

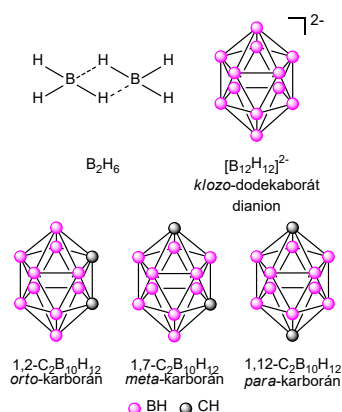
Karborán kémiai kutatások a BME-VBK-n

SZATHMÁRI Balázs,^a GÁL Dalma,^a és KELEMEN Zsolt^{a**}

^a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, Műegyetem RKP 3., 1111 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A kutatócsoportunk 2019 őszén jött létre Kelemen Zsolt vezetésével. A kezdeti kihívások ellenére a csoport gyorsan és dinamikusan fejlődött, melynek gerincét kezdetektől fogva a fiatal doktoránsok, valamint az MSc hallgatók alkotják. Kutatásunk középpontjában a borán és karborán vegyületek állnak. Ellentétben a szén hidrogénnel alkotott vegyületeivel, ahol döntően láncok és gyűrűk alakulnak ki, a nagyobb tagszámú boránok főleg háromdimenziós klasztereket alkotnak. A bór atomok mellett más atomok is részt vehetnek a klaszterek felépítésében, amelyek közül a szénnel való szubsztitúcióval kapott karboránok kémiai a leginkább kutatott. Bár definíció szerint minden bór, szén és hidrogén atomból felépülő háromdimenziós klaszter vegyületet karboránnak nevezünk, ezek közül az ikozaéderes *klozo*-dikarbadodekaborán három izomerje kiemelkedik, köszönhetően nagy stabilitásuknak, könnyű funkcionizálhatóságuknak és alacsony toxicitásuknak. Emiatt a szakirodalom sokszor karboránként hivatkozik erre a három vegyületre, és szerves kémiai analógia alapján izomerjeit *orto*-, *meta*- és *para*-karboránként tárgyalja (**1. ábra**).¹ A boránokkal együtt ezeknek a vegyületeknek közös motívuma a többcentrumú kötések dominanciája, például már a legegyszerűbb poliborán, a diborán szerkezete is két darab háromcentrumú két elektront tartalmazó kötéssel értelmezhető. Nagyobb tagszámú boránok esetében nem csak három centrumú kötések, hanem jóval nagyobb mértékű delokalizáció is megfigyelhető.



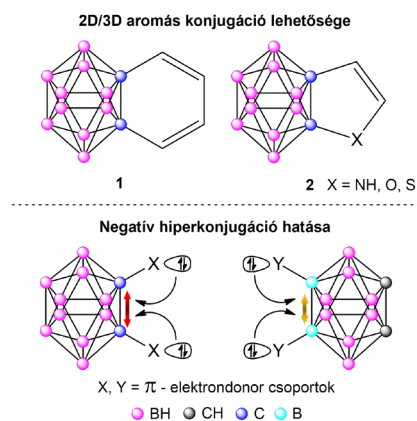
1. ábra. A B₂H₆, [B₁₂H₁₂]²⁻ és a három karborán izomer szerkezete

Ennek köszönhetően a poliboránok többsége úgynevezett 3D vagy σ-aromás vegyület, ami a szerves kémiából jól is-

mert 2D π-aromással számos azonosságot mutat.¹ Ezen vegyületek nagy stabilitással rendelkeznek, mágneses térben árnyékolásuk jelentős hatással van a szubsztituensek kémiai eltolódására, valamint elektrofil szubsztitúciós reakciókba vihetőek, amely az egyik legfontosabb funkcionizálási lehetőségük. Példaként érdemes megemlíteni, hogy a [B₁₂H₁₂]²⁻ anion jóval aromásabbnak tekinthető, mint a benzol.

