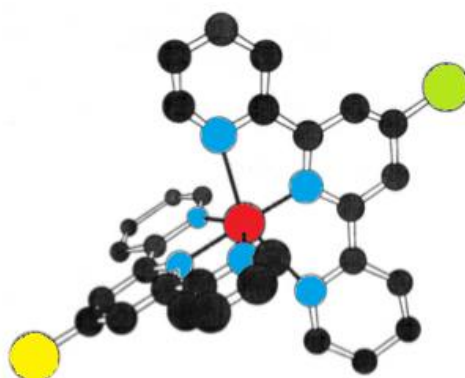




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων του Ru (II) με
τροποποιημένες τερπυριδίνες**



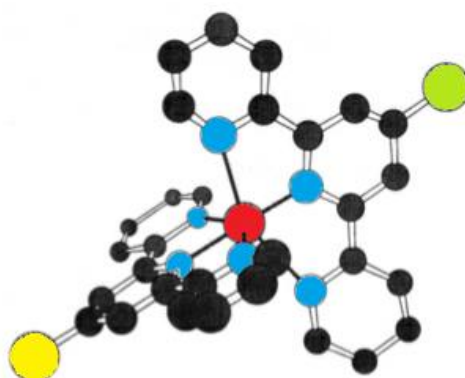
Γκίκας Ανδρέας
Χημικός

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων του Ru (II) με
τροποποιημένες τερπυριδίνες**



Γκίκας Ανδρέας
Χημικός

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017

Ημερομηνία αίτησης του Γκίκα Ανδρέα-.....-.....

Επιβλέπων μέλος ΔΕΠ:

Γαρούφης Αχιλλέας

Θέμα: « Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων του Ru (II) με τροποποιημένες τερπυριδίνες »

ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.:

1. Γαρούφης Αχιλλέας, Καθηγητής
2. Μαλανδρίνος Γεράσιμος, Αν. Καθηγητής
3. Πλακατούρας Ιωάννης, Καθηγητής

Έγκριση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στις-.....-.....

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Λέκκα Μαρία-Ελένη, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του Τμήματος
Βαμβέτσου Ζωή-Βαλεντίνα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας ερευνητικής εργασίας για την απόκτηση Διπλώματος Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης του Τμήματος Χημείας, πραγματοποιήθηκε στο ερευνητικό Εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τη χρονική περίοδο Οκτώβριος 2014 - Ιούνιος 2017 .

Η ανάθεση του θέματος, η επίβλεψη και η καθοδήγηση έγινε από τον καθηγητή Ανόργανης Χημείας κ. Αχιλλέα Γαρούφη.

Οι ευχαριστίες μου απευθύνονται κατ' αρχήν στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αχιλλέα Γαρούφη για την επίβλεψη την καθοδήγηση, καθώς και την κατανόηση που έδειξε σε όλες τις επιστημονικές δυσκολίες που αντιμετώπισα.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους φίλους και συναδέλφους μου Δρ. Υψηλάντη Κωνσταντίνο και Τσώλη Θεόδωρο, για την αμέριστη βοήθεια και την ακούραστη ηθική τους συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής μου. Όπως επίσης, την Γεωργιανού Μαριαλένα καθώς και όλα τα παιδιά με τα οποία συνεργαστήκαμε στο εργαστήριο. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνάδελφο, φίλο και συγκάτοικό μου Κιαπέκο Αλέξανδρο για την άψογη συνεργασία στο εργαστήριο, τη βοήθεια και την υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής. Επιπλέον, ευχαριστώ τους πολύ καλούς μου φίλους και συναδέλφους Ασημακίδη Παναγιώτη, Καραγεώργο Λευτέρη, Πανταζή Παναγιώτη, Παπαοικονόμου Κατερίνα και Ρούτση Τάσο για τα πολύ όμορφα χρόνια που μου χάρισαν κατά τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων.

Τέλος, δε θα μπορούσα να μην αναφερθώ στην οικογένειά μου. Ένα τεράστιο ευχαριστώ στους γονείς μου και τον αδερφό μου Κώστα, για τη στήριξη και την αμέριστη συμπαράστασή τους, όλα αυτά τα χρόνια, που κατέστησαν την προσπάθεια μου αυτή δυνατή.

ΣΚΟΠΟΣ

Το ζήτημα της δημιουργίας олиγομερών σταθερών δομών, κυρίως συμπλόκων του ρουθηνίου, αποτελεί σημαντική πρόκληση από συνθετικής πλευράς γιατί η μελέτη τέτοιων συστημάτων στη φωτοπροκαλούμενη μεταφορά ηλεκτρονίων, παρουσιάζει μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον για ποικίλες εφαρμογές.

Ένας τρόπος δημιουργίας τέτοιων олиγομερών ή πολυμερών δομών είναι η σύνδεση μεταξύ μονομερών συμπλόκων μέσω πεπτιδικών δεσμών δημιουργώντας ένα ψευτο – μεταλλοπεπτίδιο.

Στην παρούσα μελέτη σκοπός μας ήταν ο σχεδιασμός τέτοιου τύπου μονομερών δομικών μονάδων, η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός τους. Έτσι τροποποιήθηκε η 4'-φαινυλ-2,2':6',2''-τερπυριδίνη με ένα αμινοξικό άκρο και συντέθηκαν – χαρακτηρίστηκαν μια σειρά από μονομερή σύμπλοκα του Ru (II) με κορεσμένη σφαίρα ένταξης, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικές μονάδες μέταλλο – αμινοξέων σε πεπτιδική σύνθεση για τη δημιουργία όλιγο- και πολυμερών δομών.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	16
ABSTRACT	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1° ΕΙΣΑΓΩΓΗ	19
1.1. Σύντομη Ανασκόπηση	20
1.2. Πειραματικές πορείες σύνθεσης τερπυριδινών	21
1.2.1. Σύνθεση της τερπυριδίνης και τροποποιημένων αναλόγων της	21
1.2.2. Η τροποποιημένη 4'-φαινυλ-2,2':6',2''-τερπυριδίνη	23
1.3. Μελέτη των συμπλόκων της τερπυριδίνης	24
1.3.1. Ιστορική αναδρομή	24
1.3.2. Γενική πειραματική πορεία σύνθεσης συμπλόκων	26
1.3.3. Μελέτη UV	27
1.3.4. Μελέτη ^1H NMR	28
1.4. Σύμπλοκα ρουθηνίου – τερπυριδινών	29
1.4.1. Συνθετική πορεία	29
1.4.2. Φωτοχημικές ιδιότητες	31
1.4.2.1. Θεωρητική μελέτη	31
1.4.2.2. Μελέτη συμπλόκων με υποκαταστάτες τροποποιημένες τερπυριδίνες	33
1.4.2.3. Εφαρμογές για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας	36
1.4.2.4. Τεχνολογικές εφαρμογές	38
1.4.2.5. Ολιγομερή σύμπλοκα Ru^{II}	38
1.5. Εφαρμογές σε βιολογικά συστήματα	40
1.5.1. Παρεμβολή συμπλόκων της τερπυριδίνης στο DNA	40
1.5.2. Τρόποι αλληλεπίδρασης συμπλόκων με το DNA	41
1.5.3. Μικτά σύμπλοκα ρουθηνίου με τερπυριδίνη και νουκλεϊκές βάσεις	43
1.5.4. Σύμπλοκα τερπυριδίνης με μέταλλα d^6 και d^8	44
1.5.5. Μικτά σύμπλοκα Ru^{II} με τερπυριδίνη και αμινοξέα	45
1.5.6. Σύμπλοκα με υποκαταστάτες τροποποιημένες τερπυριδίνες	46
1.5.6.1. Ομοληπτικά σύμπλοκα	46
1.5.6.2. Ετεροληπτικά σύμπλοκα	48
1.5.7. Κυτταροτοξικότητα	50

1.5.8. Σύνδεση με βιομόρια	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2° ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	57
2.1. Αντιδραστήρια και μέθοδοι	58
2.1.1. Αντιδραστήρια	58
2.1.2. Φυσικές μετρήσεις και μέθοδοι	58
2.2. Σύνθεση υποκαταστατών	58
2.2.1. Σύνθεση της 4'-(p-τολουολ)-2,2':6',2''-τερπυριδίνης (mptrpy)	58
2.2.2. Σύνθεση της 4'-[4-(βρωμομεθυλ)φαινυλ]-2,2':6',2''-τερπυριδίνης (bromoptrpy)	59
2.2.3. Σύνθεση του 2-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)βενζυλ)-2-ακεταμιδομηλονικός εστέρας (mapatry)	59
2.2.4. Σύνθεση του 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικού οξέος (apatry)	60
2.3. Σύνθεση συμπλόκων	60
2.3.1. Σύνθεση του $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})\text{Cl}_3$	60
2.3.2. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$	61
2.3.3. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{apatry})](\text{PF}_6)_2$	61
2.3.4. Σύνθεση του $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{ptrpy})\text{Cl}_3$	62
2.3.5. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$	62
2.3.6. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{apatry})](\text{PF}_6)_2$	62
2.3.7. Σύνθεση του $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{mptrpy})\text{Cl}_3$	63
2.3.8. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptrpy})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$	63
2.3.9. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptrpy})(\text{apatry})](\text{PF}_6)_2$	64
2.3.10. Σύνθεση του $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{mapatry})\text{Cl}_3$	64
2.3.11. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mapatry})_2](\text{PF}_6)_2$	64
2.3.12. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{apatry})_2](\text{PF}_6)_2$	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3° ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	66
3.1 Σύνθεση υποκαταστατών και συμπλόκων	67
3.1.1. Σύνθεση υποκαταστατών	67
3.1.1.1. 2-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)βενζυλ)-2-ακεταμιδομηλονικός εστέρας (mapatry)	67

3.1.1.2. 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικό οξύ (apartpy)	67
3.1.2. Σύνθεση συμπλόκων	67
3.2. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός	68
3.2.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη 2-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)βενζυλ)-2-ακεταμιδομηλονικού εστέρα (mapatpy)	69
3.2.1.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ^1H NMR	69
3.2.1.2. Φασματομετρία μάζας	70
3.2.2. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικό οξύ (apartpy)	71
3.2.2.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ^1H NMR	71
3.2.2.2. Φασματομετρία μάζας	72
3.2.3. Χαρακτηρισμός των συμπλόκων με μοριακό τύπο $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{mapatpy})](\text{PF}_6)_2$	73
3.2.3.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ^1H NMR	73
3.2.3.2. Φασματομετρία μάζας	80
3.2.4. Χαρακτηρισμός των συμπλόκων με μοριακό τύπο $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}')(\text{apartpy})](\text{PF}_6)_2$	84
3.2.4.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ^1H NMR	84
3.2.4.2. Φασματομετρία μάζας	88
3.3 Ανάλυση των ισομερών από περιστροφή (Rotational isomers) της ένωσης trpy- [C ₆ H ₅ -C ^β H _A H _B -C ^α H _X (NH ₂)-COOH]	91
3.3.1. Εύρεση της τιμής δ σε σύστημα πρωτονίων ABX	92
3.3.1.1. Εύρεση του δ για τα πρωτόνια H _A H _B	92
3.3.1.2. Εύρεση του δ για το πρωτόνιο H _X	93
3.3.2. Εύρεση των σταθερών σύζευξης ^2J και ^3J	94
3.3.3. Υπολογισμός του ποσοστού των διαμορφώσεων h, t και g που υιοθετεί ο υποκαταστάτης apartpy	94
3.3.4. Υπολογισμός του ποσοστού των διαμορφώσεων h, t και g που υιοθετεί ο υποκαταστάτης apartpy στα σύμπλοκα του γενικού τύπου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}')(\text{apartpy})]^{2+}$	96
3.4. Ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία (UV – vis)	97

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	101
--------------------	---------------------	------------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	103
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	111
Παράρτημα Ι Φάσματα Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού		112
Παράρτημα ΙΙ Φάσματα υπεριώδους – ορατού (UV – vis)		122

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Απεικόνιση του μορίου της 2,2':6',2''-τερπυτιδίνης.....	20
Σχήμα 1.2: Οι δύο μέθοδοι σύνθεσης τερπυριδίνης (α) με σύνθεση δακτυλίου και (β) με διασταυρούμενη σύζευξη.....	22
Σχήμα 1.3: Γενικές μέθοδοι σύνθεσης δακτυλίου (ring-assembly): Συμπύκνωση Kröhnke, μέθοδος Pott's και πρωτόκολλο Jameson.....	22
Σχήμα 1.4: Σύνθεση της υποκατεστημένης 2,2':6', 2''-τερπυριδίνης μέσω της αντίδρασης Stille.....	23
Σχήμα 1.5: Η γενική δομή μιας υποκατεστημένης 4'-φαινυλ-2,2':6',2''-τερπυριδίνης.....	23
Σχήμα 1.6: Η δομή ενός μη επίπεδου μορίου και ενός επίπεδου έπειτα από υποκατάσταση στην 4' θέση της 2,2':6',2''-τερπυριδίνης.....	24
Σχήμα 1.7: Τα αποτελέσματα της καταμέτρησης των επιστημονικών εργασιών που ασχολούνται με σύμπλοκα τερπυριδίνης.....	25
Σχήμα 1.8: Δύο ευρέως διαδεδομένα σύμπλοκα της 2,2':6',2''-τερπυριδίνης.....	26
Σχήμα 1.9: Διαδικασίες σύνθεσης ομοληπτικών και ετεροληπτικών συμπλόκων της 2,2':6',2''-τερπυριδίνης.....	27
Σχήμα 1.10: Φάσματα ορατού της 2,2':6',2''-τερπυτιδίνης και διαφόρων συμπλόκων του γενικού τύπου $[M(terpy)_2]^{2+}$, όπου M^{II} : Zn, Co, Fe, Ru.....	28
Σχήμα 1.11: (α) Μετατόπιση σημάτων πρωτονίων στην αρωματική περιοχή κατά τη συμπλοκοποίηση του υποκαταστάτη. (β) Η διαμόρφωση στην οποία οφείλεται η μετατόπιση των πρωτονίων στο NMR. (γ) Σύγκριση του περιβάλλοντος που αντιλαμβάνονται τα πρωτόνια του μεσαίου δακτυλίου της τερπυριδίνης στο σύμπλοκο και στον ελεύθερο υποκαταστάτη αντίστοιχα.....	29
Σχήμα 1.12: Σύνθεση ετεροληπτικών συμπλόκων του Ru^{II} με κορεσμένη σφαίρα ένταξης.....	30
Σχήμα 1.13: Απεικόνιση των στρατηγικών που ακολουθούνται για την αύξηση του χρόνου ζωής της 3MLCT διεγερμένης κατάστασης των συμπλόκων $[Ru(terpy)_2]^{2+}$	33
Σχήμα 1.14: Σύμπλοκο που μελετήθηκε για τις φωτοχημικές του ιδιότητες.....	34
Σχήμα 1.15: Αναπαράσταση του συστήματος που χρησιμοποιήθηκαν σύμπλοκα όπως εκείνο του σχήματος 1.14.....	34

Σχήμα 1.16: Δομές διϋποκατεστημένων, με τροποποιημένες τερπυριδίνες, συμπλόκων του Ru^{II} που μελετήθηκαν οι φωτοχημικές τους ιδιότητες.....	35
Σχήμα 1.17: Σύμπλοκο του ρουθενίου που μελετήθηκε βάση της διχρωμοφορικής στρατηγικής.....	37
Σχήμα 1.18: Το διάγραμμα Jablonski ενός πολυπυριδινικού συστήματος Ru^{II} και ενός χρωμοφόρου.....	38
Σχήμα 1.19: Σύνδεση των μονάδων $[\text{M}(\text{trpy})_2]^{2+}$ με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες για τη σύνθεση ολιγομερών συμπλόκων Ru^{II}	39
Σχήμα 1.20: Δομή διπυρηνικών συμπλόκων του Ru^{II} που μελετήθηκαν οι φωτοχημικές ιδιότητές τους.....	40
Σχήμα 1.21: Θεωρητική ανάλυση της αλληλεπίδρασης συμπλόκων με διάφορους τύπους ενζύμων.....	41
Σχήμα 1.22: Τρισδιάστατη απεικόνιση της παρεμβολής ενός συμπλόκου μεταξύ των αζωτούχων βάσεων του DNA.....	42
Σχήμα 1.23: Η δομή των αζωτούχων βάσεων και οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ τους.....	43
Σχήμα 1.24: Απεικόνιση της δομής ενός συμπλόκου του Ru^{II} κατά την ένταξη δύο τροποποιημένων πουρινών και ενός μορίου νερού.....	44
Σχήμα 1.25: Δομή διμεταλλικού συμπλόκου (Ru-Pt) που μελετήθηκε για την αλληλεπίδρασή του με το DNA.....	45
Σχήμα 1.26: Δομές μικτών συμπλόκων Ru^{II} με τερπυριδίνη ή tptz και αμινοξέα...46	
Σχήμα 1.27: Δομή ομοληπτικών συμπλόκων Ru^{II} με τροποποιημένες τερπυριδίνες για την μελέτη της αλληλεπίδρασης αυτών με το DNA.....	47
Σχήμα 1.28: Δομή τροποποιημένων τερπυριδινών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση ομοληπτικών συμπλόκων Ru^{II} με σκοπό την μελέτη της αλληλεπίδρασης των συμπλόκων με το DNA.....	48
Σχήμα 1.29: Η δομή των υποκαταστατών L που χρησιμοποιήθηκαν, από τον Chao για την σύνθεση συμπλόκων, με γενικό τύπο $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{L})]^{2+}$	49
Σχήμα 1.30: Η δομή των υποκαταστατών L που χρησιμοποιήθηκαν, από τον Metcalfe για την σύνθεση συμπλόκων, με γενικό τύπο $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{L})]^{2+}$	50
Σχήμα 1.31: (α) Η δομή του συμπλόκου $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{dppz-COOH})(\text{MeCN})]^{2+}$, (β) Ο μηχανισμός ανάπτυξης διασταυρούμενων δεσμών μεταξύ του συμπλόκου και της γουανίνης της απέναντι έλικας με ακτινοβόληση.....	52

Σχήμα 1.32: Η δομή της τροποποιημένης τερπυριδίνης που χρησιμοποιήθηκε σαν δομική μονάδα στο DNA.....	53
Σχήμα 1.33: Σύζευξη της τροποποιημένης τερπυριδίνης στο DNA, όπου απεικονίζεται η ικανότητα να μιμηθεί την ελικοειδή δομή των νουκλεϊκών οξέων...	54
Σχήμα 1.34: Η δομή των μορίων, ανάλογων της τερπυριδίνης, που συζεύγονται με το DNA και που μελετήθηκαν για τη σταθερότητα τους παρουσία ή απουσία διαφόρων μεταλλικών ιόντων.....	55
Σχήμα 1.35: (α) Απεικόνιση μέσω υπολογιστή, μονομερούς ενός γιγαντιαίου αμφίφιλου που περιέχει Ru^{II} (β) Υπολογιστική απεικόνιση της υπερδομής που σχηματίζεται.....	56
Σχήμα 3.1: Η δομή του υποκαταστάτη mapatry.....	67
Σχήμα 3.2: Γενικές αντιδράσεις παρασκευής των συμπλόκων $[Ru^{II}(L)(mapatry)](PF_6)_2$ και $[Ru^{II}(L')(apartpy)](PF_6)_2$	68
Σχήμα 3.3: Το φάσμα 1H NMR του υποκαταστάτη mapatry.....	69
Σχήμα 3.4: Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη mapatry και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν που αποδίδεται.....	70
Σχήμα 3.5: Το φάσμα 1H NMR του υποκαταστάτη apartpy.....	71
Σχήμα 3.6: Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη apartpy και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν που αποδίδεται.....	72
Σχήμα 3.7: Η αλλαγή της διαμόρφωσης των τερπυριδινικών μορίων κατά τη συμπλοκοποίηση από anti, anti σε syn, syn.....	74
Σχήμα 3.8: Το φάσμα 1H NMR του συμπλόκου $[Ru^{II}(trpy)(mapatry)](PF_6)_2$	75
Σχήμα 3.9: Η αρωματική περιοχή του φάσματος 1H NMR του συμπλόκου $[Ru^{II}(ptrpy)(mapatry)](PF_6)_2$	77
Σχήμα 3.10: Η αρωματική περιοχή του φάσματος 1H NMR του συμπλόκου $[Ru^{II}(mptrpy)(mapatry)](PF_6)_2$	78
Σχήμα 3.11: Το φάσμα 1H NMR του συμπλόκου $[Ru^{II}(mapatry)_2](PF_6)_2$	80
Σχήμα 3.12: Το φάσμα ESI-MS του $[Ru^{II}(trpy)(mapatry)](PF_6)_2$ και τα θεωρητικώς υπολογισμένα φάσματα για τα ιόντα που αποδίδονται.....	81
Σχήμα 3.13: Το φάσμα ESI-MS του $[Ru^{II}(ptrpy)(mapatry)](PF_6)_2$ και τα θεωρητικώς υπολογισμένα φάσματα για τα ιόντα που αποδίδονται.....	82
Σχήμα 3.14: Το φάσμα ESI-MS του $[Ru^{II}(mptrpy)(mapatry)](PF_6)_2$ και τα θεωρητικώς υπολογισμένα φάσματα για τα ιόντα που αποδίδονται.....	83

Σχήμα 3.15: Το φάσμα ESI-MS του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mapatry})_2](\text{PF}_6)_2$ και τα θεωρητικώς υπολογισμένα φάσματα για τα ιόντα που αποδίδονται.....	84
Σχήμα 3.16: Το φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{apartpy})](\text{PF}_6)_2$	85
Σχήμα 3.17: Η μετακίνηση σε υψηλότερα πεδία των σημάτων κατά τη μετατροπή του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$ σε $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{apartpy})](\text{PF}_6)_2$	85
Σχήμα 3.18: Το φάσμα ESI-MS του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{apartpy})](\text{PF}_6)_2$ και τα θεωρητικώς υπολογισμένα φάσματα για τα ιόντα που αποδίδονται.....	89
Σχήμα 3.19: Το φάσμα ESI-MS του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{apartpy})](\text{PF}_6)_2$ και τα θεωρητικώς υπολογισμένα φάσματα για τα ιόντα που αποδίδονται.....	89
Σχήμα 3.20: Το φάσμα ESI-MS του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptpy})(\text{apartpy})](\text{PF}_6)_2$ και τα θεωρητικώς υπολογισμένα φάσματα για τα ιόντα που αποδίδονται.....	90
Σχήμα 3.21: Το φάσμα ESI-MS του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{apartpy})_2](\text{PF}_6)_2$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν που αποδίδεται.....	91
Σχήμα 3.22: Τα σήματα συντονισμού για τα πρωτόνια H_A και H_B του C^B , όπως σχάζονται εξαιτίας της ^3J αλληλεπίδρασής τους με το H_X του C^A	92
Σχήμα 3.23: Το σήμα συντονισμού του H_X που σχάζεται εξαιτίας της ανισοδυναμίας του H_A και H_B	93
Σχήμα 3.24: Σχηματική παράσταση του τρόπου υπολογισμού των σταθερών σύζευξης $^2\text{J}_{\text{AB}}$, $^3\text{J}_{\text{BX}}$ και $^3\text{J}_{\text{AX}}$	94
Σχήμα 3.25: Τα τρία πιθανά ισομερή λόγω περιστροφής του apartpy	94
Σχήμα 3.26: Τα ισομερή λόγω περιστροφής της D,L-φαινυλαλανίνης.....	96
Σχήμα 3.27: Τα πιθανά ισομερή λόγω περιστροφής του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{apartpy})]^{2+}$	97
Σχήμα 6.1: Φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη 4'-(p-τολουολ)-2,2':6',2''-τερπυριδίνη (mptpy) σε CDCl_3	113
Σχήμα 6.2: Φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη 4'-[4-(βρωμομεθυλ)φαινυλ]-2,2':6',2''-τερπυριδίνη (bromotpy) σε dmsO-d_6	113
Σχήμα 6.3: Φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη 2-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)βενζυλ)-2-ακεταμιδομηλονικού εστέρα (mapatpy) σε dmsO-d_6	114
Σχήμα 6.4: Φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικό οξύ (apartpy) σε $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ ($\text{pH}=2$).....	114
Σχήμα 6.5: Η αρωματική περιοχή του φάσματος δύο διαστάσεων (COSY) του υποκαταστάτη 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικό οξύ (apartpy) σε $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ ($\text{pH}=2$).....	115

Σχήμα 6.6: Η αλειφατική περιοχή του φάσματος δύο διαστάσεων (COSY) του υποκαταστάτη 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικό οξύ (apartpy) σε D ₂ O/DCl (pH=2).....	115
Σχήμα 6.7: Φάσμα ¹ H NMR του συμπλόκου [Ru ^{II} (trpy)(mapatpy)](PF ₆) ₂ σε dmsod ₆	116
Σχήμα 6.8: Φάσμα ¹ H NMR του συμπλόκου [Ru ^{II} (trpy)(apartpy)](PF ₆) ₂ σε dmsod ₆	116
Σχήμα 6.9: Φάσμα ¹ H NMR του συμπλόκου [Ru ^{II} (ptrpy)(mapatpy)](PF ₆) ₂ σε dmsod ₆	117
Σχήμα 6.10: Φάσμα ¹ H NMR του συμπλόκου [Ru ^{II} (ptrpy)(apartpy)](PF ₆) ₂ σε dmsod ₆	117
Σχήμα 6.11: Η αρωματική περιοχή του φάσματος COSY του συμπλόκου [Ru ^{II} (ptrpy)(apartpy)](PF ₆) ₂ σε dmsod ₆	118
Σχήμα 6.12: Φάσμα ¹ H NMR του συμπλόκου [Ru ^{II} (mptpy)(mapatpy)](PF ₆) ₂ σε dmsod ₆	118
Σχήμα 6.13: Η αρωματική περιοχή του φάσματος COSY του συμπλόκου [Ru ^{II} (mptpy)(mapatpy)](PF ₆) ₂ σε dmsod ₆	119
Σχήμα 6.14: Η αλειφατική περιοχή του φάσματος COSY του συμπλόκου [Ru ^{II} (mptpy)(mapatpy)](PF ₆) ₂ σε dmsod ₆	119
Σχήμα 6.15: Φάσμα ¹ H NMR του συμπλόκου [Ru ^{II} (mptpy)(apartpy)](PF ₆) ₂ σε dmsod ₆	120
Σχήμα 6.16: Φάσμα ¹ H NMR του συμπλόκου [Ru ^{II} (mapatpy) ₂](PF ₆) ₂ σε dmsod ₆	120
Σχήμα 6.17: Φάσμα ¹ H NMR του συμπλόκου [Ru ^{II} (apartpy) ₂](PF ₆) ₂ σε dmsod ₆	121
Σχήμα 6.18: Φάσμα υπεριώδους – ορατού των συμπλόκων του γενικού τύπου [Ru ^{II} (L)(mapatpy)](PF ₆) ₂ σε ακετονιτρίλιο.....	123
Σχήμα 6.19: Φάσμα υπεριώδους – ορατού των συμπλόκων του γενικού τύπου [Ru ^{II} (L')(apartpy)](PF ₆) ₂ σε ακετονιτρίλιο.....	123

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1. Οι μετρήσεις των λ_{abs} (nm) και τ (ns) φθορισμού για τα σύμπλοκα του σχήματος 1.16.....	35
Πίνακας 3.1. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του υποκαταστάτη mapatry σε dms -d_6 , στους 298K.....	70
Πίνακας 3.2. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του υποκαταστάτη apatry σε D $_2$ O/DCl (pH = 2,0), στους 298K.....	72
Πίνακας 3.3. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου [Ru ^{II} (trpy)(mapatry)](PF $_6$) $_2$ σε dms -d_6 , στους 298K.....	76
Πίνακας 3.4. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου [Ru ^{II} (ptrpy)(mapatry)](PF $_6$) $_2$ σε dms -d_6 , στους 298K.....	77
Πίνακας 3.5. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου [Ru ^{II} (mptrpy)(mapatry)](PF $_6$) $_2$ σε dms -d_6 , στους 298K.....	79
Πίνακας 3.6. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου [Ru ^{II} (mapatry) $_2$](PF $_6$) $_2$ σε dms -d_6 , στους 298K.....	80
Πίνακας 3.7. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου [Ru ^{II} (trpy)(apatry)](PF $_6$) $_2$ σε dms -d_6 , στους 298K.....	86
Πίνακας 3.8. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου [Ru ^{II} (ptrpy)(apatry)](PF $_6$) $_2$ σε dms -d_6 , στους 298K.....	86
Πίνακας 3.9. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου [Ru ^{II} (mptrpy)(apatry)](PF $_6$) $_2$ σε dms -d_6 , στους 298K.....	87
Πίνακας 3.10. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου [Ru ^{II} (apatry) $_2$](PF $_6$) $_2$ σε dms -d_6 , στους 298K.....	88
Πίνακας 3.11. Ανάλυση των φασμάτων υπεριώδους – ορατού των συμπλόκων του γενικού τύπου [Ru ^{II} (L)(mapatry)](PF $_6$) $_2$	99
Πίνακας 3.12. Ανάλυση των φασμάτων υπεριώδους – ορατού των συμπλόκων του γενικού τύπου [Ru ^{II} (L')(apatry)](PF $_6$) $_2$	100

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή περιγράφει τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό του 2-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)βενζυλ)-2-ακεταμιδομηλονικού εστέρα (mapatry), του 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικού οξέος (apatry) καθώς και των συμπλόκων $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$ {όπου $\text{L} = 2,2':6',2''$ -τερπυριδίνη (ttry), 4'-φαινυλ-2,2':6',2''-τερπυριδίνη (pttry), 4'-(p-τολουολ)-2,2':6',2''-τερπυριδίνη (mptry) και 2-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)βενζυλ)-2-ακεταμιδομηλονικός εστέρας (mapatry)} και $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}')(\text{apatry})](\text{PF}_6)_2$ {όπου $\text{L}' = 2,2':6',2''$ -τερπυριδίνη (ttry), 4'-φαινυλ-2,2':6',2''-τερπυριδίνη (pttry), 4'-(p-τολουολ)-2,2':6',2''-τερπυριδίνη (mptry) και 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικό οξύ (apatry)}.

Ακόμα μελετήθηκαν τα ισομερή από περιστροφή, γύρω από το δεσμό C^{α} και C^{β} , για τον ελεύθερο υποκαταστάτη apatry και για τα σύμπλοκα $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ttry})(\text{apatry})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{apatry})_2](\text{PF}_6)_2$. Βρέθηκε ότι, το σύμπλοκο $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{apatry})_2](\text{PF}_6)_2$ παρουσιάζει σχεδόν διπλάσιο ποσοστό η διαμόρφωσης που αντανάκλαται στη χημική μετατόπιση των πρωτονίων του C^{β} κατά 0,6 ppm σε σχέση με τα αντίστοιχα πρωτόνια των ετεροληπτικών συμπλόκων $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ttry})(\text{apatry})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{pttry})(\text{apatry})](\text{PF}_6)_2$ και $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptry})(\text{apatry})](\text{PF}_6)_2$.

Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία, σε διάλυμα, ολιγομερών δομών μέσω δεσμών και στα δύο αμινοξικά άκρα του.

ABSTRACT

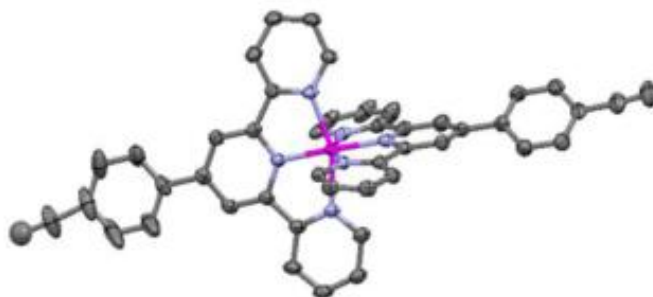
This study describes the synthesis and the characterization of ligands diethyl 2-(4-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)benzyl)-2-acetamidomalonate (mapatrp) and 3-(4-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)phenyl)-2-aminopropanoic acid (apaptrp) as well the synthesis and the characterization of the bis – tridentate ruthenium (II) complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{mapatrp})](\text{PF}_6)_2$ {L = 2,2':6',2''-terpyridine (trp), 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine (ptrp), 4'-(p-tolyl)-2,2':6',2''-terpyridine (mptrp) or 2-(4-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)benzyl)-2-acetamidomalonate (mapatrp)} and $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}')(\text{apaptrp})](\text{PF}_6)_2$ {L' = 2,2':6',2''-terpyridine (trp), 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine (ptrp), 4'-(p-tolyl)-2,2':6',2''-terpyridine (mptrp) or 3-(4-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)phenyl)-2-aminopropanoic acid (apaptrp)}.

Moreover, the rotational isomers about $\text{C}^\alpha - \text{C}^\beta$ bond of ligand apaptrp and of the complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trp})(\text{apaptrp})](\text{PF}_6)_2$ and $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{apaptrp})_2](\text{PF}_6)_2$ were studied. It was found, that the percentage of h rotamer for the complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{apaptrp})_2](\text{PF}_6)_2$ was almost doubled in comparison with the free ligand. These results explains the significant shift of the signals that are attributed to the protons of C^β at about 0.6 ppm, compared to the same signals of protons of the heteroleptic complexes of $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trp})(\text{apaptrp})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrp})(\text{apaptrp})](\text{PF}_6)_2$ και $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptrp})(\text{apaptrp})](\text{PF}_6)_2$.

This fact is probably the result of oligomeric structures of the type $[\text{Ru}(\text{apaptrp})_2]_n$ in solution assisted from hydrogen bonds between the carboxyl and amino groups in both ends of the complex.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

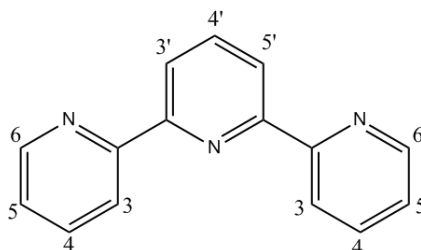


1.1. Σύντομη ανασκόπηση

Από όταν συντέθηκε για πρώτη φορά η 2,2':6',2''-τερπυριδίνη, σχεδόν 80 χρόνια πριν, η χημεία ένταξης (coordination chemistry) αυτής και των υποκατεστημένων αναλόγων της μελετήθηκαν ευρέως. Πρώτη φορά η τερπυριδίνη απομονώθηκε από τους Morgan και Burstall με μια διαδικασία στην οποία η πυριδίνη θερμάνθηκε στους 340 °C παρουσία άνυδρου FeCl_3 σε ένα αυτόκλειστο (50 atm) για 36 h [1, 2]. Η τερπυριδίνη απομονώθηκε παρουσία και πολλών άλλων παραπροϊόντων, ισομερών της 2,2':6',2''-τερπυριδίνης. Στη συνέχεια, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη ιόντων Fe^{II} σε διάλυμα με πολλά ισομερή τερπυριδινών έδωσε ένα μωβ χρώμα που οφειλόταν στη δημιουργία συμπλόκων του μετάλλου.

Η τερπυριδίνη και τα δομικά της ανάλογα έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον, τις δύο τελευταίες δεκαετίες, για τη χρήση τους ως λειτουργικά πρότυπα (functional templates) στα πεδία της χημείας ένταξης, της υπερμοριακής χημείας (supramolecular) αλλά και στο τομέα των υλικών [3-5].

Το μόριο της 2,2'-6',2''-τερπυριδίνης (Σχήμα 1.1) περιέχει τρία άτομα αζώτου με αποτέλεσμα να μπορεί να δράσει σαν τριδοντικός υποκαταστάτης. Η πλούσια χημεία ένταξης της και η υψηλή τάση να σχηματίζει δεσμούς με μέταλλα μετάπτωσης και σπάνιες γαίες σε συνδυασμό με τις οξειδοαναγωγικές και τις φωτοχημικές της ιδιότητες έχουν συμβάλει στη δημιουργία ποικίλων συμπλόκων, με πληθώρα δυνητικών εφαρμογών. Εξαιτίας των φωτοχημικών, των ηλεκτροχημικών, των καταλυτικών και των μαγνητικών της ιδιοτήτων, τα σύμπλοκα της μελετώνται εντατικά για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως η μετατροπή φωτός σε ηλεκτρισμό [6], η ηλεκτροχημική παραγωγή φωτός (Light emitting Electrochemical Cells, LECs) [7], η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού [8,9] και η δημιουργία μη γραμμικών οπτικών μέσων (nonlinear optical devices) [10-12].



Σχήμα 1.1: Το μόριο της 2,2':6',2''-τερπυριδίνης.

Παρόλες τις αναφορές που προηγήθηκαν, ένα πεδίο που αναπτύσσεται ταχύτητα σχετίζεται με τις χρήσεις της σε βιολογικά συστήματα και την φαρμακευτική της δράσης (π.χ. αντικαρκινική δράση) [13-17].

Επίσης, η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων της τερπυριδίνης χρησιμοποιήθηκε για την ασύμμετρη οργανική σύνθεση [18-21]. Μερικά τέτοια παραδείγματα είναι : ο σχηματισμός απλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα, η αιθεροποίηση (etherification), η οξειδωση αλκοολών ή αιθέρων, η κυκλοπροπανίωση, η εποξείδωση, η καταλύομενη από Cu^{I} κυκλοπροσθήκη αλκινίων-αζιδίων, η προσθήκη πυριτίου (hydrosilylation) και ο ελεγχόμενος πολυμερισμός ριζών.

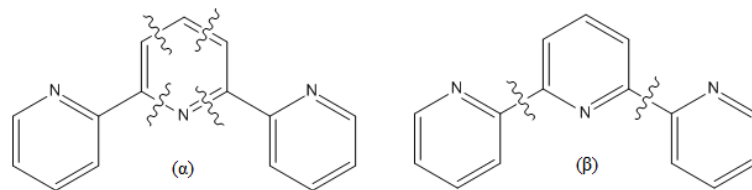
Μια πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή της που μελετάται είναι η δημιουργία πολυμερών που αποτελούνται από σύμπλοκα που περιέχουν τερπυριδίνη, με την προοπτική της δημιουργίας «έξυπνων» υλικών που θα έχουν τη δυνατότητα της «αυτό-επούλωσης» όταν μεταβάλλονται κάποιες φυσικές ή/και χημικές ιδιότητες των υλικών που εξαρτώνται από παράγοντες όπως η τιμή του pH ή η θερμοκρασία [22-25].

1.2 Πειραματικές πορείες σύνθεσης τερπυριδινών

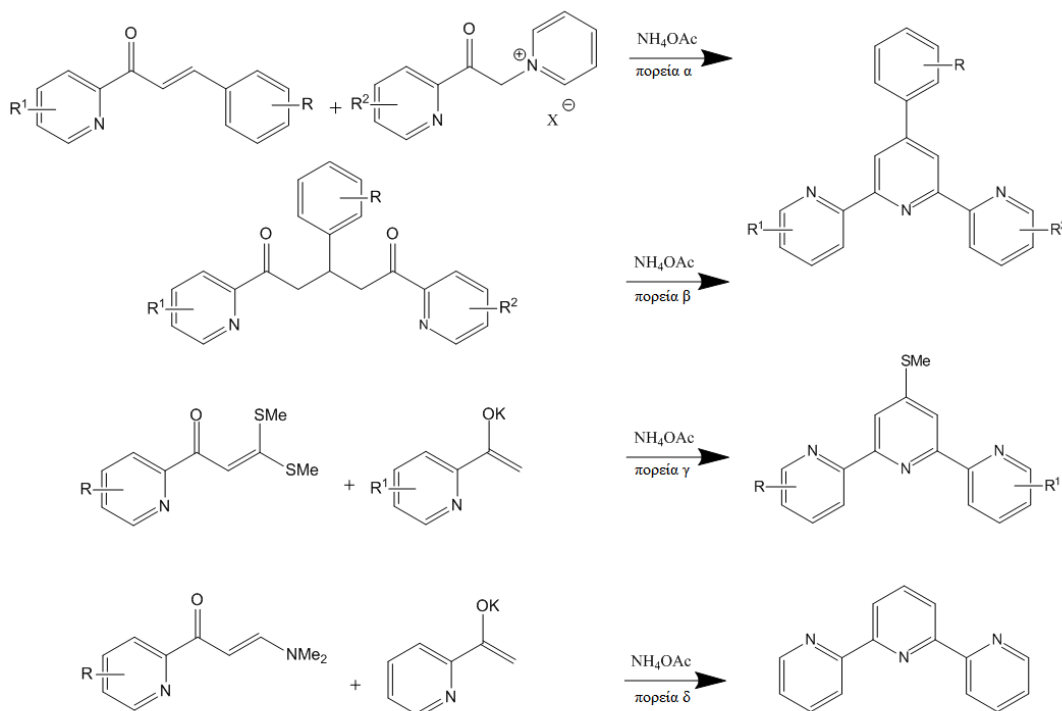
1.2.1. Σύνθεση της τερπυριδίνης και τροποποιημένων αναλόγων της

Η πρώτη φορά που συντέθηκε η 2,2':6',2''-τερπυριδίνη αναφέρθηκε το 1932 από τους Morgan και Burstall, οι οποίοι και απομόνωσαν την τερπυριδίνη, με μικρή βέβαια απόδοση, ως παραπροϊόν της οξειδωτικής συμπύκνωσης της πυριδίνης παρουσία FeCl_3 [2]. Από τότε ο αριθμός των υποκατεστημένων τερπυριδινών που έχει δημοσιευτεί είναι πολύ μεγάλος.

Γενικά υπάρχουν δύο στρατηγικές σύνθεσης τερπυριδίνης, η πρώτη βασίζεται στη μέθοδο σύνθεσης δακτυλίων και η δεύτερη στην διασταυρούμενη σύζευξη (Σχήμα 1.2). Η πρώτη μέθοδος είναι η πιο κοινή προσέγγιση για την σύνθεση υποκατεστημένων τερπυριδινών στη θέση 4'. Αυτού του είδους οι τερπυριδίνες καλούνται και ως τερπυριδίνες τύπου Kröhnke. Στο σχήμα 1.3 παρουσιάζονται και άλλοι μέθοδοι σύνθεσης, ωστόσο οι περιορισμοί που προκύπτουν στη δομική ποικιλομορφία των τερπυριδινών κάνει την μέθοδο του Kröhnke να αποτελεί ακόμα και σήμερα τον πιο αποτελεσματικό τρόπο σύνθεσης της μητρικής 2,2':6',2''-τερπυριδίνης.



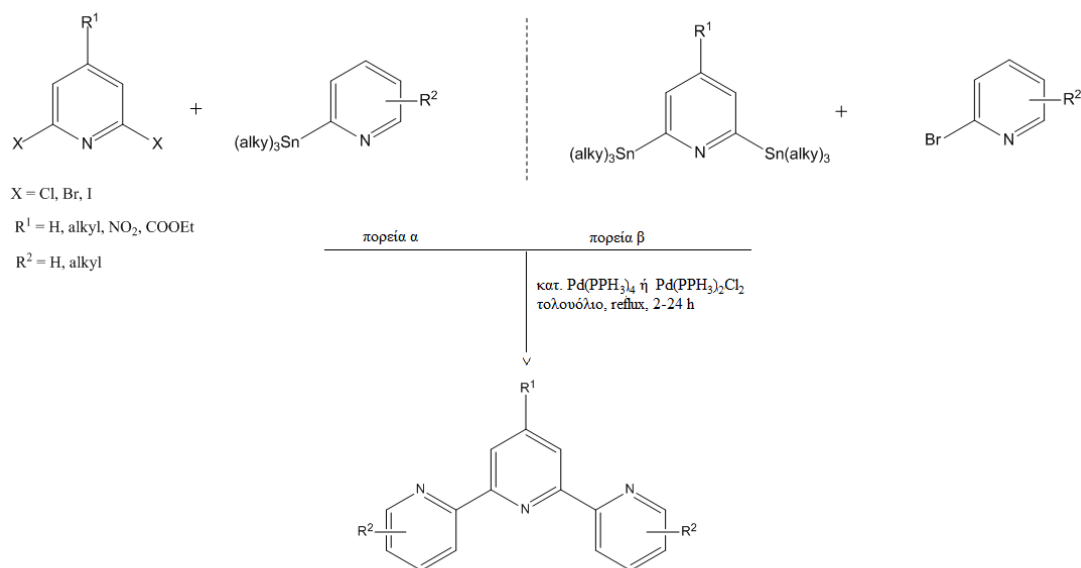
Σχήμα 1.2: Οι δύο μέθοδοι σύνθεσης τερπυριδίνης: σύνθεση δακτυλίου (α) και διασταυρούμενη σύζευξη (β).



Σχήμα 1.3: Γενικές μέθοδοι σύνθεσης δακτυλίου (ring-assembly): Συμπύκνωση Kröhnke (πορεία α, β), μέθοδος Pott's (πορεία γ) και το πρωτόκολλο Jameson (πορεία δ).

