

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Οργανομεταλλικά μοριακά τετράγωνα Pd(II) και Pt(II) με παραφαινυλένια και αρωματικές διιμίνες: καταλυτική βαθμιαία σύνθεση και φωτοφυσικές ιδιότητες



Γαρυπίδου Αντωνία

Χημικός, MSc

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

IΩANNINA,2024



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Οργανομεταλλικά μοριακά τετράγωνα Pd(II) και Pt(II) με παραφαινυλένια και αρωματικές διιμίνες: καταλυτική βαθμιαία σύνθεση και φωτοφυσικές ιδιότητες



Γαρυπίδου Αντωνία

Χημικός, MSc

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

IΩANNINA,2024

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

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 1013^Α/14-02-2020

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων: Αχιλλέας Γαρούφης, Καθηγητής

Μέλη: Μαρία Λουλούδη, Καθηγήτρια Γεράσιμος Μαλανδρίνος, Καθηγητής

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 1026^Α/ 13-11-2020 Ημερομηνία τροποποίησης θέματος: 1081^Α/ 10-03-2023 Ημερομηνία τροποποίησης θέματος: 1121^Α/ 14-06-2024

Θέμα: «Οργανομεταλλικά μοριακά τετράγωνα Pd(II) και Pt(II) με παραφαινυλένια και αρωματικές διιμίνες: καταλυτική βαθμιαία σύνθεση και φωτοφυσικές ιδιότητες»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 1126^Α/06-09-2024

- 1. Αχιλλέας Γαρούφης, Καθηγητής
- 2. Μαρία Λουλούδη, Καθηγήτρια
- 3. Γεράσιμος Μαλανδρίνος, Καθηγητής
- 4. Εμμανουήλ Μάνος, Καθηγητής
- 5. Ιωάννης Πλακατούρας, Καθηγητής
- 6. Σωτήριος Χατζηκακού, Καθηγητής
- 7. Γεώργιος Ρώτας, Επίκουρος Καθηγητής

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 09-12-2024

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας Χελά Δήμητρα, Καθηγήτρια Η Γραμματέας του Τμήματος Ξανθή Τουτουνζόγλου

Στην οικογένειά μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τη χρονική περίοδο Φεβρουάριος 2020-Δεκέμβριος 2024. Θα ήθελα να εκφράσω τις πιο ειλικρινείς μου ευχαριστίες προς όλους όσοι συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση αυτής της ερευνητικής πορείας.

Πρώτα από όλους, ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντά μου, καθηγητή κ. Αχιλλέα Γαρούφη, για την υποστήριξη, την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη του όλα αυτά τα χρόνια. Η συμβολή του υπήρξε ανεκτίμητη σε κάθε στάδιο της ερευνητικής μου πορείας.

Επιπλέον, ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, την καθηγήτρια κα. Μαρία Λουλούδη και τον καθηγητή κ. Γεράσιμο Μαλανδρίνο για την βοήθεια και τις καίριες συμβουλές τους, καθώς επίσης και τον καθηγητή κ. Ιωάννη Πλακατούρα για την επιστημονική καθοδήγηση και τις εύστοχες παρατηρήσεις του, που συνέβαλαν σημαντικά στην κατανόηση και βελτίωση της έρευνάς μου.

Ιδιαίτερη μνεία αξίζει στους συναδέλφους και φίλους μου, τον Δρ. Κωνσταντίνο Υψηλάντη και την υποψήφια διδάκτορα Ευαγγελία Σιφναίου, για τη συνεχή στήριξή τους και συντροφικότητα καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της διαδρομής. Η αφοσίωσή τους, το πνεύμα συνεργασίας και κυρίως η υπομονή που έδειξαν σε δύσκολες στιγμές αποτέλεσαν για εμένα ανεκτίμητη πηγή έμπνευσης και ψυχικής δύναμης. Θερμές ευχαριστίες εκφράζω επίσης και στα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου τον Δρ. Θεόδωρο Τσώλη και τον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτριο Θώμο, των οποίων η καλή διάθεση και η προθυμία για βοήθεια συνέβαλαν σημαντικά στη θετική συνεργασία μας στο εργαστήριο.

Με βαθιά εκτίμηση, ευχαριστώ και τα υπόλοιπα μέλη του τομέα Ανόργανης Χημείας για την άψογη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια, επιβεβαιώνοντας το πνεύμα συναδελφικότητας και αλληλεγγύης που είναι τόσο πολύτιμο στον ερευνητικό μας χώρο. Ειδικότερες ευχαριστίες απευθύνω στους φίλους μου, τον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτριο Γλυκό, τον Δρ. Δημήτριο Ευαγγέλου, τη Δρ. Δήμητρα Κυριάκου και τον υποψήφιο διδάκτορα Νικόλα Αναστασιάδη, για την πολύτιμη βοήθεια, τις εύστοχες συζητήσεις και την αμέριστη ηθική υποστήριξη που προσέφεραν σε καίρια σημεία της ερευνητικής μου πορείας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Κέντρο NMR, τη Μονάδα Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRDμονοκρυστάλλου) και τη Μονάδα Περιβαλλοντικής, Βιολογικής και Βιοχημικής ανάλυσης, υψηλής ανάλυσης ORBITRAP-LC-MS του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την παροχή πρόσβασης στις εγκαταστάσεις, καθώς επίσης και στον αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, κ. Θεόδωρο Λαζαρίδη για τις μετρήσεις χρόνου ζωής (lifetime) των συμπλόκων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στους φίλους μου εκτός του πανεπιστημιακού χώρου, οι οποίοι στάθηκαν δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια, με στήριξαν και με συμβούλευσαν στις δυσκολίες και τις προκλήσεις της διαδρομής.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη αγάπη, υποστήριξη και κατανόηση που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια της διαδρομής αυτής. Η αμέριστη ενθάρρυνσή τους με ενέπνευσε να ξεπεράσω κάθε εμπόδιο και να προχωρήσω μέχρι την ολοκλήρωση αυτού του έργου.

ΣΚΟΠΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή επικεντρώνεται στη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και τη μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων υπερμοριακών τετραπυρηνικών συμπλόκων (SCCs) ορθογώνιου σχήματος με Pt(II) και Pd(II).

Η εργασία στοχεύει στη σύνθεση SCCs με συστηματικά αυξανόμενα μεγέθη, τετράγωνα και ορθογώνια παραλληλόγραμμα, με σκοπό την εξαγωγή συσχετίσεων μεταξύ των γεωμετρικών χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων τους. Για την σύνθεση αυτών των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκαν ευθύγραμμα παραφαινυλένια και ολιγοπυριδινικοί διδοντικοί γεφυρωτικοί υποκαταστάτες, οι οποίοι επιλέχθηκαν σε διάφορα μήκη ώστε να λειτουργήσουν ως οι πλευρές στα ορθογώνια SCCs που συντέθηκαν.

Για την επίτευξη ποικιλίας δομών, τόσο ορθογώνιων όσο και τετράγωνων SCCs, επιλέχθηκε μια στρατηγική πολλαπλών συνθετικών σταδίων (stepwise), η οποία επιτρέπει την ευέλικτη κατασκευή των συμπλόκων.

Σε ότι αφορά στις ιδιότητες των νέων SCCs σκοπός ήταν η μελέτη των φωτοφυσικών, ιδιοτήτων τους, καθώς κάποια, σχετικά λίγα τέτοια SCCs είναι μέχρι σήμερα γνωστά στη βιβλιογραφία πλην όμως ουδέποτε έχει μελετηθεί η επίδραση της συστηματικής μεταβολής του μεγέθους τους στις φωτοφυσικές τους ιδιότητες.

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΡΟΛΟ	ΓΟΣ	i
ΣΚΟΠΟ	Σ	iii
ΠΕΡΙΛΗ	ΨΗ	vii
ABSTRA	ACT	ix
ABRIVIA	ΑΤΙΟΝ(ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ)	xi
Κεφάλαι	ο 1 Εισαγωγή	13
1.1	Εισαγωγή στα Supramolecular Coordination Complexes (SCCs)	3
1.2	Σύνθεση τετραγώνων SCCs Pt(II) και Pd(II)	5
1.3	Βιολογικές ιδιότητες	8
1.4	Φωτοφυσικές ιδιότητες	16
1.5	Καταλυτικές ιδιότητες	26
1.6	Ιδιότητες host-guest	29
1.7	Εφαρμογές στο περιβάλλον	
1.8	Αρχιτεκτονικές SCCs	40
Κεφάλαι	ο 2 Πειραματικό	59
2.1	Αντιδραστήρια και Μέθοδοι	61
2.1.	1 Χρωματογραφία στήλης	61
2.1.	2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	61
2.1.	3 Φασματοσκόπια Μάζας (MS)	61
2.1.	4 Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού (UV-vis)	61
2.1.	5 Μελέτες εκπομπής φθορισμού	62
2.1.	6 Κρυσταλλογραφία ακτινών Χ μονοκρυστάλλου	62
2.2	Σύνθεση οργανικών υποκαταστατών	64
2.2.	1 Σύνθεση του 4,4΄΄΄-διβρωμο- <i>p</i> -τετραφαινύλιο	64
2.2.	2 Σύνθεση του 1,4-δις(4-πυριδιλ)βενζόλιο	64
2.2.	3 Σύνθεση του 4,4΄-δις(4-πυριδιλ)διφαινύλιο	64
2.2.	4 Σύνθεση του 4,4΄-δις(τριμεθυλκασσιτερικό)- <i>p</i> -διφαινύλιο	64
2.2.	5 Σύνθεση του 4,4΄΄-δις(τριμεθυλκασσιτερικό)- <i>p</i> -τριφαινύλιο	65
2.2.	5 Σύνθεση του 1,4-βενζυλ-διβορονικού πινακολικού εστέρα	65
2.2.	7 Σύνθεση του 4,4΄-διφαινυλο-διβορονικού πινακολικού εστέρα	66
2.2.	8 Σύνθεση του 4,4΄΄-τετραφαινυλο-διβορονικού πινακολικού εστέρα	66
2.3	Σύνθεση διπυρηνικών συμπλόκων	66
2.3.	1 Διπυρηνικά σύμπλοκα Pt(II)	66
2.3.	2 Διπυρηνικά σύμπλοκα Pd(II)	71
2.4	Σύνθεση τετραπυρηνικών SCCs	72
2.4.	1 Τετραπυρηνικά SCCs του Pt(II)	72
2.4.	2 Τετραπυρηνικά SCCs του Pd(II)	74

Κεφάλαιο 3	Αποτελέσματα-Συζήτηση77
3.1 Σύν	θεση υποκαταστατών και συμπλόκων79
3.1.1	Σύνθεση των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν ως υποκαταστάτες79
3.1.2	Σύνθεση των διπυρηνικών συμπλόκων81
3.1.3	Σύνθεση τετραπυρηνικών SCCs84
3.2 Χαρ	ακτηρισμός των Συμπλόκων85
3.2.1	Χαρακτηρισμός με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου85
3.2.2	Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας υψηλής ανάλυσης (HR-ESI-MS)89
3.2.3 NMR	Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹ Η
3.2.4 NMR	Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹³ C
3.3 Φω	τοφυσικές μελέτες των τετραπυρηνικών SCCs Pt(II)148
3.3.1	Σύμπλοκα Pt(II) με εκπομπή που προκαλείται από συσσωμάτωση (AIE)149
3.3.2 τετραπυρ	Φάσματα απορρόφησης (UV-vis) σε στερεά κατάσταση και σε διάλυμα των οηνικών SCCs (E24)-(E29)149
3.3.3	Φάσματα εκπομπής των τετραπυρηνικών SCCs (E24)-(E29)152
3.3.4	Επίδραση διαλύτη στα φάσματα εκπομπής των SCCs (E24)–(E26)154
3.3.5	Επίδραση διαλύτη στα φάσματα εκπομπής των SCCs (E27)–(E29)155
3.3.6 (E26)	Επίδραση της συσσωμάτωσης στα φάσματα εκπομπής των SCCs (E25) και
Κεφάλαιο 4	Συμπεράσματα159
Κεφάλαιο 5	Βιβλιογραφία163
Παράρτημα	
Κατάλογος ετ	ιστημονικών δημοσιεύσεων197

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι υπερμοριακές ενώσεις ένταξης (Supramolecular Coordination Complexes, SCCs) του Pt(II) και του Pd(II) έχουν αναδειχθεί ως ελκυστικά αντικείμενα έρευνας, κερδίζοντας σημαντική προσοχή λόγω των διαφόρων ιδιοτήτων τους (κατάλυση, βιολογική δραστικότητα, φωτοφυσικές ιδιότητες κ.α.). Κατά καιρούς, έχουν αναφερθεί διάφορες καινοτόμες στρατηγικές για τη σύνθεση SCCs του Pt(II), αναδεικνύοντας τη δυναμική φύση της έρευνας σε αυτόν τον τομέα. Η συνήθης συνθετική στρατηγική περιλαμβάνει την αυτοσυναρμολόγηση υπερμοριακών μονάδων με μία αντίδραση (one pot synthesis), ξεκινώντας από μονοπυρηνικά δομικά σύμπλοκα και στη συνέχεια την ισομοριακή προσθήκη Ν^Ν υποκαταστατών, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός πλήρως συμμετρικού τετραπυρηνικού συμπλόκου. Μία εναλλακτική συνθετική προσέγγιση περιλαμβάνει την αρχική σύνθεση μίας πλευράς του τετραπυρηνικού, μέσω απομόνωσης του διπυρηνικού συμπλόκου με γέφυρα το ένα είδος γεφυρωτικού υποκαταστάτη, και την προσθήκη του διαφορετικού γεφυρωτικού υποκαταστάτη σε επόμενο στάδιο. Αυτή η μέθοδος είναι γνωστή ως σύνθεση σε παραπάνω από ένα στάδια (stepwise synthesis). Από την άλλη πλευρά, οι στρατηγικές σύνθεσης των τετραπυρηνικών SCCs του Pd(II) που έχουν αναφερθεί έως σήμερα περιορίζονται μόνο στη σύνθεση σε ένα στάδιο (one pot), όπου το μονοπυρηνικό σύμπλοκο αντιδρά με τον εκάστοτε διδοντικό υποκαταστάτη οδηγώντας στην αυτοσυναρμολόγηση του SCC. Τα έως τώρα αναφερόμενα τετραπυρηνικά SCCs του Pd(II) περιλαμβάνουν γεφυρωτικούς υποκαταστάτες που φέρουν κάποιο ετεροάτομο και συνεπώς δεν σχηματίζουν οργανομεταλλικά συστήματα. Τα συστήματα αυτά αυτά τείνουν να είναι ασταθή τόσο σε διάλυμα όσο και σε στερεά κατάσταση, δημιουργώντας μία ισορροπία ανάμεσα στο τετραπυρηνικό και στο τριπυρηνικό ανάλογό τους, η οποία εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος, και επηρεάζεται από τη χρήση του αντισταθμιστικού ιόντος.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν οι στρατηγικές σύνθεσης μίας σειράς ορθογώνιων και τετραγώνων οργανομεταλλικών SCCs του Pt(II) με βοηθητικό υποκαταστάτη την 2,2΄-bpy και ως γεφυρωτικούς υποκαταστάτες το *p*-bph και το *p*-terph, σε συνδυασμό με τους N^N γεφυρωτικούς υποκαταστάτες 4,4΄-bpy, dpbz και dpbph διερευνώντας την αύξηση του μεγέθους του γεφυρωτικού υποκαταστάτη (C^C και N^N).



Επιπλέον, συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε το πρώτο οργανομεταλλικό τετραπυρηνικό ορθογώνιο SCC του Pd(II), το οποίο φέρει ως γεφυρωτικούς υποκαταστάτες το *p*-terph και την 4,4'-bpy, ενώ χρησιμοποιήθηκε η 2,2'-bpy ως βοηθητικός υποκαταστάτης. Για τη σύνθεση αυτών των τετραπυρηνικών SCCs ακολουθήθηκε η στρατηγική της σταδιακής

σύνθεσης (stepwise synthesis), η οποία επέτρεψε τη δημιουργία SCCs με μεικτούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες.

Όλα τα SCCs καθώς και τα ενδιάμεσα διπυρηνικά που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (¹H και ¹³C NMR), φασματομετρία μάζας με ιονισμό Electrospray (ESI MS) και επιλύθηκε η κρυσταλλική δομή με περίθλαση ακτίνων-X, του διπυρηνικού συμπλόλου [Pt(2,2'-bpy)Cl]₂(μ-bph) και του τετραπυρηνικού τετράγωνο {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄.

Tα τετραπυρηνικά SCCs {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-4,4'-bpy)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbp)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbp)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbp)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbp)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbp)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄, διερευνήθηκαν ως προς τις φωτοφυσικές τους ιδιότητες. Τα φάσματα εκπομπής σε διάλυμα έδειξαν διαφορετικά μέγιστα εκπομπής σε ποικιλία διαλυτών, με έντονη εξάρτηση από την πολικότητα του διαλύτη. Επιπλέον, τα {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄, και {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄, παρουσίασαν φαινόμενα εκπομπής λόγω ς (AIE) και απόσβεση λόγω συσσωμάτωσης (ACQ) κατά τη συσσωμάτωση σε μείγματα διαλυτών MeOH/H₂O, επιδεικνύοντας ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά που απορρέουν από τη μοριακή τους δομή και την αλληλεπίδραση με το περιβάλλον τους.

ABSTRACT

Supramolecular Coordination Complexes (SCCs) of Pt(II) and Pd(II) have emerged as attractive research subjects, gaining significant attention due to their various properties (catalysis, biological activity, photophysical properties, etc.). Over time, several innovative strategies for synthesizing Pt(II) SCCs have been reported, highlighting the dynamic nature of research in this field. The common synthetic strategy involves the self-assembly of supramolecular units through a one-pot synthesis, beginning with mononuclear complexes, followed by the equimolar addition of N^N ligands, resulting in the formation of a fully symmetrical tetranuclear complex. An alternative synthetic approach involves the initial synthesis of one side of the tetranuclear complex by isolating a dinuclear complex bridged by one type of bridging ligand, followed by the addition of a different bridging ligand at a later stage. This method is known as stepwise synthesis.

On the other hand, synthetic strategies for Pd(II) tetranuclear SCCs reported so far are limited to one-pot synthesis, in which the mononuclear complex reacts with the corresponding bidentate ligand, leading to the self-assembly of the SCC. The Pd(II) tetranuclear SCCs reported to date, include bridging ligands with an heteroatom and form non-organometallic systems. These systems tend to be unstable both in solution and in solid state, creating an equilibrium between their tetranuclear and trinuclear SCCs, which depends on both the concentration of the solution and the counterion.

In this doctoral thesis, synthesis strategies for a series of rectangular and square organometallic Pt(II) SCCs were investigated, using 2,2'-bpy as the auxiliary ligand and using *p*-bph and *p*-terph as bridging ligands, in combination with the N^N 4,4'-bpy, dpbz, and dpbph, examining the effect of increasing the size of the bridging ligand (C^C and N^N).



Additionally, the first organometallic tetranuclear rectangular Pd(II) SCC was synthesized and characterized, featuring *p*-terph and 4,4'-bpy as bridging ligands, with 2,2'-bpy used as the auxiliary ligand. For the synthesis of these tetranuclear SCCs, the stepwise synthesis strategy was followed, allowing to produce SCCs with mixed bridging ligands.

All the SCCs, as well as the intermediate binuclear complexes that were synthesized, were characterized using nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H and ¹³C NMR), Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI MS), and X-ray diffraction, specifically for the dinuclear complex [Pt(2,2'-bpy)CI]₂(μ -bph) and the tetranuclear square complex {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄.

The tetranuclear SCCs {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -4,4'-bpy)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -dpbp)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -4,4'-bpy)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -dpbp)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -dpbp)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -dpbp)₂}(PF₆)₄, and {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -dpbp)₂}(PF₆)₄, were investigated for their photophysical properties. Emission spectra in solution, displayed different emission maxima in various solvents, with a strong dependency on the polarity of the solvent. Additionally, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -dpbz)₂}(PF₆)₄ and {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -dpbph)₂}(PF₆)₄ exhibited aggregation-induced emission (AIE) and aggregation-induced quenching (ACQ) phenomena upon aggregation in MeOH/H₂O solvent mixtures, demonstrating intriguing characteristics derived from their molecular structure and interaction with their environment."

ABRIVIATION(ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ)

1,5-COD	1,5-κυκλοκταδιένιο
2,2´-bpy	2,2΄-διπυριδίνη
4,4´-bpy	4,4΄-διπυριδίνη
B ₂ pin ₂	διβορονικός πινακολεστέρας
BINAP	2,2΄-δις(διφαινυλφωσφινο)- <i>p</i> -διναφθύλιο
BL	γεφυρωτικός υποκαταστάτης (bridged ligand)
BODIPY	4,4-Διφθορο-1,3,5,7,8-πενταμεθυλ-4-Βόρα-3α,4α-Δίαζα-δ-Ινδακένιο
bph	<i>ρ</i> -διφαινύλιο
bz	Βενζόλιο
cisplatin	cis-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂
CT-DNA	κυκλοφορούν DNA καρκινικών κυττάρων (circulating tumor DNA)
depe	1,2-δις(διαιθυλοφωσφινο)αιθάνιο
dmpe	1,2-δις(διμεθυλφωσφινο)αιθάνιο
dpbph	4,4΄-δις(4-πυριδιλ)διφαινύλιο
dpbz	1,4-δις(4-πυριδιλ)βενζόλιο
dppe	1,2-δις(διφαινυλφωσφινο)αιθάνιο
dppf	1,1-δις(διφαινυλφωσφινο)φερροκένιο
dppp	1,3-δις(διφαινυλφωσφινο)προπάνιο
dppy	2,6-διφαινυλοπυριδίνη
en	αιθυλενοδιαμίνη
EtBr	βρωμιούχο αιθίδιο
MOF(s)	μεταλλοργανικά πλέγματα (Metal-organic Frameworks)
phen	1,10-φαινανθρολίνη
PPh₃	τριφαινυλοφωσφίνη
ру	πυριδίνη
quaterph	<i>ρ</i> -τετραφαινύλιο
SCC(s)	υπερμοριακές ενώσεις ένταξης (Supramolecular Coordination Complexes)
terph	<i>ρ</i> -τριφαινύλιο
TMEDA	Ν,Ν,Ν΄,Ν΄-τετραμεθυλαιθυλενοδιαμίνη
TPE	1,1,2,2-τετραφαινυλένιο
TPT	2,4,6-τρισ(4-πυριδιλο)-1,3,5-τριαζίνη
Xantphos	5-διφαινυλφωσφανυλ-9,9-διμεθυλξανθεν-4-υλ)-διφαινυλφωσφάνη

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή

Κεφάλαιο 1°

1.1 Εισαγωγή στα Supramolecular Coordination Complexes (SCCs)

Μια ανερχόμενη ερευνητική τάση στη Χημεία και την επιστήμη των Υλικών τα τελευταία χρόνια αφορά στη σύνθεση και μελέτη των ιδιοτήτων πολυπυρηνικών ενώσεων μετάλλων, αποτελούμενα από διακριτό αριθμό δομικών μονάδων συμπλόκων, με υποκατάστατες που περιέχουν πολλαπλές θέσεις ένταξης ειδικά προσανατολισμένες ώστε να δημιουργήσουν ένα πεπερασμένο υπερμοριακό σύμπλοκο. Οι ιδιότητές τους ποικίλουν ανάλογα με τη φύση των μεταλλικών κέντρων, των υποκαταστατών, του αριθμού των δομικών μονάδων που τα συγκροτούν, και του σχήματος των δομών τους. Ο όρος, Supramolecular Coordination Complexes (SCCs), εισήχθη για πρώτη φορά από τον <u>Peter J. Stang</u> τη δεκαετία του 1990 [1]. Συνήθως, η σύνθεση αυτών των πολύπλοκων συστημάτων πραγματοποιείται με την ανάμειξη κατάλληλων ποσοτήτων ενός πρόδρομου συμπλόκου και των κατάλληλων υποκαταστατών (one pot), ή μέσω πολλαπλών συνθετικών σταδίων (stepwise).

Στον αντίποδα βρίσκεται ένας άλλος μεγάλος βραχίονας των υπερμοριακών ανόργανων ενώσεων, αυτός των MOFs, αποτελούμενος από «άπειρα» δίκτυα μεταλλικών κέντρων ή ανόργανων συστάδων γεφυρωμένα με απλούς οργανικούς υποκαταστάτες μέσω δεσμών ένταξης που υφίστανται αυτοσυναρμολόγηση.

Κατά βάση αυτές οι δύο κατηγορίες ενώσεων, δείχνουν να έχουν ομοιότητες, ως προς τη δημιουργία πλευρών (γεφυρωτικοί υποκαταστάτες) και κόμβων (μεταλλικά κέντρα) [2] (Εικόνα 1). Σημαντική όμως διαφορά είναι, ότι τα MOFs αποτελούνται από ένα δίκτυο μεταλλικών κέντρων, τα οποία γεφυρώνονται με διάφορους οργανικούς υποκαταστάτες και εκτείνονται στο άπειρο, ενώ τα SCCs είναι πεπερασμένα συστήματα, με επιλεγμένα μεταλλικά κέντρα και γεφυρωτικούς υποκαταστάτες με προσανατολισμένα σχήματα και γωνίες ένταξης.



Εικόνα 1: Εικονική αναπαράσταση της σύνθεσης των μεταλλικών υπερμοριακών συστημάτων σε δύο και τρεις διαστάσεις.

Τα υπερμοριακά πολύγωνα και πολύεδρα τα οποία βασίζονται στην χημεία ένταξης εξελίχθηκαν από την δεκαετία του 1960 από τον C. J. Pedersen [3] και τους συνεργάτες του, οι οποίοι έδειξαν ότι μικρά μόρια μπορούσαν να αναγνωρίζουν το ένα το άλλο μέσω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Τα πρώτα συστήματα ήταν απλά, κυρίως με κυκλικούς πολυαιθέρες, τα οποία ενθυλάκωναν εκλεκτικά, διάφορα ιόντα (host-guest). Αυτό οδήγησε σε πιο σύνθετα συστήματα όπως με κρυπτάνια (δικυκλικοί ή πολυκυκλικοί, πολυδοντικοί υποκαταστάτες) και μια ποικιλία κατιόντων, τα οποία μελετήθηκαν πρώτα από τους J. M. Lehn [4] και D. J. Cram [5]. Οι μη-ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις που κυριαρχούσανε σε αυτά τα μικρά συστήματα επεκτάθηκαν σε μεγαλύτερα, και δημιούργησαν μεγάλα

συγκροτήματα αναπτύσσοντας διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου, π-π αλληλεπιδράσεις, δυνάμεις van der Waals και άλλες ασθενείς δυνάμεις, που ονομάστηκαν "υπερμόρια" (supramolecules). Ήταν η αρχή για την Υπερμοριακή Χημεία η οποία σήμερα περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα δομών, με ποικίλες εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων τεχνητών ενζύμων [6], [7], μοριακών μηχανών [8], αισθητήρων [9], [10], και υγρών κρυστάλλων [11], [12], και πολλά άλλα. Ένα υποσύνολο αυτού του πεδίου αφορά στην αυτοσυναρμολόγηση ενώσεων ένταξης, όπου τα πρόδρομα μεταλλικών κέντρων και υποκαταστατών σχηματίζουν αυθόρμητα δεσμούς για να δημιουργήσουν τα τελικά προϊόντα. Η διαδικασία αυτή γνωστή ως αυτοσυναρμολόγηση μέσω ένταξης (coordination-driven self-assembly) είναι μια διαδικασία απομείωσης της ελεύθερης ενέργειας των αρχικών αντιδρώντων συστήματος ΔG<0 και ως εκ τούτου θερμοδυναμικά ευνοούμενη. Οφείλεται δε τόσο στην μείωση της ενθαλπίας ΔΗ<0, λόγω του μικρότερου ενεργειακού περιεχομένου των νέων δεσμών των προϊόντων που σχηματίζονται, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις και στην αύξηση του εντροπικού παράγοντα (ΔS>0). Αν και το τελευταίο μοιάζει αντιφατικό καθώς η αταξία μειώνεται στην υπερμοριακή δομή και θα αναμενόταν μείωση της εντροπίας, εντούτοις, κατά την διαδικασία που οδηγεί στην αυτοσυναρμολόγηση από ένα «ανοιχτό» ενδιάμεσο προς ένα «κλειστό» μακροκυκλικό προϊόν, η προσβάσιμη επιφάνεια από τον διαλύτη σε υποκαταστάτες και μεταλλικά κέντρα μειώνεται με αποτέλεσμα να αυξάνει η συνολική αταξία του συστήματος (από τα περισσευούμενα μόρια διαλύτη), οπότε η εντροπία επιδιαλύτωσης (ΔS_{solv},) αυξάνει, συνεισφέροντας στην τελική απομείωση της ΔG [13].

Ένα πρώτο παράδειγμα τέτοιου είδους αυτοσυναρμολογούμενων υπερμοριακών συμπλόκων αναφέρθηκε το 1983 [14] όπου κατά την αντίδραση της ένωσης P(OCH₂)₃P και διαφόρων μεταλλικών ιόντων των Mo, W και Cr σε στοιχειομετική αναλογία 1:1, προκύπταν αυθόρμητα διπυρηνικά και τετραπυρηνικά σύμπλοκα με την ένωση P(OCH₂)₃P να δρα ως γεφυρωτικός υποκαταστάτης. Με την πάροδο των χρόνων και των ανάπτυξη φασματοσκοπικών τεχνικών και συνθετικών εργαλείων, προέκυψαν συστήματα τα οποία ήταν σχολαστικότερα σχεδιασμένα με υποκαταστάτες που μπορούσαν να προσφέρουν επιθυμητές γωνίες και μήκη πλευρών ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, καθώς επίσης και μεγαλύτερα η μικρότερα συστήματα με σχήματα όπως τετράγωνα παραλληλόγραμμα, τρίγωνα [15], ή εν γένει πολύγωνα [16], [17] αλλά και τριδιάστατα σχήματα όπως, τετράεδρα [18], [19], ή πολύεδρα [20]–[22] κλπ. Ο ορθολογικός σχεδιασμός υπερμοριακών συμπλόκων (SCCs) χρησιμοποιώντας τη γεωμετρία των μετάλλων μετάπτωσης και άκαμπτους οργανικούς υποκαταστάτες τράβηξε την προσοχή στις αρχές της δεκαετίας του 1990 με τις συνεισφορές των Makoto Fujita [23], [24] και Peter J. Stang [25]–[27], οι οποίοι μελέτησαν τετραπυρηνικά υπερμοριακά σύμπλοκα του Pd(II) και Pt(II)με τετράγωνο σχήμα.

Από την άλλη, τα μεταλλοοργανικά πλέγματα (MOFs) έχουν πολύ πιο μακρά ιστορία που ξεκινά από την ανάπτυξη των πολυμερών ένταξης, τα οποία αποτελούν υποσύνολο των ανόργανων πολυμερών. Από το 1897, οι Κ.Α. Hoffman και F. Kuspert [28] ανακάλυψαν ότι η προσθήκη βενζολίου σε διάλυμα Ni(CN)₂ σε αμμωνία οδήγησε στη δημιουργία ενός νέου κρυσταλλικού στερεού. Ωστόσο, η έλλειψη τεχνικών για την κατανόηση της δομής καθυστέρησε την περαιτέρω μελέτη αυτών των στερεών και μόλις το 1952 αποδείχθηκε πως επρόκειτο για φύλλα δύο διαστάσεων μεταλλο-κυανιδίου [28]. Ο όρος «πολυμερή ένταξης» (coordination polymers) εντοπίζεται σε άρθρο ανασκόπησης του 1964 από τον J. C. Bailar. Αρχικά, το ενδιαφέρον για τα ανόργανα πολυμερή οδηγήθηκε από τη μεγάλη αντοχή που έδειχναν αυτά τα υλικά σε θερμική και οξειδωτική καταπόνηση [29]. Ένα από τα πρώτα πολυμερή αυτού του τύπου, γνωστό ως <u>πρωσσικό μπλε</u> (Prussian Blue), μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου το 1977, αποκαλύπτοντας ένα δίκτυο από μεταλλικά κέντρα σιδήρου με διαφορετικό σθένος Fe(II)/Fe(III) [30]. Το ενδιαφέρον αυξήθηκε τη δεκαετία του 1960 καθώς οι τεχνικές χαρακτηρισμού έγιναν πιο εξελιγμένες [31]. Τα πρώιμα

MOFs έμοιαζαν με δομές τύπου Hoffman αλλά εξελίχθηκαν ενσωματώνοντας διάφορους οργανικούς υποκαταστάτες. Μια σημαντική εξέλιξη ήταν το 1989 όταν η ομάδα του R. Robson συνέδεσε κέντρα Cu(I) με τετρακυανοτετραφαινυλομεθάνιο, σχηματίζοντας ένα δίκτυο τύπου διαμαντιού. Αυτό άνοιξε το δρόμο για τη χρήση διάφορων οργανικών υποκαταστατών πέρα από το κυανίδιο [32]. Κατά τη δεκαετία του 1990, η εξερεύνηση τετοιων υλικών βασισμένων σε καρβοξυλικούς υποκαταστάτες έγινε σημαντική, με το πολυμερές να αποκτά την ονομασία μεταλλο-οργανικό πλέγμα (MOF) [33]. Τα MOFs χαρακτηρίζονται από τη δυνατότητα αναστρέψιμης προσρόφησης αερίων και συχνά διαθέτουν μόνιμη πορώδη δομή. Οι σύγχρονες συνθέσεις των MOFs στοχεύουν στη δημιουργία υλικών με πολύ μεγάλες εσωτερικές επιφάνειες, ιδανικές για εφαρμογές όπως αποθήκευση ενέργειας [34], καθαρισμό χημικών ουσιών [35] και αισθητήρες [36].

1.2 Σύνθεση τετραγώνων SCCs Pt(II) και Pd(II)

Όπως προαναφέραμε, το αρχικό ενδιαφέρον στα SCCs επικεντρώθηκε σε τετράγωνα του Pd(II), και του Pt(II) τα οποία μελετήθηκαν εκτενώς στις αρχές της δεκαετίας 1990 και αυτό γιατί η επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία των μεταλλικών κέντρων προσέφερε μια γωνία 90°, ώστε με γραμμικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες (π.χ. 4,4΄-διπυριδίνη) να σχηματίζονται εύκολα τετραπυρηνικά τετραγωνικά υπερμοριακά σύμπλοκα. Βέβαια, πάντα υπήρχε η σκέψη της επέκτασης των δισδιάστατων τετραγώνων, σε τρισδιάστατες δομές μέσω της σύνδεσης των μεταλλικών κέντρων πους με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, ανοίγοντας ένα νέο κεφάλαιο στα ανόργανα πολυμερή.

Σε ότι αφορά την σύνθεση για τα πιο απλά τετραπυρηνικά SCCs του Pt(II) έχουν αναφερθεί δύο διαφορετικοί τρόποι σύνθεσης (Εικόνα 2). Ο πρώτος αναφέρεται ως σύνθεση σε ένα στάδιο (one pot) και περιλαμβάνει την στοιχειομετρική αντίδραση ανάμεσα στο <u>γεφυρωτικό</u> υποκαταστάτη και στο μονοπυρηνικό σύμπλοκο του Pt(II) με τον «<u>βοηθητικό</u>» υποκαταστάτη (auxiliary), (είτε διδοντικός χηλικός [37], είτε δύο μονοδοντικοί [38]). Ο δεύτερος τρόπος περιλαμβάνει την σταδιακή σύνθεση (stepwise), δηλαδή την απομόνωση του διπυρηνικού συμπλόκου με τον γεφυρωτικό υποκαταστάτη και τον/τους βοηθητικο/ούς, την εν συνεχεία αντίδρασή του με τον νέο γεφυρωτικό υποκαστάτη μονοδοντικά ενταγμένο [39], (ο αρχικός ή κάποιος άλλος) για τη δημιουργία του συμπλοκου με σχήμα «Π», και τέλος, την αντίδραση του αρχικού <u>διπυρηνικού συμπλόκου</u> για το «κλείσιμο» του τετραπυρηνικού SCC [40].



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση των τρόπων σύνθεσης των τετραπυρηνικών SCCs.

Η σταδιακή σύνθεση μας παρέχει την δυνατότητα να συνθέτουμε ορθογώνια παραλληλόγραμμα με διαφορετικού μήκους και φύσης βοηθητικούς υποκαταστάτες σε αντίθεση με τη σύνθεση ενός σταδίου που όλοι οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες είναι ίδιοι. Παρ' όλα αυτά υπάρχει στην βιβλιογραφία η σύνθεση σε ένα στάδιο ενός τετραπυρηνικού του Pt(II) SCC (1), με διαφορετικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες (το τερεφθαλικό οξύ (L1) και

μία τροποποιημένη 4,4΄-διπυριδίνη (L2)), με αναλογία μετάλλου υποκαταστατών 4:2:2 [41] (Εικόνα 3). Οι συνθέσεις αυτού του τύπου έχουν συνήθως μικρή απόδοση καθώς σχηματίζονται στο διάλυμα όλα τα πιθανά προϊόντα και είναι δύσκολη η απομόνωση ενός είδους.



Εικόνα 3: Αυτοσυναρμολόγηση του τετραπυρηνικού SCC (1), έπειτα από ανάμειξη του συμπλόκου cis-Pt(PEt₃)₂(OTf)₂ (C1), του τερεφθαλικού οξέος (L1), και του 1,4-δις(πυριδιν-4-υλαιθυνυλ)βενζολίου (L2) με αναλογία 4:2:2.

Το πρώτο παράδειγμα τετραπυρηνικού SCC του Pd(II) αναφέρθηκε το 1990 από τον Makoto Fujita [42], ο οποίος ξεκινώντας από το απλό σύμπλοκο Pd(en)(NO₃)₂ (C2) και στοιχειομετρική ποσότητα 4,4΄-διπυριδίνης (L3) σε θερμοκρασία δωματίου, συνέθεσε σχεδόν αποκλειστικά το $[Pd(en)(4,4'-bpy)]_4(OTf)_4$ (2) (Εικόνα 4). Αξίζει να σημειωθεί, ότι ο αυτού επιτυγχάνεται σχηματισμός TOU προϊόντος σε όλες αναλογίες TIς μετάλλου:υποκαταστάτη (1:0,4, 1:0,6 και 1:0,9), εκτός από την αναλογία 1:0,2 που δημιουργήθηκαν τα σύμπλοκα (C3) και (C4) (Εικόνα 5). Η ταυτοποίηση του προϊόντος με τη χρήση της φασματοσκοπίας ¹HNMR, από όπου και φαίνεται ότι ο γεφυρωτικός υποκαταστάτης είναι απόλυτα συμμετρικός εμφανίζοντας μόνο δύο διπλές κορυφές.



Εικόνα 4: Αυτοσυναρμολόγηση του SCC (2) έπειτα από αντίδραση του συμπλόκου Pd(en)(NO₃)₂ (C2) με την 4,4΄-διπυριδίνη (L3) σε μείγμα διαλυτών μεθανόλη/νερό 1:1.



Εικόνα 5: Παραπροϊόντα κατά την προσπάθεια αυτοσυναρμολόγησης του SCC (2) σε αναλογία μετάλλου (C2) υποκαταστάτη (L3) 1:0,2.

Μεταγενέστερες μελέτες του SCC [Pd(en)(4,4´-bpy)]₄(OTf)₄ αλλά και ανάλογων του με βοηθητικούς υποκαταστάτες, εκτός από την en, 2,2´-bpy και phen [43], [44] με φασματοσκοπία NMR και κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου, απέδειξαν την αλληλομετατροπή του τετραπυρηνικού SCC (2) σε διάλυμα στο αντίστοιχο τριπυρηνικό (3) σε συνάρτηση τόσο της συγκέντρωσης, όσο και του αντισταθμιστικού ιόντος (μελετήθηκαν τα NO₃⁻ και OTs = tosylate) (Εικόνα 6). Έτσι, σε διαλύματα D₂O με αντισταθμιστικά τα (NO₃⁻) και σε συγκέντρωση από 1 έως 10 mM, παρατηρήθηκε η ύπαρξη και των δύο SCCs (τρι- και τετραπυρηνικού) σε ισορροπία η οποία μετατοπίζεται προς το τετραπυρηνικό με την αύξηση της συγκέντρωσης. Ο ρόλος του αντισταθμιστικού ιόντος διερευνήθηκε στην περίπτωση του OTs για το οποίο παρατηρήθηκε μόνο η ύπαρξη του τετραπυρηνικού SCC σε όλες τις συγκεντρώσεις. Από το τελευταίο απομονώθηκαν κατάλληλοι μονοκρύσταλλοι για την επίλυση της δομής, από τους οποίους φαίνεται ότι τα αντισταθμιστικά OTs φιλοξενούνται στον κενό χώρο όπου δημιουργείται στο εσωτερικό του τετραπυρηνικού SCC.



Εικόνα 6: Το τετραπυρηνικό SCC (2) με αιθυλενοδιαμίνη ως βοηθητικό υποκαταστάτη και 4,4΄διπυριδίνη (L3) ως γεφυρωτικό αλληλομετατρέπεται στο αντίστοιχο τριπυρηνικό SCC (3).

Τα σύμπλοκα του Pd(II) παρουσιάζουν περισσότερο ενδιαφέρον από συνθετικής πλευράς παρά ιδιοτήτων σε σχέση με εκείνα του Pt(II), καθώς είναι κινητικά ευκίνητα και συνήθως στερούνται φωτοφυσικών ιδιοτήτων όπως είναι ο φθορισμός ή βιολογικής δραστικότητας. Γενικά τα τετραπυρηνικά σύμπλοκα του Pd(II) χωρίζονται σε δύο κατηγορίες σε σχέση με τη σφαίρα ένταξης του Pd(II): τα <u>cis- «προστατευμένα»</u>, όπως αναφέρονται συχνά στη βιβλιογραφία, και τα *trans*- ή «μη προστατευμένα», με τα πρώτα να αποτελούν την πλειοψηφία. Προκειμένου να σχηματιστούν τα *cis*- προστατευμένα τετραπυρηνικά σύμπλοκα οι βοηθητικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται είναι κατά κύριο λόγο διδοντικοί χηλικοί υποκαταστάτες όπως: αιθυλενοδιαμίνη (en) [45], 2,2΄-διπυριδίνη (bpy) [44], N,N,N,τετραμεθυλαιθυλενοδιαμίνη (TMEDA) [43], 1,3-δις(διφαινυλφωσφινο)προπάνιο (dppp) [46], 1,2-δις(διφαινυλφωσφινο)αιθάνιο (dppe) [47], 1,1-δις(διφαινυλφωσφινο)φερροκένιο (dppf) [48], 1,2-δις(διαιθυλοφωσφινο)αιθάνιο (depe) [49], 1,1΄-διναφθαλενο-2,2΄διυλο)δις(διφαινυλοφωσφίνη), (BINAP) [50], 1,10-φαινανθρολίνη (phen) [51] κ.α. Η συνθετική πορεία είναι συνήθως ενός σταδίου, οπότε προκύπτει το τελικό SCC.

1.3 Βιολογικές ιδιότητες

Αν και η χημειοθεραπεία του καρκίνου βασίζεται σήμερα σε μια σειρά από φάρμακα, στην πρώτη γραμμή βρίσκονται τα φάρμακα του λευκοχρύσου, cisplatin, carboplatin και oxaliplatin. Η δράση τους αφορά στην σύνδεση του λευκοχρύσου με δεσμό ένταξης στις βάσεις του DNA και στην εν συνεχεία απόπτωση του καρκινικού κυττάρου. Η δράση αυτή είναι οριζόντια τόσο για υγιή όσο και για καρκινικά κύτταρα χωρίς εκλεκτικότητα. Επίσης τα κύτταρα αναπτύσσουν μηχανισμούς αντίστασης στο φάρμακο με αποτέλεσμα να μειώνεται η αποτελεσματικότητά τους. Συνεπώς, η αναγκαιότητα εξάλειψης των δύο αυτών μειονεκτημάτων έχει οδηγήσει την έρευνα στη μελέτη ενώσεων που θα έχουν διαφορετικό μηχανισμό δράσης (π.χ. δέσμευση στο DNA με ασθενείς δεσμούς, ή δέσμευση σε άλλους βιολογικούς στόχους) ώστε να παρακάμπτεται η αντίσταση στο φάρμακο ή να εμφανίζουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα [52], [53]. Τα υπερμοριακά συγκροτήματα προσφέρουν συγκριτικά πλεονεκτήματα, όπως ο συνδυασμός λιπόφιλων και πολικών ομάδων, η ρύθμιση του φορτίου, το σχετικό μέγεθος, η αλληλεπίδραση με βιολογικούς στόχους μέσω ασθενών και αντιστρεπτών δεσμών, η ρύθμιση της εκλεκτικότητας ως προς τα καρκινικά κύτταρα, η έλλειψη μηχανισμού αντίστασης στο φάρμακο από το κύτταρο [54] κ.α. Τα SCCs, διαθέτουν εξαιρετικές ιδιότητες όπως το ρυθμιζόμενο σχήμα και μέγεθός τους, της ικανότητα τους να μπορούν να ενθυλακώνουν και να μεταφέρουν άλλες χημικές ενώσεις στις κοιλότητες που σχηματίζουν, ακόμη και οι φωτοφυσικές τους ιδιότητες ως θεραγνωστικά [55]. Ο τρόπος με τον οποίον συνδέονται με το DNA και οι μεταβολές που του προκαλούν στη δομή της έλικας, αποτελεί ένα σημαντικό πεδίο έρευνας. Τα τελευταία χρόνια έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον και η αλληλεπίδραση υπερμοριακών συμπλόκων με μια δευτερογενή δομή του DNA που ονομάζεται G-quadruplex (G4), και η οποία σχηματίζεται σε περιοχές των νουκλεικών οξέων και είναι πλούσια σε γουανίνη. Στη δομή αυτή τέσσερες γουανίνες συνδέονται μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου και σχηματίζουν ένα επίπεδο τετράγωνο (G-quartet). Δύο ή περισσότερες τέτοιες τετράδες σχηματίζουν τα G-quadruplex (Εικόνα 7). Οι αλληλουχίες αυτές εντοπίζονται κυρίως στις τελομερείς περιοχές στα άκρα των χρωμοσωμάτων και σε μεταγραφικές ρυθμιστικές περιοχές, στα ογκογονίδια. Σε υγιή κύτταρα, και κατά τον φυσιολογικό πολλαπλασιασμό τους, οι δομές αυτές ξετυλίγονται εύκολα από τις ελικάσες ενώ οι τελομεράσες προστατεύουν το μήκος των χρωμοσωμάτων συμπληρώνοντας εν μέρει τις τελομερείς περιοχές. Κατά την γήρανση των κυττάρων, οι πολλαπλές διαιρέσεις έχουν μικρύνει σημαντικά το μήκος του τελεμερούς καθιστώντας το κύτταρο βιολογικά μη ενεργό, που είναι και το φυσιολογικό. Όμως, στα καρκινικά κύτταρα οι δομές αυτές δεν μπορούν να ξετυλιχθούν, λόγω της μεταλλαγμένης ελικάσης που παρατηρείται σε αυτά, ενώ οι τελομεράσες δεν επιτελούν τον ρόλο τους. Έτσι τα καρκινικά κύτταρα οδηγούνται σε ανεξέλεγκτη αντιγραφή αναπαράγοντας το ίδιο «λανθασμένου DNA», κύτταρο [56]. Λόγω των παραπάνω οι περιοχές αυτές αποτελούν σημαντικούς στόχους στα καρκινικά κύτταρα, καθώς αν ελεγχθεί η σταθεροποίηση των G-quadruplexes, αναστέλλεται ο πολλαπλασιασμός τους.



Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού της τετράδας γουανίνης (G-quartet) (αριστερά), σχηματική απεικόνιση ενός G-quadruplex (δεξιά).

Ο R. Kieltyka και οι συνεργάτες του [57] ανέφεραν ότι το τετραπυρηνικό SCC του Pt(II) [Pt(en)(4,4'-bpy)]₄(NO₃)₈ (**4**) που συντέθηκε για πρώτη φορά από τους Stang [46] και Fujita [58], βρέθηκε να σταθεροποιεί την αλληλουχία G-quadruplex με αποτέλεσμα να αναστέλλει την δράση των τελομερασών. Έπειτα από μελέτες μοριακής μοντελοποίησης (Εικόνα 8) αποδείχτηκε ότι η τετράγωνη διάταξη του SCC και το υψηλό θετικό φορτίο (8+), συμβάλουν στην ισχυρή δέσμευσή του (binding affinity), μέσω δεσμών υδρογόνου με το G-quadruplex. Ακόμα, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας η δέσμευση αυτή έγινε πιο ισχυρή. Επιπλέον, το σύμπλοκο εμφάνισε εκλεκτικότητα στην τετραμερή αυτή δομή έναντι της διπλής έλικας του DNA, και ισχυρή αναστολή της δράσης των τελομερασών ανοίγοντας ένα νέο πεδίο έρευνας στον τομέα αυτό.



Εικόνα 8: Σχηματική παρουσίαση της δομής του SCC (4) και του G-quadruplex 22μερούς DNA, όπου φαίνονται και οι αλληλεπίδρασης υδρογόνου του SCC με την γουανίνη [57].

Ως αντιπροσωπευτικό SCC των τετραπυρηνικών τετραγώνων του Pt(II), το [Pt(en)(4,4bpy)]₄(NO₃)₈ μελετήθηκε από την ομάδα της V. Moreno [59] ως προς την αλληλεπίδρασή του με το CT-DNA με φασματοσκοπία κυκλικού διχρωισμού (CD), ηλεκτροφόρηση και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Ακόμη η ίδια ομάδα μελέτησε και ένα ογκωδέστερο ανάλογο σύμπλοκο, όπου στον γεφυρωτικό υποκαταστάτη ανάμεσα στους δύο πυριδινικούς δακτυλίους της 4,4'-bpy παρεμβάλλεται ένα τετραφθοροϋποκατεστημένο βενζόλιο (Εικόνα 9). Παρότι και τα δύο σύμπλοκα μετουσιώνουν την διπλή έλικα του DNA, το δεύτερο έχει την πιο ισχυρή επίδραση, πιθανόν λόγω του μεγέθους του, ενώ το πρώτο που είναι μικρότερο πιθανόν να παρεμβάλλεται. Επίσης, τα σύμπλοκα αυτά μελετήθηκαν έναντι της καρκινικής κυτταρικής σειράς HL-60 με το σύμπλοκο (4) να δείχνει παρόμοιες τιμές IC₅₀ στις 72 ώρες σε σύγκριση με το cisplatin.



Εικόνα 9: Το οκταφορτιακό τετράγωνο SCC (5) του Pt(II), με en και τον υποκαταστάτη 1,4-δισ(4πυριδιλο)τετραφθοροβενζόλιο ως γεφυρωτικό υποκαταστάτη.

Σε συνέχεια των παραπάνω η ομάδα της Η. Saliman [60], μελέτησε επίσης υπερμοριακά τετράγωνα SCCs του Pt(II), ανάλογα του [Pt(en)(4,4´-bpy)]₄(NO₃)₈ (**4**), με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες παράγωγα της 4,4´-bpy (**6**)-(**8**), και τα οποία συνέθεσαν μέσω μηχανοχημικών αντιδράσεων (Εικόνα 10). Σε σύγκριση με τη σύνθεση σε διαλύματα, η παραπάνω μέθοδος, πλεονεκτεί καθώς βελτιώνει την ταχύτητα και την απόδοση της αντίδρασης. Τα σύμπλοκα που συντέθηκαν μελετήθηκαν ως προς την ισχύ της δέσμευσής τους σε DNA και RNA G-quadruplexes και έδειξαν σταθερές δέσμευσης της τάξης του 10⁶ M⁻¹ (K_{dissociation} = 10⁻⁶ M). Η δέσμευση στην RNA τελομερή αλληλουχία TERRA, η οποία ρυθμίζει την επιμήκυνση των τελομερών στα καρκινικά κύτταρα βρέθηκε να είναι πολύ ισχυρή (K_{dissociation} = 0.403 ± 0.052 ×10⁻⁶ M) υποδεικνύοντας τη δυνατότητα τους να χρησιμοποιηθούν ως χημειοθεραπευτικοί παράγοντες.



Εικόνα 10: Μηχανοχημική σύνθεση τετράγωνων Pt(II), με γενικό τύπο [Pt(en)(N^N)]₄[CF₃SO₃]₈ όπου N^N = 4,4'-bpy (**L3**) για το (**4**), 1,2-δι(πυριδιν-4-υλο)αιθίνιο (**L4**) για το (**6**), 1,2-δι(πυριδιν-4-υλ)βενζόλιο (**L5**) για το (**7**) και 2,2'-((2,5-δι(πυριδιν-4-υλο)-1,4-φαινυλενο)δις(οξυ))δις(αιθανόλη) (**L6**) για το (**8**).

Ανάλογα ήταν και τα συμπεράσματα της ομάδα του Ζ.-W. Mao [61] μελέτησε δύο υπερμοριακά τετράγωνα SCCs του Pt(II) με γεφυρωτικό υποκαταστάτη την κινοξαλίνη και βοηθητικούς είτε δύο *cis*-αμμωνίες, είτε αιθυλενοδιαμίνη (**9**) (Εικόνα 11). Τα SCCs έδειξαν πολύ υψηλή συγγένεια δέσμευσης σε ανθρώπινες αλληλουχίες G-quadruplexes με πολύ

υψηλές σταθερές δέσμευσης (10⁷-10⁹ M⁻¹), αναλογία δέσμευσης 6:1, καθώς επίσης αναστολή της δράσης της τελομεράσης, και αντικαρκινική δράση. Τα παραπάνω όλα αποδόθηκαν από τους συγγραφείς στο εξαιρετικό ταίριασμα του σχεδόν κυβικού σχήματος του υπερμοριακού τετράγωνου σύμπλοκου του Pt(II) που δημιουργείται από τις κινοξαλίνες, με το σχήμα της τετραμερούς δομής του DNA.



Εικόνα 11: Το οκταφορτιακό τετράγωνο SCC (9) του Pt(II), με en και τον υποκαταστάτη κινοξαλίνη ως γεφυρωτικό υποκαταστάτη.

Η ομάδα του P.J. Stang δημοσίευσε για πρώτη φορά τετραπυρηνικά SCCs του Pt(II) με ρομβοειδές σχήμα όπου το μεταλλικό κέντρο αποτελούσε μέρος της πλευράς του ρόμβου συνδέοντας σε *trans*-θέση υποκαταστάτες που σχηματίζανε κατάλληλη γωνία [62]. Το ρομβοειδές τελικό SCC (10) συντέθηκε σε δύο στάδια. Το πρώτο αφορούσε στη σύνθεση του διπυρηνικού συμπλόκου 2,9-bis[*trans*-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-phenanthrene) (C6), ενώ το δεύτερο στάδιο αφορούσε στην προσθήκη του γεφυρωτικού υποκαταστάτη 2,6-δις(πυριδ-4υλαιθυνυλ)ανιλίνη (L7), προς σχηματισμό του τελικού τετραπυρηνικού SCC (Εικόνα 12) σε ρομβοειδή διάταξη. Καθώς για κάθε μονάδα Pt(II) υπήρχε ένας δεσμός Pt-C το τελικό σύμπλοκο είχε φορτίο +4. Το σύμπλοκο δοκιμάστηκε *in vivo* σε μοντέλα μοσχευμάτων όγκου ποντικών, και έδειξε πως δεν εμφάνιζε καθόλου τοξικότητα στα κύτταρα των υγιών ιστών ενώ μείωσε αποτελεσματικά την ανάπτυξη του όγκου [63]. Επιπλέον, το σύμπλοκο μελετήθηκε ως προς τις φωτοφυσικές του ιδιότητες, και βρέθηκε να έχει εκπομπή σε υδατικά διαλύματα, γεγονός που το καθιστά δυνητικό παράγοντα για την παρακολούθηση του μέσα στο κύτταρο (image-guided drug delivery) [54].



Εικόνα 12: Αντίδραση σχηματισμού του τετραπυρηνικού SCC Pt(II) ρομβοειδούς σχήματος (10), από το διπυρηνικό σύμπλοκο 2,9-bis[trans-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-phenanthrene) (C6) και του γεφυρωτικού υποκαταστάτη 2,6-δις(πυριδ-4-υλαιθυνυλ)ανιλίνη (L7).

Ανάλογη συμπεριφορά έδειξαν και υπερμοριακά SCCs (11) και (12) του Pd(II) με τον φθορισμό τους να προέρχεται από τον υποκαταστάτη BODIPY. Έτσι, η ομάδα του C-Y Lee [64], ανέφερε τη σύνθεση μιας σειράς SCCs του Pd(II), που με γεφυρωτικό υποκαταστάτη ένα παράγωγο BODIPY (Εικόνα 13). Αυτά τα τετράγωνα υπερμοριακά συγκροτήματα έδειξαν πολύ υψηλή κυτταροτοξικότητα σε καρκινικά κύτταρα γλοιοβλαστώματος σε σύγκριση με φυσιολογικούς ινοβλάστες, με τιμές IC₅₀ χαμηλότερες από εκείνες του cisplatin. Ακόμα, ο πράσινος φθορισμός του BODIPY επέτρεψε την απεικόνιση του φαρμάκου μέσα στο κύτταρο με τη χρήση συνεστιακής μικροσκοπίας, δείχνοντας τον εντοπισμό του στο κυτταρόπλασμα και στη πλασματική μεμβράνη. Το σύμπλοκο αυτό ακόμη έδειξε μια ισορροπία μεταξύ του τριγωνικού και του τετραγωνικού σχήματος σε διαλύτες, με την αναλογία μεταξύ των δύο να εξαρτάται από τον διαλύτη. Παρατηρήθηκαν επίσης, αλληλεπιδράσεις με το DNA και τις πρωτεΐνες, με τα δύο αυτά SCCs να παρουσιάζουν σημαντική συγγένεια δέσμευσης.



Εικόνα 13: Το τριγωνικό SCC του Pd(II) (11) με dppp και τον γεφυρωτικό υποκαταστάτη 2,2΄διπυριδίνο υποκατεστημένο μέθυλο παράγωγο του BODIPY αλληλομετατρέπεται στο αντίστοιχο τετράγωνο τετραπυρηνικό SCC (12).

Η αντίδραση ενός οργανομεταλλικού διπυρηνικού συμπλόκου Pt(II) [65] με μία σειρά αλάτων δικαρβοξυλικών οδήγησε σε τετραπυρηνικά SCCs με παραμορφωμένη εξαγωνική δομή ((13)-(15)) (Εικόνα 14). Η μελέτη των αλληλεπιδράσεων αυτών των SCCs με το CT-DNA έδειξε πως αυτά δεσμεύονται στις αύλακες με προτίμηση για αλληλουχίες πλούσιες σε G/C. Βρέθηκε ακόμη ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις ξετυλίγουν το υπερτυλιγμένο πλασμιδιακό DNA. Επιβεβαιώνοντας τα παραπάνω, πειράματα της θερμοκρασίας τήξης του DNA υποδεικνύουν την έλλειψη παρεμβολής των αρωματικών συστημάτων του SCCs στο DNA όπως έδειξαν και με μελέτες με φασματοσκοπίας κυκλικού διχρωισμού και ανταγωνιστικής πρόσδεσης στο σύστημα CT-DNA-βρωμιούχου αιθιδίου (EtBr).



Εικόνα 14: Τα τετραφορτιακά SCCs του Pt(II) (13)-(15) με δύο PEt₃ σε trans θέση, και διαφορετικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες ανά δύο (2,6-δις(1,3-διαιθυνυλφαινυλ)πυραζίνη με τερεφθαλικό (L1), φουμαρικό (L8) και οξαλικό ανιόν (L9)).

Το 2009 ο P. J. Lusby και οι συνεργάτες του [66] ανέφεραν τη σύνθεση ενός υπερμοριακού τετραπυρηνικού τετράγωνου (17), το οποίο είχε την ιδιότητα να συναρμολογείται και να αποσυναρμολογείται στις αρχικές διπυρηνικές μονάδες του, έπειτα από αλλαγή του pH. Την ιδιότητα αυτή επιδείκνυε και το SCC με τον τριδοντικό γεφυρωτικό υποκαταστάτη τριαζίνης (TPT), το οποίο μπορούσε να μετασχηματιστεί από ένα υπερμοριακό τριγωνικό πρίσμα (16) στο αρχικό διπυρηνικό με την προσθήκη οξέος ή βάσης αντίστοιχα (Εικόνα 15). Τέτοιου είδους ενώσεις, οι οποίες είναι ευαίσθητες σε αλλαγές της δομής τους με τη μεταβολή του pH, δυνητικά μπορούν να έχουν σημαντική βιολογική δράση.



Εικόνα 15: Αντίδραση του διπυρηνικού συμπλόκου [Pt(2,6-dppy)X]₂[μ-4,4´-bpy], σε διαφορετικές τιμές pH, και παρουσία διαφορετικών υποκαταστατών (TPT (**L10**), 4,4´-bpy (**L3**)), με αποτέλεσμα τη σύνθεση του τρισδιάστατου εξαπυρηνικού SCC (**16**) και του τετραπυρηνικού SCC (**17**).

Ενώσεις που λειτουργούν ως θεραγνωστικά αντιδραστήρια και παρουσιάζουν φθορισμό στη περιοχή του εγγύς υπερύθρου (NIR-II) έχουν μεγάλη αξία γιατί ελαχιστοποιούν τη σκέδασης των φωτονίων και βελτιώνουν το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας. Έτσι, η ομάδα του Ρ. J. Stang [55] συνέθεσε ένα ρομβοειδές τετραπυρηνικό SCC του Pt(II) (18) (Εικόνα 16) μέσω της αντίδρασης ενός διπυρηνικού συμπλόκου Pt(II) (C8) με τον (L7) το οποίο συνδυάστηκε με μία οργανική χρωστική δημιουργώντας έναν νανοανιχνευτή. Η σταθερότητα του συστήματος *in vitro*, τα χαρακτηριστικά φθορισμού του στην περιοχή NIR-II, η απελευθέρωση σε όξινο περιβάλλον από την ενθυλάκωσή του σε μικκύλια πολυεθυλενογλυκόλης, DSPE-mPEG5000 και η υψηλή αντικαρκινική δραστικότητα του (18), αποδείχθηκαν κρίσιμα χαρακτηριστικά για την αποτελεσματική ενδοκυττάρωσή του και τον φθορισμό του μέσα σε καρκινικά κύτταρα HepG2.



Εικόνα 16: Το τετραπυρηνικό SCC Pt(II) ρομβοειδούς σχήματος (**18**) με trans τους υποκαταστάτες PEt₃, με διαφορετικούς γεφυρωτικούς υποκασταστάτες: 3,6-διαιθυνυλ-9,10-δις(2-(2-(2-μεθοξυαιθοξυ)αιθοξυ) αιθοξυ) φαινανθρένιο και 2,6-δις(πυριδ-4-υλαιθυνυλ) ανιλίνη (**L7**).

Στην ίδια λογική κινήθηκε και η αμέσως επόμενη έρευνα της ίδιας ομάδας [67] όπου ως αρχικό υλικό χρησιμοποιήθηκε το ίδιο διπυρηνικό σύμπλοκο Pt(II) (**C8**) και ένας διαφορετικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης (Εικόνα 17). Με σκοπό να βελτιωθούν τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης, έγινε σύζευξη του SCC και μιας οργανικής μοριακής χρωστικής και ενθυλάκωση στο ίδιο σύστημα DSPE-mPEG5000. Το νέο SCC (**19**) παρείχε φωτοσταθερότητα, ικανότητα στόχευσης για ακριβή διάγνωση του καρκίνου και βελτιωμένη παροχή του SCC Pt(II) στις περιοχές του όγκου. Σε μελέτες *in vivo*, ανέστειλε αποτελεσματικά την ανάπτυξη του όγκου με ελάχιστες παρενέργειες, ενώ βελτίωσε την ποιότητα της απεικόνισης με φθορισμό στην περιοχή NIR-II, αυξάνοντας το λόγο σήματος προς θόρυβο εξ αιτίας της μεγάλου κύματος εκπομπής.


Εικόνα 17: Το τετραπυρηνικό SCC Pt(II) ρομβοειδούς σχήματος (**19**) με trans τους υποκαταστάτες PEt₃, με δύο διαφορετικούς γεφυρωτικούς υποκασταστάτες: 3,6-διαιθυνυλ-9,10-δις(2-(2-(2-μεθοξυαιθοξυ)αιθοξυ) αιθοξυ) φαινανθρένιο και 3,5-δι(πυριδιν-4-υλ)βενζοϊκό μεθυλεστέρα.

Μια σημαντική κατηγορία αποτελούν και τα διπυρηνικά σύμπλοκα του Pt(II) και Pd(II) τα οποία έχουν την ιδιότητα να αυτοσυναρμολογούνται σε υπερμοριακά συστήματα σχηματίζοντας μοριακά τετράγωνα. Στην κατηγορία αυτή ο κρίσιμος παράγοντας για τη δημιουργία τους, είναι ο υποκαταστάτης με την κατάλληλη γωνία ώστε να γεφυρώσει τα δύο μεταλλικά κέντρα. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι και αυτά που μελετήθηκαν από τον Chaudhari και τους συνεργάτες του [68], εκ των οποίων αυτό του Pd(II) (**20**) χαρακτηρίστηκε τόσο σε διάλυμα όσο και με περίθλαση ακτινών-Χ μονοκρυστάλλου (Εικόνα 18). Τα SCCs που συντέθηκαν σχεδιάστηκαν ώστε να είναι υδατοδιαλυτά με αντισταθμιστικά (NO₃⁻) ώστε να μελετηθούν οι αλληλεπιδράσεις τους με DNA, και οι κυτταροτοξικές τους ιδιότητες. Τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντική αντικαρκινική δραστικότητα σε σειρές από καρκινικά κύτταρα του πνεύμονα και του μαστού. Ακόμη, τα σύμπλοκα του Pd(II) έδειξαν χαμηλότερες τιμές IC₅₀ σε σύγκριση με εκείνα του Pt(II).



Εικόνα 18: Κρυσταλλική δομή του διπυρηνικού SCC, [Pd(TMEDA)(μ₂-4,4'-py₂Se₂)]₂(OTf)₄ (**20**). Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με μπλε τα άτομα N, με πετρόλ τα άτομα Pd και με πορτοκαλί τα άτομα Se. Για λόγους ευκρινείας έχουν παραληφθεί τα H.

Διπυρηνικά τετράγωνα Pd(II) και Pt(II) συντέθηκαν μέσω της αντίδραση του M(dppf)(OTf)₂ (M = Pd, Pt), με τον υποκαταστάτη *N1,N3*-δι(πυριδιν-4-υλ)ισοφθαλαμίδιο [69] (Εικόνα 19) και χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία NMR και μάζας. Στις κρυσταλλικές δομές των (**21**) και (**22**) βρέθηκε να υπάρχουν και τα δύο ιόντα του OTf ενθυλακωμένα. Τα SCCs αυτά βρέθηκε ότι αλληλεπιδρούν αποτελεσματικά με το DNA.



Εικόνα 19: Το διπυρηνικό SCC Pt(II) (**21**) και Pd(II) (**22**) με dppf ως βοηθητικό υποκαταστάτη, και ως γεφυρωτικό το *N1*,*N3*-δι(πυριδιν-4-υλ)ισοφθαλαμίδιο.

1.4 Φωτοφυσικές ιδιότητες

Τα SCCs τα χαρακτηρίζουν οι εξαιρετικές φωτοφυσικές τους ιδιότητες, κυρίως λόγω των εκτεταμένων φθοροφόρων ομάδων που φέρουν οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες [70]. Παρά τις χαμηλές συχνότητες εκπομπής τους, ή τους μεγάλους χρόνους ημιζωής τους, οι κβαντικές αποδόσεις των SCCs των μετάλλων μετάπτωσης δεν είναι ιδιαίτερα ψηλές, για λόγους που θα συζητηθούν στη συνέχεια. Παρόλα αυτά παρατηρήθηκε σημαντική εκπομπή από SCCs τα οποία είχαν την ικανότητα να δημιουργούν συσσωματώματα, κυρίως λόγω της εκπομπής που προκαλείται από τη συσσωμάτωση των υπερμοριακών δομών τους (Aggregation-Induced-Emission (AIE)). Αυτά τα SCCs δεν εκπέμπουν ή εκπέμπουν ασθενώς σε διάλυμα ενώ παρουσιάζουν σημαντική εκπομπή όταν συσσωματώνονται όπως τα στερεά που βρίσκονται σε πολύ συμπυκνωμένη κατάσταση της ύλης. Με άλλα λόγια, η συσσωμάτωση ενεργοποιεί ή ενισχύει την εκπομπή φωτός. Σε πολλά ενεργά σε AIE SCCs, οι δομές τους είναι συχνά εύκαμπτες καθώς περιέχουν ομάδες που με μεγάλους βαθμούς ελευθερίας και έτσι σε αραιά διαλύματα, αυτές οι περιστροφές οδηγούν σε διάχυση ενέργειας χωρίς ακτινοβολία, η οποία καταστέλλει τον φθορισμό. Ωστόσο, σε μια συμπυκνωμένη κατάσταση, αυτές οι περιστροφικές κινήσεις είναι περιορισμένες λόγω της συσσωμάτωσης. Αυτό εμποδίζει τις ενεργειακές οδούς που οδηγούν σε υποβάθμιση της ενέργειας εκπομπής προς θερμότητα, οδηγώντας σε μορφές ακτινοβολίας, αναγκάζοντας τα μόρια να εκπέμπουν φως πιο αποτελεσματικά. Εξαιτίας των υψηλών κβαντικών αποδόσεων και των μεταβαλλόμενων χαρακτηριστικών εκπομπής τους, τα SCCs με ιδιότητες AIE [71] μπορούν να βρουν εφαρμογές ως βιοαισθητήρες, και οπτοηλεκτρονικά υλικά. Το αντίθετο φαινόμενο της ΑΙΕ, ονομάζεται απόσβεση της εκπομπής λόγω συσωμάτωσσης (Aggregation-Caused-Quenching (ACQ)). Σε αυτή την περίπτωση, η συσσωμάτωση των μορίων προκαλεί την απόσβεση ή την καταστολή του φθορισμού [72].

