



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών
— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων ενώσεων Ru(II) και
Ru(III) με τον υποκαταστάτη 2-(2'-πυριδυλ)κινολίνη**

**ΚΟΚΚΑΛΑ ΕΙΡΗΝΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων ενώσεων Ru(II) και Ru(III) με τον υποκαταστάτη 2-(2'-πυριδυλ)κινολίνη

ΚΟΚΚΑΛΑ ΕΙΡΗΝΗ

A.M.: 81505

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΦΙΛΙΠΠΟΠΟΥΛΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΥΘΥΜΙΑΔΟΥ ΕΛΕΝΗ, Επίκουρος Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΤΡΙΝΑ, Επίκουρος Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΦΙΛΙΠΠΟΠΟΥΛΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 11/10/2018

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Ανόργανη Χημεία και Τεχνολογία», κατά την περίοδο 2015-2018.

Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της χημείας ένταξης του οργανικού δισχιδούς υποκαταστάτη 2-(2'-πυριδυλ)κινολίνη με δισθενές και τρισθενές ρουθίνιο. Για την επίτευξη του σκοπού αυτού, συντέθηκαν νέες σύμπλοκες ενώσεις του Ru(II) και του Ru(III) με τον εν λόγω υποκαταστάτη και ακολούθησε ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους.

Στα κεφάλαια που θα ακολουθήσουν, συμπεριλαμβάνονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη αυτή.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Ανόργανη Χημεία

ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ: σύμπλοκες ενώσεις, ρουθίνιο(II), ρουθίνιο(III), 2-(2'-πυριδυλ)κινολίνη

ABSTRACT

The present Master Thesis was conducted in the Laboratory of Inorganic Chemistry of the National and Kapodistrian University of Athens, within the framework of the postgraduate program “Inorganic Chemistry and Technology”, during the period 2015-2018.

The purpose of this research is to study the coordination chemistry of the organic bidentate ligand 2-(2'-pyridyl)quinoline with divalent and trivalent ruthenium. In order to achieve this, new Ru(II) and Ru(III) coordination compounds were synthesized with the above mentioned ligand, and their physicochemical characterization was followed.

In the following chapters, the obtained results and conclusions from this study are reported.

SUBJECT AREA: Inorganic Chemistry

KEYWORDS: metal complexes, ruthenium(II), ruthenium(III), 2-(2'-pyridyl)quinoline

***Αφιερωμένο στον αγαπημένο μου παππού
που έφυγε στις 09 Δεκεμβρίου 2016***

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, κατά την περίοδο 2015-2018. Η ανάθεση του θέματος, η επίβλεψη και η επιστημονική καθοδήγηση πραγματοποιήθηκε από τον Επίκουρο Καθηγητή Ανόργανης και Γενικής Χημείας του ΕΚΠΑ, κ. Αθανάσιο Φιλιππόπουλο, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω για την ευκαιρία που μου έδωσε να συμμετάσχω στο πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών, καθώς και για την κατανόηση και την στήριξη του στις προσωπικές μου ανάγκες και δυσκολίες που αντιμετώπισα, κατά την εκπόνηση και την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της Τριμελούς Επιτροπής, κα Ευθυμιάδου Ελένη και κα Παρασκευοπούλου Πατρίνα, για τον χρόνο που μου διέθεσαν και για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους, που συνέβαλαν στη διαμόρφωση του τελικού κειμένου.

Θερμές ευχαριστίες οφείλονται στους διδάκτορες Κολοβού Ευγενία, Ζαχαρόπουλο Νικόλαο και Πέππα Αναστάσιο για την άψογη συνεργασία εντός του εργαστηρίου και για την βοήθεια που μου πρόσφεραν τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο.

Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, της οποίας οι κόποι και οι θυσίες τόσων χρόνων μου έδωσαν την ευκαιρία να ολοκληρώσω τις σπουδές μου στην επιστήμη της Χημείας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον σύντροφό μου, Δημήτρη, για την αμέριστη ψυχολογική υποστήριξη και την ενθάρρυνση σε αυτό το δύσκολο έργο.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	18
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	18
1.1 Εισαγωγή στη χημεία του ρουθηνίου	18
1.2 Ιστορική Αναδρομή.....	18
1.3 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες του Ρουθηνίου.....	19
1.4 Οξειδωτικές Καταστάσεις του ρουθηνίου	20
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ (II)/(III)	23
2.1 Σύμπλοκα ρουθηνίου με βιολογική δράση.....	23
2.1.1 Γενικά	23
2.1.2 Σύμπλοκα ρουθηνίου με ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες	25
2.1.3 Σύμπλοκα ρουθηνίου με διμεθυλοσουλφοξείδιο	27
2.2 Σύμπλοκα ρουθηνίου με καταλυτική δράση	30
2.2.1 Γενικά	30
2.2.2 Σύμπλοκα ρουθηνίου με υποκαταστάτες N-Δότες.....	31
2.2.3 Καταλύτες ρουθηνίου τύπου Grubbs.....	32
2.3 Σύμπλοκα ρουθηνίου με χρήση στις ηλιακές κυψελίδες.....	34
2.3.1 Γενικά	34
2.3.2 Σύμπλοκα ρουθηνίου ως φωτοευαισθητοποιητές	35
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	40
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	40
3.1 Αντιδραστήρια	40
3.2 Όργανα και Συσκευές Μετρήσεως	40
3.3 Συνθετικές Πορείες.....	41
3.3.1 Αρχικά Αντιδραστήρια.....	41

3.3.1.1	Σύνθεση της σύμπλοκης ένωσης <i>cis</i> -[Ru(dmsο) ₄ Cl ₂].....	42
3.3.1.2	Σύνθεση της σύμπλοκης ένωσης [(dmsο) ₂ H] ⁺ [<i>trans</i> -Ru(dmsο) ₂ Cl ₂] ⁻	44
3.3.2	Υποκαταστάτης.....	44
3.3.2.1	Σύνθεση του υποκαταστάτη 2-(2'-πυριδυλ)κινολίνη	45
3.3.3	Σύμπλοκες ενώσεις Ru(II).....	45
3.3.3.1	Σύνθεση της σύμπλοκης ένωσης <i>cis</i> -[RuLCl ₂ (dmsο) ₂].....	46
3.3.3.2	Σύνθεση της σύμπλοκης ένωσης <i>cis</i> -[RuL ₂ Cl ₂][RuCl ₃ (dmsο) ₃]	47
3.3.4	Σύμπλοκες ενώσεις του Ru(III)	48
3.3.4.1	Σύνθεση της σύμπλοκης ένωσης <i>cis</i> -[RuL ₂ Cl ₂] ⁺ [RuCl ₄ (dmsο) ₂] ⁻	42
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	50
	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	50
4.1	Σύνθεση συμπλόκων ενώσεων	50
4.2	Μελέτη συμπλόκων με φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR)	53
4.3	Κρυσταλλικές δομές του συμπλόκου (2) <i>cis</i> - [RuL ₂ Cl ₂][RuCl ₃ (dmsο) ₃]·xCH ₃ OH και του συμπλόκου (3) <i>cis</i> - [RuL ₂ Cl ₂] ⁺ [RuCl ₄ (dmsο) ₂] ⁻	63
4.4	Μελέτη συμπλόκων με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis)..	76
4.5	Μελέτη συμπλόκων με φασματομετρία μάζας.....	81
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	83
6.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	85
7.	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	86
8.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	87
9.	ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	104

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Η πρώτη ένωση με μοριακό άζωτο δεσμευμένο σε μεταλλικό κέντρο.....	21
Σχήμα 2: Δομές συμπλόκων Ru(III) με αντικαρκινική δράση.....	24
Σχήμα 3: Σύμπλοκες ενώσεις Ru(III) με αντικαρκινική δράση.....	26
Σχήμα 4: Μοριακή δομή της ένωσης NAMI-A.....	27
Σχήμα 5: Δομική αναπαράσταση των συμπλόκων.....	28
Σχήμα 6: Σύμπλοκα ρουθηνίου με τρισχιδείς N ^Λ N ^Λ N ^Λ υποκαταστάτες.....	31
Σχήμα 7: Σύμπλοκα ρουθηνίου με δισχιδείς N ^Λ N υποκαταστάτες.....	32
Σχήμα 8: Σύμπλοκα ρουθηνίου με γενικό τύπο <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ L ^{1,2}], με L ¹ = 2-(2'-πυριδιλ)-4-καρβοξυ-κινολίνη (αριστερά) και L ² = 2-(2'-πυριδυλ)κινολίνη (δεξιά).....	32
Σχήμα 9: : Καταλύτης Grubbs 1 ^{ης} γενιάς.....	33
Σχήμα 10: Καταλύτης Grubbs 2 ^{ης} γενιάς (αριστερά) και 3 ^{ης} γενιάς (δεξιά).....	33
Σχήμα 11: Καταλύτες Hoveya-Grubbs 1 ^{ης} γενιάς (αριστερά) και 2 ^{ης} γενιάς (δεξιά).....	34
Σχήμα 12: Η δομή του φωτοευαισθητοποιητή N3.....	35
Σχήμα 13: Η δομή του φωτοευαισθητοποιητή N719.....	36
Σχήμα 14: Η δομή του φωτοευαισθητοποιητή “black dye”.....	37
Σχήμα 15: Φωτοευαισθητοποιητής Z907.....	37
Σχήμα 16: Δομές ετεροληπτικών χρωστικών Ru(II).....	39
Σχήμα 17: Γενική αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου (1).....	52
Σχήμα 18: Γενική αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου (3).....	53
Σχήμα 19: Το φάσμα FT-IR της πρόδρομης ένωσης <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dmsο) ₄].....	54
Σχήμα 20: Το φάσμα FT-IR της πρόδρομης ένωσης [(dmsο) ₂ H] ⁺ [<i>trans</i> -Ru(dmsο) ₂ Cl ₄] ⁻	55
Σχήμα 21: Το φάσμα FT-IR του υποκαταστάτη L.....	56
Σχήμα 22: Το φάσμα FT-IR του συμπλόκου (1).....	57

Σχήμα 23: Υπέρθεση φασμάτων FT-IR του συμπλόκου (1) (κόκκινο) και του ελεύθερου υποκατάστατη L (μαύρο) στην περιοχή 2000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1}	58
Σχήμα 24: Το φάσμα FT-IR του συμπλόκου (2).....	59
Σχήμα 25: Υπέρθεση φασμάτων FT-IR του συμπλόκου (2) (κόκκινο) και του ελεύθερου υποκατάστατη L (μαύρο) στην περιοχή 2000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}	60
Σχήμα 26: Υπέρθεση φασμάτων FT-IR του συμπλόκου (3) (μαύρο) και του ελεύθερου υποκατάστατη L (κόκκινο), στην περιοχή 2000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}	61
Σχήμα 27: Το φάσμα FT-IR του συμπλόκου (3).....	62
Σχήμα 28: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου <i>cis</i> -[RuL ₂ Cl ₂][RuCl ₃ (dmsο) ₃] x CH ₃ OH...63	63
Σχήμα 29: Σχηματική απεικόνιση των γωνιών δεσμού N2 _p -Ru1-N1 _q και N4 _p -Ru1-N3 _q , όπου p=pyridine, q=quinoline.....	65
Σχήμα 30: Ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (2).....	67
Σχήμα 31: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (2)..68	68
Σχήμα 32: Μη κλασικοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των συγκρυσταλλωμένων μορίων [RuCl ₃ (dmsο) ₃].....	69
Σχήμα 33: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου <i>cis</i> -[RuL ₂ Cl ₂] ⁺ [<i>trans</i> -RuCl ₄ (dmsο) ₂] ⁻	70
Σχήμα 34: Ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (3).....	73
Σχήμα 35: π-π Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων στο σύμπλοκο κατιόν [RuL ₂ Cl ₂] ⁺	74
Σχήμα 36: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (3) 75	75
Σχήμα 37: Φάσμα ορατού-υπεριώδες της πρόδρομης ένωσης [(dmsο) ₂ H] ⁺ [<i>trans</i> -Ru(dmsο) ₂ Cl ₄] ⁻ σε διαλύτη dmsο, με συγκέντρωση $6,99 \cdot 10^{-5}\text{ M}$	77
Σχήμα 38: Φάσμα ορατού-υπεριώδες του συμπλόκου (2) σε διαλύτη dmsο, με συγκέντρωση $9,59 \cdot 10^{-5}\text{ M}$	78
Σχήμα 39: Φάσμα ορατού-υπεριώδες του συμπλόκου (1) σε διαλύτη dmsο, με συγκέντρωση $7,88 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ (αριστερά).....	79

Σχήμα 40: Φάσμα ορατού-υπεριώδες του συμπλόκου (3) σε διαλύτη dmsο, με συγκέντρωση $4.88 \cdot 10^{-5}$ M (αριστερά).....	80
Σχήμα 41: Φάσμα μάζας (positive mode) του συμπλόκου κατιόντος <i>cis</i> -[RuL ₂ Cl ₂] ⁺ σε διαλύτη μεθανόλη.....	81
Σχήμα 42: Φάσμα μάζας (positive mode) του συμπλόκου (1) σε διαλύτη μεθανόλη.....	82

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ατομικές Ιδιότητες και Φυσικά Χαρακτηριστικά του ρουθηνίου	20
Πίνακας 2: Κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου (2)	66
Πίνακας 4: Κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά της δομής του συμπλόκου (3)	71
Πίνακας 5: Αποστάσεις των δεσμών υδρογόνου στο σύμπλοκο (3).....	76
Πίνακας 6: Δεδομένα ορατού-υπεριώδες για τα σύμπλοκα (1-3).....	81
Πίνακας 7: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων	85
Πίνακας 8: Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους	86
Πίνακας 9: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της δομής του συμπλόκου (2)	87
Πίνακας 10: Μήκη δεσμών (Å) για το σύμπλοκο (2)	89
Πίνακας 11: Γωνίες δεσμών ($^{\circ}$) για το σύμπλοκο (2)	92
Πίνακας 12: Δεσμοί υδρογόνου στο σύμπλοκο (2)	95
Πίνακας 13: Κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου (3)	97
Πίνακας 14: Μήκη δεσμών (Å) για το σύμπλοκο (3)	98
Πίνακας 15: Γωνίες δεσμών ($^{\circ}$) για το σύμπλοκο (3)	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Εισαγωγή στη χημεία του ρουθηνίου

Το ρουθίνιο βρίσκεται στην 8^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, στην 5^η περίοδο και στον d τομέα της 2^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Από χημικής άποψης, ανήκει στην ομάδα του λευκόχρυσου.^[1] Θεωρείται ευγενές μέταλλο, όπως το ρόδιο, το παλλάδιο, το ιρίδιο, το όσμιο, ο άργυρος, ο λευκόχρυσος και ο χρυσός. Βρίσκεται ως κράμα με τα άλλα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου σε κοιτάσματα νικελίου, σιδήρου, χρωμίου, χαλκού στη Ρωσία, στη Βόρεια και Νότια Αμερική, καθώς και στη Νότια Αφρική. Το ρουθίνιο εξάγεται ως δεύτερο προϊόν και η περιεκτικότητά του στα κοιτάσματα με συναφή μέταλλα κυμαίνεται ανάλογα με την περιοχή. Αυτά που εξορύσσονται στη Ρωσία περιέχουν κατά μέσο όρο 2% ρουθίνιο, ενώ αυτά που εξορύσσονται στη Νότια Αφρική περιέχουν 11%. Κάθε χρόνο εξορύσσονται κατά μέσο όρο 12 τόνοι ρουθηνίου, ενώ παγκοσμίως τα αποθέματα φτάνουν τους 5000 τόνους. Είναι εξαιρετικά σπάνιο μέταλλο και κατά σειρά περιεκτικότητας στη Γη είναι το 74^ο χημικό στοιχείο.^[2,3]

1.2 Ιστορική Αναδρομή

Ο λευκόχρυσος ήταν το πρώτο μέταλλο της ομάδας, που διαχωρίστηκε και αναγνωρίστηκε, ενώ από το 1802 έως το 1804 ανακαλύφθηκαν το ρόδιο, το ιρίδιο, το παλλάδιο και το όσμιο από τους Wollaston και Tennant.

Το 1807, ο Πολωνός χημικός Jędrzej Sniadecki, άρχισε να ερευνά κάποια δείγματα ορυκτών που περιείχαν πλατίνα, από τη Νότια Αμερική. Το Μάιο του 1808 απομόνωσε ένα καινούργιο χημικό στοιχείο και του απέδωσε τον ατομικό αριθμό 44. Το ονόμασε Vestium, από τον αστεροειδή Vesta (Εστία). Τα αποτελέσματα των ερευνών του δημοσιεύθηκαν σε ένα ρώσικο επιστημονικό περιοδικό. Ωστόσο, Γάλλοι ερευνητές προσπάθησαν να επαναλάβουν τις μεθόδους του, με αποτέλεσμα να μην καταφέρουν να

επιβεβαιώσουν τα ευρήματα του Sniadecki και τελικά η ανακάλυψη του απορρίφθηκε.

Το 1844, ο Ρώσος επιστήμονας Karl Ernst Claus κατάφερε να απομονώσει το ρουθίνιο, καθορίζοντας, ταυτόχρονα, το ατομικό του βάρος και τις χημικές του ιδιότητες, καθώς και να αναγνωρίσει την ομοιότητα των χημικών ιδιοτήτων του ρουθινίου με την πλατίνα, το ρόδιο και το παλλάδιο. Για αυτή του την ανακάλυψη, τιμήθηκε με το Βραβείο Demidov των 5000 ρουβλίων. Το όνομα του νέου στοιχείου προέρχεται από τη Ρουθηνία, μια ιστορική περιοχή όπου ανήκαν, ως το 14^ο αιώνα, η Ουκρανία, η Λευκορωσία και η Δυτική Ρωσία. ^{[4],[5]}

1.3 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες του Ρουθινίου

Το ρουθίνιο, με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $[Kr]4d^75s^1$, είναι το τέταρτο σκληρότερο όλων των χημικών στοιχείων, μετά το Os, Ir, Re και σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα της ομάδας του λευκοχρύσου, έχει τη μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα (27°C). Είναι άριστος αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και έχει την 3^η μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα μετά το ρόδιο και το ιρίδιο, και την 18^η μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από όλα τα χημικά στοιχεία. Σε σύγκριση με το λευκόχρυσο, έχει παρόμοια θερμοκρασία βρασμού, υψηλότερο σημείο τήξεως και μικρότερη πυκνότητα.

Διαθέτει μονήρη ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να θεωρείται παραμαγνητικό. Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των διαθέσιμων τροχιακών, στα οποία μπορεί να μεταπηδήσει ένα ηλεκτρόνιο, κατά τη διέγερση του, η απαιτούμενη ενέργεια για την μεταφορά του σε τροχιακό μεγαλύτερης ενέργειας είναι αρκετά χαμηλή, και η ενέργεια της ορατής περιοχής του φάσματος είναι επαρκής. Για αυτό τον λόγο, οι περισσότερες ενώσεις του ρουθινίου είναι έγχρωμες, καθώς απορροφούν ορισμένα μήκη κύματος του ορατού φωτός.

Ως αδρανές μέταλλο, δεν αντιδρά με το νερό και τα οξέα, υπό φυσιολογικές συνθήκες, όμως οξειδώνεται στους 800°C, επικαλυπτόμενο από το κίτρινο και πτητικό RuO_4 .^[7] Ωστόσο, το ρουθίνιο διαβρώνεται από τηγμένο NaOH, στους 350°C και από το NaOCl, στους 100°C. ^[8]

Το ρουθίνιο σχηματίζει όλη τη σειρά των τριαλογονιδίων, με σημαντικότερο το RuCl_3 . Το εμπορικό προϊόν $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ αποτελεί την πρώτη ύλη για την παρασκευή όλων των συμπλόκων Ru(II) και Ru(III) .

Πίνακας 1: Ατομικές Ιδιότητες και Φυσικά Χαρακτηριστικά του ρουθηνίου

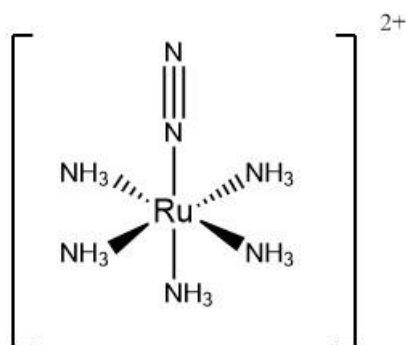
ΑΤΟΜΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ (Z)	44
ΣΧΕΤΙΚΗ ΑΤΟΜΙΚΗ ΜΑΖΑ (Ar)	101.07
ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΚΤΙΝΑ	134 pm
ΗΛΕΚΤΡΑΡΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ	2,3
ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ	1 ^η : 710.2 KJ/mol 2 ^η : 1620 KJ/mol 3 ^η : 2747 KJ/mol
ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ	2334 °C (4233 °F) (2607 K)
ΣΗΜΕΙΟ ΒΡΑΣΜΟΥ	4150 °C (7502 °F) (4423 K)
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	12.45 g/cm ³
ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΤΗΞΗΣ	38.59 KJ/mol
ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΕΞΑΤΜΗΣΗΣ	591.6 KJ/mol
ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ	24.06 J/mol·K
ΕΙΔΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ	74.27 nΩ·m
ΕΙΔΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	13.46 MS/m
ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	117 W/(m·K)
ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΜΟΗΣ	6.5

1.4 Οξειδωτικές Καταστάσεις του ρουθηνίου

Από όλα τα χημικά στοιχεία, το ρουθίνιο και το όσμιο έχουν το μεγαλύτερο εύρος οξειδωτικών βαθμίδων, το οποίο κυμαίνεται από -2 έως +8. Οι -2 και 0

είναι γνωστές, αλλά οι καταστάσεις +2, +3, +4, +5, +6, +8 είναι πολύ σημαντικές.

Μεταξύ αυτών, οι συνηθέστερες οξειδωτικές καταστάσεις του ρουθηνίου είναι +2 και +3. Το εν λόγω μέταλλο σχηματίζει πολυάριθμα σύμπλοκα με υποκαταστάτες που περιέχουν συνήθως άτομα δότες άνθρακα, αζώτου, φωσφόρου, οξυγόνου και θείου. Έτσι, στην οξειδωτική κατάσταση +3, το ρουθίνιο έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $[Kr]4d^5$ και όλα τα σύμπλοκα που σχηματίζει είναι χαμηλού spin, με ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και με οκταεδρική δομή. Στην οξειδωτική κατάσταση +2, υπάρχει ένας τεράστιος αριθμός ενώσεων, οι οποίες είναι οκταεδρικές και διαμαγνητικές. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα σύμπλοκα που περιέχουν μοριακό άζωτο και τα πιο μελετημένα θεωρούνται τα σύμπλοκα του Ru(II) με αμίνες (σχ. 1).



Σχήμα 1: Η πρώτη ένωση με μοριακό άζωτο δεσμευμένο σε μεταλλικό κέντρο

Πίνακας 2: Οξειδωτικές καταστάσεις και στερεοχημικές δομές του Ρουθηνίου

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΝΤΑΞΗΣ	ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ
Ru^{VIII}, d^0	4	Τετραεδρική	$[RuO_4]$
Ru^{VII}, d^1	4	Τετραεδρική	$[RuO_4]^-$
Ru^{VI}, d^2	4	Τετραεδρική	$[RuO_4]^{2-}$
Ru^V, d^3	6	Οκταεδρική	$[RuCl_6]^{3-}$
Ru^{IV}, d^4	6	Οκταεδρική	$[RuF_6]^-$

$\text{Ru}^{\text{III}}, d^5$	6	Οκταεδρική	$[\text{RuCl}_6]^{3-}$
$\text{Ru}^{\text{II}}, d^6$	6	Οκταεδρική	$[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$
$\text{Ru}^{\text{I}}, d^7$	6	Οκταεδρική	$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$
Ru^0, d^8	5	Τριγωνική διπυραμίδα	$[\text{Ru}(\text{CO})_5]$
$\text{Ru}^{-\text{II}}, d^{10}$	4	Τετραεδρική	$[\text{Ru}(\text{CO})_4]$

Τα σύμπλοκα των Ru(II) και Ru(III) εμφανίζουν μια τεράστια ποικιλία εφαρμογών τόσο στην βιομηχανία και στην τεχνολογία, όσο και στην Ιατρική και στην Φαρμακευτική. Συγκεκριμένα, στον τομέα της Ιατρικής, έχει αποδειχθεί πως τα σύμπλοκα αυτά είναι αρκετά αποτελεσματικά στην καταπολέμηση καρκινικών όγκων, ενώ εμφανίζουν αυξημένη αποτελεσματικότητα, συγκριτικά με τα παραδοσιακά σύμπλοκα του λευκόχρυσου. Ορισμένες ενώσεις Ru(II) βρίσκουν σημαντική εφαρμογή στις τεχνολογίες αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας, και συγκεκριμένα στις Ευαισθητοποιούμενες Φωτοηλεκτροχημικές Κυψελίδες. Σημαντικός αριθμός ενώσεων Ru(II) χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε αντιδράσεις μετάθεσης ολεφινών, καθώς και σε πλήθος οργανικών αντιδράσεων, που βρίσκουν εφαρμογές στην Ανόργανη, Οργανική, Φαρμακευτική και Βιομηχανική Χημεία. Οι παραπάνω εφαρμογές των συμπλόκων του Ru(II) και Ru(III) θα αναπτυχθούν στα επόμενα κεφάλαια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ (II)/(III)

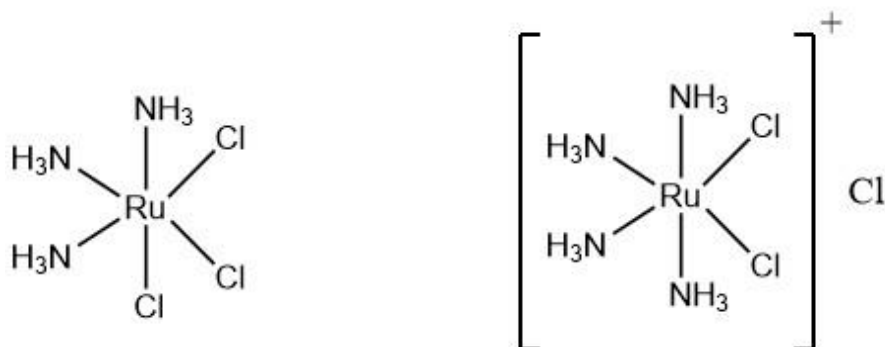
2.1 Σύμπλοκα ρουθηνίου με βιολογική δράση

2.1.1 Γενικά

Η αντικαρκινική δράση των ενώσεων ρουθηνίου έγινε γνωστή τις τελευταίες δεκαετίες, σε μια προσπάθεια να μειωθούν οι παρενέργειες που εμφάνιζαν τα παράγωγα του λευκόχρυσου, στην θεραπεία του καρκίνου. Έχει αποδειχθεί ότι τα σύμπλοκα ρουθηνίου έχουν ενδιαφέρουσες αντικαρκινικές ιδιότητες in vivo, παρουσιάζοντας εκλεκτικότητα σε καρκινικά κύτταρα.^[9]

Τα σύμπλοκα του Ru(III) είναι κινητικά αδρανή συγκριτικά με τα αντίστοιχα παράγωγα του Ru(II), ως προς την αντικατάσταση υποκαταστατών, με αποτέλεσμα να αντιδρούν αργά με τους βιο-υποκαταστάτες. Σύμφωνα με το μηχανισμό που προτάθηκε από τον M.J. Clarke και την ομάδα του, τα κινητικά αδρανή και μη δραστικά σύμπλοκα του Ru(III) θεωρούνται προφάρμακα και ενεργοποιούνται με την αναγωγή in vivo στα αντίστοιχα περισσότερο ευκίνητα σύμπλοκα του Ru(II), με σκοπό να συμπλεχθούν ταχύτερα με βιομόρια.^[10] Οι καρκινικοί ιστοί, εξαιτίας της κατανάλωσης οξυγόνου και της μειωμένης αγγειογένεσης, θεωρούνται ελλιπείς σε οξυγόνο και διευκολύνεται η αναγωγή των συμπλόκων ρουθηνίου(III) στα σύμπλοκα του ρουθηνίου(II).

Ο μηχανισμός δράσης των συμπλόκων ρουθηνίου έμεινε γνωστός ως «activation by reduction» και τα σύμπλοκα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυρίως χλωρο-αμινο-σύμπλοκα του ρουθηνίου(III) και συγκεκριμένα τα *cis*-[Ru(NH₃)₄Cl₂]Cl και *fac*-[Ru(NH₃)₃Cl₃]. Ενώ και τα δύο αυτά σύμπλοκα εμφάνισαν καλή δραστικότητα έναντι καρκινικών κυττάρων της λευχαιμίας P388, η εφαρμογή του *fac*-[Ru(NH₃)₃Cl₃] περιορίστηκε εξαιτίας της μειωμένης διαλυτότητας σε υδατικά διαλύματα (σχ. 2).^[11,12]



Σχήμα 2: Δομές συμπλόκων Ru(III) με αντικαρκινική δράση

Αριστερά: *fac*-[Ru(NH₃)₃Cl₃], δεξιά: *cis*-[Ru(NH₃)₄Cl₂]Cl

Οι έρευνες συνεχίστηκαν και σε άλλα υποκατεστημένα σύμπλοκα του ρουθηνίου(II)/(III) με αμμωνία και αμίνες. Στον πίνακα που ακολουθεί, απεικονίζονται αναλυτικά οι δραστηριότητες διάφορων συμπλόκων ρουθηνίου έναντι καρκινικών κυττάρων λευχαιμίας P388.