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, μεθοδολογίες απευθείας διασταυρούμενης σύζευξης έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση τόσο υποκατεστημένων όσο και μη υποκατεστημένων τερπυριδινών. Οι παραδοσιακές μέθοδοι, όπως το cross-coupling των θειούχων οργανικών ενώσεων [26] ή των ενώσεων τερπυριδίνης-λιθίου με CuCl_2 [27] υστερούν σε απόδοση και μερικές φορές σε τοποεκλεκτικότητα. Επιπλέον, αυτοί οι τρόποι σύνθεσης συχνά περιλαμβάνουν ακραίες συνθήκες αντίδρασης, στις οποίες πολλές λειτουργικές ομάδες καταστρέφονται. Αντίθετα οι πιο σύγχρονες αντιδράσεις τέτοιου τύπου χρησιμοποιούν Pd^0 ως καταλύτη, συνδυάζοντας με αυτό τον τρόπο απλότητα, αποτελεσματικότητα αλλά και τη δυνατότητα ελεγχόμενης υποκατάστασης σχεδόν σε οποιαδήποτε επιθυμητή θέση (Σχήμα 1.4). Συνέπεια όλων

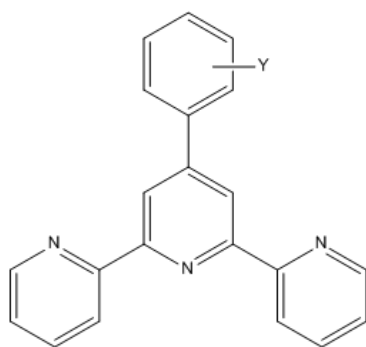
αυτών ήταν η πρωτοποριακή έρευνα στο πεδίο αυτό να τιμηθεί πρόσφατα με το βραβείο Νόμπελ [28].



Σχήμα 1.4: Σύνθεση της υποκατεστημένης 2,2':6', 2''-τερπυριδίνης μέσω της αντίδρασης Stille (cross-coupling).

1.2.2. Η τροποποιημένη 4'-φαινυλ-2,2':6',2''-τερπυριδίνη

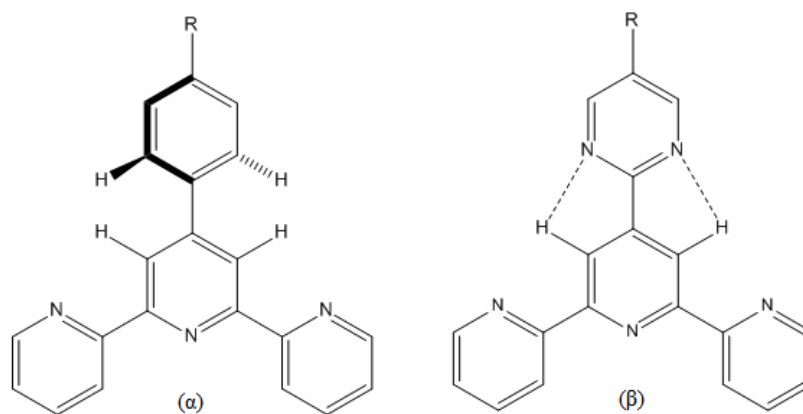
Η 4'-φαινυλ-2,2':6',2''-τερπυριδίνη (Σχήμα 1.5) που περιλαμβάνει δραστικές ομάδες στο φαινυλικό δακτύλιο παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον για τη δημιουργία και πιο σύνθετων δομών με εκτεταμένο, για παράδειγμα, συζυγιακό φαινόμενο.



Σχήμα 1.5: Η υποκατεστημένη 4'-φαινυλ-2,2':6',2''-τερπυριδίνη.

Στην 4'-φαινυλ-2,2':6',2''-τερπυριδίνη, ο φαινυλικός και ο κεντρικός δακτύλιος της πυριδίνης στρέφονται κατά μέσο όρο κατά 20-30° εξαιτίας της απωστικής αλληλεπίδρασης μεταξύ παρακείμενων πρωτονίων (Σχήμα 1.6) [29].

Τέτοια μόρια εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του δακτυλίου της τερपुरιδίνης και του φαινυλικού δακτυλίου δεν είναι επίπεδα και ως εκ τούτου προκύπτουν αναντιστοιχίες στις γεωμετρίες στη βασική και στην διεγερμένη κατάσταση, με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιείται ο απεντοπισμός φορτίου μέσω των π τροχιακών και να μην είναι δυνατή η βελτίωση των φωτοχημικών ιδιοτήτων των μορίων [30,31].

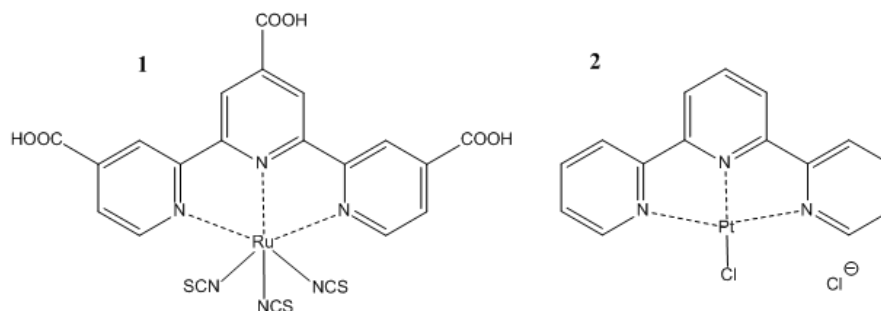


Σχήμα 1.6: Μη επίπεδο μόριο (α), επίπεδο μόριο (β).

1.3 Μελέτη των συμπλόκων της τερपुरιδίνης

1.3.1. Ιστορική αναδρομή

Το πρώτο σύμπλοκο τερपुरιδίνης που συντέθηκε ήταν ένα ομοληπτικό σύμπλοκο σιδήρου με υποκαταστάτη τη 2,2':6',2''-τερपुरιδίνη, $[\text{Fe}(\text{trpy})_2]^{2+}$. Από τότε έχει συντεθεί ένας πολύ μεγάλος αριθμός συμπλόκων με υποκαταστάτη την τερपुरιδίνη και ανάλογά της (Σχήμα 1.7).

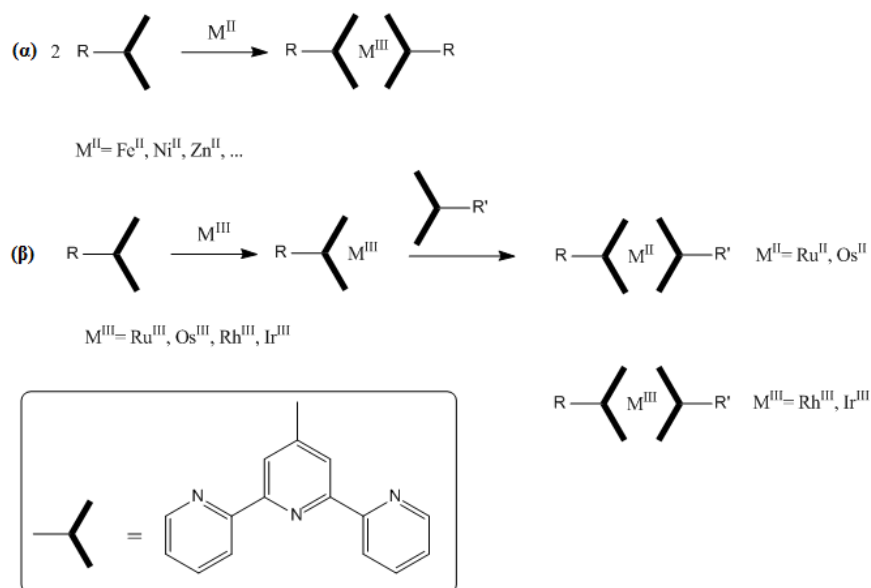


Σχήμα 1.8: Το σύμπλοκο του Ru^{II} (1) χρησιμοποιείται για την απορρόφηση φωτός σε φωτοβολταϊκά συστήματα τύπου DSC [32] και το σύμπλοκο του Pt^{II} (2) εμφανίζει αντικαρκινική δράση [14]. Τα σύμπλοκα που αναφέρθηκαν αποτελούν ίσως τα πιο διακεκριμένα παραδείγματα.

Γνωστά, από καιρό, είναι τα σύμπλοκα της τερπυριδίνης με μοριακό τύπο $[\text{M}(\text{trpy})_2]\text{X}_2$ (όπου X : Cl^- , ClO_4^- , PF_6^-) [33,34]. Ένα πρωτεύον χαρακτηριστικό των συμπλόκων αυτών είναι ο ισχυρός δεσμός που αναπτύσσεται μεταξύ του μετάλλου και του υποκαταστάτη. Σύμπλοκα με κορεσμένη σφαίρα ένταξης και υποκαταστάτες μόρια τερπυριδίνης παρουσιάζουν οκταεδρική γεωμετρία. Η σταθερότητα που εμφανίζουν είναι αποτέλεσμα του χηλικού φαινομένου καθώς και του ισχυρού δεσμού π -επαναφοράς (π -back donation) μεταξύ υποκαταστάτη και μετάλλου.

1.3.2 Γενική πειραματική πορεία σύνθεσης συμπλόκων

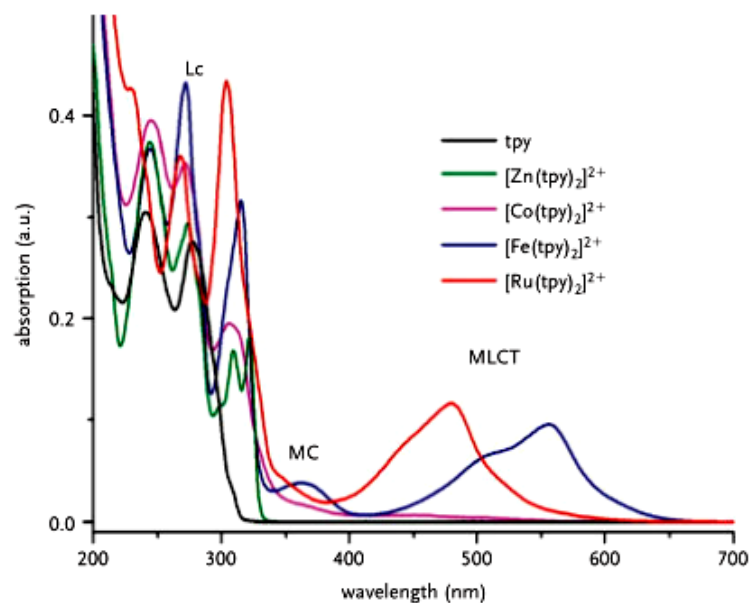
Στη σύνθεση ομοληπτικών και ετεροληπτικών συμπλόκων με υποκαταστάτες υποκαταστημένες τερπυριδίνες και κορεσμένη σφαίρα ένταξης, τα αντισταθμιστικά ιόντα των συμπλόκων παίζουν σημαντικό ρόλο στη πειραματική πορεία, διότι εξασφαλίζουν την επιθυμητή διαλυτότητα στους διαλύτες που χρησιμοποιούνται κάθε φορά (Σχήμα 1.9).



Σχήμα 1.9: Διαδικασία σύνθεσης ενός βήματος (α), δύο βημάτων (β).

1.3.3. Μελέτη UV

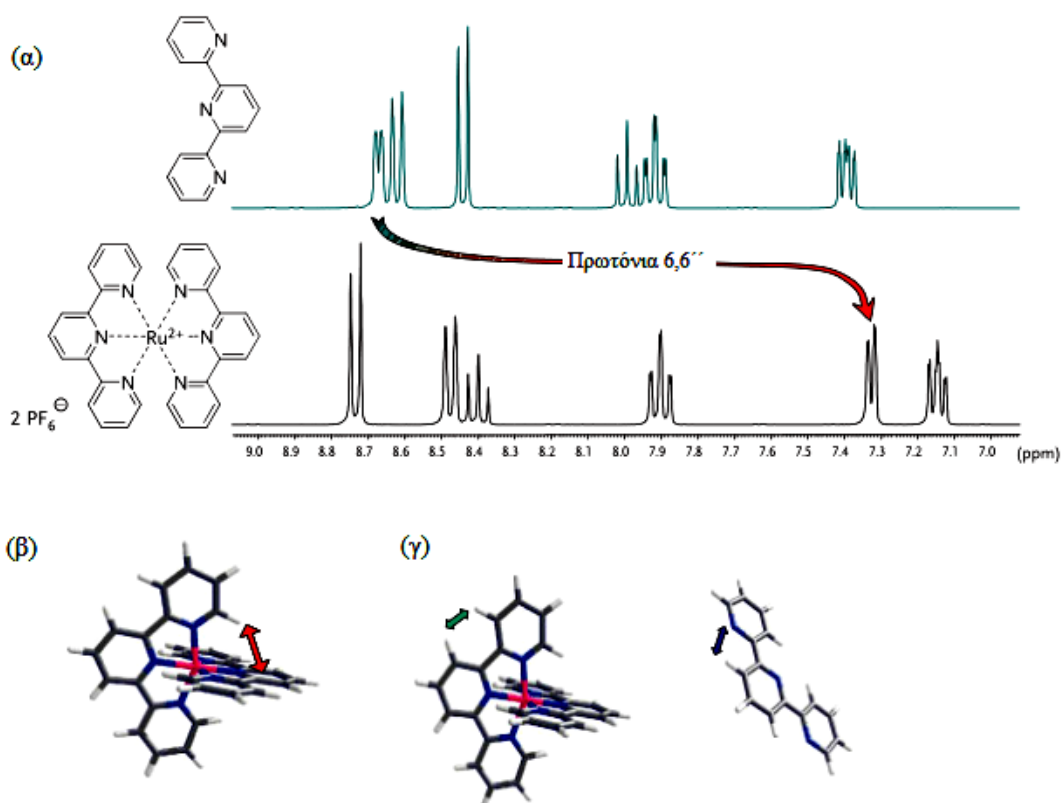
Η απορρόφηση που εμφανίζουν στα φάσματα ορατού, τα σύμπλοκα με γενικό τύπο $[\text{M}(\text{trpy})_2]^{2+}$ παρουσιάζουν έντονες μετατοπίσεις σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη και ανάλογα με το μέταλλο που συνδέονται (Σχήμα 1.10). Στα σύμπλοκα με Fe^{II} και Ru^{II} παρατηρείται μια χαρακτηριστική ταινία που οφείλεται στη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT). Η ταινία αυτή βρίσκεται στην ορατή περιοχή και είναι υπεύθυνη για τα έντονα χρώματα των συμπλόκων (μωβ για του σιδήρου και κόκκινο για του ρουθενίου). Για τα σύμπλοκα του Fe^{II} διακρίνεται και μια metal-centered (MC) ταινία, ενώ αντίστοιχα στα σύμπλοκα του Ru^{II} διακρίνεται ένας ώμος [35].



Σχήμα 1.10: Φάσματα ορατού διαφόρων συμπλόκων του γενικού τύπου $[M(tpy)_2]^{2+}$, όπου M^{II} : Zn, Co, Fe, Ru, και σύγκριση με το φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη (οι μετρήσεις έγιναν σε ακετονιτρίλιο).

1.3.4. Μελέτη 1H NMR

Για τα διαμαγνητικά σύμπλοκα, η φασματοσκοπία 1H NMR μπορεί να χρησιμεύσει σαν ένα αναλυτικό εργαλείο. Στις περισσότερες περιπτώσεις το σήμα των πρωτονίων 6,6'' του ελεύθερου υποκαταστάτη και του συζευγμένου παρουσιάζει σημαντική μετατόπιση. Σ' ένα οκταεδρικό σύμπλοκο οι υποκαταστάτες είναι κάθετοι μεταξύ τους. Αποτέλεσμα της δομής αυτής είναι τα πρωτόνια 6,6'' να βρίσκονται εκατέρωθεν από το επίπεδο του κεντρικού δακτυλίου του άλλου υποκαταστάτη και εξαιτίας της αλληλεπίδρασης αυτής να μετατοπίζονται σε υψηλότερο πεδίο (upfield) κατά τη συμπλοκοποίηση. Γενικότερα και τα υπόλοιπα πρωτόνια εμφανίζουν κάποιες, αλλά λιγότερες έντονες, μετατοπίσεις όταν συγκρίνονται με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Εκτός από την επίδραση που οφείλεται στη σύζευξη με το μέταλλο, το χημικό περιβάλλον των πρωτονίων είναι διαφορετικό σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη και αυτό οφείλεται στο προσανατολισμό των ατόμων αζώτου πριν και μετά τη σύζευξη με το μέταλλο (Σχήμα 1.11) [35].



Σχήμα 1.11: (α) Μετατόπιση σημάτων πρωτονίων στην αρωματική περιοχή κατά τη συμπλοκοποίηση του υποκαταστάτη. (β) Η διαμόρφωση στην οποία οφείλεται η μετατόπιση των πρωτονίων στο NMR. (γ) Σύγκριση του περιβάλλοντος που αντιλαμβάνονται τα πρωτόνια του μεσαίου δακτυλίου της τερπυριδίνης στο σύμπλοκο και στον ελεύθερο υποκαταστάτη αντίστοιχα.

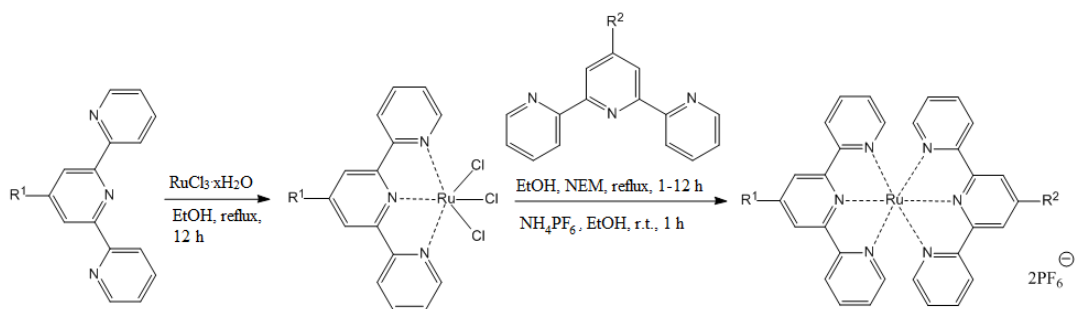
1.4 Σύμπλοκα Ρουθηνίου-Τερπυριδινών

1.4.1. Συνθετική Πορεία

Η σύζευξη δύο μορίων τερπυριδίνης με Ru^{II} μπορεί να πραγματοποιηθεί απλά με μία πορεία δύο βημάτων (Σχήματα 1.9 και 1.12) στην οποία απομονώνεται το μονο-υποκατεστημένο σύμπλοκο του ρουθηνίου και στη συνέχεια το σύμπλοκο αντιδρά με ισοδύναμη ποσότητα του δεύτερου υποκαταστάτη. Ο δεύτερος υποκαταστάτης μπορεί να είναι ο ίδιος με τον πρώτο οπότε και λαμβάνεται το ομοληπτικό σύμπλοκο ή διαφορετικός οπότε λαμβάνεται το ετεροληπτικό [33, 34].

Αρχικά, το $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ προστίθεται σε διάλυμα μεθανόλης ή αιθανόλης που έχει διαλυθεί ο υποκαταστάτης. Το μονοϋποκατεστημένο σύμπλοκο που προκύπτει είναι γενικά αδιάλυτο και μπορεί να απομονωθεί επειδή όμως είναι παραμαγνητικό, είναι δύσκολο να χαρακτηριστεί με φασματοσκοπία NMR. Στη συνέχεια, το

σύμπλοκο και ο δεύτερος υποκαταστάτης διαλύονται σε μια αλειφατική αλκοόλη (είναι δυνατή και η προσθήκη καταλυτικής ποσότητας N-αιθυλμορφολίνης (NEM) [36]) και ακολουθεί βρασμός με κάθετο ψυκτήρα για αρκετές ώρες. Πρόσφατα αναφέρθηκε η μείωση του χρόνου αντίδρασης με τη χρήση μικροκυμάτων (15-60 λεπτά στους 120°C) [37, 38]. Ο διαλύτης και στις δύο μεθόδους που αναφέρθηκαν δρα ως το αναγωγικό μέσο για την μετατροπή του Ru^{III} σε Ru^{II} . Σε σύμπλοκα του Ru^{III} είναι δυνατό να προστεθεί ισομοριακή ποσότητα AgBF_4 στο αιώρημα διαλύματος τους σε DMF ή ακετόνη έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα ιόντα χλωρίου. Οι κενές πλέον θέσεις, που κατείχαν τα ιόντα χλωρίου πλέον καταλαμβάνονται από τα μόρια του διαλύτη δίνοντας έτσι μια διαλυτή μορφή σε αντίθεση με την αρχική. Μετά τη διήθηση του AgCl το σύμπλοκο αντιδρά χωρίς περαιτέρω διαδικασίες με τον δεύτερο υποκαταστάτη. Η απόδοση τέτοιων αντιδράσεων κυμαίνεται από 50-90%. Ωστόσο, ο σχηματισμός μιγμάτων συμπλόκων, πιθανόν μέσω ανταλλαγής υποκαταστατών στο σύστημα, έχει αναφερθεί σε λίγες περιπτώσεις παρόλη την υψηλή εκλεκτικότητα και την κατευθυνόμενη φύση της αντίδρασης [39].



Σχήμα 1.12: Σύνθεση ετεροληπτικών συμπλόκων του Ru^{II} με κορεσμένη σφαίρα ένταξης.

Μια μέθοδος που χρησιμοποιεί ηπιότερες συνθήκες για τη σύνθεση συμπλόκων ρουθηνίου με κορεσμένη σφαίρα ένταξης και υποκαταστάτες μόρια τερπυριδίνης, προϋποθέτει ως αρχική ουσία το $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$ [40]. Μέσω αυτής της διαδικασίας, πολυμερή της τερπυριδίνης ή τερπυριδίνες που διαθέτουν ευαίσθητες λειτουργικές ομάδες μπορούν να ενταχθούν στο μέταλλο υπό ηπιότερες συνθήκες [41]. Αρχικά στο σύμπλοκο ενώνεται η πρώτη τερπυριδίνη σε διαλύτη χλωροφόρμιο, ενώ η δεύτερη εντάσσεται στο σύμπλοκο σε διάλυμα μεθανόλης, παρουσία αλάτων AgI σαν παράγοντες ενεργοποίησης.

Ομοληπτικά σύμπλοκα του Ru^{II} μπορούν να ληφθούν σύμφωνα με τη μέθοδο που απεικονίζεται στο σχήμα 1.12 προσθέτοντας τον ίδιο υποκαταστάτη δύο φορές.

Επίσης μπορούν να συντεθούν τέτοια σύμπλοκα σε αντίδραση ενός μόνο σταδίου προσθέτοντας εξ' αρχής τη διπλάσια αναλογία υποκαταστάτη. Η μέθοδος αυτή απαιτεί θέρμανση ή μικροκύματα [42]. Για τις αντιδράσεις αυτές, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως αρχικό αντιδραστήριο το $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$. Μια εναλλακτική διαδικασία προτάθηκε από τους Kelchand και Rehahn [43] κατά την οποία στο αρχικό $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ απομακρύνονται τα χλώρια παρουσία AgBF_4 σε ακετόνη, οπότε και λαμβάνεται το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{acetone})_6]^{3+}$, το οποίο διαθέτει έξι ασθενείς δεσμούς με μόρια διαλύτη και έτσι είναι δυνατή η αντικατάστασή τους από μόρια τερπυριδίνης κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Επίσης τόσο στις αντιδράσεις ενός σταδίου όσο και σε εκείνες με δύο στάδια, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης και η αιθυλενογλυκόλη παρουσία ατμόσφαιρας N_2 [44]. Τέλος, άξιο αναφοράς είναι ότι τα σύμπλοκα $[\text{Ru}(\text{trpy})_2]^{2+}$ μπορούν να αναχθούν ηλεκτροχημικά και να δημιουργήσουν ουδέτερα σύμπλοκα $[\text{Ru}(\text{trpy})_2]^0$ [45]. Μέσω ακτίνων X επιβεβαιώθηκε ότι τα σύμπλοκα αυτά δεν διέθεταν αντισταθμιστικά ιόντα.

Λαμβάνοντας υπόψη μας τον όγκο της βιβλιογραφίας που σχετίζεται με τα μόνο- και διυποκατεστημένα σύμπλοκα του ρουθηνίου με τερπυριδίνες (Σχήμα 1.7) εγείρεται αμέσως το ερώτημα, γιατί ο συγκεκριμένος συνδυασμός παρουσιάζει τόσο αξιοσημείωτο ενδιαφέρον από τους επιστήμονες. Ο κινητικά αδρανής χαρακτήρας των συμπλόκων του ρουθηνίου με τερπυριδίνες, είναι ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά που οδήγησαν στην ανάπτυξη μεταλλο-πολυμερών. Στο τομέα αυτό, τα σύμπλοκα $[\text{Ru}(\text{trpy})_2]^{2+}$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως σταθεροί σύνδεσμοι μεταξύ δύο, ακόμα και διαφορετικών, αλυσίδων πολυμερών. Επίσης, η καταλυτική δραστηριότητα ποικίλων συμπλόκων του ρουθηνίου με υποκαταστάτες δύο μόρια τερπυριδίνης, ακόμα και τροποποιημένες, βρίσκουν εφαρμογή σε πεδία όπως η μετατροπή του φωτός σε ενέργεια και στην τεχνητή φωτοσύνθεση.

1.4.2 Φωτοχημικές ιδιότητες

1.4.2.1. Θεωρητική μελέτη

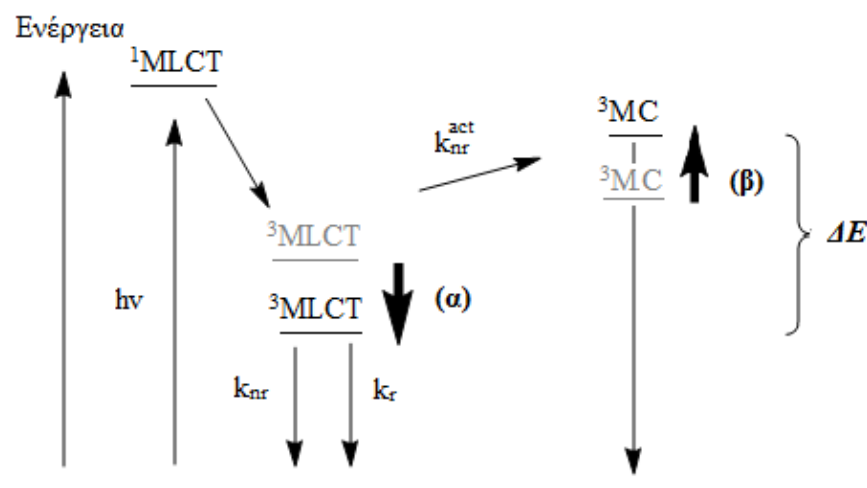
Γενικά, τα σύμπλοκα του Ru^{II} με ολιγοπυριδίνες παρουσιάζουν πλούσιες φωτοχημικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να ρυθμιστούν με τη τροποποίηση των υποκαταστατών [46-50]. Ο συνδυασμός αυτών με την εύκολη σύνθεσή των συμπλόκων, τα έχει αναδείξει ως σημαντικούς επιστημονικούς στόχους για δυνητικές εφαρμογές όπως η τεχνητή φωτοσύνθεση [48, 49] και τα ηλεκτρονικά συστήματα

[51, 52]. Τα πιο κοινά σύμπλοκα που ερευνώνται και χρησιμοποιούνται για τις εφαρμογές αυτές είναι του τύπου $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Τα σύμπλοκα αυτά εμφανίζουν έντονες ζώνες απορρόφησης στο UV-vis που αποδίδονται στις LC και MLCT μεταπτώσεις. Η διέγερση σε οποιαδήποτε από τις ζώνες απορρόφησης έχει ως αποτέλεσμα της πλήρωσης μια $^3\text{MLCT}$ διεγερμένης κατάστασης και το μόριο επιστρέφει στην βασική του κατάσταση μέσα σε 850 ns [53]. Παρόλα αυτά, σύμπλοκα αυτής της μορφής, υπάρχουν ως μίγματα Λ και Δ ισομερών (ενώ αν υπάρχει ασύμμετρος διδοντικός υποκαταστάτης μπορεί να υπάρχει και ως fac- και mer- ισομερές). Αυτό το πρόβλημα με την ισομερεία, γίνεται ακόμα πιο πολύπλοκο όταν μελετώνται πιο σύνθετα σύμπλοκα. Ο Sauvage και οι συνεργάτες του συνοψίζοντας, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα σύμπλοκα που αποτελούνται από δύο τερπυριδίνες παρουσιάζουν δομικά πλεονεκτήματα [33, 54] διότι είναι μη χειρόμορφα και διαθέτουν υψηλότερου βαθμού συμμετρία (D_{2d} έναντι D_3 για το $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) και έτσι μπορούν να προοριστούν για τη σύνθεση γραμμικών συστημάτων. Οι βασικές καταστάσεις των δύο αυτών συμπλόκων που περιγράφονται εμφανίζουν πολλές ομοιότητες, ωστόσο οι ιδιότητες στη διεγερμένη κατάσταση των συμπλόκων της τερπυριδίνης είναι μάλλον “φτωχές”, με το χρόνο ζωής της $^3\text{MLCT}$ διεγερμένης κατάστασης να είναι 0,25 ns σε θερμοκρασία δωματίου [55]. Αποτέλεσμα αυτού είναι η αναποτελεσματική μεταφορά ηλεκτρονίου/ενέργειας σε γειτονικά μόρια που μπορούν να δράσουν ως “δέκτες” [56-58]. Η στερεοχημική τάση που παρουσιάζουν οι τριχηλικοί υποκαταστάτες μειώνει την ενέργεια πεδίου της τερπυριδίνης σε σχέση με τις χηλικές διπυριδίνες [45] και για αυτό οι μη εκέμπουσες ^3MC καταστάσεις είναι θερμικά προσιτές. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (77 K), με διάλυση πάνω σε μια υάλινη μήτρα η προαναφερθείσα διαδρομή δεν προτιμάτε και παρατηρείται φωταύγεια [59].

Ο συνδυασμός της επιθυμητής δομής των συμπλόκων $[\text{Ru}(\text{trpy})_2]^{2+}$ και η προσπάθεια για παράταση του χρόνου ζωής της διεγερμένης κατάστασης έχει ως αποτέλεσμα τις τελευταίες δύο δεκαετίες να συντεθούν πολλά σύμπλοκα με υποκαταστάτες ανάλογα της τερπυριδίνης ή τροποποιημένες τερπυριδίνες [60-62].

Για τη βελτίωση των φωτοχημικών ιδιοτήτων των συμπλόκων του Ru^{II} με υποκαταστάτες τερπυριδίνες αναπτύχθηκαν δύο μέθοδοι. Η πρώτη μέθοδος περιλαμβάνει αλλαγές στη σφαίρα ένταξης δηλαδή, δομικές αλλαγές στο σκελετό της τερπυριδίνης. Η δεύτερη μέθοδος περιλαμβάνει υποκατάσταση κυρίως στο κεντρικό δακτύλιο της τερπυριδίνης διατηρώντας όμως τη δομή του αρχικού μορίου. Και οι

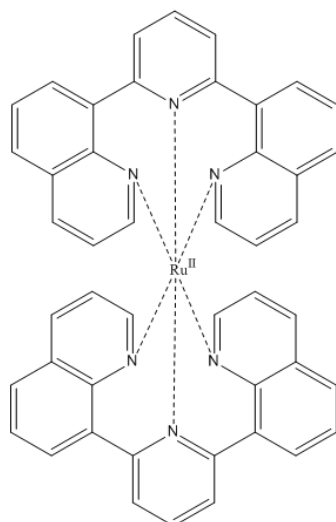
δύο προσεγγίσεις στοχεύουν στην αύξηση του χρόνου ζωής της $^3\text{MLCT}$, μέσω όμως διαφορετικών μηχανισμών. Οι μηχανισμοί αυτοί αποσκοπούν (α) στη μείωση της ενέργειας $^3\text{MLCT}$, (β) στην αύξηση της ενέργειας ^3MC ή συνδυασμό και των δύο ώστε να επιτευχθεί αύξηση του ενεργειακού χάσματος ΔE (Σχήμα 1.13). Πιο συγκεκριμένα, οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στη μείωση της ενέργειας της $^3\text{MLCT}$ εισάγοντας διάφορους υποκαταστάτες, ιδιαίτερα ετεροκυκλικά μόρια, με σκοπό να επιτύχουν αισθητή επίδραση στην ενέργεια της. Ωστόσο, η μείωση της ενέργειας της διεγερμένης κατάστασης $^3\text{MLCT}$ θα μπορούσε, εν μέρει, να αντισταθμίζεται από την αύξηση του απεντοπισμού των π-ηλεκτρονίων σε αυτή τη διεγερμένη κατάσταση. Αντίθετα, ο δεύτερος τρόπος αφήνει θεωρητικά ανεπηρέαστη την τιμή ενέργειας της $^3\text{MLCT}$ ενώ αποσταθεροποιεί επιλεκτικά την ^3MC με την προσθήκη ενός υποκαταστάτη ισχυρού πεδίου.



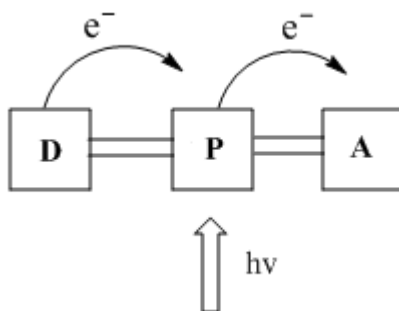
Σχήμα 1.13: Οι στρατηγικές για την αύξηση του χρόνου ζωής της $^3\text{MLCT}$ διεγερμένης κατάστασης των συμπλόκων $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$.

1.4.2.2. Μελέτη συμπλόκων με υποκαταστάτες τροποποιημένες τερπυριδίνες

Η ερευνητική ομάδα του Johansson ανέφερε ποικίλες προσεγγίσεις για την παράταση του χρόνου ζωής της $^3\text{MLCT}$. Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύζευξη με το ρουθίνιο αποτελούνταν από περισσότερους δακτυλίους (Σχήμα 1.14). Η γωνία δέσμευσης τους παρατηρήθηκε ότι αυξανόταν ενώ μειωνόταν η στεरिकή παρεμπόδιση. Αποτέλεσμα αυτών ήταν, η αύξηση του χρόνου ζωής και η εφαρμογή τέτοιων συμπλόκων σε συστήματα, όπως αυτό του σχήματος 1.15, για τη μεταφορά φορτίου στο εσωτερικό τους μέσω ακτινοβολήσης [60].



Σχήμα 1.14: Ένας από τα σύμπλοκα που μελέτησε ο Johansson και οι συνεργάτες του. Σε θερμοκρασία δωματίου το συγκεκριμένο σύμπλοκο εμφάνισε εκπομπή ακτινοβολίας για την $^3\text{MLCT}$ κατάσταση στα 700 nm και χρόνο ζωής 3.0 μs . Οι πολύ καλές φωτοχημικές ιδιότητές του, αποδόθηκαν στην σχεδόν ιδανική οκταεδρική συμμετρία του.

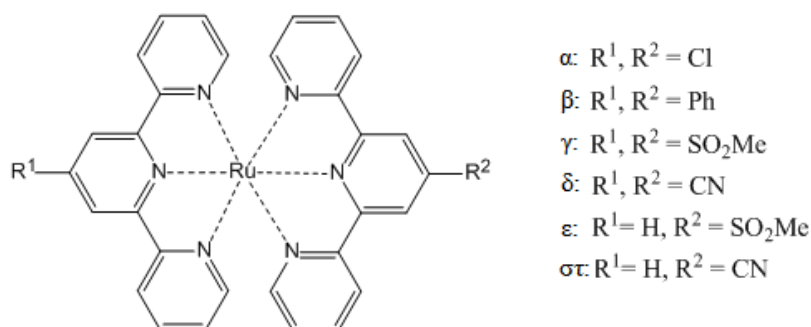


Σχήμα 1.15: D: δότης ηλεκτρονίου/ P: φωτοευαίσθητοποιητής/ A: δέκτης ηλεκτρονίου.

Οι ερευνητικές ομάδες των Maestri και Wang μελέτησαν μια σειρά διϋποκατεστημένων, με τερπυριδίνες, συμπλόκων του ρουθηνίου. Τα μόρια όμως της τερπυριδίνης διέθεταν στην 4' θέση τους υποκαταστάτες δέκτες και δότες ηλεκτρονίων (Σχήμα 1.16). Σκοπούς ήταν να μπορέσουν να επηρεάσουν την τιμή της $^3\text{MLCT}$ και το ενεργειακό χάσμα μεταξύ αυτής και της ^3MC κατάστασης [36, 63]. Τόσο τα ομοληπτικά όσο και τα ετεροληπτικά σύμπλοκα εμφάνιζαν έντονο φθορισμό στους 77 K ($\tau = 1\text{-}10 \mu\text{s}$). Κάποια σύμπλοκα μάλιστα παρουσίασαν παρατεταμένο χρόνο ζωής στη διεγερμένη κατάσταση, έτσι με την παρουσία ενός υποκαταστάτη που ήταν ισχυρός δότης ηλεκτρονίων, η $^3\text{MLCT}$ βρισκόταν πιο κοντά στον ηλεκτρονικά φτωχό υποκαταστάτη με αποτέλεσμα η ^3MC κατάσταση να διατηρείται

σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Σε θερμοκρασία δωματίου, παρατηρήθηκαν χρόνοι ζωής έως και 75 ns (Πίνακας 1-Ι) [63].

Όπως είπαμε, στην 4'-φαινυλ-τερπυριδίνη, ο βενζολικός δακτύλιος και ο κεντρικός δακτύλιος της τερπυριδίνης στρέφονται κατά 20 με 30° εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταξύ γειτονικών πρωτονίων. Η κάμψη αυτή που παρατηρείται δεν είναι ευνοϊκή για τον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων. Ως αποτέλεσμα, οι φωτοχημικές ιδιότητες τέτοιων συμπλόκων να είναι γενικά «φτωχές». Το ρουθίνιο με υποκαταστάτες δύο μόρια 4'-φαινυλ-τερπυριδίνης εμφάνισε, για παράδειγμα χρόνο ζωής 0,25 ns (Πίνακας 1.1).



Σχήμα 1.16: Τα σύμπλοκα που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις στα πειράματα των Maestri και Wang.

Πίνακας 2.1. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα σύμπλοκα του σχήματος 1.16 (Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ακετονιτρίλιο, σε θερμοκρασία δωματίου).

Σύμπλοκο	λ_{abs} (nm)	τ (ns)
$[\text{Ru}(\text{trpy})_2]^{2+}$	476	0,25
1.16α	480	0,20
1.16β	487	1,00
1.16γ	486	25,0
1.16δ	490	50,0
1.16ε	482	36,0
1.16στ	480	75,0

Μία πληθώρα υποκατεστημένων τερπυριδινών, χρησίμευσε ως υποκαταστάτης για την δημιουργία τόσο ετεροληπτικών όσο και ομοληπτικών συμπλόκων Ru^{II} . Παρόλα αυτά, στα σύμπλοκα που συντέθηκαν, δεν υπήρξε εμφανής

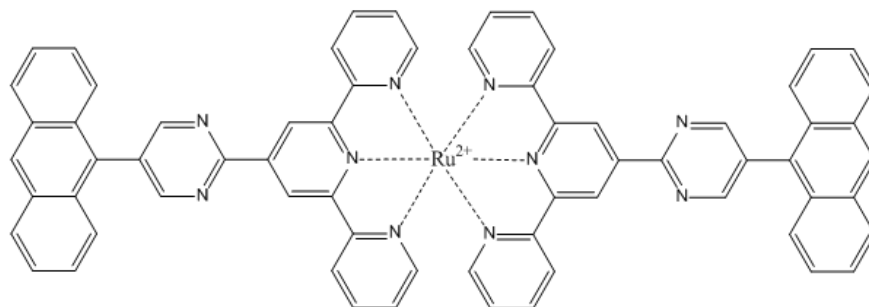
διαφοροποίηση στις φωτοχημικές ιδιότητες συγκριτικά με το μητρικό σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$. Απόρροια όλων αυτών είναι ότι, ανεξαρτήτως της φύσης των υποκαταστατών του φαινυλικού δακτυλίου (είτε είναι δέκτες, είτε δότες ηλεκτρονίων) δεν είναι εφικτή η βελτιστοποίηση των φωτοχημικών ιδιοτήτων των συμπλόκων, λόγω της κάμψης που εμφανίζουν τα μόρια. Η εξαίρεση δημοσιεύθηκε από τον Presselt και τους συνεργάτες του και αφορούσε την υποκατάσταση του φαινυλικού δακτυλίου από ακόρεστες ομάδες, όπως βινυλ- και αιθυνυλ- ομάδες, οι οποίες μπορούν να σταθεροποιήσουν τον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων. Στη μελέτη τους συμπέραναν ότι, το εκτεταμένο π συζυγιακό σύστημα που δημιουργείται με την υποκατάσταση στην 4' θέση του φαινυλικού δακτυλίου μπορεί να βελτιώσει τις φωτοχημικές ιδιότητες των συμπλόκων του Ru^{II} [64].

1.4.2.3. Εφαρμογές για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας

Ο σχεδιασμός φωτοευαισθητοποιητών για την εφαρμογή τους σε συστήματα μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρισμό προϋποθέτει μια ιδιαίτερη μοριακή δομή. Πρώτον, η μέγιστη απορρόφηση του μορίου πρέπει να βρίσκεται στην περιοχή του ορατού. Δεύτερον, τα δυναμικά οξειδωσης και αναγωγής του συμπλόκου πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μπορεί να συμμετάσχει στη μεταφορά ηλεκτρονίων. Πολυπυριδινικά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης αποτελούν την πρώτη επιλογή στη μελέτη τέτοιων συστημάτων. Η διεγερμένη κατάσταση $^3\text{MLCT}$ παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις φωτοχημικές ιδιότητες των συμπλόκων. Τρίτον, απαραίτητη προϋπόθεση στη δομή τέτοιων συμπλόκων είναι η ικανότητα επικοινωνίας μεταξύ των τροχιακών του δέκτη και του δότη, για την επαρκή μεταφορά ηλεκτρονίων.

Μια ενδιαφέρουσα στρατηγική που αναπτύσσεται τα τελευταία χρόνια και κερδίζει ολοένα και περισσότερο έδαφος σε ό,τι αφορά τις φωτοχημικές ιδιότητες τέτοιων συμπλόκων, είναι η λεγόμενη διχρωμοφορική στρατηγική. Σ' αυτήν, ενσωματώνονται στα σύμπλοκα χρωμοφόρες ομάδες των οποίων η διεγερμένη κατάσταση είναι ενεργειακά ίση με εκείνη της $^3\text{MLCT}$ του συμπλόκου. Σε αυτά τα συστήματα, οι επιμέρους "μονάδες" πρέπει να είναι ηλεκτρονιακά ανεξάρτητες η μία από την άλλη έτσι ώστε να διατηρούνται οι ιδιότητες των χρωμοφώρων. Ένα τέτοιο σύμπλοκο είναι αυτό που φαίνεται στο σχήμα 1.17, όπου η T_1 κατάσταση του ανθρακένιου και η $^3\text{MLCT}$ κατάσταση είναι σχεδόν ίσες ενεργειακά. Η εκπομπή από την $^3\text{MLCT}$ του συμπλόκου, με $\tau = 5,8 \text{ ns}$, ακολουθείται από την εκπομπή που οφείλεται στην T_1 κατάσταση με $\tau = 1806 \text{ ns}$. Το αποτέλεσμα που παρατηρείται είναι

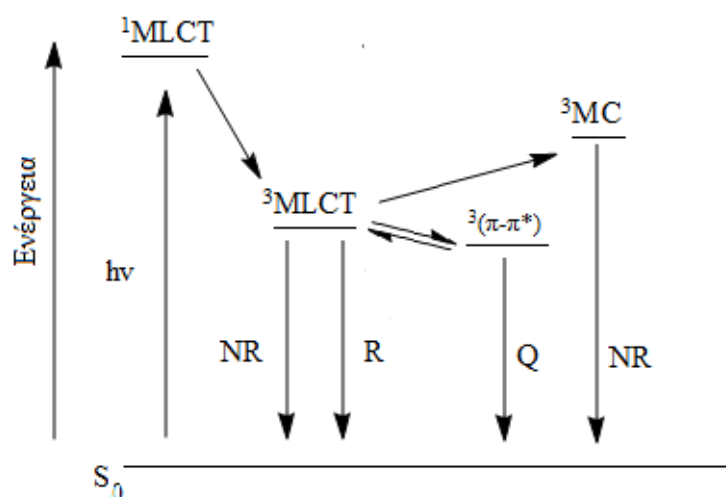
μια εκθετική αύξηση του χρόνου ζωής της ακτινοβολούσας διεγερμένης κατάστασης [65, 66].



Σχήμα 1.17: Σύμπλοκο του ρουθηνίου που μελετήθηκε βάση της διχρωμοφορικής στρατηγικής.

