kapcsolódó szubsztituens forgásával, valamint a klaszter szén-szén kötésének rezgésével.²¹ Általánosságban elmondható, hogy amennyiben a fluorofór aromás rendszere közvetlenül kapcsolódik a karborán szénatomjához, akkor a gerjesztés a fluorofór irányából a karborán C-C kötésének lazító pályájára történik. Így ez a már amúgy is gyenge C-C kötés még lazább lesz, azaz még könnyebben rezgő mozgásra fordítódik a többletenergia, vagyis kevésbé emittál. A jelenleg általánosan elfogadott vélemény szerint aggregált állapotban a C-C rezgés gátolt lesz, így a sugárzásos energialeadás kedvezményezettebb.

A jelenség pontos mechanizmusa mai napig vitatott, amit jól mutat, hogy az idei évben is számos közlemény jelent meg a témában.²² A **15. ábrán** látható rendszer esetében a bifenil szubsztituens forgása nem valósulhat meg, ugyanakkor a klaszter szénatomjainak rezgése nem gátolt. Miután a rendszer AIE-t mutat, ennél fogva feltételezhetjük, hogy a C-C rezgésnek kulcsszerepe van a jelenség kialakulásában. Ugyanakkor nehéz elképzelni, hogy ez a rezgés miért lesz gátolt aggregált állapotban.



15. ábra: Az AIE jelenség vizsgálatához előállított orto-karborán származék szerkezete

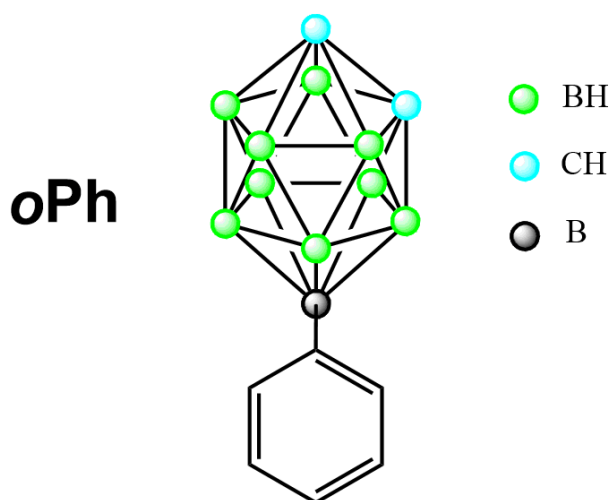
Az irodalomból jól ismert szén-funkcionalizált fluoreszcens karboránokkal szemben a bóratomokon szubsztituált fluoreszcens karboránok ritkák,^{1,23,24} és a néhány publikált esetben a bóratomok elektronikus tulajdonságainak hatását nem vizsgálták a fluoroforra. Nyilvánvalóan a bóratomok funkcionálizálása megfelelő fluorofórokkal nagy kihívás, ugyanakkor a bóratomok különböző elektronikus környezete feltehetően a fotofizikai tulajdonságok további finomhangolását teszi lehetővé, amit ezidáig nem vizsgáltak. Felmerül a kérdés, hogy vajon e vegyületek esetében is megfigyelhető-e a gerjesztés során töltésátmenet a fluorofórról a karboránra? Hol helyezkednek el a gerjesztésben résztvevő molekulapályák? Megfigyelhetünk-e AIE jelenséget? E kérdések megválaszolásáért célul tűztem ki a **16. ábrán** látható 2 darab *o*-karborán és 2 darab *m*-karborán származék szintézisét, ahol a fluorofór a klaszter bóratomjain keresztül kapcsolódik. Vizsgálni terveztem az új vegyületek fotofizikai tulajdonságait, valamint a kísérleti eredmények jobb megértéséhez kvantumkémiai számításokat végeztem.



16. ábra: A célul kijelölt vegyületek szerkezete és jelölései

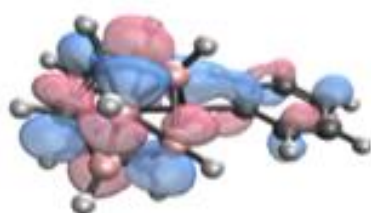
III. Eredmények

Először kvantumkémiai számításokat végeztem el a legegyszerűbb modellvegyületre, a 9-fenil-*o*-karboránra (**17. ábra**). A csoport által korábban használt és már validált ω B97X-D/6-311+G** számítási szinten optimáltam a vegyületet.²⁵ Az így kapott geometriát felhasználva a TD-DFT számításokat B3LYP/6-31G* számítási szinten végeztem el. Korábbi tanulmányok megmutatták, hogy e számítási szint megfelelő eredményt ad a pályák energiájára valamint a számított UV-Vis spektrumok jó egyezést adtak a kísérleti spektrumokkal.^{26,27}

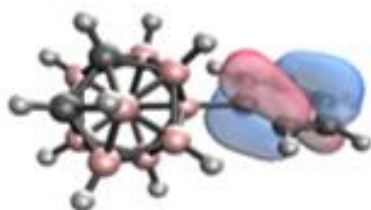


17. ábra: A 9-fenil-orto-karborán szerkezete

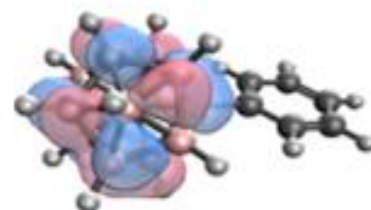
Megvizsgálva a 9-fenil-*orto*-karborán kanonikus Kohn-Sahm molekulapályáit (**18. ábra**) megállapítható, hogy a legfelső betöltött molekulapályához kizárólag a fenilcsoport járul hozzá, amíg a legalsó betöltetlen molekulapályák (LUMO - LUMO+1) a karboránon helyezkednek el és a klaszter szénatomok közötti lazító pályának is jelentős hozzájárulása van. Teljesen hasonló módon helyezkednek el a molekulapályák számos korábban már publikált C-szubsztituált molekulában is,²¹ amely alapján hasonló viselkedést várhatunk a bór- és a szénatomokon keresztül szubsztituált rendszertől, miután a szénen szubsztituált karborán-fluorofór konjugátumok esetében az AIE jelenségét azzal magyarázták, hogy a betöltött pályákról a gerjesztés a C-C lazító pályát is tartalmazó molekulapályára kerül.



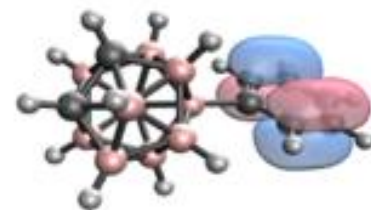
LUMO+1
 $\varepsilon = -0,08 \text{ eV}$



HOMO
 $\varepsilon = -6,26 \text{ eV}$



LUMO
 $\varepsilon = -0,41 \text{ eV}$



HOMO-1
 $\varepsilon = -6,34 \text{ eV}$

18. ábra: A 9-fenil-orto-karborán Kohn-Sahm molekulapályái
 (B3LYP/6-31G*// ω B97X-D-6-311+G** számítási szinten)

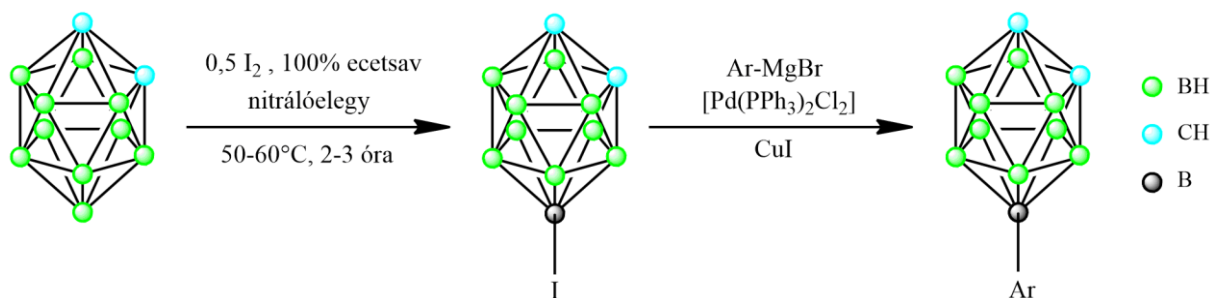
(Az összes gerjesztésben jelentős részt vevő molekulapályát ábrázoltam a függelékben (12. F. ábra).)

TD-DFT számítások megerősítették, hogy számos esetben közepes oszcillátor erősség mellett megtörténik az általunk várt elektrongerjesztés (2. táblázat), ahol a fenilgyűrűről a karborán egységre történik a gerjesztés. Tehát követve a korábbi irodalomban általánosan elfogadott nézetet e vegyületek adhatnak AIE-t.

2. táblázat: A 9-fenil-orto-karborán vizsgált gerjesztett állapotai ($f > 0.005$)

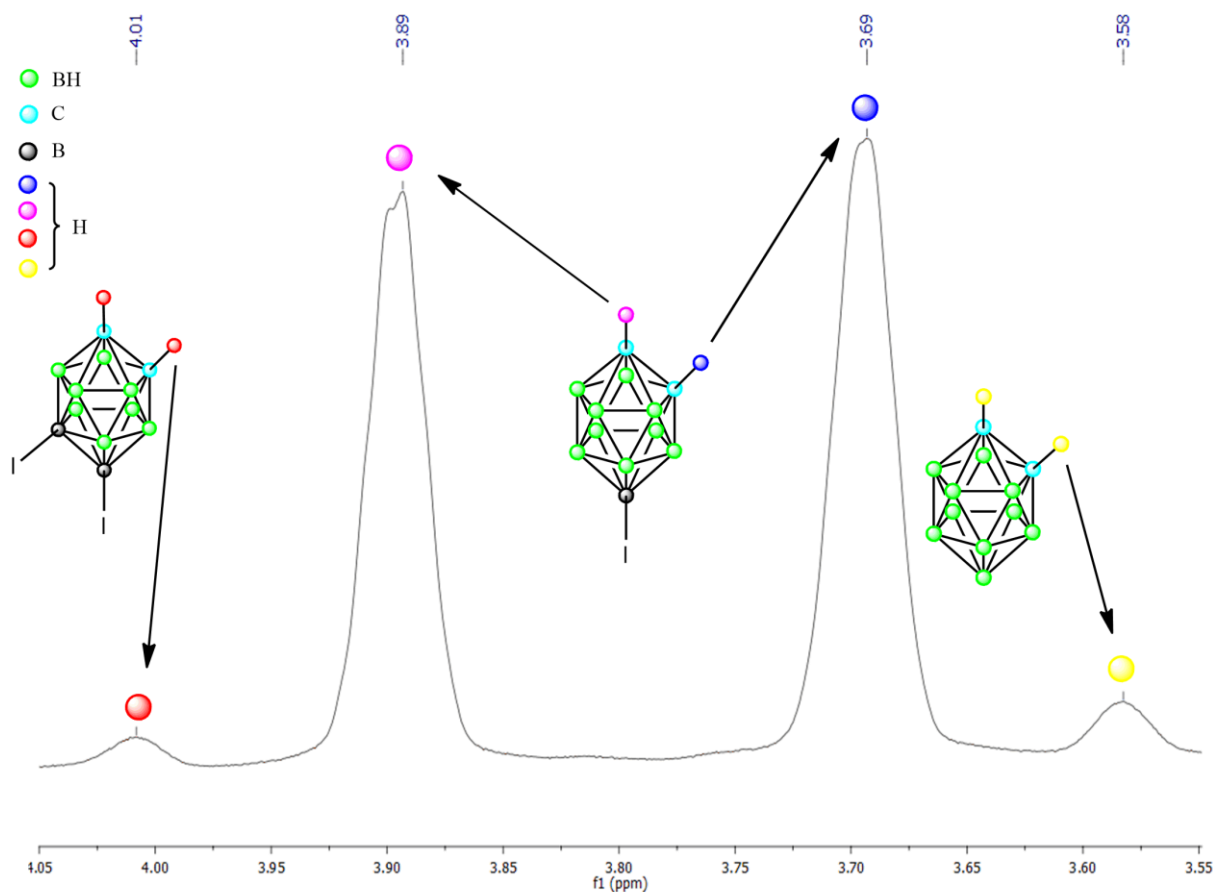
Gerjesztett állapot	Átmenet		Hozzájárulás (%)	λ (nm)	f (oszcillátor erősség)
1	HOMO	LUMO	93	237	0,0079
4	HOMO	LUMO+1	86	221	0,0566
5	HOMO	LUMO+2	80	217	0,0352
6	HOMO-1	LUMO+2	59	214	0,0148

E biztató számítási eredmények tükrében kezdtem meg szintetikus munkámat. Miután a fentebb tárgyalt modellvegyület a távoli UV tartományban nyel el, illetve maga a fenilcsoport nem rendelkezik megfelelően jó fluoreszcens tulajdonságokkal, ezért először a kiterjedt aromás rendszerrel rendelkező 9-fenantrenil és 9-pirenil szubsztituált rendszereket kívántam szintetizálni. A vegyületek előállításának sémáját a **19. ábrán** mutatom be.



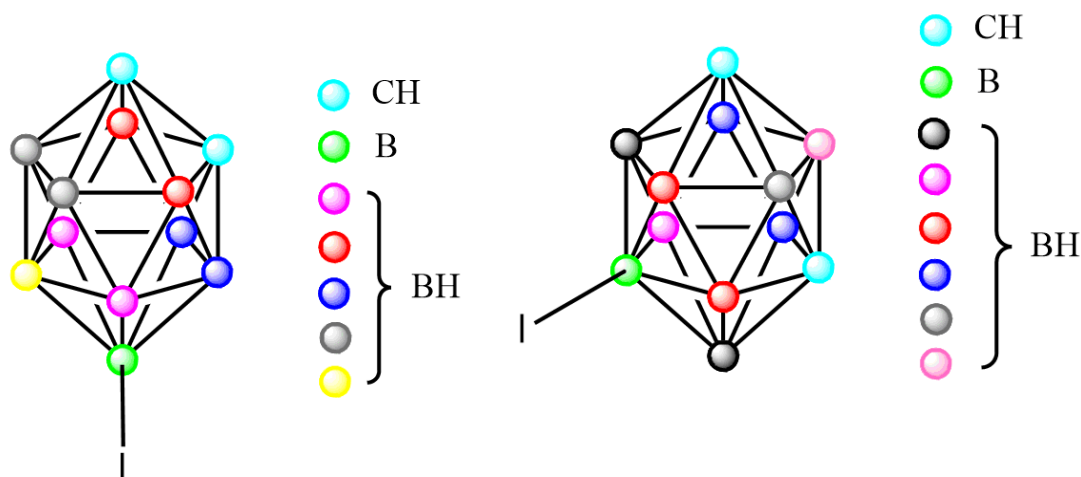
19. ábra: A vegyületek általános szintézis sémája

A keresztkapcsolási reakcióhoz először a megfelelő jódkarboránokat állítottam elő. Az irodalomból ismert előállítás reakciókörülményein változtattam, miután az első reakciók alapján nem értük el a publikált közel 100%-os konverziót. A jódozási reakciót ^1H NMR-rel követtem (CDCl_3 oldószer). A kiindulási *orto*-karboránban található két C-H csoport a szimmetria miatt egy jelet ad 3,5 ppm körül. A 9-jód-*orto*-karboránban a szubsztitúció miatt már csökken a szimmetria, a két C-H-nak különböző a kémiai környezete, így két külön jelet láthatunk (**20. ábra**). Alacsonyabb konverziót adó reakció esetén három jelet láthatunk 3,5-3,9 ppm között, amelyek közül a harmadik (legalacsonyabb kémiai eltolódású) jel az *orto*-karborán két C-H jele. Így a három jel integrálásával megkaphatjuk a termék és a kiindulási anyag arányát. Mivel kisebb jódfelesleget alkalmaztunk, ezért a dijódszármazék jele is megjelenik kis mértékben. A dijód vegyület C-H-jai szintén egy jelet adnak (a monojódnál nagyobb kémiai eltolódásnál) a szimmetriájuk miatt (**20. ábra**).



20. ábra: Orto-karborán jódozásánál megfigyelhető ^1H NMR jelek

(A megfelelő ^{11}B és $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumok kiértékelését az 'NMR adatok' alfejezetben, a spektrumokat pedig részben az 'NMR spektrumok' alfejezetben, részben pedig a Függelékben láthatják.) Orto-karborán $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumában a 9-es és 12-es számú bór egy jelet ad 2,5 ppm környékén. Szubsztitúció hatására a szimmetriájukat elvesztik és a 9-es (szubsztituenshez kapcsolódó) bórt -1,0 ppm-nél figyelhetjük meg, amíg a másik bór jel negatívabb kémiai eltolódásnál jelentkezik. Emellett a szubsztitúció sikerességét abból is megállapíthatjuk, hogy amíg a kiindulási anyag négy különböző kémiai környezetű bóratomja négy jelet mutat, addig a termék hat eltérő kémiai eltolódású jelet fog mutatni (21. ábra).



21. ábra: A jód-szubsztituált orto- és meta-karborán különböző környezetű bóratomjai

Meta-karborán esetében a termék C-H csúcsai azonos kémiai környezetben találhatóak, ennek megfelelően kémiai eltolódásuk azonos, így a kiértékelés elvileg könnyebb, azonban ebben az esetben kisebb változás figyelhető meg a kiindulási vegyülethez képest (2,9 ppm-ről 3,0 ppm-re változik a CH jel). A $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR azonban egyértelműen segít a termékek azonosításában, a kezdetben négy különböző kémiai környezetű bóratomból hét különböző kémiai környezet alakul ki a szubsztitúció hatására, így hét jelet figyelhetünk meg a spektrumban (**21. ábra**). A módosított reakciókörülményekkel a 9-jodo-*orto*-karboránt és 9-jodo-*meta*-karboránt jó termeléssel és nagy tisztasággal sikerült előállítani.

Ezután a keresztkapcsolási reakcióhoz a megfelelő Grignard-vegyületek előállítása következett. Köszönhetően a gondos levegő kizárásnak és az abszolútizált oldószereknek a Grignard-vegyületek előállítása minden esetben gyorsan megvalósult, amit a reakcióelegy színváltozásával jól követhettünk (világossárgából barna, majd gyorsan befeketedett). Az így frissen előállított aril-magnézium-bromid vegyületeket a lehető leggyorsabban (még aznap) a keresztkapcsolási reakcióba vittem. A reakciót 3-4 óra refluxáltatás és kevertetés után feldolgoztam. A keresztkapcsolási reakció nem követhető jól VRK-n, miután nagyon sok folt jelenik meg, amelyek közül nem lehet egyértelműen a terméket azonosítani. Amennyiben a keresztkapcsolási reakció végeztével, még a feldolgozás előtt meg akarjuk tudni, hogy végbement-e a reakció, érdemes egy deuterált oldószert tartalmazó kapilláris segítségével NMR spektrumot felvennünk. A reakcióelegy vizsgálatakor nem használtunk közvetlenül deuterált oldószert, azt egy zárt kapillárisban tettük a mintához (lockoláshoz szükséges). Ezzel

a környezetbarát technikával kitűnő minőségű ^{11}B spektrumokat kaphatunk, amellel hogy gyorsabban információt kaphatunk a reakcióról.

