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

FÉMTARTALMÚ SZUPRAMOLEKULÁK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS SZERKEZETVIZSGÁLATA

PhD értekezés

Jobbágy Csaba

Témavezető: Dr. Deák Andrea

Konzulens: Dr. Pokol György

MTA TTK
„Lendület” Szupramolekuláris Kémiai Kutatócsoport

2018

Tartalom

Jelölések, rövidítések 2
Köszönetnyilvánítás 4
1. Bevezető 5
2. Irodalmi áttekintés 7
2.1. Szupramolekuláris arany(I) komplexek 7
2.1.1. Bisz-difenil-foszfin-alapú arany(I) szupramolekuláris rendszerek 9
2.1.2. Dicianoaurát(I)-alapú heterofémes komplexek 15
2.2. A külső hatásokra ”válaszoló” arany(I) komplexek 19
2.2.1. Termokróm lumineszcens arany(I) komplexek 20
2.2.2. Mechanokróm lumineszcens arany(I) komplexek 23
2.2.3. Vapokróm és vapokróm lumineszcens arany(I) komplexek 27
2.2.4 Szolvolumineszcens arany(I) komplex 30
3. Kísérleti rész 32
3.1 Az elvégzett kísérletek 32
3.2 Alkalmazott mérőműszerek 40
4. Eredmények és értékelésük 42
4.1. Új mechanokémiai eljárás heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek előállítására 42
4.1.1. Heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek előállítása 44
4.1.2. A heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek optikai és gázmegkötő tulajdonságainak a vizsgálata 54
4.2. Külső stimulus(ok) hatására fotolumineszcenciájukat megváltoztató szerkezetileg flexibilis kétmagvú arany(I) helikátok 64
4.2.1. Az $[Au_2(xantphos)_2](NO_3)_2$ helikát különböző színnel lumineszkáló kristályos és amorf fázisainak előállítása és reverzibilis mechanokróm lumineszcenciája 65
4.2.2. Az $[Au_2(xantphos)_2](BF_4)_2$ komplex előállítása oldószerrel támogatott szilárdfázisú mechanokémiai reakcióval és reverzibilis mechanokróm lumineszcenciája. 75
5. Összefoglalás 83
6. Tézisek 86
7. Melléklet 88
8. Irodalomjegyzék 94
Nyilatkozat 108
Az értekezés alapját képező közlemények 110

Jelölések, rövidítések

2,2'-bipy = 2,2'-bipiridin
ATC = amorf-kristályos
binap = 2,2'-bisz(difenilfoszfino)-1,1'-binaftil
biphep = 2,2'-bisz(difenilfoszfino)-1,1'-bifenil
CCDC = Cambridge Crystallographic Data Centre
Cp_2Fe = ferrocén
CTA = kristályos-amorf
CTC = kristályos-kristályos
cisz-dppe = *cisz*-1,2-bisz(difenil-foszfino)-etén
transz-dppe = *transz*-1,2-bisz(difenil-foszfino)-etén
diphos = *bisz*-difenilfoszfin
DMF = N,N-dimetil-formamid
DMSO = dimetil-szulfoxid
dppm = bisz(difenilfoszfino)metán
dppb = 1,4-*bisz*(difenilfoszfino)-bután
dppbz = 1,2-*bisz*(difenilfoszfino)-benzén
dppe = 1,2-*bisz*(difenilfoszfino)-etán
dppf = 1,10-*bisz*(difenilfoszfino)-ferrocén
dpph = 1,4-*bisz*(difenilfoszfino)-hexán
EtOH = etanol
ICSD = Inorganic Crystal Structure Database
MeCN = acetonitril
MeOH = metanol
MOF = fémorganikus vázszerkezetek
nixantphos = 4,6-bisz(difenilfoszfino) fenoxazin
NMR = mágneses magrezonancia-spektroszkópia
OLED = organic light-emitting diode, szerves fénykibocsátó dióda
phen = 1,10-fenantrolin
py = piridin
pz = pirazolát

SCSC = egykristály-egykristály
thf = tetrahidrofurán
tht = tetrahidrotiofén
tpa = 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán
VOC = illékony szerves vegyület
xantphos = 4,5-bisz(difenilfoszfino)-9,9-dimetilxantén
xy-xantphos = 4,5-bisz[bisz(3,5-dimetil-fenil)foszfino]-9,9-dimetilxantén

A szerkezet ábrázolásoknál alkalmazott színek: szén, szürke; hidrogén, világosszürke; foszfor, narancs; oxigén, piros; arany, sárga; klór, világoszöld, nitrogén, világoskék; kobalt, kék; kálium, világoslila, nikkel: zöld, ón, halványzöld.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok témavezetőmnek, Dr. Deák Andreának, hogy bevezetett a fémtartalmú szupramolekulák világába és kutatómunkámat hasznos tanácsaival irányította. Köszönöm az új szupramolekulák egykristály röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározásában nyújtott segítségét.

Köszönet illeti a „Lendület" Szupramolekuláris Kémiai Kutatócsoportban dolgozó korábbi munkatársaimat segítségükért és a jó munkahelyi légkör megteremtéséért.

Az analitikai mérések elvégzésében és értékelésében nyújtott segítségért köszönettel tartozom Dr. Baranyai Péternek, Dr. Károly Zoltánnak, Dr. Mihály Judithnak, Németh Csabának és Sajó Istvánnak.

Hálás vagyok szeretteimnek, barátaimnak és kollégáimnak emberi és szakmai segítségükért, bíztatásukért.

Köszönettel és hálával tartozom feleségemnek, Katának, aki doktori munkám során végig támogatott és gyermekeinkkel együtt biztosította a szerető családi hátteret.

Végül, de nem utolsó sorban, köszönöm a mindenható Istennek kutatási témámat, az eredményeket és a segítőkész embereket, akik nélkül e dolgozat nem készülhetett volna el.

1. Bevezető

Az utóbbi évtizedekben számtalan érdekes szerkezetű és tulajdonságú szupramolekuláris arany(I)-tartalmú makrociklust, helikátot, koordinációs polimert, több tíz vagy százatomos klasztert és dicianoaurát-alapú heterofémes koordinációs polimert állítottak elő. Az arany(I)-tartalmú szupramolekulák szilárdfázisú szerveződésének a kialakításában az aurofil kölcsönhatások és a datív kötések mellett gyakran a π···π kölcsönhatások és hidrogénkötések is részt vesznek. Ezek a relatíve gyenge nem-kovalens kölcsönhatások általában nagyon érzékenyek különböző külső fizikai (hőmérséklet, optikai, elektromos, mechanikai, stb.) vagy kémiai (oldószer, vendégmolekula, anion, stb.) hatásokra.

Dicianoaurát(I)-anion felhasználásával egydimenziós (1D) láncokat, kétdimenziós (2D) hálózatokat és háromdimenziós (3D) térhálós heterofémes szupramolekuláris szerkezeteket állítottak elő, melyek szerkezeti változatosságuk mellett például lumineszcens, vapokróm vagy ioncsere tulajdonságokkal is rendelkeznek. Ezeknek a komplexeknek az előállítására sok esetben nem voltak hatékony eljárások, a szintézis vagy nem volt kidolgozott, vagy nagyon hosszú ideig, akár több napig tartott. Célul tűztük ki heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek előállítására alkalmas módszer kidolgozását. Doktori munkám során kidolgoztunk egy új mechanokémiai eljárást, mely hatékonyan alkalmazható változatos szerkezetű, az arany mellett átmenetifém(II) és organoón(IV) centrumokat tartalmazó koordinációs polimerek előállítására. Az általunk kidolgozott módszerrel változatos szerkezetű és érdekes tulajdonságú mechanokróm, vapokróm, gázmegkötő és mechanokróm lumineszcens komplexeket állítottam elő.

A szilárdfázisú fotolumineszcens anyagok fénykibocsátó sajátságainak megváltoztatásához és/vagy szabályozásához elengedhetetlenül fontos, hogy megértsük a molekuláris szerveződések és a fotolumineszcens tulajdonságok közötti kapcsolatot. A külső hatásokra válaszoló fotolumineszcens tulajdonságok vizsgálatához előállítottam a kutatócsoportunk korábbi munkájából ismert, konformációs flexibilitással rendelkező kétmagvú $[Au_2(xantphos)_2](NO_3)_2$ kétszálú-helikát többféle kristályos és amorf módosulatát, melyek különböző színnel lumineszkálnak. Célul tűztük ki reverzibilis mechanokróm lumineszcenciát mutató arany(I) komplexek előállítását és a folyamat mechanizmusának az átfogó megértését, mely új

tervezési stratégiák kialakításához és így újszerű lumineszcens anyagok előállításához is elvezethetnek. Kidolgoztunk egy oldószerrel támogatott mechanokémiai anioncsere eljárást, mellyel az $[Au_2(xantphos)_2](BF_4)_2$ komplex kristályos és amorf fázisait tudtam előállítani. Tanulmányoztuk az előállított kétmagvú helikátok reverzibilis mechanokróm lumineszcenciáját.

Az általunk kidolgozott mechanokémiai eljárásokkal előállított szupramolekuláris arany(I) komplexek és dicianoaurát(I)-alapú heterofémes koordinációs polimerek közül jó néhány szerkezeti változatosságuk mellett külső hatásokkal megváltoztatható optikai tulajdonságokkal (mechanokróm és vapokróm, illetve mechanokróm és vapokróm lumineszcens) rendelkeznek. Ezek a külső fizikai és kémiai hatásokra érzékenyen reagáló és lumineszcenciájukat megváltoztató arany(I)-tartalmú szupramolekulák felhasználást nyerhetnek számos alkalmazásban, beleértve a kémiai szenzorokat, memória és adattároló eszközöket, biztonsági tintákat.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Szupramolekuláris arany(I) komplexek

A szupramolekuláris kémia tudományterületének fontos elismerését jelentette az 1987-ben Jean-Marie Lehnnek, Charles Pedersennek és Donald Cramnak odaítélt kémiai Nobel-díj. Lehn definíciója szerint a szupramolekuláris kémia az „*intermolekuláris kölcsönhatások kémiája*" avagy „*kémia a molekulákon túl*".[1] Az intermolekuláris kölcsönhatásokon keresztül szerveződő molekulatársulások létrehozásával és tanulmányozásával foglalkozó szupramolekuláris kémia az utóbbi évtizedekben a kémiai tudomány egyik legdinamikusabban fejlődő ágává vált. 2016-ban molekuláris gépek tervezéséért és előállításáért Jean-Pierre Sauvage, J. Fraser Stoddart és Bernard L. Feringa kémiai Nobel-díjat kapott. Az általuk kifejlesztett molekuláris méretű gépek (katenánok, rotaxánok és propellerek) energia bevitelének (például: hőmérséklet vagy UV-fény) hatására képesek irányított mozgást végezni.[2]

A szerkezeti változatosságuk mellett érdekes tulajdonságokkal is rendelkező önszerveződő arany(I)-tartalmú szupramolekulák kutatása napjaink szupramolekuláris kémiájának egyik legdinamikusabban fejlődő kutatási területe.[3–6] Az arany(I)ion *b osztályú* akceptor, azaz 'soft' fémion, a foszfor- és kén-donoratomokat tartalmazó ligandumokkal, valamint a cianidionnal képezi a legstabilabb komplexet. Az Au–P, Au–S és Au–C kötéseket tartalmazó komplexek mellett ismertek Au–N és Au–O datív kötéseket tartalmazó komplexek is.[7–10] Ezekben a komplexekben az arany(I)ion általában kettes koordinációjú, lineáris geometriájú, de T-alakú vagy síktrigonális hármas és torzult tetraéderes négyes koordinációja is ismert.[6]

A kettes koordinációjú arany(I) komplexek gyakran *aurofil kölcsönhatások* révén további szupramolekuláris szerveződéseket alakíthatnak ki. Az arany(I) komplexek egykristály röntgendiffrakciós szerkezeti adatainak értelmezése során felismerték, hogy az arany(I)ionok között sokszor rövid, 2,7–3,4 Å hosszúságú Au···Au kontaktusok vannak. Ezek a távolságok rövidebbek, mint az arany(I)ionok van der Waals sugarainak az összege (3,65 Å).[11,12] A fém aranyban az arany atomok közötti távolság 2,88 Å, a gázfázisú Au_2-molekulában pedig 2,50 Å.[6,13] Hubert Schmidbaur a zárt héjú, $5d^{10}$

elektronkonfigurációjú arany(I)ionok között kialakuló másodlagos vonzó kölcsönhatást *aurofil kölcsönhatás*nak nevezte el.[14,15] Az arany(I) centrumok $5d^{10}$ pályáinak erős kölcsönhatása a 6s pálya energia csökkenéséből ered, ami a relativisztikus hatás következménye, ez a hatás pedig éppen az arany esetében a legnagyobb.[16] Hőmérsékletfüggő ^{31}P-NMR mérésekkel bizonyították, hogy a kétmagvú, *szin*-konformációjú difenilfoszfin-arany(I) komplexekben az Au···Au kötés erőssége 29–50 kJ/mol, ami a hidrogénkötés erősségével mérhető össze.[3,17,18]

Ezek az *intra-* és *intermolekuláris* aurofil kölcsönhatások meghatározhatják a képződő szupramolekulák szerkezetét a szupramolekuláris önszerveződés során,[17] illetve döntően befolyásolhatják az arany(I) komplexek egyik jellegzetes tulajdonságát, a fotolumineszcenciát.[5,6,19] Az arany(I)-tartalmú szupramolekulák lumineszcens tulajdonsága felhasználást nyerhet többek között optikai szenzorok,[20,21] memória eszközök,[22] és szerves fénykibocsátó diódák[23,24] (OLED) megalkotásában is.

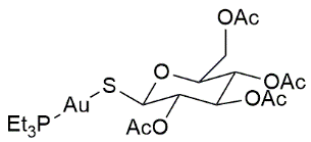
Az utóbbi évtizedekben számtalan érdekes szerkezetű és tulajdonságú arany(I)-tartalmú makrociklust, helikátot, koordinációs polimert, több tíz vagy száz atomos klasztert és dicianoaurát-alapú heterofémes szupramolekuláris rendszereket állítottak elő. Az arany(I)-tartalmú szupramolekulák szerveződésének a kialakításában aurofil kölcsönhatások és a datív kötések mellett a hidrogénkötések és π···π kölcsönhatások is kiemelt fontosságúak lehetnek.[25] Ezek a relatíve gyenge nem-kovalens kölcsönhatások érzékenyek lehetnek különböző külső fizikai (hőmérséklet, optikai, elektromos, mechanikai, stb.) vagy kémiai (oldószer, vendégmolekula, anion, stb.) hatásokra.[26,27] Ez lehetővé teszi a specifikus tulajdonságokkal rendelkező, külső hatásokra válaszoló funkcionális anyagok előállítását.[28–31]

Előállítottak olyan arany(I)-tartalmú szupramolekulákat, melyek hőmérséklet, mechanikai őrlés és oldószergőzök hatására reverzibilisen képesek megváltoztatni a színüket és/vagy lumineszcenciájukat. Ezek a *külső hatásokra optikai tulajdonságukat reverzibilisen megváltoztató* szupramolekulák felhasználást nyerhetnek számos alkalmazásban, beleértve a kémiai szenzorokat, memória és adattároló eszközöket, biztonsági tintákat és elválasztás technikákat.[27] A vapokróm és vapokróm lumineszcens anyagok leginkább illékony szerves vegyületek (VOC) szenzorjaként nyerhetnek felhasználást.[32] Laguna és munkatársai a fekete $[Au(PPh_2C(CSSAuC_6F_5)PPh_2Me)_2][ClO_4]$ komplexet, amely aceton és

diklórmetán gőzében színét narancsra változtatja, optikai szálas szenzorban használták fel.[33] A heterofémes $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5)]$ komplexet szintén optikai szálas VOC szenzor építéséhez használták, ami különböző hullámhosszakon és koncentrációban képes detektálni például metanolt, etanolt, hexilaldehidet, ecetsavat vagy salétromsavat.[34] Az előzőhöz hasonló heterofémes $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4L_2]_n$ (L = phen, 2,2'-bipy és py) komplexek VOC jelenlétében megváltoztatják optikai tulajdonságukat, színüket és lumineszcenciájukat.[35,36] Ezeket a komplexeket olyan szenzorok építéséhez használták fel, melyek vizes közegben is használhatók. Nagy előrelépést jelent az optikai szálas szenzorok fejlesztésében a vapokróm lumineszcens heterofémes $[Au\{im(CH_2py)_2\}_2\{Cu(MeCN)_2\}_2](PF_6)_3$ komplexre benyújtott szabadalom, mely a vapokróm lumineszcens Au–Cu komplexek előállítását és felhasználási lehetőségeit is érinti.[37,38] A heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek között is találunk példát szenzor alkalmazásra.[39] A mechanokróm és a mechanokróm lumineszcens anyagok mechanikai szenzorok és indikátorok, biztonsági papírok és "tinták", kapcsolók és újfajta adattároló eszközök későbbi fejlesztésében játszhatnak szerepet.[27,32,40–43]

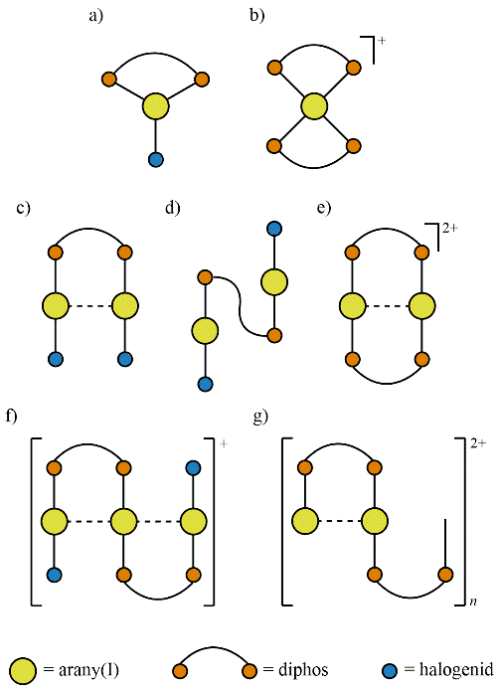
2.1.1. *Bisz*-difenil-foszfin-alapú arany(I) szupramolekuláris rendszerek

A foszfinok az 1960-as évektől fontos szerepet játszottak a koordinációs kémia és a homogén katalízis fejlődésében.[44–49] Wilkinson és munkatársai trifenilfoszfinnal módosított ródiumkomplexet alkalmaztak olefinek hidroformilezésére és így többféle foszfor donoratomot tartalmazó ligandumot állítottak elő. Ezek között nem csak az egyfogú PR_3 típusú és kétfogú $R_2P–Q–PR_2$ (R, Q = szerves molekularész) típusú, de számos többfogú ligandum is megtalálható. Ezek a ligandumok átmenetifémekkel óriási változatossággal képeznek komplexeket és sokszor katalitikus reakciók köztitermékeit is stabilizálják. A rheumatoid artritisz kezelésében alkalmazott arany(I)-tartalmú komplex, az auranofin (1. ábra), is tartalmaz foszfin ligandumot (Et_3P).[50,51]



1.ábra Az auranofin szerkezeti képlete.

Manapság a foszfin ligandumokat elterjedten alkalmazzák az egyszerűbb komplexek mellett arany(I)-tartalmú szupramolekuláris rendszerek kialakításában.[52] Az arany(I) és a kétfogú *bisz*-difenil-foszfin ligandumok, $Ph_2P–Q–PPh_2$ (a továbbiakban „diphos”) reakciójából változatos szerkezetű, *egymagvú* Au(diphos)X és $[Au(diphos)_2]^+$, *kétmagvú* $[Au_2(diphos)]^{2+}$ és $[Au_2(diphos)_2]^{2+}$, *hárommagvú* $[Au_3(diphos)_2(Cl)_2]^+$ *helikátok*, valamint *sokmagvú* $[Au_2(diphos)_2]_nX_{2n}$ *koordinációs polimerek* és több tíz vagy száz atomos *klaszterek* szerveződnek.[53] Az arany(I) *bisz*-difenil-foszfin ligandumokkal alkotott komplexeinek jellemző szerkezeti típusait az 2. ábrán foglaltam össze.



2. ábra. Arany(I) *bisz*-difenil-foszfin komplexek jellemző szerkezeti típusai.

Egymagvú arany(I)-difoszfin komplexek Au(diphos)Cl előállíthatók a $(Me_2S)AuCl$ és diphos ligandum, előállíthatók $(Me_2S)AuCl$ és diphos ligandum 1:1 mólarányú reakciójával (1. egyenlet).[54]

$$(Me_2S)AuCl + diphos \rightarrow Au(diphos)Cl + Me_2S \qquad (1)$$

Ezekben az Au(diphos)Cl komplexekben (2a. ábra) az arany síktrigonális hármas koordinációjú, a diphos ligandum kelátként kapcsolódik az Au(I) centrumhoz, a szabad koordinációs helyet pedig a kloridion foglalja el.[54–56]

Egymagvú $[Au(diphos)_2]Cl$ komplexek előállíthatók $(Ph_3P)AuCl$ és diphos 1:2 mólarányú ligandumcsere reakciójában (2. egyenlet).[57]

$$(Ph_3P)AuCl + 2\ diphos \rightarrow [Au(diphos)_2]Cl + Ph_3P \qquad (2)$$

Az így előállított $[Au(diphos)_2]Cl$ komplexben a diphos ligandumok kelátként koordinálódnak az Au(I) centrumhoz, torzult tetraéderes négyes koordinációt eredményezve (2b. ábra). Az $[Au(diphos)_2]Cl$ komplexben a kloridion MX sók jelenlétében (M= alkálifém, Ag; X = Br, I, NO_3, PF_6) eltávolítható (3. egyenlet).[57]

$$[Au(diphos)_2]Cl + MX \rightarrow [Au(diphos)_2]X + MCl \qquad (3)$$

Az $[Au(diphos)_2]X$ komplexek közvetlenül is előállíthatók *kétmagvú* $Au_2(diphos)Cl_2$, diphos ligandum és AgX sók 1:3:2 mólarányú reakciójával (4. egyenlet).[58–60]

$$Au_2(diphos)Cl_2 + 3\ diphos + 2\ AgX \rightarrow 2\ [Au(diphos)_2]X + 2\ AgCl \qquad (4)$$

A 4. egyenletben szereplő *kétmagvú* $Au_2(diphos)Cl_2$ komplexek $(Me_2S)AuCl$ és diphos ligandum 2:1 mólarányú reakciójával állíthatók elő (5. egyenlet).[52]

$$2\ (Me_2S)AuCl + diphos \rightarrow Au_2(diphos)Cl_2 + 2\ Me_2S \qquad (5)$$

A diphos ligandum szerkezeti flexibilitásától függően *szin* (2c. ábra) vagy *anti* (2d. ábra) konformációjú $Au_2(diphos)Cl_2$ komplexek is képződhetnek. A *szin*-konformációjú komplexekben intramolekuláris, az *anti*-konformációjú komplexekben intermolekuláris aurofil kölcsönhatások alakulhatnak ki. Ezek az intermolekuláris Au···Au kölcsönhatások dimerekké, vagy akár polimerekké is szervezhetik a molekulákat. A *kétmagvú*

$Au_2(diphos)Cl_2$ komplexben a koordinálódó kloridion AgX sókkal könnyen lehasadó (X = NO_3^-, ClO_4^- és CF_3COO^-) vagy nem koordinálódó (X = BF_4^-, PF_6^- és SbF_6^-) anionokkal helyettesíthető (6. egyenlet).[61,62]

$$Au_2(diphos)Cl_2 + 2\ AgX \rightarrow Au_2(diphos)(X)_2 + 2\ AgCl \qquad (6)$$

Az így keletkező $[Au_2(diphos)]^{2+}$ kationos vázra további diphos ligandumot addícionálva *kétmagvú* $[Au_2(diphos)_2](X)_2$ *helikátok*[62,63] (2e. ábra) és $[Au_2(diphos)_2]_n(X)_{2n}$ *koordinációs polimer* szerkezetek (2g. ábra) is kialakíthatók (7. egyenlet).[64]

$$n\ [Au_2(diphos)](X)_2 + n\ diphos \rightarrow [Au_2(diphos)_2]_n(X)_{2n} \qquad (7)$$
$$n = 1, \text{ helikát; } n = \infty, \text{ koordinációs polimer}$$

A *kétmagvú* $[Au_2(diphos)_2](X)_2$ komplexek kristályrácsában intramolekuláris, az $[Au_2(diphos)_2]_n(X)_{2n}$ koordinációs polimerekben intermolekuláris aurofil kölcsönhatások alakulhatnak ki. Amennyiben a helikális, csavarvonal alakú diphos ligandumváz koordinálódik az arany(I)ionhoz, kétmagvú-kétszálú $Au_2(diphos)_2]^{2+}$ helikátok alakulnak ki. A kétmagvú $[Au_2(diphos)_2](X)_2$ szupramolekulák közvetlenül is előállíthatók $(Me_2S)AuCl$, diphos ligandum és AgX sók 1:1:1 mólarányú „egy edényes” reakciójával (8. egyenlet).[18]

$$2\ (Me_2S)AuCl + 2\ diphos + 2\ AgX \rightarrow$$
$$[Au_2(diphos)_2](X)_2 + 2\ AgCl + 2\ Me_2S \qquad (8)$$

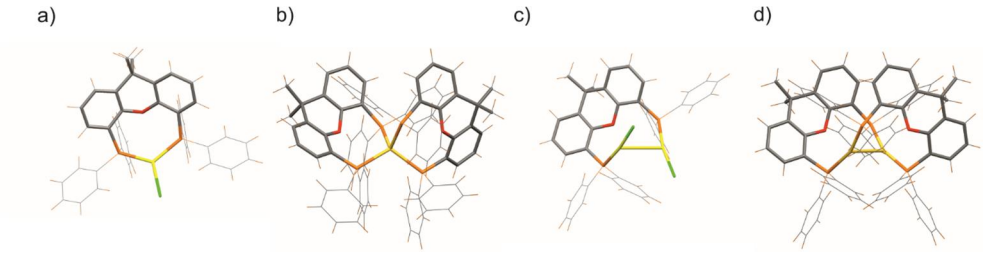
Hárommagvú $[Au_3(diphos)_2(Cl)_2]^+$ komplexek $Au_2(diphos)Cl_2$, diphos ligandum, (tht)AuCl és AgX (X = ClO_4) 1:1:1:1 mólarányú reakciójával előállíthatók (9. egyenlet).[65–67]

$$Au_2(diphos)Cl_2 + diphos + (tht)AuCl + AgX \rightarrow$$
$$[Au_3(diphos)_2(Cl)_2]X + AgCl + tht \qquad (9)$$

Ezekben a hárommagvú $[Au_3(diphos)_2(Cl)_2]^+$ kationokban a közel lineárisan elhelyezkedő arany(I) centrumok között aurofil kölcsönhatás alakul

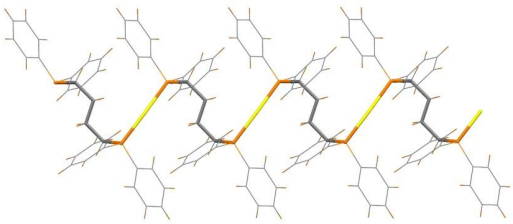
ki és a központi Au(I) centrumhoz foszfor atomok, a két szélsőhöz pedig egy foszfor és egy kloridion koordinálódik, közel lineáris geometriával (2f. ábra).

Az arany(I)-tartalmú difoszfin-alapú szupramolekulák szerkezeti változatosságát jól szemléltetik az arany(I) és a viszonylag merev vázú xantphos ligandum reakciójából előállítható *egymagvú* Au(xantphos)Cl[54] komplex (3a. ábra) és az *egymagvú-kétszálú* $[Au(xantphos)_2](SbF_6)$[68] (3b. ábra) valamint a *kétmagvú-egyszálú* $[Au_2(xantphos)]Cl_2$[68] (3c. ábra) és *kétmagvú-kétszálú* $[Au_2(xantphos)_2](X)_2$ (X = NO_3 és $Au(CN)_2$)[18,69] (3d. ábra) *helikátok*.



3. ábra. Az arany(I)ionból és xantphos ligandumból szerveződő *egymagvú* komplex (a) valamint az *egymagvú-kétszálú* (b), *kétmagvú-egyszálú* (c) és *kétmagvú-kétszálú* (d) *helikátok*. A könnyebb áttekinthetőség végett a nem koordinálódó anionok nincsenek feltüntetve és a fenilcsoportok és a hidrogének vékony vonallal vannak ábrázolva.

A flexibilis vázú *anti*-konformációjú dppb ligandum felhasználásával $[Au_2(diphos)_2]_n(X)_{2n}$ *koordinációs polimer* is kialakítható (4. ábra).[64]



4. ábra. Az $[Au_2(dppb)_2]_n(CF_3COO)_{2n}$ *koordinációs polimer* váza. A könnyebb áttekinthetőség végett a nem koordinálódó CF_3COO^- anionok nincsenek feltüntetve és a fenilcsoportok és a hidrogének vékony vonallal vannak ábrázolva.

Az 1. táblázatban összefoglaltam néhány egykristály röntgendiffrakcióval jellemzett arany(I)-tartalmú *bisz*-difenil-foszfin-alapú szupramolekula szerkezeti adatait.

1. táblázat. Arany(I)-difoszfin szupramolekulák és a kristályrácsban található Au···Au kölcsönhatások.