Συστήματα, που περιέχουν σύμπλοκα που δρουν σαν συλλέκτες ηλιακής ενέργειας, υπάρχει η αισιοδοξία ότι μια μέρα θα μπορέσουν να αντικαταστήσουν τις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Τα σύμπλοκα αυτά ονομάζονται Light-Harvesting Complexes (LHC). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι, πολυπυριδινικά σύμπλοκα φέρονται ικανά να απορροφούν ηλιακή ενέργεια κατά ανάλογο τρόπο με τη β-γλωροφύλλη αλλά και άλλες χρωστικές που μετέχουν σε φυσικά συστήματα φωτοσύνθεσης. Έτσι, πολυπυριδινικά σύμπλοκα του Ru θεωρήθηκαν ικανά να δράσουν ως μιμητές των φυσικών χρωστικών σε ένα σύστημα LHC [67]. Η απορρόφηση φωτός οδηγεί μέσω μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη, σε μια απλή ($^1\text{MLCT}$) διεγερμένη κατάσταση, η οποία δυνητικά μπορεί να οδηγήσει σε τριπλή ($^3\text{MLCT}$) διεγερμένη κατάσταση, μέσω διασταυρούμενων σπιν (spin-crossover). Για να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί σε φωτοσυνθετικά συστήματα θα πρέπει η διεγερμένη αυτή κατάσταση να παρουσιάζει υψηλό χρόνο ζωής, ώστε να είναι ικανή η αποτελεσματική μεταφορά ηλεκτρονίου ή ενέργειας (Σχήμα 1.18).

Εξαιτίας της παραμορφωμένης οκταεδρικής συμμετρίας των ατόμων του N γύρω από το μεταλλικό κέντρο του Ru, το συνολικό πεδίο του υποκαταστάτη είναι ασθενές, για αυτό και η μη εκπέμπουσα dd τριπλή ^3MC βρίσκεται κοντά με την εκπέμπουσα $^3\text{MLCT}$. Ως εκ τούτου, διευκολύνεται η μη ακτινοβολούσα μετάβαση από την ^3MC κατάσταση στη βασική (GS ή S_0) (Σχήμα 1.18).



Σχήμα 1.18: Το διάγραμμα Jablonski ενός πολυπυριδινικού συστήματος Ru^{II} που δείχνει τις δυνατές μεταπτώσεις. Η αποδιέγερση στη βασική κατάσταση μπορεί να είναι μη ακτινοβολούσα (NR) ή ακτινοβολούσα (R). Η $^3(\pi-\pi^*)$ κατάσταση του χρωμοφόρου βρίσκεται σε ισορροπία με την 3MLCT λειτουργώντας σαν δεξαμενή ενέργειας, αυξάνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο το χρόνο ζωής της 3MLCT .

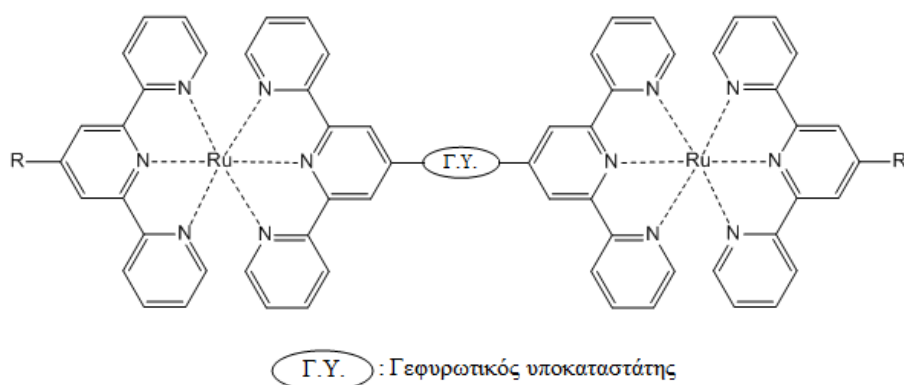
1.4.2.4. Τεχνολογικές Εφαρμογές

Τα LECs (Light emitting Electrochemical Cells) αποτελούν την επόμενη γενιά των OLEDs. Είναι συστήματα στα οποία τα ιοντικά φορτία, δηλαδή το θετικά φορτισμένο σύμπλοκο και τα αρνητικά φορτισμένα αντισταθμιστικά ιόντα, διευκολύνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο φωτοεκπεμπόμενο τμήμα, ανεξάρτητα από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται. Επίσης, ένα από τα πλεονεκτήματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, είναι το βαθύ κόκκινο χρώμα εκπομπής των συμπλόκων του τύπου $[Ru(L)_2]^{2+}$, ένα χρώμα απαραίτητο για εφαρμογές όπου απαιτείται έγχρωμη απεικόνιση [68, 69].

1.4.2.5. Ολιγομερή Σύμπλοκα Ru^{II}

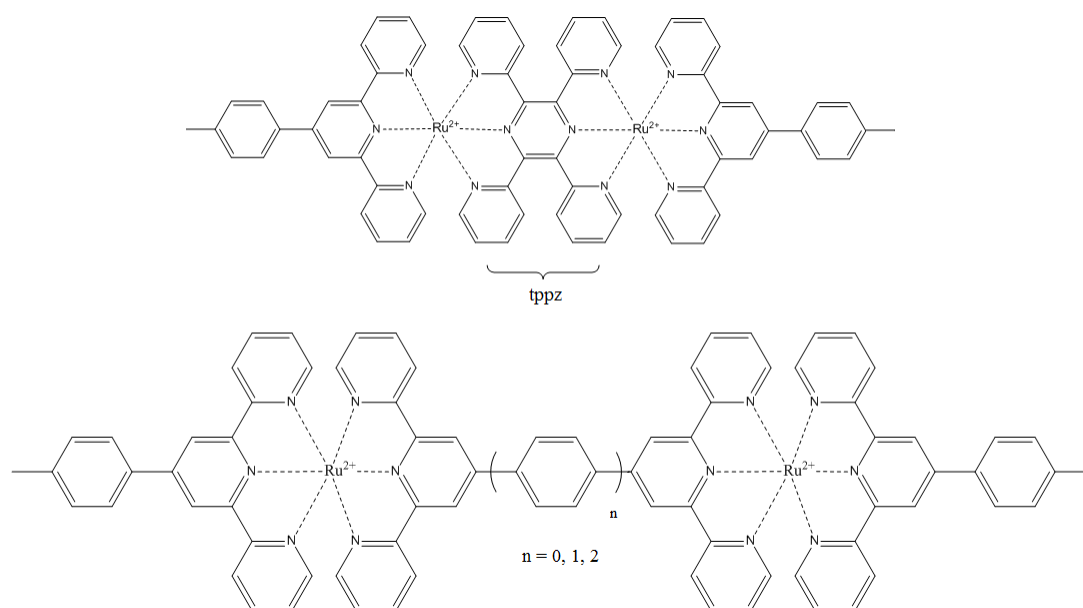
Πολλά συστήματα που περιέχουν δύο οι περισσότερες μονάδες του τύπου, $[M(terpy)_2]^{2+}$ συνδέονται με διάφορους γεφυρωτικούς υποκαταστάτες και σχηματίζονται τόσο ομοπυρηνικά όσο και ετεροπυρηνικά σύμπλοκα (Σχήμα 1.19). Στα σύμπλοκα αυτά είναι δυνατή η μεταφορά ενέργειας ή/και ηλεκτρονίων, από το ένα μεταλλικό κέντρο στο άλλο, με αποτέλεσμα οι διατάξεις αυτές να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν «μοριακά σύρματα». Τα πολυπυρηνικά αυτά σύμπλοκα

εμφανίζουν γραμμική δομή χάρη στην «ακαμψία» που εμφανίζουν τα σύμπλοκα με υποκαταστάτες μόρια τερπυριδίνης [33, 61, 62, 70].



Σχήμα 1.19: Η γενική μορφή της διάταξης

Οι φωτοχημικές ιδιότητες και κατ' επέκταση ο χρόνος ζωής των διεγερμένων καταστάσεων εξαρτάται από το βαθμό μετακίνησης των ηλεκτρονίων στο σύστημα. Γενικά κάτι τέτοιο εξαρτάται κυρίως από το γεφυρωτικό υποκαταστάτη. Δυνητικές εφαρμογές τέτοιων συστημάτων απαντώνται σε ηλιακά κύτταρα όπου η μεταφορά ηλεκτρονίου χρειάζεται να είναι εφικτή σε μεγαλύτερες αποστάσεις και σε συστήματα με χρωστικές, σαν αυτά που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Ωστόσο, σε τέτοια υπερμοριακά συστήματα απαιτείται ένας σχετικός βαθμός εντοπισμού του φορτίου, ώστε να διατηρούνται οι μεμονωμένες διεγερμένες καταστάσεις των επιμέρους συστατικών. Ταυτόχρονα όμως, ο βαθμός εντοπισμού του φορτίου, σε ένα τέτοιο σύστημα δεν θα πρέπει να είναι πολύ υψηλός διότι τότε οι φωτοχημικές ιδιότητες του σχεδόν ταυτίζονται με το αντίστοιχο μονοπυρηνικό σύμπλοκο. Στο σχήμα 1.20 παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια σύμπλοκα του Ru^{II} που μελετήθηκαν οι φωτοχημικές ιδιότητες τους [70].



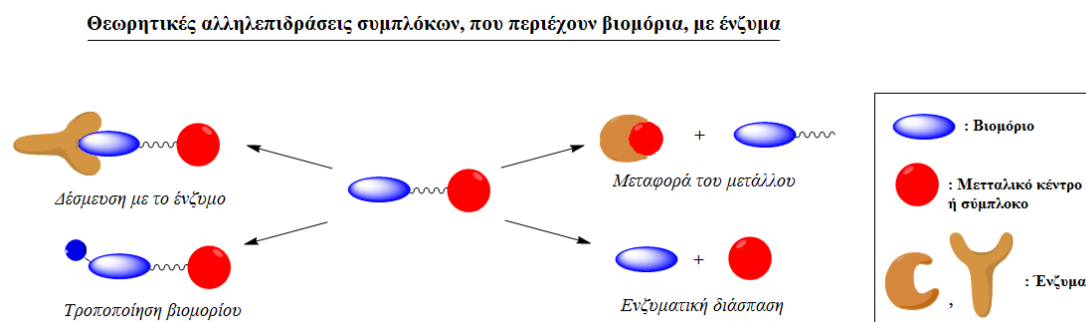
Σχήμα 1.20: Διπυρηνικά σύμπλοκα του Ru^{II} που μελετήθηκαν οι φωτοχημικές ιδιότητές τους.

1.5 Εφαρμογές σε βιολογικά συστήματα

1.5.1. Παρεμβολή συμπλόκων της τερπυριδίνης στο DNA

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες εντείνεται το ενδιαφέρον για τα σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης που μπορούν να δεσμευτούν με βιομόρια σε συγκεκριμένες θέσεις, όπως για παράδειγμα με DNA/RNA ή με υποδοχείς διαφόρων ενζύμων [71-75]. Οι παρεμβολείς (intercalators) ορίζονται ως τα μικρά εκείνα μόρια που διαθέτουν ένα επίπεδο, αρωματικό σύστημα, καταφέροντας έτσι να εισέρθουν και να παρεμβληθούν μεταξύ των ζευγών των αζωτούχων βάσεων της διπλής έλικας του DNA [76]. Ο Lippard και οι συνεργάτες του, ήταν οι πρώτοι που κατάφεραν να διερευνήσουν το πως επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα Pt^{II} , που περιείχαν έναν ετεροκυκλικό αρωματικό υποκαταστάτη, λειτουργούν σαν μέταλλο-παρεμβολείς στο DNA [77]. Στη συνέχεια η Barton και η ερευνητική της ομάδα, επέκτειναν τη μελέτη τους και στις τρεις διαστάσεις χρησιμοποιώντας οκταεδρικά σύμπλοκα έτσι ώστε να είναι δυνατή η στόχευση συγκεκριμένων περιοχών του DNA, ταιριάζοντας το σχήμα, τη συμμετρία και τις ιδιότητες των μεταλλικών συμπλόκων με αυτές του DNA. Το πλεονέκτημα των φωτοχημικών ιδιοτήτων των μετάλλων, οδήγησε στην ανάπτυξη ευαίσθητων φασματοσκοπικών και δραστικών μεθόδων ανίχνευσης δομικών

στοιχείων του DNA [72]. Στον τομέα αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σύμπλοκα του Ru^{II} , του Os^{II} και του Rh^{II} που διαθέτουν τρεις διδοντικούς υποκαταστάτες.



Σχήμα 1.21: Θεωρητική ανάλυση της αλληλεπίδρασης συμπλόκων με διάφορους τύπους ενζύμων.

Υποκαταστάτες, όπως η 2,2':6',2''-τερπυριδίνη, που διαθέτουν εκτεταμένο αρωματικό σύστημα, παρουσιάζουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως παρεμβολείς. Το 1978, ο Lippard εξέφρασε την άποψη ότι τα σύμπλοκα της Pt^{II} με υποκαταστάτη μια τερπυριδίνη θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν αντικαρκινικά φάρμακα χάρη στην ικανότητά τους να παρεμβαίνουν αποτελεσματικά στο DNA [78]. Αργότερα ο Reedijk και οι συνεργάτες του απέδειξαν ότι, το σύμπλοκο $\text{Ru}(\text{trpy})\text{Cl}_3$ αλληλεπιδρά πολύ ισχυρά με το DNA και μέσω δεσμών ένταξης, ενώ εμφανίζει παρόμοια δραστηριότητα με το cisplatin, για τα καρκινικά κύτταρα L1210 [79]. Η μελέτη αυτή αποτέλεσε και το έναυσμα για τη μελέτη των συμπλόκων με υποκαταστάτες τερπυριδίνες ως αντικαρκινικούς παράγοντες.

Επίσης, η σήμανση μικρών βιομορίων ή βιοπολυμερών με φθορίζοντα σύμπλοκα της τερπυριδίνης (π.χ. Ru^{II} , Pt^{II} , Ir^{III}) έχει αναδειχθεί ως ένα χρήσιμο εργαλείο για βιοαναλυτικές τεχνικές (βιοαπεικόνιση) και μελετάται και η δυνατότητα χρήσης τους για διαγνωστικές τεχνικές διαφόρων ασθενειών (όπως ο καρκίνος) [14, 80, 81].

1.5.2. Τρόποι Αλληλεπίδρασης Συμπλόκων με το DNA

Υπάρχουν τρεις τρόποι ώστε ένα μόριο να αλληλεπιδράσει με το DNA. Πρώτον μέσω δεσμού ένταξης (coordinatively), δεύτερον μέσω ηλεκτροστατικών έλξεων και τρίτον μέσω της παρεμβολής ή ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου με τις αύλακες του DNA. Η παρεμβολή μπορεί να πραγματοποιηθεί όταν το μόριο διαθέτει κατάλληλο μέγεθος και ιδιότητες ώστε να εισέρθει στην έλικα του DNA μεταξύ δύο

ζευγών αζωτούχων βάσεων (εικ. 22). Γενικά τα μόρια αυτά πρέπει να διαθέτουν εκτεταμένα αρωματικά συστήματα και να είναι επίπεδα. Οι παρεμβολείς του DNA χρησιμοποιούνται, κυρίως στη χημειοθεραπεία, για την αναστολή της αντιγραφής του DNA καθώς ο ρυθμός πολλαπλασιασμού των καρκινικών κυττάρων είναι πολύ μεγάλος. Για να μπορέσει ένα μόριο να παρεμβληθεί μεταξύ των βάσεων του DNA πρέπει το ίδιο το DNA να ξετυλιχτεί τοπικά, μια διαδικασία η οποία περιλαμβάνει δομικές αλλαγές στους κλώνους του DNA όπως επιμήκυνση και στροφή των ζευγών βάσεων. Η αύξηση της θερμοκρασίας τήξης του DNA (T_m) επίσης πιστοποιεί την επιτυχημένη παρεμβολή [82]. Οι δομικές αυτές αλλαγές όμως, μπορούν να επηρεάσουν τη μεταγραφή, την αντιγραφή και τις διαδικασίες επιδιόρθωσης του DNA και σε υγιή κύτταρα καθιστώντας έτσι τις ουσίες αυτές και τοξικές.

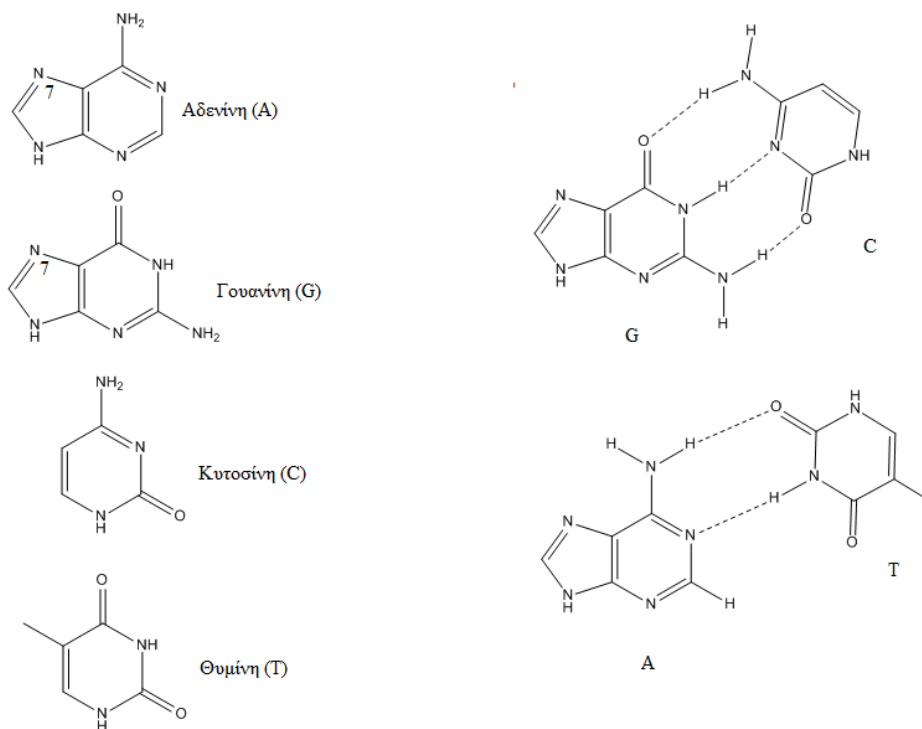


Σχήμα 1.22: Παρεμβολή ενός συμπλόκου μεταξύ των αζωτούχων βάσεων του DNA.

Η δέσμευση μικρών μορίων στο DNA μέσω παρεμβολής προτάθηκε το 1961 από τον Lerman για να εξηγήσει την υψηλή δέσμευση επίπεδων χρωστικών στο DNA [76]. Ο προτεινόμενος μηχανισμός έχει ως εξής: Σε υδατικό ισοτονικό διάλυμα, ο παρεμβολέας, ως κατιόν, έλκεται ηλεκτροστατικά από το ανιονικό DNA. Στη συνέχεια ακολουθεί υποκατάσταση των αντισταθμιστικών κατιόντων που περιβάλλουν πάντοτε το DNA. Το σύστημα σταθεροποιείται μέσω της ανάπτυξης ασθενών δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσης. Ο παρεμβολέας τότε μπορεί να εισέλθει στην υδρόφοβη περιοχή του DNA, δηλαδή μεταξύ των αζωτούχων βάσεων και να απομακρυνθεί από το υδρόφιλο εξωτερικό τμήμα [83].

1.5.3. Μικτά σύμπλοκα ρουθηνίου με τερπυριδίνη και νουκλεϊκές βάσεις

Στο δίκλωνο DNA οι αζωτούχες βάσεις σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους κατά ζεύγη (η γουανίνη, G, με την κυτοσίνη, C και η αδενίνη, A, με τη θυμίνη, T) (Σχήμα 1.23).

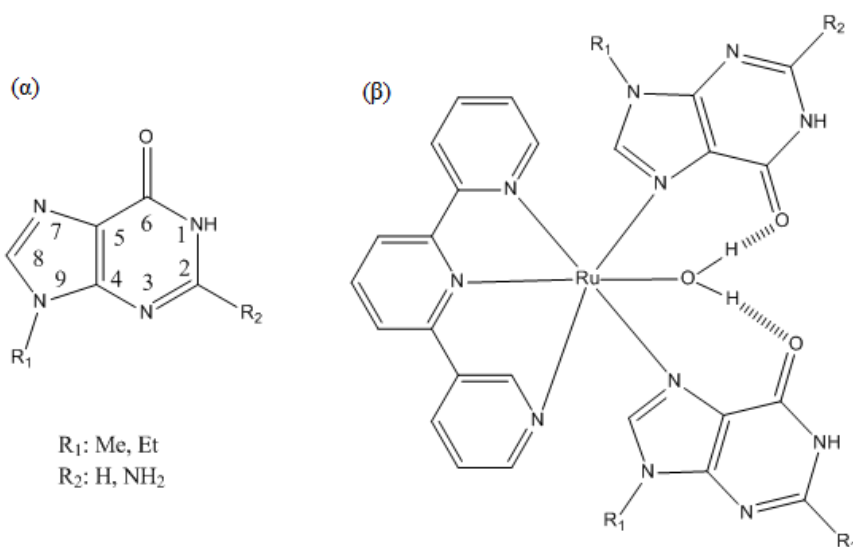


Σχήμα 1.23: Η δομή των αζωτούχων βάσεων και οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ τους.

Για τις ενώσεις του ρουθηνίου, τα άτομα αζώτου των πουρινών αποτελούν στόχους δέσμευσης, μέσω δεσμών ένταξης. Συγκεκριμένα, το N7 της αδενίνης και της γουανίνης εμφανίζουν έναν σημαντικό πυρηνόφιλο χαρακτήρα ικανό να οδηγήσει στην ένταξη ενός συμπλόκου του Ru. Η θέση αυτή βρίσκεται στη μεγάλη αύλακα στη δομή B-τύπου [75]. Μετά από μελέτη της αλληλεπίδρασης του συμπλόκου $\text{cis-[Ru(bpy)}_2\text{Cl}_2]$ με αλκυλιωμένο παράγωγο της γουανίνης αποδείχθηκε ότι εκείνο δεσμεύεται μόνο στο N7. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν σύμπλοκα τα οποία είχαν τη δυνατότητα να αναπτύξουν τρεις δεσμούς. Το σύμπλοκο που μελετήθηκε πρώτο ήταν το $[\text{Ru(terpy)Cl}_3]$, όπου η τερπυριδίνη αναγκάζει τα ιόντα Cl να υιοθετήσουν τη mer διαμόρφωση.

Στα οκταεδρικά σύμπλοκα του τύπου MA_3B_3 , η fac και η mer διαμόρφωση παίζουν σημαντικό ρόλο στη βιολογική τους δραστηριότητα καθώς είναι γνωστό ότι σύμπλοκα mer γεωμετρίας εμφανίζουν σημαντικά ισχυρότερη κυτταροτοξικότητα.

Με τη χρήση φασματοσκοπίας NMR, ο van Vliet και οι συνεργάτες του πρότειναν ότι κατά την ένταξη δύο υποκατεστημένων γουανινών στο σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{try})\text{Cl}_3]$ ένα μόριο νερού συμμετέχει στην διαδικασία. Οι γουανίνες είναι συζευγμένες συμμετρικά του μετάλλου μέσω του N7 ενώ το O6 αναπτύσσει δεσμό υδρογόνου με το μόριο του νερού (Σχήμα 1.24). Στοιχεία για το προσανατολισμό των βάσεων δύνονται πάλι από το NMR που παρατηρήθηκε μεγάλη μετατόπιση των H8 σε χαμηλότερα ppm (upfield). Αυτό υποδηλώνει την προστασία των υδρογόνων αυτών, η οποία οφείλεται στο π ηλεκτρονιακό νέφος της τερπυριδίνης και κατ'επέκταση η «ουρά» των πουρινών (δηλαδή οι υποκαταστάτες R_1 και R_2 , σχήμα 1.24) πρέπει να απομακρύνεται από τους δακτυλίους της τερπυριδίνης [79].



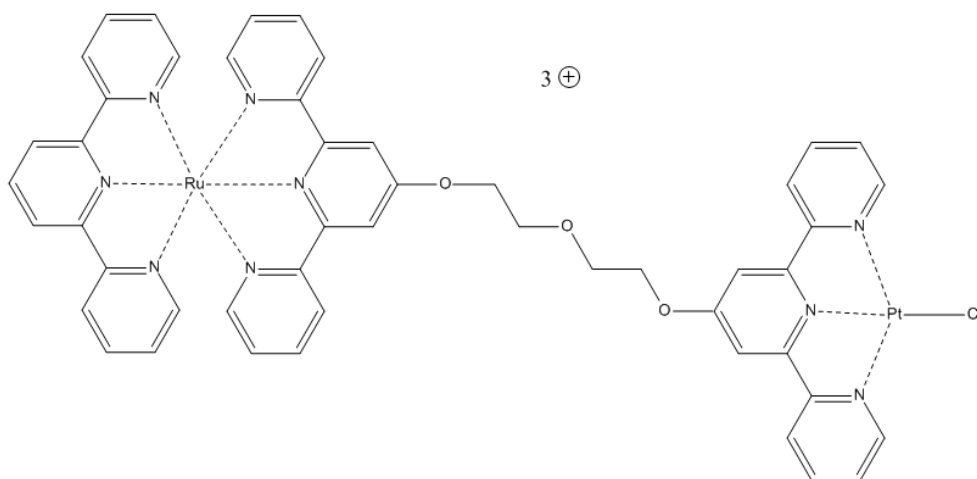
Σχήμα 1.24: (α) Η τροποποιημένη γουανίνη με τις «ουρές» R_1 και R_2 (β) Απεικόνιση του συμπλόκου κατά τη δέσμευση των δύο πουρινών και ενός μορίου νερού.

1.5.4. Σύμπλοκα τερπυριδίνης με μέταλλα d^6 και d^8

Η 2,2':6'2''-τερπυριδίνη έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως στο σχεδιασμό συμπλόκων που μπορούν να παρεμβάλλονται ανάμεσα στις βάσεις του DNA και το μεταλλικό τους κέντρο αποτελείται από μέταλλα μετάπτωσης d^8 . Σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης d^6 με υποκαταστάτες τερπυριδίνη (και ανάλογα της) δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς όσον αφορά τις φαρμακευτικές τους εφαρμογές. Αυτό οφείλεται στα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα αντίστοιχα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα, διότι τα οκταεδρικά σύμπλοκα της τερπυριδίνης εμφανίζουν περισσότερες στερεοχημικές παρεμποδίσεις στο να αλληλεπιδράσουν με το DNA. Παρόλα αυτά μέταλλα μετάπτωσης d^6 (Ru^{II} , Os^{II} ή Rh^{II}) έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την

ανάπτυξη τέτοιων συμπλόκων. Τα μέταλλα αυτά σχηματίζουν οκταεδρικά σύμπλοκα. Κυρίως έχουν μελετηθεί σύμπλοκα του τύπου $[ML_3]^{n+}$, όπου L: διδοντικός υποκαταστάτης (π.χ. 2,2'-διπυριδίνη). Μελετώντας την αντίδραση των συμπλόκων αυτών με το DNA διακρίνονται τρεις τύποι αντιδράσεων: (1) άμεση οξειδωτική διάσπαση των φωσφοδιεστερικών δεσμών, (2) υδρολυτική διάσπαση των προαναφερθέντων δεσμών και (3) οξειδωτικές αντιδράσεις με τις αζωτούχες βάσεις του DNA [72].

Ο van der Schilden και οι συνεργάτες του μελέτησαν τα πρώτα διμεταλλικά σύμπλοκα ρουθηνίου-πλατίνας. Τα σύμπλοκα αυτά αποτελούνται από ένα επίπεδο τετραγωνικό τμήμα που οφείλεται στη σύζευξη Pt^{II} με μία τερπυριδίνη και ένα οκταεδρικό τμήμα που οφείλεται στη σύζευξη Ru^{II} με δύο τερπυριδίνες. Τα δύο αυτά τμήματα συνδέονται μέσω ενός μορίου γλύμης (Σχήμα 1.25). Το σύμπλοκο αυτό εμφάνισε ισχυρή αλληλεπίδραση με το DNA, που οφειλόταν τόσο στην παρεμβολή στο DNA μέσω της επίπεδης γεωμετρίας, του λευκοχρυσικού τμήματος, όσο και στην ηλεκτροστατική έλξη της ογκώδους «ουράς» του $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ [84].

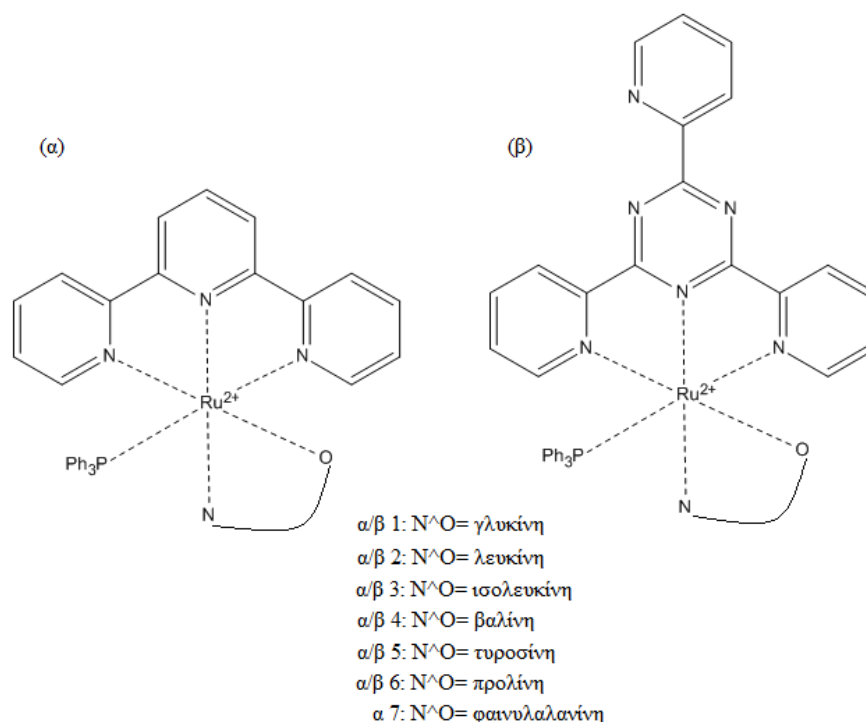


Σχήμα 1.25: Παράδειγμα διμεταλλικού συμπλόκου που μελέτησαν ο van der Schilden και η ερευνητική του ομάδα.

1.5.5. Μικτά σύμπλοκα Ru^{II} με τερπυριδίνη και αμινοξέα

Τα αμινοξέα, ως υποκαταστάτες σε σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης, έχουν κεντρίσει το επιστημονικό ενδιαφέρον επειδή μπορούν να συνδυάσουν τη συμβατότητά τους σε βιολογικά συστήματα με τις ιδιότητες των μεταλλικών συμπλόκων [85-87]. Τα αμινοξέα μπορούν να ενταχθούν στο μέταλλο δρώντας σαν διδοντικοί υποκαταστάτες, δηλαδή μέσω του N της αμινομάδας και του O της

καρβοξυλομάδας. Ο Kumar και οι συνεργάτες του μελέτησαν τέτοια σύμπλοκα του Ru^{II} (Σχήμα 1.26). Μάλιστα πειράματά τους απέδειξαν ότι, τα σύμπλοκα $\alpha 2$, $\alpha 3$ και $\beta 2$, $\beta 4$ συνδέθηκαν με το DNA και λειτούργησαν ως αναστολείς της τοποϊσομεράσης II του παράσιτου *Setari cervi*. Ωστόσο, το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{tpzt})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)]$, που επίσης μελετήθηκε, παρουσίασε σαφώς καλύτερη δράση. Αυτό πιθανώς οφείλεται στις επιπλέον στερεοχημικές παρεμποδίσεις των ογκωδών ομάδων των αμινοξέων που εντάσσονται στο Ru^{II} [88].



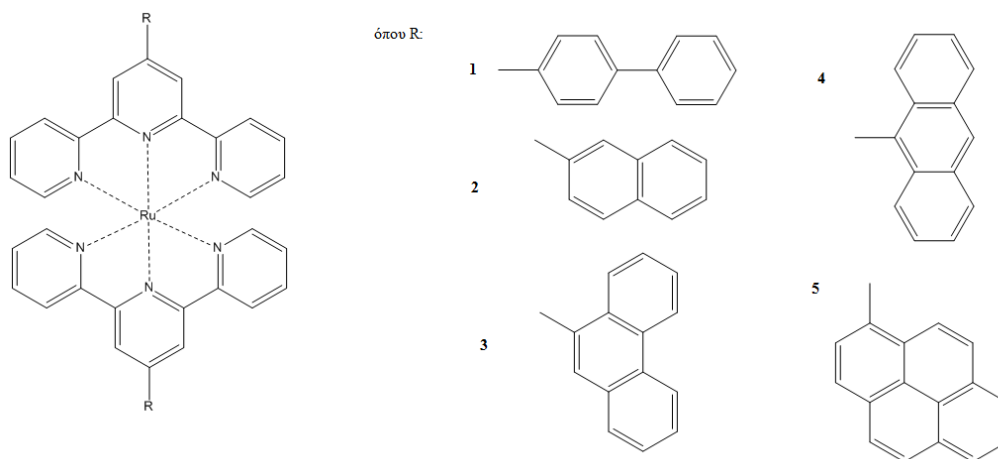
Σχήμα 1.26: Παρουσιάζονται τα σύμπλοκα που συντέθηκαν και μελετήθηκαν από τον Kumar και τους συνεργάτες του.

1.5.6. Σύμπλοκα με υποκαταστάτες τροποποιημένες τερπυριδίνες

1.5.6.1. Ομοληπτικά Σύμπλοκα

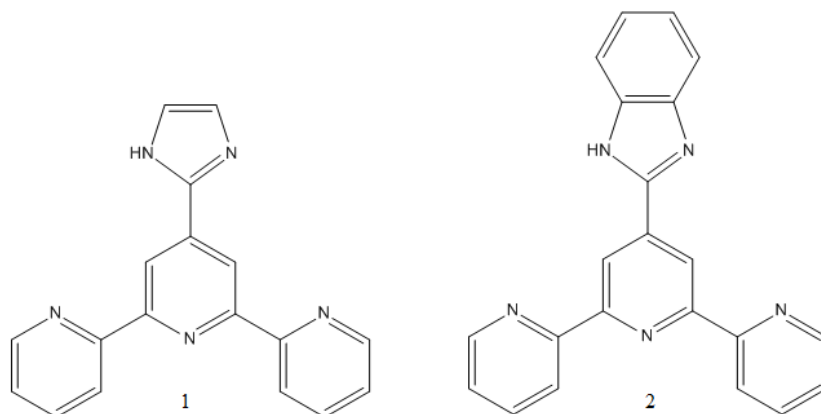
Τα προηγούμενα παραδείγματα συμπλόκων του Ru^{II} που εμφάνισαν ικανότητα δέσμευσης στο DNA και σε πρωτεΐνες αποτελούνται από έναν υποκαταστάτη τερπυριδίνης και μη χειρόμορφους, βοηθητικούς, μονοδοντικούς και διδοντικούς υποκαταστάτες. Ο Patel και οι συνεργάτες του, ανέφεραν μια σειρά ομοληπτικών συμπλόκων του Ru^{II} με τροποποιημένες τερπυριδίνες στις οποίες είχε γίνει υποκατάσταση στην 4' θέση τους από επίπεδα αρωματικά συστήματα (Σχήμα 1.27) [89]. Οι μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις των συμπλόκων αυτών με ct-DNA μελετήθηκαν με τιτλοδότηση UV-vis, κυκλικό και γραμμικό διχρωϊσμό. Σε χαμηλές

συγκεντρώσεις, παρατηρήθηκε παρεμβολή της αρωματικής «ουράς», των συμπλόκων που μελετήθηκαν, στο DNA. Για τα σύμπλοκα που μελετήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις δημιουργούνται συσσωματώματα εξαιτίας π-π stacking φαινομένων των φαινυλικών δακτυλίων. Τα συσσωματώματα αυτά προσανατολίζονται παράλληλα και όχι κάθετα στις έλικες του DNA και δεσμεύονται στις αύλακες του, χωρίς να παρεμβάλλονται μεταξύ των αζωτούχων βάσεων, πιθανώς εξαιτίας των στερικών παρεμποδίσεων.



Σχήμα 1.27: Ομοληπτικά σύμπλοκα του Ru^{II} που μελέτησαν ο Patel και οι συνεργάτες του.

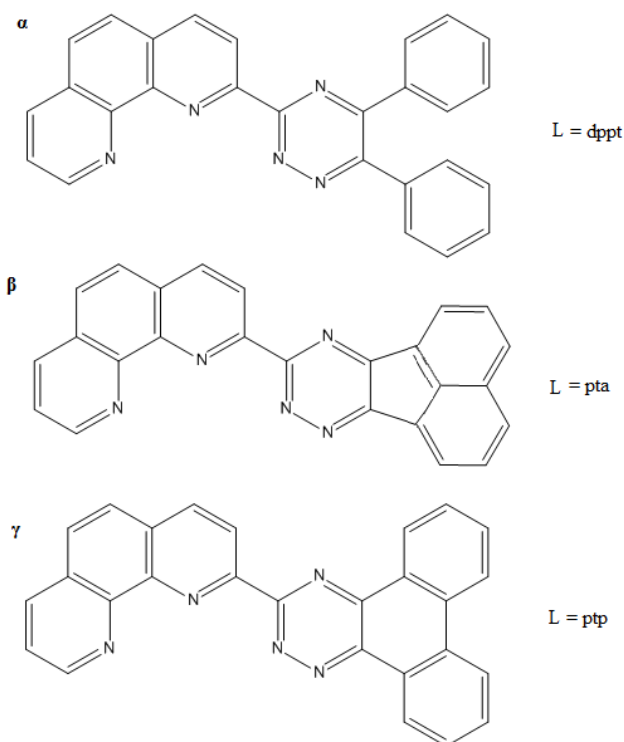
Μια ακόμη αναφορά για την αλληλεπίδραση συμπλόκων του Ru^{II} με το DNA αφορά στα ομοληπτικά σύμπλοκα που μελέτησε ο Sathayaraj και οι συνεργάτες του (Σχήμα 1.28). Σύμφωνα με τα πειραματικά τους δεδομένα το σύμπλοκο (1) δεσμεύτηκε μέσω παρεμβολής στο ct-DNA σε αντίθεση με το (2), το οποίο εμφάνισε δύο τρόπους δέσμευσης. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεσμευόταν στην αύλακα του DNA ενώ σε υψηλότερες παρατηρήθηκε και παρεμβολή. Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι αλλαγές που παρατηρήθηκαν στη θερμοκρασία τήξης του ct-DNA, παρουσία των συμπλόκων (1) και (2). Παρουσία του συμπλόκου (1) παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 8 °C ενώ μόλις 4,4 °C παρουσία του συμπλόκου (2). Επίσης, αμφότερα τα σύμπλοκα συντέλεσαν στη φωτοοξειδωτική διάσπαση των φωσφοδιεστερικών δεσμών του DNA κατά την ακτινοβολήση ενός δείγματος στα 440 nm [90].



Σχήμα 1.28: Οι υποκαταστάτες *1* και *2* χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των αντίστοιχων ομοληπτικών συμπλόκων Ru^{II} .

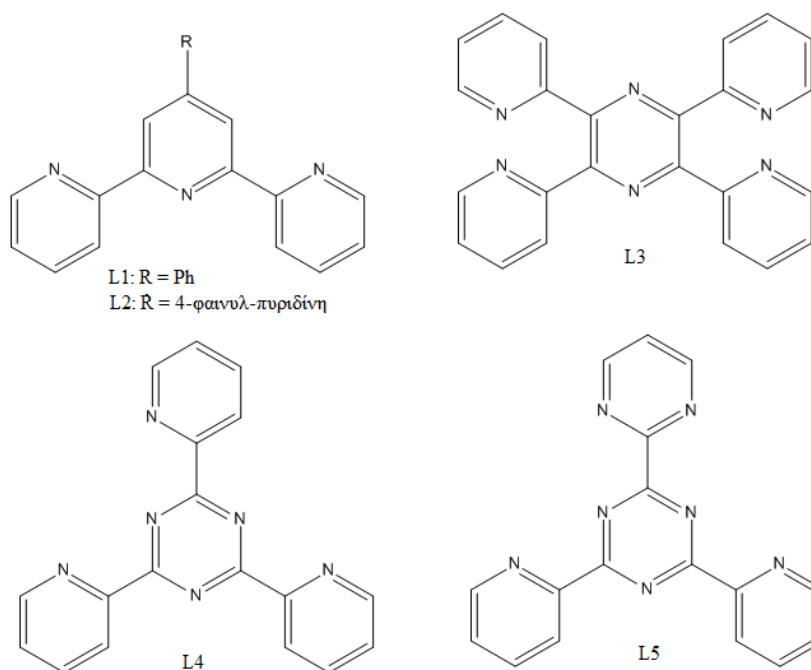
1.5.6.2. Ετεροληπτικά Σύμπλοκα

Στα σύμπλοκα, που παρουσιάζονται στο σχήμα 1.27 η επιφάνεια που επιτρέπει την παρεμβολή στο DNA είναι σχετικά μικρή. Σύμφωνα με τους Pyle και Barton, η ικανότητα αυτή μπορεί να βελτιωθεί με αύξηση της συνολικής επιφάνειας των αρωματικών υποκαταστατών [91]. Ωστόσο, η αύξηση αυτή πρέπει να πραγματοποιηθεί σε εκείνο το τμήμα όπου είναι επίπεδο με τον αρχικό υποκαταστάτη, διαφορετικά η συγγένεια δέσμευσης, ακόμα και ο τρόπος σύνδεσης θα μπορούσαν να αλλάξουν. Ο Chao και οι συνεργάτες του μελέτησαν μια σειρά ετεροληπτικών συμπλόκων του Ru^{II} όπου αποτελούνται από μια τερπυριδίνη και μια τροποποιημένη, ασύμμετρη τριαζίνη (Σχήμα 1.29) [92]. Σύμφωνα με δεδομένα που προήλθαν από μετρήσεις UV-vis, υπολογίστηκε, από τη μεταβολή της έντασης της MLCT, η σταθερά δέσμευσης K_b , βάση των οποίων προέκυψε η ακόλουθη σειρά αλληλεπίδρασης των συμπλόκων με το DNA: $\gamma > \beta > \alpha$. Με την περάτωση κάποιων επιπλέον πειραμάτων αποφάνθηκαν ότι από τα σύμπλοκα του σχήματος 1.29 μόνο το β και το γ παρεμβάλλονται με τον κλασσικό τρόπο στο DNA. Η υποθεσή τους αυτή ενισχύθηκε και από την ανάλυση με ακτίνες X των συμπλόκων. Σε αντίθεση με τα σύμπλοκα β και γ , στο α ο υποκαταστάτης $dppt$ δεν είναι επίπεδος εξαιτίας της φαινυλικής υποκατάστασης στο δακτύλιο της τριαζίνης (περιστροφή κατά 37.2° και 48.3°). Ως εκ τούτου, σε αυτή τη περίπτωση θα μπορούσε να γίνει μόνο μερική παρεμβολή σε μια αζωτούχα βάση του DNA και όχι σε ένα ζεύγος, με αποτέλεσμα την κάμψη ή την στρέβλωση της έλικας.



Σχήμα 1.29: Τα ετεροληπτικά σύμπλοκα που μελετήθηκαν από τον Chao και τους συνεργάτες του, με γενικό τύπο $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{L})]^{2+}$.

Στη συνέχεια ο Metcalfe και οι συνεργάτες μελέτησαν επίσης μια σειρά ετεροληπτικών συμπλόκων του Ru^{II} της μορφής, $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{L})]^{2+}$ και την αλληλεπίδραση τους με το DNA (Σχήμα 1.30). Στα πειράματα τους δεν παρατηρήθηκε επιμήκυνση του DNA οπότε θεωρήθηκε ότι η αλληλεπίδραση των συμπλόκων δεν οφειλόταν σε φαινόμενα παρεμβολής. Παρόλα αυτά τα σύμπλοκα εμφάνιζαν υψηλή δέσμευση στο DNA, που θεωρήθηκε ως αποτέλεσμα της δέσμευσης των συμπλόκων μέσω των αυλάκων. Αντικαθιστώντας την τερπυριδίνη με άλλα μόρια, όπως βενζόλιο, συμπέραναν ότι εκτός από στερεοχημικούς λόγους και η ηλεκτρονιακή φύση του υποκαταστάτη επηρεάζει τη δέσμευση με το DNA. Τα σύμπλοκα που περιείχαν τους υποκαταστάτες L1 ή L2 εμφάνιζαν ισχυρότερη δέσμευση από τα αντίστοιχα με τους υποκαταστάτες L3, L4, L5. Συμπέραναν ως εκ τούτου ότι, για την υψηλή δέσμευση των συμπλόκων με το DNA απαιτούνται εκτεταμένα, πλούσια ηλεκτρονιακά συστήματα υποκαταστατών που να συνδυάζουν τις μικρότερες δυνατές, στερικές παρεμποδίσεις [93].



Σχήμα 1.30: Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των ετεροληπτικών συμπλόκων από τον Metcalfe και τους συνεργάτες του.

