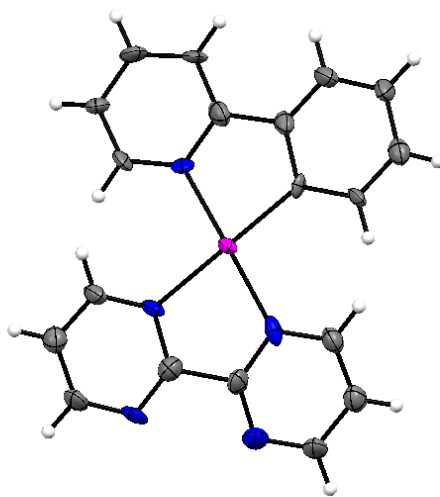


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Οργανομεταλλικές ενώσεις Pt(II) με
2-φαινυλπυριδίνη και 2,2'-διπυριμιδίνη: σύνθεση, χαρακτηρισμός και
φωτοφυσικές ιδιότητες.



Γρηγοριάδης Αναστάσιος

Χημικός

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2021

Πρόλογος

Η εκπόνηση της παρούσας ερευνητικής εργασίας για την απόκτηση Διπλώματος Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης του Τμήματος Χημείας, πραγματοποιήθηκε στο ερευνητικό Εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τη χρονική περίοδο Νοέμβριος 2018 – Φεβρουάριος 2021.

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

Αισθανόμενος την ανάγκη να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στα άτομα που μου συμπαραστάθηκαν σε αυτό το ταξίδι της γνώσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Αχιλλέα Γαρούφη, ο οποίος με τίμησε με την επιλογή του και την εμπιστοσύνη του και στάθηκε αρωγός σε επιστημονικό και προσωπικό επίπεδο στις στιγμές που ο προορισμός φάνταζε ανέφικτος στόχος. Φυσικά, δεν λησμονώ τους ανθρώπους που ήταν δίπλα μου, τους συναδέλφους μου Δρ. Υψηλάντη Κωνσταντίνο και Δρ. Τσώλη Θεόδωρο, οι οποίοι συνεισέφεραν στην εκπόνηση της μεταπτυχιακής διατριβής μου, όχι μόνο με τις γνώσεις τους αλλά και με την ηθική στήριξη που μου παρείχαν. Όπως επίσης τους συναδέλφους Γαρυπίδου Αντωνία, Σιφναίου Ευαγγελία, Κιαπέκο Αλέξανδρο, Θώμο Δημήτριο, Γεωργιανού Μαριαλένα καθώς και τα υπόλοιπα παιδιά του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία μας, την απλόχερη προσφορά βοήθειας και για το ευχάριστο εργαστηριακό περιβάλλον.

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

Πίσω όμως από το επίτευγμα αυτό κρύβονται επίσης κάποιοι άνθρωποι, οι φίλοι και η οικογένειά μου και ιδιαιτέρως η γιαγιά μου που αν και η ίδια δεν κατάφερε να ολοκληρώσει τη σχολική εκπαίδευσή της, μου εμφύσησε από πολύ μικρή ηλικία την αγάπη για την γνώση και την έρευνα. Αισιοδοξώντας ότι υπάρχει μια μικρή προσφορά στον τομέα της γνώσης για τους συνεχιστές, ελπίζω μελλοντικά να μου δοθεί η ευκαιρία να συνεχίσω το ταξίδι μου στον συναρπαστικό κόσμο της έρευνας και της αναζήτησης.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	i
Περιεχόμενα	iii
Σκοπός	vi
Περίληψη	viii
Abstract	x
1. Εισαγωγή	1
1.1. Γενικά χαρακτηριστικά λευκοχρύσου	3
1.2. Κυκλολευκοχρυσικές ενώσεις δομή, ιδιότητες εφαρμογές.....	5
1.2.1. Οι κατηγορίες των κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων.....	6
1.2.2. Φωτοφυσικές ιδιότητες κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων.....	18
1.3. Κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Pt(II) με 2-φαινυλπυριδίνη.....	22
1.4. Σύμπλοκες ενώσεις της 2,2'-διπυριμιδίνης.....	24
2. Πειραματικό Μέρος	35
2.1. Αντιδραστήρια και μέθοδοι.....	37
2.1.1. Αντιδραστήρια.....	37
2.1.2. Φυσικές μετρήσεις και μέθοδοι.....	37
2.2. Σύνθεση συμπλόκων και του υποκαταστάτη 2,2'-διπυριμιδίνη.....	38
2.2.1. Σύνθεση της 2,2'-διπυριμιδίνης.....	38
2.2.2. Σύνθεση του δις-[μ-χλωροφαινυλπυριδινολευκόχρυσος(II)], [Pt(ppy)Cl] ₂	39
2.2.3. Σύνθεση του εξαφθοροφωσφορικού διπυριμιδινηφαινυλπυριδινολευκοχρύσου(II), [Pt(ppy)(bipm)][PF ₆], (1)PF ₆	39
2.3. Μετατροπή του συμπλόκου (1)PF ₆ στα σύμπλοκα (1)X, όπου X = F, Cl, Br.....	40
2.3.1 Σύνθεση του [Pt(ppy)(bipm)]F, (1)F	40
2.3.2. Σύνθεση του [Pt(ppy)(bipm)]Cl, (1)Cl.....	40
2.3.3. Σύνθεση του [Pt(ppy)(bipm)]Br, (1)Br	40
2.4. Μελέτη της δραστηριότητας των συμπλόκων (1)X (X = PF ₆ , F, Cl, Br) σε dmsο.....	41
2.5. Προσδιορισμός του βαθμού διάσπασης του συμπόλου (1)PF ₆ σε dmsο.....	41
2.6. Χαρακτηρισμός με κρυσταλλογραφία ακτίνων X.....	41
3. Αποτελέσματα-Συζήτηση	44

3.1. Σύνθεση του υποκαταστάτη 2,2'-διπυριμιδίνη.	46
3.2. Σύνθεση συμπλόκων.	48
3.2.1. Σύνθεση του δις-[μ-χλωρο-2-φαινυλπυριδινολευκόχρυσος(II)] $[Pt(\mu-Cl)(ppy)]_2$	49
3.2.2. Σύνθεση του εξαφθοροφωσφορικού [2,2'-διπυριμιδίνη-2'-φαινυλπυριδινολευκόχρυσος(II)], $[Pt(ppy)(bipm)][PF_6]$, (1)	49
3.2.3. Σχηματισμός των συμπλόκων (1)X, X = F, Cl, Br.	49
3.3. Αναλυτικός χαρακτηρισμός συμπλόκων.....	50
3.3.1. Φασματομετρία μάζας	50
3.4. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων μορφής (1)X.....	51
3.4.1. Χαρακτηρισμός του συμπλόκου (1)PF ₆ με φασματοσκοπία NMR.	51
3.4.2. Απόδοση των σημάτων ¹ H NMR των ενώσεων (1)X, X = F, Cl, Br.	55
3.5. Μελέτη της συμπεριφοράς του [1]PF ₆ σε διάλυμα με NMR	56
3.5.1. Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στο σύμπλοκο [1]PF ₆	56
3.5.2. Μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης στο σύμπλοκο [1]PF ₆	63
3.5.3. Μελέτη της συμπεριφοράς του [1]PF ₆ σε διάλυμα με NMR μέσω ένταξης M (Ag, Zn) στα ελεύθερα ιμινο-άζωτα της bipm.....	64
3.6. Δραστικότητα του dmsο έναντι των συμπλόκων του τύπου $[Pt(ppy)(bipm)]X$, X=PF ₆ , F, Cl, και Br.....	68
3.6.1. Τα σύμπλοκα (1) PF ₆ και (1)F σε dmsο	69
3.6.2. Τα σύμπλοκα (1)Cl και (1)Br σε dmsο	72
3.7. Προσδιορισμός της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης του (1)PF ₆ σε dmsο.....	76
3.8. Χαρακτηρισμός του συμπλόκου (1)PF ₆ με κρυσταλλογραφία ακτίνων X.	77
3.9. Φάσματα εκπομπής στερεάς κατάστασης των ενώσεων $[Pt(ppy)(bipm)]X$, [1]X και $[Pt(ppy)(bpy)]Y$, [2]Y, όπου X = PF ₆ , F, Cl, Br και Y = PF ₆ , F, Cl, Br, I.	82
4. Συμπεράσματα	88
Βιβλιογραφία.....	90

Σκοπός

Εδώ και πολλές δεκαετίες τα κυκλομεταλλικά σύμπλοκα έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον από τους ερευνητές χάρη στις σπουδαίες φυσικοχημικές ιδιότητές τους που τα καθιστούν ικανά να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο αριθμό εφαρμογών, όπως σε τεχνολογία OLED, σε αντικαρκινικά φάρμακα, στην κατάλυση κ.α. Γενικά ως κυκλομεταλλική ορίζεται μια καρβοκυκλική ένωση η οποία σχηματίζεται με την χηλική ένταξη ενός διδοντικού/πολυδοντικού υποκαταστάτη μέσω τουλάχιστον ενός απευθείας δεσμού μετάλλου-άνθρακα. Το άτομο του άνθρακα δρα ως ισχυρός σ-δότης, ενώ ο δεσμός με το μεταλλικό κέντρο σταθεροποιείται μέσω ουδετέρων σ-δοτών και ταυτόχρονα ισχυρών π-αποδεκτών (π.χ. N, O, S, P κλπ.) παρέχοντας ένα ισχυρό πεδίο υποκαταστάτη στην ένωση. Στην πλειοψηφία τους οι κυκλομεταλλικές ενώσεις του Pt(II) έχουν αριθμό ένταξης τέσσερα, είναι επίπεδης τετραγωνικής γεωμετρίας και σχηματίζουν ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στη στερεά κατάσταση προσδίδοντάς τους επιπρόσθετες ιδιότητες.

Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός κυκλομεταλλικών συμπλόκων του λευκοχρύσου(II). Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η 2-φαινυλπυριδίνη και η 2,2'-διπυριμιδίνη και ως αντισταθμιστικά ιόντα τα αλογονοϊόντα (F^- , Cl^- , Br^-) καθώς και το PF_6^- . Τα σύμπλοκα αυτά μελετήθηκαν κυρίως με τη φασματοσκοπία 1H NMR πέραν των υπολοίπων τεχνικών, ώστε να διερευνηθεί η δομή τους με λεπτομέρεια και να διαπιστωθεί η οποιαδήποτε συσχέτισή της με τις φωτοφυσικές ιδιότητες, κυρίως στα φάσματα εκπομπής στερεάς κατάστασης.

Περίληψη

Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό μικτών κυκλομεταλλικών κατιονικών συμπλόκων λευκοχρύσου(II) με υποκαταστάτες 2-φαινυλπυριδίνη και 2,2'-διπυριμιδίνη, και ως αντισταθμιστικά ιόντα χρησιμοποιούνται τα PF_6^- , F^- , Cl^- και Br^- . Οι κυκλομεταλλικές αυτές ενώσεις έχουν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία και αριθμό ένταξης τέσσερα.

Τα σύμπλοκα αυτά μελετήθηκαν με φασματομετρία μάζας, με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους, η περίθλαση ακτίνων-X μονοκρυστάλλου και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μελέτη της δραστηρότητας του dmsο έναντι αυτών των ενώσεων. Διαπιστώθηκε ότι τα σύμπλοκα που φέρουν ως αντισταθμιστικό Cl^- και Br^- αντιδρούν διαφορετικά από εκείνα που φέρουν PF_6^- και F^- . Τα προκύπτοντα σύμπλοκα που είναι της μορφής $[\text{PtX}(\text{ppy})(\text{dmsο})]$, για $\text{X} = \text{Cl}^-$ και Br^- και $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{dmsο})_2]\text{Y}$, για $\text{Y} = \text{PF}_6^-$ και F^- .

Από την μελέτη του συμπλόκου $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{brm})]\text{PF}_6$ με τη φασματοσκοπία ^1H NMR σε διάλυμα ακετόνης με μεταβολή της θερμοκρασίας διαπιστώθηκε ότι λαμβάνει χώρα ένας μηχανισμός περιστροφής του πυριμιδινικού δακτυλίου σε θέση απέναντι από τον φαινυλικό. Ακόμη, κατά την αντίδραση της του συμπλόκου με ZnCl_2 παρατηρήθηκε πως δεν είναι δυνατή η ακινητοποίηση της περιστροφής του δακτυλίου παρ'όλο που λαμβάνει χώρα ένταξη του ψευδαργύρου στα ελεύθερα ιμινο-άζωτα της brm.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν φωτοφυσικές μελέτες των συμπλόκων $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{brm})]\text{X}$, $\text{X} = \text{PF}_6^-$, F^- , Cl^- και Br^- και $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bpy})]\text{Y}$, $\text{Y} = \text{PF}_6^-$, F^- , Cl^- , Br^- και I^- , στη στερεά κατάσταση. Οι ενώσεις εμφανίζουν διαφορές ως προς τα χρώματα εκπομπής και ως προς τις κβαντικές τους αποδόσεις.

Abstract

The present thesis deals with the synthesis and characterization of mixed cyclometallic cationic complexes of platinum(II) with 2-phenylpyridine and 2,2'-bipyrimidine substituents, while PF_6^- , F^- , Cl^- and Br^- are used as compensating ions. These cyclometallated compounds have square planar geometry and a coordination number of four.

These complexes were studied using mass spectrometry, ultraviolet (UV)-visible spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction, and nuclear magnetic resonance spectroscopy.

Consequently, the activity of dmsO against these compounds was studied. Complexes bearing as counterions Cl^- and Br^- were found to react differently from those bearing PF_6^- and F^- . The resulting complexes are of the form $[\text{PtX}(\text{ppy})(\text{dmsO})]$, for $\text{X} = \text{Cl}^-$ and Br^- and $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{dmsO})_2] \text{Y}$, for $\text{Y} = \text{PF}_6^-$ and F^- .

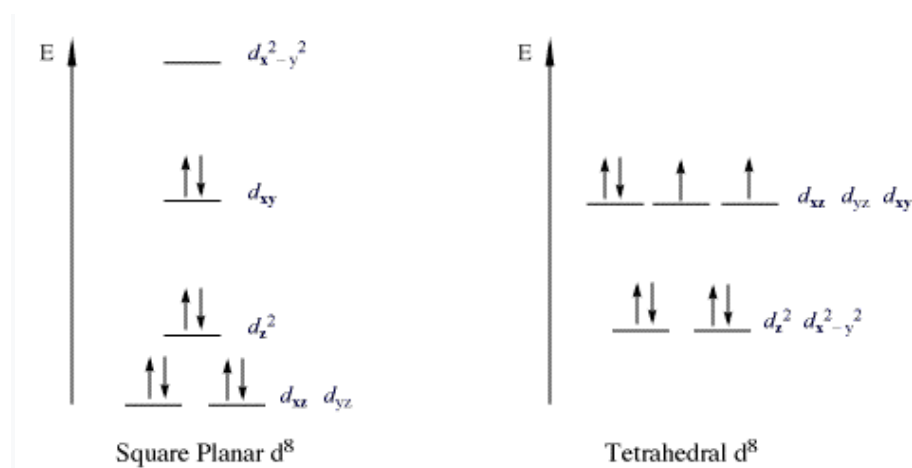
Studying of the complex $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bpm})]\text{PF}_6$ by ^1H NMR spectroscopy in acetone- d_6 solution at various temperatures showed that a rotation mechanism of the pyrimidine ring in a position opposite to the phenyl group takes place. Furthermore, during the reaction of the complex $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bpm})]\text{PF}_6$ with ZnCl_2 it was observed that it is not possible to immobilize the rotation of the ring regardless of the coordination of zinc in the free imino-nitrogen of bpm.

Finally, photophysical studies of the complexes $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bpm})]\text{X}$, $\text{X} = \text{PF}_6^-$, F^- , Cl^- and Br^- and $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bpy})]\text{Y}$, $\text{Y} = \text{PF}_6^-$, F^- , Cl^- , Br^- and I^- , in the solid state takes place. The compounds show differences in emission colors and quantum yields.

1. Εισαγωγή

επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία ακόμη και σε περιπτώσεις όπου οι υποκαταστάτες είναι ασθενούς πεδίου (π.χ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$).

Αν παρατηρήσουμε μια γενική περίπτωση σχάσης των d-τροχιακών ενός μεταλλικού συμπλόκου d^8 διαμόρφωσης (εικόνα 1.2), θα δούμε ότι προκειμένου να υιοθετηθεί η επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία τα ηλεκτρόνια θα πρέπει να σταθεροποιηθούν συζευγμένα σε τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας. Ωστόσο, αυτό προϋποθέτει τα δύο μονήρη ηλεκτρόνια των d-τροχιακών στην τετραεδρική γεωμετρία, να συζευχθούν σε ένα μόνο d-τροχιακό, ενώ ταυτόχρονα αυξάνονται οι στεरिकές παρεμποδίσεις κατά την μετακίνηση των υποκαταστατών σε μικρότερες μεταξύ τους αποστάσεις. Κατά συνέπεια όταν η ενέργεια του συστήματος είναι αρκετή ώστε να λάβει χώρα η ηλεκτρονιακή σύζευξη και να υπερνικηθούν οι αποστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών, τότε πράγματι εδραιώνεται η επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Γενικά, η επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία σε σύμπλοκα με μέταλλα ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης d^8 προκύπτει είτε με απευθείας σχηματισμό αυτής, είτε με τετραγωνική παραμόρφωση τετραεδρικών συμπλόκων, είτε με τετραγωνική παραμόρφωση οκταεδρικών συμπλόκων, όπως με απομάκρυνση των αξονικών υποκαταστατών.



Εικόνα 1.2 Διάγραμμα σχάσης των d-τροχιακών της επίπεδης τετραγωνικής γεωμετρίας και της τετραεδρικής γεωμετρίας.

Κατά κανόνα στα σύμπλοκα Pt(II) και Pd(II) τα μεταλλοϊόντα εμφανίζουν, όσον αφορά τους υποκαταστάτες τους, προτίμηση για δότες όπως άτομα αζωτού (π.χ. αλειφατικές αμίνες και NO_2), αλογόνα, κυάνιο, βαρέα άτομα (P, S, Se, As) και μικρή προτίμηση στο οξυγόνο και το φθόριο. Αυτό συμβαίνει διότι ο Pt(II) και το Pd(II) είναι μαλακά οξέα Lewis ενώ το οξυγόνο και το φθόριο είναι σκληρές βάσεις Lewis. Η ισχυρή πρόσδεση των βαρέων ατόμων συμβαίνει με σχηματισμό π -δεσμού μετάλλου-υποκαταστάτη μέσω αλληλεπικάλυψης των συμπληρωμένων $d\pi$ τροχιακών (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) του μετάλλου με τα κενά $d\pi$ τροχιακά των εξώτατων τροχιακών των βαρέων ατόμων. Τα κυανιούχα

ίοντα, οι νιτροομάδες και το μονοξείδιο του άνθρακα σχηματίζουν πάλι π-δεσμό με το μέταλλο μέσω αλληλεπικάλυψης των συμπληρωμένων dp τροχιακών του μετάλλου με τα κενά rp αντιδεσμικά τροχιακά των υποκαταστατών.

Η δεύτερη συνηθέστερη οξειδωτική κατάσταση του λευκοχρύσου είναι η Pt^{IV} . Τα σύμπλοκά του σχηματίζουν θερμοδυναμικά σταθερά και κινητικά αδρανή σύμπλοκα. Με τα ως τώρα δεδομένα, τα σύμπλοκα λευκορύσου(IV) είναι κατά κανόνα οκταεδρικές ενώσεις και μάλιστα ο λευκόχρυσος έχει τόσο μεγάλη τάση να καταστεί εξαενταγμένος, που σε αρκετές περιπτώσεις υιοθετεί ασυνήθιστες γεωμετρίες, προκειμένου να επιτύχει αυτό το σκοπό. Μια εξαίρεση στον κανόνα μπορεί να θεωρηθεί η ένωση $\eta^5-C_5H_5Pt(CH_3)_3$, όμως και πάλι ο υποκαταστάτης $[C_5H_5]$, μπορεί να θεωρηθεί ότι καταλαμβάνει τρεις από τις έξι θέσεις του οκταέδρου. Από τις πιο σημαντικές κατηγορίες οκταεδρικών ενώσεων του λευκοχρύσου είναι εκείνη των αλογοενώσεων του όπως το $[PtCl_6]^{2-}$. Άλλωστε από την επεξεργασία του εξάχλωρο λευκοχρυσικού οξέος H_2PtCl_6 λαμβάνονται τα άλατα νατρίου και καλίου, τα οποία είναι πρόδρομες ενώσεις για τον σχηματισμό αναρίθμητων συμπλόκων ενώσεων του $Pt(IV)$.

Εκτός των κύριων οξειδωτικών καταστάσεων του λευκοχρύσου Pt^{II} και Pt^{IV} , ενδιαφέρον εμφανίζουν από χημικής σκοπιάς η οξειδωτική κατάσταση I όπου εμπλέκονται δεσμοί Pt-Pt καθώς και η 0 όπου συναντώνται σύμπλοκα με τριτοταγείς φωσφίνες, μονοξείδιο του άνθρακα ή άλλους π-όξινους ¹ υποκαταστάτες καθώς και τρι- και τετρα-πυρηνικά σύμπλοκα (Pt_3 και Pt_4). Οι ανώτερες οξειδωτικές βαθμίδες V και VI είναι σπανιότερες και συναντώνται σε ορισμένες αλογοενώσεις

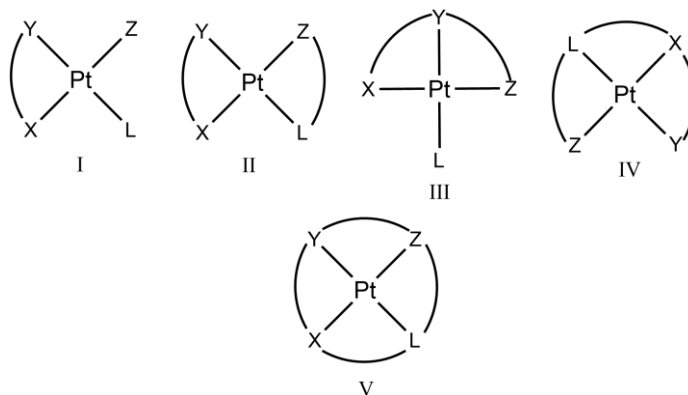
1.2. Κυκλολευκοχρυσικές ενώσεις δομή, ιδιότητες εφαρμογές.

Στην οργανομεταλλική χημεία, ως κυκλομεταλλική ορίζεται μια καρβοκυκλική ένωση η οποία σχηματίζεται με την χηλική ένταξη ενός διδοντικού/πολυδοντικού υποκαταστάτη μέσω τουλάχιστον ενός απευθείας δεσμού μετάλλου-άνθρακα. Ο δεσμός αυτός σταθεροποιείται με την ένταξη ουδετέρων σ-δοτών (N, O, S, P, Se, As). Ο υποκαταστάτης του άνθρακα-δότη είναι ισχυρού πεδίου και προκαλεί τη σχάση των d-τροχιακών σε μεγάλο βαθμό, ανυψώνοντας ενεργειακά τη μη ακτινοβολούσα d-d μετάπτωση σε σχέση με τη στάθμη εκπομπής που συχνά είναι MLCT ή LC μικτή κατάσταση. Ο συνδυασμός των παραγόντων αυτών δύναται να συνεισφέρει στις υψηλές κβαντικές αποδόσεις των κυκλομεταλλικών συμπλόκων με μέταλλα μετάπτωσης της τρίτης σειράς.

Οι κυκλομεταλλικές ενώσεις του λευκοχρύσου έχουν προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των γεωμετριών ένταξης που σχηματίζουν καθώς και των εξαιρετικών φωτοφυσικών και φωτοχημικών ιδιοτήτων τους, διότι καθίστανται χρήσιμες ως υλικά φωσφορισμού σε αρκετές εφαρμογές. Πρόκειται για μια μεγάλη οικογένεια ενώσεων στην οποία διακρίνονται αρκετές υποκατηγορίες.

1.2.1. Οι κατηγορίες των κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων

Η επιτυχία στην ανάπτυξη μεγάλου αριθμού κυκλομεταλλικών συμπλόκων λευκοχρύσου με ισχυρό φωσφορισμό ωφελείται ουσιαστικά στην ικανότητα του λευκοχρύσου να συμπλοκοποιείται με διάφορους τύπους κυκλομεταλλικών και άλλων βοηθητικών υποκαταστατών. Κατά κανόνα σύμφωνα με τους Huo, Carroll και Vezzu² υπάρχουν πέντε βασικοί τύποι συμπλοκοποίησης λευκοχρύσου στα κυκλολευκοχρυσικά σύμπλοκα σε συνάρτηση με τους κυκλομεταλλικούς και τους βοηθητικούς υποκαταστάτες: (I) Διδοντικός-μονοδοντικός-μονοδοντικός, (II) διδοντικός-διδοντικός, (III) τριδοντικός-μονοδοντικός, (IV) τετραδοντικός ανοικτής μορφής και τέλος (V) τετραδοντικός κλειστής μορφής. Σε πολλές περιπτώσεις ο τύπος (I) είναι πρόδρομος του τύπου (II). Ο τύπος (II) είναι ίσως ο συνηθέστερος με αναρίθμητες ενώσεις οι απαρχές του οποίου βρίσκονται στο 1965 όπου οι Core και Siekman³ απομόνωσαν και χαρακτήρισαν στο εργαστήριό τους κυκλολευκοχρυσικές και κυκλοπαλλαδιακές ενώσεις με παράγωγα του αζωβενζολίου. Στα πρώτα στάδια αυτού του πεδίου υπήρχαν αρκετές μελέτες για κυκλομεταλλικά σύμπλοκα συμπεριλαμβανομένου και του λευκοχρύσου όμως οι συνθέσεις των υποκαταστατών συχνά δεν είχαν θέση στις εκάστοτε εργασίες. Ο σχεδιασμός και οι τροποποιήσεις των υποκαταστατών συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στον φωσφορισμό των μεταλλικών συμπλόκων. Μερικές συνθετικές πορείες των υποκαταστατών είναι απλές, αλλά αρκετές είναι εκείνες που χρειάζονται αρκετά στάδια οργανικής σύνθεσης και καθαρισμού μέχρι το τελικό σύμπλοκο.



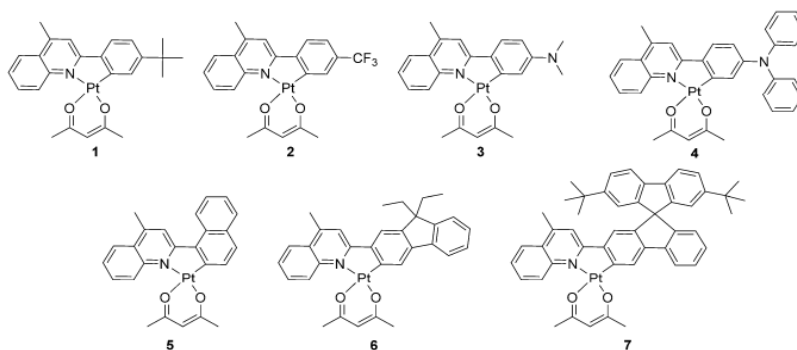
Εικόνα 1.3 Οι πέντε βασικοί τύποι μονοπυρηνικών κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων Pt(II).

Αξίζει να σημειωθεί πως υπάρχουν πολλές διαφορετικές κατηγορίες κυκλομεταλλικών συμπλόκων του Pt^{II} και Pt^{IV} όπως μονοπυρηνικά ουδέτερα, ανιονικά, κατιονικά, πολυπυρηνικά και πολύ-ετερομεταλλικά, ωστόσο είναι σχεδόν αδύνατο να αναφερθούν όλες οι περιπτώσεις εξήντα χρόνων εργασίας πάνω στο συγκεκριμένο πεδίο της Οργανομεταλλικής Χημείας. Επομένως, σε μια απόπειρα να δοθεί μια γενική εικόνα των κυκλομεταλλικών ενώσεων λευκοχρύσου, θα αναφερθούν ορισμένα ενδεικτικά παραδείγματα.

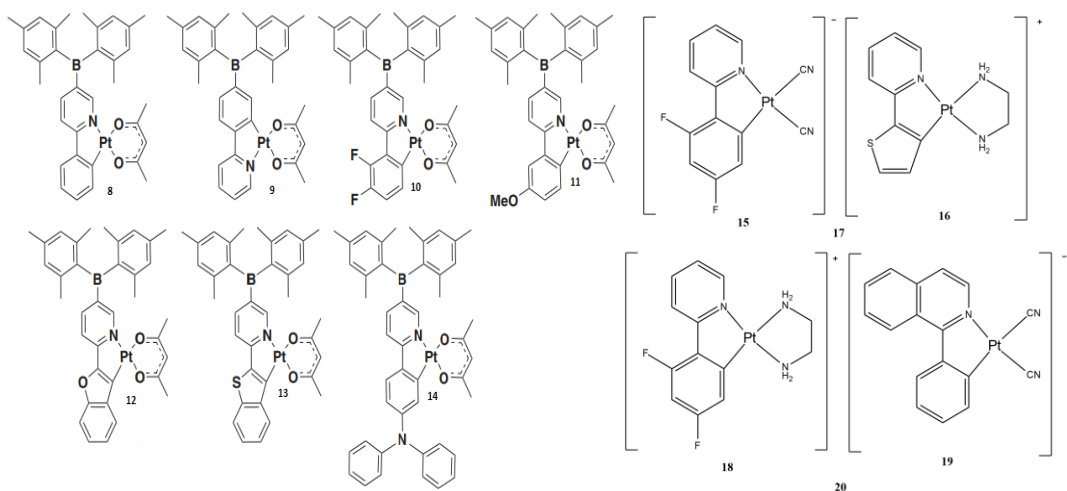
Τύπου C[^]N

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν ενώσεις του λευκοχρύσου με κυκλομεταλλικούς υποκαταστάτες μορφής παρόμοιας με εκείνη της 2-φαινυλοπυριδίνης, καθώς οι διδοντικοί αυτοί υποκαταστάτες είναι από τους περισσότερο διαδεδομένους στο σχηματισμό μεταλλικών συμπλόκων υψηλής κβαντικής απόδοσης φωσφορισμού.

Στην εικόνα 1.4 βλέπουμε μια σειρά συμπλόκων λευκοχρύσου με υποκαταστάτες της 2-χλωρολεπτιδίνης με αρυλυποκαταστάτες.⁴ Τα σύμπλοκα παρουσίασαν εξαιρετικές κβαντικές αποδόσεις και κάποια εξ' αυτών χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικά σε υλικά ηλεκτροφωταύγειας. Με παρόμοιο ύφος στην εικόνα 1.5 παρουσιάζεται μια σειρά συμπλόκων λευκοχρύσου με τον κυκλομεταλλικό υποκαταστάτη να φέρει τη χαρακτηριστική ομάδα τριαρυλοβοράνιο⁵. Και σε αυτή την περίπτωση τα σύμπλοκα παρουσίασαν υψηλές τιμές κβαντικής απόδοσης σε διχλωρομεθάνιο εκπέμποντας ισχυρά στο πράσινο και, προς το κόκκινο του ορατού φάσματος. Ο λόγος που η φωταύγεια είναι ισχυρή είναι ότι το άτομο του βορίου συνδέεται με τον πυριδινικό δακτύλιο γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη μείξη των σταθμών ¹MLCT και ³LC. Πρόκειται δηλαδή για συνεργατική σύζευξη του βορίου με τον ηλεκτρονιοδεκτικό πυριδινικό δακτύλιο. Ο Wai-Yeung Won και οι συνεργάτες του, παρασκεύασαν δύο άλατα του Pt^{II} που αποτελούνται από μικτά κατιονικά και ανιονικά σύμπλοκα λευκοχρύσου τύπου I και τύπου II⁶. Τόσο τα άλατα (**17** & **20**) όσο και οι ανεξάρτητες μονάδες (**15,16,18** & **19**) συμπλόκων έχουν σημαντικές φωτοφυσικές ιδιότητες και βρίσκουν εφαρμογή στη βιοαπεικόνιση.



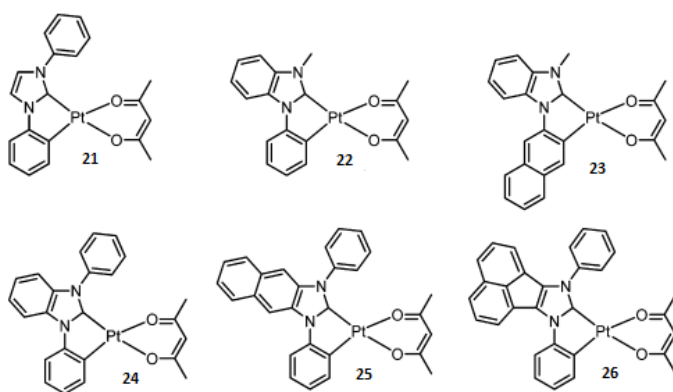
Εικόνα 1.4 Δομές των κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων 1-7 Pt(II) με ακετυλακετόνη και παράγωγα της 2-φαινυλκινολίνης.



Εικόνα 1.5 Δομές των κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων 8-14 Pt(II) με ακετυλακετόνη και παράγωγα της 5-(διφαινυλβουρλ)-2-φαινυλτυριδίνης και των μικτών αλάτων του Pt(II) 15-20.

Τύπου C^ΛC

Τα κυκλομεταλλικά σύμπλοκα λευκοχρύσου με διδοντικούς C^ΛC ενταγμένους N-καβοκυκλικούς υποκαταστάτες αντιπροσωπεύουν μια μοναδική κατηγορία φωσφοριζόντων συμπλόκων που εκπέμπουν στη μπλε και εγγύς υπεριώδη περιοχή. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην υψηλή ενέργεια της τριπλής κατάστασης των καρβένο-υποκαταστατών. Ο συνδυασμός του καρβένο-sr²-C δότη και του ανιονικού sr²-C δότη του αρωματικού δακτυλίου παρέχουν ένα πολύ ισχυρό πεδίο υποκαταστάτη και κατ' επέκταση υψηλής κβαντικής απόδοσης μπλε φωσφορισμό. Στην εικόνα 1.6 βλέπουμε μια σειρά ενώσεων, στις οποίες η εκτεταμένη συζυγία έχει θετική επίδραση στη κβαντική απόδοσή τους.⁷



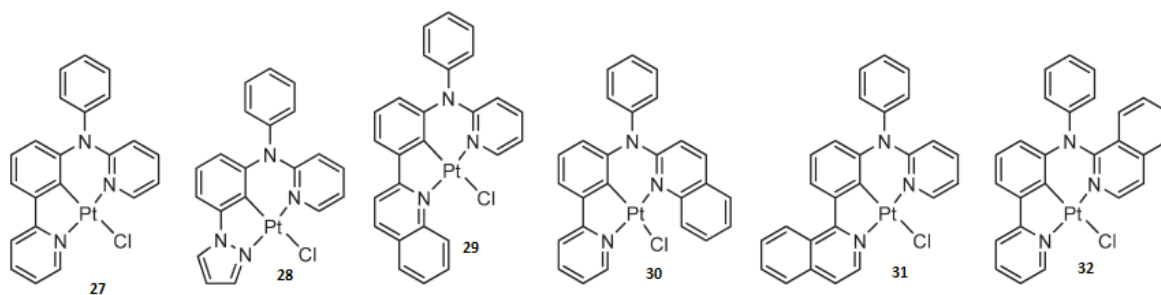
Εικόνα 1.6 Δομές των κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων 21-26 Pt(II) με ακετυλακετόνη και παράγωγα του N,N-διφαινυλ-2,3-διύδρο-1H-ιμιδαζολίου.

Τριδοντικοί υποκαταστάτες

Οι τριδοντικοί κυκλομεταλλικοί υποκαταστάτες ποικίλλουν ως προς τη δομή και τον τρόπο ένταξης. Τα εκτενέστερα μελετημένα κυκλομεταλλικά λευκοχρυσικά σύμπλοκα βασίζονται σε υποκαταστάτες που παρέχουν τρία άτομα δότες άνθρακα και αζώτου που διαφοροποιούνται ως προς τον συνδυασμό και την ακολουθία τους. Με βάση τον αριθμό και την αλληλουχία των ατόμων δοτών C και N τα σύμπλοκα κατατάσσονται σε τέσσερις κατηγορίες όπου εν συντομία αναγράφονται NCN, CNN, CNC και εξαιρετικά σπάνια CCN. Στη πλειοψηφία των περιπτώσεων αυτών των συμπλόκων οι δικυκλικοί κυκλομεταλλικοί πυρήνες αποτελούνται είτε από δύο πενταμελείς δακτυλίους (τύπος [5-5]) είτε από έναν πενταμελή κι έναν εξαμελή δακτύλιο (τύπος [5-6]) είτε από δύο εξαμελείς δακτυλίους (τύπος [6-6]). Σε αυτές τις περιπτώσεις δακτύλιοι με αριθμό μικρότερο του πέντε και ανώτερο του έξι σπανίζουν στη βιβλιογραφία διότι είναι συνήθως ασταθείς. Αξίζει να σημειωθεί πως οι κυκλολευκοχρυσικές ενώσεις που φέρουν ένα πενταμελή κι έναν εξαμελή δακτύλιο στη δομή τους είναι εκείνες που υιοθετούν γεωμετρία πλησιέστερη στην επίπεδη τετραγωνική.

Τύπος $N^{\wedge}C^{\wedge}N$

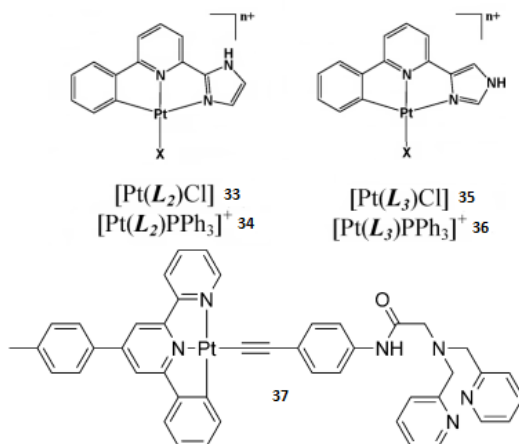
Οι ανάλογες ενώσεις του 1,3-διπυριδυλ-βενζολίου αποτελούν κλασσική περίπτωση κυκλομεταλλικού $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ -υποκαταστάτη. Οι ενώσεις αυτές βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε φωσφορίζοντα υλικά παρουσιάζοντας εξαιρετικές κβαντικές αποδόσεις φωσφορισμού. Κατά κανόνα συναντάται η χηλικοποίηση NCN [5-5] με συνέπεια την απόκλιση από την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία καθώς οι γωνία που σχηματίζεται από την ένταξη του υποκαταστάτη κατά τη χηλικοποίηση είναι 160° , σε αντίθεση με την κλασσική των 180° των επίπεδων τετραγωνικών ενώσεων του Pt^{II} . Στην εικόνα 1.7 παρατίθενται ορισμένα ενδεικτικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας⁸



Εικόνα 1.7 Δομές των κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων 27-32 $Pt(II)$ του με παράγωγα του 1,3-διπυριδυλο-βενζολίου.

Τύπος C⁺N⁺N

Τα σύμπλοκα αυτά δομούνται με υποκαταστάτες της μορφής της 6-φαινυλ-2,2-διπυριδίνης και των αναλόγων τους, και αποτελούν τις πρώτες ίσως αναφορές κυκλολευκοχρυσικών συμπλόκων ωστόσο, οι κβαντικές αποδόσεις τους είναι σχετικά μικρές. Η βελτίωσή όσον αφορά τον σχεδιασμό των υποκαταστατών στηρίζεται στην επέκταση της π-συζυγίας, ώστε να ελαττωθούν οι δομικές διαταραχές των τριπλά διεγερμένων καταστάσεων, ενισχύοντας κατ' επέκταση τη κβαντική απόδοση φωσφορισμού. Οι ενώσεις **34** και **36** εκπέμπουν στο πράσινο και η εκπομπή τους είναι pH-εξαρτώμενη από την πρωτονίωση και αποπρωτονίωση του αζώτου του ιμιδαζολικού δακτυλίου. Γενικά, η αύξηση του pH μεταφράζεται υπό μορφή μικρής μετατόπισης προς την κόκκινη περιοχή για αυτές τις δύο ενώσεις.⁹ Η ένωση **37** είναι μια εξαιρετική περίπτωση χημειοαισθητήρα για ιόντα Zn²⁺, που εμφανίζει μεγάλη εκλεκτικότητα στα ιόντα ψευδαργύρου ακόμη και παρουσία άλλων μεταλλοϊόντων, ενώ ταυτόχρονα η μεταβολή του χρώματος του διαλύματος, κατά τη συμπλοκοποίηση του ψευδαργύρου στα ελεύθερα άζωτα, καθιστά την ένωση ιδιαίτερα λειτουργική¹⁰.