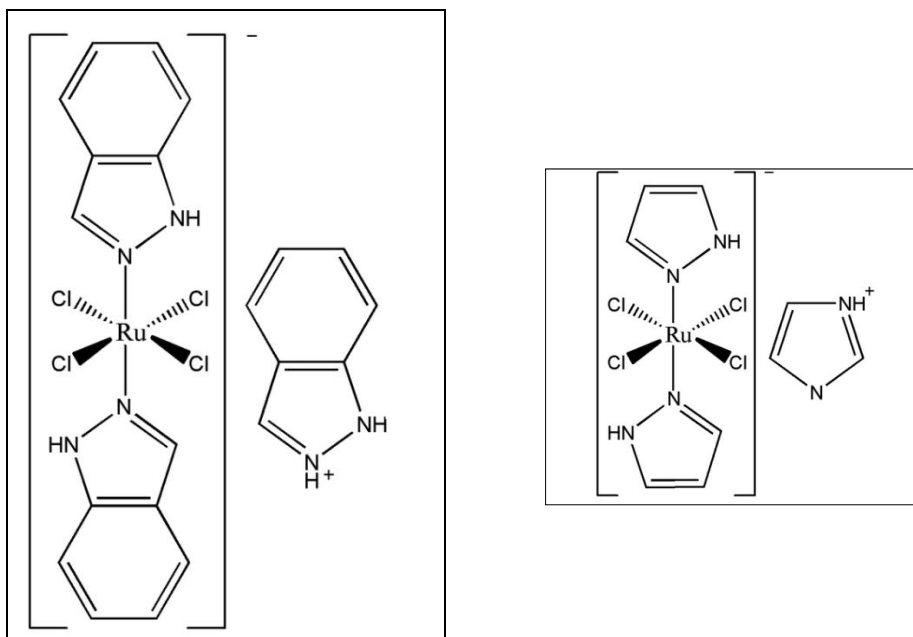
Πίνακας 3: Δραστηριότητα συμπλόκων ρουθηνίου έναντι λευχαιμίας P388

ΣΥΜΠΛΟΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ
<i>fac</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₃ Cl ₃]	Υψηλή (το σύμπλοκο είναι αδιάλυτο)
<i>trans</i> -[Ru ^{III} (Im) ₂ Cl ₄][ImH], όπου Im=ιμιδαζόλιο	Υψηλή
<i>cis</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl	Μέτρια
[Ru ^{III} (Im)Cl ₅][(ImH) ₂]	Μέτρια
<i>cis</i> -[Ru ^{II} (dmsο) ₄ Cl ₂]	Χαμηλή (υψηλή δραστηριότητα σε Lewis lung carcinoma)
[Ru ^{II} (bipy) ₂ (ox)],	Χαμηλή (κινητικά αδρανές)

όπου ox=οξαλικό ιόν και bipy= 2-(2'- διπυριδίνη)	σύμπλοκο)
$[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]^{6+}$	Χαμηλή (ruthenium red)

2.1.2 Σύμπλοκα ρουθενίου με ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες

Έχει διαπιστωθεί πως ορισμένα σύμπλοκα Ru(II)/(III), που περιέχουν αμίνες και ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες, εμφανίζουν αξιόλογες αντικαρκινικές ιδιότητες έναντι ενός ευρέος φάσματος καρκινικών όγκων *in vivo*. Έτσι, ο B. K. Kerpler και η ομάδα του μελέτησαν σύμπλοκα ρουθενίου(III) της μορφής $[LH][RuCl_4(L)_2]$ και $[LH]_2[RuCl_5(L)]$, όπου L=ιμιδαζόλια, ινδαζόλια και τριαζόλια. Πρόκειται για ανιονικά σύμπλοκα με μεγάλη διαλυτότητα στο νερό και σημαντική αντικαρκινική δράση έναντι της λευχαιμίας P388. Τη μεγαλύτερη δράση εμφάνισαν τα σύμπλοκα *trans*-[ImH][RuCl₄(Im)₂] (KP418) και *trans*-[IndH][RuCl₄(Ind)₂] (KP1019), όπου Ind=ινδαζόλιο (σχ. 3). Συγκεκριμένα, το σύμπλοκο KP1019 κατάφερε να επιβεβαιώσει τη προκλινική του δραστηριότητα μέσα από κλινικές δοκιμές, σε αντίθεση με το σύμπλοκο KP418, το οποίο εξαιτίας της αστάθειας του σε υδατικά διαλύματα, δεν έχει ολοκληρώσει τις κλινικές μελέτες Φάσης I. ^[13-16]

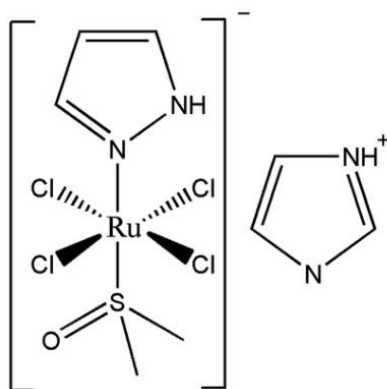


Σχήμα 3: Σύμπλοκες ενώσεις Ru(III) με αντικαρκινική δράση

Αριστερά: KP1019, Δεξιά: KP418

Ένας σημαντικός λόγος που το KP1019 υπερτερεί έναντι της σισπλατίνης είναι το γεγονός ότι έχει την τάση να συσσωρεύεται κατά 55% στον πυρήνα του κυττάρου, ενώ η συσσώρευση που παρουσιάζει το *cis*-platin είναι μόλις 10%. [17]

Με αντικατάσταση ενός μορίου ιμιδαζολίου με ένα μόριο dmsο, στο σύμπλοκο *trans*-[ImH][RuCl₄(Im)₂], προκύπτει το οκταεδρικό σύμπλοκο *trans*-[ImH][RuCl₄(dmsο)Im] ή αλλιώς NAMI-A (σχ. 4). Το NAMI-A εμφανίζει αντιμεταστατικές ιδιότητες, συγκριτικά με το KP1019, που εμφανίζει εξολοκλήρου αντικαρκινικές ιδιότητες και είναι δραστικό έναντι πρωτογενών όγκων. Με άλλα λόγια, το σύμπλοκο αυτό δεν είναι κυτταροτοξικό έναντι καρκινικών κυττάρων, αλλά εμποδίζει τη δράση των ενζύμων που συμμετέχουν στη διαδικασία της μετάστασης. Το NAMI-A έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από εκείνη του *cis*-platin σε μελάνωμα τύπου B16, καρκινώματα στήθους, καθώς και καρκίνωμα Lewis των πνευμόνων. Οι μεταστάσεις του καρκίνου είναι εξαιρετικά δύσκολο να αντιμετωπιστούν και γι' αυτό η αντιμεταστατική δραστηριότητα του NAMI-A αποτελεί μια σημαντική ανακάλυψη. [18,19]



Σχήμα 4: Μοριακή δομή της ένωσης NAMI-A

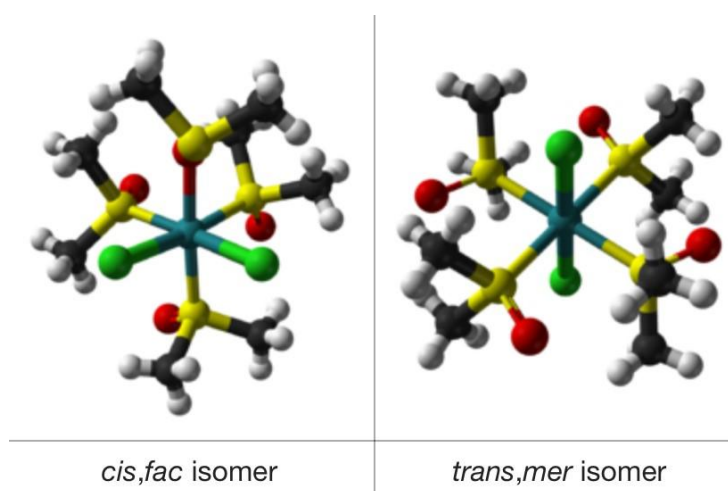
Με σκοπό να παρασκευασθούν ενώσεις ρουθηνίου, που να επιτυγχάνουν τη βέλτιστη βιολογική-αντικαρκινική δράση, οι μελέτες συνεχίστηκαν και σε άλλους ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες, όπως 2-(2'-bipyridine) (bipy) και 2,2':6',2''-terpyridine (terpy). Παρά το γεγονός πως εμφάνισαν καλά αποτελέσματα ως προς την αντικαρκινική δράση, δεν κατάφεραν να εισέλθουν σε κλινικές δοκιμές, εξαιτίας της μικρής διαλυτότητας τους σε υδατικά διαλύματα, όπως το *mer*-[Ru(terpy)Cl₃], αλλά και της μειωμένης δραστηριότητάς τους, όπως το [Ru(terpy)(bpy)Cl]Cl. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως το σύμπλοκο *mer*-[Ru(terpy)Cl₃] εμφάνισε μεγαλύτερη κυτταροτοξικότητα, σε σχέση με τα δύο εναντιομερή του *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂], λόγω της ενδοκλωνικής σταυρωτής σύνδεσης με το DNA.^[20]

2.1.3 Σύμπλοκα ρουθηνίου με διμεθυλοσουλφοξείδιο

Το διμεθυλοσουλφοξείδιο, γνωστό και ως dmsο, έχει χημικό τύπο (CH₃)₂SO και χαρακτηρίζεται ως ένα εξαιρετικά πολικό μόριο. Η ικανότητα του να διαπερνά τις κυτταρικές μεμβράνες με ιδιαίτερη ευκολία, το καθιστά έναν ιδανικό υποκαταστάτη για τα αντικαρκινικά σύμπλοκα ρουθηνίου, βελτιώνοντας την υδατοδιαλυτότητα τους. Είναι αμφιδραστικός υποκαταστάτης, καθώς δεσμεύεται στο μεταλλικό κέντρο είτε μέσω του ατόμου θείου (S-bonded-dmsο), είτε μέσω του ατόμου οξυγόνου (O-bonded-dmsο). Κατά τη σύνδεσή του μέσω του ατόμου θείου, δρα ως ππ-δέκτης

ηλεκτρονιακής πυκνότητας, διευκολύνοντας την αναγωγή των συμπλόκων του ρουθηνίου(III) και σταθεροποιώντας την οξειδωτική κατάσταση(II). [21]

Τα σύμπλοκα ρουθηνίου(II)/(III), που περιέχουν μόρια διμεθυλοσουλφοξειδίου ως υποκαταστάτες, έχουν παρουσιάσει σπουδαία αντινεοπλασματική δράση και είναι ευρέως μελετημένα για τις χημικές και βιολογικές τους ιδιότητες. Οι πρώτοι που μελέτησαν τη βιολογική δράση αυτών των συμπλόκων ήταν οι G. Mestroni και E. Alessio, οι οποίοι διαπίστωσαν πως παρά την οκταεδρική τους γεωμετρία και την έλλειψη άμινο-υποκαταστατών, τα σύμπλοκα της μορφής $[\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{X}_2]$, με $\text{X}=\text{Cl}^-$, εμφάνισαν αρκετές ομοιότητες με το κλινικά χρησιμοποιούμενο *cis-platin*, παρουσιάζοντας καλή αντικαρκινική και αντιμεταστατική δραστηριότητα, ακόμα και σε ανθεκτικούς, στον λευκόχρυσο, τύπους καρκίνου. Φάνηκε πως αυτά τα σύμπλοκα έχουν τόσο αντικαρκινική όσο και αντιμεταστατική δράση έναντι κάποιων μοντέλων καρκίνων σε πειραματόζωα, όπως λευχαιμία P388, B16 μελάνωμα, Lewis lung καρκίνωμα και MCa καρκίνωμα του μαστού. [22,23]



Σχήμα 5: Δομική αναπαράσταση των συμπλόκων

cis, fac- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO-S})_3(\text{dmsO-O})]$ (αριστερά) και *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO-S})_4]$ (δεξιά)

Το σύμπλοκο *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO-S})_3(\text{dmsO-O})]$, ενώ εμφάνιζε αυξημένη αντικαρκινική δραστηριότητα έναντι του καρκινώματος Lewis του πνεύμονα, αποδείχθηκε ότι είχε χαμηλή κυτταροτοξική δράση, συγκριτικά με το *cis-platin* και χρειάστηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις συμπλόκου ώστε να επιτευχθεί το

απαιτούμενο θεραπευτικό αποτέλεσμα. Από την άλλη πλευρά, το *trans* ισομερές του, *trans*-[RuCl₂(dmsO-S)₄], εκτός από αντικαρκινική δράση, εμφάνισε και αντιμεταστατική δράση. Αυτή η διαφορετική δράση μεταξύ των δύο ισομέρων εξηγείται από το γεγονός, πως το *trans* παράγωγο δημιουργεί περισσότερες ελεύθερες θέσεις δέσμησης, κατά την υδρόλυση, χάνοντας δύο μόρια dmsO που είναι συνδεδεμένα μέσω ατόμων θείου, σε αντίθεση με το *cis* παράγωγο, που απελευθερώνει το μόριο dmsO που είναι συνδεδεμένο μέσω του ατόμου οξυγόνου.^[24]

Λίγα χρόνια αργότερα, η επιστημονική κοινότητα έστρεψε το ενδιαφέρον της στη μελέτη μιας νέας κατηγορίας συμπλόκων του Ru(III)-dmsO, συνθέτοντας τα σύμπλοκα [(dmsO)₂H][*trans*-RuCl₄(dmsO-S)₂] και *mer,cis*-[RuCl₃(dmsO-S)₂(dmsO-O)].^[13] Οι έρευνες για την δραστηριότητα, των συμπλόκων αυτών, έναντι αντικαρκινικών κυττάρων, διακόπηκαν, καθώς βρέθηκε πως σε φυσιολογικό pH, τα σύμπλοκα ρουθηνίου (III)-dmsO υδρολύονται ταχέως και σχηματίζονται όξο- και υδρόξο- γεφυρωμένα πολυμερικά είδη. Ωστόσο, χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικά αντιδραστήρια για την παρασκευή συμπλόκων του τύπου [Na][*trans*-RuCl₄(dmsO-S)(L)] και *mer,cis*-[RuCl₃(dmsO-S)₂(L)], όπου L= H₂O, NH₃, N-δότης ετεροκυκλικός υποκαταστάτης. Το σύμπλοκο *mer,cis*-[RuCl₃(dmsO-S)₂(NH₃)] εμφάνισε καλή αντικαρκινική δράση, αλλά η παρατηρούμενη μειωμένη διαλυτότητα εμπόδισε την περαιτέρω ανάπτυξη αυτών των συμπλόκων.^[25]

2.2 Σύμπλοκα ρουθηνίου με καταλυτική δράση

2.2.1 Γενικά

Το φαινόμενο της κατάλυσης κατέχει κυρίαρχη θέση, τόσο σε επίπεδο βασικής έρευνας, όσο και σε επίπεδο βιομηχανικών εφαρμογών. Η χρήση των καταλυτών στην χημική βιομηχανία αγγίζει το ποσοστό της τάξεως του 90%, γεγονός που δείχνει πόσο σημαντική και επιτακτική είναι η ύπαρξη τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η ανάγκη ανάπτυξης των καταλυτών δεν προέκυψε μόνο από τις δυσκολίες που εμφάνιζαν ορισμένες αντιδράσεις, ώστε να πραγματοποιηθούν, αλλά και από την ανάγκη για τη προστασία του περιβάλλοντος, καθώς αποδείχθηκε πως η κατάλυση αποτελεί το θεμέλιο λίθο της Πράσινης Χημείας.^[26]

Η κατάλυση διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, στην ομογενή κατάλυση, όπου ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση και στην ετερογενή κατάλυση, στην οποία ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Συνήθως, ο καταλύτης είναι στερεό σώμα και οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην υγρή ή στην αέρια φάση.^[27,28]

Οι αντιδράσεις “υδρογονώσεως από μεταφορά” (υδριδίου) χρησιμοποιούν καταλύτες που έχουν ως μεταλλικά κέντρα στοιχεία μετάπτωσης, όπως ιρίδιο, ρόδιο, όσμιο και ρουθίνιο.

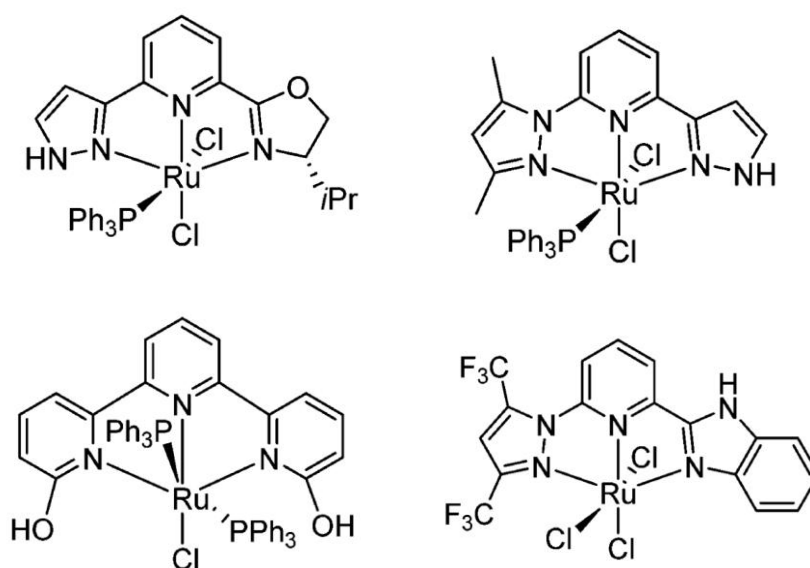
Μια πολλά υποσχόμενη κατηγορία καταλυτών, αποτελούν τα σύμπλοκα ρουθηνίου, καθώς εμφανίζουν υψηλή εκλεκτικότητα και δραστικότητα στην υδρογόνωση του καρβονυλίου και των ιμινών και για αυτό το λόγο προτιμώνται στην ομογενή κατάλυση, αντί των αντίστοιχων καταλυτών του ιριδίου και του ροδίου. Παρόλα αυτά, η βιομηχανική τους χρήση είναι περιορισμένη, λόγω του πολύ υψηλού κόστους τους.^[29,30]

Η ανάπτυξη των καταλυτών του ρουθηνίου ξεκίνησε το 1973, από τους τις ομάδες των Sasson, Blum και Dunkelblum, οι οποίοι διαπίστωσαν την καταλυτική δράση του συμπλόκου $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Το σύμπλοκο αυτό αποδείχθηκε ενεργός καταλύτης στην υδρογόνωση της ακετοφαινόνης, χρησιμοποιώντας 2-προπανόλη ως δότη. Διαπιστώθηκε ότι τα σύμπλοκα του

ρουθηνίου, που περιείχαν φωσφίνες ως υποκαταστάτες, εμφάνισαν μεγάλη καταλυτική δραστηριότητα, κατά τη μεταφορά “υδρογόνου”.^[31]

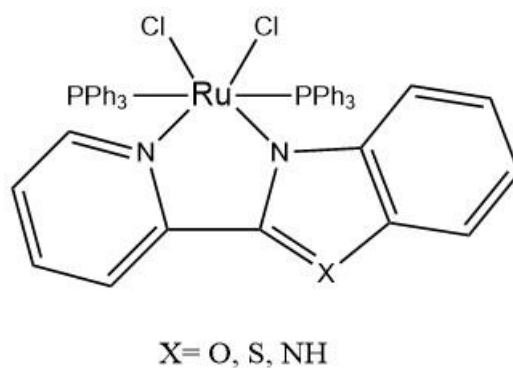
2.2.2 Σύμπλοκα ρουθηνίου με υποκαταστάτες N-Δότες

Με γνώμονα τη δημιουργία ενός ενεργού καταλύτη ρουθηνίου, που θα εμφάνιζε υψηλές αποδόσεις στις καταλυτικές αντιδράσεις “υδρογονώσεως από μεταφορά”, μελετήθηκαν από τους Yu και Pizzano, σύμπλοκα ρουθηνίου που περιέχουν υποκαταστάτες τύπου N[^]N[^]N[^], με βάση την πυριδίνη. Στο σχήμα 6, απεικονίζονται χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων καταλυτών, οι οποίοι περιέχουν τρισχιδεείς υποκαταστάτες ατόμων αζώτου και φαίνεται να εμφανίζουν πολύ καλά αποτελέσματα στις αναγωγές κετονών.



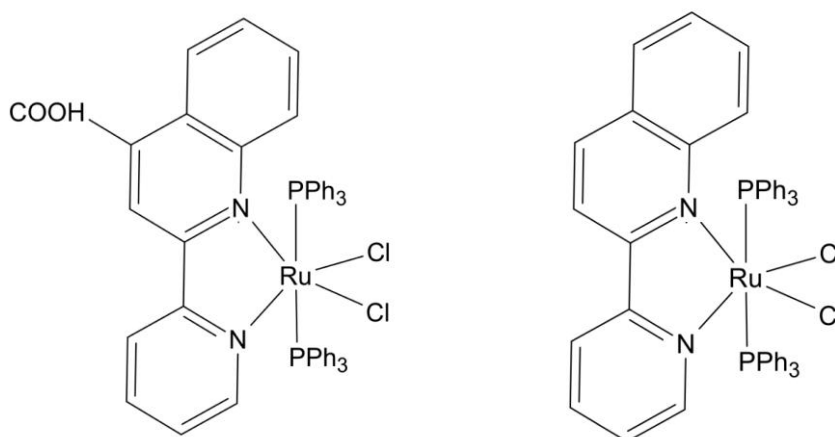
Σχήμα 6: Σύμπλοκα ρουθηνίου με τρισχιδεείς N[^]N[^]N[^] υποκαταστάτες

Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζουν και οι καταλύτες που περιέχουν δότες άτομα φωσφόρου και N υποκαταστάτες, που ενώνονται δισχιδώς με το μεταλλικό κέντρο, σταθεροποιώντας το με αυτόν τον τρόπο. (σχ. 7).



Σχήμα 7: Σύμπλοκα ρουθηνίου με δισχιδεΐς N^N υποκαταστάτες

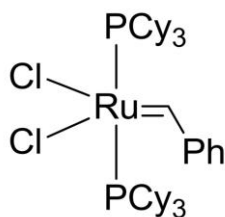
Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και οι καταλύτες του σχήματος 8. Αυτά τα σύμπλοκα έδειξαν άριστες αποδόσεις, μετατρέποντας πλήρως το υπόστρωμα σε προϊόν, με αναλογία καταλύτη 0,0022 mol% και με προσθήκη καταλυτικής ποσότητας βάσης *i*-PrOH/KOH.^[30-34]



Σχήμα 8: Σύμπλοκα ρουθηνίου με γενικό τύπο *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂L^{1,2}], με L¹= 2-(2'-πυριδyl)-4-καρβοξυ-κινολίνη (αριστερά) και L²= 2-(2'-πυριδυλ)κινολίνη (δεξιά)

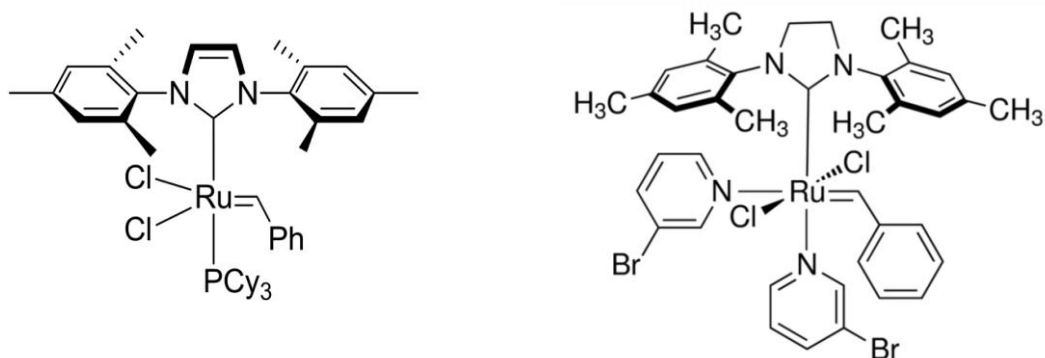
2.2.3 Καταλύτες ρουθηνίου τύπου Grubbs

Το 1995, συντέθηκε ο πρώτος καλά καθορισμένος καταλύτης με βάση του ρουθηνίου, το σύμπλοκο βενζυλιδενιο-δι-(τρικυκλοεξυλοφωσφίνο)-διχλωρορουθηνίου, (σχ. 9), το οποίο έμεινε γνωστό ως καταλύτης Grubbs πρώτης γενιάς και αποτέλεσε πρόδρομη ουσία για τους υπόλοιπους καταλύτες τύπου Grubbs, που ακολούθησαν.



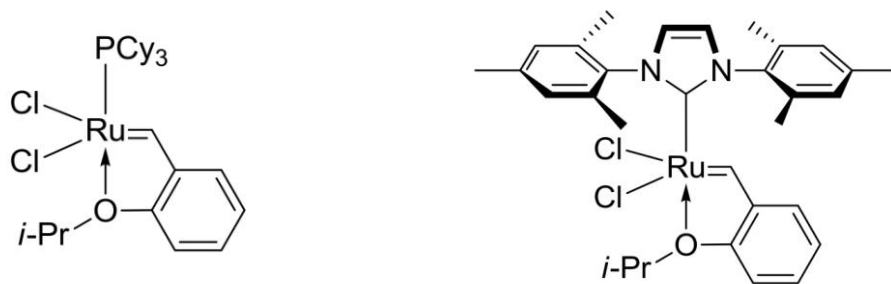
Σχήμα 9 : Καταλύτης Grubbs 1^{ης} γενιάς

Λίγα χρόνια αργότερα, δημιουργήθηκε ο καταλύτης δεύτερης γενιάς, ο οποίος παρουσιάζει ακριβώς τις ίδιες χρήσεις στην οργανική χημεία, με τον καταλύτη πρώτης γενιάς εμφανίζοντας, ωστόσο, υψηλότερη δραστικότητα. Οι βελτιωμένες καταλυτικές ιδιότητες, που εμφανίζουν, οφείλονται στους N-ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες καρβενίου, που περιέχουν, οι οποίοι θεωρούνται ισχυρότεροι δότες-ηλεκτρονίων και υπερβαίνουν στις στερεοχημικές απαιτήσεις, συγκριτικά με τις τριαλκυλοφωσφίνες.^[36,37] Με αντικατάσταση ενός μορίου φωσφίνης, με ένα μόριο πυριδίνης, δημιουργήθηκαν οι καταλύτες Grubbs τρίτης γενιάς (σχ. 10). Οι καταλύτες αυτού του τύπου παρουσιάζουν αυξημένη ταχύτητα ενεργοποίησης και για αυτό το λόγο έμειναν γνωστοί ως καταλύτες ταχείας έναρξης.^[35]



Σχήμα 10: Καταλύτης Grubbs 2^{ης} γενιάς (αριστερά) και 3^{ης} γενιάς (δεξιά)

Τέλος, αξίζει να αναφερθούν οι καταλύτες Hoveyda-Grubbs, των οποίων οι δομές δίνονται στο σχήμα 11. Παρά τις βελτιωμένες ιδιότητες που εμφάνισαν, η χρήση τους είναι περιορισμένη, καθώς θεωρούνται σχετικά αργοί και ιδιαίτερα ακριβοί.^[38]



Σχήμα 11: Καταλύτες Hoveya-Grubbs 1^{ης} γενιάς (αριστερά) και 2^{ης} γενιάς (δεξιά)

2.3 Σύμπλοκα ρουθενίου με χρήση στις ηλιακές κυψελίδες

2.3.1 Γενικά

Οι τεχνολογίες των ηλιακών κυψελίδων χωρίζεται στις εξής κατηγορίες:

1^{ης} γενιάς ηλιακές κυψελίδες: Ο χρησιμοποιημένος ημιαγωγός είναι κυρίως μονοκρυσταλλικό, πολυκρυσταλλικό, ή άμορφο πυρίτιο.

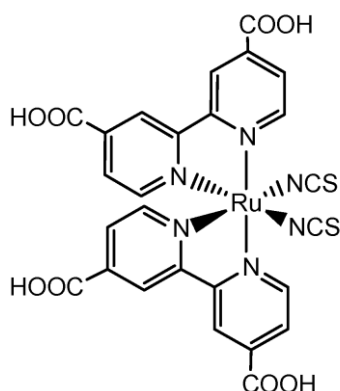
2^{ης} γενιάς ηλιακές κυψελίδες: βασίζονται στην τεχνολογία επιστρώσεων λεπτών υμενίων και τα υλικά που χρησιμοποιούν είναι CdTe, CIGS (Cu-In-Ga-Se) και άμορφο κρυσταλλικό πυρίτιο.

3^{ης} γενιάς ηλιακές κυψελίδες: Πρόκειται για φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (Dye Sensitized Solar Cells)^[39], που χρησιμοποιούν νανοσωματίδια ημιαγωγού, με μεγάλο ενεργειακό χάσμα, τα οποία είναι επιστρωμένα με τη μέθοδο λεπτών υμενίων.

Η τεχνολογία των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων ξεκίνησε να αναπτύσσεται από τον Michael Grätzel και την ομάδα του, στο Πολυτεχνείο της Λωζάννης, το 1985. Ο πρώτος ευαισθητοποιητής που χρησιμοποίησε ο Grätzel, ήταν το σύμπλοκο $[Ru(dcbpyH_2)_3]^{2+}$, όπου dcbpyH₂= 4,4'-δικαρβοξυ-2,2'-διπυριδίνη, λόγω της ύπαρξης καρβοξυλικών ομάδων στις θέσεις 4 και 4' των διπυριδινών, η οποία, δημιούργησε ισχυρή και σταθερή πρόσδεση στην επιφάνεια του ημιαγωγού.^[40]

Με αντικατάσταση μιας διπυριδίνης με υδροξυλομάδες ή ομάδες αλογονιδίων, δημιουργήθηκε το νέο σύμπλοκο $cis-[Ru(dcbpyH_2)_2(X)_2]$, μετατοπίζοντας τις ταινίες απορρόφησης προς το ερυθρό.^[41]

Στη συνέχεια, η εισαγωγή κυανομάδων έδωσε το σύμπλοκο $cis-[Ru(dcbpyH_2)_2(CN)_2]$. Με αυτόν τον τρόπο, ο Grätzel κατασκεύασε τη πρώτη ευαισθητοποιημένη κυψελίδα, με συνολική απόδοση 7%. Τελικά κατάφερε να αυξήσει την απόδοση στα 10%, αντικαθιστώντας τις κυανο-ομάδες με ισοθειοκυανατο-ομάδες, παρασκευάζοντας το νέο σύμπλοκο $cis-[Ru(dcbpyH_2)_2(NCS)_2]$ ή N_3 , (σχ. 12).^[42-44] Το νέο αυτό σύμπλοκο παρουσιάστηκε το 1993 και μέχρι σήμερα η χρήση του σε ευαισθητοποιούμενες φωτοηλεκτρικές κυψελίδες είναι πολύ σημαντική.^[45]



Σχήμα 12: Η δομή του φωτοευαισθητοποιητή N3

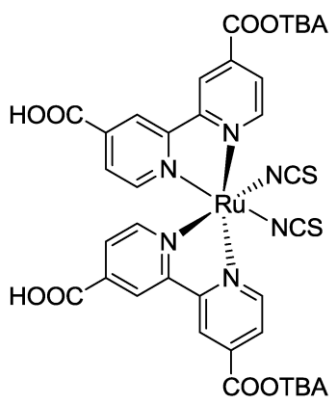
Αυτές οι ηλιακές κυψελίδες έμειναν γνωστές ως “ Grätzel Cell” ή DSSC (Dye Sensitized Solar Cell). Η συνδεσμολογία που ακολούθησε ήταν πολύ απλή, χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο εργασίας με υαλώδες υπόστρωμα καλυμμένο με αγώγιμο οξείδιο και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας.

