



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

FÉMTARTALMÚ SZUPRAMOLEKULÁK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS SZERKEZETVIZSGÁLATA

Tézisfüzet

Szerző:

Jobbágy Csaba

Témavezető:

Dr. Deák Andrea

Konzulens:

Dr. Pokol György

MTA TTK
„Lendület” Szupramolekuláris Kémiai Kutatócsoport



2018

1. BEVEZETÉS ÉS IRODALMI HÁTTÉR

A szerkezeti változatosságuk mellett érdekes tulajdonságokkal is rendelkező önszerveződő arany(I)-tartalmú szupramolekulák széleskörű kutatási érdeklődésre tartanak számot.¹⁻⁴ Az utóbbi évtizedekben számtalan érdekes szerkezetű és tulajdonságú arany(I)-tartalmú makrociklust, helikátot, koordinációs polimert, több tíz vagy száz atomos klasztert és dicianoaurát-alapú heterofémes szupramolekuláris rendszereket állítottak elő. A kettes koordinációjú arany(I) komplexek gyakran *aurofil kölcsönhatások* révén további szupramolekuláris szerveződéseket alakíthatnak ki.^{5,6} Az arany(I)-tartalmú szupramolekulák szerveződésének a kialakításában aurofil kölcsönhatások és a datív kötések mellett a hidrogénkötések és $\pi \cdots \pi$ kölcsönhatások is kiemelt fontosságúak.⁷ Ezek a relatíve gyenge nem-kovalens kölcsönhatások érzékenyek lehetnek különböző külső fizikai (hőmérséklet, optikai, elektromos, mechanikai, stb.) vagy kémiai (oldószer, vendégmolekula, anion, stb.) hatásokra.^{8,9} A külső hatások eredményeként megváltozó molekulaszervezetek és/vagy molekuláris illeszkedések következtében módosulhatnak a szupramolekulák bizonyos fizikai tulajdonságai.^{8,9} Ez lehetővé teszi a specifikus tulajdonságokkal rendelkező, külső hatásokra válaszoló funkcionális anyagok előállítását.¹⁰⁻¹³

A dicianoaurát(I)-anion felhasználásával előállított $\{M-NC-Au-CN\}$ heterofémes szupramolekuláris szerveződések érdekes szerkezeti változatosságuk mellett többnyire mágneses,¹⁴⁻¹⁸ lumineszcens,¹⁹⁻²³ vapokróm,^{24,25} kettőstörő,^{22,26-29} negatív hőtágulási^{30,31} és ioncsere³² tulajdonságokkal is rendelkeznek. Az *átmenetifém-dicianoaurátok* a leggyakrabban átmenetifémsók és kálium-dicianoaurát(I) oldatfázisú reakciójával állíthatók elő, ezek a hagyományos reakciók azonban gyakran többféle heterofémes komplex együttes képződését eredményezték és sokszor hosszú időt (több nap) vettek igénybe.³³⁻³⁵

Mechanokémiai szintézis során a szilárdfázisú reaktánsokat oldószer nélkül vagy csekély mennyiségű oldószer jelenlétében mechanikai erő hatásának teszik ki, azaz megőrlik mozsárban vagy golyósmalomban.³⁶ Az *oldószerrel támogatott mechanokémiai reakció* során a reaktánsokhoz adott minimális mennyiségű oldószer jelentősen felgyorsíthatja a reakciót, valamint meghatározhatja a frissen kialakuló új termék molekuláinak a szilárdfázisú szerveződést.³⁷⁻³⁹ A mechanokémiai szintézis eredményesen alkalmazható a kovalens kötések mellett a fém–ligandum datív kötések, hidrogénkötések és $\pi \cdots \pi$ kölcsönhatások kialakítására is.^{36-38,40} Hidrogénkötéseken keresztül szerveződő gazda-vendég molekulatársulásokat,^{41,42} kokristályokat,^{43,44}

koronaéter komplexeket,⁴⁵⁻⁴⁷ egymagvú komplexeket⁴⁸⁻⁵³ és koordinációs polimereket,⁵⁴⁻⁵⁷ metallamakrociklusokat,⁵⁸ valamint tervezett tulajdonsággal rendelkező fémorganikus vázszerkezeteket⁵⁹⁻⁶² és cianid-hidas M–CN–M' egységeket tartalmazó *heterofémes rendszereket* is szintetizáltak mechanokémiai módszerekkel.⁶³⁻⁶⁵ Heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek szilárdfázisú mechanokémiai szintézise azonban nem volt ismert az irodalomban. Ezen előzmények ismeretében célul tűztük ki *heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek* előállítására alkalmas hatékony és gyors, új mechanokémiai eljárás kidolgozását.

