

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Pt (II) με 2-φαινυλπυριδίνη και 2,2΄-διπυριδίνη



Γεωργιανού Μαριαλένα Χημικός

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2019



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Pt (II) με 2-φαινυλπυριδίνη και 2,2΄-διπυριδίνη



Γεωργιανού Μαριαλένα Χημικός

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2019

Ορισμός Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής από τη Γ. Σ. Ε. Σ..: 994/22-02-2019

Μέλη Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Αχιλλέας Γαρούφης, Καθηγητής

Μέλη:

Ιωάννης Πλακατούρας, Καθηγητής

Γεράσιμος Μαλανδρίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Θέμα: «Κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Pt(II) με 2-φαινυλπυριδίνη και 2,2'-διπυριδίνη»

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 21-03-2019

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας Λουλούδη Μαρία, Καθηγήτρια Η Γραμματέας του τμήματος Ξανθή Τουτούνζογλου

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 Μάρτιος 2017 – Μάρτιος 2019.

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

Οι ευχαριστίες μου απευθύνονται κατ' αρχάς στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αχιλλέα Γαρούφη για την επίβλεψη, την καθοδήγηση, την κατανόηση και την υπομονή που επέδειξε σε όλες τις επιστημονικές δυσκολίες που αντιμετώπισα, αλλά και για τη στάση του ως άνθρωπος πάνω από όλα, και όχι μόνο ως επιβλέπων καθηγητής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου Δρ. Υψηλάντη Κωνσταντίνο και Δρ. Τσώλη Θεόδωρο για την πολύτιμη βοήθειά τους, τη συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής μου αλλά και για το γεγονός ότι έκαναν το εργαστηριακό περιβάλλον ακόμη πιο ευχάριστο. Όπως επίσης, τη Γαρυπίδου Αντωνία, τον Γρηγοριάδη Αναστάση καθώς και όλα τα υπόλοιπα παιδιά του εργαστηρίου που συνεργαστήκαμε. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω και όλα τα μέλη του Τομέα Ανόργανης για τη βοήθεια και την ευχάριστη παρέα τους.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω το κέντρο NMR του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και ξεχωριστά τον Δρ. Τσιαφούλη Κωνσταντίνο, ΕΔΙΠ του τμήματός μας για τις χρήσιμες συζητήσεις μαζί του σε επιστημονικά θέματα. Παρ' όλες τις δυσκολίες, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τη Μονάδα Περιβαλλοντικής, Βιολογικής και Βιοχημικής ανάλυσης υψηλής ανάλυσης ORBITRAP-LC-MS του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την παροχή πρόσβασης στις εγκαταστάσεις. Τέλος, ευχαριστώ πολύ το κέντρο μαζών και ιδιαίτερα τον καθηγητή κ. Γ. Βαρβούνη για τη λήψη φασμάτων μάζας.

Τέλος, δε θα μπορούσα να μην αναφερθώ και στην οικογένειά μου. Ένα μεγάλο ευχαριστώ λοιπόν στους γονείς μου για την υποστήριξη τους, τόσο ψυχική όσο και υλική, τη συμπαράσταση αλλά κυρίως την αίσθηση της ασφάλειας ότι ήταν δίπλα μου σε κάθε μου βήμα, είτε εύκολο, είτε δύσκολο. Φυσικά δε θα μπορούσα να παραλείψω τον αδελφό μου και συνάδελφό μου Πέτρο, που τα τέσσερα τελευταία χρόνια ήταν και ως συγκάτοικός μου, ο άνθρωπος που πάντα με πρόσεχε και με ανεχόταν. Οι τρεις αυτοί άνθρωποι κατέστησαν την προσπάθειά μου δυνατή και τους ευχαριστώ ολόψυχα.

ΣΚΟΠΟΣ

Στις δεκαετίες του 1970 και 1980 αναπτύχθηκαν πολλά νέα σύμπλοκα του λευκοχρύσου (ΙΙ) κυρίως προς δύο κατευθύνσεις: Η πρώτη, λόγω της μεγάλης επιτυχίας του cisplatin, *cis*-[Pt(NH₃)Cl₂] ως αντικαρκινικό φάρμακο, στράφηκε στη δημιουργία νέων συμπλόκων στα πρότυπά του cisplatin και η δεύτερη, σε τεχνολογικούς τομείς όπως η κατάλυση, ή τα αγώγιμα μοριακά υλικά αξιοποιώντας τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις της επίπεδης τετραγωνικής γεωμετρίας των ενώσεών του. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια η προσοχή αρχίζει να στρέφεται ολοένα και περισσότερο στις ιδιότητες των διεγερμένων καταστάσεων του Pt(II), με κύρια τον φθορισμό. Αυτό συμβαίνει λόγω της χρήσης των μετάλλων μετάπτωσης που παρουσιάζουν φθορισμό σε συσκευές με οργανικές ενώσεις που εκπέμπουν φως.

Η κυκλομεταλλικότητα αναφέρεται στη δέσμευση ενός πολυδοντικού υποκαταστάτη σε ένα μεταλλικό κέντρο μέσω ενός δεσμού μετάλλου-άνθρακα. Τα σύμπλοκα αυτά είναι αυστηρά οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Σε έναν υποκαταστάτη όπως η 2-φαινυλπυριδίνη, το άτομο του άνθρακα δρα ως ένας πολύ ισχυρός σ- δότης, ενώ η πυριδινική ομάδα παραμένει ένας ισχυρός π- δέκτης κι έτσι προσφέρουν στο μεταλλικό ιόν ένα πολύ ισχυρό πεδίο υποκαταστατών. Λόγω αυτού, πολλά κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου παρουσιάζουν φθορισμό σε διάλυμα σε συνθήκες περιβάλλοντος, κάποια μάλιστα παρουσιάζουν πολύ έντονο φθορισμό.

Στην παρούσα μελέτη, ο σκοπός μας ήταν η σύνθεση τέτοιων κυκλομεταλλικών συμπλόκων του λευκοχρύσου. Χρησιμοποιήθηκαν οι υποκαταστάτες 2-φαινυλπυριδίνη και 2,2'-διπυριδίνη και ως αντισταθμιστικά ιόντα τα αλογόνα, φθόριο, χλώριο, βρώμιο και ιώδιο. Τα σύμπλοκα αυτά μελετήθηκαν εκτενώς με τη χρήση διαφόρων μεθόδων, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν αργότερα σε διάφορους τομείς, αλλά κυρίως για να μελετηθούν οι φωτοχημικές τους ιδιότητες.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ПР	ΟΛΟΓΟΣ		I
ΣΚ	ΣΟΠΟΣ		11
]	Ι ΚΕΦΑ/	ΛΑΙΟ 1 ^ο ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
	1.1 Ba	ισικά στοιχεία φωτοφυσικής των συμπλόκων του λευκοχρύσου	2
	1.1.1 αξονικέ	Η επίπεδη φύση των επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων τους επιτρέπει ες αλληλεπιδράσεις.	5
	1.2 Ku	οκλομεταλλικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου	6
	1.2.1	Μονομεταλλικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου με 2-φαινυλπυριδίνη	7
	1.2.2 υποκατο	Κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου (IV) με διδοντικούς αστάτες	0
	1.2.3	Διμεταλλικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου με 2-φαινυλπυριδίνη2	2
2	2 КЕФА/	ЛАІО 2 ⁰ ПЕІРАМАТІКО 2	6
	2.1 Av	ντιδραστήρια και μέθοδοι2	7
	2.1.1	Αντιδραστήρια2	7
	2.1.2	Φυσικές μετρήσεις και μέθοδοι2	7
	2.2 Σύ	νθεση συμπλόκων2	8
	2.2.1	Σύνθεση του [Pt(ppy)(Hppy)Cl]2	8
	2.2.2	Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]PF ₆ , (1)PF ₆ 2	8
	2.3 Ma	ετατροπή του συμπλόκου (1) PF6 στα σύμπλοκα (1)X, όπου X = F, Cl, Br, I. 2	9
	2.3.1	Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]F · 2H ₂ O2	9
	2.3.2	Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]Cl · 2H ₂ O2	9
	2.3.3	Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]Br · 2H ₂ O2	9
	2.3.4	Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]I · H ₂ O3	0
	2.4 Ma	ετατροπή του συμπλόκου (1) PF_6 στα σύμπλοκα (1) Y ,όπου $Y = NO_3$, ClO_4 3	0
	2.4.1	Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]NO ₃ 3	0
	2.4.2	Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]ClO ₄ 3	0
	2.5 Σύ	νθεση των συμπλόκων της μορφής [PtXl(ppy)(dmso)]3	1
	2.5.1	Σύνθεση του συμπλόκου [PtCl(ppy)(dmso)]3	1
	2.5.2	Σύνθεση του συμπλόκου [PtBr(ppy)(dmso)]3	1

	2.5.3	Σύνθεση του συμπλόκου [PtI(ppy)(dmso)]	31
3	ΚΕΦΑΛ	ΑΙΟ 3 ⁰ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	32
	3.1 Xap	ρακτηρισμός- Σύνθεση συμπλόκων	33
	3.1.1	Σύνθεση συμπλόκων	33
	3.1.2	Αναλυτικός Χαρακτηρισμός των συμπλόκων (1)Χ	34
	3.1.2.1	1 Φασματομετρία μάζας	34
	3.1.2.2	2 Θερμική ανάλυση	35
	3.1.2.3	3 Αγωγιμομετρική μελέτη	39
	3.1.3	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων (1)Χ, (1)PF6	41
	3.1.3.1	1 UV-Vis	41
	3.1. κατ	.3.1.1 Τα φάσματα των συμπλόκων (1)Χ (X= F, Cl, Br, I, PF6) σε στερε τάσταση	:ά 41
	3.1. σε α	.3.1.2 Τα φάσματα των συμπλόκων 1X (X= F, Cl, Br) σε H ₂ O και (1)Ι, l dmf	PF6 43
	3.1.3.2	2 Περίθλαση ακτίνων–Χ κόνεως p-XRD	46
	3.1.3.3 (1)PF ₆	3 Χαρακτηρισμός συμπλόκων της μορφής (1)X (X = F, Cl, Br, I) και 6 με φασματοσκοπία NMR.	46
	3.2 Mež	λέτη με NMR των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων	51
	3.2.1 συμπλόκ	Επίδραση της συγκέντρωσης στη χημική μετατόπιση των πρωτονίων τω ων (1)F και (1)Cl	ν 51
	3.2.2	Φασματοσκοπία δύο διαστάσεων NOESY	57
	3.2.3	Μέτρηση του συντελεστή διάχυσης D με φασματοσκοπία DOSY NMR	60
	3.2.4 (1)I	Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στα σύμπλοκα (1)F, (1)Cl, (1))Br, 67
((3.3 Дро Cl, Br, I ко	αστικότητα του dmso έναντι των συμπλόκων του τύπου [Pt(ppy)(bpy)]Χ, αι PF ₆	X = 75
	3.3.1	Το σύμπλοκο (1) PF_6 σε dmso	76
	3.3.2	Τα σύμπλοκα (1)X, (X = Cl, Br, I) σε dmso	76
	3.3.2.1	1 Φασματοσκοπία ¹⁹⁵ Pt NMR	81
	3.3.3	Μέτρηση του συντελεστή διάχυσης με DOSY NMR	82

	3.3.4 Χαρακτηρισμός των απομονωμενων συμπλόκων της μορφής	
	[PtX(ppy)(dmso)], X = Cl, Br, Ι με φασματοσκοπία ¹ H NMR	
4	\cdot КЕФАЛАІО 4 ^о ХҮМПЕРАХМАТА	
	4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
5	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ⁰ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	92

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται τη σύνθεση κυκλομεταλλικών συμπλόκων του λευκοχρύσου της μορφής [Pt(ppy)(bpy)]X, όπου ppy η 2-φαινυλυπυριδίνη, bpy η 2,2'-διπυριδίνη και X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻. Ακόμη ως αντισταθμιστικά ιόντα χρησιμοποιήθηκαν και τα PF_6^- , ClO₄⁻ και NO₃⁻ για περαιτέρω μελέτη του ρόλου του αντισταθμιστικού.

Τα σύμπλοκα αυτά μελετήθηκαν με χρήση αναλυτικών μεθόδων, όπως η φασματομετρία μάζας, η θερμική ανάλυση και η αγωγιμομετρία καθώς και με διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους, η περίθλαση ακτίνων-Χ κόνεως, η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και πιο συγκεκριμένα ¹Η NMR, ¹⁹⁵Pt NMR καθώς και φασματοσκοπία δύο διαστάσεων COSY, TOCSY και NOESY. Υπολογίστηκε ο συντελεστής διάχυσης των συμπλόκων μέσω DOSY NMR ενώ μελετήθηκε και η επίδραση της συγκέντρωσης αλλά και της θερμοκρασίας μέσω φασματοσκοπίας ¹Η NMR σε όσα από αυτά τα σύμπλοκα ήταν δυνατό.

Επίσης μελετήθηκε η δραστικότητα του dmso έναντι των συμπλόκων αυτών, και βρέθηκε ότι διασπώνται τα σύμπλοκα που έχουν ως αντισταθμιστικό ιόν τα αλογόνα Cl⁻, Br⁻, Ι⁻ ενώ τα σύμπλοκα με αντισταθμιστικό ιόν το PF₆⁻, αλλά και τα ClO₄⁻ και NO₃⁻ δεν διασπώνται. Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται είναι της μορφής [PtX(ppy)(dmso)], με X ένα από τα τρία αλογόνα. Και αυτά τα σύμπλοκα μελετήθηκαν κυρίως με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και συγκεκριμένα ¹H NMR και ¹⁹⁵Pt NMR ενώ μετρήθηκε και ο συντελεστής διάχυσής τους μέσω DOSY NMR.

Από τις παραπάνω μελέτες προέκυψε λοιπόν για το πρώτο είδος συμπλόκων ότι τα αλογόνα συμμετέχουν στη δομή του συμπλόκου με κάποιον τρόπο, ενώ επιδρούν και στη διαλυτότητα των συμπλόκων σε υδατικά μέσα γεγονός που οφείλεται στο βαθμό του ιοντικού χαρακτήρα της αλληλεπίδρασης του αλογόνου με τον λευκόχρυσο. Δύο από τα σύμπλοκα αυτά, το [Pt(ppy)(bpy)]F και το [Pt(ppy)(bpy)]Cl σχηματίζουν συσσωματωμένες μονάδες σε υδατικά διαλύματα και μάλιστα με διαφορετικό βαθμό συσσωμάτωσης γεγονός που υποδεικνύει και κάποιου είδους συμμετοχή του αλογόνου. Ακόμη, η ένωση [Pt(ppy)(bpy)]I έχει δομή τετραγωνικής πυραμίδας και συμπεριφορά ρευστού (fluxional). Τέλος, από τη μελέτη των συμπλόκων του δεύτερου τύπου φάνηκε η ύπαρξη ισχυρού δεσμού υδρογόνου μεταξύ του αλογόνου και του πρωτονίου H6' της 2-φαινυλπυριδίνης. Η ισχύς του δεσμού αυτού σχετίζεται με το μερικό φορτίο του συμπλόκου που με τη σειρά

ABSTRACT

This study describes the synthesis of Pt(II) cyclometallated complexes with general formula [Pt(ppy)(bpy)]X, where ppy = 2-phenylpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine and X = F^- , CI^- , Br⁻, I⁻. There were also used other anions, such as PF₆⁻, ClO₄⁻ and NO₃⁻, in order to investigate the possible role of the counterions in the complexes.

These complexes were studied with various analytical methods, like mass spectrometry, thermal analysis and conductivity, as well as with many spectroscopical methods, such as UV- Vis spectroscopy, powder X- Ray diffraction and nuclear magnetic resonance. The used NMR techniques were ¹H NMR, ¹⁹⁵Pt NMR, COSY, TOCSY and NOESY. The diffusion coefficient was calculated via DOSY NMR experiments, whilst ¹H NMR experiments helped the investigation of concentration and temperature in some of the complexes.

In addition, the reactivity of the prepared complexes with dmso was also studied and it was found that only the ones with a halogen as a counterion, and in particular Cl⁻, Br⁻, I⁻were decomposed, while the complexes with the other counterions as PF_6^- , ClO_4^- and NO_3^{--} were stable. The resulting complexes have the general structure [PtX(ppy(dmso)], in which X is one of the tree halogens. These complexes were studied only with ¹H and ¹⁹⁵Pt NMR spectroscopy and their diffusion coefficient was also calculated via DOSY NMR experiments.

From the above studies we conclude that in the first type of complexes, [Pt(ppy)(bpy)]X, the halogens are part of the complex structure and they influence the solubility of the complexes in aqueous media which is due to the ionic character of its interaction with the platinum center. The [Pt(ppy)(bpy)]F and [Pt(ppy)(bpy)]Cl complexes were found to aggregate in aqueous solution but their aggregations consist of a different number of units, indicating that the aggregation degree depends on the nature of halogen too. The [Pt(ppy)(bpy)]I adopts a square pyramidal geometry and shows fluxional behavior. In the second type of complexes, [PtX(ppy)(dmso)], one can assume that a hydrogen bond is formed between the halogen and the H6' proton of the 2-phenylpyridine ligand. The strength of this bond is related with the δ^- of the halogen that is also related with the nature of the platinum – halogen bond.

1 КЕФАЛАЮ 1⁰

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Βασικά στοιχεία φωτοφυσικής των συμπλόκων του λευκοχρύσου.

Ο λευκόχρυσος είναι στοιχείο μετάπτωσης της τρίτης σειράς του περιοδικού πίνακα, μαζί με το νικέλιο και το παλλάδιο αποτελούν την 10ⁿ ομάδα του περιοδικού πίνακα. Η πιο συνηθισμένη οξειδωτική κατάσταση αυτής της ομάδας είναι η +2 με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d⁸. Η εξέταση ενός απλού διαγράμματος πεδίου υποκαταστατών δείχνει γιατί τα d⁸ μεταλλικά ιόντα δείχνουν θερμοδυναμική προτίμηση στο να σχηματίζουν επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα παρουσία υποκαταστατών ισχυρού πεδίου. Η γεωμετρία αυτή ωθεί ένα μη κατειλημμένο τροχιακό σε υψηλή ενέργεια, επιτρέποντας ταυτόχρονα ουσιαστική σταθεροποίηση τριών από τα κατειλημμένα τροχιακά (εικόνα 1.1). Για το νικέλιο (ΙΙ), απαιτούνται υποκαταστάτες ισχυρού πεδίου όπως το CN⁻ για να επάγουν τη μετάβαση απ' την οκταεδρική γεωμετρία, αλλά για τον λευκόχρυσο (ΙΙ), το πεδίο του υποκαταστάτη είναι σχεδόν πάντα επαρκώς μεγάλο για να εξασφαλιστεί ότι τα σύμπλοκα Pt (ΙΙ) είναι επίπεδα τετραγωνικά.



Εικόνα 1.1: Απλό διάγραμμα σχάσης των d τροχιακών του μετάλλου σε επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο. Κατά σύμβαση, ο z άξονας είναι κάθετος στο επίπεδο του συμπλόκου και οι δεσμοί M-L βρίσκονται στους x και y άξονες. Η ακριβής κατάταξη των κατώτερων ενεργειακά επιπέδων εξαρτάται από τον υποκαταστάτη (πχ σχετική σημασία των σ- και π-φαινομένων) αλλά το d_{x2-y2} είναι πάντα χωρίς αμφιβολία το υψηλότερο.

Η επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία κάνει τα σύμπλοκα του Pt (II) πολύ διαφορετικά από εκείνα των περισσότερων άλλων μεταλλικών ιόντων που είναι γνωστά για τις φωτοχημικές και φωτοφυσικές τους ιδιότητες. Η επίπεδη τετραγωνική διαμόρφωση είναι υπεύθυνη για πολλά από τα χαρακτηριστικά τους όπως η απορρόφηση, η φωταύγεια κι άλλες ιδιότητες των διεγερμένων καταστάσεων των συμπλόκων Pt (II).

Το τροχιακό d_{x2-y2} είναι ισχυρά αντιδεσμικό. Αν το τροχιακό αυτό καταληφθεί λόγω απορρόφησης ενέργειας, τότε το σύμπλοκο θα υποβληθεί σε σημαντική παραμόρφωση κατά τον σχηματισμό της διεγερμένης κατάστασης και τα μήκη των δεσμών Pt-L θα αυξηθούν. Αυτό μπορεί να αναπαρασταθεί σε ένα απλοποιημένο διάγραμμα της ενέργειας

της d-d διεγερμένης κατάστασης η οποία έχει ένα ενεργειακό ελάχιστο που είναι σημαντικά μετατοπισμένο σε σχέση με τη θεμελιώδη κατάσταση (εικόνα 1.2a). Αυτή είναι μια 'ατυχής' περίπτωση φωταύγειας από μια διεγερμένη κατάσταση, λόγω της θερμικής προσβασιμότητας του ισοενεργειακού σημείου διέλευσης, όπου μπορεί να συμβεί μια intersystem crossing μετάπτωση (IC) προς τη θεμελιώδη κατάσταση. Μια από τις συνέπειες της παραπάνω διεργασίας είναι ότι τα σύμπλοκα του λευκοχρύσου με απλούς ανόργανους υποκαταστάτες (πχ $Pt(NH_3)_4^{2+}$, $PtCl_4^{2-}$) δεν εμφανίζουν φωταύγεια σε διάλυμα ή είναι, στην καλύτερη περίπτωση, ασθενέστατη.



nuclear coordinates

Εικόνα 1.2a: Η ενεργειακή μετατόπιση σε διεγερμένη κατάσταση σε επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο d^8 , που έχει δημιουργηθεί από την κατάληψη του $d_{x^2\cdot y^2}$, σε σύγκριση με τη θεμελιώδη κατάσταση.



nuclear coordinates

Εικόνα 2b: Παρόλο που άλλες διεγερμένες καταστάσεις (πχ d-π* ή π-π*) μπορεί να βρίσκονται σε χαμηλότερες ενέργειες, η d-d διεγερμένη κατάσταση μπορεί να παρέχει μια θερμικά ενεργοποιημένη μη ραδιενεργή αποσύνθεση. Τα παχιά βέλη αντιπροσωπεύουν την απορρόφηση του φωτός ενώ τα λεπτά τη δονητική χαλάρωση της μη ραδιενεργούς αποσύνθεσης.

Οι εντοπισμένες στον υποκαταστάτη (ligand-centered) διεγερμένες καταστάσεις δημιουργούν LC μεταπτώσεις (π-π* ή n-π*) αλλά και φαινόμενα μεταφοράς φορτίου (πχ MLCT, d-π*). Σε πολλά σύμπλοκα του Pt(II), είτε οι MLCT είτε οι LC διεγερμένες καταστάσεις ή και οι δύο, μπορεί να βρίσκονται σε χαμηλότερη ενέργεια σε σχέση με τις d-d (εικόνα 1.2b). Ωστόσο, η d-d διεγερμένη κατάσταση, που συνήθως 'κρύβεται' στο υπόβαθρο, μπορεί ακόμη να επηρεάσει αργά τη φωταύγεια, ιδιαίτερα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αφού μπορεί να είναι θερμικά προσβάσιμη από τη χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση κι επομένως χρησιμοποιούνται ως ένας δρόμος "απενεργοποίησης" της ενέργειας της διεγερμένης κατάστασης. Τα σύμπλοκα του λευκοχρύσου που εκπέμπουν περισσότερο είναι γενικά εκείνα όπου η ΔΕ είναι μεγάλη, είτε ως αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η κατάσταση που εκπέμπει είναι χαμηλά ενεργειακά, είτε επειδή η d-d κατάσταση έχει ανέβει σε σχετικά υψηλές τιμές ενέργειας.

1.1.1 Η επίπεδη φύση των επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων τους επιτρέπει αξονικές αλληλεπιδράσεις.

Τα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου με υποκαταστάτες που δεν δημιουργούν στερικές παρεμποδίσεις, είναι ουσιαστικά επίπεδα κι αυτό επιτρέπει στενές αλληλεπιδράσεις, είτε με όμοια (πχ διαμοριακή συσσώρευση ή διμερισμό στη θεμελειώδη κατάσταση, είτε με άλλα μόρια (πχ αλληλεπιδράσεις στην αξονική θέση με βάσεις Lewis). To stacking, στη θεμελειώδη κατάσταση των συμπλόκων του Pt(II), μπορεί να περιλαμβάνει πολύ συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις μετάλλου-μετάλλου, δηλαδή το τροχιακό dz² που είναι κάθετο στο επίπεδο του συμπλόκου, προκαλεί έναν διαμοριακό διαχωρισμό της τάξης 3-3.5 Å, ο οποίος είναι κατάλληλος για τα dz² τροχιακά γειτονικών μορίων ώστε να αλληλεπιδράσουν. Έτσι σχηματίζονται ασθενώς δεσμικά κι αντιδεσμικά d $_{\sigma}$ και d $_{\sigma^*}$ μοριακά τροχιακά (εικόνα 1.3). Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις είναι αρκετά γνωστές κι έχουν βρεθεί σε σύμπλοκα του λευκοχρύσου, αποδίδοντας ηλεκτρικές ιδιότητες, όπως στα μονοδιάστατα, ηλεκτρικά αγώγιμα μοριακά υλικά, στη δεκαετία του 1970¹². Όσον αφορά στη φασματοσκοπία ορατού και τις διεγερμένες καταστάσεις, μια από τις επιπτώσεις αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι ότι το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό του μετάλλου αυξάνει την ενέργειά του σε σύγκριση με αυτό των μεμονωμένων μορίων, ώστε οι μεταπτώσεις στην ορατή περιοχή να μετατοπίζονται σε χαμηλότερες ενέργειες, δηλαδή προς το ερυθρό. Αυτό με τη σειρά του μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερη ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης, όπως για παράδειγμα στην εικόνα 1.3, από το π-π* στα dσ*-π* παρουσία τέτοιου τύπου αλληλεπιδράσεων.



Εικόνα 1.3: Απλοποιημένο διάγραμμα του εμπρόσθιου μοριακού τροχιακού που δείχνει το φαινόμενο των αλληλεπιδράσεων 'πρόσωπο με πρόσωπο' και διαμοριακή d₂ τροχιακή επικάλυψη. Σ αυτό το παράδειγμα, τέτοιες αλληλεπιδράσεις οδηγούν σε αλλαγή της φύσης της χαμηλότερης ενεργειακά διεγερμένης κατάστασης από π-π* σε dσ*-π*.

¹ H. J. Keller, Chemistry and physics of one-dimensional metals, Plenum Press, New York, 1977, J. S.

Miller, Extended linear chain compounds, Plenum Press, New York, 1982.

² V. H. Houlding, V. M. Miskowski, Coord. Chem. Rev., 1991, 111-145.

Για σύμπλοκα με επίπεδους, αρωματικούς υποκαταστάτες, οι π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών γειτονικών μορίων (stacking υποκαταστατών) είναι επίσης πιθανές. Όμως ο διαχωρισμός των μονομερών είναι μάλλον σε μεγαλύτερες αποστάσεις μεταξύ τους, δημιουργώντας, ωστόσο, φωτοφυσικά φαινόμενα.

Ένα ακόμη βασικό χαρακτηριστικό είναι η σημασία των τριπλών καταστάσεων, ένα χαρακτηριστικό που μοιράζονται με άλλα μέταλλα της τρίτης σειράς και πολλά της δεύτερης σειράς. Η υψηλή τιμή της σταθεράς σύζευξης spin-orbit **ξ** του λευκοχρύσου δημιουργεί ένα γρήγορο intersystem crossing (ISC) από την απλή στην τριπλή διεγερμένη. Για τις διεγερμένες καταστάσεις με σημαντική συνεισφορά από τα τροχιακά του μετάλλου, η ISC κανονικά πιστεύεται ότι συμβαίνει με μια σταθερά ταχύτητας της τάξης 10¹² s^{-1 3}, γεγονός που υπερβαίνει κατά πολύ τυπικές σταθερές ταχύτητας από απλές διεγερμένες καταστάσεις (~10³ s⁻¹). Συνεπώς, η φωταύγεια που παρατηρείται στα σύμπλοκα του λευκοχρύσου συνήθως αναμένεται να εκπορευθεί από το επίπεδο της τριπλής διεγερμένης. Η μετάπτωση τριπλή-απλή, η οποία δημιουργεί τον φθορισμό, είναι κανονικά απαγορευμένη σε καθαρά οργανικά συστήματα, με μια σταθερά ταχύτητας (κανονικα <10³ s⁻¹) η οποία είναι πολύ αργή για να "επιτρέψει" στον φθορισμό να την ανταγωνιστεί σε θερμοκρασία δωματίου. Αλλά παρουσία ιόντος Pt(II) με την υψηλή του παράμετρο ξ, η $k_{r(T \to S)}$ επιταχύνεται τυπικά σε τιμές της τάξης των 10⁵-10⁷ s⁻¹, και μπορεί να παρατηρηθεί η εκπομπή από την τριπλή στην κλίμακα των μsec, υπό την προϋπόθεση βέβαια ότι η αποδιέγερση δεν πραγματοποιείται γρηγορότερα από άλλες οδούς.

1.2 Κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου.

Н κυκλομεταλλικότητα αναφέρεται στη δέσμευση ενός πολυδοντικού υποκαταστάτη σε ένα μέταλλο μέσω ενός απευθείας δεσμού μεταξύ μετάλλου-άνθρακα. Οι υπόλοιποι δεσμοί είναι δεσμοί ένταξης ετεροατόμων όπως ο δεσμός με το άζωτο. Τα κυκλομεταλλικά σύμπλοκα είναι συνεπώς αυστηρά οργανομεταλλικές ενώσεις. Για παράδειγμα, η 2-φαινυλπυριδίνη (ppy) μπορεί να συνδεθεί με μια ποικιλία μετάλλων μετάπτωσης της δεύτερης και της τρίτης σειράς ως ένας Ν^C υποκαταστάτης, σχηματίζοντας έναν πενταμελή δακτύλιο μέσω του ατόμου του άνθρακα του φαινυλικού δακτυλίου ο οποίος είναι σε θέση όρθο- σε σχέση με τον πυριδινικό δακτύλιο. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την αποπρωτονίωση του αρωματικού C-H. Έτσι, οι κυκλομεταλλικοί υποκαταστάτες όπως η ppy είναι ανιονικοί σε αντίθεση με τους ουδέτερους όπως η bpy. Το άτομο C του υποκαταστάτη είναι πολύ ισχυρός σ δότης, ενώ η πυριδυλ-ομάδα παραμένει ένας καλός π-δέκτης, ώστε αυτοί οι υποκαταστάτες προσφέρουν στο μεταλλικό ιόν ένα πολύ ισχυρό πεδίο υποκαταστάτη. Η πιο σημαντική συνέπεια των παραπάνω για τις φωτοφυσικές ιδιότητες του συμπλόκου και τις ιδιότητες της διεγερμένης κατάστασης είναι ότι η ενέργεια της απενεργοποίησης των d-d καταστάσεων αυξάνεται σε σύγκριση με τα ανάλογα Ν^Ν σύμπλοκα. Συνεπώς πολλά κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου αποδεικνύεται ότι παρουσιάζουν φωταύγεια σε διαλύματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ κάποια από αυτά εμφανίζουν πολύ έντονη φωταύγεια. Αυτό είναι και

³ A. T. Yeh, C. V. Shank, J. K. McCusker, Science, 2000, 289-935.

