



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

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων ενώσεων του Cu(I)
με στόχο τη χρήση τους σε νανοκρυσταλλικές ηλιακές
κυψελίδες**

**ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ Σ. ΠΕΠΠΑΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2019

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων ενώσεων του Cu(I) με στόχο τη χρήση τους σε νανοκρυσταλλικές ηλιακές κυψελίδες

ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ Σ. ΠΕΠΠΑΣ

A.M.: 001507

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

A. I. Φιλιππόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

1. A. I. Φιλιππόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ
2. Β. Μαγκριώτη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ
3. Π. Φαλάρας, Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. A. I. Φιλιππόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ
2. Β. Μαγκριώτη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ
3. Π. Φαλάρας, Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος
4. Χ. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ
5. Α. Δανόπουλος, Καθηγητής ΕΚΠΑ
6. Π. Κυρίτσης, Καθηγητής ΕΚΠΑ
7. Π. Παρασκευοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 16/10/2019

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμ. Χημείας, ΕΚΠΑ, υπό την επίβλεψη του Επ. Καθ. Α. Ι. Φιλιππόπουλου. Πραγματεύεται το σχεδιασμό νέων οργανικών υποκαταστατών της οικογένειας των 2-(2'-πυριδιλο)-κινολινών και τη χρήση τους για την παρασκευή νέων ομοληπτικών συμπλοκών του Cu(I). Οι συνθέσεις έλαβαν χώρα υπό αδρανείς συνθήκες (τεχνικές τύπου Schlenk) για την προστασία του μεταλλικού κέντρου από την οξειδωση. Η αντίδραση σύνθεσης βασίζεται στην αντικατάσταση των συμπλεγμένων MeCN στο αρχικό αντιδραστήριο $[Cu(NCMe)_4](PF_6)$ από τον εκάστοτε οργανικό υποκαταστάτη. Τα ομοληπτικά σύμπλοκα απομονώθηκαν σε υψηλές αποδόσεις και χαρακτηρίστηκαν πλήρως με φασματοσκοπικές τεχνικές και κρυσταλλογραφία ακτίνων-X, όπου αυτό ήταν δυνατό.

Παράλληλα, συντέθηκαν και ετεροληπτικές ενώσεις του μονοσθενούς χαλκού με δύο διαφορετικούς διιμινικούς υποκαταστάτες. Ο ένας υποκαταστάτης έφερε εστεροποιημένη καρβοξυλική ομάδα, ενώ μια διαφορετική α-διιμίνη χρησιμοποιήθηκε ως βοηθητικός υποκαταστάτης. Στόχος ήταν η δημιουργία ενός πρωτοκόλλου σύνθεσης ετεροληπτικών ενώσεων με σκοπο τη μελλοντική αξιοποίησή τους σε DSSCs. Οι ετεροληπτικές ενώσεις, απομονώθηκαν σε ικανοποιητικές αποδόσεις και ήταν αναλυτικά καθαρές χωρίς τη χρήση δύσκολων και χρονοβόρων τεχνικών διαχωρισμού.

Οι ομοληπτικές ενώσεις που συντέθηκαν, μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα της ευαισθητοποίησης υμενίων τιτανίας. Οι ενώσεις που έφεραν ως χαρακτηριστική ομάδα το καρβοξυλικό οξύ ευαισθητοποίησαν επιτυχώς το TiO_2 . Αυτό επιβεβαιώθηκε μετά από μετρήσεις FT-IR και σκέδασης UV/Vis σε στερεά φάση των έγχρωμων υμενίων. Ενδεικτικά μελετήθηκαν και τα φωτοηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου **(1)**, το οποίο παρουσίασε απόδοση $\eta_{(1)} = 1.20 \%$. Η απόδοση του **(1)** ήταν υψηλότερη από την πρότυπη ένωση **(13)** που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο σύγκριση ($\eta_{(13)} = 1.05 \%$).

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Σχεδιασμός Οργανικών Υποκαταστατών και Σύνθεση Συμπλοκών του Cu(I), Φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Σχεδιασμός οργανικών υποκαταστατών, σύνθεση συμπλοκών, ομοληπτικά σύμπλοκα Cu(I), ετεροληπτικά σύμπλοκα Cu(I), ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες

ABSTRACT

This PhD thesis has taken place in the laboratory of Inorganic Chemistry in the Dept. of Chemistry, NKUA, under the supervision of Ass. Prof. A. I. Philippopoulos. The thesis is dealing with the design of new organic ligands based on the category of 2-(2'-pyridyl)-quinolines and subsequently the synthesis of new homoleptic Cu(I) complexes. The synthesis of the complexes took place under inert conditions (Schlenk techniques) to protect the metal center from oxidation. The reaction is based on the replacement of the coordinated MeCN from the starting material $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{PF}_6)$ by two moles of each organic ligand. The homoleptic compounds were isolated in high yields and fully characterized by spectroscopic techniques and X-ray crystallography, when this was possible.

Also, heteroleptic complexes of the monovalent copper with two different diimine ligands were prepared. One ligand was modified to carry an ester group, while another a-diimine molecule was used as ancillary ligand. The aim of the preparation of these complexes was to develop a protocol for their synthesis. This protocol can be further applied to new heteroleptic compounds with ligands which bear carboxylic acid moieties, so as to be used as dyes in DSSC. The heteroleptic complexes were isolated in satisfactory yields and were analytically pure without the use of difficult and time-consuming separation techniques.

The homoleptic compounds were studied for their ability to chemisorb in the surface of titania. The complexes with carboxylic acid groups in their periphery were able to sensitize TiO_2 . This was further proved by FT-IR absorption and UV/Vis reflectance techniques. Compound's (**1**) photoelectrochemical characteristics were studied and it showed satisfactory energy conversion, $\eta_{(1)} = 1.20 \%$, which was relatively higher than the standard (**13**) used for comparison ($\eta_{(13)} = 1.05 \%$).

SUBJECT AREA: Design of new organic ligands and synthesis of Cu(I) complexes, Sensitized Solar Cells

KEYWORDS: Ligand design, synthesis of complexes, homoleptic Cu(I) complexes, heteroleptic Cu(I) complexes, dye sensitized solar cells.

Στους γονείς μου

Στον αδερφό μου

Στη Βανέσσα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, Επ. Καθ. Αθανάσιο Φιλιππίδου, για όσα μου έμαθε στα επτά χρόνια της συνεργασίας μας, καθώς και για την υπομονή, την επιμονή, τις συμβουλές και την αμέριστη συμπαράστασή του σε κάθε δυσκολία.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής και συγκεκριμένα την Αν. Καθ. Β. Μαγκριώτη και τον Ερευνητή Α΄ Π. Φαλάρα. Ειδικότερα, με την κυρία Μαγκριώτη αναπτύξαμε μια άριστη συνεργασία και ως εκ τούτου με βοήθησε πρόθυμα, τόσο σε θέματα οργανικής σύνθεσης, όσο και σε πιο πρακτικά ζητήματα, όπως η παραχώρηση προσωπικού της χρόνου στη λειτουργία του NMR. Όσον αφορά στον κ. Φαλάρα, διατηρήσαμε την ήδη υπάρχουσα συνεργασία μας και δεν θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες μου για τη βοήθειά του στον τομέα των ηλιακών κυψελίδων και φυσικά για τις μετρήσεις που έλαβαν χώρα στον εργαστηριακό του χώρο (INN, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος). Επίσης, να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής για τον χρόνο τους και τις πολύτιμες διορθώσεις στο κείμενό μου, οι οποίες με βοήθησαν να βελτιώσω την τελική μορφή της Δ.Δ. μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, επίσης, τον Καθ. Α. C. Filippou από το R. F. W. Universität Bonn για την ευκαιρία που μου έδωσε κατά τη διάρκεια του Μ.Δ.Ε να παρευρεθώ στο εργαστήριό του και να πάρω πολλές και χρήσιμες πειραματικές και θεωρητικές γνώσεις, οι οποίες με ακολούθησαν καθ' όλη τη διάρκεια της Δ.Δ μου. Παράλληλα, από το ίδιο εργαστήριο λήφθηκαν και όλες οι μετρήσεις στοιχειακών αναλύσεων και κάποια από τα φάσματα NMR. Για το λόγο αυτό, τον ευχαριστώ διπλά. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. G. Schnakenburg και την κα. C. Rödde για τις μετρήσεις κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ.

Επιπρόσθετα, δεν θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες μου στους Υπ. Διδάκτορες Ν. Ζαχαρόπουλο και Α. Καλαμπαλίδη για το όμορφο κλίμα που είχαμε όλα τα πέντε χρόνια της συνεργασίας μας. Η κατανόηση, η συνεννόηση μας εντός του εργαστηριακού χώρου, αλλά κυρίως η φιλία μας εκτός από αυτόν βοήθησε στην ομαλότερη αντιμετώπιση των πειραματικών δυσκολιών και την καλύτερη διεκπεραίωση αυτών. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τους συναδέλφους Υπ. Διδάκτορες και Μεταπτυχιακούς φοιτητές του τομέα Ανόργανης και του τομέα Οργανικής Χημείας για τις ώρες συζητήσεων, αλλά και τις στιγμές απαραίτητης χαλάρωσης κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών ημερών.

Φυσικά, από αυτή τη σελίδα δεν θα μπορούσαν να λείπουν οι γονείς μου και ο αδερφός μου, οι οποίοι με στήριξαν όλα τα δέκα χρόνια των σπουδών μου και άκουγαν όλους τους προβληματισμούς, ακόμη και τους επιστημονικούς.

Πάνω από όλους, όμως, ένα μεγάλο ευχαριστώ αξίζει η σύντροφός μου Βανέσσα. Με στήριξε ψυχολογικά σε κάθε δύσκολη στιγμή, με στήριξε πειραματικά και θεωρητικά σε κάθε αποτυχία και με βοήθησε να ολοκληρώσω στην κατάλληλη στιγμή τη Δ.Δ. με τις μετρήσεις NMR. Ήταν δίπλα μου σε κάθε χαρά και σε κάθε επιτυχία, σαν να ήταν δική της. Ένα απλό ευχαριστώ είναι λίγο...

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω το ΕΛΙΔΕΚ και τη ΓΓΕΤ για την υποτροφία που μου παραχώρησαν μέσω της 1^{ης} προκήρυξης Υποτροφιών ΕΛΙΔΕΚ για Υποψ. Διδάκτορες, Κωδικός: 2055/ 14475, Χρηματοδότηση ΓΓΕΤ/ΕΛΙΔΕΚ με τίτλο έργου: «Σύνθεση και χαρακτηρισμός σύμπλοκων ενώσεων του Cu (I) με στόχο τη χρήση τους σε νανοκρυσταλλικές ηλιακές κυψελίδες», Υπ. Έργου: Επ. Καθ. Α. Ι. Φιλιππίδου.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	25
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	27
1.1 Η χημεία του Cu(I), d^{10}	27
1.2 Χημεία συμπλόκων Cu(I).....	30
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ	33
2.1 Γενικά	33
2.2 Μηχανισμός λειτουργίας.....	35
2.3 Ηλεκτρόδιο ανόδου	37
2.4 Οξειδοαναγωγικό Σύστημα.....	39
2.5 Μόρια ευαισθητοποιητές (χρωστικές).....	40
2.5.1 Βελτιστοποιήσεις στις Χρωστικές	43
2.5.2 Συμπλοκα Ru(II).....	47
2.5.3 Συμπλοκα του Zn(II).....	50
2.5.4 Συμπλοκα του Os(II), Fe(II).....	51
2.5.5 Συμπλοκα του Pt(II).....	52
2.5.6 Σύμπλοκα του Cu(I)	53
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΤΟΥ Cu(I)	55
3.1 Σύγκριση χρωστικών Cu(I)–Ru(II)	55
3.2 Οι πρώτες χρωστικές του Cu(I)	57
3.3 Ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I)	58
3.4 Ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I).....	62
3.4.1 Ετεροληπτικά σύμπλοκα που παράγονται « <i>In situ</i> ».....	64
3.4.2 Απομονώσιμα ετεροληπτικά σύμπλοκα	67
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΚΟΠΟΣ	71
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	73

5.1	Αντιδραστήρια	73
5.2	Όργανα και σκεύη	74
5.3	Σύνθεση οργανικών υποκαταστατών	76
5.3.1	Γενική πορεία σύνθεσης των οργανικών υποκαταστατών L ₁ –L ₈ :	76
5.3.2	Γενική πορεία σύνθεσης των οργανικών υποκαταστατών L ₉ –L ₁₂ :	80
5.4	Ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I)	82
5.4.1	Σύνθεση του [Cu(L ₁) ₂](PF ₆) · 0.9DMSO (1):	82
5.4.2	Γενική πορεία σύνθεσης των ενώσεων (2)–(8):	83
5.4.3	Γενική πορεία σύνθεσης των ενώσεων (9)–(12):	87
5.4.4	Σύνθεση του [Cu(dmdcbpy) ₂](PF ₆) · 3DMSO (13):	89
5.4.5	Σύνθεση του [Cu(L ^{Ph}) ₂](PF ₆) (14):	90
5.5	Ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I)	90
5.5.1	Σύνθεση του [Cu(^{Me} DAB ^{dipp})(NCMe) ₂](PF ₆) (15)	90
5.5.2	Σύνθεση του [Cu(DAB ^{dipp})(L ^{COOMe})](PF ₆) (16)	91
5.5.3	Σύνθεση του [Cu(^{Me} DAB ^{dipp})(L ^{COOMe})](PF ₆) (17)	92
5.5.4	Σύνθεση του [Cu(L ^{COOMe})(L ^{Ph})](PF ₆) (18)	93
5.5.5	Σύνθεση του [Cu(L ₉)(L ^{Ph})](PF ₆)(19)	94
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	97
6.1	Συνθέσεις υποκαταστατών	97
6.1.1	Φάσματα υπερύθρου (FT–IR)	102
6.1.2	Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)	105
6.1.3	Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ	112
6.2	Σύνθεση ομοληπτικών συμπλόκων	115
6.2.1	Φάσματα υπερύθρου (FT–IR)	119
6.2.2	Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)	122
6.2.3	Φάσματα απορρόφησης ορατού–υπεριώδους	143
6.2.4	Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας	151

6.2.5	Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ.....	153
6.3	Ετεροληπτικά σύμπλοκα (15)–(17)	165
6.3.1	Φασματοσκοπία υπερύθρου	168
6.3.2	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.....	170
6.3.3	Φάσματα απορρόφησης ορατού–υπεριώδους.....	175
6.3.4	Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.....	177
6.4	Ετεροληπτικά Συμπλοκα (18) και (19).....	181
6.4.1	Φασματοσκοπία υπερύθρου	182
6.4.2	Φασματοσκοπία NMR.....	183
6.4.3	Φάσματα απορρόφησης ορατού–υπεριώδους.....	186
6.4.4	Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.....	187
7.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ.....	191
7.1	Τεχνικά χαρακτηριστικά.....	191
7.2	Μετρήσεις συμπλόκων	192
7.3	Μελέτη νέων χρωστικών του Cu(I)	198
7.3.1	Φάσματα υπερύθρου	200
7.3.2	Φάσματα UV/Vis σε στερεά φάση	203
8.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	207
9.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	209
10.	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	210
11.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	211
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....	229
12.	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	249

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Ημιαντιδράσεις αναγωγής Cu(I) και Cu(II) και αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής του Cu(I)	28
Σχήμα 2: Χαρακτηριστικές αντιδράσεις του Cu(I) με οξειδοαναγωγικό ενδιαφέρον	28
Σχήμα 3: Οι εμπορικά διαθέσιμες χρωστικές N3 και N719 (TBA= τετραβουτυλαμμώνιο)	42
Σχήμα 4: Χρωστική πορφυρίνης που μελετήθηκε από τους Clifford et al. ⁴⁴	45
Σχήμα 5: Η χρωστική N845 ⁴⁵	45
Σχήμα 6: Εμπορικά διαθέσιμη αμφιφιλική χρωστική Z907 με υδρόφοβες ομάδες στον υποκαταστάτη της διπυριδίνης	46
Σχήμα 7: Η παγχρωματική χρωστική "black dye"	47
Σχήμα 8: Χρωστικές του Ru(II)	48
Σχήμα 9: Οι χρωστικές C101, C106, C104	49
Σχήμα 10: Οι υψηλού συζυγίας ενώσεις του Ru(II) CYC-B11 και C107	49
Σχήμα 11: Τα σύμπλοκα N945, IJ1 και η πρώτη "thiocyanate-free" χρωστική FR1	50
Σχήμα 12: Χαρακτηριστικά παραδείγματα χρωστικών του δισθενούς ψευδαργύρου	51
Σχήμα 13: Χρωστικές του Os(II) που παρομοιάζουν εκείνες του Ru(II)	52
Σχήμα 14: Χρωστικές με μεταλλικό κέντρο Pt(II)	52
Σχήμα 15: Νέες οργανομεταλλικές με μεταλλικό κέντρο Pt(II)	53
Σχήμα 16: Ενδεικτικές χρωστικές του μονοσθενή χαλκού	53
Σχήμα 17: Οι πρώτες χρωστικές του Cu(I)	58
Σχήμα 18: Χαρακτηριστικά ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) ως ευαισθητοποιητές σε DSSC	59
Σχήμα 19: Εκτεταμένης συζυγίας χρωστική του Cu(I) που μελετήθηκε απο την ομάδα του Melchiorre	60
Σχήμα 20: Ομοληπτικό σύμπλοκο του Cu(I) που έδρασε ως φωτοευαισθητοποιητής και ως φωτοκαταλύτης	60
Σχήμα 21: Χρωστική του Cu(I) με ομάδες θειοφαινίου.....	61

Σχήμα 22: Σύμπλοκο του Cu(I) με υποκαταστάτη της οικογένειας των δικινολινών	61
Σχήμα 23: Ομοληπτικά σύμπλοκα με πυριδυλο–κινολίνες ⁸⁵	62
Σχήμα 24: Σχηματική αναπαράσταση <i>in situ</i> σύνθεσης ετεροληπτικού συμπλόκου με το μοντέλο «surfaces–as–ligands» ^{24, 95}	65
Σχήμα 25: Σύμπλοκα του Cu(I) με διάφορες ομάδες παρεμπόδισης και πρόσδεσης	65
Σχήμα 26: Υποκαταστάτες δενδριμερή μεταφοράς οπών.....	66
Σχήμα 27: Σύμπλοκο του Cu(I) με πρώτης γενιάς δενδριμερή μεταφοράς οπών	66
Σχήμα 28: Απομονωμένα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες.....	68
Σχήμα 29: Ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με εφαρμογή σε DSSCs	69
Σχήμα 30: Χημικός τύπος των υποκατατών L ₁ –L ₁₂	71
Σχήμα 31: Χημικός τύπος των συμπλόκων (1)–(12).....	72
Σχήμα 32: Ετεροληπτικά σύμπλοκα (16)–(19).....	72
Σχήμα 33: Οι θέσεις στις οποίες σχεδιάστηκε προσθήκη παρεμποδιστικής ομάδας	97
Σχήμα 34: Μηχανισμός της αντίδρασης Pfitzinger	98
Σχήμα 35: Αντιδράσεις σύνθεσης των 6–υποκατεστημένων–2–ακετυλο–πυριδινών	99
Σχήμα 36: Αντιδράσεις σύνθεσης των 7–υποκατεστημένων ισατινών	100
Σχήμα 37: Αντίδραση σύνθεσης των οργανικών υποκαταστατών L ₁ –L ₈	100
Σχήμα 38: Αντίδραση εστεροποίησης των L ₁ –L ₄ προς τους L ₉ –L ₁₂	101
Σχήμα 39: Αρίθμηση των ατόμων άνθρακα και υδρογόνου για τους υποκαταστάτες L ₁ –L ₁₂ (L ₁ –L ₈ , R= H και L ₉ –L ₁₂ , R= Me)	106
Σχήμα 40: Φάσματα ¹ H–NMR και ¹³ C–NMR των L ₁ –L ₃ σε DMSO–d ₆	107
Σχήμα 41: Φάσματα ¹ H–NMR των L ₄ –L ₆ και ¹³ C–NMR των L ₄ , L ₅ σε DMSO–d ₆	108
Σχήμα 42: Φάσματα ¹ H–NMR των L ₇ , L ₈ και ¹³ C–NMR των L ₆ –L ₈ σε DMSO–d ₆	109
Σχήμα 43: Φάσματα ¹ H–NMR και ¹³ C–NMR των L ₉ –L ₁₀ σε CDCl ₃	111
Σχήμα 44: Φάσματα ¹ H–NMR και ¹³ C–NMR των L ₁₁ –L ₁₂ σε CDCl ₃	112
Σχήμα 45: Η μοριακή δομή για τις ενώσεις L ^{COOH} , L ₁ , L ₂	113
Σχήμα 46: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην κυψελίδα του L ₁	114

Σχήμα 47: Αρίθμηση των ατόμων άνθρακα και υδρογόνου για τα ομοληπτικά σύμπλοκα (1)–(12) (για (1)–(8), R= H και για (9)–(12), R= Me)	123
Σχήμα 48: Φάσμα ^1H -NMR του (1) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	123
Σχήμα 49: Φάσματα ^1H - ^1H COSY, HSQC και HMBC του (1) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	124
Σχήμα 50: Μετρήσεις σταθερότητας σε διάλυμα $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ για την ένωση (1).....	125
Σχήμα 51: Φάσμα ^{13}C -NMR του (1) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	125
Σχήμα 52: Φάσμα ^1H -NMR του (2)	126
Σχήμα 53: Φάσμα ^1H -NMR, ^{13}C -NMR και ^1H - ^1H COSY του (3) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	127
Σχήμα 54: Φάσματα ^1H -NMR και ^1H - ^1H COSY της ένωσης (4) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	128
Σχήμα 55: Φάσμα ^1H -NMR για το ομοληπτικό σύμπλοκο (5) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	129
Σχήμα 56: Φάσμα ^1H - ^1H COSY για το (5) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	129
Σχήμα 57: Φάσματα HSQC και HMBC για την ένωση (5) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	130
Σχήμα 58: Φάσμα ^{13}C -NMR της ομοληπτικής ένωσης (5) σε διάλυμα $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	130
Σχήμα 59: Φάσμα ^1H -NMR του (6) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	131
Σχήμα 60: Φάσματα 2D (COSY και HSCQ) για την ένωση (6) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	131
Σχήμα 61: Φάσμα ^{13}C -NMR της ένωσης (6) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	132
Σχήμα 62: Φάσματα ^1H -NMR και ^1H - ^1H COSY για το ομοληπτικό σύμπλοκο (7) σε διαλύτη $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	133
Σχήμα 63: Φάσμα ^1H -NMR του (8) σε διαλύτη $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	134
Σχήμα 64: ^1H - ^1H COSY του (8) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	134
Σχήμα 65: Φάσμα ^{13}C -NMR του (8) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	135
Σχήμα 66: Δυό διαστάσεων πειράματα συσχέτισης ^1H - ^{13}C για την ένωση (8) σε διαλύτη $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	135
Σχήμα 67: Φάσμα ^1H -NMR του (9) σε CDCl_3	136
Σχήμα 68: Φάσματα ^1H - ^1H COSY, HSQC και HMBC της ένωσης (9) σε CDCl_3 . Στο ένθετο απεικονίζεται η αλειφατική περιοχή του HMBC	136
Σχήμα 69: Φάσμα ^{13}C -NMR του (9) σε CDCl_3	137
Σχήμα 70: Φάσμα ^1H -NMR του (10) σε CDCl_3	138

Σχήμα 71: Φάσματα ^1H - ^1H COSY, HSQC και HMBC της ένωσης (10) σε CDCl_3 . Στο ένθετο απεικονίζεται η αλειφατική περιοχή του HSQC	138
Σχήμα 72: Φάσμα ^{13}C -NMR του (10) σε CDCl_3	139
Σχήμα 73: Φάσμα ^1H -NMR του (11) σε CDCl_3	139
Σχήμα 74: Πειράματα ^1H - ^1H COSY, HSQC και HMBC της ένωσης (11) σε CDCl_3	140
Σχήμα 75: Φάσμα ^{13}C -NMR του (11) σε CDCl_3	140
Σχήμα 76: Φάσμα ^1H -NMR του (12) σε CDCl_3	141
Σχήμα 77: Φάσμα ^{13}C -NMR του (12) σε CDCl_3	141
Σχήμα 78: Φάσματα ^1H - ^1H COSY, HSQC της ένωσης (12) σε CDCl_3	142
Σχήμα 79: Αρίθμηση ατόμων άνθρακα και υδρογόνου για την ένωση (14)	142
Σχήμα 80: Φάσματα ^1H και ^{13}C -NMR του συμπλόκου (14) σε CD_3CN	143
Σχήμα 81: Φάσματα απορρόφησης UV/Vis για τα σύμπλοκα (1), (2) και (3) σε ακετόνη	144
Σχήμα 82: Φάσματα απορρόφησης των ομοληπτικών ενώσεων (4), (5), (7) και (8) σε διαλύτη ακετόνη.....	146
Σχήμα 83: Φάσματα απορρόφησης των των ενώσεων (9)–(12) σε CHCl_3	149
Σχήμα 84: Φάσμα απορρόφησης του (14) σε ακετόνη	151
Σχήμα 85: Κυκλικά βολταμογραφήματα των ενώσεων (1)–(8) ως προς Fc. C= 3mM σε Me_2CO , 0.1M TBAPF ₆ , ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, WE= Glassy Carbon (d=XX)..	152
Σχήμα 86: Μοριακές δομές των κατιόντων $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2]^+$, (1), (3), (5). Τα αντισταθμιστικά ανιόντα (PF_6^-) και οι συγκρυσταλλωμένοι διαλύτες παραλείπονται χάριν ευκολίας.....	155
Σχήμα 87: Μοριακή δομή για τα ομοληπτικά σύμπλοκα (9) και (12). Τα αντισταθμιστικά ανιόντα (PF_6^-) και οι συγκρυσταλλωμένοι διαλύτες παραλείπονται χάριν ευκολίας.....	155
Σχήμα 88: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην κυψελίδα του $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)\cdot\text{DMSO}$	156
Σχήμα 89: (α) Στρέβλωση επιπέδων των υποκαταστατών του (3). (β) Διαμοριακές π–π αλληλεπιδράσεις στην κυψελίδα του (3). (γ) Ενδομοριακή π–π αλληλεπίδραση στο (5). (δ) Διαμοριακές π–π αλληλεπιδράσεις στην κυψελίδα του (5). (ε) Ενδομοριακή π–π αλληλεπίδραση στο (12).....	160

Σχήμα 90: Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των ετεροληπτικών ενώσεων (15)–(17).....	166
Σχήμα 91: Αντιδράσεις που έλαβαν χώρα κατά τη σύνθεση των (15)–(17).....	166
Σχήμα 92: ^1H -NMR και ^{13}C -NMR της ένωσης (15).....	171
Σχήμα 93: ^1H -NMR του ετεροληπτικού συμπλόκου (16) σε CDCl_3	172
Σχήμα 94: Μελέτη σταθερότητας για το σύμπλοκο (16) σε CDCl_3 : (A) αμέσως μετά τη διάλυση, (B) μετά απο 24h.....	172
Σχήμα 95: Φάσματα 2D-NMR για την ένωση (16) σε CDCl_3 : ^1H - ^1H COSY, HSQC, HMBC.....	173
Σχήμα 96: ^{13}C -NMR του (16) σε CDCl_3	173
Σχήμα 97: Φάσμα ^1H -NMR του (17) σε CDCl_3	174
Σχήμα 98: Φάσματα ^1H - ^1H COSY, HSQC, HMBC του (17) σε CDCl_3	174
Σχήμα 99: ^{13}C -NMR του συμπλόκου (17) σε CDCl_3	175
Σχήμα 100: Φάσματα ορατού των ετεροληπτικών συμπλόκων (15)–(17) σε διαλύτη CHCl_3 . Τα φάσματα των δημοσιευμένων $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ και $[\text{Cu}(\text{DAB}^{\text{dipp}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)$ παρατίθενται για συγκριτικούς λόγους.....	176
Σχήμα 101: Κρυσταλλική δομή των κατιόντων (15) και (16). Τα αντισταθμιστικά ανιόντα (PF_6^-) και οι συγκρυσταλλωμένοι διαλύτες παραλείπονται χάριν ευκολίας.....	178
Σχήμα 102: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα του (15): (α) π–π αλληλεπιδράσεις, (β) μη κλασσικοί δεσμοί υδρογόνου.....	179
Σχήμα 103: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα του (16).....	179
Σχήμα 104: Αρίθμηση ατόμων άνθρακα και υδρογόνων των υποκαταστατών L^{COOMe} , L_9 και L^{Ph}	183
Σχήμα 105: Φάσμα ^1H -NMR της ένωσης (18) σε CD_3CN	183
Σχήμα 106: ^1H -NMR του συμπλόκου (19) σε CD_3CN	184
Σχήμα 107: (α) Μελέτη σταθερότητας σε διάλυμα CD_3CN για την ένωση (19) για 1, 2 και 7 ημέρες. (β) ^1H - ^1H COSY του (19) σε CD_3CN	185
Σχήμα 108: ^{13}C -NMR του (19) σε CD_3CN	185
Σχήμα 109: Πειράματα HSQC και HMBC για το (19) σε CD_3CN	186

Σχήμα 110: Φάσματα απορρόφησης των ετεροληπτικών ενώσεων (18) και (19) σε ακετόνη.....	187
Σχήμα 111: Κρυσταλλική δομή του κατιόντος (18). Το αντισταθμιστικό ανιόν (PF_6^-) δεν συμπεριλαμβάνεται χάριν ευκολίας	188
Σχήμα 112: (α) Ενδομοριακή και (β) διαμοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου π-π στην κρυσταλλική δομή του (18).....	189
Σχήμα 113: Καμπύλες J-V για τα υμένια της εικόνας 4	193
Σχήμα 114: (α) Φάσμα απορρόφησης των ευαισθητοποιημένων υμενίων εικ.4Α και 4Β. (β) Καμπύλη J-V για τις (1) και (13) – με διακεκομμένες το ρεύμα σκότους.....	193
Σχήμα 115: Φάσμα micro-Raman της χρωστικής (1) σε υμένιο και σε σκόνη.....	196
Σχήμα 116: Βολταμογράφημα και φάσμα απορρόφησης του υμενίου TiO_2 -(1)	197
Σχήμα 117: Φάσματα FT-IR της ευαισθητοποιημένης τιτανίας με τις χρωστικές (1) και (3). Ως ένθετο παρατίθενται τα γραφήματα της δεύτερης παραγωγού του κάθε φάσματος.....	201
Σχήμα 118: Φάσματα FT-IR της ευαισθητοποιημένης τιτανίας με τις χρωστικές (4) και (5). Ως ένθετο παρατίθενται τα γραφήματα της δεύτερης παραγωγού του κάθε φάσματος.....	202
Σχήμα 119: Φάσματα FT-IR της ευαισθητοποιημένης τιτανίας με τις χρωστικές (7) και (8). Ως ένθετο παρατίθενται τα γραφήματα της δεύτερης παραγωγού του κάθε φάσματος.....	203
Σχήμα 120: Φάσματα απορρόφησης των ευαισθητοποιημένων νανοσωματιδίων TiO_2 με τα σύμπλοκα/χρωστικές (1)-(5).....	204
Σχήμα 121: Φάσματα απορρόφησης των ευαισθητοποιημένων νανοσωματιδίων TiO_2 με τα σύμπλοκα/χρωστικές (7) και (8)	206
Σχήμα 122: FT-IR των L_1 (πάνω) και L_2 (κάτω)	211
Σχήμα 123: FT-IR των L_3 (πάνω) και L_4 (κάτω)	212
Σχήμα 124: FT-IR των L_5 (πάνω) και L_6 (κάτω)	213
Σχήμα 125: FT-IR των L_7 (πάνω) και L_8 (κάτω)	214
Σχήμα 126: FT-IR των L_9 (πάνω) και L_{10} (κάτω)	215
Σχήμα 127: FT-IR των L_{11} (πάνω) και L_{12} (κάτω).....	216

