



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék



Új, xantphos típusú ligandummal rendelkező arany(I) komplexek lumineszcenciájának vizsgálata

TDK dolgozat

Témavezetők: **Dr. Kubinyi Miklós** egyetemi tanár
BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
Dr. Baranyai Péter tudományos munkatárs
MTA Kémiai Kutatóközpont

Készítette: **Kunsági-Máté Éva**
Vegyésszmérnök BSc
III. évfolyam

2011

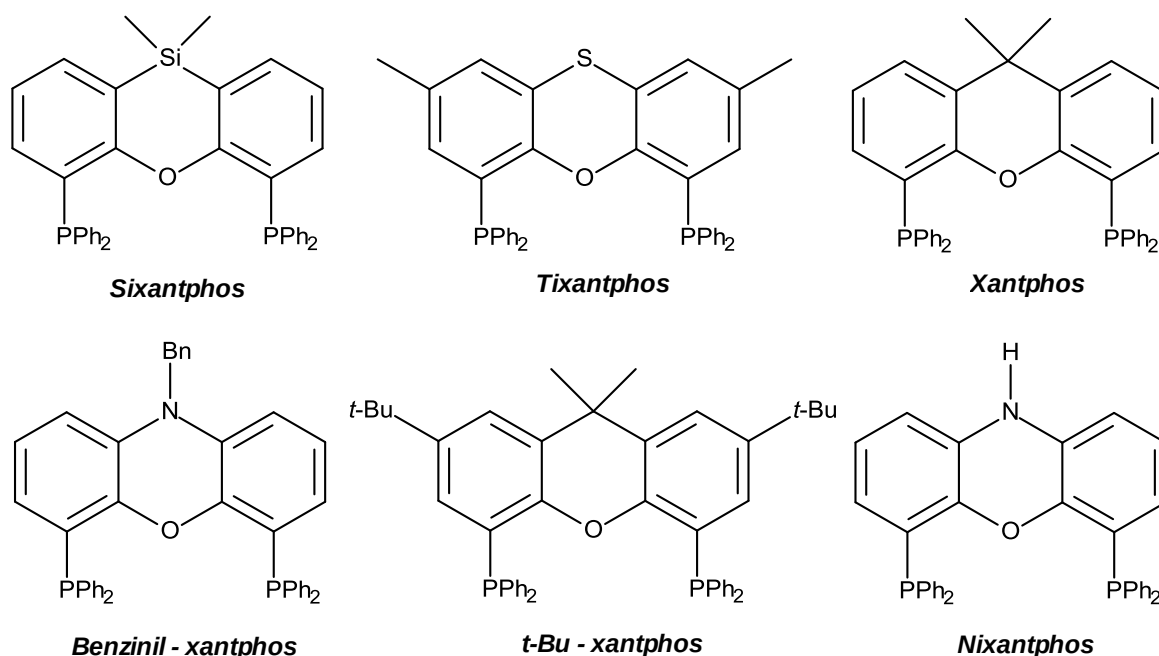
Tartalomjegyzék

I. Bevezetés, irodalmi áttekintés.....	3
II. Célkitűzés	9
III. A vizsgált komplexek szintézise	10
1. Az új bisz(difenilfoszfinometil)-xantén ligandum előállítása	10
2. Az arany komplexek előállítása	13
IV. Kísérleti módszerek.....	14
1. Felhasznált anyagok.....	14
2. A minták előkészítése	14
3. A méréshez használt műszerek	15
3.1. Perkin Elmer LS50B típusú spektrofлуоримéter	15
3.2. Edinburgh Instruments FLS920 típusú spektrofлуоримéter.....	17
3.3. Agilent 8453 diódasoros spektrofотомéter	21
V. Eredmények.....	22
1. Szilárd fázisú mérések	22
1.1. A xantén vázas ligandumok fluoreszcencia spektrumai	22
1.2. A xantén vázas ligandumok foszforeszcencia spektrumai	23
1.3. A xantén vázas ligandumok foszforeszcencia élettartamai.....	23
1.4. A vizsgált arany komplexek lumineszcencia spektrumai.....	24
1.5. A vizsgált arany komplexek fluoreszcencia spektrumai	24
1.6. A vizsgált arany komplexek foszforeszcencia spektrumai	26
1.7. A vizsgált arany komplexek foszforeszcencia élettartamai.....	29
2. Oldatfázisban végzett mérések (oldószer: CH ₂ Cl ₂)	30
2.1. A xantén vázas ligandumok és a vizsgált arany komplexek abszorpció	
spektrumai	30
2.2. A ligandumok fluoreszcencia spektrumai	32
2.3. Az arany komplexek fluoreszcencia emissziós spektrumai.....	34
2.4. Az arany komplexek foszforeszcencia emissziós spektrumai.....	35
2.5. A vizsgált arany komplexek foszforeszcencia élettartamai.....	39
2.6. A ligandumok fluoreszcencia élettartamai.....	39
2.7. A vizsgált arany komplexek fluoreszcencia élettartamai.....	41
VI. Összefoglalás, további célkitűzések	43
Ábrajegyzék	45
Irodalomjegyzék.....	47

I. Bevezetés, irodalmi áttekintés

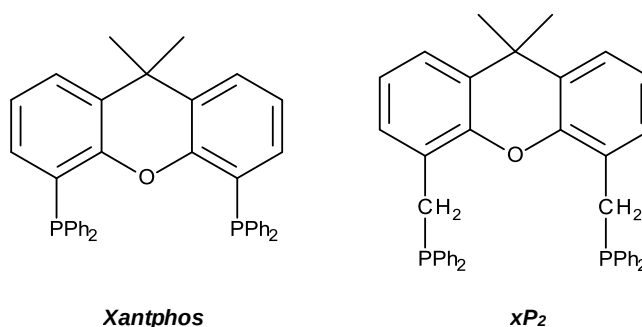
A szerves aranyvegyületek szintézise és vizsgálata népszerű kutatási területté vált az elmúlt időszakban, hiszen alkalmazásuk számos új lehetőséget kínál több tudományterületen is (orvostudomány: reuma-, ill. daganatellenes szerek; anyagtudomány: lumineszcenciás anyagok).^[1,2] Az elmúlt két évtizedben a figyelem középpontjába kerültek a különböző, gyógyíthatatlannak vélt betegségek lehetséges ellenszerei, amelyek között gyakran szerepelnek szerves, nemesfémeket (Au, Ag) tartalmazó vegyületek.^[20,21] Vizsgálataink során xantphos típusú ligandummal rendelkező Au(I) komplexekkel foglalkoztunk, ezért a továbbiakban ezekről nyújtunk rövid áttekintést.

A xantphos ligandum előállítását először Kranenburg és munkatársai írták le 1995-ben.^[3,4] Ennek később különböző változatait is előállították, többek között kén (Tixantphos) és szilícium (Sixantphos) szubsztituensekkel, valamint számos további alkil és aralkil csoporttal (1. ábra).^[5] Ezeket a vegyületeket hidroformilezési reakciókban használták katalizátorként.



1. ábra: Különböző xantphos származékok

Az általunk vizsgált, új ligandum előállításának alapjául az egyszerű Xantphos vegyület szolgált. A szintézis során a vegyületet annyiban módosították, hogy a 4-es és 5-ös szénatom és a hozzájuk kapcsolódó foszfor atomok közé beékeltek egy-egy metilén csoportot (2. ábra).



2. ábra: A xantphos és az új, xP₂ ligandum

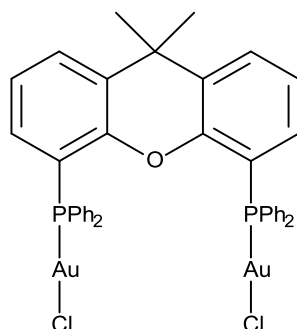
Ha egy aranyvegyületben több Au atom is jelen van, akkor az atomok között felléphet aurofil kölcsönhatás. A jelenséget először a nyolcvanas évek végén írták le.^[6,7] Ez egy addig ismeretlen típusú kölcsönhatás, amely kettes koordinációs számú arany(I) atomok között lép fel, és általában merőleges a molekula tengelyére.^[6] Amennyiben a molekula szterikus adottságai ezt lehetővé teszik, az Au atomok közötti távolság egyértelműen rövidebb két van der Waals kölcsönhatás távolságának összegénél (3,7 Å), körülbelül 3 Å, de lehet akár 2,7 Å is (jellemzően 2,75-3,40 Å).^[8] Tehát a kölcsönhatás távolsága az erősebb kovalens/ionos, és a gyengébb, van der Waals kölcsönhatások jellemző kötéstávolságai közé esik. Oldatfázisban a solvatáció miatt az intermolekuláris kölcsönhatás általában gyengül, vagy teljesen meg is szűnik, de az intramolekuláris Au-Au kölcsönhatást az oldószer molekulák nem befolyásolják jelentősen.^[19]

A kölcsönhatás következtében változó elektronszerkezet érdekes fotokémiai tulajdonságokat eredményez, amelyek lehetővé teszik a molekulák szenzorként történő alkalmazását.^[6] (A jelenséget más fématomok esetében is megfigyelték (pl. ezüst, réz), ezért szokás ezeket metallofil kölcsönhatásoknak nevezni.)^[9]

Az emisszió jellegét a nehézatom hatással is indokolják.^[11] A jelenség lényege, hogy egy nagy tömegszámú, nehéz atom jelenléte fokozza a spinpálya csatolás lehetőségét (tiltott átmenet).^[10]

Az irodalomban az elmúlt évtizedben több hasonló, aromás ligandummal (biphep, binap) rendelkező aranyvegyület mellett közölték az [Au₂Cl₂(xantphos)] komplex (3. ábra) előállítását és lumineszcencia tulajdonságait.^[11] A többihez hasonlóan szilárd

állapotban szobahőmérsékleten ennek a vegyületnek is mérhető a foszforeszcenciája, de oldatfázisban a fentiek közül egyik anyag sem lumineszkál. Megvizsgálták a xantphos ligandum saját lumineszcenciáját is, és azt találták, hogy oldatfázisban a vegyület csak alacsony hőmérsékleten (77K) etanolban befagyasztva mutat foszforeszcenciát.



3. ábra: A $[Au_2Cl_2(xantphos)]$ komplex

Míg a hasonló ligandumokkal alkotott komplexek esetében azonban általában egyértelműen megállapítható a foszforeszcencia jellege, addig a xantphos ligandummal rendelkező arany komplexek kettős foszforeszcenciát (IL – intraligand, és MC – metal centered) mutatnak. Mivel ezek energiaszintjei egymással összemérhetők, ezért a kétféle eredetű emisszió kombinációja sajátos lumineszcenciás tulajdonságokat eredményez.^[11]

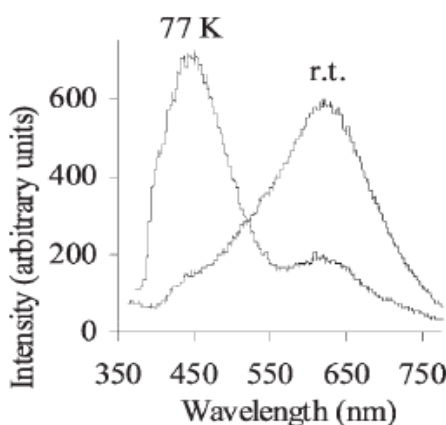
Az IL típusú foszforeszcenciát az alapján feltételezik, hogy a szabad xantphos ligandumra jellemző foszforeszcencia sáv hasonló hullámhossznál jelenik meg a komplex emissziós spektrumában is (480 nm körül). Az MC típusú foszforeszcencia az aurofil kölcsönhatásra jellemző nagyobb hullámhosszaknál jelenik meg 613 nm körül.

Spanyol kutatók is vizsgálták a fenti $[Au_2Cl_2(xantphos)]$ komplex viselkedését, ill. az aurofilicitás és az optikai tulajdonságok közötti kapcsolatot.^[12] Ennek az összefüggésnek a feltárásával bizonyítható a molekula termokróm lumineszcenciája, ami további alkalmazási lehetőségeket nyújt.

A komplex szerkezete oldatfázisban is nagyon hasonlít a szilárd állapotbeli kristályszerkezetéhez, ennek következtében az arany atomok nem távolodnak el egymástól és így az aurofil kölcsönhatás oldott állapotban is megmarad. A röntgendiffrakciós mérési eredmények (4. ábra) bizonyították a fenti állítást, miszerint az arany atomok távolsága a molekulán belül szilárd állapotban 2,9947 Å (az anyag monoklin szerkezetű kristályt alkot, amelyben nagyszámú intermolekuláris H-kötés van jelen).^[12]

kioltó hatása okozza. A xantphos ligandum meglehetősen merev szerkezetű, és a koordináció során jelentősen torzul, ezért az oldódás során valószínűleg gyengül az aurofil kontaktus.^[16]

A xantphos ligandum abszorpciós spektrumában széles sáv jelentkezik 262 nm-es maximummal, valamint egy váll 305 nm körül. A $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{xantphos})]$ komplex esetében az abszorpciós spektrum jelentős hasonlóságot mutat a ligandummal, míg a gyűrűs komplexnél megjelenik egy széles, elnyúlt sáv is 350 nm-ig. 300 nm-en gerjesztve a szilárd $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{xantphos})]$ mintát az emissziós spektrumban 450 nm-en váll, 620 nm-en pedig széles sáv jelenik meg, amelyek intenzitása azonban jelentősen megváltozik, ha a mintát 77 K-en befagyasztva mérjük meg (6. ábra).^[12]



6. ábra: Az $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{xantphos})]$ komplex emissziós spektrumának ($\lambda_{\text{ex}}=300 \text{ nm}$) változása a hőmérséklettel szilárd fázisban

Az $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{xantphos})]$ komplex termokróm tulajdonsággal bír, ami érdekes alkalmazási lehetőségeket kínál több területen is. Ezt a jelenséget más aranyvegyületek esetében is megfigyelték.^[14,15]

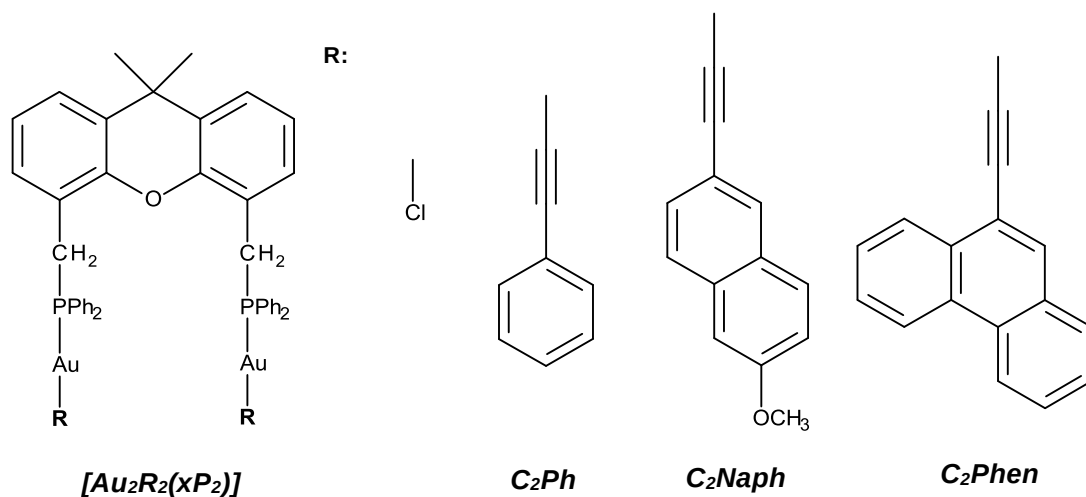
A szilárd fázisú, szobahőmérsékletű lumineszcencia élettartam mérések az egyszerű $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{xantphos})]$ komplex esetében 76 μs -os, míg az egy Au atomot tartalmazó gyűrűs komplex esetében 14 μs -os eredményt adtak.^[12] Oldatfázisban 77K-en etanol üvegben a két arany atomot tartalmazó gyűrűs komplex (5.b ábra) élettartama 2,8 ms, míg a xantphos ligandumé 17,4 ms (ebben az esetben nem Au – Au kölcsönhatásról van szó, de az arany nehézatom hatása befolyásolja a lumineszcenciát).^[13] Ez a tartomány feltehetően foszforeszcenciára utal.