το χαρακτηριστικό που έχει οδηγήσει στο έντονο ενδιαφέρον γι' αυτές τις ενώσεις στα OLEDs ⁴⁵.

1.2.1 Μονομεταλλικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου με 2-φαινυλπυριδίνη.

Το απλούστερο σύμπλοκο του Pt(II) με 2-φαινυλπυριδίνη είναι το Pt(ppy)₂. Αυτό εμφανίζεται στη μορφή cis-Pt(ppy)₂ (1) και μπορεί να χρησιμεύσει ως βασική μονάδα ενός αριθμού ενώσεων. Το σύμπλοκο αυτό συντέθηκε για πρώτη φορά από τον von Zelewsky και τους συνεργάτες του ⁶ σύμφωνα με την αντίδραση:

> trans-PtCl₂(SEt₂)₂ + 2-ppyLi → cis-Pt(ppy)₂ (A1)

Περιέχει δύο αποπρωτονιομένες φαινυλπυριδίνες στη θέση 3 που δρουν ως ανιονικοί υποκαταστάτες οι οποίες είναι ισοηλεκτρονιακοί με το 2,2'-διπυριδίλιο (bpy). Τα σύμπλοκα με 2-ppy έχουν ένα θετικό φορτίο λιγότερο ανά υποκαταστάτη σε σύγκριση με αυτά που περιέχουν bpy. Εκτός από τη διαφορά στο ολικό φορτίο, υπάρχει επίσης μια σημαντική μεταβολή στις ιδιότητες δότη/δέκτη της ppy σε σχέση με το bpy. Η ppy είναι μια πολύ ισχυρότερη Lewis βάση, αλλά όχι απαραίτητα ένας ισχυρότερος π δέκτης σε σχέση με το bpy. Το σύμπλοκο Pt(ppy)₂ είναι το πρώτο παράδειγμα ενός ομοληπτικού συμπλόκου με αυτόν τον υποκαταστάτη. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι ο σχηματισμός αυτού του συμπλόκου είναι ολοκληρωτικά στερεοεκλεκτικός. Δεν υπάρχει ένδειξη ότι το transσύμπλοκο σχηματίζεται και δεν έχει αναφερθεί ποτέ στη βιβλιογραφία μέχρι σήμερα. Ο σχηματισμός του cis- προϊόντος από το σύμπλοκο trans-PtCl₂(SEt₂)₂ μπορεί να κατανοηθεί εάν το πρώτο βήμα είναι μια υποκατάσταση ενός θειοαιθέρα από το άτομο Ν-δότη υποθέτοντας τη γενικά αποδεκτή trans σειρά C≈S>Cl>N (Σχήμα 1). Αυτό φαίνεται και από τις μετρήσεις του NMR και συγκεκριμένα του ¹⁹⁵Pt NMR. Η μετρούμενη διαφορά της σταθεράς σύζευξης ¹J_{Pt-A} (A = N,C) όταν το άτομο που βρίσκεται σε trans θέση είναι N ή C, είναι περίπου 300 Hz. Έτσι, η διαφορά των μετρούμενων σταθερών σύζευξης ¹J για το σύμπλοκο αυτό είναι πολύ μικρή (721 ppm)⁷ ενώ από τα φάσματα ¹H NMR οι σταθερές ${}^{3}J_{Pt-H}$ (H3=18 Hz, H6'= 54,3 Hz) υποδεικνύουν την ένταξη σε θέση cis- και των δύο υποκαταστατών. Η χημική μετατόπιση του ¹⁹⁵Pt εξαρτάται από τη γεωμετρία κι έτσι τα σήματα των trans- και cis- ισομερών διαφέρουν κατά αρκετά ppm. Ο χαρακτηρισμός του συμπλόκου (1) έγινε και σε στερεά κατάσταση με κρυσταλλογραφία. Στη στερεά κατάσταση η ένωση αυτή παρουσιάζει ισχυρή εκπομπή στην περιοχή 500-600 nm σε θερμοκρασία περιβάλλοντος που οφείλεται πιθανότατα σε διμερείς μονάδες συμπλόκων με παράλληλα επίπεδα (3,37 Å) και απόσταση Pt 3,53 Å. Σε διάλυμα η διμερής δομή καταστρέφεται. Έτσι τα φάσματα ορατού σε διάφορους διαλύτες παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση της MLCT στα 400 nm.

⁴ R. C. Evans, P.Douglas, C. J. Winscom, Coord. Chem. Rev., 2006, 250-293.

⁵ J. A. Gareth Williams, Top Curr. Chem., 2007, **281**, 205-268.

⁶ L. Chassot, E. Muller, A. von Zelewsky, Inorg. Chem., 1984, **23**, 4249-4253.

⁷ L. Chassot and A. von Zelewsky, Inorg. Chem., 1987, **26**, 28 14-2818.



Εικόνα 1.4: Η πορεία που ακολουθείται για τη σύνθεση του συμπλόκου (1).

Το σύμπλοκο [Pt(ppy)(Hppy)Cl] (2) είναι άλλη μία βασική μονάδα για τη σύνθεση ενός μεγάλου αριθμού ενώσεων. Αρχικά απομονώθηκε ως ένα παραπροϊόν της σύνθεσης του $Bu_4N[Pt(C^N)Cl_2]^3$. Έκτοτε έχει συντεθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες με διαφορετικούς τρόπους. Ο Craig και οι συνεργάτες του το συνέθεσαν χρησιμοποιώντας ως αντιδραστήριο εκκίνησης τον δίχλωρο(1,5-κυκλοοκταδιεν)λευκόχρυσο(ΙΙ) σε αιθανόλη⁶. Το μίγμα της αντίδρασης ήταν υπό ανάδευση για 48 ώρες σε ατμόσφαιρα αζώτου και το προϊόν παράχθηκε με απόδοση 59%. Ο Mdleleni και οι συνεργάτες του το συνέθεσαν μέσω της αντίδρασης του $(Bu_4N)_2$ [PtCl₄] σε διχλωρομεθάνιο με 2-φαινυλπυριδίνη στους 50 °C για 12 ώρες, που είχε όμως ως αποτέλεσμα το προϊόν να παράγεται με πολύ χαμηλή απόδοση⁹. Ο Cho και οι συνεργάτες του κατάφεραν να το συνθέσουν σε απόδοση 77,3% μέσω της αντίδρασης του Κ2[PtCl4] με 2-αρυλπυριδίνη παρουσία μίγματος διαλυτών 2αιθοξυαιθανόλη/νερό σε αναλογία 3:1 και ροής αζώτου στους 80 °C για 16 ώρες¹⁰. Τέλος, ο Fukuda και οι συνεργάτες του το συνέθεσαν σε απόδοση 75% με την αντίδραση του K₂[PtCl₄] με 2-φαινυλπυριδίνη σε αιθυλενογλυκόλη στους 130 °C για 10 λεπτά χωρίς ροή αζώτου¹¹. Το σύμπλοκο αυτό μελετήθηκε με κρυσταλλογραφία καθώς και με φασματοσκοπίες NMR και ορατού-υπεριώδους. Τα κρυσταλλογραφικά του δεδομένα έδειξαν ότι τα άτομα του αζώτου της ενταγμένης διδοντικά 2-φαινυλπυριδίνης και της ενταγμένης μονοδοντικά βρίσκονται σε θέση trans- μεταξύ τους¹². Κι αυτό γιατί σχηματίζεται μόνο το trans-N,N-σύμπλοκο καθώς το cis-N,N-σύμπλοκο ισομεριώνεται αμέσως στο trans-. Ακόμη, φαίνεται ότι το πρωτόνιο Η6' εκτείνεται προς το κέντρο του πυριδινικού δακτυλίου της μονοδοντικά ενταγμένης 2-φαίνυλπυριδίνης, γι' αυτό και στο ¹Η

⁸ C. A. Craig, F. O. Garces, R. J. Watts, R. Palmans, A. J. Frank, Coord. Chem. Rev., 1990, **97**, 193.

⁹ M. M.Mdleleni, J. S. Bridgewater, R. J. Watts, P. C. Ford, Inorg. Chem., 1995, **34**, 2334-2342.

¹⁰ J. Y. Cho, K. Y. Suponitsky, J. Li, T. V. Timofeeva, S. Barlow, S. R. Marder, J. Organomet. Chem., 2005, **690**, 4090.

¹¹ H. Fukuda, Y. Yamada, D. Hashizume, T. Takayama and M. Watabe, Appl. Organometal. Chem., 2009, **23**, 154–160.

¹² M. M.Mdleleni, J. S. Bridgewater, R. J. Watts, P. C. Ford, Inorg. Chem., 1995, **34**, 2334-2342.

NMR βλέπουμε το σήμα του συγκεκριμένου πρωτονίου να μετατοπίζεται σε υψηλότερο πεδίο, στα 6,20 ppm. Τέλος, το σύμπλοκο αυτό δεν σχηματίζει γραμμική αλυσίδα όπως το σύμπλοκο (1) λόγω της στερικής παρεμπόδισης της μονοδοντικά ενταγμένης 2φαινυλπυριδίνης που βρίσκεται κάθετα στο επίπεδό του. Η απόσταση Pt-Pt μεταξύ δύο γειτονικών μονάδων βρέθηκε στον κρύσταλλο να είναι 6,689 Å. Ο δεσμός Pt-Cl είναι σχετικά μεγάλος (2,415 Å) γεγονός που αποδεικνύει το ισχυρό *trans*- φαινόμενο του ενταγμένου άνθρακα του ορθομεταλλικού υποκαταστάτη. Το φάσμα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους (~375 nm) που οφείλονται σε μεταπτώσεις MLCT, και ενεργειακά υψηλότερες ταινίες απορρόφησης που αποδίδονται στις μεταπτώσεις LC και intraligand.¹⁰

Η φασματοσκοπία ¹Η NMR έδωσε ένα φάσμα με 13 κορυφές στις οποίες αντιστοιχούν τα συνολικά 17 αρωματικά του πρωτόνια καθώς δύο ζεύγη από αυτά είναι ισοδύναμα. Το φάσμα ¹⁹⁵Pt NMR του συμπλόκου είχε μια κορυφή στα -3201 ppm¹³, ενδεικτική για περιβάλλον PtNCNCI. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεταβολή της τιμής αυτής κατά την αντικατάσταση του Cl⁻ με Br⁻ ή l⁻. Η κορυφή λοιπόν μετατοπίζεται προς υψηλότερο πεδίο με τη σειρά Cl⁻ < Br⁻ < l⁻ ([Pt(ppy)(Hppy)Br] -3238 ppm και [Pt(ppy)(Hppy)I] -3289 ppm). Καθώς τα υπόλοιπα στοιχεία που είναι ενταγμένα στον λευκόχρυσο δεν αλλάζουν (C^N και N), η μεταβολή αυτή αποδίδεται στα ενταγμένα αλογόνα. Οι διαφορές των χημικών μετατοπίσεων για τα σύμπλοκα είναι δ(Br) – δ(Cl) = 40 ppm και δ(I) – δ(Cl) = 90 ppm. Οι διαφορές αυτές είναι πολύ μικρές, σχεδόν στο ένα δέκατο της τιμής των διαφορών των αντίστοιχων μη κυκλομεταλλικών συμπλόκων του λευκοχρύσου με διάφορα αλογόνα, όπου δ(Br) – δ(Cl) = 250 ppm και δ(I) – δ(Cl) = 1000 ppm!⁹

Το πρώτο ανιονικό σύμπλοκο του λευκοχρύσου με 2-φαινυλπυριδίνη είναι το $[Pt(ppy)Cl_2]^-$ (3). Τα άλατα του όμως είναι πολύ δύσκολο να απομονωθούν. Κατά την αντίδραση της 2-φαινυλπυριδίνης με $[PtCl_4]^{2^-}$, η απόδοση του επιθυμητού προϊόντος (3) σπάνια ξεπερνά το 15-20%¹⁴. Το κύριο προϊόν αυτής της αντίδρασης είναι το *cis*-N,N- $[Pt(Hppy)_2Cl_2]$ με τη Hppy να δρα αποκλειστικά μονοδοντικά ως δότης του ατόμου του αζώτου. Μεγάλη περίσσεια δεν προσφέρει κάποιο πλεονέκτημα καθώς το πρώτο σύμπλοκο που συντίθεται είναι το *trans*-N,N-[Pt(ppy)(Hppy)Cl]. Τα άλατα λοιπόν του ανιονικού συμπλόκου $[Pt(ppy)Cl_2]^-$ δεν είναι εύκολο να απομονωθούν εξαιτίας της ταχείας αντίδρασης διμερισμού και δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς τα διαλύματά τους δεν έχουν φθορισμό και γι' αυτό συνήθως μετατρέπονται σε άλλα σύμπλοκα.

> $2[Pt(ppy)Cl_2]^-$ → $[Pt(ppy)Cl_2 + 2Cl^-$ (A2)

¹³ N. Ghavale, A. Wadawale, S. Dey, V. K. Jain, J. Organomet. Chem., 2010, **695**, 1237–1245.

¹⁴ P. I. Kvam and J. Songstad, Acta Chem. Scand., 1995, **49**, 313-324.

Ένα χρήσιμο συνθετικά άλας του ανιονικού συμπλόκου (3) είναι το Bu₄N[Pt(ppy)Cl₂],

 $\geq [Pt(ppy)Cl]_2 + 2Bu_4NCl \rightarrow 2Bu_4N[Pt(ppy)Cl_2]$ (A3)

το οποίο χρησιμεύει ως πρόδρομη ένωση για σύμπλοκα του τύπου $[Pt(ppy)X_2]^z$ (z= +1, 0, -1) σε αντιδράσεις που γίνονται σε υδατικά διαλύματα. Η αντίδραση αυτή μπορεί να γίνει και αντιστρόφως με την διάλυση του Bu₄N[Pt(ppy)Cl₂] σε μεθανόλη όπου το διμερές είναι αδιάλυτο. Στη συνέχεια, η αντίδραση του **(3)** με ένα ισοδύναμο ενός μονοδοντικού υποκαταστάτη L, οδηγεί σε σύμπλοκα όπου ο L βρίσκεται σε θέση *trans*- σε σχέση με το άτομο του αζώτου του χηλικού δακτυλίου.

Το σύμπλοκο **(3)** έχει μελετηθεί με φασματοσκοπία ¹Η NMR η οποία έδειξε ότι η σταθερά σύζευξης ${}^{3}J_{Pt-H}$ είναι 54 Hz για το H6' ενώ για το H3 είναι 52 Hz ενώ παρατηρείται και μετατόπιση σε χαμηλότερα πεδία για τα συγκεκριμένα πρωτόνια¹².

Πρόσφατα συντέθηκε το πρώτο διαλυτό σε νερό άλας του συμπλόκου $[Pt(ppy)Cl_2]^$ στη μορφή $[K(18-crown-6)][Pt(ppy)Cl_2]·0,5H_2O^{15}$. Περίσσεια του 18-crown-6 αιθέρα χρησιμοποιήθηκε ώστε να διαλυτοποιηθεί το K_2PtCl_4 σε μεθανόλη στη μορφή $[K(18-crown-6)]_2[PtCl_4]$ (εικόνα 1.5). Στη συνέχεια προστέθηκε ppy σε στοιχειομετρική αναλογία και η αντίδραση έγινε σε αυτόκλειστο στους 120 °C. Η χρήση της μεθανόλης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην αύξηση της απόδοσης του προϊόντος.



Εικόνα 1.5: Η πορεία που ακολουθείται για τη σύνθεση του συμπλόκου (3) ως άλας του 18- crown-6 αιθερα.

Στην κρυσταλλική του δομή φαίνεται ότι αποτελείται από δύο ανεξάρτητα ζεύγη ιόντων, τα [K(18-crown-6)]⁺ και [Pt(ppy)Cl₂]⁻, παρουσιάζει δε δύο διαφορετικά ζεύγη ιόντων¹³. Στο πρώτο το K στον αιθέρα ενώνεται και με έναν υποκαταστάτη H₂O, ενώ το δεύτερο όχι : [K(18-crown-6)(OH₂)][Pt(ppy)Cl₂] (A) και [K(18-crown-6)][Pt(ppy)Cl₂] (B). Και στα δύο ζεύγη ιόντων οι δότες αζώτου και άνθρακα της 2-ppy, βρίσκονται πάνω από τις δύο μονάδες με κάθε μονάδα να αποτελείται από ίσο πληθυσμό. Αυτές οι δομές μπορούν να θεωρηθούν ως σπάνια παραδείγματα ετεροδιπυρηνικών ιοντικών ενώσεων του τύπου Pt(μ-Cl)₂K με δομή αδάμαντα. Το ευδιάλυτο στο νερό αυτό σύμπλοκο, μελετήθηκε και όσον αφορά στη δραστικότητα του για την παραγωγή H₂ η οποία βρέθηκε λίγο υψηλότερη σε σχέση με το *cis*-PtCl₂(NH₃)₂.

¹⁵ M. Kobayashi, Sh. Masaoka and K. Sakai, Photochem. Photobiol. Sci., 2009, **8**, 196–203.



Εικόνα 1.6: Η δομή των συμπλόκων (2) και (3).

Τα σύμπλοκα του Pt με 2-ppy με τύπο [Pt(ppy)XY]², όπου X,Y: Cl⁻, CN⁻,CO, μελετήθηκαν για τις φωτοφυσικές, φωτοχημικές και ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες. Οι μελέτες έδειξαν ότι αυτή η κατηγορία συμπλόκων προσφέρει μια χρήσιμη βάση για τη μελέτη των φαινομένων που σχετίζονται με τη διαφοροποίηση του ατόμου δότη και δέκτη των υποκαταστατών, και τις διαφορετικές ιδιότητες τους λόγω της φύσης των ηλεκτρονιακά διεγερμένων καταστάσεων¹⁶.

Το ουδέτερο σύμπλοκο του Pt με 2-ppy, [Pt(ppy)(CO)Cl] **(4)**, συντέθηκε για πιθανή χρήση ως φωτοαισθητήρας. Ο υποκαταστάτης CO βρίσκεται σε θέση *trans*- ως προς το άτομο του αζώτου του ορθομεταλλικού υποκαταστάτη και ασκεί ένα ισχυρό *trans*-φαινόμενο που έχει ως αποτέλεσμα τον σχετικά μακρύ δεσμό Pt-N (2,114 Å). Το σύμπλοκο αυτό μελετήθηκε με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους καθώς και φασματοσκοπία NMR. Το φάσμα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους του έδειξε έντονες ταινίες απορρόφησης στο εγγύς υπεριώδες που αποδίδονται σε μεταπτώσεις MLCT. Υψηλότερες ενεργειακά ταινίες αποδίδονται σε μεταπτώσεις LC. Οι MLCT ταινίες οφείλονται στη δράση της 2-φαινυλπυριδίνης ως ισχυρός σ-δότης. Το φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου **(4)** έδειξε ότι στην αρωματική περιοχή του φάσματος υπάρχουν 8 κορυφές που αντιστοιχούν στα 8 ανισοδύναμα πρωτόνια¹⁷.

Το κυκλομεταλλικό σύμπλοκο [Pt(ppy)Cl(dmso)] (5),(dmso – διμεθυλσουλφοξείδιο), χρησιμοποιείται ως αρχική ένωση για την αντίδραση με διάφορους υποκαταστάτες που είναι δότες αζώτου και δρουν είτε μονοδοντικά είτε διδοντικά. Συντίθεται από την αντίδραση του cis-[PtCl₂(dmso)₂] με 2-φαίνυλπυριδίνη, καθώς επίσης και με την αντίδραση του dmso με το σύμπλοκο (2) ή το διμεταλλικό [Pt(ppy)μ-Cl]2. Όμως οι συνθέσεις αυτών των δύο συμπλόκων είναι από μόνες τους αρκετά χρονοβόρες και χαμηλής απόδοσης. Παρόλο που στο σύμπλοκο αυτό είναι πιθανό να δράσει τόσο το Cl⁻ όσο και το dmso ως αποχωρούσα ομάδα, εντούτοις μόνο το dmso αντικαθίσταται εύκολα από άλλους υποκαταστάτες ενώ το Cl⁻ παραμένει ενταγμένο στον λευκόχρυσο. Έτσι λοιπόν το σύμπλοκο (5) αντιδρά με παράγωγα ιμιδαζολίου (1-μεθυλιμιδαζόλιο, ιμιδαζόλιο,), μονοδοντικά παράγωγα πυριδίνης (4-μεθυλπυριδίνη, πυριδίνη) και σχηματίζει ουδέτερα τετραενταεγμένα επίπεδα τεραγωνικά σύμπλοκα (6). Στην κρυσταλλική δομή των συμπλόκων αυτών η ppy βρίσκεται στο επίπεδο ένταξης του συμπλόκου, ενώ ο δακτύλιος

¹⁶ K. P. Balashev, M. V. Pyzyk, V. S. Kotlyar, M. V. Kulikova, Coord. Chem Rev., 1997, **159**, 109-120.

¹⁷ M. M.Mdleleni, J. S. Bridgewater, R. J. Watts, P. C. Ford, Inorg. Chem., 1995, **34**, 2334-2342.

του υποκαταστάτη που είναι ο δότης του αζώτου και βρίσκεται σε θέση *trans*- σε σχέση με την πυριδίνη της ppy σχηματίζει μια δίεδρη γωνία με το επίπεδο αυτό. Επίσης, ο δεσμός Pt-Cl είναι μακρύτερος από τους υπόλοιπους αντίστοιχους συμπλόκων που έχουν καταγραφεί μέχρι σήμερα και βρίσκονται σε θέση *trans*- ως προς το άτομο του άνθρακα. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της ισχυρής *trans*- επίδρασης του άνθρακα (sp²). Τα σύμπλοκα αυτά δοκιμάστηκαν σε τρεις διαφορετικές σειρές καρκινικών κυττάρων κι έδειξαν αξιοσημείωτη αντικαρκινική δραστηριότητα¹⁸.



Εικόνα 1.7: Η δομή των συμπλόκων (4), (5) και (6).

Ακόμη, συντέθηκε μια σειρά κυκλομεταλλικών συμπλόκων του Pt(II) (**7a-7e**) που περιέχουν υποκαταστάτες NHC σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα (εικόνα 1.8).

¹⁸ A. Esmaeilbeig, H. Samouei, S. Abedanzadeh, Z. Amirghofran, J. Organomet. Chem., 2011, **696**, 3135-3142.



Εικόνα 1.8: Η πορεία που ακολουθείται για τη σύνθεση συμπλόκων του τύπου (7).

Όλα τα σύμπλοκα παρουσιάζουν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία με τη 2φαινυλπυριδίνη να εντάσσεται χηλικά. Ο υποκαταστάτης NHC καταλαμβάνει τη θέση *trans*σε σχέση με το άτομο του αζώτου της ppy ενώ τα αλογόνα ή τα αλκίνια τη θέση *cis*-. Όλες οι αποστάσεις του λευκοχρύσου με τα ενταγμένα άτομα είναι στο εύρος των τυπικών για τα σύμπλοκα αυτού του είδους. Σε διάλυμα τα σύμπλοκα αυτά παρουσιάζουν απορρόφηση υψηλής ενέργειας σε εύρος 280-310 nm που μπορεί να αποδοθεί σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ των υποκαταστατών, ενώ οι ασθενείς ταινίες απορρόφησης στα 380-410 nm αποδίδονται σε μεταπτώσεις MLCT που είναι συνηθισμένες για επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου. Επίσης, παρουσιάζουν μέτριο έως ισχυρό φθορισμό τόσο σε διάλυμα όσο και στη στερεά κατάσταση, που αποδίδεται σε μεταπτώσεις π-π* μεταξύ των αρωματικών υποκαταστατών με κάποια συνεισφορά της MLCT¹⁹.



Εικόνα 1.9: Η δομή των συμπλόκων (7a) - (7e).

Η αντικατάσταση των χλωρο-υποκαταστατών σε σύμπλοκα όπως το [Pt(ppy)Cl₂]⁻ με υποκαταστάτες όπως η αιθυλενοδιαμίνη, η διπυριδίνη και η 1,10-φαινανθρολίνη οδηγεί στο σχηματισμό συμπλόκων του τύπου [Pt(ppy)(N-N)]⁺. Αυτά παρουσιάζουν ένα σημαντικά υψηλότερο ενεργειακό χάσμα μεταξύ των χαμηλότερων MLCT και των MC διεγερμένων

¹⁹ A. I. Solomatina, D. V. Krupenya, V. V. Gurzhiy, I. Zlatkin, A. P. Pushkarev, M. N. Bochkarev, N. A. Besley, E. Bichoutskaia, S. P. Tunik, Dalton Trans., 2015, **44**, 7152-7162.

καταστάσεών τους. Έτσι, τα σύμπλοκα αυτά εκπέμπουν ισχυρά και ο φθορισμός τους έχει μεγάλη διάρκεια ζωής σε διαλύματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος²⁰.

Συγκεκριμένα το σύμπλοκο [Pt(ppy)(en)]Cl **(8)** συντίθεται σε δύο βήματα σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα (εικόνα 1.10).



Εικόνα 1.10: Η πορεία που ακολουθείται για τη σύνθεση του συμπλόκου (8).

Είναι ευδιάλυτο στο H₂O και παρουσιάζει ισχυρό πράσινο φθορισμό ο οποίος μετατρέπεται σε κίτρινο στην στερεά φάση. Στο φάσμα ¹H NMR του εμφανίζονται τα αρωματικά πρωτόνια σε μια περιοχή με εύρος δ = 7,1-8,7 ppm. Τα τέσσερα πρωτόνια του (CH₂-CH₂) της en εμφανίζονται ως μια πολλαπλή κορυφή σε δ = 2,67 ppm ενώ τα τέσσερα N-H εμφανίζονται σε εύρος δ = 5,38 - 6,12 ppm. Η μελέτη του συμπλόκου με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους έδειξε μια πράσινη εκπομπή στο H₂O με λmax 510 nm ενώ σε στερεά κατάσταση η εκπομπή ήταν κίτρινη και με λmax 553 nm. Από αυτό προκύπτει ότι το ενεργειακό χάσμα του συμπλόκου στη στερεά κατάσταση μικραίνει²¹.

Εκτός από υποκαταστάτες του τύπου C^N και N^N, μπορούν να ενταχθούν στον λευκόχρυσο και διδοντικοί O^O υποκαταστάτες όπως οι β-δικετόνες. Οι β-δικετόνες συμμετέχουν κι αυτές στις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων και επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές τους ιδιότητες. Η αντίδραση του K₂PtCl₄ με υποκαταστάτες του τύπου HC^N σχηματίζει το διμερές C^NPt(μ -Cl)₂PtC^N, το οποίο διασπάται από β-δικετόνες και δίνει το μονομερές σύμπλοκο [Pt(C^N)(O^O)] **(9)** σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα (εικόνα 1.11)²².

²⁰ PI. Kvam, M. V. Puzyk, K. P. Balashev, J. Songstad, Acta Chem. Scand., 1995, **49**, 335-343

²¹ S. S. Pasha , Pr. Das, N. P. Rath, D. Bandyopadhyay, N. R. Jana, I. R. Laskar, Inorg. Chem. Commun., 2016, **67**, 107-111.

²² J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, and M. E. Thompson, Inorg. Chem., 2002, **41**, 3055-3066.



Εικόνα 1.11: Η πορεία που ακολουθείται για τη σύνθεση συμπλόκων της μορφής (9).

Τα μόρια αυτά συσσωρεύονται σε δομή της μορφής ουρά προς κεφαλή με την απόσταση μεταξύ των επιπέδων να είναι 3,422 Å, ενδεικτική για μέτριας ισχύος π-π αλληλεπιδράσεις. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μετάλλων είναι πολύ ασθενείς καθώς η μικρότερη απόσταση Pt-Pt είναι 4,960 Å, δηλαδή πολύ μεγάλη. Τα τρία σύμπλοκα που συντέθηκαν παρουσιάζουν έντονη απορρόφηση που αποδίδεται σε π-π* μεταπτώσεις των υποκαταστατών καθώς και σε μεταπτώσεις από την MLCT. Όσο η αρωματικότητα των ελεύθερων υποκαταστατών μειώνεται σύμφωνα με τη σειρά dbm > ba > acac, το πρώτο μέγιστο της απορρόφησης μετατοπίζεται βαθοχρωμικά, δείχνοντας με αυτόν τον τρόπο τη μείωση της ενέργειας του S1 ενεργειακού επιπέδου στους υποκαταστάτες. Όλα τα σύμπλοκα εκπέμπουν και σε διάλυμα αλλά και σε στερεά κατάσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η εκπομπή φθορισμού τους αποδίδεται σε ένα μικτό επίπεδο LC-MLCT. Τέλος, μπορούν να βρουν πιθανόν χρήση σε οπτοηλεκτρονιακές συσκευές καθώς είναι ουδέτερα, σταθερά στον αέρα και παρασκευάζονται εύκολα²³.

Ένα νέο κυκλομεταλλικό σύμπλοκο του λευκοχρύσου (II), το [Pt(ppy)(pic)] **(10)** όπου pic = πικολινικό οξύ, συντέθηκε και μελετήθηκε με κρυσταλλογραφία και φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους. Το άτομο του αζώτου του πικολινικού υποκαταστάτη βρίσκεται σε θέση *trans*- σε σχέση με το άτομο του αζώτου της ppy. Οι σχεδόν επίπεδες μονάδες του συμπλόκου συσσωρεύονται κατά τον κατακόρυφο άξονα. Ωστόσο, η αλληλεπίδραση Pt-Pt είναι αρκετά ασθενής εξαιτίας της δομής σχήματος σκάλας (η μικρότερη απόσταση Pt-Pt είναι 5,572 Å). Στο φάσμα φθορισμού παρατηρήθηκε πράσινη εκπομπή στα 495 nm τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και σε διάλυμα N,N'-διμεθυλφορμαμιδίου, αποδεικνύοντας ότι η εκπομπή πιθανά να προέρχεται από διαμοριακές διεγερμένες καταστάσεις²⁴.

²³ J. Liu, Ch. J. Yang, Q. Y. Cao, M. Xu, J. Wang, H. N. Peng, W. F. Tan, X. X. Lü, X. C. Gao, Inorg. Chim. Acta, 2009, **362**, 575–579.

²⁴ M. Ebina, A. Kobayashi, T. Ogawa, M. Yoshida, and M. Kato, Inorg. Chem., 2015, **54**, 8878-8880.

