



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

**Aggregáció indukált emisszió B-szubsztituált karboránok esetében –
Valóban létezik?**

Diplomamunka

Szerző:

Gyökeres Csongor Csaba

gyógyszervegyész-mérnök

MSc hallgató

Témavezető:

Dr. Kelemen Zsolt

egyetemi docens

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2023

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban legnagyobb köszönet éri témavezetőmet, Dr. Kelemen Zsoltot, aki kitartóan és rendszeresen segítette ennek a munkának a létrejöttét.

Emellett kutatócsoport-társaim segítségét is köszönöm.

Köszönöm Dr. Zámbó Dánielnek a kvantumhatásfok mérések elvégzését.

Hálás vagyok Dr. Kertész Júliának a sok tippért, amelyekkel segítette munkámat.

Köszönöm a menyasszonyomnak, családomnak és a barátaimnak minden segítségüket.

Tartalomjegyzék

I.	Bevezetés	4
II.	Irodalmi áttekintés	4
II. 1.	Karboránok.....	4
II. 2.	Aggregáció indukált emisszió	6
II. 3.	Fluorofór-szubsztituált karboránok	7
II. 4.	Elméleti háttér.....	9
III.	Célkitűzések	12
IV.	Eredmények, kiértékelés.....	13
IV. 1.	Fotofizikai mérések.....	18
IV. 2.	Szubsztituens hatás vizsgálata	20
V.	Összefoglalás	26
VI.	Kísérletek, módszerek.....	26
VI. 1.	Kísérletek részletes leírása	27
VI. 2.	NMR spektrumok.....	29
VII.	Függelék	33
VII. 1.	Alkalmazott kvantumkémiai számítások	33
VII. 2.	NMR	39
VII. 3.	XYZ geometriák	44
VIII.	Felhasznált irodalom.....	67

I. Bevezetés

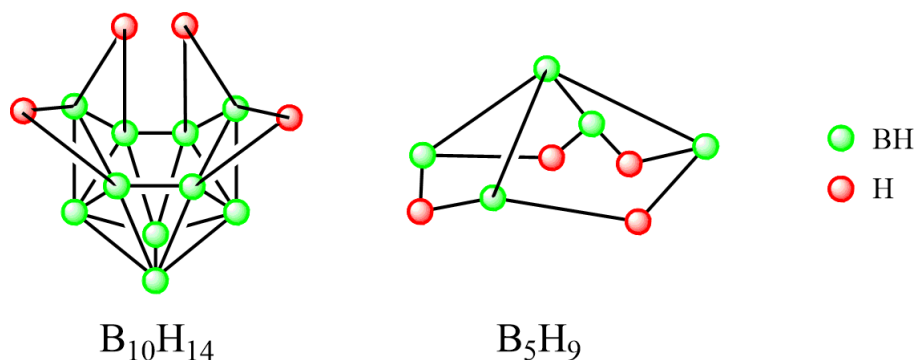
Az aggregáció indukált emisszió (AIE) jelenségét legelőször szilolok esetében írták le 2001-ben.¹ A terület érdekességét jól mutatja, hogy az elmúlt évtizedben exponenciálisan nőtt a témában megjelent publikációk száma, valamint egyre több alkalmazási lehetőség is ismert, úgy, mint a világítástechnika vagy a különböző diagnosztikai, terápiás és képalkotó eljárások. A szilolok²⁻⁴ mellett azóta számos vegyület esetében megfigyelték a jelenséget úgy, mint a cianosztilbének,⁵ a tetrafeniletilének,⁶ a bór ketoiminátok⁷ és végül, de nem utolsósorban az *orto*-karboránok.⁸⁻¹³ Ez a vegyületcsoport kiemelkedő termikus stabilitása, könnyű funkcionálizálása, valamint alacsony toxicitása miatt az AIE aktív anyagok kutatásának egyik fontos pillére. Bár a terület intenzíven kutatott, az AIE mechanizmusa a mai napig nem teljesen tisztázott, különösen *orto*-karboránok esetében. Az eddig ismert AIE aktív karborán vegyületek a szén szubsztituált *orto*-karboránokra korlátozódnak, a bóron szubsztituált vegyületek ritkák. Munkám során az AIE jelenség pontosabb megértését tűztem ki célul különböző karborán vegyületek esetén, ezen belül is a bóron szubsztituált vegyületeket vizsgáltam.

II. Irodalmi áttekintés

II. 1. Karboránok

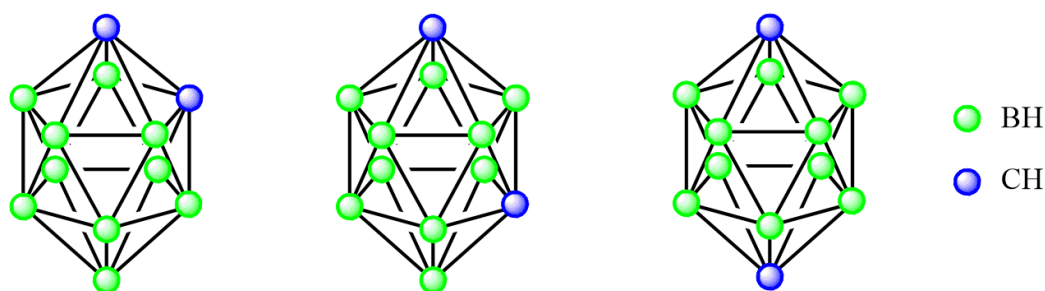
A nagyobb tagszámú borán vegyületek teljesen mesterséges vegyületeknek tekinthetők, melyek a természetben nem fordulnak elő. Az első borán vegyületeket több, mint 100 éve állították elő, kémiájuk döntően a második világháborút követő fegyverkezési verseny során (mint potenciális rakéta hajtóanyagok) fejlődött a leggyorsabban. Ezzel párhuzamosan a heteroboránok kémiája is fejlődött. Megmutatták, hogy az ikozaéderes *klozo*-karboránok nagy stabilitásúak, alacsony toxicitással rendelkeznek és háromdimenziós aromás szerkezeteket alakítanak ki, ami miatt számos potenciális felhasználásuk lehet.¹⁴⁻¹⁷ A karborán vegyületek reneszánszukat élik az elmúlt 20 évben.

Ahhoz, hogy e vegyületek kötésszerkezetét megértsük, először a boránok szerkezetét kellett leírni. A diboránban fedeztek fel először három centrumos két elektronos kötéseket, amelyek nem írhatók le tradicionális kötésekkel.¹⁸ A nagyobb tagszámú boránoknál is megfigyelhető ez a kötésrendszer; amíg a szerves vegyületek gyűrűs szerkezeteket, addig a boránok háromdimenziós klasztervegyületeket alakítanak ki. Ezeknél a vegyületeknél sem ritka, hogy áthidaló hidrogéneket tartalmaznak, például a dekaborán és a pentaborán (**1. ábra**) esetében.



1. ábra: Dekaborán és pentaborán szerkezete

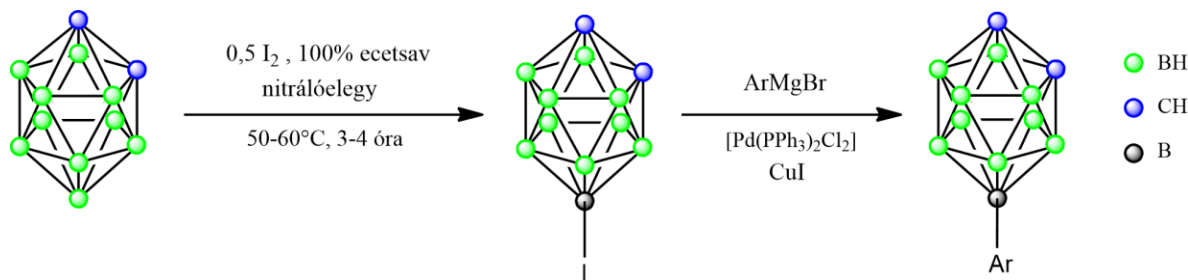
A karboránok a heteroboránok legfontosabb csoportját alkotják, ahol két klaszteratomot bór helyett szénatomra cserélünk. A legnépszerűbb csoportjuk az ikozaédes *dikarba-klozo-dodekaboránok*, a karborán elnevezés ezekre a vegyületekre utal. A két szénatom elhelyezkedése alapján megkülönböztetünk *orto*-, *meta*- és *para*-karboránokat (**2. ábra**).



2. ábra: Orto-(balra), meta-(középen), és para-karborán (jobbra) szerkezete

Ikozaédes karboránvegyület funkcionálizálása megvalósítható szén-, illetve bóratomokon keresztül. Az előbbit erős bázissal való deprotonálás után tudjuk a legkönnyebben véghez vinni a CH protonok savas karaktere miatt. A B-szubsztitúció sokkal nehezebb feladat, hiszen a BH csúcsok nem savasak, hanem hidrid karakterűek. Mivel a szénatomok nagyobb elektronegativitással rendelkeznek a bóratomoknál, a szénatomokhoz közel elhelyezkedő bórok elektropozitívak, amíg a távolabb lévő bóratomok parciálisan negatívan polarizáltak

(a többi bóratomhoz képest), így elektrofil ágenssel támadhatók Lewis-savas közegben (3. ábra).^{19,20}

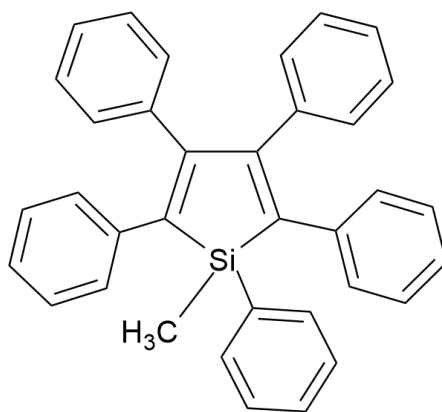


3. ábra: Orto-karborán jódozása, majd Kumada-kapcsolás

A karborán alkilezésére és halogénezésére is alkalmas ez a reakció. Elektrofil jódozást követően a keletkezett jódkarboránt Kumada-kapcsolással tudjuk összekapcsolni például Grignard-vegyületekkel (3. ábra).²¹⁻²⁴ Így tudunk B-C (fluorofór) kötést létrehozni, preparatív munkám során is ilyen reakciókat végeztem, amelyeket a VI. fejezetben diszputálok.

II. 2. Aggregáció indukált emisszió

A jelenséget először az 1-metil-1,2,3,4,5-pentafenilszilol (4. ábra) esetében írták le 2001-ben.¹ Hongkongi kutatók azt vették észre, hogy a fenti anyag kromatográfiás tisztítása során vékonyréteg lapra csepegtetve UV lámpával való világításra nem mutatott fényemissziót, azonban miután megszáradt a folt, nagyon intenzív fluoreszcenciát észleltek. A jelenséget kontrolláltabb körülmények közt vizsgálva megállapították, hogy az anyag híg oldatban nem mutat fluoreszcenciát, azonban ha nagyobb részecskékké aggregálódik, akkor jelentős fluoreszcenciát tapasztaltak. Etanol/víz elegyekben mértek kvantumhatásfokot különböző összetételű oldatokban, és kiderült, hogy amíg az etanol volt nagyobb részben az oldószerkeletben, nem volt különös változás a mért értékekben. 50% víznél azonban elkezdett rohamosan emelkedni a kvantumhatásfok, 90% víznél pedig az eredeti etanolos oldatnak több, mint 300-szorosára növekedett a mért érték. Ez egy abnormális viselkedés, hiszen általánosságban a koncentráció növekedésével (egy bizonyos határtól) a kvantumhatásfok csökken. Ezek a tapasztalatok arra utaltak, hogy 50%-os elegy összetételénél történt meg az aggregátumok képződése.



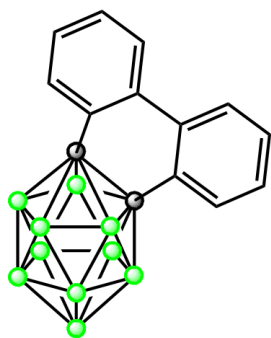
4. ábra: Az 1-metil-1,2,3,4,5-pentafenilszilol szerkezete

Az aggregált állapot nehezen definiálható, az irodalomban sem található egységes, pontos leírás. Általában akkor használjuk ezt a terminológiát, amikor oldatából kicsapunk egy komponenst. A kivált aggregátumok a nanométer nagyságrendbe sorolhatók, melyek dinamikus fényszórással (DLS – Dynamic Light Scattering) és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM – scanning electron microscope) vizsgálhatóak.

II. 3. Fluorofór-szubsztituált karboránok

Az elmúlt 10 évben szén-szubsztituált poliaromás karboránok esetében is számos egyedi fotofizikai tulajdonságot írtak le, többek között az AIE (aggregáció indukált emisszió) jelenségét is.^{8,9,25–29} Számos közleményben ezek a rendszerek oldatban alacsony kvantumhatásfokot mutattak, viszont aggregált állapotban, ahol az intramolekuláris kölcsönhatások visszaszorulnak a sztérikus gátlás miatt, a kvantumhatásfok rohamosan megnőtt. Az AIE okainak megértése kezdetektől érdekelte a kutatókat, így volt ez a fluorofór-szubsztituált karboránok esetében is. Az *orto*-karboránoknál az oldatban való fluoreszcencia kioltást két lehetséges mechanizmusra vezették vissza. Egyik esetben a szilolokhoz hasonlóan a szubsztituensek forgásával, míg a másik lehetséges mechanizmus szerint a karborán C-C kötésére történő elektron-gerjesztéssel magyarázták a jelenséget. Ez utóbbinál az eleve megnyúlt (kb. 1,6 Å) C-C kötés lazító pályájára történő gerjesztés során a C-C kötés felszakad és nagymértékű geometriai torzulás következik be a klaszteren. Ennek relaxációja (klaszter újra bezáródása) nem sugárzásos energialeadással jár, tehát nem várhatunk jelentős fluoreszcenciát.

Chujo, 2014

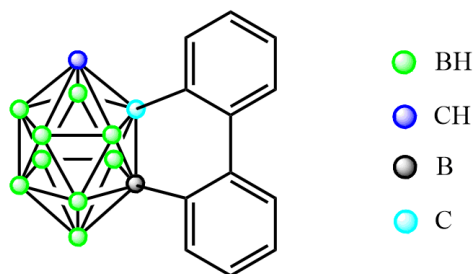


C-C rezgés

klaszter-szubsztituens forgás

AIE

Chujo, 2021



C-C rezgés

klaszter-szubsztituens forgás

AIE

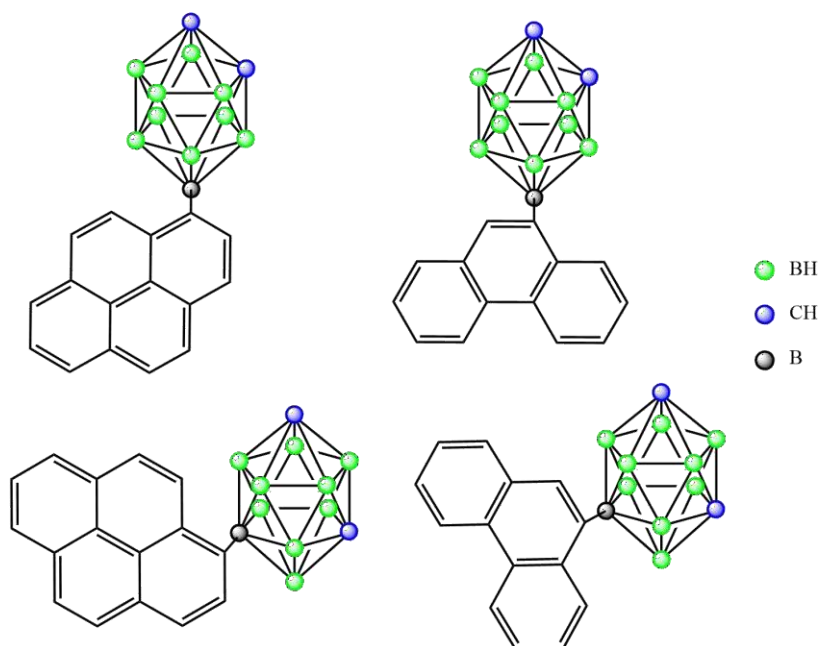
5. ábra: Az AIE mechanizmus feltérképezésére előállított kondenzált vegyületek

A mechanizmus mélyebb megértése céljából Chujo és munkatársai olyan rendszert állítottak elő, ahol a karborán C-C kötés rezgése és a szubsztituens forgása is gátolt, ebben az esetben nem figyeltek meg AIE-t.³⁰ Későbbiekben további kondenzált vegyületeket szintetizáltak, amelyekben a karborán C-C rezgése megengedett, amíg a szubsztituens forgása gátolt (5. ábra).^{8,31} Ebben az esetben viszont AIE-t figyeltek meg. Így bizonyították, hogy az AIE oka a C-C kötés rezgésében keresendő, bár nem zárható ki egyértelműen más mechanizmus sem.

Kvantumkémiiai számítások igazolták a kezdeti feltételezéseket. TD-DFT számítások megmutatták, hogy gerjesztett állapotban a klaszter kinyílik. Amennyiben a molekulák egymás mellett helyezkednek el (aggregált állapotban vagy kristályban) a felnyílás nem tud megvalósulni, nincs elég hely ehhez. Fontos kiemelni, hogy a fenti intramolekuláris töltésátmenethez a karboránhoz kapcsolt fluorofór π -rendszerének közvetlenül kell kapcsolódnia a klaszterhez. Amennyiben egy linker (pl. CH₂ egység) helyezkedik el a karborán és a fluorofór közt, nem történik meg a töltésátmenet, így AIE jelenséget sem figyelhetünk meg.³²

Mint láthattuk, a szénen szubsztituált rendszereket részletesen vizsgálták,^{8,10,13,27,30,33–36} ugyanakkor a bóron szubsztituált vegyületeket nem tanulmányozták behatóan. Az irodalomban fellelhető néhány példa esetében nem tapasztaltak AIE jelenséget, ugyanakkor átfogó tanulmány nem született.^{37,38}

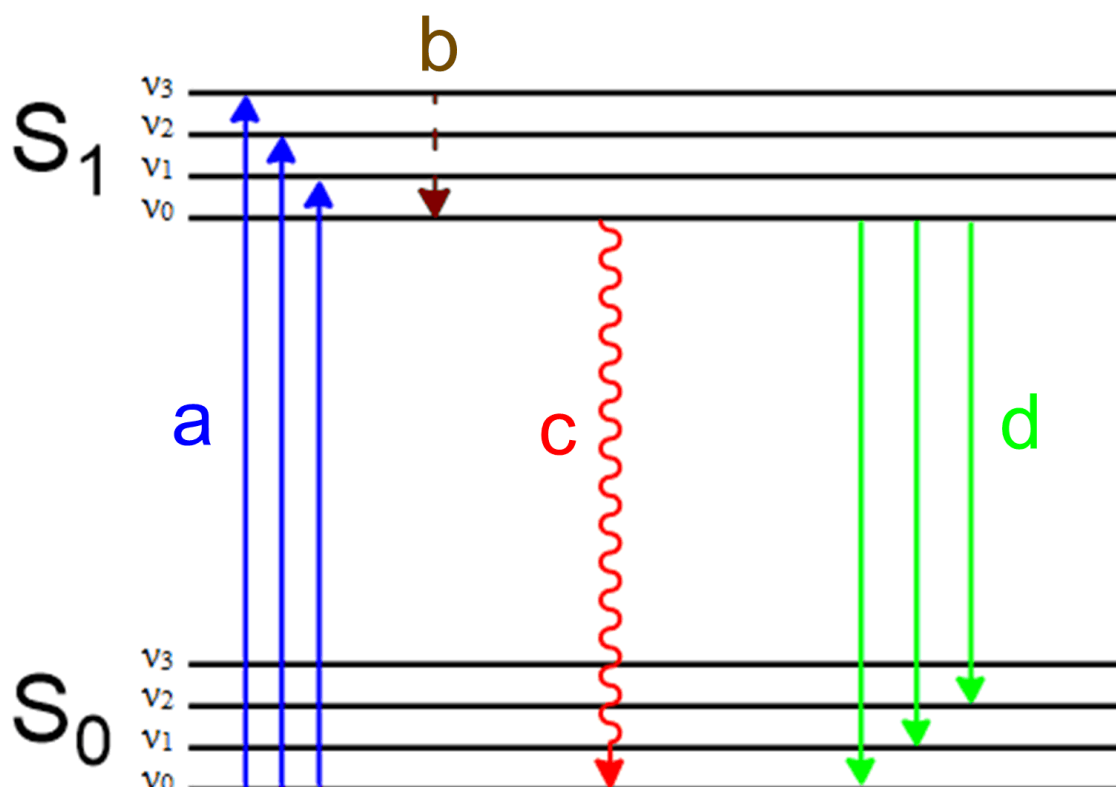
Korábbi TDK munkám során előállított B-szubsztituált vegyületek (**6. ábra**) esetében nem figyeltünk meg egyértelműen AIE-t, aminek okát egyértelműen nem tudtuk felderíteni.



6. ábra: Korábbi munkám során előállított fenantrenil- és pirenil-szubsztituált karborán vegyületek

II. 4. Elméleti háttér

Amennyiben egy vegyület fotont tud abszorbeálni, S_0 alapállapotból az S_1 (S_2 , S_3 , ...) gerjesztett állapot valamely rezgési állapotába kerül (v_1 , v_2 stb.), amelyből rezgési relaxációt követően a gerjesztett állapot legalacsonyabb energiájú rezgési állapotát veszi fel (v_0). Ezen a ponton a rendszer energiáját kétféleképpen adhatja le; fotonemisszióval (fluoreszcencia) vagy nem sugárzó folyamatok mentén (**7. ábra**). Fontos megemlíteni, hogy a Kasha-szabály alapján a magasabb állapotokból belső konverzióval az S_1 állapot v_0 szintjére kerül a rendszer és fotonemisszió csak erről a helyről történhet.³⁹



7. ábra: Jablonski diagram (a – fotonabszorpció, b – rezgési relaxáció, c – nem sugárzó folyamatok, d – fluoreszcencia)

A nem sugárzó átmenet magába foglalja a forgással, rezgéssel és egyéb kölcsönhatásokkal (pl. π - π kölcsönhatás) való energialeadást. Aggregált állapotban viszont az intramolekuláris forgások, rezgések sztérikus gátlás miatt nem történnek meg, ezért intenzív fluoreszcenciát figyelhetünk meg. Az előbbieken említett szilolszármazék (4. ábra) esetében oldatban a fluoreszcencia kioltásért a fenilcsoportok forgása felelős (ami a sztérikus gátlás miatt korlátozott), aggregált állapotban pedig ez akadályozott.

Általánosságban a rigid szerkezetű molekulák mutatnak fluoreszcenciát oldatban, például a poliaromás szénhidrogének vagy a konjugált kettős kötésű rendszerek. A fluoreszkáló vegyületek többsége esetében oldatban a koncentráció növekedésével, ahogy az intermolekuláris kölcsönhatások lehetősége megnő, a fluoreszcencia intenzitás nem nő arányosan, hiszen a rendszer az energiáját ezekkel a kölcsönhatásokkal le tudja adni, ezt nevezik aggregáció okozta kioltásnak (ACQ – Aggregation Caused Quenching).

Ezzel szemben bizonyos vegyületeknél azt figyelték meg, hogy a fluoreszcencia kvantumhatásfok aggregált vagy szilárd állapotban sokkal nagyobb, mint oldatukban.