Az arany(I) komplexek egyik jellegzetes tulajdonsága a fotolumineszcencia,^{3,4,66} melyet az aurofil kölcsönhatások döntően befolyásolhatnak. Ismertek arany(I)-tartalmú szupramolekulák, melyek hőmérséklet, mechanikai őrlés és oldószerforgók hatására reverzibilisen képesek megváltoztatni a lumineszcenciájukat, azaz *termokróm*,⁸ *mechanokróm*^{9,67,68} és *vapokróm lumineszcenciát*⁶⁹⁻⁷² mutatnak. A szilárdfázisú anyagok fotolumineszcens tulajdonságának megváltoztatásához és hangolásához elengedhetetlenül fontos, hogy megértsük a molekuláris szerkezetek és szupramolekuláris szerveződések valamint a fotolumineszcens tulajdonságok közötti kapcsolatot.^{8,9,67,73-77} Ismeretes, hogy az eltérő molekuláris konformációkat és/vagy szerveződéseket mutató polimorfok (kristályos és/vagy amorf) gyakran eltérő lumineszcens tulajdonságúak.^{8,76,77} A molekuláris szerveződés kialakításában résztvevő nem-kovalens kölcsönhatások módosítása egy jó eszköz lehet a szilárdfázisú lumineszcens tulajdonságok megváltoztatására illetve hangolására. Így lehetőség nyílik olyan külső hatásokra válaszoló lumineszcens anyagoknak a kifejlesztésére, melyeknek a emissziója külső hatások segítségével oda-vissza kapcsolható a különböző emissziós színek között.^{8,9,67,73-77} Meg kell jegyezni, hogy korábban csak kettő *reverzibilis mechanokróm lumineszcenciát* mutató arany(I) komplexről számoltak be,^{78,79} azonban a mechanikai hatással indukált emissziós színváltás mechanizmusa nem volt ismeretes.

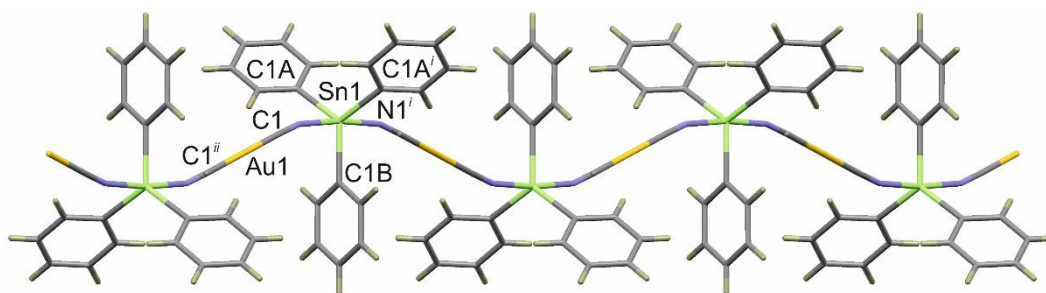
Célul tűztük ki reverzibilis mechanokróm lumineszcenciát mutató arany(I) komplexek kialakítását, előállítását és a szilárdfázisú szerkezetek meghatározását, valamint a folyamat mechanizmusának vizsgálatát, ami hozzájárulhat a külső hatásokra válaszoló fotolumineszcens tulajdonságok mélyreható megértéséhez. Mindezek új tervezési stratégiákat eredményezhetnek a lumineszcens anyagok fejlesztésében. A *külső hatásokra lumineszcenciájukat reverzibilisen megváltoztató* szupramolekulák felhasználást nyerhetnek számos alkalmazásban, beleértve a kémiai szenzorokat, memória és adattároló eszközöket, biztonsági tintákat és elválasztás technikákat.⁹

2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A heterofémes dicianaurát(I)-alapú komplexek szilárdfázisú mechanokémiai szintézisét mozsárban, mozsártörővel végeztük, míg a mechanokémiai anioncsere reakciókat vibrációs rázómalomban hajtottuk végre. A reakciók előrehaladását FT-IR spektroszkópiával követtük. Az előállított új vegyületeket egy részét sikerült kristályosítanunk és a szilárdfázisú szerkezeteket egykristály röntgendiffrakcióval meghatároztuk. Az új vegyületeket FT-IR spektroszkópiával, porröntgendiffrakcióval és elemanalízissel is jellemeztük. Az előállított vegyületek lumineszcens tulajdonságait fluoreszcencia spektroszkópiával tanulmányoztuk.