Όταν η 8-υδροξυκινολίνη ή η 8-θειοκινολίνη είναι ο δεύτερος διδοντικός υποκαταστάτης στα σύμπλοκα του λευκοχρύσου με 2-φαινυλπυριδίνη δηλαδή [Pt(ppy)Q] (11), η εκπομπή προέρχεται από χαμηλής ενέργειας διεγερμένες καταστάσεις που σχετίζονται με τους υποκαταστάτες αυτούς. Παρατηρείται λοιπόν ασθενής εκπομπή στο κόκκινο σε διάλυμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αυτή μετατοπίζεται στο εγγύς υπέρυθρο μέσω της υποκατάστασης του φαινυλικού δακτυλίου της κινολίνης (αυξάνεται με τη σειρά a < b < c), ή με την αλλαγή της κινολίνης σε κινοθειόλη²⁵.Τα σύμπλοκα a και c είναι σχεδόν επίπεδα και η μικρότερη απόσταση Pt-Pt είναι 4,666 Å. Τα άτομα αζώτου, της ppy και της Q, βρίσκονται σε θέση *trans* μεταξύ τους²⁶.



Εικόνα 1.12: Η δομή των συμπλόκων (10), (11) και (12).

Τα σύμπλοκα [Pt(ppy)(Ort)] **(13)** και [Pt(ppy)(Cat)] **(14)** με Ort = οροτικό ανιόν και Cat = τετραβρωμοκατεχολικό ανιόν, συντέθηκαν ως άλατα του [Bu₄N]⁺. Παρουσιάζουν ισχυρό φθορισμό στη στερεά κατάσταση. Το **(13)** εκπέμπει στην πράσινη περιοχή του φάσματος ενώ και τα δύο στη στερεά κατάσταση παρουσιάζουν έντονο πράσινο-κίτρινο φθορισμό. Η εκπομπή αυξάνεται αποτελεσματικά λόγω της πυκνής συσσώρευσης των επίπεδων τετραγωνικών αυτών συμπλόκων. Ο μη συμμετρικός υποκαταστάτης του οροτικού ανιόντος όταν εντάσσεται στον λευκόχρυσο δίνει μόνο το *trans* N-N ισομερές²⁷.

 ²⁵ J. A. G. Williams , St. Develay, D. L. Rochester, L. Murphy, Coord. Chem. Rev., 2008, 252, 2596–2611.
²⁶ N. M. Shavaleev, H. Adams, J. Best, R. Edge, S. Navaratnam, and J. A. Weinstein, Inorg. Chem., 2006, 45, 9410-9415.

²⁷ L. Ricciardi, M. L. Deda, A. Ionescu, N. Godbert, I. Aiello, M. Ghedini, Dalton Trans., 2017, **46**, 12625-12635.



Εικόνα 1.13: Η δομή των συμπλόκων (13) και (14).

Το σύμπλοκο [Pt(ppy)(dppm)]⁺ **(15)** όπου dppm = δις(διφαινυλφωσφινο)μεθάνιο, συντέθηκε και μελετήθηκε κρυσταλλογραφικά και με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους. Ο δεσμός Pt-P που βρίσκεται σε θέση *trans*- σε σχέση με τον δεσμό Pt-C έχει μήκος 2,318 Å, ενώ ο δεσμός Pt-P που βρίσκεται σε θέση *trans*- σε σχέση με τον δεσμό Pt-N έχει μήκος 2,228 Å. Μια πιθανή εξήγηση γι' αυτό είναι ότι ένα ανιονικό άτομο άνθρακα είναι καλύτερος σ-δότης από ένα ουδέτερο άτομο αζώτου, κι έτσι ο δεσμός Pt-P σε θέση *trans*σε σχέση με τον άνθρακα μεγαλώνει. Η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους παρουσίασε καινούριες ταινίες μετάπτωσης σε χαμηλότερη ενέργεια που αποδίδονται σε μεταπτώσεις MLCT. Γενικά, παρατηρήθηκε ότι τα σύμπλοκα που περιέχουν πιο ασύμμετρους υποκαταστάτες όπως η 2-φαινυλπυριδίνη παρουσιάζουν τις μεταπτώσεις MLCT σε χαμηλότερη ενέργεια, ενώ απορροφούν σε υψηλότερη²⁸.

Τα σύμπλοκα [Pt(ppy)Cl(dppm)] **(16)** και [Pt(ppy)Cl(dppa)] **(b)** όπου dppa = δις(διφαινυλοφωσφινο)αμίνη μελετήθηκαν για τις αντικαρκινικές τους ιδιότητες. Τα σύμπλοκα αυτά εμφανίζουν ασθενή φθορισμό αλλά με την προσθήκη βιομακρομορίων αυξάνεται. Έτσι τους προστέθηκαν οι πρωτεΐνες HSA και BSA, οι οποίες με αύξηση της συγκέντρωσής τους αυξάνουν τον φθορισμό αυτών των συμπλόκων. Τα σύμπλοκα αυτά μπορούν να προσδεθούν στις αλβουμίνες του ορού του αίματος²⁹.

Το σύμπλοκο [Pt(ppy)(dppe)]CF₃CO₂ **(17)** όπου dppe = δις(διφαινυλοφωσφινο)αιθάνιο, μελετήθηκε επίσης για τις αντικαρκινικές του ιδιότητες. Η υδροφοβικότητα του και η κατιονική του φύση συμβάλλουν στην αλληλεπίδρασή του με το DNA. Η ικανότητα του να διίσταται σε υδατικό περιβάλλον και να παράγει θετικά φορτισμένα ιόντα είναι αυτή που το καθιστά ικανό να συνδέεται με το DNA και να έχει κυτταροτοξική δράση. Αυτό αποδείχθηκε και μέσω της φασματοσκοπίας ορατούυπεριώδους. Το σύμπλοκο αυτό μπορεί να εμποδίσει τον πολλαπλασιασμό των καρκινικών κυττάρων³⁰.

²⁸ J. DePriest, G. Y. Zheng, N. Goswami, D. M. Eichhorn, C. Woods, and D. P. Rillema, Inorg. Chem., 2000, **39**, 1955-1963.

²⁹ F. Samari, B. Hemmateenejad, M. Shamsipur, M. Rashidi, and H. Samouei, Inorg. Chem., 2012, **51**, 3454–3464.

³⁰ M. Jamshidi, R. Yousefia, S. M. Nabavizadeh, M. Rashidi, M. G. Haghighi, A. Niazi, A. A. Moosavi-Movahedi, Int. J. Bio. Macromol., 2014, **66**, 86–96.



Εικόνα 1.14: Η δομή των συμπλόκων (15), (16) και (17).

Τα σύμπλοκα [Pt(ppy)(C₃S₅)]⁻, [Pt(ppy)(C₈H₄S₈)]⁻ και [Pt(ppy)(C₁₀-C₆S₈)]⁻ (**18a, b, c**) συντέθηκαν και μελετήθηκαν φασματοσκοπικά και κρυσταλλογραφικά. Η κρυσταλλική δομή του (**18c**) έδειξε ότι το μόριο αυτό είναι παραμορφωμένο επίπεδο τετραγωνικό. Η απόσταση Pt-N είναι 2,043 Å και η Pt-C είναι 2,010 Å. Ο δεσμός Pt-S(1) που βρίσκεται σε θέση *trans*- σε σχέση με τον δεσμό Pt-N είναι 2,2618 Å, ενώ ο δεσμός Pt-S(2) που βρίσκεται σε θέση *trans*- σε σχέση με τον δεσμό Pt-C είναι 2,3536 Å, δηλαδή μακρύτερος, γεγονός που οφείλεται στο δομικό *trans*- φαινόμενο. Στη στερεά κατάσταση οι ανιονικές δομές σχηματίζουν ένα διμερές μέσω της επαφής των S-S που δεν συμμετέχουν σε δεσμούς. Ωστόσο, δεν υπάρχουν άλλες σημαντικές επαφές S-S ή μοριακές αλληλεπικαλύψεις μεταξύ αυτών των ανιονικών δομών και αυτό γιατί ο ανιονικός χαρακτήρας των συμπλόκων αυτών οδηγεί σε περιστροφή μεταξύ των μορίων. Τέλος η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους έδειξε μια έντονη ταινία απορρόφησης που οφείλεται σε διαμοριακή μικτή αλληλεπίδραση μετάλλου/υποκαταστάτη που έχει ευαισθησία στους διαλύτες³¹.

³¹ Y. Suga, M. Nakano, H. Tamura, and G. Matsubayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2004, **77**, 1877–1883.





Το σύμπλοκο [Pt(ppy)(Hppy)(barb)] **(19)** όπου barb = 5,5'-διεθυλβαρβιτουρικό, συντέθηκε και μελετήθηκε με κρυσταλλογραφία και φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους και βρέθηκε ότι έχει μεγάλη ικανότητα πρόσδεσης στο DNA μέσω ασθενούς αλληλεπίδρασης. Συντέθηκε με την αντίδραση του K₂PtCl₄ με Hppy παρουσία Na(barb). Η δομή του είναι η [Pt(ppy)(Hppy)(barb)]·3H₂O, στην οποία ο υποκαταστάτης Hppy είναι μονοδοντικός ενώ το ανιόν ppy⁻ δρα ως ένας διδοντικός υποκαταστάτης. Η δομή αυτή στηρίχθηκε στα αποτελέσματα της ανάλυσης TG/DTA καθώς ήταν πολύ δύσκολο να κρυσταλλωθεί. Η TG καμπύλη παρουσίασε λοιπόν τρεις περιοχές οι οποίες συμφωνούν με την απόσπαση σε τρία στάδια, τριών μορίων H₂O, δύο μορίων ppy κι ενός μορίου barb. Τέλος, η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους έδειξε ότι αυτό το σύμπλοκο μπορεί να προσδεθεί στο DNA³².



Εικόνα 1.16: Η δομή του συμπλόκου (19).

Το σύμπλοκο [Pt(ppy)(Hppy)₂]OTF **(20)** συντέθηκε σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (εικόνα 1.17).

³² C. Icsel, V. T. Yilmaz, Y. Kaya, H. Samli, W. T. A. Harrison, O. Buyukgungor, Dalton Trans., 2015, **44**, 6880-6895.



Εικόνα 1.17: Η πορεία που ακολουθείται για τη σύνθεση του συμπλόκου (20).

Είναι σταθερό σε διάλυμα ακετόνης και διχλωρομεθανίου. Φθορίζει τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και σε διάλυμα διχλωρομεθανίου παρουσία οξυγόνου. Ο φθορισμός του και στις δύο καταστάσεις είναι πράσινος. Κρυσταλλογραφικά, το σύμπλοκο αυτό έχει παραμορφωμένη επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία, με μήκη δεσμών Pt-C = 1,978 Å, Pt-N(3) = 2,014 Å, Pt-N(1) = 2,0946 Å και Pt-N(2) = 2,066 Å³³.

Το σύμπλοκο [Pt(ppy)(C=NR)₂]⁺ (21) έχει αναγνωριστεί ως ένα πιθανό 'δηλητήριο' για την ανθρώπινη τοποϊσομεράση ΙΙα. Σταθεροποιεί το σύμπλοκο Topollα-DNA και επιφέρει έτσι θάνατο στα καρκινικά κύτταρα με μεγαλύτερη πιθανότητα να συμβεί αυτό σε σχέση με άλλες ενώσεις αυτού του είδους. Δρα μέσω της πρόσδεσής του στη μεγάλη αύλακα του DNA. Το σύμπλοκο αυτό είναι διαλυτό σε ακετονιτρίλιο και dmso. Το φάσμα απορρόφησής του παρουσιάζει έντονη απορρόφηση από τα 200 nm έως τα 350 nm που αποδίδεται σε π-π* μετάπτωση της 2-φαινυλπυριδίνης. Οι ταινίες απορρόφησης που βρίσκονται σε μήκος κύματος >350 nm αποδίδονται σε μεταπτώσεις MLCT³⁴.



Εικόνα 1.18: Η δομή του συμπλόκου (21).

1.2.2 Κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου (ΙV) με διδοντικούς υποκαταστάτες.

Παρόλο που η αναγωγική απόσπαση υδρογονανθράκων από τον λευκόχρυσο (IV), που ουσιαστικά είναι το αντίστροφο της ενεργοποίησης του δεσμού C-H, έχει μελετηθεί εκτενώς, όπως και ο οξειδοαναγωγικός κύκλος Pt(II)/Pt(IV) ο οποίος έχει μελετηθεί ως μοντέλο για την ενεργοποίηση του δεσμού C-H, υπάρχουν κάποιες αναφορές που κάνουν

³³ S. Jamali, Sh. Kermanshahian, Appl. Organometal. Chem., 2017, **31**, 3832.

³⁴ J. Liu, Ch. H. Leung, A. L. F. Chow, R. W. Y. Sun, S. Ch. Yan and Ch. M. Che, Chem. Commun., 2011, **47**, 719-721.

λόγο για την ενεργοποίηση αυτού του δεσμού από ένα μεταλλικό κέντρο Pt(IV). Η οξείδωση ενός κυκλομεταλλικού συμπλόκου μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ενός πλήθους ισομερών συμπλόκων του Pt(IV), τα οποία τελικά ρακεμοποιούνται σε ένα μόνο σύμπλοκο. Η πορεία αυτή φαίνεται ότι περιλαμβάνει αρχικά μια αργή οξείδωση και στη συνέχεια μία ταχύτατη ενεργοποίηση του δεσμού C-H που έχει ως αποτέλεσμα διπλά κυκλομεταλλικά σύμπλοκα. Έτσι συντέθηκε μια σειρά κυκλομεταλλικών συμπλόκων του Pt(II) με ppy της μορφής [Pt(ppy)(Hppy)Cl] με παράγωγα της 2-φαινυλπυριδίνης, διαφοροποιώντας με αυτόν τον τρόπο και το δυναμικό οξείδωσης του μεταλλικού κέντρου. Η οξείδωση αυτών των ειδών φαίνεται ότι είναι εύκολη καθώς τα σύμπλοκα είναι επιρρεπή στην αποσύνθεση στον αέρα. Γενικά υπάρχουν δύο πιθανές πορείες που μπορούν να ακολουθηθούν. Η μία περιλαμβάνει μια αρχική οξείδωση και στη συνέχεια τη δημιουργία κυκλομεταλλικού συμπλόκου ενώ η δεύτερη είναι η αντίστροφη. (εικόνα 1.19)



Εικόνα 1.19: Οι δύο πορείες που μπορούν να ακολουθηθούν κατά την οξείδωση του μεταλλικού κέντρου από Pt(II) σε Pt(IV).

Αφού η δημιουργία ενός κυκλομεταλλικού συμπλόκου είναι μια ηλεκτρονιόφιλη προσβολή του λευκοχρύσου, μπορεί να δικαιολογηθεί η αυθόρμητη φύση της δεύτερης δημιουργίας κυκλομεταλλικού συμπλόκου αν αναλογιστεί κανείς ότι ο Pt(IV) είναι πιο ηλεκτρονιόφιλος από τον Pt(II). Συνεπώς, η δημιουργία του δεύτερου κυκλομεταλλικού συμπλόκου ή αλλιώς η ενεργοποίηση του δεσμού C-H συμβαίνει στο μεταλλικό κέντρο του Pt(IV)³⁵.

Μέσω μιας οξείδωσης τα κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Pt(II) μετατρέπονται σε δις-κυκλομεταλλικά διχλωρίδια του Pt(IV) τα οποία μέσω της υποκατάστασης των υποκαταστατών γίνονται τρις-κυκλομεταλλικά. Το σύμπλοκο [Pt(ppy)₂(bpy)]²⁺ **(22)** συντίθεται σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα (εικόνα 1.20).

³⁵ C. P. Newman, K. C. Green., G. J. Clarkson, G. W. V. Cave, W. Errington and J. P. Rourke, Dalton *Trans.*, 2007, 3170–3182.



Εικόνα 1.20: Η πορεία που ακολουθείται για τη σύνθεση του συμπλόκου (22).

Η οξείδωση επιτυγχάνεται με τη χρήση ιωδίου σε διχλωρομεθάνιο ή μέσω υπεροξειδίου του υδρογόνου σε ακετόνη. Η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους έδειξε ότι τα μέγιστα της εκπομπής είναι στην μπλε περιοχή στα 482 nm. Αυτό οφείλεται στον μεγάλο διαχωρισμό του πεδίου των υποκαταστατών στο ιόν του Pt(IV)³⁶.

1.2.3 Διμεταλλικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου με 2-φαινυλπυριδίνη.

Τα αλογόνο-γεφυρωμένα διπυρηνικά σύμπλοκα του λευκοχρύσου που έχουν τη μορφή (X = ανιονικός υποκαταστάτης όπως αλογόνο, αλκίλιο, L= ουδέτερος δότης), δρουν ως ευέλικτα πρόδρομα για την παρασκευή διαφόρων συμπλόκων του λευκοχρύσου. Συγκεκριμένα το [Pt₂(μ-Cl)₂(ppy)₂] **(23)** έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα ως πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση άλλων συμπλόκων. Η σύνθεση του είναι απλή. Το K₂PtCl₄ αντιδρά με 2-2,5 ισοδύναμα 2-φαινυλπυριδίνης σε διάλυμα αιθοξυαιθανόλης/νερού σε αναλογία 3/1 στους 80 °C για 16 ώρες. Ο Ford και οι συνεργάτες του το έχουν συνθέσει από την αντίδραση του [Bu₄N]₂[PtCl₄] με 1,1 ισοδύναμο ppy σε διάλυμα αιθανόλης διχλωρομεθανίου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 5-7 μέρες¹⁷.

Με την προσθήκη του διμερούς (23) σε διάλυμα 1,2-διχλωροβενζολίου με 2 ισοδύναμα 3,5-δι-tert-βουτυλπυραζολης και περίσσεια AgOTF καθώς και 0,5 ml τριβουτυλαμίνης, συντέθηκε το επίσης διμερές $[Pt(ppy)(\mu^{t}Bu_2pz)]_2$ (24). Το διμερές απομονώθηκε ως μίγμα *cis- trans-* με το *trans-* προϊόν να είναι το κύριο (85% του

³⁶ D. M. Jenkins and St. Bernhard, Inorg. Chem., 2010, **49**, 11297–11308.
μίγματος)³⁷. Η ίδια μέθοδος ακολουθήθηκε και για τα άλλα δύο σύμπλοκα **(24b, c)**. Και τα τρία αυτά σύμπλοκα αποτελούνται από δύο επίπεδα τετραγωνικά μεταλλικά κέντρα Pt(II) με 2-φιανυλπυριδίνη και ο γεφυρωτικός υποκαταστάτης είναι τα συμμετρικά υποκατεστημένα 3,5-R₂-πυραζόλια, με R = H **(24a)**, Ph **(24b)**, t-Bu **(24c)**. Αυτοί οι υποκαταστάτες δεν επιλέχθηκαν τυχαία καθώς ρυθμίζουν την απόσταση Pt-Pt. Το σύμπλοκο **(24a)** έχει τη μεγαλύτερη απόσταση Pt-Pt και συμπεριφέρεται σχεδόν ως μονομερές φωτοφυσικά, ενώ αντίθετα το σύμπλοκο **(24c)** έχει τη μικρότερη απόσταση Pt-Pt και συμπεριφέρεται σχεδόν ως από τα 366 nm για το **(24a)**, στα 406 nm για το **(24b)** και τέλος στα 497 nm για το **(24c)** καθώς αυξάνεται και η στερική παρεμπόδιση στις γεφυρωτικές πυραζόλες. Αυτό



Εικόνα 1.21: Η δομή των διμεταλλικών συμπλόκων (23) και (24).

Τα σύμπλοκα με τύπο [(ppy)Pt(μ-SA)Pt(ppy)] **(25)** με SA = salicylaldehyde azine) συντέθηκαν σύμφωνα με το σχήμα (εικόνα 1.22). Τα σύμπλοκα αυτά εμφανίζουν εναντιομερή τύπου 'προπέλας' και είναι ουδέτερα, με ασυνήθιστες ιδιότητες φθορισμού.

³⁷ Kr. Haldrup, A. O. Dohn, M. L. Shelby, M. W. Mara, A. B. Stickrath, M. R. Harpham, J. Huang, X. Zhang, K. B. Møller, A. Chakraborty, F. N. Castellano, D. M. Tiede and L. X. Chen, J. Phys. Chem. A, 2016, **120**, 7475-7483.

³⁸ A. A. Rachford and F. N. Castellano, Inorg. Chem., 2009, **48**, 10865–10867.



Εικόνα 1.22: Η πορεία που ακολουθείται για τη σύνθεση συμπλόκων της μορφής (25).

Τα σύμπλοκα (25a) και (25b) είναι ασθενώς διαλυτά στο διχλωρομεθάνιο και το βενζόλιο ενώ το σύμπλοκο (25c) έχει πολύ καλύτερη διαλυτότητα και στα δύο. Και τα τρία σύμπλοκα δεν παρουσιάζουν εκπομπή σε διαλύματα. Αντίθετα, στη στερεά κατάσταση παρουσιάζουν πολύ ισχυρό φθορισμό στο κίτρινο-κόκκινο. Σε διάλυμα λοιπόν ο απλός δεσμός N-N του υποκαταστάτη SA είναι ικανός να περιστρέφεται, γι' αυτό κι έχουμε αυτή τη συμπεριφορά. Στη στερεά κατάσταση όμως υπάρχουν πολλές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο κοντινότερων μονάδων. Αυτές λοιπόν, εμποδίζουν την περιστροφή του δεσμού N-N σταθεροποιώντας. Ακόμη, λόγω της δομής των μορίων αυτών που είναι τύπου προπέλας, δεν υπάρχουν π-π* αρωματικές αλληλεπιδράσεις. Η μικρότερη ενδομοριακή απόσταση Pt-Pt είναι 4,7125 Å και 7,7452 Å γεγονός που υποδεικνύει ότι δεν υπάρχει ούτε αλληλεπίδραση Pt-Pt³⁹.

³⁹ F. Gou, J. Cheng, X. Zhang, G. Shen, X. Zhou, and H. Xiang, Eur. J. Inorg. Chem., 2016, 4862–4866.

2 КЕФАЛАЮ 2⁰

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

2.1 Αντιδραστήρια και μέθοδοι

2.1.1 Αντιδραστήρια

Το σύμπλοκο [Pt(ppy)(Hppy)Cl] που χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομο, παρασκευάστηκε στο εργαστήριό μας σύμφωνα με τη βιβλιογραφική μέθοδο⁴⁰. Το τετράχλωρο λευκοχρυσικό(II) κάλλιο (K₂[PtCl₄]) καθαρότητας 99,9% το προμηθευτήκαμε από την εταιρεία Alfa Aesar. Τη 2-φαινυλπυριδίνη και τη 2,2'-διπυριδίνη τις προμηθευτήκαμε από την εταιρεία Merck και ήταν καθαρότητας 99%. Όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τις παρασκευές των συμπλόκων ήταν υψηλής καθαρότητας (puriss) και προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Aldrich. Τέλος, οι δευτεριωμένοι διαλύτες CDCl₃, D₂O, acetone-d₆, dmso-d₆, dmf-d₇ και CD₂Cl₂ ήταν της εταιρείας Deutero GmbH.

2.1.2 Φυσικές μετρήσεις και μέθοδοι

Τα φάσματα ορατού-υπεριώδους λήφθηκαν σε κυψελίδες από χαλαζία με b = 1 cm, σε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης Shimadzou 1200 PC. Για τα φάσματα στερεάς κατάστασης παρασκευάστηκαν παστίλιες, οι οποίες αποτελούνταν μία ποσότητα του συμπλόκου και μία ποσότητα άνυδρου KBr, υψηλής καθαρότητας. Για τα φάσματα σε υγρή κατάσταση παρασκευάστηκαν διαλύματα των συμπλόκων με συγκέντρωση 5 × 10⁻⁵ M και σε διαλύτες H₂O και dmf. Οι μετρήσεις της αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν σε αγωγιμόμετρο TWT TetraCon 325 σε διαλύματα H₂O, ακετόνης και dmf συγκέντρωσης 1,2 × 10⁻⁴ M σε εύρος θερμοκρασιών 22 – 50 °C.

Η μελέτη της θερμικής ανάλυσης των συμπλόκων έγινε με τη χρήση δύο μεθόδων, της θερμοσταθμικής (TG) και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA). Ο θερμοζυγός που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις αυτές ήταν SHIMADZU DTG-60. Οι μετρήσεις έγιναν σε καψίδια λευκοχρύσου, σε ατμόσφαιρα αέρα, με βήμα 10 °C/min, ενώ τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος ta60.

Για τις μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹Η NMR χρησιμοποιήθηκαν τα όργανα Brucker Avance 400 και 500 με συχνότητα συντονισμού πρωτονίου 400,13 και 500,13 MHz αντίστοιχα. Για τις μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹⁹⁵Pt NMR χρησιμοποιήθηκε μόνο το Brucker Avance 400 με συχνότητα συντονισμού 85,99 MHz και οι χημικές μετατοπίσεις συγκρίθηκαν με πρότυπο αναφοράς K₂[PtCl₄] σε D₂O, 1 M (δ¹⁹⁵Pt = -1630 ppm). Τα φάσματα επεξεργάστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος TopSpin 3.6.0. Η απόδοση των σημάτων συντονισμού έγινε με τη βοήθεια φασμάτων δύο διαστάσεων COSY και TOCSY. Η μελέτη των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων έγινε με τη λήψη φασμάτων ¹Η NMR σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, από 0,24 mM έως 14 mM, καθώς και με φάσματα δύο διαστάσεων NOESY σε διάφορα tm, από 5 έως 1000 ms, και DOSY με δ = 150 μs και Δ = 1500 ms. Τέλος, η μελέτη των συμπλόκων (1)F, (1)Cl και (1)I σε διαφορετικές θερμοκρασίες έγινε επίσης με τη λήψη φασμάτων ¹Η NMR από τους 283 K έως τους 333 K.

⁴⁰ N. Ghavale. A. Wadawale, S. Dey, V. K. Jain, J. Org. Chem., 2010, **695**, 1237-1245.

Τα φάσματα μάζας λήφθηκαν σε φασματόμετρο υψηλής ανάλυσης τύπου Agilent Technology LC/MS Ion-Trap SL με τις τεχνικές Electrospray Ionization (ESI), σε αραιά διαλύματα χλωροφορμίου, ακετόνης και H₂O. Για την στοιχειακή ανάλυση χρησιμοποιήθηκε στοιχειακός αναλυτής Perkin Elmer 2400 Series II. Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X σε σκόνη πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο Brucker D8 AVANCE.

2.2 Σύνθεση συμπλόκων

2.2.1 Σύνθεση του [Pt(ppy)(Hppy)Cl]

Η ένωση αυτή συντέθηκε με μικρές τροποποιήσεις της βιβλιογραφικής μεθόδου³⁸. Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml προστίθενται 500 mg (1.2 mmol) K₂[PtCl₄] τα οποία διαλύονται σε 20 ml H₂O. Στη συνέχεια προστίθενται 687 μl (746 mg, d = 1.086 g/ml, 4.8 mmol) ppy διαλυμένα σε 20 ml αιθοξυαιθανόλη. Το διάλυμα αφήνεται εν βρασμώ με κάθετο ψυκτήρα (reflux) για 24 h. Το κίτρινο ίζημα που προκύπτει συλλέγεται με διήθηση κι εκπλένεται με H₂O (2 × 5 ml) και διχλωρομεθάνιο (2 × 3 ml). Τέλος στεγνώνει υπό κενό σε P₂O₅. Απόδοση : 94%. Στοιχειακή ανάλυση C₂₂H₁₇ClN₂Pt (θεωρητικά): C : 48,94%, H : 3,17%, N : 5,19%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά) : C : 48,80%, H : 3,18%, N : 5,30%. ¹H NMR (CDCl₃) : 6,18 (d, 1H), 6,86 (t, 1H), 6.97 (t, 1H), 7,03 (t, 1H), 7,3 (m, 4H), 7,36 (t, 1H), 7,48 (d, 1H), 7,62 (d, 1H), 7,70 (t, 1H), 7,93 (t, 1H), 8,07 (d, 2H), 9,22 (d, 1H), 9,59 (d, 1H). ¹⁹⁵Pt NMR (CDCl₃) : -3.201.

2.2.2 Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]PF₆, (1)PF₆

Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml προστίθενται 100 mg (0,185 mmol) του πρόδρομου συμπλόκου [Pt(ppy)(Hppy)Cl] τα οποία διαλύονται σε μίγμα αιθανόλης- χλωροφορμίου, 30 ml και 15 ml αντίστοιχα, στο οποίο περιέχονται 115,4 mg (0,74 mmol) 2,2'-διπυριδίνης. Το μίγμα αναδεύεται για τρεις ώρες εν βρασμώ με κάθετο ψυκτήρα (reflux) έως ότου γίνει ένα διαυγές κίτρινο διάλυμα. Το διάλυμα αυτό αφήνεται για 5 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια του προστίθενται 5 ml αιθανόλης που περιέχου 500 mg NH₄PF₆. Ακαριαία καταβυθίζεται ένα πορτοκαλί στερεό. Αυτό συλλέγεται με διήθηση, εκπλένεται με παγωμένο H₂O (2 × 10 ml) και ξηραίνεται υπό κενό σε P₂O₅. Απόδοση : 75%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά) : C : 38,6%, H : 2,6%, N : 6,7%. HR-ESI-MS C₂₁H₁₆N₃Pt m/z (θεωρητικά): 505,0986. HR-ESI-MS m/z (πειραματικά) : 505,0985. ¹H NMR (acetone-d₆) : 7,28 (t, 1H), 7,33 (t, 1H), 7,48 (d, 1H), 7,62 (t, 1H), 7,84 (d, 1H), 8,04 (t, 1H), 8,09 (t, 1H), 8,21 (d, 1H), 8,28 (t, 1H), 8,56 (t, 1H), 8,61 (t, 1H), 8,75 (d, 1H), 8,81 (d, 1H), 9,11 (d, 1H), 9,32 (d, 1H), 9,58 (d, 1H).

2.3 Μετατροπή του συμπλόκου (1) PF6 στα σύμπλοκα (1) X, όπου X = F, Cl, Br, I.

2.3.1 Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]F · 2H₂O

Σε ποτηράκι ζέσεως των 100 ml προστίθενται 50 mg (0,0925 mmol) του συμπλόκου (1)PF₆ τα οποία διαλύονται σε 50 ml άνυδρης ακετόνης. Στη συνέχεια, και αφού έχει γίνει πλήρης διάλυση του συμπλόκου στην ακετόνη, στο διαυγές πλέον διάλυμα αυτό προστίθενται 5 μl κορεσμένου διαλύματος NH₄F σε άνυδρης ακετόνη. Καταβυθίζεται ακαριαία πορτοκαλί ίζημα το οποία συλλέγεται με διήθηση, εκπλένεται με άνυδρης ακετόνη (2 × 5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό σε P₂O₅. Απόδοση : 78%. Στοιχειακή ανάλυση C₂₁H₂₀FN₃OPt (θεωρητικά) : C : 45,00%, H : 3,60%, N : 7,50%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά) : C : 44,91%, H : 3,55%, N : 7,41%. HR-ESI-MS C₂₁H₁₆N₃Pt m/z (θεωρητικά): 505,0986. HR-ESI-MS m/z (πειραματικά) : 505,0982. ¹H NMR (D₂O) : 6,63 (1H), 6,71 (1H), 6,72 (1H), 6,94 (1H), 7,03 (1H), 7,04 (1H), 7,22 (1H), 7,39 (1H), 7,67 (1H), 7,68 (1H), 7,72 (1H), 7,73 (1H), 7,82 (1H), 8,03 (1H), 8,22 (1H), 8,64 (1H).

