



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΦΩΤΑΥΓΗ ΠΟΛΥΠΥΡΙΔΙΝΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΩΝ Cu(I) ΚΑΙ Ir(III)

Παναγιώτης Α. Κουβάτσος

Χημικός MSc

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2019



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΦΩΤΑΥΓΗ ΠΟΛΥΠΥΡΙΔΙΝΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΩΝ Cu(I) ΚΑΙ Ir(III)

Παναγιώτης Α. Κουβάτσος

Χημικός MSc

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2019

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Συνέλευση: **873/18-11-2013**

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Γεράσιμος Μαλανδρίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μέλη:

Αχιλλέας Γαρούφης, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Θεόδωρος Λαζαρίδης, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ημερομηνία ορισμού θέματος: **7-3-2014**

Θέμα: **«Φωταυγή πολυπυριδινικά σύμπλοκα των Cu(I) και Ir(III)»**

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Συνέλευση:/21-6-2019.

1. Γεράσιμος Μαλανδρίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, επιβλέπων
2. Αχιλλέας Γαρούφης, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής
3. Θεόδωρος Λαζαρίδης, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Παν/μιο Θεσσαλονίκης, μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής
4. Ιωάννης Πλακατούρας, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, μέλος
5. Εμμανουήλ Μάνος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, μέλος
6. Κωνσταντίνος Κοσμίδης, Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, μέλος
7. Σπυρίδων Καζιάννης, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, μέλος

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ (10)» στις 28-6-2019

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Λουλούδη Μαρία, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του Τμήματος
Ξανθή Τουτουνζόγλου

Στην οικογένειά μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το θέμα της Διατριβής υποδείχθηκε από τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και επιβλέποντα, κ. Γεράσιμο Μαλανδρίνο, στον οποίο εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου για τη συνεχή επίβλεψή του καθώς επίσης και το αμέριστο ενδιαφέρον του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της διατριβής.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στα μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής για τις υποδείξεις και τις συμβουλές τους. Συγκεκριμένα, ευχαριστώ τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Αχιλλέα Γαρούφη για τη βοήθειά του στην ερμηνεία των φασμάτων μάζας και NMR. Ακόμη, ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης κ. Θεόδωρο Λαζαρίδη για την πολύτιμη βοήθειά του συνολικά, και ειδικά στα θέματα που άπτονται της μελέτης των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων ενώσεων.

Ακόμη, ευχαριστώ τα μέλη της επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής όχι μόνο για την τιμή να αποδεχθούν να αξιολογήσουν την παρούσα διατριβή αλλά και για τη συμβολή τους στην περάτωση αυτής. Ευχαριστώ τον κ. Ιωάννη Χ. Πλακατούρα, Καθηγητή Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τη βοήθειά του κατά την μελέτη της κρυσταλλικής δομής. Επίσης ευχαριστώ τον Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής Κωνσταντίνο Κοσμίδη και τον Επίκουρο Καθηγητή του ιδίου τμήματος κ. Σπύρο Καζιάννη για τη βοήθειά τους στη μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων που συντέθηκαν. Για την πραγματοποίηση ορισμένων φωτοφυσικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε πειραματική διάταξη, η οποία έχει αναπτυχθεί από το Εργαστήριο Ατομικής και Μοριακής Φυσικής του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων όπου δραστηριοποιούνται. Ακόμη, ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας Εμμανουήλ Μάνο.

Επίσης, ευχαριστίες οφείλω στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αναστάσιο Τασιόπουλο καθώς και στη Δρ. Μαρία Μανώλη από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου για την επίλυση της κρυσταλλικής δομής.

Ευχαριστώ επίσης τη Μονάδα περιβαλλοντικής, οργανικής και βιοχημικής ανάλυσης υψηλής ευκρίνειας Orbitrap-LC-MS του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την πρόσβαση στις υπηρεσίες της Μονάδας και προσωπικά τους υπευθύνους της μονάδας Δρ. Αθανάσιο Καρκαμπούνα και Δρ. Βασιλική Μπότη για τη φιλική τους διάθεση. Ευχαριστώ επίσης τη Μονάδα NMR του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την πρόσβαση στις υπηρεσίες της Μονάδας και προσωπικά τον Υπεύθυνο Δρ. Κωνσταντίνο Τσιαφούλη.

Ευχαριστώ πάρα πολύ τους φίλους και συναδέλφους Δρ. Σμαράγδα Λυμπεροπούλου, Παπανικολάου Ελένη και Δήμητρα Κυριάκου για την άριστη συνεργασία και τις εποικοδομητικές συζητήσεις καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένειά μου και τους φίλους μου, που με στηρίζουν σε κάθε μου βήμα.

Παναγιώτης Κουβάτσος

Ιούνιος 2019

Περιεχόμενα

A. Θεωρητικό Μέρος	15
Κεφάλαιο 1	17
Εισαγωγή	17
1.1 Φωταύγεια – Φθορισμός – Φωσφορισμός	17
1.2 Φωταυγή σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης 2 ^{ης} και 3 ^{ης} σειράς	22
1.2.1 Σύμπλοκα του Re(I) (5d ⁶).....	23
1.2.2 Σύμπλοκα του Ru(II) (4d ⁶) και του Os(II) (5d ⁶).....	24
1.2.3 Σύμπλοκα του Rh(III) (4d ⁶).....	26
1.2.4 Σύμπλοκα του Pd(II) (4d ⁸) και του Pt(II) (5d ⁸).....	26
1.2.5 Σύμπλοκα του Ag(I) (4d ¹⁰).....	27
1.3 Η Χημεία του ιόντος Ir(III).....	27
1.3.1 Εφαρμογές φωταυγών συμπλόκων Ir(III)	29
1.3.1.1 Αισθητήρες οξυγόνου (Oxygen sensing)	29
1.3.1.2 Κατιονικά σύμπλοκα Ir(III) στην βιο-αναλυτική χημεία.....	30
1.3.1.3 Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου	30
1.3.2 Σύμπλοκα Ir(III). Κατηγοριοποίηση και εφαρμογές σε συσκευές OLED και LEC	31
1.3.2.1 Ουδέτερα ετερολεπτικά δις-κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Ir(III)	41
1.3.2.2 Ουδέτερα τρις-κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Ir(III)	43
1.3.2.2 Κατιονικά και ανιονικά σύμπλοκα του Ir(III).....	45
1.3.2.3 Παραδείγματα εφαρμογής σε OLEDs.....	48
1.3.2.4 Παραδείγματα εφαρμογής σε LECs.....	50
1.3.3 Σύμπλοκα κατιόντα τύπου [Ir(C [^] N) ₂ (N [^] N)] ⁺ . Ιδιότητες και εφαρμογές	51
1.3.3.1. Γενικά.....	51
1.3.3.2 Χαρακτηριστικά παραδείγματα. Φασματοσκοπικές- φωτοφυσικές ιδιότητες και εφαρμογές.....	52
1.4 Σύμπλοκα του ιόντος Cu(I). Φωτοφυσικές ιδιότητες και εφαρμογές.....	68
1.4.1 Η χημεία του ιόντος Cu (I)	68
1.4.2 Εφαρμογές φωτοενεργών συμπλόκων Cu(I)	72
1.4.3 Σύμπλοκα Cu(I) με χρήση η πιθανή χρήση σε συσκευές OLED και LEC	74
1.4.4 Σύμπλοκα τύπου [Cu(N [^] N)(P [^] P)] ⁺ . Φωτοφυσικές ιδιότητες κι εφαρμογές	79
B. Σκοπός της Διδακτορικής Διατριβής	87
Γ. Πειραματικό Μέρος	93
Κεφάλαιο 2	95
Σύνθεση Υποκαταστατών Και Συμπλόκων	95
2.1 Αντιδραστήρια	95
2.2 Φυσικές μετρήσεις και μέθοδοι	96

2.3 Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας εκπομπής επαγόμενης από παλμική ακτινοβολία laser με χρονική διακριτική ικανότητα nanosecond	98
2.4 Σύνθεση υποκαταστατών και συμπλόκων	104
2.4.1 Σύνθεση Υποκαταστατών	104
2.4.1.1 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-χλωροφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L1)	105
2.4.1.2 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-βρωμοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L2)	106
2.4.1.3 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-καρβοξυμεθυλφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L3)	107
2.4.1.4 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-μεθυλθειοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L4)	108
2.4.1.5 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-κυανοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L5)	109
2.4.1.6 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-νιτροφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L6)	110
2.4.2 Σύνθεση Συμπλόκων	111
2.4.2.1 Σύνθεση Συμπλόκων Ir(III)	111
2.4.2.1.1 Σύνθεση του εξαφθοροφωσφορικού δισ(2-φαινυλπυριδινάτο-C2,N)[4,4'-δισ(4-χλωροφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη] ιριδίου(III) [Ir(L1)(2-phenylpyridine) ₂]PF ₆	114
2.4.2.1.2 Σύνθεση του εξαφθοροφωσφορικού δισ(2-φαινυλπυριδινάτο-C2,N)[4,4'-δισ(4-βρωμοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη] ιριδίου(III) [Ir(L2)(2-phenylpyridine) ₂]PF ₆	114
2.4.2.1.3 Σύνθεση του εξαφθοροφωσφορικού δισ(2-φαινυλπυριδινάτο-C2,N)[4,4'-δισ(4-καρβοξυμεθυλφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη] ιριδίου(III) [Ir(L3)(2-phenylpyridine) ₂]PF ₆	115
2.4.2.1.4 Σύνθεση του εξαφθοροφωσφορικού δισ(2-φαινυλπυριδινάτο-C2,N)[4,4'-δισ(4-μεθυλθειοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη] ιριδίου(III) [Ir(L4)(2-phenylpyridine) ₂]PF ₆	115
2.4.2.2 Σύνθεση συμπλόκων Cu(I)	115
2.4.2.2.1 Σύνθεση του τετραφθοροβορικού [4,4'-δισ(4-χλωροφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη](τριφαινυλοφωσφίνη) χαλκού(I) [Cu(L1)(PPh ₃)]BF ₄	117
2.4.2.2.2 Σύνθεση του τετραφθοροβορικού [4,4'-δισ(4-βρωμοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη](τριφαινυλοφωσφίνη) χαλκού(I) [Cu(L2)(PPh ₃)]BF ₄	117
2.4.2.2.3 Σύνθεση του τετραφθοροβορικού [4,4'-δισ(4-καρβοξυμεθυλφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη](τριφαινυλοφωσφίνη) χαλκού(I) [Cu(L3)(PPh ₃)]BF ₄	118
2.4.2.2.4 Σύνθεση του τετραφθοροβορικού [4,4'-δισ(4-μεθυλθειοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη](τριφαινυλοφωσφίνη) χαλκού(I) [Cu(L4)(PPh ₃)]BF ₄	118
Δ. Αποτελέσματα Και Συζήτηση	119
Κεφάλαιο 3	121
Χαρακτηρισμός Υποκαταστατών Και Συμπλόκων Ιριδίου	121

3.1 Χαρακτηρισμός υποκαταστατών	121
3.1.1 Χαρακτηρισμός με HR ESI-MS.....	121
3.1.2 Χαρακτηρισμός με NMR (^1H , COSY, TOCSY, ^{13}C , HMBC, HSQC)	124
3.2 Χαρακτηρισμός συμπλόκων Ir(III)	129
3.2.1 Χαρακτηρισμός των συμπλόκων $[\text{Ir}(\text{Ln})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ (n=1-3)	129
3.2.1.1 Χαρακτηρισμός με HR ESI-MS.....	129
3.2.1.2 Χαρακτηρισμός με NMR (^1H , COSY, TOCSY, ^{13}C , HMBC, HSQC).....	130
3.2.2 Χαρακτηρισμός των συμπλόκων $[\text{Ir}(\text{Ln})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ (n=4-6)	140
3.2.2.1 Χαρακτηρισμός με HR ESI-MS.....	140
3.2.2.2 Χαρακτηρισμός με NMR (^1H , COSY, TOCSY, ^{13}C , HMBC, HSQC).....	142
Κεφάλαιο 4	151
Χαρακτηρισμός Συμπλόκων Χαλκού.....	151
4.1 Χαρακτηρισμός συμπλόκων Cu(I).....	151
4.2 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$	152
4.2.1 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση- Περιγραφή της μοριακής δομής.....	152
4.2.2 Φάσμα υπερύθρου (ATR-IR)	158
4.2.3 Φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) διαχυτικής ανάκλασης	159
4.2.4 Χαρακτηρισμός με HR ESI-MS.....	160
4.2.5 Χαρακτηρισμός με NMR (^1H , COSY, TOCSY)	162
4.3 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$	166
4.3.1 Χαρακτηρισμός με HR ESI-MS.....	166
4.3.2 Χαρακτηρισμός με NMR (^1H , COSY, TOCSY, HSQC, HMBC)	168
4.4 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$	172
4.4.1 Χαρακτηρισμός με HR ESI-MS.....	172
4.4.2 Χαρακτηρισμός με NMR (^1H , COSY, TOCSY, HSQC, HMBC)	174
4.5 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{CuL4}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$	179
4.5.1 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS	179
4.5.2 Χαρακτηρισμός με NMR (^1H , COSY, TOCSY, HSQC, HMBC)	182
Κεφάλαιο 5	187
Φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων.....	187
5.1 Μελέτη συμπλόκων Ir(III)	187
5.1.1 Εισαγωγή	187
5.1.2 Φάσματα απορρόφησης συμπλόκων Ir(III).....	189
5.1.3 Φάσματα εκπομπής – Φωτοφυσικές ιδιότητες.....	192
5.2. Μελέτη συμπλόκων Cu(I).....	199
5.2.1 Εισαγωγή	199
5.2.2 Φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων $[\text{Cu}(\text{Ln})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (n=1-4).....	202

Ε. Συμπεράσματα.....	209
Βιβλιογραφία.....	215
Περίληψη	233
Abstract	234
Κατάλογος Κυριότερων Συντομογραφιών.....	235
Παράρτημα	236

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Φωταύγεια – Φθορισμός – Φωσφορισμός

Ως φωταύγεια (luminescence) ορίζεται ως το φαινόμενο εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις ενός μορίου ή ιόντος. Η φωταύγεια ως αποτέλεσμα διέγερσης ενός μορίου με την βοήθεια υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας (φωτοφωταύγεια) διακρίνεται σε δύο υποκατηγορίες: το φθορισμό και το φωσφορισμό.

Κατά το φθορισμό η διέγερση με ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος ακολουθείται μετά από πολύ σύντομο χρονικό διάστημα από αποδιέγερση με εκπομπή ακτινοβολίας υψηλότερου μήκους κύματος. Η παραπάνω λαμβάνει χώρα από απλή του spin ($S=0$) ενεργειακή διεγερμένη κατάσταση (S_1). Το χρονικό διάστημα που διαρκεί η εκπομπή ονομάζεται χρόνος ζωής (τ) (lifetime).

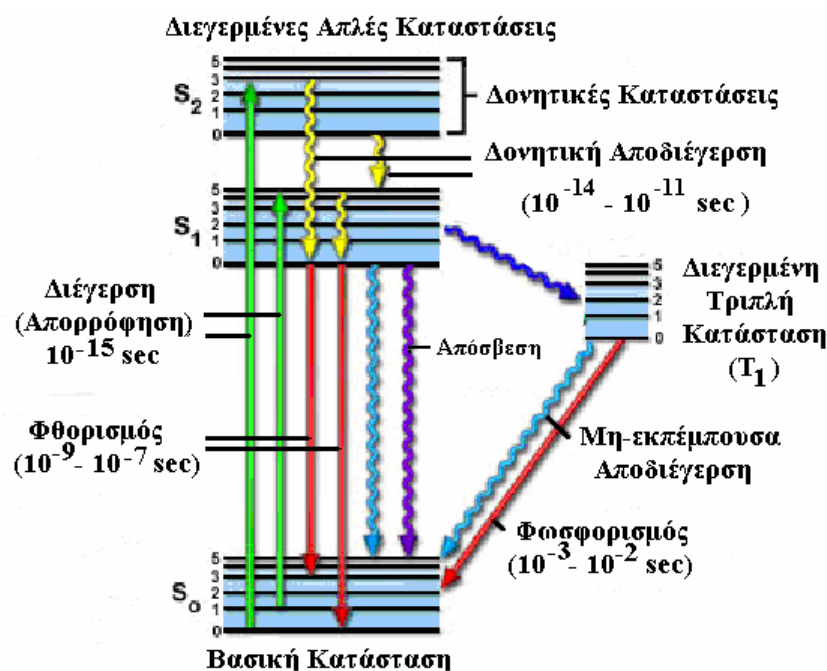
Κατά το φωσφορισμό η αποδιέγερση λαμβάνει χώρα από μια τριπλή του spin ($S=1$) διεγερμένη κατάσταση (T_1). Η παραπάνω μετάπτωση είναι απαγορευμένη κατά spin και για το λόγο αυτό το φαινόμενο διαρκεί περισσότερο.

Γνωρίζοντας το χρόνο ζωής, μπορούμε να εκτιμήσουμε αν η ακτινοβόλος αποδιέγερση αποδίδεται σε φαινόμενο φθορισμού ή φωσφορισμού ως εξής: αν ο χρόνος ζωής είναι μικρός (της τάξης του 1 ns) τότε πρόκειται για φθορισμό. Αντίθετα, αν είναι πολύ μεγαλύτερος (π.χ. 200 ns ή και μεγαλύτερος), τότε πρόκειται για το φαινόμενο του φωσφορισμού. Η εξασθένηση της έντασης της φωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου σε ένα ενιαίο πληθυσμό διεγερμένων μορίων περιγράφεται από παρακάτω σχέση:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (1)$$

όπου $I(t)$ η ένταση της φωταύγειας σε χρόνο t , I_0 η αρχική της ένταση (αμέσως μετά τη διέγερση) και τ ο χρόνος ζωής [1].

Μια ξεκάθαρη σχηματική απεικόνιση για το πώς λαμβάνει χώρα το φαινόμενο του φθορισμού αλλά και του φωσφορισμού φαίνεται σε ένα τυπικό διάγραμμα Jablonski, όπου απεικονίζονται τα διάφορα ενεργειακά επίπεδα που συμμετέχουν στην απορρόφηση και εκπομπή ακτινοβολίας (Σχήμα 1.1) [1].



Σχήμα 1.1 Ενεργειακό διάγραμμα κατά Jablonski [1]

Η απλή βασική (θεμελιώδης) κατάσταση (S_0), καθώς επίσης και η πρώτη S_1 και η δεύτερη S_2 διεγερμένη απλή κατάσταση αποτυπώνονται με τη μορφή οριζόντιων γραμμών. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πολύ λίγα μόρια διαθέτουν την ενέργεια να βρίσκονται σε κάποια διαφορετική κατάσταση από τη βασική, κι επομένως η διεγερση λαμβάνει χώρα από το χαμηλότερο ενεργειακά επίπεδο (S_0).

Στο διάγραμμα Jablonski μπορούμε να παρατηρήσουμε τα ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα να συμβολίζονται από τις έντονες γραμμές ενώ οι διάφορες δονητικές ενεργειακές καταστάσεις να συμβολίζονται από τις λεπτότερες γραμμές. Οι μεταπτώσεις μεταξύ των καταστάσεων παριστάνονται ως ευθύγραμμο ή κυματοειδή βέλη, ανάλογα με το αν η μετάπτωση σχετίζεται με απορρόφηση και εκπομπή ενός φωτονίου (ευθύγραμμο βέλος) ή με το αν προκύπτει από κάποια εσωτερική μετατροπή (IC, internal conversion) ή μια μη-εκπέμπουσα διεργασία αποδιέγερσης (κυματοειδή βέλη), π.χ. δονητική αποδιέγερση. Τέλος, τα ευθύγραμμο καθοδικά βέλη παριστάνουν μια ταχύτατη διεγερση, ενώ τα κυματοειδή βέλη συμβολίζουν φαινόμενα πολύ μεγαλύτερης χρονικής κλίμακας.

Κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος, παρατηρείται διεγερση σε ηλεκτρονικές καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας (π.χ. S_1 , S_2) με διατήρηση του spin ($S=0$). Οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που οδηγούν σε διεγερμένες καταστάσεις τα σύμπλοκα είναι οι παρακάτω [2]:

1. Μετάπτωση MC (metal-centered transition) μεταξύ των d τροχιακών του μετάλλου (dd^* states). Είναι οι κλασσικές μεταπτώσεις σε σύμπλοκα (π.χ. $e_g \rightarrow t_{2g}$)
2. Μετάπτωση μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο προς το ligand, MLCT (metal to ligand charge transfer), ($d\pi^*$ states). Οι διεγερμένες αυτές καταστάσεις προκύπτουν με διεγερση ενός ηλεκτρονίου από ένα d τροχιακό του μετάλλου προς ένα αντιδεσμικό π^* τροχιακό εντοπισμένο στον υποκαταστάτη.
3. Ενδοσυναρμοστική μετάπτωση, IL (intraligand transition), ($\pi\pi^*$ ή $n\pi^*$ states). Οι συγκεκριμένες διεγερμένες καταστάσεις είναι αποτέλεσμα της μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου από κάποιο δεσμικό π ή κάποιο μη δεσμικό τροχιακό προς ένα αντιδεσμικό π^* τροχιακό υψηλότερης ενέργειας, του χρωμοφόρου του υποκαταστάτη.
4. Μετάπτωση μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη προς το μέταλλο, LMCT (ligand to- metal-charge-transfer), (πd states). Σύμπλοκα μετάλλων υψηλών βαθμίδων οξείδωσης μπορούν να αποδιεγείρονται από διεγερμένες καταστάσεις που προκύπτουν με μεταφορά φορτίου από το π -σύστημα του υποκαταστάτη προς ένα d τροχιακό εντοπισμένο στο μέταλλο.

Εν συνεχεία το μόριο αποδιεγείρεται (δονητικά, εσωτερική μετατροπή) μέχρι την χαμηλότερη ενεργειακή δονητική στάθμη της πρώτης διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης. Στο σημείο αυτό μπορεί να λάβουν χώρα τα εξής φαινόμενα: (α) συνέχιση θερμικής αποδιέγερσης του μορίου χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (απόσβεση φθορισμού), (β) ακτινοβόλος αποδιέγερση (φθορισμός) και (γ) διασυστημική διασταύρωση (ISC). Η τελευταία παρατηρείται σε μόρια με βαρέα άτομα (π.χ. οργανικά μόρια που περιέχουν Br, I, κλπ.) ή σύμπλοκες ενώσεις των μετάλλων της δεύτερης και τρίτης σειράς μετάπτωσης (όπου η σταθερά σύζευξης σπιν-τροχιάς (SOC) λαμβάνει υψηλές τιμές). Ουσιαστικά τα δονητικά επίπεδα της S_1 και της τριπλής κατάστασης T_1 (αλλαγή κατάστασης σπιν) βρίσκονται ενεργειακά πολύ κοντά με αποτέλεσμα η δονητική αποδιέγερση να συνεχίζεται εν μέρει ή/και συνολικά στην τριπλή κατάσταση (T_1). Στην τελευταία περίπτωση ανοίγουν πάλι δυο δρόμοι αυτοί της μη ακτινοβόλου (θερμικής) αποδιέγερσης και της ακτινοβόλου (φωσφορισμός).

Σημαντικές φωτοφυσικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται για την μελέτη των πιο πάνω φαινομένων είναι: (α) η κβαντική απόδοση (Φ), (β) ο χρόνος ζωής (lifetime) τ και (γ) η μετατόπιση Stokes. Η κβαντική απόδοση είναι ο λόγος των φωτονίων που εκπέμπονται προς αυτά που απορροφώνται στην μονάδα του χρόνου. Δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi = k_r / (k_r + k_{nr}) \quad (2)$$

όπου k_r και k_{nr} είναι οι σταθερές ταχύτητας πρώτης τάξης που χαρακτηρίζουν την ακτινοβόλο (k_r) και μη ακτινοβόλο (k_{nr}) αποδιέγερση.

Η κβαντική απόδοση μπορεί να μετρηθεί εύκολα σε διάλυμα υπολογίζοντας το ολοκλήρωμα του σήματος εκπομπής ενός προτύπου (γνωστής Φ) με το αντίστοιχο του δείγματος και χρησιμοποιώντας την σχέση:

$$\Phi_s = \Phi_r (A_r/A_s)(I_s/I_r)(n_s/n_r)^2 \quad (3)$$

(όπου Φ οι κβαντικές αποδόσεις, A η απορρόφηση των διαλυμάτων, I η τιμή των ολοκληρωμάτων των ταινιών εκπομπής και n ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη (με δείκτη r συμβολίζονται οι τιμές του δείγματος αναφοράς (reference) ενώ με s οι αντίστοιχες του υπό μελέτη δείγματος) [3].

Ο χρόνος ζωής (lifetime) τ για τον οποίο αναφερθήκαμε πιο πάνω. Ο υπολογισμός του περιλαμβάνει καταγραφή του ολοκληρωμένου σήματος εκπομπής συναρτήσει του χρόνου και προσαρμογή των δεδομένων (fitting) σε εκθετική συνάρτηση της μορφής:

$$y = A1 \cdot \exp(-\tau/\tau_{\text{obs}}) + y_0 \quad (4)$$

οπότε υπολογίζεται ο πειραματικός χρόνος ζωής τ_{obs} σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Η γνώση των Φ και τ_{obs} είναι αρκετή για τον υπολογισμό των k_r , k_{nr} και των αντίστοιχων χρόνων ζωής ακτινοβόλου και μή αποδιέγερσης (τ_r , τ_{nr}) με την βοήθεια των παρακάτω σχέσεων:

$$k_r = \Phi / \tau_{\text{obs}} \quad (5)$$

$$k_{nr} = (1 - \Phi) / \tau_{\text{obs}} \quad (6)$$

$$\tau_r = (k_r)^{-1} \quad (7)$$

$$\tau_{nr} = (k_{nr})^{-1} \quad (8)$$

Η μετατόπιση Stokes αφορά στην ενεργειακή διαφορά (ή σε μονάδες μήκους κύματος) μεταξύ της ακτινοβολίας διέγερσης και της αντίστοιχης εκπομπής.

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι ο σχεδιασμός ενός ιδανικού φωταυγάζοντος υλικού είναι συνάρτηση πολλών παραμέτρων. Η τιμή k_r πρέπει να είναι σχετικά υψηλή (μικρή τιμή τ_r) ενώ παράλληλα η αντίστοιχη k_{nr} σχετικά μικρή ώστε η κβαντική απόδοση να είναι η μέγιστη δυνατή. Παράμετροι όπως η θερμοκρασία η φύση του διαλύτη και η συγκέντρωση (όταν η μελέτη γίνεται σε διάλυμα), η παρουσία O_2 , κλπ. επιδρούν σημαντικά κυρίως στην τιμή k_{nr} η οποία ουσιαστικά είναι το άθροισμα όλων των σταθερών ταχύτητας διεργασιών μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση θερμοκρασίας, πυρηνόφιλοι διαλύτες, αύξηση συγκέντρωσης και η παρουσία O_2 αυξάνουν την τιμή της και οδηγούν σε μείωση της κβαντικής απόδοσης. Μεγαλύτερες κβαντικές αποδόσεις παρατηρούνται στη στερεά φάση, σε χαμηλές θερμοκρασίες και απουσία O_2 . Ακόμα καλύτερα με τη διασπορά του υλικού σε κατάλληλο αδρανές πολυμερές (στερεό διάλυμα). Μια ακόμη σημαντική παράμετρος είναι η δομική ακαμψία του υλικού (μικρός αριθμός βαθμών ελευθερίας) ώστε να περιοριστεί η δονητική του αποδιέγερση.

Στην επόμενη ενότητα θα ακολουθήσει μια πολύ σύντομη ανασκόπηση φωταυγών συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης της δεύτερης και τρίτης σειράς πριν επικεντρωθούμε στα σύμπλοκα των $Ir(III)$ και $Cu(I)$ που αποτελούν εξάλλου και το αντικείμενο αυτής της διατριβής. Αν και οι εφαρμογές του φαινομένου της φωταύγειας σε είναι πολλές, μεγάλο μέρος της διεθνούς βιβλιογραφίας είναι αφιερωμένο στην χρήση φωταυγών συμπλόκων ως

φωτοεκπομπών σε συσκευές που εκπέμπουν φως (OLED και LEC). Για το λόγο αυτό στις ενότητες που θα ακολουθήσουν αποφασίσαμε να δώσουμε έμφαση σε αυτού του είδους την εφαρμογή.

1.2 Φωταυγή σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης 2^{ης} και 3^{ης} σειράς

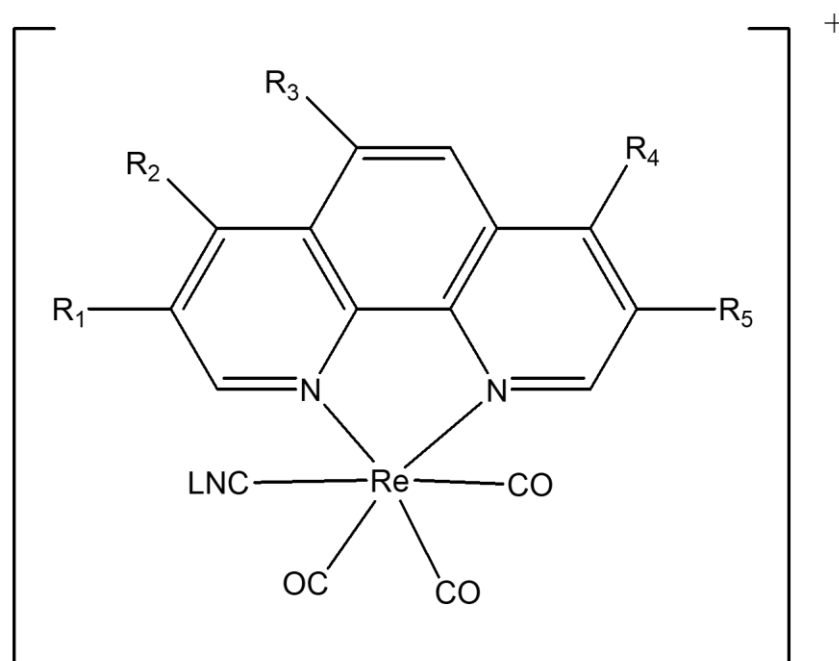
Είναι γνωστό ότι τα φωταυγή σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης βρίσκονται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια, για μια σειρά από εφαρμογές με κυριότερη την χρήση τους στην τεχνολογία OLED [4]. Στην ενότητα 1.3.2 θα γίνει πιο αναλυτική αναφορά στις συσκευές OLED. Εν αντιθέσει με τα μικρού μεγέθους οργανικής φύσης ηλεκτροφωταυγή χρωμοφόρα για τα οποία το μέγιστο της κβαντικής τους απόδοσης δεν ξεπερνάει το 25 %, η αξιοποίηση του φαινομένου του φωσφορισμού στα σύμπλοκα οδηγεί την κβαντική απόδοση κοντά στο 100 % ως συνέπεια της ισχυρής σύζευξης σπιν-τροχιάς. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται συγκομιδή εξιτονίων και από απλές και από τριπλές διεγερμένες καταστάσεις [5,6].

Στα σύμπλοκα των μεταλλικών ιόντων της πρώτης σειράς μετάπτωσης το φαινόμενο του φωσφορισμού σε θερμοκρασία δωματίου είναι σχετικά σπάνιο λόγω της ασθενούς σύζευξης σπιν-τροχιάς. Εκπομπή στη στερεά φάση και σε χαμηλές θερμοκρασίες έχει αναφερθεί για σύμπλοκα του μονοσθενούς και δισθενούς μαγγανίου, ενώ σε διάλυμα έχει παρατηρηθεί μικρής έντασης φωταύγεια για αρκετά σύμπλοκα του νικελίου [2]. Σε θερμοκρασία δωματίου, σύμπλοκα του τρισθενούς χρωμίου και του μονοσθενούς χαλκού είναι αυτά που κυρίως παρουσιάζουν τα φαινόμενα φθορισμού-φωσφορισμού με το τελευταίο να παρατηρείται πιο συχνά. Το μήκος κύματος εκπομπής στις παραπάνω περιπτώσεις περιορίζεται κυρίως στην ερυθρή περιοχή του φάσματος, εξαιτίας του μικρού ενεργειακού χάσματος μεταξύ βασικής-διεγερμένης κατάστασης. Οι αντίστοιχες κβαντικές αποδόσεις (298 K) είναι κατά βάση πολύ μικρές (από 10^{-3} έως 10^{-8}), αλλά μπορούν να βελτιωθούν με την ενσωμάτωση «άκαμπτων» υποκαταστατών [2,7].

Στα σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης της δεύτερης και τρίτης σειράς παρατηρείται πολύ συχνά φωσφορισμός τόσο σε διάλυμα όσο και στη στερεά φάση. Η ισχυρή σύζευξη σπιν-τροχιάς οδηγεί σε αποτελεσματική διασυστημική διασταύρωση από την πρώτη απλή στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση και τη συνακόλουθη ακτινοβόλο αποδιέγερση από την τελευταία (φωσφορισμός).

1.2.1 Σύμπλοκα του Re(I) ($5d^6$).

Πολλά α,α'-διίμινο σύμπλοκα του μονοσθενούς τρικαρβονυλ-ρηνίου(I) τύπου $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^{n+}$ (όπου $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = διίμινο υποκατάστατης, L = μονοδοντικός υποκαταστάτης και $n= 0$ ή 1) παρουσιάζουν φωταύγεια σε θερμοκρασία δωματίου [2,8]. Στο φάσμα εκπομπής οι τιμές λ_{em} εντοπίζονται στην ορατή περιοχή, ενώ ο χρόνος αποδιέγερσης κυμαίνεται από 10^2 έως 10^{-1} μs . Η εκπομπή αποδίδεται στην αποδιέγερση από την $^3\text{MLCT}$. Τα σύμπλοκα της παραπάνω κατηγορίας παρουσιάζουν σχετικά μικρές κβαντικές αποδόσεις (περίπου 10^{-3}). Ωστόσο, οι Demas και DeGraff ανέφεραν μια σειρά από ενώσεις τύπου $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^{n+}$ (Σχήμα 1.2), οι οποίες παρουσιάζουν κατ' εξαίρεση υψηλές κβαντικές αποδόσεις ($\Phi=0,39-0,77$) και μεγάλο χρόνο ζωής σε διάλυμα (298 K). Στα παραπάνω σύμπλοκα η διεγερμένη κατάσταση του υποκαταστάτη (^3LC) είναι χαμηλότερα ενεργειακά από την $^3\text{MLCT}$, και η εκπομπή οφείλεται στην αποδιέγερση της πρώτης. Οι κβαντικές τους αποδόσεις είναι υψηλότερες σε σύγκριση με αυτή του ελεύθερου διίμινο υποκαταστάτη εξαιτίας του φαινομένου βαρέος ατόμου (heavy atom effect). Η προαναφερόμενη σειρά συμπλόκων παρουσιάζει ενδιαφέρον διότι τα μήκη κύματος εκπομπής ακτινοβολίας εντοπίζονται στην περιοχή του ορατού και συγκεκριμένα μεταξύ των 450 και 500 nm [2].



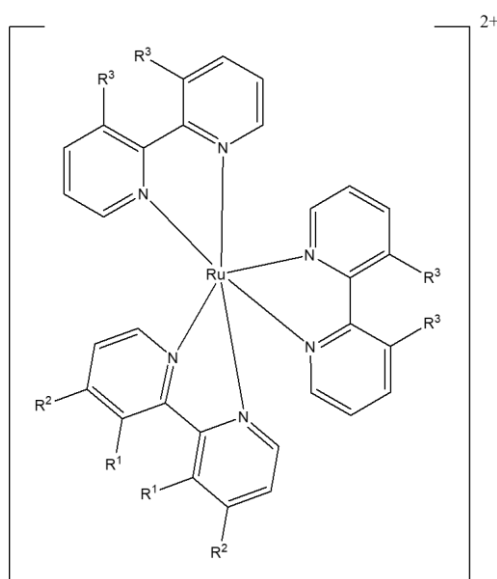
Σχήμα 1.2 Μεικτά σύμπλοκα κατιόντα Re(I) με τετραϋποκαταεστημένες 1,10-φαινανθρολίνες
($R_{1,3,5} = \text{H}$, $R_{2,4} = \text{Me}$, $\text{L} = \text{t-Bu}$)

Έχουν επίσης εξεταστεί οι φωτοφυσικές ιδιότητες των α,α'-διίμινο συμπλόκων μονοσθενούς τρικαρβονυλρηνίου που περιέχουν ακετυλίδια. Τα τελευταία σε θερμοκρασία δωματίου τόσο σε διάλυμα, όσο και στην στερεά φάση παρουσιάζουν μεγάλης έντασης πορτοκαλοκόκκινου χρώματος φωσφορισμό, από την $^3\text{MLCT}$ [$\text{d}\pi(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{t-Bu}_2\text{bpy})$] [2].

Ο σχετικά μικρός χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης των συμπλόκων του ρηνίου(I) και η θερμική, χημική και φωτοχημική τους σταθερότητα, τα καθιστούν ως μια εξαιρετική επιλογή για την τεχνολογία OLED [2]. Παρά τα πλεονεκτήματά τους, το ρήνιο είναι ένα ακριβό υλικό και οι συσκευές OLED που βασίζονται σε σύμπλοκα ρηνίου πρέπει να έχουν εξαιρετικές ιδιότητες ώστε να γίνει εμπορική χρήση.

1.2.2 Σύμπλοκα του Ru(II) (4d^6) και του Os(II) (5d^6).

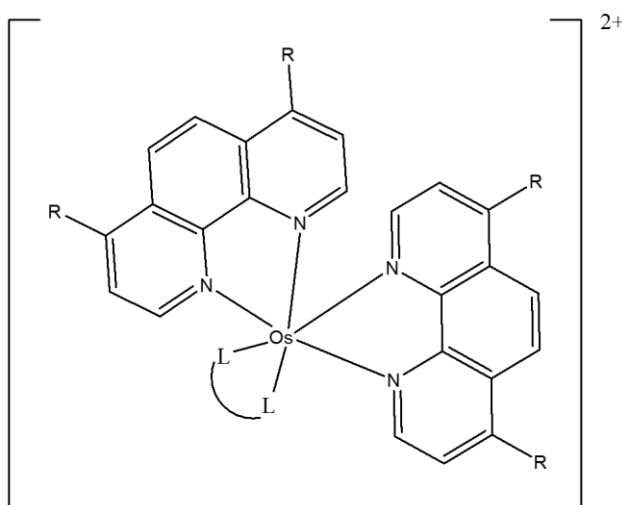
Τα τελευταία 50 χρόνια περίπου έχουν μελετηθεί διεξοδικά σύμπλοκα του δισθενούς ρουθηνίου που χρησιμοποιούν ως υποκαταστάτες πολυπυριδίνες όπως για παράδειγμα 2,2'-διπυριδίνη ή 1,10-φαινανθρολίνη και παρουσιάζουν φωταύγεια [2,9]. Οι φωτοφυσικές και ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες έχουν μελετηθεί από τον Juris και τους συνεργάτες του (Σχήμα 1.3). Τα παραπάνω σύμπλοκα παρουσιάζουν το φαινόμενο του φωσφορισμού σε διάλυμα στους 298 K, και το οποίο αποδίδεται στις διεγερμένες καταστάσεις χαμηλής ενέργειας $^3\text{MLCT}$. Οι κβαντικές αποδόσεις κυμαίνονται από 10^{-1} έως 10^{-3} , ενώ ο χρόνος αποδιέγερσής τους είναι της τάξης του 1 μs . Τέλος, το μήκος κύματος εκπομπής εντοπίζεται στην ερυθρή περιοχή του φάσματος.



Σχήμα 1.3 Σύμπλοκα κατιόντα Ru(II) με υποκατεστημένες 2,2'- διπυριδίνες ($\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$)

Πολυπυριδινικά σύμπλοκα του οσμίου(II) έχουν μελετηθεί επίσης εκτενώς [2]. Στα τελευταία, ο χρόνος ζωής είναι μικρότερος (περίπου 10^{-2} μ s) σε σχέση με τα ανάλογα του ρουθηνίου(II). Ωστόσο, έχει αναφερθεί ότι η παρουσία φωσφίνης ή αρσίνης ως ενός εκ των υποκαταστατών, μπορεί να παρατείνει το χρόνο ζωής της τριπλής κατάστασης κατά δεκάδες μ s. Όπως διαπιστώθηκε η αύξηση αυτή επέρχεται λόγω της ενεργειακής επικάλυψης των $^3\text{MLCT}$ και $\pi\pi^*$ IL διεγερμένων καταστάσεων.

Τα 1:3 σύμπλοκα κατιόντα του οσμίου(II) τύπου $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ή $[\text{Os}(\text{phen})_3]^{2+}$ εκπέμπουν ακτινοβολία στην περιοχή τους εγγύς υπερύθρου. Ο Phelan και οι συνεργάτες του ανέφεραν μια σειρά από σύμπλοκα τύπου $[\text{OsCl}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{L-L})]^+$ όπου ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = διυποκαταεστημένες 1,10-φαινανθρολίνες και L-L = υποκαταστάτης τύπου διφωσφίνης) (Σχήμα 1.4), για τα οποία η παρατηρούμενη τιμή λ_{em} της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (πράσινου-κυανού χρώματος) εξαρτάται από την φύση του υποκαταστάτη L-L . Τα παραπάνω παρουσιάζουν υψηλότερες κβαντικές αποδόσεις σε θερμοκρασία δωματίου (0,63-0,75) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα σύμπλοκα οσμίου που εκπέμπουν στην ερυθρή και πορτοκαλί περιοχή του φάσματος, κάτι που συμφωνεί με τον νόμο ενεργειακού χάσματος (energy gap law) [2].

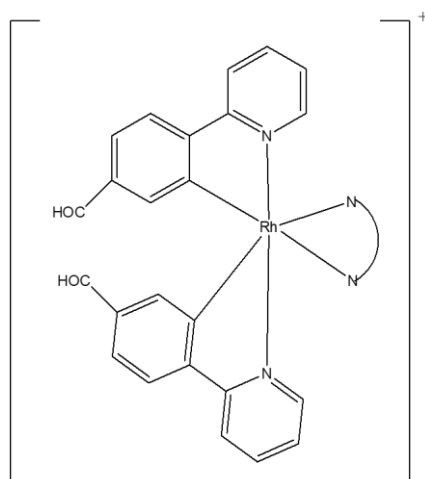


Σχήμα 1.4 Μεικτά σύμπλοκα κατιόντα $\text{Os}(\text{II})$ με διυποκαταεστημένες 1,10-φαινανθρολίνες ($\text{R} = \text{H}$, L - $\text{L} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$)

Τέλος, ο Carlson με τους συνεργάτες του μελέτησαν σύμπλοκα του παραπάνω τύπου όπου L-L = φωσφίνη ή αρσίνη [10]. Στα σύμπλοκα που χρησιμοποιούσαν αρσίνη ως υποκαταστάτη παρατηρήθηκαν υψηλότερες κβαντικές αποδόσεις σε σχέση με τα αντίστοιχα της φωσφίνης [2,10,11].

1.2.3 Σύμπλοκα του Rh(III) ($4d^6$)

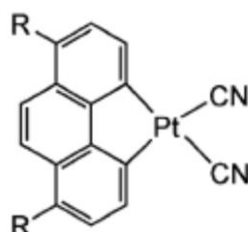
Είναι γνωστό ότι τα περισσότερα σύμπλοκα του ριδίου(III) παρουσιάζουν φωταύγεια σε θερμοκρασία δωματίου και πιο συγκεκριμένα φωσφορισμό. Αντίθετα, πολύ λίγα σύμπλοκα ροδίου(III) εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά και ανήκουν στην κατηγορία των διίμινο κυκλομεταλλικών (οργανομεταλλικών) συμπλόκων (Σχήμα 1.5) [12].



Σχήμα 1.5 Σύμπλοκα κατιόντα Rh(III) όπου $N^N = \text{bpy, phen}$

1.2.4 Σύμπλοκα του Pd(II) ($4d^8$) και του Pt(II) ($5d^8$).

Παρόλο που λίγα d^8 μεταλλικά σύμπλοκα παρουσιάζουν φωταύγεια σε θερμοκρασία δωματίου και σε διάλυμα σε σχέση με τα d^6 μεταλλικά ιόντα που συζητήθηκαν προηγουμένως, στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί μερικά κατάλληλα μονοπυρηνικά και διπυρηνικά σύμπλοκα του Pt(II) (Σχήμα 1.6) [13,14]. Σύμπλοκα παλλαδίου(II) είναι πολύ σπάνια.



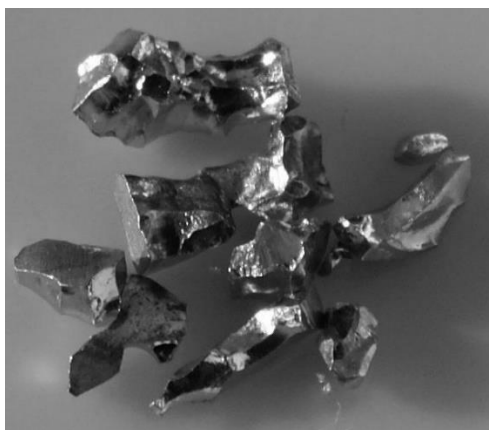
Σχήμα 1.6 Σύμπλοκα Pt(II) με υποκατεστημένες 1,10-φαινανθρολίνες ($R = \text{H, Ph}$) [13,14]

1.2.5 Σύμπλοκα του Ag(I) ($4d^{10}$).

Παρόλο που στη βιβλιογραφία έχει επίσης αναφερθεί ένας μεγάλος αριθμός συμπλόκων μονοσθενούς αργύρου ($4d^{10}$), οι φωτοφυσικές τους ιδιότητες παραμένουν σχετικά άγνωστες. Την τελευταία πενταετία κυρίως, η έρευνα σε αυτό το πεδίο έχει ενταθεί λόγω του φαινομένου TADF (temperature activated delayed fluorescence) ή θερμικά ενεργοποιούμενος με χρονική υστέρηση φθορισμός που παρουσιάζουν μεικτά σύμπλοκα του Ag(I) με υποκαταστάτες διιμίνες και διφωσφίνες. Το παραπάνω φαινόμενο είναι επιθυμητό κυρίως για εφαρμογές OLED (οδηγεί σε μείωση των χρόνων ζωής) [15].

1.3 Η Χημεία του ιόντος Ir(III)

Το χημικό του σύμβολο είναι "Ir" και ανήκει στην ομάδα 9 του περιοδικού πίνακα, στην περίοδο 6, στον τομέα d, και στην 3^η κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης. Το ιρίδιο θεωρείται ευγενές μέταλλο μαζί με το ρουθίνιο, το ρόδιο, το παλλάδιο, τον άργυρο, το όσμιο, το λευκόχρυσο και το χρυσό. Ανακαλύφθηκε το 1803 στο Λονδίνο από τον Άγγλο χημικό Τένναντ στα αδιάλυτα κατάλοιπα της κατεργασίας του λευκόχρυσου. Μαζί με το Ρόδιο θεωρούνται σκληρά μέταλλα ενώ το Ιρίδιο έχει το μεγαλύτερο ειδικό βάρος $22,61 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ από όλα τα στοιχεία. Παρακάτω απεικονίζονται κρύσταλλοι καθαρού ιριδίου.



Σχήμα 1.7 Κρύσταλλοι καθαρού ιριδίου

Τα μεγαλύτερα αποθέματά του βρίσκονται στη Νότια Αφρική, στη Ρωσία, και στον Καναδά. Μικρότερα αποθέματα βρίσκονται στις Ηνωμένες Πολιτείες. Αν και είναι ένα από τα σπανιότερα στοιχεία του φλοιού της Γης, με ετήσια παραγωγή και κατανάλωση μόνο τρεις τόνους, ως μέταλλο παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον εξαιτίας των μηχανικών ιδιοτήτων

του. Έτσι, χρησιμοποιείται ευρύτατα στην κατασκευή ανθεκτικών στις υψηλές θερμοκρασίες και στη διάβρωση σκευών όπως είναι τα μπουζί, τα πρότυπα μέτρα και σταθμά, τα χωνευτήρια, τα ηλεκτρόδια και στις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες ραδιοϊσοτόπων σε μη επανδρωμένα διαστημόπλοια.

Οι πιο σημαντικές ενώσεις του ιριδίου είναι τα άλατά του με χλώριο και οι οργανομεταλλικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες οργανικών αντιδράσεων. Το ιρίδιο είναι από τα σπανιότερα χημικά στοιχεία στο φλοιό της Γης. Ο χρυσός είναι τέσσερις φορές πιο άφθονος, ο λευκόχρυσος δέκα φορές και ο άργυρος και ο υδράργυρος ογδόντα φορές. Το τελλούριο είναι περίπου όσο άφθονο είναι και το ιρίδιο, ενώ μόνο τρία φυσικά στοιχεία είναι πιο σπάνια: το ρήνιο, το ρουθίνιο και το ρόδιο. Το ιρίδιο βρίσκεται στους μετεωρίτες σε συγκεντρώσεις μέχρι και 1400 φορές μεγαλύτερες από τη λιθόσφαιρα. Εκτιμάται ότι η συνολική συγκέντρωση του ιριδίου στη Γη είναι πολύ υψηλότερη από αυτή που παρατηρείται στους επιφανειακούς βράχους, αλλά λόγω της πυκνότητας και του σιδηρόφιλου χαρακτήρα του, κατέβηκε κάτω από τη λιθόσφαιρα προς τον πυρήνα της Γης, όταν ο πλανήτης ακόμα δεν είχε στερεοποιηθεί.

Το ιρίδιο στις ενώσεις του εμφανίζεται με αριθμούς οξείδωσης από -3 έως και +6 εκτός από -2. Συνηθέστεροι είναι ο +3 (ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $5d^6$) και ο +4. Οι ενώσεις στις οποίες το ιρίδιο έχει μεγάλο αριθμό οξείδωσης είναι σπάνιες με τις πλέον αντιπροσωπευτικές το φθοριούχο ιρίδιο(VI), IrF_6 και δύο μεικτά οξείδια με στρόντιο-μαγνήσιο, $\text{Sr}_2\text{MgIrO}_6$ και στρόντιο-ασβέστιο, $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.1) δίνονται παραδείγματα ενώσεων Ir με διαφορετικό αριθμό οξείδωσης [16].

Πίνακας 1.1 Παραδείγματα ενώσεων Ir με διαφορετικό αριθμό οξείδωσης

A.O Ir	Ενώσεις Ir
-3	$[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$
-1	$[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]^-$
0	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$
+1	$\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$
+2	IrCl_2
+3	IrCl_3
+4	IrO_2
+5	Ir_4F_{20}
+6	IrF_6

Οι περισσότερες ενώσεις του ιριδίου (αλλά και γενικά των στοιχείων μετάπτωσης) είναι έγχρωμες (Πίνακας 1.2) γιατί ο αριθμός των διαθέσιμων τροχιακών στα οποία μπορεί να μεταπηδήσει ένα ηλεκτρόνιο όταν διεγερθεί είναι μεγάλος. Έτσι, απορροφώνται ορισμένα μήκη κύματος του ορατού φωτός και οι ενώσεις φαίνονται έγχρωμες [17].

Πίνακας 1.2 Παραδείγματα έγχρωμων ενώσεων

Ένωση	Χρώμα
IrF_5	Πράσινο ανοικτό
Cs_3IrI_6	Καφέ
KIrF_6	Λευκό
Na_2IrBr_6	Μωβ
$\text{Na}_3\text{IrBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Πράσινο
IrI_3	Μαύρο
$\text{K}_3\text{IrCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Κίτρινο

Το IrCl_3 είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη πρόδρομη ένωση για την σύνθεση ενώσεων του Ir(III) . Μπορεί να παραληφθεί σε άνυδρες συνθήκες ή σε ένυδρη μορφή με διάλυση του Ir_2O_3 σε υδροχλωρικό οξύ. Μία άλλη ένωση που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη είναι το εξαχλωροϊριδικό(III) αμμώνιο, $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$. Τα σύμπλοκα του Ir^{+3} είναι διαμαγνητικά (χαμηλού spin) και γενικά παρουσιάζουν οκταεδρική συμμετρία [16].

1.3.1 Εφαρμογές φωταυγών συμπλόκων Ir(III)

1.3.1.1 Αισθητήρες οξυγόνου (Oxygen sensing)

Ο μεγάλος χρόνος ζωής της τριπλής διεγερμένης κατάστασης των φωταυγών συμπλόκων του Ir(III) επιτρέπει αποτελεσματικά την μεταφορά ενέργειας στην βασική τριπλή κατάσταση του μοριακού οξυγόνου με αποτέλεσμα (α) την απόσβεση της φωταύγειας τους (β) παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης $^1\text{O}_2$ (singlet oxygen) [18]. Το μέγεθος της απόσβεσης της φωταύγειας εξαρτάται από τη συγκέντρωση O_2 άρα κατάλληλα σύμπλοκα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της σε βιολογικά ή/και περιβαλλοντολογικά δείγματα. Για παράδειγμα, ο Nazeeruddin με τους συνεργάτες του προσδιόρισαν την ενδοφθάλμια συγκέντρωση οξυγόνου [19]. Μεταξύ άλλων πιο κατάλληλα σύμπλοκα είναι αυτά που παρουσιάζουν υψηλές κβαντικές αποδόσεις και μεγάλη διάρκειας

ζωής της διεγερμένης κατάστασης (μέχρι μερικά μικρο-δευτερόλεπτα). Ετερολεπτικά (μεικτά) σύμπλοκα του Ir(III) είναι τα πλέον κατάλληλα λόγω των εύκολα ρυθμιζόμενων ιδιοτήτων της διεγερμένης τριπλής κατάστασης και της χημικής τους σταθερότητας τους έναντι του $^1\text{O}_2$ που παράγεται [20].

Τα τελευταία χρόνια έχουν δοκιμαστεί και κατάλληλα φωταυγή σύμπλοκα Ir(III) προς την κατεύθυνση ανίχνευσης ανιόντων [21], αμινοξέων [22], αλκαλιμετάλλων [23], καθώς και τοξικών κατιόντων βαρέων μετάλλων [24].

1.3.1.2 Κατιονικά σύμπλοκα Ir(III) στην βιο-αναλυτική χημεία

Η μεταβολή της έντασης της φωταύγειας που παρατηρείται κατά τη δέσμευση κατιονικών κυρίως συμπλόκων Ir(III) με βιολογικούς στόχους τα καθιστούν κατάλληλα για χρήση στον τομέα της βιοαπεικόνισης σε πραγματικό χρόνο [25]. Τα εν λόγω σύμπλοκα μπορούν να αλληλεπιδράσουν είτε ομοιοπολικά [26] (σχηματισμός δεσμού) είτε μη-ομοιοπολικά (π.χ. DNA ή protein intercalation [27]) με βιολογικά υποστρώματα. Τα δεσμευμένα σύμπλοκα παρουσιάζουν ιδιότητες φωταύγειας που διαφέρουν από τα αδέσμευτα, λόγω κυρίως γεωμετρικών αλλαγών που επέρχονται με την αλληλεπίδρασή τους [4]. Η ιδιότητα αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση αντιδράσεων βιοσύνθεσης ή τον προσδιορισμό των σταθερών δέσμευσης (binding affinities). Η πρόοδος στο πρόσφατα αναδυόμενο αυτό πεδίο της έρευνας έχει γίνει θέμα σε πολλές δημοσιεύσεις του Lo και των συνεργατών του [28]. Άλλο παράδειγμα αποτελεί η βιοαπεικόνιση ζωντανών καρκινικών κυττάρων (HeLa) από τον Yu και την επιστημονική του ομάδα [29].

1.3.1.3 Φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου

Η συνεχόμενη αύξηση της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας και το περιβαλλοντικό κόστος των συμβατικών πηγών της, καθιστά τη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε κατάλληλη μορφή ενέργειας επιβεβλημένη. Ανάμεσα σε πολλές προσεγγίσεις [30], αυτή που υπόσχεται καλύτερα αποτελέσματα φαίνεται να είναι η χρήση της ηλιακής ενέργειας μέσω ενός φωτοκαταλυτικού κύκλου ώστε να διασπαστεί το νερό σε μοριακό υδρογόνο και οξυγόνο [25]. Η υψηλή σταθμική ενεργειακή πυκνότητα του H_2 και κυρίως το περιβαλλοντικά φιλικό προϊόν καύσης του (H_2O) το καθιστούν ως μια ιδανική πηγή ενέργειας με μόνα μειονεκτήματα τη δυσκολία αποθήκευσης και τον εκρηκτικό του χαρακτήρα. Σε γενικές γραμμές, ο καταλυτικός κύκλος ξεκινά με τη φωτοδιέγερση του

συμπλόκου, οπότε η διεγερμένη κατάσταση αλληλεπιδρά αποτελεσματικά με ένα μόριο δότη e^- . Το τελευταίο μεταφέρει το ηλεκτρόνιο στο σύμπλοκο (αναγωγή). Η οξείδωση του συμπλόκου παρουσία H^+ έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή H_2 .

Πολλά και διαφορετικού τύπου συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης (πχ. βασισμένα στο Rh^I , Ru^{II} , και Pt^{II}) έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαίσθητοποιητές [31], αλλά στο πεδίο αυτό τα ετερολεπτικά σύμπλοκα του $Ir(III)$ έχουν τραβήξει περισσότερο το ενδιαφέρον χάριν στις εξαιρετικές φωτοφυσικές τους ιδιότητες [25]. Για παράδειγμα ο Bernhard με την επιστημονική του ομάδα χρησιμοποίησαν φωτοευαίσθητοποιητές Ir^{III} με άκρως ενθαρρυντικά αποτελέσματα όσον αφορά την παραγωγή μοριακού υδρογόνου, σε σύγκριση πάντα με αντίστοιχους βασισμένους στο Ru^{II} [32]. Η βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά αποδόθηκε στην καλύτερη αναγωγική συμπεριφορά (προσφορά ηλεκτρονίων) των συμπλόκων του Ir^{III} σε σχέση με τα αντίστοιχα του Ru^{II} .

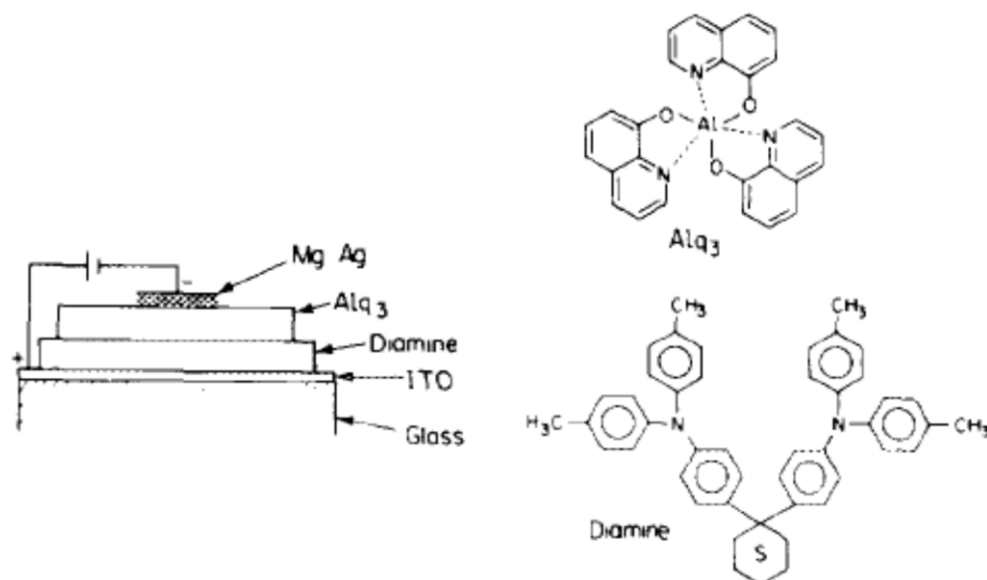
1.3.2 Σύμπλοκα $Ir(III)$. Κατηγοριοποίηση και εφαρμογές σε συσκευές OLED και LEC

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω μεγάλο μέρος της διεθνούς βιβλιογραφίας είναι αφιερωμένο στην χρήση φωταυγών συμπλόκων ως φωτοεκπομπών σε συσκευές που εκπέμπουν φως (OLED και LEC). Για το λόγο αυτό στην ενότητα 1.4.2 θα γίνει αρχικά αναφορά στις αρχές λειτουργίας των συσκευών αυτών. Θα ακολουθήσουν αντιπροσωπευτικά παραδείγματα διάφορων κατηγοριών φωτοεκπομπών $Ir(III)$ και εφαρμογές κάποιων εξ αυτών σε συσκευές OLED.

Με τον όρο OLED (οργανική δίοδος εκπομπής φωτός) εννοούμε μια δίοδο εκπομπής φωτός (LED) στην οποία ένα κατάλληλο φωταυγές υλικό (συνήθως οργανικό πολυμερές) εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ως απόκριση στην διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος (ηλεκτροφωταύγεια). Η τεχνολογία OLED χρησιμοποιείται ευρέως πλέον για την δημιουργία ψηφιακών οθονών πχ τηλεοράσεις και οθόνες υπολογιστών, καθώς για φορητά συστήματα όπως τα κινητά τηλέφωνα, κονσόλες παιχνιδιών και PDA's (προσωπικός ψηφιακός βοηθός) [33]. Μια έγχρωμη οθόνη OLED λειτουργεί χωρίς οπίσθιο φωτισμό (backlight). Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να είναι λεπτότερη κι ελαφρύτερη από μια οθόνη υγρών κρυστάλλων (LCD).

Οι πρώτες παρατηρήσεις ηλεκτροφωταύγειας σε οργανικά υλικά έγιναν στις αρχές της δεκαετίας του 1950 από τον A. Bernanose και τους συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο της πόλης Nancy στη Γαλλία [2]. Το 1960 ο M. Pope και οι συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο της Νέας Υόρκης μελέτησαν το φαινόμενο της φωτοαγωγιμότητας μονοκρυστάλλων ανθρακενίου χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδια διαλύματα NaI και NaI/I_2 τοποθετημένα

κατάλληλα υπεράνω και κάτωθι του κρυστάλλου [34]. Η πρώτη συσκευή OLED (Σχήμα 1.8) αναφέρθηκε το 1987 από τους Ching W. Tang και Steven Van Slyke [35].

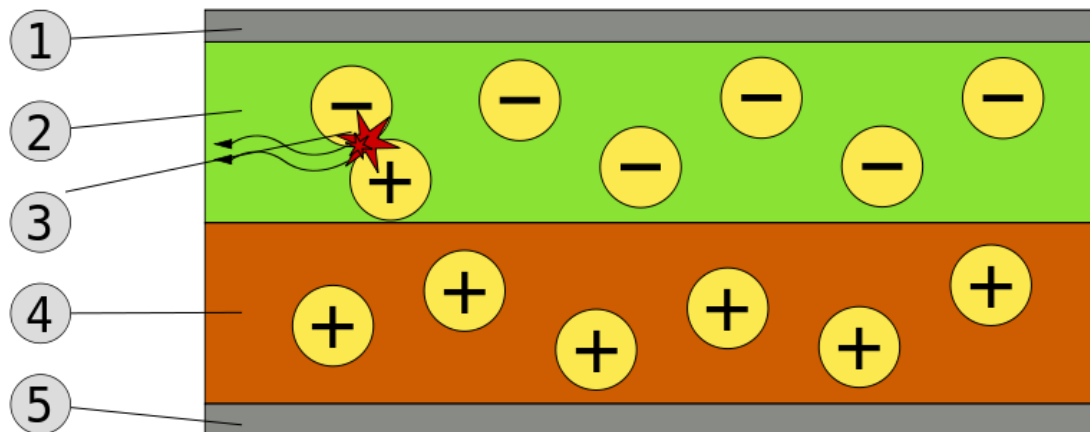


Σχήμα 1.8 Σχηματική απεικόνιση της πρώτης συσκευής OLED [35]

Ένα τυπικό OLED (Σχήμα 1.9) αποτελείται από διαδοχικά πολύ λεπτά στρώματα (layers) οργανικών υλικών που αποτίθενται με κατάλληλο τρόπο ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο. Ως ηλεκτρόδιο της ανόδου χρησιμοποιείται αγωγίμη ύαλος. Η αγωγιμότητα εξασφαλίζεται με την επιστροφή της υάλου με ένα μη στοιχειομετρικό οξείδιο όπως π.χ. το μίγμα $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ οξείδιο του ινδίου-κασσιτέρου (indium-tin oxide ή ITO). Ως κάθοδος χρησιμοποιούνται μέταλλα όπως Au, Ag, Mg, Al κ.α.

Μετά την άνοδο ακολουθούν οι στοιβάδες «έγχυσης» οπών (HIL, Hole Injection Layer), μεταφοράς θετικών οπών (Hole Transport Layer, HTL), η στοιβάδα του φωταυγάζοντος υλικού (είτε οργανικής φύσεως, είτε κατάλληλο σύμπλοκο το οποίο προστίθεται ως πρόσμιξη (dopant) σε κατάλληλο πολυμερές υπόστρωμα (host material), η οποία ονομάζεται και στοιβάδα εκπομπής (emission layer, EL) και η στοιβάδα μεταφοράς ηλεκτρονίων (electron transport layer, ETL). Καταλήγοντας στην κάθοδο πριν την επιστροφή του μετάλλου τοποθετείται λεπτό στρώμα LiF ή CsF. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι οι περισσότερες συσκευές OLED περιλαμβάνουν δυο ακόμα στοιβάδες. Την στοιβάδα HBL (Hole Blocking Layer) η οποία περιορίζει την απώλεια θετικών οπών και την αντίστοιχη EBL

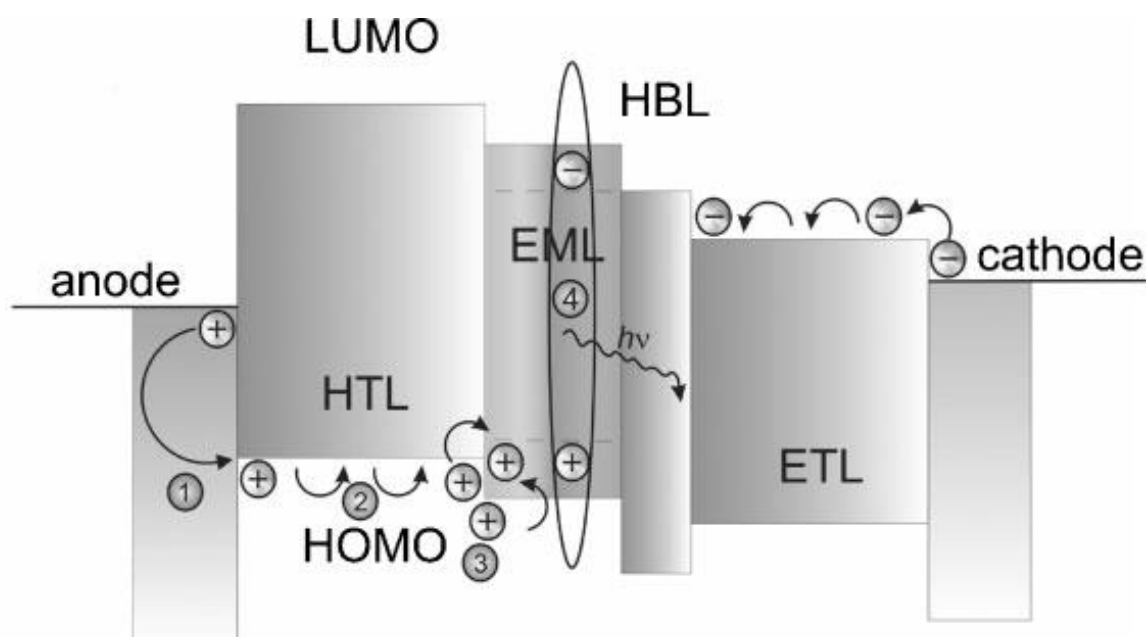
(Electron Blocking Layer) η οποία περιορίζει την απώλεια ηλεκτρονίων [36]. Συνοπτικά η αρχή λειτουργίας ενός OLED έχει ως εξής:



Σχήμα 1.9 Απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση μιας συσκευής OLED: 1.Κάθοδος (-), 2. στοιβάδα εκπομπής, 3. εκπομπή ακτινοβολίας, 4. στοιβάδα μεταφοράς θετικών οπών, 5. Άνοδος (+) [36]

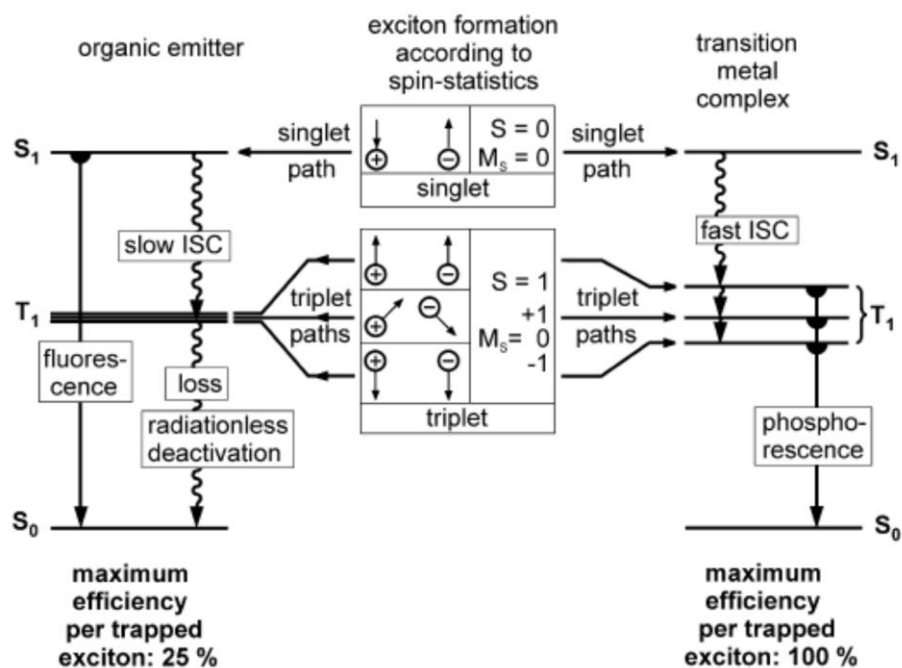
Εφαρμόζοντας διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου (θετικός πόλος) και καθόδου (αρνητικός πόλος), ηλεκτρόνια κινούνται εντός των αγώγιμων στρωμάτων που αποτελούν τη συσκευή με κατεύθυνση από την κάθοδο στην άνοδο. Καθώς ηλεκτρόνια εισάγονται στα LUMO της οργανικής στοιβάδας στην κάθοδο και απομακρύνονται από τα HOMO του υλικού της ανόδου, δημιουργούνται θετικές οπές στην άνοδο. Τα ηλεκτρόνια και οι θετικές οπές έλκονται ηλεκτροστατικά και συνδυάζονται μεταξύ τους στη στοιβάδα του φωτοεκπομπού (emission layer, EML) σχηματίζοντας έτσι ένα εξιτόνιο (μια κατάσταση αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων και οπής). (Η σταδιακή αποδιέγερση της διεγερμένης κατάστασης οδηγεί σε εκπομπή ακτινοβολίας η συχνότητα της οποίας εμπίπτει στην ορατή περιοχή.)

Τα τέσσερα θεμελιώδη βήματα που αναλύθηκαν παραπάνω για την παραγωγή φωτός σε ένα OLED παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.10.



Σχήμα 1.10 Πορείες ηλεκτρονίων-οπών κατά τη λειτουργία μιας συσκευής OLED [4]

Ο επανασυνδυασμός (recombination) των θετικών οπών και των ηλεκτρονίων οδηγεί στο σχηματισμό εξιτονίων. Σύμφωνα με τη στατιστική του σπιν ο διεγερμένος πληθυσμός αποτελείται κατά 25 % από απλές και 75 % τριπλές καταστάσεις. Σε οργανικής φύσης φωταυγή μόρια μόνο η απλή διεγερμένη κατάσταση εκπέμπει (φθορισμός) ενώ η ενέργεια της τριπλής κατάστασης μετατρέπεται σε θερμότητα. Αντιθέτως με κατάλληλα σύμπλοκα μετάλλων της 2^{ης} και 3^{ης} σειράς μετάπτωσης η ταχεία διασυστημική διασταύρωση οδηγεί στη χαμηλότερη ενεργειακά τριπλή κατάσταση στην οποία ουσιαστικά συγκεντρώνεται και η ενέργεια της απλής και απ' την οποία πραγματοποιείται η εκπομπή (φωσφορισμός). Για το λόγο αυτό τα εν λόγω σύμπλοκα ως φωτοεκπομποί επιδεικνύουν ως και τέσσερις φορές πιο αποτελεσματική ηλεκτροφωταύγεια σε σχέση με τους εκπομπούς απλής κατάστασης.



Σχήμα 1.11 Συγκομιδή (harvesting) απλών και τριπλών καταστάσεων στα ηλεκτροφωταυγή υλικά [15]

Η ίδια αρχή λειτουργίας διέπει και τις συσκευές LEC (light emitting electrochemical cells). Οι τελευταίες αποτελούνται από ένα στρώμα ημιαγώγιμου οργανικού ή οργανικού-ανόργανου (dopand) υλικού μεταξύ δυο μεταλλικών ηλεκτροδίων. Με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού παρατηρείται η εκπομπή ορατής ακτινοβολίας. Οι συσκευές LEC παρουσιάζουν πλεονεκτήματα έναντι των OLED's με βασικότερα τον πιο εύκολο τρόπο κατασκευής τους (μια στοιβάδα, έναντι πολλών), μικρότερη τάση λειτουργίας και την δυνατότητα εκτύπωσής τους σε επιφάνειες [37].

Η χρήση συσκευών OLEDs για την κατασκευή επίπεδων οθονών παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την αντίστοιχη τεχνολογία LCD. Τα κυριότερα είναι το μικρό μέγεθος και βάρος, υψηλή φωτεινότητα, μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και η δυνατότητα κατασκευής πάνω σε ελαφριά και εύκαμπτα πλαστικά υποστρώματα [38].

Ωστόσο, δεν παύουν να υπάρχουν και ορισμένα μειονεκτήματα. Πρώτον, η τεχνολογία OLED έχει αυτή τη στιγμή μεγάλο κόστος. Ίσως το μεγαλύτερο τεχνικό πρόβλημα για τα OLEDs είναι ο περιορισμένος χρόνος ζωής των οργανικών υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους. Ακόμη ένα μειονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνολογίας αποτελεί η ανισορροπία στην ένταση εκπομπής των τριών βασικών χρωμάτων (RGB, Red, Green, Blue) που προκύπτει κατά την γήρανση των συσκευών. Για παράδειγμα, η ένταση εκπομπής του μπλε φωτός μιας συσκευής OLED μειώνεται πιο γρήγορα σε σχέση με την αντίστοιχη των άλλων χρωμάτων. Τέλος ένα ακόμη μειονέκτημα της τεχνολογίας OLED

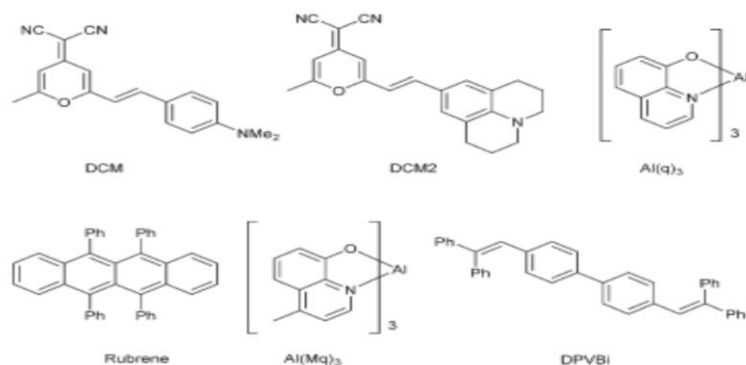
αποτελεί η ευαισθησία των υλικών από τα οποία κατασκευάζονται, παρουσία υγρασίας.

Στο σημείο αυτό θα αναφερθούν τα τρία βασικά και ανεξάρτητα κριτήρια που θα πρέπει να ικανοποιούν τα μοντέρνα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των OLEDs.

1. Καλές επιδόσεις. Απαιτούνται υλικά που παρουσιάζουν υψηλές κβαντικές αποδόσεις και χρόνους απόκρισης εκπομπής σύντομης διάρκειας. Ακόμη, τα ενεργειακά επίπεδα (HOMO και LUMO) των χρησιμοποιούμενων υλικών πρέπει να παρουσιάζουν τη συσχέτιση του Σχήματος 1.10 ώστε να διευκολύνεται η μεταφορά φορτίου (ηλεκτρόνια-οπές).
2. Να επιδέχονται επεξεργασία. Η φύση των χρησιμοποιούμενων υλικών πρέπει να είναι κατάλληλη ώστε να καθίσταται δυνατή η επεξεργασία τους σε υγρή φάση (πχ printing, coating) ή εναπόθεση σε κενό.
3. Διαθεσιμότητα. Ειδικά για τα OLEDs και τα OLECs, οι εν δυνάμει εφαρμογές δεν περιορίζονται μόνο σε εφαρμογές υψηλού κόστους όπως τα consumer electronics. Για να επιτευχθούν εφαρμογές χαμηλού κόστους όπως για παράδειγμα το smart-packaging ή άλλες παρόμοιες, τα υλικά πρέπει να είναι εύκολα διαθέσιμα.

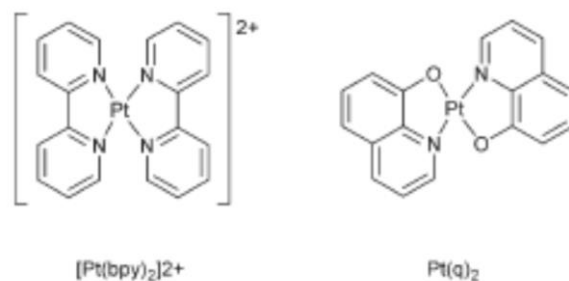
Στις επόμενες ενότητες ακολουθεί εστίαση κυρίως σε σύμπλοκα μεταλλικών ιόντων τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοεκπομποί με την προσθήκη τους σε κατάλληλο οργανικό πολυμερές (host material) ως πρόσμιξη (dopand). Σε αντίθεση με τον περιορισμένο αριθμό υλικών που χρησιμοποιούνται στα στρώματα των OLED που λαμβάνει χώρα η μεταφορά των ηλεκτρονίων και η δημιουργία θετικών οπών, το φάσμα των ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως φωτοεκπέμποντα υλικά είναι πολύ ευρύτερο. Συνήθως, τα τελευταία αναμιγνύονται με υλικά υποδοχής (matrix materials), ως προσμίξεις, με συγκεντρώσεις πρόσμιξης περίπου 10 % w/w. Τα κατάλληλα αυτά οργανικά πολυμερή (host materials) είναι συχνά παρόμοια ή ακόμη και ίδια με τα υλικά που ήδη έχουν χρησιμοποιηθεί στα υπόλοιπα στρώματα του OLED.

Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα φωταυγών υλικών παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.12. Ενώ τα αρχικά OLEDs κυρίως περιείχαν οργανικής φύσης φωτοχρωστικές όπως DCM, rubrene ή παράγωγα του Alq_3 οι χημικοί και οι επιστήμονες υλικών σύντομα ανέπτυξαν νέες ενώσεις που εκπέμπουν όπως το AlMq_3 ή το DPVBi οι οποίες τροποποιήθηκαν κατάλληλα για χρήση στα OLEDs. Εκτός από το αργίλιο, το οποίο είναι άφθονο στη φύση, οι συγκεκριμένοι εκπομποί δεν περιείχαν σπάνια ή «εξωτικά» ετεροάτομα ή μέταλλα.

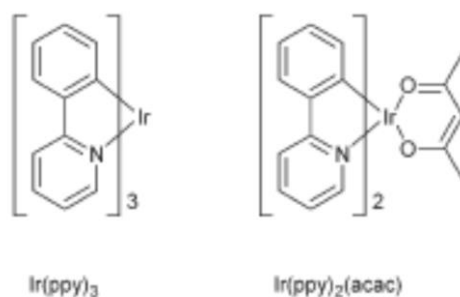


Σχήμα 1.12 Φωταυγή υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί ως εκπομποί [39]

Η απουσία βαρέων ατόμων η οποία συνεπάγεται πολύ ασθενή σύζευξη σπιν-τροχιάς είχε σημαντικές συνέπειες στην απόδοση της συσκευής. Το παραπάνω μειονέκτημα των πρώτων κλασικών εκπομπών οδήγησε στην ανάπτυξη οργανομεταλλικών ενώσεων (συμπλόκων) που παρουσιάζουν φωσφορισμό. Μεταξύ των πολλών σχετικών συμπλόκων (Os, Re, Ru, Ln, Ir, Pt, κ.α) που έχουν δοκιμαστεί [15], καλύτερα αποτελέσματα επιδεικνύουν εκπομποί λευκοχρύσου(II) (επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία ένταξης, Σχήμα 1.13) και ιρίδιου(III) (οκταεδρική γεωμετρία, Σχήμα 1.14).



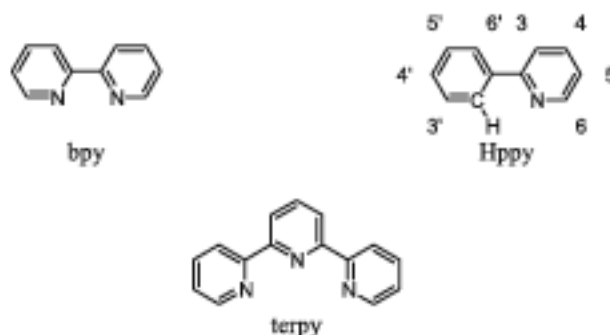
Σχήμα 1.13 Τα πρώτα σύμπλοκα Pt(II) που χρησιμοποιήθηκαν ως εκπομποί [15]



Σχήμα 1.14 Τα πρώτα σύμπλοκα Ir(III) που χρησιμοποιήθηκαν ως εκπομποί [15]

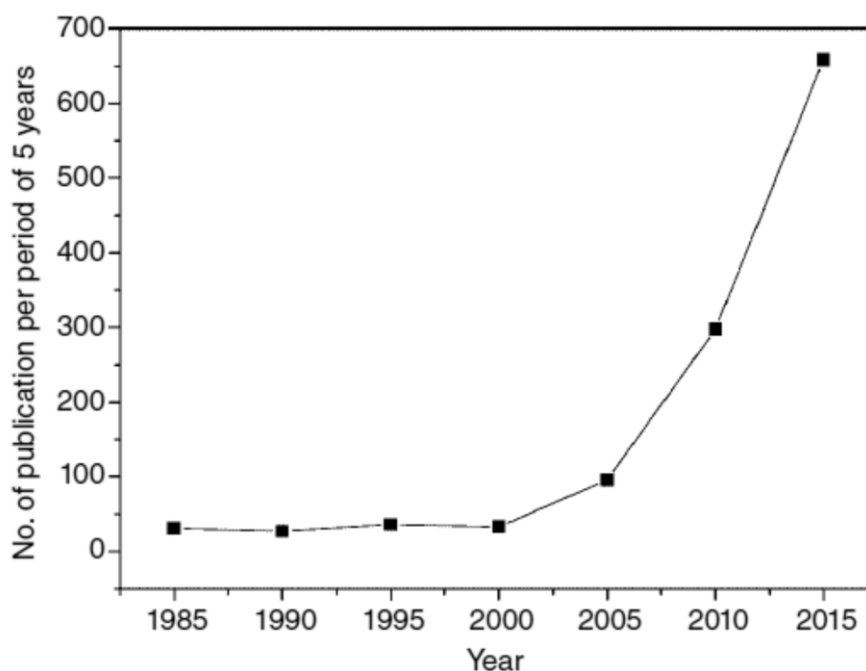
Παρόλα αυτά, τα σύμπλοκα Ir(III) υπερτερούν των αντίστοιχων του Pt(II) διότι με τα πρώτα επιτυγχάνονται υψηλότερες κβαντικές αποδόσεις και μικρότεροι χρόνοι απόκρισης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα σύγκρισης αποτελεί το πρώτο σύμπλοκο λευκόχρυσου (Pt(OEP)) (1998) με εξωτερική κβαντική απόδοση 4 %, με το αντίστοιχο ιριδίου (Ir(ppy)₃) διπλάσιας απόδοσης (8 %) [40].

Τη δεκαετία του 1990 ήταν γνωστές οι οπτικές ιδιότητες ενός πολύ μικρού αριθμού συμπλόκων του Ir(III) [41]. Την αντίστοιχη περίοδο τα πολυίμινο σύμπλοκα του Ru(II), Os(II), και Re(I) ήταν συγκριτικά πολύ πιο γνωστά χάριν των εκτεταμένων ερευνητικών προσπαθειών στο πεδίο της εξάρτησης μεταξύ φωτός και χημικής ενέργειας. Παλαιότερα, κατιονικά σύμπλοκα τύπου [Ir(bpy)₃]³⁺ ήταν πολύ δύσκολο να συντεθούν και ταυτοποιήθηκαν πλήρως μόνο όταν μελετήθηκε η χημεία ένταξης της bpy (2,2' - διπυριδίνη), (Σχήμα 1.15) [42]. Την ίδια εποχή, αναφέρθηκε για πρώτη φορά το ουδέτερο σύμπλοκο fac-Ir(ppy)₃ ως παραπροϊόν της σύνθεσης του διχλωρο-γεφυρωμένου διμερούς τύπου [Ir(ppy)₂Cl]₂ (η ppy είναι το ανιόν της Hppy που προκύπτει κατά την ένταξη του μετάλλου), (Σχήμα 1.15). Από το 2005 μέχρι σήμερα, παρατηρούμε μια εντυπωσιακή αύξηση του αριθμού των δημοσιευμένων άρθρων που σχετίζονται με την φωταύγεια των συμπλόκων του Ir(III), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.16



Σχήμα 1.15 Η δομή της bpy, Hppy και της terpy [42]

Από το διάγραμμα αυτό, παρατηρείται ότι το 90 % των δημοσιεύσεων αφορά την περίοδο μετά το 2000. Η αιτία αυτής της ραγδαίας αύξησης είναι η χρήση των κυκλομεταλλικών (κυρίως) συμπλόκων Ir(III) ως φωτοεκπομπών σε συσκευές OLED [41].

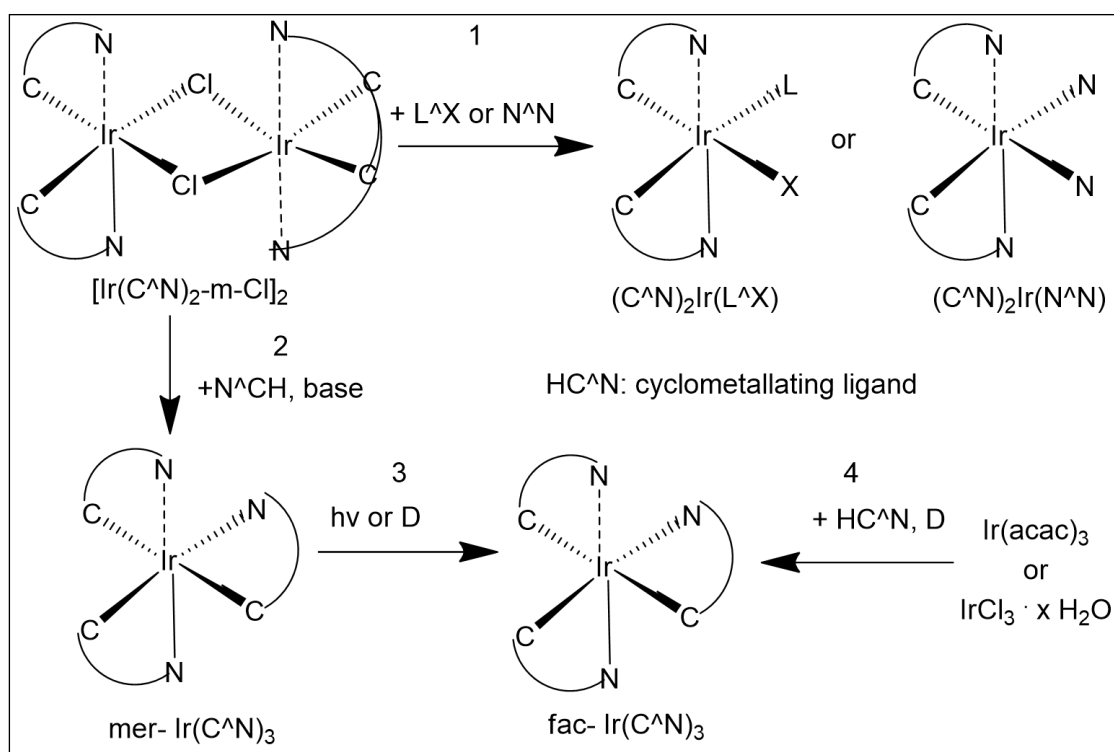


Σχήμα 1.16 Ο αριθμός των δημοσιεύσεων με θέμα την φωταύγεια των συμπλόκων του Ir(III) από το 1985 μέχρι το 2015 [41]

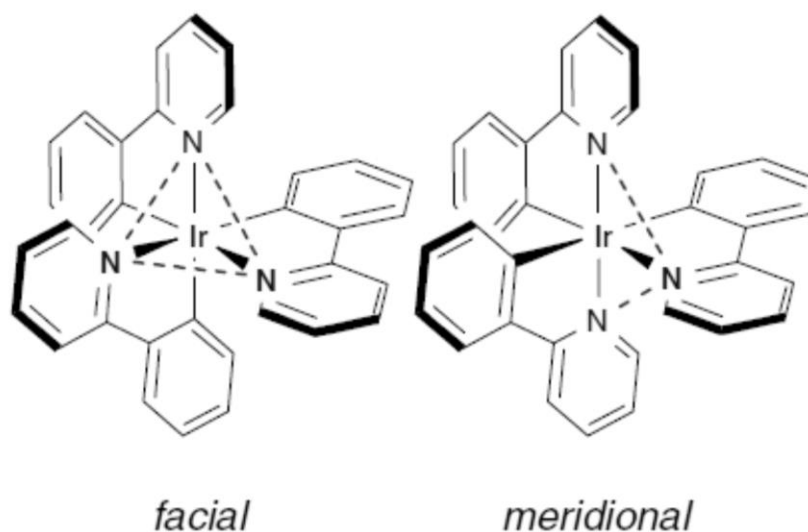
Το ενδιαφέρον για τα σύμπλοκα του Ir(III) που παρουσιάζουν φωσφορισμό αυξάνεται ραγδαία. Εκτός των πολύ υψηλών κβαντικών αποδόσεων φωταύγειας και της διάρκειας ζωής φωσφορισμού σημαντικό χαρακτηριστικό αυτής της κατηγορίας συμπλόκων είναι η εύκολη ρύθμιση των οπτικο- ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους μεταβάλλοντας τη φύση των υποκαταστατών που συνδέονται με το μεταλλικό ιόν [4].

Όσο αφορά τη φύση των τελευταίων έχει αποδειχθεί τι καλύτερες ιδιότητες παρουσιάζουν σύμπλοκα με κυκλομεταλλικούς (οργανομεταλλικούς) υποκαταστάτες. Στην κατηγορία αυτή, ανήκουν κυρίως μονοπυρηνικά όμο- και ετερολεπτικά (μεικτά) σύμπλοκα (δίς ή τρις-κυκλομεταλλικά). Στην περίπτωση των ετερολεπτικών εκτός από τους κυκλομεταλλικούς υποκαταστάτες χρησιμοποιούνται και οι λεγόμενοι βοηθητικοί (ancillary ligands) με την βοήθεια των οποίων επιτυγχάνεται τόσο η σταθεροποίηση των συμπλόκων όσο και η ρύθμιση ορισμένων ιδιοτήτων τους (φωτοφυσικών, ηλεκτροχημικών, κλπ.). Δύο είναι οι κύριες κατηγορίες συμπλόκων Ir(III) που θα αναλυθούν παρακάτω διεξοδικά, τα ουδέτερα σύμπλοκα και αυτά με φορτίο. Τρις- κυκλομεταλλικά ή ουδέτερα δις-κυκλομεταλλικά σύμπλοκα που περιέχουν βοηθητικούς υποκαταστάτες, όπως ακετυλοακετόνη και παράγωγά της ή πικολινικά, χρησιμοποιούνται πλέον ευρέως σε συσκευές OLED. Επιπλέον, κατιονικά δις- κυκλομεταλλικά σύμπλοκα, κυρίως με ολιγοπυριδίνες ως βοηθητικούς υποκαταστάτες, βρίσκουν εφαρμογές ως εκπομποί σε συσκευές LECs, στον τομέα της βιοαπεικόνισης και της φωτοκατάλυσης [4].

Η γενική συνθετική πορεία που περιλαμβάνει όλους τους τύπους των συμπλόκων Ir(III) που παρουσιάζουν φωσφορισμό παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.17 [4]. Η επιτυχής σύνθεση του μ-δίχλωρου διμερούς $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{-}\mu\text{-Cl}]_2$ (αντίδραση του αντίστοιχου κυκλομεταλλικού ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$) υποκαταστάτη με το $\text{IrCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) αποτελεί το κύριο βήμα προς την κατεύθυνση σύνθεσης του τελικού προϊόντος. Εν συνεχεία, οι χλωρο- γέφυρες διασπώνται με την προσθήκη χηλικών υποκαταστατών οδηγώντας σε ουδέτερα ($\text{L}^{\wedge}\text{X} = \beta\text{-δικετονάτο, πικολινάτο κ.α.}$) ή φορτισμένα δις- κυκλομεταλλικά σύμπλοκα με προτιμώμενη την *trans*-N,N διαμόρφωση των $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ υποκαταστατών (πορεία 1). Η προσθήκη ενός επιπλέον κυκλομεταλλικού υποκαταστάτη οδηγεί στην δημιουργία ενός τρις- κυκλομεταλλικού συμπλόκου Ir(III) (πορεία 2). Με προσεκτική ρύθμιση των συνθηκών της αντίδρασης, είναι δυνατόν να απομονωθεί είτε το *mer* ισομερές που προτιμάται κινητικά είτε το *fac* ισομερές που ευνοείται θερμοδυναμικά (Σχήμα 1.18) [43].



Σχήμα 1.17 Γενική συνθετική πορεία όλων των τύπων των συμπλόκων Ir(III) που παρουσιάζουν φωσφορισμό [4]

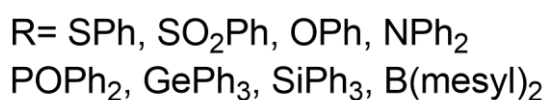
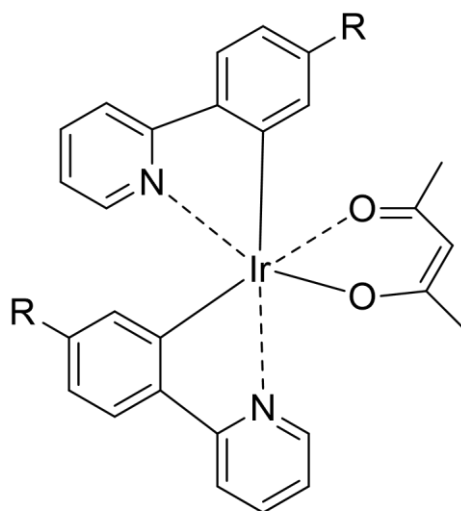


Σχήμα 1.18 Fac- και mer- γεωμετρικά ισομερή του Ir(ppy)₃ [43]

Έχει βρεθεί ότι σε διάλυμα, τα mer- ισομερή μπορούν να μετατραπούν σε fac- (πορεία 3) με θέρμανση ή φωτοχημικά. Η θερμοδυναμική αστάθεια της mer μορφής (που ευνοείται κινητικά) οφείλεται στην trans διευθέτηση των δυο εντασσόμενων ατόμων άνθρακα των άρυλ- ομάδων, σε αντίθεση με το fac ισομερές όπου και τα τρία άτομα άνθρακα είναι trans ως προς ουδέτερα άτομα δότες αζώτου (πυριδίνη). Η απευθείας σύνθεση του fac- Ir(C[^]N)₃ μπορεί να επιτευχθεί ξεκινώντας από Ir(acac)₃ (πορεία 4) ή από IrCl₃ × H₂O [4].

1.3.2.1 Ουδέτερα ετερολεπτικά δις-κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Ir(III)

Τα ετερολεπτικά δις-κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Ir(III) (Σχήμα 1.19) μπορούν να συντεθούν από τα αντίστοιχα χλώρο-γεφυρωμένα διμερή παρουσία μονοδοντικών ή διδοντικών υποκαταστατών. Στις περιπτώσεις αυτές, οι πιο συνήθεις βοηθητικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται είναι παράγωγα της ακετυλακετόνης (acac), πικολινικού (pic) και της 2,2'-διπυριδίνης (bpy). Η χρήση των συγκεκριμένων έχει το πλεονέκτημα ότι εκτός από την κατάλληλη ρύθμιση των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων παρέχουν την δυνατότητα περαιτέρω τροποποίησης μετά τη συμπλοκοποίηση.