3. EREDMÉNYEK

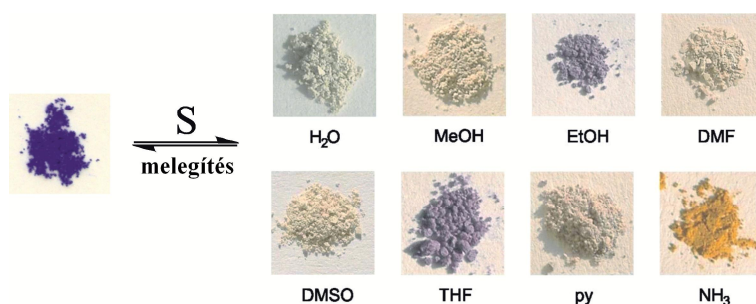
Tanulmányoztuk az MCl_2 átmenetifém(II)-kloridok ($M = Co, Ni, Cu$ és Zn) valamint a $R_nSnCl_{(4-n)}$ ($R = Me, n = 2; R = Ph, n = 3$) organoón(IV)-kloridok és $K[Au(CN)_2]$ szilárdfázisú reakcióját. Kidolgoztunk egy új mechanokémiai eljárást mely hatékonyan alkalmazható a $KCo[Au(CN)_2]_3$ (**1**), $KNi[Au(CN)_2]_3$ (**2**), $Cu(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ (**3**), $Zn[Au(CN)_2]_2$ (**4**), $Me_2Sn[Au(CN)_2]_2$ (**5**) és $Ph_3Sn[Au(CN)_2]$ (**6**) heterofémes dicianaurát(I)-alapú komplexek előállítására. Ezzel a módszerrel tisztán tudtuk előállítani az **1** komplexet, melynek szintézise nem volt kidolgozott. A szilárdfázisú reakció a **2** komplex több napon át tartó szintézisét 30 percre rövidítette, de jelentősen felgyorsította az **5** komplex előállítását is. Az **5** komplex szintézisét oldószerrel támogatott módon végezve 2 perc alatt végbement a reakció. kidolgoztuk az oldószerrel támogatott mechanokémiai szintézisét a **6** organoón(IV)-dicianaurátnak és meghatároztuk a kristályszerkezetét. Azt találtuk, hogy a $Ph_3Sn(IV)^+$ kationokhoz koordinálódó $[Au(CN)_2]^-$ anionok végtelen hosszú $Au-CN-Sn$ egységekből felépülő koordinációs polimerláncokat alakítanak ki (1. ábra), melyek között $Au \cdots Au$ kölcsönhatások a fenil-csoportok nagy térigénye miatt nem tudnak kialakulni.



1. ábra. A **6** komplex térszerkezete.

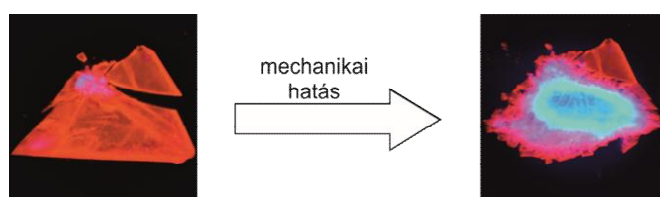
Megvizsgáltuk a vízben és szerves oldószerben oldhatatlan **5** komplex ioncsere reakcióit és azt találtuk, hogy az **5** komplex $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ kationjai teljesen kicserélődtek az M^{2+} ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$ és Co) átmenetifém kationokkal és a **3**, **4** valamint a $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**8**) és $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**9**) komplexek képződtek. Ezek a metatézis reakciók nem voltak megfordíthatók, azaz a képződött komplexek M^{2+} átmenetifém kationjai nem cserélhetők le $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ kationokra. Az irodalomból ismert módon előállítottuk a $\text{Me}_3\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**7**) komplexet és megvizsgáltuk az **5–7** komplex gázmegkötő tulajdonságait. Azt találtuk, hogy a kristályszerkezeteikben nagyméretű pórusokat nem tartalmazó **6** és a **7** komplexek nem mutattak számottevő gázmegkötést, míg a kristályszerkezetében csatornákat tartalmazó **5** komplex számottevő módon képes megkötni oxigént és szénmonoxidot, de alig köt meg nitrogént és hidrogént.

Tanulmányoztuk az előállított heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek külső hatásokkal módosítható optikai tulajdonságait. Azt találtuk, hogy a **9** komplex mechanokróm, őrlés hatására színét rózsaszínről kékre változtatja, miközben a $\text{Co}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**10**) komplex képződik. A **10** komplex vapokróm tulajdonságokat mutat, H_2O , MeOH , DMF , DMSO és py gőzében halványrózsaszín, EtOH és THF gőzében halványlila, NH_3 gőzében pedig okker színű $\mathbf{10 \cdot S}$ ($\text{S} = \text{oldószer}$) komplexek képződnek (2. ábra). A vapokróm színváltozás megfordítható volt, melegítés hatására a $\mathbf{10 \cdot S}$ komplexek visszaalakultak a kiinduló **10** komplexszé.



2. ábra. A **10** komplex reverzibilis vapokróm színváltozása különböző oldószer gőzök és az azt követő melegítés hatására.