Σχήμα 128: Πειράματα 2D για τον L ₁ (500MHz)	217
Σχήμα 129: Πειράματα 2D για τον L ₉ (500MHz)	217
Σχήμα 130: FT-IR των (1) (πάνω) και (2) (κάτω)	218
Σχήμα 131: FT-IR των (3) (πάνω) και (4) (κάτω)	219
Σχήμα 132: FT-IR των (5) (πάνω) και (6) (κάτω)	220
Σχήμα 133: FT-IR των (7) (πάνω) και (8) (κάτω)	221
Σχήμα 134: FT-IR των (9) (πάνω) και (10) (κάτω)	222
Σχήμα 135: FT-IR των (11) (πάνω) και (12) (κάτω)	223
Σχήμα 136: FT-IR των (14) (πάνω) και (15) (κάτω)	224
Σχήμα 137: FT-IR των (16) (πάνω) και (17) (κάτω)	225
Σχήμα 138: FT-IR των (18) (πάνω) και (19) (κάτω)	226
Σχήμα 139: Κυκλικά βολταμογραφήματα των (1), (3), (4) και (5) σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης Acetone, 3mM, TBAPF ₆ 0.1 M.	227
Σχήμα 140: Μίγμα της αντίδρασης σύνθεσης του (16) όπου υπάρχει 15 % παραπροϊόν (CDCl ₃)	228
Σχήμα 141: Μέρος του ¹ H-NMR του (17), όπου φαίνεται η περιοχή της μεθόξυ ομάδας. (a) μίγμα της αντίδρασης, (b) μετά απο ανακρυστάλλωση απο βενζόλιο/πεντάνιο. Σε δ= 4.20 ppm συντονίζεται το -OMe του παραπροϊόντος (CDCl ₃).....	228

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

- Εικόνα 1: Λειτουργία DSSC. «D» = χρωστική, «V» = τάση ως προς ηλεκτρόδιο καλομέλανος, «k» = σταθερές ταχύτητας των αντίστοιχων διεργασιών. Τα βέλη δείχνουν τις διαδικασίες που συμβαίνουν κατά την λειτουργία και τους μηχανισμούς απωλειών. k_1 = έγχυση ηλεκτρονίου, k_2 = αναγωγή χρωστικής, k_3 = μεταφορά ηλεκτρονίων στο αγώγιμο γυάλινο ηλεκτρόδιο, k_4 = συλλογή φορτίου στο ηλεκτρόδιο Pt, k_5 = αναγωγή οξειδοαναγωγικού ζεύγους από τον ημιαγωγό, k_6 = αναγωγή της χρωστικής από τον ημιαγωγό, k_7 = θερμική αποδιέργωση της χρωστικής.²³36
- Εικόνα 2: Ανάπτυξη των πιθανών ευαισθητοποιημένων ηλεκτροδίων για DSSC. (Α) μονοστιβάδα μορίων χρωστικής ενωμένα σε επίπεδο ηλεκτρόδιο. (Β) Παχιά στιβάδα μορίων χρωστικής ενωμένα με επίπεδο ηλεκτρόδιο (Γ) Μονοστιβάδα μορίων χρωστικής χημικά προσροφημένες σε ένα μεσοπορώδες, με μεγάλη επιφάνεια, νανοκρυσταλλικό ηλεκτρόδιο. (Δ) SEM εικόνα ενός μεσοσκοπικού ηλεκτροδίου TiO_2 από τους Grätzel et al.²⁵38
- Εικόνα 3: Ο κύκλος της ευαισθητοποίησης²⁵43
- Εικόνα 4: Διεγερμένες καταστάσεις σε ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με φαιναθρολινές..... 147
- Εικόνα 5: Διαλύματα και ευαισθητοποιημένα υμένα για τα σύμπλοκα $[Cu(L^{COOH})_2](PF_6)$ – (Α), (1) – (Β), $[Cu(L^{COOMe})_2](PF_6)$ – (Γ), (9) – (Δ), (17) – (Ε), (18) – (ΣΤ)..... 193
- Εικόνα 6: Ενεργειακό διάγραμμα του υμενίου TiO_2 ευαισθητοποιημένο με τη χρωστική-σύμπλοκο (1)..... 198

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Τεχνολογίες ηλιακών κυψελών	33
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικές δονήσεις στο υπέρυθρο των L ₁ –L ₈	104
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικές δονήσεις στο υπέρυθρο των L ₉ –L ₁₂	105
Πίνακας 4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα L ^{COOH} , L ₁ , L ₂	114
Πίνακας 5: Χαρακτηριστικές δονήσεις στο υπέρυθρο των ενώσεων (1)–(8).....	121
Πίνακας 6: Χαρακτηριστικές δονήσεις στο υπέρυθρο των ομοληπτικών (9)–(12)	122
Πίνακας 7: Δεδομένα των φασμάτων απορρόφησης UV/Vis. Για τις ενώσεις (1)–(9) διαλύτης είναι Me ₂ CO και για τις (10)–(12) διαλύτης είναι CHCl ₃	150
Πίνακας 8: Δεδομένα κυκλικής βολταμομετρίας για τα σύμπλοκα (1)–(8) ως προς Fc, σε διαλύτη Me ₂ CO. C= 3mM σε Me ₂ CO, 0.1M TBAPF ₆ , ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s...	153
Πίνακας 9: Επιλεγμένες γωνίες/ μήκη δεσμών για τις ενώσεις [Cu(L ^{COOH}) ₂], (1), (3), (5), (9) και (14).....	157
Πίνακας 10: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ομοληπτικών συμπλόκων [Cu(L ^{COOH}) ₂](PF ₆), (1), (3), (5), (9), (14).....	163
Πίνακας 11: Χαρακτηριστικές δονήσεις διαφορών δεσμών στο υπέρυθρο για τις ετεροληπτικές ενώσεις (15)–(17) και [Cu(L ^{COOMe}) ₂](PF ₆)	169
Πίνακας 12: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για τις ετεροληπτικές ενώσεις (15) και (16). Οι δημοσιευμένες ενώσεις [Cu(DAB ^{dipp})(MeCN) ₂](PF ₆) και [Cu(L ^{COOMe}) ₂](PF ₆) παρατίθενται για συγκριτικούς λόγους.....	180
Πίνακας 13: Χαρακτηριστικές δονήσεις στο υπέρυθρο των ενώσεων (14), (18), (19). Τα ομοληπτικά σύμπλοκα των εστέρων (9) και [Cu(LCOOMe) ₂] παρατίθενται για λόγους σύγκρισης.....	182
Πίνακας 14: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για το ετεροληπτικό (18).....	188
Πίνακας 15: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση (19).....	189
Πίνακας 16: Φωτοηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά για τις ενώσεις [Cu(L ^{COOH}) ₂](PF ₆), (1), [Cu(L ^{COOMe}) ₂](PF ₆), (9), (17), (18), όπως εξάχθηκαν από τις χαρακτηριστικές καμπύλες J–V. Τα (a)–(d) αφορούν υμένα (Film) με διαφορετική αρχιτεκτονική του ημιαγωγίμου υλικού της ανόδου.	194

Πίνακας 17: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.....	209
Πίνακας 18: Μήκη δεσμών για τον L^{COOH}	229
Πίνακας 19: Γωνίες δεσμών του L^{COOH}	229
Πίνακας 20: Μήκη δεσμών για τον L_1	229
Πίνακας 21: Γωνίες δεσμών του L_1	229
Πίνακας 22: Μήκη δεσμών για τον L_2	230
Πίνακας 23: Γωνίες δεσμών για τον L_2	230
Πίνακας 24: Μήκη δεσμών για το $[Cu(L^{COOH})_2](PF_6) \cdot DMSO$	230
Πίνακας 25: Γωνίες δεσμών για το $[Cu(L^{COOH})_2](PF_6) \cdot DMSO$	231
Πίνακας 26: Μήκη δεσμών για το (1)	231
Πίνακας 27: Γωνίες δεσμών για το (1)	233
Πίνακας 28: Μήκη δεσμών για το (3)	235
Πίνακας 29: Γωνίες δεσμών για το (3)	235
Πίνακας 30: Μήκη δεσμών για το (5)	236
Πίνακας 31: Γωνίες δεσμών για το (5)	237
Πίνακας 32: Μήκη δεσμών για το (9)	238
Πίνακας 33: Γωνίες δεσμών για το (9)	238
Πίνακας 34: Μήκη δεσμών για το (14)	239
Πίνακας 35: Γωνίες δεσμών για το (14)	240
Πίνακας 36: Μήκη δεσμών για το (15)	241
Πίνακας 37: Γωνίες δεσμών για το (15)	242
Πίνακας 38: Μήκη δεσμών για το (16)	243
Πίνακας 39: Γωνίες δεσμών για το (16)	243
Πίνακας 40: Μήκη δεσμών για το (18)	244
Πίνακας 41: Γωνίες δεσμών για το (18)	246

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή (Δ.Δ.) εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ, ύπο την επίβλεψη του Επ. Καθ. Α. Ι . Φιλιππόπουλου.

Κατά τη διάρκεια αυτής, σχεδιάστηκαν και συντέθηκαν νέοι οργανικοί υποκαταστάτες και νέα ομοληπτικά και ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I). Τα σύμπλοκα αυτά, έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως ευαισθητοποιητές σε ηλιακές κυψελίδες τύπου Grätzel (DSSCs).

Τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της σύνθεσης, του χαρακτηρισμού και της μελέτης των εν λόγω ενώσεων θα συζητηθούν στη συνέχεια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

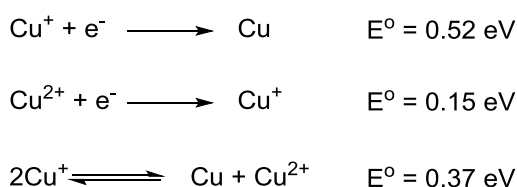
1.1 Η χημεία του Cu(I), d^{10}

Ο μονοσθενής χαλκός (Cu(I)/ «cuprous») αποτελεί τη δεύτερη πιο συνηθισμένη οξειδωτική κατάσταση την οποία μπορεί να λάβει ο χαλκός στις ενώσεις του. Σε αυτή την οξειδωτική βαθμίδα, το άτομο του χαλκού έχει ηλεκτρονική απεικόνιση $[Ar]3d^{10}$. Έχοντας συμπληρωμένη την 3d υποστιβάδα, οι ενώσεις του μονοσθενή χαλκού είναι διαμαγνητικές. Ένα ακόμη χαρακτηριστικό των ενώσεών του είναι η έλλειψη d-d μεταπτώσεων στα φάσματα απορρόφησής τους. Οι έγχρωμες ενώσεις του Cu(I) οφείλουν το χρώμα τους σε μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου μετάλλου-υποκαταστάτη (MLCT) ή υποκαταστάτη-μετάλλου (LMCT). Στις περιπτώσεις αυτές, τα πιο χαρακτηριστικά χρώματα που εμφανίζονται είναι το ιώδες, το κόκκινο και το πορτοκαλί. Τέλος, οι σύμπλοκες ενώσεις του Cu(I) χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευκινησία – σε διάλυμα – η οποία οφείλεται στη μηδενική ενέργεια σταθεροποίησης πεδίου υποκαταστατών (Ligand Field Stabilization Energy – LFSE)¹.

Οι ενώσεις του μονοσθενούς χαλκού λαμβάνουν συγκεκριμένες γεωμετρίες στον χώρο, οι οποίες εξαρτώνται από το είδος του εκάστοτε υποκαταστάτη. Η πλέον συνηθισμένη γεωμετρία είναι η τετραεδρική, χαρακτηριστικό παράδειγμα της οποίας είναι το κατιονικό σύμπλοκο $[Cu(NCMe)_4]^+$.² Άλλες κοινές γεωμετρίες είναι η γραμμική και η επίπεδη τριγωνική, παραδείγματα των οποίων αποτελούν τα $[CuCl_2]^-$ και $[Cu(SPM_3)_3]^+$, αντίστοιχα. Στις σύμπλοκες ενώσεις στις οποίες το μεταλλικό κέντρο είναι συμπλεγμένο με χηλικούς υποκαταστάτες παρουσιάζονται παραμορφωμένες γεωμετρίες. Δηλαδή, οι γεωμετρίες απέχουν από την ιδανική, γεγονός που οφείλεται στην παρεμπόδιση των οργανικών υποκαταστατών.

Η σταθερότητα των ιόντων του Cu(I) σε υδατικό διάλυμα είναι ιδιαίτερα μικρή, με αποτέλεσμα να οξειδώνονται γρήγορα σε Cu(II). Αυτό συμβαίνει διότι ο Cu(II) έχει μεγαλύτερη πυκνότητα φορτίου από τον Cu(I) και επομένως αλληλεπιδρά ισχυρότερα με τα μόρια του νερού εμφανίζοντας έτσι μεγαλύτερη ενέργεια υδάτωσης. Σε συνδυασμό και με τις μεγαλύτερες ενέργειες

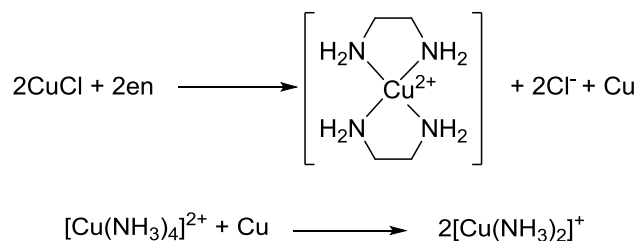
πλέγματος και τις μεγαλύτερες σταθερές συνθέσεως που παρουσιάζουν τα σύμπλοκα του δισθενούς χαλκού, το αποτέλεσμα είναι ο Cu(I) να αυτοοξειδώνεται σε υδατικό διάλυμα σύμφωνα με τις αντιδράσεις του Σχήματος 1.



Σχήμα 1: Ημιαντιδράσεις αναγωγής Cu(I) και Cu(II) και αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής του Cu(I)

Η οξείδωση του Cu(I) σε Cu(II) είναι μια αυθόρμητη διαδικασία, όπως υποδεικνύεται και από το θετικό δυναμικό της αντίδρασης αυτοοξειδοαναγωγής του Cu(I) στο Σχήμα 1. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σε υδατικά διαλύματα να υπάρχουν μόνο πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις Cu(I) ($<10^{-2}$ M), ενώ οι μόνες απλές ενώσεις που μπορούν να υπάρξουν σταθερές στο νερό, είναι τα αδιάλυτα άλατα του (CuCl, CuCN κτλ.).

Η παραπάνω ισορροπία (Σχ. 1) μπορεί να μετατοπιστεί προς κάθε κατεύθυνση. Αυτό συμβαίνει με την χρήση ανιόντων (π.χ. CN^- , I^-) που καταβυθίζονται με τον Cu(I) ή ακόμη και ενώσεων με μεγαλύτερη τάση να ενωθούν με τον Cu(I) όπως το διμεθυλοσουλφίδιο (Me_2S). Σε αυτές τις περιπτώσεις ο Cu(II) ανάγεται σε Cu(I). Από την άλλη, με τη χρήση αντιδραστηρίων που έχουν μεγαλύτερη τάση να ενωθούν με Cu(II), ο τελευταίος ευνοείται.



Σχήμα 2: Χαρακτηριστικές αντιδράσεις του Cu(I) με οξειδοαναγωγικό ενδιαφέρον

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά παραδείγματα για τις προαναφερθείσες περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση φαίνεται ότι παρουσία αιθυλενοδιαμίνης (en) ο CuCl οξειδώνεται προς Cu(II) και

στοιχειακό Cu. Αντίθετα, το σύμπλοκο του δισθενούς χαλκού με αμμωνία αντιδρά με στοιχειακό χαλκό, δίνοντας το αντίστοιχο γραμμικό σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, όπως φαίνεται στην δεύτερη αντίδραση του Σχήματος 2.

Ο Cu(I) είναι ένα μαλακό οξύ κατά Pearson, αφού έχει μικρή πυκνότητα φορτίου. Επομένως, η χρήση μαλακών βάσεων ως υποκαταστάτων μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ισχυρών δεσμών και κατ' επέκταση σταθερών συμπλόκων. Οι ενώσεις που δύναται να χαρακτηριστούν ως μαλακές βάσεις είναι εκείνες που περιέχουν άτομα δότες άζωτο, θείο, φωσφόρο, ενώσεις με π-δεκτικό χαρακτήρα κ.α..

Η θεωρία μοριακών τροχιακών ερμηνεύει ικανοποιητικά την προτίμηση του Cu(I) σε μαλακές βάσεις, καθώς υπάρχει συσχετισμός μεταξύ της ενέργειας του τροχιακού δέκτη και της σκληρότητας του οξέος (δηλαδή της ενέργειας του σταθερότερου διαθέσιμου τροχιακού του, LUMO) και της σκληρότητας της βάσης (δηλαδή την ενέργεια του λιγότερο σταθερού τροχιακού της, HOMO). Οι μεγάλες διαφορές ενέργειας μεταξύ των τροχιακών σε σκληρά συστήματα οδηγούν σε εξώθερμη μεταφορά φορτίου από τη βάση στο οξύ και κατ' επέκταση σε ιοντική, κυρίως, αλληλεπίδραση. Αντίθετα, οι ενέργειες των τροχιακών των μαλακών οξέων και βάσεων έχουν πιο κοντινές ενέργειες, δηλαδή η ενεργειακή απόσταση των LUMO–HOMO είναι μικρότερη και τελικά σχηματίζουν κυρίως ομοιοπολικούς δεσμούς. Για τον λόγο αυτό, αλληλεπίδραση οξέων και βάσεων διαφορετικής σκληρότητας, δεν οδηγούν σε σταθερές δομές, με αποτέλεσμα να μην προτιμώνται³.

Για να γίνει καλύτερα κατανοητή η σταθερότητα που προσδίδουν οι μαλακές βάσεις στον Cu(I) (ως προς την οξειδωση σε Cu(II)), επιλέγεται ως παράδειγμα η συμπεριφορά του Cu(I) σε ακετονιτρίλιο (MeCN). Στο διάλυμα αυτό, ο Cu(I) είναι τόσο σταθερός στην αυτοοξειδωση που στην πραγματικότητα συμβαίνει το αντίθετο, δηλαδή ο Cu(II) ανάγεται (παρουσία μεταλλικού Cu) σε Cu(I). Το τετραεδρικό σύμπλοκο που σχηματίζεται, $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]^+$ μπορεί να απομονωθεί σε στερεή μορφή ως άλας, εάν χρησιμοποιηθούν ογκώδη αντισταθμιστικά ανιόντα, όπως είναι τα (PF_6^-) και (ClO_4^-) . Το εν λόγω στερεό, είναι αρκετά σταθερό σε αερόβιες συνθήκες για

αρκετή ώρα και για αυτό χρησιμοποιείται και ως αρχικό αντιδραστήριο στη χημεία συμπλόκων του Cu(I) ².

1.2 Χημεία συμπλόκων Cu(I)

Οι πιο σημαντικές ενώσεις του μονοσθενούς χαλκού είναι τα σύμπλοκα που σχηματίζει με χηλικούς οργανικούς υποκαταστάτες. Με τη χρήση των κατάλληλων αντιδραστηρίων, ο Cu(I) μπορεί να σχηματίσει τόσο μονοπυρηνικά όσο και πολυπυρηνικά σύμπλοκα. Στην παρούσα διατριβή, θα μελετηθούν μόνο μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Cu(I) . Κρίνεται, επομένως, σκόπιμο να γίνει μια μικρή αναφορά στη χημεία και τη στερεοχημεία των συγκεκριμένων συμπλόκων ενώσεων του Cu(I) .

Σύμφωνα με τα όσα έχουν αναπτυχθεί παραπάνω, η φύση (σκληρότητα, αρωματικότητα, χηλικότητα κλπ.) και η δομή των υποκαταστατών είναι από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που καθορίζουν τη σταθερότητα των συμπλόκων του Cu(I) . Η σταθερότητα, η γεωμετρία και οι φωτοφυσικές ιδιότητες των ενώσεων, αποτελούν επίσης κάποιες από τις παραμέτρους που ορίζουν το πεδίο δράσης του εκάστοτε συμπλόκου. Για τον λόγο αυτό, ο σχεδιασμός των οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι ενδεδειγμένος και στοχευμένος για την καλύτερη ανάπτυξη των νέων ενώσεων.

Μια από τις πλέον μελετημένες κατηγορίες οργανικών υποκαταστατών που έχουν χρησιμοποιηθεί στη συμπλεκτική χημεία του Cu(I) είναι εκείνοι που φέρουν άτομα δότες αζώτου⁴. Η πιο σημαντική παρατήρηση, ίσως, είναι πως τα σύμπλοκα του Cu(I) με αλειφατικούς αζωτούχους υποκαταστάτες, είναι λιγότερο σταθερά από σύμπλοκα με αρωματικούς υποκαταστάτες ή υψηλής συζυγίας υποκαταστάτες. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την αυξημένη π-δεκτικότητα των τελευταίων, καθιστώντας πιο ισχυρούς τους δεσμούς τους με τον πλούσιο ηλεκτρονιακά Cu(I) .

Σπουδαία είναι και η αναφορά σε σύμπλοκα με χηλικούς υποκαταστάτες, τα οποία είναι σαφώς, περισσότερα από εκείνα με μονοσχιδείς υποκαταστάτες. Τα σύμπλοκα του Cu(I) με χηλικούς αζωτούχους υποκαταστάτες έχουν μελετηθεί ευρέως για τις φωτοχημικές ιδιοτήτες τους, μεταξύ άλλων, καθώς

παρουσιάζουν αρκετά μεγάλες τιμές γραμμομοριακής απορροφητικότητας («ε») στην περιοχή του ορατού (400–700 nm). Χαρακτηριστικά παραδείγματα της εν λόγω κατηγορίας υποκαταστατών αποτελούν οι 2,2'-διπυριδίνες και οι 1,10-φαινανθρολίνες⁵. Άλλη μια ενδιαφέρουσα περίπτωση υποκαταστατών είναι τα υποκατεστημένα διαζαβουταδιένια (DAB). Σύμπλοκες ενώσεις του Cu(I) με DAB, είχαν μελετηθεί ελάχιστα έως τώρα, κυρίως από την ομάδα του H. tom Dieck⁶⁻⁷, ενώ μόλις πρόσφατα η ομάδα της Diez – Gonzalez συνέθεσε και μελέτησε ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I)⁸ με υποκαταστάτες αυτής της κατηγορίας.

Όσον αφορά τις συνθετικές πορείες που ακολουθούνται για την παρασκευή των ομοληπτικών συμπλόκων του Cu(I) με οργανικούς υποκαταστάτες, συνοψίζονται στις εξής⁹:

- Απευθείας αντίδραση ενός σταθερού αρχικού αντιδραστηρίου του Cu(I) όπως είναι τα αλογονίδια του μονοσθενούς χαλκού ή ο τετράκλις ακετονίτριλο χαλκός(I) με τους επιθυμητούς υποκαταστάτες, σε κατάλληλο διαλυτικό μέσο.
- Αναγωγή του αντίστοιχου συμπλόκου του Cu(II).
- Αναγωγή ενός αρχικού αντιδραστηρίου του Cu(II) παρουσία των επιθυμητών υποκαταστατών.

Από την άλλη, για τα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) στα οποία δύο διαφορετικοί δισχιδείς οργανικοί υποκαταστάτες πρέπει να συμπλεχθούν στο μεταλλικό κέντρο, η κατάσταση γίνεται περίπλοκη. Τα σύμπλοκα του Cu(I) είναι ευκίνητα¹ και επομένως δεν είναι εύκολη η απομόνωση ενός ετεροληπτικού συμπλόκου. Μόλις το 1997 ο Schmittel¹⁰ απομόνωσε τα πρώτα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) δημιουργώντας ένα καινοτόμο πρωτόκολλο σύνθεσης. Το πρωτόκολλο αυτό ονομάστηκε HETPHEN από τα αρχικά HETeroleptic PHENanthroline (Ετεροληπτικά και Φαινανθρολίνη).

Σύμφωνα με αυτό, ένας πολύ ογκώδης οργανικός υποκαταστάτης (L_{ster}) αντιδρά με το πρόδρομο $[Cu(NCMe)_4]^+$ προς το αντίστοιχο ενδιάμεσο ετεροληπτικό σύμπλοκο, $[Cu(L_{ster})(NCMe)_2]^+$. Το αναμενόμενο ομοληπτικό σύμπλοκο $[Cu(L_{ster})_2]^+$ δεν δημιουργείται εξαιτίας της μεγάλης στερεοχημικής παρεμπόδισης που προσφέρει ο (L_{ster}). Κατόπιν προσθήκη του δεύτερου

οργανικού υποκαταστάτη (L) έχει ως αποτέλεσμα την απομόνωση του επιθυμητού ετεροληπτικού συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{ster}})(\text{L})]^+$.¹⁰

Από τα παραπάνω προκύπτει ξεκάθαρα ότι η χημεία του Cu(I) παρουσιάζει τεράστιο ερευνητικό–πρακτικό ενδιαφέρον. Πιο συγκεκριμένα, σύμπλοκα του Cu(I) έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως φωτοευαισθητοποιητές σε ηλιακές κυψελίδες τρίτης γενιάς (DSSCs)¹¹, σε τεχνολογίες OLED¹², ως αντιμικροβιακές¹³ ή αντικαρκινικές¹⁴ ενώσεις. Φυσικά δεν θα μπορούσαν να μην παρουσιάζουν και αξιόλογες καταλυτικές ιδιότητες καθώς αποτελούν καταλύτες για γνωστές οργανικές αντιδράσεις όπως είναι οι συζεύξεις τύπου Ullmann^{15–17}, Sonogashira¹⁵ καθώς και στην αποκαλούμενη χημεία τύπου «click»¹⁸.

Από τις παραπάνω εφαρμογές, ιδιαίτερης σημασίας είναι και το πεδίο των φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων τρίτης γενιάς όπου οι ενώσεις του Cu(I) αποτελούν τις αποκαλούμενες χρωστικές ή ευαισθητοποιητές. Ο χαλκός αποτελεί ένα σχετικά οικονομικό μέταλλο, ενώ η χημεία του και οι φωτοφυσικές ιδιότητές του δημιουργούν ένα πρόσφορο πεδίο έρευνας και ανάπτυξης. Περισσότερα για τις ηλιακές κυψελίδες τρίτης γενιάς και την εφαρμογή των ενώσεων του μονοσθενούς χαλκού στη συγκεκριμένη τεχνολογία θα αναπτυχθούν στα επόμενα κεφάλαια της παρούσας διατριβής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ

2.1 Γενικά

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην προσπάθεια που γίνεται παγκοσμίως ώστε να μειωθεί η χρήση των ορυκτών καυσίμων. Με την πάροδο των ετών τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων ελατώνονται εξαιτίας της υπερκατανάλωσής τους, ενώ αυξάνεται και το κόστος τους. Παράλληλα, τα οικολογικά προβλήματα που προκύπτουν από την υπερκατανάλωση ορυκτών καυσίμων είναι πλέον ορατά (ρύπανση ατμόσφαιρας, φαινόμενο του θερμοκηπίου, μείωση της ποσότητας των πάγων στους Πόλους κτλ.).

Η ηλιακή ενέργεια είναι η ΑΠΕ που κερδίζει συνεχώς έδαφος και υποστηρικτές καθώς αποτελεί την πλέον ισχυρή πηγή ανανεώσιμης ενέργειας. Η ενέργεια που μπορεί να παραχθεί από τον ήλιο (ηλεκτρικό ρεύμα, θέρμανση κτλ.) είναι πλήρως ανανεώσιμη και απόλυτα φιλική προς το περιβάλλον. Η σημασία της ηλιακής ενέργειας φαίνεται και από το πλήθος των τεχνολογιών ηλιακών κυψελίδων, οι οποίες έχουν αξιοποιηθεί για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Πίνακας 1: Τεχνολογίες ηλιακών κυψελών

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ	ΥΛΙΚΑ
Κρυσταλλικού Πυριτίου	c-Si, poly-Si (mc-Si), ribbon Si, mono-like-multi-Si
Λεπτών Υμενίων (Thin Films)	CdTe, CIGS (Cu-In-Ga-Se), amorphous-Si, GaAs
Πολλαπλής Έγχυσης (Multijunction Cells)	GaAs, Ge, GaInP ₂
Ευαίσθητοποιημένων Ημιαγωγίμων Ηλιακών Κυψελίδων (DSSCs)	TiO ₂ -[Metal-complexes], Metal= Ru, Cu κτλ.
Κβαντικών Τελείων (Quantum Dots-Qdsc)	TiO ₂ - [small crystallite size of CdS, CdSe, Sb ₂ S ₃ , PbS κτλ]
Οργανικών Πολυμερών	Λεπτά υμένια οργανικών ημιαγωγών όπως PPV

Από τις παραπάνω τεχνολογίες, οι περισσότερες έχουν υψηλό κόστος παραγωγής και για το λόγο αυτό η εμπορική τους εκμετάλλευση είναι δύσκολη έως και απαγορευτική. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα πάνελ πολλαπλής έγχυσης (GaAs). Όμοια προβλήματα παρουσιάζει και η περίπτωση του εμπορικά διαθέσιμου πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου, του οποίου η παραγωγή έχει σχετικά υψηλό κόστος, αν και παρουσιάζει υψηλές αποδόσεις μετατροπής ισχύος.

Ανάμεσα στις παραπάνω τεχνολογίες, οι Ευαισθητοποιημένες Ημιαγώγιμες Ηλιακές Κυψελίδες (dye sensitized solar cells –DSSCs), γνωστές και ως κυψελίδες τύπου Grätzel, ανήκουν στις νανοκρυσταλλικές ηλιακές κυψελίδες τρίτης ($3^{ης}$) γενιάς και αποτελούν ένα σημαντικό πεδίο έρευνας. Παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τις κοινές εμπορικές τεχνολογίες. Ενδεικτικά αναφέρονται το χαμηλό κόστος παραγωγής, η ευκαμψία και το μικρό βάρος της κυψελίδας. Επίσης, τα DSSCs παρουσιάζουν επιστημονικό και εμπορικό ενδιαφέρον καθώς χαρακτηρίζονται από ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως είναι το μικρό βάρος, η διαπερατότητα και η μεγάλη ποικιλία σε χρωματισμούς. Αξίζει να αναφερθεί και η ιδιότητά τους να απορροφούν ηλιακή ακτινοβολία υπό όλες τις δυνατές γωνίες και να λειτουργούν ικανοποιητικά ακόμα και σε εσωτερικούς χώρους (διάχυτο φως) και σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού ¹⁹.