2.3.2 Σύμπλοκα ρουθηνίου ως φωτοευαισθητοποιητές

Τα τελευταία χρόνια, η επιστημονική κοινότητα έχει σημειώσει μεγάλη πρόοδο στην έρευνα και την ανάπτυξη των φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων, κατασκευάζοντας μονο- και πολυ-πυρηνικά σύμπλοκα ρουθηνίου, τα οποία είναι υποκατεστημένα με διπυριδίνες, τριπυριδίνες ή πυραζόλια και

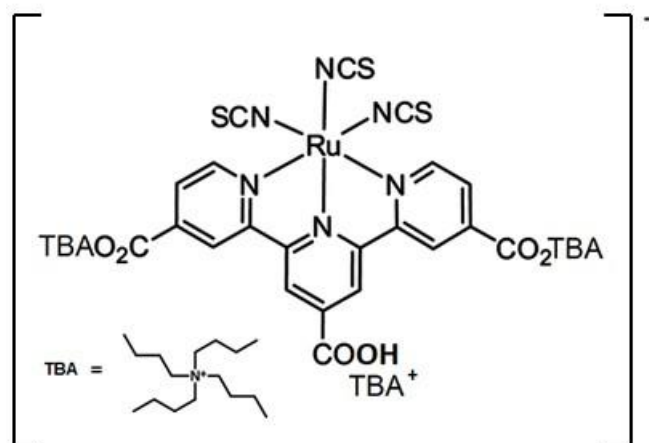
απορροφούν έντονα στο ορατό τμήμα του ηλιακού. Οι σημαντικότεροι ευαισθητοποιητές είναι οι N719, N749, Z907, οι οποίοι θεωρούνται πολύ σταθεροί, σε συνήθεις συνθήκες και ανάλογα με τον υποκαταστάτη, εμφανίζουν ποικίλες ιδιότητες.

Ο φωτοευαισθητοποιητής N719 έχει την ίδια δομή με τον N3, με τη διαφορά πως στις 2 καρβοξυλομάδες το H^+ έχει αντικατασταθεί από την ομάδα TBA⁺ (tetrabutylammonium), δηλαδή θεωρείται το μερικώς αποπρωτονιωμένο σύμπλοκο του N3 (σχ. 13). Εμφανίζει μεγαλύτερη απόδοση από τον ευαισθητοποιητή N3, της τάξεως των 10,6%, καθώς ο αριθμός πρωτονίωσης επηρεάζει την απόδοση του συστήματος.



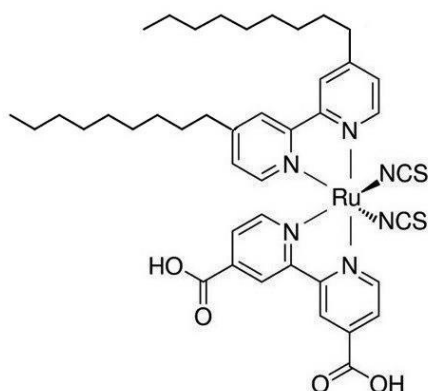
Σχήμα 13: Η δομή του φωτοευαισθητοποιητή N719

Συνεχίζοντας τις προσπάθειες για βελτίωση της απόδοσης των κυψελίδων, οι ερευνητές δημιουργούργησαν τον ευαισθητοποιητή N749 (σχ. 14), με απόδοση 10,4%. Σε σχέση με τον φωτοευαισθητοποιητή N3, ο N749 ή αλλιώς «black dye», εμφανίζει απορρόφηση που επεκτείνεται προς το υπέρυθρο φάσμα και έχει μέγιστο απορρόφησης $\lambda_{max}=860nm$. Η χρωστική «black dye» δημιουργήθηκε με σκοπό να αυξηθεί η απορρόφηση των ευαισθητοποιητών, καλύπτοντας και την ερυθρή και υπέρυθη περιοχή.^[46,47]



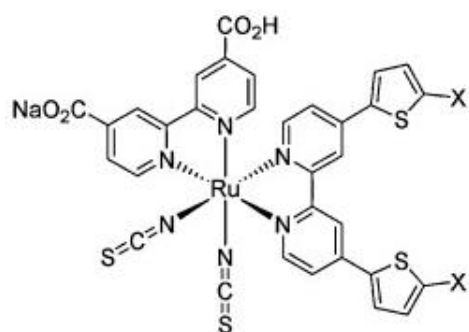
Σχήμα 14: Η δομή του φωτοευαισθητοποιητή "black dye"

Παρά τη θερμική σταθερότητα που εμφανίζουν οι χρωστικές N719 και N3, δεν παρατηρείται σε αυτά τα σύμπλοκα μακροχρόνια χημική σταθερότητα, εξαιτίας των μορίων νερού που εισέρχονται στον ηλεκτρολύτη. Με σκοπό τη δημιουργία ενός μακροβιότερου συστήματος, παρασκευάστηκε ο φωτοευαισθητοποιητής Z907 (σχ. 15), ο οποίος αποτελείται από δυο διπυριδινικούς υποκαταστάτες, στον έναν εκ των δυο, οι καρβοξυλικές ομάδες αντικαταστάθηκαν από δυο μακριές ανθρακικές αλυσίδες, C₉H₁₉. Αυτές οι αλυσίδες δημιουργούν ένα υδρόφοβο πλέγμα μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα να αποτρέπουν τα μόρια του νερού να διεισδύουν στην διεπιφάνεια του ημιαγωγού-φωτοευαισθητοποιητή.^[45,46]



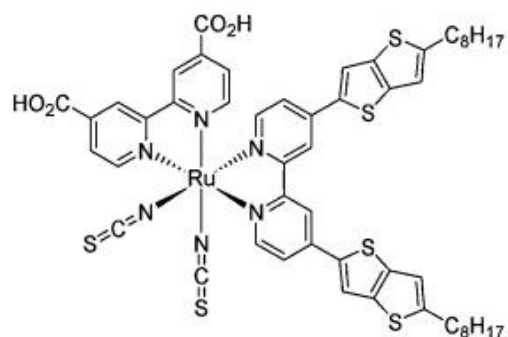
Σχήμα 15: Φωτοευαισθητοποιητής Z907

Η τεχνολογία των φωτοευαισθητοποιούμενων ηλιακών κυψελίδων αναπτύσσεται με γοργούς ρυθμούς και πλέον υπάρχει πληθώρα συμπλόκων ρουθηνίου, με βελτιωμένα χαρακτηριστικά, που συγκεντρώνουν όλες τις απαραίτητες προδιαγραφές. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα ετεροληπτικά σύμπλοκα Ru(II) του σχήματος 16: C101, C104, C106, C107, CYC-B11, με αντίστοιχες αποδόσεις 11,3%, 10,5%, 11,4%, 10,7%, 11,5%. Οι υποκαταστάτες τους αποτελούνται από ένα εκτεταμένο π-συζυγιακό σύστημα και ανθρακικές αλυσίδες υδροφοβικής φύσεως, στοχεύοντας στην αυξημένη σταθερότητα του συστήματος.^[48]

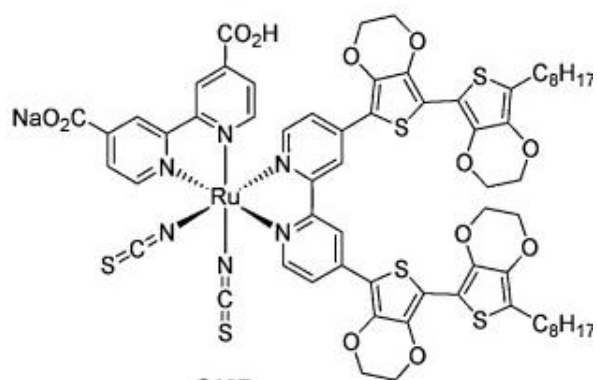


C101 : X = $\text{---C}_6\text{H}_{13}$

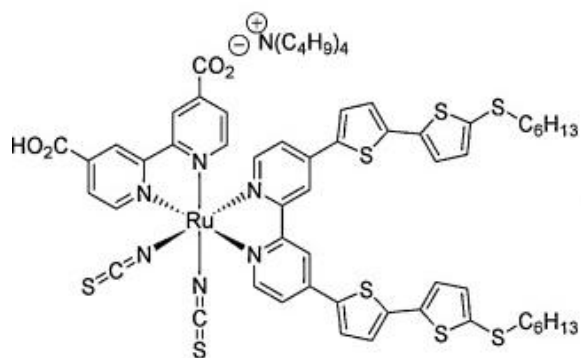
C106 : X = $\text{---S-C}_6\text{H}_{13}$



C104



C107



CYC-B11

Σχήμα 16: Δομές ετεροληπτικών χρωστικών Ru(II)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Αντιδραστήρια

Το αρχικό αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των συμπλόκων Ru(II) και Ru(III), ήταν το ένυδρο τριχλωριούχο ρουθίνιο και αγοράστηκε από την εταιρεία RiedeldeHaen. Ο υποκαταστάτης 4-carboxy-2-(2'-pyridyl)quinoline παρασκευάστηκε, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.^[52] Πριν από την χρήση των αντιδραστηρίων, προηγήθηκε έλεγχος για την καθαρότητα τους με φασματοσκοπικές τεχνικές FT-IR ή ¹H-NMR. Οι διαλύτες, που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν αναλυτικού βαθμού καθαρότητας (Aldrich, Merck, Fluka).

3.2 Όργανα και Συσκευές Μετρήσεως

Τα φάσματα υπέρυθρου (FT-IR) καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο IR Affinity-1 SHIMADZU, με τη μορφή διαπερατότητας επί τοις εκατό (T%) συναρτήσεως του κυματαριθμού, στην περιοχή 400-4000 cm⁻¹. Για να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκαν δισκία βρωμιδίου του καλίου (Aldrich, FT-IR grade), αφού πρώτα είχε προηγηθεί ξήρανση.

Τα φάσματα απορρόφησης ορατού- υπεριώδους (UV-Vis) ελήφθησαν στο φασματοφωτόμετρο CARY 3E, με τη χρήση κυψελίδων χαλαζία οπτικής διαδρομής 1 cm. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν το διμεθυλοσουλφοξείδιο (dmsο) και η σάρωση του οργάνου ήταν σε μήκος κύματος 200-900 nm. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της τάξεως των 10⁻⁵ M, εξαιτίας των έντονα χρωματισμένων διαλυμάτων που δίνουν τα σύμπλοκα που μελετήσαμε.

Οι κρυσταλλογραφικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κρυσταλλογραφική μονάδα Bruker SADABS-2014/5 (Bruker AXIS Karlsruhe; 2014), στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Bonn, της Γερμανίας.

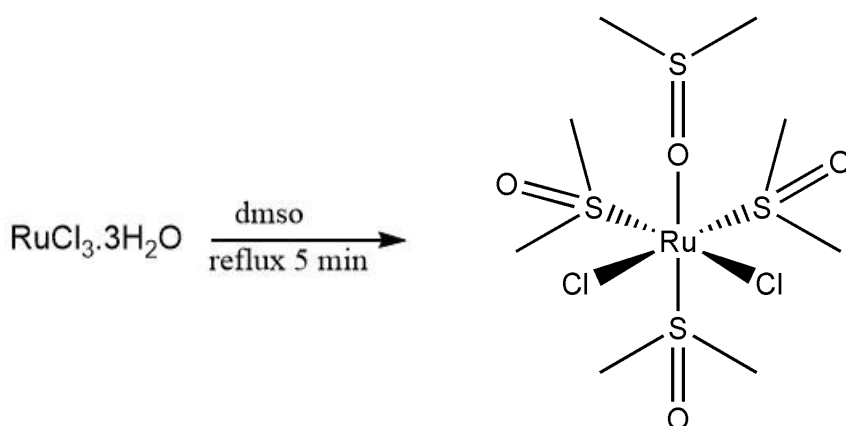
Οι μετρήσεις αγωγιμομετρίας πραγματοποιήθηκαν σε αγωγιμόμετρο GmbH AL20Con.

Οι ζυγίσσεις έγιναν στο ζυγό KERN 275 με ακρίβεια τριών δεκαδικών ψηφίων. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή υπέρηχων τύπου BRANSON 1210 για τη διαλυτοποίηση των ενώσεων.

3.3 Συνθετικές Πορείες

3.3.1 Αρχικά Αντιδραστήρια

3.3.1.1 Σύνθεση της σύμπλοκης ένωσης *cis*-[Ru(dmsο)₄Cl₂] ^{[24],[49]}



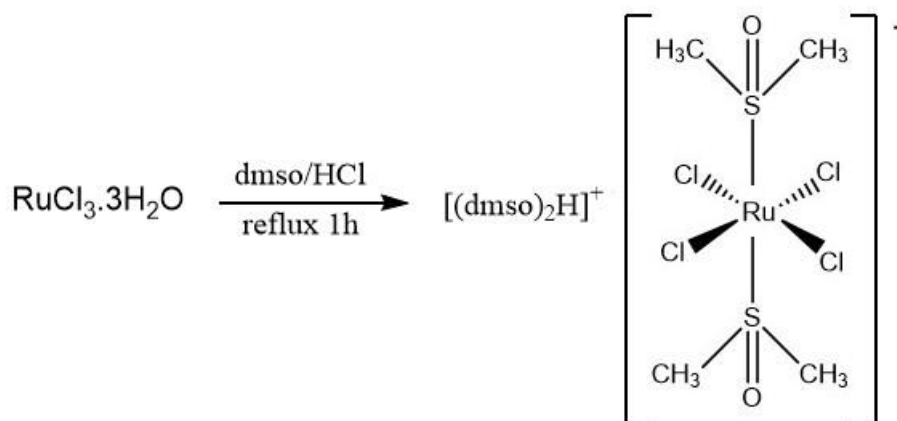
Ζυγίστηκε RuCl₃·3H₂O (1gr, 3,83 mmol) και τοποθετήθηκε σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη των 50 mL. Αφού προστέθηκαν 5 mL dmsο, προσαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας και το μίγμα θερμάνθηκε στους 90°C, υπό ανάδευση. Σε διάστημα 30 λεπτών, το χρώμα του διαλύματος άλλαξε σταδιακά από καφε-κεραμιδί σε κόκκινο, μέχρι πλήρους διαλυτοποίησης του στερεού. Σε αυτό το στάδιο, η θέρμανση αυξήθηκε στους 160°C, όπου παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος σε σκούρο πορτοκαλί. Μετά το πέρας 15 λεπτών, ακολούθησε στιγμιαίος βρασμός και παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος σε κίτρινο. Η αντίδραση σταμάτησε 5 λεπτά αργότερα και το μείγμα αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησε συμπύκνωση του μείγματος σε περιστροφικό συμπυκνωτή, για μείωση όγκου έως 1 mL. Στη συνέχεια, προστίθενται 40 mL ακετόνης και το μείγμα αφέθηκε στο ψυγείο για 24 ώρες, όπου καταβυθίστηκε κίτρινο κρυσταλλικό προϊόν. Ακολούθησε διήθηση και έκπλυση του προϊόντος με μείγμα ακετόνης-αιθέρα (3×4mL) σε αναλογία 1/10

(v/v). Το προϊόν ξηράνθηκε στο φούρνο για 30 λεπτά και κατόπιν αφέθηκε σε ξηραντήρα με P₂O₅, υπό κενό για 24 ώρες.

Απόδοση: 93% (1,7g)

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ cm⁻¹): 3010 (w), 2918 (w), 1400 (m), 1310 (w), 1288 (w), 1119 (s), 1097 (vs), 1019 (s), 984 (m), 973 (m), 920 (s), 710 (m), 677 (m), 474 (m), 426 (s)

3.3.1.2 Σύνθεση της σύμπλοκης ένωσης [(dms_o)₂H]⁺[*trans*-Ru(dms_o)₂Cl₂]⁻ [53]



250 mg (1,21 mmol) RuCl₃·3H₂O τοποθετήθηκαν σε σφαιρική φιάλη και διαλύθηκαν σε 5 mL dms_o. Ακολούθησε προσθήκη 1 mL HCl 1M και με προσαρμογή κάθετου ψυκτήρα, με θέρμανση (140°C) και ανάδευση. Μετά από 1 ώρα, το καφέ-πορτοκαλί μείγμα συμπυκνώθηκε, υπό κενό, προς σχηματισμού ελαιώδους υπολείμματος και ακολουθεί ξήρανση σε γραμμή κενού για 4 ώρες. Στη συνέχεια, προστέθηκε μείγμα ακετόνης-διαιθυλαιθέρα, σε αναλογία 1/10 (v/v), δίνοντας ένα στερεό χρώματος σκούρο πορτοκαλί. Πραγματοποιείται απόχυση του υπερκείμενου διαλύματος και στο στερεό υπόλειμμα προστέθηκε διχλωρομεθάνιο, με αποτέλεσμα να καταβυθιστεί σκούρο πορτοκαλί στερεό. Ακολούθησε διήθηση του τελικού προϊόντος και συνεχείς εκπλύσεις αρχικά με διχλωρομεθάνιο και στη συνέχεια με διαιθυλαιθέρα. Το τελικό προϊόν ξηράνθηκε σε φούρνο στους 65°C για 2 ημέρες.

Απόδοση: 56% (375 mg)

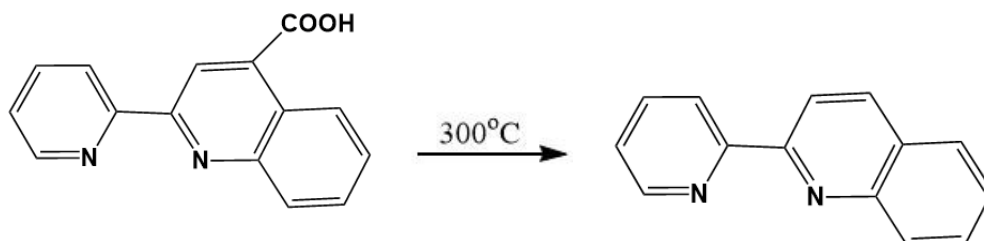
IR (KBr, $\tilde{\nu}$ cm⁻¹): 3011 (w), 2920 (w), 1623 (m), 1410 (m), 1313 (w), 1290 (w), 1117 (s), 1090 (s), 1014 (vs), 971 (w), 867 (m), 726 (m), 680 (m), 426 (m)

UV-Vis (λ (nm), ϵ (M⁻¹cm⁻¹) (dms_o): (420, 5007), (496, 858)

Mp (°C): 122

3.3.2 Υποκαταστάτης

3.3.2.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη 2-(2'-πυριδυλ)κινολίνη (L) ^[51,52]



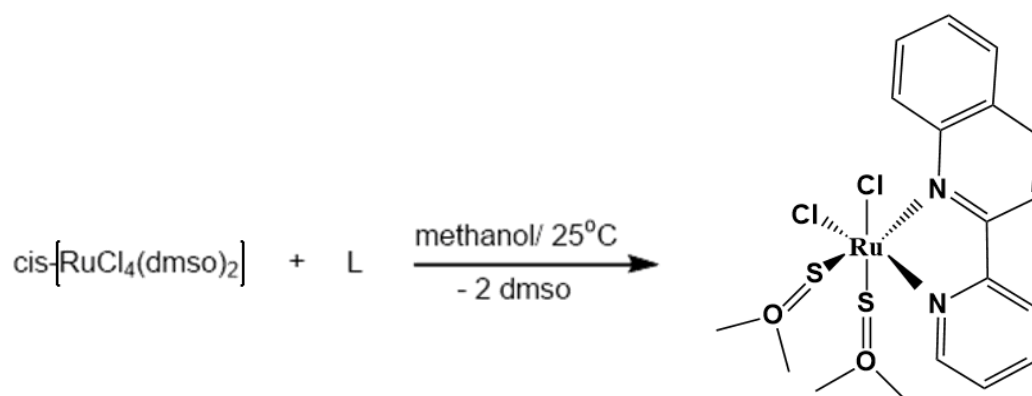
Ζυγίστηκαν 350 mg (1,40 mmol) 4-carboxy-2-(2'-pyridyl)quinoline και τοποθετήθηκαν σε πυρίμαχο δοκιμαστικό σωλήνα. Ακολούθησε θέρμανση με φλόγα (στους 300°C), υπό συνεχή ανακίνηση, μέχρι πλήρους τήξεως και εμφανίσεως αερίου. Αφού το τήγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με θερμό πετρελαϊκό αιθέρα (20 mL), παρουσία ενεργού άνθρακα. Το διήθημα συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού σε περιστροφικό συμπυκνωτήρα. Το προκύπτον κίτρινο-λευκό στερεό αφέθηκε σε ξηραντήρα με P₂O₅, υπό κενό για 24 ώρες.

Απόδοση: 45% (130mg)

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ cm⁻¹): 3056 (w), 2023 (w), 1596 (vs), 1555 (m) 1503 (s), 1478 (m), 1450 (m), 1439 (m), 1421 (m), 1318 (w), 1291 (w), 1237 (w), 1124 (m), 1089 (m), 1064 (m), 1041 (m), 994 (m), 848 (s), 799 (s), 779 (vs), 743 (s), 677 (m), 624 (m), 553 (m), 483 (m)

3.3.3 Σύμπλοκες ενώσεις Ru(II)

3.3.3.1 Σύνθεση της σύμπλοκης ένωσης *cis*-[RuLCl₂(dms_o)₂] (1)



60 mg (0,124 mmol) *cis*-[RuCl₂(dms_o)₄] ζυγίστηκαν και διαλύθηκαν σε 10 mL μεθανόλης, σχηματίζοντας ένα κίτρινο διάλυμα. Παρομοίως, ζυγίστηκε ισοδύναμη ποσότητα υποκαταστάτη L (26 mg, 0,124 mmol) και διαλύθηκε σε 4 mL μεθανόλης. Ακολούθησε ανάμιξη των δύο διαλυμάτων υπό ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου, για 24 ώρες, σε συνθήκες σκότους. Μετά το πέρας των 24 ωρών, το προκύπτον διάλυμα χρωματίστηκε καφε-κόκκινο και ακολούθησε συμπύκνωση του μείγματος σε περιστροφικό συμπυκνωτή, με μείωση όγκου έως 1 mL. Στη συνέχεια, στο καφε-κόκκινο διάλυμα προστέθηκε παγωμένο μίγμα ακετόνης/διαιθυλαιθέρα σε αναλογία 1/10 (v/v) και αφέθηκε στο ψυγείο για 24 ώρες, δίνοντας ένα καφέ στερεό. Ακολούθησε διήθηση και έκπλυση του προϊόντος με ακετόνη/διαιθυλαιθέρα (3x4mL) σε αναλογία 1/10 (v/v). Το προϊόν αφέθηκε σε ξηραντήρα με P₂O₅, υπό κενό για 24 ώρες.

Απόδοση: 88% (58 mg)

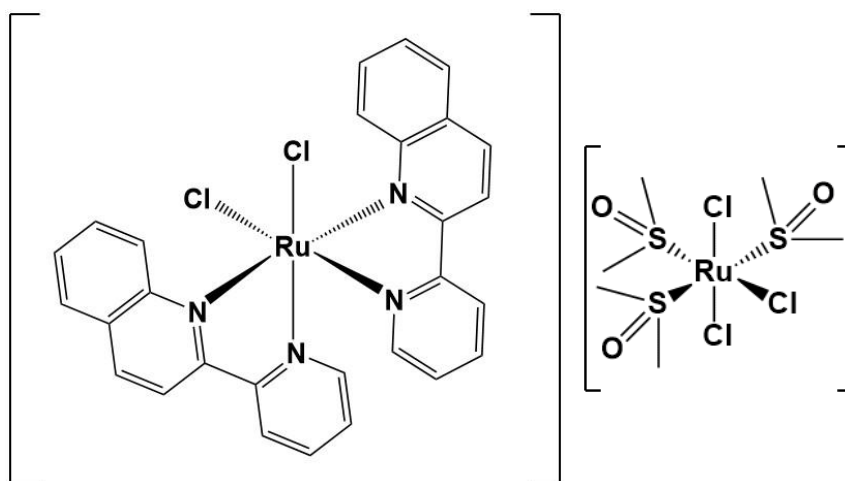
IR (KBr, $\tilde{\nu}$ cm⁻¹): 3078 (w), 3010 (w), 2923 (w), 1594 (m), 1513 (w), 1477 (m), 1439 (m), 1304 (m), 1112 (vs), 1088 (s), 1019 (s), 972 (w), 913 (w), 794 (w), 775 (vs), 426 (s)

UV-Vis (λ (nm), ϵ (M⁻¹cm⁻¹) (dms_o): (325, 10888), (352, 4898), (433, 1459), (515, 1053), (599, 1558)

Mp (°C): 162

k (μS cm⁻¹) (dmsο): 2.9

3.3.3.2 Σύνθεση της σύμπλοκης ένωσης *cis*-[RuL₂Cl₂][RuCl₃(dmsο)₃] (2)



40 mg (0,083 mmol) *cis*-[RuCl₂(dmsο)₄] ζυγίστηκαν και διαλύθηκαν σε 10 mL μεθανόλης υπό ανάδευση, σχηματίζοντας ένα κίτρινο διάλυμα. Παρομοίως, ζυγίστηκε υποτριπλάσια ποσότητα του υποκαταστάτη L (6 mg, 0,028 mmol) και διαλύθηκε σε 20 mL διαιθυλαιθέρα, υπό ανάδευση, σχηματίζοντας ένα άχρωμο διάλυμα. Σε δοκιμαστικό σωλήνα, τοποθετήθηκε αρχικά το αιθερικό διάλυμα του υποκαταστάτη και ακολούθησε προσεκτική έγχυση του κίτρινου μεθανολικού διαλύματος με σύριγγα, στο κάτω μέρος του αιθερικού διαλύματος. Το αποτέλεσμα ήταν ο σχηματισμός δύο φάσεων και η αργή ανάμειξη των δύο διαλυμάτων, η οποία έλαβε χώρα σε συνθήκες σκότους. Μετά το πέρας 10 ημερών, η ανάμειξη των δύο φάσεων είχε ολοκληρωθεί πλήρως με την καταβύθιση κόκκινων κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν και εκπλύθηκαν με διάλυμα διαιθυλαιθέρα. Η δομή τους επιλύθηκε με κρυσταλλογραφία ακτινών-Χ και αντιστοιχεί στη μοριακή δομή του συμπλόκου.

Απόδοση: 51% (45 mg)

IR (KBr $\tilde{\nu}$ cm^{-1}): 3007 (w), 2920 (w), 1592 (m), 1516 (m), 1478 (m), 1439 (m), 1304 (w), 1149 (w), 1107 (vs), 1089 (w), 1019 (s), 966 (w), 917 (w), 839 (w), 792 (w), 771 (vs), 714 (w), 675 (m), 424 (s)

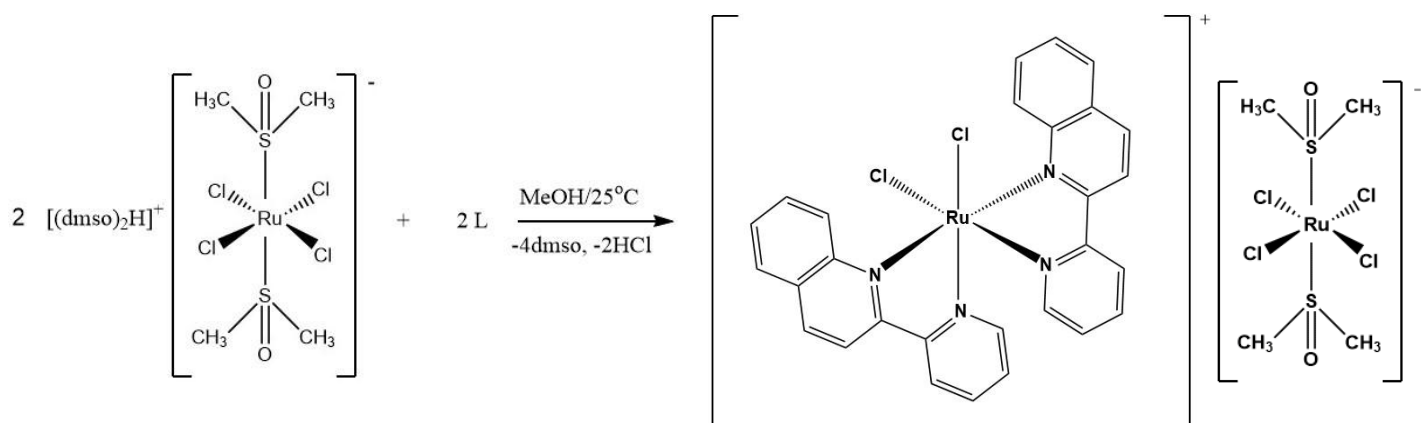
UV-Vis (λ (nm), ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (dmsO)): (336, 17810), (352, 8561), (405, 2555), (428, 2617), (599, 720)

Mp ($^{\circ}\text{C}$): 158

k ($\mu\text{S cm}^{-1}$) (dmsO): 2.3

3.3.4 Σύμπλοκες ενώσεις του Ru(III)

3.3.4.1 Σύνθεση της σύμπλοκης ένωσης *cis*-[RuL₂Cl₂]⁺[RuCl₄(dmsο)₂]⁻ (3)



Σε ποτῆρι ζέσεως ζυγίστηκαν 50 mg (0,113 mmol) $[(\text{dms}\sigma)_2\text{H}]^+[\text{trans-Ru}(\text{dms}\sigma)_2\text{Cl}_4]^-$ και διαλύθηκαν σε 10 mL μεθανόλης. Παρομοίως, ζυγίστηκε ισοδύναμη ποσότητα L (23 mg, 0,113 mmol) και διαλύθηκε σε 4 mL μεθανόλης. Τα δύο διαλύματα τοποθετήθηκαν σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη και πραγματοποιήθηκε ανάδευση για 2 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου. Στο διάστημα αυτό, παρατηρήθηκε σταδιακή αλλαγή χρώματος από ανοιχτό πορτοκαλί σε σκούρο. Το μείγμα συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό συμπυκνωτήρα. Ακολούθησε προσθήκη 20 mL διαιθυλαιθέρα και το μείγμα ψύχθηκε στο ψυγείο για 24 ώρες, όπου καταβυθίστηκε καφέ στερεό. Μετά από διήθηση, παρελήφθη το τελικό προϊόν και ξηράνθηκε σε φούρνο στους 65°C για 1 ημέρα.