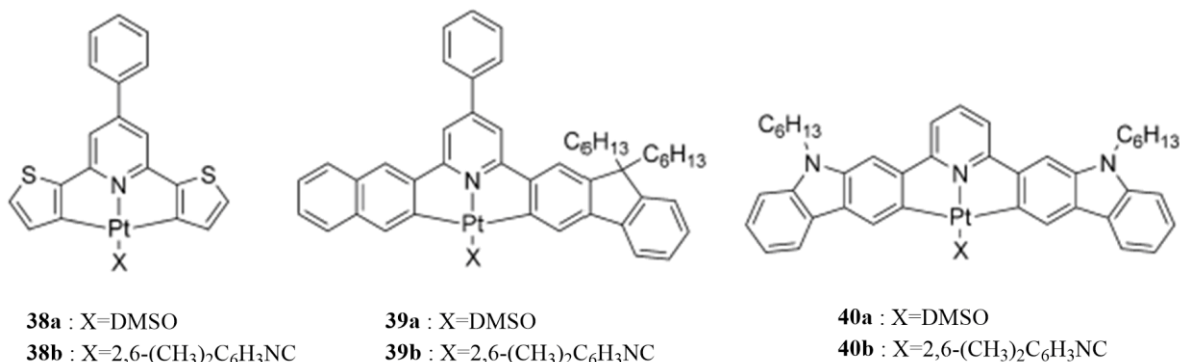


Εικόνα 1.8 Δομές των κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων 33-36 του Pt(II) με τους υποκαταστάτες L₂=2-(1H,2-ιμιδαζολυλ)-6-φαινυλπυριδίνη, L₃ = 2-(1H,4-ιμιδαζολυλ)-6-φαινυλπυριδίνη και της ένωσης 37 του Pt(II) με τον τριδοντικό υποκαταστάτη 4-p-μεθυλ-6-φαινυλ-2,2'-διπυριδίνη και τον μονοδοντικό 2-{δισ(2-πυριδινυλμεθυλ)αμινο}-N-(4-αιθυνυλφαινυλ)ακεταμίδιο.

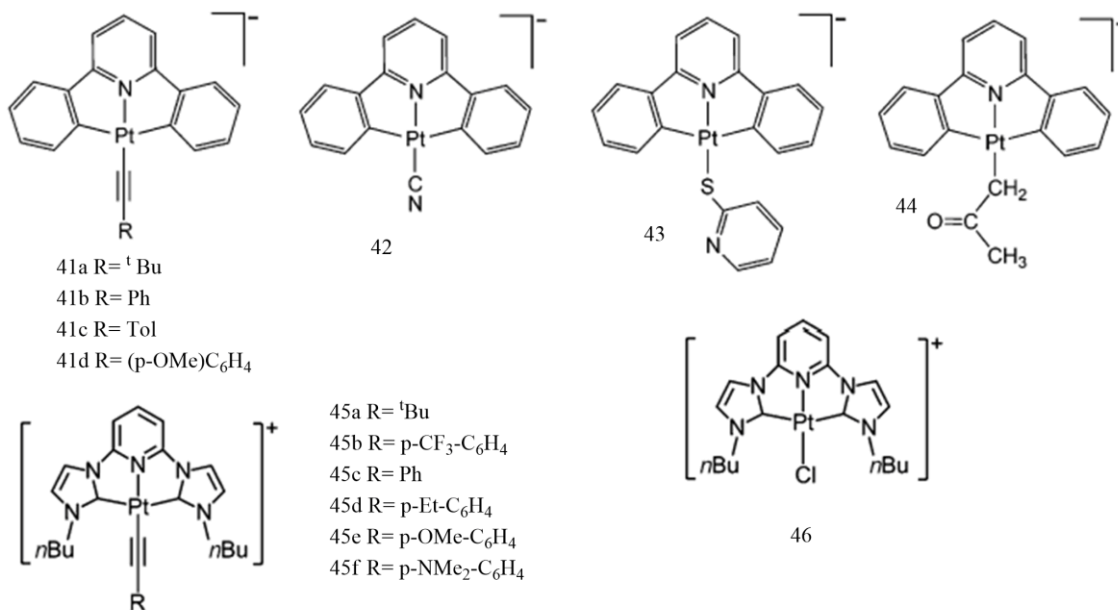
Τύπος C⁺N⁺C

Οι οργανολευκοχρυσικές αυτές ενώσεις που είναι βασισμένες σε υποκαταστάτες όπως η 2,6-διφαινυλ-πυριδίνη και των αναλόγων της, που διαθέτουν στη δομή τους εκτεταμένη π-συζυγία. Τα διαλύματά τους δεν εκπέμπουν φωσφορισμό σε θερμοκρασία δωματίου. Εισαγωγή ομάδων όπως θειοφένιο, φλουορένιο και καρβαζόλη ως ανιονικοί υποκαταστάτες άνθρακα καθιστούν τις ενώσεις

αυτές εκπέμπουσες, ενώ οι κβαντικές αποδόσεις τους φτάνουν το 0.26 (εικόνα 1.9). Οι εκπομπές τους αποδίδονται σε μεταπτώσεις από μεικτές διεγερμένες καταστάσεις $^3\text{MLCT}$ και ^3IC .¹¹ Στην εικόνα 1.10 βλέπουμε μια σειρά κατιονικών και ανιονικών συμπλόκων του Pt. Οι ενώσεις αυτές είναι ισχυρά φωταυγάζουσες σε χαμηλή θερμοκρασία (77K). Αντίθετα, τα διαλύματά τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν εμφανίζουν ιδιότητες εκπομπής.^{12,13}



Εικόνα 1.9 Δομές των κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων 38-40 του Pt(II) με 2,6-R-πυριδίνη, όπου R= θειοφένιο, φλουορένιο και καρβαζόλη.



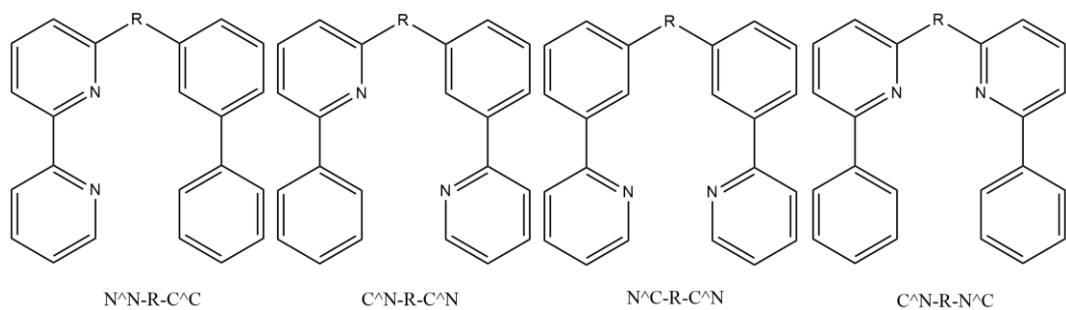
Εικόνα 1.10 Δομές των κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων 41-46 του Pt(II) με 2,6-R-πυριδίνη, όπου R= βενζόλιο και 1-n-βουτυλ-2,3-διυδρο-1H-ιμιδαζόλιο.

Εν κατακλείδι υπάρχουν πολλές περιπτώσεις κυκλομεταλλικών τριδοντικών υποκαταστατών που φέρουν ετεροάτομα πέραν του αζώτου ως άτομα δότες για τους δεσμούς ένταξης με διάφορους

συνδυασμούς όπως CNY, CYN, CYY, YCY (Y=O,S,P), ωστόσο συναντώνται σπανιότερα στη βιβλιογραφία σε σχέση με τις προαναφερθείσες κατηγορίες.

Τετραδοντικοί υποκαταστάτες

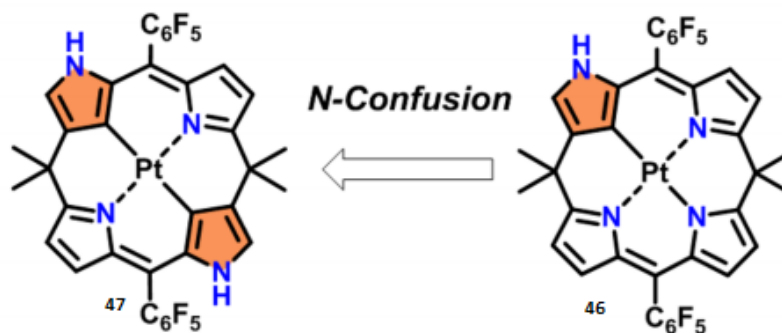
Η ανάπτυξη τετραδοντικών φωσφοριζόντων κυκλολεukoχρυσικών συμπλόκων είναι ένα αναπτυσσόμενο πεδίο που παρουσιάζει πρόοδο στην αναζήτηση ενώσεων ισχυρής εκπομπής της τριπλής κατάστασης, καθώς ενσωματώνονται σε πολλές εφαρμογές. Ο σχεδιασμός της πρώτης γενιάς τέτοιων κυκλολεukoχρυσικών συμπλόκων δεν έδωσε τα αναμενόμενα αποτελέσματα, εξ' αιτίας των ανεπαρκών φωτοφυσικών ιδιοτήτων της *cis*-δισ-φαινυλπυρίδνο λευκόχρυσος(II) όσον αφορά την εφαρμογή της σε OLED και της *cis*-δισ-θειονυλο-φαινυλπυριδινο λευκόχρυσος(II) λόγω της θερμικής αποσύνθεσης της, με συνέπεια την αδυναμία εφαρμογής της στη τεχνική δημιουργίας λεπτών υμενίων VPD (vapor deposition process). Η απουσία του φωσφορισμού σε θερμοκρασία δωματίου οφείλεται εν μέρει στην ευκινησία των μορίων. Ένας αποτελεσματικός τρόπος να αντιμετωπιστεί αυτή η αδυναμία είναι μέσω της γεφύρωσης των δύο ανεξάρτητων διδοντικών υποκαταστατών ώστε να σχηματιστεί ένας τετραδοντικός υποκαταστάτης. Οι τετραδοντικοί υποκαταστάτες εντάσσονται μέσω δύο ατόμων άνθρακα και δύο ατόμων αζώτου και ποικίλουν συναρτήσει της ακολουθίας τους. Διακρίνονται σε τέσσερις τύπους όπου εν συντομία περιγράφονται $C^{\wedge}N-N^{\wedge}C$, $N^{\wedge}C-C^{\wedge}N$, $C^{\wedge}N-C^{\wedge}N$ και $C^{\wedge}C-N^{\wedge}N$.^{14,15,16} Φυσικά υπάρχουν και σε αυτή τη κατηγορία περιπτώσεις με ετεροάτομα πέραν του αζώτου όπως OCCO ή τριαδικά υβρίδια άνθρακα-αζώτου-οξυγόνου όπως ONCN¹⁷ ωστόσο η βιβλιογραφία αυτών των ενώσεων είναι λιγότερο πλούσια.



Εικόνα 1.11 Δομές των τετραδοντικών υποκαταστατών σε συνάρτηση με την αλληλουχία των ατόμων C και N. Όπου R είναι μια ομάδα συνδέτης NR' , O, B, P κλπ.

Στην τελευταία κατηγορία έχουμε τα κυκλολεukoχρυσικά σύμπλοκα με τετραδοντικούς υποκαταστάτες κλειστής μορφής η οποία παραμένει ένα σχετικά αδιερεύνητο πεδίο μέχρι σήμερα. Υπάρχουν βέβαια οι περιπτώσεις αιθέρων στέμματος με ετεροάτομα όπως YYY (Y=N, S, O, As, P) ωστόσο δεν ανήκουν στην κατηγορία των κυκλομεταλλικών συμπλόκων εφόσον απουσιάζει ο δεσμός Pt-C. Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα είναι εκείνο των καλιξ[4]πορφυρινών (εικόνα 1.12).¹⁸ Πρόκειται για ανάλογα των πορφυρινών που φέρουν στη δομή τους μείγμα sp^2 - sp^3 υβριδισμένων

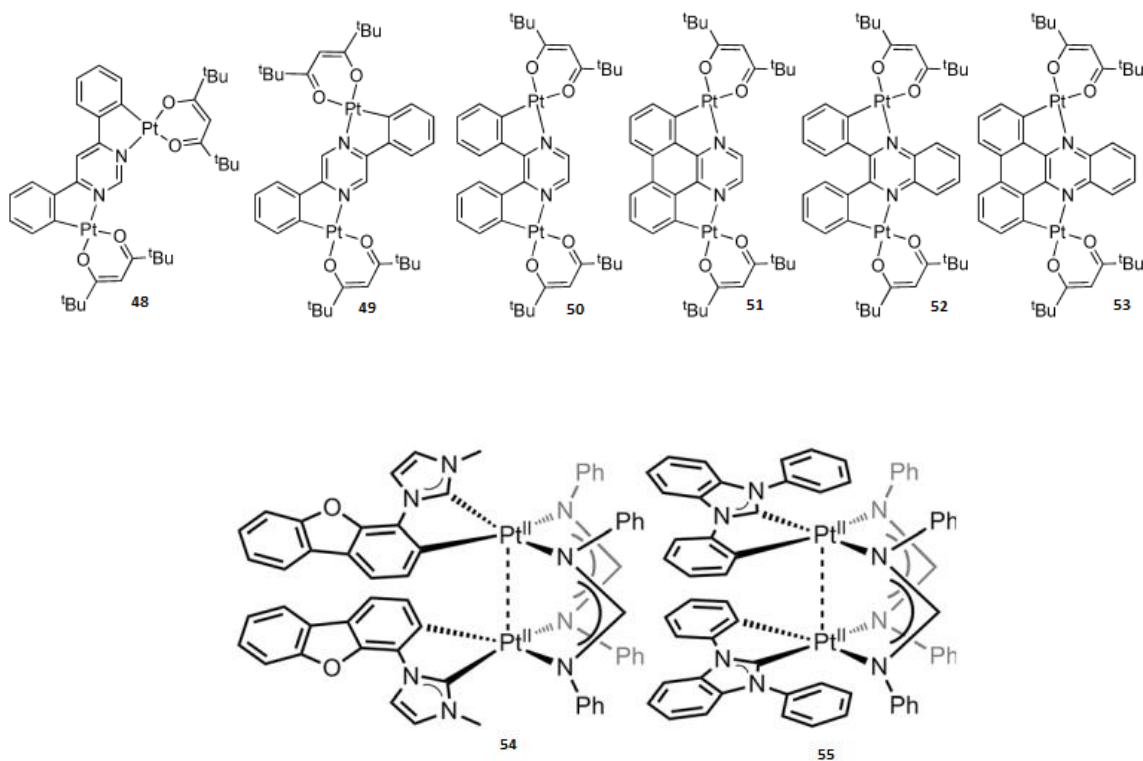
γεφυρωτικών κέντρων άνθρακα. Διακρίνονται σε πέντε τύπους συναρτήσεως των sp^2 -C. Οι sp^3 -C προσδίδουν στο μόριο ιδιότητες όπως μοριακή ευκινησία, υιοθετώντας μη επίπεδη διαμόρφωση μεν παρέχοντας δε εξαιρετικές φωτοφυσικές ιδιότητες.



Εικόνα 1.12 Δομές των κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων 47 του Pt(II) με τον τετραδοντικό υποκαταστάτη κλειστής μορφής. Από την αναφορά [18].

Διπυρηνικά κυκλομεταλλικά συμπλοκα του λευκοχρύσου

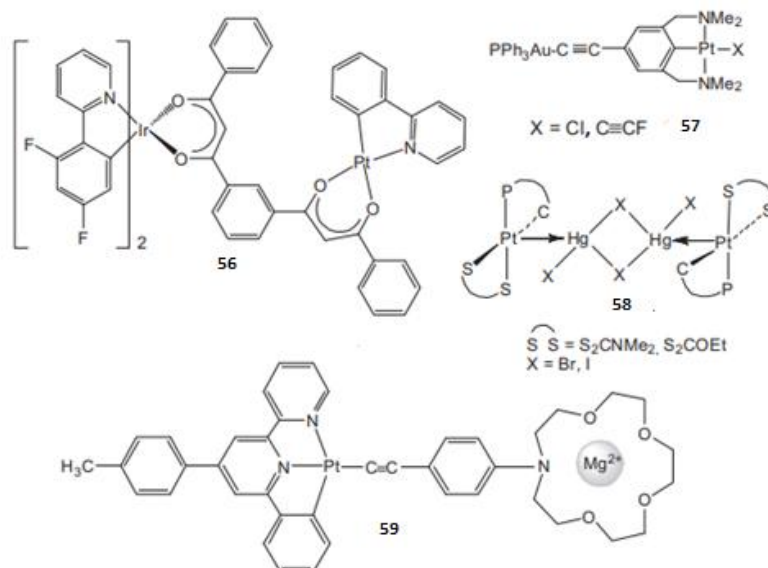
Συνήθως ο σχεδιασμός και η σύνθεση διπυρηνικών συμπλόκων του λευκοχρύσου αποσκοπεί στην μετατόπιση προς το κόκκινο της απορρόφησης και της εκπομπής μέσω σταθεροποίησης σε χαμηλότερες τιμές ενέργειας του LUMO-τροχιακού. Στην εικόνα 1.13 βλέπουμε μια σειρά δι-κυκλομεταλλικών συμπλόκων λευκοχρύσου με ανάλογα της διφαινυλοπυραζίνης ως γεφυρωτικούς υποκαταστάτες. Τα σύμπλοκα αυτά σε αντίθεση με τα αντίστοιχά τους μονομερή εμφανίζουν μια μετατόπιση ως προς την περιοχή εκπομπής τους από τη βαθύς κόκκινη στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή. Οι κβαντικές αποδόσεις τους είναι ικανοποιητικές.¹⁹ Στην εικόνα 1.13 παρατίθενται δύο διπυρηνικές κυκλομεταλλικές ενώσεις του Pt τύπου II C^ΛC. Και σε αυτή την περίπτωση οι κβαντικές αποδόσεις τους ήταν εξαιρετικές, ενώ τα χρώματα εκπομπής ήταν πράσινο για την **54** και κίτρινο για την **55**.²⁰



Εικόνα 1.13 Δομές των διπυρηνικών κυκλομεταλλικών ενώσεων 48-55 του Pt(II) τύπου II N^ΛC και τύπου II C^ΛC.

Ετεροπολυπυρηνικά κυκλολευκοχρυσικά σύμπλοκα Pt(II).

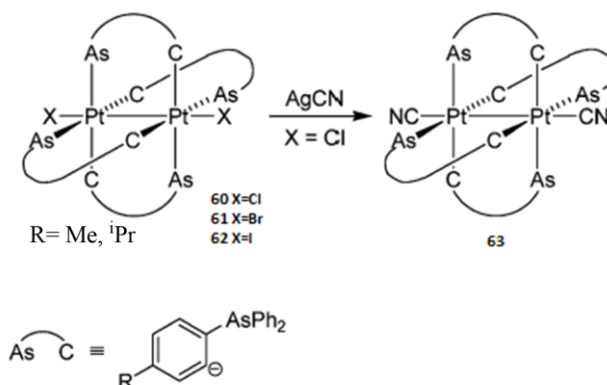
Πολυπυρηνικά σύμπλοκα που περιέχουν μεταλλικά ιόντα συμπληρωμένων τροχιακών, παρέχουν εξαιρετικές φωταυγάζουσες ιδιότητες όπου σε κάποιες περιπτώσεις αποδίδονται σε μεταλλοφιλικούς δεσμούς. Σε αυτό το πεδίο, τα ηλεκτρονιακά πλούσια σύμπλοκα Pt^{II} είναι ικανά να δράσουν ως ισχυροί ηλεκτρονιοδότες καθιστώντας υλοποιήσιμο τον σχηματισμό δεσμών $Pt \rightarrow M$ δότη-δέκτη. Αυτό συμβαίνει διότι όταν ο λευκόχρυσος συμπλοκοποιείται με υποκαταστάτες ισχυρού πεδίου, όπως οι περιπτώσεις των κυκλομεταλλικών υποκαταστατών μπορεί να σχηματιστεί ένας ισχυρός δοτικός δεσμός από πλευράς Pt^{II} μέσω του υψηλής ενέργειας τροχιακού dz^2 . Οι σύμπλοκες αυτές ενώσεις αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία καθώς υπάρχουν αναρίθμητες αναφορές στη βιβλιογραφία. Έτσι υπάρχουν κυκλομεταλλικές διμεταλλικές ενώσεις του Pt^{II} με μέταλλα των PGMs (Ir^{III} , Pd^{II} , Ru^{II} , Os^{II}) με μέταλλα d^{10} όπως Cu^I , Ag^I , Au^I , με μέταλλα της ομάδας 12 του ΠΠ όπως Zn , Cd , Hg και με μέταλλα των κύριων ομάδων όπως Li , K , Mg , Pb , Tl .²¹



Εικόνα 1.14 Δομές των διμεταλλικών πολυπυρηνικών κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων 56-59 του $Pt(II)$ με διάφορους κυκλομεταλλικούς και βοηθητικούς υποκαταστάτες.

Κυκλολευκοχρυσικά σύμπλοκα Pt(III) με εκπομπή φωσφορισμού στο εγγύς υπέρυθρο.

Σε αυτή την κατηγορία παρουσιάζεται μια από τις σπάνιες οξειδωτικές βαθμίδες του λευκοχρύσου(III). Πρόκειται για διαλογονο-διλευκοχρυσικά σύμπλοκα ($5d^7-5d^7$) που δομούν εξαιρετικά υλικά, καθώς εκπέμπουν στο εγγύς υπέρυθρο. Στην εικόνα παρατίθενται οι διπυρηνικές ενώσεις Pt(III) που έχουν τη μορφή φανού. Οι φωτοεκπομπές των **60-62** οφείλονται σε μείξη ΧΜΜCT και MC($d\sigma-d\sigma^*$) κάτι που δεν συμβαίνει στον ίδιο βαθμό στην **63** που κυριαρχεί η MC($d\sigma-d\sigma^*$).²²

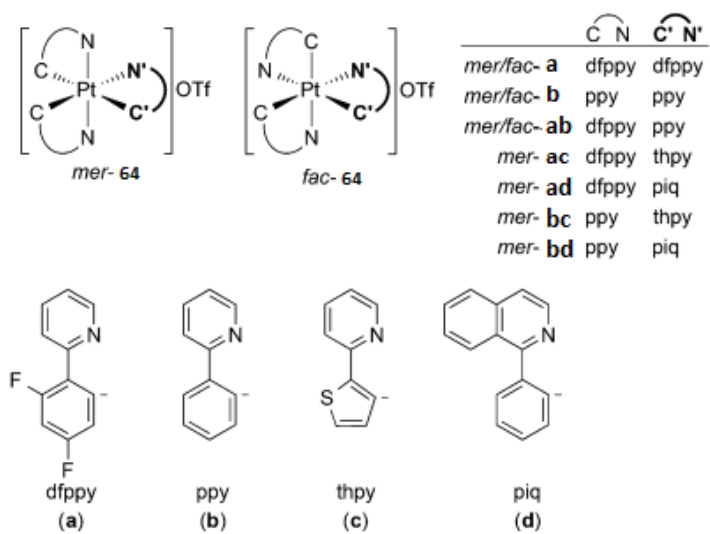


Εικόνα 1.15 Δομές των διπυρηνικών κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων 60-63 του Pt(III).

Φωσφορίζοντα κυκλομεταλλικά σύμπλοκα Pt(IV)

Εν' αντιθέσει με την τεράστια πρόοδο που σημειώθηκε στην ανάπτυξη φωσφορίζοντων κυκλομεταλλικών συμπλόκων του λευκοχρύσου(II), η ανάπτυξη κυκλομεταλλικών συμπλόκων του λευκοχρύσου(IV) με αποτελεσματικές εκπομπές των τριπλών καταστάσεων είναι κάπως περιορισμένη. Το 2015 έγινε ένα σημαντικό βήμα με την δημιουργία μιας σειράς ομολεπτικών και ετερολεπτικών τρις-κυκλομεταλλικών συμπλόκων λευκοχρύσου(IV).²³ Ορισμένα εξ' αυτών εμφανίζουν εξαιρετικές κβαντικές αποδόσεις φωσφορισμού με χρόνους ζωής των διεγερμένων καταστάσεων μερικών εκατοντάδων μs γεγονός που υποδεικνύει μετάπτωση LC με ελάχιστη συνεισφορά της κατάστασης MLCT. Βασικές αδυναμίες των συμπλόκων αυτών είναι ότι πρώτον αναμένεται μικρή συμμετοχή των MLCT στα LUMO λόγω της οξειδωτικής κατάστασης του Pt(IV) που καθιστά τα κατειλημμένα d-τροχιακά χαμηλότερα ενεργειακά και δεύτερον οι γεωμετρίες των συμπλόκων αυτών εμποδίζουν τον σχηματισμό και την εδραίωση συσσωματωμάτων λόγω έλλειψης επιπεδότητας και συνεπώς δεν υφίστανται π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών ούτε και Pt-Pt αλληλεπιδράσεις ή τουλάχιστον όχι στον ίδιο βαθμό. Παρ' όλα αυτά, οι ενώσεις αυτές στη διεγερμένη κατάσταση εμφανίζουν ισχυρό οξειδωτικό χαρακτήρα. Συνεπώς, προσφέρουν έναν

μοναδικό συνδυασμό φωτοφυσικών-οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων για τα d^6 σύμπλοκα καθιστώντας δυνατή την εφαρμογή τους στην φωτοκατάλυση.



Εικόνα 1.16 Δομές της ομάδας ενώσεων 64 του Pt(IV) με διάφορους κυκλομεταλλικούς υποκαταστάτες.

1.2.2. Φωτοφυσικές ιδιότητες κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων

Όπως περιγράψαμε στην παράγραφο 1.2.1., μεγάλος είναι ο αριθμός των κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων που εμφανίζουν σπουδαίες φωτοφυσικές ιδιότητες με πολύ καλές κβαντικές αποδόσεις. Χαρακτηριστικά η ισχυρή φωταύγεια και η θερμική σταθερότητα είναι οι επιδιωκόμενες ιδιότητες αυτών των ενώσεων. Γενικά, η χρήση βαρέων μετάλλων μετάπτωσης σε υλικά όπως OLED προάγουν τη σύζευξη τροχιακού-σπιν, που εκμεταλλεύονται δυνητικά και την απλή (25%) και την τριπλή (75%) διεγερμένη κατάσταση. Οι βελτιωτικές τροποποιήσεις των υποκαταστατών των ενώσεων αυτών ενισχύουν τις φωτοφυσικές τους αποδόσεις.

Οι κυκλομεταλλικές ενώσεις Pt(II) προσέλκυσαν το ενδιαφέρον των ερευνητών, για τον λόγο ότι εμφανίζουν αξιοσημείωτη ποικιλία ισχυρά εκπεμπόμενων διεγερμένων καταστάσεων όπως (i) intra-ligand στάθμες (IL)(π-π*) (ii) intra-ligand (IL) στάθμες τύπου διεγερμένων διμερών ($\sigma^*(\pi) \rightarrow \sigma(\pi^*)$) (iii) μεταφορά-φορτίου-από-μέταλλο-προς-υποκαταστάτη (MLCT) $Pt(5d) \rightarrow L(\pi^*)$ διεγερμένες καταστάσεις (iv) ολιγομερές MMLCT μεταφορά-φορτίου-από-μέταλλο-μέταλλο-προς-υποκαταστάτη $d\sigma^*(dz^2) \rightarrow \sigma(\pi^*)$ (v) μονομερείς ligand-field (LF) στάθμες. Η συστηματική τροποποίηση των υποκαταστατών είναι ικανή να αλλάξει τις σχετικές ενέργειες των d-τροχιακών του Pt και των π, π* των υποκαταστατών, τα οποία τελικώς διέπουν τα χαρακτηριστικά εκπομπών και των ιδιοτήτων των διεγερμένων καταστάσεων των συμπλόκων Pt(II). Αυτό ιδανικά οδηγεί σε βελτίωση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων (κβαντική απόδοση, χρόνοι αποδιέγερσης, μήκος κύματος εκπομπής) ή εντονότερη μεταφορά φορτίου.^{24,25,26,27,28}

Σε πολλές ενώσεις, οι χαμηλότερες διεγερμένες καταστάσεις καθορίζονται από μοριακά τροχιακά τύπου π-HOMO και π*-LUMO των οργανικών υποκαταστατών, εφόσον τα μοριακά τροχιακά με χαρακτήρα διαφορετικό του π και π* βρίσκονται σε σημαντικά χαμηλότερα και υψηλότερα επίπεδα ενέργειας αντιστοίχως. Σαφώς κατά την ένταξη των υποκαταστατών στο μεταλλικό κέντρο τα τροχιακά αυτά και τα ενεργειακά τους επίπεδα μεταβάλλονται. Συνήθως, λαμβάνει χώρα μια μετατόπιση προς το κόκκινο του ορατού, κοινώς χαμηλότερη ενέργεια συστήματος.

Η επιλογή των υποκαταστατών των κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων δεν είναι τυχαία. Αρχικά, η επέκταση της π-συζυγίας (άρα μεγαλύτερη συμμετοχή π και π* τροχιακών) μειώνει το ενεργειακό χάσμα απλής-τριπλής κατάστασης. Παραδείγματος χάριν, σε αμιγώς οργανικά μόρια το ενεργειακό χάσμα $\Delta E(^1\pi\pi^* - ^3\pi\pi^*)$ για τη σειρά ενώσεων βενζόλιο, ναφθαλένιο, ανθρακένιο μειώνεται σημαντικά. Δεύτερον, όταν τα μοριακά τροχιακά περιορίζονται χωρικά σε συγκεκριμένες περιοχές του μορίου, η αλληλεπικάλυψη μπορεί να γίνει μικρότερη συνεπώς η προσέγγιση των ηλεκτρονίων δυσκολότερη μειώνοντας κατά συνέπεια το ενεργειακό χάσμα. Παραδείγματος χάριν στις n-HOMO π*-LUMO διεγέρσεις που λαμβάνουν χώρα σε οργανικά μόρια που φέρουν ετεροάτομα στα μόριά τους, το χάσμα ενέργειας $\Delta E(^1n\pi^* - ^3n\pi^*)$ μειώνεται σημαντικά. Στην ίδια λογική βασίζεται η ιδέα των

οργανομεταλλικών ενώσεων που εμπλέκουν τα μέταλλα μετάπτωσης. Μικρή ανάμιξη των d-τροχιακών ή της MLCT-στάθμης στην LC-στάθμη θα αυξήσει τη χωρική επέκταση των κυματοσυναρτήσεων και ως εκ τούτου θα μειώσει το ενεργειακό χάσμα απλής-τριπλής 1LC ($^1\pi\pi^*$) 3LC ($^3\pi\pi^*$).²⁴

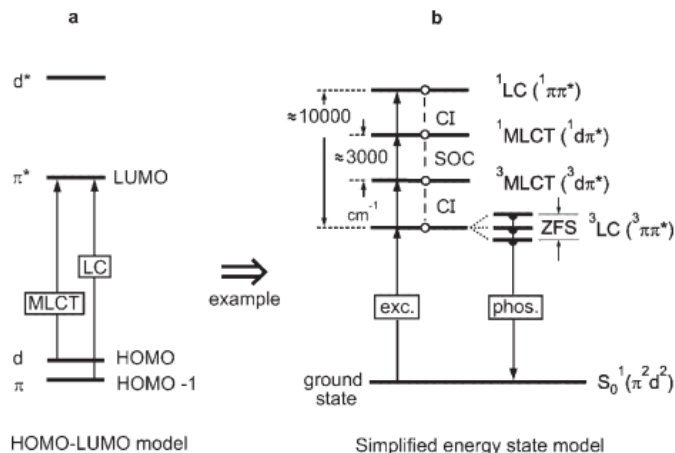
Σε πολλές ενώσεις του Pt(II) οι ιδιότητες απορρόφησης και εκπομπής καθορίζονται από τις μεταλλοεντοπισμένες (MC) διεγέρσεις. Παραδείγματος χάριν σε περιπτώσεις συμπλόκων με μεταλλοϊόντα των κύριων ομάδων γίνεται διέγερση από την θεμελιώδη s^2 στην sp διεγερμένη. Στις ενώσεις των λανθανιδίων πραγματοποιούνται f-f διεγέρσεις ενώ στις ενώσεις που εμπλέκουν μέταλλα μετάπτωσης λαμβάνουν χώρα d-d διεγέρσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις οι διεγέρσεις και οι μεταπτώσεις εμπλέκουν σε μεγάλο βαθμό τις MC στάθμες.

Τα d-τροχιακά και οι d-d* μεταπτώσεις έχουν έμμεσο ενδιαφέρον για πληθώρα υλικών που στηρίζονται σε φωτοφυσικές ιδιότητες των εκάστοτε συμπλόκων. Αυτό συμβαίνει κυρίως για δύο λόγους. Από τη μια, η κβαντική μείξη των ελεύθερων d-τροχιακών των ογκωδών μεταλλικών ιόντων (π.χ. Pt(II), Ir(III)) μπορούν να προκαλέσουν την απαιτούμενη σύζευξη τροχιακού-σπιν ώστε να επιτραπεί η κατά τα άλλα απαγορευμένη μετάπτωση τριπλής σε απλή. Από την άλλη, οι ενεργειακές στάθμες που προέρχονται από τις d-d* διεγέρσεις συχνά καταστέλλουν τις αποτελεσματικές εκπομπές, και ως εκ τούτου δεν πρέπει να βρίσκονται σε θερμικά προσβάσιμο ενεργειακό εύρος. Είναι γεγονός ότι συχνά απαιτούνται υποκαταστάτες ισχυρού πεδίου ώστε να αποφευχθεί η απόσβεση της εκπομπής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Γενικά, οι υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες των μετάλλων μετάπτωσης της 3ης σειράς και η χρήση υποκαταστατών ισχυρού πεδίου ενισχύουν τις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων.

Οι διεγερμένες καταστάσεις των κυκλολευκοχρυσικών ενώσεων έχουν σχετικά μεγάλα μήκη δεσμών μετάλλου-υποκαταστάτη λόγω της κατάληψης του ισχυρά αντιδεσμικού τροχιακού $e_g(dx^2-y^2)$ κατά τη διέγερση ($Pt^{II} t_{2g}^6 e_g^2 \rightarrow t_{2g}^5 e_g^3$). Αυτό μπορεί να έχει ως συνέπεια μη ακτινοβολούσα δονητική αποδιέγερση, καθώς αλληλεπικαλύπτονται οι χαμηλότερες ενεργειακά δονητικές στάθμες της διεγερμένης από τις υψηλότερες ενεργειακά δονητικές στάθμες της θεμελιώδους. Συνεπώς, οι παράγοντες Franck-Condon που κυριαρχούν σε ποσοστό μη ακτινοβολούσας αποδιέγερσης ενισχύονται και κατά συνέπεια η εκπομπή αποσβάζεται. Για αυτό τον λόγο οι $^{1,3}dd^*$ στάθμες πρέπει να απέχουν ενεργειακά από τις $^3LC/^3MLCT$ έτσι ώστε να υπάρχει μικρή πληθυσμιακή κατανομή σε αυτές τις στάθμες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για αυτόν τον λόγο θέλει ιδιαίτερη προσοχή η στρατηγική σύνθεσης των ενώσεων αυτών καθώς ένα πολύ ισχυρό πεδίο υποκαταστατών μπορεί να επιφέρει ανεπιθύμητα αποτελέσματα λόγω της ενεργειακής σταθεροποίησης των $^{1,3}dd^*$ σταθμών. Κατά συνέπεια, μπορεί να μην πραγματοποιηθεί η απαραίτητη μίξη της MLCT για την τριπλή κατάσταση και να αφήσει την ένωση σε μια λιγότερο ουσιαστική 3LC στάθμη, παρόμοια με του ελεύθερου υποκαταστάτη. Και για αυτό τον λόγο άλλωστε αποφεύγονται υποκαταστάτες όπως

καρβονύλιο, κυάνιο κλπ.,^{25,26} παρά επικεντρώνεται το ενδιαφέρον σε χηλικούς υποκαταστάτες όπως η 2-φαινυλοπυριδίνη, και υποκαταστάτες τύπου N[^]N (bipy,phen) ή O[^]O (acac) ή S[^]S.

Η χαμηλότερη τριπλή κατάσταση των κυκλολευκοχρυσικών συμπλόκων χαρακτηρίζεται από τη μείξη των σταθμών ³LC, ¹LC, ³MLCT και ¹MLCT. Αυτές οι μείξεις συμβαίνουν π.χ. στο HOMO τροχιακό που είναι κατά βάση π-χαρακτήρα με την συμμετοχή του d-τροχιακού του μετάλλου ώστε να εδραιωθούν οι μεταπτώσεις πd → π* και κατ' επέκταση η σύζευξη τροχιακού-σπιν. Στην εικόνα 1.17 φαίνεται το πώς τα εμπρόσθια τροχιακά HOMO-1 και HOMO εμπλέκουν το d-τροχιακό του μετάλλου. Όπως βλέπουμε στο διάγραμμα η ΔΕ (¹ππ* - ³ππ*) είναι πολύ μεγαλύτερη από την ΔΕ (¹MLCT - ³MLCT). Αυτό συμβαίνει διότι η αλληλεπίδραση των δύο ηλεκτρονίων διαμοιράζεται μεταξύ του d-τροχιακού και του χωρικά απομονωμένου π*-τροχιακού στις dπ* κάτι που δεν συμβαίνει στις ππ*.



Εικόνα 1.17 (α) Απεικόνιση μοντέλου μοριακών τροχιακών για μια ένωση με απλά π, d και π* τροχιακά και τις μεταπτώσεις MLCT και LC. (β) Από τις δύο μεταπτώσεις MLCT και LC προκύπτουν οκτώ νέες ενεργειακές στάθμες, μια ¹LC μια ¹MLCT τρεις ³MLCT και τρεις ³LC. Οι ενεργειακές στάθμες μπορούν να αναμιχθούν εξαιτίας του CI (configuration interaction) και της σύζευξης τροχιακού-σπιν από το οποίο προκύπτει και το ZFS (zero-field splitting). Από την αναφορά [24].