Számos vegyület viselkedik így aggregált, illetve kristályos állapotban, ezt a jelenséget aggregáció (vagy kristályosítás) indukált emisszióknak nevezzük (AIE – Aggregation Induced Emission, CIE – Crystallization Induced Emission).

A különböző vegyületek AIE vizsgálatánál kvantumhatásfok mérést szükséges alkalmazni. A kvantumhatásfok az emittált fotonok és az abszorbeált fotonok számának hányadosa (**1. egyenlet**).

1. egyenlet: A kvantumhatásfok egyenlete

$$\Phi_F = \frac{n_{\text{emittált foton}}}{n_{\text{abszorbeált foton}}} , \quad (0 < \Phi_F < 1)$$

A kvantumhatásfokot kétféleképpen lehet megmérni; referenciavegyület kvantumhatásfokához képest mérünk (irodalmi adat szükséges hozzá) vagy abszolút kvantumhatásfok mérést végzünk. Amennyiben referenciavegyületet használunk, fontos, hogy tiszta legyen, azonos körülmények között használjuk, mint a mérőoldatunkat, illetve érdemes olyan anyagot választanunk, amely közel ugyanolyan hullámhosszon emittál, mint a célvegyületünk. A legtöbbet használt referenciaanyagok:

- kinin-szulfát
- fluoreszcein
- 9,10-difenilantracén (DPA)
- rodamin 6G.⁴⁰

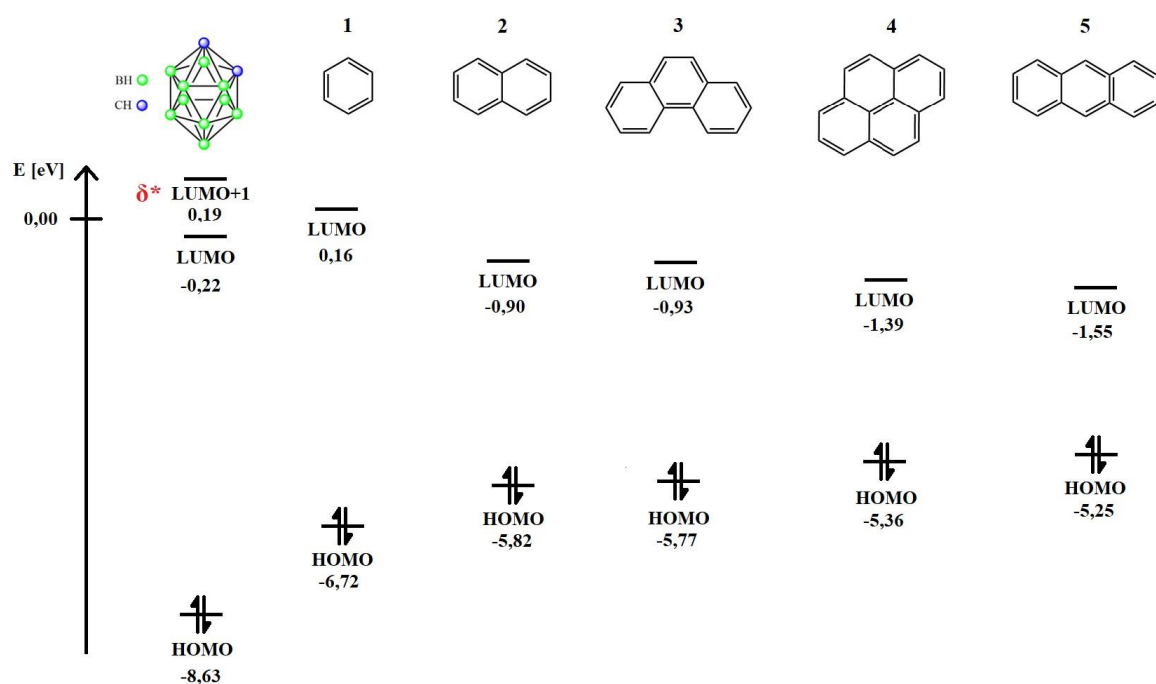
Az abszolút kvantumhatásfok mérés integráló gömbbel működik, ezt szilárd és oldat állapotban lehet végezni, valamint nincs szükség referenciaanyagra. Abban az esetben érdemes ezt a sokkal drágább módszert alkalmazni, hogyha az adott emissziós hullámhossz tartományt nem tudjuk megfelelő referencia anyaggal lefedni, illetve amennyiben szilárd mintát akarunk mérni. Az irodalomban a kvantumhatásfokot híg oldatban, aggregált állapotban és szilárd állapotban szokták megadni. A szilárd állapotban mért kvantumhatásfok nagysága határozhatja meg, hogy az adott vegyület alkalmas lehet-e szilárd tranzisztorokban, filmrétegeként OLED világítástechnikában való felhasználásra.

III. Célkitűzések

Korábbi munkám során négy, korábban még nem publikált bór-szubsztituált karborán vegyületet (**6. ábra**) szintetizáltam és karakterizáltam különböző szerkezetvizsgálati módszerekkel (NMR, infravörös spektroszkópia, röntgenkristallográfia, fotofizikai mérések).⁴¹ Ezen vegyületek esetében az aggregáció indukált emisszió jelenségét is vizsgáltuk. Azóta kvantumhatásfok méréseket is végeztünk a fent említett vegyületekkel, azonban a fotofizikai mérések eredményeire nem tudtunk kielégítő magyarázatot adni. A várakozásokkal ellentétben nem figyeltünk meg jelentős AIE-t a fenti 4 vegyület esetében.

IV. Eredmények, kiértékelés

Az *o*-karboránok esetében megfigyelt aggregáció indukált emisszió során kiemelt fontosságú, hogy valamelyik alsóbb szinten található betöltetlen pálya a karborán egységen helyezkedjen el és lehetőleg C-C lazító jelleggel rendelkezzen.^{8,25,42,43} Ezért megvizsgáltam a molekulapályákat az általam korábban szintetizált vegyületek esetében. Ezenkívül az alapvegyületek molekulapályáit (karborán, fenantrén, pirén) is feltüntettem a jobb összehasonlíthatóság érdekében (8. ábra). Természetesen a pályák energiaszintje nagymértékben változhat a konjugátumok esetében, azonban értékes információk nyerhetők már az aromás alapvegyületek vizsgálatával is.



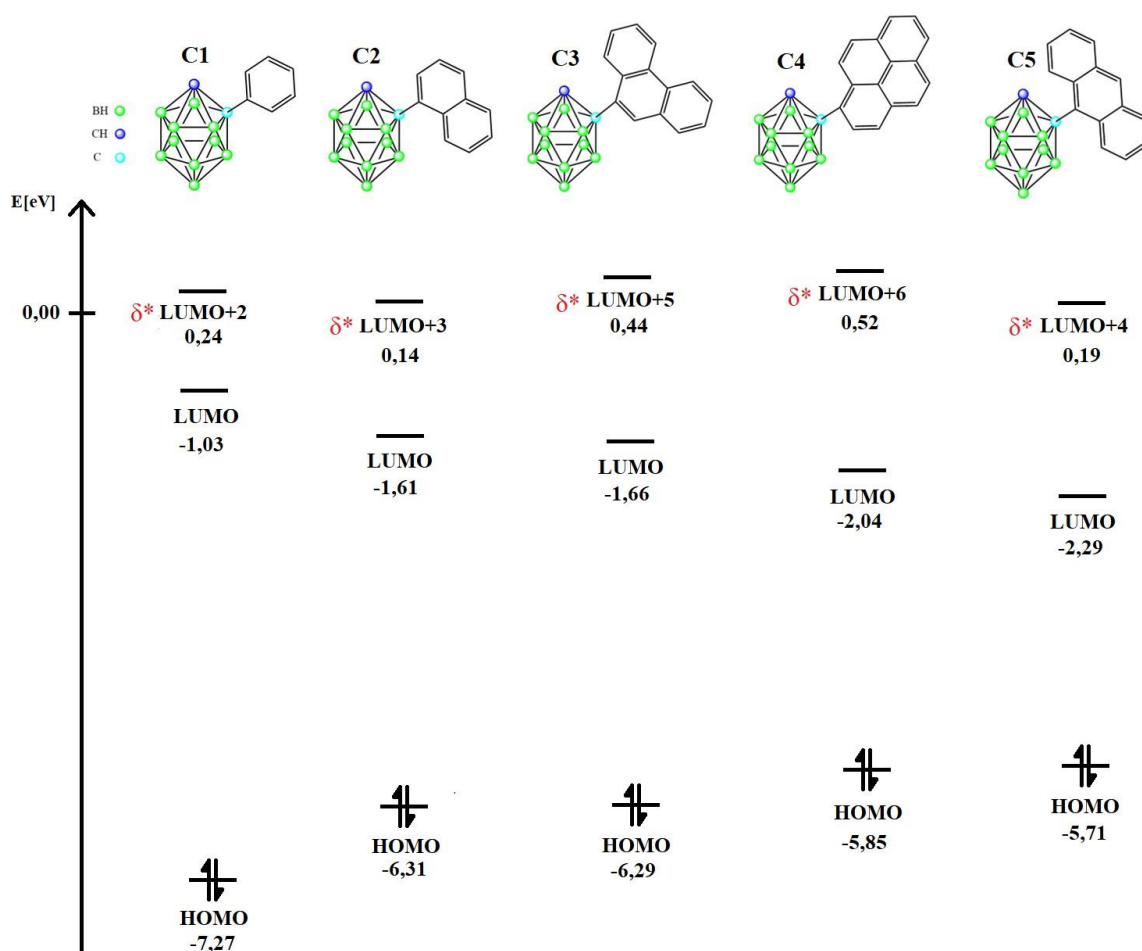
8. ábra: A karborán, benzol, naftalin, fenantrén, pirén és antracén pályaenergiai

A vizsgált négy fluorofór HOMO (legmagasabb energiájú betöltött molekulapálya) és LUMO (legalacsonyabb energiájú betöltetlen molekulapálya) energiakülönbsége kicsi, a pirén és antracén esetében a legkisebb (3,97 eV és 3,70 eV). Ezzel szemben a karborán esetében a HOMO LUMO energiakülönbség nagy, 8,41 eV az adott számítási szinten. Fontos kiemelni, hogy a LUMO+1 pálya esetében figyelhető meg lazító jellegű σ^*

karakter a két szénatom közt (**1. F. ábra**). Tehát az aggregált indukált emisszió esetében e pálya és az erre történő gerjesztések kiemelt jelentőségűek lehetnek.^{9,27,44}

A karborán HOMO pályája alacsonyabb energiaszinten található, mint a vizsgált fluorofórok HOMO pályái. Ezzel szemben a karborán LUMO pályája magasabb energiaszinten helyezkedik el, mint a poliaromás vegyületek LUMO pályái.

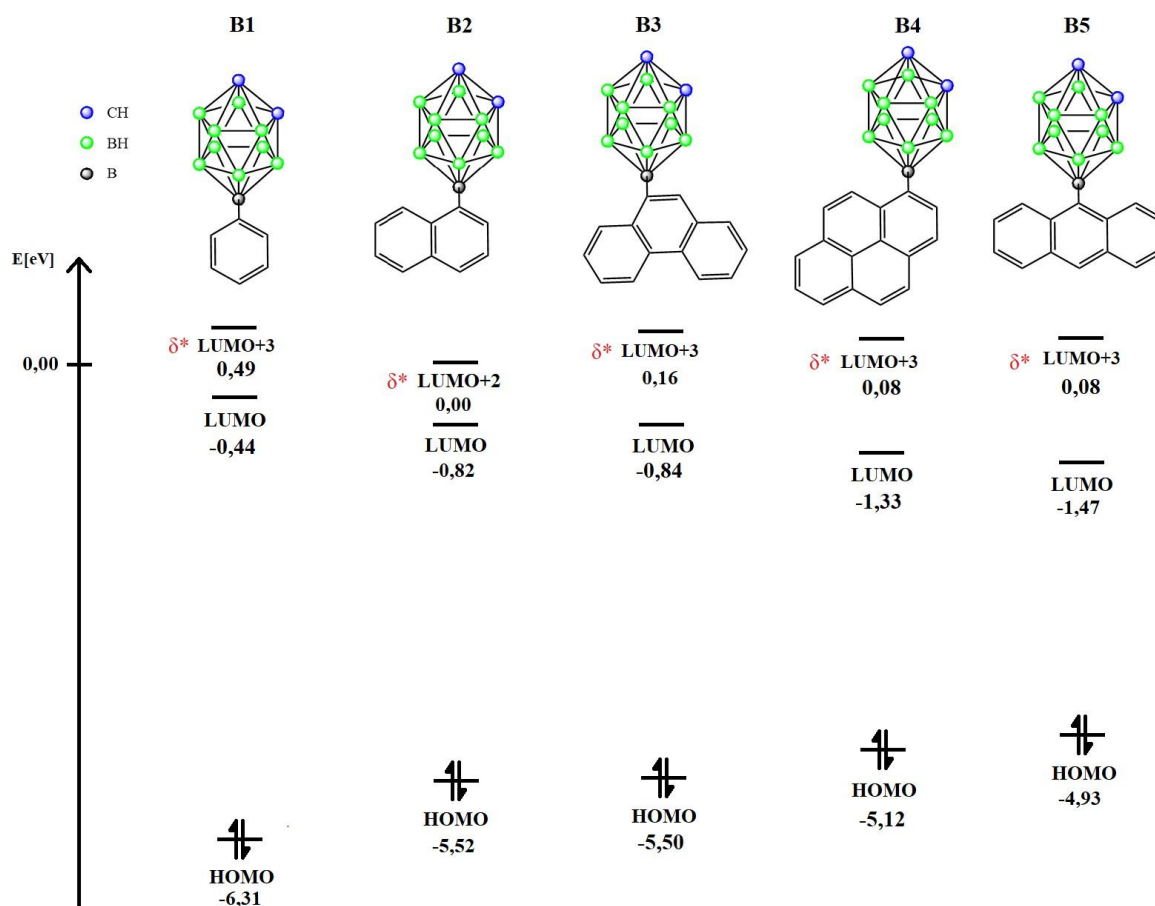
A konjugátumok esetében a szénen szubsztituált vegyületeknél a lazító pályákat a **2. F. ábrán** tüntettem fel. A fontosabb molekulapályák energiáit a **9. ábra** mutatja be.



9. ábra: Szén-szubsztituált karboránok fontosabb molekulapályá-energiái

A konjugátumok esetében a HOMO minden esetben a fluorofór π -rendszerén helyezkedik el és a LUMO (sőt sok esetben a LUMO+1 és LUMO+2) is, ez összhangban van a karborán lazító pályák magas energiaszintjeivel. Érdekes észrevenni, hogy ezek a π -jellegű pályák energiaszintjei körülbelül 0,4-0,7 eV-tal alacsonyabban találhatóak, mint a megfelelő poliaromás vegyületek esetében. Ez a jelenség a karborán erős elektronszívó hatásának

tudható be. Ezzel szemben az antipodális pozícióban (9-es pozíciójú bóron) szubsztituált származékoknál (**10. ábra**) mind a HOMO, mind a LUMO magasabb energiaszinten találhatóak, mint a megfelelő szén-szubsztituált származékok esetében, köszönhetően annak, hogy a karboránok a bóratomokon keresztül inkább gyenge elektronküldő hatást fejtenek ki.^{20,45} (A bór-szubsztituált vegyületek lazító pályáit a **3. F. ábrán** tüntettem fel.)



10. ábra: Bór-szubsztituált karboránok fontosabb molekulapálya-energiái

Korábban az AIE jelenséget (amit egyértelműen egy töltésátmenettel járó gerjesztéshez kötöttek) részben a szén szubsztituált vegyületek esetében lévő nagyobb dipólusmomentumnak tulajdonítottak.⁴⁴ Így megvizsgáltam a dipólusmomentumok nagyságát is a különböző vegyületek esetében. Ahogy a **1. Táblázat** mutatja, mindegyik fluorofór szubsztituens esetében a C-szubsztituálnál kaptunk nagyobb értéket, ami összhangban van a korábbi következtetéssel.

1. Táblázat: Az aromás C-, és B-szubsztituált karboránok dipólusmomentumai

szubsztituens	benzol	naftalin	antracén	fenantrén	pirén
Szén szubsztituált vegyület dipólusmomentuma [D]	5,23	5,86	5,75	5,84	6,25
Bór-szubsztituált vegyület dipólusmomentuma [D]	4,40	4,45	4,49	4,59	4,67

Látható, hogy csupán a pályák vizsgálatából nem vonható le egyértelmű következtetés, hogy miért viselkednének a bóron szubsztituált vegyületek másképp, mint a korábban ismert szén szubsztituált vegyületek. Ezért TD-DFT számításokat végeztem el a bór szubsztituált vegyületek esetében. Megállapítható, hogy az első gerjesztett állapot minden esetben lokális gerjesztésnek felel meg. A szén-szén lazító jelleget hordozó LUMO+1, LUMO+2 és LUMO+3 pályára történő gerjesztések **B1** esetében a 6., **B2**-nél a 2., **B3**-nál az 5., **B4** és **B5**-nél pedig a 4. gerjesztett állapotban jelennek meg (2-6. Táblázat). Ezeket az átmeneteket piros σ^* -gal jelöltem. (A táblázatokban a H a HOMO, az L a LUMO rövidítése.)

2. Táblázat: **B1** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszcillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
237,55	0,0021	1	H-1->LUMO (63%) HOMO->L+1 (23%)
232,05	0,1678	2	HOMO->LUMO (93%)
213,69	0,0269	4	HOMO->L+2 (85%)
206,43	0,0715	6	H-1->L+1 σ^* (77%)
192,68	0,0167	9	H-1->L+3 (47%) HOMO->L+6 (20%)
188,45	0,0173	10	HOMO->L+5 (55%)

3. Táblázat: **B2** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszcillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
287,27	0,1671	1	HOMO->LUMO (95%)
275,25	0,0001	2	HOMO->L+2 σ^* (35%)
225,60	0,0591	6	H-1->L+1 (47%)
215,01	0,0648	8	H-1->L+3 (42%)
214,61	0,0619	9	H-2->LUMO (56%)

4. Táblázat: **B3** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
306,83	0,0011	1	HOMO->L+1 (55%) H-1->LUMO (43%)
294,88	0,1303	2	HOMO->LUMO (83%)
266,03	0,0653	3	HOMO->L+2 (72%)
262,05	0,0962	4	H-1->LUMO (41%)
249,63	0,2141	5	HOMO->L+3 σ^* (48%)
239,31	0,3936	8	H-1->L+1 (31%) HOMO->L+3 σ^* (25%)

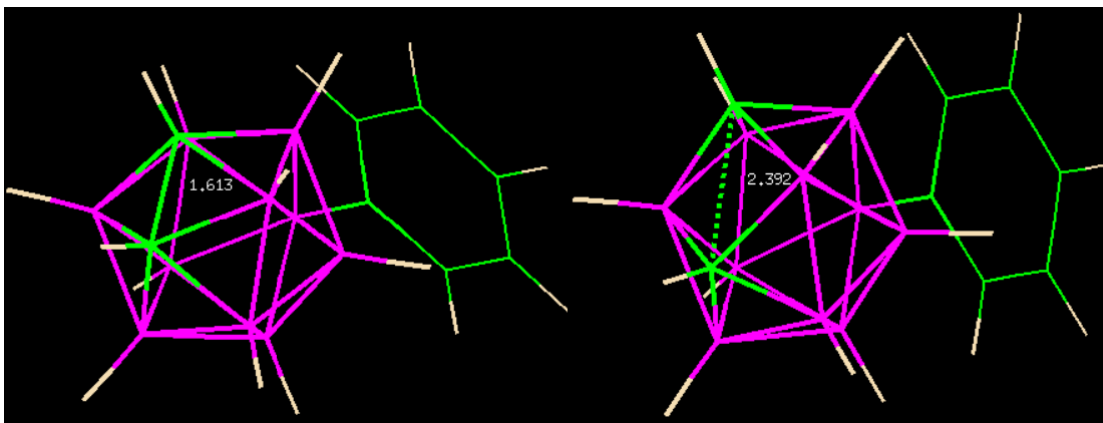
5. Táblázat: **B4** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
342,20	0,4147	1	HOMO->LUMO (92%)
274,65	0,0337	4	HOMO->L+3 σ^* (42%)
268,65	0,1877	5	HOMO->L+2 (35%) H-1->LUMO (32%)
240,57	0,0726	10	H-1->L+1 (52%) H-1->L+2 (31%)

6. Táblázat: **B5** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
394,04	0,1297	1	HOMO->LUMO (98%)
280,62	0,0152	4	HOMO->L+3 σ^* (99%)
249,17	0,4709	8	HOMO->L+6 (36%) HOMO->L+3 σ^* (32%)
237,75	0,6751	9	HOMO->L+6 (59%)

A Kasha-szabály alapján a magasabb gerjesztett állapotokból a rendszer gyorsan az első gerjesztett állapot legalacsonyabb vibrációs szintjére kerül belső konverzió révén, így a fotonemisszió a legalacsonyabb energiájú gerjesztett állapotból történik.³⁹ Ez összhangban van korábbi kísérleti tapasztalatainkkal is. Ugyanakkor érdemes megvizsgálni az optimált szerkezetét is a különböző gerjesztett állapotoknak, ezért elvégeztem ezeket a számításokat is. A lokális gerjesztéssel létrejövő gerjesztett állapotok esetében nem történik jelentős geometriai változás, ugyanakkor azon gerjesztett állapotok esetében, ahol a C-C lazító jelleget hordozó pályára történt gerjesztés (**11. ábra**), közel 50%-os C-C kötés nyúlást is megfigyelhettünk a geometriai optimalás során.



11. ábra: **B1** alapállapota (bal) és az optimált 6. gerjesztett állapotának szerkezete (jobb)

A szénen szubsztituált származékok esetében már leírt módon a C-C kötés a bór szubsztituált származékok esetében is felszakad és a klaszter kinyílik.^{8,31} Érdekes módon az optimált hatodik gerjesztett állapot (S_6) **B1** esetében és a második gerjesztett állapot (S_2) **B2** esetében (ezek esetében nyílt fel a klaszter) alacsonyabb energiaszinten helyezkednek el, mint az első gerjesztett állapotuk optimált állapota (7. Táblázat). Ez felveti annak a lehetőségét, hogy e két rendszer esetében megfigyelhetünk AIE jelenséget, amennyiben a rendszer ezen az úton relaxálódik és nem történik fotonemisszió.