Típus	diphos	X	Au···Au (Å)		Hiv.
			intramolekuláris	intermolekuláris	
[Au(diphos)]X	xantphos	Cl	–	–	54
	xy-xantphos	Cl	–	–	54
$[Au(diphos)_2]X$	xantphos	Cl	–	–	54
$Au_2(diphos)X_2$	dppm	Cl	3,351(2)	–	70
	dppe	Cl	–	3,189(2)	71
	dppe	Cl	–	3,20(1)	72
	$(CH_2)_3$	Cl	3,237(2)	–	73
	dppb	Cl	–	–	74
	$(CH_2)_5$	I	–	3,124(2)	75
	$(CH_2)_6$	Cl	–	–	62
	$(CH_2)_6$	I	–	3,124(2)	62
	$(CH_2)_7$	Cl	–	3,264(2)	75
	$(CH_2)_8$	Cl	–	3,130(1)	75
	$(CH_2)_8$	I	–	3,230(1)	75
	cisz-dppe	Cl	3,05(1)	–	76
	dppbz	Cl	2,966(1)	–	77
	dppbz	CF_3COO	2,908(2)	–	78
	binap	Cl	–	–	79
	Cp_2Fe	Cl	–	–	80
	xantphos	Cl	2,995(1)	–	68
	xantphos	CF_3COO	2,897(1)	–	81
$[Au_2(diphos)_2]X_2$	dppe	CF_3SO_4	2,959(1)	–	82
	$(CH_2)_3$	CF_3COO	–	–	64
	$(CH_2)_3$	$Au(CN)_2$	–	3,059(1), 3,034(1)	64
	$(CH_2)_5$	$Au(CN)_2$	–	2,991(1), 3,067(1)	64
	$(CH_2)_6$	SbF_6	–	–	44
	cisz-dppe	NO_3	2,833(4)	–	83
	xantphos	NO_3	2,858(1)	–	18
	nixantphos	NO_3	2,856(1)	–	84
$[Au_2(diphos)_2]_nX_{2n}$	$(CH_2)_4$	CF_3COO	–	–	64
	Cp_2Fe	Cl	–	–	80
$[Au_3(diphos)_2(Cl)_2]X$	dppm	Cl	3,076(1)	–	67
	dppm	ClO_4	3,088(1)–3,174(1)	–	66

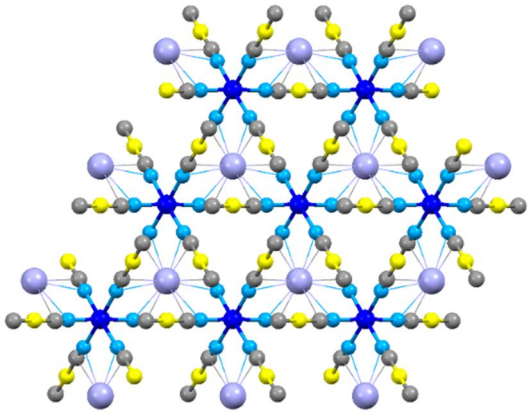
2.1.2. Dicianoaurát(I)-alapú heterofémes komplexek

Az előzőekben láttuk (2.1.1 fejezet, 1. táblázat), hogy a dicianoaurát(I)-anion, $[Au(CN)_2]^-$, eredményesen alkalmazható –mint nem koordinálódó ellenion– a kationos arany(I) szupramolekuláris rendszerek töltésének a semlegesítésére. A dicianoaurát(I)-anion felhasználható metalloligandumként {M–NC–Au–CN} (M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Me_3Sn^+ és Me_2Sn^{2+}) heterofémes szupramolekuláris szerkezetek, egydimenziós (1D) láncok, kétdimenziós (2D) hálózatok és háromdimenziós (3D) térhálók kialakításában. Az így kialakított Au–CN–M szupramolekuláris szerveződések érdekes szerkezeti változatosságuk mellett többnyire mágneses,[85–89] lumineszcens,[90–94] vapokróm,[95,96] kettőstörő,[93,97–100] negatív hőtágulási[101,102] és ioncsere[103] tulajdonságokkal is rendelkeznek.

Az *átmenetifém-dicianoaurátok* a leggyakrabban átmenetifémsók és kálium-dicianoaurát(I) oldatfázisú reakciójával állíthatók elő. Fontos megemlíteni azonban, hogy például a $Co(ClO_4)_2$ és $K[Au(CN)_2]$ reakciójából nem egy termék, hanem többféle kobalt(II)-dicianoaurát, például $KCo[Au(CN)_2]_3$ és $Co[Au(CN)_2]_2$ is képződik vizes közegben (10. egyenlet).[104]

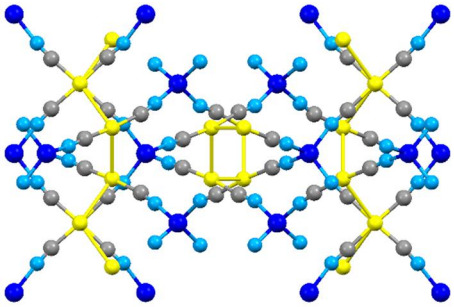
$$4\ Co(ClO_4)_2 + 10\ K[Au(CN)_2] \rightarrow$$
$$2\ KCo[Au(CN)_2]_3 + 2\ Co[Au(CN)_2]_2 + 8\ KClO_4 \qquad (10)$$

A 10. egyenletben képződő $KCo[Au(CN)_2]_3$ komplexet kemény aranybevonatok készítéséhez használt galvanizáló cellában képződött csapadékból is azonosították és ebből kristályosították ki.[105] A röntgenkrisztallográfiás vizsgálat során megállapították, hogy az {Co–NC–Au–CN} egységek szerveződéséből kialakuló háromdimenziós szupramolekuláris szerkezetekben 3,33 és 3,49 Å hosszúságú aurofil kölcsönhatások is megjelennek, ezek azonban a szerkezet további térhálósításában már nem játszanak szerepet.[94,96,101,105] A $KCo[Au(CN)_2]_3$ komplex térszerkezete a 5. ábrán látható.



5. ábra. Az Au–CN–Co egységek szerveződése a $KCo[Au(CN)_2]_3$ kristályrácsában.

A $KCo[Au(CN)_2]_3$ vizes oldatából változatos sztöchiometriájú rózsaszín és lila kobalt(II)-dicianoaurát hidrátok, $Co(H_2O)_n[Au(CN)_2]_2 \cdot m(H_2O)$, képződtek, melyekből vízvesztéssel kialakult a sötétkék $Co[Au(CN)_2]_2$.[106,107] Ennek a szupramolekulának a térszerkezete az 6. ábrán látható. A Co(II)-ionokat a dicianoaurát anionok tetraéderesen koordinálják és az így létrejött 3D szupramolekuláris szerkezetben 3,10 és 3,16 Å aurofil kölcsönhatások vannak.



6. ábra. Az Au–CN–Co egységek szerveződése a $Co[Au(CN)_2]_2$ kristályrácsában.

Ismertek még a $KM[Au(CN)_2]_3$ (M = Ni^{2+} és Fe^{2+}) komplexek is, melyeket a megfelelő fémsók és $K[Au(CN)_2]$ reakciójából vizes közegben állítottak elő (11. egyenlet).[108]

$$MX_2 + 3\ K[Au(CN)_2] \rightarrow KM[Au(CN)_2]_3 + 2\ KX \qquad (11)$$
$$M = Ni^{2+},\ X = NO_3^-;\ M = Fe^{2+},\ X = ClO_4^-$$

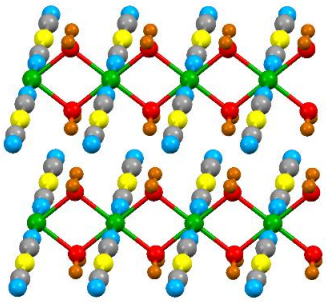
A ZnX_2 sók ($X = NO_3^-$, ClO_4^- és Cl^-) és $K[Au(CN)_2]$ reakciója vizes közegben az $Zn[Au(CN)_2]_2$ komplex α-polimorf módosulatát eredményezi (12. egyenlet).[96]

$$ZnX_2 + 2\ K[Au(CN)_2] \rightarrow \alpha\text{-}Zn[Au(CN)_2]_2 + 2\ KX \qquad (12)$$
$$X = ClO_4^-,\ NO_3^-,\ Cl^-$$

A $Q[Au(CN)_2]_2$ ($Q = K^+$, $^nBu_4N^+$) és átmenetifém-sók reakciójával előállítottak $M(\mu\text{-}H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ ($M = Cu^{2+}$, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+} és Mn^{2+}) aqua komplexeket, melyekben a központi fémionhoz víz molekulák is koordinálódnak (13. egyenlet).[104,109]

$$M(ClO_4)_2 + 2\ Q[Au(CN)_2] \rightarrow M(\mu\text{-}H_2O)_2[Au(CN)_2]_2 + 2\ QClO_4 \qquad (13)$$
$$M = Cu^{2+},\ Ni^{2+},\ Q = K^+;\ M = Co^{2+},\ Fe^{2+},\ Mn^{2+},\ Q = {}^nBu_4N^+$$

Ahogy az a 7. ábrán a $Ni(\mu\text{-}H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ példáján látható, ezekben az $M(\mu\text{-}H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ komplexekben az $M[Au(CN)_2]_2$ egységeket a híd-helyzetű H_2O ligandumok, valamint 3,32–3,48 Å hosszúságú aurofil kölcsönhatások polimer szalagokká szervezik. Ezek a szalagok, egymás fölött és alatt, téglafal mintázatba rendeződve építik fel a kristályrácsot (7. ábra).



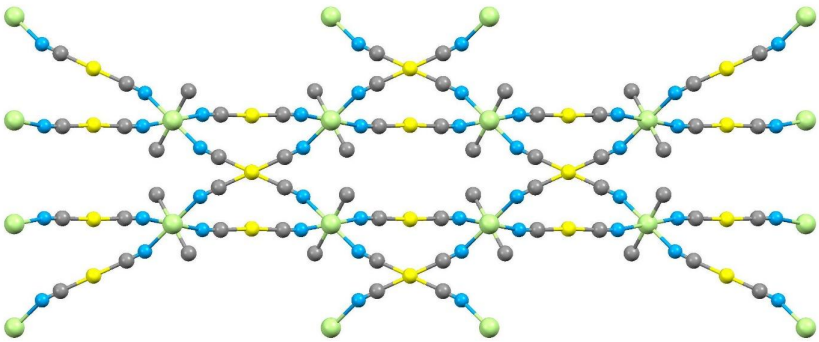
7. ábra. A $Ni[Au(CN)_2]_2$ egységek szerveződése a $Ni(\mu\text{-}H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ kristályrácsában.

Az átmenetifém-dicianoaurátok mellett ismertek ólom(II) és ón(IV) főcsoportbeli fémiont tartalmazó Au–CN–M (M = Pb^{2+}, Me_3Sn^+ és Me_2Sn^{2+})[97,99,103] építőegységekből felépülő 2D és 3D szupramolekuláris komplexek is.

A $Me_2Sn[Au(CN)_2]_2$ és a $Me_3Sn[Au(CN)_2]$ komplexeket organoón(IV) kloridok és $K[Au(CN)_2]$ reakciójával, vizes közegben állították elő (14. egyenlet).[103]

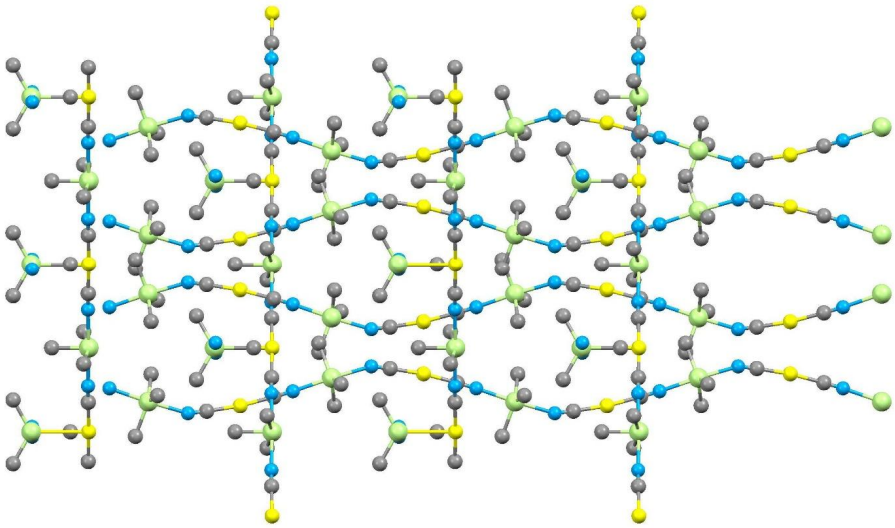
$$Me_nSnCl_{(4-n)} + (4-n)\ K[Au(CN)_2] \rightarrow Me_nSn[Au(CN)_2]_{(4-n)} + (4-n)\ KCl \quad (14)$$
$$n = 2, 3$$

A $Me_2Sn[Au(CN)_2]_2$ komplex kristályrácsában minden $Me_2Sn(IV)$ centrumhoz négy dicianoaurát(I) egység kapcsolódik (8. ábra) és közöttük 3,29 és 3,45 Å aurofil kölcsönhatások alakulnak ki a kristályrácsban.



8. ábra. Az Au–CN–Sn egységek szerveződése a $Me_2Sn[Au(CN)_2]_2$ kristályrácsában. A könnyebb áttekinthetőség végett a hidrogének nincsenek feltüntetve.

A $Me_3Sn[Au(CN)_2]$ komplexben az Au–CN–Sn egységekből felépülő végtelen láncokat 3,12 és 3,42 Å hosszúságú aurofil kölcsönhatások kapcsolják össze és így egy 3D szupramolekuláris szerkezet alakul ki (9. ábra).



9. ábra. A $Me_3Sn[Au(CN)_2]$ komplex molekulák szerveződése a kristályrácsban. A könnyebb áttekinthetőség végett a hidrogének nincsenek feltüntetve.

Irodalomból ismert, hogy a vízben és szerves oldószerekben gyakorlatilag oldhatatlan $Me_3Sn[Au(CN)_2]$ komplex érdekes ioncsere tulajdonsággal rendelkezik).[103] A Me_3Sn^+ kationok lecserélhetők más töltésű és eltérő koordinációs tulajdonságú Me_2Sn^{2+} illetve M^{2+} átmenetifém kationokra és előállítható a $Me_2Sn[Au(CN)_2]_2$ organoón(IV) dicianoaurát, valamint a $M(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ (M = Co, Ni és Cu) és a $Zn[Au(CN)_2]_2$ átmenetifém(II) dicianoaurátok is (15. egyenlet).[103]

$$2\ Me_3Sn[Au(CN)_2] + MCl_2 \rightarrow M(H_2O)_n[Au(CN)_2]_2 + 2\ Me_3SnCl \qquad (15)$$
$$M = Co, Ni, Cu,\ n = 2;\ M = Zn, Me_2Sn,\ n = 0$$

2.2. A külső hatásokra ”válaszoló” arany(I) komplexek

Az aurofil kölcsönhatások fontos szerepet játszanak az előzőekben tárgyalt *egymagvú* Au(diphos)X és $[Au(diphos)_2]^+$, *kétmagvú* $[Au_2(diphos)]^{2+}$ és $[Au_2(diphos)_2]^{2+}$, *hárommagvú* $[Au_3(diphos)_2(Cl)_2]^+$ *helikátok*, valamint a *sokmagvú* $[Au_2(diphos)_2]_nX_{2n}$ *koordinációs polimerek* és Au–CN–M heterofémes szupramolekuláris rendszerek szerveződésében. Az aurofil

kölcsönhatások az egyedi molekula konformációk és a szilárd fázisban megvalósuló molekuláris illeszkedések kialakításában is részt vehetnek.[110–113] Az arany(I)-tartalmú szupramolekulák az aurofil kölcsönhatások mellett gyakran alakítanak ki hidrogénkötéseket és π···π kölcsönhatásokat is a szilárd fázisban. Ezek a nem-kovalens kölcsönhatások érzékenyek lehetnek a külső fizikai (hőmérséklet, optikai, elektromos, mechanikai, stb.) vagy kémiai (oldószer, vendégmolekula, anion, stb.) hatásokra. A külső hatások eredményeként megváltozó molekulaszerkezetek és/vagy molekuláris illeszkedések következtében módosulhatnak a szupramolekulák bizonyos fizikai tulajdonságai.[26,27] Az arany(I) komplexek egyik jellegzetes tulajdonsága a fotolumineszcencia,[5,6,19] melyet az aurofil kölcsönhatások döntően befolyásolhatnak. Ezeknek az aurofil kölcsönhatásnak a külső hatásokkal szembeni érzékenysége felhasználható a *külső hatásokra lumineszcenciájukat reverzibilisen megváltoztató* fotofunkcionális anyagok szisztematikus tervezésében.

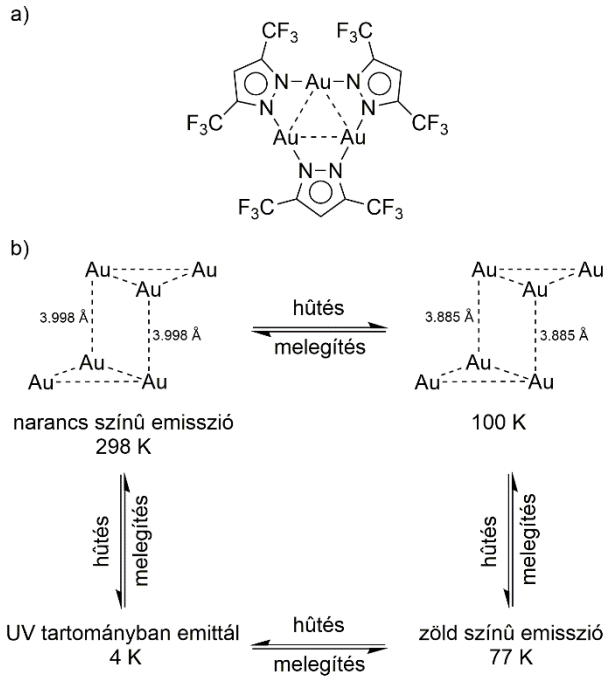
A következőkben néhány példán keresztül ismertetem a hőmérséklet, mechanikai erő és oldószergőzök hatására szerkezetüket és optikai tulajdonságukat reverzibilisen megváltoztató arany(I) komplexeket.

2.2.1. Termokróm lumineszcens arany(I) komplexek

A *termokróm lumineszcens* anyagok hőmérséklet hatására reverzibilisen megváltoztatják lumineszcenciájukat. Az arany(I) komplexek gyakran mutatnak termokróm lumineszcenciát, vagyis a hőmérséklet megváltozását emissziós színváltozással jelzik. Ezek az anyagok hőmérséklet szenzorok, memóriachipek és biztonsági tinták fejlesztésében játszhatnak szerepet.[26]

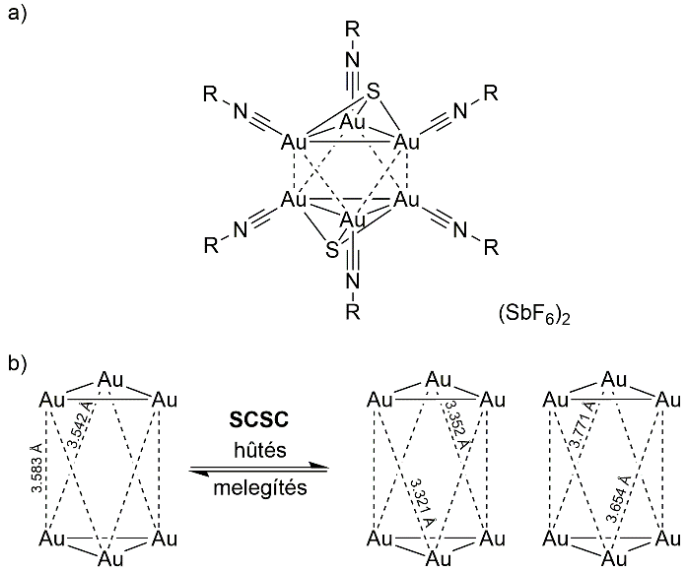
A szobahőmérsékleten narancs színnel lumineszkáló hárommagvú $[Au\{3,5\text{-}(CF_3)_2pz\}]_3$ makrociklusban (1a. séma) a kettes koordinációjú arany centrumok között az átlagos intramolekuláris Au···Au távolság 3,351 Å.[114] Szobahőmérsékletről 77 K-re történő hűtés hatására a komplex emissziós színe narancsról fokozatosan zöldre változik, majd további hűtés hatására (4 K) az UV tartományban kezd emittálni. A szobahőmérsékletű egykristály röntgendiffrakciós adatok azt mutatják, hogy a trimerek láncokká szerveződve helyezkednek el a kristályrácsban és közöttük a legrövidebb Au···Au távolság

3,998 Å. Alacsony hőmérsékleten (100 K) ez a távolság 3,885 Å-re rövidül (1b. séma).[114]



1. séma. Az $[Au\{3,5\text{-}(CF_3)_2pz\}]_3$ komplex (a) termokróm lumineszcenciája (b).

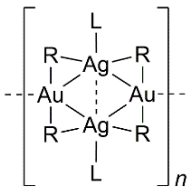
A hárommagvú $[(AuCNC_7H_{13})_3(\mu_3\text{-}S)](SbF_6)$ komplex (2a. séma) hűtés hatására reverzibilis egykristály-egykristály (SCSC) átalakulásban vesz részt.[115] Szobahőmérsékleten a hárommagvú $[(AuCNC_7H_{13})_3(\mu_3\text{-}S)]^+$ kationban az aurofil kölcsönhatás átlagos hossza 3,282 Å. Ezek a kationok aurofil kölcsönhatásokkal (átlag 3,559 Å) dimerekké (2a. séma) szerveződnek a kristályrácsban. Hűtés hatására az $[(AuCNC_7H_{13})_3(\mu_3\text{-}S)]^+$ dimer-párok (2b. séma) kétféleképpen változnak meg: kialakul egy pár, melyben az intermolekuláris Au···Au távolság lerövidül (átlag 3,389 Å) és egy másik melyben meghosszabbodik (átlag 3,720 Å). Az aurofil kölcsönhatások hűtés hatására bekövetkező termikusan-indukált módosulása a komplex narancs-vörös lumineszcenciáját (λ_{max} = 667 nm) is jelentősen megváltoztatta, és az emissziós spektrumban kettő új sáv (λ_{max} = 490 és 680 nm) jelent meg 77 K-en.[115]



2. séma. Az $[(AuCNC_7H_{13})_3(\mu_3\text{-}S)](SbF_6)$ komplex (a) és az aurofil kölcsönhatások változása hőmérséklet változás hatására (b).

Termokróm lumineszcenciát az arany mellett átmenetifémet vagy főcsoportbeli fémet tartalmazó Au–M (M = Ag, Cu, Tl és Pb) heterofémes rendszerekben is megfigyeltek.

Az Au-Ag heterofémes polimerben, $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OCMe_2)_2]_n$ (3. séma), a molekulák 3,167 Å hosszúságú Au···Au kölcsönhatásokkal végtelen láncokká szerveződnek. Szobahőmérsékleten a $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OCMe_2)_2]_n$ komplex emissziós maximuma 546 nm, ami hűtés hatására (77 K) 554 nm-re tolódik el. Az emissziós maximumnak a hűtés hatására bekövetkező vöröseltolódása magyarázható az Au···Au távolság csökkenésével.[116]



3. séma. Az $[Au_2Ag_2(R)_4(L)_2]_n$ komplex (R = C_6F_5, L = $OCMe_2$).

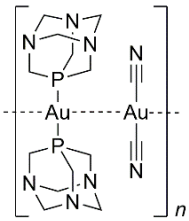
A sárgászöld színnel lumineszkáló Au–Tl heterofémes polimer, $\{Tl[Au(C_6Cl_5)_2]\}_n$ (4. séma), emissziós maximuma hűtés hatására 531 nm-ről 547 nm-re változik. A hőmérséklet csökkenés hatására bekövetkező vöröseltolódás ebben az esetben is jó összhangban van az Au–Tl távolság rövidülésével.[117,118]

4. séma. A $\{Tl[AuR_2]\}_n$ ($R = C_6Cl_5$) komplex.

2.2.2. Mechanokróm lumineszcens arany(I) komplexek

Mechanikai hatásra (pl. mozsarálás, őrlés vagy nyomás) a szilárdfázisú anyagokban kristály-amorf (CTA), amorf-kristály (ATC) fázisátmenetek, egykristály-egykristály (SCSC) átalakulások mehetnek végbe.[119–122] A *mechanokróm lumineszcens* anyagok mechanikai hatására képesek reverzibilisen megváltoztatni lumineszcenciájukat.[40,41] Ezek a mechanokróm lumineszcens anyagok mechanikai szenzorok és indikátorok, biztonsági papírok, kapcsolók és újfajta adattároló eszközök fejlesztésében játszhatnak szerepet.[27,32,40,41,43]

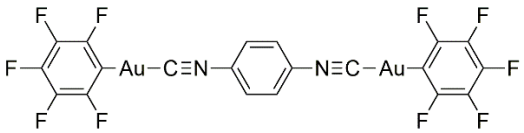
Az első mechanokróm lumineszcens arany(I) komplexről Fackler és munkatársai számoltak be 2002-ben.[123] Az $[(tpa)_2Au][Au(CN)_2]$ komplex (5. séma) kristályai mechanikai őrlés hatására intenzív zöld színnel ($\lambda_{max} \approx 500$ nm) világítanak. Az $[(tpa)_2Au]^+$ kationok és a $[Au(CN)_2]^-$ anionok lineárisan koordinált arany(I) centrumai 3,457 Å hosszúságú aurofil kölcsönhatásokkal végtelen lánccá szerveződnek. Külön érdekesség, hogy a kiinduló és a mozsárban őrölt komplex pordiffraktogramja megegyezik. A mechanikai őrlés hatására megjelenő lumineszcenciát, a kristályok felületen képződő, lumineszcencia centrumokként viselkedő rácshibáknak tulajdonították. Az őrölt $[(tpa)_2Au][Au(CN)_2]$ komplex termokróm lumineszcenciát mutat, hűtés hatására emissziója kék színűre változik (5. séma).[123]



5. séma. Az $[(tpa)_2Au][Au(CN)_2]$ komplex.

Egyre nagyobb számban ismertek reverzibilis mechanokróm lumineszcenciát mutató arany(I) komplexek, melyeknek a mechanikailag-indukált szerkezet- és lumineszcencia-változása oldószergőzök és/vagy melegítés hatására a kezdeti állapotba visszavihető.[124]

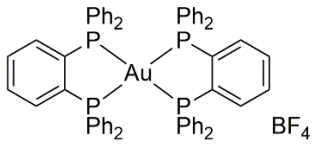
Az első reverzibilis mechanokróm lumineszcens arany(I) komplexet Ito és munkatársai állították elő 2008-ban.[125] A kék színnel lumineszkáló kétmagvú $[(C_6F_5Au)_2(\mu\text{-}1,4\text{-}(CN)_2C_6H_4)]$ (6. séma) rendszer mechanikai őrlés hatására emisszióját sárgászöldre változtatta és az emissziós maximuma 415 nm-ről 533 nm-re tolódott el. Mechanikai őrlés hatására CTA fázisátalakulás ment végbe és egy amorf fázis képződött melyben aurofil kölcsönhatások alakultak ki. Ez az amorf fázis diklórmetán gőzök hatására ATC fázisátalakulás során visszanyerte kristályos jellegét és eredeti kék emisszióját.[125]



6. séma. A $[(C_6F_5Au)_2(\mu\text{-}1,4\text{-}CN_2C_6H_4)]$ komplex.

Az egymagvú difoszfin-alapú $[Au(dppbz)_2]BF_4$ komplex (7. séma) intenzív kék színnel lumineszkál (λ_{max} = 494 nm), ami mechanikai őrlés hatására sárgásnarancs színűre változik (λ_{max} = 575 nm) és intenzitása lecsökken. A lumineszcens színváltozást CTA fázisváltozás kíséri. A sárgásnarancs színnel lumineszkáló amorf forma illékony oldószerek gőzeivel visszaalakítható a kiindulási kristályos formává. A visszaalakítás során ATC fázisátalakulás megy végbe. A reverzibilis mechanokróm lumineszcens színváltozás mellet a $[Au(dppbz)_2]BF_4$ komplex *reverzibilis mechanokróm* tulajdonságot is mutat, azaz a minta színe porítás hatására fehérről sárgára

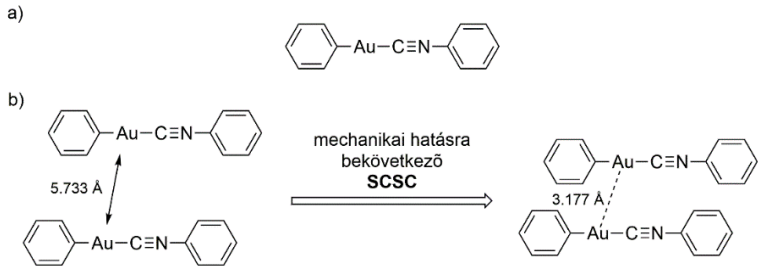
változik. A kiindulási kristályos formában az Au(I) centrum négyes koordinációja szimmetrikus, ami porítás hatására torzul és aszimmetrikus lesz, így megváltoznak a molekulák között ható π···π kölcsönhatások.[57]



7. séma. Az $[Au(dppbz)_2]BF_4$ komplex.

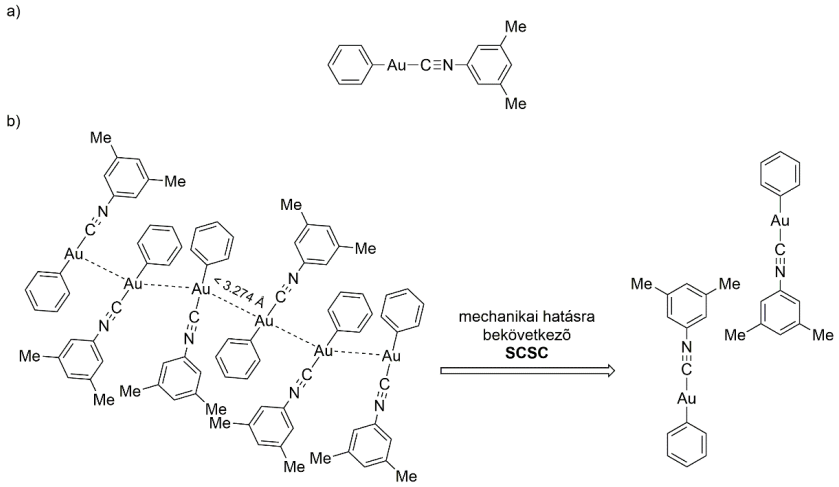
Ito és munkatársai előállítottak izociano arany(I) komplexeket, melyek *mechanikailag-indukált* SCSC átalakulás során változtatták meg lumineszcenciájukat.[126,127]

Az egymagvú $(C_6H_5NC)Au(C_6H_5)$ komplex (8a. séma) kék színnel emittáló kristálya csekély mechanikai hatásra (tűvel megérintve) sárgára változtatta lumineszcenciáját. A kék színnel lumineszkáló (λ_{max} = 460 és 490 nm) metastabil polimorf módosulatban a $(C_6H_5)Au(CNC_6H_5)$ molekulák halcsont mintázatban, fej-láb illeszkedéssel helyezkednek el és az Au(I) centrumok közötti távolság 5,733 Å. A sárga színnel lumineszkáló (λ_{max} = 571 nm) termodinamikailag stabilis polimorf módosulatban a $(C_6H_5)Au(CNC_6H_5)$ molekulák párokba rendeződve helyezkednek el, és a dimerpárok között aurofil kölcsönhatás (3,177 Å) alakul ki. Az SCSC átalakulás folyamatát a dominósorba rendeződött molekuláknak a mechanikai hatásra bekövetkező átrendeződésének tulajdonították (8b. séma). Az SCSC átalakulás során a komplex molekulái, mint ”molekuláris dominók” adják tovább a szerkezetváltozást kiváltó hatást. Az emissziós maximum vöröseltolódását a fázisváltozás során kialakuló aurofil kölcsönhatások idézik elő (8b. séma).[126]



8. séma. Az $(C_6H_5)Au(CNC_6H_5)$ komplex (a) mechanikai hatásra bekövetkező szerkezetváltozása (b).