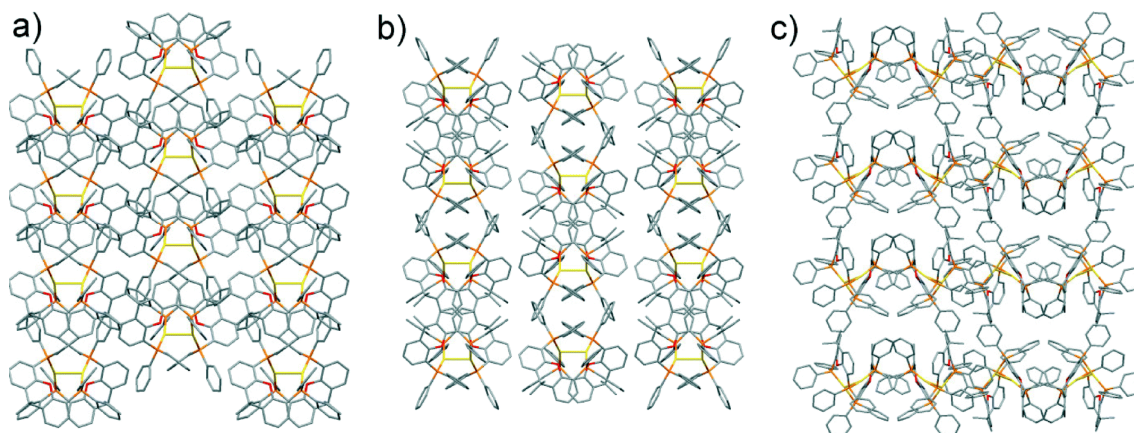
Megvizsgáltuk a mechanokémiai módszerrel előállított heterofémes dicianoaurát(I) komplexeknek a lumineszcens tulajdonságát. Azt találtuk, hogy az **1–3** és **8–10** átmenetifém dicianoaurátok UV fény hatására nem emittálnak, a **4** komplex kék színnel világít, ami megegyezik az irodalomból ismert adatokkal.²⁵ Az **5–7** organoón(IV) dicianoaurátok lumineszcens tulajdonságait vizsgálva azt találtuk, hogy az aurofil kötések tartalmazó **5** komplex,³² kék színnel ($\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$) emittál UV fényvel megvilágítva. Az aurofil kölcsönhatásokat nem tartalmazó **6** komplex nem lumineszkál UV gerjesztés hatására. Az aurofil kölcsönhatásokon keresztül 3D szupramolekuláris rendszerre szerveződő **7** komplex kristályai narancs színnel világítanak, és az emissziós spektrumban kettő intenzív ($\lambda_{\text{max}} = 442$ és 720 nm) és egy gyenge sáv ($\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$) látható. A **7** komplex *mechanokróm lumineszcenciát* mutat, a kristályok narancsról kékre változtatják lumineszcens színüket már gyenge nyomás hatására is (3. ábra).



3. ábra. A **7** komplex kristályának mechanokróm lumineszcens színváltozása ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$).

A kutatócsoportunk korábbi munkájából ismertük a *királis kétmagvú-kétszálú* $[\text{Au}_2(\text{xantphos})_2](\text{NO}_3)_2$ (**11**) *helikát* szilárd- és oldatfázisú szerkezeteit.^{80,81} Szisztematikus vizsgálatokat végeztünk a **11** komplex különböző kristályos és amorf formáinak az előállítása és lumineszcens tulajdonságaik tanulmányozása céljából. A kristályosítási körülmények finomhangolásával sikeresen állítottuk elő a kék **k-11** ($\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$), kékeszöld **z-11** ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$) és sárga **s-11** ($\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$) színnel

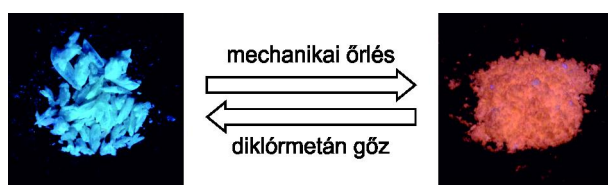
lumineszkáló kristályos és a narancsvörös ($\lambda_{\max} = 685 \text{ nm}$) színnel lumineszkáló **n-11** amorf fázisokat. Egykristály röntgendiffrakcióval meghatároztuk a különböző színnel lumineszkáló **k-11**, **z-11** és **s-11** formák szerkezetét, mely lehetővé tette a molekuláris konformációk, szerveződések és nem-kovalens kölcsönhatásoknak a szilárdfázisú lumineszcenciára gyakorolt hatásának a tanulmányozását. A **k-11**, **z-11** és **s-11** formák kristályrácsában az $[\text{Au}_2(\text{xantphos})_2]^{2+}$ helikát arany(I) centrumai között 2,838 Å, 2,863 Å és 2,841 Å hosszú intramolekuláris aurofil kölcsönhatások jönnek létre. A xantphos ligandum nagy térigénye miatt nem alakulnak ki intermolekuláris $\text{Au}\cdots\text{Au}$ kölcsönhatások a $[\text{Au}_2(\text{xantphos})_2]^{2+}$ helikátok között, így a molekuláris szerveződést elsődlegesen a $\pi\cdots\pi$ kölcsönhatások irányítják. Az $[\text{Au}_2(\text{xantphos})_2]^{2+}$ helikátok a kéken emittáló **k-11** kristályban fej-láb illeszkedéssel oszlopokba (4a. ábra), míg a **z-11** kékeszölden emittáló kristályokban téglafal mintázatba rendeződött dimerekké (4b. ábra), a sárgán emittáló **s-11** komplex kristályrácsában pedig helikális láncokká szerveződnek (4c. ábra). Ezek a $\pi\cdots\pi$ kölcsönhatásokkal összetartott motívumok további $\pi\cdots\pi$ kölcsönhatásokon keresztül építik fel a kristályrácsot.



4. ábra. Az $[\text{Au}_2(\text{xantphos})_2]^{2+}$ helikátok elhelyezkedése az a) **k-11**, b) **z-11** és c) **s-11** formák kristályrácsában. A könnyebb áttekinthetőség végett a hidrogén atomok és a nem koordinálódó NO_3^- anionok nincsenek feltüntetve.