Κόκκινοι μονοκρύσταλοι του $\text{cis-}[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]^+[\text{RuCl}_4(\text{dms}\sigma)_2]^-$ κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτινών-Χ ελήφθησαν με αέρια διάχυση ακετόνης, σε ένα διάλυμα του προϊόντος σε $\text{dms}\sigma$, μετά την πάροδο 7 ημερών.

Απόδοση: 85% (47mg)

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)): 3057 (w), 2920 (w), 1600 (w), 1530 (m), 1506 (m), 1453 (m), 1342 (m), 1285 (m), 1218 (m), 1118 (s), 1091 (vs), 1022 (s), 973 (w), 833 (m), 796 (w), 778 (vs), 781 (w), 877 (w), 415 (m)

UV-Vis (λ (nm), ϵ (M⁻¹cm⁻¹) (dmsO)): (336, 11656), (352, 4467), (416, 3832), (496, 881), (599, 779)

Mp (°C): 142

k (μ S cm⁻¹) (dmsO): 20,4

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Σύνθεση συμπλόκων ενώσεων

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της χημείας ένταξης του υποκαταστάτη 2-(2'-πυριδυλ)κινολίνη (L) με πρόδρομες ενώσεις του Ru(II) και το Ru(III). Συγκεκριμένα, συντέθηκαν νέες σύμπλοκες ενώσεις του δισθενούς και του τρισθενούς ρουθηνίου με τον υποκαταστάτη L και ακολούθησε ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους. Ο υποκαταστάτης L και οι ενώσεις *cis*-[RuLCl₂(dmsο)₂] **(1)**, **(2)** και **(3)** συντέθηκαν υπό αερόβιες συνθήκες και χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία FT-IR, UV-Vis. Στα σύμπλοκα **(2)** και **(3)** προσδιορίστηκαν οι μοριακές δομές τους με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X.

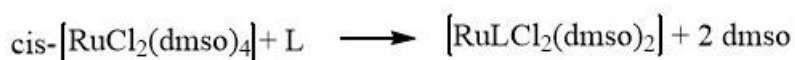
Η σύνθεση του υποκαταστάτη L πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριό μας ^[52], δηλαδή, μέσω αποκαρβοξυλίωσης του πρόδρομου μορίου 4-carboxy-2-(2'-pyridyl)quinoline.

Για την πρόδρομη ένωση [(dmsο)₂H]⁺[*trans*-Ru(dmsο)₂Cl₄]⁻ ακολουθήθηκε, αρχικά, ανάλογη πορεία με αυτή της δημοσιευμένης μεθόδου ^[53], οδηγώντας στο σχηματισμό σκούρου-πορτοκαλί στερεού. Ωστόσο, η απόδοση της αντίδρασης ήταν αρκετά μικρότερη από αυτή της βιβλιογραφίας (25%). Με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης, ακολουθήσαμε διαφορετική συνθετική πορεία και τρόπο επεξεργασίας, απομονώνοντας το σύμπλοκο σε μεγαλύτερη απόδοση (56%). Πιο αναλυτικά, η αντίδραση πραγματοποιήθηκε υπό βρασμό με αναρροή στους 140°C, για 1 ώρα, εν αντιθέσει με τη βιβλιογραφία, όπου η αντίδραση έγινε υπό ανάδευση στους 80°C για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, σύμφωνα με τη δημοσιευμένη μέθοδο, στο προκύπτον μείγμα προστέθηκε ακετόνη και καταβυθίστηκε σκούρο πορτοκαλί στερεό, μετά από 24 ώρες. Ακολούθησε διήθηση και έκπλυση του προϊόντος με μείγμα ακετόνης-αιθέρα. Σε αντίθεση με τη βιβλιογραφική μέθοδο, το προκύπτον μείγμα συμπυκνώθηκε υπό κενό και ακολούθως ξηράνθηκε σε γραμμή κενού για 4 ώρες. Με τη προσθήκη μείγματος ακετόνης-διαιθυλαιθέρα σχηματίστηκε

στερεό υπόλειμμα, στο οποίο προστέθηκε, στη συνέχεια, διχλωρομεθάνιο, όπου καταβυθίστηκε σκούρο πορτοκαλί στερεό. Μετά τη διήθηση του τελικού προϊόντος, έγιναν εκπλύσεις με διχλωρομεθάνιο και διαιθυλαιθέρα για να απομακρυνθεί η ποσότητα του dmsο. Ο χαρακτηρισμός του έγινε με συνήθεις φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) και φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) και βρίσκεται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα ^[50]. Η ειδική αγωγιμότητα (k) της πρόδρομης ένωσης [(dmsο)₂H]⁺[*trans*-Ru(dmsο)₂Cl₄]⁻ βρέθηκε ίση με 0,9 μS cm⁻¹, (Λ = 26 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) σε διαλύτη dmsο και είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία (ηλεκτρολύτης 1:1) ^[53]. Το χρώμα του στερεού είναι σκούρο πορτοκαλί. Έχει χημικό τύπο C₈H₂₅S₄O₄Cl₄Ru και παρουσιάζει καλή διαλυτότητα στο διμεθυλοσουλφοξείδιο, στην αιθανόλη, στην μεθανόλη, στο ακετονιτρίλιο και στο νερό.

Το σύμπλοκο **(1)** παρασκευάστηκε με ελάχιστες παραλλαγές της ήδη γνωστής συνθετικής πορείας ^[52]. Η σύνθεσή του έγινε με σκοπό να βελτιωθεί ο χαρακτηρισμός του συμπλόκου **(1)**. Συγκεκριμένα, η πρόδρομη ένωση, *cis*-[RuCl₂(dmsο)₄], και ο υποκαταστάτης L διαλύθηκαν αρχικά ξεχωριστά και εν συνέχεια, ακολούθησε ανάμιξη των δύο διαλυμάτων, υπό ανάδευση, μειώνοντας, έτσι τον χρόνο αντίδρασης από 72 σε 24 ώρες. Η αντίδραση έλαβε χώρα υπό συνθήκες σκότους, καθώς το δείγμα είναι φωτοευαίσθητο. Μετά το πέρας της αντίδρασης, ο τρόπος διαχωρισμού που ακολουθήθηκε ήταν διαφορετικός, αφού αντί για αργή εξάτμιση, το προκύπτον διάλυμα συμπυκνώθηκε με περιστροφικό αναδευτήρα. Η καταβύθιση του τελικού προϊόντος έγινε με προσθήκη περίσσειας παγωμένου μείγματος ακετόνης/διαιθυλαιθέρα και τοποθέτησης του καφε-κόκκινου μείγματος στο ψυγείο, για 24 ώρες, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την απόδοση, στα 88%. Ο χαρακτηρισμός του έγινε με συνήθεις φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) και φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis), ενώ πραγματοποιήθηκαν αρκετές προσπάθειες για την απόκτηση μονοκρυστάλλων του, οι οποίες δεν ευοδώθηκαν. Η τιμή (k) της ειδικής αγωγιμότητας ισούται με 2,9 μS cm⁻¹, (Λ = 24 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹), γεγονός που δηλώνει ότι η ουσία **(1)** ιοντίζεται σε διάλυμα dmsο και αντιστοιχεί σε

ηλεκτρολύτη 1:1. Έχει χημικό τύπο $C_{18}H_{22}N_2S_2O_2Cl_2Ru$ και παρουσιάζει καλή διαλυτότητα στο διμεθυλοσουλφοξείδιο, στην αιθανόλη, στην μεθανόλη και το νερό.

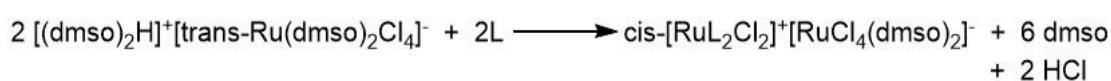


Σχήμα 17: Γενική αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου (1)

Για καλύτερη μελέτη της αντίδρασης (σχ. 17), έλαβαν χώρα πολλά πειράματα αργής ανάμειξης διαλύματος της πρόδρομης ένωσης $cis-[RuCl_2(dmsO)_4]$ σε μεθανόλη και διαλύματος υποκαταστάτη L σε διαιθυλαιθέρα (layering), σε διαφορετικές στοιχειομετρικές αναλογίες Μετάλλου:Υποκαταστάτη (1:1, 1:1/2, 1:1/3), με σκοπό να απομονωθεί καθαρό κρυσταλλικό προϊόν της μορφής $cis-[RuLCl_2(dmsO)_2]$, ως κύριο προϊόν. Και στις τρεις περιπτώσεις λαμβάνεται κόκκινο κρυσταλλικό προϊόν, σε διαφορετικές αποδόσεις κάθε φορά, ανάλογα με τις στοιχειομετρικές αναλογίες. Επίσης, παρατηρήθηκε ποσότητα μη αντιδρώντος πρόδρομου συμπλόκου $cis-[RuCl_2(dmsO)_4]$. Με τη βοήθεια κρυσταλλογραφίας ακτίνων-Χ, διαπιστώθηκε ότι η φύση του κρυσταλλικού προϊόντος διαφέρει σημαντικά από αυτή του αναμενόμενου συμπλόκου $cis-[RuLCl_2(dmsO)_2]$, καθώς η δομή του τελικά είναι της μορφής $cis-[Ru_2Cl_2][RuCl_3(dmsO)_3]$ **(2)**. Αυτό το προϊόν κρυστάλλωσης πιθανόν δημιουργείται λόγω τοπικής περίσσειας του υποκαταστάτη L, στην διεπιφάνεια των δύο διαλυμάτων. Τα καλύτερα αποτελέσματα έδωσε η στοιχειομετρική αναλογία (M:L) (1:1/3), με απόδοση 51%. Η τιμή (k) της ειδικής αγωγιμότητας σε διαλύτη dmsO ισούται με $2,3 \mu S cm^{-1}$, ($\Lambda = 24 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$), όπως αναμένεται για ηλεκτρολύτη 1:1. Η ένωση έχει χημικό τύπο $C_{34}H_{38}Cl_5N_4O_3Ru_2S_3$ και μοριακό βάρος 1058,24 g/mol. Ο χαρακτηρισμός του προϊόντος **(2)** έγινε με τις ίδιες φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το σύμπλοκο **(1)**.

Κατά την αντίδραση του πρόδρομου συμπλόκου $[(dmsO)_2H]^+[trans-Ru(dmsO)_2Cl_4]^-$ με τον οργανικό υποκαταστάτη L, σε στοιχειομετρική αναλογία (1:1) και σε διαλύτη μεθανόλη, υπό ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου, απομονώθηκε καφέ στερεό, με απόδοση 85%. Η μελέτη της αγωγιμότητας έδειξε ότι η τιμή k ισούται με $20,4 \mu S cm^{-1}$, ($\Lambda = 207 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$), επομένως

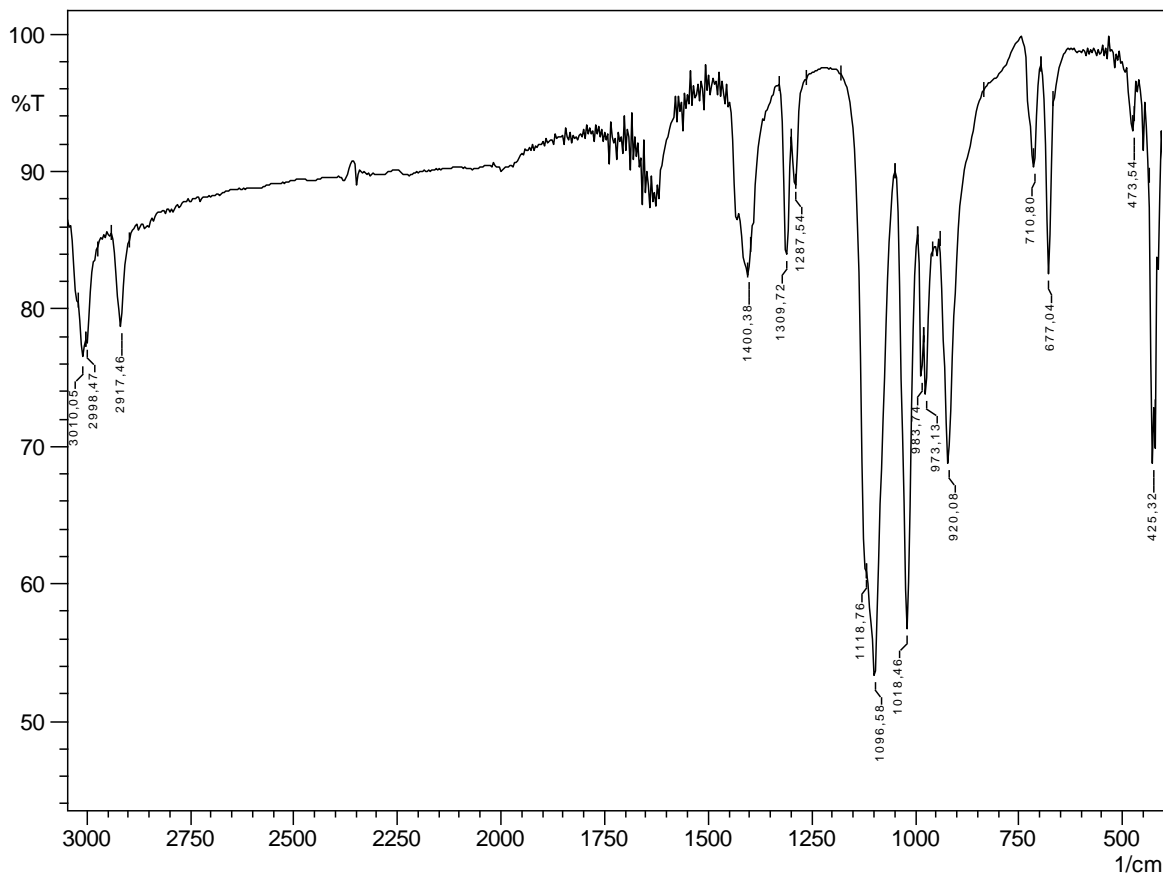
η ένωση **(3)** ιοντίζεται σε διάλυμα dmsο, σε μεγάλο βαθμό. Το σύμπλοκο έχει χημικό τύπο $C_{32}H_{32}N_4O_2S_2Cl_6Ru_2$ και μοριακό βάρος 983,57 g/mol (σχ.18). Επίσης, παρουσιάζει καλή διαλυτότητα στο διμεθυλοσουλφοξείδιο, στην αιθανόλη, στην μεθανόλη, στο ακετονιτρίλιο και στο νερό. Ο χαρακτηρισμός του έγινε με συνήθεις φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) και φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis), ενώ μπορέσαμε να απομονώσουμε μονοκρύσταλλους κατάλληλους για μέτρηση με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X, μετά από αέρια διάχυση ατμών ακετόνης, σε ένα διάλυμα του συμπλόκου σε διμέθυλο-σουλφοξείδιο.



Σχήμα 18: Γενική αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου (3)

4.2 Μελέτη συμπλόκων με φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR)

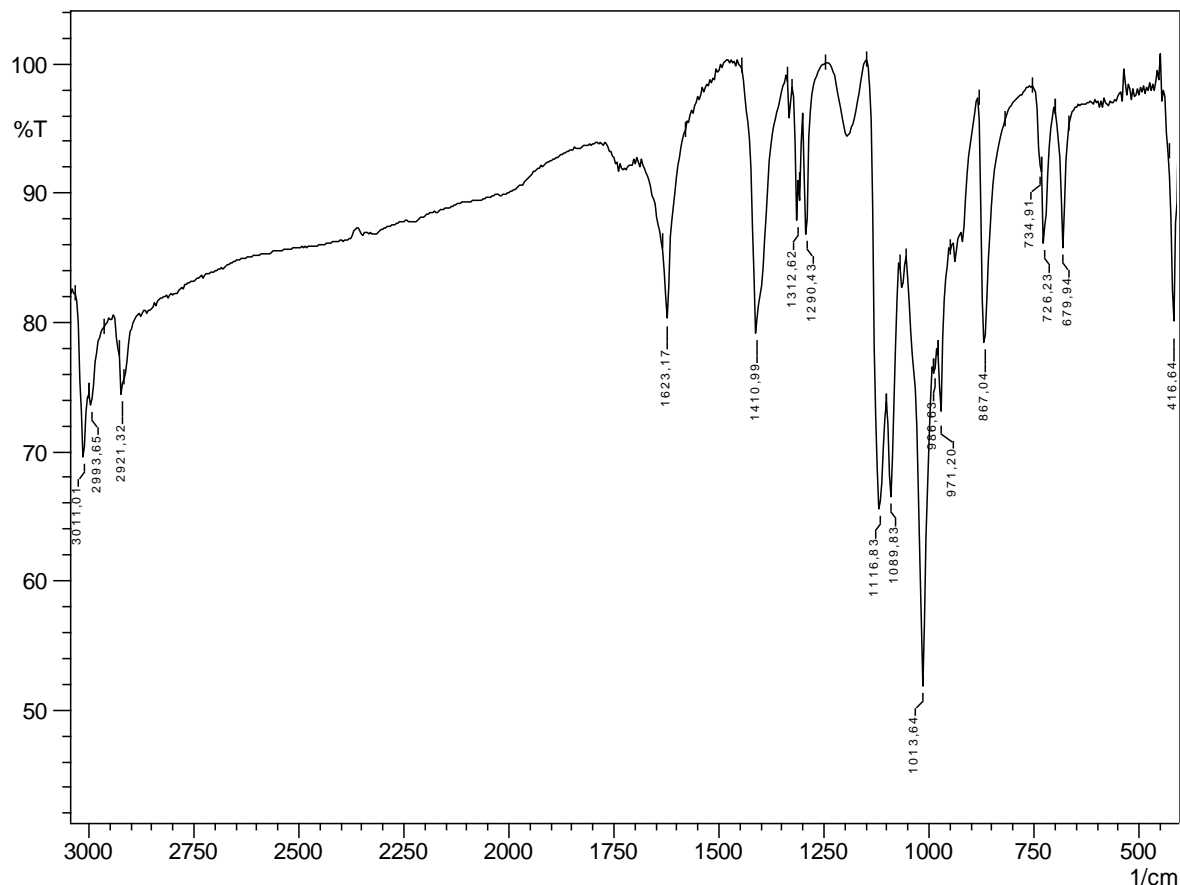
Στο σχήμα 19, παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου (FT-IR) της πρόδρομης ένωσης $cis-[RuCl_2(dmsο)_4]$, που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των συμπλόκων ενώσεων ρουθηνίου(II). Οι πολύ ισχυρές κορυφές στα 1119 cm^{-1} και στα 1097 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού S=O του ατόμου θείου, που είναι συνδεδεμένο στο μεταλλικό κέντρο του ρουθηνίου. Η ταινία στα 920 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού S=O του ατόμου οξυγόνου, που είναι συνδεδεμένο στο μεταλλικό κέντρο του ρουθηνίου. Οι δονήσεις τάσης του δεσμού C-S εμφανίζονται στα 710 cm^{-1} και στα 677 cm^{-1} .



Σχήμα 19: Το φάσμα FT-IR της πρόδρομης ένωσης *cis*-[RuCl₂(dmsO)₄]

Επιπλέον, οι δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H του μεθυλίου αποτυπώνονται στα 1019 cm^{-1} , 983 cm^{-1} και 973 cm^{-1} . Τέλος, οι κορυφές στα 474 cm^{-1} και στα 426 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών Ru-O και Ru-S, αντίστοιχα. Τα παραπάνω δεδομένα συμφωνούν με τη βιβλιογραφία^[49].

Παράλληλα, στο σχήμα 20, παρουσιάζεται το φάσμα FT-IR της πρόδρομης ένωσης $[(\text{dmsO})_2\text{H}]^+[\textit{trans}\text{-Ru}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_4]^-$, που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση της ένωσης του ρουθηνίου(III).

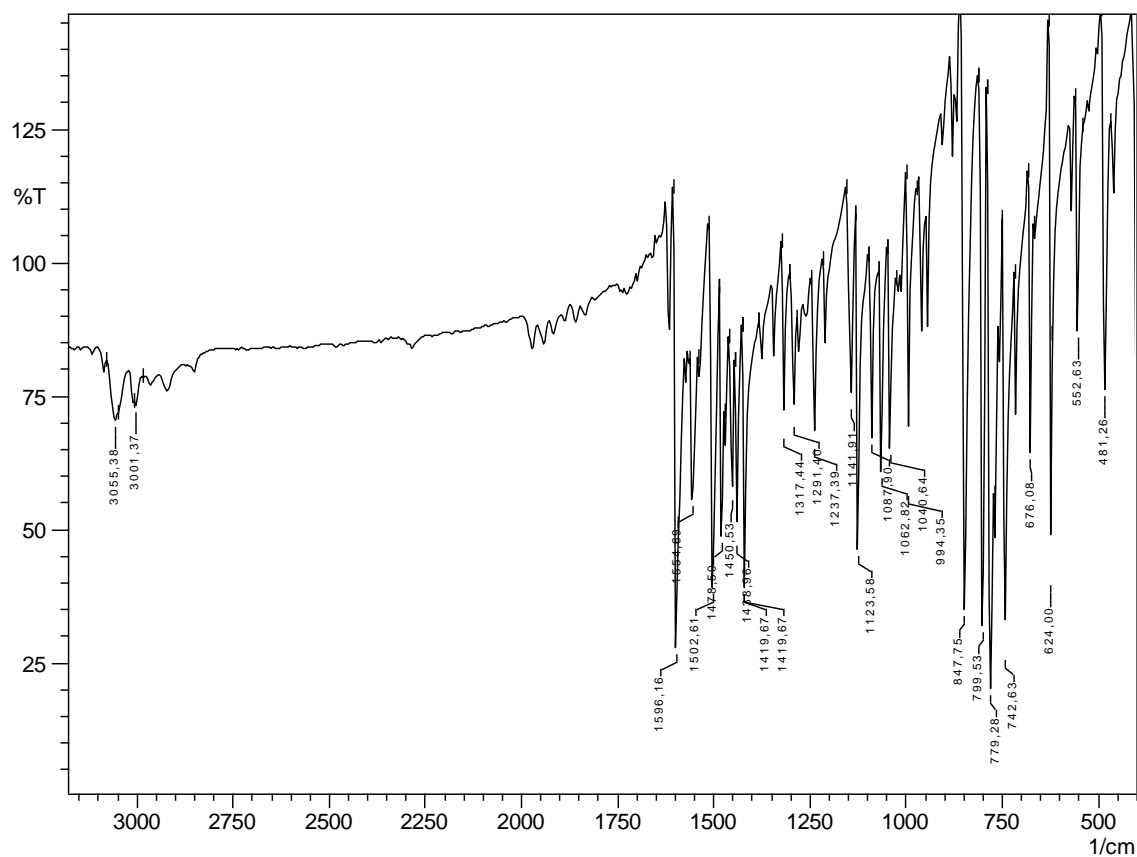


Σχήμα 20: Το φάσμα FT-IR της πρόδρομης ένωσης $[(\text{dmsO})_2\text{H}]^+[\text{trans-Ru}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_4]^-$

Χαρακτηριστικές είναι οι κορυφές στα 1117 cm^{-1} και στα 1090 cm^{-1} που μπορούν να αποδοθούν στη δόνηση τάσεως του δεσμού S=O του ατόμου θείου, που είναι συνδεδεμένο στο μεταλλικό κέντρο του ρουθηνίου. Η σύνδεση των μορίων dmsO με το μεταλλικό κέντρο έχει επιτευχθεί μέσω του ατόμου θείου και αυτό επιβεβαιώνεται από την απουσία κορυφών στις περιοχές $910\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ και $500\text{-}470\text{ cm}^{-1}$. Στις συγκεκριμένες περιοχές εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ταινίες που οφείλονται στη δόνηση τάσης του δεσμού S=O, στις περιπτώσεις που το dmsO συνδέεται με το μεταλλικό κέντρο μέσω ατόμων οξυγόνου. Η δόνηση τάσης του δεσμού C-S εμφανίζεται στα 680 cm^{-1} και στα 735 cm^{-1} . Επιπλέον, οι δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H του μεθυλίου αποτυπώνονται στα 1014 cm^{-1} , 987 cm^{-1} και στα 971 cm^{-1} . Τέλος, η κορυφή στα 726 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης του κατιόντος $[(\text{dmsO})_2\text{H}]^+$, ενώ η κορυφή στα 416 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση

τάσεως του δεσμού Ru-S. Τα παραπάνω δεδομένα είναι σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα [53].

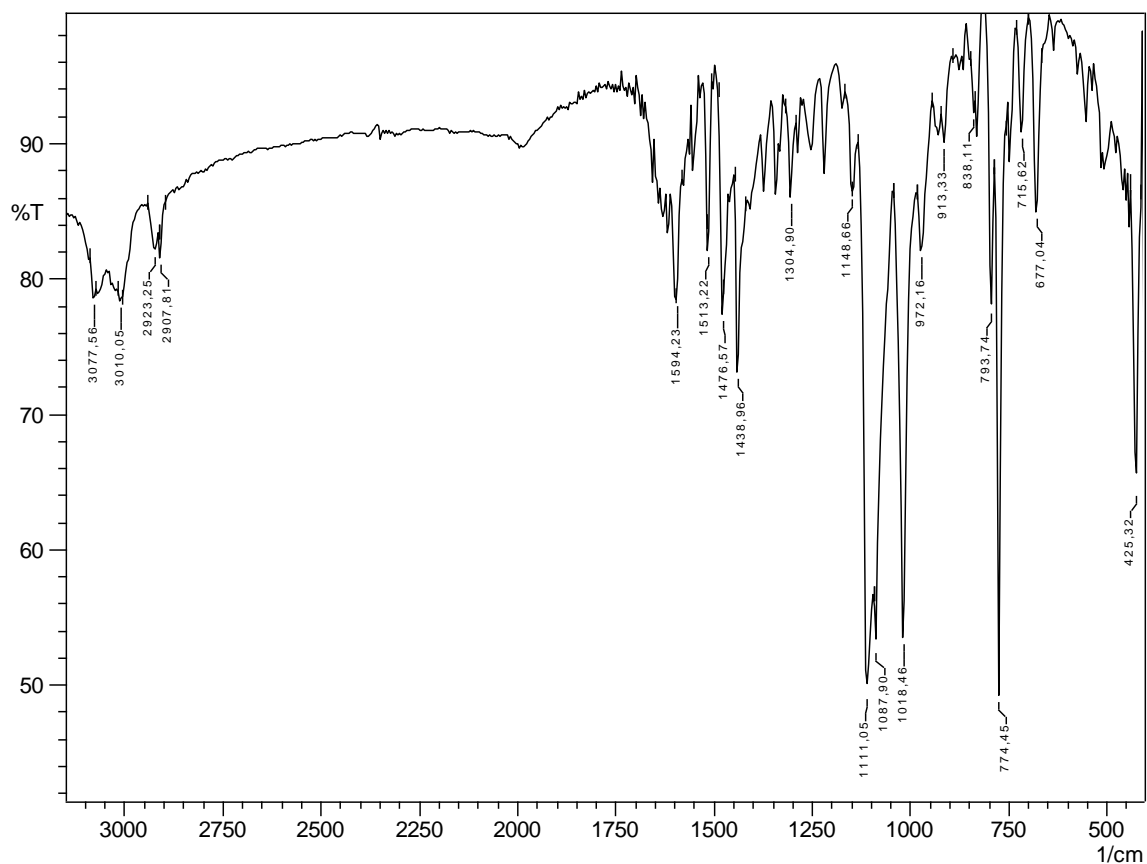
Στο παρακάτω σχήμα (σχ. 21), παρατίθεται το φάσμα υπερύθρου FT-IR του οργανικού υποκαταστάτη L. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [51], παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές της δονήσης τάσης μεταξύ των αρωματικών ατόμων άνθρακα των δακτυλίων της κινολίνης και της πυριδίνης στην περιοχή $1450\text{ cm}^{-1} - 1596\text{ cm}^{-1}$. Οι ισχυρές κορυφές στα 1420 cm^{-1} , 1503 cm^{-1} και 1596 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C=N των αρωματικών δακτυλίων. Τέλος, οι ταινίες που εμφανίζονται στην περιοχή $624\text{ cm}^{-1} - 848\text{ cm}^{-1}$ μπορούν να αποδοθούν στις εκτός επιπέδου κάμψεις των δεσμών C-H των δύο αρωματικών δακτυλίων.