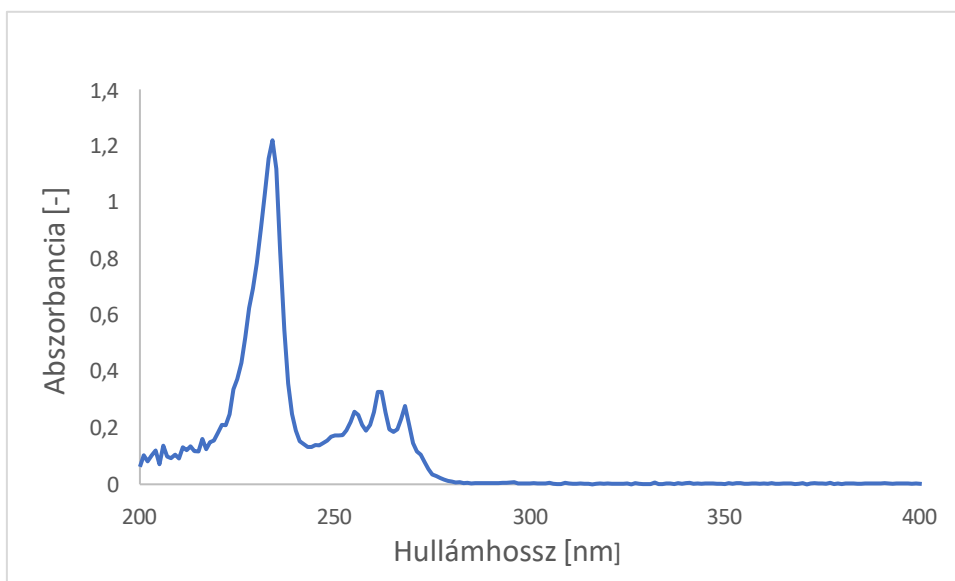
7. Táblázat: **B1-B5** vegyületek megfelelő gerjesztett állapotainak relatív energiái az első gerjesztett állapothoz képest (pl. S_6 – 6. gerjesztett állapot)

	B1 S_6	B2 S_2	B3 S_5	B4 S_4	B5 S_4
optimált S_1 állapothoz viszonyított relatív energia [kcal/mol]	-11,45	-4,22	+1,76	+27,43	+5,00

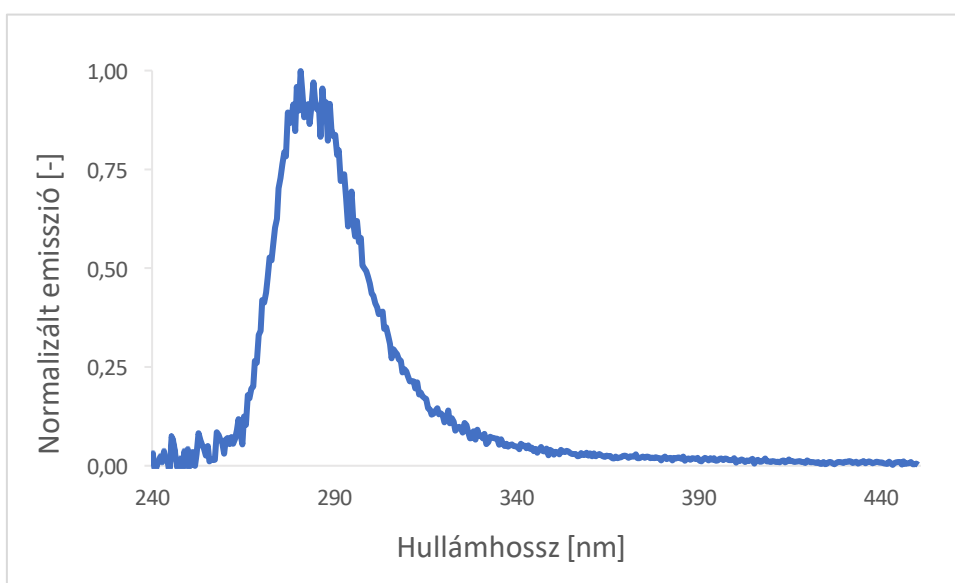
IV. 1. Fotofizikai mérések

A fenti elméletünk kísérleti bizonyítása érdekében **B1** vegyületet szintetizáltam és vizsgáltam fotofizikai tulajdonságait. A vegyületet a szakirodalomban korábban már leírták, azonban a publikáltak szerint nem sikerült megfelelően tiszta anyagot előállítani. Többszöri oszlopkromatográfiás tisztítással, valamint átkristályosítási lépéssel viszont sikerült tiszta terméket nyernem. A tisztított vegyület abszorpciós spektrumát a 12. ábra

mutatja be.



12. ábra: **B1** abszorpció spektruma THF oldószerben ($c = 10^{-5}$ M)

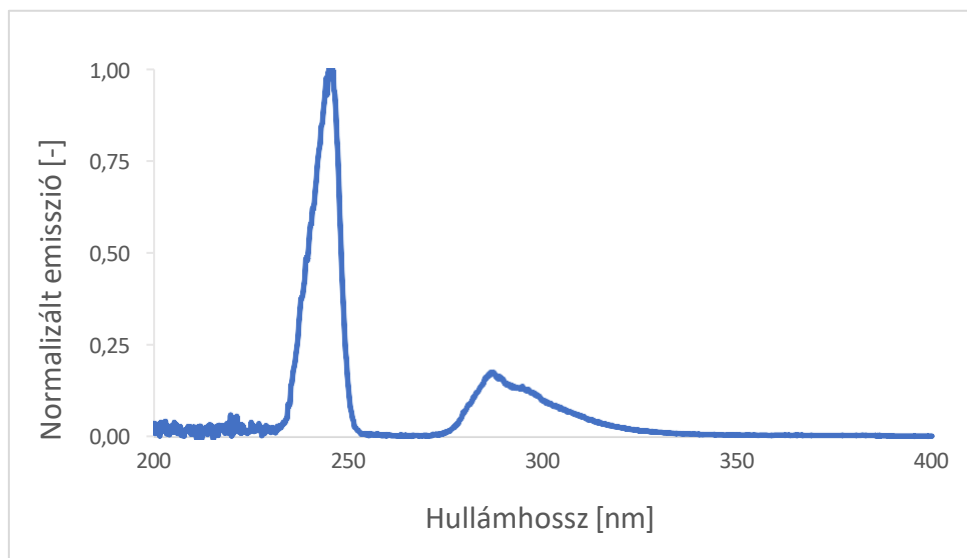


13. ábra: **B1** emissziós spektruma THF oldószerben, 220 nm-en gerjesztve ($c = 10^{-5}$ M)

B1 emissziós spektrumát a **13. ábra** mutatja. Az emisszió maximuma 281 nm-nél található, ez 47 nm Stokes-eltolódásnak felel meg.

Az abszolút kvantumhatásfok meghatározását Dr. Zámbó Dániellel végeztem el a HUN-REN Energiatudományi Kutatóközpontban. A mintaelőkészítést és a kísérletek megtervezését én magam végeztem, viszont a készülék és a mérési paraméterek beállítását együttműködő partnerünk csinálta. Híg oldatban **B1** kvantumhatásfoka 0,01 alatti (praktikusan 0), ami igazolja eredeti felvetésünket, hogy a C-C kötés kinyílásával a rendszer

relaxálódik. Ezután megvizsgáltam az aggregált állapot viselkedését, 99% víz és 1% THF rendszerben végeztük a méréseket. A várakozásokkal ellentétben ekkor sem tapasztaltunk mérhető kvantumhatásfokot, ami azt mutatja, hogy az anyag aggregált állapotban is hasonló módon tud relaxálódni, mint híg oldatban. Végül megmértük az anyagot szilárd, kristályos formában (**14. ábra**).

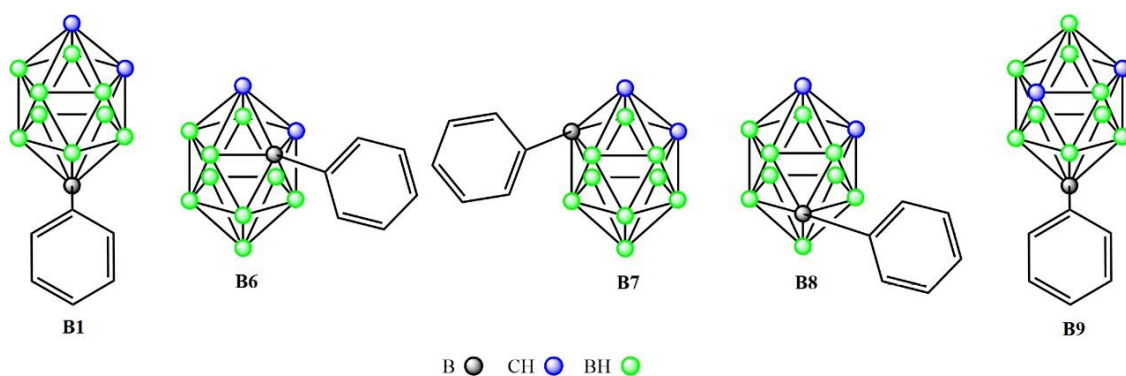


14. ábra: **B1** szilárd formában történt kvantumhatásfok mérése (240 nm-en történt a besugárzás)

Meglepő módon 8,05 %-os kvantumhatásfokot mértünk. Ezen adatok tükrében kijelenthetjük, hogy kristályosodás indukált emissziót mutat az anyagunk. Kontroll vegyületként szintetizáltam **B9**-es vegyületet is (**15. ábra**), ami a megfelelő *meta*-karborán analóg. Miután itt nincs karborán szén-szén kötés, ezért itt nem várhatunk aggregáció vagy kristályosodás által indukált emissziót.⁴⁶ Méréseink megerősítették az elméletünket, miután nem tapasztaltunk mérhető kvantumhatásfokot a szilárd **B9** minta esetében.

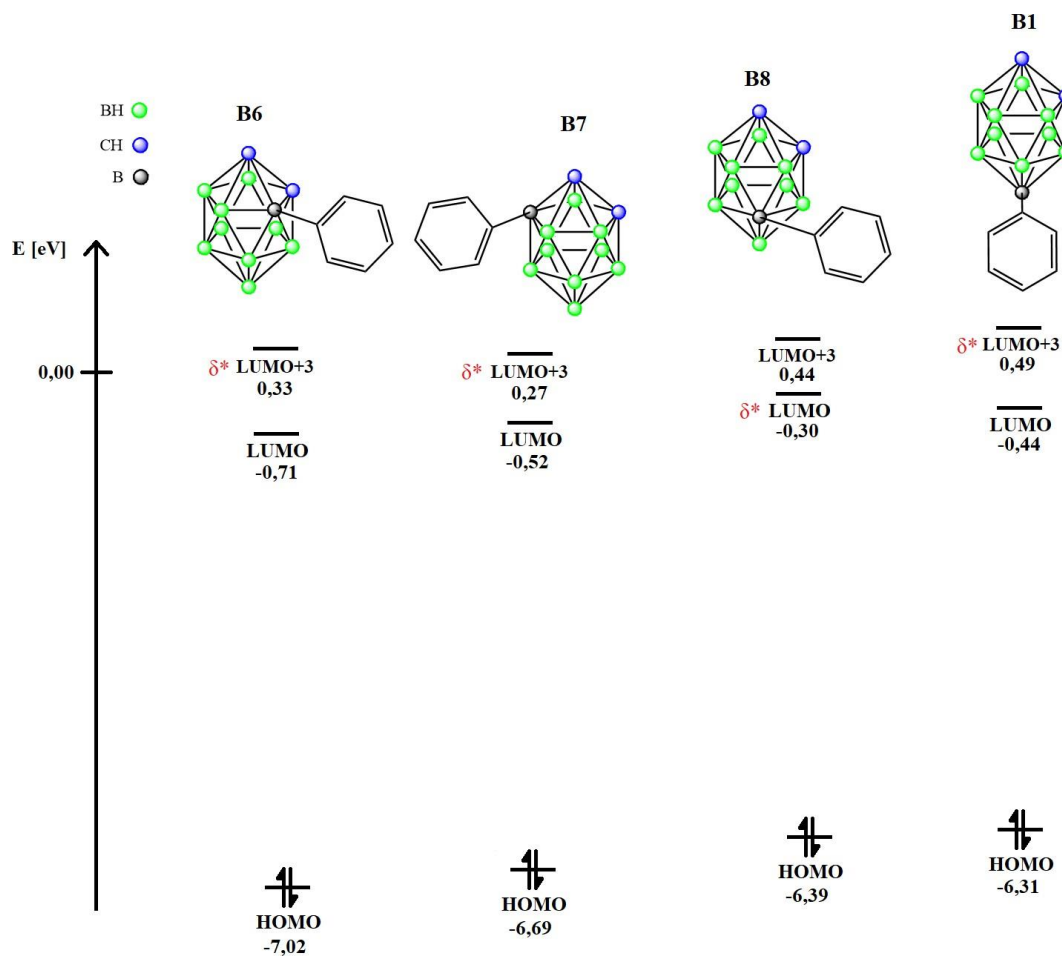
IV. 2. Szubsztituens hatás vizsgálata

Miután az egyes bóratomok különböző kémiai környezete különböző elektronikus tulajdonságokat hordozhat, a karborán-fenil konjugátum fotofizikai viselkedése attól is függhet, hogy melyik bóratomon helyezkedik el a szubsztituens. Ezek alapján négy fenil-szubsztituált *orto*-karborán izomert (ezek közül **B1** a már említett és előállított vegyületem) különböztetünk meg (**15. ábra**).



15. ábra: A B-fenil-szubsztituált orto-karboránok és a szintetizált meta-karborán (**B9**) szerkezete

A **16. ábra** az orto-karborán négy különböző fenil-szubsztituált származékának HOMO, LUMO és LUMO+3 molekulapálya-energiáit mutatja be. **B6** és **B7** esetében a LUMO+3 pályákon figyelhetünk meg szén-szén lazító jelleget. Ez esetenként szomszédos atomok pályáival kombinálódhat, nem feltétlenül korlátozódik csupán két atomra. **B8** esetében a LUMO jelentős C-C lazító jelleggel bír, **B1**-nél pedig a LUMO+1 és a LUMO+3 is.

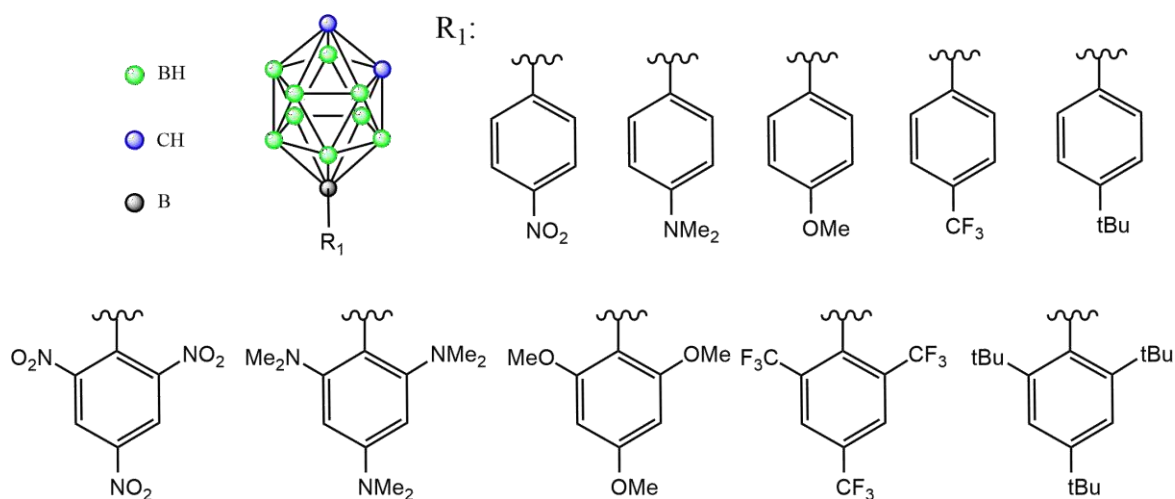


16. ábra: A 9-fenil-szubsztituált orto-karboránok fontosabb molekulapályái és pályae energiái

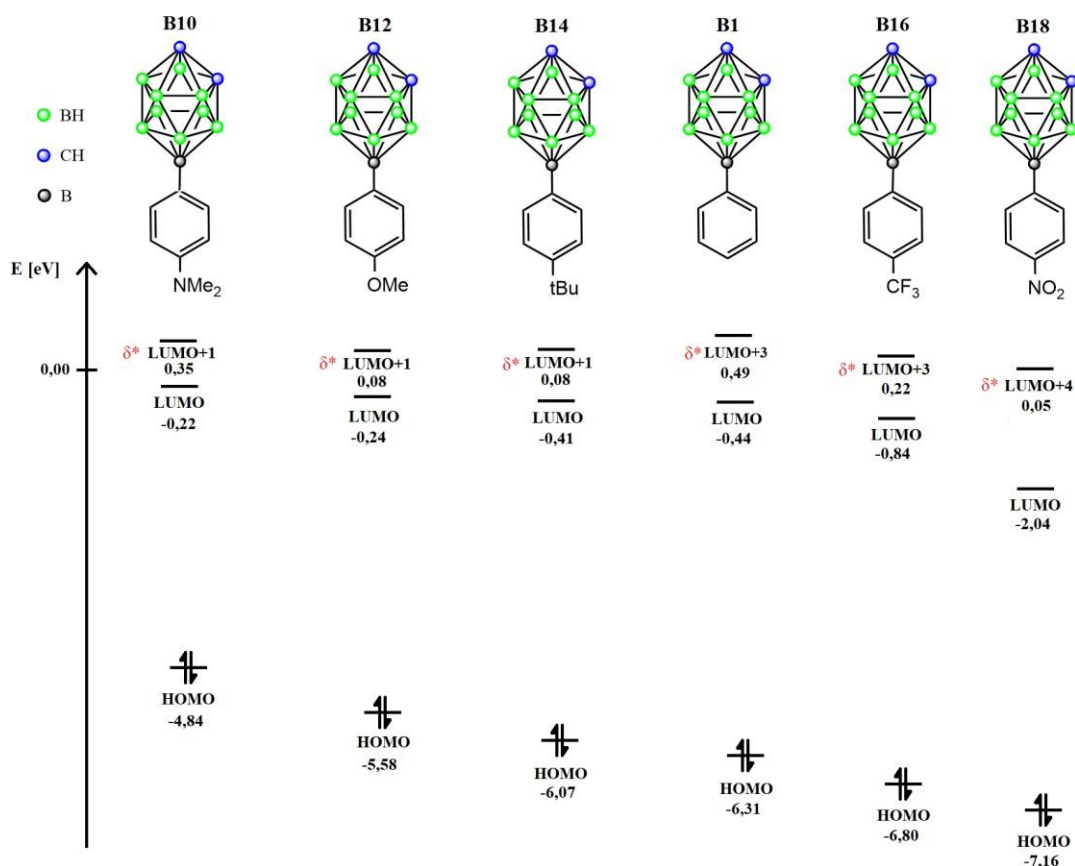
TD-DFT számítások alapján (1-3. F. Táblázat) azt mondhatjuk, hogy mind a négy vegyület esetében (B6, B7, B8, B1) megfigyelhetjük a fentebb említett lazító jellegű pályára történő gerjesztést. Továbbá kiemelném azt az észrevételt is, hogy a négy vegyület nagy különbséget mutat a molekulapályák összetételében. Ez igazolja a feltevésünket, miszerint nagyon is fontos, hogy melyik bóratomon szubsztituáljuk a karboránt.

Miután a poliaromás vegyületek többségével ellentétben a fenil csoport megfelelő szubsztituensnek bizonyult az AIE aktív B-szubsztituált karboránok esetében, felmerült a kérdés, hogy hogyan tudnánk finomhangolni a pályae energiákat a fluorofór-szubsztituált karborán vegyületeknél.

A fluorofór fotofizikai tulajdonságait különböző elektrondonáló és elektronszívó csoportok befolyásolhatják.^{9,36,47,48} Ezt a jelenséget is vizsgálni kívántam kvantumkémiai számításokkal, ahol a fenilgyűrűre *orto*- és *para*-helyzetbe elektrondonáló (-OCH₃, -N(CH₃)₂, -tBu) és elektronszívó (-NO₂, -CF₃) csoportokat helyeztem el (**17. ábra**).



17. ábra: A szubsztituens hatás vizsgálatára használt vegyületek



18. ábra: A különböző elektrondonáló- és elektronszívó-csoportok hatása a pályae energiákra 9-fenil-orto-karborán esetében

A vizsgált orto-karborán származékok HOMO, LUMO energiáit az **8. F. ábrán** tüntettem fel. A **18. ábrán** láthatjuk, hogy amíg az elektrondonáló (**B10**, **B12**, **B14**) csoportok a fenilcsoporthoz képest növelik a HOMO és LUMO (ez egyedül **B14** LUMO-ja esetében nem igaz) energiaszintet, addig az elektronszívó csoportok (**B16**, **B18**) csökkentik ezeket az értékeket. Az N,N-dimetil csoport növeli leginkább a HOMO és LUMO energiákat, ezt követi a metoxi, majd a terc-butil csoport. A két elektronszívó szubsztituens közül a nitrocsoport erősebb π -akceptor, így jobban csökkenti a HOMO és a LUMO energiáját, mint a trifluorometil-csoport.

A várakozásoknak megfelelően mindegyik esetben a triszubsztituált fenilcsoport erősebb hatást fejt ki, mint a monoszubsztituált fenilcsoport (**8. F. ábra**). Az elektrondonáló csoportok esetében tipikusan a LUMO+1 és LUMO+2 pályák hordozzák a lazító jelleget, amelyek energiában közel állnak a LUMO pályákhoz. Az elektronszívó csoportok esetében viszont a lazító pályák magasabb szinten helyezkednek el (LUMO+3, LUMO+4 és LUMO+6). Ennek az az oka, hogy az elektronszívó csoportok a LUMO pálya energiáját is

jelentősen lecsökkentik, vagyis a C-C lazító jelleget hordozó pálya energiaszintje magasabban lesz.

TD-DFT számítások (**4-13. F. Táblázat**) megmutatták, hogy az elektrondonáló csoportok esetében (**B10, B11, B12, B14, B15**) jelentős mértékben történik gerjesztés a fentebb említett lazító jellegű pályára, míg elektronszívó csoportok esetében ezzel ellentétes hatást figyelhetünk meg. Összességében az elektronszívó csoportoktól nem várjuk a lazító pályára történő gerjesztést a kvantumkémiai számítások alapján.

V. Összefoglalás

Munkám során arra kerestem a választ, hogy a korábban általam szintetizált vegyületek miért nem mutattak aggregáció indukált emissziót. Számításaim megmutatták, hogy ezekben az esetekben lokális gerjesztés történik. Ugyanakkor sikerült megmutatni, hogy fenil- és naftil-szubsztituált rendszerek esetében elképzelhető AIE jelenség, köszönhetően annak, hogy a karborán C-C kötésének felnyílása jelentős energianyereséggel jár, így a rendszer könnyen relaxálódhat ezen az úton. Ahhoz, hogy ezt a felvetést kísérletileg is bizonyítsam, két fenil-szubsztituált vegyületet sikeresen előállítottam, és az anyagokat karakterizáltam NMR spektroszkópiával. Bár aggregált állapotban nem tapasztaltunk mérhető kvantumhatásfokot, szilárd kristályos állapotban sikerült **B1** esetében 8,05%-os kvantumhatásfokot mérni, összhangban várakozásainkkal.

VI. Kísérletek, módszerek

A laboratóriumban elvégzett preparatív lépések egy részét Schlenk-technikával végeztük nitrogén atmoszférában. Ezekhez a reakciókhoz tiszta, szárítószekrényben kihevített Schlenk-lombikokat használtunk. A használt oldószereket VWR-től rendeltük. Az *orto*- és *meta*-karboránt Zhengzhou Yuanli Biological Technology Co., Ltd.-től rendeltük. Az oldószerek abszolútizálását kutatócsoport-társaim végezték. A keresztkapcsolási reakcióban használt Pd-katalizátort én állítottam elő palládium-kloridból.

Az abszorpciós spektrumokat Perkinelmer Lambda 25 Uv-Vis spektrométerrel mértük. Az NMR spektrumokat a Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék NMR laborjában végezték Bruker Avance 500 multinukleáris NMR spektrométerrel.