2. 2D és 3D aromás rendszerek konjugációjának lehetősége

A karboránok kémiájának kezdetén már felmerült a két különböző szimmetriájú aromáság, a 2D és 3D aromás konjugáció lehetősége, ugyanakkor az úgynevezett benzo-karborán (**2. ábra: 1**) esetében a kapcsolt gyűrű nem mutat 2D aromáságot.² Az elmúlt évtizedben számos közlemény jelent meg, ahol öttagú ciklusokat kapcsolva a karboránhoz 2D/3D aromás konjugációról számoltak be (**2. ábra**).³⁻⁵ A vegyületek aromáságát döntően a molekulapályák vizsgálatából, valamint a magfüggetlen kémiai eltolódás (nuclear independent chemical shift, NICS) indexének kvantum-kémiai számításával támasztották alá. A számított NICS értékek (–5,8) – (–9,9) ppm körülnek adódtak **2** (X=NH, O, S) vegyületekre, ami jelentős aromás karakterre utal. Felmerül a kérdés, hogy vajon mi lehet az oka annak, hogy a hattagú gyűrűs rendszernél (**1**) nem figyelhető meg a 2D aromás karakter,



2. ábra. Fent: A vizsgált karborán alapú rendszerek, Lent: A negatív hiperkonjugáció hatása a karborán különböző kötéseire

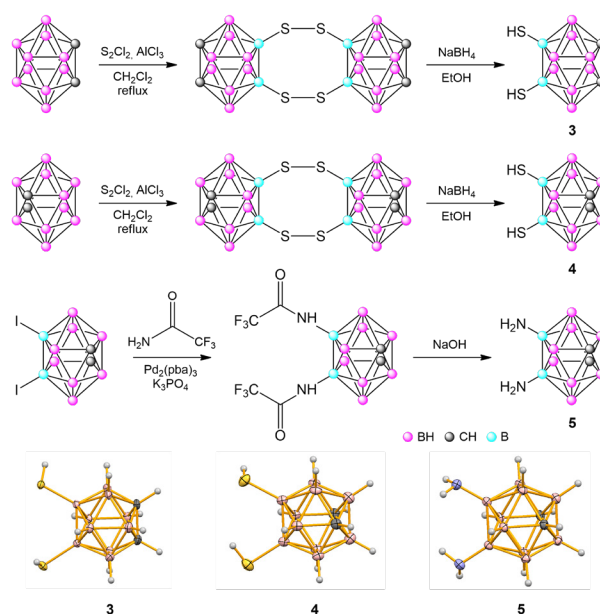
míg öttagú heterociklusokat tartalmazó vegyületeknél (**2**) pedig jelentős konjugációról számolnak be. A kérdés megválaszolásához behatóan vizsgáltuk a fent említett rendszereket

* Tel.: +36-1-463-5692; e-mail: kelemen.zsolt@vbk.bme.hu

(2. ábra: 1, 2) a kvantumkémia eszköztárával.⁶ Az aromás-ságnak nincs fizikai mérőszáma, ezáltal vizsgálata komplex feladat. Schleyer négy kritériumot állapított meg (energetikai, mágneses, geometriai, reaktivitásbeli),⁷ amelyek közül minél több teljesül, annál nagyobb bizonyossággal tekinthető aromásnak egy vegyület. Elsőként az energetikai kritériumot vizsgáltuk meg különböző izodezmikus reakciók segítségével. A hipotetikus reakciók alapján a vizsgált vegyületek nem mutatkoztak aromásnak, inkább a részlegesen telített heterociklusokkal mutattak nagy hasonlóságot. Itt fontos kiemelni, hogy a vizsgált vegyületek kísérleti ¹H NMR eltolódásai is nagyobb egyezést mutattak a részben telített vegyületekkel, mint a megfelelő aromás referencia vegyületekkel. Következő kritériumként a karborán kapcsolt gyűrű geometriáját vizsgáltuk, és megállapítottuk, hogy nem figyelhető meg az aromás vegyületekre jellemző kötés kiegyenlítődés, tehát e kritérium szerint sem tekinthetők aromásnak a vegyületek. Ezek ismeretében felmerül a kérdés, hogy mi okozza a NICS indexek alapján javasolt jelentős aromás karaktert. Megvizsgálva a karborán saját mágneses árnyékolását, megállapítottuk, hogy a klasztertől távolodva is még jelentősen tapasztalható az árnyékolás hatása, ami a távolság függvényében nagymértékben csökken. Egy öttagú gyűrű középpontja – ahol a NICS értéket vizsgálták – jóval közelebb található a klaszter középpontjához, mint egy hatagú gyűrű esetében. E különbség volt az, ami félrevezette a korábbi munkák szerzőit, és egyben rávilágít arra, hogy a kvantumkémia eszköztárát megfelelő óvatossággal és szakértelemmel kell alkalmazni. Számításaink megmutatták, hogy a rendszer ahelyett, hogy törekedne az aromás konjugációra, minden eszközt bevetve, inkább kettősgyökként viselkedik. Ezen eredményeket a *Chemical Science* folyóiratban közzétettük,⁶ a közleményt később egy külön cikkgyűjteménybe is kiválasztották (*Emerging Frontiers in Aromaticity*),⁸ valamint az MTA Kémia Osztálya 2022 szeptemberében a hónap publikációjának választotta. Későbbiekben a fenti megállapításokat kiterjesztettük a bór atomokon keresztül kapcsolódó gyűrűrendszerekre is.⁹ Ahogy közleményünk címében is említjük, a szubsztitúciós mintázatot változtatva sem lehet "kibékíteni" a két féle aromáság kapcsolatát, a kapcsolt gyűrű rendszer nem tekinthető 2D aromásnak. Ugyanakkor a rendszer stabilitásában jelentős szerepe van a gyűrű feszültségnek és a gyűrűn lévő szubsztituens elektronküldő képességének. Jelenlegi munkánk során e megállapításokat különböző foszforheterociklusos vegyületekre is kiterjesztjük.¹⁰