2.3.2 Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]Cl · 2H₂O

Σε ποτηράκι ζέσεως των 100 ml προστίθενται 50 mg (0,0925 mmol) του συμπλόκου (1)PF₆ τα οποία διαλύονται σε 50 ml άνυδρης ακετόνης. Στη συνέχεια, και αφού έχει γίνει πλήρης διάλυση του συμπλόκου στην ακετόνη, στο διαυγές πλέον διάλυμα αυτό προστίθενται 5 μl κορεσμένου διαλύματος LiCl σε άνυδρη ακετόνη. Καταβυθίζεται ακαριαία πορτοκαλί ίζημα το οποία συλλέγεται με διήθηση, εκπλένεται με άνυδρη ακετόνη (2 × 5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό σε P_2O_5 . Απόδοση : 82%. Στοιχειακή ανάλυση $C_{21}H_{20}ClN_{30}Pt$ (θεωρητικά) : C : 43,72%, H : 3,49%, N : 7,28%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά) : C : 43,50%, H : 3,35%, N : 7,12%. HR-ESI-MS $C_{21}H_{16}N_3Pt$ m/z (θεωρητικά): 505,0986. HR-ESI-MS m/z (πειραματικά): 505,0978. ¹H NMR (D₂O) : 6,56 (1H), 6,59 (1H), 6,66 (1H), 6,73 (1H), 7,95 (2H), 7,16 (1H), 7,30 (1H), 7,60 (2H), 7,77 (1H), 7,58 (1H), 7,70 (1H), 7.92 (1H), 8,15 (1H), 8,55 (1H).

2.3.3 Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]Br · 2H₂O

Σε ποτηράκι ζέσεως των 100 ml προστίθενται 50 mg (0,0925 mmol) του συμπλόκου (1)PF₆ τα οποία διαλύονται σε 50 ml άνυδρης ακετόνης. Στη συνέχεια, και αφού έχει γίνει πλήρης διάλυση του συμπλόκου στην ακετόνη, στο διαυγές πλέον διάλυμα αυτό προστίθενται 5 μl κορεσμένου διαλύματος NH₄Br σε άνυδρη ακετόνη. Καταβυθίζεται ακαριαία πορτοκαλί ίζημα το οποία συλλέγεται με διήθηση, εκπλένεται με άνυδρη ακετόνη (2 × 5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό σε P_2O_5 . Απόδοση : 80%. ¹H NMR (D_2O) : 6,50 (1H), 6,56 (1H), 6,64 (1H), 6,80 (1H), 6,94 (1H), 6,93 (1H), 7,14 (1H), 7,32 (1H), 7,60 (2H), 7,73 (1H), 7,65 (1H), 7,72 (1H), 7,94 (1H), 8,16 (1H), 8,58 (1H). Στοιχειακή ανάλυση $C_{21}H_{20}BrN_3OPt$ (θεωρητικά) : C : 40,59%, H : 3,24%, N : 6,76%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά) : C : 40,53%, H : 3,21%, N : 6,68%. HR-ESI-MS $C_{21}H_{16}N_3Pt$ m/z (θεωρητικά): 505,0986. HR-ESI-MS m/z (πειραματικά): 505,0984.

2.3.4 Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]Ι · Η₂Ο

Σε ποτηράκι ζέσεως των 100 ml προστίθενται 50 mg (0,0925 mmol) του συμπλόκου (1)PF₆ τα οποία διαλύονται σε 50 ml άνυδρης ακετόνης. Στη συνέχεια, και αφού έχει γίνει πλήρης διάλυση του συμπλόκου στην ακετόνη, στο διαυγές πλέον διάλυμα αυτό προστίθενται 5 μl κορεσμένου διαλύματος Nal σε άνυδρη ακετόνη. Καταβυθίζεται ακαριαία πορτοκαλί ίζημα το οποία συλλέγεται με διήθηση, εκπλένεται με άνυδρη ακετόνη (2 × 5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό σε P_2O_5 . Απόδοση : 85%. Στοιχειακή ανάλυση $C_{21}H_{18}IN_3OPt$ (θεωρητικά) : C : 37,74%, H : 3,02%, N : 6,29%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά) : C : 37,69%, H : 2,98%, N : 6,24%. ¹H NMR (dmf-d₇) : 7,31 (t, 1H), 7,35 (t, 1H), 7,47 (1H), 7,65 (d, 1H), 7,95 (d, 1H), 8,10 (2H), 8,33 (2H), 8,62 (2H), 8,93 (2H), 9,19 (d, 1H), 9,32 (1H), 9,57 (1H).

2.4 Μετατροπή του συμπλόκου (1)PF6 στα σύμπλοκα (1)Υ,όπου Υ = NO3, ClO4

2.4.1 Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]NO₃

Σε ποτηράκι ζέσεως των 100 ml προστίθενται 50 mg (0,0925 mmol) του συμπλόκου (1)PF₆ τα οποία διαλύονται σε 50 ml άνυδρης ακετόνης. Στη συνέχεια, και αφού έχει γίνει πλήρης διάλυση του συμπλόκου στην ακετόνη, στο διαυγές πλέον διάλυμα αυτό προστίθενται 5 μl κορεσμένου διαλύματος NH₄NO₃ σε άνυδρη ακετόνη. Καταβυθίζεται ακαριαία πορτοκαλί ίζημα το οποία συλλέγεται με διήθηση, εκπλένεται με άνυδρη ακετόνη (2 × 5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό σε P_2O_5 . Απόδοση : 85%. Στοιχειακή ανάλυση $C_{21}H_{16}O_3N_4Pt$ (θεωρητικά): C : 38,8%, H : 2,5%, N : 6,5%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C : 38,5%, H : 2,4%, N : 6,8%. ¹H NMR (dmso-d₆) : 7,22 (t, 1H), 7,28 (t, 1H), 7,34 (d, 1H), 7,53 (t, 1H), 7,90 (t, 1H), 7,97 (t, 1H), 8,20 (m, 2H), 8,50 (t, 2H), 8.70 (d, 1H), 8,74 (d, 1H), 8,93 (d, 1H), 9,08 (d, 1H), 9,36 (d, 1H).

2.4.2 Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpy)]ClO₄

Σε ποτηράκι ζέσεως των 100 ml προστίθενται 50 mg (0,0925 mmol) του συμπλόκου (1)PF₆ τα οποία διαλύονται σε 50 ml άνυδρης ακετόνης. Στη συνέχεια, και αφού έχει γίνει πλήρης διάλυση του συμπλόκου στην ακετόνη, στο διαυγές πλέον διάλυμα αυτό προστίθενται 5 μl κορεσμένου διαλύματος NaClO₄ σε άνυδρη ακετόνη. Καταβυθίζεται ακαριαία πορτοκαλί ίζημα το οποία συλλέγεται με διήθηση, εκπλένεται με άνυδρη ακετόνη (2 × 5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό σε P_2O_5 . Απόδοση : 85%. Στοιχειακή ανάλυση $C_{21}H_{16}O_4ClN_3Pt$ (θεωρητικά): C: 38,8%, H : 2,5%, N : 6,5%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά) : C : 38,5%, H : 2,4%, N : 6,8%. ¹H NMR (dmso-d₆) : 7,25 (t, 1H), 7,31 (t, 1H), 7,38 (d, 1H), 7,55 (t, 1H), 7,85 (d, 1H), 7,94 (t, 1H), 8,00 (t, 1H), 8,23 (m, 2H), 8,51 (t, 2H), 8,74 (d, 1H), 8,78 (d, 1H), 8,96 (d, 1H), 9,11 (d, 1H), 9,39 (d, 1H).

2.5 Σύνθεση των συμπλόκων της μορφής [PtXI(ppy)(dmso)]

2.5.1 Σύνθεση του συμπλόκου [PtCl(ppy)(dmso)]

Το σύμπλοκο αυτό έχει παρασκευαστεί από άλλες ερευνητικές ομάδες κι έχει χαρακτηριστεί⁴¹, ωστόσο εμείς παρουσιάζουμε παρακάτω μια διαφορετική συνθετική πορεία. 50 mg (0,09 mmol) του συμπλόκου (1)Cl διαλύονται σε 1 ml dmso. H 2,2'διπυριδίνη που απελευθερώνεται από αυτήν την αντίδραση απομακρύνεται μέσω εκχύλισης με επτάνιο καθώς είναι πολύ διαλυτή σε αυτό. Στο διάλυμα που απομένει βρίσκεται το επιθυμητό σύμπλοκο το οποίο απομονώνεται μέσω εξάτμισης μέχρι ξηρού υπό μειωμένη πίεση. Το κίτρινο κρυσταλλικό στερεό που προκύπτει εκπλένεται με μεθανόλη (2 × 3ml) και ξηραίνεται υπό κενό σε P_2O_5 . Απόδοση : 60%. Στοιχειακή ανάλυση C₁₁H₁₄CINOPtS (θεωρητικά) : C : 33,7%, H : 3,0%, N : 3,0%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά) : C : 33,5%, H : 2,7%, N : 2,8%. ¹H NMR (CD₂Cl₂) : 7,20 (m, 2H), 7,27 (t, 1H), 7,56 (t, 1H), 7,78 (d, 1H), 7,90 (t, 1H), 8,30 (d, 1H), 9,61 (d, 1H), 3,60 (s, 6H).

2.5.2 Σύνθεση του συμπλόκου [PtBr(ppy)(dmso)]

50 mg (0,08 mmol) του συμπλόκου (1)Br διαλύονται σε 1 ml dmso. H 2,2'διπυριδίνη που απελευθερώνεται από αυτήν την αντίδραση απομακρύνεται μέσω εκχύλισης με επτάνιο καθώς είναι πολύ διαλυτή σε αυτό. Στο διάλυμα που απομένει βρίσκεται το επιθυμητό σύμπλοκο το οποίο απομονώνεται μέσω εξάτμισης μέχρι ξηρού υπό μειωμένη πίεση. Το κίτρινο κρυσταλλικό στερεό που προκύπτει εκπλένεται με μεθανόλη (2 × 3ml) και ξηραίνεται υπό κενό σε P_2O_5 . Απόδοση : 60%. Στοιχειακή ανάλυση $C_{11}H_{14}BrNOPtS$ (θεωρητικά) : C : 30,78%, H : 2,78%, N : 2,76%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά) : C : 30,5%, H : 2,52%, N : 2,51%. ¹H NMR (CD₂Cl₂) : 7,20 (m, 2H), 7,24 (t, 1H), 7,54 (t, 1H), 7,79 (d, 1H), 7,89 (t, 1H), 8,35 (d, 1H), 9,88 (d, 1H), 3,71 (s, 6H).

2.5.3 Σύνθεση του συμπλόκου [Ptl(ppy)(dmso)]

50 mg (0,08 mmol) του συμπλόκου (1)Ι διαλύονται σε 1 ml dmso. H 2,2'-διπυριδίνη που απελευθερώνεται από αυτήν την αντίδραση απομακρύνεται μέσω εκχύλισης με επτάνιο καθώς είναι πολύ διαλυτή σε αυτό. Στο διάλυμα που απομένει βρίσκεται το επιθυμητό σύμπλοκο το οποίο απομονώνεται μέσω εξάτμισης μέχρι ξηρού υπό μειωμένη πίεση. Το κίτρινο κρυσταλλικό στερεό που προκύπτει εκπλένεται με μεθανόλη (2 × 3ml) και ξηραίνεται υπό κενό σε P_2O_5 . Απόδοση : 60%. Στοιχειακή ανάλυση $C_{11}H_{14}INOPtS$ (θεωρητικά) : C : 28,17%, H : 2,55%, N : 2,53%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά) : C : 27,98%, H : 2,46%, N : 2,40%. ¹H NMR (CD₂Cl₂) : 7,18 (m, 2H), 7,23 (t, 1H), 7,56 (t, 1H), 7,79 (d, 1H), 7,91 (t, 1H), 8,34 (d, 1H), 10,27 (d, 1H), 3,88 (s, 6H).

⁴¹ L. Pazderski, t. Pawlak, J. Sitkowski, L. Kozerski, E.Szlyk, Magn. Reson. Chem. 2009, 47, 932-941.

3 КЕФАЛАЮ 30

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Χαρακτηρισμός- Σύνθεση συμπλόκων

3.1.1 Σύνθεση συμπλόκων

Τα κυκλομεταλλικά ορθομεταλλικά σύμπλοκα με μικτούς υποκαταστάτες, όπως για παράδειγμα έναν υποκαταστάτη που περιέχει άτομο άνθρακα κι έναν που δεν περιέχει, συντίθενται συνήθως με τον σχηματισμό χηλικού δακτυλίου μέσω της αυθόρμητης αποπρωτονίωσης του ατόμου του άνθρακα⁴² (εικόνα 3.1). Γενικά, η κινητική διάσπασης του δεσμού C-H για τον σχηματισμό αυτού του είδους συμπλόκων είναι αργή. Παλαιότερα γινόταν με τη χρήση λιθιομένων υποκαταστατών.



Εικόνα 3.1: Γενική απεικόνιση σχηματισμού κυκλομεταλλικών, ορθομεταλλικών συμπλόκων.

Συγκεκριμένα για τον σχηματισμό του συμπλόκου [Pt(ppy)(Hppy)Cl], ως πηγή λευκοχρύσου χρησιμοποιήθηκε το άλας K₂PtCl₄. Ο υποκαταστάτης 2-φαινυλπυριδίνη είναι πολύ ισχυρός σ-δότης λόγω του ατόμου του άνθρακα, είναι βασικός υποκαταστάτης και δρα ως πυρηνόφιλο. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι H₂O και αιθοξυαιθανόλη σε αναλογία 1/1. Η αντίδραση που ακολουθείται είναι η παρακάτω :



Εικόνα 3.2: Αντίδραση σχηματισμού του συμπλόκου [Pt(ppy)(Hppy)Cl].

Αρχικά λοιπόν, με την προσθήκη 2 ή περισσότερων ισοδυνάμων 2φαινυλπυριδίνης, σχηματίζεται το σύμπλοκο $[Pt_2(\mu-Cl)_2(ppy)_2]$ το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με την περίσσεια της 2-φαινυλπυριδίνης, 'σπάνε' οι γέφυρες των χλωρίων, και σχηματίζεται το τελικό σύμπλοκο. Αξίζει να σημειωθεί ότι από αυτήν την αντίδραση προκύπτει μόνο το trans-N,N σύμπλοκο, καθώς το cis- σύμπλοκο ισομερίζεται γρήγορα στο trans- λόγω του πολύ ισχυρού trans φαινομένου του σ-άνθρακα⁴³.

Στη συνέχεια παρασκευάστηκε το σύμπλοκο (1) PF₆ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

⁴² J. P. Collman, L. S. Hegedus, Principles and Application of OrganotransitionMetal Chemistry University Science Books: Mill Valley, CA, 1980, p 592.

⁴³ G.W.V. Cave, F.P. Fanizzi, R.J. Deeth, W. Errington, J.P. Rourke, Organometallics, 2000, **19**, 1355–1364.



Εικόνα 3.3: Αντίδραση σχηματισμού του συμπλόκου [Pt(ppy)(Hppy)Cl στο [Pt(ppy)(bpy)]PF₆.

Το σύμπλοκο αυτό έπειτα μετατρέπεται με αλλαγή του αντισταθμιστικού ιόντος στα σύμπλοκα (1)X (X = F, Cl, Br, I). Ως πηγή των ιόντων των αλογόνων X χρησιμοποιήθηκαν τα αλογονίδια των αλκαλιμετάλλων τους που είναι διαλυτά στην ακετόνη. Καθώς το σύμπλοκο (1)PF₆ είναι ευδιάλυτο στην ακετόνη τα προκύπτοντα (1)X σύμπλοκα καταβυθίζονται ως στερεά από ακετονικά διαλύματα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

[Pt(ppy)(bpy)]PF₆ + AX → [Pt(ppy)(bpy)]X + APF₆

Εικόνα 3.4: Αντίδραση σχηματισμού των συμπλόκων της μορφής (1)Χ.

Με τον ίδιο τρόπο συντέθηκαν και τα (1) $Y = NO_3$, CIO_4).

3.1.2 Αναλυτικός Χαρακτηρισμός των συμπλόκων (1)Χ

3.1.2.1 Φασματομετρία μάζας

Τα φάσματα ESI-MS των συμπλόκων του γενικού τύπου [Pt(ppy)(bpy)]Χ ανεξαρτήτως του αντισταθμιστικού ιόντος κάθε φορά, είναι όμοια. Στα φάσματα παρατηρείται μια κορυφή που αντιστοιχεί στο μονοφορτιακό ιόν. Καθώς η τιμή αυτή ταιριάζει σχεδόν απόλυτα με την αντίστοιχη θεωρητική τιμή, μπορεί εύκολα να αποδοθεί στο μοριακό ιόν [Pt(ppy)(bpy)]⁺.

Συγκεκριμένα, το φάσμα ESI-MS του συμπλόκου [Pt(ppy)(bpy)]Cl μετρήθηκε σε αραιό υδατικό διάλυμα στην περιοχή για τα θετικά ιόντα και παρουσίασε ένα σύμπλεγμα (cluster) κορυφών με τη χαρακτηριστική ισοτοπική κατανομή του λευκοχρύσου, σε λόγο m/z = 505,0978. Ο λόγος αυτός αντιστοιχεί στο μονοφορτιακό ιόν [Pt(ppy)(bpy)]⁺ καθώς σχεδόν ταυτίζεται με τη θεωρητική του τιμή η οποία είναι m/z = 505,0986.



Εικόνα 3.5: Το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα ESI-MS για το μονοφορτιακό ιόν [Pt(ppy)(bpy)]⁺ και το φάσμα που λήφθηκε για το μονοφορτιακό αυτό ιόν.

Για το σύμπλοκο (1)F, σε αραιό υδατικό διάλυμα, το αντίστοιχο σύμπλεγμα κορυφών είχε λόγο m/z = 505,0986, για το (1)Br είναι 505,0984, ενώ για το (1)I σε ακετόνη 505,0988.

Το σύμπλοκο (1)PF₆ μετρήθηκε σε αραιό διάλυμα ακετόνης κι έδωσε μία μόνο κορυφή σε λόγο m/z = 505,0985.

3.1.2.2 Θερμική ανάλυση

Τα σύμπλοκα (1)PF₆, (1)F, (1)Cl, (1)Br και (1)Ι μελετήθηκαν και με θερμική ανάλυση και πιο συγκεκριμένα με θερμοσταθμική (TG) και διαφορική θερμική ανάλυση (DTA). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα σύμπλοκα (1)Cl, (1)Br και (1)Ι αποσυντίθενται με τον ίδιο τρόπο, ενώ το (1)PF₆ διαφέρει.

Ειδικότερα, το σύμπλοκο (1)Cl αποσυντίθεται σε τρία βήματα. Αυτό φαίνεται και από το διάγραμμα της διαφορικής θερμικής του ανάλυσης (DTA) στο οποίο παρατηρούνται δύο ενδόθερμες διεργασίες και μία εξώθερμη. Η τελευταία περιλαμβάνει δύο κορυφές καθώς διακρίνεται κι ένας ώμος . Ο ώμος διακρίνεται ευκρινέστερα στο σύμπλοκο (1)Br ενώ στο σύμπλοκο (1)I έχει διαχωριστεί πλήρως και έχει πάρει την μορφή δύο κορυφών. Στο πρώτο βήμα λοιπόν αντιστοιχεί η απώλεια των δύο κρυσταλλικών H₂O η οποία θεωρητικά ισούται με το 6,24% του συμπλόκου, ενώ πειραματικά βρέθηκε στο 5,53%. Η απώλεια αυτή συμβαίνει σε ένα εύρος θερμοκρασιών από τους 60 °C έως τους 130 °C και αντιστοιχεί σε ενδόθερμη διεργασία. Στο δεύτερο βήμα αντιστοιχεί η απώλεια των δύο υποκαταστατών, της 2-φαινυλπυριδίνης και της 2,2'-διπυριδίνης, που θεωρητικά αντιστοιχεί σε ποσοστό 53,7% ενώ πειραματικά βρέθηκε στο 53,14%. Η διεργασία αυτή λαμβάνει χώρα σε ένα εύρος θερμοκρασιών από τους 130 °C έως τους 471 °C. Το τρίτο και τελευταίο βήμα της θερμικής αποσύνθεσης αντιστοιχεί στην απώλεια του χλωρίου με θεωρητική τιμή 6,14% και πειραματική 6,65%.



Εικόνα 3.6 : Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης και διαφορικής θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου (1)Cl.

Στη θερμική ανάλυση του συμπλόκου (1)Br οι δύο ενδόθερμες διεργασίες δεν αλλάζουν και λαμβάνουν χώρα στην ίδια θερμοκρασία με τις αντίστοιχες του (1)Cl. Η διεργασία που διαφέρει είναι η εξώθερμη η οποία γίνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Έτσι το διάγραμμά του διαμορφώνεται ως εξής : Στο πρώτο βήμα αντιστοιχεί η απώλεια των δύο κρυσταλλικών H₂O με ποσοστό 5,38% (θεωρητικό ποσοστό 5,79%), το δεύτερο βήμα που είναι η απώλεια των υποκαταστατών αντιστοιχεί σε ποσοστό 49,1% (θεωρητικό ποσοστό 49,9%). Τέλος, η απώλεια του αλογόνου λαμβάνει χώρα στους 528-600 °C με ποσοστό 12,6% της αρχικής μάζας (θεωρητικό ποσοστό 12,85%).



Εικόνα 3.7 : Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης και διαφορικής θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου (1)Br.

Στο σύμπλοκο (1)Ι οι δύο ενδόθερμες διεργασίες ακολουθούν το μοτίβο των δύο προηγούμενων συμπλόκων και βρίσκονται στις ίδιες σχεδόν θερμοκρασίες. Αντίθετα, παρατηρούνται δύο κορυφές που αντιστοιχούν σε εξώθερμες διεργασίες, μία της απώλειας του ιωδίου και μία της απώλειας τμήματος υποκαταστατών. Ακόμη, το σύμπλοκο αυτό έχει ένα κρυσταλλικό H₂O και όχι δύο όπως τα προηγούμενα, το οποίο φεύγει στο πρώτο βήμα με ποσοστό απώλειας 2,91% (θεωρητικό ποσοστό 2,77%). Το δεύτερο βήμα αντιστοιχεί και πάλι σε απώλεια των δύο υποκαταστατών. Το τρίτο βήμα αντιστοιχεί σε απώλεια του ιωδίου, με ποσοστό 19,47% (θεωρητικό ποσοστό 19,5%) λαμβάνει χώρα σε εύρος θερμοκρασιών από τους 501 °C έως τους 632 °C.



Εικόνα 3.8: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης και διαφορικής θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου (1)Ι.

Το σύμπλοκο (1)PF₆ διαφέρει από τα προηγούμενα σύμπλοκα. Δεν περιέχει κανένα κρυσταλλικό H₂O, οπότε στο πρώτο βήμα, που αντιστοιχεί σε μια ενδόθερμη διεργασία, έχουμε την απώλεια μέρους των δύο υποκαταστατών, σε ένα εύρος θερμοκρασιών από τους 120 °C έως τους 358 °C. Στη συνέχεια, στην πρώτη εξώθερμη διεργασία λαμβάνει χώρα η απώλεια του PF₆ σε ποσοστό 22,8% (θεωρητικό ποσοστό 22,2%) σε εύρος θερμοκρασιών από 358 °C έως 464 °C. Στη δεύτερη εξώθερμη διεργασία αντιστοιχεί το υπόλοιπο μέρος του ενός εκ των δύο υποκαταστατών σε εύρος θερμοκρασιών από 464 °C.

Γενικά, όλα τα σύμπλοκα παρουσιάζουν ομοιότητες στον τρόπο απώλειας των υποκαταστατών και αυτό που διαφέρει είναι το αντισταθμιστικό ανιόν το οποίο φεύγει σε διαφορετικό εύρος θερμοκρασιών κάθε φορά. Το σύμπλοκο με τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα είναι το (1)Ι, το οποίο αποσυντίθεται ολοκληρωτικά στη μεγαλύτερη θερμοκρασία σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα σύμπλοκα, δηλαδή στους 632 °C.

Γενικά για τα σύμπλοκα (1)Cl, (1)Br και (1)Ι που μελετήσαμε, μπορέσαμε να γράψουμε τις εξής θερμοχημικές εξισώσεις :



Εικόνα 3.9: Πιθανή θερμοχημική εξίσωση των συμπλόκων της μορφής (1)Χ.

Ενώ για το σύμπλοκο (1)
PF6 δεν μπορεί να γραφεί η ακριβής θερμοχημική εξίσωση.

Ακόμη, από την θερμική ανάλυση που διεξήγαμε, επιβεβαιώσαμε και τους προτεινόμενους τύπους των συμπλόκων που μελετάμε.

3.1.2.3 Αγωγιμομετρική μελέτη

Τα ζεύγη ιόντων στις ιοντικές ενώσεις έχουν να κάνουν με την έλξη μεταξύ ανιόντων και κατιόντων στο διάλυμα. Τόσο για τα μέταλλα που ανήκουν στις κύριες ομάδες, όσο και για τα μέταλλα μετάπτωσης, τα χημικά είδη που προκύπτουν κατά την επιδιαλύτωση, περιέχουν έναν αριθμό μορίων του διαλύτη κοντά ή και μέσα στη σφαίρα ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Οι Winstein⁴⁴ και Cram⁴⁵ έχουν προτείνει την ύπαρξη δύο ειδών ζευγών ιόντων: αυτά που έχουν 'στενή' επαφή, κι αυτά που έχουν πιο χαλαρή επαφή καθώς διαχωρίζονται από τον διαλύτη. Στη δεύτερη περίπτωση μπορούμε να διακρίνουμε και κάποιες υποκατηγορίες όπως τα δύο ιόντα να διαχωρίζονται από ένα στρώμα διαλύτη (ζεύγος ιόντων όπου τα δύο ιόντα μοιράζονται ουσιαστικά τον διαλύτη), ή κάθε ιόν του ζεύγους να έχει το δικό του στρώμα διαλύτη γύρω του (ζεύγος ιόντων που διαχωρίζονται από τον διαλύτη). Έχει προταθεί άλλη μια πιθανή μορφή ζευγών ιόντων κατά την οποία το αντισταθμιστικό φαίνεται να εισχωρεί στη σφαίρα ένταξης του μεταλλικού κέντρου καθώς έχει βρεθεί ότι η ακτίνα του είναι μικρότερη από το σύνολο των ακτίνων van der Waals των ιόντων⁴⁶. Τέλος, για τα μέταλλα μετάπτωσης υπάρχει άλλη μία μορφή κατά την οποία το ανιόν βρίσκεται στην πρώτη σφαίρα ένταξης του μεταλλικού κατιόντος και περιλαμβάνει ένα άτομο δότη⁴⁷. Η παραπάνω εισαγωγή σχετίζεται με τη δυνατότητα των ενώσεων (1)Χ να διίστανται στο διάλυμα. Για τον λόγο αυτό μετρήθηκαν οι μοριακές αγωγιμότητες Λm σε διάφορους διαλύτες και θερμοκρασίες.

⁴⁴ S. Winstein, G. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 1958, **80**, 169.

⁴⁵ D. J. Cram, J. L. Mateos, F. Hauck, A. Langemann, K. R. Kopecky, W. D. Nielsen, A. Allinger, J. Am. Chem. Soc., 1959, **81**, 5774.

⁴⁶ G. Boche, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1992, **31**, 731.

⁴⁷ P. S. Pregosin, Magn. Reson. Chem., 2016.



Εικόνα 3.10: Σχηματική απεικόνιση των τεσσάρων ειδών ζευγών ιόντων.

Οι μοριακές αγωγιμότητες διαλυμάτων συγκέντρωσης 1,2 × 10⁻⁴ M των συμπλόκων (1)F, (1)Cl, (1)I, (1)PF₆ μετρήθηκαν σύμφωνα με τη σχέση $M_m = \frac{\kappa}{c}$, όπου κ η μετρούμενη αγωγιμότητα και c η συγκέντρωση. Οι μοριακές αγωγιμότητες μετρήθηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών, καθώς η θερμοκρασία επηρεάζει την ιοντική αγωγιμότητα των ανιόντων και των κατιόντων στα υδατικά διαλύματα σύμφωνα με τη σχέση :

$\lambda^{\circ} = \lambda^{\circ}_{25} \circ_{C} (1 + \alpha(\theta - 25))$

όπου θ είναι η θερμοκρασία σε °C και α = 0,02 για όλα τα ιόντα έκτος από τα H⁺ και OH⁻. Σύμφωνα λοιπόν με την παραπάνω εξίσωση , η αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Λόγω των διαφορετικών διαλυτοτήτων των συμπλόκων, τα (1)F, (1)Cl μετρήθηκαν σε H₂O, το (1)I σε dmf και το (1)PF₆ σε ακετόνη. Για το (1)F η αγωγιμότητα βρέθηκε αρκετά υψηλή, 266 S cm² mol⁻¹. Η τιμή αυτή δείχνει ότι η δέσμευση του ανιόντος F στο κατιόν είναι χαλαρή ώστε το σύμπλοκο να ιονίζεται πλήρως δίνοντας τιμές μοριακής αγωγιμότητας που είναι μεγαλύτερες ακόμη και από τις αντίστοιχες για τους ηλεκτρολύτες 1: 1. Η μεγαλύτερη τιμή της Λm οφείλεται πιθανότατα τόσο στη μεγάλη ευκινησία του ιόντος F⁻, όσο και στη δυνατότητα να σχηματίζονται πολυφορτιακά κατιόντα από την υδρόφοβη συσσώρευση συμπλόκων του τύπου [(1)_n]ⁿ⁺. Για το σύμπλοκο (1)Cl η αγωγιμότητα βρέθηκε 24 S cm² mol⁻¹ τιμή πολύ χαμηλότερη από τις αντίστοιχες για ηλεκτρολύτη 1: 1, κοντά ωστόσο στην τιμή των μη ηλεκτρολυτών. Αυτό υποδεικνύει ότι το σύμπλοκο (1)Cl δεν είναι ηλεκτρολύτης 1:1 και πιθανόν διίσταται μερικώς, καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η αγωγιμότητα τέτοιου είδους ηλεκτρολυτών είναι 100-140 S cm² mol⁻¹. Έτσι το σύμπλοκο του ιωδίου δεν είναι ηλεκτρολύτης στο dmf και είναι πιθανόν να ανήκει στην κατηγορία των ζευγών ιόντων

που βρίσκονται σε στενή επαφή, ή το Ι βρίσκεται σταθερά συνδεδεμένο στον λευκόχρυσο. Ανάλογα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν για το σύμπλοκο (1) PF_6 .

Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα, στο σύμπλοκο (1)F με αύξηση της θερμοκρασίας κατά 30 °C, η αγωγιμότητά του διπλασιάζεται. Αυτό θα μπορούσε να ερμηνευθεί ως διαίρεση των πολυφορτιακών ιόντων [(1)_n]ⁿ⁺ σε μικρότερες και περισσότερο ευκίνητες μονάδες. Στο σύμπλοκο (1)Cl με την αύξηση της θερμοκρασίας η αγωγιμότητα αυξάνεται αμελητέα, που σημαίνει ότι μάλλον δεν υπάρχει περαιτέρω διάσπαση των όποιων πιθανών συσσωματωμάτων έχουν δημιουργηθεί. Τέλος, το (1)I δεν παρουσιάζει καμία αλλαγή σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών οπότε και παραμένει μη ηλεκτρολύτης.

Το σύμπλοκο (1)Br δεν κατέστη δυνατό να μελετηθεί με αγωγιμομετρία καθώς έχει πολύ μικρή διαλυτότητα σε H₂O, οπότε δε θα μπορούσε το αποτέλεσμα να είναι συγκρίσιμο με τα υπόλοιπα, ενώ σε dmf διασπάται. Ακόμη, το σύμπλοκο (1)PF₆ δεν μελετήθηκε σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες λόγω του χαμηλού σημείου ζέσεως της ακετόνης.

3.1.3 Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων (1)X, (1)PF6

3.1.3.1 UV-Vis

3.1.3.1.1 Τα φάσματα των συμπλόκων (1)Χ (X= F, Cl, Br, I, PF6) σε στερεά κατάσταση

Οι ενώσεις που σε στερεά κατάσταση εμφανίζουν δομές γραμμικής συσσώρευσης (columnar stacking) με σχετικά μεγάλες αποστάσεις Pt- Pt (>4 Å), έχουν παρόμοια φάσματα ορατού- υπεριώδους τόσο σε στερεά κατάσταση όσο και σε διάλυμα (π.χ K₂PtCl₄ με απόσταση Pt-Pt 4,13 Å ⁴⁸). Αντίθετα, οι ενώσεις με μικρότερες αποστάσεις μετάλλουμετάλλου (3-3,5 Å) παρουσιάζουν διαφορετικά φάσματα στη στερεά κατάσταση και σε διάλυμα. Συνήθως η διαφορά αυτή έγκειται σε μια μικρής έντασης κορυφή σε χαμηλή ενέργεια (μεγάλο λ_{max}) που δεν παρατηρείται στο διάλυμα. Η κορυφή αυτή η οποία παρατηρείται μόνον στη στερεά κατάσταση και οφείλεται σε μετάπτωση Ptd₂₂ \rightarrow Ptp₂, συχνά και με τη συμμετοχή της MLCT, λόγω της γειτνίασης των ατόμων του λευκοχρύσου στον άξονα z. Εκτός από αυτήν την κορυφή όλες οι υπόλοιπες κορυφές υπάρχουν και στα φάσματα των διαλυμάτων των ενώσεων αυτών όπως θα δούμε στη συνέχεια, έχοντας ωστόσο υποστεί μετατοπίσεις.

Στα φάσματα των ενώσεων (1)F, (1)Cl, (1)Br, (1)I σε στερεά κατάσταση παρατηρείται λοιπόν μια ταινία στα 505-516 nm, που μπορεί να αποδοθεί σε αυτήν τη μετάπτωση (Ptd_{z2}->Ptp_z). Η ταινία αυτή παρατηρείται στα φάσματα των συμπλόκων αυτών, ενώ στο σύμπλοκο με αντισταθμιστικό το ιόν PF₆⁻ δεν παρατηρήθηκε, υποδεικνύοντας έτσι ότι το αλογόνο παίζει σημαντικό ρόλο στη γραμμική συσσώρευση των τετραγωνικών συμπλόκων. Επίσης, παρατηρείται μια μεταβολή του λ_{max} της κορυφής αυτής σε μικρότερο λ_{max} καθώς το μέγεθος του αλογόνου μικραίνει. Η απουσία της κορυφής στο (1)PF₆ θα μπορούσε να ερμηνευθεί με βάση τα από πάνω καθώς το ανιόν PF₆⁻ είναι ογκώδες σε σχέση με τα αλογόνα κι εμποδίζει τη γραμμική συσσώρευση. Οι Textor και Oswald⁴⁹, έχουν

⁴⁸ R. G. Dickinson, J. Am. Chem. Soc., 1922, **44**, 2404-2411.

⁴⁹ M. Textor, H. R. Oswald, Z. Anorg. Allg. Chem., 1974, **407**, 244-256.

υποστηρίξει για το φάσμα σε στερεά κατάσταση του $[Pt(ppy)Cl_2]$ ότι η ταινία στα 520 nm οφείλεται στη μετατόπιση προς το ερυθρό της ³MLCT (d₂₂ \rightarrow π^{*}). Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις παρατηρήσεις μας καθώς η αντίστοιχη ταινία στα σύμπλοκα (1)X αποδόθηκε σε μετάπτωση $Ptd_z^2 \rightarrow Ptp_z$. Ακόμη, στα φάσματά των (1)X και (1)PF₆ οι ταινίες μεταξύ 290-304 nm οφείλονται σε π \rightarrow π^{*} μεταπτώσεις τόσο από τη 2-φαινυλπυριδίνη όσο και από τη 2,2'-διπυριδίνη. Τέλος η ταινία που παρατηρείται στα 420-445 nm αποδίδεται στην ³MLCT (dPt \rightarrow π^{*} L).



Εικόνα 3.11: Φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων (1)X (X = F, Cl, Br, I) και (1)PF₆ σε στερεά κατάσταση.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης των συμπλόκων της μορφής (1)Χ σε στερεά κατάσταση (λmax/nm).

Ένωση	λ _{abs} /nm
[Pt(ppy)(bpy)]F	262, 445, 516
[Pt(ppy)(bpy)]Cl	304, 434, 505
[Pt(ppy)(bpy)]Br	299, 435, 514
[Pt(ppy)(bpy)]I	290, 427, 511
[Pt(ppy)(bpy)]PF ₆	303, 420

3.1.3.1.2 Τα φάσματα των συμπλόκων 1X (X= F, Cl, Br) σε H_2O και (1)l, PF₆ σε dmf

Γενικά, στα σύμπλοκα του λευκοχρύσου με διιμίνες παρατηρούνται τρεις τύποι ταινιών απορρόφησης στην περιοχή του ορατού-υπεριώδους. Αυτές είναι οι IL (intra-ligand transitions) $\pi \rightarrow \pi^*$, or MLCT (metal to ligand charge transfer) Pt $\rightarrow \delta_{\mu}$ (π*) και οι μεταπτώσεις LF (ligand field). Οι ταινίες που αποδίδονται σε IL π \rightarrow π* μεταπτώσεις, είναι χαρακτηριστικές για διιμίνες όπως το bpy και δεν επηρεάζονται σημαντικά από τους υπόλοιπους υποκαταστάτες του συμπλόκου. Τα σύμπλοκα με διπυριδίλιο λοιπόν παρουσιάζουν μια έντονη ταινία απορρόφησης στα 310-330 nm με ε > 10000. Οι μεταπτώσεις LF είναι δύσκολο να παρατηρηθούν στα σύμπλοκα αυτά γιατί συνήθως επικαλύπτονται από έντονες ταινίες του τύπου ΙL και MLCT. Η ενέργεια αυτής της μετάπτωσης είναι πολύ ευαίσθητη σε πολλούς παράγοντες που μπορεί να επηρεάζουν το πεδίο του υποκαταστάτη. Τέλος, η απορρόφηση της ¹MLCT Pt -> διιμίνη εμφανίζεται στην ίδια περιοχή του φάσματος για τέτοιου είδους σύμπλοκα, σε χαμηλότερη ενέργεια σε σχέση με τις αντίστοιχες απορροφήσεις των Pt \rightarrow αμίνη, Pt \rightarrow C≡N⁵⁰. Οι ταινίες ¹MLCT είναι συχνά δύσκολο να εντοπιστούν λόγω αλληλοεπικάλυψης από τις απορροφήσεις ΙL. Τα περισσότερα σύμπλοκα του Pt με διιμίνες παρουσιάζουν έναν ώμο στα 330-360 nm σε υδατικά διαλύματα, ο οποίος μπορεί να αποδοθεί στην μετάπτωση Pt \rightarrow διιμίνη (π*) με τη χαμηλότερη ενέργεια.

Λόγω διαλυτότητας αλλά και αποσύνθεσης των συμπλόκων σε διάφορους διαλύτες τα σύμπλοκα (1)F, Cl, Br λήφθηκαν σε H₂O ενώ τα (1)I και (1)PF₆ σε dmf.



Εικόνα 3.12: Φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων (1)X (X = F, Cl, Br) σε υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου.

⁵⁰ H. Isci, W. R. Mason, Inorg Chem., 1975, **14**, 905-912.

Ένωση	$\lambda_{abs}/nm (10^3 \epsilon/M^{-1} cm^{-1})$
[Pt(ppy)(bpy)]F	234 (15.300), 250 _{sh} , 313 (6.500), 362 _{sh} , 406 _{sh}
[Pt(ppy)(bpy)]Cl	235 (18.200), 252 _{sh} , 312 (8.100), 361 _{sh} , 405 _{sh}
[Pt(ppy)(bpy)]Br	233 (18.800), 251 _{sh} , 312 (8.400), 360 _{sh} , 405 _{sh}
[Pt(ppy)(bpy)]I	268 (25.200), 317 (16.000), 370 (6.400), 405 _{sh}
[Pt(ppy)(bpy)]PF ₆	266 (26.200), 316 (12.300), 368 (5.500), 403 _{sh}

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης των συμπλόκων της μορφής (1)X σε H_2O ($\lambda max/nm \in M^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Στα σύμπλοκα (1)F, (1)Cl και (1)Br εμφανίζεται μια κορυφή περίπου στα 236 nm με ε = 18800 για το Br και ε = 18200 για το Cl, ενώ για το F το ε είναι 15300. Επίσης εμφανίζεται ένας ώμος στην ίδια περιοχή στα 250 nm και για τις τρεις αυτές ενώσεις καθώς και μια ταινία στα 312 nm με ε = 6500 για το F, ε = 8100 για το Cl και ε = 8400 για το Br. Τόσο το λ_{max} των κορυφών αυτών, όσο και η τιμή του ε συμφωνούν με μεταπτώσεις π \rightarrow π^{*} των υποκαταστατών 2,2'-διπυριδίνη και 2-φαινυλπυριδίνη όπως έχει παρατηρηθεί και στη βιβλιογραφία⁵¹. Ακόμη, και οι τρεις ενώσεις εμφανίζουν μια κορυφή στα 360 nm που παρουσιάζεται ως ώμος και αποδίδεται στην μετάπτωση ³MLCT (d_{Pt} \rightarrow π^{*}_{ppy}), ενώ στα 405 nm η ταινία που εμφανίζεται και πάλι ως ώμος μπορεί να αποδοθεί στην μετάπτωση ¹MLCT (d_{Pt} \rightarrow π^{*}_{bpy}) σύμφωνα με τον Kvam και τους συνεργάτες του⁵².

Αν η διιμίνη αντικατασταθεί από έναν μη αρωματικό, χηλικό υποκαταστάτη όπως η αιθυλενοδιαμίνη, το φάσμα που προκύπτει έχει πολλές ομοιότητες με αυτό του συμπλόκου $[Pt(ppy)Cl_2]^-$. Εκτός από την ΙL π \rightarrow π* μετάπτωση που αποδίδεται στην 2-φαινυλπυριδίνη στα 230 nm, παρουσιάζει και μια έντονη, ευρεία κορυφή στα 380 nm που αποδίδεται σε MLCT μετάπτωση ($d_{Pt} \rightarrow \pi^*_{ppy}$). Γενικά, είναι ένα φάσμα που παρουσιάζει αρκετές διαφορές σε σχέση με τα φάσματα των συμπλόκων της μορφής [Pt(ppy)(N,N'-diimine)]⁺. Η κυριότερη διαφορά είναι η εμφάνιση μιας νέας, έντονης ταινίας απορρόφησης που βρίσκεται σε μεγαλύτερο μήκος κύματος και η οποία παρατηρείται στα 410 - 440 nm και αποδίδεται στην μετάπτωση MLCT ($d_{Pt} \rightarrow \pi^*_{N,N'-diimine}$). Σύμφωνα με τα ηλεκτροχημικά δεδομένα και τη σειρά των επιτρεπτών ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων στα σύμπλοκα αυτά η ενέργεια των π* τροχιακών του κυκλομεταλλικού υποκαταστάτη (ppy) είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη ενέργεια των π* τροχιακών του υποκαταστάτη της διιμίνης κι έτσι προκύπτει η ακόλουθη σειρά για τις χαμηλότερες απλές διεγερμένες καταστάσεις των συμπλόκων αυτών: ¹MLCT $(d_{Pt} \rightarrow \pi^*_{N,N'-\text{diimine}}) < {}^1MLCT (d_{Pt} \rightarrow \pi^*_{ppy})$. Ωστόσο η σειρά των τριπλά διεγερμένων καταστάσεων μπορεί να διαφέρει. Η διεγερμένη κατάσταση που βρίσκεται σε χαμηλότερη ενέργεια αποδίδεται στην μετάπτωση ³MLCT (d_{Pt}→π*_{N,N'-diimine})⁵³. Στο αντίστοιχο σύμπλοκο $[Pt(ppy)(phen)]^+$ σε dmf παρατηρείται στα 482 nm αλλά πολύ πιο ασθενής σε ένταση⁴⁶.

⁵¹ V. H. Houlding, V. M. Miskowski, Coord. Chem. Rec., 1991, **111**, 145-152.

⁵² P. I. Kvam, M. V. Puzyk, K. P. Balashev, J. Songstad, Acta Chem. Scan., 1995, **49**, 335-343.

⁵³ K. P. Balashev, M. V. Puzyk, V. S. Kotlyar, M. V. Kulikova, Coord. Chem. Rev., 1997, **159**, 109-120.

Λόγω της μικρής διαλυτότητας που παρουσιάζει το σύμπλοκο (1)Ι δεν κατέστη δυνατό να το μελετήσουμε στο H₂O. Ταυτόχρονα διαπιστώσαμε από τα φάσματα NMR ότι το σύμπλοκο αυτό παραμένει σταθερό σε dmf ένω τα (1)F, (1)Cl και (1)Br διασπόνται στον διαλύτη αυτό. Γι' αυτόν τον λόγο, το σύμπλοκο (1)I, το μελετήσαμε σε dmf. Γενικά στον διαλύτη αυτό, οι ταινίες που αποδίδονται στις IL μεταπτώσεις π \rightarrow π* του bpy και ppy μετατοπίζονται σε χαμηλότερες ενέργειες, στα 268 nm με ε = 25200 και στα 317 nm με ε = 16000, ενώ ο ώμος στα 250 nm απουσιάζει, γεγονός που συμφωνεί με τη βιβλιογραφία⁵². Η ταινία που αποδίδεται στην μετάπτωση ³MLCT (d_{Pt} \rightarrow π*_{ppy}) βρίσκεται κι αυτή ελαφρώς μετατοπισμένη σε σχέση με τα προηγούμενα σύμπλοκα σε H₂O, στα 370 nm με ε = 6400 και ο ώμος που αποδίδεται στην μετάπτωση ¹MLCT (d_{Pt} \rightarrow π*_{bpy}) βρίσκεται στα 405 nm.



Εικόνα 3.13: Φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων (1) Και (1) PF_6 σε διάλυμα dmf σε θερμοκρασία δωματίου.

Παράλληλα διαπιστώσαμε ότι το σύμπλοκο (1)PF₆ δεν καταστρέφεται σε dmf κι έτσι μελετήσαμε και αυτό σε αυτόν τον διαλύτη. Παρατηρούνται λοιπόν, όπως και στο σύμπλοκο (1)I, δύο ταινίες, η πρώτη στα 266 nm με ε = 26200 και η δεύτερη στα 316 με ε = 12300 που αποδίδονται στις IL π \rightarrow π* μεταπτώσεις της 2,2'-διπυριδίνης και της 2φαινυλπυριδίνης. Η κορυφή στα 368 nm με ε = 5500 αποδίδεται στην μετάπτωση ³MLCT (d_{Pt} \rightarrow π*_{ppy}), ενώ ο ώμος στα 405 nm που υπάρχει στο σύμπλοκο (1)I απουσιάζει.

3.1.3.2 Περίθλαση ακτίνων-Χ κόνεως p-XRD

Από τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων-Χ σε σκόνη των συμπλόκων (1)Χ και (1)PF₆ προκύπτει ότι τα (1)Cl, (1)Br και (1)Ι παρουσιάζουν τα ίδια μορφολογικά χαρακτηριστικά και είναι ισοδομικά, ενώ το σύμπλοκο (1)PF₆ φαίνεται ότι διαφέρει αρκετά από αυτά. Ακόμη, το σύμπλοκο (1)F είναι άμορφο.



Εικόνα 3.14: Απεικόνιση των φασμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ κόνεως των συμπλόκων (1)Χ.

3.1.3.3 Χαρακτηρισμός συμπλόκων της μορφής (1)X (X = F, Cl, Br, I) και (1)PF₆ με φασματοσκοπία NMR.

Στο φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου (1)PF₆ σε ακετόνη-d₆ διακρίνονται 16 διαφορετικά σήματα συντονισμού, όσα και τα πρωτόνια του συμπλόκου γεγονός που δείχνει ότι όλα τα πρωτόνια είναι μη ισοδύναμα (εικόνα 3.15). Σε 4 κορυφές από αυτές παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές-δορυφόροι του λευκοχρύσου με σταθερές σύζευξης ³J_{Pt-H} = 44, 21, 39 και 51 Hz. Η απόδοση των ταινιών για κάθε δακτύλιο έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων COSY και TOCSY (εικόνα 3.16).



Εικόνα 3.15: Φάσμα ¹H NMR του συμπλόκου (1) PF_6 σε acetone-d₆.

Το πρωτόνιο H6 της 2,2'-διπυριδίνης παρουσιάζει μετατόπιση +0.89 ppm σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη με ³J_{Pt-H} = 44 Hz, ενώ το πρωτόνιο H6' παρουσιάζει μετατόπιση +0.66 ppm με ${}^{3}J_{Pt-H}$ = 21 Hz υποδεικνύοντας την ένταξη της μέσω N1 και N1'⁵⁴. Η άνιση αυτή μετατόπιση οφείλεται πιθανόν στην άνιση ισχύ του δεσμού Pt-N1 και Pt-N1' καθώς το άτομο Ν1' βρίσκεται σε θέση trans- ως προς τον φαινυλικό δακτύλιο και τον δεσμό Pt-C. Το γεγονός αυτό ενισχύει την παραπάνω θεωρία ότι ο δεσμός Pt-C επηρεάζει πολύ περισσότερο τη μετατόπιση του πρωτονίου Η6' λόγω της trans- επίδρασης στον δεσμό Pt-N1'. Οι σταθερές σύζευξης ${}^{3}J_{Pt-H}$ για τα γειτονικά πρωτόνια των δεσμών Pt-N1_{bpy} και Pt-N'ppy είναι 44 και 39 Hz αντίστοιχα, τιμές τυπικές για ενταγμένους πυριδινικούς δακτυλίους⁵⁵. Ωστόσο, η σταθερά σύζευξης ${}^{3}J_{Pt-H}$ του Pt-N1' είναι πολύ μικρή, μόλις 21 Hz⁵⁶ γεγονός που υποδηλώνει ότι ο δεσμός αυτός είναι αρκετά μακρύτερος λόγω του ισχυρού σ δεσμού Pt-C που βρίσκεται σε θέση trans- ως προς αυτόν⁵⁷.Οι μετατοπίσεις των υπόλοιπων πρωτονίων της 2,2'-διπυριδίνης είναι επίσης σε υψηλότερα ppm με μικρότερες όμως διαφορές σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη (πίνακας 3) κι εμφανίζονται σε ζεύγη ανά δύο (Η3-Η3', Η4-Η4', Η5-Η5'). Σε ότι αφορά τα πρωτόνια της 2-φαινυλπυριδίνης, υπάρχει απουσία του πρωτονίου Η2 στον φαινυλικό δακτύλιο που δηλώνει την αποπρωτονίωσή του και τον σχηματισμό κυκλομεταλλικής ένωσης. Παράλληλα στην κορυφή που αποδίδεται στο Η3 εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές-δορυφόροι της πλατίνας με ³J_{Pt-H}= 51 Hz, χαρακτηριστική τιμή για παρόμοια σύμπλοκα⁵⁸. Η ισχύς του σδεσμού, όπως φαίνεται από την τιμή του ³J_{Pt-H}, είναι μεγάλη πιθανόν λόγω του μεγάλου αρνητικού φορτίου του άνθρακα που μοιράζεται μεταξύ του λευκοχρύσου αλλά και του αρωματικού δακτυλίου. Τα πρωτόνια του πυριδινικού δακτυλίου της 2-φαινυλπυριδίνης είναι μετατοπισμένα σε υψηλότερες τιμές της κλίμακας ppm σε σχέση με εκείνα του ελεύθερου υποκαταστάτη (0.3- 0.4 ppm) ενώ του φαινυλικού είναι μετατοπισμένα σε χαμηλότερες τιμές εκτός από το Η6. Χαρακτηριστική είναι η τιμή της μετατόπισης του Η6' του πυριδινικού δακτυλίου κατά 0.43 ppm σε χαμηλότερα πεδία, που αποδεικνύει και την ένταξη στον λευκόχρυσο.

⁵⁴ T. Pawlak, L. Pazderski, J. Sitkowsky, L. Kozerski, E. Szlyk, Magn. Reson. Chem., 2011, **49**, 59-64.

⁵⁵ N. Godbert, T. Pugliese, I. Aiello, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, Eur. J. Inorg. Chem., 2007, **32**, 5105-5111.

⁵⁶ M. R. Plutino, L. Fenech, S. Stoccoro, S. Rizzato, C. Castellano, A. Albinati, Inorg. Chem., 2010, **49**, 407-418.

⁵⁷ R. Romeo, G. Arena, L. M. Scolaro, M. R. Plutino, Inorg. Chim. Acta, 1995, **240**, 81-92.

⁵⁸ L. Pazderski, T. Pawlak, J. Sitkowski, L. Kozerski, E. Szlyk, Magn. Reson. Chem., 2009, **47**, 932-941.

Η απόδοση των κορυφών των πρωτονίων Η6, Η6' της διπυριδίνης και Η6' της 2φαινυλπυριδίνης στηρίζεται στο γεγονός του ότι ο δεσμός Pt-N1' είναι ασθενέστερος λόγω της επίδρασης του ατόμου του C της φαινυλπυριδίνης που βρίσκεται σε trans- θέση. Επιπλέον, στο φάσμα NOESY του συμπλόκου υπάρχουν διασταυρούμενες κορυφές ανάμεσα στα Η6'ppy και Η6'bpy, Η3ppy και Η6bpy.



Εικόνα 3.16: Φάσμα COSY δύο διαστάσεων του συμπλόκου (1)PF₆ σε acetone-d₆.

Πίνακας 3: Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, του ελεύθερου υποκαταστάτη της 2,2'-διπυριδίνης και του συμπλόκου (1) PF6 σε ακετόνη-d6.

	Bipyridine								Phenylpyridine							
	H6′	H5′	H4'	H3′	H6	H5	H4	H3	H6′	H5′	H4'	H3′	H3	H4	H5	H6
bpy	8.67	7.41	7.91	8.48	8.67	7.41	7.91	8.48								
рру									8.68	7.29	7.82	7.88	7.49	7.43	7.49	8.14
(1)PF ₆	9.32	8.09	8.56	8.81	9.58	8.04	8.61	8.75	9.11	7.62	8.28	8.21	7.48	7.33	7.28	7.84
Δδ *	+0.65	+0.68	+0.65	+0.33	+0.89	+0.63	+0.70	+0.27	+0.43	+0.33	+0.48	+0.33	-0.01	-0.10	-0.21	+0.30
* \ & / 8																

Δὸ (ὸ_{συμπλ} - ᠔_{υποκ})

Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων της μορφής (1)Y (X = NO3⁻, ClO4⁻) με φασματοσκοπία ¹Η NMR ακολουθεί παρόμοιο τρόπο με το σύμπλοκο (1)PF₆ και παρουσιάζεται στο παράρτημα σελίδα 93 πίνακας S1.

Τα φάσματα ¹Η NMR για τα σύμπλοκα (1)F, (1)Cl και (1)Br μελετήθηκαν στη μέγιστη κοινή συγκέντρωση η οποία είναι 1 mM σε D₂O. Το σύμπλοκο (1)Ι λόγω της πολύ μικρής του διαλυτότητας σε D₂O (25 °C) μελετήθηκε σε dmf-d₇. Στον διαλύτη αυτόν διαπιστώθηκε ότι τα άλλα τρία σύμπλοκα, (1)F, (1)Cl και (1)Br, διασπόνται κι έτσι δεν κατέστη δυνατό να μελετηθούν όλα τα σύμπλοκα συγκριτικά στον ίδιο διαλύτη. Στα φάσματα ¹H NMR των συμπλόκων αυτών έχουμε πάλι 16 διακριτά σήματα πρωτονίων όπως και στο σύμπλοκο (1)PF₆, άρα και σε αυτά τα σύμπλοκα τα πρωτόνια των τεσσάρων δακτυλίων των δύο υποκαταστατών είναι μη ισοδύναμα. Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων δίνονται στον Πίνακα 4. Επιπλέον, το πρωτόνιο H2 της 2-φαινυλπυριδίνης απουσιάζει, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης είναι ενταγμένος χηλικά από το άτομο του αζώτου και του άνθρακα (C2). Ωστόσο παρατηρούνται μικρές διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις μεταξύ των τριών αυτών συμπλόκων και κυρίως μεταξύ του (1)F με τα άλλα δύο, (1)Cl και (1)Br, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στην παρουσία του διαφορετικού ανιόντος αλογόνου ως αντισταθμιστικό.

Η απόδοση των κορυφών έγινε με χρήση φάσματος δύο διαστάσεων COSY (εικόνα 3.17) και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 4).

	Bipyridine							Phenylpyridine								
	H6′	H5′	H4′	H3′	H6	H5	H4	H3	H6′	H5′	H4'	H3′	H3	H4	H5	H6
bpy	8.65	7.54	8.02	8.07	8.65	7.54	8.02	8.07								
(1)F	8.22	7.22	7.82	7.67	8.64	7.03	7.72	7.73	8.03	6.72	7.68	7.39	6.71	6.63	6.94	7.04
	-0.43	-0.32	-0.20	-0.40	-0.01	-0.51	-0.30	-0.34								
(1)Cl	8.15	7.16	7.70	7.60	8.55	6.95	7.77	7.58	7.92	6.66	7.60	7.30	6.56	6.59	6.73	6.95
	-0.50	-0.38	-0.32	-0.47	-0.10	-0.59	-0.35	-0.49								
(1)Br	8.16	7.14	7.72	7.60	8.58	6.94	7.73	7.65	7.94	6.64	7.60	7.32	6.56	6.50	6.80	6.93
	-0.51	-0.36	-0.30	-0.47	-0.08	-0.60	-0.29	-0.42								

Πίνακας 4: Χημικές μετατοπίσεις του ελεύθερου υποκαταστάτη της 2,2'-διπυριδίνης κι επιλεγμένων συμπλόκων της μορφής (1)X (F, Cl, Br) σε D₂O.



Εικόνα 3.17: Φάσμα COSY δύο διαστάσεων του συμπλόκου (1)Cl σε D_2O .

Οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων των υποκαταστατών βρίσκονται σε υψηλότερα πεδία (χαμηλότερα ppm) σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη και σε μερικές περιπτώσεις η διαφορά αυτή είναι έως και +0.60 ppm (στο σύμπλοκο (1)Br, το πρωτόνιο H5). Η συμπεριφορά αυτή δεν αποτελεί την περίπτωση της κλασσικής μετατόπισης των πρωτονίων του υποκαταστάτη σε υψηλότερα ppm, λόγω απόσυρσης ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τα άτομα δότες στο μέταλλο. Σύμφωνα με τον Κοtze και τους συνεργάτες του⁵⁹ η συμπεριφορά αυτή είναι τυπική όταν δημιουργούνται υδρόφοβες συσσωματωμένες μονάδες (aggregates) σε υδατικά διαλύματα. Το φαινόμενο αυτό θα σχολιαστεί και θα μελετηθεί εκτενώς σε παρακάτω κεφάλαια. Τέλος απουσιάζουν οι τυπικές κορυφές δορυφόροι του λευκοχρύσου που στο σύμπλοκο (1)PF₆ υπήρχαν στα πρωτόνια H6 και H6' της 2,2'-διπυριδίνης και στα H6' και H3 της 2-φαινυλπυριδίνης, γεγονός που πιθανόν σχετίζεται με τη χρήση του D₂O ως διαλύτη και έχει παρατηρηθεί και στη βιβλιογραφία ^{60,61,62}.

Το σύμπλοκο (1)Ι μελετήθηκε με φασματοσκοπία ¹Η NMR σε dmf-d₇. Τα σήματα που παρατηρούνται είναι 16 που αντιστοιχούν στα πρωτόνια του συμπλόκου που είναι ανισοδύναμα. (εικόνα 3.18). Το πρωτόνιο H2 της 2-φαινυλπυριδίνης και πάλι απουσιάζει και σε συνδυασμό με την μετατόπιση του H6' της ppy δείχνει ότι είναι ενταγμένη χηλικά. Γενικά ως φάσμα παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το φάσμα του συμπλόκου (1)PF₆ ακόμη και στις χημικές μετατοπίσεις του και γι' αυτόν το λόγο η απόδοση των κορυφών

⁵⁹ I. A. Kotze, W. K. Gerber, Y. S. Wu, K. R. Koch, Dalton Trans., 2013, **42**, 3791-3801.

⁶⁰ Y. S. Wu, *PhD dissertation*, University of Cape Town, 2002.

⁶¹ C. Po, A. Y. Y. Tam, K. M. C. Wong, V. W. W Yam, J. Am. Chem. Soc., 2011, **133**, 12136.

⁶² V. W. W. Yam, K. H. Y. Chan, K. M. C Wong, B. W. K. Chu, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, **45**, 6169.

έγινε με βάση το σύμπλοκο του PF_6 και παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 5). Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι κάποιες από τις κορυφές του φάσματος είναι σημαντικά διαπλατυσμένες γεγονός που δεν παρατηρείται στο σύμπλοκο (1) PF_6 .



Εικόνα 3.18: Το φάσμα του συμπλόκου (1)Ι σε dmf-d₇.

Πίνακας 5: Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, του ελεύθερου υποκαταστάτη της 2,2'-διπυριδίνης και του συμπλόκου (1) σε dmf-d₇.

	Bipyridine									Phenylpyridine						
	H6'	H5′	H4′	H3′	H6	H5	H4	H3	H6′	H5′	H4'	H3′	H3	H4	H5	H6
bpy	8.72	7.46	7.97	8.47	8.72	7.46	7.97	8.47								
(1)	9.32	8.10	8.62	8.93	9.57	8.10	8.62	8.93	9.19	7.65	8.33	8.33	7.47	7.35	7.31	7.95
	+0.60	+0.64	+0.65	+0.46	+0.85	+0.64	+0.65	+0.46								

Η διαπλάτυνση των κορυφών που παρατηρείται στα σύμπλοκα (1)F, (1)Cl και (1)Br σε D₂O αλλά και συγκεκριμένων κορυφών του (1)I στο dmf-d₇ θα συζητηθεί και θα μελετηθεί εκτενώς σε επόμενη ενότητα.

