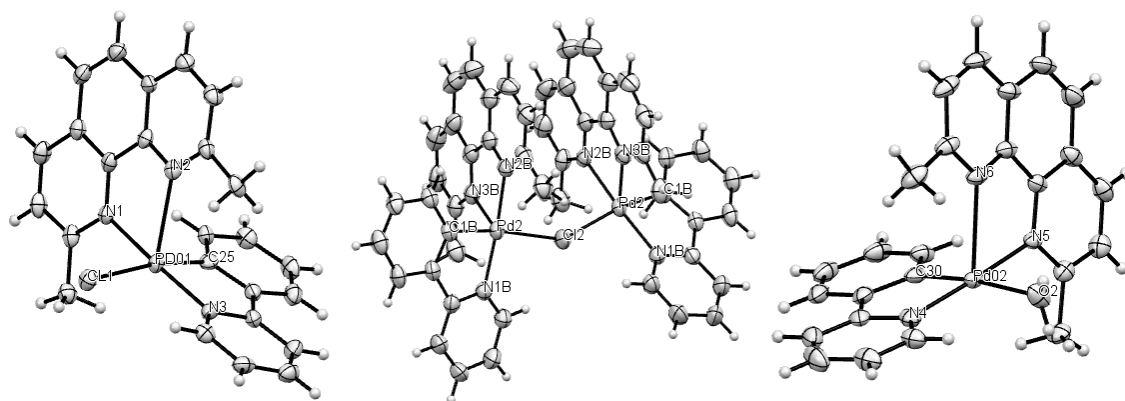




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

# Οργανομεταλλικά σύμπλοκα του Pd με υποκατεστημένες 1,10-φαινανθρολίνες

---



Γαρυπίδου Αντωνία

Χημικός

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2019

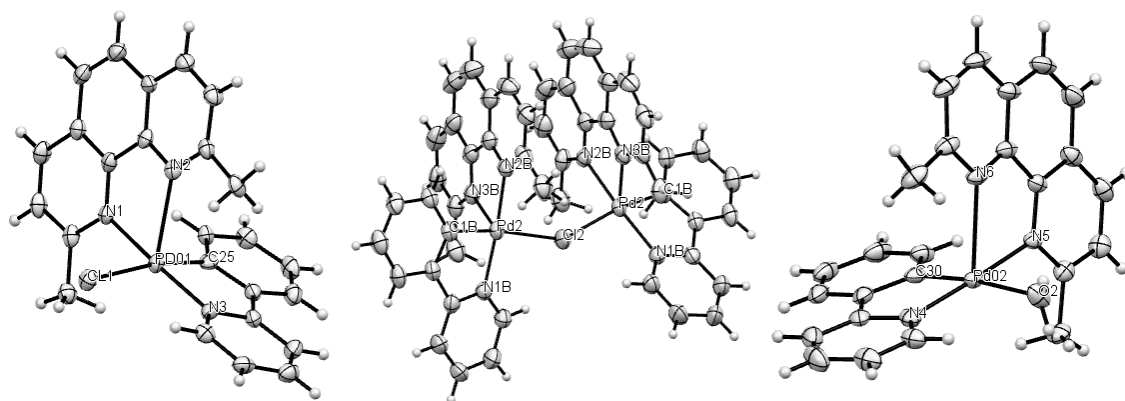




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

# Οργανομεταλλικά σύμπλοκα του Pd με υποκατεστημένες 1,10-φαινανθρολίνες

---



Γαρυπίδου Αντωνία

Χημικός

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2019



Ορισμός Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 1009/21-11-19

Μέλη Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Αχιλλέας Γαρούφης, Καθηγητής

Μέλη:

Σωτήριος Χατζηκακού, Καθηγητής

Εμμανουήλ Μάνος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Θέμα: «Οργανομεταλλικά σύμπλοκα του Pd με υποκατεστημένες 1,10-φαινανθρολίνες»

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 11-12-2019

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 Νοέμβριος 2017 – Νοέμβριος 2019.

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

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Αχιλλέα Γαρούφη τόσο για την επιστημονική του καθοδήγηση όσο και για την κατανόηση, επιμονή και υπομονή που επέδειξε σε όλες τις επιστημονικές δυσκολίες που αντιμετώπισα, αλλά και για την αρωγή του σε προσωπικό επίπεδο.

Εν συνεχεία θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου Δρ. Υψηλάντη Κωνσταντίνο και Δρ. Τσώλη Θεόδωρο για την πολύτιμη βοήθεια και συμπαράστασή τους σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής διατριβής μου, τη Γεωργιανού Μαριαλένα, το Γρηγοριάδη Αναστάσιο, τη Σιφναίου Ευαγγελία, καθώς επίσης και τα υπόλοιπα παιδιά του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία και το ευχάριστο εργαστηριακό περιβάλλον. Επιπλέον θέλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του τομέα Ανόργανης χημείας για τη βοήθεια και τις συμβουλές τους.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Κέντρο NMR και τη Μονάδα Περιβαλλοντικής, Βιολογικής και Βιοχημικής ανάλυσης υψηλής ανάλυσης ORBITRAP-LC-MS του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την παροχή πρόσβασης στις εγκαταστάσεις.

Δε θέλω να ξεχάσω τους αγαπημένους μου φίλους που με συμβουλεύουν με ανέχονται και με στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, δε θα μπορούσα να μην αναφερθώ τόσο στην οικογενειά μου, καθώς επίσης και στον αδερφό και συγκάτοικό μου Κώστα, για την αμέριστη ηθική, υλική και ψυχολογική στήριξη όλα αυτά τα χρόνια προκειμένου να περατωθούν οι σπουδές μου και να ξεπεραστεί οποιαδήποτε δυσκολία.

# Πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	i
ΣΚΟΠΟΣ .....	v
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	vii
ABSTRACT .....	ix
1 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
1.1 Γενικά.....	3
1.2 Κυκλοπαλαδιακά σύμπλοκα .....	6
1.2.1 Σύμπλοκα του παλλαδίου με 2-φαινυλπυριδίνη .....	14
1.2.2 Σύμπλοκα του παλλαδίου με 1,10-φαινανθρολίνες .....	17
1.2.3 Διμεταλλικά σύμπλοκα του παλλαδίου με μία γέφυρα χλωρίου.....	19
1.3 Αριθμός ένταξης 5 στο παλλάδιο.....	21
2 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ .....	27
2.1 Αντιδραστήρια και μέθοδοι.....	29
2.2 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ.....	29
2.3 Σύνθεση συμπλόκων .....	30
2.3.1 Σύνθεση του $\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{ppy})_2$ .....	30
2.3.2 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})\text{Cl}]$ (1) .....	31
2.3.3 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bcp})\text{Cl}]$ (2) .....	31
2.3.4 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{O}$ (3) .....	32
2.3.5 Σύνθεση του συμπλόκου $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})]_2\text{Cl}\}\text{PF}_6$ (4) .....	32
2.3.6 Σύνθεση του συμπλόκου $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bcp})]_2\text{Cl}\}\text{PF}_6$ (5) .....	33
2.3.7 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{phen})]\text{PF}_6$ (6).....	33
2.3.8 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bphen})]\text{PF}_6$ (7).....	34
3 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	36
3.1 Αγωγιμομετρική μελέτη .....	38
3.2 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})\text{Cl}]$ (1) .....	39
3.2.1 Χαρακτηρισμός με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ .....	39
3.2.2 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR .....	42
3.2.3 Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας (HR-ESI-MS) .....	46
3.3 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bcp})\text{Cl}]$ (2) .....	48
3.3.1 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR .....	48
3.4 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{O}$ (3).....	50
3.4.1 Χαρακτηρισμός με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ .....	50



3.4.2	Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR .....	53
3.4.3	Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας (HR-ESI-MS) .....	56
3.5	Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{nrcp})]_2\text{Cl}\}\text{PF}_6$ (4) .....	57
3.5.1	Χαρακτηρισμός με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ .....	57
3.5.2	Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR .....	60
3.5.3	Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας (HR-ESI-MS) .....	64
3.6	Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bcpr})]_2\text{Cl}\}\text{PF}_6$ (5).....	65
3.6.1	Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR .....	65
3.6.2	Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας (HR-ESI-MS) .....	68
3.7	Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{rphen})]\text{PF}_6$ (6).....	69
3.7.1	Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR .....	69
3.7.2	Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας (HR-ESI-MS) .....	71
3.8	Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{brhen})]\text{PF}_6$ (7).....	72
3.8.1	Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR .....	72
3.8.2	Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας (HR-ESI-MS) .....	74
3.9	Μέτρηση του συντελεστή διάχυσης των συμπλόκων σε διάλυμα ακετόνης και συγκέντρωση 0.5 mM.....	75
4°	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	81
5°	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	86



## ΣΚΟΠΟΣ

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της έρευνας στο πεδίο της οργανομεταλλικής χημείας έχει επικεντρωθεί στη σύνθεση και χρήση κυκλομεταλλικών συμπλόκων ως φωταυγείς ενώσεις, ενώσεις με αντικαρκινικές ιδιότητες και ως καταλύτες σε διάφορα συστήματα. Ως κυκλικά οργανομεταλλικά (cyclometallates) χαρακτηρίζονται τα σύμπλοκα στα οποία ένας πολυδοντικός υποκαταστάτης δεσμεύεται στο μεταλλικό κέντρο μέσω ενός δεσμού μετάλλου άνθρακα. Το άτομο του άνθρακα δρα ως ένας πολύ ισχυρός σ-δότης, ενώ ένα άλλο άτομο δότης, π.χ. από μία πυριδινική ομάδα, αποτελεί έναν ισχυρό π-δέκτη προσφέροντας στο μεταλλικό ιόν ένα πολύ ισχυρό πεδίο υποκαταστατών.

Τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα του Pd(II) ως επί το πλείστον έχουν αριθμό ένταξης τέσσερα ενώ έχουν αναφερθεί βιβλιογραφικά κάποια σύμπλοκα με αριθμό ένταξης πέντε και ακόμη πιο σπάνια με αριθμό ένταξης έξι. Ο αριθμός ένταξης και η γεωμετρία του συμπλόκου εξαρτάται από τη φύση των υποκαταστατών.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός, καθώς και η μελέτη τέτοιων οργανομεταλλικών συμπλόκων του Pd(II) τόσο σε διάλυμα όσο και σε αέρια και στερεά κατάσταση. Χρησιμοποιήθηκαν οι υποκαταστάτες 2-φαινυλ-πυριδίνη, 1,10-φαινανθρολίνη, 4,7-διφαινυλ-1,10-φαινανθρολίνη (βαθοφαινανθρολίνη), 2,9-διμεθυλ-1,10-φαινανθρολίνη (νεοκουπροΐνη) και 2,9-διμεθυλ-4,7-διφαινυλ-1,10-φαινανθρολίνη (βαθοκουπροΐνη). Έτσι συντέθηκαν μεικτά σύμπλοκα διαφόρων τύπων, μελετήθηκε η γεωμετρία τους σε στερεή φάση κρυσταλλογραφικά, αλλά και σε διάλυμα με τη χρήση κυρίως φασματοσκοπίας NMR. Διερευνήθηκε ο ρόλος των στερικών παρεμποδίσεων των υποκαταστατών στη γεωμετρία του συμπλόκου και ο ρόλος των αντισταθμιστικών ιόντων, στα κατιονικά σύμπλοκα, ως προς τη δυνατότητα ένταξής τους. Από τις μελέτες αυτές φιλοδοξούμε να συμβάλουμε στη διερεύνηση μηχανιστικών θεμάτων καταλυτών παλλαδίου, καθώς οι γεωμετρίες και οι αριθμοί ένταξης του παλλαδίου παίζουν καθοριστικό ρόλο σε τέτοιες διεργασίες.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό μεικτών κυκλικών οργανομεταλλικών συμπλόκων του παλλαδίου (II) με υποκαταστάτες 2-φαινυλπυριδίνη και υποκατεστημένες 1,10-φαινανθρολίνες.

Τα σύμπλοκα αυτά μελετήθηκαν με χρήση αναλυτικών μεθόδων, όπως η φασματομετρία μάζας και η αγωγιμομετρία, καθώς και με διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως η φασματομετρία μάζας, η περίθλαση ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου και η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

Τα σύμπλοκα που συντέθηκαν είχαν αριθμό ένταξης τέσσερα με γεωμετρία επίπεδη τετραγωνική και αριθμό ένταξης πέντε (ψευδο-πενταϋποκατεστημένα) με γεωμετρία τετραγωνική πυραμιδική, καθώς επίσης και δύο διμεταλλικά σύμπλοκα με γέφυρα ενός ατόμου χλωρίου.

Από τις παραπάνω μελέτες προέκυψε ότι η φύση του δεύτερου υποκαταστάτη είναι αυτή που θα καθορίσει και τη γεωμετρία του συμπλόκου, καθώς τα σύμπλοκα με τις υποκατεστημένες φαινανθρολίνες στις θέσεις 2 και 9 βρέθηκε να είναι σύμπλοκα ψευδο-πενταϋποκατεστημένα ενώ με τις μη υποκατεστημένες στις ίδιες θέσεις φαινανθρολίνες βρέθηκε να είναι τετραϋποκατεστημένα σύμπλοκα. Τέλος, μελετήθηκε η δομή των συμπλόκων αυτών σε διάλυμα και διαπιστώθηκε πως σε όλες τις περιπτώσεις η γεωμετρία που βρέθηκε με κρυσταλλογραφικές μεθόδους διατηρείται και σε διάλυμα.



## ABSTRACT

This study describes the synthesis and characterization of mixed cyclic organometallated complexes of palladium(II) with 2-phenylpyridine and substituted 1,10-phenanthrolines.

These complexes were studied using analytical methods such as mass spectrometry and conductivity as well as various spectroscopic techniques such as mass spectrometry, X-ray monocrystal diffraction and nuclear magnetic resonance spectroscopy.

The synthesized complexes had coordination number four and square planar geometry and five (pseudo-coordinated) and square pyramidal geometry as well as two bimetallic complexes mono chloro bridged.

From the above studies it was found that the nature of the second substituent can determine the geometry of the complex. The complexes with the substituted phenanthrolines at positions 2 and 9 were found to be pseudo-pentacoordinated while the complexes with the unsubstituted ones at positions 2 and 9 were found to be four-coordinated. Finally, the structure of these complexes in solution was studied and it was found that in all cases the geometry found by crystallographic methods is also preserved in solution.





# **1<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ**

## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**



## 1.1 Γενικά

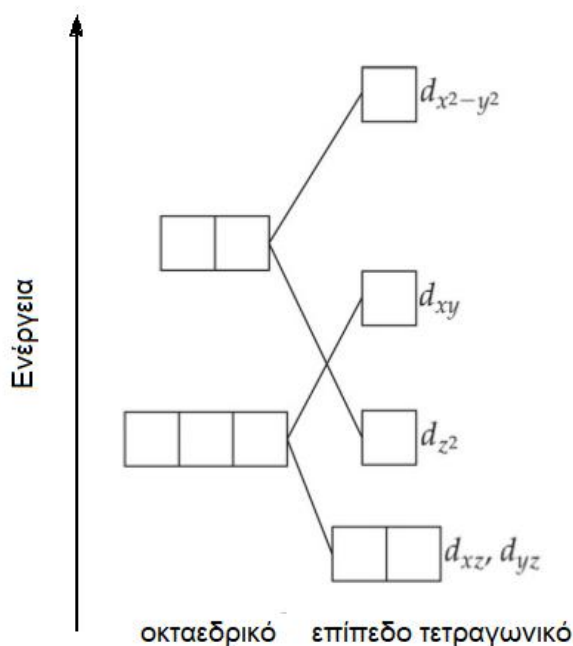
Το Pd είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 46 και σχετική ατομική μάζα 106.42. Το χημικό του σύμβολο είναι «Pd». Ανήκει στην ομάδα 10, στην περίοδο 5 και στο d-block του περιοδικού πίνακα, της 2ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Ανήκει στην ομάδα των στοιχείων του λευκοχρύσου (PGMs) μαζί με το ρουθίνιο, το ρόδιο, το ιρίδιο, το όσμιο και το λευκόχρυσο. Το Pd έχει δομή εξώτατης στιβάδας  $4s^2 4p^6 4d^{10}$ , οπότε το προτελευταίο τροχιακό δεν παραμένει ασυμπλήρωτο, ενώ το  $Pd^{2+}$  έχει δομή εξώτατης στιβάδας  $4s^2 4p^6 4d^8$ .

Στην ομάδα αυτή ανήκουν ακόμη και ο λευκόχρυσος και το νικέλιο. Το Pd είναι πιο δραστικό από το Pt και σε υψηλές θερμοκρασίες προσβάλλεται από το  $O_2$ ,  $F_2$ , και  $Cl_2$ . Οι κυριότερες οξειδωτικές καταστάσεις είναι M(II) και M(IV), αλλά η οξειδωτική κατάσταση M(IV) είναι πιο σταθερή για το Pt παρά για το Pd. Σε μια δεδομένη οξειδωτική κατάσταση, το Pd και ο Pt μοιάζουν μεταξύ τους, με εξαίρεση τη συμπεριφορά τους απέναντι σε οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα. Συγκρίνοντας τη χημεία Ni(II), Pd(II) και Pt(II), παρατηρούμε δομικές ομοιότητες μεταξύ χαμηλού spin επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων, αλλά και τα οκταεδρικά και τα τετραεδρικά σύμπλοκα Ni(II) υψηλού spin έχουν μόνο μερικό παραλληλισμό με τη χημεία του Pd(II) και ουσιαστικά καμία μεταξύ των ειδών Pt(II).

Το Pd(II) ανήκει στα μαλάκα οξέα κατά Lewis, συνεπώς υπάρχει ξεκάθαρη προτίμηση στη σύνδεση του με μαλακές βάσεις, όπως οι αμίνες, τα αλογόνα, οι κυανομάδες, οι τεταρτοταγείς φωσφίνες και τα σουλφίδια ως υποκαταστάτες και μικρή συγγένεια για υποκαταστάτες, όπως οξυγόνο και  $F^-$ .

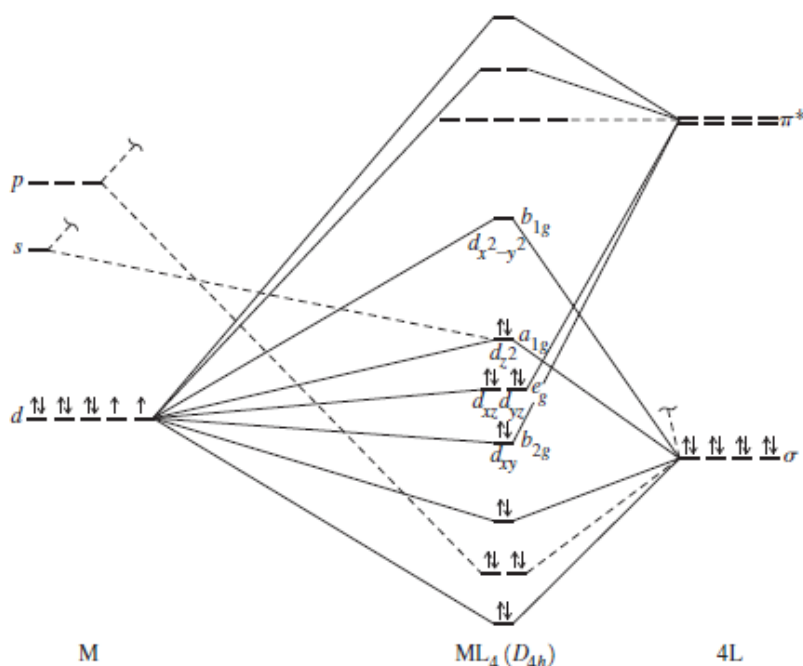
Το Pd (II) έχει συνήθως τέσσερις θέσεις ένταξης και σχηματίζει επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα παρά τετραεδρικά. Από το συνδυασμό μεγάλης ποικιλίας αλάτων του Pd (II) και υποκαταστατών προκύπτουν σύμπλοκα διαφόρων τύπων. Στην επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία, ένα μεταλλικό κέντρο περιβάλλεται από άτομα υποκαταστατών, τα οποία σχηματίζουν τις γωνίες ενός τετραγώνου στο ίδιο επίπεδο. Η γεωμετρία αυτή είναι διαδεδομένη για όλα τα σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης με τη διαμόρφωση  $d^8$ , όπως πχ και ο Pt(II). Ένα αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι τα ευρέως διαδεδομένα αντικαρκινικά φάρμακα cisplatin ( $[PtCl_2(NH_3)_2]$ ) και carboplatin ( $[Pt(\mu-CBDCA)(NH_3)_2]$ ). Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία είναι πιθανόν να προέλθει από τετραγωνική παραμόρφωση ενός τετραέδρου. Συνεπώς, η μετατροπή ενός τετραέδρου σε επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία αποτελεί έναν τρόπο για την αντίδραση ισομερισμού τετραεδρικών ενώσεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το σύμπλοκο  $NiBr_2(PPh_3)_2$ , στο οποίο η αλλαγή αυτή πραγματοποιείται αντιστρεπτά. Ένας άλλος τρόπος προκύπτει από την απομάκρυνση ενός ζεύγους υποκαταστατών από τον άξονα z σε ένα οκτάεδρο αφήνοντας τέσσερις υποκαταστάτες στο επίπεδο x-y. Επομένως, το διάγραμμα σχάσης του κρυσταλλικού πεδίου για την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία μπορεί να προκύψει από το οκταεδρικό διάγραμμα (Εικόνα 1.1). Η απομάκρυνση των δύο υποκαταστατών σταθεροποιεί το επίπεδο  $dz^2$ , αφήνοντας το επίπεδο  $dx^2-y^2$  ως το πλέον αποσταθεροποιημένο. Κατά συνέπεια, το  $dx^2-y^2$  παραμένει μη κατειλημμένο σε σύμπλοκα μετάλλων με τη διαμόρφωση  $d^8$ . Αυτές οι ενώσεις έχουν τυπικά δεκαέξι ηλεκτρόνια σθένους (οκτώ από τους υποκαταστάτες, οκτώ από το

μέταλλο). Όμως, για υποκαταστάτες που είναι αμιγώς σ-δότες ηλεκτρονίων το τροχιακό  $dz^2$  είναι ακόμα υψηλότερο ενεργειακά από τα τροχιακά  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  και  $d_{yz}$  εξαιτίας του σχήματος του λοβού του τροχιακού  $dz^2$ . Η ενεργειακή πυκνότητα είναι αυξημένη στους άξονες  $x$  και  $y$  επομένως αλληλεπιδρά με τα τροχιακά που είναι κατηλειμμένα από υποκαταστάτες. Τα τροχιακά  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  και  $d_{yz}$  παρουσιάζονται γενικά ως εκφυλισμένα, αλλά πρέπει να χωριστούν σε δύο διαφορετικά επίπεδα ενέργειας. Η σχετική τους σειρά εξαρτάται από τη φύση του συμπλόκου. Επιπλέον, η σχέση των  $d$  τροχιακών επηρεάζεται άμεσα από υποκαταστάτες που είναι π-δότες, σε αντίθεση με τα οκταεδρικά σύμπλοκα. Στην επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία οι υποκαταστάτες που είναι ισχυροί π-δότες καθιστούν τα τροχιακά  $d_{xz}$  και  $d_{yz}$  υψηλότερα ενεργειακά από το τροχιακό  $dz^2$ , ενώ στην οκταεδρική γεωμετρία οι υποκαταστάτες π-δότες επηρεάζουν μόνο το μέγεθος της σχέσης των  $d$ -τροχιακών και η σχετική σειρά διατηρείται.



**Εικόνα 1.1:** Διάγραμμα σχέσης του κρυσταλλικού πεδίου για την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία.

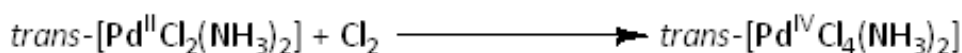
Παρότι τα σύμπλοκα με επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία είναι  $d^8$  16 ηλεκτρονίων, είναι περισσότερο σταθερά από ότι θα ήταν αν ήταν 18 ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί εύκολα να εξηγηθεί από το διάγραμμα μοριακών τροχιακών ενός συμπλόκου με επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία της μορφής  $ML_4$ , όπου το  $L$  είναι ένας υποκαταστάτης, ο οποίος μπορεί να λειτουργήσει είτε σαν σ-δότης είτε σαν π-αποδέκτης (Εικόνα 1.2)<sup>1</sup>.



**Εικόνα 1.2:** Ενεργειακό διάγραμμα μοριακών τροχιακών στα σύμπλοκα με επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία.

Τα τέσσερα χαμηλότερα ενεργειακά μοριακά τροχιακά σε αυτό το διάγραμμα προκύπτουν από τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα τροχιακά των σ-δοτών των υποκαταστατών και στα  $dx^2-y^2$ ,  $dz^2$ ,  $p_x$  και στο  $p_y$  τροχιακό του μετάλλου. Αυτά τα μοριακά τροχιακά καταλαμβάνονται από οκτώ ηλεκτρόνια των υποκαταστατών. Τα επόμενα τέσσερα τροχιακά είναι είτε μερικώς δεσμικά, είτε μη δεσμικά, είτε μερικώς αντιδεσμικά και προέρχονται πρωτίστως από τα τροχιακά του μετάλλου  $dxz$ ,  $d_{yz}$ ,  $dx_y$  και  $dz^2$ . Αυτά τα τροχιακά καταλαμβάνονται το περισσότερο από οκτώ ηλεκτρόνια από το μέταλλο. Τα επιπλέον ηλεκτρόνια, τα οποία θα καταλάβουν το επόμενο τροχιακό προέρχονται από την αντιδεσμική αλληλεπίδραση του  $dx^2-y^2$  τροχιακού του μετάλλου με το τροχιακό του υποκαταστάτη σ-δότη. Τα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα δεκαέξι ηλεκτρονίων μπορούν να δεχτούν ένα ή δύο υποκαταστάτες (στις κενές θέσεις ένταξης κατά μήκος του άξονα z) προκειμένου να πετύχουν μια διαμόρφωση 18 ηλεκτρονίων.

Στα σύμπλοκά τους, το Pd (IV) και ο Pt (IV) είναι χαμηλού spin, οκταεδρικά και διαμαγνητικά ( $d^6$ ). Τα σύμπλοκα του Pd είναι θερμοδυναμικά και κινητικά λιγότερο σταθερά από τα αντίστοιχα του Pt. Η ποικιλία των συμπλόκων του Pd (IV) είναι πολύ μικρότερη από εκείνη του Pt (IV) και οι συνθέσεις τους περιλαμβάνουν συνήθως οξείδωση των σχετικών χημικών ειδών του Pd (II). Όταν υπάρχει ένας χηλικός υποκαταστάτης, όπως η bry ή η  $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ , το σύμπλοκο περιορίζεται στη μορφή *cis*-.

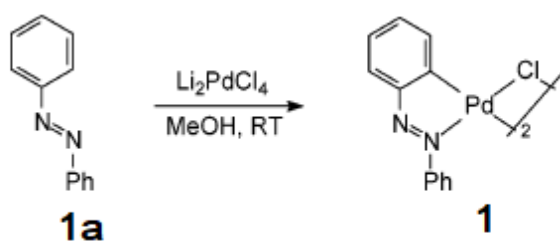


Τα σύμπλοκα Pd(0) και Pt(0) περιλαμβάνουν κυρίως υποκαταστάτες π- οξέα και τριτοταγείς φωσφίνες. Το σύμπλοκο  $M(PPh_3)_4$  λαμβάνεται κυρίως όταν το άλας  $K_2MCl_4$  ανάγεται με  $N_2H_4$  σε

αιθανόλη που περιέχει  $PPh_3$ . Τα σύμπλοκα αυτά υφίστανται εύκολα αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης, στις οποίες απομακρύνονται εύκολα δύο μόρια  $PPh_3$ .

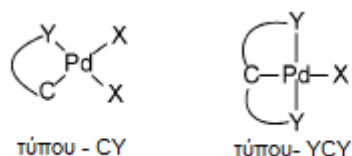
## 1.2 Κυκλοπαλλαδιακά σύμπλοκα

Τα οργανοπαλλαδιακά σύμπλοκα έχουν εξαιρετικά πλούσια χημεία και βρίσκονται ανάμεσα στα πιο άμεσα διαθέσιμα, εύκολα παρασκευάσιμα και διαχειρίσιμα σύμπλοκα από μία πληθώρα συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης. Η εύκολη οξειδοαναγωγική εναλλαγή ανάμεσα στις δύο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις Pd (II) / Pd (0) είναι υπεύθυνη για την πλούσια χημεία που παρουσιάζουν τα σύμπλοκα του παλλαδίου. Αναμφισβήτητα, η συμβατότητά τους με πολλές λειτουργικές ομάδες είναι ο παράγοντας που διαφοροποιεί τα σύμπλοκα αυτά από τα σύμπλοκα πολλών άλλων μετάλλων μετάπτωσης. Τα σύμπλοκα του παλλαδίου που περιέχουν τουλάχιστον έναν δεσμό μετάλλου – άνθρακα σταθεροποιημένο ενδομοριακά από τουλάχιστον ένα άτομο δότη, ονομάζονται κυκλοπαλλαδιακά και είναι μία από τις πιο δημοφιλείς κατηγορίες οργανοπαλλαδιακών παραγώγων. Αυτά τα σύμπλοκα, όπως το **1** (Εικόνα 1.3) αρχικά απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν<sup>2</sup> έπειτα από τη δημιουργία κυκλοπαλλαδιακών συμπλόκων με παράγωγα αζοβενζινίου **1a** στα μέσα της δεκαετίας του 1960<sup>3</sup>.



**Εικόνα 1.3:** Κυκλοπαλλαδίωση το αζοβενζινίου.

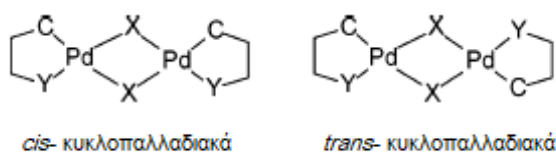
Ειδικότερα έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί διάφοροι τύποι συμπλόκων που περιέχουν έναν δεσμό Pd – C, ο οποίος σταθεροποιείται από την ενδομοριακή ένταξη ενός ή και δύο ουδέτερων ατόμων δοτών (N, P, As, O, Se ή S)(Εικόνα 1.4). Από το 1970<sup>4</sup> οι μελέτες επικεντρώθηκαν στη σύνθεση και στη δραστικότητα του δεσμού Pd – C. Υπάρχουν αναφορές που ειδικεύονται στις εφαρμογές των κυκλοπαλλαδιακών ενώσεων στην οργανική σύνθεση και στην οργανομεταλλική κατάλυση και πιο πρόσφατα σε μια συγκεκριμένη κατηγορία κυκλοπαλλαδιακών, όπως αυτά τύπου *pince*<sup>5</sup>. Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί εκθετικά η χρήση των κυκλοπαλλαδιακών συμπλόκων ως πρόδρομοι καταλύτες.



**Εικόνα 1.4:** Ανιονικός δότης τεσσάρων ηλεκτρονίων (CY) και ανιονικός δότης έξι ηλεκτρονίων (YCY) στα κυκλοπαλλαδιακά.

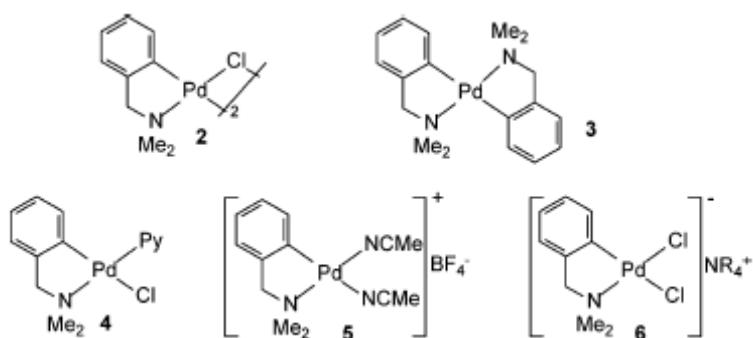
### Τα είδη των κυκλοπαλλαδιακών συμπλόκων

Όπως αναφέρει ο Dupont και οι συνεργάτες του<sup>2</sup>, τα κυκλοπαλλαδιακά σύμπλοκα μπορούν να χωριστούν αρχικά σε δύο κατηγορίες: ανιονικοί υποκαταστάτες δότες τεσσάρων συνολικά ηλεκτρονίων και ανιονικοί υποκαταστάτες δότες έξι συνολικά ηλεκτρονίων, που στη συνέχεια θα ονομάσουμε ως CY και YCY αντίστοιχα. Οι πρώτοι σχηματίζουν συνήθως διμερή, τα οποία γεφυρώνονται από αλογόνα ή από οξικούς υποκαταστάτες, και απαντώνται σε δύο γεωμετρικά ισομερή (*cis*- και *trans*-) (Εικόνα 1.5).



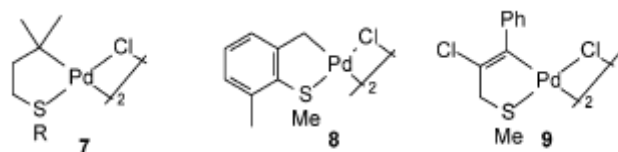
**Εικόνα 1.5:** Γεωμετρικά ισομερή των κυκλοπαλλαδιακών με γέφυρες αλογόνων ή οξικά (X= Cl, Br, I, OAc, κλπ).

Τα κυκλοπαλλαδιακά τύπου CY μπορεί να είναι ουδέτερα / διμερή (**2**), δι-κυκλοπαλλαδιακά (**3**), ή μονομερή (**4**), κατιονικά (**5**) ή ανιονικά (**6**) ανάλογα με τη φύση των άλλων υποκαταστατών X (Εικόνα 1.6).



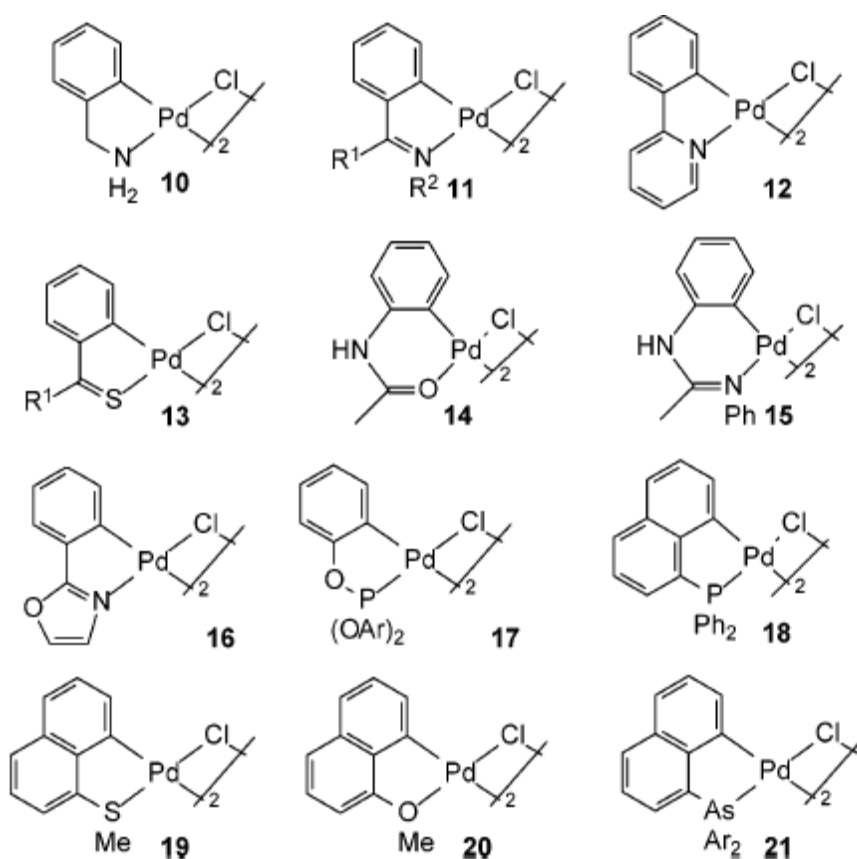
**Εικόνα 1.6:** Παραδείγματα από ουδέτερα (διμερή, μονομερή και δι-κυκλοπαλλαδιακά), κατιονικά και ανιονικά κυκλοπαλλαδιακά σύμπλοκα τύπου CY.

Ο άνθρακας, ο οποίος συνδέεται με το μέταλλο είναι συνήθως ένας αρωματικός  $sp^2$  άνθρακας (σύμπλοκα 2-6 στην Εικόνα 1.6) και λιγότερο συχνά ένας  $sp^3$  άνθρακας (αλειφατικός ή βενζυλικός **7** και **8**) ή  $sp^2$  βινυλικός άνθρακας (**9**, Εικόνα 1.7).



**Εικόνα 1.7:** Ποικιλία ειδών ανθράκων ενταγμένων σε παλλάδιο που βρίσκονται συνήθως σε κυκλοπαλλαδικά τύπου CY.

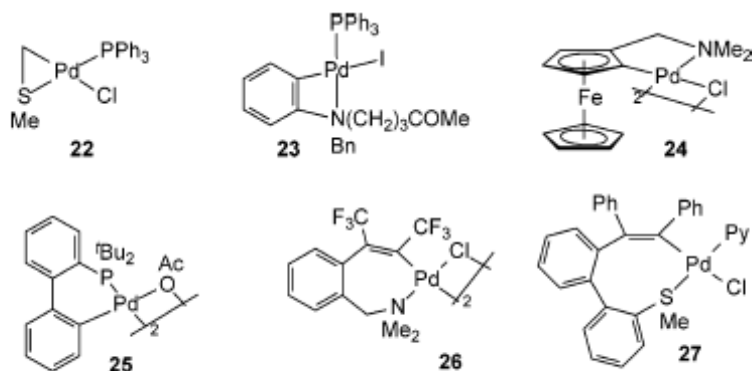
Το άτομο δότης συνήθως απαντάται στα αζοβενζίνια (**1**), αμίνες (**10**), ιμίνες (**11**), πυριδίνες (**12**), θειοκετόνες (**13**), αμίδια (**14**), αμιδίνες (**15**), οξαζολίνες, φωσφόρο (**17** και **16**) και υποκαταστάτες που περιέχουν αρσίνη (III) (**21**), θειοαιθέρες (**19**) και αιθέρες (**20** κλπ) (Εικόνα 1.8). Τα πιο κοινά κυκλοπαλλαδικά συστήματα προέρχονται από τριτοταγείς αμίνες και ιμίνες και σχηματίζουν συνήθως πενταμελείς ή εξαμελείς δακτύλιους. Αντιθέτως, τα κυκλοπαλλαδικά σύμπλοκα όπως το **10**, τα οποία προέρχονται από πρωτοταγείς αμίνες είναι μάλλον σπάνια. Ο δακτύλιος που περιέχει το Pd με τον υποκαταστάτη CY μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ τριών και έντεκα μελών.