Γενικά, η τεχνολογία των DSSCs αποτελεί μία από τις τεχνολογίες με ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς απαιτούνται συνεχείς μελέτες για τη βελτίωση των συστατικών που τα συνιστούν, δηλαδή ευαισθητοποιητών, ηλεκτρολυτικών συστημάτων, υμενίων, αντίθετου ηλεκτρόδιου κλπ.. Επίσης, η παρασκευή των προαναφερθέντων συστατικών απαιτεί μεγάλη προσοχή και ενδελεχή σχεδίαση, διότι πρέπει να υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεών τους για τη σωστή λειτουργία του συστήματος.

Η μελέτη τους ξεκίνησε στο Πολυτεχνείο της Λωζάνης (EPFL), από τον Καθηγητή M. Grätzel και την ομάδα του, ο οποίος υπήρξε πρωτοπόρος στη χρήση μεσοπορώδων νανοκρυσταλλικών λεπτών υμενίων τα οποία είχαν τη δυνατότητα να ευαισθητοποιηθούν από έγχρωμες ενώσεις. Με τον τρόπο αυτό, κατασκεύασε την πρώτη κυψελίδα το 1991²⁰. Η συνδεσμολογία ήταν εξαιρετικά απλή, καθώς χρησιμοποιήθηκαν δύο ηλεκτρόδια, ένα από αγώγιμο

γυαλί επικαλυμμένο με ένα λεπτό υμένιο (film) διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας. Η πρώτη ένωση ευαισθητοποιητής ήταν το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_3]^{2+}$, όπου $\text{dcbpyH}_2 = 4,4'$ -δικαρβοξυ- $2,2'$ -διπυριδίνη²⁰. Άλλες ερευνητικές ομάδες προσπάθησαν να ευαισθητοποιήσουν διαφορετικούς ημιαγωγούς, όπως για παράδειγμα ZnO ²¹ ή SnS_2 ²² χωρίς όμως ιδιαίτερη επιτυχία, καθώς τα μελετώμενα συστήματα παρουσίασαν μικρές αποδόσεις και μικρή σταθερότητα.

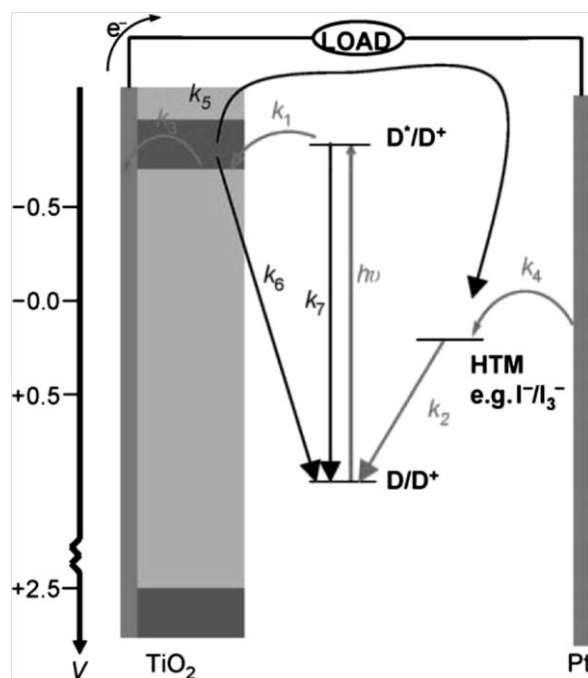
2.2 Μηχανισμός λειτουργίας

Η λειτουργία των DSSCs στηρίζεται στη χρήση ενός λεπτού υμενίου (φιλμ) αποτελούμενο από νανοκρυσταλλίτες (νανοσωματίδια) ενός ημιαγωγού με μεγάλο ενεργειακό χάσμα, όπως είναι για παράδειγμα το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Ως ενεργειακό χάσμα, ορίζεται η διαφορά ενέργειας μεταξύ της ζώνης σθένους (valence band = VB) και της ζώνης αγωγιμότητας (conduction band = CB) ενός ημιαγωγού. Το ενεργειακό χάσμα του ανατάση TiO_2 είναι 3.2 eV, με αποτέλεσμα ο ημιαγωγός μόνος του να απορροφά μόνο ένα ποσοστό της τάξης του 3 % του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Το ποσοστό αυτό είναι εξαιρετικά μικρό και η παραγωγή ρεύματος δεν είναι ικανοποιητική. Όταν όμως μία χρωστική ή, αλλιώς, ένας ευαισθητοποιητής (μία έγχρωμη χημική ένωση), προσδεθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού είναι εφικτή η συλλογή μεγαλύτερου εύρους του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Οι χρωστικές (ευαισθητοποιητές – D) έχουν τη θεμελιώδη κατάστασή τους ενεργειακά χαμηλότερη από τη ζώνη αγωγιμότητας και τη διεγερμένη τους, ενεργειακά ψηλότερα. Με τον τρόπο αυτό μετά τη διέγερση της χρωστικής είναι δυνατή η έγχυση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Επομένως το ηλεκτρόνιο εισέρχεται στο κύκλωμα με ενέργεια ανάλογη της ενέργειας απορρόφησης του ευαισθητοποιητή και όχι του ημιαγωγού (δηλαδή του ενεργειακού χάσματος).

Έπειτα από την έγχυση του ηλεκτρονίου, η χρωστική πλέον βρίσκεται στην οξειδωμένη κατάσταση (D^+) και επανέρχεται στη θεμελιώδη κατάσταση μέσω της αντίδρασης της με ενώσεις που έχουν αναγωγικές ιδιότητες. Οι ενώσεις αυτές (Hole Transport Material – HTM) έχουν την ικανότητα να διαπερνούν την πορώδη επιφάνεια του TiO_2 και αποτελούνται από ένα οξειδωαναγωγικό

ζεύγος (OZ) σε διάλυμα ή υλικό σε μορφή γέλης (quasi-solid-state). Το ευρέως χρησιμοποιούμενο σύστημα αναγέννησης είναι το ζεύγος I^-/I_3^-



διαλυμένο σε διαλύτες όπως είναι το ακετονιτρίλιο, προπιονιτρίλιο κ.α.. Τελικά, η οξειδωμένη μορφή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους ανάγεται στο αντίθετο ηλεκτρόδιο και με τον τρόπο αυτό το κύκλωμα «κλείνει».

Εικόνα 1: Λειτουργία DSSC. «D» = χρωστική, «V» = τάση ως προς ηλεκτρόδιο καλομέλανος, «k» = σταθερές ταχύτητας των αντίστοιχων διεργασιών. Τα βέλη δείχνουν τις διαδικασίες που συμβαίνουν κατά την λειτουργία και τους μηχανισμούς

απωλειών. k_1 = έγχυση ηλεκτρονίου, k_2 = αναγωγή χρωστικής, k_3 = μεταφορά ηλεκτρονίων στο αγώγιμο γυάλινο ηλεκτρόδιο, k_4 = συλλογή φορτίου στο ηλεκτρόδιο Pt, k_5 = αναγωγή οξειδοαναγωγικού ζεύγους από τον ημιαγωγό, k_6 = αναγωγή της χρωστικής από τον ημιαγωγό, k_7 = θερμική αποδιέγερση της χρωστικής.²³

Συνοπτικά, λοιπόν, η χρωστική διεγείρεται μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας και εγχύει ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού το οποίο, μετά, μέσω ενός ηλεκτροδίου εισέρχεται σε κύκλωμα και καταλήγει στο αντίθετο ηλεκτρόδιο (πλατίνα) το οποίο ανάγει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος, αφού πρώτα έχει αναχθεί η χρωστική. Η λειτουργία του DSSC παρουσιάζεται και στην Εικόνα 1²³⁻²⁵.

Η αξιολόγηση της απόδοσης της κυψελίδας πραγματοποιείται μέσω των παραμέτρων που αναλύονται παρακάτω. Τα μεγέθη αυτά, συνδυάζονται μέσω της εξίσωσης 1, δίνοντας έτσι την ολική απόδοση της κυψελίδας.

- Η μονοχρωματική απόδοση μετατροπής προσπιπτόντων φωτονίων σε ρεύμα (IPCE) ορίζεται ως ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται στο εξωτερικό κύκλωμα προς τον αριθμό των προσπιπτόντων φωτονίων ορισμένου μήκους κύματος

- Το φωτόρευμα βραχυκυκλώματος J_{sc} , το οποίο αποτελεί την πυκνότητα φωτορεύματος ανα τετραγωνικό εκατοστό, η οποία λαμβάνεται όταν η κυψελίδα βραχυκυκλωθεί
- Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος V_{oc} , το οποίο αντιστοιχεί στο δυναμικό της κυψελίδας όταν δεν διέρχεται ρεύμα
- Ο παράγοντας πλήρωσης (fill factor–FF), ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της μέγιστης ισχύος (P_{max}) που παράγει η κυψελίδα προς τη θεωρητική μέγιστη παραγόμενη ισχύ
- Η συνολική απόδοση μετατροπής ισχύος (η), η οποία υπολογίζεται από τον λόγο της μέγιστης ισχύος που μπορεί να παράγει η κυψελίδα (P_{max}) προς την προσπίπτουσα πυκνότητα ακτινοβολίας (P_s) μετρημένη σε ($W \times m^{-2}$)²⁶.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_s} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_s}$$

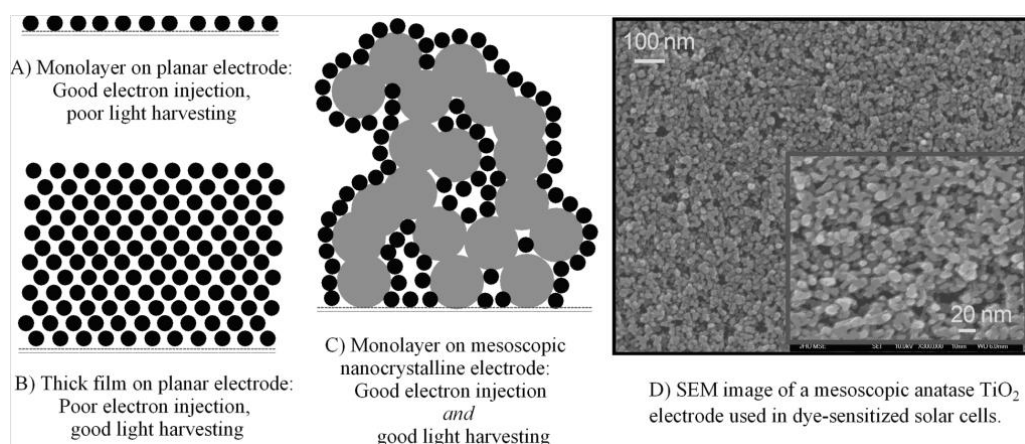
Εξίσωση 1: Εξίσωση ολικής απόδοσης μετατροπής ισχύος

2.3 Ηλεκτρόδιο ανόδου

Μέχρι τώρα έχουν μελετηθεί δύο είδη ηλεκτροδίων, τα επίπεδα και τα νανοκρυσταλλικά μεσοσκοπικά λεπτού υμενίου. Τα επίπεδα ηλεκτρόδια μίας στιβάδας μορίων χρωστικής δεν παρείχαν αρκετή συλλογή της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας (Εικόνα 2Α) και για τον λόγο αυτό, η απόδοσή τους ήταν αρκετά χαμηλότερη από εκείνη που είχε υπολογιστεί θεωρητικά. Ενδεικτικό είναι ότι ακόμη και τέτοια ηλεκτρόδια στα οποία ως χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν πορφυρινικά σύμπλοκα (έχουν 100 φορές ισχυρότερη απορρόφηση από τα σύμπλοκα του Ru(II)), ήταν ελάχιστα διακριτά με το μάτι. Επίσης εκπέμπουν περισσότερη ακτινοβολία από αυτή που απορροφούν²⁷.

Το πρόβλημα της μικρής απορρόφησης φωτός που παρουσίασαν τα ηλεκτρόδια με ένα επίπεδο από μόρια χρωστικής ήταν δυνατόν να ξεπεραστεί με την εφαρμογή περισσότερων επιπέδων από μόρια χρωστικές (Εικ. 2Β). Παρολ' αυτά και σε αυτήν την περίπτωση οι προσπάθειες δεν ευωδόθηκαν²⁸.

Το κύριο μειονέκτημα ήταν ότι εξαιτίας της μεγάλης απόστασης των μορίων της χρωστικής, τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τις οξειδωμένες χρωστικές, δεν έφταναν στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Επιπρόσθετα, τα εν λόγω ηλεκτρόδια χαρακτηρίζονταν και από μεγάλα ποσοστά επανασύνδεσης φορτίων²⁵.



Εικόνα 2: Ανάπτυξη των πιθανών ευαισθητοποιημένων ηλεκτροδίων για DSSC. (Α) μονοστιβάδα μορίων χρωστικής ενωμένα σε επίπεδο ηλεκτρόδιο. (Β) Παχιά στιβάδα μορίων χρωστικής ενωμένα με επίπεδο ηλεκτρόδιο (Γ) Μονοστιβάδα μορίων χρωστικής χημικά προσροφημένες σε ένα μεσοπορώδες, με μεγάλη επιφάνεια, νανοκρυσταλλικό ηλεκτρόδιο. (Δ) SEM εικόνα ενός μεσοσκοπικού ηλεκτροδίου TiO_2 από τους Grätzel et al.²⁵.

Η λύση στα παραπάνω προβλήματα δόθηκε από τα μεσοσκοπικά λεπτού υμενίου (film) ηλεκτρόδια. Τα ηλεκτρόδια αυτά έχουν μεγάλη ενεργή επιφάνεια στην οποία μπορούν να προσδεθούν πολλά μόρια ευαισθητοποιητών (Εικόνα 2Γ). Στα ηλεκτρόδια αυτά κάθε μόριο είναι άμεσα ενωμένο με τον ημιαγωγό και ταυτόχρονα βρίσκεται σε άμεση επαφή με το ΟΖ. Επίσης, το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο εμφανίζει ισχυρές απορροφήσεις στο ορατό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, ποσοτική έγχυση ηλεκτρονίων και μικρό ποσοστό επανασύνδεσης φορτίων^{23, 25}.

Το τυπικό πάχος των υμενίων είναι περίπου 10 μm και η διάμετρος των νανοσωματιδίων που τα αποτελούν κυμαίνεται στην τάξη των νανομέτρων (nm). Το πορώδες (porosity) του υλικού είναι της τάξεως του 50–60 %. Όπως αναφέρθηκε, ο ημιαγωγός επιστρώνεται πάνω σε ένα διάφανο, αγωγίμο οξείδιο (TCO) τοποθετημένο σε γυαλί ή πλαστικό. Το πιο διαδεδομένο υλικό

είναι ύαλος επικαλυμμένη με οξειδίο του τιτανίου ντοπαρισμένο με φθόριο (FTO) ¹⁹. Σύμφωνα με τους O'Regan και Durrant²⁹, υπό φυσιολογικές συνθήκες εργασίας της κυψελίδας, για τα συστατικά και τις συγκεντρώσεις τους ισχύουν:

1. Υπό φυσιολογικές συνθήκες εργασίας υπάρχουν περίπου 10 ηλεκτρόνια ανά νανοσωματίδιο TiO_2
2. Περισσότερο από το 90 % των ηλεκτρονίων στο TiO_2 είναι παγιδευμένα και μόνο το υπόλοιπο (<10 %) είναι στη ζώνη αγωγιμότητας
3. Υπάρχουν περίπου 10.000 θέσεις προσρόφησης H^+ πάνω σε ένα νανοσωματίδιο TiO_2 με διάμετρο 18 nm
4. Ένα νανοσωματίδιο TiO_2 με διάμετρο 18 nm έχει περίπου 600 μόρια χρωστικής στην επιφάνειά του
5. Κάθε μόριο χρωστικής απορροφά ένα φωτόνιο κάθε δευτερόλεπτο
6. Η ροή έγχυσης ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό αγγίζει τα 600 ανά δευτερόλεπτο
7. Περίπου 1 μόριο ευαισθητοποιητή ανά 150 νανοσωματίδια TiO_2 είναι στην οξειδωμένη του κατάσταση
8. Στον κενό χώρο γύρω από τα νανοσωματίδια TiO_2 υπάρχουν περίπου 1000 ανιόντα I^- και 200 I_3^-
9. Η συγκέντρωση του I_2 είναι <1 μM , που αντιστοιχεί σε 1 ελεύθερο άτομο ιωδίου ανά 10000 νανοσωματίδια TiO_2 ²⁹.

2.4 Οξειδοαναγωγικό Σύστημα

Το ευρέως χρησιμοποιούμενο οξειδοαναγωγικό ζεύγος (OZ) είναι το I^-/I_3^- (οξειδοαναγωγικό ζεύγος $2e^-$) καθώς με αυτό έχουν εμφανιστεί οι έως τώρα υψηλότερες αποδόσεις μετατροπής ισχύος. Γενικά, το I^-/I_3^- εμφανίζει σχετικά ταχεία διάχυση διαμέσου του μεσοπορώδους υμενίου προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο, μία ιδιότητα που δεν εμφανίζουν σε ικανοποιητικό βαθμό τα εναλλακτικά OZ. Η ταχεία διάχυση επιτρέπει τη γρήγορη απομάκρυνση των

οξειδωμένων συστατικών του ΟΖ από την επιφάνεια του ημιαγωγού, επομένως μειώνεται η επανασύνδεση φορτίων³⁰.

Από την άλλη πλευρά, το Γ/I_3^- εμφανίζει και αρκετά χαρακτηριστικά τα οποία καθιστούν τη χρήση του δύσκολη, ιδιαίτερα ως προς την εμπορική εκμετάλλευση της τεχνολογίας των DSSCs. Ενδεικτικά μπορούν να αναφερθούν η υψηλή διαβρωτική ικανότητά του, κυρίως ως προς το υλικό του αντίθετου ηλεκτροδίου (πλατίνα) μειώνοντας αισθητά τη σταθερότητα και το χρόνο ζωής της κυψελίδας. Επίσης, η πτητικότητα του ιωδίου και των κοινών διαλυτών που χρησιμοποιούνται (ακετονιτρίλιο κ.α.) απαιτούν το σφράγισμα της κυψελίδας αυξάνοντας το κόστος της³⁰.

Προς επίλυση των προαναφερθέντων προβλημάτων, έχουν μελετηθεί και εναλλακτικά συστήματα στα οποία το ΟΖ του Γ/I_3^- βρίσκεται σε διάφορες μορφές, όπως εκείνες του πολυμερούς, της γέλης (gel), πλαστικού συστήματος κτλ. Εν συνεχεία, μελετήθηκαν και άλλες ενώσεις ως εναλλακτικά ΟΖ, όπως είναι ανόργανα στερεά $SeCN^-/(SeCN)_3^{-31}$, σύμπλοκες ενώσεις στοιχείων μετάπτωσης $Co(II)/Co(III)^{32-33}$, $Mn(III)/Mn(IV)^{34}$, $Cu(I)/Cu(II)^{35}$ κ.α.. Επίσης, σημαντική συνεισφορά στον τομέα αυτό έχουν και οι οργανικές ενώσεις ιονικών υγρών^{31, 36}. Παρόλα αυτά, οι αποδόσεις όλων είναι μειωμένες σε σχέση με το σύστημα Γ/I_3^- , κυρίως λόγω της μειωμένης κινητικότητάς τους, χειρότερη μεταφορά ηλεκτρονίων και χειρότερη επαφή με τη χρωστική^{23, 25}.

2.5 Μόρια ευαισθητοποιητές (χρωστικές)

Το συστατικό των DSSC που παρουσιάζει χημικό κυρίως ενδιαφέρον είναι η χρωστική. Η μορφή, η γεωμετρία, οι φωτοφυσικές καθώς και οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες μίας ένωσης, είναι μερικά από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που μελετώνται. Οι έρευνες για τη βελτίωση των παραπάνω χαρακτηριστικών και κατ' επέκταση της απόδοσης μετατροπής ρεύματος ξεκίνησε πολύ σύντομα μετά την παρουσίαση των πρώτων χρωστικών.

Τα σύμπλοκα του Ru(II) με πολυπυριδινικούς υποκαταστάτες αποτελούν ενώσεις που μπορούν να δράσουν πολύ καλά ως ευαισθητοποιητές. Οι υψηλές τιμές γραμμομοριακής απορροφητικότητάς τους καθώς και η σταθερότητα τους είναι μερικά μόνο από τα χαρακτηριστικά τους που τα κατέταξαν στους ευρέως μελετημένους ευαισθητοποιητές. Πλήθος άλλων

συμπλόκων ενώσεων των στοιχείων μετάπτωσης έχουν μελετηθεί, χωρίς όμως να αγγίζουν την απόδοση των ενώσεων του Ru(II).

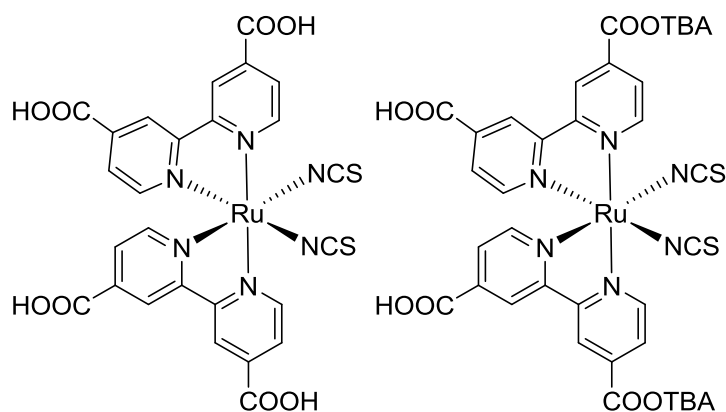
Φυσικά, εκτός από τα σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης, ως ευαίσθητοποιητές σε DSSC έχουν μελετηθεί ένας αξιόλογος αριθμός οργανικών ενώσεων. Οι βασικές κατηγορίες οργανικών χρωστικών είναι εκείνες των κουμαρινών³⁷, τριφαινυλαμινών³⁸, καρβαζολίων³⁹ κ.α.. Από τις παραπάνω οικογένειες ενώσεων ενδεικτικά αναφέρεται η χρωστική MK-2 (υποκατεστημένη καρβαζόλη) η οποία έχει παρουσιάσει ικανοποιητική απόδοση μετατροπής ρεύματος (7.7 %) ^{36, 39-41}. Παρολ' αυτά, οι αποδόσεις των αμιγώς οργανικών ευαίσθητοποιητών παραμένουν μικρότερες συγκριτικά με εκείνες των ανόργανων συμπλόκων τα οποία πλέον παρουσιάζουν μετατροπές ισχύος ανώτερες του 12 %.

Η απόδοση μετατροπής ισχύος της κυψελίδας εξαρτάται κυρίως από τον ευαίσθητοποιητή, το ποσοστό απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, την ικανότητα έγχυσης του ηλεκτρονίου κ.α.. Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτει μία ένωση για να δράσει αποδοτικά ως ευαίσθητοποιητής συνοψίζονται στα:

- i. Ευρεία και ισχυρή απορρόφηση στην ορατή περιοχή του ηλιακού φάσματος
- ii. Το μέγιστο μήκος κύματος της απορρόφησης να βρίσκεται όσο το δυνατόν πιο κοντά στο υπέρυθρο
- iii. Μικρό ποσοστό απενεργοποίησης της διεγερμένης κατάστασης μέσω εκπομπής φωτός ή θερμότητας
- iv. Η μεταφορά ηλεκτρονίων από τη χρωστική προς τον ημιαγωγό πρέπει να είναι ταχύτερη από ό,τι η αποδιέγερση στη θεμελιώδη κατάσταση του μορίου
- v. Η χημική πρόσδεση στον ημιαγωγό να είναι σταθερή
- vi. Χημική σταθερότητα της θεμελιώδους και των διεγερμένων-οξειδωμένων μορφών του μορίου

- vii. Δυναμικό αναγωγής υψηλότερο (~150–220 mV) από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού ώστε να είναι εφικτή η έγχυση του ηλεκτρονίου
- viii. Δυναμικό οξείδωσης πιο χαμηλό (~200–300 mV) από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ΟΖ ώστε να είναι εφικτή η άμεση αναγέννησή του
- ix. Να περιέχει ομάδες πρόσδεσης, όπως είναι οι $-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{HSO}_3$ και άλλες^{19, 23, 26}

Μέχρι και σήμερα, τα σύμπλοκα εκείνα που έχουν παρουσιάσει τις ικανοποιητικότερες αποδόσεις ανήκουν στην ομάδα $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{X}_2]$ όπου $\text{dcbpy} = 4,4'$ -δικαρβόξυ- $2,2'$ -διπυριδίνη, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{NCS}$. Τα πιο σημαντικά μέλη της εν λόγω κατηγορίας ενώσεων είναι τα σύμπλοκα N3 ($\text{X} = \text{NCS}$) και N719 (το αποπρωτονιωμένο ανάλογο)^{42–43}, οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.



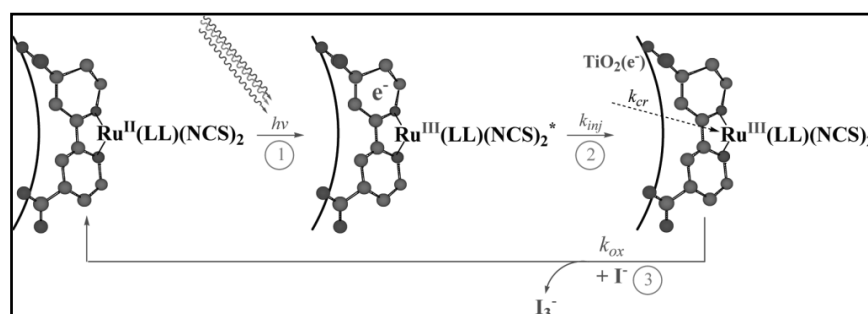
Σχήμα 3: Οι εμπορικά διαθέσιμες χρωστικές N3 και N719 (TBA= τετραβουτυλαμμώνιο)

Τα τελευταία χρόνια οι μελέτες που αφορούν στη βελτίωση των χρωστικών, έχουν εστιαστεί στη σύνθεση νέων συμπλόκων των στοιχείων μετάπτωσης με οργανικούς υποκαστάτες που έχουν σχεδιαστεί ειδικά για το συγκεκριμένο πεδίο εφαρμογής. Φυσικά και ο σχεδιασμός λαμβάνει υπόψιν τα βασικά χαρακτηριστικά των ευαισθητοποιητών καθώς και τις μηχανιστικές μελέτες, όπως αυτές που θα αναλυθούν παρακάτω.

Το πρώτο βήμα για να ξεκινήσει οποιαδήποτε μελέτη είναι να γίνουν κατανοητά τα στάδια της ευαισθητοποίησης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί

μηχανιστικά με τον «κύκλο ευαισθητοποίησης» όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 3²⁵. Φαίνεται ότι κάθε μόριο που είναι ενωμένο με τον ημιαγωγό περνά πολύ γρήγορα από τρία στάδια:

1. Διέγερση με μεταφορά φορτίου μετάλλου–υποκαταστάτη (MLCT)
2. Έγχυση ηλεκτρονίου από την διεγερμένη κατάσταση στο TiO₂
3. Αναγέννηση μέσω του οξειδοαναγωγικού ζεύγους.



Εικόνα 3: Ο κύκλος της ευαισθητοποίησης²⁵

Αμέσως μετά από τον παραπάνω κύκλο, ο ευαισθητοποιητής αναγεννάται και μπορεί να επαναλάβει τον κύκλο. Υπό φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας, κάθε μόριο μπορεί να επαναλάβει αυτόν τον κύκλο περίπου 2 φορές ανά δευτερόλεπτο. Για την ιδανική περίπτωση της μέγιστης παραγωγής ενέργειας, έχει υπολογιστεί ότι υπάρχουν περίπου δέκα (10) ηλεκτρόνια μέσα σε κάθε νανοκρύσταλλο τιτανίας. Σημαντική, τέλος, είναι και η διαδρομή του ηλεκτρονίου μέσα από το πορώδες φιλμ προς το εξωτερικό κύκλωμα ώστε να φτάσει εντέλει στο αντίθετο ηλεκτρόδιο και να ανάγει το I₃⁻ ²⁵⁻²⁶.

Όσον αφορά στα σύμπλοκα του Ru(II), η απορρόφηση έχει χαρακτήρα MLCT και ενισχύεται από τα άτομα θείου (S) των ισοθειοκυανάτο (NCS) υποκαταστατών. Μετά τη διέγερση το ηλεκτρόνιο μεταφέρεται στα π* τροχιακά του υποκαταστάτη που είναι και χαμηλότερα ενεργειακά. Έπειτα πραγματοποιείται η έγχυση ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού^{19, 26} και ο μηχανισμός συνεχίζεται όπως έχει ήδη αναλυθεί παραπάνω.

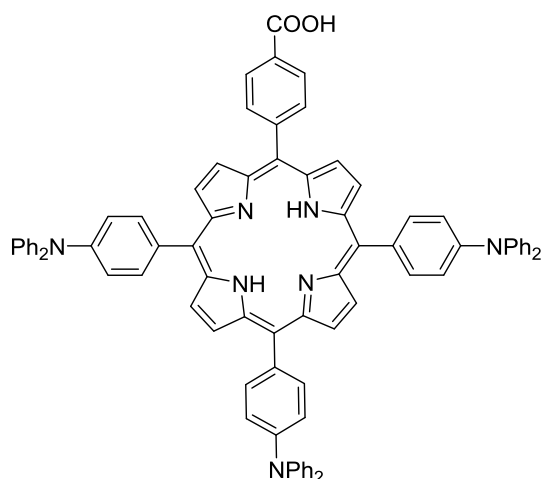
2.5.1 Βελτιστοποιήσεις στις Χρωστικές

Η κατανόηση της λειτουργίας της κυψελίδας και ιδιαίτερα του τμήματος ημιαγωγός – χρωστική – οξειδοαναγωγικό ζεύγος έχει απασχολήσει ιδιαίτερα

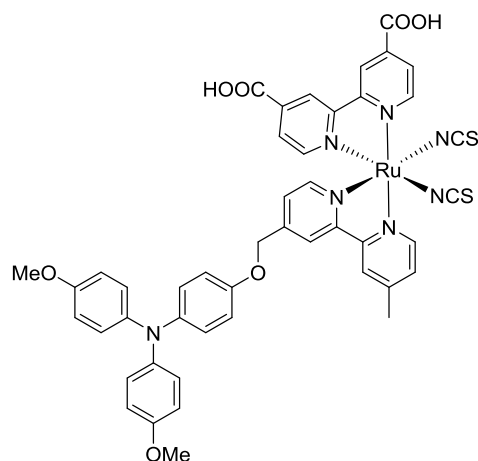
την ερευνητική κοινότητα, οδηγώντας σε πλήθος εργασιών. Οι μελέτες αυτές έχουν οδηγήσει στην σύνθεση νέων, καινοτόμων ευαίσθητοποιητών οι οποίοι κατέχουν χαρακτηριστικά που βελτιώνουν την απόδοση μιας κυψελίδας, το χρόνο ζωής της κτλ.