Használt szoftverek

Az ábrák készítéséhez a ChemDraw Ultra 12.0 állt a segítségünkre,⁴⁹ az NMR spektrumok kiértékeléséhez a MestReNova programot,⁵⁰ a TD-DFT számítások elvégzéséhez a

Gaussian16 programcsomagot,⁵¹ a számítások vizualizálásához az IQmol és a Molden programokat használtuk.

VI. 1. Kísérletek részletes leírása

A fenilcsoport és a karborán összekapcsolásához a két prekursor (fenil-magnézium-bromid és 9-jodo-orto-karborán) elő kellett állítanom.

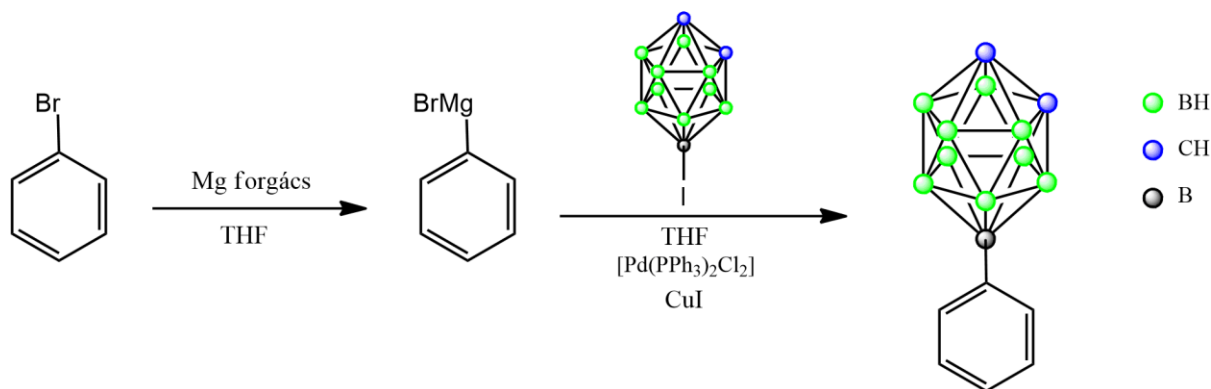
Orto-karborán jódozása

Mark Alexander Fox doktori értekezésében receptet írt le a karboránok nitrálóelegyben való jódozására.¹⁹ Ezt a receptet a konverzió javítása érdekében kis mértékben módosítottuk (5% jódfelesleg, 10% savkeverék felesleg).

2 g (13,9 mmol) o-karboránt feloldottam 60 ml jégcetben vízfürdővel 50 °C-on kevertetve és 1,85 g (7,3 mmol, 1,05 ekv.) elemi jódot raktam a gömblombikba. 12 ml 1:1 térfogatarányú cc. salétromsav és cc. kénsav elegyet csepegtettem az elegyhez 1 ml/perc gyorsasággal. Barna jódgőzt figyeltem meg az oldat felett, a gőz 3-4 óra után kitisztult, ekkor állítottam le a reakciót. A szuszpenziót 350 ml vízre öntöttem, ennek hatására kivált egy halványrózsaszín csapadék, amelyet üvegszűrőn leszűrtem és vízzel mostam. A kapott terméket óraüvegre kapartam és hagytam száradni. A száradás után fehér anyagot kaptam (a jód elszublimált), amely ¹H NMR alapján 94%-ben a kívánt terméket tartalmazta.

A meta-karborán jódozása hasonló körülmények között történt, annyi különbséggel, hogy kétszeres nitrálóelegy mennyiséget használtam az előírt recept alapján és 60-65 °C-on refluxhűtővel végeztem a reakciót. Ez a reakció is sikeresen végbement, 92% tisztaságú terméket kaptunk.

Ezt követően a fenil-magnézium-bromid készítése, majd a keresztkapcsolási reakció következett.^{20,21} Ezeket a reakciólépéseket inert atmoszférában Schlenk-lombikokban végeztem. A reakció sémáját a **19. ábra** mutatja be.



19. ábra: **B1** laboratóriumi szintézise

297 mg (12,22 mmol, 5,5 ekv.) magnéziumforgácsot, és egy keverőmagot tettem egy Schlenk-lombikba, majd elvégeztem a vákuumozást, és a nitrogénáramot elindítottam. 10 ml abszolútizált THF-et (tetrahidrofurán), majd 1,2 ml brómbenzolt ($\rho = 1,5$ g/ml, 11,46 mmol, 5,1 ekv.) pipettáztam lassan a lombikba és a kevertetést elindítottam szobahőmérsékleten. A reakcióelegy 10 perc alatt fokozatosan sötétült, sárgából sárgásbarna, barna, majd sötétbarna színű lett. A reakció hevességét a lombik hőmérsékletén is jól lehetett érezni, hiszen a reakció exotermitása miatt jelentős hőmennyiség szabadult fel. A reakciót a besötétülése után 1,5-2 óráig hagytam lejátszódni. Eközben egy másik Schlenk-lombikba egy keverőmagot, illetve 600 mg (2,22 mmol) 9-jodo-*orto*-karboránt mértem. 10 ml THF hozzáadása után itt is megindítottam a kevertetést szobahőmérsékleten. A Grignard-elegyet lassan átpipettáztam a második lombikba, majd hozzáadtam 156 mg (0,2 mmol, 0,1 ekv.) palládium-katalizátort és 42 mg (0,2 mmol, 0,1 ekv.) réz(I)-jodid kokatalizátort is. A reakcióelegyet olajfürdőben refluxáltattam 60-65 °C körül. A reakció sötétbarnás színről pár perc alatt befeketült. A reakciót 4-5 órán keresztül hagytam lejátszódni. Az elegyet 120 cm³ 1:1 hígítású sósavra öntöttem, aminek hatására elvált a vizes és a szerves fázis, majd háromszor 50-50 ml etil-acetáttal extraháltam. Szilárd magnézium-szulfáttal szárítottam az oldatot, ezt leszűrtem redős szűrőn, majd rotációs vákuumbepárlóval bepároltam az oldatot. A meta- karborán keresztkapcsolási reakcióját és feldolgozását pontosan ugyanúgy végeztem, mint az orto-karboránét. A nyerstermékek oszlopkromatográfiás tisztítását viszont külön tárgyalom, hiszen ezeket eltérő módon végeztem a két anyag esetén.

B1 tisztítása

A bepárolt nyerstermék olajos állagú volt, ezért szilikagélre pároltam. 9:1 hexán:etil-acetát eluenseleggyel kezdtem az oszlopkromatográfiás lépést, és ahogy az első anyag eluálódott

(VRK-val követve), 7:1-re növeltem az eluens erősségét. Az egyik frakcióból ^{11}B NMR mintát adtunk le, amely megmutatta, hogy valóban tartalmazza a terméket. Hosszas próbálkozások után sikerült etil-acetátból kristályos anyagot kinyerni, amely még nem volt elég tiszta. Hexános forralás, majd lehűtés után szép csillogó fehér kristályok váltak ki. 127,3 mg tiszta terméket sikerült előállítani, ez 26%-os termelésnek felel meg. A tiszta anyagot ^1H , ^{13}C , ^{11}B és $^{11}\text{B} \{^1\text{H}\}$ NMR spektrumokkal karakterizáltam (**20.**, **22. ábra**, **4-5. F. ábra**)

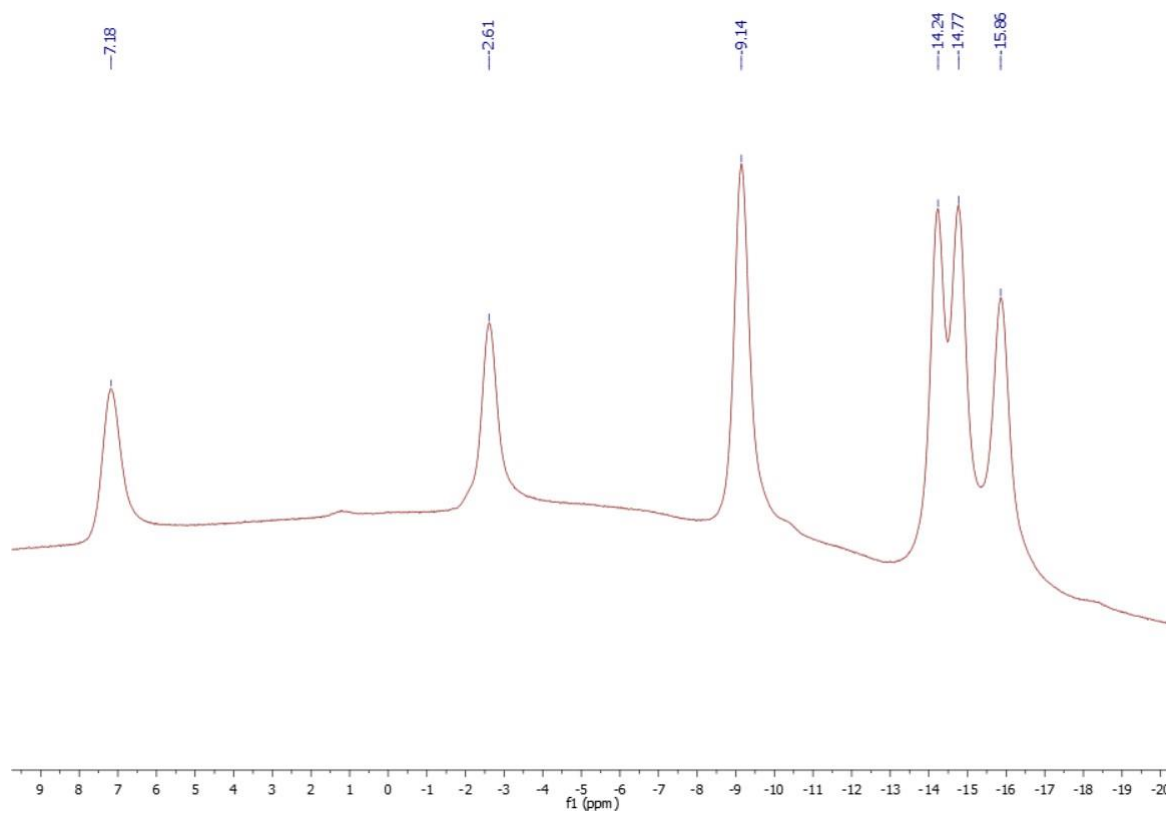
B9 tisztítása

A szilikagélre párolt anyag oszlopkromatográfiás tisztítását hexán/etil-acetát eluenselegyen végeztem. Gradiens módszert használtam, eleinte tiszta hexánban próbáltam az apoláris melléktermékeket eluálni, majd 19:1-re, illetve 9:1-re növeltem a hexán:etil-acetát arányt. Az oszlopkromatográfiás tisztítást VRK-val kísértem. Ezzel sikeresen eluáltam a terméket, amelyet a frakció ^{11}B és ^1H NMR-jével igazoltunk. Viszont a kívánt tisztaság még nem volt meg, ezért preparatív vékonyréteg-kromatográfiával (Kieselgel 60 F-254) 9:1 arányú eluensben próbálkoztam további tisztítással. Ezt a lépést többször meg kellett ismételni (azonos eluensarányal), de végül sikerült elérni a kívánt tisztaságot. 48,7 mg terméket sikerült előállítani, ami 10%-os termelésnek felel meg. A tiszta anyagot ^1H , ^{13}C , ^{11}B és $^{11}\text{B} \{^1\text{H}\}$ NMR spektrumokkal karakterizáltam (**21.**, **23. ábra**, **6-7. F. ábra**)

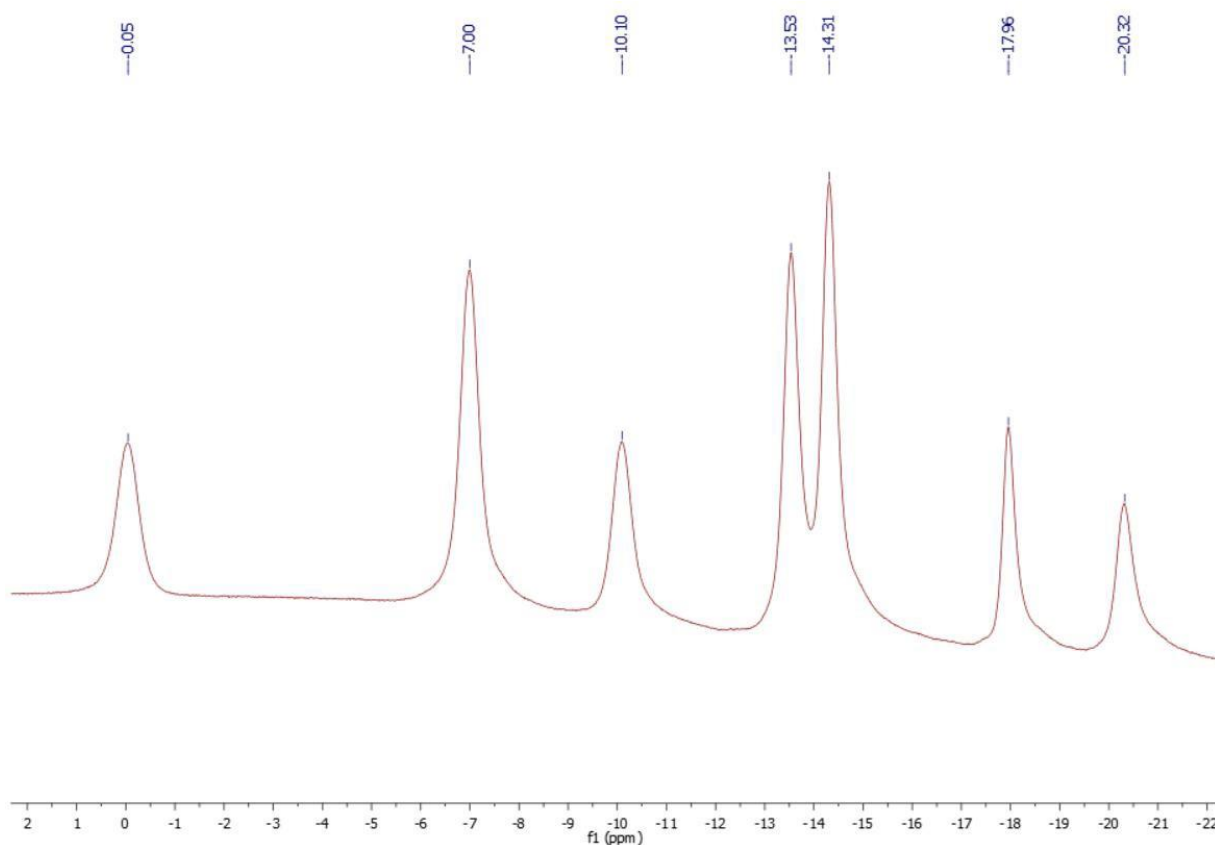
VI. 2. NMR spektrumok

Ebben az alfejezetben néhány NMR spektrumot fogok bemutatni **B1** és **B9** termékekről.

A szubsztituált karboránvegyületeknél leginkább a proton és a ^{11}B spektrumokról érdemes beszélni. A keresztkapcsolási reakció sikerességét a reakcióelegyből vett mintánk $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-je segítségével ellenőriztük. A kapcsolás esetében a kiindulási anyaghoz (9-jodo-karborán) képest jelentős kémiai eltolódás növekedést lehet megfigyelni, az aril-kapcsolt bóratom jele *orto*-karboránnál 7-8 ppm közé eshet (**20. ábra**), ameddig a kiindulási anyagnál -1 ppm körül van a legmagasabb kémiai eltolódású jel (ezt a jelenséget korábbi TDK dolgozatomban részletesen diszputáltam⁴¹). Ez alapján azt is láthattuk, hogy maradt-e kiindulási anyagunk, azonban ezt nem figyeltük meg. A *meta*-karboránnál (**21. ábra**) is érvényesül ez a hatás, itt viszont mindegyik jel alacsonyabb eltolódásnál figyelhető meg, így az aril-kapcsolt bóratom jele kb. 0 ppm körül jelenik meg. A dolgozatban bemutatott spektrumok a feldolgozott és tisztított termékekről felvett CDCl_3 oldószeres spektrumok.



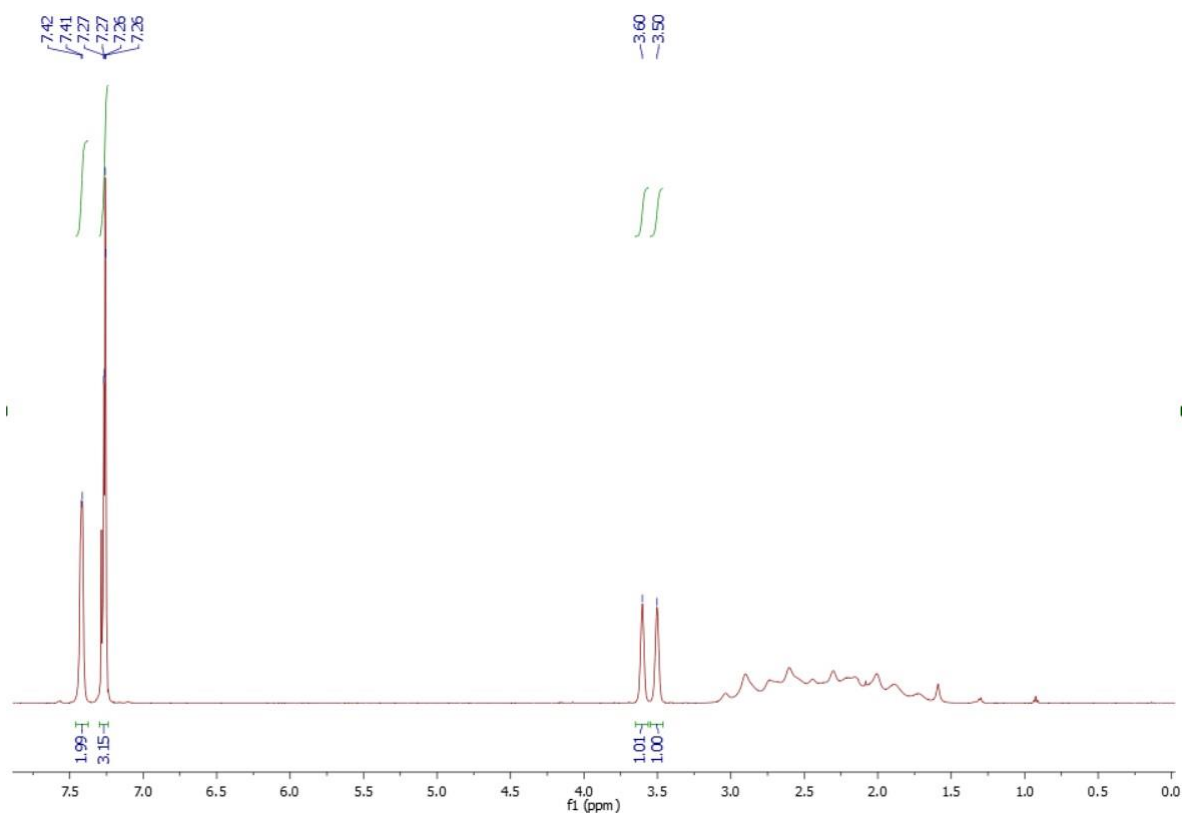
20. ábra: **B1** ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR spektruma CDCl_3 oldószerben 500 MHz-en



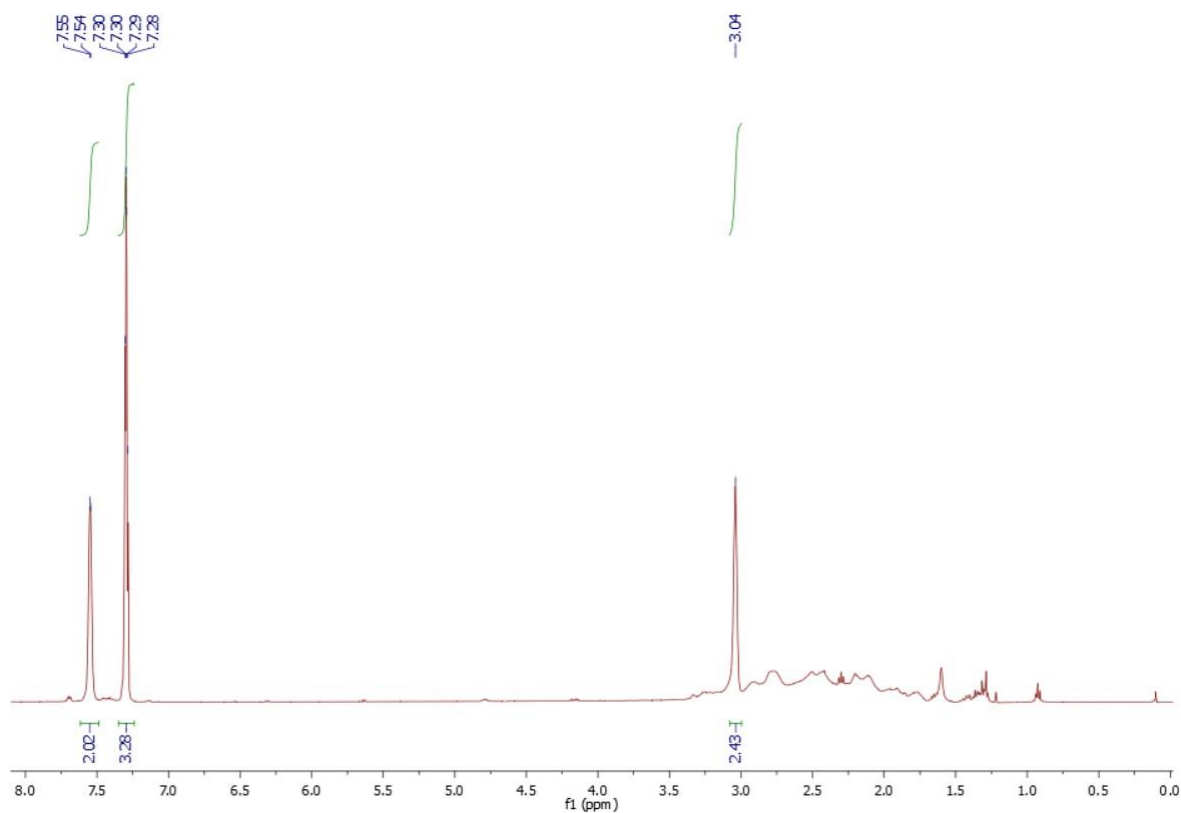
21. ábra: **B9** ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR spektruma CDCl_3 oldószerben 500 MHz-en

A 22. ábrán, a **B1** proton NMR spektrumában az 1,7-3,0 ppm-ig terjedő elnyúló jelek összessége a karborán BH jeleknek felel meg, ezekből nem nyerünk információt a termék szerkezetéről. A 7,26-7,42 ppm közé eső jelek a fenilcsoport öt darab aromás CH jelei, amelyek a megszokott monoszubsztituált benzolgyűrű mintázatát veszik fel. Az érdekesség a 3,5 és 3,6 ppm-nél megjelenő két jel, amelyek a karborán gyűrűn lévő CH jelek. Fontos megjegyezni, hogy a monoszubsztituált orto-karborán aszimmetriája miatt válnak külön ezek a jelek. Ezzel ellentétben **B9** esetében (23. ábra) a monoszubsztituált meta-karborán szimmetrikus, így egy jelet ad 3,04 ppm-nél kettő integrállal. A ^{13}C NMR-nél is hasonló okokból az *orto*-izomernél kettő, a *meta*-izomernél egy karborán C jel figyelhető meg.

