

# Lumineszcens arany(I)-tartalmú óriásmolekulák vizsgálata

**Horváth Réka**

*ELTE Apáczai Csere János Gyakorlógimnázium, Budapest*

**Kóczy Ferenc József**

*Lehel Vezér Gimnázium, Jászberény*

**Timár Paula**

*Szent István Gimnázium, Budapest*



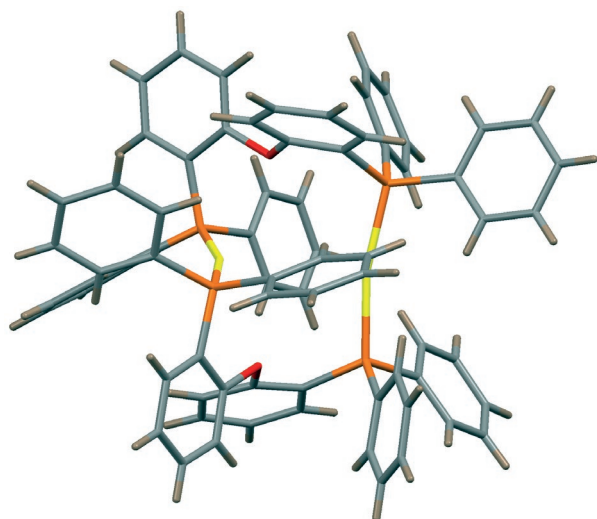
émavezetők:

**Jobbágy Csaba, Dr. Baranyai Péter**

*MTA Természettudományi Kutatóközpont, Szerves Kémiai Intézet*

## Bevezetés

A IX. AKI Kíváncsi Kémikus kutatótábor ideje alatt csapatunk lumineszcens arany(I)-tartalmú óriásmolekulákat vizsgálhatott egy héten át az MTA Természettudományi Kutatóközpont Szerves Kémiai Intézetének Szupramolekuláris Kémiai Kutatócsoportjában. A szupramolekuláris kémia



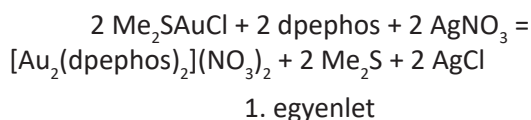
**1. ábra:** Az  $[\text{Au}_2(\text{dpephos})_2]^{2+}$  óriásmolekula térszerkezete. Jelölések: szén, szürke; hidrogén, világos barna; foszfor, narancssárga; arany, sárga; oxigén, piros.

egy még mindig fiatal területe a kémiának, amely a „molekulákon túli” rendszerek, azaz két vagy több molekulaegység alapvetően intermolekulás kölcsönhatásokon alapuló önszerveződésének jelenségét, tulajdonságait és felhasználási lehetőségeit tanulmányozza. A kémia ezen ágának megteremtésében meghatározó szerepet játszott Charles J. Pedersen, Donald J. Cram és Jean-Marie Lehn, akik 1987-ben elnyerték a kémiai Nobel-díjat. Az arany(I)-tartalmú szupramolekulák nagy részében az arany atomok között kialakul egy intra- vagy intermolekuláris kapcsolat, az úgynevezett aurofil kölcsönhatás. Az aurofil kölcsönhatás fogalmát Hubert Schmidbaur vezette be 1988-ban, és olyan kölcsönhatásokra értelmezhető, amelyekben az arany(I)-atomok távolsága kisebb, mint az atomok Van der Waals-sugarainak összege, általában 2.7–3.5 Å. Ez egy, a hidrogénkötéshez hasonló erősségű (29–50 kJ/mol) intra- vagy intermolekulás kölcsönhatás, amely különleges molekulaszervezeteket hozhat létre.

A laboratóriumi munka során a célunk kiinduló vegyületeként az  $[\text{Au}_2(\text{dpephos})_2](\text{NO}_3)_2$  (arany-dpephos-nitrát) komplex előállítását, majd ebből ioncsere reakcióval az  $[\text{Au}_2(\text{dpephos})_2](\text{BF}_4)_2$  (arany-dpephos-tetrafluoroborát) és  $[\text{Au}_2(\text{dpephos})_2](\text{PF}_6)_2$  (arany-dpephos-hexafluorofoszfát)

komplexek létrehozása és szilárdfázisú lumineszcens tulajdonságaik vizsgálata. Ezeknek a szupramolekuláknak a kationos vázát alkotó  $[\text{Au}_2(\text{dpephos})_2]^{2+}$  óriásmolekula az 1. ábrán látható.