Πρωταρχικά, μελετήθηκε ο σημαντικότερος ίσως μηχανισμός απωλειών, για τον οποίο έγιναν και εντατικές προσπάθειες να μειωθεί, η επανασύνδεση φορτίων. Χρησιμοποιώντας τη χρωστική N3, παρατηρήθηκε ότι μετά την διέγερση (MLCT) το ηλεκτρόνιο εντοπίζεται στον διιμινικό υποκαταστάτη που είναι άμεσα συνδεδεμένος με τον ημιαγωγό. Αφού πραγματοποιηθεί η έγχυση του ηλεκτρονίου, το θετικό φορτίο διανέμεται στο μέταλλο και στους υποκαταστάτες NCS. Ο διαχωρισμός των δύο φορτίων είναι εξαιρετικά σημαντικός για τη μείωση της επανασύνδεσης φορέων φορτίων, καθώς ο δεύτερος εξαρτάται άμεσα από τον πρώτο.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις επιβεβαιώθηκαν μέσω πειραμάτων με χρωστικές που περιείχαν ομάδες που λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων όπως για παράδειγμα οι ομάδες τριφαινυλαμίνης στην πορφυρίνη⁴⁴ του Σχήματος 4. Οι ομάδες αυτές βοηθούν στον μεγαλύτερο απεντοπισμό του θετικού φορτίου, με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο φυσικό διαχωρισμό των φορτίων. Η χρωστική του Σχ. 4 είχε επανασύνδεση φορτίων μια τάξη μεγέθους μικρότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη πορφυρίνη που δεν είχε περιφερειακές ομάδες τριφαινυλαμίνης. Όμοια αποτελέσματα βρέθηκαν κατά τη σύγκριση της χρωστικής N845 με την N719 (Σχήμα 5). Σε αυτή την περίπτωση, η ομάδα NAr_2 που βρίσκεται στον έναν υποκαταστάτη της N845⁴⁵, βοηθά στον απεντοπισμό του θετικού φορτίου μακριά από τον ημιαγωγό (κατά 4 Å περισσότερο από ότι το N719) με αποτέλεσμα τη μείωση της επανασύνδεσης φορτίων περίπου 1000 φορές²³.



Σχήμα 4: Χρωστική πορφυρίνης που μελετήθηκε από τους Clifford et al.⁴⁴



Σχήμα 5: Η χρωστική N845⁴⁵

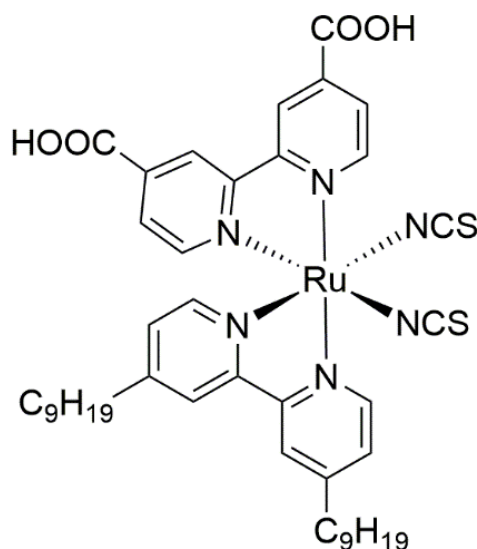
Ένα εξίσου σημαντικό στοιχείο για την ικανοποιητική λειτουργία ενός DSSC είναι η επιτυχής χημειορόφηση της χρωστικής στον ημιαγωγό. Η πρόσδεση στον ημιαγωγό λαμβάνει χώρα μέσω των ομάδων πρόσδεσης ή αγκυροβόλησης (anchoring groups). Η πιο χαρακτηριστική και ευρέως διαδεδομένη ομάδα είναι εκείνη του καρβοξυλικού οξέος.²³ Οι καρβοξυλικές ομάδες συνδέονται με εστερικού τύπου δεσμούς με τον ημιαγωγό, προσδίδοντας με τον τρόπο αυτό την επιθυμητή ισχυρή πρόσδεση.

Αρχικά, η θέση των ομάδων πρόσδεσης είναι καίρια. Ευαισθητοποιητές του Ru(II) με υποκατεστημένες 4,4'-δικαρβοξυ-2,2'-διπυριδίνες έχουν επιδείξει αρκετά υψηλές αποδόσεις μετατροπής ρεύματος, ενώ οι ίδιες ενώσεις με υποκατεστημένες 5,5'-δικαρβοξυ-2,2'-διπυριδίνες και 3,3'-δικαρβοξυ-2,2'-διπυριδίνες αρκετά χαμηλότερες⁴⁶. Το αντίθετο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί σε σύμπλοκες ενώσεις του Pt(II) στις οποίες οι καλύτερες χρωστικές βασίζονται σε υποκατεστημένες 3,3'-δικαρβοξυ-2,2'-διπυριδίνες.⁴⁷

Ο βαθμός πρωτονίωσης είναι ένας ιδιαίτερος παράγοντας που έχει προταθεί ότι επηρεάζει την απόδοση μίας χρωστικής. Πιο συγκεκριμένα, σε περιπτώσεις που μια χρωστική έχει περισσότερες από μια καρβοξυλική ομάδα, φαίνεται ότι όταν κάποιες ομάδες είναι πρωτονιωμένες και άλλες όχι, παρουσιάζεται αυξημένη απόδοση συγκριτικά με την πλήρη πρωτονιωμένη μορφή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι ενώσεις N3 και N719, με την N719 (δύο καρβοξύλια πρωτονιωμένα και δύο αποπρωτονιωμένα)

αποδίδει καλύτερα από την N3 (όλες οι ομάδες πρόσδεσης είναι πλήρως πρωτονιωμένες)⁴⁸.

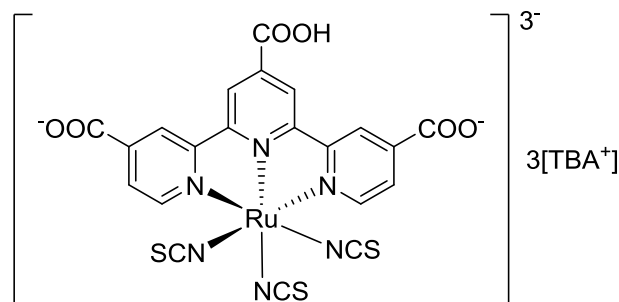
Ο εστερικός δεσμός μεταξύ χρωστικής και ημιαγωγού είναι μεν ισχυρός, αλλά μπορεί να υδρολυθεί παρουσία νερού. Αυτό έχει αρνητική επίδραση τόσο στην απόδοση της κυψελίδας όσο και στη διάρκεια ζωής της. Λύση στο πρόβλημα δόθηκε μέσω της χρήσης ενώσεων υδρόφοβων χρωστικών Ru(II). Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας ένωσης είναι η Z907⁴⁹ στην οποία ο ένας υποκαταστάτης διπυριδίνης έχει τροποποιηθεί ώστε να φέρει πλευρικές υδρόφοβες αλειφατικές ομάδες (βλ. Σχ. 6). Οι ομάδες αυτές δημιουργούν ένα προστατευτικό πλέγμα πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού προστατεύοντας τον εστερικό δεσμό από την υγρασία. Σε δεύτερο βαθμό, το υδρόφοβο πλέγμα αποτρέπει την προσέγγιση του ΟΖ πολύ κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού, μειώνοντας απώλειες που οφειλόταν στη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος (ρεύμα σκότους – dark current).



Σχήμα 6: Εμπορικά διαθέσιμη αμφιφιλική χρωστική Z907 με υδρόφοβες ομάδες στον υποκαταστάτη της διπυριδίνης

Σε ότι αφορά την απορρόφηση των ευαισθητοποιητών, έχει αποδειχτεί ότι η βέλτιστη περιοχή της ηλιακής ακτινοβολίας στην οποία πρέπει να απορροφά είναι η ορατή και ιδιαίτερα η ερυθρή και η εγγύς υπέρυθρη (NIR). Παρόλ' αυτά ο μεγαλύτερος αριθμός των χρωστικών που υπάρχουν μέχρι σήμερα (όπως είναι οι N3 και N719) παρουσιάζουν μικρή απορρόφηση σε αυτές τις περιοχές του φάσματος. Η πρώτη χρωστική της οποίας το μέγιστο μήκος κύματος της

απορρόφησης εντοπίζεται σε αυτές τις περιοχές του ορατού είναι η παγχρωματική χρωστική του Ru(II) γνωστή ως «black dye»⁵⁰ (Σχ. 7).



Σχήμα 7: Η παγχρωματική χρωστική "black dye"

Με τον κατάλληλο σχεδιασμό των ενώσεων, είναι δυνατός ο έλεγχος των HOMO και LUMO της χρωστικής. Επομένως, η ρύθμιση των ενεργειακών τους επιπέδων είναι κρίσιμη καθώς με τον τρόπο αυτό επιτρέπεται τόσο η βαθυχρωμική μετατόπιση της απορρόφησης, όσο και η απαιτούμενη αλληλεπίδραση των HOMO–LUMO με τα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα του ημιαγωγού (VB, CB) και του O.Z..

Μία πιθανή προσέγγιση για την επίτευξη αυτών των ενεργειακών απαιτήσεων αποτελεί η σύνθεση συμπλόκων Ru(II) στις οποίες οι δυο υποκαταστάτες NCS βρίσκονται σε θέση trans μεταξύ τους. Οι τελευταίες εμφανίζουν ταινίες απορρόφησης χαμηλότερης ενέργειας συγκριτικά με τα cis ισομερή τους. Σημαντικό στοιχείο για τις ενώσεις με trans–NCS, είναι η χρήση υποκαταστατών οι οποίοι και παρεμποδίζουν στερεοχημικά την φωτοεπαγόμενη ισομερείωση (trans σε cis)⁵¹.

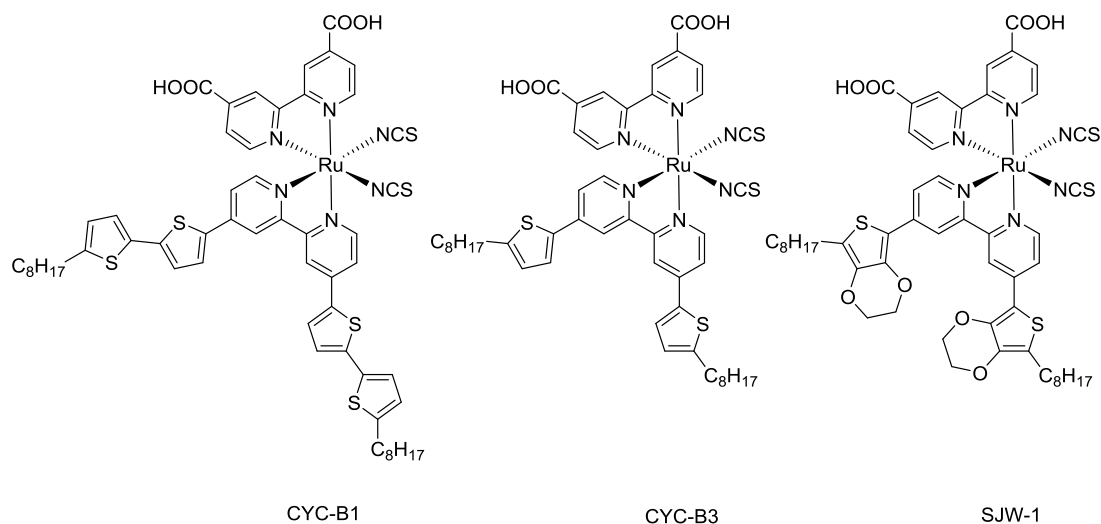
Στη σύγχρονη βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλο πλήθος χρωστικών του Ru(II), ενώ τα τελευταία χρόνια υπάρχει όλο και μεγαλύτερη άνθηση των ερευνών πάνω σε μέταλλα όπως είναι ο Zn(II), Pt(II), Cu(I) κ.α.. Στο υποκεφάλαιο που ακολουθεί παρατίθενται μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων από τη διεθνή βιβλιογραφία.

2.5.2 Συμπλοκα Ru(II)

Πλήθος ερευνών έχουν εστιάσει στη βελτίωση των φωτοχημικών χαρακτηριστικών των χρωστικών μέσω της αύξησης του μεγίστου της απορρόφησης ή/ και του μήκους κύματος της απορρόφησης. Στο πλαίσιο

αυτό, το σύμπλοκο CYC–B1 συντέθηκε από τον Wu και τους συνεργάτες του με σκοπό την αύξηση της απορρόφησης της MLCT.⁵² Το σύμπλοκο, στο οποίο ο ένας υποκαταστάτης διπυριδίνης είχε τροποποιηθεί ώστε να φέρει ομάδες αλκυλο–θειοφαινίου, αξιολογήθηκε ως ευαισθητοποιητής σε κυψελίδες Grätzel. Επιτεύχθηκε ολική απόδοση 8.5 %, απόδοση υψηλότερη από εκείνη του N3 ($\eta = 7.7$ %) υπό τις ίδιες συνθήκες.

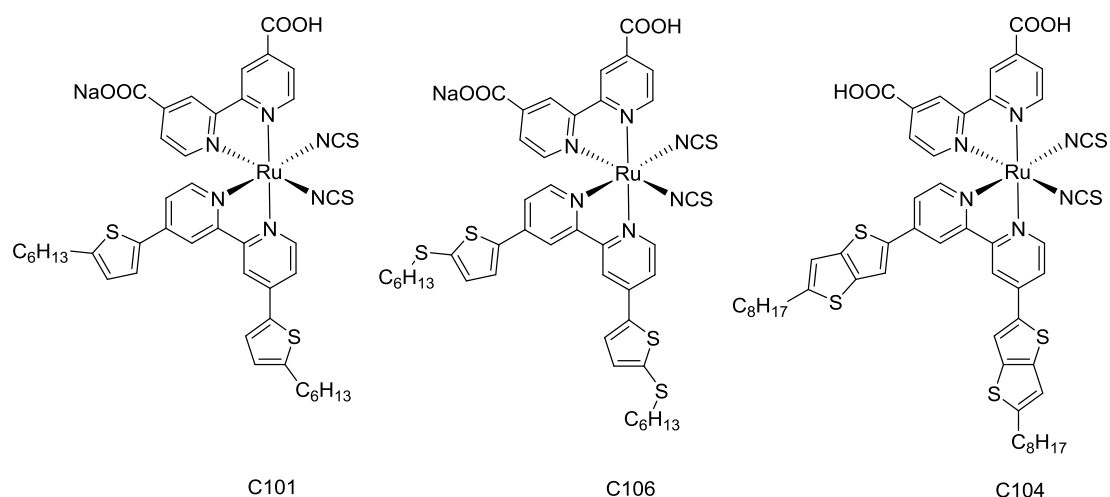
Για να γίνει καλύτερα κατανοητή η επίδραση που έχουν οι ομάδες θειοφαινίου πάνω στους ευαισθητοποιητές, η ίδια ομάδα συνέθεσε τα σύμπλοκα SJW–E1, CYC–B3⁵³. Οι ενώσεις αυτές εμφάνισαν απόδοση 9.0 % και 7.4 %, αντίστοιχα, ενώ το N3 έδωσε 8.4 % υπό τις ίδιες συνθήκες μέτρησης.



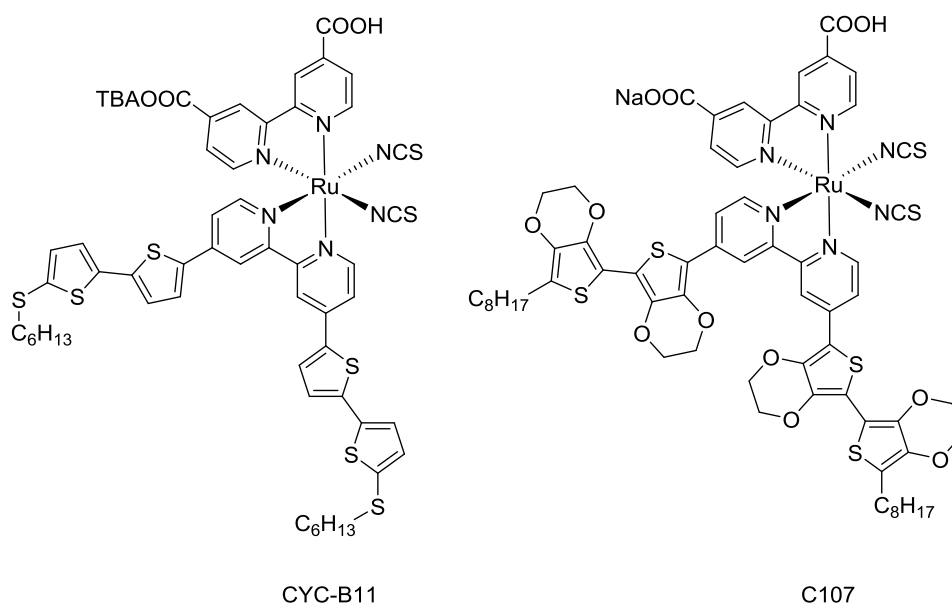
Σχήμα 8: Χρωστικές του Ru(II)

Πιο πρόσφατα, οι Grätzel, Wu και άλλοι, σχεδίασαν και συνέθεσαν τα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Ru(II): C101⁵⁴, C104⁵⁵, C106⁵⁶, C107⁵⁷, CYC–B11⁵⁸ τα οποία παρουσίασαν αποδόσεις 11.3 %, 10.5 %, 11.4 %, 10.7 %, 11.5 %, αντίστοιχα. Οι παραπάνω ενώσεις (βλ. Σχ. 9 και 10) περιλαμβάνουν υποκαταστάτες παρατηρητές (spectator ligands) οι οποίοι συνδυάζουν εκτεταμένο συζυγιακό σύστημα με μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες (υδρόφοβες ομάδες). Η μεγάλη συζυγία προσφέρει αύξηση στην απορρόφηση του ευαισθητοποιημένου ημιαγωγού, ενώ οι μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες προσδίδουν αντοχή ως προς την υδρόλυση και κατ' επέκταση μεγάλη αντοχή στο χρόνο⁵⁹. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι κυψελίδα με το σύμπλοκο C101 ως ευαισθητοποιητή και 3–μεθοξυπυροπριονιτρίλιο ως διαλύτη παρουσίασε μετατροπή ρεύματος με απόδοση μεγαλύτερη του 9.0 %. Το αξιοσημείωτο με

την εν λόγω χρωστική είναι ότι η κυψελίδα στην οποία χρησιμοποιήθηκε διατήρησε περισσότερο από το 95 % της αρχικής της απόδοσης ακόμα και μετά από 1000 ώρες με πλήρη έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία και θερμοκρασία 60 °C⁵⁴.



Σχήμα 9: Οι χρωστικές C101, C106, C104

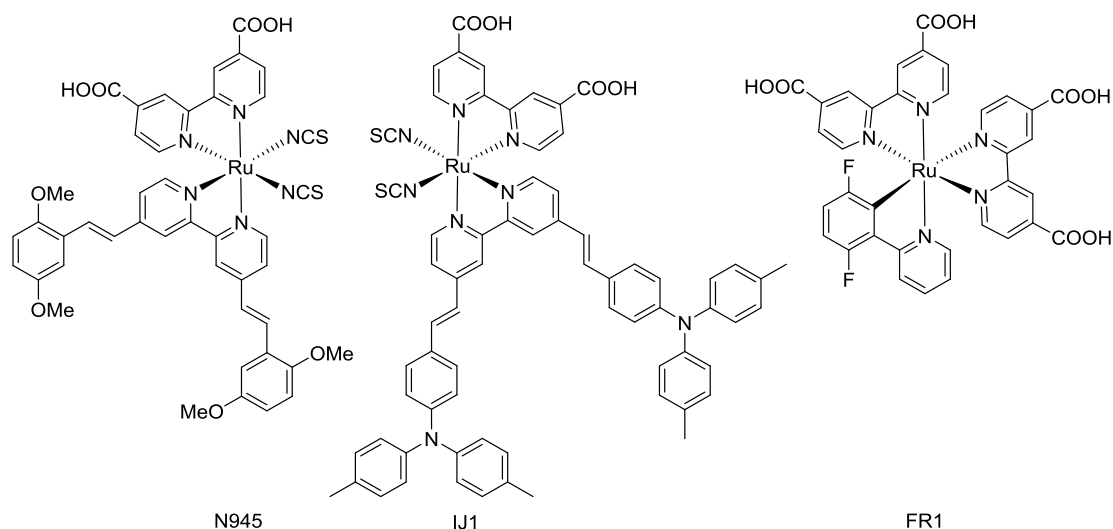


Σχήμα 10: Οι υψηλού συζυγίας ενώσεις του Ru(II) CYC-B11 και C107

Άλλες ομάδες (Nazeeruddin και Yum) χρησιμοποίησαν διαφορετικού είδους υποκαταστάσεις στις διπυριδίνες για την αύξηση της απορρόφησης των χρωστικών τους. Πιο συγκεκριμένα, η ομάδα των Nazeeruddin και Grätzel συνέθεσε την ένωση N945⁶⁰ η οποία χαρακτηρίζεται από διευρυμένο φάσμα απορρόφησης στο ορατό και απόδοση μετατροπής 10.8 %. Η ομάδα του Yum επέλεξε να προσθέσει τριφαινυλαμίνες στις θέσεις 4,4' της μίας διπυριδίνης,

παρασκευάζοντας τον ευαισθητοποιητή IJ-1⁶¹, με ολική απόδοση της τάξεως του 10.3 %.

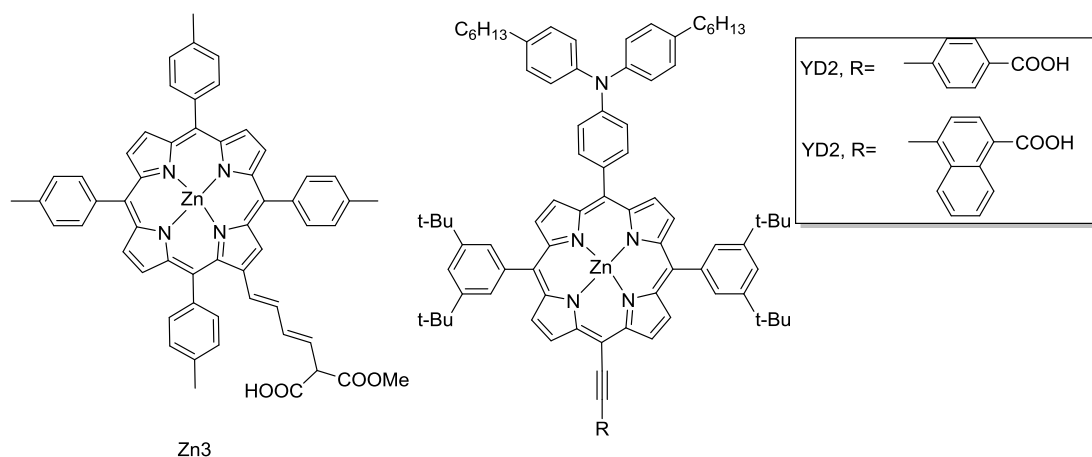
Μια νέα κατηγορία ενώσεων ξεκίνησε με την χρωστική FR1⁶², Σχήμα 8. Ο Grätzel και οι συνεργάτες του «άνοιξαν» το πεδίο των συμπλόκων χωρίς τους υποκαταστάτες NCS (thiocyanate free). Το σύμπλοκο FR1 ανήκει στην κατηγορία των «cyclometalated» συμπλόκων και έχει πολύ καλή απορρόφηση στο ορατό και η ολική απόδοσή του άγγιξε το 10.1 %²⁶.



Σχήμα 11: Τα σύμπλοκα N945, IJ1 και η πρώτη "thiocyanate-free" χρωστική FR1

2.5.3 Συμπλοκα του Zn(II)

Μια ακόμη κατηγορία χρωστικών είναι και οι ενώσεις του Zn(II) με πορφυρίνες. Πρόκειται για ετεροκυκλικά μόρια με εκτεταμένο σύστημα συζυγίας τα οποία μπορούν να προέλθουν είτε φυσικά είτε συνθετικά. Σύμπλοκα του ψευδαργύρου με πορφυρίνες (κατάλληλα τροποποιημένες), ευαισθητοποιούν ικανοποιητικά το TiO₂. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 12 παρατίθενται τρία τέτοια σύμπλοκα. Από αυτά, η ένωση Zn3 ήταν αποδοτικότερη με ολική απόδοση μετατροπής ισχύος 7 %⁶³.



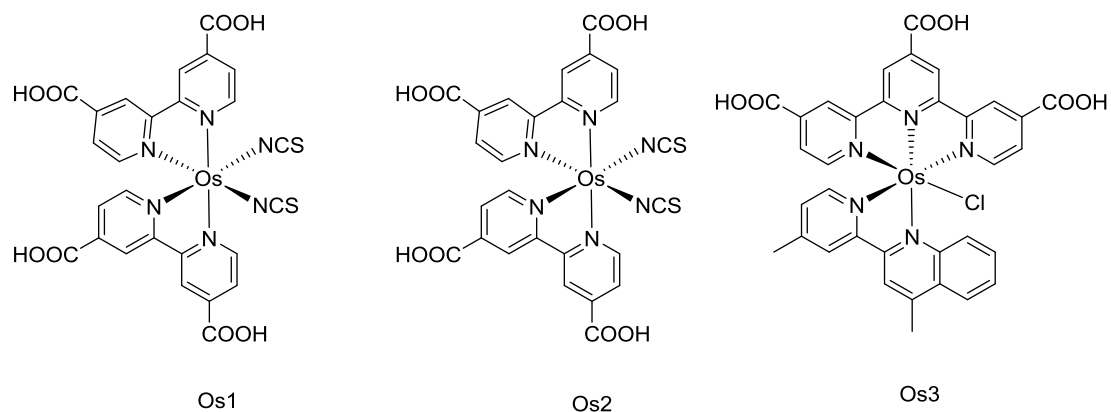
Σχήμα 12: Χαρακτηριστικά παραδείγματα χρωστικών του δισθενούς ψευδαργύρου

Η ένωση Zn3 αποτελείται από έναν υποκαταστάτη πορφυρίνης τροποποιημένο με τέσσερις ομάδες *p*-τολυλίου ως δότες ηλεκτρονίων και μαλονικό οξύ ως ομάδα πρόσδεσης. Οι χρωστικές YD2 και YD12, αν και έχουν συντεθεί πιο πρόσφατα δεν ήταν το ίδιο αποδοτικά σε σχέση με την χρωστική Zn3^{64–65}. Παρ' αυτά, το σύμπλοκο YD12 με απόδοση 9.7 % ξεπέρασε την N719 η οποία σε ίδιες συνθήκες είχε απόδοση 6.1 %.

2.5.4 Σύμπλοκα του Os(II), Fe(II)

Τα σύμπλοκα του Ru(II) αποδείχθηκαν ικανοποιητικότερα ευαίσθητοποιητές. Για το λόγο αυτό οι διάφορες επιστημονικές ομάδες επικεντρώθηκαν στα μέταλλα της ίδιας ομάδας για την εύρεση καλύτερων και πιο οικονομικών χρωστικών.

Το δισθενές όσμιο (Os(II)) ήταν το πρώτο που μελετήθηκε εξαιτίας της ομοιότητάς του με το Ru(II). Όμοια με τις χρωστικές του Ru(II), τα σύμπλοκα του Os(II) έχουν τη μορφή [Os(dcbpy)₂X₂], όπου X=CN⁻, SCN⁻, Cl⁻ κτλ. Η αλλαγή μεταλλικού κέντρου επέφερε αύξηση του μήκους κύματος της απορρόφησης της χρωστικής, με αντίστοιχα καλές αποδόσεις^{66–68}. Το σύμπλοκο Os3 που παρουσιάζεται στο Σχήμα 13, εμφάνισε ιδιαίτερα ευρύ φάσμα απορρόφησης, με το IPCE της κυψελίδας του να πλησιάζει τα 1100 nm⁶⁹. Το αρνητικό στοιχείο των χρωστικών του Os(II) ήταν η πολύ αργή αναγέννηση των χρωστικών από το OZ⁷⁰. Για τον λόγο αυτό και δεν βρήκαν περαιτέρω εφαρμογή στο πεδίο.

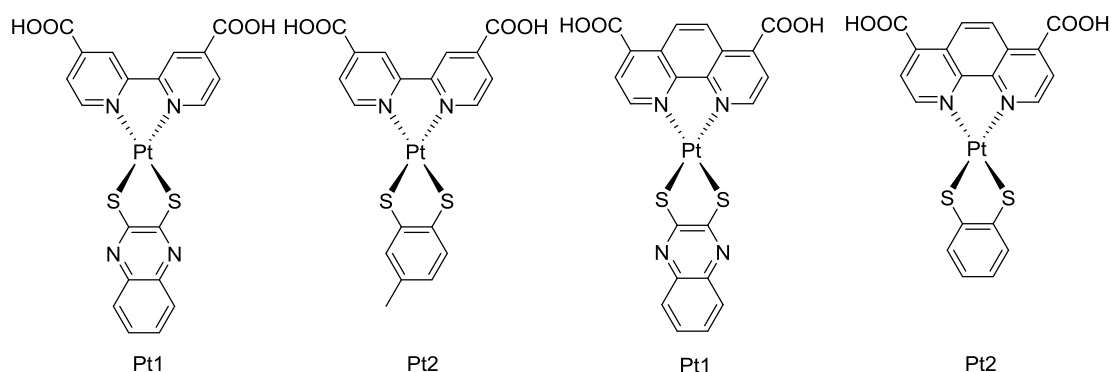


Σχήμα 13: Χρωστικές του Os(II) που παρομοιάζουν εκείνες του Ru(II)

Τα σύμπλοκα του δισθενούς σιδήρου (Fe(II)) από την άλλη δεν έτυχαν μεγάλης απήχησης εξαιτίας των εξαιρετικά μικρών αποδόσεων, με το IPCE να είναι της τάξης 10–11 %^{71–73}.