**Εικόνα 1.8:** Παραδείγματα διμερών κυκλοπαλλαδικών με γέφυρα χλωρίου, τα οποία φέρουν διάφορες ομάδες δότες.

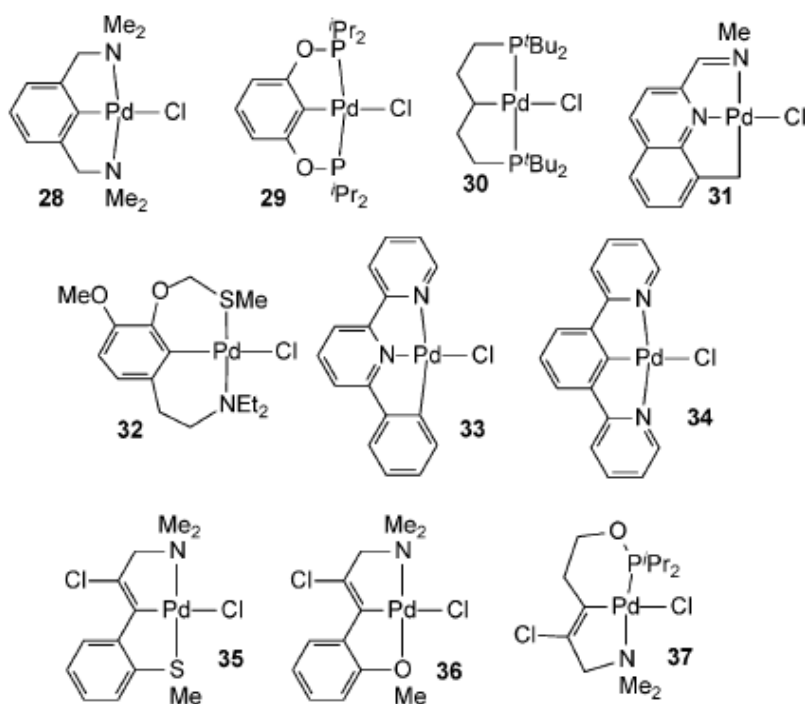


Αξίζει να σημειωθεί ότι τα κυκλοπαλλαδιακά σύμπλοκα με τριμελείς και τετραμελείς δακτυλίους συνήθως δεν είναι σταθερά και είναι πολύ σπάνια τέτοια παραδείγματα συμπλόκων που έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί (Εικόνα 1.9).



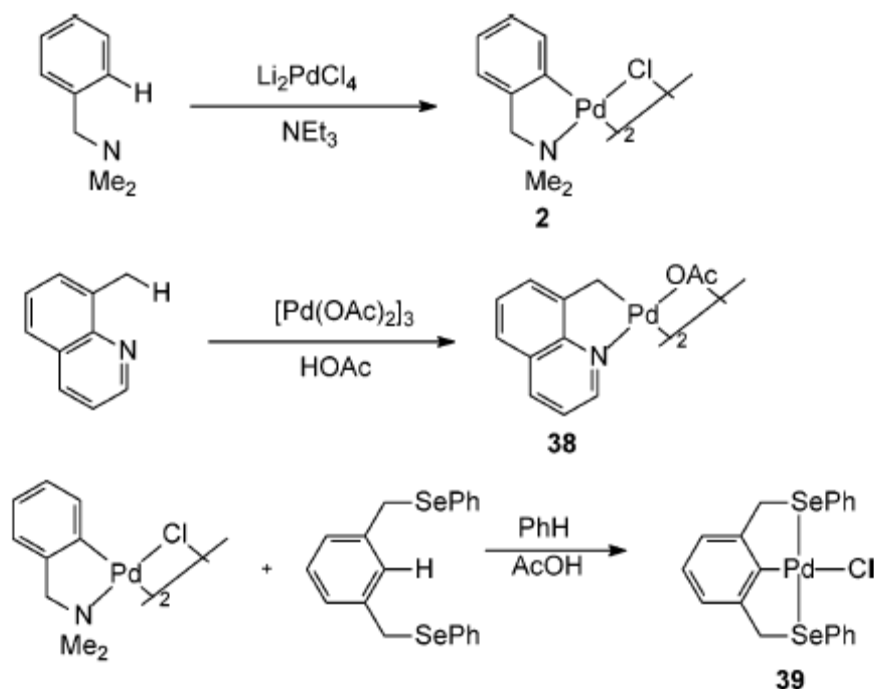
**Εικόνα 1.9:** Παραδείγματα κυκλοπαλλαδιακών, τα οποία περιέχουν τρι-, τετρα-, πέντα-, έξα-, επτά- και οκταμελείς δακτυλίους.

Τα ΥCΥ κυκλοπαλλαδιακά τύπου rincer είναι συνήθως συμμετρικά (δύο πέντα- ή εξαμελείς δακτύλιοι) ή είναι μη συμμετρικά (ένας πέντα- και ένας εξαμελής δακτύλιος) (Εικόνα 1.10).



**Εικόνα 1.10:** Τύποι κυκλοπαλλαδιακών τύπου rincer: Συμμετρικά NCN (28 και 34) και PCP (29 και 30). Μη-συμμετρικά NNC (31 και 33) και μεικτά SCN (32 και 35), NCO (36) και NCP (37) που περιέχουν διαφορετικούς μεταλλικούς άνθρακες ( $sr^3$  και  $sr^2$ ) και μεγέθη δακτυλίων (πενταμελείς και εξαμελείς δακτύλιοι).

Η πιο απλή και άμεση μέθοδος για την παρασκευή των κυκλοπαλλαδιακών ενώσεων είναι η άμεση χηλικοποίηση που υποβοηθά την ενεργοποίηση των δεσμών C-H, και ονομάζεται ορθοπαλλαδίωση<sup>2</sup>. Οι πιο συνηθισμένοι παράγοντες παλλαδίωσης περιλαμβάνουν τετραχλωροπαλλαδικά άλατα (συχνά η μέθοδος πρώτης επιλογής λόγω κόστους και ευκολίας χρήσης) με μια βάση, ή οξικό παλλάδιο σε οξικό οξύ ή βενζόλιο. Εναλλακτικά χρησιμοποιείται μια διαδικασία ανταλλαγής υποκαταστάτη χρησιμοποιώντας ένα άλλο κυκλοπαλλαδικό σύμπλοκο (*trans*-κυκλοπαλλαδίωση)<sup>6</sup> (Εικόνα 1.11).

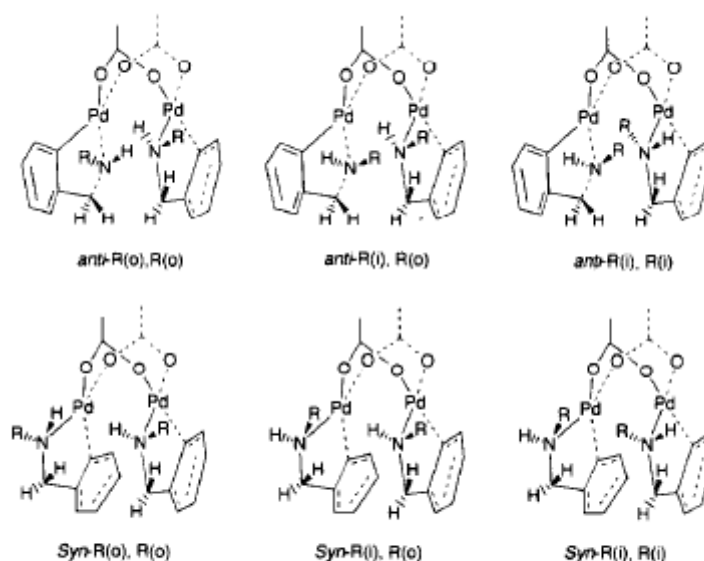


**Εικόνα 1.11:** Παραδείγματα κυκλοπαλλαδίωσης μέσω ενεργοποίησης του δεσμού C-H χρησιμοποιώντας διαφορετικούς παράγοντες παλλαδίωσης:  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$ ,  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ , και ανταλλαγή υποκαταστατών.

#### Δομικά χαρακτηριστικά των κυκλοπαλλαδιακών

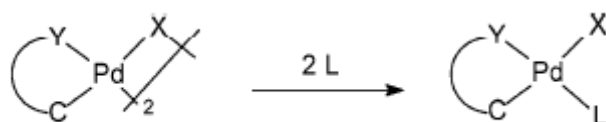
Η απόσταση του δεσμού Pd – C κυμαίνεται από 1.985 έως 2.295 Å ανάλογα με τις διάφορες δομικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες, όπως η φύση του ενταγμένου στο παλλάδιο άνθρακα ( $sp^2$  αρωματικός,  $sp^2$  βινυλικός,  $sp^3$  βενζυλικός ή  $sp^3$  αλειφατικός), τη φύση της ομάδας δότη, το μέγεθος του δακτυλίου κλπ. Τα κυκλοπαλλαδικά διμερή σύμπλοκα με γέφυρες αλογόνου υιοθετούν συνήθως δύο ισομερείς δομές *cis*- και *trans*-, αλλά η γεωμετρία που κρυσταλλώνει πιο συχνά είναι η *trans*-. Σε όλες τις δομές με γέφυρες αλογόνου, ο δεσμός Pd – αλογόνο που βρίσκεται σε *trans* θέση ως προς το Pd – C είναι μεγαλύτερος από αυτόν που βρίσκεται σε *cis* θέση λόγω της ισχυρότερης *trans* επίδρασης του άνθρακα σε σύγκριση με άλλο άτομο δότη.

Στα διμερή παλλαδίου, τα οποία έχουν ως γέφυρα το οξικό ανιόν, εκτός από τα *cis*- και *trans*- ισομερή, ανάλογα με τη φύση του υποκαταστάτη, μπορούν επίσης να σχηματιστούν τα δομικά ισομερή *in-in*, *out-in* και *out-out*<sup>7</sup>.



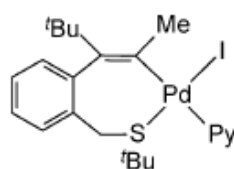
**Εικόνα 1.12:** Ισομερή στα διμεταλλικά του παλλαδίου που έχουν ως γέφυρες οξικά ανιόντα. Οι ομάδες R που τοποθετούνται μέσα ή έξω από τη διεδρη γωνία αναφέρονται ως *i* ή *o* αντίστοιχα.

Τα μονομερή κυκλοπαλλαδικά που σχηματίζονται μέσω της αντίδρασης διάσπασης των γεφυρωμένων υποκαταστατών με υποκαταστάτες τύπου L, όπως είναι οι πυριδίνες και οι φωσφίνες έχουν σχεδόν κατά κανόνα τον υποκαταστάτη τύπου L σε θέση *cis* ως προς το δεσμό Pd – C (Εικόνα 1.13).



**Εικόνα 1.13:** Αντίδραση διάσπασης γέφυρας.

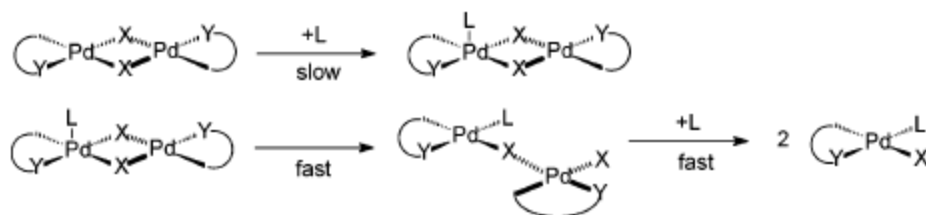
Όμως, έχει χαρακτηριστεί δομικά ένα κυκλοπαλλαδικό σύμπλοκο σε διάταξη *trans*- C-Pd-*py*, όπου στη σφαίρα ένταξης του Pd περιέχονται εκτός του C τα άτομα δότες S, I και το N της *py* (Εικόνα 1.14)<sup>8</sup>. Η *cis*- θέση του ιωδίου σε σχέση με το άτομο του C αντιτίθεται στην αναμενόμενη *trans*- γεωμετρία.



**40**

**Εικόνα 1.14:** Κυκλοπαλλαδιακό με διάταξη *trans* C-Pd-Py.

Θεωρητικοί υπολογισμοί στις μοντελοποιημένες ενώσεις δείχνουν σαφώς ότι το ισομερές *cis*-C-Pd-L είναι περίπου 6 kcal / mol πιο σταθερό από το αντίστοιχο *trans*-ισομερές C-Pd-L<sup>9</sup>. Η μικρή αυτή ενεργειακή διαφορά μπορεί να ευνοεί τη *cis*- ή την *trans*-διαμόρφωση σε συνάρτηση και με τους άλλους υποκαταστάτες. Ακόμη η κάποια εκλεκτικότητα μπορεί να αιτιολογηθεί από φαινόμενα *trans*-phobia<sup>10</sup> και *trans*-choice<sup>11</sup>. Τα παραπάνω αποτελούν ένδειξη ότι η στερεοχημική έκβαση της αντίδρασης διάσπασης της γέφυρας είναι θερμοδυναμικά εξαρτώμενη. Ο μηχανισμός των αντιδράσεων διάσπασης των διμερών κυκλοπαλλαδιακών συμπλόκων με υποκαταστάτη N,N-διμεθυλ-αμινο-φαιναίθυλο, με πυριδίνη έχει μελετηθεί λεπτομερώς και πρόκειται για μία γρήγορη, διμοριακή, και σχετικά καθοδηγούμενη ενθαλπικά αντίδραση, η οποία περιλαμβάνει πενταϋποκατεστημένα είδη (Εικόνα 1.15)<sup>12</sup>.

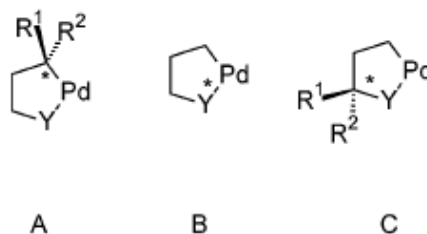


**Εικόνα 1.15:** Μηχανισμός της αντίδρασης διάσπασης γέφυρας των παλλαδιομένων N, N-διμεθυλαμινοφαινοαιθυλ υποκαταστατών με πυριδίνη.

### Χηλικά κυκλοπαλλαδιακά σύμπλοκα

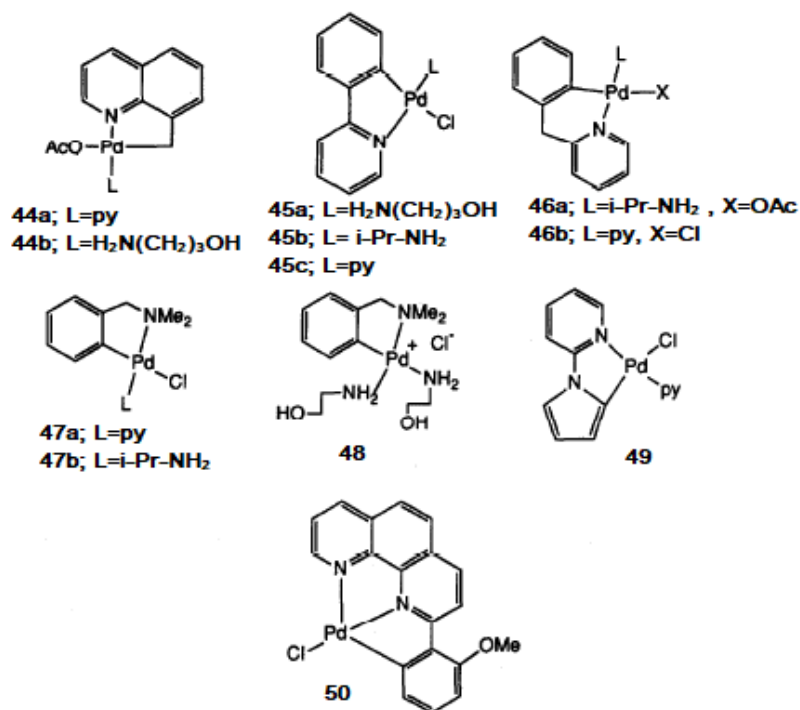
Τα κυκλοπαλλαδιακά σύμπλοκα μπορεί να είναι εναντιομερή και υποδιαιρούνται σε πολλές διαφορετικές κατηγορίες. Στην Εικόνα 1.16 δίνεται μια σχηματική αναπαράσταση των σημαντικότερων τύπων εναντιομερών. Μια μάλλον σπάνια κατηγορία χηλικών κυκλοπαλλαδιακών συμπλόκων φέρει ένα στερεογονικό άτομο άνθρακα απευθείας συνδεδεμένο με σ δεσμό στο μέταλλο, όπως στην περίπτωση A. Στην περίπτωση B το στερεογονικό κέντρο, το οποίο είναι απευθείας συνδεδεμένο με το παλλάδιο είναι μια ασύμμετρα υποκατεστημένη ομάδα δότης, όπως μια αμίνη, φωσφίνη ή θειοαιθέρας. Στην

περίπτωση C, το στερεογονικό κέντρο δεν συνδέεται άμεσα με το μέταλλο, αλλά βρίσκεται πάνω στο μεταλλοποιημένο υποκαταστάτη.



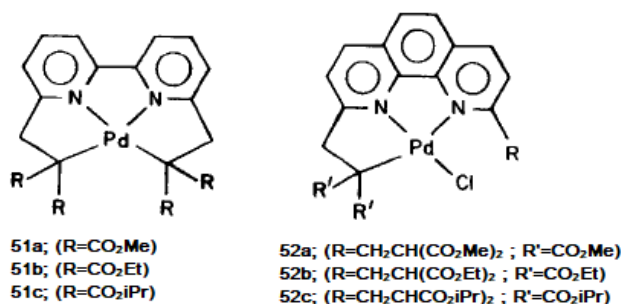
**Εικόνα 1.16:** Σχηματική παρουσίαση μερικών τύπων χηλικότητας που παρουσιάζονται από κυκλοπαλαδιομένες ενώσεις

Τέλος, τα κυκλοπαλαδιακά σύμπλοκα του Pd (II) έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον λόγω της αντικαρκινικής δράσης που εμφανίζουν έναντι ποικίλων σειρών αντικαρκινικών κυττάρων. Ο Higgins III και οι συνεργάτες του <sup>13</sup> επικεντρώθηκαν σε ένα κομμάτι της έρευνάς τους στην ανάπτυξη κυκλοπαλαδιακών συμπλόκων που έχουν αντικαρκινική δραστηριότητα. *In vitro* κυτταροτοξικές μελέτες έναντι επτά σειρών καρκινικών κυττάρων έδωσαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα για περαιτέρω μελέτη *in vivo*. Παρατήρησαν ακόμη ότι η φύση του κυκλομεταλλικού τμήματος των συμπλόκων που μελέτησαν φαίνεται να έχει επίδραση στη συνολική κυτταροτοξικότητα αφού τα σύμπλοκα **44**, **45**, **46**, **49** και **50**, τα οποία προέρχονται από πυριδίνη και κινολίνη, αποδείχθηκαν περισσότερο κυτταροτοξικά από τα σύμπλοκα με αλειφατικές αμίνες **47a** και **47b** (Εικόνα 1.17). Η φύση των μη κυκλομεταλλικών υποκαταστατών αμίνης, όμως, φαίνεται να έχει μια σχετική επίδραση στην κυτταροτοξικότητα των συμπλόκων που τις φέρουν ως υποκαταστάτες. Το σύμπλοκο **48** διαπιστώθηκε ότι έχει τη μικρότερη κυτταροτοξική δραστηριότητα.



Εικόνα 1.17: Κυκλοπαλλαδιακά σύμπλοκα τύπου N,C-.

Ο Newkome και οι συνεργάτες του<sup>14</sup> ανέφεραν τη σημαντική αντικαρκινική δραστικότητα που εμφανίζουν το διπυριδύλιο και η φαινανθρολίνη, η οποία επεκτάθηκε και σε σύμπλοκα N,C-τύπου υποκαταστατών, για τα οποία και μελέτησαν τη σύνδεσή τους με το βακτηριοφάγο PM2 DNA και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ισχύς της σύνδεσης με το DNA αυξάνεται με την παρουσία δεσμού cis-C-Pd (Εικόνα 1.18).

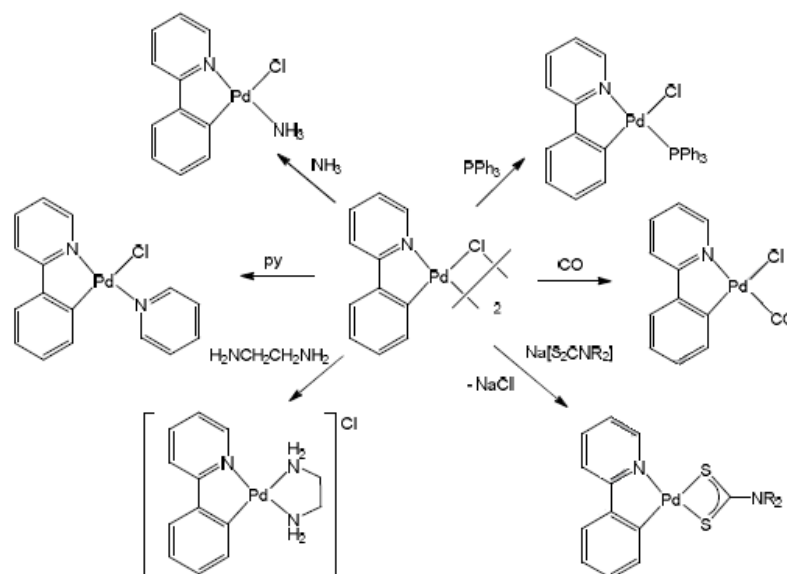


Εικόνα 1.18: Κυκλομεταλλικά σύμπλοκα με φαινανθρολίνη και διπυριδύλιο.

### 1.2.1 Σύμπλοκα του παλλαδίου με 2-φαινυλπυριδίνη

Το 1968, αποδείχτηκε ότι η αντίδραση της 2-φαινυλπυριδίνης με το Na<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>], αποτελεί μία απλή και υψηλής απόδοσης συνθετική πορεία για το σχηματισμό του διμερούς γεφυρωμένου με χλώριο [Pd(pyC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(μ-Cl)]<sub>2</sub><sup>15</sup>. Το σύμπλοκο αυτό έχει χρησιμοποιηθεί πολλάκις ως αρχικό αντιδραστήριο για τη σύνθεση πολλών μονομερών συμπλόκων του τύπου [PdCl(pyC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)L] (Εικόνα 1.19). Για παράδειγμα, η προσθήκη μονοξειδίου του άνθρακα δίνει [PdCl(pyC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(CO)]<sup>16</sup> και PPh<sub>3</sub> παράγει [PdCl(pyC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>17</sup>. Με τους μονοανιωνικούς χηλικούς υποκαταστάτες, όπως τα

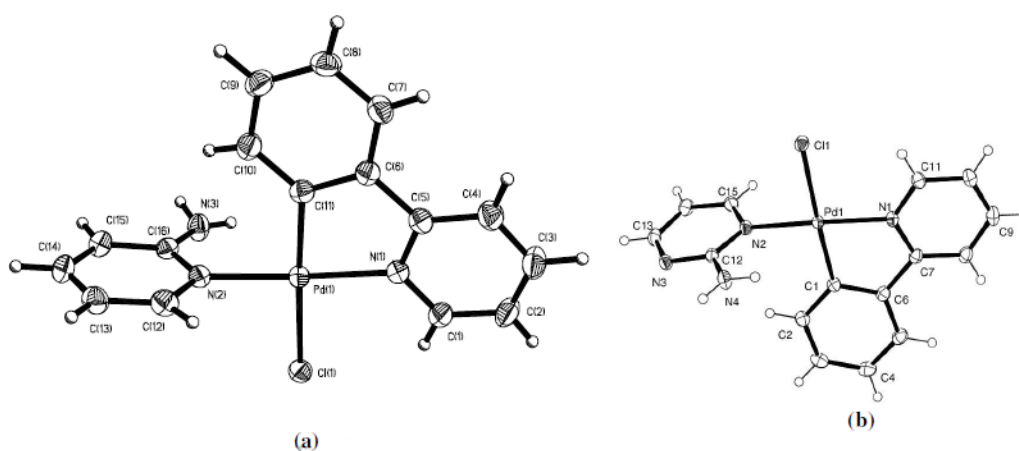
διθειοκαρβαμικά, η διάσπαση της γέφυρας χλωρίου είναι επίσης εύκολη δίνοντας ουδέτερα σύμπλοκα  $[\text{Pd}(\text{pyC}_6\text{H}_4)(\text{S}_2\text{CNR}_2)]$ <sup>18,19</sup>, ενώ με ουδέτερους χηλικούς υποκαταστάτες (L2), όπως διφωσφίνες και διαμίνες, προκύπτουν άλατα της μορφής  $[\text{Pd}(\text{pyC}_6\text{H}_4)(\text{L}_2)]\text{Cl}$ <sup>16,20</sup>.



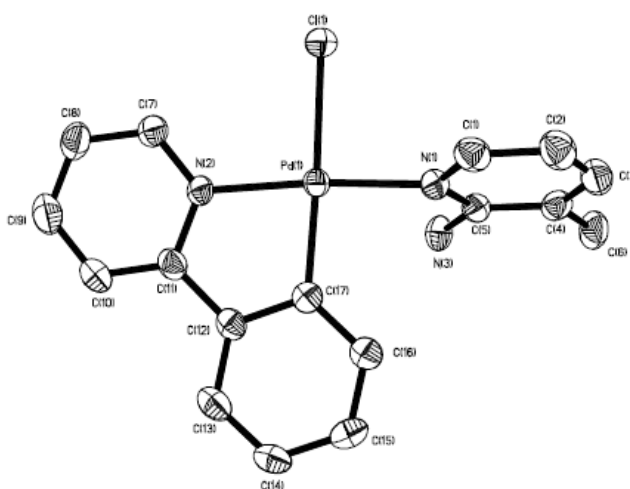
**Εικόνα 1.19:** Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων του διμεταλλικού  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\mu\text{-Cl})_2]$  με διάφορους ουδέτερους υποκαταστάτες.

Το ενδιαφέρον για σύμπλοκα του παλλαδίου με ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες που περιέχουν άζωτο, όπως παράγωγα πυριδίνης, κινολίνης, πυραζολίου και 1,10-φαινανθρολίνης, ιδιαίτερα τα *trans*- ανάλογα με μη επίπεδους υποκαταστάτες αμίνης ενισχύθηκε όταν βρέθηκε πως εμφανίζουν σημαντική κυτταροτοξική δραστηριότητα σε διάφορες καρκινικές σειρές<sup>21</sup>. Με δεδομένο αυτό, ένας μόνο μικρός αριθμός από σύμπλοκα του παλλαδίου του τύπου  $[\text{PdCl}(\text{pyC}_6\text{H}_4)\text{L}]$  που περιείχαν απλά υποκαταστημένα παράγωγα της πυριδίνης είναι γνωστά. Ο Λόρεζ και οι συνεργάτες του ανέφεραν τη σύνθεση του  $[\text{PdCl}(\text{pyC}_6\text{H}_4)(\text{py})]$  κατά την αντίδραση του διμερούς με ακετόνη μαζί με διάφορα σχετικά σύμπλοκα αμίνης  $[\text{PdCl}(\text{pyC}_6\text{H}_4)(\text{NH}_3)]$  και  $[\text{PdCl}(\text{pyC}_6\text{H}_4)(\text{NH}_2\text{R})]$  ( $\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$ )<sup>22</sup>. Ο Pazderski και οι συνεργάτες του ανέφεραν επίσης τη σύνθεση του  $[\text{PdCl}(\text{pyC}_6\text{H}_4)(\text{py})]$  μαζί με μια σειρά παραγώγων πυριδίνης που συμπεριλαμβάνουν το σύμπλοκο 2,4,6-τριμεθυλοπυριδίνης, το οποίο χαρακτηρίστηκε κρυσταλλογραφικά<sup>23</sup>. Με γνώμονα αυτό ο Al-Jibori και οι συνεργάτες του<sup>24</sup> ανέφεραν τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό μιας σειράς συμπλοκών με αμινο- και ακετυλαμινο-πυριδίνη  $[\text{PdCl}(\text{pyC}_6\text{H}_4)\text{L}]$  με σκοπό να αποδειχθεί αν αυτοί οι υποκαταστάτες θα λειτουργούσαν ως μονο- ή διδοντικοί. Παρατήρησαν λοιπόν ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι υποκαταστάτες δρουν ως μονοδοντικοί και αυτό αποδεικνύεται και από τις κρυσταλλικές δομές τους. Για την ανάπτυξη αυτής της ιδέας, αναφέρθηκε επίσης η σύνθεση συμπλοκών μονο-οξειδίου διφωσφίνης  $[\text{PdCl}(\text{pyC}_6\text{H}_4)\{k^1\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2(\text{O})\}]$  ( $n = 1,2$ ), όπου τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα δείχνουν μονοδοντική ένταξη μέσω του φωσφόρου. Ωστόσο, η προσθήκη νιτρικού αργύρου σε αυτά τα σύμπλοκα καταλήγει στο σχηματισμό  $\text{AgCl}$  και

σχηματισμό αλάτων, στα οποία ο υποκαταστάτης δρα χηλικά μέσω P-, O-, όπως επιβεβαιώθηκε από τις κρυσταλλικές δομές (Εικόνα 1.20 και Εικόνα 1.21). Το κάθε σύμπλοκο αποτελείται από ένα διακριτό μονομερές με παραμορφωμένη επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία γύρω από το παλλάδιο. Το άτομο του μετάλλου συνδέεται με ένα άτομο αζώτου και στον όρθο-άνθρακα του υποκαταστάτη της 2-φαινυλπυριδίνης, ένα άτομο χλωρίου και το άζωτο του υποκαταστάτη. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται ένας στερεοεκλεκτικός τρόπος δέσμευσης *N-trans-N*. Οι αποστάσεις δεσμών Pd-C (1.98 Å) και Pd-N (2.05 Å) είναι σε καλή συμφωνία με τα σύμπλοκα του παλλάδιου που αναφέρθηκαν προηγουμένως<sup>16,20,23</sup>. Τα επίπεδα των δύο υποκαταστατών είναι κατά προσέγγιση κάθετα. Οι δεσμοί Pd – Cl είναι 2.3697 Å για το σύμπλοκο [PdCl(pyC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(2-ary)], 2.4042 Å για το σύμπλοκο [PdCl(pyC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(2-ary)] και 2.4200 Å για το σύμπλοκο [PdCl(pyC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(2-arym)] .



**Εικόνα 1.20:** Μοριακή δόμή των (a) [PdCl(pyC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(2-ary)] και (b)[PdCl(pyC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(2-arym)].



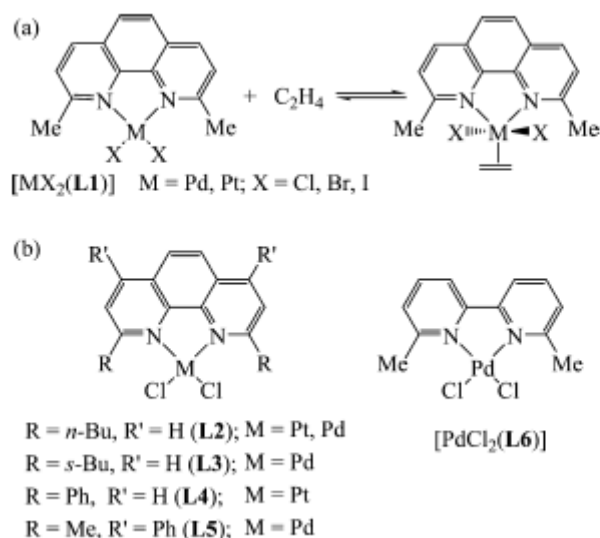
**Εικόνα 1.21:** Δύο προβολές της μοριακής δομής [PdCl(pyC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(2-ampy)]



## 1.2.2 Σύμπλοκα του παλλαδίου με 1,10-φαινανθρολίνες

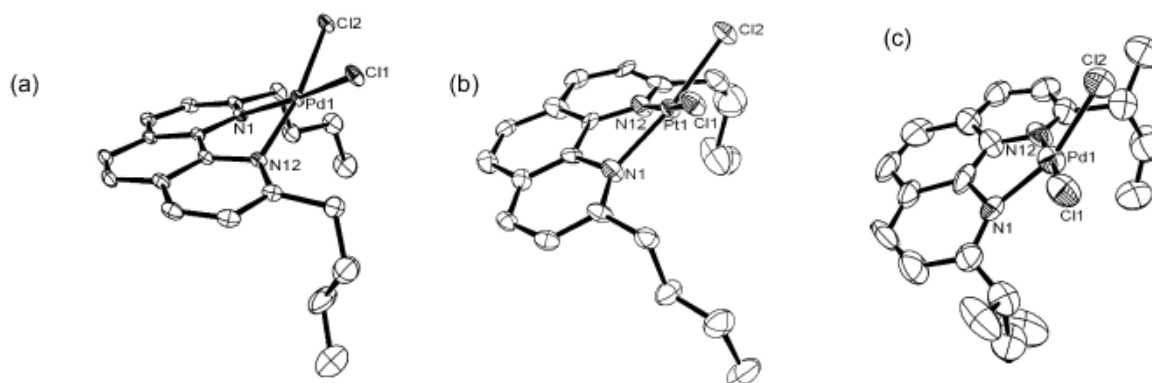
Ο Fanizzi και οι συνεργάτες του<sup>25</sup> εργάστηκαν πάνω στην αναστρέψιμη σύνδεση των ολεφινών σε σύμπλοκα του παλλαδίου και λευκοχρύσου με 2,9-διμεθυλ-φαινανθρολίνη (L1). Παρατήρησαν ότι οι ενώσεις  $[MX_2(L1)]$  ( $M = Pd, Pt, X = Cl, Br, I$ ) αντιδρούν αντιστρεπτά με το αιθυλένιο ( $CH_2=CH_2$ ) σε διάλυμα και αλλάζουν χρώμα κατά το σχηματισμό των συμπλόκων του αιθυλενίου με γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας. Η αντίδραση απαιτεί ένα επίπεδο διδοντικό και ογκώδη υποκαταστάτη αφού η στερική παρεμπόδιση γύρω από το μεταλλικό κέντρο στη συνέχεια αμβλύνεται εξαιτίας του πενταενταγμένου συμπλόκου του αιθυλενίου.

Σε αντίθεση με τα σύμπλοκα του Fanizzi (Εικόνα 1.22a) ο Cabanillas-Galán και οι συνεργάτες του<sup>26</sup> παρασκεύασαν και μια σειρά από τετραενταγμένα σύμπλοκα Pd και Pt με υποκατεστημένες 2,9-φαινανθρολίνες (L2-L5, Εικόνα 1.22b). Για λόγους σύγκρισης χρησιμοποιήθηκε και το πιο εύκαμπτο παράγωγο του 2,2'-διμεθυλ-6,6'-διπυριδίλιο,  $[PdCl_2(L_6)]$ <sup>27</sup> (Εικόνα 1.22b).



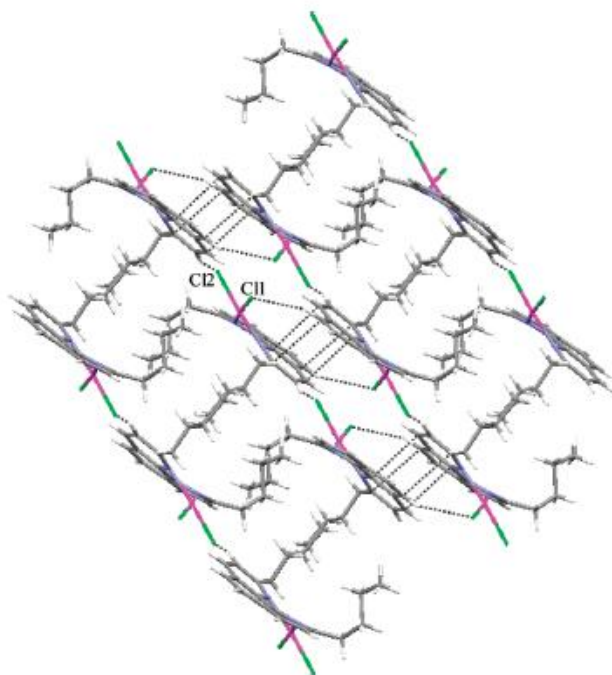
**Εικόνα 1.22:** a) Αναστρέψιμη ένταξη του αιθυλενίου με τα σύμπλοκα Fanizzi,  $[MX_2(L1)]$ <sup>25</sup>, και (b) ανάλογες ενώσεις που χρησιμοποιούνται.

Από τις κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων αυτών  $[MCl_2(L2)]$  ( $M = Pd, Pt$ ) και  $[PdCl_2(L3)] \cdot CHCl_3$ , (Εικόνα 1.23 a-c), παρατήρησαν σε όλες τις περιπτώσεις παραμορφώσεις από την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία που οφείλονται στον ογκώδη χηλικό υποκαταστάτη, και συγκεκριμένα στην κάμψη του σκελετού της φαινανθρολίνης.



**Εικόνα 1.23:** Κρυσταλλικές δομές των (a)  $[\text{PdCl}_2(\text{L}2)]$ , (b)  $[\text{PtCl}_2(\text{L}2)]$  και (c)  $[\text{PdCl}_2(\text{L}3)] \cdot \text{CHCl}_3$ .

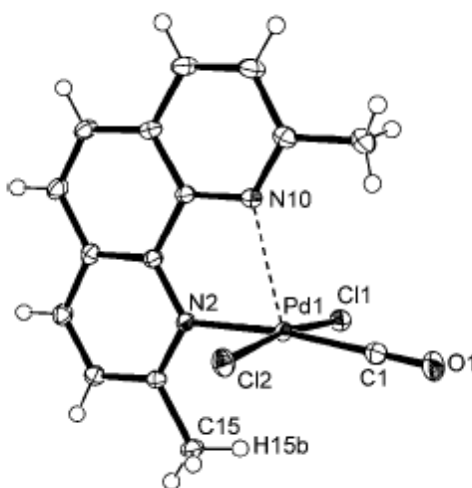
Τα σύμπλοκα  $[\text{MCl}_2(\text{L}2)]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ,  $\text{L}2 = 2,9$ - υποκατεστημένες φαινανθρολίνες) σχηματίζουν δομές, στις οποίες τα σύμπλοκα συσσωρεύονται με αλληλεπίδραση του σκελετού των φαινανθρολινών τύπου π-π ( $3.2 - 3.4 \text{ \AA}$ ). Υπάρχει επίσης και ένας αριθμός από δεσμούς υδρογόνου  $\text{CH} \cdots \text{Cl}$  εσωτερικά και εξωτερικά των στρωμάτων (Εικόνα 1.24). Αντίθετα, το σύμπλοκο  $[\text{PdCl}_2(\text{L}3)] \cdot \text{CHCl}_3$  δεν εμφανίζει στρώματα αλλά παρουσιάζει μια εκτεταμένη δομή συνδεδεμένη με δεσμούς υδρογόνου που περιέχουν τα μόρια του διαλύτη.



**Εικόνα 1.24:** Συσσωμάτωση κρυστάλλου για το  $[\text{PtCl}_2(\text{L}2)]$  που δείχνει την δομή των στρωμάτων του με μόρια που συνδέονται μέσω αλληλεπιδράσεων π-π ( $3.22, 3.35 \text{ \AA}$ ) και  $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{C}$  ( $\text{Cl}1 \cdots \text{H}6\text{A}, 2.837 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cl}1 \cdots \text{C}6, 3.734 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cl}6 \cdots \text{H}6\text{A}-\text{C}6, 158^\circ$ ,  $\text{Cl}2 \cdots \text{H}3\text{A}, 2.815 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cl}2-\text{C}3, 3.688 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cl}2 \cdots \text{H}3\text{A}-\text{C}3, 152^\circ$ ).