A $(C_6H_5NC)Au(C_6H_5)$ komplexnek (8a. séma) a metilcsoportokkal szubsztituált $(3,5\text{-}Me_2\text{-}C_6H_3NC)Au(C_6H_5)$ (9a. séma) analógja zöld színnel (λ_{max} = 535 nm) lumineszkál.[127] A tűvel megszúrt kristályok emissziós intenzitása lecsökkent és halvány kék színűvé (λ_{max} = 400–460 nm) változott. A zöld színnel lumineszkáló polimorf módosulat kristályrácsában a molekulák intermolekuláris aurofil kölcsönhatások (3,201–3,274 Å) révén hexamerekké szerveződnek (9b. séma). A mechanikai „aktiválással" nyert kék színnel lumineszkáló fázisban a molekulák között már nincsenek aurofil hanem csak C–H···π kölcsönhatások. Az emissziós maximumoknak a mechanikailag-indukált SCSC átalakulás során bekövetkező kékeltolódása az aurofil kölcsönhatásoknak a megszűnéséhez volt köthető.[127]



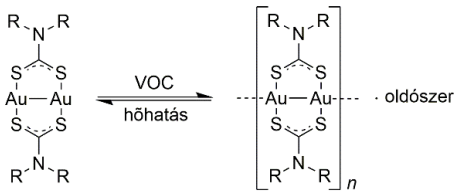
9. séma. Az $(3,5\text{-}Me_2\text{-}C_6H_3NC)Au(C_6H_5)$ komplex (a) mechanikai hatásra bekövetkező szerkezetváltozása (b).

2.2.3. Vapokróm és vapokróm lumineszcens arany(I) komplexek

Az arany(I) szupramolekuláris komplexek fotolumineszcenciája nemcsak a külső fizikai (hőmérséklet, mechanikai erő) hanem a kémiai (oldószer) hatásokra is nagyfokú érzékenységet mutathat. Illékony szerves vegyületek (VOC) hatására *vapokróm lumineszcenciát* mutató, azaz az lumineszcens színüket megváltoztató arany(I) komplexekre számos példa ismeretes.[36,37,128,129] Alig néhány példát találunk *vapokróm*, oldószer hatására színét megváltoztató arany(I) komplexre.[57,117,130]

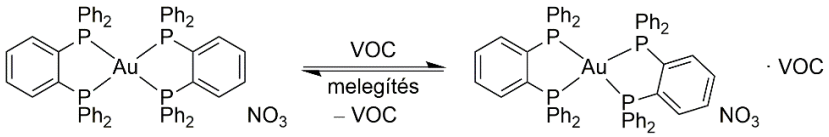
Az optikai tulajdonságokban oldószergőzök hatására bekövetkező változások többnyire az intermolekuláris nem-kovalens kölcsönhatások (aurofil Au···Au, metallofil Au···M, π···π és hidrogén kötések) megváltozásához, illetve oldószer-indukált izomerizációs szerkezetváltozáshoz valamint fém-oldószer koordinatív kötések kialakulásához/ felbomlásához köthetők.[131] A vapokróm és vapokróm lumineszcens anyagok illékony szerves vegyületek szenzoraiként nyerhetnek felhasználást.[32]

Az $Au_2[S_2CN(C_5H_{11})_2]_2$ ditiokarbamát komplex (10. séma) vapokróm és vapokróm lumineszcens tulajdonságot is mutat. A kétmagvú molekulákban az Au(I) centrumok távolsága 2,765 Å. A színtelen, nem lumineszkáló forma kristályában a molekulák között a legrövidebb intermolekuláris Au···Au távolság 8,135 Å. Oldószerek (aceton, acetonitril, diklórmetán és kloroform) gőzeinek hatására az $Au_2[S_2CN(C_5H_{11})_2]_2$ komplex színe narancsszínűre változik és narancspiros színnel (λ_{max} = ~ 630 nm) lumineszkál. Az egykristály röntgendiffrakciós adatok azt mutatják, hogy a narancsszínű forma kristályaiban a molekulák újonnan kialakult intermolekuláris aurofil kölcsönhatásokkal (2,962–3,024 Å) láncokká szerveződnek. A narancsszínű, lumineszcens formát megszárítva visszakapható a kiinduló színtelen, nem emittáló forma (10. séma).[129]



10. séma. Az $Au_2[S_2CN(R)_2]_2$ (R = C_5H_{11}) komplex VOC (aceton, acetonitril, diklórmetán és kloroform) hatására bekövetkező szerkezetváltozása.

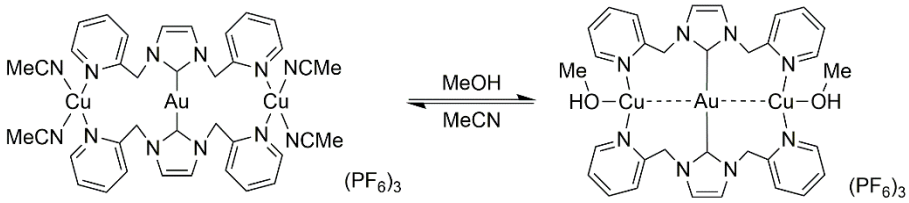
Az egymagvú $[Au(dppbz)_2]BF_4$ komplex (7. séma) analógja, a fehér színű $[Au(dppbz)_2]NO_3$ komplex (11. séma) intenzív kék színnel (λ_{max} = 486 nm) lumineszkál. Metanol és etanol gőzeinek hatására a komplex színe néhány perc alatt sárgára, lumineszcens színe sárgásnarancsra (λ_{max} = 578 illetve 565 nm) változik. Az oldószerrel kezelt komplexek melegítés hatására visszaalakulnak a kiindulási formává (11. séma).[57] Az egykristály röntgendiffrakciós adatok azt mutatják, hogy az Au(I) centrum tetraéderes koordinációja metanol és etanol hatására megváltozik, torzult tetraéderes lesz. A lumineszcens színváltozás oldószer-indukált izomerizációs szerkezetváltozáshoz köthető.



11. séma. Az $[Au(dppbz)_2]NO_3$ komplex VOC (Metanol és etanol) hatására bekövetkező szerkezetváltozása.

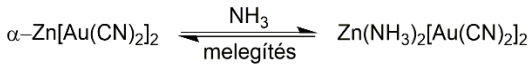
A bevezetőben már bemutatott, kék színnel (λ_{max} = 462 nm) lumineszkáló $[Au\{im(CH_2py)_2\}_2\{Cu(MeCN)_2\}_2](PF_6)_3$ Au–Cu heterofémes komplex (12. séma) metanol gőzének hatására megváltoztatja lumineszcens színét és a zöld színnel (λ_{max} = 520 nm) emittáló $[Au\{im(CH_2py)_2\}_2\{Cu(MeOH)\}_2](PF_6)_3$ komplex képződik. Ez a folyamat megfordítható, MeCN gőzök hatására visszaalakul az eredeti, kék emissziós szín. A reverzibilis vapokróm lumineszcencia a Cu(I) centrumokhoz reverzibilisen koordinálódó oldószer molekulák kicserélődéséhez köthető. Az egykristály röntgendiffrakciós adatok azt mutatják, hogy a Cu(I) centrumhoz koordinálódó MeCN molekulák kicserélődése MeOH molekulákra változást indukál az Au(I) és Cu(I) centrumok koordinációs geometriájában. Új Cu–O koordinatív kötések és Au···Cu metalofil kölcsönhatások alakulnak ki (12. séma). Érdekes továbbá, hogy a MeOH tartalmú, zöld színnel lumineszkáló komplexet levegőn szárítva sárga (λ_{max} = 543 nm), vákuumban szárítva pedig sárgásnarancs színnel (λ_{max} = 573 nm) lumineszkáló formává alakul át, miközben metanol tartalmát részben vagy pedig teljesen elveszíti. Mindkét szárított forma MeOH gőzök hatására visszaalakul a zöld színnel emittáló komplexszé. A kék színnel lumineszkáló, MeCN tartalmú komplex aceton

gőzének hatására sárgásnarancs színnel (λ_{max} = 591 nm) lumineszkáló formává alakul át.[37]



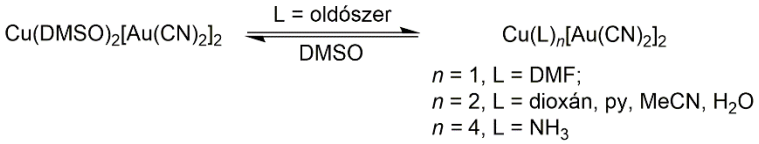
12. séma. Az $[Au\{im(CH_2py)_2\}_2\{Cu(MeCN)_2\}_2](PF_6)_3$ komplex reverzibilis szerkezetváltozása MeOH és MeCN gőzének hatására.

A már említett α-$Zn[Au(CN)_2]_2$ (12. egyenlet), fehér színű, kéken lumineszkáló (λ_{max} = 390 és 480 nm) komplex (13. séma) ammónia gőzeinek hatására színét sárgára, lumineszcens színét zöldre (λ_{max} = 500 nm) változtatja és közben átalakul a $Zn(NH_3)_2[Au(CN)_2]_2$ komplexszé. Az ammónia koordinálódása következtében megváltozik a Zn(II) centrumok koordinációja és ezzel együtt az Au(I) centrumok közötti távolság. Ez a szerkezetváltozás pedig a komplex emissziós színének a módosulásával jár. A folyamat megfordítható, a $Zn(NH_3)_2[Au(CN)_2]_2$ szobahőmérsékleten visszaalakul a kiinduló fehér komplexszé, vagyis az α-$Zn[Au(CN)_2]_2$ reverzibilis vapokróm és vapokróm lumineszcens tulajdonsággal is rendelkezik (14. séma).[96]



13. séma. Az α–$Zn[Au(CN)_2]_2$ komplex NH_3 hatására bekövetkező reverzibilis szerkezetváltozása.

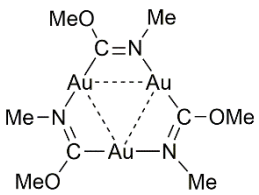
A $Cu(DMSO)_2[Au(CN)_2]_2$ komplex (14. séma) reverzibilis vapokróm tulajdonságú, zöld színét dioxán gőzeiben világoskékre, ammónia vagy piridin gőzeiben kékre, víz hatására sárgászöldre, míg acetonitril vagy dmf hatására zöldre változtatta. A színváltozás megfordítható, DMSO gőzeinek hatására ismét kialakul a kiinduló zöld színű komplex. A flexibilis $Cu[Au(CN)_2]_2$ vázszerkezet lehetővé teszi, hogy a Cu(II) centrumokhoz koordinálódott DMSO molekulák lecserélődjenek az adott oldószer molekuláira és ezáltal új Cu-oldószer koordinatív kötések alakuljanak ki.[95,132]



14. séma. Az $Cu(DMSO)_2[Au(CN)_2]_2$ komplex különböző oldószerek gőzének hatására bekövetkező reverzibilis szerkezetváltozása.

2.2.4 Szolvolumineszcens arany(I) komplex

A Balch által *szolvolumineszcenciának* nevezett nagyon ritkán előforduló jelenség során intenzív fénykibocsátás figyelhető meg, melyet az előzetesen UV sugarakkal besugárzott mintával kontaktusba kerülő oldószermolekulák idéznek elő.[133] Az arany(I) komplexek között csak a hárommagvú $[Au(MeN{=}COMe)]_3$ (16. séma) makrociklus esetében figyeltek meg szolvatokróm lumineszcenciát.[134] Megfigyelték, hogy ez a halványsárga (λ_{max} = 552 nm) színnel, kis intenzitással foszforeszkáló vegyületre, a gerjesztő UV fényforrás kikapcsolása után, oldószert cseppentve a fénykibocsátás intenzitása jelentősen megnőtt. A szolvolumineszcencia többféle oldószer (kloroformot, diklórmetánt, toluolt, metanolt, hexánt vagy vizet) hatására is bekövetkezett, és a sárga színű emisszió annál intenzívebb volt, minél jobban oldódott a komplex az adott oldószerben.



16. séma. A $[Au(MeN{=}COMe)]_3$ komplex szerkezete.

A síkszerkezetű $[Au(MeN{=}COMe)]_3$ komplexben az Au(I) centrumok egy egyenlő oldalú háromszög csúcsaiban helyezkednek el, az intramolekuláris Au⋯Au távolság 3,308 Å. Ezek a hárommagvú makrociklusok intermolekuláris aurofil kölcsönhatások (3,346 Å) révén trigonális prizmás

elrendeződésbe szerveződnek a kristályrácsban. Valószínűsítették, hogy ez a kristályrácson belüli szupramolekuláris szerveződés fontos lehet a gerjesztő sugárzás energiájának az eltárolásában és szerepet játszhat az oldószer kontaktus által indukált lumineszcencia megjelenésében.[133,134]

3. Kísérleti rész

3.1 Az elvégzett kísérletek

A szintézisekhez felhasznált kémiai anyagok és oldószerek reagens tisztaságúak voltak. Az oldószereket további tisztitás nélkül alkalmaztuk és a reakciókat szobahőmérsékleten végeztük.

Az átmenetifém(II)- és organoón(IV)-dicianoaurát komplexek előállítása mechanokémiai szintézissel

Sztöchiometrikus mennyiségű $K[Au(CN)_2]$-ot és a megfelelő átmenetifém(II)- ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ és $ZnCl_2$) illetve organoón(IV)-kloridot (Me_2SnCl_2 és Ph_3SnCl) mozsárban mozsártörővel őröltem 35 percen át. A reakciókat szobahőmérsékleten végeztem és FT-IR spektroszkópiával követtem. A kapott keveréket desztillált vízzel mostam és a tiszta terméket szobahőmérsékleten szárítottam.

*$KCo[Au(CN)_2]_3$ (**1**) előállítása*

A $K[Au(CN)_2]$ (0,45 g, 1,563 mmol) és $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,124 g, 0,521 mmol) keverékét mozsárban 35 percen át mozsártörővel őröltem. Az így kapott keveréket desztillált vízzel mostam és szobahőmérsékleten megszárítottam. A mechanikai őrlés során a szilárd fázis színe halványrózsaszínről halványlilára változott. Kitermelés: 0,334 g (75,9%); FT-IR adatok (cm^{-1}): 3410 (b, w), 2165 (s), 468 (m); Elemanalízis számított, **1**$\cdot 2H_2O$: C 8,18; H 0,46; N 9,54; mért: C 8,21; H 0,77; N 9,26.

*$KNi[Au(CN)_2]_3$ (**2**) előállítása*

A $K[Au(CN)_2]$ (0,45 g, 1,563 mmol) és $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,124 g, 0,521 mmol) keverékét mozsárban 35 percen át mozsártörővel őröltem. Az így kapott keveréket desztillált vízzel mostam és szobahőmérsékleten megszárítottam. A mechanikai őrlés során a szilárd fázis színe világoszöldről világostürkizre változott. Kitermelés: 0,336 g (76,4%); FT-IR adatok (cm^{-1}): 3358 (b, w), 2171 (s), 1615 (vw), 472 (w); Elemanalízis számított, **2**$\cdot 4H_2O$: C 7,86; H 0,88; N 9,17; mért: C 7,94; H 0,78; N 9,06.

*$Cu(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ (**3**) előállítása*

A $K[Au(CN)_2]$ (0,300 g, 1,042 mmol) és $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,089 g, 0,521 mmol) keverékét mozsárban 35 percen át mozsártörővel őröltem. Az így kapott keveréket desztillált vízzel mostam és szobahőmérsékleten megszárítottam. A mechanikai őrlés során a szilárd fázis színe türkizről zöldesbarnára, majd mosás után világoszöldre változott. Kitermelés: 0,244 g (78,4%); FT-IR adatok (cm^{-1}): 3179 (b, m), 2217 (m), 2172 (s), 706 (w), 568 (w), 470 (w); Elemanalízis számított: C 8,04; H 0,67; N 9,38; mért: C 8,10; H 0,73; N 9,26.

*$Zn[Au(CN)_2]_2$ (**4**) előállítása*

A $K[Au(CN)_2]$ (0,300 g, 1,042 mmol) és $ZnCl_2$ (0,071 g, 0,521 mmol) keverékét mozsárban 35 percen át mozsártörővel őröltem. Az így kapott keveréket desztillált vízzel mostam és szobahőmérsékleten megszárítottam. Kitermelés: 0,212 g (72,3%); FT-IR adatok (cm^{-1}): 2198 (s), 518 (m); Elemanalízis számított: C 8,53; N 9,94; mért: C 8,46; N 9,70.

*$Me_2Sn[Au(CN)_2]_2$ (**5**) előállítása*

A $K[Au(CN)_2]$ (0,300 g, 1,042 mmol) és Me_2SnCl_2 (0,115 g, 0,521 mmol) keverékét mozsárban 35 percen át mozsártörővel őröltem. Az így kapott keveréket desztillált vízzel mostam és szobahőmérsékleten megszárítottam. A fehér **5** komplex szintézisét úgyis elvégeztem, hogy a reaktánsokhoz 100 µL vizet adtam. Kitermelés: 0,253 g (74,8%); FT-IR adatok (cm^{-1}): 2169 (s), 814 (w), 596 (w), 458 (m); Elemanalízis számított: C 11,14; H 0,94; N 8,66; mért: C 11,32; H 0,65; N 8,59.

*$Ph_3Sn[Au(CN)_2]$ (**6**) előállítása*

A $K[Au(CN)_2]$ (0,150 g, 0,521 mmol) és Ph_3SnCl (0,201 g, 0,521 mmol) keverékéhez 100 µL vizet adtam és mozsárban 10 percen át mozsártörővel őröltem. Az így kapott keveréket diklórmetánnal, majd desztillált vízzel mostam és szobahőmérsékleten megszárítottam. Kitermelés: 0,263 g (84,3%); FT-IR adatok (cm^{-1}): 2168 (s), 1483 (w), 1430 (m), 1079 (w), 999 (w), 735 (m, sh), 727 (m), 695 (m), 451 (m); Elemanalízis számított: C 40,1; H 2,52; N 4,68; mért: 39,73; H 2,44; N 4,63. A **6** komplexet metanolból kristályosítottam. Az egykristály röntgendiffrakciós adatokból számított és a kísérleti pordiffraktogram jó egyezést mutat, vagyis az átkristályosított és az oldószerrel támogatott mechanokémiai szintézissel előállított **6** komplex ugyanaz az anyag.

*$Co(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ (**9**) előállítása*

A $Me_2Sn[Au(CN)_2]_2$ kristályait (0,090 g, 0,139 mmol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,331 g, 1,39 mmol) 3 mL vízzel készült oldatába tettem. A kristályok két nap után rózsaszín mikrokristályos porrá alakultak. A port szűrtem, desztillált vízzel mostam és szobahőmérsékleten megszárítottam. Kitermelés: 0,103 g (72%); FT-IR adatok (cm^{-1}): 3015 (b, m), 2206 (m, sh), 2195 (s), 2173 (s, sh), 2161 (s), 1533 (m), 891 (m), 754 (b, w), 508 (w); Elemanalízis számított: C 8,10; H 0,68; N 9,45; mért: C 8,25; H 0,68; N 9,38.

*$Co[Au(CN)_2]_2$ (**10**) előállítása*

Az **9** komplexet (0,1 g, 0,168 mmol) mozsárban 75 percen át mozsártörővel őröltem. A minta színe az őrlés során rózsaszínről kékre változott. Kitermelés: 0,089 g (94,7%); FT-IR adatok (cm^{-1}): 2183 (s), 538 (m), 517 (sh), 420 (w); Elemanalízis számított: C 8,63; N 10,06; mért: C 9,17; N 9,96.

Vapokróm vizsgálatok

A **10** komplexből egy kevés mintát 4 mL térfogatú fiolába tettem, a fiolát pedig egy 40 mL térfogatú lezárható edénybe, melybe előzőleg a megfelelő oldószerből 2 mL-t tettem. A minta színe 24 óra elteltével megváltozott és a megfelelő **10·S** komplex képződött. FT-IR adatok (cm^{-1}): **$10 \cdot H_2O$**: 3015 (b, m), 2206 (m, sh), 2195 (m), 2172 (s), 2162 (s), 1534 (m), 890 (m), 794 (w); **10·MeOH**: 3564 (w), 3455 (b, w), 2952 (w), 2180 (s), 1445 (w), 1388 (w), 1074 (w), 1016 (m), 975 (w); **10·EtOH**: 3387 (b, m), 2980 (m), 2901 (w), 2185 (s), 1395 (w), 1269 (w), 1091 (w, sh), 1039 (m), 879 (w); **10·DMF**: 2182 (m), 1657 (s), 1435 (w), 1380 (w), 1110 (m), 687 (m); **10·DMSO**: 2177 (s), 1419 (w, sh), 1409 (w), 1031 (m), 997 (s), 957 (m); **10·THF**: 2960 (b, w), 2887 (w), 2183 (s), 1039 (m), 888 (m); **10·py**: 2172 (s), 2142 (m), 1601 (s), 1577 (w), 1489 (m), 1445 (s), 1217 (m), 1068 (m), 1042 (m), 1011 (m), 776 (w, sh), 768 (m), 756 (m), 707 (s), 630 (m); **$10 \cdot NH_3$**: 3328 (b, s), 2168 (m, sh), 2143 (s), 1608 (b, m), 1290 (b, m), 1216 (m, sh), 1201 (m), 819 (b, w), 603 (b, w). A **10·DMF**, $Co(DMF)_2[Au(CN)_2]_2$, komplex szintéziséről, kristályszerkezetéről és spektroszkópiai tulajdonságáról korábban az irodalomban már beszámoltak.[135] A **10·S** komplexek melegítés hatására (**S** = DMSO, DMF és py: 250 °C/ 10 perc; **S** = THF: 200 °C/ 10 perc; **S** = NH_3 és H_2O: 180 °C/ 10 perc; **S** = MeOH és EtOH: 120 °C/ 10 perc) visszaalakultak a **10** komplexszé.

Egykristály röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás

A **6** komplex egykristályának adatait, valamint az egykristály röntgendiffrakciós adatgyűjtésre és szerkezetmeghatározásra jellemző főbb paramétereket a 2. táblázatban foglaltam össze.

2. táblázat. A **6** komplex röntgendiffrakciós adatai

Komplex	**6**
Összegképlet	$C_{20}H_{15}AuN_2Sn$
Molekulatömeg	599,0
Kristályméret [mm]	0,24 × 0,24 × 0,34
Szín	színtelen
Kristályrendszer	monoklin
Tércsoport	*C*2/*c*
Hőmérséklet (K)	111
Az adatgyűjtés θ tartománya (°)	$1,9 \leq \theta \leq 25,0$
a [Å]	14,6109(6)
b [Å]	18,7252(6)
c [Å]	7,4017(3)
α [°]	90
β [°]	113,806(2)
γ [°]	90
V [Å^3]	1852,75(13)
Z	4
$d_{\text{számított}}$ [mg/m^3]	2,148
μ [mm^{-1}]	9,259
Megfigyelt reflexiók, $I > 2\sigma(I)$	1639
Paraméterek	108
GOOF	1,43
*R*1 (megfigyelt adatra)	0,0259
*wR*2 (összes adatra)	0,1100

*$[Au_2(xantphos)_2](NO_3)_2$ (**11**) előállítása*

A **11** komplexet a kutatócsoport által az irodalomban korábban ismertetett módon állítottam elő.[18] 5 mL diklórmetán és 150 mg (0,509 mmol) $(Me_2S)AuCl$ szuszpenziójához 10 mL diklórmetánban feloldott 294,3 mg (0,509 mmol) xantphos ligandumot és 86,5 mg (0,509 mmol) $AgNO_3$-ot adtam. Az oldatot 6 órán keresztül fénytől védve kevertettem, majd a kivált csapadékot

Celiten szűrtem. A szűrletet bepároltam, a kapott fehér színű anyagot dietiléterrel mostam. Kitermelés: 0,391 g (91,7%). A továbbiakban ezt az anyagot használtam a **11** komplex különböző kristályos és amorf fázisainak előállítására.

*A **k-11** forma kristályosítása*

10 mL diklórmetánban feloldottam 83,8 mg (0,05 mmol) **11** komplexet, majd Celiten szűrtem. A kapott tiszta oldatra 20 mL dietilétert rétegeztem. A kék színnel lumineszkáló ***k*-11** kristályok szobahőmérsékleten 1 nap alatt váltak ki. Elemanalízis számított: ***k*-11** (**11**·2,64CH_2Cl_2): C 50,99; H 3,68; N 1,47; mért: C 50,71; H 3,45; N 1,52. FT-IR karakterisztikus rezgések (cm^{-1}): 3056 (m, br), 2971 (m, br), 1479 (m), 1435 (m), 1403 (s), 1343 (s, br), 1221 (s), 1151 (m), 1095 (s), 998 (m), 875 (m), 829 (m), 790 (m), 731 (m, br), 688 (s).

*A **z-11** forma kristályosítása*

15 mL diklórmetánban feloldottam 427,2 mg (0,255 mmol) **11** komplexet, majd Celiten szűrtem. A kapott tiszta oldatra 15 mL dietilétert rétegeztem. A kékeszöld színnel lumineszkáló ***z*-11** kristályok hűtőszekrényben 1 nap alatt váltak ki. Elemanalízis mért: C 53,91; H 3,62; N 1,68. Ezek az adatok azt mutatják, hogy ***z*-11** 1,2 mol diklórmetánt tartalmaz. Elemanalízis számított: ***z*-11** (**11**·1,2CH_2Cl_2): C 53,53; H 3,77; N 1,58. Ez kevesebb, mint a kristályszerkezetből számított érték, mivel a ***z*-11** fázis kristályai anyaoldatból kivéve gyorsan elveszítik oldószer tartalmukat.

*A **k-11** és **z-11** formák egyszerre történő kristályosítása*

15 mL diklórmetánban feloldottam 427,2 mg (0,255 mmol) **11** komplexet, majd Celiten szűrtem. A kapott tiszta oldatra 30 mL dietilétert rétegeztem. A ***k*-11** és a ***z*-11** kristályok szobahőmérsékleten 1 nap alatt váltak ki. A különböző fázisokat UV lámpa (365 nm) segítségével válogattam szét.

*A **k-11**, **z-11** és **s-11** fformák egyszerre történő kristályosítása*

15 mL diklórmetánban feloldottam 427,2 mg (0,255 mmol) **11** komplexet, majd Celiten szűrtem. A kapott tiszta oldatra 30 mL dietilétert rétegeztem. A ***k*-11**, ***z*-11** és a sárga színnel lumineszkáló ***s*-11** kristályok hűtőszekrényben 1 nap alatt váltak ki. A különböző fázisokat UV lámpa (365 nm) segítségével válogattam szét. Elemanalízis számított: ***s*-11** (**11**·1,90CH_2Cl_2): C 50,99; H

3,68; N 1,47; mért: C 50,71; H 3,45; N 1,52. FT-IR karakterisztikus rezgések (cm^{-1}): 3445 (m, br), 3053 (m, br), 1408 (m), 1435 (s), 1402 (s), 1325 (m), 1306 (m), 1209 (s), 1099 (s), 745 (s), 711 (m), 688 (s).

*A **n-11** forma előállítása*

8 mL diklórmetánban feloldottam 410 mg (0,245 mmol) **11** komplexet, majd Celiten szűrtem. A narancsvörös színnel lumineszkáló ***n*-11** fázist a kapott tiszta oldat bepárlásával állítottam elő. Elemanalízis számított: ***n*-11**: C 55,92; H 3,85; N 1,67; mért: C 55,72; H 3,87; N 1,70; FT-IR karakterisztikus rezgések (cm^{-1}): 3434 (w, br), 3057 (w, br), 2977 (w, br), 1480 (m), 1436 (m), 1402 (s), 1332 (m, br), 1216 (m), 1096 (m), 998 (m), 741 (m), 687 (m).

*A **k-12** és **n-12** komplexek oldószerrel támogatott mechanokémiai szintézise*

A **11** komplexet (335 mg, 0,2 mmol) és a $NaBF_4$ sót (44 mg, 0,4 mmol) bemértem az 5 mL térfogatú achát tégelybe és hozzáadtam a támogató oldószert (120 µL diklórmetán vagy 80 µL víz). Az őrlőedénybe beletettem kettő 7 mm átmérőjű golyót és 25 Hz frekvenciával 5 percen át őröltem. Az anioncserélt terméket vízzel mostam és megszárítottam.

***k*-12**: kitermelés 296 mg (86%); FT-IR adatok (cm^{-1}): 3645 (w), 3077 (w), 2975 (w), 2165 (w), 1607 (w), 1586 (w), 1480 (w), 1436 (m), 1402 (s), 1216 (m), 1097 (m), 1057 (m), 1036 (m), 998 (m), 870 (w), 744 (m), 688 (m). Elemanalízis számított: ***k*-12**·$0.5H_2O$: C 54,03, H 3,78; mért: C 53,98, H 3,90.

***n*-12**: kitermelés 310 mg (90%); FT-IR adatok (cm^{-1}): 3626 (b, w), 3061 (w), 2976 (w), 2165 (w), 1608 (w), 1585 (w), 1480 (w), 1436 (m), 1402 (s), 1219 (m), 1052 (s), 997 (m), 872 (w), 742 (m), 689 (m). Elemanalízis számított: ***n*-12**·$1,5H_2O$: C 53,48, H 3,86; mért: C 53,66, H 3,90.