Orto-karborán $\text{B-I} \rightarrow \text{B-C(aril)}$ szubsztitúciója hatására 7-8 ppm környékén jelenik meg új jel a spektrumban. Hasonló módon a *meta* izomer esetében az aril-szubsztituált bóratom 0 ppm körül jelenik meg. A reakcióelegyet lehűlés után, óvatosan híg sósavra (a szervetlen sókat vízdíszítendővé kell tenni, hogy ne váljanak ki hidroxidként) öntöttem, majd extraháltam dietil-éter oldószerezrel. Az így kapott nyers termék jelentős mennyiségű pirén, illetve fenantrén mellett nem azonosított szennyezőt tartalmazott. Oszlopkromatográfiás elválasztással a szennyezők nagy részétől sikerült megtisztítani az anyagot, azonban még így is ^1H -NMR spektrumban megjelenő jelentős mennyiségű szennyezőt lehetett detektálni, amit a jóval nagyobb érzékenységű VRK futtatás is igazolt. Ezért e nyers terméket újabb oszlopkromatográfiás elválasztásnak vettem alá. Így már "NMR-tiszta" anyagot sikerült előállítani, azaz a szennyezők már $\sim 1\%$ alatti mennyiségben (NMR érzékenységét figyelembe véve) voltak jelen, ugyanakkor a VRK lapon még mindig egy elég erősen fluoreszkáló szennyező volt detektálható. Ezért kristályosítással próbáltam tovább tisztítani az anyagot. Az anyag acetonos oldatát szobahőmérsékleten hagytam lassan elpárologni (2-3 nap). Fontos kiemelni, hogy a sok tisztítási lépés miatt a kitermelés értékek alacsonyak (*oP* – 22% , *mP* – 36%, *oF* – 31%, *mF* – 27%) azonban a végső termékek fluoreszcenciás méréseikhez, illetve a biológiai vizsgálatokhoz elengedhetetlen a nagy tisztaságú anyagok előállítása.

Termékek karakterizálása

Kísérletek részletes leírása

A preparatív munka elvégzéséhez elengedhetetlen volt a minőségi anyagok beszerzése is. A használt vegyszereket a VWR International, Sigma-Aldrich és a Zhengzhou Yuanli Biological Technology Co. cégektől vásároltuk.

Az aril-magnézium-bromid vegyületek levegőérzékenyek, így a Grignard-reakciókat Schlenk-technika alkalmazásával vittem végbe és abszolútizált oldószereket, reagenseket használtam. A keresztkapcsolási reakciókat hasonló módon, minden esetben levegőmentesen végeztem el. A használt üvegeszközök használat előtt szárítószekrényben álltak, majd azokat alaposan kihevítettem vákuum alatt.

A vegyületek előállítása sok esetben a többihez nagyon hasonlóan történt, ezért az összes recept részletezése helyett egy általános receptet fogok leírni az *orto*-pirenil-karborán példájára. Amennyiben adott helyen máshogy jártam el, mint az általános recept, azt jeleztem és dokumentáltam.

Orto-karborán jódozása

Az előírt receptet alacsonyabb konverzió elérése miatt kisebb mértékben változtattam; a jódot mennyiségét 5% (ennél több jódot esetén már jelentős mértékű jódozás is történik), a savkeveréket 10% felesleggel használtam. A jégecet oldószer mennyiségét is kb. 10% felesleggel számoltam. Illetve az írt reakcióidő helyett addig folytattam a reakciót, ameddig kitisztult a barna gőz az oldat felett.

2 g (13,9 mmol) *o*-karboránt feloldottam 60 ml jégecetben vízfürdővel 50 °C-on kevertetve és 1,76 g (6,95 mmol) elemi jódot raktam a gömblombikba. 12 ml 1:1 térfogatarányú cc. salétromsav és cc. sósav elegyet csepegtettem az elegyhez 1 ml/perc gyorsasággal. Barna gőzt figyeltem meg az oldat felett, ami egy-két óráig még jelen volt. A reakciót a gőztér kitisztulásáig hagytam lejátszódni. A lombik tartalmát 400 ml vízre öntöttem. Fehér anyag vált ki a sárgásbarna oldatból, amit üvegszűrőn szűrtem le.²⁸

Meta-karborán jódozása

2 g (13,9 mmol) *o*-karboránt és 1,76 g (6,95 mmol) frissen szublimált elemi jódot feloldottam 80 ml jégecetben olajfürdővel, és 65-70 °C-on kevertettem. Refluxhűtővel végeztem a reakciót az erősen párologó oldószer és a szublimáló jódot miatt. 30 ml 1:1 térfogatarányú cc. salétromsav és cc. sósav elegyet csepegtettem az elegyhez 1 ml/perc gyorsasággal csepegtetőtölcsérrel. Rövidesen barna gőzt figyeltem meg az oldat felett, 2 óra múlva eltűnt a gőz, kitisztult a lombik. A lombik tartalmát 400 ml vízre öntöttem. Halványrózsaszín csapadék vált ki, amit leszűrtem üvegszűrőn.

Aril-magnézium-bromid előállítása

A Grignard-reagensek előállításakor, illetve a keresztkapcsolási reakciók során inert atmoszférában és abszolútizált oldószerrel dolgoztam.

144 mg (6 mmol) fém magnéziumot mértem be egy Schlenk-lombikba, illetve 5 ml absz. THF-et. Egy másik lombikban 1,67 g 1-brómpirént oldottam fel 15 ml absz. THF-ben. Az 1-brómpirén szuszpenziót átpipettáztam a másik Schlenk-lombikba, majd 1 csepp 1,2-dibrómetánt csepegtettem az elegyhez. A reakció 5 perc alatt beindult, a kezdetben sárga színű

oldat fokozatosan barnult, majd befeketedett. Az erősen exoterm reakció elegendő hőt termelt a reakció teljes lejátszódásához. A reakciót a besötétülése után 1-2 óráig hagytam lejátszódni.

Keresztkapcsolási reakció

540 mg (2 mmol) 9-*orto*-jód-karboránt feloldottam 10 ml absz. THF-ben egy Schlenk-lombikban. Schlenk-hűtőt csatlakoztattam a lombikhoz és mágneses keverőmagot tettem a lombikba. A pirén-1-ilmagnézium-bromid elegyet átpipettáztam a lombikba, majd bemértem 140 mg (0,1 ekv., 0,2 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ katalizátort és 38 mg (0,1 ekv., 0,2 mmol) CuI kokatalizátort. A refluxhűtővel felszerelt lombikot olajfürdőben melegítettem 60-65 °C (Fp.THF= 66°C) körül. A reakció barnás színről pár perc alatt befeketült. A reakciót hagytam 4-5 órán keresztül lejátszódni.

Elegy feldolgozása

Annak érdekében, hogy a Grignard-sók ne váljanak le hidroxid csapadékként, hanem vízzoldhatókká váljanak, az elegyet 80 cm³ 1:1 hígítású sósavra öntöttem, aminek hatására elvált a vizes és a szerves fázis, majd 3x30 ml éterrel extraháltam. MgSO_4 szárítószerrel szárítottam az oldatot, majd ezt leszűrtem redős szűrőn. Vákuumdesztillációs rotációs bepárlóval bepároltam az oldatot.

A termékeket oszlopkromatográfiával tisztítottam. Erre a lépésre azért volt szükség, mert mindegyik esetben magas forráspontú (bepárlással nem eliminálható) poliaromás vegyülettől (fenantrén, pirén) kellett elválasztani a célterméket. A vegyületek viszont polaritásban eltérnek egymástól, így tisztíthatók kromatográfiával. Az oszlopkromatográfiás tisztításokat mindegyik anyagnál eltérően végeztem, ezeket külön részletezem.

oP

A barna szilárd anyagot rákapartam a szilikagél tetejére, egyenletesen eloszlattam spatulával, hogy egyszerre jöjjenek le a kívánt fázisok, majd vattát raktam a kolonnába, hogy a folyó eluens ne habozzon fel. Ezt követően folyamatosan eluenst engedtem a kolonnába és a gél tetejét mindig óvtam a kiszáradástól. A különböző frakciókat kémcsövekbe szedtem és UV lámpával, illetve vékonyréteg kromatográfiával kísértem a folyamatot. A kezdeti 4:1 arányú hexán:etil-acetát eluens erősségét fokozatosan növeltem és először 7:3, majd később 7:4-re változtattam. Így szakaszos gradiens elúciót alkalmaztam. 98 kémcsőnyi frakciót szedtem, a VRK alapján a 38-98 számú mintákat összepároltam, az eluenst így eltávolítottam belőlük. ¹H, illetve ¹¹B NMR vizsgálata alapján azt mondhatjuk, hogy a reakció végbement. Az oszlopon az

anyag kb. 65 %-a eluálódott. Az anyagot acetonnal mostam, majd VRK alapján azt láttam, hogy sok szennyezőt tartalmaz, további tisztítást igényel. Ez után az anyagot újból oszlopkromatográfiával tisztítottam, ez esetben egy rövidebb oszloppal.

Hexán:etil-acetát = 9:1 eluens aránnyal kezdtem el az oszlopkromatográfiát az apoláris szennyező eluálása céljából, majd az első fluoreszkáló folt után 4:1-re növeltem, majd a második frakciót (az első vélhetőleg a pirén volt ami kb 13-ig jött) összepároltam. A második frakcióban 14-42-es kémcsőig lettek összepárolva az oldatok. A terméket acetonos átkristályosítással tisztítottam.

Ez után is több foltot mutatott az anyag VRK-ja, ezért egy Pasteur-pipettán keresztül végeztem oszlopkromatográfiát kevés anyagmennyiséggel. Az elválasztás sikeres volt, VRK-n egy foltot kaptunk. Az összes anyagveszteség (két oszlopkromatográfiás lépés, átkristályosítás) hatására a végső termelés 22% lett.

oF

Barna szilárd anyagot kaptam, amit oszlopkromatográfiás elválasztással tisztítottam. 4:1 arányú hexán:etil-acetát eluens eleggyel dolgoztam. A terméknek vélt frakciók összepárolása után a VRK lapon még láttam 2 szennyező foltot. Az első oszlopon kb 25-30% anyagveszteség keletkezett. Így újra oszlopkromatográfiával tisztítottam, hasonló eluenssel. Ezt követően már csak egy kevésbé intenzív szennyező foltot mutatott a VRK. Hexán-aceton keverékéből kristályosítottam át az anyagot, így sikerült a szennyezőt eltávolítani. A második oszlopon, illetve az átkristályosítás alatt újabb anyagveszteség halmozódott fel, a végső termelés 31% lett.

mP

Barnás színű porszerű anyagot kaptam, amit szilárd állapotban vittem fel az oszlopra. Hexán:etil-acetát eluenssel dolgoztam az oszlopkromatográfia során. A folyamat elején tiszta hexánt használtam, ezzel az volt a célom, hogy a nagyon apoláris szennyezőket, például a pirént eluáljam. A pirén nyomonkövetése az oszlopon UV lámpával történt. Emellett VRK-val is kísértem az oszlopkromatográfiát. Addig nem emeltem az eluens erősségén, amíg a pirén foltja el nem tűnt a lapról. Ez után 9:1-re változtattam az eluens arányát. A termék csak 5 kémcsőnyi frakción jelent meg tisztán, viszont ezek a frakciók tömények voltak. A frakciók összepárolása után felvett ^{11}B NMR alapján egyértelmű volt, hogy szubsztituált karborán vegyületet kaptuk meg. Ez után a ^1H NMR azt is kimutatta, hogy pirén volt a szubsztituens. Így tehát meggyőződtem arról, hogy a terméket megtaláltam és éteres átkristályosítással próbáltam

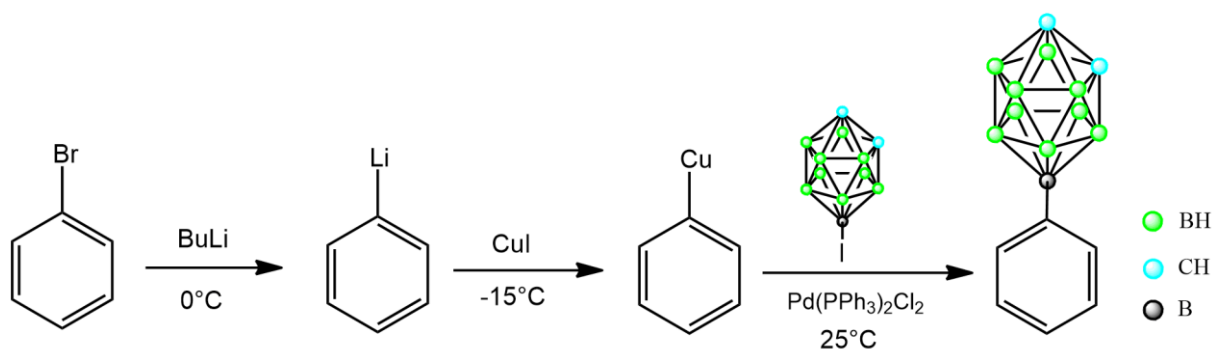
tovább tisztítani. Sárga színű tűkristályok nőttek az oldószer elpárolgása után, azonban a kristály VRK-ján két foltot láttam. Így újabb precíz átkristályosítás volt szükséges, ami végül sikeresnek bizonyult és egyfoltos VRK-t mutatott az anyag. Az oszlopok, és az átkristályosítás miatt szenvedett anyagveszteség hatására 36%-os termelést értünk el.

mF

A *meta* izomerek kevésbé polárisak, mint az *orto*-k, így a VRK lapon jobban futnak fel, az oszlopon pedig hamarabb jön le a frakció. Ezért vigyázni kellett az apoláris szennyezőkkel, mert könnyen összemosódhatnak az anyagunkkal. Hexán:etil-acetát = 4:1 eluens aránnyal kezdtem az oszlopkromatográfiát. Az összepárolás után több, apoláris foltot láttam a VRK lapon. Így egy újabb oszlopon tisztítottam az anyagot, most először 9:1 arányú eluensben futtattam meg a nagyon apoláris szennyezőket, majd miután lejött egy jelentősebb frakció (VRK-val igazolva), majd 4:1 -re változtattam az eluenst. A végső termelés 27% lett.

9-fenil-orto-karborán előállítása – új lehetséges szintézis aril B-szubsztituált karboránok előállítására

A fenilcsoport esetében egy másik reakcióutat választottunk; a brómbenzolt lítiáltam, majd sztöchiometrikus mennyiségű réz-jodiddal rézorganikus vegyületet képeztem és ezt vittem keresztkapcsolási reakcióba. Így a rézorganikus vegyület 1:1 arányban van a karboránnal és effektívebb transzmetallálásának köszönhetően hatékonyabban tud kapcsolódni, emiatt magasabb konverziót elérését vártam. A **22. ábrán** mutatom be a szintézis fontos lépéseit.



22. ábra: A fenil-orto-karborán új lehetséges szintézise

Recept

1 ml ($\rho=1,5 \text{ g/cm}^3$, 9 mmol) brómbenzolt oldtam fel 10 ml abszolútizált dietil-éterben, majd 7 cm^3 BuLi 1,4 M hexános oldatát fecskendőztem a lombikba. A fecskendőzés során gondosan ügyeltem arra (szeptumot használtam), hogy a butil-lítium ne érintkezzen levegővel. Az összeöntés előtt a lombikot jeges vízfürdővel 0°C -ra hűtöttem, hogy a butil-lítium heves reakciója ne okozhasson balesetet.

Egy másik Schlenk-lombikban 450 mg CuI-t (1 ekv.) oldtam fel 10 ml absz. éterben. A lombikot metanol hűtőfolyadékkal (illetve folyékony nitrogénnel) hűtöttem -10°C és -15°C közé, majd az első lombik tartalmát átpipettáztam a másodikba. Az oldat az összeöntést követően sötétzöld színű lett, fekete porszerű anyaggal a lombik alján. Egy harmadik lombikban 600 mg *orto*-jód-karboránt 8 ml absz. THF-ben feloldottam, majd a második lombik tartalmát pipettáztam át a harmadikba. A szuszpenzió pipettázása különösen nehéz volt a sok kivált szilárd anyag miatt. Portölcsérrel bemértem 156 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ katalizátort. A metanolos hűtést abbahagytam, a reakciót hagytam szobahőmérsékleten lejátszódni. A reakcióelegy fél órát követően befeketedett, a reakciót még három óráig folytattam..

Éterrel extraháltam a terméket, majd MgSO_4 szárítószerrel vízmentesítettem az anyagot. A szárítószer redős szűrőn eltávolítottam, majd bepárlással eltávolítottam az oldószert, illetve a benzol eliminálódott. A terméket ezután oszlopkromatográfiával tisztítottam.

NMR adatok

^1H NMR

***o*F**

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8,79 (d, $J = 6,1 \text{ Hz}$, 1H); 8,74 (d, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 1H); 8,64 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H); 8,08 (s, 1H (10)); 7,87 (d, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 1H); 7,66-7,56 (m, 4H); 3,6 (s, 1H); 3,55 (s, 1H).

***o*P**

^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8,98 (d, $J = 9,4 \text{ Hz}$, 1H); 8,32 (d, $J = 7,9 \text{ Hz}$, 1H); 8,14 (t, $J = 7,5 \text{ Hz}$, 2H); 8,08 (d, $J = 9,1 \text{ Hz}$, H); 8,08 (d, $J = 7,6 \text{ Hz}$, H) 8,02 (m, 2H); 7,97 (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 1H); 3,72 (s, 1H); 3,66 (s, 1H).

***m*F**

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8,88 (d, $J = 4,5$ Hz, 1H); 8,77 (d, 1H);
8,69 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H); 8,25 (s, 1H (10)); 7,91 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H); 7,72-7,58 (m, 4H);
3,08 (s, 2H).

mP

^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 9,04 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H); 8,46 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H);
8,17 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H); 8,11 (t, $J = 8,8$ Hz, 2H); 8,08-8,02 (m, 2H); 7,99 (t, $J = 7,6$ Hz,
1H); 3,15 (s, 2H).

^{11}B NMR

oF

^{11}B NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7,46 (s, 1B); -1,59 (d, 1B); -8,37 (d, 2B); -13,36
(d, 2B); -14,27 (d, 2B); -15,46 (d, 2B).

oP

^{11}B NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7,86 (s, 1B); -1,41 (d, 1B); -8,09 (d, 2B); -13,17
(d, 2B); -14,09 (d, 2B); -15,29 (d, 2B).

mF

^{11}B NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -0,03 (s, 1B); -6,00 (d, 2B); -9,48 (d, 1B); -12,73
(d, 2B); -13,76 (d, 2B); -17,47 (d, 1B); -18,92 (d, 1B).

mP

^{11}B NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0,35 (s, 1B); -5,92 (d, 2B); -9,16 (d, 1B); -12,56
(d, 2B); -13,65 (d, 2B); -17,38 (d, 1B); 18,78 (d, 1B).