Kidolgoztunk egy *oldószerrel támogatott mechanokémiai eljárást*, mely alkalmas a **11** nitrát anionjának lecserélésére és új $[\text{Au}_2(\text{xantphos})_2](\text{X})_2$ komplexek előállítására. Felhasználva ezt az új oldószerrel támogatott mechanokémiai eljárást előállítottuk a $[\text{Au}_2(\text{xantphos})_2](\text{BF}_4)_2$ (**12**) komplex kristályos és amorf formáit. Megmutattuk, hogy a mechanokémiai reakció során használt támogató oldószer (diklórmetán illetve víz) irányítja a különböző szilárd fázisok (kristályos illetve amorf) képződését. Diklórmetánnal támogatott mechanokémiai reakcióval a kristályos fázisú

k-12, a vízzel támogatott mechanokémiai reakcióval pedig az amorf fázisú **n-12** komplex képződésének kedvezett. A **k-12** forma kék ($\lambda_{\max} = 457$ nm), az amorf **n-12** forma pedig narancsvörös ($\lambda_{\max} = 685$ nm) színnel lumineszkál. Megállapítottuk, hogy a **11** és **12** komplexek kristályos és amorf fázisfüggő lumineszcens tulajdonsággal rendelkeznek. Tanulmányoztuk a kétmagvú **11** és **12** komplexek különböző formáinak a külső hatásokkal módosítható optikai tulajdonságait. Azt találtuk, hogy a **k-11** kristályos fázis mechanikai erő hatására kék színű lumineszcenciáját narancsvörösre változtatta, miközben az **n_m-11** amorf fázis képződött, amely diklórmétán gőzök hatására visszaalakult a kiinduló **k-11** formába (5. ábra).



5. ábra. A **k-11** kristályok reverzibilis mechanokróm lumineszcens színváltozása.

A kék színnel lumineszkáló **k-12** kristályos fázis víz jelenlétében végrehajtott mechanikai őrlés hatására a narancsvörös színnel emittáló amorf **n_{rm}-12** formává alakul, ami diklórmétánnal őrlve visszaalakult a kiinduló **k-12** formává. A mechanokróm lumineszcencia során a kristályos és amorf fázisok emissziós maximuma közötti különbség 200 nm (**11**) illetve 235 nm (**12**), ami példátlanul nagy a mechanokróm lumineszcens anyagok körében. Kimutattuk, hogy a **k-11** és **k-12** helikátok lumineszcenciája mechanikai őrléssel illetve oldószer-gőzökkel indukált CTA|ATC fázisátalakulások révén reverzibilisen átkapcsolható a különböző emissziós színek között.

4. TÉZISEK

1. Kidolgoztunk egy új mechanokémiai eljárást mely hatékonyan alkalmazható a $\text{KCo}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3$ (**1**), $\text{KNi}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3$ (**2**), $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**3**), $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**4**), $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**5**) és $\text{Ph}_3\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**6**) heterofémés dicianoaurát(I)-alapú komplexek előállítására. Egykristály röntgendiffrakcióval meghatároztuk az irodalomban nem ismert **6** komplexnek a kristályszerkezetét.[1]

2. Bizonyítottuk, hogy az előállított heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek optikai tulajdonságai külső hatásokkal megváltoztathatók: a $\text{Me}_3\text{Sn}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**7**) mechanokróm lumineszcens, a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**9**) reverzibilis mechanokróm, míg a $\text{Co}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**10**) reverzibilis vapokróm tulajdonságot mutat.[1, 2]
3. A kristályosítási körülmények finomhangolásával előállítottuk a kétmagvú kétszálú $[\text{Au}_2(\text{xantphos})_2](\text{NO}_3)_2$ (**11**) helikát kék **k-11**, kékeszöld **z-11** és sárga **s-11** színnel lumineszkáló kristályos és a narancsvörös színnel lumineszkáló **n-11** amorf formáit. Egykristály röntgendiffrakcióval meghatároztuk a **k-11**, **z-11** és **s-11** formák kristályszerkezetét. Azt találtuk, hogy az $[\text{Au}_2(\text{xantphos})_2]^{2+}$ helikátok a kéken emittáló **k-11** kristályban fej-láb illeszkedéssel oszlopokba, a **z-11** kékeszölden emittáló kristályokban téglafal mintázatba rendeződött dimerekké, a sárgán emittáló **s-11** komplex kristályrácsában pedig helikális láncokká szerveződnek. Az $[\text{Au}_2(\text{xantphos})_2]^{2+}$ helikátok között nem alakulnak ki intermolekuláris $\text{Au}\cdots\text{Au}$ kölcsönhatások, így a molekuláris szerveződést elsődlegesen a $\pi\cdots\pi$ kölcsönhatások irányítják.[3]
4. Kidolgoztunk egy új oldószerrel támogatott mechanokémiai eljárást a **11** komplex anionjának lecserélésére és így előállítottuk az $[\text{Au}_2(\text{xantphos})_2](\text{BF}_4)_2$ (**12**) helikátot. Megmutattuk, hogy a mechanokémiai reakció során használt támogató oldószer (diklórometán vagy víz) meghatározza a képződő komplex kristályosságát (kristályos vagy amorf).[4]
5. Bizonyítottuk, hogy a **11** és **12** helikátok kristályos és amorf fázisfüggő lumineszcens tulajdonsággal rendelkeznek. Az emissziós maximumukban mechanikai őrlés hatására bekövetkező 200 nm (**11**) illetve 235 nm (**12**) eltolódás példátlanul nagy a mechanokróm lumineszcens anyagok körében. Kimutattuk, hogy a **k-11** és **k-12** helikátok mechanikai őrlés illetve oldószergőzők segítségével indukált CTA|ATC fázisátalakulások révén képesek reverzibilisen megváltoztatni az emissziós színüket.[3, 4]