Ez a vegyületcsalád a fent említett tulajdonságok miatt érdekes alkalmazási lehetőségeket kínálhat pl. a katalízis terén is. Japán kutatók egy hasonló arany

komplexet használtak katalizátorként alkoholok (hidroxil csoportok) szelektív szililezéséhez^[17,23], ezenkívül foglalkoznak arany hidrid komplexek vizsgálatával is, amelyek reaktivitása szintén lehetővé teszi a katalizátorként történő alkalmazást.^[18] Ezenfelül további lehetőség nyílhat a jövőben ezen anyagok optikai szenzorokban, nanoléptékű berendezésekben, és az orvostudományban történő alkalmazására is.

II. Célkitűzés

Célunk volt az MTA KK-ban újonnan előállított vegyületcsalád lumineszcencia tulajdonságainak vizsgálata (7. ábra), és ezek összehasonlítása a bevezetőben említett számos aranyvegyület közül a hasonló szerkezetű xantphos ligandummal rendelkező komplexekkel.



7. ábra: A vizsgált arany komplexek szerkezete

Szeretnénk megvizsgálni a szabad ligandumok és a komplexek lumineszcenciájának hasonlóságait és különbségeit, valamint megmérni a lehetséges fluoreszcencia és foszforeszcencia élettartamokat.

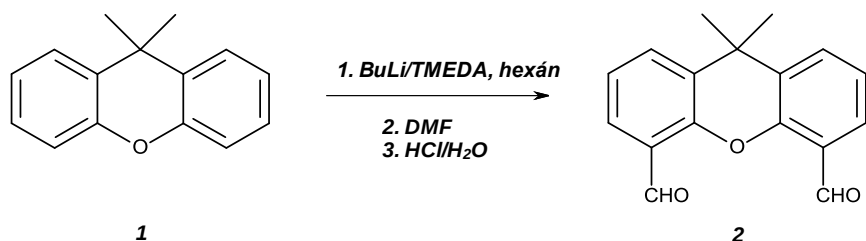
Ezenkívül a spektrumok alapján feltérképezzük az intramolekuláris kölcsönhatásokat (IL és aurofil kölcsönhatás).

III. A vizsgált komplexek szintézise

1. Az új bisz(difenilfoszfinometil)-xantén ligandum előállítása

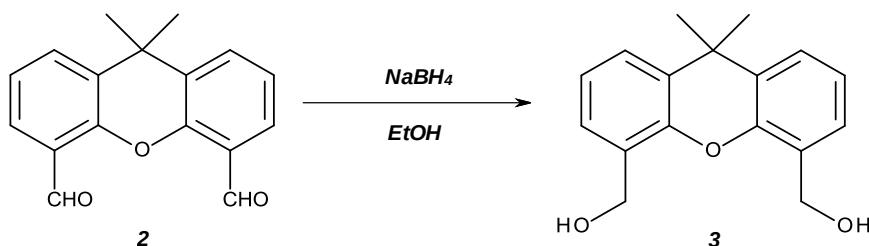
Az új, bisz(difenilfoszfinometil)-xantén ligandum előállítása BME / MTA-KK együttműködés keretében előzőleg megtörtént. A ligandumokat Dr. Bitter István Professzor Úr szintetizálta, a redukciós lépést Dr. Besenyei Gábor dolgozta ki.

Az első lépésben aldehid csoportokat kapcsoltak a xantén vázhoz. Ennek során 9,9-dimetil-9*H*-xanténból (**1**) indultak ki, amelyet nitrogén atmoszféra alatt hexánban feloldottak és *N,N,N',N'*-tetrametiletiléndiamint (TMEDA), majd butil-lítium hexános oldatát adták hozzá. Ezután az eredetileg sötétvörös oldat *N,N*-dimetil-formamid hatására sárga színű lett. Végül vizes hidrogénklorid oldatot adtak hozzá, majd mosás és átkristályosítás után fehér, 9,9-dimetil-9*H*-xantén-4,5-dikarbaldehid (**2**) köztitermék keletkezett (8. ábra).



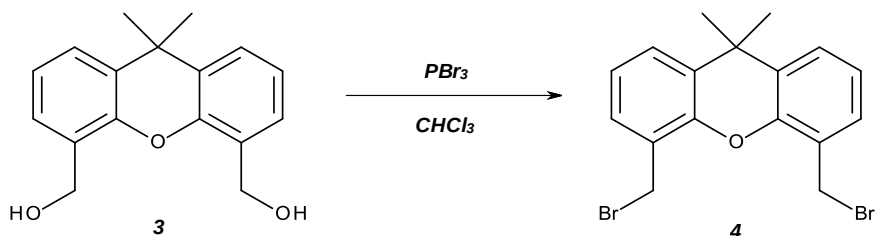
8. ábra: 9,9-dimetil-9*H*-xantén-4,5-dikarbaldehid előállítása 9,9-dimetil-9*H*-xanténból

A második lépés az aldehid csoportok redukálása hidroxil-csoportokká. Ennek végrehajtásához a dialdehid etanolos oldatához nátrium-borohidridet adtak, szárazra párolták, majd extrahálás, mosás és szárítás után tiszta 4,5-bisz(hidroximetil)-9,9-dimetil-9*H*-xantént (**3**) kaptak (9. ábra).



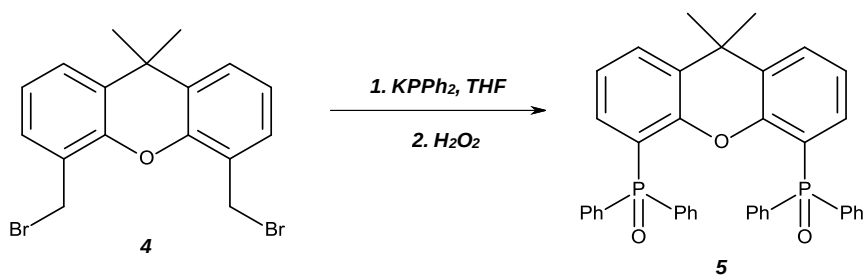
9. ábra: 4,5-bisz(hidroximetil)-9,9-dimetil-9*H*-xantén előállítása 9,9-dimetil-9*H*-xantén-4,5-dikarbaldehidből

A következő lépésben a hidroxilcsoportokat brómra cserélték (10. ábra). A **3** köztitermék kloroformos oldatához foszfor-tribromidot adtak, majd telített nátrium-hidogén-karbonát oldat hozzáadása után a szerves fázist elválasztották, és megfelelő tisztítás után kinyerték a 4,5-bisz(bromometil)-9,9-dimetil-9*H*-xantént (**4**).



10. ábra: 4,5-bisz(bromometil)-9,9-dimetil-9*H*-xantén előállítása 4,5-bisz(hidroximetil)-9,9-dimetil-9*H*-xanténből

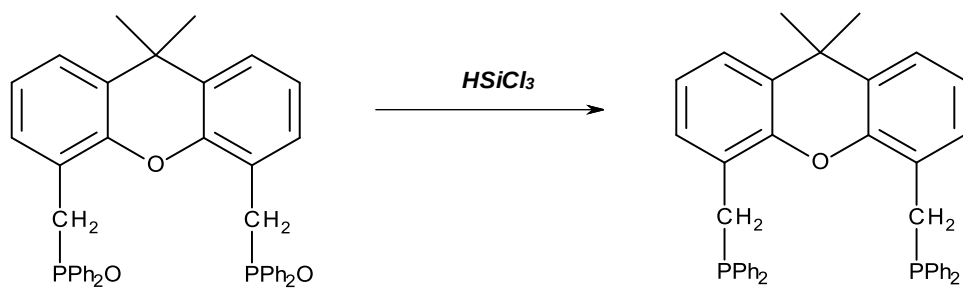
Utolsó lépésként a bróm szubsztituenseket difenil-foszfid csoportokra cserélték. Ebben a lépésben a **4** köztitermék tetrahidro-furános oldatához kálium-difenilfoszfid oldatot adtak, majd vákuumbepárlás után a visszamaradt anyagot kloroformban feloldották, és tisztítás után 30%-os hidrogén-peroxid oldattal segítették a teljes oxidációt (a foszfin – oxid melléktermék kiküszöbölésére). Így 9,9-dimetil-4,5-bisz(difenilfoszfinoilmetil)-9*H*-xantént (**5**) kaptak, amely már az új vegyületként előállított bisz(difenilfoszfinometil)-xantén ligandum oxidált formája (11. ábra).



11. ábra: 9,9-dimetil-4,5-bisz(difenilfoszfinoilmetil)-9*H*-xantén előállítása 4,5-bisz(bromometil)-9,9-dimetil-9*H*-xanténből

A fenti köztitermékek szerkezetének felderítése és elválasztása ^1H , ^{13}C és ^{31}P NMR, valamint oszlopkromatográfia segítségével történt.

Az oxid biszfoszfinná történő redukciója során toluol – trietilamin elegybe HSiCl_3 -t adagoltak, majd hőkezelés, mosás és tisztítás után a terméket az **5** köztitermékkel reagáltatva kinyerhető a kívánt, új bisz(difenilfoszfinometil)-xantén ligandum (12. ábra).

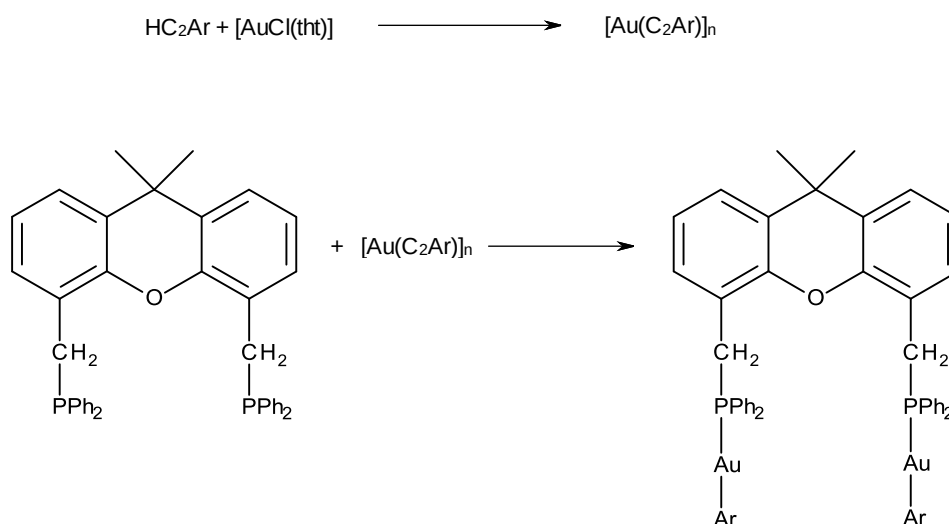


12. ábra: Redukciós lépés HSiCl_3 -nal, amelynek eredménye az új bisz(difenilfoszfinometil)-xantén ligandum

2. Az arany komplexek előállítása

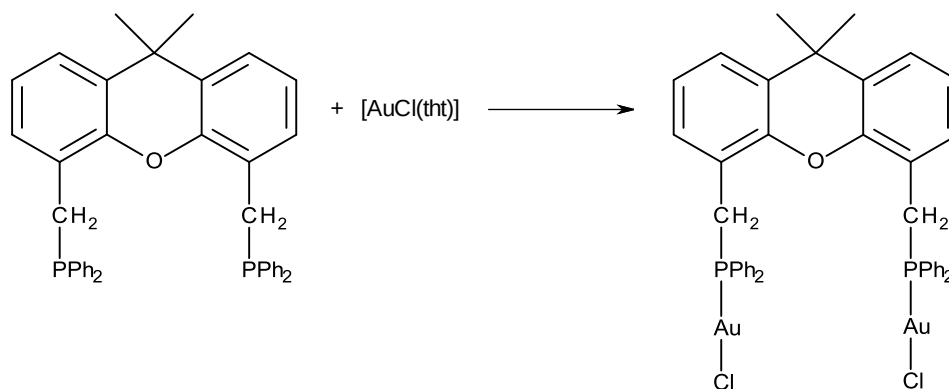
A komplexek szintézisét Dr. Besenyei Gábor végezte el.

A kívánt arany komplexek előállításához először az arany-acetilid-származékokat állították elő. Ehhez a megfelelő aromás acetilid vegyületet Na-acetátos metanol-THF elegyben reagáltatták $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ -val (tht: tetrahydro-tiofén). A keletkező aromás arany komplex polimerként válik ki, amelyet diklór-metánban a bisz(difenilfoszfinometil)-xantén ligandummal reagáltatva megkapjuk a vizsgálni kívánt arany(I) komplexet (13. ábra).



13. ábra: A vizsgált arany komplexek szintézise

A klóros származék esetében az előzőleg előállított xantén vázas ligandumot közvetlenül a $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ -val reagáltatták (14. ábra).



14. ábra: A klorokomplex szintézise

IV. Kísérleti módszerek

1. Felhasznált anyagok

A vizsgált komplexek általában fehér vagy halványsárga; porszerű ill. kristályos anyagok voltak, amelyeket az MTA Kémiai Kutatóintézetben szintetizáltak az előző pontban ismertetett módon.

A ligandumként használt acetilén származékokat, valamint az oldatfázisú mérésekhez a spektroszkópiai tisztaságú diklór-metán oldószert a Sigma Aldrich-től szereztük be.

Ezenkívül megvizsgáltuk a szabad ligandumok lumineszcencia tulajdonságait is.

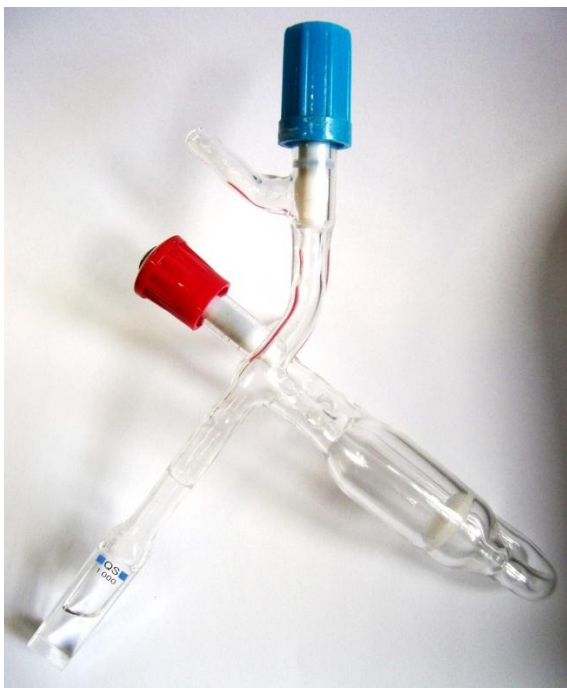
2. A minták előkészítése

A szilárd fázisú mérésekhez közvetlenül egy kvarc tárgylemezre helyeztük a mintákat, az oldatfázisú vizsgálatokhoz pedig $7-9 \cdot 10^{-5}$ M koncentrációjú törzsoldatokat készítettünk 5 ill. 10 ml-es mérőlombikban, diklór-metán oldószerben. Ezeket a mérések előtt inert gáz átbuborékoltatására alkalmas csapokkal, ill. szűrővel ellátott kvarc küvettaiban az abszorbancia méréshez ideális koncentrációra hígítottuk (10-50-szeres hígítás).