^{13}C NMR

oF

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 135,4 ; 134,4 ; 131,4 ; 130,4 ; 130,2 ; 128,8
(2C) ; 126,5 (2C) ; 126,3 ; 125,8 ; 125,5 ; 122,9 ; 122,2 ; 52,9 ; 50,5

oP

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 133,4 ; 131,4 ; 131,3 ; 130,9 ; 130,6 ; 127,6;
127,5 (2C) ; 127,3 ; 126,5 (2C) ; 125,5 ; 125,0 ; 124,6 ; 124,4 ; 124,0 ; 53,0 ; 50,7.

mF

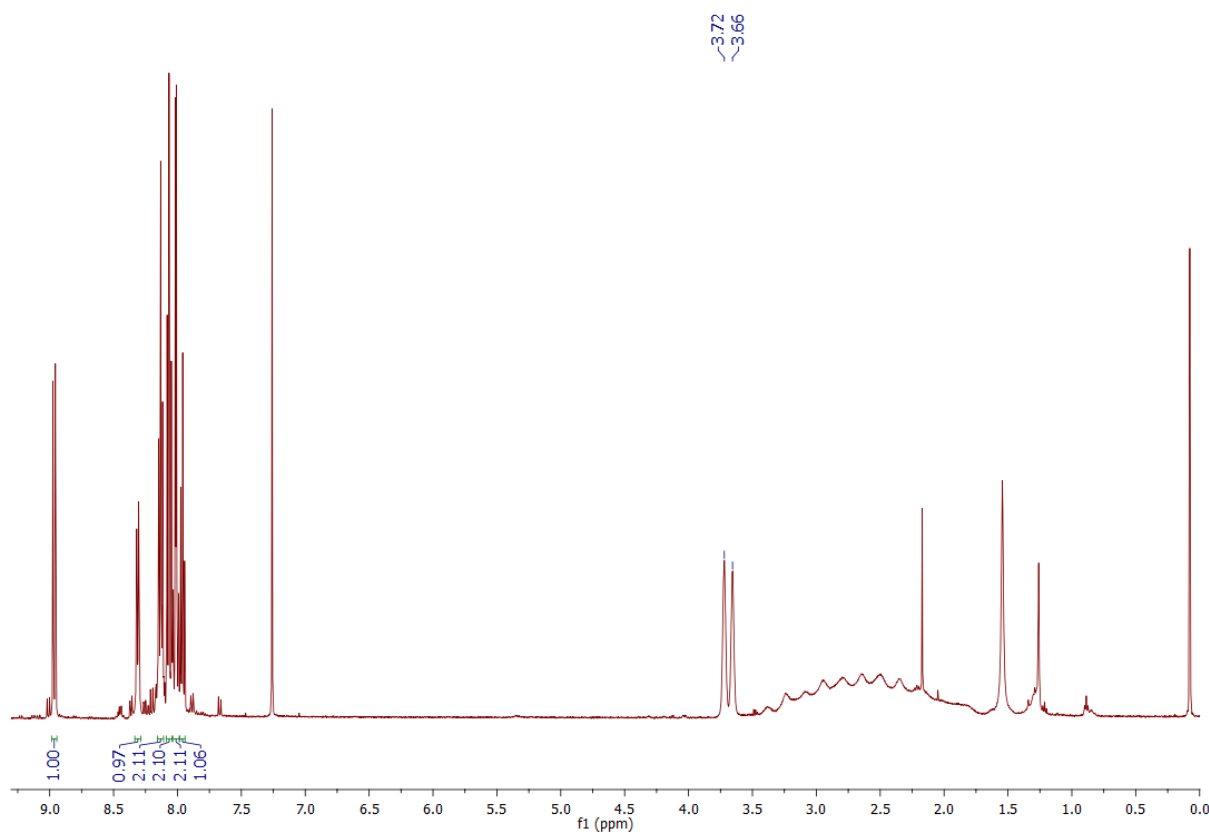
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm): δ 136,3 ; 134,7 ; 131,4 ; 130,4 ; 130,3 ; 128,8
; 128,7 ; 126,6 (2C) ; 126,4 ; 125,9 ; 125,6 ; 123,0 ; 122,3 ; 54,0 (2C).

mP

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ ; 134,1 ; 131,5; 131,1 ; 130,6 ; 129,9 ; 127,6 (2C) ; 127,5 ; 127,4 ; 126,7 ; 125,5 ; 125,0 ; 124,7(2C) ; 124,5 ; 124,1 ; 54,3 (2C).

NMR spektrumok

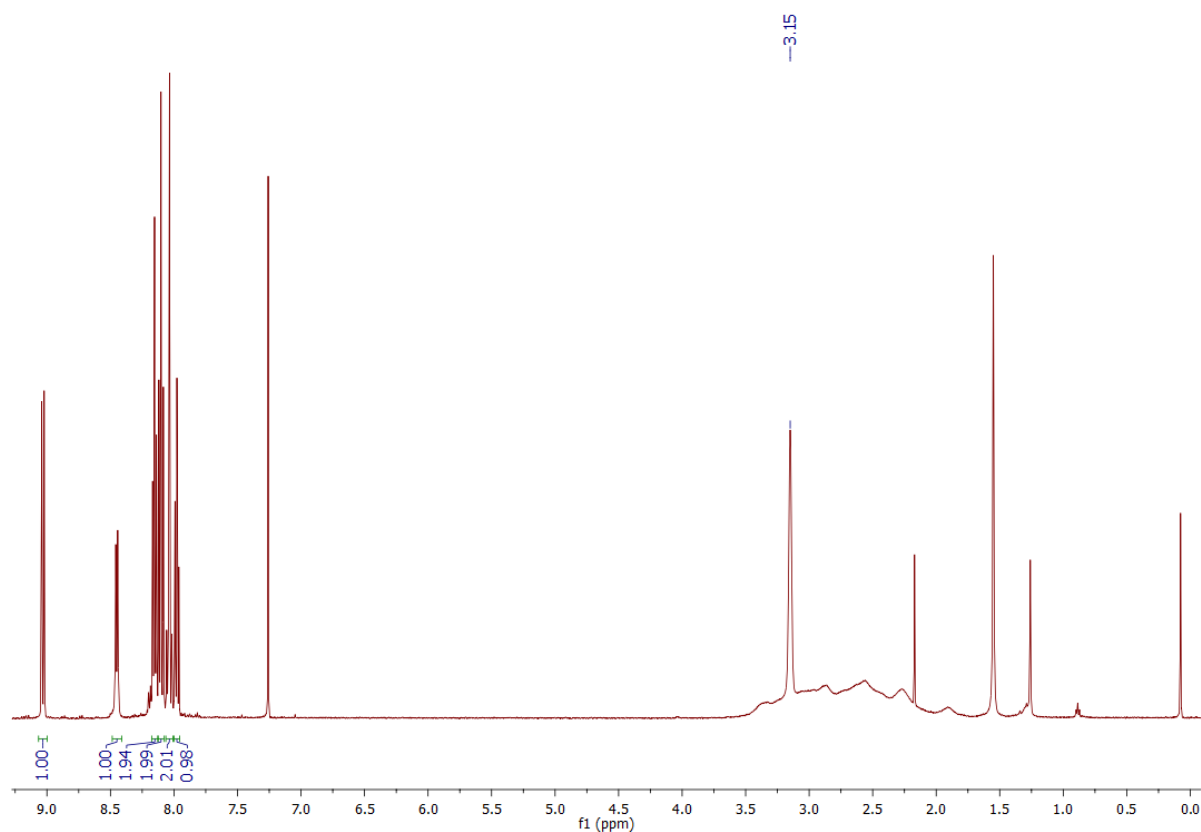
A termékekből ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ és ^{11}B spektrumokat vetettünk fel, publikáláshoz $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ spektrumot tervezünk még, erre még mérés technikai okok miatt nem volt lehetőségünk. A következőkben az ***oP*** és ***mP*** spektrumait mutatom be, az ***oF*** és ***mF*** spektrumait (illetve a nem tárgyalt ***oP*** és ***mP*** spektrumokat) a függelék tartalmazza (**1-11. F. ábra**).



23. ábra: ***oP*** ^1H NMR spektruma CDCl_3 oldószerben

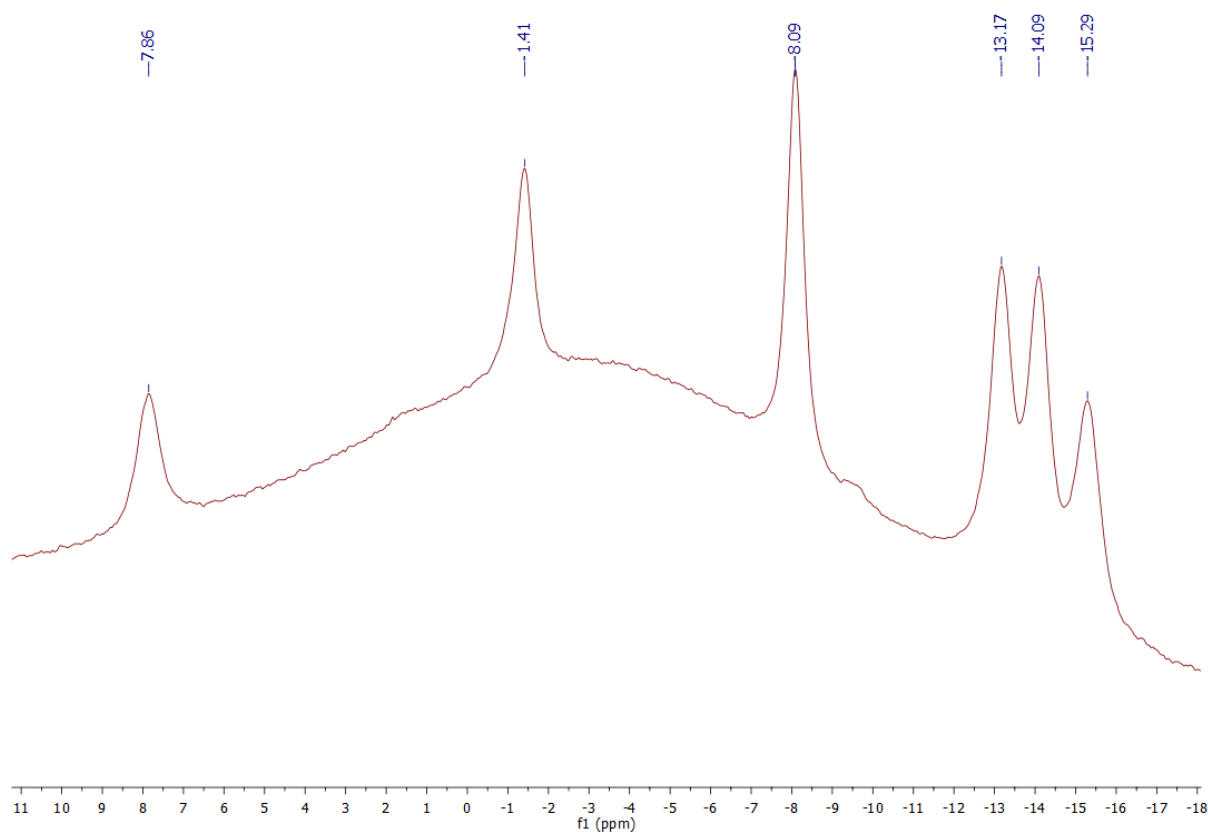
A ^1H spektrumokat megvizsgálva láthatjuk, hogy mindkét származék spektrumában megjelennek a pirenil szubsztituenshez tartozó aromás jelek ~7,5 és 9 ppm között (**23-24. ábra**). A két származék közötti fő különbség a karborán egységek CH jelei közt keresendő, ***oP*** esetén a kisebb szimmetria miatt két CH jel figyelhető meg 3,66 és 3,72 ppm-nél, míg ***mP*** esetén egy jel tűnik fel 3,15 ppm-nél. 2,0-3,5 ppm-nél megfigyelhetőek a B-H hidrogének, melyek a

^{11}B csatolás miatt szétterülnek. Ezeket a jeleket is jól lehet asszignálni $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ mérésekkel, amelyeket a későbbiekben kívánunk felvenni, hisz ezek is információt szolgáltatnak a klaszterról. Ezenkívül sajnálatos módon oldószer jelek (aceton 2,17 ppm) és víz jel (1,56 ppm) is megjelennek a spektrumban, ezért a későbbiekben a teljes mértékben megszárított anyagról újabb spektrumokat kívánok felvenni publikálás előtt.



24. ábra: *mP* ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban

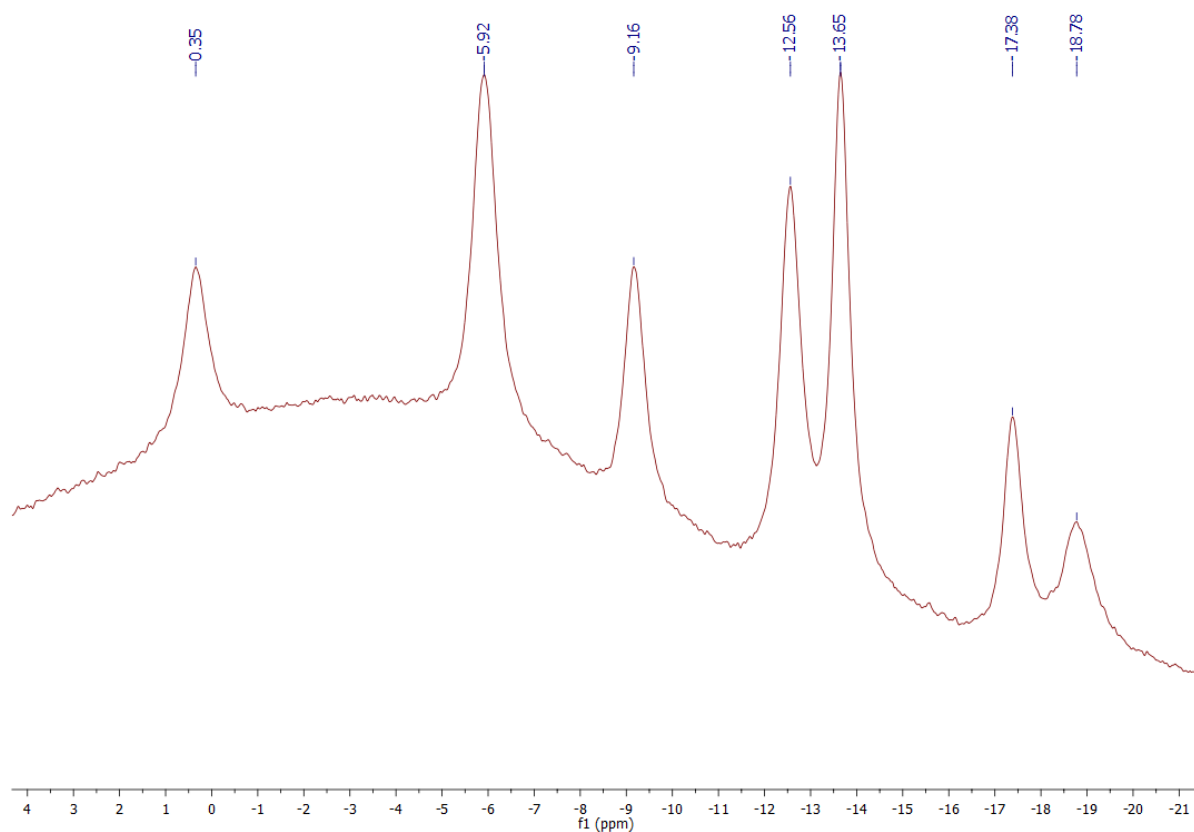
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spektrumok esetében is megfigyelhető a karborán klaszter CH jeleinek különböző környezete; *oP* esetén 50,7 és 53 ppm, míg csupán egy jel tűnik fel a *mP* esetén 54,3 ppm-nél (lásd függelék (2., 5., 10., 11. F. ábrák.)).



25. ábra: *oP* $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spektruma

A **25. ábrán** és a függelékben található **3. F. ábrán** látható, hogy a 7,46 ppm-nél lévő jel szingulett a ^{11}B spektrumban, tehát ezen a bóratomon nem található hidrogén, ezzel szemben az összes további bór jel dublett.

A bóratomok kémiai eltolódása is informatív, az aril-szubsztituált bóratom *orto*-karborán esetében 7-8 ppm-nél van, amíg *meta*-karboránok esetében 0 ppm környékén figyelhető meg. Továbbá az *orto* termékek a korábban ismertetett (**21. ábra**) okokból hat, a *meta* termékek hét különböző kémiai környezetű bóratommal rendelkeznek, ennek megfelelően pedig 6 (**25. ábra**), illetve 7 jelet fognak adni a spektrumban (**26. ábra**).

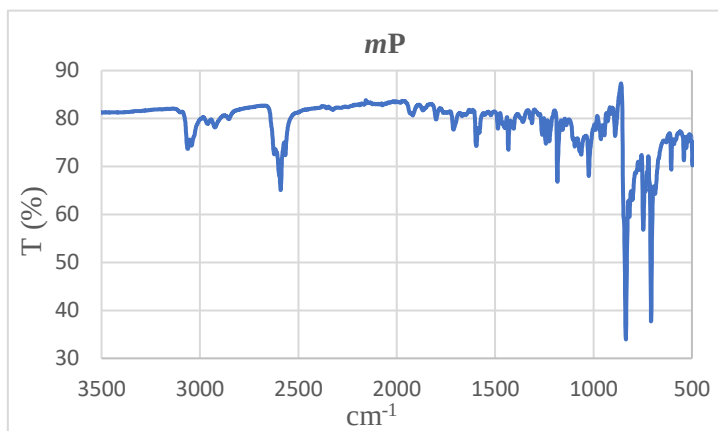
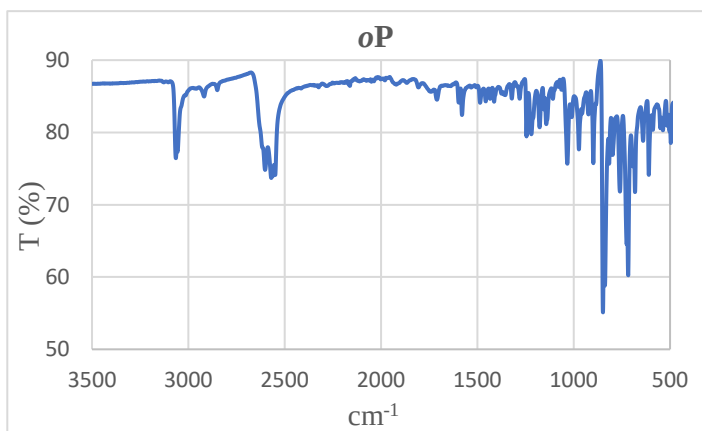
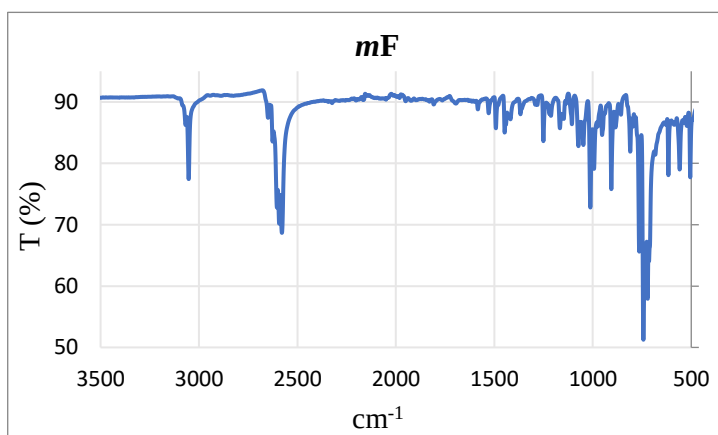
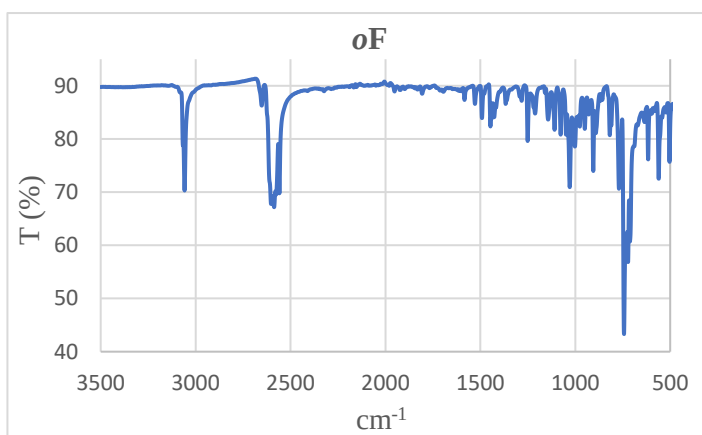


26. ábra: mP $^{11}B\{^1H\}$ NMR spektruma

IR spektrumok

A termékek szerkezetét infravörös spektroszkópia segítségével is alátámasztottam. Az IR spektrumok felvételéhez Perkinelmer FT-IR ATR gyémánt reflexiós készüléket használtam. A spektrumokat az anyagok kristályos mintáiból mértem.