Σχήμα 21: Το φάσμα FT-IR του υποκαταστάτη L

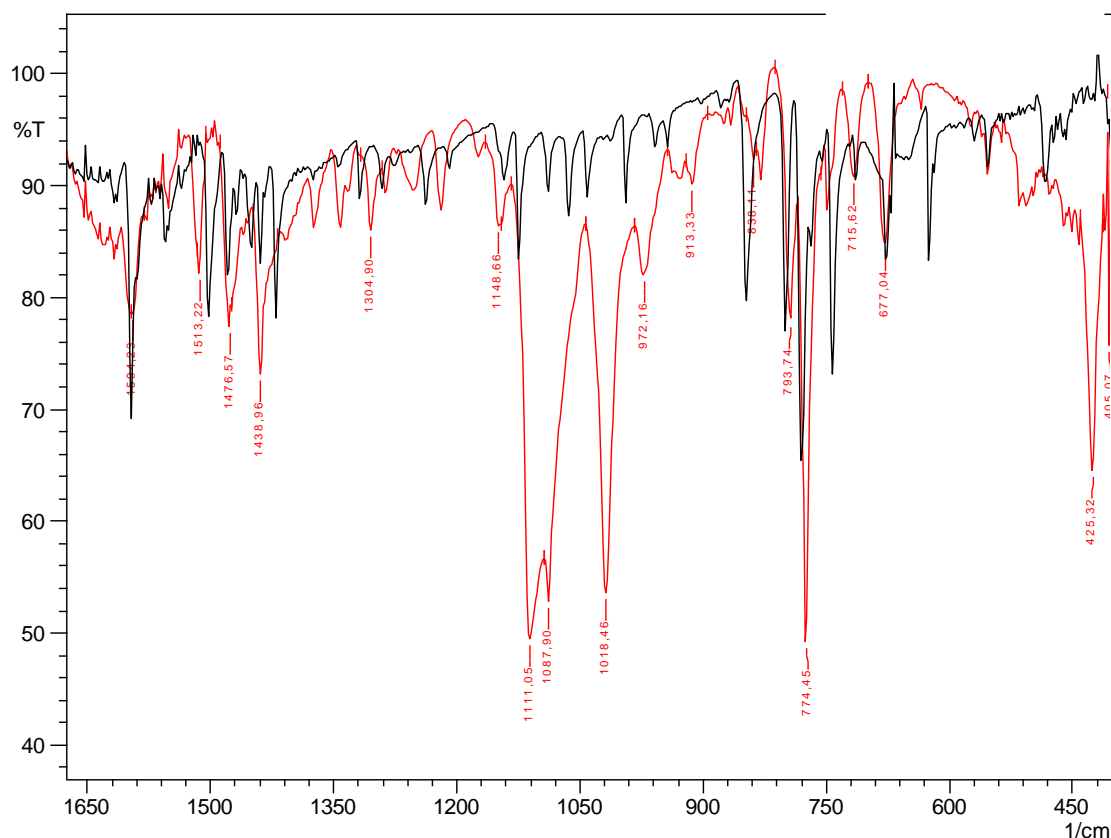
Στο σχήμα 22, παρουσιάζονται οι ταινίες απορρόφησης του συμπλόκου (1), *cis*-[RuLCl₂(dms_o)₂], με τις πιο ισχυρές κορυφές να εμφανίζονται στα 1112

cm^{-1} και στα 1088 cm^{-1} , οι οποίες αντιστοιχούν στα μόρια ενταγμένου διμεθυλοσουλφοξειδίου. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού $\text{S}=\text{O}$ του ατόμου θείου, που είναι συνδεδεμένο στο μεταλλικό κέντρο του ρουθηνίου. Η απουσία ισχυρών απορροφήσεων στην περιοχή $910\text{-}940 \text{ cm}^{-1}$, που οφείλεται σε μόρια διμεθυλοσουλφοξειδίου συνδεδεμένα μέσω ατόμου οξυγόνου, επιβεβαιώνει την ύπαρξη μορίων διμεθυλοσουλφοξειδίου, ενταγμένα από το θείο. Επιπλέον, η απουσία κορυφών στην περιοχή $500\text{-}470 \text{ cm}^{-1}$ και η παρουσία της κορυφής που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού Ru-S , στα 426 cm^{-1} , αποτελούν ισχυρά στοιχεία που επιβεβαιώνουν πως η σύνδεση των μορίων dmsο έχει πραγματοποιηθεί μόνο μέσω ατόμων θείου. Οι δονήσεις τάσης του δεσμού C-S εμφανίζονται στα 716 cm^{-1} και στα 677 cm^{-1} . Επιπλέον, οι δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H αποτυπώνονται στα 1019 cm^{-1} , 972 cm^{-1} και 913 cm^{-1} .



Σχήμα 22: Το φάσμα FT-IR του συμπλόκου (1)

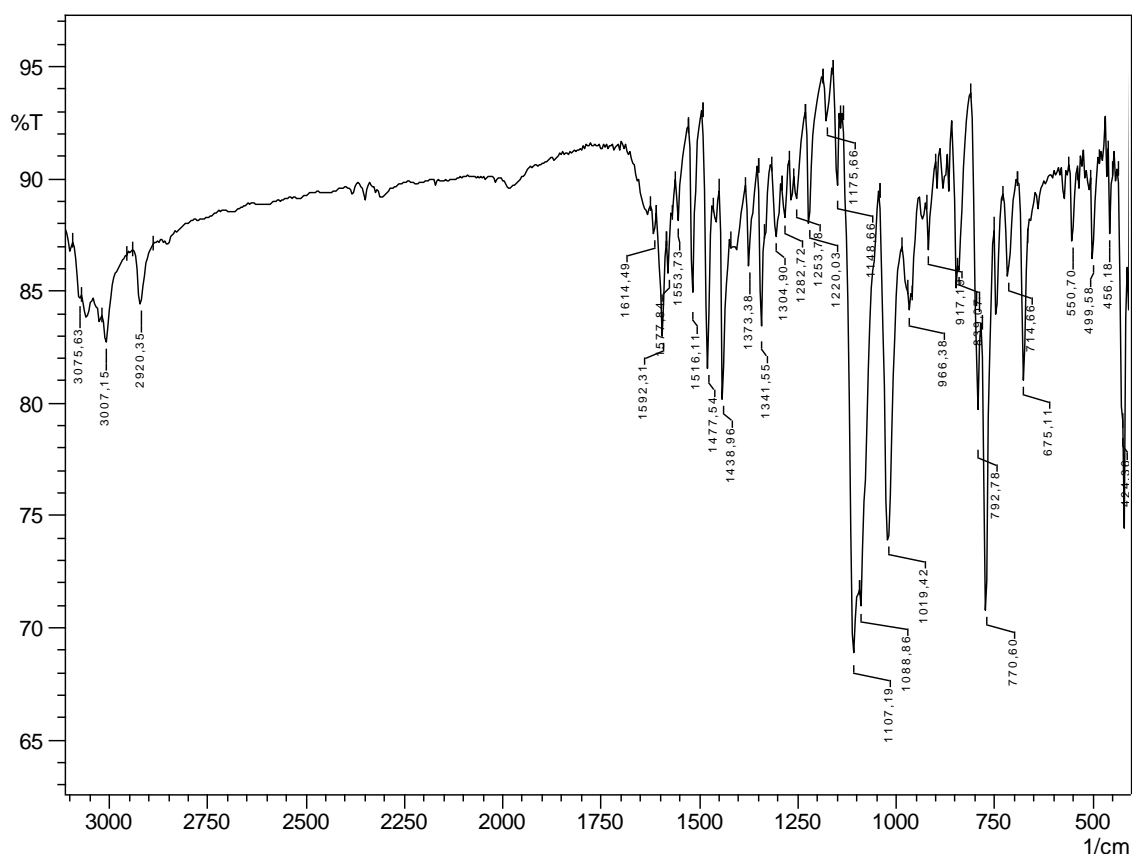
Στο επόμενο σχήμα (σχ. 23), απεικονίζεται η υπέρθεση του συμπλόκου *cis*-[RuLCl₂(dmsο)₂] με τον ελεύθερο υποκαταστάτη L, στην περιοχή 2000 cm⁻¹ έως 400 cm⁻¹. Πιο αναλυτικά, οι κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C=C βρίσκονται στην περιοχή 1440 cm⁻¹ – 1594 cm⁻¹, ενώ οι δονήσεις τάσης των δεσμών C=N των αρωματικών δακτυλίων εμφανίζονται στα 1594 cm⁻¹, 1513 cm⁻¹ και 1477 cm⁻¹. Ο υποκαταστάτης έχει ενταχθεί στο σύμπλοκο και αυτό το συμπέρασμα λαμβάνεται από την μετατόπιση που παρουσιάζουν οι κορυφές προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς. Τέλος, οι εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων, εντοπίζονται ελαφρώς μετατοπισμένα προς μικρότερους κυματαριθμούς, στα 838 cm⁻¹, 794 cm⁻¹ και 775 cm⁻¹.



Σχήμα 23: Υπέρθεση φασμάτων FT-IR του συμπλόκου (1) (κόκκινο) και του ελεύθερου υποκαταστάτη L (μαύρο) στην περιοχή 2000 cm⁻¹ έως 400 cm⁻¹

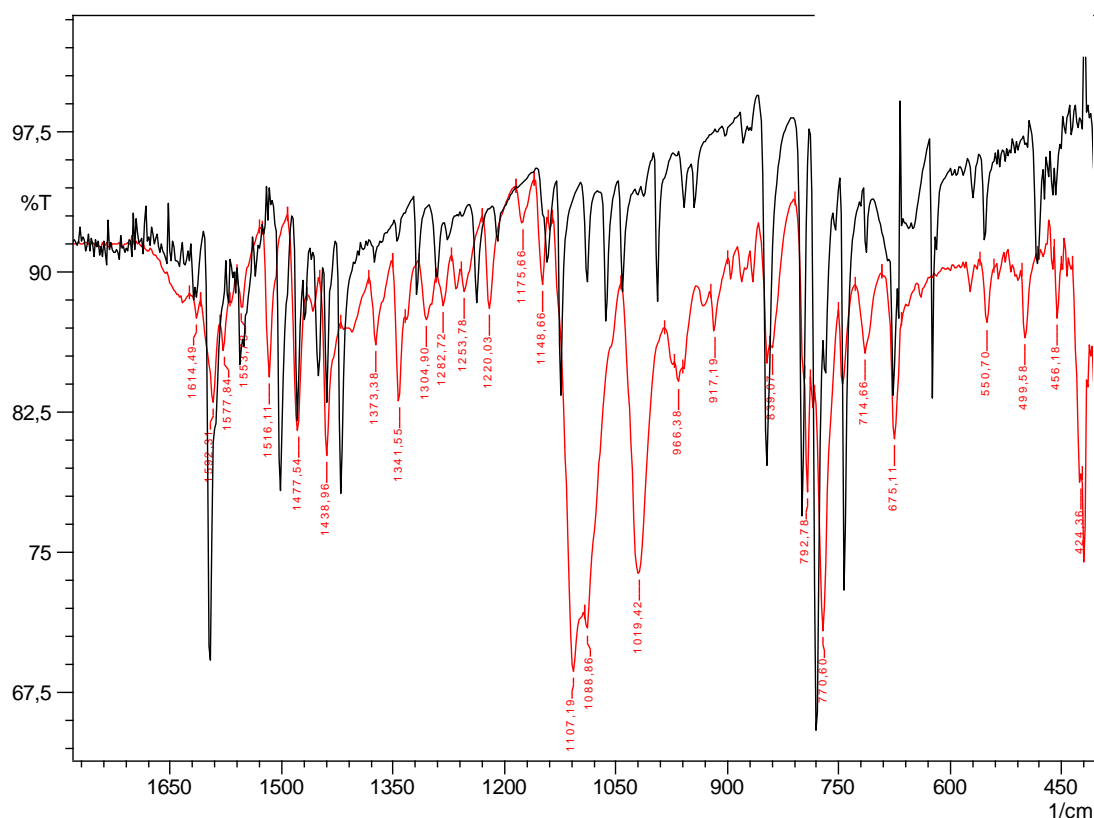
Ανάλογα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν κατά την επεξεργασία του φάσματος υπερύθρου της ένωσης (2), *cis*-[RuL₂Cl₂][RuCl₃(dmsο)₃], (σχ. 24). Ενδεικτικά, αναφέρονται οι χαρακτηριστικές οξείες κορυφές που οφείλονται σε

δονήσεις του δεσμού S=O, στα 1107 cm^{-1} και στα 1089 cm^{-1} , αποδεικνύοντας έτσι την ύπαρξη ενταγμένου μορίου διμεθυλοσουλφοξειδίου στο σύμπλοκο. Η απουσία ισχυρών απορροφήσεων στην περιοχή $910\text{-}940\text{ cm}^{-1}$, που οφείλεται σε μόρια διμεθυλοσουλφοξειδίου συνδεδεμένα μέσω ατόμου οξυγόνου, αποδεικνύει την ύπαρξη μορίων διμεθυλοσουλφοξειδίου, ενταγμένα από το θείο.



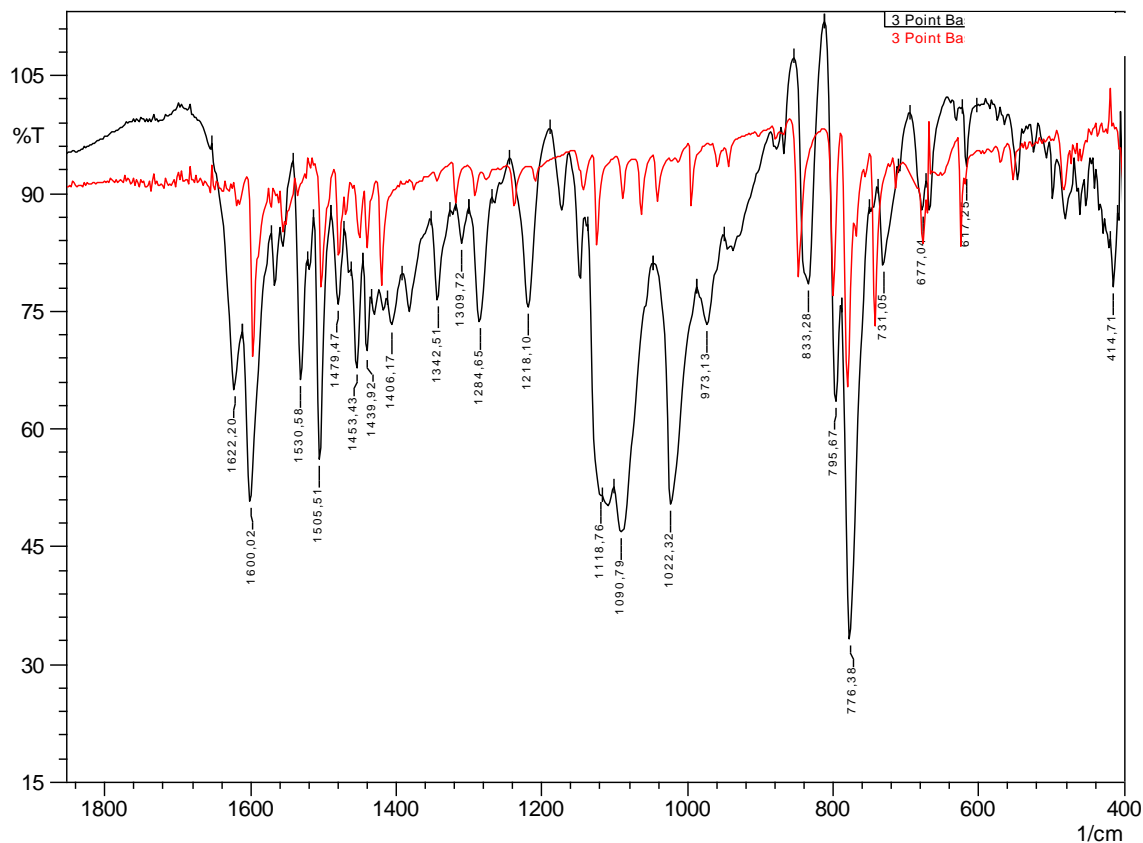
Σχήμα 24: Το φάσμα FT-IR του συμπλόκου (2)

Επιπλέον, η απουσία κορυφών στην περιοχή $500\text{-}470\text{ cm}^{-1}$, αποτελεί ένα ακόμη στοιχείο που επιβεβαιώνει πως η σύνδεση των μορίων dmsο έχει πραγματοποιηθεί μόνο μέσω ατόμων θείου. Οι δονήσεις τάσης του δεσμού C-S εμφανίζονται στα 715 cm^{-1} και στα 675 cm^{-1} , ενώ οι δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H αποτυπώνονται στα 1019 cm^{-1} , 966 cm^{-1} και 917 cm^{-1} . Τέλος η κορυφή στα 426 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού Ru-S.



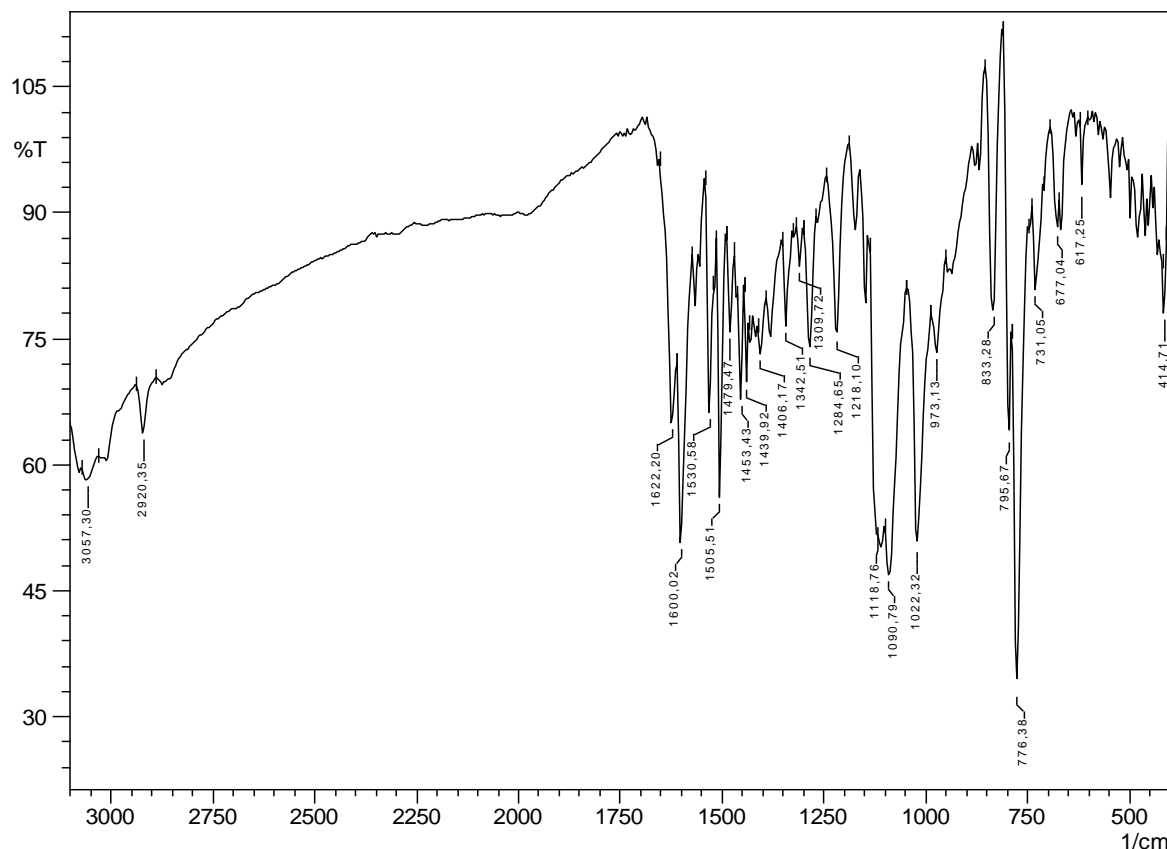
Σχήμα 25: Υπέρθυση φασμάτων FT-IR του συμπλόκου (2) (κόκκινο) και του ελεύθερου υποκατάστατη L (μαύρο) στην περιοχή 2000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}

Αναλύοντας την υπέρθεση φασμάτων υπερέθρου της ένωσης (2), *cis*- $[\text{RuL}_2\text{Cl}_2][\text{RuCl}_3(\text{dmsO})_3]$ και του ελεύθερου υποκαταστάτη L (σχ. 24), παρατηρούμε τις κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C=C, οι οποίες βρίσκονται στην περιοχή 1440 cm^{-1} – 1592 cm^{-1} και τις δονήσεις τάσης των δεσμών C=N των αρωματικών δακτυλίων, που εμφανίζονται στα 1592 cm^{-1} , 1516 cm^{-1} και 1478 cm^{-1} . Τέλος, οι εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων, εντοπίζονται ελαφρώς μετατοπισμένες προς χαμηλότερους κυματαριθμούς, στα 793 cm^{-1} και στα 771 cm^{-1} . Η ένταξη του υποκαταστάτη στο σύμπλοκο (2) επιβεβαιώνεται από την μετατόπιση που εμφανίζουν οι κορυφές προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς.



Σχήμα 26: Υπέρθρωση φασμάτων FT-IR του συμπλόκου (3) (μαύρο) και του ελεύθερου υποκατάστατη L (κόκκινο), στην περιοχή 2000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}

Στο φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου (3), $\text{cis-}[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]^+[\text{RuCl}_4(\text{dmsO})_2]^-$, στην περιοχή 2000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} , (σχ. 26), παρατηρούνται ομοίως παρόμοιες μετατοπίσεις των κορυφών του υποκαταστάτη δηλώνοντας ένταξη στο μεταλλικό κέντρο του συμπλόκου. Ενδεικτικά, αναφέρονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού C=N, δηλαδή οι κορυφές στα 1600 cm^{-1} , 1506 cm^{-1} και 1490 cm^{-1} . Οι δονήσεις τάσης των δεσμών C=C των δακτυλίων της πυριδίνης και της κινολίνης εμφανίζονται στην περιοχή των 1600 cm^{-1} με 1440 cm^{-1} , ενώ οι εκτός επιπέδου κάμψεις των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων εντοπίζονται στην περιοχή 620 cm^{-1} έως 830 cm^{-1} .

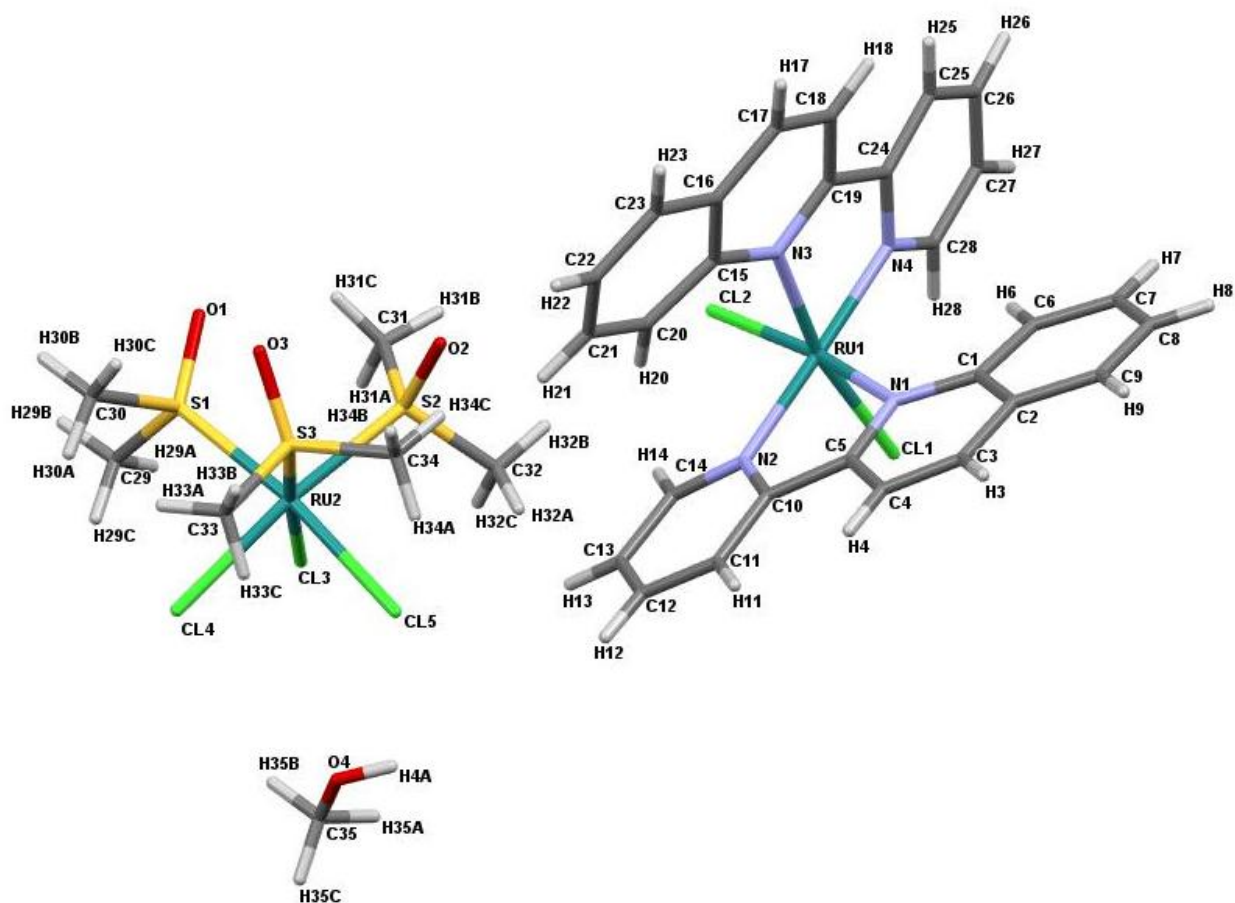


Σχήμα 27: Το φάσμα FT-IR του συμπλόκου (3)

Οι χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις του δεσμού S=O, στα 1119 cm^{-1} και στα 1091 cm^{-1} , επιβεβαιώνουν την ύπαρξη διμεθυλοσουλφοξειδίου στο αντισταθμιστικό σύμπλοκο ιόν $[\text{RuCl}_4(\text{dmsso})_2]^-$, του κατιονικού συμπλόκου **(3)**, (σχ. 27). Και σε αυτή τη περίπτωση, τα δύο μόρια dmsso έχουν συμπλεγθεί με το μεταλλικό κέντρο μέσω ατόμων θείου και αυτό επιβεβαιώνεται από την απουσία ισχυρών ταινιών στις περιοχές απορρόφησης $910\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ και $500\text{-}470\text{ cm}^{-1}$. Η κορυφή στα 414 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσεως του δεσμού Ru-S. Επίσης, οι δονήσεις τάσης του δεσμού C-S εμφανίζονται στα 731 cm^{-1} και στα 677 cm^{-1} . Τέλος, οι δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H αποτυπώνονται στα 1022 cm^{-1} και 973 cm^{-1} .

4.3 Κρυσταλλικές δομές του συμπλόκου (2) *cis*- $[\text{RuL}_2\text{Cl}_2][\text{RuCl}_3(\text{dmsO})_3] \times \text{CH}_3\text{OH}$ και του συμπλόκου (3) *cis*- $[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]^+[\text{RuCl}_4(\text{dmsO})_2]^-$

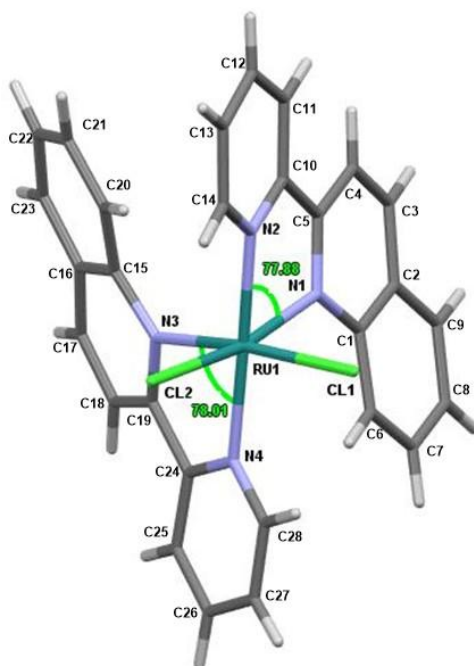
Κόκκινοι μονοκρύσταλλοι του συμπλόκου (2) απομονώθηκαν μέσω αργής ανάμειξης διαλύματος της πρόδρομης ένωσης *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ σε μεθανόλη και διαλύματος υποκαταστάτη L σε διαιθυλαιθέρα (layering). Η μοριακή δομή στον κρύσταλλο του συμπλόκου (2) παρουσιάζεται στο σχήμα 28.



Σχήμα 28: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου *cis*- $[\text{RuL}_2\text{Cl}_2][\text{RuCl}_3(\text{dmsO})_3] \times \text{CH}_3\text{OH}$

Χρωματικός κώδικας: Ru=μπλε, N=μωβ, Cl=πράσινο, S=κίτρινο, O=κόκκινο, C=γκρι, H=άσπρα

Πρόκειται για ένα μεταλλικό κέντρο ρουθηνίου(II), στο οποίο έχουν ενταχθεί χηλικά δύο υποκαταστάτες L. Ο υποκαταστάτης 2-(2'-πυριδιλ)κινολίνη ανήκει στην κατηγορία των δισχιδών N^N χηλικών υποκαταστατών και η ένταξη του με το μεταλλικό κέντρο δημιουργεί πενταμελείς δακτυλίους. Ο κάθε υποκαταστάτης L αποτελείται από έναν ετεροκυκλικό αρωματικό δακτύλιο πυριδίνης και από έναν ετεροκυκλικό δακτύλιο κινολίνης και συνδέεται με το άτομο του Ru(II) μέσω του ατόμου αζώτου της πυριδίνης και του ατόμου αζώτου της κινολίνης. Η σφαίρα ένταξης του μεταλλοϊόντος συμπληρώνεται από δύο χλωρο-υποκαταστάτες που προσδίδουν στο σύμπλοκο οκταεδρική γεωμετρία. Στον κρύσταλλο διαπιστώνεται η παρουσία συνκρυσταλλωμένου συμπλόκου $[\text{RuCl}_3(\text{dmsO})_3]$, καθώς και η ύπαρξη ενός μορίου μεθανόλης. Στους πίνακες 2, 3 και 4 παρουσιάζονται αναλυτικά οι πληροφορίες που εξήχθησαν από την ανάλυση της μοριακής δομής του συμπλόκου *cis*- $[\text{RuL}_2\text{Cl}_2][\text{RuCl}_3(\text{dmsO})_3]$.