Az oldatok esetében a spektrumokat oxigén jelenlétében és távollétében is felvettük, utóbbi esetben a küvetta légterét nagytisztaságú nitrogéngáz átbuborékoltatásával oxigénmentesítettük (15. ábra).

A molekulák gerjesztett állapotát az alapállapotú oxigénmolekula igen nagy, gyakorlatilag diffúziókontrollált sebességi együtthatójú folyamatban oltja ki. Ez főleg a foszforeszcencia mérését nehezíti meg, ezért annak detektálásához az oldott oxigént el kell távolítani.

A fluoreszcencia élettartam sokkal kevésbé érzékeny az oldatban visszamaradó oxigén koncentrációjára, ezért a méréshez csak egyszerű, kupakkal ellátott kvarcküvetta használtunk, a képen látható módszerrel végezve az oxigénmentesítést.

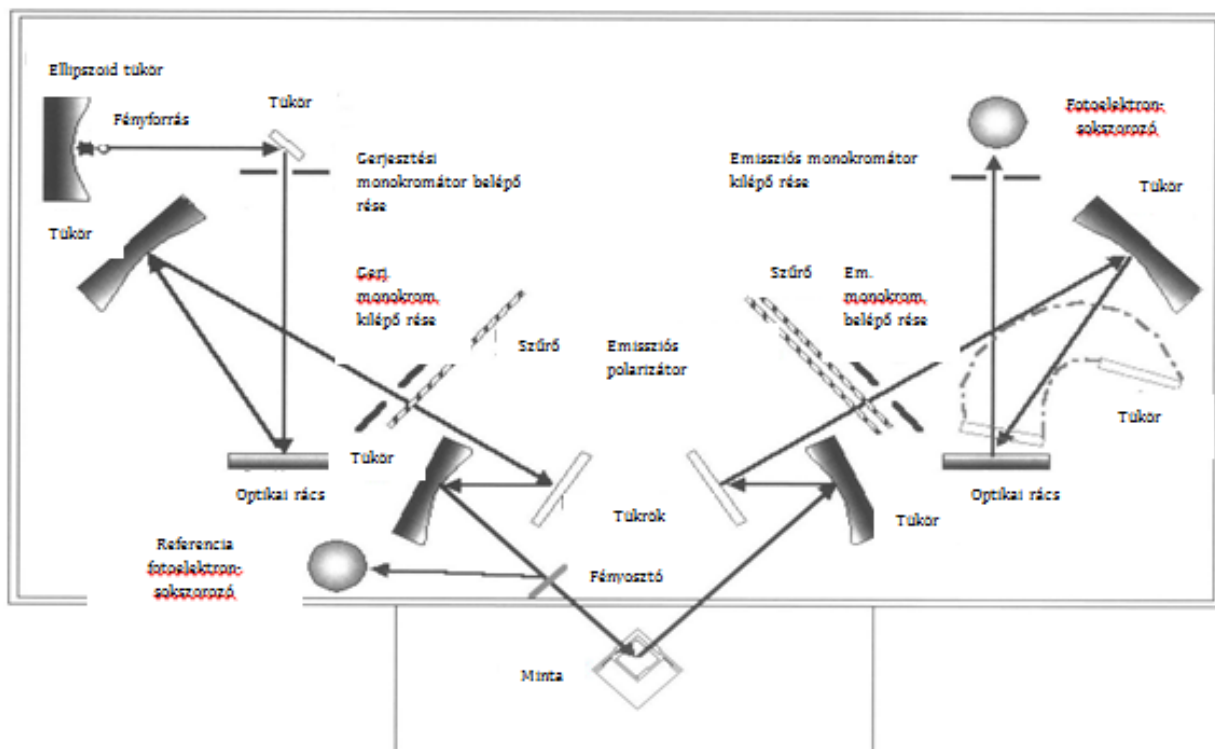


15. ábra: Csapokkal ellátott kvarcküvetta (balra), valamint oxigénmentesítés nitrogén gáz átbuborékolásával, kupakkal rendelkező küvettában (jobbra)

3. A méréshez használt műszerek

3.1. Perkin Elmer LS50B típusú spektrofluoriméter

A spektrofluoriméter elvi elrendezése az alábbi ábrán látható (16. ábra).

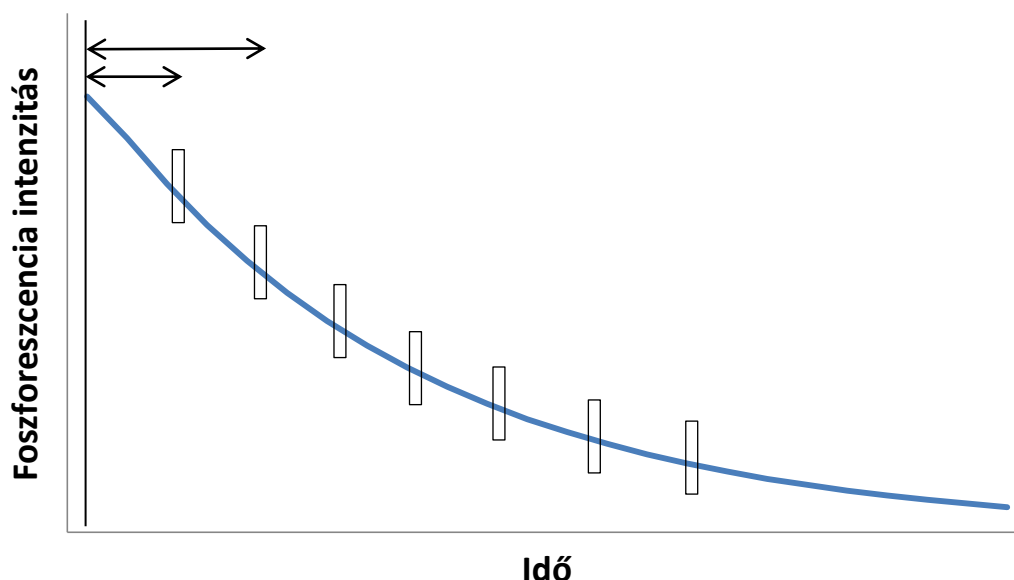


16. ábra: A Perkin Elmer LS50B típusú spektrofluoriméter elvi elrendezése

A műszerrel 200-800 nm-es tartományban gerjesztési, 200-900 nm-es tartományban pedig emissziós spektrumot tudunk felvenni. A szkennelési sebesség 10 és 1500 nm/perc között változtatható, ezenkívül a műszer emissziós monokromátorának belépő, illetve kilépő réseit 0,1 nm-es lépésközlönként állíthatjuk 2,5 és 15 nm között. A spektrumok felvétele során az emissziós oldalon szükség szerint beiktathatunk szűrőket is (290 nm, 350 nm, 390 nm, 430 nm, 515 nm, ill. open – szűrő nélküli mérés).

A fluoriméter gerjesztő fényforrása egy xenon villanólámpa, a lámpavillanás időtartamának félértékszélessége 0,02 ms.

A lumineszcenciás vizsgálatok során a spektrofluorimétert fluoreszcencia és foszforeszcencia módban használtuk. Fluoreszcencia módban a detektálás közvetlenül a lámpavillanáskor történik, míg foszforeszcencia módban a lámpavillanástól számítva 0,04 ms-tól kezdve 0,01 ms-onként állítható a detektálás megkezdésének időpontja. A spektrumok felvétele után ugyanezzel a műszerrel megmértük a foszforeszcencia élettartamokat is, oly módon, hogy (40 μ s-tól indulva) változtattuk a gerjesztő xenonlámpa villanása és a detektálás időszetele (kapu) között eltelt időt (17. ábra). A kapuszélesség a mérés során mindvégig 0,01 ms volt.



17. ábra: Kapuzásos mérés technika. A függőleges vonal a mérés kezdetét, a téglalapok az intenzitás regisztrálásának időpontját jelzik. A kettős nyilak az egyes mérések során beállított késleltetési időt mutatják.

Az egyes késleltetés időknél regisztráltuk az intenzitás értékeket, és Origin Pro 8 program segítségével ábrázoltuk őket az idő függvényében. Ezután exponenciális görbéket illesztettünk a mérési pontokra, így meg tudtuk határozni a foszforeszcencia élettartamokat.

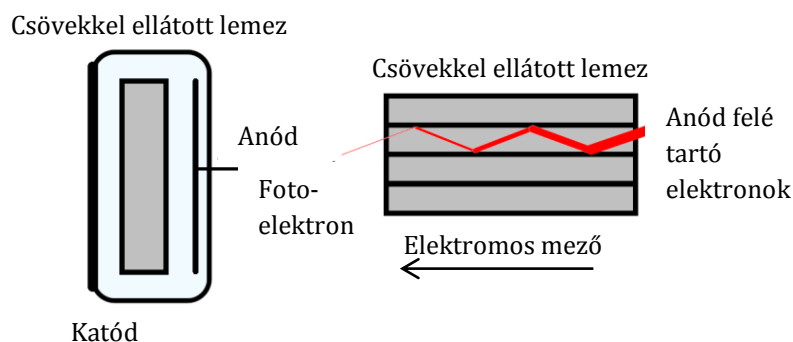
3.2. Edinburgh Instruments FLS920 típusú spektrofluoriméter

A fluoreszcencia élettartamokat Edinburgh Instruments FLS920 típusú készülékkel (19. ábra), időkorrelált egyfoton-számlálás technikával mértük. A műszer 190-800 nm közötti mérésekhez használható, a gerjesztő impulzust pedig egy hidrogénnel töltött villanólámpa hozza létre, ahol a villanás ismétlési frekvenciája 40 kHz, időtartamának félérték-szélessége pedig 1 ns. A rések szélessége a gerjesztési és az emissziós oldalon 0,5 és 20 nm között változtatható.

A műszerhez tartozó detektor egy Hamamatsu R3809U-50 típusú MCP-PMT fotoelektron-sokszorozó.

A gyors fluoreszcencia lecsengés miatt a beérkező fotonok detektálásához a szokásosnál gyorsabb, speciális detektorra (fotoelektron – sokszorozóra) van szükség, amelyet MCP-PMT-nek nevezünk.

Az MCP sok millió üveg kapillárisból épül fel, amelyek belső átmérője 10 és 20 mikron között változik. Ezek egyetlen, 1 mm-nél is vékonyabb lemezbe vannak építve. A fotokatódból a beérkező foton hatására elektronok lépnek ki, amelyek a csatornák falával többször ütközve sokszorozódnak (szekunder elektronok lépnek ki a csatornák falából). Ezeket az elektronokat gyorsítja fel a csövecskék végére kapcsolt feszültség által keltett elektromos mező (18. ábra).



18. ábra: Az MCP – PMT detektor elvi felépítése

amelyekből kapott beütésszám (cps) – idő (ns) görbe alkalmas a fluoreszcencia intenzitás időbeli lecsengésének reprezentálására.

Azonos beállítások mellett Ludox szilika kolloidon történő szóródással a gerjesztő impulzus görbáját (IRF) is felvesszük, majd rekonvolúciós eljárással elvégezzük a két görbére az illesztést. A (re)konvolúcióra azért van szükség, mert a mért fluoreszcencia élettartam olyan rövid, hogy összemérhető (vagy akár rövidebb), mint a fényimpulzus időtartama.

A $(-\infty; +\infty)$ intervallumon értelmezett f és g integrálható függvények $K(x)$ konvolúcióján a

$$K(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)g(x-t)dt$$

integrált értjük.

A mérési eredmények kiértékelésekor, ill. a görbeillesztésnél ezt a következőképpen írjuk fel:

$$X(t) = \int_0^t E(t')R(t-t')dt'$$

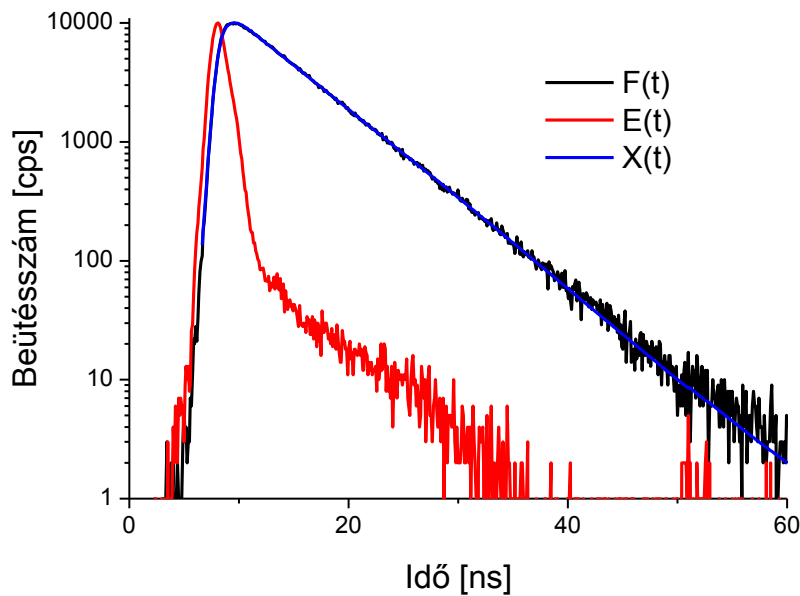
ahol $X(t)$ a vizsgált minta válaszfüggvénye (zajt nem tartalmaz!), $E(t)$ a gerjesztő impulzus görbéje, t' a gerjesztés, t a detektálás időpillanata, $R(t)$ pedig az exponenciális lecsengési modellt leíró függvény:

$$R(t) = A + \sum_{i=1}^n B_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

ahol A konstans (háttér, alapjel), B_i preexponenciális tényező, τ_i pedig a karakterisztikus élettartamokat jelöli.

A nyers adatokból származó (zajos!) függvényt jelöljük $F(t)$ -vel.

A fentiek alapján az $X(t)$ függvény a gerjesztő impulzus és az elméleti exponenciális lecsengés konvolúciójából származtatható. Mivel a mért adatokból nyert $F(t)$ görbe tartalmazza a zajt is, ezért a rekonvolúciós eljárás során az $X(t)$ (zajt nem tartalmazó) függvényt illesztjük a nyers mérési adatokból kapott görbére. Ezzel a művelettel a nyers adatokból egyidejűleg eliminálható a zaj és a gerjesztő impulzus zavaró hatása (21. ábra).



21. ábra: A rekonvolúciós illesztés reprezentálása 2-etinil-6-metoxi-naftalin fluoreszcencia lecsengés görbájén

Amennyiben több komponens van jelen, a lecsengési görbére több exponenciális görbe összegét illesztjük. Az illeszkedés jóságát a χ^2 -tel jellemezzük, amelynek várható értéke ideális (tökéletesen statisztikus) esetben 1. Számértéke az illesztett és a mért adatok különbségeinek négyzetösszegéből származtatható.