Στις αρχές της δεκαετίας του '90 αναφέρεται η σύνθεση ενός τετραπυρηνικού τετραγώνου του Pt(II) (23) [48] που προέκυψε έπειτα από αντίδραση του μονοπυρηνικού συμπλόκου [Pt(dppf)(H₂O)₂](OTf)₂ με το 2,7-διαζαπυρένιο (Εικόνα 20). Τα SCCs αυτά μελετήθηκαν για τις φωτοφυσικές τους ιδιότητες.



Εικόνα 20: Το οκταφορτιακό τετράγωνο SCC Pt(II) (23), με dppf και τον υποκαταστάτη 2,7διαζαπυρένιο ως γεφυρωτικό υποκαταστάτη.

Στην ίδια δεκαετία συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κατιονικά SCCs ((24) και (25)) υποκατεστημένης πορφυρίνης (Εικόνα 21) με μεγάλη σταθερότητα και υψηλές αποδόσεις [73]. Τα φάσματα απορρόφησης έδειξαν μετατοπίσεις των μεγίστων προς το ερυθρό (red-shifted), υποδεικνύοντας τον σχηματισμό συσσωματωμάτων και την αποτελεσματική ενδοϋπερμοριακή μεταφορά ενέργειας. Παρόμοια τετραπυρηνικά SCCs σχηματίστηκαν με ένα σύμπλοκο πορφυρίνης που περιέχει Zn, παρουσιάζοντας ενισχυμένες εντάσεις απορρόφησης σε σύγκριση με την ελεύθερη πορφυρίνη. Η επίδραση των μετάλλων μετάπτωσης στα φάσματα απορρόφησης διέφερε μεταξύ των αναλόγων Pd(II) και Pt(II), αντανακλώντας τις μοναδικές ιδιότητες των ειδών που περιέχουν Zn²⁺ στο διάλυμα.



Εικόνα 21: Τα οκταφορτιακά τετράγωνα SCC του Pt(II) (24) /Pd(II) (25), με dppp και ένα σύμπλοκο πορφυρίνης με Zn ως γεφυρωτικό υποκαταστάτη.

Από τους F. Würthner και A. Sauttera συντέθηκε ένας υποκαταστάτης με βάση το δισιμίδιο του περυλενικού τετρακαρβοξυλικού οξέος (L12), ο οποίος παρουσιάζει φθορισμό με πολύ υψηλή κβαντική απόδοση ενώ έχει χαρακτηριστικές ομάδες που μπορούν να δώσουν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής [74]. Η αντίδραση του παραπάνω υποκαταστάτη με άλατα του Pt(II) ή Pd(II) είχε αποτέλεσμα το σχηματισμό μοριακών τετραγώνων ((26) και (27)) με υψηλές αποδόσεις (Εικόνα 22), που χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία NMR και

φασματομετρία μάζας. Οι ηλεκτροχημικές μελέτες έδειξαν αναστρέψιμες αναγωγές και μη αναστρέψιμες οξειδώσεις για τον υποκαταστάτη αλλά και τα SCCs, υποδεικνύοντας πιθανές εφαρμογές σε οξειδοαναγωγικές φωτοκαταλυτικές διεργασίες.



Εικόνα 22: Τα οκταφορτιακά τετράγωνα SCCs του Pt(II) (26)/Pd(II) (27), με dppp και ως γεφυρωτικός υποκαταστάτης το περυλένιο (L12).

Πολλά από τα ρομβοειδή σύμπλοκα των εικόνων Εικόνα 16 και Εικόνα 17 με γεφυρωτικό φαινανθρένιο εμφανίζουν το φαινόμενο της AIE. Έτσι, με σκοπό την ενίσχυση της δημιουργίας συσσωματωμάτων ο Chen και οι συνεργάτες του [75] χρησιμοποίησαν το διπυρίδιλο TPE ως το δεύτερο γεφυρωτικό υποκαταστάτη για τη σύνθεση του SCC (28) (Εικόνα 23). Τα τετραπυρηνικά ρομβοειδή εμφανίζουν ισχυρές αλλά και καθαρές θερμοτροπικές και λυοτροπικές υγρές-κρυσταλλικές φάσεις, οι οποίες έχουν μεγάλη σημασία για την αξιοποίησή τους σε επίπεδες οθόνες LED.



Εικόνα 23: Το τετραφορτιακό τετράγωνο SCC (28) του Pt(II), με 3,6-διαιθυνυλ-9,10-δις(2-(2-(2-μεθοξυαιθοξυ)αιθοξυ)αιθοξυ)φαινανθρένιο και (2,2-δις(4-(πυριδιν-4-υλο)φαινυλ)αιθενο-1,1διυλ)δις(4,1-φαινυλενο) δις(3,4,5-τρις(δωδεκυλοξυ)βενζοϊκός) εστέρας ως δεύτερος γεφυρωτικός.

Ο Y. Fan και οι συνεργάτες του [76] χρησιμοποίησαν ως γεφυρωτικούς υποκαταστάτες δις(πυριδιλο)ανιλίνες οι οποίες τροποποιήθηκαν κατάλληλα και οι οποίες έφεραν ως τερματική ομάδα το TPE, η οποία, ως υδρόφοβο τμήμα του υποκαταστάτη, συμβάλει στο φαινόμενο της συσσωμάτωσης (AIE), ενώ εμφανίζει εκπομπή στην περιοχή του κυανού. Η αντίδραση του υποκαταστάτη αυτού με ένα διπυρηνικό σύμπλοκο Pt(II) με διυποκατεστημένο φαινανθρένιο (C9) (Εικόνα 24) έδωσε τρία διαφορετικά SCCs τα οποία μελετήθηκαν ως προς τις φωτοφυσικές τους ιδιότητες. Παρατηρήθηκε λοιπόν, ότι αυτά τα SCCs (29)-(31) εμφάνισαν εκπομπή στην περιοχή 400-700 nm που με κατάλληλη ρύθμιση μπορούσε να δημιουργεί λευκό φως. Συγκεκριμένα, το (31) έδειξε εκπομπή λευκού φωτός σε μείγμα χλωροφορμίου/εξανίου με υψηλή κβαντική απόδοση. Σε μείγμα μεθανόλης νερού, σχηματίστηκαν αυθόρμητα σφαιρικά μικκύλια των SCCs αυξάνοντας τον φθορισμό. Ακόμη, εμφάνισαν βιοαπεικονιστική δυνατότητα, εκπέμποντας ευρισκόμενα στο κυτταρόπλασμα, γεγονός που σε συνδυασμό με τα χαμηλά επίπεδα τοξικότητας σε υγιή κύτταρα τα καθιστά πολλά υποσχόμενα αντιδραστήρια για βιοαπεικονιστικές εφαρμογές. Τέλος, έδειξαν ότι τα παραπάνω έχουν την ικανότητα να μεταβάλλουν το μέγιστο εκπομπής τους σε διάλυμα ανάλογα με την πολικότητα του διαλύτη.



Εικόνα 24: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης του διπυρηνικού συμπλόκου του Pt(II) (**C9**) 3,6διαιθυνυλ-9,10-δις(2-(2-(2-δις(οξυ))δις(αιθανόλη))φαινανθρένιο με μία σειρά από N^N υποκαταστάτες: (**L13**) = 3,5-δις(πυριδιν-4-υλαιθυνυλ)-4΄΄-(1,2,2-τριφαινυλβινυλ)-[1,1΄:4΄,1΄΄-τερφαινυλ]-4-αμίνη, (**L14**) = 3,5-δι(πυριδιν-4-υλ)-4΄΄-(1,2,2-τριφαινυλβινυλ)-[1,1΄:4΄,1΄΄-τερφαινυλ]-4-αμίνη και (**L15**) = 3,5-δις((Ε)-2-(πυριδιν-4-υλ)βινυλ)-4΄΄-(1,2,2-τριφαινυλβινυλ)-[1,1΄:4΄,1΄΄-τερφαινυλ]-4-αμίνη, για τη δημιουργία των SCCs (**29**)-(**31**).

Ο S. Shanmugaraju και οι συνεργάτες του [77] συνέθεσαν μια σειρά από SCCs ((32)-(34)) με βάση το διπυρηνικό σύμπλοκο του Pt(II) (C10) που φαίνεται στην Εικόνα 25, με την χρήση διαφόρων γεφυρωτικών υποκαταστατών ((L16)-(L18)) τα οποία χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία NMR και φασματομετρία μάζας, και μελετήθηκαν ως προς τις φωτοφυσικές τους ιδιότητες δείχνοντας μέτριες κβαντικές αποδόσεις. Δοκιμάστηκαν επίσης ως προς τη δυνατότητά τους να μεταβάλλουν τον φθορισμό τους παρουσία νιτροαρωματικών ενώσεων με σκοπό την ανίχνευση ανάλογων εκρηκτικών ουσιών. Έτσι, με την προσθήκη πικρικού οξέος παρουσία του SCC (34) (Εικόνα 25), παρατηρήθηκε απόσβεση του φθορισμού του σε διάλυμα, παρουσία πικρικού οξέος κάτι που δεν παρατηρήθηκε με άλλα μόρια που δοκιμάστηκαν.



Εικόνα 25: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης του διπυρηνικού συμπλόκου του Pt(II) 4,4΄διαιθυνυλ-*p*-διφαινύλιο (**C10**) με μία σειρά από N^N υποκαταστάτες: (**L16**) = N1,N3-δι(πυριδιν-3υλ)ισοφθαλαμίδιο, (L17) = 1,3-δισ(πυριδιν-3-υλ-αιθυνυλ)βενζόλιο και (L18) = 1,8-δισ(πυριδιν-4-υλαιθυνυλ)ανθρακένιο για τη σύνθεση των SCCs (32)-(34).

Σε συνέχεια των παραπάνω, δύο χρόνια αργότερα [78] περιεγράφηκε από την ίδια ομάδα μια διαδικασία αυτοσυναρμολόγησης τετραπυρηνικών SCCs του Pt(II) ((**35**)-(**37**)), μέσω της απομόνωσης του διπυρηνικού συμπλόκου με γέφυρα αιθυνυλ-βενζολίου (**C11**) κρατώντας όμως σταθερούς τους N^N γεφυρωτικούς υποκαταστάτες ((**L16**)-(**L18**)) (Εικόνα 26). Τα τετραπυρηνικά SCCs που συντέθηκαν σε υψηλές αποδόσεις, μελετήθηκαν με φασματοσκοπία NMR και φασματομετρία μάζας, ενώ οι δομές τους χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου. Μελετήθηκε ο φθορισμός τους και η πιθανή εφαρμογή τους ως επιλεκτικοί υποδοχείς για τη διάκριση του μηλεϊνικού οξέος από άλλα αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα. Τα ευρήματα υπογραμμίζουν τη δυνατότητα αυτών των SCCs ως αποτελεσματικών υποδοχέων για συγκεκριμένα δικαρβοξυλικά οξέα, ανοίγοντας το δρόμο για περαιτέρω μελέτες στο σχεδιασμό και τις εφαρμογές τεχνητών υποδοχέων.



Εικόνα 26: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης του διπυρηνικού συμπλόκου του Pt(II) με 1,4διαιθυνυλοβενζόλιο (C11) με μία σειρά από Ν^Ν υποκαταστάτες: (Ν1,Ν3-δι(πυριδιν-3υλ)ισοφθαλαμίδιο) (L16), 1,3-δισ(πυριδιν-3-υλ-αιθυνυλ)βενζόλιο (L17) και 1,8-δισ(πυριδιν-4-υλαιθυνυλ)ανθρακένιο (L18)) για τη σύνθεση των SCCs ((35)-(37)).

Τα σύμπλοκα της Εικόνα 27, (α) ένα τετράγωνο του Pt(II) (**38**) με ίδιο υποκαταστάτη (**L2**) και στις τέσσερις πλευρές και (β) ένα ορθογωνίου σχήματος (**1**), με τον υποκαταστάτη (**L2**) και δύο τερεφθαλικά ανιόντα (**L1**) [79] μελετήθηκαν ως προς τις φωτοφυσικές τους ιδιότητες από την ομάδα του P. J. Stang. Η εισαγωγή των ατόμων Pt(II) οδήγησε σε μετατόπιση προς το ερυθρό τόσο στα φάσματα απορρόφησης όσο και στα φάσματα εκπομπής σε σύγκριση με τους ελεύθερους υποκαταστάτες. Όμως, οι κβαντικές αποδόσεις ήταν χαμηλότερες από την ίδια την τροποποιημένη 4,4΄-διπυριδίνη. Οι χρόνοι ζωής εκπομπής των ενώσεων αυτών έδειξαν ότι οι εκπομπή οφείλεται κυρίως σε μεταπτώσεις που συμβαίνουν από την τριπλή διεγερμένη στον ίδιο τον υποκαταστάτη (³IL). Οι υπολογισμοί DFT/TDDFT έδειξαν ότι η αποδιέγερση των παραπάνω ενώσεων στη βασική κατάσταση είναι ακτινοβολούσα, με αποτέλεσμα φθορισμό. Όμως, η παρουσία των μεταλλικών κέντρων του Pt(II) ενίσχυσε τελικά την αλληλεπίδραση spin-τροχιάς, αυξάνοντας τον ρυθμό των διασυστημικών διασταυρώσεων (intersystem crossing-IC) υποβαθμίζοντας την ενέργεια αποδιέγερσης.



Εικόνα 27: Το οκταφορτιακό τεταραπυρηνικό SCC (**38**) του Pt(II) με γεφυρωτικό υποκαταστάτη το 1,4δις(πυριδιν-4-υλαιθυνυλ)βενζόλιο (**L2**) και το τετραφορτιακό τετραπυρηνικό SCC του Pt(II) (**1**) με έναν γεφυρωτικό υποκαταστάτη (**L2**) και δεύτερο το τερεφθαλικό ανιόν (**L1**).

Η ίδια ομάδα συνέθεσε και μελέτησε το οκταφορτιακό SCC (39) με μεγαλύτερου μήκους γεφυρωτικούς υποκαταστάτες (L19) (Εικόνα 28), το οποίο χαρακτηρίστηκε зu φασματοσκοπία NMR και φασματομετρία μάζας [80], ενώ με προθήκη επιπλέον του τριδοντικού υποκαταστάτη TPT, προέκυψε ένα τρισδιάστατο εξαπυρηνικό SCC (40) (Εικόνα 28). Τα SCCs αυτά μελετήθηκαν ως δυνητικοί ανιχνευτές ιόντων. Έπειτα από την προσθήκη ιόντων Ni²⁺ ή Zn²⁺, στα φάσματα απορρόφησης παρατηρήθηκε ότι η κορυφή η οποία οφείλεται στον γεφυρωτικό υποκαταστάτη (L19) εμφάνισε μετατόπιση προς το κόκκινο, γεγονός που υποδεικνύει την ένταξη των μεταλλικών ιόντων, ενώ η κορυφή που οφείλεται στον υποκαταστάτη ΤΡΤ μετακινήθηκε ανεπαίσθητα. Έτσι, δείχνοντας μια ποσοτική σχέση της μετατόπισης με την προσθήκη ιόντων Ni²⁺ ή Zn²⁺, παρατηρήθηκε ότι με επιπλέον προσθήκη ποσότητας των πιο πάνω ιόντων η ταινία μετατοπιζόταν ακόμα περισσότερο προς το κόκκινο. Στο φάσμα εκπομπής η προσθήκη δισθενών ιόντων είχε ως αποτέλεσμα την απόσβεση του φθορισμού των εν λόγω SCCs. Με την προσθήκη διαφόρων άλλων κατιόντων όπως, Ag⁺, Nd³⁺, Eu³⁺ και Tb³⁺ δεν παρατηρήθηκαν αλλαγές στα φάσματα, με αποτέλεσμα τα SCCs να μπορούν να θεωρηθούν ως εκλεκτικοί ανιχνευτές δισθενών ιόντων.



Εικόνα 28: Αντίδραση του συμπλόκου cis-Pt(PEt₃)₂(OTf)₂ (**C1**) με τον γεφυρωτικό υποκαταστάτη 5,5΄δις(πυριδιν-4-υλαιθυνυλ)-2,2΄-διπυριδίνη (**L19**) προς το σχηματισμό του οκταφορτιακού τετραπυρηνικού SCC (**39**) του Pt(II). Με την προσθήκη του υποκαταστάτη TPT (**L10**) ως τρίτο αντιδρών προκύπτει το τρισδιάστατο εξαπυρηνικό SCC (**40**) του Pt(II).

Το 2017 περιεγράφηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός τριών νέων SCCs ((41)-(43)) [81], το ένα εξαπυρηνικό και τα δύο τετραπυρηνικά, ξεκινώντας από το μονοπυρηνικό σύμπλοκο του Pt(II) με μία 3,3΄ διϋποκατεστημένη 2,2΄-διπυριδίνη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 29. Η χρήση του παρακάτω φωσφορίζοντος συμπλόκου Pt(II) (με *trans*-1,3-διϋποκατεστημένο-2,3-διυδρο-1Η-ιμιδαζόλιο και *trans*-4-αιθυνυλπυριδίνη) (C12) αυξάνει τις πιθανότητες για μεγαλύτερες κβαντικές αποδόσεις των παραγόμενων SCCs. Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπικές τεχνικές, ενώ μελετήθηκαν πλήρως οι φωτοφυσικές τους ιδιότητες. Η ενσωμάτωση φωσφορίζόντων υποκαταστατών οδήγησε σε σημαντική αύξηση της κβαντικής απόδοσης του SCC (41), σε σύγκριση με το μονοπυρηνικό πρόδρομό του, κάτι που δεν παρατηρήθηκε για τα υπόλοιπα αντίστοιχα τετραπυρηνικά.



Εικόνα 29: Τα πολυφορτιακά SCCs που προκύπτουν από το μονοπυρηνικό σύμπλοκο του Pt(II) με 3,3΄ διϋποκατεστημένη 2,2΄-διπυριδίνη και: το φωσφορίζον σύμπλοκο (C12) (εξαπυρηνικό τριγωνικού

σχήματος SCC (**41**)), την 4,4΄-διπυριδίνη (**L3**) (τετραπυρηνικό τετράγωνου σχήματος SCC (**42**)) και τον υποκαταστάτη (**L2**) (τετραπυρηνικό τετράγωνου σχήματος SCC (**43**)).

Με σκοπό να ενισχυθούν οι φωτοφυσικές ιδιότητες, συντέθηκε από τον Zhang και τους συνεργάτες του [82], [83] ένα εξαγωνικό τετραπυρηνικό SCC του Pt(II) (44) με συζευγμένες δύο μονάδες φουλερενίου (C₆₀) (Εικόνα 29). Τα φάσματα απορρόφησης στερεάς κατάστασης και φθορισμού σε διάλυμα έδειξαν την παρουσία [6,6]-κλειστών προϊόντων. Τα φάσματα φθορισμού που αναλύθηκαν έδειξαν εκπομπές που ακολουθούν διπλές εκθετικές συναρτήσεις, με ποικίλους χρόνους ζωής, υποδηλώνοντας χαρακτήρα μεταφοράς φορτίου. Η φασματοσκοπία απορρόφησης nanosecond αποκάλυψε την παρουσία τριπλών διεγερμένων καταστάσεων σε συμπυκνωμένο διάλυμα, ενώ η φασματοσκοπία απορρόφησης femtosecond επιβεβαίωσε τον σχηματισμό τους σε πυκνά διαλύματα, παρέχοντας πληροφορίες για τη δυναμική της διεγερμένης κατάστασης. Η ανακάλυψη αυτή βάζει τις βάσεις για τη δυνατότητα της εφαρμογής αναλόγων SCCs του φουλερενίου ως φωτοευαισθητοποιητές, για την <u>παραγωγή ROS</u> στη φωτοδυναμική θεραπεία του καρκίνου.



Εικόνα 30: Το τετραπυρηνικό SCC (44) του Pt(II) με trans-PEt₃ ως βοηθητικό υποκαταστάτη και ως γεφυρωτικούς δύο υποκατεστημένες 3,3'-((5-(*N*-μεθυλ-3H-λ⁴-πυρρολ-2-υλ)-1,3-φαινυλενο)δις(αιθυν-2,1-διυλ))διπυριδίνες στη θέση 3,4 του πυρρολίου με το φουλερένιο (C₆₀) και δύο βενζόλια.

Η στοιχειομετρική αντίδραση του υποκαταστάτη (L20) με δύο διαφορετικά διπυρηνικά σύμπλοκα του Pt(II) ((C11) και (C13)), οδήγησε σε δύο διαφορετικές τοπολογίες SCCs [84], όπως φαίνεται και στην Εικόνα 31. Το σύμπλοκο με το *m*-υποκατεστημένο βενζόλιο οδήγησε σε εξαπυρηνικό SCC (45) και το σύμπλοκο με το p-υποκατεστημένο βενζόλιο σε δωδεκαπυρηνικό SCC (46). Αυτά τα συστήματα σχεδιάστηκαν για να διερευνήσουν, (α) την επίδραση του μεγέθους και (β) του αριθμού των μονάδων ανθρακενίου στο παράγωγο της τριαρυλαμίνης, στις ιδιότητες εκπομπής των SCCs. Οι φωτοφυσικές ιδιότητες των (L20), (45) και (46) μελετήθηκαν σε διαφορετικούς διαλύτες, δείχνοντας βαθοχρωμικές μετατοπίσεις και ενισχυμένους συντελεστές μοριακής απόσβεσης για τα (45) και (46) σε σύγκριση με το (L20). Τα φάσματα εκπομπής των (45) και (46) μετατοπίστηκαν βαθοχρωμικά σε πολικούς διαλύτες, με κβαντικές αποδόσεις εκπομπής που κυμαίνονται από 2,9% έως 12,9%. Ακόμη, διερευνήθηκαν οι ιδιότητες ανταπόκρισης στη θερμοκρασία των (45) και (46), δείχνοντας αναστρέψιμες φασματικές αλλαγές απορρόφησης και εκπομπής ως απόκριση στις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας. Το (46) εμφάνισε ελαφρώς υψηλότερη ευαισθησία σε σύγκριση με το (45), υποδεικνύοντας ότι ο αριθμός των ομάδων του ανθρακενίου συναρτάται με την ευαισθησία του SCC στη θερμοκρασία. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν αλλαγές στα φάσματα σε διαλύτες όπως το DMF και το ακετονιτρίλιο, υποδεικνύοντας πιθανές εφαρμογές σε αισθητήρες θερμοκρασίας.



Εικόνα 31: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης του υποκαταστάτη 4-(ανθρακεν-9-υλ)-*N*,*N*-δις(4-(πυριδιν-4-υλ)φαινυλ)ανιλίνη (**L20**) με: το διπυρηνικό σύμπλοκο του Pt(II) με 1,3-διαιθυνυλοβενζόλιο (**C13**) για τη σύνθεση του εξαπυρηνικού SCC (**45**) και το διπυρηνικό σύμπλοκο του Pt(II) με 1,4διαιθυνυλοβενζόλιο (**C11**) για τη σύνθεση του δωδεκαπυρηνικού SCC (**46**).

Ο Χ. Yan και οι συνεργάτες του [85] ανέφεραν τη σύνθεση ενός τρισδιάστατου SCC (47) του Pt(II) τα οποίο προέκυψε έπειτα από αυτοσυναρμολόγηση του συμπλόκου *cis*-Pt(PEt₃)₂(OTf)₂, και δύο γεφυρωτικών υποκαταστατών: (α) ένα τετραφαινυλαιθυλένιο το οποίο στις άκρες φέρει πυριδίνες και (β) ένα τερεφθαλικό ανιόν, για να ενώσει τα δύο επίπεδα τετραπυρηνικά που προκύπτουν (Εικόνα 32). Το SCC έδειξε υψηλές εντάσεις κατά την εκπομπή του είτε σε πιο πυκνά είτε και σε πιο αραιά διαλύματα. Ακόμη, έδειξε μία σημαντική μεταβολή του μέγιστου εκπομπής του, σε συνάρτηση με τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, με μία σημαντικής απόδοσης εκπομπή λευκού φωτός σε τετραΰδροφουράνιο, καθώς επίσης και τη δημιουργία συσσωματωμάτων συναρτήσει των διαλυτών. Τα συσσωματώματα αυτά φαίνεται να επηρεάζουν επίσης το μέγιστο εκπομπής του SCC.



Εικόνα 32: Το οκταπυρηνικό τρισδιάστατο SCCs (47) του Pt(II) με τον υποκαταστάτη 1,1,2,2τετράκις(4-(πυριδιν-4-υλ)φαινυλ)αιθένιο να γεφυρώνει τέσσερα άτομα Pt, και το τερεφθαλικό ανιόν να γεφυρώνει τα δύο δυσδιάστατα τετραπυρηνικά σύμπλοκα που σχηματίζονται.

Τα παράγωγα του TPE, τα οποία παρουσιάζουν ισχυρό φθορισμό σε ορισμένες καταστάσεις όπως εκείνη που προκαλείται από συσσωμάτωση (AIE). Η συμμετοχή αυτών των παραγώγων σε SCCs μπορεί να ενισχύσει σημαντικά τις ιδιότητες εκπομπής τους [86]. Η σύνθεση τετραγωνικών πρισματικών μεταλλικών κλωβών με μεταλλικά κέντρα Pt(II), και υποκατεστημένα TPE με βενζοϊκό νάτριο, οδήγησαν στα SCCs (48)-(50) που παρουσιάζουν εκπομπή φωτός σε διαφορετικούς διαλύτες. Φωτοφυσικές μελέτες αποκάλυψαν σημαντικές ιδιότητες στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής των κλωβών σε διάφορους διαλύτες, υποδεικνύοντας τις δυνατότητές τους για τεχνολογικές εφαρμογές με βάση τον φθορισμό. Επιπρόσθετα, οι προσπάθειες για την ενίσχυση της απόδοσης των εκπομπών τους μέσω της ενθυλάκωσης αρωματικών υδρογονανθράκων, όπως ανθρακένιο και πυρένιο, διερευνήθηκαν χωρίς επιτυχία. Χρησιμοποιώντας την ισχυρή συγγένεια δέσμευσης των θειολών με τα ιόντα Pt(II), ο κλωβός (49) (Εικόνα 33) αναγνωρίστηκε ως ένας πολλά υποσχόμενος χημειοαισθητήρας για αμινοξέα που περιέχουν θειόλη με έναν μηχανισμό όπου τα αμινοξέα αποσυνθέτουν τον κλωβό για να απελευθερώσουν τους ισχυρά φθορίζοντες υποκαταστάτες. Η ανασυναρμολόγηση του κλωβού γίνεται ξανά μέσω των κέντρων Pt(II) σε μια αναστρέψιμη διαδικασία.



1.5 Καταλυτικές ιδιότητες

Τα σύμπλοκα των μετάλλων Pt(II) και Pd(II) έχουν αναφερθεί εκτενώς στο παρελθόν για τις καταλυτικές τους ιδιότητες σε ποικίλες αντιδράσεις, όπως προσθήκης, υποκατάστασης κλπ. σε πληθώρα οργανικών ενώσεων ενεργοποιώντας το δεσμό C-H ώστε να μετατραπεί σε C-O, C-X (X = Cl, Br, I, F, OAc), C-N, C-S ή C-C [87] κ.α. Η κατάλυση από υπερμοριακά συγκροτήματα, όπως ονομάζεται, περιγράφει συνήθως την κατευθυνόμενη σύνθεση, καθώς τα αντιδρώντα βρίσκονται στην κατάλληλη διαμόρφωση μειώνοντας την ενέργεια της μεταβατικής κατάστασης της αντίδρασης..

Η πιο σημαντική συμμετοχή των τετραπυρηνικών SCCs του Pt(II) σε καταλυτικές διεργασίες, αφορά σε εκείνα τα οποία αποτελούνται αποκλειστικά από γεφυρωτικούς υποκαταστάτες γραμμικά παραφαινυλένια, και τα οποία έπειτα από αναγωγική απόσπαση οδηγούν στη δημιουργία κυκλικών αρωματικών μορίων σε σχήμα στεφάνης, τα οποία ονομάζονται κυκλοπαραφαινυλένια (CPPs) [88], [89]. Τα κυκλοπαραφαινυλένια έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον, λόγω της υψηλής τους σταθερότητας και των ποικίλων ιδιοτήτων τους. Η σύνθεση τους όμως αποτελεί πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα, λόγω της επαγόμενης τάσης των δακτυλίων που προκύπτει από την κυκλική και καμπύλη δομή τους.

Ένα από τα μικρότερα κυκλοπαραφαινυλένια που έχει συντεθεί έως σήμερα με αυτόν τον τρόπο είναι το [8]CPP (Εικόνα 34) [90], το οποίο αποτελείται από οκτώ αρωματικούς

δακτυλίους, και προκύπτει από το τετραπυρηνικό SCC (**51**) του Pt(II) με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες *p*-bph, όπου έπειτα από αναγωγική απόσπαση οδηγεί στην μετατροπή των τεσσάρων δεσμών Pt-C σε δεσμούς C-C ανάμεσα σε τέσσερα διφαινύλια. Η ενέργεια παραμόρφωσης του [8]CPP υπολογίστηκε ότι είναι 74 kcal/mol, υψηλότερη από τα μεγαλύτερα κυκλοπαραφαινυλένια.



Εικόνα 34: Το ουδέτερο SCC (**51**) του Pt(II) το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του [8]CPP, με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες το *p*-bph και βοηθητικούς υποκαταστάτες το 1,5-COD. Στην εικόνα φαίνονται και οι υπόλοιποι υποκαταστάτες που έχουν χρησιμοποιηθεί ως γεφυρωτικοί στα τετραπυρηνικά SCCs που χρησιμοποιήθηκαν για το σχηματισμό άλλων nanohoops. ((**L24**) = 2,2'-διμεθοξυ-*p*-διφαινύλιο για το SCC (**52**), (**L25**) = *p*-terph για το SCC (**53**), (**L26**) = διβενζο[b,d]θειοφαίνιο για το SCC (**54**), (**L27**) = πυρένιο για το SCC (**55**) και (**L28**) = χρυσένιο για το SCC (**56**)).

Με τον ίδιο τρόπο συντέθηκε και το [12]CPP, μέσω του τετραπυρηνικού SCC (53) του Pt(II), με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες το *p*-terph (L25) [37]. Από την παραπάνω αναγωγική απόσπαση σχηματίστηκαν ακόμη και κυκλοπαραφαινυλένια με n τιμές [8]-[13]CPP τα οποία καθαρίστηκαν χρησιμοποιώντας χρωματογραφία γέλης και οι ιδιότητές τους αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας φασματοσκοπικές και ηλεκτροχημικές τεχνικές. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μέγεθος των CPP επηρέασε τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες, με τα μικρότερα CPP να παρουσιάζουν μοναδικά χαρακτηριστικά όπως ισχυρότερο χαρακτήρα πολυενίου και χαμηλότερα δυναμικά οξείδωσης. Η μελέτη διερεύνησε επίσης τα φάσματα υπεριώδους ακτινοβολίας και φθορισμού των CPPs, δείχνοντας ότι τα μικρότερα CPP είχαν μεγαλύτερες μετατοπίσεις Stokes. Συνολικά, η έρευνα ανέδειξε τις δυνατότητες των CPP για ηλεκτρονικές εφαρμογές λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους που επηρεάζονται από το μέγεθος και τη δομή τους.

Με την ίδια λογική συντέθηκε και το οκταμεθοξυ-[8]CPP, έπειτα από αναγωγική απόσπαση του αντίστοιχου τετραπυρηνικού SCC (52) Pt(II) με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες το 2,2΄-διμεθοξυδιφαινύλιο (L24) [91], καθώς επίσης και το τετραπυρηνικό SCC (55) με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες το πυρένιο (L27), όπου έδωσε το αντίστοιχο CPP με αναγωγική απόσπαση [92], το χρυσένιο (L28) [93] και το 3,7-διβένζο[b,d]θειοφαίνιο (L26) [94].

Εκτός από την χρήση των τετραπυρηνικών SCCs στην σύνθεση κυκλοπαραφαινυλίων με καταλυτικές διεργασίες, έχουν αναφερθεί ακόμη δύο SCCs του Pd(II) και Pt(II) [47], [95] σε αντιδράσεις σύζευξης Suzuki. Αυτά διαθέτουν γεφυρωτικούς υποκαταστάτες που φέρουν τις αρυλδιθειόλες ((L29)-(L31)) που φαίνονται στην Εικόνα 35. Τα φάσματα απορρόφησης αυτών των SCCs εμφάνισαν χαρακτηριστικά χρώματα, με εκείνα του Pd(II) να εμφανίζουν πορτοκαλί χρώμα με ισχυρή απορρόφηση στην ορατή περιοχή, ενώ τα αντίστοιχα του Pt(II) παρουσιάζουν απορρόφηση στην περιοχή του ιώδους. Τα σύμπλοκα μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας κυκλική βολταμετρία όπου όλα τα σύμπλοκα του παλλαδίου εμφάνισαν τρία μη αναστρέψιμα στάδια αναγωγής εκτός από το σύμπλοκο (59), το οποίο έδειξε ένα μη αναστρέψιμο στάδιο οξείδωσης. Οι δομές τους προσδιορίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, δείχνοντας ορθογώνια ή τετράγωνα καπιόντα με αλληλεπιδρώντα ανιόντα. Τα SCCs του Pd(II) και σχηματίζουν ορθογώνιες ή τετράγωνες δομές. Τέλος, αξιολογήθηκαν ως προς την καταλυτική δράση στις αντιδράσεις σύζευξης Suzuki, επιδεικνύοντας υψηλή αποτελεσματικότητα στο σχηματισμό προϊόντων διαρυλίου.



Εικόνα 35: Αντίδρασης του μονοπυρηνικού συμπλόκου Pd(dppe)(OTf)₂ (**C14**) ή του συμπλόκου trans-Pt(PEt₃)₂(OTf)₂ (**C1**), με μία σειρά από S^S γεφυρωτικούς υποκαταστάτες: 1,4-διθειολοβενζόλιο (**L29**), 4,4΄-διθειολο-p-διφαινύλιο (**L30**) και 1,4-φαινυλενομεθανοθειόλη (**L31**), για το σχηματισμό των SCCs (57) και (59) από (**L29**), (58) και (60) από (**L30**) και (61) και (62) από (**L31**).

Σε συμφωνία με τα παραπάνω άλλη μία κατηγορία SCCs του Pd(II) [96], με γεφυρωτικό υποκαταστάτη το 4-πυριδυλσελενολικό, και το μονοπυρηνικό σύμπλοκο του Pd(II) με μια χηλική διφωσφίνη (dppe, dppf και Xantphos) (Εικόνα 36), μελετήθηκε για την καταλυτική της δράση. Η τροποποίηση διθειολικών SCCs Pd(II) με διφωσφίνες ευρείας γωνίας ένταξης έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει την καταλυτική δραστηκότητα στις αντιδράσεις σύζευξης C-C. Η συνθετική πορεία που ακολουθείται (Εικόνα 36), για τα επιθυμητά SCCs ακολουθεί αρχικά την απομόνωση των μονοπυρηνικών συμπλόκων (C17) και (C18), με δύο 4πυριδυλσελενολικούς υποκαταστάτες (L32), και στη συνέχεια την αντίδραση του με το μονοπυρηνικό σύμπλοκο που έχουν απομακρυνθεί τα ενταγμένα Cl. Ακόμα, παρατηρήθηκε ότι στο διάλυμα όπου ως αντισταθμιστικό χρησιμοποιήθηκε το τριφθορομεθανοσουλφονύλιο, συνυπάρχει τόσο το δι- ((63), (64)) όσο και το τετραπυρηνικό ((65),(66)) SCC, με κύριο προϊόν το διπυρηνικό. Τέλος, στο σύμπλοκο (C19) με την Xantphos, παρατηρείται ένα εντελώς διαφορετικού τύπου τριπυρηνικό σύμπλοκο, στο οποίο ο υποκαταστάτης εντάσσεται μόνο από την πλευρά του σεληνίου με αποτέλεσμα να μην σχηματίζονται οι χαρακτηριστικές κοιλότητες. Τα παραπάνω σύμπλοκα δοκιμάστηκαν σε αντιδράσεις σύζευξης Suzuki, όπου συνήθως τα σύμπλοκα παλλαδίου επιδεικνύουν υψηλή καταλυτική δράση. Η σύγκριση με τα εμπορικά διαθέσιμα ανάλογα σύμπλοκα δείχνει υψηλότερη δραστικότητα των παραπάνω CCS.



P^P = dppe (65), dppf (66)

Εικόνα 36: Αντίδραση του γεφυρωτικού υποκαταστάτη 4-σελενόλο-πυριδίνη (L32) με το σύμπλοκο Pd(dppe)(OTf)₂ (C14) και το σύμπλοκο Pd(dppf)(OTf)₂ (C15), που οδηγούν στη σύνθεση του μονοπυρηνικού συμπλόκου ((C17) και (C18)). Αντίδραση του γεφυρωτικού υποκαταστάτη (L32) με το σύμπλοκο Pd(Xantphos)(OTf)₂ (C16) οδηγεί στη σύνθεση του τριπυρηνικού συμπλόκου (C19). Επιπλέον, η αντίδραση του υποκαταστάτη 4-σελενόλο-πυριδίνη (L32) με τα σύμπλοκα (C17) και (C18) οδηγούν στη δημιουργία του μείγματος που περιέχει τα διπυρηνικά και τετραπυρηνικά SCCs (63) και (65), (64) και (66) με γεφυρωτικό τον υποκαταστάτη (L32).

1.6 Ιδιότητες host-guest

Το φαινόμενο host-guest (υποδοχέας-φιλοξενούμενο μόριο), το οποίο παρατηρείται στην υπερμοριακή χημεία, περιγράφει συστήματα που αποτελούνται από δύο ή και περισσότερα μόρια τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με διάφορες διαμοριακές μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις. Η ιδιότητα κάποιων μορίων να μπορούν να φιλοξενούν άλλες ενώσεις βοήθησε σημαντικά στη χημεία περιβάλλοντος, στη βιολογία, σε φωταυγείς ενώσεις κλπ.

Σε μία από τις πρώτες εργασίες του P.J. Stang το 1995 [97], μελετήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός τετραπυρηνικών SCCs του Pt(II) και Pd(II) με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες το 2,7-διαζαπυρένιο και το 2,9-διαζαδιβενζοπερυλένιο (Εικόνα 37). Παρά τη χαμηλή διαλυτότητα των υποκαταστατών, τα οκταφορτιακά SCCs παρουσίασαν υψηλή διαλυτότητα σε διάφορους διαλύτες. Η αντίδραση της πυραζίνης με το μονοπυρηνικό σύμπλοκο *cis*-M(PEt₃)₂(OTf)₂ (M = Pt, Pd) έδωσε μόνο μονοπυρηνικά σύμπλοκα, και όχι τετράγωνα, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, με την πυραζίνη να δρα μονοδοντικά. Τα τετράγωνα αυτά ήταν σταθερά σε διάφορους διαλύτες. Η σύνθεση των παραπάνω επιβεβαιώθηκε από τα φάσματα NMR και τις κρυσταλλικές τους δομές. Τα τετράγωνα παρουσιάζουν ιδιότητες hostguest ενθυλακώνοντας μόρια πλούσια σε ηλεκτρόνια.



Εικόνα 37: Τα οκταφορτιακά οκταπυρηνικά SCCs Pt(II) (**67**) και Pd(II) (**68**) με τον υποκαταστάτη 2,9διαζαδιβενζοπερυλένιο ως γεφυρωτικό υποκαταστάτη και με trans-PEt₃ ως βοηθητικό υποκαταστάτη.

Ακόμα, το 2006 αναφέρθηκε [98] η σύνθεση ενός τετραπυρηνικού SCC (**69**) με Pt(II) και 4,4΄διπυριδίνη, το οποίο όμως ως βοηθητικούς υποκαταστάτες έφερε το 1,4,7τριθειοκυκλονονάνιο, από την κρυσταλλική δομή του οποίου βρέθηκαν εντός των σχηματιζόμενων κοιλοτήτων τέσσερα ανιόντα (OTf)⁻, τα οποία παίζουν ρόλο αντισταθμιστικών (Εικόνα 38). Οι συγγραφείς ακόμα, υποστηρίζουν ότι η ύπαρξη των αντισταθμιστικών εντός των κοιλοτήτων παίζουν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία του SCC, καθώς οι προσπάθειες που έγιναν να απομονωθεί παρουσία άλλου μεγέθους αντισταθμιστικών όπως (PF₆)⁻, δεν στέφθηκαν με επιτυχία.



Εικόνα 38: Πακετάρισμα της κυψελίδας του (69) μέσω του κρυσταλλογραφικού άξονα b από το οποίο προκύπτει και η ενθυλάκωση των τεσσάρων (OTf)⁻ (δύο εντός των κοιλοτήτων και δύο ανάμεσα στα SCCs). Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με μπλε τα άτομα N, με ασημί τα άτομα Pt, με πορτοκαλί τα άτομα S, με κόκκινο τα άτομα O και με κίτρινο τα άτομα F.

О Uehara каі оі συνεργάτες του [99] μελέτησε τη δυνατότητα ενθυλάκωσης μέσα στις коιλότητες των τριπυρηνικών (**70**) каι τετραπυρηνικών (**71**) SCCs που σχηματίζονται από το σύμπλοκα του Pd(TMEDA)(NO₃)₂ με γεφυρωτική 4,4΄-διπυριδίνη (Εικόνα 39). Το μοριακό τετράγωνο έδειξε επιλεκτικότητα στην ενθυλάκωση πολυοξομεταλλικών συγκροτημάτων (POM), όπως $[W_6O_{19}]^{2-}$ και $[W_{10}O_{32}]^{4-}$. Τα συστήματα που σχηματίστηκαν από την αντίδραση των μοριακών τριγώνων ή τετράγωνων με $[W_6O_{19}]^{2-}$, $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ και $[R-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ αντανακλούν την δυνατότητα ενθυλάκωσης ανάλογα με τα μεγέθη των POM. Η μελέτη καταδεικνύει την δυνατότητα του συστήματος SCC-POM στο DMSO.



Εικόνα 39: Κρυσταλλικές δομές του τριπυρηνικού SCC (70) και τετραπυρηνικού SCC (71). Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με μπλε τα άτομα N και με πετρόλ τα άτομα Pd. Για λόγους ευκρινείας έχουν παραληφθεί τα άτομα H.

Σε μία αναφορά του 1999, ο B. Lippert [100] μελέτησε τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό δύο SCCs του Pt(II) και Pd(II) με αιθυλενοδιαμίνη, ως βοηθητικό υποκαταστάτη, και 2υδροξυδιπυριμιδίνη ως γεφυρωτικό. Από αυτά παρατηρήθηκε, ότι το SCC του Pt(II) (**72**), δρα ως υποδοχέας, καθώς από την κρυσταλλική δομή του φαίνεται ότι ενθυλακώνει ένα ιόν $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (Εικόνα 40), το οποίο συγκρατείται με τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλομάδων των διπυριδιμινών και των μορίων νερού.



Εικόνα 40: Κρυσταλλική δομή του τετραπυρηνικού SCC (72). Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με μπλε τα άτομα N και με ασημί τα άτομα Pt. Για λόγους ευκρινείας έχουν παραληφθεί τα άτομα H. Στον χώρο που δημιουργείται ενθυλακώνεται ένα μόριο [Cu(H₂O)₆]²⁺.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα δομικά χαρακτηριστικά των παραπάνω τετραπυρηνικών SCCs, παρέχουν τη δυνατότητα να εγκλωβίζουν και να μεταφέρουν στις κοιλότητές τους ποικίλες χημικές ενώσεις. Ένα ακόμη τέτοιο παράδειγμα, αναφέρθηκε από τον Hirahara και τους συνεργάτες του [101], όπου μαζί με το SCC (4) [Pt(en)(4,4'-bpy)]₄(NO₃)₈, συνκρυστάλλωσε στο εσωτερικό του και το μονοπυρηνικό σύμπλοκο του Pt(IV), [Pt(en)₂Br₂]Br₂ (Εικόνα 41).



Εικόνα 41: Κρυσταλλική δομή του τετραπυρηνικού [Pt(en)(4,4´-bpy)]₄(NO₃)₈ (**4**). Στον κενό χώρο που δημιουργείται υπάρχει συνκρυσταλλωμένο και ένα μόριο [Pt(en)₂Br₂]Br₂.

Ένα ακόμα παράδειγμα αναφέρθηκε από τον Kumazawa και τους συνεργάτες του [102] Εικόνα 42. Το εξαπυρηνικό τρισδιάστατο SCC (73) έχει τρία γεφυρωτικά μόρια πυραζίνης και δύο τριδοντικά γεφυρωτικά μόρια TPT, και χαρακτηρίστηκε μέσω φασματοσκοπίας NMR και με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Στην κρυσταλλική δομή βρέθηκε να φιλοξενεί στον κλωβό του ένα τροποποιημένο τριφαινυλένιο. Ακόμη, το SCC έδειξε ότι μπορούσε να δεσμεύσει αποτελεσματικά και άλλα αρωματικά μόρια



Εικόνα 42: Κρυσταλλική δομή του εξαπυρηνικού τρισδιάστατου SCC (**73**). Με κίτρινο απεικονίζονται τα άτομα Pt, με μπλε τα άτομα N και C. Για λόγους ευκρινείας έχουν παραληφθεί τα άτομα H. Το μόριο του 2,3,6,7,10,11-εξαμεθυλτριφαινυλενίου απεικονίζεται με κόκκινο χρώμα.

Παρότι η πλειονότητα των τετραπυρηνικών συστημάτων που έχουν καταγραφεί έως σήμερα ακολουθούν γεωμετρία η οποία περιορίζεται στις δύο διαστάσεις, λόγω της φύσης των γεφυρωτικών υποκαταστατών, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ο Szallki το 2017 [103] ανέφερε τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό δύο ουδέτερων τετραπυρηνικών SCCs του Pt(II) και Pd(II), τα οποία ήταν τρισδιάστατα. Στο παραπάνω συνέβαλε η φύση του γεφυρωτικού υποκαταστάτη, ο οποίος είναι παράγωγο εκτεταμένων τετραθειαφουλβαλενίων (exTTF), και ο οποίος έρχεται σε κάμψη προκειμένου να γεφυρώσει τα τέσσερα μεταλλικά κέντρα, όπως φαίνεται στην εικόνα. Ανάμεσα στα SCCs του Pd(II) και του Pt(II) φαίνεται ότι αυτό με τη

μεγαλύτερη σταθερότητα είναι εκείνο του Pt(II). Ακόμη, από την κρυσταλλική του δομή βρέθηκε ότι το SCC του Pt(II) (74) ενθυλακώνει ένα μόριο κορονενίου (Εικόνα 43), το οποίο επιβεβαιώθηκε και σε διάλυμα όπου παρατηρήθηκαν σημαντικές μετατοπίσεις των σημάτων των πρωτονίων των πυριδινικών δακτυλίων σε χαμηλότερα πεδία, σε σύγκριση με το κενό SCCs.



Εικόνα 43: Κρυσταλλική δομή του τετραπυρηνικού SCC (74). Στο κέντρο απεικονίζεται και ένα μόριο κορονενίου. Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με μπλε τα άτομα N, με ασημί τα άτομα Pt, με κόκκινο τα άτομα O, με πράσινο τα άτομα Cl, με κίτρινο τα άτομα F και με πορτοκαλί τα άτομα S. Για λόγους ευκρινείας έχουν παραληφθεί τα άτομα H.

Ο Μ. Ferrer και οι συνεργάτες του [45], μελέτησαν μία σειρά από SCCs (**75**) του Pd(II) και Pt(II) με γεφυρωτικό υποκαταστάτη το 1,4-δισ(4-πυριδιλο)τετραφθοροβενζόλιο και ως βοηθητικό υποκαταστάτη 4,4΄ διϋποκατεστημενες 2,2΄-διπυριδίνες, αλλά και με αιθυλενοδιαμίνη (Εικόνα 44). Ο χαρακτηρισμός έγινε με φασματομετρία μάζας και NMR. Η φασματοσκοπική ανάλυση αποκάλυψε την ύπαρξη τετραπυρηνικών και τριπυρηνικών ειδών στις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Οι ενώσεις με αιθυλενοδιαμίνη οδήγησαν στο σχηματισμό αποκλειστικά μοριακών τετράγωνων τόσο του Pd(II) και του Pt(II). Επιπλέον, έγιναν μελέτες για να διερευνηθεί εάν το SCC με την αιθυλενοδιαμίνη ενθυλακώνει διάφορα οργανικά μόρια. Οι μετατοπίσεις των σημάτων των πρωτονίων στα φάσματα ¹Η NMR σε υψηλότερα πεδία, υποδεικνύουν την ενθυλάκωση αρωματικών ενώσεων, όπως ένα μόριο του 1,3,5-τριμεθοξυβενζόλιο ή δύο μόρια 4-μεθυλοβενζοϊκού νατρίου.



Εικόνα 44: Μία σειρά τετραπυρηνικών SCCs (**75**) αλληλομετατρέπεται σε διάλυμα στα αντίστοιχα τριπυρηνικά SCCs (**76**), με γεφυρωτικό υποκαταστάτη το 1,4-δισ(4-πυριδιλο)τετραφθοροβενζόλιο, και βοηθητικούς, αιθυλενοδιαμίνη, 2,2΄-διπυριδίνη, 4,4΄-διμεθυλ-2,2΄-διπυριδίνη και 4,4΄-διστετραβουτυλο-2,2΄-διπυριδίνη.

Ο Ν. Kishida και οι συνεργάτες του [104] μελέτησαν το διπυρηνικό σύμπλοκο του Pd(II) (77), με τον Ν/Ν γεφυρωτικό υποκαταστάτη που φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 45), για την ιδιότητά του να ενθυλακώνει εκλεκτικά επίπεδες πολυαρωματικές ενώσεις. Έτσι, το SCC έδειξε μια προτίμηση για το κορονένιο και το περυλένιο έναντι του τριφαινυλενίου. Επιπλέον, δέσμευσε σχεδόν ποσοτικά το πυρένιο ανάμεσα σε ένα μείγμα αρωματικών υδρογονανθράκων. Οι αλληλεπιδράσεις host-guest οφείλονται στις πολλαπλές αλληλεπιδράσεις CH-π εντός της κοιλότητας. Η σταθερότητα και η επιλεκτικότητα των συμπλεγμάτων ξενιστή-επισκέπτη μέσω φασματοσκοπικών αναλύσεων. επιβεβαιώθηκαν διαφόρων Ακόμη, έδειξε αποτελεσματική ενθυλάκωση συμπλόκων με παραμαγνητικά ιόντα χαλκού (Cu-πορφυρίνη και Cu(acac)₂).



Εικόνα 45: Το διπυρηνικό SCC του Pd(II) (77) με γεφυρωτικό τον υποκαταστάτη 5,5'-((4,5-R-1,2φαινυλενο)δις(ανθρακενο-10,9-διυλ))δις(3-(R')πυριδίνη).

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω [41] η αντίδραση με απλή ανάμειξη τριών αντιδρώντων (δύο διαφορετικών γεφυρωτικών υποκαταστατών και ενός κατάλληλου συμπλόκου του μετάλλου) σε διάφορες αναλογίες οδηγεί στην αυτοσυναρμολόγηση μη συμμετρικών SCCs. Έτσι, η αντίδραση του συμπλόκου *cis*-Pt(PEt₃)₂(OTf)₂ (C1) με τερεφθαλικό ανιόν (L1) και μία τροποποιημένη 4,4΄-διπυριδίνη (L2), οδηγεί στο δυσδιάστατο SCC (1), ενώ με την προσθήκη των τρι- και τετραδοντικών υποκαταστατών προκύπτουν τρισδιάστατα SCCs, εξαπυρηνικά και οκταπυρηνικά, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο N^N υποκαταστάτης

κατευθύνει το σχηματισμό του SCC (Εικόνα 46). Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη του SCC (78) στα πλήρως συμμετρικά SCCs, δηλαδή σε αυτά που φέρουν μόνο τον N^N γεφυρωτικό υποκαταστάτη (με μπλε χρώμα) προκύπτουν πάλι τα ίδια σύμπλοκα (1) (Εικόνα 3), (79), (80) και (47) (Εικόνα 32). Όπως διαπιστώθηκε μέσω αναλύσεων NMR και φασματομετρίας μάζας, το SCC (47) έχει την ιδιότητα να ενθυλακώνει μόρια τριφαινυλενίου στους κλωβούς του, έπειτα από την προσθήκη περίσσειας μορίων τριφαινυλενίου στο διάλυμα του SCC. Η φασματομετρία μάζας επιβεβαίωσε την ενθυλάκωση ενός μορίου τριφαινυλενίου στον κλωβό, με περίπου το 27% του κλωβού να περιέχει φιλοξενούμενα μόρια υπό τις συνθήκες που μελετήθηκαν.



Εικόνα 46: Τριπυρηνικό SCC (78) με γεφυρωτικό υποκαταστάτη το τερεφθαλικό ανιόν (L1) και βοηθητικό cis-PEt₃. Τρισδιάστατο εξαπυρηνικό SCC (79) με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες το τερεφθαλικό ανιόν (L1) και τον TPT (L10). Τρισδιάστατο οκταπυρηνικό SCC (80) με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες το τερεφθαλικό ανιόν (L1) και την τετρακις(4-πυριδυλ)πορφυρίνη.

Ακόμα, η ομάδα του P. J. Stang το 2004 [105] συνέθεσε ένα εξαπυρηνικό συμμετρικό πρισματικό SCC (81) (Εικόνα 47), ξεκινώντας από το διπυρηνικό σύμπλοκο 1,9-bis[*trans*-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-anthracene) (C20) και γεφυρωτικό υποκαταστάτη τον (L32). Από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X παρατηρήθηκε ότι έχει την ικανότητα να εγκλωβίζει νιτρικά ανιόντα μέσα στις κοιλότητες του. Εκτός από την εντυπωσιακή δομή του, ο τριδοντικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε διατηρεί τη χειρικότητα του και μετά την συμπλοκοποίηση.



Εικόνα 47: Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης του τρισδιάστατου εξαπυρηνικού SCC (81) που προκύπτει από την αντίδραση του διπυρηνικού συμπλόκου 1,9-bis[trans-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-anthracene) (C20) και γεφυρωτικό υποκαταστάτη τον (L32).

Ο Α. Schmidt και οι συνεργάτες του [106] μελέτησαν την αυτοσυναρμολόγηση μιας σειράς τρισδιάστατων διπυρηνικών SCCs του Pd(II), έπειτα από αντίδραση του συμπλόκου [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ με έναν άκαμπτο διδοντικό πυριδινικό υποκαταστάτη με διαφορετικές τερματικές ομάδες R (R = NH₂, OH, CH₂OH). Από την κρυσταλλική δομή του SCC (**82**) με R = CH₂OH βρέθηκε η ενθυλάκωση μορίων cisplatin όπως φαίνεται και στην Εικόνα 48. Τα κυτταροτοξικά πειράματα σε υγιή κύτταρα έδειξαν ότι αυτά τα SCCs δεν είναι κυτταροτοξικά,

χωρίς όμως να γίνει περαιτέρω διερεύνηση των μηχανισμών απελευθέρωσης φαρμάκων εντός των κυττάρων, καθώς και της δυνατότητας τους για στοχευμένη χορήγηση του φαρμάκου.



Εικόνα 48: Κρυσταλλική δομή του SCC (82). Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με μπλε τα άτομα N, με κόκκινο τα άτομα O, με πράσινο τα άτομα Cl και με πετρόλ τα άτομα Pd. Για λόγους ευκρινείας έχουν παραληφθεί τα άτομα H. Στο κέντρο φαίνεται το μόριο cisplatin.

Ακόμη, ενθυλάκωση του cisplatin παρατηρήθηκε και στο τρισδιάστατο διπυρηνικό SCC (83) του Pd(II) με την τροποποιημένη ανιλίνη που φαίνεται στην Εικόνα 49 και η οποία έχει επισημανθεί με ¹⁸F [107]. Η τελική δομή επιβεβαιώθηκε μέσω διαφόρων τεχνικών, συμπεριλαμβανομένης της φασματοσκοπίας NMR και της φασματομετρίας μάζας. Μελέτες σχετικά με τη βιοκατανομή των επισημασμένων SCCs σε υγιή ποντίκια με χρήση απεικόνισης Τομογραφίας Εκπομπής Ποζιτρονίων (Positron Emission Tomography (PET)) έδειξαν διακριτά μοτίβα συσσώρευσης σε διάφορα όργανα, υπογραμμίζοντας διαφορές μεταξύ του ελεύθερου υποκαταστάτη και των δομών του SCC. Η ενθυλάκωση του cisplatin στα επισημασμένα SCCs οδήγησε σε διαφορετικό προφίλ βιοκατανομής, υποδεικνύοντας πιθανή αποσυναρμολόγησή του *in vivo*, δημιουργώντας έτσι την ανάγκη για περαιτέρω βελτιστοποίηση του συστήματος σε ό,τι αφορά στην σταθερότητά του.



Εικόνα 49: Το τρισιδάστατο διπυρηνικό SCC (83) του Pt(II) με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες μία 4 υποκατεστημένη 2,6-δις(πυριδ-4-υλαιθυνυλ)ανιλίνη

Η αντίδραση του συμπλόκου *cis*-Pt(PEt₃)₂(OTf)₂ (**C1**) με το τερεφθαλικό ανιόν και τον υποκαταστάτη TPT (**L10**) οδήγησε σε ένα εξαπυρηνικό τρισδιάστατο SCC (**84**) το οποίο, εφόσον χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία NMR, φασματομετρία μάζας και κρυσταλλογραφία ακτίνων X, μελετήθηκε για την ικανότητα του να ενθυλακώνει και να

μεταφέρει οργανικά μόρια [108]. Η προσθήκη του κορονενίου κατά τη διάρκεια της αυτοσυναρμολόγησης οδήγησε στην επιτυχή ενθυλάκωση δύο μορίων κορονενίου εντός του SCC, η οποία επιβεβαιώθηκε χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές όπως φασματοσκοπία NMR, φασματομετρία μάζας και κρυσταλλογραφία ακτίνων X (Εικόνα 50). Η μελέτη αποκάλυψε ότι το σύστημα host-guest σταθεροποιήθηκε με αλληλεπιδράσεις π-π επιστοίβαξης μεταξύ των μορίων κορονενίου και των μονάδων τριαζίνης του κλωβού.



Εικόνα 50: Κρυσταλλική δομή του εξαπυρηνικού SCC (84). Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με μπλε τα άτομα N, με κόκκινο τα άτομα O, με πορτοκαλί τα άτομα P και με ασημί τα άτομα Pt. Για λόγους ευκρινείας έχουν παραληφθεί τα άτομα H. Στο κέντρο φαίνονται τα δύο μόρια κορονενίων.

Η προσθήκη στο διπυρηνικό σύμπλοκο (**C20**) της παρακάτω 3,8 διϋποκατεστημένης φαινανθρολίνης (Εικόνα 51) [9], οδήγησε στο τετραπυρηνικό ορθογώνιο SCC (**85**) το οποίο χαρακτηρίστηκε με τη χρήση φασματοσκοπίας NMR και φασματομετρία μάζας υψηλής ανάλυσης. Το SCC εμφάνισε αλλαγές στις ζώνες απορρόφησης UV-vis όταν εκτέθηκε σε ιόντα Ni(II), υποδεικνύοντας συμπλοκοποίηση. Παρόμοιες αποκρίσεις παρατηρήθηκαν με ιόντα Cd²⁺ και Cr³⁺, που οδήγησαν στον σχηματισμό αντίστοιχων συμπλόκων. Οι σταθερές δέσμευσης έδειξαν υψηλή συγγένεια για τα παραπάνω μεταλλικά ιόντα. Η δομή του SCC επιτρέπει την αποτελεσματική δέσμευση μεταλλικών ιόντων χηλικά στις δύο φαινανθρολίνες, δημιουργώντας πολυμεταλλικά SCCs.



Εικόνα 51: Το τετραπυρηνικό και τετραφορτιακό SCC (**85**) του Pt(II) με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες: το ανθρακένιο και την 3,8-δις(πυριδιν-4-υλαιθυνυλ)-1,10-φαινανθρολίνη.

Ακόμα μία κατηγορία SCCs με τροποποιημένες 4,4΄-διπυριδίνες και το σύμπλοκο (**C20**) αναφέρθηκαν από τον Ρ. S. Mukherjee και την ομάδα του [109], με το SCC που φέρει τον υποκαταστάτη (**L34**) (Εικόνα 52) να εμφανίζει τις πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα που συντέθηκαν. Έτσι, είχε τη δυνατότητα να δεσμεύει μεταλλικά ιόντα όπως Fe³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, και Mn²⁺ έπειτα από προσθήκη του εκάστοτε ιόντος, παρατηρήθηκε από την

απόσβεση στο φθορισμό του SCC. Αντίθετα, τα μεταλλικά ιόντα Zn²⁺ και Cd²⁺ δεν επηρέασαν την ένταση φθορισμού, υποδεικνύοντας μια κάποια εκλεκτικότητα για ιόντα μετάλλων μετάπτωσης. Ακόμη, στην περίπτωση του Ni²⁺, η ένταση του φθορισμού αποκαταστάθηκε έπειτα από την απομάκρυνση του ενταγμένου ιόντος.



Εικόνα 52: Γεφυρωτικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν ως δεύτεροι για τη σύνθεση των τετραπυρηνικών SCCs (86)-(89) του Pt(II) με γεφυρωτικό υποκαταστάτη το ανθρακένιο. Με τον υποκαταστάτη 4,4΄-διπυριδίνη (L3) προκύπτει το SCC (86), με τον (Ε)-1,2-δι(πυριδιν-4-υλ)αιθένιο (L22) προκύπτει το SCC (87), με το Ν-(πυριδιν-4-υλ)ισονικοτιναμίδιο (L33) προκύπτει το SCC (88) και με την (1Ε,1΄Ε)-Ν,Ν΄-(αιθανο-1,2-διυλ)δις(1-(πυριδιν-4-υλ)μεθανιμίνη) (L34) προκύπτει το SCC (89).

Σε άλλη μελέτη της ομάδας του P. J. Stang [110] στο σύμπλοκο (**C20**) προστέθηκε ένα δις(αιθυνυλ-πυριδυλο) υποκατεστημένο περυλενοδιιμίδιο, το οποίο συντέθηκε σε καλή απόδοση. Παρότι δεν κατέστη δυνατή η απομόνωση κατάλληλων κρυστάλλων και η επίλυση της κρυσταλλικής δομής, θεωρητικές μελέτες ελαχιστοποίησης της ενέργειας και προσομοίωσης, έδειξαν ότι το SCC (**90**) που δημιουργήθηκε είχε αρκετό χώρο για να φιλοξενήσει άλλα μόρια (Εικόνα 53).



Εικόνα 53: Το τετραπυρηνικό και τετραφορτιακό SCC (**90**) του Pt(II) με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες: το ανθρακένιο και το δις(αιθυνυλ-πυριδυλο) υποκατεστημένο περυλενοδιιμίδιο.

1.7 Εφαρμογές στο περιβάλλον

Τις τελευταίες δεκαετίες, η υπερμοριακή χημεία έχει αναδειχθεί ως χρήσιμο εργαλείο με εφαρμογές στην παρακολούθηση (αισθητήρες) και απομάκρυνση (απορρύπανση) πολλών τοξικών ουσιών που προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες. Για το λόγο αυτό μελετήθηκαν διάφορα υπερμοριακά συστήματα τα οποία μπορούν να βρουν εφαρμογή στην προστασία του περιβάλλοντος.

Το παρακάτω SCC (**91**) συντέθηκε σε δύο στάδια [111] το πρώτο περιλαμβάνει τη σύνθεση του διπυρηνικού συμπλόκου του Pt(II) με υποκατεστημένο από 21-αιθέρα στέματος-7, φαινανθρένιο και το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την ισομοριακή αντίδραση του, με ένα παράγωγο του *N*,*N*-διμεθυλ-τετραφαινυλαιθυλενίου. Στη συνέχεια δεσμεύεται σε πολυμερείς αλυσίδες για να δημιουργήσει δίκτυα από υπερμοριακά πολυμερή (Suppramolecular Polymers) για την ανίχνευση οργανικών και ανόργανων οξέων (Εικόνα 54). Οι τρέχουσες μέθοδοι ανίχνευσης χρησιμοποιούν φθοροφόρα που αποκρίνονται στο pH σε πηκτώματα, νανοσωματίδια ή πολυμερή τα οποία όμως μειονεκτούν σε σχέση με τα SP, λόγω των ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται σε αυτά και τα καθιστούν μη ανακυκλώσιμα υλικά. Τα SCCs προσφέρουν πλεονεκτήματα σε σχέση με μεμονωμένα δομικά στοιχεία, επιτρέποντας νέες τοπολογικές δομές σε SP. Το συζευγμένο με το SCC, SP παρουσίασε δυνατότητα ανίχνευσης διαλυμάτων οργανικών οξέων και όξινων ατμών. Ακόμη έδειξε, αναστρέψιμη συμπεριφορά στις μεταβολές του pH και υψηλή ευαισθησία σε διαφορετικά όξινα περιβάλλοντα.



Εικόνα 54: Σχηματική αναπαράσταση της δέσμευσης του τετραπυρηνικού ρομβοειδούς SCC (91), στις πολυμερείς αλυσίδες με τις οποίες δημιουργεί υπερμοριακά πολυμερή.

Το εξαφθοροφωσφορικό οξύ (HPF₆) χρησιμοποιείται σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, και μπορεί να απελευθερώσει επιβλαβές αέριο HF όταν αποσυντίθεται, οδηγώντας σε ρύπανση και πιθανούς κινδύνους. Κατάλληλοι υποδοχείς υπερμοριακών συστημάτων μπορούν να βρουν εφαρμογή στην επιλεκτική αναγνώριση του. Κατά τα παραπάνω, η ομάδα του Jung οδηγήθηκε στη σύνθεση του SCC (**92**) [Pd(TMEDA)(μ-inic)]₄(PF₆)₄, το οποίο ανιχνεύει επιλεκτικά εξαφθοροφωσφορικά ιόντα σε διάλυμα [112]. Η κρυσταλλική δομή αυτής της ένωσης αποκαλύπτει μια τετράγωνη επίπεδη διάταξη με ισονικοτινικές ομάδες ως γέφυρες. Τα ανιόντα (PF₆)⁻ συνδέονται ασθενώς με τα ιόντα Pd(II) λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Η συμπεριφορά της ένωσης σε διάλυμα δείχνει συνύπαρξη δύο ειδών σε ισορροπία, που εξαρτάται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η συγκέντρωση και η πολικότητα του διαλύτη (Εικόνα 55). Η μοναδική μοριακή δομή του επιτρέπει την ενθυλάκωση ενός μόνο εξαφθοροφωσφορικού ιόντος στην κοιλότητα, με επιλεκτική αναγνώριση μέσω ενός συνδυασμού μεγέθους και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεις διατηρούν το ανιόν εντός του υποδοχέα σε διάλυμα, διακρίνοντάς το από μικρότερα ή μεγαλύτερα ιόντα.



Εικόνα 55: Απεικόνιση του SCC (92) [Pd(TMEDA)(μ-inic)]4(PF₆)4, που δείχνει τη συνύπαρξη δύο ειδών σε ισορροπία, η οποία εξαρτάται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η συγκέντρωση και η πολικότητα του διαλύτη, και την ενθυλάκωση του (PF₆)⁻ σε υψηλές συγκεντρώσεις, χαμηλή θερμοκρασία και μη πολικούς διαλύτες.

1.8 Αρχιτεκτονικές SCCs

Η διαμόρφωση και σταθεροποίηση της δομής των SCCs επηρεάζεται από έναν σύνθετο συνδυασμό παραγόντων που καθορίζουν την τελική γεωμετρία και σταθερότητα του συστήματος. Ένας από τους κρισιμότερους παράγοντες είναι η φύση και η γεωμετρία των μεταλλικών κέντρων, τα οποία ανάλογα με το μέγεθος, την ηλεκτρονική διαμόρφωση και τη γεωμετρία ένταξης που μπορούν να υποστηρίξουν, επηρεάζουν άμεσα τον αριθμό και τον προσανατολισμό των δεσμών που σχηματίζονται, επιτρέποντας τη δημιουργία διαφορετικών μοτίβων και σχημάτων. Εξίσου σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν οι οργανικοί υποκαταστάτες, οι οποίοι διαθέτουν άτομα δότες που μπορούν να προσδεθούν σε περισσότερα από ένα σημεία, επιτρέποντας την αναδιάταξη ή προσαρμογή του SCC σε διαφορετικές γεωμετρίες, ανάλογα με τις κινητικά και θερμοδυναμικά ευνοϊκές συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα. Τέλος, παράγοντες όπως ο διαλύτης, η θερμοκρασία και το pH μπορούν να επηρεάσουν την τελική αρχιτεκτονική του SCC.

Από τον Α. Rang και τους συνεργάτες του [113], αναφέρθηκε για πρώτη φορά η σύνθεση ενός αυτοσυναρμολογούμενου SCC του Pd(II) και της Pt(II), που απομονώθηκε σε ένα μόνο ισομερές από την αντίδραση στερεομερών υποκατεστημένης 4,4΄-διπυριδίνης με S-μεθοξυαλανίνης ως γεφυρωτικό υποκαταστατάτη, και ως κορυφές του τετραγώνου τη μονάδα M(dppp) (M = Pd, Pt (93)). Τα δεδομένα από το NMR, τον κυκλικό διχρωισμό και η ανάλυση κρυσταλλικής δομής του (93) επιβεβαιώνουν την αρχιτεκτονική σχηματισμού μόνο ενός διαστερεομερούς με πλευρικές αλυσίδες προσανατολισμένες προς τα έξω και κατά ζεύγη αντίθετες διπυριδίνες που έχουν την ίδια αξονική χειρομορφία (Εικόνα 56).