Όταν δύο μεταλλικά κέντρα Pt(II) βρεθούν σε χωρική εγγύτητα, τότε μπορούν να αποκτηθούν βελτιωμένες φωτοφυσικές ιδιότητες που ξεπερνούν εκείνες των μονομερών δομών. Όταν τα μεταλλικά κέντρα προσεγγίσουν το ένα το άλλο κατάλληλα στον χώρο, τα συμπληρωμένα dz²-τροχιακά τους μπορούν να αλληλεπικαλυφθούν, υποστηρίζοντας μια σ-αλληλεπίδραση Pt-Pt, και ως εκ τούτου σχηματίζουν τα απαιτούμενα σ και σ* τροχιακά. Εάν οι αρχικές μονομερείς οντότητες Pt(II) διαθέτουν χαμηλής ενέργειας αποδέκτες π*-τροχιακά (πχ. υποκαταστάτες αρωματικών ιμινών), παράγονται νέες MMLCT μεταπτώσεις από τα συμπληρωμένα dσ*-τροχιακά στα κενά π*-τροχιακά

στη διμερή δομή. Εάν η σ-αλληλεπίδραση είναι ισχυρή, τότε οι χαμηλότερες μεταπτώσεις των διμερών ειδών έχουν φύση MMLCT, και το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO μπορεί να συσχετιστεί με αλληλεπιδράσεις μετάλλου-μέταλλου.^{27,29}

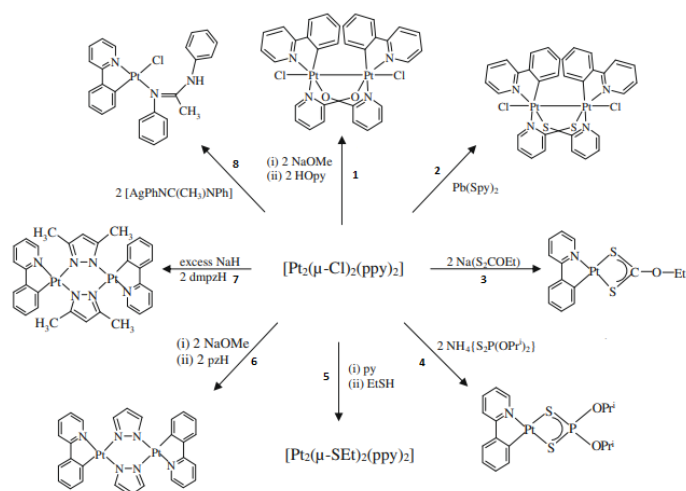
Προκειμένου να αξιοποιηθούν οι φωτοευαίσθητοποιητικές ιδιότητες των διμερών αυτών χημικών οντοτήτων ως προς τη χημεία διεγερμένων ηλεκτρονιακών σταθμών και μεταφοράς ενέργειας απαιτείται βελτιστοποίηση των χρόνων ζωής των τυπικών MMLCT από την κλίμακα των ns σε μs. Ένας τρόπος ελέγχου των χρόνων ζωής των διεγερμένων καταστάσεων των συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης είναι η ομοιοπολική σύνδεση της ομάδας χρωμοφόρου στο κατάλληλο χημικό αποδέκτη, και άρα της τριπλής διεγερμένης στάθμης μεταφοράς φορτίου στη κατάλληλη τριπλή στάθμη χαμηλότερης ενέργειας. Όταν το ενεργειακό επίπεδο της τριπλής στάθμης του αποδέκτη είναι χαμηλότερο, ωστόσο ενεργειακά προσβάσιμο από την τριπλή στάθμη του μεταλλοχρωμοφόρου, εγκαθιδρύεται μια θερμική ισορροπία μεταξύ των δύο διεγερμένων σταθμών. Υπό αυτές τις συνθήκες, η μακρόβια τριπλή κατάσταση του δέκτη λειτουργεί ως πληθυσμιακή δεξαμενή για τη μεικτή διεγερμένη στάθμη, οδηγώντας σε ισχυρή αύξηση χρόνων ζωής.²⁹

Στα οργανολευκοχρυσικά σύμπλοκα η διασυστημική διασταύρωση (ISC) μειώνεται δραματικά εξ' αιτίας της μείξης απλής-τριπλής που προάγεται από τη σύζευξη τροχιακού-σπιν, και λόγω της μείωσης ενέργειας διαχωρισμού ΔE (S1-T1). Σύμφωνα με την δεύτερη ιδιότητα ο αριθμός δονητικών σταθμών μειώνεται, που είναι απαραίτητο για τη διαδικασία αποδιέγερσης, κι έτσι η πιθανότητα εδραίωσης της ISC αυξάνεται. Γενικά η ISC στις οργανομεταλλικές ενώσεις με σύμπλοκα μετάπτωσης λαμβάνει χώρα ταχύτατα σε σχέση με μια τυπική οργανική ένωση. Σε αυτό το σημείο είναι σκόπιμο να ειπωθεί ότι ο όρος ISC χάνει τη σαφή σημασία του όταν η σύζευξη τροχιακού-σπιν είναι μεγάλη και αποτελεσματικά μειγνύει τις απλές και τριπλές στάθμες. Σε αυτή τη περίπτωση είναι αδύνατο να διαχωριστεί η IC από την ISC.

1.3. Κυκλομεταλλικά σύμπλοκα του Pt(II) με 2-φαινυλπυριδίνη.

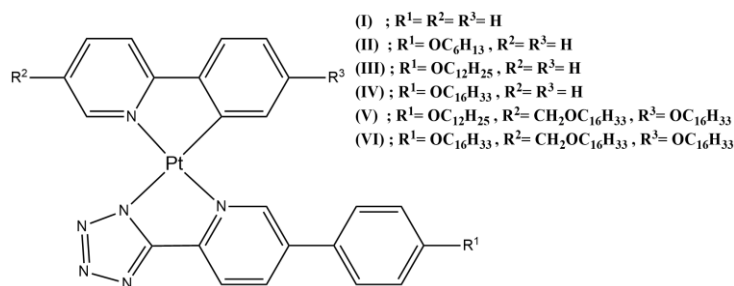
Η 2-φαινυλπυριδίνη είναι ένας ιδιαίτερα διαδεδομένος υποκαταστάτης που χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα στην ανόργανη χημεία μέσω χημείας ένταξης με μέταλλα μετάπτωσης κυρίως της τρίτης σειράς (Pt(II), Au(III), Ir(I)). Ο υποκαταστάτης 2-ppy εντάσσεται είτε μονοδοντικά, μέσω N1' του πυριδινικού δακτυλίου, είτε χηλικά μέσω N1'^C2 (διαφοροποιούνται κατά τη γραφή τους ως 2-ppy & 2-ppyH, ή ppy & ppy*). Κατά τη χηλική του ένταξη δρα ως ένας κυκλομεταλλικός ανιονικός υποκαταστάτης, και προκύπτει από την αποπρωτονίωση του όρθο-C2 άνθρακα του φαινυλικού δακτυλίου. Σε αυτή την περίπτωση μεγάλος είναι ο αριθμός των κυκλομεταλλικών ενώσεων που είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία και οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται είτε ως οργανομεταλλικές είτε ως σύμπλοκες,³⁰ αν και ο όρος οργανομεταλλική ένωση εφαρμόζεται καλύτερα εφόσον υπάρχει απευθείας δεσμός μετάλλου-άνθρακα. Μεταξύ αυτών των ενώσεων, οι περισσότερες εύχρηστες ενώσεις του Pt(II) με 2-ppy είναι ορισμένα χλωρίδιά τους. Αναλυτικότερα είναι η Pt(ppy)(ppyH)Cl, [Pt(ppy)Cl]₂ και [NBu₄][Pt(ppy)Cl₂]^{31,32}, καθώς χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα για μεγάλο αριθμό ενώσεων. Ο λόγος που ο υποκαταστάτης αυτός είναι τόσο διαδεδομένος είναι οι ιδιότητες που προσφέρει μέσω της ένταξής του στα ιόντα λευκοχρύσου(II). Μερικές από αυτές τις ενώσεις έχουν αντικαρκινική δράση^{33,34}, φωταυγάζουσες ιδιότητες^{35,36} και καταλυτικές ικανότητες³⁷.

Η ένωση [Pt(ppy)Cl]₂ έχει απομονωθεί και χαρακτηριστεί με διάφορες μεθόδους όπως του S.W. Thomas και των συνεργατών του^{38,39} ενώ αρκετοί είναι οι ερευνητές που χρησιμοποιούν εναλλακτικές συνθετικές πορείες με βελτιωμένες αποδόσεις ή χρήση οικονομικότερων αντιδραστηρίων. Μια πιθανή πορεία είναι μέσω αντίδρασης του K₂PtCl₄ με 2ppy σε αναλογία 1 : 1 σε διαλύτη 2-αιθοξυαιθανόλη στους 80°C με επαναροή διαλύτη (reflux). Το πρασινο-κίτρινο ίζημα καταβυθίζεται με νερό, διηθείται και ξηραίνεται στην ατμόσφαιρα (α = 70%). Η ένωση αυτή αποτελεί πρόδρομη για πληθώρα κυκλομεταλλικών ενώσεων, μονομεταλλικών και διμεταλλικών, του Pt(II) με 2-ppy. Παραδείγματος χάριν η αντίδραση της [Pt(ppy)Cl]₂ με Ag(PhNCMeNPh) σε διχλωρομεθάνιο με αναλογία 1:1,9 σχηματίζεται το προϊόν [PtCl(PhNCMeNPh)(ppy)]⁴⁰. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αναλογία αποσκοπεί στην αποφυγή απομάκρυνσης δύο ατόμων Cl από το ίδιο κέντρο Pt(II) ώστε να υπάρχει εκλεκτικότητα ως προς το τελικό προϊόν. Ακόμη η αντίδραση με το ανιόν Ο-αιθυλδιθειοκαρβονικού οξέος (S₂COEt) οδηγεί στη διάσπαση της γέφυρας χλωρίων και στον σχηματισμό δύο ισοδυνάμων του τελικού προϊόντος. Μια παρόμοια περίπτωση με εκείνη της πορείας 7 (εικόνα 1.18) είναι η αντίδραση του διμεταλλικού [Pt(ppy)Cl]₂ με υποκατεστημένες σε θέση 6, ο-υδρόξυ-πυριδίνες και ο σχηματισμός νέων διπυρηνικών κυκλομεταλλικών ενώσεων του Pt(II)⁴¹ με εξαιρετικές φωτοφυσικές ιδιότητες.



Εικόνα 1.18 Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων 1-8 του διμεταλλικού $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}]_2$ με διάφορους υποκαταστάτες.

Στην εικόνα 1.19 παρουσιάζεται μια σειρά κυκλομεταλλικών ενώσεων του $\text{Pt}(\text{II})$ με υποκατεστημένες φαινυλπυριδίνες. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν σε μια κατηγορία που περιγράφεται από τον όρο *metallomesogenes*, και πρόκειται για μεταλλικά σύμπλοκα με ιδιότητες υγρών-κρυστάλλων. Η δομή τους βασίζεται στον μεταλλικό πυρήνα και σε πολλές ευέλικτες μακροσκελείς ανθρακικές αλυσίδες ενώ καθοριστικής σημασίας είναι ο αριθμός, η θέση και το μήκος των αλυσίδων. Με δεδομένο ότι γενικά οι κυκλομεταλλικές λευκοχρυσικές ενώσεις εμφανίζουν έντονη φωταύγεια σε θερμοκρασία δωματίου και χάρη στην υγρή κρυσταλλική μορφή αυτών των ενώσεων, οι τελευταίες βρίσκουν εφαρμογή σε φωτοφωταυγαζουσα υγροκρυσταλλική απεικόνιση (PL-LCD).⁴² Η αντικατάσταση ενός πυριδινικού δακτυλίου από έναν μικρότερο N-ετεροκυκλικό δακτύλιο που έχει μικρότερα δυναμικά αναγωγής από τον πρώτο προάγει το LUMO των συντιθέμενων συμπλόκων ενεργειακά, καθιστώντας δυνατή τη λήψη συμπλόκων υψηλής κβαντικής απόδοσης και φωταύγεια κυανού χρώματος.



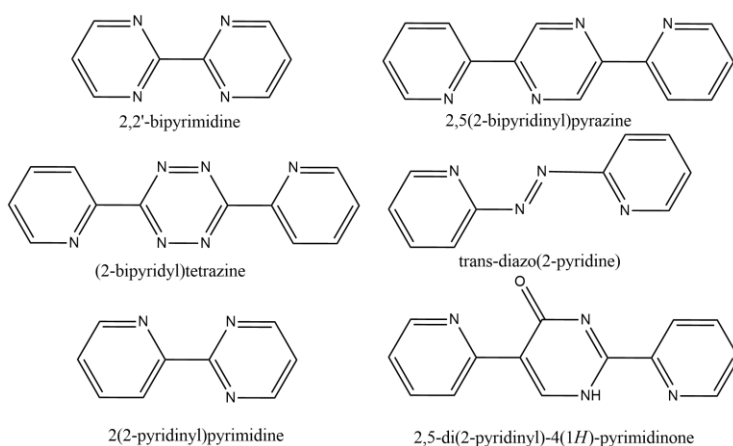
Εικόνα 1.19 Σχηματική απεικόνιση των ενώσεων $\text{Pt}(\text{II})$ με υποκατεστημένες 2-ppy που ανήκουν στα *metallomesogenes*.

1.4. Σύμπλοκες ενώσεις της 2,2'-διπυριμιδίνης.

Ένας κλάδος της ανόργανης χημείας ασχολείται διαχρονικά με τη σύνθεση και τη μελέτη οργανομεταλλικών ενώσεων πολυπυριδινών, πυριδινών και αζινών λόγω των σπουδαίων ιδιοτήτων που προσδίδουν οι αζω-υποκαταστάτες αυτοί κατά την ένταξή τους σε βαρέα μέταλλα μετάπτωσης και κατ' επέκταση των εφαρμογών τους. Άλλωστε είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος να αντικατασταθούν, στις ενώσεις αυτές, οι αμίνες από αρωματικές αζωενώσεις τύπου ιμίνης καθώς σχηματίζουν γεωμετρικά επίπεδες ενώσεις που αποκτούν επιπλέον ιδιότητες. Λαμβάνοντας υπόψη τη χηλικού τύπου ένταξη αυτών των ετεροκυκλικών αζωδακτυλίων, προκύπτει μια ξεχωριστή ομάδα ενώσεων που απαρτίζεται από κυκλικές αζίνες (π.χ. πυραζίνες, τριαζίνες, φωσφαζίνες κλπ.) πυριδίνες σε συνδυασμό με διαζίνες (π.χ. διπυριδαζίνες, διπυριμιδίνες, διπυραζίνες) καθώς και από τα βενζοϋποκατεστημένα παράγωγα αυτών. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις αυτών των υποκαταστατών βρίσκουν πολλές και σημαντικές εφαρμογές στην κατάλυση, στη χημεία αλληλεπίδρασης με το DNA μέσω ένταξης ή οξειδοαναγωγής. Ακόμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη χημεία υλικών χάρη στις εξαιρετικές φωτοφυσικές τους ιδιότητες μέσω φωτοφωταύγειας, υλικών ηλεκτροφωταύγειας, πολυμερικών ομάδων, παράγοντες φθορισμού που χρησιμοποιούνται στη κυτταρική απεικόνιση, τα OLED, φωτοευαίσθητοποιητές κ.α. Επίσης, ο τομέας της υγείας εμπλουτίζεται από κυτταροτοξικά αντδραστήρια, φωτοεπαγόμενη χημειοθεραπεία, μεταφορά και στοχευμένη απόθεση φαρμάκου⁴³.

Ανάμεσα λοιπόν σε αυτή τη μεγάλη κατηγορία ενώσεων που εντάσσονται χηλικά μέσω NN ένταξης των αζώτων των υποκαταστατών οι περισσότερες διαδεδομένες είναι η 2,2'-διπυριδίνη (bpy), η 2,2'-διπυριμιδίνη (bpm), η 1,10'-φαινανθρολίνη (phen), η 2,2'-δικινολίνη (bqn) και άλλες ανάλογες ενώσεις. Οι υποκαταστάτες bpy και bpm έχουν ισοστερική σχέση, κοινώς έχουν παρόμοια συμπλοκοποιητική ικανότητα και υιοθετούν παρόμοια διαμόρφωση στο χώρο, ωστόσο δεν είναι ισοηλεκτρονιακά χημικά είδη^{44,45}.

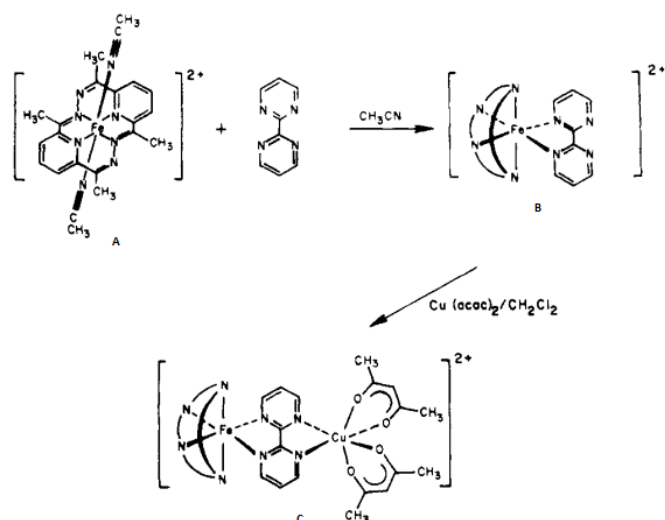
Η 2,2'-διπυριμιδίνη ανήκει στην κατηγορία των πυριμιδινών, είναι αρκετά διαδεδομένη και συχνά χρησιμεύει ως γεφυρωτικός υποκαταστάτης μεταξύ μεταλλικών κέντρων. Στην ίδια κατηγορία ανήκουν οι υποκαταστάτες της εικόνας 1.20. Συνήθως κατά την συμπλοκοποίηση υποκαταστατών που δρουν γεφυρωτικά για δύο μεταλλικά κέντρα διαταράσσουν το π-σύστημά τους, όμως αυτό δεν συμβαίνει στην bpm χάρη στο χηλικό φαινόμενο⁴⁶. Στην βιβλιογραφία συναντάται πληθώρα συμπλόκων ενώσεων της bpm με μεγάλη ποικιλία όσον αφορά τα μέταλλα και τους υπόλοιπους υποκαταστάτες.



Εικόνα 1.20 Σχηματική απεικόνιση των υποκαταστατών της ομάδας των διπυριμιδινών.

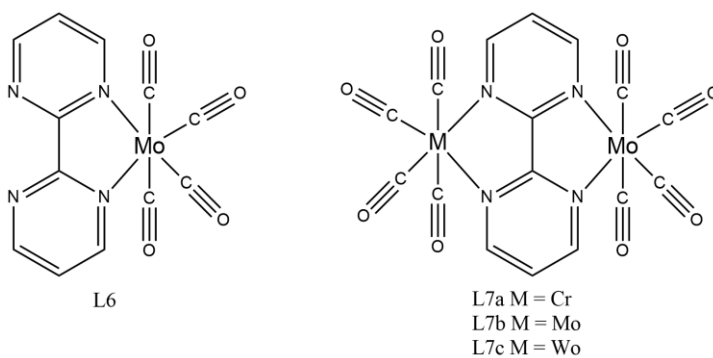
Το 1963 οι Bly και Mellon συνέθεσαν και μελέτησαν σύμπλοκα της *brm* με μια σειρά μεταλλικών ιόντων (Zn^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Cr^{III} , Cu^{I} , Fe^{II}) όσον αφορά τις οπτικές τους ιδιότητες. Αποτελούν την παλαιότερη ομάδα συμπλόκων της 2,2-διπυριμιδίνης με μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς⁴⁷. Το 1977 οι Hunziker και Ludi συνέθεσαν μια ομάδα ενώσεων του ρουθινίου(II) με *brm* (**L1** $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{brm})_3]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, **L2** $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{brm})](\text{PF}_6)_2$, **L3** $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-brm})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$, και η **L4** $[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-brm})]_3\text{Ru}^{\text{II}}](\text{PF}_6)_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) με αφορμή τις τότε γνωστές για τη φωτοδιάσπαση του νερού ενώσεις του ρουθινίου με 2,2-διπυριδίνη. Παρατηρήθηκε ότι η αντικατάσταση της *bpy* από ομάδες της *brm* αύξανε το δυναμικό αναγωγής⁴⁸.

Το 1980 ο Kadish και οι συνεργάτες του συνέθεσαν διμεταλλικά σύμπλοκα σιδήρου(II)-χαλκού(II)⁴⁹ και σιδήρου(II)-ψευδαργύρου(II) με γερφυρωτικά ενταγμένη *brm* (εικόνα 1.21), σε μια απόπειρα σχηματισμού βιομιμικού μοντέλου της ιμιδαζολογεφυρωμένης κυτοχρωμικής οξειδάσης. Τα σύμπλοκα συντέθηκαν και μελετήθηκαν επιτυχώς με διάφορες τεχνικές. Ωστόσο, υπήρξαν ορισμένες δυσκολίες καθώς οι διμεταλλικές ενώσεις εμφάνισαν αστάθεια στους διαλύτες ακετονιτρίλιο, μεθανόλη και διμεθυλσουλφοξείδιο κάτι που παρατηρείται συχνά σε πολλές σύμπλοκες ενώσεις, όπως και στην περίπτωση των ενώσεων που θα σχολιαστούν στη συγκεκριμένη διατριβή (παράγραφος 3.6). Την αστάθεια αυτή απέδωσαν στην ενέργεια που απαιτείται για την αναδίπλωση της μακροκυκλικής οντότητας, καθώς επίσης στη κοντινή συνύπαρξη των δύο θετικά φορτισμένων μεταλλικών κέντρων που χωρίζονται από τον ουδέτερο αυτό υποκαταστάτη.

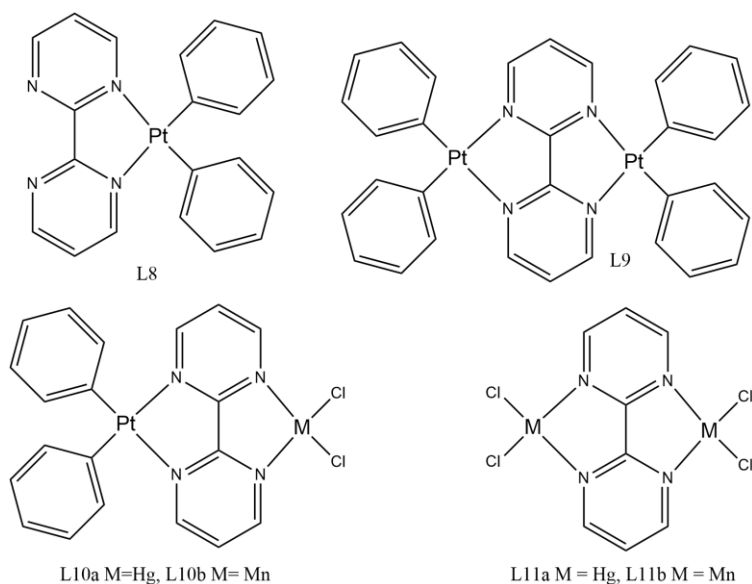


Εικόνα 1.21 Σχηματική απεικόνιση των ενώσεων **L5A-D**. Η ένωση **L5D** την αντίστοιχη ένωση της **L5C** με ιόντα Zn^{II} αντί για ιόντα Cu^{II} .

Με αφορμή την εφαρμογή των διμεταλλικών συμπλόκων σε οξειδοαναγωγικές διεργασίες το 1981 συντέθηκε από τους Overton και Connor⁴⁵ μια σειρά διμεταλλικών συμπλόκων μολυβδενίου(0), χρωμίου(0), βολφραμίου(0) με γεφυρωτική *brm*. Δύο χρόνια μετά η ερευνητική ομάδα του Lanza⁵⁰ σχεδίασε και συνέθεσε μια σειρά διμεταλλικών συμπλόκων του λευκοχρύσου(II), υδραργύρου(II) και μαγγανίου(II). Το ενδιαφέρον στοιχείο αυτών των ενώσεων είναι η εισαγωγή από φαινυλομάδες στον Pt που αποτρέπουν ανεπιθύμητες αντιδράσεις. Μάλιστα το τμήμα $Pt(Ph)_2$ μελλοντικά δίνει το έναυσμα για μια εξαιρετικά ενδιαφέρουσα ομάδα διμεταλλικών ενώσεων με εξαιρετικές φωτοφυσικές ιδιότητες.

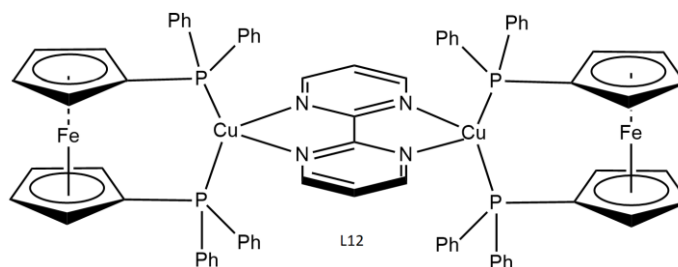


Εικόνα 1.22a Σχηματική απεικόνιση των ενώσεων **L6** και **L7a-c**.



Εικόνα 1.22b Σχηματική απεικόνιση των ενώσεων **L8-L11b**.

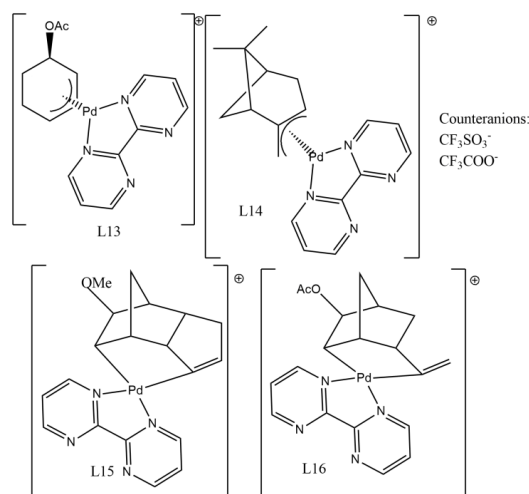
Τα πολυετερομεταλλικά σύμπλοκα που εμπλέκουν στη δομή τους π-γεφυρωτικούς υποκαταστάτες και έχουν ικανότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων, παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω φαινομένων μεταφοράς φορτίου και ενέργειας. Στην περίπτωση της τετραμεταλλικής ένωσης Cu/Fe επιχειρήθηκε ουσιαστικά να δημιουργηθεί μια βελτιωμένη έκδοση της διμεταλλικής ένωσης [μ -2,2'-διπυριμιδινο-δισ{δισ-(τριφαινυλφωσφάτο) χαλκός(I)}]. Η σύνθεση αυτής της ένωσης αποσκοπούσε στην ύπαρξη ισχυρότερου φαινόμενου μεταφοράς φορτίου από μέταλλο στον υποκαταστάτη όχι μόνο από τα ιόντα Cu(I) από τα d_{xz} στα π^* LUMO της bpm αλλά και από τα σιδηρικά ιόντα ⁵¹.



Εικόνα 1.23 Σχηματική απεικόνιση της διμεταλλικής τετραπυρηνικής ένωσης **L12**.

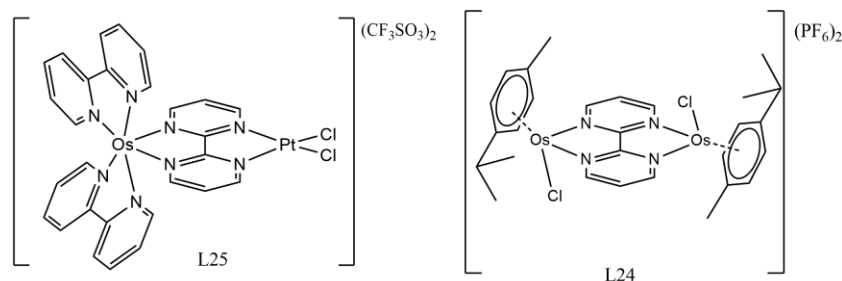
Το 1994 ο Gogoll και οι συνεργάτες του, αξιοποίησαν την bpm με έναν μέχρι τότε ασυνήθιστο τρόπο. Παρουσίασαν μια ομάδα ενώσεων του παλλαδίου(II) με διάφορους η^3 -π-αλλυλο και η^2 -σ-π-αλλυλο υποκαταστάτες με bpm προκειμένου να μελετήσουν τον μηχανισμό δράσης της syn-anti ισομερίωσης αυτών των συμπλόκων εκμεταλλευόμενοι τη συμμετρικότητα της bpm (εικόνα 1.24)⁵². Τον ίδιο χρόνο συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν δύο οργανοκασσιτερικές ενώσεις με bpm από την ερευνητική ομάδα του Caruso⁵³ οι (**L17**,**L18**) [R_2SnCl_2bpm], R = Bu,Ph), ενώ δύο χρόνια μετά η ίδια

ερευνητική ομάδα συνέθεσε μια σειρά διοργανοκασσιτερικών ενώσεων $[(R_2SnCl_2)_x bprm]$, όπου **L19**: R = Me, x=2 **L20**: R = Et, x=2, **L21**: R = Et, x=1 και **L22**: $[Et_2SnCl_2 bprm]^+ bprm^{54}$. Όταν αυτές οι ενώσεις αντιδρούν με τον κατάλληλο χηλικό-NN, υποκαταστάτη προκύπτουν οκταεδρικές ενώσεις που εμφανίζουν παρόμοια βιολογική δράση με ανάλογα σύμπλοκα του Pt σε ορισμένες καρκινικές σειρές. Η βιολογική τους δράση στηρίζεται στον βαθμό σταθερότητας των ενώσεων αυτών. Δηλαδή οι ισχυρότεροι δεσμοί κασσιτέρου-αζώτου οδηγούν σε λιγότερο βιολογικά δραστικές ενώσεις, καθώς στην απομάκρυνσή του στηρίζεται ο μηχανισμός δράσης τους (inhibition mechanism). Κατά βάση τα δι- και τρι-οργανοκασσιτερικά είδη είναι τα πιο δραστικά.



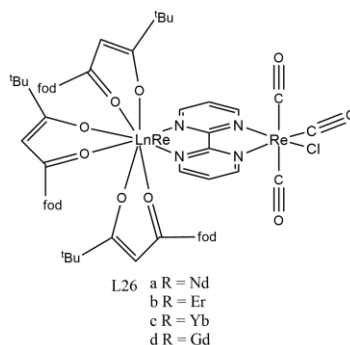
Εικόνα 1.24 Σχηματική απεικόνιση των κατιονικών ενώσεων του Pd **L13-L16**.

Το 1998 ο Kaīm και οι συνεργάτες του, με αφορμή ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος συμπλόκων του ροδίου, το οποίο υπόκειται σε διαδικασία ECE (ηλεκτρονιακή μεταφορά/μεταφορά χλωρίου/ηλεκτρονιακή μεταφορά) κατά τη δράση του, συνέθεσαν τη διμεταλλική ένωση του οσμίου(II) (**L24**) με γεφυρωτική bprm ώστε να ενισχύσουν την ECE δράση με την παρουσία δύο ισοδυνάμων Os (εικόνα 1.25) ³⁵. Μια πενταετία αργότερα, παρασκευάστηκε από τον Lukehart και τους συνεργάτες του μια διμεταλλική ένωση λευκοχρύσου-οσμίου (**L25**) με γεφυρωτική bprm, η οποία χρησιμοποιήθηκε ως νανοϋλικό σε συνδυασμό με ενεργό άνθρακα ⁵⁵ προκειμένου να δημιουργηθεί ο κατάλληλος καταλύτης ηλεκτροοξείδωσης της μεθανόλης. Στην ουσία ο λευκόχρυσος χρησιμεύει για την ενεργοποίηση και τη διάσπαση των C-H δεσμών σχηματίζοντας επιφανειακά ενδιάμεσα Pt_x-CO ενώ το οξυγονόφιλο Os ενεργοποιεί το απορροφημένο νερό για να επιταχύνει την οξείδωση του επιφανειακά προσροφημένου CO σε CO_2 .



Εικόνα 1.25 Σχηματική απεικόνιση των ενώσεων **L24** και **L25**.

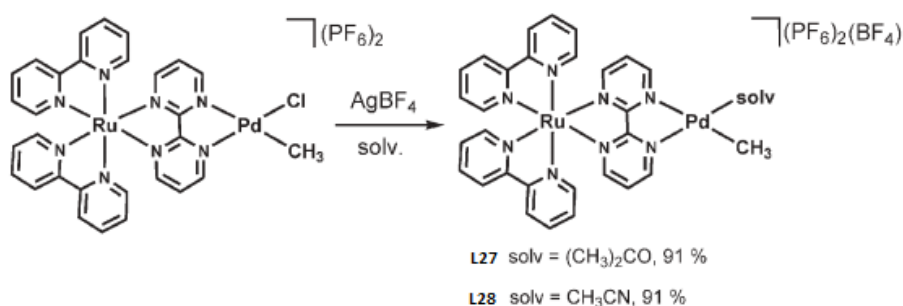
Στην εικόνα 1.26 βλέπουμε μια σειρά διμεταλλικών ενώσεων του ρηνίου με λανθανίδια⁵⁶. Ο σκοπός της δημιουργίας των εν λόγω ενώσεων ήταν να μελετηθούν οι φωτοφυσικές ιδιότητες των λανθανιδικών διμεταλλικών ενώσεων, που ως τότε δεν είχε επιχειρηθεί από άλλη ερευνητική ομάδα τουλάχιστον σε διμεταλλικές ενώσεις. Γενικά, τα φωταυγάζονται λανθανιδικά σύμπλοκα έχουν σπουδαία χαρακτηριστικά όπως εκπομπές μεγάλης έντασης, μεγάλους χρόνους ζωής των διεγερμένων καταστάσεων, μεγάλο εύρος μεγίστου εκπομπής στο ορατό ως εγγύς IR κ.α. Με αφορμή την ανάλογη ένωση ρηνίου(II) με bry η ομάδα συνέθεσε την ένωση $[\text{Re}(\text{brm})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ η οποία στη συνέχεια δρα ως ο χρωμοφορικός υποκαταστάτης για την ένταξη των λανθανιδικών ενώσεων.



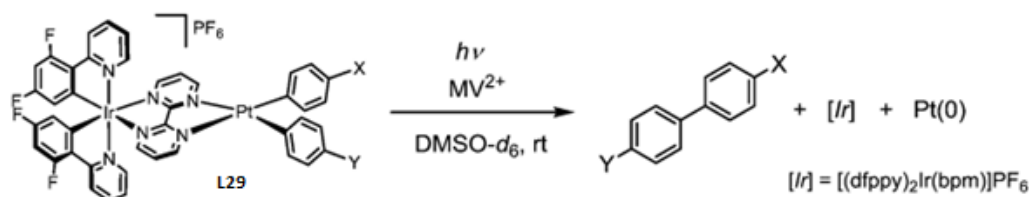
Εικόνα 1.26 Σχηματική απεικόνιση της ομάδας ενώσεων **L26**.

Το 2005 ο Akita και οι συνεργάτες του⁵⁷ συνέθεσαν τη διμεταλλική ένωση ρουθενίου-παλλαδίου με γεφυρωτική brm. Η πρόκληση ήταν να δημιουργήσουν ένα σύμπλοκο μοντέλο που μετατρέπει την ηλιακή ενέργεια σε χημική. Στη φυσική πορεία της φωτοσύνθεσης, δύο τύποι μοριακών χημικών οντοτήτων είναι απαραίτητοι, (I) η «κεραία» που συλλέγει το ηλιακό φως και (II) το κέντρο αντίδρασης μετατροπής της ηλιακής σε χημική. Επειδή, ήταν γνωστές οι πολυπυριδινικές ενώσεις του ρουθενίου για την ικανότητα ισχυρής απορρόφησης στο ορατό, αποφάσισαν να συνθέσουν τη διμεταλλική αυτή ομάδα ενώσεων (εικόνα1.27). Στις ενώσεις αυτές στην ουσία το ρουθενίο λειτουργεί ως «κεραία» απορρόφησης του ηλιακού φωτός, ενώ το Pd δρα ως καταλυτικό

κέντρο που παράγει δραστικά χημικά είδη. Αυτό συμβαίνει καθώς η bpm δεν είναι ένας ισχυρά ενταγμένος υποκαταστάτης, οπότε μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί από το παλλάδιο. Μια δεκαετία αργότερα, η ίδια ερευνητική ομάδα⁵⁸ συνέθεσε ένα σχετικά παρόμοιο σύμπλοκο, τουλάχιστον ως προς τις ιδιότητές του. Πρόκειται για μια διμεταλλική οργανομεταλλική ένωση ιριδίου(II)-λευκοχρύσου(II) η $[(dfppy)_2Ir(\mu\text{-bpm})Pt(p\text{-R-Ph})_2]$. Στην ένωση αυτή ως κεραία δρα το κέντρο Ir που απορροφά ορατό φως, ενώ μέσω της bpm λαμβάνει χώρα η ηλεκτρονιακή μεταφορά στο κέντρο του Pt στο οποίο λαμβάνει χώρα αναγωγή αυτού και ως εκ τούτου η αναγωγική απόσπαση του Pt^0 , ενώ ταυτόχρονα απελευθερώνονται διφαινυλο-παράγωγα σε συνάρτηση με τους υποκαταστάτες X και Y των φαινυλομάδων (εικόνα 1.28). Οι ομάδες X και Y ήταν ένα μοτίβο συνδυασμών μεθυλομάδων, υδρογόνου και χλωρίου.

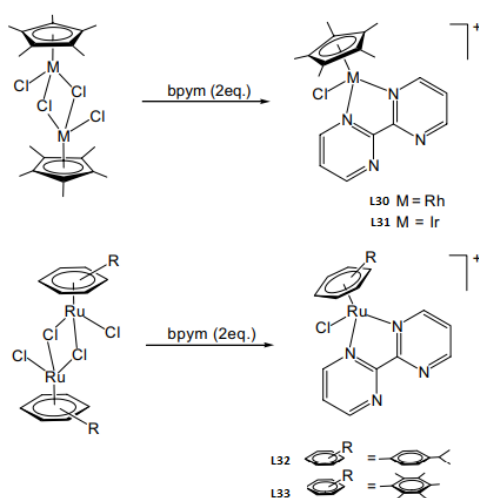


Εικόνα 1.27 Σχηματική απεικόνιση των ενώσεων **L27** και **L28**.



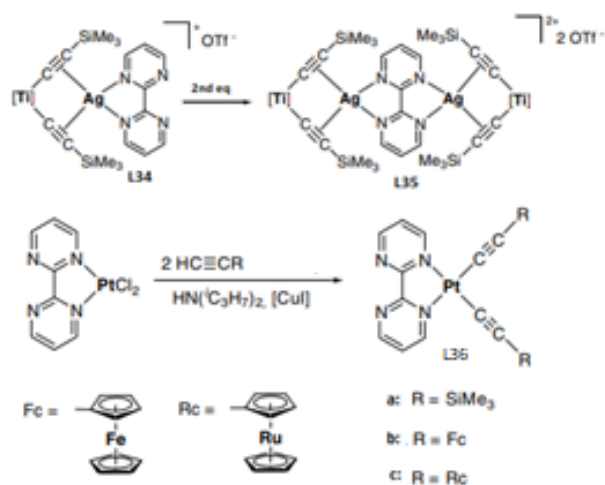
Εικόνα 1.28 Η πορεία αντίδρασης αναγωγικής απόσπασης του Pt της ένωσης **L29** υπό ορατό φως.

Το 2007 ο Ludvic και οι συνεργάτες του⁵⁹, συνέθεσαν μια σειρά υδατοδιαλυτών οργανομεταλλικών συμπλόκων ιριδίου, ροδίου, ρουθηνίου τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατάλυση λόγω της περιβαλλοντικά φιλικής διεργασίας, του εύκολου διαχωρισμού προϊόντων και της pH-εξαρτώμενης εκλεκτικότητας σε υδατικά διαλύματα. Πρόκειται για μονο- και διμεταλλικά σύμπλοκα όπου τα δεύτερα γεφυρώνονται με bpm. Οι ενώσεις αυτές δρουν ως καταλυτικά πρόδρομα αντιδραστήρια για pH-εξαρτώμενη μεταφορά υδρογονομένων κετονών υδατοδιαλυτών και μη, με το φορμικό οξύ να δρα ως πηγή υδρογόνου στο νερό.

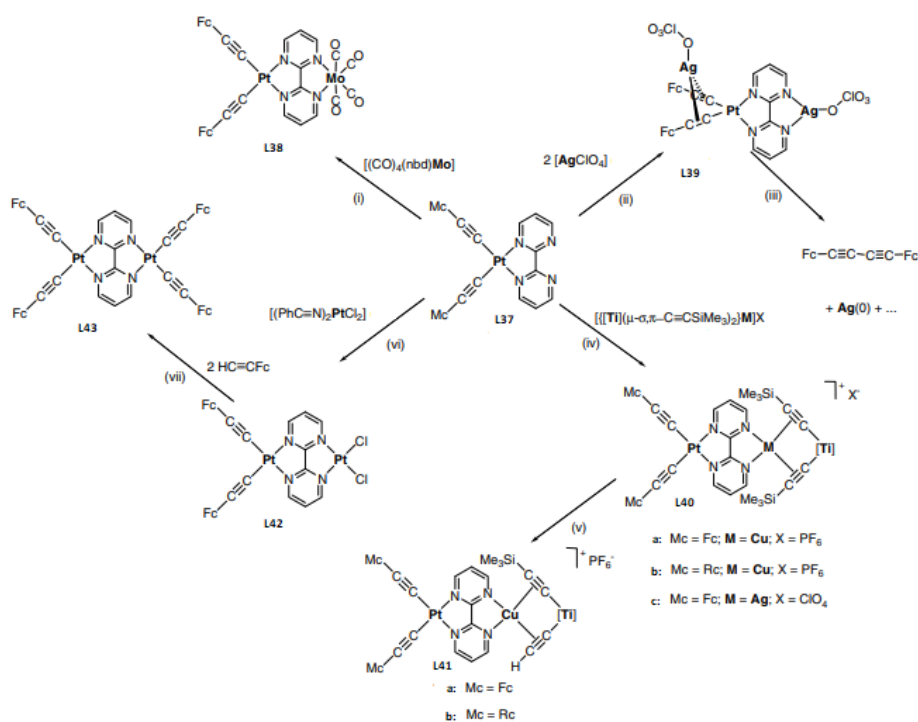


Εικόνα 1.29 Σχηματική απεικόνιση των ενώσεων **L30-L33**.