*A **k-11** módosulat reverzibilis CTA|ATC fázisátalakulása rázómalomban.*

A ***k*-11** módosulatból 100 mg (0,05 mmol) mintát bemértem az 5 mL térfogatú achát tégelybe, beletettem kettő 7 mm átmérőjű golyót és 25 Hz frekvenciával őröltem. A CTA fázisátalakulás 9 perc alatt végbement. Az így kapott amorf ***n*$_{rm}$-11** formához 30 µL diklórmetánt adtam és megőröltem. Az ATC fázisátalakulás 2 perc alatt végbement. A mechanokémiai fázisátalakulásokat fotolumineszcencia spektroszkópiával követtem, ehhez 1 percenként mintát

vettem az őrlőedényből. Az őrlést addig folytattam, amíg az emissziós spektrum változást mutatott. A fázisátalakulásokat porröntgendiffrakcióval igazoltam.

*A **k-12** módosulat reverzibilis CTA|ATC fázisátalakulása rázómalomban.*

A ***k*-12** módosulatból 86,3 mg (0,05 mmol) mintát bemértem az 5 mL térfogatú achát tégelybe és hozzáadtam 20 µL vizet. A tégelybe beletettem kettő 7 mm átmérőjű golyót és a komplexet 25 Hz frekvenciával őröltem. A CTA fázisátalakulás 60 perc alatt végbement. Az így kapott $\boldsymbol{n_{rm}}$**-12** amorf fázishoz 30 µL diklórmetánt adtam és megőröltem. Az ATC fázisátalakulás 3 perc alatt végbement. A mechanokémiai fázisátalakulásokat fotolumineszcencia spektroszkópiával követtem, ehhez CTA esetén 10, ATC esetén 1 percenként mintát vettem az őrlőedényből. Az őrlést addig folytattam, amíg az emissziós spektrum változást mutatott. A fázisátalakulásokat porröntgendiffrakcióval igazoltam.

Egykristály röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás

A **k-11**, **z-11** és **s-11** egykristályok adatait, valamint az egykristály röntgendiffrakciós adatgyűjtésre és szerkezetmeghatározásra jellemző főbb paramétereket a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat. A **11** helikát kristályos fázisainak röntgendiffrakciós adatai

Komplex	***k*-11**	***z*-11**	***s*-11**
Összegképlet	$C_{78}H_{64}Au_2O_2P_4$, 2 (NO_3), 2,64 (CH_2Cl_2)	$C_{78}H_{64}Au_2O_2P_4$, 2 (NO_3), 4,69 (CH_2Cl_2)	$C_{78}H_{64}Au_2O_2P_4$, 2 (NO_3), 1,9 (CH_2Cl_2), 0,59 (H_2O)
Molekulatömeg	1899,54	2073,64	1847,03
Kristályméret [mm]	0,33 × 0,39 × 0,51	0,29 × 0,58 × 0,64	0,41 × 0,43 × 0,53
Szín	színtelen	színtelen	színtelen
Kristályrendszer	monoklin	monoklin	monoklin
Tércsport	$C\,2/c$	$C\,2/c$	$P\,2_1/c$
Hőmérséklet (K)	108	113	93
a [Å]	20,897(7)	28,247(5)	11,7728(1)
b [Å]	16,915(3)	18,297(4)	33,8466(3)
c [Å]	21,778(5)	18,992(4)	18,4668(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	106,44(2)	121,57(1)	96,231(1)
γ [°]	90	90	90
V [Å^3]	7383(3)	8363(3)	7314,98(12)
Z	4	4	4
$d_{\text{számított}}$ [mg/m^3]	1,709	1,647	1,677
μ [mm^{-1}]	4,307	3,936	4,292
Megfigyelt reflexiók, $I > 2\sigma(I)$	5791	2804	11673
Paraméterek	466	497	923
GOOF	1,04	0,72	1,08
$R1$ (megfigyelt adatra)	0,0384	0,0403	0,0375
$wR2$ (összes adatra)	0,0998	0,0790	0,0972

3.2 Alkalmazott mérőműszerek

Mechanokémiai kísérletek:

A **12** komplex mechanokémiai szintézisét és fázisátalakítását Retsch MM 400 típusú elektromos golyósmalommal végeztem el, 5 mL térfogatú zárható achát őrlőedényben 2 darab 7 mm átmérőjű achát golyóval 25 Hz frekvencián.

Egykristály röntgendiffrakció:

Az egykristály röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározást Dr. Deák Andrea végezte. A **6**, illetve a ***k*-11**, ***z*-11** és ***s*-11** kristályait Paratone-N olajjal, hagyományos cryo-loop-ra illesztettük. Az intenzitás adatokat alacsony hőmérsékletű feltéttel felszerelt Rigaku R-AXIS RAPID image plate diffraktométerrel gyűjtöttük (λ(Mo*Kα* sugárzás) = 0,71073 Å). φ és ω irányában számos felvétel készült, hogy növeljük a redundáns reflexiók számát. A szerkezet meghatározása direkt módszerrel (SIR92)[136], a finomítás teljes mátrixon a legkisebb négyzetek módszerével (SHELXL-97)[137] történt. Minden számítás a krisztallográfiai programok WinGX programcsomagjával készült. A nem-hidrogén atomok finomítása anizotróp módon F^2-re készültek. A hidrogén atomok koordinátáit sztenderd geometriát feltételezve számítottuk, azaz a hidrogén atomok koordinátáit a nehézatomhoz rögzítve finomítottuk. A π···π és C–H···X kölcsönhatások analízisét a *PLATON*[138] szoftverrel végeztük. A **6**, illetve a ***k*-11**, ***z*-11** és ***s*-11** egykristályok adatai, az egykristály röntgendiffrakciós mérések adatai és a szerkezetmeghatározási adatok a 2. és a 3. táblázatokban találhatók.

FT–IR spektroszkópia:

Az FT-IR spektrumokat por állapotú mintákon csillapított teljes visszaverődés (ATR) módszerrel vettem fel. A méréseket a germánium feltéttel rendelkező UMA-500 infravörös mikroszkóppal szerelt Bio-Rad (Digilab Division) FTS-60A FT-IR spektrométeren (**1-10**) és a Specac Ltd. gyémánt ATR kristály feltéttel rendelkező Varian FT-IR 2000 spektrométeren (**11** és **12**) végeztem el 500–4000 cm^{-1} tartományban, 2 cm^{-1} felbontással. A spektrumokat az Omnic 7.3 IR spektrumábrázoló program segítségével értékeltem ki.

Fotolumineszcencia spektroszkópia:

A fotolumineszcencia spektroszkópiai méréseket Dr. Baranyai Péter végezte el Edinburgh Instruments FLS920 típusú spektrofluoriméteren. A szilárd mintákat kvarc lapra vitte fel, majd korrigált emissziós spektrumokat mért szobahőmérsékleten. Élettartam mérés során μF900H xenon villanólámpával történt a gerjesztés.

Elemanalízis:

Az elemanalízis méréseket Roczkov Márta végezte el Elementar Vario EL III típusú elemanalizátoron. A minta égetése tiszta oxigénben, 950 °C-on 30 másodpercig történt. A keletkező égéstermékek detektálása szétválasztás után hővezetőképességi detektorral történt.

Porröntgendiffrakció:

A porröntgendiffrakciós méréseket Sajó István végezte el Philips PW1050 típusú röntgendiffraktométeren Cu$K\alpha$ sugárzással $2\Theta = 5–35°$ tartományban, 40 kV gyorsítófeszültséggel és 35 mA áramerősséggel, szobahőmérsékleten.

Gázadszorpciós vizsgálatok:

A gázadszorpciós méréseket Dr. Károly Zoltán végezte el statikus térfogatos módszerrel az automata-működésű Autosorb 1C (Quantachrome) készüléken. A mérés előtt a mintákat 25 °C-on vákuumban tartotta, hogy eltávolítsa az esetleg adszorbeálódott gázokat a minta felületéről és pórusaiból. A méréseket a folyékony nitrogén forráspontján, 77,3 K hőmérsékleten végezte el.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Új mechanokémiai eljárás heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek előállítására

Mechanokémiai szintézis során a szilárdfázisú reaktánsokat oldószer nélkül vagy csekély mennyiségű oldószer jelenlétében mechanikai erő hatásának teszik ki, azaz megőrlik mozsárban vagy golyósmalomban.[139] Az *oldószerrel támogatott mechanokémiai reakció* során a rektánsokhoz adott minimális mennyiségű oldószer jelentősen felgyorsíthatja a reakciót, valamint meghatározhatja/kontrollálhatja a frissen kialakuló új termék molekuláinak a szilárdfázisú szerveződést.[140–142] Az első írásos nyom, mely egy modern oldószerrel-támogatott mechanokémiai eljáráshoz hasonlatos folyamatot vázol, a Kr.e. IV. századból származik és a cinóber rézedényben ecettel végrehajtott mechanokémiai redukcióját írja le.[141,143]

A mechanokémiai szintézis eredményesen alkalmazható a kovalens kötések mellett a fém–ligandum datív kötések, hidrogénkötések és π···π kölcsönhatások kialakítására is.[139–141,144] A múlt század nyolcvanas éveiben Tanaka és Toda felismerte a mechanokémia fontosságát a szupramolekuláris rendszerek előállításában és számos hidrogénkötéseken keresztül szerveződő gazda-vendég molekulatársulást állított elő.[145,146] Etter és munkatársai mechanikai őrléssel pedig hidrogénkötéseken alapuló kokristályokat hoztak létre.[147,148] 2002-ben Belcher és munkatársai bebizonyították, hogy a mechanokémia felhasználható fémkomplexek előállítására és ligandumcsere reakcióval koordinációs polimert állítottak elő rézklaszterből.[149] Braga és munkatársai jelentősen hozzájárultak a koronaéter komplexek mechanokémiai szintézisének kidolgozásához.[150–152] Egymagvú komplexeket[153–158] és koordinációs polimereket,[159–162] metallamakrociklusokat,[163] valamint tervezett tulajdonsággal rendelkező fémorganikus vázszerkezeteket[164–167] (metal organic framework, MOF) állítottak elő mechanokémiai reakciókkal.

Kaupp és munkatársai cianid-hidas M–CN–M' egységeket tartalmazó *heterofémes rendszereket*, mint például az $Na_2[Cu(CN)_3]$, $Na_3[Cu(CN)_4]$ illetve a $KFe[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$ szintetizáltak mechanokémiai módszerekkel.[168–170] Fischer és munkatársai elvégezték a $(Me_3Sn)_3[Fe(CN)_6]$ és a ferrocén (Cp_2Fe) narancssárga keverékének a vízzel támogatott (5–10 csepp) mechanikai őrlését és előállították a sötétkék színű $(Cp_2Fe)(Me_3Sn)_3[Fe(CN)_6]$ ferrocénium

interkalátot.[170] Heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek szilárdfázisú mechanokémiai szintézise azonban nem volt ismert az irodalomban.

Mint azt a bevezetőben láttuk, az átmenetifémsók és kálium-dicianoaurát(I) *oldatfázisú* reakciójával számos érdekes szerkezetű és tulajdonságú *átmenetifém-dicianoaurátot* állítottak elő (10–15. egyenlet). Ezek a hagyományos reakciók azonban gyakran többféle heterofémes komplex együttes képződését eredményezték és sokszor hosszú időt (több nap) vettek igénybe.[104,108,109] A kobalt(II)-dicianoaurátok előállítása is igen nehézkes volt, a $KCo[Au(CN)_2]_3$ (**1**) komplexet (9. ábra) először kemény aranybevonatok készítéséhez használt galvanizáló cellában képződött csapadékból azonosították 1977-ben.[106] Leznoff és munkatársai egy 2009-es publikációjukban megemlítették,[104] hogy a $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ és $K[Au(CN)_2]$ vizes közegben (10. egyenlet) lejátszódó reakciójából $[Au(CN)_2]$-egységeket tartalmazó termékek szétválaszthatatlan keveréke képződik. Feltételezték, hogy ez a keverék tartalmazza az **1** komplex mellett a $Co[Au(CN)_2]_2$ komplexet is, ezt azonban kísérleti adatokkal nem támasztották alá.[104] Az **1** komplexnek a vízből történő kikristályosítása is többféle $Co[Au(CN)_2]_2$ hidrátot eredményezett, röntgendiffrakcióra alkalmas egykristályokat 100°C-ra melegített KCl oldatból sikerült csak előállítani.[105] Ismert volt az is, hogy a $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ és $K[Au(CN)_2]$ vizes közegben, szobahőmérsékleten végbemenő reakciója során előbb a zöld színű $Ni(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ komplex képződik, mely anyaoldatban több nap kevertetés után átalakul a halványkék színű **2** komplexszé.[108] A hidrotermikus körülmények között elvégzett szintézis igen körülményes volt: a reakcióelegyet 2 óra alatt először 25°C-ról 125 °C-ra melegítették, majd kevertették 6 órán át, végül nagyon lassan (1°C/óra) lehűtötték. A hidrotermikus reakció a $KNi[Au(CN)_2]_3$ (**2**) komplex sötétkék színű hexagonális kristályainak és porszerű csapadékának a keverékét eredményezte.[108]

Ezen előzmények ismeretében célul tűztük ki *heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek* előállítására alkalmas hatékony és gyors, új mechanokémiai eljárás kidolgozását.

4.1.1. Heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek előállítása

Először a kobalt(II)- illetve a nikkel(II)-klorid és a kálium-dicianoaurát 1:3 mólarányú keverékének a mechanokémiai reakcióját (16. egyenlet) tanulmányoztuk és feltételeztük, hogy így könnyen és tisztán elő lehet állítani a **1** illetve a **2** komplexeket. A mechanokémiai reakció melléktermékeként keletkező kálium-kloridnak és az esetleges maradék reaktánsoknak az eltávolítása egyszerű vizes mosással könnyen kivitelezhető. A mechanokémiai reakciónak az időbeli lefolyását FT-IR spektroszkópiával követtük, az infravörös színképben jól elkülönülő ν(CN) vegyértékrezgéshez rendelhető sávnak az eltolódásán keresztül.[171]

$$MCl_2 \cdot 6H_2O + 3\ K[Au(CN)_2] \rightarrow KM[Au(CN)_2]_3 + 2\ KCl + 6\ H_2O \qquad (16)$$

1: M = Co; **2**: M = Ni

1 2

9. ábra. Szilárdfázisú reakcióval előállított **1** és **2** komplexek.

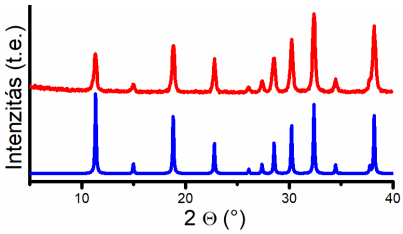
Az **1** komplex szintézise során felvett infravörös spektrumok adatait a 4. táblázatban foglaltuk össze. Azt találtuk, hogy 5 perc mechanikai őrlés hatására a kiinduló keverék színe liláspirosról rózsaszínre változott (9. ábra), az FT-IR spektrumból eltűnt a kálium-dicianoauráthoz rendelhető ν(CN) vegyértékrezgés (2142 cm^{-1}) és megjelent egy új sáv 2167 cm^{-1}-nél (4. táblázat). A további őrlés hatására (10–35 perc) már csak a reaktánsokkal bevitt víz (3100–3700 cm^{-1}) távozott a rendszerből. A mechanokémiai szintézis során felvett FT-IR spektrumok a mellékletben, az M1. ábrán láthatók.

4. táblázat. A karakterisztikus rezgési frekvenciák (cm^{-1})* időbeli változása az **1** komplex mechanokémiai szintézise során.

Reakcióidő (perc)	ν(CN)	ν(H_2O/OH)	δ(OH)
0	2142	3523 m; 3398 s; 3180 s,br	1622 w
5	2167	3608 m; 3523 w,sh; 3400 s,br	1629 w
10	2166	3607 w; 3524 w; 3397 s,br	1628 w
15	2165	3606 w; 3525 w; 3400 s,br	1628 w
20	2165	3399 m,br	1612 vw
25	2165	3392 w,br	1605 vw
30	2165	3385 vw,br	1606 vw
35	2165	3379 vw,br	1606 vw

* A rezgések intenzitása a cianidcsoport intenzitásához van viszonyítva.

A keletkezett **1** termék szerkezetét tisztítás után röntgen-pordiffrakcióval igazoltuk. A mechanokémiai reakcióval előállított **1** komplex pordiffraktogramja megegyezett a $KCo[Au(CN)_2]_3$ komplex egykristály röntgendiffrakciós adataiból (ICSD 201056)[105] számított diffraktogrammal (10. ábra).



10. ábra. A mechanokémiai reakcióval előállított **1** komplex kísérleti (piros) és az egykristály röntgendiffrakciós adatokból (ICSD 201056)[105] számított (kék) pordiffraktogramja.

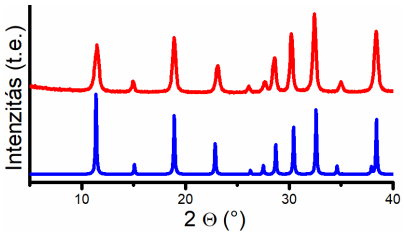
Elvégeztük a **2** komplex mechanokémiai szintézisét is az **1** komplexéhez hasonló módon. A **2** komplex mechanokémiai szintézise során felvett infravörös spektrumok adataiból látható (5. táblázat, M2. ábra), hogy már 5 perc őrlés hatására megjelent egy új ν(CN) sáv 2178 cm^{-1}-nél. A reakció 30 perc mechanikai őrlés hatására teljesen végbement, és 2172 cm^{-1}-nél megjelent a **2** komplexhez rendelhető új ν(CN) sáv. A mechanokémiai szintézissel előállított **2** komplex pordiffraktogramja megegyezik a

$KNi[Au(CN)_2]_3$ komplex egykristály röntgendiffrakciós adataiból (CCDC 676996)[108] számított diffraktogrammal (11. ábra).

5. táblázat. A karakterisztikus rezgési frekvenciák (cm^{-1})* időbeli változása a **2** komplex mechanokémiai szintézise során.

Reakcióidő (perc)	ν(CN)	ν(H_2O/OH)	δ(OH)
0	2142	3515 m; 3427 s; 3190 m,br	1622 w,br
5	2178; 2143 s	3607 s; 3517 s, 3426 vs,br; 3204 vs,br	1624 m,br
10	2179; 2143 s	3607 s; 3516 s; 3428 vs,br; 3233 vs,br	1629 m,br
15	2177; 2143 m	3608 m; 3341 vs,vbr	1628 m,br
20	2175; 2143 m	3608 m; 3339 s,vbr	1630 m,br
25	2173; 2144 w	3608 m; 3339 m,vbr	1626 w,br
30	2173	3607 w; 3323 m,vbr	1627 w,br
35	2172	3606 w; 3353 m,vbr	1626 w,br

* A rezgések intenzitása a cianidcsoport legintenzívebb jeléhez van viszonyítva.



11. ábra. A mechanokémiai reakcióval előállított **2** komplex kísérleti (piros) és az egykristály röntgendiffrakciós adatokból (CCDC 676996)[108] számított (kék) pordiffraktogramja.

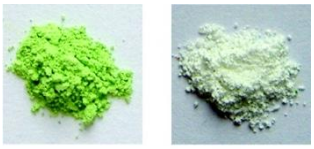
Munkánk folytatásaként megkíséreltük a külső hatásra optikai tulajdonságaikat módosítani képes heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek mechanokémiai előállítását. Ismert volt, hogy a vapokróm $Cu(DMSO)_2[Au(CN)_2]_2$ komplexnek[95] a zöld színű polimorfja a levegő páratartalmának hatására hamar sárgászöldre változtatja színét és közben kialakul a $Cu(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ (**3**) komplex (13. séma). A dolgozat bevezetőjében már láttuk, hogy a $Zn[Au(CN)_2]_2$ (**4**) komplexnek négyféle (*α*,

β, γ és δ) polimorf módosulatai reverzibilis vapokróm és vapokróm lumineszcens tulajdonságot mutatnak ammónia gőzeinek hatására (14. séma).[96]

Feltételeztük, hogy a réz(II)- illetve a cink(II)-klorid és a kálium-dicianoaurát 1:2 mólarányú keverékének a mechanokémiai reakciójával (17. egyenlet) a **3** és **4** komplexek is könnyen előállíthatók lesznek.

$$MCl_2 \cdot nH_2O + 2\ K[Au(CN)_2] \rightarrow M(H_2O)_n[Au(CN)_2]_2 + 2\ KCl \qquad (17)$$

3: M = Cu, n = 2; **4**: M = Zn, n = 0



3 4

12. ábra. Szilárdfázisú reakcióval előállított **3** és **4** komplexek.

Elvégeztük a $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ és $K[Au(CN)_2]$ szilárdfázisú mechanokémiai reakcióját (17. egyenlet) és FT-IR spektroszkópiával követtük, a karakterisztikus rezgési frekvenciák időbeli változását (6. táblázat, M3. ábra). 5 perc őrlés után már megjelent kettő új ν(CN) sáv (2200 és 2173 cm^{-1}), melyek 35 perc után 2199 cm^{-1} és 2180 cm^{-1}-re tolódtak el. A szintézis során a kálium-dicianoaurát ν(CN) vegyértékrezgéséhez rendelhető sáv intenzitása fokozatosan csökkent, azonban 35 perc után még mindig megtalálható volt a keverékben. Tisztítást követően sikeresen izoláltuk a **3** komplexet, melynek pordiffraktogramja lényegében megegyezik az ismert $Cu(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ komplex kísérleti pordiffraktogramjával,[109] melynek nem ismert az egykristály röntgendiffrakciós szerkezete. A **3** komplex FT-IR spektrumában a 2217 és 2172 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő ν(CN) sávok megegyeznek az irodalomból ismertekkel.[95]

6. táblázat. A karakterisztikus rezgési frekvenciák (cm^{-1})* időbeli változása a **3** komplex mechanokémiai szintézise során.

Reakcióidő (perc)	ν(CN)	ν(H_2O/OH)	δ(OH)
0	2143	3364 w,br	1584 w
5	2200 w; 2173 w; 2143	3352 m,br; 3168 m,br	1586 w
10	2199 m; 2173 m; 2143	3264 s,br; 3174 m,br	1604 m
15	2200; 2180 s; 2143 s	3261 s,br; 3178 s,br	1604 m
20	2199; 2180 s; 2143 m	3262 s,br; 3177 s,br	1604 m
25	2200; 2180 s; 2143 m	3262 m,br; 3181 m,br	1604 w
30	2200; 2180 s; 2143 m	3262 w,br; 3177 w,br	1604 w
35	2199; 2180 s; 2143 m	3261 m,br; 3180 w,br	1604 w

* A rezgések intenzitása a cianidcsoport legintenzívebb jeléhez van viszonyítva.

A **4** komplex mechanokémiai szintézise (17. egyenlet) során készített FT-IR spektrumok adataiból látható (7. táblázat, M4. ábra), hogy a kiinduló elegyben (0. perc) a $K[Au(CN)_2]$ cianid sávja (2143 cm^{-1}) mellett már megjelent egy új cianid sáv (2200 cm^{-1}) és a higroszkópos $ZnCl_2$ által megkötött víz (3100–3600 cm^{-1} és 1605 cm^{-1}) nagyon intenzív sávjai. A mechanokémiai reakció 10 perc alatt végbement és a keverék további 5 perc őrlés hatására maradék víztartalmát is elveszítette.

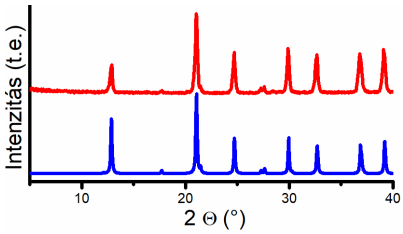
7. táblázat. A karakterisztikus rezgési frekvenciák (cm^{-1})* időbeli változása a **4** komplex mechanokémiai szintézise során.

Reakcióidő (perc)	ν(CN)	ν(H_2O/OH)	δ(OH)
0	2143; 2200 m	3440 vvs,br	1616 vs
5	2143; 2198 s	3459 vvs,br	1621 s
10	2197	3426 m,br	1641 m
15	2200	–	–

* A rezgések intenzitása a cianidcsoport legintenzívebb jeléhez van viszonyítva.

A röntgen-pordiffrakciós mérés eredménye alapján a mechanokémiai szintézissel előállított **4** komplex pordiffraktogramja megegyezik az oldatfázisú szintézissel előállított $Zn[Au(CN)_2]_2$ komplex α polimorf módosulatának

egykristály röntgendiffrakciós adataiból[172] számított pordiffraktogramjával (13. ábra).



13. ábra. A mechanokémiai reakcióval előállított **4** komplex kísérleti (piros) és az egykristály röntgendiffrakciós adatokból (ICSD 161414)[172] számított (kék) pordiffraktogramja.

Munkánk folytatásaként megvizsgáltuk az átmenetifém(II)-dicianoaurátok előállítására kidolgozott egyszerű és hatékony mechanokémiai eljárás alkalmazhatóságát különböző organoón(IV)-dicianoaurátok előállításában. A kutatócsoportunkban korábban oldatfázisú szintézissel már előállították és szerkezetileg jellemezték az aurofil kölcsönhatásokon keresztül érdekes 3D szupramolekuláris rendszerekké szerveződő $Me_2Sn[Au(CN)_2]_2$ és $Me_3Sn[Au(CN)_2]$ komplexeket (7. és 8. ábra; 14. és 15. egyenlet).[103]

A Me_2SnCl_2 és $K[Au(CN)_2]$ 2:1 mólarányú mechanokémiai reakciójával előállítottuk a $Me_2Sn[Au(CN)_2]_2$ (**5**) komplexet (18. egyenlet).

$$R_nSnCl_{(4-n)} + (4-n)\ K[Au(CN)_2] \rightarrow R_nSn[Au(CN)_2]_{(4-n)} + (4-n)\ KCl \qquad (18)$$

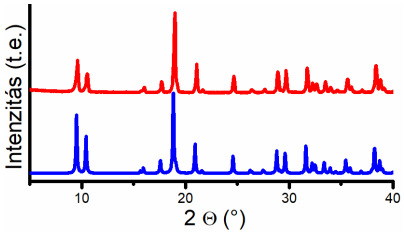
5: R = Me, $n = 2$; **6**: R = Ph, $n = 3$

A szilárdfázisú mechanokémiai reakció (18. egyenlet) során felvett infravörös spektrumok a mellékletben, az M5. ábrán láthatók, az adataikat a 8. táblázatban foglaltuk össze. Már 5 perc mechanikai őrlés hatására megjelent egy új ν(CN) sáv 2170 cm^{-1}-nél, mely további őrlés hatására már nem változott. A kálium-dicianoaurát ν(CN) sávjának (2142 cm^{-1}) intenzitása mechanikai őrlés hatására fokozatosan csökkent, azonban 35 perc után még mindig megtalálható a keverékben (8. táblázat). Tisztítást követően izoláltuk az **5** komplexet, melynek a kísérleti diffraktogramja (14. ábra) megegyezik az egykristályröntgendiffrakciós adataiból (CCDC 732642)[103] számított diffraktogramjával.

8. táblázat. A cianid csoport rezgési frekvenciájának (cm^{-1})* időbeli változása az **5** komplex mechanokémiai szintézise során.

Reakcióidő (perc)	ν(CN)
0	2142; 2171 vw
5	2143; 2170 s
10	2143 s; 2170
15	2143 m; 2170
20	2143 m; 2170
25	2143 m; 2170
30	2143 m; 2170
35	2143 w; 2170

* A rezgések intenzitása a cianidcsoport intenzívebb jeléhez van viszonyítva.



14. ábra. A mechanokémiai reakcióval előállított **5** komplex kísérleti (piros) és az egykristály röntgendiffrakciós adatokból (CCDC 732642)[103] számított (kék) pordiffraktogramja.

Ennek a fejezetnek az elején már megemlítettük, hogy a szilárdfázisú mechanokémiai reakciót jelentősen felgyorsíthatja a reaktánsokhoz adott kis mennyiségű oldószer.[140–142] Ezt figyelembe véve elvégeztük az **5** komplex *oldószerrel támogatott* mechanokémiai szintézisét úgy, hogy az őrlés megkezdése előtt 50 µL vizet adtunk a reaktánsokhoz. A szintézis során felvett infravörös spektrumok az M6. ábrán láthatók, a spektrumok adatait a 9. táblázatban foglaltuk össze. A cianid csoport adataiból látható, hogy a reakció már 2 perc alatt végbement és 2169 cm^{-1}-nél megjelent egy új ν(CN) sáv. További 8 perc őrlés hatására a cianid csoportra jellemző sáv szinte nem változott, csak a hozzáadott víz távozott a rendszerből. A keletkezett **5** komplex szerkezetét por-röntgendiffrakcióval igazoltuk.

9. táblázat. A karakterisztikus rezgési frekvenciák (cm^{-1})* időbeli változása az **5** komplex oldószerrel támogatott mechanokémiai szintézise során.

Reakcióidő (perc)	ν(CN)	ν(H_2O/OH)	δ(OH)
0	2142	–	–
2	2169	3426 s,br	1640 m,br
5	2169	3430 m,br	1636 w,br
10	2170	–	–

* A rezgések intenzitása a cianidcsoport legintenzívebb jeléhez van viszonyítva.