Mindegyik esetben megfigyelhetjük $2559\text{--}2598\text{ cm}^{-1}$ -nél a karboránokra jellemző intenzív B-H rezgéseket, valamint a $3050\text{--}3065\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő aromás C-H rezgéseket (27. ábra). A karborán egység C-H jelei $3000\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ -nél várhatóak, azonban e (általában) gyenge intenzitású jeleket nem lehet mindig egyértelműen azonosítani.



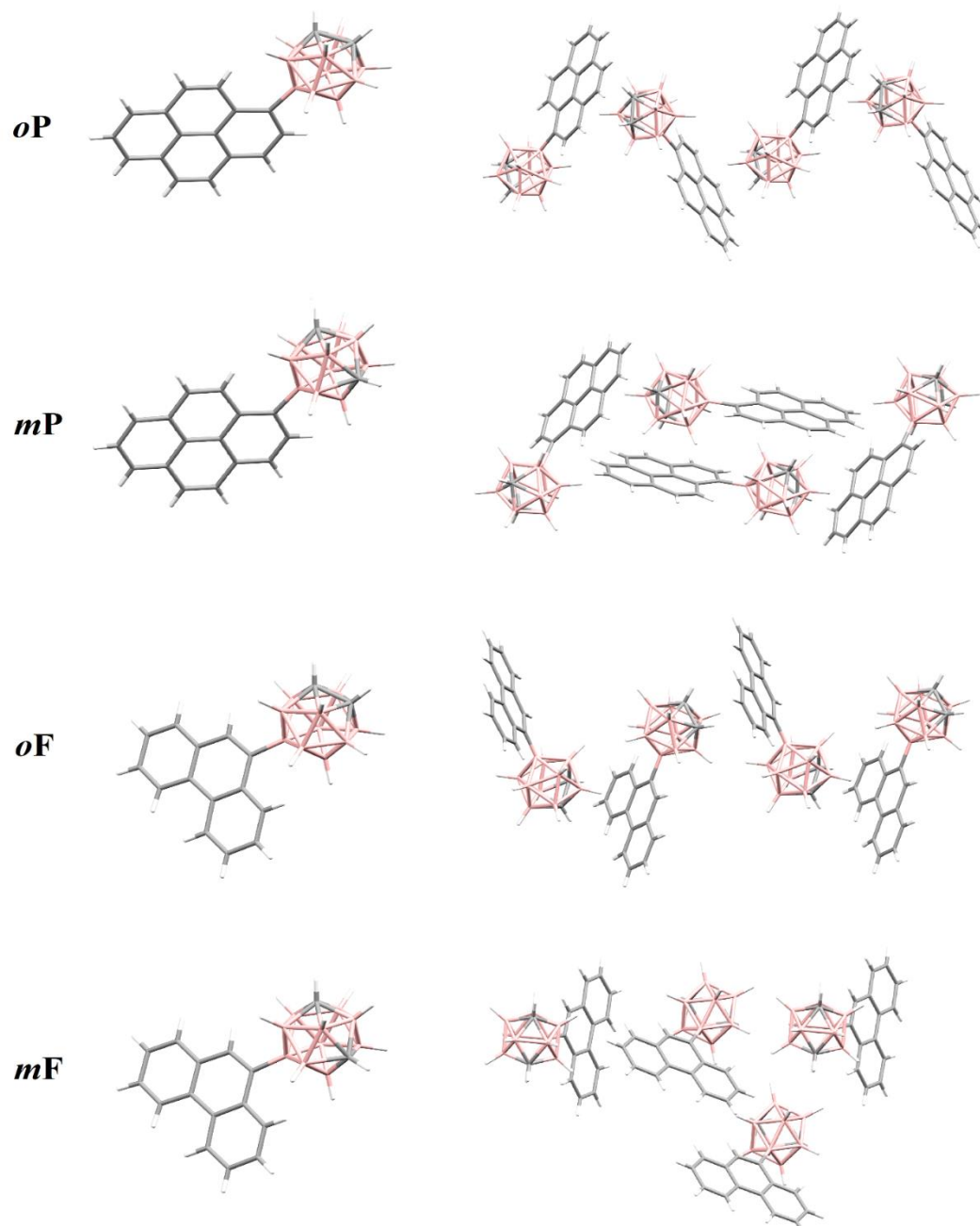
27. ábra: **oF** (balra fent), **mF** (jobbra fent), **oP** (balra lent) és **mP** (jobbra lent) IR spektrumai

Krisztallográfia

Mind a négy előállított anyagból sikerült egykristály röntgendiffrakcióra alkalmas egykristályokat növesztetni acetone oldószerből, amivel minden kétséget kizáróan sikerült azonosítani a termékeket. A kristály szerkezetek felvételét és meghatározását Dr. Holczbauer Tamás végezte. A kristályszerkezetek egyértelműen megerősítik a karborán és az aromás egység között kialakult kötést. A fontosabb kötéshosszakat a **3. táblázat** tartalmazza. Megállapítható, hogy a klaszter C-C kötései mindkét szintetizált származék esetében (1,630 és 1,628 Å), az irodalomban található B-szubsztituált o-karboránokhoz hasonlóak.² Hasonló módon a B-C(aril) kötéshosszak is közel azonosak. Megvizsgálva a molekulák elhelyezkedését a kristályban, intermolekuláris kölcsönhatásokat figyelhetünk meg. Erős C-H — aromás másodrendű kötést láthatunk az o-karborán származékok esetében, hasonlóan a korábban már szintetizált aril-szubsztituált karboránokhoz. Érdekes megemlíteni, hogy amíg **oF**, **mF** és **oP** esetén a karborán egység csak egy-egy CH csúcsa alakít ki kölcsönhatást a közelben lévő aromás gyűrűvel, addig **mP** esetén mindkét CH csúcs részt vesz másodrendű kölcsönhatásban. Elképzelhető, hogy ezzel magyarázható az a tény, hogy e vegyület rendkívül jól kristályosodott, ennek során 2-3 mm-es áttetsző kristályok képződtek. Ezenkívül BH—HC dihidrogén hidak figyelhetőek még meg mindegyik szerkezetben, ami nem meglepő a B-H hidrogének hidrid karakterének tudatában (δ^- és δ^+ karakterű hidrogének kölcsönhatása). A kristályszerkezeteket a **28. ábrán** mutatom be.

3. Táblázat: A termékek főbb krisztallográfiai adatai

Termék jelölése	oF	mF	oP	mP
C-H kötéshossz	1,630 Å	-	1,628 Å	-
C-H és aromás gyűrű síkjának távolsága	2,409 Å	2,643 Å	2,477 Å	2,424 Å és 2,320 Å
B-C(szubsztituens) kötéshossz	1,604 Å	1,604 Å	1,599 Å	1,594 Å

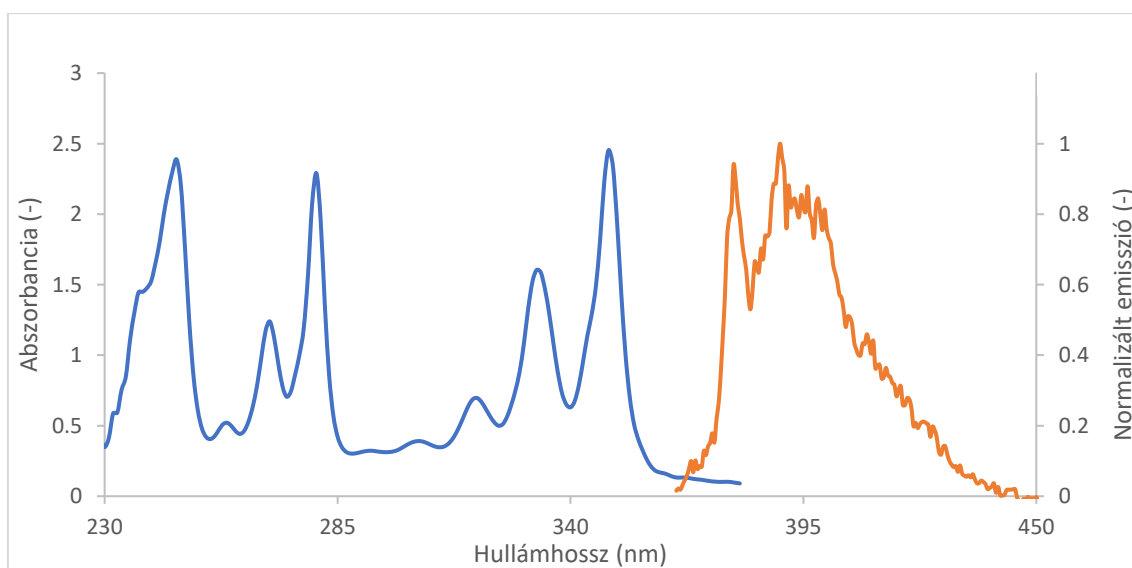


28. ábra: A sikeresen szintetizált vegyületek kristályszerkezetei

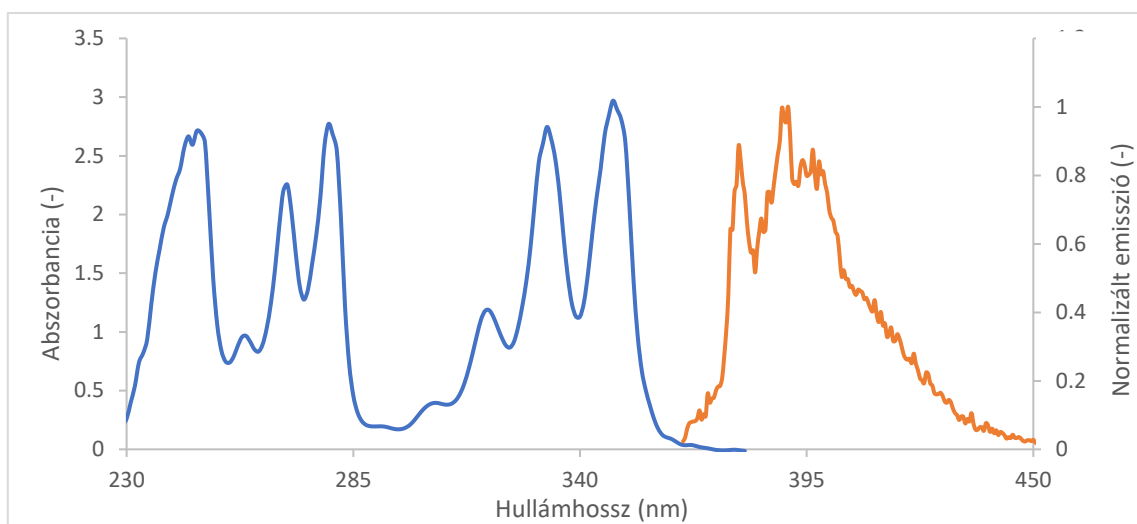
Fotofizikai jellemzés

Abszorpció és emisszió spektrumok

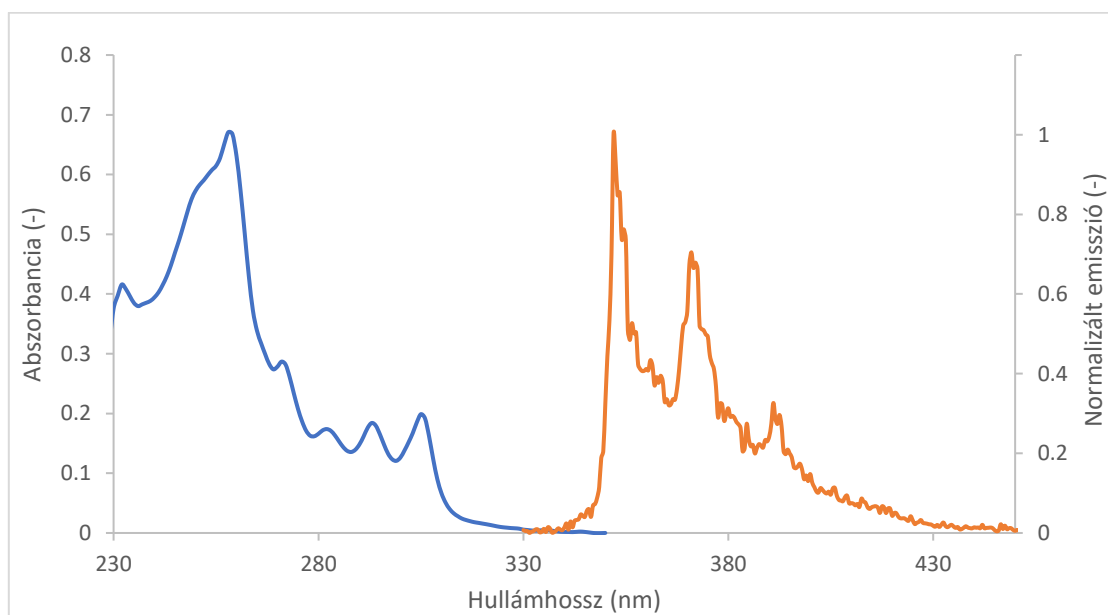
A sikeres karakterizálás után az előállított, nagytisztaságú anyagok fotofizikai tulajdonságait vizsgáltam. Az **oF**, **mF**, **oP** és **mP** anyagok abszorpciós és a megfelelő emissziós spektrumait a **29-32. ábrák** mutatják be. Meglepő módon az **oF** és **mF**, valamint az **oP** és **mP** spektrumai szinte teljes hasonlóságot mutatnak, ami azt mutatja, hogy a klaszter elektronikus hatása ugyanolyan a két izomerben. Ez ellentmondásban van azzal az általánosan elfogadott ténnyel, hogy a *meta*- és *orto*-karboránok más elektrondonálási képességgel rendelkeznek. Az abszorpciós és az emissziós spektrumokban is jól megfigyelhető a poliaromás vegyületekre jellemző rezgési finomszerkezet (maximumok: pirén – 247, 280, 349 nm; fenantrén - 259 nm).



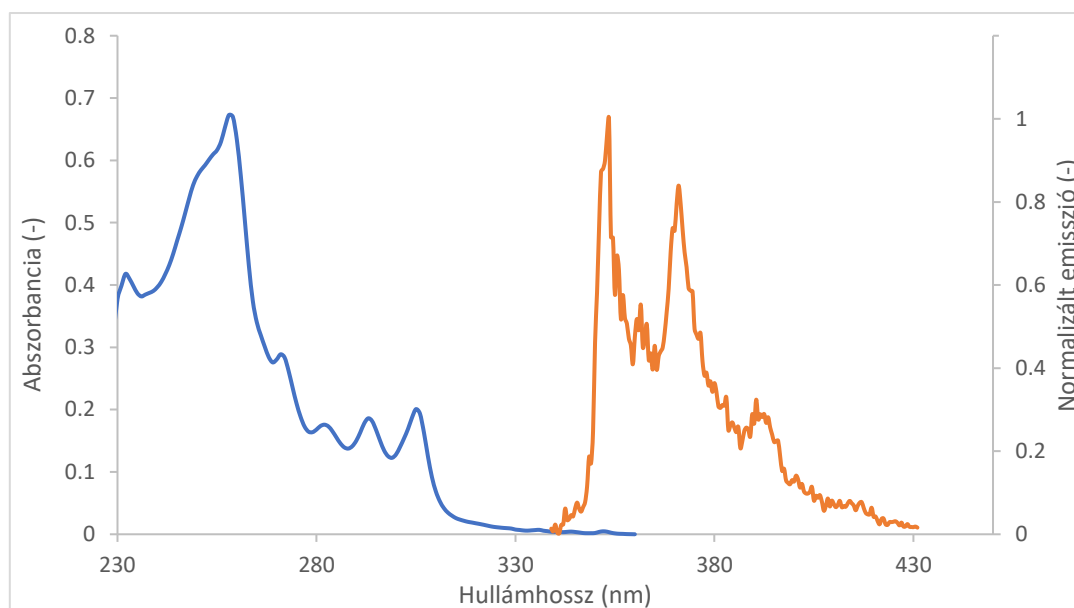
29. ábra: **oP** abszorpciós és emissziós spektruma THF oldószerben ($c=10^{-5}$ M), 349 nm-en gerjesztve



30. ábra: *mP* abszorpciós és emissziós spektruma THF oldószerben ($c=10^{-5}$ M), 349 nm-en gerjesztve



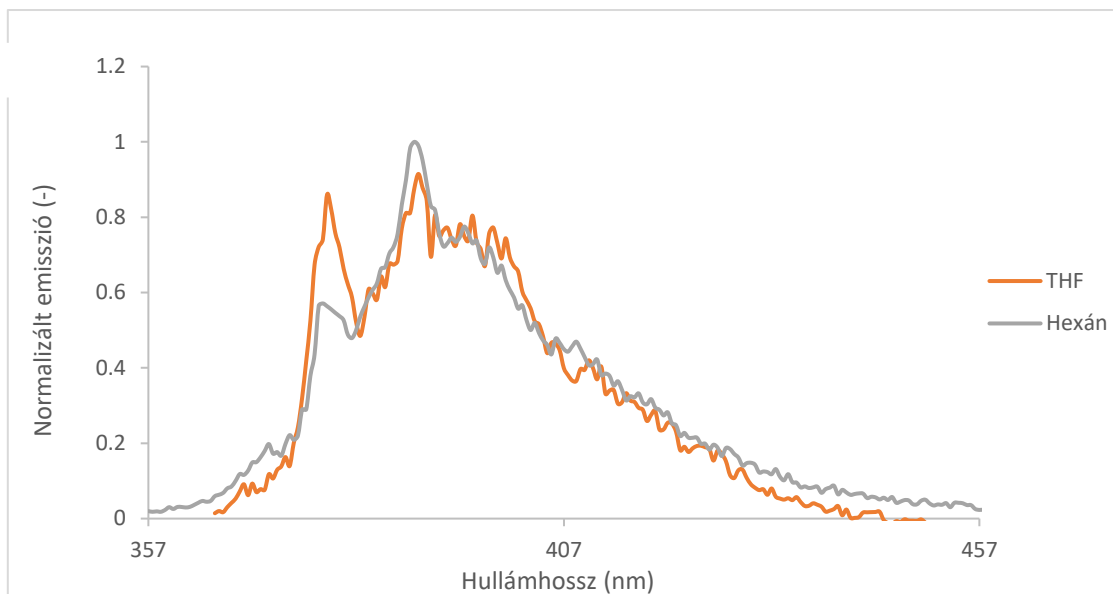
31. ábra: *oF* abszorpciós és emissziós spektruma THF oldószerben ($c=10^{-5}$ M), 259 nm-en gerjesztve