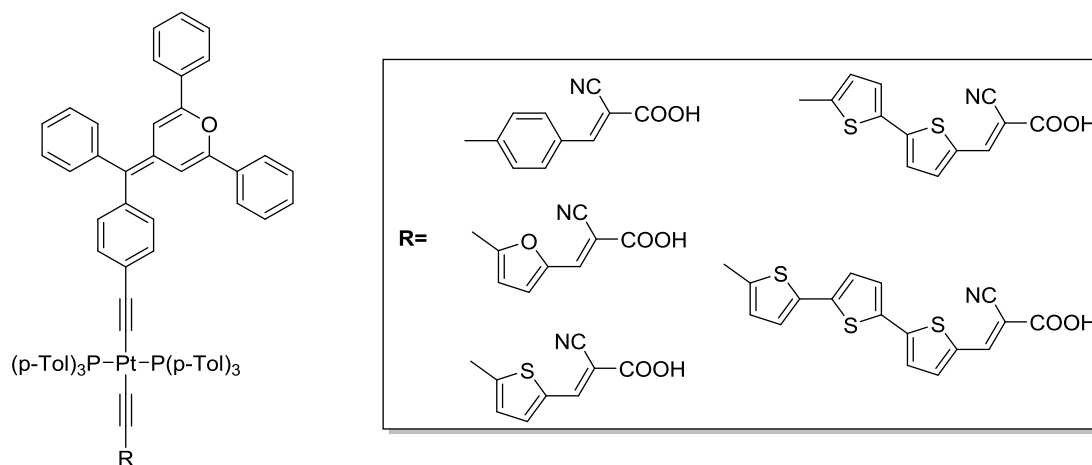
2.5.5 Σύμπλοκα του Pt(II)

Τα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα του Pt(II) με δισχιδείς υποκαταστάτες (δίιμινο – διθειολάτο σύμπλοκα) έχουν χρησιμοποιηθεί ως ευαισθητοποιητές κατά Grätzel. Με την εισαγωγή των κατάλληλων χαρακτηριστικών ομάδων στους υποκαταστάτες των εν λόγω συμπλόκων, είναι δυνατή η ρύθμιση των HOMO και LUMO. Οι ενώσεις του Σχήματος 14 είναι κάποιες από αυτές που συνέθεσαν και μελέτησαν ο Sugihara και οι συνεργάτες του. Το πιο αποδοτικό ήταν το Pt1, με IPCE της τάξεως του 47 % στα 500 nm, αν και η συλλογή φωτός σε μεγαλύτερα μήκη κύματος ήταν χαμηλή (>650 nm). Η ολική απόδοση του παραπάνω συμπλόκου ήταν κοντά στο 3 %⁷⁴.



Σχήμα 14: Χρωστικές με μεταλλικό κέντρο Pt(II)

Πιο πρόσφατα, συντέθηκαν και οργανομεταλλικά σύμπλοκα του Pt(II) (βλ. Σχ. 15) τα οποία αποδείχθηκαν ικανοί φωτοευαισθητοποιήτες για ηλιακές κυψελίδες τρίτης γενιάς. Οι αποδόσεις των χρωστικών αυτών κυμαίνονται μεταξύ του 1.7 – 4.6 % (με εκείνη του N719 να είναι της τάξεως του 7.6 %) ⁷⁵.

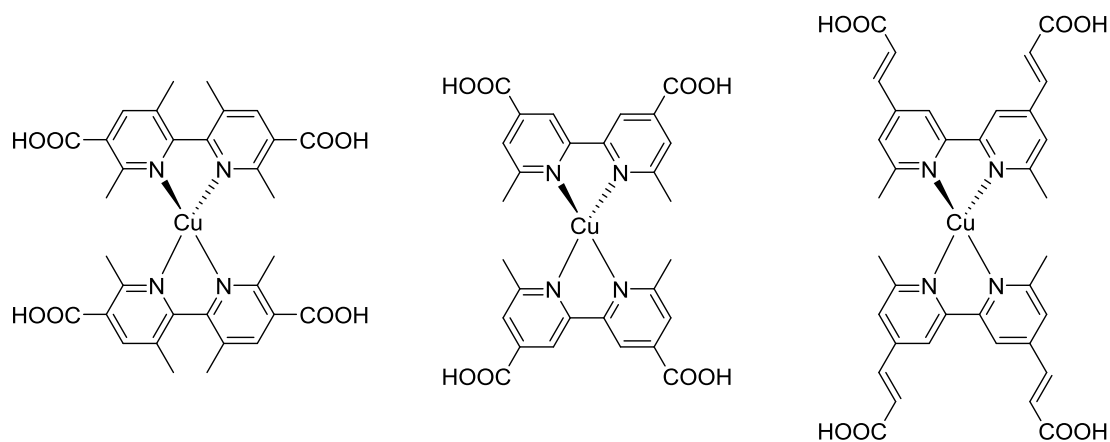


Σχήμα 15: Νέες οργανομεταλλικές με μεταλλικό κέντρο Pt(II)

2.5.6 Σύμπλοκα του Cu(I)

Οι σύμπλοκες ενώσεις του μονοσθενούς χαλκού (Cu(I)), αποτελούν μια νέα σχετικά κατηγορία ενώσεων που έχουν μελετηθεί ως προς την ικανότητά τους να ευαισθητοποιούν το TiO₂. Ενδεικτικά παραδείγματα συμπλόκων του Cu(I) είναι αυτά που εικονίζονται στο Σχήμα 16 ⁷⁶⁻⁷⁷.

Καθώς οι χρωστικές του Cu(I) αποτελούν το θέμα της παρούσας διατριβής, θα αναπτυχθούν αναλυτικά σε ξεχωριστό κεφάλαιο του θεωρητικού μέρους.



Σχήμα 16: Ενδεικτικές χρωστικές του μονοσθενή χαλκού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΤΟΥ Cu(I)

3.1 Σύγκριση χρωστικών Cu(I)–Ru(II)

Έχει γίνει κατανοητό μέχρι τώρα, ό,τι τα σύμπλοκα του Ru(II) αποτελούν την πλέον μελετημένη κατηγορία ευαισθητοποιητών. Αυτό ενισχύεται από τις ιδιότητες που παρουσιάζουν ως χρωστικές, στις οποίες οφείλονται και οι σχετικά υψηλές αποδόσεις μετατροπής ισχύος.

Το κύριο μειονέκτημα των ενώσεων αυτών, είναι το ίδιο το μεταλλικό κέντρο και πιο συγκεκριμένα η σχετικά αυξημένη τιμή του ρουθηνίου. Αποτελεί ένα από τα πιο ακριβά μέταλλα, με τιμή που αγγίζει 8.01 \$/g (σύμφωνα με την InvestmentMine για τις 26/07/2019). Ενδεικτικό της απαγορευτικής τιμής του ρουθηνίου είναι και η ραγδαία αύξηση τους κόστους του σε βάθος εξαετίας, καθώς στις 06/07/2013 η τιμή του ήταν περίπου 2.5 \$/g. Επίσης, το ρουθίνιο χαρακτηρίζεται και από μικρή φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης με περιεκτικότητα μόλις 1 ppb. Με βάση αυτά τα στοιχεία η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί σε οικονομικότερες λύσεις. Από τα υποψήφια μέταλλα έχει ξεχωρίσει ο μονοσθενής χαλκός.

Οι σύμπλοκες ενώσεις του Cu(I), αποτελούν μια σαφώς πιο οικονομική προσέγγιση καθώς ο χαλκός είναι εξαιρετικά φθηνότερο μέταλλο με κόστος περίπου 5.9 \$/kg (σύμφωνα με την InvestmentMine για τις 26/07/2019). Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η μεγαλύτερη φυσική αφθονία του χαλκού στο στερεό φλοιό της Γης (68.000 ppb).

Συγκρίνοντας τις χρωστικές που βασίζονται στις ενώσεις των δύο αυτών μετάλλων, Cu(I) και το Ru(II), με οργανικούς δισχιδείς υποκαταστάτες (πολυπυριδίνες ή φαινανθρολίνες) παρατηρούνται αξιοσημείωτες ομοιότητες. Αρχικά, οι ενώσεις του Cu(I) παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση στο ορατό (MLCT διέγερση), αντίστοιχη με εκείνη των συμπλόκων του Ru(II). Επίσης, οι ενώσεις και των δύο στοιχείων παρουσιάζουν αντιστρεπτά οξειδοαναγωγικά ζεύγη (Ru(II)/ Ru(III) και Cu(I)/Cu(II)), ενώ σημαντική είναι και η σταθερότητα τους στους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στις κυψελίδες καθώς και αντοχή τους στις συνθήκες λειτουργίας ενός DSSC.

Τέλος, τα σύμπλοκα του μονοσθενούς χαλκού, αντίθετα από τις ενώσεις των υπόλοιπων μετάλλων της πρώτης σειράς μετάπτωσης, παρουσιάζουν διεγερμένη κατάσταση με μεγάλο χρόνο ζωής, η οποία συχνά εμφανίζει εκπομπή. Η ιδιαιτερότητα αυτή, οφείλεται στη συμπληρωμένη d^{10} υποστιβάδα του Cu(I) η οποία αποτρέπει τη γρήγορη και χωρίς εκπομπή αποδιέγερση της MLCT διεγερμένης κατάστασης⁷⁸. Δηλαδή, η διεγερμένη κατάσταση των ενώσεων του Cu(I) έχει τον κατάλληλο χρόνο ζωής ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί έγχυση ηλεκτρονίου στον ημιαγωγό.

Ένα εξίσου σημαντικό χαρακτηριστικό των συμπλόκων του Cu(I) είναι η αλλαγή γεωμετρίας που λαμβάνει χώρα κατά την οξειδωσή τους προς Cu(II). Να σημειωθεί ότι η συνήθης γεωμετρία που λαμβάνουν οι ενώσεις του Cu(I) είναι η τετραεδρική, ενώ του Cu(II) η επίπεδη τετραγωνική. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται και κατά τη διέγερση MLCT στο μηχανισμό λειτουργίας των DSSCs, στην οποία το μέταλλο οξειδώνεται και ο υποκαταστάτης ανάγεται. Η αλλαγή αυτή πρέπει να περιοριστεί καθώς επιβραδύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων και ευνοεί τη γρήγορη (χωρίς εκπομπή) αποδιέγερση. Για τον λόγο αυτό, απαιτείται να εφαρμοστεί στερεοχημική παρεμπόδιση ώστε να μειωθεί το φαινόμενο της αλλαγής γεωμετρίας. Η προσθήκη ομάδων στις θέσεις δίπλα από τα άτομα δότες των οργανικών υποκαταστατών δύναται να προσφέρει την επιθυμητή στερεοχημική παρεμπόδιση⁷⁸. Αυτό άλλωστε είχε αποδειχθεί και νωρίτερα άλλωστε (1987) από την ομάδα του Sauvage⁵.

Και στο πεδίο των χρωστικών του Cu(I) κυρίαρχο ρόλο ανάμεσα στις ομάδες πρόσδεσης διαδραματίζουν οι καρβοξυλικές ομάδες. Μελέτες απέδειξαν ότι και σε αυτήν την περίπτωση, η βέλτιστη θέση στην οποία πρέπει να τοποθετούνται οι ομάδες πρόσδεσης είναι η 4,4' των οργανικών υποκαταστατών⁷⁷, ακριβώς όπως και στις χρωστικές του Ru(II).

Τέλος, αξίζει να τονιστούν κάποιες ακόμη ιδιότητες του Cu(I) που ωθούν την επιστημονική κοινότητα να ερευνήσει αυτές τις χρωστικές. Αρχικά, μέσω της χρήσης ετεροληπτικών συμπλόκων (με έναν δισχιδή υποκαταστάτη πρόσδεσης και έναν πλούσιο ηλεκτρονιακά βοηθητικό υποκαταστάτη) είναι δυνατός ο έλεγχος και η ενίσχυση της έγχυσης των ηλεκτρονίων. Όπως και στην περίπτωση των χρωστικών του Ru(II), έτσι και στον Cu(I) μπορούν να συντεθούν χρωστικές με ουδέτερο ή ακόμη και ανιονικό χαρακτήρα. Έχει

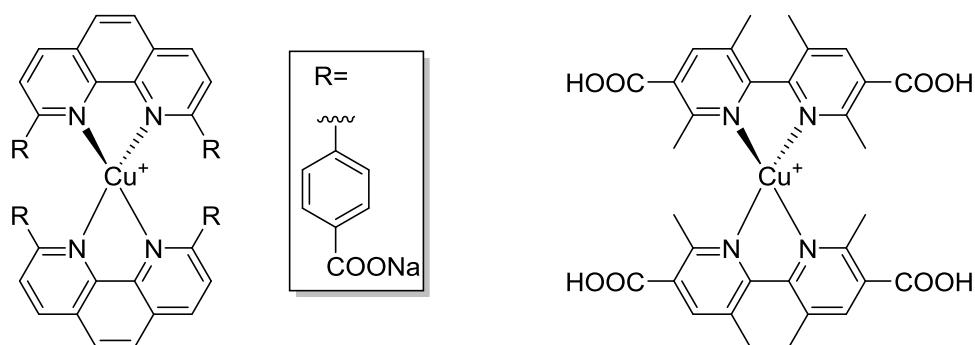
φανεί ότι το φορτίο του ευαισθητοποιητή είναι ένας παράγοντας ο οποίος πιθανόν να επηρεάζει τις διεργασίες που συμβαίνουν στην κυψελίδα. Βελτίωση της απορρόφησης των ενώσεων αυτών μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση οργανικών υποκαταστατών με μεγάλη συζυγία. Σε αυτή τη περίπτωση έχει υποθεθεί ότι είναι εφικτή η αύξηση του μήκους κύματος της MLCT απορρόφησης. Η επίδραση αυτή μπορεί να αντισταθμίσει μερικώς τις μικρότερες τιμές μοριακής απορροφητικότητας «ε» που εμφανίζουν οι χρωστικές του Cu(I)⁷⁸.

Παρά τον μεγάλο αριθμό των βιβλιογραφικών αναφορών που υπάρχουν στο πεδίο αυτό, οι αποδόσεις των κυψελίδων που ενσωματώνουν ευαισθητοποιητές χαλκού παραμένουν σχετικά χαμηλές (συνήθως 3–4 φορές χαμηλότερη από εκείνες των καλύτερων συμπλόκων του Ru(II)). Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η χρωστική $[Cu(dmdcbpy)_2]^+$, όπου $dmdcbpy = 6,6'$ -διμεθυλο-4,4'-δικαρβοξυ-2,2'-διπυριδίνη, η οποία παρουσιάζει απόδοση 1.9 %^{24, 77}. Παρά τις σχετικά χαμηλές αποδόσεις, η αφθονία και το χαμηλό κόστος του χαλκού συνηγορούν θετικά υπέρ της συνεχούς μελέτης του.

3.2 Οι πρώτες χρωστικές του Cu(I)

Η ομάδα του Sauvage το 1994 παρουσίασε την πρώτη χρωστική του Cu(I) βασισμένη σε ομοληπτικό σύμπλοκο του Cu(I) με υποκατεστημένη φαινανθρολίνη, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 17⁷⁹. Η ένωση έφερε την επιθυμητή προστασία (ομάδα φαινυλίου στις θέσεις 2,9 της φαινανθρολίνης) αλλά δεν διέθετε τις επιθυμητές ομάδες πρόσδεσης στις κατάλληλες θέσεις. Η συνέχεια δόθηκε από την ομάδα του Hamada, όπου χρησιμοποίησαν υποκατεστημένη διπυριδίνη αντί για φαινανθρολίνη (Σχήμα 17)⁷⁶. Και σε αυτή την περίπτωση, η προστασία του μεταλλικού κέντρου προσφέρεται από τις ομάδες μεθυλίου στις θέσεις 6,6' της διπυριδίνης, αλλά οι καρβοξυλικές ομάδες βρίσκονται στη θέση 5,5' και όχι στην επιθυμητή 4,4'.

Τελικά, η ομάδα των Housecroft και Constable δημοσίευσε βελτιστοποιημένα ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) βασισμένα και αυτά σε υποκατεστημένες διπυριδίνες.



Σχήμα 17: Οι πρώτες χρωστικές του Cu(I)

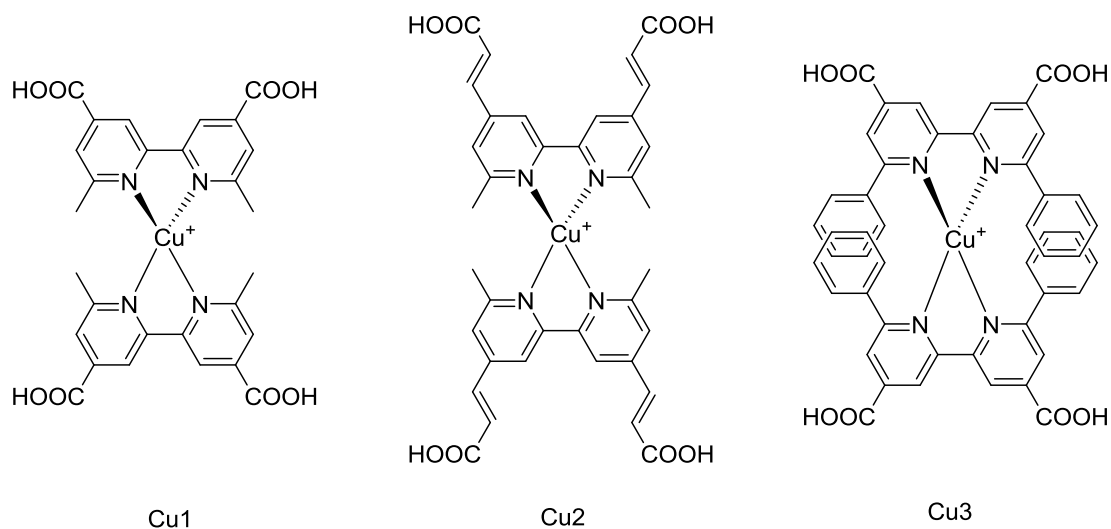
Η διαφορά τους έγκειται στη θέση των ομάδων πρόσδεσης καθώς βρίσκονται στις ιδανικές θέσεις (4 και 4') λαμβάνοντας έτσι υψηλότερες αποδόσεις από εκείνες των προηγούμενων ενώσεων. Φυσικά, υπάρχουν και άλλες ομάδες που έχουν συνεισφέρει στην έρευνα των χρωστικών του χαλκού, δημιουργώντας έτσι ένα μεγάλο αριθμό ενώσεων με ποικίλα χαρακτηριστικά.

Οι σύμπλοκες ενώσεις – χρωστικές του Cu(I) μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες με βάση τη συνθετική τους προσέγγιση. Οι κατηγορίες αφορούν τα ομοληπτικά (I) και τα ετεροληπτικά (II) σύμπλοκα του Cu(I). Επίσης, η κατηγορία (II) αποτελείται από δύο επιμέρους υποκατηγορίες, δηλαδή σε εκείνα που συντίθενται *εν τω γεννάσθαι* («*in situ*») πάνω στον ημιαγωγό – IIA και στις ενώσεις που απομονώνονται πριν την εφαρμογή τους – IIB.

3.3 Ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I)

Όπως αναφέρθηκε, μετά από τους Sauvage και Sakaki, ομοληπτικές ενώσεις του Cu(I) μελέτησαν κατά κόρον οι Housecroft και Constable. Η συγκεκριμένη ομάδα εστίασε στις υποκατεστημένες 2,2'-διπυριδίνες (bpy) ως υποκαταστάτες^{11, 24}. Αναλυτικότερα, οι ομάδες μεθυλίου (Cu1, Cu2 στο Σχήμα 18) και φαινυλίου (Cu3, Σχήμα 18) που προστέθηκαν στις θέσεις 6,6' παρείχαν στερεοχημική παρεμπόδιση στο μεταλλικό κέντρο και περιορισμό της αλλαγής γεωμετρίας κατά τη διέγερση. Με την τροποποίηση αυτή επιτεύχθηκε η σταθερότητα ως προς την οξειδωση δημιουργώντας ενώσεις σταθερότερες σε αερόβιες συνθήκες. Για την ένωση Cu2, διατηρήθηκε ο κορμός του υποκαταστάτη αλλά αυξήθηκε η συζυγία με την προσθήκη ενός διπλού δεσμού μεταξύ της bpy και του καρβοξυλίου. Η τροποποίηση αυτή

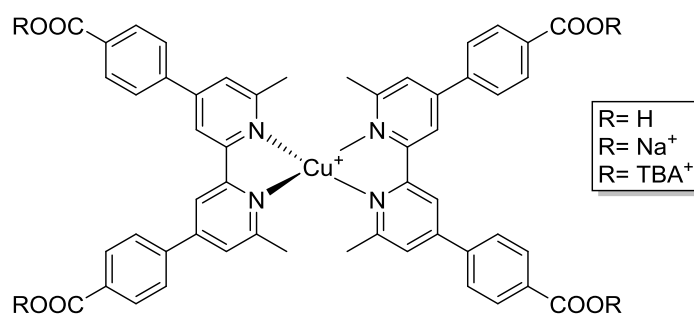
προσέφερε αύξηση του μήκους κύματος απορρόφησης αλλά και βελτιστοποιημένη απόδοση μετατροπής ισχύος.



Σχήμα 18: Χαρακτηριστικά ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) ως ευαισθητοποιητές σε DSSC

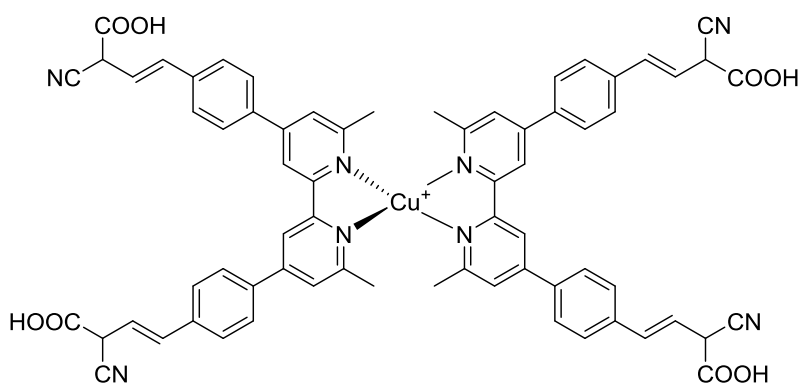
Αν και οι αποδόσεις για τα σύμπλοκα Cu1 και Cu2 ήταν 1.9 % και 2.3 %, αντίστοιχα, παραμένουν μικρότερες συγκριτικά με εκείνη του N719 (9.7 %) ^{11, 24}. Αντίθετα, το σύμπλοκο Cu3 εμφάνισε τη χαμηλότερη απόδοση, πιθανόν λόγω χαμηλότερης χημειορρόφησης στον ημιαγωγό αλλά και της μικρότερης μοριακής απορρόφησης στο ορατό ^{11, 24}.

Συνεχίζοντας η ομάδα του F. Melchiorre, μελέτησε ένα σύμπλοκο του Cu(I) που έφερε έναν υποκαταστάτη με ακόμη μεγαλύτερο συζυγιακό σύστημα. Συνολικά συνέθεσαν τρεις ενώσεις (Σχήμα 19) στα οποία υπάρχει και η χαρακτηριστική ομάδα μεθυλίου ως παρεμπόδιση. Η συζυγία αυξάνεται μέσω της προσθήκης μιας βενζολικής ομάδας μεταξύ του βασικού κορμού της bry και της ομάδας πρόσδεσης. Αποτέλεσμα της τροποποίησης αυτής ήταν η αύξηση της γραμμομοριακής αποροφητικότητας των χρωστικών κατά 1.6 φορές σε σχέση με τη χρωστική (Cu1) ⁸⁰. Συνολικά, τόσο το σύμπλοκο που φέρει το καρβοξυλικό οξύ ως ομάδα (όπου R= H), όσο και στο ανιονικό ανάλογο (R= TBA⁺, όπου TBA⁺= τετραβουτυλαμμώνιο) αποδείχθηκαν αποδοτικότεροι ευαισθητοποιητές συγκριτικά με το σύμπλοκο Cu1 ²⁴.



Σχήμα 19: Εκτεταμένης συζυγίας χρωστική του Cu(I) που μελετήθηκε από την ομάδα του Melchiorre

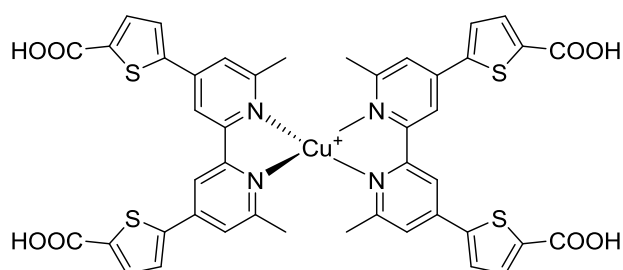
Περαιτέρω αύξηση της συζυγίας της bry πραγματοποιήθηκε από τους Yuan και συνεργάτες μέσω της προσθήκης μια αλλυλικής ομάδας μεταξύ του βενζολικού δακτυλίου και της ομάδας πρόσδεσης, ενώ ως παρεμποδιστική ομάδα διατηρήθηκε η ομάδα του μεθυλίου. Μια ακόμη βελτίωση στην εν λόγω χρωστική είναι η χρήση της κυανο-οξικής ομάδας (CN-CH(R)-COOH) για την πρόσδεση στην τιτανία. Οι ομάδες αυτές έχουν αποδειχθεί ισχυροί παράγοντες πρόσδεσης, ενώ προσφέρουν και μεταφορά ηλεκτρονίων με μεγαλύτερες αποδόσεις. Η συγκεκριμένη χρωστική δεν διέφερε από τις προηγούμενες, καθώς ήταν σαφώς λιγότερο αποδοτική από εκείνη του πρότυπου N719⁸¹. Παρολ' αυτά, το σύστημα TiO₂ - [Cu(L)₂] αποτέλεσε έναν πολύ καλό καταλύτη για την αναγωγή του CO₂⁸¹.



Σχήμα 20: Ομοληπτικό σύμπλοκο του Cu(I) που έδρασε ως φωτοευαισθητοποιητής και ως φωτοκαταλύτης

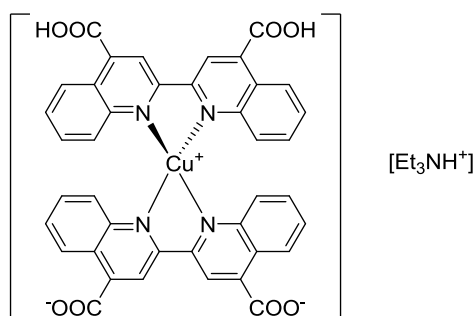
Πιο πρόσφατα, η ομάδα των Wills και συνεργατών, συνέθεσαν μία νέα χρωστική του Cu(I) βασισμένη σε προηγούμενες μελέτες των Housecroft και Constable⁸². Η συγκεκριμένη ομάδα επέλεξε να παρεμβάλει μια ομάδα θειοφαινίου ανάμεσα στον κορμό της bry και την ομάδα πρόσδεσης, ακριβώς όπως και στις ενώσεις του Ru(II) που αναλύθηκαν παραπάνω. Η νέα

χρωστική απεικονίζεται στο Σχήμα 21 παρουσίασε βαθυχρωμική μεταβολή του μήκους κύματος της απορρόφησης αλλά όχι και υπερχρωμική (αύξηση του «ε»). Η τελική απόδοση μετατροπής ρεύματος ήταν 1.41 % (ενώ του N719 στις ίδιες συνθήκες 3.12 %) ⁸³.



Σχήμα 21: Χρωστική του Cu(I) με ομάδες θειοφαινίου

Εκτός από τις ενώσεις που χρησιμοποιούν ως υποκαταστάτη την bry, πρόσφατα μελετήθηκε και ένα ομοληπτικό σύμπλοκο του Cu(I) με υποκαταστάτη το μόριο της 4,4'-δικαρβοξυ-2,2'-δικινολίνης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 22.

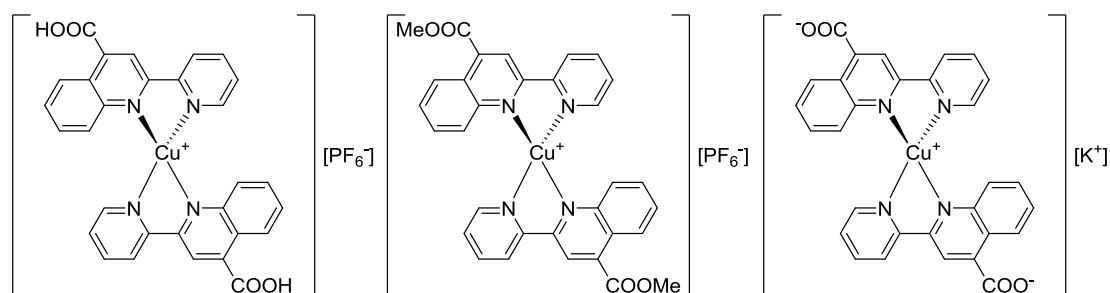


Σχήμα 22: Σύμπλοκο του Cu(I) με υποκαταστάτη της οικογένειας των δικινολινών

Εξαιτίας της εκτεταμένης συζυγίας του υποκαταστάτη, η κορυφή απορρόφησης (MLCT) μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (βαθυχρωμικό φαινόμενο) και ταυτόχρονα αυξάνεται και η γραμμομοριακή απορρόφηση, συγκριτικά με τις προαναφερθείσες ενώσεις. Αν και οι ιδιότητες του συμπλόκου αυτού ήταν αρκετά ενθαρρυντικές και η προσρόφησή του στην τιτανία ήταν ικανοποιητική, δεν παρατηρήθηκαν αποδόσεις μεγαλύτερες του 0.1 % ⁸⁴.

Μόλις το 2015 η ερευνητική ομάδα του Επ. Καθ. Α. Φιλιππόπουλου παρουσίασε καινοτόμες ομοληπτικές ενώσεις του Cu(I) που μπορούσαν να δράσουν ως φωτοευαίσθητοποιητές σε DSSCs ⁸⁵⁻⁸⁶. Η προσέγγιση αφορούσε τη σύνθεση συμπλόκων με τη χρήση του δισχιδείς οργανικού υποκαταστάτη

2,2'-πυριδυλο-κινολίνη-4-καρβοξυλικό οξύ. Η συμπλεκτική χημεία του εν λόγω υποκαταστάτη δεν έχει μελετηθεί ενδελεχώς, ενώ η αναφορά του στο πεδίο των DSSC είναι ελάχιστη και μόνο σε χρωστικές του Ru(II)⁸⁷⁻⁸⁹. Τα σύμπλοκα Cu(I) παρατίθενται στο παρακάτω Σχήμα (Σχ. 23).



Σχήμα 23: Ομοληπτικά σύμπλοκα με πυριδυλο-κινολίνες⁸⁵

Η βενζολική ομάδα της κινολίνης προσέφερε προστασία στο μεταλλικό κέντρο, όπως αποδείχθηκε από τη μελέτη σταθερότητας με φασματοσκοπία ¹H-NMR, ενώ η καρβοξυλική ομάδα στη θέση 4 της κινολίνης επέτρεψε στη χρωστική να προσδεθεί ικανοποιητικά στον ημιαγωγό. Τα σύμπλοκα που σχεδιάστηκαν, απομονώθηκαν σε υψηλές αποδόσεις και χαρακτηρίστηκαν πλήρως. Τα φάσματα απορρόφησης εμφάνισαν ικανοποιητικά αποτελέσματα, συγκρινόμενα με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα⁸⁵.

3.4 Ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I)

Παρά το πλήθος των ομοληπτικών συμπλόκων του Cu(I) που έχουν συντεθεί, η έρευνα για τις αντίστοιχες ετεροληπτικές χρωστικές στο πεδίο των DSSCs είναι σχετικά περιορισμένη. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην δυσκολία απομόνωσης αυτών ως σταθερών ενώσεων λόγω της γνωστής ευκινησίας των συμπλόκων του Cu(I)⁹⁰.