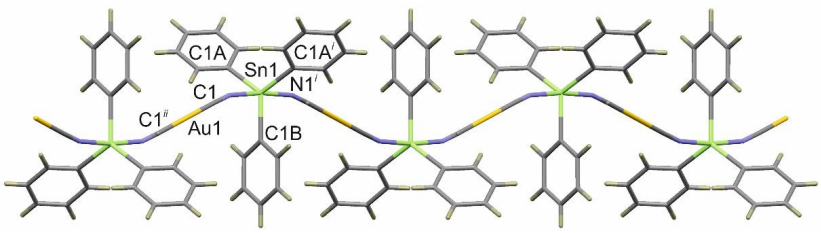
A $Me_3Sn[Au(CN)_2]$ komplex előállítását nem kíséreltük meg mechanokémiai úton, mivel a Me_3SnCl rendkívül toxikus és nagyon illékony (o.p. 38,5 °C). A továbbiakban tanulmányoztuk a Ph_3SnCl és $K[Au(CN)_2]$ 1:1 mólarányú szilárdfázisú reakcióját. Azt tapasztaltuk, hogy a keverék mechanikai őrlés során sztatikusan feltöltődött, a kesztyűhöz és a mozsártörőhöz tapadt, így a szintézist ilyen körülények között nem tudtuk elvégezni. A reaktánsokhoz néhány csepp vizet adtunk és oldószerrel támogatott mechanokémiai reakcióval állítottuk elő a $Ph_3Sn[Au(CN)_2]$ (**6**) komplexet. A szintézis során felvett infravörös spektrumok adataiból látható (10. táblázat), hogy rögtön 2 perc őrlés után megjelent egy új ν(CN) vegyértékrezgési sáv (2168 cm^{-1}) További 8 perc őrlés hatására a reakció teljesen végbement és a keverék elveszítette víztartalmát. A mechanokémiai szintézis során felvett FT-IR spektrumok a mellékletben, az M7. ábrán láthatók. Mivel a Ph_3SnCl nem oldódik vízben, így az előzőektől eltérően, a mechanokémiai reakció végén kapott keveréket előbb diklórmetánnal majd ezután vízzel tisztítottuk.

10. táblázat. A karakterisztikus rezgési frekvenciák (cm^{-1})* időbeli változása a **6** komplex oldószerrel támogatott mechanokémiai szintézise során.

Reakcióidő (perc)	ν(CN)	ν(H_2O/OH)	δ(OH)
0	2143	–	–
2	2168; 2143 w	3427 s,br	1645 m,br
5	2168; 2143 vw	3487 m,br	1642 vw
10	2168	–	–

* A rezgések intenzitása a cianidcsoport legintenzívebb jeléhez van viszonyítva.

A **6** komplex kristályszerkezete nem volt ismert az irodalomban. Röntgendiffrakcióra alkalmas egykristályokat metanolból sikerült előállítanunk. A szerkezetmeghatározás megmutatta, hogy ez a trifenilón(IV)-dicianoaurát a monoklin *C*2/*c* tércsoportban kristályosodott. Ahogy az a 15. ábrán látható, a $Ph_3Sn(IV)^+$ kationokhoz koordinálódó $[Au(CN)_2]^-$ anionok végtelen hosszú Au–CN–Sn egységekből felépülő koordinációs polimerláncokat alakítanak ki. Ezekben az egységekben az Sn(IV) kation C_3SnN_2 trigonális-bipiramisos környezetben van, az apikális helyzetben $[Au(CN)_2]^-$ anionok (N(1)–Sn(1)–N(1)^i kötésszög 174.8(1)°) találhatók, melyek 2.33(2) Å hosszúságú Sn–N kötéseket alakítanak ki (11. táblázat). Ahogy azt a bevezetőben már láttuk, a $Me_3Sn[Au(CN)_2]$ komplexben az $\{Au–CN–Sn\}_n$ egységekből felépülő láncok között aurofil kölcsönhatások alakulnak ki a kristályrácsban.[103] A **6** komplexben, a fenil-csoportok nagy térigénye miatt a koordinációs polimerláncok között nem tudnak kialakulni Au···Au kölcsönhatások.



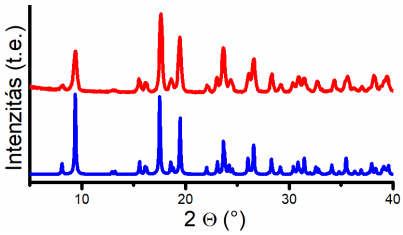
15. ábra. A **6** komplex térszerkezete.

11. táblázat. A **6** komplexre jellemző kötéstávolságok (Å) és kötésszögek (°).

Sn(1)–N(1)	2.333(6)
Sn(1)–C(1A)	2.137(8)
Sn(1)–C(1B)	2.138(9)
Au(1)–C(1)	1.987(8)
N(1)–Sn(1)–N(1)^i	174.8(2)
C(1A)–Sn(1)–C(1A)^i	117.4(3)
C(1A)–Sn(1)–C(1B)^i	121.3(2)
C(1B)–Sn(1)–C(1A)^i	121.3(2)
C(1)–Au(1)–C(1)^{ii}	180.0

$i = (-x, y, 1/2 - z)$, $ii = (-1/2 - x, 1/2 - y, -1 - z)$

Az oldószerrel támogatott mechanokémiai reakcióval előállított **6** komplex pordiffraktogramja megegyezik az egykristály röntgendiffrakciós adatokból számított diffraktogrammal (16. ábra).



16. ábra. Az oldószerrel támogatott mechanokémiai reakcióval előállított **6** komplex kísérleti (piros) és az egykristály röntgendiffrakciós adatokból számított (kék) pordiffraktogramja.

A bevezetőben említettük (15. egyenlet), hogy a $Me_3Sn[Au(CN)_2]$ (**7**) háromdimenziós koordinációs polimerben az egyszeresen töltött Me_3Sn^+ kationok lecserélhetők Me_2Sn^{2+} illetve M^{2+} átmenetifém kationokra ($M = Cu^{2+}$, Zn^{2+}, Co^{2+} és Ni^{2+}).[103] Mivel az újonnan beépülő fémionok más töltéssel és eltérő koordinációs sajátságokkal rendelkeznek, az ioncsere reakcióval előállított komplexek nem őrzik meg **7** kristályszerkezetét.[103]

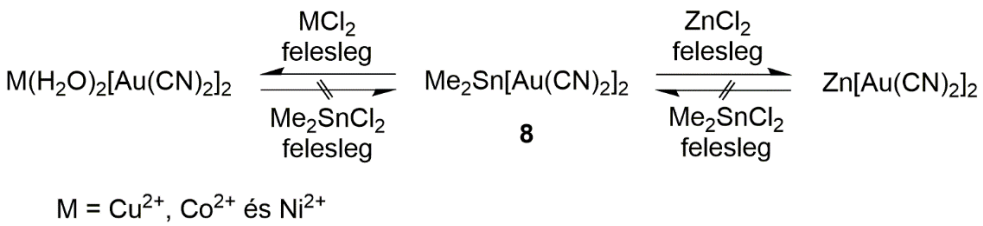
Ennek ismeretében kíváncsiak voltunk a mechanokémiai szintézissel előállított **5** komplex ioncsere sajátságaira. A vízben és szerves oldószerekben oldhatatlan **5** komplexet MCl_2 ($M = Cu^{2+}$, Zn^{2+}, Ni^{2+} és Co^{2+}) átmenetifémsók vizes oldatába tettük. Azt találtuk, hogy a fehér színű mikrokristályos szilárd fázis a Cu^{2+} oldatában zöld, a Ni^{2+} oldatában halvány zöld, a Co^{2+} oldatában pedig rózsaszín színű lett már kettő nap után. Az ioncsere reakcióval előállított komplexeket FT-IR spektroszkópiával azonosítottuk. Az infravörös spektrumok adatait a 12. táblázat tartalmazza.

12. táblázat. Az **5** komplexből M^{2+} kation-cserereakciójával előállított komplexek-karakterisztikus rezgési frekvenciái (cm^{-1})*

M^{2+}	Termék		
	ν(CN)	ν(H_2O/OH)	δ(OH)
Cu^{2+}	2218 s, 2173 s	3144 s,br	1483 m,br
Zn^{2+}	2198	–	–
Ni^{2+}	2215 m, 2204 sh, 2172 s, 2165 s	3002 m,br	1540 m
Co^{2+}	2206 m, 2194 s, 2172 s, 2161 s	2999 m,br	1535 m

* A rezgések intenzitása a cianidcsoport legintenzívebb jeléhez van viszonyítva.

A cianid csoportra jellemző vegyértékrezgési sávok alapján az **5** komplex Me_2Sn^{2+} kationjai teljesen kicserélődtek az M^{2+} átmenetifém kationokkal és a $Cu(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ (**3**), $Zn[Au(CN)_2]_2$ (**4**), $Ni(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ (**8**) és $Co(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ (**9**) komplexek képződtek (17. séma). A metatézis reakciók nem voltak megfordíthatók, azaz a képződött átmenetifém(II)-dicianoaurátok Me_2SnCl_2 tömény oldatában nem alakulnak vissza a kiinduló **5** komplexszé (17. séma). Ez összhangban van a Me_2Sn^{2+} és átmenetifém(II) kationok dicianoaurát(I) anionok irányában mutatott koordinációs hajlamának korábban megállapított sorrendjével.[103]



17. séma. Az **5** komplex mikrokristályainak ioncsere reakciói.

4.1.2. A heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek optikai és gázmegkötő tulajdonságainak a vizsgálata

A dicianoaurát(I)-alapú Au–CN–M heterofémes komplexek szerkezeti változatosságuk mellett gyakran érdekes optikai (kromizmus, lumineszcencia, kettőstörés, stb.) tulajdonságokkal rendelkeznek.[90–100] Az előzőekben már

láttuk, hogy a vapokróm réz(II)- és cink(II)-dicianoaurátok (**3** és **4**) képesek az illékony szerves oldószerek jelenlétét élénk színváltozással jelzni.[95,96] A bevezetőben bemutatott mechanokróm lumineszcens $[(tpa)_2Au][Au(CN)_2]$ komplex kristályai pedig mechanikai őrlés hatására intenzív zöld színnel kezdenek el világítani.[123] Koordinációs kémiából ismeretes, hogy az oktaéderes kobalt(II) komplexek általában a rózsaszíntől az ibolyáig terjedő színűek, míg a tetraéderes komplexek kékek. A négyes koordinációjú, szerkezetileg flexibilis komplexekben a kobalt(II) koordinatíve telítetlen, így további ligandumokat köthet meg, ezzel egyidőben megváltozik a koordinációs geometria ami színváltozást eredményez. A négyes koordinációjú nikkel(II) komplexek közül a tetraéderes geometriájúak kék vagy zöld színűek, míg a gyakoribb síknégyzetes komplexek színe a sárgától a pirosig terjed.[173,174]

Tanulmányoztuk a mechanokémiai reakcióval előállított kobalt(II)- és nikkel(II) dicianoaurátok (**1** és **2**) optikai tulajdonságait oldószergőzök jelenlétében és mechanikai őrlés hatására is. Azt találtuk, hogy ezek a heterofémes komplexek ezekre a külső hatásokra nem érzékenyek és nem változtatják meg a színüket és/vagy lumineszcenciájukat. Reméltük azonban, hogy más kobalt(II)- vagy nikkel(II)-dicianoaurátok rendelkezhetnek külső hatásokkal módosítható flexibilis szerkezetekkel, mely optikai válaszban is megmutatkozik. Hagyományos ioncsere-reakcióval (17. séma) előállítottuk a $Ni(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ (**8**) és a $Co(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ (**9**) komplexeket és tanulmányoztuk ezeknek a heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexeknek a mechano- és vapokromizmusát.

A **8** és **9** komplexet mozsárban megőröltük és FT-IR spektroszkópiával követtük a mechanikai erő hatására bekövetkező változást. A **8** komplex nem mutatott semmilyen változást, azonban a rózsaszín **9** komplex mechanikai őrlés hatására kék színűvé változott (19. egyenlet).

$$\underset{\mathbf{9}}{Co(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2} \rightarrow \underset{\mathbf{10}}{Co[Au(CN)_2]_2} + 2\ H_2O \qquad (19)$$

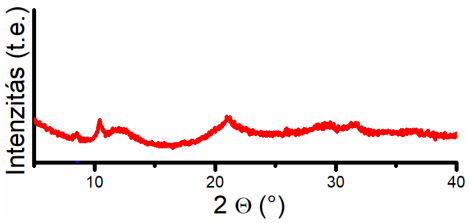
A mechanokróm színváltozás jól követhető volt a cianid csoporthoz köthető ν(CN) sávok (2163–2205 cm^{-1}) és vízre jellemző széles sáv (2700–3400 cm^{-1}) intenzitásának változásán keresztül (13. táblázat). Mechanikai őrlés hatására a kobalt(II)-höz koordinálódott akva ligandumok fokozatosan lehasadtak, megszűnt a ν(CN) rezgések felhasadása és kialakult a kék színű

dehidratált $Co[Au(CN)_2]_2$ (**10**) kobalt(II)-dicianoaurát.[132] A **10** komplex FT-IR spektrumában egyetlen egy ν(CN) vegyértékrezgési sáv látható 2183 cm^{-1}-nél (13. táblázat, 75. perc), ami azt mutatja, hogy az összes cianid-csoport azonos koordinációs környezetben van. A röntgen pordiffrakciós vizsgálat megmutatta (17. ábra), hogy a mechanikai őrlés hatására bekövetkező dehidratáció során és amorf fázis képződik.

13. táblázat. A karakterisztikus rezgési frekvenciák (cm^{-1})* időbeli változása az **9** komplex mechanikai őrlése során.

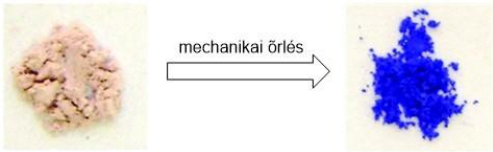
Reakcióidő (perc)	ν(CN)	ν(H_2O/OH)	δ(OH)
0	2205 m; 2196 m; 2171; 2163 s,sh	3145 m,vbr	1533 m
5	2205 m; 2196 m; 2170; 2163 s,sh	3029 m,vbr	1533 m
15	2205 m; 2195 m; 2170; 2162 s,sh	3113 m,vbr	1533 m
25	2205 m,sh; 2195 m; 2171; 2162 s,sh	3035 m,vbr	1533 m
35	2205 m,sh; 2194 m; 2171; 2162 s,sh	3127 m,vbr	1533 m
45	2185 s,sh; 2171; 2162 s,sh	3135 m,vbr	1533 m
55	2184; 2173 s,sh; 2162 m,sh	3147 m,vbr	1534 w
65	2184; 2172 s,sh; 2162 m,sh	3144, w,vbr	1533 w
75	2183	3152 vw,vbr	1533 vw

* A rezgések intenzitása a cianidcsoport legintenzívebb jeléhez van viszonyítva.



17. ábra. A mechanikai őrléssel előállított **10** komplex pordiffraktogramja.

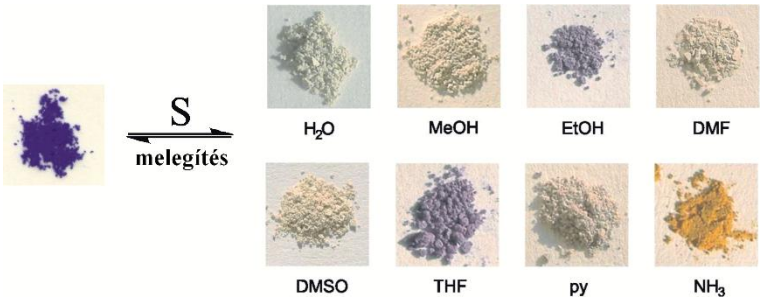
Megállapítható tehát, hogy mechanikai erő hatására a rózsaszín, oktaéderes koordinációjú **9** komplex megváltoztatta színét (18.ábra), azaz *mechanokróm* tulajdonságot mutatott és átalakult a kék, tetraéderes **10** komplexszé.



9 **10**

18. ábra. A **9** komplex mechanokrómizmusa.

A továbbiakban megvizsgáltuk, hogy a koordinatíve telítetlen kobalt centrumokat tartalmazó **10** komplex hogyan „válaszol” szervetlen (víz és ammónia) illetve különböző szerves oldószerek (MeOH, EtOH, THF, DMSO, DMF, MeCN és py) gőzeinek hatására. Azt találtuk, hogy a **10** komplex *vapokróm* tulajdonságú, azaz élénk színváltozással jelzi ezeknek az oldószereknek a jelenlétét. Az így kialakuló **10·S** (S = oldószer) komplexek halványrózsaszín (S = H_2O, MeOH, DMF, DMSO és py), halványlila (S = EtOH és THF) és okker (S = NH_3) színűek (19. ábra)



19. ábra. A **10** komplex reverzibilis vapokrómizmusa különböző oldószer gőzök jelenlétében.

A 14. táblázatban összefoglaltuk, hogy az illékony oxigén és nitrogén donor ligandumok hogyan változtatják meg a kiinduló **10** komplex CN vegyértékrezgéséhez rendelhető frekvenciát. A szerves O-donor oldószerek (S = MeOH, EtOH, DMF, DMSO vagy THF) esetében alig találtunk érdemi változást, az N-donor oldószerek (S = py és NH_3) jelenlétében a cianid csoport sávja felhasadt, a **10·py** és a **10·NH_3** komplexek infravörös spektruma már kettő ν(CN) rezgési sávot tartalmaz. A nagyobb hullámszámoknál jelentkező ν(CN) sáv a koordinált $[Au(CN)_2]^-$ anionokhoz, míg a kisebb hullámszámoknál megjelenő sáv a láncvégi illetve a nem koordinált anionokhoz rendelhető.[171] A

ν(CN) rezgési sáv számottevően eltolódott viszont vízgőz hatására, amikor a **10** komplex visszaalakult a kiinduló **9** komplexszé. A **10** komplex vapokróm színváltozása megfordítható volt, a **9** és a **10·S** komplexek vákuumban melegítve (120-250 °C) visszaalakultak a kiinduló **10** komplexszé.

14. táblázat. A **10·S** komplexek színe és ν(CN) rezgés frekvenciája (cm^{-1}).

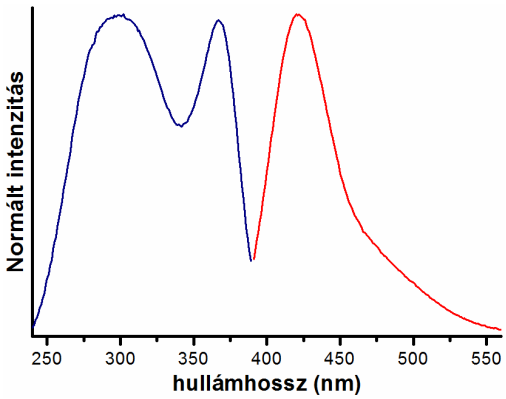
S	Szín	ν(CN)
H_2O (**9**)	halványrózsaszín	2206 (m), 2195 (s), 2173 (s), 2161 (s)
MeOH	halványrózsaszín	2179 (s)
EtOH	halványlila	2185 (s)
DMF	halványrózsaszín	2182 (s)
DMSO	halványrózsaszín	2177 (s)
THF	halványlila	2183 (s)
py	halványrózsaszín	2172 (s), 2142 (m)
NH_3	okker	2168 (m), 2143 (s)

* A rezgések intenzitása a cianidcsoport legintenzívebb jeléhez van viszonyítva.

Ismeretes, hogy a dicianoaurát(I) komplexeknek a szupramolekuláris szerveződését nagyban befolyásolják az aurofil kölcsönhatások,[3,14,15,17] és ezek a rendszerek gyakran mutatnak lumineszcens tulajdonságot,[90,123,175,176] melyet sokszor a jelenlévő aurofil kölcsönhatásoknak (2,70–3,50 Å) tulajdonítottak.[177–181] Leznoff és munkatársai a $Zn[Au(CN)_2]_2$ polimorf módosulatainak lumineszcens tulajdonságait vizsgálva megállapították, hogy az emisszió energiája egyenesen arányos az Au centrumok távolságával, azaz minél nagyobb az Au···Au távolság, annál nagyobb energiájú fényt emittál a komplex.[96] A 2. fejezetben bemutatott mechanokróm lumineszcens $[(tpa)_2Au][Au(CN)_2]$ komplex kristályaiban az Au centrumok távolsága 3,46 Å, ez a komplex azonban nem lumineszkál.[123] Megfigyelték azonban, hogy a lumineszcencia mechanikai őrléssel „bekapcsolható” és hatására zöld színű emisszió jelenik meg (5. séma).

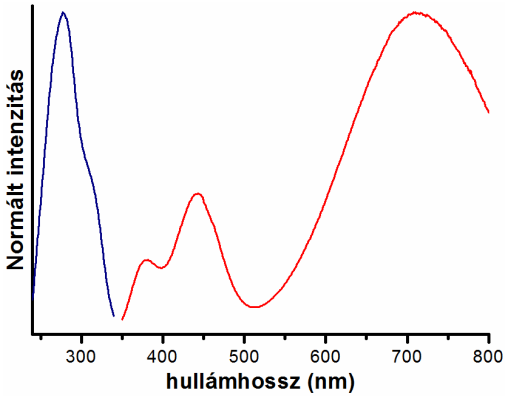
Ezen előzmények ismeretében megvizsgáltuk a mechanokémiai módszerrel előállított heterofémes dicianoaurát(I) komplexeknek a lumineszcens tulajdonságát. Azt találtuk, hogy az **1-3** átmenetifém dicianoaurátok UV fény hatására nem emittálnak, a **4** komplex kék színnel világít, ami megegyezik az irodalomból ismert adatokkal.[96] Az organoón(IV) dicianoaurátok lumineszcens tulajdonságait vizsgálva azt találtuk, hogy a 3,29

és 3,45 Å hosszúságú aurofil kötéseket tartalmazó **5** komplex,[103] kék színnel emittál 312 nm UV fénnyel megvilágítva. Felvettük a szilárdfázisú **5** komplex emissziós és a gerjesztési spektrumait. A 20. ábrán látható, hogy az emissziós spektrumban 422 nm-nél megjelenik egy maximum [τ_1 = 220 ns (60%), τ_2 = 475 ns (40%)], míg a gerjesztési spektrumban kettő erőteljes sáv található 298 és 367 nm-nél.



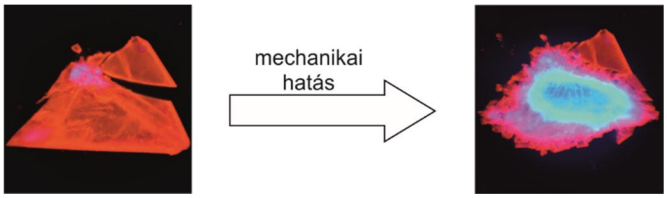
20. ábra. A **5** komplex szilárdfázisú emissziós (piros) és gerjesztési (kék) spektruma (λ_{ex} = 300 nm).

Láttuk, hogy a $Ph_3Sn(IV)$ egység nagy térigénye miatt a **6** komplexben nem alakulnak ki aurofil kölcsönhatások a koordinációs polimer láncok között és ez a vegyület nem lumineszkál UV gerjesztés hatására. Megvizsgáltuk az aurofil kölcsönhatásokon (3,12 és 3,42 Å) keresztül 3D szupramolekuláris rendszerré szerveződő $Me_3Sn[Au(CN)_2]$ komplex (**7**) fotolumineszcens tulajdonságát. Azt találtuk, hogy UV fénnyel megvilágítva a **7** komplex kristályai narancsszínnel világítanak, és az emissziós spektrumban kettő intenzív (λ_{max} = 442 nm, τ = 0,86 µs; λ_{max} = 720 nm, τ = 10,8 µs) és egy gyenge sáv (λ_{max} = 380 nm) látható (21. ábra).



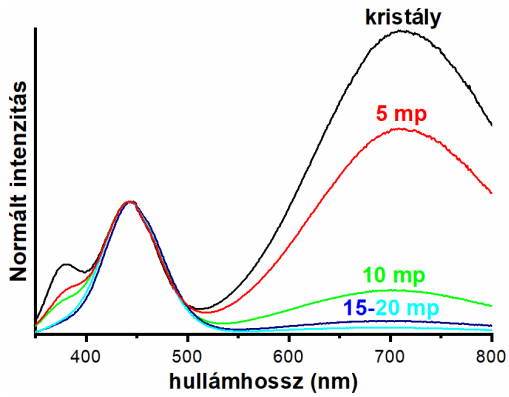
21. ábra. A **7** komplex szilárdfázisú emissziós (piros) és gerjesztési (kék) spektruma (λ_{ex} = 320 nm).

A **7** komplex emissziós spektrumának a felvétele közben megfigyeltük, hogy gyenge nyomás hatására a kristályok megváltoztatják lumineszcens színüket. Ahogy az a 22. ábrán látható, a **7** komplex *mechanokróm lumineszcenciát* mutat, mechanikai nyomás hatására az emissziós színe narancsról kékre változik.



22. ábra. A **7** komplex kristályának mechanokróm lumineszcens színváltozása (λ_{ex} = 365 nm).

A 23. ábrán látható emissziós spektrumból jól látszik, hogy néhány másodpercig tartó mechanikai nyomás hatására a 720 nm és 380 nm sávok intenzitása fokozatosan csökken, és 15–20 másodperc után már csak a kék lumineszcenciáért felelős 442 nm maximumnál lévő sáv található meg.

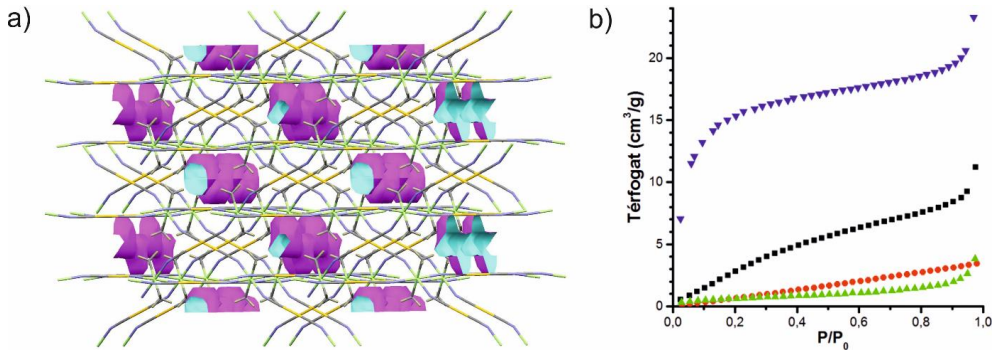


23. ábra. A kristályos **7** komplex emissziós spektrumának változása spatulával történő porítás során (λ_{ex} = 320 nm).

Kíváncsiak voltunk, hogy az organoón(IV)-dicianoaurátok (**5**, **6** és **7**) rendelkeznek-e számottevő gázadszorpciós tulajdonsággal. Irodalomból ismert, hogy a Berlini kék analóg $M_3[Co(CN)_6]_2$ (M = Cu(II) és Mn(II)) és $A_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ (A = H és alkáli fémek, mint a Li, Na, K és Rb) heterofémes cianidhidas-térhálók kiemelkedően sok H_2 gázt képesek megkötni pórusaikban 77 K hőmérsékleten.[182,183] A porózus $M_3[Co(CN)_6]_2$ (M = Co(II) és Zn(II)) és a $Ni(L)[Ni(CN)_4]$ (L = pirazin, 4,4'-bipiridin és 1,2-bis(4-piridil)etán) komplexek pedig jelentékeny CO_2 gázmegkötő képességgel rendelkeznek.[184,185] Ismeretes, hogy a $M_3[Co(CN)_6]_2$ (M = Cd(II) és Zn(II)),[186] $Co[Fe(CN)_5(NO)]_2$,[186] $CsNi[Ni(CN)_6]_2$[187] és $Cr_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$[187] cianometallátok sokkal hatékonyabban képesek megkötni az oxigént mint a nitrogént, mivel a koordinatíve telítetlen fémcentrumok erősebb kölcsönhatást alakítanak ki az oxigénnel mint a nitrogénnel.[188]

A kristályszerkezeteikben nagyméretű pórusokat nem tartalmazó **6** és a **7** komplexek nem mutattak számottevő N_2, H_2 vagy O_2 gázmegkötést. A kristályszerkezetében csatornákat tartalmazó **5** komplexre (24a. ábra) 77 K-en felvett gázadszorpciós izotermákból (24b. ábra) látható, hogy a komplex számottevő módon képes megkötni oxigént és szénmonoxidot és alig köt meg nitrogént és hidrogént. A CO megkötés 11,20 $cm^3\ g^{-1}$, az O_2 gázmegkötés pedig eléri a 23,27 $cm^3\ g^{-1}$ értéket 1 atmoszféra nyomáson, ami több mint hatszorosa a N_2 gázmegkötésnek (3,82 $cm^3\ g^{-1}$). Az oxigén megkötés a mikropórusos anyagokra jellemző I. típusú izotermát mutat. Az O_2 adszorpciós adatokból a Langmuir-modell segítségével meghatározott fajlagos felület

67,8 m^2/g, ami összemérhető a $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ komplex 49 m^2/g fajlagos felületével.[189] Az O_2 izotermából meghatározott 0,029 cm^3/g pórustérfogat jó egyezést mutat az **5** komplex kristályszerkezetéből számított 0,027 cm^3/g értékkel.



24. ábra. Az **5** komplex a) kristályszerkezetében található csatornák (lila: külső oldal, türkiz: belsőoldal) és b) 77 K hőmérsékleten mért N_2 (zöld), H_2 (piros), CO (fekete) és O_2 (kék) gázadszorpciós izotermái.

Összefoglalásként elmondható, hogy az általunk kidolgozott új mechanokémiai eljárással egyszerűen, hatékonyan és gyorsan tudtunk előállítani az átmenetifém(II)- (**1**–**4**) illetve organoón(IV)-dicianoaurát (**5** és **6**) szupramolekuláris komplexeket. Az **1** komplex előállítása nem volt kidolgozott, oldatfázisú szintézise során $[Au(CN)_2]$-egységeket tartalmazó termékek szétválaszthatatlan keveréke képződik. A **2** komplex több napon át tartó oldatfázisú szintéziséhez képest a szilárdfázisú eljárás 30 perc alatt eredményezte a terméket. Az **5** komplex szintézisét is jelentősen felgyorsította a szilárdfázisú eljárás, mi több, oldószerrel támogatott módon végezve a szintézist, 2 perc alatt végbement a reakció. Tanulmányoztuk az **5** komplex gázmegkötő tulajdonságait és azt találtuk, hogy pórusaiban számottevő módon képes megkötni CO és O_2 gázt. A **6** organoón(IV)-dicianoaurát nem volt ismert az irodalomban, kidolgoztuk az oldószerrel támogatott mechanokémiai szintézisét és meghatároztuk kristályszerkezetét.