Σχήμα 1.19 Ετερολεπτικά δις-κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Ir(III) με acac [4]

Για τη σύνθεση των ουδέτερων δις-κυκλομεταλλικών ακετυλακετονάτο ή πικολινάτο συμπλόκων, απαιτούνται, στις περισσότερες περιπτώσεις, έντονες συνθήκες. Το αρχικό συμπλόκο, ο επιθυμητός υποκαταστάτης, η βάση (συνήθως χρησιμοποιείται το Na₂CO₃), και ο διαλύτης που συνήθως είναι αλκοόλη με υψηλό σημείο ζέσης (π.χ. 2-αιθοξυαιθανόλη), θερμαίνονται με επαναρροή για αρκετές ώρες και οδηγούμαστε στο επιθυμητό προϊόν με καλές αποδόσεις και βαθμό καθαρότητας [44]. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί και αρκετές περιπτώσεις στις οποίες οι συνθήκες που απαιτούνταν ήταν πιο ήπιες με εξίσου θετικά αποτελέσματα, παρέχοντας παράλληλα την δυνατότητα εργασίας με υποκαταστάτες που περιελάμβαναν πιο θερμικά ευαίσθητες χαρακτηριστικές ομάδες. Ο Tsuzuki με τους συνεργάτες του συνέθεσαν με επιτυχία μια σειρά δις-κυκλομεταλλικών συμπλόκων με acac χρησιμοποιώντας ως διαλύτη αιθανόλη [45]. Ο Evans με την ερευνητική του ομάδα συνέθεσε παρόμοια σύμπλοκα σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και μετά τον καθαρισμό των συμπλόκων επιτεύχθηκε απόδοση 74-81 %. Η συνθετική πορεία που προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Derosa [20] και αφορούσε δις-κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Ir(III) με ακετοοξικό υιοθετήθηκε από τον Graf και τους συνεργάτες του για τη σύνθεση αντίστοιχων με acac [46]. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε τριφθοροοξικός άργυρος για την διάσπαση του χλώρο-γεφυρωμένου διμερούς (σχηματισμός μονομερούς) σε ακετόνη, τριαιθυλαμίνη ως βάση και η θέρμανση με επαναρροή δεν ξεπέρασε τις τρεις ώρες. Τα ανάλογα πικολινάτο σύμπλοκα μπορούν επίσης να συντεθούν κάτω από ήπιες συνθήκες. Η ομάδα του Zhen [47] χρησιμοποίησε ακόμα πιο ήπιες συνθήκες με διαλύτη το διχλωρομεθάνιο και θέρμανση με

επαναρορή για 24 ώρες. Εκτός των παραπάνω υποκαταστατών έχουν χρησιμοποιηθεί και πολλοί άλλοι φορτισμένοι ή μη όπως οξετάνιο, βίνυλο, πυραζόλια κλπ. [4].

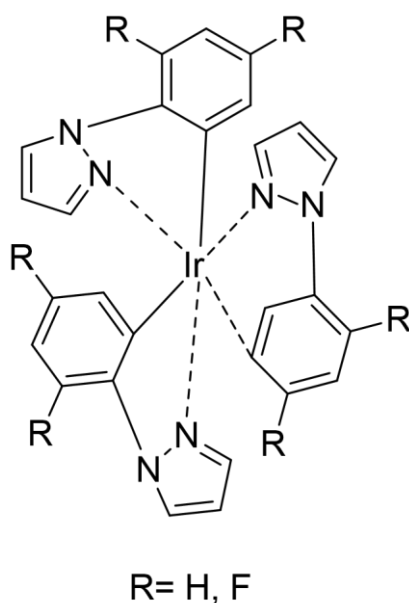
1.3.2.2 Ουδέτερα τρις-κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Ir(III)

Το 1985, ο Καθηγητής Watts με τους συνεργάτες του [4] απομόνωσαν το σύμπλοκο τρις(φαινυλπυριδινάτο-C2,N) ιρίδιο(III), $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, ως παραπροϊόν της σύνθεσης του χλωρο-γεφυρωμένου διμερούς $[\text{Ir}(\text{ppy})_2-\mu\text{-Cl}]_2$. Μια γενική συνθετική πορεία του συμπλόκου $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ με υψηλές αποδόσεις, ξεκινώντας από $\text{Ir}(\text{acac})_3$ και Hppy , περιγράφηκε από την ίδια επιστημονική ομάδα το 1991 [48]. Από τότε, έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία μεγάλο πλήθος συμπλόκων αυτού του τύπου με τροποποιημένο τον υποκαταστάτη 2-φαινυλπυριδίνη (π.χ. με εισαγωγή ηλεκτρονιο-δοτικών ή ηλεκτρονιο-ελκτικών ομάδων στον άρυλ- δακτύλιο [49], επέκταση του π-αρωματικού συστήματος [50], αντικατάσταση του δακτυλίου της πυριδίνης με άλλους N-ετεροκυκλικούς δακτυλίους, κ.α. Η σημαντική συνεισφορά των τρις-κυκλομεταλλικών συμπλόκων του Ir(III) (ομο ή ετερολεπτικών) στην ανάπτυξη του σχετικού πεδίου αποτυπώνεται στο γεγονός ότι μέχρι το 2009 είχαν δημοσιευθεί περίπου 2000 άρθρα που αφορούσαν το συγκεκριμένο θέμα. Όπως εύκολα μπορεί να γίνει αντιληπτό, είναι αδύνατο να γίνει αναφορά σε όλα τα ευρήματα. Παρακάτω θα αναφερθούν πρόσφατα επιλεγμένα παραδείγματα [4,25,51,52].

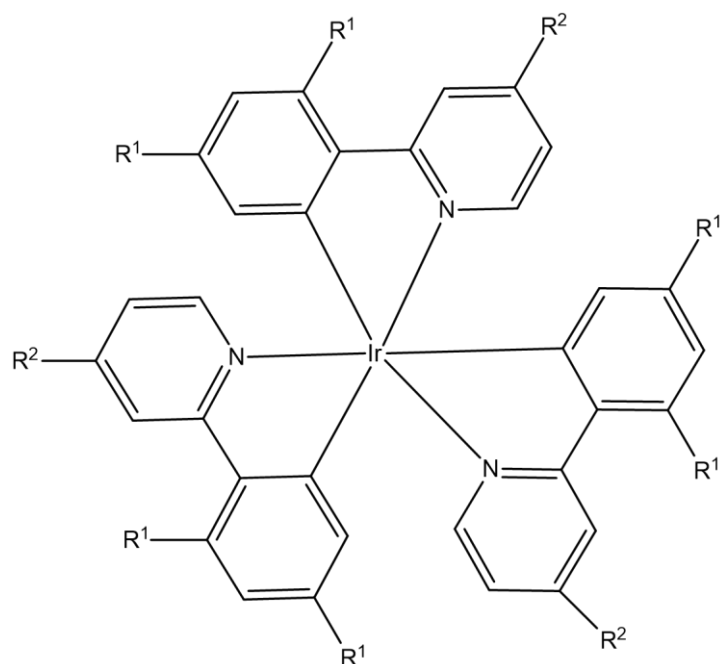
Τα δύο γεωμετρικά ισομερή (fac-, mer-) των τρις-κυκλομεταλλικών συμπλόκων του Ir(III) παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές όσον αφορά στις φωτοφυσικές τους ιδιότητες. Συγκεκριμένα, το fac παρουσιάζει μεγαλύτερης διάρκειας χρόνο ζωής όπως και υψηλότερες κβαντικές αποδόσεις σε σχέση με το αντίστοιχο mer. Εξάιρεση αποτέλεσε το σύμπλοκο mer- $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ (mppy= 2-φαινυλ-4-μέθυλ-πυριδίνη) από τον Sun και τους συνεργάτες του [53] με μη αναμενόμενη υψηλή κβαντική απόδοση. Η παρασκευή fac- τρις-κυκλομεταλλικών συμπλόκων του Ir(III) ως κινητικά μη ευνοϊκή συνήθως απαιτεί έντονες συνθήκες (π.χ. ως διαλύτη γλυκερόλη, περίσσεια υποκαταστάτη και υψηλή θερμοκρασία). Τα κινητικά ευνοούμενα mer ισομερή μπορούν να παραληφθούν αν οι αντίστοιχες αντιδράσεις λάβουν χώρα υπό χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στο σημείο αυτό, θα αναφερθούν μια σειρά από τρις-κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του ιριδίου(III) στα οποία η τροποποίηση των κυκλομεταλλικών υποκαταστατών οδηγεί σε διαφορετικό χρώμα ακτινοβολίας εκπομπής. Πρέπει να τονιστεί ότι η ανάπτυξη σταθερών και αποδοτικών φωτοεκπομπών στην κυανή περιοχή του φάσματος συνεχίζει να αποτελεί μια μεγάλη πρόκληση. Μετατόπιση προς την κυανή περιοχή μπορεί επιτευχθεί με την

αύξηση του ενεργειακού χάσματος μεταξύ HOMO και LUMO. Αυξάνοντας τον βαθμό φθορίωσης των υποκαταστατών και ταυτόχρονα αντικαθιστώντας την πυριδίνη με πυραζόλη, ο Dedeian με τους συνεργάτες του συνέθεσαν τρις-κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Ir(III) που εκπέμπουν στην κυανή- πράσινη περιοχή του φάσματος (Σχήμα 1.20) [54], ενώ ο Samuel με την επιστημονική του ομάδα ανέφεραν μια σειρά από σύμπλοκα του Ir(III) που με κυκλομεταλλικούς υποκαταστάτες φαίνυλ-[1,2,4]τριαζόλες [55]. Άλλο ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η σύνθεση ουδέτερων τρις κυκλομεταλλικών συμπλόκων με τροποποιημένη σε ποικίλες θέσεις 2-φαίνυλπυριδίνη (Σχήμα 1.21) από τον Lascar και τους συνεργάτες του [56]. Αν και το μήκος κύματος εκπομπής είναι το επιθυμητό, τα παραπάνω σύμπλοκα παρουσιάζουν χαμηλή κβαντική απόδοση λόγω δονητικής αποδιέγερσης (απόσβεση φθορισμού). Όσον αφορά τη σύνθεση ιδίου τύπου φωτοεκπομπών για την ερυθρή περιοχή, κατάλληλα τρις-κυκλομεταλλικά σύμπλοκα με υψηλές αποδόσεις έχουν αναφερθεί από τον Zhou και τους συνεργάτες του [57], καθώς και από τους Mi [58] και Tong [59]. Οι νέοι κυκλομεταλλικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται σε αυτά είναι οι 4-φαίνυλ-φθαλαζίνες.



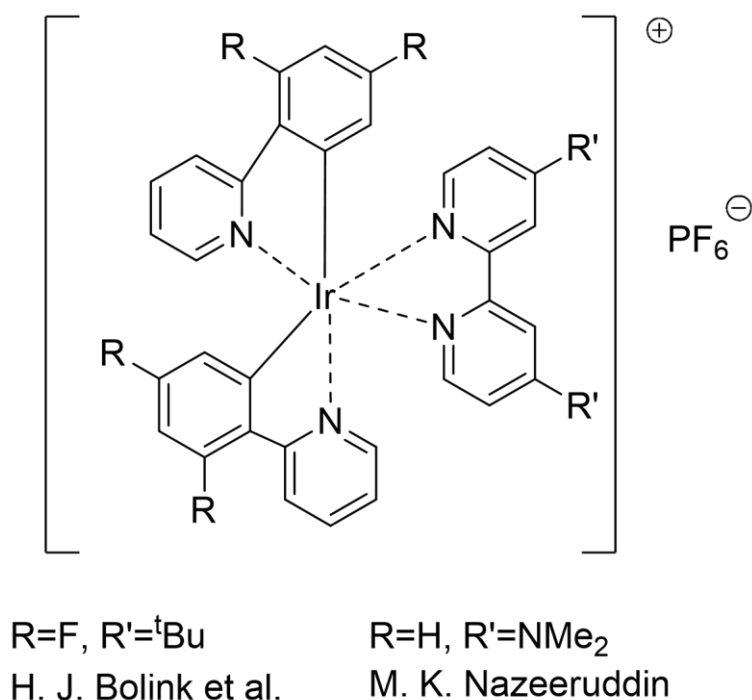
Σχήμα 1.20 Ομολεπτικά ουδέτερα τρις κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Ir(III) [54]



Σχήμα 1.21 Σύμπλοκα Ir(III) με ποκίλα υποκατεστημένη φαίνυλπυριδίνη (a) $R^1, R^2 = H$, (b) $R^1 = F$, $R^2 = OMe$ [56]

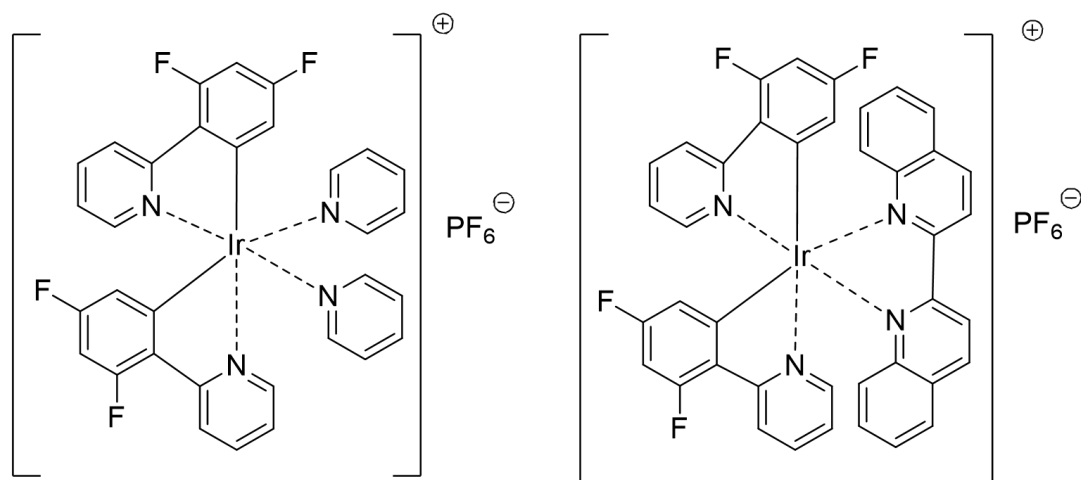
1.3.2.2 Κατιονικά και ανιονικά σύμπλοκα του Ir(III)

Χάριν στις καλές φωτοφυσικές τους ιδιότητες, τον ιονικό τους χαρακτήρα και την καλή τους διαλυτότητα σε πολικούς οργανικούς διαλύτες ή ακόμη και σε υδατικά μέσα, τα κατιονικά σύμπλοκα του Ir(III) έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τα τελευταία χρόνια [44,60]. Όπως αναφέρθηκε πρώτα από τον Neve και τους συνεργάτες του [53], η πιο κοινή συνθετική πορεία για τον σχηματισμό κατιονικών δις-κυκλομεταλλικών πολυπυριδινικών συμπλόκων ιριδίου(III) βασίζεται σε μια αντίδραση διάσπασης του χλώρο-γεφυρωμένου διμερούς Ir(III) παρουσία ουδέτερων χηλικών δίμινο κυρίως υποκαταστατών υπό ήπιες συνθήκες. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι 2,2'-διπυριδίνη, 1,10-φαινανθρολίνη, 2,2':6',2''-τερπυριδίνη και παράγωγα αυτών (Σχήμα 1.22). Η ρύθμιση των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων των συμπλόκων καθίσταται δυνατή αλλάζοντας κυρίως τη φύση της υποκατάστασης των κυκλομεταλλικών υποκαταστατών (εισαγωγή ηλεκτρονιοελκτικών ή ηλεκτρονιο-οτικών ομάδων στον άρυλ- δακτύλιο), πολλές φορές σε συνδυασμό και με τροποποίηση του δίμινο υποκαταστάτη (π.χ. εισαγωγή π-συζευγμένων ομάδων).



Σχήμα 1.22 Κατιονικά δις κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Ir(III) [4]

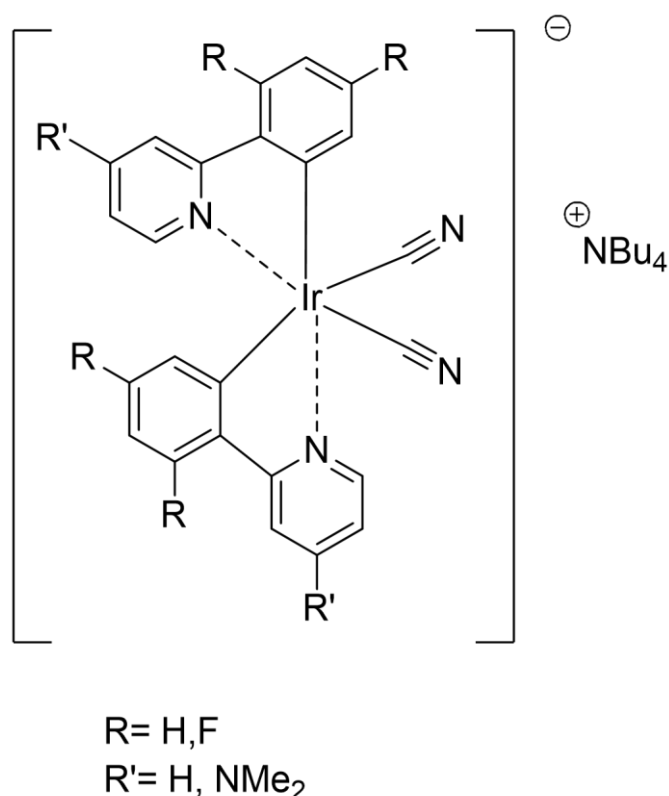
Για παράδειγμα, τροποποιώντας τον κυκλομεταλλικό υποκαταστάτη (π.χ. $-F$, $-CF_3$, $-C(CH_3)_3$ αντί H) και χρησιμοποιώντας διαφορετικούς χηλικούς υποκαταστάτες, ο Bernhard με τους συνεργάτες του [25,32] συνέθεσαν μια σειρά από φωταυγή σύμπλοκα Ir(III) με μεγάλο εύρος χρόνου ζωής (από ns μέχρι μs) και αξιοσημείωτες κβαντικές αποδόσεις. Ο Thomson έδειξε ότι οι φωτοφυσικές ιδιότητες των δις-κυκλομεταλλικών συμπλόκων του Ir(III) σχετίζονται με τη φύση του βοηθητικού υποκαταστάτη [61]. Όπως αναφέρθηκε από τον Wu και τους συνεργάτες του [62], η χρήση ογκώδους (στερεοχημική παρεμπόδιση) βοηθητικού N,N- υποκαταστάτη επιδρά στην κβαντική απόδοση των συμπλόκων (Σχήμα 1.23). Με την βοήθεια θεωρητικών υπολογισμών, ο Huang με την επιστημονική του ομάδα πρότεινε ότι η επέκταση του π-συζευγμένου συστήματος του βοηθητικού υποκαταστάτη μπορεί να είναι ένας απ' τους ρυθμιστές του μήκους κύματος εκπομπής [63]. Οι Mussini, Roberto και Fantacci στηριζόμενοι στο γεγονός αυτό προχώρησαν ένα βήμα παρακάτω. Έδειξαν ότι οι ιδιότητες αυτών των κατιονικών συμπλόκων του Ir(III) ρυθμίζονται καλύτερα με την εισαγωγή βοηθητικών υποκαταστατών τύπου φαινανθρολίνης οι οποίοι διαφοροποιούνται όσον αφορά την ηλεκτρονιακή τους πυκνότητα (πλούσιοι ηλεκτρονιακά ή το αντίθετο) [64].



Σχήμα 1.23 Κατιονικά δις-κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Ir(III) με ή χωρίς ογκώδεις βοηθητικούς υποκαταστάτες [4]

Εκτός από τα σύμπλοκα που περιέχουν τρεις διδοντικούς υποκαταστάτες, πρόσφατα μελετήθηκαν και ανάλογες ενώσεις που περιέχουν δύο τριδοντικούς υποκαταστάτες (π.χ.. 2,2':6',2''-τερπυριδίνη, 2,6-διάρυλ-πυριδίνη, και τα παράγωγά τους) ως πιθανοί υποψήφιοι για χρήση σε εφαρμογές όπως αισθητήρες ή σε υλικά που χρησιμοποιούνται στους τομείς της μεταφοράς ενέργειας-ηλεκτρονίων. Μια λεπτομερής έρευνα στο συγκεκριμένο πεδίο έχει δημοσιευτεί πρόσφατα από τον καθηγητή Williams και τους συνεργάτες του [65]. Τα μόνο-τερπυριδίνη σύμπλοκα του Ir(III) στα οποία ο υποκαταστάτης περιέχει είτε ηλεκτρονιοδότες είτε ηλεκτρονιοδέκτες, χρησιμοποιούνται πλέον ως ασύμμετρα χρωμοφόρα στον τομέα των μη γραμμικών οπτικών [66].

Τέλος, χρησιμοποιώντας βοηθητικούς υποκαταστάτες ισχυρού πεδίου όπως CN^- ή CO , η ενεργειακή διαφορά HOMO-LUMO μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με τελικό αποτέλεσμα τα προκύπτοντα ανιονικά (Σχήμα 1.24) ή κατιονικά σύμπλοκα να εκπέμπουν έντονα στην κυανή περιοχή. Σε αυτό το πεδίο έχουν εργαστεί οι επιστημονικές ομάδες των Fantacci και Nezeeruddin επιτυγχάνοντας παράλληλα και την σύνθεση ενώσεων με διαφορετικά χρώματα ακτινοβολίας εκπομπής (αλλαγή R, R') [67,68].

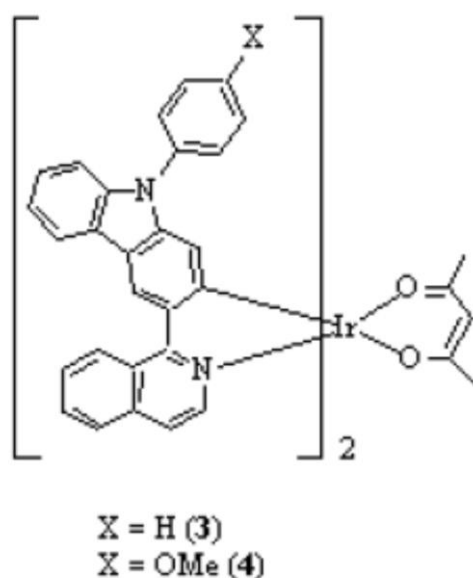


Σχήμα 1.24 Ανιονικά δις-κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Ir(III) με υποκαταστάτες CN⁻ (ισχυρού πεδίου) [4]

1.3.2.3 Παραδείγματα εφαρμογής σε OLEDs

Το 2001, ο Adachi με τους συνεργάτες του παρουσίασαν μια συσκευή που εκπέμπει στην πράσινη περιοχή του φάσματος περιέχοντας ως φωτοεκομπό το σύμπλοκο δις(2-φαινυλπυριδινάτο-N,C²)ακετυλακετονάτο ιρίδιο(III) [Ir(ppy)₂(acac)] με μέγιστη εξωτερική κβαντική απόδοση $\eta_{\text{ext}} = 19\%$ [69]. Ως εξωτερική κβαντική απόδοση (η_{ext}) ορίζεται ο λόγος του αριθμού των εκπεμπόμενων φωτονίων προς τον αριθμό των εγχυόμενων (injected) στη συσκευή ηλεκτρονίων. Ο συντελεστής ή απόδοση φωτεινής ροής/ισχύος (η_p) αποτελεί ουσιαστικά το λόγο της φωτεινής ροής προς την ηλεκτρική ισχύ που τροφοδοτεί τη συσκευή. Είναι προφανές ότι επιθυμητές είναι οι μέγιστες δυνατές τιμές. Ένα πρόσφατο παράδειγμα με πολύ καλή προοπτική για το μέλλον όσο αναφορά τις δυνατότητες των OLEDs αναφέρθηκε από τον Zhou και τους συνεργάτες του. Οι τελευταίοι χρησιμοποίησαν ως φωτοεκπομπούς δις κυκλομεταλλικά σύμπλοκα με βοηθητικό υποκαταστάτη ακετυλακετονάτο και τροποποιημένη σε διάφορες θέσεις την 2-φαινυλπυριδίνη. Το χρώμα εκπομπής ποικίλει ανάλογα με τη φύση των χαρακτηριστικών ομάδων στον κυκλομεταλλικό υποκαταστάτη, από κυανό-πράσινο (ομάδα -OPh) μέχρι κόκκινο (ομάδα -B(mesityl)₂). Οι αντίστοιχες τιμές $\eta_p = 26,8$ ως $28,6 \text{ lm W}^{-1}$ και $\eta_{\text{ext}} = 10,3$ ως $11,1\%$ που καταγράφηκαν είναι ικανοποιητικές [4].

Οι κβαντικές αποδόσεις των συμπλόκων Ir(III) που εκπέμπουν πράσινου χρώματος ακτινοβολία είναι συνήθως υψηλότερες από τις αντίστοιχες των κυανών και ερυθρών φωτοεκπομπών. Όσον αφορά τους τελευταίους το γεγονός αποδίδεται στο νόμο του ενεργειακού χάσματος (energy gap law) [4]. Αξίζει να σημειωθεί ότι μικρή τιμή κβαντικής απόδοσης επιδρά αρνητικά και στην τιμή της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης άρα και στην ποιότητα της συσκευής. Μια από τις καλύτερες συσκευές που εκπέμπουν στην ερυθρή περιοχή κατασκευάστηκε από τον Ho και τους συνεργάτες του. Ως φωτοεκπομποί χρησιμοποιήθηκαν ουδέτερα δις κυκλομεταλλικά σύμπλοκα με βοηθητικό υποκαταστάτη ακετυλακετόνη και ως κυκλομεταλλικό υποκαταστάτη παράγωγο της ισοκινολίνης υποκατεστημένο με το χρωμοφόρο 9-άρυλ-καρβαζόλυλ (Σχήμα 1.25).



Σχήμα 1.25 Φωτοεκπομποί κόκκινου χρώματος από τον Ho και τους συνεργάτες του [42]

Για τις συγκεκριμένες συσκευές καταγράφηκαν αξιοσημείωτες εξωτερικές κβαντικές αποδόσεις της τάξης του 12 % και τιμές $\eta_p = 5,3 \text{ lm W}^{-1}$ [4]

Η σχεδίαση σταθερών, μεγάλης κβαντικής απόδοσης φωτοεκπομπών στη «βαθιά» κυανή περιοχή παραμένει μια πρόκληση. Ο λόγος είναι ότι αν και η αύξηση του ενεργειακού χάσματος HOMO-LUMO μπορεί εύκολα να επιτευχθεί με κατάλληλους υποκαταστάτες το κόστος είναι η ενεργειακή προσέγγιση ακτινοβόλων (π.χ. $^3\text{MLCT}$)-μη ακτινοβόλων ενεργειακών καταστάσεων (^3MC , ή d-d) και πιθανή θερμική μεταφορά πληθυσμού στις

τελευταίες. Το αποτέλεσμα είναι προφανώς η αύξηση της σταθεράς ταχύτητας μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης και μικρές κβαντικές αποδόσεις. Παραδείγματα συμπλόκων του Ir(III) που χρησιμοποιούνται στα μπλε OLEDs είναι το δις(4',6'-διφθοροφαινυλπυριδινάτο) πικολινάτο ιρίδιο(III) (FIrpic) που εκπέμπει στην πράσινη-κυανή περιοχή του φάσματος και το δις(4',6'-διφθοροφενυλπυριδινάτο)(τετρα(1-πυραζόλυλ)-βορικό) ιρίδιο(III) (Fir6) που εκπέμπει στην ανοικτή κυανή περιοχή. Για να είναι μεγάλη η απόδοση της συσκευής απαιτούνται υλικά οικοδεσπότες (host) με μεγάλο ενεργειακό χάσμα [70]. Χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο [Ir(dfppy)(fppz)₂] (όπου dfppyH: 2-(2,4-διφθοροφαινυλ)πυριδίνη και fppzH: 5-(2-πυριδυλ)-3-τριφθορομεθυλπυραζόλη) ως φωτοεκπομπό, κατασκευάστηκε ένα μπλε OLED με μέγιστη κβαντική απόδοση πάνω από 8,5 % και τιμή η_p 8,5 lm W⁻¹ [71].

1.3.2.4 Παραδείγματα εφαρμογής σε LECs

Η πιο σημαντική εφαρμογή για τα φορτισμένα σύμπλοκα του Ir(III) είναι το πεδίο των LECs ως μια εναλλακτική επιλογή έναντι των OLEDs [72,73]. Γενικά, τα LECs μπορούν να θεωρηθούν ως μονοστρωματικά OLED's. Στο παρελθόν, για την κατασκευή των LECs χρησιμοποιούνταν κατάλληλα αγώγιμα πολυμερή στα οποία προστίθονταν ανόργανα άλατα ή σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης [74]. Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον έχει μετατοπιστεί περισσότερο προς τα κατιονικά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης που παρουσιάζουν το φαινόμενο του φωσφορισμού. Δύο πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα σύμπλοκα αυτά έναντι των παραδοσιακών LECs από πολυμερή είναι τα εξής: (1) δεν απαιτείται η προσθήκη ενός επιπλέον υλικού που φέρει φορτίο αφού ήδη τα σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης φέρουν φορτίο και (2) επιτυγχάνονται μεγαλύτερες εξωτερικές κβαντικές αποδόσεις λόγω της συγκομιδής απλών και τριπλών καταστάσεων [75]. Πέραν της εξειδικευμένης μελέτης των LECs που βασίζονται στο σύμπλοκο [Ru(bpy)₃]²⁺ και άλλα παρόμοια [51,76], πολλά σύμπλοκα του Ir(III) αποτελούν εξαιρετική επιλογή για χρήση ως φωτοεκπομποί σε συσκευές LECs λόγω των υψηλών κβαντικών αποδόσεων που παρουσιάζουν [25,61–63]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το σύμπλοκο [(ppy-F₂)₂Ir(^tBu₂-bpy)](PF₆) που εκπέμπει στην πράσινη περιοχή του φάσματος. Το στρώμα εκπομπής αποτελούνταν από 5 % w/w συμπλόκου σε πολυ(μεθυλακρυλικό) υπόστρωμα [77] με εξωτερική κβαντική απόδοση 15 % περίπου και η_p = 38 lm W⁻¹. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο μειονέκτημα των φορτισμένων φωτοεκπομπών Ir(III) είναι η περιορισμένη χρονικά σταθερότητα (από λεπτά μέχρι λίγες ώρες) σε σχέση με τους αντίστοιχους ουδέτερους. Η έρευνα σε αυτό το πεδίο συνεχίζεται.

1.3.3 Σύμπλοκα κατιόντα τύπου $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$. Ιδιότητες και εφαρμογές

1.3.3.1. Γενικά

Τα κατιονικά σύμπλοκα του Ir(III) με κυκλομεταλλικούς υποκαταστάτες τύπου $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$: κυκλομεταλλικοί υποκαταστάτες και $\text{N}^{\wedge}\text{N}$: βοηθητικοί υποκαταστάτες, τύπου διμίνης και συγκεκριμένα υποκατεστημένη 2,2-διπυριδίνη) θα εξεταστούν περισσότερο στο πλαίσιο αυτής της διατριβής. Γιαυτό κρίθηκε σκόπιμο στο σημείο αυτό να δώσουμε έμφαση στα συγκεκριμένα. Τα ιονικά σύμπλοκα με ιρίδιο ως μέταλλο μετάπτωσης (Ir-iTMCs) θεωρούνται εξαιρετικοί ‘υποψήφιοι’ για την ανάπτυξη της τεχνολογίας LEC. Με βάση φωτοφυσικές και θεωρητικές μελέτες πολλών Ir-iTMCs, έχει βρεθεί ότι στις περισσότερες περιπτώσεις το HOMO περιλαμβάνει τα $d\pi$ τροχιακά του μετάλλου και τροχιακά του άρυλο τμήματος του κυκλομεταλλικού υποκαταστάτη, ενώ το LUMO αποτελείται κυρίως από τροχιακά του διίμινο υποκαταστάτη και σε μικρότερο βαθμό από κατάλληλα τροχιακά του πυριдино-δακτυλίου του κυκλομεταλλικού [78].

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω διαπιστώσεις εξάγεται το συμπέρασμα πως σε σύμπλοκα του παραπάνω τύπου το μήκος κύματος εκπομπής θα πρέπει να μεταβάλλεται ως συνάρτηση της φύσης των υποκαταστατών που τα αποτελούν. Τόσο οι κυκλομεταλλικοί όσο και οι βοηθητικοί υποκαταστάτες δρουν ανεξάρτητα όσον αφορά τη συνεισφορά τους στη ρύθμιση του επιθυμητού χρώματος εκπομπής. Βιβλιογραφικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι όταν στον $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ υποκαταστάτη είναι παρούσες ομάδες που έλκουν ηλεκτρόνια (δέκτες ηλεκτρονίων) σταθεροποιούν (ενεργειακή μείωση) το HOMO. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η εισαγωγή ατόμων φθορίου στον φαίνυλ δακτύλιο της φαίνυλπυριδίνης [79]. Ομάδες δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων μπορούν να εισαχθούν και στους $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ υποκαταστάτες με αποτέλεσμα να σταθεροποιείται ή να αποσταθεροποιείται αντίστοιχα το LUMO [80]. Με τον τρόπο αυτό επέρχεται κατάλληλη ρύθμιση των ηλεκτροχημικών-φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων.

Μια άλλη στρατηγική που ακολουθείται ώστε να βελτιωθούν αυτή τη φορά οι κβαντικές αποδόσεις των Ir-iTMCs και προφανώς η απόδοση των συσκευών LEC στις οποίες χρησιμοποιούνται, είναι η παρουσία ογκωδών ομάδων στους βοηθητικούς υποκαταστάτες. Με αυτό τον τρόπο παρεμποδίζεται η διαδικασία της αυτο- απόσβεσης (auto- quenching) λόγω της αύξησης της απόστασης μεταξύ των μορίων που εκπέμπουν στην στερεά φάση [78].

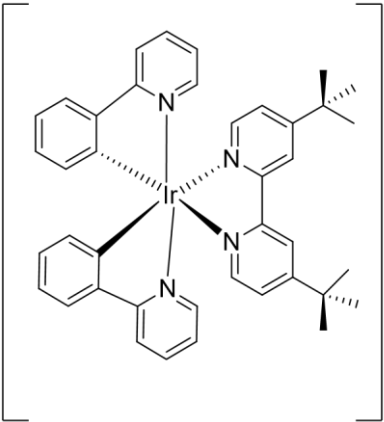
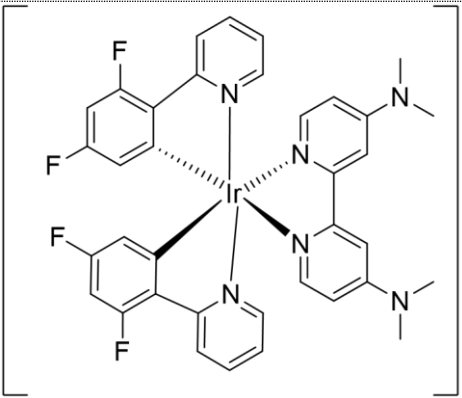
Η γενική συνθετική μεθοδολογία που ακολουθείται από τους περισσότερους ερευνητές για την παρασκευή συμπλόκων του εν λόγω τύπου περιλαμβάνει δύο βασικά βήματα. Αρχικά, συντίθεται το διμερές $[\text{Ir}((\text{C}^{\wedge}\text{N}))_2(\mu\text{-Cl})]_2$ ενώ στο επόμενο βήμα ένα ισοδύναμο του τελευταίου αντιδρά με 2,2 ισοδύναμο του υποκαταστάτη $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ σε ποσότητα

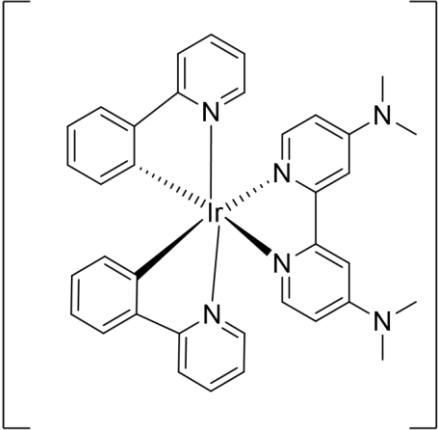
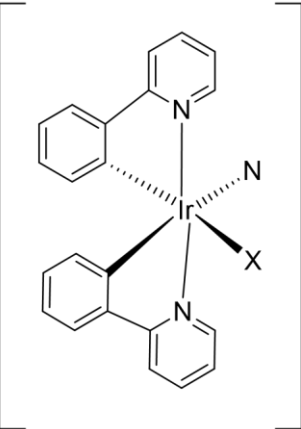
ποσότητα μίγματος MeOH:DCM (1:1 v/v). Ακολούθως, το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή για 6 ώρες στο σκοτάδι υπό ροή αζώτου. Μετά την ψύξη του σε θερμοκρασία δωματίου εξατμίζεται σχεδόν μέχρι ξηρού και προστίθεται H₂O. Ακολουθεί διήθηση και στο διήθημα μεταφέρονται 2 ισοδύναμα KPF₆ με αποτέλεσμα την καταβύθιση στερεού κίτρινου χρώματος. Το τελευταίο διηθείται, εκπλένεται με νερό και ανακρυσταλλώνεται με μίγμα DCM/ Et₂O. Η απόδοση κυμαίνεται μεταξύ 50-80 % [78].

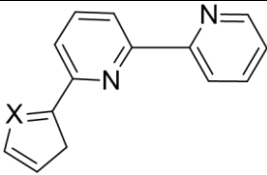
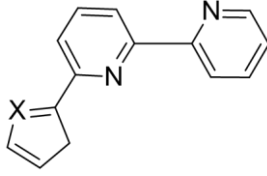
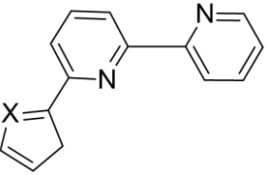
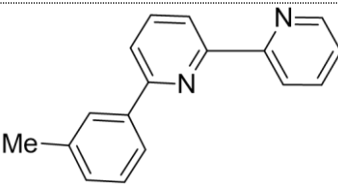
1.3.3.2 Χαρακτηριστικά παραδείγματα. Φασματοσκοπικές- φωτοφυσικές ιδιότητες και εφαρμογές

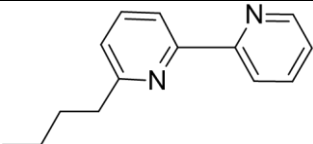
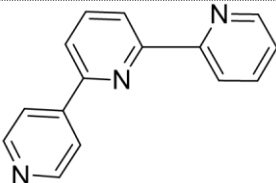
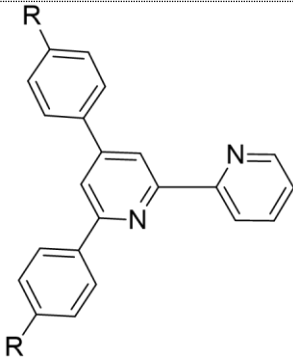
Σε αυτό το σημείο θα αναφερθούν τα πιο πρόσφατα και χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων τύπου $[Ir(C^N)_2(N^N)]^+$ (C^N: κυκλομεταλλικοί υποκαταστάτες και N^N: βοηθητικός υποκαταστάτης, τύπου διμίνης και συγκεκριμένα υποκατεστημένη 2,2-διυριδίνη). Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 1.3) παρουσιάζονται εκτός από τη δομή των συμπλόκων, παράμετροι που εξήχθησαν μετά τη φασματοσκοπική μελέτη τους καθώς και επιλεγμένα φωτοφυσικά δεδομένα. Τα παρακάτω παραδείγματα θα αναδείξουν και κάποια από τα συμπεράσματα που εκτέθηκαν στην προηγούμενη υποενότητα.

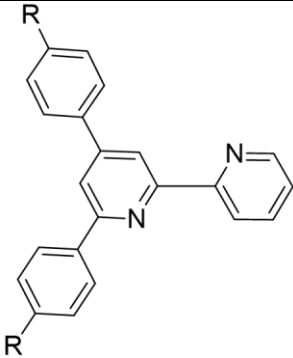
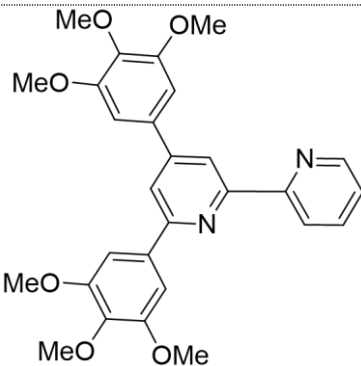
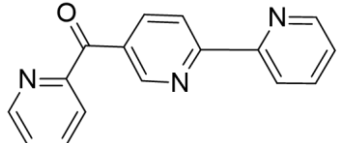
Πίνακας 1.3 Σύμπλοκα Ir(III) τύπου $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$. Επιλεγμένα φασματοσκοπικά-φωτοφυσικά δεδομένα [78,81–84]

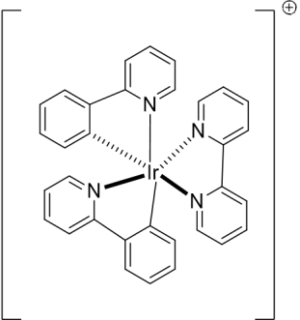
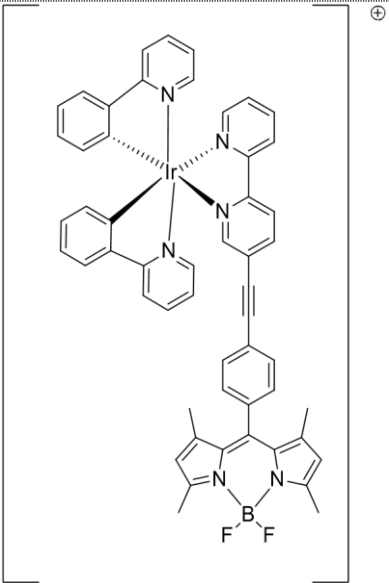
α/α	Δομή συμπλόκων	Απορρόφηση λ_{max} (nm) (διαλύτης)	ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Διέγερση λ_{exc} (nm)	Εκπομπή λ_{em} (nm) [C (M)]	Χρόνος ζωής τ_{obs} (μs) (απαερωμένα διαλύματα)	Κβαντική απόδοση (διαλύτης) Φ % (20 °C)
1		-	-	380	581	0,557	-
2		266/ 316/ 344/ 376/ 410/ 444 (CH ₂ Cl ₂)	8,27/ 2,89/ 2,20/ 1,45/ 0,41/ 0,14	380	463/ 493	4,11	80±10

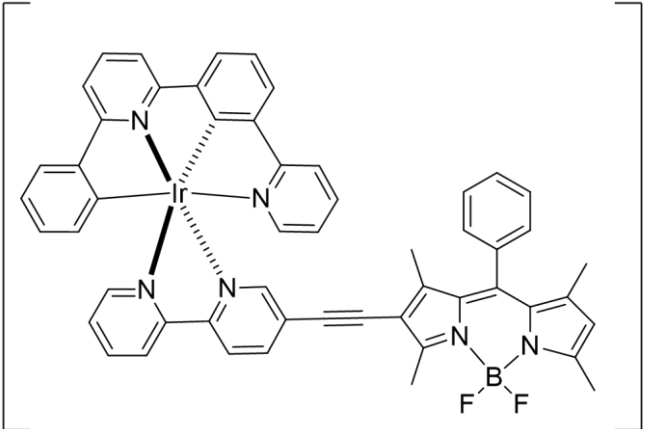
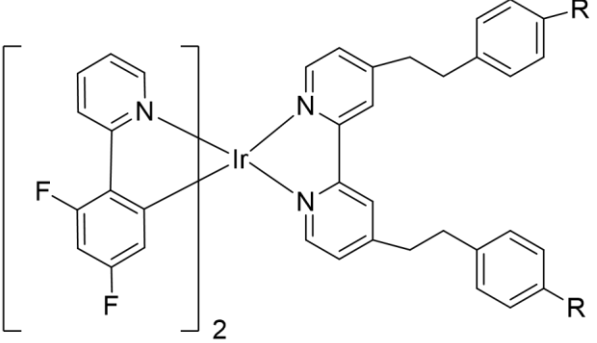
α/α	Δομή συμπλόκων	Απορρόφηση $\lambda_{\max}$ (nm) (διαλύτης)	ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Διέγερση λ_{exc} (nm)	Εκπομπή λ_{em} (nm) [C (M)]	Χρόνος ζωής τ_{obs} (μs) (απαερωμένα διαλύματα)	Κβαντική απόδοση (διαλύτης) Φ % (20 °C)
3	 PF₆	268/ 290/ 356/ 376/ 444 (CH ₂ Cl ₂)	5,62/ 3,49/ 0,95/ 0,85/ 0,19	380	491/ 520	2,43	80±10
4	 PF₆ X=NMe	252/ 264/ 287/ 375 (MeCN)	4,45/4,33/ 3,4/ 0,34	257	608 [10 ⁻⁵]	-	<1

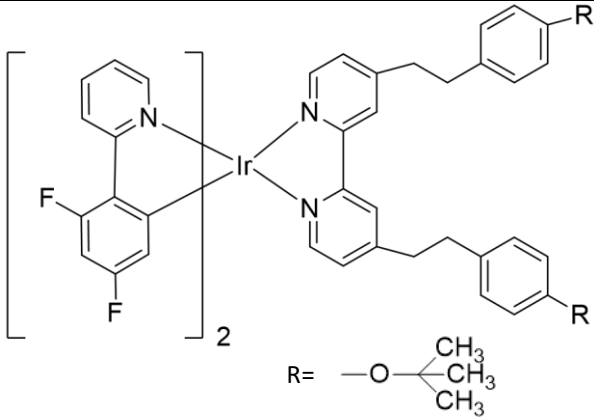
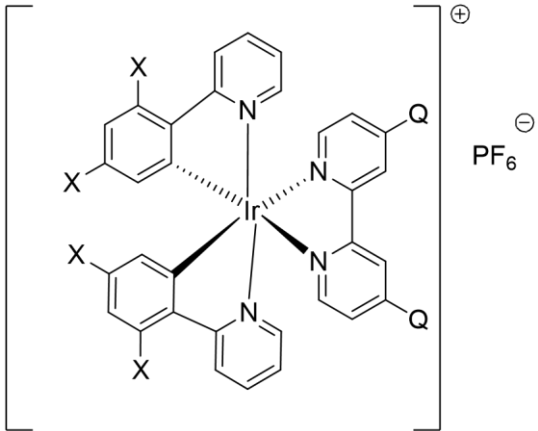
α/α	Δομή συμπλόκων	Απορρόφηση $\lambda_{\max}$ (nm) (διαλύτης)	ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Διέγερση λ_{exc} (nm)	Εκπομπή λ_{em} (nm) [C (M)]	Χρόνος ζωής τ_{obs} (μs) (απαερωμένα διαλύματα)	Κβαντική απόδοση (διαλύτης) Φ % (20 °C)
5	 X=O	250/ 264/ 286/ 377 (MeCN)	3,7/ 3,4/ 2,38/ 0,37	260	601 [10^{-5}]		
6	 X=S	248/ 264/ 296/ 378 (MeCN)	5,08/ 4,62/ 2,85/ 0,37	259	606 [10^{-5}]	-	<1
7	 X=Se	249/ 264/ 305/ 324/ 384 (MeCN)	3,29/ 3,00/ 1,60/ 1,13/ 0,24	259	606 [10^{-5}]	-	<1
8		261/ 310/ 380 (MeCN)	4,06/ 2,15/ 0,37	261	606 [10^{-5}]	-	<1

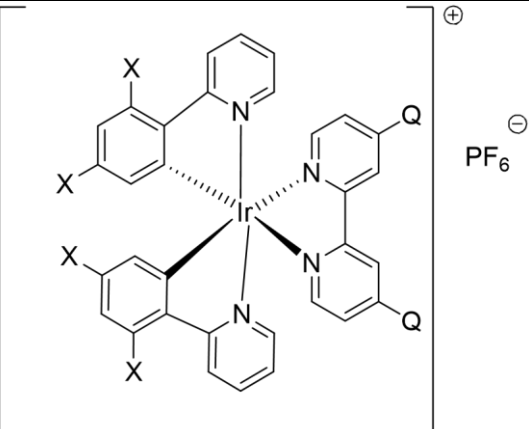
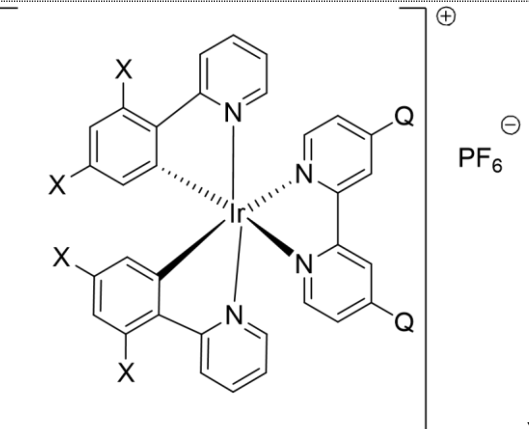
α/α	Δομή συμπλόκων	Απορρόφηση $\lambda_{\max}$ (nm) (διαλύτης)	ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Διέγερση λ_{exc} (nm)	Εκπομπή λ_{em} (nm) [C (M)]	Χρόνος ζωής τ_{obs} (μs) (απαερωμένα διαλύματα)	Κβαντική απόδοση (διαλύτης) $\Phi \%$ (20 °C)
9		256/ 306/ 380 (MeCN)	4,92/ 2,58/ 0,47	257	575 [10^{-5}]	-	<1
10		257/ 310/ 379 (MeCN)	5,76/ 3,10/ 0,89	262	605 [10^{-5}]	-	4
11	 R=H	268/ 320/ 383 (MeCN)	5,12/ 2,11/ 0,6	265	611 [10^{-5}]	-	<1

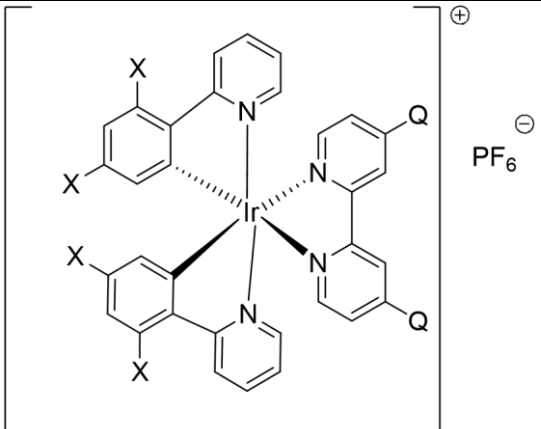
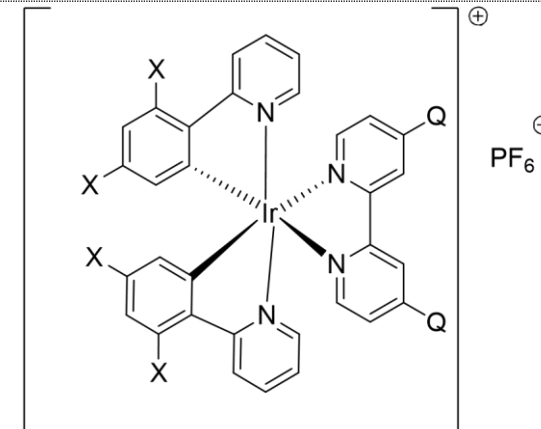
α/α	Δομή συμπλόκων	Απορρόφηση $\lambda_{\max}$ (nm) (διαλύτης)	ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Διέγερση λ_{exc} (nm)	Εκπομπή λ_{em} (nm) [C (M)]	Χρόνος ζωής τ_{obs} (μs) (απαερωμένα διαλύματα)	Κβαντική απόδοση (διαλύτης) $\Phi \%$ (20 °C)
12	 R=NO₂	253/ 270/ 383 (MeCN)	5,80/ 6,45/ 0,95	362	578 [10 ⁻⁵]	-	<1
13		257/ 270/ 291/ 391 (MeCN)	4,59/ 4,62/ 4,02/ 0,73	257	607 [10 ⁻⁵]	-	<1
14		262/ 310/ 382 (MeCN)	5,38/ 2,78/ 0,53	259	601 [10 ⁻⁵]	-	<1

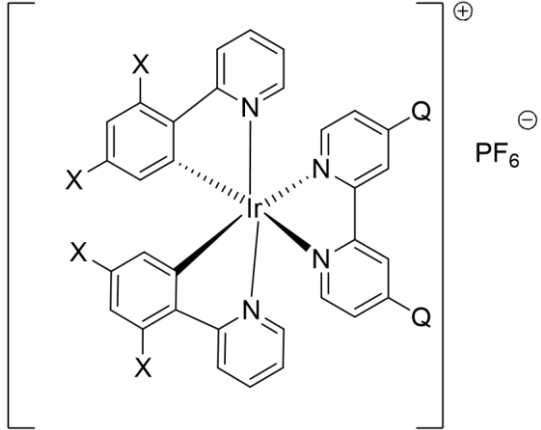
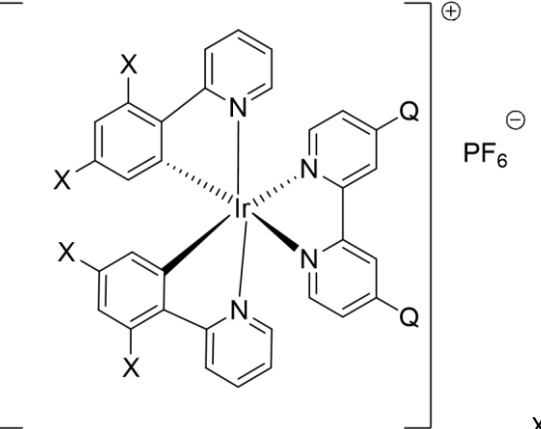
α/α	Δομή συμπλόκων	Απορρόφηση $\lambda_{\max}$ (nm) (διαλύτης)	ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Διέγερση λ_{exc} (nm)	Εκπομπή λ_{em} (nm) [C (M)]	Χρόνος ζωής τ_{obs} (μs) (απαερωμένα διαλύματα)	Κβαντική απόδοση (διαλύτης) Φ % (20 °C)
15		255 in CH_3CN (MeCN)	4,99	410	590 [10^{-5}]	0,35	4/5
16		499 (MeCN)	7,14	500	514 [10^{-5}]	23/7	1/ 8

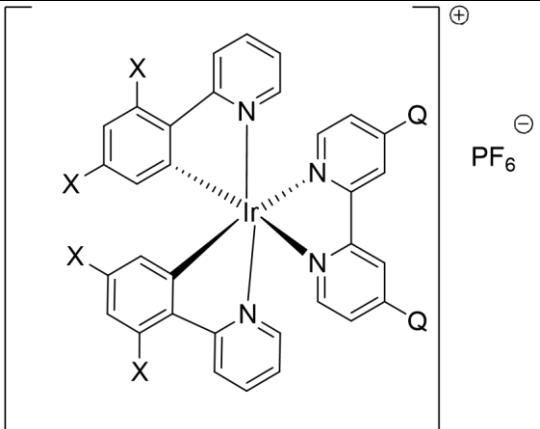
α/α	Δομή συμπλόκων	Απορρόφηση $\lambda_{\max}$ (nm) (διαλύτης)	ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Διέγερση λ_{exc} (nm)	Εκπομπή λ_{em} (nm) [C (M)]	Χρόνος ζωής τ_{obs} (μs) (απαερωμένα διαλύματα)	Κβαντική απόδοση (διαλύτης) Φ % (20 °C)
17		527 (MeCN)	8,3	510	553/ 742 [10^{-5}]	87/ 2	0,3/ 0,03
18	 R=H	360 (MeCN)	4,6	512	511 [10^{-5}]	-	76

α/α	Δομή συμπλόκων	Απορρόφηση $\lambda_{\max}$ (nm) (διαλύτης)	ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Διέγερση λ_{exc} (nm)	Εκπομπή λ_{em} (nm) [C (M)]	Χρόνος ζωής τ_{obs} (μs) (απαερωμένα διαλύματα)	Κβαντική απόδοση (διαλύτης) Φ % (20 °C)
19	 R = $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	360 (MeCN)	4,35	514	509 [10^{-5}]	-	70
20	 X=H/ Q=NH₂	260/ 347/ 387 (DCM)	6,2/ 0,9/ 0,5	350	518	4,6	40

α/α	Δομή συμπλόκων	Απορρόφηση $\lambda_{\max}$ (nm) (διαλύτης)	ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Διέγερση λ_{exc} (nm)	Εκπομπή λ_{em} (nm) [C (M)]	Χρόνος ζωής τ_{obs} (μs) (απαερωμένα διαλύματα)	Κβαντική απόδοση (διαλύτης) $\Phi \%$ (20 °C)
21	 X=F/ Q=NH₂	255 (DCM)	6,6	350	456/ 484	4,6	56
22	 X=H/ Q=OMe	239/ 258/ 339 (DCM)	4,6/ 7,0/ 1,2	350	565	4,5	9

α/α	Δομή συμπλόκων	Απορρόφηση $\lambda_{\max}$ (nm) (διαλύτης)	ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Διέγερση λ_{exc} (nm)	Εκπομπή λ_{em} (nm) [C (M)]	Χρόνος ζωής τ_{obs} (μs) (απαερωμένα διαλύματα)	Κβαντική απόδοση (διαλύτης) Φ % (20 °C)
23	 X=F/ Q=OMe	251/ 360 (DCM)	6,4/ 0,7	360	507	4,6	54
24	 X=H/ Q=F	257/ 267/ 379 (DCM)	5,6/ 5,6/ 0,8	360	606	4,8	1

α/α	Δομή συμπλόκων	Απορρόφηση $\lambda_{\max}$ (nm) (διαλύτης)	ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Διέγερση λ_{exc} (nm)	Εκπομπή λ_{em} (nm) [C (M)]	Χρόνος ζωής τ_{obs} (μs) (απαερωμένα διαλύματα)	Κβαντική απόδοση (διαλύτης) Φ % (20 °C)
25	 X=F/ Q=F	250/ 360 (DCM)	4,9/ 0,7	360	538	4,8	2/ 5
26	 X=H/ Q=CN	251/303/ 372 (DCM)	4,1/ 4,1/ 1,1	390	608/ 651	-	1

α/α	Δομή συμπλόκων	Απορρόφηση $\lambda_{\max}$ (nm) (διαλύτης)	ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Διέγερση λ_{exc} (nm)	Εκπομπή λ_{em} (nm) [C (M)]	Χρόνος ζωής τ_{obs} (μs) (απαερωμένα διαλύματα)	Κβαντική απόδοση (διαλύτης) $\Phi \%$ (20 °C)
27	 X=F/ Q=CN	237/ 312/ 364 (DCM)	3,6/ 2,1/ 0,8	370	598	4,7	11

Το 2009 ο Nazeeruddin με τους συνεργάτες του ανέφεραν τρία κατιονικά σύμπλοκα Ir(III) τύπου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ με πιθανή χρήση ως φωτοεκπομποί σε συσκευές OLED. Συγκεκριμένα, συνέθεσαν τα $[\text{Ir}(2\text{-φαινυλπυριδινάτο})_2(4,4'\text{-τερτ-βούτυλ-2,2'\text{-διπυριδίνη)}}]\text{PF}_6$ (1), $[\text{Ir}(2\text{-διφθοροφαινυλπυριδινάτο})_2(4,4'\text{-διμεθυλαμινο-2,2'\text{-διπυριδίνη)}}]\text{PF}_6$ (2), και $[\text{Ir}(2\text{-φαινυλπυριδινάτο})_2(4,4'\text{-διμεθυλαμινο-2,2'\text{-διπυριδίνη)}}]\text{PF}_6$ (3). Τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων λήφθηκαν σε διάλυμα διχλωρομεθανίου στους 298 K. Οι ταινίες απορρόφησης στο UV αποδίδονται σε intraligand ($\pi\text{-}\pi^*$) μεταβάσεις ενώ οι αντίστοιχες στο ορατό σε MLCT μεταπτώσεις. Τα φάσματα εκπομπής τους χαρακτηρίζονται από ταινίες με μέγιστο σε τιμές 581 nm για το πρώτο και (463,493 nm) (491,520 nm) για το δεύτερο και τρίτο αντίστοιχα. Η σύγκριση των φασμάτων εκπομπής των (1) και (3) δείχνει μία μεγάλη μετατόπιση προς το κυανό. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το μόνο σημείο στο οποίο διαφέρουν τα σύμπλοκα είναι η παρουσία της ισχυρά ηλεκτρονιοδοτικής ομάδας $\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ στο βοηθητικό υποκαταστάτη του (3) έναντι της *tert*-Bu στον αντίστοιχο του (1) αναδείχθηκε ο ρόλος της πρώτης όσον αφορά την αποσταθεροποίηση του LUMO. Από την άλλη η σύγκριση μεταξύ των (3) και (2) (ίδιος βοηθητικός υποκαταστάτης αλλά διαφορετική κατάσταση φθορίωσης του κυκλομεταλλικού) αποκάλυψε επιπρόσθετη μετατόπιση προς το κυανό. Σε αυτή την περίπτωση η παρουσία F-υποκατάστασης οδηγεί σε ενεργειακή σταθεροποίηση το HOMO και η ενεργειακή διαφορά HOMO-LUMO μεγαλώνει ακόμη περισσότερο. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι σε απαερωμένα με αργό διαλύματα διχλωρομεθανίου και σε θερμοκρασία δωματίου οι κβαντικές αποδόσεις των 2 και 3 είναι πολύ υψηλές ($\Phi = 80 \pm 10\%$) [81].

Το 2013 η ομάδα των Bolink και Pertegas δημοσίευσε έντεκα νέα σύμπλοκα ιδίου τύπου [82], τα οποία απεικονίζονται στον Πίνακα 1.3 (α/α 4-14). Τα φάσματα εκπομπής τους λήφθηκαν σε απαερωμένο ακετονιτρίλιο σε θερμοκρασία δωματίου και το εύρος τιμών $\lambda_{\text{em}} = 575\text{-}608$ nm αντιστοιχεί στην πορτοκαλί περιοχή του φάσματος. Οι κβαντικές τους αποδόσεις είναι μικρές. Παρόλα αυτά, τα με α/α 11 και 13 χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοεκπομποί σε συσκευές LECs με καλή χημική σταθερότητα, φωτεινότητα και αρκετά υψηλές εξωτερικές κβαντικές αποδόσεις. Οι καλές επιδόσεις των συσκευών αποδόθηκαν στην παρουσία των ογκωδών βοηθητικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν [82].

Τον ίδιο χρόνο, η επιστημονική ομάδα των Yi και Zhao συνέθεσε δυο νέα σύμπλοκα τύπου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ στα οποία ο αρχικός βοηθητικός υποκαταστάτης 2,2'-διπυριδίνη (α/α 15) τροποποιήθηκε στη θέση 5' ώστε να αυξηθεί ο βαθμός συζυγίας (εκτεταμένο αρωματικό σύστημα) (α/α 16-17 του Πίνακα 1.3) [83]. Το φάσμα απορρόφησης του 15 στην ορατή περιοχή παρέχει μια τυπική ασθενής απορρόφηση ($\epsilon < 4790 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στην περιοχή > 400 nm,

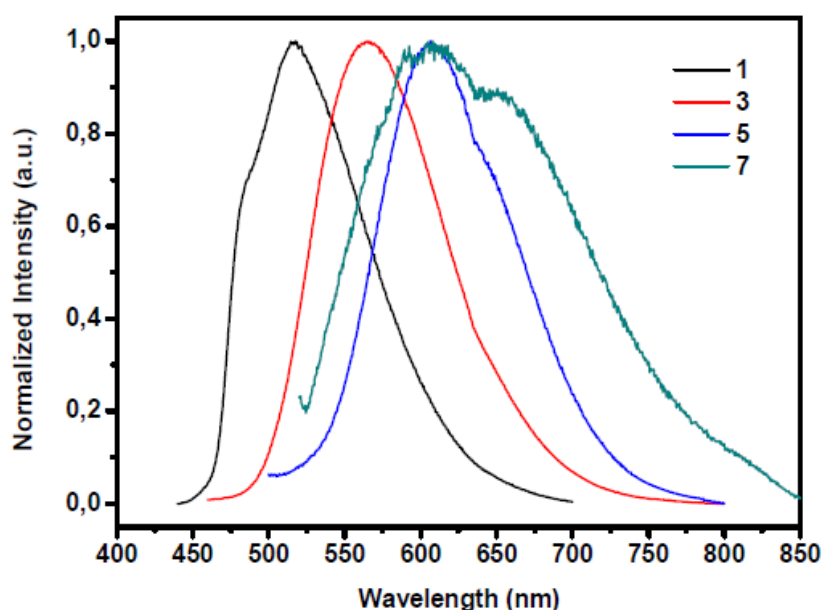
MLCT). Από την άλλη, ως συνέπεια επέκτασης του αρωματικού συστήματος του βοηθητικού υποκαταστάτη, τα σύμπλοκα 16 και 17 εμφάνισαν πολύ πιο ισχυρή απορρόφηση στην ορατή περιοχή του φάσματος ($\epsilon = 71400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 499 nm και $\epsilon = 83000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 527 nm αντίστοιχα). Ο χρόνος ζωής της τριπλής κατάστασης διαφέρει επίσης σημαντικά. Το σύμπλοκο 15 εμφανίζει σύντομο χρόνο ζωής (0,35 μs) σε αντίθεση με το 16 και το 17 που εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερες τιμές (23,7 ns και 87,2 μs αντίστοιχα). Τα σύμπλοκα αυτά βρήκαν εφαρμογή ως φωτοευαισθητοποιητές σε αντιδράσεις φωτοξείδωσης [83].

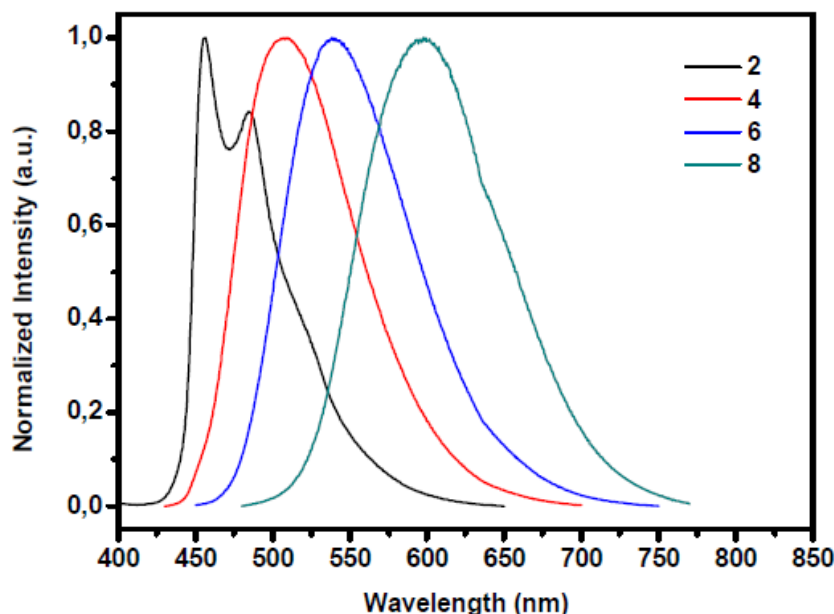
Το 2016, η ομάδα της Loeb δημοσίευσε τη σύνθεση και τον πλήρη χαρακτηρισμό (φασματοσκοπικό-φωτοφυσικό) δυο νέων συμπλόκων του Ir(III) με τύπους $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L1}] \text{PF}_6$ (18) και $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L2}] \text{PF}_6$ (19), όπου $\text{F}_2\text{ppy} = 2-(2,4\text{-διφθοροφαινυλ})\text{πυριδίνη}$, $\text{L1} = 4,4'\text{-διφαινυλαιθυλ-2,2'-διπυριδίνη}$ και $\text{L2} = 4,4'\text{-δισ}[2-[4-(1,1\text{-διμεθυλαιθοξυ})\text{φαινυλ}]\text{αιθυλ}]\text{-2,2'-διπυριδίνη}$. Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού των δύο αυτών κατιονικών συμπλόκων του ιριδίου λήφθηκαν σε CH_3CN . Παρατηρούνται τρεις κύριες περιοχές απορρόφησης, μια τυπική συμπεριφορά των δις κυκλομεταλλικών συμπλόκων του Ir(III) [78,81]. Η πιο ισχυρή κορυφή απορρόφησης στην περιοχή του UV, κοντά στα 250 nm, αποδόθηκε σε επιτρεπτές κατά σπιν $\pi \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των δυο υποκαταστατών, ενώ οι αντίστοιχες μεταξύ 300-380 nm (ϵ περίπου $4000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) σε μεταπτώσεις από τα $d\pi$ τροχιακά του κεντρικού μεταλλικού ιόντος του Ιριδίου (t_{2g}) και από τα φαίνυλ π -τροχιακά των κυκλομεταλλικών υποκαταστατών, σε κατάλληλα τροχιακά του ουδέτερου βοηθητικό (ancillary) υποκαταστάτη (MLCT/LLCT). Τέλος, οι ταινίες ασθενούς έντασης που εμφανίζονται μετά τα 400 nm αποδόθηκαν σε απαγορευμένες κατά σπιν τύπου $^3\text{MLCT}$ μεταπτώσεις [81]. Οι τελευταίες λαμβάνουν χώρα λόγω της ισχυρής σύζευξης σπιν – τροχιάς [78]. Το φάσμα εκπομπής και των δυο σε διάλυμα χαρακτηρίζεται από τιμές λ_{em} περίπου 510 nm και υψηλές κβαντικές αποδόσεις. Στη στερεά φάση, η ένταση της ακτινοβολίας εκπομπής του συμπλόκου 19 είναι μεγαλύτερη του 18. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε απ' τους συγγραφείς στην παρεμπόδιση του φαινομένου αυτοαπόσβεσης της φωταύγειας στη στερεά φάση παρουσία του πιο ογκώδη βοηθητικού υποκαταστάτη L2 (α/α 19) [78].

Ακόμη μια σχετική με τα σύμπλοκα Ir(III) που συζητάμε ερευνητική εργασία δημοσιεύτηκε το 2016 από μια επιστημονική ομάδα στην Πολωνία [84]. Σε αυτή παρουσιάστηκε μια σειρά από οκτώ νέα κυκλομεταλλικά σύμπλοκα (α/α 20-27, Πίνακας 1.3) τύπου $[(\text{X}_2\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{Q}_2\text{bqy})] \text{PF}_6$ με εξαιρετικές φωτοφυσικές ιδιότητες. Για τα σύμπλοκα 22, 25 και 26 κατέστη δυνατή και η επίλυση της κρυσταλλικής δομής. Και στις τρεις περιπτώσεις οι κυκλομεταλλικοί υποκαταστάτες συνδέονται με το κεντρικό μεταλλικό ιόν του ιριδίου μέσω των ατόμων αζώτου σε trans θέση, γεγονός σύνηθες για ενώσεις αυτού του τύπου [84]. Τα

φάσματα υπεριώδους-ορατού για τα σύμπλοκα 20-27, καταγράφηκαν σε διάλυμα διχλωρομεθανίου ενώ τα φασματοσκοπικά δεδομένα που προκύπτουν (Πίνακας 1.3 ($\lambda_{\max}$, ϵ)) (ταινίες τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$, $^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$) είναι αναμενόμενα. Η ικανότητα ρύθμισης του μήκους κύματος εκπομπής (λ_{em}) συναρτήσει της φύσης του βοηθητικού υποκαταστάτη (συγκεκριμένα με εισαγωγή διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων στις θέσεις 4,4' του 2,2'-διπυριδυλίου) είναι ίσως ένα απ' τα πιο σημαντικά ευρήματα της εν λόγω μελέτης. Στο σχήμα που ακολουθεί παρατίθενται τα φάσματα εκπομπής (Σχήμα 1.26) όπου καθίσταται εμφανής η παραπάνω διαπίστωση.

Συμπερασματικά, τα σύμπλοκα που περιέχουν ομάδες δότες ηλεκτρονίων στον βοηθητικό υποκαταστάτη εκπέμπουν στην κυανή και πράσινη περιοχή του φάσματος. Από την άλλη, τα σύμπλοκα που περιέχουν ομάδες που είναι δέκτες ηλεκτρονίων εκπέμπουν στην υπόλοιπη περιοχή του φάσματος. Η κβαντική απόδοση επηρεάζεται επίσης και ποικίλει από 0,56 (α/α 20) και 0,54 (α/α 22) σε 0,01 για τα α/α 24 και 26. Γενικά παρατηρήθηκε ότι μεγάλες κβαντικές αποδόσεις επιτυγχάνονται όταν βοηθητικοί υποκαταστάτες με ισχυρούς ηλεκτρονιοδότες συνδυάζονται με φθοριωμένες 2-φαινυλπυριδίνες. Για τα παραπάνω σύμπλοκα υπολογίστηκε επίσης και ο χρόνος ζωής (lifetime) της τριπλής κατάστασης. Οι τιμές εντοπίζονται σε πολύ μικρό εύρος (από 4,6 ως 4,9 μs) οπότε διαφάνηκε ότι η φύση των χαρακτηριστικών ομάδων δεν παίζει ουσιαστικό ρόλο στη διαμόρφωση της συζητούμενων τιμών. Οι τελευταίες είναι παρόμοιες με τις αντίστοιχες άλλων συμπλόκων Ir(III) ίδιου τύπου που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία [84].





Σχήμα 1.26 Φάσματα εκπομπής συμπλόκων τύπου $[(X_2C^{\wedge}N)_2Ir(Q_2bq)]PF_6$ (Οι περιττοί αριθμοί δίπλα απ' τα φάσματα αντιστοιχούν στις καταχωρίσεις με α/α 20, 22, 24 και 26 του Πίνακα 1.3 ενώ οι άρτιοι στις αντίστοιχες με α/α 21, 23, 25 και 27 [84])

1.4 Σύμπλοκα του ιόντος Cu(I). Φωτοφυσικές ιδιότητες και εφαρμογές

1.4.1 Η χημεία του ιόντος Cu (I)

Ο χαλκός, όπως είναι γνωστό, ανήκει στην ομάδα 11 του περιοδικού πίνακα. Χρησιμοποιήθηκε από τα αρχαία χρόνια για την κατασκευή κοσμημάτων και νομισμάτων. Τόσο αυτός όσο και τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας 11 (Ag, Au) διαθέτουν τα κοινά χαρακτηριστικά των μεταβατικών στοιχείων. Παρουσιάζει μεταβλητό σθένος και σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις. Έχει μεταλλικό χαρακτήρα και είναι όλκιμος κι ελατός. Βρίσκει σπουδαίες πρακτικές εφαρμογές ενώ εμφανίζει υψηλή θερμική κι ηλεκτρική αγωγιμότητα.

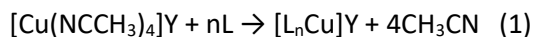
Η θερμότητα εξάχνωσης και τα σημεία τήξης των στοιχείων της ομάδας 11 είναι πολύ υψηλά σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των αλκαλίων. Οι μεγάλες τιμές ενέργειας ιονισμού δικαιολογούν γιατί τα στοιχεία της ομάδας αυτής δεν είναι δραστικά και εμφανίζουν τη χαρακτηριστική συμπεριφορά των ευγενών μετάλλων. Ο ευγενής χαρακτήρας αυξάνει από το Cu στον Ag και στην συνέχεια στο Au.

Στα μέταλλα της ομάδας 11 αντιστοιχεί η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $(n-1)d^{10} ns^1$. Συγκεκριμένα για τον χαλκό: $[Ar] 3d^{10} 4s^1$. Διαθέτουν ένα ηλεκτρόνιο σε ns τροχιακά όπως τα αλκαλιμέταλλα το οποίο εύκολα ιονίζεται προς σχηματισμό κατιόντος. Η μόνη ουσιαστική ομοιότητα μεταξύ των στοιχείων των δύο ομάδων είναι ο μεταλλικός τους χαρακτήρας. Τα μέταλλα της ομάδας των αλκαλίων παρουσιάζουν αρνητικά κανονικά δυναμικά αναγωγής,

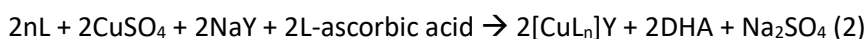
βρίσκονται στην κορυφή της ηλεκτροχημικής σειράς και είναι τα πιο δραστικά. Αντίθετα, τα μέταλλα της ομάδας 11 βρίσκονται στην ηλεκτροχημική σειρά κάτω από το υδρογόνο και γι' αυτό δεν μετατρέπονται εύκολα σε ιόντα. Γι' αυτό επίσης δεν αντιδρούν με το νερό και δεν ελευθερώνουν υδρογόνο κατά την αντίδρασή τους με τα οξέα [16].

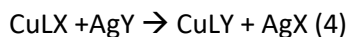
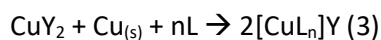
Ο χαλκός σε διάλυμα υφίσταται σε δύο κυρίως πιθανές οξειδωτικές καταστάσεις: +1 και +2. Το ιόν Cu^+ σε υδατικά διαλύματα είναι ασταθές και οξειδώνεται εύκολα σε Cu^{2+} . Παρόλα αυτά μπορεί να σταθεροποιηθεί με το σχηματισμό είτε ενώσεων που έχουν μικρή διαλυτότητα ή συμπλόκων με υποκαταστάτες που έχουν χαρακτήρα π-δέκτη. Τα σύμπλοκα στην οξειδωτική κατάσταση (I) μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες: τα ανιονικά σύμπλοκα (π.χ. αλογόνο-σύμπλοκα), τα ουδέτερα (π.χ. μεταλλικές πλειάδες) και τα κατιονικά. Τα ανιονικού τύπου δεν παρουσιάζουν πολύ καλές φωτοφυσικές ιδιότητες, σε αντίθεση με τις μεταλλικές πλειάδες και τα κατιονικά σύμπλοκα που εμφανίζουν πλούσια φωτοχημική συμπεριφορά. Στην τελευταία κατηγορία, τα σύμπλοκα που έχουν μελετηθεί περισσότερο είναι τύπου $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ (όπου $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ υποδηλώνει έναν δίδιμο-χηλικό υποκαταστάτη, π.χ. 1,10-φαινανθρολίνη) ή τύπου $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ (όπου $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ υποδηλώνει έναν υποκαταστάτη φωσφίνης). Έχουν μελετηθεί τόσο τα σύμπλοκα που περιέχουν ένα είδος υποκαταστάτη (ομολεπτικά) π.χ. $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$, όσο και μεικτά (ετερολεπτικά) σύμπλοκα τύπου $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ [85].

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος για την σύνθεση συμπλόκων μονοσθενούς χαλκού περιλαμβάνει την προσθήκη του επιθυμητού υποκαταστάτη στην ένωση (σύμπλοκο) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{Y}$ (όπου Y αντισταθμιστικό ιόν, π.χ. PF_6^- , ClO_4^- , SbF_6^- , SO_3CF_3^- , κ.ά.) (αντίδραση 1). Ο συγκεκριμένος τρόπος παρασκευής έχει χρησιμοποιηθεί με μεγάλη επιτυχία για την σύνθεση 1:2 συμπλόκων $\text{Cu}(\text{I})$ με ογκώδεις υποκαταστάτες (2,9-υποκατεστημένες 1,10-φαινανθρολίνες) [86].



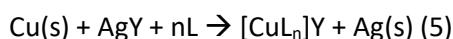
Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και άλλες συνθετικές μέθοδοι παρασκευής συμπλόκων $\text{Cu}(\text{I})$. Αυτές περιλαμβάνουν αναγωγή του $\text{Cu}(\text{II})$ είτε παρουσία αναγωγικού (π.χ. ασκορβικού οξέος) (αντίδραση 2) είτε παρουσία μεταλλικού Cu (αντίδραση 3). Το μειονέκτημα της αντίδρασης 2 είναι ότι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύνθεση ασταθών ενώσεων (παρουσία H_2O) καθώς πραγματοποιείται σε μίγμα αλκοόλης-νερού:





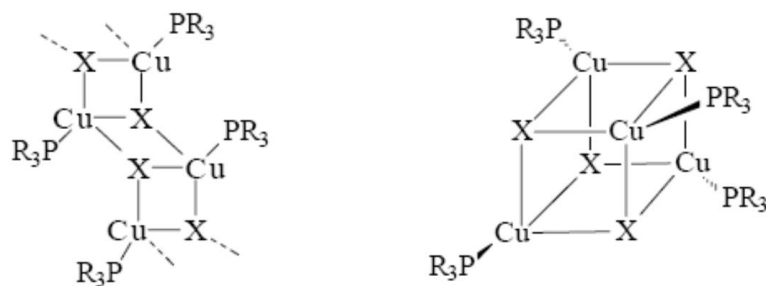
$\text{Y}=\text{SbF}_6^-$, SO_3CF_3^- , BF_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{DHA}=\text{δεϋδροασκορβικό οξύ}$, $\text{X}=\text{αλογόνο}$

Η αντίδραση 3 δεν ευνοείται θερμοδυναμικά και μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο παρουσία υποκαταστάτη ο οποίος σταθεροποιεί την οξειδωτική κατάσταση Cu(I) . Η αντίδραση μετάθεσης [87] χρησιμοποιείται ευρέως για την ανταλλαγή ανιονικών υποκαταστατών ως εξής: το ιόν αλογόνου X απομακρύνεται ως αλογονούχο άλας του Ag(I) και αντικαθίσταται από τον ανιόν Y (το οποίο εισάγεται με την μορφή του διαλυτού άλατος AgY [86]. Τέλος μια νέα μέθοδος εμφανίστηκε σχετικά πρόσφατα (2007) στην βιβλιογραφία [86] η οποία βασίζεται στην αντίδραση 5:



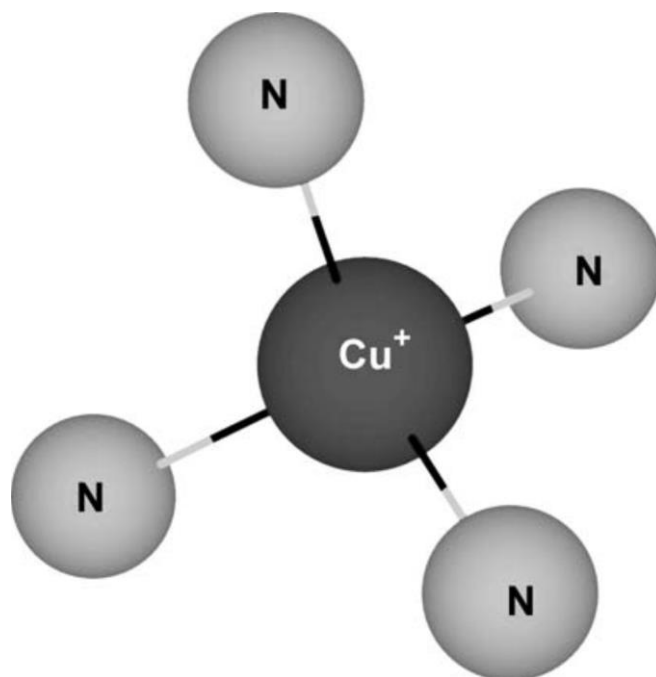
όπου Y^- οποιοδήποτε ανιόν το οποίο μπορεί να ενταχθεί ασθενώς με το ιόν Cu(I) . Συγκεκριμένα, η αντίδραση πραγματοποιείται σε ακετόνη και περιλαμβάνει την οξείδωση του μεταλλικού Cu σε Cu(I) από το ιόν Ag(I) με παράλληλη αναγωγή του τελευταίου σε Ag . Με την προσθήκη κατάλληλου υποκαταστάτη (L) το παραγόμενο ιόν Cu(I) απομακρύνεται με την μορφή του θερμοδυναμικά σταθερού συμπλόκου $[\text{CuL}_n]\text{Y}$.

Στις σύμπλοκες ενώσεις που σχηματίζει, το ιόν Cu(I) εμφανίζει συμπεριφορά μαλακού οξέος με προτίμηση σε μαλακές βάσεις (υποκαταστάτες με άτομα δότες P , S ή το ιόν I^-). Χαρακτηριστική οικογένεια συμπλόκων του μονοσθενούς χαλκού αποτελούν τα αλογονούχα σύμπλοκά του που περιέχουν φωσφίνες. Οι γεωμετρίες τους ποικίλουν, εξαρτώμενες από την φύση του αλογόνου και των φώσφινο υποκαταστατών. Παράδειγμα αποτελούν τα αλογονούχα σύμπλοκα του Cu(I) με PPh_3 , τα οποία παρουσιάζουν δομή κλίμακας και κύβου όπως φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 1.27 [87].



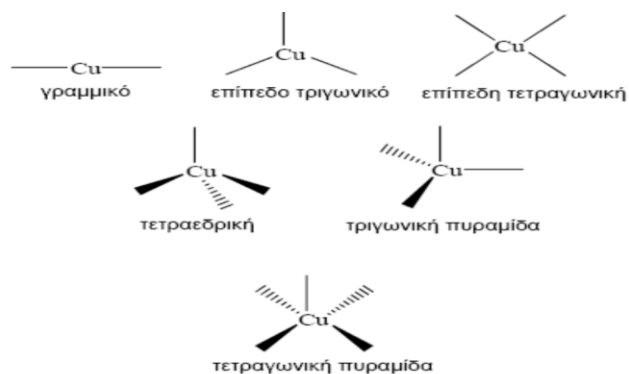
Σχήμα 1.27 Δομή κλίμακας και κύβου συμπλόκων αλογονόχου χαλκού με φωσφίνη [87]

Ο Cu(I) σχηματίζει επίσης σταθερά σύμπλοκα με τα βαρύτερα στοιχεία των ομάδων V_A και VI_A, π.χ. με το As. Επίσης μεγάλο αριθμό συμπλόκων ενώσεων με ιόντα αλογόνων όπως με το Cl⁻ και Br⁻, ενώ τα φθοριούχα σύμπλοκά του είναι πολύ λιγότερα. Οι αριθμοί ένταξης που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία είναι 2, 3, 4 και σπάνια 5. Ο αριθμός ένταξης που συναντάται περισσότερο είναι ο 4, και αντιστοιχεί σε γεωμετρία παραμορφωμένη τετραεδρική (Σχήμα 1.28).



Σχήμα 1.28 Τυπική τετραεδρική δομή συμπλόκων του Cu(I) με σφαίρα ένταξης τεσσάρων ατόμων δοτών αζώτου [85]

Τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Cu(I) υιοθετούν κι άλλες γεωμετρίες όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 1.29 [87]. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4 που ακολουθεί:



Σχήμα 1.29 Γεωμετρίες μονοπυρηνικών συμπλόκων του μονοσθενούς χαλκού [87]

Πίνακας 1.4 Χαρακτηριστικά παραδείγματα ενώσεων Cu(I) με ποικίλους αριθμούς ένταξης και γεωμετρίες [87]

Αριθμός ένταξης	Γεωμετρία	Παράδειγμα
2	Γραμμική	Cu ₂ O, KCuO, CuCl ₂
3	Επίπεδη	[Cu(SPMe ₃) ₃]ClO ₄
4	Τετραεδρική	[Cu(MeCN) ₄] ⁺ , [Cu(CN) ₄] ³⁻
4	Επίπεδη παραμορφωμένη	CuL
5	Τετραγωνική πυραμίδα	CuLCO

1.4.2 Εφαρμογές φωτοενεργών συμπλόκων Cu(I)

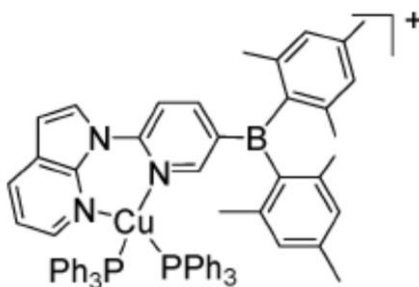
Κατά την διάρκεια της περασμένης δεκαετίας, υπήρξε έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον για την μελέτη της χαμηλότερα ενεργειακά διεγερμένης τριπλής κατάστασης (T1) των συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης μεταξύ των οποίων και του Cu(I) που μελετάμε. Το συγκεκριμένο ενδιαφέρον προέκυψε κυρίως λόγω του μεγάλου εύρους εφαρμογών στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Π.χ. ως φωτοεκπομποί σε συσκευές

OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes) και LECs (Light-Emitting electro-Chemical cells) με πολύ καλές επιδόσεις. Επίσης, υπό κατάλληλες συνθήκες ως φωτοευαισθητοποιητές σε φωτοβολταικά στοιχεία τύπου Gratzel (dye sensitized solar cells), ως χημειο-αισθητήρες, ως βιο-αισθητήρες (βιοαπεικόνιση σε κυτταρικό επίπεδο), ως φωτοκαταλύτες κ.ά. Παρακάτω θα αναφερθούμε συνοπτικά σε όλες αυτές τις εφαρμογές για να αναδείξουμε την τεχνολογική σπουδαιότητα των φωτοενεργών συμπλόκων του ιόντος Cu(I) [15].

Πρώτα απ' όλα, χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε συσκευές OLEDs και LECs: Τα πρώτα σύμπλοκα Cu(I) που μελετήθηκαν ως φωτοεκπομποί περιελάμβαναν μονοπυρηνικά, διπυρηνικά ή και πολυπυρηνικά σύμπλοκα ακετυλιδίων [2]. Σε αυτά αλλά και σε άλλα σχετικά παραδείγματα θα αναφερθούμε στην επόμενη υποενότητα..

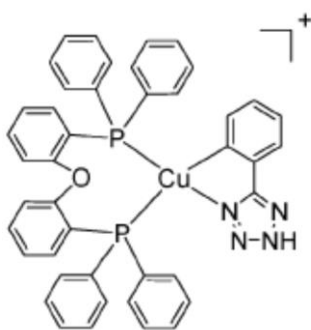
Τα τελευταία δέκα χρόνια κυρίως, σύμπλοκα του Cu(I) έχουν χρησιμοποιηθεί και ως φωτοευαισθητοποιητές σε φωτοβολταικά στοιχεία τύπου Gratzel (dye sensitized solar cells). Αυτά σε γενικές γραμμές, αποτελούνται από μια στοιβάδα ημιαγωγικού υλικού (συνήθως TiO_2) στην επιφάνεια του οποίου προσροφάται κατάλληλα ο φωτοευαισθητοποιητής ή χρωστική (σύμπλοκο). Η απορρόφηση ορατής ακτινοβολίας από το μόριο οδηγεί στην διέγερσή και παράλληλα την οξείδωσή του. Το ηλεκτρόνιο που ελευθερώνεται μετακινείται στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (TiO_2) και εν συνεχεία στο εξωτερικό κύκλωμα. Η χρωστική αναγεννάται (ανάγεται) από κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα(π.χ. I_3^-/I_2) [88].

Τα σύμπλοκα του Cu(I) βρίσκουν επίσης εφαρμογή ως χημειο ή βιο-αισθητήρες. Σε γενικές γραμμές, ένας χημειο-αισθητήρας ανιχνεύει ορισμένα χημικά ερεθίσματα στο περιβάλλον του. Ο καθηγητής Wang και οι συνεργάτες του συνέθεσαν ένα σύμπλοκο Cu(I) (Σχήμα 1.30) [2], το οποίο εκπέμπει ορατή ακτινοβολία (φωσφορισμός) σε θερμοκρασία δωματίου. Το συγκεκριμένο το οποίο περιλαμβάνει την τριάρυλο-βόρο ομάδα εμφανίζει εξαιρετική απόκριση στο ιόν F^- μεταβάλλοντας την ένταση της εκπέμπουσας ακτινοβολίας συναρτήσει της συγκέντρωσης του τελευταίου. Η εκλεκτική του απόκριση αποδίδεται στην ισχυρή αλληλεπίδραση του ιόντος F^- με άτομο B.



Σχήμα 1.30 Σύμπλοκο Cu(I) που δρα ως χημειο-αισθητήρας [2]

Η ανίχνευση αερίων όπως για παράδειγμα οξυγόνο, ή ατμών πτητικών οργανικών ενώσεων είναι επίσης εξέχουσας σημασίας. Μέχρι σήμερα, έχουν αναφερθεί πολλοί αισθητήρες των παραπάνω τύπων. Ένα κατάλληλο σύμπλοκο Cu(I) παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.31. Στη στερεά φάση εκπέμπει ακτινοβολία γαλαζοπράσινου χρώματος η ένταση της οποίας εξαρτάται από την συγκέντρωση του οξυγόνου [89].



Σχήμα 1.31 Σύμπλοκο του Cu(I) που δρα ως αισθητήρας O₂ [89]

Τα σύμπλοκα του Cu(I) μπορούν επίσης να λειτουργήσουν ως βιοαισθητήρες κατάλληλοι για βιοαπεικόνιση σε κυτταρικό επίπεδο. Τα φωτοφόρα όπως χαρακτηριστικά ονομάζονται πρέπει να έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες: (1) Πρέπει να παρουσιάζουν θερμοδυναμική-κινητική σταθερότητα, φωτοσταθερότητα στην περιοχή του υπεριώδους και να είναι διαλυτά σε H₂O, (2) δεν πρέπει να είναι τοξικά και (3) Πρέπει να προσλαμβάνονται εύκολα από τα κύτταρα [90].

Τέλος, σύμπλοκα του μονοσθενούς χαλκού χρησιμοποιούνται ευρέως και ως φωτοκαταλύτες. Η φωτο-οξειδοαναγωγική κατάλυση βασίζεται στον γενικό κανόνα που αναφέρει ότι οι διεγερμένες καταστάσεις ανάγονται και οξειδώνονται ευκολότερα σε σχέση με τις αντίστοιχες βασικές. Ο φωτοκαταλύτης μπορεί να δράσει είτε σαν δότης είτε σαν δέκτης ηλεκτρονίων [91].

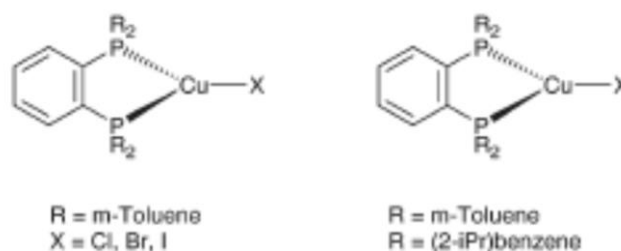
1.4.3 Σύμπλοκα Cu(I) με χρήση ή πιθανή χρήση σε συσκευές OLED και LEC

Η σύνθεση κατάλληλων συμπλόκων του μονοσθενούς χαλκού στην προσπάθεια αντικατάστασης των φωταυγών αναλόγων των πολύτιμων μετάλλων μετάπτωσης (Ru, Ir) που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία OLED αποτελεί ένα πολύ ενεργό επιστημονικό πεδίο. Ο

χαλκός παρουσιάζει τρία πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα: (1) είναι άφθονος στη φύση, (2) έχει πολύ χαμηλό κόστος και (3) δεν είναι τοξικός [15].

Λόγω της d^{10} ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης του Cu(I), οι φωτοφυσικές ιδιότητες των σχετικών συμπλόκων καθορίζονται από μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου καθώς και εσωτερικές μεταπτώσεις των υποκαταστατών [2].

Αν και τα περισσότερα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Cu(I) είναι αριθμού ένταξης 4, έχουν μελετηθεί και αρκετά με αριθμό ένταξης 3 (τριγωνική γεωμετρία) τύπου $\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})\text{X}$. Στα συγκεκριμένα ο διφώσφινος υποκαταστάτης $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ είναι ογκώδης ώστε να περιορίζεται η παραμόρφωση Jahn-Teller που αναμένεται να συμβεί κατά την διεγερση με συνακόλουθη οξείδωση από Cu(I) σε Cu(II). Ως αποτέλεσμα παρατηρείται βελτίωση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων [15]. Το 2011, αυτός ο τύπος συμπλόκων χρησιμοποιήθηκε από τον Hashimoto και τους συνεργάτες του [92] ως εκπομποί TADF σε OLEDs. Συγκεκριμένα, συνέθεσαν μια σειρά από σύμπλοκα Cu(I) τύπου $(\text{dtrpb})\text{CuX}$ -σύμπλοκα ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ και $\text{dtrpb} = 1,2$ - δις (ο-διτολυλφώσφινος) βενζόλιο) (Σχήμα 1.32). Οι κβαντικές αποδόσεις που υπολογίστηκαν σε απαερωμένο διχλωρομεθάνιο είναι άνω του 60 % ενώ σε άμορφα films άνω του 71 % οι δε χρόνοι ζωής είναι της τάξης των 3-6 μs . Χρησιμοποιώντας τα παραπάνω σε OLEDs, επιτεύχθηκαν εξωτερικές κβαντικές αποδόσεις της τάξης του 21,3 % και λόγοι έντασης φωτεινότητας/ένταση ρεύματος (current efficiency, η_i) $65,3 \text{ cdA}^{-1}$. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με αντίστοιχες συσκευών στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Ir(III).