Ο κύριος λόγος ενδιαφέροντος στο πεδίο αυτό, είναι ότι στις ετεροληπτικές ενώσεις είναι δυνατή η εφαρμογή του μοντέλου D-S-A (D= donor/ δότης, S=sensitizer/ ευαισθητοποιητής και A= acceptor/δέκτης)^{12, 91-92} ή αλλιώς D-π-A (δότης-π-αποδέκτης). Με τον τρόπο αυτό, υιοθετείται η βέλτιστη δομή προσφέροντας υψηλό διαχωρισμό φορτίων, άρα και μείωση των φαινόμενων επανασύνδεσης φορέων φορτίων, όπως για παράδειγμα σε σύμπλοκα του γενικού τύπου [Cu(L₁)(L₂)]ⁿ⁺ από τους Ashbrook και Elliot⁹³. Στο μοντέλο αυτό, οι βοηθητικοί υποκαταστάτες είναι σχεδιασμένοι να φέρουν ηλεκτρονιακά

πλούσιες πλευρικές ομάδες (electron releasing groups) οι οποίες απομακρύνουν το θετικό φορτίο («ομάδες μεταφοράς οπών»–hole transport groups) από την επιφάνεια του ημιαγωγού, προς μείωση της επανασύνδεσης φορτίων. Συνήθως, αποτελούνται από μεγάλου μήκους ανθρακικές αλυσίδες, οι οποίες δρουν προσθετικά ενισχύοντας την ανθεκτικότητα του συστήματος στην προσβολή από το νερό, αυξάνοντας τον χρόνο ζωής της κυψελίδας (βλ. βελτιστοποίηση χρωστικών παραπάνω).

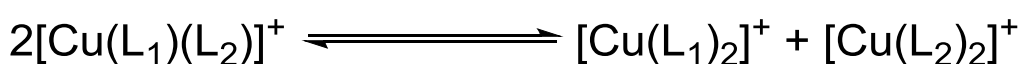
Επιπλέον η χρήση βοηθητικών οργανικών υποκαταστάτων (L_{ancil} – ancillary= βοηθητικός) με μεγάλη συζυγία ή χρωμοφόρες ομάδες, δύναται να βελτιώσει τα φωτοχημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων (αύξηση του μήκους κύματος απορρόφησης, αύξηση των τιμών γραμμομοριακής απορροφητικότητας κτλ).

Η θεώρηση ότι τα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) μπορούν να αξιοποιηθούν ως χρωστικές ενισχύθηκε από τις θεωρητικές μελέτες των Guo et al.⁹⁴. Διαπιστώθηκε ότι τα ετεροληπτικά διμινικά σύμπλοκα του Cu(I) παρουσιάζουν κατάλληλες ιδιότητες ώστε να δράσουν ως ευαισθητοποιητές σε DSSCs και να λειτουργήσουν το ίδιο αποδοτικά με τα αντίστοιχα του Ru(II).

Συνολικά, τα δομικά χαρακτηριστικά των ετεροληπτικών ενώσεων, περιλαμβάνουν έναν υποκαταστάτη πρόσδεσης για τον οποίο ισχύουν οι προϋποθέσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, ενώ για τον βοηθητικό υποκαταστάτη ισχύουν τα εξής:

- Παρουσιάζει εκτεταμένη συζυγία
- Περιέχει ομάδες που να μπορούν να προσφέρουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα (αμίνες, αιθέρες κτλ)

Άμεσο επακόλουθο της ευκινησίας¹ των συμπλόκων του Cu(I) είναι η ταχύτατη ανταλλαγή υποκαταστατών. Το φαινόμενο αυτό δημιουργεί δυσκολίες στη σύνθεση και κυρίως στην απομόνωση ετεροληπτικών ενώσεων καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις λαμβάνει χώρα ισορροπία (Εξίσωση 2) δίνοντας ένα στατιστικό μίγμα των αντίστοιχων ομοληπτικών ενώσεων⁹⁵.



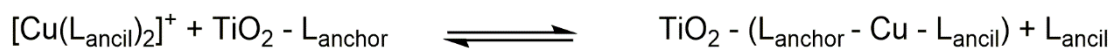
Εξίσωση 2: Χημική ισορροπία τριών συστατικών σε διάλυμα ετεροληπτικού συμπλόκου

Οι παραπάνω δυσκολίες υπερκεράστηκαν από δύο διαφορετικές ερευνητικές ομάδες. Στην πρώτη συνθετική προσέγγιση, ανήκουν τα σύμπλοκα τα οποία συντίθενται «in situ» πάνω στο υμένιο του ημιαγωγού, ενώ στη δεύτερη ανήκουν τα ετεροληπτικά σύμπλοκα τα οποία συντίθενται, απομονώνονται, χαρακτηρίζονται πλήρως και έπειτα μελετάται η ικανότητά τους για ευαισθητοποίηση του TiO₂.

3.4.1 Ετεροληπτικά σύμπλοκα που παράγονται «In situ»

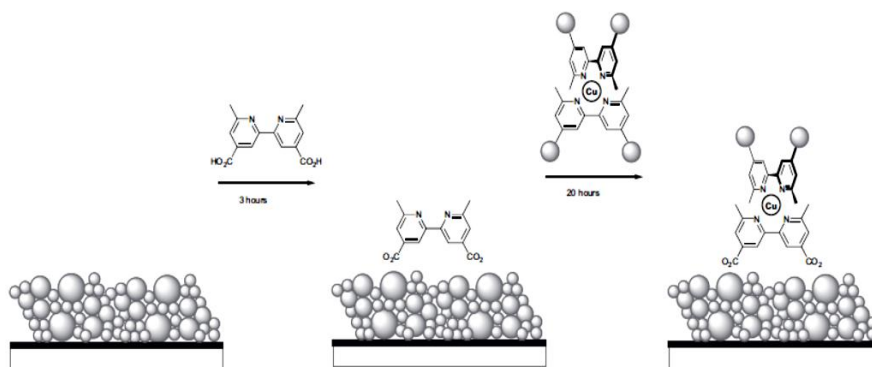
Η παρασκευή των εν λόγω ενώσεων βασίζεται στην ευκινησία του Cu(I) δηλαδή στο φαινόμενο της ταχύτατης ανταλλαγής υποκαταστατών (ligand exchange). Εκμεταλλευόμενοι το φαινόμενο αυτό η ομάδα των Housecroft και Constanble, παρουσίασε το μοντέλο «surfaces-as-ligands»⁹⁵.

Σύμφωνα με τη προσέγγισή τους, η άνοδος (το αγώγιμο γυαλί με τον ημιαγωγό) εμβαπτίζεται σε διάλυμα του υποκαταστάτη πρόσδεσης (L_{anchor}) για κατάλληλο χρονικό διάστημα. Μέσω αυτής της διαδικασίας, το οργανικό μόριο προσδένεται στην επιφάνεια του TiO₂. Στη συνέχεια, η άνοδος εμβαπτίζεται σε διάλυμα ενός ομοληπτικού συμπλόκου της μορφής [Cu(L_{ancil})₂]⁺. Εξαιτίας της ευκινησίας του Cu(I), στην επιφάνεια της ανόδου σχηματίζεται το ετεροληπτικό σύμπλοκο και στο διάλυμα απομένει ισομοριακή ποσότητα από τον ελεύθερο βοηθητικό υποκαταστάτη (L_{ancil}). Η ισορροπία αυτή παρουσιάζεται στην Εξίσωση 3 και σχηματικά στο Σχήμα 24. Η ίδια διαδικασία είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί και με διαδοχικές εμβαπτίσεις της ανόδου σε διαλύματα [Cu(NCMe)₄]⁺ και (L_{ancil}).



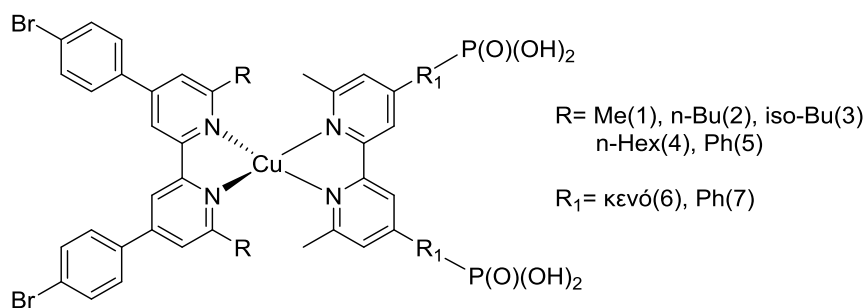
Εξίσωση 3: Αντίδραση σύνθεσης ετεροληπτικών συμπλόκων in situ

Η μέθοδος αυτή έχει προσφέρει υψηλές αποδόσεις, όπως θα φανεί και στα επόμενα παραδείγματα^{24, 96-98}. Ως αποτέλεσμα της παραπάνω μεθόδου, πλήθος ετεροληπτικών συμπλόκων μπορεί να μελετηθεί σε μικρό χρονικό διάστημα, απλά αλλάζοντας τα διαλύματα των οργανικών υποκαταστατών (L_{anch} και L_{ancil}).



Σχήμα 24: Σχηματική αναπαράσταση *in situ* σύνθεσης ετεροληπτικού συμπλόκου με το μοντέλο «surfaces-as-ligands»^{24, 95}

Σε μια από τις μελέτες τους, συνέθεσαν νέες ενώσεις του Cu(I) με βάση υποκαστατές *brq*. Στον βοηθητικό υποκαταστάτη ως ομάδες παρεμπόδισης στις θέσεις 6,6' χρησιμοποιήθηκαν οι ομάδες μέθυλο, βούτυλο, ισοβούτυλο, έξυλο και φαίνυλο, ενώ ο υποκαταστάτης πρόσδεσης προσέφερε παρεμπόδιση μέσω ομάδων μεθυλίου. Όλοι οι συνδυασμοί παρουσίασαν σύμπλοκα με τετραεδρική γεωμετρία, εκτός από την περίπτωση της φαίνυλο υποκατεστημένης διπυριδίνης. Σε αυτό το σύμπλοκο, η γεωμετρία τείνει στην επίπεδη τετραγωνική λόγω ενδομοριακών π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φαινυλομάδων και της διπυριδίνης.

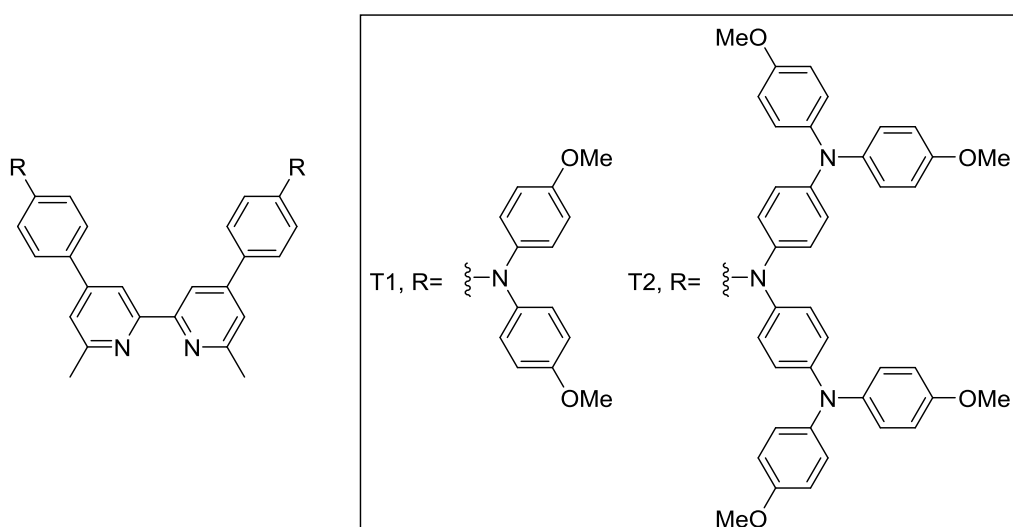


Σχήμα 25: Σύμπλοκα του Cu(I) με διάφορες ομάδες παρεμπόδισης και πρόσδεσης

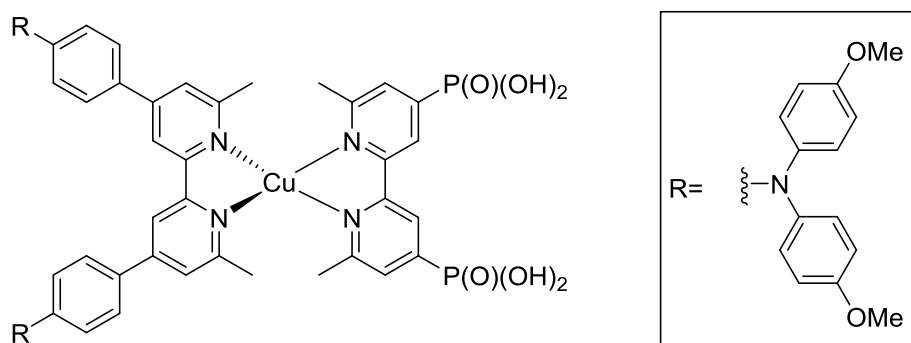
Εξαιτίας αυτής της παραμόρφωσης στη γεωμετρία, το φαίνυλο υποκατεστημένο σύμπλοκο εμφάνισε το μέγιστο της MLCT απορρόφησής του σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (περίπου 100 nm) συγκριτικά με τα υπόλοιπα σύμπλοκα. Όσον αφορά στην απόδοση μετατροπής της ηλιακής σε ηλεκτρική των κυψελίδων, παρατηρήθηκε ότι αυξάνεται σύμφωνα με δύο παράγοντες. Ο πρώτος αφορά την προσθήκη μιας αρωματικής ομάδας (*spacer*) μεταξύ της ομάδας πρόσδεσης και του κορμού της διπυριδίνης, ενώ ο δεύτερος την αύξηση της παρεμπόδισης στις θέσεις 6, 6'. Τις μεγαλύτερες αποδόσεις

εμφάνισαν τα σύμπλοκα $[\text{Cu}(3)(7)]^+$ ($\eta = 2.43 \%$) και $[\text{Cu}(5)(7)]^+$ ($\eta = 2.89 \%$), σε σχέση με το N719 ($\eta = 5.96 \%$)⁹⁷.

Για τη μελέτη της δραστηριότητας των ηλεκτρονικά πλούσιων βοηθητικών υποκαταστατών, οι Constable, Housecroft και συνεργάτες, συνέθεσαν δύο υποκαταστάτες με πρώτης και δεύτερης γενιάς δενδριμερή μεταφοράς οπών (hole transport dendrons). Οι υποκαταστάτες T1 και T2 (Σχ. 26) χρησιμοποιήθηκαν ως βοηθητικοί υποκαταστάτες σε ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) (Σχ. 27). Τα σύμπλοκα αυτά συντέθηκαν *in situ* και ως υποκαταστάτες πρόσδεσης χρησιμοποιήθηκαν παράγωγα της διπυριδίνης με καρβοξυλική ομάδα, φωσφορική ομάδα, και *p*-βενζοϊκή ομάδα. Η μέγιστη απόδοση που παρατηρήθηκε ήταν για την ένωση με τον υποκαταστάτη T1, ενώ ως μέσο πρόσδεσης χρησιμοποιήθηκε φωσφορική ομάδα ($\eta = 3.77 \%$, N719 $\eta = 10.93 \%$)⁹⁸.



Σχήμα 26: Υποκαταστάτες δενδριμερή μεταφοράς οπών



Σχήμα 27: Σύμπλοκο του Cu(I) με πρώτης γενιάς δενδριμερή μεταφοράς οπών

3.4.2 Απομονώσιμα ετεροληπτικά σύμπλοκα

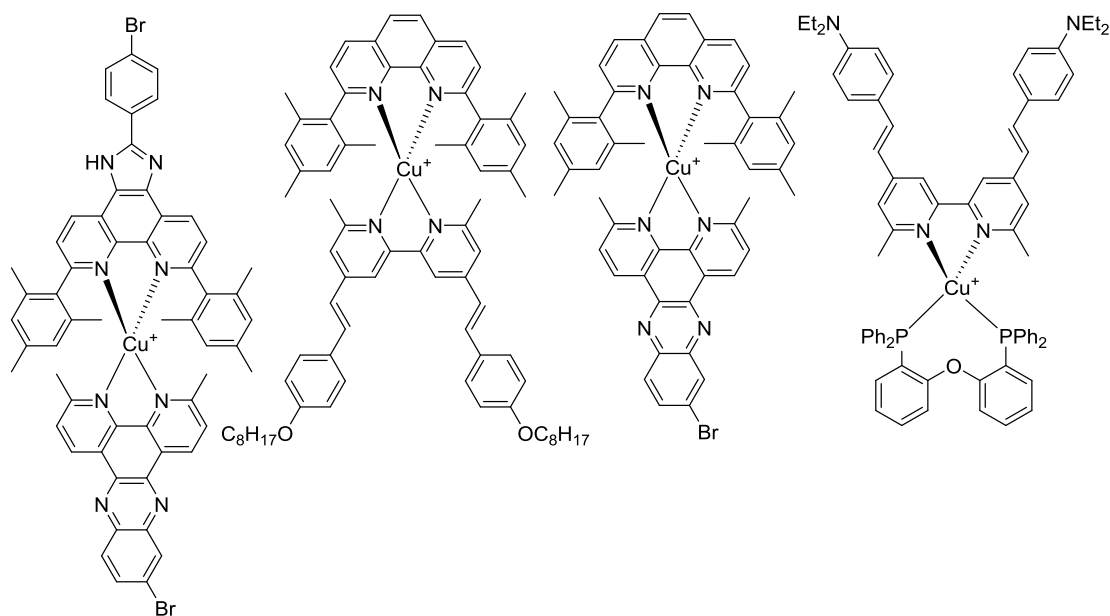
Η μεθολογία των Housecroft και Constable αν και πολλά υποσχόμενη λόγω ταχύτητας και ευκολίας, οδηγεί σε μη απομονώσιμα σύμπλοκα και αδυνατεί να μελετήσει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους. Επομένως δεν είναι δυνατή η άμεση συσχέτιση δομής–δραστικότητας η οποία αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τον σχεδιασμό νέων και αποτελεσματικών χρωστικών⁹².

Λύση σε αυτό το πρόβλημα δόθηκε με την δεύτερη προσέγγιση που στοχεύει στην απομόνωση ετεροληπτικών ενώσεων–χρωστικών του Cu(I). Κύριο ρόλο στην προσέγγιση αυτή έχει διαδραματίσει η έρευνα των Schmittel και Ganz¹⁰. Οι ερευνητές αυτοί, μόλις το 1997, κατάφεραν να αναπτύξουν ένα νέο πρωτόκολλο για την απομόνωση ετεροληπτικών ενώσεων του Cu(I), ξεπερνώντας το πρόβλημα της ευκινησίας του συμπλόκων του. Η μελέτη τους στηρίχτηκε στην παρεμπόδιση της ευκινησίας του Cu(I) και στην επιτυχή απομόνωση ενός μονοϋποκατεστημένου ενδιαμέσου, συνήθως του δις–ακετονίτριλο συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L})(\text{NCMe})_2]^+$. Για να πετύχουν το σκοπό τους χρησιμοποίησαν έναν αρκετά ογκώδη οργανικό υποκαταστάτη (L_1) εξαιτίας του οποίου δεν ευνοείται η δημιουργία του ομοληπτικού του συμπλόκου. Κατόπιν, με την προσθήκη του βοηθητικού υποκαταστάτη (L_2) σχηματίζεται το αντίστοιχο ετεροληπτικό σύμπλοκο της μορφής $[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{L}_2)]^+$. Η στερεοχημική παρεμπόδιση του (L_1) βοηθά στη μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης (εξ. 2) προς το καθαρό ετεροληπτικό σύμπλοκο¹⁰. Οι εν λόγω συνθετικές πορείες αποδείχθηκαν και μέσω παρακολούθησης με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού σε διάλυμα (NMR).

Η ομάδα του Odobel αξιοποίησε τα συμπεράσματα των Schmittel και Ganz και μέσω αυτών συνέθεσε νέα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I). Τα σύμπλοκα αυτά χρησιμοποιήθηκαν αρχικά για τη μελέτη των φωτοφυσικών τους ιδιοτήτων^{99–100} όσο και για την άμεση εφαρμογή τους σε ηλιακές κυψελίδες τύπου Grätzel^{90, 101}.

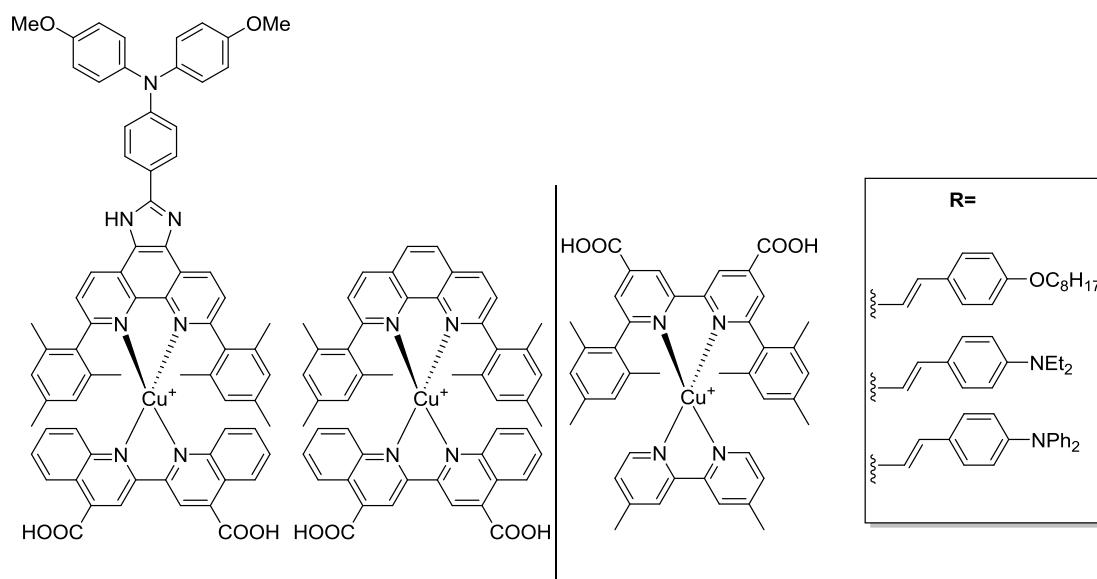
Οι σύμπλοκες ενώσεις που παρουσιάζονται στο Σχήμα 28, είναι μερικές από τις ενώσεις που συνέθεσαν και μελέτησαν στην ομάδα του Odobel, χωρίς να μπορούν να λειτουργήσουν ως φωτοευαίσθητοποιητές, αφού δεν υπάρχουν ομάδες πρόσδεσης. Σκοπός της μελέτης αποτέλεσε ο αρχικός έλεγχος του

πρωτοκόλλου καθώς και η εύρεση πιθανών νέων ευαισθητοποιητών. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ενώσεις που παρασκευάστηκαν ήταν αναλυτικώς καθαρές και σε σχετικά υψηλές αποδόσεις (>70 %) ⁹⁹⁻¹⁰⁰.



Σχήμα 28: Απομονωμένα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες

Εν συνεχεία, η ομάδα του Odobel, εφάρμοσε το πρωτόκολλο του Schmitell και για τη σύνθεση ετεροληπτικών ενώσεων του Cu(I) με άμεση εφαρμογή ως φωτοευαισθητοποιητές. Ως βοηθητικοί, ηλεκτρονικά πλούσιοι υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα τροποποιημένα μόρια φαινανθρολίνης και διπυριδίνης. Για την περίπτωση των φαινανθρολινών, ως υποκαταστάτης πρόσδεσης χρησιμοποιήθηκε η 4,4'-δικαρβοξυ-2,2'-δικινολίνη. Αντίθετα, στην περίπτωση των διπυριδινών, τη σφαίρα ένταξης του μεταλλικού κέντρου ολοκλήρωσε 6,6'-διμεσιτυλ-4,4'-δικαρβοξυ-διπυριδίνη (μεσιτυλένιο = 2, 4, 6 - τριμεθυλοβενζόλιο). Και στις δύο κατηγορίες ενώσεων παρατηρήθηκαν υψηλές αποδόσεις σύνθεσης (>75 %) και αναλυτικά καθαρές ενώσεις. Οι ενώσεις παρουσίασαν υψηλές γραμμομοριακές απορροφητικότητες οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 2600 – 14000 ($M^{-1}cm^{-1}$), ενώ οι ολικές αποδόσεις μετατροπής ηλιακής σε ηλεκτρική ενέργεια, κυμαίνονται από 0.20–4.77 % ^{90, 101}.



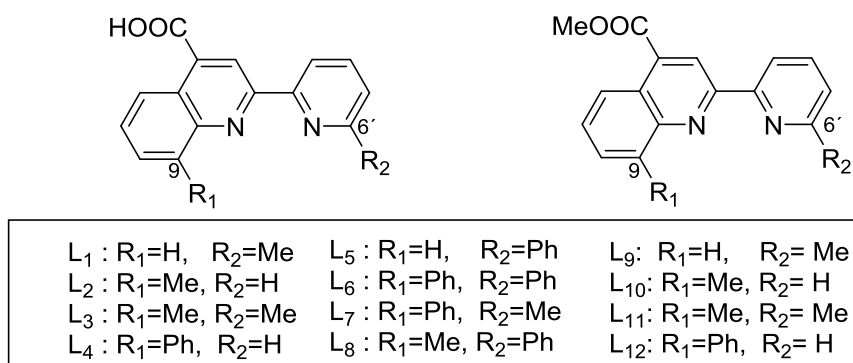
Σχήμα 29: Ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με εφαρμογή σε DSSCs

Παρά το γεγονός ότι οι αποδόσεις μετατροπής των χρωστικών του Cu(I) παραμένουν χαμηλότερες συγκριτικά με εκείνες των ενώσεων του Ru(II), ο εκτεταμένος αριθμός των βιβλιογραφικών αναφορών έχει αποδείξει ότι οι αποδόσεις αυτές συνεχώς αυξάνουν. Επίσης, η συνθετική χημεία του Cu(I) παρέχει ένα πρόσφορο έδαφος για περαιτέρω μελέτη των χρωστικών που βασίζονται σε σύμπλοκα του Cu(I), εξαιτίας της ποικιλίας των ενώσεων που μπορούν να προκύψουν. Αυτοί είναι και οι λόγοι όπου όλο και περισσότερες ερευνητικές ομάδες εισέρχονται στο συγκεκριμένο πεδίο που έχει γνωρίσει τόσο μεγάλη άνθιση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

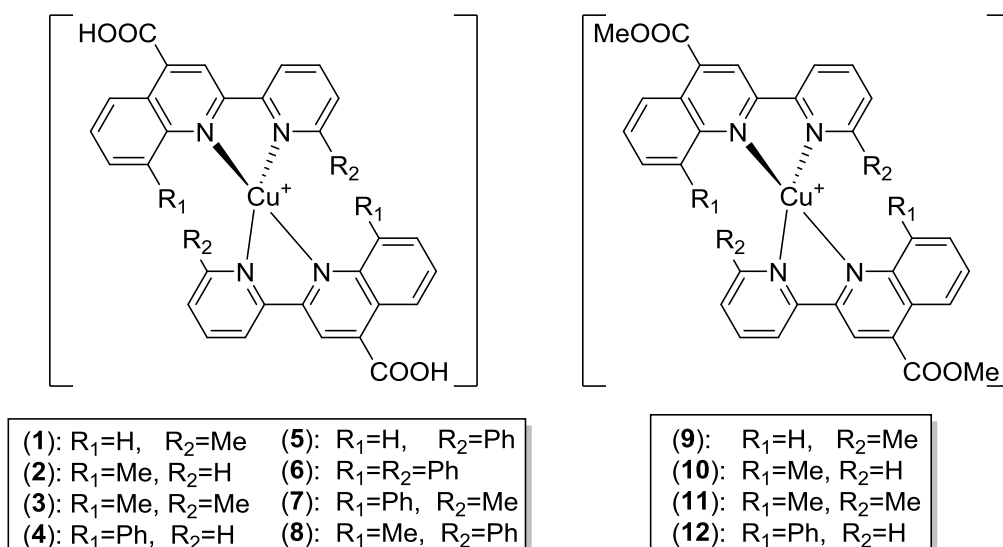
ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν αρχικά ο σχεδιασμός και η σύνθεση νέων οργανικών υποκαταστατών της οικογένειας των 2-(2'-πυριδιλο)-κινολινών. Οι υποκαταστάτες σχεδιάστηκαν ώστε να φέρουν ομάδες μεθυλίου, φαινυλίου και συνδυασμούς αυτών στη θέση 6' (στην ομάδα της πυριδίνης, Me(6') ή Ph(6')) ή/ και στην 9 (στην ομάδα της κινολίνης, Me(9) ή Ph(9)), όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 30.



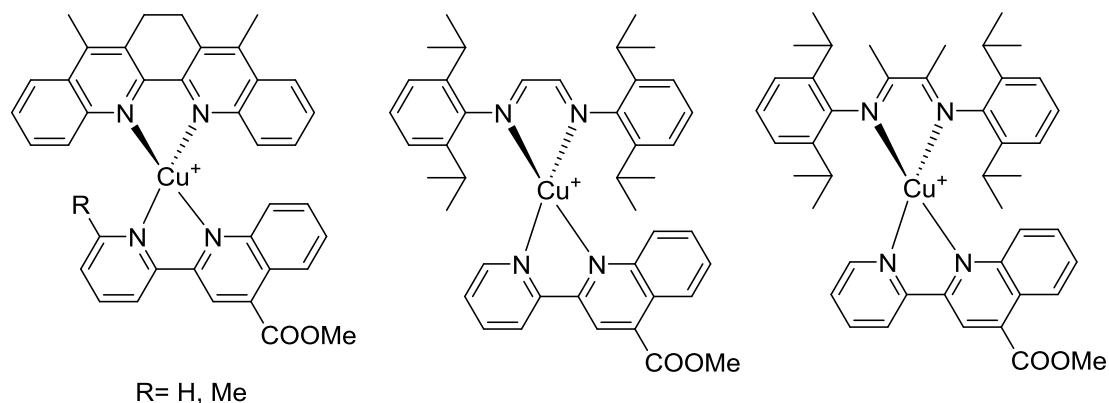
Σχήμα 30: Χημικός τύπος των υποκατατών L₁-L₁₂

Σε δεύτερο στάδιο, οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση νέων ομοληπτικών συμπλόκων του Cu(I). Οι ενώσεις συντέθηκαν σε πολύ υψηλές έως και ποσοτικές αποδόσεις. Πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των νέων ενώσεων και μελέτη των ιδιοτήτων που προσδίδουν οι παρεμποδιστικές ομάδες που προστέθηκαν στους υποκαταστάτες. Στις ενώσεις (1)-(8) του Σχήματος 31, οι υποκαταστάτες φέρουν την καρβοξυλική ομάδα, η οποία χρησιμοποιήθηκε ως ομάδα πρόσδεσης για την ευαισθητοποίηση της τιτανίας. Οι ενώσεις (9)-(12) συντέθηκαν ώστε να μελετηθεί καλύτερα η συμπεριφορά των υποκαταστατών που φέρουν παρεμπόδιση στην κινολίνη (Me(9) ή Ph(9)), ενώ έγιναν και προσπάθειες πρόσδεσής τους στον ημιαγωγό.



Σχήμα 31: Χημικός τύπος των συμπλόκων (1)–(12)

Επιπρόσθετα, έγιναν προσπάθειες σύνθεσης ετεροληπτικών συμπλοκών του Cu(I) με τον υποκαταστάτη L^{COOMe}, ώστε αφενώς να δημιουργηθεί ένα συνθετικό πρωτόκολλο για ενώσεις αυτής της κατηγορίας και αφετέρου για τον έλεγχο των φωτοφυσικών χαρακτηριστικών τους. Στόχος ήταν η μελέτη της ευαισθητοποίησης της τιτανίας από τις εν λόγω ενώσεις.