Megvizsgáltuk az előállított heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek külső hatásokkal módosítható optikai tulajdonságait. Azt találtuk, hogy a mechanokróm **9** komplex őrlés hatására színét rózsaszínről kékre változtatja, miközben a **10** komplex keletkezik. Ez a komplex vapokróm

tulajdonságokat mutat, H_2O, MeOH, DMF, DMSO és py gőzében halványrózsaszín, EtOH és THF gőzében halványlila, NH_3 gőzében pedig okker színű **10·S** (S = oldószer) komplexek képződnek. A vapokróm színváltozás megfordítható volt, melegítés hatására a **10·S** komplexek visszaalakultak a kiinduló **10** komplexszé. A mechanokróm lumineszcens **7** organoón(IV)-dicianoaurát emissziós színe mechanikai erő hatására narancsról kékre változott.

Az általunk kidolgozott új mechanokémiai szintézissel egyszerű építő elemekből változatos szerkezetű és érdekes, külső hatásokkal módosítható tulajdonságokkal rendelkező szupramolekuláris rendszereket tudtunk előállítani.

4.2. Külső stimulus(ok) hatására fotolumineszcenciájukat megváltoztató szerkezetileg flexibilis kétmagvú arany(I) helikátok

A szilárdfázisú lumineszcens anyagok fotolumineszcens tulajdonságának megváltoztatásához és hangolásához elengedhetetlenül fontos, hogy megértsük a molekuláris szerkezetek és szupramolekuláris szerveződések valamint a fotolumineszcens tulajdonságok közötti kapcsolatot.[26,27,40,124,190–193] Ismeretes, hogy az eltérő molekuláris konformációkat és/vagy szerveződéseket mutató polimorfok (kristályos és/vagy amorf) gyakran eltérő lumineszcens tulajdonságúak.[26,192,193] Előállítottak és szerkezetileg jellemeztek néhány arany(I) komplexet, melyeknek a különböző kristályos fázisai egyidejűleg kristályosodtak ki és eltérő színekkel emittáltak.[133,181,194–198]

A szilárdfázisban megvalósuló molekuláris szerveződéseket a komponensek (kationok, anionok, oldószer molekulák) között ható különböző *nem-kovalens kölcsönhatások* finom összhangja irányítja. Ezek a nem-kovalens kölcsönhatások érzékenyek lehetnek a külső fizikai (mechanikai, optikai, hőmérséklet, elektromos) vagy kémiai (oldószer, vendégmolekula, anion, pH) hatásokra és átrendeződésük megváltoztathatja a szilárd fázison belüli molekuláris szerkezetet és/vagy szerveződéseket. A nem-kovalens kölcsönhatások átrendezésével lehetővé válik a szilárdfázisú lumineszcens tulajdonságok megváltoztatása illetve hangolása, és így olyan lumineszcens anyagoknak is kifejlesztése, melyeknek a lumineszcenciája külső hatások segítségével oda-vissza kapcsolható a különböző emissziós állapotok között.[26,27,40,124,190–193] Ezek az anyagok potenciális felhasználást nyerhetnek számos alkalmazásban, beleértve a kémiai szenzorokat, memória és adattároló eszközöket, biztonsági tintákat és elválasztás technikákat.[27]

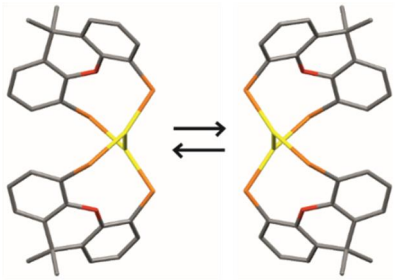
A bevezetőben részletesen ismertettük a külső fizikai és kémiai hatásokra érzékenyen reagáló és lumineszcenciájukat megváltoztató *termokróm*, *mechanokróm*, *vapokróm* és *szolvolumineszcens* tulajdonságokat mutató arany(I) komplexeket.[37,57,117,123,125,126,128,134,199–203] Munkánk megkezdésekor csak kettő *reverzibilis mechanokróm lumineszcenciát* mutató arany(I) komplex volt ismeretes.[57,125] A kék színnel emittáló kétmagvú $[(F_5C_6Au)_2(\mu\text{-}1,4\text{-}CNC_6H_4)]$ (6. séma) és az egymagvú $[Au(dppbz)_2]BF_4$ (7. séma) komplexek, melyek mechanikai őrlés hatására sárgászöld valamint sárgásnarancs színnel lumineszkálnak és oldószerek jelenlétében visszanyerik

eredeti emissziós színüket.[57,125] A mechanikai hatással indukált emissziós színváltás mechanizmusa azonban nem volt ismeretes.

Célul tűztük ki *reverzibilis mechanokróm lumineszcenciát* mutató arany(I) komplexek előállítását és a folyamat mechanizmusának, azaz a külső hatásokra válaszoló fotolumineszcens tulajdonságok eredetének az átfogó megértését, mely új tervezési stratégiák kialakításához és így újszerű lumineszcens anyagok előállításához is elvezethetnek.

4.2.1. Az $[Au_2(xantphos)_2](NO_3)_2$ helikát különböző színnel lumineszkáló kristályos és amorf fázisainak előállítása és reverzibilis mechanokróm lumineszcenciája

Kutatócsoportunk korábbi munkájából ismertük a *királis kétmagvú-kétszálú* $[Au_2(xantphos)_2](NO_3)_2$ (**11**) (8. egyenlet) *helikát* szilárd- és oldatfázisú szerkezeteit. A konformációs flexibilitású **11** helikát kristályrácsában a csavart nyolcas-alakú $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ kationok jobb és balkezes konformerei is megtalálhatók, és ezek oldatban egymással dinamikus egyensúlyban vannak (25. ábra).[18,204]



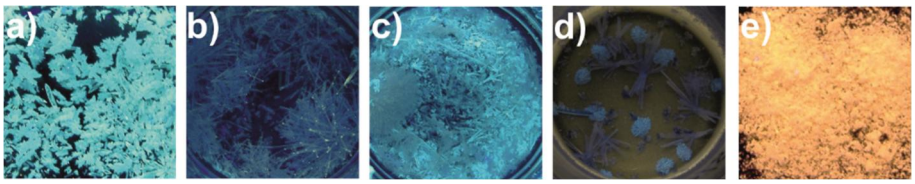
25. ábra. A kétszálú $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikát csavart nyolcas konformációjú enantiomerjeinek oldat fázisban fennálló dinamikus egyensúlya. A könnyebb áttekinthetőség végett a nem koordinálódó anionok, a fenilcsoportok és a hidrogének nincsenek feltüntetve.

Feltételeztük, hogy a kristályosítási körülmények megváltoztatása (oldószer, koncentráció, hőmérséklet, stb.) lehetővé teszi a konformációs flexibilitású $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikát különböző színnel emittáló formáinak az előállítását. Szisztematikus vizsgálatokat végeztünk a **11** komplex

különböző kristályos és amorf formáinak az előállítása és tanulmányozása céljából, melynek során sikeresen állítottunk elő új módosulatokat.

Ismert volt, hogy a **11** komplex tömény (0,05 M) diklórmetán oldatának és dietiléternek 1:1 térfogatarányú elegyéből nagyméretű átlátszó kristályok képződnek.[18] A **11** komplexből tömény és híg diklórmetános oldatokat készítettünk, és az átkristályosításokat diklórmetán–dietiléter elegyből szobahőmérsékleten és hűtőben (4 °C-on) is elvégeztük. A **11** komplex híg (0,005 M) diklórmetános oldatára 1:2 arányban dietilétert rétegezve szobahőmérsékleten kék színnel lumineszkáló kristályok (***k*-11**) képződtek (26a. ábra). Kékeszöld színnel lumineszkáló nagy kristályok (***z*-11**) képződtek hűtőszekrényben a komplex tömény (0,017 M) diklórmetános oldatára 1:1 térfogatarányban dietilétert rétegezve (26b. ábra). Az előbbi, tömény diklórmetános oldatra 1:2 arányban dietilétert rétegezve, szobahőmérsékleten a ***k*-11** és ***z*-11** módosulatok (26c. ábra), hűtőben a ***k*-11**, ***z*-11** és egy sárga színnel világító (***s*-11**) módosulatok egyidejűleg kristályosodtak ki (26d. ábra).

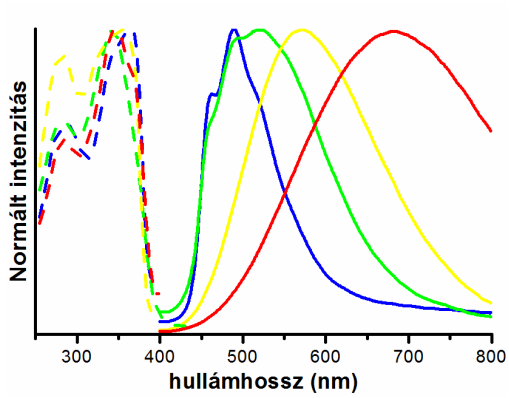
A különböző színnel lumineszkáló és különböző morfológiájú kristályos fázisok együttes megjelenése ugyanabban a kristályosító edényben, hasonlatos az „egyidejű polimorfia" (concomitant polymorphism) jelenségére, amikor egy vegyület két vagy több polimorf módosulata jelenik meg egy kristályosítási kísérletben.[205,206] A kristályos módosulatok mellett a **11** komplex tömény diklórmetános (0,03 M) oldatának bepárlásával egy narancsvörös színnel emittáló amorf (***n*-11**) formát is előállítottunk (26e. ábra).



26. ábra. A 11 komplex diklórmetán-dietiléter elegyéből történő átkristályosítása során képződött formák 365 nm-es UV fénnyel megvilágítva: a) a kék ***k*-11** és b) zöld színnel emittáló ***z*-11** valamint ugyanabban a kristályosító edényben egyidőben megjelenő c) kétféle (***k*-11** és ***z*-11**) és d) háromféle (***k*-11**, ***z*-11** és sárga ***s*-11**) kristályos módosulatok és e) a narancsvörös színnel lumineszkáló ***n*-11** amorf fázis.

A kristályosítási körülmények (koncentráció, hőmérséklet, oldószerelegy) változtatásával sikerült előállítanunk a **11** helikát háromféle,

kék (***k*-11**), kékeszöld (***z*-11**) és sárga (***s*-11**) kristálymódosulatát valamint a narancsvörös színnel emittáló (***n*-11**) amorf fázist. Ezeknek a különböző színnel emittáló kristályos és amorf formáknak az emissziós és exitációs spektrumai a 27. ábrán láthatók, az emissziós adatokat a 15. táblázatban foglaltuk össze.

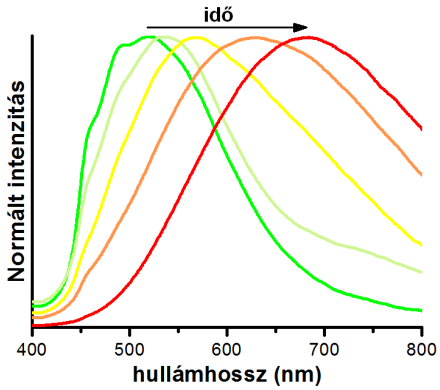


27. ábra. A ***k*-11** (kék), ***z*-11** (zöld), ***s*-11** (sárga) és ***n*-11** (piros) formák emissziós (folytonos vonal) és gerjesztési spektruma (szaggatott vonal).

15. táblázat. A **11** helikát különböző színnel emittáló formáinak emissziós adatai.

	λ_{max} (nm)	Élettartam (μs)
***k*-11**	490	τ_1 = 460 (33%), τ_2 = 1700 (67%)
***z*-11**	520	τ_1 = 1,1 (78%), τ_2 = 15 (22%)
***s*-11**	570	τ = 2,9 (100%)
***n*-11**	685	τ_1 = 3,6 (34%), τ_2 = 14 (66%)
***n*$_z$-11**	685	τ_1 = 3,9 (43%), τ_2 = 15 (57%)

A ***z*-11** kristályait anyaoldatból kivéve, rövid idő alatt elveszítették oldószer tartalmukat és közben emissziós színüket kékeszöldről zöldön és sárgán át narancsvörösre változtatták. A lumineszcens színváltozás során felvett emissziós spektrumok a 28. ábrán láthatók. Az átalakulást CTA fázisátalakulás kísérte, a képződött ***n*$_z$-11** amorf fázis emissziós adatai jó egyezést mutatnak az ***n*-11** forma emissziós adataival (15. táblázat). A deszolvatáció során bekövetkező lumineszcens színváltozás az arany(I) vegyületek körében egy igen ritkán megfigyelhető jelenség.[194] A ***k*-11** és ***s*-11** formák kristályai szobahőmérsékleten nem veszítik el az oldószerüket.



28. ábra. A ***z*-11** (zöld) módosulat deszolvatációját kísérő lumineszcens színváltozás során felvett és a képződött ***n*$_z$-11** (piros) emissziós spektruma (λ_{ex} = 365 nm)

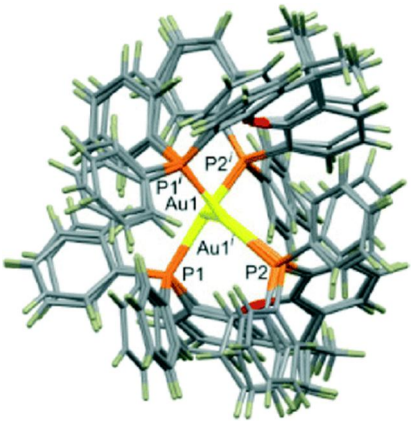
A különböző színnel lumineszkáló kristályos ***k*-11**, ***z*-11** és ***s*-11** formák lehetővé tették a molekuláris konformációk, szerveződések és nem-kovalens kölcsönhatásoknak a szilárdfázisú lumineszcenciára gyakorolt hatásának a tanulmányozását.

Alacsony hőmérsékleten (93–103 K) elvégeztük a ***k*-11**, ***z*-11** és ***s*-11** formák egykristály röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározását. Azt találtuk, hogy a kékeszölden emittáló ***z*-11** (**11**·4,69 CH_2Cl_2) szolvát a *C*2/*c* tércsoportban kristályosodott, kristályszerkezete közel azonos a korábban leírt módosulatéval,[18] de attól eltérő az oldószer tartalma. A kék színnel emittáló ***k*-11** (**11**·2,64 CH_2Cl_2) kristályszerkezete nem volt ismert, ez a módosulat a monoklin *C*2/*c* tércsoportban kristályosodott. A monoklin $P2_1/c$ tércsoportban kristályosodó sárga színnel emittáló ***s*-11** (**11**·1,90 CH_2Cl_2·0,59 H_2O) szolvát szintén egy új kristályos fázis.

Az egykristály röntgendiffrakciós szerkezeti adatok (16. táblázat) azt mutatják, hogy ezekben a kristályos fázisokban a xantphos ligandumok hídhelyzetben koordinálódnak kettő Au(I) centrumhoz, és az így kialakított kétmagvú kétszálú $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikát nyolcas-alakú konformációt vesz fel (29. ábra).

16. táblázat. A ***k*-11**, ***z*-11** és ***s*-11** komplexekre jellemző kötéstávolságok (Å), kötésszögek (°) és torziós szögek (°).

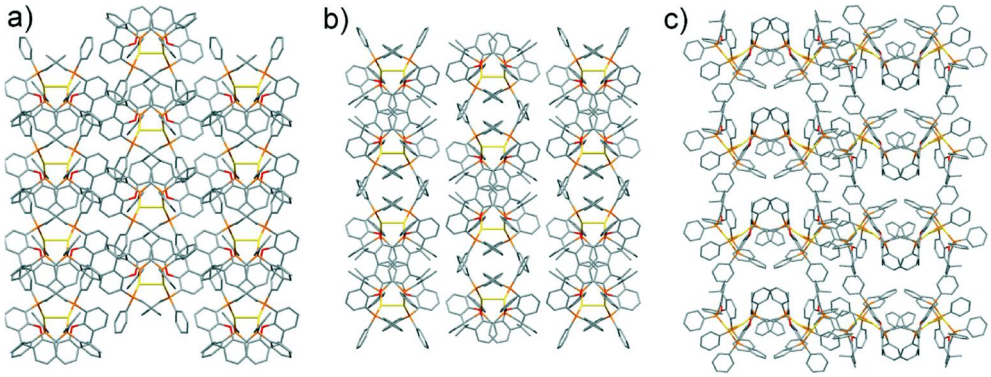
	***k*-11**	***z*-11**	***s*-11**
Au(1)···Au(1)^{i}	2,838(1)	2,863(1)	
Au(1)–P(1)	2,342(2)	2,336(2)	
Au(1)–P(2)^{i}	2,334(2)	2,332(2)	
Au(1)···Au(1’)			2,841(1)
Au(1)−P(1)			2,316(1)
Au(1’)−P(1’)			2,319(1)
Au(1)−P(2’)			2,318(1)
Au(1’)−P(2)			2,314(1)
P(1)–Au(1)–P(2)^{i}	166,0(1)	160,8(1)	
P(1)–Au(1)–P(2’)			159,2(1)
P(1’)–Au(1’)–P(2)			159,7(1)
P(1)–Au(1)–Au(1)^{i}–P(1)^{i}	–103,2(1)	–113,5(1)	
P(1)–Au(1)–Au(1)^{i}–P(2)	83,8(1)	78,1(1)	
P(2)–Au(1)^{i}–Au(1)–P(2)^{i}	–89,1(1)	–90,3(1)	
P(1)−Au(1)−Au(1')−P(1')			–110,3(1)
P(1)−Au(1)−Au(1')−P(2)			78,5(1)
P(2)−Au(1)−Au(1')−P(2')			–91,2(1)
P(2')−Au(1)−Au(1')−P(1')			80,0(1)



29. ábra. A nyolcas alakú $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikátok egymáshoz viszonyított konformációja a ***k*-11**, ***z*-11** és ***s*-11** kristályos módosulatok kristályszerkezetében.

Az $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikát arany(I) centrumai között 2,838(1) Å (***k*-11**), 2,863(1) Å (***z*-11**) és 2,841(1) Å (***s*-11**) hosszú intramolekuláris aurofil kölcsönhatások jönnek létre (16. táblázat). A legjelentékenyebb különbségek a P–Au–P kötésszögben mutatkoznak, ami ***s*-11** esetében 6,5°-kal, ***z*-11** esetében pedig 5,2°-kal kisebb, mint ***k*-11** esetében. A P–Au–Au–P torziós szögek azt mutatják, hogy az $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ kation xantphos ligandumváza az Au···Au tengelyhez képest csavarodottabb és hajlottabb a ***z*-11** (113,5(1)°) és ***s*-11** (110,3(1)°) mint a ***k*-11** (103,2(1)°) formában. Ez azt eredményezi, hogy ***z*-11** és ***s*-11** egy zártabb konformációt vesz fel és így számos intramolekuláris π···π kölcsönhatás alakul ki az $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikát aromás csoportjai között. A ***k*-11**, ***z*-11** és ***s*-11** formák kristályrácsában nem alakulnak ki intermolekuláris Au···Au kölcsönhatások a xantphos ligandum nagy térigénye miatt, így a molekuláris szerveződést elsődlegesen a π···π kölcsönhatások irányítják. Ahogy az a 30a. ábrán látható, a kéken emittáló ***k*-11** kristályban az $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikátok fej-láb illeszkedéssel, oszlopokba rendeződnek és közöttük π···π kölcsönhatások alakulnak ki. Az egymással szomszédos alternáló oszlopok között további π···π kölcsönhatások vannak. A ***z*-11** kékeszölden emittáló kristályokban a kétmagvú $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikátok π···π kölcsönhatásokon keresztül dimerekké szerveződnek, melyek téglafal mintázatba rendeződnek (30b. ábra). A dimerpárok további π···π kölcsönhatásokon keresztül tovább szerveződnek. A sárgán emittáló ***s*-11**

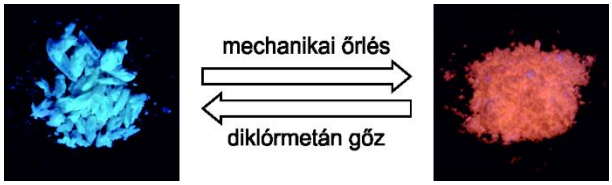
komplex kristályrácsában a $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ kationok π···π kölcsönhatások révén helikális láncokká szerveződnek (30c. ábra), és a láncok között további π···π kölcsönhatások is megjelennek.



30. ábra. Az $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ 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.

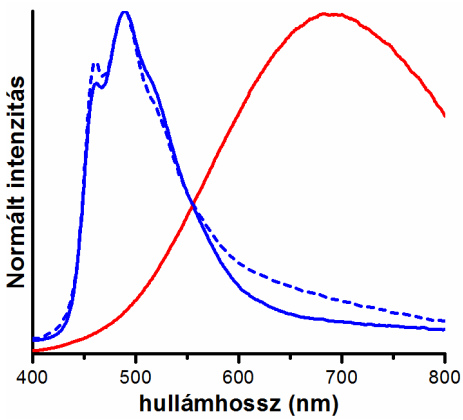
A ***k*-11**, ***z*-11** és ***s*-11** kristályos fázisokban a $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ kationok és a NO_3^- anionok szerveződése jól meghatározott, míg az *amorf fázisban* a molekuláris szerveződés sokféleképen megvalósulhat.[207] Polimorfoknál megfigyelték, hogy a π···π kölcsönhatások erősödésével egyidejűleg az emissziós maximum a vörösbe tolódik el.[208–212] Feltételezhető, hogy a narancsvörös színnel emittáló ***n*-11** amorf fázisban megvalósuló „véletlenszerű" molekuláris szerveződésben nagyszámú kedvező intra- és intermolekuláris π···π kölcsönhatás alakulhat ki az $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikát aromás csoportjai között.

A továbbiakban tanulmányoztuk a kétmagvú **11** helikát különböző formáinak a mechanokróm lumineszcens tulajdonságát. Egyedül a ***k*-11** forma mutatott mechanikai hatásra bekövetkező számottevő lumineszcens színváltozását. A kéken emittáló ***k*-11** kristályokat mechanikai őrlés hatására az emissziós színüket narancsvörösre változtatták (31. ábra).



31. ábra. A ***k*-11** kristályok mechanikai őrlés hatására történő lumineszcens színváltozása.

Az őrléssel előállított narancsvörös színnel lumineszkáló $\boldsymbol{n_m}$**-11** forma emissziós adatai (17. táblázat) megegyeztek az amorf ***n*-11** forma emissziós adataival (15. táblázat). Az emissziós maximumban mechanikai őrléssel előidézett 200 nm vöröseltolódás (32. ábra) példátlanul nagy a mechanokróm lumineszcens vegyületek körében.[41,210] Diklórmetán gőzének hatására a $\boldsymbol{n_m}$**-11** amorf fázis emissziós színe visszaváltozott a kiinduló kék színűre (31. ábra). A képződött $\boldsymbol{k_v}$**-11** forma emissziós spektruma (32. ábra) és emissziós adatai (17. táblázat) jó egyezést mutattak a kiinduló kék színnel lumineszkáló ***k*-11** kristályos fázissal.

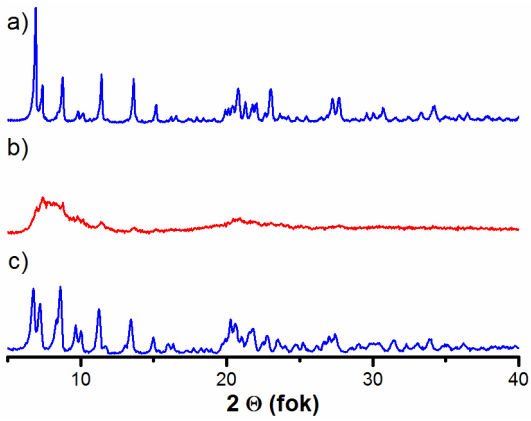


32. ábra. A kék színnel lumineszkáló ***k*-11** formából (kék vonal) őrléssel előállított narancsvörös színnel emittáló $\boldsymbol{n_m}$**-11** forma (piros vonal) és a diklórmetán gőzével visszaalakított kéken világító $\boldsymbol{k_v}$**-11** forma (kék szaggatott vonal) emissziós spektruma. (λ_{ex} = 365 nm)

17. táblázat. A ***k*-11** kristályos fázis reverzibilis mechanokróm lumineszcenciája során előállított formák emissziós adatai.

	λ_{max} (nm)	élettartam (μs)
***k*-11**	490	τ_1 = 460 (33%), τ_2 = 1700 (67%)
***n*$_m$-11**	690	τ_1 = 3,4 (33%), τ_2 = 14 (67%)
***k*$_v$-11**	490	τ_1 = 290 (40%), τ_2 = 1200 (60%)

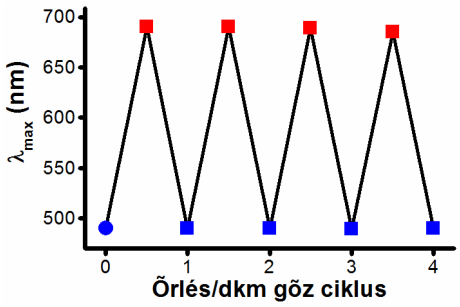
A ***k*-11** kristályos fázisból (33a. ábra) mechanikai őrléssel előállított ***n*$_m$-11** forma pordiffraktogramjában (33b. ábra) a csúcsok kiszélesedtek és intenzitásuk lecsökkent, ami arra utal, hogy egy rövidtávú rendezettséget mutató amorf fázis keletkezett. A mechanikai őrlés CTA fázisátalakulást idézett elő. A diklórmetán gőzével visszaalakított ***k*$_v$-11** forma pordiffraktogramjában (33c. ábra) éles csúcsok jelentek meg, melyek jó egyezést mutatnak a kiinduló ***k*-11** kristályos fázis pordiffraktogramjával. Oldószergőzök hatására ATC fázisátalakulás ment végbe és az amorf fázis visszaalakult a kiinduló kristályos fázisba.



33. ábra A ***k*-11** kristályos fázisból (a) előállított ***n*$_m$-11** amorf fázis (b) és a diklórmetán gőzével visszaalakított ***k*$_v$-11** kristályos fázis pordiffraktogramja.

A diklórmetán gőzzel visszaalakított, kék színnel lumineszkáló ***k*$_v$-11** formát újból mechanikai őrlésnek tettem ki. Az emissziós szín ismét narancsvörös színűre változott, majd diklórmetán gőzök hatására visszaalakult kékké. Az eltérő színnel lumineszkáló állapotok közötti dinamikus átkapcsolást egymás után többször megismételtem a mechanikai (őrlés) és kémiai (diklórmetán gőz) hatást felváltva alkalmazva. A 34. ábrán látható az egymást

követő mechanikai- és kémiai hatásokkal előidézett CTA|ATC fázisátalakulásokat kísérő emissziós maximum változások.



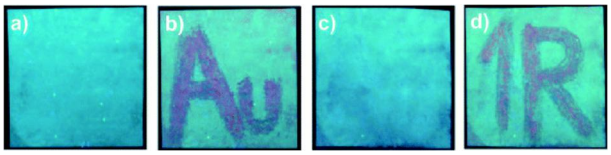
34. ábra. A **11** komplex emissziós maximumának változása az egymást követő mechanikai- és kémiai hatások következtében. Jelölések: ***k*-11** kiinduló forma, kék kör; mechanikai őrléssel előállított ***n_m*-11** forma, piros négyzet; diklórmetán gőzzel visszaalakított ***k_v*-11** forma, kék négyzet.

A PXRD eredmények alapján (33. ábra) nyilvánvaló vált, hogy a konformációsan flexibilis kétszálú $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikát külső hatásokra válaszoló reverzibilis mechanokróm lumineszcenciája olyan mechanizmuson keresztül valósul meg, mely lehetővé teszi a kristályos ás amorf állapot közötti dinamikus átkapcsolást. Az $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikát csavarodott alakja miatt a kristályrácson belül a molekulák közötti illeszkedés laza, a folyamatos mechanikai őrlés/hatás szétrombolja a kristályos rendet és amorf fázis képződéséhez vezet. Ahogy az az őrléssel előállított ***n_m*-11** forma pordiffraktogramján (33b. ábra) látszik, az amorf forma megőrizi a ***k*-11** forma némi „emlékét" elősegítve a kristályos rend újbóli kialakulását. Oldószergőzök jelenlétében a konformációsan flexibilis $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikát megnövekedett molekuláris mobilitásra tehet szert és így végbe mehetnek a kristályos rend újra szerveződéséhez szükséges konformációs változások. Ismeretes, hogy a molekuláris mobilitásnak fontos szerepe van az amorf fázis kristályosodási hajlamának meghatározásában.[213,214]

Megállapítható, hogy ez a külső hatásokra válaszoló konformációsan flexibilis $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikát lényegében egy *fázisváltó anyag,*[215] mely a különböző lumineszcens tulajdonságokkal rendelkező kristályos és amorf fázisok között reverzibilisen (CTA|ATC) átkapcsolható. Amint a bevezetőben láttuk, a *reverzibilis mechanokróm lumineszcencia* jelenségét a

$[Au(dppbz)_2]BF_4$ (7. séma)[38] és $[(F_5C_6Au)_2(\mu\text{-}1,4\text{-}CNC_6H_4)]$ (6. séma) komplexek[57,125] esetében részletesen nem értelmezték, azonban a fentiek alapján megállapítható, hogy ezek komplexek szintén fázisváltó anyagok, melyek az emissziós színüket CTA|ATC fázisátmenetek során változtatták meg.

A reverzibilis CTA|ATC fázisátalakulást kísérő lumineszcens színváltozás felhasználhatóságát egy egyszerű, *írás-törlés ciklus*t bemutató kísérlettel is szemléltettük. A kék színnel lumineszkáló ***k*-11** forma *n*-hexánnal készített szuszpenzióját szűrőpapírra vittük fel (35a. ábra) és levegőn megszárítottuk. Erre a lapocskára spatulával „felírtuk" az arany „Au" vegyjelét (35b. ábra), mely narancsvörös színnel világított a kék „táblán". A táblát diklórmetán gőzének segítségével töröltük le (35c. ábra) és egy új feliratot „1R" írtunk rá (35d. ábra).



35. ábra. A a) ***k*-11** forma *n*-hexánnal készített szuszpenziója szűrőpapíron, b) a spatulával felírt „Au", c) a diklórmetán gőzökkel törölt tábla és d) újraírva az "1R" felirattal. A képek 365 nm UV fénnyel vannak megvilágítva.

4.2.2. Az $[Au_2(xantphos)_2](BF_4)_2$ komplex előállítása oldószerrel támogatott szilárdfázisú mechanokémiai reakcióval és reverzibilis mechanokróm lumineszcenciája.