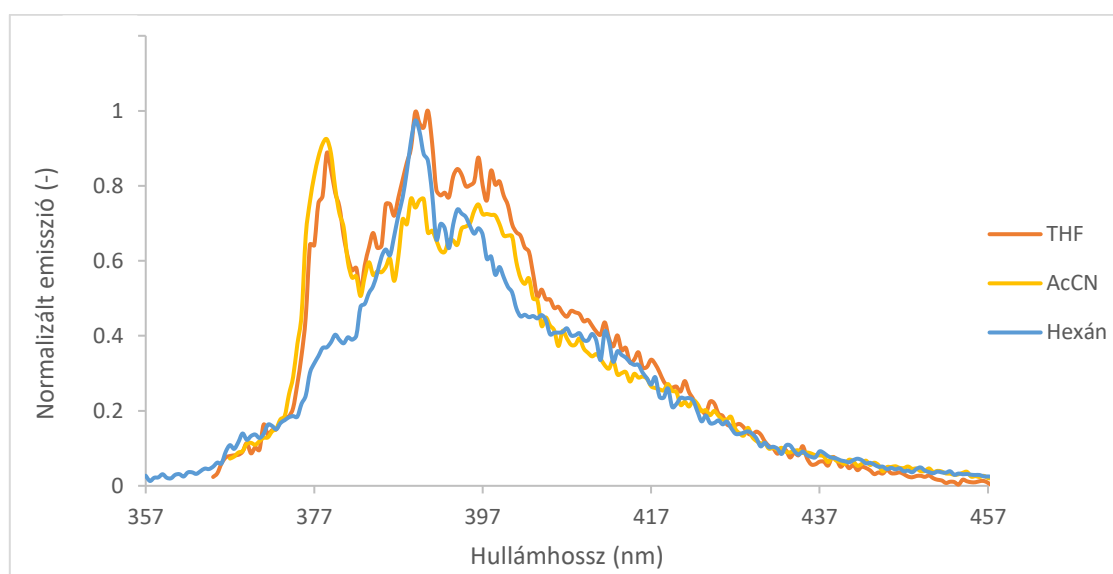
32. ábra: *mF* abszorpciós és emissziós spektruma THF oldószerben ($c=10^{-5}$ M), 259 nm-en gerjesztve

Oldószerhatás

Vizsgálni kívántam az oldószerek polaritásának hatását az abszorpciós és emissziós spektrumokra. Ezért felvettem a megfelelő spektrumokat hexános és acetonitriles oldatból is. Látható a pirenil szubsztituált származékok esetében, hogy a fluoreszcencia spektrumban lévő 378 és 390 nm-nél lévő elnyelés egymáshoz viszonyított intenzitása jelentősen változik az oldószer polaritásának változásával (**33. és 34. ábra**). Ez összhangban van a korábbi megfigyelésekkel és azzal, hogy pirén tartalmú fluorofórokat lehet közeg polaritásának vizsgálatára használni.^{29,30,31}

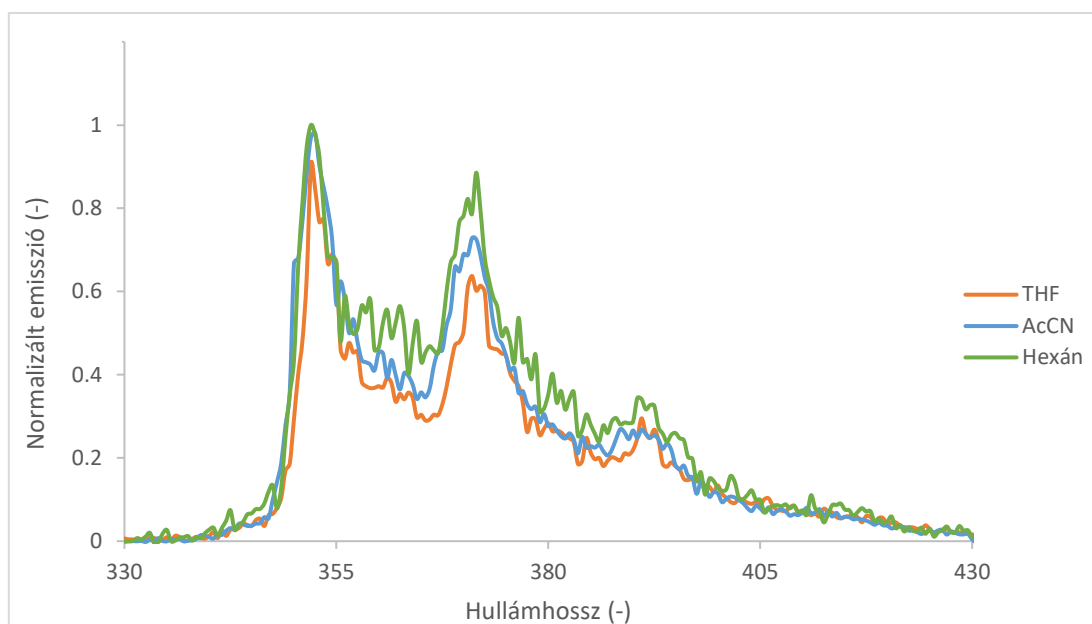


33. ábra: *oP* emissziós spektruma két különböző oldószerben ($c=10^{-5}$ M), 349 nm-en gerjesztve

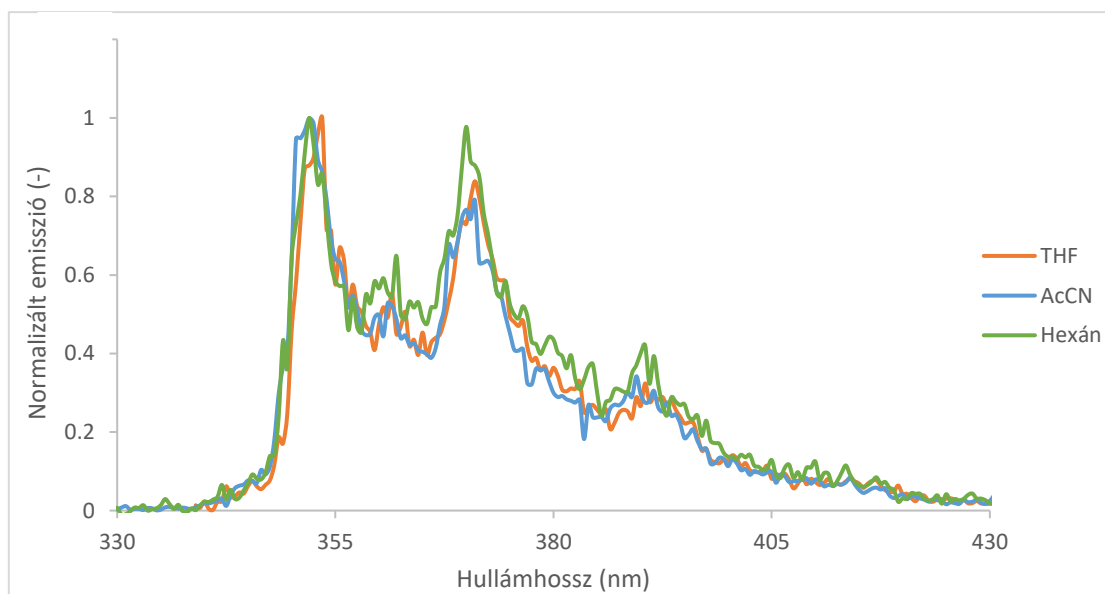


34. ábra: *mP* emissziós spektruma három különböző oldószerben ($c=10^{-5}$ M), 349 nm-en gerjesztve

Ugyanakkor a fenantrén esetében nem figyelhetünk meg érdemi oldószerfüggést (35-36. ábra).



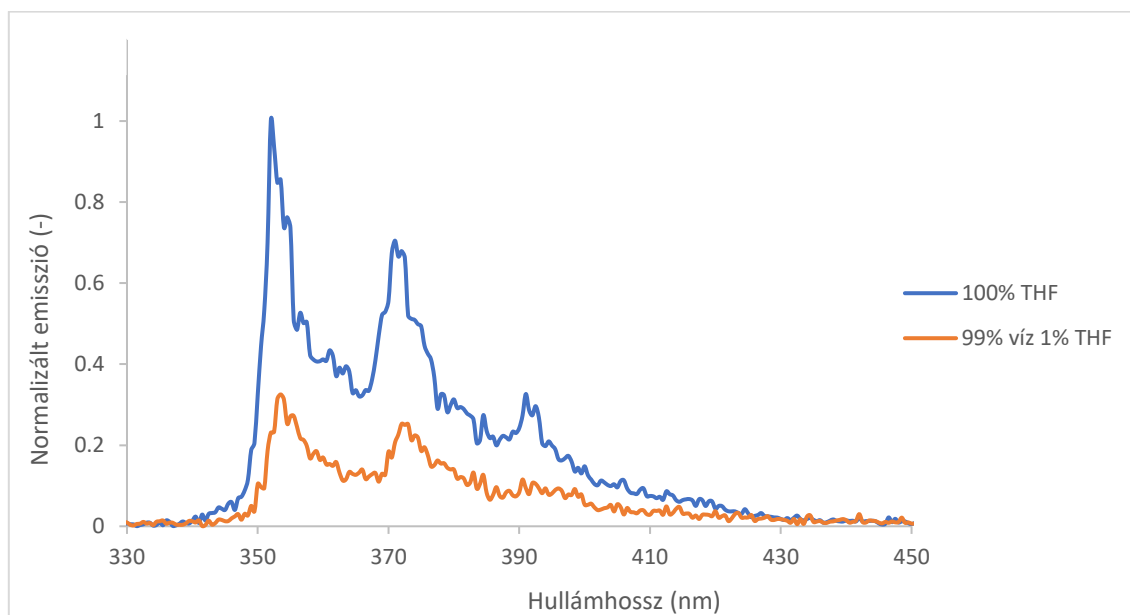
35. ábra: *oF* emissziós spektruma három különböző oldószerben ($c=10^{-5}$ M), 259 nm-en gerjesztve



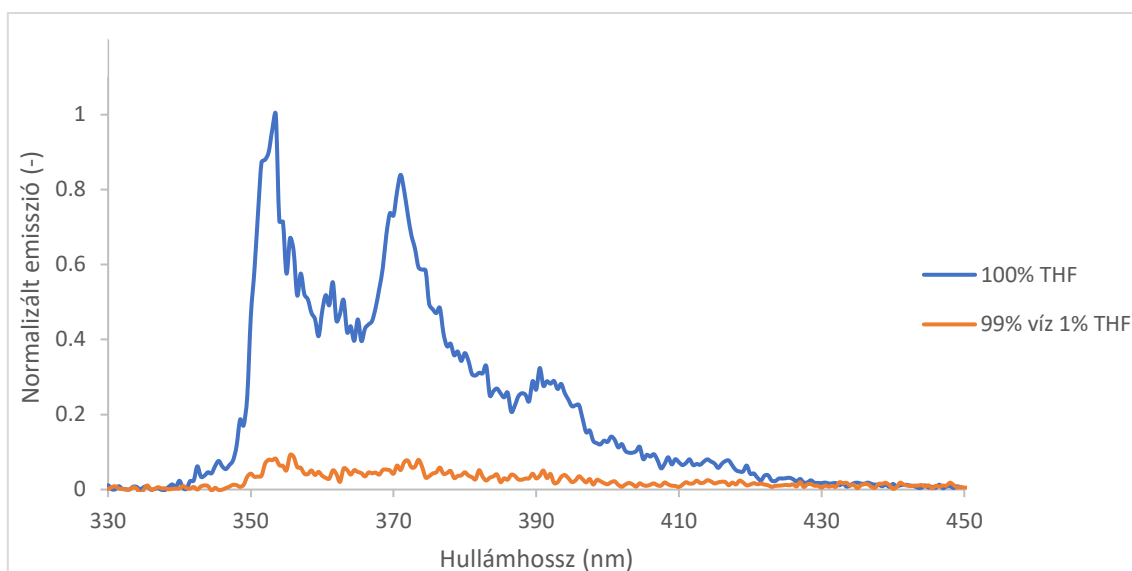
36. ábra: *mF* emissziós spektruma három különböző oldószerben ($c=10^{-5}$ M), 259 nm-en gerjesztve

Aggregált állapot emissziójának vizsgálata

Az aggregáció indukált emisszió vizsgálatához két azonos, 10^{-6} mol/dm³ koncentrációjú 100% THF, illetve 99% víz 1% THF oldatot készítettem. Látható, hogy **oF** és **mF** esetén a fluoreszcencia spektrum intenzitása jelentősen lecsökken és nem jelenik meg más, aggregációra jellemző széles jel (**37-38. ábra**).

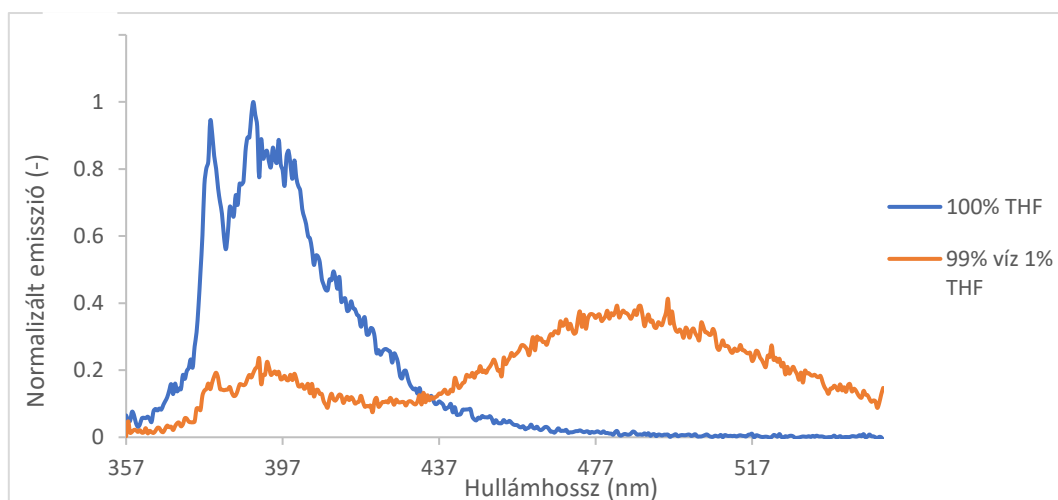


37. ábra: **oF** emissziós spektruma tiszta THF és 99% víz 1% THF oldószerekben ($c=10^{-6}$ M), 259 nm-en gerjesztve

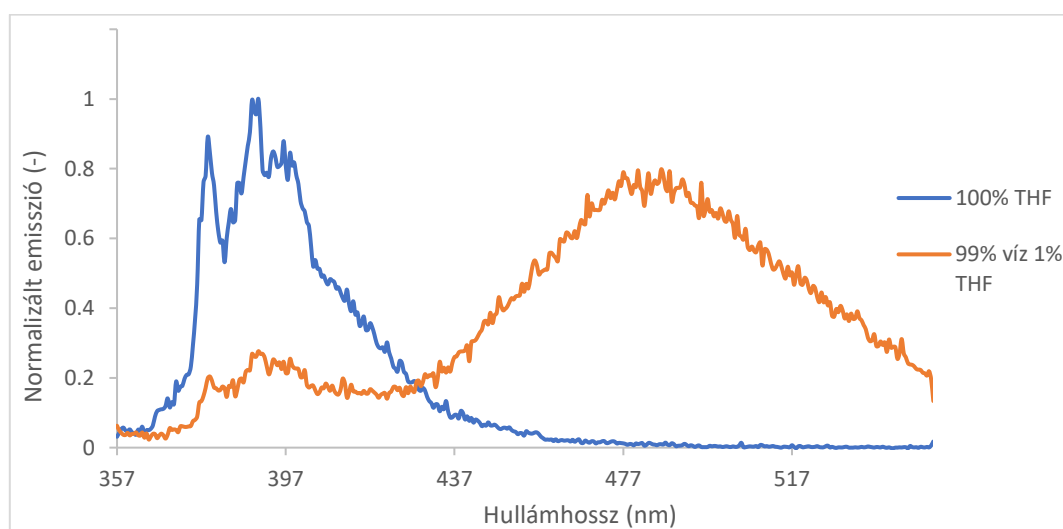


38. ábra: *mF* emissziós spektruma tiszta THF és 99% víz 1% THF oldószerekben ($c=10^{-6}$ M), 259 nm-en gerjesztve

Ezzel szemben **oP** és **mP** esetén 490 nm-es maximummal megjelenik az aggregált állapotra jellemző széles jel (39. és 40. ábra), amelynek intenzitása kis mértékben csökken, ha azonos koncentrációban 50% víz és 50% THF elegyben vesszük fel a spektrumokat, ami mutathatja, hogy e vegyület ad aggregáció indukált emissziót. Ugyanakkor ezen adatok tükrében nem jelenthetjük ki egyértelműen, hogy AIE-t ad az anyagunk, ennek meghatározásához a későbbiekben kvantumhatásfok meghatározása lesz szükséges.



39. ábra: *oP* emissziós spektruma tiszta THF és 99% víz 1% THF oldószerekben ($c=10^{-6}$ M), 349 nm-en gerjesztve



40. ábra: *mP* emissziós spektruma tiszta THF és 99% víz 1% THF oldószerekben ($c=10^{-6}$ M), 349 nm-en gerjesztve

A fentebb tárgyalt fotofizikai mérések jobb megértéséhez megvizsgáltam az előállított vegyületek Kohn-Sahm molekulapályáit, valamint TD-DFT számításokat végeztem el B3LYP/6-31G**// ω B97X-D-6-311+G** számítási szinten. (E számításoknál nem volt célom a vibrációs finomszerkezet modellezése, ezért nyilván az ehhez tartozó csúcsokat nem számítottam). A **4. és 5. táblázat** adataiból jól látható, hogy a két számított spektrum számos különbséget tartalmaz, ellentétben a felvett abszorpciós spektrumokkal, melyek szinte teljes

egyezést mutattak a két különböző molekula esetében. **oP** esetén a kísérleti abszorpciós spektrumban megjelenő 349-es csúcshoz tartozó HOMO-LUMO gerjesztést nagy pontossággal visszaadja, míg **mP** esetén közel 30 nm-es hiba adódott. A pirénre jellemző többi csúcsot (250 nm és 280 nm körüli csúcsok) egyértelműen nem azonosíthatjuk a TD-DFT számítási eredményekből, miután közepes oszcillátor erősség (ami a kísérleti spektrumban az intenzitásnak feleltethető meg) mellett több gerjesztett állapotot is hozzárendelhetünk a kérdéses csúcsokhoz.

4. Táblázat: oP molekula főbb gerjesztett állapotai ($f > 0,05$)

(B3LYP/6-31G*// ω B97X-D-6-311+G** számítási szinten)

Gerjesztett állapot	Átmenet		Hozzájárulás (%)	λ (nm)	f (oszcillátor erősség)
1	HOMO	LUMO	91	350	0,4124
4	HOMO-2	LUMO	36	278	0,0813
	HOMO	LUMO+4	39		
6	HOMO	LUMO+4	38	269	0,1004
	HOMO	LUMO+2	27		
11	HOMO	LUMO+6	48	236	0,1351
13	HOMO-1	LUMO+2	41	227	0,5239
16	HOMO-4	LUMO	45	220	0,1095
19	HOMO-2	LUMO+1	52	216	0,1206
	HOMO-1	LUMO+4	24		

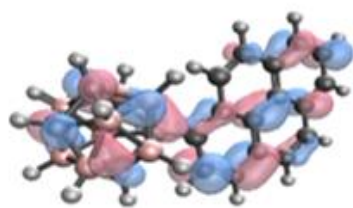
5. Táblázat: mP molekula főbb gerjesztett állapotai ($f > 0,02$)

(B3LYP/6-31G*// ω B97X-D-6-311+G** számítási szinten)

Gerjesztett állapot	Átmenet		Hozzájárulás (%)	λ (nm)	f (oszcillátor erősség)
1	HOMO	LUMO	94	321	0,2868
5	HOMO	LUMO+3	57	269	0,0214
8	HOMO-2	LUMO	52	249	0,0213
9	HOMO-1	LUMO+1	51	242	0,1418

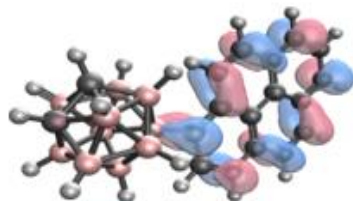
A Kohn-Sahm határmolekulapályákat megvizsgálva megállapítható, hogy mind a HOMO és mind a LUMO a pirénil szubsztituensen található mindkét esetben, ellentétben a

fenil helyettesített modellvegyülettel. Ugyanakkor a LUMO+1 pálya esetében a karborán egységnek is jelentős hozzájárulása van (**41. ábra**). Amennyiben igaz az az irodalomban általános elfogadott tény, hogy az AIE jelenség megfigyeléséhez mindenképpen a karborán vázra kell történnie a gerjesztésnek, akkor esetünkben a HOMO-LUMO gerjesztést figyelembe véve nem várhatunk AIE jelenséget.