Σχήμα 1.32 Σύμπλοκα Cu(I), αριθμού ένταξης 3 τύπου $\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})\text{X}$ [92]

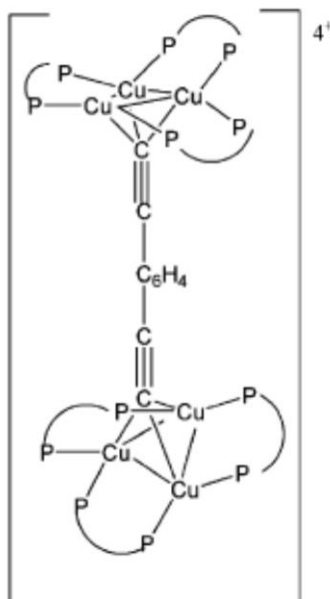
Μια ακόμη κατηγορία συμπλόκων Cu(I) που έχουν μελετηθεί τα τελευταία χρόνια αποτελούν τα διπυρηνικά παρουσία αλογόνων ως γέφυρες. Το 2007 οι Tsuboyama και συνεργάτες κατασκευάστηκαν τα πρώτα OLEDs με χρήση του συμπλόκου $[\text{Cu}(\mu\text{l})\text{-drrpb}]_2$ (όπου $\text{drrpb} = 1,2$ - δις [διφαινυλφώσφινος]βενζόλιο με μέτριες επιδόσεις (current efficiency $10,4 \text{ cd A}^{-1}$ και εξωτερική κβαντική απόδοση 4,8 %) [93]. Ωστόσο, ο Zhang με την ομάδα του

κατάφεραν να βελτιώσουν τα χαρακτηριστικά της συσκευής επιτυγχάνοντας current efficiency πάνω από $30,6 \text{ cd A}^{-1}$ και εξωτερική κβαντική απόδοση 9,0 % [94].

Τέλος, το 2013 μια νέα κατηγορία διπυρηνικών συμπλόκων Cu(I) χρήση αλογόνων ως γέφυρες τύπου $[(P^{\wedge}N)_3Cu_2X_2]$ δημοσιεύτηκε από την επιστημονική ομάδα του Baumann. Στα συγκεκριμένα σύμπλοκα εκτός του γεγονότος επίτευξης πολύ υψηλών κβαντικών αποδόσεων (περίπου 100 %) και πολύ μικρών χρόνων απόσβεσης εκπομπής της τάξεως μs, υφίσταται και δυνατότητα ρύθμισης του χρώματος εκπομπής από το βαθύ ιώδες μέχρι το βαθύ ερυθρό με κατάλληλη αλλαγή των υποκαταστατών [95–97].

Οι φωτοφυσικές ιδιότητες των πολυπυρηνικών συμπλόκων του χαλκού(I) με υποκαταστάτες ακετυλίδια έχουν μελετηθεί εκτενώς. Τα μονοπυρηνικά, διπυρηνικά και πολυπυρηνικά σύμπλοκα εμφανίζουν έντονα το φαινόμενο του φωσφορισμού με μεγάλο χρόνο ζωής (lifetime) τόσο στη στερεά φάση όσο και σε διάλυμα.

Τα τριπυρηνικά τριγωνικά σύμπλοκα του χαλκού (I) (Σχήμα 1.33) έχουν πολύ μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον. Αλλαγή του υποκαταστάτη ακετυλιδίου επηρεάζει σημαντικά το μήκος κύματος εκπομπής ακτινοβολίας.

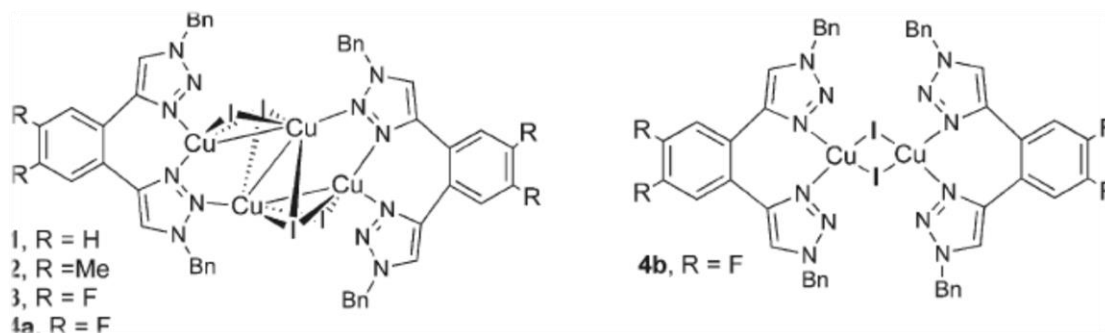


Σχήμα 1.33 Τριπυρηνικό σύμπλοκο Cu(I) με υποκαταστάτη ακετυλίδιο και $P^{\wedge}P = dppp$ [2]

Η επίδραση βαρέως ατόμου στην συγκεκριμένη ομάδα των συμπλόκων είναι αμελητέα και με εξαίρεση ορισμένα, παρουσιάζουν χαμηλές κβαντικές αποδόσεις σε διάλυμα στους 298K (περίπου 10^{-4}). Ωστόσο, οι κβαντικές αποδόσεις που έχουν παρατηρηθεί

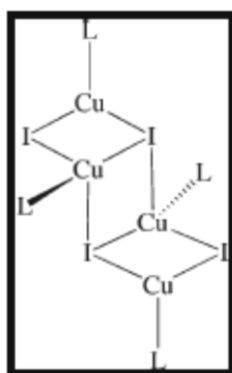
στη στερεά φάση είναι σαφώς μεγαλύτερες και κυμαίνονται από 0,1 έως 0,4. Επιπρόσθετα, ο χρόνος ζωής κυμαίνεται από 0,1 έως 100 μs , γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για χρήση σε συσκευές OLED [2].

Μια άλλη κατηγορία μεταλλικών πλειάδων Cu(I) είναι αυτή των των τετραπυρηνικών τύπου $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{L}_n)_2$ που περιέχουν χηλικούς υποκαταστάτες τριαζολίου (Σχήμα 1.34) (L1 για X=H, L2 για X=CH₃, L3, για X=F) [98].



Σχήμα 1.34 Μεταλλικές πλειάδες (clusters) Cu(I) με χηλικούς υποκαταστάτες τριαζολίου [98]

Τα clusters υιοθετούν δομή κλίμακας (Σχήμα 1.35) και παρουσιάζουν ισχυρή φωταύγεια μόνο στην στερεά φάση, τόσο στους 77 K όσο και σε θερμοκρασία δωματίου (298 K). Οι τιμές των μηκών κύματος εκπομπής στους 298 K μεταβάλλονται από 495 nm (σύμπλοκα 2 και 4) έως 524 nm (σύμπλοκο 1). Στους 77 K, οι αντίστοιχες τιμές λ_{em} μετατοπίζονται προς την ερυθρή περιοχή του φάσματος κατά 5-20 nm [98].

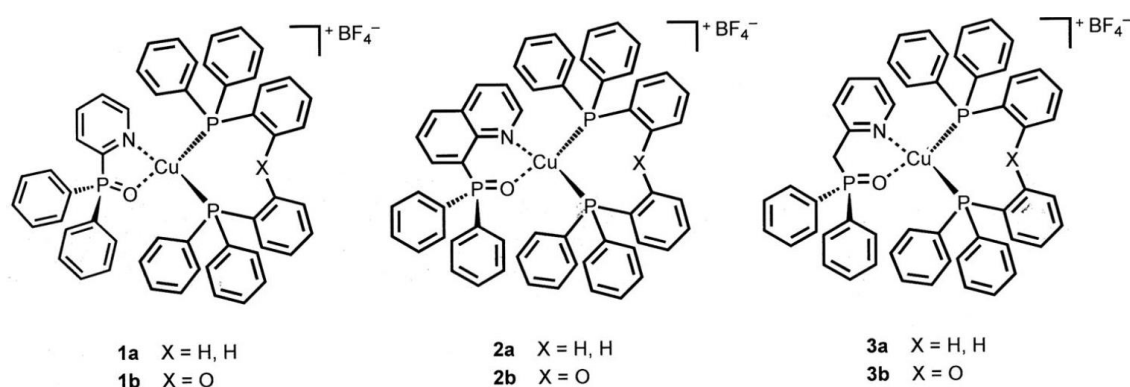


Σχήμα 1.35 Τυπική δομή κλίμακας πολυπυρηνικών συμπλόκων Cu(I) [98]

Τα παρακάτω μεικτά σύμπλοκα Cu(I) που περιέχουν αποκλειστικά φωσφίνες, $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ (1a), $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{DPEphos})](\text{BF}_4)$ (1b), $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ (2a)

$[\text{Cu}(\text{L2})(\text{DPErphos})](\text{BF}_4)$ (2b), $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ (3a), $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{DPErphos})](\text{BF}_4)$ (3b) όπου $\{\text{L1} = \text{διφαινυλ(2-πυριδυλ)φωσφινόξειδιο}, \text{L2} = \text{διφαινυλ(8-κινόλυλ) φωσφινόξειδιο}, \text{L3} = \text{διφαινυλ(2-πυριδυλμέθυλ)φωσφινόξειδιο}, \text{DPErphos} = \text{δισ[2-διφαινυλφωσφόνυλ]φαινυλαιθέρας}\}$, μελετήθηκαν επίσης προς αυτή την κατεύθυνση (Σχήμα 1.36) [99].

Από τα φάσματα ηλεκτρονιακής απορρόφησης των παραπάνω καθώς και από θεωρητικούς υπολογισμούς εκτιμήθηκε ότι οι χαμηλότερες ενεργειακά διεγερμένες καταστάσεις μπορούν να αποδοθούν σε μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT). Το μήκος κύματος εκπομπής μπορεί να ρυθμιστεί κατάλληλα (με αλλαγή των φωσφίνο υποκαταστατών), ο χρόνος ζωής των διεγερμένων καταστάσεων κυμαίνεται από 7,5 έως και 28,6 μs και οι κβαντικές αποδόσεις είναι σχετικά υψηλές (>50 %) [99].



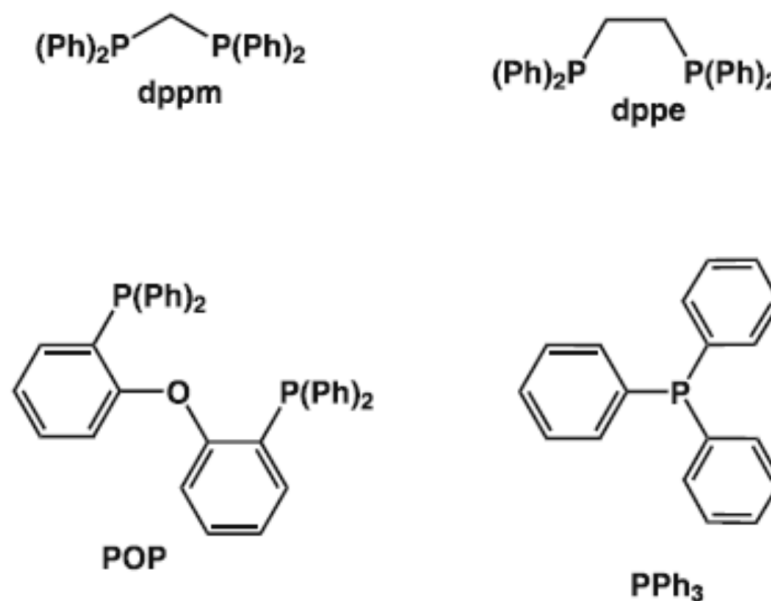
Σχήμα 1.36 Μεικτά σύμπλοκα Cu(I) που περιέχουν αποκλειστικά φωσφίνες [99]

Στην παρούσα ενότητα έγινε αναφορά σε χαρακτηριστικά παραδείγματα φωτοεκπομπών Cu(I) ποκίλων τύπων, διαφορετικών του $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ένας διίμινο χηλικός υποκαταστάτης τύπου φαινανθρολίνης ή 2-2'-διπυριδυλίου και $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ φωσφίνη συνήθως χηλικού τύπου). Η τελευταία κατηγορία μελετάται όλο και περισσότερο στη διεθνή βιβλιογραφία εξαιτίας των εξαιρετικών φωτοφυσικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα σχετικά σύμπλοκα. Η επόμενη ενότητα είναι αποκλειστικά αφιερωμένη σε αυτά.

1.4.4 Σύμπλοκα τύπου $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$. Φωτοφυσικές ιδιότητες και εφαρμογές

Τα μεικτά σύμπλοκα του Cu(I) τύπου $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ (όπου $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ένας διίμινο χηλικός υποκαταστάτης τύπου φαινανθρολίνης ή 2-2'-διπυριδυλίου και $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ φωσφίνη) μελετώνται ήδη από τα τέλη της δεκαετίας του 1970 [100,101] μετά την παρατήρηση από τους McMillin και Blaskie ότι το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ (dmp =2,9-διμέθυλ-1,10-φαινανθρολίνη) [100,101] είναι φωταυγές. Από το σημείο εκείνο κι έπειτα έχει επιτευχθεί πολύ μεγάλη πρόοδος. Τα δυο βασικά προβλήματα τα οποία έπρεπε να αντιμετωπιστούν όσον αφορά την αξιοποίηση του φαινομένου της φωταύγειας σε σύμπλοκα Cu(I) είναι (α) η μικρή σταθερά σύζευξης σπιν-τροχιάς (SOC) (β) Η γεωμετρική αλλαγή κατά τη φωτοδιέγερση με συνακόλουθη οξείδωση του Cu(I) σε Cu(II) (από ψευδοτετραεδρική σε τετραγωνικά παραμορφωμένη οκταεδρική) λόγω του φαινομένου Jahn-Teller. Η μικρή σταθερά SOC έχει ως αποτέλεσμα μη αποτελεσματική ISC άρα και περιορισμό του φαινομένου του φωσφορισμού ενώ στη δεύτερη περίπτωση η γεωμετρική παραμόρφωση οδηγεί σε σημαντική απόσβεση της φωταύγειας [102,103]. Με την βοήθεια φωτοφυσικών μελετών πλήθους συμπλόκων Cu(I) [104] κατέστη εμφανές ότι για τη σύνθεση ενός αποτελεσματικού (υψηλές κβαντικές αποδόσεις και σχετικά μικρούς χρόνους ζωής της διεγερμένης κατάστασης) φωτοεκπομπού απαιτούνται μεταξύ άλλων σχετικά ογκώδεις υποκαταστάτες (παρεμπόδιση γεωμετρικών αλλαγών κατά τη διεγερση), υψηλές τιμές SOC και μικρή ενεργειακή διαφορά απλής-τριπλής MLCT (εκμετάλλευση φαινομένου TADF-θερμικά ενεργοποιούμενος φθορισμός-). Το τελευταίο παρουσιάζεται όταν η ενεργειακή διαφορά των $^3\text{MLCT}$ και $^1\text{MLCT}$ είναι σχετικά μικρή ($<1000 \text{ cm}^{-1}$) οπότε με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται θερμική μεταφορά πληθυσμού από την τριπλή στην απλή κατάσταση και αποδιέγερση από την τελευταία [15,105].

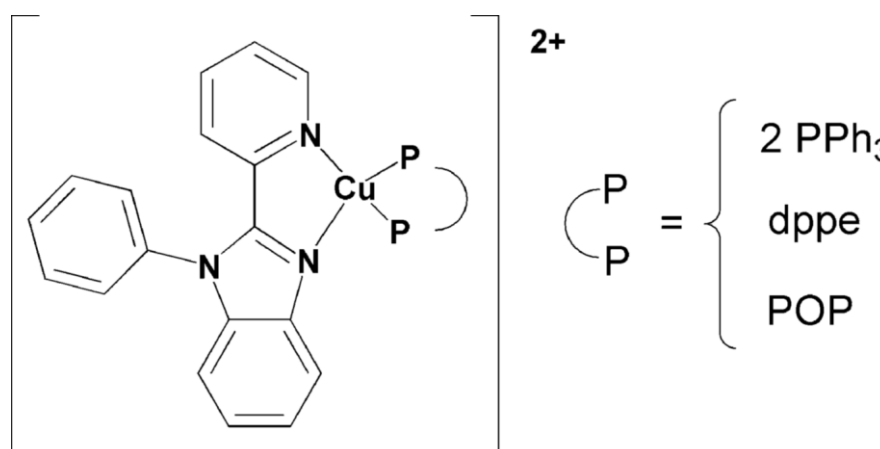
Η επιλογή ένταξης του ιόντος Cu(I) με δύο άτομα N και δύο άτομα P έχει ως στόχο την περαιτέρω βελτίωση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολλοί διδοντικοί υποκαταστάτες τύπου $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ (Σχήμα 1.37) οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την σύνθεση συμπλόκων $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ όπως: dppm , dppr , POP , PPh_3 [85].



Σχήμα 1.37 Χαρακτηριστικοί υποκαταστάτες τύπου $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση συμπλόκων τύπου $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ [85]

Η μελέτη του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{POP})]^+$ οδήγησε στα εξής συμπεράσματα: (α) αντικατάσταση της *phen*- με διμέθυλ- ή διφένυλ- υποκατεστημένα παράγωγα, οδηγεί σε αξιοσημείωτες κβαντικές αποδόσεις εκπομπής ($\Phi \sim 0,15$ σε CH_2Cl_2) και αυξημένο χρόνο ζωής των διεγερμένων καταστάσεων ($\sim 15 \mu\text{s}$) και (β) από την άλλη, αντικατάσταση του POP υποκαταστάτη από δύο μόρια PPh_3 οδηγεί σε λιγότερο καλές φωτοφυσικές ιδιότητες [85].

Ο ρόλος του φώσφινο υποκαταστάτη τύπου $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ αναδεικνύεται με την μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων της παρακάτω σειράς συμπλόκων (Σχήμα 1.38) [85].



Σχήμα 1.38 Σύμπλοκα $\text{Cu}(\text{I})$ τύπου $[\text{Cu}(\text{prpb})(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]^+$ [85]

Συγκεκριμένα, οι φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων σε θερμοκρασία δωματίου βελτιώνονται περνώντας από τον υποκαταστάτη dppr στον POP και με έκπληξη στην PPh_3 . Παρά το γεγονός ότι η χρήση του υποκαταστάτη POP οδηγεί σε καλές φωτοφυσικές ιδιότητες όταν συνδυάζεται με υποκαταστάτες τύπου φαινανθρολίνης, η χρήση της PPh_3 στην παρούσα περίπτωση επιφέρει ακόμη καλύτερο αποτέλεσμα [85].

Το 2004, ο Zhang με τους συνεργάτες του συνέθεσαν μια σειρά από μονοπυρηνικά σύμπλοκα Cu(I) χρησιμοποιώντας ογκώδεις $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ υποκαταστάτες τύπου φαινανθρολίνης (2,9-διμέθυλ ή διβούτυλ) και είτε μονοδοντικά ενταγμένη τριφαινυλοφωσφίνη (Σχήμα 1.39, σύμπλοκα 2 και 3) είτε τον διδοντικό φώσφινο υποκαταστάτη DPErphos ($\text{DPErphos} = \text{δισ}[2\text{-(διφαινυλφώσφινο)φαινυλ}]$ αιθέρα (Σχήμα 1.39, σύμπλοκα 5 και 6). Οι βέλτιστες φωτοφυσικές ιδιότητες παρατηρήθηκαν για το σύμπλοκο 6 ($\Phi = 0,69$, $\tau_{\text{obs}} = 20,3 \mu\text{s}$, φίλμ πολυμεθυλμεθυλακρυλαμιδίου – PMMA –) επαληθεύοντας τη συσχέτιση δομικής ακαμψίας-καλύτερων φωτοφυσικών χαρακτηριστικών [106].



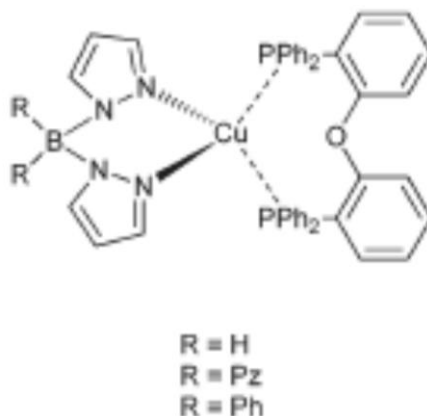
Σχήμα 1.39 Τα σύμπλοκα Cu(I) που συνέθεσαν οι Zhang και συνεργάτες [106]

Το 2012, οι ίδιοι χρησιμοποίησαν το σύμπλοκο 6 ως φωτοεκπομπού σε συσκευή OLED με εντυπωσιακά αποτελέσματα (efficiency values $49,5 \text{ cdA}^{-1}$, φωτεινότητα 3270 cdm^{-2} και εξωτερική κβαντική απόδοση 15 %) δείχνοντας ότι η αντικατάσταση συμπλόκων φωτοεκπομπών Ir(III) όπως πχ. το Ir(ppy)_3 από κατάλληλα Cu(I) είναι εφικτή [94].

Χωρίς αμφιβολία, τα σύμπλοκα τύπου $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις συσκευές OLEDs. Ωστόσο, το γεγονός ότι φέρουν φορτίο απαιτεί ένα αντισταθμιστικό μόριο, το οποίο πολλές φορές επηρεάζει αρνητικά τις ιδιότητες φωταύγειας των συμπλόκων ιδιαίτερα όταν οι συσκευές OLED λειτουργούν σε υψηλά ηλεκτρικά πεδία

[15]. Για τον λόγο αυτό, τα ουδέτερα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Cu(I) είναι πιο κατάλληλα ως φωτοεκπομποί στις συσκευές OLEDs.

Το 2011, ο Czerwieniec με τους συνεργάτες του ανέφεραν τη σύνθεση τριών νέων φωταυγών ουδέτερων συμπλόκων Cu(I), τύπου Cu(DPEphos)(N[^]N) όπου N[^]N= δις(πυραζολ-1-υλ)-βοροϋδρίδιο (pz₂BH₂), τετράκις(πυραζολ-1-υλ)-βορικό (pz₄B), και δις(πυραζολ-1-υλ)-διφαίνυλ- βορικό (pz₂Bph₂) (Σχήμα 1.40). Τα σύμπλοκα εκπέμπουν στην περιοχή του κυανού στο φάσμα ορατού, με πολύ υψηλές τιμές κβαντικών αποδόσεων άνω του 89 % (στερεά φάση). Παράλληλα διαπιστώθηκε ότι οι φωτοφυσικές τους ιδιότητες επηρεάζονται από τη φύση του μέσου στο οποίο μελετάται. Για παράδειγμα, το μήκος κύματος εκπομπής ακτινοβολίας του πρώτου συμπλόκου μεταβάλλεται από την τιμή 436 nm (στερεά φάση) σε 462 nm (φίλμ πολυακρυλαμιδίου) και τελικά σε 535 nm σε διάλυμα διχλωρομεθανίου. Η μετατόπιση προς την ερυθρή περιοχή μεταβαίνοντας από την στερεά φάση σε διάλυμα συνοδεύεται από σημαντική μείωση της τιμής της κβαντικής απόδοσης και αντίστοιχη μεταβολή στον χρόνο ζωής. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα άλλα δύο σύμπλοκα. Οι παραπάνω μεταβολές αποδόθηκαν στην αύξηση της ταχύτητας της διεργασίας μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης καθώς η μετάβαση από τη στερεά φάση σε διάλυμα καθιστά πιο εύκολη τη δομική παραμόρφωση κατά τη διέγερση (φαινόμενο Jahn-Teller) [107].



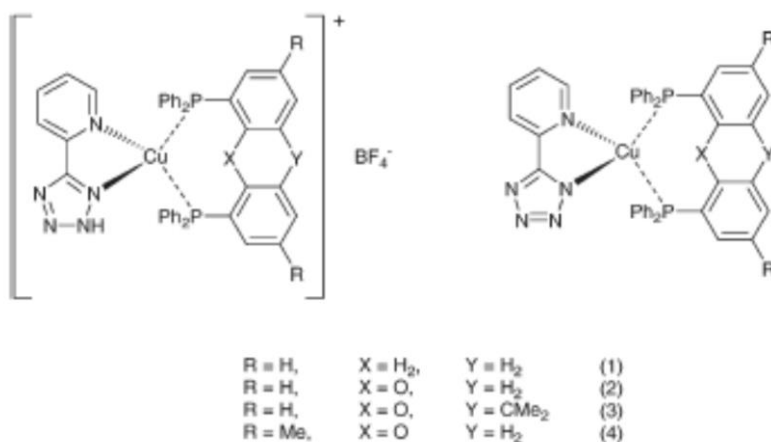
Σχήμα 1.40 Σχηματική αναπαράσταση της δομής μεικτών συμπλόκων Cu(I) με υποκατεστημένα βοροϋδρίδια [107]

Το 2013, ο Chen με τους συνεργάτες του συνέθεσαν μια σειρά από σύμπλοκα του Cu(I) που εκπέμπουν στην περιοχή του πράσινου- κυανού με πάρα πολύ υψηλή κβαντική απόδοση (πάνω από 45 %) σε απαερωμένο CH₂Cl₂ και πάνω από 87 % στη στερεά φάση. Αυτό επετεύχθη χάριν στη χρήση πλούσιων ηλεκτρονικά διίμινο N[^]N υποκαταστατών (Σχήμα 1.41) [108].



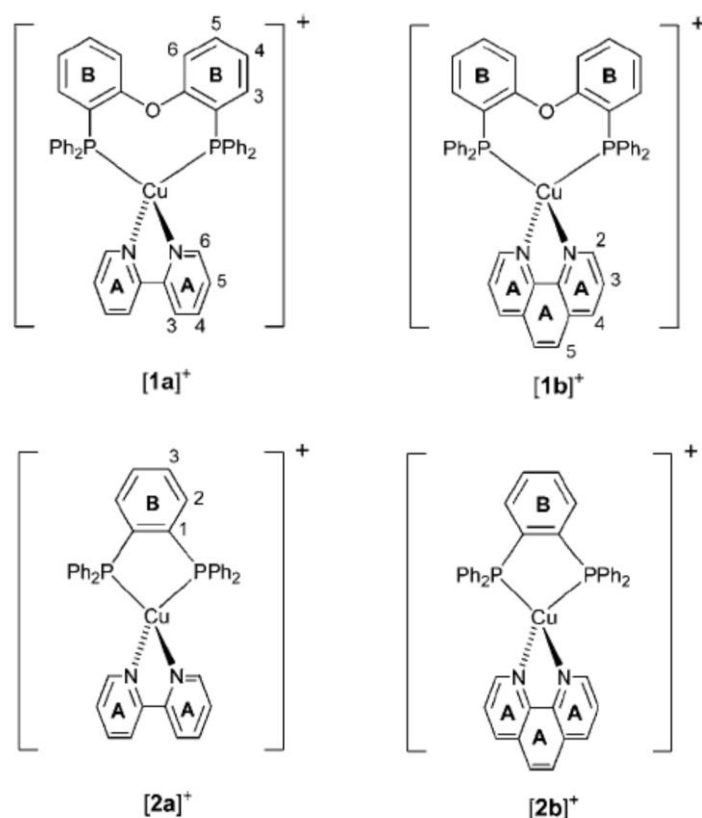
Σχήμα 1.41 Σχηματική αναπαράσταση της δομής μεικτών συμπλόκων Cu(I) με N-N υποκαταστάτες 2-πυριδυλπυραζολικά [108]

Η επιστημονική ομάδα του καθηγητή Bergmann χρησιμοποίησε ως N[^]N-υποκαταστάτη τον 5-(2-πυριδυλ)τετραζολικό (PyrTet) και ποκίλα υποκατεστημένες διφωσφίνες. Συνέθεσαν μια μεγάλη σειρά ουδέτερων συμπλόκων τύπου Cu(PyrTet)(P[^]P) καθώς και τα φορτισμένα ανάλογά τους (Σχήμα 1.42). Τα ουδέτερα σύμπλοκα εμφάνισαν πολύ καλύτερες ιδιότητες με κβαντικές αποδόσεις μεγαλύτερες του 89 % [9].



Σχήμα 1.42 Σχηματική αναπαράσταση της δομής συμπλόκων Cu(I) με ποικίλα υποκατεστημένες διφωσφίνες και τον δίιμινο υποκαταστάτη 5-(2-πυριδυλ)τετραζολικό [9]

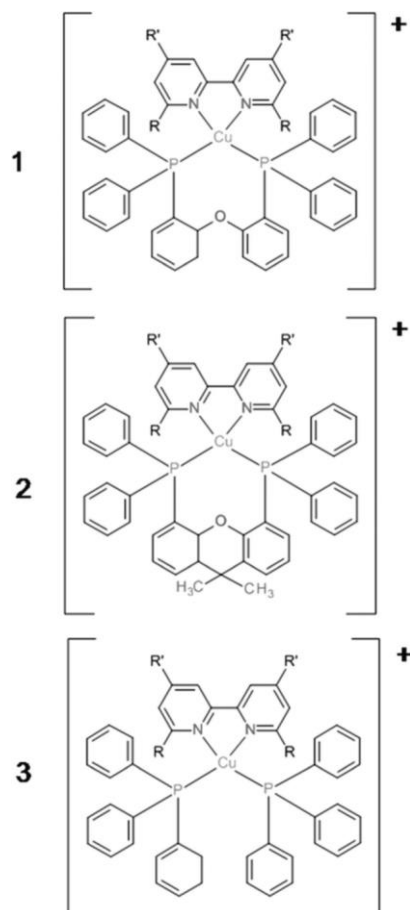
Συνεχίζοντας, μελετήθηκαν τα μεικτά σύμπλοκα [Cu(bpy)(por)][PF₆] (1a), [Cu(phen)(por)][PF₆] (1b), [Cu(bpy)(pdpb)][PF₆] (2a) και [Cu(phen)(pdpb)][PF₆] (2b) (Σχήμα 1.43).



Σχήμα 1.43 Σχηματική αναπαράσταση των δομών των $[Cu(bpy)(por)][PF_6]$ (1a), $[Cu(phen)(por)][PF_6]$ (1b), $[Cu(bpy)(pdpb)][PF_6]$ (2a) και $[Cu(phen)(pdpb)][PF_6]$ (2b) [109]

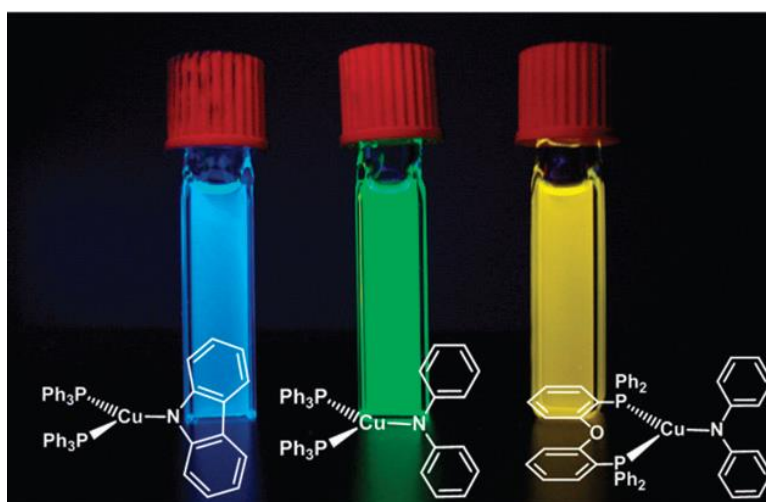
Στα φάσματα απορρόφησης οι ταινίες που εντοπίζονται από τα 250 έως 350 nm και αποδίδονται σε μεταπτώσεις τύπου LC ενώ οι ευρείες ταινίες μεταξύ των 350 και 450 nm σε μεταπτώσεις MLCT, γεγονός αναμενόμενο για σύμπλοκα του παραπάνω τύπου. Οι τιμές μήκους κύματος εκπομπής εντοπίζονται περίπου στα 650 nm (περιοχή ερυθρού). Οι τιμές των κβαντικών αποδόσεων σε διάλυμα είναι πολύ μικρές, της τάξης $\Phi = 0,004 - 0,20 \%$, αυξάνονται όμως σημαντικά ($\Phi = 1 - 9 \%$), στη στερεά φάση [109].

Σύμπλοκα τύπου $[Cu(R_4bpy)(P^*P)]^+$ παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.44. Τα τελευταία είναι αρκετά σταθερά (εκτός του 2γ) και παρουσιάζουν εξαιρετικές φωτοφυσικές ιδιότητες στην στερεά φάση (5 % w/w σε υμένιο πολυακρυλαμιδίου). Συγκεκριμένα το μήκος κύματος της ακτινοβολίας εκπομπής εντοπίζεται στην περιοχή 528-560 nm, ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης υπολογίστηκε από 9-16 μs και οι κβαντικές αποδόσεις από 0,1-33,3 %. Οι μεγαλύτερες τιμές κβαντικής απόδοσης και χρόνου ζωής αντιστοιχούν στα σύμπλοκα 1γ και 2γ αντίστοιχα [110].



Σχήμα 1.44 Σύμπλοκα τύπου $[\text{Cu}(\text{R}_4\text{bpy})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ 1-3. α : $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, β : $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, γ : $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$ [110]

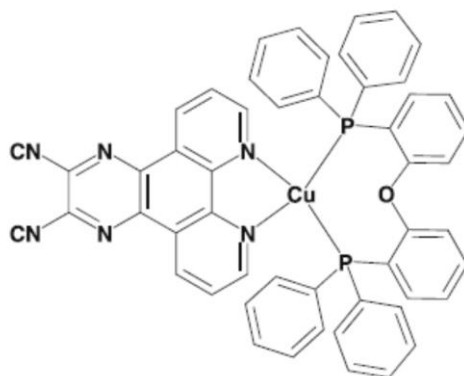
Σύμπλοκα $\text{Cu}(\text{I})$ τύπου $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N})]$ (αριθμού ένταξης 3) είναι σχετικά σπάνια. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα δίνεται αμέσως μετά (Σχήμα 1.45).



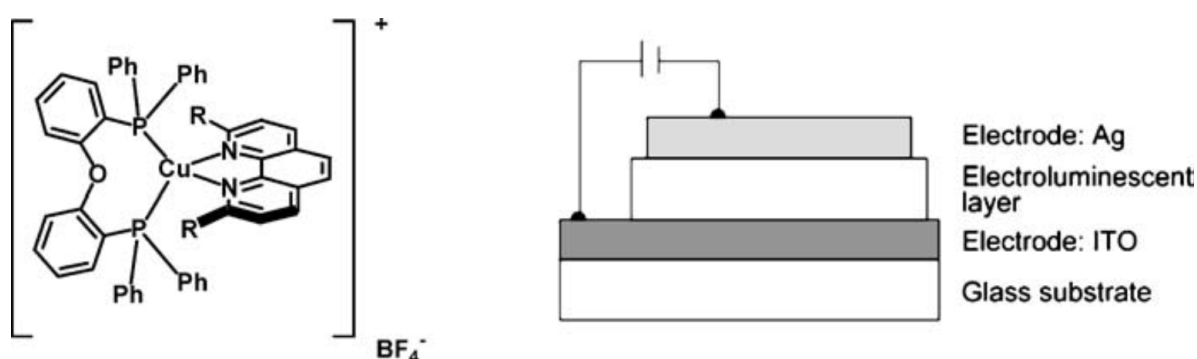
Σχήμα 1.45 Σύμπλοκα $\text{Cu}(\text{I})$ με αριθμό ένταξης 3, τύπου $[\text{Cu}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{N})]$ [111]

Όλα τα σύμπλοκα που μελετήθηκαν είναι θερμικά σταθερά, αλλά ασταθή παρουσία υγρασίας και O_2 σε διάλυμα. Μελετώντας το φάσμα εκπομπής για τα τρία σύμπλοκα σε διαλύτη μεθυλοκυκλοεξάνιο (διέγερση με $\lambda_{exc} = 390$ nm) διαπιστώθηκε ότι η τιμή μήκους κύματος του πρώτου εντοπίζεται στα 461 nm, του δεύτερου στα 521 nm και του τρίτου στα 563 nm. Οι κβαντικές αποδόσεις είναι αντίστοιχα 0,24, 0,23, 0,18. Σε αυτό το παράδειγμα φαίνεται επίσης πως η αλλαγή ενός εκ των δυο υποκαταστατών μπορεί να οδηγήσει στη ρύθμιση του μήκους κύματος εκπομπής [111].

Οι εκπληκτικές φωτοφυσικές ιδιότητες συμπλόκων με γενικό τύπο $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]^+$ τα καθιστούν εξαιρετική επιλογή για εφαρμογή σε οπτικο-ηλεκτρονικές συσκευές (OLED, LEC). Χαρακτηριστικά παραδείγματα δίνονται στα Σχήματα 1.46 και 1.47 [85].



Σχήμα 1.46 Το σύμπλοκο $[Cu(Dicnq)(POP)]BF_4$ το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί ως φωτοεκπομπός σε συσκευή OLED [85]



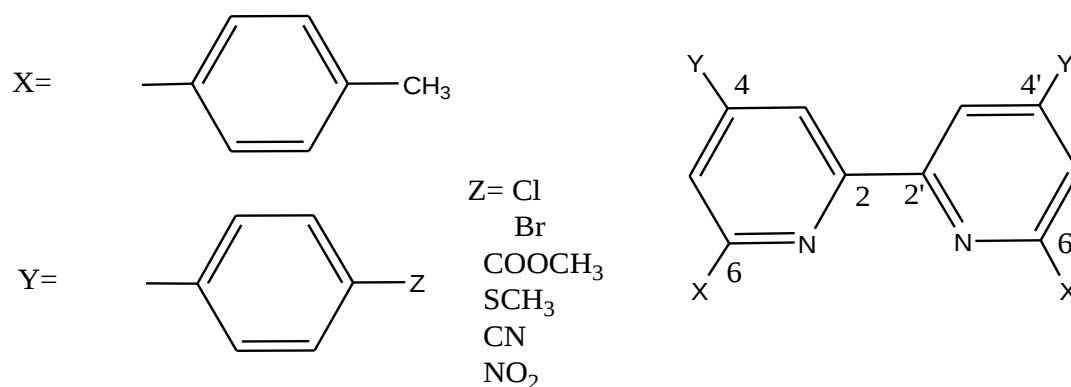
Σχήμα 1.47 Αριστερά το σύμπλοκο $Cu(I)$ που χρησιμοποιήθηκε πρώτο ως φωτοεκπομπός συσκευής LEC και δεξιά η διάταξη της συσκευής ($R = n\text{-butyl}$) [85]

Β. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

B. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Όπως αναλυτικά εκτέθηκε στην εισαγωγή της διατριβής το φαινόμενο της φωταύγειας που παρουσιάζουν κατάλληλα σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης μπορεί να αξιοποιηθεί σε πλήθος τεχνολογικών και μη εφαρμογών. Ενδεικτικά αναφέρθηκε η χρήση τους σε συσκευές εκπομπής φωτός (OLED-LEC), στη φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου, σε κατάλληλους αισθητήρες, στην βιοαπεικόνιση κλπ.. Μεγάλο μέρος της ερευνητικής προσπάθειας σε αυτό το πεδίο έχει αφιερωθεί σε σύμπλοκα μετάλλων της 2^{ης} και 3^{ης} σειράς μετάπτωσης όπως π.χ. Ir(III), Pt(II), Ru(II). Από αυτά ξεχωριστή θέση στη βιβλιογραφία κατέχουν τα οργανομεταλλικά (κυκλομεταλλικά) σύμπλοκα του Ir(III) και κυρίως τα ετερολεπτικά δις κυκλομεταλλικά. Η μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων πλήθους εξ αυτών έχει οδηγήσει σε σημαντικές διαπιστώσεις όσον αφορά τις παραμέτρους βελτιστοποίησης των φωτοφυσικών τους ιδιοτήτων (κβαντική απόδοση, χρόνοι ζωής, κ.α). Από την άλλη τα εν λόγω σύμπλοκα αν και είναι αρκετά αποτελεσματικά παρουσιάζουν αρκετά μειονεκτήματα όπως για παράδειγμα το υψηλό κόστος και η τοξικότητα. Τα τελευταία χρόνια πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη αντίστοιχων φωτοεκπομπών του ιόντος Cu(I) καθώς με προσεκτική επιλογή των υποκαταστατών είναι δυνατόν να συντεθούν σύμπλοκα με παρόμοιες (και κάποιες φορές καλύτερες) φωτοφυσικές ιδιότητες, ενώ απουσιάζουν τα μειονεκτήματα μικρής φυσικής αφθονίας και τοξικότητας. Προς αυτή την κατεύθυνση, ξεχωρίζουν τα ετερολεπτικά σύμπλοκα τύπου $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]$ (ουδέτερα ή κατιονικά) όπου $N^{\wedge}N$ =υποκαταστάτης τύπου διμίνης και $P^{\wedge}P$ =φωσφίνες (κυρίως διδοντικά-χηλικά ενταγμένες). Τα τελευταία παρέχουν πολλές δυνατότητες τροποποίησης (π.χ. με αλλαγή είτε του ενός είτε και των δυο υποκαταστατών) με αποτέλεσμα την κατάλληλη ρύθμιση-βελτιστοποίηση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων τους.

Η βιβλιογραφική αναζήτηση υπέδειξε ότι αν και κατιονικά ετερολεπτικά σύμπλοκα Ir(III) τύπου $[Ir(C^{\wedge}N)(2-2'-bpy)]^+$ έχουν μελετηθεί σε κάποια έκταση εν τούτοις οι μελέτες περιορίζονται σε μόνο ή δι-υποκατεστημένα παράγωγα με ποικίλες χαρακτηριστικές ομάδες. Αποφασίσαμε λοιπόν να συνθέσουμε τους παρακάτω υποκαταστάτες βασιζόμενους στο δακτύλιο της 2,2'-bpy και υποκατάσταση στις θέσεις 6,6' και 4,4' (τετραϋποκατεστημένοι) όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1.48).



Σχήμα 1.48 Οι υποκαταστάτες (L) που συντέθηκαν

Εν συνεχεία θα ακολουθήσει η σύνθεση και η πλήρης φασματοσκοπική καθώς και φωτοφυσική μελέτη δις κυκλομεταλλικών συμπλόκων του Ir(III) χρησιμοποιώντας ως κυκλομεταλλικό υποκαταστάτη την γνωστή 2-φαινυλπυριδίνη και βοηθητικούς τους ανωτέρω (σύμπλοκα τύπου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{L})]^+$). Η επέκταση του αρωματικού συστήματος των δακτυλίων της 2,2'-bpy στις θέσεις 4,4' και 6,6' αναμένεται να έχει θετικό αντίκτυπο όσον αφορά τις ιδιότητες απορρόφησης (μετατόπιση μήκους κύματος, αύξηση του συντελεστή ε) και πιθανόν και εκπομπής. Επιπρόσθετα η παρουσία των αρωματικών δακτυλίων στις θέσεις 6,6' ενδέχεται να σταθεροποιεί επιπρόσθετα τα σύμπλοκα λόγω αλληλεπιδράσεων συσώρευσης (stacking interactions) με τους αρωματικούς δακτυλίους του κυκλομεταλλικού υποκαταστάτη. Τέλος, η αλλαγή της χαρακτηριστικής ομάδας Z (ηλεκτρονιοελκτική ή δοτική) στην θέση 4 (para) των αρωματικών δακτυλίων Y δίνει τη δυνατότητα να μελετηθεί το ρόλο της όσον αφορά τις φασματοσκοπικές-φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι παρόμοια σύμπλοκα δεν υφίστανται στην διεθνή βιβλιογραφία

Η αντίστοιχη βιβλιογραφική αναζήτηση για κατιονικά σύμπλοκα Cu(I) τύπου $[\text{Cu}(2\text{-}2'\text{-bpy})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ αποκάλυψε μερικά παραδείγματα με χρήση τετραϋποκατεστημένων παραγώγων της 2-2'-bpy χωρίς όμως εκτεταμένο αρωματικό σύστημα και χρήση κυρίως διφωσφινών. Προχωρήσαμε λοιπόν στην σύνθεση και την φασματοσκοπική-φωτοφυσική μελέτη ετερολεπτικών συμπλόκων Cu(I) του παραπάνω τύπου χρησιμοποιώντας ως διίμινο υποκαταστάτες τους ίδιους με την περίπτωση του Ir(III) και ως φωσφίνη, την τριφαινυλοφωσφίνη (PPh_3). Η επιλογή των ανωτέρω διίμινο υποκαταστατών έχει τα πλεονεκτήματα και εξυπηρετεί τους ίδιους στόχους που τέθηκαν για τα σύμπλοκα Ir(III). Επιπρόσθετα, οι ογκώδεις ομάδες Y στις θέσεις 6,6' αναμένεται να παρεμποδίζουν τη γεωμετρική αλλαγή των συμπλόκων Cu(I) κατά τη φωτοδιέγερση (φαινόμενο Jahn-Teller) με αποτέλεσμα μικρότερης έκτασης απόσβεση φωταύγειας. Αν και στην συντριπτική πλειονότητα των συμπλόκων αυτού του τύπου χρησιμοποιούνται ως φωσφίνες ογκώδεις

αρωματικές διφωσφίνες (ένταξη διδοντική-χηλική) εκτιμήσαμε ότι παρουσία των εν λόγω διίμινο υποκατοστατών (ογκώδεις ομάδες Υ) η σύνθεση τους δεν θα ήταν εφικτή για στερεοχημικούς λόγους. Αποφασίστηκε λοιπόν να χρησιμοποιηθεί η απλούστερη φωσφίνη, (τριφαινυλοφωσφίνη). Όπως θα φανεί κατά τη συζήτηση των αποτελεσμάτων, η επιλογή αυτή διακαιώθηκε καθώς σε μια περίπτωση ($Z=COOMe$) κατέστη δυνατή η επίλυση της κρυσταλλικής δομής του μοναδικού στη βιβλιογραφία συμπλόκου $[CuLPPH_3]BF_4$ με αριθμό ένταξης 3 και πολύ ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες.

Πιστεύουμε ότι τα συμπεράσματα της διδακτορικής διατριβής θα αποτελέσουν πολύτιμη συνεισφορά στο πεδίο διερεύνησης των φωτοφυσικών ιδιοτήτων συμπλόκων $Ir(III)$ και $Cu(I)$.

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

2.1 Αντιδραστήρια

Όλα τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των υποκαταστατών και των συμπλόκων, καθώς και οι διαλύτες (δευτεριωμένοι και μη), είναι εμπορικά διαθέσιμοι, υψηλού βαθμού καθαρότητας ($\geq 99,9\%$).

Συγκεκριμένα, τα άλατα $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$, AgPF_6 , η PPh_3 (τριφαινυλοφωσφίνη) και το NH_4OAc (οξικό αμμώνιο) προμηθεύτηκαν από την εταιρία Aldrich (*Darmstadt, Γερμανία*). Το άλας $\text{IrCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, η 2,3-βουτανοδιόνη (diacetyl), 2-βρώμο-1-*p*-τόλυλ-αιθανόνη, οι 4-χλωροβενζαλδεΐδη, 4-καρβοξυμεθυλβενζαλδεΐδη, 4-βρωμοβενζαλδεΐδη, 4-κυανοβενζαλδεΐδη, 4-μεθυλθειοβενζαλδεΐδη, πιπεριδίνη προμηθεύτηκαν από την εταιρία Alfa Aesar (*Karlsruhe, Γερμανία*). Τέλος, το Na_2SO_4 προμηθεύτηκε από την εταιρία Riedel de Haën (*Hanover, Γερμανία*).

Οι οργανικοί διαλύτες, μεθανόλη (MeOH), ακετόνη (Me_2CO), αιθανόλη (EtOH), διμεθυλοσουλφοξείδιο (dmsο), διαιθυλαιθέρας (Et_2O), χλωροφόρμιο (CHCl_3), διχλωρομεθάνιο (DCM), οξικός αιθυλεστέρας (EtOAc), ακετονιτρίλιο (MeCN) εξάνιο, μεθοξυαιθανόλη, διχλωροαιθάνιο, η πυριδίνη, το οξικό οξύ και το HCl (υδατικό, 37 % w/w) αγοράστηκαν από τις εταιρείες Fluka (*Schwerte, Γερμανία*), Aldrich (*Darmstadt, Γερμανία*), Merck (*Darmstadt, Γερμανία*) και Fisher Scientific (*Schwerte, Γερμανία*). Όλα ήταν υψηλού

βαθμού καθαρότητας (pro-analysis) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Οι δευτεριωμένοι διαλύτες CDCl_3 , CD_3COCD_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ αγοράστηκαν από τη Deutero (*Kastellaun, Γερμανία*, ενώ το κατάλληλο για χρωματογραφία SiO_2 από την εταιρία Aldrich (*Darmstadt, Γερμανία*).

2.2 Φυσικές μετρήσεις και μέθοδοι

Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

Για τις μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^1H NMR, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H TOCSY, ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^{13}C HSQC) χρησιμοποιήθηκαν οι φασματογράφοι Bruker Avance 250, 400 και 500 με συχνότητα συντονισμού πρωτονίου 250, 400 και 500 MHz αντίστοιχα. Η θερμοκρασία λήψης των φασμάτων NMR ήταν σταθερή (298 K). Ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν CDCl_3 , acetone- d_6 , dms O-d_6 κατά περίπτωση.

Φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας (HRMS)

Τα φάσματα μάζας λήφθηκαν σε σύστημα υγρής χρωματογραφίας (LC) συζευγμένης με φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας (high-resolution mass spectrometry, HRMS), εξοπλισμένο με γραμμική παγίδα ιόντων και τροχιακό αναλυτή μάζας Orbitrap, της εταιρίας Thermo Scientific. Για τις αναλύσεις, εγχύθηκαν αραιά (10^{-5} M) διαλύματα μεθανόλης-μυρμηκικού οξέος 0,1 % v/v (για τους υποκαταστάτες) ή ακετόνης-μεθανόλης 8:2 v/v (για τα σύμπλοκα) και το σύστημα λειτούργησε στην τεχνική του θετικού ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό (Electrospray Ionization, ESI). Για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων και την εξαγωγή των θεωρητικών φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Xcalibur™ 2.1.1 (Thermo Fisher Scientific).

Κρυσταλλογραφία Ακτινών Χ σε μονοκρυστάλλους (X-ray diffraction, XRD)

Τα δεδομένα συλλέχθηκαν σε ένα Xcalibur III – Oxford Diffraction περιθλασίμετρο ακτίνων Χ μονοκρυστάλλων σε θερμοκρασία 100 K (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου). Το περιθλασίμετρο αυτό περιέχει CCD ανιχνευτή περιοχής και ένα μονοχρωμάτορα γραφίτη, ο οποίος χρησιμοποιεί ακτινοβολία MoK α ($\lambda=0,71073$ Å). Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.1) παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα επίλυσης της κρυσταλλικής δομής. Η αναγωγή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων (data reduction) έγινε χρησιμοποιώντας λογισμικό Crys Alis της Oxford Diffraction [112]. Οι κρυσταλλικές δομές επιλύθηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXS-97, ενώ η βελτιστοποίηση (refinement) των δομών

πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXL-9 [113]. Οι αναπαραστάσεις των δομών πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση των προγραμμάτων Diamond και Mercury [114,115].

Πίνακας 2.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της δομής (exp. 4100, P-1, R= 0.07)

Crystal Data	
Formula	C ₂₃₂ H ₁₈₈ F ₁₆ N ₈ O ₁₆ P ₄ B ₄ Cu ₄
Formula Weight	2104
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (N ^o . 2)
a, b, c [Angstrom]	10.3347(6), 19.1533(18), 25.440(2)
Alpha, beta, gamma [deg]	103.287(7), 93.843(6), 94.127(6)
V [Ang**3]	4870.0(7)
z	4
D (calc) [g/cm ³]	1.395
Mu (CuKa) [/mm]	1.502
F (000)	2114
Crystal Size [mm]	0.12 × 0.08 × 0.06
Data Collection	
Temperature (K)	293
Radiation [Angstrom]	CuKa 1.54184
Theta Min-Max [Deg]	3.3, 67.1
Dataset	-9: 8; -20: 19; -24: 25
Tot., Uniq. Data, R(int)	16555, 9551, 0.047
Observed Data [I > 2.0 sigma(I)]	7074
Refinement	
Nref, Npar	9551, 1343
R, wR2, S	0.0742, 0.2275, 1.02
w = $\frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.1378P)^2 + 5.0811P}$ WHERE	
P = $\frac{(F_o^2 + 2FC^2)}{3}$	
Max. and Av. Shift/Error	0.38, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.41, 0.83

Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)

Τα ηλεκτρονιακά φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων του Ir(III) ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης Shimadzu UVPC 2401, με κυψελίδες χαλαζία οπτικής διαδρομής 1 cm, υπό μορφή διαλύματος σε εύρος συγκεντρώσεων 10^{-5} - 10^{-6} M σε χλωροφόρμιο ή ακετόνη. Τα αντίστοιχα φάσματα διαχυτικής ανάκλασης (DRS) των στερεών συμπλόκων Cu(I) λήφθηκαν στο ίδιο όργανο.

Φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου (IR)

Τα φάσματα υπερύθρου ATR-IR (attenuated total reflectance) των συμπλόκων Cu(I) καταγράφηκαν στην στερεά φάση σε ένα φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer ATR-IR Spectrum Two.

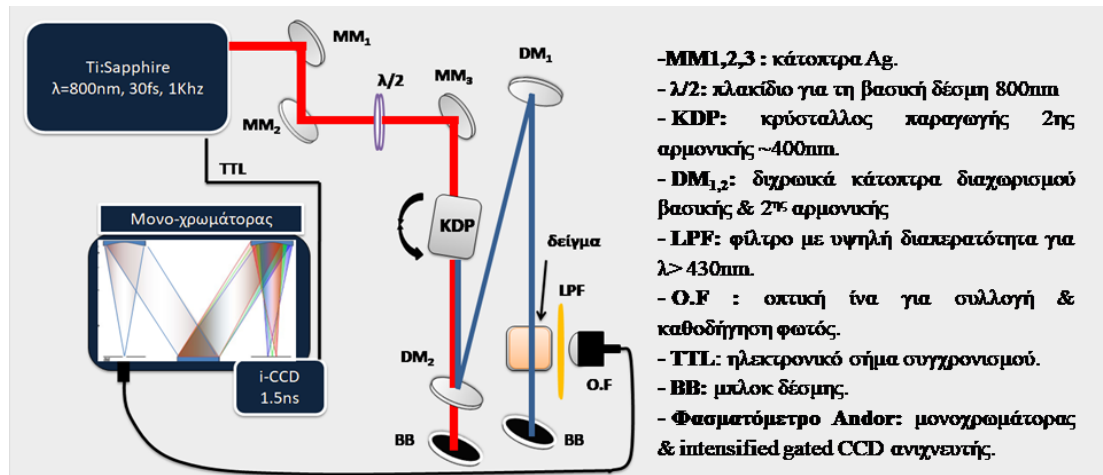
Φθορισμομετρία

Τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής (excitation-emission) ελήφθησαν είτε στη στερεά φάση (σύμπλοκα Cu(I), Ir(III)) είτε σε πολύ αραιά ($C \sim 10^{-6}$ M) διαλύματα CHCl_3 , ακετόνης κατά περίπτωση (σύμπλοκα Ir(III)) σε φθορισμόμετρο Hitachi F-7000 του εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. (εύρος μήκους κύματος 400-800 nm, μήκος ακτινοβολίας διέγερσης $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm για τα σύμπλοκα Ir(III) και $\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm για τα σύμπλοκα Cu(I)). Η κβαντική απόδοση για τα σύμπλοκα Ir(III) σε διάλυμα υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την πρότυπη ουσία $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ($\Phi = 2,8\%$ σε H_2O , παρουσία αέρα). Για τον υπολογισμό ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στο άρθρο 'Guidelines for measurement of luminescence spectra and quantum yields of inorganic and organometallic compounds in solution and solid state (IUPAC Technical Report)' [3].

2.3 Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας εκπομπής επαγόμενης από παλμική ακτινοβολία laser με χρονική διακριτική ικανότητα nanosecond

Βασικός στόχος της σχετικής μελέτης είναι η καταγραφή του φάσματος εκπομπής (φθορισμός, φωσφορισμός) των υπό μελέτη ουσιών, στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, με διακριτική ικανότητα της τάξης των μερικών nanosecond, όπου $1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε πειραματική διάταξη, η οποία έχει υλοποιηθεί από μέλη του Εργαστηρίου Ατομικής και Μοριακής Φυσικής του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, και αξιοποιεί εξοπλισμό του Κέντρου Εφαρμογών Laser του ίδιου Πανεπιστημίου, όπου βρίσκεται εγκατεστημένη.

Ένα σκαρίφημα της πειραματικής διάταξης φαίνεται ακολούθως (Σχήμα 2.1), όπου παρουσιάζονται τα βασικά της στοιχεία.

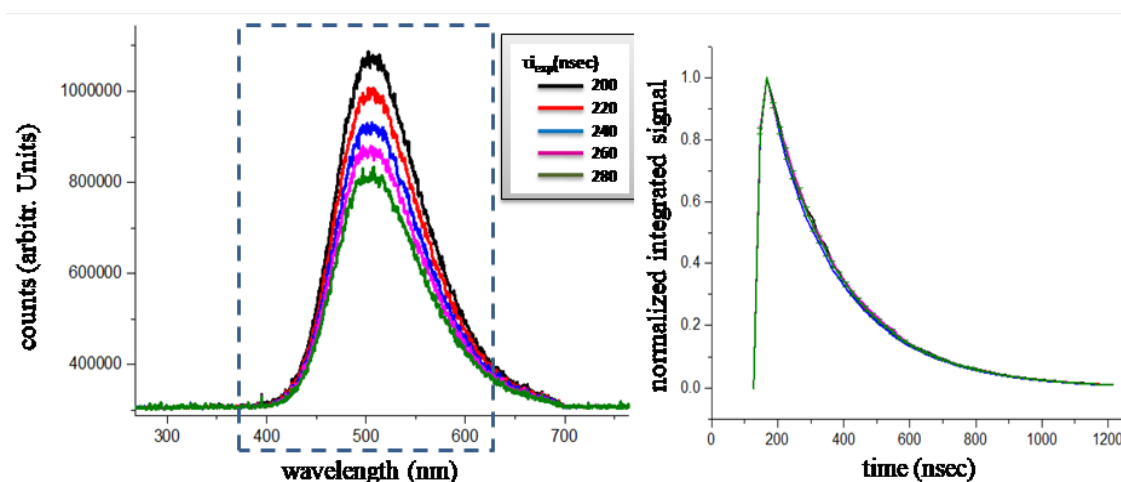


Σχήμα 2.1 Πειραματική διάταξη καταγραφής της δυναμικής του φάσματος εκπομπής επαγόμενου από laser με χρονική διακριτική ικανότητα $\approx$ ns

Συγκεκριμένα, η δέσμη διέγερσης προέρχεται από την αλληλεπίδραση της βασικής δέσμης ($\lambda = 800$ nm), ενός Ti:Sapphire laser χρονικής διάρκειας 30 fs (Coherent Legend elite amplifier, Micra Oscillator), και ενός μη-γραμμικού κρυστάλλου K.D.P (potassium dideuterium phosphate) πάχους $\sim 2,5$ cm, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή της δεύτερης αρμονικής (SHG, second harmonic generation), δηλαδή μίας δέσμης υπό-διπλάσιου μήκους κύματος $\lambda=400$ nm. Η επιλογή κρυστάλλου πάχους της τάξης των cm, έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή δεύτερης αρμονικής με φάσμα μηκών κύματος γκαουσιανής κατανομής και σχετικά μικρού εύρους, το οποίο έχει μετρηθεί στα 0,23 nm στο FWHM (full width at half maximum), γεγονός που οδηγεί σε μία επιθυμητή χρονική διαπλάτυνση του παλμού σε τελική εκτιμώμενη διάρκεια ~ 1020 fs [116]. Η χρονική διεύρυνση του παλμού περιορίζει την ένταση του στην περιοχή αλληλεπίδρασης με το δείγμα, προστατεύοντας το από ενδεχόμενη θερμική καταστροφή και εξασφαλίζοντας ότι η απορρόφηση είναι μία μονο-φωτονική διαδικασία. Οι προϋποθέσεις αυτές έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά σε συνθήκες ακτινοβολίας του δείγματος με ενέργειες 7-10 μ J ανά παλμό και ανεστίαστη δέσμη χωρικής διάστασης ~ 7 mm (εκτιμώμενη ένταση $\sim 2 \times 10^7$ W/cm²), όπως επιβεβαιώνεται από την επαναληψιμότητα διαδοχικών σετ μετρήσεων και την γραμμική εξάρτηση της έντασης του εκπεμπόμενου φωτός συναρτήσει της ενέργειας της δέσμης διέγερσης.

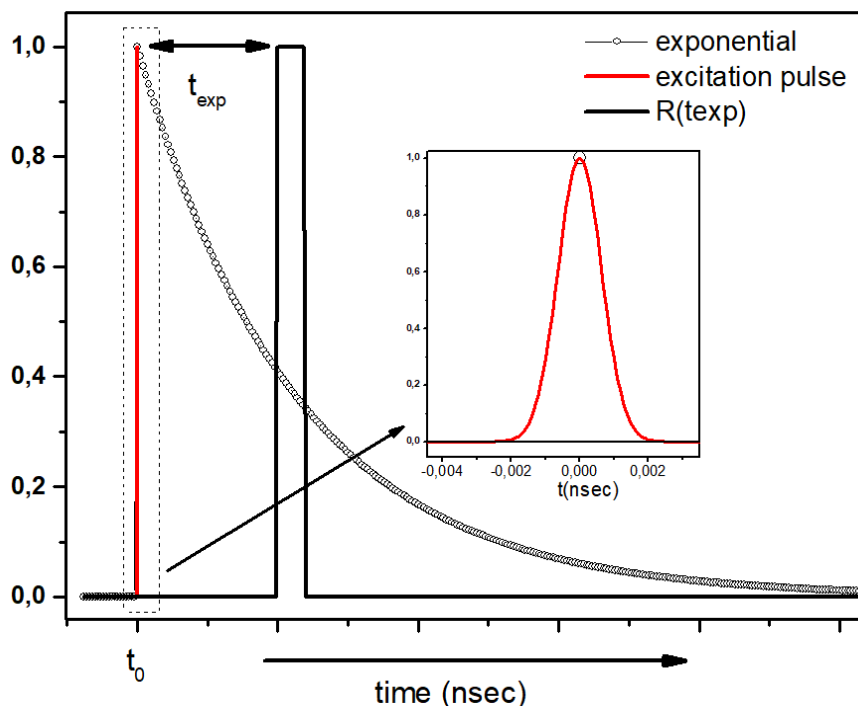
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1 για την απομόνωση της παραγόμενης δεύτερης αρμονικής από τη βασική δέσμη χρησιμοποιούνται δύο κάτοπτρα (*DM*) ειδικής επίστρωσης με υψηλή ανακλαστικότητα στα 400 nm (>99 %) και αντίστοιχα υψηλής διαπερατότητας στα 800 nm. Η δέσμη οδηγείται προς το δείγμα, το οποίο στην περίπτωση των υγρών δειγμάτων τοποθετείται σε κυψελίδα quartz υλικού διαστάσεων (1×1×5 cm). Το εκπεμπόμενο σήμα συλλέγεται σε οπτική ίνα, η οποία είναι τοποθετημένη σε κάθετη ως προς την πορεία της δέσμης διεύθυνση για την ελαχιστοποίηση του σκεδαζόμενου φωτός. Επιπλέον, για τον ίδιο σκοπό χρησιμοποιείται φίλτρο συχνοτήτων, το οποίο απορροφά και έτσι ελαχιστοποιεί τη δεύτερη αρμονική που φθάνει στον ανιχνευτή, ενώ αντίθετα επιτρέπει τη διέλευση του εκπεμπόμενου φωτός.

Το εκπεμπόμενο φως καθοδηγείται σε φασματόμετρο Andor, το οποίο αποτελείται από μονοχρωμάτορα, τύπου Czerny – Turner, και δισδιάστατο ανιχνευτή φωτονίων (intensified Camera: Andor – iStar CCD-320), ο οποίος δίνει τη δυνατότητα καταγραφής του εκπεμπόμενου φωτός με χρονική διακριτική ικανότητα $\geq 1,5$ ns. Ειδικότερα, για κάθε παλμό laser το φασματόμετρο επιτρέπει την καταγραφή επιλεγμένης φασματικής περιοχής εύρους ~ 300 nm (για φράγμα περίθλασης με χαρακτηριστικά 500 χαρ/mm) με διακριτική ικανότητα 0,5 nm. Για την πραγματοποίηση μετρήσεων της χρονικής εξέλιξης του εκπεμπόμενου φωτός, απαιτείται ο συγχρονισμός της πηγής laser με το χρονικό παράθυρο μέτρησης του ανιχνευτή. Πρακτικά αυτό γίνεται αξιοποιώντας ένα TTL σήμα συγχρονισμού του fs συστήματος laser, το οποίο προηγείται του παλμού laser κατά ~ 320 ns, το οποίο χρησιμοποιείται ως σήμα σκανδαλισμού για μία παλμο-γεννήτρια (Stanford research), από την οποία παράγεται ο τελικός παλμός σκανδαλισμού του ανιχνευτή με χαρακτηριστικά: 2,5 Volt, 10 ns. Το χρονικό παράθυρο μέτρησης επιλέγεται ανάλογα με τη χρονική εξέλιξη του εκπεμπόμενου φωτός. Συγκεκριμένα, για τα δείγματα ιριδίου σε υγρή φάση επιλέχθηκε παράθυρο εύρους 20 ns, ενώ για στερεά δείγματα ιριδίου και χαλκού επιλέγεται παράθυρο 100 ns, διότι η χρονική κλίμακα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας αντιστοιχεί σε μερικά ή δεκάδες microsecond. Μερικά παραδείγματα των καταγραφόμενων φασμάτων για δεδομένη χρονική διαφορά ανάμεσα στο χρόνο άφιξης του παλμού laser στο χώρο αλληλεπίδρασης και στην έναρξη της ανίχνευσης παραθέτουμε στο Σχήμα 2.2. Στη συνέχεια για κάθε ένα από τα φάσματα που καταγράφονται σε δεδομένο χρόνο πραγματοποιείται αφαίρεση της baseline, δηλαδή του σήματος που αποδίδεται σε θερμικό θόρυβο, και ακολούθως ολοκλήρωση του φάσματος. Η γραφική παράσταση του ολοκληρωμένου σήματος συναρτήσει του χρόνου αποτελεί τη χρονική εξέλιξη του εκπεμπόμενου φάσματος (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2 Φάσματα εκπομπής καταγεγραμμένα για διαφορετικές μετατοπίσεις του χρονικού παραθύρου μέτρησης στο χρόνο ($t_{\text{exp}}=220 - 260$ ns). Το αποτέλεσμα της ολοκλήρωσης του φάσματος εκπομπής συναρτήσει του χρόνου

Η διαδικασία της μέτρησης περιγράφεται σχηματικά στο διάγραμμα του Σχήματος 2.3.



Σχήμα 2.3 Σχηματική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας. Με κόκκινη γραμμή αναπαρίσταται η χρονική κατανομή έντασης του παλμού διέγερσης (εύρους $\sim 0,001$ ns), η οποία ακολουθείται από εκπομπή ακτινοβολίας με ένταση εκθετικά μειούμενη στο χρόνο (-ο- σημεία), και με μαύρη γραμμή το χρονικό παράθυρο μέτρησης (response function $R(t)$)

Ιδανικά, για την καταγραφή της δυναμικής της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας θα επιθυμούσε κανείς να ορίσει τη χρονική στιγμή $t_0 = 0$ ns ανεβάζοντας πληθυσμό στη διεγερμένη κατάσταση «ακαριαία» σε σχέση με τη χρονική της κλίμακα της μέτρησης (ns – μs). Εύλογα, η συνθήκη αυτή ικανοποιείται στην πειραματική διάταξη δεδομένης της χρονικής διάρκειας του παλμού της δεύτερης αρμονικής (<1 ps). Στην ιδεατή περίπτωση, αντίστοιχα ακαριαία θα πραγματοποιείτο και το δεύτερο στάδιο της μέτρησης, δηλαδή το στάδιο της ανίχνευσης. Υπό τις συγκεκριμένες προϋποθέσεις για την ποσοτική περιγραφή του καταγραφόμενου σήματος στο χρόνο θα αρκούσε μία διαδικασία προσαρμογής των πειραματικών σημείων με μία ή περισσότερες εκθετικές συναρτήσεις, χρησιμοποιώντας μία μαθηματική έκφραση της μορφής (ειδικά για την περίπτωση συνεισφοράς δύο σταθερών χρόνου τ_1 και τ_2):

$$y(t_i) = A \times e^{-\frac{(t_i-t_0)}{\tau_1}} + (1-A) \times e^{-\frac{(t_i-t_0)}{\tau_2}}, \quad \text{2.1}$$

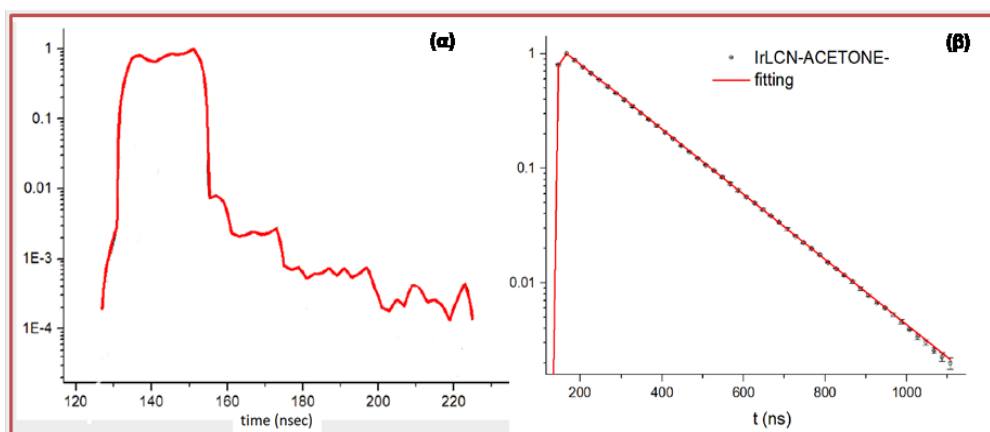
για $t_i \geq t_0$ και $y(t_i) = 0$ για $t_i < t_0$

Με τελικό στόχο τον προσδιορισμό των σταθερών χρόνου τ_1 , τ_2 καθώς και τη σχετική συνεισφορά τους, η οποία καθορίζεται από την παράμετρο A . Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, κατά την πειραματική διαδικασία το χρονικό παράθυρο ανίχνευσης επιλέγεται έτσι ώστε να εξασφαλίζει ικανοποιητική χρονική διακριτική ικανότητα, καθώς και τον απαιτούμενο λόγο σήματος – θορύβου (signal to noise ratio) προκειμένου η διαδικασία μαθηματικής προσαρμογής να οδηγεί στον ακριβή προσδιορισμό των ποσοτήτων ενδιαφέροντος (τ_1 , τ_2 , A). Δεδομένου, λοιπόν, ότι το χρονικό παράθυρο μέτρησης είναι πεπερασμένο, το κάθε πειραματικό σημείο είναι αποτέλεσμα συνέλιξης της παραπάνω συνάρτησης και μίας συνάρτησης $R(t)$, χαρακτηριστικής της χρονικής διακριτικής ικανότητας της πειραματικής διάταξης (response function) (Σχήμα 2.3). Συνεπώς, απαιτείται η αποσυνέλιξη του σήματος από το response function ή ισοδύναμα η προσαρμογή των πειραματικών σημείων με μία συνάρτηση της μορφής:

$$y_{fit}(t_{expi}) = \int_{-\infty}^{+\infty} y(t_i) R(t_{expi}) dt_i \quad \text{2.2}$$

καθώς και ο προσδιορισμός της $R(t)$. Η $R(t)$ προσδιορίζεται πειραματικά μετρώντας σκεδαζόμενο φως της πηγής διέγερσης από το χώρο αλληλεπίδρασης, χρησιμοποιώντας το ίδιο χρονικό παράθυρο με αυτό της μέτρησης (20 ή 100 ns) και μετατοπίζοντας το χρονικά

πριν και μετά τον παλμό του laser με διαδοχικό βήμα της τάξης του 0,5 – 1,0 ns. Δεδομένης της χρονικής διάρκειας του παλμού του $\sim 10^{-3}$ ns, η χρονική εξάρτηση της έντασης του σκεδαζόμενου laser αποτελεί μία συνάρτηση $y(t) = \delta(t - t_0)$, όπου t_0 ο χρόνος στον οποίο ο παλμός φθάνει στο χώρο αλληλεπίδρασης. Αντικαθιστώντας στη Σχέση 2.2 προκύπτει εύκολα ότι το αποτέλεσμα της μέτρησης προσδιορίζει τη συνάρτηση $R(t_0)$, με ακρίβεια η οποία εξαρτάται από το χρονική μετατόπιση μεταξύ των διαδοχικών βημάτων. Μία τέτοια μορφή της εν λόγω συνάρτησης για χρονικό παράθυρο μέτρησης 20 ns φαίνεται στο Σχήμα 2.4(α). Με δεδομένη λοιπόν τη μορφή της $R(t)$ προχωρήσαμε σε μία διαδικασία προσαρμογής των δεδομένων με τη μαθηματική Σχέση 2.2 χρησιμοποιώντας κώδικα, ο οποίος υλοποιήθηκε από τον Δρ. Σωτήρη Ντανάκα σε συνεργασία με τον Δρ. Καζιάννη Σπύρο (μέλη του εργαστηρίου Ατομικής και Μοριακής Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων), όπου οι παράμετροι ενδιαφέροντος ικανοποιούν την ελαχιστοποίηση της ποσότητας:



Σχήμα 2.4 (α) Η συνάρτηση $R(t)$ (response function) για χρονικό παράθυρο εύρους 20 ns
(b) Τα πειραματικά σημεία (⊗) για δείγμα IrL5 σε ακετόνη και το αποτέλεσμα fitting (κόκκινη γραμμή) με συνάρτηση προσαρμογής, η οποία περιγράφεται μαθηματικά από την Εξίσωση 2.3:

$$\sum_{i=1}^N \frac{[y_{fit}(t_{expi}) - y_{exp}(t_{expi})]^2}{\sigma_{y_{exp}(t_{expi})}^2} \quad 2.3$$

όπου: N και $\sigma_{y_{exp}(t_{expi})}$ ο αριθμός μετρήσεων και το σφάλμα ανά πειραματικό σημείο στο χρόνο. Ενδεικτικά τα αποτελέσματα της διαδικασίας προσαρμογής εμφανίζονται στο Σχήμα 2.4(β) για το δείγμα IrL5 σε ακετόνη.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα καταγραφής του φάσματος εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ στη στερεά φάση συναρτήσει της θερμοκρασίας (295 -10 K).

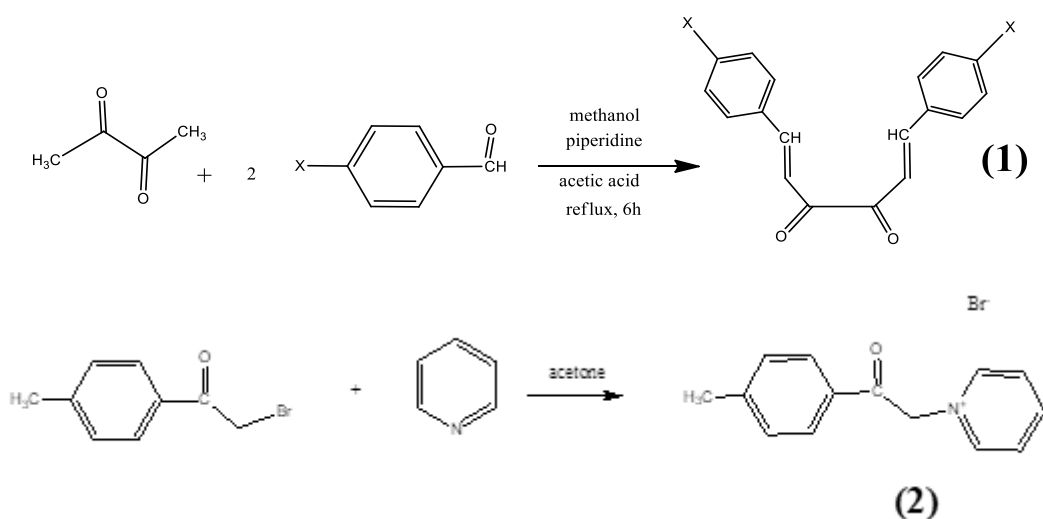
Συνολικά, η πειραματική μεθοδολογία καθώς και η διαδικασία ανάλυσης των δεδομένων, όπως αυτές περιγράφονται πιο πάνω, ακολουθήθηκαν για όλα τα υπό μελέτη σύμπλοκα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5, στους Πίνακες 5.2 έως 5.6.

2.4 Σύνθεση υποκαταστατών και συμπλόκων

2.4.1 Σύνθεση Υποκαταστατών

Η σύνθεση όλων των υποκαταστατών πραγματοποιήθηκε με την πιο κάτω σειρά αντιδράσεων όπου:

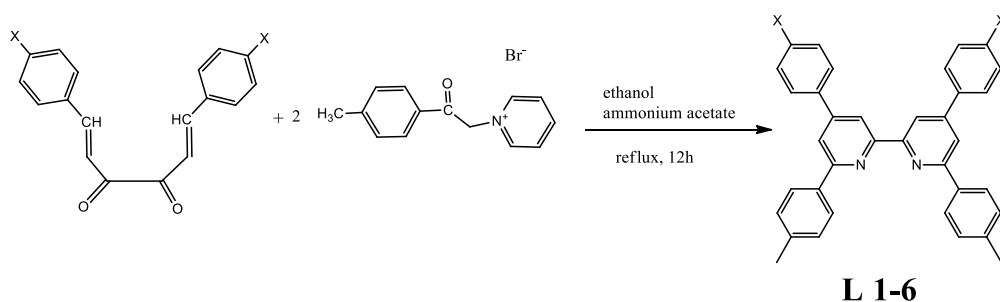
X=Cl,	L1
Br	L2
-COOMe	L3
-SCH ₃	L4
-CN	L5
-NO ₂	L6



Τα προϊόντα (1) και (2) έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία και η σύνθεσή τους ακολούθησε τις ήδη δημοσιευμένες μεθόδους με σχετικά μικρή απόδοση για το (1) και σχεδόν ποσοτική για το (2) [116]. Συγκεκριμένα, ανάλογα με τον κάθε υποκαταστάτη, το

προϊόν (1) είναι διαφορετικό, ενώ αντίθετα το προϊόν (2) παραμένει το ίδιο και παρασκευάστηκε ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL που περιείχε 20 mL ακετόνης προστέθηκαν διαδοχικά 57 g 2-βρώμο-4'-μέθυλ-ακετοφαινόνη (6,62 mmol) και 490 μ L πυριδίνης (6,04 mmol). Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για δυο ώρες. Στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και διηθείται υπό κενό. Το λευκό στερεό (βρωμιούχο 1-[2-όξο-2-(4-μεθυλφαινυλ)αιθυλ] πυριδίνιο) εκπλένεται με αιθέρα και ακολουθεί ξήρανση υπό κενό ($m = 1,631$ g, απόδοση: 96,7 % ως προς 2-βρώμο-4'-μέθυλ-ακετοφαινόνη).

Η επόμενη αντίδραση οδηγεί στη σύνθεση των L1-L6 οι οποίοι αναφέρονται για πρώτη φορά εκτός του L3 (έχει αναφερθεί για πρώτη φορά στην εργασία του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο η καθαρότητα των ενδιάμεσων (1) και (2) όσο και των τελικών προϊόντων ελέγχθηκε με την βοήθεια φασματοσκοπίας ^1H NMR σε διαλύτη dmsO-d_6 για το προϊόν (1) και CDCl_3 για τα υπόλοιπα. Τα δεδομένα συμφωνούν απόλυτα με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές παρόμοιων συστημάτων [116]. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα των τελικών προϊόντων (L1- L6) θα αναφερθούν στην επόμενη ενότητα.

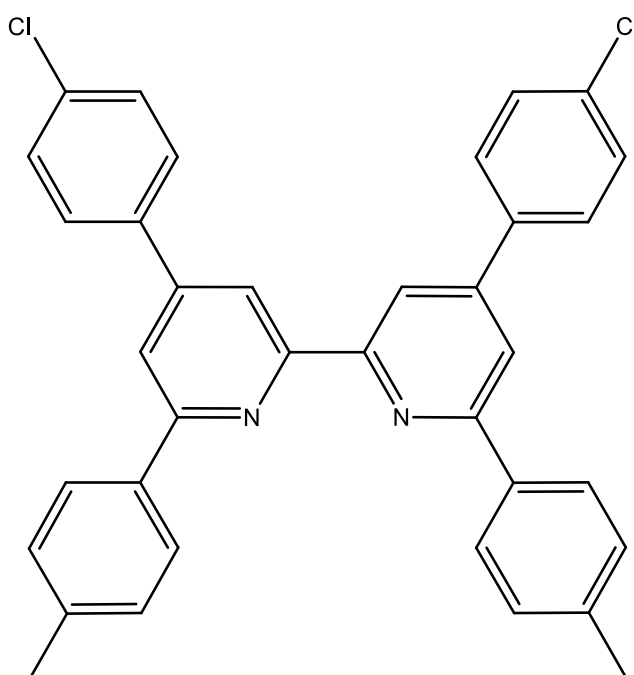


2.4.1.1 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-χλωροφαινυλ)- 6,6'-δισ(4-μεθυλφαινυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L1)

Η σύνθεση της 3,4-διόνης (1) έλαβε χώρα ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη 50 mL μεταφέρονται 20 mL μεθανόλης, 2,8 g 4-χλωροβενζαλδεΐδη (20 mmol), 880 μ L 2,3-βουτανοδιόνη (diacetyl) (10 mmol), 1mL πιπεριδίνη (10 mmol), 580 μ L CH_3COOH (10 mmol). Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για πέντε (5) ώρες και παραμένει στο ψυγείο για δεκαπέντε (15) ώρες. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό. Το στερεό (1,6-δισ(4-χλωροφαινυλ)-

εξα-1,5-διεν-3,4-διόνη) πορτοκαλί χρώματος, εκπλένεται με ψυχρή μεθανόλη και ακολουθεί ξήρανση υπό κενό και ζυγίση ($m = 424$ mg απόδοση 10 % ως προς diacetyl).

Το τρίτο και τελευταίο στάδιο οδηγεί στην σύνθεση του L1 ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη 100 mL προστίθενται η 3,4-διόνη (1), 330 mg (1 mmol), το βρωμιούχο άλας (2) 585 mg (2 mmol), 2g NH_4OAc και 20 mL αιθανόλης. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για έξι ώρες. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, διήθηση υπό κενό, εκπλύσεις με ψυχρή αιθανόλη και αιθέρα και ξήρανση υπό κενό. Λαμβάνεται λευκό στερεό μάζας $m = 198$ mg ($M_r = 557,51$, απόδοση 35,5 % ως προς 3,4-διόνη).



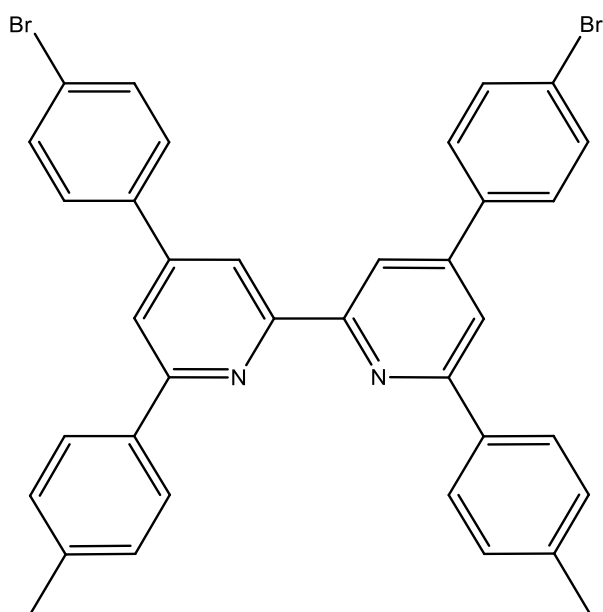
Σχήμα 2.5 Ο υποκαταστάτης L1

2.4.1.2 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-βρωμοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L2)

Η σύνθεση της 3,4-διόνης (1) έλαβε χώρα ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη 50 mL που περιείχε 20 mL μεθανόλης προστίθενται 3,7 g 4-βρωμοβενζαλδεΰδη (20 mmol), 880 μL 2,3-βουτανοδιόνη (diacetyl) (10 mmol), 1mL πιπεριδίνη (10 mmol), 580 μL CH_3COOH (10 mmol). Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για πέντε ώρες και παραμένει στο ψυγείο για 15 ώρες. Ακολούθως, διηθείται υπό κενό. Το στερεό (1,6-δισ(4-βρωμοφαίνυλ)-εξα-1,5-διεν-

3,4-διόνη) πορτοκαλί χρώματος εκπλένεται με ψυχρή μεθανόλη, ξηραίνεται υπό κενό και ζυγίζεται ($m = 636$ mg, απόδοση 15,1 % ως προς diacetyl).

Το τρίτο και τελευταίο στάδιο οδηγεί στην σύνθεση του L2 ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη 100 mL μεταφέρονται η 3,4-διόνη (1) 420,1 mg (1 mmol), το βρωμιούχο άλας (2) 585 mg (2 mmol), 2 g NH_4OAc και 20 mL αιθανόλης. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για πέντε ώρες. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, διήθηση υπό κενό, εκπλύσεις με ψυχρή αιθανόλη και αιθέρα και ξήρανση υπό κενό. Λαμβάνεται υποκίτρινου χρώματος στερεό μάζας $m = 274$ mg ($M_r = 646,41$, απόδοση 42,3 % ως προς 3,4 διόνη).



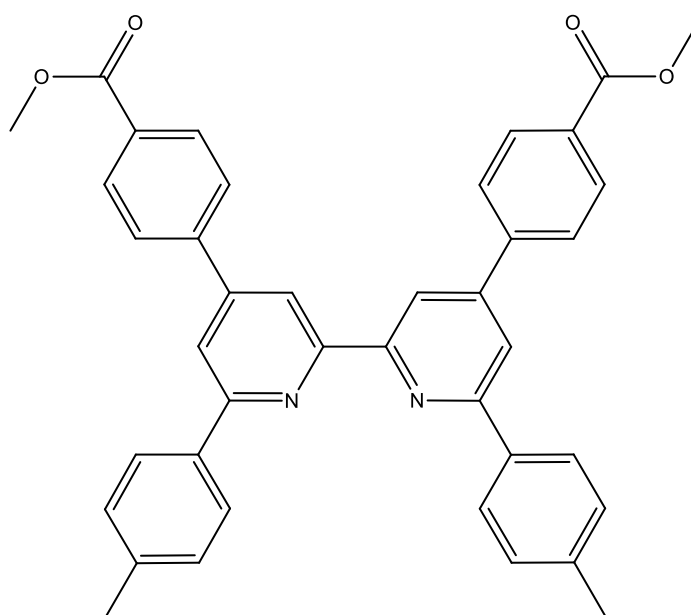
Σχήμα 2.6 Ο υποκαταστάτης L2

2.4.1.3 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-καρβοξυμεθυλφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L3)

Η σύνθεση της 3,4-διόνης (1) έλαβε χώρα ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL μεταφέρονται κατά σειρά 3,1 g μεθυλεστέρας του 4-φορμυλβενζοϊκού οξέος (18 mmol), 0,8 mL 2,3-βουτανοδιόνη (diacetyl) (9,1 mmol), 1 mL πιπεριδίνης (10 mmol), 0,6 mL (10 mmol) οξικού οξέος και 30 mL μεθανόλης. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για έξι ώρες. Στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου, διηθείται υπό κενό και εκπλένεται με μεθανόλη. Το στερεό (1,6-δισ(4-καρβοξυμεθυλφαίνυλ)-εξα-1,5-διεν-3,4-διόνη)

πορτοκαλοκίτρινου χρώματος ξηραίνεται υπό κενό και ζυγίζεται ($m = 0,549$ g, απόδοση 15,9 % ως προς diacetyl).

Το τρίτο και τελευταίο στάδιο οδηγεί στην σύνθεση του L3 ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη 100 mL προστίθεται η 3,4-διόνη (1) 190 mg (0,5 mmol), το βρωμιούχο άλας (2) 612 mg (2,1 mmol), 1 g NH_4OAc και 25 mL αιθανόλης. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για δώδεκα ώρες. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, διήθηση υπό κενό, εκπλύσεις με αιθανόλη και αιθέρα και ξήρανση υπό κενό. Λαμβάνεται κρεμώδες στερεό ανοικτού κίτρινου χρώματος, μάζας $m=124$ mg ($M_r=604,49$, απόδοση: 41 % ως προς τη διόνη).

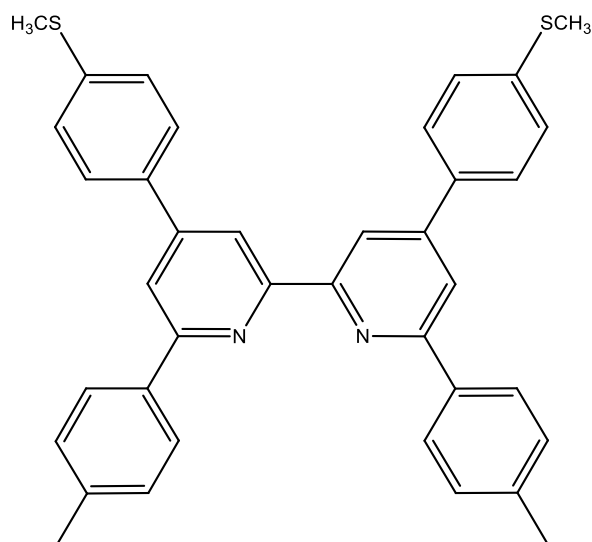


Σχήμα 2.7 Ο υποκαταστάτης L3

2.4.1.4 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-μεθυλθειοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L4)

Η σύνθεση της 3,4-διόνης (1) έλαβε χώρα ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη 50 mL που περιέχει 20 mL μεθανόλης προστίθενται 2,67 mL 4-μεθυλθειοβενζαλδεΐδη (20 mmol), 880 μL 2,3-βουτανοδιόνη (diacetyl) (10 mmol), 1 mL πιπεριδίνη (10 mmol), 580 μL CH_3COOH (10 mmol). Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για πέντε ώρες και παραμένει στο ψυγείο για 15 ώρες. Ακολουθως, διηθείται υπό κενό. Το στερεό (1,6-δισ(4-μεθυλθειοφαίνυλ)-εξα-1,5-διεν-3,4-διόνη) χρώματος πορτοκαλί εκπλένεται με ψυχρή μεθανόλη, ξηραίνεται υπό κενό και ζυγίζεται ($m=513$ mg, απόδοση 12,2 % ως προς diacetyl).

Το τρίτο και τελευταίο στάδιο οδηγεί στην σύνθεση του L4 ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη 100 mL προστίθεται η 3,4-διόνη (1) 354,5 mg (1 mmol), το βρωμιούχο άλας (2) 585 mg (2 mmol), 2g NH₄OAc και 20 mL αιθανόλης. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για πέντε ώρες. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, διήθηση υπό κενό, εκπλύσεις με ψυχρή αιθανόλη και αιθέρα και ξήρανση υπό κενό. Λαμβάνεται στερεό κίτρινου χρώματος m=236 mg. Ο χρωματογραφικός του καθαρισμός επιτυγχάνεται με στήλη πηκτής SiO₂ με διαλύτη έκλουσης χλωροφόρμιο. Το πρώτο κλάσμα που εκλούεται αποτελείται από καθαρό προϊόν και μετά από κατάλληλη επεξεργασία (απομάκρυνση διαλυτών, ξήρανση) απομονώνεται λευκό στερεό m= 70 mg (M_r= 580,80, απόδοση 12 % ως προς 3,4-διόνη).

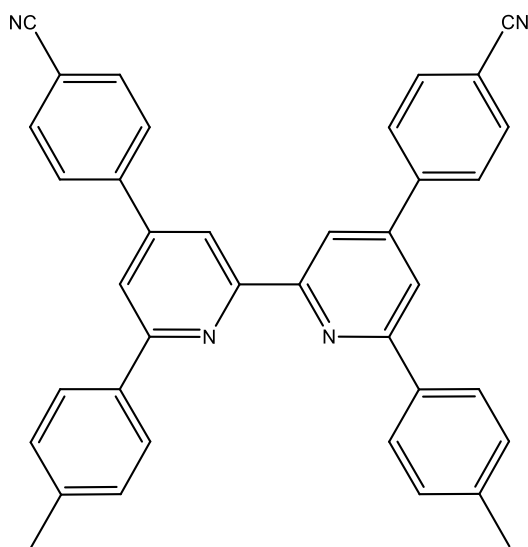


Σχήμα 2.8 Ο υποκαταστάτης L4

2.4.1.5 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-κυανοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L5)

Η σύνθεση της 3,4-διόνης (1) έλαβε χώρα ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη 50 mL προστίθενται 2,62 g 4-κυανοβενζαλδεΐδη (20 mmol), 880 μL 2,3-βουτανοδιόνη (diacetyl) (10 mmol), 1 mL πιπεριδίνη (10 mmol), 580 μL CH₃COOH (10mmol) και 20 mL μεθανόλης. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για πέντε ώρες και παραμένει στο ψυγείο για 15 ώρες. Ακολούθως, διηθείται υπό κενό. Το στερεό (1,6-δισ(4-κυανοφαίνυλ)-εξα-1,5-διεν-3,4-διόνη) χρώματος πορτοκαλί εκπλένεται με ψυχρή μεθανόλη, ξηραίνεται υπό κενό και ζυγίζεται (m=116 mg, απόδοση 2,76 % ως προς diacetyl).

Το τρίτο και τελευταίο στάδιο οδηγεί στην σύνθεση του L5 ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη 100 mL προστίθεται η 3,4-διόνη (1) 240,5 mg (0,77 mmol), το βρωμιούχο άλας (2) 450 mg (1,54 mmol), 1,54g NH₄OAc και 20 mL αιθανόλης. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για πέντε ώρες. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, διήθηση υπό κενό, εκπλύσεις με ψυχρή αιθανόλη και αιθέρα και ξήρανση υπό κενό. Λαμβάνεται στερεό υποκίτρινου χρώματος m= 275 mg (M_r= 538,64, απόδοση 51 % ως προς 3,4-διόνη).



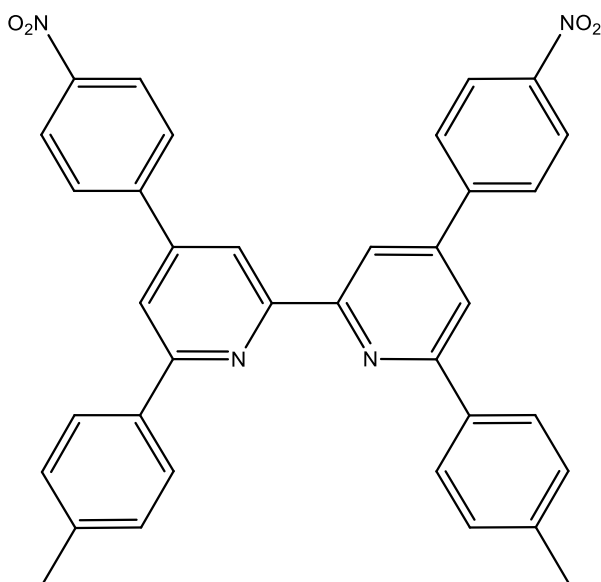
Σχήμα 2.9 Ο υποκαταστάτης L5

2.4.1.6 Σύνθεση του 4,4'-δισ(4-νιτροφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη (L6)

Η σύνθεση της 3,4-διόνης (1) έλαβε χώρα ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη 50 mL που περιέχει 20 mL μεθανόλης μεταφέρονται: 3,02 g 4-νιτροβενζαλδεΐδη (20 mmol), 880 μ L 2,3-βουτανοδιόνη (diacetyl) (10 mmol), 1 mL πιπεριδίνη (10 mmol), 580 μ L CH₃COOH (10 mmol). Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για πέντε ώρες και παραμένει στο ψυγείο για 15 ώρες. Ακολούθως, διηθείται υπό κενό. Το στερεό (1,6-δισ (4-νιτροφαίνυλ)-εξα-1,5-διεν-3,4-διόνη) χρώματος πορτοκαλί εκπλένεται με ψυχρή μεθανόλη, ξηραίνεται υπό κενό και ζυγίζεται (m=224 mg, απόδοση 5,33 % ως προς diacetyl).

Το τρίτο και τελευταίο στάδιο οδηγεί στην σύνθεση του L6 ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη 100 mL μεταφέρονται η 3,4-διόνη (1) 224 mg (0,64 mmol), το βρωμιούχο άλας (2) 374,4 mg (1,28 mmol), 1,28 g NH₄OAc και 20 mL αιθανόλης. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για πέντε ώρες. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, διήθηση υπό κενό,

εκπλύσεις με ψυχρή αιθανόλη και αιθέρα και ξήρανση υπό κενό. Για περαιτέρω καθαρισμό απαιτούνται εκπλύσεις με μικρή ποσότητα ακετόνης και ακετονιτριλίου και φυγοκέντρηση. Λαμβάνεται κόκκινου χρώματος στερεό μάζας $m=118$ mg ($M_r=578,62$, απόδοση 20,4 % ως προς 3,4-διόνη).