1.5.7. Κυτταροτοξικότητα

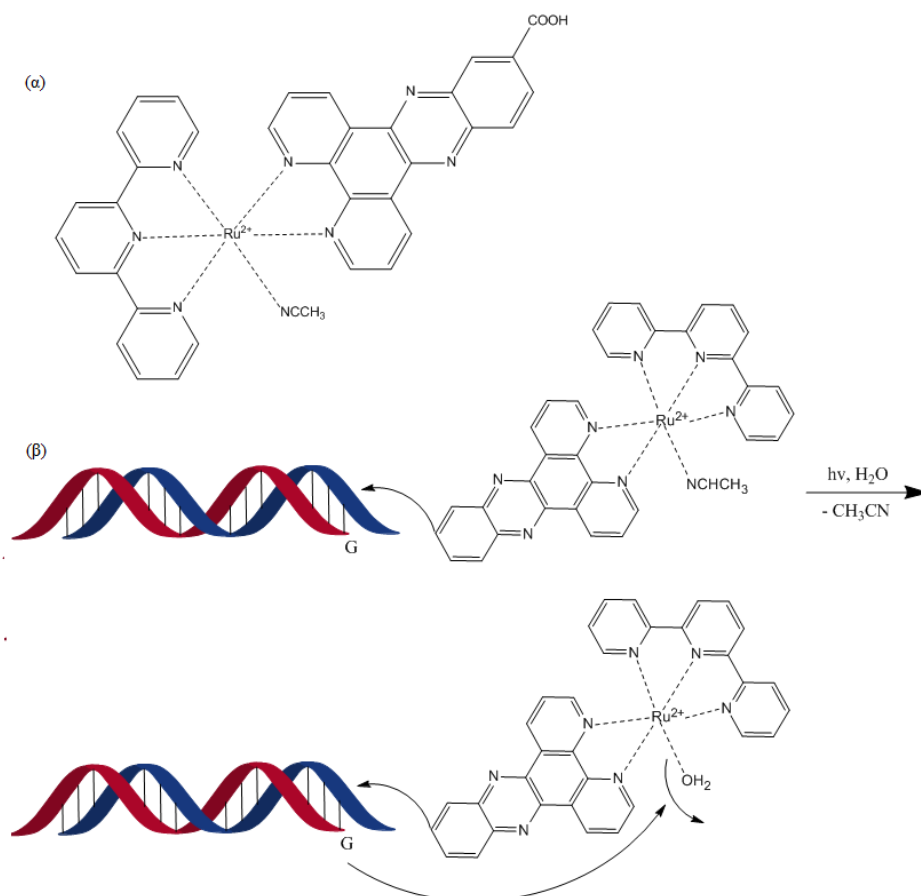
Η κυτταροτοξική δραστηριότητα των συμπλόκων της τερπυριδίνης σε καρκινικές σειρές ανθρωπίνων κυττάρων, έχει μελετηθεί κυρίως σε σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης d^8 . Για τα σύμπλοκα αυτού του είδους με μεταλλικό κέντρο Ru, το ενδιαφέρον εστιάζεται στον υψηλότερο αριθμό ένταξης οπότε και στις περισσότερες δυνατές θέσεις σύνδεσης με το μέταλλο, που ευνοεί θεωρητικά τη μελέτη περισσότερων συνδυασμών και την τροποποίηση των ιδιοτήτων των συμπλόκων για την αλληλεπίδραση τους με το DNA. Επιπλέον, η οξειδωτική συμπεριφορά μπορεί να διαδραματίσει έναν σημαντικό ρόλο στην μεταφορά των φαρμάκων μέσα στο ανθρώπινο σώμα όσο και στην αλληλεπίδραση τους με άλλα βιομόρια. Η κινητική μελέτη των αντιδράσεων του υποκαταστάτη και η διαλυτότητα των ενώσεων στο νερό αποτελούν σημαντικές παραμέτρους στις μελέτες. Το ρουθίνιο μελετάται και για την ικανότητα του να μετέχει στη φωτοδυναμική θεραπεία [94-98]. Στο παρελθόν είχαν συντεθεί πάρα πολλά σύμπλοκα του Ru^{II} για να δράσουν ως θεραπευτικοί παράγοντες. Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν ποικίλουν, από αμίνες μέχρι αρένια και dmsο. Το συμπέρασμα των μελετών αυτών, ενίσχυσε την άποψη ότι ο μηχανισμός δράσης των συμπλόκων αυτών ποικίλει ανάλογα με τη φύση του συμπλόκου.

Η κυτταροτοξικότητα του συμπλόκου mer-(tpy)RuCl₃ αναφέρθηκε ήδη από το 1995 από τον Reedijk και τους συνεργάτες του [79, 99]. Μελετήθηκε ο τρόπος σύνδεσης με το DNA αλλά και η δραστηριότητα του για την καρκινικής σειράς L1210. Η τιμή IC₅₀ του συμπλόκου του Ru^{II} ήταν περίπου 8 μM, οπότε ήταν λιγότερο δραστικό από το cisplatin (IC₅₀: 1.3 ± 0.4 μM) αλλά περισσότερο δραστικό από το carboplatin (IC₅₀: 47 ± 9 μM).

1.5.8. Σύνδεση με Βιομόρια

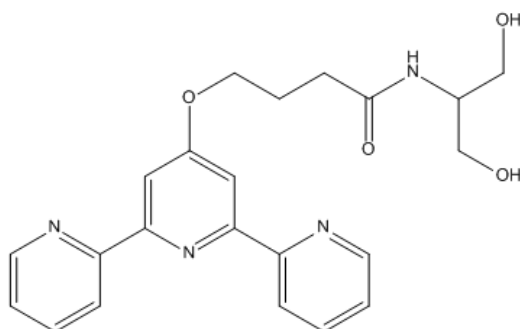
Εκτός της αλληλεπίδρασης με το DNA ενδιαφέρον παρουσιάζει και η δέσμευση ή/και η αντίδραση των συμπλόκων με άλλα βιομόρια. Οι διάφορες γεωμετρίες των συμπλόκων καθώς και οι πλούσιες φωτοχημικές και ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες διευρύνουν το πεδίο της έρευνας, όσον αφορά την αλληλεπίδραση τους, για παράδειγμα με πρωτεΐνες, σάκχαρα, πεπτίδια, RNA κ.ά. [100]. Στη συνέχεια ακολουθούν παραδείγματα συμπλόκων που περιέχουν ως υποκαταστάτη τερπυριδίνη.

Ο Ossipov και η ερευνητική του ομάδα, χρησιμοποίησαν ένα σύμπλοκο του Ru^{II} που διέθετε μια καρβοξυλομάδα, [Ru(tpy)(dppz-COOH)(MeCN)]²⁺, με απώτερο σκοπό να συζεύξουν το μεταλλικό κέντρο σε ένα ολιγοδεοξυνουκλεοτίδιο (ODN) με μια συνθετική πορεία στερεάς φάσης [101] (εικ. 31α). Διάφορες αλληλουχίες νουκλεοτιδίου-συμπλόκου συντέθηκαν και ενώθηκαν με συμπληρωματικές έλικες του DNA. Η ένωση του ODN με το DNA εμφανίστηκε σταθερότερη παρουσία του συμπλόκου και πιθανώς αυτό να οφείλεται στην μερική παρεμβολή του dppz. Το σύμπλοκο, που πλέον έχει τροποποιηθεί ως [(tpy)Ru(dppz-ODN)(H₂O)]²⁺, αναπτύχθηκε in situ και φωτολυτικά ενώθηκε, μέσω διασταυρούμενων δεσμών, με τη γουανίνη της απέναντι έλικας (Σχήμα 1.31β). Καλύτερη απόδοση σε αυτή τη σύζευξη, μέσω διασταυρούμενων δεσμών, παρατηρήθηκε όταν ήταν υποκατεστημένο με το σύμπλοκο κάποιο από το 3' ή το 5' άκρο. Η ποσότητα των διασταυρούμενων δεσμών ήταν πολύ μικρή όταν το σύμπλοκο βρισκόταν στη μέση της αλυσίδας του ODN, διότι έτσι μειωνόταν η ευελιξία του συμπλόκου και μερικώς παρεμπόδιζε την αντίδραση με τον αντίθετο κλώνο. Η απόδοση των φαινομένων που οφείλονταν σε διασταυρούμενους δεσμούς αποδείχθηκε με τη βοήθεια ηλεκτροφόρησης και στη συνέχεια με φασματοσκοπία μάζας.



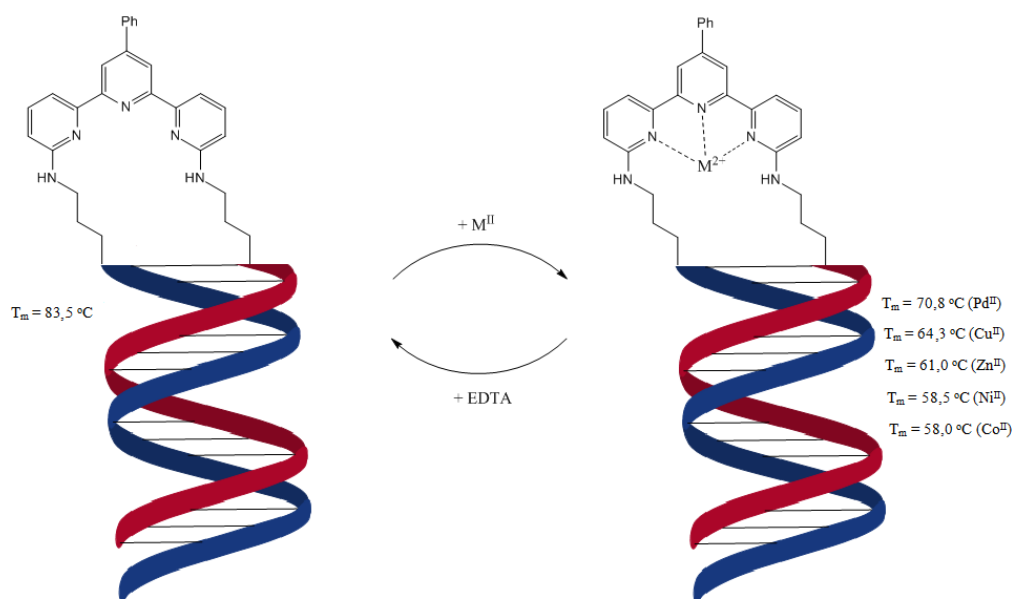
Σχήμα 1.31: (α) Απεικόνιση του συμπλόκου που μελετήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Ossirou (β) Ο μηχανισμός ανάπτυξης διασταυρούμενων δεσμών μεταξύ του συμπλόκου και της γουανίνης της απέναντι έλικας με ακτινοβολία.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα σύζευξη μεταξύ ενός τερπυριδινικού συμπλόκου του Cu^{II} και ενός ολιγονουκλεοτίδιου αναφέρθηκε από τους Daniher και Bashkin [102]. Στην έρευνα τους χρησιμοποίησαν μια τροποποιημένη τερπυριδίνη (Σχήμα 1.32) σαν δομική μονάδα μιας αλληλουχίας του DNA, ειδικά σχεδιασμένη ώστε να στοχεύει ένα μέρος της αλληλουχίας του mRNA του ιού HIV.



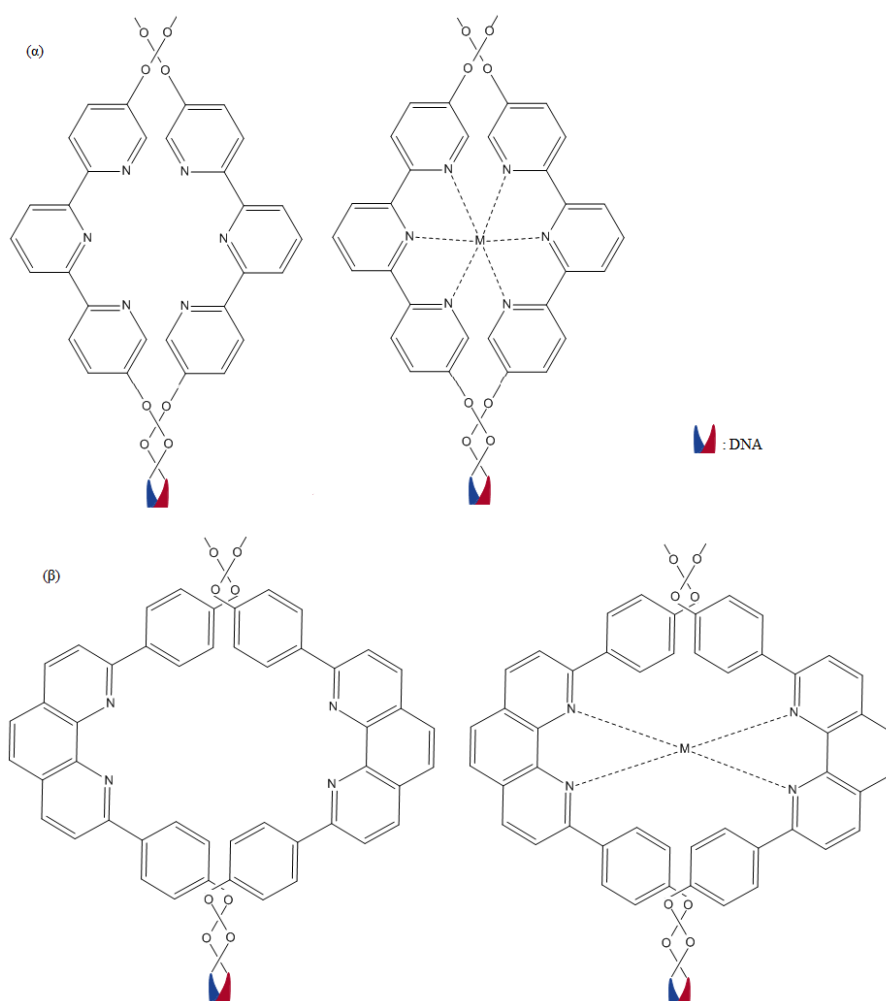
Σχήμα 1.32: Η τροποποιημένη τερπυριδίνη που χρησιμοποιήθηκε, από τους Daniher και Bashkin, σαν δομική μονάδα στο DNA.

Μία ακόμη ενδιαφέρουσα εφαρμογή είναι η σύνδεση της διπλής έλικας του DNA στην 6,6''-θέση της τερπυριδίνης, που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας στροφής στο μόριο, που μιμείται την ελικοειδή δομή που εμφανίζουν τα νουκλεϊκά οξέα [103]. Διάφορα μέταλλα μετάπτωσης συνδέθηκαν με την τερπυριδίνη και μελετήθηκε η επίδραση τους στο DNA (Σχήμα 1.33). Όπως είναι εύκολα κατανοητό, εξαιτίας στεreoχημικών περιορισμών μόνο σύμπλοκα με μία τερπυριδίνη μπορούν να σχηματιστούν. Η σύνδεση των συμπλόκων στο DNA επηρέασε πολύ τη θερμοκρασία τήξης του. Μάλιστα παρατηρήθηκαν θερμοκρασίες μικρότερες σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη όταν είναι δεσμευμένος στο DNA. Οπότε εικάζεται ότι περαιτέρω δομικές αλλαγές ίσως πραγματοποιούνται στο DNA μετά τη συμπλοκοποίηση. Η σύνδεση του μετάλλου στην τερπυριδίνη μπορεί να αναστραφεί με τη χρήση του EDTA ως ανταγωνιστικού υποκαταστάτη [104].



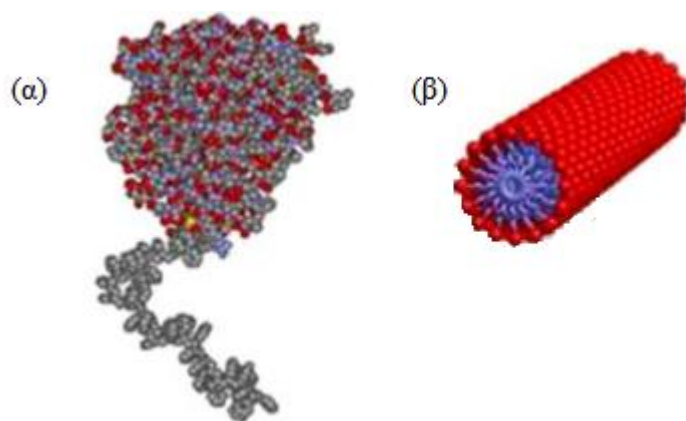
Σχήμα 1.33: Σύζευξη της τροποποιημένης τερπυριδίνης στο DNA, όπου απεικονίζεται η ικανότητα να μιμηθεί την ελικοειδή δομή των νουκλεϊκών οξέων. Επίσης, απεικονίζονται η σύζευξη με το μέταλλο καθώς και η ανάστροφη διαδικασία αλλά και δίνονται οι θερμοκρασίες τήξης παρουσία του υποκαταστάτη και συμπλόκων με διάφορα μεταλλικά κέντρα.

Σε μια παρόμοια μελέτη που ακολούθησε χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί υποκαταστάτες η 2,2':6',2''-τερπυριδίνη (trpy) και η 2,9-διφαινυλ-1,10-φαινανθρολίνη (dpp) για να συνδεθούν με το DNA. Χρησιμοποιήθηκαν όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί των υποκαταστατών με το DNA, δηλαδή trpy₂-DNA (Σχήμα 1.34α), dpp₂-DNA (Σχήμα 1.34β), trpy-dpp-DNA και μετρήθηκε η σταθερότητα των μορίων παρουσία ή μη διαφόρων μετάλλων. Παρατηρήθηκε ότι τα μόρια του DNA που διέθεταν κάποιο από τα μέταλλα εμφάνιζαν αξιοσημείωτη σταθερότητα, πράγμα που επαληθεύτηκε από την αύξηση του σημείου τήξης [105].



Σχήμα 1.34: Η δομή των μορίων, ανάλογων της τερπυριδίνης, που συζεύγονται με το DNA και που μελετήθηκαν για τη σταθερότητα τους παρουσία ή απουσία διαφόρων μεταλλικών ιόντων.

Μια κατηγορία βιοτασιενεργών ουσιών που αποτελούνται από μία πρωτεΐνη ή ένα ένζυμο συνδεδεμένα με ένα υδρόφοβο οργανικό πολυμερές αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως “γιγαντιαία αμφίφιλα”. Τα πολυμερή αυτά σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν, αντικαταστάθηκαν από σύμπλοκα του Ru^{II} με διάφορες τερπυριδίνες (Σχήμα 1.35) [106]. Οι υπερδομές που περιείχαν το Ru^{II} αποδείχθηκε ότι δρούσαν σαν τα γνωστά μοριακά αμφίφιλα. Τα μόρια αυτά βρίσκουν εφαρμογές ως αντικαρκινικοί παράγοντες [107]. Επίσης, χρησιμεύουν σε διαδικασίες απομόνωσης ή/και διαχωρισμού πρωτεϊνών [108]. Το πλεονέκτημα αυτών των μορίων οφείλεται στις αλλαγές που προκαλούν στα βιομόρια με τα οποία συζεύγονται (π.χ. ένζυμο, πρωτεΐνες κ.ά.) και σχετίζονται με τη σταθερότητα και τη διαλυτότητα τους σε διάφορους οργανικούς διαλύτες [109, 110].



Σχήμα 1.35: (α) Απεικόνιση μέσω υπολογιστή μονομερούς ενός γιγαντιαίου αμφίφιλου που περιέχει Ru^{II} και μελετήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Velonia, (β) Υπολογιστική απεικόνιση της υπερδομής που σχηματίζεται.

Η τροποποίηση αμινοξέων μέσω ομοιοπολικών δεσμών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις δομικές, φασματοσκοπικές και μηχανιστικές μελέτες των πρωτεϊνών [111-113]. Σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης με ιχνηθετημένες πρωτεΐνες μελετήθηκαν μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων X, φασμάτων EPR και παραμαγνητικού NMR. Η εφαρμογή επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων του λευκόχρυσου (II) με υποκαταστάτη μια τερπυριδίνη για τη σήμανση βιομορίων είναι ένα σχετικά παλιό πεδίο έρευνας. Η δραστηριότητα του συμπλόκου $[(\text{trpy})\text{PtCl}]^+$ ως προς διάφορα αμινοξέα όπως η ιστιδίνη, η αργινίνη και η κυστεΐνη μελετήθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 80 από τον Kostic [112, 114] και βρέθηκε ότι εμφανίζουν σημαντική εκλεκτικότητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Αντιδραστήρια και μέθοδοι

2.1.1. Αντιδραστήρια

Η 2,2':6',2''-τερπυριδίνη (trpy) και η 4'-φαινυλ-2,2':6',2''-τερπυριδίνη (ptpy) παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο μας, σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές μεθόδους [115-117]. Το ένυδρο τριχλωριούχο ρουθίνιο ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) καθαρότητας 99% το προμηθευτήκαμε από την εταιρία Precius metals Ltd USA. Το N-βρωμοσουλκιναμίδιο, την p-τολουαλδεΐδη, την 2-ακετυλπυριδίνη και το διαιθυλακεταμιδομηλονικό εστέρα τα προμηθευτήκαμε από την εταιρία Alfa Aesar και ήταν καθαρότητας μεγαλύτερης από 99%. Όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας (puriss) και προμηθεύτηκαν από την εταιρία Aldrich καθώς και οι δευτεριωμένοι διαλύτες CDCl_3 , D_2O και DMSO-d_6 .

2.1.2 Φυσικές μετρήσεις και μέθοδοι

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού λήφθηκαν σε κυψελίδες από χαλαζία με $b=1$ cm, σε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης Jasco-520. Στη χρωματογραφική στήλη χρησιμοποιήθηκε silica gel 60 (0.040 – 0.063 mm). Για τις μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ^1H NMR χρησιμοποιήθηκαν τα όργανα Bruker Avance 250 και 400 με συχνότητα συντονισμού πρωτονίου 250 και 400 MHz αντίστοιχα. Η θερμοκρασία λήψης των φασμάτων NMR ήταν σταθερή στους 298 K. Τα φάσματα επεξεργάστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος MestReNova. Η απόδοση των σημάτων συντονισμού έγινε με τη βοήθεια φασμάτων δύο διαστάσεων COSY και TOCSY. Τα φάσματα μάζας λήφθηκαν σε φασματόμετρο τύπου Agilent Technology LC/MS Ion-Trap SL με τις τεχνικές Electrospray Ionization (ESI) και υψηλής ανάλυσης, orbit trap, σε αραιά διαλύματα μεθανόλης, χλωροφορμίου και ακετονιτριλίου. Για την στοιχειακή ανάλυση, χρησιμοποιήθηκε στοιχειακός αναλυτής Perkin Elmer 2400 Series II.

2.2 Σύνθεση υποκαταστάτη

2.2.1. Σύνθεση της 4'-(p-τολουολ)-2,2':6',2''-τερπυριδίνης (mptpy)

Η ένωση συντέθηκε με μικρές τροποποιήσεις της βιβλιογραφικής μεθόδου [118, 119, 44]. Σε κωνική φιάλη των 500 ml προστίθενται 100 ml CH_3OH , 6.95 ml 2-ακετυλπυριδίνη (60 mmol), 3.74 ml p-τολουαλδεΐδη (30 mmol), 4.5g KOH, 225 ml π. NH_3 και 7.5 ml H_2O . Το διάλυμα αφήνεται σε ανάδευση για 12 h και

στη συνέχεια συλλέγεται το κολλοειδές πράσινο ίζημα που προκύπτει. Ακολουθεί ανακρυστάλλωση σε CH₃OH από την οποία και συλλέγονται λευκοί κρύσταλλοι οι οποίοι εκπλένονται σε 5 ml ψυχρής CH₃OH. ¹H NMR (CDCl₃): 7,32 (d, 2H), 7,38 (t, 2H), 7,83 (d, 2H), 7,91 (t, 2H), 8,67 (d, 2H), 8,73 (m, 4H), 2,42 (s, 3H). Απόδοση αντίδρασης: 25 %. Στοιχειακή ανάλυση C₂₂H₁₇N₃ (θεωρητικά): C: 81,71 %, H: 5,30 %, N: 12,99 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 81,50 %, H: 5,41 %, N: 13,09 %. m/z: 323,14 amu.

2.2.2. Σύνθεση της 4'-[4-(βρωμομεθυλ)φαινυλ]-2,2':6',2''-τερπυριδίνης (bromoptropy)

Η ένωση συντέθηκε με μικρές τροποποιήσεις της βιβλιογραφικής μεθόδου [44]. Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml προστίθενται 70 ml CCl₄, 647 mg (2 mmol) mptropy, 356 mg (2 mmol) NBS και μια μικρή ποσότητα υπεροξειδίου του βενζολίου που λειτουργεί σαν εκκινητής. Το διάλυμα θερμαίνεται με κάθετο ψυκτήρα (reflux) για 12 h σε ατμόσφαιρα αζώτου. Ακολουθεί εκχύλιση με CCl₄/H₂O και στην οργανική φάση προστίθεται MgSO₄, το οποίο απομακρύνεται με διήθηση. Έπειτα απομακρύνεται πλήρως ο διαλύτης με τη χρήση περιστροφικού συμπυκνωτήρα και ακολουθεί ανακρυστάλλωση του λευκού ιζήματος σε CH₃CH₂OH από όπου και λαμβάνονται λευκοί κρύσταλλοι. ¹H NMR (dmsd-d₆): 7,54 (t, 2H), 7,68 (d, 2H), 7,96 (d, 2H), 8,05 (t, 2H), 8,67 (d, 2H), 8,73 (s, 2H), 8,77 (d, 2H), 4,82 (s, 2H). Απόδοση αντίδρασης: 88 %. Στοιχειακή ανάλυση C₂₂H₁₆BrN₃ (θεωρητικά): C: 65,68 %, H: 4,01 %, N: 10,45 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 65,73 %, H: 4,09 %, N: 10,32 %. m/z: 401,05 amu.

2.2.3. Σύνθεση του 2-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)βενζυλ)-2-ακεταμιδομηλονικού εστέρα (mapatropy)

Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml προστίθενται 100 ml CH₃CN, 402 mg (1 mmol) bromoptropy, 217 mg (1 mmol) διαιθυλακεταμιδομηλονικού εστέρα, 276 mg (2 mmol) K₂CO₃ και 166 mg (1 mmol) KI. Το διάλυμα αφήνεται εν βρασμό με κάθετο ψυκτήρα (reflux) για 12 h. Εν συνεχεία, ακολουθεί διήθηση από το πορτοκαλί διάλυμα που προκύπτει απομακρύνεται ο διαλύτης με τη χρήση περιστροφικού συμπυκνωτήρα. Το καφετί ίζημα που λαμβάνεται διαλύεται σε 100 ml CH₂Cl₂ και ακολουθούν επαναλαμβανόμενες εκχυλίσεις με H₂O και απομάκρυνση της υδατικής

φάσης. Στην οργανική φάση προστίθεται MgSO_4 το οποίο απομακρύνεται με διήθηση και ο διαλύτης απομακρύνεται πλήρως με τη χρήση περιστροφικού συμπυκνωτήρα. ^1H NMR (dmsO-d_6) : 7,20 (d, 2H), 7,54 (t, 2H), 7,87 (d, 2H), 8,05 (t, 2H), 8,17 (s, 1H), 8,68 (d, 2H), 8,71 (s, 2H), 8,77 (d, 2H), 4,20 (q, 4H), 3,53 (s, 2H), 2,00 (s, 3H), 1,21 (t, 6H). Απόδοση αντίδρασης: 80 %. Στοιχειακή ανάλυση $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_5$ (θεωρητικά): C: 69,13 %, H: 5,61 %, N: 10,40 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 69,10 %, H: 5,73 %, N: 10,31 %. m/z : 539,23 amu.

2.2.4. Σύνθεση του 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικό οξύ (aparttry)

Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml προστίθενται 539 mg (1 mmol) *aparttry* και 100 ml διαλύματος HCl οξέως συγκέντρωσης 6 M. Το διάλυμα αφήνεται εν βρασμό με κάθετο ψυκτήρα (reflux) για 12 h. Στη συνέχεια, το διάλυμα μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως από και πραγματοποιείται η ρύθμιση του pH του παρουσία KOH στο 5,5. Στην τιμή αυτή του pH, το αμινοξύ απαντάται με την ουδέτερη μορφή του διπολικού ιόντος και καθιζάνει ως λευκό ίζημα το οποίο διηθείται και ξηραίνεται. ^1H NMR ($\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ pH = 2) : 7,44 (d, 2H), 7,87 (d, 2H), 8,08 (t, 2H), 8,69 (t, 2H), 8,71 (s, 2H), 8,80 (d, 2H), 8,89 (d, 2H), 4,32 (t, 1H), 3,28 (m, 2H). Απόδοση αντίδρασης: 55 %. Στοιχειακή ανάλυση $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ (θεωρητικά): C: 72,71 %, H: 5,08 %, N: 14,13 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 72,65 %, H: 5,14 %, N: 14,11 %. m/z : 397,16 amu.

2.3 Σύνθεση συμπλόκων

2.3.1. Σύνθεση του $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})\text{Cl}_3$

Η ένωση συντέθηκε με μικρές τροποποιήσεις της βιβλιογραφικής μεθόδου [120, 121]. Σε ποτηράκι ζέσεως που περιέχει 30 ml MeOH διαλύονται υπό ανάδευση 262 mg (1 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και στη συνέχεια προστίθενται 233 mg (1 mmol) *trpy*. Η ανάδευση διαρκεί περίπου 30 min. Στη συνέχεια καθιζάνει ίζημα κόκκινου χρώματος το οποίο φυγοκεντρείται και ακολουθεί έκπλυση με 5 ml ψυχρής MeOH και ξήρανση. Απόδοση: 90 %. Στοιχειακή ανάλυση $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Ru}$ (θεωρητικά): C: 40,88 %, H: 2,52 %, N: 9,53 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 40,75 %, H: 2,55 %, N: 9,63 %.

2.3.2. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{mapatrpy})](\text{PF}_6)_2$

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml που περιέχει 20 ml αιθυλενογλυκόλη προστίθενται 440 mg (1 mmol) $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})\text{Cl}_3$ και 539 mg (1 mmol) mapatrpy [44]. Το διάλυμα αφήνεται εν βρασμό με κάθετο ψυκτήρα (reflux) για 12 h. Το κόκκινο διάλυμα που προκύπτει μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml όπου και αραιώνεται με νερό, μέχρις τελικού όγκου 70 ml. Στη συνέχεια προστίθενται 184 mg (1 mmol) KPF_6 όπου και παρατηρείται η δημιουργία κόκκινου ιζήματος. Ακολούθως το διάλυμα αφήνεται για 1 h στο ψυγείο και μετά φυγοκεντρείται. Το στερεό παραλαμβάνεται και διαλύεται, σε κορεσμένο από KNO_3 , μίγμα ακετονιτριλίου:νερού (10:1) όπου αποτελεί και το διαλύτη έκλουσης της χρωματογραφικής στήλης. Το πρώτο κλάσμα συλλέγεται και ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη στον περιστροφικό συμπυκνωτήρα και ζύγιση. ^1H NMR ($\text{dms}\text{-d}_6$) : 7,25 (t, 4H), 7,36 (d, 2H), 7,43 (d, 2H), 7,52 (d, 2H), 8,04 (t, 4H), 8,18 (s, 1H), 8,38 (d, 2H), 8,55 (t, 1H), 8,84 (d, 2H), 9,11 (d, 4H), 9,45 (s, 2H), 4,24 (q, 4H), 3,66 (s, 2H) 2,04 (s, 3H), 1,25 (t, 6H). Απόδοση: 60 %. Στοιχειακή ανάλυση $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{O}_5\text{Ru}$ (θεωρητικά): C: 47,51 %, H: 3,55 %, N: 8,43 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 47,51 %, H: 3,59 %, N: 8,39 %. m/z : 436,61 amu.

2.3.3. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{apaptrpy})](\text{PF}_6)_2$

Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml που περιέχει 50 ml διαλύματος HCl οξέως συγκέντρωσης 3 M προστίθενται 1163 mg (1 mmol) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{mapatrpy})](\text{PF}_6)_2$. Το διάλυμα αφήνεται εν βρασμό με κάθετο ψυκτήρα (reflux) για 72 h. Στη συνέχεια απομακρύνεται ο διαλύτης σε περιστροφικό συμπυκνωτήρα όπου και συλλέγεται κόκκινο στερεό, στο οποίο προστίθεται 40 ml H_2O και 184 mg (1 mmol) KPF_6 . Ακολούθως το διάλυμα αφήνεται για 1 h στο ψυγείο και μετά φυγοκεντρείται. ^1H NMR ($\text{dms}\text{-d}_6$) : 7,28 (t, 4H), 7,43 (d, 2H), 7,52 (d, 2H), 7,67 (d, 2H), 8,04 (t, 4H), 8,46 (d, 2H), 8,53 (t, 1H), 8,69 (s, 2H), 8,86 (d, 2H), 9,14 (d, 4H), 9,49 (s, 2H), 4,31 (td, 1H), 3,35 (qd, 2H). Απόδοση: 80 %. Στοιχειακή ανάλυση $\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{O}_2\text{Ru}$ (θεωρητικά): C: 45,89 %, H: 3,06 %, N: 9,61 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 45,94 %, H: 3,11 %, N: 9,60 %. m/z : 365,58 amu.

2.3.4. Σύνθεση του $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{ptrpy})\text{Cl}_3$

Η ένωση συντέθηκε με μικρές τροποποιήσεις της βιβλιογραφικής μεθόδου[120, 121]. Σε ποτηράκι ζέσεως που περιέχει 30 ml MeOH διαλύονται υπό ανάδευση 262 mg (1 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και στη συνέχεια προστίθενται 309 mg (1 mmol) ptrpy. Η ανάδευση διαρκεί περίπου 30 min. Στη συνέχεια καθιζάνει ίζημα κόκκινου χρώματος το οποίο φυγοκεντρείται και ακολουθεί έκπλυση με 5 ml ψυχρής MeOH και ξήρανση. Απόδοση: 90 %. Στοιχειακή ανάλυση $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Ru}$ (θεωρητικά): C: 48,81 %, H: 2,93 %, N: 8,13 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 48,75 %, H: 2,91 %, N: 8,17 %.

2.3.5. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml που περιέχει 20 ml αιθυλενογλυκόλη προστίθενται 517 mg (1 mmol) $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{ptrpy})\text{Cl}_3$ και 539 mg (1 mmol) mapatry [44]. Το διάλυμα αφήνεται εν βρασμό με κάθετο ψυκτήρα (reflux) για 12 h. Το κόκκινο διάλυμα που προκύπτει μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml όπου και αραιώνεται με νερό, μέχρις τελικού όγκου 70 ml. Στη συνέχεια προστίθενται 184 mg (1 mmol) KPF_6 όπου και παρατηρείται η δημιουργία κόκκινου ιζήματος. Ακολουθώντας το διάλυμα αφήνεται για 1 h στο ψυγείο και μετά φυγοκεντρείται. Το στερεό παραλαμβάνεται και διαλύεται, σε κορεσμένο από KNO_3 , μίγμα ακετονιτριλίου:νερού (10:1) όπου αποτελεί και το διαλύτη έκλουσης της χρωματογραφικής στήλης. Το πρώτο κλάσμα συλλέγεται και ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη στον περιστροφικό συμπυκνωτήρα και ζύγιση. ^1H NMR ($\text{dmsO}-d_6$) : 7,28 (t, 4H), 7,37 (d, 2H), 7,54 (d, 4H), 7,68 (t, 1H), 7,78 (t, 2H), 8,07 (t, 4H), 8,18 (s, 1H), 8,39 (d, 2H), 8,44 (d, 2H), 9,12 (d, 4H), 9,48 (s, 4H), 4,24 (q, 4H), 3,67 (s, 2H), 2,04 (s, 3H), 1,25 (t, 6H). Απόδοση: 60 %. Στοιχειακή ανάλυση $\text{C}_{52}\text{H}_{45}\text{N}_7\text{O}_5\text{Ru}$ (θεωρητικά): C: 50,41 %, H: 3,66 %, N: 7,91 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 50,31 %, H: 3,71 %, N: 7,96 %. m/z: 474,62 amu.

2.3.6. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{apaptrpy})](\text{PF}_6)_2$

Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml που περιέχει 50 ml διαλύματος HCl οξέως συγκέντρωσης 3 M προστίθενται 1239 mg (1 mmol) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$. Το διάλυμα αφήνεται εν βρασμό με κάθετο ψυκτήρα (reflux) για 72 h. Στη συνέχεια απομακρύνεται ο διαλύτης σε περιστροφικό συμπυκνωτήρα όπου και συλλέγεται

κόκκινο στερεό, στο οποίο προστίθεται 40 ml H₂O και 184 mg (1 mmol) KPF₆. Ακολούθως το διάλυμα αφήνεται για 1 h στο ψυγείο και μετά φυγοκεντρείται. ¹H NMR (dms_o-d₆) : 7,28 (t, 4H), 7,53 (d, 4H), 7,66 (d, 2H), 7,67 (t, 1H), 7,78 (t, 2H), 8,06 (t, 4H), 8,43 (d, 4H), 8,49 (s, 2H), 9,09 (d, 4H), 9,49 (s, 4H), 4,34, (td, 1H), 3,29 (qd, 2H). Απόδοση: 80 %. Στοιχειακή ανάλυση C₄₅H₃₅N₇O₂Ru (θεωρητικά): C: 49,28 %, H: 3,22 %, N: 8,94 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 49,15 %, H: 3,25 %, N: 9,04 %. m/z: 403,59 amu.

2.3.7. Σύνθεση του Ru^{III}(mptrpy)Cl₃

Η ένωση συντέθηκε με μικρές τροποποιήσεις της βιβλιογραφικής μεθόδου [120, 121]. Σε ποτηράκι ζέσεως που περιέχει 30 ml MeOH διαλύονται υπό ανάδευση 262 mg (1 mmol) RuCl₃·3H₂O και στη συνέχεια προστίθενται 323 mg (1 mmol) mptrpy. Η ανάδευση διαρκεί περίπου 30 min. Στη συνέχεια καθιζάνει ίζημα κόκκινου χρώματος το οποίο φυγοκεντρείται και ακολουθεί έκπλυση με 5 ml ψυχρής MeOH και ξήρανση. Απόδοση: 90 %. Στοιχειακή ανάλυση C₂₂H₁₇Cl₃N₃Ru (θεωρητικά): C: 49,78 %, H: 3,23 %, N: 7,92 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 49,62 %, H: 3,33 %, N: 7,98 %.

2.3.8. Σύνθεση του [Ru^{II}(mptrpy)(mapatry)](PF₆)₂

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml που περιέχει 20 ml αιθυλενογλυκόλη προστίθενται 531 mg (1 mmol) Ru^{III}(mptrpy)Cl₃ και 539 mg (1 mmol) mapatry [44]. Το διάλυμα αφήνεται εν βρασμό με κάθετο ψυκτήρα (reflux) για 12 h. Το κόκκινο διάλυμα που προκύπτει μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml όπου και αραιώνεται μέχρις τελικού όγκου 70 ml. Στη συνέχεια προστίθενται 184 mg (1 mmol) KPF₆ όπου και παρατηρείται η δημιουργία κόκκινου ιζήματος. Ακολούθως το διάλυμα αφήνεται για 1 h στο ψυγείο και μετά φυγοκεντρείται. Το στερεό παραλαμβάνεται και διαλύεται, σε κορεσμένο από KNO₃, μίγμα ακετονιτριλίου:νερού (10:1) όπου αποτελεί και το διαλύτη έκλουσης της χρωματογραφικής στήλης. Το πρώτο κλάσμα συλλέγεται και ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη στον περιστροφικό συμπυκνωτήρα και ζύγιση. ¹H NMR (dms_o-d₆) : 7,27 (t, 4H), 7,36 (d, 2H), 7,53 (d, 4H), 7,59 (d, 2H), 8,06 (t, 4H), 8,19 (s, 1H), 8,37 (d, 2H), 8,39 (d, 2H), 9,12 (d, 4H), 9,47 (s, 4H), 4,24 (q, 4H), 3,66 (s, 2H), 2,04 (s, 3H), 1,25 (t, 6H). Απόδοση: 60 %. Στοιχειακή ανάλυση C₅₃H₄₇N₇O₅Ru (θεωρητικά): C: 50,80 %, H:

3,78 %, N: 7,83 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 50,71 %, H: 3,87 %, N: 7,83 %. m/z: 481,63 amu.

2.3.9. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptrpy})(\text{apaptrpy})](\text{PF}_6)_2$

Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml που περιέχει 50 ml διαλύματος HCl οξέως συγκέντρωσης 3M, προστίθενται 1253 mg (1 mmol) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptrpy})(\text{mapatrypy})](\text{PF}_6)_2$. Το διάλυμα αφήνεται εν βρασμό με κάθετο ψυκτήρα (reflux) για 72 h. Στη συνέχεια απομακρύνεται ο διαλύτης στον περιστροφικό συμπυκνωτήρα από όπου και συλλέγεται κόκκινο στερεό στο οποίο προστίθεται 40 ml H_2O και 184 mg (1 mmol) KPF_6 . Ακολούθως το διάλυμα αφήνεται για 1 h στο ψυγείο και μετά φυγοκεντρείται. ^1H NMR (dmsO-d_6) : 7,28 (t, 4H), 7,55 (d, 4H), 7,59 (d, 2H), 7,68 (d, 2H), 8,07 (t, 4H), 8,46 (d, 4H), 8,60 (s, 2H), 9,14 (d, 4H), 9,46 (s, 4H), 4,33 (td, 4H), 3,34 (qd, 2H). Απόδοση: 80 %. Στοιχειακή ανάλυση $\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{O}_2\text{Ru}$ (θεωρητικά): C: 49,74 %, H: 3,36 %, N: 8,83 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 49,80 %, H: 3,38 %, N: 8,75 %. m/z: 410,60 amu.

2.3.10. Σύνθεση του $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{mapatrypy})\text{Cl}_3$

Η ένωση συντέθηκε με μικρές τροποποιήσεις της βιβλιογραφικής μεθόδου[120, 121]. Σε ποτηράκι ζέσεως που περιέχει 30 ml MeOH διαλύονται υπό ανάδευση 262 mg (1 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και στη συνέχεια προστίθενται και 539 mg (1 mmol) mapatrypy. Η ανάδευση διαρκεί περίπου 30 min. Στη συνέχεια καθιζάνει ίζημα κόκκινου χρώματος το οποίο φυγοκεντρείται και ακολουθεί έκπλυση με 5 ml ψυχρής MeOH και ξήρανση. Απόδοση: 90 %. Στοιχειακή ανάλυση $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_5\text{Ru}$ (θεωρητικά): C: 49,91 %, H: 4,05 %, N: 7,51 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 49,90 %, H: 4,00 %, N: 7,57 %.

2.3.11. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mapatrypy})_2](\text{PF}_6)_2$

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml που περιέχει 20 ml αιθυλενογλυκόλη προστίθενται 746 mg (1 mmol) $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mapatrypy})\text{Cl}_3$ και 539 mg (1 mmol) mapatrypy [44]. Το διάλυμα αφήνεται εν βρασμό με κάθετο ψυκτήρα (reflux) για 12 h. Το κόκκινο διάλυμα που προκύπτει μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml όπου και αραιώνεται μέχρις τελικού όγκου 70 ml. Στη συνέχεια προστίθενται 184 mg (1 mmol) KPF_6 όπου και παρατηρείται η δημιουργία κόκκινου ιζήματος. Ακολούθως το

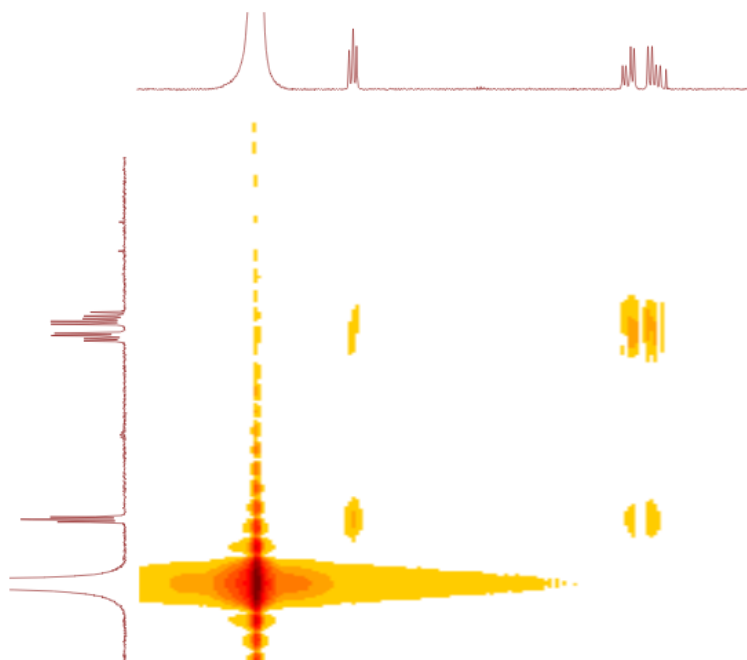
διάλυμα αφήνεται για 1 h στο ψυγείο και μετά φυγοκεντρείται. Το στερεό παραλαμβάνεται και διαλύεται, σε κορεσμένο από KNO_3 , μίγμα ακετονιτριλίου:νερού (10:1) όπου αποτελεί και το διαλύτη έκλουσης της χρωματογραφικής στήλης. Το πρώτο κλάσμα συλλέγεται και ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη στον περιστροφικό συμπυκνωτήρα και ζύγιση. ^1H NMR ($\text{dms}\text{-d}_6$) : 7,27 (t, 4H), 7,36 (d, 4H), 7,53 (d, 4H), 8,07 (t, 4H), 8,23 (s, 2H), 8,40 (d, 4H), 9,13 (d, 4H), 9,48 (s, 4H), 4,24 (q, 8H), 3,66 (s, 4H), 2,04 (s, 6H), 1,25 (t, 12H). Απόδοση: 60 %. Στοιχειακή ανάλυση $\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Ru}$ (θεωρητικά): C: 50,72 %, H: 4,15 %, N: 7,63 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 50,87 %, H: 4,10 %, N: 7,48 %. m/z : 589,17 amu.