Το 2009, ο Ragaini και οι συνεργάτες του<sup>28</sup> κατάφεραν, με προσθήκη  $\text{CO}$  στο σύμπλοκο  $[\text{Pd}(\text{nrc})\text{Cl}_2]$ , να απομονώσουν το  $[\text{Pd}(\text{nrc})\text{Cl}_2\text{CO}]$ , το οποίο χαρακτήρισαν με κρυσταλλογραφία

ακτίνων Χ. Όπως φαίνεται και από την Εικόνα 1.25, δεν είναι στην πραγματικότητα ένα πεντα-υποκατεστημένο σύμπλοκο, αλλά περιγράφεται καλύτερα ως ένα επίπεδο τετραγωνικό, με παραμόρφωση προς μια τετραγωνική πυραμίδα λόγω της πέμπτης αλληλεπίδρασης με το N10 της νεοκουπροΐνης. Αυτό συμβαδίζει με την παρατήρηση ότι ανάμεσα σε όλες τις ψευδο-πενταυποκατεστημένες δομές του παλλαδίου, η γεωμετρική παραμόρφωση από το επίπεδο τετραγωνικό προς την τετραγωνική πυραμίδα είναι πολύ πιο συχνή σε σχέση με την τριγωνική διπυραμιδική, ιδιαίτερα εάν ο πέμπτος δεσμός δεν είναι ιδιαίτερα ισχυρός. Οι αποκλίσεις από την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία υποδηλώνουν μια τροποποίηση των ίδιων γωνιών Cl1-Pd1-Cl2 και N2-Pd1-C1 στις τιμές που αναμένονται σε μια διπυραμιδική γεωμετρία.

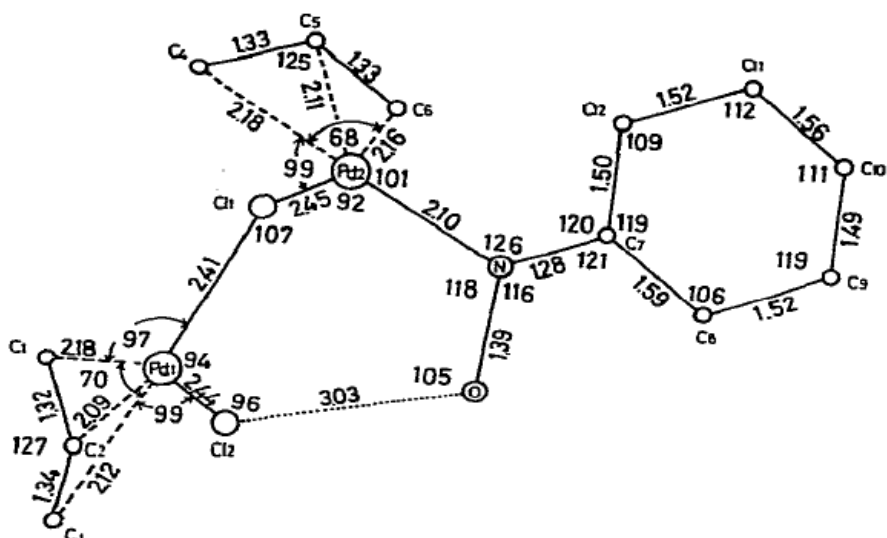


**Εικόνα 1.25:** Απεικόνιση ORTEP του  $[Pd(ncp)(Cl)_2CO]$ . Αναφέρονται οι αποστάσεις δεσμών [Å] και οι γωνίες [°]: Pd1-C1 1.880(2); Pd1-N2 2.078(1); C1-O1 1.118(2); Pd1-Cl1 2.323(1); Pd1-Cl2 2.321(1); H15b-Pd1 2.85(2); Pd1-N10 2.554(1); O1-C1-Pd1 179.1(1); C1-Pd1-N2 172.78(5); Cl1-Pd1-Cl2 171.76(1); N2-Pd1-N10 73.1(1); N10-Pd1-C1 114.1(1).

### 1.2.3 Διμεταλλικά σύμπλοκα του παλλαδίου με μία γέφυρα χλωρίου

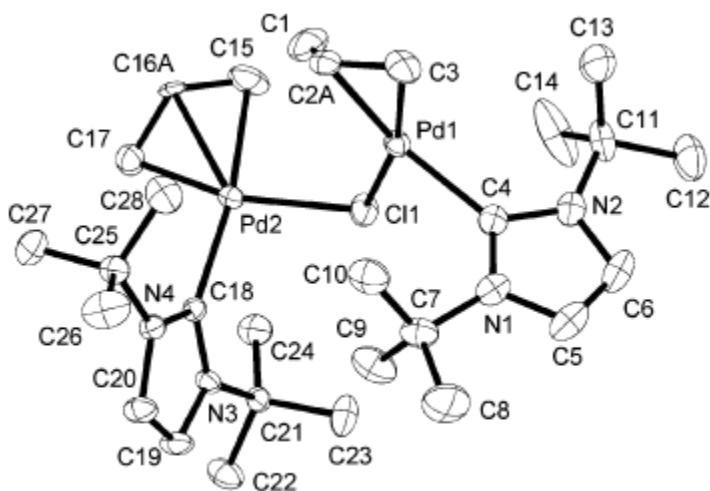
Το 1971 ο Kitano και οι συνεργάτες του<sup>29</sup> πρότειναν τη δομή του διμεταλλικού συμπλόκου  $[Pd(\pi-C_3H_5)Cl]_2C_6H_{10}NOH$  το οποίο και χαρακτήρισαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου  $[(P-1)(C_i)]$  και το ένα άτομο παλλαδίου έχει ενταγμένα μια π-αλληλο ομάδα και δύο άτομα χλωρίου με επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία, ενώ το άλλο άτομο παλλαδίου έχει ενταγμένα ένα άτομο χλωρίου μια π-αλληλο ομάδα και ένα άτομο αζώτου της οξίμης με επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία επίσης. Το αποτέλεσμα είναι μία ασύμμετρη διμεταλλική δομή. Η δομή αυτή είναι πιθανόν να προέρχεται από αυτή του διμεταλλικού  $[(C_3H_5)PdCl]_2$ , έπειτα από διάσπαση του δεσμού ανάμεσα στο παλλάδιο και σε ένα από τα γεφυρωμένα άτομα χλωρίου και ένταξη του ατόμου αζώτου της οξίμης στο μέταλλο και σχηματισμού ενός δεσμού υδρογόνου ανάμεσα στο τερματικό άτομο χλωρίου και την ομάδα υδροξυλίου της οξίμης (Εικόνα 1.26). Το ένα άτομο χλωρίου γεφυρώνει τα δύο άτομα παλλαδίου ενώ οι αποστάσεις Pd (1) -Cl (1) και Pd (2) -Cl (1) είναι 2.41 Å και 2.45 Å αντίστοιχα. Η γωνία Pd (1)

-Cl (1) -Pd (2) είναι  $107,3^\circ$  η οποία είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη γωνία  $92,1^\circ$  σε δις (χλωριούχο π-αλληλοπαλλάδιο)<sup>30</sup>.



**Εικόνα 1.26:** Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου  $[\text{Pd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOH}$

Το 2005 αναφέρθηκε από τον Ding και τους συνεργάτες του<sup>31</sup> η δομή του διμεταλλικού συμπλόκου  $\{[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2)_2)]_2(\mu\text{-Cl})\}[\text{PF}_6]$ . Το σύμπλοκο (Εικόνα 1.27) κρυσταλλώνει στην ομάδα χώρου acentric (δομή χωρίς κέντρο συμμετρίας) ( $P2_1$ ) και η γεωμετρία του κάθε ατόμου του παλλάδιου είναι ψευδο- επίπεδη τετραγωνική υποθέτοντας ότι μόνο τα τελικά άτομα άνθρακα του μεθυλενίου της αλληλικής ομάδας εντάσσονται στο Pd. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μήκος του δεσμού ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα και στο γεφυρωτικό άτομο χλωρίου είναι  $2.40 \text{ \AA}$  μόνο ελαφρώς μεγαλύτερο από τους τερματικούς δεσμούς Pd-Cl στο αντίστοιχο μονομεταλλικό σύμπλοκο ( $2.39 \text{ \AA}$ ). Η δίεδρη γωνία ανάμεσα στο χλώριο και στα δύο μέταλλα υπολογίστηκε  $\text{Pd1-Cl1-Pd2 } 119.19(3)^\circ$ .



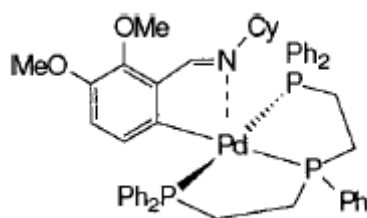
**Εικόνα 1.27:** Κρυσταλλική δομή του ιόντος  $\{[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2)_2)]_2(\mu\text{-Cl})\}^+$ .

### 1.3 Αριθμός ένταξης 5 στο παλλάδιο

Ο αριθμός ένταξης πέντε περιλαμβάνει σύμπλοκα με γεωμετρίες τριγωνική διπυραμιδική, τετραγωνική πυραμιδική και επίπεδη πενταγωνική. Τα επίπεδα πενταγωνικά σύμπλοκα είναι πολύ σπάνια και είναι γνωστά μόνο τα ιόντα  $[\text{XeF}_5]^{-32}$  και  $[\text{IF}_5]^{-33}$ . Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στην τριγωνική διπυραμιδική και στην τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία είναι μικρή στα περισσότερα πεντα-υποκατεστημένα σύμπλοκα, συνεπώς τα σύμπλοκα αυτά συχνά εμφανίζουν μια συμπεριφορά συνεχούς αλλαγής (fluxional behavior).

Τα περισσότερα σύμπλοκα του παλλαδίου (II) είναι συνήθως επίπεδα τετραγωνικά, ενώ τα σύμπλοκα με αριθμό ένταξης πέντε και έξι είναι ιδιαίτερα σπάνια ώστε να μην υπάρχει λόγος να ομαδοποιούνται ανάλογα με τα άτομα των υποκαταστατών τους. Τα σύμπλοκα αυτά συχνά προτείνονται για ενδιάμεσα σε αντιδράσεις, οι οποίες καταλύονται από παλλάδιο και σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν αναφερθεί κινητικές ή φασματοσκοπικές ενδείξεις για να υποστηρίξουν το σχηματισμό τους. Τα κυκλομεταλλικά σύμπλοκα με παλλάδιο (II) με υποκαταστάτες μόνο- και διφωσφίνες είναι πάντα τετραγωνικά. Είναι γνωστό ότι οι τρις και τετραδοντικοί πολυφωσφινικοί υποκαταστάτες προάγουν το σχηματισμό σταθερών συμπλόκων με ασυνήθιστους αριθμούς και γεωμετρίες ένταξης. Το πρώτο πενταενταγμένο κυκλομεταλλικό σύμπλοκο του Pd(II) παρασκευάστηκε από την αντίδραση ενός μονοδοντικού παραγώγου μακροκυκλικής βάσης του Schiff με τριφωσφίνη (triphos), στο οποίο η γεωμετρία ένταξης του ατόμου του παλλαδίου είναι παραμορφωμένη τριγωνική διπυραμίδα<sup>34</sup>. Η αντίδραση τεσσάρων κυκλομεταλλικών συμπλόκων Pd (II) με την τριφωσφίνη δίνει τέσσερα νέα πενταενταγμένα σύμπλοκα, τρία από τα οποία έχουν χαρακτηριστεί με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ<sup>35</sup>.

Ο αριθμός ένταξης έξι έχει αναφερθεί για ορισμένα ασυνήθιστα σύμπλοκα, των οποίων οι δομές έχουν διερευνηθεί, ενδελεχώς και εμφανίζουν γενικά δύο ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις στο άτομο του μετάλλου<sup>36</sup>. Τα πενταενταγμένα σύμπλοκα του Pd (II) διερευνήθηκαν επίσης, πιθανώς λόγω του ενδιαφέροντος για την αποσαφήνιση των κινητικών ιδιοτήτων τους για αντιδράσεις υποκατάστασης και ανταλλαγής για σύμπλοκα του παλλαδίου τόσο σε διάλυμα όσο και σε βιολογικά συστήματα. Η επεξεργασία των διμερών συμπλόκων του παλλαδίου γεφυρωμένα με αλογόνα, με τριτοταγείς μόνο- και δι-φωσφίνες έδωσε μόνο τετραενταγμένα σύμπλοκα με επίπεδο τετραγωνικό περιβάλλον γύρω από το άτομο του παλλαδίου<sup>37</sup>. Οι πολυφωσφινικοί υποκαταστάτες προσφέρουν ένα πλήθος ειδικών χαρακτηριστικών, μεταξύ των οποίων βρίσκεται ο σχηματισμός σταθερών συμπλόκων σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις. Τα πενταενταγμένα κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του παλλαδίου (II) μπορούν να συντεθούν με υποκαταστάτες, όπως τριδοντικές φωσφίνες που ελέγχουν τον αριθμό και τη γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Αυτό είναι το πρώτο παράδειγμα ενός αληθινά πενταενταγμένου συμπλόκου αυτού του είδους (ο πέμπτος δεσμός Pd-N υπολογίστηκε 2.359 Å), με το σχηματισμό τριών πενταμελών δακτυλίων στο παλλάδιο: δύο που περιλαμβάνουν τον υποκαταστάτη τριφωσφίνη και το κυκλοπαλλαδιακό με οργανικούς υποκαταστάτες σχηματίζοντας το δεσμό C,N<sup>34</sup> και γεωμετρία τριγωνική διπυραμιδική.

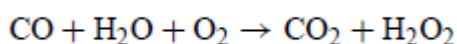


**Εικόνα 1.28:** Το πεντα-υποκατεστημένο κατιόν  $[Pd\{3,4-(MeO)_2C_6H_2C(H)=NCy\}\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2PPh-P,P,P\}]^+$ .

Τα πεντα-υποκατεστημένα σύμπλοκα του παλλαδίου (II) είναι από άποψη μηχανιστική και συνθετική χρήσιμα στην οργανομεταλλική χημεία. Έτσι μελετήθηκαν σύμπλοκα μεικτών υποκαταστατών με υποκατεστημένες φαινανθρολίνες, αλογονίδια<sup>38</sup> και κυανίδια<sup>39</sup>. Τέτοια σύμπλοκα μπορούν να συντεθούν είτε με επεξεργασία ενός τετραυποκατεστημένου συμπλόκου με ολεφίνη<sup>25</sup> είτε με οξειδωτική προσθήκη ενός αλκυλαλογονιδίου σε τριυποκατεστημένα σύμπλοκα παλλαδίου (0) με ολεφίνες. Η στερεοχημική παρεμπόδιση του N-N' χηλικού υποκαταστάτη είναι απαραίτητη για τη σταθεροποίηση των πενταενταγμένων συμπλόκων του παλλαδίου<sup>40</sup>.

Τα σύμπλοκα του Pd με φαινανθρολίνη και με υποκατεστημένες φαινανθρολίνες διαδραμάτισαν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της οργανομεταλλικής χημείας και της χημείας ένταξης βρίσκοντας εφαρμογή στην ομογενή κατάλυση. Μεταξύ των μελών αυτής της κατηγορίας υποκαταστατών, η 2,9-διμεθυλ-1,10-φαινανθρολίνη (νεοκουπροΐνη) και τα παράγωγα της έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον, καθώς η στερεοχημική παρεμπόδιση που προκαλείται από τις δύο μεθυλομάδες σταθεροποιεί ασυνήθιστες γεωμετρίες ένταξης, όπως επίσης και το σχηματισμό άλλων ασταθών συμπλόκων. Κατά συνέπεια, έχει αποδειχθεί ότι οδηγούν σε υψηλότερες καταλυτικές δραστηριότητες σε σχέση με τις μη υποκατεστημένες φαινανθρολίνες σε αυτές τις θέσεις σε σύμπλόκά τους με παλλάδιο που καταλύουν διάφορες αντιδράσεις, συμπεριλαμβανομένης της παρασκευής υπεροξειδίου του υδρογόνου<sup>41</sup> και της οξείδωσης των αλκοολών με διοξείδιο του άνθρακα<sup>42</sup>.

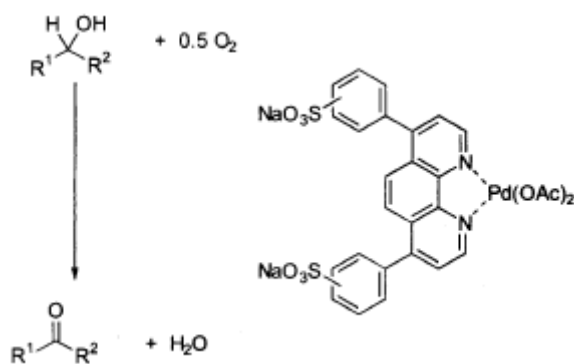
Το 2001 η Quercι και οι συνεργάτες της, ανέφεραν μια νέα διαδικασία για την άμεση σύνθεση υπεροξειδίου του υδρογόνου από το μονοξείδιο του άνθρακα, το νερό και το οξυγόνο, που καταλύεται από σύμπλοκα παλλαδίου με διδοντικούς υποκαταστάτες αζώτου σε ένα διφασικό σύστημα, βάση της αντίδρασης :



Ως καταλύτες χρησιμοποίησαν σύμπλοκα της μορφής  $[Pd(\widehat{N-N})X_2]$  ( $X =$  αλογόνα) ( $\widehat{N-N} =$  υποκατεστημένες 1,10 φαινανθρολίνες και 2,2'-διπυριδύλιο), και ο μηχανισμός περιλαμβάνει την αναγωγή του Pd (II) με μονοξείδιο του άνθρακα και νερό μέσω ενός ενδιάμεσου υδριδίου παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα και σύμπλοκα Pd (0).

Το 2000 ο Gerd-Jan ten Brink και οι συνεργάτες του πρότειναν ένα υδατοδιαλυτό σύμπλοκο του Pd (II) με βαθοφαινανθρολίνη ως ένα σταθερό και ανακυκλώσιμο καταλύτη για την

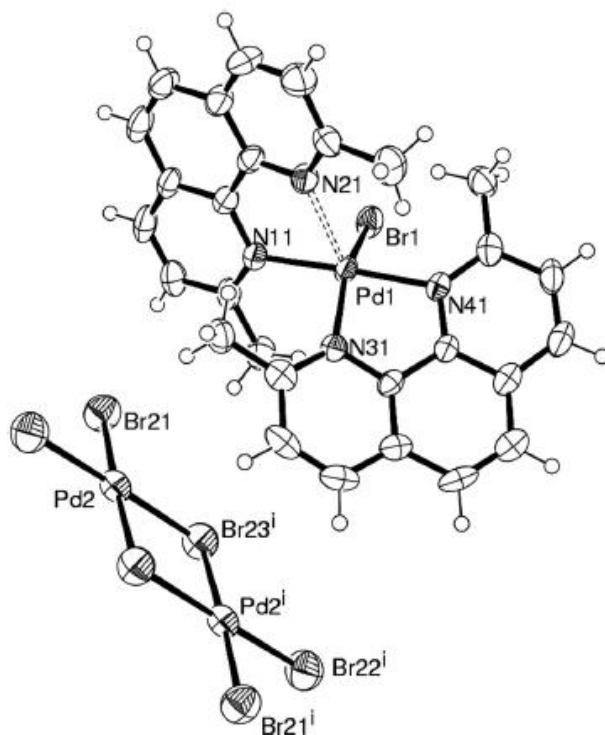
εκλεκτική αερόβια οξείδωση μιας ευρείας περιοχής αλκοολών προς αλδεΐδες, κετόνες και καρβοξυλικά οξέα σε ένα διφασικό σύστημα νερού-αλκοόλης. Η χρήση νερού ως διαλύτη και ο αέρας ως οξειδωτικό, καθιστά την αντίδραση ενδιαφέρουσα τόσο από οικονομική όσο και από περιβαλλοντική άποψη. Το εντυπωσιακό της μεθόδου αυτής είναι ότι το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα είναι από τα ελάχιστα τα οποία είναι λειτουργικά στο νερό. Πράγματι, οι περισσότερες αντιδράσεις πραγματοποιούνται υπό άνυδρες συνθήκες, πράγμα που φαίνεται μη εφαρμόσιμο επειδή, εξ ορισμού, σχηματίζεται νερό κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Συνεπώς είναι αρκετά ελκυστική η ανάπτυξη ενός καταλυτικού συστήματος σταθερού στο νερό, αλλά και πλήρως διαλυτού στο διαλύτη αυτό. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα σύμπλοκο του Pd (II) με δισφουλφονιωμένη βαθοφαινανθρολίνη (Εικόνα 1.29).



**Εικόνα 1.29:** Αερόβια οξείδωση αλκοολών που καταλύονται από το υδατοδιαλυτό [Pd(PhenS)(OAc)].

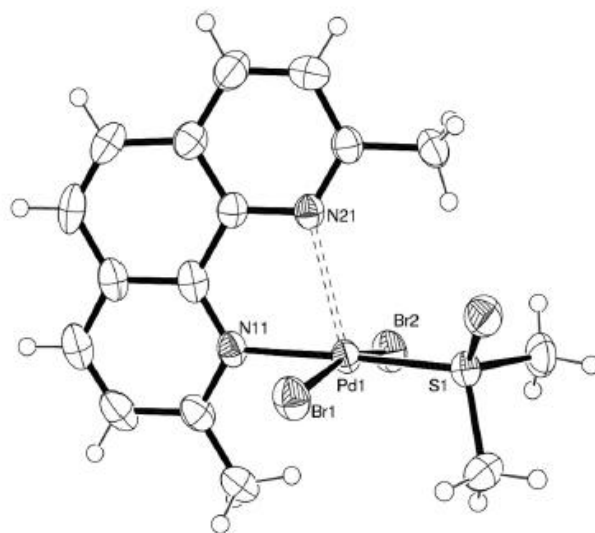
Όλες οι δομές [Pd(phen)X<sub>2</sub>] ή [Pt(phen)X<sub>2</sub>] (phen= 1,10- φαινανθρολίνη) που αναφέρονται είναι σχεδόν μη παραμορφωμένες επίπεδες τετραγωνικές και το επίπεδο της φαινανθρολίνης συμπίπτει με το επίπεδο ένταξης του μετάλλου. Αυτό ισχύει επίσης και για τις υποκατεστημένες φαινανθρολίνες, αλλά όχι για εκείνες που υποκαθίστανται σε όρθο θέση, όπως η νεοκουπροΐνη. Σε αυτήν την περίπτωση συμβαίνει σημαντική παραμόρφωση, προφανώς λόγω στερικής παρεμπόδισης έτσι ώστε το επίπεδο της νεοκουπροΐνης και το τετραγωνικό επίπεδο του μετάλλου να είναι αρκετά κεκλιμένα. Η στρέβλωση αυτή συνεπάγεται παρέκκλιση από το επίπεδο για τη νεοκουπροΐνη και αναδιάταξη των δεσμών της.

Η ένωση [Pd(Neoc)<sub>2</sub>Br]<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Εικόνα 1.30)<sup>43</sup> κρυσταλλώνει στο τρικλινές (P-1) σύστημα και στην κρυσταλλική δομή κυριαρχεί η συσσώρευση των υποκατεστημένων νεοκουπροΐνων κατά μήκος ενός κεντρικού άξονα της δομής. Οι αλληλεπιδράσεις του ανιόντος και του κατιόντος δεν είναι ισχυρές και περιορίζονται σε κάποιες της μορφής C-H...Br. Η δομή του κατιόντος είναι παρόμοια με αυτή που αναφέρθηκε πρόσφατα<sup>44</sup> για τα Cl παράγωγα. Το σύμπλοκο είναι ψευδο-πενταενταγμένο, καθώς η δομή του στην πραγματικότητα είναι σημαντικά παραμορφωμένη επίπεδη τετραγωνική με έναν πέμπτο, πολύ ασθενή δεσμό Pd1-N21 2,518 Å. Στην Εικόνα 1.30 παρουσιάζεται ο προσανατολισμός που δείχνει την παραμορφωμένη επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Οι τρεις δεσμοί Pd-N δεν είναι πανομοιότυποι, με το δεσμό Pd-N31 να είναι πιο μακρύτερος από τους άλλους δύο ( N11-Pd1 = 2.045(6) Å, N31-Pd1 = 2.113(6) Å, N41-Pd1 = 2.031(5) Å).



**Εικόνα 1.30:** Απεικόνιση Orter στερεάς κατάστασης του συμπλόκου  $[Pd(Neoc)_2Br]_2[Pd_2Br_6] \cdot CH_2Cl_2$ .

Η ένωση  $[Pd(ncp)Br_2(DMSO)]^{43}$  είναι επίσης ένα ψευδο-πενταυποκατεστημένο σύμπλοκο, όπου το ένα από τα δύο άζωτα της νεοκουπρωϊνης είναι ασθενώς συνδεδεμένο ( $Pd1-N21 = 2,571(5) \text{ \AA}$ ). (Εικόνα 1.31)

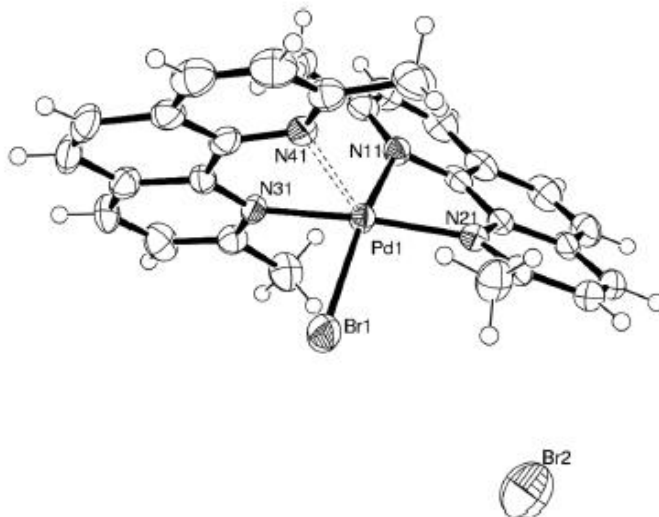


**Εικόνα 1.31:** Μοριακή απεικόνιση του συμπλόκου  $[Pd(Neoc)Br_2(DMSO)]$  σε στερεά κατάσταση.

Το σύμπλοκο  $[Pd(Neoc)_2Br]Br \cdot 2H_2O \cdot CHCl_3$  (Εικόνα 1.32)<sup>43</sup> αποκτήθηκε σε κρυσταλλική μορφή, συν-κρυσταλλωμένο με  $H_2O$  και  $CHCl_3$ . Όπως παρατηρήσαμε και στο σύμπλοκο



$[\text{Pd}(\text{nep})_2\text{Br}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ , το κατιόν  $[\text{Pd}(\text{Neoc})_2\text{Br}]^+$  μπορεί να χαρακτηριστεί ως παραμορφωμένο επίπεδο τετραγωνικό με έναν πέμπτο ασθενή δεσμό ( $\text{Pd-N41} = 2,579(7) \text{ \AA}$ ). Αντίθετα οι άλλοι τρεις δεσμοί Pd- N είναι περισσότερο παρόμοιοι (κυμαίνονται από  $2.048(7)$  έως  $2.081(7) \text{ \AA}$ ). Η κρυσταλλική δομή είναι μονοκλινή,  $P2_1/c$  και το πακετάρισμα πάλι χαρακτηρίζεται από τη στίβαξη των νεοκουπροϊνών και τις ασθενείς αλληλεπιδράσεις  $\text{C-H}\cdots\text{Br}^-$ .



**Εικόνα 1.32:** Απεικόνιση Ortep του  $[\text{Pd}(\text{Neoc})_2\text{Br}]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CHCl}_3$ .



# **2<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ**

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ**



## 2.1 Αντιδραστήρια και μέθοδοι

Όλοι οι διαλύτες ήταν αναλυτικής καθαρότητας και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Το τετραχλωροπαλλαδιακό νάτριο (II) (99,9%) αγοράστηκε από την Alfa Aesar. 2,9-διμεθυλ-1,10-φαινανθρολίνη (ncp), 2,9-διμεθυλ-4,7-διφαινουλ-1,10-φαινανθρολίνη (bcpr) και 4,7-αγοράστηκαν από την Fluka. Το σύμπλοκο  $\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{ppg})_2$  παρασκευάστηκε στο εργαστήριο σύμφωνα με τις μεθόδους της βιβλιογραφίας<sup>16</sup>. Οι προσδιορισμοί C, H, N πραγματοποιήθηκαν σε έναν αναλυτή Perkin-Elmer 2400 Series II. Τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR καταγράφηκαν σε φασματόμετρο Bruker Avance που λειτουργεί με συχνότητες  $^1\text{H}$  500.13 MHz ή 400.13 MHz και υποβλήθηκαν σε επεξεργασία χρησιμοποιώντας Topspin 3.1 (Bruker Analytik GmbH). Τα φάσματα δύο διαστάσεων COSY καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας την τυποποιημένη διαδικασία Bruker σε ανάλυση 512 K, ενώ τα φάσματα NOESY καταγράφηκαν στα 1024 K και οι χρόνοι ανάμειξης στην περιοχή 600 έως 800 ms. Ακόμη λήφθηκαν τα φάσματα DOSY με  $\delta = 1.1$  ms και  $\Delta = 170$  ms. Τα φάσματα μάζας λήφθηκαν σε φασματόμετρο υψηλής ανάλυσης στο σύστημα Thermo Scientific, LTQ Orbitrap XL™ με τις τεχνικές Electrospray Ionization (ESI), σε αραιά διαλύματα ακετόνης και μεθανόλης (HR-ESI-MS). Οι μετρήσεις της αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν σε αγωγιμόμετρο TWT TetraCon 325 σε διάλυμα ακετόνης συγκέντρωσης από  $0.2\text{-}1.2 \times 10^{-3}\text{M}$  σε θερμοκρασία 20 ° C.

## 2.2 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ

Κατάλληλοι μόνοκρυσταλλοί που καλύπτονται με έλαιο παρατονών-N προσαρτήθηκαν στην άκρη των ινών υάλου. Τα δεδομένα περιθλάσεως ακτίνων Χ συλλέχθηκαν ( $\omega$ -scans) με ένα διάφραγμα μέτρησης Oxford Diffraction Xcalibur-3 υπό ροή αερίου αζώτου στους 100(2) K χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71069$  Å). Τα δεδομένα συλλέχθηκαν και επεξεργάστηκαν χρησιμοποιώντας το CRYCALIS CCD και RED λογισμικό αντίστοιχα. Οι εμπειρικές διορθώσεις απορρόφησης (multiscan βασισμένες σε μετρήσεις που σχετίζονται με συμμετρία) εφαρμόστηκαν χρησιμοποιώντας λογισμικό CrysAlis RED. Οι δομές επιλύθηκαν με άμεσες μεθόδους χρησιμοποιώντας SIR2014<sup>45</sup> και εξευγενίστηκαν στο F2 χρησιμοποιώντας πλήρους μήτρας ελαχίστων τετραγώνων με την τελευταία έκδοση του SHELXL<sup>46</sup>. Όλα τα μη-H άτομα εξευγενίστηκαν ανισότροπα και τα άτομα H δεσμευμένα με άνθρακα εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις και αφέθηκαν να οδηγήσουν στα γονικά τους άτομα. Οι γεωμετρικοί / κρυσταλλογραφικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας πακέτα PLATON<sup>47</sup>, και WINGX<sup>48</sup>: τα γραφικά παρασκευάστηκαν με X-Seed<sup>49</sup>. Τα κρυσταλλικά δεδομένα των συμπλόκων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.1).

**Πίνακας 2.1:** Κρυσταλλικά δεδομένα των συμπλόκων [Pd(ppy)(ncp)Cl] (**1**), [Pd(ppy)(ncp)H<sub>2</sub>O]·0.5(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)O (**3**) και {[Pd(ppy)(ncp)]<sub>2</sub>Cl}PF<sub>6</sub> (**4**).

Σύμπλοκο	(1)	(3)	(4)
Chemical Formula	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> Pd	C <sub>54</sub> H <sub>54</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>40</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>6</sub> PPd <sub>2</sub>
Formula Mass	504.29	1337.77	1118.10
Crystal System	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	$\bar{P}$	$\bar{P}$	<i>I</i> 2/ <i>a</i>
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.11 x 0.04 x 0.02	0.06 x 0.04 x 0.03	0.12 x 0.09 x 0.08
Wavelength	1.54184 Å		
a/Å, b/Å, c/Å	8.0760(4), 9.4801(5), 14.7940(8)	9.7452(3), 13.1732(4), 21.2720(5)	19.9123(5), 24.5544(6), 22.7789(5),
α/°, β/°, γ/°	106.046(5), 95.566(4), 106.564(5)	98.927(2), 96.124(2), 91.184(3)	α = γ = 90, 105.161(2)
Unit cell volume (Å <sup>3</sup> )	1024.17(10)	2680.40(13)	10749.7(5)
Z	2	2	8
D <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.635	1.658	1.382
μ (mm <sup>-1</sup> )	8.635	6.788	6.628
F(000)	508	1348	4480
θ range (°)	5.103 to 74.336	3.399 to 72.235	3.600 to 73.475
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 9, -8 ≤ k ≤ 11, -18 ≤ l ≤ 17	-12 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 15, -26 ≤ l ≤ 25	-22 ≤ h ≤ 24, -30 ≤ k ≤ 30, -21 ≤ l ≤ 28
Temperature (K)	100(2)	100(2)	110(14)
Reflections collected	6910	19236	19268
Independent reflections	4033 [R <sub>int</sub> = 0.0489]	10312 [R <sub>int</sub> = 0.0250]	10498 [R <sub>int</sub> = 0.0219]
Completeness to θ	99.8%	99.8%	99.8%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Data / restraints / parameters	4033 / 0 / 271	10312 / 2 / 741	10498 / 770 / 793
Goodness-of-fit	1.027	1.040	1.090
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>obs</sub> = 0.0403, wR <sub>obs</sub> = 0.1016	R <sub>obs</sub> = 0.0340, wR <sub>obs</sub> = 0.0897	R <sub>obs</sub> = 0.0748, wR <sub>obs</sub> = 0.2060
R indices [all data]	R <sub>all</sub> = 0.0479, wR <sub>all</sub> = 0.1077	R <sub>all</sub> = 0.0406, wR <sub>all</sub> = 0.0946	R <sub>all</sub> = 0.0871, wR <sub>all</sub> = 0.2224
Δρ <sub>max/min</sub> (e·Å <sup>-3</sup> )	1.092, -1.331	1.145, -0.813	5.100, -1.456

## 2.3 Σύνθεση συμπλόκων

### 2.3.1 Σύνθεση του Pd<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(ppy)<sub>2</sub>

Το σύμπλοκο αυτό παρασκευάστηκε με μικρές τροποποιήσεις της βιβλιογραφικής μεθόδου, σε ότι αφορά τους διαλύτες, τις ποσότητες και τους χρόνους αντίδρασης και επιτεύχθηκε καλύτερη απόδοση.

Μείγμα τετραχλωροπαλλαδιακού νατρίου (0.335 g) (1.23 mmol) διαλύεται σε μεθανόλη σε σφαιρική φιάλη των 100 mL και στο διάλυμα προστίθενται (4.60 mL) (4.99 mmol) 2-φαινυλπυριδίνης (ppy). Το μείγμα αναδεύεται για είκοσι τέσσερες ώρες εν βρασμώ με κάθετο ψυκτήρα (reflux). Κατά την προσθήκη της 2-φαινυλπυριδίνης το καφέ χρώμα του διαλύματος εξασθενεί αμέσως και μετά από 24 h συλλέγεται ένα κίτρινο στερεό. Το στερεό εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και νερό οπότε λαμβάνεται το τελικό προϊόν ανοιχτού κίτρινου χρώματος. Απόδοση (%): 73 %. Τα φασματοσκοπικά του χαρακτηριστικά συμφωνούν με εκείνα της βιβλιογραφίας<sup>16</sup>.

### 2.3.2 Σύνθεση του συμπλόκου [Pd(ppy)(ncp)Cl] (1)

232 mg (1.11 mmol) νεοκουπροΐνης (2,9-διμεθυλ-1,10-φαινανθρολίνη) προστέθηκαν σε διάλυμα 20 mL διχλωρομεθανίου που περιείχε 300 mg (0.50 mmol) Pd<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(ppy)<sub>2</sub> σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την προσθήκη του υποκαταστάτη παρατηρήθηκε μεταβολή του χρώματος του διαλύματος σε σκούρο κίτρινο. Το μείγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια έγινε εξάτμιση του διαλύτη μέχρι ξηρού με χαμηλή πίεση, με αποτέλεσμα τη λήψη στερεού πορτοκαλί χρώματος. Στη συνέχεια έγινε έκπλυση του στερεού με διαιθυλαιθέρα και επαναδιάλυση του σε 3 mL διχλωρομεθανίου. Με αργή διάχυση διαλύτη διαιθυλαιθέρα στο διάλυμα αυτό, λήφθηκε ένα κρυσταλλικό στερεό ανοιχτού πορτοκαλί χρώματος. Ακολουθήθηκε διήθηση και έκπλυση του στερεού με διαιθυλαιθέρα. Απόδοση: 61%. Στοιχειακή ανάλυση C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>3</sub>Pd(θεωρητικά): C : 59.54% , H : 4.00 % , N : 8.33 %. Στοιχειακή ανάλυση C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>3</sub>Pd(πειραματικά): C : 59.52 % , H : 4.05 % , N : 8.36%. HR-ESI-MS, θετικά (m/z): πειραματικό 468.0685, θεωρητικό 468.0687 for [C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>Pd]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>HNMR (500 MHz, 298K, ακετόνη-d<sub>6</sub>, δ σε ppm) : ppyH6': 9.83 (d, 1H), ncpH4H7: 8.50 (d, 2H), ppyH4': 8.06 (t, 1H), ncpH5H6 : 8.03 (s, 2H), ppyH3': 7.98 (d, 1H), ncpH3H8 : 7.80 (d, 2H), ppyH5': 7.38 (t, 1H), ppyH5 : 6.88 (t, 1H), ppyH4 : 6.52 (t, 1H), ppyH3 : 5.60 (d,1H), ncpCH<sub>3</sub> : 3.12 (s, 6H).