Az egyes komponensek relatív koncentrációját a preexponenciális tényezők segítségével számíthatjuk ki:

$$c_i = \frac{B_i}{\sum_{i=1}^n B_i}$$

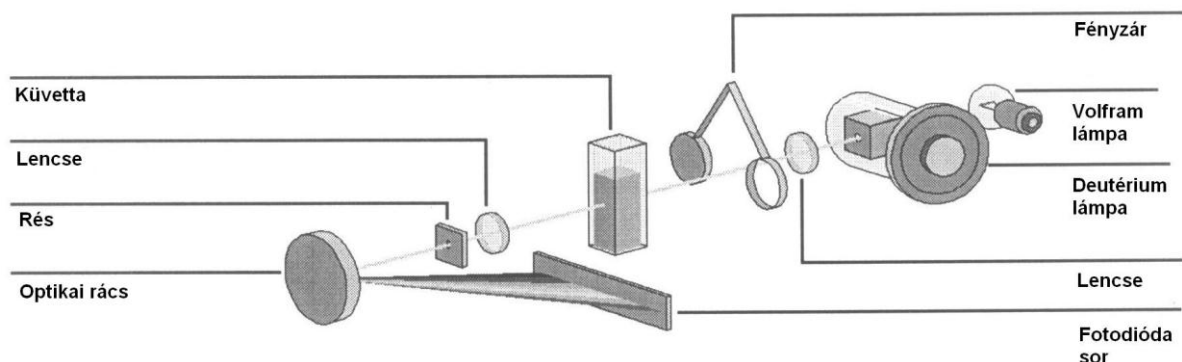
A komponensek relatív fluoreszcencia intenzitását a vizsgált anyagban a preexponenciális tényezők élettartamokkal történő súlyozásával számíthatjuk ki:

$$\varphi_i = \frac{B_i \tau_i}{\sum_{i=1}^n B_i \tau_i} \cdot 100\%$$

A program az utóbbit (a relatív fluoreszcencia intenzitást) adja meg.

3.3. Agilent 8453 diódasoros spektrofotométer

A műszer elvi elrendezése az alábbi ábrán látható (22. ábra).



22. ábra: Az Agilent 8453 diódasoros spektrofotométer elvi felépítése

Ez a fotométer egy olyan egyutas készülék, amely két fényforrással rendelkezik (Vis: volfrám-izzó, UV: deutérium-lámpa). A fényforrásból polikromatikus fény érkezik a mintára, amelyet felbontás után (optikai rács) a fotodióda sor detektál.

A műszer 190-1100 nm közötti mérésekhez alkalmas, 1 nm-es felbontással. A legrövidebb integrálási idő 0,1 s.

A fenti spektrofotométerrel az oldatok abszorbancia spektrumait vettük fel.

V. Eredmények

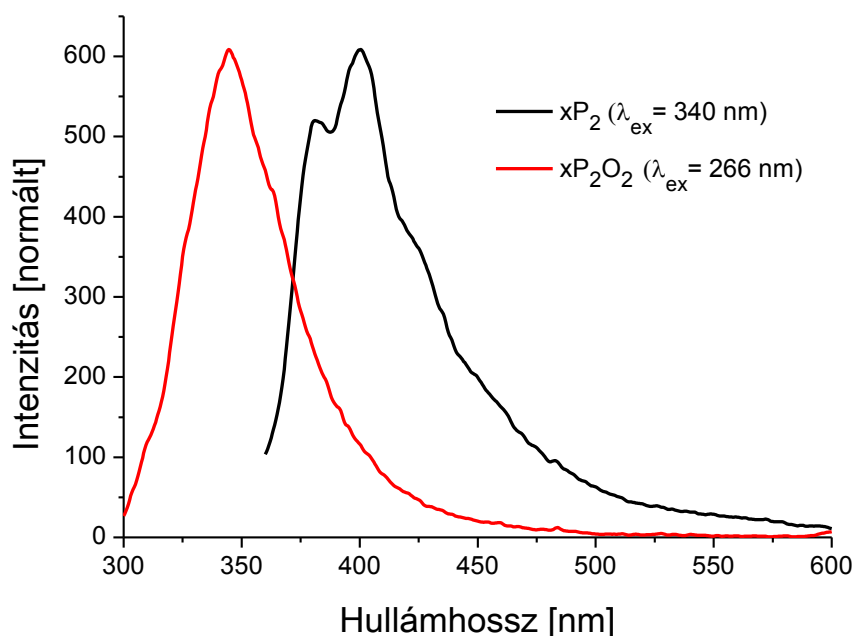
1. Szilárd fázisú mérések

Célunk volt összehasonlítani a xantphos és az új típusú ligandummal rendelkező komplexeket. Ehhez először célszerű megvizsgálni a szabad ligandumokat.

Az új típusú ligandum és oxidált formája is rendelkezésünkre állt, ezért először vizsgáljuk meg ezek spektrumait. (Az általunk vizsgált arany komplexek nem tartalmaznak oxidált xP_2O_2 ligandumot, ennek lumineszcencia tulajdonságait csak a redukált formával történő összehasonlítás céljából vizsgáltuk.)

1.1. A xantén vázas ligandumok fluoreszcencia spektrumai

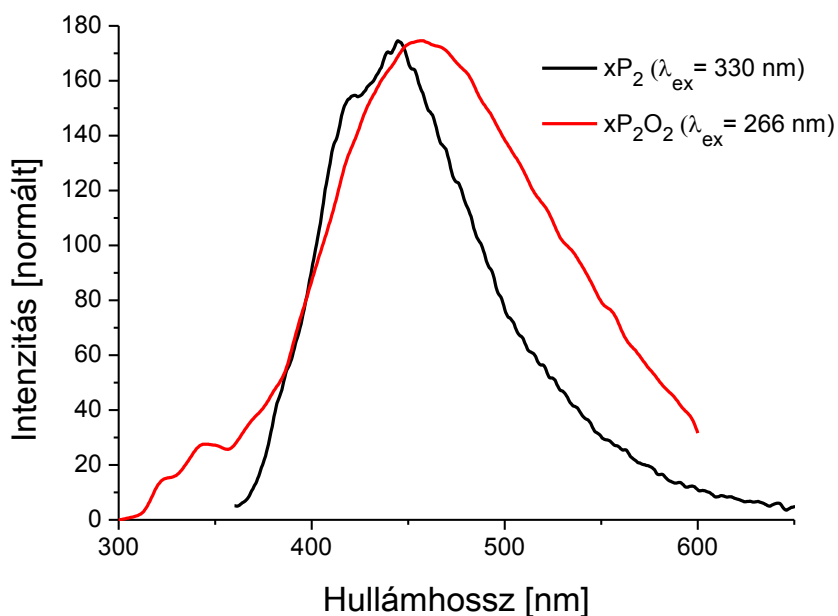
Az xP_2 ligandum fluoreszcencia spektrumában két csúcsot figyelhetünk meg 380 nm és 410 nm körül. Az oxidált ligandum fluoreszcenciájának maximuma 340 nm körül jelentkezik (23. ábra). (Az emissziós spektrumok felvétele során a gerjesztési spektrum legintenzívebb sávjának helyét választottuk gerjesztési hullámhossznak.)



23. ábra: Az xP_2 és az xP_2O_2 ligandumok fluoreszcencia spektrumai

1.2. A xantén vázas ligandumok foszforeszcencia spektrumai

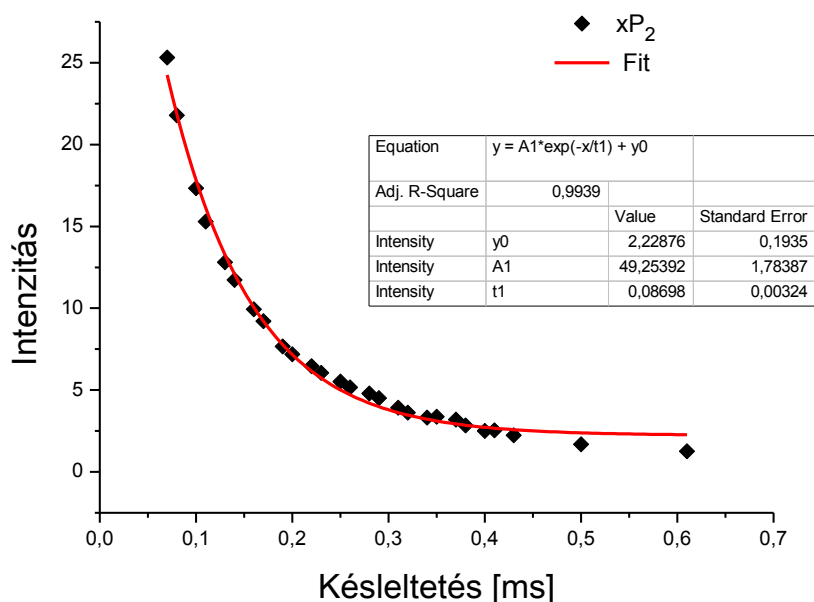
A szilárd fázisú mérések során az xP_2 ligandum gyenge intenzitású, kb. 100 nm félérték-szélességű foszforeszcenciát mutat, míg az oxidált forma egy szélesebb, kb. 150 nm félérték szélességű foszforeszcencia sávot ad - mindkettő 460 nm körüli maximummal jelenik meg (24. ábra).



24. ábra: Az xP_2 és az xP_2O_2 ligandumok foszforeszcencia spektrumai

1.3. A xantén vázas ligandumok foszforeszcencia élettartamai

A két ligandum foszforeszcencia élettartamát a kísérleti részben ismertetett időkapuzásos méréstechnikával mértük meg. Az xP_2 ligandum esetében 1 exponenciális görbe illesztésével az élettartamra $\tau = 0,087$ ms adódott. (25. ábra). Az oxidált formánál hasonló, nagyságrendben egyező $\tau = 0,064$ ms - os élettartamot mértünk.



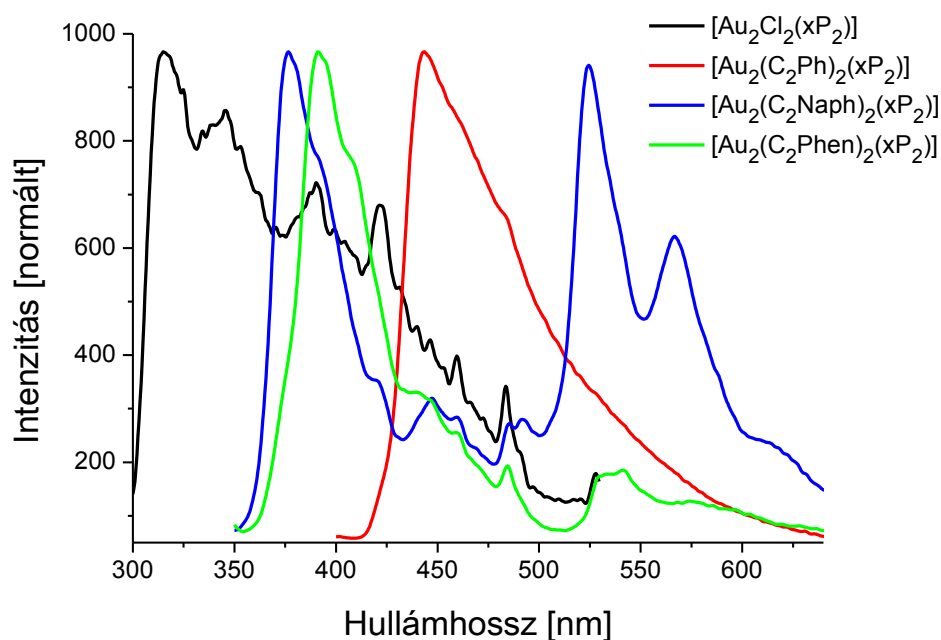
25. ábra: Az xP_2 ligandum foszforeszcencia élettartam görbéje

1.4. Az arany komplexek lumineszcencia spektrumai

Az arany komplexek szilárd fázisú vizsgálatainál megfigyelhető, hogy az ultraibolya fény által előidézett emisszió döntően fluoreszcenciától származik, de gyenge foszforeszcencia jel is detektálható.

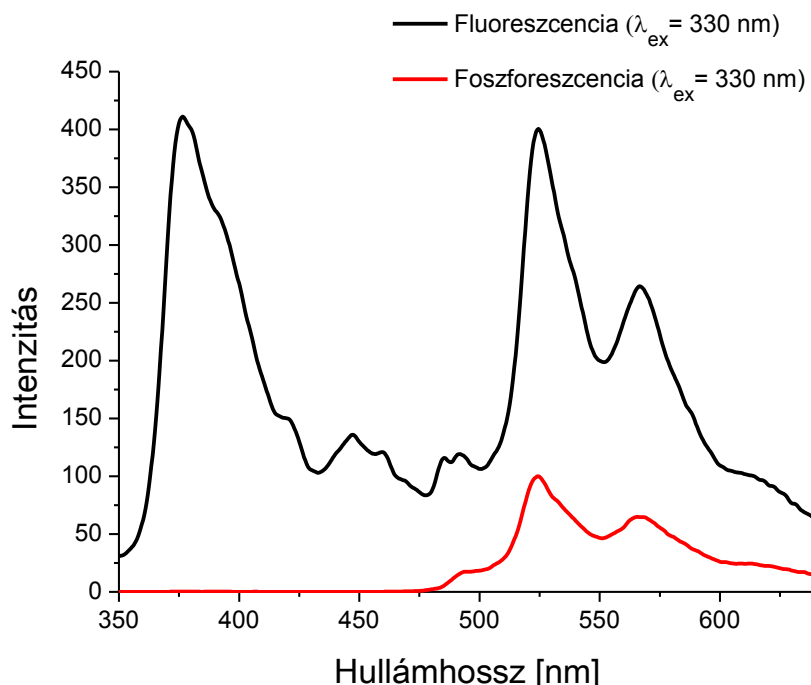
1.5. Az arany komplexek fluoreszcencia spektrumai

Az arany komplexek fluoreszcencia spektrumait megvizsgálva azt látjuk, hogy a klorokomplex spektruma meglehetősen „zajos”, nem mutat határozott szerkezetet; míg a többi komplexnél egyértelmű sávok rajzolódnak ki. Az $[Au_2(C_2Naph)_2(xP_2)]$ és az $[Au_2(C_2Phen)_2(xP_2)]$ komplexek fluoreszcenciája nagyon hasonlít egymáshoz. A 375 nm és 385 nm – nél megjelenő csúcsok (kis eltolódással) valószínűleg a jól fluoreszkáló, aromás acetilid típusú ligandumoktól származnak (26. ábra).



26. ábra: A vizsgált arany komplexek fluoreszcencia spektrumai ($\lambda_{ex}=266$ nm a klorokomplexnél, a többi esetben $\lambda_{ex}=330$ nm)

Az $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{Naph})_2(\text{xP}_2)]$ és az $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{Phen})_2(\text{xP}_2)]$ komplexeknél 500 nm-től kezdve már látható a fenti spektrumokban megjelenő foszforeszcencia is. Ezt jól szemlélteti a következő spektrum is (27. ábra), amely az $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{Naph})_2(\text{xP}_2)]$ komplexről készült. A foszforeszcencia 475 nm felett kezdődik, és alakja jó egyezést mutat a fluoreszcencia spektrummal. Ugyanakkor egyértelműen látszik a jelentős intenzitás csökkenés a fluoreszcenciához képest.