2.3.12. Σύνθεση του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{apapt}\text{rpy})_2](\text{PF}_6)_2$

Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml που περιέχει 50 ml διαλύματος HCl οξέως συγκέντρωσης 3M προστίθενται 1468 mg (1 mmol) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mapat}\text{rpy})_2](\text{PF}_6)_2$. Το διάλυμα αφήνεται εν βρασμό με κάθετο ψυκτήρα (reflux) για 72 h. Στη συνέχεια απομακρύνεται ο διαλύτης σε περιστροφικό συμπυκνωτήρα από όπου και συλλέγεται κόκκινο στερεό στο οποίο προστίθεται 40 ml H_2O και 184 mg (1 mmol) KPF_6 . Ακολουθώς το διάλυμα αφήνεται για 1 h στο ψυγείο και μετά φυγοκεντρείται. ^1H NMR ($\text{dms}\text{-d}_6$) : 7,29 (t, 4H), 7,53 (d, 4H), 7,66 (d, 4H), 8,07 (t, 4H), 8,40 (d, 4H), 9,11 (d, 4H), 9,47 (s, 4H), 4,61 (td, 2H), 3,97 (qd, 4H). Απόδοση: 80 %. Στοιχειακή ανάλυση $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ru}$ (θεωρητικά): C: 48,70 %, H: 3,41 %, N: 9,46 %. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C: 48,72 %, H: 3,52 %, N: 9,38 %. m/z : 447,11 amu.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ



3.1 Σύνθεση υποκαταστατών και συμπλόκων

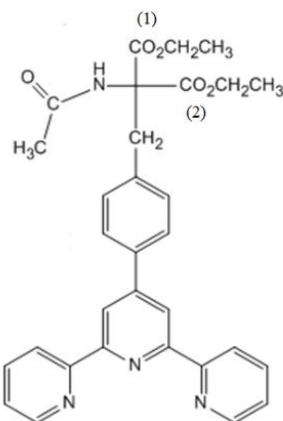
3.1.1. Σύνθεση υποκαταστατών

3.1.1.1. 2-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)βενζυλ)-2-ακετομιδομηλονικός εστέρας (mapatry)

Ο υποκαταστάτης mapatry συντέθηκε μέσω μιας S_N2 πυρηνόφιλης υποκατάστασης (αλκυλίωση), κατά την οποία ο διαιθυλακεταμιδομηλονικός εστέρας αντιδρά με το βρωμιωμένο παράγωγο της τερπυριδίνης (bromotry) σε αναλογία 1:1, σύμφωνα με την πειραματική μέθοδο που περιγράφηκε στην πειραματικό μέρος.

3.1.1.2. 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικό οξύ (aparatry)

Η σύνθεση του υποκαταστάτη aparatry πραγματοποιήθηκε με όξινη υδρόλυση του mapatry ακολουθούμενη από την αποκαρβοξυλίωση του, η οποία γίνεται ταχύτατα. Το αμινοξύ που προκύπτει παρουσιάζει δύο οπτικά ισομερή, το D- και το L-, διότι η αποκαρβοξυλίωση μπορεί να συμβεί με την ίδια πιθανότητα και στις δύο θέσεις (Σχήμα 3.1).



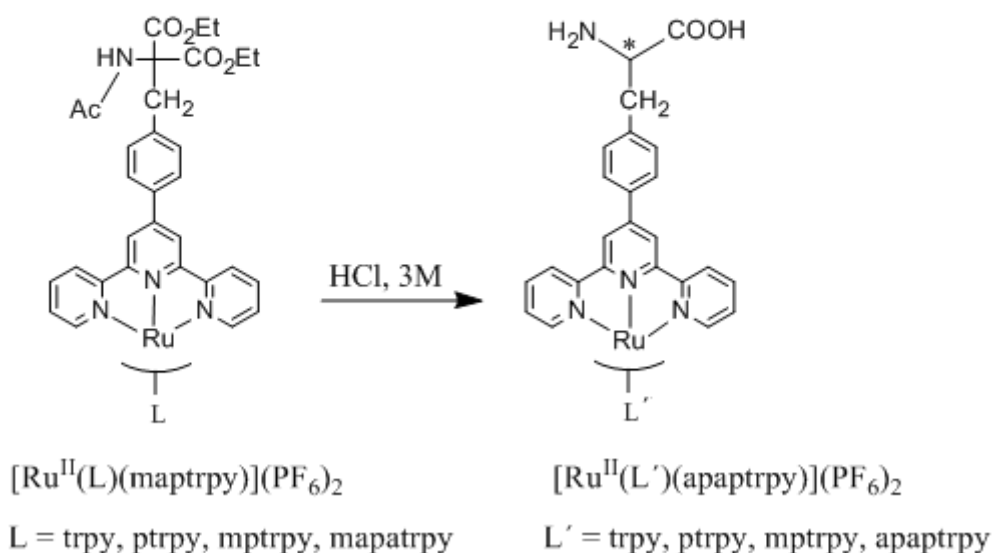
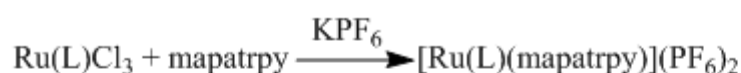
Σχήμα 3.1: Κατά την υδρόλυση σχηματίζεται το δικάρβοξυ παράγωγο. Ακαριαία όμως, συμβαίνει αποκαρβοξυλίωση στη μια από τις δύο θέσεις (θέση 1 και 2) οπότε και λαμβάνεται μείγμα D και L αμινοξέος.

3.1.2. Σύνθεση συμπλόκων

Αρχικά συντέθηκαν σύμπλοκα του Ru(III) με υποκαταστάτες τρία χλώρια και μια τερπυριδίνη ή κάποιο τροποποιημένο ανάλογό της, του γενικού τύπου $Ru^{III}(L)Cl_3$, όπου L = try, ptry, mptry, mapatry. Στη συνέχεια ο υποκαταστάτης mapatry

εντάσσεται στο μέταλλο, σε διαλύτη αιθυλενογλυκόλη, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο πειραματικό μέρος [44] και λαμβάνονταν σύμπλοκα του γενικού τύπου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$.

Τα σύμπλοκα του γενικού τύπου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}')(\text{apattrpy})](\text{PF}_6)_2$, όπου $\text{L}' = \text{trpy}$, ptrpy , mptrpy , apattrpy , συντέθηκαν ύστερα από όξινη υδρόλυση των αντίστοιχων συμπλόκων του mapatry σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 3 M, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο πειραματικό μέρος.



Σχήμα 3.2: Γενικές αντιδράσεις παρασκευής των συμπλόκων.

3.2. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός

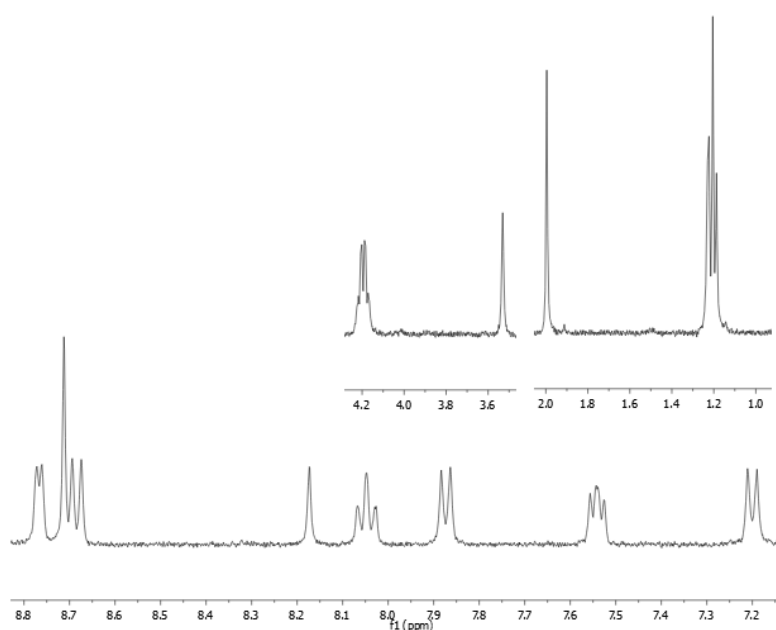
Ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των υποκαταστατών και των συμπλόκων έγινε με, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητισμού πρωτονίου (^1H NMR), φασματομετρία μάζας με ιονισμό Electrospray (ESI) και φασματοσκοπία UV-Vis. Μερικοί από τους υποκαταστάτες έχουν χαρακτηριστεί στην βιβλιογραφία, εν τούτοις για λόγους σύγκρισης έγινε και εκ νέου απόδοση των σημάτων συντονισμού τους ^1H NMR σε διαλύτες και συχνότητες συντονισμού οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των συμπλόκων.

3.2.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη 2-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)βενζυλ)-2-ακετομιδομηλονικού εστέρα (mapatpny)

3.2.1.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ^1H NMR

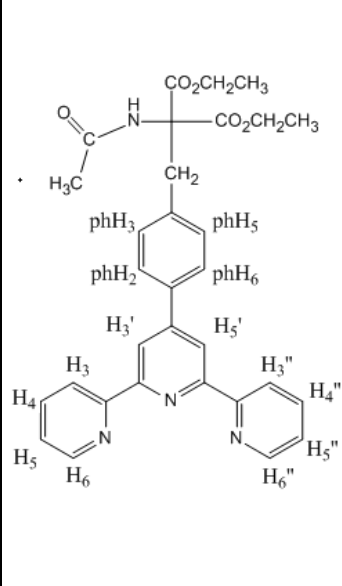
Στο φάσμα παρατηρούνται δώδεκα σήματα συντονισμού. Τα σήματα αυτά αποδίδονται στα αρωματικά και τα αλειφατικά πρωτόνια του υποκαταστάτη (Πίνακας 3.1). Τα σήματα των αλειφατικών πρωτονίων των εστερομάδων, των δύο καρβοξυομάδων, εμφανίζονται ισοδύναμα, ως μια τριπλή ($-\text{CH}_3$) και μία τετραπλή ($-\text{CH}_2$) κορυφή στα 1,20 και 4,20 ppm αντίστοιχα. Η παρουσία στο φάσμα μιας απλής κορυφής στα 2,00 ppm αποδίδεται στην ακέτυλο ομάδα ($-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) που βρίσκεται ενωμένη με το N, ενώ η άλλη απλή κορυφή που παρατηρείται αποδίδεται στην ομάδα ($-\text{CH}_2$).

Τα σήματα που παρατηρούνται στην αρωματική περιοχή αποδίδονται στα πρωτόνια της τερπυριδίνης και του φαινυλικού δακτυλίου. Εξαιτίας της σχετικής συμμετρίας του μορίου τα σήματα αποδίδονται σε δύο πρωτόνια το καθένα. Η απλή κορυφή που παρατηρείται στα 8,71 ppm οφείλεται στα πρωτόνια H_3' , H_5' , ενώ η άλλη απλή κορυφή στα 8,17 ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο του αμιδίου. Με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας που αναφέρεται σε υποκατεστημένες, από ένα φαινυλικό δακτύλιο, τερπυριδίνες αποδόθηκαν και τα υπόλοιπα σήματα του φάσματος (Σχήμα 3.3) [44].



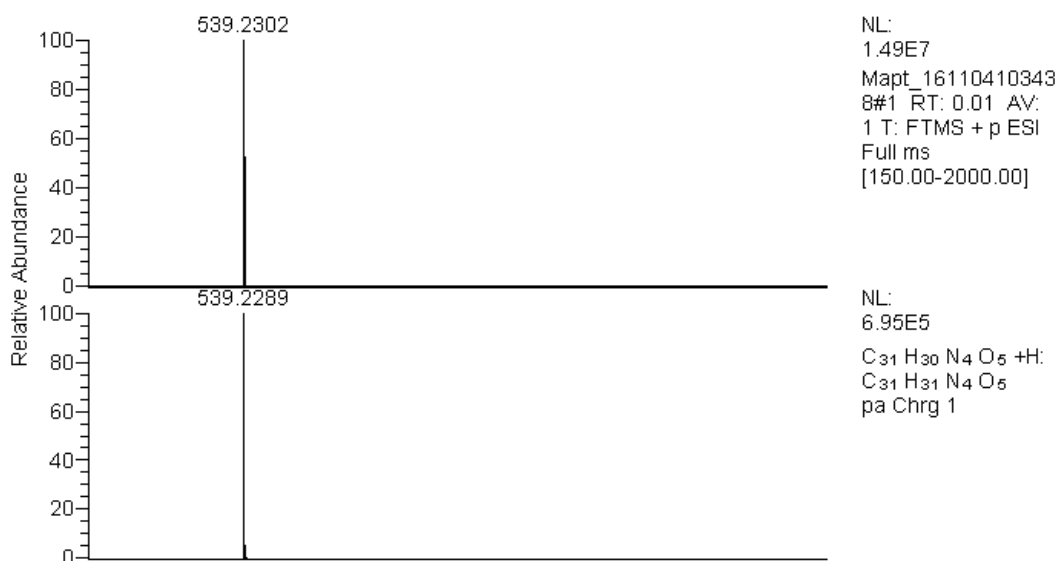
Σχήμα 3.3: Το φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη mapatpny.

Πίνακας 3.1. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του υποκαταστάτη mapatry σε dms_o-d₆, στους 298K.

	ΠΡΩΤΟΝΙΑ	δ (ppm)
	H ₃ , H ₃ ''	8,68 (d, 2H)
	H ₄ , H ₄ ''	8,05 (t, 2H)
	H ₅ , H ₅ ''	7,54 (t, 3H)
	H ₆ , H ₆ ''	8,77 (d, 2H)
	H ₃ ', H ₅ '	8,71 (s, 2H)
	ph(H ₂ , H ₆)	7,87 (d, 2H)
	ph(H ₃ , H ₅)	7,20 (d, 2H)
	CH ₂	3,53 (s, 2H)
	CH ₂ (εστ.)	4,20 (q, 4H)
	CH ₃ (εστ.)	1,20 (t, 6H)
	NH	8,17 (s, 1H)
	CH ₃	2,00 (s, 2H)

3.2.1.2. Φασματομετρία μάζας

Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη mapatry, σε ακετονιτρίλιο, στην περιοχή για θετικά ιόντα παρουσιάζει μια κορυφή σε λόγο $m/z = 539,2302$ amu και η οποία αντιστοιχεί στο μονοφορτιακό ιόν $\{C_{31}H_{30}N_4O_5 + H^+\}^+$, καθώς ταυτίζεται σχεδόν με τη θεωρητική του τιμή, 539,2289. Η κορυφή αυτή οπότε μπορεί να αποδοθεί στον μοριακό ιόν $\{mapatry + H^+\}^+$.



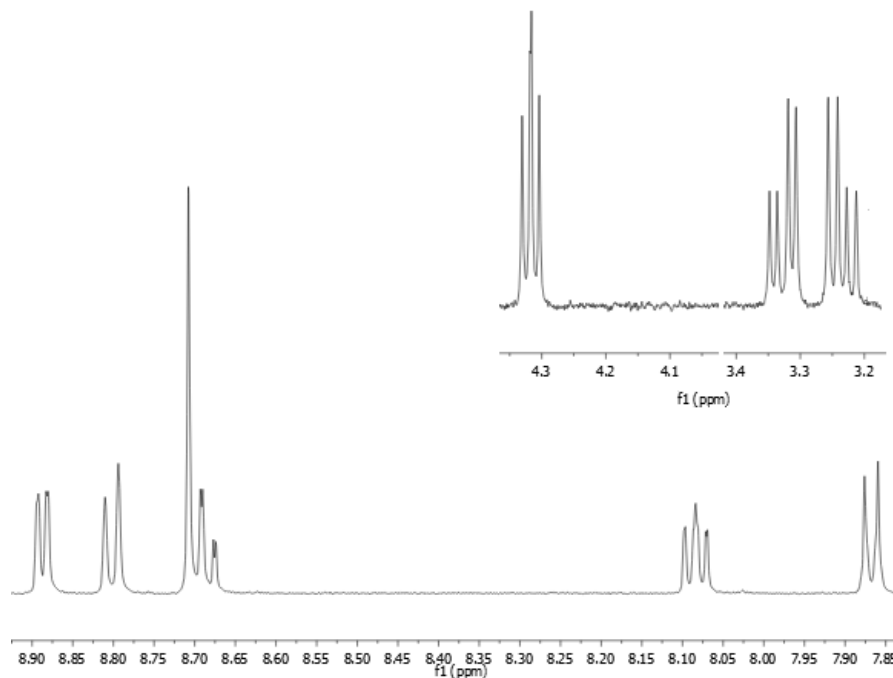
Σχήμα 3.4: Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη mapatry και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν που αποδίδεται.

3.2.2. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικό οξύ (απαρτρpy)

3.2.2.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ^1H NMR

Στο φάσμα παρατηρούνται εννέα σήματα συντονισμού. Τα σήματα αυτά αποδίδονται στα αρωματικά και τα αλειφατικά πρωτόνια του υποκαταστάτη (Πίνακας 3.2). Τα σήματα των πρωτονίων των α και β ανθράκων του αμινοξέος εμφανίζονται, ως μια τριπλή (-CH) και ως μια τετραπλή (-CH₂) στα 4,32 και 3,28 ppm αντίστοιχα. Η απουσία σημάτων για τα πρωτόνια της αμινομάδας και της καρβοξυλομάδας οφείλεται στην ανταλλαγή των πρωτονίων αυτών με τα εκείνα του D₂O που χρησιμοποιήθηκε σαν διαλύτης για το φάσμα.

Τα σήματα που παρατηρούνται στην αρωματική περιοχή αποδίδονται στα πρωτόνια της τερπυριδίνης και του φαινυλικού δακτυλίου. Εξαιτίας της σχετικής συμμετρίας του μορίου τα σήματα αποδίδονται σε δύο πρωτόνια το καθένα. Η απλή κορυφή που παρατηρείται στα 8,71 ppm οφείλεται στα πρωτόνια H_{3'}, H_{5'}. Με βάση αυτές τις κορυφές και τα φάσματα COSY και TOCSY της ένωσης αποδόθηκαν και τα υπόλοιπα σήματα του φάσματος (Σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.5: Το φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη απαρτρpy.

Πίνακας 3.2. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του υποκαταστάτη αρπτρυ σε D₂O/DCl (pH = 2,0), στους 298K.

	ΠΡΩΤΟΝΙΑ	δ (ppm)
	H ₃ , H ₃ ''	8,80 (d, 2H)
	H ₄ , H ₄ ''	8,69 (t, 2H)
	H ₅ , H ₅ ''	8,08 (t, 2H)
	H ₆ , H ₆ ''	8,89 (d, 2H)
	H ₃ ', H ₅ '	8,71 (s, 2H)
	ph(H ₂ , H ₆)	7,87 (d, 2H)
	ph(H ₃ , H ₅)	7,44 (d, 2H)
	CH ₂	3,28 (q, 2H)
	CH	4,32 (t, 1H)

3.2.2.2. Φασματομετρία μάζας

Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη αρπτρυ, σε ακετονιτρίλιο, στην περιοχή για θετικά ιόντα παρουσιάζει μια κορυφή σε λόγο m/z = 397,1648 amu και η οποία αντιστοιχεί στο μονοφορτιακό ιόν {C₂₄H₂₀N₄O₂ + H⁺}⁺, καθώς ταυτίζεται σχεδόν με τη θεωρητική του τιμή 397,1659. Η κορυφή αυτή οπότε μπορεί να αποδοθεί στον μοριακό ιόν {araptry + H⁺}⁺.



Σχήμα 3.6: Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη αρπτρυ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν που αποδίδεται.

3.2.3. Χαρακτηρισμός των συμπλόκων με μοριακό τύπο $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{mapatpny})](\text{PF}_6)_2$

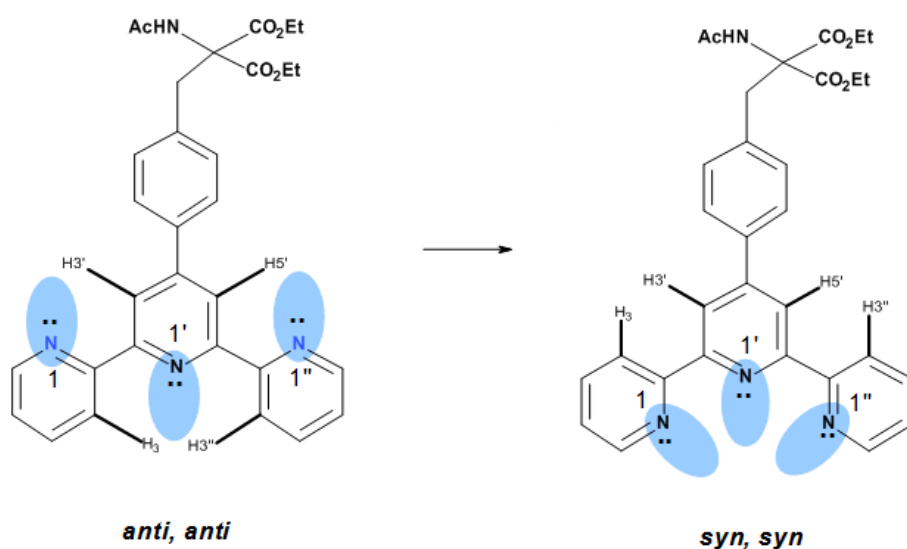
3.2.3.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ^1H NMR

Κατά τη μελέτη των φασμάτων ^1H NMR των συμπλόκων με γενικό τύπο $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{mapatpny})](\text{PF}_6)_2$, όπου $\text{L} = \text{tpny}$, ptpny , mptpny , mapatpny , εμφανίζονται σήματα που αποδίδονται τόσο στα αρωματικά όσο και στα αλειφατικά πρωτόνια των δύο υποκαταστατών. Ανεξαρτήτως του υποκαταστάτη L που εντάσσεται κάθε φορά στα σύμπλοκα που συντέθηκαν και μελετώνται, παρουσιάζονται ομοιότητες στην ανάλυση των φασμάτων τους. Τα φάσματα των πρωτονίων των συμπλόκων λήφθηκαν σε διαλύτη dmsO-d_6 , στους 298K.

Τα σήματα των αλειφατικών πρωτονίων των εστερομάδων των δύο καρβοξυλομάδων, του mapatpny , εμφανίζονται ισοδύναμα ως, μια τριπλή ($-\text{CH}_3$) και μια τετραπλή ($-\text{CH}_2$) κορυφή στα 1,25 και 4,24 ppm αντίστοιχα σε όλα τα σύμπλοκα που μελετήθηκαν. Οι κορυφές αυτές παρουσιάζονται μετατοπιζόμενες σε χαμηλότερα πεδία κατά 0,05 ppm σε σύγκριση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Η μονή κορυφή, που εμφανίζεται, ανάλογα με το σύμπλοκο, σε ένα εύρος από 2,04 έως 2,05 ppm, αποδίδεται στην ακέτυλο ομάδα ($-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) που βρίσκεται ενωμένη στο N. Συγκριτικά με τον ελεύθερο υποκαταστάτη και αυτή η κορυφή βρίσκεται μετατοπισμένη κατά 0,04 έως και 0,05 ppm σε χαμηλότερα πεδία. Η επόμενη απλή κορυφή βρίσκεται στα 3,66 ppm και αποδίδεται στην ομάδα ($-\text{CH}_2$) ενώ παρατηρείται, όπως και στις προαναφερθείσες κορυφές, μετατόπιση σε χαμηλότερα πεδία κατά 0,13 ppm σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Επίσης, στην αρωματική περιοχή των φασμάτων, εμφανίζεται στα 8,18 έως 8,19 ppm μια ευρεία απλή κορυφή και η οποία αποδίδεται στο πρωτόνιο του αμιδίου ενώ η μετατόπισή της σε χαμηλότερα πεδία συγκριτικά με τον ελεύθερο υποκαταστάτη κυμαίνεται από 0,01 έως 0,02 ppm, εκτός από το ομοληπτικό σύμπλοκο $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mapatpny})_2](\text{PF}_6)_2$ όπου η μετατόπιση της κορυφής αυτής είναι της τάξης των 0,06 ppm. Τα παραπάνω δηλώνουν ότι κατά την ένταξη του mapatpny στο $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L})\text{Cl}_3$ δεν πραγματοποιείται αποκαρβοξυλίωση ούτε αποπροστασία της αμινομάδας, καθώς η διαδικασία αυτή είναι σχετικά ευαίσθητη στις συνθήκες της αντίδρασης.

Λόγω της σχετικής συμμετρίας του μορίου, τα σήματα στην αρωματική περιοχή αποδίδονται σε δύο έως τέσσερα πρωτόνια το καθένα. Τα πρωτόνια των ακραίων δακτυλίων πυριδίνης, όλων των υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται,

παρουσιάζουν σήματα συντονισμού στην ίδια κλίμακα δ με τα αντίστοιχα πρωτόνια του *paratry*. Το H_6' των πυριδινικών δακτυλίων, αν και θα περίμενε κανείς να μετατοπίζεται σε χαμηλότερα πεδία λόγω της συμπλοκοποίησης του γειτονικού N με το Ru, εντούτοις η μετατόπιση που παρατηρείται είναι σε υψηλότερα πεδία σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη κατά σχεδόν 1 ppm (βλ. 1.3.4) και έχει αποδοθεί στην χωροτακτική τοποθέτηση των δακτυλίων της πυριδίνης πάνω από τα ηλεκτρονικά νέφη, των αρωματικών δακτυλίων, του άλλου υποκαταστάτη. Δηλαδή, το φαινόμενο που παρατηρείται είναι το αλγεβρικό άθροισμα μιας μετατόπισης σε χαμηλότερα πεδία λόγω της συμπλοκοποίησης του N και της μετατόπισης σε υψηλότερα πεδία λόγω της πλούσιας ηλεκτρονιακής πυκνότητας των αρωματικών δακτυλίων του άλλου υποκαταστάτη. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μετατόπιση, κατά 0,75 ppm, σε υψηλότερα πεδία των πρωτονίων τα οποία δεν βρίσκονται κοντά στις θέσεις ένταξης των υποκαταστατών όπως τα πρωτόνια H_3' , H_5' και H_3 , H_3'' . Η ερμηνεία του φαινομένου αυτού μπορεί να αποδοθεί στο ότι κατά τη συμπλοκοποίηση η διαμόρφωση *anti*, *anti* των ελεύθερων υποκαταστατών μεταβάλλεται σε *syn*, *syn* λόγω της χηλικής ένταξης (Σχήμα 3.7).

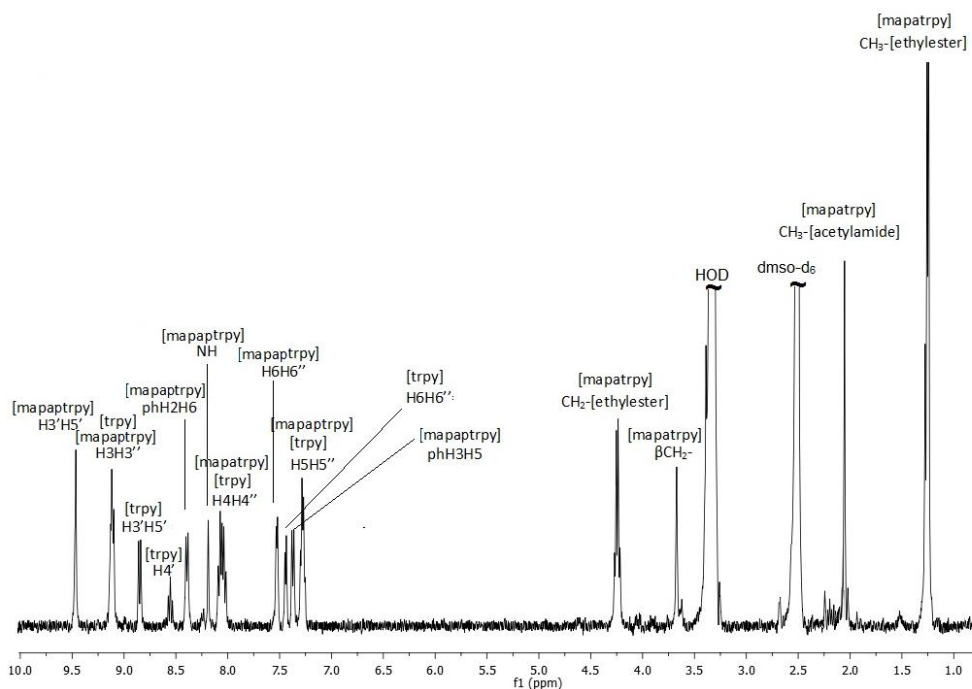


Σχήμα 3.7: Κατά τη συμπλοκοποίηση η διαμόρφωση από *anti*, *anti* μεταβάλλεται σε *syn*, *syn*.

Ένα απλό σήμα συντονισμού που παρατηρείται στο εύρος από 9,45 έως 9,48 ppm, αποδίδεται στα πρωτόνια H_3' , H_5' όταν ο μεσαίος δακτύλιος της τερπυριδίνης είναι υποκατεστημένος στην 4' θέση από ένα φαινυλικό δακτύλιο. Επίσης, στα φάσματα των ενώσεων που συντέθηκαν, επειδή ο υποκαταστάτης *paratry* που αποτελεί, σε όλους του συνδυασμούς των συμπλόκων, τουλάχιστον τον ένα εκ των

δύο υποκαταστατών, παρατηρούνται δύο σήματα τα οποία αποδίδονται στα πρωτόνια, του υποκατεστημένου στην 4' θέση, φαινυλικού δακτυλίου. Τα σήματα αυτά στην κλίμακα δ εμφανίζονται περίπου στα 8,40 και 7,40 ppm.

Στο φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{mapatrpy})](\text{PF}_6)_2$ παρατηρούνται 15 σήματα συντονισμού (Πίνακας 3.3). Τα σήματα στην αρωματική περιοχή που αποδίδονται στα πρωτόνια των ακραίων δακτυλίων της πυριδίνης και των δύο υποκαταστατών, αντιστοιχούν σε 4 πρωτόνια το καθένα εκτός από εκείνα που αποδίδονται στα H_6 , H_6'' . Η διάκριση των σημάτων των πρωτονίων αυτών δεν ήταν δυνατή μέσω φάσματος COSY, διότι και τα δύο σήματα εμφανίζουν διασταυρούμενη κορυφή με το σήμα που αποδίδεται στα H_5 , H_5'' και το οποίο είναι κοινό και για τους δύο υποκαταστάτες. Με τη βοήθεια όμως των φασμάτων των υπολοίπων συμπλόκων όπου το σήμα των H_6 , H_6'' για το mapatrpy εμφανιζόταν στα 7,52 ppm περίπου, έγινε η απόδοση των σημάτων. Στα πρωτόνια αυτά αποδίδονται δύο διπλές κορυφές που η καθεμία αντιστοιχεί σε 2 πρωτόνια, στα 7,52 ppm για το mapatrpy και στα 7,43 ppm για την trpy. Τα πρωτόνια H_3' , H_5' των δύο υποκαταστατών εμφανίζουν δύο διαφορετικά σήματα. Στα πρωτόνια του mapatrpy αποδίδεται μια απλή κορυφή ενώ στου trpy μια διπλή κορυφή, εξαιτίας της ύπαρξης του πρωτονίου H_4' . Στο πρωτόνιο αυτό, εν συνεχεία, αποδίδεται μια τριπλή κορυφή στα 8,86 ppm (Σχήμα 3.8).

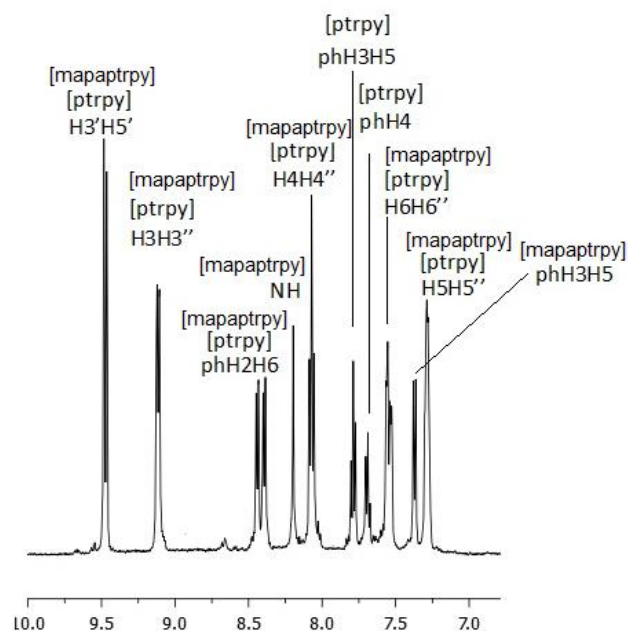


Σχήμα 3.8: Το φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{mapatrpy})](\text{PF}_6)_2$, με απόδοση των σημάτων στα αντίστοιχα πρωτόνια σε dmsd_6 @ 400 MHz στους 298K.

Πίνακας 3.3. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{mapatrpy})](\text{PF}_6)_2$ σε $\text{dms}\text{-d}_6$, στους 298K.

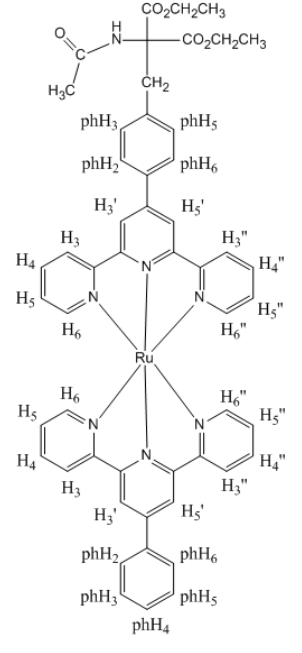
	ΠΡΩΤΟΝΙΑ	δ (ppm)
	H ₃ , H ₃ ''	9,11 (d, 4H)
	H ₄ , H ₄ ''	8,04 (t, 4H)
	H ₅ , H ₅ ''	7,25 (t, 4H)
	H ₆ , H ₆ '' - mapatrpy	7,52 (d, 2H)
	H ₆ , H ₆ '' - trpy	7,43 (d, 2H)
	H ₃ ', H ₅ '-mapatrpy	9,45 (s, 2H)
	H ₃ ', H ₅ '-trpy	8,84 (d, 2H)
	H ₄ '	8,55 (t, 1H)
	ph(H ₂ , H ₆)	8,38 (d, 2H)
	ph(H ₃ , H ₅)	7,36 (d, 2H)
	CH ₂	3,66 (s, 2H)
	CH ₂ (εστ.)	4,24 (q, 4H)
	CH ₃ (εστ.)	1,25 (t, 6H)
	NH	8,18 (s, 1H)
	CH ₃	2,04 (s, 3H)

Στο φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{mapatrpy})](\text{PF}_6)_2$ παρατηρούνται 15 σήματα συντονισμού (Πίνακας 3.4). Όλα τα σήματα τα οποία αποδίδονται στα πρωτόνια της τερπυριδίνης αντιστοιχούν σε 4 πρωτόνια, λόγω της σχετικής συμμετρίας του μορίου. Στα πρωτόνια H₃', H₅' των δύο υποκαταστατών αποδίδονται δύο διαφορετικά σήματα, δύο μονών κορυφών, με διαφορά στην κλίμακα δ κατά 0,02 ppm. Στο σύμπλοκο αυτό, η ύπαρξη του πρωτονίου phH₄ ήταν σημαντική καθώς συνέβαλε στη διάκριση των πρωτονίων phH₂, phH₆ από τα πρωτόνια phH₃, phH₅ του υποκαταστάτη ptrpy όσο και από τα αντίστοιχα πρωτόνια του mapatrpy. Πλέον στα πρωτόνια phH₃, phH₅ του ptrpy αποδίδεται μία τριπλή κορυφή, ενώ στα αντίστοιχα πρωτόνια του mapatrpy αποδίδεται μια διπλή κορυφή. Τα δύο αυτά σήματα αντιστοιχούν σε 2 πρωτόνια το καθένα. Στη συνέχεια με την βοήθεια φασμάτων COSY και TOCSY και τη χρήση των κατάλληλων διασταυρούμενων κορυφών έγινε η απόδοση και των υπολοίπων σημάτων στα πρωτόνια του φαινυλικού δακτυλίου των δύο υποκαταστατών. Στο πρωτόνιο phH₄ αποδίδεται το σήμα που εμφανίζει ολοκλήρωση ένα, στα 7,68 ppm (Σχήμα 3.9).



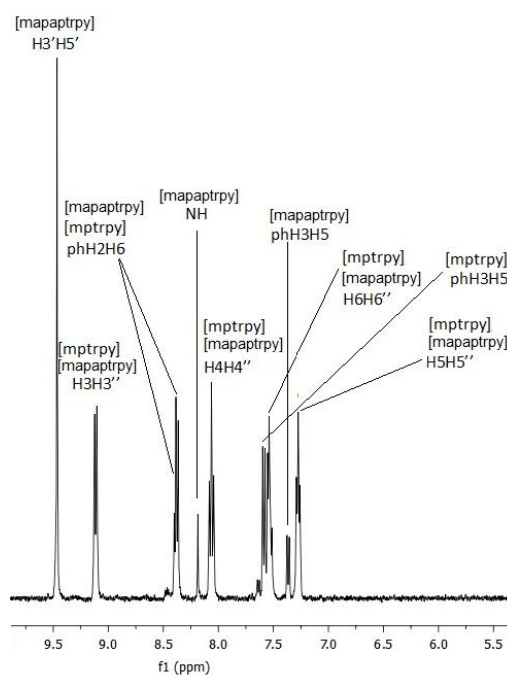
Σχήμα 3.9: Η αρωματική περιοχή του φάσματος ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{mapatrp})](\text{PF}_6)_2$, με απόδοση των σημάτων στα αντίστοιχα πρωτόνια σε dmsd-d_6 @ 400 MHz στους 298K.

Πίνακας 3.4. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{mapatrp})](\text{PF}_6)_2$ σε dmsd-d_6 , στους 298K.

	ΠΡΩΤΟΝΙΑ	δ (ppm)
	H_3, H_3''	9,12 (d, 4H)
	H_4, H_4''	8,07 (t, 4H)
	H_5, H_5''	7,28 (t, 4H)
	H_6, H_6''	7,54 (d, 4H)
	H_3', H_5'	9,48 (s, 4H)
	ph(H_2, H_6)-ptrpy	8,44 (d, 2H)
	ph(H_2, H_6)-mapatrp	8,39 (d, 2H)
	ph(H_3, H_5)-ptrpy	7,78 (t, 2H)
	ph(H_3, H_5)-mapatrp	7,37 (d, 2H)
	phH4	7,68 (t, 1H)
	CH_2	3,67 (s, 2H)
	CH_2 (εστ.)	4,24 (q, 4H)
	CH_3 (εστ.)	1,25 (t, 6H)
	NH	8,18 (s, 1H)
	CH_3	2,05 (s, 3H)

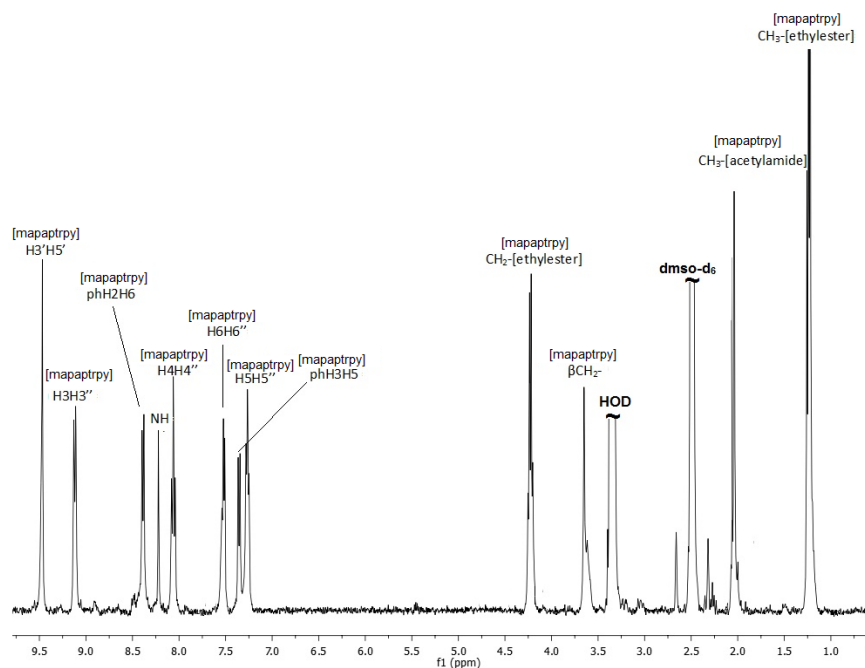
Στο φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptrpy})(\text{mapatrp})](\text{PF}_6)_2$ εμφανίζονται ισοδύναμα τα σήματα που αποδίδονται στα πρωτόνια των πυριδινικών

δακτυλίων, οπότε και το καθένα αντιστοιχεί σε τέσσερα πρωτόνια. Επίσης, σχεδόν στην ίδια κλίμακα δ , 0,03 ppm διαφορά, εμφανίζονται και τα σήματα που αποδίδονται στα πρωτόνια των φαινυλικών δακτυλίων phH_2 , phH_6 και των δύο υποκαταστατών. Εν αντιθέσει με τα πρωτόνια phH_3 και phH_5 όπου για τον υποκαταστάτη *mapatry* εμφανίζεται το σήμα τους στα 7,34 ppm, όπως και στα υπόλοιπα σύμπλοκα με αυτόν τον υποκαταστάτη, ενώ για τον *mptry* στα 7,57 ppm. Το σήμα που αποδίδεται στα πρωτόνια της μεθυλομάδας ($-CH_3$) του *mptry* δεν παρατηρείται. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, για σύμπλοκα του Ru(II) με υποκαταστάτη τον *mptry*, το σήμα των πρωτονίων αυτών παρατηρείται στα 2,52 ppm. Σε εκείνη την περιοχή του φάσματος παρατηρείται η κορυφή που αποδίδεται στον διαλύτη έτσι δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθεί το σήμα των πρωτονίων αυτών. Βέβαια παρατηρείται η ύπαρξη μια κορυφής σε εκείνη την κλίμακα ppm, το μεγαλύτερο τμήμα της οποίας βρίσκεται μέσα στην κορυφή του διαλύτη (Σχήμα 3.10 – Πίνακας 3.5).



Σχήμα 3.10: Η αρωματική περιοχή του φάσματος 1H NMR του συμπλόκου

$[Ru^{II}(mptry)(mapatry)](PF_6)_2$, με απόδοση των σημάτων στα αντίστοιχα πρωτόνια σε $dmsod_6$ @ 400 MHz στους 298K.



Σχήμα 3.11: Το φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mapatrpy})_2](\text{PF}_6)_2$, με απόδοση των σημάτων στα αντίστοιχα πρωτόνια σε dmsd_6 @ 400 MHz στους 298K.

Πίνακας 3.6. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mapatrpy})_2](\text{PF}_6)_2$ σε dmsd_6 , στους 298K.