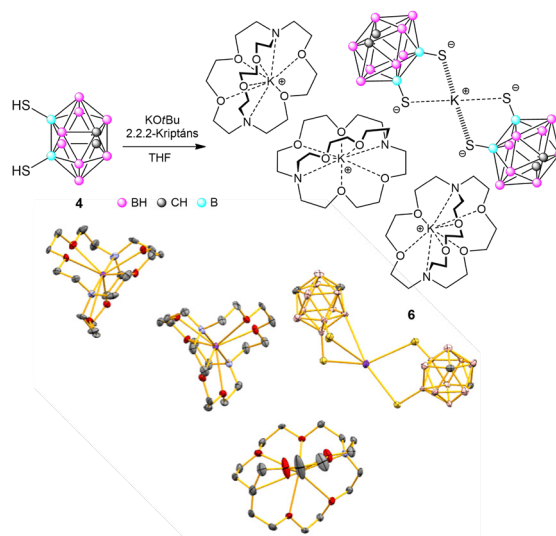
3. Kémiai kötélhúzás a karborán klaszterekben

Bár mint láhattuk, aromás konjugáció nem figyelhető meg ezen vegyületeknél, ugyanakkor a klaszterhez kapcsolódó jó π -elektron donorok például amino- vagy hidroxil-csoportok jelentős mértékben képesek elektront donálni a klaszter σ^* pályáira (2. ábra).¹¹ Ez tulajdonképpen a jól ismert hiperkonjugáció, ugyanakkor az elektrondonálás iránya nem a megszokott ($\sigma \rightarrow \pi^*$), hanem ennek fordítottja ($\pi \rightarrow \sigma^*$), ezért nevezzük negatív hiperkonjugációnak. Ennek hatására szén szubsztituált o-karboránokban a C–C



3. ábra. A szintetizált diszubsztituált karborán vegyületek és az egykristály röntgendiffrakciós szerkezetük

kötés hossza nagymértékben változtatható, akár 2,0 Å-t megközelítő is lehet, amely a leghosszabb C–C kötések egyike.¹² Felmerül a kérdés, hogy hasonló jelenség megfigyelhető-e a klaszter más kötéseinél is. Kvantumkémiai számításaink megmutatták, hogy bár nagyobb energia-befektetés szükséges a B–B kötések nyújtásához, azok plasztikussága nagymértékben hasonlít a fentebb tárgyalt C–C kötésekhez.¹³ A biztató elméleti eredmények tükrében kezdtük meg szintetikus munkánkat. Különböző amino- és tiol-csoportokkal szubsztitált vegyületeket (3. ábra: 3, 4, 5) állítottunk elő, majd egykristály röntgendiffrakcióval vizsgáltuk azok szerkezetét (Holczbauer Tamás és Udvardy Antal fejtette meg a szerkezeteket). A kötések jól korreláltak a számított értékekkel, ugyanakkor jelentős kötőhosszszababodást nem figyelhettünk meg.