Az NMR adatok a függelékben találhatóak, a ^{13}C és ^{11}B spektrumokat a 4-7. F. ábrán mutattam be.



22. ábra: **B1** ¹H NMR spektruma CDCl₃ oldószerben 500 MHz-en



23. ábra: **B9** ¹H NMR spektruma CDCl₃ oldószerben 500 MHz-en

VII. Függelék

VII. 1. Alkalmazott kvantumkémiai számítások

Minden rendszert ω B97X-D/Def2-TZVP számítási szinten optimáltam. Csoportunk korábbi munkái megmutatták, hogy a különböző DFT funkcionálok nagyon hasonló eredményeket adnak karborán rendszerek közti energiakülönbségekre, általában 1-2 kcal/mol az eltérés (teszt reakcióként az *o*-karborán *m*-karborán izomerizáció reakció energiáját vizsgálta a csoport különböző szubsztituensekkel). A vizsgált DFT eredmények az LNO-CCSD(T) eredményektől szintén 1-2 kcal/mol eltérést adnak. ω B97X-D funkcionálra azért esett a választás, mert a nagyméretű csoportok miatt a diszperziós kölcsönhatások szerepe nem biztos, hogy elhanyagolható. TD-DFT számításokhoz B3LYP funkcionált alkalmaztam 6-31G* bázissal. Ennek az volt az oka, hogy ez a funkcionál jó egyezést ad a fotofizikai adatokkal, amit jól demonstrál, hogy számos más csoport is e funkcionált használta hasonló rendszerek leírására.^{34,35,53–58}

1. F. Táblázat: **B6** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
230,91	0,0021	1	H-1->LUMO (57%) HOMO->L+1 (35%)
210,29	0,1443	2	HOMO->LUMO (73%)
196,73	0,1852	4	H-1->L+1 (47%) H-1->L+2 (37%)
183,37	0,1225	6	H-1->L+3 σ^* (28%)
183,07	0,0544	7	H-1->L+3 σ^* (38%)
182,08	0,1041	8	H-1->L+3 σ^* (33%) HOMO->L+4 (32%)
175,24	0,2113	10	H-4->LUMO (22%) HOMO->L+4 (20%)

2. F. Táblázat: **B7** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
232,86	0,007	1	H-1->LUMO (43%) HOMO->L+1 (27%)
217,65	0,1243	2	HOMO->LUMO (69%)
203,74	0,0773	4	HOMO->L+1 (47%)
193,46	0,1202	7	H-1->L+3 σ^* (35%)
190,28	0,0796	8	H-1->L+3 σ^* (54%)
180,46	0,1166	9	HOMO->L+4 (23%) H-1->L+6 (22%)
179,56	0,1451	10	H-1->L+4 (36%) HOMO->L+6 (25%)

3. F. Táblázat: **B8** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
234,72	0,0011	1	H-1->LUMO (36%) HOMO->L+2 (19%) HOMO->L+1 (18%)
220,25	0,1101	3	HOMO->LUMO σ^* (35%) HOMO->L+1 (29%) H-1->L+1 (26%)
215,99	0,1075	4	H-1->L+1 (47%)
201,86	0,0676	6	H-1->L+2 (63%)
198,30	0,0794	7	HOMO->L+3 (44%)
188,24	0,0517	9	HOMO->L+6 (30%)

4. F. Táblázat: : **B10** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
295,77	0,2739	1	HOMO->LUMO (98%)
271,53	0,0401	2	HOMO->L+1 σ^* (49%)
223,93	0,0843	7	H-1->LUMO (54%)
221,35	0,1867	8	HOMO->L+6 (63%) H-1->LUMO (27%)

5. F. Táblázat: **B11** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
297,20	0,2202	1	HOMO->LUMO (91%)
272,01	0,0369	3	HOMO->L+1 σ^* (81%)
254,82	0,0636	7	H-2->LUMO (73%)
250,04	0,0547	8	H-1->L+2 (47%) HOMO->L+3 (33%)
244,48	0,0502	9	HOMO->L+4 (47%)

6. F. Táblázat: **B12** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
259,20	0,0756	1	HOMO->LUMO (92%)
249,23	0,0182	2	HOMO->L+1 σ^* (54%)
240,76	0,2006	3	HOMO->L+2 (61%) HOMO->L+1 σ^* (30%)
198,47	0,13	10	HOMO->L+6 (46%) H-1->L+3 (31%)

7. F. Táblázat: **B13** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
270,45	0,1737	1	HOMO->LUMO (93%)
249,69	0,0568	2	H-1->LUMO (64%)
241,06	0,0009	3	HOMO->L+1 σ^* (97%)
226,03	0,064	5	HOMO->L+3 (40%) H-1->LUMO (27%)

8. F. Táblázat: **B14** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
240,97	0,1666	1	HOMO->LUMO (67%)
240,69	0,0786	2	H-1->LUMO (38%) HOMO->LUMO (28%)
220,04	0,0631	4	HOMO->L+2 (56%)
208,35	0,0572	6	H-1->L+1 σ^* (81%)

9. F. Táblázat: **B15** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszcillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
286,74	0,1304	2	HOMO->LUMO (65%)
271,90	0,0372	3	HOMO->L+1 (72%)
247,53	0,0335	5	HOMO->L+2 σ^* (57%)
232,39	0,0427	7	HOMO->L+4 (69%)
218,48	0,079	10	H-1->L+3 (49%)

10. F. Táblázat: **B16** vizsgált gerjesztett állapotai

λ [nm]	f (oszcillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
225,21	0,2679	2	HOMO->LUMO (87%)
198,39	0,121	6	H-1->L+1 (54%)
190,71	0,0313	8	H-1->L+4 (48%) HOMO->L+3 σ^* (22%)
183,11	0,0902	10	H-1->L+5 (53%)

11. F. Táblázat: **B17** vizsgált gerjesztett állapotai

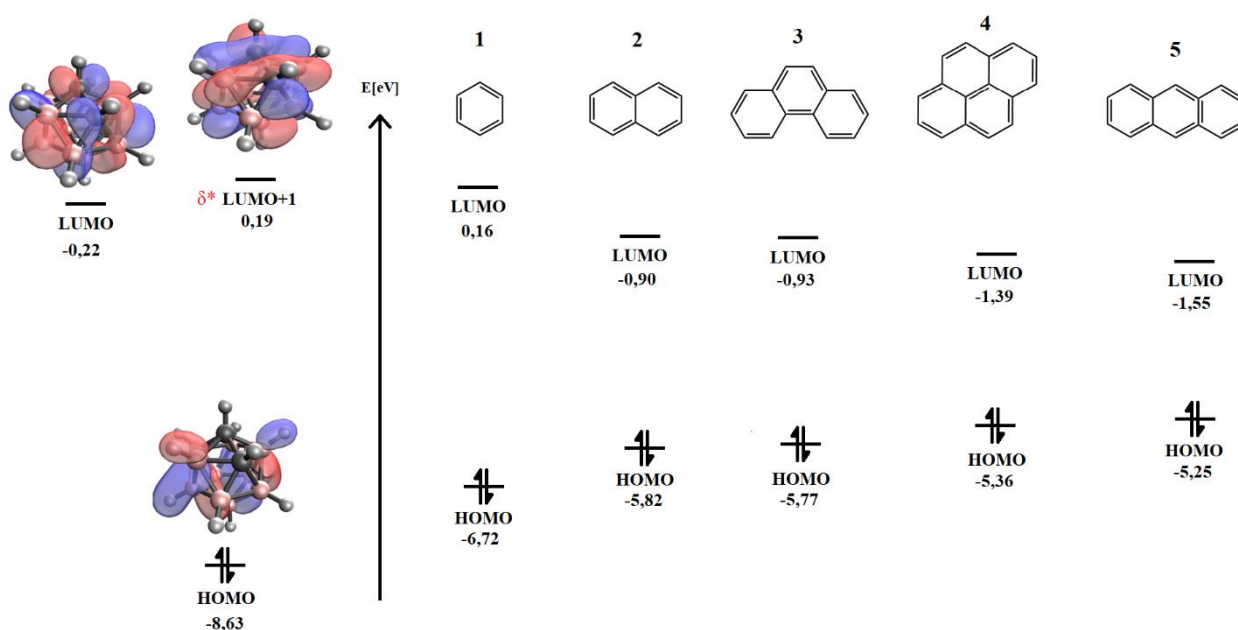
λ [nm]	f (oszcillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
230,34	0,2568	2	HOMO->LUMO (90%)
201,34	0,1494	3	HOMO->L+1 (48%)
194,82	0,129	5	HOMO->L+2 (51%)
191,26	0,1775	7	H-1->L+1 (34%) HOMO->L+3 σ^* (2%)

12. F. Táblázat: **B18** vizsgált gerjesztett állapotai

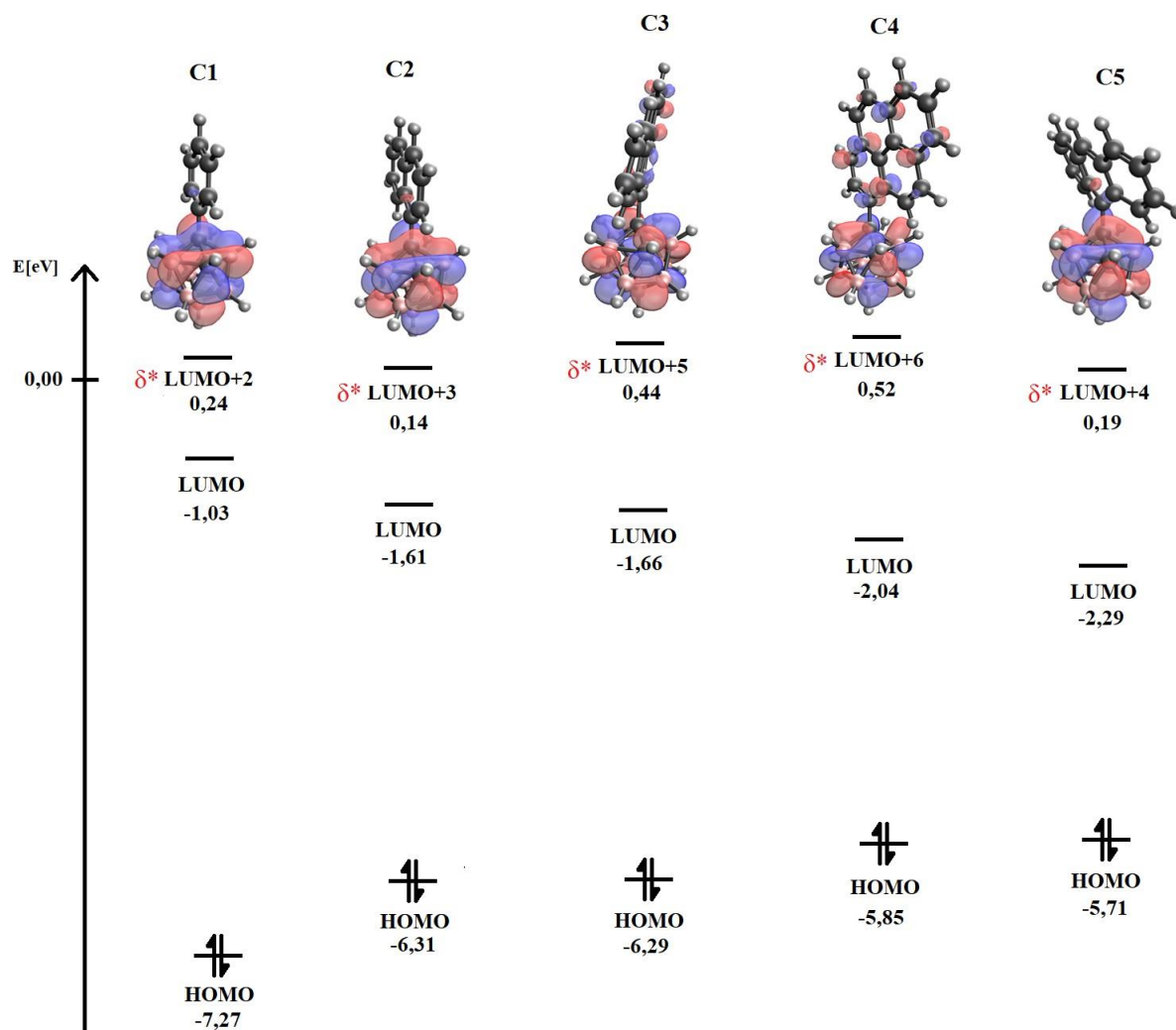
λ [nm]	f (oszcillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
263,40	0,4224	4	HOMO->LUMO (95%)
209,21	0,0275	6	HOMO->L+1 (92%)
199,66	0,044	9	H-4->LUMO (50%) LUMO->L+4 σ^* (2%)

13. F. Táblázat: **B19** vizsgált gerjesztett állapotai

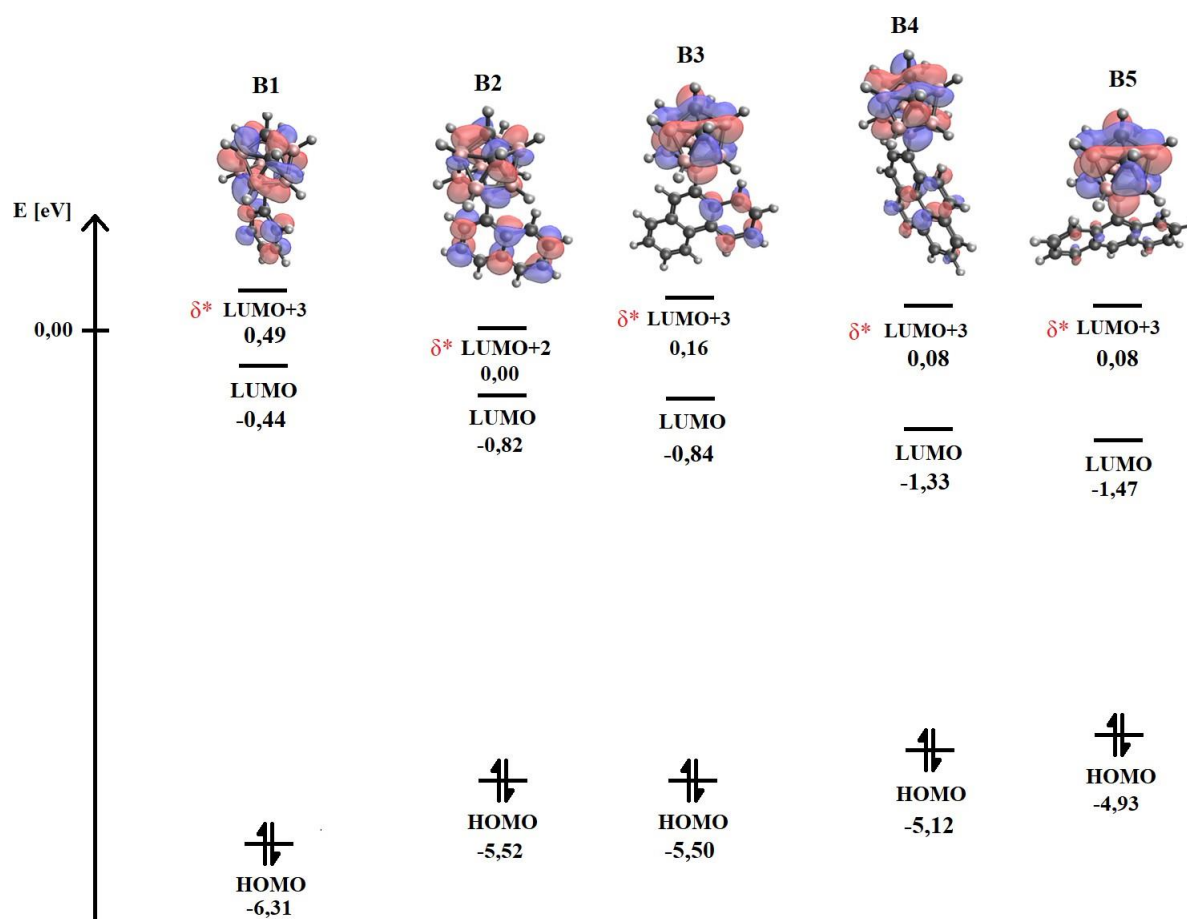
λ [nm]	f (oszcillátor erősség)	Gerjesztett állapot	Átmenet
312,76	0,0105	2	HOMO->L+1 (39%)
296,24	0,0094	4	HOMO->LUMO (74%)
273,40	0,0097	7	H-3->L+2 (36%)
271,32	0,1682	8	H-1->LUMO (84%)



1. F. ábra: A karborán fontosabb molekulapályái, pályae energiái és az aromás vegyületek pályae energiái



2. F. ábra: A szén szubsztituált karboránok lazító pályái és fontosabb pályaenergiai



3. F. ábra: A bór-szubsztituált karbonánok lazító pályái és fontosabb pályae energiái

VII. 2. NMR

B1 NMR adatok

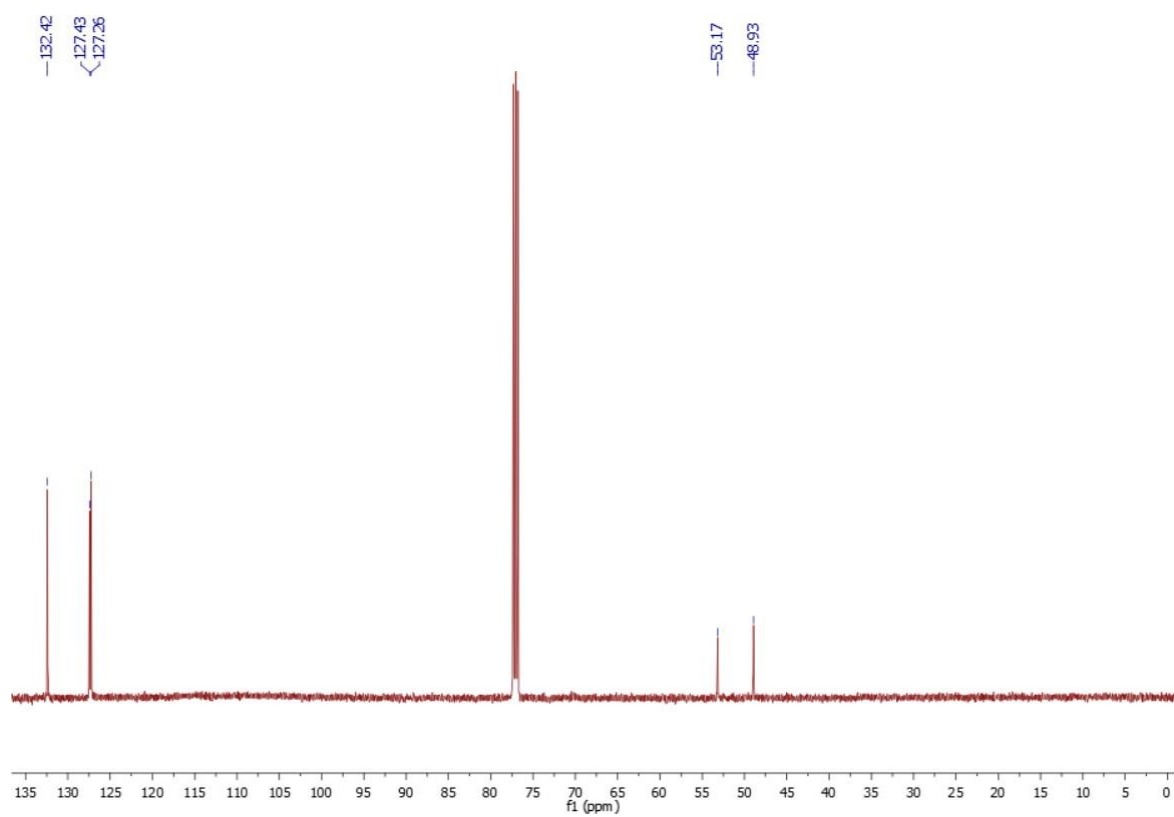
^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7,42 (d, 2H); 7,26-7,27 (dd, 3H); 3,60 (s, 1H); 3,50 (s, 1H).

^{13}C NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 132,4 ; 127,4 ; 127,3 ; 53,2; 48,9.

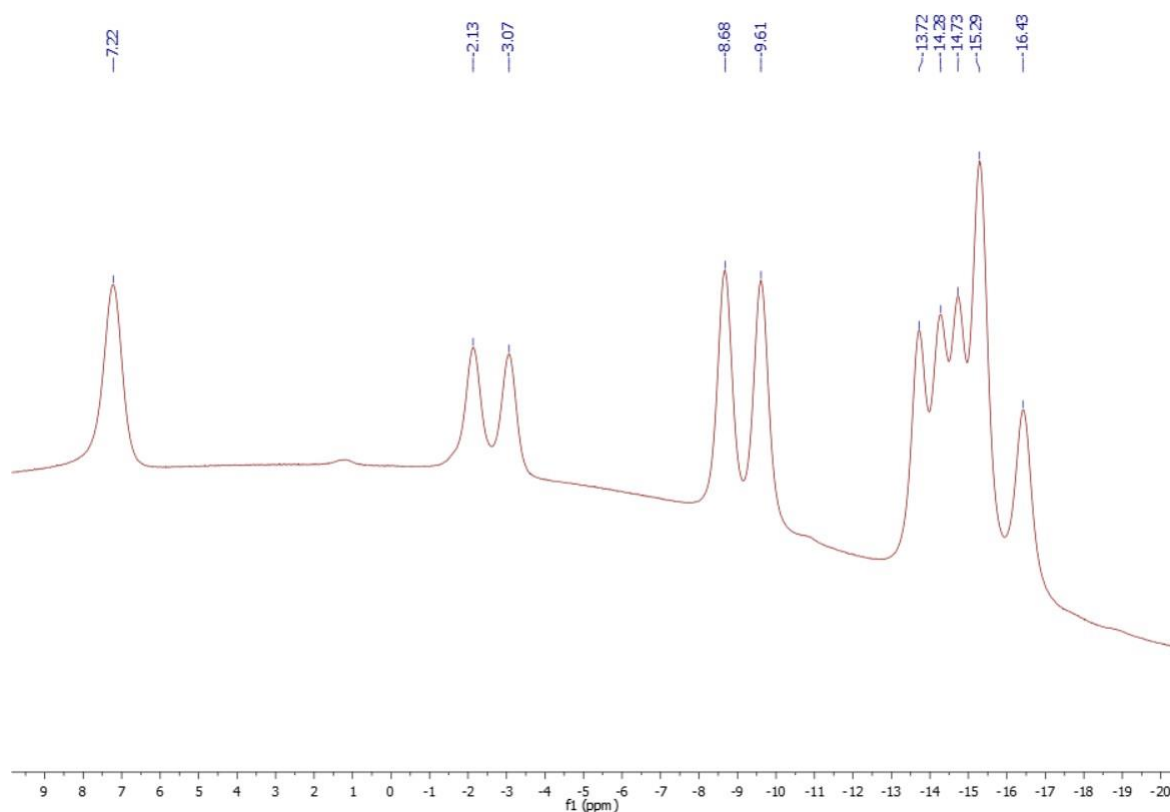
^{11}B NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7,18 (s, 1B); -2,61 (d, 1B); -9,14 (d, 2B); -14,2 (d, 2B); -14,8 (d, 2B); -15,9 (d, 2B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7,18 (s, 1B); -2,61 (s, 1B); -9,14 (s, 2B); -14,2 (s, 2B); -14,8 (s, 2B); -15,9 (s, 2B).