Στην εικόνα 1.30 παρατηρούμε τις συνθετικές πορείες από μια σειρά πολυμεταλλικών συμπλόκων Ag, Pt και Cu της bpm καθώς και ορισμένες αντιδράσεις στις οποίες υποβλήθηκαν ώστε να προκύψουν νέα προϊόντα⁶⁰. Οι ενώσεις αυτές έχουν βιβλιογραφικό ενδιαφέρον καθώς δεν υπήρχαν στη βιβλιογραφία ανάλογες ενώσεις του Ag με bpm αλλά και συνθετικό καθώς όπως εξηγείται και στην εικόνα 1.31 τα προϊόντα συντέθηκαν σχετικά εύκολα και σε μικρούς χρόνους κάποια εξ αυτών. Το 2015 η ερευνητική ομάδα⁶¹ χρησιμοποίησε τη bpm και τη bpm μεταξύ άλλων ιμινο-υποκαταστατών προκειμένου να σχηματίσει μια σειρά συμπλόκων του Au με NN χηλικούς υποκαταστάτες, και να μελετήσει τα σύνθετα άλατα μικτών συμπλόκων ανιονικών και κατιονικών του χρυσού που προκύπτουν από την αναγωγή του Au(III) σε Au(I) σε διάλυμα ακετόνης, μέσω σχηματισμού χλωρο- και βρωμοακετόνης. Οι ενώσεις που φέρουν bpm στη δομή τους είναι τα ακόλουθα μικτά άλατα μονοσθενούς και τρισθενούς αλογονούχων συμπλόκων χρυσού $[\text{AuX}_2(\text{bpm})][\text{AuX}_4]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{bpm})][\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]$, $(\text{bpmH})[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$, $(\text{bpmH})_2[\text{Au}^{\text{III}}\text{Br}_4][\text{Au}^{\text{I}}\text{Br}_2]$.



Εικόνα 1.30 Σχηματική απεικόνιση των ενώσεων **L34-L36c** και ορισμένων ενδεικτικών αντιδράσεων σύνθεσής τους.



Εικόνα 1.31 Σχηματική απεικόνιση των ενώσεων **L37-L43** και ορισμένων ενδεικτικών αντιδράσεων σύνθεσής τους. (i) THF, 16h, r.t. (ii) THF, 5min, r.t. (iii) CD₃CN, 2d, r.t. (iv) THF, 2.5h, r.t. (v) THF, 2.5h, r.t. (vi) THF, 8h, 60° (vii) THF/HNⁱPr₂ (1/1), [CuI], 7d.

Σύμφωνα με τις παραπάνω αναφορές παρατηρούμε ότι η hpm έχει χρησιμοποιηθεί τα τελευταία σαράντα χρόνια συστηματικά και σε πάρα πολλά μεταλλικά σύμπλοκα, κυρίως διμεταλλικά χάρη στη γεφυρωτική της ικανότητα καθώς και στη χηλική δράση της. Φυσικά, χρησιμοποιείται και ως μονοδοντικός υποκαταστάτης σε αρκετές περιπτώσεις. Άλλωστε παρέχει ένα ισχυρό μεν πεδίο υποκαταστάτη όμως όχι τόσο πολύ ώστε να υπάρχουν αρνητικές επιπτώσεις στις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων στα οποία συμμετέχει. Ακόμα, η ικανότητά της να απομακρύνεται σχετικά εύκολα, ειδικά όταν χρησιμοποιούνται όλα τα ιμινο-άζωτα για την ένταξη σε μεταλλικά κέντρα δεν είναι κατ' ανάγκη αρνητικό φαινόμενο διότι μπορεί να ενεργοποιηθεί στην ουσία το δεύτερο μεταλλικό κέντρο εκλεκτικά την κατάλληλη στιγμή υπό τις σωστές συνθήκες, παρέχοντας στοχευμένη δράση.

2. Πειραματικό Μέρος

2.1. Αντιδραστήρια και μέθοδοι.

2.1.1. Αντιδραστήρια.

Τα άλατα τετράχλωρο λευκοχρυσικό(II) κάλιο, φθοριούχο αμμώνιο, χλωριούχο λίθιο, βρωμιούχο λίθιο, ιωδιούχο αμμώνιο και εξαφθοροφωσφορικό αμμώνιο ($\{K_2[PtCl_4]\}$, LiCl, NH_4F , LiBr, NH_4I και NH_4PF_6) καθαρότητας 99.9% τα προμηθευτήκαμε από την εταιρεία Alfa Aesar. Τη 2-φαινυλπυριδίνη την προμηθευτήκαμε από την εταιρεία Merck και ήταν καθαρότητας 99%. Το σύμπλοκο $[Pt(ppy)Cl]_2$ που χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομο, παρασκευάστηκε στο εργαστήριό μας σύμφωνα με τη βιβλιογραφική μέθοδο³¹. Η 2,2'-διπυριμιδίνη που χρησιμοποιήθηκε ως υποκαταστάτης συντέθηκε στο εργαστήριό μας με μικρή τροποποίηση της βιβλιογραφικής μεθόδου⁶². Όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις παρασκευές των συμπλόκων καθώς και για τις επακόλουθες μετρήσεις τους ήταν υψηλής καθαρότητας και προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Aldrich. Οι δευτεριωμένοι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ($CDCl_3$, D_2O , $acetone-d_6$, $dmsO-d_6$, CD_3CN και CD_2Cl_2) ήταν της εταιρείας Deutero GmbH καθαρότητας 99%.

2.1.2. Φυσικές μετρήσεις και μέθοδοι.

Τα φάσματα ορατού-υπεριώδους λήφθηκαν σε κυψελίδες από χαλαζία με $b = 1\text{ cm}$, σε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης Shimadzu 1200 PC. Για τα φάσματα στερεάς κατάστασης παρασκευάστηκαν παστίλιες, οι οποίες αποτελούνταν μία ποσότητα του συμπλόκου και μία ποσότητα άνυδρου KBr, υψηλής καθαρότητας. Για τα φάσματα σε υγρή κατάσταση παρασκευάστηκαν διαλύματα των συμπλόκων με συγκέντρωση $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ και σε διαλύτες H_2O και acetone.

Για τις μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού 1H NMR χρησιμοποιήθηκαν τα όργανα Bruker Avance 400 και 500 με συχνότητα συντονισμού πρωτονίου 400,13 και 500,13 MHz αντίστοιχα. Τα φάσματα επεξεργάστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος TopSpin 3.6.0. Η απόδοση των σημάτων συντονισμού έγινε με τη βοήθεια φασμάτων δύο διαστάσεων COSY και NOESY. Τα φάσματα δύο διαστάσεων COSY καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας την τυποποιημένη διαδικασία Bruker σε ανάλυση 512K, ενώ τα φάσματα NOESY καταγράφηκαν στα 1024K με χρόνο ανάμιξης 1000 ms. Ακόμη λήφθηκαν φάσματα DOSY με $\delta = 1.1\text{ ms}$ και $\Delta = 170\text{ ms}$. Τα φάσματα μάζας λήφθηκαν σε φασματομέτρο υψηλής ανάλυσης στο σύστημα Thermo Scientific, LTQ Orbitrap XLTM με τις τεχνικές Electrospray Ionization (ESI), σε αραιά διαλύματα ακετόνης και νερού (HR-ESI-MS).

Κατάλληλοι μονοκρύσταλλοι της ένωσης $[Pt(ppy)(brpm)]PF_6$ χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής της. Τα δεδομένα περιθλάσεως ακτίνων X συλλέχθηκαν σε όργανο Oxford Diffraction Xcalibur-3 υπό ροή αερίου αζώτου στο 100(2) K χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Mo K α ($\lambda = 0,71069\text{ \AA}$). Τα δεδομένα συλλέχθηκαν και επεξεργάστηκαν χρησιμοποιώντας

τα λογισμικά CRYSALIS CCD και RED. Οι εμπειρικές διορθώσεις απορρόφησης (multiscan βασισμένες σε μετρήσεις που σχετίζονται με συμμετρία) εφαρμόστηκαν χρησιμοποιώντας λογισμικό CrysAlis RED. Η δομή επιλύθηκε με άμεσες μεθόδους χρησιμοποιώντας SIR2014 και το refinement έγινε στο F2 χρησιμοποιώντας πλήρους μήτρας ελαχίστων τετραγώνων με την τελευταία έκδοση του SHELXL. Το refinement σε όλα τα μη-H άτομα έγινε ανισότροπα και τα άτομα H δεσμευμένα σε άνθρακα εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις. Οι γεωμετρικοί / κρυσταλλογραφικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας πακέτα PLATON, και WINGX ενώ για τα γραφικά χρησιμοποιήθηκε το X-Seed.

Οι φθορισμομετρικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε FLS980 φασματόμετρο με σφαίρα ολοκλήρωσης F-M01. Η σφαίρα ολοκλήρωσης έχει σχεδιαστεί με τρόπο ικανό να προσμετρήσει την απόλυτη κβαντική απόδοση φθορισμού δειγμάτων, υγρού, σκόνης, film και ογκωδέστερων μορφών. Η σφαίρα ολοκλήρωσης αποτελείται από σφαιρική κοιλότητα εσωτερικής διαμέτρου 120mm υλικού PTFE με ποσοστό ανάκλασης >99% στο φασματικό εύρος (400-1500) nm και >95% στο εύρος (250-2500) nm. Τα δείγματα υπό μορφή σκόνης τοποθετήθηκαν στον κατάλληλο δίσκο σκόνης (Powder Tray) ενώ το κάτοπτρο του οργάνου τοποθετείται με φορά προς τα κάτω, έτσι ώστε η ανακλώμενη ακτινοβολία των δειγμάτων να αδυνατεί να εξέλθει της σφαίρας.

2.2. Σύνθεση συμπλόκων και του υποκαταστάτη 2,2'-διπυριμιδίνη.

2.2.1. Σύνθεση της 2,2'-διπυριμιδίνης.

Η σύνθεση της 2,2'-διπυριμιδίνης πραγματοποιήθηκε με μικρή τροποποίηση της βιβλιογραφικής μεθόδου⁶², στις ποσότητες διαλυτών, ουσιών και τους χρόνους βελτιώνοντας την απόδοση. Αρχικά συντίθεται η 2-ιωδοπυριμιδίνη ως εξής:

Σε σφαιρική των 100 mL προστίθενται 4 g (19,4 mmol) 2-χλωροπυριμιδίνης και 15 mL υδροϊωδίου. Το μείγμα αναδεύεται ισχυρά στους 0 °C για 1 ώρα. Το προκύπτον πρασινοκαφέ αιώρημα εξουδετερώνεται γρήγορα στους 0 °C με κορεσμένο υδατικό διάλυμα K₂CO₃ και στη συνέχεια προστίθενται Na₂S₂O₅ μέχρι το διάλυμα να αποχρωματιστεί. Το υδατικό διάλυμα εκχυλίζεται με διαιθυλεθέρα (3 x 100 mL), ξηραίνεται με προσθήκη MgSO₄, διηθείται και το διήθημα εξατμίζεται στο περιστροφικό εξατμιστήρα. Το προκύπτον υποκίτρινο λάδι διαλύεται στον ελάχιστο απαιτούμενο όγκο εξανίου (5 mL) και κρυσταλλώνεται στους 0 °C. Απόδοση 87%. Η ένωση ταυτοποιήθηκε με τη γνωστή από το φάσμα ¹H NMR (CDCl₃): 7.32(H5,t), 8.45(H4,H6,d) και ¹³C NMR (CDCl₃): 121.0(C5), 130.0(C2), 158.9(C4,C6).

Στο δεύτερο στάδιο συντέθηκε η 2,2'-διπυριμιδίνη. Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 100 mL, η οποία περιέχει 26 mL απόλυτου DMF, προστίθενται 6,5 g (31,57 mmol) 2-ιωδοπυριμιδίνης και 7,5 g

(120 mmol) ενεργοποιημένου Cu. Η ενεργοποίηση της σκόνης χαλκού πραγματοποιήθηκε έπειτα από συνεχείς διαδοχικές πλύσεις της σε ηθμό Gooch με **i)** 100 mL μείγματος, ισόποσης αναλογίας, ακετόνης και υδατικού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 37%, **ii)** 100 mL ακετόνης **iii)** 100 mL απεσταγμένου νερού, **iv)** 100 mL 5% υδατικού διαλύματος αμμωνίας, **v)** ποσότητα αιθανόλης μέχρις αποχρωματισμού του μπλέ χρώματος του διηθήματος, **vi)** 100 mL ακετόνης και **vii)** 100 mL διαιθυλαιθέρα. Στο μείγμα παρέχεται αέριο N₂ για 10 λεπτά και στη συνέχεια προστίθεται σωλήνας CaCl₂. Το μείγμα θερμαίνεται στους 120°C με ισχυρή ανάδευση. Μετά την πάροδο 4 ωρών, 1,5 g (24 mmol) ενεργοποιημένου Cu προστίθεται στο μείγμα. Επαναλαμβάνεται παροχή αερίου N₂ για 10 λεπτά και κατόπιν επανατοποθετείται ο σωλήνας CaCl₂. Η θερμοκρασία του μείγματος αυξάνεται στους 150 °C και η ανάδευση συνεχίζεται για ακόμα 15 ώρες. Στο αιώρημα αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί διήθηση σε ηθμό Buchner και κατεργασία του ιζήματος με διάλυμα αιθέρα. Το ίζημα διηθείται σε ηθμό Buchner. Στο ίζημα, αφού ψυχθεί στους 0 °C, προστίθενται προσεκτικά διάλυμα 9,7 g KCN σε 49 mL NH₃ 25%. Το αιώρημα διηθείται και στο στερεό υπόλειμμα επαναλαμβάνεται το ίδιο. Το διήθημα κατεργάζεται με 0,3 g KCN για 15 λεπτά και εκχυλίζεται με χλωροφόρμιο (5 x 75 mL). Η οργανική φάση ξηραίνεται με MgSO₄, διηθείται και εξατμίζεται στο περιστροφικό εξατμιστήρα. Το προκύπτον λάδι διαλύεται σε ακετόνη και καταβυθίζεται με αιθέρα. Το διήθημα αφήνεται σε ποτήρι ζέσεως, και μετά την απομάκρυνση μέρους του διαλύτη παρατηρείται η δημιουργία κρυστάλλων χρώματος πορτοκαλί. Απόδοση 75%. Η ένωση ταυτοποιήθηκε με την γνωστή από το φάσμα ¹HNMR (CDCl₃): 7.70(H5,t), 9.07(H4,H6,d) και ¹³CNMR (CDCl₃): 121.47(C5), 157.96 (C4,C6), 162.21(C2).⁶³

2.2.2. Σύνθεση του δις-[μ-χλωροφαινυλπυριδινολευκόχρυσος(II)], [Pt(ppy)Cl]₂

Η ένωση αυτή συντέθηκε με μικρές τροποποιήσεις της βιβλιογραφικής μεθόδου³⁴. Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml προστίθενται 220 mg K₂PtCl₄ (0.53 mmol) τα οποία διαλύονται σε 8 ml H₂O. Στη συνέχεια προστίθενται 75μL (82,3 mg, d= 1.086 g/ml, 0,53 mmol) ppy διαλυμένα σε 8 ml ακετόνης. Το διάλυμα αφήνεται εν βρασμό με κάθετο ψυκτήρα (reflux) για 24 ώρες. Το πρασινοκίτρινο ίζημα που προκύπτει συλλέγεται με διήθηση και εκπλένεται με CH₂Cl₂ (2 x 2ml) με H₂O (2 x 5ml) και ακετόνη (2 x 3ml) . Τέλος ακολουθεί ξήρανση υπό κενό. Απόδοση 93%. Στοιχειακή Ανάλυση C₁₀H₁₆N₂Cl₂Pt₂ (θεωρητικά) : C : 35.21%, N : 3,57%, H : 2.44%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C : 35.25%, N : 3.56%, H : 2.43% ¹HNMR (CDCl₃) : 7,15(3H,m), 7,31(1H,t), 7,46(1H,d), 7,63(1H,d), 7,84(1H,d), 9,64(1H,d).

2.2.3. Σύνθεση του εξαφθοροφωσφορικού διπυριμιδινηφαινυλπυριδινολευκοχρύσου(II), [Pt(ppy)(bipm)][PF₆], (1)PF₆

Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml προστίθενται 100 mg του πρόδρομου συμπλόκου [Pt(ppy)Cl]₂ (0.13mmol) και 51 mg 2,2'-διπυριμιδίνης (0.324 mmol) τα οποία διαλύονται σε 30 ml διχλωρομεθανίου. Στο διάλυμα αυτό προστίθενται 60 mg NH₄PF₆ τα οποία έχουν διαλυθεί σε 8 ml

ακετόνης. Το διάλυμα αναδεύεται για 1 ώρα εν βρασμό με κάθετο ψυκτήρα (reflux). Το πορτοκαλί στερεό που καταβυθίζεται συλλέγεται με διήθηση, εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο (2 x 5 ml) και με νερό (2 x 5 ml) και ξηρώνεται υπό κενό. Απόδοση 79 %. Στοιχειακή Ανάλυση $C_{19}H_{14}N_5F_6Pt$ (θεωρητικά) : C : 34.98%, N : 10.73%, H : 2.16%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά): C : 34.82%, N : 10.79%, H 2.26%: HR-ESI-MS $C_{19}H_{14}N_5Pt$ m/z (θεωρητικά): 507,0786 HR-ESI-MS $C_{19}H_{14}N_5Pt$ m/z (πειραματικά) 506,99 1H NMR (acetone- d_6): 7,33 (2H), 7,47 (1H), 7,63 (1H), 7,88 (1H), 8,25 (2H), 8,32 (2H), 9,12 (1H), 9,59 (1H), 9,67 (2H), 9,91 (1H).

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

2.3.1 Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpm)]F, (1)F

Σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml προστίθενται 30 mg (0,0458 mmol) του συμπλόκου (1)PF₆ τα οποία διαλύονται σε 60 ml ξηρής ακετόνης. Στη συνέχεια, και εφόσον έχει γίνει πλήρης διάλυση του συμπλόκου στην ακετόνη, στο διαυγές πλέον διάλυμα αυτό προστίθενται 10 ml κορεσμένου υδατικού διαλύματος NH₄F. Καταβυθίζεται ακαριαία κόκκινο ίζημα το οποίο συλλέγεται με διήθηση, εκπλένεται με ελάχιστο δυνατό όγκο ψυχρού νερού και στη συνέχεια με ακετόνη (2 x 5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση : 81%. Στοιχειακή ανάλυση $C_{19}H_{14}N_5FPt$ (θεωρητικά) : C : 43.35%, H : 2.68%, N : 13.30%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά) : C : 43.09%, H : 2.70%, N : 13.44%. HR-ESI-MS $C_{19}H_{14}N_5Pt$ m/z (θεωρητικά): 507,0786. HR-ESI-MS m/z (πειραματικά) : 506,9. 1H NMR (D₂O) : 6,92 (1H), 6,98 (1H), 7,04 (1H), 7,18 (1H), 7,28 (1H), 7,59 (1H), 7,67 (1H), 7,70 (1H), 7,97 (1H), 8,36 (1H), 9,05 (2H), 9,13 (1H), 9,30 (1H).

2.3.2. Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpm)]Cl, (1)Cl

Σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml προστίθενται 30 mg (0,0458 mmol) του συμπλόκου (1)PF₆ τα οποία διαλύονται σε 60 ml ξηρής ακετόνης. Στη συνέχεια, και εφόσον έχει γίνει πλήρης διάλυση του συμπλόκου στην ακετόνη, στο διαυγές πλέον διάλυμα αυτό προστίθενται 10 ml κορεσμένου διαλύματος ακετόνης LiCl. Καταβυθίζεται ακαριαία κόκκινο ίζημα το οποίο συλλέγεται με διήθηση, εκπλένεται με ακετόνη (2 x 5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση : 83%. Στοιχειακή ανάλυση $C_{19}H_{14}N_5ClPt$ (θεωρητικά) : C : 42.04%, H : 2.60%, N : 12.90%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά) : C : 42.22%, H : 2.55%, N : 12.77%. HR-ESI-MS $C_{19}H_{14}N_5Pt$ m/z (θεωρητικά): 507,0786. HR-ESI-MS m/z (πειραματικά) : 506,9. 1H NMR (D₂O) : 6,94 (1H), 6,99 (1H), 7,05 (1H), 7,19 (1H), 7,29 (1H), 7,59 (1H), 7,676 (1H), 7,71 (1H), 7,97 (1H), 8,35 (1H), 9,05 (2H), 9,12 (1H), 9,31 (1H).

2.3.3. Σύνθεση του [Pt(ppy)(bpm)]Br, (1)Br

Σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml προστίθενται 30 mg (0,0458 mmol) του συμπλόκου (1)PF₆ τα οποία διαλύονται σε 80 ml θερμού νερού. Στη συνέχεια, και εφόσον έχει γίνει πλήρης διάλυση του συμπλόκου στο νερό, στο διαυγές πλέον διάλυμα αυτό προστίθενται 10 ml κορεσμένου υδατικού διαλύματος LiBr. Καταβυθίζεται ακαριαία πορτοκαλοκόκκινο ίζημα με ταυτόχρονο μερικό

αποχρωματισμό του διαλύματος το οποίο συλλέγεται με διήθηση, εκπλένεται με ψυχρό νερό (2 × 5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση : 75%. Στοιχειακή ανάλυση C₁₉H₁₄N₅BrPt (θεωρητικά) : C : 38.85%, H : 2.40%, N : 11.92%. Στοιχειακή ανάλυση (πειραματικά) : C : 39.06%, H : 2,35%, N : 11,76%. HR-ESI-MS C₁₉H₁₄N₅Pt m/z (θεωρητικά): 507,0786. HR-ESI-MS m/z (πειραματικά) : 506,9903. ¹H NMR (D₂O) : 6,83 (2H), 6,95 (1H), 7,08 (1H), 7,16 (1H), 7,46 (1H), 7,55 (1H), 7,60 (1H), 7,90 (1H), 8,22 (1H), 8,95 (2H), 9,05 (1H), 9,17 (1H).

2.4. Μελέτη της δραστηριότητας των συμπλόκων (1)X (X = PF₆, F, Cl, Br) σε dmsο.

3mg των συμπλόκων (1)X διαλύονται σε 500μl dmsο-d₆ και μεταφέρονται σε σωληνάριο NMR. Λαμβάνονται τα πρωτονιακά φάσματα των δειγμάτων σε τακτά χρονικά διαστήματα και μετά από μια μέρα παραμονής λαμβάνεται το τελικό φάσμα ¹HNMR. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για όλα τα δείγματα των αλάτων (1)X.

2.5. Προσδιορισμός του βαθμού διάσπασης του συμπλόκου (1)PF₆ σε dmsο.

Για τον προσδιορισμό της σταθεράς ισορροπίας K του συμπλόκου (1)PF₆ στους 298K χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία NMR. 3mg του συμπλόκου διαλύονται σε 500μl dmsο. Από το φάσμα ισορροπίας ολοκληρώνουμε επιλεγμένες κορυφές του αρχικού συμπλόκου όσο και των προϊόντων της αντίδρασης ώστε να προσδιορίσουμε το κλάσμα της συγκέντρωσης του αρχικού συμπλόκου (1)PF₆ στο διάλυμα. Με βάση τη σχέση ισορροπίας $K = \frac{[B]^{\beta}[Γ]^{\gamma}}{[A]^{\alpha}}$ προσδιορίζουμε τη σταθερά K στους 298K.

2.6. Χαρακτηρισμός με κρυσταλλογραφία ακτίνων X.

Κατάλληλοι κρύσταλλοι του συμπλόκου (1)PF₆ απομονώθηκαν και μελετήθηκαν με κρυσταλλογραφία περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι αναπτύχθηκαν σε ανοικτό σύστημα, απουσία φωτός, με αργή εξάτμιση του διαλύτη ακετόνη, στον οποίο ήταν διαλυμένο το σύμπλοκο.

Πίνακας 2.1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το σύμπλοκο (1)PF₆.

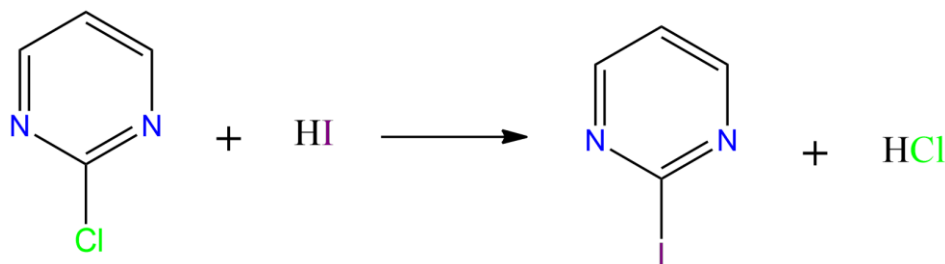
Empirical formula	C ₄₁ H ₃₄ F ₁₂ N ₁₀ O P ₂ Pt ₂
Formula weight	1362.90
Temperature	109(3) K
Wavelength	1.54184 Å
Unit cell dimensions	a = 14.3085(3) Å, α = 90° b = 22.5721(3) Å, β = 95.185(2)° c = 25.6220(5) Å, γ = 90°
Volume	8241.3(3) Å ³
Z	8
Crystal size	0.15 x 0.09 x 0.07 mm ³
θ range for data collection	3.668 to 71.333°
Index ranges	-16<=h<=17, -15<=k<=27, -31<=l<=30
Reflections collected	27462
Independent reflections	7915 [R _{int} = 0.1096]
Completeness to θ = 67.684°	99900%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7915 / 0 / 617
Goodness-of-fit	1.001
Final R indices [I > 2σ(I)]	R _{obs} = 0.0698, wR _{obs} = 0.1623
R indices [all data]	R _{all} = 0.0933, wR _{all} = 0.1829
Extinction coefficient	0.000034(5)
Largest diff. peak and hole	3.288 and -5.650 e·Å ⁻³

$R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$, $wR = \{\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum [w(|F_o|^4)]\}^{1/2}$ και $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1205P)^2]$ όπου $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

3. Αποτελέσματα- Συζήτηση

3.1. Σύνθεση του υποκαταστάτη 2,2'-διπυριμιδίνη.

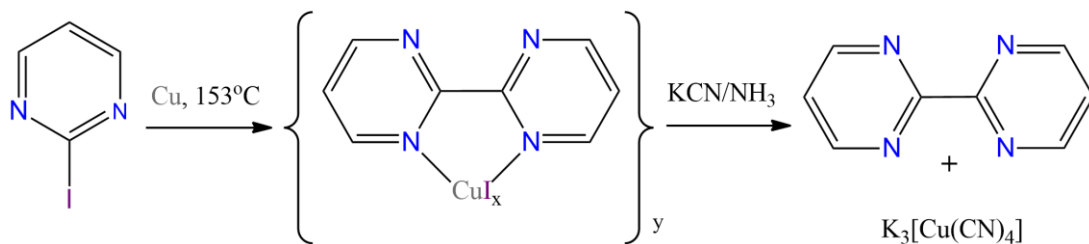
Για τη σύνθεση του υποκαταστάτη bpm αρχικά συντέθηκε η 2-ιωδοπυριμιδίνη. Η σύνθεσή της πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο των G.Vlad και I.Harvath⁶², κατά την οποία η 2-χλωροπυριμιδίνη αντιδρά σε διάλυμα υδροϊωδικού οξέος, μέσω μιας κλασσικής πυρηνόφιλης αρωματικής υποκατάστασης. Σύμφωνα με αυτή το ιόν του χλωρίου υποκαθίστατε από το ιώδιο στη θέση 2 του πυριμιδινικού δακτυλίου (σχήμα 3.1)



Σχήμα 3.1. Η αντίδραση της 2-χλωροπυριμιδίνης με διάλυμα υδροϊωδικού οξέος προς σχηματισμό της 2-ιωδοπυριμιδίνης.

Εν συνεχεία το προκύπτον αιώρημα εξουδετερώνεται με κορεσμένο υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου και κατόπιν προστίθεται ποσότητα μεταδιθειώδους νατρίου προκειμένου να αντιδράσει με τη περίσσεια του ιωδίου στο διάλυμα.

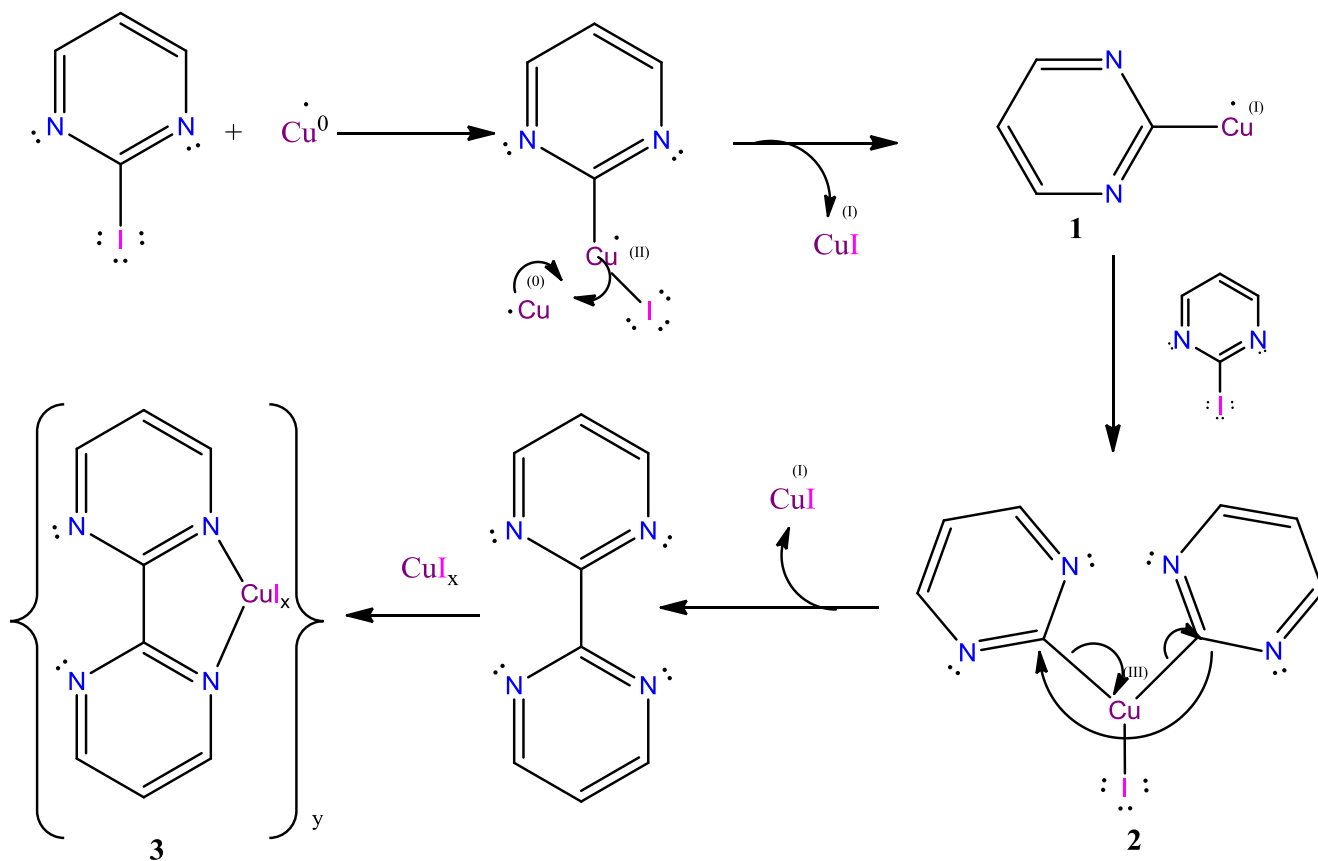
Η 2,2'-διπυριμιδίνη συντέθηκε με τη μέθοδο σύζευξης Ullmann, κατά την οποία η 2-ιωδοπυριμιδίνη αντιδρά με σκόνη ενεργοποιημένου χαλκού όπως απεικονίζεται στην αντίδραση του σχήματος 3.2. Κατά το πρώτο στάδιο της αντίδρασης σχηματίζεται το σύμπλοκο του χαλκού με τη διπυριμιδίνη⁶⁴. Στο δεύτερο στάδιο ο συμπλοκοποιημένος χαλκός απομακρύνεται με κυανιούχο κάλιο σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας 25%.



Σχήμα 3.2. Αντίδραση της 2-ιωδοπυριμιδίνης με τον ενεργοποιημένο χαλκό προς σχηματισμό της 2,2'-διπυριμιδίνης.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης Ullmann δεν έχει αποσαφηνιστεί. Ωστόσο, υπάρχουν οι δύο επικρατέστεροι μηχανισμοί της αντίδρασης όπως αναλύονται στη συνέχεια.⁶⁵

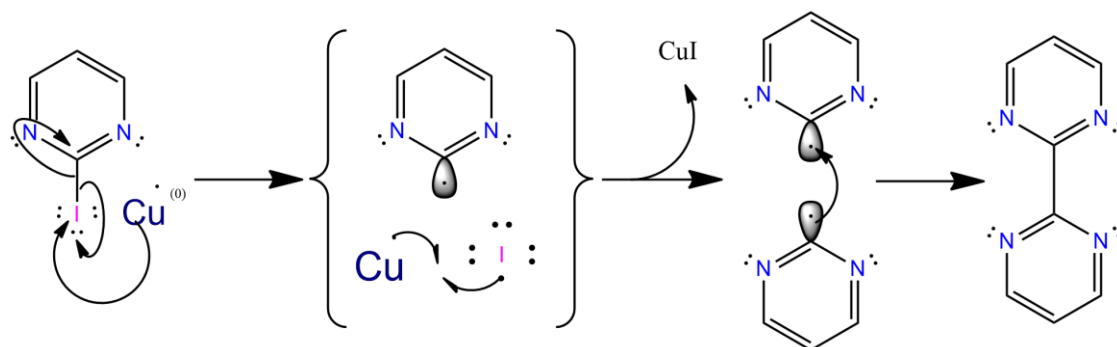
Κατά την εκκίνηση του μηχανισμού της αντίδρασης Ullmann του χαλκο-πυριμιδύλο ενδιαμέσου του σχήματος 3.3 λαμβάνει χώρα οξειδωτική προσθήκη στον χαλκό από την 2-ιωδοπυριμιδίνη προς σχηματισμό ενεργών ειδών Cu(I)-pyrimidine **1**. Οι ενεργές αυτές χημικές οντότητες **1** υπόκεινται σε οξειδωτική προσθήκη από ένα δεύτερο ισοδύναμο 2-ιωδοπυριμιδίνης σχηματίζοντας ένα τρι-ενταγμένο σύμπλοκο χαλκού(III) **2**. Στο σύμπλοκο αυτό του Cu(III) πραγματοποιείται η αντίδραση αναγωγικής απόσπασης του ιωδιούχου χαλκού(I) με ταυτόχρονη απελευθέρωση της 2,2'-διπυριμιδίνης. Ωστόσο, λόγω του ισχυρού χειλικού φαινομένου της 2,2'-διπυριμιδίνης, η τελευταία εντάσσεται στο σύμπλοκο του ιωδιούχου χαλκού(I) **3**. Η αποδέσμευση της διπυριμιδίνης από τον χαλκό πραγματοποιείται κατόπιν της κατεργασίας του συμπλόκου **3** με διάλυμα αμμωνίας 25% κυανιούχου καλίου όπου σχηματίζεται το σύμπλοκο κυανιούχου χαλκού όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3. Ο μηχανισμός της αντίδρασης Ullmann του χαλκο-πυριμιδύλο ενδιαμέσου.

Στο σχήμα 3.4 απεικονίζεται ο μηχανισμός μέσω ριζών της αντίδρασης Ullmann. Είναι μηχανισμός ενός ενδιαμέσου και επί της ουσίας ενός σταδίου. Στο ενδιάμεσο λαμβάνει χώρα ο

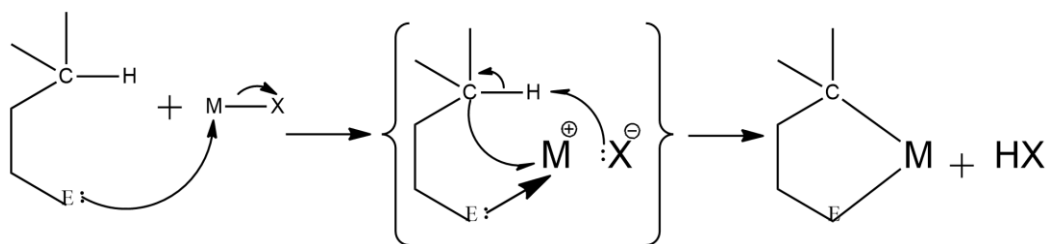
σχηματισμός των ριζών ενώ κατά το στάδιο της αντίδρασης οι πυριμιδινορίζες αντιδρούν μεταξύ τους προς σχηματισμό της 2,2'-διπυριμιδίνης.



Σχήμα 3.4. Ο μηχανισμός της αντίδρασης Ullmann μέσω ριζών.

3.2. Σύνθεση συμπλόκων.

Ο όρος κυκλομετάλλωση (cyclometallation) εισήχθη αρχικά από τον Trofimenko⁶⁶ προκειμένου να περιγράψει αντιδράσεις υποκαταστατών με σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης, κατά τις οποίες ένας υποκαταστάτης υπόκειται σε ενδομοριακή (ή σπανιότερα σε διαμοριακή) κυκλοποίηση μέσω σχηματισμού χηλικού δακτυλίου που εμπεριέχει ένα σ-δεσμό μετάλλου-άνθρακα (σχήμα 3.5)⁶⁷. Σε πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα αυθόρμητη αποπρωτονίωση του ατόμου άνθρακα και στο δεύτερο στάδιο η χηλικοποίηση του υποκαταστατή.



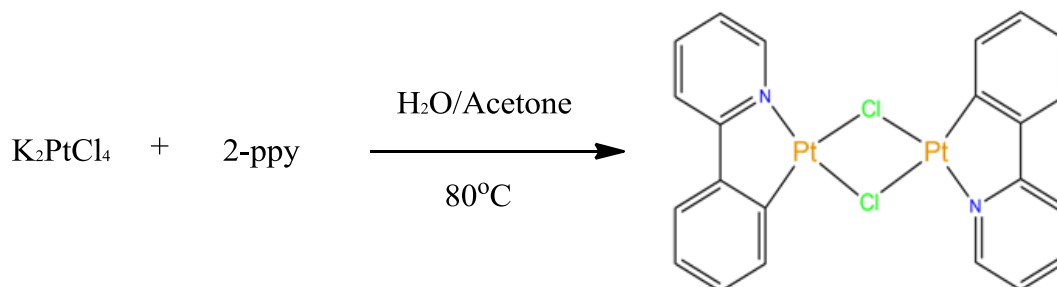
Σχήμα 3.5. Μηχανισμός αυθόρμητης αποπρωτονίωσης και χηλικοποίησης του υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο.

Οι κυκλομεταλλώσεις των φαινυλικών υποκαταστατών περιγράφονται από τον όρο όρθο-μετάλλωση, αλλά το ευρύτερο πεδίο αυτών των αντιδράσεων καλύπτεται από τον όρο κυκλομεταλλικές αντιδράσεις.

Όπως προαναφέρθηκε τον όρο κυκλομετάλλωση εισήγαγε το 1972 ο Trofimenko για τη περιγραφή μιας σειράς ορθο-παλλαδικών ενώσεων που συντέθηκαν από αυτόν. Ωστόσο, η ομάδα των Core και Siekman³ το 1965 ήταν εκείνη που ανακάλυψε την μέχρι τότε ασυνήθιστη αντίδραση μεταξύ αρωματικών αζω-ενώσεων και των χλωριούχων αλάτων λευκοχρύσου(II) και παλλαδίου(II).