Σχήμα 29: Σχηματική απεικόνιση των γωνιών δεσμού $N2_p-Ru1-N1_q$ και $N4_p-Ru1-N3_q$, όπου $p=pyridine$, $q=quinoline$

Αναλύοντας την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (**2**), παρατηρείται πως τα μήκη δεσμών μεταξύ του Ru(II) και των κινολινικών αζώτων, $Ru(1)-N(1)_q=2,13 \text{ \AA}$, $Ru(1)-N(3)_q=2,12 \text{ \AA}$, είναι μεγαλύτερα σε σχέση με τα μήκη δεσμών του Ru(II) και των πυριδινικών αζώτων, $Ru(1)-N(2)_p=2,06 \text{ \AA}$ και $Ru(1)-N(4)_p=2,07 \text{ \AA}$. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο *trans* φαινόμενο που δημιουργείται ως προς τα άτομα χλωρίου. Οι γωνίες που σχηματίζει το μεταλλικό κέντρο με τα άτομα-δότες $N(2)_p-Ru(1)-N(1)_q$ και $N(4)_p-Ru(1)-N(3)_q$ είναι $77,88^\circ$ και $78,01^\circ$ αντίστοιχα. Επίσης, τα μήκη δεσμών μεταξύ του μεταλλικού κέντρου με τα δύο άτομα χλωρίου είναι $2,32 \text{ \AA}$ και η γωνία που σχηματίζουν είναι $Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)=96,96^\circ$ (σχ. 29). Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με εκείνα της βιβλιογραφίας για παρόμοια χαρακτηρισμένα σύμπλοκα ρουθηνίου με διμινικούς υποκαταστάτες^[54].

Παρατηρείται στρέψη του επιπέδου των υποκαταστατών L, καθώς εμφανίζεται μια μικρή περιστροφή στον απλό δεσμό μεταξύ της κινολίνης και της πυριδίνης. Συγκεκριμένα, εμφανίζεται μια περιστροφή $3,24^\circ$ ως προς τον δεσμό $N(1)_q-C(5)-C(10)-N(2)_p$ και άλλη μια περιστροφή $10,97^\circ$ ως προς τον δεσμό $N(3)_q-C(19)-C(24)-N(4)_p$ (σχ.29).

Επίσης, παρατηρούμε πως οι πυριδικοί δακτύλιοι καταλαμβάνουν τις αξονικές θέσεις και οι κινολινικοί δακτύλιοι καταλαμβάνουν τις ισημερινές θέσεις.

Στον πίνακα που ακολουθεί, αναγράφονται οι σημαντικότερες παράμετροι της κρυσταλλικής δομής, από τις οποίες εξάγεται συμπέρασμα για τη γεωμετρία του συμπλόκου (2).

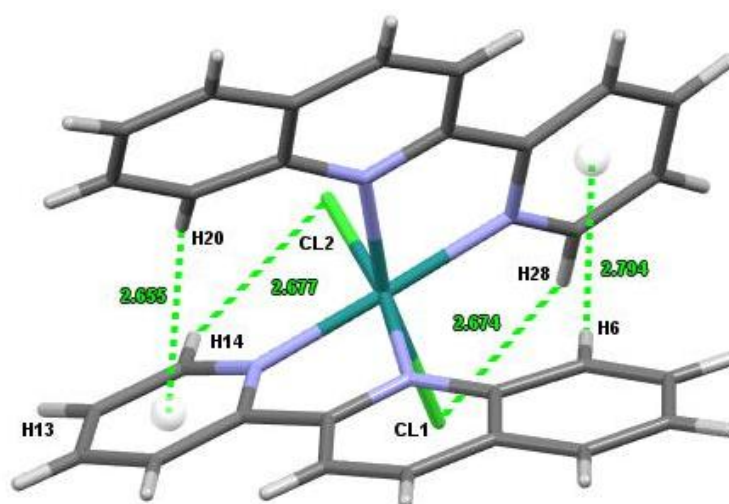
Πίνακας 2: Κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου (2)

ΔΕΣΜΟΣ	ΜΗΚΟΣ (Å)	ΓΩΝΙΑ	ΜΟΙΡΕΣ	ΑΞΟΝΑΣ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ	ΓΩΝΙΑ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ
Ru-N1 _q	2.13	N1-Ru-N3	84.53	N1 _q -C5-C10-N2 _p	3.24
Ru-N3 _q	2.12	N3-Ru-Cl2	91.50	N3 _q -C19-C24-N4 _p	10.47
Ru-N2 _p	2.06	Cl1-Ru-Cl2	96.96		
Ru-N4 _p	2.07	Cl1-Ru-N1	88.59		
Ru-Cl1	2.32	N4-Ru-Cl2	84.80		
Ru-Cl2	2,32	N4-Ru-N3	78,01		
		N1-Ru-N2	77.88		
		N2-Ru-Cl2	87.15		
		N3-Ru-Cl1	167.35		
		N1-Ru-Cl2	169.71		
		N2-Ru-N4	178.46		

Η γεωμετρία του συμπλόκου (2) θα μπορούσε να χαρακτηριστεί παραμορφωμένη οκταεδρική, καθώς το μήκος δεσμού τόσο των αξονικών, όσο και των ισημερινών ατόμων-δότες, από το μεταλλικό κέντρο, διαφέρει

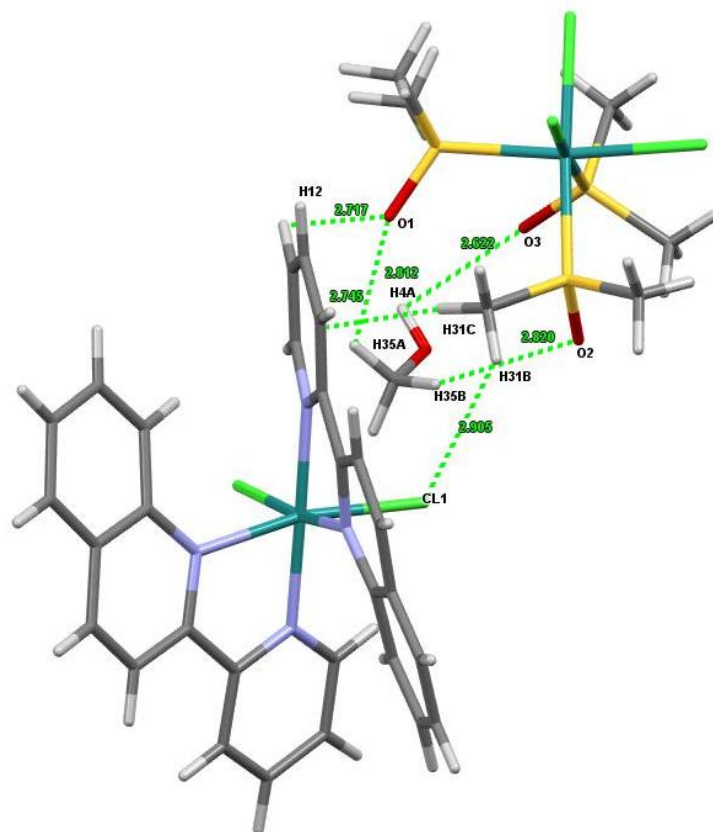
σημαντικά μεταξύ τους. Επιπλέον, όλες οι γωνίες δεσμών εμφανίζουν μεγάλη απόκλιση από τις αντίστοιχες γωνίες δεσμού ενός κανονικού οκταέδρου.

Η δομή του συμπλόκου **(2)** σταθεροποιείται από την παρουσία μη κλασικών ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου C-H...Cl μεταξύ των αρωματικών υδρογόνων, H28 και H14 των πυριδινών, με τα Cl(1) και Cl(2), με μήκη δεσμών 2,67 Å και 2,68 Å, αντίστοιχα, (σχ. 30). Επιπλέον, παρατηρούνται δύο αλληλεπιδράσεις τύπου C-H...π μεταξύ των δακτυλίων της πυριδίνης και των κινολινικών H6 και H20, με μήκη δεσμών 2,79 Å και 2,66 Å, αντίστοιχα.



Σχήμα 30: Ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (2)

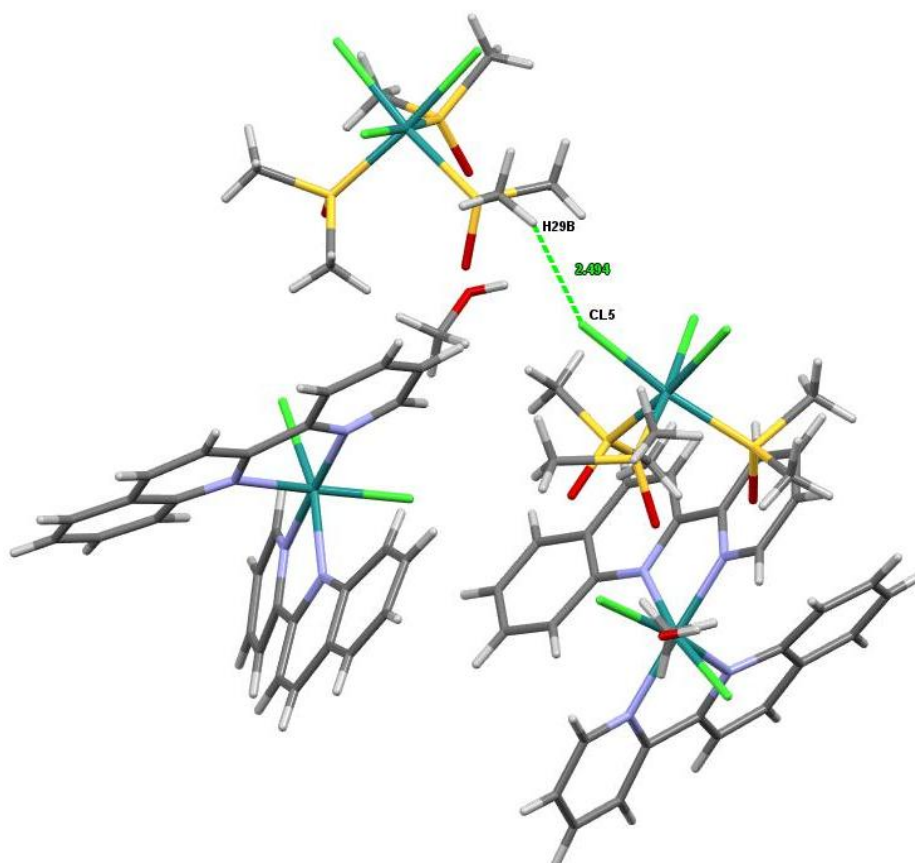
Το συγκρυσταλλωμένο σύμπλοκο $[\text{RuCl}_3(\text{dmsO})_3]$ έχει παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία με τρία άτομα χλωρίου σε *fac*-διαμόρφωση, με μήκη δεσμών $\text{Ru}(2)\text{-Cl}(3)=2,43 \text{ \AA}$, $\text{Ru}(2)\text{-Cl}(4)=2,43 \text{ \AA}$ και $\text{Ru}(2)\text{-Cl}(5)=2,42 \text{ \AA}$. Τα τρία μόρια διμεθυλοσουλφοξειδίου είναι συνδεδεμένα με το μεταλλικό κέντρο μέσω του ατόμου θείου με μήκη δεσμών $\text{Ru}(2)\text{-S}(1)=2,27 \text{ \AA}$, $\text{Ru}(2)\text{-S}(2)=2,28 \text{ \AA}$ και $\text{Ru}(2)\text{-S}(3)=2,25 \text{ \AA}$. Τα παραπάνω δεδομένα βρίσκονται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα ^[60].



Σχήμα 31: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (2)

Είναι χαρακτηριστικό ότι στη δομή του συμπλόκου **(2)** δεν παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις τύπου π-π μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων, (σχ. 31). Η δομή σταθεροποιείται από την παρουσία διαμοριακών αλληλεπιδράσεων C-H...π μεταξύ του ετεροκυκλικού δακτυλίου της κινολίνης και του H31c του ενός μορίου dmsο του συγκρυσταλλωμένου συμπλόκου, με μήκος δεσμού 2,75 Å, καθώς και με την παρουσία μη κλασικών δεσμών υδρογόνου τύπου C-H...O, μεταξύ του O(1) και του H12, με μήκος δεσμού 2,72 Å. Ταυτόχρονα, εμφανίζεται αλληλεπίδραση C-H...Cl μεταξύ του Cl(1) και του H31B, με μήκος δεσμού 2,91 Å. Το μόριο μεθανόλης και το συγκρυσταλλωμένο σύμπλοκο, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην σταθεροποίηση της κρυσταλλικής δομής του **(2)**, καθώς αποτελούν τον συνδετικό κρίκο ανάμεσα στα σύμπλοκα μόρια, μέσω του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου. Πιο αναλυτικά, το μόριο μεθανόλης αλληλεπιδρά με το συγκρυσταλλωμένο σύμπλοκο μέσω δεσμών υδρογόνου τύπου C-H...O και O-H...O. Εμφανίζονται δύο αλληλεπιδράσεις C-H...O, με μήκη δεσμών 2,82 Å και 2,81 Å και μια αλληλεπίδραση O-H...O, με μήκος δεσμού 2,62 Å. Ταυτόχρονα,

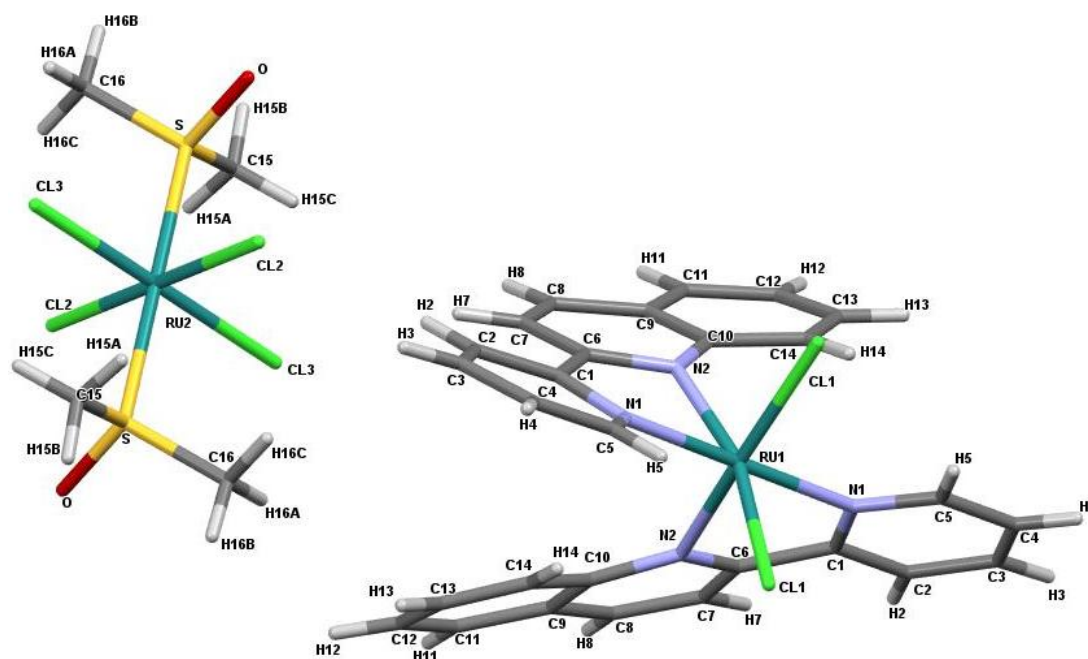
αναπτύσσονται μη κλασικοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των συγκρυσταλλωμένων μορίων $[\text{RuCl}_3(\text{dmsO})_3]$, δημιουργώντας τη συνδετική γέφυρα με τα μόρια *cis*- $[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]$. Συγκεκριμένα, αλληλεπιδρά το Cl(5) του ενός συγκρυσταλλωμένου συμπλόκου με το H29B ενός άλλου συγκρυσταλλωμένου συμπλόκου, με μήκος δεσμού 2,49 Å, συμβάλλοντας στην περαιτέρω σταθεροποίηση της δομής, (σχ.32).



Σχήμα 32: Μη κλασικοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των συγκρυσταλλωμένων μορίων $[\text{RuCl}_3(\text{dmsO})_3]$

Ανάλογα συμπεράσματα μπορούν να διεξαχθούν από την επεξεργασία της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου **(3)**. Πρόκειται για ένα μονοπυρηνικό κατιονικό σύμπλοκο τρισθενούς ρουθηνίου, το οποίο παράχθηκε μέσω αέριας διάχυσης ατμών ακετόνης, σε ένα διάλυμα του συμπλόκου σε διμεθυλοσουλφοξείδιο. Στον κρύσταλλο διαπιστώθηκε η ύπαρξη του αντισταθμιστικού

ανιονικού συμπλόκου $[\text{RuCl}_4(\text{dmsO})_2]^-$, με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να είναι του τύπου $\text{cis-}[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]^+ \text{trans-}[\text{RuCl}_4(\text{dmsO})_2]^-$.



Σχήμα 33: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\text{cis-}[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]^+ [\text{trans-RuCl}_4(\text{dmsO})_2]^-$

Χρωματικός κώδικας: Ru=μπλε, N=μωβ, Cl=πράσινο, S=κίτρινο, O=κόκκινο, C=γκρι, H=άσπρα

Ως πυρήνας του συμπλόκου ορίζεται ένα μεταλλικό κέντρο ρουθηνίου(III), στο οποίο έχουν ενταχθεί δύο υποκαταστάτες 2-(2'-πυριδιλ)κινολίνης, δημιουργώντας πενταμελείς χηλικούς δακτυλίους, που αυξάνουν τη θερμοδυναμική σταθερότητα του συμπλόκου. Η οκταεδρική διαμόρφωση συμπληρώνεται με την σύμπλεξη δύο ατόμων χλωρίου σε θέση *cis*. Στους πίνακες 7, 8 και 9 που ακολουθούν, παρουσιάζονται αναλυτικά οι πληροφορίες που εξήχθησαν από την ανάλυση της μοριακής δομής του συμπλόκου $\text{cis-}[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]^+ \text{trans-}[\text{RuCl}_4(\text{dmsO})_2]^-$.

Αναλύοντας την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(3)** διαπιστώνουμε ότι τα μήκη δεσμών μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και των ατόμων-δότες είναι $Ru_1-N(1)_p=2,05 \text{ \AA}$, $Ru_1-N(1^1)_p=2,05 \text{ \AA}$ (όπου $p=pyridyl$), και $Ru_1-N(2)_q=2,111 \text{ \AA}$ και $Ru_1-N(2^1)_q=2,111 \text{ \AA}$ (όπου $q=quinoline$), αντίστοιχα. Και σε αυτή τη περίπτωση, οι δεσμοί του $Ru(III)$ με τα κινολινικά άζωτα εμφανίζουν μεγαλύτερο μήκος δεσμού σε σχέση με τους δεσμούς του $Ru(III)$ με τα πυριδυλικά άζωτα, εξαιτίας του *trans* φαινομένου των ατόμων χλωρίου. Επιπλέον, οι γωνίες $N(1)-Ru_1-N(2)$ και $N(1^1)-Ru_1-N(2^1)$ είναι και οι δυο $77,63^\circ$.

Τα μήκη δεσμών μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και των δύο ατόμων χλωρίου είναι $2,3178 \text{ \AA}$ και η γωνία που σχηματίζουν τα δύο *cis*-χλώρια είναι $Cl(1)-Ru-Cl(1^1)= 100,57^\circ$. Τα ενταγμένα χλώρια "σπρώχνουν" τους πυριδυλικούς και τους κινολινικούς δακτυλίους, με αποτέλεσμα οι γωνίες $N(1)-Ru-N(1^1)$, $N(2)-Ru-Cl(1)$ και $N(2)-Ru-Cl(1^1)$ να αποκλίνουν από την γραμμικότητα, με τιμές $179,1^\circ$, $164,69^\circ$ και $164,69^\circ$, αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, παρατηρείται μια μικρή στρέψη στους δύο υποκαταστάτες L, με τους δεσμούς $N(1)-C(1)-C(6)-N(2)$ και $N(1^1)-C(1^1)-C(6^1)-N(2^1)$ να εμφανίζουν περιστροφή $8,52^\circ$.

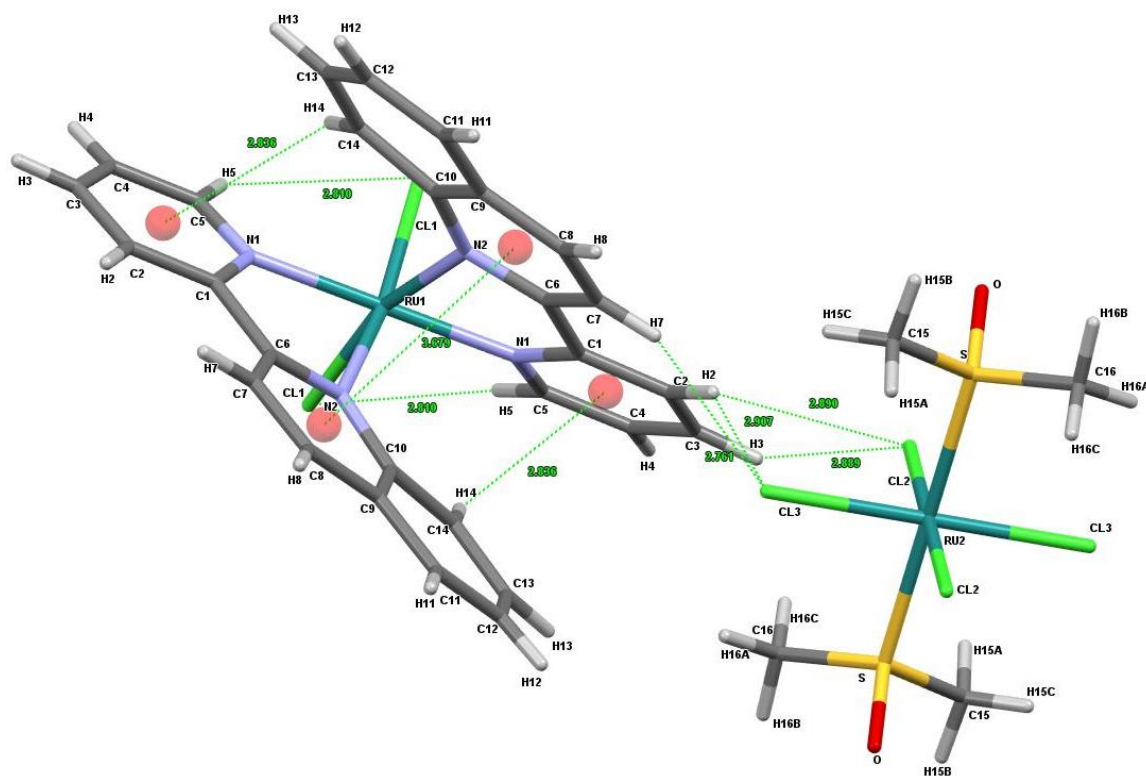
Και σε αυτή την περίπτωση, οι κινολινικοί δακτύλιοι καταλαμβάνουν τις ισημερινές θέσεις και οι πυριδυλικοί δακτύλιοι καταλαμβάνουν τις αξονικές θέσεις. Τα μήκη δεσμών των αξονικών και των ισημερινών υποκαταστατών, με το μεταλλικό κέντρο, διαφέρουν σημαντικά, με αποτέλεσμα η γεωμετρία του συμπλόκου **(3)** να χαρακτηρίζεται ως παραμορφωμένη οκταεδρική. Επιπλέον, όλες οι γωνίες δεσμών εμφανίζουν μεγάλη απόκλιση από τις αντίστοιχες γωνίες δεσμού του ιδανικού οκταέδρου. Στον πίνακα 10, συνοψίζονται οι πιο χαρακτηριστικοί παράμετροι της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου **(3)**.

Πίνακας 3: Κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά της δομής του συμπλόκου **(3)**

ΔΕΣΜΟΣ	ΜΗΚΟΣ (\AA)	ΓΩΝΙΑ	ΜΟΙΡΕΣ	ΑΞΟΝΑΣ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ	ΓΩΝΙΑ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ
$Ru_1-N1_p^1$	2.048	$N(2)-Ru-N(2^1)$	78.93	$N(1)-C(1)-C(6)-N(2)$	8.52

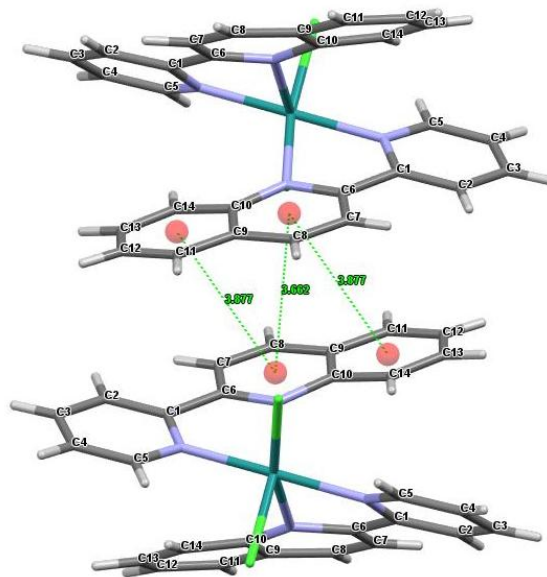
Ru1-N1 _p	2.048	N(2) ¹ -Ru-Cl ¹	91.27	N(1) ¹ -C(1) ¹ -C(6) ¹ -N(2) ¹	8.52
Ru1-N2 _q ¹	2.111	Cl(1)-Ru-Cl(1) ¹	100.56		
Ru1-N2 _q	2.111	Cl(1)-Ru-N(2)	91.27		
Ru1-Cl1	2.32	N(1)-Ru-N(2)	77.63		
Ru1-Cl11	2.32	N(1)-Ru-Cl(1)	86.01		
		N(2 ¹)-Ru-N(1) ¹	77.63		
		N(1 ¹)-Ru-Cl(1 ¹)	86.01		
		Cl(1)-Ru-N(2 ¹)	164.69		
		N(2)-Ru-Cl(1 ¹)	164.69		
		N(1)-Ru-N(1 ¹)	179.10		

Και σε αυτή τη δομή, εμφανίζονται ασθενείς μη κλασικοί δεσμοί υδρογόνου τύπου C-H...Cl, και συγκεκριμένα οι δεσμοί C(5)-H(5)...Cl(1) και C(5)¹-H(5)¹...Cl(1)¹, με μήκη δεσμών 2,81 Å, (σχ. 34). Παρατηρούνται δύο ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου C-H...π μεταξύ των δακτυλίων της πυριδίνης με τα κινολινικά H(14) και H(14)¹, με μήκη δεσμών 2,81 Å. Επιπλέον, φαίνεται να υπάρχει π-π αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο ετεροκυκλικών δακτυλίων των κινολινών, N(2)-C(10) και N(2)¹-C(10)¹, με απόσταση 3,88 Å (υπολογισμένη από τα κεντροειδή), η οποία, ωστόσο θεωρείται αρκετά ασθενής. Η παρουσία του αντισταθμιστικού ανιονικού συμπλόκου αυξάνει τη σταθεροποίηση της δομής, χάρις στις αλληλεπιδράσεις τύπου C-H...Cl που αναπτύσσονται κυρίως μεταξύ των αρωματικών υδρογόνων H(2), H(3) και H(7), με αποστάσεις που κυμαίνονται από 2,76 Å έως 2,91 Å.



Σχήμα 34: Ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (3)

Τέλος, το αντισταθμιστικό ανιονικό σύμπλοκο $trans-[RuCl_4(dmsu)_2]^-$ αποτελείται από δύο μόρια dmsu που βρίσκονται σε *trans*-θέση μεταξύ τους (με γωνία δεσμού $S(2)-Ru(2)-S=180,0^\circ$) και ενώνονται με το μεταλλικό κέντρο μέσω του ατόμου θείου, με ίσα μήκη δεσμού $Ru(2)-S=2,35 \text{ \AA}$ και $Ru(2)-S^2=2,35 \text{ \AA}$. Τα τέσσερα άτομα χλωρίου, που είναι συνδεδεμένα με το $Ru(III)$ έχουν ίσα μήκη δεσμού μεταξύ τους, $Ru(2)-Cl(2)=2,35 \text{ \AA}$, $Ru(2)-Cl(2)^2=2,35 \text{ \AA}$, $Ru(2)-Cl(3)=2,36 \text{ \AA}$ και $Ru(2)-Cl(3)^2=2,36 \text{ \AA}$. Οι τέσσερις γωνίες που σχηματίζουν με το μεταλλικό κέντρο είναι $Cl(2)-Ru(2)-Cl(3)^2=89,39^\circ$, $Cl(2)-Ru(2)-Cl(3)=90,61^\circ$, $Cl(2)^2-Ru(2)-Cl(3)=89,39^\circ$ και $Cl(2)^2-Ru(2)-Cl(3)^2=90,61^\circ$, ολοκληρώνοντας την οκταεδρική διαμόρφωση του αντισταθμιστικού ανιονικού συμπλόκου. Όλα τα παραπάνω δεδομένα βρίσκονται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα ^[53,55].