### 2.3.3 Σύνθεση του συμπλόκου [Pd(ppy)(bcp)Cl] (2)

401 mg (1,11 mmol) βαθοκουπροΐνης (2,9-διμεθυλ-4,7-διφαινυλ-1,10-φαινανθρολίνη) προστέθηκαν σε διάλυμα 25 mL διχλωρομεθανίου που περιείχε 300 mg (0.50 mmol) Pd<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(ppy)<sub>2</sub> σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL. Το μείγμα αφέθηκε για 24 h υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια έγινε εξάτμιση του διαλύτη μέχρι ξηρού με μειωμένη πίεση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός πορτοκαλί στερεού. Μετά την προσθήκη του υποκαταστάτη παρατηρήθηκε μεταβολή του χρώματος του διαλύματος σε σκούρο πορτοκαλί. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε καθαρισμός του στερεού με χρωματογραφία στήλης για να απομακρυνθεί η περίσσεια του υποκαταστάτη, όπως περιγράφεται: Το στερεό διαλύθηκε σε 2 mL μείγματος διχλωρομεθανίου / ακετονιτριλίου / μεθανόλης 8/2/1, φορτώθηκε σε χρωματογραφική στήλη 30 cm × 4 cm (σίλικα 200 mesh) και εκλούστηκε με το ίδιο μείγμα

διαλυτών. Έπειτα συλλέχθηκε η χρωματισμένη ταινία, και έγινε εξάτμιση του μείγματος διαλυτών υπό κενό. Απόδοση: 59%. Στοιχειακή ανάλυση  $C_{37}H_{28}ClN_3Pd$  (θεωρητικά): C : 67.69% , H : 4.30 % , N: 6.40 %. Στοιχειακή ανάλυση  $C_{37}H_{28}ClN_3Pd$  (πειραματικά): C : 67.78 % , H : 4.27 % , N: 6.34 %. HR-ESI-MS, θετικά (m/z): πειραματικά 620.1323, θεωρητικά 620.1313 για  $[C_{37}H_{28}N_3Pd]^+$ .  $^1H$ NMR (500 MHz, 298K, ακετόνη- $d_6$ , δ σε ppm) :  $\rho\gamma\eta H6'$  : 9.89 (d, 1H),  $\rho\gamma\eta H4'$  : 8.08 (t, 1H),  $\rho\gamma\eta H3'$  : 8.02 (d, 1H),  $\beta\sigma\rho H5H6$  : 7.92 (s, 2H),  $\beta\sigma\rho H3H8$  : 7.76 (s, 2H),  $\rho\gamma\eta H6$  : 7.66 (d, 1H),  $\beta\sigma\rho H\alpha H\beta H\gamma$  : 7.63 (m, 10H),  $\rho\gamma\eta H5'$  : 7.41 (t, 1H),  $\rho\gamma\eta H5$  : 6.93 (t, 1H),  $\rho\gamma\eta H4$  : 6.59 (t, 1H),  $\rho\gamma\eta H3$  : 5.83 (d, 1H),  $\beta\sigma\rho CH_3$  : 3.20 (s, 6H).

### 2.3.4 Σύνθεση του συμπλόκου $[Pd(\rho\gamma\eta)(\eta\sigma\rho)H_2O]\cdot 0.5(CH_3CH_2)O$ (3)

50 mg (0.1 mmol) του συμπλόκου  $[Pd(\rho\gamma\eta)(\eta\sigma\rho)Cl]$  (**1**) διαλύθηκαν σε 20 mL ακετόνης και στη συνέχεια προστέθηκε στάγδην ένα διάλυμα με 25 mg (0.1 mmol)  $AgPF_6$  διαλυμένα στον ίδιο διαλύτη. Με την προσθήκη του  $AgPF_6$  δημιουργήθηκε ένα λευκό στερεό, το οποίο απομακρύνθηκε από το διάλυμα με φυγοκέντρηση. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη 2 mL νερού και το μείγμα παρέμεινε για 24 h στους 6 °C, όπου παρατηρήθηκε σχηματισμός κίτρινου ιζήματος, το οποίο διηθήθηκε, υπέστη έκπλυση με διαιθυλαιθέρα και επαναδιαλύθηκε σε 2 mL ακετόνης. Με αργή διάχυση διαλύτη διαιθυλαιθέρα στο διάλυμα, όπου περιείχε το προϊόν, λήφθηκε ένα κρυσταλλικό στερεό ανοικτού κίτρινου χρώματος, έγινε έκπλυση με διαιθυλαιθέρα και ξήρανση για 12 h. Απόδοση: 40%. Στοιχειακή ανάλυση ( $C_{27}H_{27}O_2N_3Pd$ ) (θεωρητικά): C : 60.96 % , H : 5.12 % , N : 7.90 %. Στοιχειακή ανάλυση ( $C_{27}H_{27}O_2N_3Pd$ ) (πειραματικά): C : 60.98 % , H : 5.14 % , N : 7.86%. HR-ESI-MS, θετικά (m/z): πειραματικά 468.0685, θεωρητικά 468.0687 για  $[C_{25}H_{20}N_3Pd]^+$ .  $^1H$ NMR (500 MHz, 298K, ακετόνη- $d_6$ , δ σε ppm) :  $\rho\gamma\eta H6'$  : 8.90 (d, 1H),  $\eta\sigma\rho H4H7$  : 8.67 (d, 2H),  $\rho\gamma\eta H4'$  : 8.21 (t, 1H),  $\eta\sigma\rho H5H6$  : 8.14 (s, 2H),  $\rho\gamma\eta H3'$  : 8.13 (d, 1H),  $\eta\sigma\rho H3H8$  : 7.95 (d, 1H),  $\rho\gamma\eta H6$  : 7.63 (d, 1H),  $\rho\gamma\eta H5'$  : 7.55 (t, 1H),  $\rho\gamma\eta H5$  : 6.98 (t, 1H),  $\rho\gamma\eta H4$  : 6.58 (d,1H),  $\rho\gamma\eta H3$  : 5.45 (d,1H),  $\eta\sigma\rho CH_3$  : 3.21 (s, 6H).

### 2.3.5 Σύνθεση του συμπλόκου $\{[Pd(\rho\gamma\eta)(\eta\sigma\rho)]_2Cl\}PF_6$ (4)

232 mg (1.11 mmol) νεοκουπροΐνης (2,9-διμεθυλ-1,10-φαινανθρολίνη) προστέθηκαν σε διάλυμα 20 mL διχλωρομεθανίου που περιείχε 300 mg (0.50 mmol)  $Pd_2(\mu-Cl)_2(\rho\gamma\eta)_2$  σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη 326 mg (2 mmol)  $NH_4PF_6$ . Μετά την προσθήκη του υποκαταστάτη παρατηρήθηκε μεταβολή του χρώματος του διαλύματος σε σκούρο κίτρινο. Με εξάτμιση του διαλύτη λήφθηκε στερεό πορτοκαλί χρώματος και στη συνέχεια έγινε έκπλυση με νερό, τολουόλιο και διαιθυλαιθέρα. Με αργή διάχυση διαλύτη διαιθυλαιθέρα σε διάλυμα διχλωρομεθανίου, όπου περιείχε διαλυμένο το προϊόν, λήφθηκε ένα κρυσταλλικό στερεό σκούρου πορτοκαλί χρώματος. Ακολουθήθηκε διήθηση και έκπλυση του στερεού με διαιθυλαιθέρα. Απόδοση: 61%. Στοιχειακή ανάλυση  $C_{50}H_{40}ClF_6N_6PPd_2$  (θεωρητικά): C : 53.71 % , H : 3.61 % , N: 7.52 %. Στοιχειακή ανάλυση  $C_{50}H_{40}ClF_6N_6PPd_2$  (πειραματικά): C : 53.78 % , H : 3.58 % , N: 7.48 %. HR-ESI-MS θετικά (m/z) :



πειραματικό 468.0685, θεωρητικό 468.0687 για  $[C_{25}H_{20}N_3Pd]^+$ , πειραματικό 973.1055, θεωρητικό 973.1071 για  $[C_{50}H_{40}ClN_6Pd_2]^+$ .  $^1H$ NMR (500 MHz, 298K, ακετόνη- $d_6$ , δ σε ppm) : ppyH6', 9.27 (d, 1H), ncpH4H7 : 8.43 (d, 2H), ppyH4' : 8.11 (t, 1H), ppyH3' : 8.03 (d, 1H), ncpH5H6 : 7.97 (s, 2H), ncpH3H8 : 7.67 (d, 2H), ppyH6 : 7.55 (d, 1H), ppyH5' : 7.38 (t, 1H), ppyH5 : 6.89 (t, 1H), ppyH4 : 6.47 (t, 1H), ppyH3 : 5.23 (d, 1H), ncpCH<sub>3</sub> : 3.01 (s, 6H).

### 2.3.6 Σύνθεση του συμπλόκου $\{[Pd(ppy)(bcp)]_2Cl\}PF_6$ (5)

401 mg (1,11 mmol) βαθοκουπροΐνης (2,9-διμεθυλ-4,7-διφαινυλ-1,10-φαινανθρολίνη) προστέθηκαν σε διάλυμα 25 mL διχλωρομεθανίου που περιείχε 300 mg (0,50 mmol)  $Pd_2(\mu-Cl)_2(ppy)_2$  σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη διαλύματος διχλωρομεθανίου, το οποίο περιείχε 326 mg (2 mmol)  $NH_4PF_6$ . Το μείγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου, έγινε εξάτμιση του διαλύτη και ξήρανση με ελάττωση της πίεσης από, όπου προέκυψε ένα πορτοκαλί στερεό. Στο στερεό αυτό πραγματοποιήθηκε έκπλυση με  $H_2O$  (3 x 2 mL). Στη συνέχεια ακολουθήθηκε καθαρισμός του στερεού με χρωματογραφία στήλης για να απομακρυνθεί η περίσσεια του υποκαταστάτη, ως εξής: Το στερεό διαλύθηκε σε 2 mL μείγματος διχλωρομεθανίου / ακετονιτριλίου / μεθανόλης 8/2/1, φορτώθηκε σε χρωματογραφική στήλη 30 cm x 4 cm (σίλικα 200 mesh) και εκλούστηκε με το ίδιο μείγμα διαλυτών. Έπειτα συλλέχτηκε η χρωματισμένη ταινία, και έγινε εξάτμιση του μείγματος διαλυτών υπό κενό. Απόδοση: 59%. Στοιχειακή ανάλυση  $C_{74}H_{56}ClF_6N_6PPd_2$  (θεωρητικά): C : 62.48% , H : 3.97 % , N : 5.91 %. Στοιχειακή ανάλυση  $C_{74}H_{56}ClF_6N_6PPd_2$  (πειραματικά): C : 62.41 % , H : 4.02 % , N : 5.96 %. HR-ESI-MS, θετικά(m/z): πειραματικά 620.1323, θεωρητικά 620.1313 για το  $[C_{37}H_{28}N_3Pd]^+$ .  $^1H$ NMR (500 MHz, 298K, ακετόνη- $d_6$ , δ σε ppm) : ppyH6' : 8.99 (d, 1H), ppyH4' : 8.21 (t, 1H), ppyH3' : 8.15 (t, 1H), bcpH5H6 : 8.01 (s, 2H), bcpH3H8 : 7.90 (s, 2H), ppyH6 : 7.67 (d, 1H), bcpHANBHc : 7.64 (m, 10H), ppyH5' : 7.54 (t, 1H), ppyH5 : 7.03 (t, 1H), ppyH4 : 6.65 (t, 1H), ppyH3 : 5.68 (d, 1H), bcpCH<sub>3</sub>: 3.12 (s, 6H).

### 2.3.7 Σύνθεση του συμπλόκου $[Pd(ppy)(phen)]PF_6$ (6)

200 mg (1.11 mmol) 1,10-φαινανθρολίνης προστέθηκαν σε διάλυμα 25 mL μεθανόλης που περιείχε 300 mg (0.50 mmol)  $Pd_2(\mu-Cl)_2(ppy)_2$  σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια έγινε αργή προσθήκη διαλύματος μεθανόλης που περιείχε 326 mg (2 mmol)  $NH_4PF_6$ . Το μείγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 12 h. Μετά την προσθήκη του υποκαταστάτη παρατηρήθηκε σχηματισμός κίτρινου ιζήματος. Το στερεό λήφθηκε με διήθηση υπό κενό σε συσκευή Buchner, και εν συνέχεια έγινε έκπλυση με μεθανόλη, διχλωρομεθάνιο και διαιθυλαιθέρα και ακολούθησε ξήρανση. Απόδοση: 65 %. Στοιχειακή ανάλυση  $C_{23}H_{16}F_6N_3PPd$  (θεωρητικά): C : 47.16 % , H : 2.75 % , N : 7.17 %. Στοιχειακή ανάλυση  $C_{23}H_{16}F_6N_3PPd$  (πειραματικά): C : 47.07 % , H : 2.79 % , N : 7.22%. HR-ESI-MS, θετικά (m/z): πειραματικά 440.0379, θεωρητικά 440.0374 για  $[C_{23}H_{16}N_3Pd]^+$ .  $^1H$ NMR (500 MHz, 298K, dmsο- $d_6$ , δ σε ppm) : phenH2H9 : 9.34 (d, 2H), phenH4H7 : 8.94 (d, 2H), ppyH6' : 8.77 (d, 1H), phenH5H6 :

8.30 (s, 2H), ppyH4' : 8.12 (m, 3H), phenH3H8 : 8.10 (m, 3H), ppyH3' : 8.05 (d, 1H), ppyH6 : 7.64 (d, 1H), ppyH5' : 7.47 (t, 1H), ppyH3 : 7.29 (d, 1H), ppyH5 : 7.17 (m, 2H), ppyH4 : 7.16 (m, 2H).

### 2.3.8 Σύνθεση του συμπλόκου [Pd(ppy)(bphen)]PF<sub>6</sub> (7)

369 mg (1.11 mmol) βαθοφαινανθρολίνης (4,7-διφαινυλ-1,10-φαινανθρολίνη) προστέθηκαν σε διάλυμα 20 mL διχλωρομεθανίου που περιείχε 300 mg (0.50 mmol) Pd<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(ppy)<sub>2</sub> σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL. Το μείγμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 8 h. Στη συνέχεια έγινε αργή προσθήκη διαλύματος διχλωρομεθανίου που περιείχε 326 mg (2 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Μετά την προσθήκη του υποκαταστάτη παρατηρήθηκε σχηματισμός κίτρινου ιζήματος. Το στερεό λήφθηκε με διήθηση υπό κενό σε συσκευή Buchner, και εν συνεχεία έγινε έκπλυση με νερό, διχλωρομεθάνιο και διαιθυλαιθέρα. Το στερεό διαλύθηκε σε 5 mL N,N'-διμεθυλοφορμαμιδίου (DMF) και με αργή διάχυση διαλύτη διαιθυλαιθέρα στο διάλυμα αυτό, λήφθηκε ένα μικροκρυσταλλικό στερεό κίτρινου χρώματος. Το στερεό εκπλύθηκε με διαιθυλαιθέρα. Απόδοση: 70%. Στοιχειακή ανάλυση C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>PPd (θεωρητικά): C : 59.96 %, H : 3.28 %, N : 7.17 %. Στοιχειακή ανάλυση C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>PPd (πειραματικά) : C : 60.01 %, H : 3.26 %, N : 7.14 %. HR-ESI-MS, θετικά (m/z): πειραματικά 592.0986, θεωρητικά 591.1000 για [C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>Pd]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>HNMR (500 MHz, 298K, dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>, δ σε ppm) : bphenH2H9 : 9.68 (d, 2H), ppyH6' : 9.12 (d, 1H), bphenH5H6 : 8.30 (m, 2H), bphenH3H8 : 8.28 (m, 2H), ppyH4' : 8.26 (m, 1H), ppyH6 : 7.68 (t, 1H), ppyH3 : 7.78 (m, 1H), bphenHa : 7.77 (m, 4H), bphenHbHc : 7.71 (m, 6H), ppyH5' : 7.67 (t, 1H), ppyH3 : 7.36 (t, 1H), ppyH4H5 : 7.35 (m, 2H).



# **3<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ**

## **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ**



### 3.1 Αγωγιμομετρική μελέτη

Ως ζεύγη ιόντων ορίζονται δύο αντίθετα φορτισμένα ιόντα (ανιόντα και κατιόντα), τα οποία σε διάλυμα συγκρατούνται από ισχυρές δυνάμεις Coulomb. Ένα ζεύγος ιόντων, στο οποίο κανένα μόριο διαλύτη δεν παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο ιόντων ονομάζεται ζεύγος ιόντων (στενής) επαφής<sup>50</sup>. Οι Winstein and Fuoss<sup>51</sup> πρότειναν ένα άλλο ζεύγος ιόντων κατά το οποίο ανάμεσα στα ιόντα παρεμβάλλονται μόρια διαλύτη και ονομάζεται ζεύγος ιόντων που διαχωρίζονται (ή χαλαρής επαφής). Στα μεταλλικά ιόντα σε διάλυμα έχει αποδειχθεί η παρουσία αυτών των δύο διαφορετικών ζευγών ιόντων. Στην περίπτωση της χαλαρής επαφής των δύο ζευγών ιόντων διακρίνουμε δύο υποπεριπτώσεις: i) τα δύο ιόντα να διαχωρίζονται από ένα στρώμα διαλύτη (ουσιαστικά τα ζεύγη ιόντων μοιράζονται το διαλύτη), ii) κάθε ιόν έχει το δικό του στρώμα διαλύτη (ζεύγος ιόντων, το οποίο διαχωρίζεται από το διαλύτη). Τέλος, έχει προταθεί και ένας άλλος τύπος ζευγών ιόντων, κατά τον οποίο το αντισταθμιστικό ιόν έχει ακτίνα μικρότερη από το άθροισμα των ακτίνων των van de Waals των ιόντων και φαίνεται το αντισταθμιστικό ιόν να εισχωρεί στη σφαίρα ένταξης του μεταλλικού κέντρου<sup>52</sup>. Από την άλλη, οι ιοντικές ενώσεις, οι οποίες δεν αποτελούν ζεύγη ιόντων, δίστανται πλήρως και συμπεριφέρονται ως ηλεκτρολύτες περιέχονται στο διάλυμα ανιόντα και κατιόντα σύμφωνα με το μοριακό τους τύπο.

Οι μετρήσεις αγωγιμότητας των διαλυμάτων μεταλλικών συμπλοκών σε μη υδατικούς διαλύτες φαίνεται να είναι πολύ χρήσιμες στη διαλεύκανση του ιοντικού χαρακτήρα των ενώσεων, καθώς υπάρχει πληθώρα συμπλοκών, τα οποία δεν είναι διαλυτά στο νερό. Έχει υπολογιστεί λοιπόν, η μοριακή αγωγιμότητα  $\Lambda_M$  για ηλεκτρολύτες σε διάφορους οργανικούς διαλύτες μέσα στους οποίους συγκαταλέγεται και η ακετόνη<sup>53</sup>. Βρέθηκε λοιπόν ότι σε συγκέντρωση  $10^{-3}$  M το  $\Lambda_M$  έχει τιμή  $120 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  για ηλεκτρολύτη 1:1 και  $180 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  για ηλεκτρολύτη 1:2, ενώ σε συγκέντρωση  $10^{-4}$  το  $\Lambda_M$  έχει τιμή  $135 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  για ηλεκτρολύτη 1:1 και  $272 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  για ηλεκτρολύτη 1:2.

Μετρήθηκαν οι μοριακές αγωγιμότητες των διαλυμάτων των συμπλοκών **(1)**, **(4)** και **(7)** σε ακετόνη σε θερμοκρασία  $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  σύμφωνα με τη σχέση  $\Lambda_M = \kappa/c$ , όπου  $\kappa$  η μετρούμενη αγωγιμότητα και  $c$  η συγκέντρωση. Για το σύμπλοκο **(1)** η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν  $10^{-3}$  M, ενώ για τα σύμπλοκα **(4)** και **(7)** η συγκέντρωση των διαλυμάτων ήταν  $10^{-4}$  M.

Για το σύμπλοκο **(1)** υπολογίστηκε η τιμή  $\Lambda_M = 25 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  που είναι πολύ μικρότερη από τη θεωρητική τιμή για ηλεκτρολύτη 1:1 στη συγκέντρωση αυτή, με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το σύμπλοκο **(1)** δεν είναι ηλεκτρολύτης και δε δίσταται, αλλά το άτομο του Cl παραμένει ενταγμένο στο μέταλλο και σε διάλυμα. Η μικρή τιμή αγωγιμότητας που βρέθηκε μπορεί να οφείλεται στη μερική διάσπαση του συμπλόκου.

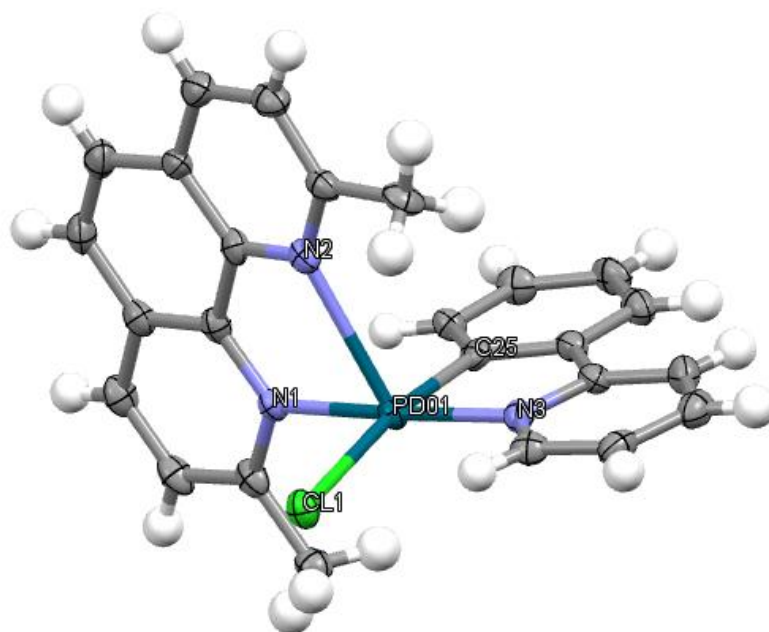
Για το σύμπλοκο **(4)** υπολογίστηκε η τιμή  $\Lambda_M = 152 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  που είναι πιο κοντά στη θεωρητική τιμή για ηλεκτρολύτη 1:1. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το σύμπλοκο **(4)** ιοντίζεται πλήρως παρέχοντας κατιόν και το ιόν του  $[\text{PF}_6]^-$ .

Για το σύμπλοκο **(7)** υπολογίστηκε η τιμή  $\Lambda_M = 150 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  τιμή που υποδεικνύει ότι το σύμπλοκο είναι ηλεκτρολύτης 1:1.

## 3.2 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου [Pd(ppy)(ncp)Cl] (**1**)

### 3.2.1 Χαρακτηρισμός με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ

Κατάλληλοι κρύσταλλοι του συμπλόκου **(1)** απομονώθηκαν και μελετήθηκαν με κρυσταλλογραφία περίθλασης ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι αναπτύχθηκαν σε κλειστό σύστημα με αργή διάχυση διαιθυλαιθέρα σε διάλυμα διχλωρομεθανίου, όπου ήταν διαλυμένο το σύμπλοκο. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(1)** απεικονίζεται στην Εικόνα 3.1 .



**Εικόνα 3.1:** Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [Pd(ppy)(ncp)Cl] με αριθμημένα επιλεγμένα άτομά του. Παραλείπεται η επισήμανση των ατόμων του Η.

Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στο τρικλινές σύστημα κρυστάλλωσης P -1 με  $a = 8.0760(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.4801(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.7940(8) \text{ \AA}$  και  $\beta = 95.566(4)^\circ$ . Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Reedjik και των συνεργατών του<sup>54</sup>, υπολογίστηκε η γωνία  $\tau ((\alpha-\beta)/60)$  σε 0.20 (τιμή γωνίας  $\tau = 0.0$  αποδίδεται σε δομή τύπου τετραγωνικής πυραμίδας, ενώ τιμή  $\tau = 1.0$  σε δομή τύπου τριγωνικής διπυραμίδας). Συνεπώς το σύμπλοκο υιοθετεί γεωμετρία ένταξης παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας. Στην αξονική θέση βρίσκεται το άτομο του N2 της ncp. Όπως έχει παρατηρηθεί από παρόμοια σύμπλοκα, τα οποία φέρουν ως υποκαταστάτη την ncp<sup>43</sup> πρόκειται για ένα ψευδο-πενταϋποκατεστημένο σύμπλοκο, όπου ο πέμπτος δεσμός Pd – N2 είναι πολύ μεγάλος (2.593 Å). Συνεπώς, ο υποκαταστάτης είναι διδοντικά και ασύμμετρα ενταγμένος μέσω των N1 και N2 (Pd-N1 = 2.076 Å). Οι αποστάσεις των δεσμών Pd-N1 και Pd-N2 είναι σχεδόν όμοιες με τις αντίστοιχες αποστάσεις δεσμών για παρόμοια σύμπλοκα που έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί παλαιότερα και έχουν στη σφαίρα ένταξής τους τον υποκαταστάτη ncp. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το σύμπλοκο [Pd(ncp)<sub>2</sub>Br]<sup>+43</sup>, το οποίο είναι επίσης ένα

ψευδο-πενταυποκατεστημένο σύμπλοκο παραμορφωμένης επίπεδης τετραγωνικής γεωμετρίας, στο οποίο παρατηρούμε ότι ο υποκαταστάτης ncr είναι και σε αυτήν την περίπτωση ασύμμετρα ενταγμένος με αποστάσεις δεσμών Pd-N31 = 2.048 Å και Pd-N41 = 2.579 Å.

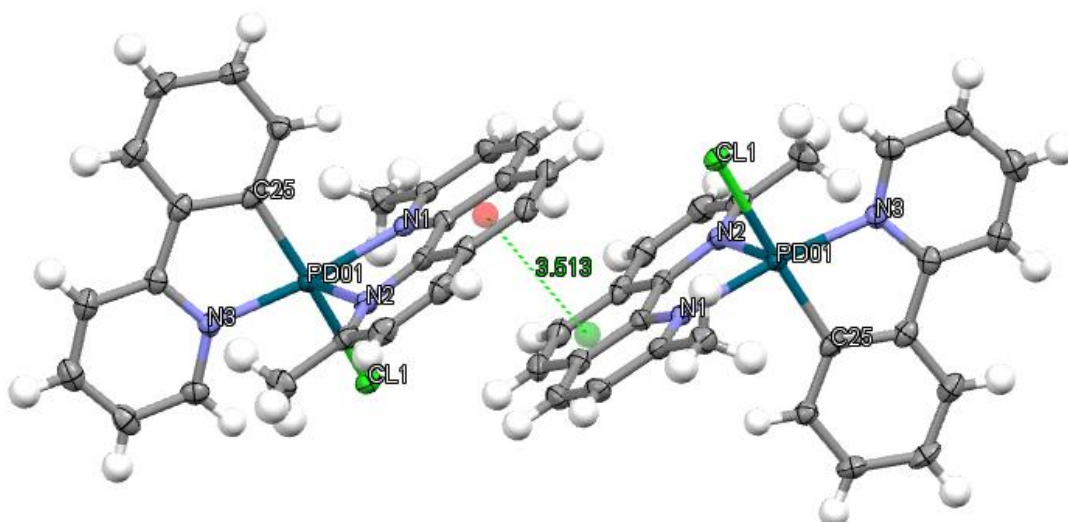
Ο υποκαταστάτης rry εντάσσεται διδοντικά στο Pd μέσω C25 και N3 με Pd-C25 = 1.982 Å και Pd-N3 = 2.036 Å. Οι αποστάσεις των δεσμών αυτών ταυτίζονται με σύμπλοκα που έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί παλαιότερα, στα οποία ο υποκαταστάτης rry είναι επίσης διδοντικά ενταγμένος, όπως για παράδειγμα το σύμπλοκο [Pd(rry)(o-Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)]<sup>55</sup> στο οποίο ο δεσμός Pd-C20 υπολογίστηκε 1.996 Å και ο δεσμός Pd-N1 υπολογίστηκε 2.0812 Å. Συγκρίνοντας ακόμη τη γωνία (C25PdN3) (= 81.16°) με την αντίστοιχη γωνία (C20PdN1) (= 81.22°) στο σύμπλοκο που αναφέρεται στη βιβλιογραφία παρατηρούμε επίσης ότι η απόκλιση είναι αμελητέα.

Αξίζει ακόμα να συζητήσουμε τη σχετική θέση των δύο υποκαταστατών rry και ncr στο σύμπλοκο. Παρατηρώντας τις δύο γωνίες που σχηματίζονται ανάμεσα στα δύο N της ncr (N1 και N2) και στον C2 του φαινυλικού δακτυλίου της rry, οι οποίες υπολογίστηκαν κοντά στις 90° [(N1PdC25) = 92.56° και (N2PdC25) = 95.02°], φαίνεται ότι οι δύο υποκαταστάτες ncr και rry είναι σχεδόν κάθετοι μεταξύ τους.

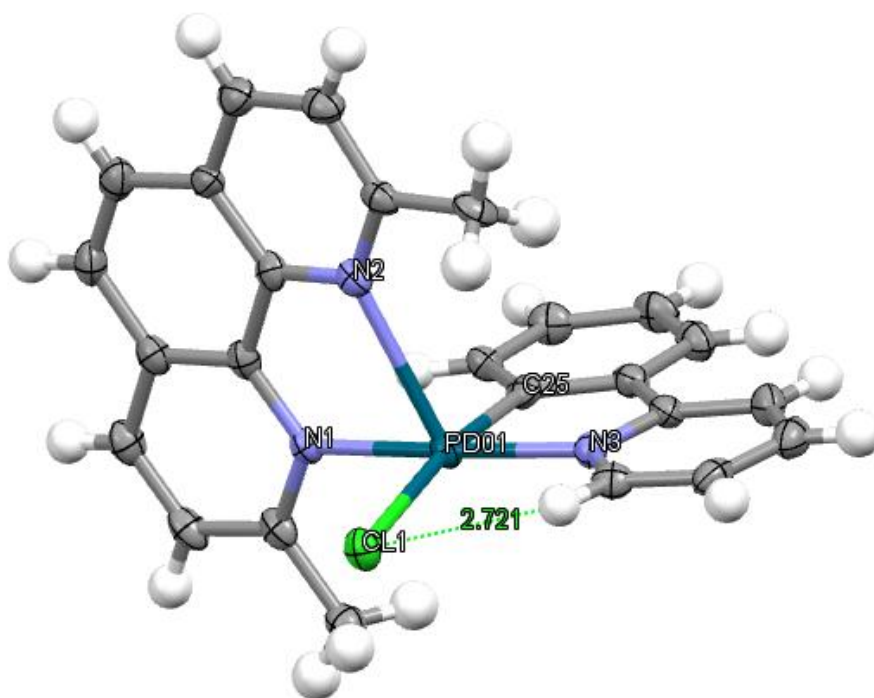
Η σφαίρα ένταξης του Pd ολοκληρώνεται με το άτομο του Cl, το οποίο παρεκκλίνει από το επίπεδο που βρίσκονται τα C25, N3, N1 και Pd κατά 10°. Ο δεσμός Pd-Cl υπολογίζεται 2,440 Å γεγονός που πιστοποιεί ότι το αλογόνο είναι ενταγμένο στο μέταλλο και δεν έχει ρόλο αντισταθμιστικού. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρούμε και στο σύμπλοκο [(Pd(Bzq)(o-Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CONHPr)(Cl)]<sup>55</sup>, στο οποίο το άτομο του χλωρίου είναι ενταγμένο στο μέταλλο και ο δεσμός Pd-Cl υπολογίστηκε 2.3905 Å.

Στην κυψελίδα παρατηρούμε πως δύο μονάδες συμπλόκου αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω των ncr με π-π συσσώρευση ώστε οι υποκαταστάτες να είναι προσανατολισμένοι αντιπαράλληλα ο ένας ως προς τον άλλον. Η διαμοριακή απόσταση ανάμεσα στους δακτυλίους αυτούς είναι 3,513 Å (Εικόνα 3.2), τιμή μικρότερη από την ελάχιστη τιμή (3,8 Å) ώστε να υφίσταται το φαινόμενο αυτό<sup>56</sup>. Τέλος, βλέπουμε ότι το υδρογόνο του C24 του φαινυλικού δακτυλίου της rry, βρίσκεται πάνω από το αρωματικό νέφος των δακτυλίων της ncr με απόσταση περίπου 2.94 Å από τους δακτυλίους της γεγονός που όπως θα δούμε στη συνέχεια δικαιολογεί και τη μεγάλη προστασία του πρωτονίου αυτού συγκριτικά με τα υπόλοιπα πρωτόνια του φαινυλικού δακτυλίου στα φάσματα <sup>1</sup>HNMR του συμπλόκου υποδεικνύοντας ότι η δομή στη στερεά φάση διατηρείται και σε διάλυμα. Ακόμη από την κρυσταλλική δομή μπορούμε να υπολογίσουμε και την απόσταση ανάμεσα στο πρωτόνιο H6' του πυριδινικού δακτυλίου της rry και του Cl που είναι ενταγμένο στο μέταλλο, η οποία είναι 2.721 Å (Εικόνα 3.3), και μπορεί να χαρακτηριστεί ως δεσμός υδρογόνου γεγονός που δικαιολογεί και την αυξημένη αποπροστασία του πρωτονίου αυτού στα φάσματα <sup>1</sup>HNMR.





**Εικόνα 3.2:** Αλληλεπίδραση των δύο συμπλόκων Pd(ppy)(ncp)Cl στην κυψελίδα. Παρατηρούμε ότι η απόσταση ανάμεσα στους δακτυλίους των υποκαταστατών των δύο συμπλόκων είναι 3.513 Å.



**Εικόνα 3.3:** Δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στο Cl και το πρωτόνιο H6' του πυριδινικού δακτυλίου της ppy στο σύμπλοκο [Pd(ppy)(ncp)Cl].

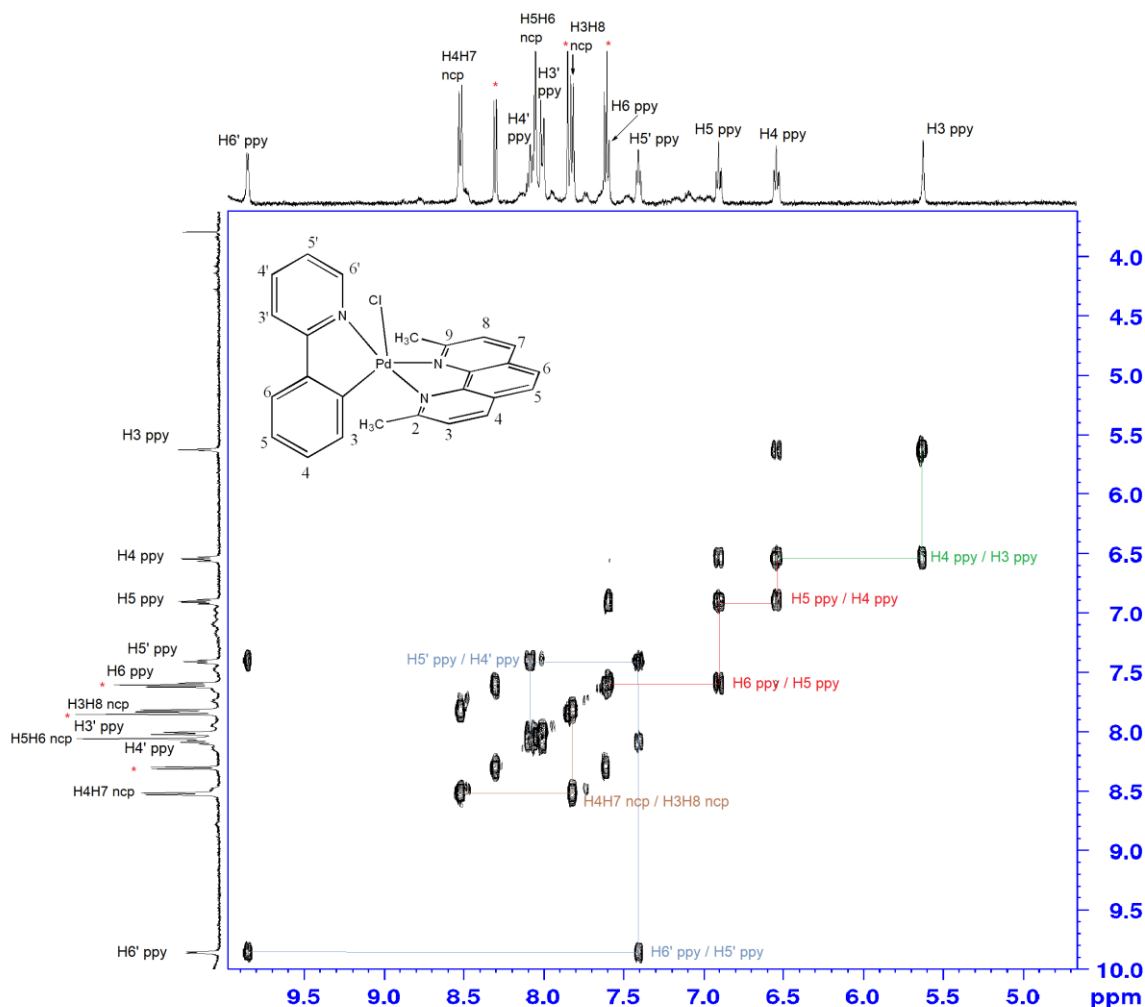
Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.1) βλέπουμε τις χαρακτηριστικές τιμές αποστάσεων (Å) και γωνιών (°) του συμπλόκου **(1)**.

**Πίνακας 3.1:** Επιλεγμένες τιμές μηκών(Å) και γωνιών δεσμών(°) για το σύμπλοκο (1).

N1-Pd	2.076(7)	Cl-Pd-N3	96.25
Cl-Pd	2.444(4)	C25-Pd-N3	81.16
N3-Pd	2.035(6)	N1-Pd-C25	92.56
C25-Pd	1.982(0)	N1-Pd-Cl	89.86
N2-Pd	2.593(1)	Cl-Pd-N2	94.19
		N1-Pd-N2	72.53
		C25-Pd-N2	95.02
		N3-Pd-N2	108.49

### 3.2.2 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία <sup>1</sup>HNMR

Στο φάσμα <sup>1</sup>HNMR του συμπλόκου σε ακετόνη-d<sub>6</sub> διακρίνονται 11 διαφορετικά σήματα συντονισμού στην αρωματική περιοχή και ένα στην αλειφατική περιοχή που αποδίδεται στα πρωτόνια των ομάδων CH<sub>3</sub> της ncr (εικόνα 1). Το γεγονός αυτό δείχνει ότι όλα τα πρωτόνια της rrr είναι μη ισοδύναμα, και τα πρωτόνια της ncr είναι ισοδύναμα μεταξύ τους ανά ζεύγη (H3 με H8, H4 με H7 και H5 με H6). Η απόδοση των κορυφών για κάθε πρωτόνιο έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων COSY και NOESY (Εικόνα 3.4, Εικόνα 3.6). Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.2).



**Εικόνα 3.4:** Τμήμα του φάσματος  $^1\text{H}$   $^1\text{H}$  COSY του συμπλόκου  $\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})\text{Cl}$  σε  $\text{Acetone-d}_6$  στους 298 K σε NMR 500 MHz.