3.2.1. Σύνθεση του δις-[μ-χλωρο-2-φαινυλπυριδινολευκόχρυσος(II)] $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})]_2$

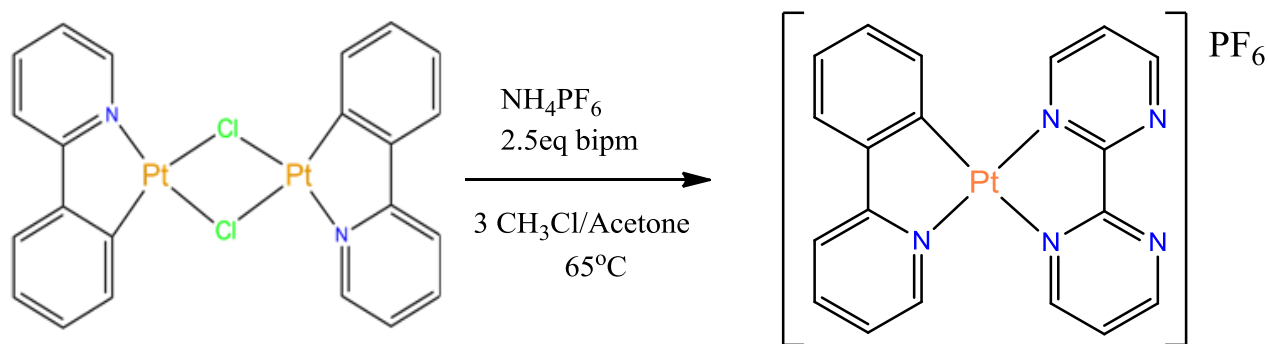
Η σύνθεση του συμπλόκου, που χρησιμοποιείται ως πρόδρομη ένωση, πραγματοποιείται κατά την αντίδραση του τετράχλωρο λευκοχρυσικού καλίου με 2-φαινυλπυριδίνη σε ισόποση αναλογία σε μείγμα διαλύτη νερό-ακετόνη(1:1) (σχήμα 3.6). Η αυθόρμητη αποπρωτονίωση της 2-φαινυλπυριδίνης, στον όρθο-άνθρακα ($\text{C}2'$), καθιστά τον μονοανιονικό πλέον υποκαταστάτη ικανό να ενταχθεί χηλικά στο ιόν λευκοχρύσου(II) μέσω N' , $\text{C}2$. Κατ' αυτόν τον τρόπο προκύπτει το προϊόν της αντίδρασης.



Σχήμα 3.6. Αντίδραση παρασκευής της πρόδρομης ένωσης $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})]_2$.

3.2.2. Σύνθεση του εξαφθοροφωσφορικού [2,2'-διπυριμιδίνη-2'-φαινυλπυριδινολευκόχρυσος(II)], $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bipm})][\text{PF}_6]$, (1)

Η σύνθεση της ένωσης (1) PF_6 πραγματοποιείται κατά την αντίδραση του διπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})]_2$ με τον υποκαταστάτη 2,2'-διπυριμιδίνη σε περίσσεια (1:2,5) παρουσία NH_4PF_6 σε μείγμα διαλυτών διχλωρομεθάνιο/ακετόνη (3:1) στους 65°C σε διάστημα μιας ώρας (σχήμα 3.7).

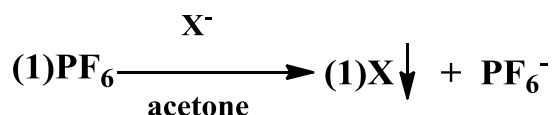


Σχήμα 3.7. Αντίδραση σχηματισμού του συμπλόκου (1) PF_6 .

3.2.3. Σχηματισμός των συμπλόκων (1)X, X = F, Cl, Br.

Χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση το άλας (1) PF_6 και εκμεταλλευόμενοι τη διαλυτότητά του σε ακετόνη όπου κατά κανόνα τα αλογονούχα άλατα είναι δυσδιάλυτα, παρασκευάσαμε τη

σειρά των συμπλόκων (1)X, (X = F, Cl, Br). Ως πηγή των ιόντων αλογόνων X χρησιμοποιούνται τα άλατα NH₄F, LiCl και LiBr που είναι διαλυτά στο νερό και την ακετόνη. Εφόσον η ένωση (1)PF₆ είναι ευδιάλυτη στην ακετόνη, τα προκύπτοντα σύμπλοκα της μορφής (1)X καταβυθίζονται ως στερεά από τα ως άνω διαλύματά τους σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



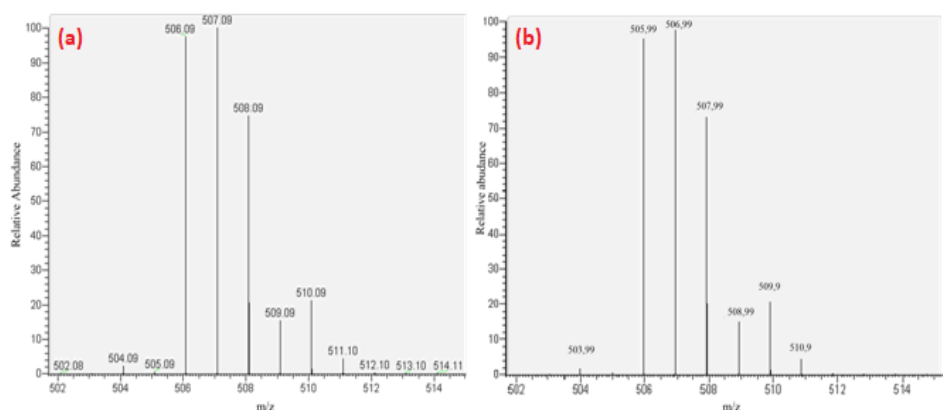
Σχήμα 3.8. Η γενική αντίδραση παρασκευής των αλογονούχων αλάτων (1)X, (X=F,Cl,Br) από την πρόδρομη ένωση (1)PF₆.

3.3. Αναλυτικός χαρακτηρισμός συμπλόκων

3.3.1. Φασματομετρία μάζας

Τα φάσματα ESI-MS των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν, ανεξαρτήτως του αντισταθμιστικού ιόντος κάθε φορά, είναι πρακτικά όμοια. Στα φάσματα αυτά παρατηρείται μια κύρια κορυφή που αντιστοιχεί στο μονοφορτιακό ιόν (1)⁺. Η πειραματική τιμή και η ισοτοπική κατανομή συμπίπτει απόλυτα με την αντίστοιχη θεωρητική και μπορεί εύκολα να αποδοθεί στο μοριακό ιόν [Pt(ppy)(brm)]⁺.

Αναλυτικότερα, το φάσμα ESI-MS του συμπλόκου (1)PF₆ μετρήθηκε σε αραιό διάλυμα ακετόνης στην περιοχή θετικών ιόντων και παρουσίασε ένα σύμπλεγμα κορυφών χαρακτηριστικής ισοτοπικής κατανομής του λευκοχρύσου, σε λόγο m/z=506,99. Ο λόγος αυτός αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν καθώς ταυτίζεται πρακτικά με τη θεωρητική τιμή m/z=507,09.



Εικόνα 3.1. (a) Το θεωρητικώς υπολογισμένο φάσμα ESI-MS για το μονοφορτιακό ιόν [Pt(ppy)(brm)]⁺ και (b) το πειραματικό φάσμα που λήφθηκε για αυτό.

Για τα σύμπλοκα (1)X (X=F,Cl,Br) σε αραιά υδατικά διαλύματα τα αντίστοιχα συμπλέγματα κορυφών είχαν λόγο m/z=506,99 για το (1)F 507,01 για το (1)Cl και 506,99 για το (1)Br.

3.4. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων μορφής (1)X

3.4.1. Χαρακτηρισμός του συμπλόκου (1)PF₆ με φασματοσκοπία NMR.

Στο φάσμα ¹H NMR του συμπλόκου (1)PF₆ σε acetone-d₆ διακρίνονται 13 διαφορετικά σήματα συντονισμού (πίνακας 3.1.). Ο αριθμός των πρωτονίων του συμπλόκου είναι 14. Ωστόσο δύο εξ' αυτών παρουσιάζουν ισοδυναμία ενώ τα υπόλοιπα 12 είναι μη ισοδύναμα μεταξύ τους καθώς και με το ζεύγος των ισοδυνάμων πρωτονίων (εικόνα 3.2.). Σε τρεις κορυφές από αυτές παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές δορυφόροι του λευκοχρύσου λόγω του ενεργού στο NMR ισοτόπου ¹⁹⁵Pt με σταθερές σύζευξης ³J_{Pt-H}=40, 31 και 47 Hz. Η απόδοση των κορυφών για κάθε δακτύλιο πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια φασμάτων δύο διαστάσεων COSY και NOESY.

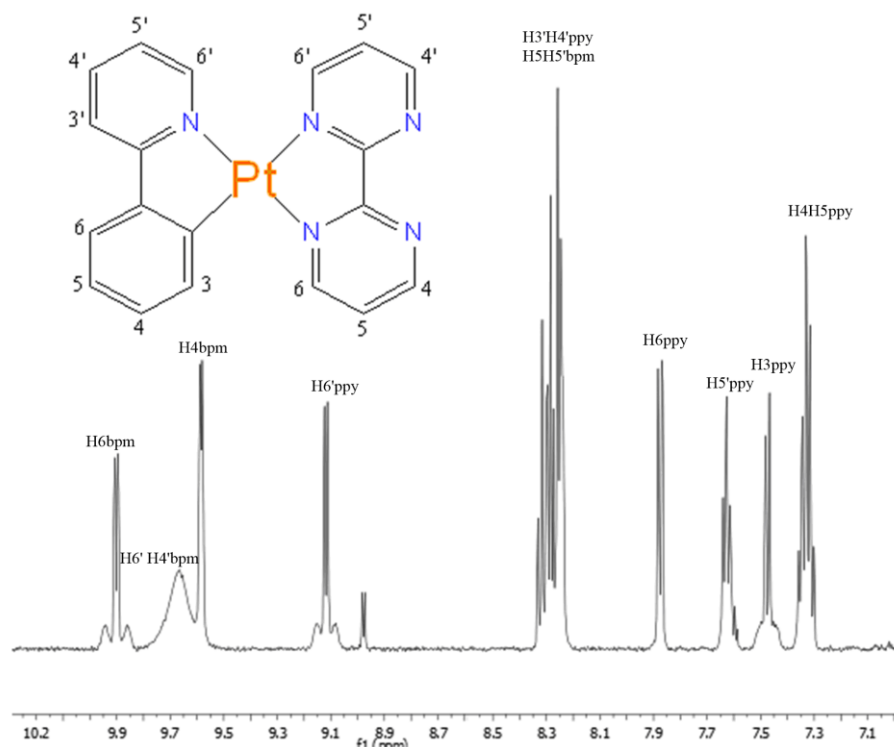
Πίνακας 3.1. Χημικές μετατοπίσεις δ, σε ppm, των κορυφών ¹H NMR των πρωτονίων του συμπλόκου (1)PF₆ σε ακετόνη-d₆ στους 298K και @ 500MHz σε σχέση με τους μη ενταγμένους υποκαταστάτες στις ίδιες συνθήκες.

	bipyrimidine						phenylpyridine							
protons	H6	H5	H4	H6'	H5'	H4'	H6'	H5'	H4'	H3'	H3	H4	H5	H6
Free ligand	9.04	7.66	9.04	9.04	7.66	9.04	8.68	7.29	7.82	7.88	7.49	7.43	7.49	8.14
complex	9.91 (d)	8.25 (m)	9.59 (d)	9.67 (broad)	8.25 (m)	9.67 (broad)	9.12 (d)	7.63 (t)	8.32 (m)	8.29 (m)	7.47 (d)	7.33 (t)	7.33 (t)	7.88 (d)
Δδ=Δ _{comp} -Δ _{lig} (ppm)	+0.87	+0.59	+0.55	+0.63	+0.59	+0.63	+0.54	+0.34	+0.5	+0.39	-0.02	-0.1	-0.16	-0.26

Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι η 2,2'-διπυριμιδίνη παρουσιάζει σημαντικές διαφορές κατά τη συμπλοκοποίησή της σε σχέση με την ελεύθερη, στα φάσματα NMR. Αναλυτικότερα, η ελεύθερη b_{pm} εμφανίζει μόνο δύο σήματα συντονισμού με αναλογία ολοκλήρωσης 2:1^{68,69} καθώς έχει στο μόριό της τέσσερα ισοδύναμα πρωτόνια σε α θέσεις ως προς τα άτομα αζώτου, και δύο ισοδύναμα πρωτόνια στις θέσεις C5 και C5' λόγω της συμμετρίας του μορίου. Κατά την ένταξή της στον λευκόχρυσο αναμένεται τόσο η μετατόπιση των σημάτων συντονισμού σε υψηλότερες τιμές της κλίμακας ppm, όσο και η εμφάνιση περισσότερων κορυφών σε σχέση με την ελεύθερη μορφή της, σε συνάρτηση φυσικά με τους υπόλοιπους υποκαταστάτες του συμπλόκου^{69,70}, λόγω της μείωσης της συμμετρίας, ένας ισχυρισμός που φαίνεται να επαληθεύεται. Συγκεκριμένα, τα πρωτόνια H6 και H4 της b_{pm} παρουσιάζουν μετατόπιση σε χαμηλότερα πεδία κατά 0.87ppm και 0.55ppm αντίστοιχα με

σταθερά σύζευξης του H6 $^3J_{Pt-H} = 40\text{Hz}$. Τα πρωτόνια H6' και H4' της brm εμφανίζουν μετατόπιση σε χαμηλότερα πεδία κατά 0.63 ppm υποδηλώνοντας την χηλική ένταξη μέσω N1 και N1'. Η ένταξη που λαμβάνει χώρα μέσω N1' προκαλεί κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά στο φάσμα. Η κορυφή στα 9.67ppm εμφανίζεται διαπλευσμένη και από την αναλογία ολοκλήρωσης προκύπτει ότι δύναται να αποδοθεί σε δύο πρωτόνια, δηλαδή τα H6' και H4'. Παρ' όλο που τα H6' και H4' του δακτυλίου της brm που βρίσκεται σε θέση *anti* ως προς τον φαινυλικό δακτύλιο της rpy, είναι φαινομενικά ισοδύναμα, εντούτοις η δυνατότητα ένταξης είτε του N1' είτε του N3' δημιουργεί ρακεμοποίηση γρήγορης ανταλλαγής μεταξύ N1' και N3'. Εναλλακτικά, η άρση της συμμετρίας μεταξύ N1' και N3' μπορεί να οφείλεται στην έλλειψη απόλυτης συμμετρίας στο πυριμιδινικό δακτύλιο πιθανόν λόγω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Αν και τα σύμπλοκα του λευκοχρύσου αυτού του τύπου είναι πρακτικά αδρανή και η γρήγορη ανταλλαγή θα πρέπει να αποκλειστεί, πειράματα συναρτήσεως της θερμοκρασίας οδηγούν, έστω και σε μικρό βαθμό, στη διαλέπτυνση της κορυφής, που υποδηλώνει μια γρήγορη ανταλλαγή. (παράγραφος 3.5.1). Η σταθερά σύζευξης $^3J_{Pt-H}$ για το H6 της brm είναι 40Hz, που πρόκειται για τυπική τιμή ενταγμένου πυριμιδινικού δακτυλίου⁷⁰. Η τιμή $^3J_{Pt-H}$ για το H6' δεν μπορεί να αποσαφηνιστεί εξ αιτίας της διαπλευσμένης κορυφής.

Όσον αφορά τα πρωτόνια της 2-φαινυλπυριδίνης, το σήμα του πρωτονίου H2 απουσιάζει από τον φαινυλικό δακτύλιο όπως αναμένεται, και συνεπώς πρόκειται για την αποπρωτονιωμένη της μορφή. Το πρωτόνιο H6' γειτονικό ως προς το δεσμό Pt-N_{rpy} εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές δορυφόρους-λευκοχρύσου με σταθερά σύζευξης $^3J_{Pt-H}=31\text{Hz}$ ⁷¹ που είναι τυπική τιμή των ενταγμένων πυριδινικών δακτυλίων. Με τη σειρά του το πρωτόνιο H3 του φαινυλικού δακτυλίου της rpy εμφανίζει κορυφή δορυφόρου-λευκοχρύσου με σταθερά σύζευξης $^3J_{Pt-H}=47\text{Hz}$. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η rpy εντάσσεται χηλικά μέσω C2-N' στο άτομο του λευκοχρύσου. Ο ισχυρισμός αυτός επαληθεύεται συν τοις άλλοις από την υψηλή τιμή $^3J_{Pt-H}=47\text{Hz}$, που οφείλεται στη παρουσία του ισχυρού σίγμα δεσμού λευκοχρύσου-άνθρακα, καθώς το φορτίο του ανιονικού άνθρακα διαμοιράζεται στον λευκόχρυσο και το φαινυλικό δακτύλιο. Επιπροσθέτως, τα πρωτόνια του πυριδινικού δακτυλίου της rpy είναι μετατοπισμένα σε υψηλότερες τιμές της κλίμακας ppm, ενώ του φαινυλικού δακτυλίου είναι μετατοπισμένα σε χαμηλότερες, πλην του H6, σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη.



Εικόνα 3.2. Το φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου **(1)** PF_6 , με απόδοση των σημάτων στα αντίστοιχα πρωτόνια, σε διαλύτη acetone- d_6 @ 500 MHz στους 298 K.

Η απόδοση των κορυφών του φάσματος της ένωσης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια φασμάτων δύο διαστάσεων COSY και NOESY. Από το φάσμα δύο διαστάσεων COSY παρατηρούμε δέκα σήματα συντονισμού, που ταυτίζεται με τον θεωρητικά προσδοκώμενο αριθμό σημάτων. Ωστόσο, η ταυτοποίηση των σημάτων των πρωτονίων $\text{H}_6, \text{H}_6', \text{H}_4$ και H_4' της bpm πραγματοποιείται με την βοήθεια του φάσματος NOESY. Στο φάσμα αυτό παρατηρούνται 13 σήματα συντονισμού, επαληθεύοντας τον προσδοκώμενο αριθμό σημάτων. Παρατηρήθηκαν λοιπόν τρεις χαρακτηριστικές διασταυρούμενες κορυφές η $\text{H}_6'\text{ppy}-\text{H}_6'\text{bpm}$, η $\text{H}_3\text{ppy}-\text{H}_6\text{bpm}$ και $\text{H}_6'\text{ppy}-\text{H}_4'\text{bpm}$. Σύμφωνα με αυτά τα στοιχεία η απόδοση των πρωτονίων επαληθεύει τις τιμές του πίνακα 3.1.

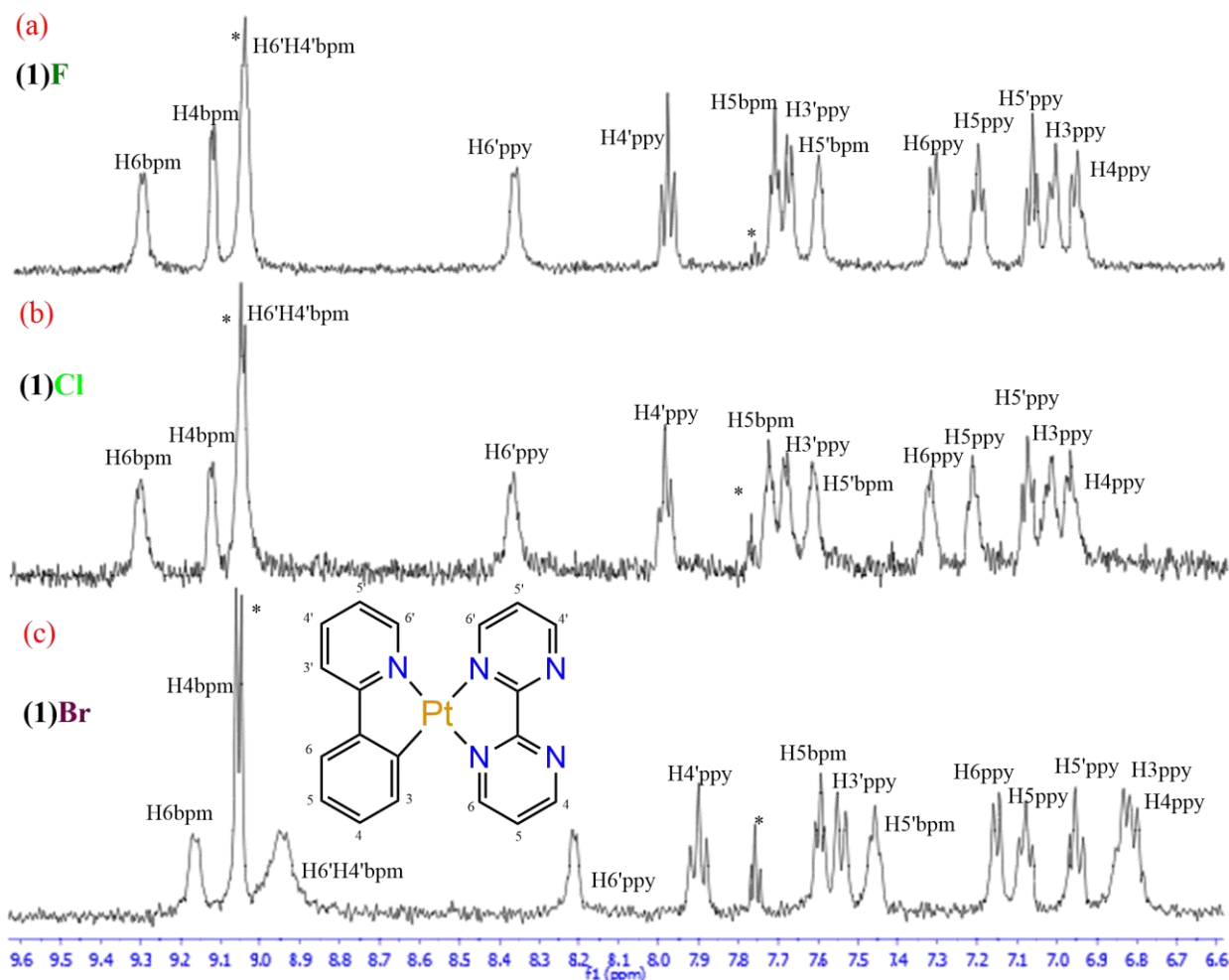
3.4.2. Απόδοση των σημάτων ^1H NMR των ενώσεων (1)X, X = F, Cl, Br.

Τα φάσματα ^1H NMR για τα σύμπλοκα (1)F, (1)Cl και (1)Br μελετήθηκαν στην μέγιστη δυνατή συγκέντρωση (5mM) σε διαλύτη D_2O (25°C και 65°C). Το σύμπλοκο του (1)I δεν καταστεί δυνατό να απομονωθεί καθώς φαίνεται να αντιδρά η πρόδρομη ένωση του (1)PF₆ με τα ιόντα ιωδίου και θα αναλυθεί σε επόμενη παράγραφο. Στα φάσματα των συμπλόκων αυτών εμφανίζονται πάλι 13 διακριτά σήματα συντονισμού που αντιστοιχούν στα πρωτόνια της ένωσης όπως στο σύμπλοκο (1)PF₆. Συνεπώς πρόκειται πάλι για 12 μη ισοδύναμα πρωτόνια κι ένα ζεύγος ισοδυνάμων πρωτονίων. Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων παρατίθενται στον πίνακα 3.2. Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών συμπλόκων ως προς τις χημικές μετατοπίσεις, ενώ μικρές και διαφορές μπορούν να αποδοθούν στα αντισταθμιστικά ιόντα και στη θερμοκρασιακή διαφορά για το (1)Br. Η απόδοση των κορυφών έγινε με τη βοήθεια φάσματος δύο διαστάσεων COSY.

Πίνακας 3.2. Χημικές μετατοπίσεις δ , σε ppm, των κορυφών ^1H NMR των πρωτονίων των συμπλόκων (1)X σε D_2O στους 298K για τα (1)F, (1)Cl και στους 338K (c) για το (1)Br και @ 500MHz σε σχέση με την μη ενταγμένη bpm στις ίδιες συνθήκες.

	Bipyrimidine						Phenylpyridine							
protons	H6	H5	H4	H6'	H5'	H4'	H6'	H5'	H4'	H3'	H3	H4	H5	H6
Free ligand	9.06	7.76	9.06	9.06	7.76	9.06	-	-	-	-	-	-	-	-
(1)F	9.3 +0.24	7.7 +0.04	9.13 +0.07	9.05 -0.01	7.59 -0.17	9.05 -0.01	8.36	7.04	7.97	7.67	6.98	6.92	7.18	7.28
(1)Cl	9.31	7.71	9.12	9.05	7.59	9.05	8.35	7.05	7.97	7.66	6.99	6.94	7.19	7.29
(1)Br	9.17	7.60	9.05	8.95	7.46	8.95	8.22	6.95	7.90	7.55	6.83	6.83	7.08	7.16

Παρατηρούμε ότι οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της διπυριμιδίνης εμφανίζουν μια ιδιαιτερότητα (εικόνα 3.4.). Τα πρωτόνια του πυριμιδινικού δακτυλίου που βρίσκονται στην απέναντι θέση ως προς τον δεσμό λευκοχρύσου-αζώτου της ppm βρίσκονται σε υψηλότερα πεδία σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη, ωστόσο τα πρωτόνια του πυριμιδινικού δακτυλίου στην απέναντι θέση ως προς τον φαινυλικό δακτύλιο βρίσκονται σε χαμηλότερα πεδία επαληθεύοντας την ένταξη της διπυριμιδίνης στον λευκόχρυσο. Ακόμη, εμφανίζονται νέες κορυφές σε σχέση με την ελεύθερη διπυριμιδίνη. Έτσι ο δακτύλιος της bpm που βρίσκεται απέναντι από τον πυριδινικό δακτύλιο της ppm εμφανίζει την αναμενόμενη συμπεριφορά σε σχέση με τη μετατόπιση των πρωτονίων του σε υψηλότερα ppm κατά την ένταξή του στο μεταλλικό κέντρο. Όμως για τον άλλο δακτύλιο της bpm που βρίσκεται απέναντι από τον δεσμό C-Pt η μετατόπιση των σημάτων των πρωτονίων σε χαμηλότερα ppm δεν είναι αναμενόμενη.



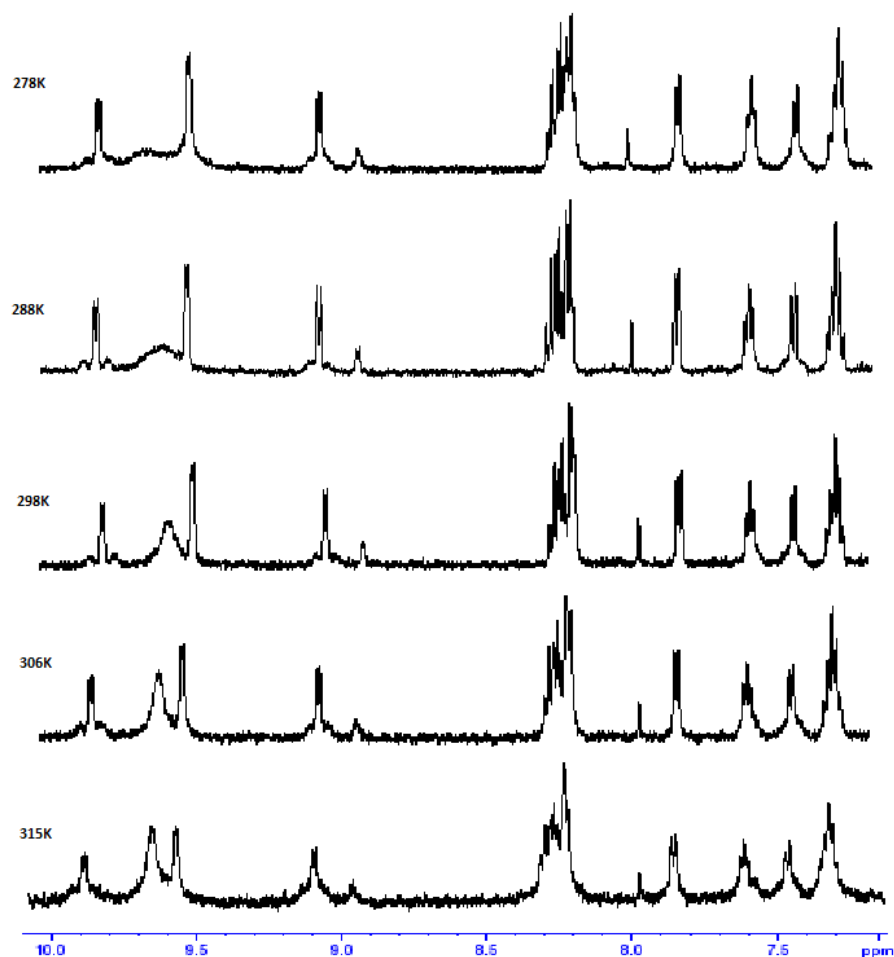
Εικόνα 3.4. Φάσμα ^1H NMR των συμπλόκων **(a)** **(1)F**, **(b)** **(1)Cl** σε D_2O στους 298K και **(c)** **(1)Br** σε D_2O στους 338K και @ 500MHz. (όπου * πρόκειται για μη ενταγμένη bpm)

3.5. Μελέτη της συμπεριφοράς του $[1]\text{PF}_6$ σε διάλυμα με NMR

3.5.1. Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στο σύμπλοκο $[1]\text{PF}_6$

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω το φαινόμενο της διαπλάτυνσης της κορυφής που αντιστοιχεί στα πρωτόνια $\text{H6}'\text{H4}'$ της διπυριμιδίνης (που ανήκουν στον πυριμιδινικό δακτύλιο που βρίσκεται απέναντι από τον δεσμό Pt-C), μελετήθηκε η συμπεριφορά $(1)\text{PF}_6$ συναρτήσει της θερμοκρασίας. Έτσι, λήφθηκε το φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $(1)\text{PF}_6$ σε συγκέντρωση 0.8mM (κορεσμένο διάλυμα), στις θερμοκρασίες, 5, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 38 και 42°C σε ακετόνη- d_6 ώστε να μελετηθεί η τιμή του $\Delta\nu_{1/2}$ της κορυφής που αντιστοιχεί στα $\text{H4}'$ και $\text{H6}'$. Στο συγκεκριμένο πείραμα, παρατηρήθηκε μια σταδιακή αύξηση του βαθμού διαλέπτυνσης της εν λόγω

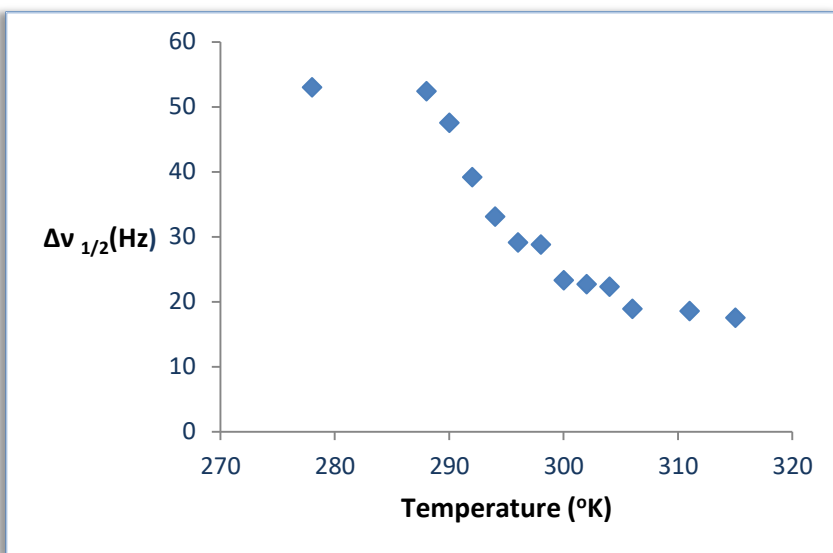
κορυφής με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η διαλέπτυνση της κορυφής με την αύξηση της θερμοκρασίας υποδηλώνει ότι το χημικό περιβάλλον γύρω από τα πρωτόνια αυτά γίνεται συνεχώς περισσότερο ομοιογενές. Μια πιθανή εξήγηση για τη χημική συμπεριφορά των πρωτονίων H6'H4' είναι η ρακεμοποίηση του (1)PF₆ λόγω της ασύμμετρης συμμετοχής σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Έτσι με την αύξηση της θερμοκρασίας οι διαμοριακοί δεσμοί καταστρέφονται και επανέρχεται η αρχική συμμετρία. Στην αντίθετη περίπτωση, κατά τη μείωση της θερμοκρασίας παρατηρείται μια σταδιακή διαπλάτυνση της κορυφής. Το γεγονός αυτό συμβαίνει διότι σε χαμηλότερη θερμοκρασία η κινητική των μορίων γίνεται πιο αργή. Στην εικόνα 3.5 παρατίθενται ενδεικτικά τα φάσματα ¹HNMR στις θερμοκρασίες 5,15,25,33 και 42°C που είναι εμφανής η διαλέπτυνση της κορυφής κατά την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ στην εικόνα 3.6 παρουσιάζεται το διάγραμμα της μεταβολής του Δν_{1/2} της κορυφής σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 3.5. Φάσματα ¹HNMR του συμπλόκου (1)PF₆ σε διαλύτη ακετόνη-d₆ @ 500MHz στις θερμοκρασίες 5,15,25,33 και 42°C.

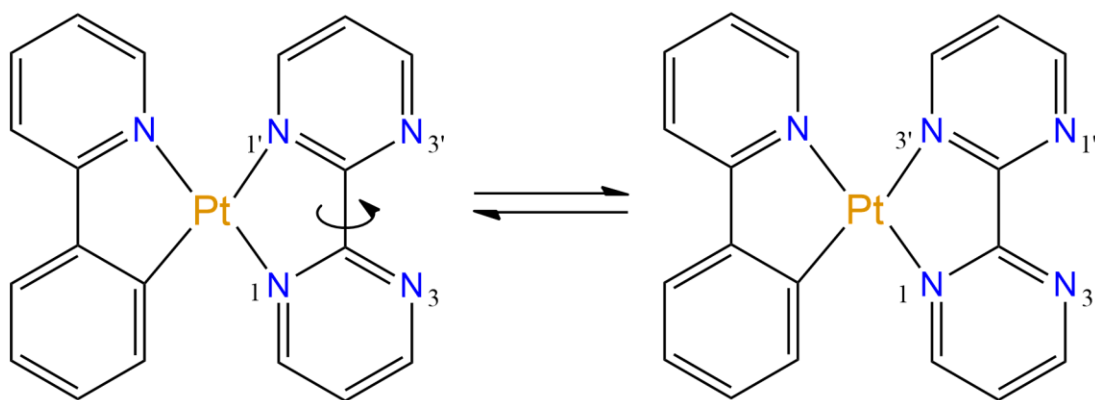
Πίνακας 3.3. Τιμές του $\Delta\nu_{1/2}$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για την ένωση (1)PF₆ σε ακετόνη-d₆ σε διάφορες θερμοκρασίες @ 500MHz.

$\Delta\nu_{1/2}(\text{Hz})$	Temperature(°K)
53,0	278
52,4	288
47,5	290
39,2	292
33,1	294
29,1	296
28,8	298
23,3	300
22,7	302
22,3	304
18,9	306
18,6	311
17,5	315



Εικόνα 3.6. Γραφική απεικόνιση του Πίνακα που δείχνει την μεταβολή της τιμής $\Delta\nu_{1/2}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Από τα φάσματα προκύπτει ότι εκτός από τις διαπλάτυνσεις ή διαλεπτύνσεις της κορυφής των πρωτονίων H4' και H6' δεν παρατηρείται ουσιαστικά εξάρτηση από τη θερμοκρασία για τις χημικές μετατοπίσεις των άλλων πρωτονίων της ένωσης. Αυτό σημαίνει ότι η όποια διεργασία σχετίζεται μόνο με τον δακτύλιο της πυριμιδίνης του brm που βρίσκεται απέναντι από τον δεσμό Pt-C_{ppp}. Είναι γνωστό από κρυσταλλικές δομές^{72,73,74,75,76} ότι ο δεσμός αυτός είναι σχετικά ασθενέστερος από τον αντίστοιχο του άλλου δακτυλίου της brm που βρίσκεται απέναντι από τον δεσμό Pt-N_{ppp}. Σε διάλυμα ακετόνης το γεγονός αυτό ενισχύεται για δύο λόγους. (i) Η χημική μετατόπιση του H6 βρίσκεται σε υψηλότερα πεδία από το H6' κατά 0.25ppm που σημαίνει ότι η απόσυρση ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το N1 είναι μεγαλύτερη από εκείνη του N1', άρα και ο δεσμός Pt-N1 είναι ισχυρότερος και (ii) η απουσία/αδυναμία μέτρησης στην περίπτωση του H6' σταθεράς $^3J_{\text{Pt-H}}$ μεγαλύτερης από το εύρος της κορυφής περίπου 18Hz που υποδηλώνει ασθενέστερο δεσμό από το Pt-N1 του οποίου εμφανώς το $^3J_{\text{Pt-H}}$ υπολογίστηκε στα 40Hz. Ακόμη, στο ανάλογο σύμπλοκο Pt(ppp)(brp) η σταθερά $^3J_{\text{Pt-H}}$ είναι πολύ μικρότερη για το H6' του ενός πυριδινικού δακτυλίου του brp. Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να υποθέσουμε ότι πιθανόν η brm μπορεί να εναλλάσσει τον δεσμό Pt-N1' με τον δεσμό Pt-N3' με ενδιάμεση κινητική στην κλίμακα χρόνου ^1H NMR σύμφωνα με το σχήμα:



Σχήμα 3.9. Απεικόνιση της εναλλαγής του δεσμού Pt-N1' με τον δεσμό Pt-N3'.

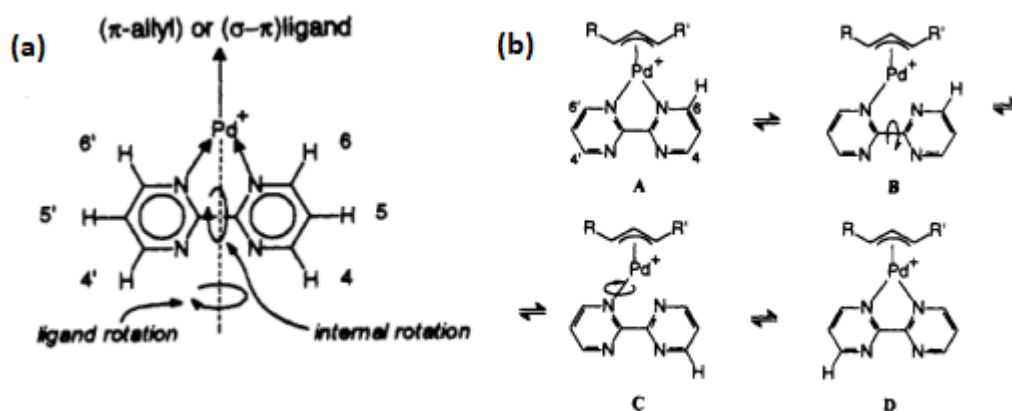
Η περιστροφή γύρω από τον δεσμό Pt-N1' μπορεί να γίνεται με ένα μηχανισμό που έχει προταθεί για π-αλλυλ και σ-π-αλλυλ σύμπλοκα του Pd με *brm*. Έτσι σε μια προσπάθεια δομικής ανάλυσης των π-αλλυλ και σ-π-αλλυλ συμπλόκων του Pd χρησιμοποιήθηκε ως εργαλείο η εισαγωγή συμμετρικών ετεροαρωματικών υποκαταστατών τύπου *bpy*, *rhen*, και *brm* προκειμένου να μελετηθεί η ισομερίωση *syn-anti* των αλλυλικών ομάδων. Στην ουσία όταν ο χηλικός NN υποκαταστάτης ή η αλλυλική-ομάδα είναι μη συμμετρικό μόριο, τότε είναι ορατή η περιστροφή του υποκαταστάτη με τη τεχνική NMR. Αυτό συμβαίνει, διότι διαταράσσεται η ισοδυναμία των πρωτονίων της *brm* και στα πρωτονιακά φάσματα οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων τους διαφοροποιούνται. Το ίδιο συμβαίνει και στο σύμπλοκο (1)PF₆ καθώς φέρει τη *ppy* στο μόριό του και ως εκ τούτου δεν πρόκειται για συμμετρική ένωση.