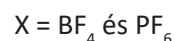
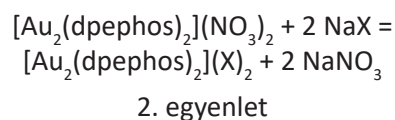
Az arany-dpephos-nitrátot dimetil-szulfid-arany(I)-klorid, dpephos (bis[2-(difenilfoszfino)fenil]éter) ligandum és ezüst-nitrát reakciójával állítottuk elő (1. egyenlet).



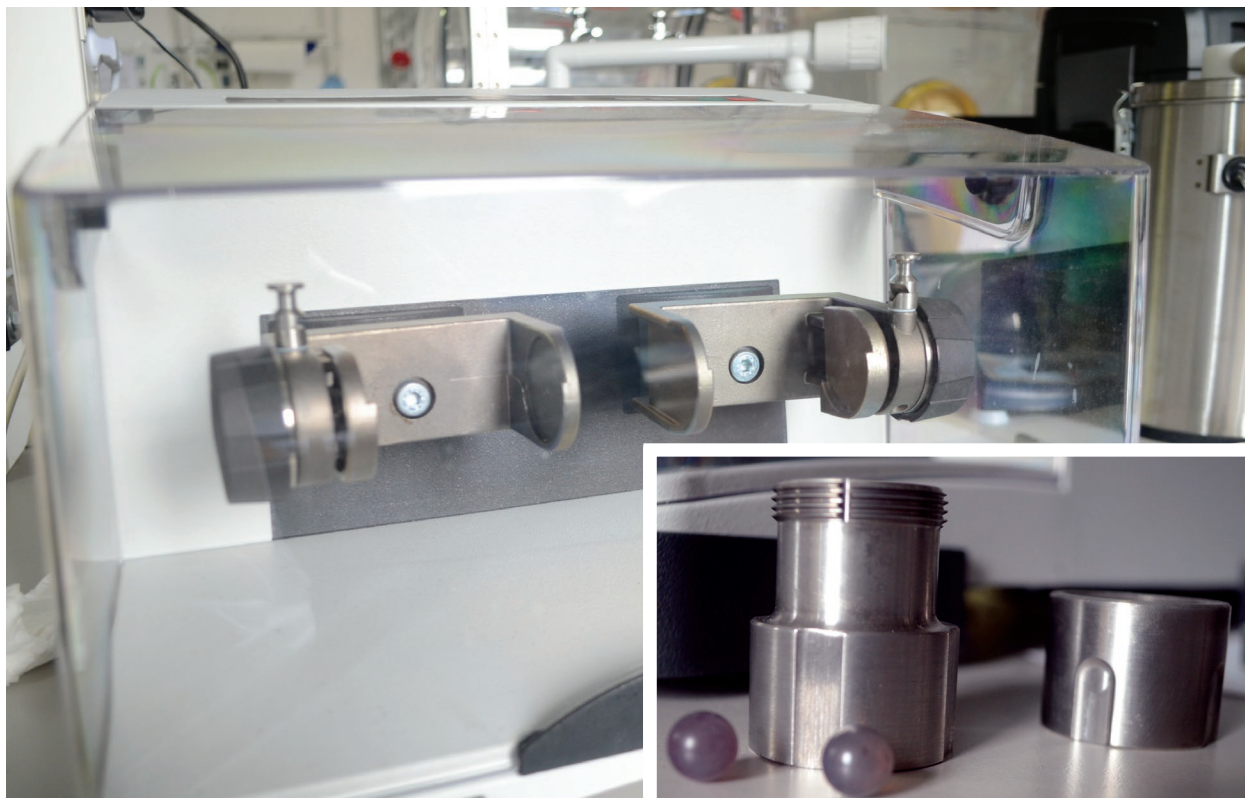
A reaktánsok oldatfázisú reakciója sok időt venne igénybe, ezért az arany-dpephos-nitrát óriásmolekulát szilárdfázisú mechanokémiai szintézissel, a 2. ábrán látható golyósmalom segítségével állítottuk elő.