Σχήμα 32: Ετεροληπτικά σύμπλοκα (16)–(19)

Τέλος, για τις νέες ομοληπτικές χρωστικές (1)–(8), μελετήθηκε η ευαισθητοποίηση του ημιαγωγού (τιτανία) και έλαβε χώρα ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των ευαισθητοποιημένων υμενίων. Τελικά, για δυο από τις παραπάνω χρωστικές πραγματοποιήθηκε μελέτη των φωτοηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Αντιδραστήρια

Τα οργανικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τις συνθέσεις των οργανικών υποκαταστατών και των αντίστοιχων αρχικών ενώσεων αγοράστηκαν (Acros organics, Alfa Aesar και Sigma Aldrich) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς να καθαριστούν, αφού πρώτα ελέγχθηκε η καθαρότητά τους. Το οξειδίο του χαλκού(I) και το εξαφθοροφωσφορικό οξύ που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του προδρόμου $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{PF}_6)$ αγοράστηκαν από την Alfa Aesar. Το πρόδρομο $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{PF}_6)$ συντέθηκε σύμφωνα με την πορεία που έχει προταθεί από τον Kubas². Τα αντιδραστήρια 7-μέθυλο-ισατίνη¹⁰²⁻¹⁰³, 7-ιοδο-ισατίνη^{102, 104}, 7-φαινυλο-ισατίνη¹⁰⁵, 6-μεθυλο-πυριδιν-2-καρβοξυλικό οξύ¹⁰⁶, 6-μεθυλο-πυριδιν-2-καρβοξυλικός αιθυλεστέρας¹⁰⁷, 2-ακετυλο-6-μεθυλο-πυριδιν¹⁰⁸, 2-ακετυλο-6-φαινυλο-πυριδίν¹⁰⁹, 5,8-διμεθυλ-6,7-διυδρο-διβενζο[b,j]-[1,10]-φαινανθρολιν^η (L^{Ph})¹¹⁰ και 2,2'-διπυριδίν-4,4'-δικαρβοξυλικό οξύ (dmdcbpy)^{11, 111} συντέθηκαν σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές, ενώ η καθαρότητά τους πιστοποιήθηκε με μετρήσεις ¹H-NMR, FT-IR και σημείου τήξεως. Ο οργανικός υποκαταστάτης 2-(2'-πυριδιλο)-κινολίν-4-καρβοξυλικό οξύ (L^{COOH})¹¹² και ο αντίστοιχος εστέρας (L^{COOMe}) συντέθηκαν σύμφωνα με το πρωτόκολλο που έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριό μας⁸⁵. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του εστέρα (NMR, IR, Σ.Τ.) συμφωνούν με αυτά της βιβλιογραφίας¹¹³. Οι οργανικοί υποκαταστάτες N,N'-δισ(2,6-διισοπροπυλφαινυλ)-1,4-διαζα-1,3-βουταδιένιο (DAB^{dipp}) και N,N'-δισ(2,6-διισοπροπυλφαινυλ)-1,4-διαζα-2,3-διμεθυλο-1,3-βουταδιένιο ($^{\text{Me}}\text{DAB}^{\text{dipp}}$) παρασκευάστηκαν από την Υπ. Δ. Ε. Παπαδάκη και μας παραχωρήθηκαν από το ερευνητικό εργαστήριο της Αναπ. Καθ. Β. Μαγκριώτη στο πλαίσιο συνεργασίας μας. Το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{DAB}^{\text{dipp}})(\text{NCMe})_2](\text{PF}_6)$ συντέθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφική μέθοδο και τα φασματοσκοπικά δεδομένα ταίριαζαν με εκείνα της βιβλιογραφίας⁸.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικού βαθμού καθαρότητας και για τις συνθέσεις των συμπλόκων ξηράθηκαν, αποστάχθηκαν και απαερώθηκαν πριν τη χρήση. Η ξήρανση έγινε με κατάλληλο ξηραντικό μέσο και η απάερωση με την τεχνική freeze–rump–thaw cycle (τρεις κύκλοι). Οι διαλύτες ακετονιτρίλιο (MeCN), διχλωρομεθάνιο (DCM) και χλωροφόρμιο (CHCl₃) ξηράθηκαν με P₂O₅ για 24 h και αποστάχθηκαν υπεράνω P₂O₅. Η ακετόνη ξηράθηκε με K₂CO₃ και αποστάχθηκε υπεράνω K₂CO₃. Το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) αφέθηκε για 2 ημέρες υπεράνω CaCl₂ και αποστάχθηκε υπό ελαττωμένη πίεση. Ο διαιθυλαιθέρας, το πεντάνιο και το εξάνιο ξηράθηκαν με τη χρήση MgSO₄ και αποστάχθηκαν από Na/Benzophenone. Η μεθανόλη (MeOH) που χρησιμοποιήθηκε στις εστεροποιήσεις ξηράθηκε με τη χρήση μοριακών κοσκίνων (3 Å) και αποθηκεύτηκε υπό αργό. Όλοι οι διαλύτες μετά την απόσταξη και την απαέρωση φυλάχθηκαν σε φιάλες Schlenk υπό Ar, παρουσία μοριακών κοσκίνων. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των οργανικών υποκαταστατών ήταν υπερκαθαρό (H₂O(mq)). Το αέριο αργό που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Revival καθαρότητας 99.9 %. Οι οργανικοί υποκαταστάτες συντέθηκαν υπό αερόβιες συνθήκες με τη χρήση απλών διαλυτών. Οι συνθέσεις των συμπλόκων πραγματοποιήθηκαν υπό αδρανείς συνθήκες, χρησιμοποιώντας τεχνικές τύπου Schlenk.

5.2 Όργανα και σκεύη

Τα φάσματα (FT–IR) καταγράφηκαν ως διαπερατότητα επί τοις εκατό (T %) συναρτήσεως του κυματάριθμου σε φασματοφωτόμετρο SHIMADZU IR Affinity–1, στην περιοχή 4000–400 cm⁻¹ με τη χρήση δισκίων ξηρού βρωμιδίου του καλίου (KBr). Το βρωμίδιο του καλίου αγοράστηκε από την Sigma Aldrich και ήταν FT–IR καθαρότητας. Οι συντομογραφίες που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των κορυφών ήταν: vs= πολύ ισχυρή, s= ισχυρή, m= μέτρια, w= ασθενής, br= ευρεία.

Για τις μετρήσεις των φασμάτων NMR (¹H–NMR, ¹³C–NMR, ¹H–¹H COSY, ¹H–¹³C HSQC και ¹H–¹³C HMBC) χρησιμοποιήθηκαν τα όργανα: Varian 200 MHz, Varian 300 MHz, Bruker Avance Neo 400 MHz, Bruker Avance DRX 500 MHz και Bruker Prodigy 500 MHz. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν

στους 25 °C (298 K). Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν CD₃CN 99.8 % D, CD₃OD 99.8 % D, (CD₃)₂SO 99.8 % D, CDCl₃ 99.8 % D και (CD₃)₂CO 99.8 % D. Όλοι οι δευτεριωμένοι διαλύτες αποθηκεύτηκαν σε φιάλες Schlenk υπό Ar και μοριακά κόσκινα 4 Å ή 3 Å ανάλογα και απαερώθηκαν πριν τη χρήση μέσω τριών κύκλων freeze–pump–thaw cycle. Οι ακόλουθες συντομογραφίες χρησιμοποιήθηκαν για τις πολλαπλότητες των κορυφών: s= μονή, d= διπλή, t= τριπλή, m= πολλαπλή, br = ευρεία.

Τα φάσματα απορρόφησης ορατού–υπεριώδους (UV–Vis) ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο CARY 3E σε κατάλληλους οργανικούς διαλύτες, (βλ. συζήτηση–αποτελέσματα). Το εύρος σάρωσης ήταν σε μήκος κύματος από 200 – 900 nm, σε κυψελίδες χαλαζία οπτικής διαδρομής 1 cm και η ταχύτητα σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 350 nm/ min. Τα φάσματα απορρόφησης ορατού–υπεριώδους (UV/Vis) για τα ευαισθητοποιημένα σωματίδια TiO₂ λήφθηκαν σε ένα CARY 60. Το εύρος σάρωσης για τη μέτρηση ήταν σε μήκος κύματος από 200 – 11000 nm, με ταχύτητα σάρωσης 300 nm/min.

Οι μέτρησεις σημείου τήξεως/ αποσύνθεσης πραγματοποιήθηκαν σε ένα SANYO GALLENKAMP Variable heater. Οι ζυγίσεις έγιναν σε ζυγό KERN 275 ακρίβειας τριών δεκαδικών ψηφίων ενώ για τη διαλυτοποίηση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε και η συσκευή υπερήχων τύπου BRANSON 1210.

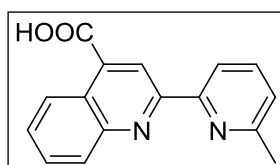
Οι στοιχειακές αναλύσεις λήφθηκαν στο Κέντρο Μικροανάλυσης του Ινστιτούτου Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου της Βόννης (Microanalysis Center of the Institut für Anorganische Chemie Universität Bonn) και οι κρυσταλλικές δομές επιλύθηκαν στο τμήμα κρυσταλλογραφίας ακτινών–X του Ινστιτούτου Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου της Βόννης (Department of X–ray crystallography of the Institut für Anorganische Chemie Universität Bonn)

Όλα τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των συμπλόκων ξηράθηκαν ενδελεχώς με θέρμανση υπό κενό (flame drying), πριν από κάθε χρήση.

5.3 Σύνθεση οργανικών υποκαταστατών

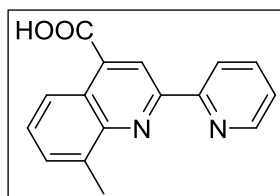
5.3.1 Γενική πορεία σύνθεσης των οργανικών υποκαταστατών L₁–L₈:

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει 1 mL υδατικού διαλύματος KOH (33 % w/w) προστίθεται η εκάστοτε υποκατεστημένη ισατίνη (1 mmol). Το μίγμα αναδεύεται έντονα μέχρι να διαλυθεί πλήρως η ισατίνη. Στο διαυγές πορτοκαλί διάλυμα προστίθενται η αντίστοιχη υποκατεστημένη 2-ακέτυλο-πυριδίνη (1 mmol), 2 mL αιθανόλης και το μίγμα βράζεται με αναρροή για 16 h. Στη συνέχεια το μίγμα ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθεται 1 mL νερού και η αιθανόλη απομακρύνεται σε περιστροφικό συμπυκνωτήρα. Το προκύπτον σκουρόχρωμο μίγμα ψύχεται σε παγόνερο, διηθείται σε χωνί Buchner και το υπόλευκο στερεό που παραλαμβάνεται εκπλύνεται διαδοχικά παγωμένο νερό (2×2 mL), ακετόνη (3×2 mL) και τελικά διαιθυλαιθέρα (2×5 mL) και ξηραίνεται στο κενό για 16 h. Το απομονωμένο μετα καλίου άλας του οξέος διαλύεται στον ελάχιστο δυνατό όγκο θερμού νερού και το διάλυμα που προκύπτει καθίσταται όξινο με τη χρήση HCl 2 M, έως pH= 4.1. Στο συγκεκριμένο pH, καταβυθίζεται το επιθυμητό οξύ με τη μορφή λευκού στερεού, οπότε και διηθείται. Το στερεό που παραλαμβάνεται εκπλύνεται με παγωμένο νερό (2×5 mL) και διαιθυλαιθέρα (2×5 mL), ξηραίνεται στο κενό για 16 h και στους 90 °C για 1 ημέρα.



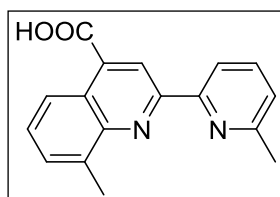
L₁: Απομονώθηκε ως υποκίτρινο στερεό μετά από μείωση του όγκου του όξινου διαλύματος. Απόδοση 151 mg (55 %) Σ.Τ. = 218 °C (dec.). Στ. Αναλ. για C₁₆H₁₂N₂O₂·0.7(H₂O): C: 69.40 %, H: 4.88 %, N: 10.11 %, Βρέθηκαν: C: 69.48 %, H: 4.56 %, N: 10.05 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3055 (m, ν (C–H_{arom})), 2929 (m, ν_{as} (C–H_{aliph})), 2865 (w, ν_s (C–H_{aliph})), 1694 (vs, ν_{as} (C=O)), 1588 (s, ν (C=C)), 1554 (m, ν (C=C)), 1453 (s, ν (C=N)), 1286 (s, ν (C–O)), 1261 (s, ν (C–O)), 901 (m, br, δ (O–H)), 795 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 773 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 732 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 654 (s, γ (C–H_{out-of-plane})). **¹H–NMR** (DMSO–d₆, 500 MHz, 298 K) δ (ppm): 14.05 (br, 1H, COOH), 8.99 (s, 1H, H3), 8.76 (d, 1H, $J=10$ Hz, H9), 8.43 (d, 1H, $J=10$ Hz, H3'), 8.19 (d, 1H, $J=10$ Hz, H6), 7.91 (t, 1H, $J=10$ Hz, H4'), 7.87 (t, 1H, $J=10$ Hz, H7), 7.74 (t, 1H, $J=10$ Hz, H8), 7.41 (d, 1H, $J=10$ Hz, H5'), 2.63 (s, 3H, CH₃(pyr)). **¹³C{¹H}–NMR** (DMSO–d₆,

126 MHz, 298 K) δ (ppm): 167.57 (COOH), 157.80 (C6'), 155.27 (C2'), 153.77 (C2), 148.16 (C10), 137.65 (C4'), 137.03 (C4), 130.11 (C7), 129.88 (C6), 128.22 (C8), 125.55 (C9), 124.44 (C5), 124.33 (C5'), 119.22, 118.17 (C3'), 24.19 (CH₃)



L₂: Λευκό στερεό. Απόδοση 200 mg (73 %). Σ.Τ.= 295 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₁₆H₁₂N₂O₂·(H₂O): C: 68.51 %, H: 4.96 %, N: 9.98 %. Βρέθηκαν: C: 68.71 %, H: 4.62 %, N: 9.90 %.

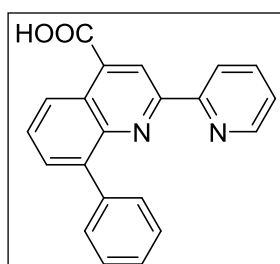
IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3025 (m, ν (C-H_{arom})), 2925 (m, ν_{as} (C-H_{aliph})), 2848 (w, ν_s (C-H_{aliph})), 1690 (vs, ν_{as} (C=O)), 1599 (s, ν (C=C)), 1556 (m, ν (C=C)), 1480 (s, ν (C=N)), 1269 (s, ν (C-O)), 1244 (s, ν (C-O)), 916 (m, br, δ (O-H)), 794 (s, γ (C-H_{out-of-plane})), 772 (s, γ (C-H_{out-of-plane})), 740 (s, γ (C-H_{out-of-plane})), 716 (s, γ (C-H_{out-of-plane})), 648 (s, γ (C-H_{out-of-plane})). **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 200 MHz, 298 K) δ (ppm): 8.98 (s, 1H, H3), 8.79 (d, 1H, J = 4 Hz), 8.69 (d, 1H, J = 8 Hz), 8.58 (d, 1H, J = 8 Hz), 8.07 (t, 1H, J = 8 Hz), 7.77–7.54 (m, 3H), 2.88 (s, 3H, CH₃(quin)).



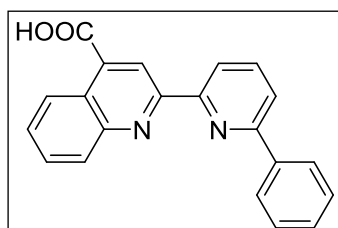
L₃: Συντέθηκε όπως αναφέρεται στη γενική διαδικασία, με την διαφορά ότι το διάλυμα που προκύπτει μετά την απομάκρυνση της αιθανόλης οξινίζεται απευθείας, χωρίς να προηγηθεί η απομόνωση του ενδιάμεσου άλατος.

Υποκίτρινο στερεό. Απόδοση 170 mg (47 %). Σ.Τ.= 235 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₁₇H₁₄N₂O₂·0.2(H₂O): C: 72.43 %, H: 5.15 %, N: 9.94 %. Βρέθηκαν: C: 72.66 %, H: 5.15 %, N: 9.91 %.

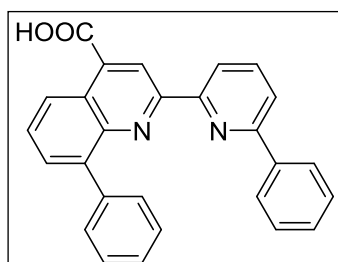
IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3055 (m, ν (C-H_{arom})), 2919 (m, ν_{as} (C-H_{aliph})), 2840 (w, ν_s (C-H_{aliph})), 1693 (vs, ν_{as} (C=O)), 1591 (s, ν (C=C)), 1561 (m, ν (C=C)), 1457 (s, ν (C=N)), 1284 (s, ν (C-O)), 1262 (s, ν (C-O)), 918 (m, br, δ (O-H)), 802 (s, γ (C-H_{out-of-plane})), 773 (s, γ (C-H_{out-of-plane})), 763 (s, γ (C-H_{out-of-plane})), 736 (s, γ (C-H_{out-of-plane})). **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 200 MHz, 298 K) δ (ppm): 8.96 (s, 1H, H3), 8.59–8.48 (m, 2H), 7.94 (t, 1H, J = 8 Hz), 7.74 (d, 1H, J = 8 Hz), 7.62 (t, 1H, J = 8 Hz), 7.42 (d, 1H, J = 8 Hz), 2.87 (s, 3H, CH₃(quinol)), 2.64 (s, 3H, CH₃(pyr)). **¹³C{¹H}-NMR** (DMSO-d₆, 50 MHz, 298 K) δ (ppm): 167.87, 157.78, 154.12, 153.88, 137.74, 137.37, 137.29, 130.16, 128.00, 124.44, 124.31, 123.41, 118.72, 118.25, 24.28, 18.08.



L₄: Λευκό στερεό. Απόδοση 130 mg (40 %). Σ.Τ.= 270 °C (dec.). Στ. Αναλ. για C₂₁H₁₄N₂O₂·0.5(H₂O): C: 75.21 %, H: 4.51 %, N: 8.35 %. Βρέθηκαν: C: 75.27 %, H: 4.41 %, N: 8.37 %. **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3062 (m, ν (C–H_{arom})), 3038 (m, ν (C–H_{arom})), 1701 (vs, ν_{as} (C=O)), 1596 (s, ν (C=C)), 1555 (m, ν (C=C)), 1479 (s, ν (C=N)), 1263 (s, ν (C–O)), 1235 (s, ν (C–O)), 923 (m, br, δ (O–H)), 798 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 777 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 745 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 702 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 688 (s, γ (C–H_{out-of-plane})). **¹H–NMR** (DMSO–d₆, 200 MHz, 298 K) δ (ppm): 8.99 (s, 1H, H3), 8.78–8.72 (m, 2H), 8.24 (d, 1H, J = 8 Hz), 7.93–7.73 (m, 5H), 7.57–7.45 (m, 4H). **¹³C{¹H}–NMR** (DMSO–d₆, 50 MHz, 298 K) δ (ppm): 167.81, 154.60, 154.41, 149.39, 145.46, 140.52, 139.09, 137.58, 137.47, 130.99, 130.68, 128.25, 127.75, 127.40, 125.18, 124.98, 124.91, 121.04, 118.95.

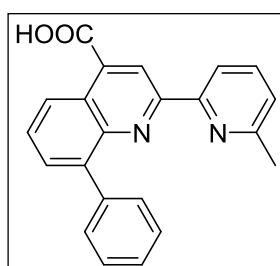


L₅: Υποκίτρινο στερεό. Απόδοση 210 mg (61 %). Σ.Τ.= 237 °C (dec.). Στ. Αναλ. για C₂₁H₁₄N₂O₂: C: 77.29 %, H: 4.32 %, N: 8.58 %. Βρέθηκαν: C: 77.16 %, H: 4.62 %, N: 8.32 %. **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3063 (m, ν (C–H_{arom})), 3037 (m, ν (C–H_{arom})), 1700 (vs, ν_{as} (C=O)), 1584 (s, ν (C=C)), 1552 (m, ν (C=C)), 1451 (s, ν (C=N)), 1276 (s, ν (C–O)), 1247 (s, ν (C–O)), 894 (m, br, δ (O–H)), 796 (m, γ (C–H_{out-of-plane})), 768 (vs, γ (C–H_{out-of-plane})), 737 (m, γ (C–H_{out-of-plane})), 700 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 691 (s, γ (C–H_{out-of-plane})). **¹H–NMR** (DMSO–d₆, 200 MHz, 298 K) δ (ppm): 9.13 (s, 1H), 8.77 (d, 1H, J = 8 Hz), 8.60 (t, 1H, J = 4 Hz), 8.27–8.22 (m, 3H), 8.13 (m, 2H), 7.91 (m, 1H), 7.77 (m, 1H), 7.63–7.51 (m, 4H). **¹³C{¹H}–NMR** (DMSO–d₆, 50 MHz, 298 K) δ (ppm): 168.31, 156.42, 155.82, 154.87, 148.80, 139.29, 138.99, 137.97, 137.57, 130.90, 130.60, 130.04, 129.59, 129.07, 127.31, 126.27, 125.19, 122.05, 120.46, 119.82



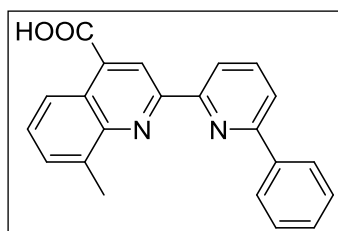
L₆: Κίτρινο στερεό. Απόδοση 200mg (50 %). Σ.Τ.= 165 °C (dec.). Στ. Αναλ. για C₂₇H₁₈N₂O₂·0.7(H₂O): C: 78.13 %, H: 4.71 %, N: 6.75 %. Βρέθηκαν: C: 78.10 %, H: 4.63 %, N: 6.56 %. **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3055 (m, ν (C–H_{arom})), 3031 (m, ν (C–H_{arom})), 1708 (vs,

$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$, 1588 (s, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1560 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1451 (s, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 1260 (s, $\nu(\text{C}-\text{O})$), 1223 (s, $\nu(\text{C}-\text{O})$), 921 (m, br, $\delta(\text{O}-\text{H})$), 822 (m, $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{out-of-plane}})$), 765 (vs, $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{out-of-plane}})$), 740 (m, $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{out-of-plane}})$), 716 (s, $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{out-of-plane}})$), 697 (vs, $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{out-of-plane}})$). **$^1\text{H-NMR}$** (DMSO- d_6 , 200 MHz, 298 K) δ (ppm): 9.09 (s, 1H, H3), 8.73 (d, 1H, $J=8$ Hz), 8.21 (m, 2H), 8.02 (m, 2H), 7.86 (t, 1H, $J=8$ Hz), 7.78 (m, 2H), 7.55 (m, 6H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (DMSO- d_6 , 50 MHz, 298 K) δ (ppm): 168.73, 156.27, 155.13, 155.07, 145.99, 141.08, 139.74, 139.39, 139.14, 138.93, 131.61, 131.28, 130.00, 129.56, 128.73, 128.37, 127.99, 127.29, 125.94, 125.61, 121.81, 120.42, 119.13



Lz: Όπως στην γενική αντίδραση, με την διαφορά ότι μετά την απομάκρυνση της αιθανόλης, το μίγμα που προκύπτει διαλύεται στον ελάχιστο όγκο θερμού νερού και οξινίζεται απευθείας χωρίς να προηγηθεί η απομόνωση του ενδιάμεσου άλατος. Κίτρινο στερεό.

Απόδοση 180 mg (55 %). Σ.Τ.= 235 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$: C: 75.63 %, H: 4.90 %, N: 8.02 %. Βρέθηκαν : C: 76.02 %, H: 4.80 %, N: 7.92 %. **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm^{-1}): 3053 (m, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}})$), 3035 (m, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}})$), 2929 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}})$), 2860 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}})$), 1700 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$), 1590 (s, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1557 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1456 (s, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 1282 (s, $\nu(\text{C}-\text{O})$), 1260 (s, $\nu(\text{C}-\text{O})$), 918 (m, br, $\delta(\text{O}-\text{H})$), 800 (m, $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{out-of-plane}})$), 779 (s, $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{out-of-plane}})$), 762 (m, $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{out-of-plane}})$), 739 (m, $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{out-of-plane}})$), 688 (s, $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{out-of-plane}})$). **$^1\text{H-NMR}$** (DMSO- d_6 , 200 MHz, 298 K) δ (ppm): 8.99 (s, 1H), 8.76 (d, 1H, $J=6$ Hz), 8.08 (d, 1H, $J=6$ Hz), 7.92–7.76 (m, 6H), 7.60–7.47 (m, 4H), 7.38 (d, 1H, $J=8$ Hz), 2.62 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{pyr})$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (DMSO- d_6 , 50 MHz, 298 K) δ (ppm): 168.48, 158.42, 155.15, 154.58, 147.15, 141.10, 139.71, 138.32, 131.58, 131.29, 128.78, 128.36, 127.98, 125.77, 125.46, 124.94, 119.38, 118.81, 24.86

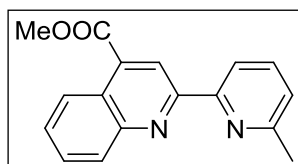


Lg: Όπως στην γενική αντίδραση, με την διαφορά ότι μετά την απομάκρυνση της αιθανόλης, το μίγμα εκχυλίζεται με διαιθυλαιθέρα (3×15) και οξινίζεται απευθείας χωρίς να προηγηθεί η απομόνωση του ενδιάμεσου άλατος. Λευκό στερεό. Απόδοση 89 mg

(36 %). Σ.Τ.= 265 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₂₂H₁₆N₂O₂·0.6(H₂O): C: 75.24 %, H: 4.94 %, N: 7.98 %. Βρέθηκαν : C: 75.56 %, H: 4.75 %, N: 7.86 %. **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3062 (m, ν (C–H_{arom})), 3032 (m, ν (C–H_{arom})), 2919 (m, ν_{as} (C–H_{aliph})), 2853 (w, ν_s (C–H_{aliph})), 1697 (vs, ν_{as} (C=O)), 1588 (s, ν (C=C)), 1560 (m, ν (C=C)), 1453 (s, ν (C=N)), 1275 (s, ν (C–O)), 1251 (s, ν (C–O)), 927 (m, br, δ (O–H)), 818 (m, γ (C–H_{out-of-plane})), 764 (vs, γ (C–H_{out-of-plane})), 703 (m, γ (C–H_{out-of-plane})), 692 (m, γ (C–H_{out-of-plane})). **¹H–NMR** (DMSO–d₆, 200 MHz, 298 K) δ (ppm): 9.07 (s, 1H), 8.63–8.53 (m, H), 8.26–8.22 (m, 2H), 8.11–8.09 (m, 2H), 7.71 (d, 1H, *J*= 4 Hz), 7.64–7.51 (m, 4H), 2.86 (s, 3H, CH₃(quin)). **¹³C{¹H}–NMR** (DMSO–d₆, 50 MHz, 298 K) δ (ppm): 167.92, 155.68, 154.57, 153.75, 146.99, 138.91, 138.38, 137.73, 137.32, 130.20, 129.38, 128.95, 128.09, 126.68, 124.50, 123.44, 121.26, 119.84, 118.61, 18.08

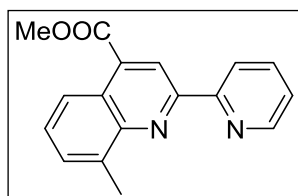
5.3.2 Γενική πορεία σύνθεσης των οργανικών υποκαταστατών L₉–L₁₂:

Σε σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα προστίθεται 1 mmol από το εκάστοτε οργανικό οξύ (L₁–L₄) και 25 mL μεθανόλης. Στο αιώρημα, το οποίο έχει ψυχθεί στους 0 °C, προστίθεται πυκνό H₂SO₄ (1.2 mL) και το προκύπτον κίτρινο διάλυμα βράζεται με αναρροή για 16h. Στη συνέχεια, το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου, αραιώνεται με νερό και η περίσσεια μεθανόλης απομακρύνεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα. Το μίγμα καθίσταται αλκαλικό (pH= 8–9) με τη χρήση υδατικού διαλύματος NaOH (30 %) όπου και καταβυθίζεται λευκό στερεό. Το προϊόν διηθείται, εκπλύνεται με νερό (2×5 mL) και ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού με P₂O₅ για 5 μέρες.

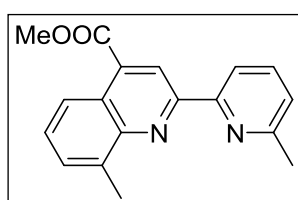


L₉: Υποκιτρινο στερεό. Απόδοση 250 mg (85 %) Σ.Τ.= 130 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₁₇H₁₄N₂O₂·0.2(H₂O): C: 72.42 %, H: 5.15 %, N: 9.94 %, Βρέθηκαν: C: 72.48 %, H: 5.16 %, N: 9.83 %. **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3008 (m, ν (C–H_{arom})), 2956 (s, ν_{as} (C–H_{aliph})), 2924 (vs, ν_{as} (C–H_{aliph})), 2851 (s, ν_s (C–H_{aliph})), 1723 (vs, ν_{as} (C=O)), 1595 (s, ν (C=C)), 1587 (s, ν (C=C)), 1455 (s, ν (C=N)), 1238 (s, ν (C–O)), 1220 (s, ν_{as} (C–O)), 1140 (s, ν_{as} (O–CH₃)), 797 (vs, γ (C–H_{out-of-plane})), 773 (vs, γ (C–H_{out-of-plane})), 733 (s, γ (C–H_{out-of-plane})). **¹H–NMR**: (CDCl₃, 500MHz, 298 K) δ (ppm): 9.08 (s, 1H, H₃), 8.76 (d, 1H, *J*= 10Hz, H₉), 8.46 (d,

1H, $J = 10$ Hz, H3'), 8.23 (d, 1H, $J = 10$ Hz, H6), 7.77 (t, 2H, $J = 10$ Hz, H7/H4'), 7.65 (t, 1H, $J = 10$ Hz, H8), 7.24 (d, 1H, $J = 10$ Hz, H5'), 4.09 (s, 3H, COOCH₃), 2.71 (s, 3H, CH₃(pyr)). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 126 MHz, 298 K) δ (ppm): 167.16 (COOCH₃), 158.25 (C6'), 156.17 (C2'), 155.03 (C2), 148.99 (C10), 137.35 (C4'), 135.82 (C4), 130.51 (C6), 129.87 (C7), 128.29 (C8), 125.67 (C9), 125.12 (C5), 124.10 (C5'), 120.60 (C3), 118.88 (C3'), 52.78 (COOCH₃), 24.75 (CH₃).