Ο μηχανισμός περιστροφής του υποκαταστάτη δεν έχει αποσαφηνιστεί ωστόσο πιθανές εκδοχές είναι οι εξής:

- 1) Ψεύδοπεριστροφή- τύπος πενταυποκατεστημένου συμπλόκου
- 2) Μονοενταγμένου χηλικού υποκαταστάτη σε τριενταγμένο σύμπλοκο
- 3) Περιστροφή του M-π-άλλυλο τμήματος, που δεν είναι η δική μας περίπτωση

Στο άρθρο τους ο Backvall και οι συνεργάτες του⁵², παρουσίασαν έναν ιδιαίτερο μηχανισμό της *brm*, κατά τον οποίο αν θεωρηθεί ο άξονας π-αλλυλ-Pd σταθερός, τότε ο μόνος λόγος να είναι χημικά μη ισοδύναμα τα πρωτόνια της *brm* είναι μέσω ενός μηχανισμού περιστροφής υποκαταστάτη (ως προς τον άξονα π-αλλυλ-υποκαταστάτη-Pd) και ενδομοριακής περιστροφής στον υποκαταστάτη (κατά μήκος του άξονα C2-C2' που συνδέει τους δύο πυριμιδινικούς δακτυλίους). Αν δεχτούμε ότι ο μηχανισμός αυτός που προτείνει η ερευνητική ομάδα αληθεύει, τότε θα δικαιολογούσε απόλυτα την ισοδυναμία των H4' και H6' της *brm* στο (1)PF₆ αν πραγματοποιούνται

μόνο τα στάδια Α και Β, δηλαδή διάσπαση δεσμού Pt-N → internal rotation → ανασχηματισμός του δεσμού Pt-N. Υπάρχει η πιθανότητα το ενδιάμεσο στάδιο να περιλαμβάνει ένα τριενταγμένο σύμπλοκο Pt σχήματος **T**, είτε να σχηματίζεται ένα σχεδόν τετραενταγμένο ενδιάμεσο μέσω μιας ασθενούς ένταξης ατόμων δοτών, προκειμένου να διατηρηθεί η γεωμετρία του συμπλόκου. Θα μπορούσε, να υπάρχει ασθενής ένταξη είτε μορίων ακετόνης μέσω του O, είτε του αντισταθμιστικού PF_6^- μέσω των ατόμων F. Είναι γνωστό πως η ακετόνη και τα ανιόντα PF_6^- δεν έχουν την τάση να σχηματίζουν δεσμούς ένταξης με τα μέταλλα μετάπτωσης. Και πράγματι όπως θα αναλυθεί παρακάτω δεν πρόκειται για δεσμό ένταξης ή για παγιδεύσιμα προϊόντα, αλλά για αλληλεπιδράσεις που επί της ουσίας διατηρούν τη γεωμετρία σταθερή μέχρι το άτομο του αζώτου να είναι ξανά διαθέσιμο για να σχηματιστεί ο δεσμός ένταξης με τον Pt. Ακόμη μια πιθανή περίπτωση θα ήταν η ένταξη ατόμου N άλλης μονάδας συμπλόκου εξ αιτίας μιας προσωρινής αύξησης της βασικότητας του διαλύματος. Δηλαδή, όταν λαμβάνει χώρα περιστροφή του δακτυλίου της bpm σε απέναντι θέση ως προς τον φαινυλικό της ppy, διατίθενται τρία άτομα N για τον σχηματισμό δεσμού ένταξης. Συνεπώς, μπορεί δύο μονάδες συμπλόκου (**1**) να προσεγγίζουν η μια την άλλη με τρόπο τέτοιο ώστε, όταν συμβαίνει αυτή η περιστροφή, να δημιουργούνται στιγμιαία διμεταλλικές οντότητες μέσω διαμοριακής ένταξης ελεύθερων ατόμων N στην πλέον κενή θέση του Pt, ώστε να διατηρηθεί η γεωμετρία των συμπλόκων σταθερή, μέχρι να ανασχηματιστεί ο δεσμός Pt-N. Σύμφωνα και με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα που θα δούμε στην παράγραφο 3.8 οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων είναι ισχυρές καθώς υπάρχουν Pt-Pt και π-π αλληλεπιδράσεις, επομένως είναι πιθανό λόγω της χωρικής εγγύτητας να λάβει χώρα μια τέτοιου τύπου αλληλεπίδραση μεταξύ των μονάδων του συμπλόκου. Ακόμα, από την κρυσταλλογραφία δεν υπάρχει αμφιβολία ότι η ένταξη που λαμβάνει χώρα για τη bpm γίνεται μέσω η²-ένταξης των δύο αζώτων



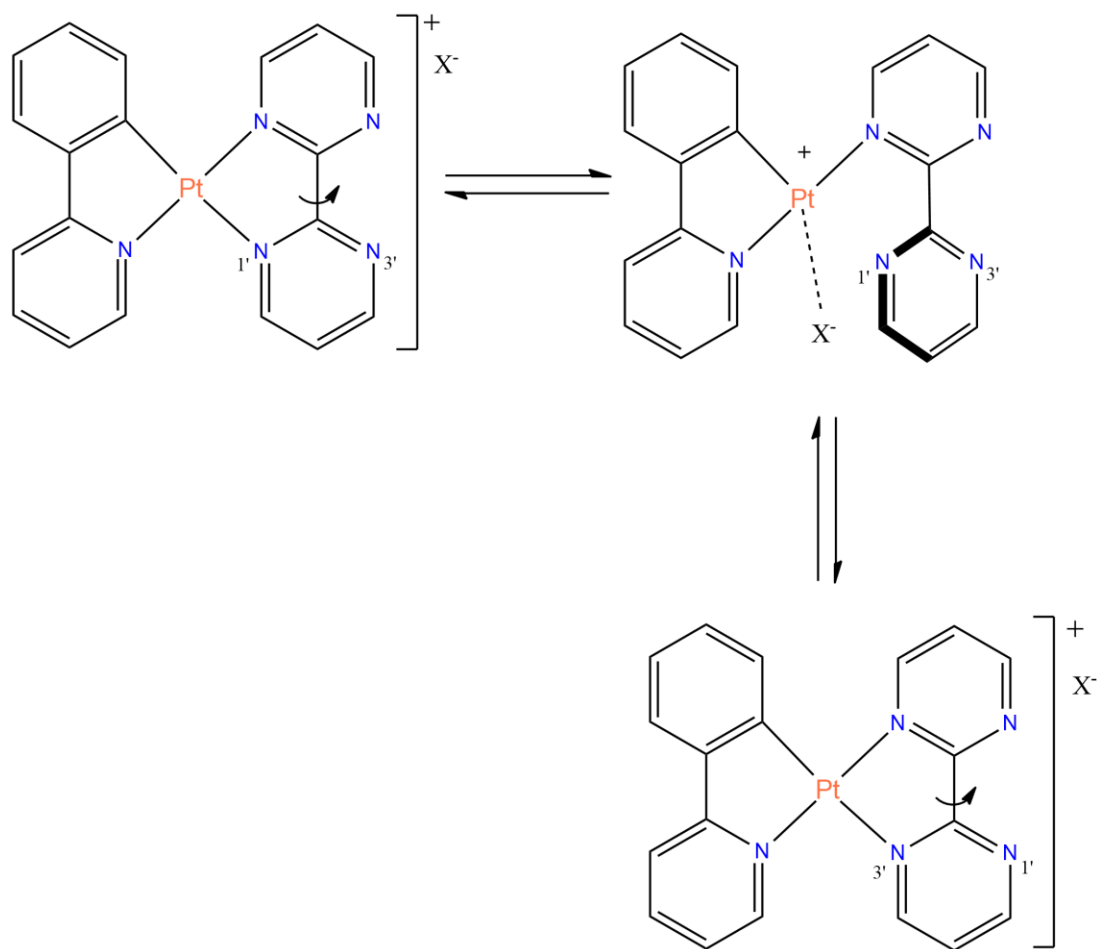
Εικόνα 3.7. (α) Σχηματική απεικόνιση της περιστροφής του υποκαταστάτη bpm κατά μήκος του άξονα που διέρχεται από το παλλάδιο και το κέντρο του δεσμού C2-C2', και της ιδιοπεριστροφής του υποκαταστάτη bpm κατά μήκος του δεσμού C2-C2'. **(β)** Προτεινόμενος μηχανισμός περιστροφής του υποκαταστάτη bpm στα π-αλλυλ και σ-π-αλλυλ σύμπλοκα του παλλαδίου. Αναπαραγωγή από την αναφορά [52].

Το ερώτημα που γεννάται στα περισσότερα άρθρα των π-αλλυλ-παλλάδο συμπλόκων, είναι αν περιστρέφεται ο χηλικός NN υποκαταστάτης ή ο π-άλλυλο υποκαταστάτης⁷⁷. Είναι γνωστό ότι πολλά αλλυλικά σύμπλοκα εμφανίζουν δυναμική συμπεριφορά στη κλίμακα χρόνου NMR, και συνήθως αυτό σχετίζεται με διαδικασίες ισομερίωσης $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ ⁷⁸. Παραδείγματος χάριν στην ένωση $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{MeO-MOP})]$ λαμβάνει χώρα μηχανισμός ισομερίωσης της αλλυλικής ομάδας⁷⁹. Αντίθετα στην ένωση $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{15})(2\{(\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-py}\})]^+$ δεν υπήρχε ισομερίωση $\eta^3\text{-}\eta^1$ ⁸⁰. Συνεπώς, με δεδομένο ότι η π-αλλυλομάδα δεν περιστρεφόταν, τα βήματα του μηχανισμού που εξηγούσαν καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα ήταν (α) διάσπαση ενός δεσμού Pd-N (β) περιστροφή του εναπομείναντος δεσμού Pd-N (γ) ισομερίωση του ενδιαμέσου *T*-σχήματος και (δ) ανασχηματισμός του δεσμού Pd-N. Ο τεσσάρων σταδίων μηχανισμός φαίνεται χρονικά ασύμφορος, όμως συνάδει με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται. Ωστόσο τα αποτελέσματα μπορούν να αιτιολογηθούν μέσω μηχανισμού αλλυλικής περιστροφής ή μια χλωρο-ανιονικά (Cl^-) καταλυόμενη ισομερίωση μέσω πενταυποκατεστημένων χημικών ενδιαμέσων.

Ο μηχανισμός της περιστροφής του NN-χηλικού υποκαταστάτη φαίνεται να ερμηνεύει τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης που έγινε από την ερευνητική ομάδα του Romeo και των συνεργατών του^{81,82}. Η ερευνητική ομάδα παρουσίασε μια εκτεταμένη μελέτη γύρω από το φαινόμενο περιστροφής των NN χηλικών υποκαταστατών για μια σειρά συμπλόκων του λευκοχρύσου, με γενική μορφή $[\text{Pt}(\text{dmphe})_2(\text{Me})(\text{PR}_3)]^+$ με διάφορα αντισταθμιστικά ιόντα. Κατά τη μελέτη τους φαίνεται ότι ο πιθανότερος μηχανισμός που λαμβάνει χώρα είναι είτε ενός τετραενταγμένου ενδιαμέσου στο οποίο συμμετέχει το αντισταθμιστικό ιόν, ενώ ο χηλικός υποκαταστάτης βρίσκεται μονοενταγμένος, είτε μέσω ενός πενταυποκατεστημένου ενδιαμέσου. Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι διαλύτες και τα αντισταθμιστικά ιόντα, είναι καθοριστικής σημασίας. Για παράδειγμα όταν χρησιμοποιήθηκαν ογκώδη μη εντασσόμενα ανιόντα, το ενδιαμέσο προϊόν σταθεροποιούνταν αποτελεσματικότερα με μια πολύ ασθενή ένταξη μορίων διαλύτη ή αντισταθμιστικών ιόντων. Ακόμα κι αν επρόκειτο για χλωροφόρμιο και εξάφθοροφωσφορικά, γινόταν ασθενής ένταξη ώστε να διατηρηθεί η γεωμετρία του συμπλόκου, μέχρις ότου να γίνει η ισομερίωση και ο ανασχηματισμός του δεσμού. Αντίθετα, όταν χρησιμοποιήθηκαν ως αντισταθμιστικά ιόντα που έχουν την ικανότητα να ενταχθούν, τότε παρατηρούνταν απόσπαση της dmphe και αντικατάσταση αυτής από τα ιόντα. Κάτι παρόμοιο παρατηρείται και στην περίπτωση του συμπλόκου **(1)** PF_6 , όχι όμως στον ίδιο βαθμό. Δηλαδή, δεν έχει παρατηρηθεί στην περίπτωση των αλογονοπαραγώγων να λαμβάνει χώρα αυτό το φαινόμενο, παρά μόνο όταν τα σύμπλοκα της μορφής **(1)**X βρέθηκαν σε εντασσόμενο διαλύτη, όπως στο dmsο. Τέλος, ένας σημαντικός παράγοντας φαίνεται να είναι οι αποστάσεις δεσμών του εκάστοτε μετάλλου και των αζώτων του NN, χηλικού υποκαταστάτη. Όπως παρατήρησαν και οι ερευνητές, με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφίας, τα μεγάλα μήκη δεσμών κατέστησαν δυνατό να λάβει χώρα αυτός ο μηχανισμός της διάσπασης και ανασχηματισμού του δεσμού Pt-N. Πράγματι, και στην ένωση **(1)** PF_6 παρατηρείται

ότι οι αποστάσεις δεσμών Pt-N της *brm* είναι αρκετά μεγάλες, σε σχέση με εκείνες της βιβλιογραφίας (παράγραφος 3.8). Συνεπώς, ενισχύεται έτι περισσότερο η υπόθεση περί διάσπασης του δεσμού Pt-N και περιστροφής του πυριμιδινικού δακτυλίου στην ένωση (**1**)PF₆.

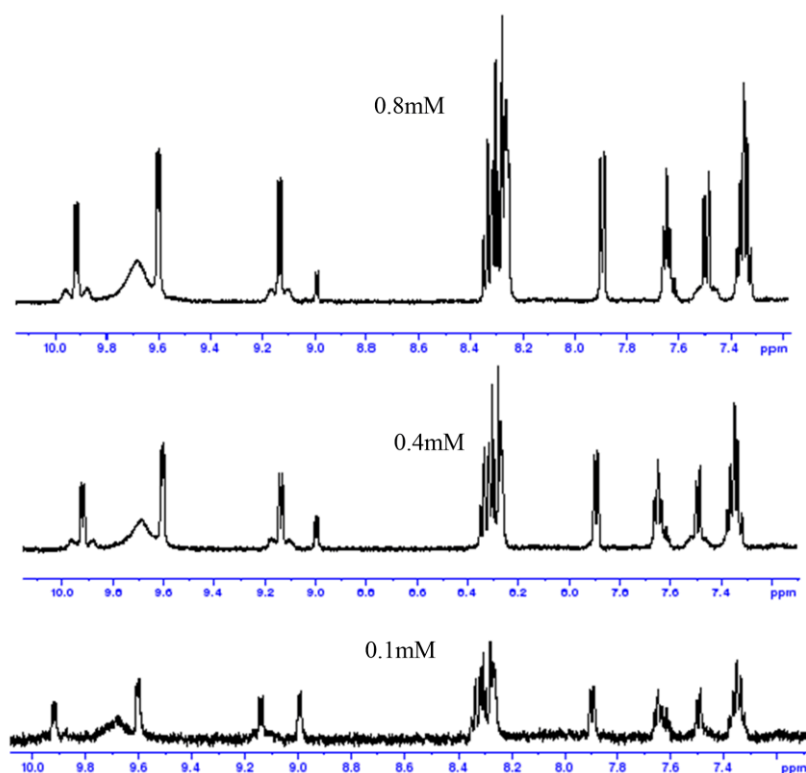
Επομένως, μπορούμε να περιγράψουμε ένα πιθανό μηχανισμό όπως φαίνεται στο σχήμα 3.10 που να εξηγεί την ισοδυναμία των πρωτονίων H4' και H6' της *brm*. Ο μηχανισμός αποτελείται από τρία στάδια, (I) διάσπαση του δεσμού Pt-N (II) ενδομοριακή περιστροφή κατά μήκος του δεσμού C2-C2' της *brm* ενώ παράλληλα καταλαμβάνεται η τέταρτη θέση ένταξης του Pt από μόρια X⁻ ώστε να διατηρηθεί η γεωμετρία της ένωσης. Τα μόρια X όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο είναι είτε μόρια διαλύτη είτε αντισταθμιστικά ιόντα είτε άτομα N από μια δεύτερη μονάδα συμπλόκου (**1**)PF₆. (III) ανασχηματισμός του δεσμού Pt-N.



Σχήμα 3.10. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού περιστροφής του υποκαταστάτη *brm* με το σχηματισμό του τριενταγμένου συμπλόκου του Pt ως ενδιάμεσο, που σταθεροποιείται μέσω ασθενούς αλληλεπίδρασης μορίων διαλύτη, αντισταθμιστικών ιόντων ή μιας δεύτερης μονάδας συμπλόκου.

3.5.2. Μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης στο σύμπλοκο [1]PF₆

Στη συνέχεια μελετήθηκε η μεταβολή της χημικής μετατόπισης των πρωτονίων του συμπλόκου (1)PF₆ συναρτήσει της συγκέντρωσης προκειμένου να διαπιστωθεί αν η συγκέντρωση του συμπλόκου δημιουργεί νανοσυσσωματώματα όπως έχει παρατηρηθεί σε άλλες περιπτώσεις. Η μελέτη διεξάχθηκε αρχίζοντας από το κορεσμένο διάλυμα της ένωσης (0.8mM) και με διαδοχικές αραιώσεις σε 0.4mM και 0.1mM στους 298K. Όπως φαίνεται στην εικόνα 3.8 η διαδοχική αρραίωση του αρχικού διαλύματος δεν επιφέρει πρακτικά καμία μεταβολή στις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της ένωσης. Αυτό συμβαίνει καθώς με την αύξηση της συγκέντρωσης δεν αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις συσώρευσης των αρωματικών δακτυλίων ή αλλιώς δεν δημιουργούνται νανοσυσσωματώματα (nanoaggregates). Ανάλογα συμπεράσματα έχουν αναφερθεί για το σύμπλοκο [Pt(ppy)(bpy)]PF₆. (M. Georgianou et al. in preparation)



Εικόνα 3.8. Φάσματα ¹HNMR του συμπλόκου (1)PF₆ σε διαλύτη ακετόνη-d₆ με συγκέντρωση διαλύματος 0.8mM, 0.4mM και 0.1mM στους 298K και @ 500MHz.

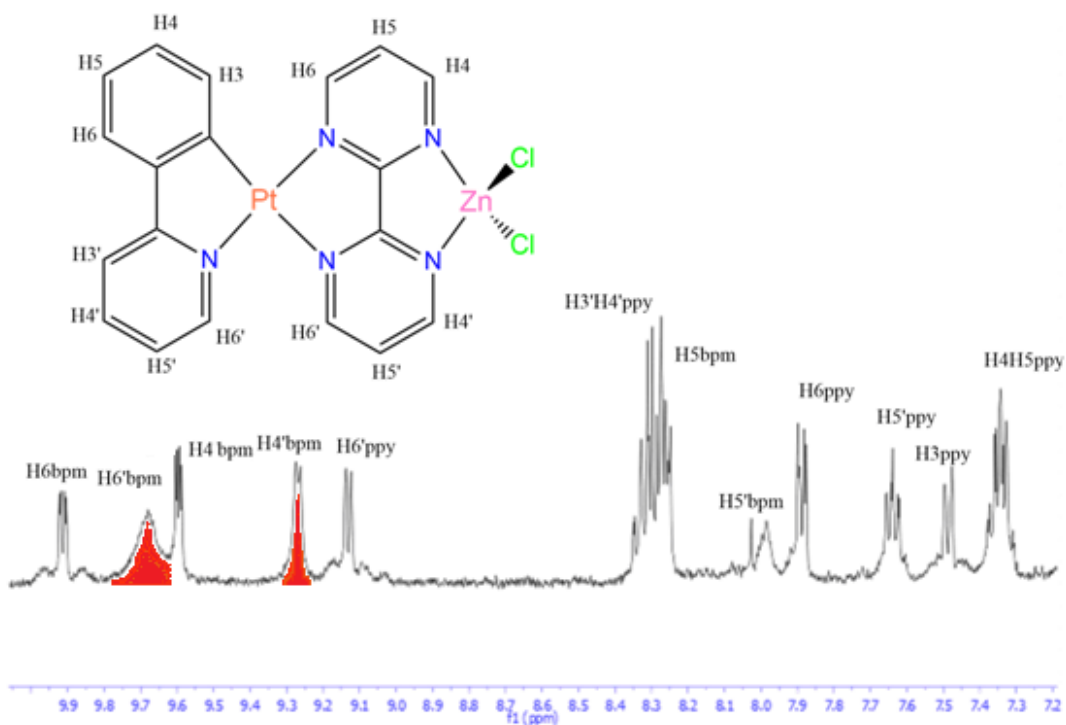
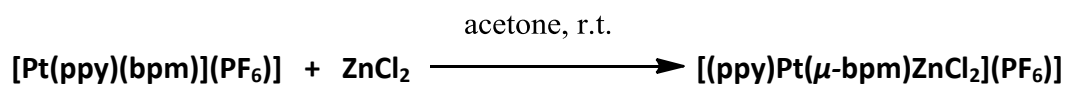
3.5.3. Μελέτη της συμπεριφοράς του $[1]PF_6$ σε διάλυμα με NMR μέσω ένταξης M (Ag, Zn) στα ελεύθερα ιμινο-άζωτα της b_{hm}.

Προκειμένου να συλλεχθούν περισσότερα στοιχεία για τον μηχανισμό που λαμβάνει χώρα, έγιναν κάποιες προσπάθειες σχηματισμού διμεταλλικών συμπλόκων και λήφθηκαν τα πρωτονικά φάσματα *in situ*. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν είχαν ως στόχο την παρεμπόδιση της περιστροφής του πυριμιδινικού δακτυλίου μέσω της ένταξης ενός δεύτερου μεταλλικού κέντρου στα ελεύθερα άζωτα της b_{hm}. Η επιλογή των μεταλλικών ιόντων που χρησιμοποιήθηκαν δεν έγινε τυχαία. Ο Zn^{2+} χρησιμοποιήθηκε διότι, το ιόν Zn^{2+} είναι μικρότερο σε σχέση με τα ογκώδη μέταλλα μετάπτωσης της 3^{ης} σειράς του περιοδικού πίνακα για να ενταχθεί εύκολά, είναι d^{10} και επομένως είναι κινητικά ευκίνητο, ενώ υπάρχουν στη βιβλιογραφία πολλές ενώσεις του Zn^{2+} με δεσμούς ένταξης με ιμινο-άζωτα^{83,84,85}. Η χρήση του Pt^{2+} για τον σκοπό αυτό συνήθως οδηγούσε σε δυσδιάλυτες ενώσεις ή σε απόσπαση της b_{hm} από το αρχικό σύμπλοκο $(1)PF_6$ όπως διαπιστώσαμε στην περίπτωση του $PtCl_2(dmsO)_2$. Ακόμη διαπιστώσαμε ότι τα ιόντα Ag^+ δίνουν προϊόν που ήταν δυσδιάλυτο σε διάλυμα ακετόνης.

3.5.3.1. Αντίδραση του $(1)PF_6$ με $ZnCl_2$ σε ακετόνη- d_6 .

Αρχικά, πραγματοποιείται η αντίδραση του συμπλόκου $(1)PF_6$ με $ZnCl_2$ σε αναλογία 1:1 σε 500 μ l ακετόνης- d_6 . Όπως βλέπουμε στο πρωτονικό φάσμα (εικόνα 3.9) εμφανίζονται δύο νέες κορυφές που αποδίδονται στα πρωτόνια H4' και H5' του πυριμιδινικού δακτυλίου, που βρίσκονται σε απέναντι θέση από τον φαινυλικό της r_{py}. Ωστόσο, η διαπλατυσμένη κορυφή παραμένει, παρόλο που από την ολοκλήρωση των κορυφών είναι ξεκάθαρο ότι αντιστοιχεί ένα πρωτόνιο σε αυτή. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν σύμπλοκες ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης όπου εμφανίζονται διαπλατυσμένες οι κορυφές της b_{hm} και πιθανότατα οφείλεται στην ανταλλαγή του N3 με το N1. Στην παράγραφο 3.6 θα δούμε ότι στα σύμπλοκα $(1)PF_6$ και $(1)F$, που μελετώνται σε $dmsO-d_6$, μόνο οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πρωτόνια της b_{hm} εμφανίζουν έντονη διαπλάτυνση, γεγονός που υποδηλώνει ίσως μια λιγότερο σταθερή ένταξη. Συνδυαστικά, με το γεγονός ότι στο φάσμα NOESY του $(1)PF_6$ εμφανίζονται διασταυρούμενες κορυφές οι οποίες μπορούν να ερμηνευτούν μόνο μέσω ενός μηχανισμού περιστροφής του b_{hm} μπορούμε να δικαιολογήσουμε γιατί και στην ακετόνη εμφανίζονται διαπλατυσμένες κορυφές. Δηλαδή, παρ' όλο που φαίνεται να λαμβάνει χώρα ένταξη του ψευδαργύρου μέσω N3' και N3 παρατηρούμε ότι οι κορυφές που αντιστοιχούν στα H6' b_{hm} H4' b_{hm} και H5' b_{hm} είναι διαπλατυσμένες πιθανόν λόγω της κινητικής ευκινήσιμης του ιόντος του ψευδαργύρου. Να σημειωθεί ότι πέραν των πρωτονίων που σχετίζονται άμεσα με τον ψευδάργυρο, δεν παρατηρείται καμία σημαντική μεταβολή όσον αφορά τις χημικές μετατοπίσεις των υπόλοιπων πρωτονίων της ένωσης.

Συνεπώς, με βάση τα παραπάνω μπορούμε να γράψουμε την αντίδραση:



Εικόνα 3.9. Το φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου (1) PF_6 κατόπιν προσθήκης ZnCl_2 με απόδοση των σημάτων στα αντίστοιχα πρωτόνια, σε διαλύτη ακετόνη- d_6 @ 500MHz στους 298 K. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζεται η μεταβολή της κορυφής $\text{H4}'$ της bpm από τα 9.67ppm στα 9.28ppm.

Πίνακας 3.1. Χημικές μετατοπίσεις δ , σε ppm, των κορυφών ^1H NMR των πρωτονίων του συμπλόκου $(1)\text{PF}_6$ σε ακετόνη- d_6 στους 298K και @ 500MHz σε σχέση με τους μη ενταγμένους υποκαταστάτες και κατόπιν ένταξης του ZnCl_2 στις ίδιες συνθήκες.

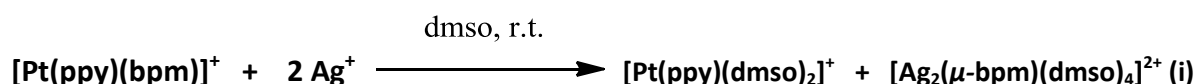
	bipyrimidine						phenylpyridine							
protons	H6	H5	H4	H6'	H5'	H4'	H6'	H5'	H4'	H3'	H3	H4	H5	H6
Free ligands	9.04	7.66	9.04	9.04	7.66	9.04	8.68	7.29	7.82	7.88	7.49	7.43	7.49	8.14
Complex $(1)\text{PF}_6$	9.91 (d)	8.25 (m)	9.59 (d)	9.67 (broad)	8.25 (m)	9.67 (broad)	9.12 (d)	7.63 (t)	8.32 (m)	8.29 (m)	7.47 (d)	7.33 (t)	7.33 (t)	7.88 (d)
Bimetallic complex	9.91 (dd)	8.25 (m)	9.59 (dd)	9.67 (broad)	7.98 (broad)	9.28 (d)	9.12 (d)	7.63 (t)	8.32 (m)	8.29 (m)	7.47 (d)	7.33 (m)	7.33 (m)	7.88 (d)

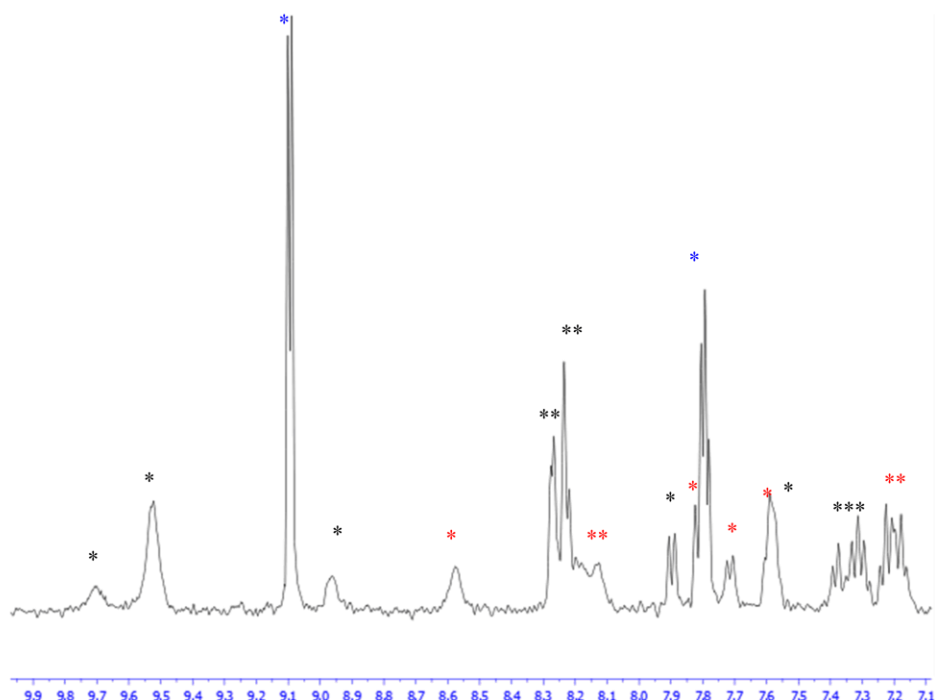
3.5.3.2. Αντίδραση του $(1)\text{PF}_6$ με AgNO_3 σε ακετόνη- d_6 .

Σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιήθηκε η αντίδραση του συμπλόκου $(1)\text{PF}_6$ με AgNO_3 σε διάλυμα ακετόνης- d_6 . Το διάλυμα αποχρωματίζεται πλήρως ενώ καταβυθίζεται κόκκινο ίζημα. Εφόσον, το προϊόν της αντίδρασης είναι υπό μορφή ιζήματος έγινε λήψη του πρωτονιακού φάσματος αυτού σε $\text{dmsO}-\text{d}_6$ ώστε να κατανοήσουμε την αντίδραση που έλαβε χώρα.

Από το φάσμα ^1H NMR της ένωσης σε $\text{dmsO}-\text{d}_6$ παρατηρείται ο σχηματισμός του προϊόντος διάσπασης $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{dmsO})_2]^+$, όπως θα αναλυθεί στην παράγραφο 3.6.1 για τα σύμπλοκα $(1)\text{PF}_6$ και $(1)\text{F}$, που είναι σχεδόν ταυτόσημα. Ωστόσο, οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της bpm βρίσκονται σε χαμηλότερα πεδία σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Αναλυτικότερα, οι κορυφή που αντιστοιχεί στα πρωτόνια σε α θέση ως προς τα άτομα αζώτου, εμφανίζεται σε χαμηλότερα πεδία κατά 0.1ppm, ενώ η κορυφή που αντιστοιχεί στα πρωτόνια του C5 και C5' εμφανίζεται σε χαμηλότερα πεδία κατά 0.15ppm. Οπότε είναι πιθανό να σχηματίζεται το διμεταλλικό σύμπλοκο της bpm με άργυρο και dmsO .⁶⁰

Θα μπορούσαμε να γράψουμε την αντίδραση





Εικόνα 3.10. Το φάσμα ^1H NMR του προϊόντος της αντίδρασης (i), με απόδοση των σημάτων στα αντίστοιχα πρωτόνια, σε διαλύτη dmsd-d_6 @ 500MHz στους 298 K. Με * είναι τα πρωτόνια του συμπλόκου (1) PF_6 που παραμένει αναλλοίωτο. Με * είναι τα πρωτόνια της ενταγμένης στον άργυρο bpm στον ίδιο διαλύτη. Με * είναι τα πρωτόνια του προϊόντος διάσπασης του συμπλόκου του λευκοχρύσου, που προκύπτει από την αντίδραση με μόρια διαλύτη. (Κάθε αστέρι επί της ουσίας αντιστοιχεί σε ένα διαφορετικό πρωτονιακό σήμα)

Πίνακας 3.5. Χημικές μετατοπίσεις δ , σε ppm, των κορυφών ^1H NMR των πρωτονίων του συμπλόκου $[\text{Pt}(\text{ppy})((\text{CD}_3)_2\text{SO})_2](\text{NO}_3)$ (2) NO_3 σε dmsd-d_6 στους 298K και @ 500MHz.

	H6'	H5'	H4'	H3'	H3	H4	H5	H6
(2) NO_3	8.58	8.2	8.13	7.82	7.72	7.61	7.22	7.17

3.6. Δραστικότητα του dmsο έναντι των συμπλόκων του τύπου [Pt(ppy)(bpm)]X, X=PF₆, F, Cl, και Br.

Μετά το 1970 δημοσιεύθηκε μεγάλος αριθμός μελετών προκειμένου να καταδειχθεί μια σειρά ιδιομορφιών ως προς τη συμπεριφορά υποκατεστημένων σουλφοξειδίων με μέταλλα της ομάδας του λευκοχρύσου. Οι υποκαταστάτες αυτού του τύπου δεσμεύονται στο ιόν του Pt(II) μέσω του ατόμου του θείου, εκτός αν για στερικούς λόγους παρεμποδίζεται, οπότε λαμβάνει χώρα ένταξη μέσω οξυγόνου⁸⁶. Το dmsο είναι μια από τις κατεχοχήν μελετημένες ενώσεις γύρω από το θέμα αυτό ενώ ταυτόχρονα χρησιμοποιείται συχνά ως διαλύτης για πληθώρα συμπλόκων και οργανομεταλλικών ενώσεων του Pt^{87,88}. Ωστόσο, ένα σύνθηδες φαινόμενο κατά την μελέτη των ενώσεων του λευκοχρύσου σε dmsο είναι η ένταξής του στο άτομο του λευκοχρύσου⁸⁹ με ότι αυτό συνεπάγεται για τη σταθερότητα του συμπλόκου. Αυτό συμβαίνει διότι ο λευκόχρυσος όντας ένα μαλακό οξύ κατά Lewis έχει την τάση να σχηματίζει δεσμούς ένταξης με μαλακές βάσεις, οδηγώντας έτσι σε ταχύτατη ανταλλαγή υποκαταστατών στα σύμπλοκα αυτά^{90,91}. Συνήθως στη βιβλιογραφία αναφέρεται πως όταν ενώσεις της μορφής PtLCl₂ (L=en, (N-Me)_x-en, x=1-4) διαλυθούν στο dmsο λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση των υποκαταστατών χλωρίου από μόρια διαλύτη.⁹²

Ωστόσο, η απόσπαση ενός NN' χηλικού αρωματικού υποκαταστάτη διμίνης από το μεταλλικό κέντρο του λευκοχρύσου έχει αναφερθεί σπανίως στην βιβλιογραφία. Πριν δύο δεκαετίες αναφέρθηκε ότι τα σύμπλοκα του τύπου PtCl₂L (L = 2,2'-διπυριδυλ-3,3'-δικαρβοξυλικό οξύ ή 3,3'-διμεθυλολ-2,2'-διπυριδίνη) «χάνουν» τον χηλικό υποκαταστάτη L, έπειτα από τη διάλυσή τους σε dmsο^{93,94,95}. Στα σύμπλοκα αυτά βρέθηκε ότι υπάρχει απόκλιση της επιτεδότητας του αρωματικού υποκαταστάτη, γεγονός που οδηγεί στην εύκολη αποδέσμευσή του από τον λευκόχρυσο.

Ακόμη μια γνωστή περίπτωση που δημοσιεύθηκε πρόσφατα από το εργαστήριο μας αφορά στην αποδέσμευση των υποκαταστατών pqa (2-(2'-πυριδυλ)κινόξαλίνη), pbqa (2,(2'-πυριδυλ)βενζο[g]κινόξαλίνη) και pqa (2,(2'-πυριδυλ)κινόλίνη), κατά την αντίδραση των συμπλόκων της μορφής [PtLCl₂] με dmsο. Οι κρυσταλλικές δομές των τριών αυτών συμπλόκων έδειξαν μια σημαντική παραμόρφωση της επίπεδης γεωμετρίας γεγονός που ευνοεί τη διάσπαση τους και τη δημιουργία του συμπλόκου *cis*-[Pt(dmsο-d₆)₂Cl₂] και του ελεύθερου υποκαταστάτη⁹⁶. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ο υποκαταστάτης 2,2'-διπυριμιδίνη δεν αποδεσμεύεται σε όλες τις περιπτώσεις στον ίδιο βαθμό.

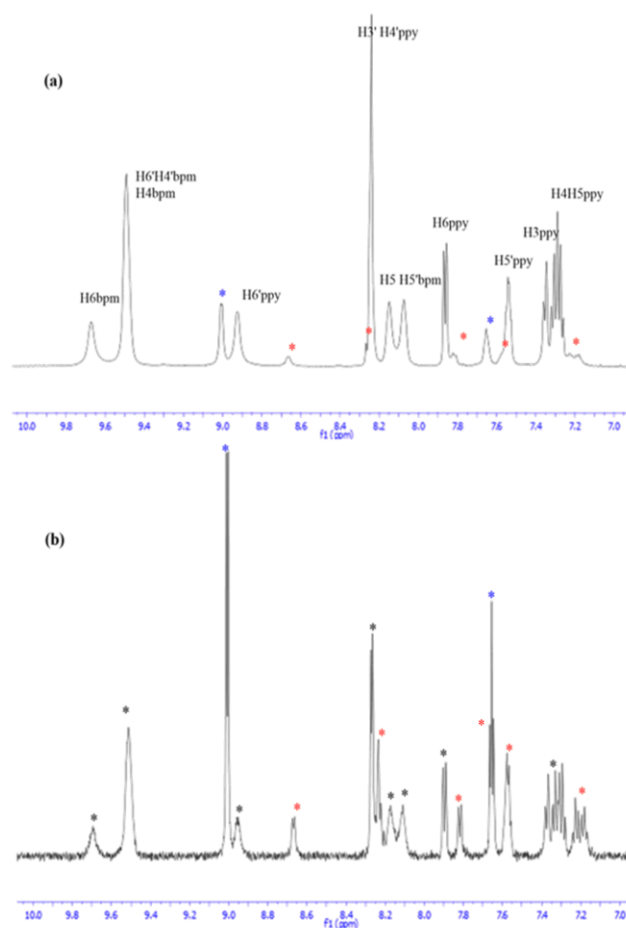
Κατά τη διάλυση συμπλόκων της μορφής [Pt(ppy)(bpm)]X, (X = F, Cl, Br και PF₆) σε dmsο-d₆ με σκοπό τη λήψη φασμάτων ¹H NMR παρατηρήθηκε ότι η δομή όλων τους διαταράσσεται. Στα προϊόντα των αντιδράσεων παρατηρούνται οι κορυφές της ελεύθερης bpm και οι κορυφές των νέων συμπλόκων. Έτσι, σε μια προσπάθεια καλύτερης κατανόησης του φαινομένου μελετήθηκε η δραστικότητα του dmsο έναντι αυτών των συμπλόκων.

3.6.1. Τα σύμπλοκα (1) PF₆ και (1)F σε dmsο

Κατά τη μελέτη του συμπλόκου (1)PF₆ σε dmsο-d₆ με φασματοσκοπία NMR, λαμβάνεται το πρωτονιακό φάσμα του πυκνού διαλύματος (εικόνα 3.11a) όπου διακρίνονται 9 διαφορετικά σήματα συντονισμού για το (1)PF₆ που παραμένει αναλλοίωτο, τα οποία αντιστοιχούν στα 14 πρωτόνια της ένωσης, και έξι επιπλέον σήματα τα οποία αντιστοιχούν στο προϊόν διάσπασης. Μετά από αραίωση του αρχικού δείγματος (50ml αρχικού σε τελικό όγκο 500ml dmsο-d₆) λαμβάνεται το φάσμα της εικόνας 3.11b όπου πάλι εμφανίζεται αναλλοίωτο ένα μέρος της ένωσης, ωστόσο παράγεται μεγαλύτερο ποσοστό του προϊόντος διάσπασης. Παρά το γεγονός ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές δορυφόροι του λευκοχρύσου γύρω από τα πρωτόνια H6brm, H6'brm, H3rry και H6'rry δεν είναι ξεκάθαρα εμφανείς, είναι δυνατό να εξαχθεί συμπέρασμα ότι οι χηλικοί υποκαταστάτες παραμένουν ενταγμένοι στον λευκόχρυσο καθώς οι κορυφές των πρωτονίων σε γειτονικές θέσεις ένταξης, είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερα πεδία σε σχέση με τους ελεύθερους υποκαταστάτες όπως παρατίθεται αναλυτικά στον πίνακα 3.4. Επιπροσθέτως, το πρωτόνιο H2 της 2-φαινυλπυριδίνης απουσιάζει, υποδεικνύοντας τη χηλική ένταξη του υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο του Pt.