Irodalomból tudtuk, hogy az egymagvú $[Au(dppbz)_2](X)$ komplexekben az X^- anionok módosításával megváltoztatható az $[Au(dppbz)_2]^+$ kationos komplexek szilárdfázisú szerveződése, ami maga után vonta a fotolumineszcens tulajdonságok megváltozását is.[57] Az $[Au(dppbz)_2](X)$ komplex lumineszcens tulajdonságainak hangolására oldatfázisú anioncsere reakciókat használtak,[57] mechanokémiai úton megvalósított anioncsere reakcióra nem volt példa.

A bevezetőben már említettük, hogy az *oldószermentes* és *oldószerrel támogatott* szilárdfázisú mechanokémiai eljárások eredményesen használhatók

fémtartalmú szupramolekuláris vegyületek,[216–221] egymagvú koordinációs vegyületek,[153–155] metallamakrociklusok,[163] koordinációs polimerek és hálózatok[159–161] valamint fémorganikus vázszerkezetek előállítására.[164,165] Ismeretes, hogy az *oldószerrel támogatott mechanikai őrlés* kristályos-amorf (CTA),[119,120] amorf-kristályos (ATC)[121] illetve kristályos-kristályos (CTC)[122] fázisátalakulásokat is eredményezhet. A mechanokémiai szintézis során alkalmazott oldószer viszont kontrollálhatja a különböző polimorf módosulatoknak a képződését.[222–224] A 3. fejezetben bemutattuk, hogy az oldószermentes és oldószerrel támogatott szilárdfázisú mechanokémiai szintézissel hatékonyan tudtunk előállítani dicianoaurát(I)-alapú többfémes koordinációs polimereket. Ezek alapján, feltételeztük, hogy az anioncsere reakciók hatékonyan végrehajthatók oldószerrel támogatott mechanokémiai úton. Feltételeztük azt is, hogy a kétmagvú $[Au_2(xantphos)_2](X)_2$ komplex X^- anionjának a megváltoztatásával módosuló nem-kovalens kölcsönhatások és szilárdfázisú szerveződések új fotolumineszcens tulajdonságokat eredményeznek.

Célul tűztük ki egy *oldószerrel támogatott mechanokémiai eljárás* kidolgozását, mely hatékonyan alkalmazható kétmagvú $[Au_2(xantphos)_2](X)_2$ ($X = BF_4$, PF_6, SCN és CF_3SO_3) komplexek előállítására. A rázómalomban végzett reakció során a mechanikai hatást a őrlés időtartamával, frekvenciájával, valamint az őrlő edény és a golyók méretével szabályozhatjuk. Ezeknek a paramétereknek a beállítása jól ismételhetővé teszi a mechanokémiai reakciót, ami kézzel történő őrlés esetén csak nehezen kivitelezhető.

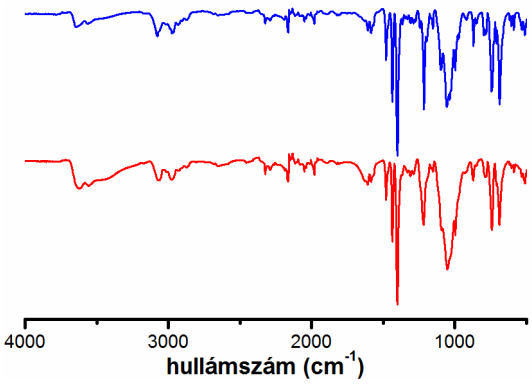
A mechanokémiai anioncsere reakciót (20. egyenlet) a **11** és $NaBF_4$ 1:2 mólarányú keverékének *vibrációs rázómalomban* (5 mL tégelyben) történő őrlésével (25 Hz) végeztük el „egy csepp” (80–120 µL) diklórmetánnal és vízzel támogatott módon.

$$[Au_2(xantphos)_2](NO_3)_2 + 2\,NaBF_4 \rightarrow [Au_2(xantphos)_2](BF_4)_2 + 2\,NaNO_3 \quad (20)$$

11 **12**

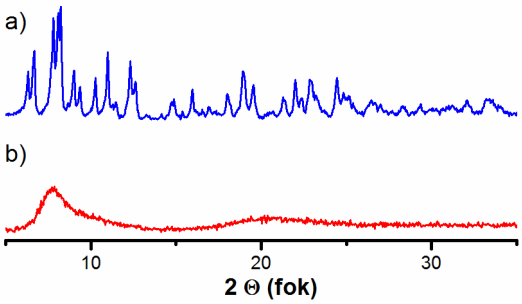
A mechanokémiai reakció (20. egyenlet) a $NaNO_3$ vízzel történő eltávolítását követően az anioncserélt $[Au_2(xantphos)_2](BF_4)_2$ (**12**) terméket eredményezte. A mechanokémiai anioncsre reakció időbeli előrehaladásának a vizsgálata az anionok infravörös színképben jól elkülönülő vegyértékrezgésére

jellemző sávnak a követésén keresztül valósult meg. A 36. ábrán látható, hogy 5 perc mechanikai őrlés hatására úgy a diklórmetánnal mint a vízzel támogatott mechanikai őrlésből nyert tisztított **12** komplexnek az IR spektrumából teljesen eltűnt a nitrát anionhoz rendelhető ν(NO) sáv (1344 cm^{-1}) és megjelent a BF_4^- anionhoz rendelhető új ν(BF) sáv (***k*-12**: 1057 valamint ***n*-12**: 1052 cm^{-1})



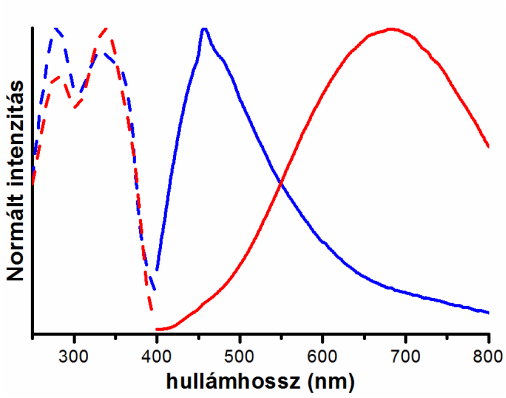
36. ábra A diklórmetánnal (kék) és vízzel támogatott (piros) mechanikai szintézissel előállított ***k*-12** és ***n*-12** komplexek FT-IR spektrumai.

A 37. ábrán bemutatott pordiffraktogramokból látszik, hogy a diklórmetánnal támogatott mechanokémiai reakció a kristályos ***k*-12**, a vízzel támogatott mechanokémiai reakció pedig az ***n*-12** amorf komplex képződésnek kedvezett.



37. ábra. A diklórmetánnal (kék) és vízzel támogatott (piros) mechanikai őrléssel előállított ***k*-12** és ***n*-12** komplexek pordiffraktogramjai.

A ***k*-11** kristályos komplexhez (λ_{max} = 490 nm, 15. táblázat) képest a ***k*-12** emissziós maximuma (λ_{max} = 457 nm, 18. táblázat) kék eltolódást mutat, azaz a $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikát *anion-függő lumineszcens tulajdonsággal* rendelkezik. *Kristályos és amorf fázisfüggő lumineszcencia* is megfigyelhető, hiszen a ***k*-12** kristályos fázis kék, az ***n*-12** amorf fázis pedig narancsvörös színnel lumineszkál 365 nm UV gerjesztés hatására. Az emissziós spektrumokat a 38. ábrán, az emissziós adatokat a 18. táblázatban foglaltuk össze.



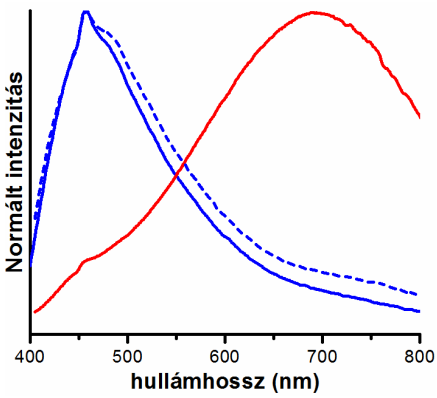
38. ábra. A ***k*-12** (kék) és ***n*-12** (piros) formák emissziós (folytonos vonal) és gerjesztési spektrumai (szaggatott vonal).

18. táblázat. Az anioncserélt ***k*-12** és ***n*-12** formák emissziós adatai.

	λ_{max} (nm)	élettartam (μs)
***k*-12**	457	τ_1 = 3,8 (34%), τ_2 = 16 (66%)
***n*-12**	685	τ_1 = 3,9 (35%), τ_2 = 14 (65%)

Az ***n*-12** formának a megléte előrevetítette, hogy a ***k*-12** kristályos fázis mechanikai őrlés hatására amorf fázisba alakítható. Elvégeztük a ***k*-12** kristályainak a mechanikai őrlését oldószer hozzáadása nélkül illetve víz (20 μL) jelenlétében is. A reakciót fotolumineszcens spektroszkópiával követtük, és azt találtuk, hogy a víz jelenlétében végrehajtott mechanikai őrlés hatására (60 perc) a narancs színnel lumineszkáló ***n_{rm}*-12** forma képződött, mely emissziós adatai (19. táblázat) közel megegyeztek az ***n*-12** amorf fázis emissziós adatival (18. táblázat). Ezután az ***n_{rm}*-12** formát diklórmetán (30 μL) jelenlétében őröltük, és már 3 perc után megképződött a kéken lumineszkáló

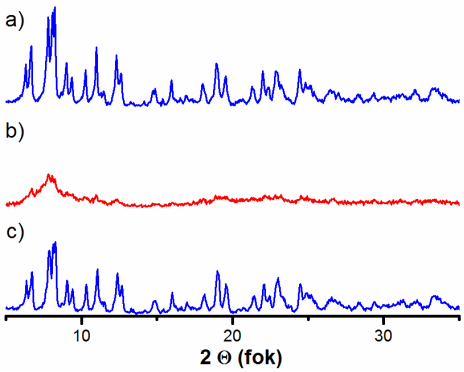
***k_{rm}*-12** forma. A reverzibilis mechanokróm lumineszcens átalakulás során felvett emissziós spektrumok a 39. ábrán láthatók, az emissziós adatokat a 19. táblázatban foglaltuk össze. A 40. ábrán látható pordiffraktogramokból megállapítható, hogy az oldószerrel támogatott őrlés hatására reverzibilis CTA|ATC fázisátalakulások mentek végbe és az ATC fázisátalakulás során képződött ***k_{rm}*-12** forma azonos a kiinduló ***k*-12** kristályos fázissal.



39.ábra A kék színnel lumineszkáló ***k*-12** formából (kék vonal) vízzel támogatott őrléssel előállított narancsvörös színnel emittáló ***n_{rm}*-12** forma (piros vonal) és a diklórmetánnal támogatott őrléssel visszaalakított kéken világító ***k_{rm}*-12** forma (kék szaggatott vonal) emissziós spektruma. (λ_{ex} = 365 nm)

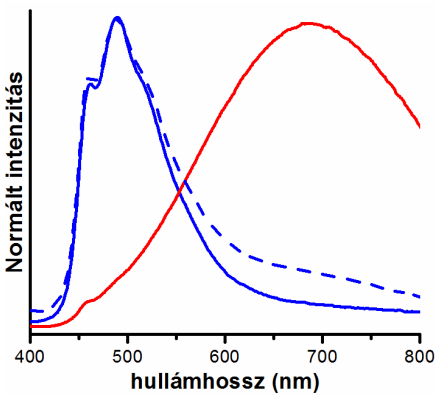
19. táblázat. A ***k*-12** kristályos fázis reverzibilis mechanokróm lumineszcenciája során előállított formák emissziós adatai.

	λ_{max} (nm)	élettartam (μs)
***k*-12**	457	τ_1 = 3,8 (34%), τ_2 = 16 (66%)
***n_{rm}*-12**	692	τ_1 = 3,9 (33%), τ_2 = 15 (67%)
***k_{rm}*-12**	457	τ_1 = 3,7 (29%), τ_2 = 14 (71%)



40. ábra A ***k*-12** kristályos fázisból (a) vízzel támogatott őrléssel előállított ***n*$_{rm}$-12** amorf fázis (b) és a diklórmetánnal támogatott őrléssel visszaalkított ***k*$_{rm}$-12** kristályos fázis (c) pordiffraktogramja.

A továbbiakban tanulmányoztuk a kiinduló ***k*-11** komplex *oldószerrel támogatott mechanikai őrlés*e során végbemenő fázisátalakulásokat és az azt kísérő lumineszcencia változásokat. Hasonlóan az előzőekhez, elvégeztük a ***k*-11** kristályainak a mechanikai őrlését rázómalomban, oldószer hozzáadása nélkül illetve víz (20 μL) jelenlétében is. Azt találtuk, hogy 9 perc őrlés hatására képződött narancsvörös színnel világító ***n*$_{rm}$-11** forma emissziós adatai [λ_{max} = 690 nm; τ_1 = 3,5 μs (33%), τ_2 = 15 μs (67%)] közel azonosak a ***n*-11** amorf fázis emissziós adataival (15. táblázat). Az amorf ***n*$_{rm}$-11** forma diklórmetánnal (30 μL) támogatott őrlés hatására visszaalakult a kiinduló kéken emittáló komplexszé. Az így képződött ***k*$_{rm}$-11** forma emissziós adatai [λ_{max} = 580 nm; τ_1 = 580 μs (38%), τ_2 = 2000 μs (62%)] jó egyezést mutatnak a kiinduló ***k*-11** kristályos fázis emissziós adataival (15. táblázat). A reverzibilis mechanokróm lumineszcens átalakulás során felvett emissziós spektrumok a 41. ábrán láthatók.



41. ábra A kék színnel lumineszkáló ***k*-11** formából (kék vonal) rázómalomban történő őrléssel előállított narancsvörös színnel emittáló ***n*$_{rm}$-11** forma (piros vonal) és a diklórmetánnal támogatott őrléssel visszaalakított kéken világító ***k*$_{rm}$-11** forma (kék szaggatott vonal) emissziós spektruma. (λ_{ex} = 365 nm)

Összefoglalásként elmondhatjuk, hogy 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**, kékeszöld ***z*-11** és sárga ***s*-11** színnel lumineszkáló kristályos és a narancsvörös színnel lumineszkáló ***n*-11** amorf fázisokat. A különböző színnel lumineszkáló kristályos ***k*-11**, ***z*-11** és ***s*-11** formák lehetővé tették a molekuláris konformációk, szerveződések és nem-kovalens kölcsönhatásoknak a szilárdfázisú lumineszcenciára gyakorolt hatásának a tanulmányozását. Azt találtuk, hogy a ***k*-11**, ***z*-11** és ***s*-11** kristályos formák szilárdfázisú szerveződésekor kialakuló π···π kölcsönhatások erősödésével egyidejűleg a **11** helikát emissziós maximuma a vörösbe tolódott el.

Kidolgoztunk egy *oldószerrel támogatott mechanokémiai eljárást* mely hatékonyan alkalmazható kétmagvú $[Au_2(xantphos)_2](X)_2$ (X = BF_4, PF_6, SCN és CF_3SO_3) komplexek előállítására, a dolgozatban a $[Au_2(xantphos)_2](BF_4)_2$ (**12**) szintézisét mutattuk be részletesen. Megmutattuk, hogy a mechanokémiai reakció során használt támogató oldószer (diklórmetán vagy víz) meghatározza a képződő komplex kristályosságát (kristályos vagy amorf). Az előállított kristályos ***k*-12** és amorf ***n*-12** formák különböző színnel lumineszkálnak, így elmondható, hogy a **12** helikát kristályos és amorf fázisfüggő lumineszcens

tulajdonsággal rendelkezik. Tanulmányoztuk a kétmagvú **11** és **12** helikátok különböző formáinak a külső hatásokkal módosítható optikai tulajdonságait.

Megállapítottuk, hogy a ***k*-11** és ***k*-12** helikátok reverzibilis mechanokróm lumineszcens tulajdonságokkal rendelkeznek, és CTA|ATC fázisátalakulások révén képesek megváltoztatni az emissziós színüket. A ***k*-11** kristályos fázis mechanikai erő hatására kék színű lumineszcenciáját narancsvörösre változtatta, miközben a $\boldsymbol{n_m}$**-11** amorf fázis képződött, ami diklórmetán gőzök hatására az amorf fázis visszaalakult a kiinduló *k*-11 formává. A kék színnel lumineszkáló ***k*-12** kristályos fázis víz jelenlétében végrehajtott mechanikai őrlés hatására a narancsvörös színnel emittáló amorf $\boldsymbol{n_{rm}}$**-12** formává alakul, ami diklórmetánnal őrölve visszalakul 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**).

A külső hatásokkal (mechanikai őrlés|oldószergőzök) indukált CTA|ATC fázisváltások során a kétmagvú-kétszálú **11** és **12** helikátok emissziós maximumban bekövetkező 200 nm (**11**) illetve 235 nm (**12**) eltolódása példátlanul nagy a mechanokróm lumineszcens anyagok körében.

5. Összefoglalás

Tanulmányoztuk a heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek szilárdfázisú szintézisét. Kidolgoztunk egy új mechanokémiai eljárást, mellyel egyszerűen és hatékonyan tudtuk előállítani átmenetifém(II)- (**1**–**4**) és organoón(IV)-dicianoaurátokat (**5** és **6**). A kidolgozott mechanokémiai eljárás lehetővé tette az **1** és **2** komplexeknek az oldatfázisú szintetikus eljárásnál nagyságrendekkel hatékonyabb előállítását. Azt találtuk, hogy az **5** komplex mechanokémiai szintézise támogató oldószer jelenlétében néhány perc alatt már végbemegy. Kristályosítottuk és egykristály-röntgendiffrakcióval meghatároztuk a szerkezetét az irodalomban nem ismert **6** komplexnek, melyben a $Ph_3Sn(IV)^+$ kationokhoz koordinálódó $[Au(CN)_2]^-$ anionok végtelen hosszú $\{Sn–NC–Au–CN\}_n$ egységekből felépülő láncokat alakítanak ki. Megállapítottuk, hogy a fenil-csoportok nagy térigénye miatt intermolekuláris Au···Au kölcsönhatások nem tudnak kialakulni.

Megvizsgáltuk az **5** komplex ioncsere reakcióit vizes közegben. Azt találtuk/kimutattuk, hogy a gyakorlatilag oldhatatlan **5** Me_2Sn^{2+} kationjai vizes közegben kicserélődtek M^{2+} átmenetifém(II) kationokra ($M^{2+} = Cu^{2+}$, Zn^{2+}, Ni^{2+} és Co^{2+}) és a **3**, **4**, **8** és **9** komplexek képződnek. Ezek a komplexek Me_2Sn^{2+} kationt feleslegben tartalmazó vizes oldatban nem alakulnak vissza az **5** komplexszé. Kimutattuk, hogy a kristályszerkezetében csatornákat tartalmazó **5** komplex számottevően képes megkötni CO és O_2 gázokat.

Munkánk folytatásaként megvizsgáltuk az előállított heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek külső hatásokkal módosítható optikai tulajdonságait. A rózsaszín **9** komplex mechanokróm tulajdonságú, őrlés hatására színét kékre változtatja, miközben a kobalt(II) centrumokhoz koordinálódott akva ligandumok fokozatosan lehasadnak és a **10** komplex keletkezik. Tanulmányoztuk a **10** komplex vapokróm tulajdonságát és azt találtuk, hogy amellett, hogy H_2O gőz hatására visszaalakult a kiinduló **9** komplexszé, MeOH, DMF, DMSO és py gőzében halványrózsaszín, EtOH és THF gőzében halványlila, NH_3 gőzében pedig okker színű **10·S** komplexek képződtek. A vapokróm színváltozás megfordítható volt, melegítés hatására a **10·S** komplexek visszaalakultak a kiinduló **10** komplexszé. Tanulmányoztuk az előállított heterofémes dicianoaurátok mechanokróm lumineszcenciáját, és azt találtuk, hogy a **7** komplex narancs színű lumineszcenciája mechanikai nyomás hatására kék színűvé változik.

A továbbiakban szisztematikus vizsgálatokat végeztünk a **11** komplex különböző kristályos és amorf formáinak az előállítása és tanulmányozása céljából, és a kristályosítási körülmények megváltoztatásával előállítottuk a **11** helikát kék (***k*-11**), kékeszöld (***z*-11**) és sárga (***s*-11**) színnel lumineszkáló kristályos, valamint a narancsvörös színnel lumineszkáló (***n*-11**) amorf fázisait. Meghatároztuk a ***k*-11**, ***z*-11** és ***s*-11** formák kristályszerkezetét. Az $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikátok a kristályrácsban π···π kölcsönhatásokon keresztül a ***k*-11** formában oszlopokba rendeződnek, a ***z*-11** formában téglafal mintázatba szerveződő dimerekké, az ***s*-11** forma kristályrácsában pedig helikális láncokká szerveződnek.

Tanulmányoztuk a kétmagvú **11** helikát különböző színnel lumineszkáló formáinak a külső hatásokkal módosítható optikai tulajdonságait. Azt találtuk, hogy a ***k*-11** kristályos fázis kék színű lumineszcenciája mechanikai erő hatására narancsvörösre változott. A mechanokróm lumineszcens színváltozás megfordítható volt, diklórmetán gőzök hatására ismét kialakult a kezdeti kék emissziós szín. Porröntgendiffrakciós vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a mechanokróm lumineszcens színváltozás során kristály-amorf (CTA), a visszaalakítás során amorf-kristály (ATC) fázisátalakulás megy végbe, azaz a **11** komplex fázisváltó anyag. Ez volt az első kétmagvú intramolekuláris aurofil kölcsönhatást tartalmazó arany(I) komplex, amely reverzibilis mechanokróm lumineszcens tulajdonsággal rendelkezik.

Kidolgoztunk egy oldószerrel támogatott mechanokémiai anioncsere eljárást, mely hatékonyan alkalmazható a tetrafluoroborát aniont tartalmazó kristályos és amorf fázisfüggő lumineszcens tulajdonságú **12** komplexek előállítására. A diklórmetánnal támogatott szilárdfázisú reakcióban a kék színnel lumineszkáló kristályos ***k*-12**, a vízzel támogatott reakcióban pedig a narancsvörös színnel lumineszkáló amorf ***n*-12** forma képződött. A ***k*-12** kristályos fázis víz jelenlétében végrehajtott mechanikai őrlés hatására átalakul az ***n*-12** amorf fázissá, mely diklórmetánnal őrölve visszaalakul a kiinduló kristályos ***k*-12** formává. A külső hatásokkal (mechanikai őrlés|oldószergőzök) indukált CTA|ATC fázisváltások során a kétmagvú-kétszálú **11** és **12** helikátok emissziós maximumban bekövetkező 200 nm (**11**) illetve 235 nm (**12**) eltolódás példátlanul nagy a mechanokróm lumineszcens anyagok körében.

A kidolgozott mechanokémiai eljárások lehetővé tették érdekes szerkezetű és tulajdonságú szupramolekuláris arany(I) komplexeknek és

dicianoaurát(I)-alapú heterofémes koordinációs polimereknek az előállítását. A kétmagvú arany(I) helikát kristályosítási körülményeinek a finomhangolásával sikerült eltérő lumineszcens tulajdonságú kristályos és amorf fázisoknak az előállítása. Az előállított szupramolekuláris arany(I) komplexek és dicianoaurát(I)-alapú heterofémes koordinációs polimerek egy része szerkezeti változatosságuk mellett külső hatásokkal megváltoztatható optikai tulajdonságokkal (mechanokróm és vapokróm, illetve mechanokróm és vapokróm lumineszcens) rendelkeznek. Ezek az anyagok potenciális felhasználást nyerhetnek mechanikai és kémiai szenzorokban, memória és adattároló eszközökben, és biztonsági tintákban.

6. Tézisek

Doktori munkám eredményeit az alábbi tézispontokban foglaltam össze:

1. 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 dicianoaurát(I)-alapú komplexek előállítására. Egykristály röntgendiffrakcióval meghatároztuk az irodalomban nem ismert **6** komplexnek a kristályszerkezetét.[1]

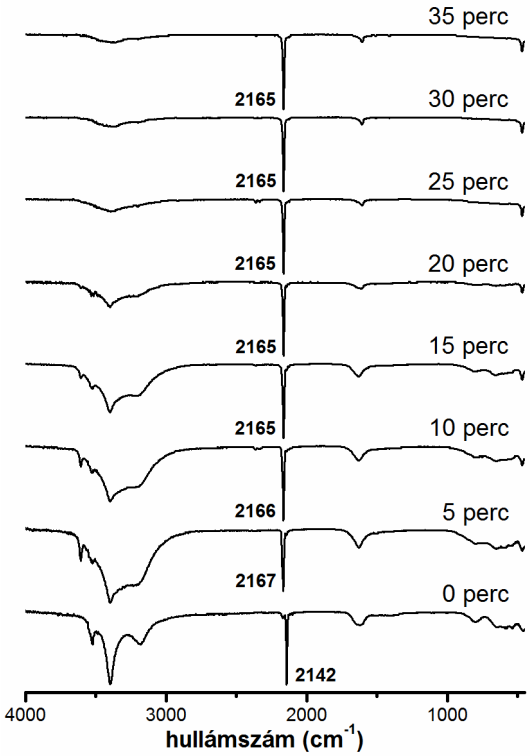
2. Bizonyítottuk, hogy az előállított heterofémes dicianoaurát(I)-alapú komplexek optikai tulajdonságai külső hatásokkal megváltoztathatók: a $Me_3Sn[Au(CN)_2]$ (**7**) mechanokróm lumineszcens, a $Co(H_2O)_2[Au(CN)_2]_2$ (**9**) reverzibilis mechanokróm, míg a $Co[Au(CN)_2]_2$ (**10**) reverzibilis vapokróm tulajdonságot mutat.[1, 2]

3. A kristályosítási körülmények finomhangolásával előállítottuk a kétmagvú kétszálú $[Au_2(xantphos)_2](NO_3)_2$ (**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 $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ 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 $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikátok között nem alakulnak ki intermolekuláris Au···Au kölcsönhatások, így a molekuláris szerveződést elsődlegesen a π···π kölcsönhatások irányítják.[3]

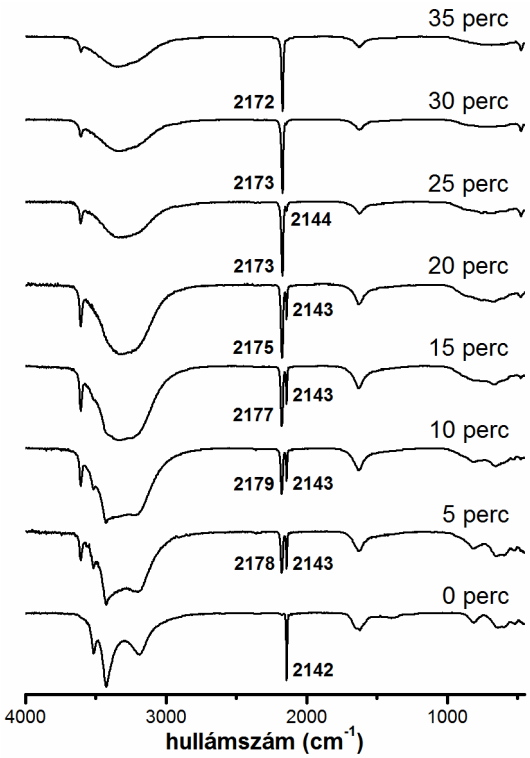
4. Kidolgoztunk egy új oldószerrel támogatott mechanokémiai eljárást a **11** komplex anionjának lecserélésére és így előállítottuk az $[Au_2(xantphos)_2](BF_4)_2$ (**12**) helikátot. Megmutattuk, hogy a mechanokémiai reakció során használt támogató oldószer (diklórmetán vagy víz) meghatározza a képződő komplex kristályosságát (kristályos vagy amorf).[4]

5. Bizonyítottuk, hogy a **11** és **12** helikátok kristályos és amorf fázisfüggő lumineszens 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 oldószergőzök segítségével indukált CTA|ATC fázisátalakulások révén képesek reverzibilisen megváltoztatni az emissziós színüket.[3, 4]

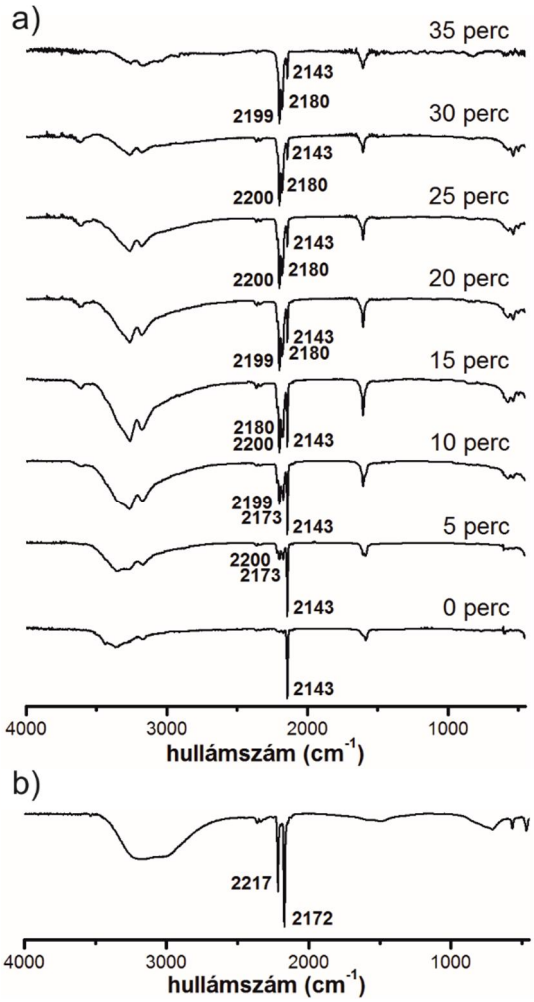
7. Melléklet



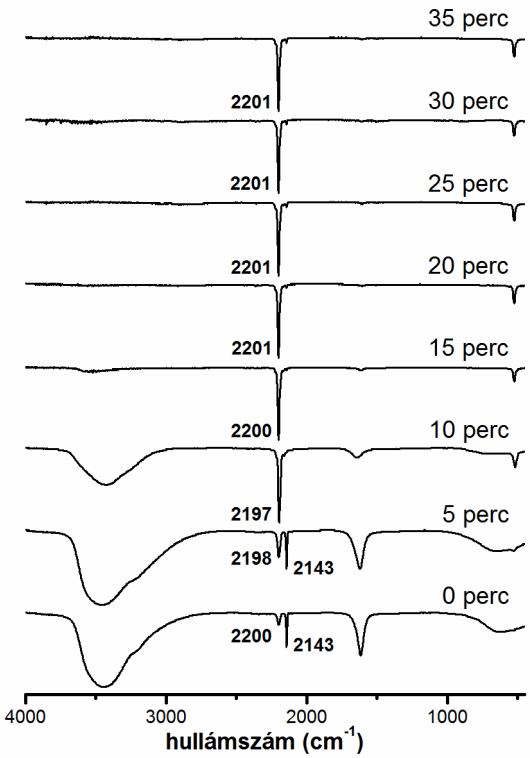
M1. ábra. Az **1** komplex mechanokémiai szintézie során felvett FT-IR spektrumok.