A dimetil-szulfid-arany(I)-kloridot és a dpephos ligandumot tízmilliliteres achát tégelybe töltöttük, két csepp diklórmetánt adtunk hozzá, és ezután 5 percig őröltük a golyósmalomban. Ebben a lépésben a dimetil-szulfid eltávozott a rendszerből, és a visszamaradó arany(I)-klorid a dpephos

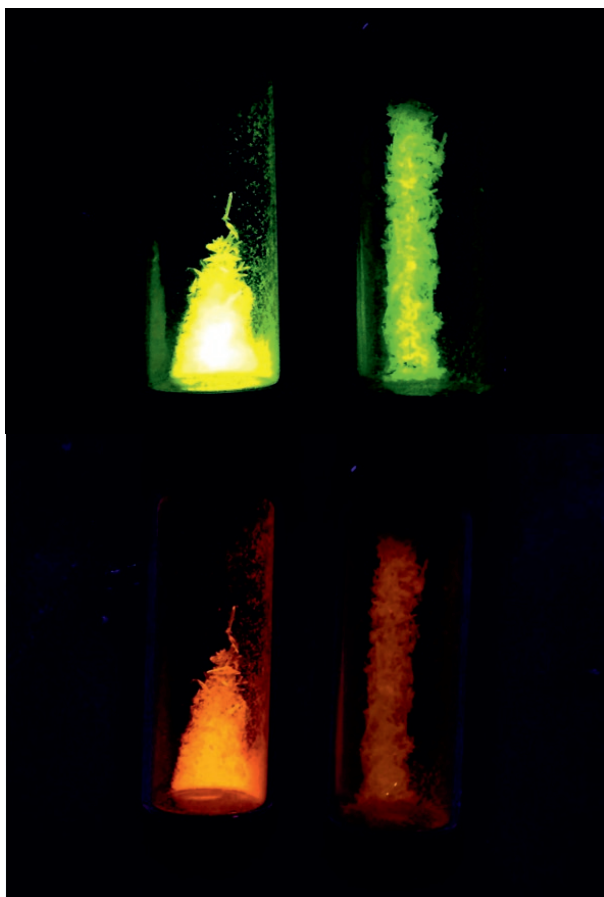
ligandum foszforatomjaihoz koordinálódott. Ezt követően kinyitottuk az őrledényt, és a keverékhez hozzáadtuk az ezüst-nitrátot és még két csepp diklórmetánt. Ezután további öt percig őröltük a keveréket. Az ezüst-nitráttal az aranyhoz koordinálódó klorid-ionokat nem koordinálódó nitrát-ionokra cseréltük, és így egy másik dpephos ligandum koordinálódhatott az arany atomokhoz. Ezt követően a tégelyből kikapartuk a kapott anyagot, diklórmetánban feloldottuk, és mágneses keverőn kevertettük. Az ezüst-klorid csapadékot és a szennyeződésekkel Celite segítségével, szűréssel távolítottuk el. Az arany-dpephos-nitrátot kikristályosítottuk, és szilárdfázisú anioncsere reakcióval előállítottuk belőle az  $[\text{Au}_2(\text{dpephos})_2](\text{BF}_4)_2$  és az  $[\text{Au}_2(\text{dpephos})_2](\text{PF}_6)_2$  komplexeket (2. egyenlet).



Az  $[\text{Au}_2(\text{dpephos})_2](\text{NO}_3)_2$  komplex kristályait az őrledénybe tettük, és hozzáadtuk a NaX (X =  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ) sókat. A reaktánsokhoz 2 csepp diklórmetánt