B1 NMR spektrumok



4. F. ábra: **B1** ^{13}C NMR spektruma CDCl_3 oldószerben 500 MHz-en



5. F. ábra: **B1** ^{11}B NMR spektruma CDCl_3 oldószerben 500 MHz-en

B9 NMR adatok

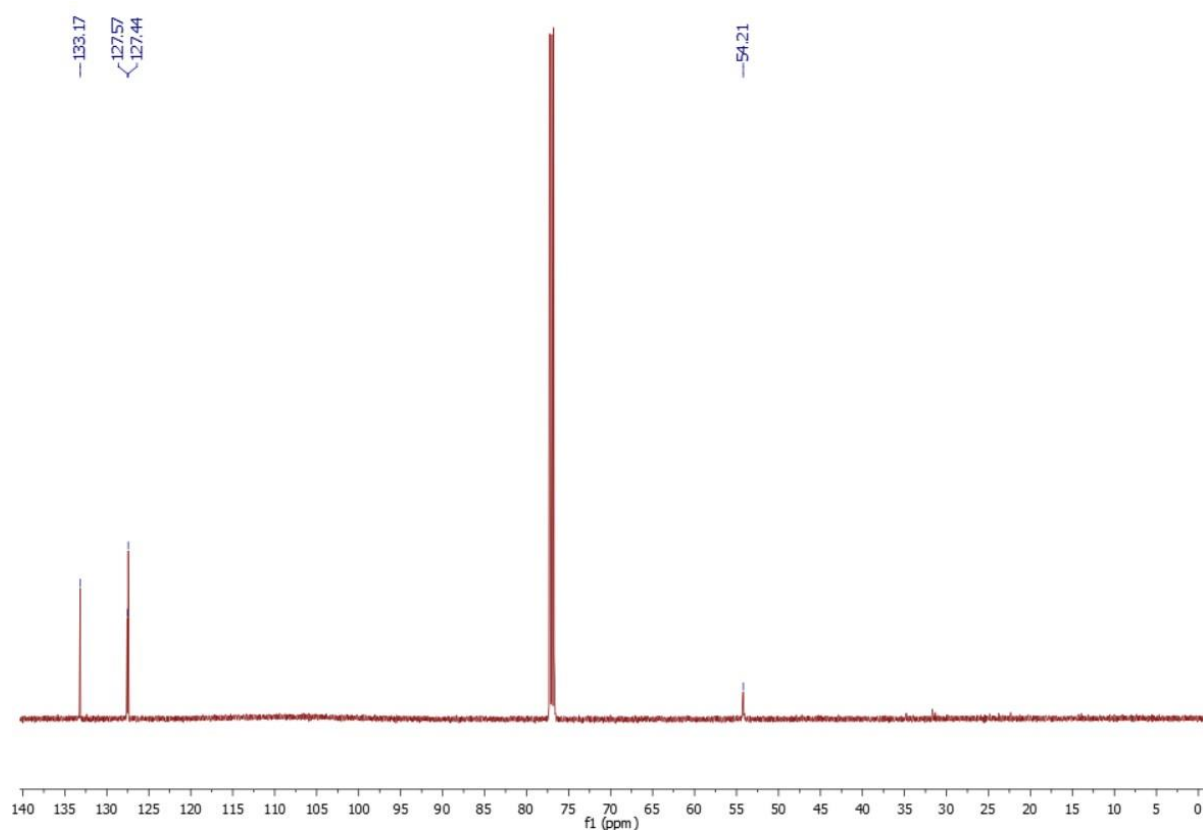
^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7,55 (d, 2H); 7,29 (dd, 3H); 3,04 (s, 2H).

^{13}C NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 133,2 ; 127,6 ; 127,4 ; 54,2.

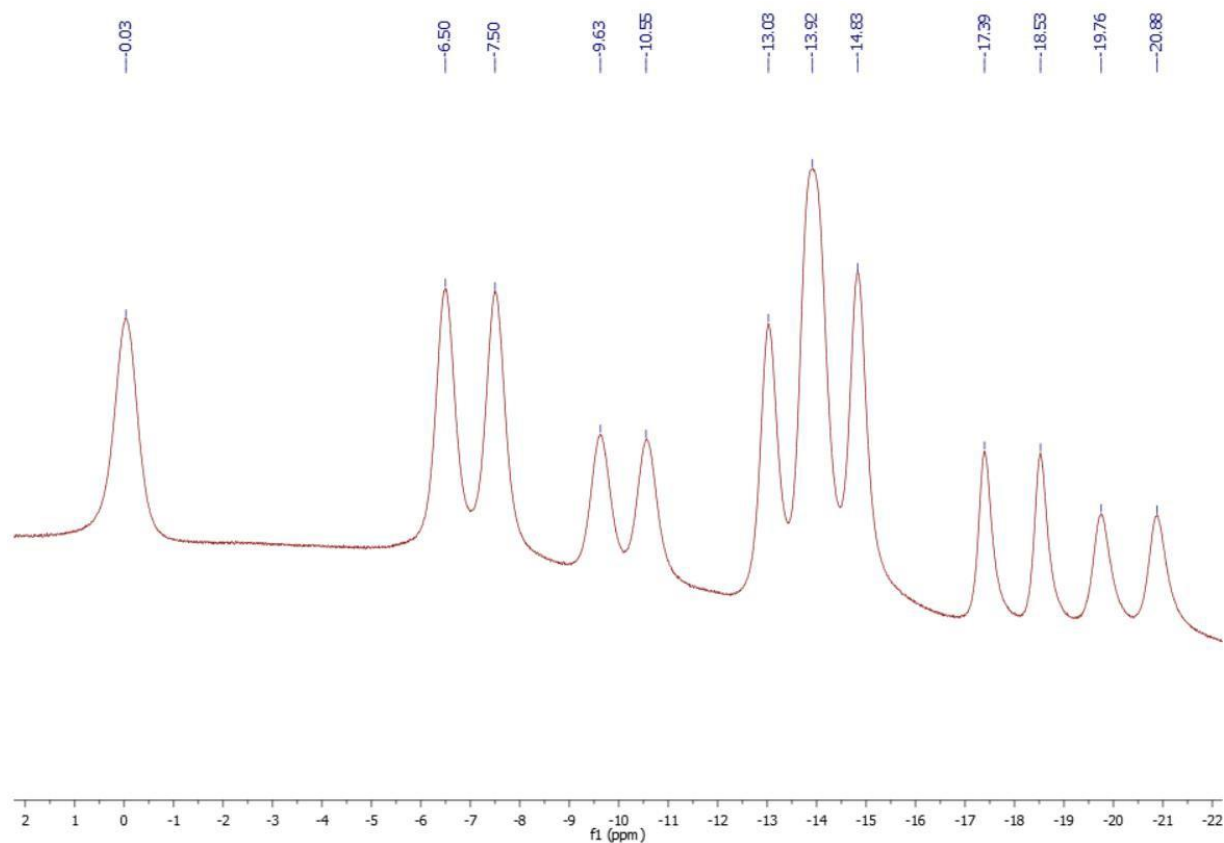
^{11}B NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -0,05 (s, 1B); -7,00 (d, 2B); -10,1 (d, 1B); -13,5 (d, 2B); -14,3 (d, 2B); -17,9 (d, 1B); -20,3 (d, 1B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -0,05 (s, 1B); -7,00 (s, 2B); -10,1 (s, 1B); -13,5 (s, 2B); -14,3 (s, 2B); -17,9 (s, 1B); -20,3 (s, 1B).

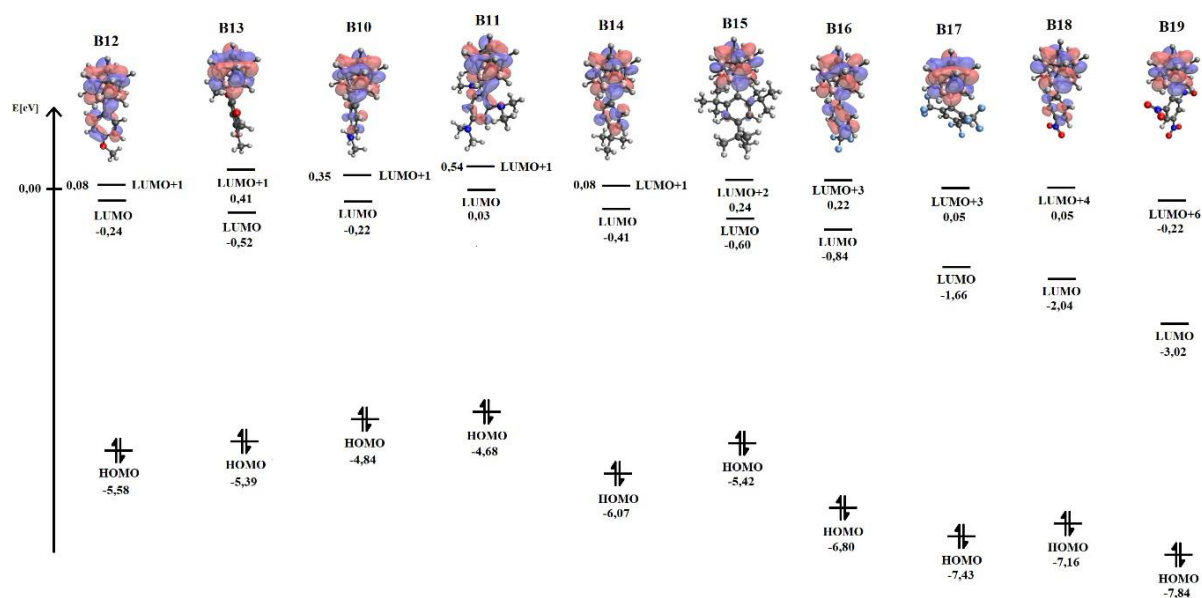
B9 NMR spektrumok



6. F. ábra: **B9** ^{13}C NMR spektruma CDCl_3 oldószerben 500 MHz-en



7. F. ábra: B9 ^1H NMR spektruma CDCl_3 oldószerben 500 MHz-en



8. F. ábra: Fenil-orto-karborán szubsztituens hatásának vizsgálata

VII. 3. XYZ geometriák

Az alábbiakban a dolgozatban optimált rendszerek energiáit és xyz geometriáit írtam le.

karborán

E (ω B97XD/def2TZVP): -332.125941

C	0.005142	-0.027740	0.010893
B	0.004191	-0.020471	1.724642
B	1.507599	-0.019141	0.785347
B	1.237202	-0.928045	-0.717415
B	-0.438504	-1.506093	-0.731730
H	-1.154248	-1.458872	-1.668992
C	-1.056778	-0.973324	0.774177
B	-0.650749	-2.609162	0.639594
B	0.901005	-2.734811	1.486450
B	0.860808	-2.609749	-0.291304
B	2.069177	-1.694612	0.646798
B	1.301198	-1.130887	2.153472
B	-0.379988	-1.699946	2.142102
H	-2.083466	-0.644002	0.759623
H	1.893039	-0.976236	3.168453
H	1.138242	-3.505854	-1.015439
H	3.227249	-1.941230	0.588340
H	1.209994	-3.737493	2.038289
H	-1.531182	-3.396927	0.579726

H	1.689382	-0.529169	-1.735135
H	2.140095	0.980235	0.761408
H	-0.445236	0.925079	2.270725
H	-1.080750	-1.887765	3.076464
H	-0.395459	0.859086	-0.453664

1

E (ωB97XD/def2TZVP): -232.246593

C	-0.002983	0.000000	0.033516
C	0.011612	0.000000	1.421264
C	1.219476	0.000000	2.102643
C	2.414057	-0.000000	1.396504
C	2.399567	-0.000000	0.009685
C	1.190751	-0.000000	-0.672210
H	-0.921069	0.000000	1.971434
H	1.230589	0.000000	3.185435
H	3.357495	-0.000000	1.928002
H	3.331589	-0.000000	-0.541624
H	1.180884	-0.000000	-1.755025
H	-0.946358	0.000000	-0.498125

2

E (ωB97XD/def2TZVP): -385.886296

C	-0.007864	0.000000	0.004540
C	0.019188	0.000000	1.419351
C	1.204215	-0.000000	2.096147
C	2.425645	-0.000000	1.390954
C	2.432035	-0.000000	0.026292
C	1.220300	-0.000000	-0.704540
H	-0.920685	0.000000	1.959120
H	1.210900	-0.000000	3.178786
H	3.359896	-0.000000	1.938063
H	3.369426	-0.000000	-0.517777
C	-1.219600	0.000000	-0.726292
C	-1.213209	0.000000	-2.090954
C	0.008221	0.000000	-2.796147
C	1.193248	-0.000000	-2.119351
H	-2.156990	0.000000	-0.182223
H	-2.147460	0.000000	-2.638063
H	0.001535	0.000000	-3.878786
H	2.133120	-0.000000	-2.659120

3

E (ωB97XD/def2TZVP): -539.529734

C	0.041258	-0.000000	-0.037671
C	0.080342	-0.000000	1.394396
C	1.251428	-0.000000	2.057965
C	2.500128	-0.000000	1.355771
C	2.510948	0.000000	-0.055001
C	1.246134	0.000000	-0.771685
H	-0.859334	-0.000000	1.934030
H	1.271048	-0.000000	3.141435
C	-1.189452	0.000000	-0.718368
C	-1.239106	0.000000	-2.087764
C	-0.047425	0.000000	-2.821108

C	1.163994	0.000000	-2.176127
H	-2.104595	-0.000000	-0.137784
H	-2.192489	0.000000	-2.600486
H	-0.079670	0.000000	-3.903277
H	2.066329	0.000000	-2.771312
C	3.716413	-0.000000	2.061827
C	4.916798	-0.000000	1.400981
C	4.933735	0.000000	0.001891
C	3.757967	0.000000	-0.706077
H	3.688396	-0.000000	3.145257
H	5.846465	-0.000000	1.955516
H	5.878707	0.000000	-0.526412
H	3.804982	0.000000	-1.785996

4

E (ω B97XD/def2TZVP): -615.759429

C	0.025198	-0.000000	-0.003266
C	0.058082	-0.000000	1.432930
C	1.224822	-0.000000	2.106260
C	2.484618	-0.000000	1.416674
H	-0.884403	-0.000000	1.967708
H	1.233112	-0.000000	3.189940
C	-1.170025	-0.000000	-0.719289
C	-1.164471	0.000000	-2.104190
C	0.031498	0.000000	-2.801903
C	1.249686	0.000000	-2.124646
H	-2.109941	-0.000000	-0.180056
H	-2.102396	0.000000	-2.644968
H	0.028757	0.000000	-3.885514
C	3.702267	-0.000000	2.093630
C	4.898635	-0.000000	1.395982
C	4.904800	0.000000	0.011337
C	3.709262	0.000000	-0.704548
C	2.483558	-0.000000	0.001587
H	3.705441	-0.000000	3.177249
H	5.836041	-0.000000	1.937706
C	2.509693	0.000000	-2.814052
C	3.676346	0.000000	-2.140696
H	2.501743	0.000000	-3.897751
H	5.844389	0.000000	-0.528215
H	4.619154	0.000000	-2.674775
C	1.250819	0.000000	-0.709824

5

E (ω B97XD/def2TZVP): -539.519147

C	-0.018094	0.000000	0.016992
C	-0.003987	0.000000	1.408108
C	1.187883	0.000000	2.124890
C	2.428919	-0.000000	1.414567
C	2.414961	-0.000000	0.023993
H	-0.945675	0.000000	1.946593

C	1.216496	0.000000	3.551359
H	3.356354	-0.000000	-0.515006
C	-1.233162	0.000000	-0.729986
C	-1.217272	0.000000	-2.086620
C	0.016791	-0.000000	-2.792750
C	1.194442	-0.000000	-2.119072
C	1.222767	-0.000000	-0.693056
H	-2.172653	0.000000	-0.189808
H	-2.146874	0.000000	-2.641583
H	0.009362	-0.000000	-3.875382
H	2.136173	-0.000000	-2.655334
C	2.393869	0.000000	4.224785
H	0.274706	0.000000	4.087509
H	2.401695	0.000000	5.307425
C	3.628153	-0.000000	3.518452
H	4.557938	-0.000000	4.073007
C	3.644231	-0.000000	2.162144
H	4.583509	-0.000000	1.621591

C1

E (ω B97XD/def2TZVP): -563.178237

C	0.065579	-0.028712	-0.005363
B	0.035625	-0.008150	1.702774
B	1.555042	-0.046151	0.794155
B	1.293303	-0.955112	-0.707585
B	-0.392613	-1.494713	-0.753276
H	-1.089086	-1.437197	-1.704420
C	-1.066687	-0.930113	0.737357
B	-0.650878	-2.581877	0.616905
B	0.878553	-2.739016	1.493177
B	0.875681	-2.622484	-0.282948
B	2.086694	-1.731276	0.672573
B	1.301617	-1.143752	2.159977
B	-0.389103	-1.673449	2.117168
C	-2.501629	-0.487358	0.718889
H	1.871502	-0.996444	3.188733
H	1.141474	-3.529939	-0.997573
H	3.240295	-2.001898	0.635741
H	1.149346	-3.746664	2.056449
H	-1.536913	-3.361473	0.540069
H	1.767966	-0.565584	-1.718943
H	2.202861	0.943726	0.775040
H	-0.401904	0.948843	2.237694
H	-1.098161	-1.843858	3.048197
H	-0.273425	0.870491	-0.489698
C	-3.452129	-1.267699	1.368569
C	-4.784805	-0.892835	1.373176
C	-5.188209	0.265907	0.729485
C	-4.246799	1.046941	0.080214
C	-2.912844	0.673004	0.074655
H	-3.149476	-2.173911	1.873909
H	-5.510052	-1.512756	1.884049
H	-6.230116	0.558417	0.733494
H	-4.547499	1.954320	-0.427201
H	-2.204484	1.304969	-0.442577

C2

E (ωB97XD/def2TZVP): -716.806468

C	0.034279	-0.048941	0.007635
B	0.062995	-0.038046	1.709125
B	1.549389	0.029117	0.743776
B	1.287605	-0.883097	-0.752217
B	-0.364656	-1.527701	-0.733741
H	-1.094688	-1.511843	-1.660273
C	-1.037512	-1.030580	0.793599
B	-0.489866	-2.643608	0.625798
B	1.079547	-2.702401	1.442595
B	0.997313	-2.572737	-0.330009
B	2.187199	-1.615036	0.585640
B	1.423618	-1.087466	2.105599
B	-0.226362	-1.725408	2.131010
C	-2.500060	-0.617897	0.797923
H	2.019618	-0.911907	3.114941
H	1.288429	-3.458479	-1.061810
H	3.353484	-1.809920	0.500780
H	1.435414	-3.694571	1.985878
H	-1.292655	-3.503890	0.543038
H	1.686394	-0.454355	-1.780485
H	2.122363	1.063883	0.709646
H	-0.406621	0.886520	2.272504
H	-0.841535	-1.935233	3.115303
H	-0.357167	0.833788	-0.461522
C	-3.535291	-1.380119	1.446629
C	-4.872157	-0.887116	1.381606
C	-5.164759	0.312815	0.699172
C	-4.171586	1.013026	0.094242
C	-2.852268	0.539259	0.150979
C	-3.344857	-2.595361	2.154472
C	-5.925149	-1.599754	2.003514
H	-6.190200	0.660147	0.668209
H	-4.379975	1.934311	-0.433247
H	-2.110684	1.140409	-0.348908
C	-4.382136	-3.259122	2.743331
H	-2.366041	-3.025217	2.242848
H	-4.184628	-4.182935	3.271871
C	-5.693904	-2.762169	2.672588
H	-6.926979	-1.193656	1.932767
H	-6.507800	-3.297749	3.143837

C3

E (ωB97XD/def2TZVP): -870.448749

C	-0.374685	-0.474668	-0.095512
B	-0.015836	-0.046062	1.531655
B	1.187712	0.081538	0.239766
B	0.889067	-1.203035	-0.946536
B	-0.519363	-2.136864	-0.411972
H	-1.393090	-2.493158	-1.121156
C	-0.995008	-1.398104	1.097768
B	-0.105938	-2.882458	1.130942
B	1.548341	-2.436243	1.547214
B	1.108717	-2.759493	-0.144397
B	2.172791	-1.389554	0.257803
B	1.602131	-0.678690	1.786712
B	0.186350	-1.607985	2.324165
C	-2.480115	-1.389627	1.413311

H	2.314002	-0.140089	2.566589
H	1.462790	-3.723250	-0.736735
H	3.314178	-1.362393	-0.061638
H	2.228733	-3.179712	2.172165
H	-0.650363	-3.886963	1.424427
H	0.976128	-0.963537	-2.101985
H	1.478591	1.168447	-0.126941
H	-0.547746	0.881230	2.026855
H	-0.213754	-1.723623	3.431472
C	-2.953236	-2.490488	2.039936
C	-4.335232	-2.724197	2.289180
C	-5.285026	-1.796314	1.838030
C	-4.809290	-0.565345	1.233294
C	-3.417948	-0.326903	1.069434
H	-2.270553	-3.268298	2.345273
C	-4.746261	-3.905770	2.932455
C	-6.645640	-2.099648	2.030928
C	-5.721458	0.432551	0.845148
C	-3.035269	0.955790	0.622111
C	-5.312761	1.644215	0.356127
H	-6.780950	0.251908	0.949065
H	-6.041749	2.390930	0.069849
C	-3.948894	1.915498	0.270719
C	-6.076389	-4.171593	3.118540
H	-3.992023	-4.605531	3.272020
H	-6.389469	-5.081710	3.613316
C	-7.031527	-3.258715	2.655956
H	-3.602906	2.887087	-0.057551
H	-1.999405	1.240493	0.602318
H	-1.075245	0.139876	-0.631153
H	-7.413699	-1.420949	1.689942
H	-8.085010	-3.466817	2.792867

C4

E (ωB97XD/def2TZVP): -946.679337

C	0.077440	-0.389113	0.182183
C	0.071500	-0.279169	1.560700
C	1.263683	-0.114641	2.262549
C	2.490727	-0.058781	1.566862
C	2.483315	-0.156401	0.153214
C	1.271906	-0.325367	-0.514180
C	3.724821	-0.072942	-0.558262
C	4.884415	0.097527	0.100617
C	4.920098	0.183689	1.531879
C	3.721486	0.096086	2.277061
C	1.296023	0.041114	3.681444
C	2.453531	0.177011	4.355596
C	3.740577	0.162194	3.703779
C	4.991214	0.236263	4.360096
C	6.141737	0.373664	3.588494
C	6.115754	0.359412	2.213450
C	5.224656	0.153858	5.857513
B	4.276592	1.123028	6.924377
B	5.269234	1.401511	8.344162
B	5.626727	-0.172837	9.094513
B	4.855805	-1.432864	8.119341
B	6.584689	-1.129761	7.938149
B	6.841378	0.623761	8.075875