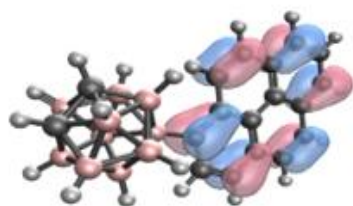
LUMO+1

$$\varepsilon = -0,54 \text{ eV}$$



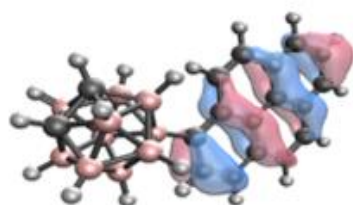
LUMO

$$\varepsilon = -1,39 \text{ eV}$$



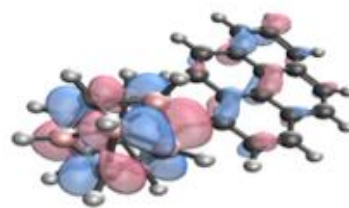
HOMO

$$\varepsilon = -5,12 \text{ eV}$$



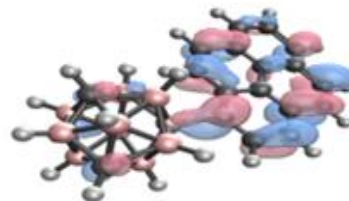
HOMO-1

$$\varepsilon = -5,99 \text{ eV}$$



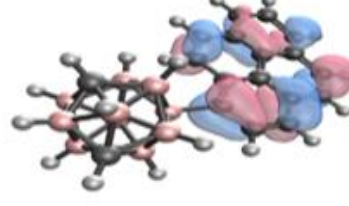
LUMO+1

$$\varepsilon = -0,46 \text{ eV}$$



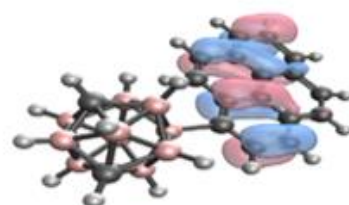
LUMO

$$\varepsilon = -0,98 \text{ eV}$$



HOMO

$$\varepsilon = -5,20 \text{ eV}$$



HOMO-1

$$\varepsilon = -5,99 \text{ eV}$$

41. ábra: *oP* (balra) és *mP* (jobbra) vegyületek Kohn-Sahm molekulapályái (B3LYP/6-31G*// ω B97X-D-6-311+G** számítási szinten)

(A többi, gerjesztésben jelentős részt vállaló molekulapályát a **13. F. ábrán** tüntettem fel.)

Az *oF* és *mF* molekulák esetében a pirenil szubsztituált termékekkel ellentétben a számított TD-DFT adatok nagyobb egyezést mutatnak (**6. és 7. táblázat**). A számított HOMO-

LUMO gerjesztés 318 (**oF**) és 321 nm-nél (**mF**) található, míg a kísérleti spektrumban 306 nm-nél jelenik meg az e gerjesztéshez megfeleltethető csúcs.

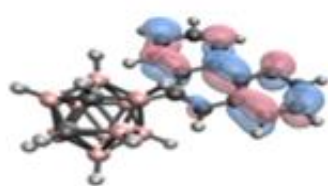
6. Táblázat: Az **oF** molekula főbb gerjesztett állapotai ($f > 0,05$)
(B3LYP/6-31G**// ω B97X-D-6-311+G** számítási szinten)

Gerjesztett állapot	Átmenet		Hozzájárulás (%)	λ (nm)	f (oszillátor erősség)
1	HOMO	LUMO	87	318	0,0618
4	HOMO-1	LUMO	56	277	0,0817
6	HOMO-1	LUMO+2	50	257	0,1074
8	HOMO-1	LUMO+1	54	250	0,3642

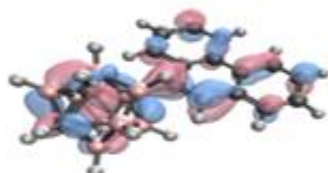
7. Táblázat: Az **mF** molekula főbb gerjesztett állapotai ($f > 0,05$)
(B3LYP/6-31G**// ω B97X-D-6-311+G** számítási szinten)

Gerjesztett állapot	Átmenet		Hozzájárulás (%)	λ (nm)	f (oszillátor erősség)
1	HOMO	LUMO	85	321	0,0736
4	HOMO-1	LUMO	56	278	0,0892
7	HOMO-1	LUMO+2	52	257	0,1413
8	HOMO-1	LUMO+1	53	251	0,3084
9	HOMO-2	LUMO	57	246	0,1328

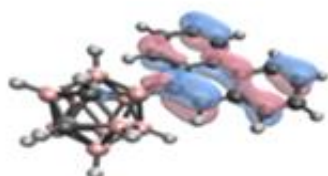
A fentebb tárgyalt kisebb eltérés összhangban van a HOMO és LUMO pályák egymáshoz viszonyított különbségeivel is **oF** és **mF** esetében. Érdekes módon a fenantrenil helyettesített rendszerek esetében a LUMO-hoz a karborán egységnek jelentős hozzájárulása van (**42. ábra**).



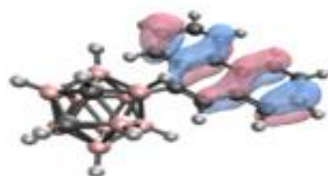
LUMO+1
 $\varepsilon = -0,60 \text{ eV}$



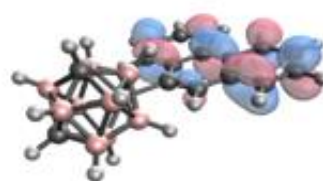
LUMO
 $\varepsilon = -0,98 \text{ eV}$



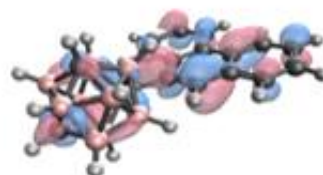
HOMO
 $\varepsilon = -5,39 \text{ eV}$



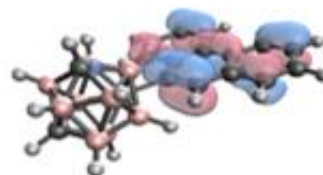
HOMO-1
 $\varepsilon = -5,82 \text{ eV}$



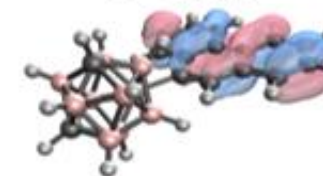
LUMO+1
 $\varepsilon = -0,63 \text{ eV}$



LUMO
 $\varepsilon = -1,01 \text{ eV}$



HOMO
 $\varepsilon = -5,42 \text{ eV}$



HOMO-1
 $\varepsilon = -5,85 \text{ eV}$

42. ábra: *oF* (balra) és *mF* (jobbra) vegyületek Kohn-Sahm molekulapályái
 (B3LYP/6-31G*// ω B97X-D-6-311+G** számítási szinten)

A fenantrenil-szubsztituált karboránok többi fontos molekulapályáját a **14. F. ábrán** tüntettem fel.

IV. Összefoglalás

Kvantumkémiai számítások, szoftverek

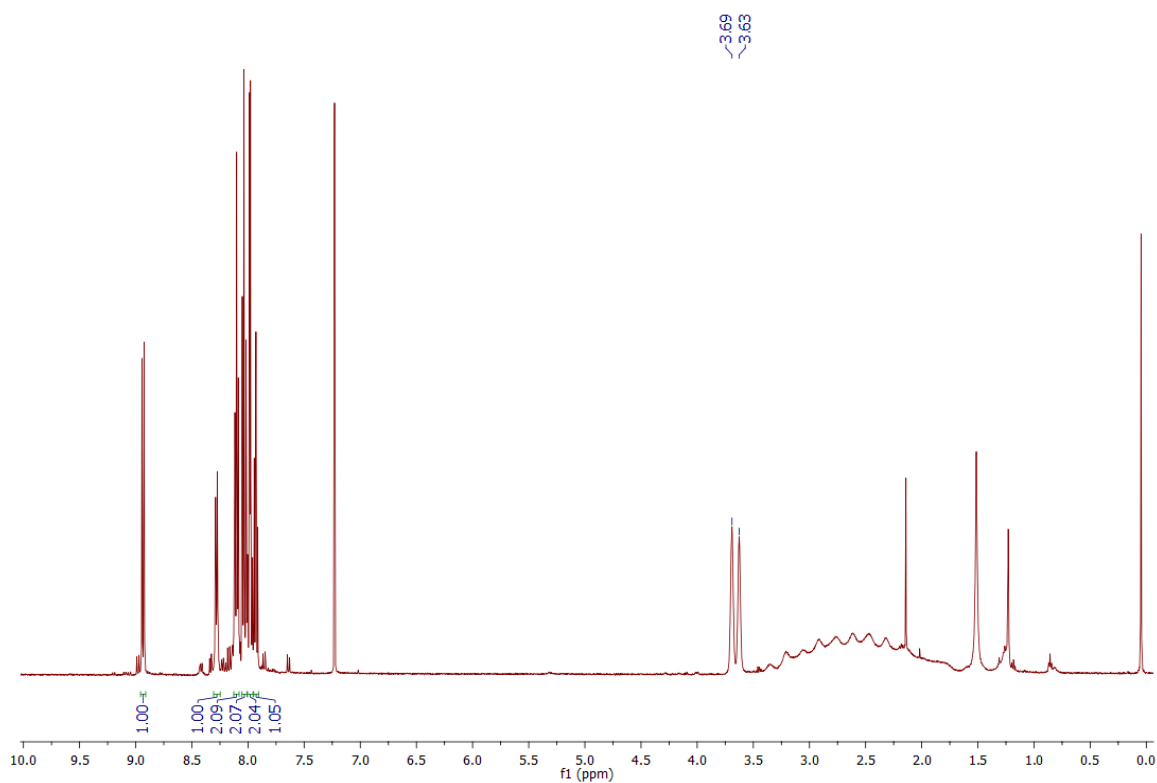
Kvantumkémiai számításokhoz a Gaussian 09 programcsomagot,³² míg a vegyületek molekulapályáinak megjelenítésére az IQmol programot használtam. Az NMR spektrumok vizsgálatára, illetve kiértékelésére a MestReNova állt rendelkezésemre.³³ A dolgozat ábráit a ChemDraw Ultra programmal sikerült elkészítenem.³⁴

Munkám során négy darab új, korábban nem publikált karborán-fluorofór konjugátumot állítottam elő, melyek szerkezetét sikerült egyértelműen NMR és IR spektroszkópiával karakterizálni, illetve minden kétséget kizáróan egykristály röntgendiffrakció segítségével is alátámasztottam. A vegyületek kristályszerkezetét megvizsgálva karboránokra jellemző másodrendű kölcsönhatásokat figyelhattunk meg. Mindegyik előállított vegyület ad fluoreszcenciát. Vizsgáltam az oldószer polaritásának változását a spektrumokra és megállapítottam, hogy a pirenil helyettesített vegyületeknél jelentős változás figyelhető meg az emissziós spektrumokban. Aggregált állapotban (oldószer: 99% víz 1% THF) a fenantrenil helyettesített vegyületek nem emittálnak jelentős mértékben, ugyanakkor a pirenil-szubsztituált vegyületek az aggregált állapotra jellemző széles, vörösirányba eltolódott csúcsot mutatnak. E rendszer azonos koncentrációban 50% víz és 50% THF esetén kisebb intenzitású csúcsot adott, ami jelentheti az AIE jelenségét, azonban ennek pontos meghatározásához kvantumhatásfok mérések szükségesek, amiket a jövőben tervezek elvégezni.

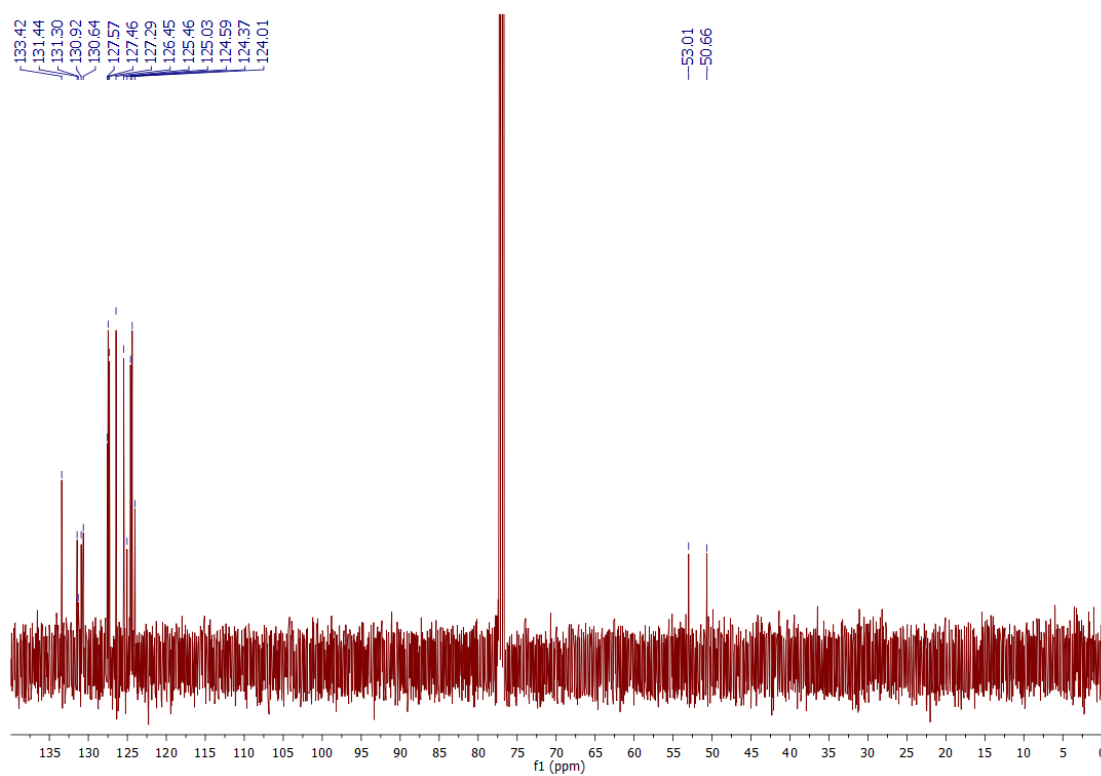
Későbbi célunk, hogy a szintetizált B-szubsztituált karboránok sejtfelszívódását vizsgáljuk, miután az irodalomban nem áll rendelkezésre adat e témában. Dr. Csala Miklóssal, Dr. Tóth Blankával és Dr. Sarnyai Farkassal együttműködve az **oF** és **mF** vegyületek sejtfelszívódását vizsgáltuk. Az együttműködő partnerek előzetes adatai alapján a vegyületek normál sejtfelszívódást mutattak HeLa sejtvonalon és nem bizonyultak toxikusnak a vizsgált 24 órás időtartam alatt. Méréstechnikai okok miatt a sejten belüli eloszlást nem sikerült meghatározni. Nyilván poliaromás szubsztituenszt tartalmazó karboránok nem ideális

célvegyületek klinikai használatra (esetleges rákkeltő mivoltuk miatt), azonban e vegyületek sejten belüli viselkedésének megértéséhez jó modellvegyületeknek bizonyulnak.

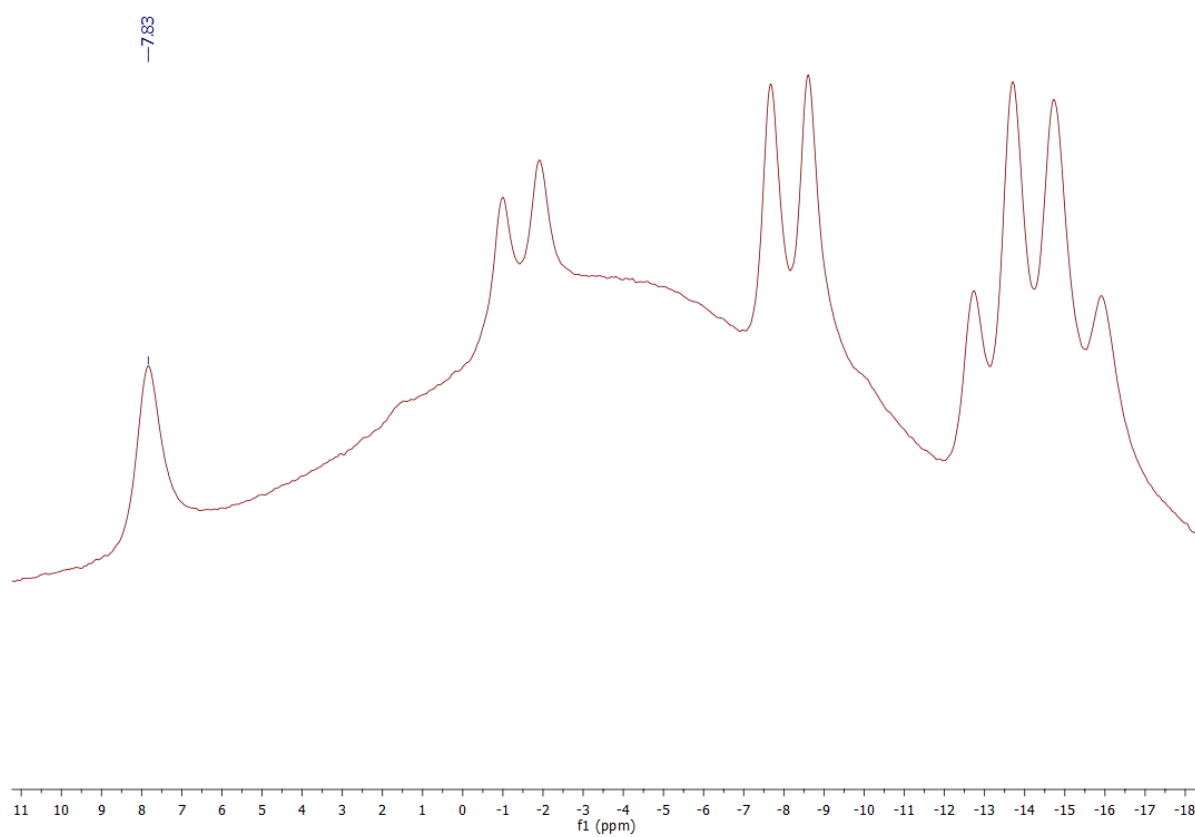
V. Függelék



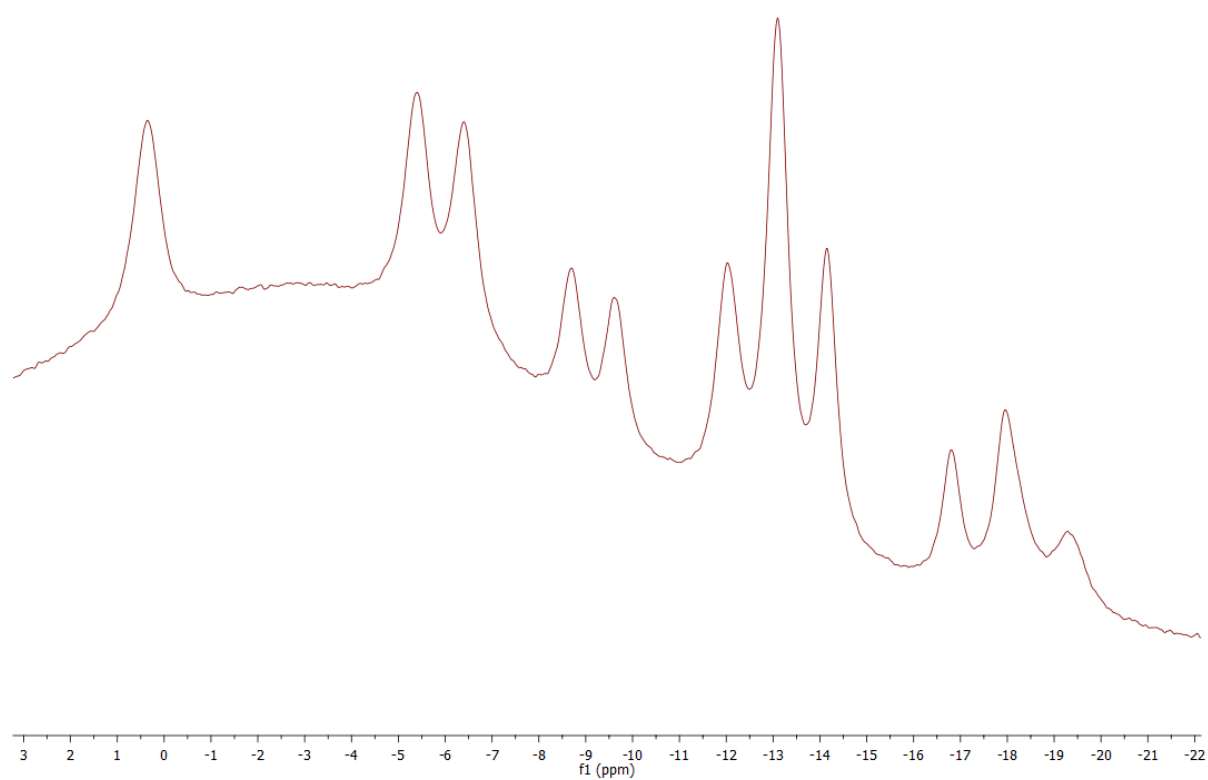
1. F. ábra: *oP* ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban