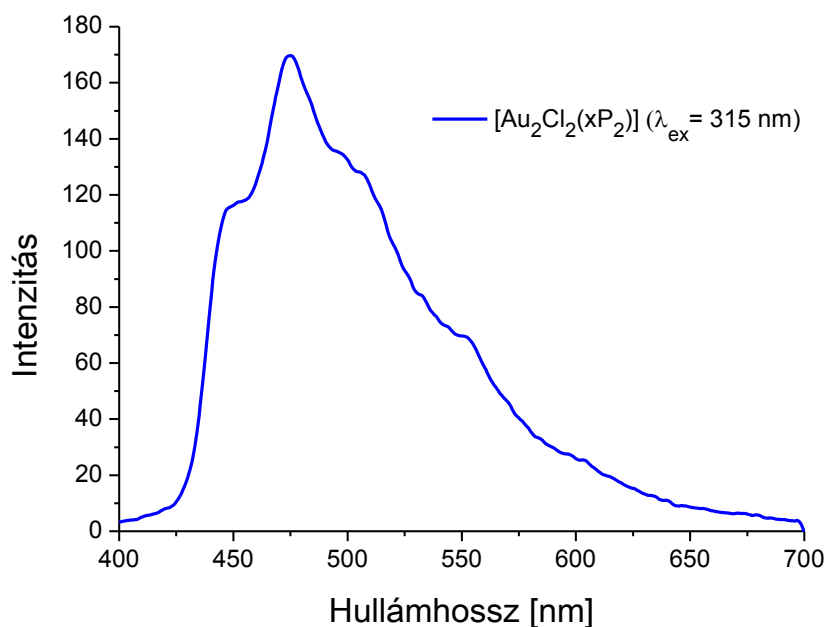
27. ábra: Az $[Au_2(C_2Naph)_2(xP_2)]$ komplex fluoreszcenciájának és foszforeszcenciájának összehasonlítása

1.6. A vizsgált arany komplexek foszforeszcencia spektrumai

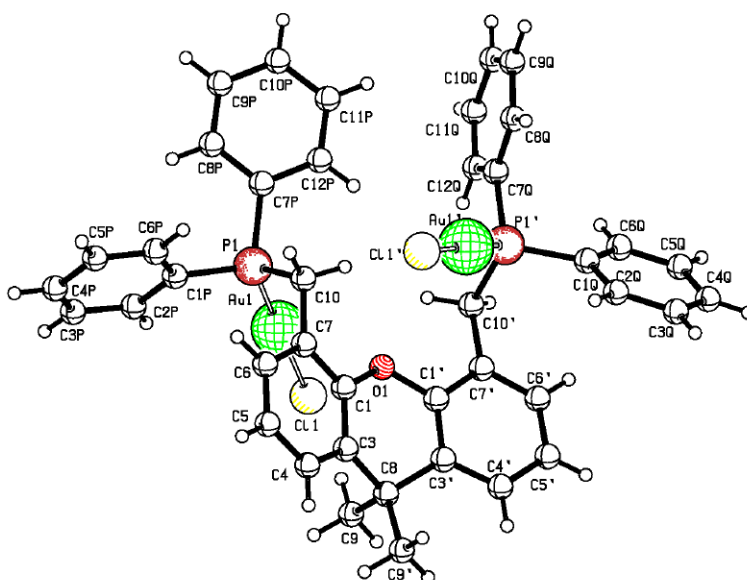
Az $[Au_2Cl_2(xP_2)]$ komplex foszforeszcencia spektrumában a ligandumra jellemző 450 – 460 nm körüli csúcs vállként jelenik meg (valószínűleg intraligandum típusú foszforeszcencia). Arany-arany kölcsönhatásra (630 nm körül) utaló jelet nem látunk a spektrumban (28. ábra). Ezt alátámasztja a röntgendiffrakciós mérésből származó szerkezeti felépítés, amelyben az arany atomok egymástól távol (az aurofil kölcsönhatásra jellemző 3 Å-nél messzebb) helyezkednek el (29. ábra).

Az aurofil kölcsönhatás a szerves aranyvegyületek spektrumaiban általában széles, „elkent” sávként jelenik meg jellemzően 600 nm felett, amelynek félérték-szélessége 50-100 nm is lehet. Ez a kölcsönhatás felléphet egyetlen molekulán belüli arany atomok között is, de elképzelhető intermolekuláris Au-Au kölcsönhatás is, amikor két különböző molekula arany atomjai helyezkednek el egymáshoz közel.

A spektrumokban ezt a hatást nagyobb hullámhosszaknál a foszforeszcencia felerősödése jelzi. Az arany komplexek szilárd állapotban általában jól lumineszkálnak, oldatfázisban azonban többnyire kioltódik ez a hatás. Ilyenkor csak alacsony hőmérsékleten (77 K) befagyasztva mérhető számottevő lumineszcencia.



28. ábra: Az $[Au_2Cl_2(xP_2)]$ komplex foszforeszcencia spektruma

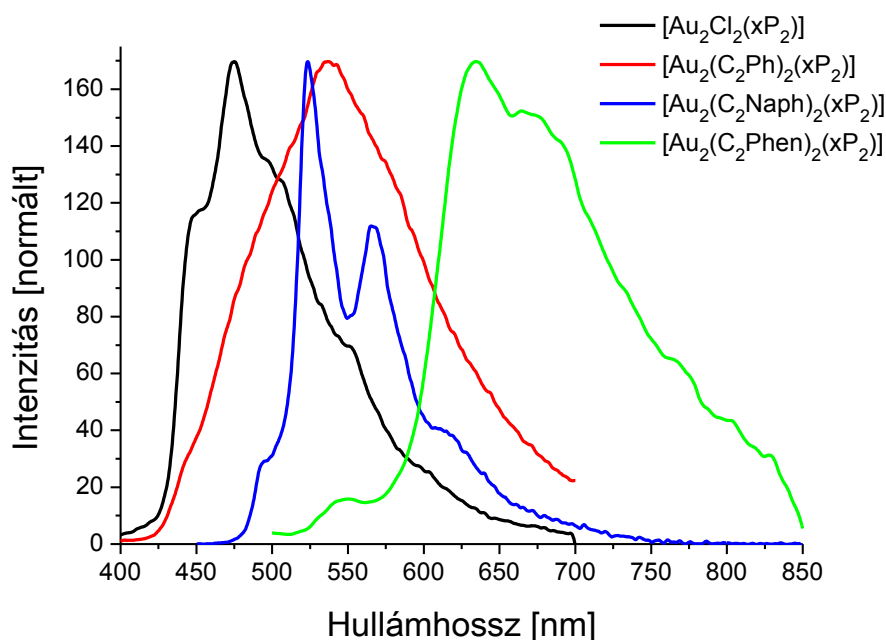


29. ábra: Az $[Au_2Cl_2(xP_2)]$ komplex térszerkezete röntgendiffrakciós mérések alapján

Az $[Au_2(C_2Ph)_2(xP_2)]$ komplexnél az emissziós foszforeszcencia spektrumban széles, határozott szerkezetet nem mutató sávot kaptunk, amely szintén feltételezi az aurofil kölcsönhatás hiányát. Az $[Au_2(C_2Naph)_2(xP_2)]$ és az $[Au_2(C_2Phen)_2(xP_2)]$ komplexek esetében az aromás etinil - típusú ligandumokra jellemző rezgési szerkezetek rajzolódnak ki a spektrumokban. Mindkettőnél jelentkezik 630 nm körül egy csúcs, ami

utalhat arany-arany kölcsönhatásra. Ezen anyagok kristályszerkezete még nem ismert, felderítésük röntgendiffrakciós módszerekkel további terveink között szerepel.

Az xP_2 ligandumra jellemző sáv (400 – 475 nm) csak a klórszármazék (és esetleg a fenil származék) esetében jelenik meg az arany komplex spektrumában. A kiterjedtebb aromás rendszert tartalmazó ligandumok esetében a kondenzált gyűrűk számával nő az emissziós spektrum maximumának hullámhossza (a maximumok a nagyobb hullámhosszak felé tolódnak – 30. ábra).



30. ábra: A vizsgált arany komplexek foszforeszcencia spektrumai (a gerjesztési hullámhosszak rendre $\lambda_{ex}=315$ nm, 340 nm, 350 nm és 395 nm)

A vizsgált komplexek lumineszcencia tulajdonságait a következő táblázatban (1. táblázat) összesítjük (a klorokomplex esetében nem határozható meg egyértelműen a fluoreszcenciára jellemző hullámhossz):

Komplex	Fluoreszcencia jellemző hullámhossza λ_F [nm]	Foszforeszcencia jellemző hullámhossza λ_P [nm]
$[Au_2Cl_2(xP_2)]$	-	480
$[Au_2(C_2Ph)_2(xP_2)]$	440	535
$[Au_2(C_2Naph)_2(xP_2)]$	380	527
$[Au_2(C_2Phen)_2(xP_2)]$	390	625

1. táblázat: Az arany komplexek lumineszcencia tulajdonságai szilárd fázisban

Szilárd fázisú mintáknál abszorpciós spektrumot nem vettünk fel (nagy a szórt fény aránya).

1.7. Az arany komplexek foszforeszcencia élettartamai

A szilárd fázisban vizsgált arany komplexeknél nem mértünk fluoreszcencia élettartamot.

A foszforeszcencia élettartamokat az előzőekhez hasonlóan időkapuzásos méréstechnikával mértük meg. A vizsgált komplexekre a következő értékeket mértük (2. táblázat):

Komplex	Gerjesztési hullámhossz λ_{ex} [nm]	Detektálási (emissziós) hullámhossz λ_{em} [nm]	Foszforeszcencia élettartam τ_P [μs]
[Au ₂ Cl ₂ (xP ₂)]	315	480	$2,8 \cdot 10^3$
[Au ₂ (C ₂ Ph) ₂ (xP ₂)]	340	535	14
[Au ₂ (C ₂ Naph) ₂ (xP ₂)]	340	527	21
[Au ₂ (C ₂ Phen) ₂ (xP ₂)]	395	625	26

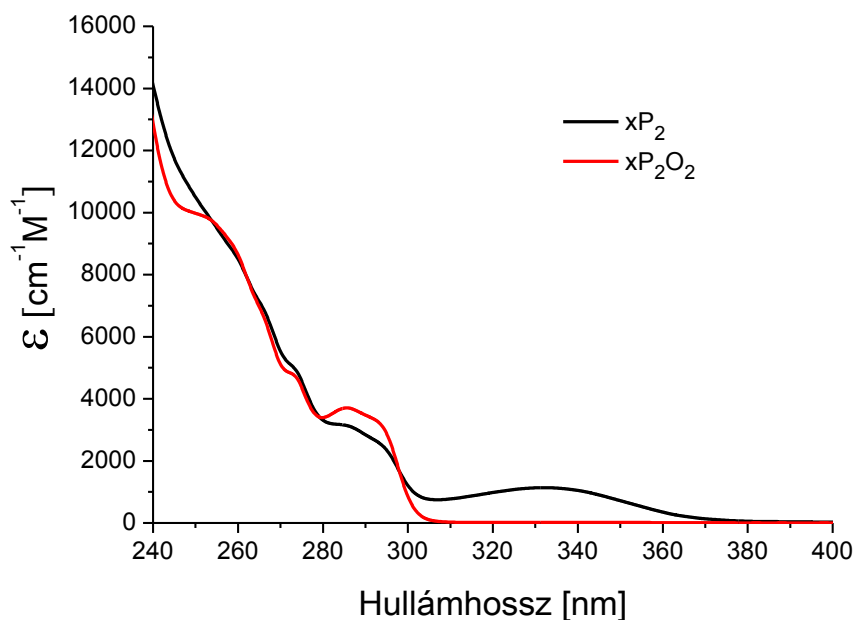
2. táblázat: Az arany komplexek foszforeszcencia élettartamai szilárd fázisban

A klorokomplex hosszú élettartamú (2,8 ms), gyenge intenzitású foszforeszcenciát mutat, míg a többi komplex foszforeszcenciája 20 μ s körüli.

2. Oldatfázisban végzett mérések (oldószer: CH₂Cl₂)

2.1. A xantén vázas ligandumok és a vizsgált arany komplexek abszorpciós spektrumai

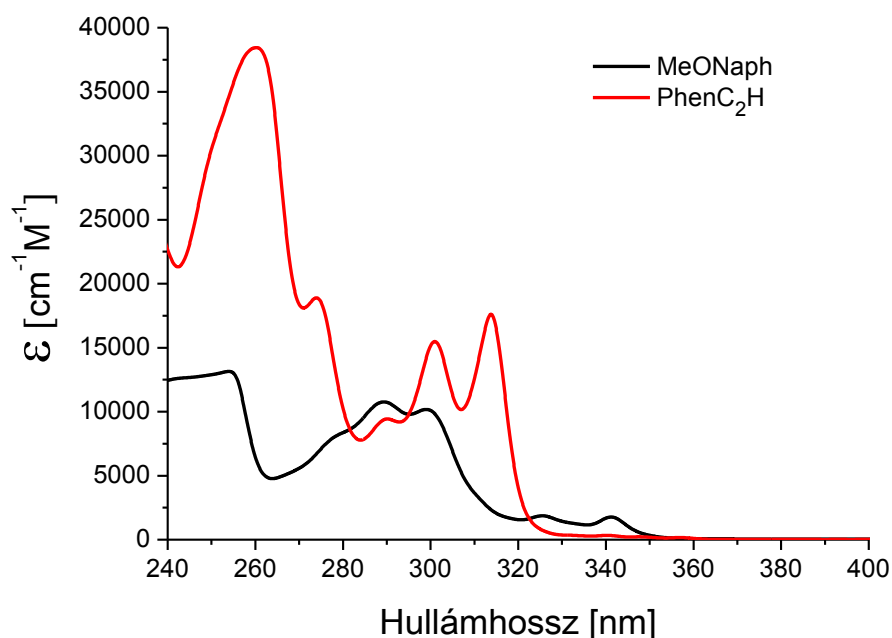
Az xP₂ és az xP₂O₂ ligandumok esetében az oldatfázisban készített abszorpciós spektrumok jól követik egymást, 300 nm-ig együtt futnak, majd az xP₂ ligandum spektrumában megjelenik egy széles, elnyúló sáv 335 nm körüli maximummal, míg az oxidált formánál 300 nm felett gyakorlatilag nincs elnyelés (31. ábra).



31. ábra: Az xP₂ és az xP₂O₂ ligandumok abszorbancia spektrumai

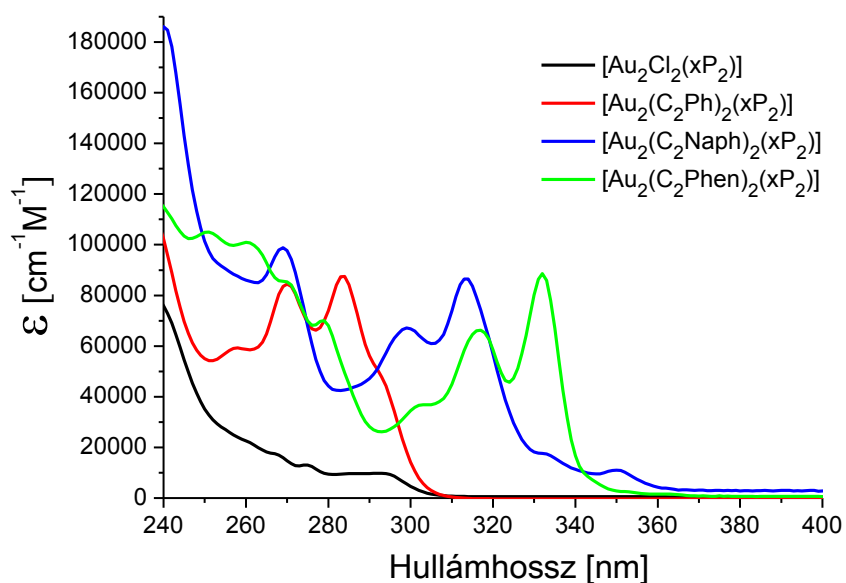
Az Au másik ligandumainál a kondenzált gyűrűs rendszerek (2-etinil-6-metoxi-naftalin, 9-etinil-fenantrén) abszorpciós spektrumában jellegzetes rezgési szerkezetek rajzolódnak ki (32. ábra). A PhC₂H ligandum szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú, ennek lumineszcencia tulajdonságait nem vizsgáltuk.