Σχήμα 2.10 Ο υποκαταστάτης L6

2.4.2 Σύνθεση Συμπλόκων

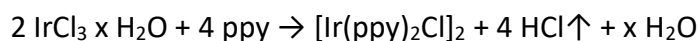
2.4.2.1 Σύνθεση Συμπλόκων Ir(III)

Για τη σύνθεση των συμπλόκων του Ir(III) με τους υποκαταστάτες που αναφέρθηκαν παραπάνω, απαιτήθηκαν τρία βήματα. Αρχικά, παρασκευάστηκε ένα διπυρηνικό οργανομεταλλικό σύμπλοκο Ir(III) με τον υποκαταστάτη 2-φαινυλπυριδίνη (2-ppy), στο οποίο τα δύο κατιόντα ιριδίου(III) γεφυρώνονται με τη βοήθεια δυο ατόμων Cl. Στην συνέχεια, συντίθεται το αντίστοιχο μονοπυρηνικό (διάσπαση του διμερούς, παρουσία AgPF_6 και CH_3CN) ενώ στο τρίτο βήμα λαμβάνει χώρα η προσθήκη του υποκαταστάτη (L1-L6) για να επιτευχθεί η σύνθεση των επιθυμητών ετεροληπτικών συμπλόκων. Παρακάτω, ακολουθεί αναλυτική περιγραφή όλων των βημάτων της συνθετικής πορείας.

Βήμα 1^ο

Σύνθεση του δι-(μ-χλώρο)-τετρα(2-φαινυλπυριδινάτο-C2,N) διιρίδιο(III) ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$)

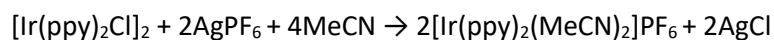
Σε δίλαιομη σφαιρική φιάλη προστίθενται: 20 mL μεθοξυαιθανόλη, 4 mL H₂O, 360 μL 2-φαινυλπυριδίνης (2,52 mmol) και 0,3 g (1 mmol) IrCl₃ × H₂O. Το αιώρημα θερμαίνεται ισχυρά στους 120 -130° C υπό συνεχή ροή αερίου αζώτου (παρεμπόδιση της οξείδωσης του Ir(III) και απομάκρυνση του παραγόμενου HCl). Μετά το πέρας της αντίδρασης (24 ώρες) το μίγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου, και προστίθενται 25 mL H₂O υπό ισχυρή ανάδευση. Ακολουθεί διήθηση του σχηματιζόμενου στερεού υπό κενό σε ηθμό Hirsch, διαδοχικές εκπλύσεις με EtOH, Me₂CO, Et₂O και ξήρανση. Εν συνεχεία, προστίθενται συνεχόμενα στον ηθμό μικρές ποσότητες DCM και συλλέγονται τα διηθήματα κίτρινου χρώματος που περιέχουν το προϊόν. Τα διηθήματα ελέγχονται ως προς τη διαύγειά τους και φυγοκεντρώνται προς απομάκρυνση τυχόν εναπομείναντος στερεού. Ακολουθεί η συλλογή, εξάτμιση υπό κενό στο ½ του αρχικού όγκου και προσθήκη εξανίου ίσου όγκου. Η συνθετική πορεία ολοκληρώνεται με εξάτμιση μέχρι το ½ του όγκου, φυγοκέντρηση, εκπλύσεις με Et₂O και ξήρανση υπό κενό. (λαμβάνεται στερεό μάζας m= 300 mg -απόδοση 56 % ως προς το IrCl₃ × H₂O-).



Βήμα 2°

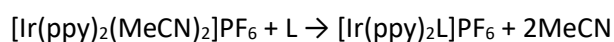
Σύνθεση του εξαφθοροφωσφορικού δις(2-φαινυλπυριδινάτο-C2,N)δης (ακετονιτρίλιο) ιριδίου(III) ([Ir(ppy)₂(MeCN)₂]PF₆)

Σε δίλαιομη σφαιρική φιάλη των 250 mL και υπό συνεχή ροή αερίου αζώτου προστίθενται 100 mL MeCN και 100 mg διμερούς (0,09 mmol). Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για 1,5 ώρες. Ακολουθεί προσθήκη 100 mg (περίσσεια), κάλυψη της φιάλης με αλουμινόχαρτο (αποφυγή φωτοχημικής διάσπασης του AgPF₆) και θέρμανση του διαλύματος για 30 λεπτά. Το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για 12 ώρες. Εν συνεχεία, λαμβάνει χώρα διήθηση σε ηθμό Hirsch που περιέχει celite (το διήθημα πρέπει να είναι απόλυτα διαυγές). Το διήθημα εξατμίζεται μέχρι ξηρού και στο στερεό υπόλειμμα προστίθενται 100 mL DCM και εκχυλίζεται 3 φορές με ποσότητα H₂O. Η οργανική φάση συλλέγεται, ξηραίνεται (Na₂SO₄) και ο διαλύτης απομακρύνεται υπό κενό. Έπεται προσθήκη 25 mL MeCN και παραμονή στο ψυγείο για 24 h. Ακολουθεί εξάτμιση μέχρι όγκου 3-4 mL, αργή προσθήκη Et₂O, φυγοκέντρηση, ξήρανση και ζύγιση (m= 80mg, απόδοση 61,5 % ως προς το διμερές).

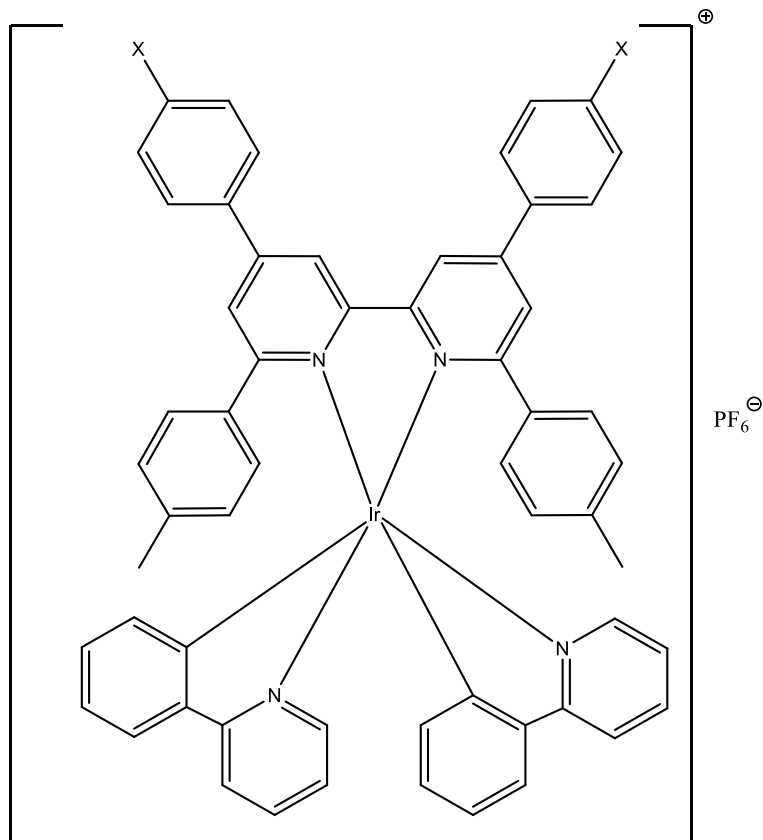


Βήμα 3^ο

Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη 100 mL μεταφέρονται 20 mL διχλωροαιθάνιο, 20 mg μονομερούς $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (1eq, 0,0275 mmol) και 1,2 eq (0,033 mmol) L (υποκαταστάτη) και το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (reflux) για 24 ώρες υπό συνεχή ροή αζώτου. Στην συνέχεια, ακολουθεί φυγοκέντρωση ώστε το διήθημα να είναι απόλυτα διαυγές. Ακολουθεί μεταφορά σε σφαιρική φιάλη κι εξάτμιση σχεδόν μέχρι ξηρού (3-4 mL), αργή προσθήκη Et_2O , φυγοκέντρωση, ξήρανση και ζύγιση.



X=Cl,	L1
Br,	L2
-COOMe,	L3
-SCH ₃ ,	L4
-CN,	L5
-NO ₂ ,	L6



Σχήμα 2.11 Σχηματική αναπαράσταση της πιθανής δομής των ετεροληπτικών συμπλόκων του Ir(III)

Ακολουθώς, το κάθε νέο σύμπλοκο που συντέθηκε, απομονώθηκε με διαφορετικό τρόπο λόγω της ιδιομορφίας του κάθε υποκαταστάτη.

2.4.2.1.1 Σύνθεση του εξαφθοροφωσφορικού δις(2-φαινυλπυριδινάτο-C2,N)[4,4'-δισ(4-χλωροφαινυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαινυλ)-2,2'-διπυριδίνη] ιριδίου(III) [Ir(L1)(2-phenylpyridine)₂]PF₆

Στην τελική αντίδραση προστίθενται 18,9 mg L1. Μετά την απομόνωσή του το στερεό προϊόν της αντίδρασης διαλύεται στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα ακετόνης (4-5 mL) και ακολουθεί φυγοκέντρηση και λήψη του διηθήματος (το αδιάλυτο στερεό ανήκει στον L1). Στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα (σχεδόν μέχρι ξηρού) και προστίθεται διαιθυλαιθέρας. Καταβυθίζεται κόκκινου χρώματος στερεό το οποίο απομονώνεται, εκπλένεται με αιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό ($M_r = 1316,95$, $m = 18$ mg, απόδοση 50 % ως προς το $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$). Παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας κόκκινου-πορτοκαλί χρώματος μετά από διέγερση με φορητή λυχνία υπεριώδους (365 nm).

2.4.2.1.2 Σύνθεση του εξαφθοροφωσφορικού δις(2-φαινυλπυριδινάτο-C2,N)[4,4'-δισ(4-βρωμοφαινυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαινυλ)-2,2'-διπυριδίνη] ιριδίου(III) [Ir(L2)(2-phenylpyridine)₂]PF₆

Στην τελική αντίδραση προστίθενται 21,3 mg L2. Μετά την απομόνωσή του το στερεό προϊόν της αντίδρασης διαλύεται στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα ακετόνης (4-5 mL) και ακολουθεί φυγοκέντρηση, λήψη του διηθήματος (το αδιάλυτο στερεό ανήκει στον L2) και στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα (σχεδόν μέχρι ξηρού) και προστίθεται διαιθυλαιθέρας. Καταβυθίζεται κόκκινου χρώματος στερεό το οποίο απομονώνεται, εκπλένεται με αιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό ($M_r = 1405,86$, $m = 20$ mg, απόδοση 56,3 % ως προς το $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$). Παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας κόκκινου χρώματος μετά από διέγερση με φορητή λυχνία υπεριώδους (365 nm).

2.4.2.1.3 Σύνθεση του εξαφθοροφωσφορικού δις(2-φαινυλπυριδινάτο-C2,N)[4,4'-δισ(4-καρβοξυμεθυλφαινύλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαινύλ)-2,2'-διπυριδίνη] ιριδίου(III) $[\text{Ir}(\text{L3})(2\text{-phenylpyridine})_2]\text{PF}_6$

Στην τελική αντίδραση προστίθενται 19,95 mg L3. Μετά την απομόνωσή του το στερεό προϊόν της αντίδρασης διαλύεται στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα ακετονιτριλίου (4-5 mL) και ακολουθεί φυγοκέντρηση, λήψη του διηθήματος (το αδιάλυτο στερεό ανήκει στον L3) και στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα (σχεδόν μέχρι ξηρού) και προστίθεται διαιθυλαιθέρας. Καταβυθίζεται κόκκινου χρώματος στερεό το οποίο απομονώνεται, εκπλένεται με αιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό ($M_r=1364,14$, $m=19,5$ mg, απόδοση 52 % ως προς το $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$). Παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας κίτρινου-πράσινου χρώματος μετά από διέγερση με φορητή λυχνία υπεριώδους (365 nm).

2.4.2.1.4 Σύνθεση του εξαφθοροφωσφορικού δις(2-φαινυλπυριδινάτο-C2,N)[4,4'-δισ(4-μεθυλθειοφαινύλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαινύλ)-2,2'-διπυριδίνη] ιριδίου(III) $[\text{Ir}(\text{L4})(2\text{-phenylpyridine})_2]\text{PF}_6$

Για τη σύνθεση του συγκεκριμένου συμπλόκου ακολουθήθηκε διαφορετική πορεία στο τρίτο και τελευταίο βήμα σύνθεσης. Συγκεκριμένα, προστέθηκαν 1,5 eq του L4 (24,39 mg, 0,042 mmol) και η διάρκεια της θέρμανσης του μίγματος με επαναρροή (reflux) υπό συνεχή ροή αζώτου έφθασε τις 36 ώρες.

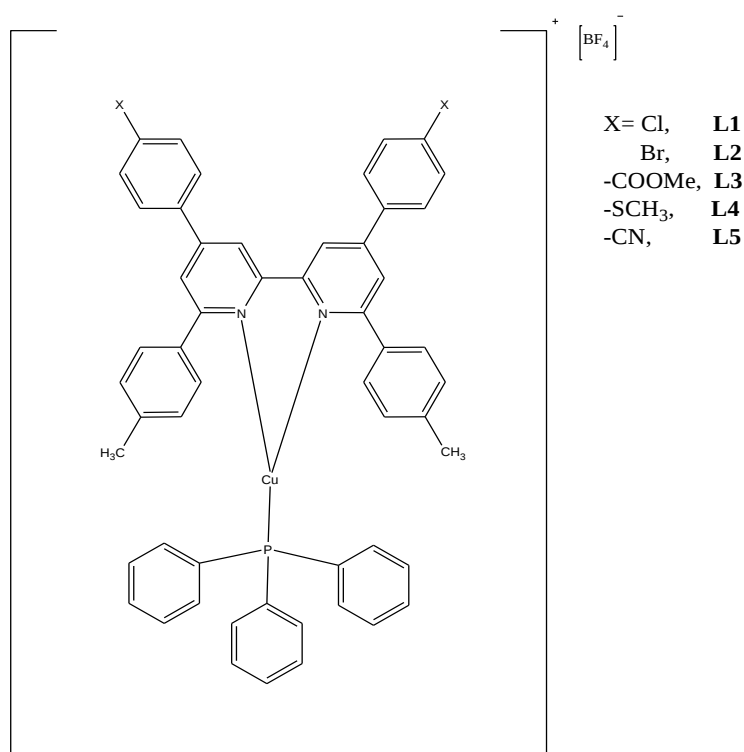
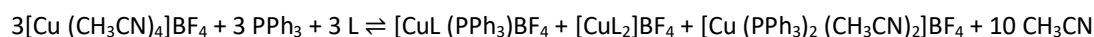
Μετά την απομόνωσή του, το στερεό προϊόν της αντίδρασης διαλύθηκε στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα ακετόνης (4-5 mL) και ακολουθεί φυγοκέντρηση, λήψη του διηθήματος (το αδιάλυτο στερεό ανήκει στον L4) και στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα (σχεδόν μέχρι ξηρού) και προστίθεται διαιθυλαιθέρας. Καταβυθίζεται κόκκινου χρώματος στερεό το οποίο απομονώνεται, εκπλένεται με αιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό ($M_r=1226,36$, $m=20$ mg, απόδοση 59 %) ως προς το $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$.

Παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας κίτρινου-πράσινου χρώματος μετά από διέγερση με φορητή λυχνία υπεριώδους (365 nm).

2.4.2.2 Σύνθεση συμπλόκων Cu(I)

Για όλα τα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) που συντέθηκαν ακολουθήθηκε η ίδια γενική πορεία: Σε κωνική φιάλη των 25 mL μεταφέρονται 5 mL απαερωμένου (Ar)

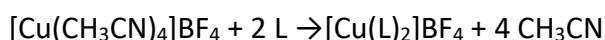
διχλωρομεθανίου (DCM), 31,4 mg $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (0,1 mmol) και 26,3 mg PPh_3 (0,1 mmol). Το άχρωμο διάλυμα αναδεύεται για μια ώρα απομονωμένο από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Ακολούθως, προστίθενται L (0,1 mmol) και η ανάδευση του πράσινου χρώματος διαλύματος συνεχίζεται για μια ώρα ακόμη. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη σχεδόν μέχρι ξηρού στον περιστροφικό εξατμιστήρα, προστίθεται μικρή ποσότητα διαιθυλαιθέρα. Καταβυθίζεται ανοικτού πράσινου χρώματος στερεό το οποίο απομονώνεται, εκπλένεται με αιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό. Το τελευταίο τοποθετείται σε δοκιμαστικό σωλήνα και προστίθεται αιθανόλη. Μετά την φυγοκέντρηση του αιωρήματος, το διήθημα απομακρύνεται και το κίτρινου χρώματος ίζημα εκπλένεται με μικρές ποσότητες αιθανόλης και διαιθυλαιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό. Τέλος, για το κάθε σύμπλοκο ξεχωριστά ακολουθήθηκε διαφορετική τελική επεξεργασία μέχρι να απομονωθεί το τελικό προϊόν $[\text{CuL}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$.



Σχήμα 2.12 Σχηματική αναπαράσταση της πιθανής δομής των συμπλόκων του Cu(I)

Επιπρόσθετα, συντέθηκαν σύμπλοκα του Cu(I) τύπου $[\text{Cu}(\text{Ln})_2]\text{BF}_4$ (n=1-4), διότι όπως θα γίνει αντιληπτό και παρακάτω, προσέφεραν σημαντική βοήθεια προς την κατεύθυνση χαρακτηρισμού των ετεροληπτικών συμπλόκων τύπου $[\text{CuL}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$. Για όλα τα σύμπλοκα

αυτού του τύπου ακολουθήθηκε η ίδια πορεία: Σε κωνική φιάλη 25 mL μεταφέρονται 5 mL απαερωμένου με αργό (Ar) χλωροφορμίου (CHCl_3) και 30 mg L (0,05 mmol). Το αρχικά σχηματιζόμενο αιώρημα αναδεύεται μέχρι διαλύσεως του L. Ταυτόχρονα, προετοιμάζεται διάλυμα 8,5 mg $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (0,027 mmol) σε 1 mL ακετονιτριλίου (CH_3CN). Ακολουθώντας, το δεύτερο διάλυμα προστίθεται στο πρώτο και η ανάδευση του σκούρου κόκκινου ή πράσινου χρώματος διαλύματος συνεχίζεται για δύο ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα (σχεδόν μέχρι ξηρού) και προστίθεται διαιθυλαιθέρας. Καταβυθίζεται στερεό κόκκινου ή και πράσινου χρώματος το οποίο απομονώνεται, εκπλένεται με αιθέρα, ξηραίνεται υπό κενό.



2.4.2.2.1 Σύνθεση του τετραφθοροβορικού [4,4'-δισ(4-χλωροφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη](τριφαινυλοφωσφίνη) χαλκού(I) $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

Η ποσότητα του L1 (0,1 mmol) που προστέθηκε ήταν 55,75 mg. Η μάζα του προϊόντος που προέκυψε μετά το πέρας της αντίδρασης ήταν 30mg. Ακολούθησαν εκπλύσεις με οξικό αιθυλεστέρα για τον καθαρισμό του συμπλόκου. Καταβυθίζεται κίτρινου χρώματος στερεό το οποίο απομονώνεται, εκπλένεται με αιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό ($M_r = 970,15$, $m = 18$ mg και απόδοση 55,7 % ως προς $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$). Παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας κίτρινου χρώματος μετά από διέγερση με φορητή λυχνία υπεριώδους (365 nm).

2.4.2.2.2 Σύνθεση του τετραφθοροβορικού [4,4'-δισ(4-βρωμοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη](τριφαινυλοφωσφίνη) χαλκού(I) $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

Η ποσότητα του L2 (0,1 mmol) που προστέθηκε ήταν 64,64 mg. Η μάζα του προϊόντος που προέκυψε μετά το πέρας της αντίδρασης ήταν 32 mg. Ακολούθησαν εκπλύσεις με οξικό αιθυλεστέρα για τον καθαρισμό του συμπλόκου. Απομονώνεται ανοιχτού κίτρινου χρώματος στερεό το οποίο εκπλένεται με αιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό ($M_r = 1059,05$, $m = 23$ mg και απόδοση 65,2 % ως προς $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$). Παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας κόκκινου χρώματος μετά από διέγερση με φορητή λυχνία υπεριώδους (365 nm).

2.4.2.2.3 Σύνθεση του τετραφθοροβορικού [4,4'-δισ(4-καρβοξυμεθυλφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη](τριφαινυλοφωσφίνη) χαλκού(Ι) [Cu(L3)(PPh₃)]BF₄

Η ποσότητα του L3 (0,1 mmol) που προστέθηκε ήταν 63,60 mg. Καταβυθίζεται ανοικτού πράσινου χρώματος στερεό το οποίο απομονώνεται, εκπλένεται με αιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό (m= 65,05mg). Το τελευταίο τοποθετείται σε δοκιμαστικό σωλήνα και προστίθεται αιθανόλη. Μετά την φυγοκέντρηση του αιωρήματος, το διήθημα απομακρύνεται και το κίτρινου χρώματος ίζημα εκπλένεται με μικρές ποσότητες αιθανόλης και διαιθυλαιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό (M_r=1017,33, m=30 mg, και απόδοση 88,6 % ως προς [Cu(CH₃CN)₄]BF₄). Παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας κίτρινου χρώματος μετά από διέγερση με φορητή λυχνία υπεριώδους (365 nm).

Κατάλληλοι κρύσταλλοι για την επίλυση της δομής αναπτύχθηκαν στην διάρκεια μιας εβδομάδας σε χλωροφορμικό διάλυμα του στερεού που προκύπτει μετά το πέρας της αντίδρασης (μίγματος) στο οποίο προστέθηκε προσεκτικά διαιθυλαιθέρας (layering).

Κρυσταλλογραφικά δεδομένα:

Μοριακός τύπος: C₂₃₂H₁₈₈B₄Cu₂F₁₆N₈O₁₆P₄, Τυπικό βάρος: 2104, Κρυσταλλικό σύστημα: Τρικλινές, Ομάδα σημείου: P-1(2), Παράμετροι κυψελίδας: a=10,3347(6) Å, b=19,1533 (18) Å, c=25,440(2) Å, α=103,287(7)°, β= 93,843(6)°, γ= 94,127(6)°, Όγκος κυψελίδας: 4870,0(7) Å³, Πυκνότητα: 1,395 g/cm³, Z=4, R1 = 0,0742 για 7082 Fo > 4sig(Fo) και 0,0742 για το σύνολο των δεδομένων (7074).

2.4.2.2.4 Σύνθεση του τετραφθοροβορικού [4,4'-δισ(4-μεθυλθειοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη](τριφαινυλοφωσφίνη) χαλκού(Ι) [Cu(L4)(PPh₃)]BF₄

Η ποσότητα του L4 (0,1 mmol) που προστέθηκε ήταν 58 mg και το τελικό ίζημα (εδώ δεν υπάρχει επιπλέον καθαρισμός διότι μετά την αρχική επεξεργασία το προϊόν που απομονώθηκε ήταν απόλυτα καθαρό) ήταν κίτρινου χρώματος (M_r= 993,44, m= 23 mg και απόδοση 69,5 % ως προς [Cu(CH₃CN)₄]BF₄). Παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας έντονου πράσινου-κίτρινου χρώματος μετά από διέγερση με φορητή λυχνία υπεριώδους (365 nm).

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι στο εργαστήριό συντέθηκαν με παρόμοιο τρόπο και τα σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες L5 και L6. Για τα συγκεκριμένα δεν θα γίνει περαιτέρω αναφορά καθώς δεν παρουσίασαν ιδιότητες φωταύγειας.

Δ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΡΙΔΙΟΥ

3.1 Χαρακτηρισμός υποκαταστατών

Οι υποκαταστάτες L1, L2, L3, L4, L5 και L6 όπου L1=4,4'-δισ(4-χλωροφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη, L2= 4,4'-δισ(4-βρωμοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη, L3= 4,4'-δισ(4-καρβοξυμεθυλφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη, L4= 4,4'-δισ(4-μεθυλθειοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη, L5=4,4'-δισ(4-κυανοφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη και L6=4,4'-δισ(4-νιτροφαίνυλ)-6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη, συντέθηκαν με βάση γνωστές βιβλιογραφικές μεθόδους [117–120] (σύνθεση ολιγοπυριδινών με την μεθοδολογία Kröhnke), ενώ χαρακτηρίστηκαν με τη βοήθεια φασματομετρίας μάζας (HR ESI-MS) και NMR (^1H , COSY, TOCSY, ^{13}C , HMBC, HSQC).

3.1.1 Χαρακτηρισμός με HR ESI-MS

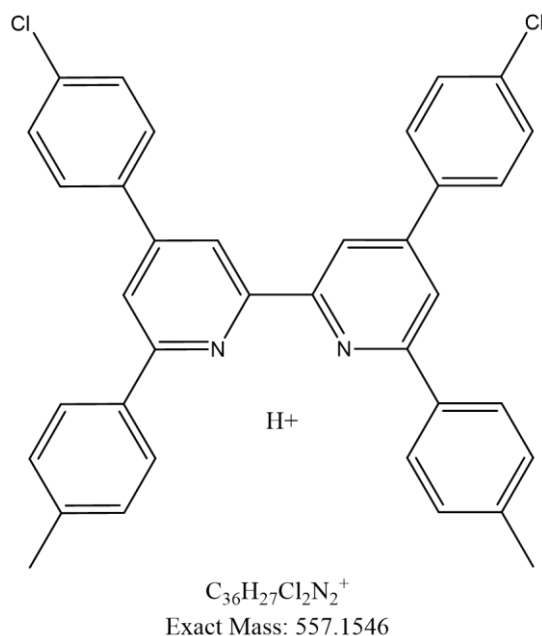
Τα φάσματα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR ESI-MS) όλων των υποκαταστατών (L1- L6) καταγράφηκαν σε διάλυμα μεθανόλης που περιείχε 0,1 % v/v HCOOH ως δότη πρωτονίων. Τόσο οι πειραματικές όσο και οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές m/z (με βάση τους μοριακούς τύπους αυτών ($[\text{L}+\text{H}^+]^+$) απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα. Η σχεδόν απόλυτη

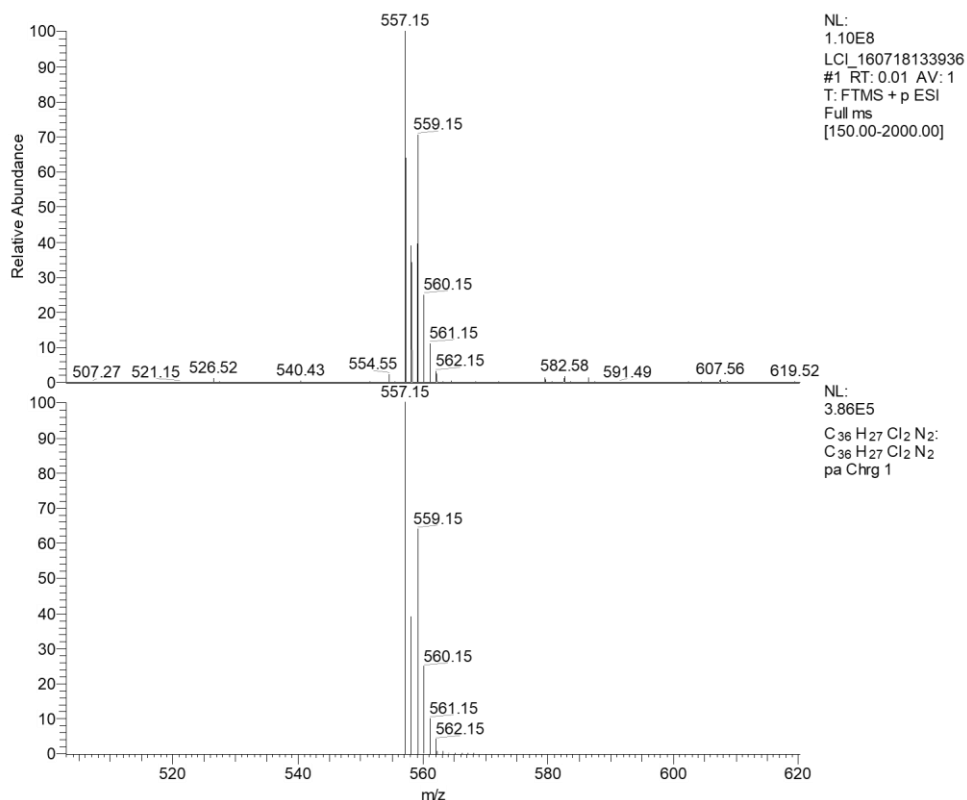
συμφωνία μεταξύ τους υποδεικνύει την επιτυχή σύνθεση και καθαρισμό των υποκαταστατών.

Πίνακας 3.1 Σύγκριση πειραματικών-θεωρητικά εξαγόμενων τιμών m/z για όλους τους υποκαταστάτες ($[L+H]^+$)

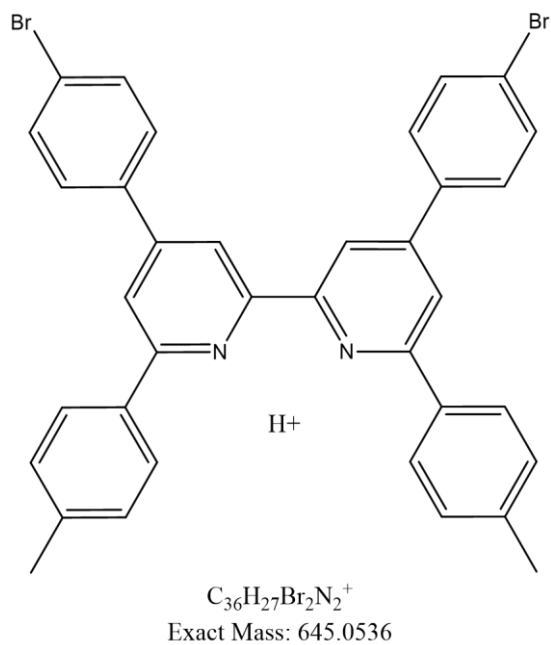
Υποκαταστάτες	Πειραμ. Τιμή (m/z) (amu)	Θεωρ. Τιμή (m/z) (amu)	Μοριακός Τύπος ($[L+H]^+$)
L1	557,1500	557,1546	$C_{36}H_{27}Cl_2N_2^+$
L2	645,0522	645,0536	$C_{36}H_{27}Br_2N_2^+$
L3	605,2397	605,2435	$C_{40}H_{33}N_2O_4^+$
L4	581,2061	581,2080	$C_{38}H_{33}N_2S_2^+$
L5	539,2230	539,2217	$C_{38}H_{27}N_4^+$
L6	579,2013	579,2027	$C_{36}H_{27}N_4O_4^+$

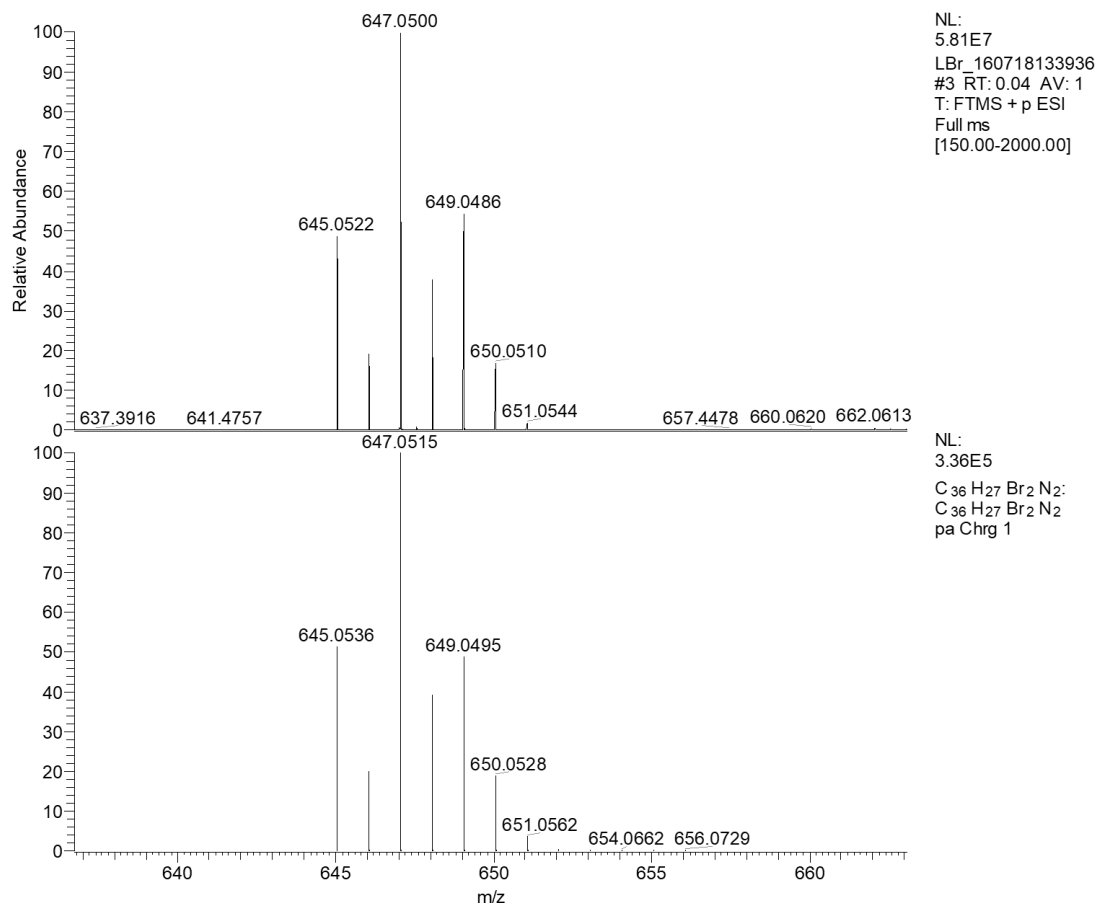
Παρακάτω, παρουσιάζονται ενδεικτικά τα φάσματα μάζας για τους υποκαταστάτες L1 και L2 (Σχήματα 3.1 και 3.2), ενώ στο Παράρτημα απεικονίζονται τα αντίστοιχα των υπόλοιπων υποκαταστατών.





Σχήμα 3.1 Φάσμα HR ESI-MS του υποκαταστάτη L1 (πάνω: πειραματικό, κάτω: θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο C₃₆H₂₇Cl₂N₂⁺ [L1+H]⁺)



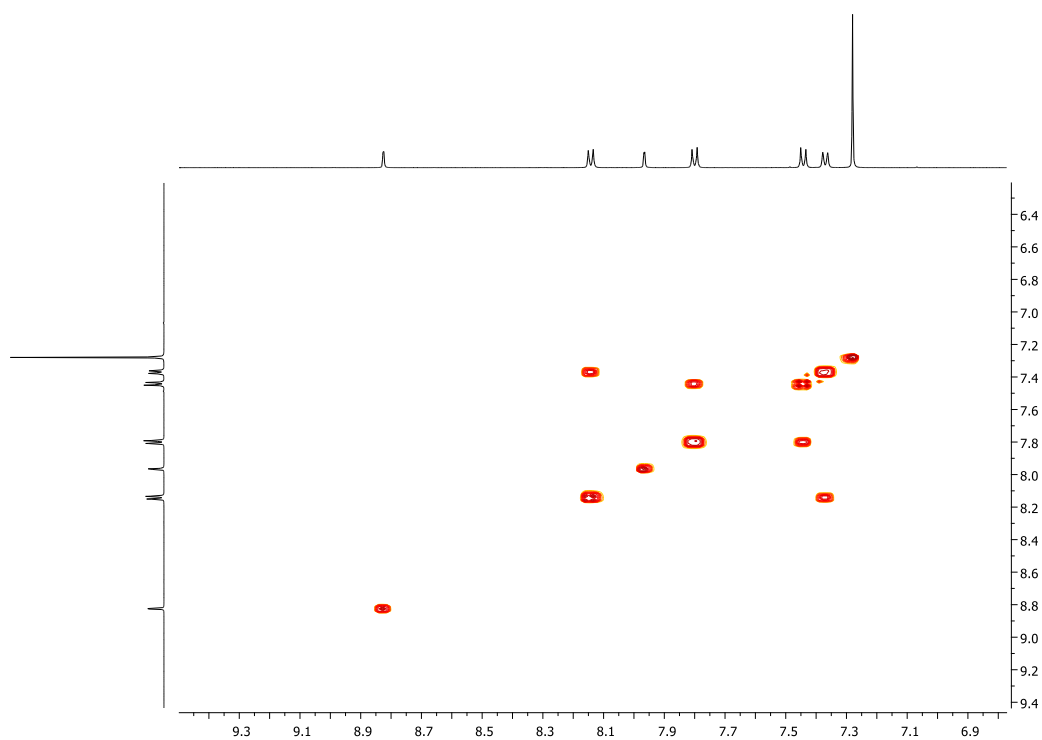


Σχήμα 3.2 Φάσμα HR ESI-MS του υποκαταστάτη L2 (πάνω: πειραματικό, κάτω: θεωρητικό υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο C₃₆H₂₇Br₂N₂⁺ [L2+H⁺]⁺)

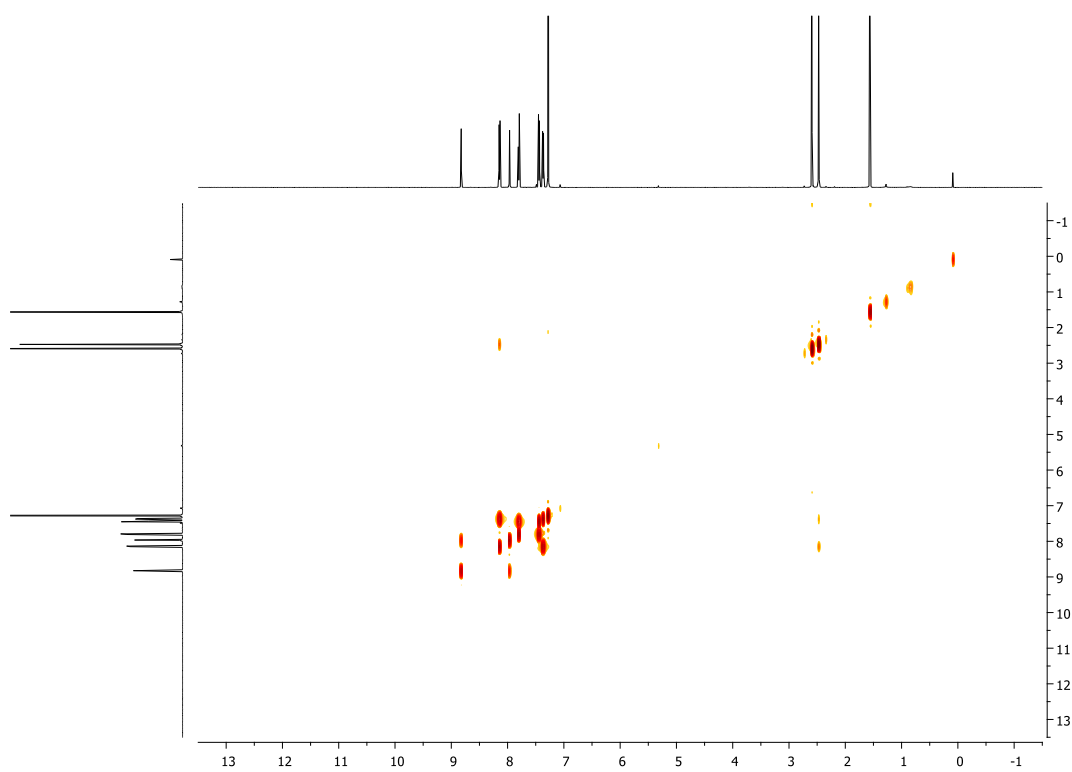
Η χαρακτηριστική ισοτοπική κατανομή λόγω της ύπαρξης των ατόμων Cl (L1) και Br (L2) είναι εμφανής στα HR ESI-MS φάσματα των L1 (Σχήμα 3.1) και L2 (Σχήμα 3.2) αντίστοιχα.

3.1.2 Χαρακτηρισμός με NMR (¹H, COSY, TOCSY, ¹³C, HMBC, HSQC)

Τα φάσματα ¹H NMR των υποκαταστατών L1-L6 καταγράφηκαν σε CDCl₃. Για τον πλήρη χαρακτηρισμό (Πίνακας 3.2) χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικές πηγές για τετραϋποκατεστημένα στις θέσεις 4,4',6,6' 2,2'-διπυριδύλια [121] σε συνδυασμό με τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων ¹H-¹H COSY και ¹H-¹H TOCSY. Ενδεικτικά, το φάσμα ¹H-¹H COSY του L4 στην αρωματική περιοχή παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3, ενώ στο Σχήμα 3.4 απεικονίζεται το φάσμα ¹H-¹H TOCSY του L4 σε όλη την χρησιμοποιούμενη φασματική περιοχή.



Σχήμα 3.3 Φάσμα ^1H - ^1H NMR COSY του υποκαταστάτη L4 σε CDCl_3

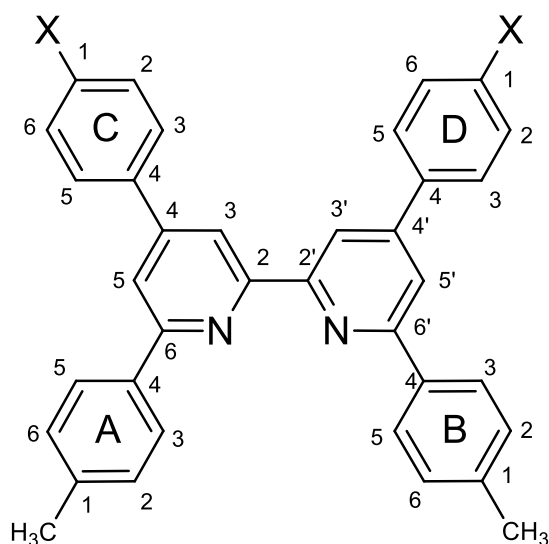


Σχήμα 3.4 Φάσμα ^1H - ^1H NMR TOCSY του υποκαταστάτη L4 σε CDCl_3

Το πιο χαρακτηριστικό (όσον αφορά το φάσμα ^1H NMR) αυτών των μορίων είναι ο συντονισμός των πρωτονίων 3,3' του 2,2'-διπυριδυλικού δακτυλίου σε χαμηλότερες τιμές πεδίου από τα υπόλοιπα ως απόρροια της διαμόρφωσης *trans* των ατόμων αζώτου του διπυριδυλίου.

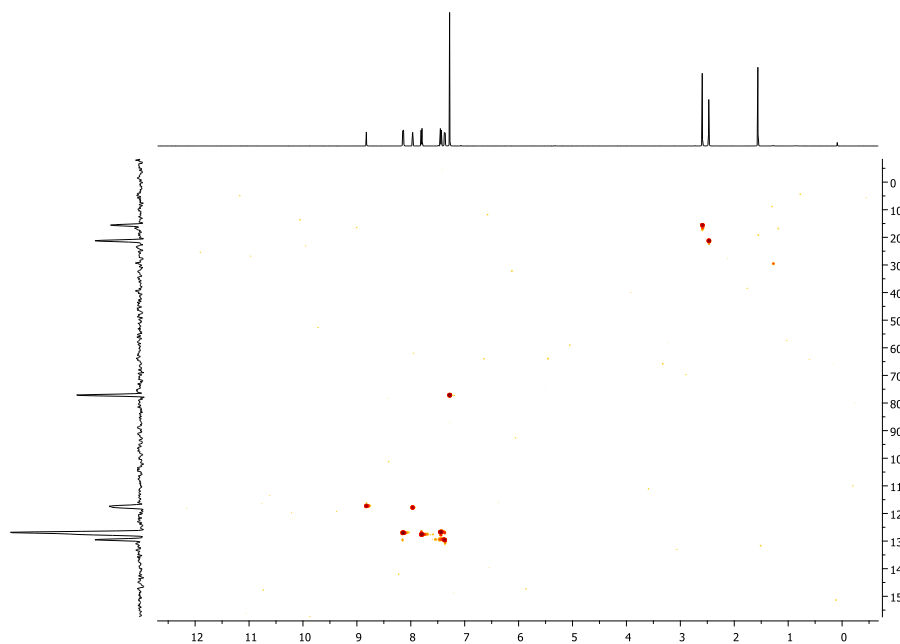
Πίνακας 3.2 Δεδομένα (δ , ppm) ^1H NMR των υποκαταστατών L1-L6 σε CDCl_3 X= Ln (n=1-6)

-Cl	L1
-Br	L2
-COOMe	L3
-SCH ₃	L4
-CN	L5
-NO ₂	L6

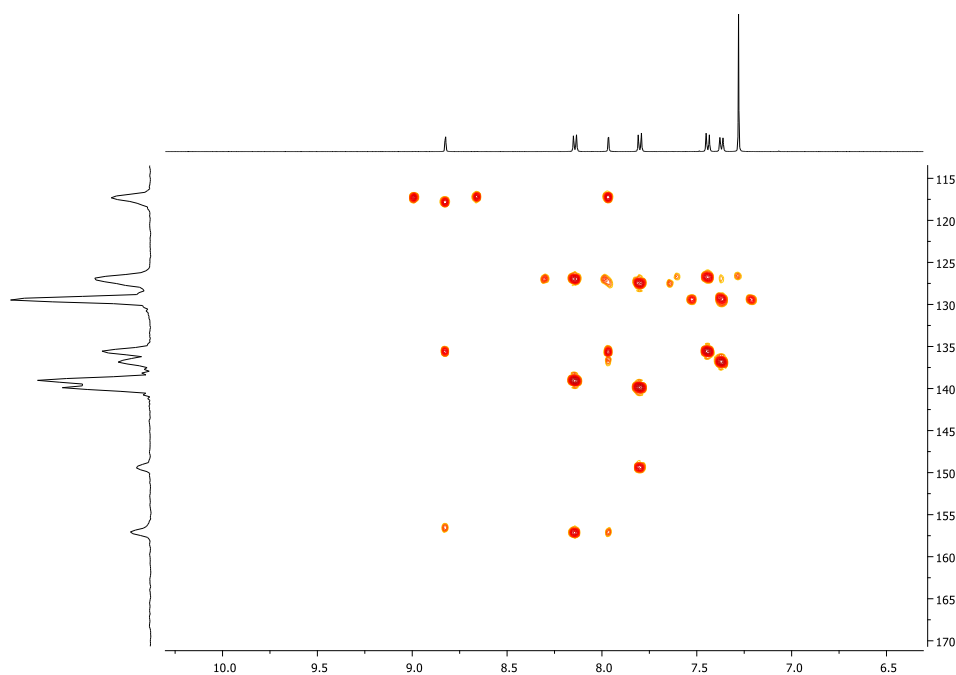


Άτομα H	L1	L2	L3	L4	L5	L6
2-2' bpy 3, 3'	8,77	8,78	8,85	8,83	8,81	8,85
2-2' bpy 5, 5'	7,91	7,92	7,99	7,97	7,96	7,99
A, B (3, 5)	8,10	8,10	8,13	8,14	8,11	8,11
A, B (2, 6)	7,34	7,35	7,36	7,37	7,37	7,38
A, B -CH ₃	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46
C, D (3, 5)	7,76	7,72	7,91	7,80	7,93	8,00
C, D (2, 6)	7,52	7,68	8,22	7,44	7,87	7,43
C, D -COOCH ₃			3,99			
C, D -1-SMe				2,59		

Τα φάσματα ^{13}C NMR των υποκαταστατών L1-L6 καταγράφηκαν σε CDCl_3 . Για τον πλήρη χαρακτηρισμό (Πίνακας 3.3) χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικές πηγές για τετραϋποκατεστημένα στις θέσεις 4,4',6,6' 2,2'-διπυριδίλια [121] σε συνδυασμό με τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων ^1H - ^{13}C HMBC και ^1H - ^{13}C HSQC. Ενδεικτικά, το φάσμα ^1H - ^{13}C HSQC του L4 παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5, ενώ στο Σχήμα 3.6 απεικονίζεται το φάσμα ^1H - ^{13}C HMBC του L4.



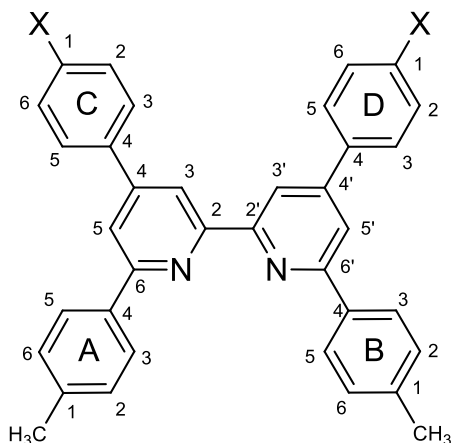
Σχήμα 3.5 Φάσμα NMR ^1H - ^{13}C HSQC του υποκαταστάτη L4 σε CDCl_3



Σχήμα 3.6 Φάσμα NMR ^1H - ^{13}C HMBC του υποκαταστάτη L4 σε CDCl_3

Πίνακας 3.3 Δεδομένα (δ , ppm) ^{13}C NMR των υποκαταστατών L1-L6 σε CDCl_3 . X= Ln (n=1-6)

-Cl	L1
-Br	L2
-COOMe	L3
-S(CH ₃)	L4
-CN	L5
-NO ₂	L6



Άτομα C	L1	L2	L3	L4	L5	L6
2-2' bpy 3, 3'	117,54	117,46	118,00	117,29	117,43	117,64
2-2' bpy 5, 5'	117,44	118,19	118,76	117,84	118,36	128,38
2-2' bpy 4, 4'	137,78	138,18	149,42	135,33	143,29	145,46
2-2' bpy 6, 6'	157,72	157,40	157,50	157,15	157,61	128,06
2-2' bpy 2, 2'	156,67	156,56	156,72	156,83	156,26	-
A, B (3, 5)	129,57	129,69	129,81	129,47	129,57	129,60
A, B (2, 6)	127,14	127,16	127,26	126,94	126,96	127,07
A, B C1	139,20	139,17	139,51	139,03	139,64	139,68
A, B C4	157,32	136,79	136,63	157,05	157,64	157,70
A, B CH₃	21,18	21,46	21,51	21,21	20,91	21,17
C, D (3, 5)	129,47	132,20	127,68	126,71	132,98	118,60
C, D (2, 6)	128,67	129,69	130,62	127,58	128,11	124,22
C, D C1	145,09	143,46	143,72	139,84	148,19	147,96
C, D C4	148,99	149,16	130,61	135,59	112,64	127,86
Me (COOCH₃)			52,46			
-COO			166,9			
C, D 1-SMe				15.59		

3.2 Χαρακτηρισμός συμπλόκων Ir(III)

Για την σύνθεση των ετεροληπτικών οργανομεταλλικών συμπλόκων του Ir(III) με τους υποκαταστάτες που αναφέρθηκαν παραπάνω απαιτήθηκαν τρία βήματα. Αρχικά, παρασκευάστηκε ένα διπυρηνικό σύμπλοκο Ir(III), $[\text{Ir}(\text{2-ppy})_2\text{Cl}]_2$, στο οποίο τα δύο κατιόντα Ir(III) γεφυρώνονται από δύο άτομα Cl. Ακολουθεί ελεγχόμενη διάσπασή του στο μονοπυρηνικό $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ και τελικά προσθήκη του υποκαταστάτη (τρίτο βήμα) οδηγεί στο επιθυμητό προϊόν.

Συνολικά, συντέθηκαν έξι νέα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Ir(III), τύπου $[\text{Ir}(\text{Ln})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ ($n=1-6$). Για το χαρακτηρισμό τους σε διάλυμα χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές φασματομετρίας μάζας (HR-ESI-MS), NMR (^1H , COSY, TOCSY, ^{13}C , HMBC, HSQC) και φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis).

3.2.1 Χαρακτηρισμός των συμπλόκων $[\text{Ir}(\text{Ln})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ ($n=1-3$)

3.2.1.1 Χαρακτηρισμός με HR ESI-MS

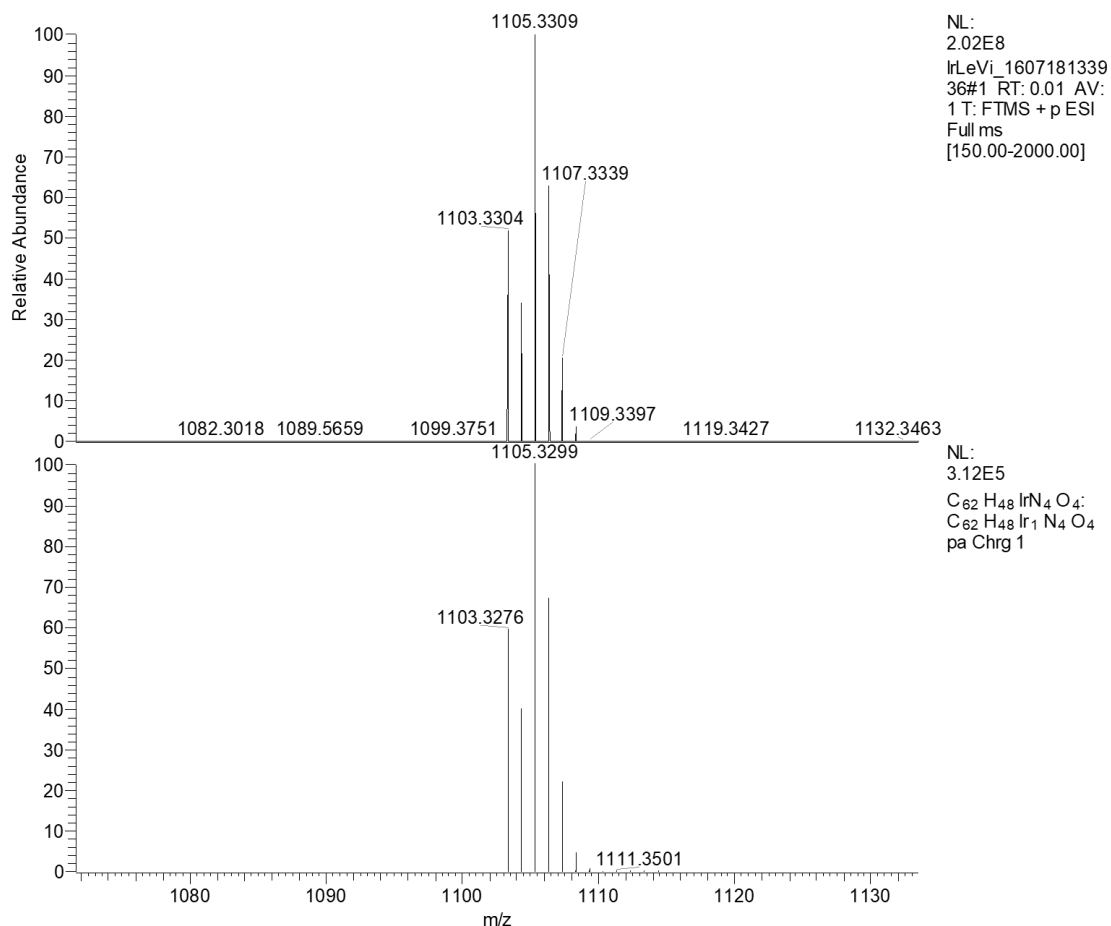
Τα φάσματα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR ESI-MS) των τριών συμπλόκων καταγράφηκαν σε διάλυμα μεθανόλης-ακετόνης (9:1 v/v). Το κύριο σύμπλεγμα κορυφών σε κάθε περίπτωση, εντοπίζεται σε τιμή του λόγου m/z που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν $[\text{Ir}(\text{Ln})(\text{ppy})_2]^+$ ($n=1-3$) όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.4 Σύγκριση πειραματικών-θεωρητικά εξαγόμενων τιμών m/z (μοριακό ιόν: $[\text{Ir}(\text{Ln})(\text{ppy})_2]^+$) για σύμπλοκα $[\text{Ir}(\text{Ln})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ ($n=1-3$)

Μοριακό Ιόν	Πειραμ. Τιμή (m/z) (amu)	Θεωρ. Τιμή (m/z) (amu)	Μοριακός Τύπος
$[\text{Ir}(\text{L1})(\text{ppy})_2]^+$	1057,2380	1057,2410	$\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ir}^+$
$[\text{Ir}(\text{L2})(\text{ppy})_2]^+$	1147,1343	1147,1380	$\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Ir}^+$
$[\text{Ir}(\text{L3})(\text{ppy})_2]^+$	1105,3309	1105,3299	$\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ir}^+$

Ενδεικτικά παρουσιάζεται το φάσμα του $[\text{Ir}(\text{L3})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ (Σχήμα 3.7). Η σχεδόν απόλυτη συμφωνία μεταξύ πειραματικού-θεωρητικά υπολογιζόμενου φάσματος υποδεικνύει την επιτυχή σύνθεση του συμπλόκου. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και

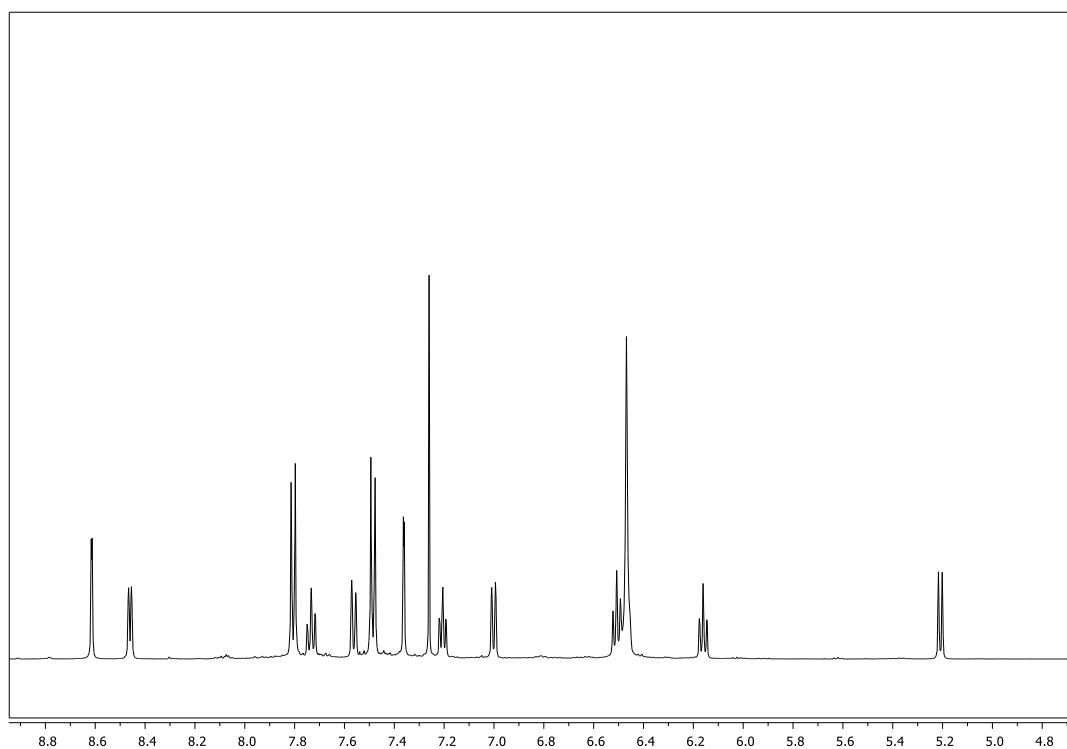
για τα άλλα δυο (δείτε τις τιμές του παραπάνω πίνακα). Στο Παράρτημα μπορούν να αναζητηθούν τα φάσματα των υπόλοιπων συμπλόκων.



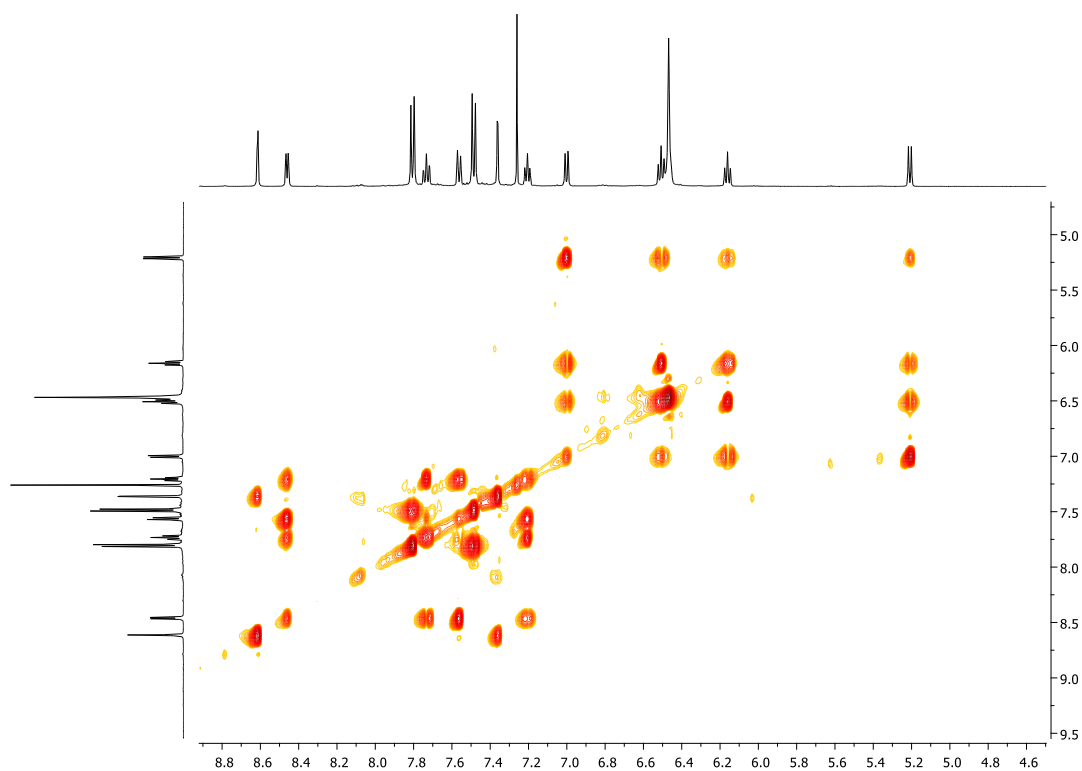
Σχήμα 3.7 Φάσμα HR ESI-MS του συμπλόκου [Ir(L3)(ppy)₂]PF₆ (πάνω: πειραματικό, κάτω: θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο C₆₂H₄₈IrN₄O₄⁺ (Πίνακας 3.4)

3.2.1.2 Χαρακτηρισμός με NMR (¹H, COSY, TOCSY, ¹³C, HMBC, HSQC)

Τα φάσματα ¹H NMR των τριών συμπλόκων καταγράφηκαν σε CDCl₃. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζεται το φάσμα ¹H του συμπλόκου [IrL1(ppy)₂]PF₆ στην αρωματική περιοχή (5,0-9,0 ppm).



Σχήμα 3.8 Φάσμα ^1H NMR (4,7 – 8,9 ppm) του συμπλόκου $[\text{IrL1}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ σε CDCl_3



Σχήμα 3.9 Φάσμα ^1H - ^1H NMR TOCSY του συμπλόκου $[\text{IrL1}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ σε CDCl_3

Η απόδοση των κορυφών συντονισμού των ατόμων Η πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των φασμάτων ^1H - ^1H NMR COSY και TOCSY (Σχήμα 3.9). Τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση τους συγκεντρώνονται στον Πίνακα 3.5. Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι ο χαρακτηρισμός του συστήματος ήταν ιδιαίτερα δύσκολος λόγω του μεγάλου αριθμού πρωτονίων στην αρωματική περιοχή. Σημαντική βοήθεια προς αυτή την κατεύθυνση προσέφεραν και τα 2D ετεροπυρηνικά φάσματα (HSQC, HMBC).

Πίνακας 3.5 Δεδομένα (δ , ppm) ^1H NMR των συμπλόκων κατιόντων $\text{Ir}[\text{Ln}(\text{ppy})_2]^+$ ($n=1-3$) και του συμπλόκου κατιόντος $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ σε CDCl_3 $X = \text{Ln}$ ($n=1-3$)

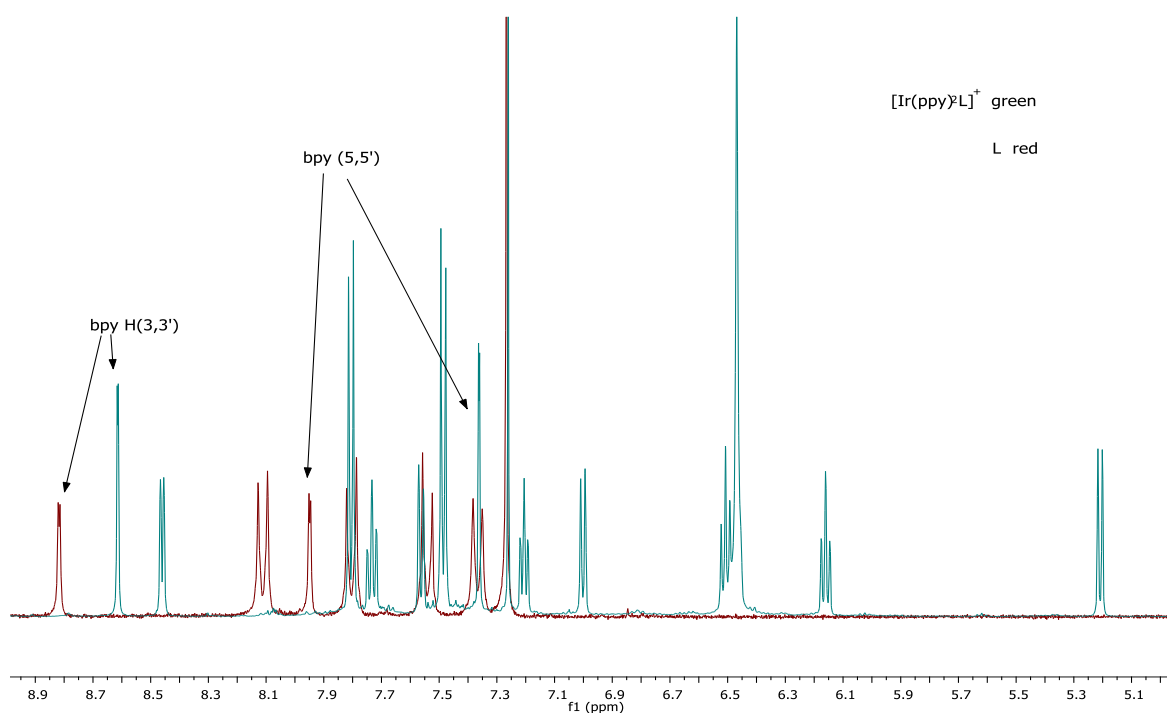
-Cl	L1
-Br	L2
-COOMe	L3

The chemical structure shows an Ir(III) center coordinated by two bidentate ppy ligands and a monodentate ligand X. The ppy ligands are labeled A, B, C, and D with protons numbered 1-6 and 1'-6'. The monodentate ligand X is shown as a phenyl ring with protons numbered 1-6. The counterion is PF₆[⊖].

Άτομα H	[Ir(ppy) ₂ (CH ₃ CN) ₂] ⁺	Ir[L1(ppy) ₂] ⁺	Ir[L2(ppy) ₂] ⁺	Ir[L3(ppy) ₂] ⁺	Δδ (1)	Δδ (2)	Δδ (3)
ppy					Δδ1 (1)*	Δδ1 (2)*	Δδ1 (3)*
H ₃ A	6,07	5,20	5,20	5,22	-0,87	-0,87	-0,85
H ₄ A	6,74	6,16	6,16	6,16	-0,58	-0,58	-0,58
H ₅ A	6,88	6,51	6,51	6,51	-0,37	-0,37	-0,37
H ₆ A	7,53	7,00	6,98	7,00	-0,53	-0,55	-0,53
H ₃ B	7,90	7,56	7,56	7,57	-0,34	-0,34	-0,33
H ₄ B	7,90	7,20	7,20	7,21	-0,70	-0,70	-0,69
H ₅ B	7,43	7,74	7,73	7,74	+0,31	+0,30	+0,31
H ₆ B	9,08	8,47	8,46	8,52	-0,61	-0,62	-0,56
Ligand					Δδ2 (1)**	Δδ2 (2)**	Δδ2 (3)**
2-2' bpy 3, 3'		8,61	8,61	8,68	-0,16	-0,16	-0,17
2-2' bpy 5, 5'		7,35	7,37	7,44	-0,56	-0,55	-0,55
A, B (3, 5)		6,47	6,47	6,48	-1,63	-1,63	-1,65
A, B (2, 6)		6,47	6,47	6,48	-0,87	-0,88	-0,88
A, B CH₃		2,14	2,14	2,15	-0,32	-0,32	-0,31
C, D (3, 5)		7,81	7,90	7,92	+0,05	+0,18	+0,01
C, D (2, 6)		7,49	7,36	8,22	-0,03	-0,32	+0,00
C, D –COOCH₃				3,96			-0,03

*Δδ1= δIr[L(ppy)₂]⁺- δ[Ir(ppy)₂(CH₃CN)₂]⁺**Δδ2=δIr[L(ppy)₂]⁺- δLigand

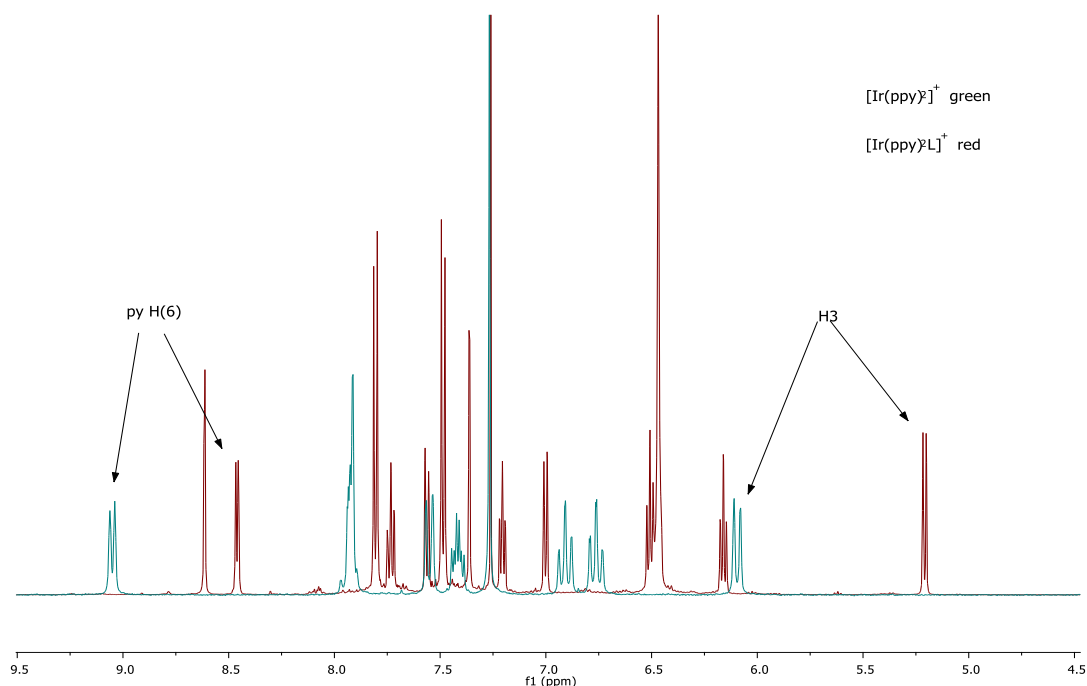
Από τη σύγκριση των τιμών δ που αφορούν τα σύμπλοκα κατιόντα $[\text{IrL1}(\text{ppy})_2]^+$ $[\text{IrL2}(\text{ppy})_2]^+$ $[\text{IrL3}(\text{ppy})_2]^+$ με τις αντίστοιχες των L1, L2 και L3 (μη συμπλοκοποιημένων) του Πίνακα 3.5 παρατηρείται μετατόπιση των πρωτονίων 3, 3' και 5, 5' του διπυριδυλικού δακτυλίου προς υψηλότερα πεδία υποδεικνύοντας ισχυρή αλληλεπίδραση των ατόμων N του δακτυλίου με το ιόν του Ir(III). Ενδεικτικά, παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 3.10) σε παράθεση τα φάσματα ^1H NMR της αρωματικής περιοχής του υποκαταστάτη L1 (με κόκκινο χρώμα) και του αντίστοιχου συμπλόκου του Ir(III) (με πράσινο χρώμα). Στα άτομα H (3, 3') παρατηρούμε μικρή μετατόπιση ($\delta = -0,16$ ppm), ενώ στα άτομα H(5, 5') η μετατόπιση είναι πολύ πιο μεγάλη ($\delta = -0,56$ ppm).



Σχήμα 3.10 Φάσματα ^1H NMR (5,0 – 9,0 ppm) του συμπλόκου $[\text{IrL1}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ (πράσινο) και του υποκαταστάτη L1 (κόκκινο) σε CDCl_3

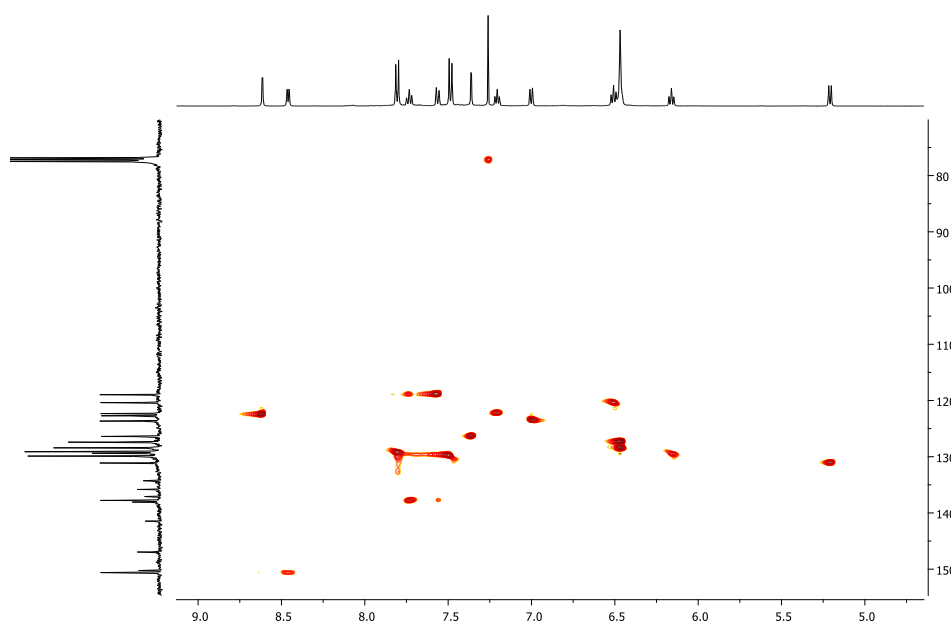
Επιπλέον, από τη σύγκριση των τιμών δ που αφορούν τα σύμπλοκα $[\text{IrLn}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ ($n=1-3$) με τις αντίστοιχες του συμπλόκου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ του Πίνακα 3.5 παρατηρείται σημαντική μετατόπιση προς υψηλότερα πεδία των κορυφών συντονισμού των ατόμων H, H₃A και H₆B της ppy υποδεικνύοντας επιπλέον την ισχυρή αλληλεπίδραση του υποκαταστάτη με το Ir(III). Ενδεικτικά, παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 3.11) σε παράθεση τα φάσματα ^1H NMR της αρωματικής περιοχής του συμπλόκου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (με πράσινο χρώμα)

και του συμπλόκου $[\text{IrL1}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ (με κόκκινο χρώμα). Στο άτομο H, H₃A παρατηρούμε πολύ σημαντική μετατόπιση ($\delta = -0,87$ ppm), ενώ το άτομο H H₆B επίσης μετατοπίζεται σημαντικά ($\delta = -0,61$ ppm).

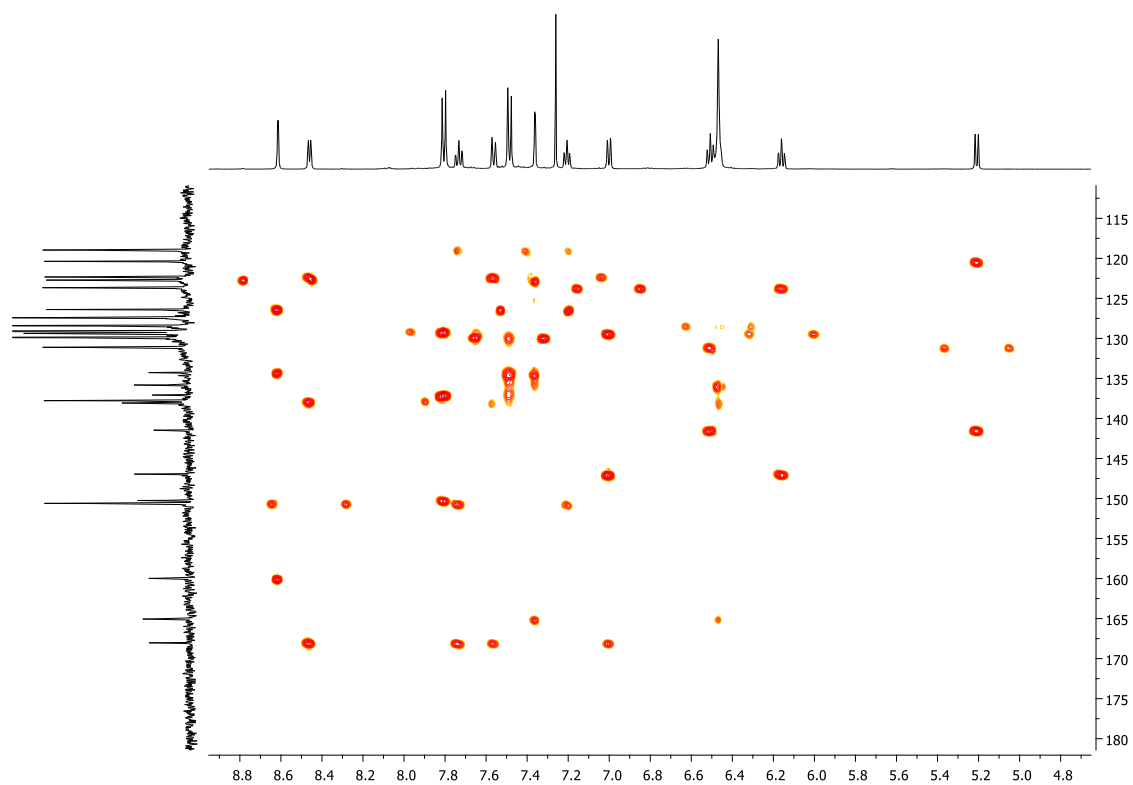


Σχήμα 3.11 Φάσματα σε παράθεση ^1H NMR (4,5 – 9,5 ppm) του συμπλόκου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (πράσινο) και του συμπλόκου $[\text{IrL1}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ (κόκκινο) σε CDCl_3

Ο πλήρης χαρακτηρισμός των συμπλόκων σε διάλυμα ολοκληρώθηκε με τη λήψη και ανάλυση φασμάτων ^{13}C σε CDCl_3 . Η απόδοση των κορυφών συντονισμού πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των φασμάτων δυο διαστάσεων ^1H - ^{13}C HSQC και ^1H - ^{13}C HMBC. Παρακάτω, παρουσιάζεται ενδεικτικά τμήμα του φάσματος HSQC (Σχήμα 3.12) του συμπλόκου $[\text{IrL1}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ καθώς και το αντίστοιχο HMBC (Σχήμα 3.13).



Σχήμα 3.12 Φάσμα ^1H - ^{13}C HSQC του συμπλόκου $[\text{IrL1}(\text{ppy})_2]^+$ σε CDCl_3

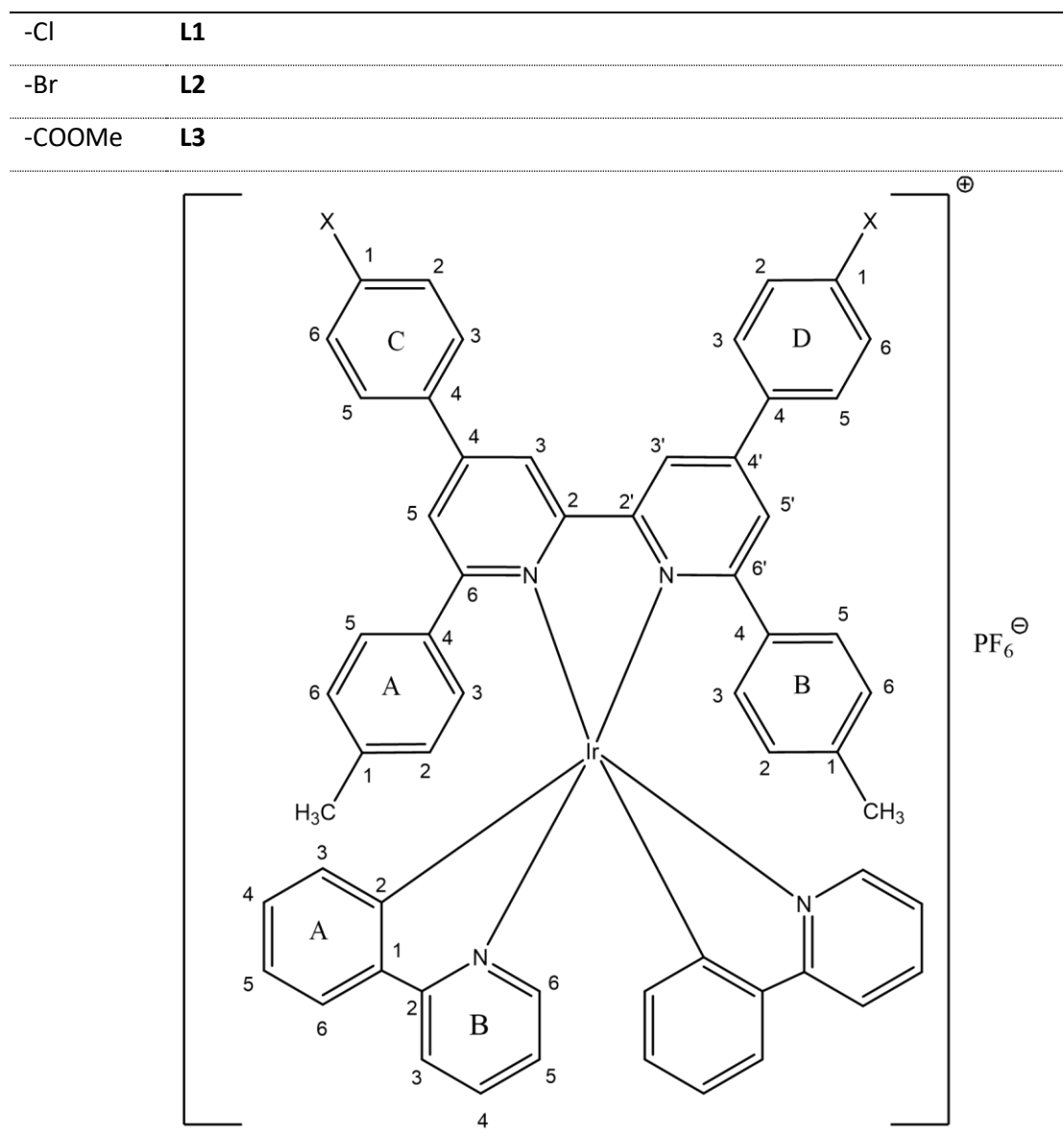


Σχήμα 3.13 Φάσμα ^1H - ^{13}C HMBC του συμπλόκου $[\text{IrL1}(\text{ppy})_2]^+$ σε CDCl_3

Τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων συγκεντρώνονται στον Πίνακα 3.6 ο οποίος περιέχει και τις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις των ατόμων C του συμπλόκου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$.

Πίνακας 3.6 Δεδομένα (δ , ppm) ^{13}C NMR των συμπλόκων κατιόντων $\text{Ir}[\text{Ln}(\text{ppy})_2]^+$ ($n=1-3$) και του συμπλόκου κατιόντος $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ σε CDCl_3

X= Ln ($n=1-3$)



Άτομα C	[Ir(ppy) ₂ (CH ₃ CN) ₂] ⁺	Ir[L1(ppy) ₂] ⁺	Ir[L2(ppy) ₂] ⁺	Ir[L3(ppy) ₂] ⁺	Δδ (1)	Δδ (2)	Δδ (3)
Ppy					Δδ1 (1)*	Δδ1 (2)*	Δδ1 (3)*
C ₂ B	167,0	168,01	168,03	167,76	+1,01	+1,03	+0,76
C ₃ B	119,0	118,91	119,00	118,44	-0,09	0,00	-0,56
C ₄ B	138,2	137,74	137,77	137,35	-0,46	-0,43	-0,85
C ₅ B	122,4	122,25	122,32	122,13	-0,15	-0,08	-0,27
C ₆ B	151,0	150,64	150,51	150,26	-0,36	-0,49	-0,74
C ₁ A	143,9	146,76	146,88	146,62	+2,86	+2,98	+2,72
C ₂ A	143,6	141,37	141,43	141,27	-2,23	-2,17	-2,33
C ₃ A	131,1	131,11	131,10	131,20	+0,01	0,00	+0,10
C ₄ A	129,7	129,39	129,26	129,44	-0,31	-0,44	-0,26
C ₅ A	123,3	120,35	120,33	120,20	-2,95	-2,97	-3,10
C ₆ A	123,8	123,68	123,65	123,45	-0,12	-0,15	-0,35
Ligand					Δδ2 (1)**	Δδ2 (2)**	Δδ2 (3)**
2-2' bpy 3, 3'		122,67	122,65	123,06	+5,13	+5,19	+5,06
2-2' bpy 5, 5'		126,33	126,29	126,61	+8,89	+8,10	+7,85
2-2' bpy 4, 4'		134,29	134,72	-	-3,49	-3,46	-
2-2' bpy 6, 6'		165,13	165,06	165,15	+7,41	+7,66	+7,65
2-2' bpy 2, 2'		159,75	159,94	159,80	+3,08	+3,38	+3,08
A, B (3, 5)		127,38	127,36	-	+0,24	+0,20	-
A, B (2, 6)		128,43	128,43	128,28	-1,14	-1,26	-1,53
A, B C1		137,02	138,43	-	-2,18	-0,74	-

A, B C4		150,22	150,26	-			-
A, B CH₃		21,06	21,25	20,92	-0,12	-0,21	-0,59
C, D (3, 5)		129,00	132,00	-	-0,47	-0,20	-
C, D (2, 6)		129,75	129,92	-	+1,08	+0,23	-
C, D C1		138,12	-	-	+3,03		-
C, D C4		145,89	145,87	-	-3,10	-3,29	
-COO				-			-
Me(COOCH₃)				52,22			-0,18

* $\Delta\delta_1 = \delta[\text{Ir}(\text{L}(\text{ppy})_2)]^+ - \delta[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$

** $\Delta\delta_2 = \delta[\text{Ir}(\text{L}(\text{ppy})_2)]^+ - \delta\text{Ligand}$

Η συμπλοκοποίηση προκαλεί μεγάλες αλλαγές στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα των δύο πυριδινικών δακτυλίων της bry όπως και των δακτυλίων της ppy, γεγονός που επηρεάζει τις τιμές των χημικών μετατοπίσεων των ατόμων C.

Από τη σύγκριση των τιμών δ που αφορούν τα σύμπλοκα κατιόντα $[\text{IrL1}(\text{ppy})_2]^+$, $[\text{IrL2}(\text{ppy})_2]^+$, $[\text{IrL3}(\text{ppy})_2]^+$ με τις αντίστοιχες των μη συμπλοκοποιημένων L1, L2 και L3 του Πίνακα 3.6. παρατηρείται μετατόπιση των ατόμων C 2, 2', 3, 3', 5, 5' και 6, 6' του διπυριδυλικού δακτυλίου προς χαμηλότερα πεδία υποδεικνύοντας ισχυρή αλληλεπίδραση των ατόμων N του δακτυλίου με το ιόν του Ir(III).

Επιπλέον, από τη σύγκριση των τιμών δ που αφορούν τα σύμπλοκα $[\text{IrLn}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ ($n=1-3$) με τις αντίστοιχες του συμπλόκου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ του Πίνακα 3.6 παρατηρείται σημαντική μετατόπιση προς χαμηλότερα πεδία των κορυφών συντονισμού των ατόμων C, C_{1A} και C_{2B} της ppy υποδεικνύοντας επιπλέον την ισχυρή αλληλεπίδραση του υποκαταστάτη με το Ir(III).

3.2.2 Χαρακτηρισμός των συμπλόκων $[\text{Ir}(\text{Ln})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ ($n=4-6$)

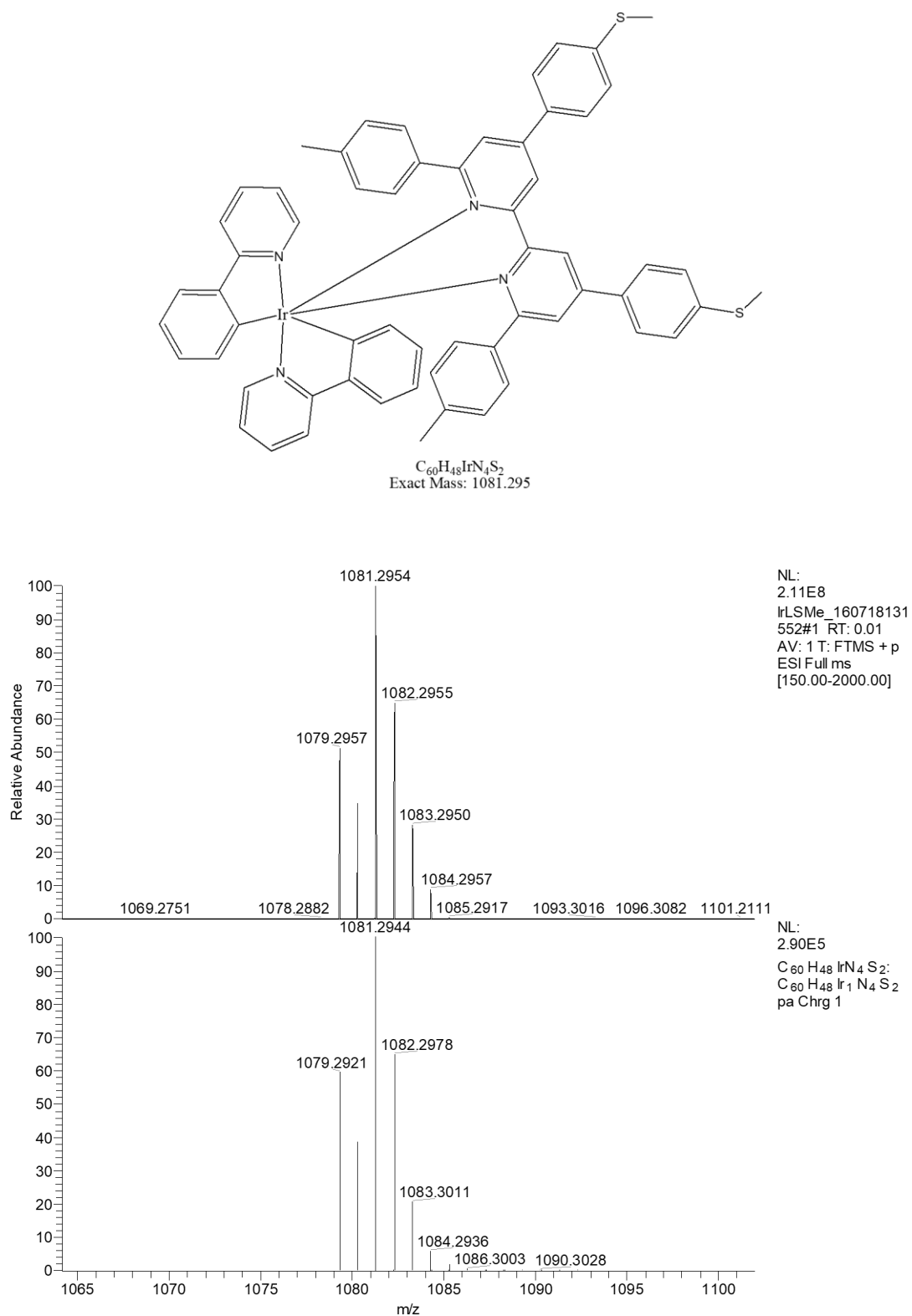
3.2.2.1 Χαρακτηρισμός με HR ESI-MS

Τα φάσματα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR ESI-MS) των τριών συμπλόκων καταγράφηκαν σε διάλυμα μεθανόλης-ακετόνης (9:1 v/v). Το κύριο σύμπλεγμα κορυφών σε κάθε περίπτωση, εντοπίζεται σε τιμή του λόγου m/z που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν $[\text{Ir}(\text{Ln})(\text{ppy})_2]^+$ ($n=4-6$) όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.7 Σύγκριση πειραματικών-θεωρητικά εξαγόμενων τιμών m/z (μοριακό ιόν: $[\text{Ir}(\text{Ln})(\text{ppy})_2]^+$) για σύμπλοκα $[\text{Ir}(\text{Ln})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ ($n=4-6$)

Μοριακό Ιόν	Πειραμ. Τιμή (m/z) (amu)	Θεωρ. Τιμή (m/z) (amu)	Μοριακός Τύπος
$[\text{IrL4}(\text{ppy})_2]^+$	1081,2954	1081,2944	$\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{IrN}_4\text{S}_2^+$
$[\text{IrL5}(\text{ppy})_2]^+$	1039,3097	1039,3095	$\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{IrN}_6^+$
$[\text{IrL6}(\text{ppy})_2]^+$	1079,2883	1079,2891	$\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{IrN}_6\text{O}_4^+$

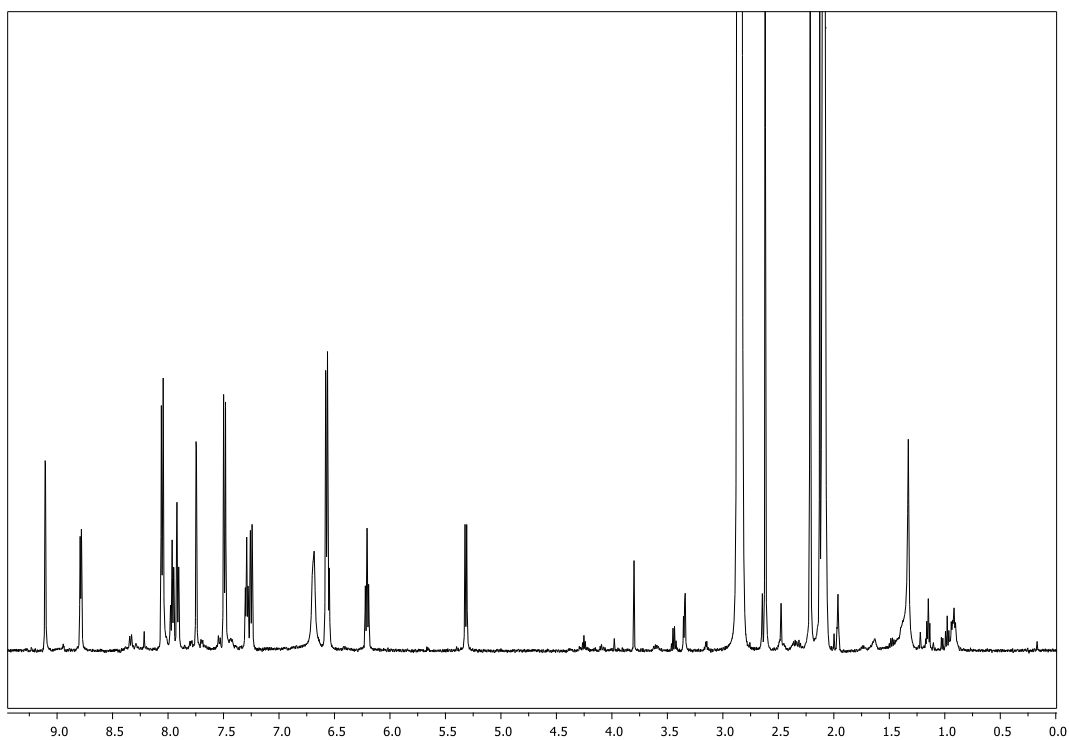
Παρακάτω, παρουσιάζεται ενδεικτικά το φάσμα του $[\text{IrL4}(\text{ppy})_2]^+$ (Σχήμα 3.14), ενώ στο Παράρτημα παρατίθενται τα αντίστοιχα φάσματα των υπόλοιπων συμπλόκων.