3.2 Μελέτη με NMR των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων

3.2.1 Επίδραση της συγκέντρωσης στη χημική μετατόπιση των πρωτονίων των συμπλόκων (1)F και (1)Cl

Στη συνέχεια μελετήθηκε η χημική μετατόπιση των πρωτονίων των συμπλόκων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση, τόσο σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 1 mM όσο και σε μεγαλύτερες μέχρι να σχηματισθεί κορεσμένο διάλυμα. Η διαλυτότητα στους 298 K βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη για το (1)F που σχημάτισε κορεσμένο διάλυμα περίπου 14 mM. Γενικά η διαλυτότητα μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους του αλογόνου δημιουργώντας κορεσμένα διαλύματα σε ποικίλες συγκεντρώσεις, σύμφωνα με σειρά (1)F (14 mM) > (1)Cl (6 mM) > (1) Br (1 mM) >> (1)I. Έτσι για το (1)F λήφθηκαν τα φάσματα σε συγκεντρώσεις 0.24, 0.75, 1.2, 2.5, 4, 6, 9, 12, και 14 mM, το (1)Cl 0.75, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5 και 6 mM, ενώ για τα (1) Br και το (1)I δεν μελετήθηκαν λόγω της μικρής διαλυτότητας τους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στους πίνακες S2-S9 και στα παρακάτω διαγράμματα (εικόνες 3.19, 3.20).

Το σύμπλοκο (1)F παρουσιάζει σημαντική εξάρτηση της χημικής μετατόπισης δ, από τη συγκέντρωση, για όλα τα πρωτόνια των υποκαταστατών του. Όπως φαίνεται και από τα παρακάτω διαγράμματα (εικόνα 3.19) όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, τα σήματα των πρωτονίων μετατοπίζονται σε υψηλότερα πεδία που σημαίνει ότι αυξάνεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα γύρω τους. Το φαινόμενο αυτό είναι συνυφασμένο με τη συσσώρευση αρωματικών δακτυλίων (stacking). Το αρωματικό π-π stacking αναφέρεται σε ελκτικές, μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αρωματικών δακτυλίων οι οποίοι περιέχουν π συζυγιακούς δεσμούς^{63, 64}. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6 τα πρωτόνια του φαινυλικού δακτυλίου Β της ppy, μετατοπίζονται σχεδόν ισόποσα υποδεικνύοντας ότι ο δακτύλιος αυτός συμμετέχει με όλη του την 'επιφάνεια' στο stacking. Ακόμη όλα τα πρωτόνια των πυριδινικών δακτυλίων εμφανίζουν μεγάλες μετατοπίσεις και φαίνεται να συμμετέχουν και αυτά. Με άλλα λόγια όλοι οι αρωματικοί δακτύλιοι των υποκαταστατών του σμπλόκου (1) λόγω των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων συσσωρεύονται ο ένας πάνω στον άλλον δημιουργώντας συσσωματωμένες μονάδες (aggregates)⁶⁵.

⁶³ M.O. Sinnokrot, E.F. Valeev, C.D. Sherill, J. Am. Chem. Soc., 2002, **124**, 10887-10893.

⁶⁴ M. S. Cubberley, B. L. Iverson, J. Am. Chem. Soc., 2001, **123**, 7560-7563.

⁶⁵ V. C. H. Wong, C. Po, S. Y. L. Leung, A. K. W. Chan, S. Yang, B. Zhu, X. Cui, V. W. W. Yam, J. Am. Chem. Soc.,



Εικόνα 3.19: Διαγράμματα που παρουσιάζουν τη συσχέτιση της συγκέντρωσης του συμπλόκου (1)F σε D₂O με τη χημική μετατόπιση. Α ο πυριδινικός δακτύλιος της 2-φαινυλπυριδίνης, B ο φαινυλικός δακτύλιος της 2-φαινυλπυριδίνης, C ο δακτύλιος της 2,2'-διπυριδίνης που βρίσκεται απέναντι από τον Α και D ο δακτύλιος της 2,2'-διπυριδίνης που βρίσκεται απέναντι από τον Β.

	А		В		С		D
H6′	-0.47	H6	-0.40	H6'	-0.51	H6	-0.44
H5′	-0.30	H5	-0.42	H5'	-0.33	H5	-0.36
H4'	-0.31	H4	-0.36	H4'	-0.33	H4	-0.18
H3′	-0.31	H3	-0.38	H3′	-0.34	H3	-0.37

Πίνακας 6: Η μεταβολή των χημικών μετατοπίσεων $\Delta \delta = \delta_{6mM} - \delta_{0.75mM}$ του συμπλόκου (1)F σε D₂O.

Το σύμπλοκο (1)Cl έχει μικρότερη διαλυτότητα στο H₂O σε σχέση με το (1)F οπότε δεν κατέστη δυνατό να μελετηθεί στο ίδιο πλήθος συγκεντρώσεων. Μελετήθηκε λοιπόν σε συγκέντρωση από 0.75 mM έως 6 mM. Και πάλι με την αύξηση της συγκέντρωσης παρατηρούμε μετατόπιση των κορυφών των πρωτονίων σε υψηλότερα πεδία υποδεικνύοντας φαινόμενα συσσώρευσης των αρωματικών δακτυλίων του συμπλόκου. Βέβαια, οι μεταβολές αυτές είναι μικρότερες όπως φαίνεται από την εικόνα 3.20 και τον πίνακα 7 που ακολουθούν.



Εικόνα 3.20: Διαγράμματα που παρουσιάζουν τη συσχέτιση της συγκέντρωσης του συμπλόκου (1)Cl σε D₂O με τη χημική μετατόπιση. Α ο πυριδινικός δακτύλιος της 2-φαινυλπυριδίνης, B ο φαινυλικός δακτύλιος της 2-φαινυλπυριδίνης, C ο δακτύλιος της 2,2'-διπυριδίνης που βρίσκεται απέναντι από τον Α και D ο δακτύλιος της 2,2'-διπυριδίνης που βρίσκεται απέναντι από

	А		В		С		D
H6′	-0.26	H6	-0.21	H6′	-0.23	H6	-0.23
H5′	-0.22	H5	-0.15	H5'	-0.18	H5	-0.19
H4'	-0.16	H4	-0.23	H4'	-0.17	H4	-0.17
H3′	-0.19	H3	-0.17	H3′	-0.15	H3	-0.14

Πίνακας 7: Η μεταβολή των χημικών μετατοπίσεων $\Delta \delta = \delta_{6mM} - \delta_{0.75mM}$ του συμπλόκου (1)Cl σε D₂O.

Οι διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των (1)F και (1)Cl υποδεικνύουν ότι οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων στο σύμπλοκο με αντισταθμιστικό το F⁻ είναι ισχυρότερες από εκείνες του Cl⁻. Αυτό πιθανόν να υποδηλώνει ότι τα ιόντα F⁻ και Cl⁻ συμμετέχουν στο stacking των αρωματικών δακτυλίων του συμπλόκου καταλαμβάνοντας κάποιο χώρο ανάμεσα στις μονάδες του συμπλόκου. Έτσι το F⁻ ως μικρότερου μεγέθους ανιόν ευνοεί την εγγύτερη προσέγγιση των δακτυλίων από το Cl⁻.

Μια άλλη χρήσιμη πληροφορία που μπορούμε να εξάγουμε από τις καμπύλες της μεταβολής της χημικής μετατόπισης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση είναι το δ_0 , δηλαδή η χημική μετατόπιση άπειρης αραίωσης όπου οι μονάδες του συμπλόκου είναι απομονωμένες μεταξύ τους και το δ_c που είναι η χημική μετατόπιση για τον μεγαλύτερο βαθμό συσσωμάτωσης.

Δακτύλιος	Πρωτόνια	δ _o (ppm)	δ _c (ppm)	
	Н6'рру	8,30	7,76	
А	Н5'рру	6,80	6,62	
	Н4'рру	7,92	7,58	
	НЗ'рру	7,67	7,18	
	Н6рру	7,36	6,80	
В	Н5рру	7,30	6,70	
	Н4рру	7,04	6,64	
	НЗрру	6,80	6,67	
	H6'	8,60	8,08	
С	H5'	7,50	7,08	
	H4'	8,15	7,72	
	H3'	7,98	7,55	
	H6	9,10	8,32	
D	H5	7,32	6,81	
	H4	7,75	7,48	
	H3	7,97	7,54	

Πίνακας 8: Οι τιμές δ_o και δ_c των πρωτονίων του συμπλόκου (1)F.
Δακτύλιος	Πρωτόνια	δ _o (ppm)	δ _c (ppm)
	Н6'рру	8,16	7,71
А	Н5'рру	6,82	6,51
	Н4'рру	7,70	7,46
	НЗ'рру	7,44	7,18
	Н6рру	7,10	6,82
В	Н5рру	6,79	6,65
	Н4рру	6,77	6,44
	НЗрру	6,65	6,44
	H6'	8,30	8,02
С	H5'	7,11	7,06
	H4'	7,82	7,56
	H3'	7,68	7,46
	H6	8,70	8,38
D	H5	7,10	6,88
	H4	7,90	7,65
	H3	7,72	7,49

Πίνακας 9: Οι τιμές δ_0 και δ_c των πρωτονίων του συμπλόκου (1)Cl.

Κάνοντας την ίδια μελέτη για το σύμπλοκο (1)PF₆ παρατηρήσαμε ότι η συγκέντρωση δεν επηρεάζει πρακτικά τις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων του όπως συμβαίνει με τα άλλα σύμπλοκα. Πράγματι, οι χημικές μετατοπίσεις σε συγκέντρωση 3 mM, 6 mM και 12 mM, μεταβάλλονται στο όριο του πειραματικού σφάλματος (± 0,01 ppm). Συνεπώς στο συγκεκριμένο σύμπλοκο δεν παρατηρείται stacking αρωματικών δακτυλίων που παρατηρείται στα άλλα σύμπλοκα. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι τα αντισταθμιστικά ιόντα και δη τα αλογόνα, συμμετέχουν ή παίζουν κάποιον ρόλο στο φαινόμενο αυτό. Το PF₆⁻ κατά πάσα πιθανότητα, λόγω μεγέθους, εμποδίζει το stacking των αρωματικών δακτυλίων.

3.2.2 Φασματοσκοπία δύο διαστάσεων NOESY

Όταν ένα πρωτόνιο είναι κορεσμένο, τα πρωτόνια που βρίσκονται σε χωρική εγγύτητα υπόκεινται σε αύξηση της έντασης του σήματός τους, η οποία ονομάζεται φαινόμενο Overhauser (Nuclear Overhauser Effect, NOE)⁶⁶. Η μοναδικότητα του φαινομένου αυτού σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους NMR, έγκειται στο ότι δεν εξαρτάται από τις σταθερές σύζευξης μέσω των δεσμών, αλλά έχει να κάνει μόνο με τη χωρική εγγύτητα των πρωτονίων. Πιο απλά, η ένταση του σήματος NOE δίνει πληροφορίες αναφορικά με το πόσο κοντά βρίσκονται δύο πρωτονίων που βρίσκονται σε απόσταση έως 4 Å, ενώ για μεγαλύτερα μόρια το όριο είναι τα 5 Å.

Το μέγιστο δυνατό NOE εξαρτάται από τον χρόνο συσχέτισης (correlation time), ο οποίος κατά ένα μεγάλο μέρος συναρτάται από το μοριακό βάρος και το ιξώδες του διαλύτη. Μεγάλο μοριακό βάρος και μεγάλο ιξώδες οδηγούν σε μεγάλο correlation time. Το NOE είναι θετικό για μικρά μόρια (MB<600), πλησιάζει το μηδέν για μόρια μεσαίου μεγέθους (MB : 700-1200), ενώ γίνεται αρνητικό για μεγάλα μόρια (MB>1200) σε δεδομένης έντασης μαγνητικό πεδίο και δεδομένη θερμοκρασία.

Σε πειράματα, όπως το NOESY, τα σήματα NOE δημιουργούνται και στη συνέχεια αποσβένονται λόγω της χαλάρωσης του μαγνητικού ανύσματος (relaxation), συναρτήσει του mixing time (t_{mix}). Τα σήματα NOE συνεπώς, εμφανίζουν ένα μέγιστο ως συνάρτηση του t_{mix}. Η θέση αυτού του μεγίστου και ο ρυθμός αύξησής του εξαρτώνται από τον χρόνο συσχέτισης ή από το μοριακό βάρος και την απόσταση μεταξύ των πρωτονίων για ένα συγκεκριμένο σήμα NOE. Γενικά τα μεγάλα μόρια εμφανίζουν σήματα NOE σε μικρό t_{mix} ενώ τα μικρά μόρια σε πιο μεγάλο t_{mix}. Επίσης η μικρότερη απόσταση μεταξύ των πρωτονίων οδηγεί σε γρηγορότερη ανάπτυξη των σημάτων NOE και σε μεταβολή του μεγίστου σε μικρότερα t_{mix}. Γενικά υπάρχει μόνο ένα t_{mix} σε κάθε πείραμα NOE το οποίο αποτελεί την πιο σημαντική παράμετρο.

Για την περαιτέρω διερεύνηση του φαινομένου του αρωματικού π-π stacking που αναφέρθηκε παραπάνω ως μία πιθανή εξήγηση της μεταβολής των χημικών μετατοπίσεων των πρωτονίων των συμπλόκων σε υψηλότερα πεδία, τα σύμπλοκα (1)F και (1)Cl μελετήθηκαν με φασματοσκοπία δύο διαστάσεων NOESY. Τα φάσματα λήφθηκαν σε συγκεντρώσεις 12 mM για το (1)F και 6 mM για το (1)Cl σε διάφορα t_{mix}. Αυτό που παρατηρήθηκε και για τα δύο σύμπλοκα είναι ότι όλες οι κορυφές διασταύρωσης (crosspeaks) έχουν το ίδιο πρόσημο με τη διαγώνιο (αρνητικά NOE σήματα) σε μικρά t_{mix}, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη συσσωματωμάτων μεγάλου μοριακού βάρους.

Στα φάσματα 2D NOESY που πήραμε υπάρχουν τρία είδη crosspeaks. Ως (a) χαρακτηρίζονται οι crosspeaks των πρωτονίων μεταξύ των δύο υποκαταστατών (ppy↔bpy), ως (b) χαρακτηρίζονται οι crosspeaks μεταξύ των πρωτονίων του ίδιου υποκαταστάτη (ppy, bpy) και ως (c) οι crosspeaks που οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις πρωτονίων γειτονικών μονάδων συμπλόκων.

⁶⁶ D. Neuhaus, M. P. Williamson, The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conormational Analysis, 2nd ed., WILEY-VCH, New York, 2000.



Εικόνα 3.21: Φάσμα NOESY του συμπλόκου (1)F σε t_{mix} = 400 ms.

Συγκεκριμένα, στο φάσμα του (1)F σε t_{mix} = 400 ms παρατηρούνται κάποιες crosspeaks μέτριας έντασης οι οποίες χαρακτηρίζονται ως διαμοριακές. Οι κορυφές αυτές είναι οι c1-c10 και παρατηρούνται μεταξύ των πρωτονίων H6bpy-H6'bpy, H6bpy-H5'ppy, H3,4ppy-H6'bpy, H6'ppy-H5ppy, H4'ppy-H5ppy, H4'ppy-H3,4ppy, H5'bpy-H5'bpy, H5'bpy-H5'ppy, H5'bpy-H5'ppy, H5'bpy-H3,4ppy και H5bpy-H5'ppy. Λόγω της γεωμετρίας του συμπλόκου, οι crosspeaks αυτές αποδίδονται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ πρωτονίων γειτονικών μονάδων συμπλόκων. Ο διαμοριακός χαρακτήρας των κορυφών αυτών επαληθεύεται και από τη γραμμική αύξηση της έντασης τους σε συνάρτηση του t_{mix}^{67} . Στο διάγραμμα αυτό παρατηρείται ένα μέγιστο στα 630 ms και στη συνέχεια μία μείωση της έντασης.

⁶⁷ P. S. Denkova, L. V. Lokeren, I. Verbruggen, R. Willem, J. Phys. Chem. B, 2008, **112**, 10935-10941.



Εικόνα 3.22: Διάγραμμα της έντασης συγκεκριμένων κορυφών του συμπλόκου (1)F σε συνάρτηση με το mixing time.

Στην προσπάθεια λοιπόν οι crosspeaks αυτές να συσχετιστούν με μια δομή συσσωματωμένων μονάδων (aggregations) που οφείλεται και στις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις σχηματίστηκε το παρακάτω μοντέλο. Στο μοντέλο αυτό οι τέσσερις μονάδες του συμπλόκου (1) είναι προσανατολισμένες κατά τέτοιον τρόπο ώστε ο δακτύλιος Β της 2-φαινυλπυριδίνης να βρίσκεται σχεδόν πάνω από τον δακτύλιο C της 2,2'-διπυριδίνης επαληθεύοντας τις crosspeaks c3, c9, c5, c7. Βέβαια ο ακριβής προσανατολισμός των μονάδων του συμπλόκου στον χώρο δεν μπορεί να προσδιοριστεί με βεβαιότητα καθώς πολλά άλλα μοντέλα θα μπορούσαν να συμβαδίζουν με τα παραπάνω αποτελέσματα.



Εικόνα 3.23: Πιθανή δομή των συσσωματωμάτων του συμπλόκου της μορφής (1)Χ.

Ομοίως, στο φάσμα του συμπλόκου (1)Cl παρατηρούνται κάποιες μέτριας έντασης crosspeaks μεταξύ πρωτονίων γειτονικών μορίων. Το γεγονός ότι η ένταση των crosspeaks αυτών είναι μικρότερη σε σχέση με το σύμπλοκο (1)F υποδεικνύει είτε ότι το π-π stacking είναι πιο χαλαρό, είτε ότι ο πληθυσμός των συσσωματωμάτων είναι μικρότερος καθώς η μέγιστη συγκέντρωση που μπορεί να επιτευχθεί είναι μόλις 6 mM. Ωστόσο το παραπάνω μοντέλο θα μπορούσε αν ισχύει και για το σύμπλοκο αυτό. Και πάλι ο δακτύλιος B της 2-

φαινυλπυριδίνης βρίσκεται σχεδόν πάνω από τον δακτύλιο C της 2,2'-διπυριδίνης (c'4 : H6'bpy-H3,4ppy), ενώ παρατηρούνται κι άλλες διαμοριακές crosspeaks όπως οι c'1 : H6bpy-H6'bpy, c'2 : H6bpy-H5ppy, c'3 : H6'bpy-H5'ppy, και c'5 : H6'ppy-H3,4ppy. Oι crosspeaks c'1, c'2 και c'4 υπάρχουν και στο φάσμα NOESY του συμπλόκου (1)F ως c1, c2 και c3. H c'5 crosspeak υπάρχει μόνο στο φάσμα του (1)Cl.



Εικόνα 3.24: Φάσμα NOESY του συμπλόκου (1)Cl σε t_{mix} = 400 ms.

Αυτό που προκύπτει λοιπόν, είναι ότι και τα δύο αυτά σύμπλοκα φαίνεται να σχηματίζουν συσσωματώματα με παρόμοιο τρόπο. Ωστόσο, η φύση του αλογόνου και η συγκέντρωση επιδρούν στο stacking⁶⁸ και συνεπώς και στο βαθμό συσσωμάτωσης (aggregations) στα υδατικά τους διαλύματα.

3.2.3 Μέτρηση του συντελεστή διάχυσης D με φασματοσκοπία DOSY NMR

Για περαιτέρω διερεύνηση του βαθμού συσσωμάτωσης τα σύμπλοκα (1)F και (1)Cl μελετήθηκαν με DOSY NMR σε διάφορες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες.

Τα μόρια των υγρών ή τα μόρια των διαλυμένων ουσιών σε υγρά κινούνται. Η κίνηση αυτή είναι γνωστή ως κίνηση Brown και συχνά, χάριν απλούστευσης καλείται διάχυση. Εξαρτάται από πολλές φυσικές παραμέτρους όπως το μέγεθος και το σχήμα του

⁶⁸ A. Macchioni, G. Bellachioma, G. Cardaci, M. Travaglia, C. Zuccaccia, Organomet., 1999, **18**, 3061-3069.

μορίου, τη θερμοκρασία και το ιξώδες. Υποθέτοντας ότι το μόριο έχει σφαιρικό σχήμα, ο συντελεστής διάχυσης *D*, ορίζεται από την εξίσωση Stokes-Einstein :

$$D=\frac{kT}{6\pi\eta r_s}$$

όπου k η σταθερά του Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία, η το ιξώδες του υγρού και r_s η (υδροδυναμική) ακτίνα του μορίου⁶⁹⁷⁰.

Με τη χρήση ενός βαθμιδωτού (gradient) παλμού, τα μόρια μπορούν να ταξινομηθούν χωρικά με βάση τη θέση τους στο σωληνάκι NMR. Αν μετακινηθούν μετά την ταξινόμησή τους αυτή κατά τη διάρκεια του χρόνου διάχυσης (Δ) που ακολουθεί, η καινούρια τους θέση μπορεί να βρεθεί με τη χρήση ενός δεύτερου παλμού. Το μετρούμενο σήμα είναι το ολοκλήρωμα του όγκου όλου του δείγματος, ενώ η ένταση του σήματος NMR εξασθενεί εξαρτώμενη από τον χρόνο διάχυσης Δ, και την παράμετρο του βήματος, δ, σύμφωνα με τη σχέση:

$$I = Ioe^{-D\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{\delta}{3})}$$

όπου Ι είναι η παρατηρούμενη ένταση, Ιο είναι η ένταση αναφοράς, D ο συντελεστής διάχυσης, γ γυρομαγνητικός λόγος των παρατηρούμενων πυρήνων, g η ισχύς του βαθμιδωτού παλμού και Δ ο χρόνος διάχυσης.

Για την ακριβή μέτρηση των σταθερών διάχυσης το βήμα του βαθμιδωτού παλμού παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Οι παλμοί που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις διάχυσης πρέπει να είναι γραμμικοί κατά μήκος του όγκου του δείγματος, το οποίο στην πραγματικότητα σημαίνει ότι η αλλαγή στο πεδίο πρέπει να είναι γραμμική και συνεπώς ο παλμός του πεδίου πρέπει να είναι συνεχής.

Άλλη μια σημαντική πειραματική παράμετρος για τα τις μετρήσεις της διάχυσης είναι η διατήρηση της θερμοκρασίας σε σταθερό επίπεδο. Η αστάθεια της οδηγεί εύκολα σε διαφορετικές θερμοκρασιακές βαθμίδες στο σωληνάκι του δείγματος. Με άλλα λόγια υπάρχει διαφορετική θερμοκρασία στην κορυφή και στη βάση του δείγματος. Το ιξώδες του διαλύτη και η μεταβολή της θερμοκρασίας μπορούν να προκαλέσουν διάδοση θερμότητας στο σωληνάκι, δημιουργώντας έτσι ροή του διαλύτη. Αυτό έχει το ίδιο αποτέλεσμα με τη διάχυση, δηλαδή τα μόρια κινούνται αλλά αρκετά γρηγορότερα σε σχέση με το πώς θα κινούνταν λόγω διάχυσης και μόνο.

Αν χρησιμοποιούνται διαλύτες με χαμηλό ιξώδες, όπως το CDCI₃, μπορεί να πραγματοποιηθεί ένα παρόμοιο φαινόμενο, αν η θερμοκρασία είναι πολύ κοντά στο σημείο ζέσεως του διαλύτη. Ο διαλύτης λοιπόν εξατμίζεται και συμπυκνώνεται στην κορυφή του δείγματος και είτε σταγόνες του πέφτουν κάτω όταν υγροποιείται εκ νέου, είτε

⁶⁹ A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, Chem. Soc. Rev., 2008, **37**, 479-489.

⁷⁰ D. Nama, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, Magn. Reson. Chem., 2005, **43**, 246-250.

κυλάει' προς τα κάτω μέσω των τοιχωμάτων κι επιστρέφει στο διάλυμα. Αυτό το 'reflux' προκαλεί μία ροή η οποία διαταράσσει την μέτρηση της διάχυσης⁷¹.

Το σύμπλοκο (1)F σε D₂O και σε συγκέντρωση 1,2 mM δείχνει να αποτελείται κυρίως από ένα είδος συσσωματώματος με συντελεστή διάχυσης D = 2,4 × 10⁻¹⁰ m² s⁻¹. Η τιμή αυτή και με βάση την εξίσωση Stokes- Einstein μας δίνει υδροδυναμική ακτίνα του συμπλόκου 8,1 Å. Συγκριτικά με τη βιβλιογραφία, ο Kotze και οι συνεργάτες⁷² του εξετάζοντας το σύμπλοκο [Pt(phen)(L¹-S,O)]⁺ που ομοιάζει σε αυτά που εξετάζουμε εμείς, βρήκαν ότι για μία αντίστοιχη τιμή D = 2,42 × 10⁻¹⁰ m² s⁻¹ η υδροδυναμική ακτίνα του μορίου είναι 8,32 Å και ο μέσος αριθμός συσσωματωμάτων είναι 2,40, άρα το μόριο βρίσκεται σε μορφή διμερών.

Αυξάνοντας τη συγκέντρωση στα 6 mM και διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή στους 298 K παρατηρείται και πάλι ένα είδος συσσωματώματος με συντελεστή διάχυσης D = 2,02 × 10^{-10} m² s⁻¹. Η τιμή αυτή δίνει ένα r_s = 11,7 Å. Στη βιβλιογραφία, για αντίστοιχα σύμπλοκα, μία τιμή του συντελεστή διάχυσης παρόμοια με τη δική μας δίνει υδροδυναμική ακτίνα ίση με 9,84 Å και μέσο αριθμό συσσωματωμάτων 4,08 άρα δομή τετραμερούς.

Τέλος, σε συγκέντρωση 12 mM και σταθερή θερμοκρασία στους 298 K, ο συντελεστής διάχυσης του συμπλόκου (1)F σε D₂O είναι D = 1,57 × 10⁻¹⁰ m² s⁻¹. Από τη εξίσωση Stokes-Einstein προκύπτει ότι η υδροδυναμική ακτίνα του μορίου αυτού είναι ίση με 15,2 Å. Σύμφωνα και πάλι με τον Kotze και τους συνεργάτες⁵⁹ του για το αντίστοιχο σύμπλοκο με συντελεστή διάχυσης κοντά σε αυτόν που βρήκαμε εμείς, D = 1,55 × 10⁻¹⁰ m² s⁻¹, η υδροδυναμική ακτίνα του μορίου είναι 13,00 Å και ο μέσος αριθμός συσσωματωμάτων είναι 9,06, άρα πρόκειται για εννιαμερές.

⁷¹ C. S. Johnson Jr., Prog. NMR Spectrosc., 1999, **34**, 203-256.

⁷² I. A. Kotze, W. J. Gerber, Y. S. Wu, K. R. Koch, Dalton Trans., 2013, **42**, 3791-3801.



Εικόνα 3.25: Φάσμα DOSY NMR του συμπλόκου (1)F σε D_2O , σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, 1,2, 6 και 12 mM.

Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν και με τα αποτελέσματα της μελέτης με φασματοσκοπία δύο διαστάσεων NOESY. Το φάσμα NOESY του συμπλόκου (1)F σε συγκέντρωση 12 mM έδειξε κι αυτό την ύπαρξη συσσωματωμάτων στο διάλυμα καθώς παρατηρήθηκαν διαμοριακές crosspeaks. Επίσης, σύμφωνα και με τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης στη χημική μετατόπιση των πρωτονίων των συμπλόκων αυτών, η αύξηση της συγκέντρωσης μετατοπίζει τα σήματα σε υψηλότερα πεδία που όπως έχουμε πει, σημαίνει αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας γύρω τους, άρα συσσώρευση αρωματικών δακτυλίων. Αντίθετα, όσο μικραίνει η συγκέντρωση, τα σήματα συντονισμού των πρωτονίων μετατοπίζονται σε χαμηλότερα πεδία, υποδεικνύοντας έτσι ότι ο βαθμός συσσωμάτωσης μικραίνει και στο διάλυμα υπάρχουν απλούστερες δομές.

Το σύμπλοκο (1)F σε συγκέντρωση 12 mM και θερμοκρασία 318 K παρουσιάζει διασπορά με συντελεστές διάχυσης D = 3,98, 4,32 και 4,82 × 10⁻¹⁰ m² s⁻¹. Οι τιμές αυτές του συντελεστή διάχυσης αντιστοιχούν σε μικρές δομές, κυρίως μονομερή και διμερή. Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί τόσο με τη μελέτη του συμπλόκου αυτού με φασματοσκοπία ¹H NMR σε αυτή τη θερμοκρασία όπου παρατηρήθηκε διαλέπτυνση των κορυφών του φάσματος, όσο και με την αγωγιμομετρική μελέτη του όπου με την αύξηση της θερμοκρασίας η αγωγιμότητά του σχεδόν διπλασιάστηκε. Και στις δύο περιπτώσεις η ερμηνεία που δόθηκε ήταν ότι παρατηρούνται τα φαινόμενα αυτά λόγω του διαχωρισμού των συσσωματωμάτων [(1)_n]ⁿ⁺ σε μικρότερες δομές ίσως και μονομερείς.



Εικόνα 3.26: Φάσμα DOSY NMR του συμπλόκου (1) F σε D_2O στους 318 K.

Στην περίπτωση του συμπλόκου (1)Cl στη μέγιστη δυνατή συγκέντρωση, 6 mM, και στους 298 K έχουμε μεγάλη διασπορά και τιμές r_s που αντιστοιχούν σε μικρό βαθμό συσσωμάτωσης. Η διασπορά μπορεί να ερμηνευθεί και με βάση τα αποτελέσματα της αγωγιμομετρικής μελέτης του συμπλόκου αυτού, καθώς υπάρχουν μονάδες του συμπλόκου που παραμένουν αδιάστατες, κατιονικές μονάδες που μπορούν και συσσωματώνονται εύκολα (όπως στην περίπτωση του συμπλόκου (1)F) σε διάφορους βαθμούς, ή συνδυασμός και των δύο. Σε κάθε περίπτωση όμως, ο βαθμός συσσωμάτωσης είναι μικρότερος σε σχέση με το σύμπλοκο (1)F στην ίδια συγκέντρωση.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 318 Κ η διασπορά του συμπλόκου (1)Cl περιορίζεται στην τιμή 6,98 × 10⁻¹⁰ m² s⁻¹ που σημαίνει ότι στο διάλυμα κυριαρχεί κυρίως ένα είδος συμπλόκου, πιθανότατα μονομερές. Το γεγονός αυτό συμφωνεί και με τη διαλέπτυνση των κορυφών του φάσματος ¹Η NMR στη θερμοκρασία αυτή αλλά και με την τιμή της αγωγιμότητας που παραμένει αμετάβλητη με την άνοδο της θερμοκρασίας.