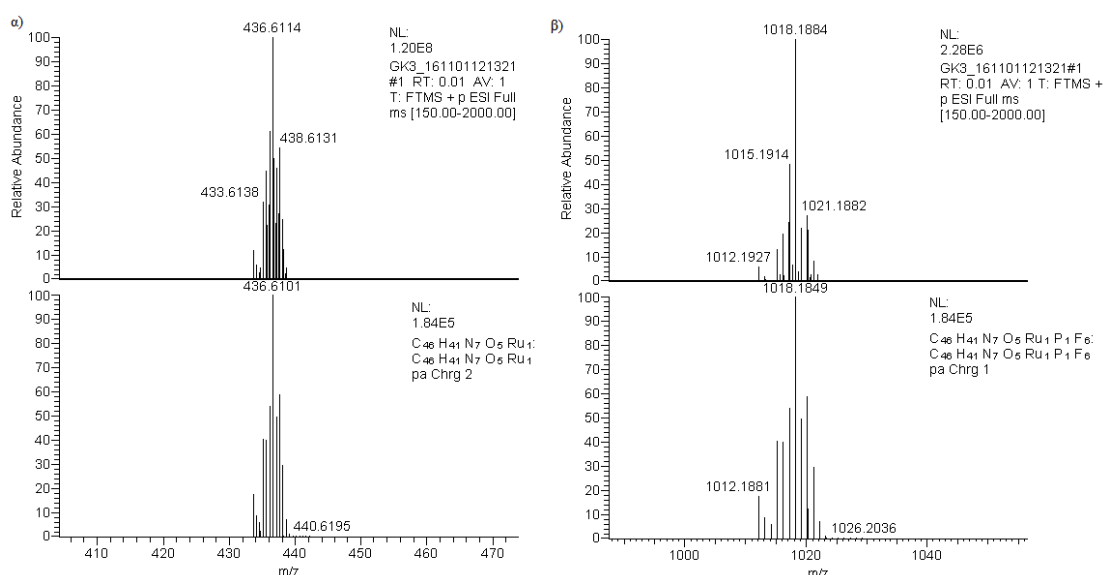
ΠΡΩΤΟΝΙΑ	δ (ppm)
H_3, H_3''	9,13 (d, 4H)
H_4, H_4''	8,07 (t, 4H)
H_5, H_5''	7,27 (t, 4H)
H_6, H_6''	7,53 (d, 4H)
H_3', H_5'	9,48 (s, 4H)
ph(H_2, H_6)	8,40 (d, 4H)
ph(H_3, H_5)	7,36 (d, 4H)
CH_2	3,66 (s, 4H)
CH_2 (εστ.)	4,24 (q, 8H)
CH_3 (εστ.)	1,25 (t, 12H)
NH	8,23 (s, 2H)
CH_3	2,04 (s, 6H)

3.2.3.2. Φασματομετρία μάζας

Τα φάσματα ESI-MS των συμπλόκων του γενικού τύπου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{mapatrpy})](\text{PF}_6)_2$, ανεξαρτήτως του υποκαταστάτη L που εντάσσεται κάθε φορά στα σύμπλοκα που συντέθηκαν και μελετώνται, παρουσιάζουν ομοιότητες. Στα φάσματα παρατηρούνται δύο κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε ένα μονοφορτιακό

και ένα διφορτιακό ιόν. Καθώς οι τιμές αυτές σχεδόν ταυτίζονται με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές μπορούν να αποδοθούν στα μοριακά ιόντα $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{mapatry})\}^{2+}$ και $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{mapatry})(\text{PF}_6)\}^+$. Τα φάσματα λήφθηκαν σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, στους 298K.

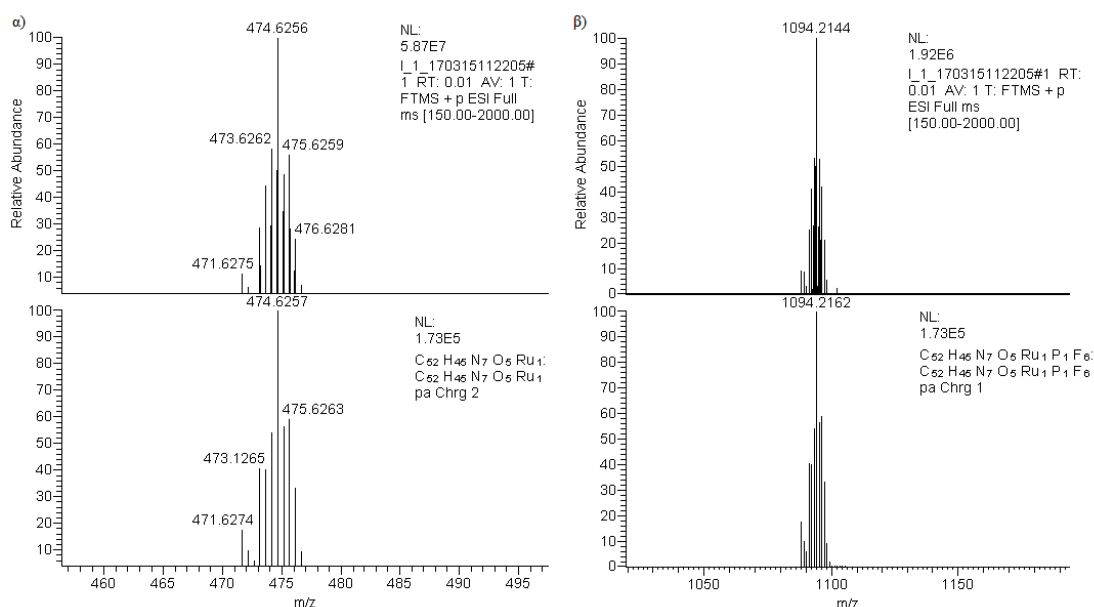
Το φάσμα ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$, στην περιοχή για θετικά ιόντα παρουσιάζει δύο συμπλέγματα (clusters) κορυφών, με κεντρική κορυφή σε λόγο $m/z = 436,6114$ amu και $1018,1884$ amu, οι οποίες αντιστοιχούν στο διφορτιακό ιόν $\{\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{O}_5\text{Ru}_1\}^{2+}$ και στο μονοφορτιακό ιόν $\{\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{O}_5\text{Ru}_1\text{P}_1\text{F}_6\}^+$, καθώς ταυτίζονται σχεδόν με τη θεωρητική τους τιμή που είναι $436,6101$ και $1018,1849$ amu αντίστοιχα (Σχήμα 3.12). Οι κορυφές αυτές οπότε, μπορούν να αποδοθούν στα μοριακά ιόντα $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{mapatry})\}^{2+}$ και $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{mapatry})(\text{PF}_6)\}^+$.



Σχήμα 3.12: α) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο διφορτιακό ιόν $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{mapatry})\}^{2+}$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν. β) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο μονοφορτιακό ιόν $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{mapatry})(\text{PF}_6)\}^+$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν.

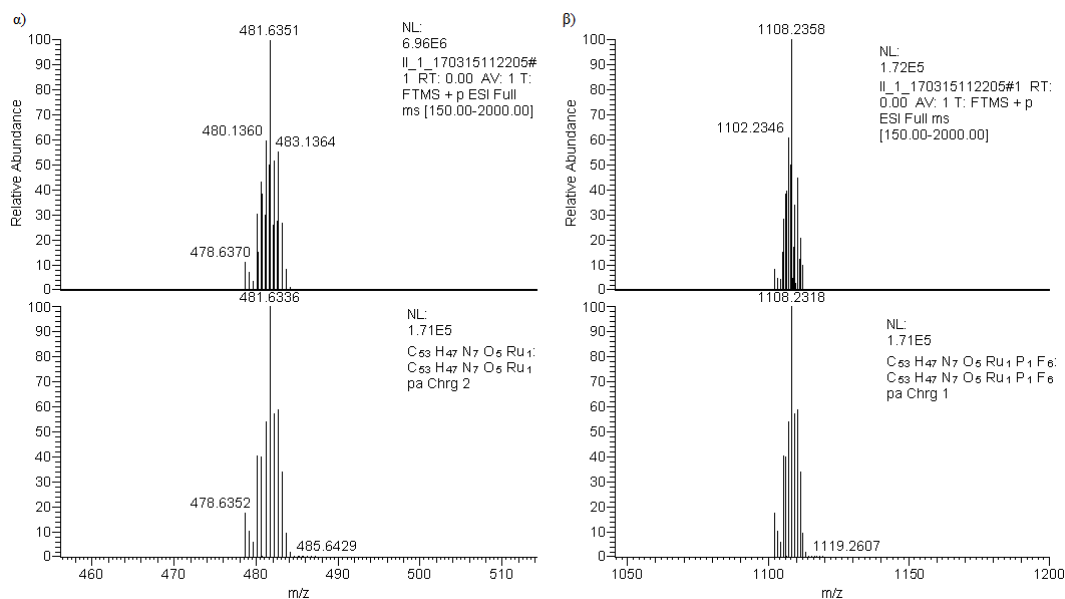
Το φάσμα ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{pttrpy})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$, στην περιοχή για θετικά ιόντα παρουσιάζει δύο συμπλέγματα κορυφών, με κεντρική κορυφή σε λόγο $m/z = 474,6256$ amu και $1096,2144$ amu οι οποίες αντιστοιχούν στο διφορτιακό ιόν $\{\text{C}_{52}\text{H}_{45}\text{N}_7\text{O}_5\text{Ru}_1\}^{2+}$ και στο μονοφορτιακό ιόν $\{\text{C}_{52}\text{H}_{45}\text{N}_7\text{O}_5\text{Ru}_1\text{P}_1\text{F}_6\}^+$, καθώς ταυτίζονται σχεδόν με τη θεωρητική τους τιμή που είναι $474,6257$ και $1024,2162$ amu αντίστοιχα (Σχήμα 3.13). Οι κορυφές αυτές οπότε,

μπορούν να αποδοθούν στα μοριακά ιόντα $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{mapatry})\}^{2+}$ και $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{mapatry})(\text{PF}_6)\}^+$.



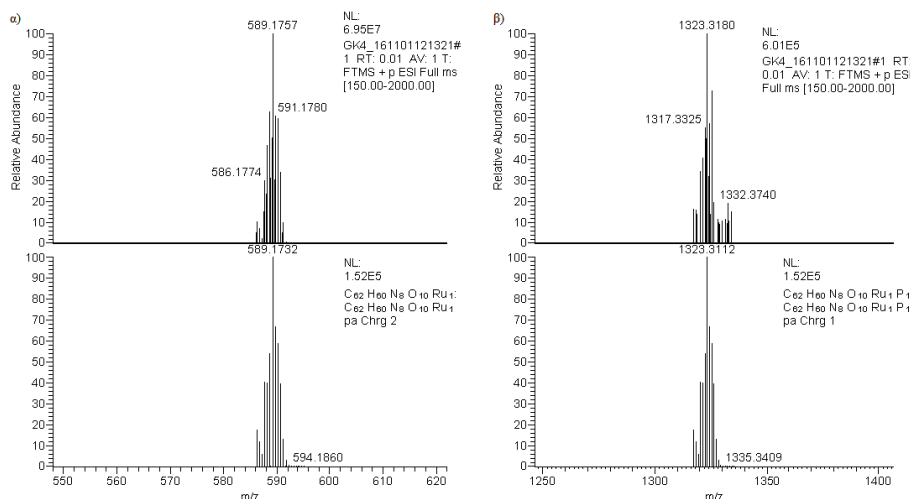
Σχήμα 3.13: α) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο διφορτιακό ιόν $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{mapatry})\}^{2+}$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν. β) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο μονοφορτιακό ιόν $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{mapatry})(\text{PF}_6)\}^+$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν.

Για το σύμπλοκο $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptrpy})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$, το φάσμα ESI-MS στην περιοχή για θετικά ιόντα παρουσιάζει δύο συμπλέγματα κορυφών, με κεντρική κορυφή σε λόγο $m/z = 481,6351$ amu και $1108,2358$ amu οι οποίες αντιστοιχούν στο διφορτιακό ιόν $\{\text{C}_{53}\text{H}_{47}\text{N}_7\text{O}_5\text{Ru}_1\}^{2+}$ και στο μονοφορτιακό ιόν $\{\text{C}_{53}\text{H}_{47}\text{N}_7\text{O}_5\text{Ru}_1\text{P}_1\text{F}_6\}^+$, καθώς ταυτίζονται σχεδόν με τη θεωρητική τους τιμή που είναι $481,6336$ και $1108,2318$ amu αντίστοιχα (Σχήμα 3.14). Οι κορυφές αυτές οπότε, μπορούν να αποδοθούν στα μοριακά ιόντα $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptrpy})(\text{mapatry})\}^{2+}$ και $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptrpy})(\text{mapatry})(\text{PF}_6)\}^+$.



Σχήμα 3.14: α) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο διφορτιακό ιόν $\{Ru^{II}(mptrpy)(mapatrpy)\}^{2+}$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν. β) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο μονοφορτιακό ιόν $\{Ru^{II}(mptrpy)(mapatrpy)(PF_6)\}^+$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν.

Για το σύμπλοκο $[Ru^{II}(mapatrpy)_2](PF_6)_2$, το φάσμα ESI-MS στην περιοχή για θετικά ιόντα παρουσιάζει δύο συμπλέγματα κορυφών, με κεντρική κορυφή σε λόγο $m/z = 589,1757$ amu και $1323,3180$ amu οι οποίες αντιστοιχούν στο διφορτιακό ιόν $\{C_{62}H_{60}N_8O_{10}Ru_1\}^{2+}$ και στο μονοφορτιακό ιόν $\{C_{62}H_{60}N_8O_{10}Ru_1P_1F_6\}^+$, καθώς ταυτίζονται σχεδόν με τη θεωρητική τους τιμή που είναι $589,1732$ και $1323,3112$ amu αντίστοιχα (Σχήμα 3.15). Οι κορυφές αυτές οπότε, μπορούν να αποδοθούν στα μοριακά ιόντα $\{Ru^{II}(mapatrpy)_2\}^{2+}$ και $\{Ru^{II}(mapatrpy)_2(PF_6)\}^+$.



Σχήμα 3.15: α) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο διφορτιακό ιόν $\{Ru^{II}(maratrpy)_2\}^{2+}$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν. β) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο μονοφορτιακό ιόν $\{Ru^{II}(maratrpy)_2(PF_6)\}^+$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν.

3.2.4. Χαρακτηρισμός των συμπλόκων με μοριακό τύπο $[Ru^{II}(L')(apartprpy)](PF_6)_2$

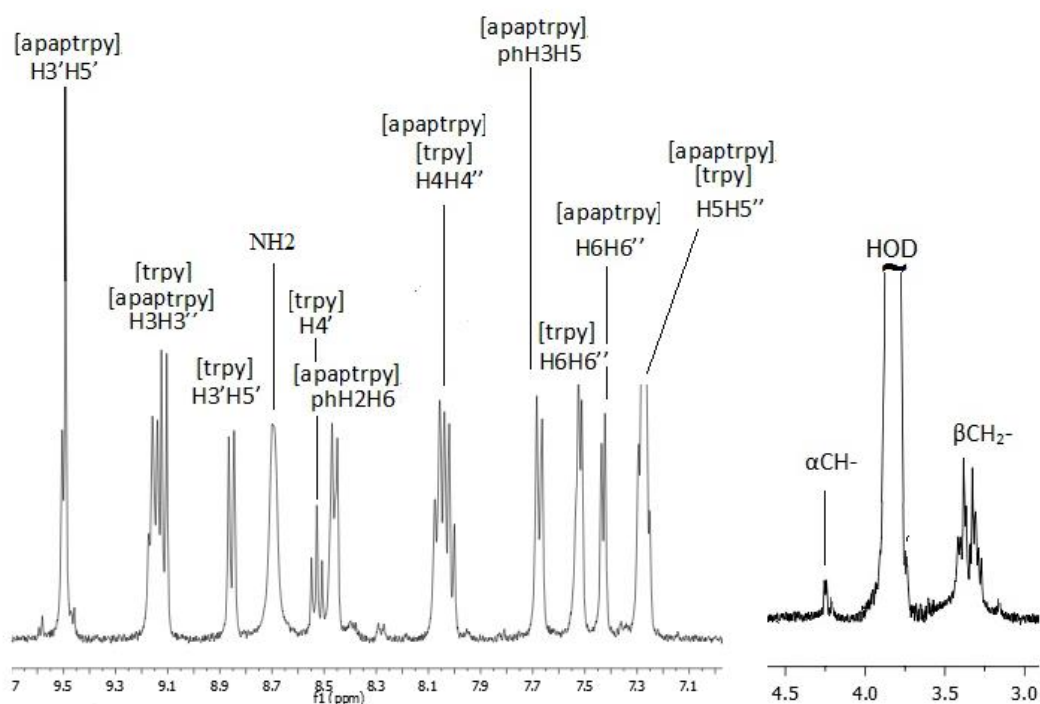
3.2.4.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, 1H NMR

Κατά τη μελέτη των φασμάτων 1H NMR των συμπλόκων με γενικό τύπο $[Ru^{II}(L')(apartprpy)](PF_6)_2$, όπου $L' = trpy, ptrpy, mptrpy, apartprpy$, εμφανίζονται σήματα που αποδίδονται τόσο στα αρωματικά όσο και στα αλειφατικά πρωτόνια του α και β άνθρακα του αμινοξέος. Τα σήματα που εμφανίζονται στα φάσματα παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες με τα αντίστοιχα σήματα που αποδόθηκαν στα πρωτόνια, στα φάσματα των συμπλόκων με υποκαταστάτη τον maratprpy. Ακόμα παρατηρείται η ίδια σχέση για τα πρωτόνια των α και β ανθράκων στα σύμπλοκα σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη.

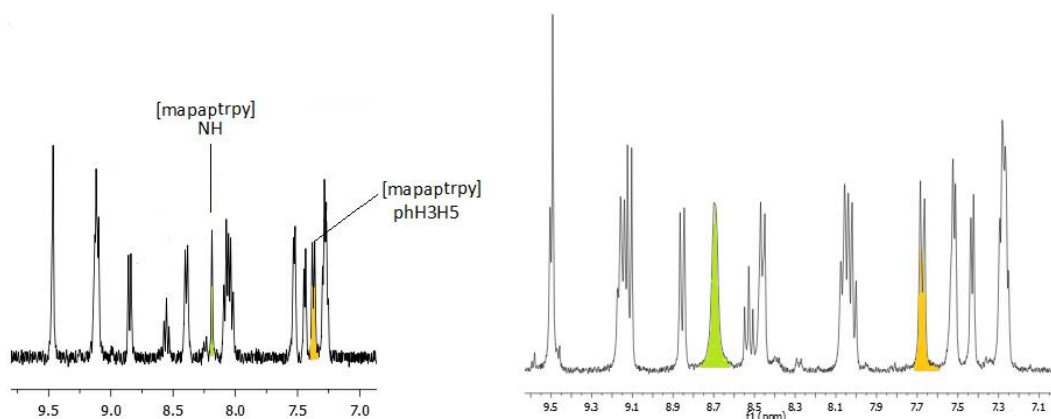
Η βασική διαφορά που παρατηρείται στην αρωματική περιοχή, μετά την ανάλυση των φασμάτων COSY, σχετίζεται με την μετακίνηση κατά 0,30 ppm των κορυφών που αποδίδονται στα πρωτόνια της αμινομάδας και στα πρωτόνια του φαινυλικού δακτυλίου, του apartprpy πλέον, που βρίσκονται πιο κοντά στο αμινοξικό άκρο, 1H_3 , 1H_5 . Επίσης μετακίνηση σε χαμηλότερα πεδία παρατηρήθηκε για το πρωτόνιο του α άνθρακα του αμινοξέος (-CH), κατά 0,30 ppm, αλλά και για τα πρωτόνια του β άνθρακα (-CH₂) κατά 0,60 ppm στο ομοληπτικό σύμπλοκο $[Ru^{II}(apartprpy)_2](PF_6)_2$ σε σχέση με τα αντίστοιχα ετεροληπτικά σύμπλοκα. Τα

φάσματα των πρωτονίων των συμπλόκων λήφθηκαν σε διαλύτη dms_o-d₆, στους 298K.

Στο φάσμα ¹H NMR του συμπλόκου [Ru^{II}(trpy)(apaptrpy)](PF₆)₂ τα σήματα που παρατηρούνται στην αρωματική περιοχή αποδίδονται κατά τον ίδιο τρόπο με το σύμπλοκο [Ru^{II}(trpy)(mapaptrpy)](PF₆)₂ στα αντίστοιχα πρωτόνια (Σχήμα 3.16). Η διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των δύο φασμάτων σχετίζεται με τα σήματα που αποδίδονται στα πρωτόνια της αμινομάδας και τα pH₃, pH₅ τα οποία μετακινούνται σε χαμηλότερα πεδία κατά 0,51 ppm και 0,31 ppm αντίστοιχα (Σχήμα 3.17).

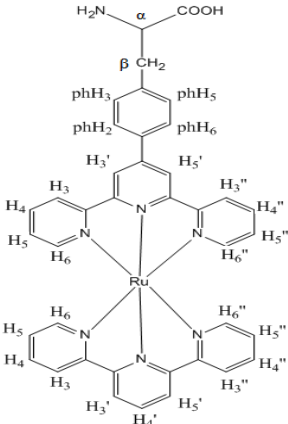


Σχήμα 3.16: Το φάσμα ¹H NMR του συμπλόκου [Ru^{II}(trpy)(apaptrpy)](PF₆)₂, με απόδοση των σημάτων στα αντίστοιχα πρωτόνια σε dms_o-d₆ @ 400 MHz στους 298K.



Σχήμα 3.17: Η μετακίνηση σε υψηλότερα πεδία των σημάτων κατά τη μετατροπή του συμπλόκου [Ru^{II}(trpy)(mapaptrpy)](PF₆)₂ σε [Ru^{II}(trpy)(apaptrpy)](PF₆)₂.

Πίνακας 3.7. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου [Ru^{II}(trpy)(apaptrpy)](PF₆)₂ σε dmsο-d₆, στους 298K.

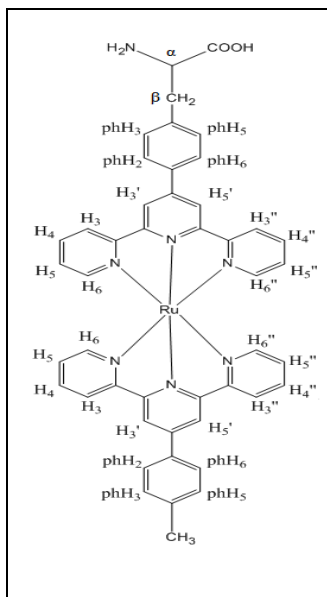
	ΠΡΩΤΟΝΙΑ	δ (ppm)
	H ₃ , H ₃ ''	9,14 (d, 4H)
	H ₄ , H ₄ ''	8,04 (t, 4H)
	H ₅ , H ₅ ''	7,28 (t, 4H)
	H ₆ , H ₆ '' - trpy	7,52 (d, 2H)
	H ₆ , H ₆ '' - apatrp	7,43 (d, 2H)
	H ₃ ', H ₅ ' - apatrp	9,49 (s, 2H)
	H ₃ ', H ₅ ' - trpy	8,86 (d, 2H)
	H ₄ '	8,53 (t, 1H)
	NH ₂	8,69 (s, 2H)
	ph(H ₂ , H ₆)	8,46 (d, 2H)
	ph(H ₃ , H ₅)	7,67 (d, 2H)
	CH ₂ (β)	3,35 (qd, 2H)
	CH (α)	4,31 (td, 1H)

Όμοια με το σύμπλοκο $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{apartprpy})](\text{PF}_6)_2$ στα σύμπλοκα $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{apartprpy})](\text{PF}_6)_2$ (Πίνακας 3.8) και $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptprpy})(\text{apartprpy})](\text{PF}_6)_2$ (Πίνακας 3.9) δεν παρατηρήθηκαν αλλαγές στα σήματα της αρωματικής περιοχής, πλην αυτών που αναφέρονται στο σχήμα 3.17, οπότε η απόδοση των σημάτων έγινε κατά τον ίδιο τρόπο με τα αντίστοιχα σύμπλοκα που διέθεταν αντί του apartprpy σαν υποκαταστάτη τον mapatprpy .

Πίνακας 3.8. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου [Ru^{II}(ptprpy)(apaptrpy)](PF₆)₂ σε dmsο-d₆, στους 298K.

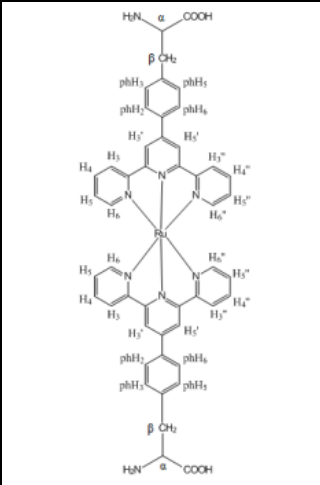
	ΠΡΩΤΟΝΙΑ	δ (ppm)
	H ₃ , H ₃ ''	9,09 (d, 4H)
	H ₄ , H ₄ ''	8,06 (t, 4H)
	H ₅ , H ₅ ''	7,28 (t, 4H)
	H ₆ , H ₆ ''	7,53 (d, 4H)
	H ₃ ', H ₅ '	9,46 (s, 4H)
	NH ₂	8,49 (s, 2H)
	ph(H ₂ , H ₆)	8,43 (d, 4H)
	ph(H ₃ , H ₅) - ptrpy	7,78 (t, 2H)
	ph(H ₃ , H ₅) - apaptrpy	7,66 (d, 2H)
	phH ₄ - ptrpy	7,67 (t, 1H)
	CH ₂ (β)	3,29 (qd, 2H)
	CH (α)	4,34 (td, 1H)

Πίνακας 3.9. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptrpy})(\text{apartpy})](\text{PF}_6)_2$ σε $\text{dmsO}-d_6$, στους 298K. (δ.π. : δεν παρατηρείται)

	ΠΡΩΤΟΝΙΑ	δ (ppm)
	H ₃ , H ₃ ''	9,14 (d, 4H)
	H ₄ , H ₄ ''	8,07 (t, 4H)
	H ₅ , H ₅ ''	7,28 (t, 4H)
	H ₆ , H ₆ ''	7,55 (d, 4H)
	H ₃ ', H ₅ '	9,46 (s, 4H)
	ph(H ₂ , H ₆)	8,46 (d, 4H)
	ph(H ₃ , H ₅) - mptrpy	7,59 (d, 2H)
	ph(H ₃ , H ₅) - apartpy	7,68 (d, 2H)
	NH ₂	8,60 (s, 2H)
	CH ₃ - mptrpy	δ.π.
	CH ₂ (β)	3,34 (qd, 2H)
	CH (α)	4,33 (td, 1H)

Στο τελευταίο σύμπλοκο που μελετήθηκε, το $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{apartpy})_2](\text{PF}_6)_2$, η μόνη διαφορά που παρατηρήθηκε σε σχέση με τα υπόλοιπα σύμπλοκα αυτού του γενικού τύπου ήταν η μετακίνηση, σε χαμηλότερα πεδία, των σημάτων που αποδίδονται στα πρωτόνια του α και του β άνθρακα. Στο σήμα για το πρωτόνια του α άνθρακα παρατηρήθηκε μετατόπιση στην κλίμακα δ ίδιας τάξης μεγέθους με τα πρωτόνια phH_3 , phH_5 , δηλαδή 0,30 ppm. Το σήμα των πρωτονίων του β άνθρακα παρουσίασαν μετατόπιση κατά 0,62 ppm. Οι μετατοπίσεις των σημάτων που παρατηρήθηκαν στο ομοληπτικό σύμπλοκο πιθανώς να οφείλονται σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, διότι παρόλο που οι αλλαγές, από τον mapatpy στον apartpy , συντελούνται σε γειτονικές θέσεις με τον α άνθρακα εντούτοις η μετακίνηση του σήματος του β άνθρακα είναι εντονότερη, δηλαδή το περιβάλλον εκείνων των πρωτονίων επηρεάζεται περισσότερο από το περιβάλλον που αντιλαμβάνονται τα πρωτόνια στην α θέση (Πίνακας 3.10). Τέλος από το φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{apartpy})_2](\text{PF}_6)_2$ απουσιάζει η κορυφή που αποδίδεται στα πρωτόνια της αμινομάδας αλλά δεν παρατηρείται, με τη βοήθεια της ολοκλήρωσης των κορυφών, και μετατόπισή της σε ppm που να συμπίπτει με κάποιο άλλο σήμα πρωτονίων.

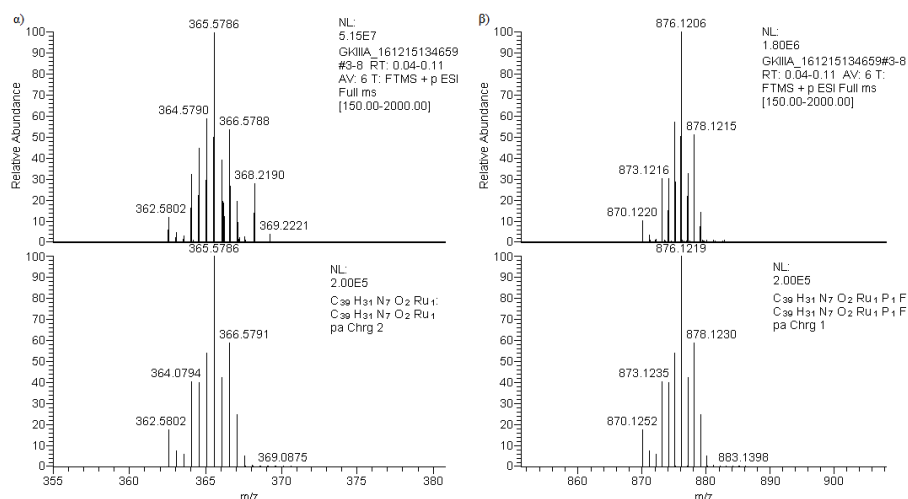
Πίνακας 3.10. Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{apartprpy})_2](\text{PF}_6)_2$ σε $\text{dms}\text{-d}_6$, στους 298K. (δ.π. : δεν παρατηρείται)

	ΠΡΩΤΟΝΙΑ	δ (ppm)
	H_3, H_3''	9,11 (d, 4H)
	H_4, H_4''	8,07 (t, 4H)
	H_5, H_5''	7,29 (t, 4H)
	H_6, H_6''	7,53 (d, 4H)
	H_3', H_5'	9,47 (s, 4H)
	NH_2	δ.π.
	$\text{ph}(\text{H}_2, \text{H}_6)$	8,40 (d, 4H)
	$\text{ph}(\text{H}_3, \text{H}_5)$	7,66 (d, 4H)
	$\text{CH}_2 (\beta)$	3,97 (qd, 4H)
	$\text{CH} (\alpha)$	4,61 (td, 2H)

3.2.4.2. Φασματομετρία μάζας

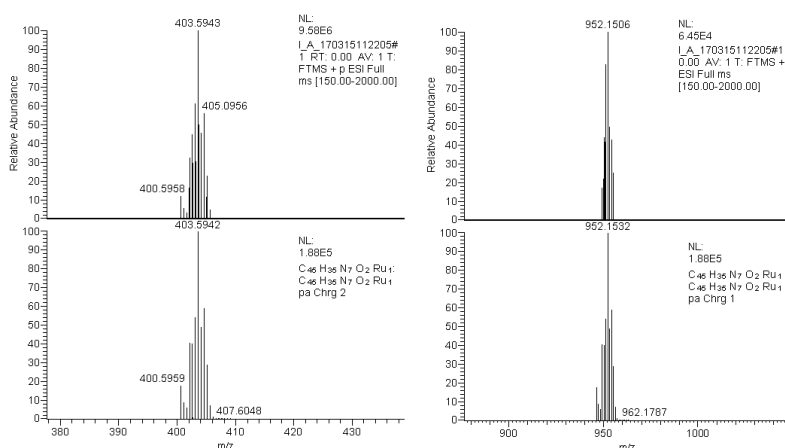
Τα φάσματα ESI-MS των συμπλόκων του γενικού τύπου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}')(\text{apartprpy})](\text{PF}_6)_2$, ανεξαρτήτως του υποκαταστάτη L' που εντάσσεται κάθε φορά στα σύμπλοκα που συντέθηκαν και μελετώνται, παρουσιάζουν ομοιότητες. Στα φάσματα παρατηρούνται δύο κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε ένα μονοφορτιακό και ένα διφορτιακό ιόν. Καθώς οι τιμές αυτές σχεδόν ταυτίζονται με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές μπορούν να αποδοθούν στα μοριακά ιόντα $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}')(\text{apartprpy})\}^{2+}$ και $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}')(\text{apartprpy})(\text{PF}_6)\}^+$. Τα φάσματα λήφθηκαν σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, στους 298K.

Το φάσμα ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{apartprpy})](\text{PF}_6)_2$, στην περιοχή για θετικά ιόντα παρουσιάζει δύο συμπλέγματα κορυφών, με κεντρική κορυφή σε λόγο $m/z = 365,5786$ amu και 876,1206 amu, οι οποίες αντιστοιχούν στο διφορτιακό ιόν $\{\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{O}_2\text{Ru}_1\}^{2+}$ και στο μονοφορτιακό ιόν $\{\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{O}_2\text{Ru}_1\text{P}_1\text{F}_6\}^+$, καθώς ταυτίζονται σχεδόν με τη θεωρητική τους τιμή που είναι 365,5786 και 876,1219 amu αντίστοιχα (Σχήμα 3.18). Οι ταινίες αυτές οπότε, μπορούν να αποδοθούν στα μοριακά ιόντα $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{apartprpy})\}^{2+}$ και $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{apartprpy})(\text{PF}_6)\}^+$.



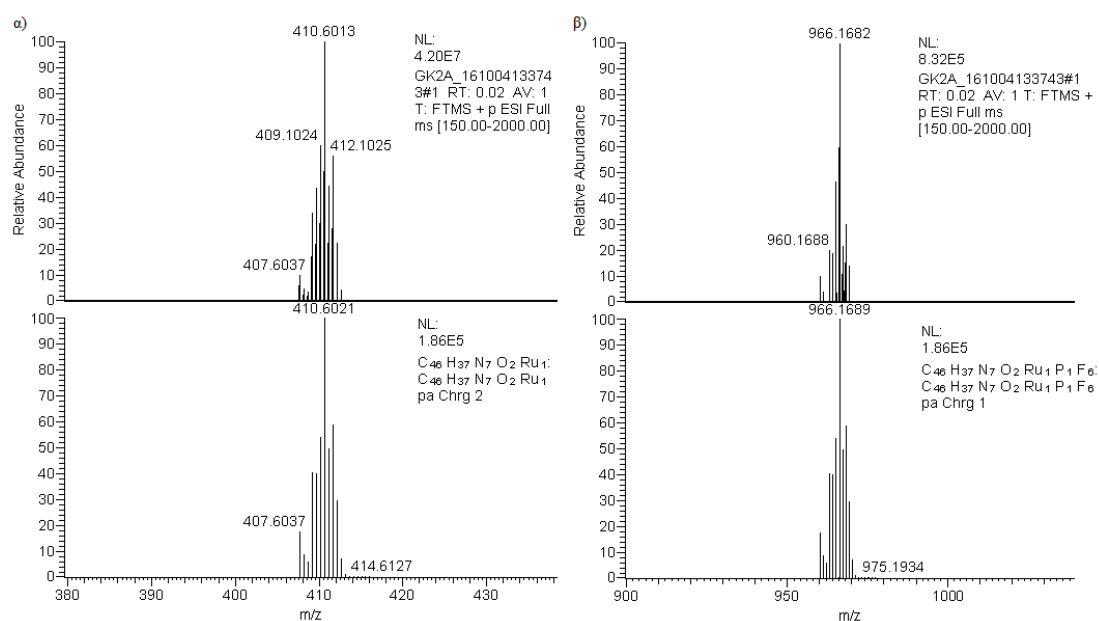
Σχήμα 3.18: α) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο διφορτιακό ιόν $\{Ru^{II}(trpy)(aparttrpy)\}^{2+}$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν. β) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο μονοφορτιακό ιόν $\{Ru^{II}(trpy)(aparttrpy)(PF_6)\}^+$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν.

Το φάσμα ESI-MS του συμπλόκου $[Ru^{II}(ptrpy)(aparttrpy)](PF_6)_2$, στην περιοχή για θετικά ιόντα παρουσιάζει δύο συμπλέγματα κορυφών, με κεντρική κορυφή σε λόγο $m/z = 403,5943$ amu και $952,1506$ amu, οι οποίες αντιστοιχούν στο διφορτιακό ιόν $\{C_{45}H_{35}N_7O_2Ru_1\}^{2+}$ και στο μονοφορτιακό ιόν $\{C_{45}H_{35}N_7O_2Ru_1P_1F_6\}^+$, καθώς ταυτίζονται σχεδόν με τη θεωρητική τους τιμή που είναι $403,5942$ και $952,1532$ amu αντίστοιχα (Σχήμα 3.19). Οι ταινίες αυτές οπότε, μπορούν να αποδοθούν στα μοριακά ιόντα $\{Ru^{II}(ptrpy)(aparttrpy)\}^{2+}$ και $\{Ru^{II}(ptrpy)(aparttrpy)(PF_6)\}^+$.



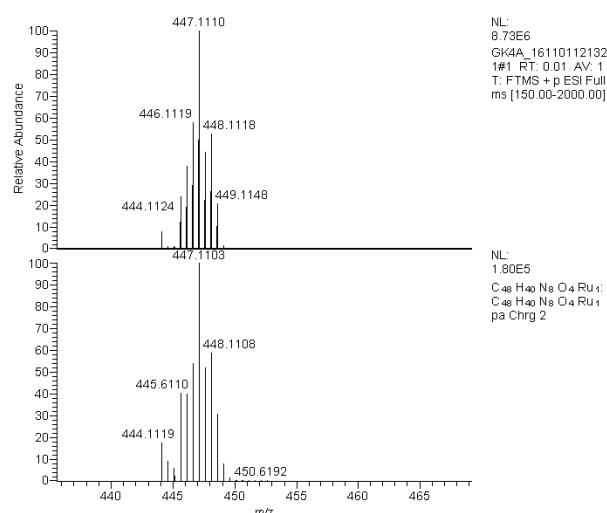
Σχήμα 3.19: α) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο διφορτιακό ιόν $\{Ru^{II}(ptrpy)(aparttrpy)\}^{2+}$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν. β) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο μονοφορτιακό ιόν $\{Ru^{II}(ptrpy)(aparttrpy)(PF_6)\}^+$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν.

Το φάσμα ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptprpy})(\text{apartprpy})](\text{PF}_6)_2$, στην περιοχή για θετικά ιόντα παρουσιάζει δύο συμπλέγματα κορυφών, με κεντρική κορυφή σε λόγο $m/z = 410,6013$ amu και $966,1682$ amu, οι οποίες αντιστοιχούν στο διφορτιακό ιόν $\{\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{O}_2\text{Ru}_1\}^{2+}$ και στο μονοφορτιακό ιόν $\{\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{O}_2\text{Ru}_1\text{P}_1\text{F}_6\}^+$, καθώς ταυτίζονται σχεδόν με τη θεωρητική τους τιμή που είναι $406,6021$ και $966,1689$ amu αντίστοιχα (Σχήμα 3.20). Οι ταινίες αυτές οπότε, μπορούν να αποδοθούν στα μοριακά ιόντα $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptprpy})(\text{apartprpy})\}^{2+}$ και $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptprpy})(\text{apartprpy})(\text{PF}_6)\}^+$.



Σχήμα 3.20: α) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο διφορτιακό ιόν $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptprpy})(\text{apartprpy})\}^{2+}$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν. β) Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο μονοφορτιακό ιόν $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptprpy})(\text{apartprpy})(\text{PF}_6)\}^+$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν.

Το φάσμα ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{apartprpy})_2](\text{PF}_6)_2$, στην περιοχή για θετικά ιόντα παρουσιάζει ένα σύμπλεγμα κορυφών, με κεντρική κορυφή σε λόγο $m/z = 447,1110$ amu, η οποία αντιστοιχεί στο διφορτιακό ιόν $\{\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ru}_1\}^{2+}$, καθώς ταυτίζεται σχεδόν με τη θεωρητική τιμή που είναι $447,1103$ amu (Σχήμα 3.21). Η ταινία αυτή οπότε, μπορεί να αποδοθεί στο μοριακό ιόν $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptprpy})(\text{apartprpy})\}^{2+}$. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι από το φάσμα απουσιάζει η κορυφή η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στο αντίστοιχο μονοφορτιακό ιόν, όπως συνέβη και στα υπόλοιπα σύμπλοκα του ίδιου γενικού τύπου.



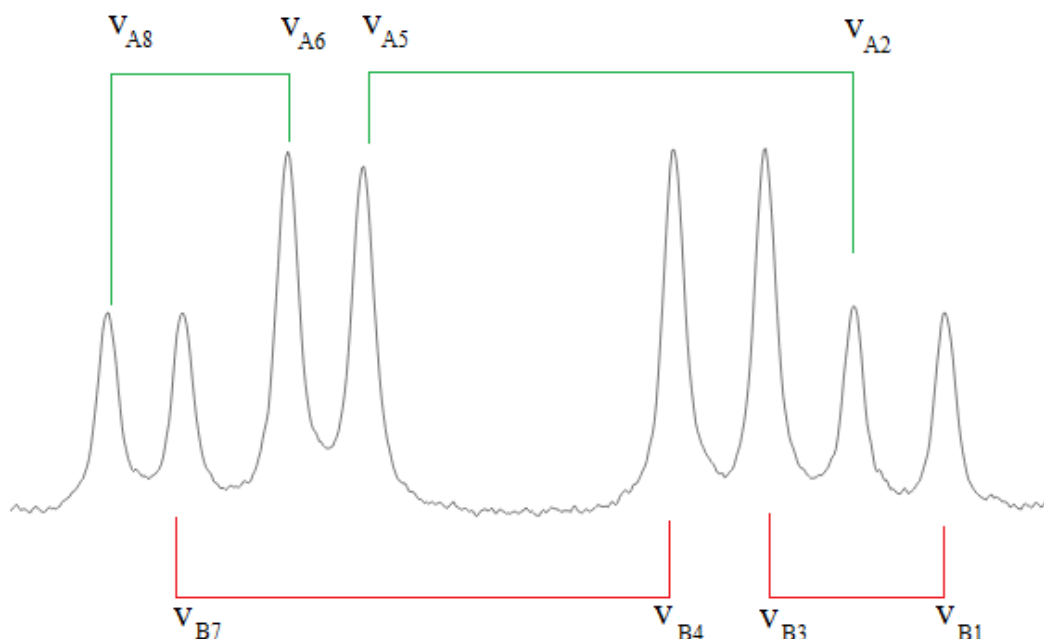
Σχήμα 3.21: Το φάσμα ESI-MS που αποδίδεται στο διαφορτικό ιόν $\{Ru^{II}(apartrpy)_2\}^{2+}$ και το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα για το ιόν.

3.3. Ανάλυση των ισομερών από περιστροφή (Rotational isomers) της ένωσης $trpy-[C_6H_5-C^{\beta}H_AH_B-C^{\alpha}H_X(NH_2)-COOH]$ (apartrpy) γύρω από το δεσμό $C^{\alpha}-C^{\beta}$, με τη χρήση 1H NMR σε D_2O/DCI (pH = 2)

Η διαφορετική χημική μετατόπιση των πρωτονίων του C^{β} στο σύμπλοκο $[Ru^{II}(apartrpy)_2](PF_6)_2$ κατά 0,6 ppm σε σύγκριση με τα άλλα σύμπλοκα του γενικού τύπου $[Ru^{II}(L')(apartrpy)](PF_6)_2$ καθώς και η διαφορά του με τα υπόλοιπα φάσματα μάζας μας οδήγησε στο να μελετήσουμε τη διαμόρφωση του μορίου γύρω από τον άξονα $C^{\alpha}-C^{\beta}$, ακολουθώντας μια ανάλογη μεθοδολογία που εισήχθη από τον R.B. Martin το 1979 [122]. Στη συνέχεια περιγράφονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την εύρεση της τιμής του δ σε ένα σύστημα πρωτονίων ABX και για τον προσδιορισμό των ισομερών από περιστροφή h, t και g.

3.3.1. Εύρεση της τιμής του δ σε σύστημα πρωτονίων ABX

3.3.1.1 Εύρεση του δ για τα πρωτόνια $H_A H_B$



Σχήμα 3.22: Τα σήματα συντονισμού για τα πρωτόνια H_A και H_B του C^B , όπως σχάζονται εξαιτίας της 3J αλληλεπίδρασής τους με το H_X του C^A .

Στο σχήμα 3.22 απεικονίζεται η μέθοδος συνδυασμού του των συχνοτήτων των σημάτων για την εύρεση της τιμής δ του H_A και H_B . Η κόκκινη γραμμή αναφέρεται στο H_B , ενώ η πράσινη στο H_A .