Az egyszerű, szubsztituensek nélküli aromás vegyületekhez (xantén, naftalin, fenantrén) képest batokróom eltolódás figyelhető meg. Ennek oka, hogy az acetilid típusú molekularészen keresztül kiterjedtebb konjugált rendszer jön létre, így a csúcsok a nagyobb hullámhosszak irányába tolódnak el.



32. ábra: A 2-etinil-6-metoxi-naftalin és a 9-etinil-fenantrén ligandumok abszorpciós spektrumai

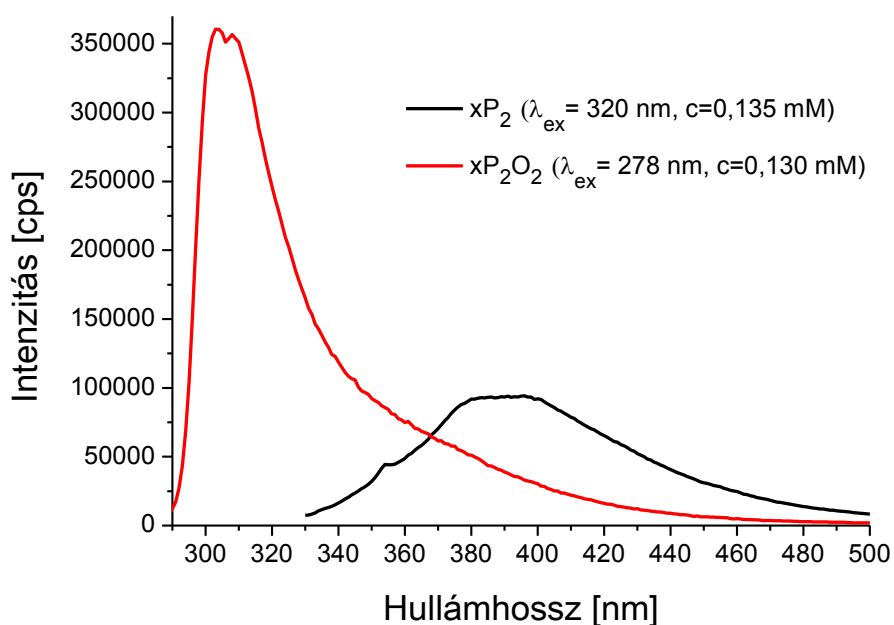
A megvizsgált arany komplexek oldatfázisban a ligandumokhoz hasonló abszorpciós spektrumot mutatnak (33. ábra). Ismételten megfigyelhető a batokróm eltolódás, de a rezgési szerkezet továbbra is egyértelműen megmarad. A klorokomplex abszorpciós spektrumában nem jelentkeznek jól elkülöníthető sávok, de alakja nagyon hasonlít az xP_2O_2 abszorpciós spektrumára. Feltételezéseink szerint ennek az az oka, hogy a komplexben a foszfor atom nemkötő elektronpárja az oxidhoz hasonlóan „le van kötve”, ezért az xP_2 ligandumnál a 335 nm – nél megjelenő (és valószínűleg a foszfor nemkötő elektronpárjához tartozó) sáv a klorokomplex spektrumában már nem jelenik meg.



33. ábra: A vizsgált arany komplexek abszorpciós spektrumai

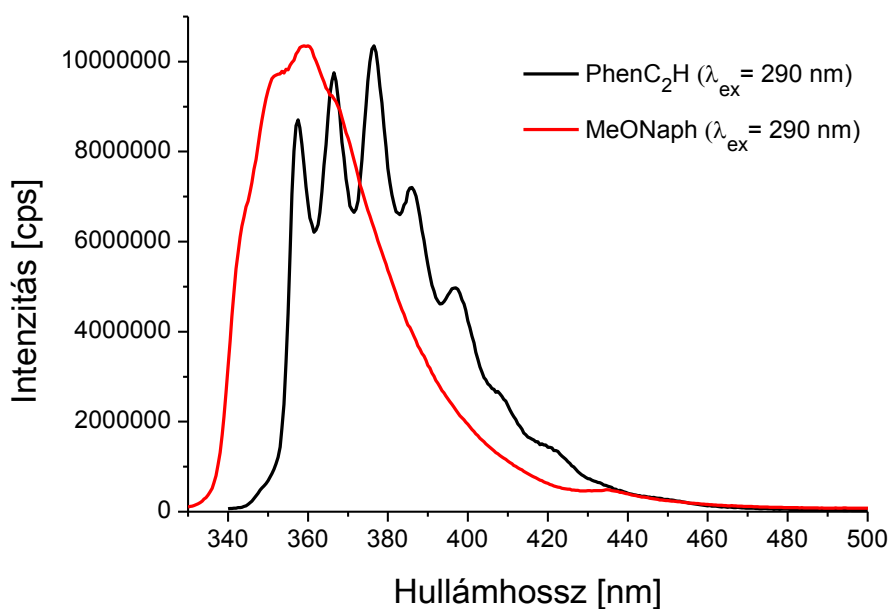
2.2. A ligandumok fluoreszcencia spektrumai

A xantén vázzal rendelkező ligandum a 320 nm-es gerjesztés hatására a szilárd fázishoz hasonlóan 380 és 400 nm körüli maximummal emittál. Az oxidált forma ezzel szemben a szilárd fázistól eltérően viselkedik, ebben az esetben 460 nm helyett 300 nm körül jelenik meg egy intenzív sáv (34. ábra). Az intenzitásokat megvizsgálva egyértelműen látszik, hogy az xP_2 ligandum jóval gyengébben fluoreszkál. (Az xP_2 ligandum spektrumában 355 nm körül megjelenő kis csúcs szórt Raman fotonoktól származik, mivel ilyen kis intenzitásoknál már összemérhető a mintából és a szórt fotonokból származó intenzitás.)



34. ábra: Az xP_2 és az xP_2O_2 ligandumok fluoreszcencia spektrumai

Az aromás etinil-származékok esetében több rezgési sávval rendelkező, jobban tagolt spektrumokat kapunk (35. ábra).

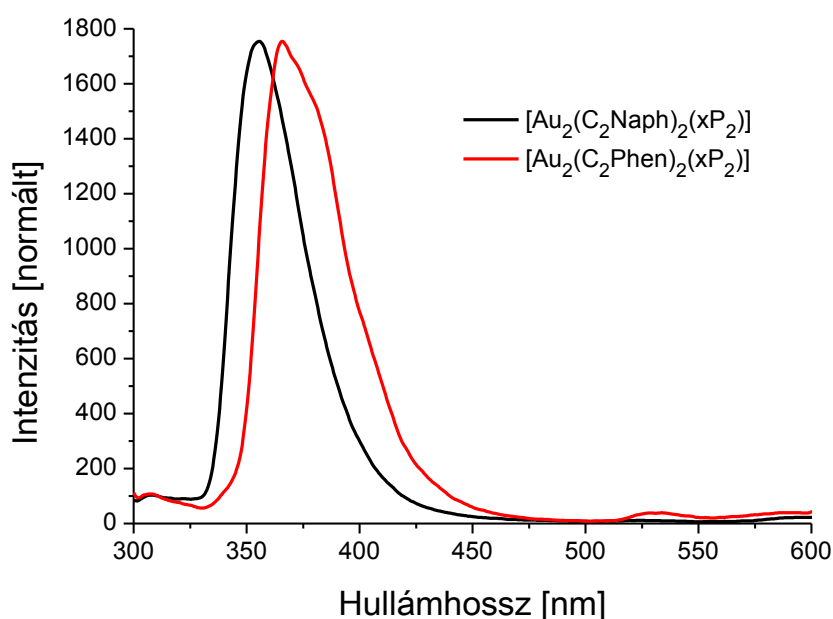


35. ábra: A PhenC₂H és a MeONaph ligandum fluoreszcencia emissziós spektruma oxigén jelenlétében

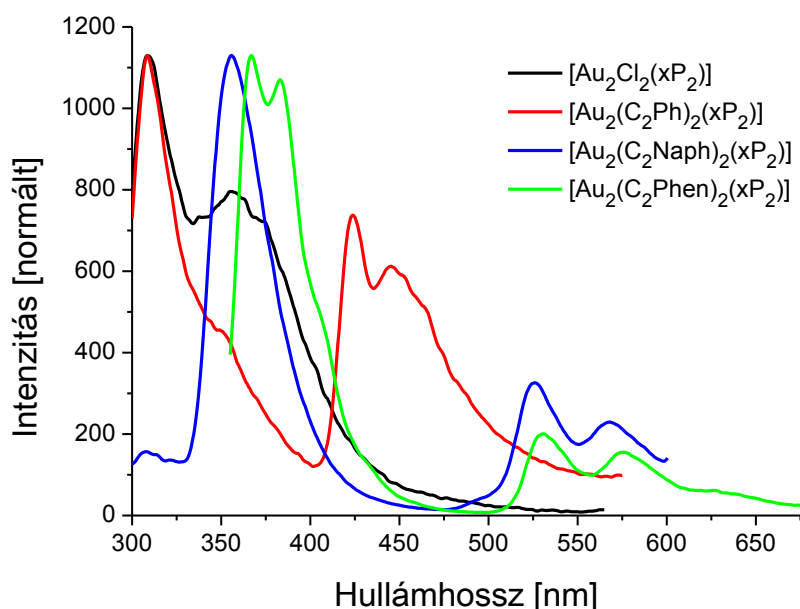
2.3. Az arany komplexek fluoreszcencia emissziós spektrumai

Általánosan elmondható, hogy a vizsgált arany komplexek fluoreszcencia spektrumai hasonlítanak a szabad, aromás etinil-származék típusú ligandumok spektrumaira. Megjegyezzük, hogy ezek a ligandumok nagyon intenzíven fluoreszkálnak (nagy fluoreszcencia kvantumhatásfokkal rendelkeznek), így már kis mennyiségű szabad ligandum megjelenése is jelentős intenzitásnövekedést eredményezhet. Mivel az aranykomplexek mellett nagy valószínűséggel előfordul szabad ligandumként jelenlévő szennyezés, valamint a besugárzó fény hatására fotobomlás is bekövetkezhet, ezért a ligandumok jelentősen befolyásolják a komplexek spektrumainak alakját és intenzitását. Az xP_2 ligandumra jellemző 400 nm körüli maximum egyedül a fenantrén-származékot tartalmazó arany komplexben jelenik meg, de ez valószínűleg inkább a fenantrén típusú ligandumra jellemző sáv. Összességében tehát elmondhatjuk, hogy oldatfázisban a vizsgált aranykomplexek spektrumaiban döntően az aromás etinil-típusú ligandumokra jellemző lumineszcencia tulajdonságok jelennek meg.

Oxigén jelenlétében nem, nitrogén atmoszférában azonban a fluoreszcencia spektrumokban is megjelennek gyengébb intenzitással a foszforeszcencia sávok. Az alábbi két ábrán az oxigén jelenlétében és távollétében felvett spektrumok közötti különbséget láthatjuk (36-37. ábra).



36. ábra: Az $[Au_2(C_2Naph)_2(xP_2)]$ és a $[Au_2(C_2Phen)_2(xP_2)]$ komplexek fluoreszcencia emissziós spektrumai oxigén jelenlétében (a gerjesztési hullámhosszak $\lambda_{ex}=266$ nm és 255 nm)

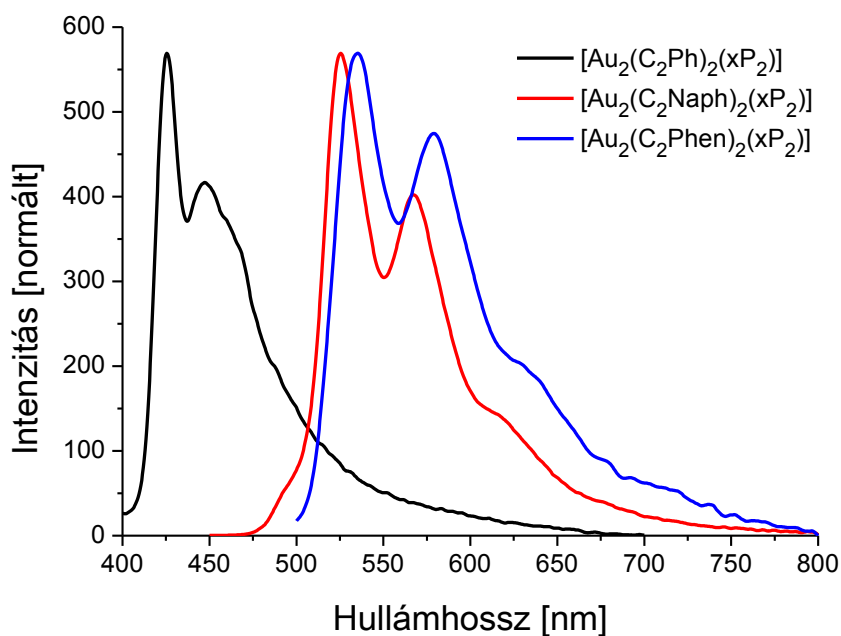


37. ábra: A vizsgált arany komplexek fluoreszcencia emissziós spektrumai nitrogén atmoszférában
(a gerjesztési hullámhosszak rendre $\lambda_{ex}=266$ nm, 260 nm, 266 nm és 312 nm)

2.4. Az arany komplexek foszforeszcencia emissziós spektrumai

A foszforeszcencia sávok azonosítását az irodalomban közölt hasonló szerkezetű ligandumok segítségével végezhetjük el. Megjegyezzük azonban, hogy ezeket a spektrumokat 77 K-en vették fel, emiatt a maximumok ott kisebb hullámhosszaknál jelennek meg.

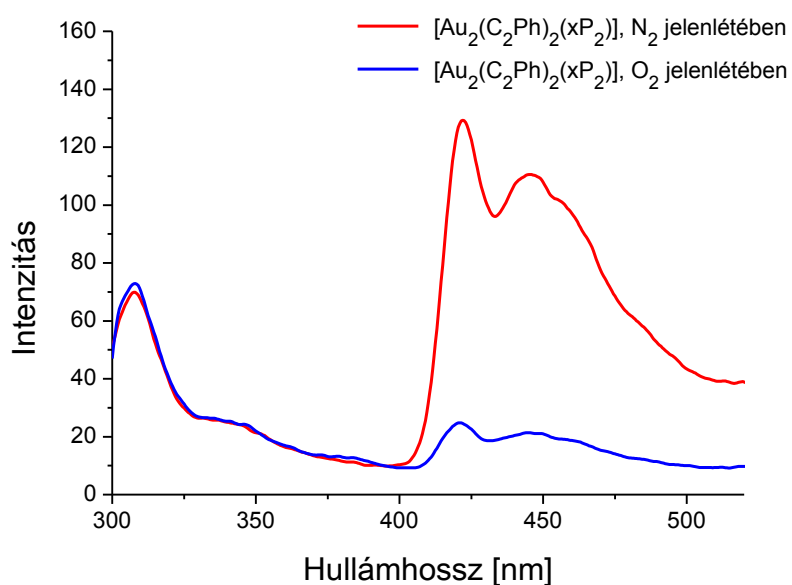
Oldatfázisban a klorokomplex esetében nincs detektálható foszforeszcenciajel, csak hosszan, kb. 500 nm-ig elnyúló fluoreszcencia figyelhető meg. A naftalin – és fenantrén származékok foszforeszcencia spektrumainak alakja nagyon hasonló (38. ábra). A naftalin származék spektruma lényegében megfelel a szilárd fázisban felvett emissziós foszforeszcencia spektrumnak. A fenantrén származék oldatfázisbeli spektruma jelentősen eltér a szilárd fázisú spektrumtól, viszont erős hasonlóságot mutat a naftalinszármazékkal. Alakjuk nagyon hasonló, a maximumok eltolódása egymáshoz képest mindössze 10-20 nm. A hasonlóság valószínűleg annak köszönhető, hogy az aromás ligandumok triplétt energiái közel esnek egymáshoz. Az irodalomban ismertetett hasonló szerkezetű ligandumokhoz (fenil-acetilén^[24], fenil-acetilén tartalmú arany komplex^[25], 2-bróm-naftalin^[26], fenantrén^[27]) képest a spektrumok alakja nem változik, de a maximumok helye a nagyobb hullámhosszak irányába tolódik el.