Το πρωτόνιο  $\text{H6}'$  του πυριδινικού δακτυλίου της 2-φαινυλπυριδίνης παρουσιάζει μετατόπιση +1.15 ppm σε σχέση με το αντίστοιχο του ελεύθερου υποκαταστάτη στις ίδιες συνθήκες, γεγονός που υποδεικνύει την ένταξη του  $\text{N1}'$ . Παράλληλα, το πρωτόνιο  $\text{H3}$  του φαινυλικού δακτυλίου της 2-φαινυλπυριδίνης παρουσιάζει μετατόπιση -1.88 ppm από τον ελεύθερο υποκαταστάτη ppyH. Επιπλέον παρατηρούμε ότι απουσιάζει η κορυφή που οφείλεται στο πρωτόνιο  $\text{H2}$  του φαινυλικού δακτυλίου υποδεικνύοντας έτσι την ένταξή του υποκαταστάτη μετά από αποπρωτονίωση του  $\text{C2}$  με το σχηματισμό σ δεσμού  $\text{C2-Pd}$ . Τα υπόλοιπα σήματα της ppy βρίσκονται ελαφρώς μετατοπισμένα (από +0.09 έως +0.25 ppm) σε ότι αφορά τον πυριδινικό δακτύλιο, ενώ εκείνα του φαινυλικού δακτυλίου μετατοπίζονται σε υψηλότερα πεδία (από -0.9 έως -0.5 ppm) αντανakλώντας την αποπρωτονίωση του  $\text{C2}$ . Αξίζει να σχολιάσουμε την εξαιρετικά μεγάλη αποπροστασία του πρωτονίου  $\text{H6}'$  της ppy (+1.15 ppm), η οποία δε δικαιολογείται απλά από την ένταξη του υποκαταστάτη στο μέταλλο και είναι πιθανό να οφείλεται στην ύπαρξη του ενταγμένου αλογόνου (Cl) με το οποίο το πρωτόνιο αναπτύσσει δεσμούς υδρογόνου. Εντυπωσιακή είναι και η μεγάλη προστασία που υφίσταται και το πρωτόνιο  $\text{H3}$  του φαινυλικού δακτυλίου της ppy και η οποία αντανakλάται στην αυξημένη χημική μετατόπιση του πρωτονίου αυτού σε σχέση με το φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη (-1.88 ppm). Το φαινόμενο αυτό

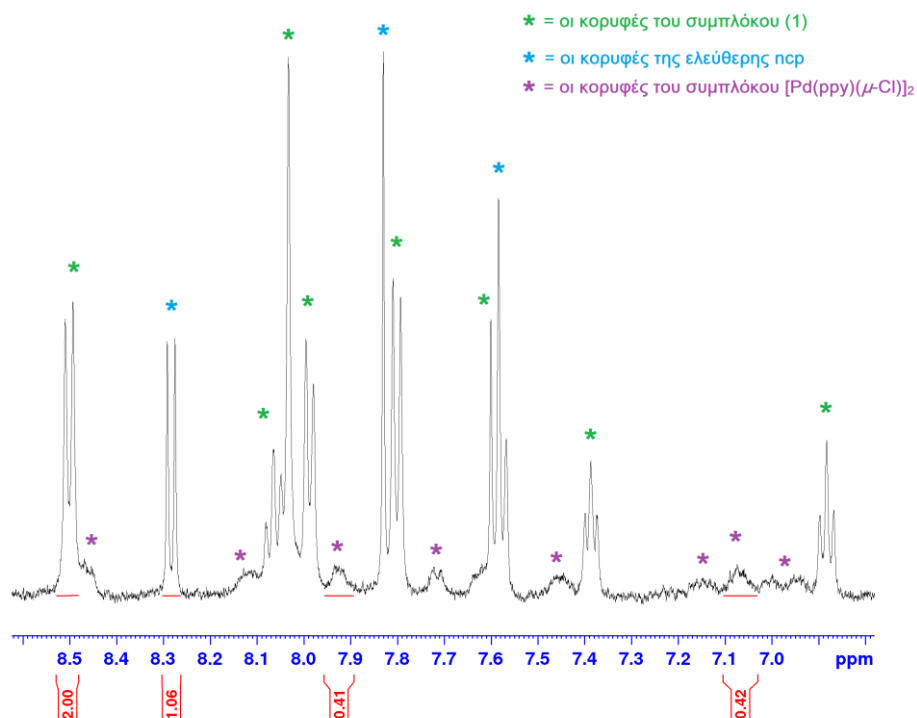
είναι πολύ πιθανόν να οφείλεται στη σχετική θέση των δύο υποκαταστατών μεταξύ τους, οι οποίοι είδαμε ότι σε στερεά κατάσταση είναι κάθετοι μεταξύ τους με αποτέλεσμα το πρωτόνιο αυτό να είναι πολύ κοντά στο αρωματικό νέφος των δακτυλίων της ncp και αναμενόμενα επηρεάζεται από αυτό.

Παράλληλα, παρατηρούμε μετατοπίσεις και στις τιμές συντονισμού των πρωτονίων του υποκαταστάτη 2,9-διμεθυλ-1,10-φαινανθρολίνη (ncp) σε χαμηλότερα πεδία (+0.23 ppm). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την ένταξη και του δεύτερου υποκαταστάτη στο Pd μέσω των δύο N του και η ολοκλήρωση των κορυφών αυτών επιβεβαιώνει την ένταξη του υποκαταστάτη ncp. Το πλήθος των κορυφών της ncp υποδεικνύει μια συμμετρική ένταξη ή μια ταχεία fluxional συμπεριφορά στη θερμοκρασία και το χρόνο κλίμακας του NMR.

Αξίζει ακόμα να σημειώσουμε την ύπαρξη τριών κορυφών στην αρωματική περιοχή (8.27 , 7.81 και 7.57 ppm), οι οποίες αποδίδονται στον ελεύθερο υποκαταστάτη ncp, καθώς επίσης και μία ακολουθία ευρέων κορυφών από 8.76 έως 7.00 ppm, η οποία αποδίδεται στο πρόδρομο διμεταλλικό σύμπλοκο Pd<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(ppy)<sub>2</sub>, που έχει μια πολύ μικρή διαλυτότητα στην ακετόνη. Η παρατήρηση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κατά τη διαλυτοποίηση του κρυσταλλικού στερεού στην ακετόνη πραγματοποιείται η ακόλουθη αντίδραση:

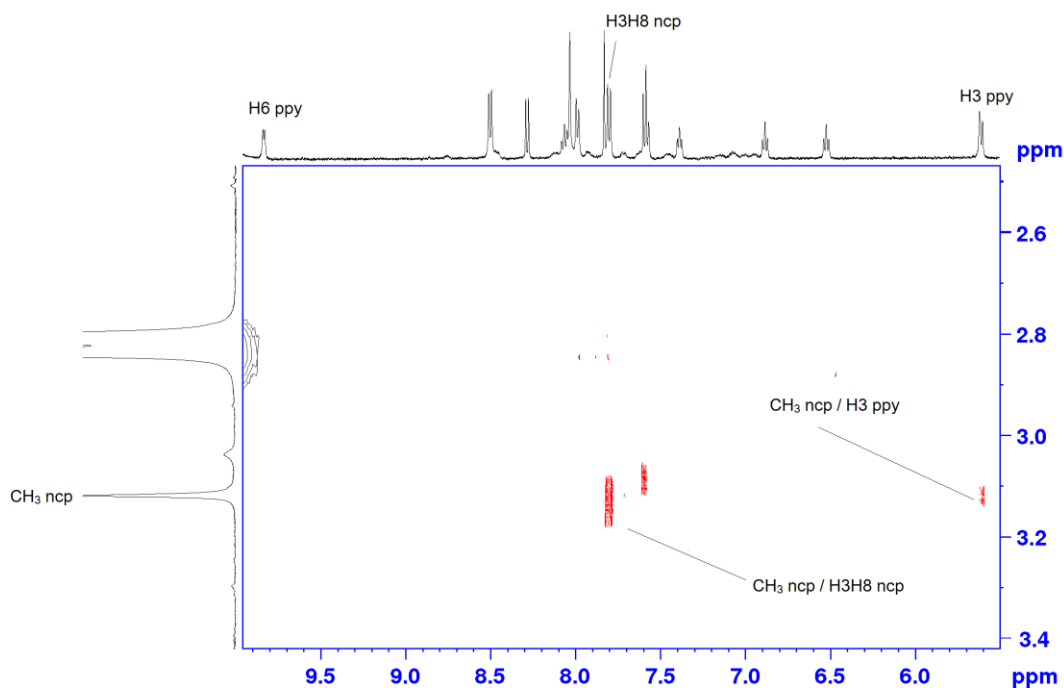


Από την ολοκλήρωση στο αντίστοιχο φάσμα (Εικόνα 3.5) του συμπλόκου **(1)** στην ακετόνη σε επιλεγμένες κορυφές προκύπτει ότι το εμβαδόν που καταλαμβάνει η ενταγμένη νεοκουπρόϊνη είναι διπλάσιο από αυτό που καταλαμβάνει η ελεύθερη με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι προκύπτει περίπου 30 % διάσπαση του συμπλόκου σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση.



**Εικόνα 3.5:** Τμήμα του φάσματος  $^1\text{H}$ NMR του συμπλόκου  $\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncr})\text{Cl}$  σε  $\text{Acetone-d}_6$  στους 298 K σε NMR 500 MHz, με ολοκλήρωση σε επιλεγμένες κορυφές.

Από το φάσμα δύο διαστάσεων NOESY (Εικόνα 3.6) αξίζει να σημειώσουμε την ύπαρξη δύο κορυφών διασταύρωσης (cross-peaks) ανάμεσα στα πρωτόνια των μεθυλομάδων της ncr και στα πρωτόνια H3 και H8 που βοήθησαν στη διάκριση των πρωτονίων H3H8 και H4H7 της ncr. Ακόμα πρέπει να σημειώσουμε την απουσία cross-peaks μεταξύ των πρωτονίων των μεθυλομάδων με τα πρωτόνια H6' και την ύπαρξη cross-peak με το πρωτόνιο H3 της 2-φαινυλπυριδίνης. Το γεγονός αυτό αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι οι δύο υποκαταστάτες ncr και ppy δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και πιθανόν να είναι κάθετοι μεταξύ τους. Η γεωμετρία αυτή συνάδει περισσότερο με τη διατήρηση της ψευδο πεντα-υποκατεστημένης δομής και στο διάλυμα.



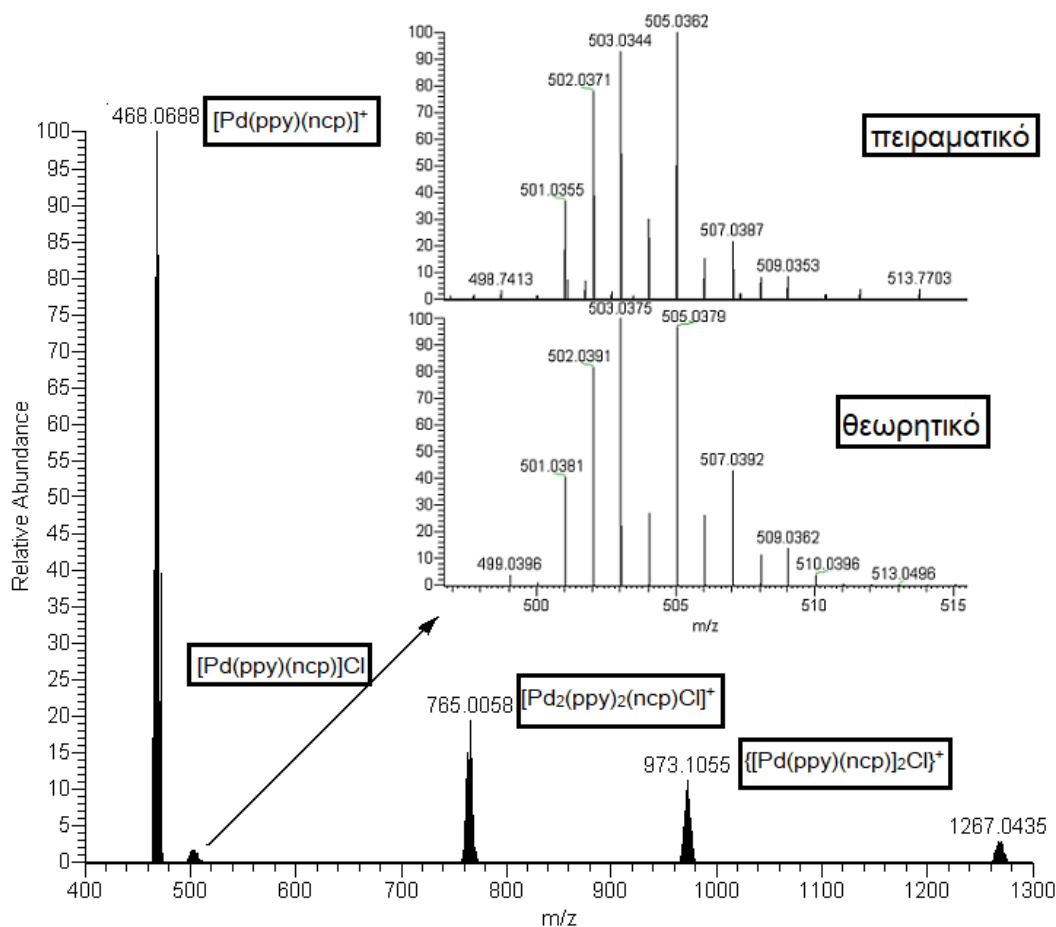
**Εικόνα 3.6:** Τμήμα του φάσματος NOESY του συμπλόκου Pd(ppy)(ncp)Cl σε Acetone-d<sub>6</sub> στους 298 K σε NMR 500 MHz.

**Πίνακας 3.2:** Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, των ελεύθερων υποκαταστατών της ppy και ncp και του συμπλόκου Pd(ppy)(ncp)Cl (**1**) σε ακετόνη-d<sub>6</sub> στους και στα 500 MHz.

	ppy								ncp			
	H6'	H5'	H4'	H3'	H6	H5	H4	H3	H3H8	H4H7	H5H6	CH <sub>3</sub>
<b>ligand</b>	8.68	7.29	7.81	7.89	8.14	7.48	7.42	7.48	7.57	8.27	7.81	2.81
<b>complex</b>	9.83	7.38	8.06	7.98	7.57	6.88	6.52	5.60	7.80	8.50	8.03	3.12
<b>Δδ=(δ<sub>com-</sub> δ<sub>lig</sub>)</b>	+1.15	+0.09	+0.25	+0.09	-0.57	-0.60	-0.90	-1.88	+0.23	+0.23	+0.22	+0,31

### 3.2.3 Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας (HR-ESI-MS)

Το σύμπλοκο [Pd(ppy)(ncp)Cl] (**1**) χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία μάζας υψηλής ανάλυσης (HR-MS) και πιο συγκεκριμένα με την τεχνική ιονισμού Electronspray Ionisation (ESI) και ανιχνευτή παγίδα τροχιάς ιόντων (orbitrap). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η ακετόνη. Το φάσμα θετικών ιόντων που λήφθηκε απεικονίζονται παρακάτω (Εικόνα 3.7):



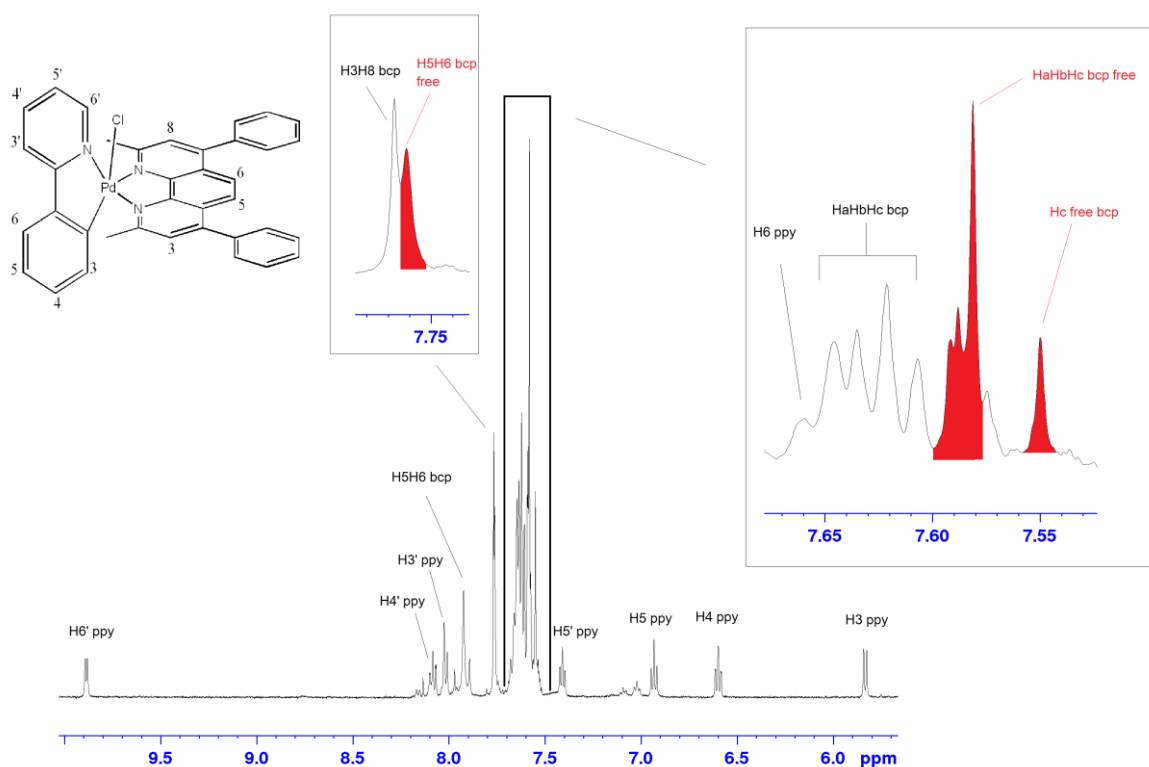
**Εικόνα 3.7:** Το φάσμα HR-ESI-MS του συμπλόκου  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})\text{Cl}]$ .

Από το φάσμα μπορούμε να διακρίνουμε την ύπαρξη της κύριας κορυφής με  $m/z = 468.0695$ , η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο  $\text{PdC}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_3$ , και στο μονοφορτιακό ιόν  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})]^+$ . Το ιόν αυτό έχει προκύψει από το αρχικό σύμπλοκο (**1**) μετά την απομάκρυνση του ενταγμένου  $\text{Cl}^-$  και αποτελεί την κύρια κορυφή του φάσματος. Ακόμα βλέπουμε την ύπαρξη τριών επιπλέον κορυφών που είναι δυνατόν να σχηματίζονται κατά τον ιονισμό μία με  $m/z = 765.0058$ , η οποία αντιστοιχεί σε μοριακό τύπο  $\text{Pd}_2\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}$  και στο μονοφορτιακό διμεταλλικό κατιόν  $[\text{Pd}_2(\text{ppy})_2(\text{ncp})\text{Cl}]^+$  και μία με  $m/z = 973.1055$ , η οποία αντιστοιχεί στο μονοφορτιακό διμεταλλικό κατιόν  $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})]_2\text{Cl}\}^+$ . Το τελευταίο αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης του πέντα ψευδοϋποκατεστημένου Pd σε διάλυμα ενώ η πολύ χαμηλή του αναλογία στο φάσμα, ένδειξη της αδυναμίας ιονισμού του χωρίς την απομάκρυνση του  $[\text{Cl}]^-$ .

### 3.3 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου [Pd(ppy)(bcp)Cl] (**2**)

#### 3.3.1 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR

Από το φάσμα  $^1\text{H}$ NMR (Εικόνα 3.8) του συμπλόκου (**2**) σε ακετόνη- $\text{d}_6$  παρατηρούμε την ύπαρξη 11 σημάτων στην αρωματική περιοχή που οφείλονται στο συντονισμό των πρωτονίων των δύο υποκαταστατών του συμπλόκου, και ένα στην αλειφατική περιοχή που αφορά τις μεθυλομάδες της bcp. Η απόδοση των κορυφών έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων COSY και NOESY (Εικόνα 3.9). Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων δίνονται στον Πίνακα 3.3.



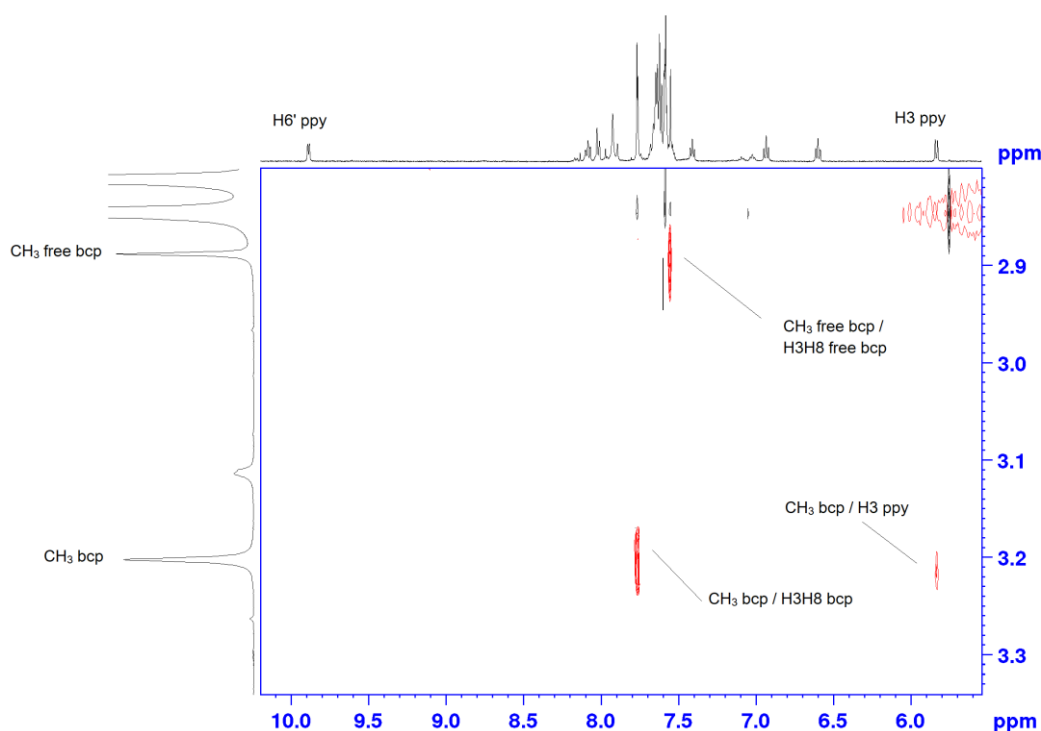
Εικόνα 3.8: Τμήμα από το φάσμα  $^1\text{H}$ NMR του συμπλόκου [Pd(ppy)(bcp)Cl] σε Acetone- $\text{d}_6$  στους 298 K σε NMR 500MHz.

Το πρωτόνιο H6' του πυριδινικού δακτυλίου της ppy παρουσιάζει μετατόπιση +1.20 ppm σε σχέση με το αντίστοιχο πρωτόνιο του ελεύθερου υποκαταστάτη. Παράλληλα, το πρωτόνιο H3 του φαινυλικού δακτυλίου της ppy παρουσιάζει μετατόπιση -1.65 ppm σε σχέση με το αντίστοιχο πρωτόνιο του ελεύθερου υποκαταστάτη. Το ίδιο παρατηρούμε και για τα υπόλοιπα πρωτόνια της ppy, όπου αυτά του πυριδινικού δακτυλίου βρίσκονται μετατοπισμένα σε χαμηλότερα πεδία κατά μέσο όρο 0.17 ppm, ενώ τα πρωτόνια του φαινυλικού δακτυλίου έχουν μετατόπιση κατά μέσο όρο -0.62 ppm σε σχέση με αυτά του ελεύθερου υποκαταστάτη. Ακόμη, παρατηρούμε την απουσία κορυφής, η οποία αφορά το συντονισμό του πρωτονίου H2 του φαινυλικού δακτυλίου της ppy. Όλα τα παραπάνω συνάδουν στη διατήρηση της ένταξης του υποκαταστάτη ppy στο μεταλλικό κέντρο και σε διάλυμα. Κάνοντας μια σύγκριση με το σύμπλοκο (**1**) παρατηρούμε



ακριβώς το ίδιο φαινόμενο της αυξημένης αποπροστασίας του H6' της ppy και προστασίας του H3 με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το σύμπλοκο **(2)** έχει παρόμοια δομή με το **(1)** και ότι και σε αυτή την περίπτωση υπάρχει ενταγμένο το χλώριο στο μέταλλο. Συνεπώς, το πρωτόνιο H6' αναπτύσσει δεσμό υδρογόνου με το Cl, και το H3 λόγω της γεωμετρίας του συμπλόκου (τριγωνική διπυραμίδα) προστατεύεται από το νέφος των δακτυλίων του υποκαταστάτη bcp που είναι πάνω από αυτό.

Όσον αφορά τον υποκαταστάτη bcp εμφανίζονται δύο απλές κορυφές (με ολοκλήρωση 2) που αφορούν το συντονισμό των πρωτονίων H3H8 και H5H6 και μία πολλαπλή κορυφή με ολοκλήρωση 10 που αφορά τα πρωτόνια των δύο φαινυλικών δακτυλίων που είναι υποκατεστημένα στις θέσεις 4 και 7 της bcp. Χρησιμοποιώντας το φάσμα δύο διαστάσεων NOESY (Εικόνα 3.9) έγινε η διάκριση των δύο απλών κορυφών H3H8 και H5H6 από την ύπαρξη crosspeak των H3H8 με τις μεθυλομάδες στις θέσεις 2 και 9 της bcp. Ακόμα πρέπει να σημειώσουμε την απουσία cross-peaks μεταξύ των πρωτονίων των μεθυλομάδων με τα πρωτόνια H6' και την ύπαρξη cross-peak με το πρωτόνιο H3 της 2-φαινυλπυριδίνης όπως ακριβώς και στην περίπτωση του συμπλόκου **(1)**. Το γεγονός αυτό αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι οι δύο υποκαταστάτες bcp και ppy δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και πιθανόν να είναι κάθετοι μεταξύ τους.



**Εικόνα 3.9:** Τμήμα από το φάσμα NOESY του συμπλόκου  $[Pd(ppy)(bcp)Cl]$  σε Acetone- $d_6$  στους 298 K σε NMR 500 MHz.

Ακόμα παρατηρούμε την ύπαρξη κορυφών που αποδίδονται στον ελεύθερο υποκαταστάτη bcp και ένα σύμπλεγμα κορυφών που αποδίδεται στο διμεταλλικό  $Pd_2(ppy)_2(\mu-Cl)_2$  σε σημαντική ποσότητα ως προς το παραγόμενο σύμπλοκο γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διαλυτοποίηση του συμπλόκου **(2)** σε ακετόνη οδηγεί στη διάσπαση ενός μέρους του, βάση της αντίδρασης:



Συνεπώς το σύμπλοκο **(1)** έχει την ίδια συμπεριφορά με το σύμπλοκο **(2)** κατά τη διαλυτοποίησή του.

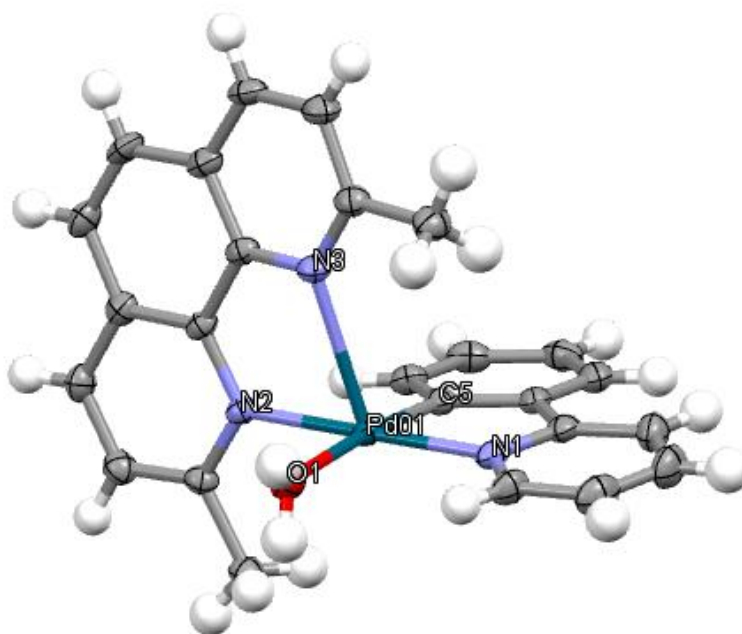
**Πίνακας 3.3:** Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, των ελεύθερων υποκαταστατών της 2-φαινυλπυριδίνης και 2,9-διμεθυλ-4,7-διφαινυλ-1,10-φαινανθρολίνης (βαθοκουπροΐνης) και του συμπλόκου  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bcp})\text{Cl}]$  **(2)** σε ακετόνη- $d_6$ .

	ppy								bcp			
	H6'	H5'	H4'	H3'	H6	H5	H4	H3	H3H8	H5H6	HaHbHc	CH <sub>3</sub>
<b>ligand</b>	8.68	7.29	7.81	7.89	8.14	7.48	7.42	7.48	7.54	7.76	7.56	2.88
<b>complex</b>	9.88	7.41	8.08	8.02	7.66	6.93	6.59	5.83	7.76	7.92	7.60-7.65	3.20
<b><math>\Delta\delta=(\delta_{\text{com}}-\delta_{\text{lig}})</math></b>	+1.20	+0.12	+0.27	+0.13	-0.48	-0.55	-0.83	-1.65	+0.22	+0.16	~+0.06	+0.32

### 3.4 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{npcr})\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{O}$ **(3)**

#### 3.4.1 Χαρακτηρισμός με κρυσταλλογραφία ακτίνων X

Κατάλληλοι κρύσταλλοι του συμπλόκου **(3)** απομονώθηκαν και μελετήθηκαν με κρυσταλλογραφία περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι αναπτύχθηκαν σε κλειστό σύστημα με αργή διάχυση του διαλύτη διαιθυλαιθέρα σε διάλυμα ακετόνης, όπου ήταν διαλυμένο το σύμπλοκο. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(3)** απεικονίζεται στην Εικόνα 3.10.



**Εικόνα 3.10:** Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{npcr})\text{H}_2\text{O}]$  με αριθμημένα επιλεγμένα άτομά του. Παραλείπεται η επισήμανση των ατόμων του Η.

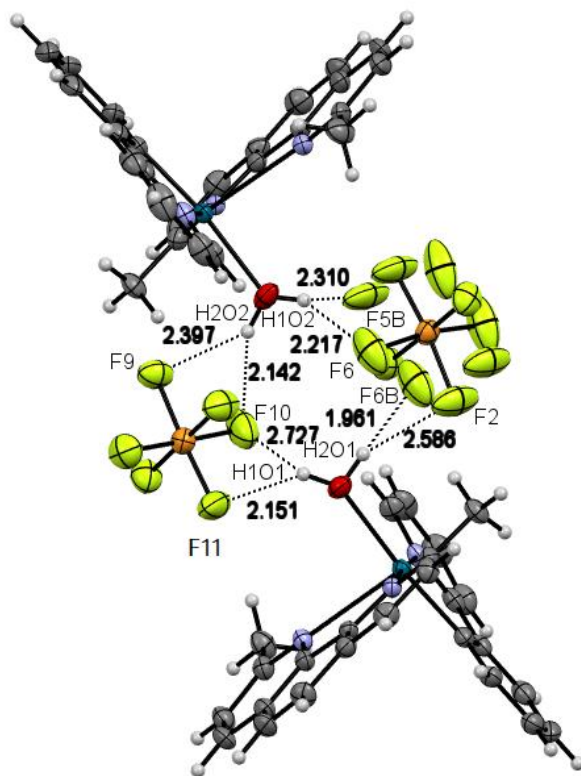
Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στο τρικλινές σύστημα κρυστάλλωσης P -1 με  $a = 9.7452(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.1732(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.2720(5) \text{ \AA}$  και  $\beta = 96.124(2)^\circ$ . Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Reedjik και των συνεργατών του<sup>54</sup>, υπολογίστηκε η γωνία  $\tau$  ( $(\alpha-\beta)/60$ ) σε 0.18 (τιμή γωνίας  $\tau = 0.0$  αποδίδεται σε δομή τύπου τετραγωνικής πυραμίδας, ενώ τιμή  $\tau = 1.0$  σε δομή τύπου τριγωνικής διπυραμίδας). Συνεπώς το σύμπλοκο υιοθετεί γεωμετρία ένταξης παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας. Όπως παρατηρήσαμε και στα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας που αναφέραμε προηγουμένως, αλλά και στο σύμπλοκο **(1)** πρόκειται για ένα ψευδο-πενταϋποκατεστημένο σύμπλοκο, όπου ο πέμπτος δεσμός Pd-N3 είναι αρκετά μεγάλος (2.597(2)  $\text{\AA}$ ). Συνεπώς και σε αυτή την περίπτωση, όπως και στο σύμπλοκο **(1)**, παρατηρούμε μία διδοντική και ασύμμετρη ένταξη του υποκαταστάτη ncr (Pd-N2 = 2.084(3)  $\text{\AA}$ ). Και σε αυτή την περίπτωση οι αποστάσεις δεσμών Pd-N2 και Pd-N3 ταυτίζονται με τις βιβλιογραφικές τιμές<sup>57</sup> για σύμπλοκα που φέρουν τον υποκαταστάτη ncr διδοντικά ενταγμένο.

Ο υποκαταστάτης rpy εντάσσεται διδοντικά στο Pd μέσω C5 και N1 με Pd-C5 = 1.967(3)  $\text{\AA}$  και Pd-N1 = 2.028(3)  $\text{\AA}$ . Οι αποστάσεις των δεσμών αυτών πλησιάζουν με σχετική απόκλιση με τις τιμές για σύμπλοκα που έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί παλαιότερα, στα οποία ο υποκαταστάτης rpy είναι επίσης διδοντικά ενταγμένος, όπως για παράδειγμα το σύμπλοκο [PdCl(rpy)(IMes)]<sup>58</sup> (IMes = 1,3-δι(μεσιτίλο)ιμιδαζόλιο-2-υλιδένιο), στο οποίο ο δεσμός Pd-C24 υπολογίστηκε 1.956  $\text{\AA}$  και ο δεσμός Pd-N5 υπολογίστηκε 2.092  $\text{\AA}$ . Συγκρίνοντας ακόμη τη γωνία ( $C5\widehat{Pd}N1$ ) ( $= 81.1(1)^\circ$ ) με την αντίστοιχη γωνία ( $C20\widehat{Pd}N1$ ) ( $= 81.22^\circ$ ) στο σύμπλοκο [Pd(rpy)(o-Ph<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)] που αναφέρεται στη βιβλιογραφία<sup>55</sup> παρατηρούμε επίσης ότι η απόκλιση είναι αμελητέα. Σχετική απόκλιση παρατηρούμε και από τις τιμές που βρήκαμε πειραματικά για το σύμπλοκο **(1)**.

Αξίζει ακόμα να συζητήσουμε τη σχετική θέση των δύο υποκαταστατών rpy και ncr και σε αυτό το σύμπλοκο. Παρατηρώντας τις δύο γωνίες που σχηματίζονται ανάμεσα στα δύο N της ncr (N2 και N3) και στον C5 του φαινυλικού δακτυλίου της rpy, οι οποίες υπολογίστηκαν κοντά στις  $90^\circ$  [ $(N2\widehat{Pd}C5) = 94.6^\circ$  και  $(N3\widehat{Pd}C5) = 97.9^\circ$ ], φαίνεται ότι οι δύο υποκαταστάτες ncr και rpy είναι σχεδόν κάθετοι μεταξύ τους, όπως ακριβώς και στο σύμπλοκο **(1)**.

Η σφαίρα ένταξης του Pd ολοκληρώνεται με το O του H<sub>2</sub>O, το οποίο βρίσκεται κατά προσέγγιση στο ίδιο επίπεδο που βρίσκονται τα C5, N1, N2 και Pd. Ο δεσμός Pd-O υπολογίζεται 2.205  $\text{\AA}$  γεγονός που πιστοποιεί ότι το είναι ενταγμένο στο μέταλλο. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρούμε και στο σύμπλοκο [(Pd<sup>IV</sup>(t-BuPh)(bpy)(F)H<sub>2</sub>O)]<sup>59</sup>, στο οποίο το παλλάδιο έχει αριθμό ένταξης πέντε και έχει στη σφαίρα ένταξής του ένα μόριο νερού, όπου υπολογίστηκε η απόσταση δεσμού Pd-O 2.229  $\text{\AA}$ .

Τέλος, παρατηρούμε την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα υδρογόνα του ενταγμένου H<sub>2</sub>O και στα μόρια PF<sub>6</sub>, τα οποία λειτουργούν ως αντισταθμιστικά (Εικόνα 3.11).



**Εικόνα 3.11:** Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου  $[Pd(ppy)(ncp)H_2O]^+$  με αριθμημένα επιλεγμένα άτομά του, στην οποία φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου με το  $PF_6^-$ . Παραλείπεται η επισήμανση των ατόμων του H.

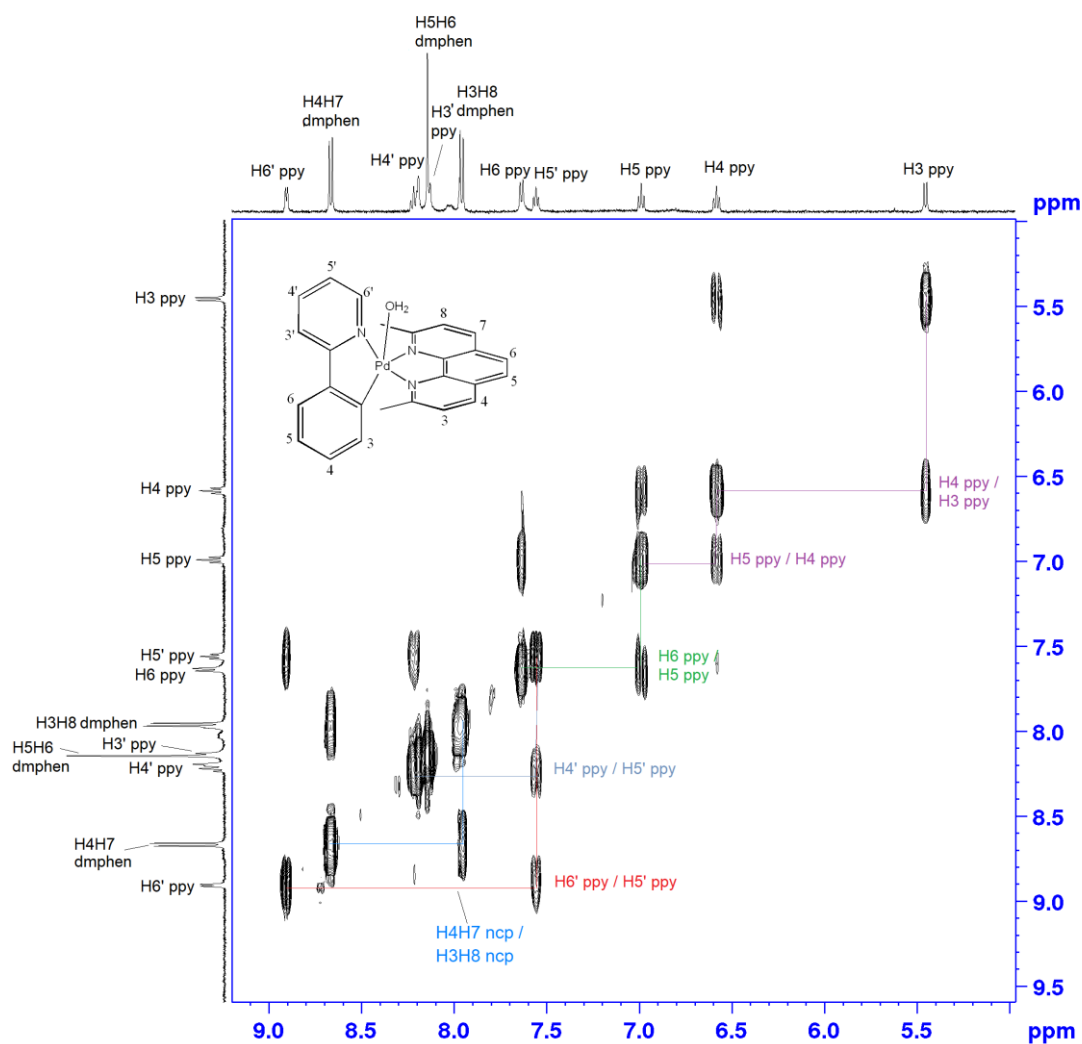
Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.4) βλέπουμε τις χαρακτηριστικές τιμές αποστάσεων (Å) και γωνιών (°) του συμπλόκου **(3)**.