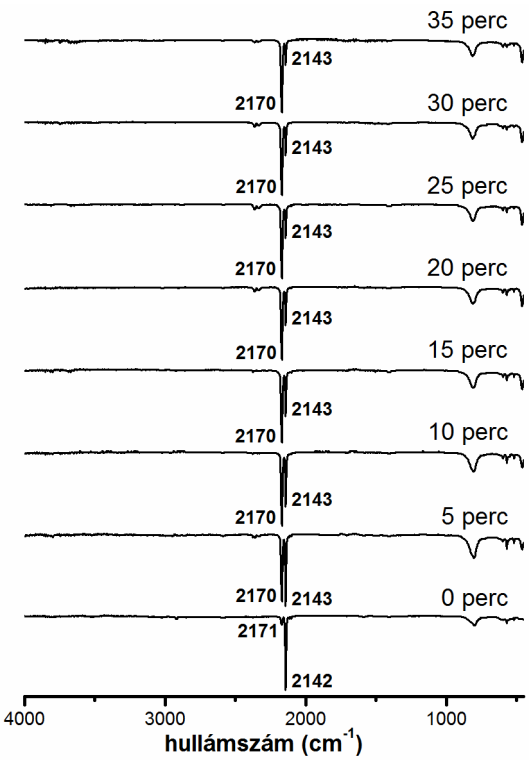
M2. ábra. Az **2** komplex mechanokémiai szintézie során felvett FT-IR spektrumok.



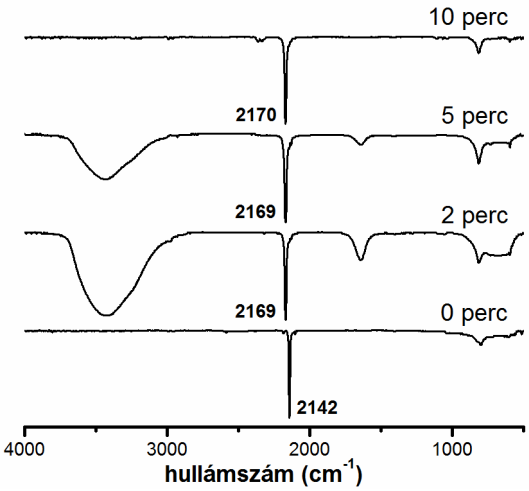
M3. ábra. A **3** komplex a) mechanokémiai szintézise során felvett és b) a megtisztított termék FT-IR spektruma.



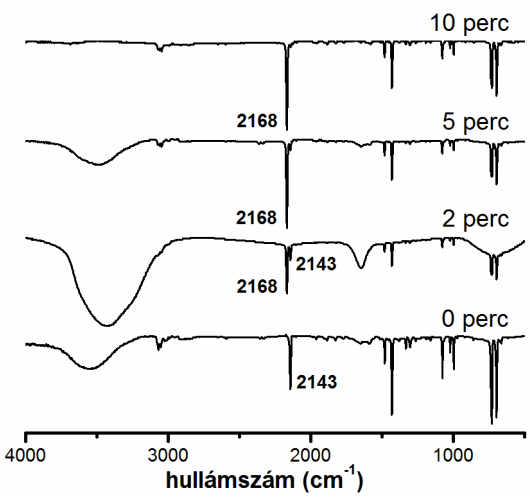
M4. ábra. A **4** komplex mechanokémiai szintézise során felvett FT-IR spektrumok.



M5. ábra. Az **5** komplex mechanokémiai szintézise során felvett FT-IR spektrumok.



M6. ábra. Az **5** komplex oldószerrel támogatott mechanokémiai szintézise során felvett FT-IR spektrumok.



M7. ábra. A **6** komplex oldószerrel támogatott mechanokémiai szintézise során felvett FT-IR spektrumok.

8. Irodalomjegyzék

(1) Lehn, J.-M. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27* (1), 89.
(2) Leigh, D. A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (47), 14506.
(3) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1931.
(4) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (1), 370.
(5) Gimeno, M. C.; Laguna, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (3), 511.
(6) *Modern Supramolecular Gold Chemistry*; Laguna, A., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008.
(7) Zhang, Z. Y.; Szlyk, E.; Palenik, G. J.; Colgate, S. O. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *44* (12), 2197.
(8) Jones, P. G. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *40* (8), 1320.
(9) Mingos, D. M. P.; Yau, J.; Menzer, S.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1995**, *32* (2), 319.
(10) Beck, J.; Strähle, J. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1986**, *25* (1), 95.
(11) Jones, P. G. *Gold Bull.* **1981**, *14* (3), 102.
(12) Jones, P. G. *Gold Bull.* **1981**, *14* (4), 159.
(13) Greenwood, N. N. (Norman N.; Earnshaw, A. (Alan). *Chemistry of the elements*; Butterworth-Heinemann, 1997.
(14) Scherbaum, F.; Grohmann, A.; Huber, B.; Krüger, C.; Schmidbaur, H. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27* (11), 1544.
(15) Schmidbaur, H. *Gold Bull.* **2000**, *33* (1), 3.
(16) Pyykko, P.; Desclaux, J. P. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12* (8), 276.
(17) Schmidbaur, H.; Graf, W.; Müller, G. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27* (3), 417.
(18) Deák, A.; Megyes, T.; Tárkányi, G.; Király, P.; Biczók, L.; Pálinkás, G.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (39), 12668.
(19) Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1806.
(20) Rogers, C. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233–234*, 341.
(21) Ungor, D.; Csapó, E.; Kismárton, B.; Juhász, Á.; Dékány, I. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2017**, *155*, 135.
(22) Hong, E. Y.-H.; Yam, V. W.-W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (3), 2616.
(23) Ma, Y.; Che, C.-M.; Chao, H.-Y.; Zhou, X.; Chan, W.-H.; Shen, J. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (10), 852.
(24) Wing-Wah Yam, V.; Chan, C.-L.; Wing-Kin Choi, S.; Man-Chung Wong, K.; Chung-Chin Cheng, E.; Yu, S.-C.; Ng, P.-K.; Chan, W.-K.; Cheung, K.-K. *Chem. Commun.* **2000**, No. 1, 53.
(25) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 1995.

(26) Yan, D.; Evans, D. G. *Mater. Horizons* **2014**, *1* (1), 46.
(27) Sagara, Y.; Kato, T. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (8), 605.
(28) Lehn, J.-M. *Science (80-.).* **2002**, *295* (5564), 2400.
(29) Reinhoudt, D. N.; Crego-Calama, M. *Science (80-.).* **2002**, *295* (5564), 2403.
(30) Kato, T. *Science (80-.).* **2002**, *295* (5564), 2414.
(31) Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science (80-.).* **2002**, *295* (5564), 2418.
(32) Bamfield, P. *Chromic Phenomena*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2010.
(33) Bariáin, C.; Matías, I. R.; Romeo, I.; Garrido, J.; Laguna, M. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77* (15), 2274.
(34) Bariain, C.; Matías, I. R.; Fdez-Valdivielso, C.; Elosúa, C.; Luquin, A.; Garrido, J.; Laguna, M. *Sensors Actuators B Chem.* **2005**, *108* (1–2), 535.
(35) Luquin, A.; Bariáin, C.; Vergara, E.; Cerrada, E.; Garrido, J.; Matias, I. R.; Laguna, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19* (12), 1232.
(36) 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.
(37) Strasser, C. E.; Catalano, V. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (29), 10009.
(38) United States Patent: 8999718.
(39) Leznoff, D. B.; Lefebvre, J. *Gold Bull.* **2005**, *38* (2), 47.
(40) Zhang, X.; Chi, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (21), 3376.
(41) Chi, Z.; Zhang, X.; Xu, B.; Zhou, X.; Ma, C.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (10), 3878.
(42) United States Patent: 7261680.
(43) *Mechanochromic Fluorescent Materials*; Xu, J., Chi, Z., Eds.; Smart Materials Series; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2014.
(44) Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1966**, *0* (0), 1711.
(45) Hidai, M.; Tominari, K.; Uchida, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (1), 110.
(46) Noyori, R. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41* (12), 2008.
(47) Grubbs, R. H. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349* (1–2), 34.
(48) Slatford, P. A.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47* (38), 6787.
(49) Kranenburg, M.; van der Burgt, Y. E. M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goubitz, K.; Fraanje, J. *Organometallics* **1995**, *14* (6), 3081.

(50) Finkelstein, A. E.; Walz, D. T.; Batista, V.; Mizraji, M.; Roisman, F.; Misher, A. *Ann. Rheum. Dis.* **1976**, *35* (3), 251.
(51) Shaw, C. F. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (9), 2589.
(52) James, S. L. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (6), 1744.
(53) Gimeno, M. C. In *Modern Supramolecular Gold Chemistry*; Laguna, A., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008; pp 1–63.
(54) Ito, H.; Saito, T.; Miyahara, T.; Zhong, C.; Sawamura, M. *Organometallics* **2009**, *28* (16), 4829.
(55) Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Jones, P. G. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1992**, *38* (10), 1601.
(56) Cooke, P. A.; Perera, S. D.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M.; Vessey, J. D. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1997**, *462* (3), 435.
(57) Osawa, M.; Kawata, I.; Igawa, S.; Hoshino, M.; Fukunaga, T.; Hashizume, D. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (40), 12114.
(58) Schmidbaur, H.; Graf, W.; Müller, G. *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69* (7), 1748.
(59) Berners-Price, S. J.; Sadler, P. J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (21), 3822.
(60) Berners-Price, S. J.; Colquhoun, L. A.; Healy, P. C.; Byriel, K. A.; Hanna, J. V. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1992**, *26* (23), 3357.
(61) Posey, F. A.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (2), 255.
(62) Irwin, M. J.; Vittal, J. J.; Yap, G. P. A.; Puddephatt, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (51), 13101.
(63) Puddephatt, R. J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 2012.
(64) Brandys, M.-C.; Puddephatt, R. J. *Chem. Commun.* **2001**, No. 14, 1280.
(65) Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Fernandez, E.; Villacampa, M. D.; Jones, P. G.; Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1983**, No. 8, 1679.
(66) Zhang, T.-L.; Qin, Y.; Meng, X.-G. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2005**, *61* (12), m2588.
(67) Lin, I. J. B.; Hwang, J. M.; Feng, D.-F.; Cheng, M. C.; Wang, Y. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (16), 3467.
(68) Pintado-Alba, A.; de la Riva, H.; Nieuwhuyzen, M.; Bautista, D.; Raithby, P. R.; Sparkes, H. A.; Teat, S. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Lagunas, M. C. *Dalt. Trans.* **2004**, *2* (21), 3459.
(69) Deák, A.; Jobbágy, C.; Marsi, G.; Molnár, M.; Szakács, Z.; Baranyai, P. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (32), 11495.
(70) Schmidbaur, H.; Wohlleben, A.; Wagner, F.; Orama, O.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1977**, *110* (5), 1748.
(71) Bates, P. A.; Waters, J. M. *Inorganica Chim. Acta* **1985**, *98* (2), 125.
(72) Eggleston, D. S.; Chodosh, D. F.; Girard, G. R.; Hill, D. T. *Inorganica*

Chim. Acta **1985**, *108* (4), 221.
(73) Kaim, W.; Dogan, A.; Klein, A.; Záliš, S. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2005**, *631* (8), 1355.
(74) Schmidbaur, H.; Bissinger, P.; Lachm, J.; Steigeimann, O. *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1711.
(75) Van Calcar, P. M.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (23), 5231.
(76) Jones, P. G. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1980**, *36* (11), 2775.
(77) Mohamed, A. A.; Krause Bauer, J. A.; Bruce, A. E.; Bruce, M. R. M. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59* (3), m84.
(78) Deák, A.; Tunyogi, T.; Tárkányi, G.; Király, P.; Pálinkás, G. *CrystEngComm* **2007**, *9* (8), 640.
(79) Pawlowski, V.; Kunkely, H.; Vogler, A. *Inorganica Chim. Acta* **2004**, *357* (4), 1309.
(80) Concepción Gimeno, M.; Laguna, A. *Gold Bull.* **1999**, *32* (3), 90.
(81) Tunyogi, T.; Deák, A. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2010**, *66* (5), m133.
(82) Schuh, W.; Kopacka, H.; Wurst, K.; Peringer, P. *Chem. Commun.* **2001**, *57* (21), 2186.
(83) Deák, A.; Tunyogi, T.; Károly, Z.; Klébert, S.; Pálinkás, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (39), 13627.
(84) Tunyogi, T.; Deák, A.; Tárkányi, G.; Király, P.; Pálinkás, G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (6), 2049.
(85) Niel, V.; Thompson, A. L.; Muñoz, M. C.; Galet, A.; Goeta, A. E.; Real, J. A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42* (32), 3760.
(86) Galet, A.; Muñoz, M. C.; Martínez, V.; Real, J. A. *Chem. Commun. (Camb).* **2004**, No. C, 2268.
(87) Galet, A.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. *Chem. Commun. (Camb).* **2006**, *888* (3), 4321.
(88) Agustí, G.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (23), 9646.
(89) Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (7), 2552.
(90) 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.
(91) Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Patterson, H. H.; Fackler, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (45), 11237.
(92) Stender, M.; White-morris, R. L.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (15), 4504.

(93) 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.
(94) 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.
(95) Lefebvre, J.; Batchelor, R. J.; Leznoff, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (49), 16117.
(96) Katz, M. J.; Ramnial, T.; Yu, H.-Z.; Leznoff, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (32), 10662.
(97) 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.
(98) Katz, M. J.; Leznoff, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (51), 18435.
(99) Katz, M. J.; Aguiar, P. M.; Batchelor, R. J.; Bokov, A. A.; Ye, Z.-G.; Kroeker, S.; Leznoff, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (11), 3669.
(100) Greer, B. J.; Michaelis, V. K.; Katz, M. J.; Leznoff, D. B.; Schreckenbach, G.; Kroeker, S. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (13), 3609.
(101) Korčok, J. L.; Katz, M. J.; Leznoff, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (13), 4866.
(102) Goodwin, A. L.; Kennedy, B. J.; Kepert, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (18), 6334.
(103) Deák, A.; Tunyogi, T.; Pállnkás, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (8), 2815.
(104) Lefebvre, J.; Tyagi, P.; Trudel, S.; Pacradouni, V.; Kaiser, C.; Sonier, J. E.; Leznoff, D. B. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (1), 55.
(105) Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.; Liminga, R.; Eisenmann, E. T. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73* (9), 4585.
(106) Eisenmann, E. T. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124* (12), 1957.
(107) Abrahams, S. C.; Zyontz, L. E.; Bernstein, J. L. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76* (11), 5458.
(108) Lefebvre, J.; Trudel, S.; Hill, R. H.; Leznoff, D. B. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (24), 7156.
(109) Lefebvre, J.; Callaghan, F.; Katz, M. J.; Sonier, J. E.; Leznoff, D. B. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (26), 6748.
(110) Philp, D.; Stoddart, J. F. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1996**, *35* (11), 1154.
(111) Prins, L. J.; Reinhoudt, D. N.; Timmerman, P. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40* (13), 2382.
(112) Janiak, C. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, *95* (21), 3885.
(113) Stang, P. J. *Chem. New Zeal.* **2011**, *75* (4), 180.
(114) Omary, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Gonser, M. W. A.; Elbjeirami, O.; Grimes, T.; Cundari, T. R.; Diyabalanage, H. V. K.;

Palehepitiya Gamage, C. S.; Dias, H. V. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (23), 8200.
(115) Gussenhoven, E. M.; Fettinger, J. C.; Pham, D. M.; Malwitz, M. M.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (31), 10838.
(116) Fernández, E. J.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Pyykkö, P.; Sundholm, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (30), 7287.
(117) Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Laguna, A.; Mohamed, A. A.; Fackler, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (8), 2022.
(118) Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249* (13–14), 1423.
(119) Crowley, K. J.; Zografi, G. *J. Pharm. Sci.* **2002**, *91* (2), 492.
(120) Sheth, A. R.; Lubach, J. W.; Munson, E. J.; Muller, F. X.; Grant, D. J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (18), 6641.
(121) Caira, M. R.; Robbertse, Y.; Bergh, J. J.; Song, M.; De Villiers, M. M. *J. Pharm. Sci.* **2003**, *92* (12), 2519.
(122) Ghosh, S.; Mondal, A.; Kiran, M. S. R. N.; Ramamurty, U.; Reddy, C. M. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (10), 4435.
(123) Assefa, Z.; Omary, M. A.; McBurnett, B. G.; Mohamed, A. A.; Patterson, H. H.; Staples, R. J.; Fackler, J. P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (24), 6274.
(124) Balch, A. L. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (15), 2641.
(125) 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.
(126) Ito, H.; Muromoto, M.; Kurenuma, S.; Ishizaka, S.; Kitamura, N.; Sato, H.; Seki, T. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (May), 2009.
(127) Seki, T.; Sakurada, K.; Ito, H. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (49), 12828.
(128) Laguna, A.; Lasanta, T.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Naumov, P.; Olmos, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (2), 456.
(129) Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Lachicotte, R. J.; Gysling, H. J.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (6), 1329.
(130) Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Puelles, R. C.; Laguna, A.; Mohamed, A. a; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (18), 8069.
(131) Zhang, X.; Li, B.; Chen, Z.-H.; Chen, Z.-N. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (23), 11427.
(132) Lefebvre, J.; Korčok, J. L.; Katz, M. J.; Leznoff, D. B. *Sensors* **2012**, *12* (12), 3669.

(133) White-Morris, R. L.; Olmstead, M. M.; Attar, S.; Balch, A. L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (14), 5021.
(134) Vickery, J. C.; Olmstead, M. M.; Fung, E. Y.; Balch, A. L. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36* (11), 1179.
(135) Colacio, E.; Lloret, F.; Kivekäs, R.; Ruiz, J.; Suárez-Varela, J.; Sundberg, M. R. *Chem. Commun.* **2002**, No. 6, 592.
(136) Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27* (3), 435.
(137) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64* (1), 112.
(138) Spek, A. L. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **2009**, *65* (2), 148.
(139) 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.
(140) Bowmaker, G. A. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (4), 334.
(141) Friščić, T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (9), 3493.
(142) Hasa, D.; Miniussi, E.; Jones, W. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (8), 4582.
(143) Takacs, L. *JOM* **2000**, *52* (1), 12.
(144) Harris, K. D. M. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (1), 12.
(145) Toda, F.; Tanaka, K.; Sekikawa, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, *0* (4), 279.
(146) Tanaka, K.; Toda, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (3), 1025.
(147) Etter, M. C.; Reutzel, S. M.; Choo, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (10), 4411.
(148) Etter, M. C.; Frankenbach, G. M. *Chem. Mater.* **1989**, *1* (1), 10.
(149) Belcher, W. J.; Longstaff, C. A.; Neckenig, M. R.; Steed, J. W. *Chem. Commun.* **2002**, *2* (15), 1602.
(150) Braga, D.; D'Agostino, S.; Grepioni, F.; Gandolfi, M.; Rubini, K. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (18), 4765.
(151) Braga, D.; Gandolfi, M.; Lusi, M.; Polito, M.; Rubini, K.; Grepioni, F. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7* (5), 919.
(152) Braga, D.; Gandolfi, M.; Lusi, M.; Paolucci, D.; Polito, M.; Rubini, K.; Grepioni, F. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13* (18), 5249.
(153) Nichols, P. J.; Raston, C. L.; Steed, J. W. *Chem. Commun.* **2001**, No. 12, 1062.
(154) Orita, A.; Jiang, L.; Nakano, T.; Ma, N.; Otera, J. *Chem. Commun.* **2002**, No. 13, 1362.
(155) Nakamura, A.; Sato, T.; Kuroda, R. *Chem. Commun.* **2004**, No. 24,

2858.
(156) Bowmaker, G. A.; Chaichit, N.; Pakawatchai, C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalt. Trans.* **2008**, No. 22, 2926.
(157) Bowmaker, G. A.; Hanna, J. V; Skelton, B. W.; White, A. H. *Chem. Commun.* **2009**, No. 16, 2168.
(158) Bowmaker, G. A.; Hanna, J. V; Hart, R. D.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalt. Trans.* **2008**, No. 39, 5290.
(159) Braga, D.; Curzi, M.; Grepioni, F.; Polito, M. *Chem. Commun.* **2005**, No. 23, 2915.
(160) Yoshida, J.; Nishikiori, S.; Kuroda, R. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (34), 10570.
(161) Kuroda, R.; Yoshida, J.; Nakamura, A.; Nishikiori, S. *CrystEngComm* **2009**, *11* (3), 427.
(162) Braga, D.; Curzi, M.; Johansson, A.; Polito, M.; Rubini, K.; Grepioni, F. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45* (1), 142.
(163) Balema, V. P.; Wiench, J. W.; Pruski, M.; Pecharsky, V. K. *Chem. Commun.* **2002**, No. 15, 1606.
(164) Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L. *CrystEngComm* **2006**, *8* (3), 211.
(165) 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.
(166) Friščić, T.; Reid, D. G.; Halasz, I.; Stein, R. S.; Dinnebier, R. E.; Duer, M. J. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (4), 712.
(167) Yuan, W.; Friščić, T.; Apperley, D.; James, S. L. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (23), 3916.
(168) Kaupp, G. *CrystEngComm* **2006**, *8* (11), 794.
(169) Kulesza, P. J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (13), 2395.
(170) Brandt, P.; Brimah, A. K.; Fischer, R. D. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27* (11), 1521.
(171) Gans, P.; Gill, J. B.; Johnson, L. H. **1987**, 673.
(172) Hoskins, B. F.; Robson, R.; Scarlett, N. V. Y. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, *34* (11), 1203.
(173) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. In *Chemistry of the Elements*; Elsevier, 1997; pp 1113–1143.
(174) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. In *Chemistry of the Elements*; Elsevier, 1997; pp 1144–1172.
(175) Hettiarachchi, S. R.; Rawashdeh-omary, M. A.; Kanan, S. M.; Omary, M. A.; Patterson, H. H.; Tripp, C. P. *J. Phys. Chem. B* **2002**, No. I, 10058.
(176) Nagasundaram, N.; Roper, G.; Biscoe, J.; Chai, J. W.; Patterson, H. H.;

Blom, N.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (17), 2947.
(177) Wing-Wah Yam, V.; Chung-Chin Cheng, E. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; pp 269–309.
(178) Balch, A. L. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007; pp 1–40.
(179) Coker, N. L.; Krause Bauer, J. A.; Elder, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (1), 12.
(180) Assefa, Z.; McBurnett, B. G.; Staples, R. J.; Fackler, J. P.; Assmann, B.; Angermaier, K.; Schmidbaur, H. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (1), 75.
(181) White-Morris, R. L.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (4), 1033.
(182) Dincă, M.; Long, J. R. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (36), 6766.
(183) Kaye, S. S.; Long, J. R. *Chem. Commun.* **2007**, *414* (43), 4486.
(184) Thallapally, P. K.; Motkuri, R. K.; Fernandez, C. A.; McGrail, B. P.; Behrooz, G. S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (11), 4909.
(185) Culp, J. T.; Smith, M. R.; Bittner, E.; Bockrath, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (37), 12427.
(186) Zamora, B.; Autie, M.; Contreras, J. L.; Centeno, M.; Reguera, E. *Sep. Sci. Technol.* **2010**, *45* (5), 692.
(187) Kaye, S. S.; Choi, H. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (50), 16921.
(188) Prasad, T. K.; Hong, D. H.; Suh, M. P. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (47), 14043.
(189) Kaye, S. S.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (18), 6506.
(190) Nakayama, H.; Nishida, J. I.; Takada, N.; Sato, H.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (4), 671.
(191) Schäfer, C. G.; Gallei, M.; Zahn, J. T.; Engelhardt, J.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (11), 2309.
(192) Mutai, T.; Satou, H.; Araki, K. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (9), 685.
(193) Zhang, H.; Zhang, Z.; Ye, K.; Zhang, J.; Wang, Y. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (18), 2369.
(194) Lim, S. H.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (26), 10229.
(195) Malwitz, M. A.; Lim, S. H.; White-Morris, R. L.; Pham, D. M.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (26), 10885.
(196) Lu, W.; Zhu, N.; Che, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (51), 16081.
(197) Balch, A. L. *Gold Bull.* **2004**, *37* (1–2), 45.
(198) Toronto, D. V.; Weissbart, B.; Tinti, D. S.; Balch, A. L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (9), 2484.
(199) Koshevoy, I. O.; Lin, C.-L.; Karttunen, A. J.; Haukka, M.; Shih, C.-W.;

Chou, P.-T.; Tunik, S. P.; Pakkanen, T. A. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (19), 5533.
(200) Lee, Y.-A.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (26), 7778.
(201) Schneider, J.; Lee, Y. A.; Pérez, J.; Brennessel, W. W.; Flaschenriem, C.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (3), 957.
(202) Catalano, V. J.; Horner, S. J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (25), 8430.
(203) Kuchison, A. M.; Wolf, M. O.; Patrick, B. O. *Chem. Commun.* **2009**, No. 47, 7387.
(204) Tárkányi, G.; Király, P.; Pálinkás, G.; Deák, A. *Magn. Reson. Chem.* **2007**, *45* (11), 917.
(205) Bernstein, J.; Davey, R. J.; Henck, J. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, *38* (23), 3440.
(206) Das, D.; Barbour, L. J. *Chem. Commun.* **2008**, No. 41, 5110.
(207) Luo, X.; Li, J.; Li, C.; Heng, L.; Dong, Y. Q.; Liu, Z.; Bo, Z.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (29), 3261.
(208) Currie, L.; Fernandez-Cestau, J.; Rocchigiani, L.; Bertrand, B.; Lancaster, S. J.; Hughes, D. L.; Duckworth, H.; Jones, S. T. E.; Credgington, D.; Penfold, T. J.; Bochmann, M. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (1), 105.
(209) Yoshii, R.; Suenaga, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (19), 7231.
(210) Dong, Y.; Xu, B.; Zhang, J.; Tan, X.; Wang, L.; Chen, J.; Lv, H.; Wen, S.; Li, B.; Ye, L.; Zou, B.; Tian, W. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (43), 10782.
(211) Zhang, X.; Chi, Z.; Zhang, J.; Li, H.; Xu, B.; Li, X.; Liu, S.; Zhang, Y.; Xu, J. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (23), 7606.
(212) Yoon, S.-J.; Chung, J. W.; Gierschner, J.; Kim, K. S.; Choi, M.-G.; Kim, D.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (39), 13675.
(213) Braun, D. E.; Kahlenberg, V.; Gelbrich, T.; Ludescher, J.; Griesser, U. J. *CrystEngComm* **2008**, *10* (11), 1617.
(214) Jayasankar, A.; Somwangthanaroj, A.; Shao, Z. J.; Rodr??guez-Hornedo, N. *Pharm. Res.* **2006**, *23* (10), 2381.
(215) Raoux, S.; Wełnic, W.; Ielmini, D. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 240.
(216) Stein, A.; Keller, S. W.; Mallouk, T. E. *Science (80-.).* **1993**, *259* (5101), 1558.
(217) Braga, D.; Grepioni, F. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43* (31), 4002.
(218) Braga, D.; Grepioni, F. *Chem. Commun.* **2005**, No. 29, 3635.
(219) Braga, D.; Giaffreda, S. L.; Grepioni, F.; Pettersen, A.; Maini, L.; Curzi, M.; Polito, M. *Dalt. Trans.* **2006**, No. 10, 1249.
(220) Garay, A. L.; Pichon, A.; James, S. L. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (6), 846.

(221) Chandrasekhar, V.; Baskar, V.; Boomishankar, R.; Gopal, K.; Zacchini, S.; Bickley, J. F.; Steiner, A. *Organometallics* **2003**, *22* (18), 3710.
(222) Trask, A. V.; Motherwell, W. D. S.; Jones, W. *Chem. Commun.* **2004**, No. 7, 890.
(223) Trask, A. V; Shan, N.; Motherwell, W. D.; Jones, W.; Feng, S.; Tan, R. B.; Carpenter, K. J. *Chem Commun* **2005**, No. 7, 880.
(224) Altheimer, B. D.; Pagola, S.; Zeller, M.; Mehta, M. A. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (8), 3447.

Az értekezés alapját képező és mellékelt közlemények

1. A Versatile Solvent-Free Mechanochemical Route to the Synthesis of Heterometallic Dicyanoaurate-Based Coordination Polymers
   Cs. Jobbágy, T. Tunyogi, G. Pálinkás, A. Deák
   Inorg. Chem., **2011**, *50*, 7301-7308. (IF: 4.601)

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. Pálinkás
   Gold Bull. **2012**, *45*, 35-41. (IF: 2.434)

3. A stimuli-responsive double-stranded digold(I) helicate
   Cs. Jobbágy, M. Molnár, P. Baranyai, A. Hamza, G. Pálinkás, A. Deák
   CrystEngComm, **2014**, *16*, 3192-3202. (IF: 4.034)

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)

Az értekezéshez szorosan nem kapcsolódó közlemények listája

1. Stimuli-Responsive Dynamic Gold Complexes
   Cs. Jobbágy, A. Deák
   Eur. J. Inorg. Chem., **2014**, 4434-4449. (IF: 2.942)

2. 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)

3. 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)

4. 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)

5. 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)

6. 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)

Előadások, poszterek:

1. Oldószermentes mechanokémiai eljárás többfémes 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 Pálinkás 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*

Nyilatkozat

Alulírott Jobbágy Csaba kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2018. május 30.

Jobbágy Csaba

Az értekezés alapját képező közlemények