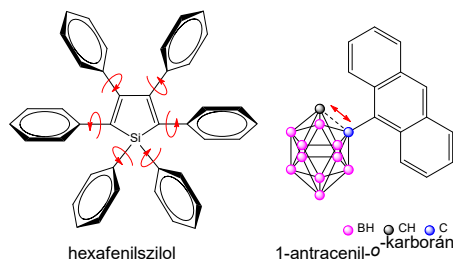


4. ábra. Fent: Deprotonálási reakció a 2.2.2-kriptáns jelenlétében
Lent: A kapott egykristály röntgendiffrakciós szerkezet

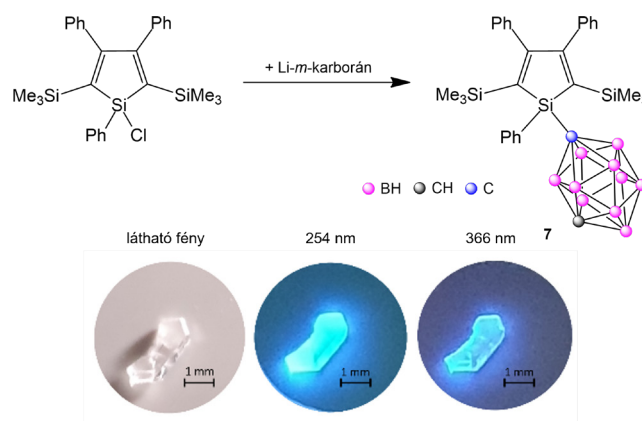
Nagymértékű változáshoz, az elméleti számítások előrejelzése alapján, negatív töltésű donor atomok szükségesek. Itt szintetikus megfontolások szempontjából fontos volt megtalálni a töltés és a nukleofil karakter közti kompromisszumot, ugyanis erős nukleofilek jelenlétében a karborán vegyületek bomlást szenvedhetnek. Választásunk a tiol-csoportok deprotonálására esett. Számos lehetőség közül a kálium-*tert*-butoxiddal való deprotonálás bizonyult a leghatékonyabbnak. Azért, hogy a szubsztituens negatív töltését minél kevésbé árnyékolja az ellenion, a káliumiont különböző módon komplexáltuk, koronaéterrel (18-korona-6) és kriptánsal (2.2.2-kriptáns) is. Érdekes módon még ez utóbbi sem bizonyult elég hatékonynak, a kapott kristály szerkezetben (6) a karborán egység koordinálódott egy kálium ionhoz.

4. Aggregáció-indukált emisszió karborán vegyületekben

Az alapkutatói területeken kívül a karborán vegyületeknek számos alkalmazási lehetőségük ismert, melyek közül talán a fluoreszcencián alapuló a legdinamikusabban fejlődő terület. Számos *orto*-karborán kapcsolt fluorofórt tartalmazó rendszer úgynevezett aggregáció-indukált emissziót (AIE) mutat.^{14,15} Ez a jelenség egy ellentétes folyamat a jól ismert aggregáció-indukált kioltással, ahol a rendszer kvantumhatásfoka drasztikusan csökken a koncentráció növekedésével. Ezen rendszereknél a molekulák egymás közti kölcsönhatásának (például π - π kölcsönhatások) köszönhetően a fluoreszcencia kioltódik. Ezzel szemben az aggregáció-indukált emissziót mutató anyagok nem, vagy csak nagyon gyengén fluoreszkálnak híg oldatban, ugyanakkor aggregált állapotban vagy szilárd fázisban intenzív fluoreszcenciát mutatnak. A jelenséget először az ottágú szilícium atomot tartalmazó heterociklusok, a szilolok esetében dokumentálták.¹⁴ A hexafenilszilol (5. ábra) esetében oldat fázisban a molekula gerjesztett állapotban a fenilcsoportok forgása révén nem-sugárzásos folyamat során hatékonyan le tudja adni fölösleges energiáját. Ugyanakkor aggregált vagy szilárd állapotban a molekulák fenilcsoportjai *összegabalyodnak*, nem tudnak elforgni. Így a rendszer nem képes leadni felesleges energiáját hőként, helyette jelentős fényemissziót tapasztalhatunk. *Orto*-karborán származékok esetében (például: 1-antraceni-*o*-karborán) nem forgásos mechanizmus, hanem a C–C kötés megnyúlása (5. ábra) okozza a fluoreszcencia kioltását híg oldatban. Gerjesztés során a fluorofórról a karborán egység C–C lazító pályájára történik az elektronátmenet, aminek hatására a C–C kötés