3. ábra: A mechanokémiai szintézishez használt golyósmalom

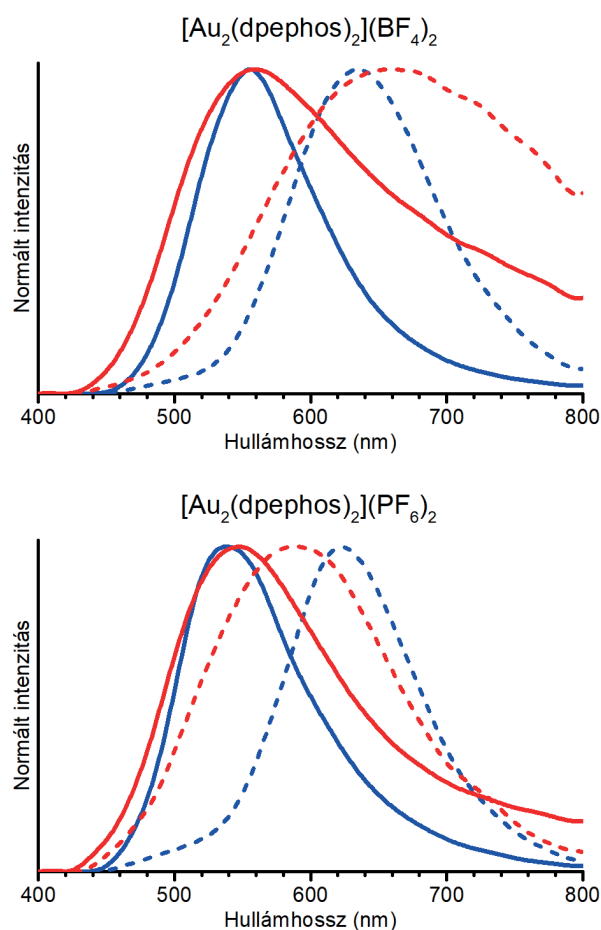


**3. ábra:** Az  $[Au_2(dpephos)_2](BF_4)_2$  (bal oldal) és az  $[Au_2(dpephos)_2](PF_6)_2$  (jobb oldal) emissziós színe 365 nm (fent) és 312 nm (lent) hullámhosszú UV fényvel megvilágítva.

adtunk, és 5 percig őröltük a golyósmalomban. A reakció során keletkezett keveréket diklórmetánban kevertettük, és kiszűrtük a nem oldódó  $NaNO_3$ -ot. Az anyaooldatra kétszeres mennyiségű dietil-étert rétegeztünk. Az éter rárétegzésével elértük, hogy csökkenjen a komplexünk oldhatósága az anyaooldatban, így másnapra szép kristályok váltak ki a főzőpotharainkban.

#### A fotolumineszcencia vizsgálata

Az  $[Au_2(dpephos)_2](BF_4)_2$  és  $[Au_2(dpephos)_2](PF_6)_2$  komplexek kristályait UV fény alá helyeztük, így szabad szemmel is láthattuk az emissziós színeiket. Azt tapasztaltuk, hogy a komplexek emissziós színe megváltozik, ha megváltoztatjuk a gerjesztő fény hullámhosszát, ami különleges jelenség, ugyanis a fotolumineszcens vegyületek általában eltérő hullámhosszú gerjesztés hatására ugyanolyan hullámhosszú fényt emittálnak. Erre az eltérésre

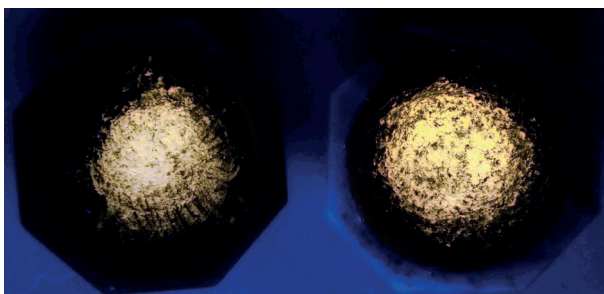


**4. ábra:** Az  $[Au_2(dpephos)_2](BF_4)_2$  és az  $[Au_2(dpephos)_2](PF_6)_2$  komplexek alacsony (kék), illetve szobahőmérsékleten (piros), 365 (folytonos) és 312 nm (szaggatott) gerjesztési hullámhosszon mért emissziós spektrumai.

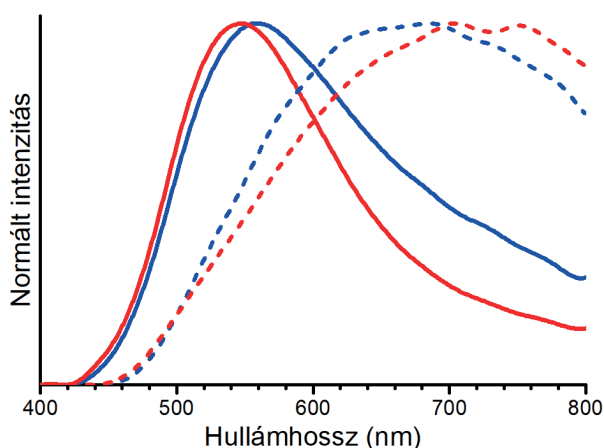
magyarázatként szolgálhat, hogy a gerjesztés során ezeknek a komplexeknek a szerkezete is megváltozik, aminek mértéke függhet a besugárzott fény energiájától is.