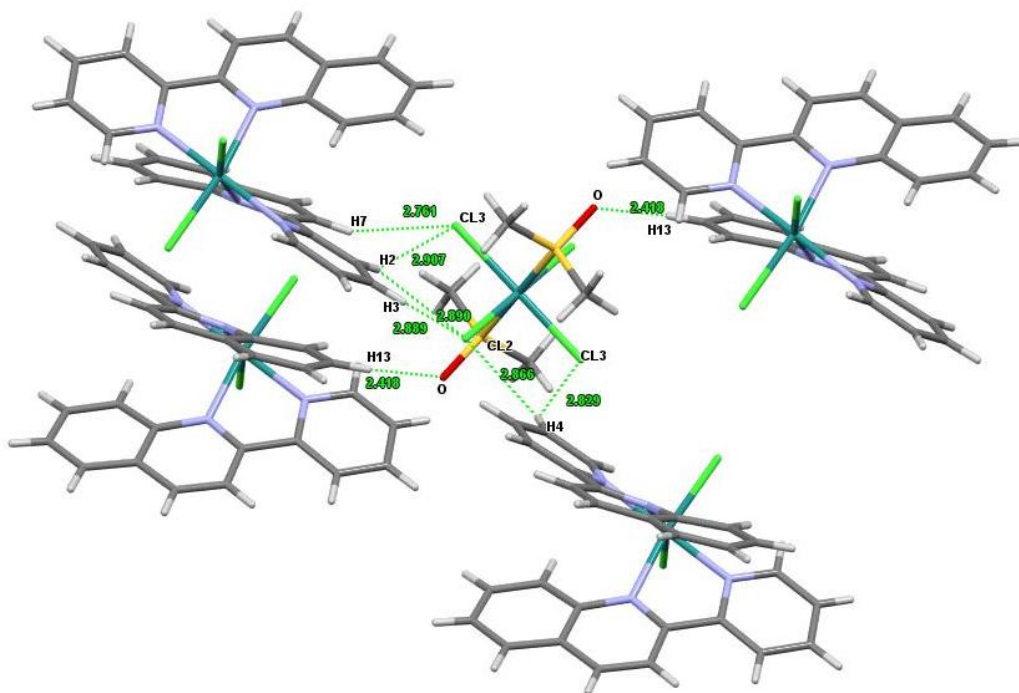


Σχήμα 35: π-π Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων στο σύμπλοκο κατιόν $[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]^+$

Στο σύμπλοκο κατιόν $\text{cis-}[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]^+$ παρατηρούνται διαμοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου π-π μεταξύ των δακτυλίων της κινολίνης, (σχ. 35). Οι αλληλεπιδράσεις αυτές οφείλονται σε ασθενείς ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ηλεκτρονιακών νέφων των αρωματικών δακτυλίων. Πιο αναλυτικά, παρατηρείται π-π αλληλεπίδραση μεταξύ των ετεροκυκλικών δακτυλίων της κινολίνης, $[\text{N}(2)\text{-C}(10)]$ και $[\text{N}(2)^1\text{-C}(10)^1]$, με απόσταση 3,66 Å. Επιπλέον, αναπτύσσεται π-π αλληλεπίδραση μεταξύ του ετεροκυκλικού δακτυλίου της κινολίνης του ενός μορίου και του βενζολικού δακτυλίου της γειτονικής κινολίνης, του άλλου μορίου. Απαριθμούνται δύο τέτοιες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, $\text{N}(2)\text{-C}(10)$ και $\text{C}(9)^1\text{-C}(11)^1$, και $\text{N}(2)^1\text{-C}(10)^1$ και $\text{C}(9)\text{-C}(11)$, αντίστοιχα, με απόσταση 3,88 Å, οι οποίες, όμως, θεωρούνται αρκετά ασθενείς. Η π-π αλληλεπίδραση αυτή υφίσταται όταν η απόσταση των κεντροειδών των αρωματικών συστημάτων είναι κάτω από 3,9 Å ^[56].

Στη μοριακή δομή του κρυστάλλου του **(3)**, η επίτευξη της μέγιστης σταθερότητας πραγματοποιείται, επιπλέον, και από τις διαφορετικές διατάξεις (face-to-face, T-shaped, offset) που μπορούν να υιοθετήσουν οι αρωματικοί δακτύλιοι. Στο σχήμα 35, διακρίνουμε πως η αλληλεπίδραση μεταξύ των δακτυλίων γίνεται κατά διαγώνια παράλληλη διεύθυνση (offset/slipped π-

stacking) και αυτό συμβαίνει ακριβώς επειδή οι π-π αλληλεπιδράσεις εμφανίζουν μια οριζόντια μετατόπιση από την μετωπική διεύθυνση (face-to-face) των κεντροειδών των δακτυλίων. Η αλληλεπίδραση αυτή είναι τύπου C-H...π [56].



Σχήμα 36: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (3)

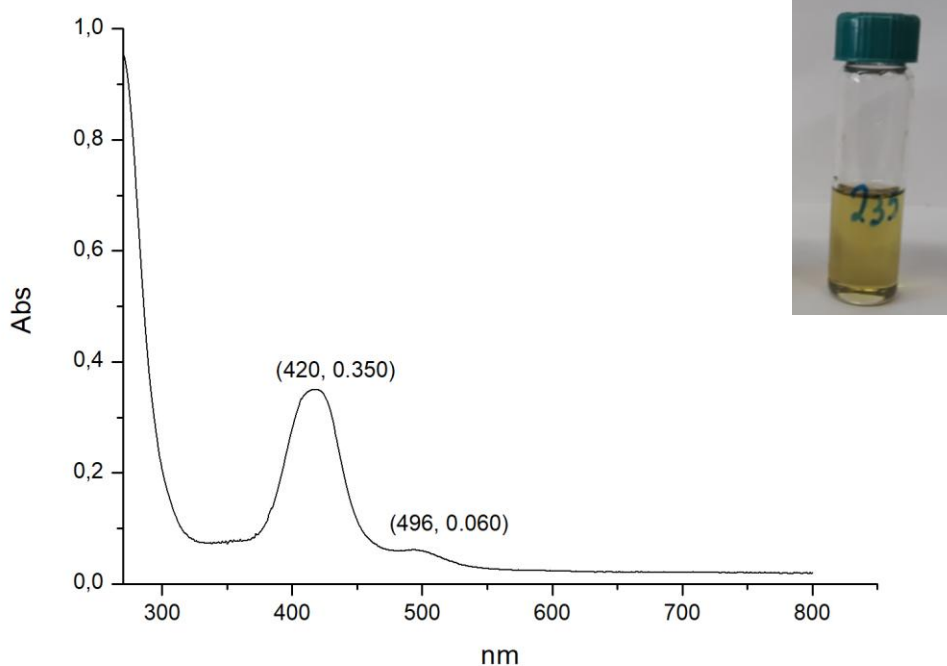
Όπως διαπιστώνουμε από το σχήμα 36, το αντισταθμιστικό ανιονικό σύμπλοκο παίζει έναν σημαντικό ρόλο, αυτό του συνδετικού κρίκου ανάμεσα στα κατιονικά σύμπλοκα, μέσω του σχηματισμού μη κλασικών δεσμών υδρογόνου τύπου C-H...Cl και δεσμών υδρογόνου τύπου C-H...O. Κάθε ένα σύμπλοκο ανιόν $[\text{RuCl}_4(\text{dmsO})_2]^-$ συγκρατεί και σταθεροποιεί τέσσερα σύμπλοκα κατιόντα $[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]^+$, τα δύο μέσω αλληλεπίδρασης C-H...Cl και τα άλλα δύο μέσω αλληλεπίδρασης C-H...O. Στον πίνακα που ακολουθεί αναφέρονται αναλυτικά οι αποστάσεις των δεσμών υδρογόνου στο σύμπλοκο (3).

Πίνακας 4: Αποστάσεις των δεσμών υδρογόνου στο σύμπλοκο (3)

D-H...A	Απόσταση (Å)
C(2)-H(2)···Cl(2)	2.890 Å
C(2)-H(2)···Cl(3)	2.907 Å
C(3)-H(3)···Cl(2)	2.889 Å
C(7)-H(7)···Cl(3)	2.761 Å
C(4) ¹ -H(4) ¹ ···Cl(2)	2.866 Å
C(4) ¹ -H(4) ¹ ···Cl(3) ¹	2.826 Å
C(13) ¹ -H(13) ¹ ···O	2.418 Å
C(13)-H(13)···O	2.418 Å

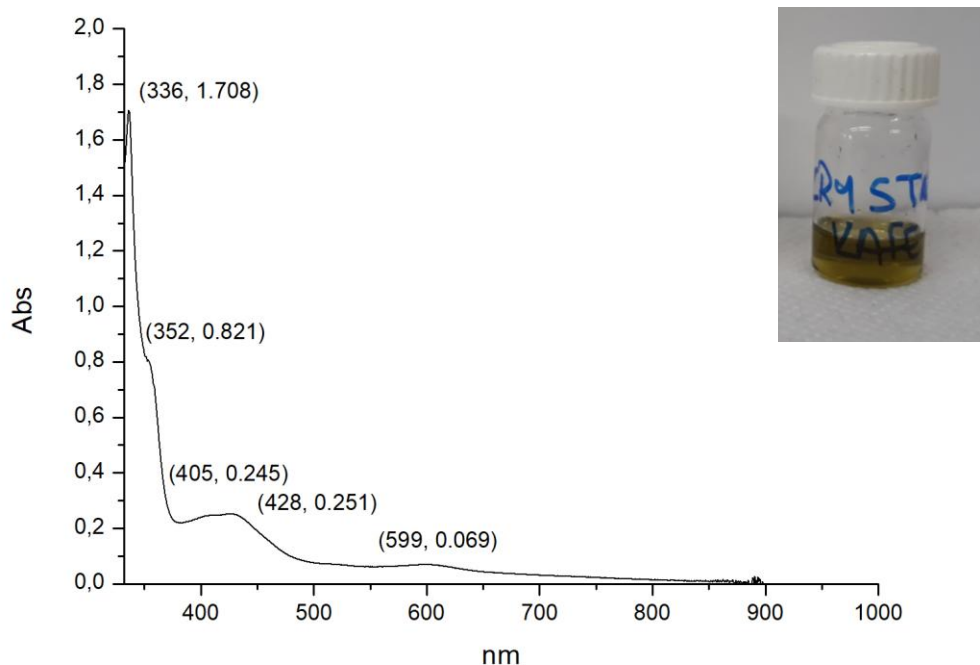
4.4 Μελέτη συμπλόκων με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis)

Τα φάσματα ορατού-υπεριώδους για την πρόδρομη ένωση [(dmsο)₂H]⁺[*trans*-Ru(dmsο)₂Cl₄]⁻, καθώς και για τα σύμπλοκα **(1)**, **(2)** και **(3)** ελήφθησαν σε διαλύτη διμεθυλοσουλφοξειδίο, εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητας που εμφανίζουν στον συγκεκριμένο διαλύτη. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ήταν της τάξεως του 10⁻⁵ M. Στην περιοχή του υπεριώδους εμφανίζονται ταινίες ηλεκτρονικών μεταπτώσεων, που εντοπίζονται στους αρωματικούς δακτυλίους των υποκαταστατών, ενώ στην ορατή περιοχή εμφανίζονται ισχυρές και ευρείες ταινίες απορρόφησης, χαρακτηριστικές για σύμπλοκα Ru(II)/(III) με διπυριδινικούς υποκαταστάτες



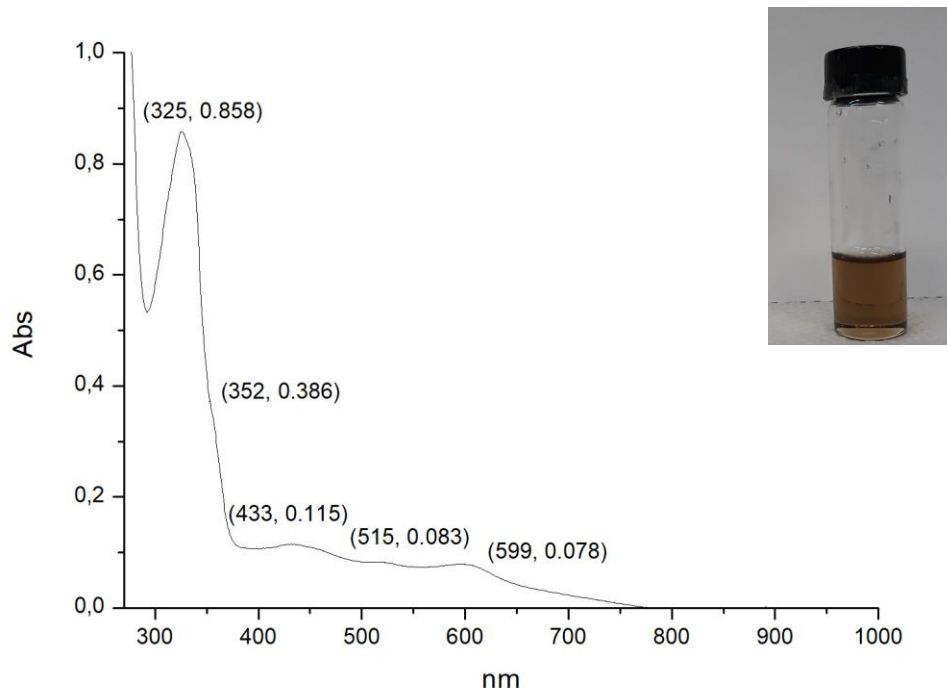
Σχήμα 37: Φάσμα ορατού-υπεριώδες της πρόδρομης ένωσης $[(\text{dms})_2\text{H}]^+[\text{trans-Ru}(\text{dms})_2\text{Cl}_4]^-$ σε διαλύτη dms, με συγκέντρωση $6,99 \cdot 10^{-5}$ M. Το χαρακτηριστικό χρώμα της πρόδρομης ένωσης $[(\text{dms})_2\text{H}]^+[\text{trans-Ru}(\text{dms})_2\text{Cl}_4]^-$ σε διάλυμα dms (ένθετο στην εικόνα)

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία^[53], για την πρόδρομη ένωση $[(\text{dms})_2\text{H}]^+[\text{trans-Ru}(\text{dms})_2\text{Cl}_4]^-$ (σχ. 37), εντοπίζεται μια ταινία απορρόφησης στα 420 nm, η οποία μπορεί να αποδοθεί σε διέγερση μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT), με συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας «ε» $5007 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Η χαμηλής έντασης ευρεία κορυφή που εντοπίζεται στα 496 nm οφείλεται σε d-d μετάπτωση του Ru(III) με συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας «ε» $858 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[59]. Το κίτρινο χρώμα του διαλύματος της ένωσης στο dms, δικαιολογείται από την απορρόφηση του συμπλόκου στην μπλε περιοχή του φάσματος.



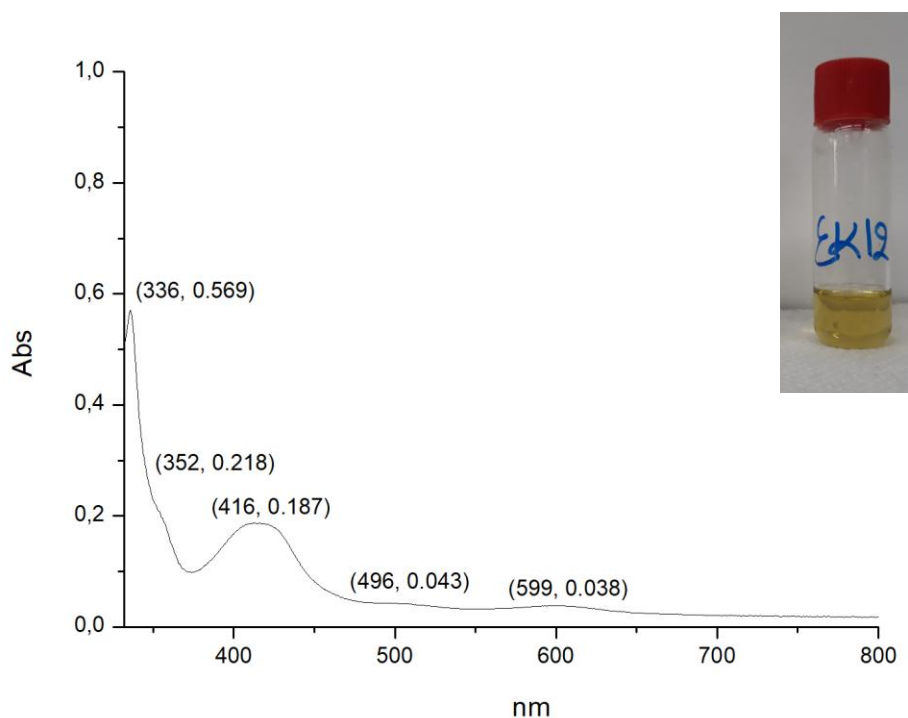
Σχήμα 38: Φάσμα ορατού-υπεριώδης του συμπλόκου (2) σε διαλύτη dmsol, με συγκέντρωση $9,59 \cdot 10^{-5}$ M. Το χαρακτηριστικό χρώμα του συμπλόκου (2) σε διάλυμα dmsol (ένθετο στην εικόνα)

Στην περίπτωση του συμπλόκου *cis*-[Ru₂Cl₂][RuCl₃(dmsol)₃] (**2**), το φάσμα UV-Vis του παρουσιάζει μια ταινία απορρόφησης στα 336 nm, η οποία μπορεί να αποδοθεί σε μεταπτώσεις π-π*, των αρωματικών δακτυλίων του υποκαταστάτη. Ο ώμος που εντοπίζεται στα 352 nm, οφείλεται σε διέγερση μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT) και βρίσκεται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για παρόμοια σύμπλοκα Ru(II) με διιμινικούς υποκαταστάτες^[57]. Οι ευρείες κορυφές απορρόφησης στα 405 nm και 428 nm αφορούν μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου ανάμεσα στο μέταλλο και τον υποκαταστάτη (MLCT). Η χαμηλής έντασης ευρεία ταινία στα 599 nm οφείλεται σε d-d μετάπτωση του Ru(III)^[59]. Το λαδί χρώμα που χαρακτηρίζει το διάλυμα του συμπλόκου (**2**) στο dmsol, δικαιολογείται από την απορρόφηση του συμπλόκου στην ιώδη περιοχή του φάσματος, (σχ.38)



Σχήμα 39: Φάσμα ορατού-υπεριώδης του συμπλόκου **(1)** σε διαλύτη dmsol, με συγκέντρωση $7,88 \cdot 10^{-5}$ M (αριστερά). Το χαρακτηριστικό χρώμα του συμπλόκου **(1)** σε διάλυμα dmsol (ένθετο στην εικόνα)

Με βάση το παραπάνω φάσμα, (σχ. 37), μπορέσαμε να εξάγουμε χρήσιμες πληροφορίες και για την ένωση **(1)**, *cis*-[RuLCI₂(dmsol)₂], η οποία βρίσκεται στο στάδιο του χαρακτηρισμού. Οι διεγέρσεις π-π* του υποκαταστάτη, στο σύμπλοκο **(1)** εμφανίζονται χαρακτηριστικά διαφοροποιημένες, καθώς έχουν μετατοπιστεί σε μικρότερα μήκη κύματος, με απορρόφηση στα 325 nm. Η ευρείες κορυφές που εντοπίζονται στα 433 nm και 515nm, καθώς και ο ώμος στα 352 nm αποδίδονται σε ταινίες μεταφοράς φορτίου MLCT. Διαπιστώθηκε η ύπαρξη της ίδιας κορυφής στα 599 nm, γεγονός που πιθανόν δηλώνει την ύπαρξη ιόντων Ru(III) ^[59]. Το χρώμα του διαλύματος του συμπλόκου **(1)** στο dmsol είναι καφέ, εξαιτίας της απορρόφησης του συμπλόκου στην πράσινη περιοχή του φάσματος, (σχ. 39).



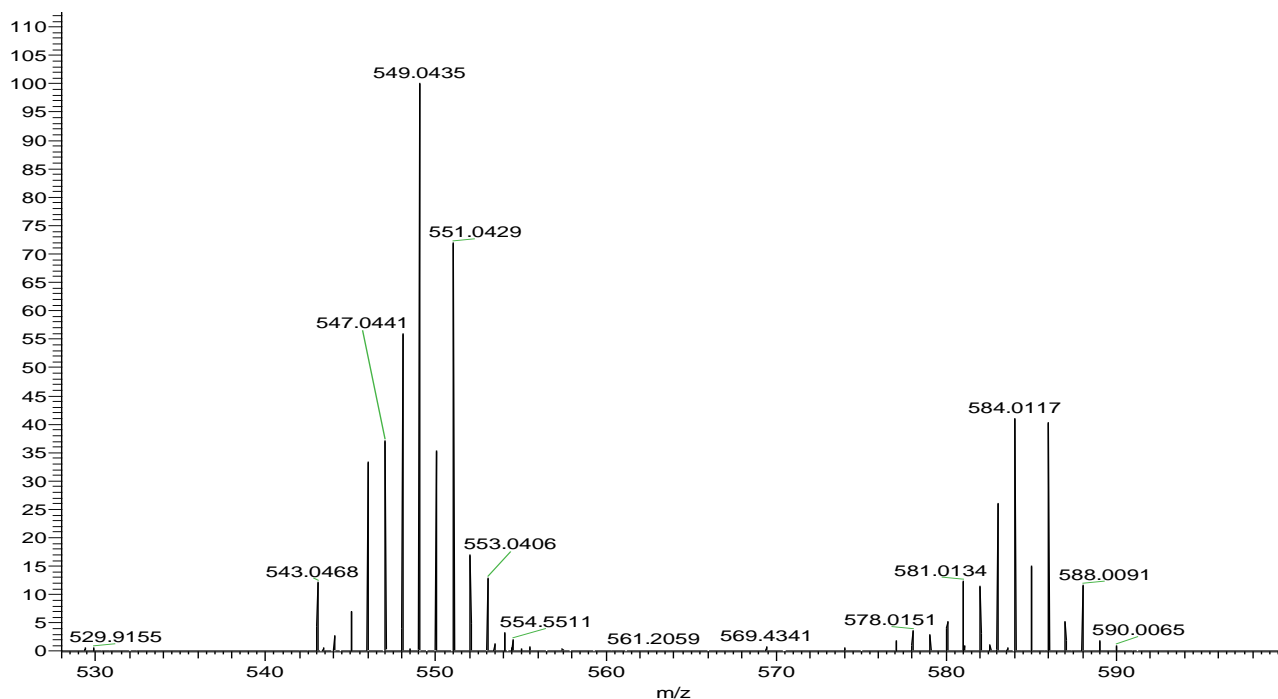
Σχήμα 40: Φάσμα ορατού-υπεριώδης του συμπλόκου (3) σε διαλύτη dmsO, με συγκέντρωση $4.88 \cdot 10^{-5}$ M (αριστερά). Το χαρακτηριστικό χρώμα του συμπλόκου (3) σε διάλυμα dmsO (ένθετο στην εικόνα)

Ανάλογα συμπεράσματα λαμβάνουμε και από το φάσμα UV-Vis του συμπλόκου (3), $cis-[RuL_2Cl_2]^+[RuCl_4(dmsO)_2]$, (σχ. 40). Οι π-π* μεταπτώσεις, εμφανίζονται στο ίδιο μήκος κύματος με εκείνο του συμπλόκου (2), όμως με χαμηλότερη τιμή του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας «ε». Ο ώμος που εντοπίζεται στα 352 nm, καθώς και η κορυφή στα 416 nm αφορούν μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου ανάμεσα στο μέταλλο και τον υποκαταστάτη (MLCT). Οι χαμηλής έντασης ευρείες ταινίες στα 496 nm και στα 599 nm οφείλονται σε d-d μεταπτώσεις του Ru(III) ^[59]. Το χρώμα του διαλύματος του συμπλόκου (3) στο dmsO είναι επίσης κίτρινο, εφόσον το σύμπλοκο απορροφά στη μπλε περιοχή του φάσματος.

Πίνακας 5: Δεδομένα ορατού-υπεριώδες για τα σύμπλοκα (1-3)

ΣΥΜΠΛΟΚΟ (1) λ (nm), ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	ΣΥΜΠΛΟΚΟ (2) λ (nm), ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	ΣΥΜΠΛΟΚΟ (3) λ (nm), ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)
325 (10888)	336 (17810)	336 (11656)
352 (4898)	352 (8561)	352 (4467)
433 (1459)	405 (2555)	416 (3832)
515 (1053)	428 (2617)	496 (881)
599 (990)	599 (720)	599 (779)

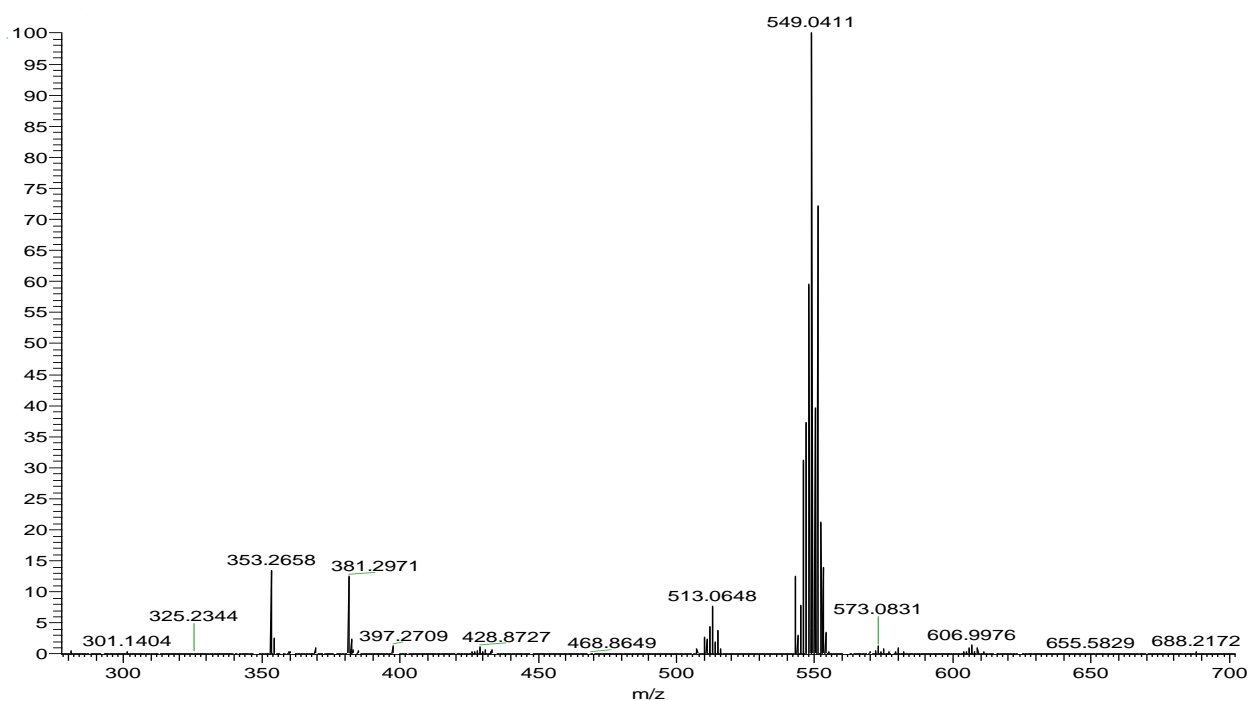
4.5 Μελέτη συμπλόκων με φασματομετρία μάζας



Σχήμα 41: Φάσμα μάζας (positive mode) του συμπλόκου κατιόντος $cis-[RuL_2Cl_2]^+$ σε διαλύτη μεθανόλη

Η φασματομετρία μάζας αποτελεί μια σημαντική τεχνική για τον χαρακτηρισμό των συμπλόκων ενώσεων εν γένει. Στην περίπτωση δε, των ενώσεων **(1)** και **(2)** μας βοήθησε να εξαγάγουμε περαιτέρω σημαντικές πληροφορίες για τις εν λόγω ενώσεις.

Το ESI φάσμα του σχήματος 41 δίνει ένα θραύσμα που αντιστοιχεί στο θετικό ιόν $[M-H]^+$ σε $m/z = 584$, όπως αναμένεται για το σύμπλοκο ιόν $cis-[RuL_2Cl_2]^+$ **(3)**. Το κύριο θραύσμα εμφανίζεται σε $m/z = 549$ υποδηλώνοντας την απόσπαση ενός ιόντος χλωρίου. Επομένως, η φασματομετρία μάζας επιβεβαιώνει αναμφίβολα τη μοριακή δομή του συμπλόκου **(3)**, σε συμφωνία με τη δομή που προκύπτει από την κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ.



Σχήμα 42: Φάσμα μάζας (positive mode) του συμπλόκου **(1)** σε διαλύτη μεθανόλη

Στο ESI φάσμα του σχήματος 42, το κύριο θραύσμα παρουσιάζεται σε $m/z = 549$ και θα μπορούσε να αποδοθεί στο θετικό ιόν $[RuL_2Cl]^+$. Με απόσπαση ενός ατόμου Cl^- , προκύπτει ένα θραύσμα σε $m/z = 513$, που αντιστοιχεί στο θετικό ιόν $[RuL_2]^+$.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας, μελετήθηκε η χημεία ένταξης του υποκαταστάτη L με πρόδρομες ενώσεις των Ru(II) και Ru(III). Συντέθηκαν τρεις οκταεδρικές σύμπλοκες ενώσεις των Ru(II) και Ru(III) με τον υποκαταστάτη L= 2-(2'-πυριδυλ)κινολίνη. Τα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν σε στερεή φάση με φασματοσκοπία υπεριώθρου και σε διάλυμα με φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους και αγωγιμομετρία. Για τα **(2)** και **(3)** καταφέραμε να απομονώσουμε κατάλληλους μονοκρυστάλλους και να προσδιορίσουμε τις μοριακές δομές τους με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ, ενώ το σύμπλοκο **(1)** απομονώθηκε ως καφέ στερεό.

Η παρασκευή του συμπλόκου **(1)** πραγματοποιήθηκε με παραλλαγές της ήδη γνωστής συνθετικής πορείας, βελτιώνοντας τον χρόνο αντίδρασης από 72 σε 24 ώρες. Επιτεύχθηκε επαναληψιμότητα της συνθετικής πορείας ενώ έγινε και περαιτέρω χαρακτηρισμός αυτού. Για καλύτερη μελέτη της αντίδρασης σχηματισμού του **(1)**, μελετήσαμε το προϊόν της αντίδρασης που προκύπτει από την αργή ανάμειξη διαλύματος της πρόδρομης ένωσης *cis*-[RuCl₂(dmsο)₄] και διαλύματος υποκαταστάτη L. Με βάση τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, καθώς και τις φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν διαπιστώθηκε ότι το προϊόν που προκύπτει είναι της μορφής *cis*-[RuL₂Cl₂][RuCl₃(dmsο)₃] **(2)**. Το γεγονός αυτό μας βοήθησε να εξάγουμε χρήσιμες πληροφορίες και για την ένωση **(1)**, μελετώντας το φάσμα ορατού υπεριώδους του **(2)**, βελτιώνοντας τον χαρακτηρισμό του συμπλόκου **(1)**.