B	6.003955	1.412624	6.725450
B	6.809071	-0.145728	6.489610
B	5.596065	-1.424156	6.508210
C	4.152379	-0.590762	6.835694
B	4.040352	0.122945	8.365154
H	5.125108	2.404782	8.958735
H	2.976790	0.157621	8.882967
H	5.555563	-2.328536	5.750732
H	6.340208	2.359142	6.100253
H	7.727622	-0.258624	5.758871
H	3.437655	1.800428	6.450250
H	7.851510	1.079012	8.498396
H	7.396480	-1.933576	8.254215
H	4.327598	-2.432301	8.468892
H	3.284801	-1.005724	6.355291
H	5.744102	-0.298900	10.267486
H	7.094445	0.485639	4.079206
H	7.040070	0.463168	1.658857
H	0.355993	0.075289	4.219403
H	2.383709	0.367570	5.410507
H	5.821982	0.167599	-0.437425
H	3.707255	-0.144715	-1.639098
H	-0.862705	-0.316642	2.108070
H	-0.853668	-0.519135	-0.354161
H	1.274819	-0.404476	-1.594741

C5

E (ω B97XD/def2TZVP): -870.422122

C	0.026846	0.001687	0.015137
C	0.027672	-0.010462	1.367910
C	1.248340	-0.013254	2.106011
C	2.507180	-0.086596	1.424670
C	2.444131	-0.023327	-0.003259
C	1.264444	0.029587	-0.672157
C	1.215407	0.059156	3.487013
C	2.378147	0.221980	4.218745
C	3.650819	0.178043	3.559985
C	3.704764	-0.160660	2.182405
C	4.772065	0.549995	4.373085
C	4.654374	0.809340	5.701018
C	3.404914	0.716975	6.359464
C	2.300488	0.449420	5.624990
C	4.961256	-0.763091	1.554355
B	4.876933	-1.851440	0.208904
B	6.079438	-3.112860	0.490970
B	7.679911	-2.335790	0.546752
B	7.451563	-0.589099	0.301425
B	6.448817	-1.752374	-0.589758
B	5.718080	-0.287690	0.089411
B	6.493486	0.039910	1.632797
B	7.689346	-1.232116	1.933132
B	6.849029	-2.786692	2.042364
B	5.114263	-2.491867	1.829251
C	6.128919	-1.353808	2.562936
H	6.531474	1.104472	2.136587
H	5.890199	-4.217201	0.104050

H	8.255544	0.114617	-0.211943
H	8.667642	-2.895373	0.204823
H	6.532275	-1.885001	-1.765311
H	5.268036	0.634240	-0.496453
H	8.569721	-0.977728	2.682054
H	7.163745	-3.568151	2.873318
H	4.268836	-2.991777	2.483847
H	3.839033	-2.057521	-0.304903
H	5.955765	-1.216591	3.614095
H	0.260235	0.049533	3.999413
H	1.320283	0.427903	6.085844
H	3.334761	0.901295	7.423207
H	1.273686	0.108234	-1.751774
H	-0.902576	0.019871	-0.538778
H	-0.901139	0.008881	1.925056
H	3.349967	0.042458	-0.576035
H	5.732002	0.723260	3.919446
H	5.529611	1.121020	6.256919

B1

E (ωB97XD/def2TZVP): -563.189214

C	0.010226	-0.029159	0.001542
B	0.036935	0.001389	1.715067
B	1.524193	-0.031881	0.755222
B	1.218921	-0.957510	-0.731593
B	-0.464004	-1.511660	-0.715861
H	-1.193647	-1.466773	-1.642976
C	-1.052050	-0.950594	0.791501
B	-0.671906	-2.592205	0.674810
B	0.894631	-2.744913	1.509607
B	0.824563	-2.624597	-0.276217
B	2.056190	-1.715884	0.631751
B	1.322209	-1.121823	2.140969
B	-0.365798	-1.664619	2.157435
H	-2.074171	-0.607214	0.790272
H	1.930591	-0.969150	3.146201
H	1.081724	-3.540132	-0.983764
H	3.209493	-1.983294	0.562944
C	1.312341	-4.084267	2.234324
H	-1.559707	-3.373178	0.643916
H	1.665491	-0.578836	-1.759406
H	2.172339	0.956454	0.706602
H	-0.393719	0.958931	2.255221
H	-1.057814	-1.825289	3.103530
H	-0.384390	0.857174	-0.468615
C	2.380504	-4.845899	1.759505
C	2.761292	-6.023744	2.383129
C	2.076438	-6.469699	3.503285
C	1.010535	-5.729642	3.991059
C	0.636369	-4.552574	3.360980

H	2.925359	-4.510941	0.884330
H	3.594804	-6.595364	1.993596
H	2.371569	-7.389364	3.993055
H	0.468612	-6.069735	4.865098
H	-0.199985	-3.988314	3.757544

B2

E (ωB97XD/def2TZVP): -716.824012

C	-0.000000	0.000000	-0.000000
C	-0.000000	0.000000	1.436633
C	1.237900	0.000000	2.140087
C	2.455043	0.013534	1.422834
C	2.445373	0.031492	0.063012
C	1.221994	0.023682	-0.631393
C	-1.181204	0.009170	2.221554
C	-1.143211	0.005140	3.586679
C	0.086349	-0.007759	4.269402
C	1.247174	-0.007764	3.555255
B	-1.301340	-0.025260	-0.923143
B	-1.799288	-1.516114	-1.784705
C	-3.474375	-1.359293	-1.983257
B	-2.499495	-1.068272	-3.353423
C	-3.857754	-0.112765	-2.931976
B	-4.177914	0.024336	-1.255327
B	-2.833329	-0.853297	-0.509034
B	-2.801026	0.921643	-0.631146
B	-3.505318	1.367068	-2.194665
B	-1.743010	1.341397	-1.996129
B	-2.478860	0.699212	-3.476668
B	-1.137325	-0.165973	-2.716880
H	-5.301164	-0.050570	-0.899561
H	-4.724603	-0.240071	-3.560276
H	-0.099484	-0.255133	-3.279599
H	-2.945645	1.620796	0.313625
H	-1.114798	2.346343	-2.017486
H	-4.213343	2.286692	-2.422901
H	-3.081605	-1.515330	0.438018
H	-1.350296	-2.604460	-1.673070
H	-2.601422	-1.801777	-4.272943
H	-2.500336	1.175430	-4.559146
H	-4.117555	-2.222572	-2.044259
H	3.388120	0.014167	1.974224
H	3.373766	0.049044	-0.494152
H	1.261246	0.036913	-1.711791
H	-2.142864	0.031615	1.738084
H	-2.069335	0.016020	4.147880
H	0.106807	-0.012277	5.351845
H	2.204759	-0.010796	4.063186

B3

E (ωB97XD/def2TZVP): -870.467192

C	0.000117	-0.000616	-0.000061
C	0.000049	-0.000867	1.370407
C	1.194305	-0.000225	2.113922
C	2.432748	-0.008262	1.422396

C	2.393377	0.002793	0.014043
C	1.214816	0.006152	-0.686209
C	1.171655	0.017688	3.565376
C	2.397957	0.036908	4.249423
C	3.619920	0.017337	3.511207
C	3.689625	-0.015957	2.157297
C	2.417355	0.066319	5.655996
C	1.251814	0.073978	6.375557
C	0.026129	0.051229	5.699703
C	-0.011356	0.023854	4.327999
B	5.145722	-0.063180	1.503346
B	6.600749	-0.225139	2.562610
B	7.952883	0.619885	1.799775
B	6.313813	1.286365	1.673101
B	5.677830	0.875378	0.065367
B	7.387713	1.295867	0.261520
C	8.179569	-0.195867	0.336867
B	6.906125	-0.040411	-0.796917
B	5.563723	-0.898445	-0.024257
B	6.118974	-1.568875	1.517521
B	7.831571	-1.146113	1.719538
C	7.150276	-1.427553	0.180755
H	7.174479	-0.119488	-1.943875
H	9.161315	-0.337801	-0.085569
H	6.551961	-0.313869	3.742276
H	4.952359	1.585488	-0.544314
H	6.025094	2.295738	2.223282
H	7.959601	2.206910	-0.230392
H	4.869029	-1.550450	-0.723603
H	5.776702	-2.651959	1.846482
H	8.662623	-1.891422	2.103832
H	8.900050	1.082497	2.336232
H	7.519194	-2.296383	-0.340512
H	4.529444	0.026842	4.097593
H	-0.975822	0.007421	3.840843
H	-0.899604	0.055862	6.261271
H	3.314275	0.021453	-0.542153
H	1.230886	0.017909	-1.768782
H	-0.936540	0.000543	-0.542980
H	-0.950279	0.002682	1.884585
H	1.275479	0.096769	7.457611
H	3.375488	0.082004	6.162465

B4

E (ω B97XD/def2TZVP): -946.695344

C	5.493799	-1.779378	0.001524
C	4.258569	-2.402362	-0.002650
C	3.083813	-1.652202	-0.003210
C	3.156127	-0.240676	0.000826
C	4.426158	0.388176	0.002558
C	5.577650	-0.397816	0.003641
C	4.490762	1.821432	0.002492
C	3.368385	2.563948	0.000739
C	2.070840	1.951625	0.001510
C	1.962668	0.542582	0.002766
C	1.788201	-2.259546	-0.011160
C	0.663999	-1.517747	-0.007893
C	0.682699	-0.080654	0.005313

C	-0.492097	0.701292	0.015600
C	-0.330174	2.089878	0.004224
C	0.904047	2.705262	-0.001996
B	-2.007752	0.181359	0.031557
B	-2.793808	-0.639929	-1.352061
B	-4.464437	-0.049053	-1.498815
C	-5.189256	-0.519917	-0.016115
B	-4.200725	-1.439114	1.038148
B	-4.590401	0.251744	1.365370
B	-4.756062	1.103040	-0.185431
B	-3.189499	1.053351	-1.012691
B	-3.264311	1.241793	0.754707
B	-2.913862	-0.329625	1.506942
B	-2.647230	-1.492506	0.198985
C	-4.088124	-1.495245	-0.672640
H	-5.115134	-0.126243	-2.480286
H	-4.459268	-2.400851	-1.124925
H	-2.392578	-0.449958	2.564126
H	-2.853782	1.920174	-1.747239
H	-2.991847	2.261009	1.293779
H	-2.282163	-1.082169	-2.322473
H	-5.615749	1.902559	-0.329114
H	-5.343873	0.485762	2.246491
H	-4.687509	-2.364794	1.585683
H	-2.097751	-2.535942	0.258149
H	-6.215358	-0.843587	-0.085652
H	-1.206647	2.723220	-0.001318
H	0.967944	3.787212	-0.009888
H	1.725304	-3.341625	-0.021111
H	-0.286545	-2.021552	-0.018557
H	3.422797	3.646309	-0.000788
H	5.465651	2.294647	0.002925
H	4.193677	-3.484168	-0.005632
H	6.398188	-2.374538	0.002697
H	6.546666	0.087329	0.006402

B5

E (ω B97XD/def2TZVP): -870.441425

C	0.000752	-0.002043	-0.000324
C	0.000051	-0.000748	1.430316
C	1.290766	-0.001000	2.054382
C	2.470091	-0.134224	1.262365
C	2.406380	-0.182819	-0.089382
C	1.144738	-0.079484	-0.726925
C	1.386968	0.145613	3.428269
C	0.265123	0.421889	4.192099
C	-1.029158	0.423602	3.575467
C	-1.180492	0.060795	2.213172
C	0.397985	0.720159	5.581061
C	-0.671792	1.086404	6.326096
C	-1.942328	1.193374	5.707094
C	-2.110475	0.868409	4.399896
B	-2.590398	-0.469556	1.641720
B	-3.384735	0.112086	0.146641
C	-5.039082	-0.122034	0.397154
B	-5.476640	-0.719818	1.939367
B	-4.803894	-2.356930	1.948739
B	-4.051073	-2.667826	0.380775

C	-5.417103	-1.684348	0.525428
B	-4.241173	-1.230053	-0.633840
B	-2.713540	-1.534735	0.175095
B	-3.041826	-2.220122	1.772104
B	-3.937645	-1.029221	2.724559
B	-4.139690	0.423906	1.719153
H	-2.321007	-3.014678	2.275719
H	-4.550402	-1.246240	-1.773165
H	-6.373724	-1.978661	0.124505
H	-3.895292	-0.999461	3.903887
H	-1.790298	-1.868878	-0.480185
H	-4.171055	-3.723811	-0.138370
H	-3.061411	1.021146	-0.538233
H	-4.315253	1.538997	2.073721
H	-6.537578	-0.425571	2.365714
H	-5.431199	-3.203398	2.486315
H	-5.771190	0.509865	-0.079667
H	1.387879	0.671190	6.019591
H	2.360603	0.101511	3.904123
H	3.425105	-0.168824	1.773585
H	3.307838	-0.268734	-0.682554
H	1.093942	-0.046858	-1.808166
H	-0.558585	1.325581	7.375782
H	-2.787192	1.553501	6.280886
H	-3.083040	1.011490	3.962883
H	-0.928058	0.122753	-0.528618

B6

E (ω B97XD/def2TZVP): -563.191370

C	-0.213719	-0.116392	0.023582
B	0.018581	0.019908	1.731393
B	1.371051	0.070519	0.574940
B	0.987384	-0.945621	-0.828683
B	-0.610469	-1.671179	-0.582801
H	-1.448974	-1.740674	-1.411328
C	-1.064393	-1.097392	0.967691
B	-0.529046	-2.696432	0.858648
B	1.128372	-2.634155	1.485066
B	0.835794	-2.624641	-0.273313
B	2.067342	-1.551520	0.439747
B	1.462197	-0.964465	2.010795
B	-0.142764	-1.673725	2.257530
H	-2.108487	-0.853924	1.087268
H	2.167385	-0.694555	2.924340
H	1.098268	-3.536564	-0.983125
H	3.224972	-1.697132	0.229324
H	1.599900	-3.570958	2.037938
H	-1.329155	-3.560678	0.970010
H	1.260508	-0.568540	-1.916280
H	1.900428	1.115925	0.410322
C	-0.577611	1.270240	2.469029
H	-0.687809	-1.880373	3.287008

H	-0.757465	0.703911	-0.418428
C	-1.284484	1.135375	3.664309
C	-1.815169	2.240003	4.311896
C	-1.648130	3.507095	3.774964
C	-0.945336	3.662957	2.590145
C	-0.416113	2.554830	1.948098
H	-1.417777	0.153018	4.100819
H	-2.357994	2.111036	5.239837
H	-2.060808	4.371096	4.280401
H	-0.804648	4.649887	2.167628
H	0.143700	2.696862	1.030433

B7

E (ω B97XD/def2TZVP): -563.189754

C	-0.076561	0.023315	0.178020
B	0.156870	-0.111175	1.865362
B	1.532694	-0.006004	0.734021
B	1.036490	-0.808571	-0.781624
B	-0.625740	-1.391735	-0.617029
H	-1.462932	-1.271413	-1.441059
C	-1.029669	-0.990058	0.998831
B	-0.652902	-2.605077	0.675149
B	1.001362	-2.788403	1.287149
B	0.716355	-2.519468	-0.450533
B	2.047410	-1.675535	0.383108
B	1.493938	-1.242282	2.018810
B	-0.173069	-1.820354	2.195062
H	-2.046664	-0.666614	1.153387
H	2.218066	-1.173271	2.955044
H	0.887916	-3.349728	-1.278589
H	3.185962	-1.904959	0.145415
H	1.379318	-3.830120	1.708342
H	-1.535485	-3.392539	0.673160
H	1.349289	-0.325625	-1.815328
C	2.378736	1.322036	0.720929
H	-0.200561	0.786853	2.543369
H	-0.736922	-2.088648	3.199752
H	-0.528566	0.946671	-0.149589
C	3.192757	1.649127	1.805524
C	3.940872	2.815884	1.816779
C	3.885502	3.687846	0.740360
C	3.081845	3.382238	-0.347052
C	2.341679	2.210231	-0.354238
H	3.243657	0.978477	2.654891
H	4.568042	3.045433	2.669228
H	4.468362	4.600343	0.747438
H	3.036301	4.054615	-1.194772

H	1.733961	1.980929	-1.222706
---	----------	----------	-----------

B8

E (ω B97XD/def2TZVP): -563.188704

C	-0.032577	-0.032929	0.016406
B	0.000638	-0.026384	1.729101
B	1.483871	0.004311	0.758649
B	1.200192	-0.909763	-0.738134
B	-0.461491	-1.519058	-0.715172
H	-1.195450	-1.488846	-1.639834
C	-1.060191	-1.000893	0.801242
B	-0.623619	-2.625270	0.658173
B	0.946391	-2.721651	1.472224
B	0.871048	-2.613812	-0.314849
B	2.071232	-1.658208	0.608639
B	1.328029	-1.111482	2.130976
B	-0.340543	-1.712993	2.155604
H	-2.093385	-0.692512	0.808383
H	1.939358	-0.943974	3.132227
C	1.233707	-3.811807	-1.278123
H	3.234163	-1.875973	0.528409
H	1.287851	-3.722046	2.008843
H	-1.484706	-3.435337	0.612053
H	1.624996	-0.508784	-1.766532
H	2.097876	1.014681	0.722089
H	-0.455807	0.910071	2.284565
H	-1.018637	-1.915583	3.103425
H	-0.460531	0.845158	-0.440255
C	0.262250	-4.421303	-2.073202
C	0.574874	-5.474910	-2.918001
C	1.876763	-5.946646	-2.985273
C	2.857159	-5.358434	-2.201147
C	2.535843	-4.305066	-1.358946
H	-0.763229	-4.070746	-2.030272
H	-0.199540	-5.929855	-3.523396
H	2.125260	-6.770004	-3.643294
H	3.876477	-5.722116	-2.244074
H	3.313474	-3.859316	-0.750384

B9

E (ω B97XD/def2TZVP): -563.214857

C	-0.020429	-0.019021	0.000423
B	-0.032450	-0.008125	1.704736
B	1.489179	-0.001247	0.791721
B	1.242034	-0.915772	-0.706254
B	-0.420230	-1.493733	-0.719027

H	-1.102079	-1.598420	-1.676364
B	-1.211247	-0.931410	0.775917
C	-0.549186	-2.479517	0.646165
B	0.908462	-2.703019	1.500727
B	0.882865	-2.587145	-0.267655
B	2.095519	-1.670884	0.666177
B	1.282029	-1.104522	2.158106
B	-0.392027	-1.681319	2.143839
H	-2.366431	-0.699602	0.713141
H	1.864738	-0.961417	3.180136
H	1.085382	-3.539800	-0.938890
C	3.632531	-2.024246	0.580144
H	1.130307	-3.749009	2.006772
H	-1.241211	-3.305609	0.589421
H	1.726977	-0.553630	-1.722531
H	2.147021	0.981569	0.765348
H	-0.398211	0.956336	2.283089
H	-1.040794	-2.033551	3.067688
H	-0.342425	0.876640	-0.508157
C	4.202800	-2.453556	-0.619368
C	5.549903	-2.767186	-0.708726
C	6.363339	-2.657622	0.408753
C	5.818149	-2.233359	1.610458
C	4.469414	-1.921523	1.691224
H	3.582961	-2.545708	-1.504448
H	5.965675	-3.097851	-1.652635
H	7.416327	-2.901723	0.343083
H	6.445089	-2.144566	2.489226

B10

E (ω B97XD/def2TZVP): -697.165702

C	0.023148	-0.476083	-0.417090
B	0.139241	0.235003	1.138557
B	1.571644	-0.136906	0.163184
B	1.234654	-1.584489	-0.807682
B	-0.411302	-2.134833	-0.451465
H	-1.191949	-2.481021	-1.267200
C	-0.944848	-1.033292	0.747830
B	-0.479075	-2.576505	1.260616
B	1.131334	-2.325166	1.953373
B	0.960399	-2.945298	0.294237
B	2.217204	-1.718301	0.674114
B	1.508080	-0.587604	1.876171
B	-0.141913	-1.126391	2.233802
H	-1.982678	-0.748814	0.683091
H	2.167546	-0.026580	2.685403
H	1.230648	-4.055858	-0.018838
C	3.759470	-2.021105	0.601784
H	1.511335	-3.011294	2.843206
H	-1.326213	-3.326910	1.605690
H	1.601671	-1.635583	-1.931533
H	2.163238	0.767494	-0.318851

H	-0.309417	1.317942	1.282487
H	-0.767951	-0.925275	3.217379
H	-0.444142	0.137539	-1.170510
C	4.545066	-1.588633	-0.464672
C	5.901509	-1.846470	-0.543347
C	6.558371	-2.558900	0.470880
C	5.774038	-3.009702	1.543355
C	4.419312	-2.738754	1.597222
H	4.086779	-1.029836	-1.273924
H	6.446532	-1.486568	-1.403851
N	7.919426	-2.799021	0.420298
H	6.218469	-3.578025	2.347446
H	3.858776	-3.106593	2.449061
C	8.499286	-3.738057	1.349778
C	8.630541	-2.539089	-0.807743
H	8.573563	-1.482506	-1.079499
H	9.682142	-2.782127	-0.669879
H	8.249248	-3.127947	-1.653300
H	9.570766	-3.801750	1.171296
H	8.360222	-3.407007	2.381440
H	8.074193	-4.746820	1.256868

B11

E (ω B97XD/def2TZVP): -965.104749

C	1.064186	1.178029	0.254272
C	0.314261	-0.011995	0.322617
C	1.071567	-1.198963	0.245255
C	2.426135	-1.194786	-0.064940
C	3.116114	-0.000283	-0.286670
C	2.417262	1.187060	-0.058479
B	-1.274527	0.001281	0.128666
B	-1.931555	1.083859	-1.164040
B	-3.602352	1.514105	-0.766491
B	-2.410025	1.344743	0.530842
B	-2.635213	-0.239062	1.300323
B	-4.040777	0.698575	0.747625
C	-4.431873	0.042495	-0.756331
B	-3.977348	-1.043542	0.486483
B	-2.312922	-1.481122	0.076628
B	-1.869908	-0.665470	-1.433075
B	-3.261849	0.282339	-1.987818
C	-3.452214	-1.181653	-1.133138
N	0.432098	-2.433947	0.492510
C	0.061337	-2.650101	1.876064
N	4.444035	0.005142	-0.666831
C	5.192951	-1.226817	-0.622757
N	0.420799	2.410576	0.533995
C	0.267678	2.653282	1.954117
C	0.972746	-3.621405	-0.117673
C	5.183293	1.242964	-0.616136
C	0.875693	3.580709	-0.175031
H	-4.787119	-1.812364	0.872308
H	-5.452506	-0.038180	-1.094066
H	-1.237562	1.822464	-1.776981
H	-2.463281	-0.438714	2.457784
H	-2.126829	2.305491	1.152765
H	-4.918148	1.130090	1.414719
H	-2.060236	-2.618108	0.248228
H	-1.240665	-1.244158	-2.251330

H	-3.640049	0.323183	-3.106416
H	-4.191535	2.485032	-1.099615
H	-3.892362	-1.993797	-1.688844
H	2.948927	-2.136360	-0.109795
H	2.929025	2.135248	-0.100501
H	1.826908	3.992498	0.202654
H	0.994248	3.350000	-1.233410
H	0.120629	4.364476	-0.078416
H	-0.153688	1.775102	2.440982
H	1.230131	2.891040	2.436606
H	-0.414777	3.490976	2.113484
H	0.218489	-4.411387	-0.074587
H	1.208769	-3.431071	-1.164277
H	1.877868	-4.005908	0.381611
H	-0.374138	-1.746951	2.297306
H	-0.681436	-3.449150	1.941364
H	0.929654	-2.934573	2.491413
H	6.192223	1.071740	-0.986367
H	4.723627	1.998200	-1.257100
H	5.254653	1.656338	0.399380
H	4.740763	-1.981878	-1.269461
H	6.201095	-1.045201	-0.990127
H	5.266358	-1.646215	0.390234