**Πίνακας 3.4:** Επιλεγμένες τιμές μηκών(Å) και γωνιών δεσμών(°) για το σύμπλοκο **(3)**.

N1-Pd	2.028(3)	O1-Pd-N1	97.16(9)
O-Pd	2.205(2)	N2-Pd-O1	87.06(9)
N3-Pd	2.597(2)	N2-Pd-C5	94.6(1)
C5-Pd	1.967(3)	C5-Pd-N1	81.1(1)
N2-Pd	2.084(3)	O1-Pd-N3	87.45(8)
		N2-Pd-N3	72.48(9)
		C5-Pd-N3	97.9(1)
		N3-Pd-N1	109.00(9)

### 3.4.2 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR

Στο φάσμα  $^1\text{H}$ NMR του συμπλόκου (**3**) σε ακετόνη- $d_6$  διακρίνουμε 11 σήματα συντονισμού στην αρωματική περιοχή και 1 σήμα συντονισμού στην αλειφατική περιοχή, τα οποία αποδίδονται στις  $\text{CH}_3$  ομάδες των ncp. Η απόδοση των κορυφών για κάθε πρωτόνιο έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων COSY και NOESY (Εικόνα 3.12, Εικόνα 3.13 αντίστοιχα). Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.5).

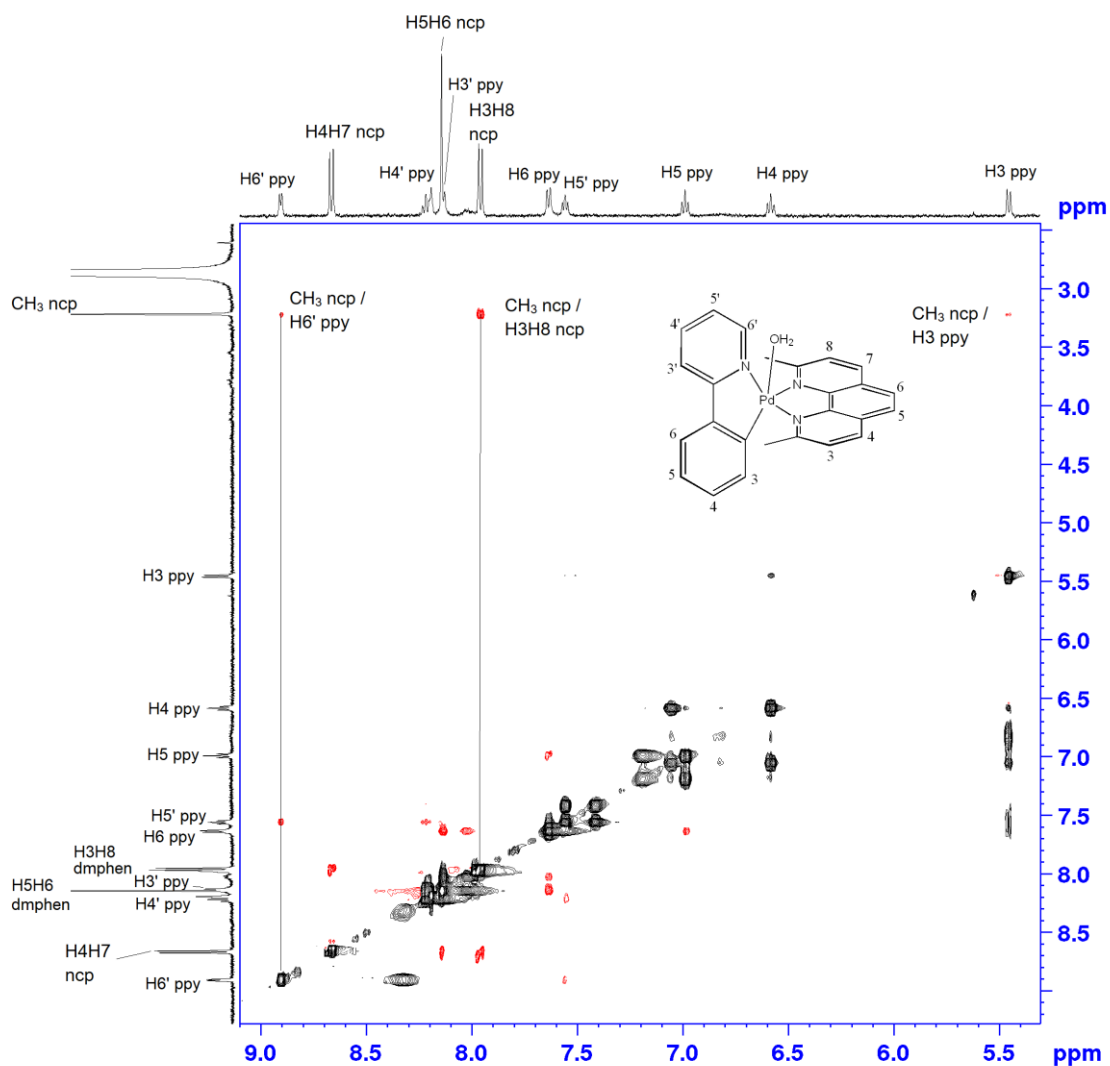


**Εικόνα 3.12:** Τμήμα του φάσματος  $^1\text{H}$   $^1\text{H}$  COSY του συμπλόκου  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{O}$  σε Acetone- $d_6$  στους 298 K σε NMR 500 MHz.

Το πρωτόνιο  $\text{H6}'$  του πυριδινικού δακτυλίου της ppy παρουσιάζει μετατόπιση +0.22 ppm σε σχέση με το αντίστοιχο πρωτόνιο του ελεύθερου υποκαταστάτη. Συγκριτικά με το σύμπλοκο (**1**) η τιμή αυτή είναι μικρότερη κατά 0.93 ppm. Η μεγάλη αυτή απόκλιση είναι πιθανόν να οφείλεται στην απουσία του ατόμου του Cl, το οποίο είδαμε να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις δύο προηγούμενες δομές λόγω της θέσης του, καθώς βρίσκεται δίπλα στο  $\text{N1}'$  της ppy και σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με το πρωτόνιο  $\text{H6}'$  του C6 του πυριδινικού δακτυλίου. Ο μη σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μπορεί να οφείλεται είτε στην απουσία πέμπτου ενταγμένου

υποκαταστάτη, είτε στην παρεμπόδιση της αλληλεπίδρασης του υποκαταστάτη με το πρωτόνιο Ηδ' λόγω της ύπαρξης κάποιου άλλου μορίου ανάμεσα τους, όπως το PF<sub>6</sub>. Αντίθετα, το πρωτόνιο Η3 του φαινυλικού δακτυλίου της rry παρουσιάζει μετατόπιση -2.05 ppm από το πρωτόνιο του ελεύθερου υποκαταστάτη, ανάλογη δηλαδή με τα δύο προηγούμενα σύμπλοκα **(1)** και **(2)** με απόκλιση +0.20 ppm από το καθένα. Η παρατήρηση αυτή δημιουργεί την υπόθεση ότι το πρωτόνιο αυτό προστατεύεται από την ύπαρξη του ηλεκτρονιακού νέφους του αρωματικού υποκαταστάτη λόγω της σχετικής θέσης των δύο υποκαταστατών, οι οποίοι πιθανόν παραμένουν κάθετοι μεταξύ τους, όπως είδαμε και στις προηγούμενες περιπτώσεις, γεγονός που ενισχύει την ύπαρξη κάποιου πέμπτου ατόμου ενταγμένου στο μεταλλικό κέντρο. Η μετατόπιση σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη rryH πιστοποιεί ότι η rry παραμένει ενταγμένη στο μέταλλο, όπως επίσης και η απουσία κορυφής που να αποδίδεται στο συντονισμό του Η2 του φαινυλικού δακτυλίου της rry.

Για τον υποκαταστάτη ncr διακρίνουμε τρία σήματα συντονισμού στην αρωματική περιοχή με ολοκλήρωση 2:1 ως προς το πρωτόνιο Ηδ' της rry και ένα σήμα στην αλειφατική περιοχή με ολοκλήρωση 6 που αφορά την ομάδα CH<sub>3</sub>, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ένταξη του υποκαταστάτη φαίνεται να είναι συμμετρική ή να υπάρχει μια ταχεία fluxional συμπεριφορά στη θερμοκρασία που πάρθηκε το φάσμα και στην κλίμακα χρόνου του NMR. Τα τρία σήματα στην αρωματική περιοχή έχουν μετατόπιση +1.00 ppm περίπου από τις αντίστοιχες τιμές του ελεύθερου υποκαταστάτη γεγονός που υποδεικνύει την ένταξη του υποκαταστάτη στο Pd.



**Εικόνα 3.13:** Τμήμα από το φάσμα NOESY του συμπλόκου  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{O}$  σε  $\text{Acetone-d}_6$  στους 298 Κ σε NMR 500 MHz.

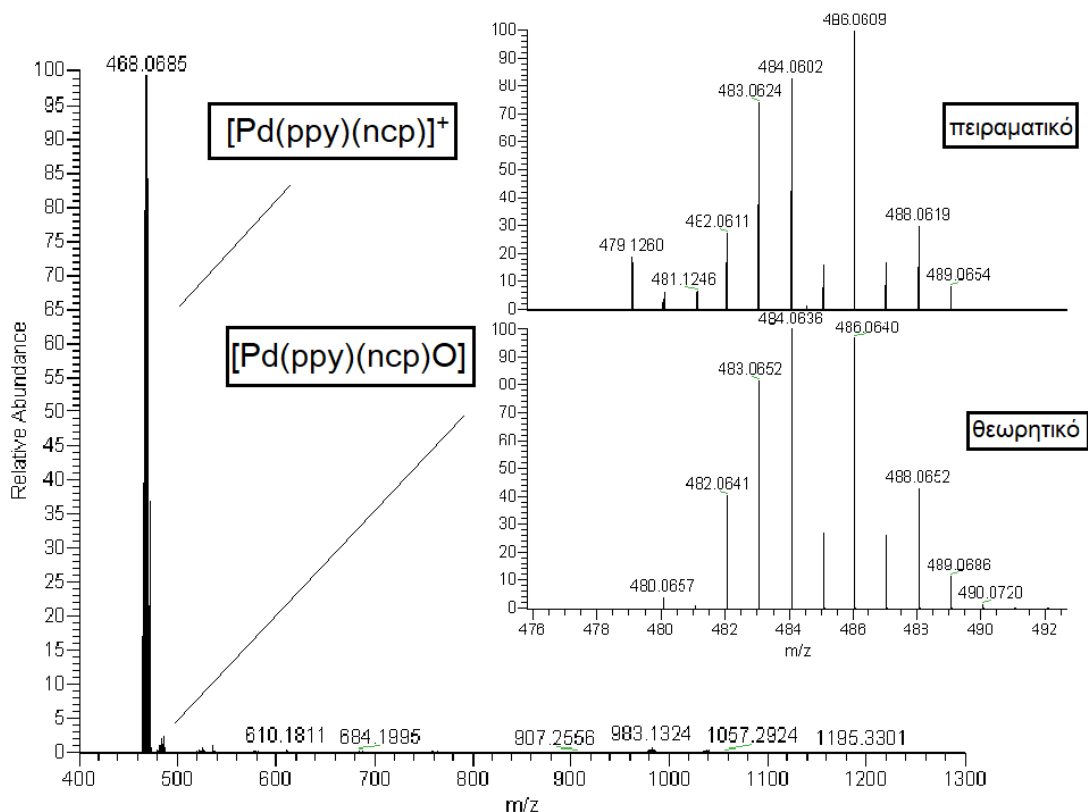
Από το φάσμα δύο διαστάσεων NOESY (Εικόνα 3.13) παρατηρούμε την ύπαρξη δύο cross-peaks μεταξύ των μεθυλομάδων της μίας ncp και των πρωτονίων H6' του πυριδινικού δακτυλίου και H3 του φαινυλικού δακτυλίου της ppy, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μία ncp είναι προσανατολισμένη με κάποιον τρόπο πάνω από την ppy στον ίδιο άξονα. Ακόμα, βλέπουμε την ύπαρξη crosspeak μεταξύ των μεθυλομάδων της μίας ncp (2.83 ppm) και του ενός ζεύγους H3H8 (7.98 ppm) και μεταξύ των μεθυλομάδων της άλλης ncp (3.21 ppm) και του άλλου ζεύγους H3H8 (7.95 ppm) με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε στην υπόθεση ότι η κάθε μια κορυφή με ολοκλήρωση 2 αφορά ζεύγη πρωτονίων που ανήκουν στην ίδια ncp (πχ H3H8, H4H7), άρα ότι οι δύο ncp διατηρούν τη συμμετρία τους μετά την ένταξή τους στο Pd.

**Πίνακας 3.5:** Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, των ελεύθερων υποκαταστατών της 2-φαινυλπυριδίνης και 2,9-διμεθυλ-1,10-φαινανθρολίνη (νεοκουπροΐνη) και του συμπλόκου [Pd(ppy)(ncp)H<sub>2</sub>O·0.5(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)O σε ακετόνη-d<sub>6</sub>.

	ppy								ncp			
	H6'	H5'	H4'	H3'	H6	H5	H4	H3	H3H8	H4H7	H5H6	CH <sub>3</sub>
<b>ligand</b>	8.68	7.29	7.81	7.89	8.14	7.48	7.42	7.48	7.57	8.27	7.81	2.81
<b>complex</b>	8.91	7.56	8.22	8.12	7.64	6.98	6.58	5.45	7.95	8.67	8.14	3.02
<b>Δδ=(δ<sub>com</sub>- δ<sub>lig</sub>)</b>	+0.23	+0.27	+0.41	+0.23	-0.50	-0.50	-0.84	-2.03	+0.38	+0.40	+0.33	+0.21

### 3.4.3 Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας (HR-ESI-MS)

Το σύμπλοκο [Pd(ppy)(ncp)H<sub>2</sub>O]·0.5(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)O (**3**) χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία μάζας υψηλής ανάλυσης (HR-MS) και πιο συγκεκριμένα με την τεχνική Electronspray Ionisation (ESI). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η ακετόνη. Το φάσμα θετικών ιόντων που λήφθηκε απεικονίζονται παρακάτω (Εικόνα 3.14):



**Εικόνα 3.14:** Το φάσμα HR-ESI-MS του συμπλόκου [Pd(ppy)(ncp)H<sub>2</sub>O] και το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα για το κατιόν [Pd(ppy)(ncp)]<sup>+</sup>.

Από το φάσμα μπορούμε να διακρίνουμε την ύπαρξη της κύριας κορυφής με m/z = 468.0695, η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο PdC<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>, και στο μονοφορτιακό ιόν [Pd(ppy)(ncp)]<sup>+</sup>, καθώς και την ύπαρξη μιας άλλης κορυφής αρκετά χαμηλής έντασης με m/z = 484.0605, η οποία αντιστοιχεί στο [Pd(ppy)(ncp)O] και ταυτίζεται τόσο σε αριθμό όσο και σε

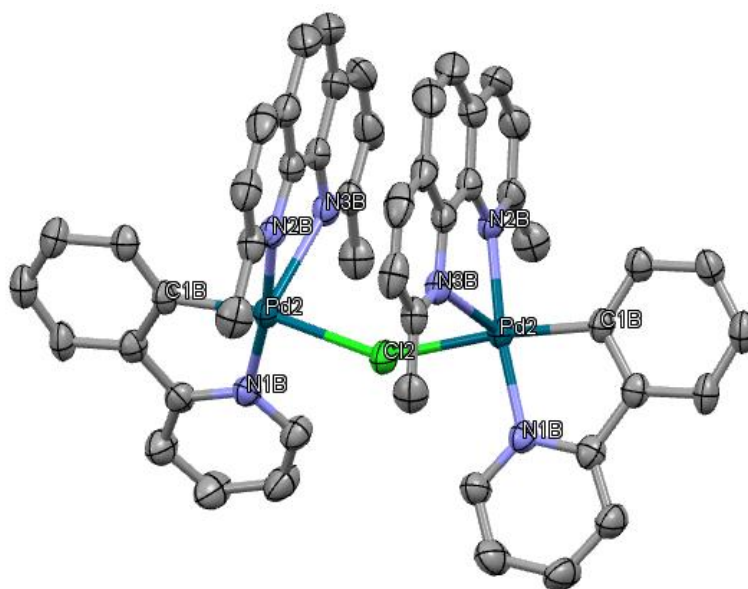


ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα για τον μοριακό τύπο  $\text{PdC}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}$  ( $m/z = 468.0636$ ).

### 3.5 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{npr})]_2\text{Cl}\}\text{PF}_6$ (**4**)

#### 3.5.1 Χαρακτηρισμός με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ

Κατάλληλοι κρύσταλλοι του συμπλόκου (**4**) απομονώθηκαν και μελετήθηκαν με κρυσταλλογραφία περίθλασης ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι αναπτύχθηκαν με τον ίδιο τρόπο με το σύμπλοκο (**1**). Το διάγραμμα που απεικονίζει την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (**4**) φαίνεται στην Εικόνα 3.15.



Εικόνα 3.15: Κρυσταλλική δομή του κατιόντος  $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{npr})]_2\text{Cl}\}^+$  με αριθμημένα επιλεγμένα άτομα.

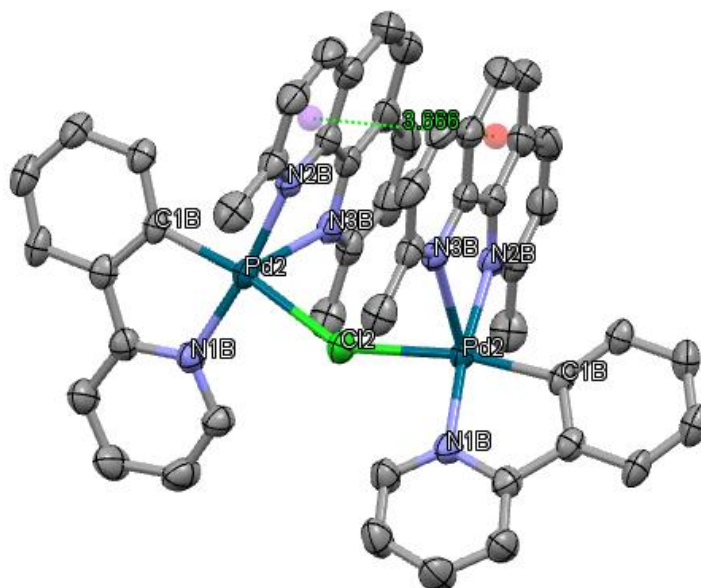
Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στο ορθορομβικό σύστημα κρυστάλλωσης  $I 2/a$  με  $a = 19.9123(5)$  Å,  $b = 24.5544(6)$  Å,  $c = 22.7789(5)$  Å και  $\beta = 105.161(2)$  °. Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Reedjik και των συνεργατών του<sup>54</sup>, υπολογίστηκε η γωνία  $\tau$  ( $(\alpha-\beta)/60$ ) σε 0.13 για καθένα από τα δύο άτομα Pd του διμερούς (τιμή γωνίας  $\tau = 0.0$  αποδίδεται σε δομή τύπου τετραγωνικής πυραμίδας, ενώ τιμή  $\tau = 1.0$  σε δομή τύπου τριγωνικής διπυραμίδας). Συνεπώς το σύμπλοκο υιοθετεί γεωμετρία ένταξης παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας γύρω από κάθε μέταλλο. Οι αποστάσεις Pd-Cl και για τα δύο μέταλλα είναι 2.458 Å γεγονός που υποδεικνύει ότι πρόκειται για μια συμμετρική γέφυρα αλογόνου. Οι δύο αυτοί παράγοντες συνηγορούν στο συμπέρασμα ότι τα δύο μεταλλικά κέντρα είναι ισοδύναμα μεταξύ τους. Η γωνία  $(\text{Cl}2\text{Pd}2\text{Cl}2)$  υπολογίστηκε 147.67 °.

Ο υποκαταστάτης npr είναι διδοντικά ενταγμένος στο μεταλλικό κέντρο με απόσταση δεσμών  $\text{Pd}2\text{-N}2\text{B} = 2.092(5)$  Å και  $\text{Pd}2\text{-N}3\text{B} = 2.565(6)$  Å. Συνεπώς και σε αυτήν την περίπτωση εξετάζουμε μια ψευδο-πενταενταγμένη δομή όμοια με το σύμπλοκο (**1**) με πέμπτο και μεγαλύτερο το δεσμό Pd2-N3B. Στη σύγκριση με τη βιβλιογραφία για παρόμοια σύμπλοκα με

υποκαταστάτη τη ncr, όπως επίσης και με το σύμπλοκο (**1**), το οποίο συνθέσαμε παρατηρούμε ότι οι τιμές που υπολογίσαμε έχουν μικρή απόκλιση μεταξύ τους. Αξίζει και πάλι να αναφερθούμε στο σύμπλοκο  $[Pd(ncr)_2Br]^+$ <sup>43</sup>, το οποίο είναι επίσης ένα ψευδο-πενταϋποκατεστημένο σύμπλοκο παραμορφωμένης επίπεδης τετραγωνικής γεωμετρίας, στο οποίο παρατηρούμε ότι ο υποκαταστάτης ncr είναι και σε αυτήν την περίπτωση ασύμμετρα ενταγμένος με αποστάσεις δεσμών Pd-N31 = 2.048 Å και Pd-N41 = 2.579 Å.

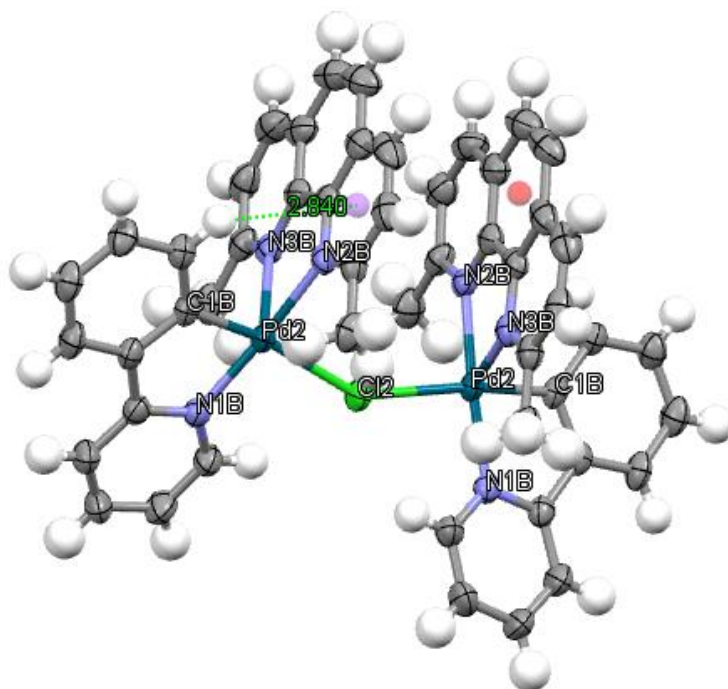
Ο υποκαταστάτης rpy είναι επίσης διδοντικά ενταγμένος στο μέταλλο μέσω των C1B και N1B με C1B-Pd = 1.976(5) Å και N1B-Pd = 2.036(5) Å. Οι αποστάσεις αυτές, καθώς και η γωνία (C1B-Pd-N1B) που σχηματίζεται (81.2(2)°) είναι πολύ κοντά στις θεωρητικές τιμές που έχουν αναρτηθεί όσον αφορά παρόμοια σύμπλοκα που φέρουν αυτόν τον υποκαταστάτη, όπως για παράδειγμα το σύμπλοκο  $[Pd(rpy)(o-Ph_2PC_6H_4COO)]^{55}$  στο οποίο ο δεσμός Pd-C20 υπολογίστηκε 1.996 Å και ο δεσμός Pd-N1 υπολογίστηκε 2.081 Å και η αντίστοιχη γωνία (C20-Pd-N1) (= 81.22(9)°).

Οι δύο ncr προσανατολίζονται με τέτοιο τρόπο στο διμερές ώστε οι αρωματικοί δακτύλιοι να εμφανίζουν π-π συσσωρευση (Εικόνα 3.16). Οι υποκαταστάτες συμμετέχουν στην π-π συσσωρευση με την ίδια κατεύθυνση με μέση απόσταση ανάμεσα στους δακτυλίους 3.666 Å. Η τιμή αυτή βρίσκεται μέσα στα όρια που ορίστηκαν από τον Janjak<sup>56</sup> για αρωματικούς δακτυλίους που αλληλεπιδρούν παράλληλα τοποθετημένοι (3.3 Å – 3.8 Å).



**Εικόνα 3.16:** Αλληλεπίδραση των δύο υποκαταστατών ncr στο διμερές σύμπλοκο  $\{[Pd(rpy)(ncr)]_2Cl\}^+$ . Παρατηρούμε ότι η απόσταση ανάμεσα στους δακτυλίους των δύο υποκαταστατών είναι 3.666 Å.

Ακόμα φαίνεται ότι το πρωτόνιο H3 του φαινυλικού δακτυλίου της ppy είναι πάνω από το ηλεκτρονικό νέφος της ncr που είναι ενταγμένα στο ίδιο άτομο Pd με απόσταση 2.840 Å (Εικόνα 3.17) μεταξύ τους γεγονός που δικαιολογεί την ισχυρή προστασία του H3 πρωτονίου του φαινυλικού δακτυλίου στα φάσματα  $^1\text{H NMR}$  του συμπλόκου.



**Εικόνα 3.17:** Αλληλεπίδραση του πρωτονίου H3 του φαινυλικού δακτυλίου της ppy και του δακτυλίου της ncr στο διμερές σύμπλοκο  $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncr})]_2\text{Cl}\}^+$ . Παρατηρούμε ότι η απόσταση ανάμεσα στους δακτυλίους των δύο υποκαταστατών είναι 2.840 Å.

Κάνοντας μία σύγκριση με ανάλογα σύμπλοκα παλλαδίου με μία γέφυρα χλωρίου που έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί παρατηρούμε μια σημαντική απόκλιση στη γωνία που σχηματίζεται ανάμεσα στο χλώριο και στα δύο μεταλλικά κέντρα, τα οποία γεφυρώνει. Στο σύμπλοκο **(4)** η γωνία  $(\text{Pd}2\widehat{\text{Cl}}2\text{Pd}2)$  υπολογίστηκε  $147.7^\circ$ . Στο σύμπλοκο  $\{(\text{allyl})\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}_2(\mu\text{-Cl})[\text{PF}_6]^{60}$  η αντίστοιχη γωνία  $(\text{Pd}1\widehat{\text{Cl}}3\text{Pd}4)$  υπολογίστηκε  $111.09^\circ$ , καθώς επίσης και στο σύμπλοκο  $\{(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{C}(\text{N}(\text{tBu})\text{CH}_2)_2)\}_2(\mu\text{-Cl})[\text{PF}_6]^{31}$  γωνία  $(\text{Pd}1\widehat{\text{Cl}}1\text{Pd}2)$  έχει παραπλήσια τιμή ( $119.19(3)^\circ$ ) με αρκετά σημαντική διαφορά από του συμπλόκου που συνθέσαμε. Είναι πιθανόν η διαφορά αυτή να οφείλεται στην αλληλεπίδραση των δύο υποκαταστατών ncr με π-αλληλεπικάλυψη, η οποία δημιουργεί μία παραμόρφωση του συμπλόκου.

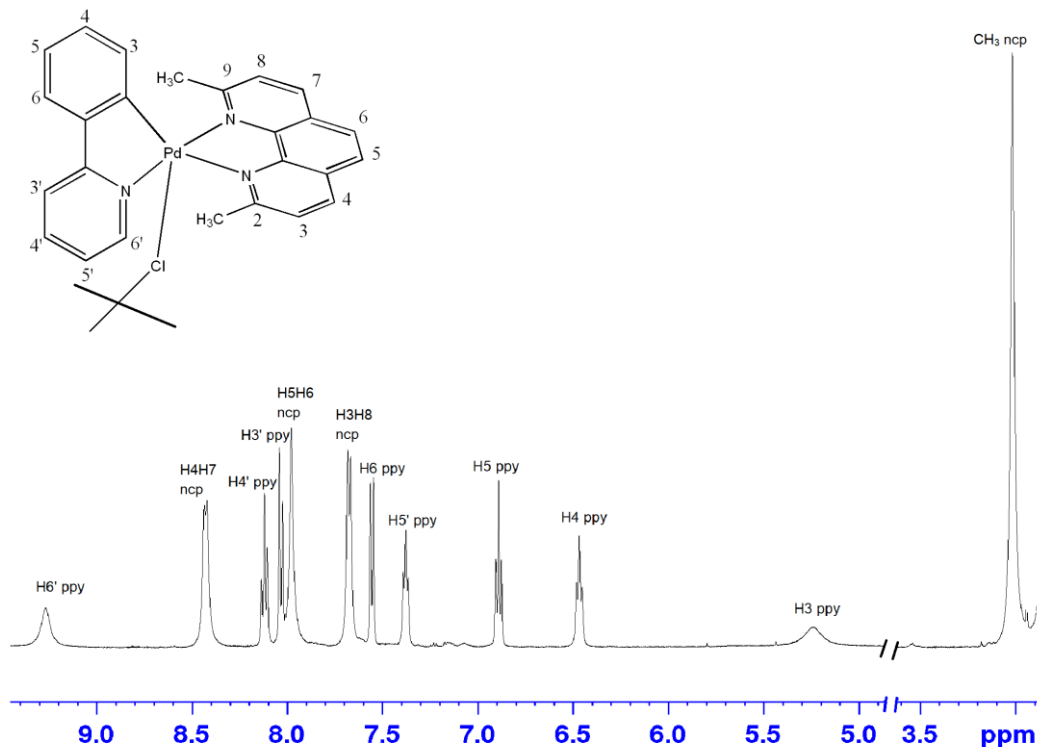
Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.6) βλέπουμε τις χαρακτηριστικές τιμές αποστάσεων (Å) και γωνιών (°) του διμερούς συμπλόκου **(4)**.

**Πίνακας 3.6:** Επιλεγμένες τιμές μηκών(Å) και γωνιών δεσμών(°) συμπλόκου **(4)**.

N2B-Pd2	2.092(5)	C1B-Pd2-N1B	81.2(2)
Cl2-Pd2	2.458(2)	N1B-Pd2-Cl2	92.80
N1B-Pd2	2.036(5)	Cl2-Pd2-N2B	93.5
C1B-Pd2	1.976(5)	N2B-Pd2-N3B	73.0(2)
N3B-Pd2	2.565(6)	N3B-Pd2-C1B	105.0(2)
		C1B-Pd2-N2B	91.9(2)
		Cl2-Pd2-N3B	87.4
		N1B-Pd2-N2B	172.9(2)
		Cl2-Pd2-Cl2	147.7

### 3.5.2 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία <sup>1</sup>HNMR

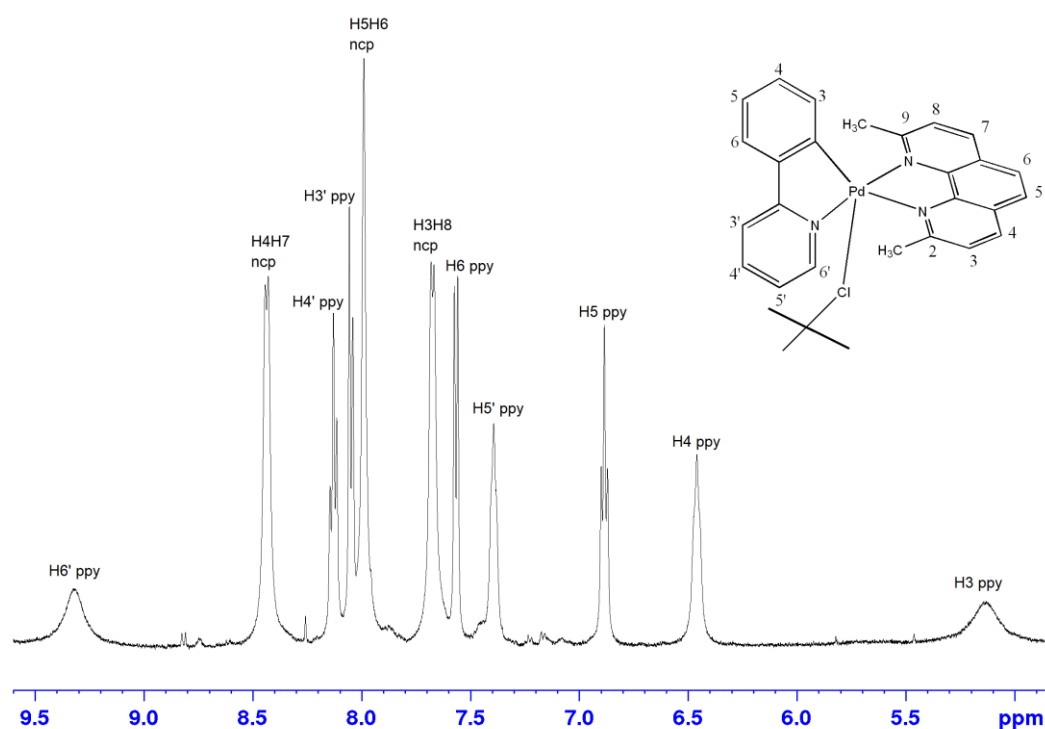
Στο φάσμα <sup>1</sup>HNMR του συμπλόκου **(4)** σε ακετόνη-d<sub>6</sub> διακρίνονται 11 διαφορετικά σήματα συντονισμού στην αρωματική περιοχή και ένα στην αλειφατική περιοχή που αποδίδεται στα πρωτόνια των ομάδων CH<sub>3</sub> της ncr (Εικόνα 3.18). Μερικές κορυφές εμφανίζονται διευρυμένες, γεγονός που μπορεί να οφείλεται είτε σε φαινόμενα ανταλλαγής, είτε σε φαινόμενα ισοροπίας με ενδιάμεση κινητική στην κλίμακα του χρόνου του NMR και στην θερμοκρασία των 298 K. Το φαινόμενο αυτό θα το εξετάσουμε περαιτέρω παρακάτω. Η απόδοση των ταινιών για κάθε δακτύλιο έγινε με τη βοήθεια του φάσματος δύο διαστάσεων NOESY (Εικόνα 3.20). Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.7).



**Εικόνα 3.18:** Τμήμα από το φάσμα  $^1\text{H}$ NMR του συμπλόκου  $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})]_2\text{Cl}\}\text{PF}_6$  σε  $\text{Acetone-}d_6$  στους 298 K σε NMR 500MHz.

Το πρωτόνιο  $\text{H6}'$  του πυριδινικού δακτυλίου της  $\text{ppy}$  παρουσιάζει μετατόπιση  $+0.59$  ppm σε σχέση με το αντίστοιχο πρωτόνιο του ελεύθερου υποκαταστάτη, γεγονός που πιστοποιεί ότι το  $\text{N1}'$  παραμένει ενταγμένο στο μέταλλο. Σε σχέση με το σύμπλοκο **(1)** παρατηρούμε ότι η διαφορά είναι μικρότερη κατά  $-0.56$  ppm. Αυτό θα μπορούσε να ερμηνευτεί είτε από τη διαφορά στην ισχύ των δεσμών  $\text{Pd-N1}'$  μεταξύ των συμπλόκων **(1)** και **(4)**, είτε από τη μη συμμετοχή του πρωτονίου αυτού σε δεσμούς υδρογόνου. Από την κρυσταλλική δομή των συμπλόκων αυτών δεν παρατηρούμε σημαντική διαφορά στα μήκη δεσμών  $\text{Pd-N1}'$  ( $2.035(6)$  Å **(1)** και  $2.036(5)$  Å **(4)**) που να δικαιολογεί τη μετατόπιση αυτή. Ακόμη το επίπεδο της κάθε μίας  $\text{ppy}$  δεν έχει τον ίδιο προσανατολισμό πάνω από τη  $\text{ncp}$  με αποτέλεσμα το περιβάλλον των  $\text{H6}'$  και  $\text{H3}$  να είναι ελαφρώς διαφορετικό. Αυτό αντανακλά την ευρύτητα των κορυφών  $\text{H3}$  και  $\text{H6}'$  που παρατηρούμε στο φάσμα. Επιπλέον, το πρωτόνιο  $\text{H3}$  του φαινυλικού δακτυλίου της  $\text{ppy}$  παρουσιάζει μετατόπιση  $-2.25$  ppm συγκριτικά με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από εκείνη του  $\text{H3}$  του συμπλόκου **(1)**. Παρατηρώντας τις δομές βλέπουμε ότι και στις δύο περιπτώσεις το πρωτόνιο  $\text{H3}$  βρίσκεται πάνω από το  $\text{ncp}$ , όμως στην περίπτωση του  $\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})\text{Cl}$  βρίσκεται πιο μακριά από το δακτύλιο, ενώ στην περίπτωση του συμπλόκου  $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})]_2\text{Cl}\}\text{PF}_6$  βρίσκεται πιο κοντά στο δακτύλιο της  $\text{ncp}$  λόγω της στέβλωσης του επιπέδου από την  $\pi$ -συσσώρευση που αναπτύσσεται μεταξύ των δακτυλίων της  $\text{ncp}$  που αναφέραμε προηγουμένως. Η διαφορά αυτή στη θέση του πάνω από το δακτύλιο παρέχει σχετική προστασία με αποτέλεσμα να μετατοπίζεται σε υψηλότερα πεδία. Επίσης απουσιάζει η κορυφή που οφείλεται στο πρωτόνιο  $\text{H2}$  του φαινυλικού δακτυλίου. Το γεγονός αυτό επαληθεύει

την ένταξη του υποκαταστάτη στο μέταλλο έπειτα από την αποπρωτονίωση του C2. Οι μετατοπίσεις των υπόλοιπων πρωτονίων του πυριδινικού δακτυλίου της ppy είναι επίσης σε χαμηλότερα πεδία (από +0.09 έως +0.30 ppm) , ενώ εκείνα του φαινυλικού δακτυλίου μετατοπίζονται σε υψηλότερα πεδία ( από -0.95 έως -0.59 ppm). Ακόμα αξίζει να σημειώσουμε ότι οι ευρείες κορυφές που αποδίδονται στα πρωτόνια H6' και H3 της ppy δεν διαλεπτούνονται με τη μείωση της θερμοκρασίας κατά 16 βαθμούς (Εικόνα 3.19) υποδεικνύοντας ότι η διεύρυνση δεν οφείλεται σε φαινόμενα ανταλλαγής ή κινητικά.