Το σύμπλοκο **(3)** σχηματίστηκε σε μεγάλη απόδοση κατά την αντίδραση της πρόδρομης ένωσης [(dmsο)₂H]⁺[*trans*-Ru(dmsο)₂Cl₄]⁻ με ένα ισοδύναμο του υποκαταστάτη L. Από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, καθώς και τις φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν, το τελικό προϊόν είναι της μορφής *cis*-[RuL₂Cl₂]⁺[*trans*-RuCl₄(dmsο)₂]⁻ **(3)**. Η μελέτη της αγωγιμομετρίας επιβεβαίωσε ότι η ένωση **(3)** είναι ένας ηλεκτρολύτης 1:1 σε dmsο. Επιπλέον τα δεδομένα φασματομετρίας μάζας επιβεβαίωσαν την ύπαρξη του χαρακτηριστικού κατιόντος *cis*-[RuL₂Cl₂]⁺. Ο περαιτέρω χαρακτηρισμός των

ενώσεων **(1)** και **(3)** βρίσκεται σε εξέλιξη καθώς και η μελέτη της βιολογικής τους δράσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 6: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός όρος
Dye sensitized solar cells- DSSCs	Φωτοευαίσθητοποιημένες Ηλιακές κυψελίδες
FT-IR	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier
UV-Vis	Υπεριώδες- Ορατό
MLCT	Διέγερση μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη
ESI-MS	Φασματομετρία μάζας ιονικού ηλεκτροψεκασμού

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Πίνακας 7: Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

dmsO	dimethylsulfoxide
Im	Imidazolio
Ind	Indazole
terpy	2,2':6',2"- terpyridine
bpy	2,2'-bipyridine
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell
FT-IR	Fourier Transform- Infra Red
UV-Vis	Ultra-Violet/ Visible
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
ESI-MS	Electrospray Ionisation Mass Spectrometry

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 8: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της δομής του συμπλόκου (2)

Εμπειρικός Τύπος	$C_{35}H_{42}Cl_5N_4O_4Ru_2S_3$
Τύπος Κρυστάλλωσης	$C_{28}H_{20}Cl_2N_4Ru$, $C_6H_{18}Cl_3O_3RuS_3$, CH_4O
Μοριακό Βάρος	1058.29
Χρώμα κρυστάλλων	Κόκκινο
Τύπος Συσκευής	Bruker D8-Venture
Θερμοκρασία (Κ)	100.01
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	$P2_1/c$
a/Å	16.0300(8)
b/Å	17.0673(9)
c/Å	16.1475(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	113.9459(14)
$\gamma/^\circ$	90
Όγκος/Å	4037.5(3)
Z	4

P_{υπολ.} g/cm³	1.741
μ/mm⁻¹	1.278
F(000)	2132.0
Μέγεθος κρυστάλλου/mm³	0.25 × 0.15 × 0.1
Διόρθωση απορρόφησης	empirical
T_{min}; T_{max}	0.6254; 0.7460
Ακτινοβολία	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ (εύρος για συλλογή δεδομένων)	4.774 έως 55.996°
Completeness to theta	0.999
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -22 ≤ k ≤ 22, -18 ≤ l ≤ 21
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	15300
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	9735[R _{int} = 0.0579, R _{sigma} = 0.0213]
Data/restraints/parameters	9735/0/486
Goodness-of-fit on F²	1.066
Final R indexes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0274, wR ₂ = 0.0630
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0359, wR ₂ = 0.0683
Largest diff. peak/hole/e Å⁻³	1.29/-0.89

Πίνακας 9: Μήκη δεσμών (Å) για το σύμπλοκο (2)

Άτομο	Άτομο	Μήκος
Ru1	C11	2.3171(6)
Ru1	C12	2.3207(6)
Ru1	N1	2.1299(19)
Ru1	N2	2.0607(19)
Ru1	N3	2.1206(19)
Ru1	N4	2.0654(19)
N1	C1	1.383(3)
N1	C5	1.351(3)
N2	C10	1.361(3)
N2	C14	1.346(3)
N3	C15	1.389(3)
N3	C19	1.348(3)
N4	C24	1.354(3)
N4	C28	1.346(3)
C1	C2	1.431(3)
C1	C6	1.409(3)
C2	C3	1.400(4)
C2	C9	1.420(3)

C3	C4	1.364(4)
C4	C5	1.407(3)
C5	C10	1.469(3)
C6	C7	1.371(3)
C7	C8	1.407(4)
C8	C9	1.361(4)
C10	C11	1.392(3)
C11	C12	1.386(4)
C12	C13	1.383(4)
C13	C14	1.387(3)
C15	C16	1.424(3)
C15	C20	1.414(3)
C16	C17	1.411(4)
C16	C23	1.422(4)
C17	C18	1.365(4)
C18	C19	1.411(3)
C19	C24	1.469(3)
C20	C21	1.373(3)
C21	C22	1.412(4)
C22	C23	1.363(4)

C24	C25	1.398(3)
C25	C26	1.383(4)
C26	C27	1.387(4)
C27	C28	1.385(3)
Ru2	C13	2.4307(7)
Ru2	C14	2.4311(6)
Ru2	C15	2.4181(6)
Ru2	S1	2.2688(6)
Ru2	S2	2.2826(6)
Ru2	S3	2.2498(7)
S1	O1	1.4796(19)
S1	C29	1.789(3)
S1	C30	1.794(3)
S2	O2	1.484(2)
S2	C31	1.782(3)
S2	C32	1.789(3)
S3	O3	1.480(2)
S3	C33	1.786(3)
S3	C34	1.790(3)
O4	C35	1.393(5)

Πίνακας 10: Γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο (2)

Άτομο	Άτομο	Άτομο	Γωνία
Cl1	Ru1	Cl2	96.96(2)
N1	Ru1	Cl1	88.59(5)
N1	Ru1	Cl2	169.71(5)
N2	Ru1	Cl1	87.15(5)
N2	Ru1	Cl2	93.70(6)
N2	Ru1	N1	77.88(7)
N2	Ru1	N3	101.72(8)
N2	Ru1	N4	178.46(8)
N3	Ru1	Cl1	167.35(5)
N3	Ru1	Cl2	91.50(5)
N3	Ru1	N1	84.53(7)
N4	Ru1	Cl1	93.36(6)
N4	Ru1	Cl2	84.80(5)
N4	Ru1	N1	103.58(7)
N4	Ru1	N3	78.01(8)
C1	N1	Ru1	128.73(15)

C5	N1	Ru1	113.19(15)
C5	N1	C1	118.00(19)
C10	N2	Ru1	115.96(15)
C14	N2	Ru1	125.04(16)
C14	N2	C10	118.9(2)
C15	N3	Ru1	127.73(15)
C19	N3	Ru1	112.77(15)
C19	N3	C15	118.4(2)
C24	N4	Ru1	115.78(16)
C28	N4	Ru1	124.46(17)
C28	N4	C24	119.7(2)
N1	C1	C2	120.6(2)
N1	C1	C6	120.7(2)
C6	C1	C2	118.6(2)
C3	C2	C1	118.8(2)
C3	C2	C9	121.8(2)
C9	C2	C1	119.4(2)
C4	C3	C2	119.8(2)
C3	C4	C5	119.3(2)
C17	C16	C15	118.7(2)

C17	C16	C23	122.1(2)
C23	C16	C15	119.2(2)
C18	C17	C16	119.6(2)
C17	C18	C19	119.6(2)
C17	C18	C19	119.6(2)
C17	C18	C19	119.6(2)
N3	C19	C18	122.5(2)
N3	C19	C24	115.7(2)
C18	C19	C24	121.8(2)
C21	C20	C15	120.5(2)
C23	C22	C21	119.7(2)
C22	C23	C16	120.9(2)
N4	C24	C19	115.0(2)
N4	C24	C25	120.7(2)
C25	C24	C19	124.2(2)
C26	C25	C24	119.5(2)
C25	C26	C27	119.1(2)
C28	C27	C26	119.2(2)
N4	C28	C27	121.8(2)
Cl3	Ru2	Cl4	87.03(2)

Cl5	Ru2	Cl3	86.85(2)
Cl5	Ru2	Cl4	85.48(2)
S1	Ru2	Cl3	91.07(3)
S1	Ru2	Cl4	87.44(2)
S1	Ru2	Cl5	172.72(2)
S1	Ru2	S2	96.32(2)
S2	Ru2	Cl3	86.71(2)
S2	Ru2	Cl4	172.75(2)
S2	Ru2	Cl5	90.54(2)
S3	Ru2	Cl3	176.09(2)
S3	Ru2	Cl4	94.28(2)
S3	Ru2	Cl5	89.85(2)
S3	Ru2	S1	92.67(3)
S3	Ru2	S2	91.75(2)
O1	S1	Ru2	120.07(8)

Πίνακας 11: Δεσμοί υδρογόνου στο σύμπλοκο (2)

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A ^o
C4	H4	C14 ¹	0.95	2.82	3.592(2)	138.7
C6	H6	N4	0.95	2.31	3.102(3)	140.3

C11	H11	C15 ¹	0.95	2.75	3.422(3)	128.7
C13	H13	C15	0.95	2.77	3.681(3)	160.1
C14	H14	C12	0.95	2.68	3.246(3)	119.0
C20	H20	N2	0.95	2.34	3.034(3)	129.1
C28	H28	C11	0.95	2.67	3.252(3)	119.8
C29	H29A	C13	0.98	2.70	3.196(4)	111.6
C29	H29B	C15 ²	0.98	2.78	3.420(3)	123.4
C30	H30A	C14	0.98	2.88	3.485(3)	120.5
C30	H30C	S3	0.98	2.96	3.427(3)	110.1
C30	H30C	O3	0.98	2.38	3.143(4)	134.5
C31	H31A	C13	0.98	2.90	3.512(3)	121.5
C31	H31B	C11 ²	0.98	2.90	3.594(3)	128.2
C31	H31C	O1	0.98	2.23	2.956(4)	130.1
C32	H32A	C15	0.98	2.82	3.264(3)	116.6
C32	H32C	C13	0.98	2.66	3.576(3)	156.3
C33	H33B	C13 ³	0.98	2.66	3.576(3)	156.3
C34	H34A	C15	0.98	2.66	3.250(3)	119.1
C34	H34B	C13 ³	0.98	2.56	3.470(3)	155.2
C34	H34C	O2	0.98	2.29	3.063(4)	134.8

Πίνακας 12: Κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου (3)

Εμπειρικός Τύπος	$C_{32}H_{32}N_4O_2S_2Cl_6Ru_2$
Τύπος Κρυστάλλωσης	$C_{28}H_{20}Cl_2N_4Ru$, $C_4H_{12}Cl_4O_2RuS_2$
Μοριακό Βάρος	983.57
Θερμοκρασία (Κ)	100
Χρώμα κρυστάλλων	Κόκκινο
Τύπος Συσκευής	Bruker X8-KappaApexII
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C_2/C
a/Å	28.285(6)
b/Å	9.2858(17)
c/Å	14.262(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	99.305(7)
$\gamma/^\circ$	90
Όγκος/Å ³	3696.6(11)
Z	4
$\rho_{\text{υπολ.}} \text{ g/cm}^3$	1.767
μ/mm^{-1}	1.401

F(000)	1960.0
Μέγεθος κρυστάλλου/mm ³	0.18 x 0.12 x 0.03
Διόρθωση απορρόφησης	Empirical
T _{min} ; T _{max}	0.5810 ; 0.7461
Ακτινοβολία	Moka (λ=0.71073)
2θ (εύρος για συλλογή δεδομένων)/ ^ο	2.918 έως 55.992 ^ο
Completeness to theta	0.998
Index ranges	-37 ≤ h ≤ 37, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	18265
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	4457 [R _{int} =0,0860 R _{sigma} =0.0772]
Data/restraints/parameters	4457/0/221
Goodness-of-fit on F ²	1.079
Final R indexes [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0578, wR ₂ =0.1248
Final R indexes [all data]	R ₁ =0.0905, wR ₂ =0.1427
Largest diff. peak/hole/e Å ⁻³	2.60/ -1.20

Πίνακας 13: Μήκη δεσμών (Å) για το σύμπλοκο (3)

Άτομο	Άτομο	Μήκος/ Å
Ru1	Cl1	2.3178(14)
Ru1	Cl1 ¹	2.3178(14)

Ru1	N1 ¹	2.048(5)
Ru1	N1	2.048(5)
Ru1	N2 ¹	2.111(4)
Ru1	N2	2.111(4)
N1	C1	1.364(7)
N1	C5	1.347(7)
N2	C6	1.343(7)
N2	C10	1.381(7)
C1	C2	1.383(8)
C1	C6	1.468(8)
C3	C4	1.396(8)
C4	C5	1.364(8)
C6	C7	1.413(7)
C7	C8	1.359
C8	C9	1.419(8)
C9	C10	1.425(8)
C9	C11	1.417(8)
C10	C14	1.426(8)
C11	C12	1.365(9)
C12	C13	1.407(9)

C13	C14	1.363(8)
Ru2	Cl2	2.3542(13)
Ru2	Cl2 ²	2.3542(13)
Ru2	Cl3 ²	2.3571(15)
Ru2	Cl3	2.3570(15)
Ru2	S	2.3455(14)
Ru2	S ²	2.2454(14)
S	O	1.465(4)
S	C15	1.785(7)
S	C16	1.771(7)

Πίνακας 14: Γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο (3)

Άτομο	Άτομο	Άτομο	Γωνία
Cl1 ¹	Ru1	Cl1	100.56(8)
N1	Ru1	Cl1 ¹	93.41(13)
N1 ¹	Ru1	Cl1 ¹	86.02(13)
N1 ¹	Ru1	Cl1	93.41(13)
N1	Ru1	Cl1	86.01(13)
N1	Ru1	N1 ¹	179.1(2)
N1	Ru1	N2 ¹	103.08(17)

N1	Ru1	N2	77.63(18)
N1 ¹	Ru1	N2 ¹	77.63(18)
N1 ¹	Ru1	N2	103.08(17)
N2 ¹	Ru1	Cl1	164.69(13)
N2	Ru1	Cl1	91.27(12)
N2	Ru1	Cl1 ¹	164.69(13)
N2 ¹	Ru1	Cl1 ¹	91.27(12)
N2 ¹	Ru1	N2	78.9(2)
C1	N1	Ru1	115.4(4)
C5	N1	Ru1	125.6(4)
C5	N1	C1	119.0(5)
C6	N2	Ru1	111.9(3)
C6	N2	C10	119.0(5)
C10	N2	Ru1	126.8(4)
N1	C1	C2	121.1(5)
N1	C1	C6	113.8(5)
C2	C1	C6	124.9(5)
C1	C2	C3	119.2(5)
C2	C3	C4	118.9(5)
C5	C4	C3	119.1(5)

N1	C5	C4	122.5(5)
N2	C6	C1	115.7(5)
N2	C6	C7	122.1(5)
C7	C6	C1	122.2(5)
C8	C7	C6	119.7(5)
C7	C8	C9	119.9(5)
C8	C9	C10	118.0(5)
C11	C9	C8	123.2(5)
C11	C9	C10	118.8(6)
N2	C10	C9	120.7(5)
N2	C10	C14	120.3(5)
C9	C10	C14	119.0(5)
C12	C11	C9	120.9(6)
C11	C12	C13	119.8(6)
C14	C13	C12	121.6(6)
C13	C14	C10	119.6(5)
C12	Ru2	Cl2 ²	180.0
Cl2	Ru2	Cl3 ²	89.39(5)
Cl2	Ru2	Cl3	90.61(5)
Cl2 ²	Ru2	Cl3	89.39(5)

Cl ₂ ²	Ru ₂	Cl ₃ ²	90.61(5)
Cl ₃	Ru ₂	Cl ₃ ²	180.0
S	Ru ₂	Cl ₂	88.41(5)
S ²	Ru ₂	Cl ₂ ²	88.41(5)
S	Ru ₂	Cl ₂ ²	91.59(5)
S ²	Ru ₂	Cl ₂	91.59(5)
S	Ru ₂	Cl ₃ ²	91.51(6)
S	Ru ₂	Cl ₃	88.48(6)
S ²	Ru ₂	Cl ₃	91.52(6)
S ²	Ru ₂	Cl ₃ ²	88.49(6)
S ²	Ru ₂	S	180.0
O	S	Ru ₂	117.55(18)
O	S	C ₁₅	107.0(3)
O	S	C ₁₆	107.6(3)
C ₁₅	S	Ru ₂	111.6(2)
C ₁₆	S	Ru ₂	111.7(3)
C ₁₆	S	C ₁₅	99.8(5)

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. E. A. Seddon, K. R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, 1984.
2. N.N Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, (2nd Edition) Butterworth-Heinemann: Oxford, 1997, pp. 1070-1098.
3. H. L. Hartman, S. G. Britton, *SME mining engineering handbook*, (2nd Edition), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 1992, pp. 69.
4. V. N. Pitchkov, *The Discovery of Ruthenium*, *Platinum Met & Rev.*, 1996, 40 (4), pp. 181-188.
5. P. M. Smith, *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*, (Krebs, Robert E.), (2nd Edition), *J. Chem. Educ.*, 2007, 84, p. 1767.
6. N. Χατζηλιάδης, *Αρχές Χημείας*, Μακεδονικές Εκδόσεις, 1992
7. F. Cardarelli, *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, (2nd Edition), Springer, 2008, pp. 544-588
8. S. A. Cotton, *Chemistry of Precious Metals*, (1st Edition), Blackie Academic & Professional, 1996, pp. 22-53
9. Δ. Κόβαλα Δεμερτζή, *Κεφάλαια Ανόργανης Χημείας*, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο, Ιωάννινα, 2009, pp. 156-178
10. M. J. Clarke, F. Zhu, D. R. Franca, *Non-platinum chemotherapeutic metallopharmaceuticals*, *Chem. Rev.*, 1999, 99, pp. 2511–2534
11. P. Okunieff, E. P. Dunphy, M. Hoeckel, D. J. Terris, P. Vaupel, *The role of oxygen tension distribution on the radiation response of human breast carcinoma*, *Adv. Exp. Med. Biol*, 1994, 345, pp. 485-492
12. M. Gielen, *Tin-Based Antitumor Drugs*, *NATO ASI SERIES*, 1989, 37, pp. 24-32
13. G. Mestroni, E. Alessio, G. Sava, S. Pacor, M. Coluccia, A. Boccarelli *Water-Soluble Ruthenium (III)-Dimethyl Sulfoxide complexes: Chemical Behaviour and Pharmaceutical Properties*, *Department of Chemical Sciences, and 2 Institute of Pharmacology*, 1993, 1, pp. 43-63
14. B. K. Keppler, M Henn, U. M. Juhl, M. R. Berger, R. Niebl, F.E.Wagner., *Progress in Clinical Biochemistry and Medicine: New Ruthenium Complexes for the Treatment of Cancer*, Springer, 1989, 10, pp. 41-69
15. G. Sava, G. Mestroni, S. Pacor, V. Ceschia, F. Bregant, *Metal complexes of ruthenium: antineoplastic properties and perspectives*, *Anti-cancer Drugs*, Rapid Communications of Oxford Ltd, 1990, 1, pp. 99-108

16. C. G. Hartinger, S. Zorbas-Seifried, M. A. Jakupec, B. Kynast, H. Zorbas, B. K. Keppler, From bench to bedside – preclinical and early clinical development of the anticancer agent indazolium *trans*-[tetrachlorobis(1H-indazole)ruthenate(III)] (KP1019 or FFC14A), *Elsevier*, 2005, 100, pp. 891–904
17. C. G. Hartinger, M. A. Jakupec, S. Zorbas-Seifried, M. Groessler, A. Egger, W. Berger, H. Zorbas, B. K. Keppler: KP1019, a new redox-active anticancer agent-preclinical development and results of a clinical phase I study in tumor patients, *Verlag Helvetica Chimica Acta AG*, 2008, 5, pp. 2140-2155
18. E. Alessio, G. Mestroni, A. Bergamo, G. Sava, Ruthenium Antimetastatic Agents, *Current Topics in Pharmacology*, 2004, 4, pp. 1525-1535
19. G. Sava, A. Bergamo, Pharmacological control of solid tumour metastases by ruthenium complexes, *Current Topics in Pharmacology*, 1997, 3, pp. 207-216
20. O. Novakova, J. Kasparikova, O. Vrana, V. Brabec, P. M. Vliet, J. Reedjick, Correlation between Cytotoxicity and DNA Binding of Polypyridyl Ruthenium Complexes, *Biochemistry*, 1995, 34, pp. 12369-12378
21. P. Hazarika, J. Deka, S. Bhola, R.K. Bhola, C. Medhi and O.K. Medhi, DNA binding properties and biological studies of *cis*-dichloro tetrakis(dimethylsulphoxide)ruthenium(II) complex, *International Journal of Drug Design and Discovery*, 2012, 3, pp. 907-913
22. G. Sava, E. Alessio, A. Bergamo, G. Mestroni, Sulfoxide Ruthenium Complexes: Non-Toxic Tools for the Selective Treatment of Solid Tumour Metastases, *Topics in Biological Inorganic Chemistry*, 1999, 1, pp. 143-169
23. E. Alessio E., G. Mestroni, A. Bergamo, G. Sava, Metal Ions in Biological Systems: Metal Complexes in Tumor Diagnosis and as Anticancer Agents, (ed. A. Sigel and H. Sigel), Marcel Dekker Inc, 2004, 42, pp. 323-351
24. E. Alessio, G. Mestroni, G. Nardin, W. M. Attia, M. Calligaris, G. Sava, S. Zorzet, *cis* and *trans* Dihalotetrakis (dimethyl sulfoxide) ruthenium(II) Complexes: Synthesis, Structure and Antitumor Activity, *Inorg. Chem. Comm.*, 1988, 27, pp. 4099-4106
25. S. Pacor, G. Sava, V. Ceschia, F. Bregant, G. Mestroni, E. Alessio, Antineoplastic effect of *mer*-trichlorobisdimethylsulphoxideaminoruthenium(III) against murine tumors: comparison with *cis*-platin and with [ImH][RuIm₂Cl₄], *Chemico-Biological Interactions*, 1991, 78, pp. 223-234
26. P.T. Anastas, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson, Catalysis as a foundational pillar of green chemistry, *Appl. Catal. A Gen.*, 2001, 221, pp. 3-13
27. K.A. Δημάκης, A. K. Κοκολάκης, Οργανομεταλλική-Καταλυτική Χημεία, *Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών*, 2015, pp. 177-206

28. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, (4th Edition), *J. Chem. Educ.*, 1993, 70, pp. 279
29. J. G. Vries, C. J. Elsevier, In Handbook of Homogeneous Hydrogenation, *Wiley VCH, Germany*, 2007, 1
30. Ε. Κολοβού, Σύνθεση και χαρακτηρισμός ετεροληπτικών ενώσεων ρουθηνίου (II) για την καταλυτική υδρογόνωση κετονών, *M.Δ.Ε., ΕΚΠΑ*, 2011
31. Y. Sasson, J. Blum, E. Dunkelblum, RuCl₂(PPh₃)₃ Catalyzed transfer hydrogenation of cyclohexane- 1,3- diones, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 14, pp. 3199-3202
32. A. O. Ogwen, S. O. Ojwach, M. P. Akernan, (Pyridyl)benzoazole ruthenium (II) and ruthenium (III) complexes: role of heteroatom and ancillary phosphine ligand in the transfer hydrogenation of ketones, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2014, 43, pp. 1228-1237
33. S. Enthaler, R. Jackstell, B. Hagemann, K. Jungle, Efficient transfer hydrogenation of ketones in the presence of ruthenium N- heterocyclic carbene catalysts, *J. Organomet. Chem.*, 2006, 691, pp. 4652-4659
34. A. I. Philippopoulos, E. Kolovou, N.G. Tsierkezos, A. Paulidou, I.M. Mavridis, S. Batistatou, E. Bakeas, Synthesis and Characterization of the ruthenium (II) triphenylphosphine complex *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂L] (L=2-(2'-pyridyl)quinoxaline ligand) for the catalytic hydrogenation of ketones, *Glob. J. Inorg. Chem.* 2011, 2, pp. 92-110
35. J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, A Practical and Highly Active Ruthenium-Based Catalyst that Effects the Cross Metathesis of Acrylonitrile, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 2002, 41, pp. 4035-4037
36. M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, pp. 6543-6554
37. J. Huang, H. Schanz, E. D. Stevens, Nolan S. P., Stereoelectronic Effects Characterizing Nucleophilic Carbene Ligands Bound to the Cp^{*}RuCl, *Organometallics*, 1999, 18, pp. 2370-2375
38. G. C. Vougioukalakis, Grubbs R. H., Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts, *Chem. Rev.*, 2010, 110, pp. 1746-1787
39. N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Gratzel, Very efficient visible light energy harnessing and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, pp. 1216-1220
40. O'Regan B., Gratzel M., A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 1991, 353, pp. 737-740

41. M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari, W. Warta, Solar cell efficiency tables (version 26). *Progress in Photovoltaics: Research and Application*, 2005, 13, pp. 387-392
42. Liska P., Vlachopoulos N., Nazeeruddin M. K., P. Comte, Gratzel M., *cis*-Diaquabis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) sensitizes wide band gap oxide semiconductors very efficiently over a broad spectral range in the visible, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, pp. 3686 - 3687
43. T. A. Heimer, C. A. Bignozzi, G. J. Meyer, Molecular level photovoltaics: The Electro-Optical properties of metal cyanide complexes anchored to titanium dioxide, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1993, 97, pp. 11987-11994
44. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, Conversion of light to electricity by *cis*-X2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers on nanocrystalline titanium dioxide electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 115, pp. 6382-6390
45. N. Sekar, Y. G. Vishal, Metal Complex Dyes for Dye Sensitized Solar Cells: Recent Developments, *Resonance*, 2010, 15, pp. 819-831
46. M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cervery, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Gratzel, Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, pp. 1613-1624
47. Z. S. Wang, T. Yamaguchi, H. Sugihara, H. Arakawa, Significant efficiency improvement of the black dye-sensitized solar cell through protonation of TiO₂ films, *Langmuir*, 2005, 21, pp. 4272-4276
48. (a) F. Gao, Y. Wang, D. Shi, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, pp. 1072-10728 (b) F. Gao, Y. Wang, J. Zhang, D. Shi, M. Wang, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of mesoporous titania film for a high efficiency dye-sensitized solar cell, *Chem. Comm.*, 2008, 23, pp. 2635-2637 (c) Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao, P. Wang, Dye-Sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(Hexylthio)thiophene conjugated bipyridine, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2009, 113, pp. 6290-6297
49. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, Dichlorotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) and its use as a Source Material for Some New Ruthenium(II) Complexes., *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 2, pp. 125-232

50. Q. A. Paula, A. Batista, O. Nascimento, A. J. Costa-Filfo, M. Schultz, M. Bonfadini, EPR and Electrochemistry of $[\text{NH}_4]\text{trans}[\text{RuCl}_4(\text{DMSO})(\text{L})]$ complexes (L=DMSO, py). X-Ray Molecular Structure of $[\text{pyH}][\text{RuCl}_4(\text{DMSO})(\text{py})]$, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2000, 11, pp. 530-536
51. M. H. Zaghaland, H. A. Qaseer, Complexes of 2-(2'-Pyridyl)quinoline and 3,6-Di(4'-pyridyl)-S-tetrazine, *Inorg. Chim. Acta*, 1989, 163, pp. 193-200
52. Α. Σιαμπαλή, Σύμπλοκες Ενώσεις του Ru(II) και μελέτη της βιολογικής τους δράσης ως προς τον παράγοντα ενεργοποίησης αιμοπεταλίων, *Μ.Δ.Ε., ΕΚΠΑ*, 2015
53. E. Alessio, G. Balducci, M. Calligaris, G. Costa, W. M. Attia, G. Mestroni, Synthesis, Molecular Structure, and Chemical Behavior of Hydrogen trans -Bis(dimethyl sulfoxide)tetrachlororuthenate(III) and mer-Trichlorotris(dimethylsulfoxide)ruthenium(III): The First Fully Characterized Chloride-Dimethyl Sulfoxide-Ruthenium(III) Complexes, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, pp. 609-618
54. A. F. Abdiaziz, P. J. Wiliam, cis-dichloro-bis-2-(2-pyridyl)-4-(methylcarboxy) quinoline ruthenium(II), a novel ruthenium(II) tris-chealated building precursor, *Inorg. Chem. Comm.*, 2001, 4, pp. 237-240
55. S. J. Jaswal, S. J. Rettig, B. R. James, Ruthenium(III) complexes containing dimethylsulfoxide or dimethylsulfide ligands, and a new route to trans-dichlorotetrakis(dimethylsulfoxide)ruthenium(II), *Can. J. Chem.*, 1990, 68, pp. 1808-1817
56. C. Janiak, A critical account on π-π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 2000, pp. 3885-3896
57. N. Zacharopoulos, K. Koukoulakis, E. Bakeas, A. I. Philippopoulos, A 2-(2'-pyridyl)quinoline ruthenium(II) complex as an active catalyst for the transfer hydrogenation of ketones, *Open Chem.*, 2016, 14, pp. 308-315
58. D. M. Klassen, Synthesis and Spectroscopic Characterization of Ruthenium and Osmium Complexes with Sterically Hindering Ligands. 2. Tris Complexes with 2-(2'-Pyridyl)quinoline and 2,2'-Biquinoline, *Inorg. Chem. Comm.*, 1976, 15, pp. 3166-3168
59. K. P. Balasubramanian, K. Parameswari, V. Chinnusamy, R. Prabhakaran, K. Natarajan, Synthesis, characterization, electro chemistry, catalytic and biological activities of ruthenium(III) complexes with bidentate N, O/S donor ligands, *Spectrochimica Acta*, 2006, 65, pp. 678-683
60. S. Geremia, M. Calligaris, Y. N. Kukushkin, A.V. Zinchenko, V. Yu. Kukushkin, Hydrogen bonding effects on coordinated sulfoxides and relative role of intra- and inter-molecular interactions determining the dmsο orientation in $[\text{RR}'\text{NHOH}][\text{fac-RuCl}_3(\text{dmsο})_3]$

compounds: a crystallographic and molecular mechanics study, *J. Mol, Struct*, 2000, 516, pp.49-56