Εικόνα 56: Κρυσταλλική δομή του τετραπυρηνικού SCC (93). Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με μπλε τα άτομα N, με κόκκινο τα άτομα O, με πορτοκαλί τα άτομα P και με ασημί τα άτομα Pt. Για λόγους ευκρινείας έχουν παραληφθεί τα άτομα H.

Η αντίδραση του άλατος βενζοδισιμιδαζολίου (L35) με το μονοπυρηνικό σύμπλοκο Pt(dppe)Cl₂ παρουσία οξικού νατρίου και βρωμιούχου νατρίου έδωσε το διπυρηνικό σύμπλοκο (C21) με υποκαταστάτη δικαρβένιο, ως μείγμα syn- και anti- ισομερών [39]. Η μελέτη επιβεβαίωσε ότι η περιστροφή γύρω από τον δεσμό Pt-C του καρβενίου παρεμποδίζεται, και οδηγεί στη δημιουργία του μείγματος ισομερών (Εικόνα 57). Η ανάλυση της μοριακής δομής του (C21) αποκάλυψε μια κυρτή δομή που εμποδίζει το σχηματισμό ορθογωνίων ή τετραγώνων λόγω της στερικής παρεμπόδισης των μονάδων Pt(dppe), οδηγώντας στο σχηματισμό άλλων δομών.



Εικόνα 57: Αντίδραση σύνθεσης του μείγματος ισομερών syn- και anti- του συμπλόκου (C21) έπειτα από αντίδραση του γεφυρωτικού υποκαταστάτη (L35) με το σύμπλοκο Pt(dppe)Cl₂.

Σε συνέχεια των παραπάνω, η αντίδραση του συμπλόκου Pt(dmpe)Cl₂ με άλατα βενζοδισιμιδαζολίου (L35) οδήγησε στο σχηματισμό του *anti*- στερεοϊσομερούς. Οι στερικές παρεμποδίσεις οδήγησαν σε διαφορές στην περιστροφή γύρω από τον δεσμό Pt-C του καρβενίου, επιτρέποντας πιθανές δομικές μονάδες για μοριακά ορθογώνια ή τετράγωνα. Η αντικατάσταση του αλογόνου από ακετονιτρίλιο οδήγησε στο διπυρηνικό σύμπλοκο (C22) (Εικόνα 58), από το οποίο προέκυψαν τα ορθογώνια SCCs (94), ύστερα από στοιχειομετρική αντίδραση με την 4,4΄-διπυριδίνη, καθώς και το *anti*- ανάλογο (C23) με 4,4΄-διπυριδίνη, αντανακλώντας παράλληλες πορείες σχηματισμού τους στο διάλυμα.



Εικόνα 58: Αντίδραση του διπυρηνικού συμπλόκου (C22) του Pt(II), με 4,4'-διπυριδίνη (L3), που οδηγεί στο σχηματισμό του *anti*- συμπλόκου (C23) και στο τετραπυρηνικό SCC (94).

Η αντίδραση του συμπλόκου [Pd(η⁴-COD)(η³-allylic)](CF₃SO₃) με το σύμπλοκο Pt(dppp)(H₂O)₂ παρουσία 4-(διφαινυλοφωσφανυλο)πυριδίνης οδηγεί στο σχηματισμό ενός ιδιαίτερου διμεταλλικού τετραπυρηνικού SCC (**95**) [114], στο οποίο στη σφαίρα ένταξης του Pd(II) συμμετέχει και ένα η³-αλλύλιο. Η κρυσταλλική δομή αποκάλυψε μια κατιονική τετραπυρηνική μονάδα με εναλλασσόμενα άτομα παλλαδίου και λευκοχρύσου σε σχήμα πεταλούδας (Εικόνα 59), ενώ τα δύο αλλήλια βρίσκονται στο εσωτερικό του πολυγώνου.



Εικόνα 59: Κρυσταλλική δομή του (95). Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με μπλε τα άτομα N, με ασημί τα άτομα Pt, με πετρόλ τα άτομα Pd, με πορτοκαλί τα άτομα P.

Ένα από τα μικρότερου μεγέθους τετραπυρηνικά τετράγωνα SCC του Pt(II) με τέσσερις ίδιες πλευρές βουταδιυνυλίου (**96**) συντέθηκε από τον M. Janka και τους συνεργάτες του [115]. Χρησιμοποιήθηκαν ως βοηθητικοί υποκαταστάτες διάφορες χηλικές φωσφίνες καθώς και *cis*μονοδοντικές PEt₃, ενώ η κρυσταλλική δομή που απομονώθηκε ήταν εκείνη με το σύμπλοκο με την Pt(dppp). Στην κρυσταλλική δομή παρατηρήθηκε ότι τα κατιονικά SCCs σχηματίζουν σειρές που μοιάζουν με σκάλα, με κανάλια που φιλοξενούν μόρια διαλύτη.



Εικόνα 60: Πακετάρισμα της κυψελίδας της δομής (**96**) ως προς τον άξονα a, από όπου προκύπτει και η διαμόρφωση σκάλας που σχηματίζει κανάλια ικανά να φιλοξενήσουν μόρια διαλύτη.

Ακόμα μία μελέτη τέτοιων τεχνικών σύνθεσης αναφέρθηκε το 2017 από τον Α. Blanco-Gomez και τους συνεργάτες του [38], όπου παρατηρήθηκε ότι κατά την αυτοσυναρμολόγηση του SCC του Pt(II) και Pd(II), με τη χρήση ενός διτοπικού υποκαταστάτη, που έχει τη δυνατότητα δύο διαμορφώσεων (Εικόνα 61), προέκυψαν τριγωνικά (98), τετραγωνικά (97) και ορθογώνια (99) SCCs. Συνεπώς, οι δύο διαφορετικές διαμορφώσεις του υποκαταστάτη (*anti*- και syn-) οδηγούν στο σχηματισμό διαφορετικών δομών. Έτσι, η *anti*- διαμόρφωση οδηγεί σε ισορροπία του τετραπυρηνικού και τριπυρηνικού SCC, ενώ η syn- διαμόρφωση οδηγεί αποκλειστικά στο διπυρηνικό που φαίνεται στην Εικόνα 61.



Εικόνα 61: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης του διτοπικού υποκαταστάτη (L36) με το σύμπλοκο *cis*-Pt(PEt₃)₂(NO₃)₂ (C24). Η *anti*- διαμόρφωση οδηγεί στο σχηματισμό του τετραπυρηνικού (97) και του τριπυρηνικού (98) SCC, ενώ η *syn*- διαμόρφωση οδηγεί στο σχηματισμό του διπυρηνικού SCC (99).

Μία ενδιαφέρουσα δομική μονάδα πολλών SCCs που παρουσιάζονται παρακάτω, είναι το διπυρηνικό σύμπλοκο 1,9-bis[*trans*-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-anthracene) (**C20**), ευρέως γνωστό στη βιβλιογραφία, καθώς η *trans* γεωμετρία του δημιουργεί γωνίες 180° στα τετραπυρηνικά

τετράγωνα SCCs που σχηματίζει. Με την κατάλληλη προσθήκη γεφυρωτικών N^N υποκαταστατών, σχηματίζονται διαφόρων μεγεθών SCCs με μήκη από 2 έως 3 nm [116]. Η διαδικασία αυτοσυναρμολόγησης των τετραπυρηνικών ορθογωνίων παρακολουθήθηκε με φασματοσκοπία NMR, και οδήγησε στο σχηματισμό διακριτών νανοδομών όπως αυτά που φαίνονται στην παρακάτω εικόνα. Η δομή τους επιβεβαιώθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Επιπλέον, τα SCCs (86) και (100) (Εικόνα 62), χάρη στην επιπεδότητά τους, παρατηρήθηκε ότι έχουν την ικανότητα να αυτοσυναρμολογούνται σε μονοστρωματική διάταξη και να προσροφώνται σε επιφάνειες Au(111), σχηματίζοντας αλυσίδες [26], [117], [118]. Τα υλικά αυτά βρίσκουν εφαρμογή σε διεργασίες ρόφησης, κατάλυσης και ηλεκτροχημείας [119].



Εικόνα 62: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης του διπυρηνικού συμπλόκου του Pt(II) 1,9-bis[*trans*-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-anthracene) (**C20**) με μία σειρά από N^N υποκαταστάτες: (**L33**) = 4,4΄-διπυριδίνη, (**L22**) = (E)-1,2-δι(πυριδιν-4-υλ)αιθένιο, (**L2**) = 1,4-δις(πυριδιν-4-υλαιθυνυλ)βενζόλιο και (**L37**) = 2,5-δις(πυριδιν-4-υλαιθυνυλ)φουράνιο, για τη δημιουργία των SCCs (**86**), (**87**), (**100**) και (**101**) αντίστοιχα.

Για τα παραπάνω SCCs διερευνήθηκαν οι διαφορές στις ιδιότητες μεταφοράς φορτίου, τη χαλάρωση των τριπλών καταστάσεων και τις δυναμικές εκπομπής φθορισμού. Βασικό εύρημα ήταν ότι η γεωμετρική διαμόρφωσή τους (ορθογώνιες έναντι τριγωνικών) επηρεάζει τον χρόνο χαλάρωσης της τριπλής κατάστασης καθώς επίσης και ότι, η αύξηση της διάρκειας του φθορισμού και της διεπαφής μεταφοράς φορτίου ήταν ανάλογη της αύξησης της συζυγίας. Αντίθετα, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συζυγίας μείωσε το χρόνο εσωτερικής μετατροπής από την απλή (S1) στην τριπλή κατάσταση (T1) μέσω μηχανισμών διασυστημικής διασταύρωσης (ISC). Επιπλέον, οι τριγωνικές δομές έδειξαν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής στις διεγερμένες καταστάσεις και προτείνεται ως υποψήφια για μη-γραμμικές οπτικές εφαρμογές [120].

Επιπλέον, προσθέτοντας στο διπυρηνικό σύμπλοκο (**C20**) τον υποκαταστάτη τρις(πυριδιν-4υλ)μεθανόλη (**L38**) λήφθηκε το παρακάτω τρισδιάστατο SCC του Pt(II) (**102**) (Εικόνα 63). Τα φάσματα απορρόφησης του ήταν παρόμοια με το διπυρηνικό του ανθρακενίου, υποδεικνύοντας παρόμοια χρωμοφόρα.



Εικόνα 63: Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης του τρισδιάστατου εξαπυρηνικού SCC (**102**) που προκύπτει από την αντίδραση του διπυρηνικού συμπλόκου 1,9-bis[*trans*-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(*μ*-anthracene) (**C20**) και γεφυρωτικό υποκαταστάτη την τρις(πυριδιν-4-υλ)μεθανόλη (**L38**).

Η αντίδραση ενός μείγματος της 4,4΄-διπυριδίνης (9), και τα σύμπλοκα trans-[Pt(NO₃)(PEt₃)₂]₂(μ-anthracene) (**C20**), 2,9-bis[*trans*-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-phenanthrene) (**C25**) και *cis*-Pt(PEt₃)(NO₃)₂ (**C24**) σε αναλογία 2:3:4 έδωσε το εξαπυρηνικό τριγωνικού σχήματος SCC (**104**), το τετραπυρηνικό ορθογώνιο SCC (**86**), και το τετράγωνο SCC (**103**) ως τα κύρια προϊόντα (Εικόνα 64). Ακόμη με την ανάμειξη των (**C20**) και (**C24**) προέκυψαν τα τετραπυρηνικά SCCs (**86**) και (**103**) χωρίς φυσικά καθόλου από το εξαπυρηνικό SCCs. Χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία NMR για την παρακολούθηση της διαδικασίας συναρμολόγησης, δείχνοντας αλλαγές στα φάσματα με την πάροδο του χρόνου. Συνολικά, η μελέτη καταδεικνύει την δυνατότητα αναγνώρισης των οργανοπλατινικών συμπλόκων να αυτοσυναρμολογούνται παρουσία 4,4΄-διπυριδίνης, ώστε να σχηματίζουν διακριτά πολύγωνα [121].



Εικόνα 64: Αντίδραση του μείγματος ενός μείγματος της 4,4'-διπυριδίνης με τα σύμπλοκα trans-[Pt(NO₃)(PEt₃)₂]₂(μ-anthracene) (**C20**), 2,9-bis[trans-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-phenanthrene) (**C25**) και cis-Pt(PEt₃)(NO₃)₂ (**C24**) σε αναλογία 9:2:3:4 οδηγεί στο σχηματισμό ενός μείγματος των SCCs: του τετραγώνου (**103**), του ορθογωνίου (**86**) και του τριγώνου (**104**).

Τα πρώτα SCCs που αναφέρθηκαν με γωνία 60 μοιρών [122] ήταν τα τρίγωνα που φαίνονται στην Εικόνα 65 με βοηθητικό υποκαταστάτη το φαινανθρένιο ((**104**)-(**106**)). Η αυτοσυναρμολόγηση των τριγώνων ήταν επιτυχής, με αποτέλεσμα τρεις διακριτές δομές που χαρακτηρίστηκαν με NMR και φασματομετρία μάζας.



Εικόνα 65: Τα εξαπυρηνικά SCCs (104) και (105) καθώς και το εννιαπυρηνικό SCC (106) που προκύπτουν έπειτα από την αντίδραση του συμπλόκου 2,9-bis[trans-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-phenanthrene) (C25) με μία σειρά από N^N δότες όπως η 4,4΄-διπυριδίνη (L3), (Ε)-1,2-δι(πυριδιν-4-υλ)αιθένιο (L22) και το σύμπλοκο του Pt(II) με trans- δύο ομάδες PEt₃, και δύο 4-αιθυνυλ-πυριδίνες.

Ως γενικός κανόνας μπορεί να διατυπωθεί ότι τα παραπάνω δύο διπυρηνικά σύμπλοκα με ανθρακένιο και φαινανθρένιο, όταν αναμειχθούν στις κατάλληλες αναλογίες με μείγμα από γεφυρωτικούς υποκαταστάτες αυτοργανώνονται σχηματίζοντας SCCs τα οποία όμως αποτελούνται από ένα είδος γεφυρωτικού υποκαταστάτη [123], όπως απεικονίζεται και παρακάτω (Εικόνα 66).



Εικόνα 66: Σχηματική απεικόνιση μίας σειράς διπυρηνικών συμπλόκων και υποκαταστατών (C20), (C25) και (L2), (L3), (L38) και (L39) τα οποία έπειτα από ανάμειξη σε κατάλληλες αναλογίες οδηγούν στη δημιουργία των πιο συμμετρικών SCCs, όπως τα (104) και (107), (86) και (100) και (102) και (108).

Κατά την ίδια λογική και με τα ίδια αρχικά σύμπλοκα (**C20**) και (**C25**) ο Y.-R. Zheng και οι συνεργάτες του [124] χρησιμοποιώντας την 4,4΄-διπυριδίνη και το πλήρως δευτεριωμένο παράγωγο της, απέδειξαν ότι μπορεί να γίνεται ανταλλαγή ανάμεσα στους υποκαταστάτες των SCCs, τόσο στα τετραπυρηνικά, όσο και στα εξαπυρηνικά τριγωνικής διαμόρφωσης SCCs που μελέτησε (Εικόνα 53), παίρνοντας και SCCs μεικτών υποκαταστατών.



Εικόνα 67: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας ανταλλαγής των γεφυρωτικών υποκαταστατών 4,4΄διπυριδίνη (L3) και τους πλήρως δευτεριωμένου παραγώγου της, έπειτα από ανάμειξης των SCCs: (86) με το δευτεριωμένο ανάλογό του, (104) με το δευτεριωμένο ανάλογο του, και το (86) με το δευτεριωμένο ανάλογο του (104).

Με την ίδια φιλοσοφία συντέθηκε και το τετραπυρηνικό SCC με τον υποκαταστάτη (L40) που περιέχει *p*-καρβοράνιο. Το SCC χαρακτηρίστηκε με φασματομετρία μάζας και βρέθηκε να είναι πολύ καλά διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, παρά το μεγάλο μέγεθος του υποκαταστάτη [125]. Προσθέτοντας στο *p*-καρβοράνιο το διπυρηνικό σύμπλοκο (C25), προέκυψε ένα εξαπυρηνικό SCC όπως φαίνεται στην Εικόνα 68, ενώ προσθέτοντας το μονοπυρηνικό σύμπλοκο *trans*-Pt(PEt₃)₂Cl₂ (C24) και το σύμπλοκο (C20) προέκυψαν τα τετραπυρηνικά (111) και (109) αντίστοιχα, όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση της 4,4΄διπυριδίνης [121].



Εικόνα 68: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης του υποκαταστάτη 1,4-δις(πυριδιν-4-υλαιθυνυλ)-*p*κορβορανίου (**L40**) με: το διπυρηνικό σύμπλοκο 1,9-bis[*trans*-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(*μ*-anthracene) (**C20**) για τη σύνθεση του τετραπυρηνικού SCC (**109**), το διπυρηνικό σύμπλοκο *cis*-Pt(PEt₃)₂(NO₃)₂ (**C24**) για τη σύνθεση του τετραπυρηνικού SCC (**111**) και το διπυρηνικό σύμπλοκο 2,9-bis[*trans*-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(*μ*phenanthrene) (**C25**) για τη σύνθεση του τετραπυρηνικού SCC (**110**).

Από τον P. J. Stang και την ομάδα του, σχεδιάστηκε μία σειρά τετραπυρηνικών SCCs [126] με υδρόφοβους (**L41**) και υδρόφιλους (**L42**) υποκαταστάτες διαφορετικών μεγεθών (Εικόνα 69), με σκοπό να μελετηθούν οι ιδιότητές τους σε διφασικά συστήματα. Κάθε ορθογώνιο SCC αυτοσυναρμολογείται με σχεδόν ποσοτική απόδοση παρά την παρουσία μακριών αλυσίδων

αλκυλίου ή πολυαιθυλενογλυκόλης που υπάρχουν στους υποκαταστάτες. Τα SCCs χαρακτηρίστηκαν με NMR και φασματομετρία μάζας και αντιπροσωπεύουν μια σημαντική προσθήκη στην κατηγορία υπερμοριακών συστημάτων, καθώς οι αλειφατικές ή αιθερικές αλυσίδες τους μπορούν να προάγουν την αυτοοργάνωσή τους στη διεπιφάνεια αέρα-νερού.



Εικόνα 69: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης του διπυρηνικού συμπλόκου 1,9-bis[*trans*-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-anthracene) (**C20**) με μία σειρά από N^AN υποκαταστατών με υδρόφοβες (**L41**) και υδρόφιλες (**L42**) αλυσίδες για τη σύνθεση των τετραπυρηνικών SCCs (**112**) και (**113**) αντίστοιχα.

Ένα διαφορετικό είδος τετράπλευρων SCCs, που συγκροτούνται από την αλληλεπίδραση διπυρηνικών συμπλόκων με δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στις καρβοξυλομάδες των *Ν*ενταγμένων ισονικοτινικών, αναφέρθηκε από τον J. Κο και την ομάδα του [40]. Το (**114**) σχηματίστηκε έπειτα από την αντίδραση του διπυρηνικού Pt(II) συμπλόκου με το ισονικοτινικό οξύ. Το τελευταίο αντιδρά μονοδοντικά και γεφυρώνει τα διπυρηνικά σύμπλοκα μέσω δεσμών υδρογόνου που σχηματίζουν οι καρβοξυλομάδες του (Εικόνα 70).



Εικόνα 70: Το τετραπυρηνικό SCC του Pt(II) (**114**) που προκύπτει έπειτα από την αντίδραση του συμπλόκου (**C26**) με το ισονικοτινικό οξύ και συγκρατείται από τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται ανάμεσα στις καρβοξυλικές ομάδες του ισονικοτινικού οξέος.

Επιπλέον, με προσθήκη του υποκαταστάτη (**L10**) [41] και του (**L43**) στο σύμπλοκο (**C26**) προκύπτουν δύο τρισδιάστατης αρχιτεκτονικής, εξαπυρηνικά SCCs όπως φαίνεται στην Εικόνα 71.



Εικόνα 71: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης του διπυρηνικού συμπλόκου του Pt(II) (**C60**) με: τον τριδοντικό γεφυρωτικό υποκαταστάτη TPE (**L10**), ως προς το σχηματισμό του τρισδιάστατου εξαπυρηνικού SCC (**115**) και τον τριδοντικό γεφυρωτικό υποκαταστάτη (**L43**), ως προς το σχηματισμό του τρισδιάστατου εξαπυρηνικού SCC (**116**).

Στην ίδια περίπου φιλοσοφία, βρίσκεται και το SCC που μελετήθηκε από την ομάδα του M. D. Pluth [127], που συντίθεται έπειτα από την αντίδραση της πυριδιλοκινολόνης (L44) με το διπυρηνικό σύμπλοκο (C20) (Εικόνα 72), και παρουσιάζει ομάδες κατάλληλες για τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου. Όμως, ο εν λόγω υποκαταστάτης σε διαφορετικές διαμορφώσεις του κινολινικού δακτυλίου βρέθηκε να σχηματίζει διαφορετικά τετραπυρηνικά SCCs. Μία κατηγορία είναι τα SCCs όπου φέρουν δύο τέτοιους υποκαταστάτες όπως τα ισομερή (117) και (118) στα οποία παρατηρείται ότι: (α) ο υποκαταστάτης έχει ενταχθεί στο κάθε διμερές με τον ίδιο τρόπο (μέσω N και μέσω O στο άλλο διπυρηνικό σύμπλοκο) (118) (β) ο υποκαταστάτης έχει ενταχθεί εναλλάξ σε κάθε διπυρηνικό (117). Στην άλλη κατηγορία παρατηρείται ότι η δημιουργία του τετραπυρηνικού SCC (119) οφείλεται στην ανάπτυξη διαμοριακών δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στην ιμινομάδα και την καρβονυλομάδα του (L44). Έτσι, η τελική αναλογία διπυρηνικού Pt(II) και γεφυρωτικού υποκαταστάτη είναι 2:4.



Εικόνα 72: Η αντίδραση του διπυρηνικού συμπλόκου (C20) με τον υποκαταστάτη 5-(πυριδιν-4υλ)κινολιν-2-όνη (L44) οδηγεί στη δημιουργία τριών SCCs, όπου τα δύο είναι ισομερή μεταξύ τους ((117) και (118)) και παρατηρείται η αναλογία διπυρηνικού Pt(II) και γεφυρωτικού υποκαταστάτη 2:2 και ένα στο οποίο η αναλογία διπυρηνικού Pt(II) και γεφυρωτικού υποκαταστάτη είναι 2:4 (119) και τα δύο διπυρηνικά σύμπλοκα που σχηματίζονται συγκρατούνται με δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται ανάμεσα στην ιμινομάδα και την καρβονυλομάδα του (L44).

Ακόμα, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη δικαρβοξυλικών οξέων στο διμερές με το ανθρακένιο, όπως το τερεφθαλικό και το φουμαρικό οξύ (**120**) (Εικόνα 73), οδηγούν στη δημιουργία σταθερών SCCs (τόσο με Pt(II) όσο και με Pd(II)) με γεφυρωτικούς τους παραπάνω υποκαταστάτες, ο χαρακτηρισμός των οποίων έγινε τόσο με τη βοήθεια του NMR όσο και με τη κρυσταλλογραφία ακτινών Χ μονοκρυστάλλου [128], [129].



Εικόνα 73: Κρυσταλλική δομή του τετραπυρηνικού (**120**). Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με κόκκινο τα άτομα O, με πορτοκαλί τα άτομα P και με ασημί τα άτομα Pt.

Για μια φορά ακόμη, η ομάδα του P. J. Stang [130] ανέφερε τη σύνθεση τριών ορθογώνιων SCCs ξεκινώντας από το γνωστό διπυρηνικό σύμπλοκο του ανθρακενίου (**C20**), με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες τα κυκλικά οξοκαρβοανιόντα του κροκονικού (croconate) (**121**) και του τετραγωνικού (squarate) (**122**), καθώς και το άκυκλο ανάλογο τους το οξαλικό (**123**), σε αποδόσεις που κυμαίνονται από 90% έως 95%. Οι παραπάνω συνθέσεις επιβεβαιώθηκαν τόσο με τη βοήθεια φασματοσκοπίας NMR όσο και περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλου (Εικόνα 74), καταδεικνύοντας την προτίμηση για σχηματισμό κυκλικών ειδών έναντι των ολιγομερών δομών με μορφή αλυσίδας.


Εικόνα 74: Κρυσταλλικές δομές των τετραπυρηνικών SCC: με το κροκονικό (121), με το τετραγωνικό (122) και με το οξαλικό (123). Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με κόκκινο τα άτομα O, με πορτοκαλί τα άτομα P και με ασημί τα άτομα Pt. Για λόγους ευκρινείας έχουν παραληφθεί τα άτομα H.

Η προσθήκη του δικαρβοξυλικού φερροκενίου στο διπυρηνικό σύμπλοκο του ανθρακενίου (**C20**) [131] οδήγησε στο SCC (**124**) το οποίο απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου και φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 75). Η κρυσταλλική δομή έδειξε ότι το σύμπλοκο είναι συμμετρικό με ρομβοειδές και ορθογώνιο σχήμα. Επιπλέον, η ένωση θα μπορούσε να οξειδωθεί αναστρέψιμα σε δύο στάδια, δύο ηλεκτρονίων, που χωρίζονται από δυναμικό 0,21 V.



Εικόνα 75: Κρυσταλλική δομή του τετραπυρηνικού SCC (**124**). Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με κόκκινο τα άτομα O, με πορτοκαλί τα άτομα P και με ασημί τα άτομα Pt. Για λόγους ευκρινείας έχουν παραληφθεί τα άτομα H. Στο κέντρο της εικόνας φαίνονται και τα δύο φερροκένια.

Η αντίδραση του ισονικοτινικού ανιόντος με το σύμπλοκο (**C20**), έδωσε τα SCCs [132], όπου το ισονικοτινικό ανιόν δρα ως γεφυρωτικός αμφιδοντικός (ambidentate) υποκαταστάτης, δίνοντας δύο ισομερή ((**125**) και (**126**)) (Εικόνα 76). Τα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με NMR και φασματομετρία μάζας. Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής επιβεβαίωσε τη σύνθεση του SCC (120).



Εικόνα 76: Τα δύο τετραπυρηνικά ισομερή SCCs (**125**) και (**126**) που προκύπτουν από την αντίδραση του συμπλόκου 1,9-bis[trans-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-anthracene) (**C20**) με το ισονικοτινικό ανιόν.

Το ενδιαφέρον που παρατηρήθηκε στην εργασία του Η.-Β. Yang [133] είναι ότι ακριβώς με τις ίδιες συνθήκες και τον ίδιο γεφυρωτικό υποκαταστάτη προκύπτουν εντελώς διαφορετικές δομές SCCs με διαφορετικές γεωμετρίες, αλλάζοντας απλώς το αρχικό διπυρηνικό σύμπλοκο Pt(II) (Εικόνα 77). Για παράδειγμα, όπως φαίνεται και παρακάτω η προσθήκη του γεφυρωτικού υποκαταστάτη (L45) σε ισομοριακή αναλογία, στο διπυρηνικό σύμπλοκο (C25) οδηγεί σε τετραπυρηνικό SCC, γωνίας 60° και ρομδοειδές σχήμα (127), στο διπυρηνικό με βενζοφαινόνη το SCC που προκύπτει είναι εξαπυρηνικό με γωνίες 120° (128) και στο διπυρηνικό με *p*-bph προκύπτει δωδεκαπυρηνικό με γωνίες 180° (129).



Εικόνα 77: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης του υποκαταστάτη (L45) με: το διπυρηνικό σύμπλοκο με 2,9-bis[trans-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-phenanthrene) (C25) για τη σύνθεση του τετραπυρηνικού SCC (127), το διπυρηνικό σύμπλοκο 4,4´-bis[trans-Pt(PEt₃)₂OTf₃]₂(μ-bzph) (C27) για τη σύνθεση του εξαπυρηνικού SCC (128) και το διπυρηνικό σύμπλοκο 4,4´-bis[trans-Pt(PEt₃)₂OTf₃]₂(μ-bph) (C28) για τη σύνθεση του τη σύνθεση του του του σύνθεση του του δωδεκαπυρηνικού SCC (129).

Εννέα καινούρια ουδέτερα SCCs ξεκινώντας από τα διπυρηνικά σύμπλοκα (C20) και (C25), και γεφυρωτικούς υποκατασταστάτες διακρβοξυλικά ανιόντα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 78, αναφέρθηκαν από την ομάδα του P.J. Stang [134]. Από την έρευνα παρατηρήθηκε ότι προσθέτοντας υποκαταστάτες τύπου (L46) στις ίδιες συνθήκες στο σύμπλοκο με το φαινανθρένιο (C25), προκύπτουν τριγωνικά εξαπυρηνικά SCCs όπως φαίνεται και στην εικόνα, ενώ προσθέτοντας τους υποκαταστάτες τύπου (L47) προκύπτουν ρομβοειδή τετραπυρηνικά SCCs. Κατά τον ίδιο τρόπο προσθέτοντας υποκαταστάτες τύπου (L46) στο σύμπλοκο με το ανθρακένιο προκύπτουν ορθογώνια SCCs. Τα παραπάνω ελήφθησαν σε υψηλές αποδόσεις και χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία NMR και IR. Οι κρυσταλλογραφικές μελέτες επιβεβαίωσαν τις δομές των τριγώνων, των ρομβοειδών και των ορθογωνίων, δείχνοντας τη συμμετρική φύση τους στη στερεά κατάσταση. Τα τρίγωνα SCCs παρουσιάζουν μια μοναδική δομή υδρόφιλων καναλιών τριγωνικού και εξαγωνικού σχήματος, ενώ τα ρομβοειδή εμφανίζουν διαφορετικά σχέδια και διατάξεις καναλιών στο κρυσταλλικό πλέγμα που καταλαμβάνονται από μόρια διαλύτη. Τα ορθογώνια, από την άλλη πλευρά, εμφανίζουν μια κυρτότητα λόγω της στερικής παρεμπόδισης από τις τριαιθυλοφωσφίνες. Οι δομικές αυτές διαφορές συνιστούν την αιτία για διαφορετικές ιδιότητες των SCCs.



Εικόνα 78: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης του διπυρηνικού συμπλόκου 2,9-bis[trans-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-phenanthrene) (**C25**) με μία σειρά υποκαταστατών (**L46**), που οδηγεί στο σχηματισμό των τετραπυρηνικών SCCs ρομβοειδούς σχήματος (**130**) και με μία σειρά υποκαταστατών (**L47**), που οδηγεί στο σχηματισμό των τετραπυρηνικών SCCs τριγωνικού σχήματος (**131**), και της αντίδρασης του διπυρηνικού συμπλόκου 1,9-bis[trans-Pt(PEt₃)₂NO₃]₂(μ-anthracene) (**C20**) με μία σειρά υποκαταστατών (**L47**), που οδηγεί στο σχηματισμό των τετραπυρηνικών SCCs τριγωνικού σχήματος (**132**).

Η αντίδραση του μονοπυρηνικού συμπλόκου (C29) (Εικόνα 79) με τον υποκαταστάτη (L48) σε ισομοριακή αναλογία οδήγησε στην καταβύθιση του δυσδιάλυτου τετραπυρηνικού SCC (134) [135], ενώ το τριπυρηνικό SCC (133) παρέμεινε στο διάλυμα ως ευδιάλυτο και απομονώθηκε κατά τη συμπύκνωση του διαλύματος. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής, καταδεικνύουν ότι πιθανόν τέτοιου τύπου αυτοσυναρμολογούμενα πολύγωνα σχηματίζονται κατά την αντίδραση, καταβυθίζονται ως δυσδιάλυτα, και δεν βρίσκονται κατ' ανάγκην σε ισορροπία.

Κεφάλαιο 1°



Εικόνα 79: Αντίδραση του υποκαταστάτη 5,5΄-δι(πυριδιν-4-υλ)-5H,5΄H-2,2΄-δι[1,3]διθειολο[4,5c]πυρρολυλιδένιο (**L48**) με το μονοπυρηνικό σύμπλοκο Pt(dppp)(OTf)₂ (**C29**) που οδηγεί στο σχηματισμό του μείγματος SCCs (**133**) και (**134**).

Χρησιμοποιώντας το Pd(II), το άρθρο των S. Ghosh και P. S. Mukherjee [136], μελετά τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό δύο αυτοσυναρμολογούμενων τετραγώνων SCCs ξεκινώντας από το Pd(L^L)(X)₂ (L^L = dppf και TMEDA και X= OTf⁻ και NO₃⁻ αντίστοιχα) και ως γεφυρωτικό υποκαταστάτη το ισονικοτινικό ανιόν (Εικόνα 80). Οι αντιδράσεις αυτοσυναρμολόγησης παρακολουθήθηκαν χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία NMR. Τα αποτελέσματα έδειξαν το σχηματισμό συμμετρικών SCCs, τόσο τετραγώνων όσο και τριγώνων, στο διάλυμα, ενώ η φασματομετρία μάζας επιβεβαίωσε την παρουσία του μείγματος. Ακόμη, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην ισορροπία μεταξύ τετραγώνων και τριγώνων καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι τα τριγωνικά SCCs ευνοούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε διάλυμα.



Εικόνα 80: Το τετραπυρηνικό SCC (**135**) με γεφυρωτικό υποκαταστάτη το ισονικοτινικό ανιόν και βοηθητικό το dppf ή το TMEDA, αλληλομετατρέπεται στο αντίστοιχο τριπυρηνικό SCC (**136**).

Από την ομάδα του B. Lippert, έγινε προσπάθεια να απομονωθεί ένα μικρού μεγέθους τετράγωνο SCC με γεφυρωτικό υποκαταστάτη την πυραζίνη [137], με σκοπό τη μελέτη των εξαιρετικών της ιδιοτήτων της πυραζίνης στην ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίων. Κατά την κατεργασία του *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂ με πυραζίνη (έπειτα από την απομάκρυνση των ενταγμένων ατόμων Cl) απομονώθηκε τόσο το διπυρηνικό σύμπλοκο (**C30**) όσο και το τετραπυρηνικό SCC (**137**), όπως φαίνονται στην Εικόνα 81. Αντίθετα, η αντίδραση του *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂ με πυραζίνη χωρίς την απομάκρυνση των Cl, οδήγησε στο σύμπλοκο (**C31**) με ένα μεταλλικό κέντρο και δύο πυραζίνες.



Εικόνα 81: Κρυσταλλικές δομές του διπυρηνικού συμπλόκου (**C30**), του τετραπυρηνικού SCC (**137**) και του μονοπυρηνικού συμπλόκου με δύο πυραζίνες (**C31**). Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με μπλε τα άτομα N και με ασημί τα άτομα Pt. Για λόγους ευκρινείας έχουν παραληφθεί τα άτομα H.

Όμως, αν αντί για το *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂ ξεκινούσε από το (TMEDA)₂PtCl₂, εκτός από SCC (**137**), η αντίδραση οδηγούσε και στην δημιουργία του παραπροϊόντος που φαίνεται στην Εικόνα 82, όπου ο Ag έχει γεφυρώσει τις πυραζίνες της κάθε μονοπυρηνικής μονάδας Pt(II). Από το τελευταίο απομονώθηκαν κατάλληλοι κρύσταλλοι και επιλύθηκε η κρυσταλλική δομή.



Εικόνα 82: Κρυσταλλική δομή του παραπροϊόντος (**C32**). Στο κέντρο υπάρχει ένα άτομο αργύρου ενταγμένο με τέσσερα μόρια πυραζίνης. Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με μπλε τα άτομα N και με ασημί τα άτομα Pt. Για λόγους ευκρινείας έχουν παραληφθεί τα άτομα H.

Εξαιρετικό ενδιαφέρον αποτελεί το SCC (Εικόνα 83), που στηρίζεται στο γνωστό SCC (4) του M. Fujita [42], το οποίο κατά την οξείδωση των κέντρων του Pt(II) σε Pt(IV) με I₂, δημιουργεί τον νανοσωλήνα (138) «απείρου» μήκους [138]. Ο νανοσωλήνας αυτός έχει μια γραμμική ροή ηλεκτρονίων που παρουσιάζεται σε πολυμερή γραμμικής αλυσίδας (charge density wave) και μπορεί ως υλικό, να προσροφήσει επιλεκτικά νερό και αλκοόλες. Παρότι ανάλογοι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον η δημιουργία τους είναι δύσκολη. Έτσι, οι μεταλλο-οργανικοί νανοσωλήνες θα μπορούσαν να υπερτερούν, επιτρέποντας τον ακριβή έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος και των ηλεκτρονιακών τους ιδιοτήτων.



Εικόνα 83: Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας νανοσωλήνα (138) έπειτα από οξείδωση του τετραπυρηνικού SCC (4) παρουσία I₂.

Ανάλογο φαινόμενο παρατηρήθηκε και από τον Κ. Otake [139] όπου έπειτα από οξείδωση του τετραπυρηνικού SCC [Pt(dach)(4,4'bpy)Br]₄(SO₄)₄·32H₂O (**139**) (dach: (1R, 2R)-(–)-1,2διαμινοκυκλοεξάνιο) με βρώμιο, προέκυψε ένας αντίστοιχος νανοσωλήνας όπου το κάθε SCC ενωνόταν με το επόμενο μέσω ενός γεφυρωτικού ατόμου βρωμίου (Εικόνα 84). Από μελέτες που έγιναν αποδείχτηκε ότι ο νανοσωλήνας, έχει την ικανότητα να εγκλωβίζει συστάδες νερού (confined water), οι οποίες δημιουργούν τετραμερή και οκταμερή μέσω δεσμών υδρογόνου.



Εικόνα 84: Κρυσταλλική δομή του νανοσωλήνα (**139**). Με γκρι απεικονίζονται τα άτομα C, με μπλε τα άτομα N και με πορτοκαλί τα άτομα Pt. Για λόγους ευκρινείας έχουν παραληφθεί τα άτομα H. Οι γέφυρες βρωμίου απεικονίζονται με μπορντό χρώμα. Στο κέντρο φαίνονται τα μόρια H₂O που δημιουργούν πολύγωνα.

Από την ομάδα του Μ. J. MacLachlan [140] συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν δύο μακροκυκλικοί υποκαταστάτες οι οποίοι εκτελούν χρέη τόσο γεφυρωτικού όσο και βοηθητικού υποκαταστάτη κατά τη δημιουργία SCCs. Από την αυτοσυναρμολόγηση προέκυψαν μόνο τα τριπυρηνικά SCCs (140) και (141), τα οποία χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία NMR, φασματοσκοπία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου και φασματομετρία μάζας. Όσο και εάν έγινε προσπάθεια δεν κατέστη δυνατό να απομονωθούν τα τετραπυρηνικά SCCs (142) και (143), που φαίνονται στην Εικόνα 85. Ωστόσο, από την κρυσταλλική δομή των τριπυρηνικών έγινε

εμφανής μια ισχυρή τάση στοίβαξης λόγω της ακαμψίας που εισάγεται από τις ομάδες ακετυλενίου στους οργανικούς υποκαταστάτες. Οι μελέτες DOSY NMR και NOESY υποστήριξαν περαιτέρω, τη συσσωμάτωση των τριγωνικών SCCs 1a και 1b σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Εικόνα 85: Τα τριπυρηνικά SCCs (140) και (141) που απομονώθηκαν, κατά την αποτυχημένη προσπάθεια σύνθεσης των τετραπυρηνικών SCCs (142) και (143), με τον υποκαταστάτη που συντέθηκε και εκτελεί χρέη τόσο βοηθητικού όσο και γεφυρωτικού υποκαταστάτη.

Κεφάλαιο 2°

Κεφάλαιο 2 Πειραματικό

Κεφάλαιο 2°

2.1 Αντιδραστήρια και Μέθοδοι

Όλοι οι διαλύτες ήταν αναλυτικής καθαρότητας και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Εξαίρεση αποτελούν το τετραϋδροφουράνιο (THF) το οποίο αποστάχθηκε από το μετά νατρίου άλας της κετύλ-βενζοφαινόνης, το τολουόλιο, το οποίο αποστάχθηκε μετά από προσθήκη CaH₂ και αποθηκεύτηκε σε μοριακά κόσκινα (molecular sieves 3Å) και το 1,4διοξάνιο το οποίο αποστάχθηκε από μεταλλικό νάτριο. Οι δευτεριωμένοι διαλύτες, DMSO-d₆, Acetone-d₆, CD₃CN, CD₂Cl₂ και CDCl₃ που χρησιμοποιήθηκαν αγοράστηκαν από την Deutero και ήταν καθαρότητας >99,5%. Η 2,2΄-διπυριδίνη και η 4,4΄-διπυριδίνη αγοράστηκαν από την Fluorochem και ήταν καθαρότητας 99,8%. Τα αντιδραστήρια Pd(dba)₂, Sn(CH₃)₃Cl, AgNO₃, *n*-BuLi (1.6 M in hexane), πυριδίνη, K₃PO₄, Na₂CO₃ και TMEDA αγοράστηκαν από τη Sigma και ήταν καθαρότητας >98%. Ο υποδιβορικός διπινακολεστέρας και το Pd(dba)₂ αγοράστηκαν από την TCI και ήταν καθαρότητας >99%. Τα 4,4'-διβρωμοδιφαινύλιο, 1,4διβρωμοβενζόλιο αγοράστηκαν από την Alfa Aesar και ήταν καθατότητας 98%. Τα σύμπλοκα Pt(COD)Cl₂ [141], Pd(COD)Cl₂ [142], Pd(dppf)Cl₂ [143],Pd(PPh₃)₄ [144] και η ένωση 4,4⁻⁻ διίοδο-p-τριφαινύλιο [145] συντέθηκαν στο εργαστήριο με μικρές τροποποιήσεις των βιβλιογραφικών μεθόδων. Η αντίδραση με υπερήχους, μεταξύ των διμεταλλικών συμπλόκων {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)](μ-bph)}(NO₃)₂, {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)](μ-terph)}(NO₃)₂ και του AgNO₃ σε ακετονιτρίλιο επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας ένα όργανο Sonics and Materials (750 W).

2.1.1 Χρωματογραφία στήλης

Η χρωματογραφία στήλης έλαβε χώρα σε γέλη πυριτίου (Silica gel) 40-63 μm της εταιρίας Merck. Ο έλεγχος καθαρότητας και η παρακολούθηση της διαδικασίας καθαρισμού έγινε με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) σε πλάκες αλουμινίου της εταιρίας Merck επιστρωμένες με Silica F254, 200 μm.

2.1.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Όλα τα φάσματα ¹H και ¹³C NMR των συμπλόκων και των υποκαταστατών καταγράφηκαν με τη χρήση φασματοφωτόμετρου Bruker Avance II, σε συχνότητα 500.13 MHz ή 400.13 MHz για το ¹H και 125.00 MHz για τον ¹³C, και η επεξεργασία έγινε χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Topspin 4.2 (Bruker Analytik GmbH). Τα φάσματα δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY, ¹H-¹H ROESY και ¹H-¹³C HSQC καταγράφηκαν σύμφωνα με τις παλμικές ακολουθίες της Bruker που προβλέπονται για τα πειράματα αυτά σε θερμοκρασία 298K. Η απόδοση των σημάτων των πρωτονίων έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με την προσθήκη 500 μL του κατάλληλου διαλύτη και 0,5-2 mg ουσίας ανάλογα με τη διαλυτότητα της κάθε ουσίας στον επιλεγμένο διαλύτη.

2.1.3 Φασματοσκόπια Μάζας (MS)

Τα φάσματα μάζας υψηλής ανάλυσης (HR-ESI-MS) λήφθηκαν σε φασματοφωτόμετρο μάζας Thermo Scientific LTQ Orbitrap XL[™] υψηλής διακριτικής ικανότητας, εξοπλισμένο με παγίδα τροχιάς ιόντων, με πηγή ιονισμού Electronspray (ESI). Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν ήταν διαλύματα συγκέντρωσης περίπου 10⁻⁶ M. Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με τη χρήση του προγράμματος Xcalibur.

2.1.4 Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού (UV-vis)

Τα φάσματα απορρόφησης UV-vis των συμπλόκων καταγράφηκαν στο φασματοφωτόμετρο Agilent Cary 60, εξοπλισμένο με λάμπα σε θερμοκρασία δωματίου σε κυψελίδες χαλαζία (Quartz cell) διαδρομής 1 cm με δύο διαπερατά παράθυρα. Τα διαλύματα που μετρήθηκαν ήταν συγκέντρωσης 10⁻⁵ - 10⁻⁶ Μ. Τα φάσματα διαχυτικής ανάκλασης (DRS) λήφθηκαν στο φασματοφωτόμετρο Agilent Cary 60, εξοπλισμένο με λάμπα ξένου και εξάρτημα μέτρησης στερεών δειγμάτων. Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με τη χρήση του προγράμματος OriginPro 8.5.

Για την μετατροπή των φασμάτων διαχυτικής ανάκλασης (DRS), σε φάσματα απορρόφησης ορατού υπεριώδους (UV-vis), χρησιμοποιήθηκε η σχέση Kubelka-Munk [146]:

$$f(R) = (1-R)^2/2R$$

όπου R είναι η μοριακή ανάκλαση, και το f(R) είναι η μοριακή απορρόφηση Α.

2.1.5 Μελέτες εκπομπής φθορισμού

Πραγματοποιήθηκαν μελέτες εκπομπής χρησιμοποιώντας φθορισμόμετρο Jasco FP-8300 εξοπλισμένο με πηγή λαμπτήρα ξένου και ενσωματωμένη σφαίρα ολοκλήρωσης για στερεά δείγματα. Οι μετρήσεις των διαλυμάτων έγιναν σε με κυψελίδες χαλαζία (Quartz cell) διαδρομής 1 cm με τέσσερα διαπερατά παράθυρα, με διαλύματα συγκέντρωσης 10⁻⁶ Μ. Η σχετική κβαντική απόδοση για διαλύματα προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Qs = $Q_r(A_r/A_s)(E_s/E_r)(n_s/n_r)^2$, με ένα υδατικό διάλυμα [Ru(bpy)₃]Cl₂ που χρησιμεύει ως πρότυπο αναφοράς (Q_r = 0,04). Σε αυτή την εξίσωση, το «Α» αντιπροσωπεύει την απορρόφηση των διαλυμάτων, το «Ε» αντιπροσωπεύει την ολοκλήρωση της κορυφής του φάσματος φθορισμού εκπομπής και το «n» υποδηλώνει τον δείκτη διάθλασης των διαλυτών. Οι δείκτες «r» και «s» αντιστοιχούν στην ένωση αναφοράς και στο δείγμα, αντίστοιχα. Η σχετική κβαντική απόδοση στερεάς κατάστασης των συμπλόκων υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση: $Q = S_2/(S_0 - S_1)$, όπου το 'Q' αντιπροσωπεύει την κβαντική απόδοση της στερεάς κατάστασης των συμπλόκων. Σε αυτήν την εξίσωση, το «S2» υποδηλώνει το ολοκλήρωμα της έντασης εκπομπής του δείγματος, ενώ το «S₀» και το «S₁» αναφέρονται στο ολοκλήρωμα της έντασης διέγερσης του προτύπου και του δείγματος, αντίστοιχα. Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με τη χρήση του προγράμματος OriginPro 8.5. Οι χρόνοι ζωής φθορισμού τ (lifetime) των συμπλόκων μετρήθηκαν σε φασματόμετρο Edinburgh Minitau Lifetime στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ) με ακτινοβολία διέγερσης λ_{exc} = 365 nm.

2.1.6 Κρυσταλλογραφία ακτινών Χ μονοκρυστάλλου

Κατάλληλοι κρύσταλλοι διαστάσεων περίπου 0,02 × 0,06 × 0,12 mm³ κολλήθηκε σε λεπτή ίνα γυαλιού με κυανοακρυλική κόλλα και τοποθετήθηκε στην κεφαλή του γωνιομέτρου. Τα δεδομένα περίθλασης συλλέχθηκαν σε περιθλασίμετρο Bruker D8 Quest Eco, εξοπλισμένο με ανιχνευτή Photon II και μονοχρωμάτορα TRIUMPH (κυρτού γραφίτη) που χρησιμοποιεί ακτινοβολία Mo Ka (λ = 0,71073 Å) χρησιμοποιώντας το πακέτο λογισμικού APEX3. Τα «καρέ» που συλλέχθηκαν, ενσωματώθηκαν με το λογισμικό Bruker SAINT χρησιμοποιώντας έναν αλγόριθμο wide frame. Τα δεδομένα διορθώθηκαν για τα αποτελέσματα της απορρόφησης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο πολλαπλής σάρωσης (SADABS). Η δομή επιλύθηκε χρησιμοποιώντας το πακέτο λογισμικού Bruker SHELXT και βελτιώθηκε μέσω τεχνικών ελαχίστων τετραγώνων full-matrix στο F2 (SHELXL 2018/3) μέσω του προγράμματος ShelXle. Όλα τα άτομα εκτός των Η υποβλήθηκαν σε ανισότροπη επεξεργασία, ενώ τα οργανικά άτομα Η τοποθετήθηκαν σε υπολογισμένες, ιδανικές θέσεις στα αντίστοιχα άτομα άνθρακα. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) φαίνονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων (E6) και (E24).

Πίνακας 1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των δομών [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-bph) (**E6**) και {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4´-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E24**)

Compound	(E6)	(E24)	
Empirical formula	$C_{32}H_{24}CI_2N_4Pt_2$	$C_{84}H_{64}F_{24}N_{12}P_4Pt_4$	
Formula weight	925.63	2601.71	
Temperature	296(2) K	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	Triclinic	
Space group	R-3c:H	P-1	
Unit cell dimensions	a = 31.358(6) Å, α = 90° b = 31.358(6) Å, β = 90° c = 19.883(4) Å, γ = 120°	$a = 11.8384(15)$ Å, $\alpha = 73.148(4)^{\circ}$ $b = 13.3647(18)$ Å, $\beta = 73.456(4)^{\circ}$ $c = 17.214(3)$ Å, $\gamma = 70.933(4)^{\circ}$	
Volume	16931(7) Å ³	2408.6(6) Å ³	
Z	24	1	
Density (calculated)	2.179 g/cm ³	1.794 g/cm ³	
Absorption coefficient	10.123 mm ⁻¹	5.950 mm ⁻¹	
F(000)	10416	1240	
Crystal size	$0.250 \times 0.150 \times 0.120 \text{ mm}^3$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
θ range for data collection	2.598 to 16.499°	2.461 to 25.027°	
Index ranges	-25<=h<=25, - 25<=k<=24, -15<=l<=15	-14<=h<=14, - 15<=k<=15, -20<=l<=20	
Reflections collected	8781	37619	
Independent reflections	1011 [R _{int} = 0.0823]	8491 [R _{int} = 0.2353]	
Completeness to θ = 25.027°	99.4%	99.9%	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1011 / 120 / 157	8491 / 560 / 617	
Goodness-of-fit	1.574	0.977	
Final R indices $[I > 2\sigma(I)]$	$R_{obs} = 0.1234, WR_{obs} = 0.3319$	$R_{obs} = 0.0750, WR_{obs} = 0.1586$	
R indices [all data]	$\begin{array}{rll} R_{all} &=& 0.1561, & wR_{all} &=& \\ 0.3616 & & \end{array}$	$R_{all} = 0.2059, WR_{all} = 0.2142$	
Largest diff. peak and hole	2.841 and -1.102 e·Å⁻³	1.465 and -0.738 e·Å⁻³	

2.2 Σύνθεση οργανικών υποκαταστατών

2.2.1 Σύνθεση του 4,4 ΄΄΄-διβρωμο-*p*-τετραφαινύλιο

Η σύνθεση του υποκαταστάτη έγινε τροποποιώντας τη βιβλιογραφική μέθοδο [147] ως προς τις ποσότητες των διαλυτών και τον τρόπο καθαρισμού.

Σε φιαλίδιο με πώμα των 50 mL προστίθενται 177 mg του 4,4'-διφαινυλο-διβορονικού πινακολικού εστέρα (0,43 mmol), 720 mg 1,4-διβρωμοβενζολίου (3,05 mmol), 50 mg Pd(PPh₃)₄ (0,043 mmol) και 460 mg Na₂CO₃ (4,35 mmol). Τα στερεά απαερώνονται με παροχή αέριου N₂ για 20 min. Στη συνέχεια προστίθενται 20 mL τολουόλιο και 2 mL H₂O τα οποία είναι επίσης απαερωμένα. Το διάλυμα αφήνεται να αντιδράσει όλο το βράδυ στους 100 °C. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και το προκύπτον λευκό στερεό εκπλένεται με H₂O (2 x 7 mL), μεθανόλη (3 x 7 mL) και χλωροφόρμιο (1 x 2 mL). Απόδοση: 70%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ σε ppm, Hz): 7,72 (d, 4H, ³J = 8,5), 7,66 (d, 4H, ³J = 8,2), 7,59 (d, 4H, ³J = 8,5), 7,52 (d, 4H, ³J = 8,4).

2.2.2 Σύνθεση του 1,4-δις(4-πυριδιλ)βενζόλιο

Η σύνθεση του παραπάνω υποκαταστάτη έγινε τροποποιώντας τη βιβλιογραφική μέθοδο [148] ως προς τις ποσότητες των διαλυτών και τον τρόπο καθαρισμού.

Σε φιαλίδιο με πώμα των 25 mL, προστίθενται 400 mg (1,22 mmol) του 1,4-βενζυλδιβορονικού πινακολικού εστέρα, 1,5 g Na₂CO₃ (14,54 mmol), 2,3 g υδροχλωρικής 4βρωμοπυριδίνης (12,12 mmol) και 114 mg (0,11 mmol) Pd(PPh₃)₄ και απαερώνονται με παροχή αέριου N₂ για 20 min. Στο φιαλίδιο προστίθενται 10 mL τολουολίου και 1 mL H₂O τα οποία είναι επίσης απαερωμένα. Το μείγμα της αντίδρασης αφήνεται με θέρμανση υπό ανάδευση στους 100 °C για 48h. Μετά το πέρας των 48h ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη υπό κενό και το λευκό στερεό που προκύπτει εκπλένεται με H₂O (3 x 10 mL), τολουόλιο (2 x 3 mL), μεθανόλη (3 x 5 mL) και διαιθυλαιθέρα (2 x 5 mL). Απόδοση: 60%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 8,68 (d, 4H, ³J = 5,9), 7,98 (s, 4H), 7,80 (d, 4H, ³J = 6,0).

2.2.3 Σύνθεση του 4,4΄-δις(4-πυριδιλ)διφαινύλιο

Η σύνθεση του παραπάνω υποκαταστάτη έγινε τροποποιώντας τη βιβλιογραφική μέθοδο [148] ως προς τις ποσότητες των διαλυτών και τον τρόπο καθαρισμού.

Σε φιαλίδιο με πώμα των 25 mL, προστίθενται 418 mg (1,02 mmol) του 4,4΄-διφαινυλοδιβορονικού πινακολικού εστέρα, 1,3 g Na₂CO₃ (12,34 mmol), 2 g υδροχλωρικής 4βρωμοπυριδίνης (10,28 mmol) και 119 mg (0,1 mmol) Pd(PPh₃)₄. Τα στερεά απαερώνονται με διοχέτευση αέριου N₂ για 20 min. Έπειτα προστίθενται 15 mL τολουολίου και 1,5 mL H₂O τα οποία έχουν επίσης απαερωθεί. Το μείγμα της αντίδρασης αφήνεται για θέρμανση υπό ανάδευση στους 100 °C για 48 h. Μετά το πέρας των 48 h ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη και το προκύπτον στερεό εκπλένεται H₂O (3 x 10 mL), τολουόλιο (3 x 3 mL), μεθανόλη (3 x 5 mL) και διαιθυλαιθέρα (2 x 5 mL). Απόδοση: 65%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 8,67 (d, 4H, ³J = 6,0), 7,94 (dd, 8H, ³J = 5,6), 7,79 (d, 4H, ³J = 6,0).

2.2.4 Σύνθεση του 4,4΄-δις(τριμεθυλκασσιτερικό)-*p*-διφαινύλιο

Η σύνθεση της ένωσης τροποποιώντας τις βιβλιογραφικές μεθόδους [37], [149] ως προς τις ποσότητες των διαλυτών και τον τρόπο καθαρισμού.

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 200 mL προστίθενται 6,24 g 4,4΄-διβρωμοδιφαινύλιο (20,0 mmol), τα οποία διαλύονται πλήρως σε 80 mL τετραϋδροφουρανίου και απαερώνονται με παροχή αερίου N₂ για περίπου 30 min. Ακολουθεί ψύξη του διαλύματος στους -78 °C παρουσία υγρού αζώτου. Στο διάλυμα προστίθεται διάλυμα 31,2 mL n-BuLi (1,60 M σε εξάνιο) (50,0 mmol), και το εναιώρημα που προκύπτει αφήνεται για 40 min προς ανάδευση στους -78 °C. Στη συνέχεια προστίθεται 11 g Me₃SnCl διαλυμένο σε 15 mL τετραϋδροφουράνιο (60,0 mmol) με τη χρήση σταγονομετρικής χοάνης προσθήκης στάγδην για 15 min. Το διαυγές διάλυμα αποσυνδέεται από την παροχή αερίου N₂, αφού πρώτα έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και αφήνεται να αντιδράσει για άλλες 12 h. Στη συνέχεια προστίθενται 20 mL H₂O με ογκομετρικό κύλινδρο στο διάλυμα και αφήνεται άλλα 5 min για ανάδευση, μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και πραγματοποιείται εκχύλιση με διχλωρομεθάνιο (15 mL) και έκπλυση της υδατικής φάσης με εξάνιο (2 x 15 mL). Ακολουθεί ξήρανση του εκχυλίσματος με MgSO4 για 20 min και διήθηση. Στη συνέχεια το προϊόν διαλύεται σε 3 mL εξανίου και τοποθετείται στην κατάψυξη από όπου παραλαμβάνεται καθαρό σε κρυσταλλική μορφή. Απόδοση: 70%. ¹Η NMR (400 MHz, CDCl₃, δ σε ppm, Hz): 0,31 (s, 18H), 7,57 (s, 8H). Σ.Τ.: 103 °C.

2.2.5 Σύνθεση του 4,4΄΄-δις(τριμεθυλκασσιτερικό)-*p*-τριφαινύλιο

Η σύνθεση του οργανοκασσιτερικού έγινε τροποποιώντας την μέθοδο της βιβλιογραφίας [37].

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 200 mL προστίθενται 4,8 g 4,4 - διίοδο-*p*-τριφαινύλιο (10,0 mmol) και 80 mL τετραϋδροφουράνιο. Το εναιώρημα που προκύπτει απαερώνεται για περίπου 30 min με την διοχέτευση αέριου N2 και ψύχεται στους -78 °C με τη βοήθεια υγρού αζώτου. Στη συνέχεια προστίθεται διάλυμα n-BuLi (1,60 M σε εξάνιο) όγκου 15 mL (22,8 mmol), και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 30 min στους -78 °C. Στη συνέχεια προσθέτουμε 5.05 g Me₃SnCl (25,3 mmol) διαλυμένο σε 7 mL τετραυδροφουρανίου, στάγδην για 15 min με τη χρήση διαχωριστικής χοάνης προσθήκης, οπότε προκύπτει ένα διαυγές διάλυμα το οποίο αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αποσυνδέεται από την παροχή αέριου N₂ και αναδεύεται για επιπλέον 14 h. Στο τέλος της αντίδρασης προστίθενται με ογκομετρικό κύλινδρο 25 mL H₂O και αφήνεται άλλα 5 min για ανάδευση. Το συνολικό μείγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και γίνεται εκχύλιση με 20 mL διχλωρομεθάνιο. Ακολουθεί έκπλυση της υδατικής φάσης με διχλωρομεθάνιο (20 mL x 2) και στη συνέχεια ακολουθεί ξήρανση του εκχυλίσματος του διχλωρομεθανίου με MgSO4 (2 g) για 20 min, διήθηση και εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό. Έπειτα ακολουθεί καθαρισμός του λευκού στερεού με χρωματογραφία στήλης πυριτίας και με διαλύτη έκλουσης, μείγμα CHCl₃/εξανίου (1/4). Τα κλάσματα της στήλης ελέγχονται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) και το δεύτερο σε σειρά κλάσμα παραλαμβάνεται, εξατμίζεται μέχρι ξηρού υπό κενό, διαλύεται σε μείγμα εξανίου/CH₂Cl₂ 9/1 και αφήνεται στην κατάψυξη οπότε καταβυθίζεται λευκό κρυσταλλικό ίζημα. Απόδοση 65%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ σε ppm): 0,32 (s, 18H), 7,60 (m, 8H), 7,66 (s, 4H). Σ.Τ.: 196 - 200 °C.

2.2.6 Σύνθεση του 1,4-βενζυλ-διβορονικού πινακολικού εστέρα

Η σύνθεση έγινε έπειτα από κατάλληλη τροποποίηση της μεθόδου στο οργανικό υπόστρωμα του βενζολίου [150].

Σε φιαλίδιο με πώμα των 25 mL προστίθενται 500 mg 1,4-διβρωμοβενζόλιο (212 mmol), 5,3 mg Pd(dppf)Cl₂ (0,006 mmol) και 1,29 g υποδιβορικού διπινακολεστέρα (5.08 mmol). Στη συνέχεια προστίθενται 1,25 g KOAc (12,72 mmol) το οποίο είχε ξηρανθεί πρηγουμένως σε φούρνο για 2 ώρες στους 140 °C. Τα στερεά απαερώνονται υπό αέριο N₂ για 20 min και στη συνέχεια προστίθεται 15 mL από τον διαλύτη 1,4-διοξάνιο. Η αντίδραση αφήνεται για 12 h

στους 60 °C υπό ανάδευση. Μετά την πάροδο του χρόνου των 12 ωρών το μείγμα διηθείται παρουσία Celite και εκπλένεται με οξικό αιθυλεστέρα (3 x 5 mL). Στη συνέχεια ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη του διηθήματος υπό κενό, από όπου προκύπτει ένα λευκό μικροκρυσταλλικό στερεό. Το στερεό εκπλένεται με αιθανόλη, μέχρις ότου τα διηθήματα να είναι άχρωμα, από όπου παραλαμβάνεται καθαρό. Απόδοση: 95%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ σε ppm): 7,80 (s, 4H), 1,35 (s, 24H).

2.2.7 Σύνθεση του διφαινύλιο-4,4΄-διβορονικού πινακολεστέρα

Η σύνθεση έγινε έπειτα από κατάλληλη τροποποίηση της μεθόδου στο οργανικό υπόστρωμα του διφαινυλίου [150].

Σε φιαλίδιο των 25 mL με πώμα προστίθενται 500 mg 4,4΄-διβρωμοδιφαινύλιο (1,6 mmol), 6 mg Pd(dppf)Cl₂ (0,008 mmol) και 975 mg διβορονικού πινακολικού εστέρα (0,84 mmol). Στη συνέχεια προστίθενται 942 mg KOAc (9,6 mmol) το οποίο είχε ξηρανθεί προηγουμένως σε φούρνο για 2 ώρες στους 140 °C. Τα στερεά απαερώνονται υπό αέριο N₂ για 20 min και στη συνέχεια προστίθεται 20 mL από τον διαλύτη 1,4-διοξάνιο. Η αντίδραση αφήνεται για 12 h στους 60 °C υπό ανάδευση. Μετά την πάροδο των 12 h το μείγμα της αντίδρασης διηθείται παρουσία Celite, και εκπλένεται με οξικό αιθυλεστέρα. Στη συνέχεια, αφαιρείται ο διαλύτης του διηθήματος υπό κενό οπότε προκύπτει ένα λευκό κρυσταλλικό στερεό. Το στερεό υφίσταται διαδοχικώς εκπλύσεις με αιθανόλη μέχρις ότου τα διηθήματα να είναι άχρωμα, και έτσι παραλαμβάνεται καθαρό. Απόδοση: 95%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ σε ppm, Hz): 7,88 (d, 4H, ³J = 8,2), 7,63 (d, 4H, ³J = 8,2), 1,36 (s, 24H).

2.2.8 Σύνθεση του *p*-τετραφαινύλιο-4,4^{···-} διβορονικού πινακολεστέρα

Η σύνθεση έγινε έπειτα από κατάλληλη τροποποίηση της μεθόδου στο οργανικό υπόστρωμα του τετραφαινυλίου [150].

Σε φιαλίδιο των 50 mL με πώμα προστίθενται 400 mg 4,4^{···}-διβρωμο-*p*-τετραφαινυλίου (0,83 mmol), 3 mg Pd(dppf)Cl₂ (0,004 mmol) και 525 mg διβορονικού πινακολικού εστέρα (2,06 mmol). Στη συνέχεια προστέθηκαν 560 mg KOAc (5,7 mmol) τα οποία είχαν ξηρανθεί προηγουμένως σε φούρνο για 2 ώρες στους 140 °C. Τα στερεά απαερώνονται υπό άζωτο για 20 min, και στη συνέχεια προστίθεται 35 mL από τον διαλύτη 1,4-διοξάνιο. Η αντίδραση αφήνεται για 12 h στους 60 °C υπό ανάδευση. Μετά την πάροδο του χρόνου των 12 ωρών καταβυθίζεται ένα γκρι στερεό, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με H₂O (3 x 10 mL). Απόδοση: 85%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ σε ppm, Hz): 7,91 (d, 4H, ³J = 7,7), 7,73 (s, 8H), 7,67 (d, 4H, ³J = 7,7), 1,37 (s, 24H).

2.3 Σύνθεση διπυρηνικών συμπλόκων

2.3.1 Διπυρηνικά σύμπλοκα Pt(II)

2.3.1.1 Σύνθεση του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-bz) (**E1**)

Η σύνθεση του συμπλόκου έγινε με τροποποίηση της βιβλιογραφικής μεθόδου [151].

Σε φιαλίδιο των 100 mL προστίθενται 30 mg (0.09 mmol) του 1,4-φαινυλενοδιβορονικού πινακολεστέρα, 102 mg Pt(COD)Cl₂ (0.27 mmol) και 35 mg (0.36 mmol) K₃PO₄. Στη συνέχεια προστίθενται 70 mL τετραϋδροφουράνιο δημιουργώντας εναιώρημα. Το εναιώρημα απαερώνεται για 20 min και στη συνέχεια αφήνεται να αντιδράσει για 15 h υπό ανάδευση στους 65 °C. Μετά την πάροδο των 15 ωρών συλλέγουμε το λευκό στερεό με διήθηση υπό κενό. Το σύμπλοκο εκπλένεται με H₂O (3 x 5 mL) μεθανόλη (3 x 5 mL) και εξάνιο (5 x 6 mL). Aπόδοση: 50%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ σε ppm, Hz): 6,90 (s, 4H), 5,80 (q, 4H, ³J = 7,2), 4,63 (q, 4H, ³J = 7,5), 2,69 (m, 4H), 2,53 (m, 4H), 2,32 (m, 8H).

2.3.1.2 Σύνθεση του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-bph) (**E2**)

Η σύνθεση του παραπάνω συμπλόκου έγινε τροποποιώντας τη βιβλιογραφική μέθοδο [37] ως προς τις ποσότητες των διαλυτών και τον τρόπο καθαρισμού.

Σε φιαλίδιο των 100 mL με πώμα, προστίθενται 32 mg του συμπλόκου 4,4΄-δισ(τριμεθυλοκασσιτερικό)-*p*-διφαινύλιο (0,066 mmol) και 50 mg Pt(COD)Cl₂ (0,134 mmol) σε μείγμα 60 mL τετραϋδροφουρανίου/τολουολίου με αναλογία 2/1. Το εναιώρημα που προκύπτει απαερώνεται για 20 min και στη συνέχεια αφήνεται να αντιδράσει για 15 h υπό θέρμανση στους 65 °C. Μετά την πάροδο των 15 h παρατηρείται σχηματισμός λευκού ιζήματος. Στη συνέχεια ο διαλύτης τετραϋδροφουράνιο απομακρύνεται με εξάτμιση υπό κενό στο ¹/₄ του αρχικού του όγκου και το διάλυμα διηθείται και εκπλένεται με εξάνιο (3 x 5 mL). Απόδοση: 65%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ σε ppm, Hz): 7,25 (s, 4H), 5,82 (q, 4H, ³J = 7,8), 4,64 (q, 4H, ³J = 7,7), 2,69 (m, 4H), 2,55 (m, 4H), 2,37 (m, 8H).

2.3.1.3 Σύνθεση του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-terph) (**E3**)

Σε φιαλίδιο των 100 mL με πώμα προστίθενται 32 mg του συμπλόκου 4,4^{···}-δισ(τριμεθυλοκασσιτερικό)-*p*-τριφαινύλιο (0,057 mmol) και 77 mg Pt(COD)Cl₂ (0,115 mmol) σε 80 mL τετραϋδροφουράνιο. Το μείγμα απαερώνεται για 20 min και στη συνέχεια αφήνεται να αντιδράσει για 15 h υπό ανάδευση στους 65 °C. Μετά την πάροδο των 15 h παρατηρείται σχηματισμός λευκού ιζήματος. Στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση υπό κενό στο ¹/₄ του αρχικού του όγκου και το διάλυμα διηθείται και εκπλένεται με εξάνιο (3 x 6 mL), και με διχλωρομεθάνιο (2 x 0.5 mL). Απόδοση: 65%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ σε ppm, Hz): 7,57 (s, 4H), 7,36 (d, 4H, ³J = 8,2), 7,31 (d, 4H, ³J = 8,2), 5,84 (q, 4H, ³J = 7,2), 4,67 (q, 4H, ³J = 7,6), 2,69 (m, 4H), 2,56 (m, 4H), 2,39 (m, 8H).