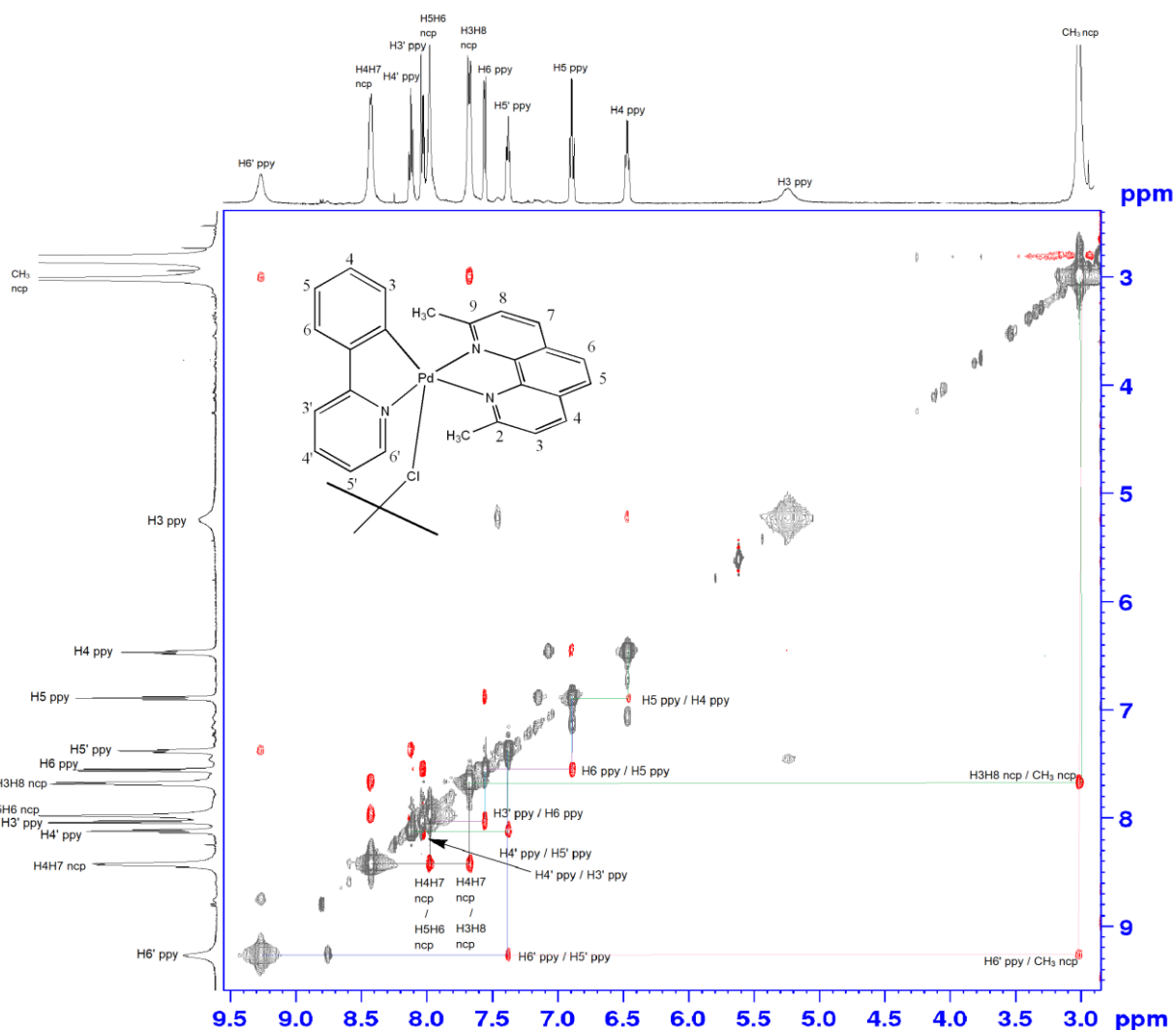


**Εικόνα 3.19:** Τμήμα από το φάσμα  $^1\text{H}$ NMR του συμπλόκου  $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{ncp})]_2\text{Cl}\}\text{PF}_6$  σε  $\text{Acetone-}d_6$  στους 282 K σε NMR 500MHz.

Όσον αφορά τον υποκαταστάτη ncp παρατηρούμε τρία σήματα συντονισμού στην αρωματική περιοχή μετατοπισμένα σε χαμηλότερα πεδία σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη κατά +0.90 ppm γεγονός που υποδεικνύει την ένταξή του στο Pd μέσω των N1 και N10. Τα τρία αυτά σήματα αν και έχουν μέτρια διάσχιση αποδίδονται στα έξι πρωτόνια του υποκαταστάτη συμπεραίνοντας ότι ο υποκαταστάτης διατηρεί μια κάποια συμμετρία μετά την ένταξή του στο Pd. Τα δύο πρωτόνια του ενός πυριδινικού δακτυλίου της ncp, δηλαδή τα H3 και H4, είναι ισοδύναμα με τα δύο πρωτόνια του άλλου πυριδινικού δακτυλίου H8 και H7 αντίστοιχα, και τα δύο πρωτόνια του φαινυλικού δακτυλίου H5 και H6 είναι ισοδύναμα μεταξύ τους.

Στο φάσμα δύο διαστάσεων NOESY παρατηρούμε την ύπαρξη cross-peak μεταξύ των μεθυλομάδων της ncp με τα πρωτόνια H3H8 ncp και με το πρωτόνιο H6' της ppy (Εικόνα 3.20). Η πρώτη μας βοηθάει να κάνουμε τη διάκριση ανάμεσα στα πρωτόνια H3H8 και H4H7, καθώς η μεθυλομάδα είναι στη γειτονική θέση των πρωτονίων H3H8. Η δεύτερη cross-peak είναι ανάμεσα

σε πρωτόνια των δύο υποκαταστατών και μας δείχνει τη σχετική τους θέση, που επιβεβαιώνει ότι το πρωτόνιο H6' βρίσκεται πάνω από τις μεθυλομάδες της ncp, ενώ το H3 πρωτόνιο βρίσκεται πάνω από τον αρωματικό δακτύλιο της ncp. Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ένωση διατηρεί τη γεωμετρία της τόσο σε στερεά κατάσταση όσο και σε διάλυμα.



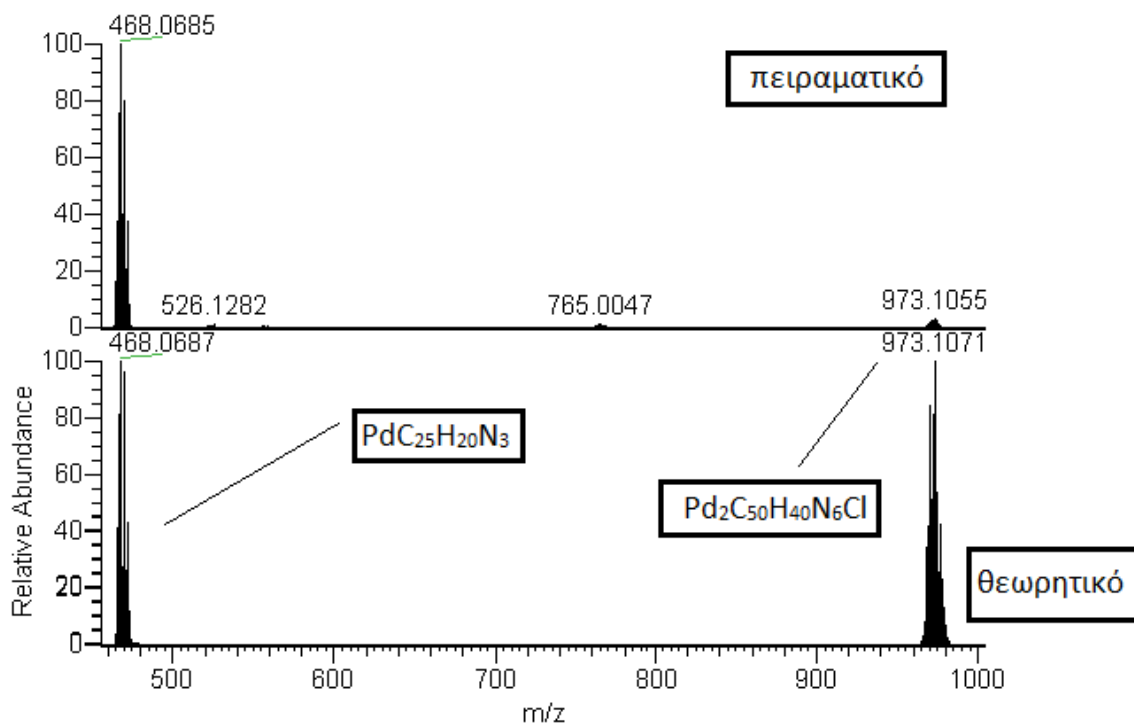
Εικόνα 3.20: Φάσμα NOESY του συμπλόκου  $\{[Pd(ppy)(ncp)]_2Cl\}PF_6$  σε Acetone- $d_6$  στους 298 K σε NMR 500 MHz.

Πίνακας 3.7: Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, των ελεύθερων υποκαταστατών της 2-φαινυλπυριδίνης και 2,9-διμεθυλ-1,10-φαινανθρολίνης (νεοκουπροΐνης) και του συμπλόκου  $\{[Pd(ppy)(ncp)]_2Cl\}PF_6$  (**4**) σε ακετόνη- $d_6$ .

	ppy								ncp			
	H6'	H5'	H4'	H3'	H6	H5	H4	H3	H3H8	H4H7	H5H6	CH <sub>3</sub>
ligand	8.68	7.29	7.81	7.89	8.14	7.48	7.42	7.48	7.57	8.27	7.81	2.81
complex	9.27	7.38	8.11	8.03	7.55	6.89	6.47	5.23	7.67	8.43	7.97	3.02
$\Delta\delta=(\delta_{com}-\delta_{lig})$	+0.59	+0.09	+0.30	+0.14	-0.59	-0.59	-0.95	-2.25	+0.10	+0.16	+0.16	+0.21

### 3.5.3 Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας (HR-ESI-MS)

Το σύμπλοκο  $\{[Pd(ppy)(ncr)]_2Cl\}PF_6$  (**4**) χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία μάζας υψηλής ανάλυσης (HR-MS) και πιο συγκεκριμένα με την τεχνική Electrospray Ionisation (ESI). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η μεθανόλη. Τμήματα από το φάσμα θετικών ιόντων που λήφθηκε απεικονίζονται παρακάτω (Εικόνα 3.21):



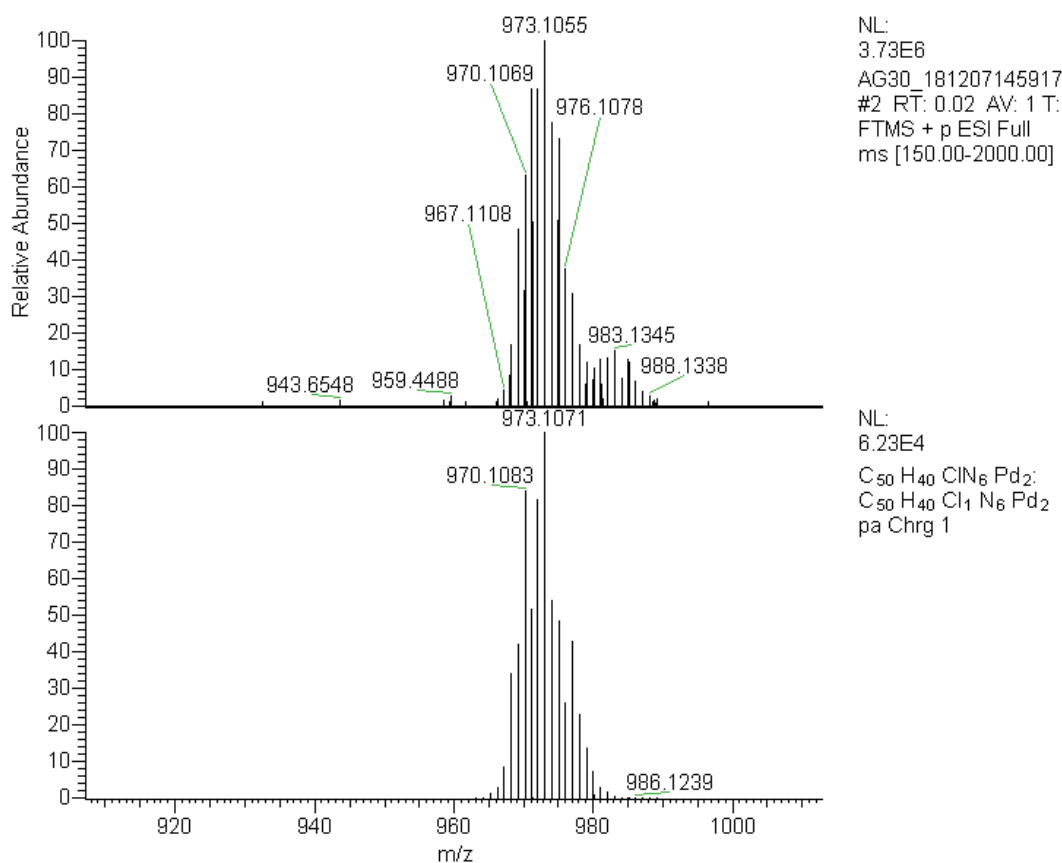
**Εικόνα 3.21:** Το φάσμα HR-ESI-MS του συμπλόκου  $\{[Pd(ppy)(ncr)]_2Cl\}PF_6$  και το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα για τα κατιόντα που προκύπτουν.

Στο φάσμα παρατηρούμε την ύπαρξη της κύριας κορυφής σε λόγο  $m/z = 468.0685$  amu, το οποίο αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο  $PdC_{25}H_{20}N_3$ . Ο θεωρητικός υπολογισμός της ισοτοπικής κατανομής του ιόντος έγινε με τη χρήση του προγράμματος Thermo Xcalibur Qual Browser.

Παρατηρήθηκε ότι τόσο η τιμή της κορυφής όσο και η ισοτοπική κατανομή του ιόντος συμφωνεί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα ( $m/z = 468.0687$  amu με τον ίδιο μοριακό τύπο) με αποτέλεσμα να επιβεβαιώνεται η παρουσία του μονοφορτιακού ιόντος  $[Pd(ppy)(ncr)]^+$ .

Ακόμα αξίζει να σημειώσουμε την ύπαρξη ενός ακόμα θραύσματος μικρής έντασης με λόγο  $m/z = 973,1055$  (Εικόνα 3.22), το οποίο αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο  $Pd_2C_{50}H_{40}N_6Cl$ , καθώς βλέπουμε ότι ταιριάζει τόσο η τιμή όσο και η ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα ( $m/z = 973,1071$ ). Η ύπαρξη αυτού του θραύσματος οδηγεί στο συμπέρασμα ότι διατηρείται σε αέρια μορφή το διμεταλλικό μονοφορτιακό κατιόν  $\{[Pd(ppy)(ncr)]_2Cl\}^+$ .



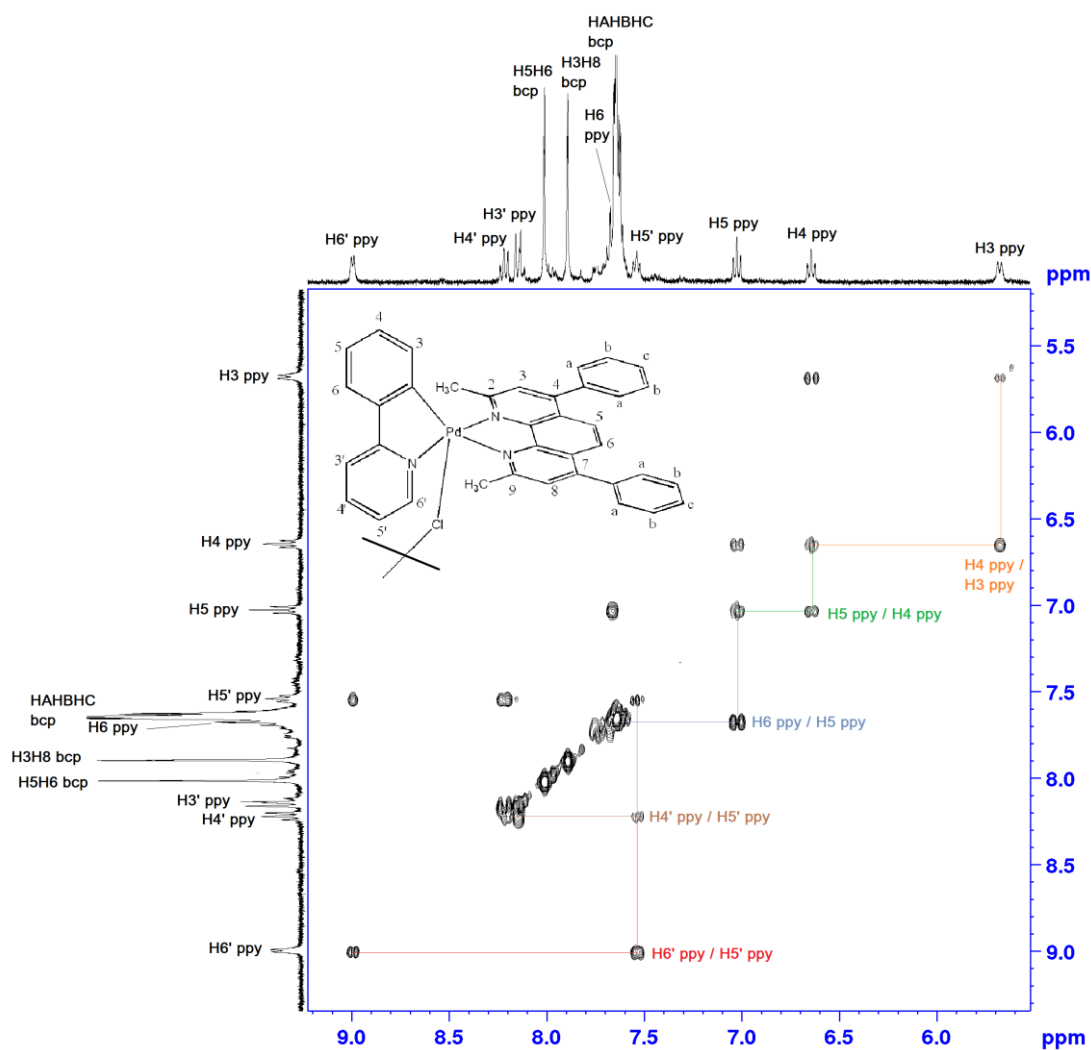


Εικόνα 3.22: Το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα του κατιόντος  $\{[Pd(prry)(ncr)]_2Cl\}^+$ .

### 3.6 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $\{[Pd(prry)(bcr)]_2Cl\}PF_6$ (5)

#### 3.6.1 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^1H$ NMR

Από το φάσμα  $^1H$ NMR του συμπλόκου (5) σε ακετόνη παρατηρούμε την ύπαρξη 11 σημάτων συντονισμού στην αρωματική περιοχή, οι οποίες οφείλονται στα πρωτόνια των δύο υποκαταστατών του συμπλόκου και ένα στην αλειφατική περιοχή, το οποίο αφορά τις μεθυλομάδες του υποκαταστάτη bcr. Η απόδοση των πρωτονίων έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων COSY (Εικόνα 3.23) και NOESY (Εικόνα 3.24). Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.8).



**Εικόνα 3.23:** Τμήμα του φάσματος  $^1\text{H}$   $^1\text{H}$  COSY του συμπλόκου  $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bcp})]_2\text{Cl}\}\text{PF}_6$  σε  $\text{Acetone-}d_6$  στους 298 K σε NMR 500 MHz.

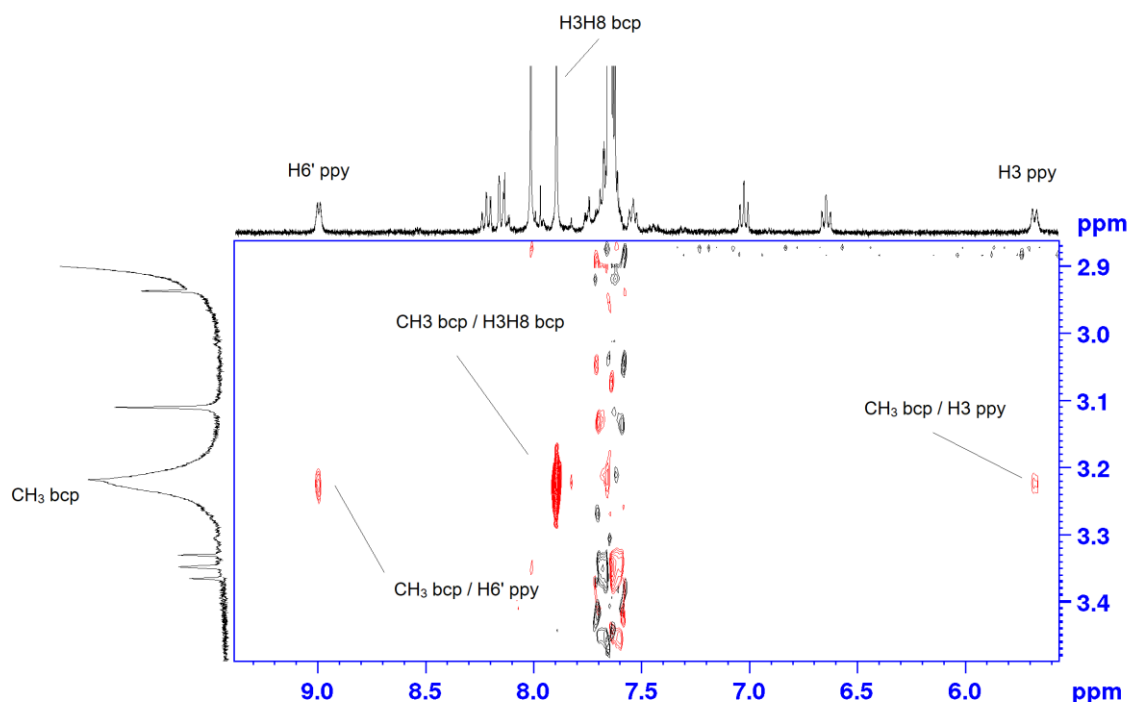
Τα πρωτόνια του πυριδινικού δακτυλίου της ppy παρουσιάζουν μετατόπιση +0.30 ppm σε σχέση με τα πρωτόνια του ελεύθερου υποκαταστάτη, ενώ τα πρωτόνια του φαινυλικού δακτυλίου είναι μετατοπισμένα σε υψηλότερα πεδία κατά 0.56 ppm. Επίσης, παρατηρούμε απουσία κορυφής, η οποία να οφείλεται στο συντονισμό του πρωτονίου H2 του φαινυλικού δακτυλίου της ppy. Με τα παραπάνω στοιχεία καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο υποκαταστάτης ppy παραμένει ενταγμένος στο μεταλλικό κέντρο. Η προστασία του πρωτονίου H3 και η μετατόπισή του σε υψηλότερα πεδία είναι ασυνήθιστα μεγάλη (-1.80 ppm), στοιχείο που αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι το σύμπλοκο δεν είναι τετραγωνικό και ότι ο υποκαταστάτης bcp υφίσταται στρέβλωση, πιθανότατα με το αρωματικό νέφος του προσανατολισμένο προς το H3, όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου **(4)**.

Όσον αφορά τον υποκαταστάτη bcp, παρατηρούμε τρία σήματα, δύο απλές και μία πολλαπλή κορυφή στην αρωματική περιοχή και μία απλή στην αλειφατική. Από την ολοκλήρωση

διαπιστώνουμε τη συμμετρική ένταξη του υποκαταστάτη bcp. Οι κορυφές του ενταγμένου υποκαταστάτη είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερα πεδία κατά μέσο όρο +0.27 ppm σε σχέση με τις αντίστοιχες του ελεύθερου.

Συγκρίνοντας τώρα το φάσμα του συμπλόκου με το  $^1\text{H}$ NMR του συμπλόκου **(2)** στον ίδιο διαλύτη και στην ίδια θερμοκρασία παρατηρούμε αρκετές σημαντικές διαφορές, όπως την αισθητή προσασία του  $\text{H6}'$  πρωτονίου του πυριδινικού δακτυλίου της ppy του συμπλόκου **(5)** σε σχέση με το αντίστοιχο πρωτόνιο του συμπλόκου **(2)**, καθώς επίσης δεν παρατηρούμε διάσπασή του στο διάλυμα, γεγονός που αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι το σύμπλοκο **(5)** δεν είναι της μορφής **(2)**.

Συγκρίνοντας με το φάσμα του συμπλόκου **(4)** βλέπουμε αρκετές ομοιότητες, όπως την περισσότερο αυξημένη προσασία που εμφανίζει το πρωτόνιο  $\text{H6}'$  της ppy του διμεταλλικού συμπλόκου **(5)** σε σχέση με το αντίστοιχο μονομεταλλικό του **(2)**, κάτι που παρατηρείται και με τα αντίστοιχα σύμπλοκα που φέρουν ως υποκαταστάτη την ncp. Παρατηρούμε όμως ότι στο φάσμα του συμπλόκου **(5)** οι κορυφές των πρωτονίων  $\text{H6}'$  και  $\text{H3}$  δεν είναι ευρείες. Αυτό μπορεί κάλλιστα να αποδοθεί στη διαφορά όγκου των δύο υποκαταστατών bcp και ncp, όπου στην περίπτωση της bcp οι επιπλέον φαινυλικοί δακτύλιοι που υπάρχουν στις θέσεις 4 και 7 εμποδίζουν τα αρωματικά νέφη των φαινανθρολινικών δακτυλίων να έρθουν σε αλληλεπίδραση ( $\pi$ -stacking) και να καθοδηγήσουν με τη σειρά τους τις 2 ppy σε διαφορετικό προσανατολισμό.



**Εικόνα 3.24:** Τμήμα από το φάσμα NOESY του συμπλόκου  $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bcp})]_2\text{Cl}\}\text{PF}_6$  σε  $\text{Acetone}-d_6$  στους 298 K σε NMR 500 MHz.

Για τη διάκριση ανάμεσα στα πρωτόνια  $\text{H3H8}$  και  $\text{H5H6}$  χρησιμοποιούμε το φάσμα δύο διαστάσεων NOESY (Εικόνα 3.24), όπου βλέπουμε την ύπαρξη crosspeak ανάμεσα στην κορυφή των πρωτονίων  $\text{H3H8}$  και στην κορυφή των μεθυλομάδων. Ακόμη βλέπουμε την ύπαρξη

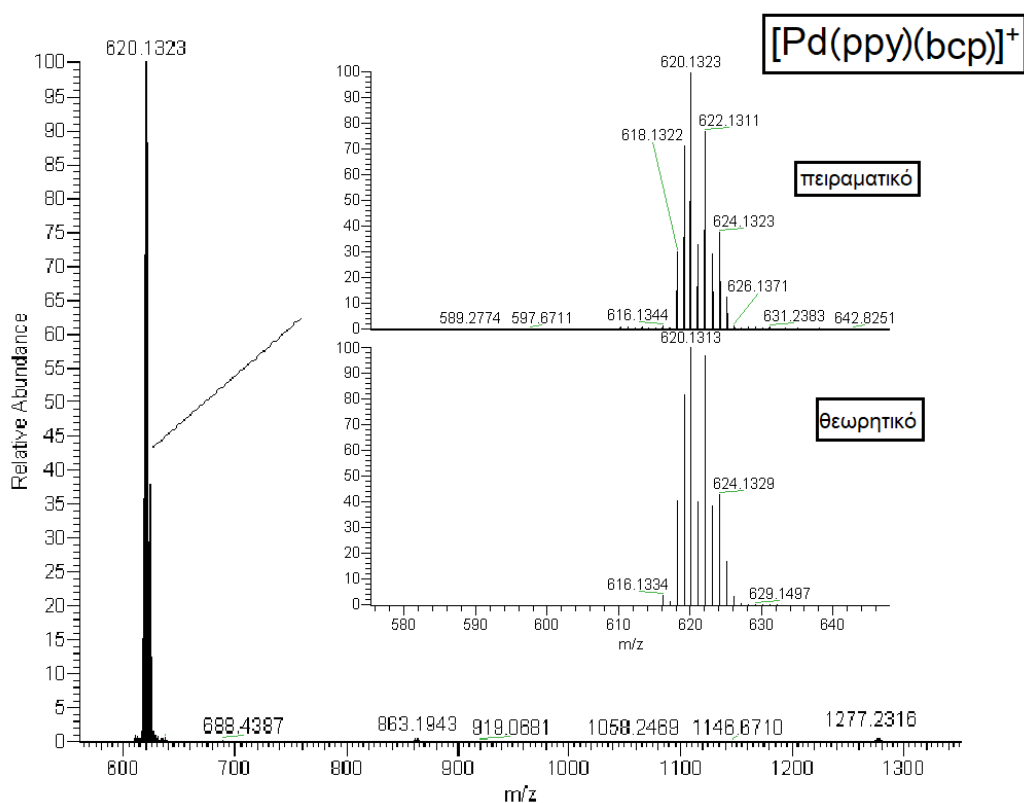
crosspeak των μεθυλομάδων με τα πρωτόνια H3 και H6' της rpy γεγονός που ενισχύει την εικασία του προσανατολισμού των bcp πάνω από τα πρωτόνια αυτά.

**Πίνακας 3.8:** Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, των ελεύθερων υποκαταστατών της 2-φαινυλπυριδίνης και 2,9-διμεθυλ-4,7-διφαινυλ-1,10-φαινανθρολίνης (βαθοκουπροΐνης) και του συμπλόκου  $\{[Pd(rpy)(bcp)]_2Cl\}PF_6$  (**5**) σε ακετόνη-d<sub>6</sub>.

	rpy								Bcp			
	H6'	H5'	H4'	H3'	H6	H5	H4	H3	H3H8	H5H6	HaHbHc	CH <sub>3</sub>
ligand	8.68	7.29	7.81	7.89	8.14	7.48	7.42	7.48	7.54	7.76	7.56	2.88
complex	8.99	7.54	8.21	8.15	7.67	7.03	6.65	5.68	7.90	8.01	7.61-7.74	3.22
$\Delta\delta=(\delta_{com}-\delta_{lig})$	+0.31	+0.25	+0.40	+0.26	-0.47	-0.45	-0.77	-1.80	+0.36	+0.25	~+0.20	+0.34

### 3.6.2 Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας (HR-ESI-MS)

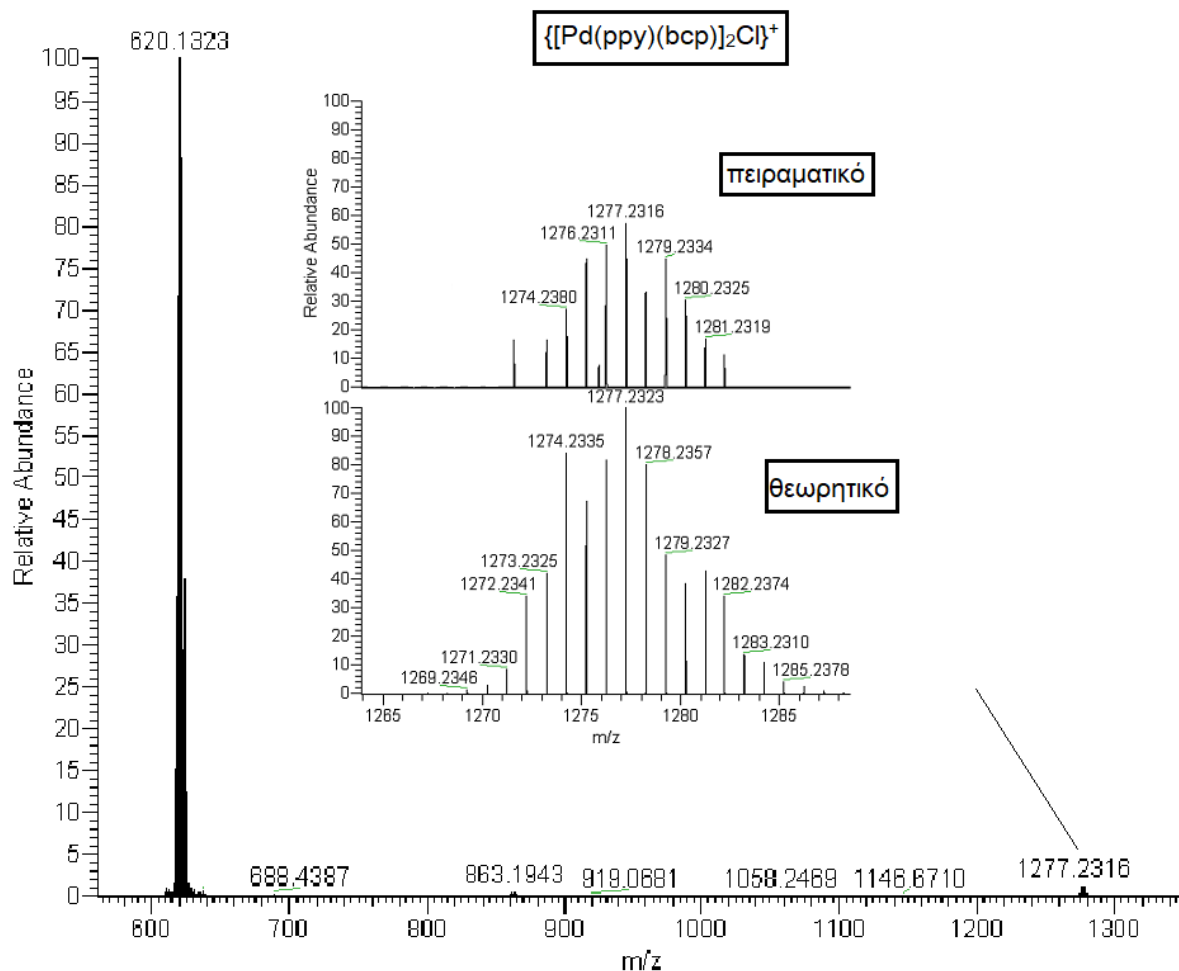
Το σύμπλοκο  $\{[Pd(rpy)(bcp)]_2Cl\}PF_6$  (**5**) χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία μάζας υψηλής ανάλυσης (HR-MS) και πιο συγκεκριμένα με την τεχνική Electronspray Ionisation (ESI). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η ακετόνη. Το φάσμα θετικών ιόντων που λήφθηκε απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 3.25):



**Εικόνα 3.25:** Το φάσμα HR-ESI-MS του συμπλόκου  $\{[Pd(rpy)(bcp)]_2Cl\}PF_6$  και το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα του κατιόντος  $[Pd(rpy)(bcp)]^+$ .

Στο φάσμα παρατηρούμε την ύπαρξη της κύριας κορυφής σε λόγο  $m/z = 620.1323$ , το οποίο αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο  $PdC_{37}H_{28}N_3$ , και στο μονοφορτιακό ιόν  $[Pd(rpy)(bcp)]^+$ .

Ακόμα παρατηρούμε την ύπαρξη μίας κορυφής μικρότερης έντασης (Εικόνα 3.26) με λόγο  $m/z = 1277.2316$ , η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο  $\text{Pd}_2\text{C}_{74}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{Cl}$  και στο μονοφορτιακό ιόν  $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bcpr})]_2\text{Cl}\}^+$ . Επιπλέον βλέπουμε ότι ταιριάζει τόσο η τιμή όσο και η ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα ( $m/z = 1277.2316$ ) γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το διμεταλλικό μονοφορτιακό κατιόν διατηρείται ως ένα βαθμό.

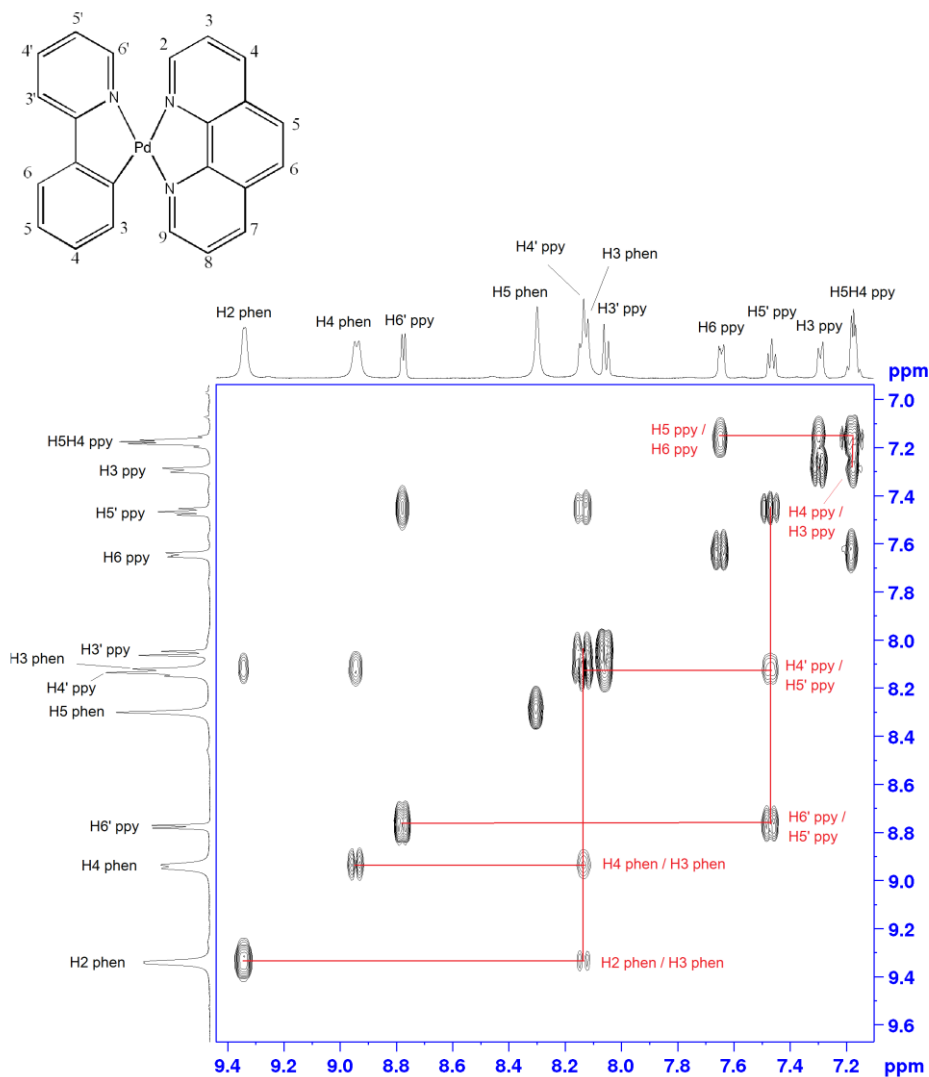


**Εικόνα 3.26:** Το φάσμα HR-ESI-MS του συμπλόκου  $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bcpr})]_2\text{Cl}\}\text{PF}_6$  και το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα για τα κατιόν  $\{[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bcpr})]_2\text{Cl}\}^+$ .

### 3.7 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{phen})]\text{PF}_6$ (6)

#### 3.7.1 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR

Από το φάσμα  $^1\text{H}$ NMR του συμπλόκου (6) σε  $\text{dms}\text{-d}_6$  παρατηρούμε την ύπαρξη 11 κορυφών που αφορούν το συντονισμό των πρωτονίων των δύο υποκαταστατών  $\text{ppy}$  και  $\text{phen}$ . Η ταυτοποίηση των κορυφών έγινε με τη βοήθεια του φάσματος δύο διαστάσεων COSY (Εικόνα 3.27). Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.9).