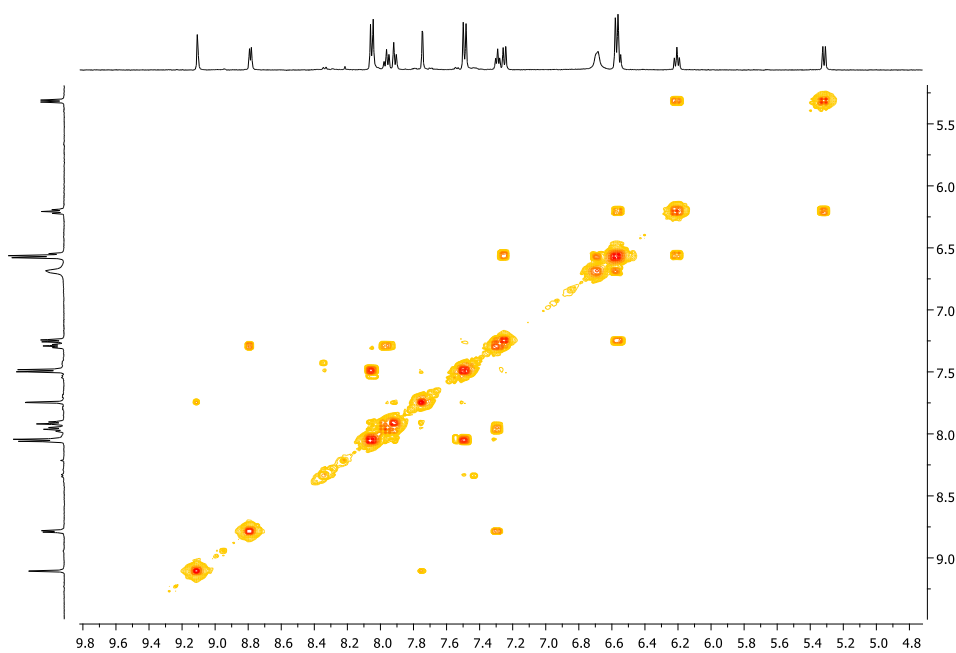
Σχήμα 3.14 Φάσμα HR ESI-MS του συμπλόκου $[Ir(L4)(ppy)_2]PF_6$ (πάνω: πειραματικό, κάτω: θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $C_{60}H_{48}IrN_4S_2^+$ (Πίνακας 3.7)

3.2.2.2 Χαρακτηρισμός με NMR (^1H , COSY, TOCSY, ^{13}C , HMBC, HSQC)

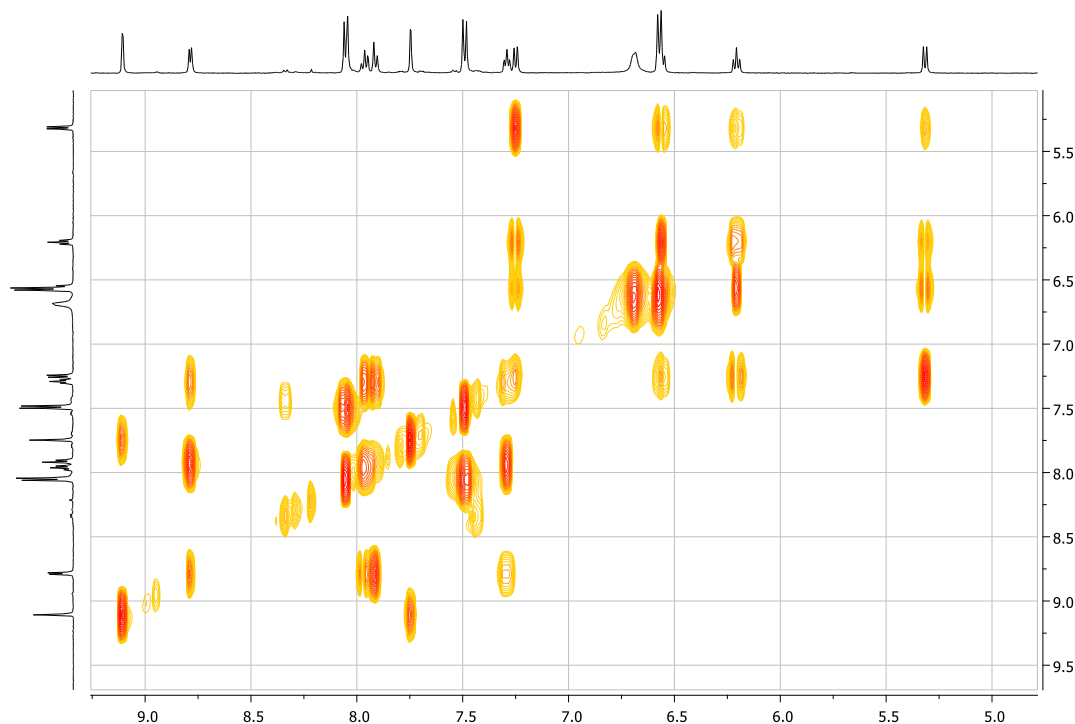
Τα φάσματα ^1H NMR των τριών συμπλόκων καταγράφηκαν σε acetone- d_6 . Ενδεικτικά, στο Σχήμα 3.15 παρουσιάζεται το φάσμα ^1H του συμπλόκου $[\text{Ir}(\text{L4})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$.



Σχήμα 3.15 Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Ir}(\text{L4})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ σε acetone- d_6



Σχήμα 3.16 Φάσμα ^1H - ^1H NMR COSY του συμπλόκου $[\text{Ir}(\text{L4})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ σε acetone- d_6

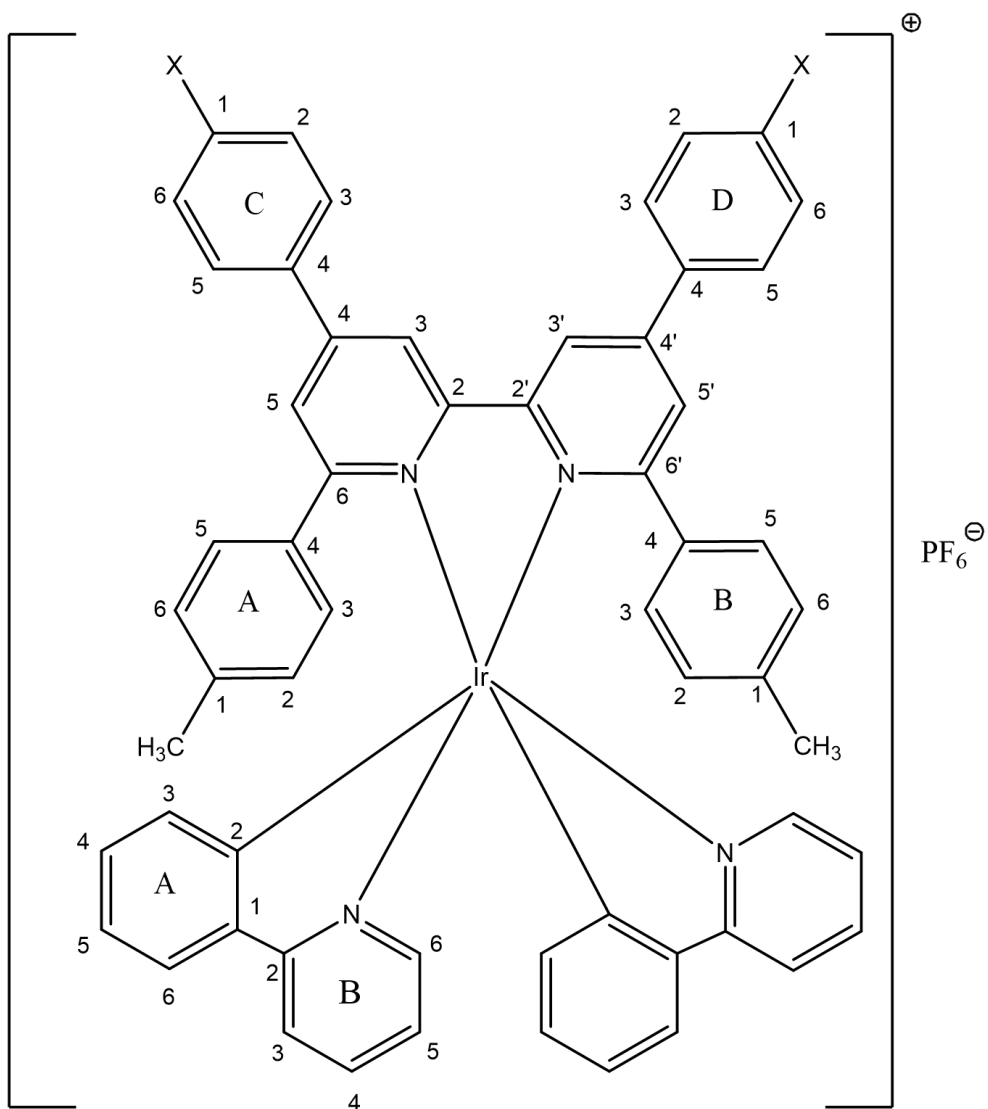


Σχήμα 3.17 Φάσμα ^1H - ^1H NMR TOCSY του συμπλόκου $[\text{IrL4}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ σε acetone-d_6

Η απόδοση των κορυφών συντονισμού των ατόμων H πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των φασμάτων ^1H - ^1H NMR COSY (Σχήμα 3.16) και TOCSY (Σχήμα 3.17). Τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση τους συγκεντρώνονται στον Πίνακα 3.8 ο οποίος περιέχει και τις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων του συμπλόκου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ καθώς και του μη συμπλοκοποιημένου L4 στον ίδιο διαλύτη. Ο πίνακας δεν περιέχει τις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις των ατόμων H των μη συμπλοκοποιημένων L5 και L6 αφού η πολύ μικρή διαλυτότητά τους σε acetone-d_6 καθιστά δύσκολη την καταγραφή των αντίστοιχων φασμάτων. Σημαντική βοήθεια προς την κατεύθυνση απόδοσης των κορυφών προσέφεραν και τα 2D ετεροπυρηνικά φάσματα (HSQC, HMBC).

Πίνακας 3.8 Δεδομένα (δ , ppm) ^1H NMR των συμπλόκων κατιόντων $\text{Ir}[\text{Ln}(\text{ppy})_2]^+$ ($n=4-6$), του μη συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη L4, καθώς και του συμπλόκου κατιόντος $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ σε acetone-d_6 $\text{X} = \text{Ln}$ ($n=4-6$)

-SCH ₃	L4
-CN	L5
-NO ₂	L6

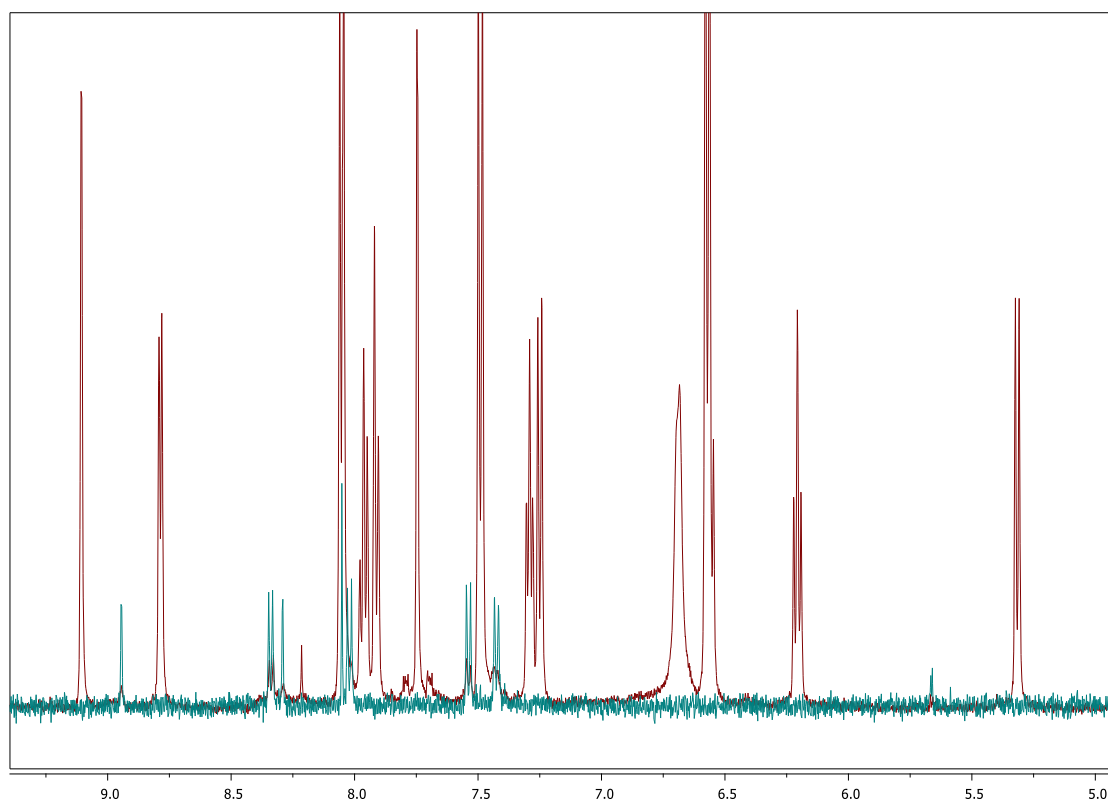


Άτομα H	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$	$\text{Ir}[\text{L4}(\text{ppy})_2]^+$	$\text{Ir}[\text{L5}(\text{ppy})_2]^+$	$\text{Ir}[\text{L6}(\text{ppy})_2]^+$	$\Delta\delta$ (4)	$\Delta\delta$ (5)	$\Delta\delta$ (6)
ppy					$\Delta\delta 1^*$ (4)	$\Delta\delta 1^*$ (5)	$\Delta\delta 1^*$ (6)
H ₃ A	6,12	5,32	5,33	5,33	-0,80	-0,79	-0,79
H ₄ A	6,75	6,21	6,22	6,23	-0,54	-0,53	-0,52
H ₅ A	6,91	6,56	6,58	6,58	-0,35	-0,33	-0,33
H ₆ A	7,76	7,25	7,26	7,27	-0,51	-0,50	-0,49
H ₃ B	8,26	7,92	7,93	7,94	-0,34	-0,33	-0,32
H ₄ B	8,16	7,29	7,30	7,31	-0,87	-0,86	-0,85
H ₅ B	7,54	7,96	7,98	7,99	+0,42	+0,44	+0,45
H ₆ B	9,26	8,79	8,80	8,81	-0,47	-0,46	-0,45
Ligand	L4 (μη συμπλοκοποιημένος)				$\Delta\delta 2^{**}$ (4)	$\Delta\delta 2^{**}$ (5)	$\Delta\delta 2^{**}$ (6)
2-2' bpy 3, 3'	8,94	9,11	9,27	9,31	+0,17		
2-2' bpy 5, 5'	8,29	7,75	7,88	7,92	-0,54		
A, B (3, 5)	8,34	6,69	6,72	6,74	-1,65		
A, B (2, 6)	7,43	6,58	6,60	6,60	-0,85		
A, B -CH ₃	2,46	2,21	2,22	2,22	-0,25		
C, D (3, 5)	8,01	8,05	8,30	8,38	+0,04		
C, D (2, 6)	7,54	7,49	8,05	8,46	-0,05		
C, D -SMe	2,65	2,62			-0,03		

* $\Delta\delta 1 = \delta[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+ - \delta[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$

** $\Delta\delta 2 = \delta[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+ - \delta \text{ Ligand}$

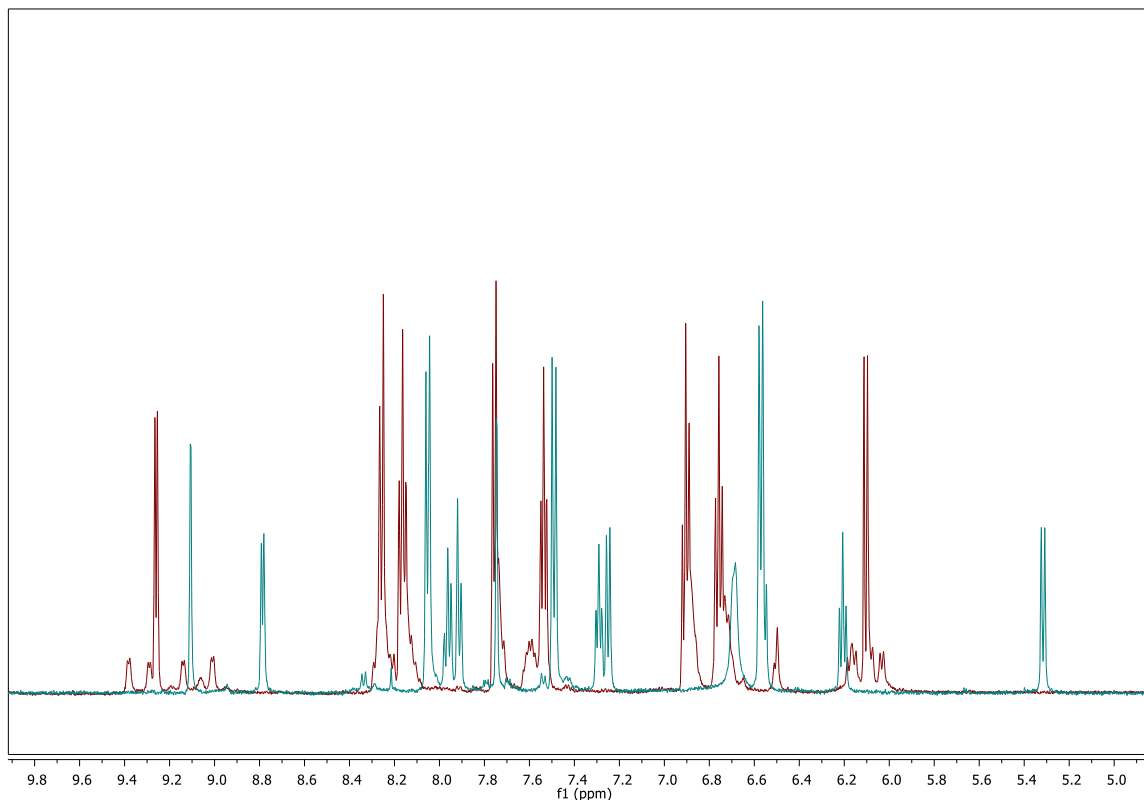
Από τη σύγκριση των τιμών δ που αφορούν το σύμπλοκο $[\text{IrL4}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ με τις αντίστοιχες του υποκαταστάτη L4 του Πίνακα 3.8 παρατηρείται μετατόπιση των πρωτονίων 3, 3' και 5, 5' του διπυριδυλικού δακτυλίου υποδεικνύοντας ισχυρή αλληλεπίδραση των ατόμων N του δακτυλίου με το ιόν του Ir(III). Παρακάτω, παρουσιάζονται σε παράθεση (Σχήμα 3.18) τα φάσματα ^1H NMR της αρωματικής περιοχής του υποκαταστάτη L4 (με πράσινο χρώμα) και του αντίστοιχου συμπλόκου του Ir(III) (με κόκκινο χρώμα). Για τα άτομα H 3, 3' παρατηρούμε μικρή μετατόπιση προς χαμηλότερα πεδία ($\delta=+0,17$ ppm), ενώ για τα H 5, 5' η μετατόπιση είναι ιδιαίτερα σημαντική προς υψηλότερα πεδία ($\delta= -0,54$ ppm). Αξιοσημείωτη είναι η μετατόπιση των πρωτονίων των A και B δακτυλίων προς υψηλότερα πεδία ($\delta=-1,65$ για τα H 3,5 και $\delta=-0,85$ για τα H 2,6) που πιθανότατα οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις τύπου συσσωρευσης (stacking interactions).



Σχήμα 3.18 Φάσματα ^1H NMR (5,0 – 9,2 ppm) του συμπλόκου $[\text{IrL4}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ (κόκκινο) και του υποκαταστάτη L4 (πράσινο) σε acetone- d_6

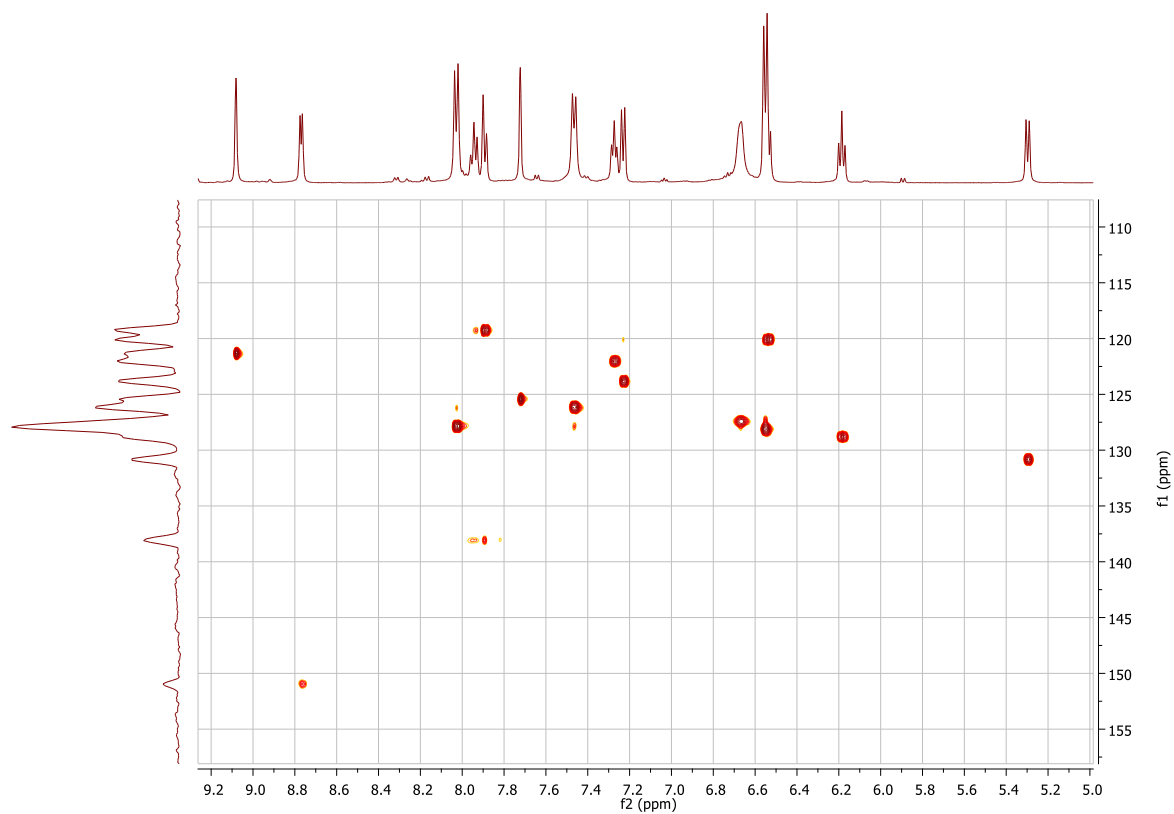
Η ισχυρή αλληλεπίδραση του Ir(III) και με τον υποκαταστάτη ppy είναι επίσης άμεσα εμφανής. Συγκεκριμένα, στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.19) παρουσιάζονται σε παράθεση τα φάσματα ^1H NMR της αρωματικής περιοχής του συμπλόκου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (με πράσινο χρώμα) και του συμπλόκου $[\text{IrL4}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ (με κόκκινο χρώμα). Παρατηρείται σημαντική μετατόπιση των κορυφών συντονισμού των ατόμων H, H_3A ($\Delta\delta= -0,80$ ppm) και

H_4B ($\Delta\delta = -0,87$ ppm) της ppy προς υψηλότερα πεδία γεγονός ενδεικτικό της ισχυρής αλληλεπίδρασης του υποκαταστάτη με το Ir(III). Εκτός από το σύμπλοκο $[IrL4(ppy)_2]PF_6$, κάτι ανάλογο παρατηρείται και στα σύμπλοκα $[IrL5(ppy)_2]PF_6$ και $[IrL6(ppy)_2]PF_6$.

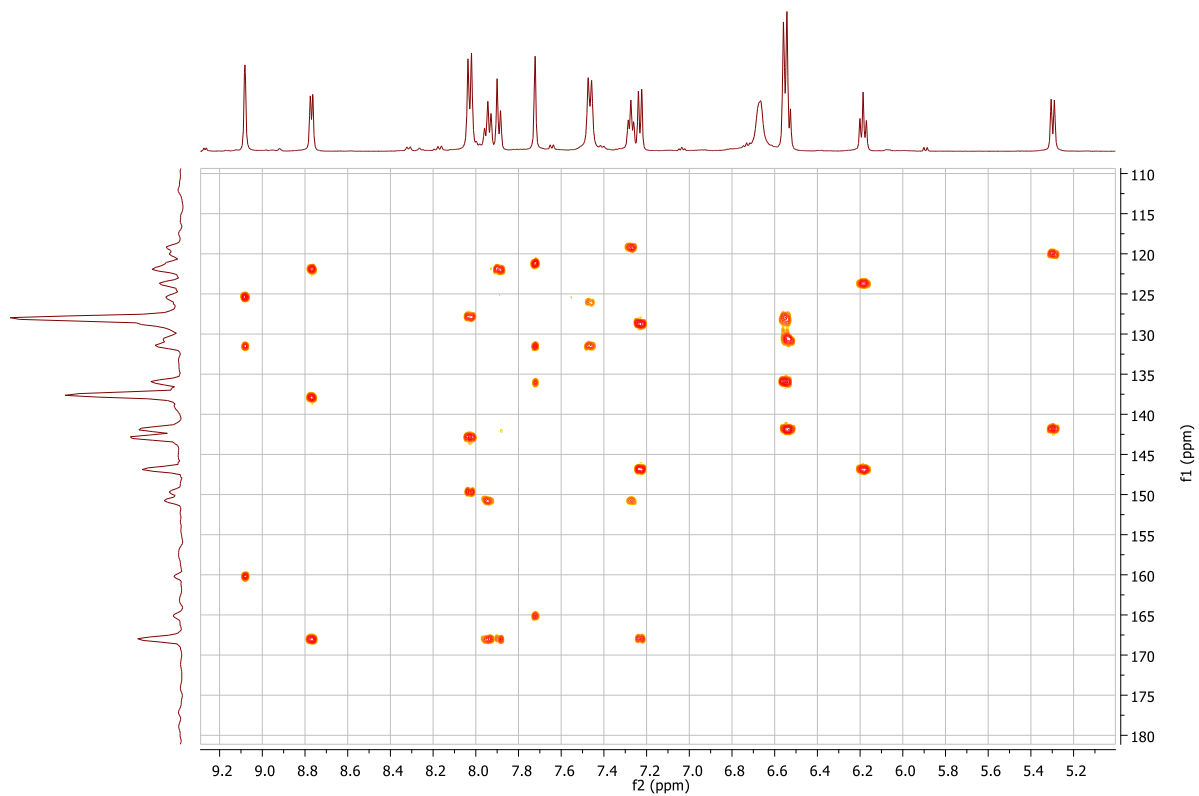


Σχήμα 3.19 Φάσματα 1H NMR (5,0 – 9,8 ppm) του συμπλόκου $[IrL4(ppy)_2]PF_6$ (πράσινο) και του συμπλόκου $[Ir(ppy)_2(CH_3CN)_2]PF_6$ (κόκκινο) σε acetone- d_6

Ο πλήρης χαρακτηρισμός των συμπλόκων ολοκληρώθηκε με την καταγραφή και την ανάλυση των φασμάτων ^{13}C σε acetone- d_6 . Η απόδοση των κορυφών συντονισμού πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των φασμάτων 1H - ^{13}C HSQC και 1H - ^{13}C HMBC. Παρακάτω, παρουσιάζεται ενδεικτικά το φάσμα HSQC (Σχήμα 3.20) του συμπλόκου $[IrL4(ppy)_2]PF_6$, καθώς και το αντίστοιχο HMBC (Σχήμα 3.21).



Σχήμα 3.20 Φάσμα ^1H - ^{13}C HSQC του συμπλόκου $[\text{IrL4}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ σε acetone- d_6



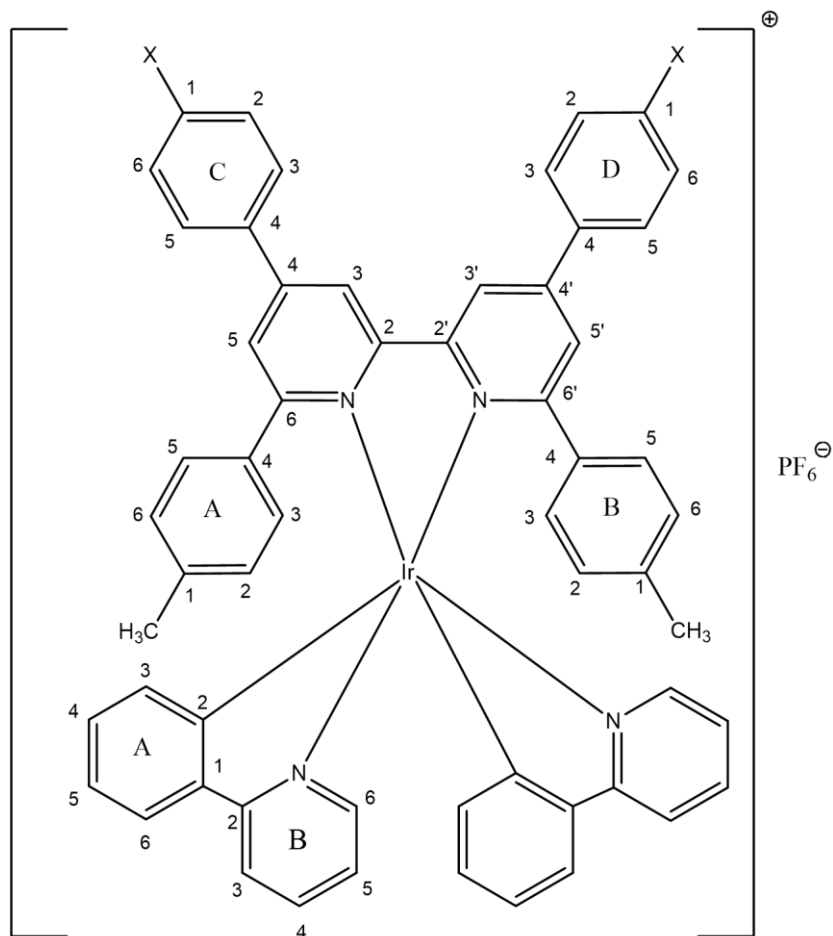
Σχήμα 3.21 Φάσμα ^1H - ^{13}C HMBC του συμπλόκου $[\text{IrL4}(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ σε acetone- d_6

Τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων συγκεντρώνονται στον Πίνακα 3.9. Δυστυχώς η σύγκριση των τιμών των χημικών μετατοπίσεων ^{13}C μεταξύ των συμπλοκοποιημένων L4-L6 (δεδομένα πίνακα) με τις αντίστοιχες των μη συμπλοκοποιημένων δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί αφού δεν κατέστη δυνατή η λήψη των αντίστοιχων φασμάτων σε acetone- d_6 (πολύ μικρή διαλυτότητα).

Παρατηρούμε στον παρακάτω πίνακα σημαντικές διαφοροποιήσεις στις χημικές μετατοπίσεις των ατόμων άνθρακα μεταξύ της συμπλοκοποιημένης ppy στο αρχικό σύμπλοκο (αντιδρών) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ και της ίδιας στο ετεροληπτικό προϊόν, ενδεικτικές για μια ακόμη φορά της ισχυρής αλληλεπίδρασης των υποκαταστατών L4-L6 με το Ir(III).

Πίνακας 3.9 Δεδομένα (δ , ppm) ^{13}C NMR των συμπλόκων κατιόντων $[\text{Ir}(\text{Ln}(\text{ppy})_2)]^+$ ($n=4-6$) καθώς και του συμπλόκου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ σε acetone- d_6

-S(CH ₃)	L4
-CN	L5
-NO ₂	L6



Άτομα C	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$	$\text{Ir}[\text{L4}(\text{ppy})_2]^+$	$\text{Ir}[\text{L5}(\text{ppy})_2]^+$	$\text{Ir}[\text{L6}(\text{ppy})_2]^+$	$\Delta\delta$ (4)	$\Delta\delta$ (5)	$\Delta\delta$ (6)
ppy					$\Delta\delta 1$ (4)*	$\Delta\delta 1$ (5)*	$\Delta\delta 1$ (6)*
C ₂ B	167,25	168,75	168,33	168,54	+1,50	+1,08	+1,29
C ₃ B	119,58	120,12	120,96	120,99	+0,54	+1,38	+1,41
C ₄ B	138,94	138,29	138,59	139,74	-0,65	-0,35	+0,80
C ₅ B	123,27	124,46	123,56	123,76	+1,19	+0,29	+0,49
C ₆ B	150,90	151,38	151,39	151,50	+0,48	+0,49	+0,60
C ₁ A	144,52	147,53	147,01	146,89	+3,01	+2,49	+2,37
C ₂ A	143,68	142,37	142,42	142,42	-1,31	-1,26	-1,26
C ₃ A	131,02	131,85	131,44	131,33	+0,83	+0,42	+0,31
C ₄ A	129,46	130,32	130,67	129,55	+0,86	+1,21	+0,09
C ₅ A	122,33	122,71	121,72	121,67	+0,38	-0,61	-0,66
C ₆ A	124,04	125,35	125,46	125,54	+1,31	+1,42	+1,50
Ligand							
2-2' bpy 3, 3'		121,82	123,86	122,97			
2-2' bpy 5, 5'		126,91	127,40	128,45			
2-2' bpy 4, 4'		-	-	-			
2-2' bpy 6, 6'		165,92	-	-			
2-2' bpy 2, 2'		160,93	160,68	160,83			
A, B (3, 5)		129,00	129,07	128,85			
A, B (2, 6)		129,77	130,12	129,82			
A, B C1		136,68	-	136,61			
A, B C4		150,32	149,01	149,53			
A, B CH ₃		20,88	20,88	20,90			
C, D (3, 5)		127,74	134,53	130,68			
C, D (2, 6)		129,32	130,25	124,61			
C, D C1		-	-	-			
C, D C4		-	-	-			
C, D 1-SMe		-	-	-			

* $\Delta\delta 1 = \delta[\text{Ir}[\text{L}(\text{ppy})_2]^+] - \delta[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΧΑΛΚΟΥ

4.1 Χαρακτηρισμός συμπλόκων Cu(I)

Ξεκινώντας τη συζήτηση για τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των συμπλόκων του Cu(I) θα πρέπει να αναφέρουμε ότι αρχικός στόχος ήταν η απομόνωση του $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (αυτό ήταν το πρώτο σύμπλοκο Cu(I) που συντέθηκε) χρησιμοποιώντας την συνθετική πορεία που συνηθίζεται σε όλα τα σύμπλοκα αυτού του τύπου [122–124]. Για την λήψη των κρυστάλλων (όπως περιγράφεται στο πειραματικό μέρος) χρησιμοποιήθηκε το ανοικτού πράσινου χρώματος στερεό που απομονώθηκε μετά το πέρας της κλασσικής συνθετικής πορείας. Μετά την επίλυση της κρυσταλλικής δομής προς μεγάλη έκπληξη διαπιστώθηκε ότι αντί του μικτού συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ που αναμενόταν απομονώθηκε το $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ με αριθμό ένταξης 3. Το αρχικό στερεό που απομονώνεται δεν φωταυγάζει (λ_{exc} 365 nm), ενώ με την προσθήκη αιθανόλης προκύπτει αιώρημα κίτρινου φωταυγάζοντος στερεού (ιδίου χρώματος με τους κρυστάλλους που απομονώθηκαν) σε πράσινου χρώματος διάλυμα.

Η ουσία που περιέχεται στο πράσινο αυτό διάλυμα απομονώθηκε και ταυτοποιήθηκε ως το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L3})_2]\text{BF}_4$. Με βάση τα παραπάνω, η αντίδραση σύνθεσης θα πρέπει να οδηγεί σε μίγμα προϊόντων δηλαδή $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$, $[\text{Cu}(\text{L3})_2]\text{BF}_4$ και πιθανόν και $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$. Ο διαχωρισμός του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ από το μίγμα της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε όπως αναφέρθηκε με την προσθήκη αιθανόλης καθώς τα σύμπλοκα $[\text{Cu}(\text{L3})_2]\text{BF}_4$ και $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ είναι διαλυτά σε αυτή ενώ το $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ αδιάλυτο (βλ. πειραματικό μέρος).

Για την καταγραφή των πάσης φύσεως φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι κίτρινου χρώματος κρύσταλλοι που απομονώθηκαν όπως περιγράφεται στο πειραματικό μέρος. Παρόλα αυτά θα διαπιστωθεί (δεδομένα NMR, HR ESI-MS) ότι το $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε διάλυμα CHCl_3 ή ακετόνης δεν είναι σταθερό και βρίσκεται σε ισορροπία με τα προαναφερόμενα σύμπλοκα γεγονός που μπορεί να εξηγήσει και το αποτέλεσμα της αντίδρασης σύνθεσης.

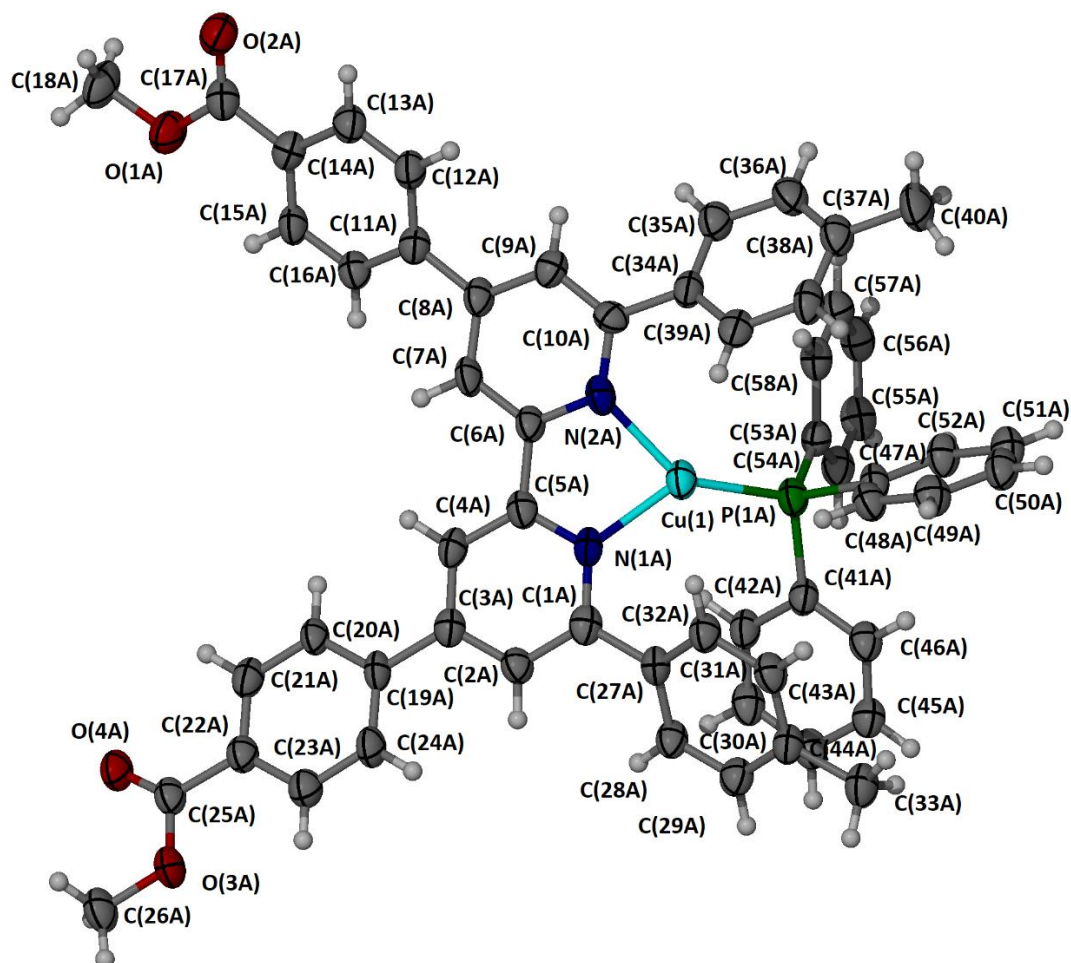
Το κίτρινο στερεό $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ είναι σταθερό όσον αφορά την οξειδωσή του από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, διαλύεται αργά (2-3 min) σε χλωριωμένους διαλύτες (CHCl_3 , DCM), ακετόνη και μεθανόλη, παράγοντας πράσινου χρώματος διαλύματα, ενώ είναι αδιάλυτο σε αιθανόλη, διαιθυλαιθέρα και εξάνιο.

Συνολικά, συντέθηκαν τέσσερα νέα σύμπλοκα του $\text{Cu}(\text{I})$ στοιχειομετρίας $[\text{CuLn}(\text{PPh}_3)]^+$ ($n=1-4$). Αν και δεν διαθέτουμε κρυσταλλική δομή για τα υπόλοιπα, τα καταγραφόμενα πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι πιθανότατα είναι ισοδομικά.

4.2 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

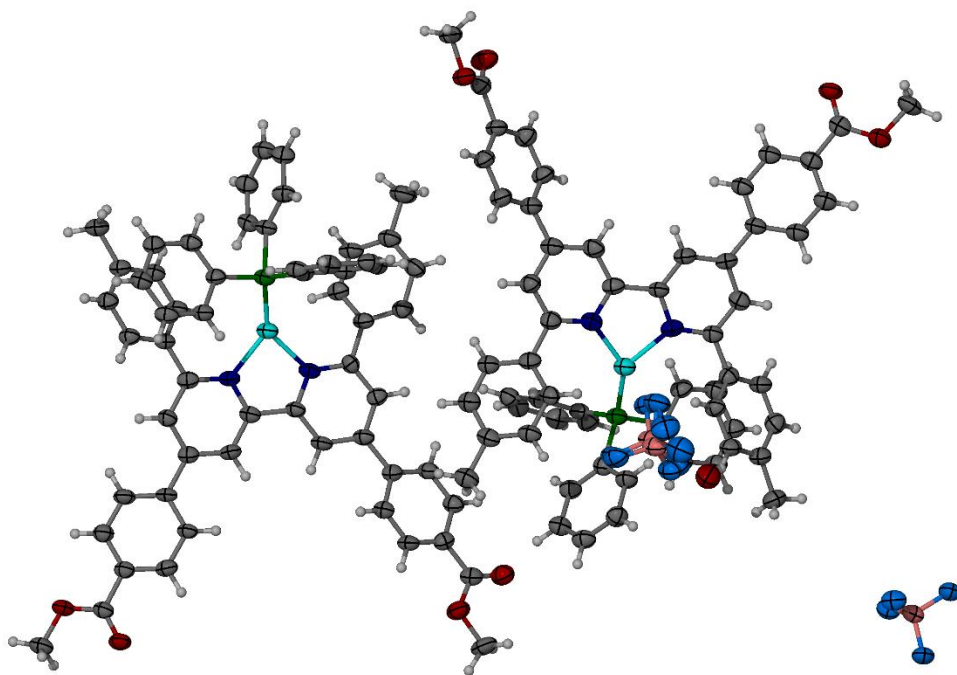
4.2.1 Χαρακτηρισμός στη στερεά φάση- Περιγραφή της μοριακής δομής

Κατάλληλοι μονοκρύσταλλοι του $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ αναλύθηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ. Η μοριακή δομή του συμπλόκου απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα και περιλαμβάνει αριθμημένα όλα τα άτομα εκτός των Η (Σχήμα 4.1). Η γεωμετρία του μονοσθενούς χαλκού μπορεί να θεωρηθεί επίπεδη τριγωνική (Αριθμός Ένταξης 3) με τα δύο άτομα αζώτου του υποκαταστάτη L3 να καταλαμβάνουν τις δύο θέσεις ένταξης, ενώ η τρίτη καταλαμβάνεται από ένα άτομο φωσφόρου ενός μορίου PPh_3 .

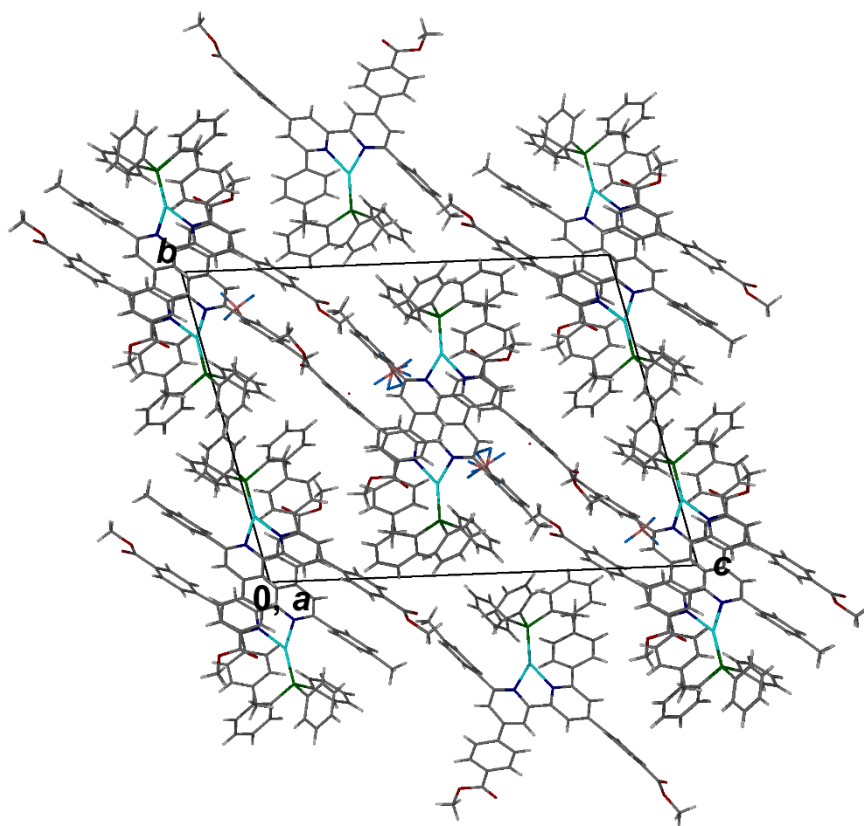


Σχήμα 4.1 Μοριακή δομή του κατιόντος του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

Στην ασύμμετρη κυψελίδα εντοπίζονται τέσσερα κατιόντα του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]^+$ και τέσσερα ανιόντα BF_4^- εκ των οποίων τα δύο εμφανίζουν υψηλό βαθμό αταξίας (disordering). Στα παρακάτω σχήματα (Σχήματα 4.2 και 4.3) παρουσιάζεται αντίστοιχα, η θέση των δυο κατιόντων στην ασύμμετρη κυψελίδα και το «πακετάρισμα» των τεσσάρων κατιόντων-ανιόντων.



Σχήμα 4.2 Δυο από τα τέσσερα κατιόντα-ανιόντα που εντοπίζονται στην ασύμμετρη κυψελίδα



Σχήμα 4.3 Δομή της ασύμμετρης κυψελίδας

Το κατιόν Cu(I) εντοπίζεται στο ίδιο επίπεδο με αυτό που ορίζουν τα τρία άτομα δότες, αφού η απόσταση του από αυτό είναι μόλις 0,2173 Å. Τα μήκη δεσμών Cu-N1(A), Cu-N2(A) και Cu-P(1A) είναι αντίστοιχα 2.033(6) Å, 2,049(6) Å, 2,175(2) Å και παραπλήσια με αντίστοιχη σύγκριση με τη βιβλιογραφία για σύμπλοκα Cu(I) με bry γενικότερα, και ειδικότερα για σύμπλοκα με A.E=3 [104,125–129].

Οι γωνίες που περιλαμβάνουν τα άτομα της σφαίρας ένταξης Cu(1), N(1A), N(2A) και P(1A) είναι: N(1A)-Cu(1)-N(2A)= 80,694(6)°, P(1A)-Cu(1)-N(2A)= 140,033(9)°, P(1A)-Cu(1)-N(1A)= 135,462(9)° το δε άθροισμά τους είναι ίσο με 356,19° (πλησιάζει τις 360° γεγονός που επιβεβαιώνει και την προτεινόμενη γεωμετρία. Τα πλήρη δεδομένα (μήκη δεσμών, γωνίες παρατίθενται στους Πίνακες του Παραρτήματος.

Ύστερα από σχετική αναζήτηση που έλαβε χώρα στην κρυσταλλογραφική βάση του Cambridge, διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν δομές από δύο κατηγορίες συμπλόκων Cu(I) που περιλαμβάνουν φωσφίνες: Αυτά που έχουν A.E =4 (σαφώς περισσότερα) και αυτά με A.E=3. Βρέθηκαν 166 καταχωρήσεις δομών με σύμπλοκα Cu(I) με βασικό κορμό 2,2'-bry και φωσφίνες [104,128]. Αν περιορίσουμε την αναζήτησή σε δομές που περιλαμβάνουν σύμπλοκα μονοσθενούς χαλκού, 2,2'-bry και μια φωσφίνη (A.E=3) καταλήγουμε μόνο σε έξι αποτελέσματα. Από αυτά μόνο τα τρία είναι μονοπυρηνικά και μπορούν να συγκριθούν άμεσα με το σύμπλοκο που συντέθηκε στο πλαίσιο της διάτριβης (δύο περιλαμβάνουν μονοϋποκατεστημένη 2-2'-bry και μια διυποκατεστημένη) (Πίνακας 4.1) [125,127,129]. Η δομή του συμπλόκου συντέθηκε και που περιλαμβάνει υποκαταστάτη τετραϋποκατεστημένη ογκώδη 2-2'-bry είναι μοναδική.

Συγκρίνοντας τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα, παρατηρούμε ότι τόσο τα μήκη δεσμών όσο και οι γωνίες που φορούν τη σφαίρα ένταξης του μεταλλοϊόντος είναι συγκρίσιμα με τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά.

Πίνακας 4.1 Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για τα σύμπλοκα: [Cu(L3)(PPh₃)] [BF₄] (**1**), [Cu(HL)(PPh₃)]BF₄ HL= 4-(p-dimethylaminophenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine (**2**), [Cu(L)(PCy₃)BF₄ L= 6-(4-Bromophenyl)-2,2'-bipyridine PCy₃= tricyclohexylphosphine (**3**), [Cu(MeO-CNN)(PCy₃)]BF₄ MeO-CNN = 6-(4-methoxy)phenyl-2,2'-bipyridine PCy₃= tricyclohexylphosphine (**4**)

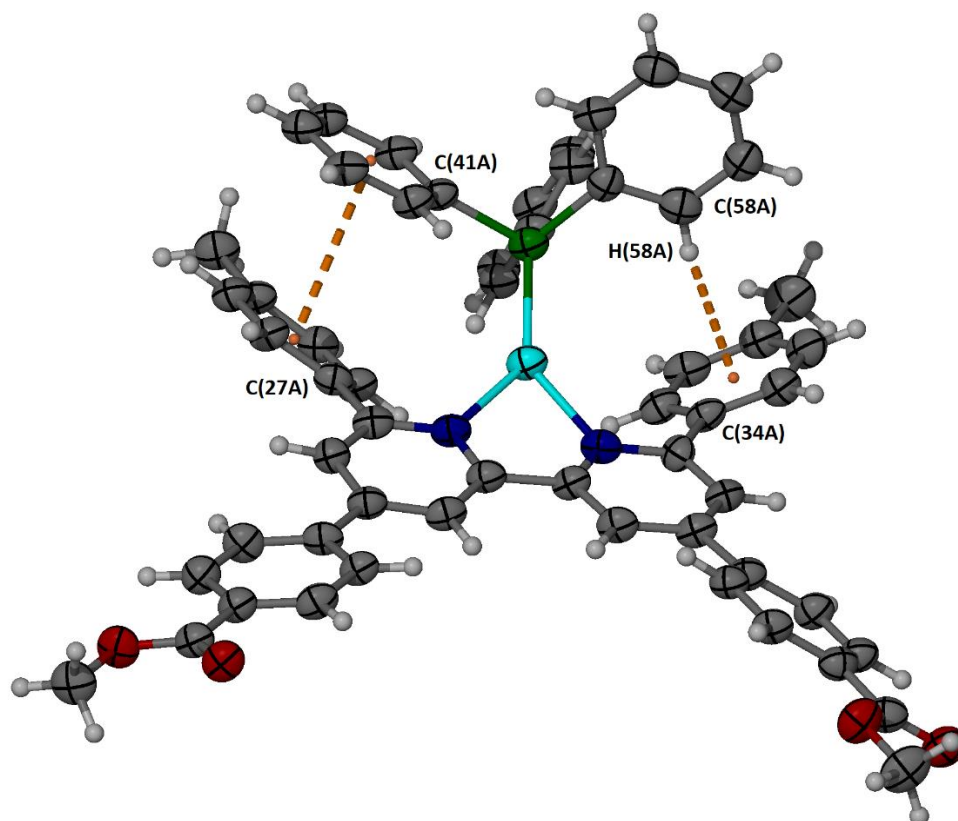
Δεσμός/ γωνία	Σύμπλοκα			
	1*	2	3	4
	Μήκος δεσμού (Å)/ γωνία (°)			
Cu-N1(A)	2,033(6)	2,020(3)	2,038(7)	2,054(4)
Cu-N2(A)	2,049(6)	2,067	2,080(7)	2,036(4)

Δεσμός/ γωνία	Σύμπλοκα			
	1*	2	3	4
	Μήκος δεσμού (Å)/ γωνία (°)			
Cu-P(1A)	2,175(2)	2,1770(1)	2,1811(9)	2,1732(13)
N(1A)-Cu(1)-N2(A)	80,694(6)	80,9(1)	80,02(11)	80,79(17)
P(1A)-Cu(1)-N(2A)	140,033(9)	123,40(9)	129,43(7)	148,80(12)
P(1A)-Cu(1)-N(1A)	135,462(9)	151,89(9)	131,74(8)	127,65(13)

*τα δεδομένα για το σύμπλοκο που συντέθηκε στο πλαίσιο της διατριβής απεικονίζονται με έντονη γραφή

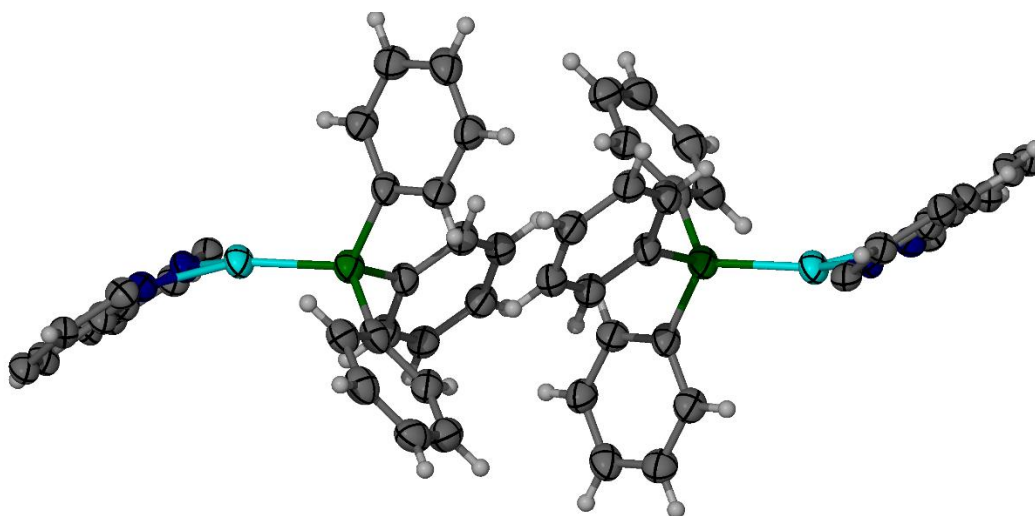
Συνεχίζοντας με άλλα ενδιαφέροντα στοιχεία της δομής, παρατηρήθηκε ότι οι δυο πυριδινικοί δακτύλιοι της 2,2'-bpy είναι σχεδόν συνεπίπεδοι καθώς η απόσταση μεταξύ των επιπέδων που ορίζουν τα άτομά τους είναι της τάξης των 0,0620 Å και η σχετική γωνία 3,26°. Ορίζοντας τα επίπεδα (α) των δακτυλίων της bpy ως plane 1, (β) του πρώτου τολουλ δακτυλίου (αποτελείται από τα άτομα C(27A)-C(33A)) ως tolyl-1 και (γ) του δεύτερου τολουλ δακτυλίου (αποτελείται από τα άτομα C(34A)-C(40A)) ως tolyl-2 θα διαπιστώσουμε τα εξής: Η γωνία μεταξύ των plane 1 και του tolyl-1 είναι 36,148°, μεταξύ των plane 1 και tolyl-2 30,178° και τέλος, μεταξύ των tolyl-1 και tolyl-2 56,247°. Για την διαμόρφωση του μορίου που υποδεικνύουν οι παραπάνω τιμές σημαντικό ρόλο παίζουν και οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις που περιγράφονται αμέσως μετά.

Συγκεκριμένα, στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.4) παρουσιάζονται οι πιο σημαντικές ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις που εντοπίστηκαν. Το βαρύκεντρο (centroid) ενός εκ των φαινυλικών δακτυλίων της PPh₃ (C(41A)) απέχει μόλις 3,573 Å από το αντίστοιχο ενός από τους δύο τολουλ δακτυλίους του υποκαταστάτη (C(27A)) (offset 1,103 Å), η δε γωνία μεταξύ των επιπέδων των δύο προαναφερόμενων δακτυλίων είναι 9,39°. Τα παραπάνω δεδομένα συνηγορούν υπέρ της ύπαρξης ισχυρής αλληλεπίδρασης τύπου συσώρευσης (π-π stacking interaction). Επιπρόσθετα, υφίσταται και αλληλεπίδραση τύπου σ-π αφού παρατηρήθηκε ότι το άτομο H (58A) ενός εκ των φαινυλικών δακτυλίων της PPh₃ (C(58A)) απέχει μόλις 2,613 Å από το βαρύκεντρο (centroid) ενός εκ των δύο τολουλ δακτυλίων (C(34A)) του υποκαταστάτη. Η σχετική γωνία μεταξύ τους είναι 171,83°, ενώ η απόσταση του C(58A) από σχετικό βαρύκεντρο (C(34A)) 3,536 Å. Το μήκος δεσμού C(58A)-H(58A) είναι 0,93 Å.

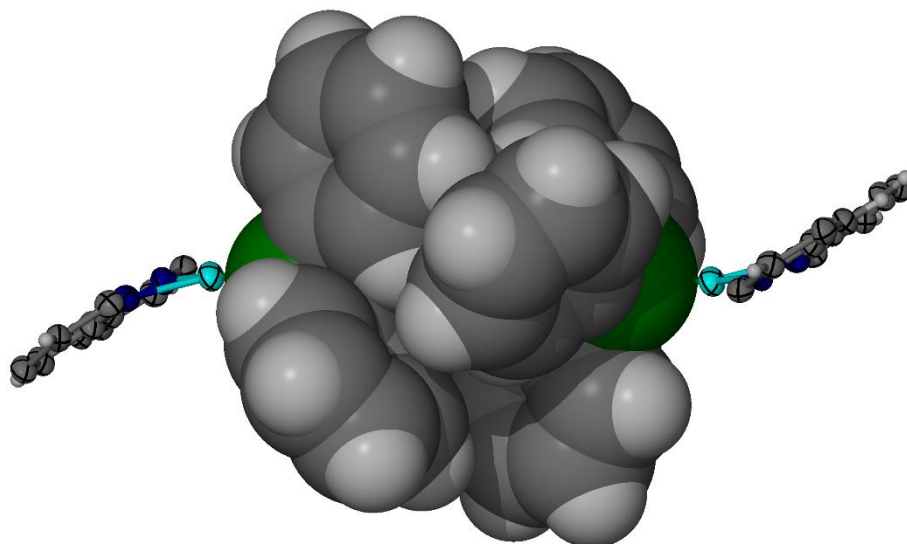


Σχήμα 4.4 Επιλεγμένες ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις που παρατηρούνται στο κατιόν $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]^+$

Τέλος, όσον αφορά τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις το κυριότερο χαρακτηριστικό της δομής είναι η παρουσία φαινυλικού εναγκαλισμού μεταξύ των φαινυλικών δακτυλίων της PPh_3 που ανήκουν σε δύο κατιόντα που σχηματίζονται με κέντρο συμμετρίας (διεργασία συμμετρίας $(-x, 1-y, -z)$) (Σχήματα 4.5 και 4.6).



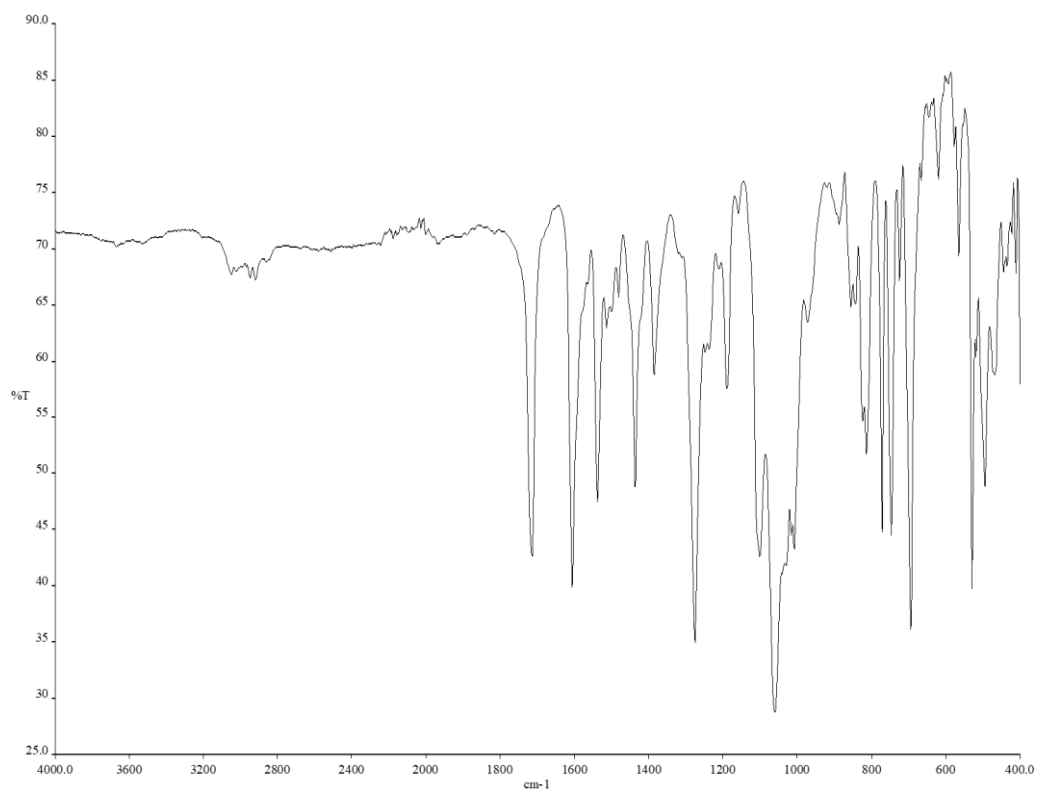
Σχήμα 4.5 Απεικόνιση του φαινυλικού εναγκαλισμού δύο κατιόντων του συμπλόκου που σχηματίζονται με κέντρο συμμετρίας $(-x, 1-y, -z)$



Σχήμα 4.6 Μια δεύτερη απεικόνιση του φαινυλικού εναγκαλισμού δύο κατιόντων του συμπλόκου που σχηματίζονται με κέντρο συμμετρίας (-x, 1-y, -z)

4.2.2 Φάσμα υπερύθρου (ATR-IR)

Το φάσμα υπερύθρου (ATR-IR) καταγράφηκε στη στερεά φάση και παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.7).

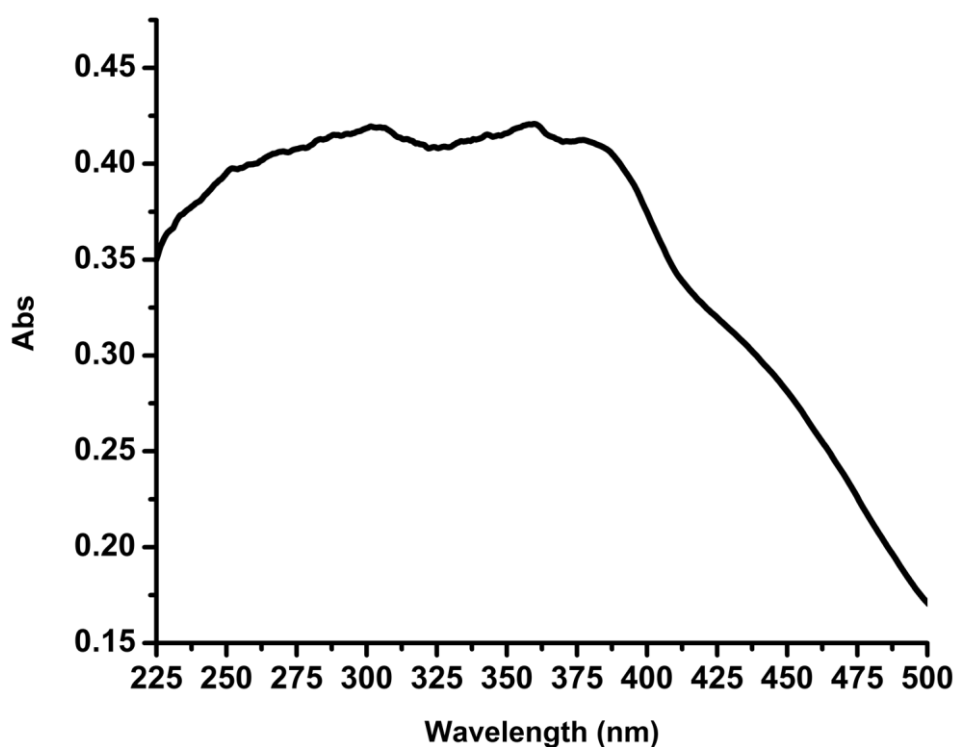


Σχήμα 4.7 Φάσμα ATR-IR του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

Οι πιο χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης εντοπίζονται σε τιμές κυματάριθμου (cm^{-1}) 1715, 1606, 1275, 1066, (490-560) και πιθανότατα αποδίδονται στις δονήσεις τάσης $\nu(\text{COO})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{O}, \text{ester})$, $\nu(\text{B}-\text{F})$ και $\nu(\text{C}-\text{P})$ αντίστοιχα.

4.2.3 Φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) διαχυτικής ανάκλασης

Το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) διαχυτικής ανάκλασης του στερεού $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.8).

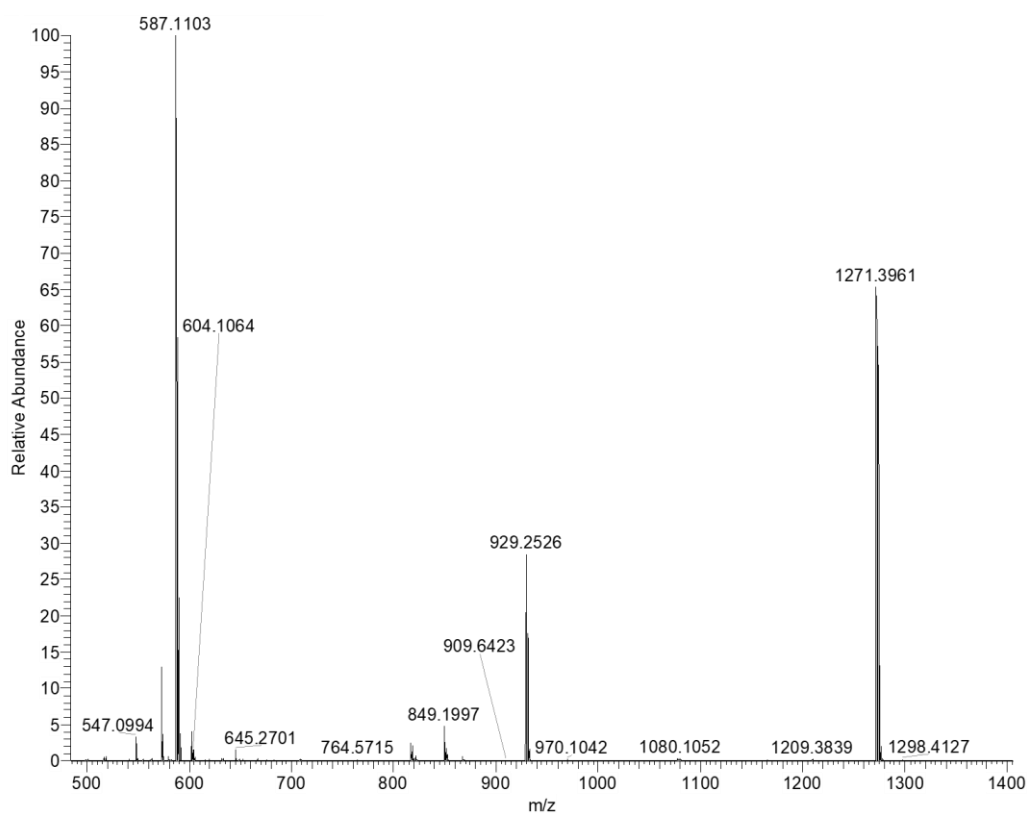


Σχήμα 4.8 Φάσμα απορρόφησης UV-Vis διαχυτικής ανάκλασης του $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

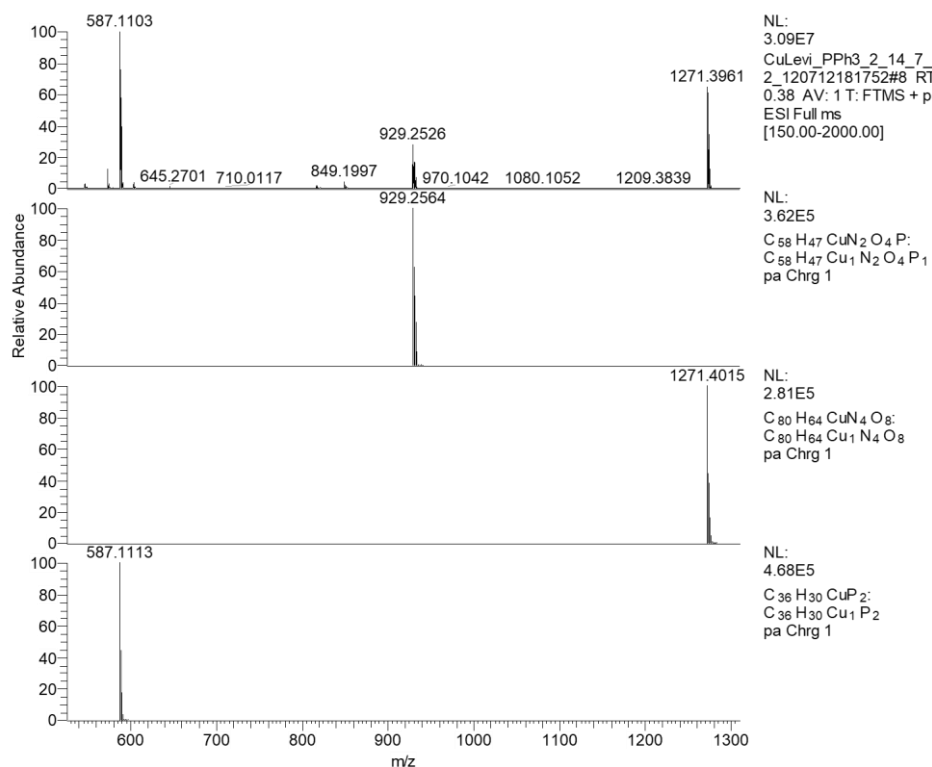
Χαρακτηρίζεται από διευρυμένες ταινίες απορρόφησης στις περιοχές 250-320 nm (μέγιστο 300 nm) και 320-400 nm (μέγιστα 360 και 380 nm). Στην πρώτη περιοχή εντοπίζονται ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις οφειλόμενες στον υποκαταστάτη (ILCT) τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$ ή/και $n \rightarrow \pi^*$ ενώ στη δεύτερη οι MLCT μεταπτώσεις. Σε αυτές οφείλεται και το κίτρινο χρώμα του συμπλόκου [15].

4.2.4 Χαρακτηρισμός με HR ESI-MS

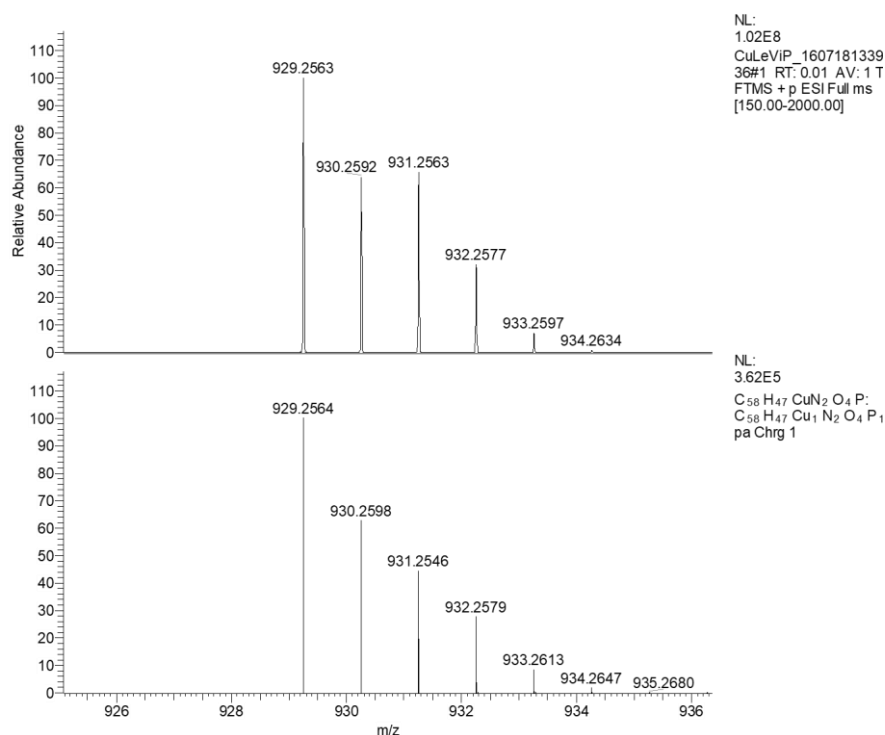
Το φάσμα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR ESI-MS) του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (Σχήμα 4.9) καταγράφηκε σε διάλυμα ακετόνης-μεθανόλης 8:2 v/v. Τα κύρια συμπλέγματα (clusters) κορυφών εντοπίζονται σε λόγο $m/z = 1271,3961$, $929,2526$ και $587,1103$ amu. Οι τρεις παραπάνω τιμές m/z αντιστοιχούν στους μοριακούς τύπους $\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{CuN}_4\text{O}_8$, $\text{C}_{58}\text{H}_{47}\text{CuN}_2\text{O}_4\text{P}$ και $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CuP}_2$ αντίστοιχα. Σύγκριση των θεωρητικά παραγόμενων φασμάτων (με βάση τους παραπάνω τύπους) με το πειραματικό τόσο από άποψη μοριακής μάζας όσο και από άποψη ισοτοπικής κατανομής (Σχήματα 4.10, 4.11), υποδεικνύει την ύπαρξη των θετικά φορτισμένων σωματιδίων (συμπλόκων κατιόντων) $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]^+$ και $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ αντίστοιχα. Τα παραπάνω δεδομένα είναι ενδεικτικά του γεγονότος ότι το σύμπλοκο δεν είναι σταθερό σε διάλυμα και αποσυντίθενται μερικώς προς τα σύμπλοκα κατιόντα $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+$ και $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$. Πιθανότατα η μεγαλύτερη θερμοδυναμική σταθερότητα του $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+$ (δισχηλικό σύμπλοκο κατιόν) έναντι του $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]^+$ οδηγεί την ισορροπία προς όφελος των προϊόντων διάσπασης. Η φορά της αντίδρασης μπορεί να αντιστραφεί (απομόνωση $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$) μόνο με την προσθήκη κατάλληλου διαλύτη στον οποίο μόνο το επιθυμητό σύμπλοκο είναι αδιάλυτο (π.χ. EtOH). Τα συμπεράσματα υποστηρίζονται και από την φασματοσκοπική μελέτη (NMR) που ακολουθεί.



Σχήμα 4.9 Φάσμα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε διάλυμα ακετόνης-μεθανόλης 8:2 v/v



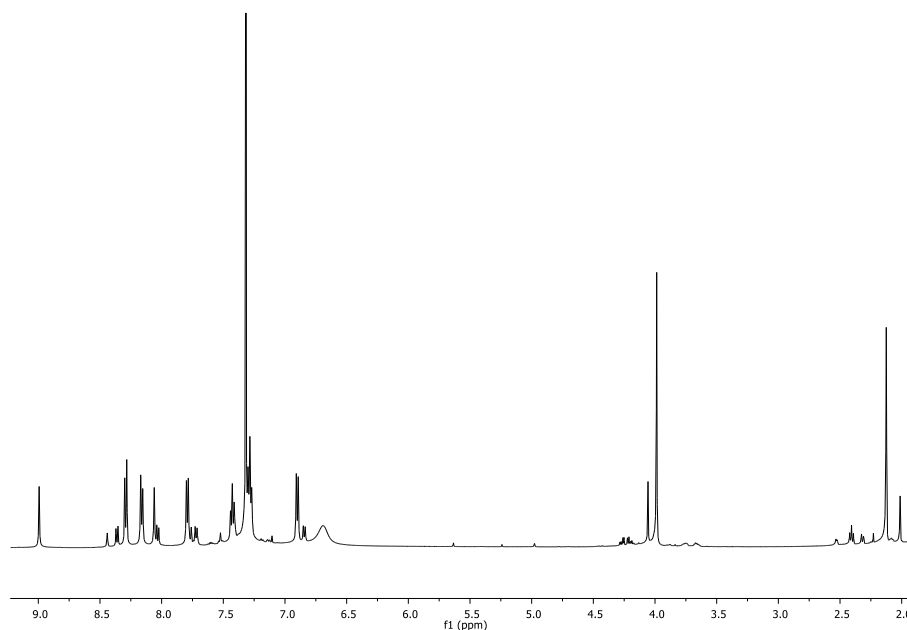
Σχήμα 4.10 Φάσματα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (από πάνω προς τα κάτω): 1°. πειραματικό, 2°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{58}\text{H}_{47}\text{CuN}_2\text{O}_4\text{P}$ ($[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]^+$), 3°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{CuN}_4\text{O}_8$ ($[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+$) 4°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CuP}_2$ ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$)



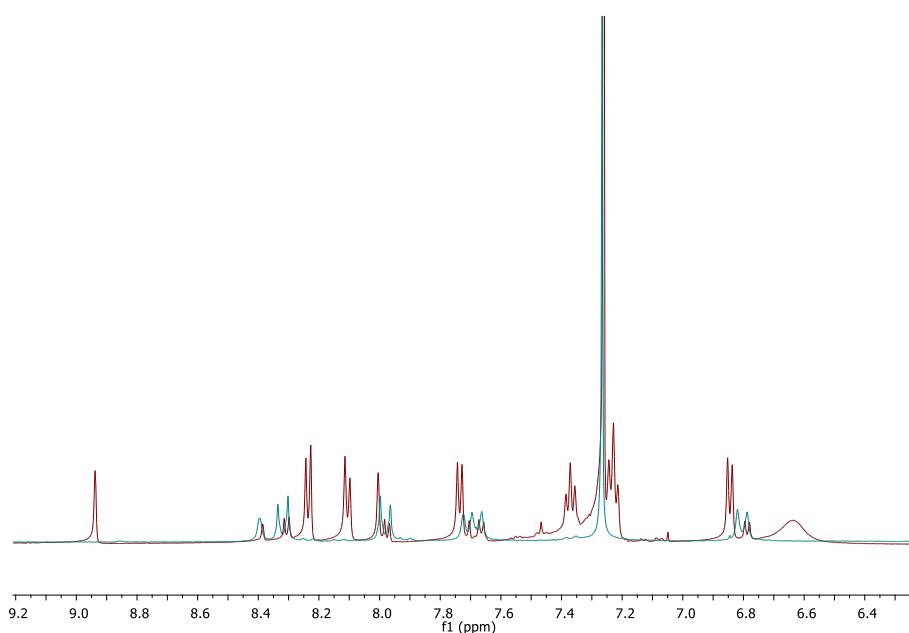
Σχήμα 4.11 Φάσματα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (από πάνω προς τα κάτω): 1°. πειραματικό, 2°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{58}\text{H}_{47}\text{CuN}_2\text{O}_4\text{P}$ ($[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]^+$)

4.2.5 Χαρακτηρισμός με NMR (^1H , COSY, TOCSY)

Το φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (Σχήμα 4.12) καταγράφηκε αμέσως μετά την διάλυση κρυστάλλων του σε CDCl_3 . Επιπλέον, για το λόγο που αναφέρθηκε στην προηγούμενη υποενότητα κρίθηκε σκόπιμο να καταγραφεί και το φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})_2]\text{BF}_4$ στον ίδιο διαλύτη και να συγκριθούν μεταξύ τους (Σχήμα 4.13, με πράσινο χρώμα).

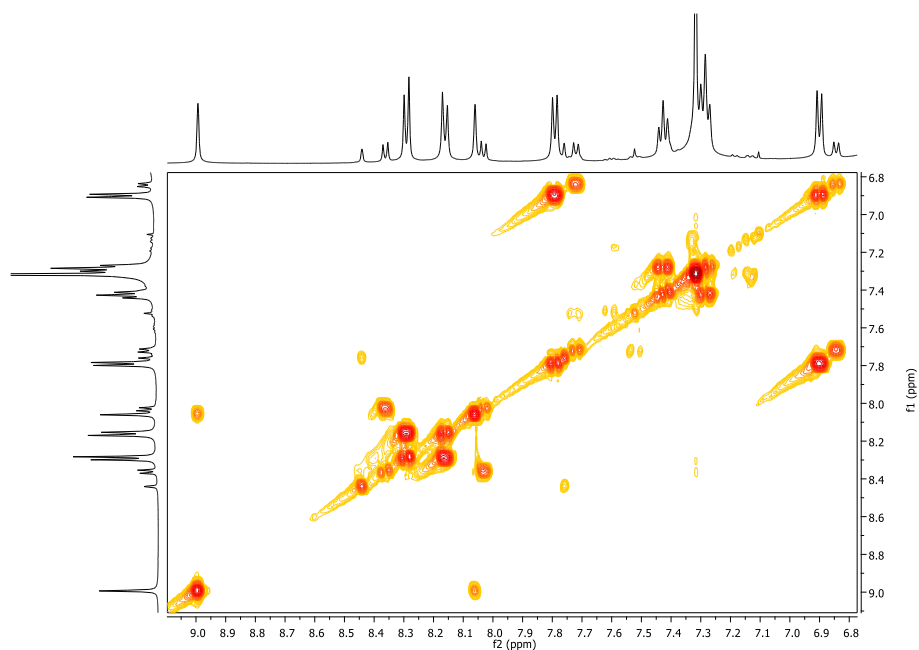


Σχήμα 4.12 Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε CDCl_3



Σχήμα 4.13 Φάσματα ^1H NMR (6,3 – 9,2 ppm) του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (κόκκινο) και του $[\text{Cu}(\text{L3})_2]\text{BF}_4$ (πράσινο) σε CDCl_3

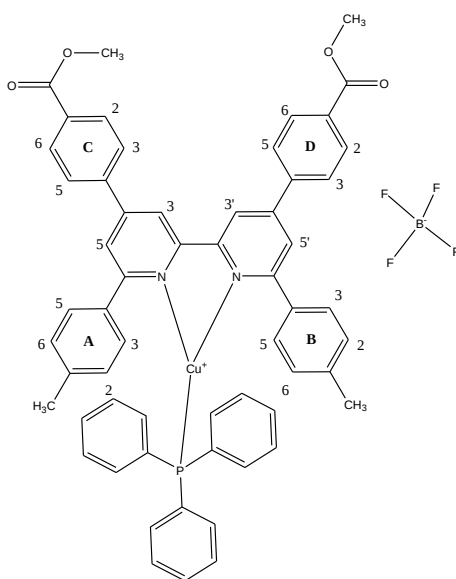
163



Σχήμα 4.15 Φάσμα ^1H - ^1H NMR COSY (6,8-9,0 ppm) του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε CDCl_3

Η πλήρης όμως απόδοση των κορυφών συντονισμού πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των φασμάτων δυο διαστάσεων ^1H - ^1H COSY (Σχήμα 4.15), TOCSY, ^1H - ^{13}C HMBC και HSQC. Τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση τους συγκεντρώνονται στον Πίνακα 4.2 ο οποίος περιέχει και τις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων του υποκαταστάτη L3 καθώς και του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})_2]\text{BF}_4$ [130].

Πίνακας 4.2 Δεδομένα ^1H NMR (δ , ppm) των συμπλόκων $[\text{Cu}(\text{L3})_2]\text{BF}_4$ (1), $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (2) και του υποκαταστάτη L3



Άτομα H	L3	[Cu(L3) ₂]BF ₄ (1)	[Cu(L3)(PPh ₃)]BF ₄ (2)	Δδ(1)*	Δδ(2)*
2-2' bpy 3, 3'	8,85	8,38	8,94	-0,47	+0,09
2-2' bpy 5, 5'	7,99	7,70	8,01	-0,29	+0,02
C, D (3,5)	7,91	7,98	8,11	+0,07	+0,20
C, D (2,6)	8,22	8,30	8,22	+0,08	+0,00
A, B (3,5)	8,13	7,67	7,72	-0,46	-0,41
A, B (2,6)	7,36	6,79	6,84	-0,57	-0,52
A, B - CH ₃	2,46	1,96	2,07	-0,50	-0,39
C, D -COOCH ₃	3,99	4,00	3,93	+0,01	-0,07
PPh ₃ (7.34)			7,23, 7,37, 6,64		

*Δδ= συμπλόκου-δυποκαταστάτη.

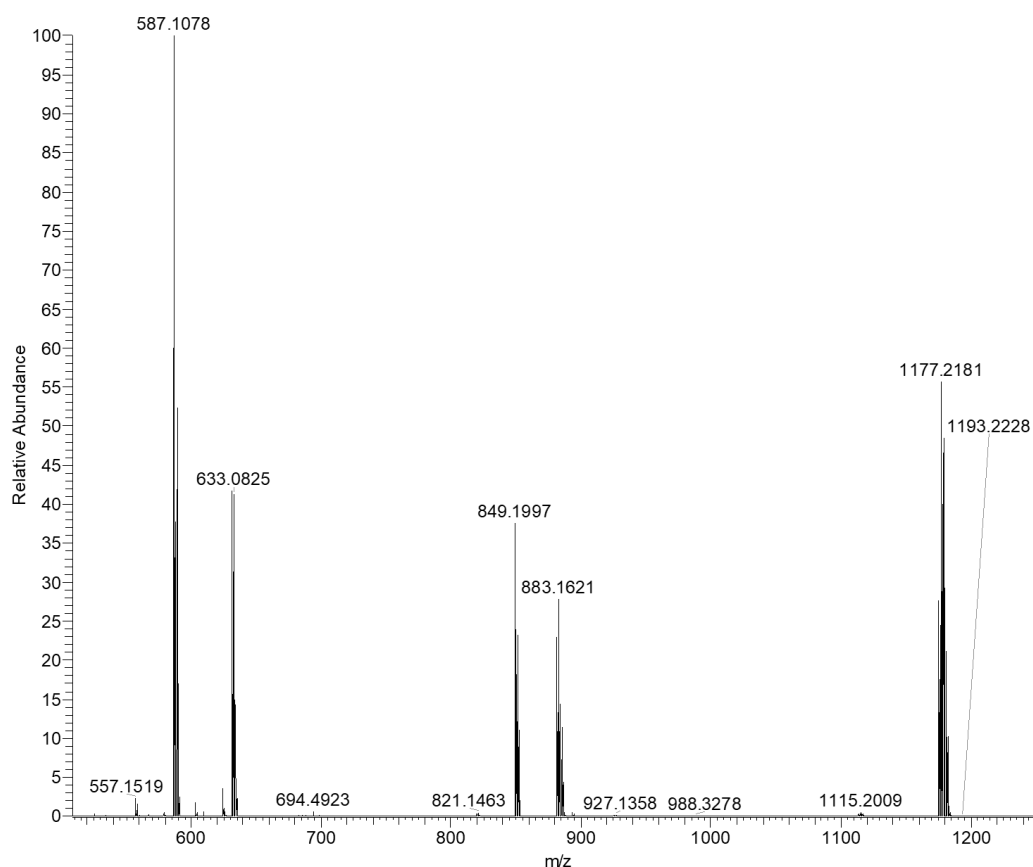
Από τη σύγκριση των τιμών δ που αφορούν το σύμπλοκο [Cu(L3)(PPh₃)]BF₄ με τις αντίστοιχες των L3 και PPh₃ του Πίνακα 4.2 (τιμές Δδ(2)) παρατηρούνται μικρές διαφορές στην χημική μετατόπιση των πρωτονίων του διπυριδυλικού δακτυλίου και πολύ μεγαλύτερες (προς υψηλότερα πεδία) των ατόμων H των δακτυλίων A,B. Οι τελευταίες θα πρέπει να οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις συσώρευσης (stacking interactions) μεταξύ των A,B και των φαινυλικών δακτυλίων του μορίου PPh₃ (μια έμμεση ένδειξη γειτνίασης των τελευταίων λόγω της συμπλοκοποίησης). Εξάλλου, η ίδια αλληλεπίδραση παρατηρήθηκε και στη στερεά φάση (δείτε τη σχετική περιγραφή της μοριακής δομής). Το γεγονός ότι διατηρείται και σε διάλυμα αναδεικνύει το σημαντικό ρόλο της στη σταθεροποίηση του συμπλόκου. Σημαντικές διαφορές στην χημική μετατόπιση παρατηρούνται και για τα άτομα H των φαινυλικών δακτυλίων της PPh₃.

Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για το σύμπλοκο [Cu(L3)₂]BF₄ που συνυπάρχει στο διάλυμα, με την μόνη διαφορά ότι τα πρωτόνια του διπυριδυλικού δακτυλίου (3,3' και 5,5') μετατοπίζονται σημαντικά προς υψηλότερα πεδία υποδεικνύοντας την ισχυρότερη αλληλεπίδραση του ατόμων N του δακτυλίου με το ιόν Cu(I) (σχηματισμός δισχηλικού συμπλόκου).

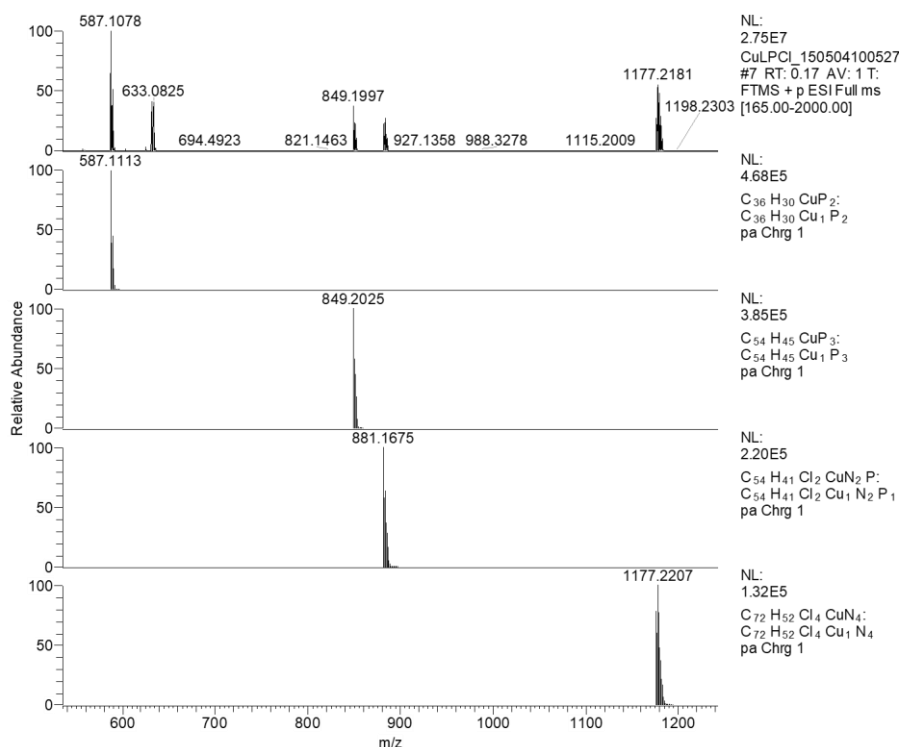
4.3 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

4.3.1 Χαρακτηρισμός με HR ESI-MS

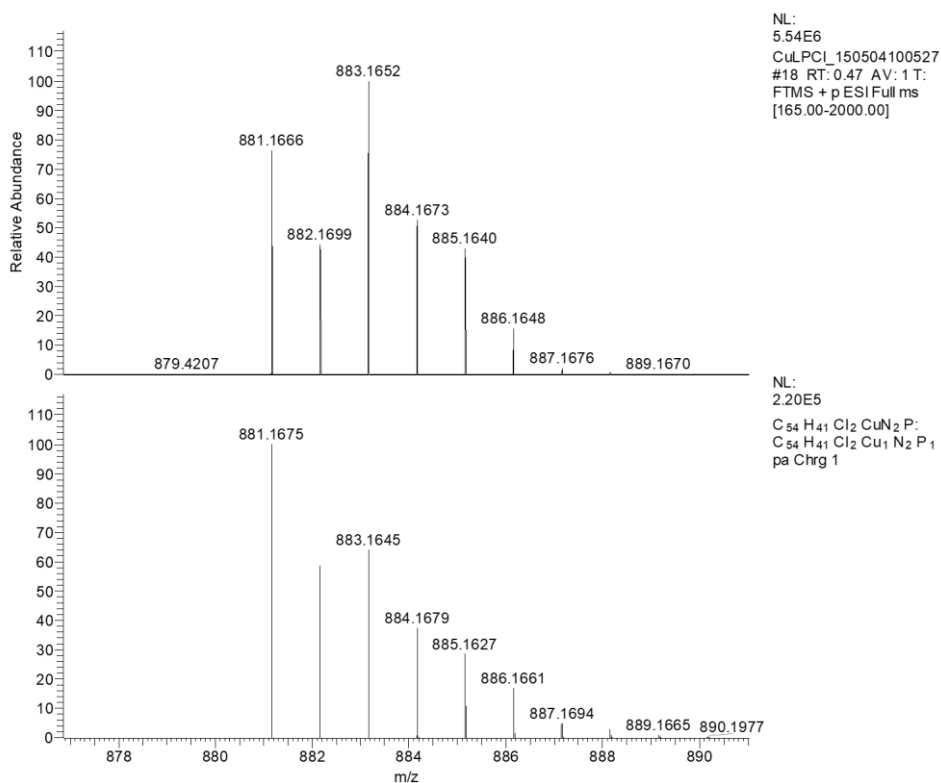
Το φάσμα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR ESI-MS) του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (Σχήμα 4.16) καταγράφηκε σε διάλυμα ακετόνης-μεθανόλης 8:2 v/v. Τα κύρια συμπλέγματα (clusters) κορυφών εντοπίζονται σε λόγο $m/z = 1177, 2181, 883, 1621, 849, 1997$ και $587, 1078$ amu. Οι τέσσερις παραπάνω τιμές m/z αντιστοιχούν στους μοριακούς τύπους $\text{C}_{72}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{CuN}_4$, $\text{C}_{54}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{P}$, $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{CuP}_3$ και $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CuP}_2$ αντίστοιχα. Σύγκριση των θεωρητικά παραγόμενων φασμάτων (με βάση τους παραπάνω τύπους) με το πειραματικό τόσο από άποψη μοριακής μάζας όσο και από άποψη ισοτοπικής κατανομής (Σχήματα 4.17, 4.18), υποδεικνύει την ύπαρξη των θετικά φορτισμένων σωματιδίων (συμπλόκων κατιόντων) $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]^+$ και $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ αντίστοιχα. Και σε αυτή την περίπτωση διαπιστώθηκε η παρουσία τόσο του ζητούμενου συμπλόκου όσο και προϊόντων διάσπασης αυτού. Τα συμπεράσματα υποστηρίζονται και από την φασματοσκοπική μελέτη (NMR) που ακολουθεί.