5. HIVATKOZÁSOK

- (1) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (9), 1931.
- (2) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (1), 370.
- (3) Gimeno, M. C.; Laguna, A. *Chem. Rev.* **1997**, 97 (3), 511.
- (4) *Modern Supramolecular Gold Chemistry*; Laguna, A., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008.
- (5) Scherbaum, F.; Grohmann, A.; Huber, B.; Krüger, C.; Schmidbaur, H. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, 27 (11), 1544.
- (6) Schmidbaur, H. *Gold Bull.* **2000**, 33 (1), 3.
- (7) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 1995.
- (8) Yan, D.; Evans, D. G. *Mater. Horizons* **2014**, 1 (1), 46.
- (9) Sagara, Y.; Kato, T. *Nat. Chem.* **2009**, 1 (8), 605.
- (10) Lehn, J.-M. *Science (80-.)*. **2002**, 295 (5564), 2400.
- (11) Reinhoudt, D. N.; Crego-Calama, M. *Science (80-.)*. **2002**, 295 (5564), 2403.
- (12) Kato, T. *Science (80-.)*. **2002**, 295 (5564), 2414.
- (13) Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science (80-.)*. **2002**, 295 (5564), 2418.
- (14) Niel, V.; Thompson, A. L.; Muñoz, M. C.; Galet, A.; Goeta, A. E.; Real, J. A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, 42 (32), 3760.
- (15) Galet, A.; Muñoz, M. C.; Martínez, V.; Real, J. A. *Chem. Commun. (Camb)*. **2004**, No. C, 2268.
- (16) Galet, A.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. *Chem. Commun. (Camb)*. **2006**, 888 (3), 4321.
- (17) Agustí, G.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (23), 9646.
- (18) Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (7), 2552.
- (19) Assefa, Z.; DeStefano, F.; Garepapaghi, M. A.; LaCasce, J. H.; Ouellete, S.; Corson, M. R.; Nagle, J. K.; Patterson, H. H. *Inorg. Chem.* **1991**, 30 (14), 2868.
- (20) Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Patterson, H. H.; Fackler, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (45), 11237.
- (21) Stender, M.; White-morris, R. L.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *Inorg. Chem.* **2003**, 42 (15), 4504.
- (22) Katz, M. J.; Michaelis, V. K.; Aguiar, P. M.; Yson, R.; Lu, H.; Kaluarachchi, H.; Batchelor, R. J.; Schreckenbach, G.; Kroeker, S.; Patterson, H. H.; Leznoff, D. B. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (14), 6353.
- (23) Dong, W.; Zhu, L. N.; Sun, Y. Q.; Liang, M.; Liu, Z. Q.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Yan, S. P.; Cheng, P. *Chem. Commun.* **2003**, 20, 2544.
- (24) Lefebvre, J.; Batchelor, R. J.; Leznoff, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (49), 16117.
- (25) Katz, M. J.; Ramnial, T.; Yu, H.-Z.; Leznoff, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (32), 10662.
- (26) Katz, M. J.; Kaluarachchi, H.; Batchelor, R. J.; Bokov, A. A.; Ye, Z. G.; Leznoff, D. B. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, 46 (46), 8804.
- (27) Katz, M. J.; Leznoff, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (51), 18435.
- (28) Katz, M. J.; Aguiar, P. M.; Batchelor, R. J.; Bokov, A. A.; Ye, Z.; Kroeker, S.; Leznoff, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (11), 3669.
- (29) Greer, B. J.; Michaelis, V. K.; Katz, M. J.; Leznoff, D. B.; Schreckenbach, G.; Kroeker, S. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, 17 (13), 3609.
- (30) Korčok, J. L.; Katz, M. J.; Leznoff, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (13), 4866.