**Εικόνα 3.27:** Τμήμα του φάσματος  $^1\text{H}$   $^1\text{H}$  COSY του συμπλόκου  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{phen})]\text{PF}_6$  σε  $\text{dms}\text{-d}_6$  στους 298 K σε NMR 500 MHz.

Όλα τα πρωτόνια του πυριδινικού δακτυλίου της ppy παρουσιάζουν μια μετατόπιση σε χαμηλότερα πεδία κατά μέσο όρο 0.47 ppm. Αντίθετα, όλα τα πρωτόνια του φαινυλικού δακτυλίου της ppy παρουσιάζουν μετατόπιση σε υψηλότερα πεδία κατά 0.24 ppm περίπου. Επιπλέον, απουσιάζει κορυφή που να αποδίδεται στο πρωτόνιο H2 του πρωτονιωμένου ελεύθερου υποκαταστάτη ppyH. Τα παραπάνω μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο υποκαταστάτης ppy παραμένει ενταγμένος στο μεταλλικό κέντρο.

Το πρωτόνιο H6' του πυριδινικού δακτυλίου της ppy παρουσιάζει μετατόπιση +0.37 ppm σε σχέση με το αντίστοιχο πρωτόνιο του ελεύθερου υποκαταστάτη. Η μετατόπιση αυτή δεν είναι τόσο μεγάλη όσο αυτή που παρατηρήσαμε στα προηγούμενα σύμπλοκα **(1)** και **(2)** γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το πρωτόνιο αυτό δε συμμετέχει σε δεσμούς υδρογόνου, όπως στις παραπάνω περιπτώσεις, και πιθανόν το μέταλλο στην περίπτωση αυτή να έχει αριθμό ένταξης τέσσερα. Όσον αφορά το πρωτόνιο H3 του φαινυλικού δακτυλίου της ppy παρατηρούμε μία μετατόπισή του σε υψηλότερα πεδία κατά 0.18 ppm. Όπως και στην περίπτωση του

πρωτονίου H6', η μετατόπιση αυτή είναι αναμενόμενη και διαφέρει από την τιμή που βρέθηκε για τα σύμπλοκα **(1)-(5)** με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι στην περίπτωση αυτή το σύμπλοκο υιοθετεί άλλη γεωμετρία (πιθανόν επίπεδη τετραγωνική), καθώς το πρωτόνιο επηρεάζεται μόνο από την ένταξή του στο μεταλλικό κέντρο.

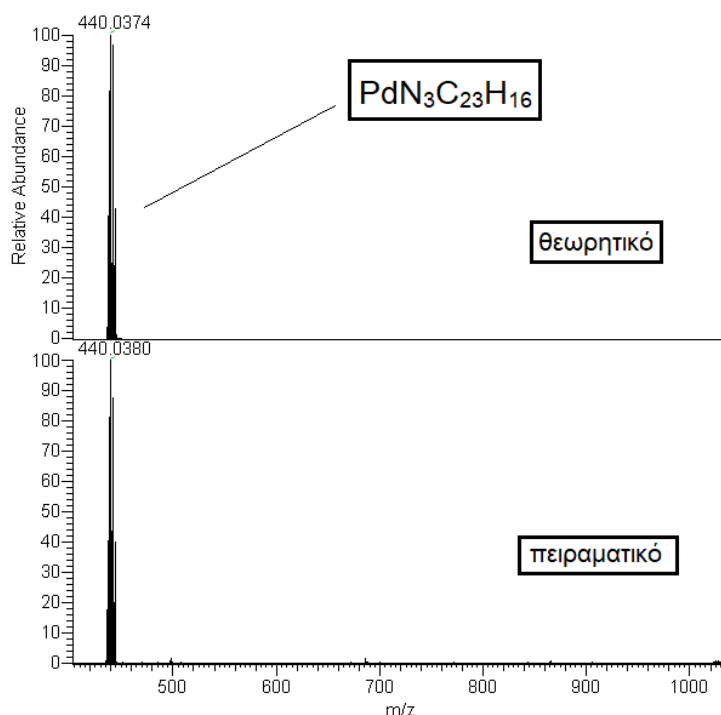
Συγκρίνοντας τις κορυφές που αφορούν τον υποκαταστάτη phen στο φάσμα του συμπλόκου **(6)** με τις αντίστοιχες κορυφές στο φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη σε dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub> παρατηρούμε ότι και οι 4 κορυφές εμφανίζουν μία μετατόπιση +0.60 ppm περίπου. Ακόμη παρατηρούμε ότι οι τέσσερις κορυφές που αφορούν τον υποκαταστάτη phen έχουν διπλάσια ολοκλήρωση από ότι οι κορυφές της rpy, συμπεραίνοντας ότι ο υποκαταστάτης phen είναι συμμετρικά ενταγμένος στο μέταλλο.

**Πίνακας 3.9:** Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, των ελεύθερων υποκαταστατών της 2-φαινυλπυριδίνης και 1,10-φαινανθρολίνης και του συμπλόκου [Pd(rpy)(phen)]PF<sub>6</sub> **(6)** σε dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>.

	rpy								Phen			
	H6'	H5'	H4'	H3'	H6	H5	H4	H3	H2H9	H3H8	H4H7	H5H6
<b>ligand</b>	8.48	7.04	7.51	7.59	7.99	7.47	7.39	7.47	8.83	7.45	8.15	7.75
<b>complex</b>	8.77	7.47	8.12	8.05	8.77	7.17	7.16	7.29	9.34	8.19	8.94	8.30
<b>Δδ=(δ<sub>com</sub>-δ<sub>lig</sub>)</b>	+0.37	+0.43	+0.58	+0.46	+0.78	-0.30	-0.23	-0.18	+0.51	+0.74	+0.79	+0.55

### 3.7.2 Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας (HR-ESI-MS)

Το σύμπλοκο [Pd(rpy)(phen)]PF<sub>6</sub> **(6)** χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία μάζας υψηλής ανάλυσης (HR-MS) και πιο συγκεκριμένα με την τεχνική Electronspray Ionisation (ESI). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η ακετόνη. Το φάσμα θετικών ιόντων που λήφθηκε απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 3.28):



**Εικόνα 3.28:** Το φάσμα HR-ESI-MS του συμπλόκου  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{phen})]\text{PF}_6$  και το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα του κατιόντος του.

Στο φάσμα παρατηρούμε την ύπαρξη της κύριας κορυφής σε λόγο  $m/z = 440.0380$  amu, το οποίο αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο  $\text{PdC}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3$ . Ο θεωρητικός υπολογισμός της ισοτοπικής κατανομής του ιόντος έγινε με τη χρήση του προγράμματος Thermo Xcalibur Qual Browser.

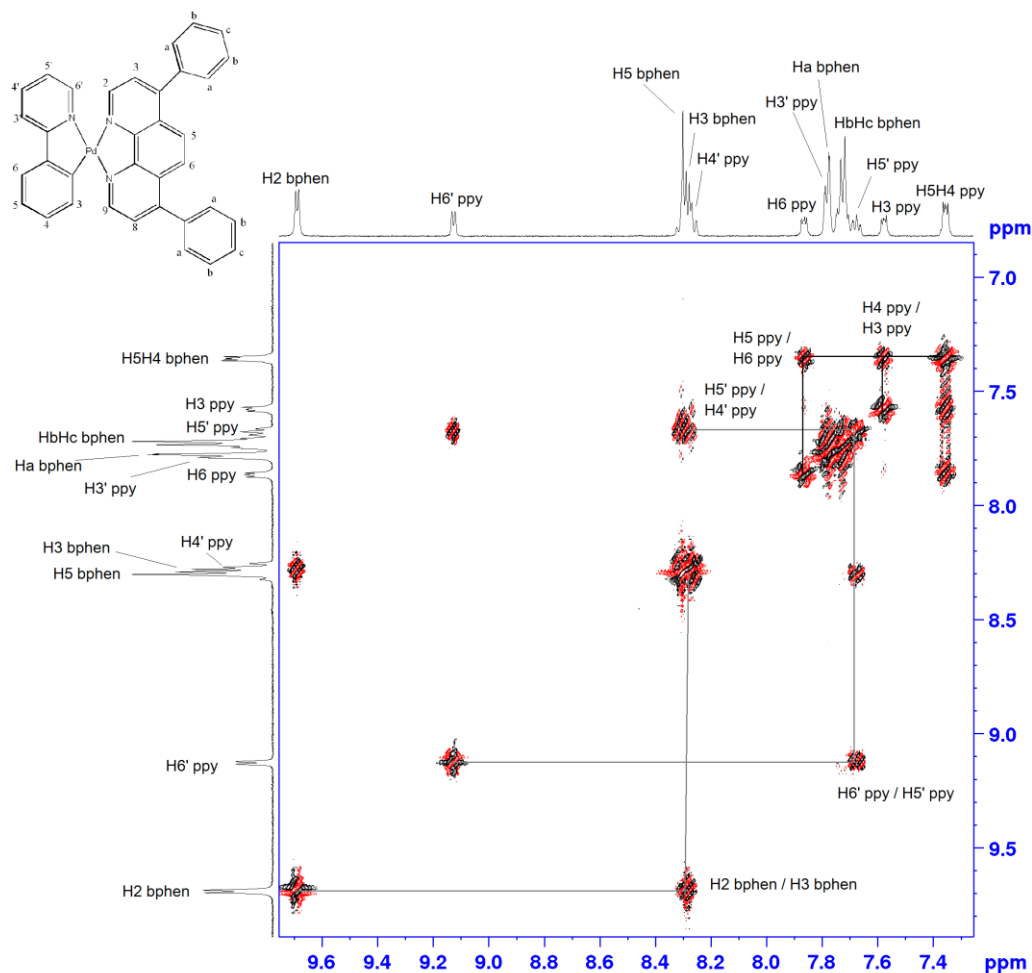
Παρατηρήθηκε ότι τόσο η τιμή της κορυφής όσο και η ισοτοπική κατανομή του ιόντος συμφωνεί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα ( $m/z = 440.0374$  με τον ίδιο μοριακό τύπο) με αποτέλεσμα να επιβεβαιώνεται η παρουσία του μονοφορτιακού ιόντος  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{phen})]^+$  και σε αέρια κατάσταση.

### 3.8 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bphen})]\text{PF}_6$ (7)

#### 3.8.1 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR

Από το φάσμα  $^1\text{H}$ NMR του συμπλόκου (7) σε ακετόνη- $d_6$  παρατηρούμε την ύπαρξη 13 κορυφών που αφορούν το συντονισμό των πρωτονίων των δύο υποκαταστατών ppy και bphen. Η ταυτοποίηση των κορυφών έγινε με τη βοήθεια του φάσματος δύο διαστάσεων COSY (Εικόνα 3.29). Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.10).





**Εικόνα 3.29:** Τμήμα του φάσματος  $^1\text{H}$   $^1\text{H}$  COSY του συμπλόκου  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bphen})]\text{PF}_6$  σε ακετόνη- $d_6$  στους 298 K σε NMR 500 MHz.

Όλα τα πρωτόνια του πυριδινικού δακτυλίου της ppy παρουσιάζουν μια μετατόπιση σε χαμηλότερα πεδία κατά μέσο όρο 0.40 ppm. Αντίθετα, όλα τα πρωτόνια του φαινυλικού δακτυλίου της ppy παρουσιάζουν μετατόπιση σε υψηλότερα πεδία κατά 0.20 ppm περίπου. Επιπλέον, απουσιάζει κορυφή που να αποδίδεται στο πρωτόνιο H2 του πρωτονιωμένου ελεύθερου υποκαταστάτη ppyH. Τα παραπάνω μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο υποκαταστάτης ppy παραμένει ενταγμένος στο μεταλλικό κέντρο.

Όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου **(6)** παρατηρούμε ότι τα πρωτόνια H6' του πυριδινικού δακτυλίου και H3 του φαινυλικού δακτυλίου εμφανίζουν τις μετατοπίσεις που αναμένονται από την ένταξή του στο μέταλλο και δεν ανήκουν στην κατηγορία των προηγούμενων συμπλόκων **(1)-(5)**. Συνεπώς και στην περίπτωση αυτή πιθανολογούμε ότι η γεωμετρία του συμπλόκου είναι επίπεδη τετραγωνική και ο αριθμός ένταξης του μετάλλου είναι τέσσερα.

Συγκρίνοντας τις κορυφές που αφορούν τον υποκαταστάτη bphen στο φάσμα του συμπλόκου **(7)** με τις αντίστοιχες κορυφές στο φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη σε ακετόνη- $d_6$  παρατηρούμε ότι και οι 3 κορυφές εμφανίζουν μία μετατόπιση +0.56 ppm περίπου, και οι κορυφές που αφορούν τα πρωτόνια στους υποκατεστημένους φαινυλικούς δακτυλίους στις θέσεις 4 και 7 της rhen παρουσιάζουν μικρή μετατόπιση (+0.11 ppm), καθώς επηρεάζονται

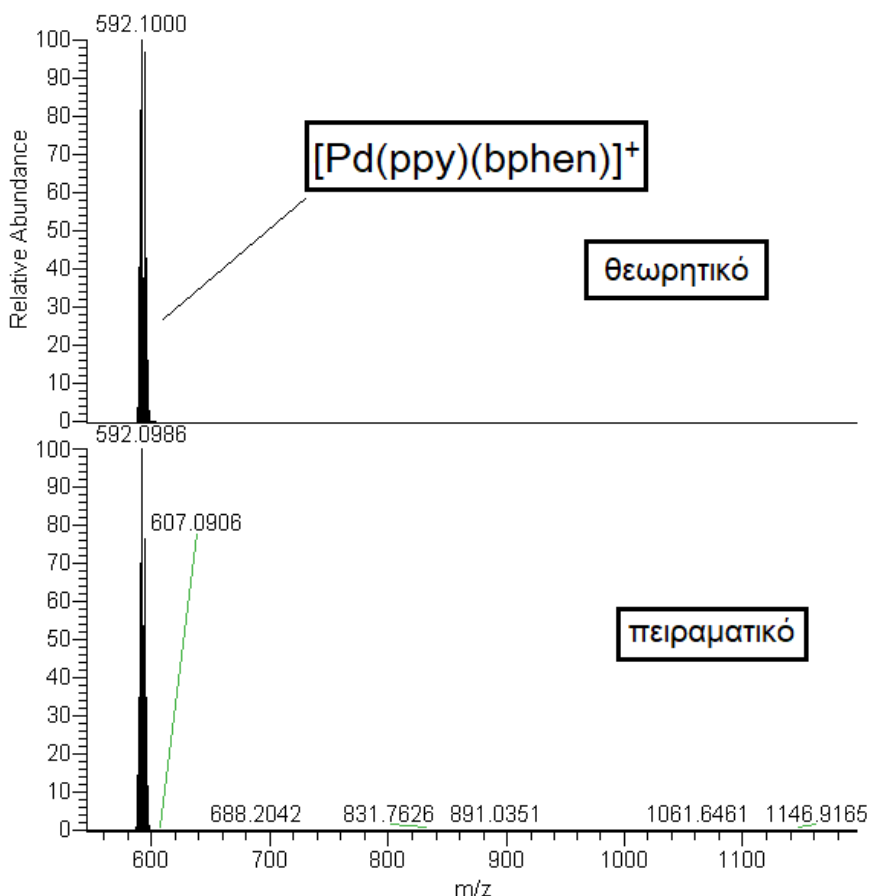
λιγότερο από την ένταξη του υποκαταστάτη στο μέταλλο. Ακόμη παρατηρούμε ότι οι τρεις κορυφές που αφορούν το φαινανθρολινικό σύστημα του υποκαταστάτη bphen έχουν διπλάσια ολοκλήρωση από ότι οι κορυφές της rpy, συμπεραίνοντας ότι ο υποκαταστάτης είναι συμμετρικά ενταγμένος στο μέταλλο.

**Πίνακας 3.10:** Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, των ελεύθερων υποκαταστατών της 2-φαινυλπυριδίνης και 4,7-διφαινυλ-1,10-φαινανθρολίνης (βαθοφαινανθρολίνης) και του συμπλόκου [Pd(rpy)(bphen)]PF<sub>6</sub> (**7**) σε ακετόνη-d<sub>6</sub>.

	rpy								bphen					
	H6'	H5'	H4'	H3'	H6	H5	H4	H3	H2H9	H3H8	H5H6	Ha	Hb	Hc
<b>ligand</b>	8.68	7.29	7.81	7.89	8.14	7.48	7.42	7.48	9.17	7.61	7.88	7.68	7.60	7.56
<b>complex</b>	9.12	7.67	8.26	7.78	7.86	7.34	7.36	7.57	9.68	8.28	8.30	7.77	7.71	7.70
<b>Δδ=(δ<sub>com-</sub> δ<sub>lig</sub>)</b>	+0.44	+0.38	+0.45	-0.11	-0.28	-0.14	-0.06	+0.09	+0.51	+0.67	+0.42	+0.09	+0.11	+0.14

### 3.8.2 Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας (HR-ESI-MS)

Το σύμπλοκο [Pd(rpy)(bphen)]PF<sub>6</sub> (**7**) χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία μάζας υψηλής ανάλυσης (HR-MS) και πιο συγκεκριμένα με την τεχνική Electronspray Ionisation (ESI). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η ακετόνη. Το φάσμα θετικών ιόντων που λήφθηκε απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 3.30):



**Εικόνα 3.30:** Το φάσμα HR-ESI-MS του συμπλόκου  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bphen})]\text{PF}_6$  και το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα του κατιόντος του.

Στο φάσμα παρατηρούμε την ύπαρξη της κύριας κορυφής σε λόγο  $m/z = 592.0986$  amu, το οποίο αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο  $\text{PdC}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_3$ . Ο θεωρητικός υπολογισμός της ισοτοπικής κατανομής του ιόντος έγινε με τη χρήση του προγράμματος Thermo Xcalibur Qual Browser.

Παρατηρήθηκε ότι τόσο η τιμή της κορυφής όσο και η ισοτοπική κατανομή του ιόντος συμφωνεί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα ( $m/z = 592.1000$  με τον ίδιο μοριακό τύπο) με αποτέλεσμα να επιβεβαιώνεται η παρουσία του μονοφορτιακού ιόντος  $[\text{Pd}(\text{ppy})(\text{bphen})]^+$  και σε αέρια κατάσταση.

### 3.9 Μέτρηση του συντελεστή διάχυσης των συμπλόκων σε διάλυμα ακετόνης και συγκέντρωση 0.5 mM

Τα σύμπλοκα **(1)**, **(3)** και **(4)** μελετήθηκαν και με φασματοσκοπία DOSY NMR σε διαλύτη ακετόνη- $d_6$ .

Τα μόρια υγρών και στερεών διαλυμένων ουσιών κινούνται σε υγρούς διαλύτες. Η τυχαία κίνηση αυτών των σωματιδίων οδηγεί σε αυθόρμητη μεταφορά από περιοχή υψηλής σε περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης. Η κινητήρια δύναμη αυτής της διαδικασίας διάχυσης μπορεί να θεωρηθεί η οσμωτική πίεση. Η κίνηση των μορίων εξαρτάται από φυσικά χαρακτηριστικά, όπως

το μέγεθος και το σχήμα του μορίου, τη θερμοκρασία και το ιξώδες. Οι Stokes-Einstein<sup>61,62</sup> έδειξαν ότι ο συντελεστής διάχυσης  $D^o$  σε άπειρα αραιό διάλυμα δίνεται από την εξίσωση:

$$D^o = kT/6\pi\eta r ,$$

όπου  $k$  είναι η σταθερά Boltzmann,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $\eta$  το ιξώδες και  $r$  η υδροδυναμική ακτίνα του μορίου.

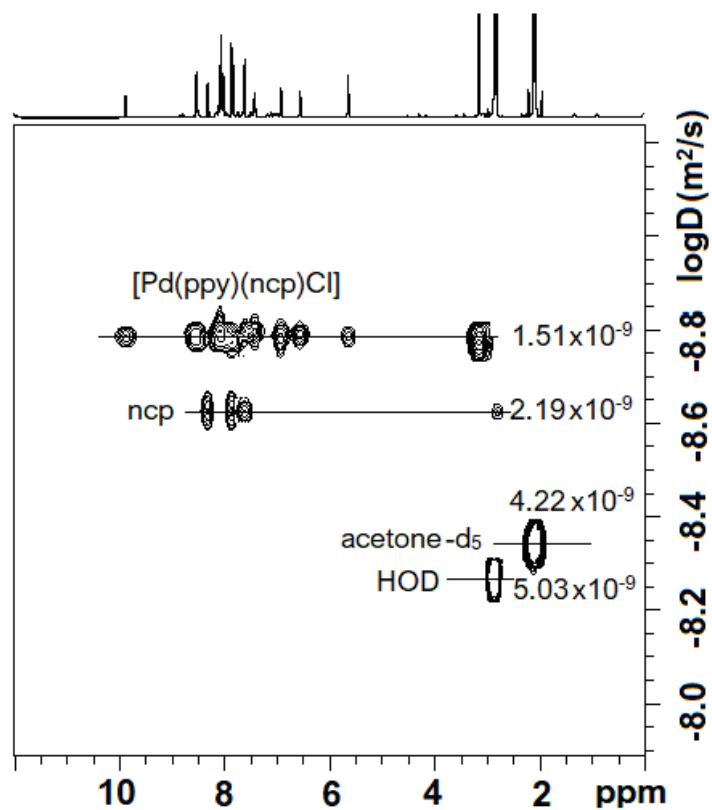
Με τη χρήση ενός βαθμιδωτού (gradient) παλμού, τα μόρια μπορούν να ταξινομηθούν χωρικά με βάση τη θέση τους στο σωληνάκι NMR. Αν μετακινηθούν μετά την ταξινόμησή τους αυτή κατά τη διάρκεια του χρόνου διάχυσης ( $\Delta$ ) που ακολουθεί, η καινούρια τους θέση μπορεί να βρεθεί με τη χρήση ενός δεύτερου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

$$I = I_0 e^{-D\gamma^2 g^2 \lambda^2 (\Delta - \frac{\lambda}{3})} \quad I = I_0 e^{-D\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{\delta}{3})}$$

όπου  $I$  είναι η παρατηρούμενη ένταση,  $I_0$  είναι η ένταση αναφοράς,  $D$  ο συντελεστής διάχυσης,  $\gamma$  ο γυρομαγνητικός λόγος του παρατηρούμενου πυρήνα,  $g$  η ισχύς του βαθμιδωτού παλμού και  $\Delta$  ο χρόνος διάχυσης.

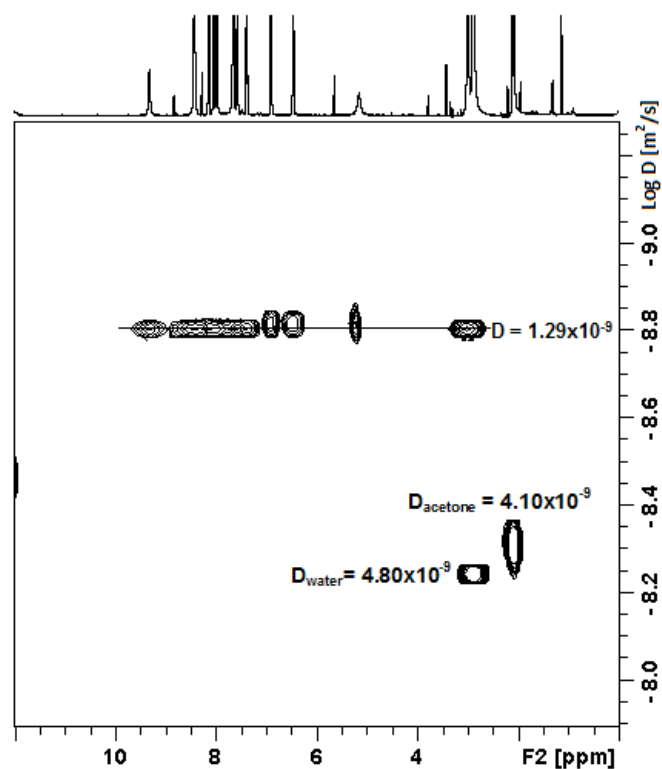
Για την ακριβή μέτρηση των σταθερών διάχυσης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο οι παλμοί που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις να είναι γραμμικοί κατά μήκος του όγκου του δείγματος, το οποίο στην πραγματικότητα σημαίνει ότι η αλλαγή στο πεδίο πρέπει να είναι γραμμική και συνεπώς ο παλμός του πεδίου πρέπει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

Διαλύματα των συμπλόκων **(1)**, **(3)** και **(4)**, συγκέντρωσης 0.5 mM, παρασκευάστηκαν σε ακετόνη- $d_6$ . Από τα φάσματα ψεύδο δύο διαστάσεων βρέθηκε ο συντελεστής διάχυσης  $D$  των παραπάνω χημικών ειδών, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 3.31). Για το σύμπλοκο **(1)** το φάσμα DOSY έδειξε την ύπαρξη δύο ενώσεων, το σύμπλοκο **(1)** και το προϊόν διάσπασης, την ncr. Η τελευταία παρατήρηση επιβεβαιώνει την αντίδραση διάσπασης του συμπλόκου **(1)** σε ακετόνη, όπως άλλωστε είχαμε διαπιστώσει και στο φάσμα  $^1H$  NMR του συμπλόκου. Ο συντελεστής διάχυσης για το σύμπλοκο **(1)** υπολογίστηκε  $D = 1.51 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , ενώ για την ελεύθερη ncr  $D = 2.19 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Κατά τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκε και ο συντελεστής διάχυσης για το σύμπλοκο **(3)**  $D = 1.56 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  που αποτελεί το μοναδικό προϊόν στο διάλυμα.



Εικόνα 3.31: Τμήμα του φάσματος DOSYNMR του συμπλόκου (1) σε ακετόνη.

Όσο αφορά το σύμπλοκο (4) (Εικόνα 3.32) δείχνει να μην διασπάται σε ακετόνη, καθώς στο φάσμα DOSY παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός προϊόντος. Ο συντελεστής διάχυσης του συμπλόκου (4) βρέθηκε  $D = 1.29 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$ .



**Εικόνα 3.32:** Τμήμα του φάσματος DOSYNMR του συμπλόκου **(4)** σε ακετόνη.

Σύμφωνα με την εξίσωση Stokes-Einstein ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα είναι μεγέθη αντιστρόφως ανάλογα. Έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα σύμπλοκα **(1)** και **(3)** έχουν μικρότερη υδροδυναμική ακτίνα σε σχέση με το σύμπλοκο **(4)**, καθώς έχουν μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης από αυτό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να ενισχύεται η υπόθεσή μας ότι το σύμπλοκο **(4)** παραμένει διμερές και σε διάλυμα.







# **4<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ**

## **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**



- I. Συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν μεικτά σύμπλοκα Pd (II) με 2-φαινυλ-πυριδίνη και υποκατεστημένες 1,10- φαινανθρολίνες. Ο χαρακτηρισμός έγινε με φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$  μίας και δύο διαστάσεων, φασματομετρία μάζας υψηλής ανάλυσης (HR-ESI-MS) και πιο συγκεκριμένα με την τεχνική electron spray, αγωγιμομετρία και κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Από το χαρακτηρισμό προκύπτει ότι η φύση του υποκαταστάτη στα κυκλομεταλλικά σύμπλοκα Pd (II) μπορεί να οδηγήσει τα σύμπλοκα που σχηματίζονται να υιοθετήσουν διαφορετικούς αριθμούς και γεωμετρίες ένταξης. Χρησιμοποιώντας τους υποκαταστάτες bcr και ncr, που είναι 1,10- φαινανθρολίνες υποκατεστημένες στις θέσεις 2 και 9, σχηματίστηκαν σύμπλοκα με αριθμό ένταξης πέντε και γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας (πιο συγκεκριμένα αναφέρονται ως ψευδο-πενταϋποκατεστημένα, καθώς ο πέμπτος δεσμός είναι αρκετά πιο ασθενής από τους άλλους τέσσερις), ενώ χρησιμοποιώντας τους υποκαταστάτες brhen και rhen, όπου οι θέσεις 2 και 9 είναι ελεύθερες, σχηματίστηκαν σύμπλοκα με αριθμό ένταξης τέσσερα και γεωμετρία επίπεδη τετραγωνική. Συνεπώς, η ύπαρξη ογκώδων ομάδων κοντά στο μεταλλικό κέντρο αποσταθεροποιεί την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία.
- II. Κάνοντας μια σύγκριση των χημικών μετατοπίσεων των πρωτονίων H6' του πυριδινικού δακτυλίου και H3 του φαινυλικού δακτυλίου της rpy καταλήξαμε στα εξής συμπεράσματα (ο Πίνακας 4.1 απεικονίζει τις τιμές των χημικών μετατοπίσεων):
- Στα σύμπλοκα **(1)** και **(2)** παρατηρούμε μία σημαντική χημική μετατόπιση σε χαμηλότερα πεδία (+1.10 ppm) του πρωτονίου H6' σε σχέση με το αντίστοιχο πρωτόνιο του ελεύθερου υποκαταστάτη κάτι το οποίο δεν παρατηρούμε στα σύμπλοκα **(3)** – **(7)**. Αυτή η μετατόπιση είναι αδύνατον να οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην ένταξη του υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο, αλλά είναι πιθανόν να οφείλεται στην ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στο πρωτόνιο αυτό και στο άτομο του Cl, το οποίο παραμένει ενταγμένο στο μέταλλο και σε διάλυμα.
  - Στα σύμπλοκα **(1)** – **(5)** παρατηρούμε μια σημαντική μετατόπιση σε υψηλότερα πεδία (-2.00 ppm) του πρωτονίου H3 σε σχέση με το αντίστοιχο πρωτόνιο του ελεύθερου υποκαταστάτη. Μία τόσο αυξημένη προστασία του πρωτονίου αυτού δε δικαιολογείται από την ένταξη του υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο. Είναι πιθανόν το φαινόμενο αυτό να οφείλεται στη στρέβλωση της rpy λόγω της πενταϋποκατεστημένης δομής των συμπλόκων και στην απόκλιση της γεωμετρίας από την επίπεδη τετραγωνική. Εάν υποθέσουμε ότι οι υποκαταστάτες ncr/ bcr είναι κάθετοι με την rpy, τότε το πρωτόνιο H3 βρίσκεται πολύ κοντά στο αρωματικό νέφος του φαινανθρολινικού δακτυλίου με αποτέλεσμα να προστατεύεται από αυτό. Αντίθετα, δεν παρατηρούμε το ίδιο φαινόμενο για τα σύμπλοκα **(6)** και **(7)** γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα σύμπλοκα αυτά δεν ακολουθούν την ίδια γεωμετρία και είναι επίπεδα τετραγωνικά.

**Πίνακας 4.1:** Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, των πρωτονίων H6' και H3 της ελεύθερης και της ενταγμένης ppy για τα σύμπλοκα 1-7 σε ακετόνη-d<sub>6</sub> στους 298 K σε NMR 500 MHz.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
<b>H6' (8.68)</b>	9.83	9.88	8.91	9.27	8.99	9.06	9.12
<b>Δδ (ppm)</b>	+1.15	+1.20	+0.23	+0.59	+0.31	+0.38	+0.44
<b>H3 (7.48)</b>	5.60	5.83	5.45	5.23	5.68	7.51	7.57
<b>Δδ (ppm)</b>	-1.88	-1.65	-2.03	-2.25	-1.80	+0.03	+0.09

- III. Συντέθηκαν τα σπάνια στη βιβλιογραφία διμεταλλικά σύμπλοκα  $\{[Pd(ppy)(ncp)]_2(\mu\text{-Cl})\}PF_6$  και  $\{[Pd(ppy)(bcpr)]_2(\mu\text{-Cl})\}PF_6$  με γέφυρα ένα άτομο χλωρίου, και η γωνία Pd-Cl-Pd υπολογίστηκε 147.70° για το σύμπλοκο  $\{[Pd(ppy)(ncp)]_2(\mu\text{-Cl})\}PF_6$ , τιμή εξαιρετικά μεγάλη συγκριτικά με τα υπάρχοντα παρόμοια σύμπλοκα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.
- IV. Τέλος, συντέθηκε το μοναδικό οργανομεταλλικό σύμπλοκο Pd (II), το οποίο φέρει στη σφαίρα ένταξης του ένα μόριο H<sub>2</sub>O.



# **5<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ**

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**



- 1 H. Fay, *Inorganic chemistry*, 1898, vol. 20.
- 2 J. Dupont, C. S. Consorti and J. Spencer, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2527–2571.
- 3 A. C. Cope and E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 909–913.
- 4 G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, 1970, **3**, 139–144.
- 5 M. Albrecht, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 576–623.
- 6 Q. Yao, E. P. Kinney and C. Zheng, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 2997–2999.
- 7 Y. Fuchita, H. Tsuchiya and A. Miyafuji, *Inorganica Chim. Acta*, 1995, **233**, 91–96.
- 8 J. Spencer, M. Pfeffer, N. Kyritsakas and J. Fischer, *Organometallics*, 1995, **14**, 2214–2224.
- 9 M. L. Zanini, M. R. Meneghetti, G. Ebeling, P. R. Livotto, F. Rominger and J. Dupont, *Inorganica Chim. Acta*, 2003, **350**, 527–536.
- 10 J. Vicente, J. A. Abad, E. Martínez-Viviente and P. G. Jones, *Organometallics*, 2002, **21**, 4454–4467.
- 11 J. V. Cuevas, G. García-Herbosa, D. Miguel and A. Muoz, *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**, 340–343.
- 12 A. D. Ryabov, L. G. Kuz'mina, V. A. Polyakov, G. M. Kazankov, E. S. Ryabova, M. Pfeffer and R. van Eldik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, **53**, 999.
- 13 J. D. Higgins, L. Neely, S. Fricker and J. Matthey, *J. Inorg. Biochem.*, 1993, **49**, 149–156.
- 14 G. R. Newkome, W. E. Puckett, G. E. Kiefer, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, D. C. Pantaleo, G. L. McClure, J. B. Simpson and W. A. Deutsch, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 811–826.
- 15 A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1968, **41**, 1272–1272.
- 16 C. A. Craig and R. J. Watts, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 309–313.
- 17 R. M. Ceder, M. Gómez and J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **361**, 391–398.
- 18 S. Narayan, V. K. Jain and R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **549**, 73–80.
- 19 M. A. Gutierrez, G. R. Newkome and J. Selbin, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **202**, 341–350.
- 20 E. B. John, C. D. Alec, H. B. Gray, J. C. Green, Nilay Hazari, J. A. Labinger and R. W. Jay, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1801–1810.
- 21 Y. Najajreh, J. M. Perez, C. Navarro-Ranninger and D. Gibson, *J. Med. Chem.*, 2002, **45**, 5189–5195.
- 22 J. Pérez, G. Sánchez, J. García, J. L. Serrano and G. López, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2001, **66**, 361–370.
- 23 D. Niedzielska, T. Pawlak, A. Wojtczak, L. Pazderski and E. Szlyk, *Polyhedron*, 2015, **92**, 41–51.
- 24 S. A. Al-Jibori, H. M. Gergees, M. S. Al-Rubaye, S. Basak-Modi, S. Ghosh, H. Schmidt, M. Laguna, M. A. Luquin and G. Hogarth, *Inorganica Chim. Acta*, 2016, **450**, 50–56.
- 25 F. P. Fanizzi, F. P. Intini, L. Maresca, G. Natile, M. Lanfranchi and A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 1007–1015.
- 26 P. Cabanillas-Galán, L. Farmer, T. Hagan, M. Nieuwenhuyzen, S. L. James and M. C. Lagunas, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 9035–9041.
- 27 G. R. Newkome, F. R. Fronczek, V. K. Gupta, W. E. Puckett, D. C. Pantaleo and G. E. Kiefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 1782–1783.
- 28 F. Ragaini, M. Gasperini, S. Cenini, L. Arnera, A. Caselli, P. Macchi and N. Casati, *Chem. - A Eur. J.*, 2009, **15**, 8064–8077.
- 29 Y. Kitano, T. Kajimoto, M. Kashiwagi and Y. Kinoshita, *J. Organomet. Chem.*, 1971, **33**, 123–129.
- 30 A. E. Smith, *Acta Crystallogr.*, 1965, **18**, 331–340.
- 31 Y. Ding, R. Goddard and K. R. Pörschke, *Organometallics*, 2005, **24**, 439–445.
- 32 K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders and G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 3351–3361.
- 33 K. O. Christe, W. W. Wilson, G. W. Drake, D. A. Dixon, J. A. Boatz and R. Z. Gnann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 4711–4716.
- 34 J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres and H. Adams, *Organometallics*, 1999, **18**, 5484–5487.
- 35 M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. M. Vila and H. Adams, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 4583–4587.
- 36 K. Wieghardt, H. -J. Küppers, E. Raabe and C. Krüger, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1986, **25**, 1101–1103.
- 37 J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J. J. Fernández and



- A. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **556**, 31–39.
- 38 R. Plowman and L. Power, *Aust. J. Chem.*, 1971, **24**, 303.
- 39 R. Plowman and L. Power, *Aust. J. Chem.*, 1971, **24**, 309.
- 40 V. De Felice, V. G. Albano, C. Castellari, M. E. Cucciolito and A. De Renzi, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **403**, 269–277.
- 41 C. Querci, R. D’Aloisio, R. Bortolo, M. Ricci and D. Bianchi, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2001, **176**, 95–100.
- 42 G. t. Brink, *Science (80- )*, 2000, **287**, 1636–1639.
- 43 M. Rimoldi, F. Ragaini, E. Gallo, F. Ferretti, P. Macchi and N. Casati, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 3648–3658.
- 44 S. Pratihari, J. Marek and S. Roy, *Inorganica Chim. Acta*, 2011, **372**, 362–366.
- 45 M. C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacobozzo, M. Mallamo, A. Mazzone and G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, **48**, 306–309.
- 46 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 47 A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 7–13.
- 48 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837–838.
- 49 L. J. Barbour, *J. Supramol. Chem.*, 2001, **1**, 189–191.
- 50 A. Macchioni, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2039–2073.
- 51 S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg and G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2597–2598.
- 52 G. Boche, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1992, **31**, 731–732.
- 53 W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 1971, **7**, 81–122.
- 54 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, 1984, 1349–1356.
- 55 G. Sánchez, J. García, D. Meseguer, J. L. Serrano, L. García, J. Pérez and G. López, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 2003, **3**, 4709–4717.
- 56 C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 2000, 3885–3896.
- 57 F. Ferretti, M. Rimoldi, F. Ragaini and P. Macchi, *Inorganica Chim. Acta*, 2018, **470**, 284–289.
- 58 H. Baier, A. Kelling, U. Schilde and H. J. Holdt, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2016, **642**, 140–147.
- 59 J. M. Racowski, J. B. Gary and M. S. Sanford, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2012, **51**, 3414–3417.
- 60 E. Szuromi, H. Shen, B. L. Goodall and R. F. Jordan, *Organometallics*, 2008, **27**, 402–409.
- 61 J. T. Edward, *J. Chem. Educ.*, 1970, **47**, 261–270.
- 62 A. MacChioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia and D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 479–489.