2.3.1.4 Σύνθεση του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-quaterph) (**E4**)

Η σύνθεση του συμπλόκου έγινε με τροποποίηση της βιβλιογραφικής μεθόδου [151].

Σε φιαλίδιο των 100 mL με πώμα προστίθενται 90 mg (0,16 mmol) 4,4^{···}-τετραφαινυλοδιβορονικού πινακολικού εστέρα, 150 mg Pt(COD)Cl₂ (0,40 mmol) και 135 mg (0,64 mmol) K₃PO₄ σε 70 mL τετραϋδροφουράνιο. Το μείγμα απαερώνεται για 20 min και στη συνέχεια αφήνεται υπό ανάδευση στους 65 °C για 15 h. Μετά την πάροδο των 15 h παρατηρείται σχηματισμός λευκού ιζήματος. Στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση υπό κενό και το σύμπλοκο εκπλένεται με H₂O (3 x 5 mL), εξάνιο (3 x 5 mL) και μεθανόλη (2 x 5 mL). Απόδοση: 35%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ σε ppm, Hz): 7,67 (d, 4H, ³J = 8,2), 7,64 (d, 4H, ³J = 8,6), 7,40 (d, 4H, ³J = 8,3), 7,35 (d, 4H, ³J = 8,5), 5,86 (s, 1H), 4,69 (s, 2H), 2,72 (s, 1H), 2,57 (s, 1H), 2,40 (m, 1H).

2.3.1.5 Σύνθεση του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-bz) (**E5**)

Σε σφαιρική φιάλη των 150 mL προστίθενται, 97 mg (0,13 mmol) του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ -bz) (**E1**), 65 mg 2,2΄-διπυριδίνης (0,416 mmol) και 100 mL διχλωρομεθανίου. Το μείγμα που προκύπτει αφήνεται να αντιδράσει για 48 h σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την πάροδο των 48 h το διάλυμα γίνεται διαυγές και ανοιχτού πράσινου χρώματος. Το πέρας της αντίδρασης συνοδεύεται από μια πολύ έντονη οσμή που οφείλεται στην αποδέσμευση του πτητικού 1,5-COD. Ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό και εκπλύσεις του στερεού με εξάνιο (3 x 5 mL) και διαιθυλαιθέρα (4 x 10 mL) οπότε λαμβάνεται στερεό κιτρινοπράσινου χρώματος. Απόδοση: 85%. HR-ESI-MS (5 mL CH₂Cl₂ + 5 μL DMSO), θετικά (*m/z*):

πειραματικό: 891,0814, θεωρητικό: 891,0786 για το μοριακό τύπο [C₂₈H₂₆N₄ClSO¹⁹⁵Pt₂]⁺, που αποδίδεται στο κατιόν {[Pt₂(2,2'-bpy)₂(DMSO)Cl](*μ*-bz)}⁺.

2.3.1.6 Σύνθεση του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-bph) (**E6**)

Σε σφαιρική φιάλη των 150 mL προστίθενται 100 mL διχλωρομεθανίου που περιέχουν 115 mg (0,13 mmol) του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-bph) (**E2**) και 65 mg 2,2΄-διπυριδίνης (0,415 mmol). Το μείγμα που προκύπτει αφήνεται να αντιδράσει για 48 h σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την πάροδο των 48 h το διάλυμα γίνεται διαυγές και έντονου κίτρινου χρώματος. Ταυτόχρονα παρατηρείται μια πολύ έντονη οσμή που οφείλεται στην αποδέσμευση του πολύ πτητικού 1,5-COD. Ακολουθείται εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό και εκπλύσεις του στερεού με εξάνιο (3 x 5 mL) και διαιθυλαιθέρα (4 x 10 mL) οπότε λαμβάνεται καθαρό ένα έντονα κίτρινο σύμπλοκο. Απόδοση: 85%. ¹H NMR: (500 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, δ σε ppm, Hz): 9,62 (d, 2H, ³J = 5,5), 8,78 (d, 2H, ³J = 6,0), 8,11-8,12 (m, 6H), 8,06 (d, 2H, ³J = 8,1), 7,74 (t, 2H, ³J = 5,3), 7,45 (d, 4H, ³J = 8,8), 7,39 (d, 4H, ³J = 6,6), 7,37 (t, 2H, ³J = 6,8). HR-ESI-MS (5 mL CH₂Cl₂ + 5 μL DMSO), θετικά (*m*/*z*): πειραματικό: 967,1225, θεωρητικό: 967,1176 για το μοριακό τύπο [C₃₄H₃₁N₄CISO¹⁹⁵Pt₂]⁺, που αποδίδεται στο κατιόν {[Pt₂(2,2'-bpy)₂(DMSO)Cl](μ-bph)}⁺.

2.3.1.7 Σύνθεση του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-terph) (**E7**)

Σε σφαιρική φιάλη των 150 mL προστίθενται 60 mg (0,066 mmol) του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-terph) (**E3**), 100 mL διχλωρομεθανίου και 62 mg 2,2΄-διπυριδίνης (0,4 mmol). Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 48 h σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την πάροδο των 48 h το διάλυμα γίνεται διαυγές έντονου κίτρινου χρωματος. Στο μεταξύ γίνεται αντιληπτή μια δρυμεία οσμή που αποδίδεται στην αποδεύσμευση του πολύ πτητικού 1,5-COD. Στη συνέχεια ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό και το στερεό που προκύπτει εκπλένεται με εξάνιο (3 x 5 mL) και διαιθυλαιθέρα (4 x 10 mL) από όπου λαμβάνεται καθαρό το σύμπλοκο πορτοκαλί χρώματος. Απόδοση: 85%. %. ¹H NMR: (500 MHz, 298K, CD₂Cl₂, δ σε ppm, Hz): 9,66 (d, 2H, ³J = 5,1), 8,80 (d, 2H, ³J = 5,6), 8,20 (m, 4H), 8,17 (t, 2H, ³J = 6,0), 8,10 (t, 2H, ³J = 4,8), 7,79 (t, 2H, ³J = 5,1), 7,77 (s, 4H), 7,53 (d, 4H, ³J = 8,1), 7,46 (d, 4H, ³J = 8,3), 7,41 (t, 2H, ³J = 7,0). HR-ESI-MS (5mL CH₂Cl₂ + 5 μL DMSO), θετικά (*m/z*): πειραματικό: 1043,1433, θεωρητικό: 1043,1412 για το μοριακό τύπο [C₄₀H₃₄N₄CISO¹⁹⁵Pt₂]⁺, που αποδίδεται στο κατιόν {[Pt₂(2,2΄-bpy)₂(DMSO)Cl](μ-terph)}⁺.

2.3.1.8 Σύνθεση του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-quaterph) (**E8**)

Σε σφαιρική φιάλη των 150 mL προστίθενται 60 mg (0,06 mmol) του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-quaterph) (**E4**), σε 100 mL διχλωρομεθανίου. Στη συνέχεια προστίθενται 57 mg 2,2'-διπυριδίνης (0,366 mmol) και το μείγμα αφήνεται να αντιδράσει για 48 h σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση. Μετά την πάροδο των 48 h παρατηρείται μεταβολή του χρώματος του μείγματος από άχρωμο σε έντονα κιτρινοπράσινο όσον αφορά στο διάλυμα ενώ καταβυθίζεται καφεπράσινο ίζημα. Η αντίδραση συνοδεύεται από την εμφάνιση μιας έντονης οσμής, που οφείλεται στο πτητικό 1,5-COD που αποδεσμεύεται από τον Pt. Ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό και εκπλύσεις του στερεού με εξάνιο (3 x 5 mL) και διαιθυλαιθέρα (4 x 10 mL) οπότε λαμβάνεται καθαρό το τελικό σύμπλοκο (**E8**) πρασινωπού χρώματος. Απόδοση: 85%. HR-ESI-MS (5 mL CH₂Cl₂ + 5 μL DMSO), θετικά (*m/z*): πειραματικό: 1120,18, θεωρητικό: 1120,1746 για το μοριακό τύπο [C₄₆H₃₈N₄CISO¹⁹⁵Pt₂]⁺, που αποδίδεται στο κατιόν {[Pt₂(2,2'-bpy)₂(DMSO)Cl](μ-quaterph)}⁺.

2.3.1.9 Σύνθεση του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-bz)}(NO₃)₂ (E9)

Σε φιαλίδιο των 20 mL προστίθενται 15 mg του συμπλόκου [Pt(2,2'-bpy)Cl]₂(μ-bz) (E5) (0,017 mmol) σε 15 mL ακετονιτριλίου και 6 mg (0,034 mmol) AgNO₃. Το μείγμα τοποθετείται στους υπέρηχους για 30 min στα 375 W (1/2" probe) στους 55 °C. Μετά το τέλος του χρόνου το μείγμα φυγοκεντρείται και ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό από όπου προκύπτει ένα κίτρινο ίζημα. Απόδοση: 99%. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,63 (d, 2H, ³J = 5,9), 8,84 (d, 4H, ³J = 7,9), 8,49 (t, 4H, ³J = 8,2), 8,03 (t, 2H, ³J = 6,6), 7,93 (t, 2H, ³J = 6.8), 7,93 (d, 2H, ³J = 6.2), 6,98 (s, 4H).

2.3.1.10 Σύνθεση του συμπλόκου {[Pt(2,2´-bpy)(MeCN)]₂(μ-bph)}(NO₃)₂ (**E10**)

Σε φιαλίδιο των 20 mL προστίθενται 20 mg του συμπλόκου [Pt(2,2'-bpy)Cl]₂(μ-bph) (**E6**) (0.022 mmol) σε 15 mL ακετονιτριλίου και 7 mg (0.044 mmol) AgNO₃. Το μείγμα τοποθετείται στους σε υπέρηχους για 30 min στα 375 W (1/2" probe) στους 55 °C. Μετά το τέλος του χρόνου το μείγμα φυγοκεντρείται και ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό από όπου προκύπτει ένα κίτρινο ίζημα. Απόδοση: 99%. ¹H NMR: (500 MHz, 298 K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,66 (d, 2H, ³J = 5,6), 8,83 (d, 4H, ³J = 8,1), 8,52 (t, 2H, ³J = 8,0), 8,46 (t, 2H, ³J = 8,0), 8,05 (t, 2H, ³J = 7,8), 7,73 (d, 2H, ³J = 5,7), 7,72 (t, 2H, ³J = 7,7), 7,64 (d, 4H, ³J = 8,3), 7,60 (d, 4H, ³J = 8,3).

2.3.1.11 Σύνθεση του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-terph)}(NO₃)₂ (E11)

Σε φιαλίδιο των 20 mL προστίθενται 17 mg του συμπλόκου [Pt(2,2'-bpy)Cl]₂(μ-terph) (**E7**) (0,017 mmol) σε 15 mL ακετονιτριλίου και 6 mg (0,034 mmol) AgNO₃. Το μείγμα τοποθετείται στους υπέρηχους για 30 min στα 375 W (1/2" probe) στους 55 °C. Μετά το τέλος του χρόνου το μείγμα διηθείται και ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό από όπου προκύπτει ένα κίτρινο ίζημα. Απόδοση: 99%. ¹H NMR: (500 MHz, 298K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,65 (d, 2H, ³J = 4,8), 8,82 (d, 4H, ³J = 8,1), 8,51 (t, 2H, ³J = 8,0), 8,44 (t, 2H, ³J = 7,8), 8,03 (t, 2H, ³J = 6,6), 7,86 (s, 4H), 7,79 (d, 2H, ³J = 6,4), 7,73 (t, 2H, ³J = 5,9), 7,64 (d, 4H, ³J = 8,3), 7,61 (d, 4H, ³J = 8,5). HR-ESI-MS (CH₃CN), θετικά (*m/z*): πειραματικό: 506,1066, θεωρητικό: 506,1058 για το μοριακό τύπο [C₄₂H₃₄N₆¹⁹⁵Pt₂]²⁺, που αποδίδεται στο διφορτιακό κατιόν {[Pt₂(2,2'-bpy)₂(CH₃CN)]₂(μ-terph)]²⁺.

2.3.1.12 Σύνθεση του συμπλόκου {Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-quaterph)}(NO₃)₂ (**E12**)

Σε φιαλίδιο των 20 mL προστίθενται 15 mg του συμπλόκου [Pt(2,2'-bpy)Cl]₂(μ-quaterph) (**E8**) (0,014 mmol) σε 15 mL ακετονιτριλίου και 5 mg (0,028 mmol) AgNO₃. Το μείγμα τοποθετείται στους υπέρηχους για 30 min στα 375 W (1/2" probe) στους 55 °C. Μετά το τέλος του χρόνου το μείγμα διηθείται και ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό από όπου προκύπτει ένα κίτρινο ίζημα. Απόδοση: 99%. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,66 (d, 2H, ³J = 5,4), 8,83 (d, 4H, ³J = 8,2), 8,52 (t, 2H, ³J = 8,0), 8,46 (t, 2H, ³J = 7,9), 8,04 (t, 2H, ³J = 7,7), 7,86 (m, 6H), 7,76 (d, 2H, ³J = 7,3), 7,72 (t, 2H, ³J = 6,0), 7,64 (d, 4H, ³J = 5,2).

2.3.1.13 Σύνθεση του {[Pt(2,2'-bpy)(py)]₂(μ-bph)}(PF₆)₂ (**E13**)

Σε σφαιρική των 25 mL προστίθενται 25 mg (0,021 mmol) του πρόδρομου συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-bph)}(NO₃)₂ (**E10**) διαλυμένα σε 20 mL ακετονιτριλίου. Στο διάλυμα προστίθενται 380 μL (0,42 mmol) πυριδίνης και 10 mg (0,053 mmol) KPF₆. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 12 h σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό, προκύπτει ένα πορτοκαλί στερεό το οποίο εκπλένεται με H₂O (3 x 10 mL). Απόδοση 92%. ¹H NMR: (500 MHz, 298 K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,05 (d, 4H, ³J = 5,1), 8,79 (d, 2H, ³J = 8,1), 8,75 (d, 2H, ³J = 8,0), 8,46 (t, 4H, ³J = 8,0), 8,31 (d, 2H, ³J = 5,7), 8,13

(t, 2H, ${}^{3}J = 7.8$), 7,85 (d, 2H, ${}^{3}J = 5.7$), 7,71 (t, 4H, ${}^{3}J = 5.7$), 7,70 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.7$), 7,68 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.8$), 7,43 (d, 4H, ${}^{3}J = 8.3$), 7,33 (d, 4H, ${}^{3}J = 8.3$).

2.3.1.14 Σύνθεση του {[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-bph)}(PF₆)₂ (E14)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL διαλύονται 30 mg (0,026 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-bph)}(NO₃)₂ (**E10**) σε 40 mL ακετονιτρίλιο. Στο διάλυμα προστίθενται 40 mg (0,26 mmol) 4,4'-διπυριδίνης και 10 mg (0,053) mmol KPF₆. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 18 h και θέρμανση στους 55 °C με τη χρήση κάθετου ψυκτήρα (reflux). Έπειτα ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό και προκύπτει ένα πορτοκαλί στερεό το οποίο εκπλένεται με H₂O (3 x 7 mL), ακετόνη (2 x 10 mL) και διαιθυλαιθέρα (2 x 5 mL). Απόδοση: 80%. ¹H NMR: (500 MHz, 298 K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,18 (d, 4H, ³J = 6,7), 8,78 (d, 2H, ³J = 6,5), 8,76 (d, 4H, ³J = 8,1), 8,73 (d, 2H, ³J = 8,2), 8,45 (t, 4H, ³J = 8,0), 8,31 (d, 2H, ³J = 6,1), 8,12 (d, 4H, ³J = 6,7), 7,98 (d, 2H, ³J = 6,5), 7,93 (d, 4H, ³J = 6,4), 7,80 (t, 2H, ³J = 6,7), 7,70 (t, 2H, ³J = 6,9), 7,48 (d, 4H, ³J = 8,2), 7,35 (d, 4H, ³J = 8,2).

2.3.1.15 Σύνθεση του {[Pt(2,2'-bpy)(dpbz)]₂(μ-bph)}(PF₆)₂ (**E15**)

Σε σφαιρική των 100 mL διαλύονται 35 mg (0,03 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-bph)}(NO₃)₂ (**E10**) σε 40 mL ακετονιτριλίου. 70 mg (0,30 mmol) από τον υποκαταστάτη dpbz προστίθενται στο διάλυμα, καθώς επίσης και 6 mg (0,053 mmol) KPF₆. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 18 h και θέρμανση στους 55 °C με τη χρήση κάθετου ψυκτήρα (reflux). Έπειτα ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό και έκπλυση του προκύπτοντος στερεού με H₂O (3 x 7 mL), ακετόνη (2 x 10 mL) και διαιθυλαιθέρα (2 x 5 mL). Απόδοση 68%. ¹H NMR: (500 MHz, 298 K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,13 (d, 4H, ³J = 6,8), 8,79 (d, 4H, ³J = 6,2), 8,77 (d, 2H, ³J = 7,9), 8,70 (d, 2H, ³J = 8,5), 8,48 (t, 4H, ³J = 8,2), 8,32 (d, 2H, ³J = 5,9), 8,16 (d, 4H, ³J = 6,6), 8,09 (s, 8H), 8,04 (d, 2H, ³J = 6,5), 7,82 (d, 4H, ³J = 7,7).

2.3.1.16 Σύνθεση του {[Pt(2,2'-bpy)(dpbph)]₂(μ-bph)}(PF₆)₂ (**E16**)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθενται 42 mg (0,036 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-bph)}(NO₃)₂ (**E10**) και διαλύονται σε σε 70 mL ακετονιτριλίου. 112 mg (0,36 mmol) του υποκαταστάτη dpbph προστίθενται εν συνεχεία στο παραπάνω διάλυμα καθώς επίσης και 13 mg (0,053 mmol) KPF₆. Το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση για 24 h υπό θέρμανση στους 65 °C με τη χρήση κάθετου ψυκτήρα (reflux). Έπειτα πραγματοποιείται εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό, από όπου προκύπτει ένα πορτοκαλί στερεό το οποίο εκπλένεται με H₂O (3 x 7 mL), τετραϋδροφουράνιο (3 x 10 mL) και διαιθυλαιθέρα (2 x 5 mL). Απόδοση: 65%. ¹H NMR: (500 MHz, 298 K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,10 (d, 4H, ³J = 7,0), 8,79 (d, 4H, ³J = 6,8), 8,78 (d, 2H, ³J = 8,0), 8,76 (d, 2H, ³J = 8,1), 8,47 (t, 4H, ³J = 7,7), 8,31 (d, 2H, ³J = 6,1), 8,11 (d, 4H, ³J = 6,7), 8,09 (d, 2H, ³J = 6,9), 8,99 (s, 8H), 7,99 (d, 4H, ³J = 8,2).

2.3.1.17 Σύνθεση του {[Pt(2,2´-bpy)(4,4´-bpy)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E17**)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL διαλύονται 30 mg (0,029 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-terph)}(NO₃)₂ (E11) σε 40 mL ακετονιτρίλιο. Στο διάλυμα προστίθενται 47 mg (0,29 mmol) της 4,4'-διπυριδίνης και 11 mg (0,058 mmol) KPF₆. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 18 h και θέρμανση στους 55 °C με τη χρήση κάθετου ψυκτήρα (reflux). Έπειτα ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό και προκύπτει ένα πορτοκαλοκίτρινο στερεό το οποίο εκπλένεται με H₂O (3 x 7 mL), ακετόνη (2 x 10 mL) και διαιθυλαιθέρα (2 x 5 mL). Απόδοση: 60%. ¹H NMR: (500 MHz, 298K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,21 (d, 4H, ³J = 6,9), 8,80 (d, 2H, ³J = 8,4), 8,78 (d, 4H, ³J = 6,2), 8,76 (d, 2H, ³J = 8,0), 8,46 (t, 4H, ³J = 7,6), 8,35

(d, 2H, ${}^{3}J = 5,9$), 8,14 (d, 4H, ${}^{3}J = 5,9$), 7,97 (d, 2H, ${}^{3}J = 6,0$), 7,94 (d, 4H, ${}^{3}J = 5,9$), 7,82 (t, 2H, ${}^{3}J = 6,2$), 7,74 (t, 2H, ${}^{3}J = 6,7$), 7,69 (s,4H), 7,55 (d, 4H, ${}^{3}J = 8,2$), 7,43 (d, 4H, ${}^{3}J = 8,2$). HR-ESI-MS (ακετονιτρίλιο), θετικά (*m*/*z*): πειραματικό: 621,1495, θεωρητικό: 621,1477 για το μοριακό τύπο [C₅₈H₄₄N₈¹⁹⁵Pt₂]²⁺, που αποδίδεται στο κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-terph)}²⁺.

2.3.1.18 Σύνθεση του {[Pt(2,2´-bpy)(dpbz)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E18**)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL διαλύονται 30 mg (0,029 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-terph)}(NO₃)₂ (**E11**) σε 40 mL ακετονιτριλίου. Στη συνέχεια 68 mg (0,29 mmol) από τον υποκαταστάτη dpbz προστίθενται στο διάλυμα, καθώς επίσης και 11 mg (0,058 mmol) KPF₆. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 18 h και θέρμανση στους 55 °C με τη χρήση κάθετου ψυκτήρα (reflux). Έπειτα ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό και έκπλυση του προκύπτοντος στερεού με H₂O (3 x 7 mL), ακετόνη (2 x 10 mL) και διαιθυλαιθέρα (2 x 5 mL). Απόδοση: 75%. ¹H NMR: (500 MHz, 298K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,06 (d, 4H, ³J = 6,4), 8,71 (d, 2H, ³J = 7,5), 8,68 (d, 4H, ³J = 6,0), 8,66 (d, 2H, ³J = 8,6), 8,49 (t, 4H, ³J = 7,9), 8,35 (d, 2H, ³J = 5,9), 8,21 (d, 4H, ³J = 6,6), 8,28 (s, 8H), 8,21 (d, 2H, ³J = 6,1), 8,15 (d, 4H, ³J = 6,8), 8,03 (t, 2H, ³J = 7,1), 7,98 (t, 2H, ³J = 7,2), 7,69 (s, 4H), 7,58 (d, 4H, ³J = 7,5), 7,46 (d, 4H, ³J = 7,87).

2.3.1.19 Σύνθεση του {[Pt(2,2'-bpy)(dpbph)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (E19)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθενται 30 mg (0,029 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-terph)}(NO₃)₂ (**E11**) σε 70 mL ακετονιτρίλιο. Στη συνέχεια 90 mg (0,29 mmol) του υποκαταστάτη dpbph προστίθενται στο παραπάνω διάλυμα καθώς επίσης και 11 mg (0,058) mmol KPF_{6.} Το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση για 24 h υπό θέρμανση στους 65 °C με τη χρήση κάθετου ψυκτήρα (reflux). Έπειτα πραγματοποιείται εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό, από όπου προκύπτει ένα πορτοκαλί στερεό το οποίο εκπλένεται με H₂O (3 x 7 mL), τετραΰδροφουράνιο (3 x 10 mL) και διαιθυλαιθέρα (2 x 5 mL). Απόδοση: 55%. ¹H NMR: (500 MHz, 298K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 8,98 (d, 4H, ³J = 7,2), 8,89 (d, 4H, ³J = 6,8), 8,88 (d, 2H, ³J = 7,6), 8,87 (d, 2H, ³J = 7,1), 8,43 (t, 4H, ³J = 7,2), 8,27 (d, 2H, ³J = 6,1), 8,01 (d, 4H, ³J = 6,9), 7,97 (d, 2H, ³J = 6,9), 7,92 (m, 8H), 7,82 (t, 2H, ³J = 6,2), 7,75 (t, 2H, ³J = 7,2), 7,65 (s, 8H), 7,49 (d, 4H, ³J = 8,4), 7,35 (d, 4H, ³J = 8,2).

2.3.2 Διπυρηνικά σύμπλοκα Pd(II)

2.3.2.1 Σύνθεση του συμπλόκου [Pd(COD)Cl]₂(μ-bph) (**E20**)

Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL προστίθενται 570 mg (2 mol) του συμπλόκου Pd(COD)Cl₂ διαλυμένα σε 30 mL διχλωρομεθανίου και το διάλυμα απαερώνεται παρουσία αέριου N₂ για 15 min. Έπειτα στο διάλυμα προστίθενται 480 mg (1 mol) του συμπλόκου 4,4'-δισ(τριμεθυλκασσιτερικό)-*p*-διφαινύλιο και το διάλυμα αφήνεται να αντιδράσει για 48 h σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την πάροδο των 48 h παρατηρείται μεταβολή του χρώματος του διαλύματος από ανοιχτό πορτοκαλί σε σκούρο πράσινο η οποία συνοδεύεται και από την καταβύθιση ιζήματος του Sn(CH₃)₃Cl. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και εξάτμιση του διηθήματος. Το στερεό εκπλένεται με εξάνιο (5 x 6 mL) και χλωροφόρμιο (1 mL) από όπου λαμβάνεται καθαρό το σύμπλοκο. Απόδοση: 50%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ σε ppm, Hz): 7,54 (d, 4H, ³J = 8,0), 7,42 (d, 4H, ³J = 7,9), 6,44 (q, 4H, ³J = 7,7), 6,09 (q, 4H, ³J = 6,9), 2,33 (m, 4H), 2,18 (m, 4H), 1,93 (m, 8H).

2.3.2.2 Σύνθεση του συμπλόκου [Pd(TMEDA)(I)]₂(μ-terph)] (**E21**)

Η σύνθεση του συμπλόκου έγινε με κατάλληλη τροποποίηση της βιβλογραφικής μεθόδου [152] που αφορά σε μονοπυρηνικό σύμπλοκο.

Σε σφαιρική φιάλη των 25 mL προστίθενται 100 mg (0,17 mmol) Pd(dba)₂ σε 10 mL βενζολίου το οποίο αφήνεται υπό ανάδευση μέχρι να διαλυθεί. Στη συνέχεια προστίθενται 42 mg (0,086 mmol) 4,4^{···}-διιοδο-*p*-τριφαινυλίου και 26 μL (0,17 mmol) TMEDA. Το μείγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση και θέρμανση με κάθετο ψυκτήρα (reflux) στους 55 °C για 12 h. Μετά το πέρας των 12 h το επιθυμητό προιόν πέφτει με τη μορφή καφέ ιζήματος. Έπειτα από την απομόνωση του ιζήματος αυτό εκπλένεται με τετραϋδροφουράνιο και H₂O αρκετές φορές. Στη συνέχεια το παραπάνω καφέ ίζημα διαλύεται σε διχλωρομεθάνιο και διηθείται οπότε προκύπτει ένα πορτοκαλί διάλυμα. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη υπό κενό λαμβάνεται καθαρό το προϊόν υπό τη μορφή πρασινοκίτρινου ιζήματος. Απόδοση: 50%. ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂, δ σε ppm, Hz): 7,60 (s, 4H), 7,31 (d, 4H, ³J = 8,4), 7,24 (d, 4H, ³J = 8,4), 2,74 (m, 2H), 2,68 (s, 6H), 2,61 (m, 2H), 2,37 (s, 6H).

2.3.2.3 Σύνθεση του συμπλόκου [Pd(2,2´-bpy)(I)]₂(μ-terph)] (**E22**)

Σε σφαιρική φιάλη των 25 mL προστίθενται 20 mL διχλωρομεθανίου το οποίο περιέχει διαλυμένα 30 mg (0,032 mmol) [Pd(TMEDA)(I)]₂(μ-terph)] (**E21**) και 12 mg (0,08 mmol) 2,2΄-διπυριδίνη. Το διάλυμα αφήνεται για θέρμανση με κάθετο ψυκτήρα (reflux) στους 35 °C υπό ανάδευση για 18 h. Μετά την πάροδο των 18 h το διάλυμα αποχρωματίζεται και σχηματίζεται ένα ανοιχτό πράσινο ίζημα. Το ίζημα εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο (3 x 5 mL) από όπου παραλαμβάνεται καθαρό. Απόδοση: 95%. ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, δ σε ppm, Hz): 9,13 (d, 2H, ³J = 5,9), 8,31 (dd, 4H, ³J = 7,3), 8,17 (t, 2H, ³J = 8,2), 8,12 (t, 2H, ³J = 7,6), 8,07 (d, 2H, ³J = 6,2), 7,74 (s, 4H), 7,71 (d, 4H, ³J = 7,9), 7,46 (m, 6H, ³J = 8,3), 7,42 (d, 4H, ³J = 8,3).

2.3.2.4 Σύνθεση του συμπλόκου {[Pd(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (E23)

Σε φιαλίδιο των 12 mL προστίθενται 10 mg του συμπλόκου [Pd(2,2'-bpy)(I)]₂(μ -terph)] (E22) (0,01 mmol) σε 5 mL ακετονιτριλίου. Σε άλλο φιαλίδιο παρασκευάζεται διάλυμα 4 mg (0,02 mmol) AgBF₄ σε 1 mL ακετονιτριλίου. Το δεύτερο διάλυμα προστίθεται στάγδην στο διάλυμα του συμπλόκου, και όταν σταματήσει η καταβύθιση του ιζήματος του Agl, το συνολικό μείγμα διηθείται και μεταφέρεται σε ένα άλλο φιαλίδιο (Ε22΄). Στο καινούριο διάλυμα προστίθενται 8 mg (0,05 mmol) 4,4 -διπυριδίνης και αφήνεται προς ανάδευση για 10 min σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό, και στο λευκό στερεό προστίθενται 7 mL ακετόνη. Μετά από ανάδευση και διήθηση υπό κενό, συλλέγεται το διήθημα στο οποίο προστίθενται 4 mg (0,02 mmol) KPF₆. Ακολουθεί εξάτμιση υπό κενό της ακετόνης, οπότε παραλαμβάνεται το σύμπλοκο με αντισταθμιστικά PF₆ με τη μορφή λευκού στερεού, το οποίο εκπλένεται με 5 mL H₂O. Απόδοση: 85%. ¹H NMR (500 MHz, acetone-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,39 (d, 4H, ³J = 6,8), 8,78 (br, 4H), 8,74 (d, 4H, ³J = 8,2), 8,42 (tt, 4H, ³J = 7,8), 8,28 (d, 4H, ${}^{3}J = 6.8$), 8,18 (d, 2H, ${}^{3}J = 5.7$), 7,90 (d, 2H, ${}^{3}J = 5.4$), 7,85 (br, 4H), 7,76 (t, 2H, ${}^{3}J = 8.0$), 7,73 (t, 2H, ³J = 6,6), 7,70 (d, 4H, ³J = 8,2), 7,66 (s, 4H), 7,45 (d, 4H, ³J = 8,2). HR-ESI-MS (ακετόνη), θετικά (m/z): πειραματικό: 533,0896, θεωρητικό: 533,0876 για το μοριακό τύπο [C₅₈H₄₄N₈₀¹⁰⁶Pd₂]²⁺, που αποδίδεται στο διφορτιακό κατιόν {[Pd(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μterph)}²⁺.

2.4 Σύνθεση τετραπυρηνικών SCCs

2.4.1 Τετραπυρηνικά SCCs του Pt(II)

2.4.1.1 Σύνθεση του {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4'-bpy)₂}(PF₆)₄ (**E24**)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθεται 40 mL ακετονιτριλίου τα οποία περιέχουν διαλυμένα 40 mg (0,027 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-bph)}(PF₆)₂ (**E14**). Στη συνέχεια προστίθενται 28,6 mg (0,027 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)](μ-bph)}(NO₃)₂ (**E10**). Το διάλυμα αφήνεται να αντιδράσει υπό ανάδευση στους 60 °C για 12 h με

τη χρήση κάθετου ψυκτήρα (reflux). Μετά το πέρας των 12 h ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό και προκύπτει ένα κίτρινο στερεό το οποίο εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο (3 x 5 mL) και διαιθυλαιθέρα (3 x 5 mL). Απόδοση: 75%. ¹H NMR: (500 MHz, 298 K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,28 (d, 8H, ³J = 6,6), 8,82 (d, 4H, ³J = 8,4), 8,78 (d, 4H, ³J = 8,6), 8,48 (m, 8H), 8,31 (d, 4H, ³J = 5,2), 8,22 (d, 8H, ³J = 6,9), 7,87 (d, 4H, ³J = 5,0), 7,80 (t, 4H, ³J = 6,88), 7,73 (t, 4H, ³J = 6,10), 7,50 (d, 8H, ³J = 8,1), 7,35 (d, 8H, ³J = 8,3). HR-ESI-MS, θετικά (*m/z*): πειραματικό: 505,0996, θεωρητικό: 505,0982 για το μοριακό τύπο $[C_{84}H_{64}N_{12}^{195}Pt_4]^{4+}$ που αποδίδεται στο κατιόν { $[Pt(2,2'-bpy)]_4(μ-bph)_2(μ-(4,4'-bpy)_2\}^{4+}$.

2.4.1.2 Σύνθεση του {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E25**)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθεται 40 mL ακετονιτριλίου τα οποία περιέχουν διαλυμένα 25 mg (0,015 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(dpbz)]₂(μ-bph)}(PF₆)₂ (**E15**). Στη συνέχεια προστίθενται 16 mg (0,015 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)](μbph)}(NO₃)₂ (**E10**). Το διάλυμα αφήνεται να αντιδράσει υπό ανάδευση στους 60 °C για 12 h με τη χρήση κάθετου ψυκτήρα (reflux). Μετά το πέρας των 12 h ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό και προκύπτει ένα κίτρινο στερεό το οποίο εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο (3 x 5 mL) και διαιθυλαιθέρα (3 x 5 mL). Απόδοση: 68%. ¹H NMR: (500 MHz, 298 K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,11 (d, 8H, ³J = 6,8), 8,81 (d, 4H, ³J = 8,5), 8,78 (d, 4H, ³J = 8,6), 8,48 (m, 8H), 8,36 (d, 4H, ³J = 5,1), 8,11 (s, 8H), 8,10 (d, 4H, ³J = 6,9), 8,00 (d, 8H, ³J = 7,2), 7,81 (t, 4H, ³J = 6,3), 7,74 (t, 4H, ³J = 7,0), 7,51 (d, 8H, ³J = 8,1), 7,38 (d, 8H, ³J = 8,3). HR-ESI-MS, θετικά (*m*/*z*): πειραματικό 543,3666, θεωρητικό: 543,3646 για το μοριακό τύπο [C₉₆H₇₂N₁₂¹⁹⁵Pt₄]⁴⁺ που αποδίδεται στο κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}⁴⁺.

2.4.1.3 Σύνθεση του {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E26**)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθεται 60 mL ακετονιτριλίου τα οποία περιέχουν διαλυμένα 30 mg (0,017 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(dpbph)]₂(μ-bph)}(PF₆)₂ (**E16**). Στη συνέχεια προστίθενται 18 mg (0,017 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)](μbph)}(NO₃)₂ (**E10**). Το διάλυμα αφήνεται να αντιδράσει υπό ανάδευση στους 60 °C για 16 h με τη χρήση κάθετου ψυκτήρα (reflux). Μετά το πέρας των 16 h ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό και προκύπτει ένα κίτρινο στερεό το οποίο εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο (3 x 5 mL) και διαιθυλαιθέρα (3 x 5 mL). Απόδοση: 50%. ¹H NMR: (500 MHz, 298 K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,06 (d, 8H, ³J = 6,1), 8,80 (d, 4H, ³J = 8,4), 8,77 (d, 4H, ³J = 8,6), 8,47 (t, 8H, ³J = 7,4), 8,39 (d, 4H, ³J = 5,5), 8,04 (m, 12H), 8,02 (m, 8H), 7,95 (d, 8H, ³J = 8,4), 7,83 (t, 4H, ³J = 6,1), 7,74 (t, 4H, ³J = 6,8), 7,50 (d, 8H, ³J = 7,8), 7,39 (d, 8H, ³J = 8,2). HR-ESI-MS, θετικά (*m*/*z*): πειραματικό 581,3824, θεωρητικό: 581,3803 για το μοριακό τύπο [C₁₀₈H₈₀N₁₂¹⁹⁵Pt₄]⁴⁺

2.4.1.4 Σύνθεση του {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E27**)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθεται 40 mL ακετονιτριλίου τα οποία περιέχουν διαλυμένα 35 mg (0,022 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E17**). Στη συνέχεια προστίθενται 26 mg (0,022 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'bpy)(MeCN)](μ-terph)}(NO₃)₂ (**E11**). Το διάλυμα αφήνεται να αντιδράσει υπό ανάδευση και θέρμανση στους 60 °C με τη χρήση κάθετου ψυκτήρα (reflux) για 14 h. Μετά το πέρας των 14 h ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό και προκύπτει ένα κίτρινο στερεό το οποίο εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο (3 x 5 mL) και διαιθυλαιθέρα (3 x 5 mL). Απόδοση: 55%. ¹H NMR: (500 MHz, 298K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,30 (d, 8H, ³J = 6,5), 8,82 (d, 4H, ³J = 8,4), 8,78 (d, 4H, ³J = 8,5), 8,48 (m, 8H), 8,37 (d, 4H, ³J = 6,0), 8,26 (d, 8H, ³J = 6,9), 7,88 (d, 4H, ³J = 4,9), 7,81 (t, 4H, ³J = 7,1), 7,74 (t, 4H, ³J = 6,7), 7,63 (s, 8H), 7,54 (d, 8H, ³J = 8,1), 7,39 (d, 8H, ³J = 8,3). HR-ESI-MS, θετικά (m/z): πειραματικό: 543,3665, θεωρητικό: 543,3646 για το μοριακό τύπο $[C_{96}H_{72}N_{12}^{195}Pt_4]^{4+}$ που αποδίδεται στο κατιόν $\{[Pt(2,2'-bpy)]_4(\mu-terph)_2(\mu-(4,4'-bpy))_2\}^{4+}$.

2.4.1.5 Σύνθεση του {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E28**)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθεται 40 mL ακετονιτριλίου τα οποία περιέχουν διαλυμένα 30 mg (0,017 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(dpbz)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E18**). Στη συνέχεια προστίθενται 20 mg (0,017 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)](μterph)}(NO₃)₂ (**E11**). Το διάλυμα αφήνεται να αντιδράσει υπό ανάδευση και θέρμανση στους 60 °C με τη χρήση κάθετου ψυκτήρα (reflux) για 14 h. Μετά το πέρας των 14 h ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό και προκύπτει ένα κίτρινο στερεό το οποίο εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο (3 x 5 mL) και διαιθυλαιθέρα (3 x 5 mL). Απόδοση: 68%. ¹H NMR: (500 MHz, 298K, DMSO-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,14 (d, 8H, ³J = 6,7), 8,81 (d, 4H, ³J = 8,3), 8,77 (d, 4H, ³J = 8,6), 8,47 (m, 8H), 8,37 (d, 4H, ³J = 5,7), 8,16 (s, 8H), 8,13 (s, 4H), 7,99 (d, 8H, ³J = 5,6), 7,81 (t, 4H, ³J = 6,7), 7,74 (t, 4H, ³J = 6,8), 7,67 (s, 8H), 7,56 (d, 8H, ³J = 8,1), 7,43 (d, 8H, ³J = 8,4). HR-ESI-MS, θετικά (m/z): πειραματικό: 581,3841, θεωρητικό: 581,3803 για το μοριακό τύπο [C₁₀₈H₈₀N₁₂¹⁹⁵Pt₄]⁴⁺ που αποδίδεται στο κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μdpbz)₂}⁴⁺.

2.4.1.6 Σύνθεση του {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E29**)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθεται 70 mL ακετονιτριλίου τα οποία περιέχουν διαλυμένα 40 mg (0,021 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(dpbph)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E19**). Στη συνέχεια προστίθενται 25 mg (0,021 mmol) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)](μterph)}(NO₃)₂ (**E11**). Το διάλυμα αφήνεται να αντιδράσει υπό ανάδευση και θέρμανση στους 60 °C με τη χρήση κάθετου ψυκτήρα (reflux) για 18 h. Μετά το πέρας των 18 h ο διαλύτης εξατμίζεται υπό κενό και προκύπτει ένα κίτρινο στερεό το οποίο εκπλένται με διχλωρομεθάνιο (3 x 5 mL) και διαιθυλαιθέρα (3 x 5 mL). Απόδοση: 50%. ¹H NMR: (500 MHz, 298K, DMSOd₆, δ σε ppm, Hz): 9,10 (d, 8H, ³J = 6,1), 8,81 (d, 4H, ³J = 8,2), 8,77 (d, 4H, ³J = 8,4), 8,47 (t, 4H, ³J = 8,4), 8,38 (d, 4H, ³J = 5,8), 8,09 (m, 8H), 8,08 (dd, 8H, ³J = 7,3), 8,02 (d, 4H, ³J = 5,0), 7,83 (t, 4H, ³J = 7,5), 7,75 (t, 4H, ³J = 6,3), 7,70 (s, 8H), 7,56 (d, 8H, ³J = 8,1), 7,45 (d, 8H, ³J = 8,2). HR-ESI-MS, θετικά (m/z): πειραματικό: 619,3976, θεωρητικό: 619,3959 για το μοριακό τύπο [C₁₂₀H₈₈N₁₂¹⁹⁵Pt₄]⁴⁺ που αποδίδεται στο κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μdpbph)₂}⁴⁺.

2.4.2 Τετραπυρηνικά SCCs του Pd(II)

2.4.2.1 Σύνθεση του {[Pd(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4´-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E30**)

Σε φιαλίδιο των 12 mL προστίθενται 10 mg (0,07 mmol) του συμπλόκου {[Pd(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E23**) σε 5 mL ακετονιτρίλιο και προστίθενται στη συνέχεια 3 mL διαλύματος ακετονιτρίλιου το οποίο περιείχε διαλυμένο 8 mg (0,07 mmol) του συμπλόκου {[Pd(2,2'-bpy)MeCN]₂(μ-terph)}(BF₄)₂, το οποίο προκύπτει από το σύμπλοκο (**22**) με την προσθήκη του AgBF₄, όπως περιγράφεται στη σύνθεση του συμπλόκου (**23**). Το μείγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση για 10 min σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη υπό κενό. Έπειτα, στο λευκό στερεό που προκύπτει προστίθενται 5 mL ακετόνη, και το μείγμα διηθείται. Το διήθημα συλλέγεται, εξατμίζεται ο διαλύτης υπό κενό και παραλαμβάνεται καθαρό το προϊόν υπό τη μορφή λευκού ιζήματος. Απόδοση: 65%. ¹H NMR: (500 MHz, 298 K, acetone-d₆, δ σε ppm, Hz): 9,38 (d, 8H, ³J = 6,9), 8,72 (d, 8H, ³J = 8,5), 8,40 (m, 8H), 8,26 (d, 8H, ³J = 8,6), 8,19 (d, 4H, ³J = 5,7) 7,89 (d, 4H, ³J = 5,7), 7,73 (m, 8H), 7,69 (d, 8H, ³J = 8,5), 7,66 (s, 8H), 7,45 (d, 8H, ³J = 8,0). HR-ESI-MS (ακετόνη), θετικά (*m*/*z*): πειραματικό: 454,5558, θεωρητικό: 454,5543 για το μοριακό τύπο

 $[C_{96}H_{72}N_{12}^{106}Pd_4]^{4+}$, που αποδίδεται στο τετραφορτιακό κατιόν $\{[Pd(2,2'-bpy)]_4(\mu-terph)_2(\mu-(4,4'-bpy))_2\}^{4+}$.

Κεφάλαιο 3°

Κεφάλαιο 3°

Κεφάλαιο 3 Αποτελέσματα-Συζήτηση

Κεφάλαιο 3°

3.1 Σύνθεση υποκαταστατών και συμπλόκων

3.1.1 Σύνθεση των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν ως υποκαταστάτες

Για τη σύνθεση των διπυρηνικών συμπλόκων του Sn, πραγματοποιήθηκε η αντίδραση των διιόδο παραφαινυλίων (δι και τρι) (Εικόνα 86) με *n*-BuLi στους -78 °C σε απεσταγμένο THF παρουσία ροής αέριου N₂, με σκοπό την ανταλλαγή των I από Li. Το προϊόν δεν απομονώνεται αλλά χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο στη συνέχεια της συνθετικής πορείας. Έπειτα με την προσθήκη του (CH₃)₃SnCl γίνεται η αντικατάσταση του Li από τον Sn (τρανσμετάλλωση) και απομονώνονται τα σύμπλοκα 4,4΄-δις(τριμεθυλκασσιτερικό)-*p*-διφαινύλιο και 4,4΄-δις(τριμεθυλκασσιτερικό)-*p*-τριφαινύλιο, τα οποία αποτελούν πρώτη ύλη για τη σύνθεση των συμπλόκων (**E2**) και (**E3**).



Εικόνα 86: Σχηματική απεικόνιση που περιγράφει τη σύνθεση των οργανοκασσιτερικών 4,4΄δις(τριμεθυλκασσιτερικό)-*p*-διφαινύλιο (n = 1) και 4,4΄΄-δις(τριμεθυλκασσιτερικό)-*p*-τριφαινύλιο (n = 2).

Για τα δίβρωμο παράγωγα των παραφαινυλενίων πραγματοποιήθηκε αντικατάσταση των ατόμων Br με τη χρήση του υποδιβορικού διπινακολεστέρα (Bpin). Η αντίδραση διεξήχθη σε ξηρό 1,4-διοξάνιο, παρουσία του καταλύτη Pd(dppf)Cl₂ και αερίου N₂, στοχεύοντας στην ανταλλαγή των ατόμων Br στο bz και στο p-quaterph. Από αυτή την αντίδραση απομονώθηκαν οι ενώσεις 1,4-φαινυλενοδιβορονικός πινακολεστέρας και 4,4΄-διφαινυλδιβορονικός πινακολεστέρας (Εικόνα 87), οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις για τη σύνθεση των συμπλόκων (E1) και (E4). Συνήθως, οι αντιδράσεις τέτοιου τύπου πραγματοποιούνται με τη χρήση συμπλόκων Pd⁰ ως καταλύτες. Έτσι, η χρήση του καταλύτη Pd(dppf)Cl₂ αποτελεί μία αποδοτική τροποποίηση της κλασικής μεθόδου, καθώς επιτρέπει υψηλή απόδοση και μεγαλύτερη εκλεκτικότητα, ιδιαίτερα στα αρωματικά αλογονίδια με διάφορους υποκαταστάτες [153]. Αυτή η βελτίωση προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, κυρίως λόγω της ικανότητας του dppf να προσδίδει σταθερότητα στον καταλύτη, εμποδίζοντας τη μετατροπή του σε μη δραστικές μορφές, όπως συμβαίνει συχνά με τον κλασικό καταλύτη Pd(PPh₃)₄. Επιπλέον, το Pd(dppf)Cl₂ έχει αποδειχθεί αποδοτικό σε ευρύ φάσμα αρωματικών υποστρωμάτων, συμπεριλαμβανομένων των χλωριδίων, τα οποία συνήθως εμφανίζουν χαμηλότερη δραστικότητα σε σύγκριση με τα βρωμίδια και τα ιωδίδια. Κρίσιμη παράμετρος για την επιτυχία αυτής της αντίδρασης αποτελεί η επιλογή της κατάλληλης βάσης (ΚΟΑς) για δύο λόγους: α) αντιδρά με το μόριο βορικού εστέρα (όπως το B2pin2) συμβάλλοντας στη μεταφορά της ομάδας βορυλίου στο αρυλικό ενδιάμεσο σύμπλοκο, και β) διευκολύνει την απομάκρυνση του αλογόνου από το αρυλικό υπόστρωμα, καθώς και την αναγέννηση του καταλύτη παλλαδίου στην ενεργή του μορφή [154],[155] (Miyaura Borylation).



Εικόνα 87: Σχηματική απεικόνιση που περιγράφει τη σύνθεση των 1,4-φαινυλενοδιβορονικός πινακολικεστέρας (n = 1), 4,4΄-διφαινυλ-διβορονικός πινακολεστέρας (n = 2) και 4,4΄΄-τετραφαίνυλδιβορονικός πινακολεστέρας (n = 4).

Στη συνέχεια η σύνθεση των υποκαταστατών 1,4-δις(4-πυριδυλο)βενζόλιο, 4,4΄-δις(4πυριδυλο)διφαινύλιο και 4,4΄΄-διβρωμο-*p*-τετραφαινύλιο πραγματοποιήθηκε μέσω της αντίδρασης σύζευξης Suzuki (Suzuki coupling), με την παρουσία του καταλύτη Pd(PPh₃)₄. Σε αυτή τη διαδικασία, επιτεύχθηκε η σύζευξη των αντίστοιχων βορονικών εστέρων με το αλογονίδιο (Br) του επιθυμητού υποκαταστάτη (Εικόνα 88).



Εικόνα 88: Σχηματική απεικόνιση που περιγράφει τη σύνθεση των υποκαταστατών dpbz (n = 1), dpbph (n = 2) και 4,4^{···}-διβρωμο-*p*-τετραφαινύλιο (n = 2).

Συχνά, η χρήση του B2pin2 προτιμάται αντί του βορικού οξέος στην αντίδραση σύζευξης Suzuki, λόγω των πλεονεκτημάτων του, όπως η μεγαλύτερη σταθερότητα, η ενεργοποίηση με πιο ήπιες βάσεις, η καταλληλότητα για οργανικά περιβάλλοντα που δεν αντέχουν την παρουσία υδροξυλομάδων, και η μειωμένη ευαισθησία του στην υδρόλυση. Επιπλέον, είναι ευκολότερο στη διαχείριση και αποθήκευση συγκριτικά με τα παραδοσιακά, ασταθή βορικά οξέα. Το πρώτο στάδιο του καταλυτικού κύκλου (Εικόνα 89) περιλαμβάνει την οξειδοαναγωγική προσθήκη του αλογονιδίου (R-X) στον καταλύτη Pd⁰, σχηματίζοντας το ενδιάμεσο σύμπλοκο [R-Pd^{II}-X]. Το B₂pin₂ ενεργοποιείται μέσω της προσθήκης βάσης (Na₂CO₃), η οποία αντιδρά μαζί του, παράγοντας το πιο δραστικό βορικό ενδιάμεσο για να πραγματοποιήσει την αντίδραση $(R'-B(OH)_2)$, έτοιμο τρανσμετάλλωσης (transmetallation). Στη φάση αυτή, το (R'-B(OH)₂) ενώνεται με το σύμπλοκο του Pd, αντικαθιστώντας το αλογόνο (X) και σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο [R-Pd^{II}-R]. Στο τελικό στάδιο, η αναγωγική απόσπαση οδηγεί στο σχηματισμό του επιθυμητού δεσμού C-C μεταξύ των οργανικών ομάδων (R και R΄) και την αναγέννηση του καταλύτη Pd σε οξειδωτική βαθμίδα 0, που μπορεί να ξεκινήσει νέο κύκλο αντίδρασης [156],[157].



Εικόνα 89: Μηχανισμός που περιγράφει το σχηματισμό του R-R΄, μέσω της αντίδρασης σύζευξης Suzuki.

3.1.2 Σύνθεση των διπυρηνικών συμπλόκων

Για τη σύνθεση των διπυρηνικών συμπλόκων του Pt(II) πραγματοποιείται αντίδραση αντικατάστασης (transmetallation) του Sn στην μία περίπτωση (Εικόνα 90), ή του B στην άλλη περίπτωση από το Pt (Εικόνα 90), απουσία οξυγόνου οδηγώντας στο σχηματισμό των συμπλόκων (E1)-(E4).



Εικόνα 90: Σχηματική απεικόνιση που περιγράφει τη σύνθεση των συμπλόκων (**E2**) (n = 1) και (**E3**) (n = 2).

Ο μηχανισμός [158], [159] περιλαμβάνει την προσθήκη του λευκοχρύσου στο φαινύλιο συνοδευόμενη από την ταυτόχρονη απομάκρυνση του Sn και τη μετάθεση του Cl από τον Pt στον Sn (Εικόνα 91). Έτσι, στο τέλος της αντίδρασης παραλαμβάνεται ως προϊόν το σύμπλοκο το οποίο έχει ενταγμένο τον λευκόχρυσο στον άνθρακα του φαινυλίου καθώς παρατηρείται και η δημιουργία λευκού ιζήματος SnMe₃Cl.





Η αδυναμία απομόνωσης των ενώσεων 1,4-δις(τριμεθυλκασσιτερικό) βενζόλιο και 4,4^{···-} δισ(τριμεθυλκασσιτερικό)-*p*-τετραφαινύλιο, οδήγησε στη σύνθεση των αντίστοιχων συμπλόκων με τον πικολινικό βορονικό εστέρα από τα οποία προέκυψαν τα διπυρηνικά σύμπλοκα (**E1**) και (**E4**) που απεικονίζονται στην Εικόνα 92. Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι παρόμοιος με αυτόν που περιεγράφηκε παραπάνω για τα σύμπλοκα με Sn. Η παρουσία του βασικού περιβάλλοντος είναι σημαντική για την ενεργοποίηση του βορονικού εστέρα.



Εικόνα 92: Σχηματική απεικόνιση που περιγράφει την αντίδραση σχηματισμού των συμπλόκων (**E1**) (n = 1) και (**E4**) (n = 4).

Η σύνθεση του διπυρηνικού συμπλόκου του Pd(II) ακολουθεί την αντίδραση που φαίνεται στην Εικόνα 93. Ως πηγή μετάλλου χρησιμοποιείται ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο του Pd⁰, όπου μετά την οξειδωτική προσθήκη της μονάδας R-X στο μεταλλικό κέντρο προκύπτει το διπυρηνικό σύμπλοκο που φαίνεται (**E21**), με το Pd να έχει αριθμό οξείδωση 2+.



Εικόνα 93: Σχηματική απεικόνιση που περιγράφει την αντίδραση σχηματισμού του συμπλόκου (Ε21).

Στα διπυρηνικά σύμπλοκα του Pt(II) (E1)-(E4), που περιεγράφηκαν παραπάνω πραγματοποιήθηκε αντικατάσταση του 1,5-COD από τη 2,2'-διπυριδίνη (Εικόνα 94) και προέκυψαν τα σύμπλοκα του τύπου [Pt(2,2'-bpy)Cl]₂(μ-BL) (όπου BL = bz, *p*-bph, *p*-terph και *p*-quaterph). Από τα φάσματα ¹H NMR των συμπλόκων σε CD₂Cl₂ παρατηρείται η απουσία των κορυφών που οφείλονται στο ενταγμένο 1,5-COD, ενώ παρατηρείται η ύπαρξη κορυφών που οφείλονται στο ενταγμένο 1,5-COD, ενώ παρατηρείται η ύπαρξη κορυφών που οφείλοται στο ενταγμένο 1,5-COD, ενώ παρατηρείται η ύπαρξη κορυφών που οφείλοται στο ενταγμένο 1,5-COD, ενώ παρατηρείται η ύπαρξη κορυφών που οφείλεται στην ενταγμένη 2,2'-διπυριδίνη σε κάθε κέντρο Pt, συνοδευόμενο από μια εμφανή αλλαγή στο χρώμα του στερεού, από λευκό σε φωτεινό κίτρινο. Αυτή η αντικατάσταση όμως δεν συνέβη στην περίπτωση του συμπλόκου με Pd(II), δηλαδή του συμπλόκου (E20), διότι η αντικατάσταση του 1,5-COD από τη 2,2'-bpy έγινε μερικώς, παρά την περίσσεια της 2,2'-bpy που χρησιμοποιήθηκε. Από το φάσμα ¹H NMR του μείγματος διαπιστώθηκαν ακόμη διάφορα παραπροϊόντα, και έτσι δεν κατέστη δυνατό να απομονωθεί το τελικό προϊόν.



Εικόνα 94: Σχηματική απεικόνιση που περιγράφει την σύνθεση των συμπλόκων (**E5**) (n = 1), (**E6**) (n = 2), (**E7**) (n = 3) και (**E8**) (n = 4).

Στο διπυρηνικό σύμπλοκο του Pd(II) (**E22**), έγινε αντικατάσταση του N^N υποκαταστάτη TMEDA από την 2,2'-bpy σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο (Εικόνα 95). Η ολοκλήρωση της αντίδρασης επιβεβαιώνεται από την καταβύθιση του συμπλόκου και τον αποχρωματισμό του διαλύτη. Στο φάσμα του συμπλόκου σε CD₃CN δεν παρατηρούνται σήματα από το TMEDA, ενώ τα σήματα της 2,2'-bpy εμφανίζονται σε χαμηλότερα πεδία σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη, γεγονός που υποδηλώνει την ένταξή της στο σύμπλοκο.



Εικόνα 95: Σχηματική απεικόνιση που περιγράφει τη σύνθεση του συμπλόκου (Ε22).

Για τη σύνθεση των τετραπυρηνικών συμπλόκων είναι απαραίτητη η αντικατάσταση του αλογόνου που είναι ενταγμένο στο μέταλλο, από τον εκάστοτε γεφυρωτικό υποκαταστάτη (4,4΄-bpy, dpbz και dpbph). Ωστόσο, η απευθείας αντικατάσταση του Cl με το άτομο N του γεφυρωτικού υποκαταστάτη δεν ήταν επιτυχής. Επίσης, η κλασική μέθοδος απομάκρυνσης του Cl με ισομοριακή ποσότητα AgNO₃ είχε πολύ χαμηλή απόδοση, κάτω από 1%. Συνεπώς, η αντίδραση απομάκρυνσης του Cl με AgNO₃ επιτεύχθηκε μόνο έπειτα από την κατεργασία με υπερήχους στα 375 W (1/2" probe) στους 55 °C σε 30 min (Εικόνα 96), είτε έπειτα από προσθήκη εξαιρετικά μεγάλης περίσσειας AgNO₃ σε τρεις ημέρες [122]. Τελικά, επιλέχθηκε η μέθοδος με τους υπερήχους ως η προτιμητέα για την πορεία της αντίδρασης αυτής για οικονομία χρόνου.



Εικόνα 96: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης αντικατάστασης του τερματικού ατόμου CI από μόρια διαλυτών και του σχηματισμού των συμπλόκων (**E9**) (n = 1), (**E10**) (n = 2), (**E11**) (n = 3) και (**E12**) (n = 4).

Για την απομάκρυνση του Ι από το σύμπλοκο (E22) έγιναν διάφορες απόπειρες με διαφορετικά άλατα του Ag⁺ (AgNO₃, AgPF₆, AgOTs), σε διάφορους διαλύτες (ακετόνη, διχλωρομεθάνιο, μεθανόλη), όπου όμως δεν κατέστη δυνατή η απομάκρυνση του. Μόνο με τη χρήση AgBF₄ και ακετονιτριλίου (Εικόνα 97) πραγματοποιήθηκε η αντικατάσταση του Ι ακαριαία μέσα σε μόνο λίγα δευτερόλεπτα [160]. Δυστυχώς, όμως το σύμπλοκο δεν απομονώθηκε και δεν χαρακτηρίστηκε όπως στην περίπτωση των συμπλόκων (E9)-(E12).



Εικόνα 97: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης αντικατάστασης του τερματικού ατόμου Ι στο σύμπλοκο (E22), το οποίο όμως δεν απομονώθηκε (E22').

Η σύνθεση των τετραπυρηνικών συμπλόκων του Pt(II) πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους: ο ένας περιλαμβάνει το σχηματισμό των ενδιαμέσων συμπλόκων σχήματος «πι», με τη χρήση περίσσειας του γεφυρωτικού υποκαταστάτη 4,4'-bpy, dpbz και dpbph, στα διπυρηνικά σύμπλοκα (E10) και (E11) για τη δημιουργία των SCCs (E14)-(E19) (Εικόνα 98).



Εικόνα 98: Σχηματική απεικόνιση που περιγράφει το σχηματισμό των συμπλόκων (**E14**) (n = 1, m = 0), (**E15**) (n = 1, m = 1), (**E16**) (n = 1, m = 2), (**E17**) (n = 2, m = 0), (**E18**) (n = 2, m = 1) και (**E19**) (n = 2, m = 2).

Αντίστοιχα, στην περίπτωση του Pd(II), μετά την απομάκρυνση των ενταγμένων σε ακετονιτρίλιο και την προσθήκη περίσσειας της 4,4΄-bpy προέκυψε το σύμπλοκο (**E23**) σχήματος «πι» (Εικόνα 99), το οποίο απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία ¹Η NMR και φασματομετρία μάζας υψηλής ανάλυσης (HR-ESI-MS), όπως θα συζητηθεί και παρακάτω.



Εικόνα 99: Σχηματική απεικόνιση που περιγράφει το σχηματισμό του συμπλόκου (Ε23).

3.1.3 Σύνθεση τετραπυρηνικών SCCs

Μετά από το σχηματισμό και την απομόνωση και τον χαρακτηρισμό των συμπλόκων «πι» σχήματος (E14)-(E19), η προσθήκη στοιχειομετρικής ποσότητας από τα διπυρηνικά σύμπλοκα (E10) και (E11), οδηγεί στο σχηματισμό των τετραπυρηνικών SCCs (E24)-(E29) (Εικόνα 100).



Eikóva 100: Σχηματική απεικόνιση που περιγράφει το σχηματισμό των SCCs (**E24**) (n = 1, m = 0), (**E25**) (n = 1, m = 1), (**E26**) (n = 1, m = 2), (**E27**) (n = 2, m = 0), (**E28**) (n = 2, m = 1) και (**E29**) (n = 2, m = 2).

Στη συνέχεια, με προσθήκη διαλύματος του συμπλόκου (E22΄) στο σύμπλοκο (E23), προέκυψε το τετραπυρηνικό SCC (E30) (Εικόνα 101). Σε αντίθεση με αντίστοιχα τετραπυρηνικά SCCs του Pd(II) τα οποία έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία με Ν^Ν γεφυρωτικούς υποκαταστάτες [43] (βλ. Εικόνα 6), το SCC αυτό φαίνεται να παραμένει σταθερό σε διάλυμα και δεν μετατρέπεται σε τριπυρηνικά σύμπλοκα. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται στην οργανομεταλλική φύση του συμπλόκου αυτού, καθώς ο δεσμός Pd-C, είναι κινητικά πιο σταθερός από τον Pd-N και δεν επιτρέπει τη μετατροπή του τετραπυρηνικού σε τριπυρηνικό.



Εικόνα 101: Σχηματική απεικόνιση που περιγράφει το σχηματισμό του SCC (E30).

3.2 Χαρακτηρισμός των Συμπλόκων

- 3.2.1 Χαρακτηρισμός με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου
- 3.2.1.1 Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του διπυρηνικού συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μbph) (**E6**)

Κατάλληλοι μονοκρύσταλλοι του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-bph) (**E6**) αναλύθηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι της παραπάνω ένωσης σχηματίστηκαν κατά τη διαδικασία της αντίδρασης σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο, μετά το πέρας δύο εβδομάδων. Περισσότεροι από έναν κρύσταλλοι μετρήθηκαν και παρατηρήθηκε πως μόνο το synισομερές έχει σχηματιστεί, στην στερεή φάση [39], [161]. Η μοριακή δομή του συμπλόκου απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα και περιλαμβάνει αριθμημένα όλα τα άτομα της σφαίρας ένταξης κάθε ατόμου Pt. Η ονομασία των υπόλοιπων ατόμων καθώς και τα άτομα Η έχουν αφαιρεθεί από την δομή για λόγους ευκρίνειας (Εικόνα 102).



Εικόνα 102: Η γραφική απεικόνιση του συμπλόκου (**E6**) με μερική ονομασία των ατόμων. Οι διεργασίες συμμετρίας των ισοδύναμων ατόμων είναι οι εξής: 2/3 +x -y, 4/3 -y, 5/6 -z.

Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση συγκεντρώνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2). Το σύμπλοκο είναι διπυρηνικό και η ασύμμετρη κυψελίδα αποτελείται από ένα άτομο Pt με μισό μόριο *p*-bph, ένα μόριο 2,2΄-bpy ενταγμένο στο άτομο Pt(1) και ένα άτομο Cl. Η γεωμετρία κάθε μεταλλικού κέντρου Pt(II) μπορεί να θεωρηθεί παραμορφωμένη επίπεδη τετραγωνική. Η σφαίρα ένταξης καταλαμβάνεται από δύο άτομα αζώτου 2,2΄-bpy, ενώ, οι υπόλοιπες δυο καταλαμβάνονται από ένα άτομο Cl και ένα άτομο C του *p*-bph.

Μήκος Δεσμών (Å)		Γωνίες Δεσμών (°)	
Pt(1)–N(1)	2,00(7)	C(11)-Pt(1)-N(2)	93(3)
Pt(1)–N(2)	1,82(5)	N(2)-Pt(1)-N(1)	82(3)
Pt(1)-Cl(1)	2,256(17)	C(11)-Pt(1)-N(1)	175(3)
Pt(1)–C(11)	1,93(9)	N(2)-Pt(1)-Cl(1)	173(2)
Pt(1)…Pt(2)	11,20(2)	C(11)–Pt(1)–Cl(1)	92(2)
		N(1)-Pt(1)-Cl(1)	93,1(19)

Πίνακας 2: Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για το σύμπλοκο (E6).

Όπως είναι αναμενόμενο, τα σύμπλοκα διαμόρφωσης d⁸ του Pt(II) με αριθμό ένταξης τέσσερα εμφανίζουν παραμορφωμένη επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Η απόκλιση από την τέλεια γεωμετρία οφείλεται στην εξαναγκασμένη γωνία ένταξης της 2,2΄-bpy (bite angle) λόγω της χηλικής της δράσης. Τα μήκη δεσμών Pt–N και Pt–C και οι γωνίες των δυο PtCN₂Cl μονάδων είναι παρόμοιες με αυτές αντίστοιχων συμπλόκων στη βιβλιογραφία. Αξίζει να αναφερθεί πως στην βιβλιογραφία δεν υπάρχουν παραδείγματα τέτοιων διπυρηνικών συμπλόκων που να φέρουν ως γέφυρα το *p*-bph και έτσι οι συγκρίσεις έγιναν και με ανάλογα μονοπυρηνικά σύμπλοκα [162]–[165].

Οι δεσμοί Pt–N που βρίσκονται σε *trans* θέση από τους δεσμούς Pt–C (μέση τιμή 2,00 Å) είναι ελαφρώς μεγαλύτεροι από άλλους γνωστούς Pt–N (μέση τιμή 1,82 Å), αντανακλώντας την *trans* επίδραση από το ενταγμένο άτομο άνθρακα στο μεταλλικό κέντρο του Pt(II). Οι δακτύλιοι του *p*-bph βρίσκονται σε διαμόρφωση περιστροφής (twisted orientation). Έτσι,
επιτυγχάνεται η ελάττωση της στερεοχημικής παρεμπόδισης των ατόμων Η στις όρθο- θέσεις ως προς τα άτομα ένταξης.

Τα μόρια του κρυσταλλικού πλέγματος αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ποικιλία υπερμοριακών αληλεπιδράσεων, συμπεριλαμβανομένου της π–π επιστοίβαξης (stacking) μεταξύ των δακτυλίων της 2,2'-bpy γειτονικών μορίων (Εικόνα 103), καθώς και αλληλεπιδράσεων C–H … CI μεταξύ των ατόμων CI και ατόμων H των αρωματικών δακτυλίων. Εκτός από αυτές παρατηρούνται και αλληλεπιδράσεις C–H … π μεταξύ των δακτυλίων του *p*-bph και γειτονικών Η των αρωματικών δακτυλίων της 2,2'-bpy (Εικόνα 104).



Εικόνα 103: Σχηματική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων π συσσώρευσης (stacking) μεταξύ των δακτυλίων της 2,2΄-bpy.



Εικόνα 104: Σχηματική απεικόνιση των υπόλοιπων αλληλεπιδράσεων.

3.2.1.2 Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του τετραπυρηνικού SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4'-bpy)₂}(PF₆)₄ (**E24**)

Κατάλληλοι μονοκρύσταλλοι του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4'-bpy)₂}(PF₆)₄ (E24) αναλύθηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι της παραπάνω ένωσης σχηματίστηκαν με αργή διάχυση ατμών διαιθυλαιθέρα σε διάλυμα ακετονιτριλίου της ένωσης. Η μοριακή δομή του SCC απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα και περιλαμβάνει αριθμημένα όλα τα άτομα της σφαίρας ένταξης κάθε ατόμου Pt(II). Η ονομασία των υπόλοιπων ατόμων καθώς και τα άτομα Η έχουν αφαιρεθεί από την δομή για λόγους ευκρίνειας (Εικόνα 105). Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση συγκεντρώνονται στον Πίνακας 3. Το SCC είναι τετραπυρηνικό και η ασύμμετρη κυψελίδα αποτελείται από δύο άτομα Pt(II) γεφυρωμένα με ένα μόριο *p*-bph, ένα μόριο 4,4΄-bpy ενταγμένο στο άτομο Pt(2) και δυο χηλικά ενταγμένες 2,2΄-διπυριδίνες. Το φορτίο αντισταθμίζεται με δύο μόρια (PF₆)⁻ εκ των οποίων το ένα εμφανίζει μεγάλο βαθμό αταξίας (disordering). Η γεωμετρία κάθε μεταλλικού κέντρου Pt(II) μπορεί να θεωρηθεί παραμορφωμένη επίπεδη τετραγωνική. Η σφαίρα ένταξης καταλαμβάνεται από δύο άτομα N του υποκαταστάτη 2,2΄-bpy, ενώ οι υπόλοιπες δυο καταλαμβάνονται από ένα άτομο N του υποκαταστάτη 4,4΄-bpy και ένα άτομο C του *p*-bph.



Εικόνα 105: Η γραφική απεικόνιση του μοριακού ιόντος με επιλεγμένη ονομασία των ατόμων. Οι διεργασίες συμμετρίας των ισοδύναμων ατόμων είναι οι εξής: 1 -x, -y + 2, -z + 1.