Εικόνα 3.27: Φάσμα DOSY NMR του συμπλόκου (1)Cl σε D_2O σε διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 298 και 318 Κ.

Σύμπλοκο	Т (К)	C (mM)	D ×(10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹)	r _s (Å)
		1,2	2,40	8,10
	298	6	2,02	11,70
(4)5		12	1,57	15,23
(1)F			3,98	10,28
	318	12	4,02	9,40
			4,82	8,47
	298	6	4,40	5,48
(1)Cl			5,13	4,67
	318	6	6,98	5,84

Πίνακας 10: Οι τιμές του συντελεστή διάχυσης D και της υδροδυναμικής ακτίνας r_s των συμπλόκων (1)F και (1)Cl σε διάφορες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες.

3.2.4 Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στα σύμπλοκα (1)F, (1)Cl, (1)Br, (1)I

Για την καλύτερη κατανόηση των φαινομένων που διέπουν τα υδατικά διαλύματά των παραπάνω συμπλόκων, μελετήθηκε η συμπεριφορά τους κατά την μεταβολή της θερμοκρασίας. Αρχικά, λήφθηκε το φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου (1) F σε συγκέντρωση 1 mM, δηλαδή στη μέγιστη κοινή συγκέντρωση, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, 10, 25 και 50 °C ώστε να διερευνηθεί η διαπλάτυνση των κορυφών που παρατηρήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στους 50 °C λοιπόν παρατηρήθηκε μία γενική και σημαντική διαλέπτυνση των κορυφών των πρωτονίων. Για παράδειγμα το πρωτόνιο Η6' της 2,2'διπυριδίνης παρουσιάζει $\Delta v_{1/2}$ = 11 Hz στους 50 °C ενώ στους 25 °C 19 Hz. Η διαλέπτυνση των κορυφών με την αύξηση της θερμοκρασίας υποδεικνύει ότι το περιβάλλον γύρω από τα πρωτόνια του συμπλόκου γίνεται πιο ομοιογενές. Αυτή η ομοιογένεια μπορεί να οφείλεται σε πολλούς κινητικούς και θερμοδυναμικούς παράγοντες. Ωστόσο έχοντας υπόψη την μορφή συσσωματωμάτων των μονάδων του συμπλόκου [(1)_n]ⁿ⁺ σε υδατικά μέσα, μπορούμε να ερμηνεύσουμε την πιο πάνω συμπεριφορά στη βάση ότι τα αρχικά συσσωματώματα διασπόνται σε μικρότερα τμήματα. Οι ολιγομερείς δομές, με συγκεκριμένη όμως δομή, μπορεί να έχουν ένα πιο ομοιογενές περιβάλλον για τα πρωτόνια των μονάδων των συμπλόκων. Έτσι, όταν το (1) βρίσκεται σε υδατικό διάλυμα σε μορφή συσσωματωμάτων και αυξηθεί η θερμοκρασία ενδεχομένως να ευνοείται η διάσπαση τους σε ολιγομερείς δομές. Ένα ανάλογο συμπέρασμα είχαμε εξάγει για το συγκεκριμένο σύμπλοκο, (1)F, και από την αγωγιμομετρική του μελέτη καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξανόταν και η αγωγιμότητά του δείχνοντας έτσι μια πιθανή διάσπαση των συσσωματωμάτων.

Ακόμη, στο φάσμα ¹Η NMR του (1)F στους 50 °C υπάρχουν κάποιες κορυφές, όπως αυτή που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H3' της 2-φαινυλπυριδίνης, όπου η διάσχυσή της σε διπλή κορυφή είναι πλήρης. Εναλλακτικά, η αύξηση της θερμοκρασίας θα μπορούσε να σχετίζεται με κάποιο άλλο φαινόμενο που επηρεάζει το χημικό περιβάλλον των πρωτονίων του συμπλόκου, όπως για παράδειγμα να αυξάνει την ταχύτητα μια διεργασίας (π.χ. ισομερισμού) γεγονός που οδηγεί επίσης σε διαλέπτυνση κορυφών.

Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται στους 10 °C, τα σήματα συντονισμού των πρωτονίων του συμπλόκου διαπλατύνονται σημαντικά (εικόνα 3.26), ενώ κάποια από αυτά συνενώνονται σε ένα ευρύ σήμα. Για παράδειγμα το Δν_{1/2} του πρωτονίου H6' της 2,2'-διπυριδίνης είναι 54 Hz, ενώ όλες οι κορυφές H5', H4 και H3 της 2-φαινυλπυριδίνης συνενώνονται σε μία. Στο σημείο αυτό είναι αναγκαίο να σημειωθεί ότι στο αντίστοιχο φάσμα που λήφθηκε στους 50 °C τα πρωτόνια αυτά εμφανίζονται ως τρεις διακριτές καλά διασχισμένες κορυφές. Το φαινόμενο αυτό ενισχύει την υπόθεση μιας περαιτέρω συσσωμάτωσης μεγαλύτερου αριθμού μονάδων του συμπλόκου, υποδεικνύοντας ότι με τη μείωση της θερμοκρασίας ο αριθμός των μονάδων του συμπλόκου στα συσσωματώματα αυξάνεται.



Εικόνα 3.28: Φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου (1)
F στους 50, 25 και 10 °C.

Στη βιβλιογραφία⁷³, μία ανάλογη συμπεριφορά οργανομεταλλικών συμπλόκων σε υδατικά μέσα σε ότι αφορά τα φάσματα ¹Η NMR έχει αποδοθεί σε fluxional behavior, πλην όμως τα σύμπλοκα ήταν πενταϋποκατεστημένα σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 3.29: Fluxional συμπεριφορά πενταϋποκατεστημένων συμπλόκων.

Ωστόσο, μια τέτοια περίπτωση θα πρέπει μάλλον να αποκλειστεί. Ένα πενταϋποκατεστημένο σύμπλοκο θα έπρεπε να έχει σχεδόν μηδενική μοριακή αγωγιμότητα Λm. Η μελέτη της μοριακής αγωγιμότητας του συμπλόκου (1)F και η τιμή της Λm υποδεικνύουν ότι πρόκειται για σύμπλοκο στο οποίο το ανιόν είναι πολύ χαλαρά συνδεδεμένο με το κατιόν (Λm = 266 S cm² mol⁻¹).

Η σύγκριση με το φάσμα του συμπλόκου (1)Cl έδειξε ότι το σύμπλοκο αυτό παρουσιάζει ανάλογη συμπεριφορά με πολύ μικρότερα όμως $\Delta v_{1/2}$. Στους 50 °C η διάσχιση των κορυφών αναδεικνύει πλήρως την πολλαπλότητα τους, ενώ για το πρωτόνιο H6' της 2,2'-διπυριδίνης η τιμή του $\Delta v_{1/2}$ είναι 5 Hz. Στους 25 °C υπάρχει μια σαφής διαπλάτυνση των κορυφών του φάσματος ενώ η πολλαπλότητά παύει να είναι διακριτή σχεδόν σε όλες τις κορυφές. Εδώ, το $\Delta v_{1/2}$ του πρωτονίου H6' της 2,2'-διπυριδίνης είναι 10 Hz.

Στο φάσμα που λήφθηκε στους 10 °C τα σήματα συντονισμού των πρωτονίων είναι ακόμη πιο ευρεία ενώ το $\Delta v_{1/2}$ του ίδιου πρωτονίου πλησιάζει τα 50 Hz. Με βάση την ανάλυση που προηγήθηκε για το σύμπλοκο (1)F, αλλά και λαμβάνοντας υπόψη ότι η αγωγιμομετρική μελέτη του συμπλόκου (1)Cl έδειξε ένα σύμπλοκο σταθερό με την άνοδο της θερμοκρασίας, (η αγωγιμότητα είναι σχεδόν σταθερή ακόμη και με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά 30 βαθμούς), μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι μονάδες του συμπλόκου αυτού συσσωρεύονται σε κάποιο βαθμό δημιουργώντας συσσωματώματα. Σε αντίθεση όμως με την περίπτωση του συμπλόκου (1)F, αυτά τα συσσωματώματα δεν φέρουν φορτίο καθώς η τιμή $\Lambda m = 24$ S cm² mol⁻¹ φανερώνει ένα σύμπλοκο το οποίο δεν διίσταται στο μεγαλύτερο μέρος του σε ανιόν και κατιόν.

⁷³ R. Romeo, L. Fenech, L. M. Scolaro, A. Albinati, A. Macchioni, C. Zucaccia, Inorg. Chem., 2001, **40**, 3293-3302.



Εικόνα 3.30: Φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου (1)Cl στους 50, 25 και 10 °C.

Στην περίπτωση του συμπλόκου (1)Br δεν κατέστη δυνατή η λήψη των φασμάτων του σε θερμοκρασίες μικρότερες των 25 °C κι έτσι η μόνη σύγκριση που μπορεί να γίνει είναι στις θερμοκρασίες των 25 και των 50 °C. Στους 25 °C λοιπόν, τα σήματα συντονισμού των πρωτονίων του συμπλόκου εμφανίζονται αρκετά διαπλατυσμένα, με το πρωτόνιο H6' της 2,2'-διπυριδίνης να έχει $\Delta v_{1/2}$ = 8 Hz, ενώ στους 50 °C η τιμή μειώνεται στα 3 Hz. Παρά τη μικρή διαλυτότητα του συμπλόκου αυτού στο D₂O, η διάσχιση των κορυφών του είναι εμφανής. Η συμπεριφορά του συμπλόκου (1)Br είναι ανάλογη των δύο προηγούμενων υποδεικνύοντας ότι το συγκεκριμένο αποτελεί περισσότερο ζεύγος ιόντων παρά ανιόν και κατιόν.

Στον παρακάτω πίνακα δίνεται η χημική μετατόπιση των πρωτονίων των συμπλόκων της μορφής (1)X, X = F, Cl, Br.

		Bipyridine							Phenylpyridine								
		H6′	H5′	H4'	H3′	H6	H5	H4	H3	H6′	H5′	H4'	H3′	H3	H4	H5	H6
	(1)F	8.02	7.16	7.77	7.5	8.4	6.9	7.7	7.5	7.7	6.6	7.6	7.2	6.4	6.5	6.7	6.9
ပ္					8	1	9	7	9	2	5	1	8	9	5	5	1
50	(1)Cl	8.31	7.40	7.95	7.8	8.7	7.2	8.0	7.8	8.0	6.9	7.8	7.5	6.8	6.8	6.9	7.1
					7	1	3	2	7	7	2	9	1	7	7	6	8
	(1)Br	8.60	7.62	8.24	8.1	8.9	7.4	8.2	8.1	8.3	7.1	8.0	7.7	7.0	7.0	7.1	7.4
					8	8	8	4	8	8	4	0	2	1	1	4	2
	(1)F	8.22	7.22	7.82	7.6	8.6	7.0	7.7	7.7	8.0	6.7	7.6	7.3	6.7	6.6	6.9	7.0
					7	4	3	2	3	3	2	8	9	1	3	4	4
Ŋ	(1)Cl	8.15	7.16	7.70	7.6	8.5	6.9	7.7	7.5	7.9	6.6	7.6	7.3	6.5	6.5	6.7	6.9
25					0	5	5	7	8	2	6	0	0	6	9	3	5
	(1)Br	8.16	7.14	7.72	7.6	8.5	6.9	7.7	7.6	7.9	6.6	7.6	7.3	6.5	6.5	6.8	6.9
					0	8	4	3	5	4	4	0	2	6	0	0	3
	(1)F	8.01	7.03	7.61	7.5	8.4	6.8	7.4	7.5	7.6	6.6	7.5	7.2	6.5	6.3	6.7	6.8
°					1	3	2	8	8	5	4	2	3	2	9	7	1
10	(1)Cl	7.94	6.97	7.51	7.4	8.3	6.7	7.5	7.4	7.5	6.5	7.4	7.1	6.3	6.3	6.5	6.7
					4	4	4	1	4	4	8	4	4	9	6	8	4

Πίνακας 11: Χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων των συμπλόκων (1)F, (1)Cl και (1)Br στους 50, 25 και 10 °C.

Η ανάλογη μελέτη της συμπεριφοράς του συμπλόκου (1)Ι με τη μεταβολή της θερμοκρασίας έγινε σε διαλύτη dmf-d₇ λόγω πολύ κακής διαλυτότητας του συμπλόκου αυτού σε D₂O.

Το φάσμα λοιπόν του συμπλόκου (1)Ι σε dmf-d₇ στους 10 °C παρουσιάζει διακριτές και καλά διασχισμένες κορυφές για όλα τα πρωτόνια του συμπλόκου. Η απόδοση των κορυφών φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Επίσης υπάρχουν και τέσσερις μικρές κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν περίπου στο 10% του συνολικού συμπλόκου και εύκολα αποδίδονται στην ελεύθερη 2,2'-διπυριδίνη (δ_{bpy} dmf : H6,6' = 8.72 ppm, H5,5' = 7.46 ppm, H4,4' = 7.97 ppm, H3,3' = 8.47 ppm). Οι κορυφές αυτές φαίνεται ότι προέρχονται από μία διάσταση του συμπλόκου στο dmf σύμφωνα με την αντίδραση :

[Pt(ppy)(bpy)]I → [PtI(ppy)(dmf)] + bpy

Εικόνα 3.31: Αντίδραση διάστασης του συμπλόκου (1)Ι σε dmf.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 25 °C όλες οι κορυφές του υποκαταστάτη της 2,2'-διπυριδίνης γίνονται αισθητά ευρείες, ενώ οι κορυφές της 2-φαινυλπυριδίνης παραμένουν ως είχαν. Στους 40 °C οι κορυφές της 2,2'-διπυριδίνης γίνονται ακόμη πιο ευρείες ενώ στους 50 °C παρουσιάζονται ως ένα ενιαίο σήμα συντονισμού με πλήρη διάσχιση σε σχέση με την πολλαπλότητά του. Με άλλα λόγια οι δύο πυριδινικοί δακτύλιοι της 2,2'-διπυριδίνης είναι πλέον ισοδύναμοι χωρίς να επηρεάζονται από την *trans*επίδραση του δεσμού Pt-C της 2-φαινυλπυριδίνης. Η χημική μετατόπιση των πρωτονίων της 2,2'-διπυριδίνης συνάδει με χηλική ένταξη των αζώτων N1 και N1', ενώ η κορυφή του H6,6' είναι ιδιαίτερα διευρυμένη.



Εικόνα 3.32: Φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου (1)Ι στους 62, 50, 40, 25 και 10 °C.

Η άρση της ασύμμετρης σχέσης της 2,2-διπυριδίνης στην τετραγωνική γεωμετρία με μία νέα σχέση όπου και οι δύο υποκαταστάτες (η 2-φαινυλπυριδίνη και η 2,2'διπυριδίνη) είναι ενταγμένοι, μπορεί να ερμηνευθεί μόνο με μία αλλαγή στη γεωμετρία του συμπλόκου. Από τα αποτελέσματα της αγωγιμομετρικής μελέτης του συμπλόκου (1)Ι σε dmf εξήχθη το συμπέρασμα ότι το σύμπλοκο δεν διίσταται και πιθανόν να παραμένει ως ζεύγος ιόντων Γ με το Pt⁺, ισχυρά συνδεδεμένο με πιθανόν ομοιοπολικό 'μέρος', κάνοντας τον λευκόχρυσο πενταενταγμένο.

Η παραπάνω υπόθεση θα μπορούσε να ερμηνεύσει τα αποτελέσματα του NMR με τη μεταβολή της γεωμετρίας από τετραγωνική πυραμίδα σε τριγωνική διπυραμίδα σύμφωνα με το σχήμα :



Εικόνα 3.33: Μεταβολή της γεωμετρίας του συμπλόκου (1)Ι.

Από το φάσμα της εικόνας 3.32 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι υπάρχει μία θερμοκρασία όπου οι κορυφές H3 και H3' της 2,2'-διπυριδίνης από δύο ξεχωριστά σήματα συντονισμού σε μία ευρεία κορυφή. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται θερμοκρασία συνένωσης και για το σύμπλοκο (1)Ι σε dmf υπολογίστηκε στους 40 °C. Η kc μιας τέτοιας μεταβολής μπορεί να υπολογιστεί εύκολα από τη σχέση :

$$kc = \frac{\pi\Delta v}{\sqrt{2}}$$

όπου Δν η απόσταση σε Ηz των δύο σημάτων που συνενώνονται.

Όταν όμως πρόκειται για δύο διπλές κορυφές που συνενώνονται, τότε λαμβάνεται υπόψη και η σταθερά σύζευξης J_{AB} της διπλής κορυφής και η σχέση διαμορφώνεται ως εξής:

$$k_C = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt{\Delta v^2 + 6 J_{AB}^2}$$

Εφαρμόζοντας τη σχέση αυτή για Δν = 27,50 Hz και J_{AB} = 10 Hz, η Kc για τη μεταβολή του συμπλόκου από τετραγωνική πυραμίδα σε τριγωνική διπυραμίδα είναι Kc = 81,756. Με βάση την εξίσωση του Arrhenius, η ενέργεια ενεργοποίησης ΔG[#] είναι ίση με -11,46 KJ/mol.

Η μικρή τιμή αυτή της $\Delta G^{\#}$ είναι σύμφωνη με ανάλογες τιμές της βιβλιογραφίας^{74,75}.

⁷⁴ F. P. Fanizzi, N. Margiotta, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, G. Pacclioni, G. Natile, Eur. J. Inorg. Chem., 2004, 1705-1713.

⁷⁵ K. R. Dixon, Inorg. Chem., 1977, **16**, 2618-2624.

3.3 Δραστικότητα του dmso έναντι των συμπλόκων του τύπου [Pt(ppy)(bpy)]X, X = Cl, Br, I και PF₆

Το dmso είναι ένας κοινός οργανικός διαλύτης ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως για τη διάλυση των συμπλόκων του λευκοχρύσου που είναι αδιάλυτα στο H₂O και τη μελέτη της βιολογικής δράσης τους⁷⁶. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα σύμπλοκα αντιδρούν με το dmso, και συνήθως οι αλογόνο-υποκαταστάτες αντικαθίστανται, λόγω της μεγάλης προτίμησης που παρουσιάζει ο λευκόχρυσος για την ένταξη υποκαταστατών που περιέχουν θείο⁷⁷. Είναι επίσης γνωστό ότι η διάλυση των συμπλόκων του γενικού τύπου PtCl₂L (L είναι η αιθυλένοδιαμίνη ή άλλες N-μεθυλιωμένες αιθυλενοδιαμίνες⁷⁸ στο dmso οδηγεί κυρίως στην αντικατάσταση των υποκαταστατών του χλωρίου από μόρια διαλύτη.

Ωστόσο, η απόσπαση ενός ΝΝ' χηλικού αρωματικού υποκαταστάτη διιμίνης από το μεταλλικό κέντρο του λευκοχρύσου έχει αναφερθεί σπανίως στην βιβλιογραφία. Πριν δύο δεκαετίες αναφέρθηκε ότι τα σύμπλοκα του τύπου PtCl₂L (L = 2,2'-διπυριδυλ-3,3'δικαρβοξυλικό οξύ ή 3,3'-διμεθυλολ-2,2'-διπυριδίνη) 'χάνουν' τον χηλικό υποκαταστάτη L, έπειτα από τη διάλυσή τους σε dmso⁷⁹. Στα σύμπλοκα αυτά βρέθηκε ότι υπάρχει απόκλιση της επιπεδότητας του αρωματικού υποκαταστάτη, γεγονός που οδηγεί στην εύκολη αποδέσμευσή του από τον λευκόχρυσο.

Ακόμη μια γνωστή περίπτωση που δημοσιεύθηκε πρόσφατα από το εργαστήριο μας αφορά στην αποδέσμευση των υποκαταστατών pqx (2-(2'-πυριδυλ)κινοξαλίνη), pbqx (2,(2'πυριδυλ)βενζο[g]κινοξαλίνη) και pqn (2,(2'-πυριδυλ)κινολίνη), κατά την αντίδραση των συμπλόκων της μορφής [PtLCl₂] με dmso. Οι κρυσταλλικές δομές των τριών αυτών συμπλόκων έδειξαν μια σημαντική παραμόρφωση της επίπεδης γεωμετρίας γεγονός που ευνοεί τη διάσπαση τους και τη δημιουργία του συμπλόκου *cis*-[Pt(dmso-d₆)₂Cl₂] και του ελεύθερου υποκαταστάτη⁸⁰. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η 2,2'διπυριδίνη δεν αποδεσμεύεται στις ίδιες συνθήκες.

Κατά τη διάλυση λοιπόν των συμπλόκων της μορφής [Pt(ppy)(bpy)]X, X = Cl, Br, I και PF₆ σε dmso-d₆ με σκοπό τη λήψη φασμάτων ¹Η NMR παρατηρήθηκε ότι διασπώνται. Στα προϊόντα της διάσπασης εύκολα παρατηρήθηκαν οι κορυφές της ελεύθερης 2,2'διπυριδίνης. Έτσι, σε μια προσπάθεια να κατανοηθεί περαιτέρω το φαινόμενο αυτό μελετήθηκε η δραστικότητα του dmso έναντι των συμπλόκων της μορφής (1)X. Η μελέτη αυτή έγινε με τη χρήση τεχνικών φασματοσκοπίας NMR, ¹⁹⁵Pt NMR και DOSY NMR.

⁷⁶ M. D. Hall, K. A. Telma, K.-E. Chang, T. D. Lee, J. P. Madigan, J. R. Lloyd, I. S. Goldlust, J. D.

Hoeschele, M. M. Gottesman, Cancer Res., 2014, 74, 3913-3922.

⁷⁷ M. Calligaris, Coord. Chem. Rev., 2004, **248**, 351-375.

⁷⁸ J. A. Platts, M. Ravera, E. Gabano, M. Sardi, S. Bianco, D. Osella, Eur. J. Inorg. Chem., 2012, 5625-5631.

⁷⁹ J. Yoo, J.-H. Kim, Y.S. Sohn, D. Youngkyu, Inorg. Chim. Acta, 1997, **263**, 53-60.

⁸⁰ K. Ypsilantis, T. Tsolis, A. Koyrtellaris, M. J. Manos, J. C. Plakatouras, A. Garoufis, Dalton Trans., 2017, **46**, 1467-1480.

3.3.1 Το σύμπλοκο (1)PF₆ σε dmso

Κατά τη μελέτη του φάσματος ¹Η NMR του συμπλόκου αυτού σε dmso-d₆ διακρίνονται 13 διαφορετικά σήματα συντονισμού τα οποία αντιστοιχούν στα 16 πρωτόνιά του, από τα οποία τα 10 είναι ανισοδύναμα και τα υπόλοιπα 6 εμφανίζονται ως τρία ζεύγη ισοδυνάμων πρωτονίων. Παρά το γεγονός ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές δορυφόροι του λευκοχρύσου γύρω από τα πρωτόνια H6bpy, H6'bpy, H6'ppy και H3ppy δεν είναι ξεκάθαρα εμφανείς, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι δύο χηλικοί υποκαταστάτες είναι ενταγμένοι στο μεταλλικό κέντρο του λευκοχρύσου καθώς οι κορυφές των γειτονικών πρωτονίων στις θέσεις ένταξης, είναι μετατοπισμένες κατά 0,3-0,6 ppm σε χαμηλότερα πεδία σε σχέση με τους ελέυθερους υποκαταστάτες. Επιπλέον, απουσιάζει το πρωτόνιο H2 της 2-φαινυλπυριδίνης υποδεικνύοντας την ένταξη της στο μεταλλικό κέντρο του λευκοχρύσου. Πιο συγκεκριμένα, όλες οι τιμές των πρωτονίων του συμπλόκου (1)PF₆ παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

	Bipyridine							Phenylpyridine								
	H6′	H5′	H4'	H3′	H6	H5	H4	H3	H6′	H5′	H4'	H3′	H3	H4	H5	H6
bpy	8.70	7.45	7.95	8.40	8.70	7.45	7.95	8.40								
рру									8.66	7.33	7.93	7.96	7.45	7.45	7.45	8.08
(1)PF ₆	9.14	8.02	8.55	8.80	9.41	8.02	8.55	8.80	8.99	7.58	8.25	8.26	7.39	7.33	7.27	7.88
Δδ *	+0.44	+0.57	+0.60	+0.40	+0.71	+0.60	+0.60	+0.40	+0.33	+0.25	+0.32	+0.33	-0.06	-0.12	-0.18	-0.20

Πίνακας 12: Χημικές μετατοπίσεις του συμπλόκου (1)PF₆ σε dmso-d₆.

* Δδ (δ_{συμπλ} - δ_{υποκ})

3.3.2 Τα σύμπλοκα (1)X, (X = Cl, Br, I) σε dmso

Όταν αποπειραθήκαμε να μελετήσουμε το σύμπλοκο (1)Cl με φασματοσκοπία ¹H NMR σε dmso-d₆ λάβαμε ένα φάσμα αρκετά διαφορετικό από το φάσμα του σε D₂O. Αυτό που παρατηρήσαμε ήταν τέσσερις κορυφές που αντιστοιχούν στα 8 πρωτόνια της ελεύθερης 2,2'-διπυριδίνης με ολοκλήρωση που αποδεικνύει ότι ο υποκαταστάτης αυτός έχει αποσπαστεί από το σύμπλοκο. Αντίθετα, η 2-φαινυλπυριδίνη ήταν ενταγμένη στο μεταλλικό κέντρο του λευκοχρύσου καθώς ήταν εμφανείς οι χαρακτηριστικές κορυφές δορυφόροι του λευκοχρύσου στο πρωτόνιο H6' ενώ απουσίαζε η κορυφή του πρωτονίου H2. Στο φάσμα λοιπόν υπάρχουν 6 σήματα συντονισμού εκτός από τα 4 της ελεύθερης 2,2'-διπυριδίνης στα 8 πρωτόνια της 2-φαινυλπυριδίνης. Αυτό σημαίνει ότι δύο ζεύγη πρωτονίων είναι ισοδύναμα (τα H4 και H5 του φαινυλικού δακτυλίου, και τα H3' και H4' του πυριδινικού).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία³⁸ το φάσμα ¹H NMR του συμπλόκου trans-(S,N)-[PtCl(ppy)(dmso)] σε dmso-d₆ είναι ταυτόσημο με το προϊόν της διάσπασης του (1)Cl. Έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε με σχετική ασφάλεια, ότι τα προϊόντα της διάσπασης του (1)Cl στο dmso είναι το trans-(S,N)-[PtCl(ppy)(dmso)] κι ελεύθερη 2,2'-διπυριδίνη.Το σύμπλοκο trans-(S,N)-[PtCl(ppy)(dmso)] έχει παρασκευαστεί με πολλούς τρόπους όπως από την αντίδραση του cis-[PtCl₂(dmso)₂] με 2-φαίνυλπυριδίνη, καθώς επίσης και με την αντίδραση του dmso με το σύμπλοκο [Pt(ppy)(Hppy)Cl] ή το διμεταλλικό [Pt(ppy)μ-Cl]₂ σύμφωνα με τις αντιδράσεις⁸¹:



Εικόνα 3.34: Αντιδράσεις σχηματισμού του συμπλόκου *trans*-(S,N)-[PtCl(ppy)(dmso)] από διαφορετικό αρχικό σύμπλοκο κάθε φορά.

Συνεπώς μπορούμε να γράψουμε και για το σύμπλοκο [Pt(ppy)(bpy)]Cl την αντίδραση:

Εικόνα 3.35: Αντίδραση σχηματισμού του συμπλόκου *trans*-(S,N)-[PtCl(ppy)(dmso)] από το σύμπλοκο [Pt(ppy)(bpy)]Cl με dmso.

Με τον ίδιο τρόπο μελετήθηκε και το σύμπλοκο (1)Br και προέκυψε και πάλι ελεύθερη 2,2'-διπυριδίνη κι ένα σύμπλοκο στο οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί ο τύπος [PtBr(ppy)(dmso)] κατά αναλογία του προηγούμενου συμπλόκου. Στο φάσμα του συμπλόκου αυτού παρατηρούνται 6 σήματα συντονισμού εκτός των τεσσάρων της ελεύθερης 2,2'-διπυριδίνης, που αποδίδονται στα πρωτόνια της 2-φαινυλπυριδίνης. Αυτά είναι μετατοπισμένα κατά 0.04 ppm σε σχέση με το αντίστοιχο σύμπλοκο του χλωρίου, γεγονός που καταδεικνύει την ομοιότητά τους. Ωστόσο το πρωτόνιο H6' της 2φαινυλπυριδίνης, γειτονικό στη θέση ένταξης N1', είναι μετατοπισμένο κατά 0.27 ppm προς χαμηλότερα πεδία σε σχέση με το αντίστοιχο σύμπλοκο του χλωρίου, γεγονός που υποδεικνύει ότι το αλογόνο συμμετέχει κατά κάποιον τρόπο στη μονάδα του συμπλόκου, πιθανόν μέσω της ένταξης στο μεταλλικό κέντρο του λευκοχρύσου.

Κατά τη μελέτη του συμπλόκου (1)Ι σε dmso-d₆ διαπιστώθηκε ότι το σύμπλοκο αυτό δε διασπάται ολοκληρωτικά όπως τα προηγούμενα. Έτσι, κατά την διάλυσή του επέρχεται ισορροπία μεταξύ του συμπλόκου (1)Ι και των προϊόντων της διάσπασης του που είναι και πάλι η ελεύθερη 2,2'-διπυριδίνη κι ένα σύμπλοκο με ενταγμένη 2-φαινυλπυριδίνη πιθανόν ανάλογα με τα δύο προηγούμενα. Στο φάσμα παρατηρείται ένα πλήθος κορυφών που αντιστοιχούν στα δύο σύμπλοκα αλλά και στην ελεύθερη 2,2'-διπυριδίνη. 19 συνολικά

⁸¹ A. Esmaeilbeig, H. Samouei, S. Abedanzadeh, Z. Amirghofran, J. Organomet. Chem., 2011, **696**, 3135-3142.

κορυφές από τις οποίες οι τέσσερις αντιστοιχούν στα 8 πρωτόνια της ελεύθερης 2,2'διπυριδίνης, 8 αντιστοιχούν στα 8 ανισοδύναμα πρωτόνια του συμπλόκου που σχηματίστηκε και 12 στα πρωτόνια του αρχικού (1)Ι.



Εικόνα 3.36: Φάσμα 1Η NMR του συμπλόκου (1)Ι σε dmso-d₆.

Τα σήματα συντονισμού της 2-φαινυλπυριδίνης του συμπλόκου που σχηματίζεται ως προϊόν διάσπασης παρουσιάζουν πολύ μικρή μετατόπιση σε σύγκριση με τα προηγούμενα σύμπλοκα, προϊόντα διάσπασης των (1)Cl και (1)Br με dmso, εκτός από το πρωτόνιο H6' το οποίο έχει μετατοπιστεί κατά 0.64 ppm σε σχέση με το αντίστοιχο σύμπλοκο του χλωρίου. Μέρος των φασμάτων των συμπλόκων (1)X σε dmso-d₆ δίνεται παρακάτω, όπου φαίνεται η σχετική θέση της κορυφής H6' της 2-φαινυλπυριδίνης.