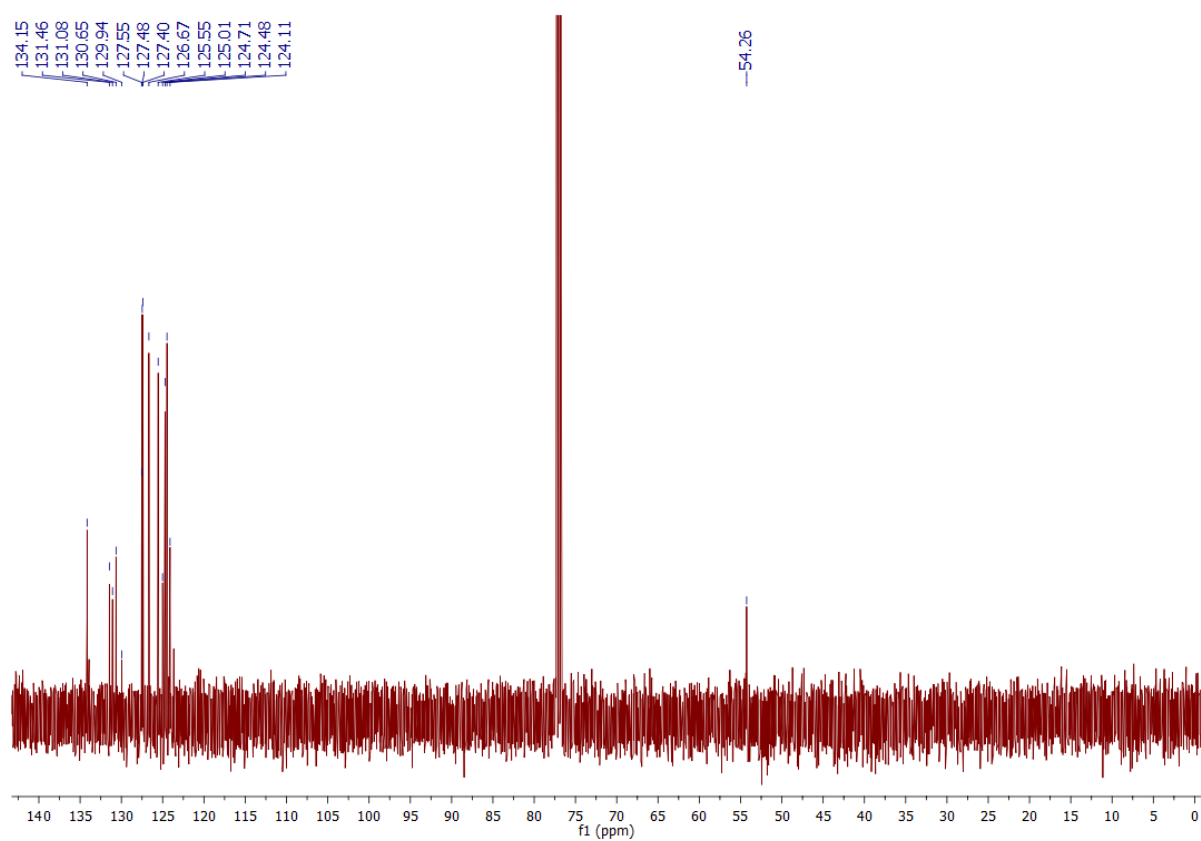
2. F. ábra: oP $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektruma $CDCl_3$ -ban



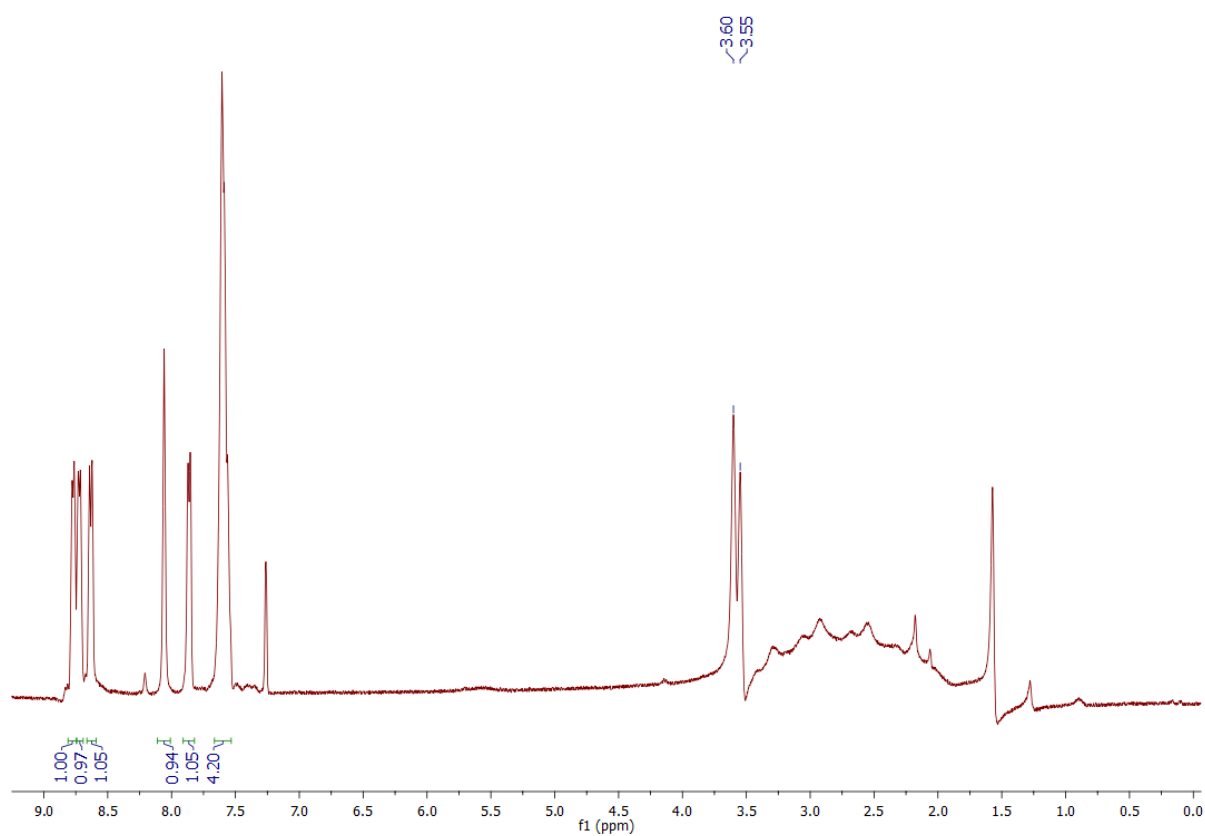
3. F. ábra: oP ^{11}B NMR spektruma $CDCl_3$ -ban



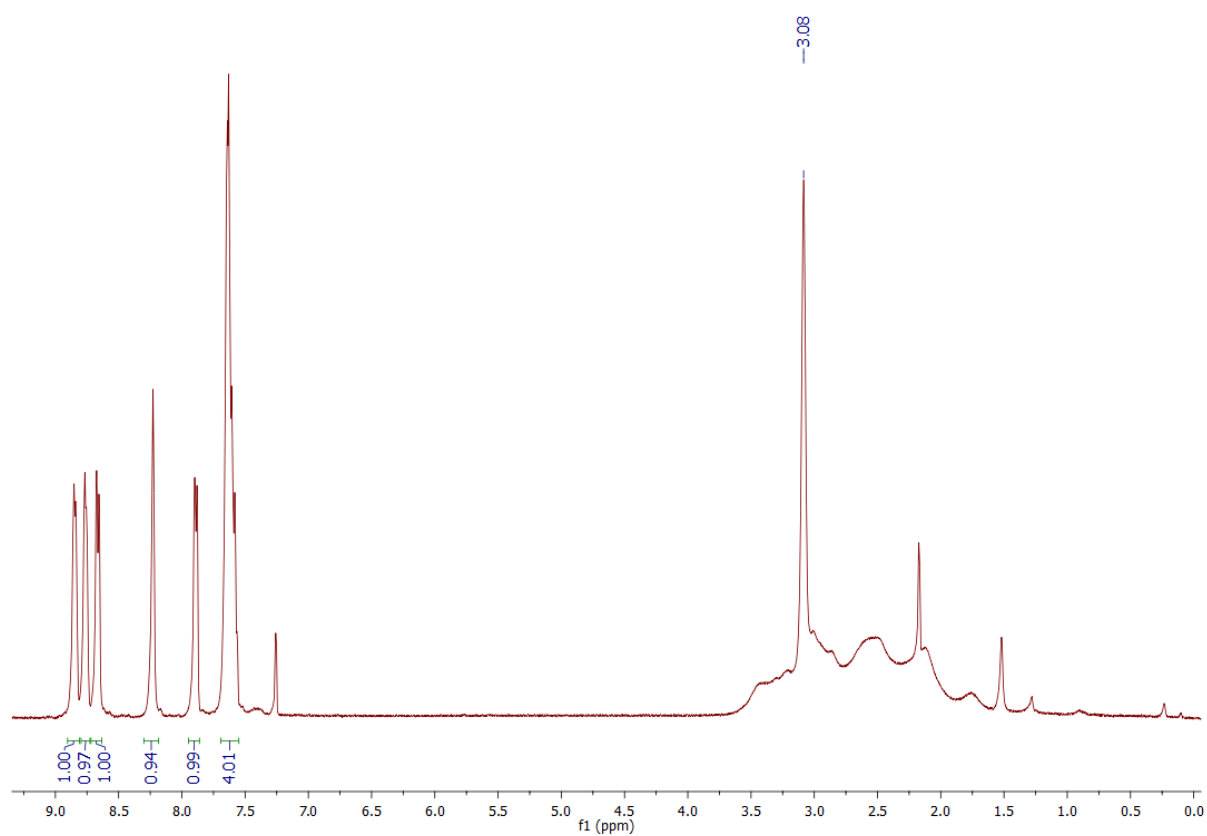
4. F. ábra: $m\text{P}$ ^{11}B NMR spektruma CDCl_3 -ban



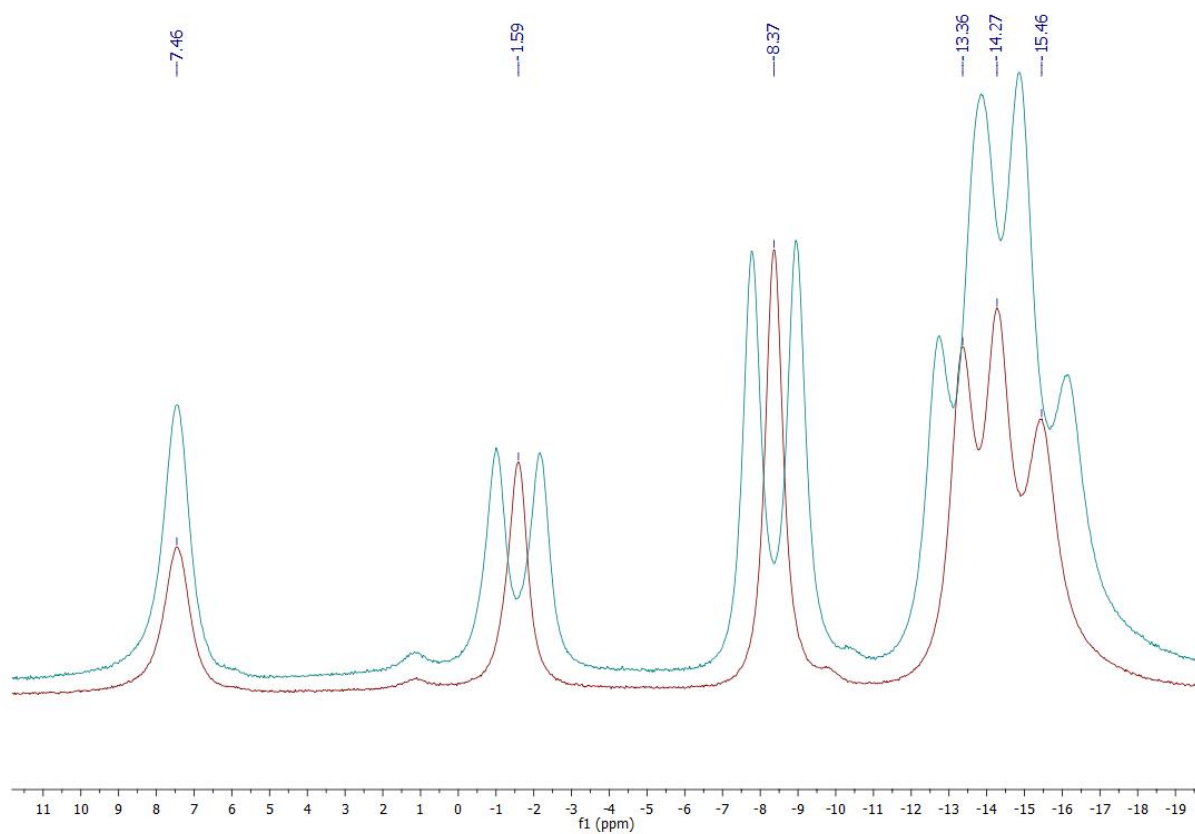
5. F. ábra: mP $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektruma $CDCl_3$ -ban



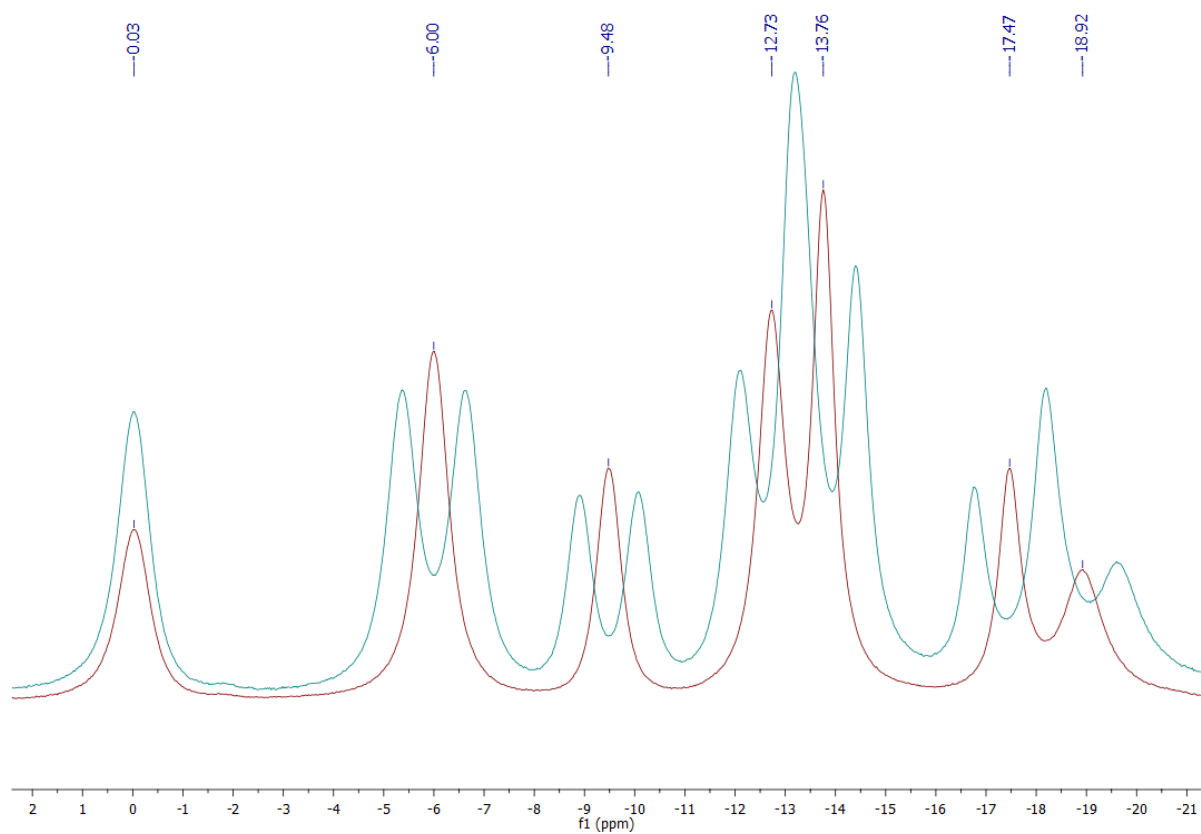
6. F. ábra: **oF** ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban



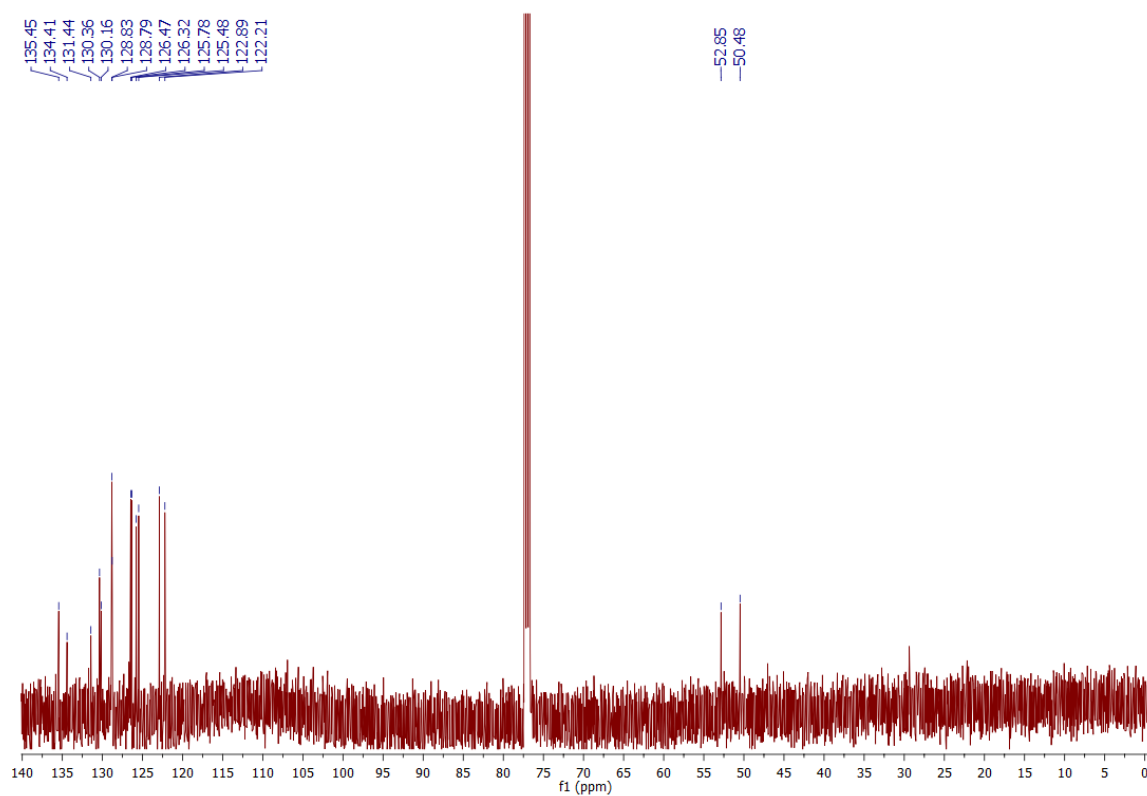
7. F. ábra: *mF* ^1H NMR spektruma CDCl_3 -ban



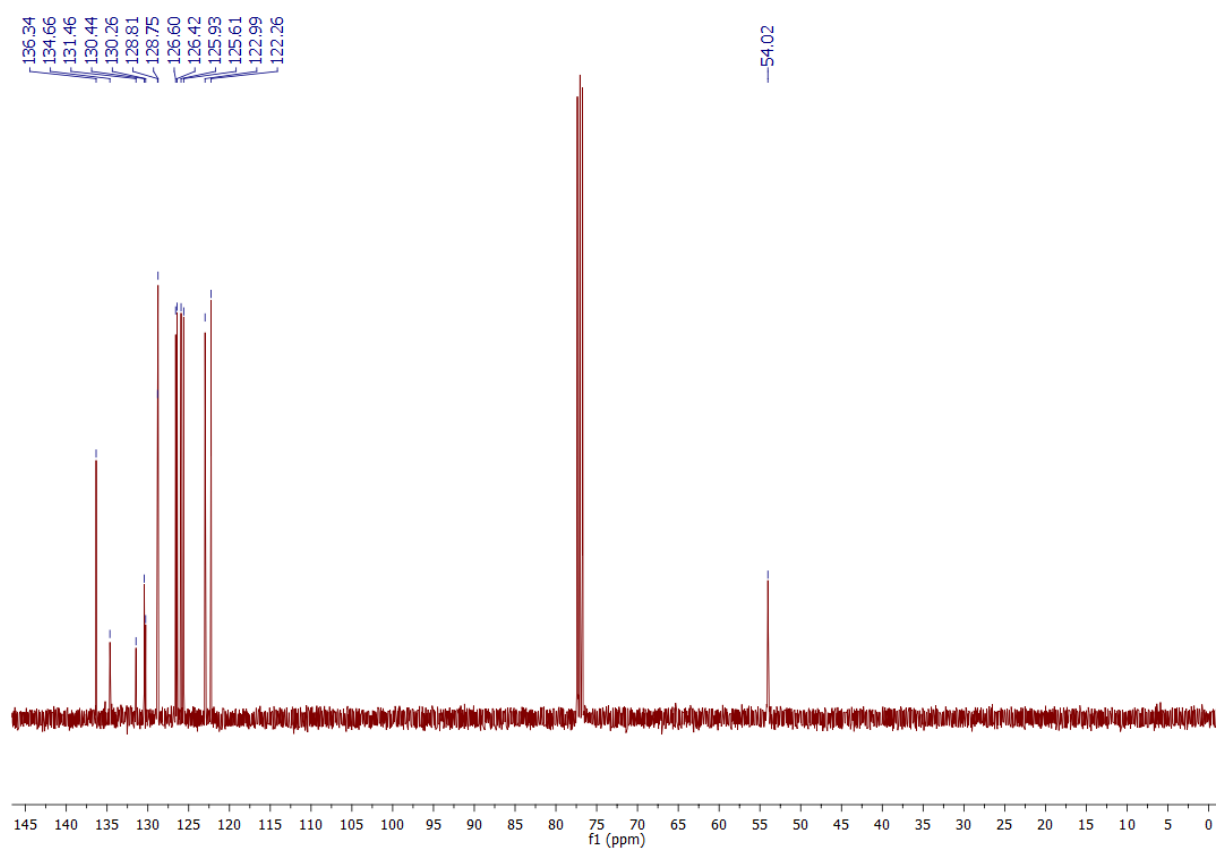
8. F. ábra: $o\text{F } ^{11}\text{B}$ (zöld) és $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (piros) NMR spektruma CDCl_3 -ban



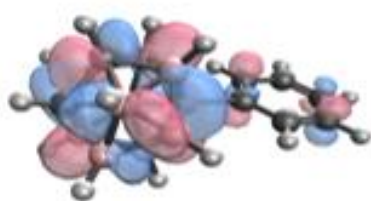
9. F. ábra: $mF^{11}\text{B}$ (zöld) és $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (piros) NMR spektruma CDCl_3 -ban



10. F. ábra: $oF^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektruma CDCl_3 -ban

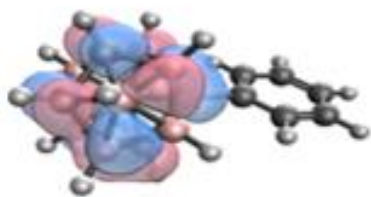


11. F. ábra: mF $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektruma $CDCl_3$ -ban



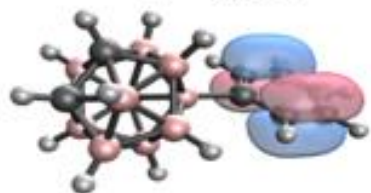
LUMO+2

$\varepsilon = 0,03 \text{ eV}$



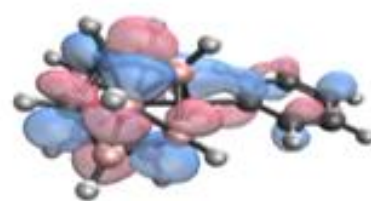
LUMO

$\varepsilon = -0,41 \text{ eV}$



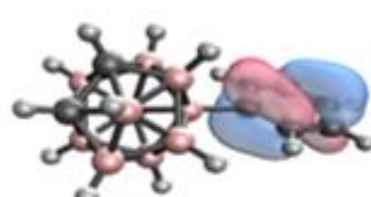
HOMO-1

$\varepsilon = -6,34 \text{ eV}$



LUMO+1

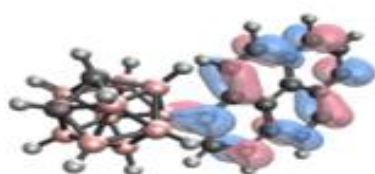
$\varepsilon = -0,08 \text{ eV}$



HOMO

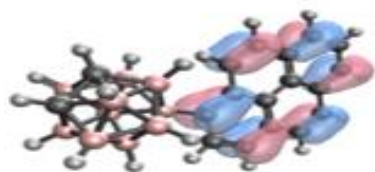
$\varepsilon = -6,26 \text{ eV}$

12. F. ábra: A fenil-orto-karborán gerjesztésben részt vevő molekulapályái



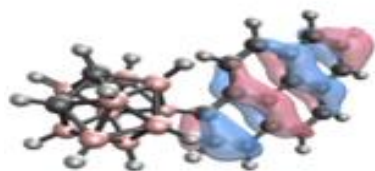
LUMO

$\varepsilon = -1,39 \text{ eV}$



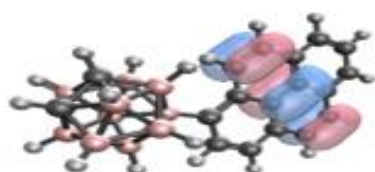
HOMO

$\varepsilon = -5,12 \text{ eV}$



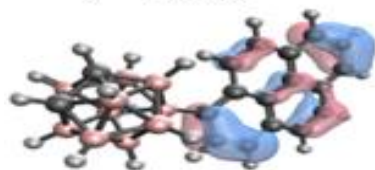
HOMO-1

$\varepsilon = -5,99 \text{ eV}$



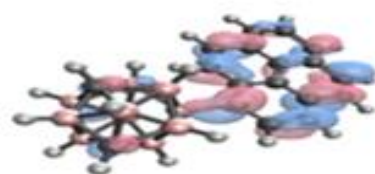
HOMO-2

$\varepsilon = -6,67 \text{ eV}$



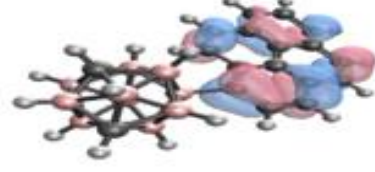
HOMO-4

$\varepsilon = -7,73 \text{ eV}$



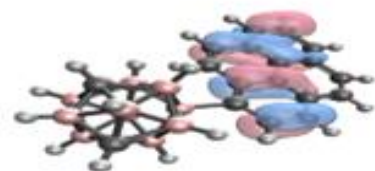
LUMO

$\varepsilon = -0,98 \text{ eV}$



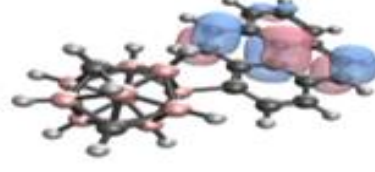
HOMO

$\varepsilon = -5,20 \text{ eV}$



HOMO-1

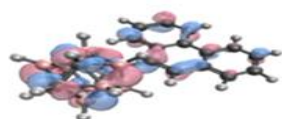
$\varepsilon = -5,99 \text{ eV}$



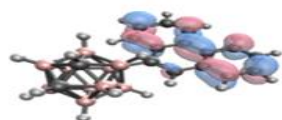
HOMO-2

$\varepsilon = -6,61 \text{ eV}$

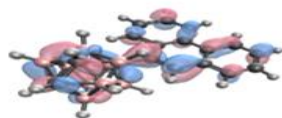
13. F. ábra: A pirenil- orto- és meta-karborán gerjesztésben részt vevő molekulapályái



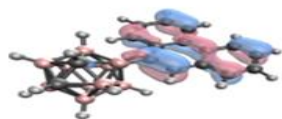
LUMO+2
 $\varepsilon = -0,54 \text{ eV}$



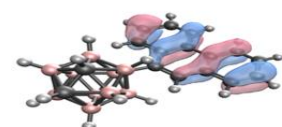
LUMO+1
 $\varepsilon = -0,60 \text{ eV}$



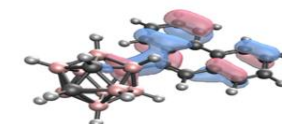
LUMO
 $\varepsilon = -0,98 \text{ eV}$



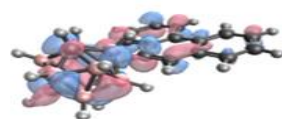
HOMO
 $\varepsilon = -5,39 \text{ eV}$



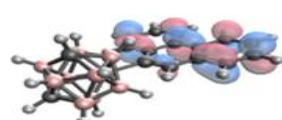
HOMO-1
 $\varepsilon = -5,82 \text{ eV}$



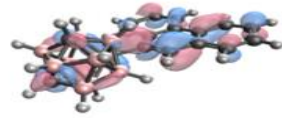
HOMO-2
 $\varepsilon = -6,83 \text{ eV}$



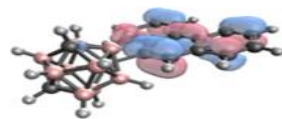
LUMO+2
 $\varepsilon = -0,52 \text{ eV}$



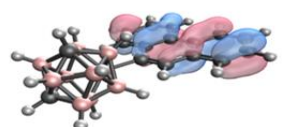
LUMO+1
 $\varepsilon = -0,63 \text{ eV}$



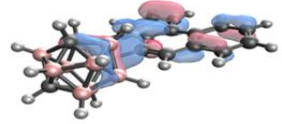
LUMO
 $\varepsilon = -1,01 \text{ eV}$



HOMO
 $\varepsilon = -5,42 \text{ eV}$



HOMO-1
 $\varepsilon = -5,85 \text{ eV}$



HOMO-2
 $\varepsilon = -6,80 \text{ eV}$

14. F. ábra: A fenantrenil- orto- és meta-karborán gerjesztésben részt vevő molekulapályái

VII. Irodalomjegyzék

1. Zhu, L. *et al.* Carborane enhanced two-photon absorption of tribranched fluorophores for fluorescence microscopy imaging. *Chem. Commun.* (2013).
2. Kelemen, Z. *et al.* Icosahedral carboranes as scaffolds for congested regioselective polyaryl compounds: The distinct distance tuning of C-C and its antipodal B-B. *Chem. Commun.* (2019).
3. Bauer, S. H. The Structure of Diborane. *J. Am. Chem. Soc.* (1937).
4. Longuet-Higgins, H. C. & Bell, R. P. *J. Chem. Soc.* (1943).
5. King, R. B. Three-dimensional aromaticity in polyhedral boranes and related molecules. *Chem. Rev.* (2001).
6. Hoffmann, R. & Lipscomb, W. N. Theory of polyhedral molecules. III. Population analyses and reactivities for the carboranes. *J. Chem. Phys.* (1962).
7. Wade, K. The structural significance of the number of skeletal bonding electron-pairs in carboranes, the higher boranes and borane anions, and various transition-metal carbonyl cluster compounds. *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* (1971).
8. Grimes, R. N. *Icosahedral Carboranes*. (2016).
9. Qiu, Z., Wong, K. H. & Xie, Z. Synthesis, structure and properties of mixed-sandwich cobalta- and ferra-carboranes with ‘carbon-atoms-adjacent’ C₂B₉ and C₂B₁₀ systems. *J. Organomet. Chem.* (2012).
10. Teixidor, F. *et al.* Are methyl groups electron-donating or electron-withdrawing in boron clusters? Permethylation of o-carborane. *J. Am. Chem. Soc.* (2005).
11. Herzog, A., Maderna, A., Harakas, G. N., Knobler, C. B. & Hawthorne, M. F. A camouflaged nido-carborane anion: Facile synthesis of octa-B-methyl- 1,2-dicarba-closo-dodecaborane(12) and its deboration reaction. *Chem. - A Eur. J.* (1999).

12. Dziedzic, R. M. & Spokoyny, A. M. Metal-catalyzed cross-coupling chemistry with polyhedral boranes. *Chem. Commun.* (2019).
13. Olid, D., Núñez, R., Viñas, C. & Teixidor, F. Methods to produce B-C, B-P, B-N and B-S bonds in boron clusters. *Chem. Soc. Rev.* (2013).
14. Dziedzic, R. M., Axtell, J. C., Rheingold, A. L. & Spokoyny, A. M. Off-Cycle Processes in Pd-Catalyzed Cross-Coupling of Carboranes. *Org. Process Res. Dev.* (2019).
15. Cao, K., Huang, Y., Yang, J. & Wu, J. Palladium catalyzed selective mono-arylation of o-carboranes via B-H activation. *Chem. Commun.* (2015).
16. Valliant, J. F. *et al.* The medicinal chemistry of carboranes. *Coord. Chem. Rev.* (2002).
17. Armstrong, A. F. & Valliant, J. F. The bioinorganic and medicinal chemistry of carboranes: From new drug discovery to molecular imaging and therapy. *Dalt. Trans.* (2007).
18. Scholz, M. & Hey-Hawkins, E. Carbaboranes as pharmacophores: Properties, synthesis, and application strategies. *Chem. Rev.* (2011).
19. Stoyanov, E. S., Hoffmann, S. P., Juhasz, M. & Reed, C. A. The structure of the strongest Brønsted acid: The carborane acid H(CHB₁₁Cl₁₁). *Journal of the American Chemical Society* (2006).
20. Luo, J. *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chem. Commun.* (2001).
21. Núñez, R., Tarrés, M., Ferrer-Ugalde, A., De Biani, F. F. & Teixidor, F. Electrochemistry and Photoluminescence of Icosahedral Carboranes, Boranes, Metallocarboranes, and Their Derivatives. *Chem. Rev.* (2016).
22. Ochi, J., Tanaka, K. & Chujo, Y. Experimental proof for emission annihilation through bond elongation at the carbon-carbon bond in: O-carborane with fused biphenyl-substituted compounds. *Dalt. Trans.* (2021).
23. Tominaga, M., Naito, H., Morisaki, Y. & Chujo, Y. Colour-tunable aggregation-induced emission of trifunctional o-carborane dyes. *New J. Chem.* (2014).
24. Tominaga, M., Morisaki, Y. & Chujo, Y. Luminescent polymer consisting of 9,12-linked o-carborane. *Macromol. Rapid Commun.* (2013).

25. Kovács, M. Kölcsönhatás 2D (π) és 3D (σ) aromás rendszerek között karborán vegyületeiben. TDK dolgozat, (2020).
26. Chaari, M. *et al.* Efficient blue light emitting materials based on: M -carborane-anthracene dyads. Structure, photophysics and bioimaging studies. *Biomater. Sci.* (2019).
27. Chaari, M. *et al.* Anthracene-styrene-substituted: M -carborane derivatives: Insights into the electronic and structural effects of substituents on photoluminescence. *Inorg. Chem.* (2020).
28. Fox, M. A. Icosahedral carborane derivatives. Doktori értekezés, (1991).
29. D'Abramo, M., Aschi, M. & Amadei, A. Theoretical calculation of the pyrene emission properties in different solvents. *Chem. Phys. Lett.* (2015).
30. Glushko, V., Thaler, M. S. R. & Karp, C. D. Pyrene fluorescence fine structure as a polarity probe of hydrophobic regions: Behavior in model solvents. *Arch. Biochem. Biophys.* (1981).
31. Bains, G., Patel, A. B. & Narayanaswami, V. Pyrene: A probe to study protein conformation and conformational changes. *Molecules* (2011).
32. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT (2010).
33. Willcott, M. R. MestRe Nova. *J. Am. Chem. Soc.* (2009).
34. Cousins, K. R. Computer review of ChemDraw ultra 12.0. *J. Am. Chem. Soc.* (2011).

A dokumentum lezárásának időpontja 2022. június 15.