Όπως είναι αναμενόμενο, τα σύμπλοκα του Pt(II) διαμόρφωσης d⁸ με αριθμό ένταξης τέσσερα εμφανίζουν παραμορφωμένη επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Η απόκλιση από την τέλεια γεωμετρία οφείλεται στην εξαναγκασμένη γωνία ένταξης της 2,2'-bpy λόγω της χηλικής της δράσης (bite angle). Τα μήκη δεσμών Pt-N και Pt-C και οι γωνίες των δυο PtCN₃ μονάδων είναι παρόμοιες με αυτές αντίστοιχων συμπλόκων όπως [Pt(2,2'-bpy)L](PF₆), όπου L είναι το 2-(4-(αιθόξυκαρβονυλο)κινολιν-2-υλ)βενζόλιο [166]. Οι δεσμοί Pt-N που βρίσκονται σε trans θέση από τους δεσμούς Pt-C (μέση τιμή 2,102 Å) είναι ελαφρώς μεγαλύτεροι από τους άλλους Pt–N (μέση τιμή 1,987 Å), αντανακλώντας την trans επίδραση από το ενταγμένο άτομο άνθρακα στο μεταλλικό κέντρο του Pt(II). Οι δύο σφαίρες ένταξης εμφανίζουν ένα κοινό χαρακτηριστικό. Οι δακτύλιοι τόσο της 4,4'-bpy όσο και του p-bph βρίσκονται σε διαμόρφωση περιστροφής (twisted orientation). Οι τιμές των δίεδρων γωνιών: N(1)–Pt(1)–C(11)–C(16), 77,3°, N(2)-Pt(1)-N(6)#1-C(42)#1, 54,0°, N(3)-Pt(2)-C(17)-C(18), 83,3°, N(4)-Pt(2)-N(5)-C(33), 73,5° καθορίζουν τη διαμόρφωση των δακτυλίων των αρωματικών υποκαταστατών. Έτσι, επιτυγχάνεται η ελάττωση της στερεοχημικής παρεμπόδισης των ατόμων Η στις όρθοθέσεις ως προς τα άτομα ένταξης. Η διαμόρφωση μπορεί να θεωρηθεί ως παραλληλόγραμμο λόγω της επίπεδης συμμετρίας, της απόκλισης των γωνιών από τις 90° και του διαφορετικού μήκους των δυο διαγωνίων (Πίνακας 3).

Μήκος Δεσμών (Å)								
Pt(1)–N(1)	1,996(11)	Pt(1)–C(11)	1,971(18)					
Pt(1)–N(2)	2,083(15)	Pt(2)–C(17)	1,99(2)					
Pt(2)–N(3)	1,98(2)	Pt(2)–N(5)	1,966(11)					
Pt(2)–N(4)	2,121(19)	Pt(1)–N(6)#1	2,009(17)					
Pt(1)…Pt(2)	11,086(1)	Pt(1)…Pt(2)#1	11,050(1)					
Pt(1)…Pt(1)#1	15,124(2)	Pt(2)…Pt(2)#1	16,162(2)					
Γωνίες Δεσμών (°)								
C(11)–Pt(1)–N(1)	96,5(8)	N(5)-Pt(2)-N(3)	178,3(7)					
C(11)–Pt(1)–N(6)#1	87,4(8)	N(5)-Pt(2)-C(17)	84,9(7)					
N(1)-Pt(1)-N(6)#1	173,2(6)	N(3)-Pt(2)-C(17)	96,0(9)					
C(11)–Pt(1)–N(2)	172,4(8)	N(5)-Pt(2)-N(4)	100,0(7)					
N(1)-Pt(1)-N(2)	77,3(7)	N(3)-Pt(2)-N(4)	79,1(9)					
N(6)#1-Pt(1)-N(2)	99,2(7)	C(17)-Pt(2)-N(4)	174,4(8)					
Pt(1)…Pt(2)…Pt(1)#1	86,20(1)	Pt(2)…Pt(1)…Pt(2)#1	93,80(2)					

Πίνακας 3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για το SCC (**E24**).

Τα μόρια του κρυσταλλικού πλέγματος αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ποικιλία υπερμοριακών αληλεπιδράσεων, συμπεριλαμβανομένου της π–π συσσώρευσης (stacking) μεταξύ των δακτυλίων της 2,2΄-διπυριδίνης δύο διαφορετικών μορίων καθώς, και αλληλεπιδράσεων C–H … F μεταξύ των ατόμων F των αντισταθμιστικών ιόντων και ατόμων H των αρωματικών δακτυλίων (Εικόνα 106).



Εικόνα 106: Σχηματική απεικόνιση που δείχνει το πακετάρισμα της ένωσης δια μέσου του άξονα a της μοναδιαίας κυψελίδας.

3.2.2 Χαρακτηρισμός με φασματομετρία μάζας υψηλής ανάλυσης (HR-ESI-MS)

Για την μελέτη των συμπλόκων με φασματομετρία μάζας χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο υψηλής ανάλυσης (HR-MS), το οποίο φέρει ηλεκτρόδιο παγίδευσης τροχιάς ιόντων Orbitrap,

και το οποίο ως μέθοδο ιονισμού χρησιμοποιεί τον ηλεκτροψεκασμό (Electrospray). Τα φασματοφωτόμετρα μάζας υψηλής ανάλυσης έχουν ως πλεονέκτημα την υψηλή ακρίβεια μάζας, καθώς μπορούν να μετρήσουν τη μάζα ενός μορίου με την ακρίβεια 0,0001 Da ή ακόμα και μικρότερη, κάτι που δεν είναι δυνατόν στα συμβατικά φασματόμετρα μάζας τα οποία δεν μπορούν να κάνουν διάκριση μεγαλύτερη από ≈1 Da. Έτσι, με τη χρήση της παραπάνω τεχνικής είναι δυνατόν να εξαχθεί η ακριβής μάζα μίας ένωσης (exact mass), η οποία προκύπτει από το άθροισμα της ατομικής μάζας των επιμέρους στοιχείων που συνιστούν το χημικό τύπο της μετρούμενης ένωσης, έπειτα από τον ακριβή προσδιορισμό των ισοτόπων του κάθε στοιχείου [167].

Ο ηλεκτροψεκασμός (ESI) παρέχει έναν σχετικά ήπιο τρόπο ιονισμού διαλυμάτων, επιτρέποντας στο φασματόμετρο μάζας να παρέχει μια ευαίσθητη άμεση ανίχνευση. Έτσι, τα μόρια υψηλού μοριακού βάρους συνήθως φέρουν πολλαπλά φορτία και η κατανομή των καταστάσεων φορτίου ποσοτικοποιεί με ακρίβεια το μοριακό βάρος, παρέχοντας ακριβείς πληροφορίες για τη μοριακή μάζα και τη δομή. Προτιμάται συγκριτικά με τις υπόλοιπες τεχνικές για την ταυτοποίηση των συμπλόκων, καθώς μπορεί να παράγει ιόντα πολλαπλών φορτίων και ταυτόχρονα να εμποδίζει την θραυσματοποίηση κατά τον ιονισμό τους [168].

3.2.2.1 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-bz) (**E5**)

To φορτίο του συμπλόκου [Pt(2,2'-bpy)Cl]₂(μ-bz) (**E5**) είναι 0, και δεν έχει θέσεις για πρωτονίωση ώστε να αποκτήσει φορτίο και να ιονιστεί. Για να καταστεί δυνατή η λήψη του φάσματος προστέθηκαν 5 μL DMSO σε 5 mL διχλωρομεθάνιο (0,1%) για την παρασκευή του δείγματος, ούτως ώστε να αντικατασταθούν τα Cl από τα μόρια του διαλύτη και να δημιουργηθεί φορτίο. Από φάσμα των θετικών ιόντων που λήφθηκε (Εικόνα Π1, στο παράρτημα), παρατηρείται η ύπαρξη μιας κύριας κορυφής με m/z = 891,0814, η οποία αντιστοιχεί στον μοριακό τύπο [C₂₈H₂₆N₄ClSO¹⁹⁵Pt₂]⁺ και αποδίδεται στο διπυρηνικό, μονοφορτιακό κατιόν {[Pt₂(2,2'-bpy)₂(DMSO)Cl](μ-bz)}⁺ και ταυτίζεται τόσο αριθμητικά όσο και σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα (m/z = 891,0786 amu) (Εικόνα 107).



Εικόνα 107: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-bz) (**E5**),μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.2.2 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του συμπλόκου [Pt(2,2'-bpy)Cl]₂(μ-bph) (E6)

Ομοίως με το σύμπλοκο (E5) λήφθηκε το φάσμα HR-ESI-MS και για το σύμπλοκο (E6) (παράρτημα, Εικόνα Π2), όπου εμφανίζει μία κύρια κορυφή με m/z = 967,1224 amu, το οποίο αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο $[C_{34}H_{31}N_4CISO^{195}Pt_2]^+$ και αποδίδεται στο διπυρηνικό, μονοφορτιακό κατιόν { $[Pt_2(2,2'-bpy)_2(DMSO)CI](\mu-bph)$ }*. Ταυτίζεται τόσο αριθμητικά όσο και σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα για τον παραπάνω μοριακό τύπο (m/z = 967,1176 amu) (Εικόνα 108). Συνεπώς, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, κατά την προσθήκη του DMSO αντικαθίσταται μόνο το ένα άτομο CI από ένα μόριο DMSO και όχι και τα δύο όπως ίσως θα αναμενόταν.



Εικόνα 108: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-bph) (**E6**),μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.2.3 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-terph) (E7)

Όμοια με τις προηγούμενες περιπτώσεις λήφθηκε και το φάσμα του συμπλόκου (**E7**) (παράρτημα, Εικόνα Π3). Στο φάσμα παρατηρείται μία κύρια κορυφή με m/z = 1043,1433 amu, η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο $[C_{40}H_{34}N_4CISO^{195}Pt_2]^+$ και αποδίδεται στο διπυρηνικό, μονοφορτιακό κατιόν { $[Pt_2(2,2'-bpy)_2(DMSO)CI](\mu$ -terph)}⁺ το οποίο ταυτίζεται τόσο σε τιμή όσο και σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα με m/z = 1043,1412 amu (Εικόνα 109). Στο παρακάτω φάσμα εμφανίζεται ακόμη και μία μικρότερης έντασης κορυφής (25%) με m/z = 964,1348 amu, η οποία βρέθηκε να αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο $[C_{38}H_{28}CIN_4^{195}Pt_2]^+$ και αποδίδεται στο διπυρηνικό, μονοφορτιακό κατιόν { $[Pt_2(2,2'-bpy)_2CI](\mu$ -terph)}⁺, χωρίς δηλαδή το μόριο DMSO. Τέλος, παρατηρείται μία ακόμα κορυφή, με m/z = 465,0840 amu, η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο $[C_{38}H_{28}N_4^{195}Pt_2]^{2+}$ και αποδίδεται στο διπυρηνικό, διφορτιακό κατιόν { $[Pt_2(2,2'-bpy)_2](\mu$ -terph)}⁺, στο οποίο δηλαδή το μόριο DMSO. Τέλος παρατηρείται μία ακόμα κορυφή, με m/z = 465,0840 amu, η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο $[C_{38}H_{28}N_4^{195}Pt_2]^{2+}$ και αποδίδεται στο διπυρηνικό, διφορτιακό κατιόν { $[Pt_2(2,2'-bpy)_2](\mu$ -terph)}²⁺, στο οποίο δηλαδή το μόριο DMSO.



Εικόνα 109: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του συμπλόκου [Pt(2,2'-bpy)Cl]₂(μ-terph) (**E7**), μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.2.4 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του συμπλόκου [Pt(2,2'-bpy)Cl]₂(μ-quaterph) (E8)

Όμοια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τη λήψη του φάσματος του συμπλόκου (**E8**). Το φάσμα (παράρτημα, Εικόνα Π4) έχει μια κύρια κορυφή με τιμή m/z = 1120,1838 amu, η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο [C₄₆H₃₈N₄CISO¹⁹⁵Pt₂]⁺ και αποδίδεται στο διπυρηνικό, μονοφορτιακό κατιόν {[Pt₂(2,2'-bpy)₂(DMSO)CI](μ-quaterph)}⁺, το οποίο ταυτίζεται τόσο σε τιμή όσο και σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα με m/z = 1120,1746 amu (Εικόνα 110).



Εικόνα 110: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-quaterph) (**E8**),μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.2.5 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του συμπλόκου {[Pt(2,2´-bpy)(MeCN)]₂(μterph)}(NO₃)₂ (**E11**)

Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί το σύμπλοκο {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μterph)}(NO₃)₂ (**E11**) είναι το ακετονιτρίλιο. Από το φάσμα (παράρτημα, Εικόνα Π5) είναι εμφανής η ύπαρξη μίας και μόνο κύριας κορυφής με m/z = 506,1066 amu, η οποία αντιστοιχεί στον μοριακό τύπο $[C_{42}H_{34}N_6^{195}Pt_2]^{2+}$ και αποδίδεται στο διπυρηνικό, διφορτιακό κατιόν { $[Pt_2(2,2'-bpy)_2(MeCN)]_2(\mu$ -terph)}²⁺, δηλαδή στο διπυρηνικό σύμπλοκο το οποίο στη σφαίρα ένταξης δεν φέρει πλέον τα άτομα Cl, αλλά μόρια διαλύτη. Η παραπάνω κορυφή συμπίπτει τόσο αριθμητικά όσο και σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα το οποίο έχει τιμή m/z = 506,1058 amu (Εικόνα 111).



Εικόνα 111: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του συμπλόκου {[Pt(2,2´-bpy)(MeCN)]₂(μ-terph)}(NO₃)₂ (E11), μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.2.6 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μterph)}(PF₆)₂ (**E17**)

Μέρος από το φάσμα του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E17**) που λήφθηκε σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο, απεικονίζεται παρακάτω και όλο στην Εικόνα Π6 του παραρτήματος, όπου φέρει μία βασική κορυφή με m/z = 621,1495 amu, η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο $[C_{58}H_{44}N_8^{195}Pt_2]^{2+}$, και αποδίδεται στο διπυρηνικό, διφορτιακό κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-terph)}²⁺. Η παραπάνω κορυφή ταυτίζεται τόσο σε αριθμητική τιμή όσο και σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα το οποίο φαίνεται στην εικόνα και έχει m/z = 621,1477 amu (Εικόνα 112).



Εικόνα 112: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E17**), μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.2.7 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του συμπλόκου {[Pd(2,2´-bpy)(4,4´-bpy)]₂(μterph)}(PF₆)₂ (**E23**)

To φάσμα μάζας του συμπλόκου {[Pd(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E23**) λήφθηκε σε διαλύτη ακετόνη (παράρτημα, Εικόνα Π7). Από το φάσμα φαίνεται η ύπαρξη μίας κύριας κορυφής με m/z = 533,0896 amu, η οποία ταυτίζεται τόσο σε αριθμητική τιμή όσο και σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο [C₅₈H₄₄N₈₀¹⁰⁶Pd₂]²⁺ και αποδίδεται στο διπυρηνικό, διφορτιακό κατιόν {[Pd(2,2'-bpy)(4,4'byy)]₂(μ-terph)}²⁺ (Εικόνα 113).



Εικόνα 113: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του συμπλόκου {[Pd(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μterph)}(PF₆)₂ (**E23**), μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.2.8 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4'-bpy)₂}(PF₆)₄ (**E24**)

Στο φάσμα του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4'-bpy)₂)(PF₆)₄ (**E24**) που μελετήθηκε σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, και το οποίο απεικονίζεται στο παράρτημα (Εικόνα Π8), παρατηρείται η ύπαρξη τριών κορυφών από τις οποίες η κύρια κορυφή έχει λόγο m/z = 505,0996 amu και αντιστοιχεί στον μοριακό τύπο $[C_{84}H_{64}N_{12}^{195}Pt_4]^{4+}$. Η κορυφή με m/z = 505,0996 amu, αποδίδεται στο τετραπυρηνικό, τετραφορτιακό κατιόν ${[Pt(2,2'-bpy)]_4(\mu-bph)_2(\mu-(4,4'-bpy)_2)^{4+}}$ και ταυτίζεται τόσο αριθμητικά όσο σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα με m/z = 505,0982 amu (Εικόνα 114). Η κορυφή με m/z = 722,1222 amu, αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο $[C_{84}H_{64}N_{12}PF_6^{195}Pt_4]^{3+}$ και αποδίδεται στο τετραπυρηνικό, τριφορτιακό κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4'-bpy)₂)³⁺(PF₆), με θεωρητική τιμή m/z = 722,1202. Η κορυφή με m/z = 1155,6665 amu, αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο $[C_{84}H_{64}N_{12}P_2F_{12}^{195}Pt_4]^{2+}$ και τετραπυρηνικό, διφορτιακό κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(µ-bph)₂(µ-(4,4'αποδίδεται στο $bpy_{2}^{2+}(PF_{6})_{2}$, και θεωρητική τιμή m/z = 1155.6627 amu. Ενδιαφέρον είναι πως σε αυτές τις συνθήκες ιονισμού, η αναλογία του τριφορτιακού και του διφορτιακού κατιόντος είναι περίπου 25% η κάθε μία σε σχέση με εκείνη του τετραφορτιακού κατιόντος, ενώ απουσιάζει η κορυφή που να μπορεί να αποδοθεί στο μονοφορτιακό κατιόν{ $[Pt(2,2'-bpy)]_4(\mu-bph)_2(\mu-(4,4'$ $bpy)_{2}^{+}(PF_{6})_{3}$.



Εικόνα 114: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4'-bpy)₂}(PF₆)₄ (**E24**), μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.2.9 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E25**)

To φάσμα του {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E25**) λήφθηκε σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και παρουσιάζεται στην Εικόνα Π9 του παραρτήματος, από το οποίο φαίνεται για μια ακόμη φορά η ύπαρξη τριών κορυφών οι οποίες αντιστοιχούν στους μοριακούς τύπους [C₉₆H₇₂N₁₂¹⁹⁵Pt₄]⁴⁺, [C₉₆H₇₂N₁₂PF₆¹⁹⁵Pt₄]³⁺ και [C₉₆H₇₂N₁₂P₂F₁₂¹⁹⁵Pt₄]²⁺ αντίστοιχα. Από τις παραπάνω κύρια είναι η κορυφή με m/z = 543,3663 amu η οποία αποδίδεται στο τετραπυρηνικό, τετραφορτιακό κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}⁴⁺, και ταυτίζεται τόσο αριθμητικά όσο σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα με m/z = 543,3646 amu (Εικόνα 115). Η κορυφή με m/z = 772,8104 amu βρίσκεται σε περίπου 25% ως προς την κύρια κορυφή και αποδίδεται στο τετραπυρηνικό, τριφορτιακό κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}³⁺(PF₆), με θεωρητική τιμή m/z = 772,8078 amu. Η κορυφή με m/z = 1231,6996 amu αποδίδεται στο τετραπυρηνικό, διφορτιακό κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}²⁺(PF₆)₂, και θεωρητική τιμή με m/z = 1231,6940 amu. Η τελευταία είναι σχεδόν αμελητέα μέσα στο φάσμα όπως φαίνεται και στην Εικόνα Π9 του παραρτήματος.



Εικόνα 115: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E25**), μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.2.10 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E26**)

Η λήψη του φάσματος του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E26**) έγινε σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και φαίνεται στην Εικόνα Π10 του παρατήματος. Για μια φορά ακόμη, παρατηρούνται τρεις κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στους μοριακούς τύπους $[C_{108}H_{80}N_{12}^{195}Pt_4]^{4+}$, $[C_{108}H_{80}N_{12}PF_6^{195}Pt_4]^{3+}$ και $[C_{108}H_{80}N_{12}P_2F_{12}^{195}Pt_4]^{2+}$ αντίστοιχα. Από τις παραπάνω κύρια είναι η κορυφή με m/z = 581,3824 amu, η οποία αποδίδεται στο τετραπυρηνικό, τετραφορτιακό κατιόν { $[Pt(2,2'-bpy)]_4(\mu-bph)_2(\mu-dpbph)_2$ }⁴⁺, και ταυτίζεται τόσο αριθμητικά όσο σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα με m/z = 581,3803 amu (Εικόνα 116). Η κορυφή με m/z = 823,4981 amu βρίσκεται σε περίπου 20% αποδίδεται στο τετραπυρηνικό, τριφορτιακό κατιόν ${[Pt(2,2'-bpy)]_4(\mu-bph)_2$ και dpbph)₂)³⁺(PF₆), με θεωρητική τιμή m/z = 823,4953. Η κορυφή με m/z = 1307,7301 amu και σχεδόν αμελητέα συνεισφορά στο φάσμα, αποδίδεται στο τετραπυρηνικό, διφορτιακό κατιόν { $[Pt(2,2'-bpy)]_4(\mu-bph)_2(\mu-dpbph)_2$ }²⁺(PF₆)₂, με θεωρητική τιμή *m*/*z* = 1307,7253 amu.



Εικόνα 116: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E26**), μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.2.11 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'bpy))₂}(PF₆)₄ (**E27**)

To φάσμα του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E27**) μετρήθηκε σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και φαίνεται στην Εικόνα Π11 του παραρτήματος. Όπως είναι εμφανές και από την εικόνα το φάσμα έχει τρεις κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στους μοριακούς τύπους $[C_{96}H_{72}N_{12}^{195}Pt_4]^{4+}$, $[C_{96}H_{72}N_{12}PF_6^{195}Pt_4]^{3+}$ και $[C_{96}H_{72}N_{12}P_2F_{12}^{195}Pt_4]^{2+}$ αντίστοιχα. Ανάμεσα στις παραπάνω, κύρια είναι η κορυφή είναι αυτή με m/z = 543,3666 amu, η οποία αποδίδεται στο τετραπυρηνικό, τετραφορτιακό κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy)₂)⁴⁺ και ταυτίζεται τόσο σε τιμή όσο και σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα με m/z = 543,3646 amu (Εικόνα 117). Η κορυφή με m/z = 772,4765 amu, αποτελεί περίπου το 40% της κύριας κορυφής και αποδίδεται στο τετραπυρηνικό τριφορτιακό κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂)³⁺(PF₆), και ταυτίζεται τόσο αριθμητικά όσο και σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που φέρει m/z = 772,4737 amu. Τέλος, στο 10% περίπου της κύριας κορυφής εμφανίζεται μία κορυφή με m/z = 1231,6985 amu, η οποία αποδίδεται στο τετραπυρηνικό διφορτιακό κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂)₂²⁺(PF₆)₂, με θεωρητική τιμή m/z = 1231,6940 amu.



Εικόνα 117: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4´-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E27**), μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.2.12 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E28**)

To φάσμα του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E28**) καταγράφηκε σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και ως m/z = 1000 amu, το οποίο παρουσιάζεται στην Εικόνα Π12 (παράρτημα), και στο οποίο φαίνονται δύο κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στους μοριακούς τύπους [C₁₀₈H₈₀N₁₂¹⁹⁵Pt₄]⁴⁺ και [C₁₀₈H₈₀N₁₂PF₆¹⁹⁵Pt₄]³⁺ αντίστοιχα. Η κύρια κορυφή είναι αυτή η οποία έχει m/z = 581,3841 amu, η οποία αποδίδεται στο τετραπυρηνικό, τετραφορτιακό κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂}⁴⁺ που ταυτίζεται τόσο αριθμητικά όσο και σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα για τον παραπάνω μοριακό τύπο, με m/z = 581,3803 amu (Εικόνα 118). Τέλος, υπάρχει άλλη μία κορυφή με m/z = 822,4996 amu, η οποία αποτελεί περίπου το 50% της κύριας κορυφής και αντιστοιχεί στο τετραπυρηνικό, τριφορτιακό κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ)]₄(μ)



Εικόνα 118: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E28**), μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.2.13 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E29**)

To φάσμα του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E29**) καταγράφηκε σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, από όπου προέκυψε και το φάσμα που φαίνεται στην Εικόνα Π13 του παραρτήματος. Από το φάσμα προκύπτουν δύο κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στους μοριακούς τύπους $[C_{120}H_{88}N_{12}^{195}Pt_4]^{4+}$ και $[C_{120}H_{88}N_{12}PF_6^{195}Pt_4]^{3+}$ αντίστοιχα. Από το φάσμα προκύπτει ότι η κύρια κορυφή είναι αυτή η οποία έχει τιμή m/z = 619,3976 amu, και αποδίδεται στο τετραπυρηνικό, τετραφορτιακό κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbph)₂}⁴⁺. Η παραπάνω τιμή ταυτίζεται τόσο αριθμητικά όσο και σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα με τιμή m/z = 619,3959 amu (Εικόνα 119). Τέλος, υπάρχει ακόμα άλλη μία κορυφή στο 60%, η οποία έχει τιμή m/z = 874,1847 amu και αντιστοιχεί στο τετραπυρηνικό κατιόν {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂)⁴⁺(PF₆) με θεωρητική τιμή m/z = 874,1828 amu.



Εικόνα 119: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E29**), μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.2.14 Χαρακτηρισμός με HR-ESI-MS του SCC {[Pd(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4´bpy))₂}(PF₆)₄ (**E30**)

Η λήψη του φάσματος του SCC {[Pd(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E30**) έγινε σε διαλύτη ακετόνη και παρατίθεται στην Εικόνα Π14 του παραρτήματος. Από το φάσμα φαίνεται η ύπαρξη της κύριας κορυφής με m/z = 454,5558 amu που αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο [C₉₆H₇₂N₁₂¹⁰⁶Pd₄]⁴⁺, και αποδίδεται στο τετραπυρηνικό, τετραφορτιακό κατιόν {[Pd(2,2'bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂)⁴⁺. Η κορυφή ταυτίζεται τόσο αριθμητικά όσο και σε ισοτοπική κατανομή με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα για τον παραπάνω μοριακό τύπο με m/z =454,5543 amu (Εικόνα 120).



Εικόνα 120: Μέρος του φάσματος HR-ESI-MS του SCC {[Pd(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4´-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E30**), μαζί με το θεωρητικώς παραγόμενο φάσμα που αντιστοιχεί στην παραπάνω αριθμητική τιμή.

3.2.3 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹Η NMR

3.2.3.1 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-bz) (**E1**)

To φάσμα ¹H NMR του 1,4-βενζυλ-διβορονικού πινακολικού εστέρα σε CDCl₃ (παράρτημα, Εικόνα Π15) εμφανίζει μια απλή κορυφή στα 7,80 ppm η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια του βενζολικού δακτυλίου τα οποία όλα είναι ισοδύναμα μεταξύ τους και μία απλή κορυφή στα 1,34 ppm η οποία αποδίδεται στις ομάδες CH₃ του πινακολικού εστέρα. Στο φάσμα του συμπλόκου (**E1**) σε CD₂Cl₂ η απλή κορυφή που αποδόθηκε στα τέσσερα πρωτόνια του βενζολίου έχει μετατοπιστεί σε υψηλότερα πεδία (Εικόνα 121), δηλαδή στα 6,85 ppm, ενώ ταυτόχρονα έχουν εμφανιστεί οι χαρακτηριστικοί δορυφόροι με σταθερά ³J (¹⁹⁵Pt-¹H) = 39 Hz. Η απλή κορυφή η οποία αποδόθηκε στις CH₃ ομάδες του εστέρα δεν υπάρχει πια. Όσον αφορά το 1,5-COD, από το φάσμα φαίνεται ο υποκαταστάτης να μην είναι συμμετρικός αφού τα πρωτόνια που βρίσκονται στον διπλό δεσμό δεν είναι ισοδύναμα. Οι κορυφές στα 5,68 ppm πιθανόν αφορούν στα H1/H6 του 1,5-COD καθώς είναι σε χαμηλότερα πεδία από τα άλλα πρωτόνια του διπλού δεσμού κατά 1,1 ppm, πιθανόν λόγω αλληλεπίδρασης με το άτομο Cl. Και τα δύο αυτά πρωτόνια εμφανίζουν τους χαρακτηριστικούς δορυφόρους με ³J ¹⁹⁵Pt-¹H = 36 και 65 Hz, αντίστοιχα. Τέλος, στην αλειφατική περιοχή εμφανίζονται τρεις κορυφές οι οποίες αποδίδονται στα πρωτόνια H3, H4, H7 και H8.



Εικόνα 121: Φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-bz) (**E1**), σε διαλύτη CD₂Cl₂ και σε 298K@500MHz.

3.2.3.2 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-bph) (**E2**)

Το φάσμα ¹Η NMR του 4,4΄-δισ(τριμεθυλκασσιτερικού)-*p*-διφαινυλίου σε CDCl₃ (παράρτημα, Εικόνα Π16) εμφανίζει δύο απλές κορυφές, η μία στα 7,58 ppm, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια του *p*-bph τα οποία φαίνεται να είναι όλα ισοδύναμα, και η άλλη στα 0,32 ppm, η οποία οφείλεται στα πρωτόνια της μεθυλομάδας του Sn(CH₃)₃. Επιπλέον, η κορυφή αυτή εμφανίζει και τους τέσσερις χαρακτηριστικούς δορυφόρους που οφείλονται στην spin-spin ³J σύζευξη ^{117/119}Sn-¹H. Το φάσμα ¹H NMR του συμπλόκου (**E2**) σε CDCl₃, η κορυφή στα 0,32 ppm εξαφανίζεται, ενώ η κορυφή που οφείλεται στα πρωτόνια του p-bph έχει μετακινηθεί σε υψηλότερα πεδία, στα 7,27 ppm (Εικόνα 122). Επιπλέον, βλέπουμε καινούριες κορυφές οι οποίες οφείλονται στην παρουσία της μονάδας Pt(COD) η οποία έχει αντικαταστήσει πλέον το Sn(CH₃)₃. Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται η ασυμμετρία του 1,5-COD καθώς τα πρωτόνια που βρίσκονται στον διπλό δεσμό, εμφανίζονται να είναι ανισοδύναμα ανά δύο. Η κορυφή που βρίσκεται σε πιο χαμηλά πεδία, στα 5,81 ppm, αποδίδεται στα πρωτόνια H1/H6, λόγω της εγγύτητας των πρωτονίων αυτών στο ενταγμένο άτομο CI, και πιθανής αλληλεπίδρασής τους με αυτό. Οπότε, το σήμα στα 4,65 ppm μπορεί να αποδοθεί στα πρωτόνια H2/H5 του 1,5-κυκλοοκταδιενίου. Γύρω από την κορυφή στα 4,65 ppm παρατηρείται έντονα η ύπαρξη των χαρακτηριστικών δορυφόρων που οφείλονται στην ³J σύζευξη ¹⁹⁵Pt-¹H με τιμή ³J (¹⁹⁵Pt-¹H) = 75 Hz. Στην κορυφή H1/H6 η ύπαρξη των χαρακτηριστικών δορυφόρων σύζευξης είναι πιο δυσδιάκριτη, με τιμή ³J (¹⁹⁵Pt-¹H) = 32 Hz. Τα σήματα που εμφανίζονται στην αλειφατική περιοχή αποδίδονται στα πρωτόνια Η3, Η4, Η7 και H8.



Εικόνα 122: Φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-bph) (**E2**), σε διαλύτη CDCl₃ και σε 298K@500MHz.

3.2.3.3 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-terph) (**E3**)

Το φάσμα του 4,4 -δις (τριμεθυλκασσιτερικό)- *p*-τριφαινύλιο σε CDCl₃ (παράρτημα, Εικόνα Π17) εμφανίζει δύο σήματα στην αρωματική περιοχή (μία πολλαπλή κορυφή στα 7,62 ppm, και μία απλή κορυφή στα 7,68 ppm) και ένα σήμα στην αλειφατική περιοχή στα 0,34 ppm, το οποίο αποδίδεται στις μεθυλομάδες του Sn(CH₃)₃ και εμφανίζει και τις χαρακτηριστικές κορυφές δορυφόρους οι οποίες οφείλονται στη ²J σύζευξη του Sn (¹¹⁷Sn και ¹¹⁹Sn) με το ¹H. Στο φάσμα του συμπλόκου (E3) σε CDCl₃, είναι ξεκάθαρη η ύπαρξη δύο χαρακτηριστικών διπλών κορυφών που οφείλονται στα πρωτόνια Haa' και Hbb' του p-terph μετατοπισμένα σε υψηλότερα πεδία σε σχέση με το αρχικό σύμπλοκο, στα 7,31 και 7,36 ppm (Εικόνα 123). Επιπλέον, στα 7,57 ppm εμφανίζεται μια απλή κορυφή με ίδια ολοκλήρωση με τις παραπάνω διπλές κορυφές, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια Hcc'. Τέλος, παρατηρείται η απουσία της απλής κορυφής στα 0,34 ppm των μεθυλομάδων του Sn, ενώ η ύπαρξη μίας συστάδας κορυφών η οποία οφείλεται στα πρωτόνια του 1,5-COD. Ακόμη, παρατηρούνται δύο σήματα, στα 5,82 και 4,67 ppm τα οποία αποδίδονται στα πρωτόνια των δύο διπλών δεσμών, με τα πρωτόνια τα οποία είναι σε χαμηλότερα πεδία να είναι αυτά τα οποία έχουν αλληλεπίδραση με το ενταγμένο CI (H1/H6). Και στις δύο αυτές κορυφές παρατηρούνται οι χαρακτηριστικοί δορυφόροι που οφείλονται στην ³J σύζευξη ¹⁹⁵Pt-¹H με τιμή ³J = 32 και 69 Hz αντίστοιχα. Στην αλειφατική περιοχή εμφανίζονται τρία σήματα τα οποία οφείλονται στα πρωτόνια Η3, Η4, Η7 και Η8 του 1,5-κυκλοοκταδιενίου.



Εικόνα 123: Φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-terph) (**E3**), σε διαλύτη CDCl₃ και σε 298K@500MHz.

3.2.3.4 Χαρακτηρισμός με ¹H NMR του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ -quaterph) (E4)

Το φάσμα του 4,4^{···}-τετραφαινυλο-διβορονικός πινακολεστέρας σε CDCl₃ (παράρτημα, Εικόνα Π18) εμφανίζει τρία σήματα στην αρωματική περιοχή, δύο διπλές κορυφές (7,90 και 7,67 ppm) και μία απλή με διπλάσια ολοκλήρωση από αυτές (7,73 ppm), και ένα σήμα στην αλειφατική περιοχή (1,37 ppm) το οποίο αποδίδεται στα πρωτόνια της μεθυλομάδας του πικολινικού εστέρα. Έπειτα, από την αντικατάσταση του B από τον Pt, το φάσμα του συμπλόκου (E4) σε CDCl₃ αλλάζει δραματικά, όσον αφορά τον υποκαταστάτη *p*-quaterph (Εικόνα 124). Παρατηρείται ότι οι δύο κεντρικοί δακτύλιοι του p-quaterph παύουν να είναι ισοδύναμοι με τους δύο ακραίους. Έτσι, τα πρωτόνια που εμφανίζονταν ως μία απλή κορυφή με ολοκλήρωση 8Η σχάζεται σε δύο διπλές κορυφές με ολοκλήρωση 4Η η καθεμία. Συνεπώς, στο φάσμα υπάρχουν 4 διπλές κορυφές στα 7,66, 7,62, 7,39 και 7,32 ppm σε υψηλότερα πεδία σε σχέση με το φάσμα του υποκαταστάτη. Επιπλέον, απουσιάζει η απλή κορυφή στα 1,37 ppm, που οφειλόταν στις μεθυλομάδες του βορονικού εστέρα, ενώ κάνει την εμφάνισή της μια συστάδα κορυφών οι οποίες οφείλονται στον υποκαταστάτη 1,5-COD. Έτσι, παρατηρούνται δύο σήματα στα 5,84 και 4,68 ppm, τα οποία αποδίδονται στα πρωτόνια των διπλών δεσμών του 1,5-κυκλοοκταδιενίου Η1/Η6 και Η2/Η5, αντίστοιχα. Λόγω του χαμηλού σήματος του φάσματος δεν είναι ορατές στην περίπτωση αυτή οι χαρακτηριστικές κορυφές δορυφόροι που οφείλονται στην ³J σύζευξη ¹⁹⁵Pt-¹H, όπως ήταν στα προηγούμενα παρόμοια σύμπλοκα. Τέλος, παρατηρούνται τρία σήματα στην αλειφατική περιοχή τα οποία αποδίδονται στα πρωτόνια H3, H4, H7 και H8 του υποκαταστάτη 1.5-COD.



Εικόνα 124: Φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου [Pt(COD)Cl]₂(μ-quaterph) (**E4**), σε διαλύτη CDCl₃ και σε 298K@500MHz.

3.2.3.5 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-bph) (**E6**)

Συγκρίνοντας το φάσμα ¹H NMR του συμπλόκου (**E2**) με το φάσμα του συμπλόκου (**E6**) σε CD_2Cl_2 παρατηρούμε ότι απουσιάζουν οι κορυφές που οφείλονται στον υποκαταστατή 1,5-COD και η εμφάνιση νέων κορυφών που οφείλονται στον υποκαταστάτη 2,2΄-bpy (Εικόνα 125). Το σύμπλοκο είναι κεντροσυμμετρικό, συνεπώς η απόδοση των κορυφών και ο σχολιασμός τους αφορά στο μισό, δηλαδή σε ένα 2,2΄-bpy και μισό *p*-bph. Είναι εμφανές με την πρώτη ματιά ότι τα σήματα που αφορούν στα πρωτόνια της 2,2΄-bpy είναι περισσότερα από ότι θα αναμενόταν με αποτέλεσμα να εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι δύο πυριδινικοί [Pt(COD)Cl]₂(μ-bph) εμφανίζει δύο διακριτές διπλές κορυφές, οι οποίες αποδίδονται στα πρωτόνια Haa΄ και Hbb΄. Τέλος, η κορυφή στα 8,78 ppm εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές δορυφόρους που οφείλονται στην ³J σύζευξη ¹⁹⁵Pt-¹H με τιμή ³J = 48 Hz. Η απόδοση των συνολικών κορυφών του συμπλόκου (Πίνακας 4) έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY και ¹H-¹H ROESY που λήφθηκαν σε διαλύτη CD₂Cl₂ σε 298K@500 MHz.



Εικόνα 125: Φάσμα του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-bph) (**E6**) σε διαλύτη CD₂Cl₂ και σε 298K@500 MHz.

Πίνακας 4: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-bph) (**E6**), σε διαλύτη CD₂Cl₂.

H6	9,62	H6′	8,78	Haa´	7,45	H4' H5'
H5	7,74	H5′	7,37	Hbb′	7,39	
H4	8,11	H4′	8,11			
H3	8,06	H3′	8,12			H5 H6 CI Ha' Hb' CI

Στα 9,62 και 8,78 ppm παρατηρούνται δύο διπλές κορυφές με ολοκλήρωση 2H, η μία εκ των οποίων φέρει και τους χαρακτηριστικούς δορυφόρους από την ³J σύζευξη ¹⁹⁵Pt-¹H όπως αναφέραμε και παραπάνω, και μπορούν να αποδοθούν στα πρωτόνια H6 και H6΄ της 2,2΄bpy. Η διαφορά Δδ = 0,84 ppm αλλά και η σχετική της θέση ως προς τη σφαίρα ένταξης του Pt(II) μας οδηγούν στην υπόθεση ότι η κορυφή η οποία βρίσκεται σε χαμηλότερα πεδία είναι αυτή που είναι πιο κοντά στο άτομο CI (H6), λόγω της αλληλεπίδρασης CI … H, η οποία οδηγεί σε αποπροστασία του πρωτονίου αυτού.

Έτσι, από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹Η-¹Η COSY (Εικόνα 126) παρατηρείται διασταυρούμενη κορυφή (cross-peak) στα 9,62-7,74 ppm η οποία αντιστοιχεί στη σύζευξη των πρωτονίων H6 και H5. Στη συνέχεια παρατηρείται cross-peak στα 7,74→8,11 ppm, η οποία οφείλεται στην spin-spin αλληλεπίδραση H5/H4 από όπου γίνεται η απόδοση και στο πρωτόνιο H4. Τέλος, η cross-peak που εμφανίζεται στα 8,11-8,06, οδηγεί στην απόδοση της κορυφής του Η3, που σηματοδοτεί και το τέλος του ενός δακτυλίου της 2,2'-bpy. Η μετάβαση στον άλλον δακτύλιο της 2,2'-bpy, γίνεται παρόμοια ξεκινώντας από την κορυφή που βρίσκεται στα 8,78 ppm, η οποία αποδόθηκε στο πρωτόνιο H6' και εμφανίζει cross-peak με την κορυφή στα 7,37 ppm, και οφείλεται στην αλληλεπίδραση της με το πρωτόνιο H5'. Τέλος, η cross-peak στα 7,37→8,11 ppm οδηγεί στην απόδοση της κορυφής H4´, και τέλος η cross-peak 8,11→8,12 που είναι σχεδόν πάνω στη διαγώνιο, οδηγεί στην απόδοση του H3'. Στη συνέχεια, η απόδοση των κορυφών του υποκαταστάτη p-bph, έγινε μέσω της cross-peak στα 7,45→7,39 ppm, που αποδίδεται στα Haa΄ και Hbb΄. Λόγω της εγγύτητας των πρωτονίων Haa΄ στον C που συνδέεται με τον Pt, η κορυφή στα χαμηλότερα πεδία, δηλαδή αυτή στα 7,45 ppm, αποδίδεται στα πρωτόνια Haa', γεγονός που θα επιβεβαιωθεί παρακάτω και από το φάσμα ¹Η-¹Η ROESY.



Εικόνα 126: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹Η-¹Η COSY του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-bph) (**E6**), σε διαλύτη CD₂Cl₂ και σε 298K@500MHz.

Από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹H-¹H ROESY (Εικόνα 127) παρατηρείται ROE σήμα στα 8,78→7,45 το οποίο αποδίδεται στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου του πρωτονίου H6΄ με τα πρωτόνια Haa΄ του υποκαταστάτη *p*-bph. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την διάκριση ανάμεσα στα πρωτόνια H6 και H6΄ καθώς το H6΄ βρίσκεται πάνω από τον φαινυλικό δακτύλιο του *p*-bph και έχει ισχυρή ηλεκτρονιακή προστασία.



Εικόνα 127: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹Η-¹Η ROESY του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-bph) (**E6**), σε διαλύτη CD₂Cl₂ και σε 298K@500MHz.

3.2.3.6 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-terph) (E7)

Σε σύγκριση με το φάσμα ¹H NMR του συμπλόκου (**E3**) σε CDCl₃ παρατηρείται η απουσία των σημάτων που οφείλονται στο 1,5-COD και την μετατόπιση των κορυφών του υποκαταστάτη *p*-terph σε χαμηλότερα πεδία για περίπου 0,1 ppm. Η απόδοση των κορυφών του συμπλόκου έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY και ¹H-¹H ROESY NMR σε CD₂Cl₂ 298K@500 MHz και φαίνεται στον Πίνακας 5. Από το σύνολο των παραπάνω φασμάτων προκύπτει ότι το σύμπλοκο είναι κεντροσυμμετρικό, συνεπώς η απόδοση των σημάτων αφορά μόνο το ένα μεταλλικό κέντρο με σφαίρα ένταξης μία 2,2΄-bpy, μισό *p*-terph (Haa´, Hbb´ και Hcc´) και ένα Cl. Χαρακτηριστικό είναι επίσης στο φάσμα ¹H NMR η ύπαρξη των κορυφών δορυφόρων που οφείλονται στην ³J σύζευξη των ¹⁹⁵Pt-¹H εκατέρωθεν της κορυφής στα 8,80 ppm με τιμή σταθερά σύζευξης ³J = 57 Hz.

Πίνακας 5: Χημικές μετατοπίσεις,	σε ppm,	των πρωτονίων	του συμπλόκου	[Pt(2,2'-bpy)Cl] ₂ (µ-terph)
(Ε7), σε διαλύτη CD ₂ Cl ₂ .				

H6	9,66	H6′	8,80	Haa′	7,53	H4' H5'
H5	7,79	H5′	7,41	Hbb′	7,46	
H4	8,20	H4′	8,17	Hcc′	7,77	$ \begin{array}{c c} H4 & & \\ H5 & H6 & CI & \\ H6 & CI & Ha' & Hb' \\ \end{array} $
H3	8,10	H3′	8,20			

Από το φάσμα ¹H-¹H COSY (Εικόνα 128) του συμπλόκου (Ε7) παρατηρείται μια cross-peak στα 9,66→7,79 που μπορεί να αποδοθεί στην ³J spin σύζευξη μεταξύ των H6 και H5 του δακτυλίου της πυριδίνης. Σημειωτέο, το σήμα που αποδόθηκε στο Η5 στο φάσμα μίας διάστασης, επικαλύπτεται από την κορυφή του Hcc του υποκαταστάτη p-terph. Στη συνέχεια, παρατηρείται μια cross-peak στα 7,79→8,20 που αποδίδεται στη σύζευξη του H5 και του H4. Τέλος, το σήμα που αποδόθηκε στο H4 εμφανίζει cross-peak 8,20→8,10, υποδεικνύοντας έτσι ότι το τελευταίο σήμα (8,10 ppm) ανήκει στο H3. Η απόδοση των κορυφών του άλλου πυριδινικού δακτυλίου γίνεται με τον ίδιο τρόπο ξεκινώντας από το σήμα της διπλής κορυφής στα 8,80 ppm η οποία αποδίδεται στο H6΄ που εμφανίζει cross-peak 8,80→7,41 από όπου προκύπτει και η ταυτοποίηση του H5'. Με τη σειρά του το σήμα του H5' εμφανίζει cross-peak στα 7,41→8,17 που αποδίδεται στο πρωτόνιο H4'. Ωστόσο, η αναμενόμενη cross-peak ανάμεσα στο Η4΄ και στο Η3΄ δεν είναι καθαρά εμφανής γιατί βρίσκεται πολύ κοντά στη διαγώνιο. Έτσι, Η3΄ αποδίδεται από το φάσμα μίας διάστασης ως η εναπομένουσα διπλή κορυφή. Τέλος, όσον αφορά στον υποκαταστάτη p-terph, εμφανίζεται μία cross-peak στα 7,53→7,46 που αποδίδεται στα πρωτόνια Haa΄ και Hbb΄, με το Haa΄ να αποδίδεται στα 7,53 ppm καθώς βρίσκεται πιο κοντά στον C που ενώνεται με το Pt(II). Τέλος, η απλή κορυφή που βρίσκεται στα 7,77 ppm, και δεν εμφανίζει καμία cross-peak, αποδίδεται στα πρωτόνια Hcc'.



Εικόνα 128: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-terph) (**E7**) σε διαλύτη CD₂Cl₂ και σε 298K@500MHz.

Από το φάσμα ¹H-¹H ROESY (Εικόνα 129) παρατηρούμε ένα ROE σήμα ανάμεσα στο πρωτόνιο H6΄ και στο πρωτόνιο Haa΄ του *p*-terph (8,80 \rightarrow 7,53), που υποδεικνύει την εγγύτητα του H6΄ με τον αρωματικό δακτύλιο του *p*-terph. Αυτό έχει ως συνέπεια το H6΄ να

βρίσκεται σε υψηλότερα πεδία σε σχέση με το αντίστοιχο H6 του άλλου πυριδινικού δακτυλίου ($\Delta \delta$ = -0,86 ppm). Από την άλλη, το H6 εμφανίζεται στα 9,66 ppm, σημαντικά μετατοπισμένο σε χαμηλότερα πεδία σε σχέση με την ελεύθερη 2,2'-bpy (8,69 ppm), αντανακλώντας το άθροισμα της αποπροστασίας λόγω της ένταξης του γειτονικού N1 στο Pt(II), και της αποπροστασίας λόγω αλληλεπίδρασης με το ενταγμένο άτομο Cl (Cl --- H6). Αυτός είναι και ο λόγος της έλλειψης συμμετρίας στους δύο δακτυλίους της 2,2'-bpy. Η ασυμμετρία αυτή των δύο δακτυλίων της 2,2'-bpy, εκτείνεται και στα γειτονικά πρωτόνια H5 ($\Delta \delta$ = 0,45), ενώ περιορίζεται συστηματικά όσο απομακρυνόμαστε από τα H6 και H6' προς τα πρωτόνια H3 και H3'. Ακόμη, το ROE σήμα ανάμεσα στα πρωτόνια Hcc' καθώς δεν εμφάνιζε καμία cross-peak στο φάσμα COSY.



Εικόνα 129: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H ROESY του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μterph) (**E7**) σε διαλύτη CD₂Cl₂ και σε 298K@500MHz.

Το φάσμα του συμπλόκου σε DMSO-d₆ (Εικόνα 130) είναι πολύπλοκο σε βαθμό που είναι δύσκολη η πλήρης απόδοση όλων των κορυφών ακόμα και με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων 1H-1H COSY, 1H-1H TOCSY και 1H-1H ROESY. Παρά το γεγονός αυτό αξιοσημείωτη είναι η ύπαρξη δύο κορυφών που μπορούν να αποδοθούν στα πρωτόνια H6 των δύο 2,2΄-διπυριδινών του συμπλόκου (Δδ = 0,28), υποδεικνύοντας ότι οι δύο δακτύλιοι της 2,2'-bpy δεν είναι ισοδύναμοι. Αυτό πιθανόν οφείλεται στην αντικατάσταση μόνο του ενός ενταγμένου CI από ένα μόριο DMSO, και ως εκ τούτου την άρση της συμμετρίας στο διπυρηνικό σύμπλοκο, με αποτέλεσμα την εμφάνιση δύο διακριτών σετ σημάτων πρωτονίων, ένα για κάθε δακτύλιο πυριδίνης της 2,2'-bpy. Υπό αυτές τις συνθήκες, το H6 της 2,2'-bpy αλληλεπιδρά με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες: α) το CI που βρίσκεται ακόμα ενταγμένο στο ένα άτομο Pt και προκαλεί μετατόπιση του H6 σε χαμηλότερα πεδία (9,38 ppm), αποπροστατεύοντάς το περισσότερο και β) το άτομο οξυγόνου του DMSO που βρίσκεται στο άλλο άτομο Pt και προκαλεί μετατόπιση σε ακόμη χαμηλότερα πεδία στα 9,66 ppm. Η υπόθεση ότι μόνο το ένα CI του διπυρηνικού συμπλόκου αντικαθίσταται από ένα μόριο DMSO φαίνεται να είναι παράδοξη, αν και έχουμε και άλλη πειραματική απόδειξη που το επιβεβαιώνει. Το φάσμα μάζας του διπυρηνικού συμπλόκου σε διχλωρομεθάνιο με 1% DMSO



Εικόνα 130: Αρωματική περιοχή του 1Η NMR φάσματος του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-terph) (**Ε7**) σε διαλύτη DMSO-d₆ και σε 298K@500MHz.

Έτσι, το φάσμα HR-ESI-MS του συμπλόκου παρατηρείται μια και μόνο κορυφή (m/z = 1043,1487 amu) η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο [C₄₀H₃₄N₄CISO¹⁹⁵Pt₂]⁺ και αποδίδεται στο μονοφορτιακό κατιόν {[Pt₂(2,2´-bpy)₂(DMSO)CI](μ -terph)}⁺ όπως συζητήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (3.2.2.3).

3.2.3.7 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-bz)}(NO₃)₂ (E9)

Το σύμπλοκο (**E9**) απομονώθηκε έπειτα από την απομάκρυνση των ενταγμένων ατόμου Cl, και το φάσμα ¹H NMR του καταγράφηκε σε DMSO-d₆ σε 298K@400MHz. Η απόδοση των κορυφών φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6) με τις χημικές μετατοπίσεις.

Πίνακας 6: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-bz)}{NO₃}₂ (**E9**) σε DMSO-d₆.



Από το φάσμα (Εικόνα 131) προκύπτει ότι οι δύο δακτύλιοι του υποκαταστάτη 2,2΄-bpy δεν είναι συμμετρικοί με αποτέλεσμα τα σήματα να είναι διπλάσια από τα αναμενόμενα. Έτσι, από το φάσμα παρατηρείται μια κορυφή στα 9,63 ppm η οποία αποδίδεται στο πρωτόνιο H6. Στη συνέχεια, παρατηρείται μία κορυφή με διπλάσια ολοκλήρωση στα 8,83 ppm, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια H3/H3΄. Το ίδιο ισχύει και για τα πρωτόνια H4/H4΄, τα οποία φαίνονται επίσης ισοδύναμα στα 8,49 ppm. Στα 8,03 ppm παρατηρείται μία τριπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H η οποία αποδίδεται στο πρωτόνιο H5. Τέλος, για την 2,2΄-bpy υπάρχουν δύο κορυφές πολύ κοντινές μεταξύ τους στα 7,70 και 7,67 ppm οι οποίες αποδίδονται στα 7,28 ppm.



Εικόνα 131: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹Η NMR του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ -bz)}(NO₃)₂ (**E9**) σε DMSO-d₆ σε 298K@400MHz.

3.2.3.8 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου {[Pt(2,2´-bpy)(MeCN)]₂(μ-bph)}(NO₃)₂ (**E10**)

Το σύμπλοκο (**E10**) προκύπτει έπειτα από την απομάκρυνση του ενταγμένου ατόμου Cl από τον Pt, και το ¹H NMR φάσμα του (Εικόνα 132) καταγράφηκε σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz. Η απόδοση των κορυφών του συμπλόκου έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY και ¹H-¹H TOCSY. Από το φάσμα ¹Η φαίνεται ότι οι δύο δακτύλιοι της 2,2'-bpy δεν είναι ισοδύναμοι. Όπως φαίνεται το σύμπλοκο είναι κεντροσυμμετρικό συνεπώς η απόδοση των κορυφών αφορά τον υποκαταστάτη 2,2'-bpy, και μισό υποκαταστάτη *p*-bph (Haa', Hbb').



Εικόνα 132: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹Η NMR του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ -bph)}(NO₃)₂ (**E10**) σε DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

Πίνακας 7: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ -bph)}(NO₃)₂ (**E10**) σε DMSO-d₆.

H6	9,66	H6′	7,74	Haa´	7,64	H4' H3' H5'
H5	8,05	H5′	7,74	Hbb′	7,60	H3 H6' N Ha Hb
H4	8,52	H4′	8,46			
H3	8,83	H3′	8,83			H6 Ha'Hb' NCCH3 NCCH3

Η απόδοση των κορυφών του συμπλόκου (Πίνακας 7) ξεκινάει από τη διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2Η, που βρίσκεται στα χαμηλότερα πεδία του φάσματος, και η οποία πιθανότατα αποδίδεται στο πρωτόνιο H6. Από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY (Εικόνα 133) παρατηρείται cross-peak στα 9.66-8.05 η οποία οφείλεται στη σύζευξη του πρωτονίου H6 με το πρωτόνιο H5, από όπου προκύπτει και η απόδοση της κορυφής H5. Η τριπλή κορυφή που παρατηρείται στα 8,52 ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο H4, (cross-peak στα 8,05 \rightarrow 8,52), λόγω της σύζευξης με το πρωτόνιο H5. H cross-peak στα 8,52 \rightarrow 8,83 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H στα 8,83 ppm ανήκει στο πρωτόνιο Η3. Όμως, η κορυφή αυτή κρύβει και άλλο πρωτόνιο το οποίο πιθανόν είναι το πρωτόνιο H3΄, που εμφανίζει cross-peak και στα 8,83-8,46. Η τριπλή κορυφή στα 8,46 ppm με ολοκλήρωση 2H, είναι πιθανόν να είναι το πρωτόνιο H4΄. Τέλος, η cross-peak στα 8,46→7,74 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η περίπλοκη κορυφή στα 7,74 ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο H5'. H cross-peak στα 7,64 \rightarrow 7,60 αντιστοιχεί στην σύζευξη των πρωτονίων Haa' και Hbb'. Από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹Η-¹Η TOCSY (Εικόνα Π19) εκτός από τις cross-peaks που αναφέρθηκαν παραπάνω ότι εμφανίζονται στο COSY, παρατηρείται cross-peaks στα 9,66→8,52 και 9,66→8,83 που οφείλονται στην ⁴J και ⁵J spin σύζευξη των πρωτονίων H4 και H3 με το πρωτόνιο H6. Ακόμα, παρατηρούνται cross-peaks στα 8,83-7,74, 8,83-8,05 που οφείλονται στην ⁴J spin σύζευξη των πρωτονίων Η5΄ και Η5 με τα πρωτόνια Η3΄ και Η3 που βρίσκονται στην κορυφή αυτή.



Εικόνα 133: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹Η-¹Η COSY του συμπλόκου {[Pt(2,2´-bpy)(MeCN)]₂(μ-bph)}(NO₃)₂ (**E10**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz.

3.2.3.9 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου {[Pt(2,2´-bpy)(MeCN)]₂(μ-terph)}(NO₃)₂ (E11)

Έπειτα από την απομάκρυνση των ενταγμένων ατόμων CI με AgNO₃, προκύπτει το σύμπλοκο (E11) όπου το φάσμα του ¹Η NMR σε DMSO-d₆ 298K@500 MHz το οποίο φαίνεται παρακάτω, περιέχει μόνο ένα σύνολο κορυφών που αφορά το σύμπλοκο με δύο μόρια DMSO. Από τα φάσματα δύο διαστάσεων ¹Η-¹Η COSY, ¹Η-¹Η TOCSY και ¹Η-¹Η ROESY NMR έγινε και η απόδοση των χημικών μετατοπίσεων των κορυφών που φαίνεται στον πίνακας 8). Το σύμπλοκο είναι κεντροσυμμετρικό, συνεπώς η απόδοση των κορυφών αφορά το ένα μεταλλικό κέντρο Pt, όπου στη σφαίρα ένταξης φέρει μία 2,2΄-bpy, ένα DMSO και μισό *p*-terph (Haa´, Hbb´ και Hcc´).

Πίνακας 8: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ -terph)}(NO₃)₂ (**E11**) σε DMSO-d₆.

H6	9,65	H6′	7,73	Haa´	7,64	H4' H5' H3' H6'
H5	8,05	H5′	7,79	Hbb′	7,61	H3 Ha Hb Hc
H4	8,51	H4′	8,44	Hcc	7,86	
H3	8,82	H3′	8,82			Ha' Hb' Hc' Koong

Η απόδοση των χημικών μετατοπίσεων των κορυφών του συμπλόκου, αρχίζει από μία διπλή κορυφή στα 9,65 ppm με ολοκλήρωση δύο, η οποία αποδίδεται στο πρωτόνιο H6. Από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY NMR σε DMSO-d₆ (Εικόνα 134), παρατηρείται crosspeak στα 9,65→8,05 που αποδίδεται στη σύζευξη των πρωτονίων H6 και H5. Εν συνεχεία, παρατηρείται μια cross-peak στα 8,05→8,51 η οποία οφείλεται στη σύζευξη του πρωτονίου H5 με το πρωτόνιο H4. Τέλος, παρατηρείται η cross-peak στα 8,51→8,82 η οποία οφείλεται στη σύζευξη με το H4 και σε μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση διπλάσια από την κορυφή του H4 στην οποία πιθανόν βρίσκονται ισοδύναμα τα πρωτόνια H3 και H3΄. Για να μεταβούμε στον άλλον πυριδινικό δακτύλιο της 2,2΄-bpy, παρατηρείται άλλη μια cross-peak της κορυφής στα 8,82 με την κορυφή στα 8,44 η οποία κατά συνέπεια είναι και η κορυφή H4΄. Επιπλέον, παρατηρείται cross peak στα 7,79→8,44 η οποία οφείλεται στη σύζευξη της κορυφής H4΄ με την κορυφή H5΄. Όμως, λείπει η cross-peak ανάμεσα στα πρωτόνια H5΄ και H6΄ πιθανόν επειδή είναι πολύ κοντινές. Συνεπώς, η επιβεβαίωση για την απόδοση της κορυφής H6΄ θα γίνει με τη βοήθεια των άλλων φασμάτων δύο διαστάσεων.



Εικόνα 134: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του συμπλόκου {[Pt(2,2´-bpy)(MeCN)]₂(μterph)}(NO₃)₂ (**E11**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz.

Από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹H-¹H TOCSY (Εικόνα 135) επιβεβαιώνονται τα παραπάνω αποτελέσματα που εξήχθησαν από το παραπάνω φάσμα ¹H-¹H COSY. Πιο συγκεκριμένα παρατηρούνται cross-peaks στα 9,65–8,82, 9,65–8,51 και 9,65–8,05 οι οποίες αντικατοπτρίζουν τη σύζευξη του πρωτονίου H6 με τα πρωτόνια H3, H4 και H5 αντίστοιχα, με αποτέλεσμα να αποδεικνύεται η απόδοση των κορυφών στα σωστά πρωτόνια του δακτυλίου αυτού. Επιπλέον, βλέπουμε τρεις cross-peaks στα 8,82–8,44, 8,82–7,79 και 8,82–7,73 οι οποίες υποδεικνύουν τη σύζευξη του πρωτονίου H3΄ με τα πρωτόνια H4΄, H5΄ και H6΄. Επιπλέον, παρατηρείται και κάτι το οποίο δεν ήταν εμφανές στο φάσμα ¹H-¹H COSY, δηλαδή

η cross-peak ανάμεσα στα πρωτόνια H5΄ και H6΄ στα 7,73→7,79 ppm. Συνεπώς, με αυτό τον τρόπο ολοκληρώνεται και η απόδοση των πρωτονίων του δακτυλίου με ΄ της 2,2΄-bpy.



Εικόνα 135: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H TOCSY του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ -terph)}(NO₃)₂ (**E11**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz.

Από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹Η-¹Η ROESY (Εικόνα 136), παρατηρούνται τα σήματα που φαίνονται και στα υπόλοιπα φάσματα, όμως επιπλέον βλέπουμε άλλα δύο ROE σήματα που οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις πρωτονίων που δεν βρίσκονται στον ίδιο δακτύλιο και όπως είναι φυσικό δεν υπάρχουν στα άλλα δύο φάσματα. Έτσι λοιπόν, η ύπαρξη ROE σήματος στα 7,61→7,86 η οποία οφείλεται στην αλληλεπίδραση των πρωτονίων Hbb΄ με τα γειτονικά τους πρωτόνια Hcc΄, από την οποία προκύπτει η απόδοση του σήματος στα 7,86 ppm στα πρωτόνια Hcc΄. Τέλος, παρατηρείται σήμα ROE στα 7,64→7,73 που οφείλεται στην αλληλεπίδραση των πρωτονίων Haa΄ με το πρωτόνιο H6΄.



Εικόνα 136: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H ROESY του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ -terph)}(NO₃)₂ (**E11**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz.

3.2.3.10 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου {Pt(2,2´-bpy)(MeCN)]₂(μquaterph)}(NO₃)₂ (**E12**)

Έπειτα από την απομάκρυνση των ενταγμένων ατόμων CI προκύπτει το σύμπλοκο (E12) το οποίο χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία ¹Η NMR. Η απόδοση των κορυφών του συμπλόκου έγινε με τη βοήθεια του φάσματος δύο διαστάσεων ¹Η-¹Η COSY, το οποίο

λήφθηκε σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz, και φαίνεται στον Πίνακας 9. Από το φάσμα ¹H NMR προκύπτει ότι το σύμπλοκο είναι κεντροσυμμετρικό, οπότε η απόδοση των κορυφών αφορά σε μία μονομεταλλική μονάδα που φέρει έναν υποκαταστάτη 2,2'-bpy, και μισό υποκαταστάτη *p*-quaterph (Haa', Hbb', Hcc' και Hdd').

Πίνακας 9: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου {Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ -quaterph)}(NO₃)₂ (**E15**) σε διαλύτη DMSO-d₆.

H6	9,66	H6′	7,71	Haa′	7,63	H4' H5' H3' H6'
H5	8,04	H5′	7,76	Hbb′	7,63	H3 Ha Hb Hc Hd
H4	8,52	H4′	8,45	Hcc	7,87	
H3	8,83	H3′	8,83	Hdď	7,87	

Η απόδοση των κορυφών ξεκινάει από την κορυφή στα 9,66 ppm, η οποία πιθανόν αποδίδεται στο πρωτόνιο H6, και η οποία εμφανίζει cross-peak στο COSY (Εικόνα 137) στα 9,66 \rightarrow 8,04, λόγω της σύζευξης του πρωτονίου H6 με το πρωτόνιο H5. Η κορυφή αυτή εμφανίζει cross-peak στα 8,04 \rightarrow 8,52 η οποία αποδίδεται στη σύζευξη του πρωτονίου H5 με το πρωτόνιο H4, το οποίο με τη σειρά του εμφανίζει cross-peak στα 8,52 \rightarrow 8,83 με το πρωτόνιο H3. Η κορυφή που αποδίδεται στο πρωτόνιο H3 έχει διπλάσια ολοκλήρωση από τις υπόλοιπες, οπότε αντιστοιχούν και άλλα πρωτόνια στην κορυφή αυτή. Πράγματι, εμφανίζει κι άλλη cross-peak με άλλη μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, στα 8,83 \rightarrow 8,45, η οποία αποδίδεται στο πρωτόνιο H4΄. Το πρωτόνιο H4΄ εμφανίζει cross-peak στα 8,45 \rightarrow 7,76, η οποία αντιστοιχεί στη σύζευξη του πρωτονίου H4΄ με το πρωτόνιο H5΄. Πολύ κοντά στα 7,71 ppm παρατηρείται μια διπλή κορυφή η οποία θα αποδοθεί στο πρωτόνιο H6΄, όμως λόγω εγγύτητας των δύο πρωτονίων η cross-peak επικαλύπτεται από τη διαγώνιο. Όσον αφορά τον υποκαταστάτη *p*-quaterph παρατηρούνται δύο σήματα στα 7,63 και 7,87 ppm, το πρώτο είναι μία απλή κορυφή, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια Haa΄ και Hbb΄, και το δεύτερο μία απλή κορυφή, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια Haa΄ και



Εικόνα 137: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του συμπλόκου {[Pt(2,2´-bpy)(MeCN)]₂(μ -quaterph)}(NO₃)₂ (**E12**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz.

3.2.3.11 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(py)]₂(μ-bph)}(PF₆)₂ (**E13**)

Από το ¹Η NMR φάσμα του συμπλόκου παρατηρείται εύκολα η ένταξη της πυριδίνης στο Pt, καθώς η κορυφή στα 9,05 ppm, που πιθανότατα αφορά στα πρωτόνια pyH2,6, παρουσιάζει

σημαντική μετατόπιση σε χαμηλότερα πεδία (Δδ = 0,47 ppm) σε σύγκριση με την ελεύθερη πυριδίνη. Η απόδοση των χημικών μετατοπίσεων των κορυφών του συμπλόκου (Πίνακας 10) έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY και ¹H-¹H ROESY σε DMSO-d₆ 298K@500 MHz και ξεκίνησε από τη διπλή κορυφή στα 9,05 ppm στο ¹H NMR η οποία έχει ολοκλήρωση τέσσερα και πιθανότατα αποδίδεται στα πρωτόνια pyH26.

H6	7,85	H6′	8,31	Haa´	7,44	H4' H3'
H5	7,81	H5′	7,70	Hbb′	7,33	Н3 И На НЬ И
H4	8,45	H4′	8,45	pyH2,6	9,05	
H3	8,78	H3′	8,74	pyH3,5	7,67	
				pyH4	8,13	H3 H5 H4

Πίνακας 10: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου ${[Pt(2,2'-bpy)(py)]_2(\mu-bph)}(PF_6)_2$ (**E13**) σε διαλύτη DMSO-d₆.

Από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹Η-¹Η COSY (Εικόνα 138) παρατηρείται cross-peak στα 9,05 \rightarrow 7,67 ppm, η οποία αποδίδεται στην ³J σύζευξη των πρωτονίων pyH26 με τα pyH35, και συνεπώς τα πρωτόνια αυτά αποδίδονται στα 7,67 ppm. Ακόμη, παρατηρείται άλλη μία cross-peak στα 7,67→8,13 ppm η οποία οφείλεται στη σύζευξη των πρωτονίων pyH35 με το πρωτόνιο pyH4. Όμως, επειδή δεν μπορεί να εξαχθεί ένα ασφαλές συμπέρασμα για την απόδοση των πρωτονίων των υπόλοιπων υποκαταστατών από το φάσμα ¹H-¹H COSY, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά και τα υπόλοιπα φάσματα, όπως πχ το φάσμα ¹H-¹H ROESY. Από το παραπάνω φάσμα αναμένεται ένα ROE σήμα το οποίο θα αφορά την αλληλεπίδραση μέσω χώρου των πρωτονίων H6 και pyH26. Πράγματι, στα 7,85--9,05 ppm υπάρχει ένα σήμα ROE το οποίο δείχνει την αλληλεπίδραση μέσω χώρου του πρωτονίου ργΗ26 με μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2Η η οποία αποδίδεται στο πρωτόνιο Η6. Με δεδομένο ότι γνωρίζουμε τη χημική μετατόπιση του πρωτονίου αυτού, η απόδοση των κορυφών συνεχίζεται με τη βοήθεια του φάσματος ¹H-¹H COSY, από όπου η cross-peak στα 7,85→7,81 ppm οφείλεται στη σύζευξη του πρωτονίου H6 με το πρωτόνιο H5. Στη συνέχεια, πρωτονίου H5 με το πρωτόνιο H4, το οποίο με τη σειρά του εμφανίζει μία cross-peak στα 8,45→8,78 με το πρωτόνιο H3.



Εικόνα 138: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(py)]₂(μ-bph)}(PF₆)₂ (**E13**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz.