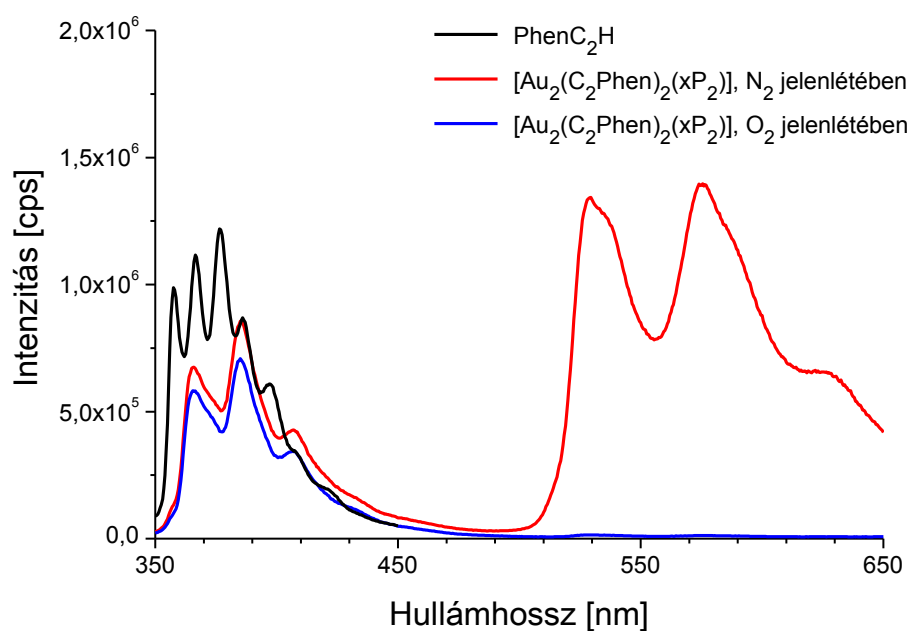
38. ábra: A vizsgált arany komplexek foszforeszcencia emissziós spektrumai nitrogén atmoszférában (a gerjesztési hullámhosszak rendre $\lambda_{\text{ex}}=260$ nm, 310 nm, és 255 nm)

Mivel a komplexek rendkívül érzékenyek az oldatban jelenlévő oxigén mennyiségére, az oldatfázisú méréseket levegő és nitrogén atmoszféra alatt is elvégeztük. Jellemzően a foszforeszcencia oxigén jelenlétében nem, vagy csak nagyon kis intenzitással van jelen, míg nitrogén jelenlétében jelentősen felerősödik.

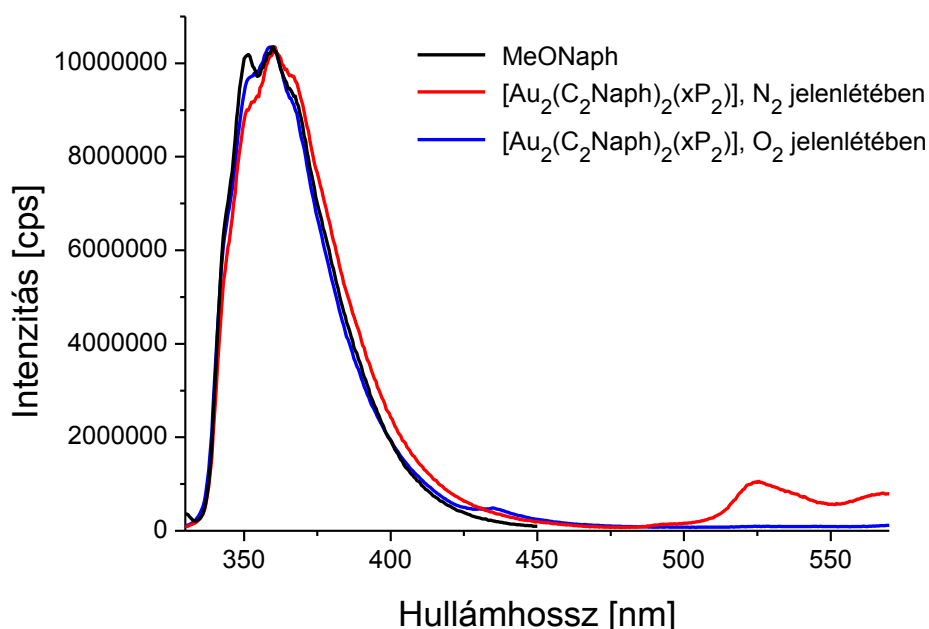
A komplexek többségénél a fluoreszcencia és a foszforeszcencia jól elkülönül. A nagyobb felbontású (0,5 nm) spektrofluoriméterrel készített felvételen a ligandum rezgési szerkezetére jellemző sávokat kapunk, amelyek a komplex spektrumában is megjelennek. A foszforeszcencia a naftalin és a fenantrén származék esetében is nitrogén atmoszférában jelenik meg nagy intenzitással, míg oxigén jelenlétében lényegében kioltódik (39-41. ábra).



39. ábra: Az oxigén hatása az $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{Ph})_2(\text{xP}_2)]$ komplex foszforeszcencia intenzitására



40. ábra: A PhenC_2H ligandum és az $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{Phen})_2(\text{xP}_2)]$ komplex spektrumai, valamint az oxigén hatása a foszforeszcencia intenzitásra



41. ábra: A MeONaph ligandum és az $[Au_2(C_2Naph)_2(xP_2)]$ komplex spektrumai, valamint az oxigén hatása a foszforeszcencia intenzitásra

A foszforeszcencia intenzitás növekedését az ún. belső nehézatom hatással magyarázhatjuk. Ha a molekula nagy rendszámú atomot (pl. Au, $Z=79$) tartalmaz, akkor az erős spin-pálya csatoláson keresztül a spinváltó átmenetek tiltottságát gyengíti. Ennek következtében a komplexben a gerjesztett triplett állapot képződésének valószínűsége, illetve az onnan származó foszforeszcencia sebessége megnő, ezzel együtt a szingulett állapot élettartama jelentősen megrövidül.

Az oldatfázisban vizsgált komplexek lumineszcencia tulajdonságait a következő táblázatban (3. táblázat) összesítjük (a klorokomplex esetében nem tapasztaltunk mérhető foszforeszcenciát):

Komplex	Fluoreszcencia jellemző hullámhossza λ_F [nm]	Foszforeszcencia jellemző hullámhossza λ_P [nm]
$[Au_2Cl_2(xP_2)]$	310	-
$[Au_2(C_2Ph)_2(xP_2)]$	310	425
$[Au_2(C_2Naph)_2(xP_2)]$	360	525
$[Au_2(C_2Phen)_2(xP_2)]$	385	530

3. táblázat: Az arany komplexek lumineszcencia tulajdonságai oldatfázisban

A mérési eredmények azt mutatják, hogy oldatfázisban a komplexek fluoreszcenciájának és foszforeszcenciájának jellemző hullámhosszai is a kisebb hullámhosszak irányába tolódtak a szilárd állapothoz képest. A változás a fenil származék fluoreszcenciájánál és foszforeszcenciájánál, valamint a fenantrén származék foszforeszcenciájánál a legjelentősebb (95 – 130 nm). Megjegyezzük, hogy a fenantrén származék esetében a szilárd és az oldatfázisban mért spektrumok nagyon eltérőek. Oldatfázisban nagy valószínűséggel nem lép fel aurofil kölcsönhatás, szilárd fázisban azonban a szabad ligandumokra jellemző hullámhosszak felett is látható még emisszió, ami utalhat aurofil kölcsönhatás jelenlétére.

2.5. Az arany komplexek foszforeszcencia élettartamai

A foszforeszcencia élettartamokat – az előzőekhez hasonlóan – időkapuzásos méréstechnikát alkalmazva mértük meg oxigénmentesített oldatokban.

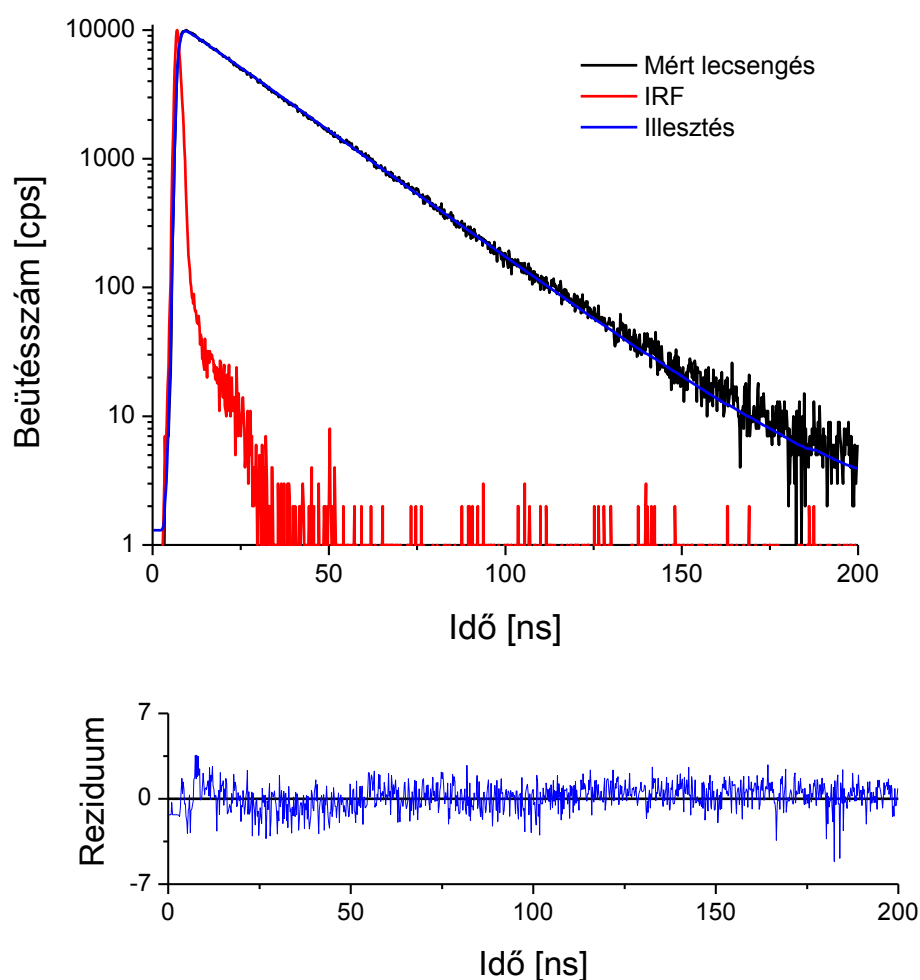
A foszforeszcencia élettartamok a szilárd fázishoz képest a klorokomplex és a naftalin-származék esetében mutattak jelentős eltérést (4. táblázat). A klorokomplex szilárd fázisban hosszú élettartamú foszforeszcenciát mutatott, míg oldatfázisban nem volt mérhető foszforeszcencia még nitrogén atmoszférában sem. A naftalin-származék foszforeszcencia élettartama oldatfázisban 8-szorosára nőtt a szilárd fázishoz képest. A másik két komplex foszforeszcencia élettartama nem változott jelentősen.

Komplex	Gerjesztési hullámhossz λ_{ex} [nm]	Detektálási (emissziós) hullámhossz λ_{em} [nm]	Foszforeszcencia élettartam τ_P [μs]
[Au ₂ Cl ₂ (xP ₂)]	310	-	-
[Au ₂ (C ₂ Ph) ₂ (xP ₂)]	310	425	16
[Au ₂ (C ₂ Naph) ₂ (xP ₂)]	360	525	162
[Au ₂ (C ₂ Phen) ₂ (xP ₂)]	385	530	24

4. táblázat: Az arany komplexek foszforeszcencia tulajdonságai oldatfázisban

2.6. A ligandumok fluoreszcencia élettartamai

A ligandumok fluoreszcencia élettartamait időkorrelált egyfoton – számlálás technikával mértük meg. A kísérleti részben ismertetett módon rekonvolúciós eljárással illesztett görbékből határoztuk meg a fluoreszcencia élettartamokat (42. ábra).



42. ábra: A PhenC₂H ligandum fluoreszcencia lecsengése nitrogén atmoszférában ($\lambda_{ex}=290$ nm, $\lambda_{em}=376$ nm)

A vizsgált ligandumok fluoreszcencia élettartamait levegő és nitrogén atmoszférában a következő táblázatban összesítjük (5. táblázat):

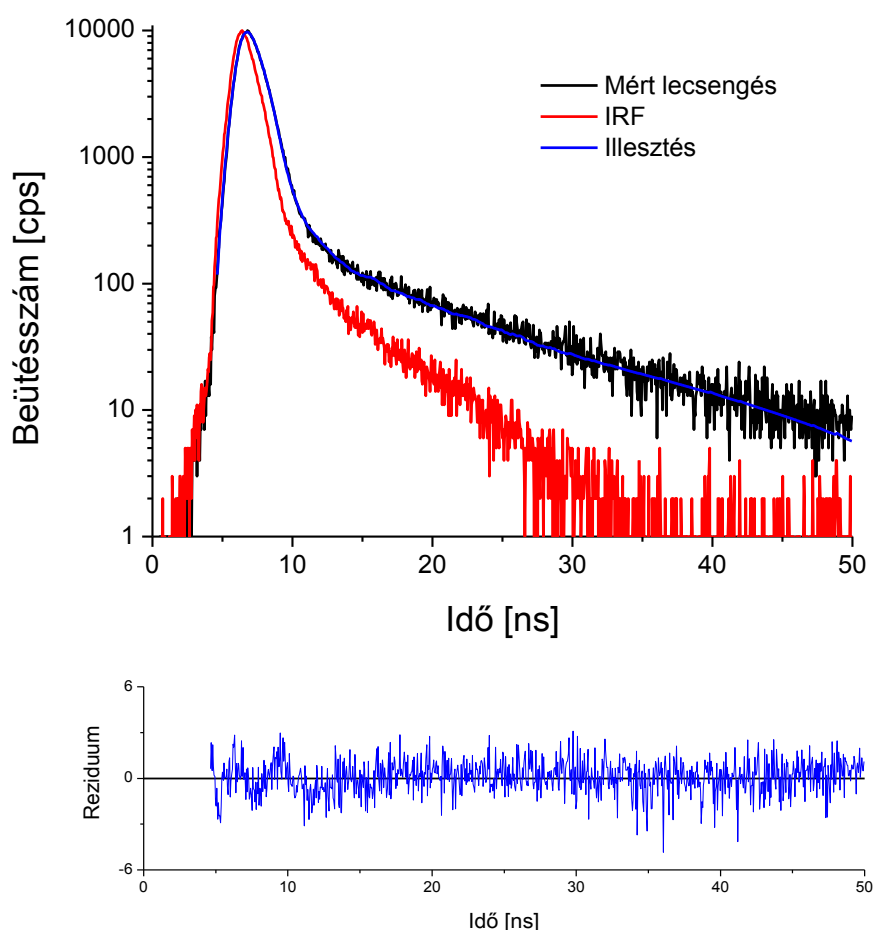
Ligandum	Gerjesztési hullámhossz λ_{ex} [nm]	Detektálási (emissziós) hullámhossz λ_{em} [nm]	Fluoreszcencia élettartam oxigén jelenlétében τ_F [ns]	Fluoreszcencia élettartam nitrogén atmoszférában τ_F [ns]
xP ₂	330	390	1,3 (22%), 3,2 (78%)	1,3 (23%), 3,3 (77%)
xP ₂ O ₂	260	320	0,4 (88%), 1,5 (12%)	-
MeONaph	320	360	5,6	6,6
PhenC ₂ H	290	376	15,2	22,0

5. táblázat: A ligandumok fluoreszcencia élettartamai oldatfázisban

A fenti táblázatban jól látható, hogy a fluoreszcencia élettartam nitrogén atmoszférában nagyon kis mértékben nő. A xantén vázas ligandumok szennyezett formában vannak jelen a mintában.