- (31) Goodwin, A. L.; Kennedy, B. J.; Kepert, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (18), 6334.
- (32) Deák, A.; Tunyogi, T.; Pállnkás, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (8), 2815.
- (33) Lefebvre, J.; Callaghan, F.; Katz, M. J.; Sonier, J. E.; Leznoff, D. B. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (26), 6748.
- (34) Lefebvre, J.; Trudel, S.; Hill, R. H.; Leznoff, D. B. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (24), 7156.
- (35) Lefebvre, J.; Tyagi, P.; Trudel, S.; Pacradouni, V.; Kaiser, C.; Sonier, J. E.; Leznoff, D. B. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (1), 55.
- (36) James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friščić, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D. M.; Hyett, G.; Jones, W.; Krebs, A.; Mack, J.; Maini, L.; Orpen, A. G.; Parkin, I. P.; Shearouse, W. C.; Steed, J. W.; Waddell, D. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (1), 413.
- (37) Bowmaker, G. A. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (4), 334.
- (38) Friščić, T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (9), 3493.
- (39) Hasa, D.; Miniussi, E.; Jones, W. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (8), 4582.
- (40) Harris, K. D. M. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (1), 12.
- (41) Toda, F.; Tanaka, K.; Sekikawa, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, *0* (4), 279.
- (42) Tanaka, K.; Toda, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (3), 1025.
- (43) Etter, M. C.; Reutzler, S. M.; Choo, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (10), 4411.
- (44) Etter, M. C.; Frankenbach, G. M. *Chem. Mater.* **1989**, *1* (1), 10.
- (45) Braga, D.; D'Agostino, S.; Grepioni, F.; Gandolfi, M.; Rubini, K. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (18), 4765.
- (46) Braga, D.; Gandolfi, M.; Lusi, M.; Polito, M.; Rubini, K.; Grepioni, F. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7* (5), 919.
- (47) Braga, D.; Gandolfi, M.; Lusi, M.; Paolucci, D.; Polito, M.; Rubini, K.; Grepioni, F. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13* (18), 5249.
- (48) Nichols, P. J.; Raston, C. L.; Steed, J. W. *Chem. Commun.* **2001**, No. 12, 1062.
- (49) Orita, A.; Jiang, L.; Nakano, T.; Ma, N.; Otera, J. *Chem. Commun.* **2002**, No. 13, 1362.
- (50) Nakamura, A.; Sato, T.; Kuroda, R. *Chem. Commun.* **2004**, No. 24, 2858.
- (51) Bowmaker, G. a; Chaichit, N.; Pakawatchai, C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalt. Trans.* **2008**, *22* (22), 2926.
- (52) Bowmaker, G. a; Hanna, J. V.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Chem. Commun.* **2009**, No. 16, 2168.
- (53) Bowmaker, G. a; Hanna, J. V.; Hart, R. D.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalt. Trans.* **2008**, *2636* (39), 5290.
- (54) Braga, D.; Curzi, M.; Grepioni, F.; Polito, M. *Chem. Commun.* **2005**, No. 23, 2915.
- (55) Yoshida, J.; Nishikiori, S.; Kuroda, R. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (34), 10570.
- (56) Kuroda, R.; Yoshida, J.; Nakamura, A.; Nishikiori, S. *CrystEngComm* **2009**, *11* (3), 427.
- (57) Braga, D.; Curzi, M.; Johansson, A.; Polito, M.; Rubini, K.; Grepioni, F. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45* (1), 142.
- (58) Balema, V. P.; Wiench, J. W.; Pruski, M.; Pecharsky, V. K. *Chem. Commun.* **2002**, No. 15, 1606.
- (59) Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L. *CrystEngComm* **2006**, *8* (3), 211.
- (60) Fujii, K.; Garay, A. L.; Hill, J.; Sbircea, E.; Pan, Z.; Xu, M.; Apperley, D. C.; James, S. L.; Harris, K. D. M. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (40), 7572.

- (61) Friščić, T.; Reid, D. G.; Halasz, I.; Stein, R. S.; Dinnebier, R. E.; Duer, M. J. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (4), 712.
- (62) Yuan, W.; Friščić, T.; Apperley, D.; James, S. L. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (23), 3916.
- (63) Kaupp, G. *CrystEngComm* **2006**, *8* (11), 794.
- (64) Kulesza, P. J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (13), 2395.
- (65) Brandt, P.; Brimah, A. K.; Fischer, R. D. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27* (11), 1521.
- (66) Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1806.
- (67) Zhang, X.; Chi, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (21), 3376.
- (68) Chi, Z.; Zhang, X.; Xu, B.; Zhou, X.; Ma, C.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (10), 3878.
- (69) Laguna, A.; Lasanta, T.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Naumov, P.; Olmos, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (2), 456.
- (70) Strasser, C. E.; Catalano, V. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (29), 10009.
- (71) Luquin, A.; Elosúa, C.; Vergara, E.; Estella, J.; Cerrada, E.; Bariáin, C.; Matías, I. R.; Garrido, J.; Laguna, M. *Gold Bull.* **2007**, *40* (3), 225.
- (72) Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Lachicotte, R. J.; Gysling, H. J.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (6), 1329.
- (73) Balch, A. L. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (15), 2641.
- (74) Nakayama, H.; Nishida, J. I.; Takada, N.; Sato, H.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (4), 671.
- (75) Schäfer, C. G.; Gallei, M.; Zahn, J. T.; Engelhardt, J.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (11), 2309.
- (76) Mutai, T.; Satou, H.; Araki, K. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (9), 685.
- (77) Zhang, H.; Zhang, Z.; Ye, K.; Zhang, J.; Wang, Y. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (18), 2369.
- (78) Ito, H.; Saito, T.; Oshima, N.; Kitamura, N.; Ishizaka, S.; Hinatsu, Y.; Wakeshima, M.; Kato, M.; Tsuge, K.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (31), 10044.
- (79) Osawa, M.; Kawata, I.; Igawa, S.; Hoshino, M.; Fukunaga, T.; Hashizume, D. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (40), 12114.
- (80) Deák, A.; Megyes, T.; Tárkányi, G.; Király, P.; Biczók, L.; Pálincás, G.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (39), 12668.
- (81) Tárkányi, G.; Király, P.; Pálincás, G.; Deák, A. *Magn. Reson. Chem.* **2007**, *45* (11), 917.