Για να γίνει η απόδοση τόσο του δεύτερου πυριδινικού δακτυλίου όσο και του υποκαταστάτη *p*-bph, είναι σημαντικό να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά οι πληροφορίες που λαμβάνονται από το φάσμα ¹H-¹H ROESY (Εικόνα 139). Συνεπώς, από την ύπαρξη ROE σήματος στα 7,44→9,05 ppm γίνεται απόδοση της διπλής κορυφής με ολοκλήρωση 4H, στα πρωτόνια Haa΄ του *p*-bph. Με τη σειρά τους τα πρωτόνια αυτά εμφανίζουν σήμα ROE στα 7,44→8,31 που αντιστοιχεί σε μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, οπότε αποδίδεται στο πρωτόνιο H6΄. Για τη μέγιστη ακρίβεια, η απόδοση των υπόλοιπων υποκαταστατών ολοκληρώνεται με τη βοήθεια του φάσματος ¹H-¹H COSY όπου η cross-peak στα 7,44→7,33 ppm, οδηγεί στην απόδοση της κορυφής στα 7,33 ppm στα πρωτόνια Hbb΄, και η cross-peak στα 8,31→7,70 ppm στην απόδοση της κορυφής στα 7,70 ppm στο πρωτόνιο H5. Εν συνεχεία, παρατηρείται η cross-peak στα 7,70→8,45 ppm που οφείλεται στην αλληλεπίδραση του πρωτονίου H5 με το πρωτόνιο H4 το οποίο όμως από τις cross-peaks, την ολοκλήρωση (4H) και τη μορφολογία της κορυφής, ταυτίζεται με το πρωτόνιο H4΄. Τέλος, η απόδοση των συνολικών κορυφών του συμπλόκου, ολοκληρώνεται με την κορυφή στα 8,74 ppm, η οποία αποδίδεται στο πρωτόνιο H3΄ λόγω της cross-peak στα 8,74→8,45 ppm.



Εικόνα 139: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H ROESY του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(py)]₂(μ-bph)}(PF₆)₂ (**E13**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz.

Από τα παραπάνω δεδομένα παρατηρείται ότι έπειτα από την αντικατάσταση του DMSO στο σύμπλοκο (**E10**) από την πυριδίνη στο σύμπλοκο (**E13**) το πρωτόνιο H6 έχει μία δραματική μετατόπιση σε υψηλότερα πεδία καθώς από 9,65 ppm που ήταν στο σύμπλοκο (**E10**) φτάνει στα 7,85 ppm (Δδ = 1,8 ppm), που είναι σε υψηλότερα πεδία ακόμα και από τον ελεύθερο υποκαταστάτη (8,69 ppm). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αλλαγή ηλεκτρονιακής πυκνότητας του πρωτονίου αυτού, καθώς από ένα περιβάλλον όπου ήταν ισχυρά αποπροστατευμένο, βρέθηκε σε ένα περιβάλλον όπου είναι υψηλά προστατευμένο από το ηλεκτρονιακό νέφος του καινούριου αρωματικού δακτυλίου της πυριδίνης.

3.2.3.12 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-bph)}(PF₆)₂ (**E14**)

Πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός του παραπάνω συμπλόκου μέσω φασματοσκοπίας ¹Η NMR σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz. Για την απόδοση των κορυφών του συμπλόκου ήταν απαραίτητη και η καταγραφή των φασμάτων δύο διαστάσεων ¹Η-¹Η COSY και ¹Η-¹Η ROESY από όπου προέκυψε και ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 11). Από το φάσμα μίας διάστασης είναι άμεσα εμφανές ότι ο υποκαταστάτης 4,4΄-bpy είναι μονοδοντικά ενταγμένος, καθώς οι κορυφές του είναι εύκολα αντιληπτές λόγο της διαφορετικής ολοκλήρωσης σε σχέση με τον υποκαταστάτη 2,2΄-bpy. Το σύμπλοκο όμως είναι κεντροσυμμετρικό, οπότε η απόδοση των κορυφών αφορά σε ένα μεταλλικό κέντρο με μία 2,2΄-bpy, 4,4΄-bpy και μισό *p*-bph (Haa´, Hbb´).

Πίνακας 11: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm,	των πρωτονίων	του συμπλόκου	{[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-	bpy)] ₂ (µ-
bph)}(PF ₆) ₂ (E14) σε διαλύτη DMSO-d ₆ .				

H6	7,98	H6′	8,31	Haa´	7,48	H4' H5'
H5	7,80	H5′	7,70	Hbbí	7,35	H3 H6' N
H4	8,45	H4′	8,45	(4,4´-bpy)H2,6	9,18	
H3	8,79	H3′	8,75	(4,4´-bpy)H3,5	8,12	H2 H3 H5
				(4,4´-bpy)H2´,6´	8,78	
				(4,4´-bpy)H3´,5´	7,93	

Η απόδοση ξεκινάει από τη διπλή κορυφή στα 9,18 ppm η οποία έχει ολοκλήρωση 4Η και αντιστοιχεί στα πρωτόνια (4,4'-bpy)H2,6. Από το φάσμα COSY (Εικόνα 140) παρατηρείται μία cross-peak στα 9,18→8,12 η οποία αντιστοιχεί στην ³J σύζευξη των πρωτονίων (4,4΄bpy)H2,6 και (4,4 -bpy)H3,5. Για να συνεχιστεί η απόδοση των κορυφών είναι απαραίτητο να ανατρέξουμε για βοήθεια στο φάσμα ROESY (Εικόνα 141). Εκτός από το αναμενόμενο σήμα στα 9,18→8,12, παρατηρούνται άλλα δύο σήματα στα 9,18→7,98 και 9,18→7,48. Το πρώτο αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση των πρωτονίων (4,4'-bpy)H2,6 με μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2Η και το δεύτερο αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση με μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 4H. Από το φάσμα COSY παρατηρείται ότι η κορυφή στα 7,98 ppm έχει crosspeak με μία τριπλή κορυφή με ίδια ολοκλήρωση (7,98-7,80) και η κορυφή στα 7,48 ppm παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι η κορυφή στα 7,48 ppm αποδίδεται στα πρωτόνια Haa΄ και κατ' επέκταση η κορυφή στα 7,35 ppm αποδίδεται στα πρωτόνια Hbb'. Συνδυάζοντας τα παραπάνω καθώς και τη δομή που προτείνεται για αυτού του τύπου τα σύμπλοκα, η κορυφή στα 7,98 ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο H6. Η κορυφή που αποδίδεται στα πρωτόνια Haa', εμφανίζει άλλο ένα σήμα ROE στα 7,48→8,31, η οποία με βάση την προτεινόμενη δομή αλλά και τη φύση της κορυφής στα 8,31 ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο H6΄. Τέλος, ενδιαφέρον προκαλεί ακόμα ένα σήμα ROE το οποίο παρατηρείται στο φάσμα στα 8,12→7,93 και αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου των κορυφών (4,4΄-bpy)H3,5 και (4,4΄-bpy)H3′,5΄.



Εικόνα 140: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ -bph)}(PF₆)₂ (**E14**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz.

Η απόδοση των κορυφών συνεχίζεται μέσω του φάσματος COSY, καθώς φαίνεται μία crosspeak στα 7,98→7,80 η οποία οφείλεται στη σύζευξη του πρωτονίου H6 με το πρωτόνιο H5. Η κορυφή αυτή με τη σειρά της εμφανίζει cross-peak στα 7,80→8,45 η οποία οφείλεται στη σύζευξη του H5 με το H4. Η κορυφή αυτή έχει μεγαλύτερη ολοκλήρωση από τις υπόλοιπες κορυφές της 2,2'-bpy, συνεπώς στην κορυφή αυτή υπάρχουν παραπάνω από ένα πρωτόνια. Πράγματι, παρουσιάζει τέσσερα cross-peaks, ένα αυτό που αναφέρθηκε παραπάνω και άλλα τρία στα 8,45→8,79, 8,45→8,75 με δύο διπλές κορυφές και στα 8,45→7,70 με μία τριπλή κορυφή. Οι πρώτες αποδίδονται στα πρωτόνια Η3 και Η3΄ αντίστοιχα και η άλλη στο πρωτόνιο H5΄. Πράγματι η κορυφή αυτή εμφανίζει cross-peak στα 7,70-8,31 δηλαδή με την κορυφή που παραπάνω αποδόθηκε στο πρωτόνιο Η6΄. Τέλος, έμεινε μία κορυφή στα 8,78 ppm η οποία δεν έχει αποδοθεί μέχρι στιγμής σε κάποιο πρωτόνιο. Η κορυφή αυτή εμφανίζει μία cross-peak στο COSY στα 8,78-7,93, δηλαδή με τα πρωτόνια (4,4'-bpy)H3',5', άρα αποδίδεται στα πρωτόνια (4,4'-bpy)H2',6'. Οι χημικές μετατοπίσεις των κορυφών (4,4'bpy)H2´,6´ και (4,4´-bpy)H3´,5´ είναι πολύ κοντά στις χημικές μετατοπίσεις της ελεύθερης 4,4 - bpy (8,72 και 7,82 ppm), γεγονός που ενισχύει την παραδοχή ότι η πλευρά αυτή δεν έχει ενταχθεί στο μεταλλικό κέντρο.



Εικόνα 141: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹Η-¹Η ROESY του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-byy)]₂(μ-bph)}(PF₆)₂ (**E14**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz.

3.2.3.13 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου {[Pt(2,2´-bpy)(4,4´-bpy)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E17**)

Η απόδοση των κορυφών του συμπλόκου έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY και ¹H-¹H ROESY σε διαλύτη DMSO-d₆, από την οποία προέκυψε και ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 12). Από την πρώτη ματιά από το φάσμα μίας διάστασης παρατηρείται ότι το σύμπλοκο είναι κεντροσυμμετρικό, και ότι η απόδοση των κορυφών αφορά στην μονομεταλλική μονάδα Pt, όπου στη σφαίρα ένταξης περιλαμβάνει μία 2,2'-bpy, μία 4,4'-bpy και μισό *p*-terph (Haa', Hbb', Hcc').

H6	7,97	H6′	8,35	Haa´	7,55	H4' H5'
H5	7,82	H5′	7,74	Hbb´	7,43	НЗ На НЬ Нс
H4	8,46	H4′	8,46	Hcc	7,69	
H3	8,81	H3′	8,76	(4,4´-bpy)H2,6	9,21	$\begin{array}{c} H_{6} \\ H_{2} \\ H_{3} \\ H_{5} \end{array} \qquad $
				(4,4´-bpy)H3,5	8,14	
				(4,4´-bpy)H2´,6´	8,78	H2' H6'
				(4,4´-bpy)H3´,5´	7,94	

Πίνακας 12: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου ${[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]_2(\mu-terph)}(PF_6)_2$ (E17) σε διαλύτη DMSO-d₆.

Η απόδοση των κορυφών του συμπλόκου ξεκινάει από την κορυφή η οποία είναι σε χαμηλότερα πεδία (9,21 ppm) και αποδίδεται στα πρωτόνια (4,4'-bpy)H2,6, και εμφανίζει cross-peak στο φάσμα ¹H-¹H COSY (Εικόνα 142) στα 9,21→8,14 με μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 4H, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια (4,4'-bpy)H3,5. Από το φάσμα COSY δεν μπορούν να ληφθούν παραπάνω πληροφορίες οι οποίες να είναι αξιόπιστες για προχωρήσει η απόδοση των υπόλοιπων κορυφών των υποκαταστατών.



Εικόνα 142: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E21**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz.

Συνεπώς, χρειάζεται να ανατρέξουμε στο φάσμα ¹H-¹H ROESY (Εικόνα 143) για να εντοπιστούν τα πρωτόνια που είναι σε κοντινή απόσταση με τον υποκαταστάτη 4,4΄-bpy. Από το φάσμα παρατηρούνται δύο σήματα ROE στα 9,21 \rightarrow 7,97 και 9,21 \rightarrow 7,55. Το πρώτο σήμα αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου με μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, ενώ το δεύτερο αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου με μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 4H. Έτσι, σύμφωνα με τα παραπάνω και με βάση τη δομή που προβλέπεται για αυτά τα σύμπλοκα, η κορυφή στα 7,97 ppm αποδίδεται στο πρωτόνια εμφανίζουν δύο σήματα ROE στα 7,55 ppm αποδίδεται στο πρωτόνια εμφανίζουν δύο σήματα ROE στα 7,55 με αποδίδεται στα πρωτόνια Haa΄. Τα παραπάνω πρωτόνια εμφανίζουν δύο σήματα ROE στα 7,55 \rightarrow 8,35 και στα 7,55 \rightarrow 7,43, τα οποία αντιστοιχούν σε δύο κορυφές διπλές κορυφές, η μία στα 8,35 ppm με ολοκλήρωση 2H (H6΄) και η δεύτερη με ολοκλήρωση 4H στα 7,43 ppm (Hbb΄). Η κορυφή των πρωτονίων Hbb΄, εμφανίζει σήμα ROE στα 7,43 \rightarrow 7,69 με μία απλή κορυφή με ολοκλήρωση της 4,4΄-bpy είναι το σήμα που εμφανίζεται στα 8,14 \rightarrow 7,94, το οποίο οφείλεται στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου των πρωτονίων (4,4΄-bpy)H3΄,5΄ και (4,4΄-bpy)H3,5.



Εικόνα 143: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H ROESY του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E17**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz.

Aπό το φάσμα ¹H-¹H COSY παρατηρείται cross-peak στα 7,94 \rightarrow 8,78, η οποία αντιστοιχεί στην ³J spin σύζευξη των πρωτονίων (4,4΄-bpy)H3´,5´ με τα πρωτόνια (4,4΄-bpy)H2´,6´. Τα

πρωτόνια αυτά έχουν πολύ μικρή χημική μετατόπιση από τα σήματα των κορυφών των πρωτονίων της ελεύθερης 4,4΄-bpy στον ίδιο διαλύτη ($\Delta \delta_{H2,6} = +0,06$ ppm, $\Delta \delta_{H3,5} = +0,12$ ppm), αλλά όχι μηδαμινή, με αποτέλεσμα να επιβεβαιώνεται η ένταξη στο Pt του άλλου πυριδινικού δακτυλίου. Η απόδοση των υπόλοιπων κορυφών του υποκαταστάτη 2,2΄-bpy ολοκληρώνεται επίσης μέσω του φάσματος COSY εφόσον έχουν αποδοθεί τα πρωτόνια H6 και H6΄. Το πρωτόνιο H6 εμφανίζει cross-peak στα 7,97 \rightarrow 7,82 με το πρωτόνιο H5. Ακόμη, το πρωτόνιο H5 εμφανίζει cross-peak στα 7,82 \rightarrow 8,46, που αντιστοιχεί στη σύζευξη των πρωτονίων H5 και H4. Η κορυφή στα 8,46 ppm που αποδίδεται στο πρωτόνιο H4, έχει ολοκλήρωση 4H όπως φαίνεται στο φάσμα μίας διάστασης, οπότε αντιστοιχούν παραπάνω πρωτόνια σε αυτή την κορυφή. Επιπλέον, εμφανίζει άλλες τρεις cross-peaks στα 8,46 \rightarrow 8,81, 8,46 \rightarrow 8,76 και 8,46 \rightarrow 7,74. Οι δύο πρώτες αντιστοιχούν σε δύο διπλές κορυφές με ολοκλήρωση 2H και πιθανόν αποδίδονται στο πρωτόνιο H5΄. Έτσι, στην κορυφή στα 8,46 ppm εκτός από το πρωτόνιο H4 αποδίδεται και το πρωτόνιο H4΄. Τέλος, η cross-peak στα 8,35 \rightarrow 7,74, επιβεβαιώνει την παραπάνω απόδοση του πρωτονίου H5΄ στα 7,74 ppm.

3.2.3.14 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου [Pd(COD)Cl]₂(μ-bph) (**E20**)

Από το φάσμα του υποκαταστάτη 4,4'-δισ(τριμεθυλκασσιτερικού)-ρ-διφαινυλίου σε CDCl₃ (παράρτημα, Εικόνα Π16), παρατηρούνται δύο απλές κορυφές, μία, σχετικά ευρεία, στην αρωματική περιοχή (7,58 ppm), η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια του p-bph και μία στην αλειφατική περιοχή (0,32 ppm) που αποδίδεται στις ομάδες -CH₃ του Sn. Στο φάσμα του διπυρηνικού συμπλόκου (E20) (Εικόνα 144), όπου το p-bph γεφυρώνει τα δύο κέντρα Pd(II) με τον σχηματισμό δεσμού Pd-C, παρατηρείται πως η κορυφή στα 0,32 ppm που αντιστοιχεί στις μεθυλομάδες του Sn, έχει εξαφανιστεί. Αυτό σημαίνει ότι στη θέση του Sn έχει συνδεθεί πλέον το Pd(II) με το p-bph. Στην αρωματική περιοχή υπάρχουν πλέον δύο νέες διπλές κορυφές (7,51 ppm και 7,40 ppm), υποδεικνύοντας ότι τα πρωτόνια του p-bph είναι πλέον ανισοδύναμα. Ακόμα, παρατηρείται μία νέα συστάδα κορυφών (δύο στην αρωματική και τρεις στην αλειφατική περιοχή), η οποία οφείλεται στον υποκαταστάτη 1,5-COD. Ο υποκαταστάτης αυτός φαίνεται να μην είναι συμμετρικός, αφού παρατηρούνται πρώτα από όλα δύο κορυφές στην αρωματική περιοχή, οι οποίες αποδίδονται στα πρωτόνια H1/H6 (6,41 ppm) και στα H2/H5 (6,07 ppm), χωρίς να μπορούν να διακριθούν. Είναι πιθανόν η ύπαρξη του ατόμου Cl επηρεάζει τα πρωτόνια που είναι σε κοντινή απόσταση (Η1/Η6) με αποτέλεσμα να αποπροστατεύονται περισσότερο και να μετατοπίζονται σε χαμηλότερα πεδία σε σχέση με τα H2/H5. Τέλος, τα σήματα που εμφανίζονται στην αλειφατική περιοχή (2,35 ppm, 2,09 ppm και 1,97 ppm) αποδίδονται στα πρωτόνια H3, H4, H7 και H8.



Εικόνα 144: Φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου [Pd(COD)Cl]₂(μ-bph) (**E20**), σε διαλύτη CDCl₃ και σε 298K@500MHz.

3.2.3.15 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου [Pd(TMEDA)I]₂(μ-terph) (**E21**)

Το φάσμα του υποκαταστάτη 4,4΄΄-διιοδο-*p*-τριφαινύλιο σε CD₂Cl₂ εμφανίζει τρία σήματα, δύο διπλές κορυφές στα 7,80 και 7,40 ppm και μία απλή κορυφή στα 7,66 ppm, οι οποίες αποδίδονται στα πρωτόνια Haa΄, Hcc΄ και Hbb΄, αντίστοιχα (παράρτημα, Εικόνα Π20). Στο φάσμα του συμπλόκου (**E21**) (Εικόνα 145) όλες οι κορυφές έχουν μετακινηθεί σε υψηλότερα πεδία έπειτα από την αντικατάσταση του Ι από το Pd (7,59, 7,31 και 7,24 ppm) και με την κορυφή που αποδίδεται στα πρωτόνια Haa΄ να εμφανίζει τη μεγαλύτερη μετατόπιση (0,5 ppm), κάτι που είναι αναμενόμενο, εφόσον επηρεάζεται άμεσα από την ένταξη του C του *p*-terph στο Pd. Από την άλλη ο υποκαταστάτης TMEDA, κατά την ένταξή του στο Pd(II), χάνει τη συμμετρία που είχε στην ελεύθερη μορφή του, δίνοντας διπλά σήματα για τις μεθυλομάδες, αλλά και τις -CH₂ ομάδες. Αυτό πιθανόν οφείλεται είτε στην αλληλεπίδραση των πρωτονίων των δύο μεθυλομάδων με το Ι, είτε στην ασύμμετρη *trans*- επίδραση των δεσμών Pd-I και Pd-C, στους δεσμούς Pd-N με την TMEDA.



Εικόνα 145: Φάσμα ¹Η NMR του συμπλόκου [Pd(TMEDA)I]₂(μ-terph) (**E21**), σε διαλύτη CDCI₃ και σε 298K@500MHz.

Πίνακας 13: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου [Pd(TMEDA)I]₂(μ-terph) (**E21**), σε διαλύτη CDCI₃.



3.2.3.16 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου [Pd(2,2´-bpy)I]₂(μ-terph) (**E22**)

Το ¹Η NMR φάσμα του συμπλόκου (**E22**) λήφθηκε σε διαλύτη CD₃CN και σε 298K@500MHz, όπως επίσης και τα φάσματα δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY και ¹H-¹H ROESY. Λόγω χαμηλής διαλυτότητας του συμπλόκου, τα φάσματα λήφθηκαν με καταστολή του σήματος του διαλύτη CD₃CN. Από την πρώτη ματιά του φάσματος μίας διάστασης, είναι εμφανές ότι, όπως και στα σύμπλοκα του Pt(II), οι δύο δακτύλιοι της 2,2΄-bpy δεν είναι συμμετρικοί μεταξύ τους. Η απόδοση των κορυφών (Πίνακας 14) θα ξεκινήσει με την παραδοχή ότι η διπλή κορυφή και ολοκλήρωση 2H, που είναι στα χαμηλότερα πεδία του φάσματος είναι αυτή που αποδίδεται στο πρωτόνιο H6.

Πίνακας 14: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου [Pd(2,2'-bpy)I]₂(μ-terph) (**E22**), σε διαλύτη CDCI₃.

H6	9,13	H6′	8,07	Haa´	7,46	H4' H5'
H5	7,71	H5′	7,44	Hbbí	7,42	H3 H6' Ha Hb Hc N
H4	8,17	H4′	8,12	Hcc′	7,74	
H3	8,31	H3′	8,31			Ha'Hb'Hc'

Έτσι, από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹Η-¹Η COSY (Εικόνα 146) παρατηρείται μία διασταυρούμενη κορυφή (cross-peak) στα 9,13→7,71 η οποία οφείλεται στη spin-spin σύζευξη των πρωτονίων H6 και H5. Εν συνεχεία, παρατηρείται cross-peak στα 7,71→8,17 η οποία οφείλεται στη σύζευξη των πρωτονίων Η5 και Η4, από όπου προκύπτει η απόδοση της κορυφής για το H4. Τέλος, η ύπαρξη cross-peak στα 8,17→8,31 ppm, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κορυφή με ολοκλήρωση 4Η στα 8,31 ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο H3, και πιθανότατα και στο πρωτόνιο H3[′]. Η μετάβαση στον άλλον δακτύλιο της 2,2[′]-bpy γίνεται ξεκινώντας από την διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, η οποία βρίσκεται στα 8,07 ppm και οφείλεται στο πρωτόνιο H6'. Από την ύπαρξη cross-peak στα 8,07→7,44, γίνεται και η απόδοση της κορυφής Η5΄, η οποία δεν είναι εμφανής στο φάσμα μίας διάστασης, καθώς επικαλύπτεται από τις δύο κορυφές που είναι στα 7,46 και 7,42 ppm. Η κορυφή αυτή εμφανίζει επιπλέον cross-peak στα 7,44→8,12, που αντιστοιχεί στη σύζευξη των πρωτονίων H5' και H4', με αποτέλεσμα να γίνεται η απόδοση και της κορυφής για το H4'. Τέλος, η crosspeak στα 8,12-8,31, επιβεβαιώνει την παραπάνω εκδοχή, ότι η κορυφή στα 8,31 ppm εκτός οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι παραπάνω κορυφές μπορούν αν αποδοθούν στα πρωτόνια Haa' και Hbb' αντίστοιχα.



Εικόνα 146: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του συμπλόκου [Pd(2,2'-bpy)I]₂(μ-terph) (**E22**), σε διαλύτη CD₃CN και σε 298K@500MHz.

Από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹Η-¹Η ROESY (Εικόνα 147) εκτός από την ύπαρξη των σημάτων που εμφανίζονται και στο COSY, παρατηρείται ROE σήμα στα 7,74→7,42 το οποίο αποδίδεται στην εγγύτητα στο χώρο που έχουν τα πρωτόνια Hbb' και Hcc' και οδηγούν στην απόδοση της απλής κορυφής στα 7,74 ppm στα πρωτόνια Hcc' και η κορυφή στα 7,42 ppm αντιστοιχεί στα πρωτόνια Hbb'. Επιπλέον, το ROE σήμα στα 8,07→7,46, επιβεβαιώνει την αρχική υπόθεση ότι η κορυφή στα 8,07 αποδίδεται στο πρωτόνιο H6' και δίνει την

πληροφορία πως οι δύο υποκαταστάτες (2,2'-bpy και *p*-terph) πιθανόν έχουν κάθετο προσανατολισμό μεταξύ τους.



Εικόνα 147: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H ROESY του συμπλόκου [Pd(2,2´-bpy)I]₂(μ-terph) (**E22**), σε διαλύτη CD₃CN και σε 298K@500MHz.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σχολιαστεί η σημαντική διαφορά $\Delta \delta = 1,06$ ppm που παρατηρείται ανάμεσα στα πρωτόνια H6 και H6' του δακτυλίου της 2,2'-bpy. Η διαφορά αυτή είναι πολύ μεγάλη για τα συνήθως όμοια H6 και H6', και μας παρέχει πληροφορίες για τη σχετική θέση των δύο αυτών πρωτονίων ως προς το *p*-terph. Από την άλλη μεριά το H6 αλληλεπιδρά με το I που είναι ενταγμένο στο Pd και αποπροστατεύεται ισχυρά, ενώ η εγγύτητα του πρωτονίου H6' πάνω από τον δακτύλιο του *p*-terph (όπως φαίνεται και από το φάσμα ROESY), δημιουργεί ένα ισχυρό περιβάλλον προστασίας στο πρωτόνιο αυτό με αποτέλεσμα να μετατοπίζεται σε υψηλότερα πεδία ακόμα και από την τιμή του ελεύθερου υποκαταστάτη (8,68 ppm). Κάνοντας μία σύγκριση με το σύμπλοκο (**E7**) το οποίο έχει τους ίδιους υποκαταστάτες, με διαφορετικό μέταλλο και αλογόνο (Pt(II) και CI), παρατηρείται ότι σο σύμπλοκο (**E7**) (0,86 ppm). Τέλος, σε σύγκριση με το πρόδρομο σύμπλοκο με τον υποκαταστάτη TMEDA (**E21**), παρατηρείται ότι τα πρωτόνια του υποκαταστάτη *p*-terph έχουν μια μετακίνηση σε χαμηλότερα πεδία κατά 0,10 ppm, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στη φύση του πιο ογκώδους υποκαταστάτη της 2,2'-bpy.

3.2.3.17 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του συμπλόκου {[Pd(2,2´-bpy)(4,4´-bpy)]₂(μterph)}(PF₆)₂ (**E23**)

Ο χαρακτηρισμός το συμπλόκου έγινε με το φάσμα ¹Η NMR μίας διάστασης και η απόδοση των κορυφών έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων, ¹Η-¹Η COSY, ¹Η-¹Η TOCSY και ¹Η-¹Η ROESY σε διαλύτη ακετόνη-d₆ σε 298K@500MHz, Πίνακας 15). Από το φάσμα ¹Η φαίνεται ότι ο υποκαταστάτης 2,2΄-bpy δεν είναι συμμετρικός όπως επίσης και ο υποκαταστάτης 4,4΄-bpy. Το σύμπλοκο όμως είναι κεντροσυμμετρικό, συνεπώς η απόδοση των κορυφών αφορά σε ένα μεταλλικό κέντρο όπου η σφαίρα ένταξής του περιλαμβάνει μία 2,2΄-bpy, μία 4,4΄-bpy και μισό *ρ*-terph (Haa΄, Hbb΄ και Hcc΄).
H6	7,90	H6′	8,18	Haa´	7,70	H4' H5'
H5	7,76	H5′	7,73	Hbb´	7,45	
H4	8,42	H4′	8,42	Hcc´	7,66	
H3	8,74	H3′	8,74	(4,4´-bpy)H2,6	9,39	H5 H6 N Ha' Hb' Hc' N
				(4,4´-bpy)H3,5	8,28	нз нь
				(4,4´-bpy)H2´,6´	8,78	H3' H5'
				(4,4´-bpy)H3´5´	7,85	H2" H6"

Πίνακας 15: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του συμπλόκου {[Pd(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E23**) σε διαλύτη ακετόνη-d₆.

Η απόδοση των κορυφών του συμπλόκου ξεκινάει από τη διπλή κορυφή στα 9,39 ppm. Η κορυφή αυτή θα μπορούσε να είναι μόνο κάποιο πρωτόνιο H6, είτε της 2,2΄, είτε της 4,4΄ bpy, καθώς είναι σε αρκετά χαμηλά πεδία, που υποδηλώνει ένταξη του γειτονικού ατόμου (N) στο μέταλλο. Από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY (Εικόνα 148) φαίνεται ότι η παραπάνω κορυφή εμφανίζει cross-peak στα 9,39→8,28, η οποία αντιστοιχεί σε μία διπλή κορυφή με την ίδια ολοκλήρωση. Τα παραπάνω στοιχεία σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η κορυφή στα 8,28 ppm δεν εμφανίζει άλλη cross-peak, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι εκείνη στα 9,39 ppm αποδίδεται στα πρωτόνια (4,4΄-bpy)H2,6και κατά συνέπεια η άλλη στα 8,28 ppm στα πρωτόνια (4,4΄-bpy)H3,5.



Εικόνα 148: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του συμπλόκου {[Pd(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ -terph)}(PF₆)₂ (**E23**) σε διαλύτη ακετόνη-d₆ σε 298K@500 MHz.

Οι πληροφορίες που μπορούν να ληφθούν μόνο από το φάσμα αυτό δεν είναι αρκετές για να μεταβούμε στην απόδοση των επόμενων υποκαταστατών. Συνεπώς, οι πληροφορίες που αντλήθηκαν από το φάσμα δύο διαστάσεων ROESY (Εικόνα 149), ήταν αυτές που έδωσαν λύση στο παραπάνω πρόβλημα. Από το φάσμα ROESY παρατηρείται ένα σήμα ROE στα 9,39→7,70 ppm και στα 9,39→7,90 ppm. Η διπλή κορυφή που βρίσκεται στα 7,70 ppm έχει ολοκλήρωση τέσσερα, ενώ η τετραπλή στα 7,90 ppm ολοκλήρωση 4H. Αν λάβουμε υπόψιν τη δομή που προτείνεται κατά το σχηματισμό του συμπλόκου, τότε αναμένεται τα πρωτόνια (4,4´-bpy)H2,6 να έχουν ROE σήμα με τα πρωτόνια (2,2´-bpy)H6 και Haa´. Δεδομένου της ολοκλήρωσης των κορυφών που αναφέρθηκαν παραπάνω, συμπεραίνεται ότι η κορυφή στα 7,70 ppm αποδίδεται στα πρωτόνια Haa´ και η κορυφή στα 7,90 ppm στο πρωτόνιο H6. Για να γίνει η απόδοση των υπόλοιπων πρωτονίων των παραπάνω συμπλόκων είναι απαραίτητη

η επιστροφή στο φάσμα COSY. Έτσι, από το φάσμα COSY παρατηρείται cross-peak στα 7,70→7,45, η οποία οδηγεί στην απόδοση της κορυφής στα 7,45 ppm στα πρωτόνια Hbb΄. Προκειμένου να ολοκληρωθεί η απόδοση των κορυφών του *p*-terph, θα γίνει ακόμα μία φορά η μετάβαση στο φάσμα ROESY όπου το σήμα ROE στα 7,45 →7,66 οδηγεί στην απόδοση και των πρωτονίων Hcc΄ στην απλή κορυφή στα 7,66 ppm. Ακόμα, παρατηρείται ένα ακόμα σημαντικό ROE σήμα στα 7,70→8,18, που αφορά στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου της κορυφής των Haa΄, με μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, η οποία μπορεί με βεβαιότητα να αποδοθεί στο πρωτόνιο H6΄.



Εικόνα 149: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H ROESY του συμπλόκου {[Pd(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ -terph)}(PF₆)₂ (**E23**) σε διαλύτη ακετόνη-d₆ σε 298K@500 MHz.

Η cross-peak στο φάσμα COSY στα 7,90→7,76 οφείλεται στη σύζευξη του πρωτονίου H6 με το πρωτόνιο H5, συνεπώς η κορυφή που βρίσκεται στα 7,76 αποδίδεται στο πρωτόνιο H5. Στη συνέχεια, η cross-peak στα 7,76→8,42, οδηγεί στην απόδοση του πρωτονίου H4 στην πολλαπλή κορυφή που βρίσκεται στα 8,42 ppm. Η κορυφή αυτή εμφανίζει επίσης cross-peak στα 8,42→8,74 όπου αποδίδεται στο πρωτόνιο H3. Η μετάβαση στον άλλον δακτύλιο γίνεται με βάση την πληροφορία που αντλήσαμε από το φάσμα ROESY για το πρωτόνιο H6΄, το οποίο εμφανίζει cross-peak στα 8,18→7,73 με την κορυφή H5΄. Με τη σειρά της αυτή εμφανίζει cross-peak με την πολλαπλή κορυφή με ολοκλήρωση τέσσερα στα 8,42 η οποία παραπάνω αποδόθηκε στο πρωτόνιο H4, και κατά συνέπεια εκεί συντονίζονται και τα πρωτόνια H4΄. Τα πρωτόνια H3΄, σύμφωνα με την cross-peak που αναφέρθηκε παραπάνω στα 8,42→8,74, αποδίδονται και αυτά στην κορυφή στα 8,74 ppm. Το φάσμα δύο διαστάσεων TOCSY χρησιμοποιήθηκε συνεργιστικά με τα παραπάνω φάσματα για να επιβεβαιώσει και να διαψεύσει τις υποθέσεις που έγιναν κατά την απόδοση (παράρτημα, Εικόνα Π21).

Μένουν όμως ακόμα δύο κορυφές στα 8,78 και 7,85 ppm, οι οποίες είναι αρκετά ευρείες, οπότε δεν είναι ξεκάθαρη και η σχάση τους και κατά συνέπεια η πολλαπλότητά τους, με ολοκλήρωση 4H. Οι μόνες κορυφές που δεν έχουν αποδοθεί από το σύμπλοκο είναι οι (4,4΄bpy)H2΄,6΄ και (4,4΄-bpy)H3΄,5΄. Επιπλέον, εμφανίζουν cross-peak μεταξύ τους στα φάσματα COSY και TOCSY, και ROE σήμα στο φάσμα ROESY. Όμως, δεν εμφανίζουν κάποιο άλλο σήμα ROE όπως θα αναμενόταν π.χ. με το πρωτόνιο (4,4΄-bpy)H3,5 (βλ. σύμπλοκο (**E14**)). Οι λόγοι για να είναι ευρεία μια κορυφή στο NMR είναι τρεις [169]: α) η ανομοιογένεια του μαγνητικού πεδίου, β) τα φαινόμενα χημικής ανταλλαγής των πρωτονίων που μελετώνται και γ) η παρεμποδισμένη κίνηση των μορίων. Τέλος, οι χημικές μετατοπίσεις των παραπάνω κορυφών είναι πολύ κοντά στις χημικές μετατοπίσεις της ελεύθερης 4,4΄-bpy (8,72 και 7,82 ppm). Ο συνδυασμός όλων των παραπάνω πληροφοριών, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι παραπάνω κορυφές είναι οι (4,4´-bpy)H2´,6´ (8,78 ppm) και (4,4´-bpy)H3´,5´ (7,85 ppm).

3.2.3.18 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4'-bpy)₂}(PF₆)₄ (**E24**)

Από το ¹Η NMR φάσμα του SCC παρατηρούμε ότι είναι κεντροσυμμετρικό, οπότε η απόδοση των κορυφών του SCC αφορούν σε ένα μεταλλικό κέντρο Pt(II) που φέρει στη σφαίρα ένταξής του μία 2,2΄-bpy, μισό υποκαταστάτη *p*-bph (Haa´ και Hbb´) και μισό υποκαταστάτη 4,4´-bpy (H2,6 και H3,5). Η απόδοση των κορυφών του SCC έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY, ¹H-¹H TOCSY και ¹H-¹H ROESY, από όπου προέκυψε και ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 16). Η απόδοση των κορυφών του φάσματος ξεκινάει από την διπλή κορυφή στα 9,28 ppm, με ολοκλήρωση 4H, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια (4,4´-bpy)H2,6. Εάν γίνει σύγκριση ανάμεσα στο φάσμα του SCC αυτού και στο φάσμα του συμπλόκου (**E14**), παρατηρείται ότι απουσιάζουν οι κορυφές που οφείλονται στα πρωτόνια (4,4´-bpy)H2′,6΄ και (4,4´-bpy)H3′,5΄, καθώς επίσης και μία ελάχιστη μετατόπιση σε χαμηλότερα πεδία της τάξεως μετατόπιση παρατηρήθηκε και στο πρωτόνιο H6, το οποίο επηρεάζεται άμεσα από την ένταξη της νέας διπυρηνικής μονάδας στο διπυρηνικό σύμπλοκο (**E14**) «πι» σχήματος.

Πίνακας 16: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E24**) σε διαλύτη DMSO-d₆.

H6	7,87	H6′	8,31	Haa´	7,50	H3 H6' H3 H6' N Ha Hb
H5	7,80	H5′	7,73	Hbb′	7,35	H4 H
H4	8,48	H4′	8,48	(4,4´-bpy)H2,6	9,28	
H3	8,82	H3′	8,78	(4,4´-bpy)H3,5	8,22	

Από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY (Εικόνα 150) παρατηρείται η ύπαρξη crosspeak στα 9,28→8,22 με μία επίσης διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, η οποία πιθανόν αποδίδεται στα πρωτόνια (4,4´-bpy)H3,5. Η μετάβαση από τον έναν υποκαταστάτη στον άλλον γίνεται με τη βοήθεια του φάσματος ¹H-¹H ROESY (Εικόνα 151) από το οποίο παρατηρούνται ROE σήματα στα 9,28→8,22, 9,28→7,87 και 9,28→7,50. Το πρώτο οφείλεται στην αλληλεπίδραση των πρωτονίων (4,4´-bpy)H3,5 και (4,4´-bpy)H2,6. Το δεύτερο σήμα οφείλεται στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου με μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, ενώ το τρίτο σήμα (9,28→7,50) στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου με μία τετραπλή κορυφή με ολοκλήρωση 4H. Εάν υποθέσουμε ότι η γεωμετρία του SCC είναι αυτή που προτείνεται παραπάνω και σε συνδυασμό με τη φύση των κορυφών και την ολοκλήρωση τους, προτείνεται ότι η κορυφή στα 7,87 ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο H6, ενώ η κορυφή στα 7,50 ppm αποδίδεται στα πρωτόνια Haa΄.



Εικόνα 150: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4´-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E24**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

Ακόμη, παρατηρείται ROE σήμα στα 7,50→8,31, όπου αντιστοιχεί σε μία επίσης διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2Η, η οποία πιθανολογείται ότι αποδίδεται στο πρωτόνιο Η6΄. Η απόδοση των κορυφών συνεχίζεται με τη βοήθεια του φάσματος ¹Η-¹Η COSY και από την cross-peak στα 8,31→7,73 η οποία αποδίδεται στη σύζευξη των πρωτονίων H6΄ και H5΄. Στη συνέχεια, παρατηρείται cross-peak στα 7,73-8,48, όπου φαίνεται η κορυφή Η5΄, να εμφανίζει σύζευξη με μία πολλαπλή κορυφή με ολοκλήρωση 4Η, η οποία πιθανότατα αποδίδεται στα πρωτόνια H4/H4΄. Τέλος, η κορυφή αυτή εμφανίζει δύο cross-peaks στα 8,81→8,48 και στα 8,78→8,48, που αντιστοιχούν σε δύο διπλές κορυφές με ολοκλήρωση 2Η, οι οποίες αντιστοιχούν στα πρωτόνια H3 και H3'. Από το φάσμα ¹H-¹H TOCSY γίνεται η διάκριση ανάμεσα τα παραπάνω πρωτόνια, με αποτέλεσμα στα 8,82 ppm να αποδίδεται το πρωτόνιο H3 και στα 8,78 ppm στο πρωτόνιο H3΄ (παράρτημα, Εικόνα Π22). Τα πρωτόνια H4/H4΄, εκτός από τις cross-peaks που αναφέρθηκαν παραπάνω, εμφανίζουν cross-peak και στα 8,48-7,80, με μία τριπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2Η, το οποίο αποδίδεται στο πρωτόνιο H5. Στη συνέχεια, παρατηρείται μια cross-peak στα 7,80-7,87, η οποία είναι αμφισβητήσιμη, καθώς βρίσκεται πάνω στη διαγώνιο, όμως το ROE σήμα στα 7,87→9,28 που αναφέρθηκε παραπάνω επιβεβαιώνει την απόδοση της κορυφής στα 7,87 ppm στο πρωτόνιο H6. Τέλος, και στα τρία φάσματα, παρατηρείται σήμα (είτε ROE είτε cross-peak) στα 7,50→7,35 η οποία αντιστοιχεί στη σύζευξη των πρωτονίων Haa' και Hbb', με αποτέλεσμα τα πρωτόνια Hbb' να αποδίδονται στα 7,35 ppm.



Εικόνα 151: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H ROESY του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4´-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E24**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

3.2.3.19 Χαρακτηρισμός με ¹H NMR του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E25**)

Ο χαρακτηρισμός και η απόδοση των κορυφών του SCC (Πίνακας 17) έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων μίας και δύο διαστάσεων ¹Η NMR, ¹Η-¹Η COSY, ¹Η-¹Η TOCSY και ¹Η-¹Η ROESY, σε διαλύτη DMSO-d₆ και 298K@500 MHz. Από το φάσμα μίας διάστασης είναι φαίνεται ότι πρόκειται για συμμετρικό SCC, αφού οι κορυφές που απεικονίζονται στο φάσμα είναι μόνο δώδεκα, και πιο συγκεκριμένα για κεντροσυμμετρικό. Συνεπώς, η απόδοση αφορά μία μονάδα Pt, με σφαίρα ένταξης έναν υποκαταστάτη 2,2΄-bpy, μισό dpbz (H2,6, H3,5, Haba'b') και μισό *p*-bph (Haa' και Hbb'), και παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 17). Η απόδοση των κορυφών αρχίζει από την κορυφή στα 9,11 ppm η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια (dpbz)H2,6.

H6	8,00	H6′	8,36	Haa´	7,51	H4' H5' H3 H6' H3 N Ha Hb
H5	7,81	H5′	7,74	Hbb′	7,38	$\begin{array}{c c} H4 \\ H5 \\ H6 \\ H6 \\ H6 \\ H3 \end{array}$
H4	8,48	H4′	8,48	(dpbz)H2,6	9,11	Ha Hb Hb'
H3	8,81	H3′	8,78	(dpbz)H3,5	8,10	
				(dpbz)Hab	8,11	

Πίνακας	17:	Χημικές	μετατοπίσεις,	σε	ppm,	των	πρωτονίων	του	SCC	{[Pt(2,2'-bpy)] ₄ (µ-bph) ₂ (µ-
dpbz) ₂ }(F	PF 6)4	(E25) σε	διαλύτη DMSC	D-d ₆						

Από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY (Εικόνα 152) παρατηρείται ότι η κορυφή η οποία αποδόθηκε στα πρωτόνια (dpbz)H2,6 εμφανίζει cross-peak στα 9,11→8,10 με μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 4H, η οποία είναι πολύ πιθανόν να οφείλεται στα πρωτόνια (dpbz)H3,5.



Εικόνα 152: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E25**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

Η απόδοση των κορυφών των υπόλοιπων υποκαταστατών θα ξεκινήσει από τα πρωτόνια Η6 και H6΄ της 2,2΄-bpy, όπως και στα προηγούμενα SCCs και από την κορυφή των πρωτονίων Haa'. Από το φάσμα μίας διάστασης παρατηρείται η ύπαρξη δύο διπλών κορυφών με ολοκλήρωση 2Η στα 8,00 και 8,36 ppm, οι οποίες είναι οι πιθανές για τα πρωτόνια H6 και H6΄, η διάκριση όμως αυτών των δύο θα γίνει με τη βοήθεια του φάσματος ¹H-¹H ROESY (Εικόνα 153). Το ίδιο ισχύει και για τα πρωτόνια Haa΄ και Hbb΄, για τα οποία οι επικρατέστερες κορυφές, είναι οι δύο διπλές κορυφές με ολοκλήρωση 4Η στα 7,51 και 7,38 ppm. Έτσι, από το φάσμα ROESY παρατηρείται ROE σήμα στα 9,11→8,00 η οποία σύμφωνα με τα παραπάνω αποδίδεται στο πρωτόνιο H6 της 2,2'-bpy, γεγονός που επιβεβαιώνει και τη γεωμετρία που προτείνεται για τα σύμπλοκα αυτού του τύπου. Ακόμη, το σήμα ROE στα 9,11→7,51 οδηγεί στην απόδοση της κορυφής στα 7,51 ppm στα πρωτόνια Haa' και κατ' επέκταση της κορυφής στα 7,38 ppm στα πρωτόνια Hbb', γεγονός που επιβεβαιώνεται τόσο από την cross-peak στο COSY, όσο και από το ROE σήμα ανάμεσα τους. Η κορυφή που αναφέρθηκε παραπάνω στα 8,36 ppm εμφανίζει σήμα ROE στα 8,36-7,51 και λόγω αυτού επιβεβαιώνεται η απόδοση της κορυφής αυτής στο πρωτόνιο Η6΄. Συνεπώς, για την ολοκλήρωση της απόδοσης των πρωτονίων της 2,2΄-bpy, είναι αναγκαία η επιστροφή στο φάσμα COSY, από το οποίο παρατηρείται η cross-peak στα 8.00→7.81, η οποία οφείλεται στην ³J spin σύζευξη των πρωτονίων H6 και H5. Στη συνέχεια, η cross-peak που εμφανίζεται στα 7,81→8,48 οφείλεται στην ³J spin σύζευξη των πρωτονίων H5 και H4. Η κορυφή στα 8,48 ppm έχει διπλάσια ολοκλήρωση από τις υπόλοιπες κορυφές και εμφανίζει δύο cross-peaks με δύο διπλές κορυφές με ολοκλήρωση 2H στα 8,81 και 8,78 ppm, οι οποίες αποδίδονται στα πρωτόνια H3 και H3'. Η διάκριση ανάμεσα στα δύο αυτά πρωτόνια γίνεται με τη βοήθεια του φάσματος ¹Η-¹Η TOCSY, οπότε η κορυφή στα 8,81 ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο H3 και η κορυφή στα 8,78 ppm στο H3' (παράρτημα, Εικόνα Π23). Για τον επόμενο δακτύλιο, παρατηρείται cross-peak στα 8,36→7,74, η οποία αντιστοιχεί στη σύζευξη των πρωτονίων Η6΄ και Η5΄, συνεπώς η κορυφή στα 7,74 αποδίδεται στο πρωτόνιο H5΄, το οποίο με τη σειρά του εμφανίζει cross-peak στα 7,74→8,48, με αποτέλεσμα να επιβεβαιώνεται και η απόδοση της κορυφής στα 8,48 ppm στα πρωτόνια H4,H4'. Τέλος, απομένει μία απλή κορυφή με ολοκλήρωση 8Η στα 8,11 ppm, η οποία θα αποδοθεί στα πρωτόνια Haa'bb' παρότι δεν εμφανίζει κάποιο ROE σήμα με τα πρωτόνια (dpbz)H3,5, λόγω της εγγύτητας τους στο φάσμα (η cross-peak βρίσκεται πάνω στη διαγώνιο) όμως δεν μπορεί να αποδοθεί σε άλλα πρωτόνια.



Εικόνα 153: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H ROESY του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E25**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

3.2.3.20 Χαρακτηρισμός με ¹H NMR του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E26**)

Πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός του παραπάνω SCC με τη χρήση φασμάτων NMR και η απόδοση των κορυφών αποδίδεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 18). Από την πρώτη ανάγνωση του φάσματος ¹H NMR, αλλά και σε συνδυασμό με τη σύγκριση των παραπάνω φασμάτων μπορεί εύκολα να γίνει μία πρώτη απόδοση των κορυφών του SCC, η οποία όμως πρέπει να επιβεβαιωθεί και από τις πληροφορίες των φασμάτων δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY, ¹H-¹H TOCSY και ¹H-¹H ROESY, σε διαλύτη DMSO-d₆ και 298K@500 MHz. Η απόδοση των κορυφών ξεκινάει πάλι με την πρώτη κορυφή του φάσματος, τη διπλή με ολοκλήρωση 4H στα 9,06 ppm, η οποία και σε αυτή την περίπτωση αποδίδεται στα πρωτόνια (dpbph)H2,6, δηλαδή στα πρωτόνια που βρίσκονται δίπλα στα άτομα N του γεφυρωτικού υποκαταστάτη που εντάσσεται στα δύο κέντρα του Pt(II).

Πίνακας	18:	Χημικές	μετατοπίσεις,	σε	ppm,	των	πρωτονίων	TOU	SCC	{[Pt(2,2'-bpy)] ₄ (µ-bph) ₂ (µ-
dpbph) ₂ }	(PF ₆)4 (E26) σ	ε διαλύτη DMS	O-c	6.					

H6	8,04	H6′	8,39	Haa´	7,50	H4' H5' H3 H6' Ha Hb
H5	7,83	H5′	7,74	Hbb´	7,39	$H4 \qquad \qquad H4 \qquad H4 \qquad \qquad H4 \qquad \qquad H4 \qquad H4 \qquad \qquad H4 \qquad H4$
H4	8,47	H4′	8,47	(dpbph)H2,6	9,06	
H3	8,80	H3′	8,77	(dpbph)H3,5	8,04	
				(dpbph)Haa´	8,02	
				(dpbph)Hbb´	7,95	

Από το φάσμα COSY (Εικόνα 154) παρατηρείται cross-peak στα 9,06→8,04, η οποία αντιστοιχεί στην ³J spin σύζευξη των πρωτονίων (dpbph)H2,6 με τα πρωτόνια (dpbph)H3,5,

από όπου και προκύπτει η απόδοση των πρωτονίων αυτών στην κορυφή αυτή, η οποία όμως λόγω μορφολογίας αλλά και ολοκλήρωσης, φαίνεται να κρύβει και άλλα πρωτόνια όπως θα δούμε και παρακάτω. Και σε αυτή την περίπτωση είναι απαραίτητο να ανατρέξουμε στο φάσμα ROESY από όπου θα ληφθούν σημαντικές πληροφορίες για την απόδοση των συνολικών κορυφών του φάσματος, αφού έχει ληφθεί ως δεδομένο ότι και σε αυτή την περίπτωση το SCC υιοθετεί την γεωμετρία που προβλέπεται για τα SCCs αυτής της μορφής.



Εικόνα 154: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E26**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

Έτσι λοιπόν, από το φάσμα ROESY (Εικόνα 155) παρατηρείται ένα ROE σήμα στα 9,06→7,50 που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου των πρωτονίων (dpbph)H2,6 και Haa', συνεπώς τα πρωτόνια Haa' αποδίδονται στην τιμή αυτή. Με τη σειρά τους τα πρωτόνια αυτά φαίνεται να εμφανίζουν άλλα δύο ROE σήματα, ένα στα 7,50→7,39 που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση με μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 4H, και ένα δεύτερο στα 7,50→8,39 που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση με τις γνώσεις από τα παραπάνω σύμπλοκα, η κορυφή στα 7,39 ppm αποδίδεται στα πρωτόνια Hbb', ενώ η κορυφή στα 8,39 ppm στο πρωτόνιο H6'. Από το φάσμα αυτό σε σχέση με τα προηγούμενα ROESY των SCCs (**E24**) και (**E25**), απουσιάζει το ROE σήμα ανάμεσα στα πρωτόνια H2,6 του N^N υποκαταστάτη και στο πρωτόνιο H6.

Εφόσον ακόμα δεν είναι εφικτό να εντοπιστεί το πρωτόνιο H6, η απόδοση των κορυφών του υποκαταστάτη 2,2'-bpy θα αρχίσει από το πρωτόνιο H6'. Έτσι, στο φάσμα COSY η crosspeak στα 8,39 \rightarrow 7,74, αποδίδεται στη σύζευξη των πρωτονίων H6' και H5', οδηγεί στην απόδοση της κορυφής στα 7,74 στο πρωτόνιο H5'. Η κορυφή αυτή με τη σειρά της εμφανίζει cross-peak στα 7,74 \rightarrow 8,47, η οποία οδηγεί στην απόδοση της κορυφής στα 8,47 ppm στο πρωτόνιο H4'. Όπως παρατηρήθηκε και στα παραπάνω φάσματα, η κορυφή αυτή έχει διπλάσια ολοκλήρωση από τις υπόλοιπες κορυφές που αποδόθηκαν μέχρι στιγμής στα πρωτόνιο H4. Πράγματι φαίνεται η κορυφή αυτή να έχει εκτός από αυτό που αναφέρθηκε παραπάνω, άλλες τρεις cross-peaks στα 8,47 \rightarrow 8,80 και 8,47 \rightarrow 8,77, με δύο διπλές κορυφές οι οποίες εικάζεται ότι είναι τα πρωτόνια H3 και H3', και άλλη μία στα 8,47 \rightarrow 7,83, η οποία αντιστοιχεί σε μία τριπλή κορυφή, η οποία πιθανότατα είναι το πρωτόνιο H5. Τέλος, η κορυφή αυτή φαίνεται να εμφανίζει ακόμα μία cross-peak στα 7,83 \rightarrow 8,04, δηλαδή στην ίδια κορυφή που αποδόθηκε στα πρωτόνια H3 και H3', εκεί βρίσκεται και το πρωτόνιο H5. Η διάκριση των κορυφών H3 και H3' έγινε με τη βοήθεια του φάσματος TOCSY, καθώς επίσης και η επιβεβαίωση της απόδοσης της κορυφής H6 (παράρτημα, Εικόνα Π24). Τέλος, παραμένει μία κορυφή στα 7,95 ppm και τα πρωτόνια (dpbph)Haa´ και (dpbph)Hbb´ τα οποία δεν έχουν βρει αντιστοιχία. Επιπλέον, από τις ολοκληρώσεις του συνολικού φάσματος μίας διάστασης έχει διαπιστωθεί ότι η κορυφή στα 8,02-8,04 περιλαμβάνει δέκα πρωτόνια και έως τώρα έχουν αποδοθεί σε αυτήν μόνο οκτώ (τα H6 και τα (dpbph)H3,5). Ακόμα, η ύπαρξη cross-peak στα 8,02→7,95 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι δύο αυτές κορυφές αντιστοιχούν σε πρωτόνια που βρίσκονται σε «απόσταση» ³J. Επειδή όμως η διάκριση ανάμεσα στα πρωτόνια (dpbph)Haa´ και (dpbph)Hbb´ είναι δύσκολη, και δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία να γίνει από το σύνολο των παραπάνω φασμάτων που αναφέρθηκαν, τα πρωτόνια (dpbph)Haa´ αποδίδονται στα 8,02 ppm, ενώ τα (dpbph)Hbb´ στα 7,95 ppm.



Εικόνα 155: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H ROESY του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E26**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

3.2.3.21 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4´-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E27**)

Πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E27**) με φασματοσκοπία ¹H NMR μίας και δύο διαστάσεων. Για τον χαρακτηρισμό αυτόν λήφθηκαν τα φάσματα NMR ¹H, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹H TOCSY και ¹H-¹H ROESY σε διαλύτη DMSO-d₆ και σε 298K@500 MHz, με την βοήθεια των οποίων προέκυψε και ο παρακάτω πίνακας(Πίνακας 19). Και σε αυτή την περίπτωση φαίνεται εύκολα από το μίας διάστασης ότι πρόκειται για ένα κεντροσυμμετρικό SCC, συνεπώς η απόδοση των κορυφών αφορά μία μονάδα Pt, όπου στη σφαίρα ένταξης της φέρει μία 2,2'-bpy, μισή 4,4'-bpy (H2,6 και H3,5) και μισό *p*-terph (Haa', Hbb' και Hcc').

Πίνακας 19: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -(4,4´-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E27**) σε διαλύτη DMSO-d₆.

H6	7,88	H6′	8,37	Haa´	7,54	H4' H3' H6' H6 Hb Hc
H5	7,81	H5´	7,74	Hbb´	7,39	
H4	8,48	H4′	8,48	Hcc´	7,63	н5 н3
H3	8,78	H3′	8,82	(4,4´-bpy)H2,6	9,30	
				(4,4´-bpy)H3,5	8,26	

Η απόδοση ξεκινάει και σε αυτό το SCC από τη διπλή κορυφή στα χαμηλότερα πεδία, με ολοκλήρωση 4H. Η κορυφή αυτή θα αποδοθεί στα πρωτόνια που βρίσκονται δίπλα στα άτομα N που εντάσσονται στον Pt, δηλαδή στα πρωτόνια (4,4'-bpy)H2,6. Πράγματι από το φάσμα COSY (Εικόνα 156) παρατηρείται μία cross-peak στα 9,30-8,26, που αντιστοιχεί σε μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 4H, όπως ακριβώς θα αναμενόταν για την κορυφή των πρωτονίων (4,4'-bpy)H3,5. Κατά συνέπεια η κορυφή στα 8,26 ppm αποδίδεται στα πρωτόνια (4,4'-bpy)H3,5. Για να συνεχιστεί η απόδοση των υπόλοιπων πρωτονίων των υποκαταστατών του SCC, θα πρέπει και σε αυτή την περίπτωση να γίνει χρήση του φάσματος ROESY, από όπου θα ληφθούν πληροφορίες για τα γειτονικά πρωτόνια του υποκαταστάτη 4,4'-bpy.



Εικόνα 156: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4´-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E27**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

Έτσι, από το φάσμα δύο διαστάσεων ROESY, παρατηρείται σήμα ROE στα 9,30 \rightarrow 7,88 που αντιστοιχεί σε μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, και σύμφωνα με τις γνώσεις από τα παραπάνω SCCs αποδίδεται στο πρωτόνιο H6 της 2,2΄-bpy. Επιπλέον, φαίνεται άλλο ένα σήμα ROE στα 9,30 \rightarrow 7,54, το οποίο αντιστοιχεί σε μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 4H, δηλαδή η κορυφή στα 7,54 ppm αποδίδεται στα πρωτόνια Haa΄, λόγω τόσο της φύσης της όσο και της εγγύτητάς της στην 4,4΄-bpy. Με τη σειρά τους τα πρωτόνια αυτά εμφανίζουν ROE σήμα στα 7,54 \rightarrow 8,37 που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου των πρωτονίων Haa΄ και H6΄. Ακόμη, τα πρωτόνια αυτά εμφανίζουν ένα ROE σήμα με την διπλανή τους διπλή κορυφή (7,39 ppm), η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια Hbb΄, αν ληφθεί υπόψιν και η cross-peak που υπάρχει μεταξύ τους στο φάσμα COSY. Τέλος, για τον υποκαταστάτη *p*-terph, η απόδοση των πρωτονίων Hcc΄ ολοκληρώνεται έπειτα από το σήμα ROE στα 7,39 \rightarrow 7,63, το οποίο αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου των πρωτονίων Hb΄ με μία απλή κορυφή με ολοκλήρωση 8H η οποία δεν μπορεί να είναι άλλη από την κορυφή των πρωτονίων Hcc΄.

Η απόδοση των πρωτονίων της 2,2΄-bpy μπορεί να γίνει εύκολα και για τους δύο δακτυλίους, εφόσον έχουν βρεθεί οι κορυφές που αποδίδονται στα H6 και H6΄. Έτσι, από την cross-peak στα 7,88→7,81, η οποία οφείλεται στην ³J spin σύζευξη των πρωτονίων H6 και H5, μπορεί να γίνει απόδοση της κορυφής στα 7,81 ppm στο πρωτόνιο H5. Με τη σειρά του το παραπάνω πρωτόνιο εμφανίζει cross-peak στα 7,81→8,48, η οποία αντιστοιχεί στη σύζευξη των πρωτονίων H5 και H4. Τέλος, το πρωτόνιο H4 εμφανίζει cross-peak με δύο διπλές κορυφές με ολοκλήρωση 2H στα 8,48→8,78 και 8,48→8,82 οι οποίες αποδίδονται στα πρωτόνια H3 και H3΄. Η διάκριση ανάμεσα σε αυτά τα δύο πρωτόνια έγινε για ακόμα μία

φορά από το φάσμα TOCSY (παράρτημα, Εικόνα Π25). Για την απόδοση του άλλου δακτυλίου μπορούμε να ανατρέξουμε στην cross-peak που εμφανίζεται στα 8,48→7,74 η οποία αντιστοιχεί στην σύζευξη των πρωτονίων H4΄ και H5΄ και η cross-peak στα 7,74→8,37 επιβεβαιώνει την παραπάνω παραδοχή, καθώς αφορά στην ³J σύζευξη των πρωτονίων H6΄ και H5΄.



Εικόνα 157: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H ROESY του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E27**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

3.2.3.22 Χαρακτηρισμός με ¹H NMR του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E28**)

Η απόδοση των κορυφών του SCC που απεικονίζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 20) προέκυψε ύστερα από την καταγραφή και ανάγνωση των φασμάτων μίας (¹H) και δύο διαστάσεων (¹H-¹H COSY, ¹H-¹H TOCSY και ¹H-¹H ROESY) NMR του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ terph)₂(μ -dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E28**) σε διαλύτη DMSO-d₆ και σε 298K@500 MHz. Από την πρώτη ματιά είναι εμφανές ότι και σε αυτή την περίπτωση το SCC είναι κεντροσυμμετρικό και ότι η απόδοση των κορυφών του φάσματος περιλαμβάνει μία μονάδα μεταλλικού κέντρου όπου η σφαίρα ένταξης του συμπληρώνεται με μία 2,2´-bpy, μισό dpbz(H2,6, H3,5 και Haa´) και μισό *p*-terph (Haa´, Hbb´ και Hcc´).

Πίνακας 20: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του SCC ${[Pt(2,2'-bpy)]_4(\mu-terph)_2(\mu-dpbz)_2}(PF_6)_4$ (**E28**) σε διαλύτη DMSO-d₆.

H6	7,99	H6′	8,37	Haa´	7,56	H3' H5' N
H5	7,81	H5´	7,74	Hbb´	7,43	
H4	8,47	H4′	8,47	Hcc´	7,67	H5 H3 H3
H3	8,81	H3′	8,77	(dpbz)H2,6	9,14	Š Š
				(dpbz)H3,5	8,13	
				(dpbz)Haa´	8,16	

Η απόδοση των κορυφών ξεκινάει από τον γεφυρωτικό N^N υποκαταστάτη και συγκεκριμένα από τη διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, που βρίσκεται στα 9,14 ppm και αποδίδεται στα πρωτόνια (dpbz)H2,6. Από το φάσμα ¹H-¹H COSY (Εικόνα 158) παρατηρείται η cross-peak στα 9,14→8,13 η οποία οφείλεται στη σύζευξη των πρωτονίων (dpbz)H2,6 με τα πρωτόνια (dpbz)H3,5. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από το φάσμα, δεν επιτρέπουν να συνεχιστεί με ασφάλεια η απόδοση των υπόλοιπων κορυφών του φάσματος του SCC, συνεπώς είναι αναγκαίο να μελετηθεί παράλληλα και το φάσμα ROESY (Εικόνα 159).



Εικόνα 158: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E28**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

Από το φάσμα είναι εύκολο να βρεθούν και να διαχωριστούν τόσο τα πρωτόνια H6 και H6΄ της 2,2΄-bpy όσο και τα πρωτόνια Haa΄ του υποκαταστάτη *p*-terph. Έτσι, παρατηρείται σήμα ROE στα 9,14 \rightarrow 7,99, το οποίο αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου των πρωτονίων (dpbz)H2,6 με μια διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, η οποία αποδίδεται στο πρωτόνιο H6. Ακόμα, παρατηρείται ROE σήμα στα 9,14 \rightarrow 7,56 που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου των πρωτονίων (dpbz)H2,6 με μια διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, η οποία αποδίδεται στο πρωτόνιο H6. Ακόμα, παρατηρείται ROE σήμα στα 9,14 \rightarrow 7,56 που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου των πρωτονίων (dpbz)H2,6 με μια διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 4H, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια Haa΄. Με τη σειρά της η κορυφή στα 7,56 ppm εμφανίζει ένα ROE σήμα στα 7,56 \rightarrow 7,43 που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου των πρωτονίων Haa΄ με τα πρωτόνια Hbb΄, το οποίο επιβεβαιώνεται και από την cross-peak στις ίδιες συντεταγμένες στο φάσμα COSY, και ένα ROE σήμα στα 7,56 \rightarrow 8,37 που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου των πρωτονίων Haa΄ το πρωτόνια Hbb΄, στο στρωτονίων Αυτιστοί αυτιών με το πρωτόνια H6΄. Όπως και παραπάνω, η απόδοση των πρωτονίων Hcc΄ στην απλή κορυφή (7,67 ppm) πραγματοποιείται με τη βοήθεια του σήματος ROE που εμφανίζουν τα πρωτόνια αυτά με τα πρωτόνια Hbb΄, στα 7,43 \rightarrow 7,67.

Επιστρέφοντας στο φάσμα COSY η cross-peak που παρατηρείται στα 7,99 \rightarrow 7,81, οφείλεται στη σύζευξη των πρωτονίων H6 και H5 και οδηγεί στην απόδοση των πρωτονίων H5. Με τη σειρά της η κορυφή αυτή εμφανίζει cross-peak στα 7,81 \rightarrow 8,47 η οποία αντιστοιχεί στη σύζευξη των πρωτονίων H4 και H5. Όπως φαίνεται και στα παραπάνω SCCs της μορφής αυτής, η κορυφή που αποδίδεται στο πρωτόνιο H4 έχει διπλάσια ολοκλήρωση από τις υπόλοιπες κορυφές του υποκαταστάτη αυτού, καθώς αποδίδεται ταυτόχρονα και στο πρωτόνιο H4[']. Η κορυφή αυτή εμφανίζει άλλα τρία cross-peaks στα 8,47 \rightarrow 8,81, 8,47 \rightarrow 8,77 και 8,47 \rightarrow 7,74 και αντιστοιχεί σε δύο διπλές κορυφές με ολοκλήρωση 2H, δηλαδή τα H3 και H3['] (παράρτημα, Εικόνα Π26), και σε μία τριπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, δηλαδή το H5['].



Εικόνα 159: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H ROESY του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E28**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

3.2.3.23 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E29**)

Ο χαρακτηρισμός έγινε με το φάσμα ¹H NMR του SCC και η απόδοση των κορυφών έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων δύο διαστάσεων ¹H-¹H COSY, ¹H-¹H TOCSY (παράρτημα, Εικόνα Π27) και ¹H-¹H ROESY σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz. Από την ανάλυση των φασμάτων προέκυψε ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 21). Το SCC είναι κεντροσυμμετρικό και σε αυτή την περίπτωση οπότε η απόδοση των κορυφών του SCC αφορά την μονομεταλλική μονάδα με σφαίρα ένταξης έναν υποκαταστάτη 2,2'-bpy, μισό dpbph (H2,6, H3,5, Haa' και Hbb') και μισό *p*-terph (Haa', Hbb' και Hcc').

Πίνακας 21: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E29**) σε διαλύτη DMSO-d₆.

H6	8,02	H6′	8,38	Haa´	7,56	H4" H5' H3' H6' H6' H6' H6'
H5	7,83	H5′	7,75	Hbb´	7,45	
H4	8,47	H4′	8,47	Hcc	7,70	
H3	8,81	H3′	8,77	(dpbph)H2,6	9,10	
				(dpbph)H3,5	8,09	
				(dpbph)Haa´	8,00	
				(dpbph)Hbb'	8,08	

Η απόδοση των κορυφών του SCC ξεκινάει από την κορυφή που βρίσκεται στα χαμηλότερα πεδία του φάσματος, δηλαδή στα 9,10 ppm, η οποία θα αποδοθεί στα πρωτόνια H2,6 του γεφυρωτικού N^N υποκαταστάτη. Από το φάσμα COSY (Εικόνα 160) η cross-peak στα 9,10→8,09 οδηγεί στην απόδοση της κορυφής στα 8,09 ppm στα πρωτόνια (dpbph)H3,5.



Εικόνα 160: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E29**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

Από το φάσμα δύο διαστάσεων ROESY (Εικόνα 161) παρατηρούνται τρία σήματα ROE των πρωτονίων (dpbph)H2,6 με τα πρωτόνια των γειτονικών υποκαταστατών, που βοηθάει και στην απόδοση των πρωτονίων των άλλων υποκαταστατών. Συνεπώς, το σήμα ROE που εμφανίζεται στα 9,10 \rightarrow 7,56 οδηγεί στην απόδοση της κορυφής στα 7,56 ppm στα πρωτόνια Haa', λόγω και της φύσης της κορυφής αυτής. Ακόμη, το σήμα στα 9,10 \rightarrow 8,02, βοηθάει στην απόδοση της κορυφής στα 8,02 ppm στο πρωτόνιο H6. Επιπλέον, από το φάσμα λαμβάνουμε πληροφορίες και για υπόλοιπα πρωτόνια και πιο συγκεκριμένα το σήμα στα 7,56 \rightarrow 8,38, που οφείλεται στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου των πρωτονίων Haa' και H6', οδηγεί στην απόδοση της κορυφής στα 8,38 στο πρωτόνιο H6'. Ακόμα, το σήμα στα 7,56 \rightarrow 7,45 οδηγεί στην απόδοση των πρωτονίων Hbb' στα 7,45 ppm. Τα πρωτόνια αυτά με τη σειρά τους παρουσιάζουν ένα ROE σήμα με την απλή κορυφή στα 7,70 ppm οδηγώντας στην απόδοση των πρωτονίων Hcc' στην κορυφή αυτή. Τέλος, το ROE σήμα στα 8,09 \rightarrow 8,00, προσδίδει πληροφορίες και για τα πρωτόνια Haa' και Hbb' του υποκαταστάτη dpbph, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στο προηγούμενο SCC με τον υποκαταστάτη αυτόν (**E26**).