5. ábra. A fluoreszcencia kioltódásának példája szilol valamint szénen szubsztituált karborán vegyületek esetén



6. ábra. Fent: Karborán szubsztituált szilol származék (7) előállítása, Lent: Karborán szubsztituált szilol származék kristálya látható és UV fényel megvilágítva

jelentősen megnyúlik, a klaszter fel is nyílik. Ezen folyamat gátolt aggregált állapotban, emiatt figyelhető meg a fluoreszcencia. Felmerül a kérdés, hogy hogyan viselkedik egy olyan rendszer, ahol két AIE egység is jelen van. Ennek felderítésére számos karborán szubsztituált szilolt állítottunk elő,¹⁶ amelyeknek fotofizikai tulajdonságait vizsgáltuk. Ezen vegyületek gyenge fluoreszcenciát mutattak híg oldatban, ugyanakkor szilárd fázisban jelentős emissziót tapasztaltunk. Bizonyos származékok (6. ábra: 7) esetében 100%-os kvantumhatásfokot sikerült elérni. Kvantumkémiai számításaink megmutatták, hogy a szilol egység felelős a vegyületek AIE aktivitásáért, amely alapján kijelenthetjük, hogy a karborán egység direkt módon nem vesz részt a gerjesztésben, ugyanakkor jelentős hatással van a kristály szerkezetben megfigyelhető szupramolekuláris elrendeződésre, ami befolyásolja ezen vegyületek kvantumhatásfokát.

5. Együttműködések

A csoport számos hazai és nemzetközi csoporttal együttműködik, melyek közül kiemelendő a ferrocénofánok kémiaiájának vizsgálata prof. Rudolf Pietschnig kutatócsoportjával (Kassel, Németország). Doktoráns hallgatóink több alkalommal tölthettek el egy-két hónapot Németországban, ahol az ottani szintetikus munkába is bekapcsolódhattak.

6. Humán és anyagi erőforrásaink

A csoport létrejött az MTA Prémium Posztdoktori programjának anyagi támogatásával valósult meg 2019-2022 közt, majd a munkánkat több nemzetközi pályázat (TKP-DAAD 2021-2022, CELSA 2022-2024 csereprogram) és egy jelenleg is futó OTKA pályázat (OTKA-FK 2024-2027) is segíti. Mind a kari TDK-n, mind pedig az OTKD-n számos kiemelkedő eredményt értek el a csoportban dolgozó hallgatók (Balogh Marcell János: OTDK 1. helyezés 2025; Kovács Máté Barnabás: OTDK 2. helyezés 2021; Bartek Máté: OTDK különdíj 2025). Doktoránsaink pedig minden évben a doktori kiválósági pályázatok (ÚNKP,

DKÖP, EKÖP) nyertesei. A kutatócsoportvezető munkáját az elmúlt években Bolyai János Kutatási Ösztöndíjjal, Akadémiai Ifjúsági Díjjal, valamint Pungor Ernő Díjjal ismerték el.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak az Egyetemi Kiválósági Ösztöndíj Programnak (EKÖP-24-3-BME-312 és EKÖP-24-3-BME-64), melyet a Kulturális és Innovációs Minisztérium, valamint a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap támogatott.