Σχήμα 4.16 Φάσμα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε διάλυμα ακετόνης-μεθανόλης 8:2 v/v



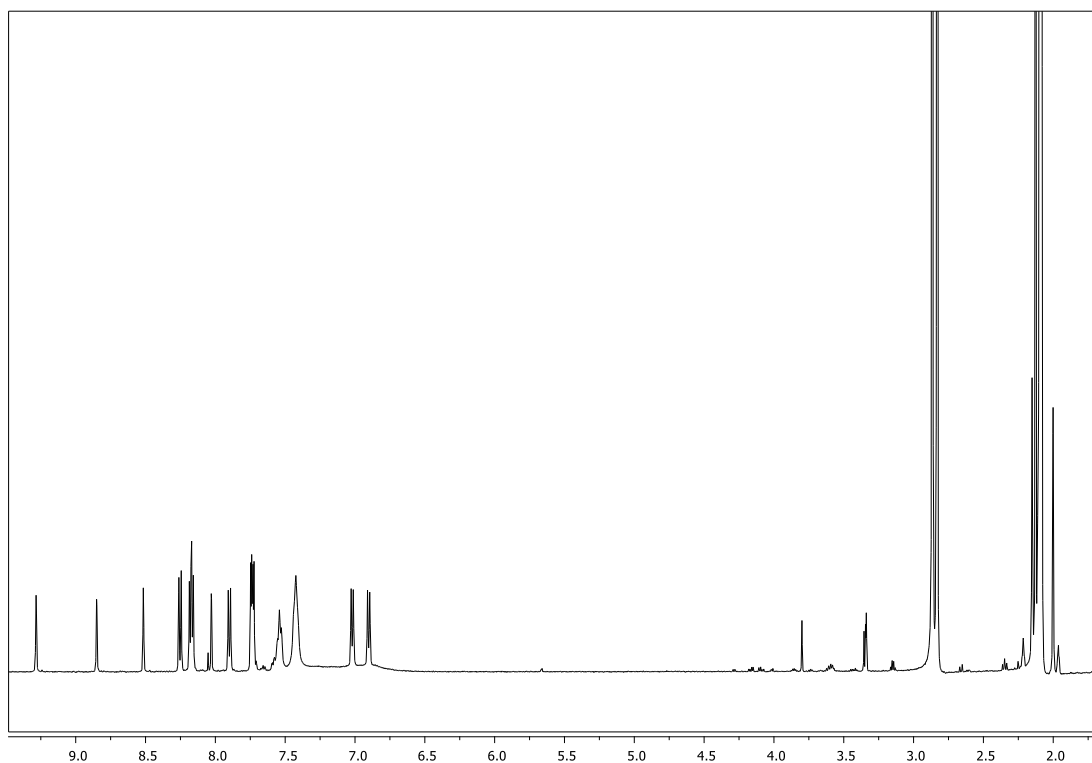
Σχήμα 4.17 Φάσματα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (από πάνω προς τα κάτω): 1°. πειραματικό, 2°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CuP}_2$ ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$), 3°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{CuP}_3$ ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]^+$), 4°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{54}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{P}$ ($[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]^+$) και 5°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{72}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{CuN}_4$ ($[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$)



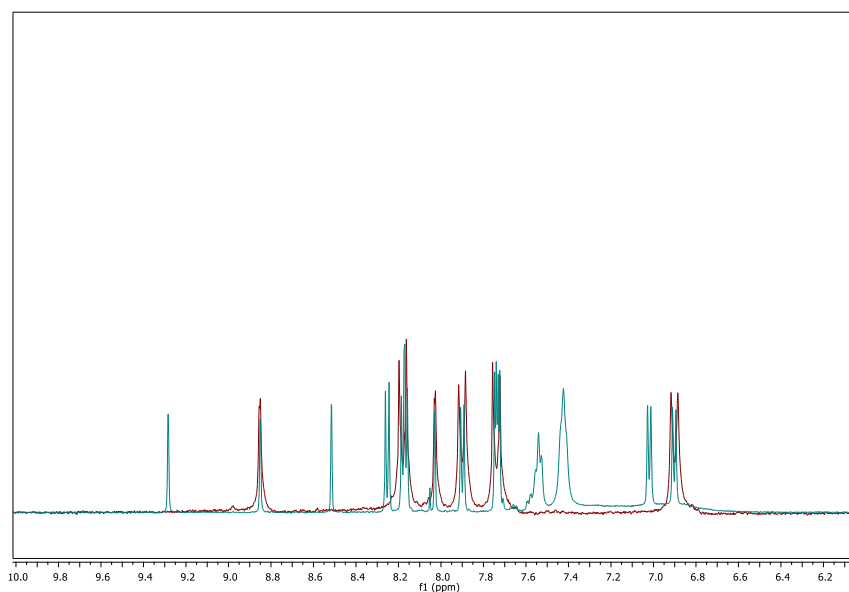
Σχήμα 4.18 Φάσματα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (από πάνω προς τα κάτω): 1°. πειραματικό, 2°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{54}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{P}$ ($[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]^+$)

4.3.2 Χαρακτηρισμός με NMR (^1H , COSY, TOCSY, HSQC, HMBC)

Το φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (Σχήμα 4.19) καταγράφηκε αμέσως μετά τη διάλυση της σκόνης (powder) του $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε acetone- d_6 . Έχοντας υπόψιν ότι ένα από τα προϊόντα διάσπασης του συμπλόκου που συντέθηκε είναι το $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ κρίθηκε σκόπιμη και η καταγραφή του φάσματος ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{BF}_4$ στον ίδιο διαλύτη. Και τα δύο φάσματα παρουσιάζονται σε παράθεση στο Σχήμα 4.20 (με πράσινο χρώμα απεικονίζονται οι κορυφές συντονισμού των ατόμων H που αποδίδονται στο σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$, ενώ με κόκκινο χρώμα αντίστοιχα οι κορυφές συντονισμού του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{BF}_4$).

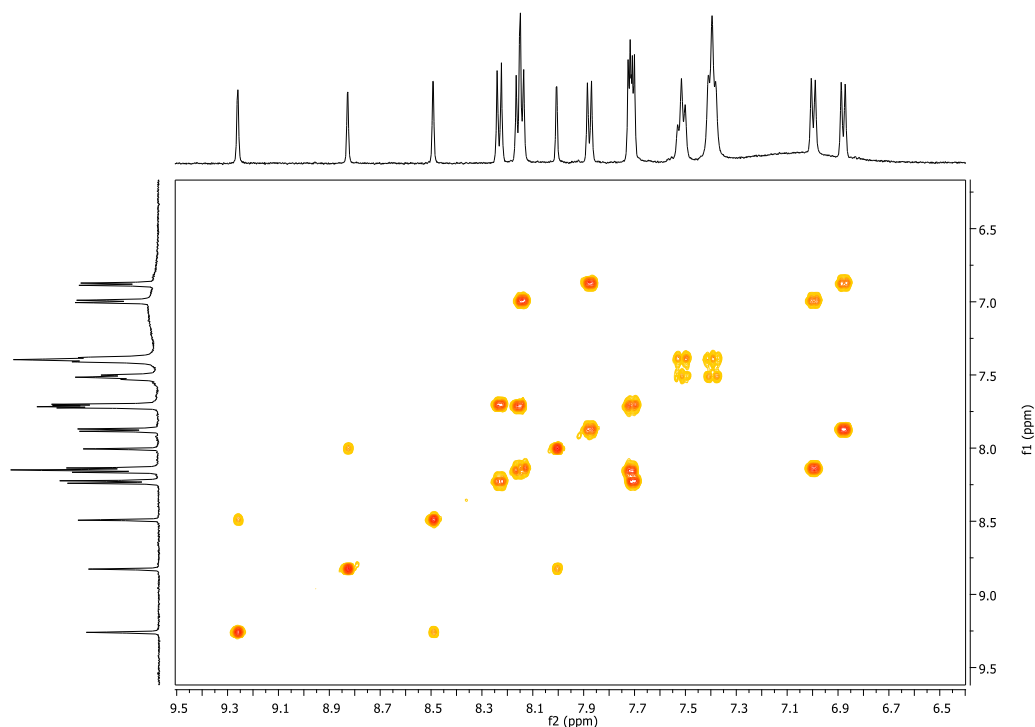


Σχήμα 4.19 Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε acetone- d_6



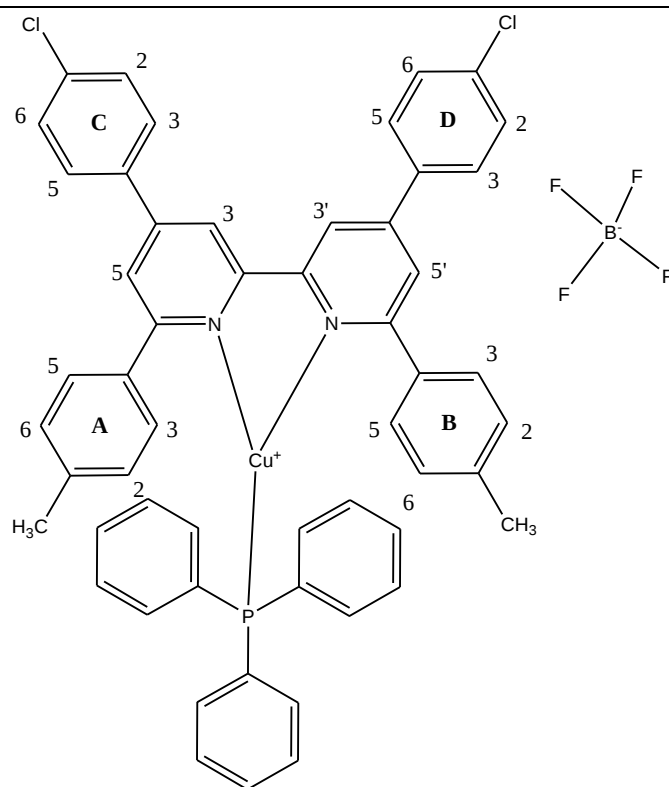
Σχήμα 4.20 Φάσματα ^1H NMR (6,1 – 10,0 ppm) του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (πράσινο) και του $[\text{Cu}(\text{L1})_2][\text{BF}_4]$ (κόκκινο) σε acetone-d_6

Ωστόσο, η πλήρης απόδοση των κορυφών συντονισμού πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των φασμάτων δυο διαστάσεων ^1H - ^1H COSY (Σχήμα 4.21), TOCSY, ^1H - ^{13}C HMBC και HSQC. Τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων συγκεντρώνονται στον Πίνακα 4.3 ο οποίος περιέχει και τις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων του υποκαταστάτη L1 καθώς και του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{BF}_4$.



Σχήμα 4.21 Φάσμα ^1H - ^1H NMR COSY (6,5-9,5 ppm) του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε acetone-d_6

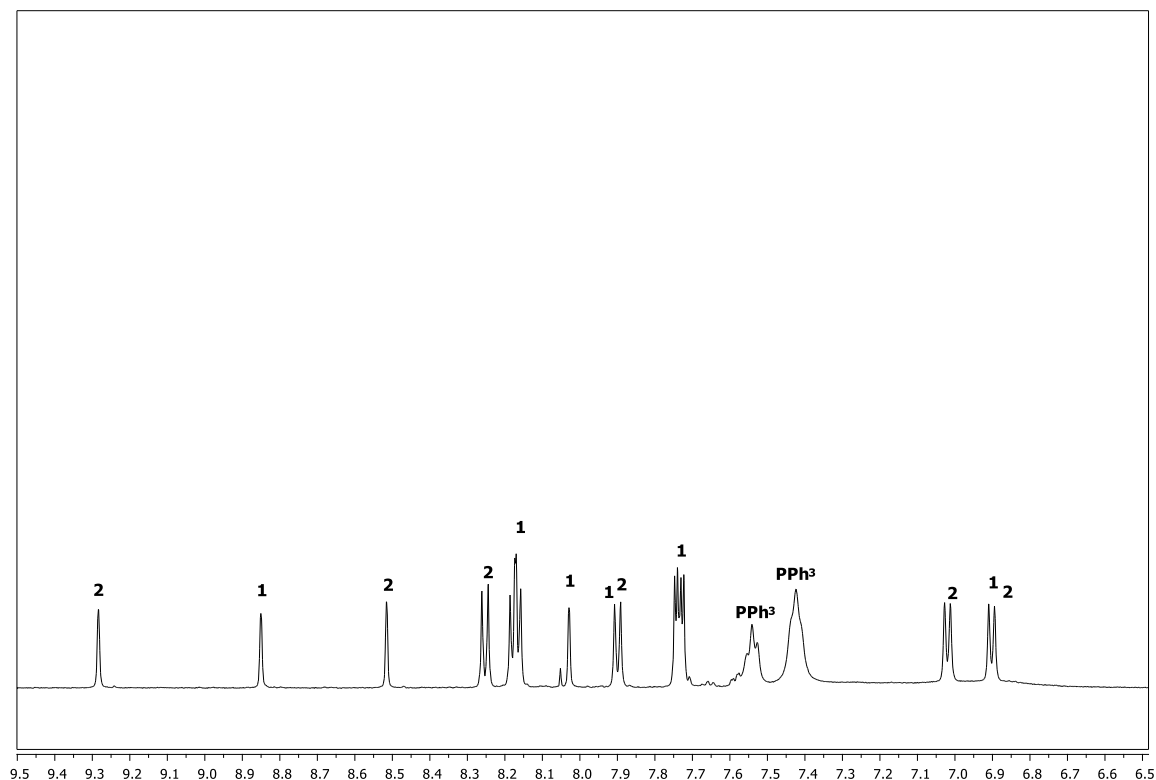
Πίνακας 4.3 Δεδομένα ^1H NMR (δ , ppm) των συμπλόκων $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{BF}_4$ (1), $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (2) και του υποκαταστάτη L1 σε acetone- d_6



Άτομα H	L1	$[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{BF}_4$ (1)	$[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (2)	$\Delta\delta(1)^*$	$\Delta\delta(2)^*$
2-2' bpy 3, 3'	8,94	8,85	9,28	-0,09	+0,34
2-2' bpy 5, 5'	8,32	8,03	8,52	-0,29	+0,20
A, B (3, 5)	8,34	7,90	8,17	-0,44	-0,17
A, B (2, 6)	7,43	6,90	7,02	-0,53	-0,41
A, B -CH ₃	2,47	2,00	2,13	-0,47	-0,34
C, D (3, 5)	8,09	8,17	8,25	+0,08	+0,16
C, D (2, 6)	7,68	7,74	7,74	+0,06	+0,06
PPh ₃ (7.34)			7,54/7,42		

* $\Delta\delta$ = $\delta_{\text{συμπλόκου}} - \delta_{\text{υποκαταστάτη}}$.

Με τη βοήθεια των παραπάνω δεδομένων μπορούμε να αποδώσουμε τις κορυφές συντονισμού των $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{BF}_4$ και $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ όπως απεικονίζεται στο επόμενο Σχήμα 4.22 (1= $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{BF}_4$ και 2= $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$).



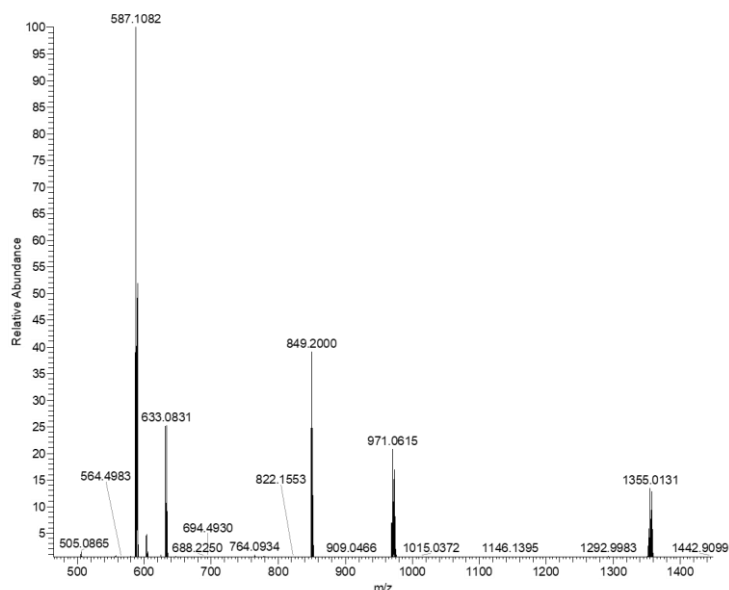
Σχήμα 4.22 Φάσμα ^1H NMR (6,6 – 9,5 ppm) του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ σε acetone-d_6 . Ο αριθμός 1 χαρακτηρίζει τις κορυφές συντονισμού των ατόμων H του συμπλόκου κατιόντος $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ που σχηματίζεται κατά την διάλυση του $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]^+$. Ο αριθμός 2 αντιστοιχεί στα σήματα του τελευταίου

Προχωρώντας στη σύγκριση των τιμών δ που αφορούν το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ με τις αντίστοιχες των L1 και PPh_3 του Πίνακα 4.3 παρατηρούνται σημαντικές διαφορές τόσο στην χημική μετατόπιση των πρωτονίων του διπυριδυλικού δακτυλίου (3,3' και 5,5') όσο και στις αντίστοιχες των ατόμων H των δακτυλίων A,B (οι τελευταίες προς υψηλότερα πεδία). Σημαντικές διαφορές στην χημική μετατόπιση παρατηρούνται και για τα άτομα H των φαινυλικών δακτυλίων της PPh_3 . Τα παραπάνω δεδομένα είναι ενδεικτικά τόσο της ισχυρής αλληλεπίδρασης του διίμινο υποκαταστάτη με το ιόν $\text{Cu}(\text{I})$ όσο και της γειννίαςσης των A, B δακτυλίων με τους αντίστοιχους της PPh_3 (αλληλεπιδράσεις τύπου συσώρευσης).

4.4 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

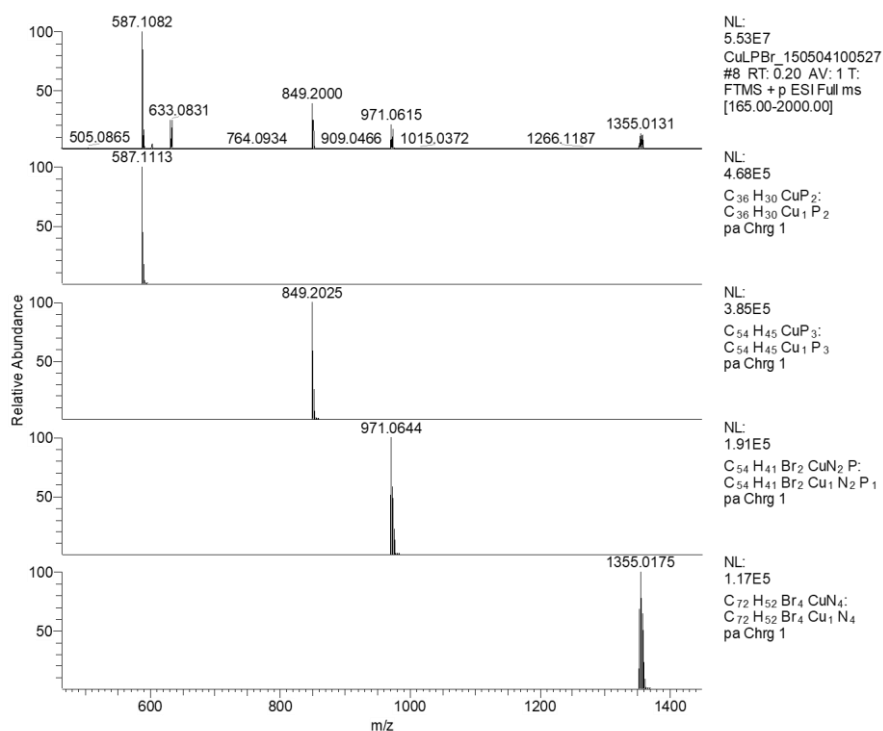
4.4.1 Χαρακτηρισμός με HR ESI-MS

Το φάσμα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR ESI-MS) του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (Σχήμα 4.23) καταγράφηκε σε διάλυμα ακετόνης-μεθανόλης 8:2 v/v. Τα κύρια συμπλέγματα (clusters) κορυφών εντοπίζονται σε λόγο $m/z = 1355,0131$, $971,0615$, $849,2000$ και $587,1082$ amu. Οι τέσσερις παραπάνω τιμές m/z αντιστοιχούν στους μοριακούς τύπους $\text{C}_{72}\text{H}_{52}\text{Br}_4\text{CuN}_4$, $\text{C}_{54}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{CuN}_2\text{P}$, $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{CuP}_3$ και $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CuP}_2$ αντίστοιχα. Σύγκριση των θεωρητικά παραγόμενων φασμάτων (με βάση τους παραπάνω τύπους) με το πειραματικό τόσο από άποψη μοριακής μάζας όσο και από άποψη ισοτοπικής κατανομής (Σχήμα 4.24), υποδεικνύει την ύπαρξη των θετικά φορτισμένων σωματιδίων (συμπλόκων) $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]^+$ και $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ αντίστοιχα.

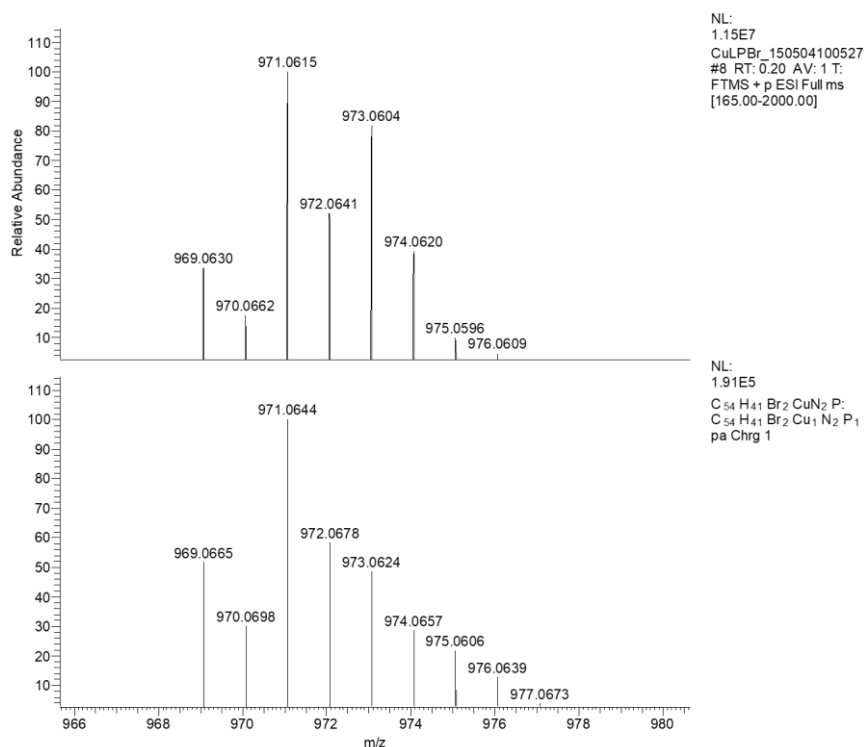


Σχήμα 4.23 Φάσμα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε διάλυμα ακετόνης-μεθανόλης 8:2 v/v

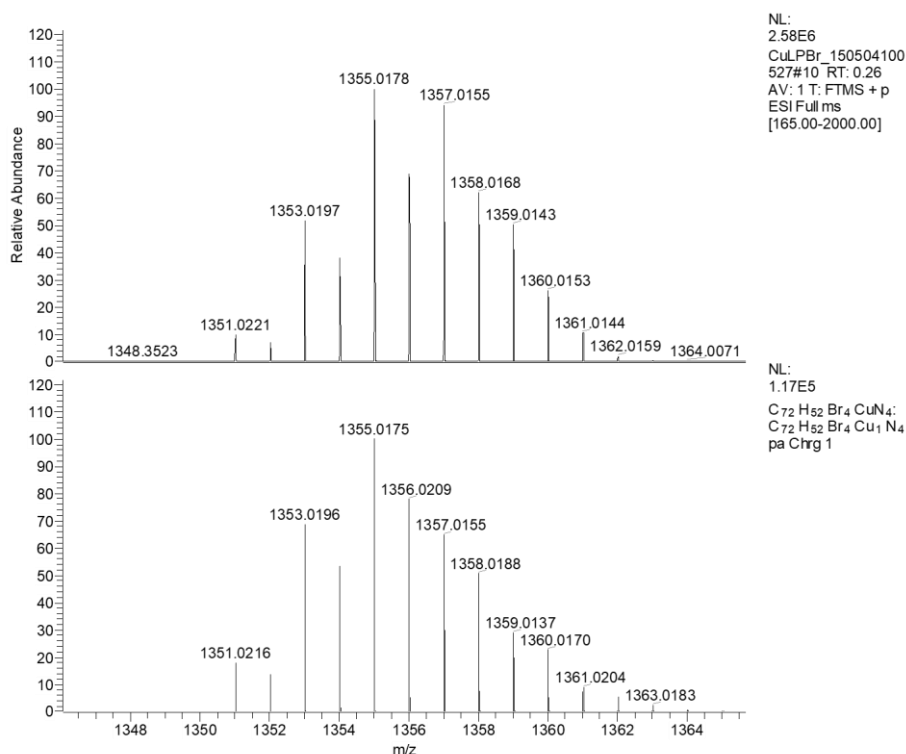
Οι παραπάνω διαπιστώσεις καθίστανται εμφανείς με την βοήθεια των παρακάτω σχημάτων (Σχήματα 4.25, 4.26). Και σε αυτή την περίπτωση είναι εμφανής η αστάθεια του συμπλόκου στο διάλυμα.



Σχήμα 4.24 Φάσματα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (από πάνω προς τα κάτω): 1^ο. πειραματικό, 2^ο. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CuP}_2$ ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$), 3^ο. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{CuP}_3$ ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]^+$), 4^ο. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{54}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{CuN}_2\text{P}$ ($[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]^+$) και 5^ο. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{72}\text{H}_{52}\text{Br}_4\text{CuN}_4$ ($[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$)



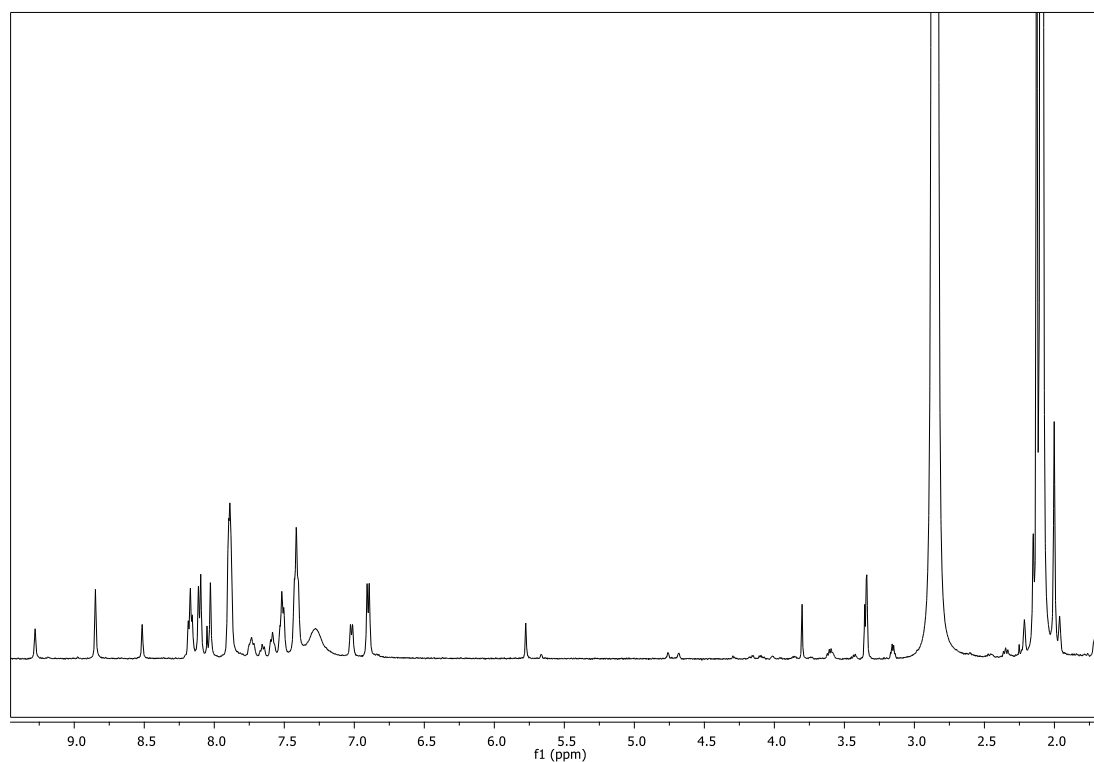
Σχήμα 4.25 Φάσματα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (από πάνω προς τα κάτω): 1^ο. πειραματικό, 2^ο. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{54}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{CuN}_2\text{P}$ ($[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]^+$)



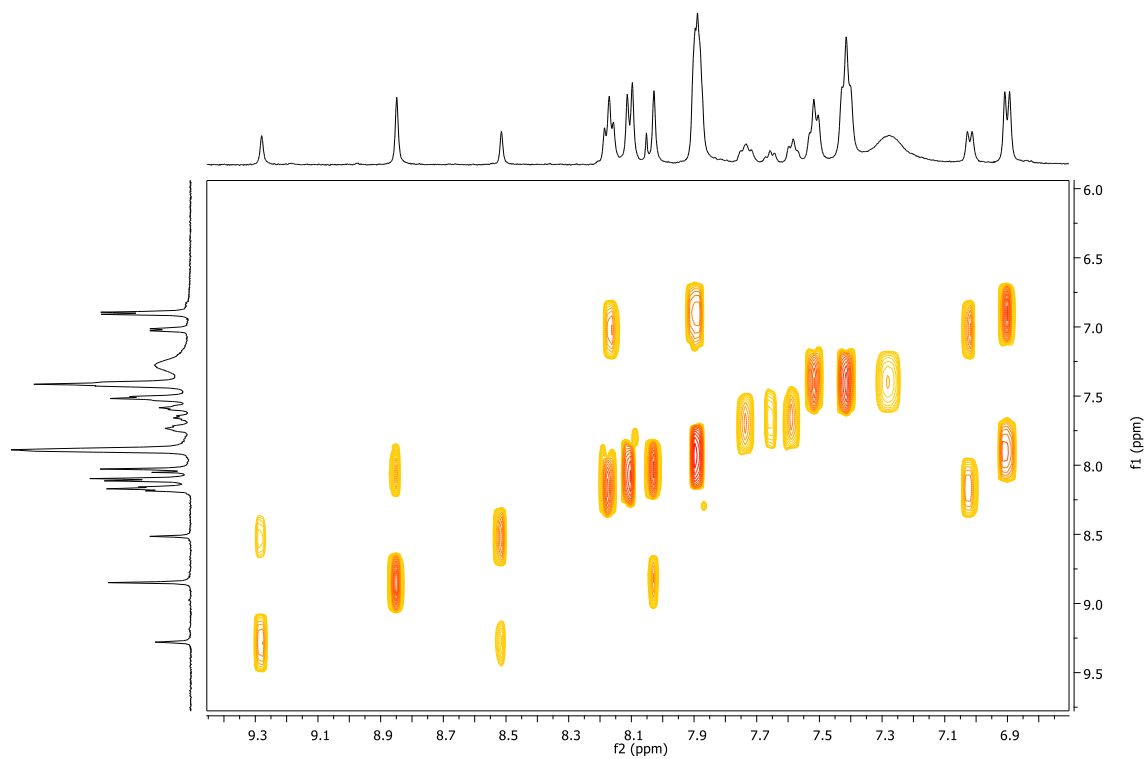
Σχήμα 4.26 Φάσματα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]\text{BF}_4$ (από πάνω προς τα κάτω): 1°. πειραματικό, 2°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{72}\text{H}_{52}\text{Br}_4\text{CuN}_4$ ($[\text{Cu}(\text{L}2)_2]^+$)

4.4.2 Χαρακτηρισμός με NMR (^1H , COSY, TOCSY, HSQC, HMBC)

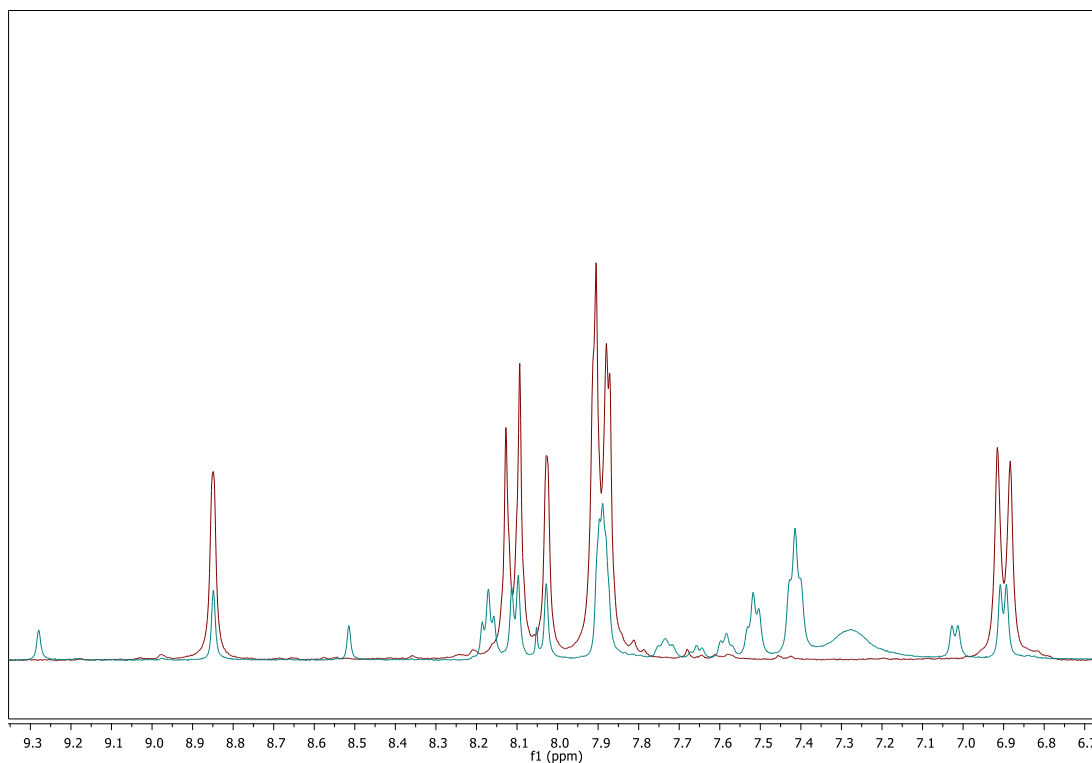
Το φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L}1)(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (Σχήμα 4.27) καταγράφηκε αμέσως μετά τη διάλυση του στερεού που προκύπτει μετά τη συνθετική πορεία σε acetone- d_6 . Ενδεικτικά παραθέτουμε και το φάσμα COSY (αρωματική περιοχή, Σχήμα 4.28). Έχοντας υπόψιν ότι ένα από τα προϊόντα διάσπασης του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ είναι το $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]^+$ καταγράψαμε και το αντίστοιχο φάσμα του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]\text{BF}_4$. Και τα δύο απεικονίζονται στο Σχήμα 4.29 (με πράσινο χρώμα οι κορυφές συντονισμού των ατόμων H που αποδίδονται στο σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$, ενώ με κόκκινο χρώμα οι κορυφές συντονισμού του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]\text{BF}_4$ αντίστοιχα).



Σχήμα 4.27 Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε acetone-d_6

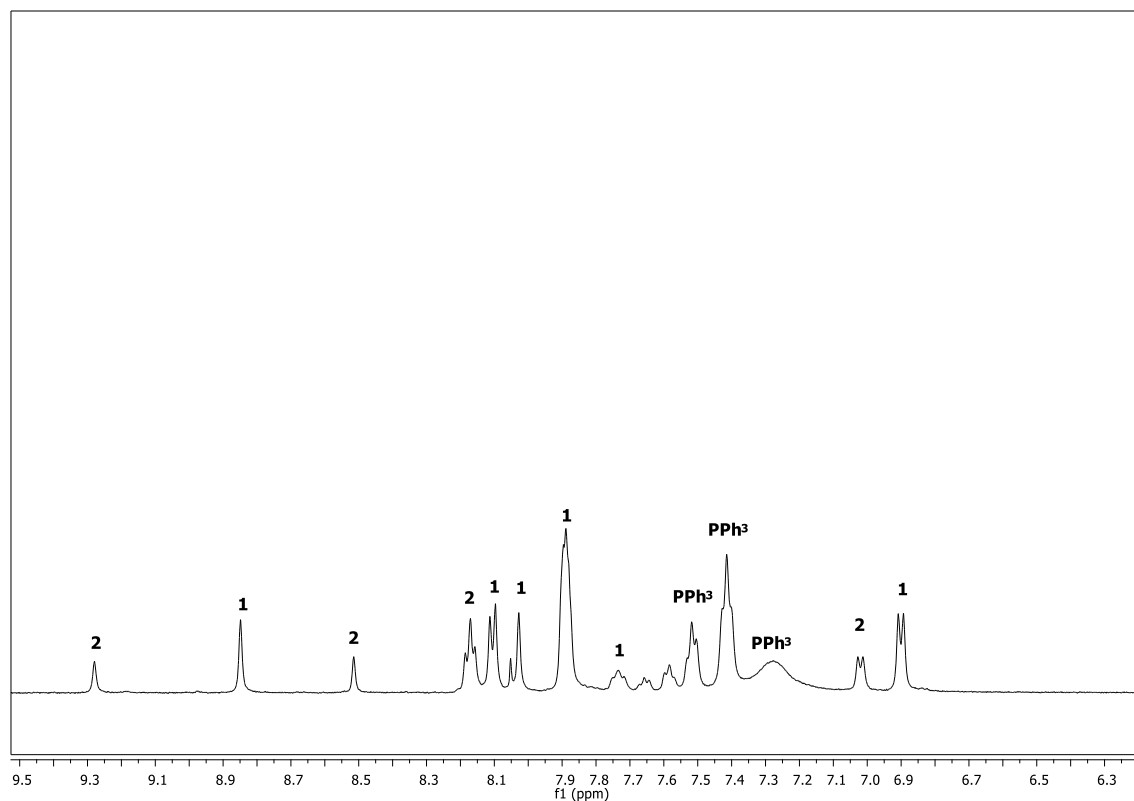


Σχήμα 4.28 Φάσμα ^1H - ^1H NMR COSY του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε acetone-d_6



Σχήμα 4.29 Φάσματα ^1H NMR (6,7 – 9,3 ppm του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (πράσινο) και του $[\text{Cu}(\text{L2})_2]\text{BF}_4$ (κόκκινο) σε acetone-d_6

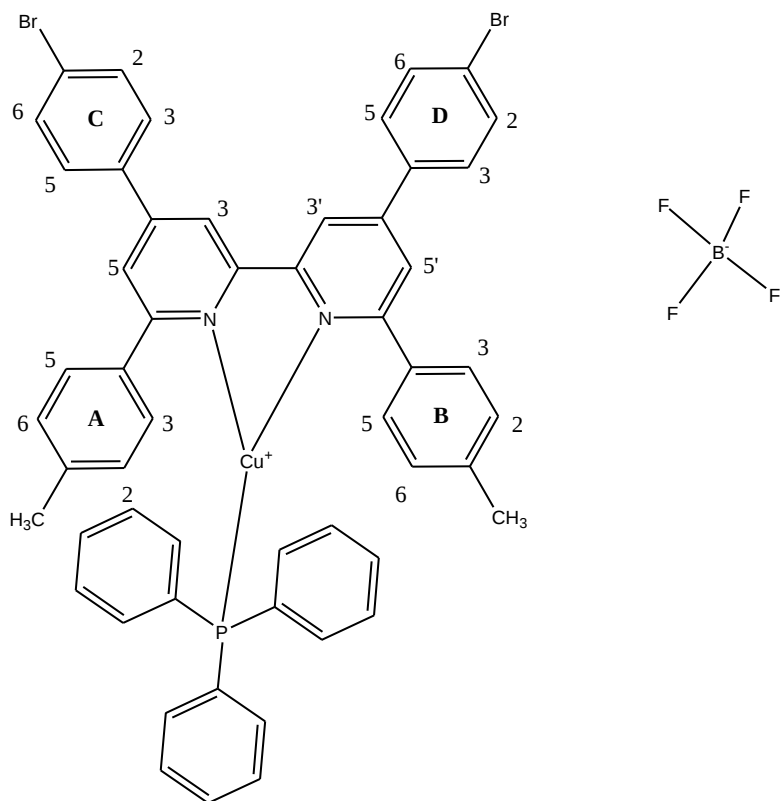
Με τη βοήθεια της παραπάνω σύγκρισης και των φασμάτων NMR 2-διαστάσεων κατέστη δυνατός ο πλήρης χαρακτηρισμός του συστήματος. Τα σχετικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4, ενώ στο Σχήμα 4.30 η απόδοση των κορυφών συντονισμού στα δυο κύρια χημικά είδη που υφίστανται στο διάλυμα ($1=[\text{Cu}(\text{L2})_2]\text{BF}_4$, $2=[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$).



Σχήμα 4.30 Φάσμα ^1H NMR (6,6 – 9,5 ppm) του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε acetone-d_6 . Ο αριθμός 1 χαρακτηρίζει τις κορυφές συντονισμού του ατόμων H του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$ που σχηματίζεται κατά την διάλυση του $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]^+$. Ο αριθμός 2 αντιστοιχεί στα σήματα του τελευταίου

Σε γενικές γραμμές ισχύουν οι παρατηρήσεις που διατυπώθηκαν στην προηγούμενη υποενότητα όσον αφορά τις χημικές μετατοπίσεις (bpy 3,3' και 5,5') που είναι ενδεικτικές τόσο της ένταξης του Cu(I) με τον υποκαταστάτη όσο και των αλληλεπιδράσεων τύπου συσώρευσης μεταξύ των δακτυλίων A,B και των φαίνυλο- δακτυλίων της PPh_3 .

Πίνακας 4.4 Δεδομένα ^1H NMR (δ , ppm) των συμπλόκων $[\text{Cu}(\text{L2})_2]\text{BF}_4$ (1), $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (2) και του υποκαταστάτη L2 σε acetone-d_6



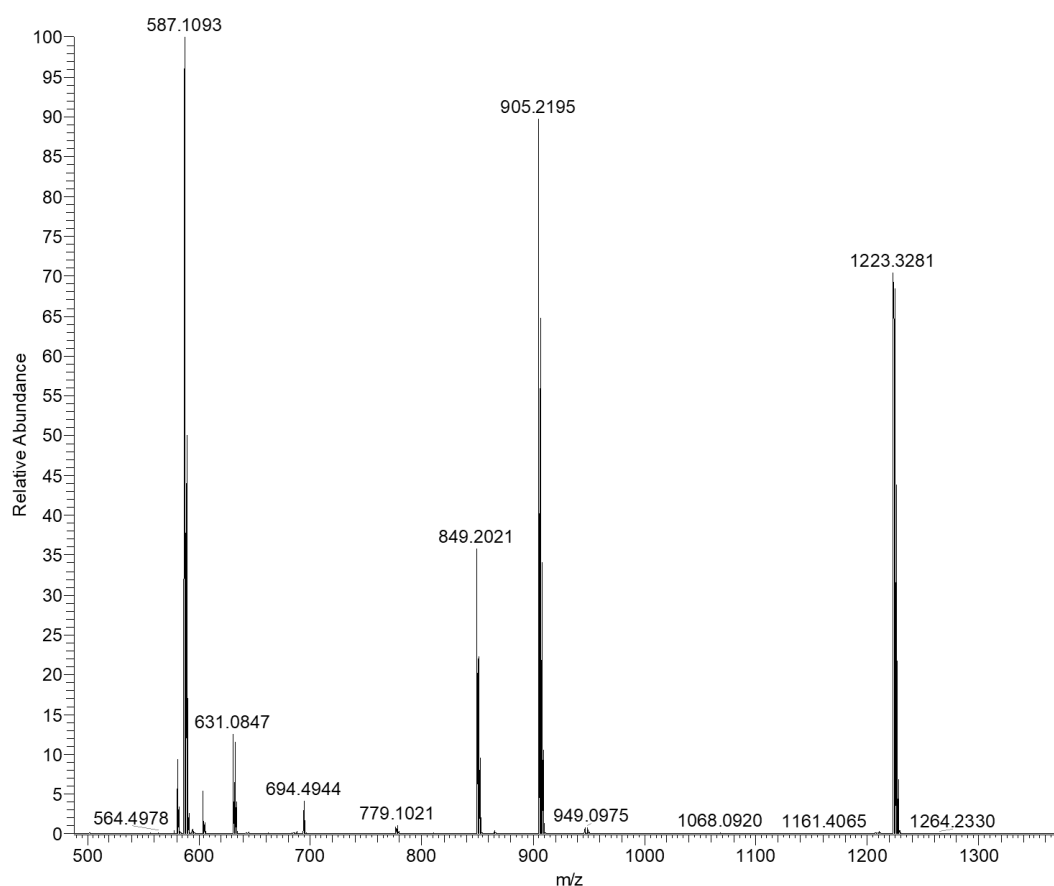
Άτομα H	L2	$[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$ (1)	$[\text{Cu}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]^+$ (2)	$\Delta\delta(1)^*$	$\Delta\delta(2)^*$
2-2' bpy 3, 3'	8,94	8,85	9,28	-0,09	+0,34
2-2' bpy 5, 5'	8,32	8,02	8,51	-0,02	+0,47
A, B (3, 5)	8,34	7,89	8,17	-0,45	-0,17
A, B (2, 6)	7,42	6,90	7,02	-0,52	-0,40
A, B -CH ₃	2,48	2,00	2,09	-0,48	-0,37
C, D (3, 5)	8,03	8,11	8,05	+0,08	+0,02
C, D (2, 6)	7,84	7,88	7,89	+0,04	+0,05
PPh_3 (7.34)			7,52/7,42/7,28		

* $\Delta\delta = \delta_{\text{συμπλόκου}} - \delta_{\text{υποκαταστάτη}}$.

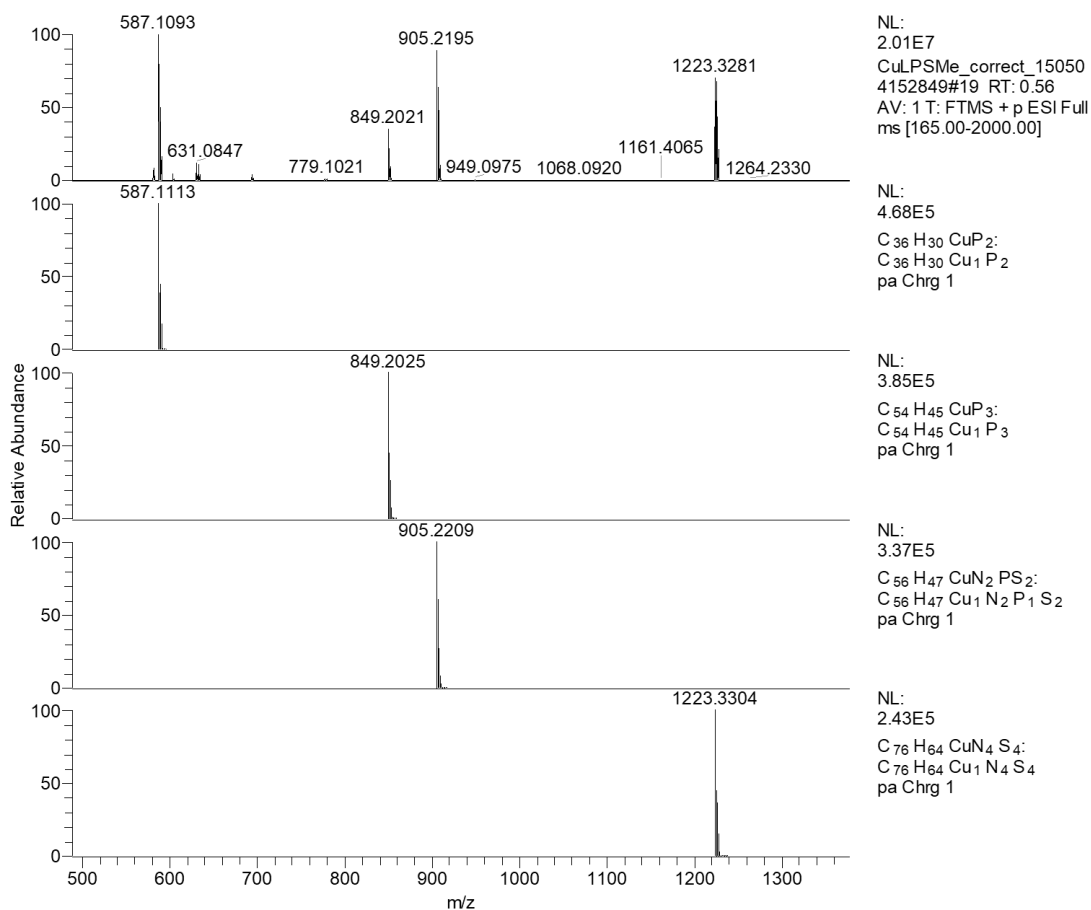
4.5 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{CuL4}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

4.5.1 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS

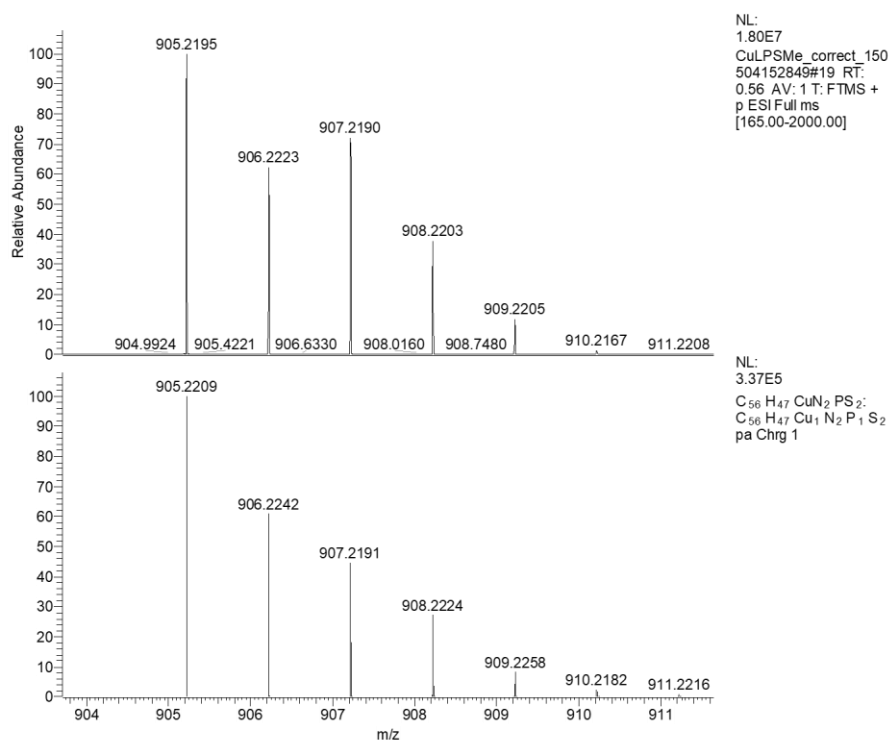
Το φάσμα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR ESI-MS) του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (Σχήμα 4.31) καταγράφηκε σε διάλυμα ακετόνης-μεθανόλης 8:2 v/v. Τα κύρια συμπλέγματα (clusters) κορυφών εντοπίζονται σε λόγο $m/z = 1223, 3281, 905.2195, 849, 2021$ και $587, 1093$ amu. Οι τέσσερις παραπάνω τιμές m/z αντιστοιχούν στους μοριακούς τύπους $\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{CuN}_4\text{S}_4$, $\text{C}_{56}\text{H}_{47}\text{CuN}_2\text{PS}_2$, $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{CuP}_3$ και $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CuP}_2$ αντίστοιχα. Σύγκριση των θεωρητικά παραγόμενων φασμάτων (με βάση τους παραπάνω τύπους) με το πειραματικό τόσο από άποψη μοριακής μάζας όσο και από άποψη ισοτοπικής κατανομής (Σχήμα 4.32), αποκαλύπτει την ύπαρξη των θετικά φορτισμένων σωματιδίων (συμπλόκων) $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{Cu}(\text{L4})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]^+$ και $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (Σχήματα 4.33, 4.34). Τα τρία τελευταία αποτελούν πιθανότατα προϊόντα διάσπασης του πρώτου όπως υποδεικνύει και η NMR μελέτη που ακολουθεί.



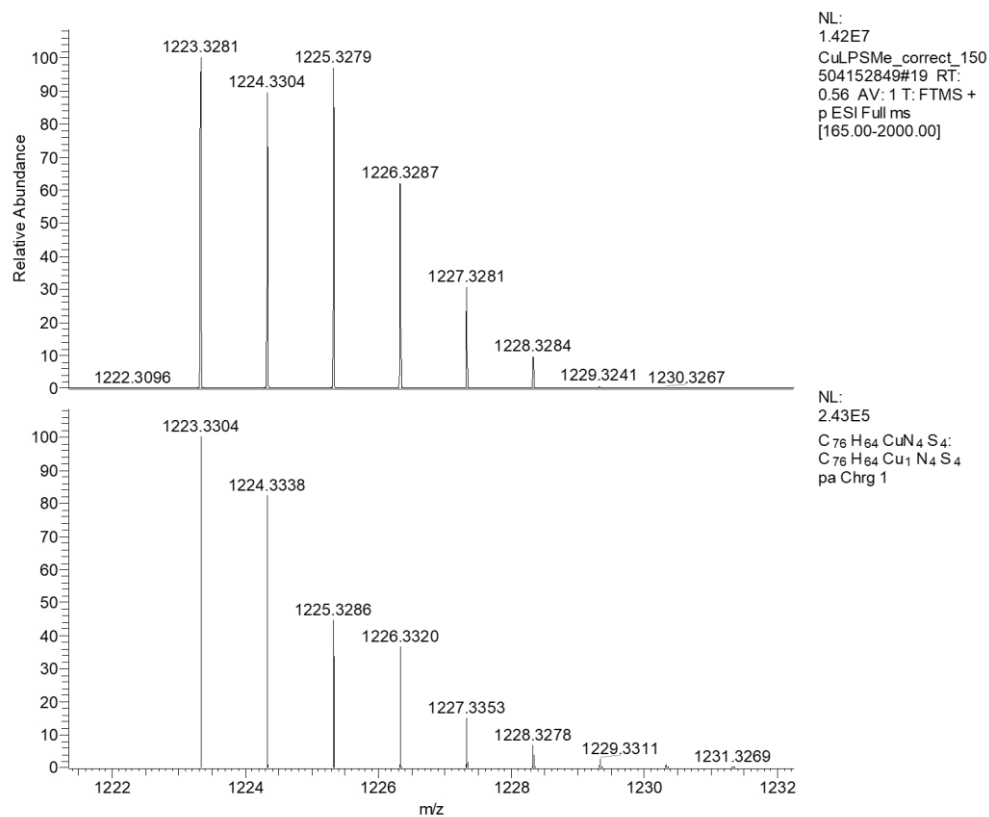
Σχήμα 4.31 Φάσμα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε διάλυμα ακετόνης-μεθανόλης 8:2 v/v



Σχήμα 4.32 Φάσματα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (από πάνω προς τα κάτω): 1°. πειραματικό, 2°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CuP}_2$ ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$), 3°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{CuP}_3$ ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]^+$), 4°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{54}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{P}$ ($[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]^+$) και 5°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{CuN}_4\text{S}_4$ ($[\text{Cu}(\text{L4})_2]^+$)



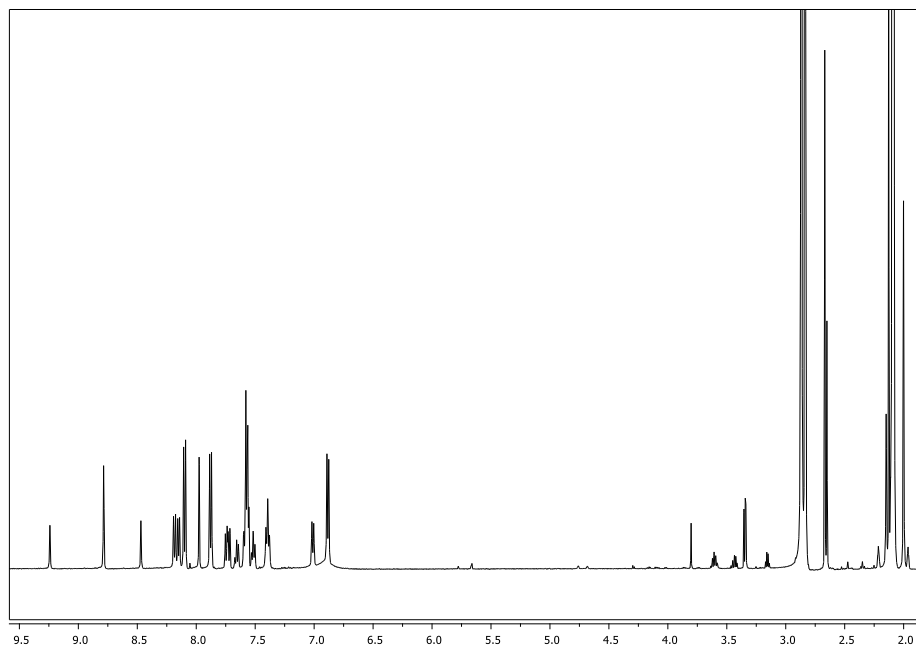
Σχήμα 4.33 Φάσματα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (από πάνω προς τα κάτω): 1°. πειραματικό, 2°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{56}\text{H}_{47}\text{CuN}_2\text{PS}_2$ ($[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]^+$)



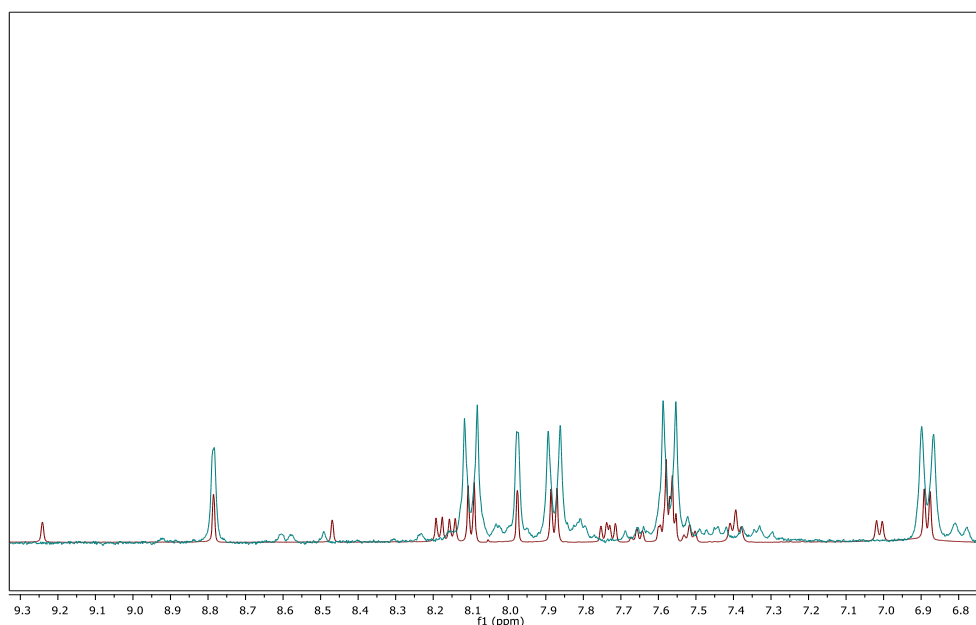
Σχήμα 4.34 Φάσματα HR ESI-MS του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L4})_2]\text{BF}_4$ (από πάνω προς τα κάτω): 1°. πειραματικό, 2°. θεωρητικά υπολογιζόμενο με βάση το μοριακό τύπο $\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{CuN}_4\text{S}_4$ ($[\text{Cu}(\text{L4})_2]^+$)

4.5.2 Χαρακτηρισμός με NMR (^1H , COSY, TOCSY, HSQC, HMBC)

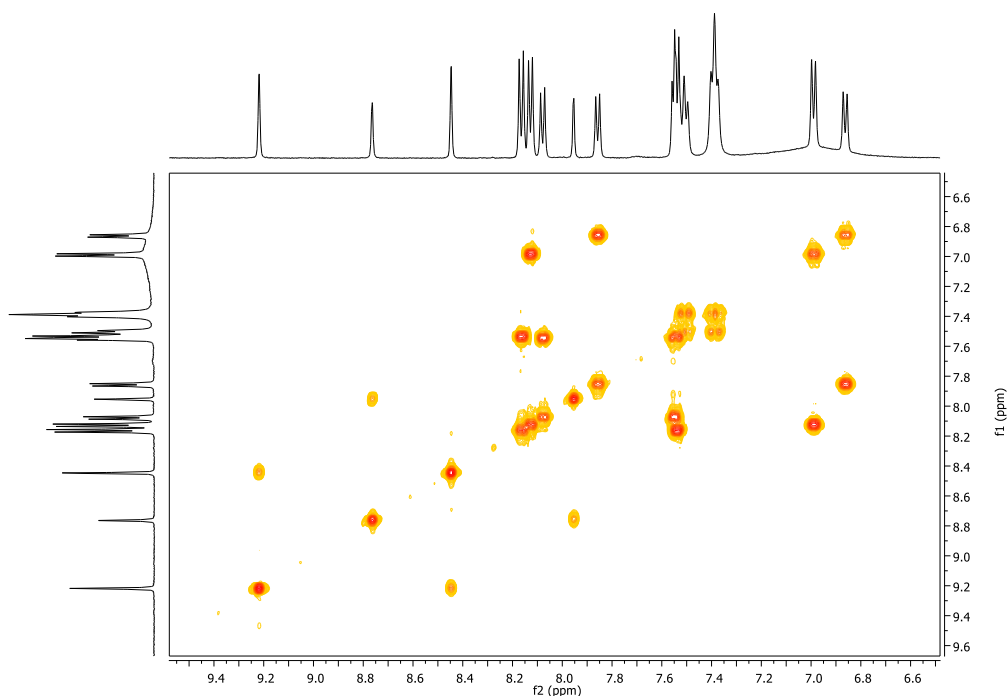
Ακολουθώντας την ίδια πορεία και για τον εν λόγω σύμπλοκο καταγράψαμε τα φάσματα ^1H NMR των $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ και $[\text{Cu}(\text{L4})_2]\text{BF}_4$ (Σχήματα 4.35 και 4.36) σε acetone- d_6 . Για τον πλήρη χαρακτηρισμό του συστήματος καταγράφηκαν και φάσματα δυο διαστάσεων (ενδεικτικά, Σχήμα 4.37).



Σχήμα 4.35 Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε acetone- d_6

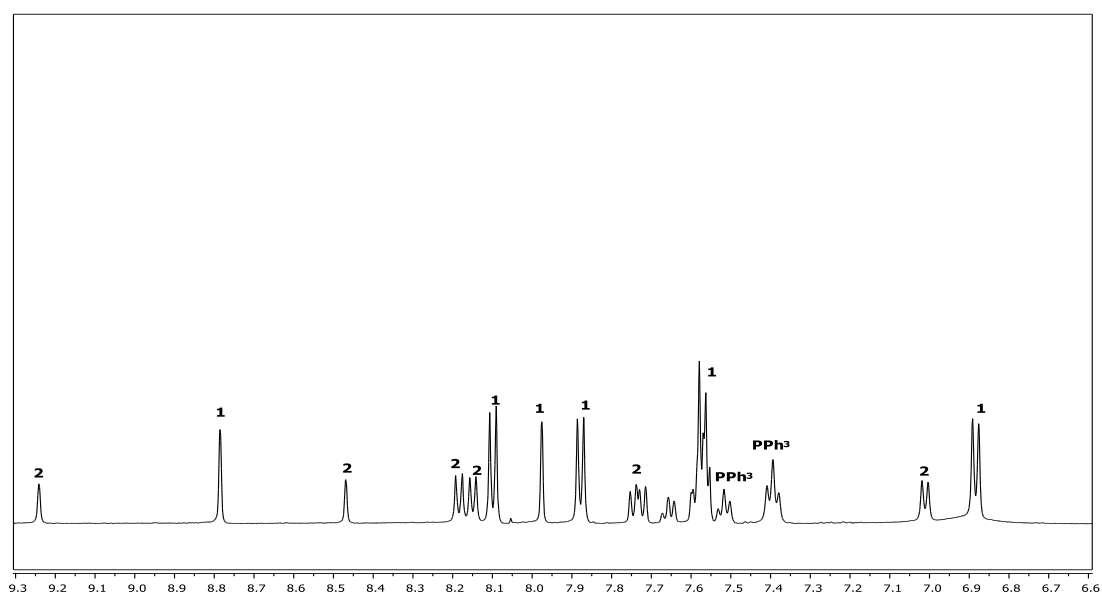


Σχήμα 4.36 Φάσματα ^1H NMR (6,8 – 9,3 ppm) του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (κόκκινο) και του $[\text{Cu}(\text{L4})_2]\text{BF}_4$ (πράσινο) σε acetone- d_6



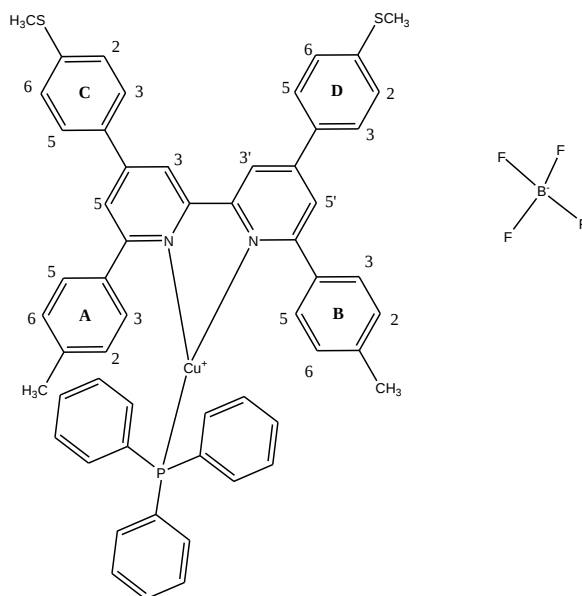
Σχήμα 4.37 Φάσμα ^1H - ^1H NMR COSY του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε acetone-d_6

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.38) απεικονίζεται η απόδοση των κορυφών συντονισμού στα δυο κύρια χημικά είδη που υφίστανται στο διάλυμα ($1=[\text{Cu}(\text{L4})_2]\text{BF}_4$ $2=[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$) ενώ στον Πίνακα 4.5 δίνονται τα σχετικά δεδομένα που προκύπτουν μετά την επεξεργασία όλων των φασμάτων.



Σχήμα 4.38 Φάσμα ^1H -NMR (6,6 – 9,5 ppm) του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε acetone-d_6 . Ο αριθμός 1 χαρακτηρίζει τις κορυφές συντονισμού του ατόμων H του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L4})_2]^+$ που σχηματίζεται κατά την διάλυση του $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]^+$. Ο αριθμός 2 αντιστοιχεί στα σήματα του τελευταίου

Πίνακας 4.5 Δεδομένα ^1H NMR (δ , ppm) των συμπλόκων $[\text{Cu}(\text{L4})_2]\text{BF}_4$ (1), $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (2) και του υποκαταστάτη L4 σε acetone- d_6

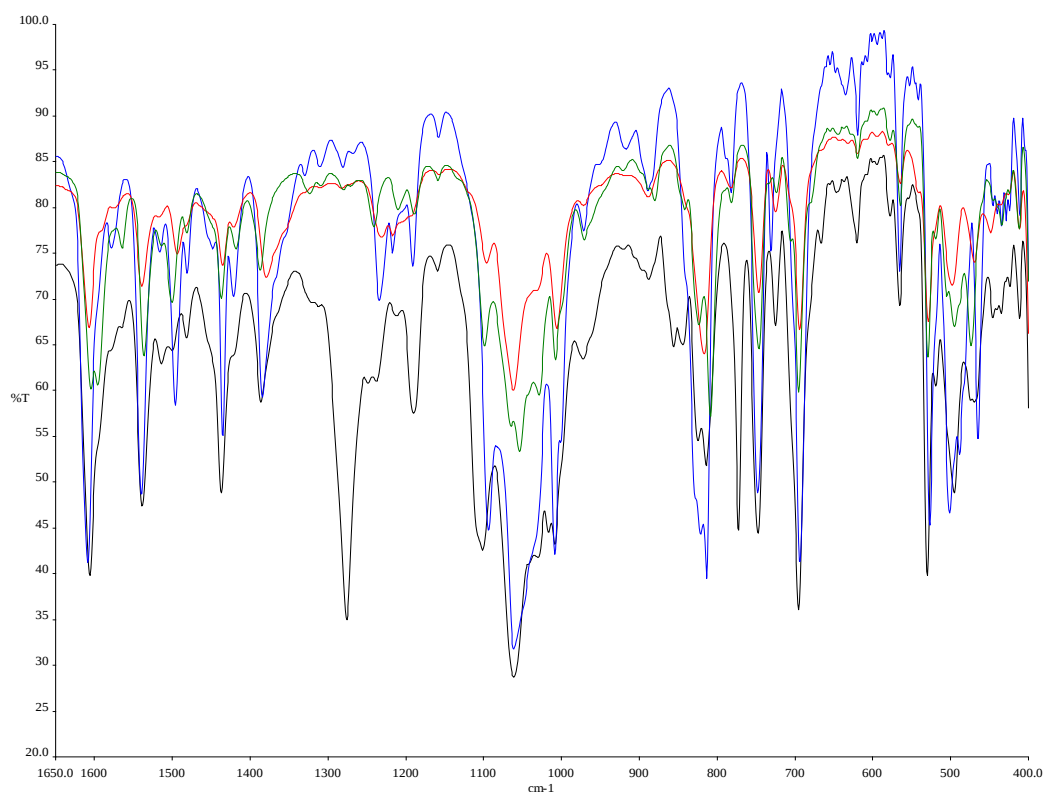


Άτομα H	L4	$[\text{Cu}(\text{L4})_2]\text{BF}_4$ (1)	$[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (2)	$\Delta\delta(1)^*$	$\Delta\delta(2)^*$
2-2' bpy 3, 3'	8,94	8,78	9,24	-0,16	+0,30
2-2' bpy 5, 5'	8,29	7,97	8,47	-0,32	+0,18
A, B (3, 5)	8,34	7,88	8,15	-0,46	-0,19
A, B (2, 6)	7,43	6,88	7,02	-0,55	-0,41
A, B -CH ₃	2,46	2,00	2,10	-0,46	-0,36
C, D (3, 5)	8,01	8,10	8,19	+0,09	+0,18
C, D (2, 6)	7,54	7,57	7,58	+0,03	+0,04
C, D SMe ₂	2,65	2,12	2,15	-0,53	-0,40
PPh ₃ (7.34) 30 ^H			7,40/7,52/ 7,66/ 7,73		

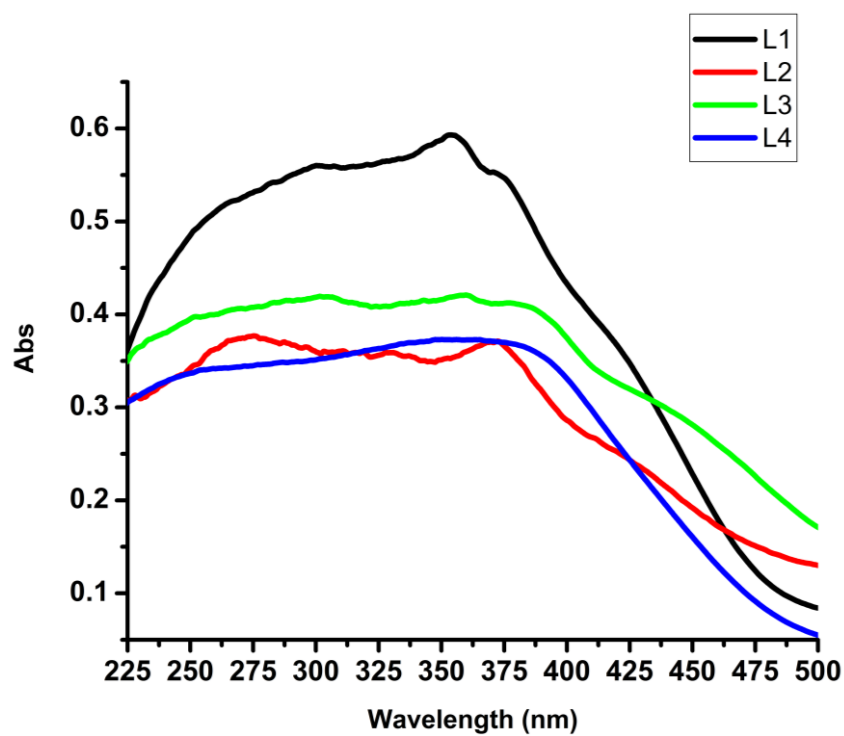
* $\Delta\delta$ = $\delta_{\text{συμπλόκου}} - \delta_{\text{υποκαταστάτη}}$.

Η σύγκριση των τιμών δ που αφορούν το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ με τις αντίστοιχες των L4 και PPh_3 του Πίνακα 4.5 (σημαντικές διαφορές τόσο στην χημική μετατόπιση των πρωτονίων του διπυριδυλικού δακτυλίου (3,3' και 5,5') όσο και στις αντίστοιχες των ατόμων H των δακτυλίων A,B (οι τελευταίες προς υψηλότερα πεδία)) επιβεβαιώνει τις διαπιστώσεις για όλα τα σύμπλοκα αυτής της ενότητας.

Προτού ολοκληρωθεί η συζήτηση για τα σύμπλοκα Cu(I) και ελλείψει κρυσταλλικής δομής για τα τρία τελευταία κρίνεται σκόπιμο σε αυτό το σημείο να παραθέσουμε και να συγκρίνουμε τα φάσματα απορρόφησης όλων στη στερεά φάση και συγκεκριμένα (α) υπερύθρου (ATR-IR) και (β) υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Τα παραπάνω δίνονται στα Σχήματα 4.39 και 4.40 αντίστοιχα.



Σχήμα 4.39 Φάσματα ATR-IR των συμπλόκων $[\text{Cu}(\text{L}_n)(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ ($n=1-4$) (1= μπλε, 2= κόκκινο, 3=μαύρο, 4= πράσινο)



Σχήμα 4.40 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis διαχυτικής ανάκλασης των στερεών $[\text{Cu}(\text{L}_n)(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ ($n=1-4$)

Εξετάζοντας τα φάσματα διαπιστώνουμε πως (α) Όλα τα σύμπλοκα απορροφούν στις ίδιες περίπου περιοχές μήκους κύματος (φάσματα απορρόφησης UV-Vis). Μεγαλύτερη ομοιότητα παρουσιάζεται στην περιοχή 350-400 nm (MLCT). Υπενθυμίζουμε το ίδιο χρώμα των συμπλόκων (β) Περίπου η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για τα φάσματα ATR-IR. Μικρές διαφορές παρατηρούνται μόνο μεταξύ του $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ και των υπολοίπων. Αυτό οφείλεται στην παρουσία της καρβοξυμεθυλ- ομάδας στον L3 (ταινία $\nu(\text{C-O}) \sim 1280 \text{ cm}^{-1}$). Έχοντας υπόψιν τα παραπάνω εκτιμούμε ότι τα σύμπλοκα είναι ισοδομικά.

Ολοκληρώνοντας τη συζήτηση σχετικά με τον χαρακτηρισμό των συμπλόκων Cu(I) της παρούσας διατριβής και συγκρίνοντας την συμπεριφορά τους σε διάλυμα μπορούμε να καταλήξουμε στα εξής γενικά συμπεράσματα:

(α) Όλα είναι ασταθή σε διαλύματα CHCl_3 ή ακετόνης. Κατά τη διάλυση τους αποκαθίσταται ισορροπία στην οποία συμμετέχει το δισηλικό σύμπλοκο κατιόν τύπου $[\text{Cu}(\text{Ln})_2]^+$ ($n=1-4$) καθώς και σύμπλοκα τύπου $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_x]^+$ ($x=2-3$). Αυτός είναι εξάλλου και ο λόγος για τον οποίο τα σύμπλοκα αυτού του τύπου δεν μπορούν να απομονωθούν άμεσα μετά τη συνθετική πορεία σε χλωριωμένους διαλύτες και απαιτείται επεξεργασία του προκύπτοντος στερεού (μίγματος) με κατάλληλο διαλύτη στον οποίο μόνο αυτά παρουσιάζουν μειωμένη διαλυτότητα. Η αναλογία των δυο κύριων χημικών ειδών $[\text{Cu}(\text{Ln})(\text{PPh}_3)]^+$ και $[\text{Cu}(\text{Ln})_2]^+$ σε διάλυμα φαίνεται να εξαρτάται από τη φύση του διαλύτη (CHCl_3 , ακετόνη) και από την υποκατάσταση του των C,D-δακτυλίων στη θέση 1 (-Cl, -Br, -COOMe, -SMe). Για παράδειγμα, τα φάσματα NMR του $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ καταγράφηκαν σε CDCl_3 όπου η μοριακή του αναλογία σε σχέση με τα προϊόντα διάσπασης είναι η μέγιστη. Τα φάσματα των υπολοίπων καταγράφηκαν σε acetone-d_6 καθώς σε CDCl_3 υπερισχύει κατά πολύ το $[\text{Cu}(\text{Ln})_2]^+$ ($n=1,2,4$). Και μεταξύ τους όμως παρατηρείται διαφοροποίηση (επίδραση υποκατάστασης)

(β) Η επεξεργασία των δεδομένων NMR αποκάλυψε την ισχυρή δέσμευση του διίμινο υποκαταστάτη με το ιόν Cu(I) καθώς και αλληλεπιδράσεις τύπου συσώρευσης μεταξύ των φαινυλικών δακτυλίων της PPh_3 και των δακτυλίων A,B των υποκαταστατών όπως ακριβώς συμβαίνει και στη στερεά φάση (σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$)

Η μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των συμπλόκων Cu(I) θα παρουσιαστεί στο επόμενο κεφάλαιο και θα περιοριστεί στη στερεά φάση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

5.1 Μελέτη συμπλόκων Ir(III)

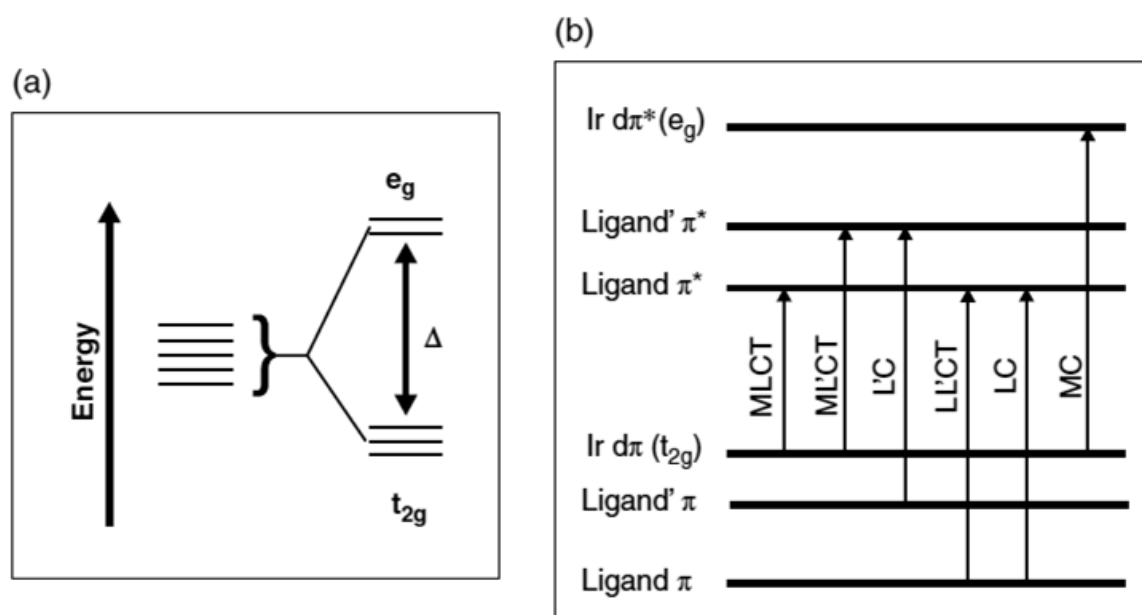
5.1.1 Εισαγωγή

Ανάμεσα στα σύμπλοκα όλων των στοιχείων μετάπτωσης, αυτά που έχουν μελετηθεί περισσότερο και χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές που αξιοποιούν το φαινόμενο της φωταύγειας είναι αυτά του Ir(III). Τα τελευταία παρουσιάζουν αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά, όπως:

- Εντυπωσιακή ποικιλομορφία με χρήση υποκαταστατών διαφόρων τύπων
- Χημική αδράνεια, καλή φωτοσταθερότητα και θερμική σταθερότητα
- Ικανότητα ρύθμισης του μήκος κύματος εκπομπής
- Ευκολία προσδιορισμού της θέσης και της φύσης της διεγερμένης κατάστασης
- Υψηλή κβαντική απόδοση φωσφορισμού (Φ_p)
- Ρυθμιζόμενος χρόνος ζωής φωσφορισμού (τ_p)
- Σημαντικές μετατοπίσεις Stokes

Τα παραπάνω είναι αποτέλεσμα της φύσης της διεγερμένης κατάστασης. Στα ιόντα Ir(III), η ισχυρή σύζευξη σπιν τροχιάς (Spin Orbit Coupling) προκαλείται από τα 5d τροχιακά του μετάλλου. Στα σύμπλοκα αυτά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1 (α) παρακάτω, η αλληλεπίδραση του Ir(III) με κατάλληλους υποκαταστάτες, οδηγεί στην άρση του εκφυλισμού των d τροχιακών και τη δημιουργία των τριών t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) και των δύο e_g (d_{z^2} ,

$d_{x^2-y^2}$) τροχιακών τα οποία διαχωρίζονται ενεργειακά κατά $\Delta=(\Delta_o=10 Dq)$. Το παραπάνω ποσό ενέργειας για το δεδομένο μεταλλικό ιόν και την οξειδωτική του κατάσταση εξαρτάται από την ισχύ του πεδίου των υποκαταστατών (φασματοχημική σειρά). Από την άλλη, με βάση τη θεωρία των μοριακών τροχιακών (MO) μπορούν να λάβουν χώρα πέντε ηλεκτρονικές μεταπτώσεις (Σχήμα 5.1 (β)): $\pi \rightarrow \pi^*$ του υποκαταστάτη (1LC), $d \rightarrow d$ του μετάλλου (MC), μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT), μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο (LMCT), και μεταφοράς φορτίου από υποκαταστάτη σε υποκαταστάτη (LL'CT).



Σχήμα 5.1 (α) Διάγραμμα τροχιακών ενός d^6 συμπλόκου σε οκταεδρικό πεδίο. (β) Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα Μ.Τ και τύποι μεταπτώσεων για κυκλομεταλλικά σύμπλοκα Ir(III) τύπου $[Ir(C^{\wedge}N)_2(L^{\wedge}X)]$, $C^{\wedge}N$ =κυκλομεταλλικός υποκαταστάτης και $L^{\wedge}X$ =υποκαταστάτης τύπου Y-X (διδοντικός, X,Y=O,N) [41]

Επιπλέον των παραπάνω μεταπτώσεων, η SOC ευνοεί τη διασυστημική διασταύρωση (ISC) από απλές σε απαγορευμένες κατά σπιν τριπλές διεγερμένες 3LC , 3MLCT , και $^3LL'CT$ καταστάσεις. Για τη χρήση ενός συμπλόκου Ir(III) ως φωτοεκπομπού, είναι επιθυμητή μεγάλη τιμή της ενέργειας Δ_o έτσι ώστε να αποφεύγεται η απόσβεση εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταξύ των d-d καταστάσεων του μετάλλου και των $^3LC/^3MLCT/^3LLCT$.

Η κβαντική απόδοση, Φ , ορίζεται ως ο λόγος του αριθμού των φωτονίων που εκπέμπονται προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφώνται. Αυτό μπορεί να εκφραστεί και ως το κλάσμα της σταθεράς ταχύτητας της διεργασίας ακτινοβόλου αποδιέγερσης (k_r)

προς το άθροισμα των σταθερών ταχύτητας ακτινοβόλου και μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης (k_{nr}) (Εξίσωση 5.1).

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad 5.1$$

Σύμφωνα με την εξίσωση 5.1, για να επιτευχθεί υψηλή Φ , είναι αναγκαίο είτε να αυξάνεται το k_r είτε να μειώνεται το k_{nr} .

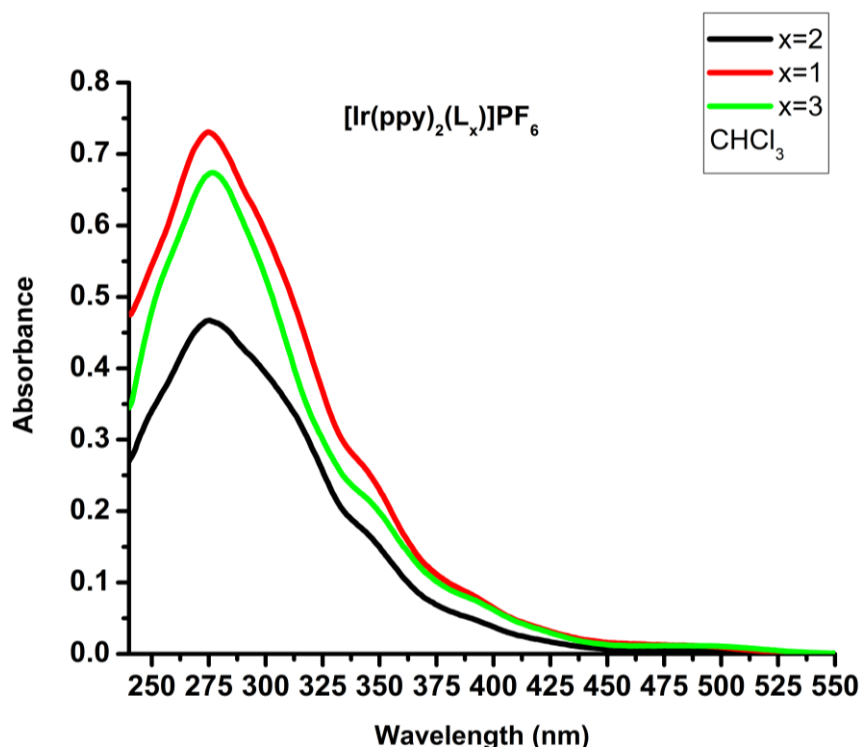
Η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης, και συνεπώς, τα μήκη κύματος εκπομπής είναι στενά συνδεδεμένα με την ενέργεια της χαμηλότερης ενεργειακά διεγερμένης κατάστασης (S_1) η οποία μπορεί να δημιουργηθεί είτε με μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη είτε μεταξύ υποκαταστατών είτε συνδυασμού μεταξύ τους.

Με μια πρώτη προσέγγιση, η ρύθμιση του μήκους κύματος εκπομπής της ακτινοβολίας συνδέεται απλά με τις ενέργειες των υψηλότερα κατειλημμένων μοριακών τροχιακών (HOMO) και των χαμηλότερα μη κατειλημμένων (LUMO). Συνήθως, στα σύμπλοκα του Ir(III) που περιέχουν κυκλομεταλλικούς υποκαταστάτες, τα LUMO εντοπίζονται πάντα στους τελευταίους. Πιο περίπλοκη είναι η φύση των HOMO αφού συνήθως προκύπτουν από μίξη των $d\pi$ τροχιακών του μετάλλου και των αντίστοιχων του άρυλο- δακτυλίου) [61,131–135]. Οι φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων τύπου $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L}^{\wedge}\text{X})]$ και $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3]$ καθορίζονται κυρίως από τη φύση των $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ υποκαταστατών εφόσον η ενέργεια της τριπλής κατάστασης του $\text{L}^{\wedge}\text{X}$ είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του τμήματος $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2$.

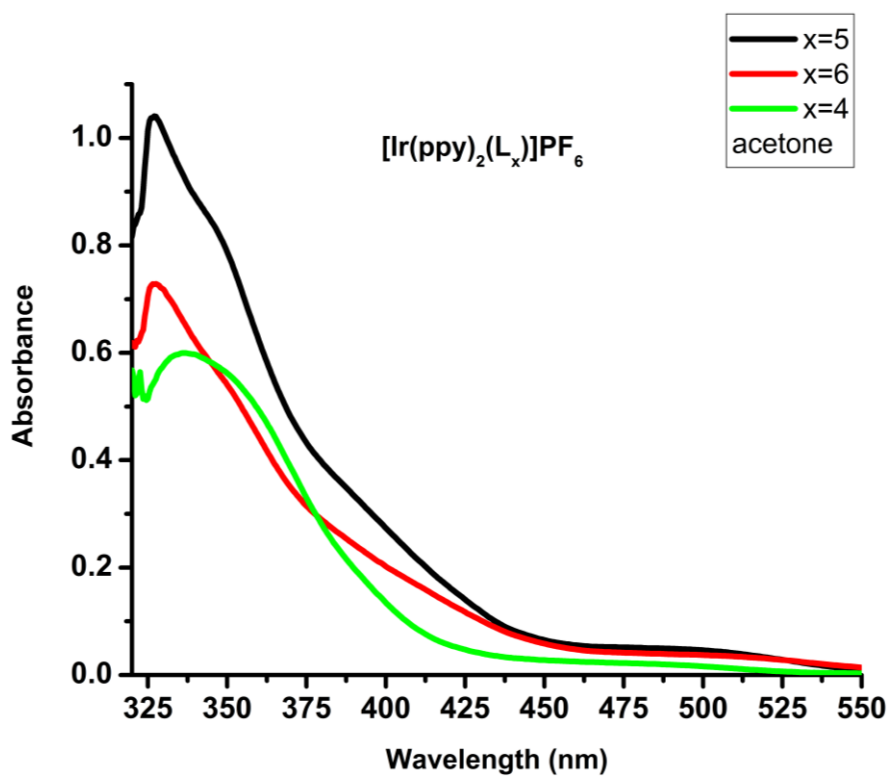
Συμπερασματικά, σύμπλοκα αυτού του τύπου είναι δυνατόν να διαθέτουν τις επιθυμητές φωτοφυσικές ιδιότητες για να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές (π.χ. OLEDs), αφού είναι εφικτό να τροποποιηθούν ανεξάρτητα μεταξύ τους, οι $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ και $\text{L}^{\wedge}\text{X}$ υποκαταστάτες [41].

5.1.2 Φάσματα απορρόφησης συμπλόκων Ir(III)

Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis των συμπλόκων $[\text{Ir}(\text{L1})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{L2})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ και $[\text{Ir}(\text{L3})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ που λήφθηκαν σε CHCl_3 (298K) παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2, ενώ τα δεδομένα από την επεξεργασία τους στον Πίνακα 5.1. Αντίστοιχα, τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis των συμπλόκων $[\text{Ir}(\text{L4})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{L5})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ και $[\text{Ir}(\text{L6})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ που λήφθηκαν σε ακετόνη (298 K) παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3, ενώ τα σχετικά δεδομένα στον Πίνακα 5.1.



Σχήμα 5.2 Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων $[\text{Ir}(\text{L1})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ ($C=9,8 \times 10^{-6}$ M), $[\text{Ir}(\text{L2})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ ($C=7 \times 10^{-6}$ M) και $[\text{Ir}(\text{L3})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ ($C=9,8 \times 10^{-6}$ M) σε διάλυμα CHCl_3



Σχήμα 5.3 Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους - ορατού των συμπλόκων $[\text{Ir}(\text{L4})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ ($C=1,2 \times 10^{-5}$ M), $[\text{Ir}(\text{L5})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ ($C=3,8 \times 10^{-5}$ M) και $[\text{Ir}(\text{L6})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ ($C=2,8 \times 10^{-5}$ M), σε διάλυμα ακετόνης

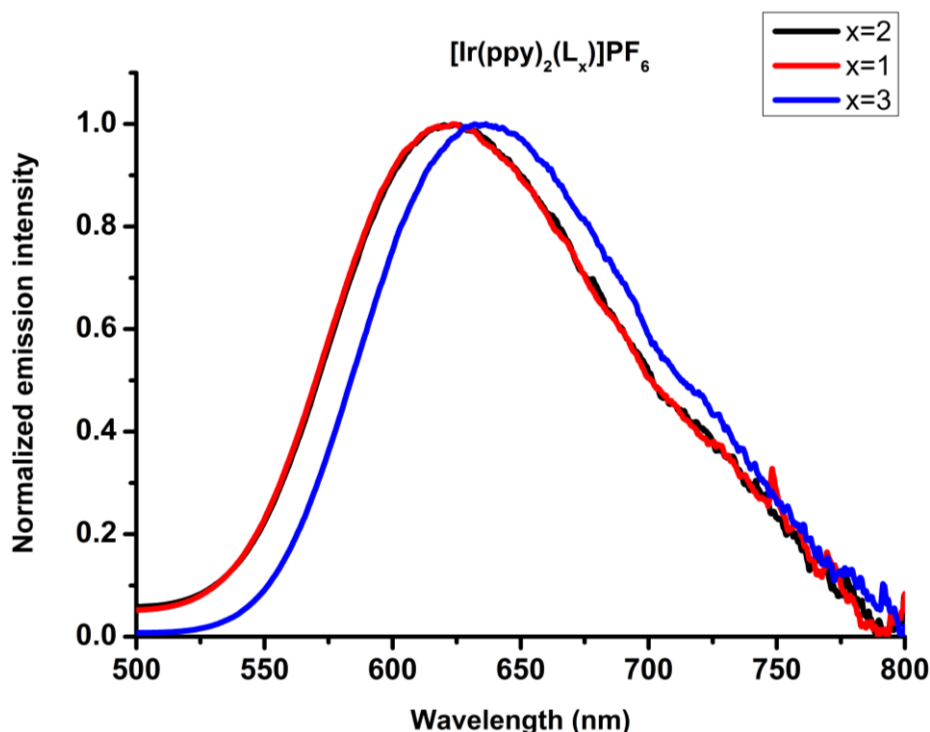
Σε όλα τα σύμπλοκα παρατηρούνται ισχυρές ταινίες απορρόφησης ($\epsilon = 27 - 75 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) στην περιοχή του φάσματος πριν τα 340 nm, που αποδίδονται σε σπιν επιτρεπτές π-π* μεταπτώσεις (^1LC) από τους ppy υποκαταστάτες ή/και τους Ln [136]. Ασθενείς, χαμηλότερης ενέργειας ταινίες απορρόφησης (340-460 nm) μπορούν να αποδοθούν σε $^1\text{MLCT}$ μεταπτώσεις [137,138]. Επίσης, στην περιοχή αυτή του φάσματος είναι δυνατόν να λάβουν χώρα κι άλλες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις όπως περιγράφονται στη σελίδα 192 [136]. Τέλος, οι πολύ ασθενείς ταινίες απορρόφησης στην περιοχή $\lambda > 450 \text{ nm}$ πιθανότατα αποδίδονται σε απαγορευμένες κατά σπιν μεταπτώσεις τύπου $^3\text{MLCT}$ όπως συνήθως συμβαίνει σε σύμπλοκα αυτού του τύπου [132]. Οι τελευταίες καθίστανται παρατηρήσιμες (αν και απαγορευμένες) λόγω του ισχυρής σύζευξης σπιν τροχιάς (SOC) ($\zeta_{\text{Ir}} = 3909 \text{ cm}^{-1}$) [139]. Θα πρέπει πάντως να σημειωθεί ότι οι τιμές ϵ που αναφέρονται στον πίνακα και αφορούν τις μεταπτώσεις μετά τα 450 nm είναι ιδιαίτερα υψηλές (τάξης μεγέθους $\sim 1-1,7 \times 10^3$). Λαμβάνοντας υπόψιν ότι οι αναμενόμενες (βιβλιογραφικές) αντίστοιχες τιμές κυμαίνονται στην περιοχή $80-250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [41] υποθέτουμε ότι θα πρέπει να υφίσταται επικάλυψη των $^1\text{MLCT}$ και $^3\text{MLCT}$ μεταπτώσεων στην υπό μελέτη περιοχή.