A 365 nm-es UV lámpa alatt az arany-dpephos-tertafluoroborát sárgászöld, az arany-dpephos-hexafluorofoszfát zöld színnel, míg a 312 nm-es UV lámpa alatt az arany-dpephos-tertafluoroborát narancspiros, az arany-dpephos-hexafluorofoszfát halvány sárgásnarancs színnel világított (3. ábra).

Tapasztalaink alátámasztása céljából megmértük a komplexek fotolumineszcens spektrumát, vagyis a gerjesztés utáni emisszió intenzitását a látható fény hullámhossz értékeinél. A méréseket alacsony- (77 K), illetve szobahőmérsékleten, 312 és 365 nm-es gerjesztési hullámhosszon végeztük el egyik témavezetőnk segítségével egy Hitachi F2500 spektrofotométeren. A felvett emissziós spektrumok (4. ábra) maximuma a szabad szemmel



**5. ábra:** A mozsárban megőrölt  $[Au_2(dpephos)_2](BF_4)_2$  (bal oldal) és az  $[Au_2(dpephos)_2](PF_6)_2$  (jobb oldal) emissziós színe 365 nm hullámhosszú UV fényvel megvilágítva.



**6. ábra:** Az  $[Au_2(dpephos)_2](BF_4)_2$  (kék) és az  $[Au_2(dpephos)_2](PF_6)_2$  (piros) komplexek 365 nm gerjesztési hullámhosszon mért emissziós spektrumai őrlés előtt (folytonos) és őrlés után (szaggatott).

is látható színek hullámhossz tartományába esett. A szobahőmérsékletű (piros) és az alacsony hőmérsékletű (kék) spektrumokat összehasonlítva látható, hogy hűtés hatására csökken a görbék alatti terület, ami a molekulák rezgésének lassulásával hozható összefüggésbe. A hőmérséklet változás

hatására bekövetkező lumineszcens színváltozást termokróm lumineszcenciának nevezzük.

Az arany-dpephos-tetrafluoroborát és az arany-dpephos-hexafluorofoszfát kristályait mechanikai hatásnak is kitettük, mozsárban mozsártörővel megőröltük, és figyeltük az emissziós színváltozását. Azt tapasztaltuk, hogy a 365 nm UV fény hatására sárgászölden világító  $[Au_2(dpephos)_2](BF_4)_2$  és zölden világító  $[Au_2(dpephos)_2](PF_6)_2$  az őrlés során fokozatosan vörösre változtatta lumineszcens színét (5. ábra). A mechanikai erő hatására bekövetkező lumineszcens színváltozást mechanokróm lumineszcenciának nevezzük.

Megmértük az őrlött kristályok emissziós spektrumát, és összehasonlítottuk a kiinduló spektrumokkal (6. ábra). Mechanikai erő hatására a spektrumok kiszélesednek, és az emissziós maximumuk a vörös irányba tolódnak el.

### Összefoglalás

A kutatótáborban töltött hét folyamán olyan lumineszcens arany(I)-tartalmú óriásmolekulákat állítottunk elő, amelyek fotolumineszcenciáját különböző külső hatásokkal meg tudtuk változtatni. A hét során épp olyan érdekes és színes egyéniségekkel dolgozhattunk együtt, mint maguk az arany-molekulák. Az első naptól kezdve egy hullámhosszon volt a kis csapat és a csoportvezetők, de nem az UV-fény hatására. Ezúton is szeretnénk köszönetet mondani a témavezetőinknek, Dr. Baranyai Péternek és Jobbágy Csabának, a tábor szervezőjének, Gabi néninek és a Természettudományi Kutatóközpontnak, hogy egy élményekben és új tudásban gazdag héttel ajándékoztak meg minket, és így még „kíváncsibbak” lettünk. Reméljük, nem ez volt az utolsó alkalmunk, hogy itt járhattunk.