Εικόνα 161: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H ROESY του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E29**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

Συνδυάζοντας τις παραπάνω πληροφορίες επιστρέφουμε στο φάσμα COSY για να ολοκληρωθεί η απόδοση των κορυφών. Η cross-peak στα 8,02-7,83 που οφείλεται στη

σύζευξη των πρωτονίων H6 και H5, οδηγεί στην απόδοση της κορυφής στα 7,83 στο πρωτόνιο H5. Με τη σειρά του το πρωτόνιο αυτό εμφανίζει cross-peak στα 7,83 \rightarrow 8,47, η οποία οφείλεται στη σύζευξη του πρωτονίου H5 με το πρωτόνιο H4. Η κορυφή στα 8,47 ppm εμφανίζει cross-peak με άλλες τρεις κορυφές, στα 8,47 \rightarrow 8,81, 8,47 \rightarrow 8,77 και 8,47 \rightarrow 7,75, οι δύο πρώτες αφορούν στην σύζευξη με τα πρωτόνια H3 και H3΄, ενώ η τρίτη αφορά στη σύζευξη με το πρωτόνιο H5΄. Επιπλέον, η cross-peak στα 8,38 \rightarrow 7,75 επιβεβαιώνει την απόδοση της κορυφής στα 7,75 ppm στο πρωτόνιο H5΄. Τέλος, η cross-peak στα 8,08 \rightarrow 8,00, ενισχύει την απόδοση της κορυφής στα 8,08 ppm στα πρωτόνια (dpbph)Hbb΄, ενώ η κορυφή στα 8,00 ppm στα πρωτόνια (dpbph)Haa΄.

3.2.3.24 Χαρακτηρισμός με ¹Η NMR του SCC {[Pd(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4´-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E30**)

Από το φάσμα ¹Η NMR της ένωσης διακρίνονται αμέσως δύο πράγματα: α) ότι δεν υπάρχουν ευρείες κορυφές όπως στο πρόδρομο διπυρηνικό σύμπλοκο του Pd (**E23**), από το οποίο προέκυψε το SCC αυτό και β) ότι το SCC είναι κεντροσυμμετρικό, και έτσι η απόδοση των κορυφών του SCC αφορά σε ένα μεταλλικό κέντρο το οποίο στη σφαίρα ένταξης του φέρει έναν υποκαστάτη 2,2'-bpy, μισή 4,4'-bpy (H2,6, H3,5) και μισό υποκαταστάτη *p*-terph (Haa', Hbb' και Hcc'). Η απόδοση των κορυφών του SCC έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων μίας και δύο διαστάσεων NMR ¹H-¹H COSY, ¹H-¹H TOCSY (παράρτημα, Εικόνα Π28) και ¹H-¹H ROESY, τα οποία λήφθηκαν σε διαλύτη ακετόνη-d₆ σε 298K@500 MHz, με βάση τα οποία προέκυψε και ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 22).

H6	7,90	H6′	8,18	Haa′	7,69	H3 H6' H6' H6' HC N
H5	7,75	H5′	7,73	Hbbí	7,45	
H4	8,41	H4′	8,41	Hcc	7,66	
НЗ	8,74	H3′	8,74	(4,4´-bpy)H2,6	9,38	
				(4,4´-bpy)H3,5	8,27	

Πίνακας 22: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των πρωτονίων του SCC {[Pd(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E30**) σε διαλύτη ακετόνη-d₆.

Η απόδοση των κορυφών ξεκινάει από την διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 4Η που βρίσκεται στα χαμηλότερα πεδία του φάσματος και η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια (4,4´-bpy)H2,6. Από το φάσμα COSY (Εικόνα 162) παρατηρείται cross-peak στα 9,38 \rightarrow 8,27, η οποία οφείλεται στη σύζευξη των πρωτονίων (4,4´-bpy)H2,6 και (4,4´-bpy)H3,5. Τα στοιχεία που λαμβάνονται από το φάσμα δεν είναι επαρκή για να συνεχιστεί η απόδοση οπότε είναι απαραίτητο να ανατρέξουμε στο φάσμα ROESY (Εικόνα 163), για να εξαχθούν πληροφορίες για τα πρωτόνια τα οποία είναι γειτονικά στον υποκαταστάτη 4,4´-bpy, δηλαδή τα πρωτόνια H6 και Haa´. Πράγματι, παρατηρούνται δύο σήματα ROE στα 9,38 \rightarrow 7,90 και 9,38 \rightarrow 7,69, των πρωτονίων (4,4´-bpy)H2,6 με δύο διπλές κορυφές, η πρώτη με ολοκλήρωση 2H, η οποία αποδόδεται στα πρωτόνια H6. ενώ η κορυφή στα 7,69 ppm, αποδίδεται στα πρωτόνια Haa´. Με τη σειρά της η κορυφή αυτή εμφανίζει ROE σήμα στα 7,69 \rightarrow 8,18, που αντιστοιχεί σε μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνιο H6΄. Ακόμα, εμφανίζει ROE σήμα στα 7,69 \rightarrow 7,45, που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση με μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνιο H6. Η αποδίδεται στα 7,69 \rightarrow 7,45, που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση με μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2H, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνιο H6.

στην περιοχή αυτή επιβεβαιώνει και την απόδοση της κορυφής στα 7,45 ppm στα πρωτόνια Hbb΄. Το σήμα που εμφανίζεται στα 7,45→7,66, αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μέσω χώρου των πρωτονίων Hbb΄ με μία απλή κορυφή, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια Hcc⁻.



Εικόνα 162: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H COSY του SCC {[Pd(2,2´-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -(4,4´-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E30**) σε διαλύτη ακετόνη-d₆ σε 298K@500MHz.

Για την απόδοση των υπόλοιπων κορυφών του υποκαταστάτη 2,2΄-bpy είναι αναγκαίο να επιστρέψουμε στο φάσμα COSY, από το οποίο είναι σημαντικό να αξιολογηθούν δύο σήματα: α) στα 7,90→7,75 το οποίο αντιστοιχεί στη σύζευξη του πρωτονίου H6 με το πρωτόνιο H5 και β) στα 8,18→7,73 το οποίο αντιστοιχεί στη σύζευξη του πρωτονίου H6΄ με το πρωτόνιο H5΄. Παρότι στο φάσμα μιας διάστασης οι κορυφές που αντιστοιχούν στα σήματα των δύο αυτών πρωτονίων είναι πολύ κοντά, παρατηρούνται δύο διακριτές cross-peaks στο φάσμα COSY, λόγω της Δδ = 0,28 ppm των πρωτονίων H6 και H6΄. Όμως, με τη σειρά τους τα πρωτόνια αυτά εμφανίζουν μία έντονη cross-peak στα 7,74→8,41 η οποία οφείλεται στη σύζευξη με τα πρωτόνια H4,4΄, που εμφανίζονται ισοδύναμα στην κορυφή 8,41 ppm. Τέλος, τα πρωτόνια αυτά εμφανίζουν cross-peak στα 8,41→8,74, με μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 4H, η οποία αποδίδεται στα πρωτόνια H3,3΄.



Εικόνα 163: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H ROESY του SCC {[Pd(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4´-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E30**) σε διαλύτη ακετόνη-d₆ σε 298K@500MHz.

3.2.4 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹³C NMR

Δυστυχώς λόγω της χαμηλής διαλυτότητας των συμπλόκων δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί η λήψη όλων των φασμάτων ¹³C σε όλες τις περιπτώσεις, όμως η καταγραφή των φασμάτων δύο διαστάσεων ¹H-¹³C HSQC, δίνει σημαντικές πληροφορίες για τα πιο σημαντικά άτομα C. Αφού προηγουμένως έχει γίνει απόδοση των κορυφών των πρωτονίων στις χημικές τους μετατοπίσεις, με βάση αυτό είναι εύκολη και η απόδοση των τριτοταγών ανθράκων.

3.2.4.1 Χαρακτηρισμός με ¹³C NMR του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-terph) (**E7**)

Έγινε καταγραφή του φάσματος δύο διαστάσεων ¹H-¹³C HSQC (Εικόνα 164) σε διαλύτη CD₂Cl₂ σε 298K@500MHz. Από την ανάγνωση του φάσματος έγινε απόδοση των ατόμων άνθρακα που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 23).

Πίνακας 23: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των τριτοταγών ατόμων άνθρακα του συμπλόκου [Pt(2,2'-bpy)Cl]₂(μ-terph) (**E7**) σε διαλύτη CD₂Cl₂.

C6	148,8	C6´	147,3	Caa´	138,2
C5	127,4	C5′	127,7	Cbb′	125,6
C4	139,0	C4′	139,4	Ccc′	127,4
C3	123,1	C3′	122,2		

Στα 9,66 \rightarrow 148,8 παρατηρείται η cross-peak η οποία αντιστοιχεί στη σύζευξη του πρωτονίου H6 με τον άνθρακα C6. Αμέσως μετά παρατηρείται cross-peak στα 8,80 \rightarrow 147,3 η οποία αποδίδεται στη σύζευξη του άνθρακα C6΄ με το αντίστοιχο πρωτόνιο, και αρκετά κοντά στα 8,80 \rightarrow 147,3 εμφανίζεται cross-peak η οποία αποδίδει τον άνθρακα στα 147,3 στον C6΄. Στη συνέχεια παρατηρείται cross-peak στα 8,18 \rightarrow 139,4 και 8,20 \rightarrow 139,0 οι οποίες οφείλονται στη σύζευξη των πρωτονίων H4΄ και H4 με τους αντίστοιχους άνθρακες C4΄ και C4. Αμέσως μετά, στα 7,53 \rightarrow 138,2 η cross-peak οδηγεί στην απόδοση των ανθράκων στα 138,2 ppm στους Caa΄. Στα 127 ppm παρατηρούνται τρεις cross-peaks στα 7,41 \rightarrow 127,7, 7,79 \rightarrow 127,4 και 7,77 \rightarrow 127,4 που οδηγούν στην απόδοση των ανθράκων C5΄, C5 και Ccc΄ και αμέσως μετά στα 7,46 \rightarrow 125,6 εντοπίζεται η cross-peak μεταξύ των πρωτονίων Hbb΄ με τους άνθρακες Cbb΄. Τέλος, πολύ κοντά μεταξύ τους στα 8,10 \rightarrow 123,1 και 8,20 \rightarrow 122,2 παρατηρούνται οι δύο τελευταίες cross-peak που αποδίδονται στους άνθρακες C3 και C3΄.



Εικόνα 164: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹³C HSQC του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-terph) (**Ε7**), σε διαλύτη CD₂Cl₂ 298K@500MHz.

3.2.4.2 Χαρακτηρισμός με ¹³C NMR του συμπλόκου {[Pt(2,2´-bpy)(MeCN)]₂(μ-bph)}(NO₃)₂ (**E10**)

Το φάσμα ¹H-¹³C HSQC NMR του συμπλόκου (**E10**) καταγράφηκε σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500 MHz. Η απόδοση των κορυφών των ατόμων C φαίνεται στον παρακάτων πίνακα (Πίνακας 24).

Πίνακας 24: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των τριτοταγών ατόμων άνθρακα του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-bph)}(NO₃)₂ (**E10**), σε διαλύτη DMSO-d₆.

C6	151,1	C6′	149,5	Caa´	136,2
C5	127,8	C5′	127,7	Cbb′	126,1
C4	141,3	C4′	142,3		
C3	124,3	C3′	124,3		

Από το φάσμα (Εικόνα 165) παρατηρείται μία cross-peak στα χαμηλότερα πεδία του άξονα του ¹³C 9,66→151,1 η οποία οφείλεται στη σύζευξη του πρωτονίου H6 με τον C6 στον οποίον ανήκει. Εν συνεχεία, παρατηρείται μία cross-peak στα 7,74→149,5, η οποία οφείλεται στη σύζευξη του πρωτονίου Η6΄ με τον άνθρακα C6΄, στον οποίον ανήκει. Όπως παρατηρείται οι δύο άνθρακες C6 και C6΄, δεν έχουν μεγάλη διαφορά στη χημική τους μετατόπιση όπως έχουν τα αντίστοιχα πρωτόνια τους (Δδ = 1,6 ppm). Πιθανόν, αυτή η μεγάλη διαφορά στα πρωτόνια οφείλεται εκτός από την ένταξη του υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο, στα διαφορετικά περιβάλλοντα στα οποία υπάρχουν τα πρωτόνια. Προχωρώντας προς υψηλότερα πεδία παρατηρείται η επόμενη cross-peak στα 8,46→142,3, η οποία οφείλεται στη σύζευξη του H4΄ με τον C4΄, και αμέσως μετά σε μικρή απόσταση ppm, η cross-peak του πρωτονίου H4 με τον C4 στα 8,52-141,3. Παρακάτω συναντάμε μία cross-peak στα 7,64-136,2, η οποία αποδίδεται στους άνθρακες Caa'. Στη συνέχεια, ισοδύναμοι σχεδόν εμφανίζονται οι άνθρακες C5΄ και C5, οι οποίοι αποδίδονται με βάση τις cross-peak στα 7,74→127,7 και 8,05→127,8 αντίστοιχα. Έπειτα, παρατηρείται η cross-peak στα 7,61→126,1 η οποία οδηγεί στην απόδοση της κορυφής στα 126,1 στον άνθρακα Cbb'. Τέλος, η crosspeak που βρίσκεται στα 8,83→124,3 οφείλεται στη σύζευξη των πρωτονίων H3/H3΄ με τους άνθρακες C3/C3΄ στους οποίους και ανήκουν, και οι οποίοι είναι και αυτοί ισοδύναμοι. Συγκρίνοντας τις χημικές μετατοπίσεις από το φάσμα ¹Η NMR παρατηρείται ότι οι άνθρακες, επηρεάζονται διαφορετικά από τα πρωτόνια στο περιβάλλον του συμπλόκου, καθώς οι άνθρακες C6 και C6΄ της 2,2΄-bpy φαίνεται να είναι περισσότερο αποπροστατευμένοι στο σύμπλοκο σε αντίθεση με τα πρωτόνια όπου το πρωτόνιο H6΄ εμφανίζεται αρκετά προστατευμένο. Επίσης, το ίδιο παρατηρείται και για τους άνθρακες Caa΄, οι οποίοι εμφανίζονται σε χαμηλότερα πεδία από τα υπόλοιπα πρωτόνια της 2,2΄-bpy, κάτι που δεν παρατηρείται στο ¹Η NMR.



Εικόνα 165: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹³C HSQC του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-bph)}(NO₃)₂ (**E10**), σε διαλύτη DMSO-d₆ 298K@500MHz.

3.2.4.3 Χαρακτηρισμός με ¹³C NMR του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4'-bpy)₂}(PF₆)₄ (**E24**)

Από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹H-¹³C HSQC έγινε απόδοση των τριτοταγών ατόμων άνθρακα και μόνο (Πίνακας 25), εφόσον δεν κατέστη δυνατή η καταγραφή του φάσματος ¹³C. Το φάσμα λήφθηκε σε DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.

Πίνακας 25: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των τριτοταγών ατόμων άνθρακα του SCC ${[Pt(2,2'-bpy)]_4(\mu-bph)_2(\mu-(4,4'-bpy)_2)(PF_6)_4(E24), σε διαλύτη DMSO-d_6.}$

C6	147,8	C6´	151,6	Caa´	136,6
C5	128,9	C5′	128,7	Cbb´	125,4
C4	141,5	C4′	141,5	(4,4´-bpy)C2,6	154,1
C3	125,0	C3′	125,3	(4,4´-bpy)C3,5	125,3

Η ανάγνωση του φάσματος ξεκινάει πάλι από τα χαμηλότερα με κατεύθυνση προς τα υψηλότερα πεδία στον άξονα F1 (Εικόνα 166). Έτσι, η πρώτη cross-peak που συναντάται είναι αυτή στα 9,28 \rightarrow 154,1 και οφείλεται στη σύζευξη των πρωτονίων (4,4´-bpy)H2,6 με τους άνθρακες (4,4´-bpy)C2,6. Εν συνεχεία, παρατηρείται cross-peak στα 8,31 \rightarrow 151,6 η οποία οδηγεί στην απόδοση της κορυφής στα 151,6 ppm στον C6´. Από την cross-peak στα 7,87 \rightarrow 147,8 γίνεται η απόδοση του άνθρακα C6 στα 147,8 ppm. Η cross-peak στα 8,48 \rightarrow 141,5, η οποία αποδίδεται στα άτομα άνθρακα C4 και C4´. Έπειτα, γίνεται η απόδοση των Caa´ στα 136,6 ppm λόγω της cross-peak στα 7,50 \rightarrow 136,6 με τα πρωτόνια Haa´. Σε κοντινά περίπου ppm εμφανίζονται άλλες δύο cross-peak στα 7,80 \rightarrow 128,9 και 7,73 \rightarrow 128,7

που αποδίδονται στη σύζευξη των πρωτονίων H5 και H5΄ με τους άνθρακες C5 και C5΄. Τέλος, στα 125 ppm παρατηρούνται άλλες τέσσερις cross-peaks οι οποίες αποδίδονται στους: Cbb΄ (7,35→125,4), C3 (8,82→125,0), C3΄ (8,78→125,3) και (4,4΄-bpy)H3,5 (8,22→125,3). Έπειτα από την ένταξη του υποκαταστάτη, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις των ανθράκων, εκτός από μία αναστροφή ανάμεσα στις τιμές C6 και C6΄, οι οποίες όμως είναι ανεπαίσθητες. Φαίνεται λοιπόν, ότι οι χημικές μετατοπίσεις των ανθράκων C6 και C6΄ δεν ακολουθούν τις σημαντικές χημικές μετατοπίσεις που υφίστανται τα αντίστοιχα πρωτόνια H6 και H6΄ από το περιβάλλον τους.



Εικόνα 166: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹Η-¹³C HSQC του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4'-bpy)₂)(PF₆)₄ (**E24**), σε διαλύτη DMSO-d₆ 298K@500MHz.

3.2.4.4 Χαρακτηρισμός με ¹³C NMR του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E25**)

Στο παρακάτω SCC εκτός από το φάσμα ¹H-¹³C HSQC, καταγράφηκε και το φάσμα ¹³C (Εικόνα Π29), σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz. Από το φάσμα δύο διαστάσεων προέκυψε και η απόδοση των σημάτων των κορυφών που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 26).

Πίνακας 26: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των τριτοταγών ατόμων άνθρακα του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E25**), σε διαλύτη DMSO-d₆.

C6	147,7	C6′	151,2	C-Pt	157,0	(dpbz)C2,6	153,1
C5	128,6	C5′	128,3	Caa´	136,1	(dpbz)C3,5	124,2
C4	141,0	C4′	141,0	Cbb′	124,6	(dpbz)C4	148,1
C3	124,2	C3′	124,7			(dpbz)Cab	128,1
C2	135,4	C2′	136,5			(dpbz)Ccc´	139,6

Έτσι, από το φάσμα δύο διαστάσεων ¹H-¹³C HSQC (Εικόνα 167), παρατηρείται cross-peak στα 9,11 \rightarrow 153,1, η οποία οφείλεται στη σύζευξη ¹J των πρωτονίων (dpbz)H2,6 με τους άνθρακες (dpbz)C2,6. Συνεχίζοντας στον άξονα F1, παρατηρείται cross-peak στα 8,36 \rightarrow 151,2 η οποία οδηγεί στην απόδοση της κορυφής στα 151,2 ppm στον άνθρακα C6΄ και μία στα 8,00 \rightarrow 147,7 η οποία οδηγεί στην απόδοση του άνθρακα C6. Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά στη χημική μετατόπιση των δύο ανθράκων, όπως παρατηρείται στα αντίστοιχα πρωτόνια. Ακόμη, η cross-peak στα 8,48 \rightarrow 141,0 αντιστοιχεί στη σύζευξη των πρωτονίων H4/H4΄ με τους άνθρακες C4/C4΄, οι

οποίοι είναι και σε αυτή την περίπτωση ισοδύναμοι. Επιπλέον, στα 7,51 \rightarrow 136,1 παρατηρείται η cross-peak ανάμεσα στα πρωτόνια Haa΄ και στους Caa΄, χωρίς να παρατηρούνται διαφορές στα ppm από το αρχικό διπυρηνικό σύμπλοκο (**E10**), ή με το προηγούμενο SCC (**E24**). Στα 128 ppm υπάρχουν άλλες τρεις cross-peak στα (7,92 \rightarrow 128,6, 7,74 \rightarrow 128,3 και 7,38 \rightarrow 124,6) οι οποίες βοηθούν στην απόδοση των C5, C5΄ και (dpbz)Haa΄. Τέλος, στα 124 ppm παρατηρούνται τέσσερις cross-peak (8,78 \rightarrow 124,7, 7,38 \rightarrow 124,6 8,81 \rightarrow 124,2 και 8,10 \rightarrow 124,2) οι οποίες οδηγούν στην απόδοση των ανθράκων C3΄, Cbb΄, C3 και (dpbz)C3,5, αντίστοιχα. Ούτε σε αυτό το SCC βλέπουμε σημαντικές μεταβολές στις χημικές μετατοπίσεις του άνθρακα από το πρόδρομο σύμπλοκο. Από το φάσμα ¹³C απομένουν άλλες πέντε κορυφές στα 157,0, 148,1, 139,6, 136,5 και 135,4 ppm, οι οποίες αφορούν σε τερατοταγείς άνθρακες και οι οποίοι βιβλιογραφικά αποδίδονται στους C-Pt, (dpbz)C4, (dpbz)Ccc΄, C2΄ και C2 αντίστοιχα.



Εικόνα 167: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹³C HSQC του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E25**), σε διαλύτη DMSO-d₆ 298K@500MHz.

3.2.4.5 Χαρακτηρισμός με ¹³C NMR του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E26**)

Το φάσμα δύο διαστάσεων ¹H-¹³C HSQC του SCC καταγράφηκε σε διαλύτη DMSO-d₆ 298K@500MHz, και από το οποίο προέκυψε η απόδοση των σημάτων άνθρακα του SCC τα οποία φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 27).

Πίνακας 27: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των τριτοταγών ατόμων άνθρακα του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E26**), σε διαλύτη DMSO-d₆.

C6	148,0	C6´	151,7	Caa´	136,5
C5	129,0	C5′	128,5	Cbb´	125,4
C4	141,4	C4′	141,4	(dpbph)C2,6	153,5
C3	124,8	C3′	125,1	(dpbph)C3,5	128,2
				(dpbph)Caa´	124,6
				(dpbph)Cbb´	128,0

Η απόδοση των κορυφών του φάσματος ξεκινάει από την cross-peak στα 9,06→153,5 η οποία αντιστοιχεί στη σύζευξη των πρωτονίων (dpbph)H2,6 με τους άνθρακες (dpbph)C2,6. Προχωρώντας το φάσμα (Εικόνα 168) προς υψηλότερα πεδία στον άξονα F1, εμφανίζεται η

επόμενη cross-peak στα 8,39 \rightarrow 151,7, η οποία αντιστοιχεί στη σύζευξη του πρωτονίου H6΄ με τον άνθρακα C6΄. Ακόμα, παρατηρείται στα 8,04 \rightarrow 148,0 cross-peak η οποία αντιστοιχεί στη σύζευξη των H6 και C6. Ακόμα παρατηρείται μία cross-peak στα 8,47 \rightarrow 141,4 που αντιστοιχεί στη σύζευξη των πρωτονίων H4/H4΄ με τους C4/C4΄. Στα 7,50 \rightarrow 136,5 παρατηρείται crosspeak η οποία οδηγεί στην απόδοση των Caa΄ στα 136,5 ppm. Αμέσως μετά η cross-peak στα 7,83 \rightarrow 129,0 αποδίδεται στον άνθρακα C5. Στα 128 ppm βρίσκονται τρεις cross-peak στα 7,74 \rightarrow 128,5, 8,04 \rightarrow 128,2 και 7,95 \rightarrow 128,0, οι οποίες αποδίδονται στην σύζευξη των ανθράκων C5΄, (dpbph)C3,5 και (dpbph)Cbb΄, με τα αντίστοιχα πρωτόνια τους. Στα 125 ppm παρατηρούνται άλλες δύο cross-peak οι οποίες με τη σειρά τους αποδίδονται στους άνθρακες Cbb΄ και C3΄(7,39 \rightarrow 125,4 και 8,77 \rightarrow 125,1). Και τέλος στα 124 παρατηρούνται τα C3 και (dpbph)Caa΄ στα 8,80 \rightarrow 124,8 και 8,02 \rightarrow 124,6. Από την απόδοση των κορυφών φαίνεται ότι οι άνθρακες της 2,2-bpy δεν είναι συμμετρικοί, όπως συμβαίνει και στα πρωτόνια της, όμως οι διαφορές μεταξύ του ενός πυριδινικού δακτυλίου και του άλλου (΄) είναι αμελητέες.



Εικόνα 168: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹³C HSQC του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E26**), σε διαλύτη DMSO-d₆ 298K@500MHz.

3.2.4.6 Χαρακτηρισμός με ¹³C NMR του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4´-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E27**)

Από το φάσμα ¹H-¹³C HSQC του SCC προέκυψε η απόδοση των σημάτων άνθρακα του SCC τα οποία φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 28). Το φάσμα καταγράφηκε σε διαλύτη DMSO-d₆ και 298K@500MHz (Εικόνα 169).

Πίνακας 28: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των τριτοταγών ατόμων άνθρακα του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E27**), σε διαλύτη DMSO-d₆.

C6	147,8	C6′	151,8	Caa´	136,5
C5	128,8	C5′	128,6	Cbb´	125,8
C4	141,4	C4′	141,4	Ccc´	127,1
C3	124,8	C3′	125,2	(4,4´-bpy)C2,6	154,1
				(4,4´-bpy)C3,5	125,2

H πρώτη cross-peak που εμφανίζεται στα $9,30 \rightarrow 154,1$ αποδίδεται στην ¹J spin σύζευξη των πρωτονίων (4,4'-bpy)H2,6 με τους άνθρακες (4,4'-bpy)C2,6. Έπειτα, η cross-peak στα 8,37→151,8 οφείλεται στη σύζευξη του Η6΄ με τον άνθρακα C6΄, και σε πολύ κοντινή απόσταση παρατηρείται cross-peak ανάμεσα στο H6 και τον C6 στα 7,88→147,8. Παράλληλα, προχωρώντας σε υψηλότερα πεδία ως προς τον άξονα F1 βρίσκεται cross-peak στα 8,48→141,4 η οποία αποδίδεται στους άνθρακες C4/C4⁻. Στα 136,5 ppm αποδίδονται οι άνθρακες Caa', λόγω της cross-peak που βρίσκεται στα 7,54→136,5. Στα 128 ppm παρατηρούνται δύο cross-peak ανάμεσα στο πρωτόνιο H5 και στον άνθρακα C5 (7,81→128,8) και ανάμεσα στο πρωτόνιο Η5΄ και στον άνθρακα C5΄ (7,75→128,6). Στα 127,1 αποδίδονται οι άνθρακες Ccc, λόγω της cross-peak με τα αντίστοιχα πρωτόνια (7,63→127,1). Στα 125 ppm εμφανίζονται τρεις cross-peak οι οποίες αποδίδονται στους άνθρακες Cbb΄, C3΄ και (4,4΄-bpy)H3,5 αντίστοιχα (7,39→125,8, 8,82→125,2 και 7,39→125,2). Τέλος, η cross-peak στα 8,78→124,8 που αντιστοιχεί στη σύζευξη των H3 και C3, αποδίδεται στον άνθρακα C3. Και σε αυτή την περίπτωση οι άνθρακες του υποκαταστάτη 2,2'-bpy είναι μη συμμετρικοί αλλά σχεδόν ισοδύναμοι μεταξύ τους, και δεν ακολουθούν τις μεγάλες διαφορές Δδ των πρωτονίων. Τέλος, παρότι το φάσμα του διπυρηνικού λήφθηκε σε διαλύτη CD₂Cl₂, δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις.



Εικόνα 169: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹³C HSQC του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ (**E27**), σε διαλύτη DMSO-d₆ 298K@500MHz.

3.2.4.7 Χαρακτηρισμός με ¹³C NMR του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E28**)

Η απόδοση των χημικών μετατοπίσεων των ατόμων άνθρακα του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E28**) πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του φάσματος δύο διαστάσεων ¹H-¹³C HSQC, το οποίο καταγράφηκε σε διαλύτη DMSO-d₆ στους 298K@500MHz. Από το φάσμα προέκυψε και ο πίνακας που φαίνεται παρακάτω (Πίνακας 29).

C6	148,3	C6′	151,8	Caa´	136,7
C5	127,3	C5′	127,2	Cbb´	125,8
C4	141,3	C4′	141,3	Ccc′	126,7
C3	125,0	C3′	125,1	(dpbz)C2,6	153,6
				(dpbz)C3,5	125,0
				(dpbz)Cab	128,6

Πίνακας 29: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των τριτοταγών ατόμων άνθρακα του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E28**), σε διαλύτη DMSO-d₆.

Όπως και στα προηγούμενα φάσματα, και σε αυτή την περίπτωση η πρώτη cross-peak που παρατηρείται καθώς σαρώνουμε το φάσμα ως προς τον άξονα F1 (Εικόνα 170), είναι αυτή η οποία αποδίδεται στους άνθρακες C2,6 του γεφυρωτικού N^N υποκαταστάτη, που σε αυτή την περίπτωση είναι το dpbz στα 9,14 \rightarrow 153,6. Στη συνέχεια η cross-peak στα 8,37 \rightarrow 151,8 οδηγεί στην απόδοση της κορυφής στα 151,8 ppm στον C6'. Ακόμα, ο άνθρακας C6 αποδίδεται χάρη στην cross-peak στα 7,99→148,3. Στα 8,47→141,3, εμφανίζεται η crosspeak που οφείλεται στη σύζευξη των H4/H4΄, με τους επίσης συμμετρικούς C4/C4΄. Αμέσως μετά στα 136,7 ppm αποδίδονται οι Caa' (7,56 \rightarrow 136,7), του υποκαταστάτη *p*-terph, ακριβώς στα ίδια ppm με το SCC (**E27**). Στα $8,16 \rightarrow 128,6$ παρατηρείται cross-peak που οφείλεται στη σύζευξη των πρωτονίων (dpbz)Haa'bb' με τους αντίστοιχους άνθρακες, στα ίδια ppm και με το SCC (E25). Στα 127 ppm βρίσκονται δύο cross-peak (7,81→127,3 και 7,74→127,3), που αντιστοιχούν στην απόδοση των C5 και C5΄, αντίστοιχα και αμέσως μετά στα 7,67→126,7 οι Ccc'. Τέλος, στα 125 ppm αντιστοιχούν άλλες τέσσερις cross-peak που αντιστοιχούν στη σύζευξη των ανθράκων Cbb', C3', C3 και (dpbz)H3,5 με τα αντίστοιχα πρωτόνια τους, στα (7,43→125,8, 8,77→125,1, 8,81→125,0 και 8,13→125,0). Όπως είναι αναμενόμενο και σε αυτή την περίπτωση οι άνθρακες της 2,2'-bpy είναι σχεδόν συμμετρικοί για τους δύο δακτυλίους αλλά όχι εντελώς ισοδύναμοι.



Εικόνα 170: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹³C HSQC του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μdpbz)₂}(PF₆)₄ (**E28**), σε διαλύτη DMSO-d₆ 298K@500MHz.

3.2.4.8 Χαρακτηρισμός με ¹³C NMR του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E29**)

Aπό το φάσμα ${}^{1}H{}^{-13}C$ HSQC του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E29**) προέκυψε η απόδοση των σημάτων άνθρακα του SCC τα οποία φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 30). Το φάσμα καταγράφηκε σε διαλύτη DMSO-d₆ και 298K@500MHz.

C6	148,3	C6′	151,8	Caa´	136,9
C5	129,2	C5′	128,7	Cbb′	125,8
C4	141,3	C4′	141,3	Ccc′	126,8
C3	124,8	C3′	125,6	(dpbph)C2,6	153,4
				(dpbph)C3,5	124,5
				(dpbph)Caa´	128,0
				(dpbph)Cbb´	128,4

Πίνακας 30: Χημικές μετατοπίσεις, σε ppm, των τριτοταγών ατόμων άνθρακα του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E29**), σε διαλύτη DMSO-d₆.

Στα 9,10→153,4 παρατηρείται η πρώτη cross-peak του φάσματος (Εικόνα 171), αν ξεκινήσει η ανάγνωση του από χαμηλότερα προς υψηλότερα πεδία, η οποία αποδίδεται στους άνθρακες (dpbph)C2,6, και αμέσως μετά στα 8,38→151,8, βρίσκεται η επόμενη η οποία αποδίδεται στον C6'. Η επόμενη cross-peak που αποδίδεται στον άνθρακα C6 βρίσκεται στα 8,02 \rightarrow 148,3. Στα 8,47 \rightarrow 141,3 βρίσκεται η cross-peak η οποία αντιστοιχεί στην ¹J spin σύζευξη των πρωτονίων Η4/Η4΄, με τους αντίστοιχους άνθρακες C4/C4΄, οι οποίοι είναι και συνέχεια, σε πολύ κοντινή απόσταση από τα επόμενα στα 129,2 ppm παρατηρείται μία cross-peak με τα πρωτόνια H5. Στα 128 ppm βρίσκονται τρεις cross-peaks οι οποίες οδηγούν στην απόδοση των ανθράκων C5΄, (dpbph)Cbb΄ και (dpbph)Caa΄ σύμφωνα με τις crosspeaks 7,75-128,7, 8,08-128,4 και 8,00-128,0. Αμέσως μετά, εντοπίζεται η cross-peak στα 7,70-126,8 η οποία αποδίδεται στους Ccc⁻. Στα 125 ppm εντοπίζονται δύο cross-peaks που αντιστοιχούν στους άνθρακες Cbb΄ και C3΄ (8,77→125,8 και 7,45→125,6). Τέλος, στα 124 ppm φαίνονται οι τελευταίες δύο cross-peaks που αποδίδονται στους C3 και (dpbph)C35 στα 8,81→124,8 και στα 8,09→124,5. Και σε αυτή την περίπτωση οι άνθρακες των δύο διαφορετικών δακτυλίων της 2,2'-bpy είναι σχεδόν συμμετρικοί με μικρή απόκλιση μεταξύ τους.



Εικόνα 171: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹³C HSQC του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(*μ*-terph)₂(*μ*-dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E29**), σε διαλύτη DMSO-d₆ 298K@500MHz.

3.3 Φωτοφυσικές μελέτες των τετραπυρηνικών SCCs Pt(II)

Οι φωτοφυσικές ιδιότητες των συμπλόκων ενώσεων του Pt(II), οφείλονται στην ηλεκτρονική δομή του μετάλλου αυτού, καθώς και στην ποικιλία των γεωμετρικών και ηλεκτρονικών διαμορφώσεων που μπορούν να υιοθετήσουν οι ενώσεις του. Τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα συχνά παρουσιάζουν ισχυρή φωταύγεια λόγω της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης από διεγερμένες καταστάσεις, όπως η μεταφορά φορτίου μετάλλου προς τον υποκαταστάτη (metal-to-ligand charge transfer, MLCT). Σε αυτές τις περιπτώσεις, το σύμπλοκο απορροφά φωτόνια και μεταβαίνει σε υψηλότερες ηλεκτρονικές καταστάσεις, από όπου μπορεί να εκπέμπει φως επιστρέφοντας στην αρχική του κατάσταση. Επιπλέον, η φωταύγεια σχετίζεται με τις ενεργειακές διαφορές μεταξύ των καταστάσεων HOMO και LUMO του Pt(II) και των υποκαταστατών του. Μελετώντας το ενεργειακό διάγραμμα, μπορεί να προβλεφθεί η ενεργειακή απόσταση που χρειάζεται να διανύσει το ηλεκτρόνιο και η απόδοση της εκπομπής φωτός (Εικόνα 172). Έτσι, οι φωτοφυσικές ιδιότητες των επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων d⁸ του Pt(II) σε σύγκριση με τα σύμπλοκα d⁶ με ψευδο-οκταεδρική γεωμετρία είναι αρκετά διαφορετικές. Η επίπεδη δομή επιτρέπει διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, οδηγώντας στο σχηματισμό εξιμερών (excimers) με εκπομπές μετατοπισμένες στο κόκκινο. Τα εξιμερή παρουσιάζουν μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου όπως MMLCT (metal-metal-toligand charge transfer) ή LLCT (ligand-to-ligand charge transfer)), επηρεαζόμενες από την απόσταση Pt-Pt. Με βάση τη φύση των υποκαταστατών τα σύμπλοκα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως: α) διπυρηνικά σύμπλοκα Pt(II) με άκαμπτους γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, σε διατάξεις που αποτρέπουν τις face to face αλληλεπιδράσεις, β) διπυρηνικά σύμπλοκα Pt(II) με άκαμπτους γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, τα οποία παρουσιάζουν ισχυρές ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις Pt-Pt και γ) διπυρηνικά σύμπλοκα Pt(II) με εύκαμπτους γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, που υιοθετούν τόσο τις ιδιότητες του μονομερούς όσο και του εξιμερούς. Τέλος, παράγοντες όπως η ηλεκτρονική δομή και το μέγεθος του υποκαταστάτη επηρεάζουν τα φωτοφυσικά χαρακτηριστικά [170].



Εικόνα 172: Διάγραμμα μοριακών τροχιακών δύο επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων του Pt(II), που δείχνει την επικάλυψη μεταξύ των τροχιακών dz² στη θεμελιώδη κατάσταση και την επιρροή της στην ενέργεια των μοριακών τροχιακών επιπέδων.

3.3.1 Σύμπλοκα Pt(II) με εκπομπή που προκαλείται από συσσωμάτωση (AIE)

Το φαινόμενο AIE σε αυτά τα σύμπλοκα αποδίδεται σε μεγάλο βαθμό στον περιορισμό της ενδομοριακής κίνησης. Σε αραιά διαλύματα, αυτά τα μόρια εμφανίζουν ασθενή φωταύγεια καθώς τα περιστρεφόμενα μέρη τους, κινούνται ελεύθερα, οδηγώντας σε διασπορά ενέργειας μέσω μεταπτώσεων χωρίς ακτινοβολία. Ωστόσο, όταν αυτά τα μόρια συσσωματώνονται, η κίνησή τους περιορίζεται λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης και των ασθενών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Αυτός ο περιορισμός αποτρέπει την αποδιέγερση χωρίς ακτινοβολία, με αποτέλεσμα ενισχυμένη φωταύγεια.

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει το ρόλο του μηχανισμού του περιορισμού της κίνησης στο AIE. Για παράδειγμα, οι Zhang [171] με εύκαμπτη δομή, που έδειξε ασθενή φωταύγεια σε αραιό διάλυμα αλλά εμφάνισε ισχυρή εκπομπή κατά τη συσσωμάτωση σε ένα σύστημα μεικτών διαλυτών. Παρομοίως, άλλα σύμπλοκα με ογκώδεις ομάδες και ετεροάτομα έχουν επίσης παρατηρηθεί ότι παρουσιάζουν AIE λόγω της καταστολής των μη ακτινοβολικών μεταπτώσεων κατά τη συσσωμάτωση. Άλλοι μηχανισμοί συμβάλλουν στο AIE είναι: αλληλεπιδράσεις Pt-Pt [172] (όταν τα σύμπλοκα συσσωματώνονται, τα μεταλλικά ιόντα μπορεί να έρχονται πιο κοντά το ένα στο άλλο, επιτρέποντας τη σύζευξη των τροχιακών τους και τη δημιουργία νέων διεγερμένων καταστάσεων που είναι πιο ευνοϊκές για εκπομπή φωτός), δημιουργία π-π αλληλεπιδράσεων κ.λπ.

3.3.2 Φάσματα απορρόφησης (UV-vis) σε στερεά κατάσταση και σε διάλυμα των τετραπυρηνικών SCCs (**E24**)-(**E29**)

Tα φάσματα απορρόφησης των SCCs (**E24**)–(**E26**) στη στερεά κατάσταση (Εικόνα 173) εμφανίζουν κοινά χαρακτηριστικά, με κύριες ταινίες απορρόφησης στην περιοχή των 200– 350 nm, που αποδίδονται σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου εντός του C^CC υποκαταστάτη (*p*-bph) και των N^N υποκαταστατών 4,4΄-bpy, dpbz και dpbph (intraligand transitions). Οι ταινίες απορρόφησης στα 442 nm για το SCC (**E24**), 425 nm για το (**E25**) και 423 nm (sh) για το (**E26**) αποδίδονται σε μεταφορά φορτίου από το μεταλλικό κέντρο στον υποκαταστάτη [(5d)Pt→π*(L)] [173]. Τα μέγιστα απορρόφησης στις ταινίες αυτές ακολουθούν τη σειρά (**E24**) > (**E25**) ≈ (**E26**) μετατοπιζόμενες προς την περιοχή του κυανού καθώς αυξάνεται το μήκος του γεφυρωτικού υποκαταστάτη BL. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση της ενεργειακής διαφοράς HOMO-LUMO και κατά επέκταση της σταθερότητας του SCC καθώς αυξάνει το μήκος του γεφυρωτικού υποκαταστάτη [174]. Εναλλακτικά μπορεί να οφείλεται σε αποτελεσματικότερη μεταφορά φορτίου που συμβαίνει στη στερεά κατάσταση, λόγω π-π διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που είναι ισχυρότερες σε γεφυρωτικούς υποκαταστάτες με περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους. Σε συνάφεια με τα παραπάνω, και τα φάσματα των SCCs (**E27**)-(**E29**) στη στερεά κατάσταση (Εικόνα 173) εμφάνισαν επίσης παρόμοια προφίλ στις ταινίες απορρόφησης. Στη στερεά κατάσταση, τα SCCs εμφάνισαν τρεις διακριτές ταινίες απορρόφησης, δύο ταινίες στην περιοχή του υπεριώδους (UV) και μία ταινία στην περιοχή του ορατού φωτός (vis). Οι ταινίες απορρόφησης στα 240 nm και 310 nm αποδίδονται σε μεταπτώσεις τύπου n \rightarrow π* ή π \rightarrow π*, από τους αρωματικούς υποκαταστάτες 4,4'-bpy, dpbz και dpbph. Επιπλέον, η τρίτη ταινία που παρατηρήθηκε στην ορατή περιοχή αποδόθηκε στη μεταφορά φορτίου από το μεταλλικό κέντρο στον υποκαταστάτη, [(5d)Pt \rightarrow π*(L)] [175].



Εικόνα 173: Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους ορατού (UV-vis) στερεάς κατάστασης των SCCs (**E24**)- (**E26**) (αριστερά) και (**E27**)-(**E29**) (δεξιά).

Σε διάλυμα τα φάσματα απορρόφησης UV-vis των SCCs (**E24**)–(**E26**) (Εικόνα 174), τα οποία καταγράφηκαν σε ακετονιτρίλιο, εμφανίζουν μία ευρεία ταινία που εκτείνεται από τα 250 έως 400 nm, με τις τιμές των μεγίστων απορρόφησης λ_{max} να εντοπίζονται στα 273, 295 και 315 nm αντιστοίχως, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου εντός των υποκαταστατών (intraligand charge transfer). Αξιοσημείωτο είναι ότι τα μέγιστα των φασμάτων δείχνουν ότι οι μετατοπίσεις είναι ανάλογες με τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων του υποκατάστατη N^AN, με αποτέλεσμα την αναμενόμενη μετατόπιση προς το κόκκινο [176]. Οι συντελεστές μοριακής απόσβεσης κυμαίνονται από 17 έως 12 × 10⁴ M⁻¹cm⁻¹, ενδεικτικοί των n→π* ή π→π* μεταπτώσεων. Ανάλογοι βρέθηκαν από τον Stang και τους συνεργάτες του για ρομβοειδή SCCs που αναφέρθηκαν στην εισαγωγή παρουσιάζουν παρόμοια φάσματα UV-Vis, με την απορρόφησή τους να εκτείνεται μέχρι τα 400 nm [62], [63], [79], [177]. Ωστόσο, αξιοσημείωτη εξαίρεση αποτελεί ένα ρομβοειδές SCC του Pt(II) με δύο ομάδες -NH₂, υποκατεστημένες στη 2,6-δις(4-πυριδυλαιθυνυλ)ανιλίνη, η οποία εμφανίζει μια ταινία απορρόφησης με λ_{max} στα 480 nm και χρώμα πορτοκαλί [63].



Εικόνα 174: Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους ορατού (UV-Vis) σε διάλυμα ακετονιτριλίου των SCCs (**E24**)- (**E26**) (αριστερά) και χλωροφορμίου των SCCs (**E27**)-(**E29**) (δεξιά).

Τα φάσματα απορρόφησης των SCCs (E27)-(E29) (Εικόνα 174) καταγράφηκαν σε χλωροφόρμιο, διότι η επιπλέον προσθήκη ενός φαινυλικού δακτυλίου στον γεφυρωτικό C^C υποκαταστάτη, οδήγησε σε μείωση της διαλυτότητας των SCCs σε ακετονιτρίλιο. Έτσι, τα φάσματα παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές μεταξύ τους. Για παράδειγμα, το SCC (E29) εμφάνισε μια έντονη ταινία στα 278 nm, που αποδίδεται σε π-π μεταπτώσεις εντός του (N^N) υποκαταστάτη (dpbph), οι οποίες προκύπτουν από το σύστημα του αρωματικού δακτυλίου τους [177]. Στο SCC (E28), αυτή η ταινία απορρόφησης μετατοπίστηκε στα 276 nm, ενώ στο SCC (E27), εμφανίζεται στα 268 nm και 281 nm, πιθανώς λόγω των διαφορών των Ν^Ν υποκαταστατών τους. Επίσης, μια πολύ ασθενής ταινία στα 328 nm και 345 nm για τα SCCs (E27) και (E28), αντίστοιχα, αποδόθηκε σε ταινίες μεταφοράς φορτίου MLCT, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [175], ενώ στο SCC (E29) ενδεχομένως επικαλύπτεται από την ευρεία κορυφή των υποκαταστατών. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί παρόμοια αποτελέσματα για τετραπυρηνικά SCCs [63], όπου οι ταινίες με ασθενή ένταση σε ανάλογη περιοχή αποδόθηκαν στη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη [178]. Το σύνολο των δεδομένων απορρόφησης των SCCs (E24)-(E29) συγκεντρώνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 31).

SCC		(E24)	(E25)	(E26)	(E27)	(E28)	(E29)
UV/Vis Απορρόφηση λ _{max} [nm]	Διάλυμα (ε × 10 ⁴ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	273 (17.90) 312sh (11.2) 335sh (9.18) 363sh (2.20)	295 (15.62)	315 (12.51)	268 (15.30) 281 (12.2) 328 (5.2)	276 (12.2) 345 (2.1)	278 (11.1)
	Στερεό	225 275 350 440	225 280 345 420	225 280 345 420	242 313 420	242 315 418	242 313 422

Πίνακας 31: Μέγιστα απορρόφησης υπεριώδους ορατού (UV-vis) των SCCs σε στερεή κατάσταση και σε διάλυμα (**E24**)-(**E26**) ακετονιτριλίου και (**E27**)-(**E29**) χλωροφορμίου.

3.3.3 Φάσματα εκπομπής των τετραπυρηνικών SCCs (E24)-(E29)

Κατά τη διέγερση στα 400 nm σε στερεά κατάσταση, τα SCCs (**E24**)–(**E26**) εκπέμπουν πορτοκαλοκόκκινο φως με το μέγιστο εκπομπής λ_{em} να εντοπίζεται στα 602 (**E24**), 581 (**E25**) και 578 nm (**E26**) (Εικόνα 175). Οι υπολογισμένες τιμές των κβαντικών αποδόσεων εκπομπής Φ κυμαίνονται από 1,2 έως 6,0% (Πίνακας 32). Και σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται μία μπλε μετατόπιση κατά την αύξηση του μήκους του BL.

Σε αραιά διαλύματα ακετονιτριλίου, έπειτα από τη διέγερση στα 365 nm, τα μέγιστα εκπομπής των SCCs, παρατηρούνται στα 646 (**E24**), 667 (**E25**) και 685 nm (**E26**) με χαμηλές τιμές Φ (0,04–0,14%). Κατά τη διέγερση των SCCs (**E27**)–(**E29**) στη στερεά κατάσταση με μήκος κύματος διέγερσης λ_{exc} = 400 nm, ελήφθησαν τα φάσματα εκπομπής (Εικόνα 175), τα οποία παρουσιάζουν μια ενιαία ευρεία ταινία στην περιοχή του ορατού. Στα SCCs (**E27**) και 600 nm, με σχετικά χαμηλές κβαντικές αποδόσεις εκπομπής.



Εικόνα 175: Φάσματα εκπομπής των SCCs (**E24**)-(**E26**) (αριστερά) και (**E27**)-(**E29**) (δεξιά) σε στερεά κατάσταση, έπειτα από διέγερση στα λ_{exc} = 400 nm.

Ωστόσο, σε αντίθεση με την παρατηρούμενη εκπομπή στη στερεά κατάσταση, τα μέγιστα εκπομπής λ_{max} των SCCs (E24)-(E26) στο ακετονιτρίλιο υφίσταται μια μετατόπιση προς το κόκκινο κατά την αύξηση του μήκους του γεφυρωτικού υποκαταστάτη (Εικόνα 176). Η εκπομπή των SCCs (E24) και (E25) είναι σημαντικά μετατοπισμένη προς το κόκκινο χρώμα σε σύγκριση με τα περισσότερα SCCs που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, όπως τα την ρομβοειδή SCCs Pt(II) Jμε γεφυρωτικούς υποκαταστάτες 2,6-δις(4πυριδυλαιθυνυλ)ανιλίνη και το φαινανθραίνιο που αναφέρθηκε παραπάνω, καθώς βρέθηκαν να εμφανίζουν εκπομπή περίπου στα 400 και 500 nm συνοδευόμενη από χαμηλές τιμές Φ [62]. Μεταξύ αυτών, μόνο το SCC που έχει δύο υποκατεστημένες ομάδες -NH₂ στον υποκατάστατη του και αναφέρθηκε προηγουμένως, εμφανίζει μέγιστο εκπομπής στα 581 nm και κβαντική απόδοση εκπομπής μικρότερη από 1%. Παρόμοιο φαινόμενο παρατηρείται σε παραλληλόγραμμα SCCs με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες 1,4-δις(4то πυριδυλαιθυνυλ)βενζόλιο και το ρ-φθαλικό οξύ, όπου οι ταινίες εκπομπής εντοπίζονται στα 390 nm [79].

Τέλος, παρατηρείται ότι τα μέγιστα εκπομπής (λ_{max}) στο ακετονιτρίλιο, μετατοπίζονται προς το κόκκινο κατά 50-100 nm σε σύγκριση με εκείνα στη στερεά κατάσταση, υποδεικνύοντας ότι η εκπομπή στη στερεά κατάσταση επηρεάζεται από φαινόμενα που προκαλούνται από τη συσσωμάτωση που πιθανώς προκαλείται είτε από αλληλεπιδράσεις Ρt…Pt ή/και από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των υποκαταστατών [179], ενισχύοντας επίσης την κβαντική απόδοση εκπομπής.

Όταν πραγματοποιήθηκε διέγερση ενός αραιού διαλύματος των SCCs σε CHCl₃ στα 365 nm, μόνο το SCC (**E28**) εμφάνισε μια ισχυρή ταινία εκπομπής στην περιοχή του πορτοκαλί (λ_{em} = 615 nm) συνοδευόμενη από μια ασθενή ταινία στα 433 nm (Εικόνα 176). Αντίθετα, τα SCCs (**E27**) και (**E29**) εμφάνισαν μόνο μία ασθενή ταινία εκπομπής στα 430 nm. Επιπλέον, το SCC (**E28**) εμφάνισε την υψηλότερη κβαντική απόδοση εκπομπής (5%) σε CHCl₃ σε σύγκριση με τα SCCs (**E27**) και (**E29**). Αυτό το SCC ξεχώριζε για την εκπομπή του με μέγιστο εκπομπής λ_{em} = 615 nm, ένα χαρακτηριστικό που δεν έχει ακόμη αναφερθεί στη βιβλιογραφία για αυτόν τον τύπο τετραπυρηνικών SCCs Pt, τα οποία συνήθως εκπέμπουν σε μήκη κύματος μικρότερα από τα 600 nm [75], [80].



Εικόνα 176: Φάσματα εκπομπής σε διάλυμα ακετονιτριλίου των SCCs (**E24**)-(**E26**) (αριστερά) και χλωροφορμίου των SCCs (**E27**)-(**E29**) (δεξιά), έπειτα από διέγερση σε λ_{exc} = 365 nm.

Περαιτέρω, το SCC (**E28**) θα μπορούσε να περιγραφεί ως ένα SCC με διπλή εκπομπή στα 615 και 430 nm (dual-emitter), ένα χαρακτηριστικό που το ξεχώρισε από τα άλλα δύο SCCs (**E27**) και (**E29**). Γενικά, το φαινόμενο της διπλής εκπομπής, που προκύπτει από διακριτές διεγερμένες καταστάσεις [177], θα μπορούσε να βρει εφαρμογή στην παραγωγή λευκού φωτός [180]. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ στη βιβλιογραφία τα τετράγωνα SCCs του Pt αναφέρονται ως εξαιρετικοί εκπομποί, οι ενώσεις μας εμφάνισαν χαμηλότερες κβαντικές αποδόσεις εκπομπής, πιθανότατα λόγω της δυναμικής περιστροφής των δακτυλίων φαινυλίου, η οποία οδηγεί σε φαινόμενα απόσβεσης φθορισμού [62], [79].

Πίνακας 32: Φωτοφυσικά δεδομένα εκπομπής των SCCs (**E24**)-(**E29**) σε στερεά κατάσταση και σε διάλυμα ακετονιτριλίου των SCCs (**E24**)-(**E26**) (αριστερά) και χλωροφορμίου των SCCs (**E27**)-(**E29**) (δεξιά). Οι τιμές αυτές προέκυψαν ύστερα από διέγερση σε στερεά κατάσταση στα λ_{exc} = 400 nm και σε διάλυμα λ_{exc} = 365 nm.

SCC		(E24)	(E25)	(E26)	(E27)	(E28)	(E29)
Εκπομπή	Στερεό	602	581 624(sh)	577	574	597	578
	Διάλυμα	646	667	685	427	433 615	431
QY%	Στερεό	1,1	1,2	6,0	4	2	1
	Διάλυμα	0,04	0,08	0,14	1,7	5	1

Οι μετρήσεις χρόνου ζωής (lifetime) των διεγερμένων καταστάσεων των SCCs (παράρτημα, Εικόνα Π30) πραγματοποιήθηκαν στους 25 °C με μήκος κύματος διέγερσης λ_{exc} = 325 nm και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακας 33. Τα SCCs (**E24**)–(**E26**) έχουν τιμές τ που είναι περίπου 10–100 φορές μεγαλύτερες από τα παραλληλόγραμμα και ρομβοειδή SCCs που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [79], [177]. Ωστόσο, βρίσκονται εντός του αναμενόμενου εύρους για οργανομεταλλικές ενώσεις (10–700 ns) του Pt(II) [179]. Οι τιμές για τις σταθερές ακτινοβολούσας (k_r) και μη ακτινοβολούσας αποδιέγερσης (k_{nr}) που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 33) προκύπτουν από τις σχέσεις [181]:

$$k_r = \varphi / \tau$$

$$k_{nr} = (1 - \varphi) / \tau$$

όπου, τα k_r και k_{nr} αναφέρονται σε σταθερές ρυθμού ακτινοβολούσας και μη ακτινοβολούσας αποδιέγερσης, ενώ τα *φ* και τ αναφέρονται στην κβαντική απόδοση φωταύγειας και στη διάρκεια ζωής, αντίστοιχα.

Πίνακας 33: Χρόνοι ζωής (τ) και σταθερές ακτινοβολούσας ($k_r = \Phi \tau^{-1}$) και μη ακτινοβολούσας αποδιέγερσης ($k_{nr} = \tau^{-1} - k_r$) των SCCs (**E24**)–(**E26**) σε διάλυμα ακετονιτριλίου.

SCC	т (10 ⁻⁹ s)		K _r /(10	0 ⁷ s⁻¹)	K _{nr} /(10 ⁷ s ⁻¹)		
000	T ₁	T ₂	k _{r1}	k _{r1}	k _{nr1}	k _{nr2}	
(E24)	4,85	34,07	0,82	0,17	19,8	2,82	
(E25)	9,65	34,04	0,83	0,23	9,53	27,0	
(E26)	6,93	38,57	2,0	0,36	12,4	2,23	

3.3.4 Επίδραση διαλύτη στα φάσματα εκπομπής των SCCs (E24)-(E26)

Τα φάσματα εκπομπής των SCCs (E24)-(E26) καταγράφηκαν σε διαλύτες με διαφορετικές πολικότητες για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων διαλυτοφθοροχρωμισμού (fluorosolvatochromic properties) (Εικόνα 177) (Πίνακας 34). Το μήκος κύματος διέγερσης λ_{exc.} διατηρήθηκε σταθερό στα 365 nm σε όλες τις περιπτώσεις. Το SCC (E24) φαίνεται να μην εκπέμπει σε ορισμένους πολικούς διαλύτες όπως διμεθυλοφορμαμίδιο, οξικός αιθυλεστέρας, μεθανόλη και τετραϋδροφουράνιο, ενώ το μέγιστο εκπομπής του στους υπόλοιπους διαλύτες ακολουθεί σχεδόν τη σειρά αυξανόμενης πολικότητας των διαλυτών: διαιθυλαιθέρα (612 nm) < χλωροφόρμιο (605 nm) < διχλωρομεθάνιο (639 nm) < ακετόνη (644 nm) < ακετονιτρίλιο (646 nm [182]. Από την άλλη πλευρά, τα SCCs (E25) και (E26) εκπέμπουν και στους εννέα χρησιμοποιήθηκαν, συμπεριλαμβανομένης της μεθανόλης, διαλύτες που όπου παρατηρήθηκε εκπομπή με δύο χαρακτηριστικές ταινίες και για τα δύο SCCs. Η ταινία εκπομπής εντοπίζεται στην πορτοκαλί περιοχή (590–614 nm) σε ελαφρώς πολικούς διαλύτες και μετατοπισμένη προς το ερυθρό (620–670 nm) σε διαλύτες με υψηλή πολικότητα όπως η μεθανόλη, η ακετόνη, το ακετονιτρίλιο και το DMF. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 34). Η μετατόπιση του λ_{em} προς το κόκκινο σε εξαιρετικά πολικούς διαλύτες υποδηλώνει ότι οι διεγερμένες καταστάσεις των SCCs που μελετήθηκαν, είναι πιο πολωμένες από τις θεμελιώδεις τους καταστάσεις [76].



Εικόνα 177: Φάσματα εκπομπής των συμπλόκων (**E24**) (αριστερά), (**E25**) (κέντρο) και (**E26**) (δεξιά) σε διαφορετικούς διαλύτες, έπειτα από διέγερση τους (λ_{exc}) στα 365 nm.

3.3.5 Επίδραση διαλύτη στα φάσματα εκπομπής των SCCs (E27)-(E29)

Όμοια μελετήθηκαν και τα SCCs (**E27**)–(**E29**) (Εικόνα 178) και τα φάσματά τους ελήφθησαν σε διαλύτες με διαφορετικές πολικότητες για τη διερεύνηση των προφίλ εκπομπής τους. Κατά τη διέγερση των διαλυμάτων τους στα 365 nm, παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες διαφορές όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 34).

Συγκεκριμένα, τα SCCs (E27) και (E29) στους διαλύτες ακετόνη και διχλωρομεθάνιο εμφάνισαν δύο διακριτές ταινίες εκπομπής: μία χαμηλής έντασης εκπομπή στην κυανή περιοχή (420–440 nm) και μία δεύτερη υψηλότερης έντασης, ταινία εκπομπής στην πράσινη περιοχή για το SCC (E27) και στην κόκκινη περιοχή για το SCC (E29). Στους διαλύτες διμεθυλσουλφοξείδιο (DMSO), διμεθυλφορμαμίδιο (DMF), ακετονιτρίλιο, μεθανόλη και οξικό αιθυλεστέρα το SCC (E27) εμφάνισε μόνο μία ταινία εκπομπής στην κυανή περιοχή (420-440 nm), ενώ στους διαλύτες χλωροφόρμιο, αιθανόλη, τετραϋδροφουράνιο και διαιθυλαιθέρα εμφάνισε μία παρόμοια ταινία συνοδευόμενη από την ύπαρξη ενός ώμου στην περιοχή των 450-490 nm. Το SCC (E29) εμφάνισε μία ταινία εκπομπής στη μπλε περιοχή (420-440 nm) στους διαλύτες διμεθυλσουλφοξείδιο (DMSO), διμεθυλφορμαμίδιο (DMF), αιθανόλη, μεθανόλη, οξικό αιθυλεστέρα και τετραϋδροφουράνιο, ενώ στους διαλύτες χλωροφόρμιο και διαιθυλαιθέρα εμφάνισε την ταινία εκπομπής στη μπλε περιοχή συνοδευόμενη από την ύπαρξη ενός ώμου στην περιοχή των 450-490 nm. Επίσης, για το SCC (E29) στο ακετονιτρίλιο παρατηρήθηκαν δύο διακριτές ταινίες εκπομπής, μια ταινία στη μπλε περιοχή και μια δεύτερη χαμηλότερης έντασης στην πράσινη περιοχή. Στο διαιθυλαιθέρα αξίζει να σημειωθεί ότι αμφότερα τα SCCs εμφάνισαν έναν διακριτό ώμο στα 450 nm, με το SCC (E27) να παρουσιάζει επιπλέον μία τρίτη ταινία εκπομπής στα 613 nm. Οι διακυμάνσεις αυτές στα φάσματα εκπομπής σε διαφορετικούς διαλύτες υπογραμμίζουν την εξαρτώμενη από τη φύση του διαλύτη, φωτοφυσική συμπεριφορά αυτών των συμπλόκων [76].

Όσον αφορά στο SCC (**E28**), παρατηρήθηκαν διαφορετικά προφίλ εκπομπής στους περισσότερους διαλύτες που μελετήθηκε. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μία ταινία εκπομπής στα 605 nm στην πορτοκαλί περιοχή σε διαιθυλαιθέρα, ενώ στο διμεθυλσουλφοξείδιο η ταινία μετατοπίστηκε πιο κοντά στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου περίπου στα 700 nm. Στους περισσότερους διαλύτες, εξαιρουμένης της ακετόνης, του ακετονιτριλίου και του οξικού αιθυλεστέρα, το SCC εμφάνισε δύο διακριτές ταινίες εκπομπής: μία στη μπλε περιοχή και μία δεύτερη υψηλότερης έντασης στην περιοχή από το κόκκινο προς το πορτοκαλί. Στην ακετόνη, το ακετονιτρίλιο και τον οξικό αιθυλεστέρα, παρατηρήθηκε μόνο μία ταινία εκπομπής στην περιοχή του πορτοκαλοκόκκινου. Συμπερασματικά, τα SCCs (**E27**)–(**E29**) έδειξαν ποικίλες μετατοπίσεις στα μέγιστα εκπομπής της πορτοκαλοκόκκινης ταινίας εκπομπής τους στους διαφορετικούς διαλύτες, ένα φαινόμενο που συνήθως αναφέρεται ως διαλυτοφθοροχρωμισμός (fluorosolvatochromism). Ωστόσο, αυτές οι αντιφάσεις των εξαρτώμενων από το διαλύτη διαφοροποιήσεων στις ταινίες εκπομπής δεν παρατηρήθηκαν για την ταινία εκπομπής στην περιοχή του μπλε.



Εικόνα 178: Φάσματα εκπομπής των συμπλόκων (**E27**) (αριστερά), (**E28**) (κέντρο) και (**E29**) (δεξιά) σε διαφορετικούς διαλύτες, έπειτα από διέγερση τους (λ_{exc}) στα 365 nm.

Πίνακας 34: Μέγιστα εκπομπής (λ_{em}) των συμπλοκών (**E24**)-(**E29**) σε διαλύτες με διαφορετικές πολικότητες. (CH₃)₂CO: ακετόνη, CH₂Cl₂: διχλωρομεθάνιο, CH₃CN: ακετονιτρίλιο, CHCl₃: χλωροφόρμιο, DE: διαιθυλαιθέρας, DMF: N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο, DMSO: διμεθυλσουλφοξείδιο, EA: οξικός αιθυλεστέρας, EtOH: αιθανόλη, MeOH: μεθανόλη, THF: τετραΰδροφουράνιο. (NE: δεν εκπέμπει).

Διαλύτος	λ _{em}									
Διαλυτης	(E24)	(E25)	(E26)	(E27)	(E28)	(E29)				
(CH ₃) ₂ CO	644	622	669	429 541	671	433 644				
CH ₂ Cl ₂	639	604	592	437 584	436 626	428 642				
CH₃CN	646	667	685	426	677	472 661				
CHCl₃	605	592	590	427	433 616	431				
DE	612	598	601	429 451 613	427 605	429 449				
DMF	NE	614	670	429	427 680	421				
DMSO	-	-	-	430	421 690	421				
EA	NE	598	614	431	606	427 616				
EtOH	-	-	-	432	429 610	457				
MeOH	NE	455 659	461 630	464	432 632	467				
THF	NE	602	609	436 460	429 614	421 569				

3.3.6 Επίδραση της συσσωμάτωσης στα φάσματα εκπομπής των SCCs (**E25**) και (**E26**)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα SCCs (**E25**) και (**E26**) εμφανίζουν δύο ταινίες εκπομπής σε διαλύτη μεθανόλη, με τα μέγιστα εκπομπής στα λ_{em} 455 και 659 nm, και 461 και 630 nm, αντίστοιχα. Οι διπλοί εκπομποί (dual emitters) έχουν προσελκύσει το ερευνητικό

ενδιαφέρον για διάφορες εφαρμογές μεταξύ άλλων, όπως οι αισθητήρες φθορισμού [183], η βιοαπεικόνιση [184] και δίοδοι εκπομπής λευκού φωτός ενός μορίου [185]. Για την τελευταία εφαρμογή, ο έλεγχος του χρώματος εκπομπής μπορεί να επιτευχθεί συνδυάζοντας το λem ενός διπλού εκπομπού με κατάλληλα τμήματα σε διαφορετικά καλούπια (ή μήτρες) (appropriate portions in different matrices) [186]. Η εκπομπή που προκαλείται στην ύπαρξη συσσωματωμάτων (aggregation-induced emission, AIE) και η απόσβεση που προκαλείται από τα συσσωματώματα (aggregation-caused guenching, ACQ) είναι αντίθετα φαινόμενα [187]. Το AIE αναφέρεται σε φωταγωγείς (luminogenic) ενώσεις που δεν εκπέμπουν όταν διαλύονται και βρίσκονται ως απομονωμένα μόρια, αλλά γίνονται φωταυγείς όταν συσσωματώνονται σε διαλύτες με χαμηλή διαλυτότητα. Το AIE είναι το αποτέλεσμα της ταχείας διασποράς ενέργειας που σε διαλύματα οδηγεί σε χαμηλή απόδοση φωταύγειας ενώ στα στερεά, σε διαμοριακή σύζευξη, η οποία μεταφέρει αποτελεσματικά ενέργεια και αποτρέπει την απόσβεση [188]. Από την άλλη πλευρά, το ACQ αναφέρεται σε μείωση της έντασης εκπομπής λόγω της συσσωμάτωσης των μορίων σε νανοδομές, με αποτέλεσμα μικρότερο ενεργειακό χάσμα μεταξύ της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης και της πρώτης τριπλής διεγερμένης κατάστασης [189].

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της συσσωμάτωσης στη διπλή εκπομπή των συμπλόκων (E25) και (E26), πραγματοποιήθηκαν τιτλοδοτήσεις των συμπλοκών σε μεθανόλη με έναν διαλύτη ικανό να σχηματίζει μοριακά συσσωματώματα, όπως το νερό και τα φάσματα παρουσιάζονται παρακάτω (Εικόνα 179).

Στην περίπτωση του SCC (E25), καθώς το ποσοστό του νερού αυξάνεται έως και 50%, αυξάνεται επίσης η ένταση της κορυφής στα 659 nm, καθώς και της κορυφής στα 455 nm, η οποία μετατοπίστηκε ελαφρώς προς το μπλε (Δν = 40 nm). Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη μοριακή συσσωμάτωση του (Ε25) λόγω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων σε ένα μείγμα 1:1 νερού και μεθανόλης. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί από την ομάδα του Fan, όπου η επαγόμενη εκπομπή ενός ρομβοειδούς SCC διπλής εκπομπής σε ένα μείγμα διαλυτών ακετονιτριλίου/εξανίου αποδόθηκε στο σχηματισμό συσσωματωμάτων [76]. Ωστόσο, όταν το ποσοστό του νερού ξεπερνά το 50%, παρατηρείται απότομη αλλαγή στο φάσμα, ακολουθούμενη από σημαντική μετατόπιση του λ_{em} προς το μπλε (Δν = 35 nm) και αύξηση της έντασης. Ταυτόχρονα, η ένταση της πορτοκαλί εκπομπής μειώνεται σημαντικά. Αυτή η απότομη αλλαγή μπορεί να αποδοθεί στη μετάβαση από τη φάση του συσσωματώματος στη στερεή φάση, μέσω της καταβύθισης του συμπλόκου σε ένα τέτοιο μείγμα διαλυτών. Ομοίως, στην περίπτωση του SCC (E26), με αύξηση του ποσοστού του νερού έως και 40%, αυξάνεται η ένταση της κορυφής στα 630 nm και παρατηρείται μετατόπιση Δv = 15 nm προς το μπλε, ενώ η ένταση της κορυφής στα 461 nm αυξάνεται αλλά παραμένει σχεδόν στο ίδιο λ_{em}. Αυτή η ομοιότητα με το SCC (E25) υποδηλώνει ότι η προέλευση του φαινομένου είναι πιθανώς η ίδια και προέρχεται από τη μοριακή συσσωμάτωση. Οι μικρές διαφορές που εμφανίζονται πιθανότατα οφείλονται στις διαφορές στο μέγεθος και τη διαλυτότητά των συμπλόκων σε μείγμα μεθανόλη/νερό, καθώς η καταβύθιση ξεκινά σε σχετικά χαμηλότερες αναλογίες MeOH:H₂O [1:1 για το (E25) και 1:1,5 για το (E26)]. Όταν το ποσοστό του νερού υπερβαίνει το 40%, παρατηρείται ομαλότερη μεταβολή από ότι στην περίπτωση του (**E25**). Ακολουθεί μια μετατόπιση του λ_{em} (Δν = 15 nm) προς το μπλε και σημαντική αύξηση της έντασης. Ταυτόχρονα, η ένταση της πορτοκαλί εκπομπής μειώνεται σημαντικά, φτάνοντας σχεδόν στο μηδέν στο 90% νερό, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στη σχεδόν πλήρη καταβύθιση του (Ε26).