B12

E (ω B97XD/def2TZVP): -677.723848

C	0.084018	-0.075902	-0.041603
B	0.114719	0.015000	1.666880
B	1.601270	-0.034026	0.703509
B	1.299038	-1.013492	-0.743868
B	-0.374802	-1.589589	-0.705660
H	-1.106893	-1.583733	-1.632186
C	-0.966280	-0.979334	0.783301
B	-0.565967	-2.621002	0.722233
B	1.000693	-2.709502	1.546594
B	0.928295	-2.670076	-0.231974
B	2.176247	-1.722241	0.636530
B	1.414202	-1.077421	2.123914
B	-0.265415	-1.641489	2.173150
H	-1.992114	-0.647899	0.771643
H	2.019090	-0.870771	3.122308
H	1.200564	-3.600026	-0.914694
C	3.708203	-2.077009	0.536786
H	1.323615	-3.684556	2.138726
H	-1.447876	-3.409457	0.717818
H	1.739593	-0.666142	-1.785794
H	2.239744	0.957872	0.617490
H	-0.322320	0.986364	2.176434
H	-0.949003	-1.780651	3.128557
H	-0.321251	0.787832	-0.544139
C	4.308253	-2.361289	-0.684522
C	5.654875	-2.684966	-0.794984
C	6.442184	-2.732671	0.348571
C	5.865431	-2.457763	1.586028
C	4.525964	-2.138107	1.669296
H	3.714003	-2.338094	-1.591491
H	6.069664	-2.898445	-1.769922
O	7.762815	-3.036801	0.360467
H	6.487783	-2.502941	2.470503

H	4.102291	-1.933181	2.645350
C	8.389434	-3.326810	-0.864273
H	9.429949	-3.540957	-0.630463
H	7.942556	-4.201611	-1.347594
H	8.343713	-2.475552	-1.551229

B13

E (ωB97XD/def2TZVP):-906.780644

C	-0.115322	-0.903072	-0.625566
B	-0.020210	0.160798	0.707345
B	1.426579	-0.400777	-0.145388
B	1.114324	-2.050640	-0.741165
B	-0.520863	-2.524745	-0.261047
H	-1.288435	-3.073411	-0.971622
C	-1.083233	-1.178943	0.636681
B	-0.589543	-2.541857	1.502614
B	1.009728	-2.106208	2.116424
B	0.864788	-3.107085	0.656674
B	2.123377	-1.810906	0.728089
B	1.363019	-0.427284	1.623033
B	-0.281862	-0.898344	2.096543
H	-2.125386	-0.935900	0.505194
H	1.974638	0.355660	2.281514
H	1.150415	-4.256413	0.621344
C	3.682143	-2.176377	0.670530
H	1.340966	-2.559522	3.153318
H	-1.419177	-3.205081	2.023665
H	1.455953	-2.372299	-1.824243
H	1.969846	0.394671	-0.826768
H	-0.483949	1.240571	0.588311
H	-0.908637	-0.476970	3.007385
H	-0.584451	-0.496548	-1.506975
C	4.439677	-1.967400	-0.497450
C	5.754836	-2.402002	-0.648156
C	6.375394	-3.068727	0.398301
C	5.688427	-3.266706	1.581649
C	4.383953	-2.820645	1.703801
O	3.821804	-1.304470	-1.505271
H	6.282913	-2.221328	-1.569106
O	7.643197	-3.537799	0.348987
H	6.162421	-3.764810	2.415300
O	3.810277	-3.054896	2.925957
C	8.381913	-3.352755	-0.833226
H	9.355195	-3.805146	-0.656812
H	7.906190	-3.847186	-1.686270
H	8.516912	-2.290471	-1.061319
C	4.473076	-1.118721	-2.732802
H	3.761520	-0.601257	-3.373539
H	5.370602	-0.500604	-2.627672
H	4.743657	-2.072710	-3.196680
C	3.796376	-1.899360	3.748729
H	4.812749	-1.533558	3.924736
H	3.197269	-1.141439	3.249837
H	3.330652	-2.179999	4.691329

B14

E (ωB97XD/def2TZVP):-720.4579262

C	0.904852	1.195383	0.017455
C	0.185173	0.005333	0.010560
C	0.927286	-1.175860	-0.003866
C	2.309924	-1.162607	-0.008250
C	3.029471	0.032499	0.001227
C	2.292740	1.211252	0.013244
B	-1.391929	0.007795	0.019675
B	-2.337559	1.160658	-0.974002
B	-3.849669	1.513663	-0.119238
B	-2.353428	1.290406	0.800826
B	-2.357991	-0.351960	1.487347
B	-3.863549	0.582479	1.394975
C	-4.622884	0.013852	-0.005305
B	-3.850726	-1.142631	0.996839
B	-2.347339	-1.492434	0.129933
B	-2.330556	-0.564640	-1.383422
B	-3.829009	0.378851	-1.479808
C	-3.766827	-1.153276	-0.717215
C	4.558930	0.003143	-0.001584
C	5.052322	-0.722350	-1.262710
C	5.167407	1.407081	0.010587
C	5.055826	-0.745503	1.244633
H	-4.527411	-1.958040	1.517828
H	-5.695433	-0.074954	-0.069183
H	-1.820815	1.960414	-1.679987
H	-1.859411	-0.625900	2.526819
H	-1.846731	2.201261	1.366519
H	-4.546094	0.936662	2.293897
H	-1.962823	-2.611390	0.136592
H	-1.925229	-1.066402	-2.374945
H	-4.491868	0.484529	-2.451256
H	-4.523346	2.480999	-0.218197
H	-4.333885	-1.933385	-1.199368
H	0.416424	-2.132182	-0.010843
H	2.836747	-2.109478	-0.018528
H	2.794222	2.169283	0.019857
H	0.373468	2.140407	0.027017
H	6.256637	1.332738	0.008173
H	4.872870	1.983016	-0.868924
H	4.875641	1.966259	0.901716
H	4.690794	-1.750651	-1.303712
H	4.708319	-0.209745	-2.163159
H	6.144571	-0.750350	-1.280396
H	6.148138	-0.772634	1.259347
H	4.713247	-0.250321	2.155273
H	4.695416	-1.774750	1.267171

B15

E (ωB97XD/def2TZVP):-1034.932035

C	0.800613	1.221533	0.528507
C	0.033203	0.034390	0.613618
C	0.794076	-1.175886	0.562977
C	2.023052	-1.162138	-0.072730
C	2.615883	0.003549	-0.547500
C	2.036673	1.180410	-0.120727

B	-1.523204	0.034320	0.157569
B	-2.414160	1.518057	-0.394891
B	-4.148288	1.201700	-0.389846
B	-3.118763	0.475625	0.863911
B	-2.820732	-1.208581	0.399732
B	-4.399466	-0.482049	0.091301
C	-4.349790	-0.028368	-1.533109
B	-3.643110	-1.531574	-1.117980
B	-1.907004	-1.190213	-1.121248
B	-1.657992	0.484734	-1.600692
B	-3.240493	1.216497	-1.910135
C	-2.944346	-0.429716	-2.215777
C	0.427918	-2.459071	1.359292
C	-0.275655	-3.558003	0.549826
C	3.899107	-0.058330	-1.371101
C	3.638806	-0.898845	-2.630314
C	0.500171	2.538531	1.287950
C	0.410342	3.762292	0.367122
C	1.726674	-3.102866	1.893741
C	-0.369458	-2.079853	2.617898
C	4.369754	1.330022	-1.809318
C	5.018770	-0.710223	-0.545717
C	-0.712801	2.473288	2.224044
C	1.708626	2.745024	2.233788
H	-4.133132	-2.516151	-1.547885
H	-5.223602	-0.081620	-2.162334
H	-2.046291	2.622381	-0.230238
H	-2.768860	-2.095535	1.174889
H	-3.241487	0.809499	1.994271
H	-5.436338	-0.823443	0.546907
H	-1.188878	-2.014731	-1.563164
H	-0.769051	0.759976	-2.330271
H	-3.481680	1.924735	-2.823589
H	-5.018215	1.992324	-0.258165
H	-2.977856	-0.727276	-3.251680
H	2.556782	-2.095223	-0.185779
H	2.558721	2.112606	-0.280959
H	0.204643	4.658873	0.957159
H	1.348845	3.927231	-0.164792
H	-0.377378	3.657831	-0.376104
H	1.554677	3.647703	2.829616
H	1.809269	1.898111	2.915669
H	2.648778	2.856159	1.695509
H	-0.645819	3.289515	2.946429
H	-1.662430	2.577937	1.716121
H	-0.726785	1.533405	2.778382
H	1.463495	-3.851579	2.644063
H	2.293507	-3.616779	1.116456
H	2.376868	-2.362987	2.362650
H	-0.675768	-2.984226	3.149635
H	0.259182	-1.489575	3.288089
H	-1.258307	-1.495647	2.410671
H	-0.296430	-4.480916	1.135003
H	-1.299625	-3.315089	0.291157
H	0.271991	-3.758152	-0.373561
H	3.327779	-1.913231	-2.376343
H	2.850557	-0.449233	-3.237645
H	4.544685	-0.965700	-3.237974
H	5.253119	1.235184	-2.444032
H	3.599796	1.851996	-2.381070

H	4.644634	1.952866	-0.955697
H	5.943594	-0.752016	-1.126560
H	5.210906	-0.137212	0.363536
H	4.762459	-1.729039	-0.251802

B16

E (ω B97XD/def2TZVP): -900.296277

C	-0.000000	0.000000	0.000000
C	-0.000000	0.000000	1.392920
C	1.237621	-0.000000	2.038723
C	2.422837	0.002366	1.327476
C	2.394800	0.003801	-0.060762
C	1.180483	0.002458	-0.726190
B	-1.359864	-0.000539	2.198519
B	-2.750247	-1.004607	1.688165
B	-4.236571	-0.159191	2.155546
B	-2.842851	0.769661	1.582087
B	-2.011768	1.464397	2.995924
B	-3.783130	1.359694	2.960650
C	-4.135504	-0.041998	3.839462
B	-2.888874	0.970189	4.438941
B	-1.412197	0.112341	3.974658
B	-1.860453	-1.405968	3.169553
B	-3.629640	-1.514718	3.122786
C	-2.799246	-0.743695	4.407672
C	3.697605	0.011612	-0.810698
F	4.465606	-1.041422	-0.482485
F	3.529944	-0.024324	-2.137783
F	4.421899	1.110074	-0.535647
H	-3.057468	1.492203	5.484208
H	-5.012184	-0.110978	4.463275
H	-2.707087	-1.711220	0.737552
H	-1.448294	2.506336	2.973817
H	-2.873586	1.333298	0.539235
H	-4.556203	2.253656	3.002781
H	-0.508408	0.126368	4.737945
H	-1.247018	-2.391972	3.393525
H	-4.246275	-2.490156	3.371331
H	-5.308321	-0.266436	1.667236
H	-2.885076	-1.225415	5.368559
H	1.279321	-0.000837	3.121233
H	3.371417	0.003085	1.849589
H	1.153539	0.002783	-1.807126
H	-0.942634	-0.001525	-0.533969

B17

E (ω B97XD/def2TZVP): -1574.468195

C	-0.209694	-0.005420	0.055899
C	-0.168534	0.124599	1.463800
C	1.150057	0.178969	1.982789
C	2.260222	0.379838	1.179468
C	2.132511	0.467602	-0.189510
C	0.905606	0.201088	-0.746747
C	1.498852	-0.081379	3.439325
F	0.779301	-1.094460	3.935768
C	3.342318	0.768550	-1.031881
F	4.342095	-0.089136	-0.782479
C	-1.426590	-0.490192	-0.719659

F	-1.069155	-0.965420	-1.924763
F	2.782851	-0.448730	3.571491
F	1.343515	0.983551	4.235501
F	3.077836	0.705245	-2.339529
F	3.814035	1.998017	-0.777909
F	-2.019945	-1.511087	-0.092084
F	-2.337274	0.457033	-0.961577
B	-1.490159	0.516645	2.355754
B	-3.226091	0.337958	1.859768
B	-4.108873	1.792358	2.338818
B	-2.436136	1.932607	1.774777
B	-1.389141	2.114061	3.197248
B	-2.984474	2.886381	3.162166
C	-3.981196	1.824724	4.019015
B	-2.407386	2.090715	4.631156
B	-1.537205	0.629378	4.160101
B	-2.637588	-0.477042	3.313599
B	-4.238686	0.298322	3.282805
C	-3.156811	0.551099	4.567416
H	-2.296269	2.609507	5.685095
H	-4.788298	2.175669	4.642009
H	-3.627294	-0.268720	0.939335
H	-0.399095	2.761331	3.185990
H	-2.180645	2.468739	0.751372
H	-3.217399	4.044380	3.214158
H	-0.811230	0.210974	4.979983
H	-2.597370	-1.637956	3.531512
H	-5.253292	-0.261934	3.504870
H	-5.091723	2.215867	1.836754
H	-3.461577	0.153170	5.521940
H	3.238912	0.455401	1.629475
H	0.808983	0.140404	-1.819163

B18

E (ω B97XD/def2TZVP): -767.715052

C	0.059462	-0.180119	-0.170654
B	0.142510	0.102370	1.517417
B	1.597260	-0.038690	0.513481
B	1.260102	-1.178406	-0.806696
B	-0.401971	-1.763775	-0.645789
H	-1.162388	-1.869001	-1.542307
C	-0.950902	-0.996493	0.785224
B	-0.529971	-2.631305	0.893410
B	1.060930	-2.607918	1.668194
B	0.933238	-2.772728	-0.101302
B	2.185375	-1.714570	0.616082
B	1.471387	-0.918521	2.049422
B	-0.198142	-1.490781	2.216357
H	-1.981339	-0.679418	0.770582
H	2.120880	-0.603901	2.989555
H	1.198235	-3.769817	-0.683566
C	3.729014	-2.050972	0.540804
H	1.418546	-3.508001	2.352251
H	-1.398622	-3.425263	1.008371
H	1.655981	-0.946030	-1.896972
H	2.223381	0.940905	0.297102
H	-0.289461	1.121072	1.928156
H	-0.847810	-1.532392	3.203446
H	-0.373594	0.618134	-0.752042

C	4.463888	-1.865691	-0.630970
C	5.813435	-2.163068	-0.695748
C	6.436490	-2.654565	0.436147
C	5.748880	-2.852936	1.619200
C	4.400330	-2.548154	1.659069
H	3.975117	-1.480977	-1.517480
H	6.383172	-2.020934	-1.602322
N	7.870955	-2.974469	0.380078
H	6.269152	-3.238156	2.483839
H	3.857270	-2.701636	2.583393
O	8.393002	-3.404025	1.386732
O	8.449392	-2.790092	-0.669850

B19

E (ω B97XD/def2TZVP): -1176.729511

C	0.252357	0.240122	0.526859
B	-0.003363	-0.436819	2.083428
B	1.609329	-0.203193	1.409855
B	1.542559	-0.408263	-0.355474
B	-0.136571	-0.762176	-0.800980
H	-0.696594	-0.278596	-1.719780
C	-0.949187	-0.818057	0.705869
B	-0.595015	-2.294401	-0.035501
B	0.804772	-2.902782	0.865655
B	1.028341	-2.068417	-0.697817
B	2.150684	-1.741565	0.666811
B	1.168166	-1.748872	2.170781
B	-0.512731	-2.093039	1.724951
H	-1.947890	-0.411266	0.704947
H	1.602019	-2.079237	3.218133
H	1.337755	-2.601860	-1.703161
C	3.716050	-2.156951	0.617453
H	0.978078	-4.062374	1.003299
H	-1.480447	-2.908542	-0.520415
H	2.169167	0.310091	-1.054151
H	2.247838	0.676914	1.861999
H	-0.480644	0.252334	2.913195
H	-1.345338	-2.574652	2.411780
H	-0.026898	1.276729	0.426335
C	4.248434	-3.118172	-0.251271
C	5.583744	-3.452894	-0.357136
C	6.480767	-2.804836	0.457001
C	6.062952	-1.832151	1.333133
C	4.714248	-1.545997	1.387249
N	3.409211	-3.901798	-1.181258
H	5.919426	-4.199887	-1.061717
N	7.911437	-3.145329	0.378319
H	6.773590	-1.307734	1.955266
N	4.410063	-0.486993	2.370532
O	8.664034	-2.543064	1.109327
O	8.233114	-4.003438	-0.411089
O	2.732329	-4.781725	-0.709325
O	3.517534	-3.634416	-2.356016
O	3.901005	-0.825521	3.411386
O	4.743070	0.637250	2.071848

VIII. Felhasznált irodalom

1. J. Luo, Z. Xie, Z. Xie, J.W.Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H.S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B.Z. Tang, *Chem. Commun.* **2001**, 18, 1740–1741.
2. B.Z. Tang, X. Zhan, G. Yu, P.P. Sze Lee, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2974–2978.
3. Z. Zhao, B. He, B.Z. Tang, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 5347–5365.
4. J. Liu, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2009**, 19, 249–285.
5. B.K. An, J. Gierschner, S.Y. Park, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 544–554.
6. Z. Zhao, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 23726–23740.
7. R. Yoshii, A. Nagai, K. Tanaka, Y. Chujo, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, 19, 4506–4512.
8. K. Tanaka, K. Nishino, S. Ito, H. Yamane, K. Suenaga, K. Hashimoto, Y. Chujo, *Faraday Discuss.* **2017**, 196, 31–42.
9. K. Kokado, Y. Chujo, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 316–319.
10. S. Sinha, Z. Kelemen, E. Hümpfner, I. Ratera, J.P. Malval, J.P. Jurado, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 4016–4019.
11. R. Furue, T. Nishimoto, I.S. Park, J. Lee, T. Yasuda, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55, 7171–7175.
12. A. V. Marsh, M. Little, N.J. Cheetham, M.J. Dyson, M. Bidwell, A.J.P. White, C.N. Warriner, A.C. Swain, I. McCulloch, P.N. Stavrinou, M. Heeney, *Chem. - A Eur. J.* **2021**, 27, 1970–1975.
13. A. V. Marsh, N.J. Cheetham, M. Little, M. Dyson, A.J.P. White, P. Beavis, C.N. Warriner, A.C. Swain, P.N. Stavrinou, M. Heeney, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, 57, 10640–10645.
14. W.N. Lipscomb, in: H.J. Emeléus, A.G. Sharpe (Eds.), Academic Press, **1959**, pp.117–156.
15. K. Wade, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **1971**, 792–793.
16. D. Emin, *Phys. Today* **1987**, 40, 55–62.

17. R.B. King, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1119–1152.
18. H.C. Longuet-Higgins, R.P. Bell, *J. Chem. Soc.* **1943**, 250–255.
19. M.A. Fox, *Doktori értekezés, Durham Egyetem.* **1991**, 98, 117.
20. R.N. Grimes, *Icosahedral Carboranes*, **2016**.
21. D. Olid, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3318–3336.
22. R.M. Dziedzic, A.M. Spokoyny, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 430–442.
23. R.M. Dziedzic, J.C. Axtell, A.L. Rheingold, A.M. Spokoyny, *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 1638–1645.
24. K. Cao, Y. Huang, J. Yang, J. Wu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7257–7260.
25. K. Kokado, Y. Tokoro, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9238–9242.
26. S. Mukherjee, P. Thilagar, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1070–1093.
27. M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, *Polym. J.* **2018**, *50*, 109–126.
28. H. Naito, K. Nishino, Y. Morisaki, K. Tanaka, Y. Chujo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 254–259.
29. K. Nishino, H. Yamamoto, K. Tanaka, Y. Chujo, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4064–4067.
30. Y. Morisaki, M. Tominaga, T. Ochiai, Y. Chujo, *Chem. - An Asian J.* **2014**, *9*, 1247–1251.
31. J. Ochi, K. Tanaka, Y. Chujo, *Dalt. Trans.* **2021**, *50*, 1025–1033.
32. J. Cabrera-González, C. Viñas, M. Haukka, S. Bhattacharyya, J. Gierschner, R. Núñez, *Chem. – A Eur. J.* **2016**, *22*, 13588–13598.
33. K. Tanaka, M. Gon, S. Ito, J. Ochi, Y. Chujo, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *472*, 214779.
34. S. Kim, J.H. Lee, H. So, M. Kim, M.S. Mun, H. Hwang, M.H. Park, K.M. Lee, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2949–2959.

35. N. Shida, S. Owaki, H. Eguchi, T. Nishikawa, I. Tomita, S. Inagi, *Dalt. Trans.* **2020**, 49, 12985–12989.
36. H. Naito, K. Nishino, Y. Morisaki, K. Tanaka, Y. Chujo, *Chem. - An Asian J.* **2017**, 12, 2134–2138.
37. J. Ochi, K. Tanaka, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 98–102.
38. M. Tominaga, Y. Morisaki, Y. Chujo, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 1357–1362.
39. M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14–19.
40. A.M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 2213–2228.
41. G. Csongor, K. Zsolt, H. Tam, *TDK Dolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem.* **2021**,.
42. R. Núñez, M. Tarrés, A. Ferrer-Ugalde, F.F. De Biani, F. Teixidor, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 14307–14378.
43. J. Llop, C. Viñas, J. Oliva, F. Teixidor, M. Flores, R. Kivekas, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 657, 232–238.
44. X. Wu, J. Guo, Y. Lv, D. Jia, J. Zhao, H. Shan, X. Jin, Y. Ma, *Mater. Chem. Front.* **2020**, 4, 257–267.
45. F. Teixidor, G. Barberà, A. Vaca, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Oliva, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10158–10159.
46. H. Naito, K. Uemura, Y. Morisaki, K. Tanaka, Y. Chujo, *European J. Org. Chem.* **2018**, 2018, 1885–1890.
47. M. Tominaga, H. Naito, Y. Morisaki, Y. Chujo, *New J. Chem.* **2014**, 38, 5686–5690.
48. M. Zhu, Q. Zhou, H. Cheng, Z. Meng, L. Xiang, Y. Sha, H. Yan, X. Li, *New J. Chem.* **2022**, 46, 11382–11388.
49. K.R. Cousins, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8388.
50. M.R. Willcott, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13180–13180.

51. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M. a. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. a. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, a. V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J. V. Ortiz, a. F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. a. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. a. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, a. P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, **2016**, Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallin.
52. A.L.T. N. M. O'Boyle, K.M. Langner., *J. Comp. Chem.* **2008**, 29, 839–845.
53. G.F. Jin, Y.J. Cho, K.R. Wee, S.A. Hong, I.H. Suh, H.J. Son, J.D. Lee, W.S. Han, D.W. Cho, S.O. Kang, *Dalt. Trans.* **2015**, 44, 2780–2787.
54. M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, 92, 7–18.
55. D.K. You, J.H. Lee, B.H. Choi, H. Hwang, M.H. Lee, K.M. Lee, M.H. Park, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 2496–2503.
56. M. Chaari, Z. Kelemen, J.G. Planas, F. Teixidor, D. Choquesillo-Lazarte, A. Ben Salah, C. Viñas, R. Núñez, *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 11336–11347.
57. M. Chaari, Z. Kelemen, D. Choquesillo-Lazarte, F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 2370–2380.
58. M. Chaari, Z. Kelemen, D. Choquesillo-Lazarte, N. Gaztelumendi, F. Teixidor, C. Viñas, C. Nogués, R. Núñez, *Biomater. Sci.* **2019**, 7, 5324–5337.