Πίνακας 5.1 Φασματοσκοπικά δεδομένα (UV-Vis) των συμπλόκων Ir(III)

Σύμπλοκα Ir(III)	Διαλύτης	Απορρόφηση λ_{max} , nm	ϵ $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
[Ir(L1)(ppy) ₂] ₂ PF ₆	CHCl ₃	276	74429
		349 (sh)	24000
		391 (sh)	8378
		474 (br)	1504
[Ir(L2)(ppy) ₂] ₂ PF ₆	CHCl ₃	276	66729
		343(sh)	35264
		390	10600
		481(br)	1263
[Ir(L3)(ppy) ₂] ₂ PF ₆	CHCl ₃	276	68735
		349(sh)	20622
		392(sh)	7673
		474(br)	1340
[Ir(L4)(ppy) ₂] ₂ PF ₆	Me ₂ CO	337	50055
		470(br)	1560
[Ir(L5)(ppy) ₂] ₂ PF ₆	Me ₂ CO	327	27384
		348(sh)	21402
		482	1356
[Ir(L6)(ppy) ₂] ₂ PF ₆	Me ₂ CO	328	33217
		351(sh)	24310
		482(br)	1766

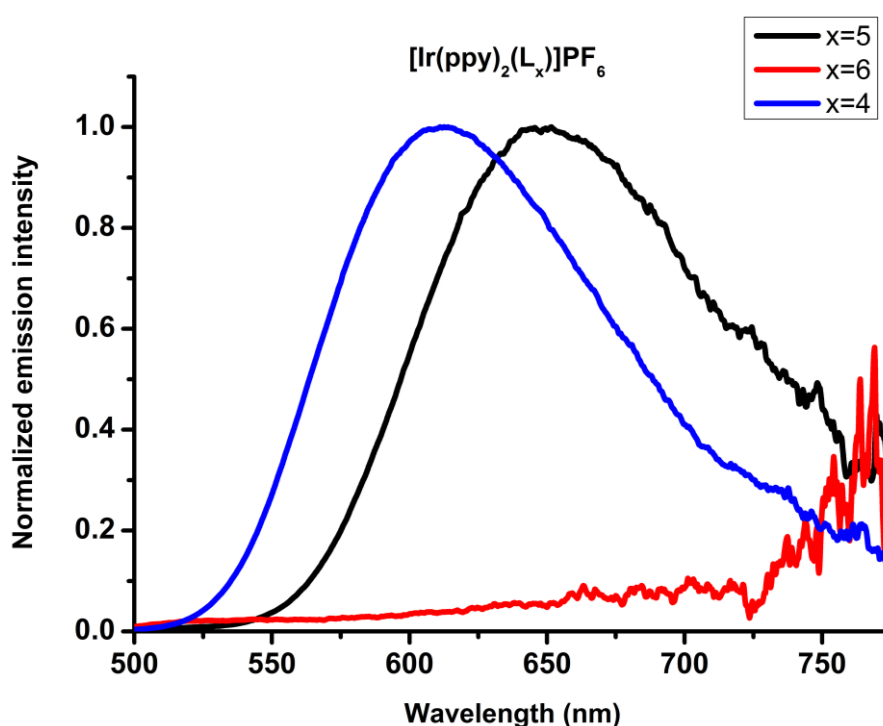
5.1.3 Φάσματα εκπομπής – Φωτοφυσικές ιδιότητες

Όλα τα μελετώμενα σύμπλοκα του Ir(III) που συντέθηκαν στο εργαστήριο παρουσιάζουν φωταύγεια σε διάλυμα, παρουσία αέρα (air-equilibrated) σε θερμοκρασία δωματίου (298 K) εκτός από ένα ($[\text{Ir}(\text{L6})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$). Στη βιβλιογραφία μέχρι σήμερα, για τα περισσότερα σύμπλοκα κατιόντα τύπου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ που έχουν μελετηθεί ως προς τις φωτοφυσικές τους ιδιότητες, οι μετρήσεις έχουν λάβει χώρα σε περιβάλλον απουσία O_2 (degassed solutions) και σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία (77 K) [78,81–84]. Ως εκ τούτου, καθίσταται δύσκολη η σύγκριση με τα δικά μας. Αξίζει να αναφερθεί πως σε παρόμοια σύμπλοκα που μελετήθηκαν από τον Francesco Barigelletti και την ομάδα του (2008) [139] τόσο σε air-equilibrated διαλύματα σε θερμοκρασία δωματίου, όσο και σε degassed στους 77 K βρέθηκε σημαντική διαφορά στις τιμές της κβαντικής απόδοσης (quantum yield) (Φ), και της διάρκειας ζωής (lifetime) (τ) της τριπλής κατάστασης. Συγκεκριμένα, στο σύμπλοκο $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{Hcmbpy})]\text{PF}_6$ όπου Hcmbpy= 4-carboxy-4'-methyl-2,2'-bipyridine, η κβαντική απόδοση από 3,7 % εκτοξεύεται στο 17 %, ενώ ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης (lifetime) αυξάνεται από 71,2 ns στα 2,9 μs [139].



Σχήμα 5.4 Φάσματα εκπομπής (250-500 nm) των συμπλόκων $[\text{Ir}(\text{L1})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{L2})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ και $[\text{Ir}(\text{L3})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ σε διάλυμα CHCl_3 με διέγερση στα 400 nm

Στο Σχήμα 5.4, απεικονίζονται τα φάσματα εκπομπής (διέγερση στα 400nm) των τριών συμπλόκων $[\text{Ir}(\text{L1})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{L2})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ και $[\text{Ir}(\text{L3})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ σε διάλυμα CHCl_3 . Η μέγιστη ένταση της (ισχυρής) εκπομπής εντοπίζεται σε τιμές λ_{max} 623, 624 και 635 nm αντίστοιχα (ερυθρή περιοχή). Στα σύμπλοκα αυτά η εκπομπή πιθανότατα αποδίδεται σε ακτινοβόλο αποδιέγερση από μια τριπλή κατάσταση ($^3\text{MLCT}$) στη βασική. Η συγκεκριμένη είναι αποτέλεσμα μεταπτώσεων μεικτού τύπου MLCT και LL'CT ($\text{L}'=\text{δίιμινο υποκαταστάτης}$) και μερικές φορές αναφέρεται ως MLL'CT. Είναι δε, η πιο συνηθισμένη μετάπτωση σε σύμπλοκα τύπου $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}-\text{N})]$ όπου N-N είναι ο δίιμινο υποκαταστάτης ή χρωμοφόρο [41,139].



Σχήμα 5.5 Φάσματα εκπομπής (250-500 nm) των συμπλόκων $[\text{Ir}(\text{L4})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{L5})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ και $[\text{Ir}(\text{L6})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ σε διάλυμα ακετόνης με διέγερση στα 400 nm

Στο Σχήμα 5.5, απεικονίζονται τα φάσματα εκπομπής των άλλων τριών συμπλόκων $[\text{Ir}(\text{L4})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{L5})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ και $[\text{Ir}(\text{L6})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ σε διάλυμα Me_2CO . Τα φάσματα λήφθηκαν με διέγερση (excitation) στα 400nm ενώ η μέγιστη ένταση της (ισχυρής) εκπομπής εντοπίζεται σε τιμές λ_{max} 613 και 647 nm για τα δυο πρώτα αντίστοιχα (ερυθρή περιοχή). Την πιο ισχυρή εκπομπή παρουσιάζει το σύμπλοκο $[\text{Ir}(\text{L4})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$. Η εκπομπή αυτή οφείλεται πιθανότατα σε ακτινοβόλο αποδιέγερση από μια τριπλή κατάσταση ($^3\text{MLCT}$) στη βασική όπως αναφέρθηκε και για τα προηγούμενα σύμπλοκα [139].

Το μήκος κύματος εκπομπής εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά HOMO-LUMO τροχιακών. Τα πρώτα περιλαμβάνουν τα dπ του μετάλλου και τροχιακά του αρυλο τμήματος της ppy ενώ τα δεύτερα αποτελούνται κυρίως από τροχιακά των υποκαταστατών (πυριδινο-δακτύλιος ppy + διίμινο υποκαταστάτης). Αντικατάσταση ενός εκ των ppy δακτυλίων στο σύμπλοκο Ir(ppy)₃ με το βοηθητικό (ancillary) υποκαταστάτη τύπου N[^]N (διιμίνη) αναμένεται να έχει επίδραση κυρίως στην ενεργειακή στάθμη των LUMO τροχιακών. Συγκεκριμένα, η παρουσία ηλεκτρονιοελκτικής υποκατάστασης στο διίμινο χρωμοφόρο οδηγεί σε ενεργειακή μείωση (σταθεροποίηση) των LUMO. Το ακριβώς αντίθετο αποτέλεσμα αναμένεται παρουσία ηλεκτρονιοδοτικών ομάδων. Η επίδραση του N[^]N (διιμίνη) στα HOMO είναι επίσης πιθανή αλλά σε μικρότερο βαθμό (με έμμεσο τρόπο). Ισχυρού πεδίου βοηθητικοί υποκαταστάτες σταθεροποιούν τα HOMO μόνο αν είναι ισχυροί π-δέκτες ενώ τα αποσταθεροποιούν αν είναι μόνο σ-δότες καθώς σε αυτή την περίπτωση αυξάνεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο ιόν Ir(III) [15,41].

Συγκρίνοντας το μήκος κύματος εκπομπής των συμπλόκων που συντέθηκαν με το αντίστοιχο του αρχέτυπου Ir(ppy)₃ (λ_{em}= 516 nm) παρατηρούμε μετατόπιση προς το ερυθρό κατά 100-140 nm. Για τους ηλεκτρονιοελκτικούς υποκαταστάτες L1(-Cl), L2(-Br), L3(-COOMe) και L5 (-CN) το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο σύμφωνα με όσα εκτέθηκαν πιο πάνω. Στις δυο τελευταίες περιπτώσεις (L3 και L5) και κυρίως με τον L5(-CN) παρατηρείται το μεγαλύτερο μήκος κύματος εκπομπής (μικρότερη ενεργειακή διαφορά HOMO-LUMO). Είναι λογικό να υποθέσουμε ότι λόγω των ισχυρών φαινομένων -I, -M (επαγωγικό, συζυγιακό) ο τελευταίος καθίσταται χειρότερος π-δέκτης με αποτέλεσμα την επιπρόσθετη αποσταθεροποίηση του HOMO τροχιακού (άρα επιφέρει και ενεργειακή μείωση στο LUMO και ενεργειακή αύξηση στο HOMO). Τέλος, για τον L4 (-SMe) παρατηρήθηκε το μικρότερο μήκος κύματος μεταξύ όλων, γεγονός που είναι σύμφωνο με όσα εκτέθηκαν πιο πάνω και την ηλεκτρονιοδοτική του συμπεριφορά (+M).

Οι κβαντικές αποδόσεις των συμπλόκων υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας ως πρότυπο το [Ru(bpy)₃]Cl₂ (Φ=0,028 σε H₂O και air equilibrated solution) χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 5.2:

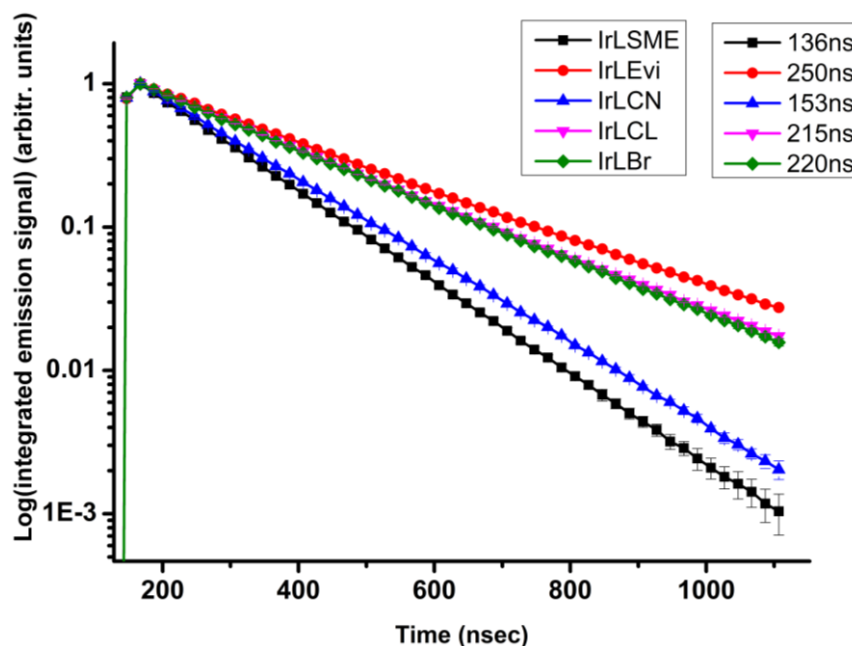
$$\Phi_s = \Phi_r (A_r/A_s)(I_s/I_r)(n_s/n_r)^2 \quad 5.2$$

Όπου, Φ οι κβαντικές αποδόσεις, A η απορρόφηση των διαλυμάτων, I η τιμή των ολοκληρωμάτων των ταινιών εκπομπής και n ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη (με δείκτη r συμβολίζονται οι τιμές του δείγματος αναφοράς (reference) ενώ με s οι αντίστοιχες του υπό

μελέτη δείγματος) [3] και αποτυπώνονται στον Πίνακα 5.2. Στον ίδιο πίνακα παρατίθενται και οι παρατηρούμενοι (πειραματικοί) χρόνοι ζωής της διεγερμένης κατάστασης (τ_{obs}) για τα σύμπλοκα. Για τον υπολογισμό των τελευταίων χρησιμοποιήθηκε το ολοκλήρωμα του σήματος εκπομπής I_t συναρτήσει του χρόνου (προσομοίωση με απλή εκθετική συνάρτηση της μορφής $y = A1 \cdot \exp(-t/\tau_{\text{obs}}) + y_0$, Σχήμα 5.6). Τέλος με βάση τις τιμές τ_{obs} και την κβαντική απόδοση είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι σταθερές k_r , k_{nr} και οι αντίστοιχοι χρόνοι τ_r , τ_{nr} (Πίνακας 5.3).

Πίνακας 5.2 Φωτοφυσικές ιδιότητες συμπλόκων Ir(III) N° 1

Σύμπλοκα Ir(III)	Διαλύτης	Emission λ_{max} , nm	Κβαντική Απόδοση Φ	Παρατηρούμενος (πειραματικός) χρόνος ζωής
				τ_{obs} , ns
[Ir(L1)(ppy) ₂] PF ₆	CHCl ₃	624	0,068	215
[Ir(L2)(ppy) ₂] PF ₆	CHCl ₃	623	0,058	220
[Ir(L3)(ppy) ₂] PF ₆	CHCl ₃	635	0,077	250
[Ir(L4)(ppy) ₂] PF ₆	Me ₂ CO	613	0,038	136
[Ir(L5)(ppy) ₂] PF ₆	Me ₂ CO	647	0,035	153



Σχήμα 5.6 Γραφική παράσταση του ολοκληρώματος του σήματος εκπομπής όλων των συμπλόκων του Ir(III) που μελετήθηκαν συναρτήσει του χρόνου (ns) (IrLSMe=IrL4, IrLeVi=IrLCN=IrL5, IrLCL=IrL1, IrLBr=IrL2)

Πίνακας 5.3 Φωτοφυσικές ιδιότητες συμπλόκων Ir(III) N° 2

Σύμπλοκα Ir(III)	Κβαντική Απόδοση Φ	Παρατηρούμενος (πειραματικός) χρόνος ζωής τ_{obs} , ns	k_r $\times 10^5$ s^{-1}	k_{nr} $\times 10^5$ s^{-1}	τ_r (μs)	τ_{nr} (μs)
[Ir(L1)(ppy) ₂]PF ₆	0,068	215	3,2	43,3	3,2	0,23
[Ir(L2)(ppy) ₂]PF ₆	0,058	220	2,6	42,8	3,8	0,23
[Ir(L3)(ppy) ₂]PF ₆	0,077	250	3,1	36,9	3,2	0,27
[Ir(L4)(ppy) ₂]PF ₆	0,038	136	2,8	70,7	3,6	0,14
[Ir(L5)(ppy) ₂]PF ₆	0,035	153	2,3	63,1	4,4	0,16

$$k_r = \Phi / \tau_{obs}, k_{nr} = (1-\Phi) / \tau_{obs}, \tau_r = (k_r)^{-1}, \tau_{nr} = (k_{nr})^{-1}$$

Προτού καταλήξουμε σε συμπεράσματα είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τα εξής:

Η κβαντική απόδοση Φ είναι συνάρτηση των τιμών k_r (σταθερά ταχύτητας ακτινοβόλου αποδιέγερσης) και k_{nr} (η αντίστοιχη μη ακτινοβόλου). Παράγοντες που επιδρούν θετικά (αύξηση) στην πρώτη οδηγούν σε αύξηση και της Φ υπό δεδομένες συνθήκες. Αντίστοιχα, αύξηση της k_{nr} οδηγεί σε μείωση της Φ.

Από τη μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων μεγάλου πλήθους φωταυγών συμπλόκων μετάλλων της δεύτερης και τρίτης σειράς μετάπτωσης [15,41] καθίσταται εμφανές ότι αύξηση της k_r υποδεικνύει αύξηση του χαρακτήρα ³MLCT της τριπλής κατάστασης, ενώ μείωση της (άρα μεγάλη αύξηση του χρόνου τ_r) παρατηρείται σε τριπλές καταστάσεις με χαρακτήρα κυρίως ³LC). Αυξημένες τιμές k_r σχετίζονται επίσης με σχετικά μεγάλες τιμές της ενεργειακής σχάσης μηδενικού πεδίου (ZFS) ως απόρροια της αποτελεσματικής σύζευξης σπιν τροχιάς (SOC) μεταξύ των τριών ενεργειακών επιπέδων της τριπλής και των υψηλότερα ενεργειακά απλών καταστάσεων. Οι τυπικές τιμές k_r για κυκλομεταλλικά σύμπλοκα Ir (απουσία O₂) είναι της τάξης των 10⁵ s⁻¹ και οι αντίστοιχες τιμές του χρόνου ζωής της ακτινοβόλου αποδιέγερσης (τ_r) κυμαίνονται μεταξύ 1-15 μs (300 K) [15,41,140].

Από την άλλη, όλες οι οδοί μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης συνεισφέρουν στην αύξηση της τιμής της σταθεράς k_{nr} και συνεπώς σε μείωση της κβαντικής απόδοσης Φ. Οι κυριότερες είναι: (α) Μετακίνηση προς το ερυθρό (αύξηση μήκους κύματος εκπομπής). Η k_{nr} αυξάνει όσο μετακινούμαστε προς την ερυθρά περιοχή του φάσματος καθώς μειώνεται η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της θεμελιώδους με τις διεγερμένες καταστάσεις. Έτσι ευνοείται σε μεγαλύτερο βαθμό η δονητική σύζευξη μεταξύ τους η οποία οδηγεί σε μη ακτινοβόλο αποδιέγερση (β) Απόσβεση φωταύγειας παρουσία O₂. Η συγκεκριμένη λαμβάνει χώρα λόγω

μεταφοράς ενέργειας από την τριπλή $^3\text{MLCT}$ του συμπλόκου στην τριπλή $^3\text{O}_2$ (και μετατροπή της στην $^1\text{O}_2$). Η απόσβεση είναι πιο έντονη όταν ο φωτοεκπομπός χαρακτηρίζεται από μεγάλο χρόνο ακτινοβόλου αποδιέγερσης. (γ) Αλληλεπίδραση του φωτοεκπομπού (στη διεγερμένη κατάσταση) με το διαλύτη (δημιουργία exciplex). Αυτή είναι και η πιο αποτελεσματική μεταξύ ηλεκτρονιόφιλων εκπομπών (συμπλόκων) και πυρηνόφιλων διαλυτών (δ) Αύξηση της θερμοκρασίας (κυρίως για μπλέ χρώματος εκπομπούς). Σε αυτή την περίπτωση η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε θερμική μεταφορά πληθυσμού από την εκπέμπουσα τριπλή κατάσταση (με κύριο χαρακτήρα MLCT) σε MC καταστάσεις (dd^* , καταστάσεις του πεδίου των υποκαταστατών, LF). Η γεωμετρία των τελευταίων διαφέρει κατά πολύ από την αντίστοιχη της θεμελιώδους κατάστασης με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η ακτινοβόλος αποδιέγερση (παραβίαση αρχής Frank-Condon). Για τη αποφυγή του παραπάνω φαινομένου απαιτούνται υποκαταστάτες που προκαλούν μεγάλη σχάση πεδίου έτσι ώστε τα $\text{Ir}(d\pi^*)$ (eg) τροχιακά να είναι ενεργειακά μη προσβάσιμα σε θερμοκρασία δωματίου. Οι τιμές k_{nr} χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο εύρος της τάξης 10^4 - 10^6 s^{-1} . [41,141].

Έχοντας υπόψιν τα παραπάνω είμαστε σε θέση να σχολιάσουμε τις τιμές του Πίνακα 5.3. Για υποβοήθηση της συζήτησης παραθέτουμε στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.4) τις φωτοφυσικές ιδιότητες επιλεγμένων συμπλόκων κατιόντων τύπου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ (όπου $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ =μόνο, δι-υποκατεστημένα παράγωγα της 2,2-διπυριδίνης) καθώς και του αρχέτυπου συμπλόκου $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ [15,139,142]. Τα σύμπλοκα κατιόντα επιλέχθηκαν ώστε να περιλαμβάνουν κυρίως κόκκινου χρώματος εκπομπούς όπως τα δικά μας.

Πίνακας 5.4 Φωτοφυσικές ιδιότητες επιλεγμένων συμπλόκων κατιόντων τύπου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$

Σύμπλοκο	Κβαντική Απόδοση Φ	λ_{em} (nm)	τ_{obs} (ns)	k_r $\times 10^5$ s^{-1}	k_{nr} $\times 10^5$ s^{-1}
(1) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})]^+$	0,019	624	69,5	2,7	141
(2) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{clpbpy})]^+$	0,023	645	135	1,7	72
(3) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{tpbpy})]^+$	0,031	630	160	1,9	61
(4) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{cpbpy})]^+$	0,017	660	125	1,4	79
(5) $\text{Ir}(\text{ppy})_3$	0,900	519	1600	5,9	0,6

Hcmbpy= 4-carboxy-4'-methyl-2,2'-bipyridine, H₂dcbpy) 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, clpbpy= 4'-(4-chlorophenyl)-6'-phenyl-2,2'-bipyridine, tpbpy=4'-(4-tolyl)-6'-phenyl-2,2'-bipyridine, cpbpy= 4'-(4-carboxyphenyl)-6'-phenyl-2,2'-bipyridine. Τα δεδομένα αφορούν air-equilibrated διάλυμα CH_3CN , 298 K για το πρώτο, αποξυγονωμένα διαλύματα CH_3CN , 298 K για τα επόμενα τρία και αποξυγονωμένο διάλυμα CH_2Cl_2 , 298 K (τελευταίο) [139]

Οι κβαντικές αποδόσεις των συμπλόκων που συντέθηκαν είναι της τάξης $\Phi=0,035-0,077$ οι οποίες θεωρούνται υψηλές αν λάβουμε υπόψιν τις συνθήκες καταγραφής τους (παρουσία O_2 , 298 K). Μάλιστα σε ορισμένες περιπτώσεις είναι πολύ μεγαλύτερες και από τις αντίστοιχες κόκκινου χρώματος εκπομπών σε αποξηγώνωμένα διαλύματα (σύμπλοκα (2)-(4) του παραπάνω πίνακα). Ο παρατηρούμενος χρόνος ζωής τ_{obs} είναι επίσης μεγαλύτερος. Οι τιμές της σταθεράς ταχύτητας ακτινοβόλου αποδιέγερσης K_r ($2,3-3,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) είναι αναμενόμενες για σύμπλοκα αυτού του τύπου. Από την άλλη, οι τιμές του χρόνου ζωής τ_r (3,2-4,4 μs) είναι ενδεικτικές του $^3\text{MLCT}$ χαρακτήρα της διεγερμένης κατάστασης (φωσφορισμός) γεγονός που επιπρόσθετα υποδεικνύει αποτελεσματικό φαινόμενο SOC. Οι τιμές της σταθεράς k_{nr} (μη ακτινοβόλος αποδιέγερση) είναι σχετικά υψηλές ($\sim 30-70 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$), συγκρίσιμες με τα σύμπλοκα (2)-(4) του παραπάνω πίνακα (καταγραφή απουσία O_2) και πολύ μικρότερες σε σχέση με το (1), η τιμή του οποίου εξήχθη στις ίδιες συνθήκες με τα δικά μας. Με άλλα λόγια και αυτή η παράμετρος είναι καλύτερη στα υπό μελέτη σύμπλοκα. Οι σχετικά υψηλές τιμές της k_{nr} θα πρέπει να αποδίδονται σε μηχανιστικές οδούς που οδηγούν σε απόσβεση της φωταύγειας όπως αυτές που αναφέρθηκαν πιο πάνω (energy gap law, λόγω μετατόπισης στο ερυθρό, παρουσία O_2 , κλπ). Τέλος, η διαφορά των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των δυο τελευταίων συμπλόκων (με L4 και L5) σε σχέση με τα υπόλοιπα οφείλεται πιθανότατα σε απόσβεση της φωταύγειας λόγω του μεγαλύτερου πυρηνόφιλου χαρακτήρα του διαλύτη (ακετόνη) σε σχέση με το CHCl_3 .

Συμπερασματικά, τα σύμπλοκα που συντέθηκαν (μοναδικά στη βιβλιογραφία με τετραϋποκατεστημένη 2,2'-διπυριδίνη) είναι κόκκινου χρώματος τριπλής κατάστασης εκπομποί (όπως υποδεικνύουν οι υψηλές τιμές τ) με μεγάλο χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης και μετατοπίσεις Stokes της τάξης των 200 nm. Οι κβαντικές τους αποδόσεις αν και σχετικά μικρές (απόρροια των υψηλών τιμών k_{nr}) υπό τις συνθήκες που μελετήθηκαν (διάλυμα, παρουσία O_2 , 298 K) αναμένεται να είναι πολύ μεγαλύτερες στη στερεά φάση, απουσία O_2 και σε χαμηλή θερμοκρασία. Ανάλογες μεταβολές αναμένονται και στις τιμές της διάρκειας ζωής της τριπλής κατάστασης. Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή τις ενότητας οι παραπάνω ιδιότητες που διαθέτουν τα σύμπλοκα που συντέθηκαν είναι επιθυμητές για τη χρήση τους σε εφαρμογές που αξιοποιούν το φαινόμενο της φωταύγειας.

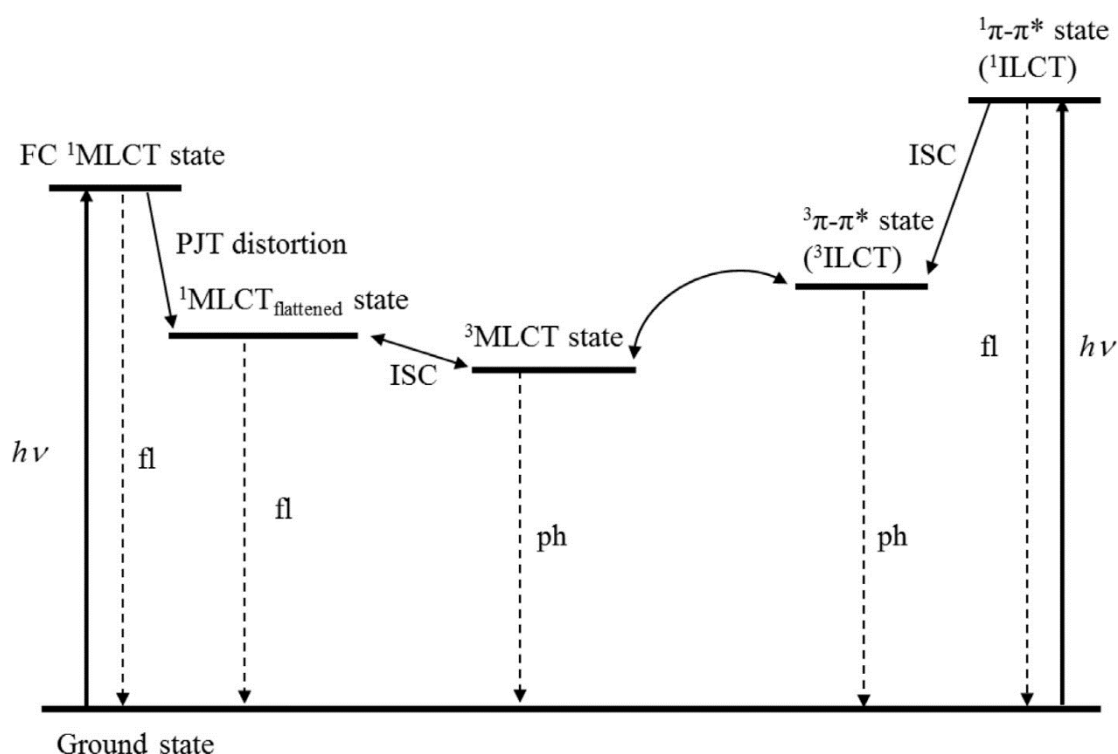
5.2. Μελέτη συμπλόκων Cu(I)

5.2.1 Εισαγωγή

Όπως συζητήθηκε τόσο στην εισαγωγή γενικότερα όσο και κατά τη συζήτηση των φωταυγών ιδιοτήτων των συμπλόκων στη σχετική ενότητα, τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα Ir(III) παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες που τα καθιστούν ικανά για χρήση σε ποικίλες εφαρμογές του φαινομένου της φωταύγειας. Οι παραπάνω ιδιότητες είναι κυρίως απόρροια της υψηλής τιμής σύζευξης σπιν-τροχιάς (SOC) με αποτέλεσμα την αποτελεσματική διασυστημική διασταύρωση (ISC) και τη συνακόλουθη ακτινοβόλο αποδιέγερση από την τριπλή κατάσταση ($^3\text{MLCT}$) (φωσφορισμός). Η σύνθεση συμπλόκων Cu(I) με παραπλήσιες ιδιότητες αποτελεί πρόκληση καθώς απαιτείται να αντιμετωπιστούν δυο κύρια προβλήματα: (α) Η μικρή τιμή SOC για το χαλκό ($\xi = 857 \text{ cm}^{-1}$) έναντι του Ir (4481 cm^{-1}) (β) η σημαντική γεωμετρική αλλαγή που πραγματοποιείται στα σύμπλοκα Cu(I) κατά τη διέγερση (και η μεγάλη τιμή ενέργειας που η τελευταία απαιτεί) [105,143].

Αν και οι μελέτες των φωτοφυσικών ιδιοτήτων συμπλόκων Cu(I) ξεκίνησαν στη δεκαετία του 70, η συστηματική τους μελέτη εντάθηκε από το έτος 2008 και μετά σε μια προσπάθεια αντικατάστασης των βαρέων μετάλλων Ir, Ru, Pt κλπ. με τον περιβαλλοντικά πιο φιλικό και διαθέσιμο Cu. Οι μελέτες έχουν επικεντρωθεί σε ετεροληπτικά σύμπλοκα τύπου $\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})$ όπου N,N υποκαταστάτες τύπου διμίνης και $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ υποκαταστάτης διφωσφίνης (με χηλική-διδοντική ένταξη). Απ' ότι φαίνεται οι προσπάθειες αυτές έχουν αποδώσει καρπούς και κάποια εκ των μελετώμενων συμπλόκων διαθέτουν καλύτερες φωτοφυσικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα του Ir(III). Πολλά δε από αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες εφαρμογές (π.χ. συσκευές OLED, LEC, φωτοκατάλυση, οργανική σύνθεση).

Η γενική πορεία διέγερσης-εκπομπής συμπλόκων του παραπάνω τύπου παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5.7).



Σχήμα 5.7 Πορείες διέγερσης (μαύρες γραμμές) και ακτινοβόλου αποδιέγερσης (φθορισμός (fl) και φωσφορισμός (ph): διακεκομμένες γραμμές) που παρατηρούνται στα σύμπλοκα του Cu(I) [105]

Η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή $<300\text{ nm}$ ($^1\text{ILCT}$) αποδίδεται κυρίως σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις των οργανικών υποκαταστατών ενώ οι μεταπτώσεις που εντοπίζονται σε $\lambda_{\text{max}} > 300\text{ nm}$ αποδίδονται σε $^1\text{MLCT}$. Σε αυτές -που πολλές φορές προσεγγίζουν το εγγύς ορατό- οφείλεται και το κίτρινο χρώμα των περισσότερων συμπλόκων αυτού του τύπου.

Η ενεργειακή διαφορά HOMO-LUMO καθορίζει το μήκος κύματος απορρόφησης με τα πρώτα να εντοπίζονται στα d-τροχιακά του Cu και τα τροχιακά του διφώσφινου υποκαταστάτη, ενώ τα δεύτερα είναι ουσιαστικά τα π^* του διίμινου υποκαταστάτη. Ως εκ τούτου, οι ενεργειακά χαμηλότερες μεταπτώσεις μπορούν να θεωρηθούν ως μίξη MLCT, LL'CT και ILCT μεταπτώσεων (ILCT= μεταφορά φορτίου εντός του ίδιου υποκαταστάτη).

Η αποδιέγερση με εκπομπή (φθορισμός) πραγματοποιείται είτε από την $^1\text{ILCT}$ είτε από την $^1\text{MLCT}$ κατάσταση. Στα σύμπλοκα Cu(I) όμως, η διέγερση στην $^1\text{MLCT}$ κατάσταση οδηγεί σε οξείδωση του μεταλλικού ιόντος $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$ με παράλληλη γεωμετρική αλλαγή (παραμόρφωση) λόγω του φαινομένου Jahn-Teller (από ψευδοτετραεδρική σε τετραγωνικά παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία - $^1\text{MLCT}_{\text{flattened}}$ κατάσταση. Η τελευταία εντοπίζεται ενεργειακά πιο κοντά στη βασική με αποτέλεσμα να ευνοείται η μη ακτινοβόλος

αποδιέγερση (energy gap law). Επιπρόσθετα, η παραμόρφωση της γεωμετρίας καθιστά το σύμπλοκο πιο ευπρόσβλητο από το διαλύτη οδηγώντας στην αποσύνθεσή του ή στην καλύτερη περίπτωση αποσβένοντας σημαντικά τη φωταύγεια.

Η μετάβαση από την $^1\text{MLCT}$ ή $^1\text{ILCT}$ στις αντίστοιχες τριπλές καταστάσεις $^3\text{MLCT}$ ($^3\text{ILCT}$) πραγματοποιείται μέσω του φαινομένου της ISC, καθιστώντας δυνατή την αποδιέγερση από τις τελευταίες (φωσφορισμός). Το μέγεθος της SOC παίζει σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της διασυστημικής διασταύρωσης και των χρόνων ζωής του φαινομένου του φωσφορισμού (ph). Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες που το εν λόγω φαινόμενο επικρατεί σχεδόν αποκλειστικά οι χρόνοι ζωής είναι της τάξεως δεκάδων ή και εκατοντάδων μs υποδεικνύοντας ασθενή σύζευξη spin- τροχιάς. Το μέγεθος της τελευταίας μπορεί να μειωθεί ακόμη πιο πολύ λόγω της παραμόρφωσης Jahn-Teller στην οποία αναφερθήκαμε, οδηγώντας σε ακόμη μικρότερη αποτελεσματικότητα της ISC.

Μια άλλη οδός εκπομπής η οποία παρουσιάζεται μόνο στα σύμπλοκα Cu(I) (σε σχέση με αντίστοιχα του Ir(III)) είναι το φαινόμενο TADF (temperature activated delayed fluorescence ή θερμικά ενεργοποιούμενος φθορισμός). Το φαινόμενο παρουσιάζεται όταν η ενεργειακή διαφορά των $^3\text{MLCT}$ και $^1\text{MLCT}$ είναι σχετικά μικρή ($<1000\text{ cm}^{-1}$) οπότε με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται θερμική μεταφορά πληθυσμού από την τριπλή στην απλή κατάσταση και αποδιέγερση από την τελευταία ως TADF. Είναι προφανές ότι η αποτελεσματική SOC παίζει ρόλο και σ' αυτή την οδό εκπομπής, καθώς αυξάνεται η αποτελεσματικότητα της αντίστροφης διασυστημικής διασταύρωσης από την τριπλή στην απλή (RISC –reverse intersystem crossing-). Στα περισσότερα σύμπλοκα Cu(I) που έχουν μελετηθεί, παρουσιάζεται το παραπάνω φαινόμενο σε θερμοκρασία δωματίου και είναι υπεύθυνο για τη σημαντική μείωση των χρόνων ζωής της φωταύγειας [15,105].

Συμπερασματικά, για τη σύνθεση φωταυγών συμπλόκων του Cu(I) με υψηλές κβαντικές αποδόσεις και σχετικά μικρούς χρόνους ζωής της διεγερμένης κατάστασης απαιτούνται σχετικά ογκώδεις υποκαταστάτες (παρεμπόδιση γεωμετρικών αλλαγών κατά τη διέγερση), υψηλές τιμές SOC, μικρή ενεργειακή διαφορά απλής- τριπλής MLCT (εκμετάλλευση φαινομένου TADF).

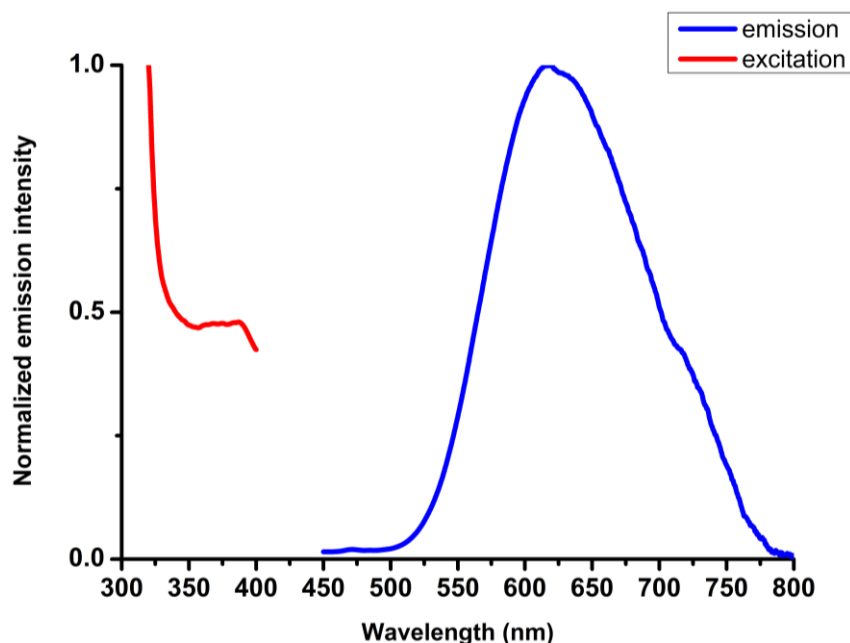
Λόγω της μικρής τιμής σύζευξης spin- τροχιάς (SOC) οι παρατηρούμενοι χρόνοι αποδιέγερσης τ_{obs} σε θερμοκρασία 300 K κυμαίνονται μεταξύ 1,8-900 μs, και οι αντίστοιχες τιμές Kr μεταξύ $0,1-2 \times 10^5\text{ s}^{-1}$ (στη στερεά φάση). Όσον αφορά σύμπλοκα που παρουσιάζουν το φαινόμενο TADF σημαντικές παράμετροι είναι οι χρόνοι τ ($T_1 \rightarrow S_0$): 23-2200 μs, τ_{obs} (1,4-22 μs) και ΔE (S_1-T_1): ($270-1300\text{ cm}^{-1}$).

Το φαινόμενο TADF είναι επιθυμητό επειδή οδηγεί σε σημαντική μείωση της τιμής του χρόνου τ_{obs} σε θερμοκρασία δωματίου, γεγονός επιθυμητό για χρήση των φωτοεκπομπών σε συσκευές OLED και LED [15,105].

5.2.2 Φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων $[\text{Cu}(\text{Ln})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ ($n=1-4$)

Οι φωτοφυσικές μελέτες των συμπλόκων Cu(I) πραγματοποιήθηκαν στη στερεά φάση για τους λόγους που αναπτύχθηκαν στην αντίστοιχη ενότητα χαρακτηρισμού τους σε διάλυμα (αστάθεια συμπλόκων).

Θα ξεκινήσουμε τη συζήτηση των αποτελεσμάτων από το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ το οποίο μελετήσαμε πιο εκτεταμένα καθώς είναι πλήρως χαρακτηρισμένο και στη στερεά φάση (κρυσταλλική δομή). Η φωτοφυσική του μελέτη ξεκίνησε με την καταγραφή των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής (Σχήμα 5.8).



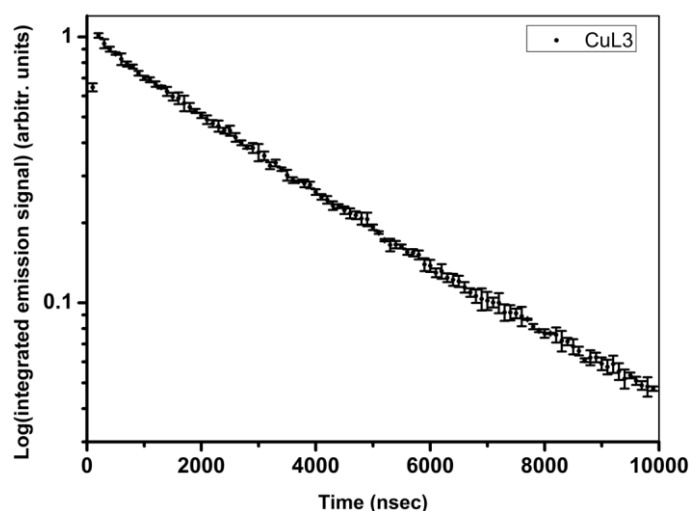
Σχήμα 5.8 Φάσμα διέγερσης και εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

Το φάσμα διέγερσης (μήκος κύματος εκπομπής 620 nm), είναι τυπικό για ετεροληπτικά σύμπλοκα χαλκού με υποκαταστάτες διίμινο και φωσφίνες. Το φάσμα αυτό είναι πολλές φορές όμοιο με το αντίστοιχο φάσμα ορατού. Από αυτό καθίσταται προφανές ότι το σύμπλοκο θα πρέπει να διεγερθεί στην περιοχή 360-390 nm όπου εντοπίζεται οι μεταπτώσεις τύπου MLCT. Με βάση τα φάσματα διέγερσης καθώς και τα αντίστοιχα

υπεριώδους ορατού (DRS) όλων των συμπλόκων στη στερεά φάση (δείτε τη σχετική ενότητα χαρακτηρισμού) τα οποία παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες επιλέχθηκε ως μήκος κύματος διέγερσης τα 390 nm ώστε να διευκολυνθεί και η σύγκριση μεταξύ τους.

Το παραπάνω φάσμα εκπομπής (Σχήμα 5.8) χαρακτηρίζεται από μια ευρεία, χωρίς λεπτή υφή ταινία (χαρακτηριστικό της αποδιέγερσης από την $^3\text{MLCT}$ κατάσταση) με μέγιστο $\lambda_{\text{em}} = 618$ (πορτοκαλί-κόκκινο). Περαιτέρω, μετρήθηκαν οι χρόνοι ζωής της διεγερμένης κατάστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας σε ένα ευρύ φάσμα, 10-278 K.

Για κάθε θερμοκρασία πραγματοποιήθηκε η καταγραφή του ολοκληρωμένου σήματος εκπομπής συναρτήσει του χρόνου και ακολούθως τα δεδομένα προσομοιώθηκαν (fitting) σε εκθετική συνάρτηση της μορφής $y = A1 \cdot \exp(-t/\tau_{\text{obs}}) + y_0$ οπότε υπολογίσθηκε ο ζητούμενος χρόνος τ_{obs} για κάθε θερμοκρασία. Χαρακτηριστική γραφική παράσταση που προκύπτει από αυτή τη διαδικασία για $T=295$ K δίνεται στο Σχήμα 5.9.



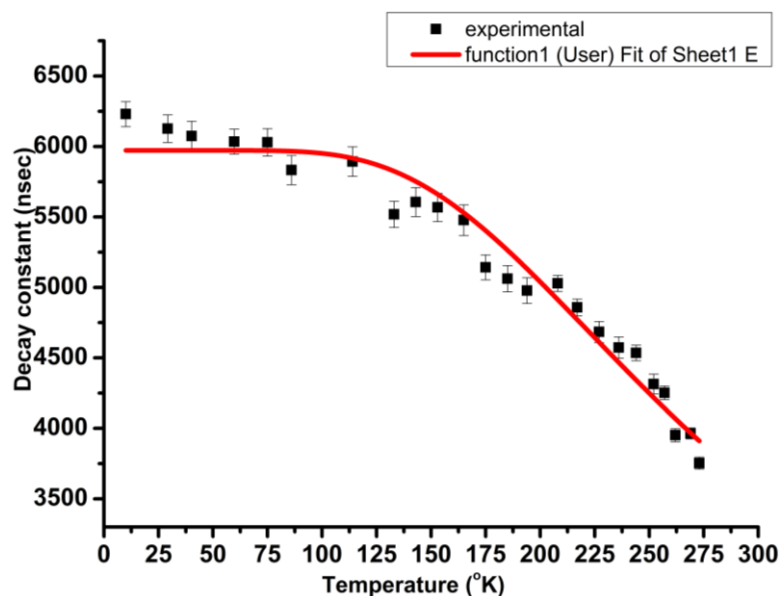
Σχήμα 5.9 Γραφική παράσταση του ολοκληρωμένου σήματος εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPH}_3)]\text{BF}_4$ συναρτήσει του χρόνου (ns) ($T=295$ K)

Τέλος, για την εξαγωγή των φωτοφυσικών παραμέτρων που χαρακτηρίζουν ειδικότερα TADF εκπομπούς, τα δεδομένα τ_{obs} συναρτήσει της θερμοκρασίας προσομοιώθηκαν (origin) με βάση τη σχέση 5.3 που περιγράφεται στο άρθρο του Yersin και των συνεργατών του [15].

$$\tau_{\text{obs}} = [3 + \exp(-\Delta E(S_1 - T_1)/K_B T)] / [3K(T_1) + K(S_1) \exp(-\Delta E(S_1 - T_1)/K_B T)] \quad 5.3$$

όπου $\Delta E(S_1 - T_1)$ η ενεργειακή διαφορά απλής-τριπλής (cm^{-1}), T η απόλυτη θερμοκρασία (K), k_B η σταθερά Boltzmann ($0,695 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$) και $k(T_1)$, $k(S_1)$ οι σταθερές ταχύτητας για την

αποδιέγερση από την τριπλή και απλή κατάσταση αντίστοιχα. Στην παραπάνω εξίσωση τέθηκε ως $K(T_1)=1/\tau_{ph}$ και $K(S_1)=1/\tau_{fl}$ ώστε να υπολογισθούν οι χρόνοι ζωής του φαινομένου του φωσφορισμού (τ_{ph}) και φθορισμού (τ_{fl}) αντίστοιχα. Με βάση τα παραπάνω προκύπτει η γραφική παράσταση του παρακάτω σχήματος (Σχήμα 5.10) ενώ τα φωτοφυσικά δεδομένα που προκύπτουν μετά την επεξεργασία των δεδομένων των πειραμάτων που περιγράφηκαν δίνονται στον Πίνακα 5.5.



Σχήμα 5.10 Γραφική παράσταση του παρατηρούμενου χρόνου ζωής της φωταύγειας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο $[Cu(L3)(PPh_3)]BF_4$

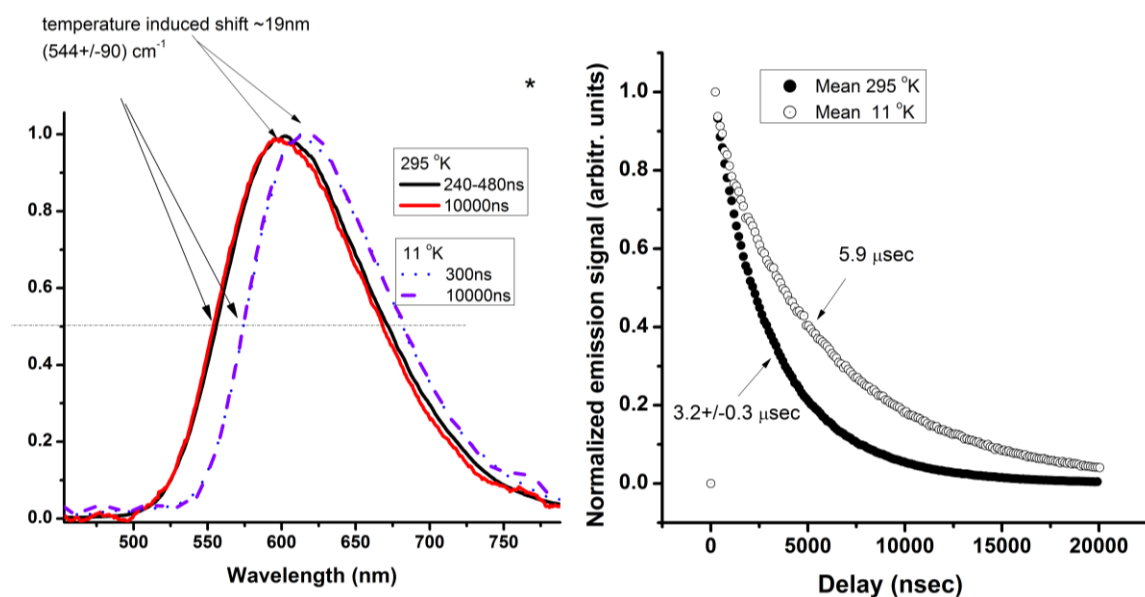
Πίνακας 5.5 Φωτοφυσικά δεδομένα για το σύμπλοκο $[Cu(L3)(PPh_3)]BF_4$

λ_{em}	618 nm
$\tau_{obs}(295\text{ K})$	3,2 μs
$\tau_{obs}(11\text{ K})$	5,97 μs
τ_{ph}	5,97 μs ($\pm 74\text{ ns}$)
$k_r^*(10-77\text{ K})$	$1,7 \times 10^5\text{ s}^{-1}$
τ_{fl}	$196 \pm 56\text{ ns}$
$\Delta E(S_1-T_1)$	$537 \pm 54\text{ cm}^{-1}$

*υποθέτοντας ότι η κβαντική απόδοση είναι 100 % σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος, άρα $k_{nr}=0$

Το σύμπλοκο που συντέθηκε με αριθμό ένταξης 3 με το συγκεκριμένο συνδυασμό υποκαταστατών αποτελεί μοναδική περίπτωση φωτοεκπομπού στη βιβλιογραφία στην οποία η συντριπτική πλειοψηφία συμπλόκων $Cu(I)$ περιλαμβάνει χηλικά ενταγμένες

φωσφίνες (διφωσφίνες) [105]. Οι φωτοφυσικές ιδιότητες που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα είναι εντυπωσιακές για τους εξής λόγους: **(α)** η τιμή $\lambda_{em} = 618$ nm που παρατηρήθηκε (πορτοκαλί- κόκκινο) το κατατάσσει μεταξύ 4-5 περιπτώσεων συμπλόκων με $\lambda_{em} > 600$ nm. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο φώσφινο υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν χηλικού τύπου (διφωσφίνη) **(β)** το σύμπλοκο παρουσιάζει το φαινόμενο TADF. Ενδεικτικό του φαινομένου αυτού [15] είναι η μετατόπιση προς το ερυθρό κατά περίπου 544 cm^{-1} (Σχήμα 5.11) με μείωση της θερμοκρασίας από 295 σε 11 K. Μάλιστα η τιμή αυτή είναι σχεδόν ίδια με την τιμή $\Delta E (S_1-T_1)$ που υπολογίστηκε από την προσομοίωση των δεδομένων (Πίνακας 5.5).



Σχήμα 5.11 Αριστερά: Κανονικοποιημένα φάσματα εκπομπής του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ σε θερμοκρασίες 11 και 295 K. Δεξιά: Γραφικές παραστάσεις του ολοκληρωμένου σήματος εκπομπής με κανονικοποίηση συναρτήσει του χρόνου (ns) ($T=11$ και 295 K)

Είναι δε ο μοναδικός εκπομπός με $\lambda_{em} = 618$ nm που παρουσιάζει αυτό το φαινόμενο (η πλειονότητα αυτών που έχουν μελετηθεί παρουσιάζουν $\lambda_{em} = 440\text{--}545$ nm) και **(γ)** ο χρόνος ζωής του φωσφορισμού (T_1-S_0), $\tau_{ph} = 5,97\text{ }\mu\text{s}$ που υπολογίστηκε και όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.11 παραμένει ο ίδιος σε εύρος 11-77 K, δεν έχει ανάλογο στη διεθνή βιβλιογραφία [15,105]. Η μικρότερη τιμή που έχει αναφερθεί σε χαμηλή θερμοκρασία είναι $23\text{ }\mu\text{s}$ ενώ το σύνηθες εύρος είναι της τάξης των μερικών δεκάδων ή εκατοντάδων μs . Αυτό είναι αναμενόμενο δεδομένου της εξάρτησής της από τη σταθερά σύζευξης σπιν-τροχιάς η οποία συνήθως είναι μικρή για σύμπλοκα $\text{Cu}(\text{I})$. Όσον αφορά το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ η πολύ μικρή τιμή της τ_{ph} υποδεικνύει πολύ αποτελεσματική σύζευξη σπιν-τροχιάς. Με βάση

βιβλιογραφικές διαπιστώσεις βασιζόμενες σε θεωρητικούς υπολογισμούς, υψηλή αποτελεσματικότητα του φαινομένου αναμένεται όταν η ενεργειακή διαφορά HOMO-HOMO-1 είναι μικρή και η διασυστημική διασταύρωση περιλαμβάνει υψηλότερες ενεργειακά της S_1 καταστάσεις [15] **(δ)** Η πολύ αποτελεσματική SOC και η σχετικά μικρή ενεργειακή διαφορά $\Delta E (S_1-T_1) = 537 \text{ cm}^{-1}$ (εύρος τιμών στη βιβλιογραφία: $270 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) διευκολύνουν την αντίστροφη ISC (RISC) και τη συνακόλουθη θερμική πλήρωση της S_1 (από την T_1) με αποτέλεσμα την εμφάνιση του φαινομένου TADF. Ο χρόνος ζωής του εν λόγω φαινομένου μπορεί να υπολογισθεί [144] αν ληφθεί υπόψιν ότι σε θερμοκρασία 295 K η σταθερά ταχύτητας που διέπει την απόσβεση της φωταύγειας K_{comp} είναι ίση με

$$K_{comp} = K (T_1 - S_0) + K(TADF) \quad 5.4$$

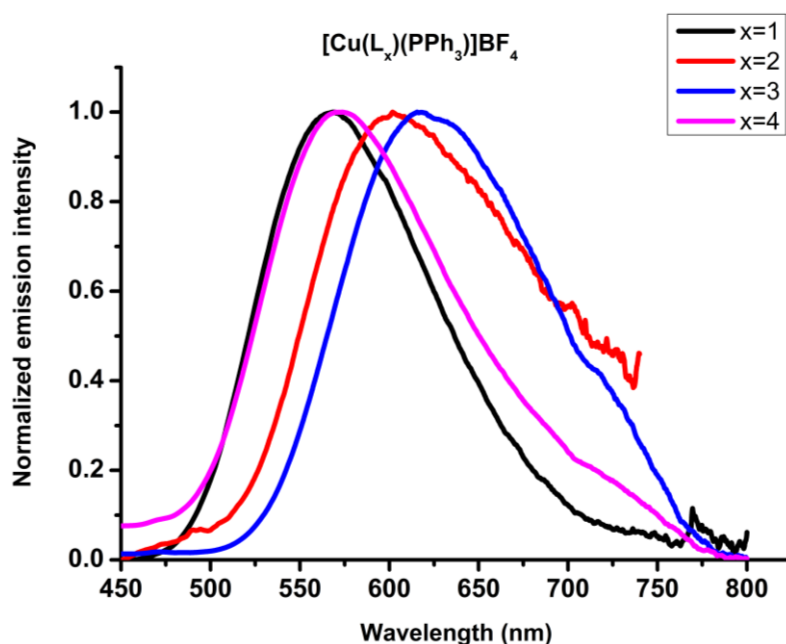
Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 5.5 και έχοντας υπόψιν ότι $K_{comp} = (\tau_{obs})^{-1} (295 \text{ K})$, $K (T_1 - S_0) = (\tau_{ph})^{-1}$ και $\tau_{TADF} = [K(TADF)]^{-1}$ υπολογίζουμε ότι $\tau_{TADF} = 6,9 \text{ μs}$. Η παράλληλη παρουσία και του φαινομένου του φωσφορισμού οδηγεί σε μείωση του χρόνου ζωής κατά 46 % (από 6,9 σε 3,2 μs). Δυστυχώς, η έλλειψη των τιμών της κβαντικής απόδοσης δεν επιτρέπει να υπολογίσουμε με ακρίβεια τη συνεισφορά των δύο φαινομένων. Αν ο αναγνώστης επιτρέπει μια υπόθεση (δηλαδή ότι η κβαντική απόδοση (295 K) είναι της τάξης $\Phi_{S1}=0,5$ και $\Phi_{T1}=1$ όπως έχει παρατηρηθεί για αντίστοιχα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας [15]) μπορούμε να αξιοποιήσουμε την παρακάτω σχέση [145] με την οποία υπολογίζεται η συνεισφορά των δυο φαινομένων στη συνολική ένταση του σήματος της φωταύγειας. Π.χ. για τη συνεισφορά του φωσφορισμού έχουμε:

$$I(T_1)/I_{tot} = \{1 + [(\Phi_{S1}\tau_{ph}/3\Phi_{T1}\tau_{fl})\exp(-\Delta E(S_1 - T_1/K_B T))]\}^{-1} \quad 5.5$$

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα και την προηγούμενη σχέση υπολογίζεται πως για κβαντική απόδοση $\Phi=0,5$ στους 295 K το 23 % της συνολικής έντασης της φωταύγειας αποδίδεται στο φαινόμενο του φωσφορισμού ενώ το φαινόμενο TADF συνεισφέρει κατά 77 %.

Ολοκληρώνοντας τη συζήτηση για το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ θα πρέπει να επισημάνουμε ότι η τιμή $\tau_{obs} = 3,2 \text{ μs}$ (295 K) είναι από τις μικρότερες που έχουν αναφερθεί σε σύμπλοκα $\text{Cu}(\text{I})$ [15] που παρουσιάζουν και τα δυο φαινόμενα με ποικίλη αναλογία της

συνεισφοράς του καθενός (εύρος τιμών 3 - 24 μs). Μικρές τιμές της παραπάνω παραμέτρου είναι υψηλά επιθυμητές για εφαρμογές σε OLED/LEC.



Σχήμα 5.12 Φάσμα εκπομπής (250-500 nm) των συμπλόκων $[\text{CuLX}(\text{PPh}_3)]^+$ ($X=1-4$) στη στερεά φάση με διέγερση στα 390 nm

Συνεχίζοντας τη συζήτηση των αποτελεσμάτων θα αναφερθούμε λίγο πιο σύντομα και στα υπόλοιπα σύμπλοκα Cu(I) έχοντας υπόψιν ότι πιθανότητα είναι ισοδομικά με το αντίστοιχο $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (δείτε ενότητα χαρακτηρισμού). Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής σε παράθεση (με διέγερση στα 390 nm). Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.6) παρατίθενται, εκτός από το μήκος κύματος του μέγιστου της εκπομπής, και οι αντίστοιχοι παρατηρούμενοι χρόνοι ζωής τ_{obs} (295 K), οι οποίοι μετρήθηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως περιγράφηκε πιο πάνω. Όσον αφορά το μήκος κύματος εκπομπής, παρατηρείται μικρή διαφοροποίηση μεταξύ τους. Έχοντας υπόψη ότι (α) το μόνο σημείο που αλλάζει μεταξύ των συμπλόκων είναι η υποκατάσταση στη θέση 4 των A,B δακτυλίων (-Cl, -Br, -COOMe, SMe) (β) το LUMO αποτελείται ουσιαστικά από τα π^* της διμίνης (γ) ηλεκτρονιοελκτικοί υποκαταστάτες σταθεροποιούν το LUMO, σε αντίθεση με τους δότες που το αποσταθεροποιούν, δεν μπορεί να γίνει συσχετισμός μεταξύ των τιμών λ_{em} και του χαρακτήρα της υποκατάστασης. Για παράδειγμα οι -Cl, -Br είναι πιο ηλεκτρονιοελκτικοί υποκαταστάτες από την ομάδα -COOMe. Θα αναμέναμε λοιπόν να σταθεροποιούν περισσότερο από την -COOMe το LUMO και άρα η τιμή λ_{em} να είναι μεγαλύτερη σε αυτά τα

σύμπλοκα. Η $-SMe$ ως ηλεκτρονιοδοτική ομάδα αναμένεται να αποσταθεροποιεί το LUMO οδηγώντας στη μικρότερη τιμή λ_{em} μεταξύ όλων. Η σύγκριση υποδεικνύει ότι η παραπάνω διαπίστωση ισχύει μεταξύ των L4, L3, L2 ενώ ο L1 αποτελεί εξαίρεση. Συνάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι η υποκατάσταση στο δακτύλιο της διμίνης θα πρέπει να επηρεάζει ποικίλα και το HOMO (αποτελούμενο κυρίως από Cu-d και PPh_3 τροχιακά) πιθανότατα εμμέσως (π.χ. μεταβάλλει την π -οξύτητα ή/ και τη σ δοτική ικανότητα του υποκαταστάτη).

Πίνακας 5.6 Φωτοφυσικές ιδιότητες συμπλόκων Cu(I)

Σύμπλοκα Cu(I)	Εκπομπή λ_{em} , nm	Χρόνος ζωής τ_{obs} , ns
$[CuL1(PPh_3)]^+$	565	4000
$[CuL2(PPh_3)]^+$	581	1300
$[CuL3(PPh_3)]^+$	618	3200
$[CuL4(PPh_3)]^+$	572	780

Ακόμη μεγαλύτερη διαφοροποίηση παρατηρείται μεταξύ των παρατηρούμενων χρόνων ζωής τ_{obs} . Για να προσπαθήσουμε να δώσουμε μια εξήγηση θα πρέπει προηγουμένως να κάνουμε τις εξής υποθέσεις: (α) Σε όλα τα μελετώμενα ισοδομικά σύμπλοκα παρουσιάζεται τόσο το φαινόμενο του φωσφορισμού όσο και το TADF (όπως αποδείχθηκε για το $[Cu(L3)(PPh_3)]BF_4$) (β) Οι τιμές των σταθερών ταχύτητας μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης (k_{nr}) είναι περίπου οι ίδιες. Σε αυτή την περίπτωση το πρώτο από όλα (L1) πιθανότατα εμφανίζει την υψηλότερη τιμή τ_{obs} μεταξύ όλων λόγω μη αποτελεσματικής SOC, η οποία συνεπάγεται μεγαλύτερες τιμές τ_{ph} και τ_{TADF} . Η παρουσία $-Br$ στο L2 είναι πιθανό να ενισχύει τη σύζευξη σπιν- τροχιάς οδηγώντας σε μικρότερες τιμές τ_{obs} , τ_{ph} και τ_{TADF} . Η πολύ μικρή τιμή της τ_{obs} για το τελευταίο (L4) είναι επίσης πιθανό να υποδηλώνει πολύ αποτελεσματικό φαινόμενο SOC, καθώς και σημαντική συνεισφορά του φαινομένου TADF. Τα παραπάνω αποτελούν υποθέσεις και απομένει να επιβεβαιωθούν με αντίστοιχες του $[Cu(L3)(PPh_3)]BF_4$ μελέτες. Μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί σύμπλοκο Cu(I) με τόσο μικρό χρόνο τ_{obs} σε θερμοκρασία δωματίου, και όπως χαρακτηριστικά αναφέρεται η σύνθεση τέτοιου είδους συμπλόκων αποτελεί μια πρόκληση [15,143,144].

Συμπερασματικά, τα σύμπλοκα τύπου $[Cu(N^*N)PPh_3]BF_4$ αριθμού ένταξης 3 που συντέθηκαν παρουσιάζουν πολύ ενδιαφέρουσες και σε μερικές περιπτώσεις μοναδικές φωτοφυσικές ιδιότητες. Φυσικά, απαιτούνται περαιτέρω μελέτες για τη διερεύνηση της καταλληλότητάς τους σε εφαρμογές που αξιοποιούν το φαινόμενο της φωταύγειας

Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο σκοπός της διδακτορικής διατριβής ήταν η σύνθεση-χαρακτηρισμός και φωτοφυσική μελέτη νέων συμπλόκων των ιόντων Ir(III) και Cu(I) τύπων $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ και $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)]$ (ppy =2-φαινυλπυριδίνη, PPh_3 =τριφαινυλφωσφίνη) αντίστοιχα, σε μια προσπάθεια να συνεισφοράς στο πολύ ενεργό πεδίο διερεύνησης των φωτοφυσικών ιδιοτήτων παρόμοιων τύπων συμπλόκων. Βάσει των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν και συζητήθηκαν εκτενώς στα προηγούμενα κεφάλαια, μπορούν να εξαχθούν οι εξής διαπιστώσεις και συμπεράσματα:

(α) Συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με επιτυχία έξι νέα μεικτά (ετερολεπτικά) δις κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του ιόντος Ir(III), τύπου $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]\text{PF}_6$. Συγκεκριμένα τα σύμπλοκα που συντέθηκαν ήταν τα ακόλουθα:

- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L1}]\text{PF}_6$
- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L2}]\text{PF}_6$
- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L3}]\text{PF}_6$
- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L4}]\text{PF}_6$
- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L5}]\text{PF}_6$
- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L6}]\text{PF}_6$

Ως χηλικοί δίδιμο υποκαταστάτες τύπου ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$) χρησιμοποιήθηκαν τα τετραϋποκατεστημένα στις θέσεις 4,4' και 6,6' 2,2'-διπυριδύλια L1 = 4,4'-δισ(4-χλωροφαινυλ)- 6,6'-δισ(4-μεθυλφαινυλ)-2,2'-διπυριδίνη, L2 = 4,4'-δισ(4-βρωμοφαινυλ)- 6,6'-δισ(4-μεθυλφαινυλ)-2,2'-διπυριδίνη, L3 = 4,4'-δισ(4-καρβοξυφαινυλ)- 6,6'-δισ(4-μεθυλφαινυλ)-2,2'-διπυριδίνη, L4 = 4,4'-δισ(4-μεθυλθειοφαινυλ)- 6,6'-δισ(4-μεθυλφαινυλ)-

2,2'-διπυριδίνη, L5= 4,4'-δισ(4-κυανοφαίνυλ)- 6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη και L6= 4,4'-δισ(4-νιτροφαίνυλ)- 6,6'-δισ(4-μεθυλφαίνυλ)-2,2'-διπυριδίνη, Εξ' αυτών ο L3 έχει παρουσιαστεί ξανά σε δύο μεταπτυχιακές εργασίες ενώ οι L1, L2, L4, L5 και L6 αναφέρονται για πρώτη φορά στην παρούσα διατριβή. Ο χαρακτηρισμός τόσο των υποκαταστατών όσο και των συμπλόκων έλαβε χώρα σε διάλυμα και πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια φασματομετρίας μάζας, φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους (σύμπλοκα) και 1D, 2D NMR. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα υποδεικνύουν την επιτυχή σύνθεση και σταθερότητα τους σε διάλυμα. Ειδικότερα όσον αφορά τα σύμπλοκα τα πειραματικά φάσματα μάζας υψηλής ανάλυσης βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία από άποψη μάζας και ισοτοπικής κατανομής με τα θεωρητικά προβλεπόμενα. Από την άλλη στα φάσματα NMR παρατηρούνται σημαντικές χημικές μετατοπίσεις των πυρήνων ^1H και ^{13}C που εντοπίζονται κοντά στις θέσεις ένταξης του Ir(III). Τα δεδομένα NMR υποδεικνύουν επίσης την ύπαρξη αλληλεπιδράσεων τύπου συσώρευσης (stacking interactions) μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων της ppy και του διίμινο υποκαταστάτη.

(β) Συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με επιτυχία τέσσερα νέα μεικτά σύμπλοκα του ιόντος Cu(I), τύπου $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$. Συγκεκριμένα τα σύμπλοκα που συντέθηκαν ήταν τα ακόλουθα:

- $[\text{CuL1}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$
- $[\text{CuL2}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$
- $[\text{CuL3}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$
- $[\text{CuL4}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

Ο χαρακτηρισμός τους σε διάλυμα πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια φασματομετρίας μάζας, φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους (στερεά φάση), υπερύθρου (στερεά φάση) και 1D, 2D NMR. Όλα τα σύμπλοκα που συντέθηκαν είναι ασταθή σε διαλύματα CHCl_3 ή ακετόνης. Κατά τη διάλυση τους αποκαθίσταται ισορροπία στην οποία συμμετέχει το δισχηλικό σύμπλοκο κατιόν τύπου $[\text{Cu}(\text{Ln})_2]^+$ ($n=1-4$) καθώς και σύμπλοκα τύπου $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_x]^+$ ($x=2-3$). Η αναλογία των δυο κύριων χημικών ειδών $[\text{Cu}(\text{Ln})(\text{PPh}_3)]^+$ και $[\text{Cu}(\text{Ln})_2]^+$ σε διάλυμα φαίνεται να εξαρτάται από τη φύση του διαλύτη (CHCl_3 , ακετόνη) και από την υποκατάσταση του των C,D-δακτυλίων στη θέση 1 (-Cl, -Br, -COOMe, -SMe). Για παράδειγμα, τα φάσματα NMR του $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ καταγράφηκαν σε CDCl_3 όπου η μοριακή του αναλογία σε σχέση με τα προϊόντα διάσπασης είναι η μέγιστη. Τα φάσματα των υπολοίπων καταγράφηκαν σε acetone-d_6 καθώς σε CDCl_3 υπερισχύει κατά πολύ το $[\text{Cu}(\text{Ln})_2]^+$ ($n=1,2,4$). Και μεταξύ τους όμως παρατηρείται διαφοροποίηση (επίδραση υποκατάστασης). Τέλος, η επεξεργασία των δεδομένων NMR αποκάλυψε την ισχυρή δέσμευση του διίμινο

υποκαταστάτη με το ιόν Cu(I) καθώς και αλληλεπιδράσεις τύπου συσώρευσης μεταξύ των φαινυλικών δακτυλίων της PPh_3 και των δακτυλίων A,B των υποκαταστατών όπως ακριβώς συμβαίνει και στη στερεά φάση (σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$).

(γ) Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{CuL3}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ προσδιορίστηκε με τη βοήθεια κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ. Το μεταλλικό ιόν υιοθετεί τριγωνική γεωμετρία. Ο υποκαταστάτης L3 εντάσσεται χηλικά μέσω των δυο ατόμων N του 2-2'-διπυριδυλικού δακτυλίου και ενός μορίου PPh_3 . Σύμπλοκα τύπου $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P})]^+$ (αριθμού ένταξης 3), ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = υποκατεστημένα 2,2'-διπυριδύλια και P = φωσφίνη) είναι πολύ σπάνια ενώ το συγκεκριμένο, μοναδικό.

(δ) Για τα υπόλοιπα σύμπλοκα Cu(I) για τα οποία δεν κατέστη δυνατή η επίλυση κρυσταλλικής δομής τα φασματοσκοπικά δεδομένα στη στερεά φάση υποδεικνύουν ότι είναι πιθανότατα ισοδομικά με το $[\text{CuL3}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$.

Σχετικά με τις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων που συντέθηκαν, τα μεν Ir(III) μελετήθηκαν σε διάλυμα τα δε Cu(I) στην στερεά φάση, οπότε καταλήξαμε στα παρακάτω γενικά συμπεράσματα:

(α) Τα σύμπλοκα του Ir(III) (μοναδικά στη βιβλιογραφία με τετραϋποκατεστημένη 2,2'-διπυριδίνη και εκτεταμένο αρωματικό σύστημα) είναι κόκκινου χρώματος τριπλής κατάστασης εκπομποί (όπως υποδεικνύουν οι υψηλές τιμές τ) με μεγάλο χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης και μετατοπίσεις Stokes της τάξης των 200 nm. Η επίδραση αλλαγής της χαρακτηριστικής ομάδας (δακτύλιοι στις θέσεις 4,4') όσον αφορά το μήκος κύματος εκπομπής είναι η αναμενόμενη και τεκμηριώνεται αναλυτικά στη συζήτηση των αποτελεσμάτων. Οι κβαντικές τους αποδόσεις ($\Phi \sim 3,5-8\%$) αν και σχετικά μικρές (απόρροια των υψηλών τιμών k_{nr}) υπό τις συνθήκες που μελετήθηκαν (διάλυμα, παρουσία O_2 , 298 K) αναμένεται να είναι πολύ μεγαλύτερες στη στερεά φάση, απουσία O_2 και σε χαμηλή θερμοκρασία. Ανάλογες μεταβολές αναμένονται και στις τιμές του χρόνου ζωής της τριπλής κατάστασης. Με βάση τη βιβλιογραφία και τις παραπάνω διαπιστώσεις εκτιμούμε ότι τα παραπάνω θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που αξιοποιούν το φαινόμενο της φωταύγειας.

(β) Όσον αφορά τα αντίστοιχα του ιόντος Cu(I), το σύμπλοκο $[\text{CuL3}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ αριθμού ένταξης 3 με το συγκεκριμένο συνδυασμό υποκαταστατών αποτελεί μοναδική περίπτωση φωτοεκπομπού στη βιβλιογραφία, στην οποία η συντριπτική πλειοψηφία συμπλόκων Cu(I) περιλαμβάνει χηλικά ενταγμένες φωσφίνες (διφωσφίνες). Οι φωτοφυσικές του ιδιότητες (στερεά φάση) είναι εντυπωσιακές για τους εξής λόγους: (i) Η τιμή $\lambda_{em} = 618\text{ nm}$ που

παρατηρήθηκε (πορτοκαλί- κόκκινο) το κατατάσσει μεταξύ 4-5 περιπτώσεων συμπλόκων με $\lambda_{em} > 600$ nm. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο φώσφινος υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν χηλικού τύπου (διφωσφίνη), (ii) Το σύμπλοκο παρουσιάζει και το φαινόμενο TADF. Ενδεικτικό του φαινομένου είναι η μετατόπιση του μεγίστου της ταινίας εκπομπής προς το κυανό κατά περίπου 544 cm^{-1} με μείωση της θερμοκρασίας από 295 σε 11 K. Είναι δε ο μοναδικός εκπομπός TADF με $\lambda_{em} = 618$ nm (η πλειονότητα αυτών που έχουν μελετηθεί παρουσιάζουν $\lambda_{em} = 440\text{-}545$ nm), (iii) Ο χρόνος ζωής του φωσφορισμού (T_1-S_0), $\tau_{ph} = 5,97$ μs που υπολογίστηκε (και παραμένει ο ίδιος σε εύρος 11-77 K), δεν έχει ανάλογο στη διεθνή βιβλιογραφία και θα πρέπει να αποδοθεί στην πολύ αποτελεσματική σύζευξη σπιν-τροχιάς (SOC) (iv) Η πολύ αποτελεσματική SOC και η σχετικά μικρή ενεργειακή διαφορά $\Delta E (S_1 - T_1) = 537\text{ cm}^{-1}$ (εύρος τιμών στη βιβλιογραφία: $270\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) διευκολύνουν την αντίστροφη ISC (RISC) και τη συνακόλουθη θερμική πλήρωση της S_1 (από την T_1) με αποτέλεσμα την εμφάνιση του φαινομένου TADF (v) Η τιμή $\tau_{obs} = 3,2$ μs (295 K) είναι από τις μικρότερες που έχουν αναφερθεί για σύμπλοκα Cu(I) που παρουσιάζουν και τα δυο φαινόμενα (φωσφορισμού και TADF) με ποικίλη αναλογία της συνεισφοράς του καθενός (εύρος τιμών 3 - 24 μs). Μικρές τιμές της παραπάνω παραμέτρου είναι υψηλά επιθυμητές για εφαρμογές σε OLED/LEC.

Επίσης, τα υπόλοιπα σύμπλοκα Cu(I) παρουσιάζουν πολύ ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες οι οποίες παρουσιάζουν εξάρτηση από τη φύση της χαρακτηριστικής ομάδας (δακτύλιοι στις θέσεις 4,4'). Αξίζει να θυμίσουμε στον αναγνώστη ότι οι χρόνοι ζωής τ_{obs} (298K) είναι της τάξης των 0,8-4,0 μs, η δε τιμή $\tau_{obs} = 0,8$ μs που ανήκει στο σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ είναι η μικρότερη που έχει αναφερθεί για φωτοεκπομπούς Cu(I) οι οποίοι αξιοποιούν και τα δυο φαινόμενα (φωσφορισμού και TADF).

Οι στόχοι της ερευνητικής ομάδας στο άμεσο μέλλον θα είναι (α) η φωτοφυσική μελέτη των συμπλόκων Ir(III) σε χαμηλή θερμοκρασία (β) Ο πλήρης φωτοφυσικός χαρακτηρισμός των $[\text{Cu}(\text{Ln})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ ($n=1,2,4$) κατ' ανάλογο τρόπο με το $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ και ο προσδιορισμός των τιμών της κβαντικής τους απόδοσης στη στερεά φάση (γ) Η χρήση επιλεγμένων φωτοεκπομπών σε κάποιες από τις πολλές εφαρμογές του φαινομένου της φωταύγειας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βιβλιογραφία

- [1] Π. Τσαλίκη, Σύνθεση Και Μελέτη Συμπλόκων Ενώσεων Του Χαλκού (I) Και Του Αργύρου (I) Με 2,2'-Δις(Διαφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-Διανφθυλιο Και Ετεροκυκλικές Θειόνες, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2008.
- [2] R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom, Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 2093–2126. doi:10.1016/j.ccr.2006.02.007.
- [3] H. Ishida, J.-C. Bünzli, A. Beeby, Guidelines for measurement of luminescence spectra and quantum yields of inorganic and organometallic compounds in solution and solid state (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 88 (2016) 701–711. doi:10.1515/pac-2014-0706.
- [4] C. Ulbricht, B. Beyer, C. Friebe, A. Winter, U.S. Schubert, Recent developments in the application of phosphorescent iridium(III) complex systems, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4418–4441. doi:10.1002/adma.200803537.
- [5] Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J.J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, 100 % phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 071104. doi:10.1063/1.1862777.
- [6] H. Yersin, Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties, *Top Curr Chem.* 241 (2004) 1–26. doi:10.1007/b96858.
- [7] A.D. Kirk, Chromium(III) photochemistry and photophysics, *Coord. Chem. Rev.* 39 (1981) 225–263. doi:10.1016/S0010-8545(00)80515-9.
- [8] K. Tani, H. Sakurai, H. Fujii, T. Hirao, Synthesis of Re(I) complexes bearing tridentate 2,6-bis(7'-azaindolyl)phenyl ligand with green emission properties, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 1665–1674. doi:10.1016/J.JORGANCHEM.2004.02.023.
- [9] L. Bergmann, J. Friedrichs, M. Mydlak, T. Baumann, M. Nieger, S. Bräse, Outstanding luminescence from neutral copper(I) complexes with pyridyl-tetrazolate and phosphine ligands, *Chem. Commun.* 49 (2013) 6501. doi:10.1039/c3cc42280a.
- [10] B. Carlson, G.D. Phelan, W. Kaminsky, L. Dalton, X. Jiang, S. Liu, A.K.-Y. Jen, Divalent

- Osmium Complexes: Synthesis, Characterization, Strong Red Phosphorescence, and Electrophosphorescence, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14162–14172. doi:10.1021/JA0176705.
- [11] H.M. Burke, J.F. Gallagher, M.T. Indelli, J.G. Vos, The synthesis and characterisation of Rh(III) complexes with pyridyl triazole ligands, *Inorganica Chim. Acta.* 357 (2004) 2989–3000. doi:10.1016/J.ICA.2004.03.003.
- [12] K.K.-W. Lo, A.W.-T. Choi, W.H.-T. Law, Applications of luminescent inorganic and organometallic transition metal complexes as biomolecular and cellular probes, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 6021. doi:10.1039/c2dt11892k.
- [13] J. Kavitha, S.-Y. Chang, Y. Chi, J.-K. Yu, Y.-H. Hu, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, Y.-T. Tao, C.-H. Chien, A.J. Carty, In Search of High-Performance Platinum(II) Phosphorescent Materials for the Fabrication of Red Electroluminescent Devices, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 223–229. doi:10.1002/adfm.200400131.
- [14] J.A.G. Williams, A. Beeby, E.S. Davies, J.A. Weinstein, C. Wilson, An alternative route to highly luminescent platinum(II) complexes: cyclometalation with N=C=N-coordinating dipyritylbenzene ligands., *Inorg. Chem.* 42 (2003) 8609–11. doi:10.1021/ic035083+.
- [15] H. Yersin, A.F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2622–2652. doi:10.1016/j.ccr.2011.01.042.
- [16] Π. Καραγιαννίδης, Ειδική Ανόργανη Χημεία, Εκδόσεις Ζήτη, 2009.
- [17] Γ. Μπαζάκης, Γενική Χημεία, Αθήνα, 1988.
- [18] M.C. DeRosa, P.J. Mosher, C.E.B. Evans, R.J. Crutchley, Iridium(III) complexes as polymer bound oxygen sensors, *Macromol. Symp.* 196 (2003) 235–248. doi:10.1002/masy.200390164.
- [19] O. Ergeneman, Gö. Dogangil, M.P. Kummer, J.J. Abbott, M.K. Nazeeruddin, B.J. Nelson, A Magnetically Controlled Wireless Optical Oxygen Sensor for Intraocular Measurements, *IEEE Sens. J.* 8 (2008) 29–37. doi:10.1109/JSEN.2007.912552.
- [20] M.C. DeRosa, D.J. Hodgson, G.D. Enright, B. Dawson, C.E.B. Evans, R.J. Crutchley, Iridium Luminophore Complexes for Unimolecular Oxygen Sensors, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7619–7626. doi:10.1021/ja049872h.

- [21] Q. Zhao, F. Li, S. Liu, M. Yu, Z. Liu, T. Yi, C. Huang, Highly Selective Phosphorescent Chemosensor for Fluoride Based on an Iridium(III) Complex Containing Arylborane Units, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 9256–9264. doi:10.1021/ic800500c.
- [22] H. Chen, Q. Zhao, Y. Wu, F. Li, H. Yang, T. Yi, C. Huang, Selective Phosphorescence Chemosensor for Homocysteine Based on an Iridium(III) Complex, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 11075–11081. doi:10.1021/IC7010887.
- [23] M.-L. Ho, F.-M. Hwang, P.-N. Chen, Y.-H. Hu, Y.-M. Cheng, K.-S. Chen, G.-H. Lee, Y. Chi, P.-T. Chou, Design and synthesis of iridium(iii) azacrown complex: application as a highly sensitive metal cation phosphorescence sensor, *Org. Biomol. Chem.* 4 (2006) 98. doi:10.1039/b511943j.
- [24] Q. Zhao, S. Liu, F. Li, T. Yi, C. Huang, Multisignaling detection of Hg²⁺ based on a phosphorescent iridium(iii) complex, *Dalt. Trans.* (2008) 3836. doi:10.1039/b804858d.
- [25] M.S. Lowry, S. Bernhard, Synthetically Tailored Excited States: Phosphorescent, Cyclometalated Iridium(III) Complexes and Their Applications, *Chem. - A Eur. J.* 12 (2006) 7970–7977. doi:10.1002/chem.200600618.
- [26] K.K.-W. Lo, K.Y. Zhang, S.-K. Leung, M.-C. Tang, Exploitation of the Dual-emissive Properties of Cyclometalated Iridium(III)–Polypyridine Complexes in the Development of Luminescent Biological Probes, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 2213–2216. doi:10.1002/anie.200705155.
- [27] D.-L. Ma, W.-L. Wong, W.-H. Chung, F.-Y. Chan, P.-K. So, T.-S. Lai, Z.-Y. Zhou, Y.-C. Leung, K.-Y. Wong, A Highly Selective Luminescent Switch-On Probe for Histidine/Histidine-Rich Proteins and Its Application in Protein Staining, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 3735–3739. doi:10.1002/anie.200705319.
- [28] K.K.-W. Lo, Luminescent Transition Metal Complexes as Biological Labels and Probes, in: Springer, Berlin, Heidelberg, 2006: pp. 205–245. doi:10.1007/430_2006_040.
- [29] M. Yu, Q. Zhao, L. Shi, F. Li, Z. Zhou, H. Yang, T. Yi, C. Huang, Cationic iridium(III) complexes for phosphorescence staining in the cytoplasm of living cells, *Chem. Commun.* (2008) 2115–2117. doi:10.1039/b800939b.
- [30] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature.* 414 (2001) 338–344. doi:10.1038/35104607.
- [31] M. Elvington, J. Brown, S.M. Arachchige, K.J. Brewer, Photocatalytic Hydrogen

- Production from Water Employing A Ru, Rh, Ru Molecular Device for Photoinitiated Electron Collection, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 10644–10645. doi:10.1021/JA073123T.
- [32] M. Lowry, J.I. Goldsmith, J.D. Slinker, R. Rohl, J. Robert A. Pascal, G.G. Malliaras, S. Bernhard, Single-Layer Electroluminescent Devices and Photoinduced Hydrogen Production from an Ionic Iridium(III) Complex, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5712–5719. doi:10.1021/CM051312+.
- [33] H. Fu, Y.M. Cheng, P.T. Chou, Y. Chi, Feeling blue? Blue phosphors for OLEDs, *Mater. Today*. 14 (2011) 472–479. doi:10.1016/S1369-7021(11)70211-5.
- [34] H. Kallmann, M. Pope, Bulk Conductivity in Organic Crystals, *Nature*. 186 (1960) 31–33. doi:10.1038/186031a0.
- [35] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913–915. doi:10.1063/1.98799.
- [36] L.N. Krasnoperov, J. Peng, P. Marshall, Modified Transition State Theory and Negative Apparent Activation Energies of Simple Metathesis Reactions: Application to the Reaction $\text{CH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Br}^\dagger$, *J. Phys. Chem. A*. 110 (2006) 3110–3120. doi:10.1021/jp054435q.
- [37] R.D. Costa, E. Ortí, H.J. Bolink, Recent advances in light-emitting electrochemical cells, *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 2115–2128. doi:10.1351/pac-con-11-07-20.
- [38] J. Gao, J. Dane, Visualization of electrochemical doping and light-emitting junction formation in conjugated polymer films, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2778–2780. doi:10.1063/1.1702126.
- [39] J. Shinar, *Organic light-emitting devices : a survey*, Springer, 2004.
- [40] M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 4–6. doi:10.1063/1.124258.
- [41] E. Longhi, L. De Cola, Iridium(III) Complexes for OLED Application, in: *Iridium(III) Optoelectron. Photonics Appl.*, 2017: pp. 205–274. doi:10.1002/9781119007166.ch6.
- [42] D. Volz, M. Wallesch, C. Fléchon, M. Danz, A. Verma, J.M. Navarro, D.M. Zink, S. Bräse, T. Baumann, From iridium and platinum to copper and carbon: new avenues for more

- sustainability in organic light-emitting diodes, *Green Chem.* 17 (2015) 1988–2011. doi:10.1039/C4GC02195A.
- [43] N. Ide, N. Matsusue, T. Kobayashi, H. Naito, Photoluminescence properties of facial- and meridional-Ir(ppy)₃ thin films, *Thin Solid Films*. 509 (2006) 164–167. doi:10.1016/J.TSF.2005.09.141.
- [44] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.E. Lee, C. Adachi, P.E. Burrows, S.R. Forrest, M.E. Thompson, Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes., *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 4304–12. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11457197> (accessed June 8, 2019).
- [45] T. Tsuzuki, N. Shirasawa, T. Suzuki, S. Tokito, Color Tunable Organic Light-Emitting Diodes Using Pentafluorophenyl-Substituted Iridium Complexes, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1455–1458. doi:10.1002/adma.200305034.
- [46] M. Graf, V. Gancheva, M. Thesen, H. Krüger, P. Mayer, K. Sünkel, *Inorganica chimica acta.*, Elsevier Sequoia, n.d. https://www.academia.edu/18926463/Towards_a_phosphorescent_cyclometalated_iridium_complex_containing_a_modified_polymerizable_acetylacetonato_ligand (accessed June 8, 2019).
- [47] H. Zhen, J. Luo, W. Yang, Q. Chen, L. Ying, Z. Jianhua, H. Wu, Y. Cao, Novel light-emitting electrophosphorescent copolymers based on carbazole with an Ir complex on the backbone, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 2824. doi:10.1039/b618990c.
- [48] K. Dedeian, P.I. Djurovich, F.O. Garces, G. Carlson, R.J. Watts, A new synthetic route to the preparation of a series of strong photoreducing agents: fac-tris-ortho-metalated complexes of iridium(III) with substituted 2-phenylpyridines, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 1685–1687. doi:10.1021/ic00008a003.
- [49] K. Ono, M. Joho, K. Saito, M. Tomura, Y. Matsushita, S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Synthesis and Electroluminescence Properties of fac-Tris(2-phenylpyridine)iridium Derivatives Containing Hole-Trapping Moieties, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006 (2006) 3676–3683. doi:10.1002/ejic.200600285.
- [50] S. Okada, K. Okinaka, H. Iwawaki, M. Furugori, M. Hashimoto, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, A. Tsuboyama, T. Takiguchi, K. Ueno, Substituent effects of iridium complexes

- p>for highly efficient red OLEDs,
- Dalt. Trans.*
- (2005) 1583. doi:10.1039/b417058j.
- [51] E. Holder, B.M.W. Langeveld, U.S. Schubert, New Trends in the Use of Transition Metal-Ligand Complexes for Applications in Electroluminescent Devices, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1109–1121. doi:10.1002/adma.200400284.
- [52] M. Thompson, The Evolution of Organometallic Complexes in Organic Light-Emitting Devices, *MRS Bull.* 32 (2007) 694–701. doi:10.1557/mrs2007.144.
- [53] F. Neve, A. Crispini, Metal-Containing Amphiphiles: Orthometallated Iridium(III) Complexes with Substituted 6'-Phenyl-2,2'-bipyridines, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000 (2000) 1039–1043. doi:10.1002/(SICI)1099-0682(200005)2000:5<1039::AID-EJIC1039>3.0.CO;2-2.
- [54] K. Dedeian, J. Shi, N. Shepherd, E. Forsythe, D.C. Morton, Photophysical and Electrochemical Properties of Heteroleptic Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4445–4447. doi:10.1021/ic050324u.
- [55] S.-C. Lo, C.P. Shipley, R.N. Bera, R.E. Harding, A.R. Cowley, P.L. Burn, I.D.W. Samue, Blue Phosphorescence from Iridium(III) Complexes at Room Temperature, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5119–5129. doi:10.1021/CM061173B.
- [56] I.R. Laskar, S.-F. Hsu, T.-M. Chen, Syntheses, photoluminescence and electroluminescence of some new blue-emitting phosphorescent iridium(III)-based materials, *Polyhedron.* 24 (2005) 189–200. doi:10.1016/J.POLY.2004.10.016.
- [57] G. Zhou, W.-Y. Wong, B. Yao, Z. Xie, L. Wang, Triphenylamine-Dendronized Pure Red Iridium Phosphors with Superior OLED Efficiency/Color Purity Trade-Offs, *Angew. Chemie Int. Ed.* 46 (2007) 1149–1151. doi:10.1002/anie.200604094.
- [58] B. Bao Xiu Mi, P. Fei Wang, Z. Qiang Gao, C. Sing Lee, S. Tong Lee, H. Ling Hong, X. Ming Chen, M. Shing Wong, P. Fang Xia, K. Wai Cheah, C. Hsin Chen, W. Huang, Z.Q. Gao, W. Huang, B.X. Mi Jiangsu Key, S.T. Lee, C.S. Lee, P.F. Wang, H.L. Hong, X.M. Chen, M.S. Wong, P.F. Xia, K.W. Cheah, C.H. Chen, Strong Luminescent Iridium Complexes with C ^ N-N Structure in Ligands and Their Potential in Efficient and Thermally Stable Phosphorescent OLEDs, *Adv. Mater.* 21 (2009) 339–343. doi:10.1002/adma.200801604.
- [59] B. Tong, Q. Mei, S. Wang, Y. Fang, Y. Meng, B. Wang, Nearly 100 % internal phosphorescence efficiency in a polymer light-emitting diode using a new iridium

- complex phosphor, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1636. doi:10.1039/b800977e.
- [60] A.J. Wilkinson, H. Puschmann, J.A.K. Howard, C.E. Foster, J.A.G. Williams, Luminescent Complexes of Iridium(III) Containing N^CN-Coordinating Terdentate Ligands, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8685–8699. doi:10.1021/IC061172L.
- [61] J. Li, P.I. Djurovich, B.D. Alleyne, M. Yousufuddin, N.N. Ho, J.C. Thomas, J.C. Peters, R. Bau, M.E. Thompson, Synthetic Control of Excited-State Properties in Cyclometalated Ir(III) Complexes Using Ancillary Ligands, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 1713–1727. doi:10.1021/ic048599h.
- [62] H.-C. Su, F.-C. Fang, T.-Y. Hwu, H.-H. Hsieh, H.-F. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, K.-T. Wong, C.-C. Wu, Highly Efficient Orange and Green Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Cationic Ir(III) Complexes with Enhanced Steric Hindrance, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1019–1027. doi:10.1002/adfm.200600372.
- [63] Quiang Zhao, S. Liu, Mei Shi, C. Wang, Mengxiao Yu, Lei Li, * Fuyou Li, A. Tao Yi, C. Huang*, Series of New Cationic Iridium(III) Complexes with Tunable Emission Wavelength and Excited State Properties: Structures, Theoretical Calculations, and Photophysical and Electrochemical Properties, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 6152–6160. doi:10.1021/IC052034J.
- [64] C. Dragonetti, L. Falciola, P. Mussini, S. Righetto, D. Roberto, R. Ugo, A. Valore, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti, M. Ramon, M. Muccini, The Role of Substituents on Functionalized 1,10-Phenanthroline in Controlling the Emission Properties of Cationic Iridium(III) Complexes of Interest for Electroluminescent Devices, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 8533–8547. doi:10.1021/ic700414z.
- [65] J.A.G. Williams, A.J. Wilkinson, V.L. Whittle, Light-emitting iridium complexes with tridentate ligands, *Dalt. Trans.* (2008) 2081. doi:10.1039/b716743a.
- [66] F. Tessore, D. Roberto, R. Ugo, M. Pizzotti, S. Quici, M. Cavazzini, S. Bruni, F. De Angelis, Terpyridine Zn(II), Ru(III), and Ir(III) Complexes: The Relevant Role of the Nature of the Metal Ion and of the Ancillary Ligands on the Second-Order Nonlinear Response of Terpyridines Carrying Electron Donor or Electron Acceptor Groups, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 8967–8978. doi:10.1021/ic050975q.
- [67] D. Di Censo, S. Fantacci, F. De Angelis, C. Klein, N. Evans, K. Kalyanasundaram, H.J. Bolink, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Synthesis, Characterization, and DFT/TD-DFT

- Calculations of Highly Phosphorescent Blue Light-Emitting Anionic Iridium Complexes, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 980–989. doi:10.1021/ic701814h.
- [68] M.K. Nazeeruddin, C. Klein, M. Grtzel, L. Zuppiroli, D. Berner, Molecular Engineering of Iridium Complexes and their Application in Organic Light Emitting Devices, in: *Highly Effic. OLEDs with Phosphorescent Mater.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, n.d.: pp. 363–390. doi:10.1002/9783527621309.ch11.
- [69] C. Adachi, M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Nearly 100 % internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 5048–5051. doi:10.1063/1.1409582.
- [70] C.-H. Yang, Y.-M. Cheng, Y. Chi, C.-J. Hsu, F.-C. Fang, K.-T. Wong, P.-T. Chou, C.-H. Chang, M.-H. Tsai, C.-C. Wu, Blue-Emitting Heteroleptic Iridium(III) Complexes Suitable for High-Efficiency Phosphorescent OLEDs, *Angew. Chemie Int. Ed.* 46 (2007) 2418–2421. doi:10.1002/anie.200604733.
- [71] C.-L. Ho, W.-Y. Wong, Q. Wang, D. Ma, L. Wang, Z. Lin, A Multifunctional Iridium-Carbazolyl Orange Phosphor for High-Performance Two-Element WOLED Exploiting Exciton-Managed Fluorescence/Phosphorescence, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 928–937. doi:10.1002/adfm.200701115.
- [72] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A.J. Heeger, Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells, *Science* (80-.). 269 (1995) 1086–1088. doi:10.1126/science.269.5227.1086.
- [73] G. Kalyuzhny, M. Buda, J. McNeill, P. Barbara, A.J. Bard, Stability of Thin-Film Solid-State Electroluminescent Devices Based on Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 6272–6283. doi:10.1021/ja029550i.
- [74] S. Welter, K. Brunner, J.W. Hofstraat, L. De Cola, Electroluminescent device with reversible switching between red and green emission, *Nature*. 421 (2003) 54–57. doi:10.1038/nature01309.
- [75] H.-C. Su, H.-F. Chen, F.-C. Fang, C.-C. Liu, C.-C. Wu, K.-T. Wong, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, Solid-State White Light-Emitting Electrochemical Cells Using Iridium-Based Cationic Transition Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3413–3419. doi:10.1021/ja076051e.
- [76] V. Marin, E. Holder, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Functional ruthenium(ii)- and iridium(iii)-containing polymers for potential electro-optical applications, *Chem. Soc.*

- Rev. 36 (2007) 618–635. doi:10.1039/B610016C.
- [77] H.J. Bolink, E. Coronado, R.D. Costa, N. Lardiés, E. Ortí, Near-quantitative internal quantum efficiency in a light-emitting electrochemical cell, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 9149–9151. doi:10.1021/ic801587n.
- [78] P. Dreyse, I. González, D. Cortés-Arriagada, O. Ramírez, I. Salas, A. González, A. Toro-Labbe, B. Loeb, New cyclometalated Ir(III) complexes with bulky ligands with potential applications in LEC devices: Experimental and theoretical studies of their photophysical properties, *New J. Chem.* 40 (2016) 6253–6263. doi:10.1039/c6nj00213g.
- [79] D. Cortés-Arriagada, M.P. Oyarzún, L. Sanhueza, A. Toro-Labbé, Binding of Trivalent Arsenic onto the Tetrahedral Au₂₀ and Au₁₉ Pt Clusters: Implications in Adsorption and Sensing, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 6909–6918. doi:10.1021/acs.jpca.5b03832.
- [80] X. Li, B. Minaev, H. Ågren, H. Tian, Theoretical Study of Phosphorescence of Iridium Complexes with Fluorine-Substituted Phenylpyridine Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011 (2011) 2517–2524. doi:10.1002/ejic.201100084.
- [81] E. Baranoff, J.H. Yum, M. Graetzel, M.K. Nazeeruddin, Cyclometallated iridium complexes for conversion of light into electricity and electricity into light, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 2661–2670. doi:10.1016/j.jorganchem.2009.02.033.
- [82] E.C. Constable, C.E. Housecroft, P. Kopecky, C.J. Martin, I.A. Wright, J.A. Zampese, H.J. Bolink, A. Pertegas, Solution, structural and photophysical aspects of substituent effects in the N[^]N ligand in [Ir(C[^]N)₂(N[^]N)]⁺ complexes, *Dalt. Trans.* 42 (2013) 8086–8103. doi:10.1039/c3dt50492a.
- [83] J. Sun, F. Zhong, X. Yi, J. Zhao, Efficient enhancement of the visible-light absorption of cyclometalated Ir(III) complexes triplet photosensitizers with bodipy and applications in photooxidation and triplet-triplet annihilation upconversion, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 6299–6310. doi:10.1021/ic302210b.
- [84] Ł. Skórka, M. Filapek, L. Zur, J.G. Małecki, W. Pisarski, M. Olejnik, W. Danikiewicz, S. Krompiec, Highly Phosphorescent Cyclometalated Iridium(III) Complexes for Optoelectronic Applications: Fine Tuning of the Emission Wavelength through Ancillary Ligands, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 7284–7294. doi:10.1021/acs.jpcc.6b01663.
- [85] N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Copper, in: *Photochem. Photophysics Coord. Compd. I*,

- Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007: pp. 69–115. doi:10.1007/128_2007_128.
- [86] B.A. Gandhi, O. Green, J. Burstyn, Facile Oxidation-Based Synthesis of Sterically Encumbered Four-Coordinate Bis(2,9-di-tert-butyl-1,10-phenanthroline)copper(I) and Related Three-Coordinate Copper(I) Complexes, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 3816–3825. doi:10.1021/IC0615224.
- [87] Δ.Ι. Τζημόπουλος, Σύνθεση Και Μελέτη Της Μοριακής Και Της Ηλεκτρονιακής Δομής Ετεροδιμεταλλικών Ενώσεων Συναρμογής. Συναρμογή Τριοργανοκασιτεριικών Παραγώγων Πυριδινυλ-2-Ιμινο Υποκατεστημένων Αρωματικών Οξέων Προς Κέντρα Μονοσθενούς Χαλκού, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2009.
- [88] A.S. Polo, M.K. Itokazu, N.Y. Murakami Iha, Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1343–1361. doi:10.1016/j.ccr.2004.04.013.
- [89] Q. Zhao, F. Li, C. Huang, Phosphorescent chemosensors based on heavy-metal complexes, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3007–3030. doi:10.1039/b915340c.
- [90] V. Fernández-Moreira, F.L. Thorp-Greenwood, M.P. Coogan, Application of d6 transition metal complexes in fluorescence cell imaging, *Chem. Commun.* 46 (2010) 186–202. doi:10.1039/b917757d.
- [91] K. Zeitler, Photoredox catalysis with visible light, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 48 (2009) 9785–9789. doi:10.1002/anie.200904056.
- [92] M. Hashimoto, S. Igawa, M. Yashima, I. Kawata, M. Hoshino, M. Osawa, Highly Efficient Green Organic Light-Emitting Diodes Containing Luminescent Three-Coordinate Copper(I) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 10348–10351. doi:10.1021/ja202965y.
- [93] A. Tsuboyama, K. Kuge, M. Furugori, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, Photophysical Properties of Highly Luminescent Copper(I) Halide Complexes Chelated with 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 1992–2001. doi:10.1021/ic0608086.
- [94] Q. Zhang, T. Komino, S. Huang, S. Matsunami, K. Goushi, C. Adachi, Triplet Exciton Confinement in Green Organic Light-Emitting Diodes Containing Luminescent Charge-Transfer Cu(I) Complexes, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2327–2336.