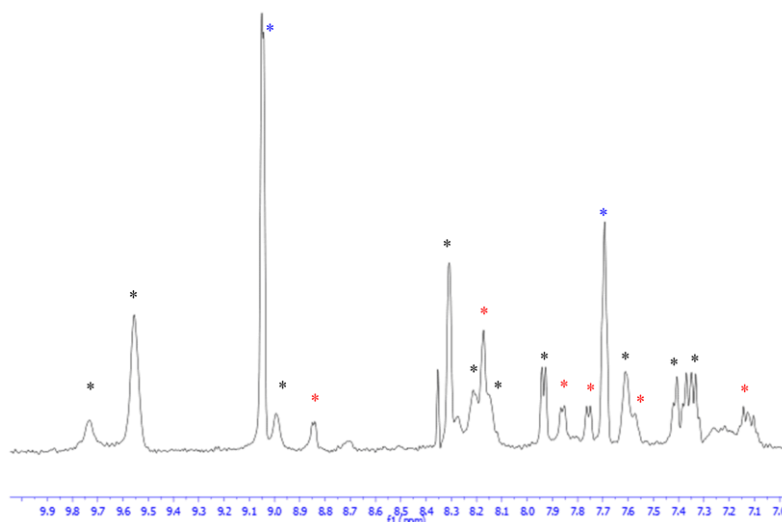
Πίνακας 3.4. Χημικές μετατοπίσεις δ, σε ppm, των κορυφών ¹H NMR των πρωτονίων των συμπλόκων (1)PF₆ και (1)F σε dmsο-d₆ στους 298K και @ 500MHz σε σχέση με τους μη ενταγμένους υποκαταστάτες στις ίδιες συνθήκες.

	Bipyrimidine						Phenylpyridine							
protons	H6	H5	H4	H6'	H5'	H4'	H6'	H5'	H4'	H3'	H3	H4	H5	H6
Free ligand	9.05	7.69	9.05	9.05	7.69	9.05	8.66	7.33	7.93	7.96	7.45	7.45	7.45	8.08
complex (1)PF ₆ & (1)F	9.64	8.11	9.46	9.46	8.0	9.46	8.89	7.51	8.21	8.21	7.31	7.25	7.25	7.84
Δδ=Δ _{comp} -Δ _{lig} (ppm)	+0.59	+0.42	+0.41	+0.41	+0.36	+0.41	+0.23	+0.18	+0.28	+0.25	-0.14	-0.20	-0.20	-0.24



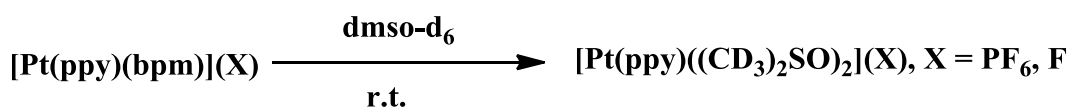
Εικόνα 3.11. Το φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου (1) PF_6 , (a) πυκνό διάλυμα (b) αραιωμένο διάλυμα, με απόδοση των σημάτων στα αντίστοιχα πρωτόνια, σε διαλύτη dmsol-d_6 @ 500MHz στους 298 K. Με * είναι τα πρωτόνια του αρχικού συμπλόκου που παρέμεινε αναλλοίωτο. Με * είναι τα πρωτόνια της ελεύθερης brm στον ίδιο διαλύτη. Με * είναι τα πρωτόνια του νέου συμπλόκου που προκύπτει από την αντίδραση με μόρια διαλύτη.

Κατά τη προσπάθεια να μελετηθεί το σύμπλοκο (1)F με φασματοσκοπία ^1H NMR σε dmsol-d_6 (εικόνα 3.12) λήφθηκε φάσμα με σημαντικές διαφορές σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα του συμπλόκου σε D_2O . Συγκεκριμένα, ένα μέρος του αρχικού συμπλόκου παραμένει αναλλοίωτο (*) σε dmsol , ωστόσο το υπόλοιπο ποσοστό του φαίνεται να διασπάται. Κατά τη διάσπαση αυτή απελευθερώνεται brm, καθώς εμφανίζονται τα σήματα συντονισμού της μη ενταγμένης brm (*) (αναλογία ολοκλήρωσης 2:1) που αντιστοιχούν στα έξι πρωτόνια της. Αντίθετα, η 2-φαινυλπυριδίνη εξακολουθεί να βρίσκεται χηλικά ενταγμένη στο μεταλλικό κέντρο, διότι απουσιάζει η κορυφή που αντιστοιχεί στο $\text{H}2$.



Εικόνα 3.12. Το φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου (1)F με απόδοση των σημάτων στα αντίστοιχα πρωτόνια, σε διαλύτη dms0-d_6 @ 500MHz στους 298 K. Με * είναι τα πρωτόνια του αρχικού συμπλόκου που παρέμεινε αναλλοίωτο. Με * είναι τα πρωτόνια της ελεύθερης bpm στον ίδιο διαλύτη. Με * είναι τα πρωτόνια του νέου συμπλόκου που προκύπτει από την αντίδραση με μόρια διαλύτη.

Σύμφωνα με τα φάσματα ^1H NMR που λήφθηκαν κατά τη μελέτη των συμπλόκων (1)X σε dms0-d_6 , φαίνεται να προκύπτουν προϊόντα διάσπασης από τα αρχικά σύμπλοκα (1) PF_6 και (1)F. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι το PF_6^- έχει ασθενή ικανότητα ένταξης και στις περισσότερες περιπτώσεις είναι μη εντασσόμενο⁹⁷. Ακόμη γνωρίζουμε ότι το ανιόν F^- μια πολύ ισχυρή βάση Lewis και δεν έχει τη τάση να σχηματίσει δεσμό ένταξης με το μαλακό οξύ Pt(II) ⁹⁸. Ως εκ τούτου, με δεδομένη την παρουσία μορίων διαλύτη dms0-d_6 και γνωρίζοντας ότι το S έχει μεγάλη τάση σχηματισμού δεσμών ένταξης με τον λευκόχρσο προτείνεται η εξής αντίδραση:



Σχήμα 3.11. Η γενική αντίδραση των αλάτων (1)X, (X = PF_6 & F) με dms0 .

Στον πίνακα 3.5 φαίνονται οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της ppy , των προϊόντων διάσπασης των συμπλόκων (1)X με dms0 . Εμφανώς υπάρχουν κάποιες διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της ppy . Οι διαφορές αυτές ίσως να μπορούσαν να αποδοθούν στην επίδραση που ασκούν τα αντισταθμιστικά ιόντα στα αντίστοιχα πρωτόνια είτε ηλεκτροστατικά με άμεση επίδραση των ιόντων στα συγκεκριμένα πρωτόνια, είτε έμμεσα μέσω επίδρασης στην γεωμετρία που υιοθετούν τα μόρια dms0 στο χώρο κατόπιν της ένταξής τους στον λευκόχρσο.

Συμπερασματικά το dmsο εντάσσεται στον λευκόχρυσο απομακρύνοντας την brm και στις δύο περιπτώσεις. Το αρχικό σύμπλοκο βρίσκεται σε ισορροπία με τα προϊόντα της αντίδρασης που μετακινείται προς τα προϊόντα όσο αυξάνεται η σχετική συγκέντρωση του dmsο.

Πίνακας 3.5. Χημικές μετατοπίσεις δ , σε ppm, των κορυφών ^1H NMR των πρωτονίων του συμπλόκου $[\text{Pt}(\text{ppy})((\text{CD}_3)_2\text{SO})_2](\text{X})$, $\text{X}=\text{PF}_6, \text{F}, \text{NO}_3$ (**2**)X σε dmsο-d₆ στους 298K και @ 500MHz. * Αναφορά του συμπλόκου από την παράγραφο 3.5 της αντίδρασης με AgNO₃ προκειμένου να γίνει σύγκριση των τιμών.

Προϊόν αντίδρασης	H6'	H5'	H4'	H3'	H3	H4	H5	H6
(2)PF ₆	8.67	7.56	8.23	8.23	7.65	7.23	7.23	7.81
(2)F	8.81	7.57	8.13	8.13	7.72	7.08	7.08	7.81
(2)NO ₃ *	8.58	7.61	8.13	8.20	7.72	7.22	7.17	7.82

3.6.2. Τα σύμπλοκα (1)Cl και (1)Br σε dmsο

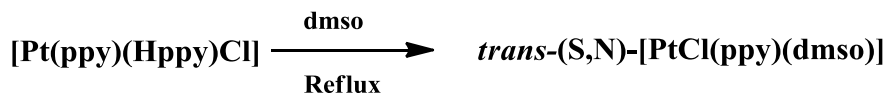
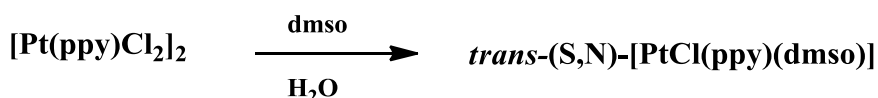
Κατά τη προσπάθεια να μελετηθούν τα σύμπλοκα της μορφής (**1**)X, (X = Cl, Br) με φασματοσκοπία ^1H NMR σε dmsο-d₆ λήφθηκαν φάσματα με σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα αντίστοιχά τους σε D₂O.

Στη περίπτωση του συμπλόκου (1)Cl συγκεκριμένα για τη brm εμφανίζονται δύο σήματα συντονισμού με αναλογία ολοκλήρωσης 2:1 που αντιστοιχεί στα έξι πρωτόνια της. Σε αντίθετη περίπτωση, η 2-φαινυλπυριδίνη εξακολουθεί να βρίσκεται χηλικά ενταγμένη στο μεταλλικό κέντρο, διότι πρώτον απουσιάζει η κορυφή που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο H2 και δεύτερον εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές δορυφόροι του λευκοχρύσου των H3ppy και H6'ppy. Στα φάσματά τους πέραν των σημάτων της ελεύθερης brm συναντώνται έξι σήματα συντονισμού, που αντιστοιχούν στα οκτώ πρωτόνια της 2-φαινυλπυριδίνης. Πρόκειται για δύο ζεύγη πρωτονίων που είναι ισοδύναμα, δηλαδή τα H4 και H5 του φαινυλικού δακτυλίου, και τα H3' και H4' του πυριδινικού.

Με βάση την παράγραφο 3.6.1 μπορούμε εύκολα να υποθέσουμε ότι στο προϊόν έχει ενταχθεί τουλάχιστον ένα μόριο dmsο-d₆. Η οργανομεταλλική ένωση *trans*-(S,N)-[PtCl(ppy)(dmsο)] είναι γνωστή στη βιβλιογραφία⁹⁹ και το φάσμα ^1H NMR της ένωσης αυτής σε dmsο-d₆ είναι ταυτόσημο με το προϊόν διάσπασης της ένωσης (**1**)Cl. Επιπλέον, πρόσφατα στο εργαστήριό μας έγινε ένα ανάλογο πείραμα μέτρησης ^1H NMR του συμπλόκου [Pt(ppy)(bpy)](Cl) σε dmsο-d₆. Τα αποτελέσματα και σε αυτή την περίπτωση ήταν η λήψη του ίδιου προϊόντος διάσπασης, δηλαδή του *trans*-(S,N)-[PtCl(ppy)(dmsο)] καθώς επίσης και η ελεύθερη bpy.

Κατ' αυτόν τον τρόπο καθίσταται δυνατή η εξαγωγή του συμπεράσματος, ότι τα προϊόντα διάσπασης των ενώσεων αυτών σε dmsο είναι το *trans*-(S,N)-[PtCl(ppy)(dmsο)] και οι ελεύθεροι NN' υποκαταστάτες.

Η ένωση *trans*-(S,N)-[PtCl(ppy)(dmsO)] έχει συντεθεί με ποικίλους τρόπους παραδείγματος χάριν μέσω της αντίδρασης του *cis*-[PtCl₂(dmsO)₂] με 2-φαινυλπυριδίνη, καθώς επίσης με την αντίδραση του dmsO με το σύμπλοκο [Pt(ppy)(Hppy)Cl] ή το διμεταλλικό [Pt(ppy)₂Cl]₂ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Σχήμα 3.12. Αντιδράσεις σχηματισμού του συμπλόκου *trans*-(S,N)-[PtCl(ppy)(dmsO)] από διαφορετικό αρχικό σύμπλοκο κάθε φορά.¹⁰⁰

Συνεπώς για τα σύμπλοκα [Pt(ppy)(NN')Cl], (NN' = bpy, bpm) μπορεί να γραφεί η αντίδραση:

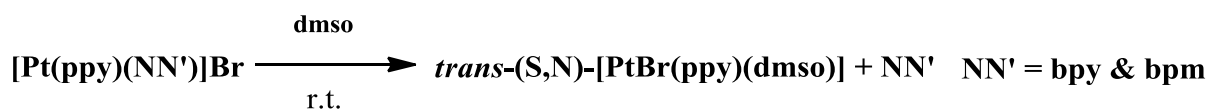


Σχήμα 3.13. Αντίδραση σχηματισμού του συμπλόκου *trans*-(S,N)-[PtCl(ppy)(dmsO)] από τα σύμπλοκα [Pt(ppy)(NN')Cl] με dmsO.

Με τον ίδιο τρόπο μελετήθηκε το σύμπλοκο (1)Br καθώς επίσης και το ανάλογο σύμπλοκο με bpy, όπου επαναλαμβάνονται τα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, στα φάσματα ¹H NMR σε dmsO-d₆ εμφανίζονται και πάλι οι ελεύθεροι NN' υποκαταστάτες (bpm,bpy) καθώς επίσης το νέο σύμπλοκο [PtBr(ppy)(dmsO)] κατ' αναλογία των χλώρο-συμπλόκων. Στο φάσμα της ένωσης (1)Br εμφανίζονται δύο σήματα της ελεύθερης bpm και έξι σήματα συντονισμού, που αποδίδονται στα πρωτόνια της 2-φαινυλπυριδίνης. Παρομοίως, στο φάσμα της αντίστοιχης ένωσης [Pt(ppy)(bpy)](Br) εμφανίζονται τέσσερα σήματα συντονισμού της ελεύθερης bpy και έξι σήματα συντονισμού, που αντιστοιχούν στα πρωτόνια της 2-φαινυλπυριδίνης. Τα πρωτόνια της 2-ppy είναι μετατοπισμένα κατά 0.01-0.05ppm σε σχέση με το αντίστοιχο σύμπλοκο του χλωρίου, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση περί ομοιότητας των δύο συμπλόκων. Παρ όλα αυτά, το πρωτόνιο H6' της 2-ppy, σε θέση **a** ως προς το N1' του πυριδινικού δακτυλίου, είναι μετατοπισμένο κατά 0.28 ppm προς χαμηλότερα πεδία σε σχέση με το

αντίστοιχο σύμπλοκο του χλωρίου. Επομένως, το αλογόνο φαίνεται να συμμετέχει στη δομή του συμπλόκου, πιθανόν μέσω δεσμού-ένταξης στο μεταλλικό κέντρο του λευκοχρύσου.

Συνεπώς με ανάλογο σκεπτικό, να για τα σύμπλοκα $[Pt(ppy)(NN')]Br$, ($NN' = bpy, bpm$) μπορεί να γραφεί η αντίδραση:



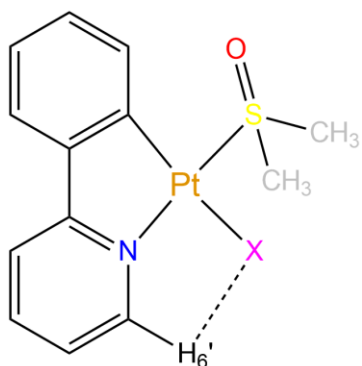
Σχήμα 3.14. Αντίδραση σχηματισμού του συμπλόκου $trans-(S,N)-[PtBr(ppy)(dmsO)]$ από τα σύμπλοκα της μορφής $[Pt(ppy)(NN')]Br$ με $dmsO$.

Πίνακας 3.6. Χημικές μετατοπίσεις δ , σε ppm, των κορυφών 1H NMR των πρωτονίων του συμπλόκου $[Pt(ppy)((CD_3)_2SO)X]$, $X = Cl, Br$, (**2**) X σε $dmsO-d_6$ στους 298K και @ 500MHz.

	H6'	H5'	H4'	H3'	H3	H4	H5	H6
(2)Cl	9.50	7.52	8.15	8.15	8.23	7.17	7.17	7.79
(2)Br	9.78	7.49	8.16	8.16	8.28	7.19	7.19	7.80

Αξίζει να σημειωθεί ότι ανάλογα αποτελέσματα προκύπτουν και στην περίπτωση του αντίστοιχου συμπλόκου $[Pt(ppy)(bpy)]I$ όπου το προϊόν διάσπασης της ένωσης αυτής σε $dmsO$ δίνει ένα παρόμοιο φάσμα με τα αντίστοιχα των χλώρο και βρώμο-συμπλόκων, με τη διαφορά ότι το πρωτόνιο H6' της ppr μετατοπίζεται σε ακόμη χαμηλότερα πεδία. Ως εκ τούτου, το ενδιαφέρον εστιάζεται στο πρωτόνιο H6' της ppr εφόσον τα υπόλοιπα πρωτόνια της δεν παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές. Είναι πολύ πιθανό να υπάρχει συμμετοχή του αλογόνου στη χημική μετατόπιση του H6' της ppr . Το 2009 μια ομάδα ερευνητών δημοσίευσε μια σειρά ενώσεων $[Pt(ppy)(pprH)X]$, για τις οποίες η χημική μετατόπιση του H6' της 2-φαινυλπυριδίνης, μετά την ένταξή της στον λευκόχρυσο παρουσιάζει τις ακόλουθες αυξομειώσεις συναρτήσει των X υποκαταστατών, σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη: $I (+1.41 \text{ ppm}) > Br (+1.15 \text{ ppm}) > Cl (+0.96 \text{ ppm}) > NO_2 (+0.24 \text{ ppm}) > SCN (+0.17 \text{ ppm}) > ONO_2 (-0.16 \text{ ppm})$.¹⁰¹

Επομένως, μια πιθανή εξήγηση μπορεί να περιλαμβάνει τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ του πρωτονίου H6' του πυριδινικού δακτυλίου της 2-φαινυλπυριδίνης με το αντίστοιχο σε γειτονική θέση αλογόνο σύμφωνα και με την παρακάτω εικόνα. Η $trans$ - γεωμετρία του συμπλόκου επιβεβαιώνει την παραπάνω υπόθεση.

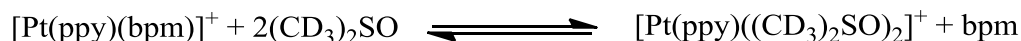


Σχήμα 3.15. Σχηματική απεικόνιση της εγγύτητας του αλογόνου X στο πρωτόνιο H6' λόγω της *trans*-γεωμετρίας του συμπλόκου.

Σε αντίθετη περίπτωση στα κατιονικά σύμπλοκα λευκοχρύσου $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]^+$ η μεταβολή της χημικής μετατόπισης του H6' της 2-φαινυλπυριδίνης δεν εμφανίζει σημαντική μεταβολή, 0.05ppm και 0.08ppm σε υψηλότερα πεδία αντίστοιχα για τα δύο σύμπλοκα, σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη σε διαλύτη CD_3CN ^{102,103}.

3.7. Προσδιορισμός της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης του (1)PF₆ σε dmsο.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.6.1 κατά τη μελέτη του συμπλόκου (1)PF₆ σε dmsο-d₆ προκύπτει το προϊόν διάσπασης [Pt(ppy)((CD₃)₂SO)₂]⁺. Με την βοήθεια των φασμάτων της εικόνας 3.10 και με την ολοκλήρωση των σημάτων συντονισμού καθίσταται δυνατή η εξαγωγή του κλάσματος μετασχηματισμού του (1)PF₆ σε [Pt(ppy)((CD₃)₂SO)₂]⁺ (αντίδραση) και συνεπώς είναι δυνατός ο υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας K.

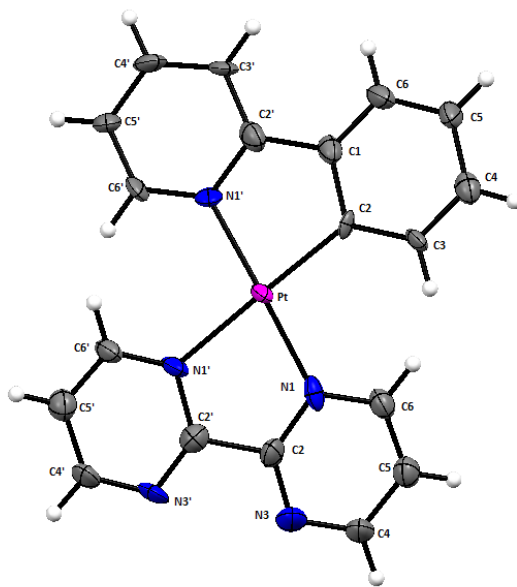


Αρχικά στην περίπτωση του πυκνού δείγματος 3mg του συμπλόκου (1)PF₆ (0,0046 mmol) διαλύθηκαν σε 500μl dmsο-d₆ (10⁻²M) και το κλάσμα μετασχηματισμού βρέθηκε ίσο 0.17/1 ([Pt(ppy)((CD₃)₂SO)₂][PF₆] / (1)PF₆). Επομένως, για διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης είναι δυνατός ο υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας. Η τιμή της K βρέθηκε πειραματικά για την περίπτωση του πυκνού διαλύματος ίση με 2.5 x 10⁻⁴.

Στην συνέχεια 50 μl του αρχικού διαλύματος αραιώνονται σε τελικό όγκο 500 μl dmsο-d₆ (10⁻³M) και σε αυτό γίνεται λήψη φάσματος ¹HNMR. Από την ανάλυση του φάσματος βρέθηκε ότι το κλάσμα μετασχηματισμού ([Pt(ppy)((CD₃)₂SO)₂][PF₆] / (1)PF₆) ήταν ίσο με 0.68/1. Επομένως και πάλι για διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης είναι δυνατός ο υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας. Η τιμή της K στην περίπτωση του αραιού διαλύματος βρέθηκε ίση με 2.4 x 10⁻⁴.

3.8. Χαρακτηρισμός του συμπλόκου (1)PF₆ με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

Κατάλληλοι κρύσταλλοι του συμπλόκου (1)PF₆ απομονώθηκαν και μελετήθηκαν με κρυσταλλογραφία περίθλασης ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι αναπτύχθηκαν σε ανοικτό σύστημα, απουσία φωτός, με αργή εξάτμιση του διαλύτη ακετόνη, στον οποίο ήταν διαλυμένο το σύμπλοκο. Η κρυσταλλική δομή απεικονίζεται στην εικόνα 3.13.



Εικόνα 3.13. Κρυσταλλική δομή του κατιόντος, [Pt(ppy)(brm)]⁺ με κατ επιλογή αρίθμηση ατόμων.

Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα κρυστάλλωσης C2/c (No 15) με $a = 14.3085 \text{ \AA}$, $b = 22.5721 \text{ \AA}$, $c = 25.6220 \text{ \AA}$ και $\beta = 95.185^\circ$ ($\alpha = \gamma = 90^\circ$). Το σύμπλοκο υιοθετεί επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία ένταξης λόγω της d^8 διαμόρφωσης του Pt(II) και των ισχυρού πεδίου υποκαταστατών ppy και brm. Γενικά, τα τετραενταγμένα σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης με d^8 διαμόρφωση υιοθετούν είτε τετραεδρικές είτε επίπεδες τετραγωνικές γεωμετρίες ένταξης. Η τετραεδρική προτιμάται στερικά, ενώ η επίπεδη τετραγωνική προτιμάται ηλεκτρονικά καθώς το αντιδεσμικό dx^2-y^2 τροχιακό βρίσκεται σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο. Στα μέταλλα μετάπτωσης της δεύτερης και τρίτης σειράς του περιοδικού πίνακα, όπως ο Pt(II), η ενέργεια σταθεροποίησης πεδίου υποκαταστάτη κυριαρχεί σχηματίζοντας επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα. Η τετραεδρική γεωμετρία προτιμάται για στερικούς λόγους και συνήθως παρατηρείται σε σύμπλοκα μικρών μεταλλικών ιόντων της πρώτης σειράς και ογκωδών υποκαταστατών.¹⁰⁴

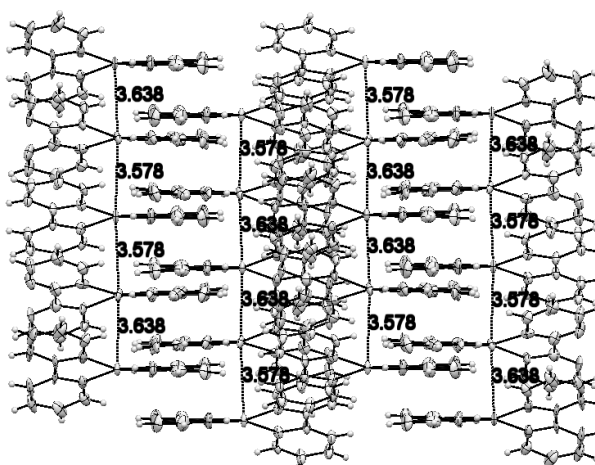
Η ένταξη της 2,2'-διπυριμιδίνης γίνεται μη συμμετρικά πιθανόν εξαιτίας της 2-φαινυλπυριδίνης. Παρομοίως, σε μια σειρά ενώσεων του λευκοχρύσου(II) με brm και L-αμινοξέα, η brm εντάσσεται μη συμμετρικά¹⁰⁵. Εξαιρείται η ένωση [Pt(brm)(L-Arg)](GMP)·5H₂O, της οποίας οι

αποστάσεις των δεσμών Pt-N1 και Pt-N4 της bpm (2.04Å) δε διαφέρουν σε συνάρτηση με τον απέναντι δεσμό του ατόμου του Pt. Γενικά, στα σύμπλοκα αυτά ο δεσμός Pt-N_{amino} είναι μεγαλύτερος από τους υπόλοιπους δεσμούς ένταξης, ενώ ο δεσμός Pt-O είναι ο μικρότερος. Στην περίπτωση του συμπλόκου (1)PF₆ ο δεσμός Pt-N1'_{bpm} βρέθηκε 2.121Å, ενώ ο δεσμός Pt-N1_{bpm} βρέθηκε 2.077Å. Όπως φαίνεται από άλλα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας^{106,107,108} οι αποστάσεις δεσμών Pt-N της bpm είναι μικρότερες σε σχέση με τις αποστάσεις που υπολογίστηκαν για το σύμπλοκο (1)PF₆. Στα περισσότερα μονομεταλλικά σύμπλοκα του Pt(II) με bpm, οι αποστάσεις δεσμών Pt-N κυμαίνονται από 2.000Å ως 2.070Å. Αυτό το φαινόμενο στο σύμπλοκο (1)PF₆ μπορεί να οφείλεται στην ppy διότι εντάσσεται χηλικά, σχηματίζοντας τον ισχυρό δεσμό Pt-C, καθιστώντας πιο αδύναμους τους δεσμούς του δεύτερου χηλικού υποκαταστάτη.

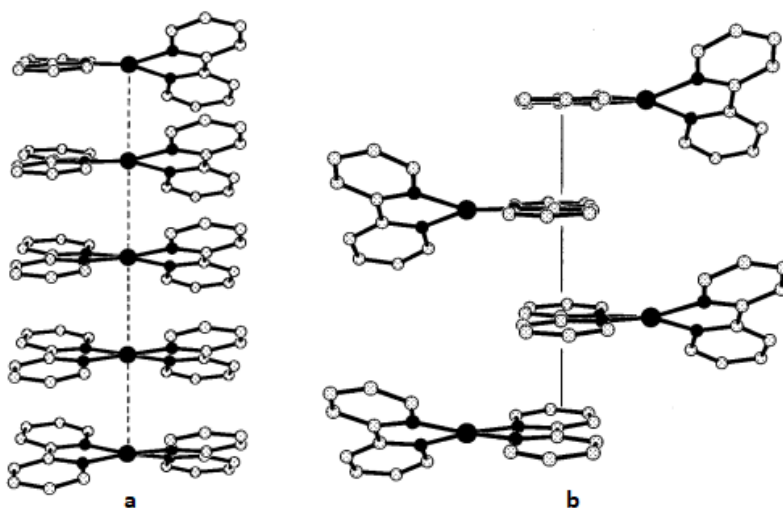
Ο υποκαταστάτης 2-φαινυλπυριδίνη εντάσσεται χηλικά στον Pt μέσω C2_{ppy} και N1'_{ppy} με Pt-C2_{ppy} = 2.009Å και Pt-N1'_{ppy} = 2.029Å. Οι τιμές των αποστάσεων των δεσμών αυτών βρίσκονται σε συμφωνία με τιμές παρόμοιων συμπλόκων της βιβλιογραφίας^{75,109,110,111,112,113}

Ένα καλό παράδειγμα είναι η ένωση [Pt(ppy)(1,5-dbg)] (1,5-dbg=1,5-diarylbiguanide) στην οποία οι δεσμοί Pt1-C25A και Pt-N6A βρέθηκαν 2.004Å και 2.028Å αντίστοιχα. Επίσης, από τη σύγκριση των γωνιών του (1)PF₆ (C2_{ppy}PtN1'_{ppy})=80.82° με το [Pt(ppy)(1,5-dbg)] (C25APtN6A)=81.1° παρατηρείται ότι η απόκλιση είναι πολύ μικρή.⁷²

Όσον αφορά τη σχετική θέση των δύο υποκαταστατών ppy και bpm, στο σύμπλοκο (1)PF₆, όπως βλέπουμε στην εικόνα 3.14 υπάρχει απόκλιση από την επίπεδη γεωμετρία. Παρατηρώντας τις δύο γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων ένταξης των υποκαταστατών και του ατόμου Pt που υπολογίστηκαν περίπου 166° [(C1APtN4A)=165.97° και (C25APtN6A)=166.46°], φαίνεται ότι η bpm ή η ppy στρέφονται κατά 14° από το επίπεδο που ορίζουν ο Pt με τον δεύτερο χηλικό υποκαταστάτη στην εκάστοτε μονάδα συμπλόκου. Αυτό συμβαίνει για στερικούς λόγους, καθώς τόσο η 2-φαινυλπυριδίνη όσο και η 2,2'-διπυριμιδίνη είναι ογκώδεις υποκαταστάτες. Στις σύμπλοκες ενώσεις [Pt^{II}(bpy)₂]²⁺ και [Pt^I(bpy)₂]⁺, και στις δύο περιπτώσεις, στρέφεται μια από τις δύο διπυριδίνες σε γωνία ανάλογη με εκείνη του συμπλόκου (1)PF₆ (εικόνα 3.15).¹¹⁴



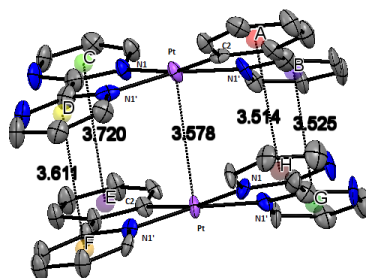
Εικόνα 3.14. Διάγραμμα της κρυσταλλικής σωρού των μονάδων του συμπλόκου $[Pt(ppy)(bpm)]PF_6 \cdot (CH_3)_2CO$ που είναι κάθετα διευθετημένες στον άξονα συσσώρευσης.



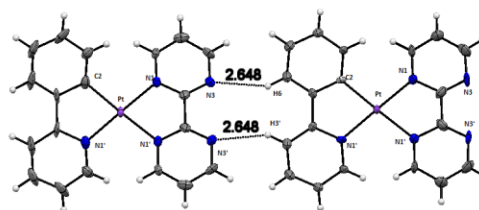
Εικόνα 3.15. Διάγραμμα της κρυσταλλικής σωρού των μονάδων του συμπλόκου (a) $[Pt^I(bpy)_2](NO_3) \cdot 2H_2O$ και (b) $[Pt^{II}(bpy)_2](NO_3) \cdot 2H_2O$ που είναι κάθετα διευθετημένες στον άξονα συσσώρευσης. (J. Am. Chem. Soc. 1996, **118**, 12647-12653).

Στην κυψελίδα παρατηρείται πως οι δύο μονάδες του συμπλόκου αλληλεπιδρούν μέσω των ομάδων ppy και bpm μεταξύ τους μέσω π-π συσσώρευσης. Αναλυτικότερα, οι υποκαταστάτες είναι προσανατολισμένοι αντιπαράλληλα ο ένας προς τον άλλον. Δηλαδή, κάθε μόριο διπυριμιδίνης αλληλοεπιδρά στο άνω και κάτω άκρο με μόρια ppy και το αντίστροφο ισχύει για κάθε μόριο φαινυλπυριδίνης που αλληλοεπιδρά με μόρια της bpm . Οι διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις φαίνονται στην εικόνα 3.16 και οι τιμές τους κυμαίνονται από 3.5-3.7 Å, δηλαδή τιμή μικρότερη από την ελάχιστη (3.8 Å) ώστε να λαμβάνει χώρα το φαινόμενο¹¹⁵. Εκτός των π-π αλληλεπιδράσεων

παρατηρείται ότι υπάρχουν ασθενείς αλληλεπιδράσεις Pt-Pt με τη διαπυρηνική τους απόσταση να κυμαίνεται μεταξύ 3.578 και 3.638 Å. Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί ότι η διευθέτηση των υποκαταστατών του συμπλόκου (**1**)PF₆ γίνεται με τρόπο, τέτοιο ώστε τα ελεύθερα ιμινο-άζωτα της bpm της μιας μονάδας του συμπλόκου, να αλληλεπιδρούν ασθενώς σε απόσταση 2.648 Å με τα πρωτόνια H6 και H3' της prg της επόμενης μονάδας (εικόνα 3.17).



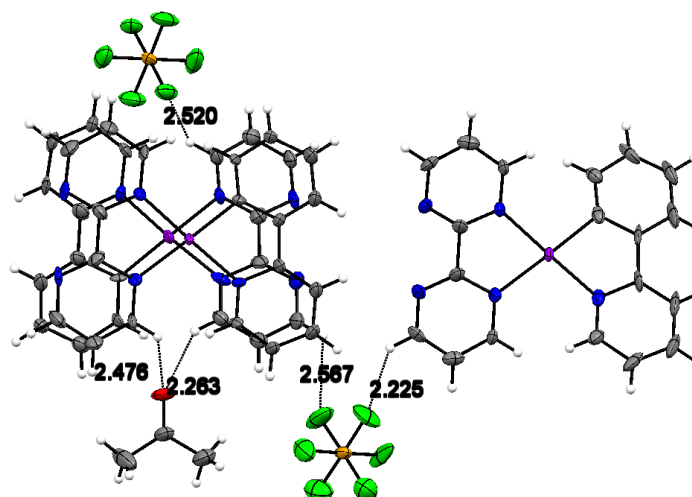
Εικόνα 3.16. Αλληλεπίδραση των δύο συμπλόκων [Pt(prg)(bpm)]⁺ στη κυψελίδα. Παρατηρούμε τις αλληλεπιδράσεις π-π συσώρευσης με αποστάσεις της τάξης 3.5-3.7Å και τις αλληλεπιδράσεις Pt-Pt ίση με 3.578Å.



Εικόνα 3.17. Αλληλεπιδράσεις των ατόμων αζώτου N3 και N3' της bpm με τα πρωτόνια H6 και H3' της prg σε απόσταση 2.648Å.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι μεταξύ των μονάδων του συμπλόκου (**1**) παρεμβάλλονται μόρια ακετόνης και ιόντα PF₆⁻ των οποίων τα άτομα O και F σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου μέτριας έως ασθενούς ισχύος. Αναλυτικότερα, τα μόρια της ακετόνης έχουν διευθετηθεί με τρόπο, τέτοιο ώστε να αναπτύσσονται μέτριας ισχύος δεσμοί υδρογόνου με (2.263 Å) και ασθενείς δεσμοί υδρογόνου (2.476 Å) των πρωτονίων H6 και H6' της bpm με άτομα O της ακετόνης. Παρομοίως τα

ιόντα PF_6^- προσανατολίζονται στο χώρο με τρόπο, τέτοιο ώστε τα άτομα F να αναπτύσσουν μέτριας ισχύος δεσμούς υδρογόνου (2.225 Å) και ασθενείς δεσμούς υδρογόνου (2.535 Å) με τα πρωτόνια $\text{H6}'$, H4 και $\text{H4}'$ της bpm (εικόνα 3.18).



Εικόνα 3.18. Δεσμοί υδρογόνου (I) μεταξύ του καρβονυλικού οξυγόνου της συκρυσταλλωμένης ακετόνης και των ατόμων H6 και $\text{H6}'$ της bpm (2.263Å και 2.476Å αντίστοιχα) και (II) μεταξύ ατόμων φθορίου των ιόντων PF_6^- με τα $\text{H6}'$, H4 και $\text{H4}'$ (2.520Å, 2.225Å και 2.567Å αντίστοιχα) της bpm.

Στον πίνακα 3.7 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές τιμές αποστάσεων (Å) και γωνιών ($^\circ$) του συμπλόκου $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bpm})]\text{PF}_6 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Πίνακας 3.7. Επιλεγμένες τιμές μηκών (Å) και γωνιών δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bpm})]\text{PF}_6 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Άτομα αναφοράς	μήκος δεσμού (Å)	Άτομα αναφοράς	Γωνίες δεσμών ($^\circ$)
Pt-C2 _{ppy}	2.009	C2 _{ppy} -Pt-N1' _{ppy}	80.82
Pt-N1' _{ppy}	2.039	N1 _{bpm} -Pt-N1' _{bpm}	78.64
Pt-N1 _{bpm}	2.077	C2 _{ppy} -Pt1-N1 _{bpm}	101.59
Pt-N1' _{bpm}	2.121	N1' _{ppy} -Pt1-N1' _{bpm}	102.29
		C2 _{ppy} -Pt1-N1' _{bpm}	165.97
		N1' _{ppy} -Pt1-N1 _{bpm}	166.48

3.9. Φάσματα εκπομπής στερεάς κατάστασης των ενώσεων $[Pt(ppy)(bpm)]X$, $[1]X$ και $[Pt(ppy)(bpy)]Y$, $[2]Y$, όπου $X = PF_6, F, Cl, Br$ και $Y = PF_6, F, Cl, Br, I$.

Οι σύμπλοκες ενώσεις των ιόντων μετάλλων μετάπτωσης $Ru(II)$, $Re(I)$, $Os(II)$, $Ir(III)$, $Pt(II)$ και $Au(III)$ ανήκουν στις εκτενέστερα μελετημένες ενώσεις ως προς τις φωτοφυσικές τους ιδιότητες, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ποικίλους τρόπους όπως στα OLED, ως χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες ή ως απεικονιστικά μέσα. Ο φωσφορισμός συμβαίνει κατά την ηλεκτρονιακή μετάπτωση από την τριπλά διεγερμένη στάθμη στην απλή θεμελιώδη που είναι απαγορευμένου σπιν. Ωστόσο, ο φωσφορισμός προωθείται μέσω μιας ταχύτατης διασυστημικής διασταύρωσης ISC μεταξύ απλών και τριπλών καταστάσεων μέσω σύζευξης τροχιακού σπιν που συντελείται παρουσία βαρέων μετάλλων μετάπτωσης κυρίως της έκτης περιόδου του περιοδικού πίνακα. Αντίθετα ο φθορισμός λαμβάνει χώρα κατά την αποδιέγερση από την απλή διεγερμένη ενεργειακή στάθμη στη θεμελιώδη, είναι βραχύχρονος συγκριτικά με τον φωσφορισμό και συνήθως πιο δύσκολα ανιχνεύσιμος.