Εικόνα 3.37: Τμήμα του φάσματος 1Η NMR των συμπλόκων (1)Cl, (1)Br και (1)I σε dmso-d₆ που απεικονίζει μόνο την κορυφή που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H6' της 2-φαινυλπυριδίνης.

Από τα φάσματα των τριών συμπλόκων, (1)Cl, (1)Br και (1)Ι, αξιοσημείωτη είναι η μεταβολή της κορυφής που αποδίδεται στο πρωτόνιο H6' της 2-φαινυλπυριδίνης. Η χημική μετατόπιση του πρωτονίου αυτού μεταβάλλεται από τα 9,48 ppm στο σύμπλοκο με το χλώριο, στα 9,77 ppm στο αντίστοιχο με το βρώμιο και τέλος στα 10,20 ppm στο σύμπλοκο με το ιώδιο. Καθώς τα υπόλοιπα πρωτόνια της 2-φαινυλπυριδίνης παρουσιάζουν ασήμαντες μεταβολές, θα πρέπει να υποθέσουμε ότι υπάρχει συμμετοχή του αλογόνου στη χημική μετατόπιση του πρωτονίου H6' της 2-φαινυλπυριδίνης

⁸² N. A. Lewis, S. Pakhomova, P. A. Marzilli, L. G. Marzilli, Inorg. Chem., 2017, **56**, 9781-9793.

Μια πιθανή εξήγηση μπορεί να περιλαμβάνει τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ του πρωτονίου Η6' του πυριδινικού δακτυλίου της 2-φαινυλπυριδίνης με το αντίστοιχο σε γειτονική θέση αλογόνο σύμφωνα και με την παρακάτω εικόνα. Η *trans*-γεωμετρία του συμπλόκου επιβεβαιώνει την παραπάνω υπόθεση.



Εικόνα 3.38: Σχηματική απεικόνιση της εγγύτητας του αλογόνου Χ στο πρωτόνιο H6' λόγω της *trans*γεωμετρίας του συμπλόκου.

3.3.2.1 Φασματοσκοπία ¹⁹⁵Pt NMR

Η φασματοσκοπία ¹⁹⁵Pt NMR είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως. Κάθε πυρήνας λευκοχρύσου δίνει ένα μοναδικό σήμα εκτός από τα πολυμεταλλικά είδη στα οποία μπορεί να παρατηρηθεί η σύζευξη μεταξύ διαφορετικών κέντρων λευκοχρύσου. Γενικά παρατηρείται ένα απλό σήμα συντονισμού για κάθε πυρήνα λευκοχρύσου, ενώ αν ένα μόριο περιέχει δύο διαφορετικά είδη τότε παρατηρούνται και δύο διαφορετικά σήματα. Κατά σύμβαση, οι συντονισμοί του ¹⁹⁵Pt NMR αναφέρονται σε όρους χημικής μετατόπισης (δ(Pt)) σε ppm σε σχέση με μια ένωση αναφοράς, παρά προσδιορίζονται ως ακριβής συχνότητα. Η ένωση αναφοράς που χρησιμοποιείται στις περισσότερες περιπτώσεις είναι το Na₂[PtCl₆] σε D₂O όπου το δ(Pt)=0 ppm.

Το εύρος του συντονισμού του ¹⁹⁵Pt είναι πολύ μεγάλο. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα όργανα έχουν ένα πιο περιορισμένο εύρος εργασίας, συνήθως περίπου 1500-1600 ppm. Συνεπώς είναι σημαντικό να είναι γνωστό στο περίπου πού αναμένεται το σήμα της ένωσης που εξετάζεται ώστε να αποφευχθεί η παρατήρηση περιοχών έξω απ' το επιλεγμένο εύρος συχνοτήτων. Η χημική μετατόπιση του ¹⁹⁵Pt επηρεάζεται απ' την παρουσία όλων των υποκαταστατών στη σφαίρα ένταξης στο άτομο του λευκοχρύσου. Οι τιμές του δ(Pt) επηρεάζονται σημαντικά από τη φύση των ενταγμένων ατόμων.

Το φάσμα ¹⁹⁵Pt NMR του συμπλόκου [PtCl(ppy)(dmso)] σε dmso-d₆ εμφάνισε ένα σήμα συντονισμού στα -3807 ppm, τιμή που συμφωνεί και με τη βιβλιογραφία για το σύμπλοκο αυτό³⁸. Στο σύμπλοκο [PtBr(ppy)(dmso)] το αντίστοιχο σήμα συντονισμού βρίσκεται στα -3834 ppm ενώ για το σύμπλοκο [Ptl(ppy)(dmso)] στα -3871 ppm. Και στα τρία σύμπλοκα το περιβάλλον γύρω από το μεταλλικό κέντρο του λευκοχρύσου είναι το ίδιο εκτός από το αλογόνο, συνεπώς η μεταβολή των χημικών μετατοπίσεων αποδίδεται στα αλογόνα. Είναι γνωστό ότι η ένταξη του αλογόνου στη σφαίρα του λευκοχρύσου επιφέρει σημαντική μεταβολή στη χημική μετατόπιση του ¹⁹⁵Pt, έως και 1000 ppm⁸³. Στις περιπτώσεις των συμπλόκων που μελετήσαμε η μεταβολή αυτή είναι αξιοσημείωτη μεν. μικρή δε, καθώς ισχύει ότι $\delta(Br) - \delta(CI) = 27$ ppm και $\delta(I) - \delta(CI) = 64$ ppm. Ανάλογες μεταβολές έχουν παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία στις περιπτώσεις των Fukuda⁸⁴ και Albrecht⁸⁵. Στην περίπτωση των συμπλόκων που μελετάμε μία πιθανή εξήγηση μπορεί να δοθεί από τη δημιουργία του δεσμού Η με το Η6'ppy όπου η σειρά ισχύος του δεσμού αυτού είναι Ι >Br >Cl με βάση τη χημική μετατόπιση του πρωτονίου Η6'. Δεδομένης της σταθερής πολωσιμότητας του δεσμού C6'-H6' και της γεωμετρίας, εκείνο που επιδρά στην ισχύ του δεσμού Η6' $^{\delta_{+}}$Χ $^{\delta_{-}}$ είναι το μερικό αρνητικό φορτίο του αλογόνου. Η απόσταση του αλογόνου για σχηματισμό δεσμού υδρογόνου με το Η6'ppy είναι προνομιακή λόγω της trans- γεωμετρίας του συμπλόκου (εικόνα 3.38).

Εκτός από την ευνοϊκή απόσταση, το μερικό φορτίο του αλογόνου Χ μπορεί να επιδράσει στην ισχύ του δεσμού υδρογόνου. Αυτό προσδιορίζεται από τη φύση του δεσμού

 ⁸³ M. Watabe, M. Kai, S. Asanuma, M. Yoshikane, A. Horiuchi, A. Ogasawara, T. Watanabe, T. Mikami,
 T. Matsumoto, Inorg. Chem., 2001, 40, 1496.

⁸⁴ H. Fukuda, Y. Yamada, D. Hashizume, T. Takayama and M. Watabe, Appl. Organometal. Chem., 2009, **23**, 154–160.

⁸⁵ M. Albrecht, G. Rodriguez, J. Schoenmaker, G. V. Koten, Org. Let., 2000, **22**, 3461-3464.

Pt- X και από την εγγενή ηλεκτραρνητικότητά του. Έτσι ενώ το χλώριο έχει υψηλότερη τιμή ηλεκτραρνητικότητας από το ιώδιο, δημιουργεί με το Η6'ppy τον ασθενέστερο δεσμό υδρογόνου με βάση τη χημική μετατόπιση που παρατηρήθηκε. Συνεπώς η φύση του δεσμού του λευκοχρύσου με το αλογόνο είναι εκείνη που καθορίζει το μερικό φορτίο στο αλογόνο. Όσο πιο ιοντική είναι η φύση του δεσμού Pt –X, τόσο λιγότερο αρνητικό φορτίο φρτίο μένει διαθέσιμο στο αλογόνο για τη δημιουργία δεσμού υδρογόνου με το Η6'ppy. Με άλλα λόγια η διάκριση ανάμεσα σε ένα ζεύγος ιόντων και σε έναν ομοιοπολικό δεσμό του λευκοχρύσου με το αλογόνο αντανακλάται από την ισχύ του δεσμού υδρογόνου ανάμεσα στο πρωτόνιο Η6'ppy με το αλογόνο. Δηλαδή, όσο πιο ιοντική είναι η φύση του δεσμού Ρt- X, τόσο λιγότερο είναι το μερικό φορτίο στο αλογόνου ανάμεσα στο πρωτόνιο Η6'ppy με το αλογόνο. Δηλαδή, όσο πιο ιοντική είναι η φύση του δεσμού Ρt- X, τόσο λιγότερο είναι το μερικό φορτίο δ⁻ του αλογόνου και άρα τόσο ασθενέστερος είναι και ο δεσμός υδρογόνου Η6'-X. Συνεπώς η χημική μετατόπιση του Η6' βρίσκεται σε υψηλότερα πεδία.

Στην περίπτωση του συμπλόκου με το φθόριο η διάσπαση είναι πολύπλοκη και δεν μπορεί να εξηγηθεί.

3.3.3 Μέτρηση του συντελεστή διάχυσης με DOSY NMR

Η διάσπαση των συμπλόκων (1)Cl, (1)Br και (1)Ι με dmso μελετήθηκε και με φασματοσκοπία DOSY NMR. Παρασκευάστηκαν τρία διαλύματα των συμπλόκων αυτών σε dmso-d₆ με συγκέντρωση 6 mM και από τα φάσματα ψευδοδύο διαστάσεων βρέθηκε ο συντελεστής διάχυσής D των χημικών ειδών στο διάλυμα dmso. Για τα σύμπλοκα (1)Cl και (1)Br τα φάσματα DOSY έδειξαν δύο προϊόντα διάσπασης, την ελεύθερη 2,2'-δυπυριδίνη κι ένα σύμπλοκο της μορφής [PtX(ppy)(dmso)] όπως είχαμε διαπιστώσει και με τα φάσματα πρωτονίου μίας διάστασης. Και στα δύο φάσματα δεν παρατηρείται διασπορά και φαίνεται ξεκάθαρα να υπάρχει ένα είδος συμπλόκου και ο ελεύθερος υποκαταστάτης με σημαντική διαφορά στον μετρούμενο συντελεστή διάχυσης. Έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η αντίδραση της διάσπασης των δύο αυτών συμπλόκων με dmso οδηγεί στη δημιουργία ενός και μόνο συμπλόκου. Από την εξίσωση Stokes- Einstein και με βάση τον συντελεστή ιξώδους η για το dmso (η = 1,99 mPa s) υπολογίστηκαν οι υδροδυναμικές ακτίνες των μορίων στο διάλυμα.

Χαρακτηριστικό είναι ότι η υδροδυναμική ακτίνα είναι η ίδια για τη 2,2'-διπυριδίνη, ενώ η r_s του συμπλόκου [PtCl(ppy)(dmso)] είναι μεγαλύτερη από του συμπλόκου [PtBr(ppy)(dmso)], κοντά ωστόσο στην τιμή του πειραματικού λάθους.



Εικόνα 3.39: Φάσμα DOSY NMR των συμπλόκων (1)Cl και (1)Br σε dmso-d₆.

Αντίθετα, κατά τη διάσπαση του συμπλόκου (1)Ι με dmso προκύπτουν όπως φαίνεται και από το φάσμα DOSY τρία προϊόντα. Από αυτά το ένα είναι η ελεύθερη 2,2'-διπυριδίνη ενώ τα άλλα δύο είναι το αρχικό σύμπλοκο [Pt(ppy)(bpy)]Ι καθώς και το προϊόν της διάσπασης [Ptl(ppy)(dmso)]. Κάθε προϊόν έχει διαφορετικό συντελεστή διάχυσης, ενώ εδώ παρατηρείται σημαντική διασπορά των χημικών ειδών στο διάλυμα. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί με βάση μία αντίδραση ισορροπίας ανάμεσα στο σύμπλοκο και το dmso και πιθανόν να ενέχεται και στα άλλα δύο σύμπλοκα με μεγαλύτερες τιμές.

> [Pt(ppy)(bpy)]X excess dmso [PtX(ppy)(dmso)] + bpy

Εικόνα 3.40: Αντίδραση ισορροπίας ανάμεσα στο σύμπλοκο της μορφής [Pt(ppy)(bpy)]Χ και το dmso.

Αυτό θα μπορούσε να ερμηνεύσει και τη διασπορά της 2,2'-διπυριδίνης (5,95 και 5,15 × 10^{-10} m² s⁻¹) καθώς έχει σημαντικό ρόλο στην ισορροπία.

Στην περίπτωση αυτών των συμπλόκων η φασματοσκοπία DOSY βοήθησε στο να επιβεβαιωθούν οι προβλέψεις μας από τις μέχρι τώρα μελέτες για την επίδραση του dmso

στα σύμπλοκα αυτά. Έτσι είδαμε ότι κατά την επιδιαλύτωση των συμπλόκων αυτών σε dmso, ο διαλύτης αυτός αντιδρά με τα σύμπλοκα και παράγονται καινούρια, με την απελευθέρωση του δεύτερου χηλικού υποκαταστάτη, της 2,2'-διπυριδίνης και την ένταξη του διαλύτη καθώς και του αλογόνου. Ενώ κατά τη διάσπαση του (1)Ι με dmso παρατηρείται και το αρχικό σύμπλοκο, εκτός από τα προϊόντα διάσπασης καθώς η αντίδραση επέρχεται σε ισορροπία.



Εικόνα 3.41: Φάσμα DOSY NMR του συμπλόκου (1)Ι σε dmso-d₆.

Πίνακας 13: Οι τιμές του συντελεστή διάχυσης D και της υδροδυναμική ακτίνας rs των συμπλόκων της μορφής [PtX(ppy)(dmso)] σε dmso-d₆.

Σύμπλοκο	Т (К)	bpy r₅(Å)	D ×10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹	r _s (Å)
[PtCl(ppy)(dmso)]	298	1,80	3,85	2,83
[PtBr(ppy)(dmso)	298	1,80	3,95	2,74
[PtI(ppy)(dmso)	298	1,84	4,85	2,28
[Pt(ppy)(bpy)]I	298	2,13	4,10	2,74

3.3.4 Χαρακτηρισμός των απομονωμενων συμπλόκων της μορφής [PtX(ppy)(dmso)], X = Cl, Br, I με φασματοσκοπία ¹Η NMR

Μετά την απομάκρυνση του dmso (εκτός από διαλύτης είναι και αντιδρών) υπό κενό από τα διαλυμένα σε dmso σύμπλοκα και εξαιτίας της παρουσία της 2,2'-διπυριδίνης σχηματίζονται εκ νέου τα αρχικά σύμπλοκα υποδεικνύοντας πως πρόκειται για μία αντίδραση ισορροπίας όπως είπαμε και προηγουμένως. Τα σύμπλοκα [PtCl(ppy)(dmso)], [PtBr(ppy)(dmso)] και [Ptl(ppy)(dmso)] απομονώθηκαν μετά την απομάκρυνση της ελεύθερης 2,2'-διπυριδίνης από το διάλυμα όπως περιγράφηκε στο πειραματικό μέρος και χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία ¹Η NMR.

Στο φάσμα ¹H NMR του συμπλόκου [PtCl(ppy)(dmso)] σε CD_2Cl_2 διακρίνονται 8 διαφορετικά σήματα συντονισμού. Από αυτά τα 7 βρίσκονται στην αρωματική περιοχή και αντιστοιχούν στα πρωτόνια της 2-φαινυλπυριδίνης ενώ το σήμα που βρίσκεται στα 3,60 ppm αντιστοιχεί στα πρωτόνια των μεθυλίων του dmso. Σε δύο από αυτές τις κορυφές παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές δορυφόροι του λευκοχρύσου με σταθερές σύζευξης ³J_{Pt-H} = 41 Hz και 52 Hz. Από αυτές, η πρώτη αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H6' ενώ η δεύτερη στο πρωτόνιο Η3. Το πρωτόνιο Η6' της 2-φαινυλπυριδίνης είναι αυτό που βρίσκεται σε χαμηλότερο πεδίο, στα 9,61 ppm, ενώ η τιμή της σταθεράς σύζευξής του υποδεικνύει την ένταξη του υποκαταστάτη μέσω Ν1' καθώς είναι μία τιμή χαρακτηριστική για ενταγμένους πυριδινικούς δακτυλίους. Η τιμή της σταθεράς σύζευξης του πρωτονίου Η3 της 2-φαινυλπυριδίνης είναι κι αυτή χαρακτηριστική για παρόμοια σύμπλοκα και υποδεικνύει τη χηλική ένταξη του υποκαταστάτη αυτού. Ακόμη ένα στοιχείο που συναινεί στην ένταξη της 2-φαινυλπυριδίνης είναι η απουσία του πρωτονίου Η2. Όσον αφορά το σήμα συντονισμού που βρίσκεται στα 3,60 ppm, παρουσιάζει κι αυτό τις χαρακτηριστικές κορυφές δορυφόρους του λευκοχρύσου, γεγονός που υποδεικνύει την ένταξή του ενώ η τιμή της σταθεράς σύζευξης είναι ³J_{Pt-H} = 24 Hz. Η τιμή αυτή είναι επίσης χαρακτηριστική για ενταγμένο dmso⁸⁶⁸⁷.



Εικόνα 3.42: Το φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου [PtCl(ppy)(dmso)] σε CD₂Cl₂.

Αντίστοιχα το φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου [PtBr(ppy)(dmso)] στον ίδιο διαλύτη και πάλι διακρίνονται 8 σήματα συντονισμού από τα οποία τα 7 βρίσκονται στην αρωματική περιοχή. Το σήμα που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H6' της 2-φαινυλπυριδίνης έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερα πεδία, στα 9,87 ppm και η σταθερά σύζευξής του είναι ίση με 41 Hz όπως και στο σύμπλοκο του χλωρίου, όπως και η σταθερά σύζευξης του πρωτονίου H3 που είναι ίση με 53 Hz. Ακόμη το σήμα που αντιστοιχεί στα πρωτόνια του dmso βρίσκεται στα 3,69 ppm. Οι χημικές μετατοπίσεις όλων των άλλων πρωτονίων του συμπλόκου μένουν πρακτικά αμετάβλητες.

⁸⁶ A. Capape, M. Crespo, J. Granell, M. F. Bardia, X. Solans, Dalton Trans., 2007, 2030-2039.

⁸⁷ W. McFarlane, J. C. S. Dalton, 1974, 324-328.



Εικόνα 3.43: Το φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου [PtBr(ppy)(dmso)] σε CD₂Cl₂.

Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στο σύμπλοκο [Ptl(ppy)(dmso)]. Κι εδώ τα μόνα πρωτόνια του συμπλόκου που είναι μετατοπισμένα είναι το πρωτόνιο H6' της 2φαινυλπυριδίνης το οποίο βρίσκεται στα 10,28 ppm καθώς και το σήμα που αντιστοιχεί στα πρωτόνια του dmso και βρίσκεται στα 3,87 ppm. Ενώ οι κορυφές που εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές δορυφόρους του λευκοχρύσου, H6' και H3 έχουν και πάλι σταθερές σύζευξης 41 και 52 Hz αντίστοιχα.



Εικόνα 3.44: Το φάσμα ¹H NMR του συμπλόκου [PtI(ppy)(dmso)] σε CD₂Cl₂.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε ότι τα φάσματα των παραπάνω τριών συμπλόκων λήφθηκαν και σε dmso-d₆. Στα φάσματα αυτά οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων συμπίπτουν με εκείνες των μη απομονωμένων συμπλόκων. Με άλλα λόγια τα προϊόντα διάσπασης των αρχικών συμπλόκων που έχουν τη μορφή [Pt(ppy)(bpy)]Χ σε dmso είναι όπως έχουν αναφερθεί προηγουμένως. Για τη διάσπασή τους λοιπόν σε dmso-d₆ μπορούμε να προτείνουμε τον παρακάτω μηχανισμό:



Εικόνα 3.45: Πιθανός μηχανισμός της διάσπασης των συμπλόκων της μορφής (1)Χ σε dmso.

Η αρχική αλληλεπίδραση του αλογόνου με τον λευκόχρυσο θα πρέπει να θεωρηθεί δεδομένη ως πρώτο βήμα καθώς το άλας του $(PF_6)^-$ δεν διασπάται στο dmso. Δηλαδή το δεύτερο βήμα που είναι η ένταξη του dmso συμβαίνει μόνο όταν ο λευκόχρυσος αλληλεπιδρά με το αλογόνο. Στη συνέχεια η 2,2'-διπυριδίνη αποσπάται και παράγονται τα σύμπλοκα της μορφής [PtX(ppy)(dmso)].

4 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4⁰

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- I. Το αντισταθμιστικό ιόν στα σύμπλοκα [Pt(ppy)(bpy)]PF₆ και [Pt(ppy)(bpy)]X όπου X
 = F, Cl, Br, I, παίζει σημαντικό ρόλο στη δομή του συμπλόκου καθώς τα [Pt(ppy)(bpy)]Cl, [Pt(ppy)(bpy)]Br και [Pt(ppy)(bpy)]I είναι σχεδόν ισοδομικά ενώ το [Pt(ppy)(bpy)]PF₆ έχει εντελώς διαφορετική δομή. Το [Pt(ppy)(bpy)]F είναι άμορφο.
- II. Στα σύμπλοκα του τύπου [Pt(ppy)(bpy)]Χ το ιόν του αλογόνου σχετίζεται με τη διαλυτότητα τους σε υδατικά μέσα. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας όχι μόνο του μεγέθους του αλογόνου, αλλά και του ιοντικού χαρακτήρα της αλληλεπίδρασής του με τον λευκόχρυσο. Έτσι το σύμπλοκο [Pt(ppy)(bpy)]F είναι ιοντική ένωση διαλυτή στο H₂O, ενώ το [Pt(ppy)(bpy)]I είναι περισσότερο ομοιοπολική ένωση πλήρως αδιάλυτη στο H₂O.



III. Για τα σύμπλοκα μπορούμε να προτείνουμε τους παρακάτω τύπους :

⁸⁸ M. Frezza, Q. P. Dou, Y. Xiao, H. Samouei, M. Rashidi, F. Samari, B. Hemmateenejad, J. Med. Chem., 2011, **54**, 6166-6176.
- ΙV. Τα υδατικά διαλύματα των συμπλόκων [Pt(ppy)(bpy)]F και [Pt(ppy)(bpy)]Cl δημιουργούν συσσωματώματα διαφορετικού βαθμού συσσωμάτωσης στους 298 K.
 Σε συγκέντρωση C = 6 mM, ο μέσος βαθμός συσσωμάτωσης για το (1)F είναι N_F = 4 ενώ το (1)Cl σε αυτή τη συγκέντρωση είναι μάλλον διμερές, N_{Cl} = 2. Ο διαφορετικός βαθμός συσσωμάτωσης παραπέμπει στη συμμετοχή του αλογόνου και μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση.
- V. Ως τετραγωνική πυραμίδα η ένωση [Pt(ppy)(bpy)]Ι έχει συμπεριφορά ρευστού (fluxional) και στους 40 °C μετατρέπεται σε τριγωνική διπυραμίδα.



Η ελεύθερη ενέργεια της μεταβολής αυτής υπολογίστηκε σε $\Delta G = -11,46$ KJ/mol.

VI. Μόνο τα σύμπλοκα [Pt(ppy)(bpy)]X (X = Cl, Br, I) διασπόνται από το dmso δίνοντας σύμπλοκα του τύπου [PtX(ppy)(dmso)] και ελεύθερη 2,2'-διπυριδίνη. Το σύμπλοκο [Pt(ppy)(bpy)]F διασπάται με πιο περίπλοκο τρόπο, ενώ το σύμπλοκο [Pt(ppy)(bpy)]PF₆ είναι σταθερό, επιβεβαιώνοντας και το συμπέρασμα (III). Για τα παραπάνω προτάθηκε ο εξής μηχανισμός :



VII. Στο σύμπλοκο trans-(S,N)-[PtX(ppy)(dmso)] διαπιστώθηκε η ύπαρξη ισχυρού δεσμού υδρογόνου ανάμεσα στο πρωτόνιο H6' της 2-φαινυλπυριδίνης και το αλογόνο. Η ισχύς του δεσμού υδρογόνου είναι συνάρτηση του μερικού φορτίου στο αλογόνο που με τη σειρά του σχετίζεται με τη φύση του δεσμού με τον λευκόχρυσο.

5 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5⁰

ПАРАРТНМА

	Bipyridine				Phenylpyridine											
	H6′	H5′	H4′	H3′	H6	H5	H4	H3	H6′	H5′	H4′	H3′	H3	H4	H5	H6
bpy	8.70	7.45	7.95	8.40	8.70	7.45	7.95	8.40								
рру									8.66	7.33	7.93	7.96	7.45	7.45	7.45	8.08
(1)NO3	9.08	7.90	8.50	8.70	9.36	7.97	8.50	8.74	8.93	7.53	8.20	8.20	7.34	7.28	7.22	7.23
(1)CIO ₄	9.11	7.94	8.51	8.74	9.39	8.00	8.51	8.78	8.96	7.55	8.23	8.22	7.38	7.31	7.25	7.85

Πίνακας S1: Χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων των συμπλόκων (1)NO3 και (1)ClO4 σε dmso-d6.

[Pt(ppy)(bpy)]F

Πίνακας S2: Οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων του δακτυλίου C της 2,2'-διπυριδίνης του συμπλόκου [Pt(ppy)(bpy)] F σε D_2O , σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

C (mM)	H6' δ/ppm	H5' δ/ppm	H4' δ/ppm	H3' δ/ppm
0,24	8,40	7,37	7,95	7,87
0,75	8,30	7,26	7,86	7,72
1,2	8,19	7,19	7,79	7,63
2,5	8,05	7,07	7,68	7,53
4	7,96	7,00	7,60	7,45
6	7,88	6,93	7,53	7,38
9	7,80	6,87	7,48	7,30
12	7,73	6,80	7,40	7,25
14	7,71	6,75	7,37	7,17

Πίνακας S3: Οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων του δακτυλίου D της 2,2'-διπυριδίνης του συμπλόκου [Pt(ppy)(bpy)]F σε D₂O, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

C (mM)	H6 δ/ppm	H5 δ/ppm	H4 δ/ppm	H3 δ/ppm
0,24	8,81	7,20	7,75	7,87
0,75	8,70	7,10	7,73	7,78
1,2	8,60	7,00	7,72	7,68
2,5	8,42	6,88	7,65	7,57
4	8,34	6,80	7,62	7,49
6	8,26	6,74	7,55	7,41
9	8,18	6,65	7,48	7,35
12	8,12	6,55	7,42	7,27
14	8,06	6,52	7,37	7,17

C (mM)	H6' δ/ppm	H5' δ/ppm	H4' δ/ppm	H3' δ/ppm
0,24	8,18	6,80	7,87	7,51
0,75	8,07	6,75	7,74	7,43
1,2	7,98	6,71	7,65	7,36
2,5	7,83	6,63	7,54	7,26
4	7,70	6,54	7,48	7,18
6	7,60	6,45	7,43	7,12
9	7,48	6,35	7,35	7,03
12	7,39	6,27	7,30	6,97
14	7,33	6,23	7,24	6,91

Πίνακας S4: Οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων του δακτυλίου A της 2-φαινυλπυριδίνης του συμπλόκου [Pt(ppy)(bpy)] F σε D_2O , σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Πίνακας S5: Οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων του δακτυλίου Β της 2-φαινυλπυριδίνης του συμπλόκου [Pt(ppy)(bpy)]F σε D₂O, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

C (mM)	H3 δ/ppm	H4 δ/ppm	H5 δ/ppm	H6 δ/ppm
0,24	6,90	6,91	7,16	7,20
0,75	6,77	6,73	7,00	7,10
1,2	6,68	6,63	6,90	7,00
2,5	6,57	6,55	6,75	6,88
4	6,48	6,46	6,65	6,80
6	6,39	6,37	6,58	6,70
9	6,27	6,23	6,50	6,62
12	6,20	6,17	6,45	6,58
14	6,16	6,15	6,41	6,55

[Pt(ppy)(bpy)]Cl

Πίνακας S6: Οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων του δακτυλίου C της 2,2'-διπυριδίνης του συμπλόκου [Pt(ppy)(bpy)]Cl σε D₂O, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

C (mM)	H6' δ/ppm	H5' δ/ppm	H4' δ/ppm	H3' δ/ppm
0,75	8,21	7,20	7,74	7,62
1	8,15	7,16	7,70	7,60
1,5	8,10	7,11	7,66	7,57
2	8,04	7,05	7,62	7,52
3	7,98	7,03	7,57	7,48
4	7,96	7,02	7,56	7,47
5	7,97	7,02	7,56	7,46
6	7,98	7,02	7,57	7,47

C (mM)	H6 δ/ppm	H5 δ/ppm	H4 δ/ppm	H3 δ/ppm
0,75	8,60	7,00	7,80	7,62
1	8,55	6,95	7,77	7,58
1,5	8,49	6,90	7,72	7,57
2	8,44	6,83	7,68	7,51
3	8,38	6,81	7,64	7,48
4	8,38	6,81	7,63	7,47
5	8,36	6,80	7,62	7,46
6	8,37	6,81	7,63	7,48

Πίνακας S7: Οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων του δακτυλίου D της 2,2'-διπυριδίνης του συμπλόκου [Pt(ppy)(bpy)]Cl σε D₂O, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Πίνακας S8: Οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων του δακτυλίου Α της 2-φαινυλπυριδίνης του συμπλόκου [Pt(ppy)(bpy)]Cl σε D₂O, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

C (mM)	H6' δ/ppm	H5' δ/ppm	H4' δ/ppm	H3' δ/ppm
0,75	7,97	6,73	7,62	7,36
1	7,92	6,66	7,60	7,30
1,5	7,85	6,62	7,55	7,26
2	7,78	6,56	7,51	7,21
3	7,72	6,52	7,47	7,17
4	7,70	6,51	7,46	7,15
5	7,71	6,51	7,46	7,16
6	7,71	6,51	7,46	7,17

Πίνακας S9: Οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων του δακτυλίου B της 2-φαινυλπυριδίνης του συμπλόκου [Pt(ppy)(bpy)]Cl σε D₂O, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

C (mM)	H3 δ/ppm	H4 δ/ppm	H5 δ/ppm	H6 δ/ppm
0,75	6,60	6,66	6,77	7,00
1	6,56	6,59	6,73	6,95
1,5	6,51	6,51	6,69	6,9
2	6,46	6,46	6,65	6,84
3	6,43	6,43	6,62	6,81
4	6,41	6,41	6,61	6,79
5	6,42	6,42	6,61	6,78
6	6,43	6,43	6,62	6,79



Εικόνα S1: Το φάσμα της διάσπασης του συμπλόκου [Pt(ppy)(bpy)]Cl σε dmso-d₆.



Εικόνα S2: Το φάσμα της διάσπασης του συμπλόκου [Pt(ppy)(bpy)]Br σε dmso-d₆.