Για το πρωτόνιο H_A ισχύει:

$$\delta_{A2,5} = \frac{\nu_{A2} + \nu_{A5}}{2} = \frac{1614,11 + 1653,81}{2} \text{ Hz} = 1633,96 \text{ Hz} \text{ ή } \delta_{A2,5} = 3,27 \text{ ppm}$$

$$\delta_{A6,8} = \frac{\nu_{A6} + \nu_{A8}}{2} = \frac{1659,90 + 1674,48}{2} \text{ Hz} = 1667,19 \text{ Hz} \text{ ή } \delta_{A6,8} = 3,33 \text{ ppm}$$

$$\delta_A = \frac{\delta_{A2,5} + \delta_{A6,8}}{2} = \frac{1633,96 + 1667,19}{2} \text{ Hz} = 1650,58 \text{ Hz} \text{ ή } \delta_A = 3,30 \text{ ppm}$$

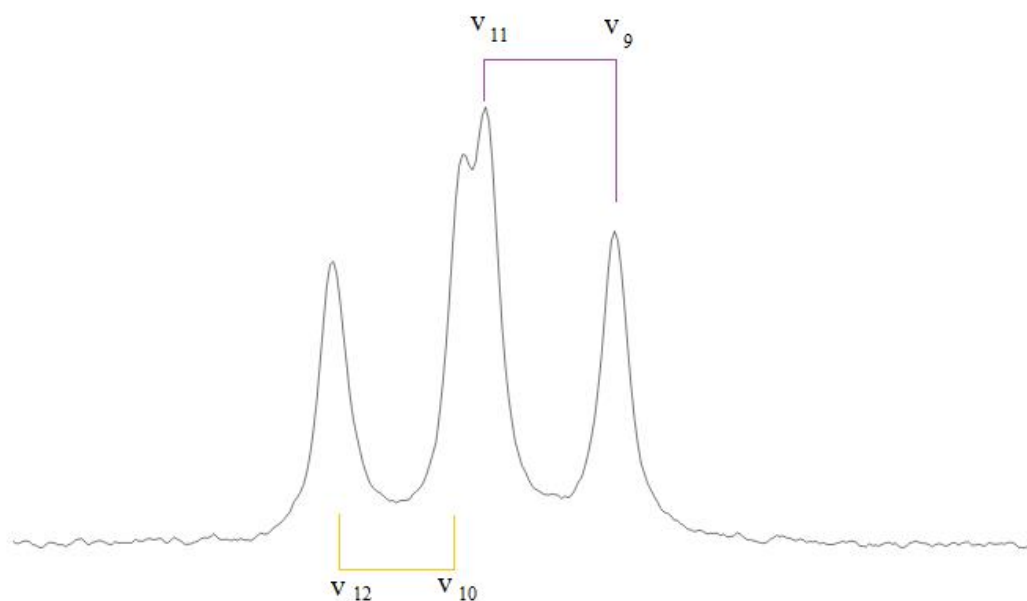
Για το πρωτόνιο H_B ισχύει:

$$\delta_{B1,3} = \frac{\nu_{B1} + \nu_{B3}}{2} = \frac{1606,76 + 1621,35}{2} \text{ Hz} = 1614,06 \text{ Hz} \text{ ή } \delta_{B1,3} = 3,23 \text{ ppm}$$

$$\delta_{B4,7} = \frac{\nu_{B4} + \nu_{B7}}{2} = \frac{1628,72 + 1668,45}{2} \text{ Hz} = 1648,59 \text{ Hz} \text{ ή } \delta_{B4,7} = 3,30 \text{ ppm}$$

$$\delta_B = \frac{\delta_{B1,3} + \delta_{B4,7}}{2} = \frac{1614,06 + 1648,59}{2} \text{ Hz} = 1631,33 \text{ Hz} \text{ ή } \delta_B = 3,26 \text{ ppm}$$

3.3.1.2. Εύρεση του δ για το πρωτόνιο H_X



Σχήμα 3.23: Το σήμα συντονισμού του H_X που σχάζεται εξαιτίας της ανισοδυναμίας του H_A και H_B .

Στο σχήμα 3.23 απεικονίζεται η μέθοδος συνδυασμού των συχνοτήτων των σημάτων για την εύρεση της τιμής του δ για το H_X .

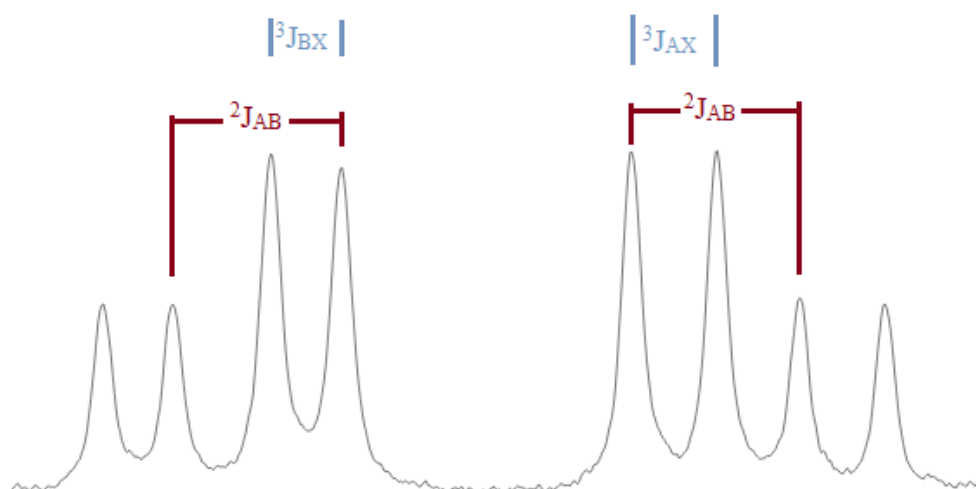
Για το πρωτόνιο H_X ισχύει:

$$\delta_1 = \frac{v_9 + v_{11}}{2} = \frac{2152,48 + 2158,64}{2} \text{ Hz} = 2155,56 \text{ Hz} \text{ ή } \delta_1 = 4,31 \text{ ppm}$$

$$\delta_2 = \frac{v_{10} + v_{12}}{2} = \frac{2159,76 + 2165,95}{2} \text{ Hz} = 2162,86 \text{ Hz} \text{ ή } \delta_2 = 4,32 \text{ ppm}$$

$$\delta_X = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2} = \frac{2155,56 + 2162,86}{2} \text{ Hz} = 2159,21 \text{ Hz} \text{ ή } \delta_X = 4,32 \text{ ppm}$$

3.3.2. Εύρεση των σταθερών σύζευξης 2J και 3J



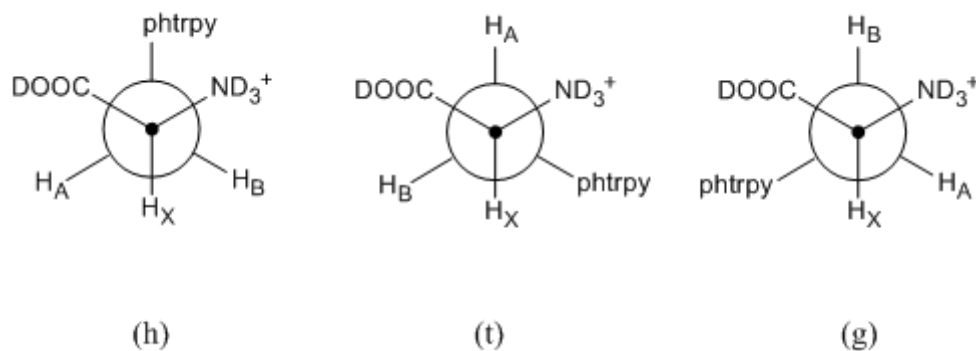
Σχήμα 3.24: Σχηματική παράσταση του τρόπου υπολογισμού των σταθερών σύζευξης $^2J_{AB}$, $^3J_{BX}$ και $^3J_{AX}$.

Οι τιμές των σταθερών σύζευξης μετρήθηκαν ως ακολούθως:

$$^2J_{AB} = 14,57 \text{ Hz}, \quad ^3J_{BX} = 6,2 \text{ Hz}, \quad ^3J_{AX} = 7,4 \text{ Hz}$$

3.3.3. Υπολογισμός του ποσοστού των διαμορφώσεων h, t και g που υιοθετεί ο υποκαταστάτης araptrpy

Σε ένα σύστημα πρωτονίων ABX παρατηρείται η ύπαρξη τριών πιθανών ισομερών λόγω περιστροφής γύρω από το δεσμό $C^a - C^b$, τα οποία συμβολίζονται ως h, t και g (Σχήμα 3.25).



Σχήμα 3.25: Τα τρία πιθανά ισομερή λόγω περιστροφής του araptrpy καθώς διαθέτει δύο, μη ισοδύναμα υδρογόνα στον C^b (H_A και H_B).

Τα ισομερή από περιστροφή, του σχήματος 3.25, αντιστοιχούν στην πρωτονιομένη και όχι στην αμφολυτική μορφή του $\alpha\text{-amino}$ διότι, τα φάσματα ^1H NMR λήφθηκαν σε $\text{pH} = 2$.

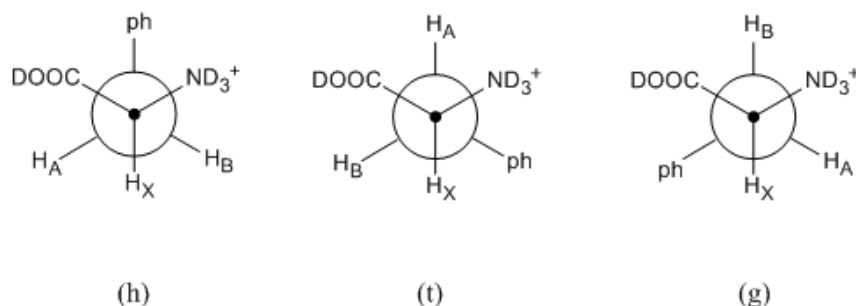
Ο R.B. Martin και οι συνεργάτες του [122] πρότειναν τις παρακάτω σχέσεις για τον προσδιορισμό των ποσοστών t και g για ένα α – αμινοξύ το οποίο διαθέτει C^β με δύο μη ισοδύναμα πρωτόνια H_A και H_B . Τα J_G και J_T είναι σταθερές και αντιστοιχούν στις τιμές 2,60 Hz και 13,56 Hz.

$$\% t = \left(\frac{J_{\text{BX}} - J_\text{G}}{J_\text{T} - J_\text{G}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\% g = \left(\frac{J_{\text{AX}} - J_\text{G}}{J_\text{T} - J_\text{G}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Γνωρίζοντας, το ποσοστό των διαμορφώσεων t και g μπορεί να βρεθεί και το ποσοστό της τρίτης διαμόρφωσης (h) καθώς, $t + g + h = 1$ ή $100 - (\% t + \% g) = \% h$ (3). Λύνοντας τις σχέσεις (1), (2) και (3) βρίσκουμε για το $\alpha\text{-amino}$ ότι, $\% t = 32,8$, $\% g = 43,8$ και $\% h = 23,4$. Επίσης, ορθότερο είναι τα ποσοστά της t και g διαμόρφωσης να αθροίζονται μαζί διότι, δεν μπορούμε να διακρίνουμε τα πρωτόνια H_A και H_B . Δηλαδή για την πρωτονιομένη μορφή του $\alpha\text{-amino}$ ισχύει : $\% (t + g) = 76,6$ και $\% h = 23,4$.

Μια σύγκριση των ποσοστών αυτών θα μπορούσε να γίνει με την D,L-φαινυλαλανίνη. Η D,L-φαινυλαλανίνη (ή 2-αμινο-3-φαινυλοπροπανικό οξύ), λόγω της δομικής ομοιότητας της με τον υποκαταστάτη, $\alpha\text{-amino}$, μελετήθηκε ώστε να υπολογιστούν οι σταθερές σύζευξης ^2J και ^3J και να βρεθούν τα ποσοστά των ισομερών λόγω περιστροφής, με τρόπο ανάλογο με τον $\alpha\text{-amino}$ (Σχήμα 3.26). Η μόνη διαφορά που παρουσιάζει ο υποκαταστάτης $\alpha\text{-amino}$ με την D,L-φαινυλαλανίνη, είναι ότι διαθέτει μια τερπυριδίνη ενωμένη στο φαινυλικό δακτύλιο, που πιθανόν εμποδίζει σε μεγαλύτερο βαθμό την ελεύθερη περιστροφή. Η σύγκριση των ποσοστών των διαμορφώσεων θα μας βοηθήσει να εξηγήσουμε την επίδραση της ογκώδους τερπυριδίνης στις διαμορφώσεις που υιοθετεί ο $\alpha\text{-amino}$.



Σχήμα 3.26: Τα ισομερή λόγω περιστροφής της D,L-φαινυλαλανίνης (σε pH = 2).

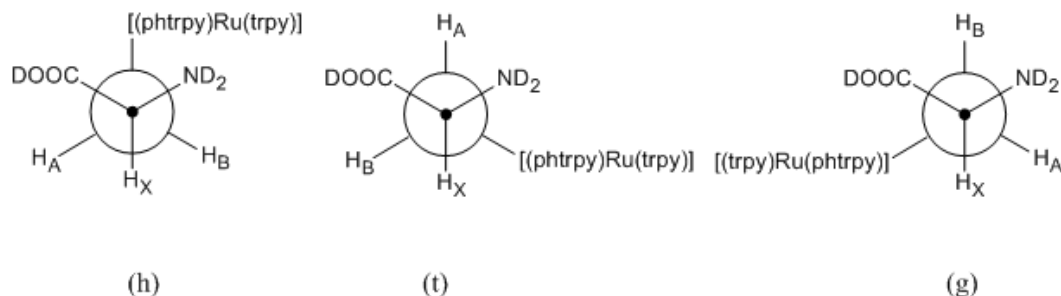
Ο υπολογισμός των σταθερών J γίνεται όπως και στον υποκαταστάτη, διότι τα πρωτόνια H_A και H_B εμφανίζουν ακριβώς την ίδια σχέση. Το φάσμα της D,L-φαινυλαλανίνης λήφθηκε επίσης σε D_2O/DCI (pH = 2). Οι τιμές των σταθερών σύζευξης μετρήθηκαν ως ακολούθως : $^2J_{AB} = 14,62$ Hz, $^3J_{BX} = 5,66$ Hz και $^3J_{AX} = 7,66$ Hz. Αντικαθιστώντας πλέον τις τιμές των σταθερών σύζευξης στις εξισώσεις (1), (2) και (3) βρίσκουμε ότι : % t = 27,9, % g = 46,2 και % h = 25,9% ή % (t + g) = 74,1 και % h = 25,9. Παρατηρούμε δηλαδή ότι, η ύπαρξη της τερπυριδίνης είχε ως αποτέλεσμα τη μικρή μείωση του ποσοστού της h διαμόρφωσης στο α ραρτρυ από 25,9 σε 23,4 %. Το γεγονός αυτό, πιθανώς να οφείλεται στη στερική παρεμπόδιση της καρβοξυλομάδας με τους πυριδινικούς δακτυλίους του α ραρτρυ. Επίσης, όπως ήταν φυσικό, παρατηρήθηκε αύξηση του αθροίσματος (t + g) που όμως αξίζει να σημειωθεί ότι δεν προήλθε από την αύξηση του ποσοστού και των δύο διαμορφώσεων αλλά από την αύξηση ενός όρου και μείωση του άλλου.

3.3.4. Υπολογισμός του ποσοστού των διαμορφώσεων h, t και g που υιοθετεί ο υποκαταστάτης α ραρτρυ στα σύμπλοκα του γενικού τύπου $[Ru^{II}(L')(apartpy)]^{2+}$

Τα σύμπλοκα αυτά μελετήθηκαν ώστε να υπολογιστούν οι σταθερές σύζευξης 2J και 3J και να βρεθούν τα ποσοστά των ισομερών λόγω περιστροφής. Η σύγκριση των ποσοστών των διαμορφώσεων των συμπλόκων θα μας βοηθήσει να εξηγήσουμε τυχόν επίδραση του υποκαταστάτη L' στις διαμορφώσεις που υιοθετεί ο υποκαταστάτης α ραρτρυ. Ο υπολογισμός των σταθερών J γίνεται όπως και στον υποκαταστάτη, διότι τα πρωτόνια H_A και H_B εμφανίζουν ακριβώς την ίδια σχέση. Τα φάσματα των συμπλόκων λήφθηκαν σε $dmsO-d_6$.

Για το σύμπλοκο $[Ru^{II}(trpy)(apartpy)]^{2+}$ οι πιθανές διαμορφώσεις απεικονίζονται στο σχήμα 3.27 και οι τιμές των σταθερών σύζευξης μετρήθηκαν ως

ακολουθώντας: $^2J_{AB} = 13,59$ Hz, $^3J_{BX} = 6,11$ Hz και $^3J_{AX} = 7,12$ Hz. Αντικαθιστώντας πλέον τις τιμές των σταθερών σύζευξης στις εξισώσεις (1), (2) και (3) βρίσκουμε ότι : $\% t = 32$, $\% g = 41,2$ και $\% h = 26,8$ ή $\% (t + g) = 73,2$ και $\% h = 26,8$.



Σχήμα 3.27: Τα πιθανά ισομερή λόγω περιστροφής του συμπλόκου $[Ru^{II}(trpy)(apartpy)]^{2+}$.

Στα σύμπλοκα $[Ru^{II}(ptpy)(apartpy)]^{2+}$ και $[Ru^{II}(mptpy)(apartpy)]^{2+}$ ένα μέρος των σημάτων των πρωτονίων H_A και H_B καλυπτόταν από την κορυφή του νερού οπότε δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός των απαραίτητων, σταθερών σύζευξης για τον υπολογισμό του ποσοστού των επιμέρους διαμορφώσεων.

Για το σύμπλοκο $[Ru^{II}(apartpy)_2]^{2+}$ οι πιθανές διαμορφώσεις είναι όμοιες με εκείνες που απεικονίζονται στο σχήμα 3.27 απλά αντί για trpy υπάρχει ένας δεύτερος υποκαταστάτης apartpy. Οι τιμές των σταθερών σύζευξης μετρήθηκαν ως ακολούθως: $^2J_{AB} = 11,05$ Hz, $^3J_{BX} = 4,24$ Hz και $^3J_{AX} = 6,33$ Hz. Αντικαθιστώντας πλέον τις τιμές των σταθερών σύζευξης στις εξισώσεις (1), (2) και (3) βρίσκουμε ότι : $\% t = 15$, $\% g = 34$ και $\% h = 51$ ή $\% (t + g) = 49$ και $\% h = 51$.

Συνεπώς το αυξημένο ποσοστό της διαμόρφωσης h (51 %) είναι εκείνο που επιφέρει την μετατόπιση κατά 0,6 ppm των πρωτονίων του C^B . Αυτό είναι πιθανόν να οφείλεται σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται στα δύο άκρα του συμπλόκου. Τέτοιες αλληλεπιδράσεις δεν παρατηρούνται στα ετεροληπτικά σύμπλοκα που διαθέτουν μόνο στο ένα άκρο τους apartpy.

3.4. Ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία (UV-vis)

Τα φάσματα υπεριώδους – ορατού των συμπλόκων του ρουθηνίου με υποκαταστάτες δύο μόρια τερπυριδίνης παρουσιάζουν σήματα που κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αφορά τις ταινίες που εμφανίζονται σε μήκη κύματος μικρότερα από 380 nm και αντιστοιχούν στις LC (Ligand Centered) μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ της τερπυριδίνης και η δεύτερη αφορά τις ταινίες που εμφανίζονται στην

περιοχή του ορατού (και πιο συγκεκριμένα πάνω από τα 470 nm έως και τα 500 nm) και αποδίδονται στις MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) μεταπτώσεις $d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υποκαταστάτη). Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία [36, 123] η υποκατάσταση στην 4' θέση της τερπυριδίνης προκαλεί σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες του αρχικού συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$. Η βασική διαφορά είναι ότι όλα τα σύμπλοκα, είτε ετεροληπτικά είτε ομοληπτικά, που διαθέτουν υποκατεστημένες τερπυριδίνες εμφανίζουν μέγιστη απορρόφηση σε χαμηλότερες ενέργειες (ή σε μεγαλύτερα μήκη κύματος) σε σχέση με το $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$. Τα αποτελέσματα των τιμών απορρόφησης που προέκυψαν για το σύμπλοκο του Ru(II) όπου πραγματοποιήθηκε υποκατάσταση της τερπυριδίνης στην 4' θέση από ένα φαινυλικό δακτύλιο δεν ήταν τα αναμενόμενα (βλ. 1.4.2.2.) εξαιτίας της γεωμετρίας του μορίου που παρουσίαζε κάμψη μεταξύ του φαινυλικού δακτυλίου και του κεντρικού δακτυλίου της τερπυριδίνης. Παρόλα αυτά η μελέτη παρόμοιων συμπλόκων συνεχίστηκε και παρουσίασε ενδιαφέροντα αποτελέσματα όταν υποκαθίσταται και ο φαινυλικός δακτύλιος [44, 124, 125].

Για το λόγο αυτό τα σύμπλοκα του γενικού τύπου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$ και $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}')(\text{aparttry})](\text{PF}_6)_2$ που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν και με φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (200 – 700 nm). Τα φάσματα των συμπλόκων εμφανίζουν ταινίες απορρόφησης στα μήκη κύματος που αναφέρθηκαν παραπάνω. Επίσης η μοριακή απορρόφηση (ϵ) κυμαίνεται στην τάξη μεγέθους που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [36, 44, 124, 125], δηλαδή $20 - 60 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ για τις $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις των υποκαταστατών και από $1-2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ για τις ταινίες που αντιστοιχούν στην MLCT.

Τέλος παρατηρούμε ότι στα φάσματα υπεριώδους – ορατού των συμπλόκων παρατηρείται μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος της ταινίας όπου αντιστοιχεί στο λ_{max} όταν υποκαταστάτης είναι κάποιος εκ των ptry, mpttry, mapatry ή aparttry αντί της μη υποκατεστημένης τερπυριδίνης (tpy). Όμως, δεν παρατηρούνται περαιτέρω μετατοπίσεις στην ταινία αυτή κατά τη σύγκριση των φασμάτων των συμπλόκων των υπολοίπων υποκαταστατών. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι οι υποκαταστάτες αυτοί δεν είναι ισχυροί δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων αλλά ούτε επηρεάζουν το αρωματικό σύστημα (επεκτείνοντάς το για παράδειγμα). Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.11) παραθέτονται οι χαρακτηριστικές ταινίες των φασμάτων υπεριώδους – ορατού των συμπλόκων

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$ ενώ στον πίνακα 3.12 εκείνες των συμπλόκων του γενικού τύπου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}')(\text{apattry})](\text{PF}_6)_2$. Τα φάσματα λήφθηκαν σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, σε θερμοκρασία δωματίου.

Πίνακας 3.11. Ανάλυση των φασμάτων υπεριώδους – ορατού των συμπλόκων του γενικού τύπου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$.

L	λ_{max} (nm)	A_{abs}	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Μετάπτωση
try	278	0,52608	$3,8 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	287	0,56192	$4,0 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	311	0,71421	$5,1 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	454	0,12982	$1,0 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	487	0,22065	$1,6 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
pttry	288	0,59348	$4,2 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	311	0,56557	$4,1 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	335	0,30829	$2,2 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	447	0,09938	$0,7 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	493	0,23355	$1,7 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
mptry	290	0,68461	$4,9 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	312	0,70545	$5,1 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	334	0,40791	$2,9 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	448	0,12179	$0,9 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	493	0,26941	$1,9 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
mapatry	290	1,03730	$7,5 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	312	0,95276	$6,9 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	334	0,59786	$4,3 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	460	0,20655	$1,5 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	494	0,34135	$2,5 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)

Πίνακας 3.12. Ανάλυση των φασμάτων υπεριώδους – ορατού των συμπλόκων του γενικού τύπου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}')(\text{apaptrpy})](\text{PF}_6)_2$.

L	λ_{max} (nm)	A_{abs}	ε ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Μετάπτωση
trpy	276	0,36783	$3,0 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	286	0,38295	$2,8 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	311	0,49586	$3,6 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	332	0,29482	$2,1 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	449	0,09793	$1,0 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	487	0,17324	$1,2 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
ptrpy	287	0,39290	$2,8 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	313	0,36436	$2,6 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	335	0,21173	$1,5 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	449	0,07526	$0,5 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	493	0,15579	$1,1 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
mptrpy	234	0,27978	$2,0 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	288	0,41163	$3,0 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	314	0,42226	$3,0 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	330	0,29749	$2,1 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	456	0,10309	$0,8 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	494	0,17506	$1,1 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
apaptrpy	235	0,35528	$2,6 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	289	0,54248	$3,9 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	305	0,48984	$3,5 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	334	0,33667	$2,4 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	451	0,09270	$0,7 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	495	0,19271	$1,4 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)
	574	0,03208	$0,2 \times 10^4$	$d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$ (υπ.)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Συντέθηκε ο υποκαταστάτης 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικού οξύ (aparttry) ο οποίος συνδυάζει ταυτόχρονα τις ιδιότητες της τριδοντικής 2,2'-6',2''-τερπυριδίνης και τις ιδιότητες ενός α – αμινοξέος. Ο υποκαταστάτης απομονώθηκε ως ρακεμικό μίγμα των δύο οπτικών ισομερών του. Χαρακτηρίστηκε και μελετήθηκε με φασματοσκοπία NMR και HR – ESI – MS.
2. Τα ισομερή από περιστροφή γύρω από το δεσμό C^α – C^β βρέθηκε να μεταβάλλουν τα ποσοστά τους από τον ελεύθερο υποκαταστάτη στα ετεροληπτικά σύμπλοκα του τύπου [Ru^{II}(L')(aparttry)](PF₆)₂ κατά 4 ποσοστιαίες μονάδες, ενώ στο ομοληπτικό σύμπλοκο [Ru^{II}(aparttry)₂](PF₆)₂ κατά 28 ποσοστιαίες μονάδες λόγω της δημιουργίας ολιγομερών ή πολυμερών δομών μέσω δεσμών υδρογόνου της καρβοξυλομάδας και της αμινομάδας και στα δύο άκρα του συμπλόκου.
3. Συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν πλήρως τα σύμπλοκα [Ru^{II}(trpy)(aparttry)](PF₆)₂, [Ru^{II}(ptrpy)(aparttry)](PF₆)₂, [Ru^{II}(mptrpy)(aparttry)](PF₆)₂ και [Ru^{II}(aparttry)₂](PF₆)₂ ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση μεταλλοπεπτιδίων ρουθηνίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. G.T. Morgan and F.H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1649–1655.
2. G.T. Morgan and F.H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, 1932, 20–30.
3. E.C. Constable, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 246–253.
4. M.W. Cooke and G.S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1466–1476.
5. A. Wild, A. Winter, F. Schlutter, F., and U.S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1459–1511.
6. S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, F.P. Rotzinger, R. Humphry-Baker, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, V. Shklover and T. Haibach, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5937–5946.
7. H.J. Bolink, L. Capelli, E. Coronado and P. Gavina, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 5966–5968.
8. Z.-F. Chen, J.J. Concepcion, J.W. Jurss and T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15580–15581.
9. J.J. Concepcion, J.W. Jurss, M.R. Norris, Z.-F. Chen, J.L. Templeton and T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1277–1279.
10. F. Dumur, C.R. Mayer, K. Hoang-Thi, I. Ledoux-Rak, F. Miomandre, G. Clavier, E. Dumas, R. Meallet-Renault, M. Frigoli, J. Zyss and F. Sécheresse, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 8120–8133.
11. A. Scarpaci, C. Monnereau, N. Hergue, E. Blart, S. Legoupy, F. Odobel, A. Gorfo, J. Perez-Moreno, K. Clays and I. Asselberghs, *Dalton Trans.*, 2009, 4538–4546.
12. Q.-C. Ge, T.C. Corkery, M.G. Humphrey, M. Samoc and T.S.A. Hor, *Dalton Trans.*, 2009, 6192–6200.
13. J.R. Peterson, T.A. Smith and P. Thordarson, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **8**, 151–162.
14. I. Eryazici, C.N. Moorefield and G.R. Newkome, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1834–1895.
15. Y.-W. Jung and S.J. Lippard *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1387–1407.
16. Y.-C. Lo, T.-P. Ko, W.-C. Su, T.-L. Su and A.H.-J. Wang, *J. Inorg. Biochem.*, 2009, **103**, 1082–1092.
17. A. Anthonysamy, S. Balasubramaniam, V. Shanmugaiah and N. Mathivanan, *Dalton Trans.*, 2008, 2136–2143.
18. J. Dannacher, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **251**, 159–176.

19. H.-L. Kwong, H.-L. Yeung, C.-T. Yeung, W.-S. Lee, C.-S. Lee and W.-T. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 2188–2222.
20. W. Mägerlein, C. Dreisbach, H. Hugl, M.-K. Tse, M. Klawonn, S. Bhor, S and M. Beller, *Catal. Today*, 2007, **121**, 140–150.
21. S. Kamijo, Y. Amaoka and M. Inoue, *Chem. Asian J.*, 2010, **5**, 486–489.
22. P.R. Andres and U.S. Schubert, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1043–1068.
23. R. Shunmugam, G.J. Gabriel, K.A. Aamer, and G.N. Tew, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, 784–793.
24. M.D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag and U.S. Schubert, *Adv. Mater.*, 2010, 5424–5430.
25. H. Hofmeier and U.S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **33**, 373–399.
26. J. Uenishi, T. Tanaka, S. Wakabayashi and S. Oae, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 4625–4628.
27. J.E. Parks, B.E., Wagner and R.H. Holm, *J. Organomet. Chem.*, 1973, **56**, 53–66.
28. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 8300.
29. C.P. Brock and R.P. Minton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 4586–4593.
30. Y.-Q. Fang, N.J. Taylor, G.S. Hanan, F. Loiseau, R. Passalacqua, S. Campagna, H. Nierengarten and A. Van Drosselaer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7912–7913.
31. Y.-Q. Fang, N.J. Taylor, F. Laverdiere, G.S. Hanan, F. Loiseau, F. Nastasi, S. Campagna, H. Nierengarten, E. Leize-Wagner and A. Van Drosselaer, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 2854–2863.
32. M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2003, **4**, 145–153.
33. J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola and L. Flamigni, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 993–991.
34. E.C. Constable, A.M.W. Cargill Thompson, D.A. Tocher and M.A.M. Daniels, *New J. Chem.*, 1992, **16**, 855–867.
35. U.S. Schubert, A. Winter and G.R. Newkome, *Terpyridine Based Materials for catalytic, optoelectronic and life science applications*, pp. 68-69, 70-71.
36. M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E.C. Constable and A.M.W. Cargill Thompson, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2759–2767.

37. K. Heinze, K. Hempel, S. Tschierlei, M. Schmitt, J. Popp and S. Rau, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 3119–3126.
38. R. Siebert, A. Winter, B. Dietzek, U.S. Schubert and J. Popp, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, 883–888.
39. M. Ziegler, V. Monney, H. Stoeckli-Evans, A. Von Zelewsky, I. Sasaki, G. Dupic, J.-C. Daran and G.G.A Balavoine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 667–676.
40. E. Alessio, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4203–4242.
41. M. Chipper, A. Winter, R. Hoogenboom, D.A.M. Egbe, D. Wouters, S. Hoeppener, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy and U.S. Schubert, *Macromolecules*, 2008, **41**, 8823–8831.
42. D.L. Greene and D.M.P. Mingos, *Transition Met. Chem.*, 1991, **16**, 71–72.
43. S. Kelch and M. Rehahn, *Macromolecules*, 1997, **30**, 6185–6193.
44. C. Bhaumik, S. Das, D. Saha, S. Dutta and S. Baitalik, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5049–5062.
45. S. Pyo, E. Pérez-Cordero, S.G. Bott and L. Echegoyen, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3337–3343.
46. M.K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Struct. Bond.*, 2007, **123**, 113–175.
47. O.S. Wenger, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 1439–1457.
48. J.H. Alstrum-Acevedo, M.K. Brennaman and T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6802–6827.
49. M.H.V. Huynh, D.M. Dattelbaum and T.J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 457–483.
50. S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini and V. Balzani, *Top. Curr. Chem.*, 2007, **280**, 117–214.
51. F. Barigelletti and L. Flamigni, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 1–12.
52. A. Harriman and R. Ziessel, Carbon-Rich Compounds, 2006, pp. 26–89.
53. M.J. Cook, A.P. Lewis, G.S.G. McAuliffe, V. Skarda, A.J. Thompson, J.L. Glasper and D.J. Robbins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1984, 1293–1301.
54. L. Flamigni, J.-P. Collin and J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 857–871.
55. J.R. Winkler, T.L. Netzel, C. Creutz and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 2393–2401.

56. J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, and V. Balzani, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4230–4238.
57. P.P. Laine, F. Bedioui, E. Amouyal, V. Albin and F. Berruyer-Penaud, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 3162–3176.
58. O. Johansson, M. Borgström, R. Lomoth, M. Palmblad, J. Bergquist, L. Hammarström, L.-C. Sun and B. Akermark, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 2908–2918.
59. A. Islam, N. Ikeda, K. Nozaki, Y. Okamoto, B. Gholamkhass, A. Yoshimura, and T. Ohno, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **171**, 355–363.
60. L. Hammarström and O. Johansson, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2546–2559.
61. E.A. Medlycott and G.S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 133–142.
62. E.A. Medlycott and G.S. Hanan, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 1763–1782.
63. J.-H. Wang, Y.-Q. Fang, G.S. Hanan, F. Loiseau and S. Campagna, *Inorg. Chem.*, 2004, **44**, 5–7.
64. M. Presselt, B. Dietzek, M. Schmitt, S. Rau, A. Winter, M. Jäger, U.S. Schubert and J. Popp, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 13163–13174.
65. N.D. McClenaghan, Y. Leydet, B. Maubert, M.T. Indelli and S. Campagna, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1336–1350.
66. G. Albano, V. Balzani, E.C. Constable, M. Maestri and D.R. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **277**, 225–231.
67. A.K. Pal and G.S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6184–6197.
68. A. Breivogel, M. Park, D. Lee, S. Klassen, A. Kühnle, C. Lee, K. Char, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 288–295.
69. A. Breivogel, C. Kreitner and K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 5468–5490.
70. E. Baranoff, J.-P. Collin, L. Flamigni and J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 147–155.
71. J.R. Winkler and H.B. Jr Gray, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 369–379.
72. K.E. Erkkila, D.T. Odom and J.K. Barton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2777–2796.
73. G. McLendon, *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21**, 160–167.
74. A.E. Beilstein, M.T. Tierney and M.W. Grinstaff, *Comments Inorg. Chem.*, 2000, **22**, 105–127.

75. J.R. Lakowicz, I. Gryczynski, G. Piszczek, L. Tolosa, R. Nair, M.L. Johnson, and K. Nowaczyk, *Methods Enzymol.*, 2000, **323**, 473–509.
76. L.S. Lerman, *J. Mol. Biolol.*, 1961, **3**, 18–30.
77. K.W. Jennette, S.J. Lippard, G.A. Vassiliades and W.R. Bauer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1974, **71**, 3839–3843.
78. S.J. Lippard, *Acc. Chem. Res.*, 1978, **11**, 211–217.
79. P.M. van Vliet, S.M.S. Toekimin, L.G. Haasnoot, J. Reedijk, O. Nováková, O. Vrána and V. Brabec, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **231**, 57–64.
80. C. Ulbricht, B. Beyer, C. Friebe, A. Winter and U.S. Schubert, *Adv. Mater.*, **2009**, **21**, 4418–4441.
81. M. Gottschaldt and U.S. Schubert, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 1548–1557.
82. E.C. Long and J.K. Barton, *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 271–273.
83. A.D. Richards and A. Rodger, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 471–483.
84. K. van der Schilden, F. García, H. Kooijman, A.L. Spek, J.G. Haasnoot and J. Reedijk, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 5668–5670.
85. T.G. Appleton, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **166**, 313–359.
86. L.J.K. Boerner and J.M. Zaleski, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2005, **9**, 135–144.
87. R.L. Williams, H.N. Toft, B. Winkel and K.J. Brewer, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4394–4400.
88. P. Kumar, A.K. Singh, J.K. Saxena and D.S. Pandey, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 3570–3579.
89. K.K. Patel, E.A. Plummer, M. Darwish, A. Rodger and M.J. Hannon, *J. Inorg. Biochem.*, 2002, **91**, 220–229.
90. G. Sathayaraj, T. Weyhermüller and B. Unni Nair, *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, **45**, 284–291.
91. A.M. Pyle and J.K. Barton, *Prog. Inorg. Chem.*, 1990, **38**, 413–475.
92. H. Chao, W.-J. Mei, Q.-W. Huang and L.-N. Ji, *J. Inorg. Biochem.*, 2002, **92**, 165–170.
93. C. Metcalfe, C. Rajput and J.A. Thomas, *J. Inorg. Biochem.*, 2006, **100**, 1314–1319.
94. B. Armitage, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1171–1200.
95. K. Davia, D. King, Y.-L. Hiong and S. Swavey, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, **11**, 584–586.

96. B. Elias and A. Kirsch-De Mesmaeker, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 1627–1641.
97. J. Lang, J. Mosinger and D.M. Wagnerová, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 321–350.
98. R. Zhao, R. Hammitt, R.P. Thummel, Y. Liu, C. Turro and R.M. Snapka, *Dalton Trans.*, 2009, 10926–10931.
99. O. Nováková, J. Kaspárková, O. Vrána, P.M. van Vliet, J. Reedijk and V. Brabec, *Biochemistry*, 1995, **34**, 12369–12378.
100. K.K.-W. Lo, C.-K. Chung, D.C.-M. Ng and N. Zhu, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 81–88.
101. D. Ossipov, S. Gohil and J. Chattopadhyaya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13416–13433.
102. A.T. Daniher and J.K. Bashkin, *Chem. Commun.*, 1998, 1077–1078.
103. R.T. Batey, R.P. Rambo and J.A. Doudna, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 2326–2343.
104. G. Bianké and R. Häner, *ChemBioChem*, 2004, **5**, 1063–1068.
105. H. Yang, A.S. Rys, C.K. McLaughlin and H.F. Sleiman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 9919–9923.
106. P. Thordarson, B.L. Droumaguet and K. Velonia, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2006, **73**, 243–254.
107. R. Duncan, *Nat. Rev. Drug. Discov.*, 2003, **2**, 347–360.
108. A.S. Hoffman, P.S. Stayton, V. Bulmus, G. Chen, J. Chen, C. Cheung, A. Chilkoti, Z. Ding, L. Dong, R. Fong, C.A. Lackey, C.J. Long, M. Miura, J.E. Morris, N. Murthy, Y. Nabeshima, T.G. Park, O.W. Press, T. Shimoboji, S. Shoemaker, H.J. Yang, N. Monji, R.C. Nowinski, C.A. Cole, J.H. Priest, M.J. Harris, K. Nakamae, T. Nishino, T. Miyata, *J Biomed. Mater. Res.*, 2000, **52**, 577–586.
109. Y. Kodera, A. Matsushima, M. Hiroto, H. Nishimura, A. Ishii, T. Ueno, Y. Inada, *Prog. Polym. Sci.*, 1998, **23**, 1233–1271.
110. K. Takahashi, H. Nishimura, T. Yoshimoto, Y. Saito, Y. Inada, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 1984, **121**, 261–265.
111. E.M.A. Ratilla and N.M Kostic, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 4427–4428.
112. H.M. II Brothers and N.M. Kostic, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 1761–1767.

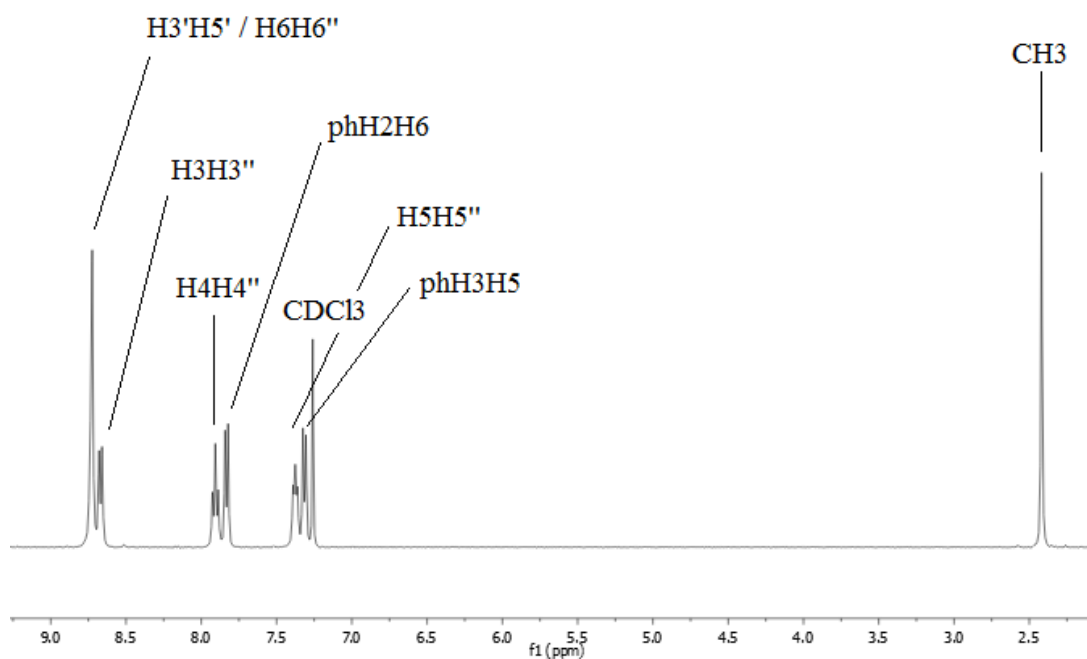
113. E.M.A. Ratilla, B.K. Scott, M.S. Moxness and N.M. Kostic, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 918–926.
114. E.M.A. Ratilla, H.M. II Brothers and N.M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 4592–4599.
115. J. Wang, G.S. Hanan, *synlett*, 2005, **8**, 1251-1254.
116. L.-X. Zhao, T.S. Kim, S.-H. Ahn, T.-H. Kim, E.-K. Kim, W.-J. Cho, H. Choi, C.-S. Lee, J.-A. Kim, T.C. Jeong, C.-J. Chang and E.-S. Lee, *Bioorg. & Med. Chem. Letters*, 2001, **11**, 2659–2662.
117. A.M.W. Cargill Thompson, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **160**, 1-52.
118. F.H. Case and T.J. Kaspen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5842–5844.
119. W. Spahni and G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta*, 1984, **67**, 450–454.
120. B. Patrick Sullivan, J.M. Calvert and T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 1404-1407.
121. F. Laurenta, E. Plantalecha, B. Donnadieu, A. Jimenéz, F. Hernández, M. Martinez-Ripoll, M. Binerd, A. Llobeta, *Polyhedron*, 1999, **18**, 3321-3331.
122. R.B. Martin, *J. of Ph. Chem.*, 1979, **83**, 2404-2407.
123. E.C. Constable, A.M.W. Cargill Thompson, N. Armaroli, V. Balzani and M. Maestri, *Polyhedron*, 1992, **11**, 2707-2709.
124. T. Ezhilarasua, A. Sathiyaseelanb, P.T. Kalaichelvanb and S. Balasubramaniana, *J. of Molecular Structure*, 2017, **1134**, 265-277.
125. R. Siebert, F. Schlütter, A. Winter, M. Presselt, H. Görls, U.S. Schubert, B. Dietzek and J. Popp, *Cent. Eur. J. Chem.*, 2011, **9**, 990-999.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

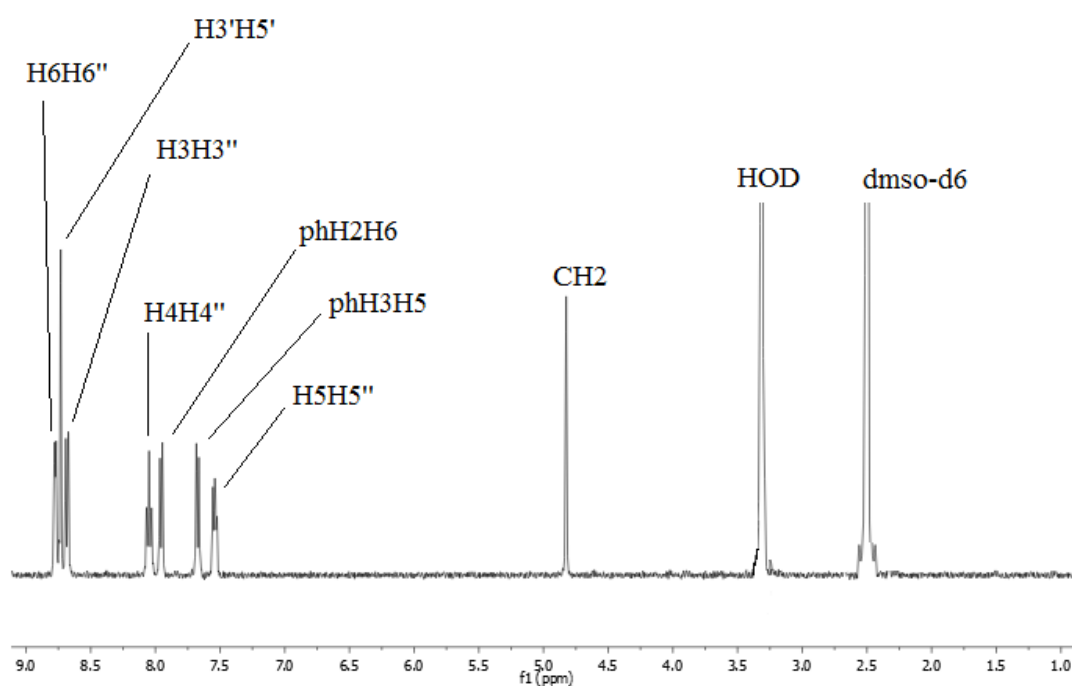
ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ - ΟΡΑΤΟΥ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

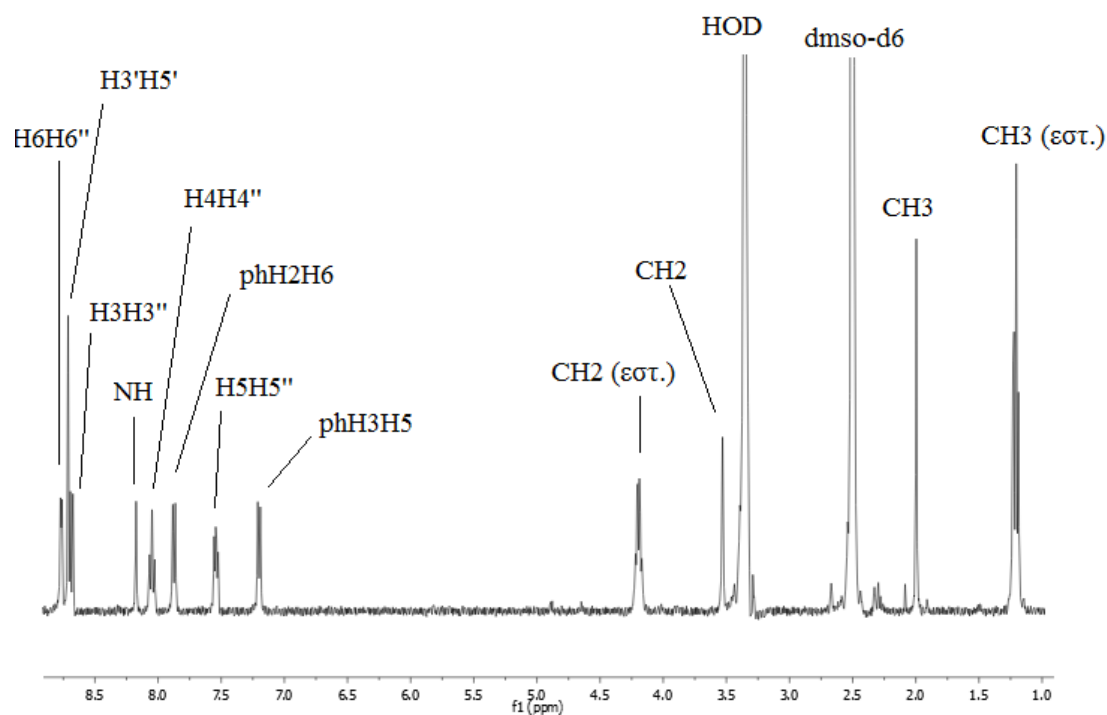
ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ



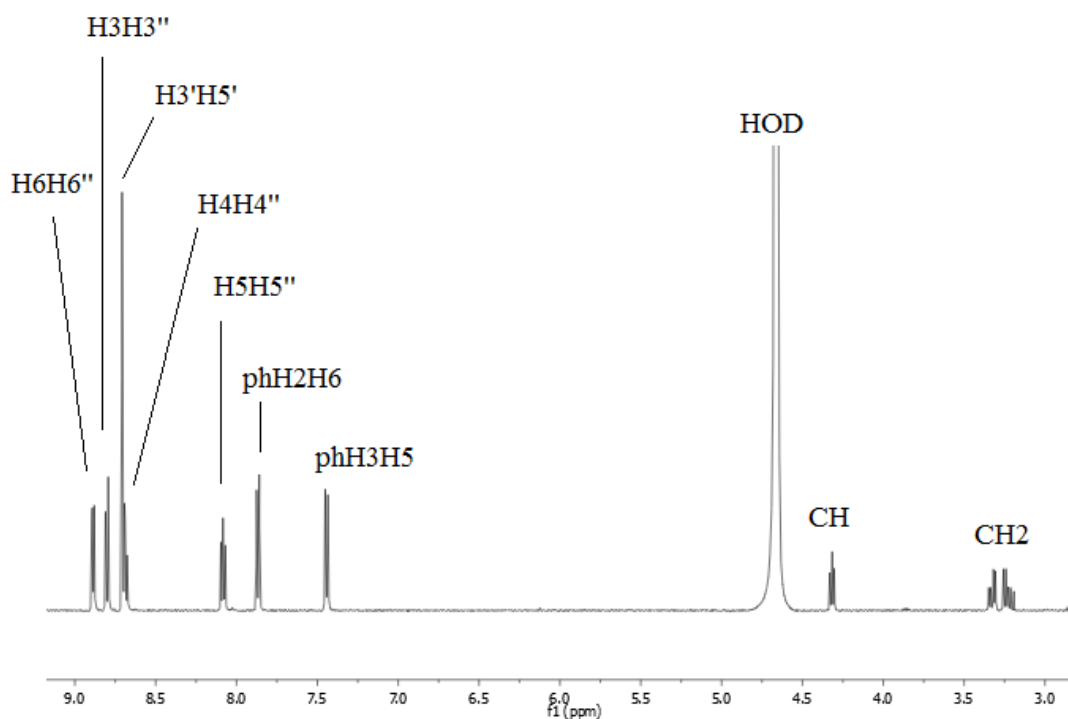
Σχήμα 6.1: Φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη 4'-(*p*-τολουολ)-2,2':6',2''-τερπυριδίνη (mptprpy) σε CDCl_3 .