Οι περισσότερες ενώσεις $Pt(II)$ που εμφανίζουν αξιοσημείωτες φωτοφυσικές ιδιότητες, είναι οι κυκλομεταλλικές. Οι κυκλομεταλλικοί υποκαταστάτες υπερτερούν για δύο λόγους. Πρώτον, το χηλικό φαινόμενο τους καθιστά λιγότερο εύκαμπτους και περιορίζει τις κινήσεις τους όσον αφορά την περιστροφή τους, καθιστώντας τους γεωμετρικά σταθερούς. Δεύτερον, το ισχυρό πεδίο υποκαταστάτη που παρέχει ο σ-δότης-άνθρακα οδηγεί σε αποτελεσματικότερη σχάση των d-τροχιακών, ανυψώνοντας ενεργειακά τις μη-ακτινοβολούσες d-d-μεταπτώσεις, σε σχέση με τις ακτινοβολούσες που συνήθως πρόκειται για μικτές ή αυτοτελείς μεταφορά-φορτίου-από-μέταλλο σε-υποκαταστάτη MLCT ή μεταπτώσεις π-π* LC του υποκαταστάτη. Σε αυτές τις ενώσεις η ακτινοβολούσα αποδιέγερση συνήθως οφείλεται σε φωσφορισμό, ωστόσο υπάρχουν αρκετές ενώσεις που οφείλεται σε φθορισμό ή σε μίξη φθορισμού και φωσφορισμού, γεγονός που εξαρτάται από τα δομικά στοιχεία της εκάστοτε ένωσης και τα πειραματικά δεδομένα.

Τα επίπεδης τετραγωνικής γεωμετρίας σύμπλοκα του $Pt(II)$ παρέχουν τη δυνατότητα σχηματισμού ισχυρών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μέσω $Pt-Pt$. Ως εκ τούτου οι ενώσεις αυτές σχηματίζουν διεγερμένα διμερή ή ολιγομερή είτε σε διάλυμα είτε σε στερεά κατάσταση, και οι εκπομπές των συσσωματωμάτων αυτών πραγματοποιούνται από ενεργειακά επίπεδα σημαντικά χαμηλότερα σε σχέση με εκείνα των μονομερών ειδών. Γενικά, οι εκπομπές των μονομερών των συμπλόκων $Pt(II)$ είναι είτε $^3\pi-\pi^*$ είτε 3MLCT μεταπτώσεις, ενώ των διεγερμένων διμερών είναι 3MMLCT μεταπτώσεις ή μεταπτώσεις που εμπλέκουν π-π-stacking αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών. Μάλιστα, η δομή των διεγερμένων διμερών επηρεάζεται σημαντικά καθώς ενισχύονται οι αλληλεπιδράσεις $Pt-Pt$ μέσω μείωσης της διαπυρηνικής τους απόστασης.¹¹⁶

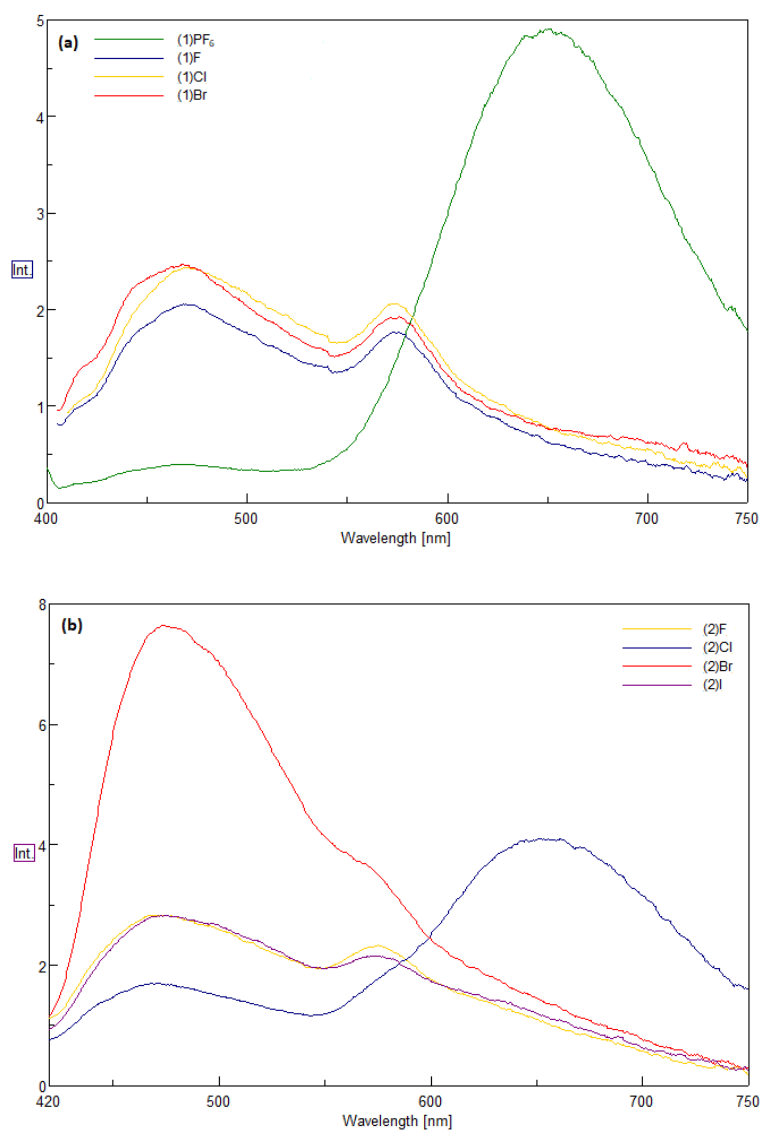
Οι κυκλομεταλλικές ενώσεις Pt(II) με ανάλογα της 2-pry και έναν βοηθητικό χηλικό υποκαταστάτη έχουν αξιοσημείωτες φωτοφυσικές ιδιότητες που ποικίλουν ως προς το είδος της εκπομπής, το χρώμα, κβαντικές αποδόσεις και τους χρόνους ζωής αποδιέγερσης. Γενικά, τα ενεργειακά επίπεδα των υψηλότερα κατειλημμένων μοριακών τροχιακών (HOMO) και των χαμηλότερα μη κατειλημμένων μοριακών τροχιακών (LUMO) διαμορφώνουν το μήκος κύματος της εκπέμπουσας ακτινοβολίας. Στις περισσότερες κυκλομεταλλικές ενώσεις Pt(II) που φέρουν στη δομή τους ανάλογα της 2-pry και έναν βοηθητικό υποκαταστάτη, τα LUMO εντοπίζονται συνήθως στον κυκλομεταλλικό υποκαταστάτη. Αντίθετα, τα HOMO εντοπίζονται στο οργανομεταλλικό τμήμα λόγω μίξης των dp τροχιακών του Pt και στον βοηθητικό υποκαταστάτη.^{117,118,119,120}

Όπως προαναφέρθηκε, τα HOMO τροχιακά εντοπίζονται στο οργανομεταλλικό τμήμα των ενώσεων Pt(II) και γι αυτό τον λόγο οι ενεργειακές στάθμες αυτές χαρακτηρίζονται από ³MLCT ή μικτές ³LC/³MLCT ή ³MMLCT και είναι χαμηλότερης ενέργειας καθώς είναι μετατοπισμένες προς το κόκκινο. Να σημειωθεί ότι συνήθως μια σχετικά μεγάλη τιμή SOC οδηγεί σε αποτελεσματικότερη ISC εδραιώνοντας τις τριπλές καταστάσεις, ανεξαρτήτως χαρακτήρα, που εξαρτάται από το μέταλλο, την οξειδωτική του κατάσταση καθώς και τους υποκαταστάτες που απαρτίζουν το σύμπλοκο. Αντίθετα, αν η ISC έχει σταθερά παρόμοια με εκείνη της αποδιέγερσης από την απλή πρώτη διεγερμένη τότε εδραιώνονται οι απλές καταστάσεις (π.χ. ¹MLCT) που είναι υψηλότερης ενέργειας και συνήθως εντοπίζονται σε περιοχή μικρότερη των 400nm σε συνάρτηση πάντα με τους ανωτέρω παράγοντες (Mⁿ⁺ και L).¹¹⁶ Συνήθως, στη στερεά κατάσταση τα μήκη κύματος των εκπομπών είναι μετατοπισμένα προς το κόκκινο, εξ αιτίας των ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μονάδων συμπλόκου σε σχέση με τα διαλύματά τους που επιδρά το φαινόμενο της επιδυσάλυτωσης αλλά και η παρουσία του οξυγόνου. Φυσικά, τα απαερωμένα διαλύματα εμφανίζουν βελτιωμένες εκπομπές ως προς τους χρόνους ζωής και τις κβαντικές αποδόσεις καθώς μετριάζεται η απόσβεση.¹²¹

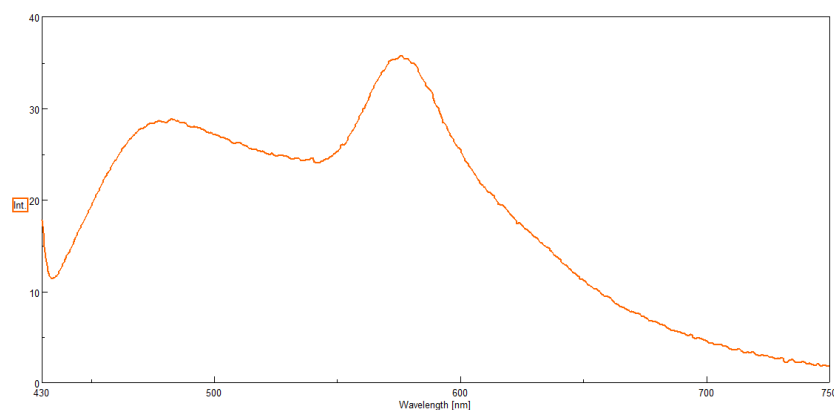
Στις εικόνες 3.18 και 3.19 απεικονίζονται τα φάσματα εκπομπής των κυκλομεταλλικών ενώσεων [1]X και [2]Y στερεάς κατάστασης, που προκύπτουν με διέγερση στα 385nm στους 298K. Οι τιμές των μεγίστων μηκών κύματος των ισχυρών εκπομπών δίνονται στον πίνακα 3.8. Παρατηρούμε ότι στην ομάδα ενώσεων [1]X η ένωση [1]PF₆ εμφανίζει σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα αλογονοπαράγωγα, των οποίων τα φάσματα ταυτίζονται σε σημαντικό βαθμό. Η ταινία στα 650nm για την ένωση [1]PF₆ οφείλεται πιθανότατα σε αλληλεπιδράσεις Pt-Pt και π-π-stacking αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών. Όπως είδαμε και στην παράγραφο 3.8 στην κρυσταλλική δομή της ένωσης, πράγματι υπάρχουν ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονάδων του συμπλόκου. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε είναι γνωστό στη βιβλιογραφία ότι τα διεγερμένα διμερή ενισχύουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονάδων συμπλόκων που τις αποτελούν, μειώνοντας τις διαπυρηνικές αποστάσεις μεταξύ των ιόντων Pt(II). Συνεπώς, είναι δυνατή η χωρική προσέγγιση των dz² τροχιακών των Pt(II) με αποτέλεσμα την μερική

αλληλεπικάλυψη τους (metallophilicity). Έτσι, η ισχυρής έντασης ταινία στα 650nm μπορεί να αποδοθεί σε μετάπτωση από την $^3\text{MMLCT}$ στάθμη. Αντίθετα, στις περιπτώσεις που η ένωση **[1]** φέρει ως αντισταθμιστικά τα αλογονοϊόντα F^- , Cl^- και Br^- είναι πιθανόν τα τελευταία να παρεμβάλλονται μεταξύ των μονάδων των συμπλόκων παρεμποδίζοντας τον σχηματισμό διεγερμένων διμερών στον ίδιο βαθμό. Σε αυτή την περίπτωση οι ταινίες μπορεί να οφείλονται σε μείγμα εκπομπών από διεγερμένες μονομερείς και διεγερμένες διμερείς δομές και σε αυτό τον λόγο να οφείλεται η διπλή εκπομπή. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.19a εμφανίζονται δύο ταινίες εκπομπής στα 468nm και στα 575nm με την πρώτη ταινία να αποδίδεται πιθανόν σε μετάπτωση από την $^3\text{MLCT}$ ή μικτή $^3\text{LC}/^3\text{MLCT}$ και τη δεύτερη να αποδίδεται πιθανόν σε μετάπτωση από την $^3\text{MMLCT}$.^{6,25,122,117} Να διευκρινιστεί πως ο κυκλομεταλλικός υποκαταστάτης $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ τύπου της 2-prpy ανυψώνει ενεργειακά τις μη ακτινοβολούσες d-d μεταπτώσεις και ως εκ τούτου δεν υπάρχει απόσβεση της φωταύγειας, αλλά αντίθετα υπάρχει εδραίωση των LC και MLCT σταθμών.

Όσον αφορά την ομάδα ενώσεων **[2]Y** τα φάσματα των ενώσεων **[2]PF₆**, **[2]F**, **[2]Br** και **[2]I** ταυτίζονται σε σημαντικό βαθμό, όμως παρουσιάζουν διαφορές ως προς την ένταση των ταινιών που ίσως οφείλεται στον βαθμό των συσσωματωμένων δομών στη στερεά κατάσταση. Επίσης το **[2]Cl** διαφέρει σε σχέση με τις υπόλοιπες ενώσεις καθώς εμφανίζει μια ταινία στα 655nm πέραν της ταινίας στα 475nm που εμφανίζεται σε όλες τις ενώσεις. Η ισχυρής έντασης ταινία στα 575nm στις ενώσεις αυτές πιθανότατα οφείλεται σε αποδιέγερση διεγερμένων διμερών ή ολιγομερών μορφών από την $^3\text{MMLCT}$ στάθμη, ενώ η ταινία στα 475nm οφείλεται σε μετάπτωση από την $^3\text{MLCT}$. Το ίδιο ισχύει και για την ένωση **[2]Cl** με τη μόνη διαφορά ότι η αποδιέγερση λαμβάνει χώρα από χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη. Ίσως οφείλεται σε κάποιου τύπου αλληλεπίδραση των μονάδων του συμπλόκου με το Cl^- που σχετίζεται με το μέγεθος του ιόντος αυτού. Ωστόσο και πάλι η αποδιέγερση μπορεί να αποδοθεί στην $^3\text{MMLCT}$. Από τη βιβλιογραφία δεν είναι εύκολο να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα, για το κατά πόσο και αν το αντισταθμιστικό ιόν είναι καθοριστικής σημασίας. Παραδείγματος χάριν, στην ομάδα ενώσεων $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{Tx})\text{X}$, (Tx = Thioxanthone, X = Cl, Br, I, CN) όπου το αντισταθμιστικό ιόν βρίσκεται ενταγμένο στη σφαίρα του λευκοχρύσου, δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή στις ενέργειες εκπομπής παρά μόνον μια μικρή αύξηση της ενέργειας όσο ο π-δεσμός επαναφοράς του Pt-X αυξάνεται ($\text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{CN}$). Επίσης στην ένωση $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{en})]\text{X}$, X = Br^- , BF_4^- , PF_6^- , το αντισταθμιστικό ιόν δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τα μήκη κύματος εκπομπής ενώ επηρεάζουν τις κβαντικές αποδόσεις σε πολύ μικρό βαθμό. Στο άρθρο τους ο L. Hao και οι συνεργάτες του παρουσίασαν ότι στην κρυσταλλική δομή της ένωσης **[2]Cl** το χλώριο έχει σημαντικό ρόλο λόγω του μεγέθους του, και εγκλωβίζεται ανάμεσα σε τέσσερις κατιονικές μονάδες του συμπλόκου. Αυτή η ιδιότητά του είναι συνάρτηση του μεγέθους του, που ταιριάζει απόλυτα στο κενό που αφήνουν οι τέσσερις μονάδες.¹²³



Εικόνα 3.19. Κανονικοποιημένα φάσματα εκπομπής των συμπλόκων (a) [1]X και (b) [2]Y στη στερεά κατάσταση με διέγερση στα 385nm.



Εικόνα 3.20 Κανονικοποιημένο φάσματα εκπομπής του συμπλόκου **[2]PF₆** στη στερεά κατάσταση με διέγερση στα 412nm.

Παρατηρούμε πως οι τιμές λ_{em} ποικίλουν συναρτήσει του αντισταθμιστικού ιόντος αλλά και του χηλικού υποκαταστάτη. Οι ενώσεις **[1]PF₆** και **[2]Cl** εμφανίζουν σημαντικές ομοιότητες, ενώ όλες οι υπόλοιπες ενώσεις των ομάδων **[1]X** και **[2]Y** εμφανίζουν παρόμοια φάσματα.

Οι κβαντικές αποδόσεις των ενώσεων υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την απλοποιημένη εξίσωση:

$$\eta_{DExc} = \frac{E_B}{S_A - S_B}$$

Όπου η_{DExc} είναι η απόλυτη κβαντική απόδοση φωσφορισμού, E_B είναι το ολοκλήρωμα των μετρήσεων στην (E-region) περιοχή εκπομπής του δείγματος, S_A είναι το ολοκλήρωμα των μετρήσεων στην περιοχή σκέδασης (S-region) του τυφλού με δύο θήκες BaSO₄ και S_B είναι το ολοκλήρωμα των μετρήσεων στην περιοχή σκέδασης S-region του υπ εξέταση δείγματος.

Πίνακας 3.8. Φωτοφυσικές μετρήσεις των ενώσεων **[1]X** και **[2]Y**. Με έντονη γραφή χαρακτηρίζεται το χρώμα που αντιστοιχεί στην ισχυρότερης έντασης κορυφή.

Ενώσεις	Εκπομπή λ(nm)	Κβαντικές αποδόσεις QY%
[Pt(ppy)(bpy)]PF ₆	481, 576 (max) (μπλε, κίτρινο)	4.85
[Pt(ppy)(bpy)]F	474 (max), 576 (μπλε , κίτρινο)	5.34
[Pt(ppy)(bpy)]Cl	474, 655 (max) (μπλε, κόκκινο)	3.65
[Pt(ppy)(bpy)]Br	474 (max), 568 (ώμος) (μπλε , κίτρινο)	7.52
[Pt(ppy)(bpy)]I	474 (max), 575 (μπλε , κίτρινο)	3.35
[Pt(ppy)(bpm)]PF ₆	650 (max) (πορτοκαλί-κόκκινο)	1.65
[Pt(ppy)(bpm)]F	468(max), 576 (μπλε , κίτρινο)	3.33
[Pt(ppy)(bpm)]Cl	468 (max), 573 (μπλε , κίτρινο)	4.68
[Pt(ppy)(bpm)]Br	468 (max), 575 (μπλε , κίτρινο)	4.85

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι κβαντικές αποδόσεις δεν είναι ιδιαίτερα υψηλές QY = 1.65-7.52% ωστόσο, η μείωση της θερμοκρασίας θα μπορούσε να επιφέρει αύξηση του ποσοστού κβαντικής απόδοσης. Να σημειωθεί ότι μεταξύ των ενώσεων [Pt(thpy)(en)]X (**(3)**)X, X = Br⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, και [Pt(dfppy)(en)]Cl (**(4)**) στη στερεά κατάσταση, μόνον η ένωση (**(4)**)X έχει υψηλή τιμή κβαντικής απόδοσης (QY = 85,1%).⁶ Αντίθετα για τις ενώσεις (**(3)**)X οι κβαντικές αποδόσεις κυμαίνονται μεταξύ του 1-4% γεγονός που επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα που λάβαμε για τις ομάδες ενώσεων **[1]X** και **[2]Y**. Πιθανή αιτία που συμβαίνει αυτό είναι ότι η ομάδα dfppy φέρει στον φαινυλικό δακτύλιο τα δύο άτομα F, με συνέπεια να απενεργοποιείται ο δακτύλιος και ως εκ τούτου να έλκει ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε μεγαλύτερο βαθμό από τον Pt, και κατ'αυτόν τον τρόπο σταθεροποιούνται τα LUMO σε χαμηλότερα επίπεδα ενέργειας. Ίσως, η φωτοφυσική μελέτη των συμπλόκων σε χαμηλότερη θερμοκρασία ή η μελέτη των απαερωμένων διαλυμάτων τους να μπορούσε να αυξήσει τις κβαντικές τους αποδόσεις.

4. Συμπεράσματα

- I. Συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν μεικτά κατιονικά κυκλομεταλλικά σύμπλοκα Pt(II) με 2-φαινυλπυριδίνη και 2,2'-διπυριμιδίνη με διάφορα αντισταθμιστικά ιόντα. Αναλυτικότερα, πρόκειται για ενώσεις της μορφής $[Pt(ppy)(bpm)]X$, όπου $X = PF_6, F, Cl, Br$. Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων έγινε με φασματοσκοπία 1H NMR μίας και δύο διαστάσεων, με τη φασματομετρία μάζας υψηλής ανάλυσης (HR-ESI-MS) και με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Από τον χαρακτηρισμό προκύπτει ότι η φύση και το μέγεθος του αντισταθμιστικού ιόντος στα κυκλομεταλλικά σύμπλοκα Pt(II) επηρεάζουν την διαλυτότητα και τις φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων.
- II. Κατά τη μελέτη του συμπλόκου $[1]PF_6$ με τη φασματοσκοπία 1H NMR στις διάφορες θερμοκρασίες διαπιστώθηκε ότι λαμβάνει χώρα ένας μηχανισμός περιστροφής του πυριμιδινικού δακτυλίου σε θέση απέναντι από τον φαινυλικό. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανότατα στον δεσμό του σ-δότη άνθρακα με το ιόν του λευκοχρύσου(II) καθώς καθιστά λιγότερο ισχυρό τον trans-δεσμό λευκοχρύσου-αζώτου.
- III. Μόνο τα σύμπλοκα $[Pt(ppy)(bpm)]X$ ($X = Cl, Br$) διασπώνται από το dmsο δίνοντας σύμπλοκα του τύπου $[PtX(ppy)(dmsο)]$ και ελεύθερη 2,2'-διπυριμιδίνη συμπεράσμα το οποίο εξάγεται και από την μελέτη, που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριό μας, των συμπλόκων $[Pt(ppy)(bpy)]X$ ($X = Cl, Br, I$) των οποίων η διάσπαση σχηματίζει πάλι σύμπλοκα του τύπου $[PtX(ppy)(dmsο)]$ και 2,2'-διπυριδίνη. Τα σύμπλοκα $[Pt(ppy)(bpm)]Y$ ($Y = F, PF_6$) διασπώνται σχηματίζοντας το προϊόν $[Pt(ppy)(dmsο)_2]Y$. Αυτό συμβαίνει γιατί τα ιόντα Cl^- και Br^- εντάσσονται στον λευκόχρυσο ενώ τα F^- και PF_6^- δεν εντάσσονται στον λευκόχρυσο.
- IV. Από τις φωτοφυσικές ιδιότητες παρατηρούνται δύο ταινίες εκπομπής που σημαίνει ότι στη στερεά κατάσταση υπάρχει μείγμα από συσσωματώσεις της μονάδας του συμπλόκου μέσω αρωματικού π-π-stacking αλλά κυρίως λόγω αλληλεπιδράσεων Pt-Pt και μονομερών απομονωμένων μονάδων.

Βιβλιογραφία

- 1 C. mine Che, L. yan He, C. kwong Poon and T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3081–3083.
- 2 S. Huo, J. Carroll and D. A. K. Vezzu, *Asian J. Org. Chem.*, 2015, **4**, 1210–1245.
- 3 A. C. Cope and R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 3272–3273.
- 4 M. Velusamy, C. H. Chen, Y. S. Wen, J. T. Lin, C. C. Lin, C. H. Lai and P. T. Chou, *Organometallics*, 2010, **29**, 3912–3921.
- 5 Z. M. Hudson, C. Sun, M. G. Helander, H. Amarne, Z. H. Lu and S. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 3426–3439.
- 6 W. Y. W. J. Li, Y. Ma, S. Liu, Z. Mao, Z. Chi, P.C. Qian, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 11681–11684.
- 7 A. Tronnier, A. Pöthig, S. Metz, G. Wagenblast, I. Münster and T. Strassner, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 6346–6356.
- 8 D. A. K. Vezzu, D. Ravindranathan, A. W. Garner, L. Bartolotti, M. E. Smith, P. D. Boyle and S. Huo, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 8261–8273.
- 9 Y. M. Ho, C. K. Koo, K. L. Wong, H. K. Kong, C. T. L. Chan, W. M. Kwok, C. F. Chow, M. H. W. Lam and W. Y. Wong, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 1792–1800.
- 10 L. K. Zhang, L. B. Xing, B. Chen, Q. Z. Yang, Q. X. Tong, L. Z. Wu and C. H. Tung, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 2013, **42**, 4244–4247.
- 11 S. C. F. Kui, F. F. Hung, S. L. Lai, M. Y. Yuen, C. C. Kwok, K. H. Low, S. S. Y. Chui and C. M. Che, *Chem. - A Eur. J.*, 2012, **18**, 96–109.
- 12 E. Lalinde, R. Berenguer, J. Torroba and L. Rioja, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 9919–9930.
- 13 S. Y. L. Leung, E. S. H. Lam, W. H. Lam, K. M. C. Wong, W. T. Wong and V. W. W. Yam, *Chem. - A Eur. J.*, 2013, **19**, 10360–10369.
- 14 D. A. K. Vezzu, J. C. Deaton, J. S. Jones, L. Bartolotti, C. F. Harris, A. P. Marchetti, M. Kondakova, R. D. Pike and S. Huo, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5107–5119.
- 15 S. Huo, C. F. Harris, D. A. K. Vezzu, J. P. Gagnier, M. E. Smith, R. D. Pike and Y. Li, *Polyhedron*, 2013, **52**, 1030–1040.
- 16 X. Yan, Y. Luo, X. Sun, W. Zhuo, J. Gu, K. Zuo, X. Gou, D. Tang, H. Shi, W. Liu and J. Hu, *Appl. Organomet. Chem.*, 2019, **33**, 1–11.
- 17 W. Cai, A. Zhao, K. Ren, R. He, M. Li and W. Shen, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 17968–17975.
- 18 P. Pushpanandan, Y. K. Maurya, T. Omagari, R. Hirose, M. Ishida, S. Mori, Y. Yasutake, S.

- Fukatsu, J. Mack, T. Nyokong and H. Furuta, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 12572–12580.
- 19 S. Culham, P. H. Lanoë, V. L. Whittle, M. C. Durrant, J. A. G. Williams and V. N. Kozhevnikov, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 10992–11003.
 - 20 H. Leopold, M. Tenne, A. Tronnier, S. Metz, I. Münster, G. Wagenblast and T. Strassner, *Angew. Chemie*, 2016, **128**, 16011–16014.
 - 21 Á. Díez, E. Lalinde and M. T. Moreno, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2426–2447.
 - 22 M. A. Bennett, S. K. Bhargava, E. C. C. Cheng, W. H. Lam, T. K. M. Lee, S. H. Privér, J. Wagler, A. C. Willis and V. W. W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7094–7103.
 - 23 F. Juliá, D. Bautista, J. M. Fernández-Hernández and P. González-Herrero, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 1875–1880.
 - 24 H. Yersin, *Mesoscopic Electronics in Solid State Nanostructures Organic Light Emitting Physics of Organic*, 2008.
 - 25 H. Kunkely and A. Vogler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5625–5627.
 - 26 V. M. Miskowski and V. H. Houlding, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 1529–1533.
 - 27 B. Tzeng, W. Fu, C. Che, H. Chao and K. Cheung, 1999, 1017–1023.
 - 28 H. Yersin, D. Donges, W. Humbs, J. Strasser, R. Sitters and M. Glasbeek, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 4915–4922.
 - 29 C. E. McCusker, A. Chakraborty and F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 10391–10399.
 - 30 C. A. Craig, F. O. Garces, R. J. Watts, R. Palmans and A. J. Frank, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **97**, 193–208.
 - 31 M. M. Mdleleni, J. S. Bridgewater, R. J. Watts and P. C. Ford, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2334–2342.
 - 32 J. S. P. Kvam, T. Engebretsen, K. Maartman-Moe, 1996, 107–113.
 - 33 G. L. Edwards, D. S. C. Black, G. B. Deacon and L. P. G. Wakelin, *Can. J. Chem.*, 2005, **83**, 969–979.
 - 34 J. Liu, C. H. Leung, A. L. F. Chow, R. W. Y. Sun, S. C. Yan and C. M. Che, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 719–721.
 - 35 J. Liu, C. J. Yang, Q. Y. Cao, M. Xu, J. Wang, H. N. Peng, W. F. Tan, X. X. Lü and X. C. Gao, *Inorganica Chim. Acta*, 2009, **362**, 575–579.

- 36 C. Karakus, L. H. Fischer, S. Schmeding, J. Hummel, N. Risch, M. Schäferling and E. Holder, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 9623–9632.
- 37 J. M. Hoover, A. Dipasquale, J. M. Mayer and F. E. Michael, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 5043–5053.
- 38 S. W. Thomas, K. Venkatesan, P. Müller and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16641–16648.
- 39 N. Godbert, T. Pugliese, I. Aiello, A. Bellusci, A. Crispini and M. Ghedini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 5105–5111.
- 40 N. Ghavale, A. Wadawale, S. Dey and V. K. Jain, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 1237–1245.
- 41 A. Chakraborty, J. E. Yarnell, R. D. Sommer, S. Roy and F. N. Castellano, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 1298–1310.
- 42 H. Geng, K. Luo, G. Zou, L. Zhao, H. Wang, Q. Li and H. Ni, *Dye. Pigment.*, 2018, **149**, 82–91.
- 43 A. P. Sadimenko and O. O. Okoh, *Organometallic Complexes of Polyazines*, Elsevier Inc., 1st edn., 2019, vol. 127.
- 44 L. N. Winslow, D. P. Rillema, J. H. Welch and P. Singh, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 1596–1599.
- 45 C. Overton and J. A. Connor, *Polyhedron*, 1982, **1**, 53–56.
- 46 W. KAIM and S. KOHLMANN, *ChemInform*, 1987, **18**, 68–77.
- 47 D. D. Bly and M. G. Mellon, *Anal. Chem.*, 1963, **35**, 1386–1392.
- 48 M. Hunziker and A. Ludi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 7370–7371.
- 49 R. H. Petty, B. R. Welch, L. J. Wilson, L. A. Bottomley and K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 611–620.
- 50 S. Lanza, *Inorganica Chim. Acta*, 1983, **75**, 131–133.
- 51 C. Vogler and W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **398**, 293–298.
- 52 A. Gogoll, J. órnebro, H. Grennberg and J. E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 3631–3632.
- 53 F. Caruso, M. Giomini, A. M. Giuliani and E. Rivarola, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **466**, 69–75.
- 54 F. Caruso, M. Giomini, A. M. Giuliani and E. Rivarola, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **506**, 67–76.
- 55 J. T. Moore, D. Chu, R. Jiang, G. A. Deluga and C. M. Lukehart, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 1119–1124.

- 56 N. M. Shavaleev, Z. R. Bell and M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 2002, 3925–3927.
- 57 A. Inagaki, S. Edure, S. Yatsuda and M. Akita, *Chem. Commun.*, 2005, 5468–5470.
- 58 Y. Shiba, A. Inagaki and M. Akita, *Organometallics*, 2015, **34**, 4844–4853.
- 59 P. Govindaswamy, J. Canivet, B. Therrien, G. Süss-Fink, P. Štěpnička and J. Ludvík, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 3664–3675.
- 60 A. Jakob, P. Ecorchard, K. Köhler and H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, 2008, **693**, 3479–3489.
- 61 A. N. Chernyshev, M. V. Chernysheva, P. Hirva, V. Y. Kukushkin and M. Haukka, *Dalt. Trans.*, 2015, **44**, 14523–14531.
- 62 G. Vlád and I. T. Horváth, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 6550–6552.
- 63 B. F. Ali, A. Nassar, M. Al-Refai, M. H. Zaghal and K. H. Al-Obaidi, *J. Coord. Chem.*, 2006, **59**, 873–882.
- 64 C. Sambiasi, S. P. Marsden, A. J. Blacker and P. C. McGowan, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 3525–3550.
- 65 (a) Ullmann, F.; Bielecki, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 2174–2185 (b) Ullmann, F. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *332*, 38–81.
- 66 S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 1215–1221.
- 67 M. I. Bruce, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1977, **16**, 73–86.
- 68 Q. Jaradat, K. Barqawi and T. S. Akasheh, *Inorganica Chim. Acta*, 1986, **116**, 63–73.
- 69 S. Lanza and E. Rotondo, *Inorganica Chim. Acta*, 1988, **146**, 205–208.
- 70 J. D. Scott and R. J. Puddephatt, *Organometallics*, 1986, **5**, 1538–1544.
- 71 M. Ghedini, M. Longeri and F. Neve, *Inorganica Chim. Acta*, 1987, **132**, 223–228.
- 72 A. P. McKay, G. E. Shillito, K. C. Gordon and D. A. McMorran, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 7095–7111.
- 73 H. Honda, J. Kuwabara and T. Kanbara, *Bull. Chem.*, 2013, **614**, 608–614.
- 74 X. Yang, X. Xu, J. Zhao, J. S. Dang, Z. Huang, X. Yan, G. Zhou and D. Wang, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 12986–13000.
- 75 S. S. Pasha, P. Das, N. P. Rath, D. Bandyopadhyay, N. R. Jana and I. R. Laskar, *Inorg. Chem. Commun.*, 2016, **67**, 107–111.

- 76 M. Spencer, A. Santoro, G. R. Freeman, Á. Díez, P. R. Murray, J. Torroba, A. C. Whitwood, L. J. Yellowlees, J. A. G. Williams and D. W. Bruce, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 14244–14256.
- 77 A. Gogoll, H. Grennberg and R. A. I, 1993, **31**, 954–959.
- 78 S. Hansson, P. O. Norrby, M. P. T. Sjögren, B. Åkermark, M. E. Cucciolito, F. Giordano and A. Vitagliano, *Organometallics*, 1993, **12**, 4940–4948.
- 79 P. G. A. Kumar, P. Dotta, R. Hermatschweiler, P. S. Pregosin, A. Albinati and S. Rizzato, *Organometallics*, 2005, **24**, 1306–1314.
- 80 A. Albinati, R. W. Kunz, C. J. Ammann and P. S. Pregosin, *Organometallics*, 1991, **10**, 1800–1806.
- 81 R. Romeo, L. Fenech, L. M. Scolaro, A. Albinati, A. Macchioni and C. Zuccaccia, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3293–3302.
- 82 R. Romeo, S. Carnabuci, M. R. Plutino, A. Romeo, S. Rizzato and A. Albinati, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 1248–1262.
- 83 T. W. Myers, T. J. Sherbow, J. C. Fettinger and L. A. Berben, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 5989–5998.
- 84 A. Ayadi, M. A. Benmensour, Y. Cheret, A. Boucekkine and A. El-Ghayoury, *J. Organomet. Chem.*, 2018, **858**, 14–22.
- 85 Q. Liu, R. Wang and S. Wang, 2004, **35**, 2073–2079.
- 86 G. Annibale, L. Cattalini, L. Canovese, G. Michelon, G. Marangoni and M. L. Tobe, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 975–978.
- 87 J. R. Berenguer, J. G. Pichel, N. Giménez, E. Lalinde, M. T. Moreno and S. Piñeiro-Hermida, *Dalt. Trans.*, 2015, **44**, 18839–18855.
- 88 M. D. Hall, K. A. Telma, K. E. Chang, T. D. Lee, J. P. Madigan, J. R. Lloyd, I. S. Goldlust, J. D. Hoeschele and M. M. Gottesman, *Cancer Res.*, 2014, **74**, 3913–3922.
- 89 M. Kubanik, H. Holtkamp, T. Söhnel, S. M. F. Jamieson and C. G. Hartinger, *Organometallics*, 2015, **34**, 5658–5668.
- 90 W. Neumann, B. C. Crews, M. B. Sárosi, C. M. Daniel, K. Ghebreselasie, M. S. Scholz, L. J. Marnett and E. Hey-Hawkins, *ChemMedChem*, 2015, **10**, 183–192.
- 91 G. L. and M. N. C. Massart, C. Le Tellier, J. Gibassrer, 1993, **7**, 87–94.
- 92 J. A. Platts, M. Ravera, E. Gabano, M. Sardi, S. Bianco and D. Osella, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 5625–5631.
- 93 J. Yoo, J.-H. Kim, Y. S. Sohn and Y. Do, *Inorg. Chim. Acta.*, 1997, **263**, 53–60.

- 94 N. Farrell, D. M. Kiley, W. Schmidt and M. P. Hacker, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 397–403.
- 95 H. H. Repich, V. V. Orysyk, L. G. Palchykovska, S. I. Orysyk, Y. L. Zborovskii, O. V. Vasylchenko, O. V. Storozhuk, A. A. Biluk, V. V. Nikulina, L. V. Garmanchuk, V. I. Pekhnyo and M. V. Vovk, *Synthesis, spectral characterization of novel Pd(II), Pt(II) π -coordination compounds based on N-allylthioureas. Cytotoxic properties and DNA binding ability*, Elsevier B.V., 2017, vol. 168.
- 96 K. Ypsilantis, T. Tsolis, A. Kourtellaris, M. J. Manos, J. C. Plakatouras and A. Garoufis, *Dalt. Trans.*, 2017, **46**, 1467–1480.
- 97 N. R. Champness, *Dalt. Trans.*, 2011, **40**, 10311–10315.
- 98 A. Yahav, I. Goldberg and A. Vigalok, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 1547–1553.
- 99 L. Pazderski, T. Pawlak, J. Sitkowski, L. Kozerski and E. Szłyk, *Magn. Reson. Chem.*, 2009, **47**, 932–941.
- 100 A. Esmaeilbeig, H. Samouei, S. Abedanzadeh and Z. Amirghofran, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 3135–3142.
- 101 H. Fukuda, Y. Yamada, D. Hashizume, T. Takayama and M. Watabe, *Appl. Organomet. Chem.*, 2009, **23**, 154–160.
- 102 K. P. Balashev, M. A. Ivanov, T. V. Taraskina and E. A. Cherezova, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, **76**, 781–790.
- 103 J. Forniés, S. Fuertes, J. A. López, A. Martín and V. Sicilia, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 7166–7176.
- 104 E. J. Hawrelak, W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, G. T. Yee, and Eckhard Bill and P. J. Chirik, *Pubs.Acs.Org*, 2005, **44**, 3103–3111.
- 105 T. Yajima, G. Maccarrone, M. Takani, A. Contino, G. Arena, R. Takamido, M. Hanaki, Y. Funahashi, A. Odani and O. Yamauchi, *Chem. - A Eur. J.*, 2003, **9**, 3341–3352.
- 106 K. Ha, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, , DOI:10.1107/S1600536812017552.
- 107 G. Matsubayashi and T. Tanaka, 1988, 2215–2219.
- 108 N. M. Shavaleev, G. Accorsi, D. Virgili, Z. R. Bell, T. Lazarides, G. Calogero, N. Armaroli and M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 61–72.
- 109 S. Jamali and S. Kermanshahian, *Appl. Organomet. Chem.*, 2017, **31**, 1–7.
- 110 S. B. Ko, J. S. Lu, Y. Kang and S. Wang, *Organometallics*, 2013, **32**, 599–608.
- 111 W. Zeng, M. J. Sun, Z. L. Gong, J. Y. Shao, Y. W. Zhong and J. Yao, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 11316–11328.

- 112 T. J. Giordano and P. G. Rasmussen, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 1628–1634.
- 113 G. J. Grant, N. N. Talbott, M. Bajic, L. F. Mehne, T. J. Holcombe and D. G. Vanderveer, *Polyhedron*, 2012, **31**, 89–97.
- 114 R. Palmans, D. B. MacQueen, C. G. Pierpont and A. J. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 12647–12653.
- 115 C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 3885–3896.
- 116 D. Kim and J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 11371–11380.
- 117 S. J. Lee, S. Kang, S. H. Lee, K. J. Hwang, N. K. Park and Y. S. Kim, *Mater. Sci. Eng. C*, 2004, **24**, 221–224.
- 118 A. Jackel, M. Linseis, C. Häge and R. F. Winter, *Inorganics*, 2015, **3**, 55–81.
- 119 G. Li, A. Wolfe, J. Brooks, Z. Q. Zhu and J. Li, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 8244–8256.
- 120 Y. H. Lo and F. P. Gabbaï, *Organometallics*, 2018, **37**, 2500–2506.
- 121 Y. Liu, H. Guo and J. Zhao, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11471–11473.
- 122 D. N. Kozhevnikov, V. N. Kozhevnikov, M. Z. Shafikov, A. M. Prokhorov, D. W. Bruce and J. A. G. Williams, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 3804–3815.
- 123 J. Yang, L. Sun, L. Hao, G. G. Yang, Z. C. Zou, Q. Cao, L. N. Ji and Z. W. Mao, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 11191–11194.