6. KÖZLEMÉNYEK

6.1. Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. A Versatile Solvent-Free Mechanochemical Route to the Synthesis of Heterometallic Dicyanoaurate-Based Coordination Polymers
Cs. Jobbágy, T. Tunyogi, G. Pálincás, A. Deák
Inorg. Chem., **2011**, *50*, 7301-7308. (IF: 4,601; FI: 13)
2. Cyanide-bridged bimetallic multidimensional structures derived from organotin(IV) and dicyanoaurate building blocks: ion exchange, luminescence, and gas sorption properties
A. Deák, T. Tunyogi, Cs. Jobbágy, Z. Károly, P. Baranyai, G. Pálincás
Gold Bull. **2012**, *45*, 35-41. (IF: 2,434; FI: 3)
3. A stimuli-responsive double-stranded digold(I) helicate
Cs. Jobbágy, M. Molnár, P. Baranyai, A. Hamza, G. Pálincás, A. Deák
CrystEngComm, **2014**, *16*, 3192-3202. (IF: 4,034; FI: 10)
4. Mechanochemical synthesis of crystalline and amorphous digold(I) helicates exhibiting anion- and phase-switchable luminescence properties
Cs. Jobbágy, M. Molnár, P. Baranyai, A. Deák
Dalton Trans., **2014**, *43*, 11807-11810. (IF: 4,197; FI: 6)

6.2. További közlemények listája

5. Stimuli-Responsive Dynamic Gold Complexes
Cs. Jobbágy, A. Deák
Eur. J. Inorg. Chem., **2014**, 4434-4449. (IF: 2,942; FI: 38)
6. Anion-, Solvent-, Temperature-, and Mechano-Responsive Photoluminescence in Gold(I) Diphosphine-Based Dimers
A. Deák, Cs. Jobbágy, G. Marsi, M. Molnár, Z. Szakács, P. Baranyai
Chem. Eur. J., **2015**, *21*, 11495-11508. (IF: 5,771; FI: 9)

7. Mechano-induced reversible colour and luminescence switching of a gold(I)-diphosphine complex
P. Baranyai, G. Marsi, Cs. Jobbágy, A. Domján, L. Oláh, A. Deák
Dalton Trans., **2015**, *44*, 13455-13459. (IF: 4,177; FI: 7)
8. Structural characterization of dinuclear gold(I) diphosphine complexes with anion-triggered luminescence
P. Baranyai, G. Marsi, A. Hamza, Cs. Jobbágy, A. Deák
Struct. Chem., **2015**, *26*, 1377-1387. (IF: 1,854; FI: 1)
9. Unexpected formation of a fused double cycle trinuclear gold(I) complex supported by ortho-phenyl metallated aryl-diphosphine ligands and strong aurophilic interactions
Cs. Jobbágy, P. Baranyai, P. Szabó, T. Holczbauer, B. Rácz, L. Li, P. Naumov, A. Deák
Dalton Trans., **2016**, *45*, 12569-12575. (IF: 4,177; FI: -)
10. Novel gold(I) diphosphine-based dimers with aurophilicity triggered multistimuli light-emitting properties
Cs. Jobbágy, P. Baranyai, G. Marsi, B. Rácz, L. Li, P. Naumov, A. Deák
J. Mater. Chem. C., **2016**, *4*, 10253-10264. (IF: 5,066, FI: 1)

6.3 Előadások, posztterek:

1. Oldószermentes mechanokémiai eljárás többfémű arany(I)cianidok előállítására
Jobbágy Csaba, Tunyogi Tünde, Deák Andrea
Kálmán Erika Doktori Konferencia, 2011. május 26-27., Budapest, *Előadás*
2. Synthesis and X-ray structural characterization of 1:2 and 2:2 gold(I)-diphosphine complexes. Novel 1:2 and 2:2 gold(I)-diphosphine complexes
Deák Andrea, Tunyogi Tünde, Jobbágy Csaba and Pálincás Gábor
4th European Conference on Chemistry for Life Sciences, 2011. augusztus 31-szeptember 3., Budapest, *Poszter*

3. Külső hatásokra lumineszcens színváltozással „válaszoló” arany(I)tartalmú makrociklus
Jobbágy Csaba, Molnár Miklós, Baranyai Péter, Deák Andrea
Kutatóközponti Tudományos Napok, 2012. november 27-29., Budapest, *Előadás*

4. Solvent-Free Synthesis of Heterometallic Dicyanoaurate-Based Coordination Polymers
Jobbágy Csaba, Molnár Miklós, Deák Andrea
Coordination Chemistry Conference 2013, 2013. december 5-9., Playa del Carmen, Mexikó, *Poszter*

5. Hangolható lumineszcens tulajdonságú arany(I) helikátok
Jobbágy Csaba
Szerves Kémiai Szemináriumok, 2015. október 9., MTA TTK, Budapest, *Előadás*