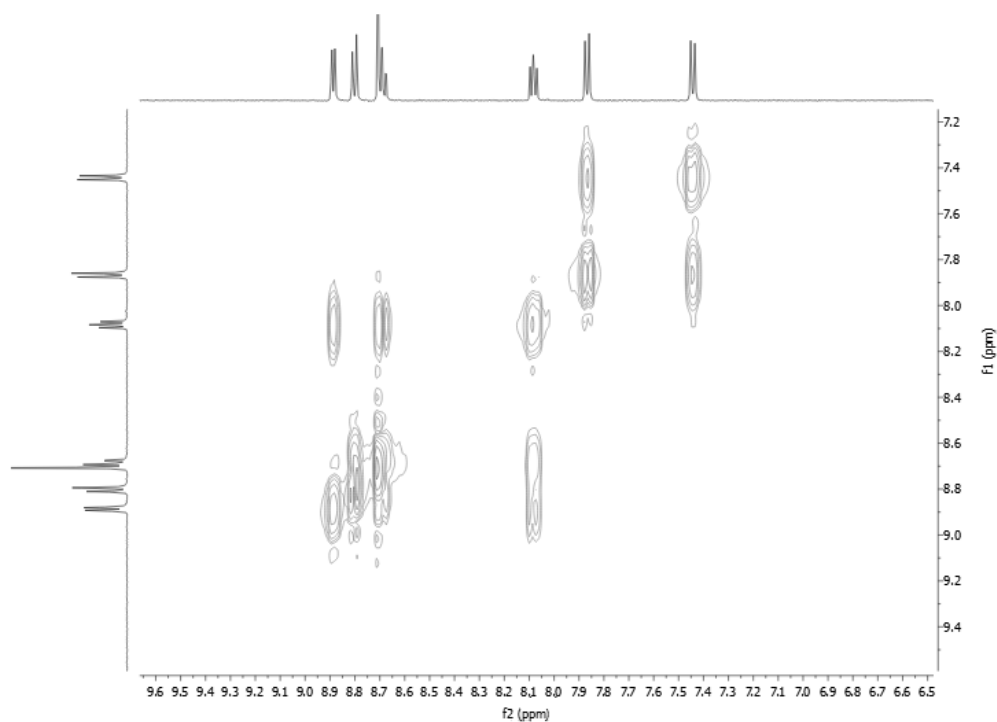
Σχήμα 6.2: Φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη 4'-[4-(βρωμομεθυλ)φαινυλ]-2,2':6',2''-τερπυριδίνη (bromoptprpy) σε dms0-d_6 .



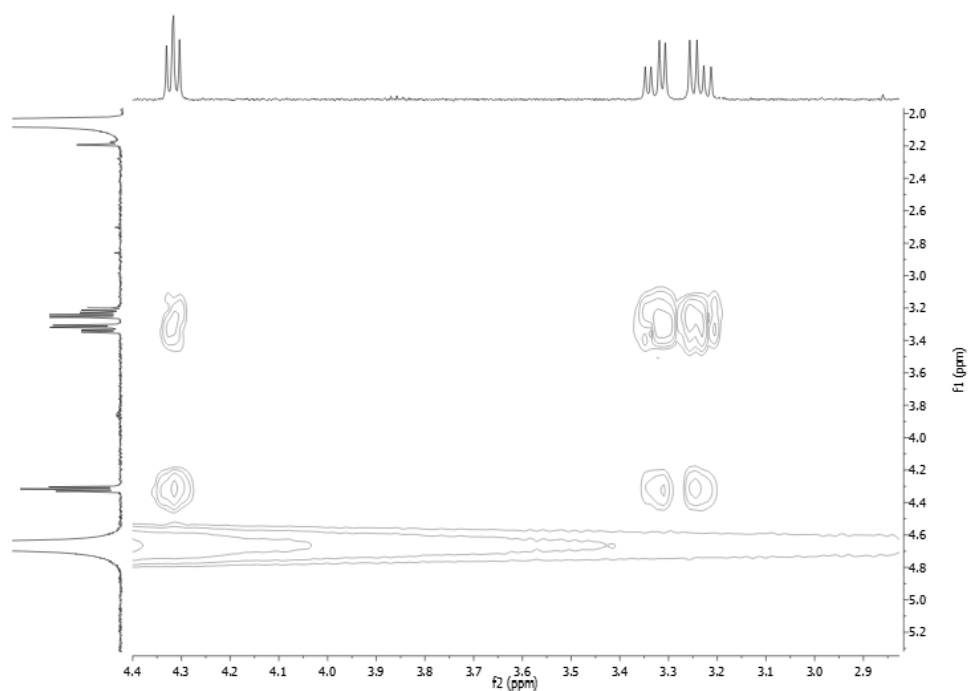
Σχήμα 6.3: Φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη 2-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)βενζύλ)-2-ακεταμιδομηλονικού εστέρα (maratry) σε dmsol-d_6 .



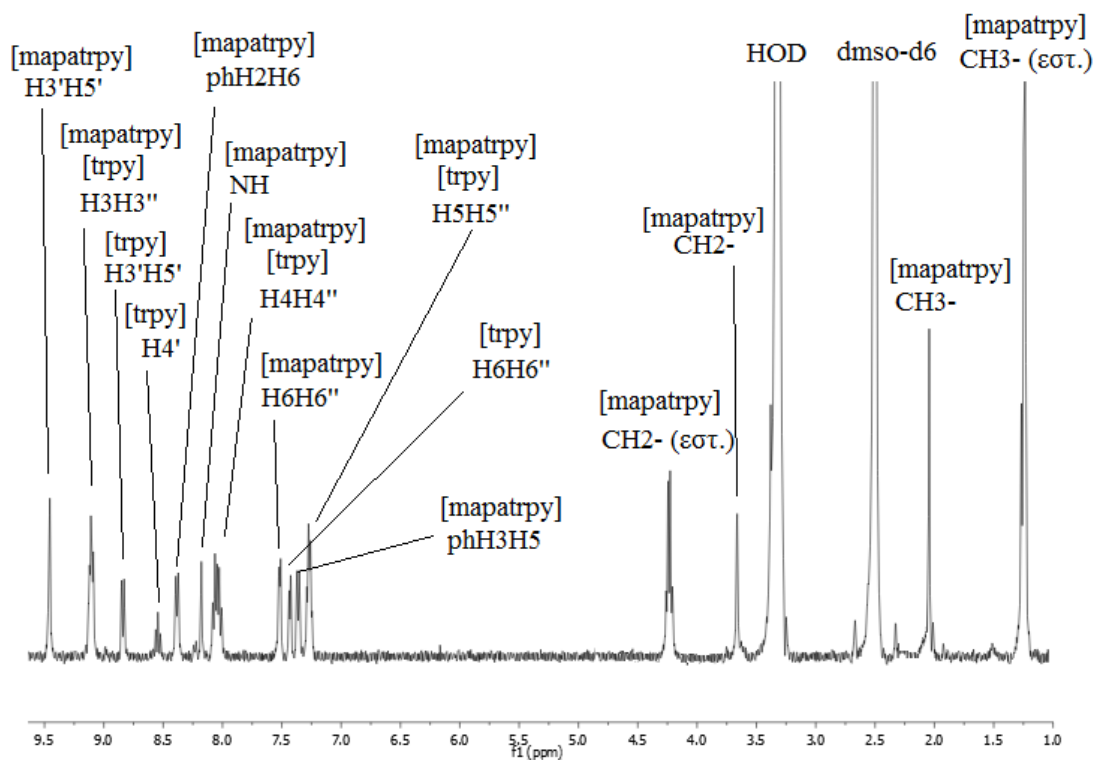
Σχήμα 6.4: Φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη του 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινύλ)-2-αμινοπροπανικό οξύ (araptry) σε $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ ($\text{pH} = 2$).



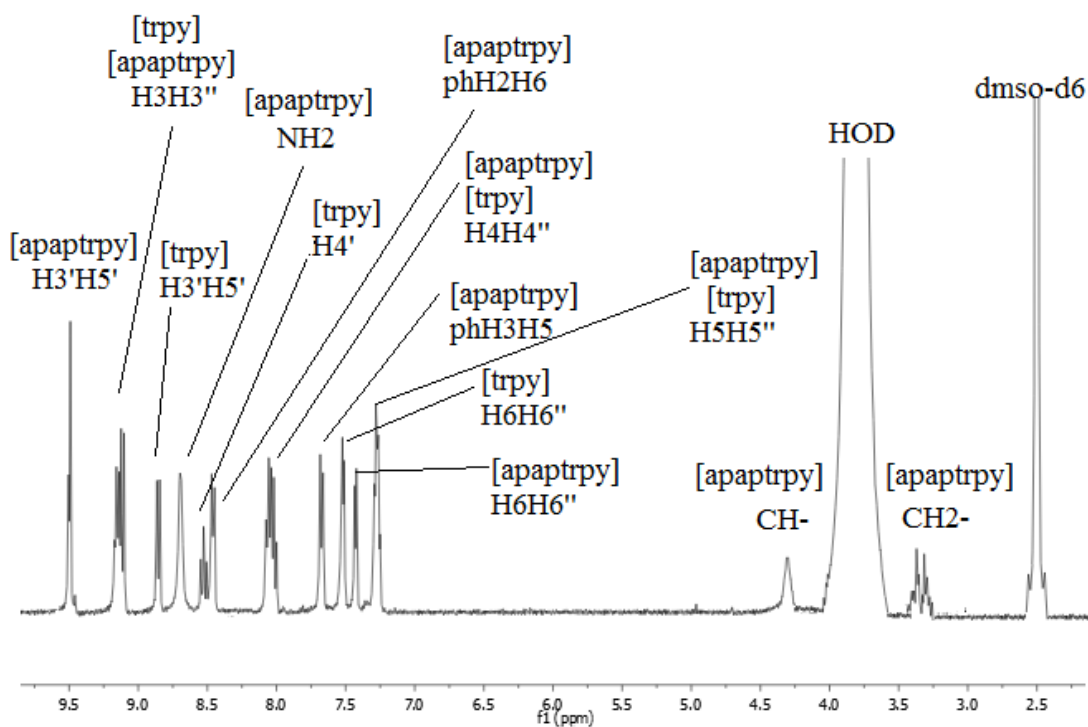
Σχήμα 6.5: Η αρωματική περιοχή του φάσματος δύο διαστάσεων (COSY) του υποκαταστάτη 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικό οξύ (apaptrpy) σε D₂O/DCl (pH = 2).



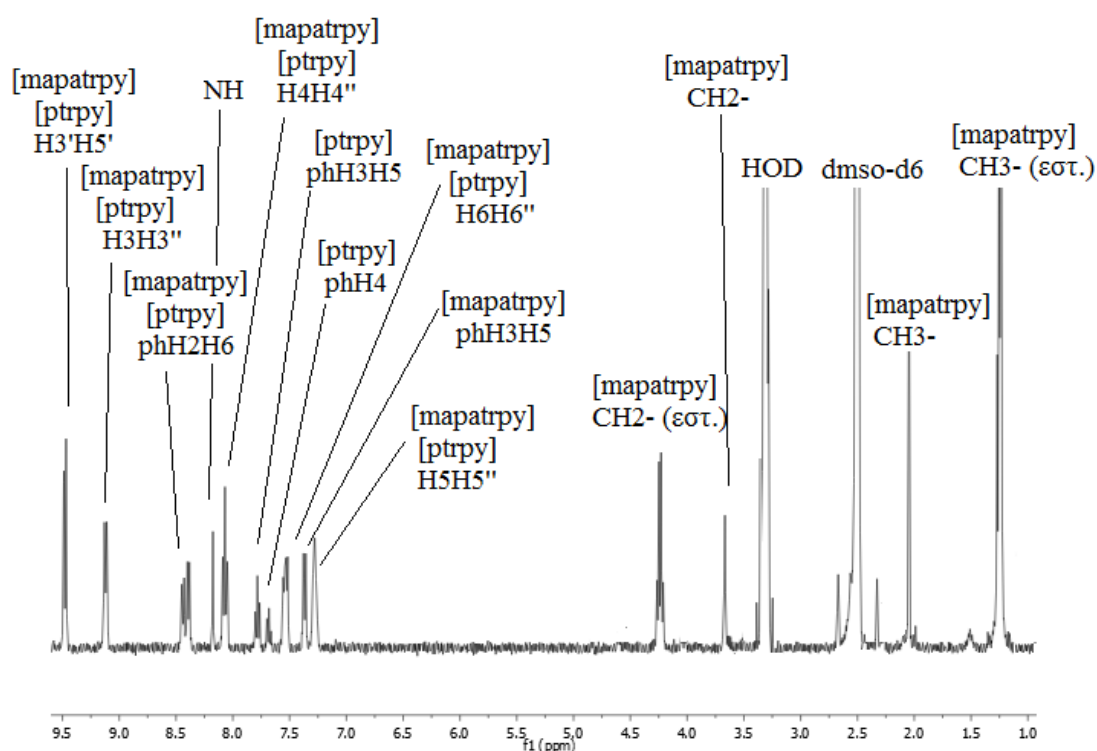
Σχήμα 6.6: Η αλειφατική περιοχή του φάσματος δύο διαστάσεων (COSY) του υποκαταστάτη 3-(4-([2,2':6',2''-τερπυριδίνη]-4'-υλ)φαινυλ)-2-αμινοπροπανικό οξύ (apaptrpy) σε D₂O/DCl (pH = 2).



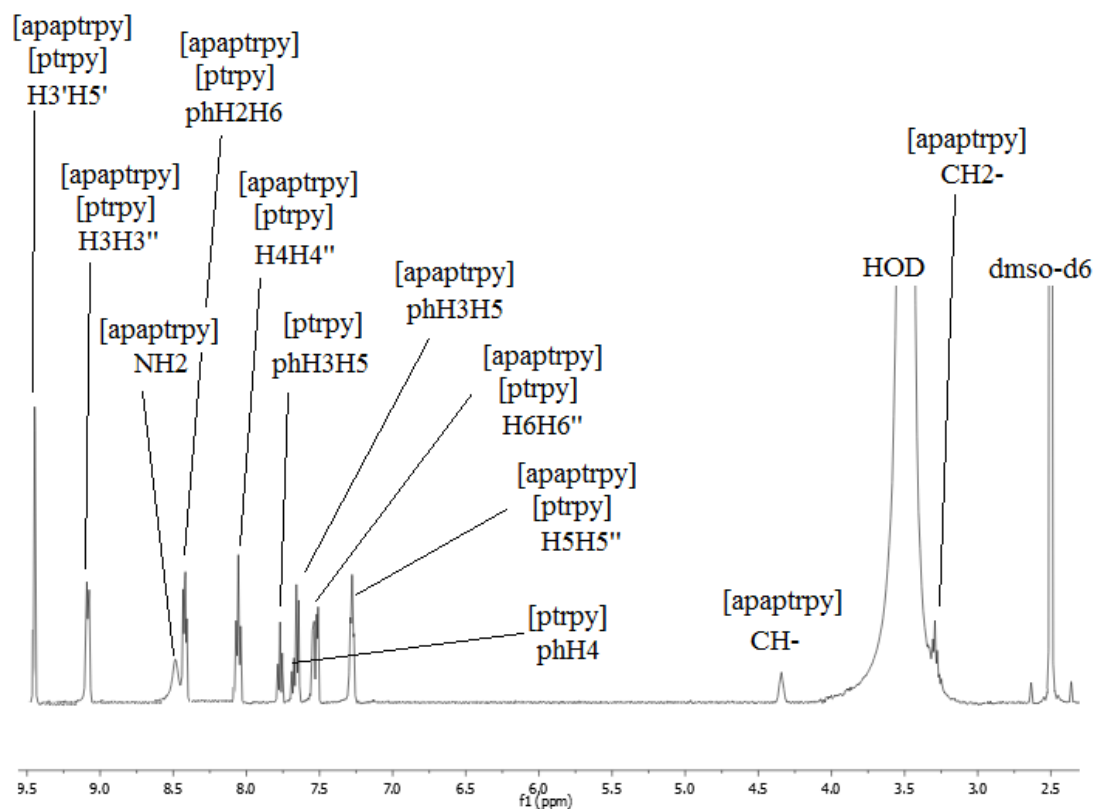
Σχήμα 6.7: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$ σε dmsO-d_6 .



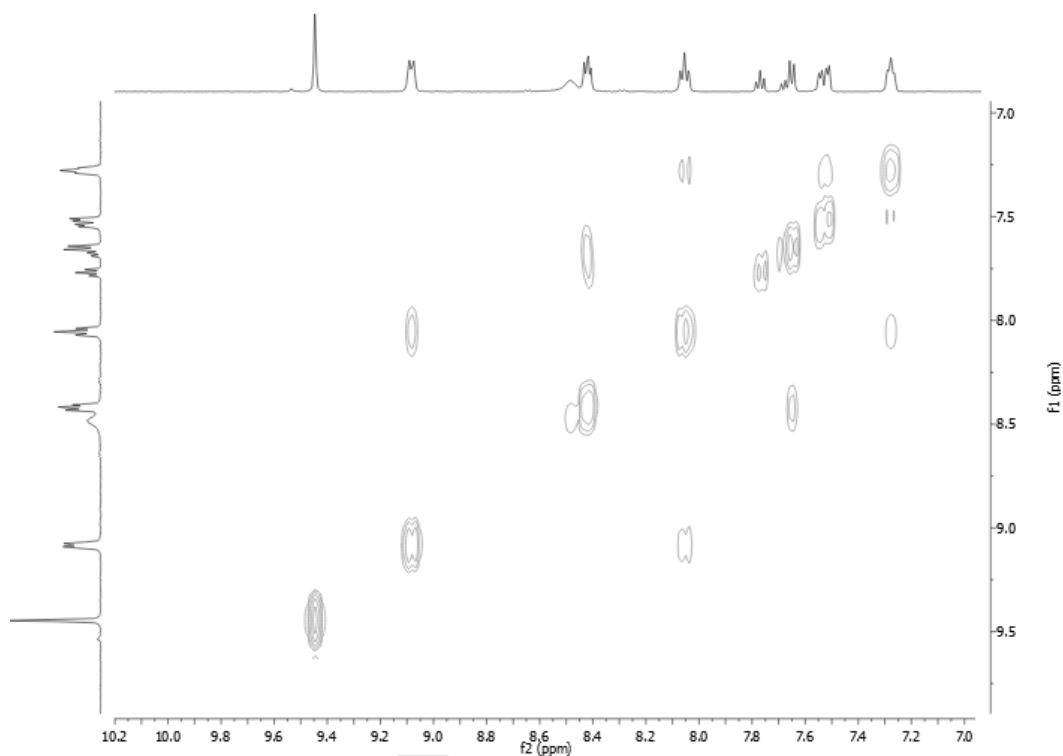
Σχήμα 6.8: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{apatrpy})](\text{PF}_6)_2$ σε dmsO-d_6 .



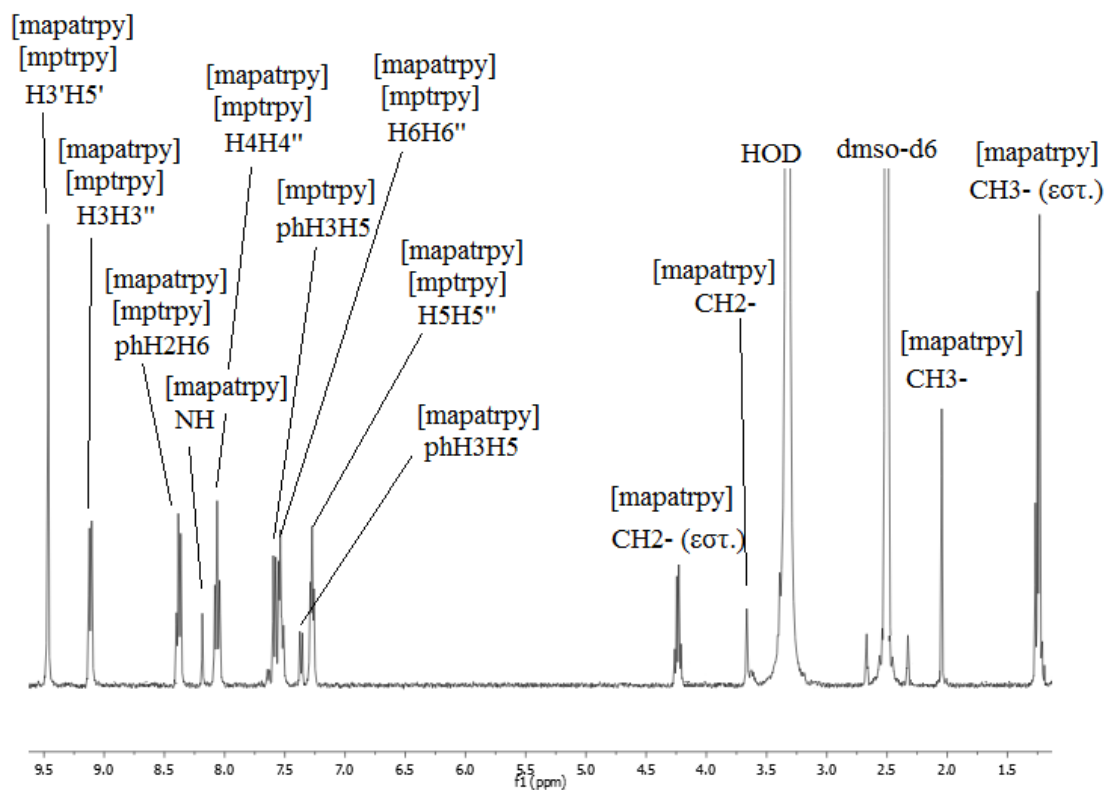
Σχήμα 6.9: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{mapatry})](\text{PF}_6)_2$ σε dmsO-d_6 .



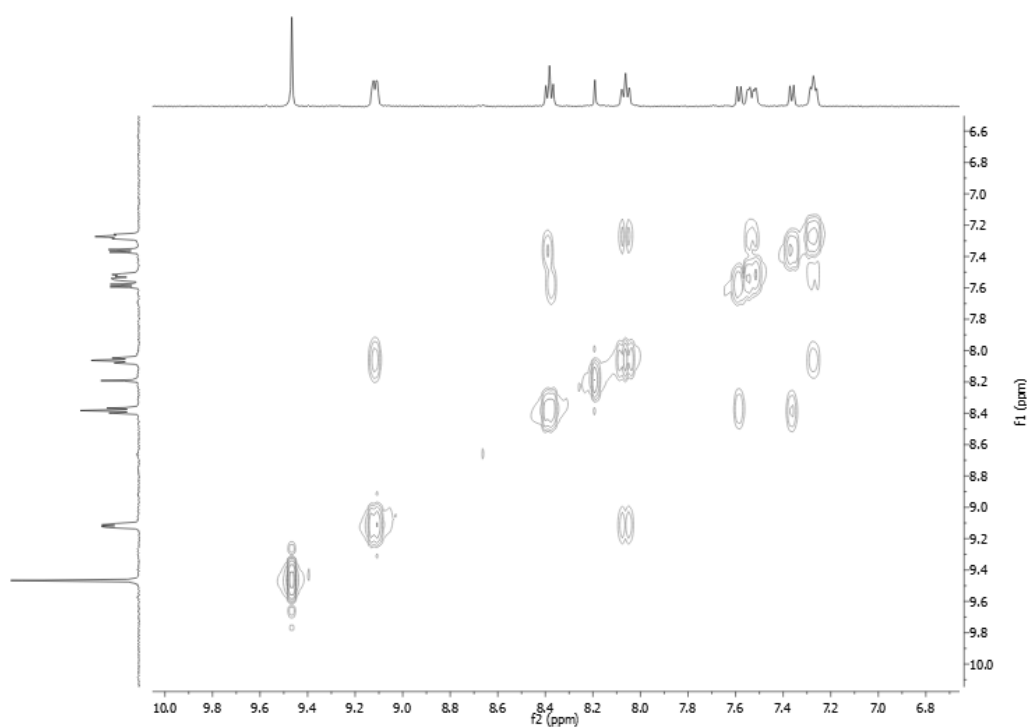
Σχήμα 6.10: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ptrpy})(\text{apatry})](\text{PF}_6)_2$ σε dmsO-d_6 .



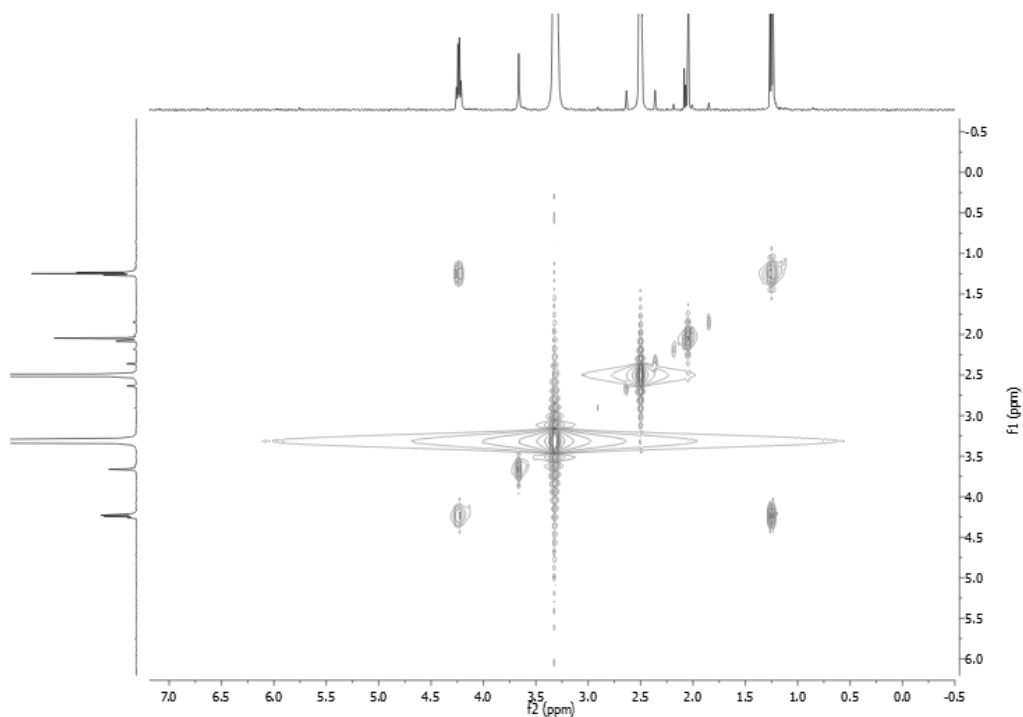
Σχήμα 6.11: Η αρωματική περιοχή του φάσματος COSY του συμπλόκου $[Ru^{II}(ptrpy)(apatrpy)](PF_6)_2$ σε $dms\text{-}d_6$.



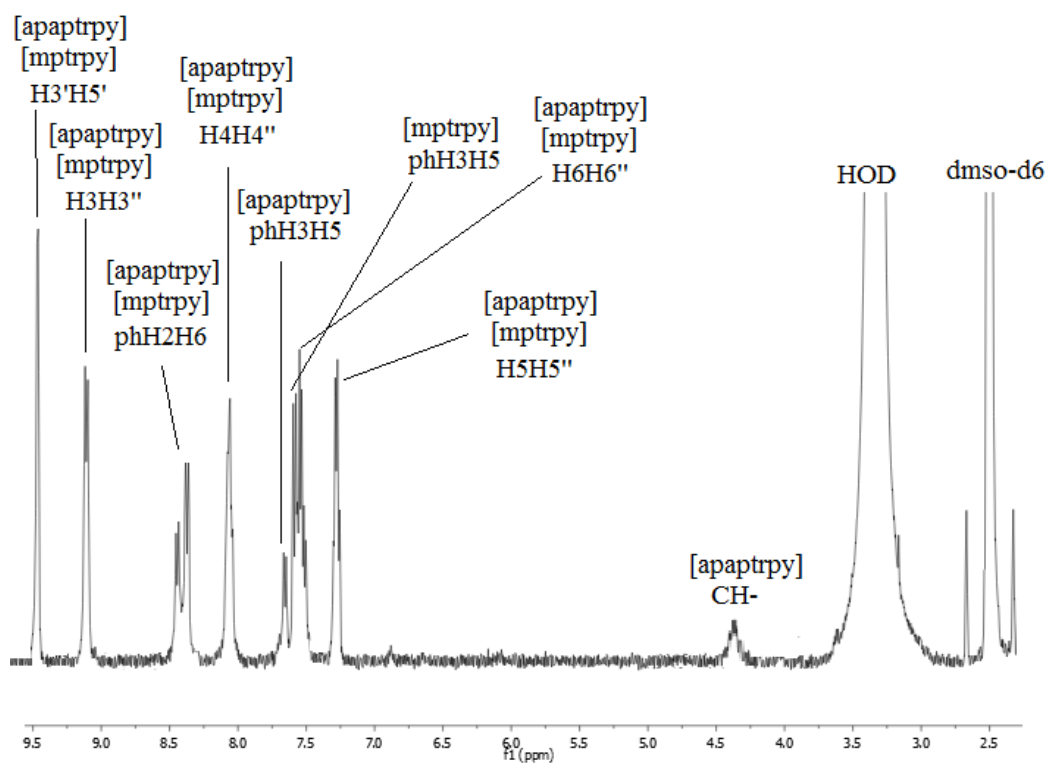
Σχήμα 6.12: Φάσμα 1H NMR του συμπλόκου $[Ru^{II}(mptrpy)(mapatry)](PF_6)_2$ σε $dms\text{-}d_6$.



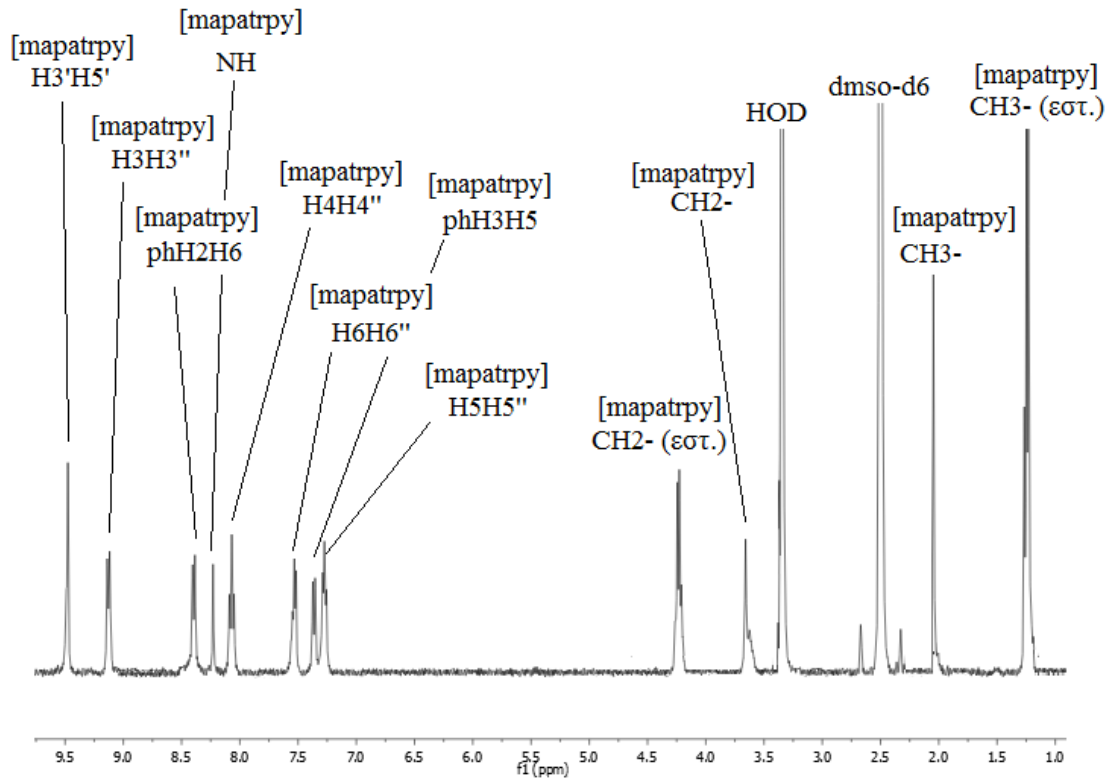
Σχήμα 6.13: Η αρωματική περιοχή του φάσματος COSY του συμπλόκου $[Ru^{II}(mptpy)(mapatpy)](PF_6)_2$ σε $dmsd-d_6$.



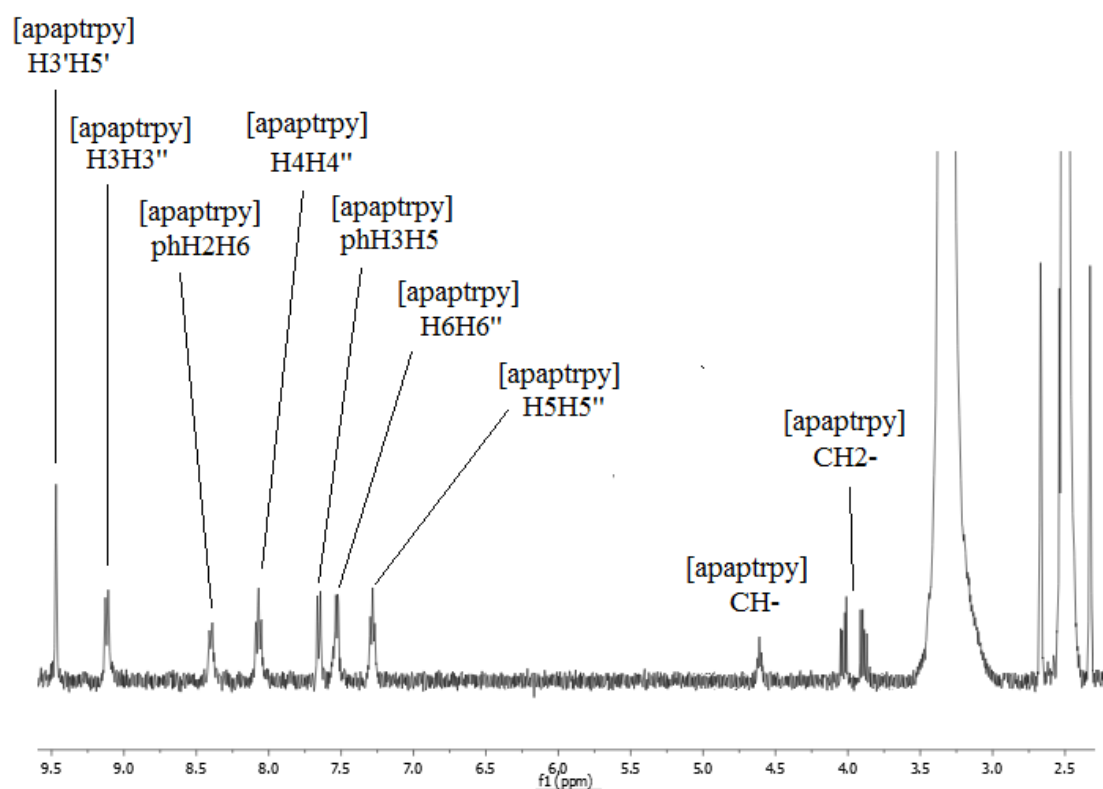
Σχήμα 6.14: Η αλειφατική περιοχή του φάσματος COSY του συμπλόκου $[Ru^{II}(mptpy)(mapatpy)](PF_6)_2$ σε $dmsd-d_6$.



Σχήμα 6.15: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mptrpy})(\text{apaptrpy})](\text{PF}_6)_2$ σε dmsd-d_6 .



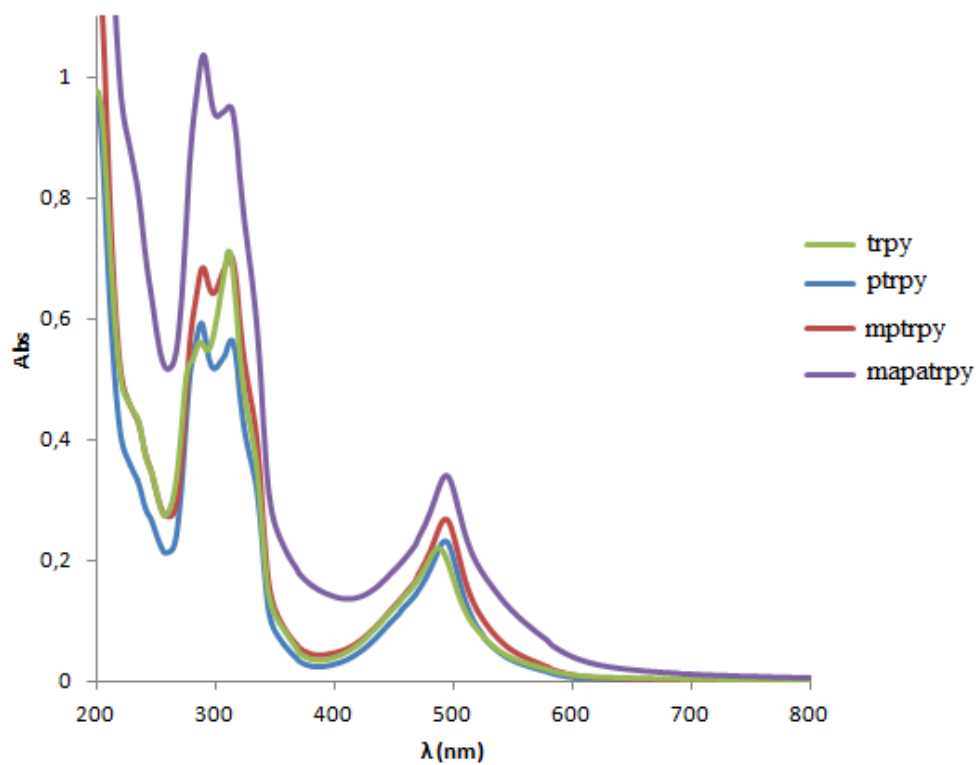
Σχήμα 6.16: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{mapatry})_2](\text{PF}_6)_2$ σε dmsd-d_6 .



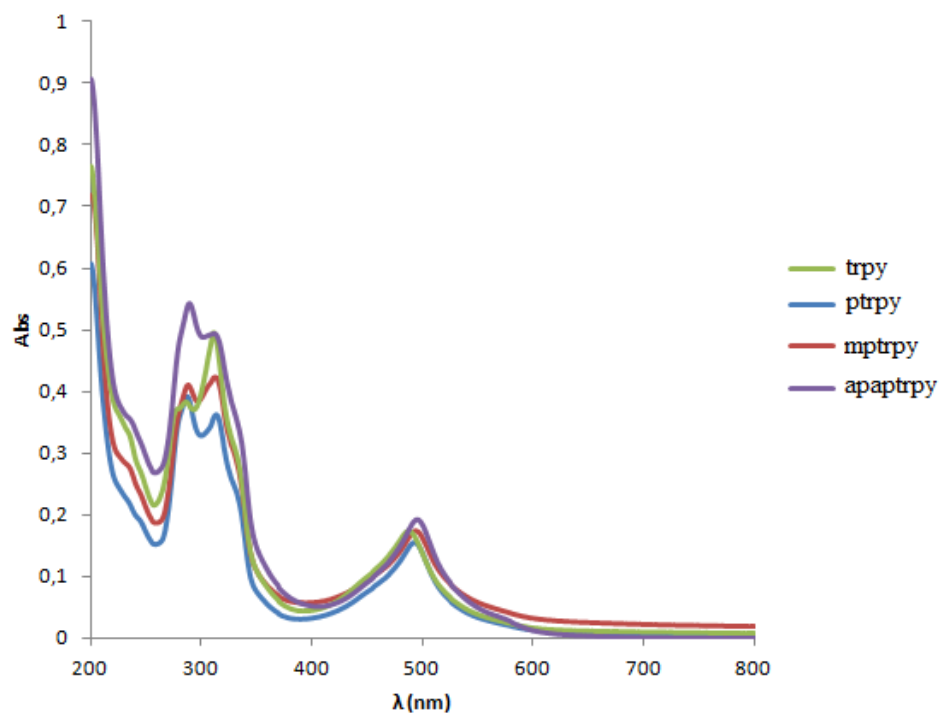
Σχήμα 6.17: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{apaptrpy})_2](\text{PF}_6)_2$ σε dmsd-d_6 .

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ – ΟΡΑΤΟΥ (UV – vis)



Σχήμα 6.18: Φάσμα υπεριώδους – ορατού των συμπλόκων του γενικού τύπου $[Ru^{II}(L)(mapatry)]^{2+}$ σε ακετονιτρίλιο.



Σχήμα 6.19: Φάσμα υπεριώδους – ορατού των συμπλόκων του γενικού τύπου $[Ru^{II}(L')(apatry)]^{2+}$ σε ακετονιτρίλιο.