- doi:10.1002/adfm.201101907.
- [95] D. Volz, D.M. Zink, T. Bocksrocker, J. Friedrichs, M. Nieger, T. Baumann, U. Lemmer, S. Bräse, Molecular Construction Kit for Tuning Solubility, Stability and Luminescence Properties: Heteroleptic MePyrPHOS-Copper Iodide-Complexes and their Application in Organic Light-Emitting Diodes, *Chem. Mater.* 25 (2013) 3414–3426. doi:10.1021/cm4010807.
- [96] D.M. Zink, T. Baumann, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Bräse, Copper(I) Complexes Based on Five-Membered P⁺N Heterocycles: Structural Diversity Linked to Exciting Luminescence Properties, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 13509–13520. doi:10.1021/ic4019162.
- [97] D.M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Kloppe, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse, Synthesis, Structure, and Characterization of Dinuclear Copper(I) Halide Complexes with P⁺N Ligands Featuring Exciting Photoluminescence Properties, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 2292–2305. doi:10.1021/ic300979c.
- [98] G.F. Manbeck, W.W. Brennessel, C.M. Evans, R. Eisenberg, Tetranuclear copper(I) iodide complexes of chelating bis(1-benzyl-1H-1,2,3-triazole) ligands: Structural characterization and solid state photoluminescence, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 2834–2843. doi:10.1021/ic902236n.
- [99] W. Sun, Q. Zhang, L. Qin, Y. Cheng, Z. Xie, C. Lu, L. Wang, Phosphorescent cuprous complexes with N,O ligands - Synthesis, photoluminescence, and electroluminescence, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 4009–4017. doi:10.1002/ejic.201000377.
- [100] G. Blasse, D.R. McMillin, On the luminescence of bis (triphenylphosphine) phenanthroline copper (I), *Chem. Phys. Lett.* 70 (1980) 1–3. doi:10.1016/0009-2614(80)80047-9.
- [101] M.T. Buckner, D.R. McMillin, Photoluminescence from copper(I) complexes with low-lying metal-to-ligand charge transfer excited states, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1978) 759. doi:10.1039/c39780000759.
- [102] M.T. Miller, P.K. Gantzel, T.B. Karpishin, Structures of the Copper(I) and Copper(II) Complexes of 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthroline: Implications for Excited-State Structural Distortion., *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2285–2290.

- <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11670386> (accessed June 5, 2019).
- [103] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, Luminescent complexes beyond the platinum group: The d10 avenue, *Chem. Commun.* (2008) 2185–2193. doi:10.1039/b716650h.
- [104] H. Yersin, R. Czerwieniec, M.Z. Shafikov, A.F. Suleymanova, TADF material design: Photophysical background and case studies focusing on Cu(I) and Ag(I) complexes, *Highly Effic. OLEDs Mater. Based Therm. Act. Delayed Fluoresc.* (2018) 1–60. doi:10.1002/9783527691722.ch1.
- [105] Y. Zhang, M. Schulz, M. Wächtler, M. Karnahl, B. Dietzek, Heteroleptic diimine–diphosphine Cu(I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: Design strategies, photophysical properties and perspective applications, *Coord. Chem. Rev.* 356 (2018) 127–146. doi:10.1016/j.ccr.2017.10.016.
- [106] Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, Highly Efficient Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Based on CuI Complexes, *Adv. Mater.* 16 (2004) 432–436. doi:10.1002/adma.200306414.
- [107] R. Czerwieniec, J. Yu, H. Yersin, Blue-Light Emission of Cu(I) Complexes.pdf, (2011) 8293–8301.
- [108] X.-L. Chen, R. Yu, Q.-K. Zhang, L.-J. Zhou, X.-Y. Wu, Q. Zhang, C.-Z. Lu, Rational Design of Strongly Blue-Emitting Cuprous Complexes with Thermally Activated Delayed Fluorescence and Application in Solution-Processed OLEDs, *Chem. Mater.* 25 (2013) 3910–3920. doi:10.1021/cm4024309.
- [109] R.D. Costa, D. Tordera, E. Ortí, H.J. Bolink, J. Schönle, S. Graber, C.E. Housecroft, E.C. Constable, J.A. Zampese, Copper(i) complexes for sustainable light-emitting electrochemical cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 16108–16118. doi:10.1039/c1jm12607e.
- [110] I. Andrés-Tomé, J. Fyson, F. Baiao Dias, A.P. Monkman, G. Iacobellis, P. Coppo, Copper(i) complexes with bipyridyl and phosphine ligands: A systematic study, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 8669–8674. doi:10.1039/c2dt30698k.
- [111] K.J. Lotito, J.C. Peters, Efficient luminescence from easily prepared three-coordinate copper(i) arylamidophosphines, *Chem. Commun.* 46 (2010) 3690–3692. doi:10.1039/c000818d.
- [112] CrysAlis CCD and CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd Abingdon England, (2006).

- [113] G.M. Sheldrich, Program for the Refinement of Crystal Structure, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [114] Diamond, Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact, (n.d.).
- [115] Mercury, Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis, Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), (n.d.).
- [116] M.A. Marangoni, D. Brida, M. Quintavalle, G. Cirimi, F.M. Pigozzo, C. Manzoni, F. Baronio, A.D. Capobianco, G. Cerullo, Narrow-bandwidth picosecond pulses by spectral compression of femtosecond pulses in second-order nonlinear crystals, *Opt. Express*. 15 (2007) 8884. doi:10.1364/OE.15.008884.
- [117] J.K. Son, L.X. Zhao, A. Basnet, P. Thapa, R. Karki, Y. Na, Y. Jahng, T.C. Jeong, B.S. Jeong, C.S. Lee, E.S. Lee, Synthesis of 2,6-diaryl-substituted pyridines and their antitumor activities, *Eur. J. Med. Chem.* 43 (2008) 675–682. doi:10.1016/j.ejmech.2007.05.002.
- [118] E.C. Constable, R.P.G. Henney, T.A. Leese, The direct cycloauration of 6(2''-thienyl)-2,2'-bipyridine, *J. Organomet. Chem.* 361 (1989) 277–282. doi:10.1016/0022-328X(89)85392-6.
- [119] E.C. Constable, R.P.G. Henney, P.R. Raithby, L.R. Sousa, Cyclometallation reactions of 6-(2-thienyl)-2,2'-bipyridine with d⁸ transition metal ions, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* 0 (1992) 2251–2258. doi:10.1039/DT9920002251.
- [120] F. Krohnke, The specific synthesis of pyridines and oligopyridines, *Synthesis (Stuttg). Reviews* (1976) 1–24.
- [121] E.C. Constable, C.E. Housecroft, M. Neuburger, I. Poleschak, M. Zehnder, Functionalised 2,2'-bipyridine ligands for the preparation of metallostars; X-ray structures of free ligands and preparation of copper(I) and silver(I) complexes, *Polyhedron*. 22 (2003) 93–108. doi:10.1016/S0277-5387(02)01310-4.
- [122] Y.R. Lin, J.S. Huang, M.H. Zhong, [6-(4-Bromophenyl)-2,2'-bipyridine-κ²N,N'] bis(triphenylphosphane-κP)copper(I) tetrafluoroborate, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 67 (2011). doi:10.1107/S1600536811029515.
- [123] L.M. Engelhardt, C. Pakawatchai, A.H. White, P.C. Healy, Lewis-base adducts of group 1B metal(I) compounds. Part 13. Crystal structure determinations of tetrakis(triphenylphosphine)-copper(I) and -silver(I) perchlorates, bis(pyridine)bis(triphenyl-phosphine)copper(I) perchlorate, (2,2'-

- bipyridyl)bis(triphenyl-p, J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 0 (1985) 125–133. doi:10.1039/DT9850000125.
- [124] M.I.J. Polson, G.S. Hanan, N.J. Taylor, [4'-(2-Bromo-5-pyrid-yl)-2,2':6',2''-terpyridine-κN,N',N'']bis(triphenyl-phosphine-κP)-copper(I) tetra-fluorido-borate dichloro-methane hemisolvate., *Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online*. 64 (2007) m205. doi:10.1107/S1600536807066238.
- [125] Q.Q. Xu, D.H. Wang, S.M. Chi, X. Gan, W.F. Fu, Synthesis, structures and spectroscopic properties of platinum(II), copper(I) and zinc(II) complexes bearing 4-(p-dimethylaminophenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine ligand, *Inorganica Chim. Acta*. 362 (2009) 2529–2536. doi:10.1016/j.ica.2008.11.020.
- [126] Y. Chen, J.S. Chen, X. Gan, W.F. Fu, Dinuclear copper(I) complexes containing diimine and phosphine ligands: Synthesis, copper-copper separation and photophysical properties, *Inorganica Chim. Acta*. 362 (2009) 2492–2498. doi:10.1016/j.ica.2008.11.007.
- [127] Z.W. Wang, Q.Y. Cao, X. Huang, S. Lin, X.C. Gao, Synthesis, structure and electronic spectra of new three-coordinated copper(I) complexes with tricyclohexylphosphine and diimine ligands, *Inorganica Chim. Acta*. 363 (2010) 15–19. doi:10.1016/j.ica.2009.10.010.
- [128] T. Hofbeck, U. Monkowius, H. Yersin, Highly efficient luminescence of Cu(I) compounds: Thermally activated delayed fluorescence combined with short-lived phosphorescence, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 399–404. doi:10.1021/ja5109672.
- [129] X.-L. Peng, [6-(4-Bromophenyl)-2,2'-bipyridine-κ²N, N'](tricyclohexylphosphine-κ P)copper(I) tetrafluoridoborate, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 66 (2010) m219–m219. doi:10.1107/s1600536810002965.
- [130] Ε. Παπανικολάου, “Σύμπλοκα Cu(I) με 4,4'-6,6'' υποκατεστημένα 2,2' διπυριδύλια. Πιθανές χρωστικές για φωτοβολταϊκά τύπου Gratzel (DSSCs)". Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2015.
- [131] T. Yutaka, S. Obara, S. Ogawa, K. Nozaki, N. Ikeda, T. Ohno, Y. Ishii, K. Sakai, M. Haga, Syntheses and Properties of Emissive Iridium(III) Complexes with Tridentate Benzimidazole Derivatives, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4737–4746. doi:10.1021/ic048622z.
- [132] M. Polson, S. Fracasso, V. Bertolasi, M. Ravaglia, F. Scandola, Iridium Cyclometalated

- Complexes with Axial Symmetry. Synthesis and Photophysical Properties of a *trans* - Biscyclometalated Complex Containing the Terdentate Ligand 2,6-Diphenylpyridine, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 1950–1956. doi:10.1021/ic0351848.
- [133] K.P. and, A. Ceulemans, M.M. and, L. Serrano-Andrés, Electronic Spectra of the Cyclometalated Complexes $M(2\text{-thienylpyridine})_2$ with $M = \text{Pd}, \text{Pt}$: A Theoretical Study, (2000). doi:10.1021/JP993384S.
- [134] G. Choi, J. Lee, N. Park, Y. Kim, TD-DFT Studies of Electronic Structures in Cyclometalated Phenylpyrazol Ir(III) Complexes: $\text{Fac-Ir}(\text{ppz})_3$ and $\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{acac})$, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 424 (2004) 173–185. doi:10.1080/15421400490506135.
- [135] T.-H. Kwon, H.S. Cho, M.K. Kim, J.-W. Kim, J.-J. Kim, K.H. Lee, S.J. Park, I.-S. Shin, H. Kim, D.M. Shin, Y.K. Chung, J.-I. Hong, Color Tuning of Cyclometalated Iridium Complexes through Modification of Phenylpyrazole Derivatives and Ancillary Ligand Based on ab Initio Calculations, *Organometallics*. 24 (2005) 1578–1585. doi:10.1021/OM049419E.
- [136] H. Na, A. Maity, R. Morshed, T.S. Teets, Bis-Cyclometalated Iridium Complexes with Chelating Dicarbene Ancillary Ligands, *Organometallics*. 36 (2017) 2965–2972. doi:10.1021/acs.organomet.7b00428.
- [137] F. Monti, A. Baschieri, E. Matteucci, A. Mazzanti, L. Sambri, A. Barbieri, N. Armaroli, A chelating diisocyanide ligand for cyclometalated Ir(III) complexes with strong and tunable luminescence, *Faraday Discuss.* 185 (2015) 233–248. doi:10.1039/C5FD00064E.
- [138] C.-H. Yang, J. Beltran, V. Lemaire, J. Cornil, D. Hartmann, W. Sarfert, R. Fröhlich, C. Bizzarri, L. De Cola, Iridium Metal Complexes Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands for Blue-Light-Emitting Electrochemical Cells, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 9891–9901. doi:10.1021/ic1009253.
- [139] J.B. Waern, C. Desmarets, L.M. Chamoreau, H. Amouri, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelli, Luminescent cyclometalated Rh^{III} , Ir^{III} , and $(\text{DIP})_2\text{Ru}^{\text{II}}$ complexes with carboxylated bipyridyl ligands: Synthesis, X-ray molecular structure, and photophysical properties, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 3340–3348. doi:10.1021/ic702327z.
- [140] R.D. Costa, E. Ortí, H.J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, Luminescent ionic transition-metal complexes for light-emitting electrochemical cells, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 8178–8211. doi:10.1002/anie.201201471.

- [141] P.-N. Lai, T.S. Teets, Ancillary Ligand Effects on Red-Emitting Cyclometalated Iridium Complexes, *Chem. - A Eur. J.* (2019). doi:10.1002/chem.201900829.
- [142] F. Neve, A. Crispini, S. Campagna, S. Serroni, Synthesis, Structure, Photophysical Properties, and Redox Behavior of Cyclometalated Complexes of Iridium(III) with Functionalized 2,2'-Bipyridines, *Inorg. Chem.* 38 (2002) 2250–2258. doi:10.1021/ic981308i.
- [143] J.L. Peltier, R. Hamze, M. Jung, M. Soleilhavoup, M.E. Thompson, G. Bertrand, P.I. Djurovich, R. Jazzar, D. Sylvinson, J. Cardenas, R. Haiges, Eliminating nonradiative decay in Cu(I) emitters: >99 % quantum efficiency and microsecond lifetime, *Science* (80-.). 363 (2019) 601–606. doi:10.1126/science.aav2865.
- [144] A. Schinabeck, M.J. Leidl, H. Yersin, Dinuclear Cu(I) Complex with Combined Bright TADF and Phosphorescence. Zero-Field Splitting and Spin-Lattice Relaxation Effects of the Triplet State, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 2848–2856. doi:10.1021/acs.jpclett.8b00957.
- [145] M.J. Leidl, F.-R. Kühle, H.A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin, Brightly Blue and Green Emitting Cu(I) Dimers for Singlet Harvesting in OLEDs, *J. Phys. Chem. A.* 117 (2013) 11823–11836. doi:10.1021/jp402975d.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη διατριβή αυτή περιγράφεται η σύνθεση, ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός και η μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων νέων συμπλόκων των ιόντων Ir(III) και Cu(I) τύπων $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ και $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)]$ (ppy =2-φαινυλπυριδίνη, PPh_3 = τριφαινυλφωσφίνη, $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ =4,4', 6,6' τετραϋποκατεστημένες 2,2'-διπυριδίνες) αντίστοιχα, σε μια προσπάθεια συνεισφοράς στο πολύ ενεργό πεδίο διερεύνησης των φωτοφυσικών ιδιοτήτων παρόμοιων τύπων συμπλόκων. Σε αυτό το πλαίσιο συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν πλήρως έξι $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ υποκαταστάτες, ισάριθμα σύμπλοκα του Ir(III) και τέσσερα σύμπλοκα Cu(I). Ο χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με χρήση ποικίλων φασματοσκοπικών-φυσικοχημικών τεχνικών (1 και 2D NMR, HR ESI-MS, UV-Vis, IR, X-ray) κατά περίπτωση. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα υποδεικνύουν την επιτυχή σύνθεση των συμπλόκων Ir(III) και τη σταθερότητά τους σε διάλυμα. Αντίθετα, τα σύμπλοκα Cu(I) είναι σταθερά μόνο στη στερεά φάση αφού σε διάλυμα αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ του επιθυμητού συμπλόκου και προϊόντων διάσπασης αυτού ($[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$ και $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_x]^+$ ($x=2-3$)). Για ένα εκ των συμπλόκων Cu(I) επιλύθηκε η κρυσταλλική δομή. Το μεταλλικό ιόν υιοθετεί τριγωνική γεωμετρία ($\text{A.E}=3$). Ο υποκαταστάτης $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ εντάσσεται χηλικά μέσω των δυο ατόμων N του 2-2'-διπυριδυλικού δακτυλίου και ενός μορίου PPh_3 . Όσον αφορά τις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων Ir(III) (σε διάλυμα) βρέθηκε ότι τα τελευταία είναι κόκκινου χρώματος τριπλής κατάστασης εκπομποί (όπως υποδεικνύουν οι υψηλές τιμές τ) με μεγάλο χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης και μετατοπίσεις Stokes της τάξης των 200 nm. Οι κβαντικές τους αποδόσεις ($\Phi \sim 3,5-8\%$) αν και σχετικά μικρές (απόρροια των υψηλών τιμών k_{nr}) υπό τις συνθήκες που μελετήθηκαν (διάλυμα, παρουσία O_2 , 298 K) αναμένεται να είναι πολύ μεγαλύτερες στη στερεά φάση, απουσία O_2 και σε χαμηλή θερμοκρασία. Τα σύμπλοκα Cu(I) παρουσιάζουν πολύ πιο ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες (στερεά φάση). Εξ αυτών μελετήθηκε περισσότερο αυτό για το οποίο επιλύθηκε η κρυσταλλική δομή ($[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$). Οι φωτοφυσικές του ιδιότητες είναι εντυπωσιακές και δεν έχουν ανάλογο στη διεθνή βιβλιογραφία (τριπλής κατάστασης και TADF –θερμικά ενεργοποιούμενος φθορισμός-εκπομπός, $\lambda_{em}=618\text{ nm}$, χρόνος ζωής του φωσφορισμού (T_1-S_0), $\tau_{ph}=5,97\text{ }\mu\text{s}$, $\tau_{obs}=3,2\text{ }\mu\text{s}$ (295 K), $\Delta E(S_1 - T_1) = 537\text{ cm}^{-1}$) Για τα υπόλοιπα, οι χρόνοι ζωής τ_{obs} (298 K) είναι της τάξης των 0,8-4,0 μs , η δε τιμή $\tau_{obs} = 0,8\text{ }\mu\text{s}$ που ανήκει στο σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ είναι η μικρότερη που έχει αναφερθεί για φωτοεκπομπούς Cu(I) οι οποίοι αξιοποιούν και τα δυο φαινόμενα (φωσφορισμού και TADF). Τα συμπεράσματα της διδακτορικής διατριβής θα αποτελέσουν πολύτιμη συνεισφορά στο πεδίο διερεύνησης των φωτοφυσικών ιδιοτήτων συμπλόκων Ir(III) και Cu(I).

ABSTRACT

In this Ph.D thesis entitled "Luminescent polypyridyl complexes of Ir(III) and Cu(I)", the synthesis, spectroscopic characterization and the photophysical properties of new $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{N}^{\wedge}\text{N}]$ and $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{PPh}_3)]$ (ppy = 2-phenylpyridine, PPh_3 = triphenylphosphine, $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = 4,4', 6,6', tetrasubstituted 2,2'-bipyridines) type complexes are reported. Six $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ type ligands, their corresponding Ir(III) complexes and four Cu(I) complexes with selected $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ligands were synthesized and fully characterized using various spectroscopic-physicochemical techniques (1 and 2D NMR, HR ESI-MS, UV-Vis, IR, X-ray). The Ir(III) complexes are stable in solution and the experimental data corroborate with the expected coordination mode. Conversely, stable Cu(I) complexes exist in the solid state, since in solution an equilibrium involving the desired complex and its cleavage products ($[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$ and $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_x]^+$ $x=2,3$) is established. The molecular structure for one of the Cu(I) complexes, namely $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ was determined by X-ray diffraction. It is a rare example of coordination number 3 complex (trigonal geometry, almost planar) involving chelate binding of the $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ligand and monodentate of PPh_3 . Examination of the Ir(III) complexes photophysical data revealed that, in solution, these are red (triplet state) emitters presenting Stoke shifts of about 200 nm. Recorded quantum yields ($\Phi \sim 3.5\text{-}8\%$ in solution, O_2 , 298 K), although relatively small, are expected to be much higher in the solid state and at low temperature. On the other hand, Cu(I) complexes exhibit much more interesting photophysical properties (solid state). The $[\text{Cu}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$, with known molecular structure, was studied in more detail. Its photophysical characteristics are impressive and unique (triplet state and TADF -thermally activated delayed fluorescence-emitter, $\lambda_{\text{em}} = 618\text{ nm}$, phosphorescence lifetime ($T_1\text{-}S_0$), $\tau_{\text{ph}} = 5,97\text{ }\mu\text{s}$, $\tau_{\text{obs}}=3,2\text{ }\mu\text{s}$ (295 K), ΔE ($S_1\text{-}T_1$) = 537 cm^{-1}). For the rest, the observed lifetimes τ_{obs} (298 K) fall within the range of 0.8-4.0 μs . A literature survey revealed that the $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ recorded τ_{obs} (298 K) value (0,8 μs) is the smallest one ever reported for Cu(I) emitters, in which both emission pathways (phosphorescence and TADF) are applicable. We strongly believe that the conclusions drawn in this thesis will be a valuable contribution towards the investigation of the photophysical properties of Ir(III) and especially Cu(I) complexes.

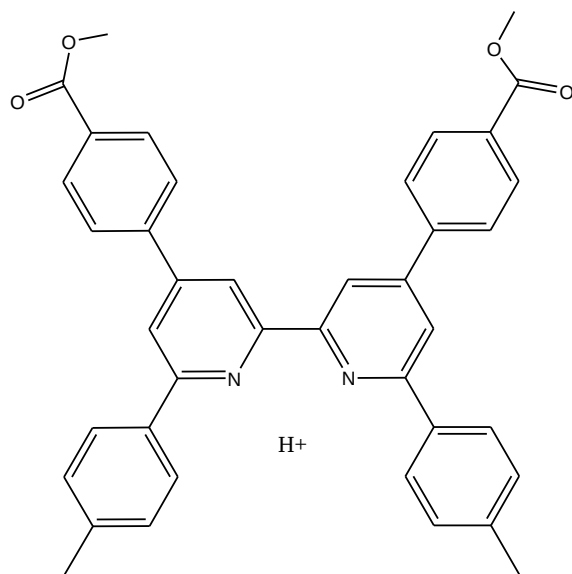
Κατάλογος Κυριότερων Συντομογραφιών

Συντομογραφία	Πλήρης όρος ή Απόδοση στα ελληνικά
Acac	Ακετυλ-ακετονάτο
2,2'-bpy	2,2'-διπυριδίνη
CHCl ₃	Χλωροφόρμιο
DCM	Διχλωρομεθάνιο
dmsO	Διμεθυλ-σουλφοξείδιο
ESI	Ιοντισμός με ηλεκτροψεκασμό
Et ₂ O	Διαιθυλαιθέρας
EtOAc	Οξικός αιθυλεστέρας
EtOH	Αιθανόλη
GS ground state	Βασική κατάσταση
HOMO	Υψηλότερα κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
HRMS	Φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας
IR	Φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου
ISC	Διασυστημική διασταύρωση
LEC	Ηλεκτροχημική κυψέλη εκπομπής φωτός
(O)LED	(Οργανική) δίοδος εκπομπής φωτός
LUMO	Χαμηλότερα μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
Me ₂ CO	Ακετόνη
MeCN	Ακετονιτρίλιο
Me (methyl)	Μέθυλ-
MeOH	Μεθανόλη
MLCT	Μεταφορά φορτίου από τον υποκοταστάτη στο μέταλλο
NMR	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
ph (phenyl)	φαινυλ-
PPh ₃	Τριφαινυλοφωσφίνη
SOC	Σύζευξη σπιν τροχιάς
UV-Vis	Φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού
X-ray diffraction (XRD)	Κρυσταλλογραφία Ακτινών Χ σε μονοκρυστάλλους

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Φάσματα ESI MS υποκαταστατών

L3

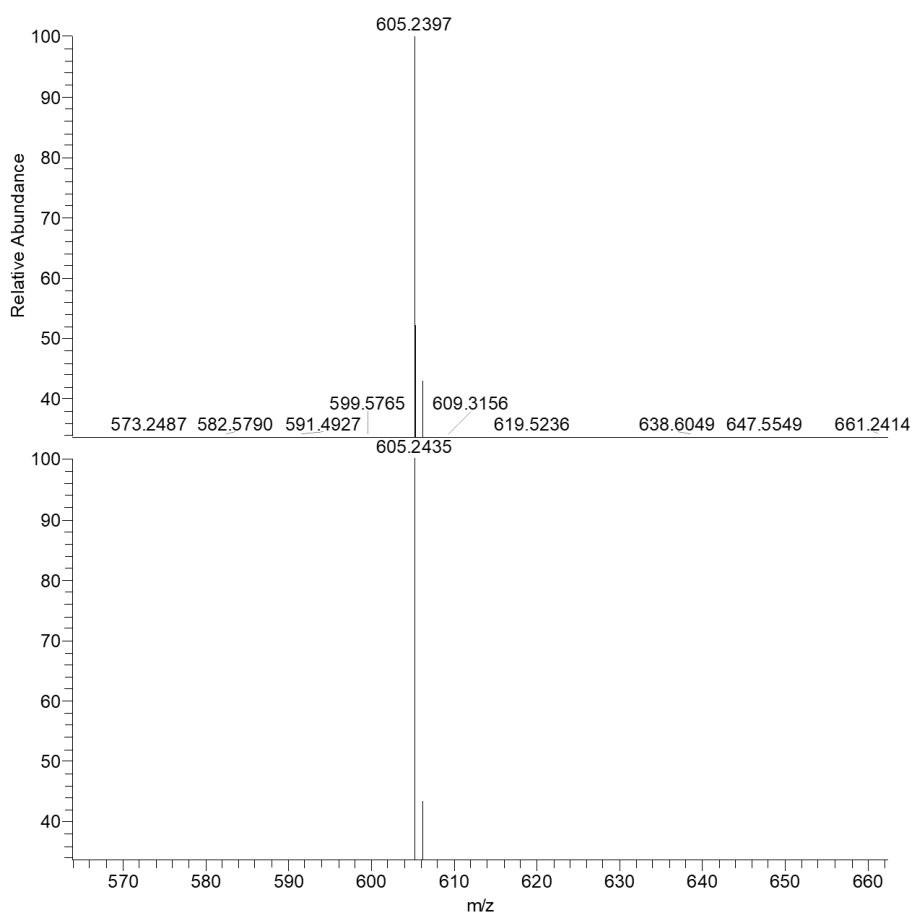


$C_{40}H_{33}N_2O_4^+$
Exact Mass: 605.2435

LEVI_26_7_12_120726134624
INFUSION

7/26/2012 5:30:56 PM

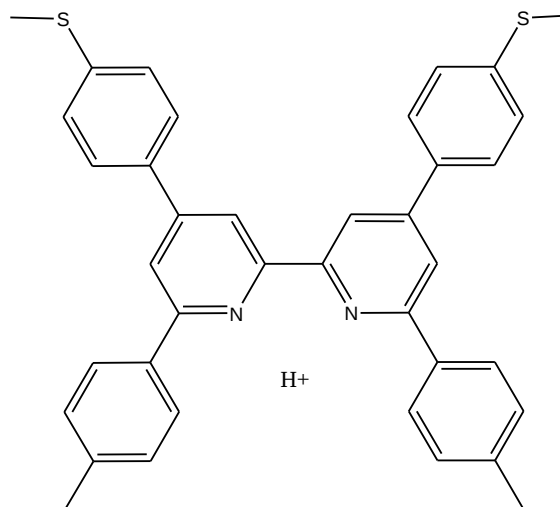
LEVI_26_7_12



NL:
1.14E7
LEVI_26_7_12_1207
26134624#3 RT:
0.07 AV: 1 T: FTMS +
p ESI Full ms
[400.00-1500.00]

NL:
6.37E5
 $C_{40}H_{33}N_2O_4$:
 $C_{40}H_{33}N_2O_4$
pa Chrg 1

L4

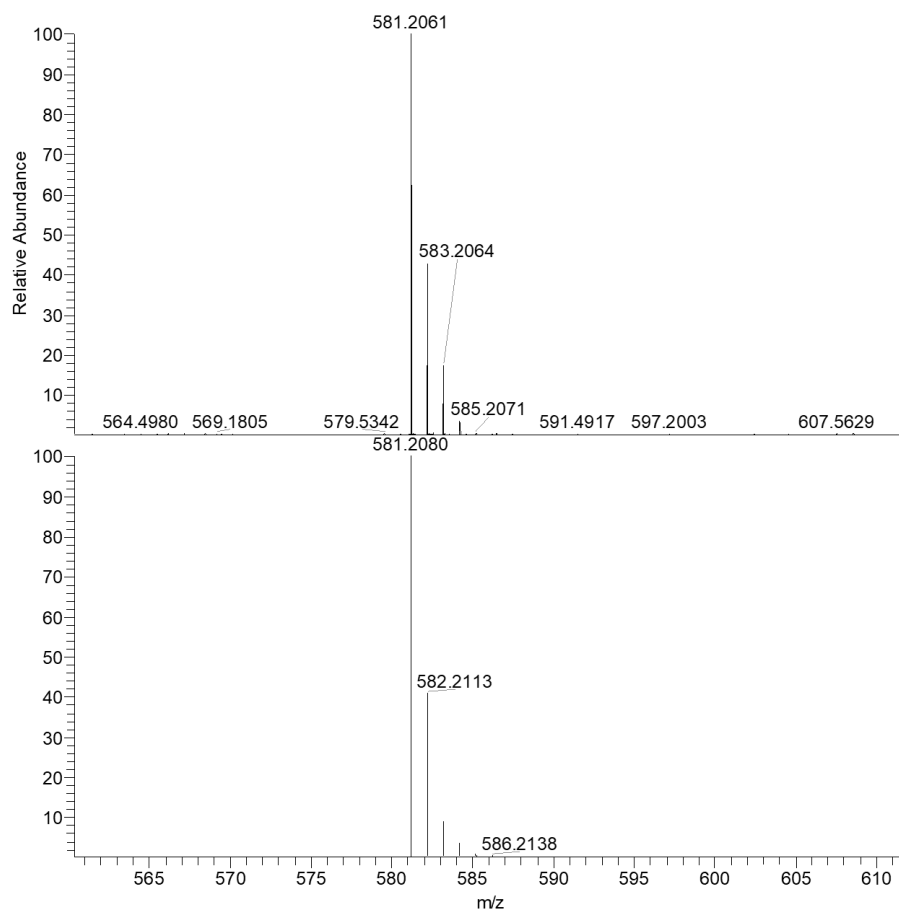


$C_{38}H_{33}N_2S_2^+$
Exact Mass: 581.208

LsMe_160718133936

7/20/2016 12:57:41 PM

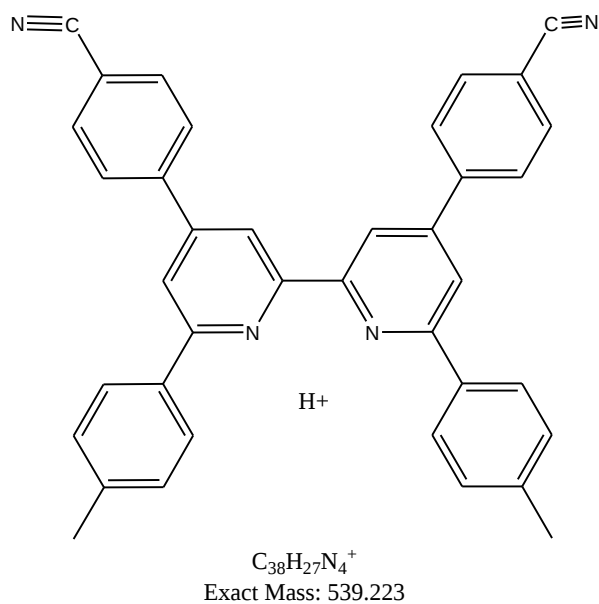
LsMe



NL:
3.34E8
LsMe_1607181339
36#2 RT: 0.02 AV:
1 T: FTMS + p ESI
Full ms
[150.00-2000.00]

NL:
5.92E5
 $C_{38}H_{33}N_2S_2^+$
 $C_{38}H_{33}N_2S_2$
pa Chrg 1

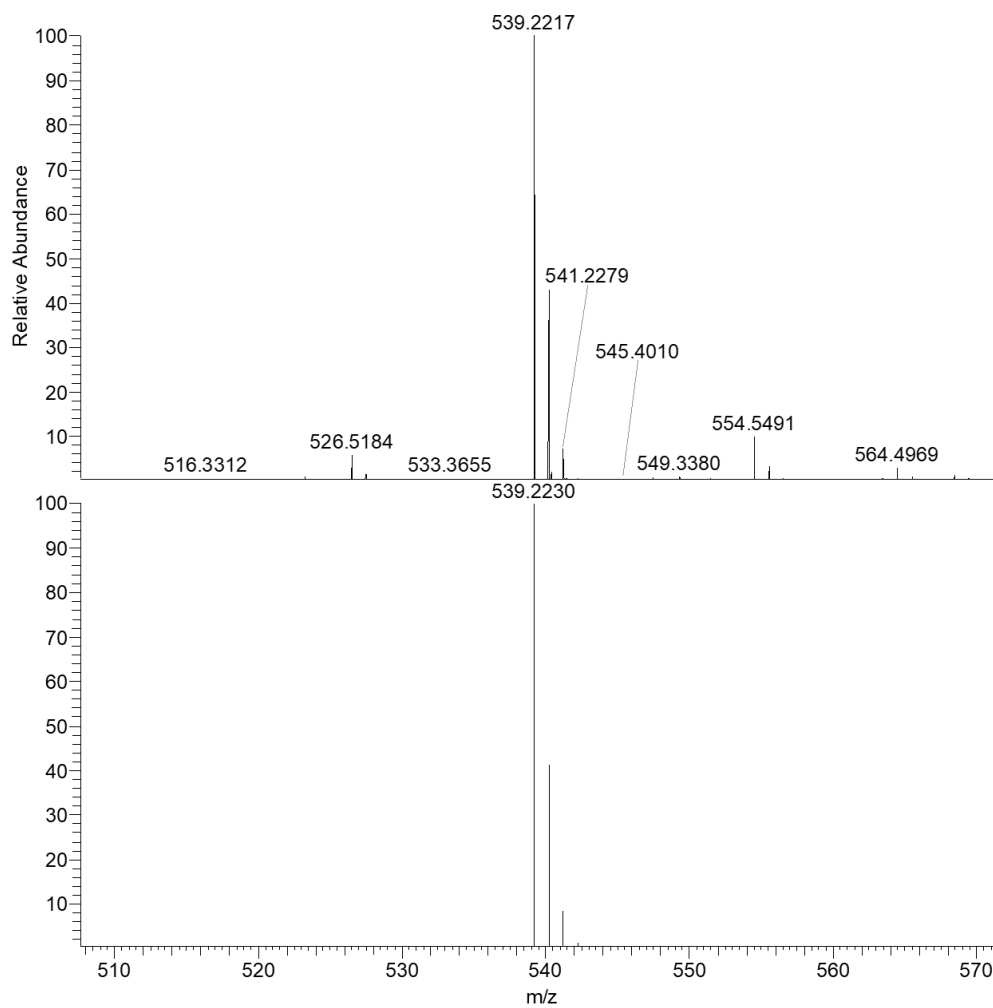
L5



LCN_160718133936

7/20/2016 12:55:24 PM

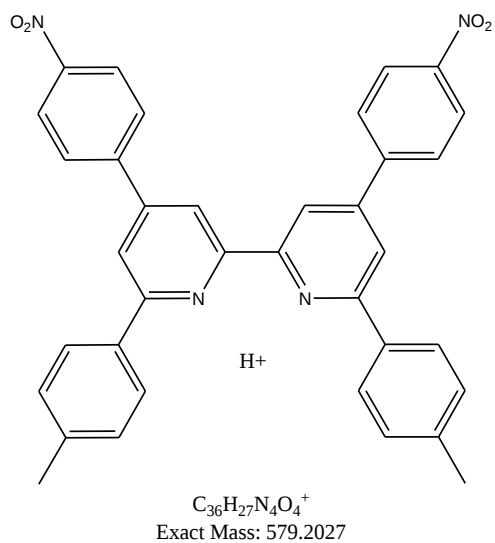
LCN



NL:
6.74E7
LCN_16071813393
6#4 RT: 0.06 AV:
1 T: FTMS + p ESI
Full ms
[150.00-2000.00]

NL:
6.53E5
 $\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{N}_4$:
 $\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{N}_4$
pa Chrg 1

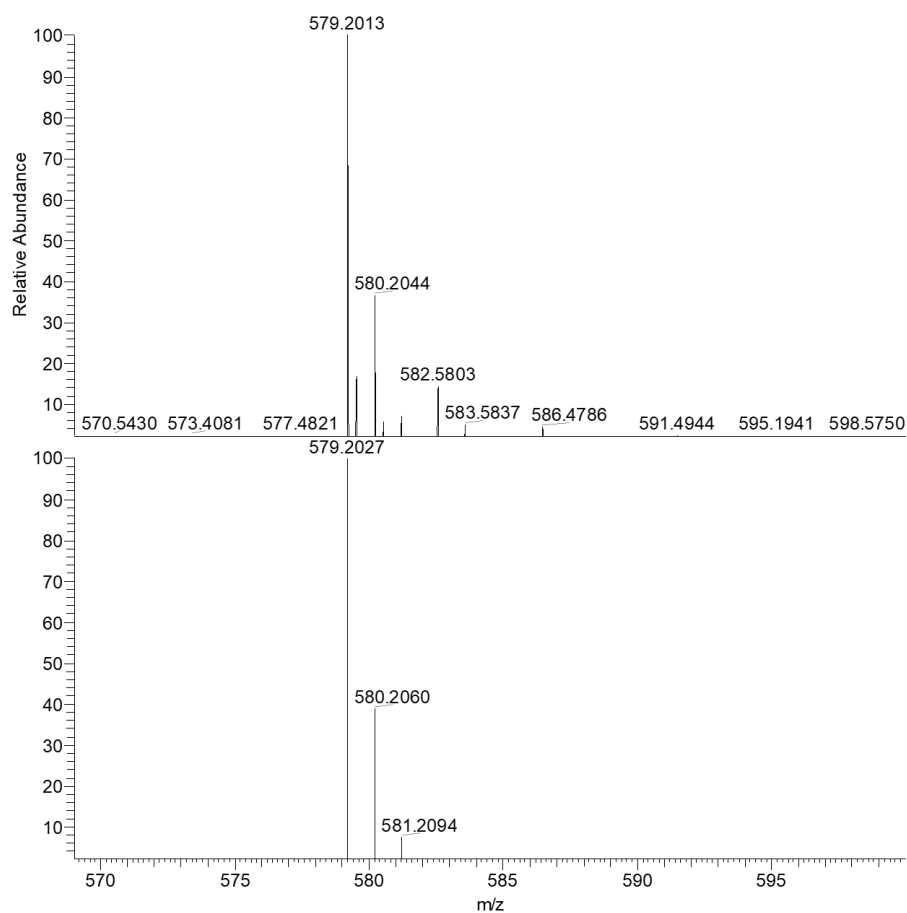
L6



LNO2_160718133936

7/20/2016 12:53:03 PM

LNO2



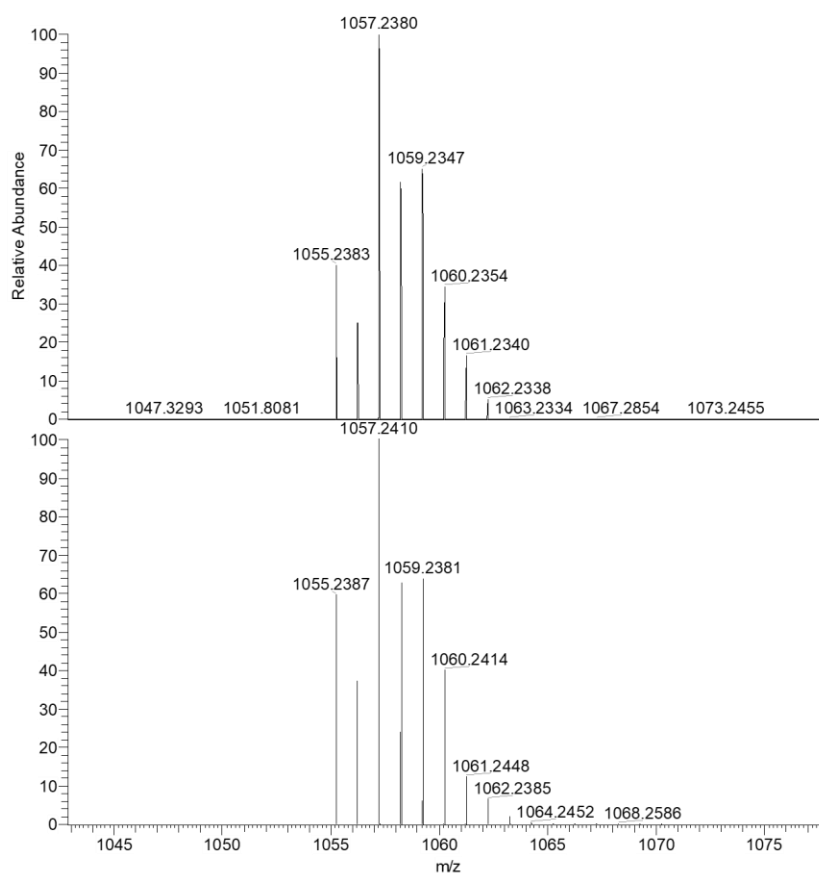
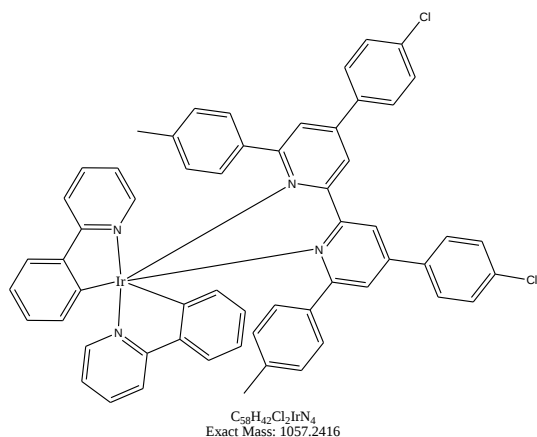
NL:
2.15E7
LNO2_1607181339
36#3 RT: 0.03 AV:
1 T: FTMS + p ESI
Full ms
[150.00-2000.00]

NL:
6.60E5
 $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_4$:
 $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_4$
pa Chrg 1

Φάσματα ESI-MS συμπλόκων Ir(III)

Σύμπλοκα Ir(III):

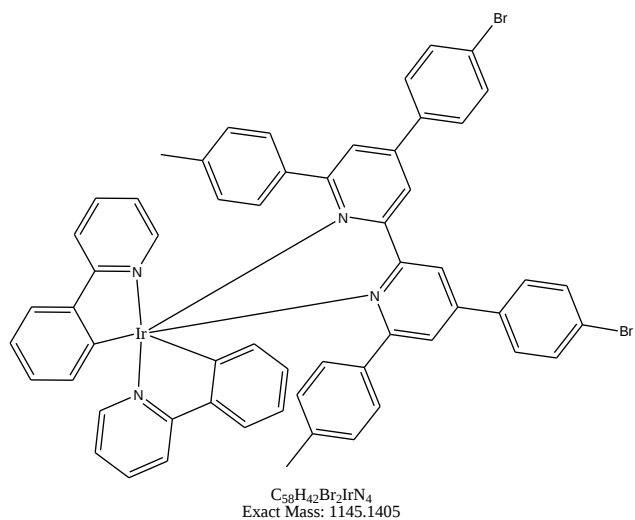
$\text{Ir}[\text{L1}(\text{ppy})_2]^+$



NL:
4.90E7
IrLCla_1410211038
42#1 RT: 0.02 AV:
1 T: FTMS + p ESI
Full ms
[150.00-1500.00]

NL:
1.89E5
 $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{IrN}_4$:
 $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{Ir}_1\text{N}_4$
pa Chrg 1

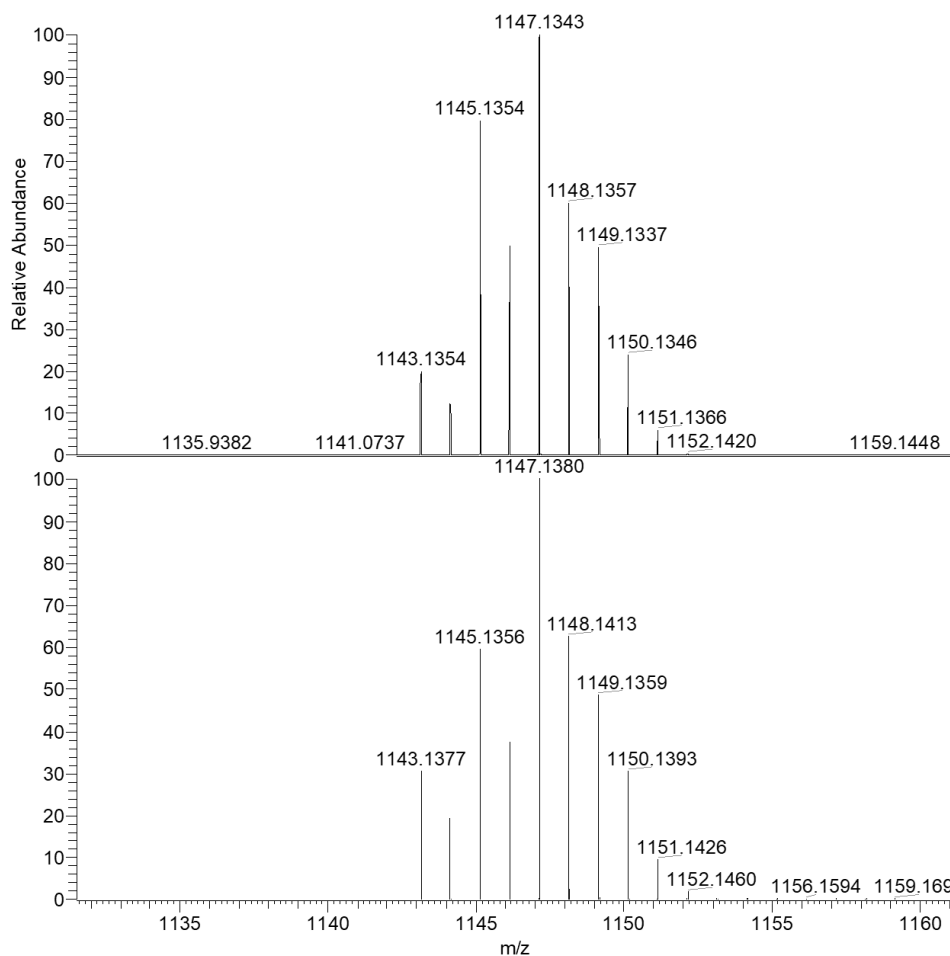
$\text{Ir}[\text{L2}(\text{ppy})_2]^+$



Imew_140227115151
infusion

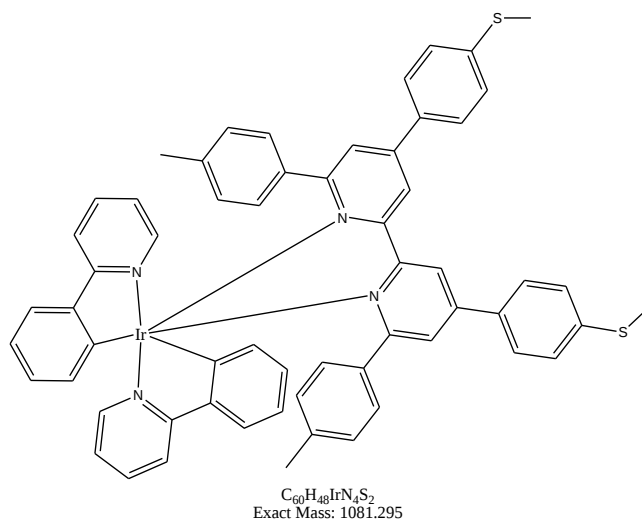
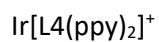
2/28/2014 10:50:49 AM

Imew



NL:
2.63E6
Imew_140227115151
1#8 RT: 0.24 AV: 1
T: FTMS + p ESI
Full ms
[150.00-2000.00]

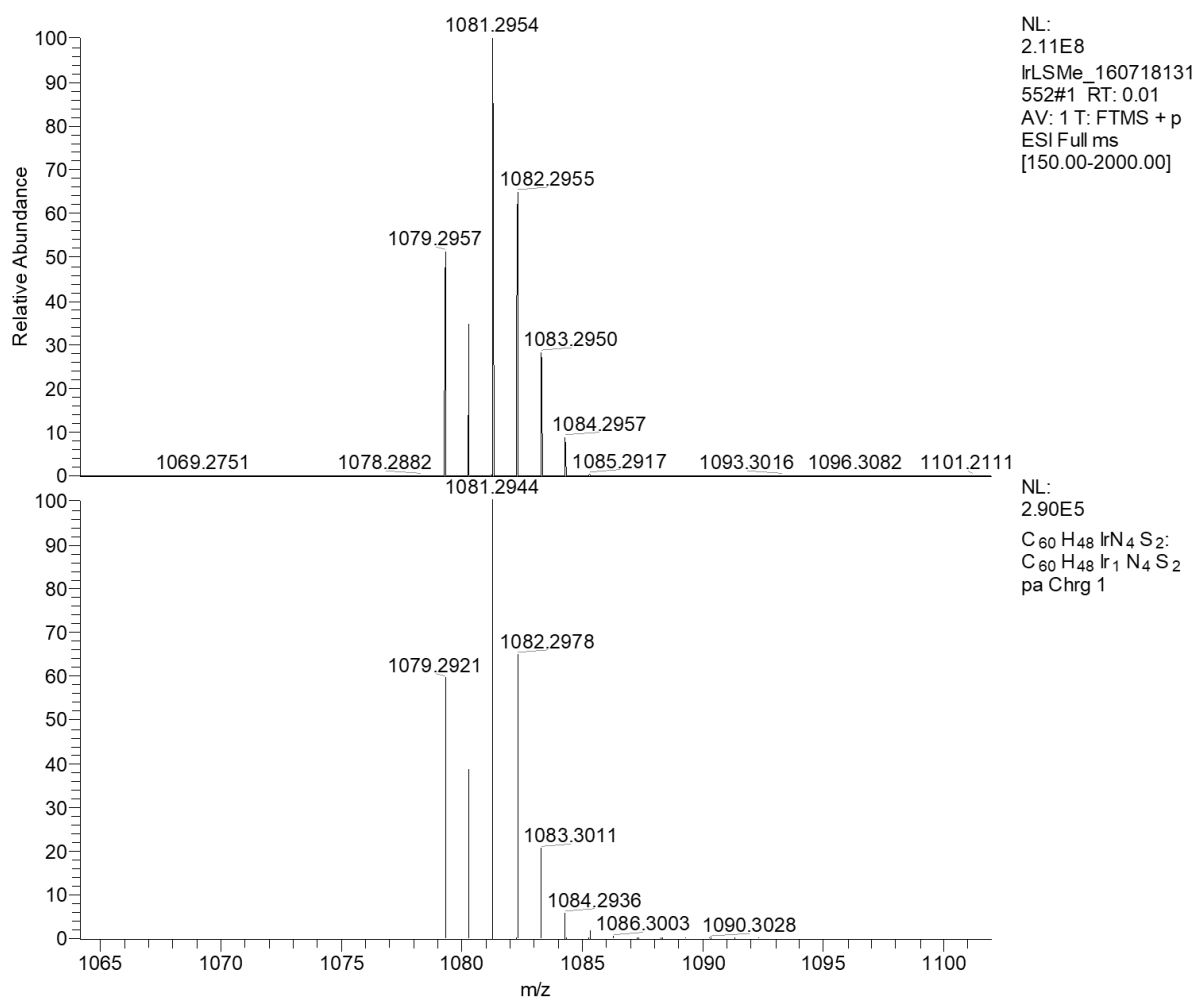
NL:
1.65E5
 $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{IrN}_4$:
 $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{Ir}_1\text{N}_4$
pa Chrg 1



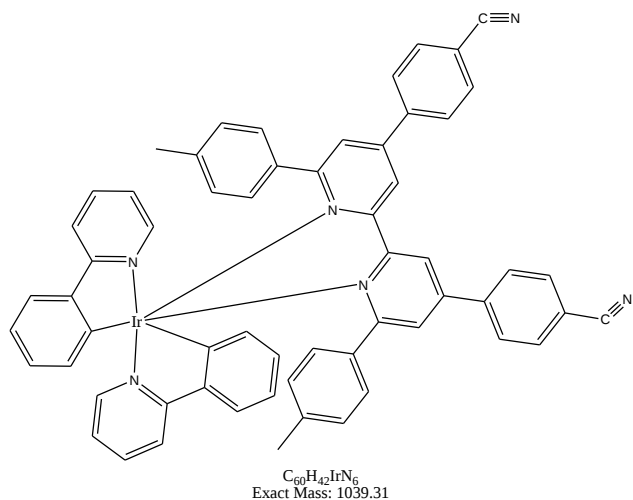
IrLSMe_160718131552

7/18/2016 1:32:44 PM

IrLSMe



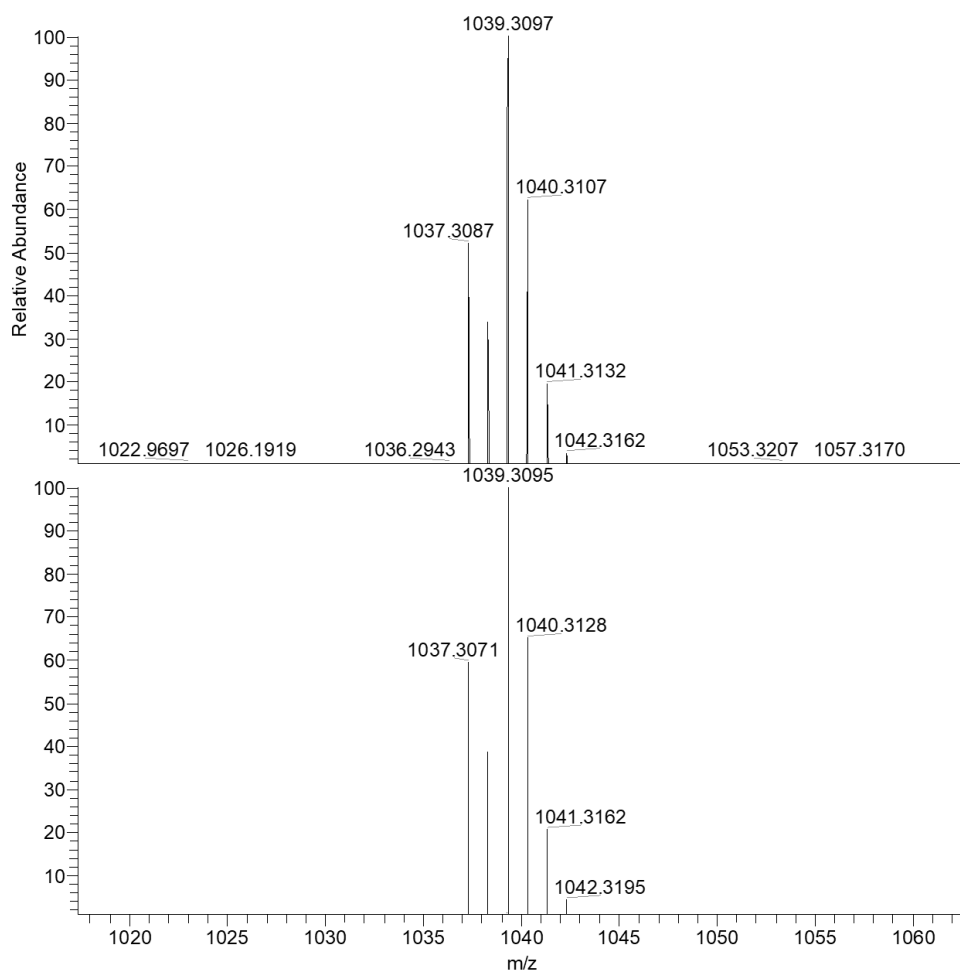
$\text{Ir}[\text{L5}(\text{ppy})_2]^+$



IrLCN_160718125912

7/18/2016 1:09:00 PM

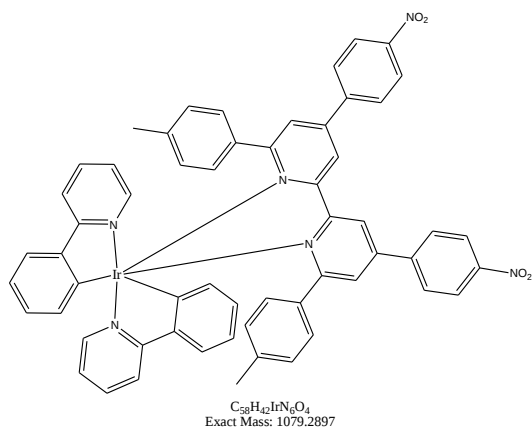
IrLCN



NL:
1.15E8
IrLCN_1607181259
12#1 RT: 0.01 AV:
1 T: FTMS + p ESI
Full ms
[150.00-2000.00]

NL:
3.20E5
 $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{IrN}_6$
 $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{Ir}_1\text{N}_6$
pa Chrg 1

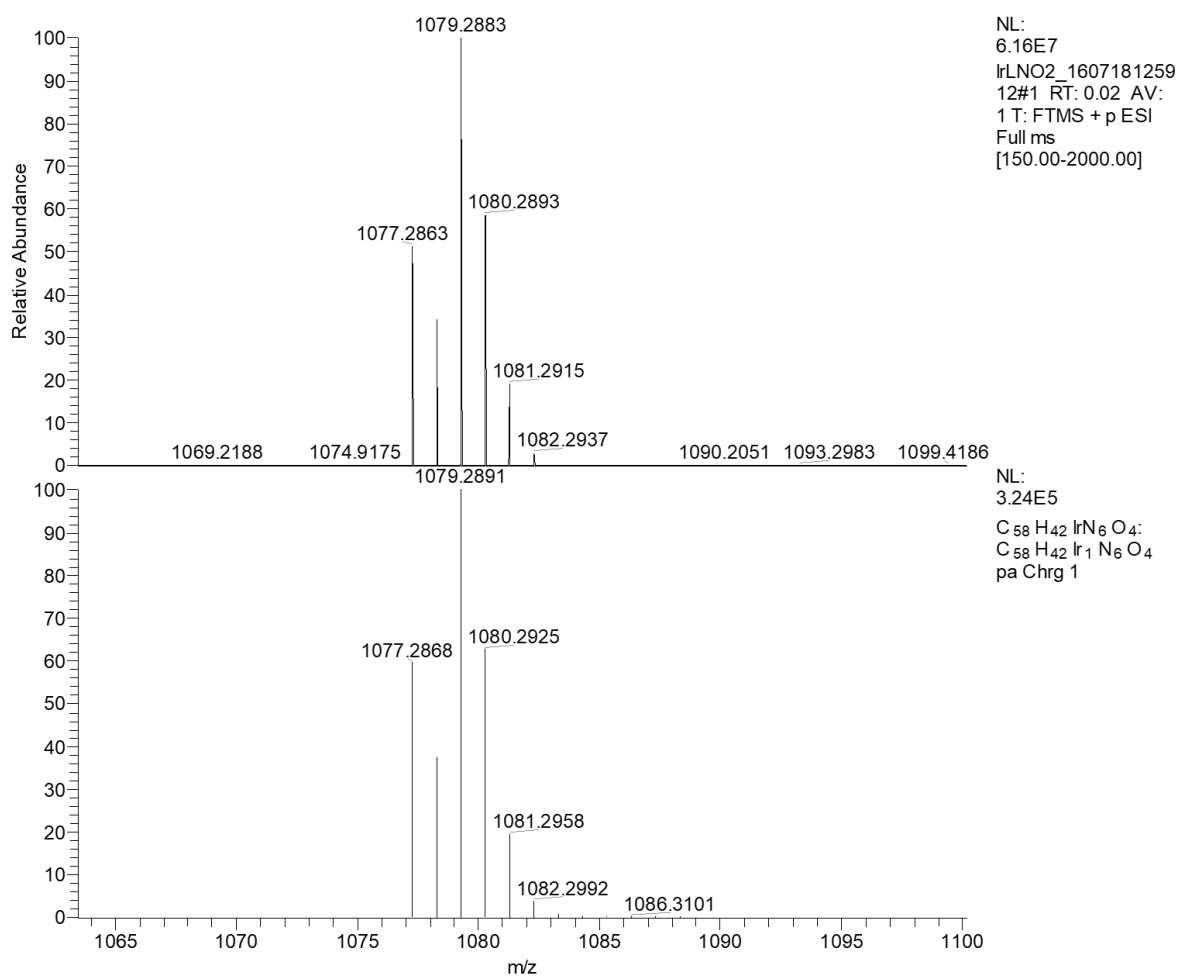
$\text{Ir}[\text{L6}(\text{ppy})_2]^+$



IrLNO2_160718125912

7/18/2016 1:01:23 PM

IrLNO2



Δεδομένα επίλυσης κρυσταλλικής δομής

Table S5 - Bond Distances (Angstrom)
for: exp_4100 P -1

R = 0.07

1.385 (10)	Cu1	-P1A	2.175 (2)	C3A	-C4A
1.491 (10)	Cu1	-N1A	2.033 (6)	C3A	-C19A
1.443 (10)	Cu1	-N2A	2.049 (6)	O3B	-C26B
1.330 (10)	Cu2	-P2A	2.174 (2)	O3B	-C25B
1.388 (11)	Cu2	-N1B	2.035 (6)	C4A	-C5A
1.207 (11)	Cu2	-N2B	2.044 (7)	O4B	-C25B
1.496 (10)	P1A	-C41A	1.837 (7)	C5A	-C6A
1.390 (11)	P1A	-C47A	1.810 (8)	C6A	-C7A
1.392 (10)	P1A	-C53A	1.818 (8)	C7A	-C8A
1.488 (11)	P2A	-C41B	1.810 (8)	C8A	-C11A
1.392 (11)	P2A	-C47B	1.809 (8)	C8A	-C9A
1.378 (11)	P2A	-C53B	1.826 (8)	C9A	-C10A
1.473 (10)	O1A	-C17A	1.333 (11)	C10A	-C34A
1.392 (10)	O1A	-C18A	1.451 (11)	C11A	-C16A
1.401 (10)	O2A	-C17A	1.207 (10)	C11A	-C12A
1.357 (11)	O3A	-C25A	1.340 (9)	C12A	-C13A
1.404 (11)	O3A	-C26A	1.434 (10)	C13A	-C14A

1.383 (11)	O4A	-C25A	1.202 (9)	C14A	-C15A
1.476 (11)	N1A	-C1A	1.359 (9)	C14A	-C17A
1.355 (11)	N1A	-C5A	1.349 (9)	C15A	-C16A
1.379 (10)	N2A	-C6A	1.349 (9)	C19A	-C24A
1.379 (10)	N2A	-C10A	1.367 (9)	C19A	-C20A
1.384 (10)	C1A	-C27A	1.471 (10)	C20A	-C21A
1.378 (10)	C1A	-C2A	1.414 (11)	C21A	-C22A
1.390 (11)	O1B	-C18B	1.446 (11)	C22A	-C23A
1.484 (11)	O1B	-C17B	1.367 (11)	C22A	-C25A
1.373 (11)	C2A	-C3A	1.375 (11)	C23A	-C24A
1.394 (10)	O2B	-C17B	1.197 (10)	C27A	-C28A

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) (continued)
for: exp_4100 P -1 R = 0.07

1.386 (12)	C27A -C32A	1.388 (10)	C55A -C56A
1.388 (12)	C28A -C29A	1.360 (11)	C56A -C57A
1.391 (11)	C29A -C30A	1.389 (10)	C57A -C58A
1.397 (10)	C30A -C33A	1.516 (11)	F1 -B1
1.356 (10)	C30A -C31A	1.381 (11)	N1B -C5B
1.347 (10)	C31A -C32A	1.395 (11)	N1B -C1B
1.384 (11)	C34A -C35A	1.394 (11)	F2 -B1
0.9300	C34A -C39A	1.377 (11)	C2A -H2A
1.346 (10)	C35A -C36A	1.406 (11)	N2B -C6B
1.355 (10)	C36A -C37A	1.354 (13)	N2B -C10B
1.403 (11)	C37A -C40A	1.511 (12)	F3 -B1
1.357 (10)	C37A -C38A	1.386 (13)	F4 -B1
0.9300	C38A -C39A	1.385 (11)	C4A -H4A
0.9300	C41A -C46A	1.371 (10)	C7A -H7A
0.9300	C41A -C42A	1.390 (10)	C9A -H9A
0.9300	C42A -C43A	1.364 (10)	C12A -H12A
0.9300	C43A -C44A	1.383 (11)	C13A -H13A

0.9300	C44A	-C45A	1.379 (10)	C15A	-H15A
0.9300	C45A	-C46A	1.390 (10)	C16A	-H16A
0.9600	C47A	-C48A	1.380 (11)	C18A	-H18F
0.9600	C47A	-C52A	1.383 (11)	C18A	-H18D
0.9600	C48A	-C49A	1.386 (11)	C18A	-H18E
0.9300	C49A	-C50A	1.384 (11)	C20A	-H20A
0.9300	C50A	-C51A	1.401 (11)	C21A	-H21A
0.9300	C51A	-C52A	1.397 (11)	C23A	-H23A
0.9300	C53A	-C54A	1.390 (11)	C24A	-H24A
0.9600	C53A	-C58A	1.393 (11)	C26A	-H26E
0.9600	C54A	-C55A	1.371 (12)	C26A	-H26F

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) (continued)
for: exp_4100 P -1 R = 0.07

0.9300	C26A	-H26D	0.9600	C57A	-H57A
0.9300	C28A	-H28A	0.9300	C58A	-H58A
1.482 (11)	C29A	-H29A	0.9300	C1B	-C27B
1.377 (11)	C31A	-H31A	0.9300	C1B	-C2B
1.399 (11)	C32A	-H32A	0.9300	C2B	-C3B
1.371 (11)	C33A	-H33E	0.9600	C3B	-C4B
1.486 (11)	C33A	-H33F	0.9600	C3B	-C19B
1.392 (11)	C33A	-H33D	0.9600	C4B	-C5B
1.488 (10)	C35A	-H35A	0.9300	C5B	-C6B
1.394 (11)	C36A	-H36A	0.9300	C6B	-C7B
1.390 (10)	C38A	-H38A	0.9300	C7B	-C8B
1.488 (11)	C39A	-H39A	0.9300	C8B	-C11B
1.367 (11)	C40A	-H40E	0.9600	C8B	-C9B
1.394 (11)	C40A	-H40F	0.9600	C9B	-C10B
1.474 (11)	C40A	-H40D	0.9600	C10B	-C34B
1.379 (11)	C42A	-H42A	0.9300	C11B	-C16B
1.384 (11)	C43A	-H43A	0.9300	C11B	-C12B

1.376 (11)	C44A	-H44A	0.9300	C12B	-C13B
1.407 (11)	C45A	-H45A	0.9300	C13B	-C14B
1.484 (11)	C46A	-H46A	0.9300	C14B	-C17B
1.380 (10)	C48A	-H48A	0.9300	C14B	-C15B
1.371 (11)	C49A	-H49A	0.9300	C15B	-C16B
1.391 (12)	C50A	-H50A	0.9300	C19B	-C20B
1.384 (11)	C51A	-H51A	0.9300	C19B	-C24B
1.367 (11)	C52A	-H52A	0.9300	C20B	-C21B
1.386 (11)	C54A	-H54A	0.9300	C21B	-C22B
1.488 (11)	C55A	-H55A	0.9300	C22B	-C25B
1.378 (12)	C56A	-H56A	0.9300	C22B	-C23B

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) (continued)
for: exp_4100 P -1 R = 0.07

1.379 (11)	C23B	-C24B	1.369 (11)	C53B	-C58B
1.392 (11)	C27B	-C28B	1.409 (11)	C54B	-C55B
1.374 (11)	C27B	-C32B	1.381 (11)	C55B	-C56B
1.371 (11)	C28B	-C29B	1.369 (11)	C56B	-C57B
1.399 (11)	C29B	-C30B	1.390 (12)	C57B	-C58B
1.34 (6)	C30B	-C33B	1.508 (11)	F5_1	-B2_1
1.43 (8)	C30B	-C31B	1.402 (12)	F6_1	-B2_1
0.9300	C31B	-C32B	1.405 (11)	C2B	-H2B
1.37 (5)	C34B	-C35B	1.400 (11)	F7_1	-B2_1
1.76 (5)	C34B	-C39B	1.387 (11)	F8_1	-B2_1
0.9300	C35B	-C36B	1.359 (11)	C4B	-H4B
0.9300	C36B	-C37B	1.407 (12)	C7B	-H7B
0.9300	C37B	-C38B	1.392 (12)	C9B	-H9B
0.9300	C37B	-C40B	1.497 (12)	C12B	-H12B
0.9300	C38B	-C39B	1.386 (11)	C13B	-H13B
0.9300	C41B	-C42B	1.408 (11)	C15B	-H15B
0.9300	C41B	-C46B	1.378 (11)	C16B	-H16B

0.9600	C42B	-C43B	1.398 (11)	C18B	-H18B
0.9600	C43B	-C44B	1.369 (11)	C18B	-H18C
0.9600	C44B	-C45B	1.369 (11)	C18B	-H18A
0.9300	C45B	-C46B	1.387 (11)	C20B	-H20B
0.9300	C47B	-C48B	1.377 (11)	C21B	-H21B
0.9300	C47B	-C52B	1.387 (11)	C23B	-H23B
0.9300	C48B	-C49B	1.394 (11)	C24B	-H24B
0.9600	C49B	-C50B	1.380 (12)	C26B	-H26A
0.9600	C50B	-C51B	1.383 (11)	C26B	-H26B
0.9600	C51B	-C52B	1.380 (11)	C26B	-H26C
0.9300	C53B	-C54B	1.394 (10)	C28B	-H28B

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) (continued)
for: exp_4100 P -1 R = 0.07

0.9300	C29B	-H29B	0.9300	C46B	-H46B
0.9300	C31B	-H31B	0.9300	C48B	-H48B
0.9300	C32B	-H32B	0.9300	C49B	-H49B
0.9300	C33B	-H33C	0.9600	C50B	-H50B
0.9300	C33B	-H33A	0.9600	C51B	-H51B
0.9300	C33B	-H33B	0.9600	C52B	-H52B
0.9300	C35B	-H35B	0.9300	C54B	-H54B
0.9300	C36B	-H36B	0.9300	C55B	-H55B
0.9300	C38B	-H38B	0.9300	C56B	-H56B
0.9300	C39B	-H39B	0.9300	C57B	-H57B
0.9300	C40B	-H40B	0.9600	C58B	-H58B
1.37(6)	C40B	-H40C	0.9600	F5_1	-B2_1
1.25(8)	C40B	-H40A	0.9600	F6_1	-B2_1
1.54(3)	C42B	-H42B	0.9300	F7_1	-F8_1
1.44(6)	C43B	-H43B	0.9300	F7_1	-B2_1
1.16(6)	C44B	-H44B	0.9300	F8_1	-B2_1
	C45B	-H45B	0.9300		

- 25 -

Table S6 - Bond Angles (Degrees)
for: exp_4100 P -1 R = 0.07

P1A 118.5 (6)	-Cu1	-N1A	135.49 (17)	N1A	-C1A	-C27A
P1A 114.7 (6)	-Cu1	-N2A	140.02 (17)	C17B	-O1B	-C18B
N1A 121.1 (7)	-Cu1	-N2A	80.7 (2)	C1A	-C2A	-C3A
P2A 120.9 (7)	-Cu2	-N1B	140.1 (2)	C2A	-C3A	-C19A
P2A 116.8 (7)	-Cu2	-N2B	134.40 (19)	C2A	-C3A	-C4A
N1B 122.3 (7)	-Cu2	-N2B	81.5 (3)	C4A	-C3A	-C19A
Cu1 115.9 (6)	-P1A	-C41A	110.7 (2)	C25B	-O3B	-C26B
Cu1 120.7 (7)	-P1A	-C47A	116.4 (3)	C3A	-C4A	-C5A
Cu1 114.3 (6)	-P1A	-C53A	117.0 (3)	N1A	-C5A	-C6A
C47A 123.3 (7)	-P1A	-C53A	102.5 (3)	C4A	-C5A	-C6A
C41A 122.5 (7)	-P1A	-C47A	103.9 (3)	N1A	-C5A	-C4A
C41A 116.0 (6)	-P1A	-C53A	104.9 (3)	N2A	-C6A	-C5A
Cu2 121.9 (6)	-P2A	-C41B	119.4 (3)	N2A	-C6A	-C7A
Cu2 122.2 (7)	-P2A	-C47B	109.9 (3)	C5A	-C6A	-C7A
Cu2 119.9 (7)	-P2A	-C53B	114.9 (3)	C6A	-C7A	-C8A
C41B 120.8 (7)	-P2A	-C47B	101.9 (3)	C7A	-C8A	-C11A
C41B 117.0 (7)	-P2A	-C53B	102.3 (3)	C7A	-C8A	-C9A

C47B 122.1 (7)	-P2A	-C53B	107.1 (4)	C9A	-C8A	-C11A
C17A 121.7 (7)	-O1A	-C18A	115.5 (6)	C8A	-C9A	-C10A
C25A 120.1 (6)	-O3A	-C26A	115.9 (6)	N2A	-C10A	-C9A
Cu1 116.5 (6)	-N1A	-C5A	112.3 (4)	N2A	-C10A	-C34A
Cu1 123.4 (6)	-N1A	-C1A	127.9 (5)	C9A	-C10A	-C34A
C1A 117.0 (7)	-N1A	-C5A	117.9 (6)	C12A	-C11A	-C16A
Cu1 121.3 (7)	-N2A	-C10A	127.8 (5)	C8A	-C11A	-C12A
Cu1 121.7 (7)	-N2A	-C6A	110.3 (4)	C8A	-C11A	-C16A
C6A 121.8 (7)	-N2A	-C10A	119.2 (6)	C11A	-C12A	-C13A
C2A 120.1 (7)	-C1A	-C27A	120.7 (7)	C12A	-C13A	-C14A
N1A 118.3 (7)	-C1A	-C2A	120.7 (7)	C13A	-C14A	-C15A

- 26 -

Table S6 - Bond Angles for: exp_4100			(Degrees) P -1	(continued) R = 0.07		
C15A 121.5 (7)	-C14A	-C17A	123.8 (7)	C30A	-C31A	-C32A
C13A 119.5 (7)	-C14A	-C17A	117.8 (7)	C27A	-C32A	-C31A
C14A 119.9 (7)	-C15A	-C16A	121.1 (7)	C10A	-C34A	-C35A
C11A 122.1 (7)	-C16A	-C15A	121.6 (7)	C10A	-C34A	-C39A
O2A 118.1 (7)	-C17A	-C14A	124.4 (8)	C35A	-C34A	-C39A
O1A 119.7 (7)	-C17A	-O2A	123.2 (7)	C34A	-C35A	-C36A
O1A 122.1 (8)	-C17A	-C14A	112.3 (7)	C35A	-C36A	-C37A
C20A 117.8 (7)	-C19A	-C24A	117.9 (6)	C36A	-C37A	-C38A
C3A 121.0 (8)	-C19A	-C20A	121.6 (7)	C36A	-C37A	-C40A
C3A 121.2 (8)	-C19A	-C24A	120.5 (6)	C38A	-C37A	-C40A
C19A 121.4 (8)	-C20A	-C21A	120.8 (7)	C37A	-C38A	-C39A
C20A 121.0 (7)	-C21A	-C22A	121.1 (7)	C34A	-C39A	-C38A
C21A 118.3 (5)	-C22A	-C25A	119.3 (7)	P1A	-C41A	-C42A
C23A 122.6 (6)	-C22A	-C25A	122.6 (7)	P1A	-C41A	-C46A
C21A 119.1 (7)	-C22A	-C23A	118.1 (7)	C42A	-C41A	-C46A
C22A 121.3 (7)	-C23A	-C24A	120.3 (7)	C41A	-C42A	-C43A
C19A 119.8 (7)	-C24A	-C23A	121.7 (7)	C42A	-C43A	-C44A

O4A 119.5 (7)	-C25A	-C22A	124.6 (7)	C43A	-C44A	-C45A
O3A 120.4 (7)	-C25A	-O4A	122.4 (7)	C44A	-C45A	-C46A
O3A 119.9 (7)	-C25A	-C22A	113.0 (6)	C41A	-C46A	-C45A
C1A 119.3 (6)	-C27A	-C28A	121.0 (7)	P1A	-C47A	-C48A
C1A 121.9 (6)	-C27A	-C32A	120.1 (6)	P1A	-C47A	-C52A
C28A 118.8 (7)	-C27A	-C32A	118.8 (6)	C48A	-C47A	-C52A
C27A 120.5 (7)	-C28A	-C29A	120.7 (7)	C47A	-C48A	-C49A
C28A 121.0 (7)	-C29A	-C30A	121.5 (7)	C48A	-C49A	-C50A
C31A 119.2 (7)	-C30A	-C33A	121.4 (7)	C49A	-C50A	-C51A
C29A 118.8 (7)	-C30A	-C31A	117.9 (7)	C50A	-C51A	-C52A
C29A 121.7 (7)	-C30A	-C33A	120.7 (7)	C47A	-C52A	-C51A

- 27 -

Table S6 - Bond Angles for: exp_4100			(Degrees) P -1	(continued) R = 0.07		
C54A 119.00	-C53A	-C58A	118.1 (7)	C11A	-C16A	-H16A
P1A 119.00	-C53A	-C54A	125.0 (6)	C15A	-C16A	-H16A
P1A 109.00	-C53A	-C58A	116.8 (6)	O1A	-C18A	-H18F
C53A 109.00	-C54A	-C55A	121.1 (7)	H18D	-C18A	-H18E
C54A 109.00	-C55A	-C56A	120.8 (8)	H18D	-C18A	-H18F
C55A 110.00	-C56A	-C57A	119.1 (7)	H18E	-C18A	-H18F
C56A 109.00	-C57A	-C58A	119.8 (7)	O1A	-C18A	-H18D
C53A 109.00	-C58A	-C57A	121.0 (7)	O1A	-C18A	-H18E
Cu2 120.00	-N1B	-C1B	128.1 (5)	C21A	-C20A	-H20A
Cu2 120.00	-N1B	-C5B	109.5 (5)	C19A	-C20A	-H20A
C1B 119.00	-N1B	-C5B	119.5 (7)	C22A	-C21A	-H21A
C3A 120.00	-C2A	-H2A	120.00	C20A	-C21A	-H21A
C1A 120.00	-C2A	-H2A	119.00	C24A	-C23A	-H23A
Cu2 120.00	-N2B	-C10B	128.3 (5)	C22A	-C23A	-H23A
Cu2 119.00	-N2B	-C6B	111.3 (5)	C19A	-C24A	-H24A
C6B 119.00	-N2B	-C10B	118.3 (6)	C23A	-C24A	-H24A
C5A 110.00	-C4A	-H4A	120.00	O3A	-C26A	-H26D

Παράρτημα

C3A 109.00	-C4A	-H4A	120.00	O3A	-C26A	-H26E
C6A 109.00	-C7A	-H7A	120.00	O3A	-C26A	-H26F
C8A 109.00	-C7A	-H7A	120.00	H26D	-C26A	-H26E
C8A 110.00	-C9A	-H9A	119.00	H26D	-C26A	-H26F
C10A 109.00	-C9A	-H9A	119.00	H26E	-C26A	-H26F
C13A 120.00	-C12A	-H12A	119.00	C27A	-C28A	-H28A
C11A 120.00	-C12A	-H12A	119.00	C29A	-C28A	-H28A
C12A 119.00	-C13A	-H13A	120.00	C28A	-C29A	-H29A
C14A 119.00	-C13A	-H13A	120.00	C30A	-C29A	-H29A
C16A 119.00	-C15A	-H15A	119.00	C30A	-C31A	-H31A
C14A 119.00	-C15A	-H15A	119.00	C32A	-C31A	-H31A

- 28 -

Table S6 - Bond Angles (Degrees) (continued)
 for: exp_4100 P -1 R = 0.07

C27A	-C32A	-H32A	120.00	C44A	-C45A	-H45A
120.00						
C31A	-C32A	-H32A	120.00	C46A	-C45A	-H45A
120.00						
C30A	-C33A	-H33D	109.00	C45A	-C46A	-H46A
120.00						
C30A	-C33A	-H33E	109.00	C41A	-C46A	-H46A
120.00						
H33D	-C33A	-H33F	110.00	C47A	-C48A	-H48A
120.00						
H33E	-C33A	-H33F	109.00	C49A	-C48A	-H48A
120.00						
H33D	-C33A	-H33E	110.00	C48A	-C49A	-H49A
119.00						
C30A	-C33A	-H33F	109.00	C50A	-C49A	-H49A
119.00						
C36A	-C35A	-H35A	120.00	C51A	-C50A	-H50A
120.00						
C34A	-C35A	-H35A	120.00	C49A	-C50A	-H50A
120.00						
C35A	-C36A	-H36A	119.00	C50A	-C51A	-H51A
121.00						
C37A	-C36A	-H36A	119.00	C52A	-C51A	-H51A
121.00						
C39A	-C38A	-H38A	119.00	C51A	-C52A	-H52A
119.00						
C37A	-C38A	-H38A	119.00	C47A	-C52A	-H52A
119.00						
C38A	-C39A	-H39A	119.00	C53A	-C54A	-H54A
119.00						
C34A	-C39A	-H39A	120.00	C55A	-C54A	-H54A
119.00						
C37A	-C40A	-H40E	109.00	C54A	-C55A	-H55A
120.00						

Παράρτημα

C37A 120.00	-C40A	-H40D	109.00	C56A	-C55A	-H55A
H40D 120.00	-C40A	-H40F	109.00	C57A	-C56A	-H56A
C37A 120.00	-C40A	-H40F	110.00	C55A	-C56A	-H56A
H40D 120.00	-C40A	-H40E	109.00	C56A	-C57A	-H57A
H40E 120.00	-C40A	-H40F	109.00	C58A	-C57A	-H57A
C43A 119.00	-C42A	-H42A	119.00	C57A	-C58A	-H58A
C41A 120.00	-C42A	-H42A	119.00	C53A	-C58A	-H58A
C42A 121.4 (7)	-C43A	-H43A	120.00	N1B	-C1B	-C2B
C44A 115.8 (7)	-C43A	-H43A	120.00	N1B	-C1B	-C27B
C45A 122.8 (7)	-C44A	-H44A	120.00	C2B	-C1B	-C27B
C43A 120.1 (7)	-C44A	-H44A	120.00	C1B	-C2B	-C3B

- 29 -

Table S6 - Bond Angles for: exp_4100			(Degrees) P -1	(continued) R = 0.07		
122.8 (8)	C2B -C3B	-C4B	117.6 (7)	O1B	-C17B	-O2B
111.0 (7)	C2B -C3B	-C19B	122.3 (7)	O1B	-C17B	-C14B
126.3 (8)	C4B -C3B	-C19B	120.2 (7)	O2B	-C17B	-C14B
118.4 (7)	C3B -C4B	-C5B	120.8 (7)	C3B	-C19B	-C20B
122.9 (7)	N1B -C5B	-C4B	120.4 (7)	C3B	-C19B	-C24B
118.7 (7)	N1B -C5B	-C6B	116.8 (7)	C20B	-C19B	-C24B
120.1 (7)	C4B -C5B	-C6B	122.8 (7)	C19B	-C20B	-C21B
120.9 (8)	N2B -C6B	-C5B	114.8 (7)	C20B	-C21B	-C22B
119.0 (7)	N2B -C6B	-C7B	122.2 (7)	C21B	-C22B	-C23B
117.7 (7)	C5B -C6B	-C7B	122.9 (7)	C21B	-C22B	-C25B
123.3 (7)	C6B -C7B	-C8B	120.3 (7)	C23B	-C22B	-C25B
120.3 (7)	C7B -C8B	-C9B	116.2 (7)	C22B	-C23B	-C24B
120.9 (8)	C7B -C8B	-C11B	122.6 (7)	C19B	-C24B	-C23B
123.3 (7)	C9B -C8B	-C11B	121.2 (7)	O3B	-C25B	-O4B
112.8 (7)	C8B -C9B	-C10B	122.6 (7)	O3B	-C25B	-C22B
123.9 (8)	N2B -C10B	-C9B	120.2 (7)	O4B	-C25B	-C22B
120.1 (7)	N2B -C10B	-C34B	119.6 (7)	C1B	-C27B	-C28B

C9B 121.9 (7)	-C10B	-C34B	120.2 (7)	C1B	-C27B	-C32B
C8B 118.0 (7)	-C11B	-C12B	120.1 (7)	C28B	-C27B	-C32B
C8B 120.0 (7)	-C11B	-C16B	121.5 (7)	C27B	-C28B	-C29B
C12B 123.0 (7)	-C11B	-C16B	118.4 (7)	C28B	-C29B	-C30B
C11B 117.2 (7)	-C12B	-C13B	121.4 (7)	C29B	-C30B	-C31B
C12B 122.2 (8)	-C13B	-C14B	119.6 (7)	C29B	-C30B	-C33B
C13B 120.6 (8)	-C14B	-C15B	118.6 (7)	C31B	-C30B	-C33B
C13B 120.2 (7)	-C14B	-C17B	122.0 (7)	C30B	-C31B	-C32B
C15B 121.6 (7)	-C14B	-C17B	119.3 (7)	C27B	-C32B	-C31B
C14B 119.9 (7)	-C15B	-C16B	120.8 (7)	C10B	-C34B	-C35B
C11B 121.2 (7)	-C16B	-C15B	121.2 (7)	C10B	-C34B	-C39B

- 30 -

Table S6 - Bond Angles for: exp_4100			(Degrees) P -1	(continued) R = 0.07		
C35B 120.2 (7)	-C34B	-C39B	118.9 (7)	C54B	-C55B	-C56B
C34B 120.8 (8)	-C35B	-C36B	120.5 (8)	C55B	-C56B	-C57B
C35B 119.4 (7)	-C36B	-C37B	121.5 (7)	C56B	-C57B	-C58B
C36B 120.3 (7)	-C37B	-C38B	117.5 (7)	C53B	-C58B	-C57B
C36B 120.00	-C37B	-C40B	120.7 (8)	C1B	-C2B	-H2B
C38B 120.00	-C37B	-C40B	121.7 (8)	C3B	-C2B	-H2B
C37B 120.00	-C38B	-C39B	121.2 (8)	C3B	-C4B	-H4B
C34B 120.00	-C39B	-C38B	120.2 (7)	C5B	-C4B	-H4B
P2A 120.00	-C41B	-C42B	122.2 (6)	C6B	-C7B	-H7B
P2A 120.00	-C41B	-C46B	119.6 (6)	C8B	-C7B	-H7B
C42B 119.00	-C41B	-C46B	118.1 (7)	C8B	-C9B	-H9B
C41B 119.00	-C42B	-C43B	119.7 (7)	C10B	-C9B	-H9B
C42B 119.00	-C43B	-C44B	120.6 (7)	C11B	-C12B	-H12B
C43B 119.00	-C44B	-C45B	120.0 (7)	C13B	-C12B	-H12B
C44B 120.00	-C45B	-C46B	120.1 (7)	C12B	-C13B	-H13B
C41B 120.00	-C46B	-C45B	121.5 (7)	C14B	-C13B	-H13B
P2A 120.00	-C47B	-C48B	125.2 (6)	C14B	-C15B	-H15B

P2A 120.00	-C47B	-C52B	115.9 (6)	C16B	-C15B	-H15B
C48B 119.00	-C47B	-C52B	118.8 (7)	C11B	-C16B	-H16B
C47B 119.00	-C48B	-C49B	120.6 (7)	C15B	-C16B	-H16B
C48B 109.00	-C49B	-C50B	119.3 (7)	O1B	-C18B	-H18A
C49B 109.00	-C50B	-C51B	121.0 (7)	O1B	-C18B	-H18B
C50B 109.00	-C51B	-C52B	118.6 (8)	O1B	-C18B	-H18C
C47B 110.00	-C52B	-C51B	121.6 (7)	H18A	-C18B	-H18B
P2A 109.00	-C53B	-C54B	117.1 (6)	H18A	-C18B	-H18C
P2A 109.00	-C53B	-C58B	123.1 (6)	H18B	-C18B	-H18C
C54B 120.00	-C53B	-C58B	119.8 (7)	C19B	-C20B	-H20B
C53B 120.00	-C54B	-C55B	119.4 (7)	C21B	-C20B	-H20B

- 31 -

Table S6 - Bond Angles (Degrees) (continued)
 for: exp_4100 P -1 R = 0.07

119.00	C20B	-C21B	-H21B	120.00	C35B	-C36B	-H36B
119.00	C22B	-C21B	-H21B	120.00	C37B	-C36B	-H36B
119.00	C22B	-C23B	-H23B	120.00	C37B	-C38B	-H38B
119.00	C24B	-C23B	-H23B	120.00	C39B	-C38B	-H38B
120.00	C19B	-C24B	-H24B	120.00	C34B	-C39B	-H39B
120.00	C23B	-C24B	-H24B	120.00	C38B	-C39B	-H39B
109.00	O3B	-C26B	-H26A	110.00	C37B	-C40B	-H40A
109.00	O3B	-C26B	-H26B	109.00	C37B	-C40B	-H40B
110.00	O3B	-C26B	-H26C	109.00	C37B	-C40B	-H40C
109.00	H26A	-C26B	-H26B	109.00	H40A	-C40B	-H40B
109.00	H26A	-C26B	-H26C	110.00	H40A	-C40B	-H40C
109.00	H26B	-C26B	-H26C	109.00	H40B	-C40B	-H40C
120.00	C27B	-C28B	-H28B	120.00	C41B	-C42B	-H42B
120.00	C29B	-C28B	-H28B	120.00	C43B	-C42B	-H42B
120.00	C28B	-C29B	-H29B	119.00	C42B	-C43B	-H43B
120.00	C30B	-C29B	-H29B	118.00	C44B	-C43B	-H43B
120.00	C30B	-C31B	-H31B	120.00	C43B	-C44B	-H44B

Παράρτημα

C32B 120.00	-C31B	-H31B	120.00	C45B	-C44B	-H44B
C27B 120.00	-C32B	-H32B	119.00	C44B	-C45B	-H45B
C31B 120.00	-C32B	-H32B	119.00	C46B	-C45B	-H45B
C30B 119.00	-C33B	-H33A	110.00	C41B	-C46B	-H46B
C30B 119.00	-C33B	-H33B	109.00	C45B	-C46B	-H46B
C30B 120.00	-C33B	-H33C	110.00	C47B	-C48B	-H48B
H33A 120.00	-C33B	-H33B	109.00	C49B	-C48B	-H48B
H33A 120.00	-C33B	-H33C	110.00	C48B	-C49B	-H49B
H33B 120.00	-C33B	-H33C	109.00	C50B	-C49B	-H49B
C34B 119.00	-C35B	-H35B	120.00	C49B	-C50B	-H50B
C36B 120.00	-C35B	-H35B	120.00	C51B	-C50B	-H50B

- 32 -

Table S6 - Bond Angles (Degrees) (continued)
 for: exp_4100 P -1 R = 0.07

C50B 109.2 (7)	-C51B	-H51B	121.00	F2	-B1	-F3
C52B 110.6 (7)	-C51B	-H51B	121.00	F2	-B1	-F4
C47B 109.4 (7)	-C52B	-H52B	119.00	F3	-B1	-F4
C51B 46 (2)	-C52B	-H52B	119.00	F8_1	-F7_1	-B2_1
C53B 63 (3)	-C54B	-H54B	120.00	F7_1	-F8_1	-B2_1
C55B 106 (3)	-C54B	-H54B	120.00	F5_1	-B2_1	-F7_1
C54B 111 (3)	-C55B	-H55B	120.00	F5_1	-B2_1	-F8_1
C56B 88 (3)	-C55B	-H55B	120.00	F6_1	-B2_1	-F8_1
C55B 131 (4)	-C56B	-H56B	120.00	F7_1	-B2_1	-F8_1
C57B 107 (4)	-C56B	-H56B	120.00	F6_1	-B2_1	-F7_1
C56B 112 (5)	-C57B	-H57B	120.00	F5_1	-B2_1	-F6_1
C58B 113 (5)	-C57B	-H57B	120.00	F5_1	-B2_1	-F6_1
C53B 113 (4)	-C58B	-H58B	120.00	F5_1	-B2_1	-F7_1
C57B 101 (4)	-C58B	-H58B	120.00	F5_1	-B2_1	-F8_1
F1 114 (5)	-B1	-F2	109.3 (7)	F6_1	-B2_1	-F7_1
F1 138 (5)	-B1	-F3	108.6 (7)	F6_1	-B2_1	-F8_1
F1 72 (3)	-B1	-F4	109.6 (7)	F7_1	-B2_1	-F8_1