Εικόνα 179: Φάσματα εκπομπής του SCC (**E25**) (αριστερά) και (**E26**) (δεξιά) σε αυξανόμενες αναλογίες μείγματος διαλυτών μεθανόλης/νερού.
Κεφάλαιο 4°

Κεφάλαιο 4 Συμπεράσματα

Κεφάλαιο 4°

Από την παραπάνω διδακτορική διατριβή μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- 1. Με την τεχνική της στρατηγικής σύνθεσης πολλαπλών συνθετικών σταδίων συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν επιτυχώς τα SCCs του Pt(II) {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ και {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ ορθογωνίου σχήματος, τα SCCs του Pt(II) {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ και {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ και {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ και {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂](PF₆)₄ και {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄ και {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂](PF₆)₄ και {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂](PF₆)₄ και {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂](PF₆)₄ και {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂](PF₆)₄ και δCC του Pd(II) {[Pd(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂](PF₆)₄ τετραγωνικού σχήματος.
- Τα τεραπυρηνικά SCCs του Pt(II) {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-(4,4'-bpy))₂}(PF₆)₄, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ και {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbph)₂}(PF₆)₄ αποτέλεσαν μία σειρά από συστηματικά μεταβαλλόμενων διαστάσεων ορθογώνια και τετράγωνα υπερμοριακά σύμπλοκα για να μελετηθούν οι φωτοφυσικές τους ιδιότητες.
- 3. Τα φάσματα εκπομπής των τετραπυρηνικών SCCs του Pt(II), έδειξαν χαμηλές κβαντικές αποδόσεις, ανάλογες της βιβλιογραφίας.
- 4. Μελετήθηκε η επίδραση των διαλυτών στην εκπομπή των τετραπυρηνικών SCCs του Pt(II), από όπου βρέθηκε ότι τα {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}{PF₆}, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}{PF₆}, {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂}{PF₆}, αλλάζουν μέγιστο εκπομπής ανάλογα με την πολικότητα του διαλύτη εμφανίζοντας την ιδιότητα του διαλυτοφθοροχρωμισμού (fluorosolvatochromism).
- 5. Τα σύμπλοκα {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbz)₂}{PF₆}₄ και {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-dpbph)₂}{PF₆}₄ παρουσίασαν εκπομπή λόγω συσσωματωμάτων και απόσβεσης λόγων συσσωματωμάτων (aggregation-induced emission (AIE) and aggregation-induced quenching (ACQ)) σε μείγμα διαλυτών μεθανόλη/H₂O με διπλή εκπομπή και πιθανές εφαρμογές στην παραγωγή λευκού φωτός.

Κεφάλαιο 4°

Κεφάλαιο 5°

Κεφάλαιο 5 Βιβλιογραφία

Κεφάλαιο 5°

[1] P. J. Stang and B. Olenyuk, "Self-Assembly, Symmetry, and Molecular Architecture: Coordination as the Motif in the Rational Design of Supramolecular Metallacyclic Polygons and Polyhedra," *Acc. Chem. Res.*, vol. 30, no. 12, pp. 502–518, Dec. 1997, doi: 10.1021/ar9602011.

[2] T. R. Cook, Y. R. Zheng, and P. J. Stang, "Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials," *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 1, pp. 734–777, 2013, doi: 10.1021/cr3002824.

[3] C. J. Pedersen, "Cyclic polyethers and their complexes with metal salts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, no. 10, pp. 2495–2496, May 1967, doi: 10.1021/ja00986a052.

[4] J. M. Lehn, "CRYPTATES: INCLUSION COMPLEXES OF MACROPOLYCYCLIC RECEPTOR MOLECULES," in *Chemistry for the Welfare of Mankind*, Elsevier, 1979, pp. 871–892.

[5] D. J. Cram and J. M. Cram, "Host-Guest Chemistry," *Science (80-.).*, vol. 183, no. 4127, pp. 803–809, Mar. 1974, doi: 10.1126/science.183.4127.803.

[6] S. D. Dong and R. Breslow, "Bifunctional cyclodextrin metalloenzyme mimics," *Tetrahedron Lett.*, vol. 39, no. 51, pp. 9343–9346, Dec. 1998, doi: 10.1016/S0040-4039(98)02160-1.

[7] Y. Murakami, J. Kikuchi, Y. Hisaeda, and O. Hayashida, "Artificial Enzymes," *Chem. Rev.*, vol. 96, no. 2, pp. 721–758, Jan. 1996, doi: 10.1021/cr9403704.

[8] J. Warnan, Y. Pellegrin, E. Blart, and F. Odobel, "Supramolecular light harvesting antennas to enhance absorption cross-section in dye-sensitized solar cells," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 5, pp. 675–677, 2012, doi: 10.1039/C1CC16066D.

[9] M. J. E. Resendiz, J. C. Noveron, H. Disteldorf, S. Fischer, and P. J. Stang, "A Self-Assembled Supramolecular Optical Sensor for Ni(II), Cd(II), and Cr(III)," *Org. Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 651–653, Mar. 2004, doi: 10.1021/ol035587b.

[10] V. Vajpayee, Y. H. Song, M. H. Lee, H. Kim, M. Wang, P. J. Stang, , "Self-Assembled Arene–Ruthenium-Based Rectangles for the Selective Sensing of Multi-Carboxylate Anions," *Chem. – A Eur. J.*, vol. 17, no. 28, pp. 7837–7844, Jul. 2011, doi: 10.1002/chem.201100242.

[11] G. Ungar, Y. Liu, X. Zeng, V. Percec, and W.-D. Cho, "Giant Supramolecular Liquid Crystal Lattice," *Science*, vol. 299, no. 5610, pp. 1208–1211, Feb. 2003, doi: 10.1126/science.1078849.

[12] V. Percec, "Bioinspired supramolecular liquid crystals," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 364, no. 1847, pp. 2709–2719, Oct. 2006, doi: 10.1098/rsta.2006.1848.

[13] D. A. Poole III, E. O. Bobylev, S. Mathew, and J. N. H. Reek, "Entropy directs the self-assembly of supramolecular palladium coordination macrocycles and cages," *Chem. Sci.*, vol. 13, no. 34, pp. 10141–10148, 2022, doi: 10.1039/D2SC03154J.

[14] P. Stricklen and J. Verkade, "Novel homo and heterometallic coordination macrocycles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, no. 8, pp. 2494–2495, Apr. 1983, doi: 10.1021/ja00346a076.

[15] E. Zangrando, M. Casanova, and E. Alessio, "Trinuclear Metallacycles: Metallatriangles and Much More," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 12, pp. 4979–5013, Dec. 2008, doi: 10.1021/cr8002449.

[16] J. Manna, C. J. Kuehl, J. A. Whiteford, P. J. Stang, D. C. Muddiman, S. A. Hofstadler, R. D. Smith, "Nanoscale Tectonics: Self-Assembly, Characterization, and Chemistry of a Novel Class of Organoplatinum Square Macrocycles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, no. 48, pp. 11611–11619, Dec. 1997, doi: 10.1021/ja972668s.

[17] S. Leininger, M. Schmitz, and P. J. Stang, "Molecular Architecture via Coordination: Self-Assembly of Pseudohexagonal A²₃ X²₃ -Macrocycles," *Org. Lett.*, vol. 1, no. 12, pp. 1921–1923, Dec. 1999, doi: 10.1021/ol9911425.

[18] R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, and H. G. von Schnering, "The First 'Adamantoid' Alkaline Earth Metal Chelate Complex: Synthesis, Structure, and Reactivity," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 27, no. 6, pp. 851–853, Jun. 1988, doi: 10.1002/anie.198808511.

[19] R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, and H. Hummel, "Formation of Tetranuclear Chelate(4-) lons of Divalent Metals (Mn, Co, Ni) with Idealized T Symmetry by Spontaneous Self-assembly," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 29, no. 3, pp. 311–314, Mar. 1990, doi: 10.1002/anie.199003111.

[20] M. M. J. Smulders, I. A. Riddell, C. Browne, and J. R. Nitschke, "Building on architectural principles for three-dimensional metallosupramolecular construction," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 4, pp. 1728–1754, 2013, doi: 10.1039/C2CS35254K.

[21] P. S. Mukherjee, N. Das, and P. J. Stang, "Self-Assembly of Nanoscopic Coordination Cages Using a Flexible Tripodal Amide Containing Linker," *J. Org. Chem.*, vol. 69, no. 10, pp. 3526–3529, May 2004, doi: 10.1021/jo049772u.

[22] Y. K. Kryschenko, S. R. Seidel, D. C. Muddiman, A. I. Nepomuceno, and P. J. Stang, "Coordination-Driven Self-Assembly of Supramolecular Cages: Heteroatom-Containing and Complementary Trigonal Prisms," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 32, pp. 9647–9652, Aug. 2003, doi: 10.1021/ja030209n.

[23] M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, and M. Fujita, "Functional Molecular Flasks: New Properties and Reactions within Discrete, Self-Assembled Hosts," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 48, no. 19, pp. 3418–3438, Apr. 2009, doi: 10.1002/anie.200805340.

[24] M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, and B. Therrien, "Coordination Assemblies from a Pd(II)-Cornered Square Complex," *Acc. Chem. Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 369–378, Apr. 2005, doi: 10.1021/ar040153h.

[25] S. Leininger, B. Olenyuk, and P. J. Stang, "Self-Assembly of Discrete Cyclic Nanostructures Mediated by Transition Metals," *Chem. Rev.*, vol. 100, no. 3, pp. 853–908, Mar. 2000, doi: 10.1021/cr9601324.

[26] S.-S. Li, B. H. Northrop, Q.-H. Yuan, L.-J. Wan, and P. J. Stang, "Surface Confined Metallosupramolecular Architectures: Formation and Scanning Tunneling Microscopy Characterization," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 2, pp. 249–259, Feb. 2009, doi: 10.1021/ar800117j.

[27] B. H. Northrop, H.-B. Yang, and P. J. Stang, "Coordination-driven self-assembly of functionalized supramolecular metallacycles," *Chem. Commun.*, no. 45, p. 5896, 2008, doi: 10.1039/b811712h.

[28] J. H. Rayner and H. M. Powell, "67. Structure of molecular compounds. Part X. Crystal structure of the compound of benzene with an ammonia–nickel cyanide complex," *J. Chem. Soc.*, pp. 319–328, 1952, doi: 10.1039/JR9520000319.

[29] L. V. Interrante and J. C. Bailar, "Preparation and Thermal Stability of Azo and Azomethine Coordination Polyesters," *Inorg. Chem.*, vol. 3, no. 10, pp. 1339–1344, Oct. 1964, doi: 10.1021/ic50020a001.

[30] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, and A. Ludi, "The crystal structure of Prussian Blue: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$," *Inorg. Chem.*, vol. 16, no. 11, pp. 2704–2710, Nov. 1977, doi: 10.1021/ic50177a008.

[31] MacGillivray Leonard R., Ed., *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*. John Wiley & Sons: Hoboken, 2010.

[32] B. F. Hoskins and R. Robson, "Infinite polymeric frameworks consisting of three

dimensionally linked rod-like segments," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 15, pp. 5962–5964, Jul. 1989, doi: 10.1021/ja00197a079.

[33] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, and O. M. Yaghi, "Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 33, pp. 8571–8572, Aug. 1998, doi: 10.1021/ja981669x.

[34] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, and D.-W. Lim, "Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 782–835, Feb. 2012, doi: 10.1021/cr200274s.

[35] J.-R. Li, J. Sculley, and H.-C. Zhou, "Metal–Organic Frameworks for Separations," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 869–932, Feb. 2012, doi: 10.1021/cr200190s.

[36] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, and J. T. Hupp, "Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 1105–1125, Feb. 2012, doi: 10.1021/cr200324t.

[37] T. Iwamoto, Y. Watanabe, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and S. Yamago, "Selective and Random Syntheses of [n]Cycloparaphenylenes (n = 8–13) and Size Dependence of Their Electronic Properties," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 21, pp. 8354–8361, Jun. 2011, doi: 10.1021/ja2020668.

[38] A. Blanco-Gómez, T. Rama, O. Domarco, I. Neira, V. Blanco, J. M. Quintela, M. D. García, C. Peinador, "Amplification of a metallacyclic receptor out of a dynamic combinatorial library," *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 45, pp. 15671–15675, 2017, doi: 10.1039/C7DT03379F.

[39] M. Schmidtendorf, T. Pape, and F. E. Hahn, "Molecular rectangles from platinum(ii) and bridging dicarbene, diisocyanide and 4,4'-bipyridine ligands," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 45, p. 16128, 2013, doi: 10.1039/c3dt51813b.

[40] D. Kim, J. H. Paek, M.-J. Jun, J. Y. Lee, S. O. Kang, and J. Ko, "Self-Assembly of Rectangles and Prisms via a Molecular 'Clip,'" *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 22, pp. 7886–7894, Oct. 2005, doi: 10.1021/ic0508369.

[41] Y. R. Zheng, Z. Zhao, M. Wang, K. Ghosh, J. B. Pollock, T. R. Cook, P. J. Stang,, "A Facile Approach toward Multicomponent Supramolecular Structures: Selective Self-Assembly via Charge Separation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 47, pp. 16873–16882, Dec. 2010, doi: 10.1021/ja106251f.

[42] M. Fujita, J. Yazaki, and K. Ogura, "Preparation of a macrocyclic polynuclear complex, $[(en)Pd(4,4'-bpy)]_4(NO_3)_8$ (en = ethylenediamine, bpy = bipyridine), which recognizes an organic molecule in aqueous media," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 14, pp. 5645–5647, Jul. 1990, doi: 10.1021/ja00170a042.

[43] S. Krishnaswamy, S. Prusty, D. Chartrand, G. S. Hanan, and D. K. Chand, "Self-Assembled Molecular Squares as Supramolecular Tectons," *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, no. 4, pp. 2016–2030, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.cgd.7b01425.

[44] M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, "On the structure of transition-metal-linked molecular squares," *Chem. Commun.*, no. 13, p. 1535, 1996, doi: 10.1039/cc9960001535.

[45] M. Ferrer, A. Gutiérrez, M. Mounir, O. Rossell, E. Ruiz, A. Rang, M. Engeser, "Self-Assembly Reactions between the Cis - Protected Metal Corners $(N-N)M^{II}$ (N-N = Ethylenediamine, 4,4'-Substituted 2,2'-Bipyridine; M = Pd, Pt) and the Fluorinated Edge 1,4-Bis(4-pyridyl)tetrafluorobenzene," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 8, pp. 3395–3406, Apr. 2007, doi: 10.1021/ic062373s.

[46] P. J. Stang and D. H. Cao, "Transition Metal Based Cationic Molecular Boxes. Self-Assembly of Macrocyclic Platinum(II) and Palladium(II) Tetranuclear Complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 11, pp. 4981–4982, Jun. 1994, doi: 10.1021/ja00090a051.

[47] P. A. Mane, S. Dey, A. K. Pathak, M. Kumar, and N. Bhuvanesh, "Xantphos-Capped Pd(II) and Pt(II) Macrocycles of Aryldithiolates: Structural Variation and Catalysis in C–C Coupling Reaction," *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 5, pp. 2965–2978, Mar. 2019, doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b02726.

[48] P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, and A. M. Arif, "Combining Ferrocenes and Molecular Squares: Self-Assembly of Heterobimetallic Macrocyclic Squares Incorporating Mixed Transition Metal Systems and a Main Group Element. Single-Crystal X-ray Structure of [Pt(dppf)(H₂O)₂][OTf]₂," *Organometallics*, vol. 15, no. 3, pp. 904–908, Feb. 1996, doi: 10.1021/om950781q.

[49] M. Ferrer, L. Rodríguez, and O. Rossell, "Study of the self-assembly reactions between the organic linker 1,4-bis(4-pyridyl)butadiyne and the metal-containing corners (diphosphine)M(II) (M=Pd, Pt; diphosphine=dppp, dppf, depe, dppbz)," *J. Organomet. Chem.*, vol. 681, no. 1–2, pp. 158–166, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0022-328X(03)00595-3.

[50] B. Olenyuk, J. A. Whiteford, and P. J. Stang, "Design and Study of Synthetic Chiral Nanoscopic Assemblies. Preparation and Characterization of Optically Active Hybrid, Iodonium–Transition-Metal and All-Transition-Metal Macrocyclic Molecular Squares," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 35, pp. 8221–8230, Jan. 1996, doi: 10.1021/ja961444r.

[51] E.-J. Gao, K.-H. Wang, M.-C. Zhu, and L. Liu, "Hairpin-shaped tetranuclear palladium(II) complex: Synthesis, crystal structure, DNA binding and cytotoxicity activity studies," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 45, no. 7, pp. 2784–2790, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.ejmech.2010.02.061.

[52] J. Zhou, G. Yu, and F. Huang, "Supramolecular chemotherapy based on host–guest molecular recognition: a novel strategy in the battle against cancer with a bright future," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 22, pp. 7021–7053, 2017, doi: 10.1039/C6CS00898D.

[53] M. Rai, A. P. Ingle, and S. Medici, Eds., *Biomedical Applications of Metals*. Cham: Springer International Publishing, 2018.

[54] I. V. Grishagin, J. B. Pollock, S. Kushal, T. R. Cook, P. J. Stang, and B. Z. Olenyuk, "In vivo anticancer activity of rhomboidal Pt(II) metallacycles," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 111, no. 52, pp. 18448–18453, Dec. 2014, doi: 10.1073/pnas.1418712111.

[55] Y. Sun, F. Ding, Z. Zhou, C. Li, M. Pu, Y. Xu, Y. Zhan, X. Lu, H. Li, G. Yang, Y. Sun, P. J. Stang, "Rhomboidal Pt(II) metallacycle-based NIR-II theranostic nanoprobe for tumor diagnosis and image-guided therapy," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 116, no. 6, pp. 1968–1973, Feb. 2019, doi: 10.1073/pnas.1817021116.

[56] H. Han and L. H. Hurley, "G-quadruplex DNA: a potential target for anti-cancer drug design," *Trends Pharmacol. Sci.*, vol. 21, no. 4, pp. 136–142, Apr. 2000, doi: 10.1016/S0165-6147(00)01457-7.

[57] R. Kieltyka, P. Englebienne, J. Fakhoury, C. Autexier, N. Moitessier, and H. F. Sleiman, "A Platinum Supramolecular Square as an Effective G-Quadruplex Binder and Telomerase Inhibitor," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 31, pp. 10040–10041, Aug. 2008, doi: 10.1021/ja8014023.

[58] M. Fujita, J. Yazaki, and K. Ogura, "Spectroscopic Observation of Self-Assembly of a Macrocyclic Tetranuclear Complex Composed of Pt²⁺ and 4,4´-Bipyridine," *Chemistry Letters*, vol. 20, no. 6. pp. 1031–1032, 1991, doi: 10.1246/cl.1991.1031.

[59] M. Mounir, J. Lorenzo, M. Ferrer, M. J. Prieto, O. Rossell, F. X. Avilès, V. Moreno, "DNA interaction and antiproliferative behavior of the water soluble platinum supramolecular squares [(en)Pt(N–N)]₄(NO₃)₈ (en=ethylenediamine, N–N=4,4'-bipyridine or 1,4-bis(4-pyridyl)tetrafluorobenzene)," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 101, no. 4, pp. 660–666, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2006.12.009.

[60] A. Garci, K. J. Castor, J. Fakhoury, J.-L. Do, J. Di Trani, P. Chidchob, R. S. Stein, A. K. Mittermaier, T. Friščić, H. Sleiman, "Efficient and Rapid Mechanochemical Assembly of

Platinum(II) Squares for Guanine Quadruplex Targeting," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 46, pp. 16913–16922, Nov. 2017, doi: 10.1021/jacs.7b09819.

[61] X.-H. Zheng, H.-Y. Chen, M.-L. Tong, L.-N. Ji, and Z.-W. Mao, "Platinum squares with high selectivity and affinity for human telomeric G-quadruplexes," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 61, p. 7607, 2012, doi: 10.1039/c2cc32942e.

[62] J. B. Pollock, T. R. Cook, and P. J. Stang, "Photophysical and Computational Investigations of Bis(phosphine) Organoplatinum(II) Metallacycles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 25, pp. 10607–10620, Jun. 2012, doi: 10.1021/ja3036515.

[63] J. B. Pollock, G. L. Schneider, T. R. Cook, A. S. Davies, and P. J. Stang, "Tunable Visible Light Emission of Self-Assembled Rhomboidal Metallacycles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 37, pp. 13676–13679, Sep. 2013, doi: 10.1021/ja4079607.

[64] G. Gupta, A. Das, K. C. Park, A. Tron, H. Kim, J. Mun, N. Mandal, K. W. Chi, C. Y. Lee, "Self-Assembled Novel BODIPY-Based Palladium Supramolecules and Their Cellular Localization," *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 8, pp. 4615–4621, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b00260.

[65] K. Singh, S. Kumari, A. Jana, S. Bhowmick, P. Das, and N. Das, "Self-assembled neutral [2+2] platinacycles showing minimal DNA interactions," *Polyhedron*, vol. 157, pp. 267–275, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.poly.2018.09.075.

[66] P. J. Lusby, P. Müller, S. J. Pike, and A. M. Z. Slawin, "Stimuli-Responsive Reversible Assembly of 2D and 3D Metallosupramolecular Architectures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 45, pp. 16398–16400, Nov. 2009, doi: 10.1021/ja907297z.

[67] Y. Sun, F. Ding, Z. Chen, R. Zhang, C. Li, Y. Xu, Y. Zhang, R. Ni, X. Li, G. Yang, Y. Sun, P. J. Stang, "Melanin-dot–mediated delivery of metallacycle for NIR-II/photoacoustic dualmodal imaging-guided chemo-photothermal synergistic therapy," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 116, no. 34, pp. 16729–16735, Aug. 2019, doi: 10.1073/pnas.1908761116.

[68] K. R. Chaudhari, A. Kunwar, N. Bhuvanesh, and S. Dey, "Synthesis and anti-proliferative activities of amine capped Pd and Pt macrocycles of 4,4'-dipyridylselenides," *New J. Chem.*, vol. 44, no. 18, pp. 7329–7337, 2020, doi: 10.1039/C9NJ06052A.

[69] A. Mishra, S. Ravikumar, S. H. Hong, H. Kim, V. Vajpayee, H. W. Lee, B. C. Ahn, M. Wang, P. J. Stang, K. W. Chi, "DNA Binding and Unwinding by Self-Assembled Supramolecular Heterobimetallacycles," *Organometallics*, vol. 30, no. 23, pp. 6343–6346, Dec. 2011, doi: 10.1021/om200802v.

[70] L. Xu, Y.-X. Wang, and H.-B. Yang, "Recent advances in the construction of fluorescent metallocycles and metallocages via coordination-driven self-assembly," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 3, pp. 867–890, 2015, doi: 10.1039/C4DT02996H.

[71] S. G. R., M. Pandey, and A. S. J. Chakravarthy, "Review on new horizons of aggregation induced emission: from design to development," *Mater. Chem. Front.*, vol. 5, no. 4, pp. 1541–1584, 2021, doi: 10.1039/D0QM00825G.

[72] Z. Zhao, H. Zhang, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, "Aggregation-Induced Emission: New Vistas at the Aggregate Level," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 59, no. 25, pp. 9888–9907, Jun. 2020, doi: 10.1002/anie.201916729.

[73] P. J. Stang, J. Fan, and B. Olenyuk, "Molecular architecture via coordination: self-assembly of cyclic cationic porphyrin aggregates via transition-metal bisphosphane auxiliaries," *Chem. Commun.*, no. 15, pp. 1453–1454, 1997, doi: 10.1039/a700506g.

[74] F. Würthner and A. Sautter, "Highly fluorescent and electroactive molecular squares containing perylene bisimide ligands," *Chem. Commun.*, no. 6, pp. 445–446, 2000, doi: 10.1039/a909892e.

[75] L. Chen, C. Chen, Y. Sun, S. Lu, H. Huo, T. Tan, A. Li, X. Li, G. Ungar, F. Liu, M.

Zhang,, "Luminescent Metallacycle-Cored Liquid Crystals Induced by Metal Coordination," *Angew. Chemie*, vol. 132, no. 25, pp. 10229–10236, Jun. 2020, doi: 10.1002/ange.201915055.

[76] Y. Fan, J. Zhang, Y. Li, Q. Chen, Z. Ni, H. Zhou, J.Yu, H. Qiu and S. Yin, "Amphiphilic rhomboidal metallacycles with aggregation-induced emission and aggregation-caused quenching luminogens for white-light emission and bioimaging," *Mater. Chem. Front.*, vol. 6, no. 5, pp. 633–643, 2022, doi: 10.1039/D1QM01630J.

[77] S. Shanmugaraju, S. A. Joshi, and P. S. Mukherjee, "Self-Assembly of Metallamacrocycles Using a Dinuclear Organometallic Acceptor: Synthesis, Characterization, and Sensing Study," *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 22, pp. 11736–11745, Nov. 2011, doi: 10.1021/ic201745y.

[78] S. Shanmugaraju, A. K. Bar, H. Jadhav, D. Moon, and P. S. Mukherjee, "Coordination self-assembly of tetranuclear Pt(ii) macrocycles with an organometallic backbone for sensing of acyclic dicarboxylic acids," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 8, pp. 2998–3008, 2013, doi: 10.1039/C2DT31828H.

[79] J.-S. Chen, G.-J. Zhao, T. R. Cook, K.-L. Han, and P. J. Stang, "Photophysical Properties of Self-Assembled Multinuclear Platinum Metallacycles with Different Conformational Geometries," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 17, pp. 6694–6702, May 2013, doi: 10.1021/ja402421w.

[80] Z. He, M. Li, W. Que, and P. J. Stang, "Self-assembly of metal-ion-responsive supramolecular coordination complexes and their photophysical properties," *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 10, pp. 3120–3124, 2017, doi: 10.1039/C7DT00174F.

[81] Y. Zhang, C. R. P. Fulong, C. E. Hauke, M. R. Crawley, A. E. Friedman, and T. R. Cook, "Photophysical Enhancement of Triplet Emitters by Coordination-Driven Self-Assembly," *Chem. – A Eur. J.*, vol. 23, no. 19, pp. 4532–4536, Apr. 2017, doi: 10.1002/chem.201700614.

[82] V. S. P. K. Neti, M. L. Saha, X. Yan, Z. Zhou, and P. J. Stang, "Coordination-Driven Self-Assembly of Fullerene-Functionalized Pt(II) Metallacycles," *Organometallics*, vol. 34, no. 20, pp. 4813–4815, Oct. 2015, doi: 10.1021/acs.organomet.5b00718.

[83] R.-L. Zhang, Y. Yang, S.-Q. Yang, V. S. Pavan K. Neti, H. Sepehrpour, P. J. Stang, K.-L. Han, "Direct Observation of a Triplet-State Absorption-Emission Conversion in a Fullerene-Functionalized Pt(II) Metallacycle," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 27, pp. 14975–14980, Jul. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b05025.

[84] J.-H. Tang, Y. Sun, Z.-L. Gong, Z.-Y. Li, Z. Zhou, H. Wang, X. Li, M. L. Saha, Y.-W. Zhong, P.J. Stang, "Temperature-Responsive Fluorescent Organoplatinum(II) Metallacycles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 24, pp. 7723–7729, Jun. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b04452.

[85] X. Yan, T. R. Cook, P. Wang, F. Huang, and P. J. Stang, "Highly emissive platinum(II) metallacages," *Nat. Chem.*, vol. 7, no. 4, pp. 342–348, Apr. 2015, doi: 10.1038/nchem.2201.

[86] M. Zhang, M. L. Saha, M. Wang, Z. Zhou, B. Song, C. Lu, X. Yan, X. Li, F. Huang, S. Yin, P. J. Stang, "Multicomponent Platinum(II) Cages with Tunable Emission and Amino Acid Sensing," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 14, pp. 5067–5074, Apr. 2017, doi: 10.1021/jacs.6b12536.

[87] J. Magano and J. R. Dunetz, "Large-Scale Applications of Transition Metal-Catalyzed Couplings for the Synthesis of Pharmaceuticals," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 3, pp. 2177–2250, Mar. 2011, doi: 10.1021/cr100346g.

[88] A. Schröder, H.-B. Mekelburger, and F. Vögtle, "Belt-, ball-, and tube-shaped molecules," *Cyclophanes*, vol. 172, pp. 179–201, 2005, doi: 10.1007/bfb0025270.

[89] T. Kawase and H. Kurata, "Ball-, Bowl-, and Belt-Shaped Conjugated Systems and Their Complexing Abilities: Exploration of the Concave–Convex π – π Interaction," *Chem. Rev.*, vol.

106, no. 12, pp. 5250–5273, Dec. 2006, doi: 10.1021/cr0509657.

[90] S. Yamago, Y. Watanabe, and T. Iwamoto, "Synthesis of [8]cycloparaphenylene from a square-shaped tetranuclear platinum complex," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 4, pp. 757–759, 2010, doi: 10.1002/anie.200905659.

[91] S. Cui, G. Zhuang, J. Wang, Q. Huang, S. Wang, and P. Du, "Multifunctionalized octamethoxy-[8]cycloparaphenylene: Facile synthesis and analysis of novel photophysical and photoinduced electron transfer properties," *Org. Chem. Front.*, vol. 6, no. 11, pp. 1885–1890, 2019, doi: 10.1039/c9q000372j.

[92] T. Iwamoto, E. Kayahara, N. Yasuda, T. Suzuki, and S. Yamago, "Synthesis, characterization, and properties of [4]cyclo-2,7-pyrenylene: Effects of cyclic structure on the electronic properties of pyrene oligomers," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 25, pp. 6430–6434, 2014, doi: 10.1002/anie.201403624.

[93] S. Hitosugi, W. Nakanishi, T. Yamasaki, and H. Isobe, "Bottom-up synthesis of finite models of helical (n,m)-single-wall carbon nanotubes," *Nat. Commun.*, vol. 2, no. 1, pp. 8–12, 2011, doi: 10.1038/ncomms1505.

[94] E. Kayahara, X. Zhai, and S. Yamago, "Synthesis and physical properties of [4]cyclo-3,7-dibenzo[b,d]thiophene and its S, S-dioxide," *Can. J. Chem.*, vol. 95, no. 4, pp. 351–356, 2017, doi: 10.1139/cjc-2016-0474.

[95] K. V. Vivekananda, S. Dey, D. K. Maity, N. Bhuvanesh, and V. K. Jain, "Supramolecular Macrocyclic Pd(II) and Pt(II) Squares and Rectangles with Aryldithiolate Ligands and their Excellent Catalytic Activity in Suzuki C–C Coupling Reaction," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 21, pp. 10153–10162, Nov. 2015, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00806.

[96] P. A. Mane, A. K. Pathak, N. Bhuvanesh, and S. Dey, "Application of 4-pyridylselenolate palladium macrocycles in Suzuki couplings," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 8, no. 16, pp. 3815–3829, 2021, doi: 10.1039/D1QI00280E.

[97] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, and A. M. Arif, "Self-Assembly of Cationic, Tetranuclear, Pt(II) and Pd(II) Macrocyclic Squares. x-ray Crystal Structure of [Pt²⁺(dppp)(4,4'-bipyridyl)2⁻ OSO₂CF₃]₄," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 23, pp. 6273–6283, Jun. 1995, doi: 10.1021/ja00128a015.

[98] D. E. Janzen, K. N. Patel, D. G. VanDerveer, and G. J. Grant, "Synthesis and structure of a platinum(ii) molecular square incorporating four fluxional thiacrown ligands: The crystal structure of $[Pt_4([9]aneS_3)_4(4,4'-bipy)_4](OTf)_{8,"}$ *Chem. Commun.*, no. 33, pp. 3540–3542, 2006, doi: 10.1039/B606753K.

[99] K. Uehara, K. Kasai, and N. Mizuno, "Syntheses and Characterizations of Palladium-Based Molecular Triangle/Square Compounds and Hybrid Composites with Polyoxometalates," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 7, pp. 2563–2570, Apr. 2007, doi: 10.1021/ic062156r.

[100] J. A. R. Navarro, E. Freisinger, and B. Lippert, "Self-Assembly of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes of 2-Hydroxypyrimidine to Novel Metallacalix[4]arenes. Receptor Properties through Multiple H-Bonding Interactions," *Inorg. Chem.*, vol. 39, no. 11, pp. 2301–2305, May 2000, doi: 10.1021/ic991411n.

[101] E. Hirahara, S. Takaishi, and M. Yamashita, "Observation of the Properties of a Single Unit of a Limited CDW Structure in a Pt^{II}/Pt^{IV} Host–Guest Binary System Based on a Square-Shaped Complex," *Chem. – An Asian J.*, vol. 4, no. 9, pp. 1442–1450, Sep. 2009, doi: 10.1002/asia.200900114.

[102] K. Kumazawa, K. Biradha, T. Kusukawa, T. Okano, and M. Fujita, "Multicomponent Assembly of a Pyrazine-Pillared Coordination Cage That Selectively Binds Planar Guests by Intercalation," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 42, no. 33, pp. 3909–3913, Aug. 2003, doi: 10.1002/anie.200351797.

[103] G. Szalóki, V. Croué, V. Carré, F. Aubriet, O. Alévêque, E. Levillain, M. Allain, J. Aragó, E. Ortí, S. Goeb, M. Sallé, "Controlling the Host–Guest Interaction Mode through a Redox Stimulus," *Angew. Chemie*, vol. 129, no. 51, pp. 16490–16494, Dec. 2017, doi: 10.1002/ange.201709483.

[104] N. Kishida, Y. Tanaka, and M. Yoshizawa, "CH-π Multi-Interaction-Driven Recognition and Isolation of Planar Compounds in a Spheroidal Polyaromatic Cavity," *Chem. – A Eur. J.*, vol. 28, no. 69, Dec. 2022, doi: 10.1002/chem.202202075.

[105] K.-W. Chi, C. Addicott, Y. K. Kryschenko, and P. J. Stang, "Flexible Bidentate Pyridine and Chiral Ligands in the Self-Assembly of Supramolecular 3-D Cages," *J. Org. Chem.*, vol. 69, no. 3, pp. 964–966, Feb. 2004, doi: 10.1021/jo035607n.

[106] A. Schmidt, V. Molano, M. Hollering, A. Pöthig, A. Casini, and F. E. Kühn, "Evaluation of New Palladium Cages as Potential Delivery Systems for the Anticancer Drug Cisplatin," *Chem. – A Eur. J.*, vol. 22, no. 7, pp. 2253–2256, Feb. 2016, doi: 10.1002/chem.201504930.

[107] R. Cosialls, C. Simó, S. Borrós, V. Gómez-Vallejo, C. Schmidt, J. Llop, A. B. Cuenca, A. Casini, "PET Imaging of Self-Assembled ¹⁸F-Labelled Pd₂L₄ Metallacages for Anticancer Drug Delivery," *Chem. – A Eur. J.*, vol. 29, no. 3, Jan. 2023, doi: 10.1002/chem.202202604.

[108] X. Huang, L. Chen, J. Jin, H. Kim, L. Chen, Z. Zhang, L. Yu, S. Li, P. J. Stang, "Host–Guest Encapsulation to Promote the Formation of a Multicomponent Trigonal-Prismatic Metallacage," *Inorg. Chem.*, vol. 61, no. 50, pp. 20237–20242, Dec. 2022, doi: 10.1021/acs.inorgchem.2c03701.

[109] S. Ghosh, R. Chakrabarty, and P. S. Mukherjee, "Design, Synthesis, and Characterizations of a Series of Pt 4 Macrocycles and Fluorescent Sensing of Fe³⁺/Cu²⁺/Ni²⁺ Through Metal Coordination," *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 2, pp. 549–556, Jan. 2009, doi: 10.1021/ic801381p.

[110] C. Addicott, I. Oesterling, T. Yamamoto, K. Müllen, and P. J. Stang, "Synthesis of a Bis(pyridyl)-Substituted Perylene Diimide Ligand and Incorporation into a Supramolecular Rhomboid and Rectangle via Coordination Driven Self-Assembly," *J. Org. Chem.*, vol. 70, no. 3, pp. 797–801, Feb. 2005, doi: 10.1021/jo048239b.

[111] H. Jia, J. Zhang, Y. Li, D. Xu, and S. Yin, "Metallacycle-cored fluorescent supramolecular polymer networks for the detection of acidic environments," *Dalt. Trans.*, vol. 51, no. 38, pp. 14434–14438, 2022, doi: 10.1039/D2DT02783F.

[112] I. S. Chun, S. J. Moon, Y. M. Na, Y.-A. Lee, K. H. Yoo, and O.-S. Jung, "Selective and sensitive recognition of hexafluorophosphate via an unusual equilibrium between a cationic square host and a guest," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 10, no. 9, pp. 967–970, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.inoche.2007.05.008.

[113] A. Rang, M. Nieger, M. Engeser, A. Lützen, and C. A. Schalley, "Self-assembling squares with amino acid-decorated bipyridines: heterochiral self-sorting of dynamically interconverting diastereomers," *Chem. Commun.*, no. 39, p. 4789, 2008, doi: 10.1039/b806916f.

[114] I. Angurell, M. Ferrer, A. Gutiérrez, M. Martínez, L. Rodríguez, O. Rossell, M. Engeser, "Antisymbiotic Self-Assembly and Dynamic Behavior of Metallamacrocycles with Allylic Corners," *Chem. – A Eur. J.*, vol. 16, no. 47, pp. 13960–13964, Dec. 2010, doi: 10.1002/chem.201002605.

[115] M. Janka, G. K. Anderson, and N. P. Rath, "Synthesis of Neutral Molecular Squares Composed of Bis(phosphine)platinum Corner Units and Dialkynyl Linkers. Solid-State Characterization of $[Pt(\mu-C:CC:C)(dppp)]_4$," *Organometallics*, vol. 23, no. 19, pp. 4382–4390, Sep. 2004, doi: 10.1021/om049690w.

[116] C. J. Kuehl, S. D. Huang, and P. J. Stang, "Self-Assembly with Postmodification: Kinetically Stabilized Metalla-Supramolecular Rectangles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no.

39, pp. 9634–9641, Oct. 2001, doi: 10.1021/ja0114355.

[117] J.-R. Gong, L.-J. Wan, Q.-H. Yuan, C.-L. Bai, H. Jude, and P. J. Stang, "Mesoscopic self-organization of a self-assembled supramolecular rectangle on highly oriented pyrolytic graphite and Au(111) surfaces," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 102, no. 4, pp. 971–974, Jan. 2005, doi: 10.1073/pnas.0409145102.

[118] Q.-H. Yuan, L.-J. Wan, H. Jude, and P. J. Stang, "Self-Organization of a Self-Assembled Supramolecular Rectangle, Square, and Three-Dimensional Cage on Au(111) Surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 46, pp. 16279–16286, Nov. 2005, doi: 10.1021/ja0549300.

[119] S.-S. Li, H.-J. Yan, L.-J. Wan, H.-B. Yang, B. H. Northrop, and P. J. Stang, "Control of Supramolecular Rectangle Self-Assembly with a Molecular Template," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 30, pp. 9268–9269, Aug. 2007, doi: 10.1021/ja0733282.

[120] D. C. Flynn, G. Ramakrishna, H.-B. Yang, B. H. Northrop, P. J. Stang, and T. Goodson, "Ultrafast Optical Excitations In Supramolecular Metallacycles with Charge Transfer Properties," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 4, pp. 1348–1358, Feb. 2010, doi: 10.1021/ja9082655.

[121] C. Addicott, N. Das, and P. J. Stang, "Self-Recognition in the Coordination Driven Self-Assembly of 2-D Polygons," *Inorg. Chem.*, vol. 43, no. 17, pp. 5335–5338, Aug. 2004, doi: 10.1021/ic049326p.

[122] Y. K. Kryschenko, S. R. Seidel, A. M. Arif, and P. J. Stang, "Coordination-Driven Self-Assembly of Predesigned Supramolecular Triangles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 17, pp. 5193–5198, Apr. 2003, doi: 10.1021/ja030018k.

[123] Y.-R. Zheng, H.-B. Yang, B. H. Northrop, K. Ghosh, and P. J. Stang, "Size Selective Self-Sorting in Coordination-Driven Self-Assembly of Finite Ensembles," *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 11, pp. 4706–4711, Jun. 2008, doi: 10.1021/ic800038j.

[124] Y.-R. Zheng and P. J. Stang, "Direct and Quantitative Characterization of Dynamic Ligand Exchange between Coordination-Driven Self-Assembled Supramolecular Polygons," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 10, pp. 3487–3489, Mar. 2009, doi: 10.1021/ja809788x.

[125] H. Jude, H. Disteldorf, S. Fischer, T. Wedge, A. M. Hawkridge, A. M. Arif, M. F. Hawthorne, D. C. Muddiman, P. J. Stang, "Coordination-Driven Self-Assemblies with a Carborane Backbone," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 34, pp. 12131–12139, Aug. 2005, doi: 10.1021/ja053050i.

[126] B. H. Northrop, A. Glöckner, and P. J. Stang, "Functionalized Hydrophobic and Hydrophilic Self-Assembled Supramolecular Rectangles," *J. Org. Chem.*, vol. 73, no. 5, pp. 1787–1794, Mar. 2008, doi: 10.1021/jo702380b.

[127] S. K. Sommer, E. A. Henle, L. N. Zakharov, and M. D. Pluth, "Selection for a Single Self-Assembled Macrocycle from a Hybrid Metal–Ligand Hydrogen-Bonded (MLHB) Ligand Subunit," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 14, pp. 6910–6916, Jul. 2015, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00857.

[128] A. K. Bar, B. Gole, S. Ghosh, and P. S. Mukherjee, "Self-assembly of a PdII neutral molecular rectangle via a new organometallic Pd^{II}_2 molecular clip and oxygen donor linker," *Dalt. Trans.*, no. 34, p. 6701, 2009, doi: 10.1039/b911622m.

[129] N. Das, P. S. Mukherjee, A. M. Arif, and P. J. Stang, "Facile Self-Assembly of Predesigned Neutral 2D Pt-Macrocycles via a New Class of Rigid Oxygen Donor Linkers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 46, pp. 13950–13951, Nov. 2003, doi: 10.1021/ja037788g.

[130] N. Das, A. Ghosh, A. M. Arif, and P. J. Stang, "Self-Assembly of Neutral Platinum-Based Supramolecular Ensembles Incorporating Oxocarbon Dianions and Oxalate," *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 20, pp. 7130–7137, Oct. 2005, doi: 10.1021/ic050919p. [131] N. Das, A. M. Arif, P. J. Stang, M. Sieger, B. Sarkar, W. Kaim, J. Fiedler, "Self-Assembly of Heterobimetallic Neutral Macrocycles Incorporating Ferrocene Spacer Groups: Spectroelectrochemical Analysis of the Double Two-Electron Oxidation of a Molecular Rectangle," *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 16, pp. 5798–5804, Aug. 2005, doi: 10.1021/ic0481834.

[132] K.-W. Chi, C. Addicott, A. M. Arif, and P. J. Stang, "Ambidentate Pyridyl-carboxylate Ligands in the Coordination-Driven Self-Assembly of 2D Pt Macrocycles: Self-Selection for a Single Isomer," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 50, pp. 16569–16574, Dec. 2004, doi: 10.1021/ja045542I.

[133] H.-B. Yang, N. Das, F. Huang, A. M. Hawkridge, D. D. Díaz, A. M. Arif, M. G. Finn, D. C. Muddiman, P. J. Stang, "Incorporation of 2,6-Di(4,4´-dipyridyl)-9-thiabicyclo[3.3.1]nonane into Discrete 2D Supramolecules via Coordination-Driven Self-Assembly," *J. Org. Chem.*, vol. 71, no. 17, pp. 6644–6647, Aug. 2006, doi: 10.1021/jo0608117.

[134] P. S. Mukherjee, N. Das, Y. K. Kryschenko, A. M. Arif, and P. J. Stang, "Design, Synthesis, and Crystallographic Studies of Neutral Platinum-Based Macrocycles Formed via Self-Assembly," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 8, pp. 2464–2473, Mar. 2004, doi: 10.1021/ja039235b.

[135] S. Goeb, S. Bivaud, P. I. Dron, J.-Y. Balandier, M. Chas, and M. Sallé, "A BPTTFbased self-assembled electron-donating triangle capable of C60 binding," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 25, p. 3106, 2012, doi: 10.1039/c2cc00065b.

[136] S. Ghosh and P. S. Mukherjee, "Self-Assembled Pd(II) Metallocycles Using an Ambidentate Donor and the Study of Square–Triangle Equilibria," *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 6, pp. 2605–2613, Mar. 2009, doi: 10.1021/ic802254f.

[137] M. Willermann, C. Mulcahy, R. K. O. Sigel, M. M. Cerdà, E. Freisinger, P. J. Sanz Miguel, M. Roitzsch, B. Lippert, "Pyrazine as a Building Block for Molecular Architectures with Pt^{II}," *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 5, pp. 2093–2099, Mar. 2006, doi: 10.1021/ic051966k.

[138] K. Otsubo, Y. Wakabayashi, J. Ohara, S. Yamamoto, H. Matsuzaki, H. Okamoto, K. Nitta, T. Uruga, H. Kitagawa, "Bottom-up realization of a porous metal–organic nanotubular assembly," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 4, pp. 291–295, Apr. 2011, doi: 10.1038/nmat2963.

[139] K. Otake, K. Otsubo, T. Komatsu, S. Dekura, J. M. Taylor, R. Ikeda, K. Sugimoto, A. Fujiwara, C.-P. Chou, A. W. Sakti, Y. Nishimura, H. Nakai, H. Kitagawa, "Confined water-mediated high proton conduction in hydrophobic channel of a synthetic nanotube," *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, p. 843, Feb. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-14627-z.

[140] Z. Chen, B. J. Sahli, and M. J. MacLachlan, "Self-Assembly of Extended Head-to-Tail Triangular Pt₃ Macrocycles into Nanotubes," *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 9, pp. 5383–5391, May 2017, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b00475.

[141] J. X. McDermott, J. F. White, and G. M. Whitesides, "Thermal decomposition of bis(phosphine)platinum(II) metallocycles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, no. 21, pp. 6521–6528, Oct. 1976, doi: 10.1021/ja00437a018.

[142] S. Ghosh, X. Wang, and A. Guram, "Dichloro(1,5-cyclooctadiene)palladium(II)," in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009.

[143] B. Longato, G. Pilloni, G. Valle, and B. Corain, "Synthesis and solvolytic behavior of *cis*-[1,1´-bis(diphenylphosphino)ferrocene]platinum(II) and -palladium(II) complexes. X-ray structure of bis-(*µ*-hydroxy)bis[1,1´-bis(diphenylphosphino)ferrocene]diplatinum(II) tetrafluoroborate," *Inorg. Chem.*, vol. 27, no. 5, pp. 956–958, Mar. 1988, doi: 10.1021/ic00278a043.

[144] D. R. Coulson, L. C. Satek, and S. O. Grim, "Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)," 1972, pp. 121–124.

[145] U. Schlickum, R. Decker, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, S. Klyatskaya, W. Auwärter, S. Neppl, K. Kern, H. Brune, M. Ruben, J. V. Barth, "Chiral Kagomé Lattice from Simple Ditopic Molecular Bricks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 35, pp. 11778–11782, Sep. 2008, doi: 10.1021/ja8028119.

[146] R. V. Morris, S. C. Neely, and W. W. Mendell, "Application of Kubelka-Munk theory of diffuse reflectance to geologic problems: The role of scattering," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 113–116, Feb. 1982, doi: 10.1029/GL009i002p00113.

[147] N. Miyaura and A. Suzuki, "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 7, pp. 2457–2483, Nov. 1995, doi: 10.1021/cr00039a007.

[148] G. Tang, Y. Liu, Y. Li, K. Peng, P. Zuo, Z. Yang, T. Xu, "Designing Robust Two-Electron Storage Extended Bipyridinium Anolytes for pH-Neutral Aqueous Organic Redox Flow Batteries," *JACS Au*, vol. 2, no. 5, pp. 1214–1222, May 2022, doi: 10.1021/jacsau.2c00184.

[149] M. D. Curtis and A. L. Allred, "Electron Spin Resonance Spectra of Some Group IV-B Substituted Biphenyl Anion Radicals. Dative π -Bonding," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, no. 12, pp. 2554–2563, Jun. 1965, doi: 10.1021/ja01090a006.

[150] T. C. Lovell, C. E. Colwell, L. N. Zakharov, and R. Jasti, "Symmetry breaking and the turn-on fluorescence of small, highly strained carbon nanohoops," *Chem. Sci.*, vol. 10, no. 13, pp. 3786–3790, 2019, doi: 10.1039/C9SC00169G.

[151] E. Kayahara, L. Sun, H. Onishi, K. Suzuki, T. Fukushima, A. Sawada, H. Kaji, S. Yamago, "Gram-Scale Syntheses and Conductivities of [10]Cycloparaphenylene and Its Tetraalkoxy Derivatives," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 51, pp. 18480–18483, Dec. 2017, doi: 10.1021/jacs.7b11526.

[152] B. A. Markies, A. J. Canty, W. de Graaf, J. Boersma, M. D. Janssen, M. P. Hogerheide, W. J. J.Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, "Synthesis and structural studies of phenyl(iodo)and methyl(phenyl)palladium(II) complexes of bidentate nitrogen donor ligands," *J. Organomet. Chem.*, vol. 482, no. 1–2, pp. 191–199, Nov. 1994, doi: 10.1016/0022-328X(94)88201-0.

[153] A. F. Littke and G. C. Fu, "Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Chlorides," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 41, no. 22, pp. 4176–4211, Nov. 2002, doi: 10.1002/1521-3773(20021115)41:22<4176::AID-ANIE4176>3.0.CO;2-U.

[154] T. Ishiyama, M. Murata, and N. Miyaura, "Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters," *J. Org. Chem.*, vol. 60, no. 23, pp. 7508–7510, Nov. 1995, doi: 10.1021/jo00128a024.

[155] K. Rao and K. Venkateswarlu, "Pd^{II}-Porphyrin Complexes – the First Use as Safer and Efficient Catalysts for Miyaura Borylation," *Synlett*, vol. 29, no. 08, pp. 1055–1060, May 2018, doi: 10.1055/s-0036-1591549.

[156] G. B. Smith, G. C. Dezeny, D. L. Hughes, A. O. King, and T. R. Verhoeven, "Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction," *J. Org. Chem.*, vol. 59, no. 26, pp. 8151–8156, Dec. 1994, doi: 10.1021/jo00105a036.

[157] A. J. J. Lennox and G. C. Lloyd-Jones, "Selection of boron reagents for Suzuki– Miyaura coupling," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 412–443, 2014, doi: 10.1039/C3CS60197H.

[158] C. Eaborn and K. C. Pande, "316. Aromatic reactivity. Part X. Relative rates of cleavage of aryl–silicon, –tin, –germanium, and –lead bonds by aqueous-ethanolic perchloric acid," *J. Chem. Soc.*, pp. 1566–1571, 1960, doi: 10.1039/JR9600001566.

[159] C. Eaborn, K. J. Odell, and A. Pidcock, "Preparation of arylplatinum(II) complexes. The

interaction of dichloro-(η-cyclo-octa-1,5-diene)platinum(II) and aryltrimethylstannanes," *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, no. 4, pp. 357–368, 1978, doi: 10.1039/DT9780000357.

[160] Y. Suzaki, T. Yagyu, and K. Osakada, "Transmetalation of arylpalladium and platinum complexes. Mechanism and factors to control the reaction," *J. Organomet. Chem.*, vol. 692, no. 1–3, pp. 326–342, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jorganchem.2006.05.064.

[161] C. Radloff, F. E. Hahn, T. Pape, and R. Fröhlich, "Supramolecular structures from mono and dimetalated biscarbene ligands," *Dalt. Trans.*, no. 35, p. 7215, 2009, doi: 10.1039/b907896g.

[162] D. Poveda, Á. Vivancos, D. Bautista, and P. González-Herrero, "Photochemically Induced Cyclometalations at Simple Platinum(II) Precursors," *Inorg. Chem.*, vol. 62, no. 16, pp. 6207–6213, Apr. 2023, doi: 10.1021/acs.inorgchem.3c00688.

[163] D. Nolan, B. Gil, L. Wang, J. Zhao, and S. M. Draper, "Structure–Property Relationships and ${}^{1}O_{2}$ Photosensitisation in Sterically Encumbered Diimine Pt II Acetylide Complexes," *Chem. – A Eur. J.*, vol. 19, no. 46, pp. 15615–15626, Nov. 2013, doi: 10.1002/chem.201300759.

[164] S. J. Farley, D. L. Rochester, A. L. Thompson, J. A. K. Howard, and J. A. G. Williams, "Controlling Emission Energy, Self-Quenching, and Excimer Formation in Highly Luminescent N^C^N-Coordinated Platinum(II) Complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 26, pp. 9690–9703, Dec. 2005, doi: 10.1021/ic051049e.

[165] E. Rossi, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, F. Demartin, M. Cocchi, P. Brulatti, V. Fattori, J. A. G. Williams, "From red to near infra-red OLEDs: the remarkable effect of changing from X = -CI to -NCS in a cyclometallated [Pt(N^C^N)X] complex {N^C^N = 5-mesityl-1,3-di-(2-pyridyl)benzene}," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 26, p. 3182, 2012, doi: 10.1039/c2cc16399c.

[166] O. J. Stacey, J. A. Platts, S. J. Coles, P. N. Horton, and S. J. A. Pope, "Phosphorescent, Cyclometalated Cinchophen-Derived Platinum Complexes: Syntheses, Structures, and Electronic Properties," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 13, pp. 6528–6536, Jul. 2015, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00817.

[167] M. A. Geer Wallace and J. P. McCord, "High-resolution mass spectrometry," in *Breathborne Biomarkers and the Human Volatilome*, Elsevier, 2020, pp. 253–270.

[168] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, and C. M. Whitehouse, "Electrospray lonization for Mass Spectrometry of Large Biomolecules," *Science (80).*, vol. 246, no. 4926, pp. 64–71, Oct. 1989, doi: 10.1126/science.2675315.

[169] A. Igarashi, "Broad resonances in H- and Ps-," *Eur. Phys. J. D*, vol. 70, no. 10, p. 216, Oct. 2016, doi: 10.1140/epjd/e2016-70368-1.

[170] E. V. Puttock, M. T. Walden, and J. A. G. Williams, "The luminescence properties of multinuclear platinum complexes," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 367, pp. 127–162, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.ccr.2018.04.003.

[171] H.-H. Zhang, J. Jing, G. Xu,Y.-X. Song, S.-X. Wu, X.-H. Chen, D.-S. Zhang, X.-P. Zhang, Z.- F. Shi, "Circularly polarized luminescence of pinene-modified tetradentate platinum(II) enantiomers containing fused 5/6/6 metallocycles," *Heliyon*, vol. 8, no. 11, p. e11358, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e11358.

[172] H.-K. Cheng, M. C.-L. Yeung, and V. W.-W. Yam, "Molecular Engineering of Platinum(II) Terpyridine Complexes with Tetraphenylethylene-Modified Alkynyl Ligands: Supramolecular Assembly via Pt···Pt and/or π - π Stacking Interactions and the Formation of Various Superstructures," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 41, pp. 36220–36228, Oct. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b11807.

[173] S. C. F. Kui, F.-F. Hung, S.-L. Lai, M.-Y. Yuen, C.-C. Kwok, K.-H. Low, S. S.-Y.Chui,

C.-M. Che, "Luminescent Organoplatinum(II) Complexes with Functionalized Cyclometalated C^N^C Ligands: Structures, Photophysical Properties, and Material Applications," *Chem. – A Eur. J.*, vol. 18, no. 1, pp. 96–109, Jan. 2012, doi: 10.1002/chem.201101880.

[174] V. Hadigheh Rezvan, "Molecular structure, HOMO–LUMO, and NLO studies of some quinoxaline 1,4-dioxide derivatives: Computational (HF and DFT) analysis," *Results Chem.*, vol. 7, p. 101437, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.rechem.2024.101437.

[175] H. Yao, L. Yuan, L. Pei, Y. Shen, Y. Zhang, L. Zhou, H. Bian, "Phosphorescent Pt(ii) acetylacetonate complexes bearing 9-(pyrimidin-2-yl)-9 *H* -carbazole ligand: syntheses, photophysical properties and OLED applications," *J. Mater. Chem. C*, vol. 11, no. 47, pp. 16679–16688, 2023, doi: 10.1039/D3TC03117A.

[176] F. V. Subach and V. V. Verkhusha, "Chromophore Transformations in Red Fluorescent Proteins," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 7, pp. 4308–4327, Jul. 2012, doi: 10.1021/cr2001965.

[177] J. B. Pollock, T. R. Cook, G. L. Schneider, D. A. Lutterman, A. S. Davies, and P. J. Stang, "Photophysical Properties of Endohedral Amine-Functionalized Bis(phosphine) Pt(II) Complexes as Models for Emissive Metallacycles," *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 16, pp. 9254–9265, Aug. 2013, doi: 10.1021/ic400491q.

[178] M. L. Saha, X. Yan, and P. J. Stang, "Photophysical Properties of Organoplatinum(II) Compounds and Derived Self-Assembled Metallacycles and Metallacages: Fluorescence and its Applications," *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 11, pp. 2527–2539, Nov. 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.6b00416.

[179] M. Y. Berezin and S. Achilefu, "Fluorescence Lifetime Measurements and Biological Imaging," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 5, pp. 2641–2684, May 2010, doi: 10.1021/cr900343z.

[180] N. Acharya, M. Upadhyay, S. Dey, and D. Ray, "White Light Emission Achieved by Dual-TADF in a Single Emissive Layer of Multicomponent Emitters," *J. Phys. Chem. C*, vol. 127, no. 15, pp. 7536–7545, Apr. 2023, doi: 10.1021/acs.jpcc.3c00835.

[181] B. Bin Chen, R. S. Li, M. L. Liu, H. Z. Zhang, and C. Z. Huang, "Self-exothermic reaction prompted synthesis of single-layered graphene quantum dots at room temperature," *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 36, pp. 4958–4961, 2017, doi: 10.1039/C7CC00546F.

[182] C. Reichardt, "Empirical Parameters of Solvent Polarity as Linear Free-Energy Relationships," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 18, no. 2, pp. 98–110, Feb. 1979, doi: 10.1002/anie.197900981.

[183] R. Gui, H. Jin, X. Bu, Y. Fu, Z. Wang, and Q. Liu, "Recent advances in dual-emission ratiometric fluorescence probes for chemo/biosensing and bioimaging of biomarkers," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 383, pp. 82–103, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.ccr.2019.01.004.

[184] X. Huang, J. Song, B. C. Yung, X. Huang, Y. Xiong, and X. Chen, "Ratiometric optical nanoprobes enable accurate molecular detection and imaging," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 8, pp. 2873–2920, 2018, doi: 10.1039/C7CS00612H.

[185] G. M. Farinola and R. Ragni, "Electroluminescent materials for white organic light emitting diodes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, p. 3467, 2011, doi: 10.1039/c0cs00204f.

[186] S. K. Behera, S. Y. Park, and J. Gierschner, "Dual Emission: Classes, Mechanisms, and Conditions," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 60, no. 42, pp. 22624–22638, Oct. 2021, doi: 10.1002/anie.202009789.

[187] J. Li, J. Wang, H. Li, N. Song, D. Wang, and B. Z. Tang, "Supramolecular materials based on AIE luminogens (AIEgens): construction and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, no. 4, pp. 1144–1172, 2020, doi: 10.1039/C9CS00495E.

[188] J. Guan, C. Shen, J. Peng, and J. Zheng, "What Leads to Aggregation-Induced Emission?," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 12, no. 17, pp. 4218–4226, May 2021, doi: 10.1021/acs.jpclett.0c03861.

[189] K. Zhang, J. Liu, Y. Zhang, J. Fan, C.-K. Wang, and L. Lin, "Theoretical Study of the Mechanism of Aggregation-Caused Quenching in Near-Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Hydrogen-Bond Effect," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 40, pp. 24705–24713, Oct. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b06388.

Κεφάλαιο 5°







Εικόνα Π2: Φάσμα HR-ESI-MS (από m/z = 200-1600 amu) του συμπλόκου [Pt(2,2´-bpy)Cl]₂(μ-bph) (**E6**) σε διαλύτη CH₂Cl₂.











Εικόνα Π5: Φάσμα HR-ESI-MS (από m/z = 250-1200 amu) του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ -terph)}{NO₃}₂ (**E11**) σε διαλύτη CH₃CN.



Eικόνα Π6: Φάσμα HR-ESI-MS (από m/z = 350-1200 amu) του συμπλόκου {[Pt(2,2´-bpy)(4,4´-bpy)]₂(μ -terph)}(PF₆)₂ (**E17**) σε διαλύτη CH₂Cl₂.



Eικόνα Π7: Φάσμα HR-ESI-MS (από m/z = 250-1200 amu) του συμπλόκου {[Pd(2,2'-bpy)(4,4'-bpy)]₂(μ -terph)}(PF₆)₂ (**E23**) σε διαλύτη ακετόνη.



Eικόνα Π8: Φάσμα HR-ESI-MS (από m/z = 350-1500 amu) του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -(4,4'-bpy)₂}(PF₆)₄ (**E24**) σε διαλύτη CH₃CN.



Eικόνα Π9: Φάσμα HR-ESI-MS (από m/z = 350-1500 amu) του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E25**) σε διαλύτη CH₃CN.



Eικόνα Π10: Φάσμα HR-ESI-MS (από m/z = 350-1400 amu) του SCC { $[Pt(2,2'-bpy)]_4(\mu-bph)_2(\mu-dpbph)_2$ }(PF₆)₄ (**E26**) σε διαλύτη CH₃CN.



Eικόνα Π11: Φάσμα HR-ESI-MS (από m/z = 350-1500 amu) του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -(4,4'-bpy)₂}(PF₆)₄ (**E27**) σε διαλύτη CH₃CN.



Eικόνα Π12: Φάσμα HR-ESI-MS (από m/z = 250-1000 amu) του SCC { $[Pt(2,2'-bpy)]_4(\mu-terph)_2(\mu-dpbz)_2$ }(PF₆)₄ (**E28**) σε διαλύτη CH₃CN.



Eικόνα Π13: Φάσμα HR-ESI-MS (από m/z = 250-1000 amu) του SCC { $[Pt(2,2'-bpy)]_4(\mu-terph)_2(\mu-dpbph)_2$ }(PF₆)₄ (**E29**) σε διαλύτη CH₃CN.



Εικόνα Π14: Φάσμα HR-ESI-MS (από m/z = 250-1100 amu) του SCC { $[Pd(2,2'-bpy)]_4(\mu-terph)_2(\mu-(4,4'-bpy)_2)(PF_6)_4$ (**E30**) σε διαλύτη ακετόνη.



Εικόνα Π15: Φάσμα ¹Η NMR του 1,4-βενζυλ-διβορονικού πινακολικού εστέρα σε διαλύτη CDCI₃ και σε 298K@400MHz.



Εικόνα Π16: Φάσμα ¹Η NMR του 4,4΄-δις(τριμεθυλκασσιτερικού)-*p*-διφαινυλίου σε διαλύτη CDCl₃ και σε 298K@400MHz.



Εικόνα Π17: Φάσμα ¹Η NMR του 4,4΄΄-δις(τριμεθυλκασσιτερικό)-*p*-τριφαινυλίου σε διαλύτη CDCl₃ και σε 298K@400MHz.



Εικόνα Π18: Φάσμα ¹Η NMR του 4,4΄΄΄-τετραφαινυλο-διβορονικού πινακολικού εστέρα σε διαλύτη CDCl₃ και σε 298K@400MHz.



Εικόνα Π19: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H TOCSY του συμπλόκου {[Pt(2,2'-bpy)(MeCN)]₂(μ-bph)}{NO₃} (**E10**) σε διαλύτη DMSO-d₆ και σε 298K@500 MHz.



Εικόνα Π20: Αρωματική περιοχή του φάσματος του υποκαταστάτη 4,4΄΄-διιοδο-p-τριφαινύλιο σε CD₂Cl₂ και σε 298K@400 MHz.



Εικόνα Π21: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H TOCSY του συμπλόκου {[Pd(2,2´-bpy)(4,4´-bpy)]₂(μ-terph)}(PF₆)₂ (**E23**) σε διαλύτη ακετόνη-d₆ και σε 298K@500 MHz.



Εικόνα Π22: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹Η-¹Η TOCSY του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-bph)₂(μ-(4,4´-bpy)₂)(PF₆)₄ (**E24**) σε διαλύτη DMSO-d₆ και σε 298K@500 MHz.



Εικόνα Π23: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H TOCSY του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E25**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.



Εικόνα Π24: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H TOCSY του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ -bph)₂(μ -dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E26**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.



Εικόνα Π25: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H TOCSY του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -(4,4'-bpy)₂}(PF₆)₄ (**E27**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.



Εικόνα Π26: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H TOCSY του SCC {[Pt(2,2´-bpy)]₄(μ-terph)₂(μ-dpbz)₂}(PF₆)₄ (**E28**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.



Εικόνα Π27: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H TOCSY του SCC {[Pt(2,2'-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -dpbph)₂}(PF₆)₄ (**E29**) σε διαλύτη DMSO-d₆ σε 298K@500MHz.



Εικόνα Π28: Αρωματική περιοχή του φάσματος ¹H-¹H TOCSY του SCC {[Pd(2,2´-bpy)]₄(μ -terph)₂(μ -(4,4´-bpy)₂}(PF₆)₄ (**E30**) σε διαλύτη ακετόνη-d₆ σε 298K@500MHz.
Παράρτημα







Εικόνα Π30: Διάγραμμα απόσβεσης της εκπομπής των SCCs (**E24**) (a), (**E25**) (b) και (**E26**) (c), από όπου προκύπτουν και οι χρόνοι ζωής των διεγερμένων καταστάσεων.

Κατάλογος επιστημονικών δημοσιεύσεων

- <u>A. Garypidou</u>, K. Ypsilantis, A. Garoufis, "Fluorosolvatochromism of Platinum Supramolecular Coordination Complexes: Stepwise Synthesis and Photophysical Properties of Organometallic Tetranuclear Pt(II) Squares.", *Inorganics* 12, 132 (2024), <u>https://doi.org/10.3390/inorganics12050132</u>
- K. Ypsilantis, E. Sifnaiou, <u>A. Garypidou</u>, D. Kordias, A. Magklara, A. Garoufis, "Ruthenium–Cyclopentadienyl Cycloparaphenylene Complexes: Sizable Multicharged Cations Exhibiting High DNA-Binding Affinity and Remarkable Cytotoxicity.", *Molecules* 29, 514 (2024). <u>https://doi.org/10.3390/molecules29020514</u>
- <u>A. Garypidou</u>, K. Ypsilantis, E. Sifnaiou, M. Manthou, D. Thomos, J. C. Plakatouras, T. Tsolis, A. Garoufis, "Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Mixed Ligand (η³-Allyl)palladium(II) Complexes with N,N Aromatic Diimines.", *Chemistry* 5, 2476-2489 (2023). <u>https://doi.org/10.3390/chemistry5040162</u>
- <u>A. Garypidou</u>, K. Ypsilantis, J. C. Plakatouras, A. Garoufis, "Dual-Emissive Rectangular Supramolecular Pt(II)-*p*-Biphenyl with 4,4'-Bipyridine Derivative Metallacycles: Stepwise Synthesis and Photophysical Properties.", *Molecules* 28, 7261 (2023). <u>https://doi.org/10.3390/molecules28217261</u>
- 5. K. Ypsilantis, A. Garypidou, A. Gikas, A. Kiapekos, J. C. Plakatouras and A. Garoufis, "A New Unnatural Amino Acid Derived from the Modification of 4'-(p-tolyl)-2,2':6',2''terpyridine and lts Mixed-Ligand Complexes with Ruthenium: Synthesis. Characterization, and Photophysical Properties.", Chemistry 5, 151 (2023),https://doi.org/10.3390/chemistry5010012
- E. Sifnaiou, A. Garypidou, K. Ypsilantis, J. C. Plakatouras, A. Garoufis, "Synthesis, characterization and photophysical properties of mixed ligand cyclometalated platinum(II) complexes containing 2-phenylpyridine and pyridine carboxylic acids.", *Polyhedron* 231, 116252 (2023). <u>https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116252</u>
- A. Garypidou, K. Ypsilantis, T. Tsolis, A. Kourtellaris, J.C. Plakatouras, A. Garoufis, "Synthesis and characterization of mixed ligand cyclopalladates with 2-phenylpyridine and substituted phenanthrolines: Investigation into the hydroxylation reaction of 2phenylpyridine.", *Inorganica Chim. Acta.* **518**, 120254 (2021). <u>https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120254</u>