Hivatkozások

- Grimes, R. N. *Icosahedral Carboranes*; 2016. ISBN: 978-0-12-801894-1
- Matteson, D. S.; Hota, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *1067* (1967), 2893–2897. <https://doi.org/10.1021/ja00741a012>
- Wright, J. H.; Kefalidis, C. E.; Tham, F. S.; Maron, L.; Lavallo, V. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52* (10), 6223–6229. <https://doi.org/10.1021/ic400786a>
- Chan, T. L.; Xie, Z. Synthesis, Structure and Aromaticity of Carborane-Fused Carbo- and Heterocycles. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (8), 2284–2289. <https://doi.org/10.1039/C7SC04722C>
- Yang, X.; Zhang, B.; Zhang, S.; Li, G.; Xu, L.; Wang, Z.; Li, P.; Zhang, Y.; Liu, Z.; He, G. *Org. Lett.* **2019**, *21* (20), 8285–8289. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b03047>
- Buzsáki, D.; Kovács, M. B.; Hümpfner, E.; Harcsa-Pintér, Z.; Kelemen, Z. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (38), 11388–11393. <https://doi.org/10.1039/D2SC03511A>
- Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Von Ragué Schleyer, Chem. Rev. **2005**, *105*, 3842–3888. <https://doi.org/10.1021/cr030088>
- Solà, M.; Fernández, I.; Merino, G. *Chem. Sci.* **2023**, *14* (36), 9628–9629. <https://doi.org/10.1039/D3SC90163G>
- Buzsáki, D.; Gál, D.; Harcsa-Pintér, Z.; Kalabay, L.; Kelemen, Z. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30* (61), e202402970. <https://doi.org/10.1002/chem.202402970>
- Gál, D. Szántai, L., Buzsáki, D. Kelemen, Z. submitted <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5c01374>
- Oliva, J. M.; Allan, N. L.; Schleyer, P. v. R.; Viñas, C.; Teixidor, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (39), 13538–13547. <https://doi.org/10.1021/ja052091b>
- Li, J.; Pang, R.; Li, Z.; Lai, G.; Xiao, X.; Müller, T. *Angew Chem Int Ed* **2019**, *58* (5), 1397–1401. <https://doi.org/10.1002/anie.201812555>
- Buzsáki, D.; Gál, D.; Szathmári, B.; Holczbauer, T.; Udvardy, A.; Szilágyiné, J. K.; Kargin, D.; Bruhn, C.; Pietschnig, R.; Kelemen, Z. *Inorg. Chem. Front.* **2025**, *12* (5), 1822–1830. <https://doi.org/10.1039/D4QI02566K>
- Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (11), 5361–5388. <https://doi.org/10.1039/C1CS15113D>
- Núñez, R.; Tarrés, M.; Ferrer-Ugalde, A.; De Biani, F. F.; Teixidor, F. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (23), 14307–14378. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00198>
- Szathmári, B.; Hessz, D.; Zámbo, D.; Bruhn, C.; Pietschnig, R.; Udvardy, A.; Szabó, P.; Holczbauer, T.; Balogh, M. J.; Kelemen, Z. *Chem. Eur. J.* **2025** e202404462. <https://doi.org/10.1002/chem.202404462>

Carborane Chemistry Research at BME-VBK

At the Department of Inorganic and Analytical Chemistry, our research group focuses on the synthesis, functionalization, and application of carboranes – boron-rich clusters with unique three-dimensional aromaticity and exceptional thermal and chemical stability. Our work spans from fundamental studies of bonding and reactivity to the design of novel carborane-based fluorescent materials. We have demonstrated that the conjugation between the 3D aromatic carborane unit and the fused ring system was overestimated. These findings were published *Chemical Science* the flagship journal of the *Royal Society of Chemistry* and was later included in the themed issue *Emerging Frontiers in Aromaticity*. Additionally, this publication was selected as the *Publication of the Month* by the Section of Chemical Sciences of the Hungarian Academy of Sciences in September 2022. Last year, we published a full paper showcasing that the overall stability of carborane-based

ring systems is influenced by negative hyperconjugation and ring strain. We further demonstrated that hyperconjugation can occur not only through the carbon vertices of the borane cluster but also through the boron vertices, requiring much stronger π -electron donor substituents. Our synthesized compounds demonstrated the possibility of precise tuning of different bonds within the cluster. Beyond fundamental research, we explored more applied topics, e.g. synthesizing fluorescence carborane-decorated siloles. These systems incorporate two aggregation-induced emission active units – silole and carborane. It was clearly demonstrated that the silole unit primarily driving the photophysical properties. Remarkably, certain derivatives achieved 100% quantum yield, making them ideal candidate for different applications. In parallel with our carborane studies, we have extensively investigated ferrocenophane compounds.