2.7. A vizsgált arany komplexek fluoreszcencia élettartamai

Az arany komplexek fluoreszcenciája többnyire átfed a szabad ligandumok fluoreszcenciájával, ami jelentősen megnehezíti a fluoreszcencia élettartamok mérését. A komplex bevilágítás hatására viszonylag könnyen bomlik, a felszabaduló ligandum pedig sokkal intenzívebben fluoreszkál. A komplexek közül egyedül a $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{Phen})_2(\text{xP}_2)]$ komplex fluoreszcencia élettartamát sikerült meghatározni TCSPC módszerrel (43. ábra). Ebben az esetben 332 nm-nél olyan sávon tudjuk gerjeszteni a mintát, ahol a ligandumnak a komplexhez képest már nagyon csekély az elnyelése. (A többi komplex esetében nincs ilyen csúcs.)



43. ábra: Az $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{Phen})_2(\text{xP}_2)]$ komplex fluoreszcencia lecsengése nitrogén atmoszférában ($\lambda_{\text{ex}}=332 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=385 \text{ nm}$)

A mért fluoreszcencia lecsengés alapján két különböző élettartamot határozhatunk meg. A mintában a kis mennyiségű, hosszú élettartamú (kb. 20ns) komponens a PhenC₂H ligandumnak felel meg, míg a nagyobb hányadot (92%) képviselő, rövid élettartam (0,45ns) a [Au₂(C₂Phen)₂(xP₂)] komplexhez rendelhető.

VI. Összefoglalás, további célkitűzések

Munkánk során a xantphos ligandum homológjának tekinthető 4,5-bisz(difenilfoszfinometil)-9,9-dimetilxantént (xP_2), és különböző típusú, klórt, ill. aromás etinil (Ph, Naph, Phen) típusú ligandumokat tartalmazó arany komplexeinek lumineszcencia tulajdonságait vizsgáltuk. Az xP_2 a BME / MTA-KK együttműködés keretében előállított új vegyület.

A vizsgált ligandumok: xP_2 (4,5-bisz(difenilfoszfinometil)-9,9-dimetilxantén), xP_2O_2 (4,5-bisz(difenilfoszfinometil)-9,9-dimetilxantén-oxid), MeONaph (2-etinil-6-metoxinaftalin), PhenC₂H (9-etinil-fenantrén).

A vizsgált arany komplexek: $[Au_2Cl_2(xP_2)]$, $[Au_2(C_2Ph)_2(xP_2)]$, $[Au_2(C_2Naph)_2(xP_2)]$, $[Au_2(C_2Phen)_2(xP_2)]$.

A fenti anyagokat szilárd és oldatfázisban (oldószer: CH₂Cl₂) is megvizsgáltuk. A fluoreszcencia és foszforeszcencia spektrumokat stacionárius és időfelbontásos lumineszcencia spektroszkópiai módszereket alkalmazva (időkorrelált egyfoton-számlálás, foszforeszcencia lecsengés mérése) vettük fel, és meghatároztuk az élettartamokat.

Megfigyeltük, hogy a fluoreszcencia mellett szilárd fázisban szobahőmérsékleten mindegyik anyagnál tapasztalható foszforeszcencia is, amely az aromás acetilén-származék típusú ligandumok esetében oldatfázisban is jelentkezett, tehát az új ligandum arany komplexei diklór-metános oldatban szobahőmérsékleten is jól lumineszkálnak. A foszforeszcencia általában intraligandum típusú (a komplexek spektrumaiban a ligandumra jellemző sávok jelennek meg). Oxigén jelenlétében a foszforeszcencia jel gyenge, vagy egyáltalán nem is érzékelhető, nitrogén jelenlétében azonban jelentősen felerősödik. A foszforeszcencia intenzitás növekedését a belső nehézatom hatással magyarázhatjuk, amely az aranyatom spin-pálya csatolásán keresztül valósul meg. Ennek következtében a komplexben a gerjesztett szingulett állapot élettartama jelentősen lecsökken, ezzel párhuzamosan pedig előtérbe kerül a triplett állapot képződése.

Ezenkívül összehasonlítottuk a szabad ligandumok és az arany komplexek abszorbanciáját, valamint lumineszcencia spektrumait és az élettartamokat.

Az irodalomból is ismert $[Au_2Cl_2(xantphos)]$ komplex szilárd fázisban rövid élettartamú, élénk narancsszínű lumineszcenciát mutat,^[2] aminek oka feltehetően az aurofil

kölcsönhatás jelenléte. Az xP_2 analóg klórkomplexében röntgendiffrakciós mérések szerint az arany atomok viszonylag távol helyezkednek el egymástól, ezzel összhangban, a lumineszcencia-spektrumban sem mutatkoznak az Au-Au kölcsönhatás jelei. Az xP_2 etinil tartalmú komplexeinek kristályszerkezete még nem ismert, lumineszcencia sajátságai utalnak arany-arany kölcsönhatásra. Ennek felderítése további célkitűzéseink részét képezi.

Ezenkívül terveink között szerepel alacsony hőmérsékletű (77K) lumineszcencia spektroszkópai mérések kivitelezése mind a ligandumokra, mind a komplexekre nézve.

Ábrajegyzék

1. ábra: Különböző xantphos származékok.....	3
2. ábra: A xantphos és az új, xP ₂ ligandum	4
3. ábra: A [Au ₂ Cl ₂ (xantphos)] komplex.....	5
4. ábra: Az [Au ₂ Cl ₂ (xantphos)] komplex szerkezete röntgendiffrakciós mérési eredmények alapján ^[12]	6
5. ábra: A [Au ₂ Cl ₂ (xantphos)] és a két xantphos ligandumot tartalmazó gyűrűs komplex.....	6
6. ábra: Az [Au ₂ Cl ₂ (xantphos)] komplex emissziós spektrumának ($\lambda_{\text{ex}}=300$ nm) változása a hőmérséklettel szilárd fázisban ^[12]	7
7. ábra: A vizsgált arany komplexek szerkezete.....	9
8. ábra: 9,9-dimetil-9H-xantén-4,5-dikarbaldehid előállítása 9,9-dimetil-9H-xanténból.....	10
9. ábra: 4,5-bisz(hidroximetil)-9,9-dimetil-9H-xantén előállítása 9,9-dimetil-9H-xantén-4,5-dikarbaldehidből	10
10. ábra: 4,5-bisz(bromometil)-9,9-dimetil-9H-xantén előállítása 4,5-bisz(hidroximetil)-9,9-dimetil-9H-xanténből	11
11. ábra: 9,9-dimetil-4,5-bisz(difenilfoszfinometil)-9H-xantén előállítása 4,5-bisz(bromometil)-9,9-dimetil-9H-xanténből.....	11
12. ábra: Redukciós lépés HSiCl ₃ -nal, amelynek eredménye az új bisz(difenilfoszfinometil)-xantén ligandum	12
13. ábra: A vizsgált arany komplexek szintézise.....	13
14. ábra: A klorokomplex szintézise	13
15. ábra: Csapokkal ellátott kvarcküvetta (bal oldal), valamint az oldat oxigénmentesítése nagy tisztaságú nitrogén gáz átbuborékoltatásával kupakkal rendelkező küvettaiban	15
16. ábra: A Perkin Elmer LS50B típusú spektrofлуоримéter elvi elrendezése.....	15
17. ábra: Kapuzásos méréstechnika. A függőleges vonal a mérés kezdetét, a téglalapok az intenzitás regisztrálásának időpontját jelzik. A kettős nyilak az egyes mérések során beállított késleltetési időt mutatják.....	16
18. ábra: Az MCP – PMT detektor elvi felépítése.....	17
19. ábra: Időkorrelált egyfoton-számlálás (TCSPC – Time Correlated Single Photon Counting) elvén működő Edinburgh Instruments FLS920 típusú spektrofлуоримéter.....	18
20. ábra: A TCSPC módszer elvi vázlata.....	18
21. ábra: A rekonvolúciós illesztés reprezentálása 2-etinil-6-metoxi-naftalin fluoreszcencia lecsengés görbéjén.....	20
22. ábra: Az Agilent 8453 diódasoros spektrofотомéter elvi felépítése.....	21
23. ábra: Az xP ₂ és az xP ₂ O ₂ ligandumok fluoreszcencia spektrumai	22
24. ábra: Az xP ₂ és az xP ₂ O ₂ ligandumok foszforeszcencia spektrumai	23
25. ábra: Az xP ₂ ligandum foszforeszcencia élettartam görbéje.....	24
26. ábra: A vizsgált arany komplexek fluoreszcencia spektrumai ($\lambda_{\text{ex}}=266$ nm a klorokomplexnél, a többi esetben $\lambda_{\text{ex}}=330$ nm).....	25
27. ábra: Az [Au ₂ (C ₂ Naph) ₂ (xP ₂)] komplex fluoreszcenciájának és foszforeszcenciájának összehasonlítása. 26	

28. ábra: Az $[Au_2Cl_2(xP_2)]$ komplex foszforeszcencia spektrumai	27
29. ábra: Az $[Au_2Cl_2(xP_2)]$ komplex térszerkezete röntgendiffrakciós mérések alapján	27
30. ábra: A vizsgált arany komplexek foszforeszcencia spektrumai (a gerjesztési hullámhosszak rendre $\lambda_{ex}=315$ nm, 340 nm, 350 nm és 395 nm)	28
31. ábra: Az xP_2 és az xP_2O_2 ligandumok abszorbanca spektrumai	30
32. ábra: A 2-etinil-6-metoxi-naftalin és a 9-etinil-fenantrén ligandumok abszorpciós spektrumai	31
33. ábra: A vizsgált arany komplexek abszorpciós spektrumai	32
34. ábra: Az xP_2 és az xP_2O_2 ligandumok fluoreszcencia spektrumai	33
35. ábra: A $PhenC_2H$ és a $MeONaph$ ligandum fluoreszcencia emissziós spektruma oxigén jelenlétében	33
36. ábra: Az $[Au_2(C_2Naph)_2(xP_2)]$ és a $[Au_2(C_2Phen)_2(xP_2)]$ komplexek fluoreszcencia emissziós spektrumai oxigén jelenlétében	34
37. ábra: A vizsgált arany komplexek fluoreszcencia emissziós spektrumai nitrogén atmoszférában	35
38. ábra: A vizsgált arany komplexek foszforeszcencia emissziós spektrumai nitrogén atmoszférában (a gerjesztési hullámhosszak rendre $\lambda_{ex}=260$ nm, 310 nm, és 255 nm)	36
39. ábra: Az oxigén hatása az $[Au_2(C_2Ph)_2(xP_2)]$ komplex foszforeszcencia intenzitására	37
40. ábra: A $PhenC_2H$ ligandum és az $[Au_2(C_2Phen)_2(xP_2)]$ komplex spektrumai, valamint az oxigén hatása a foszforeszcencia intenzitásra	37
41. ábra: A $MeONaph$ ligandum és az $[Au_2(C_2Naph)_2(xP_2)]$ komplex spektrumai, valamint az oxigén hatása a foszforeszcencia intenzitásra	38
42. ábra: Az $PhenC_2H$ ligandum fluoreszcencia lecsengése nitrogén atmoszférában ($\lambda_{ex}=290$ nm, $\lambda_{em}=376$ nm)	40
43. ábra: Az $[Au_2(C_2Phen)_2(xP_2)]$ komplex fluoreszcencia lecsengése nitrogén atmoszférában ($\lambda_{ex}=332$ nm, $\lambda_{em}=385$ nm)	41

Táblázatok

1. táblázat: Az arany komplexek lumineszcencia tulajdonságai szilárd fázisban	28
2. táblázat: Az arany komplexek foszforeszcencia élettartamai szilárd fázisban	29
3. táblázat: Az arany komplexek lumineszcencia tulajdonságai oldatfázisban	38
4. táblázat: Az arany komplexek foszforeszcencia tulajdonságai oldatfázisban	39
5. táblázat: A ligandumok fluoreszcencia élettartamai oldatfázisban	40

Irodalomjegyzék

- [1] H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1998
- [2] S. Gromer, L. D. Arscott, Ch. H. Williams, R. H. Schirmer, K. Becker, *J. Biol. Chem.*, **1998**, 273, 20096
- [3] M. Kranenburg, Y. Burgt, P. Kamer, P. Leeuwen, *Organometallics*, **1995**, 14, 3081
- [4] <http://www.science.uva.nl/research/imc/HomKat/Lectures/Summaries/Kranenburg.pdf>
- [5] P. Leeuwen, P. Kamer, J. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741
- [6] H. Schmidbaur, *Gold Bulletin*, **2000**, 33, 3
- [7] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 24, 391
- [8] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 417
- [9] J. Zhang, Y. Wang, X. Huang, Y. Lin, X. Chen, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 552
- [10] P. S. Skell, S. J. Valenty, P. W. Humer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 5041
- [11] Pawlowski, H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1309
- [12] A. Pintado-Alba, H. Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P. Raithby, H. Sparkes, S. Teat, J. López-de-Luzuriaga, M. Lagunas, *Dalton Trans.*, **2004**, 3459
- [13] A. Deák, T. Megyes, G. Tárkányi, P. Király, L. Biczók, G. Pálinkás, P. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12668
- [14] H. Xiao, Y. Weng, W. Wong, T. Mak, C. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 221
- [15] B. Weissbart, D. Toronto, A. Balch, D. Tinti, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2490
- [16] H. Riva, A. Pintado-Alba, M. Nieuwenhuyzen, Ch. Hardacre, M. Lagunas, *Chem. Commun.*, **2005**, 4970
- [17] H. Ito, K. Takagi, T. Miyahara, M. Sawamura, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 14, 3001
- [18] A. Escalle, G. Mora, F. Gagosz, N. Mezaillies, X. Goff, Y. Jean, P. Le Floch, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 8415
- [19] M. Lagunas, C. Fierro, A. Pintado-Alba, H. Riva, S. Betanzos-Lara, *Gold Bulletin*, **2007**, 40, 135
- [20] <http://www.gold.org/technology/innovation/>
- [21] <http://gateway.nlm.nih.gov/MeetingAbstracts/ma?f=102178813.html>
- [22] T. Tunyogi, A. Deák, G. Tárkányi, P. Király, G. Pálinkás, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6, 2049
- [23] H. Ito, T. Saito, T. Miyahara, Ch. Zhong, M. Sawamura, *Organometallics*, **2009**, 28, 4829
- [24] K. A. Horn, R. B. Grossmann, J. Thorne, A. A. Whitenack, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 4809
- [25] D. Li, X. Hong, Ch. Che, W. Lo, Sh. Peng, *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 2929
- [26] M. Osawa, M. Hoshino, D. Hashizume, *Dalton Trans.*, **2008**, 2248
- [27] M. Osawa, M. Hoshino, M. Akita, T. Wada, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 5, 1157