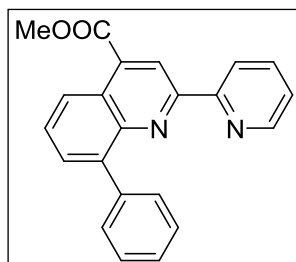


L₁₀: Υποκιτρινο στερεό. Απόδοση 200 mg (72 %). Σ.Τ.= 126 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₁₇H₁₄N₂O₂·0.25(H₂O): C: 72.20 %, H: 5.17 %, N: 9.90 %, Βρέθηκαν: C: 72.49 %, H: 5.10 %, N: 9.71 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3003 (m, ν (C-H_{arom})), 2955 (s, ν_{as} (C-H_{aliph})), 2917 (vs, ν_{as} (C-H_{aliph})), 2849 (s, ν_s (C-H_{aliph})), 1725 (vs, ν_{as} (C=O)), 1588 (s, ν (C=C)), 1558 (s, ν (C=C)), 1477 (s, ν (C=N)), 1266 (s, ν (C-O)), 1246 (s, ν (C-O)), 1105 (s, ν_{as} (O-CH₃)), 797 (vs, γ (C-H_{out-of-plane})), 770 (vs, γ (C-H_{out-of-plane})), 740 (s, γ (C-H_{out-of-plane})). ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz, 298 K) δ (ppm): 9.01 (s, 1H, H3), 8.72–8.55 (m, 3H), 7.81 (t, 1H, $J = 8$ Hz), 7.54–7.44 (m, 2H), 7.31 (t, 1H, $J = 6$ Hz), 4.03 (s, 3H, COOCH₃), 2.86 (s, 3H, CH₃(quin)). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 50 MHz, 298 K) δ (ppm): 167.09, 155.83, 153.94, 149.11, 147.67, 138.03, 136.92, 135.83, 129.96, 128.07, 125.05, 124.23, 1236.36, 121.63, 119.61, 52.62, 18.48



L₁₁: Υποκίτρινο στερεό. Απόδοση 230 mg (79 %). Σ.Τ.= 154 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₁₈H₁₆N₂O₂·0.15(H₂O): C: 73.52 %, H: 5.52 %, N: 9.52 %, Βρέθηκαν: C: 73.61 %, H: 5.74 %, N: 9.23 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3009 (m, ν (C-H_{arom})), 2959 (s, ν_{as} (C-H_{aliph})), 2918 (vs, ν_{as} (C-H_{aliph})), 2849 (s, ν_s (C-H_{aliph})), 1721 (vs, ν_{as} (C=O)), 1592 (s, ν (C=C)), 1561 (s, ν (C=C)), 1456 (s, ν (C=N)), 1241 (s, ν (C-O)), 1222 (s, ν (C-O)), 1114 (s, ν_{as} (O-CH₃)), 806 (s, γ (C-H_{out-of-plane})), 772 (vs, γ (C-H_{out-of-plane})), 736 (s, γ (C-H_{out-of-plane})). ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz, 298 K) δ (ppm): 9.07 (s, 1H, H3), 8.54 (m, 2H), 7.76 (t, 1H, $J = 8$ Hz), 7.64–7.48 (m, 2H), 7.23 (d, 1H, $J = 8$ Hz), 4.07 (s, 3H, COOCH₃), 2.92 (s, 3H, CH₃(quin)), 2.69 (s, 3H, CH₃(pyr)). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 50 MHz, 298 K) δ (ppm): 167.36, 157.94, 154.41, 147.75, 138.09,

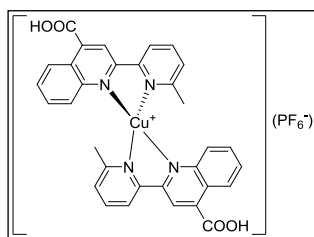
137.08, 135.94, 129.91, 127.91, 124.96, 123.81, 123.36, 119.74, 118.66, 52.66, 24.70, 18.50.



L₁₂: Υποκίτρινο στερεό. Απόδοση 300 mg (88 %). Σ.Τ.=154 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₂₂H₁₆N₂O₂·0.7(H₂O): C: 74.86 %, H: 4.97 %, N: 7.94 %, Βρέθηκαν: C: 74.91 %, H: 4.78 %, N: 8.03 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3058 (m, ν (C–H_{arom})), 3027 (m, ν (C–H_{arom})), 2921 (vs, ν_{as} (C–H_{aliph})), 2850 (s, ν_s (C–H_{aliph})), 1716 (vs, ν_{as} (C=O)), 1590 (s, ν (C=C)), 1557 (s, ν (C=C)), 1475 (s, ν (C=N)), 1252 (s, ν (C–O)), 1237 (s, ν (C–O)), 1133 (s, ν_{as} (O–CH₃)), 778 (vs, γ (C–H_{out-of-plane})), 755 (s, γ (C–H_{out-of-plane})) 740 (vs, γ (C–H_{out-of-plane})), 700 (s, γ (C–H_{out-of-plane})). ¹H–NMR (CDCl₃, 200 MHz, 298 K) δ (ppm): 9.13 (s, 1H, H₃), 8.81 (d, 1H, J= 8Hz), 8.72 (br, 1H), 8.41 (d, 1H, J= 8 Hz), 7.84–7.68 (m, 6H), 7.59 – 7.48 (m, 3H), 7.32 (br, 1H, J= 8 Hz), 4.09 (s, 3H, COOCH₃). ¹³C{¹H}–NMR (CDCl₃, 50 MHz, 298 K) δ (ppm): 167.10, 155.67, 154.86, 149.09, 141.39, 139.66, 137.06, 136.10, 131.27, 130.66, 128.18, 127.74, 127.34, 125.51, 125.14, 124.33, 121.95, 119.78, 52.76

5.4 Ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I)

5.4.1 Σύνθεση του [Cu(L₁)₂](PF₆)·0.9DMSO (1):

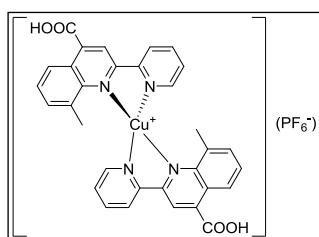


Σε δοχείο Schlenk, 78 mg (0.295 mmol) του οργανικού υποκαταστάτη L_gMe διαλύονται σε 3 mL θερμού DMSO. Στο διάλυμα αυτό προστίθεται 55 mg (0.147 mmol) [Cu(NCMe)₄](PF₆) και το προκύπτον σκούρο μωβ διάλυμα αναδεύτηκε για 1h σε θερμοκρασία δωματίου. Ο διαλύτης εξατμίστηκε υπό κενό και το λασπώδες υπόλειμμα στερεοποιήθηκε με την προσθήκη ενός μίγματος ακετόνης/διαιθυλαιθέρα (1/20 v/v). Μετά την απομάκρυνση του υπερκείμενου το στερεό εκπλύθηκε δύο φορές με ένα μίγμα ακετόνης/διαιθυλαιθέρα (1/30 v/v) και ξηράθηκε υπό κενό για 10h. Απόδοση 90 mg (75 %). Σ.Τ.= 180–182 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₃₂H₂₄CuF₆N₄O₄P·0.9(DMSO): C: 50.28 %, H: 3.67 %, N: 6.94 %, S: 3.57 %. Βρέθηκαν: C: 50.20 %, H: 3.78 %, N: 6.93 %, S: 3.59 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3073 (m, ν (C–H_{arom})), 2917 (m, ν_{as} (C–H_{aliph})), 2873 (w, ν_s (C–H_{aliph})), 1718 (s,

$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$, 1600 (s, $\nu(\text{C=C})$), 1575 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1473 (s, $\nu(\text{C=N})$), 1249 (s, $\nu(\text{C-O})$), 844 (vs, $\nu_3(\text{P-F})$), 799 (s, $\gamma(\text{C-H}_{\text{out-of-plane}})$), 777 (s, $\gamma(\text{C-H}_{\text{out-of-plane}})$), 557 (s, $\nu_4(\text{P-F})$). **$^1\text{H-NMR}$** (Acetone- d_6 , 500 MHz, 298 K) δ : 9.22 (s, 1H, H3), 8.95 (d, 1H, $J=10$ Hz, H3'), 8.90 (d, 1H, $J=10$ Hz, H9), 8.32 (t, 1H, $J=10$ Hz, H4'), 8.06 (d, 1H, $J=10$ Hz, H6), 7.77 (d, 1H, $J=10$ Hz, H5'), 7.73 (t, 1H, $J=10$ Hz, H8), 7.55 (t, 2H, $J=10$ Hz, H7), 2.62 (s, 3.7H, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), 2.26 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{pyr})$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (Acetone- d_6 , 126 MHz, 298 K) δ (ppm): 167.20 (COOH), 159.16 (C6'), 153.56 (C2), 152.12 (C2'), 147.14 (C10), 140.06 (C4'), 139.10 (C4), 132.43 (C7), 130.72 (C8), 129.54 (C6), 128.27 (C5'), 127.54 (C5), 127.08 (C9), 122.26 (C3'), 121.71 (C3), 41.14 ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), 25.18 (CH_3). **UV/Vis** ($(\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, λ_{max} (nm)) (Acetone)=(25234, 334), (6465, 530).

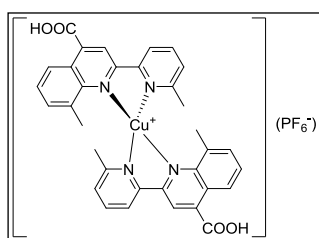
5.4.2 Γενική πορεία σύνθεσης των ενώσεων (2)–(8):

Σε ξηρή φιάλη Schlenk τοποθετούνται δύο ισοδύναμα από τον εκάστοτε οργανικό υποκαταστάτη ($L_1 - L_8$) και το σύστημα ξηραίνεται στο κενό για δέκα λεπτά. Στη συνέχεια, προστίθεται ξηρή ακετόνη και ακολούθως στερεό $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{PF}_6)$. Το μίγμα αναδεύεται υπό αργό για 1h και κατόπιν διηθείται υπό Ar. Ο όγκος του διηθήματος εξατμίζεται ως ξηρού και το υπόλειμμα εκπλύνεται με διαιθυλαιθέρα (2×10 mL). Το στερεό που παραλαμβάνεται ξηραίνεται υπό κενό για 24 h στους 50 °C.



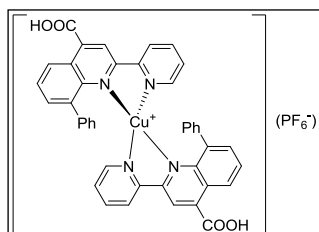
$[\text{Cu}(\text{L}_2)_2](\text{PF}_6)$ (2): Μαύρο στερεό. Απόδοση 50 mg (75 %) Σ.Τ.= 210 °C. ΣΤ. Αναλ. για $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{P} \cdot 5.5(\text{H}_2\text{O})$: C: 45.97 %, H: 4.22 %, N: 6.70 %. Βρέθηκαν: C: 46.06 %, H: 3.28 %, N: 6.59 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm^{-1}): 3096 (m, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2926 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2860 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 1711 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$), 1599 (s, $\nu(\text{C=C})$), 1550 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1479 (s, $\nu(\text{C=N})$), 1260 (s, $\nu(\text{C-O})$), 842 (vs, $\nu_3(\text{P-F})$), 771 (s, $\gamma(\text{C-H}_{\text{out-of-plane}})$), 742 (m, $\gamma(\text{C-H}_{\text{out-of-plane}})$), 558 (s, $\nu_4(\text{P-F})$). **$^1\text{H-NMR}$** (Acetone- d_6 , 400 MHz, 298 K) δ (ppm): 8.94–8.74 (m, br, 3H), 8.41 (m, br, 2H), 7.68 (m, 3H), 2.83 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{quin})$). **UV/Vis** ($(\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, λ_{max} (nm)) (Acetone)= (14000, 335), (1751, 519).



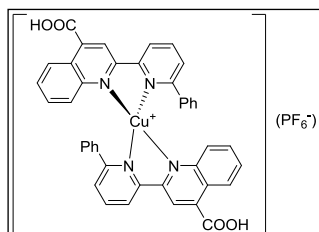
[Cu(L₃)₂](PF₆) (3): Κόκκινο στερεό. Απόδοση 140 mg (92 %) Σ.Τ.= 195 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₃₄H₂₈CuF₆N₄O₄P·0.5(H₂O): C: 52.75 %, H: 3.78 %, N: 7.22 %. Βρέθηκαν : C: 52.90 %, H: 4.06 %, N: 6.88 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3090 (m, ν (C–H_{arom})), 2923 (m, ν_{as} (C–H_{aliph})), 2854 (w, ν_s (C–H_{aliph})), 1712 (s, ν_{as} (C=O)), 1602 (s, ν (C=C)), 1572 (m, ν (C=C)), 1473 (s, ν (C=N)), 1262 (s, ν (C–O)), 843 (vs, ν_3 (P–F)), 773 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 740 (m, γ (C–H_{out-of-plane})), 557 (s, ν_4 (P–F)). **¹H–NMR** (Acetone–d₆, 400 MHz, 298 K) δ (ppm): 9.02 (s, 1H, H3), 8.77 (br, d, 1H, H3'), 8.71 (br, d, 1H, H6), 8.26 (br, t, 1H, H4'), 7.73 – 7.66 (m, 3H, H5'/ H8/ H7), 2.71 (s, 3H, CH₃(quin)), 2.14 (s, 3H, CH₃(pyr) – επικαλύπτεται από το διαλύτη). **¹³C{¹H}–NMR** (Acetone–d₆, 125 MHz, 298 K) δ (ppm): 166.53 (COOH), 158.76 (C6'), 154.31(C2), 153.11 (C2'), 147.49 (C10), 140.57 (C4'), 139.10 (C4), 137.01 (C9), 133.89 (C8), 129.90 (C7), (C6'), 127.82 (C5'), 125.38 (C5), 124.89 (C6), 122.83 (C3'), 122.19 (C3), 24.36 (CH₃(pyr)), 19.46 (CH₃(quin)). **UV/Vis** ((ϵ , M⁻¹cm⁻¹), λ_{max} (nm)) (Acetone)= (27900, 334), (4000, 506)



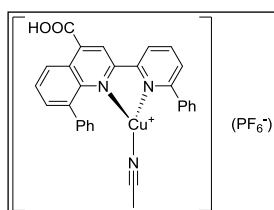
[Cu(L₄)₂](PF₆) (4): Πράσινο στερεό. Απόδοση 57 mg (85 %) Σ.Τ.= 255 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₄₂H₂₈CuF₆N₄O₄P·1(H₂O): C: 57.38 %, H: 3.44 %, N: 6.37 %. Βρέθηκαν : C: 57.54 %, H: 3.46 %, N: 6.31 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3080 (m, ν (C–H_{arom})), 3054 (m, ν (C–H_{arom})), 1716 (s, ν_{as} (C=O)), 1597 (s, ν (C=C)), 1549 (m, ν (C=C)), 1474 (s, ν (C=N)), 1258 (s, ν (C–O)), 844 (vs, ν_3 (P–F)), 773 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 761 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 558 (s, ν_4 (P–F)). **¹H–NMR** (Acetone–d₆, 400 MHz, 298 K) δ (ppm): 8.83 (br, 1H, H3), 8.63 (br, 2H, H3'/H6), 8.40 (br, 1H, H6'), 8.27 (br, 1H, H4'), 7.74 (br, 1H, H5'), 7.57 (br, 1H, H7), 7.35 (br, 1H, H8), 6.82 (br, 4H, *m*-CH_{arom} / *o*-CH_{arom}), 6.62 (br, 1H, *p*-CH_{arom}). **UV/Vis** ((ϵ , M⁻¹cm⁻¹), λ_{max} (nm)) (Acetone)= (17500, 339), (1600, 482), (1740, 677)



[Cu(L₅)₂](PF₆) (5): Μωβ στερεό. Απόδοση 95 mg (90 %) Σ.Τ.= 220 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₄₂H₂₈CuF₆N₄O₄P·0.5(H₂O): C: 57.97 %, H: 3.36 %, N:

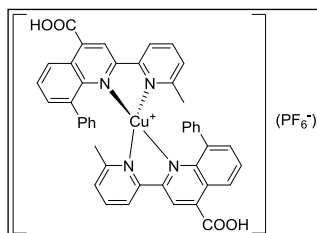
6.44 %. Βρέθηκαν : C: 58.01 %, H: 3.34 %, N: 6.38 %. **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm^{-1}): 3083 (m, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3056 (m, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 1704 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$), 1590 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1562 (s, $\nu(\text{C=C})$), 1465 (s, $\nu(\text{C=N})$), 1264 (s, $\nu(\text{C-O})$), 841 (vs, $\nu_3(\text{P-F})$), 769 (s, $\gamma(\text{C-H}_{\text{out-of-plane}})$), 703 (s, $\gamma(\text{C-H}_{\text{out-of-plane}})$), 556 (s, $\nu_4(\text{P-F})$). **$^1\text{H-NMR}$** (Acetone- d_6 , 400 MHz, 298 K) δ (ppm): ~12.5 (br, COOH), 8.98 (s, 1H, H3), 8.89 (d, 1H, $J=8$ Hz, H9), 8.72 (d, 1H, $J=8$ Hz, H3'), 8.31 (t, 1H, $J=8$ Hz, H4'), 8.01 (d, 1H, $J=8$ Hz, H6), 7.82 (d, 1H, $J=8$ Hz, H5'), 7.74 (t, 1H, $J=8$ Hz, H8), 7.52 (t, 1H, $J=8$ Hz, H7), 7.20 (d, 2H, $J=8$ Hz, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 6.96 (t, 1H, $J=8$ Hz, $p\text{-CH}_{\text{arom}}$), 6.68 (t, 2H, $J=8$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (Acetone- d_6 , 100 MHz, 298 K) δ (ppm): 166.95 (COOH), 159.38 (C6'), 153.25 (C2), 153.01 (C2'), 146.38 (C10), 140.03 (C4'), 139.84 (C4), 131.99 (C7), 130.59 (C8), 129.89 ($i\text{-C}^{\text{arom}}$), 129.67 ($p\text{-C}^{\text{arom}}$), 128.22 ($m\text{-C}^{\text{arom}}$), 128.01 ($o\text{-C}^{\text{arom}}$), 127.55 (C5), 127.16 (C5'), 126.96 (C9), 123.28 (C3'), 122.00 (C3). **UV/Vis** (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, λ_{max} (nm)) (Acetone)= (30300, 344), (4300, 527), (2700, 615)



[Cu(L₆)(NCMe)](PF₆) (6): Καφέ στερεό. Απόδοση 65 mg (81 %) Σ.Τ.= 192 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{CuF}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{P}\cdot 1.3(\text{H}_2\text{O})$: C: 51.57 %, H: 3.52 %, N: 6.22 %. Βρέθηκαν: C: 51.77 %, H: 3.44 %, N: 5.95 %.

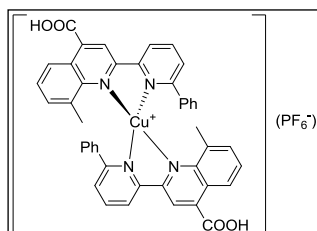
IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm^{-1}): 3065 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 3028 (m, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2937 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2860 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2321 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2288 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1700 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$), 1597 (s, $\nu(\text{C=C})$), 1565 (s, $\nu(\text{C=C})$), 1465 (s, $\nu(\text{C=N})$), 1283 (s, $\nu(\text{C-O})$), 842 (vs, $\nu_3(\text{P-F})$), 765 (s, $\gamma(\text{C-H}_{\text{out-of-plane}})$), 712 (m, $\gamma(\text{C-H}_{\text{out-of-plane}})$), 556 (s, $\nu_4(\text{P-F})$). **$^1\text{H-NMR}$** (Acetone- d_6 , 400 MHz, 298 K) δ (ppm): 9.14 (s, 1H, H3), 8.95 – 8.93 (m, 2H, H3'/H6), 8.47 (t, 1H, $J=8$ Hz, H4'), 8.25 (d, 1H, $J=8$ Hz, H5'), 8.15 (d, 1H, $J=8$ Hz, H8), 8.09 (m, 2H), 8.02 (t, 1H, $J=8$ Hz, H7), 7.97 (m, 2H, CH_{arom}), 7.91 (m, 2H, CH_{arom}), 7.73 (m, 3H, CH_{arom}), 7.67 (m, 1H, CH_{arom}), 1.95 (s, 3H, CH_3CN). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (Acetone- d_6 , 100 MHz, 298 K) δ (ppm): 165.06 (COOH), 159.10 (C6'), 153.24 (br, C2), 152.24 (br, C2'), 144.60 (br, C10), 141.41 (C4'), 140.53 ($i\text{-C}$), 140.12 ($i\text{-C}$), 139.86 (C4), 138.87 (C9), 133.54 (C8), 131.30 (C^{arom}), 131.13 (C^{arom}), 130.35 (C^{arom}), 129.97 (C7), 129.74 (C^{arom}), 128.97 (C^{arom}), 127.93 (C^{arom}), 127.26 (br, C5),

126.60 (C5'), 124.43 (br, C6), 123.01 (C3'), 121.14 (br, C3), 117.63 (CH₃CN), 1.37 (CH₃CN).



[Cu(L₇)₂](PF₆) (7): Μαύρο στερεό. Απόδοση 48 mg (85 %) Σ.Τ.= 245 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₄₄H₃₂CuF₆N₄O₄P·3(H₂O): C: 56.02 %, H: 4.06 %, N: 5.94 %. Βρέθηκαν: C: 56.10 %, H: 3.87 %, N: 5.64 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3079 (w, ν (C–H_{arom})), 2923 (m, ν_{as} (C–H_{aliph})), 2855 (w, ν_s (C–H_{aliph})), 1719 (s, ν_{as} (C=O)), 1601 (s, ν (C=C)), 1572 (s, ν (C=C)), 1470 (s, ν (C=N)), 1244 (s, ν (C–O)), 843 (vs, ν_3 (P–F)), 761 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 702 (m, γ (C–H_{out-of-plane})), 557 (s, ν_4 (P–F)). **¹H–NMR** (Acetone–d₆, 400 MHz, 298 K) δ (ppm): 8.76 (s, 1H, H3), 8.68 (d, 1H, J = 8 Hz, H6), 8.48 (d, 1H, J = 8 Hz, H3'), 8.16 (t, 1H, J = 8 Hz, H4'), 7.61 – 7.59 (m, 2H, H7/ H5'), 7.29 (d, 1H, J = 8 Hz, H8), 6.77 (t, 1H, J = 8 Hz, m -CH_{arom}), 6.69 (d, 2H, J = 8 Hz, o -CH_{arom}), 6.61 (t, 1H, J = 8 Hz, p -CH_{arom}), 2.17 (s, 3H, CH₃(pyr)). **UV/Vis** (ϵ , M⁻¹cm⁻¹, λ_{max} (nm)) (Acetone)= (21400, 341), (1650, 488), (1600, 621)



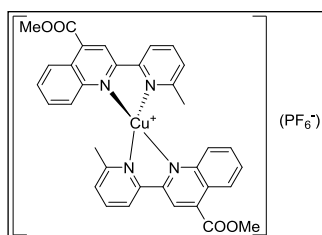
[Cu(L₈)₂](PF₆) (8): Μωβ στερεό. Απόδοση 86 mg (87 %) Σ.Τ.= 225 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₄₄H₃₂CuF₆N₄O₄P·3(H₂O): C: 56.02 %, H: 4.06 %, N: 5.94 %. Βρέθηκαν : C: 55.60 %, H: 3.82 %, N: 6.01 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3087 (w, ν (C–H_{arom})), 2926 (m, ν_{as} (C–H_{aliph})), 2858 (w, ν_s (C–H_{aliph})), 1716 (s, ν_{as} (C=O)), 1595 (s, ν (C=C)), 1565 (s, ν (C=C)), 1466 (s, ν (C=N)), 1253 (s, ν (C–O)), 851 (vs, ν_3 (P–F)), 820 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 764 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 558 (s, ν_4 (P–F)). **¹H–NMR** (Acetone–d₆, 400 MHz, 298 K) δ (ppm): 8.71 (d, 1H, J = 8 Hz, H3'), 8.66 (s, 1H, H3), 8.60 (d, 1H, J = 8 Hz, H6), 8.40 (t, 1H, J = 8 Hz, H4'), 7.86 (d, 1H, J = 8 Hz, H5'), 7.66 (t, 1H, J = 8 Hz, H7), 7.56 (d, 1H, J = 8 Hz, H8), 7.23 (br, 2H, o -CH_{arom}), 6.70 (br, 1H, p -CH_{arom}), 6.80 (br, 2H, m -CH_{arom}), 2.57 (s, 3H, CH₃(quin)). **¹³C {¹H}–NMR** (Acetone–d₆, 100 MHz, 298 K) δ (ppm): 166.72 (COOH), 159.32 (C6'), 155.26 (C2'), 154.04 (C2), 146.60 (C10), 140.44 (C4'), 138.62 (i -C^{arom}), 136.61 (C9), 133.78 (C8), 130.03 (p -C^{arom}), 129.57 (C7), 128.68 (m -C^{arom}), 127.80 (C5), 127.36 (o -C^{arom}), 127.11 (C5'), 125.38

(C6), 124.49 (C3'), 122.40 (C3), 18.92 (CH₃(pyr)). **UV/Vis** ((ε, M⁻¹cm⁻¹), λ_{max} (nm)) (Acetone)= (21320, 342), (2170, 567)

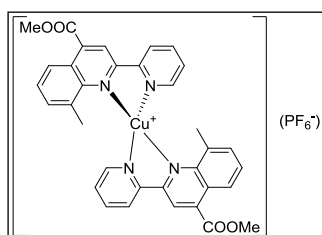
5.4.3 Γενική πορεία σύνθεσης των ενώσεων (9)–(12):

Σε φιάλη Schlenk προστέθηκαν σε αναλογία (2:1 mmol) ο εκάστοτε οργανικός υποκαταστάτης [**L**₉ (73 mg, 0.27 mmol)/ **L**₁₀ (100 mg, 0.36 mmol)/ **L**₁₁ (104 mg, 0.36 mmol)/ **L**₁₂ (80 mg, 0.23 mmol)] και η πρόδρομη ένωση [Cu(NCMe)₄](PF₆) (50 mg, 67 mg, 66 mg και 44 mg αντίστοιχα) και το σύστημα απαερώνεται υπό κενό για δέκα λεπτά. Ακολούθως προστίθενται 10 mL ξηρού και απαερωμένου CH₂Cl₂ και το προκύπτον διαυγές διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 1.30 h. Ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη μέχρι ξηρού και εκπλύσεις του υπολείμματος με διαιθυλαιθέρα (4×7 mL). Το στερεό που λαμβάνεται ξεραίνεται υπό κενό για 24 h.



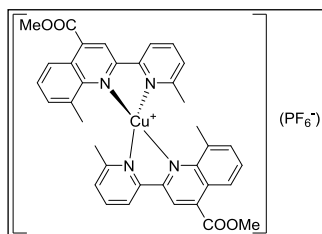
[Cu(L₉)₂](PF₆) (9): Μωβ στερεό. Απόδοση 50 mg (90 %). Σ.Τ.= 222 °C (dec.). Στ. Αναλ. για C₃₄H₂₈CuF₆N₄O₄P·0.2(Et₂O): C: 53.56 %, H: 3.92 %, N: 7.18 %. Βρέθηκαν: C: 53.45 %, H: 3.91 %, N: 7.17 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3096 (m, ν(C-H_{arom})), 2953 (m, ν_{as}(C-H_{aliph})), 2925 (m, ν_{as}(C-H_{aliph})), 2853 (w, ν_s(C-H_{aliph})), 1729 (s, ν_{as}(C=O)), 1600 (s, ν(C=C)), 1571 (m, ν(C=C)), 1473 (s, ν(C=N)), 1252 (s, ν(C-O)), 1147 (m, ν_{as}(O-CH₃)), 840 (vs, ν₃(P-F)), 794 (s, γ(C-H_{out-of-plane})), 775 (s, γ(C-H_{out-of-plane})), 558 (s, ν₄(P-F)). **¹H-NMR** (CDCl₃, 500MHz, 298 K) δ (ppm): 9.05 (s, 1H, H3), 8.88 (d, 1H, J= 10 Hz, H9), 8.62 (d, 1H, J= 10 Hz, H3'), 8.19 (t, 2H, J= 10 Hz, H4'), 7.77 (d, 1H, J= 10 Hz, H6), 7.65 (t, 1H, J= 10 Hz, H8), 7.55 (d, 1H, J= 10 Hz, H5'), 7.49 (t, 2H, J= 10 Hz, H7), 4.21 (s, 3H, COOCH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃(pyr)). **¹³C{¹H}-NMR** (CDCl₃, 126 MHz, 298 K) δ (ppm): 165.86 (COOCH₃), 158.11 (C6'), 152.15 (C2), 150.88 (C2'), 146.35 (C10), 139.45 (C4'), 137.27 (C4), 131.85 (C7), 130.24 (C8), 128.40 (C6), 127.59 (C5'), 126.81 (C5), 126.36 (C9), 121.37 (C3'), 120.97 (C3), 53.58 (COOCH₃), 25.21 (CH₃(pyr)). **UV/Vis** ((ε, M⁻¹cm⁻¹), λ_{max} (nm)) (Acetone)= (40154, 333), (9897, 532)



[Cu(L₁₀)₂](PF₆) (10): Μαυρο-μωβ στερεό. Απόδοση 125 mg (95 %). Σ.Τ.= 138 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₃₄H₂₈CuF₆N₄O₄P·0.3(Et₂O): C: 53.70 %, H: 3.97 %, N: 7.11 %. Βρέθηκαν: C: 53.93 %, H: 4.07 %, N: 7.19 %.

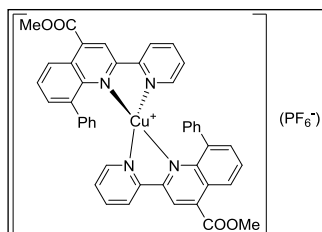
IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3080 (m, ν (C–H_{arom})), 2954 (m, ν_{as} (C–H_{aliph})), 2923 (m, ν_{as} (C–H_{aliph})), 2849 (w, ν_s (C–H_{aliph})), 1727 (s, ν_{as} (C=O)), 1595 (s, ν (C=C)), 1548 (m, ν (C=C)), 1476 (s, ν (C=N)), 1263 (s, ν (C–O)), 1105 (m, ν_{as} (O–CH₃)), 841 (vs, ν_3 (P–F)), 771 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 764 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 557 (s, ν_4 (P–F)). **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz, 298 K) δ (ppm): 8.77 (s, 1H, H3), 8.67 (d, 1H, H3'), 8.55 (d, 1H, H6), 8.17 (t, 1H, H7), 7.96 (br, 1H, H6'), 7.57 (t, 1H, H4'), 7.51 – 7.48 (m, 2H, H6/H5'), 4.15 (s, 3H, COOCH₃), 2.68 (s, 3H, CH₃(quin)). **¹³C{¹H}-NMR** (CDCl₃, 100 MHz, 298 K) δ (ppm): 166.07 (COOMe), 152.85 (C2'), 152.50 (C2), 148.32 (C6'), 146.24 (C10), 139.15 (C4'), 137.83 (C4), 135.63 (C9), 133.13 (C8), 129.29 (C7), 126.87 (C5'), 126.68 (C5), 124.40 (C6), 124.11 (C3'), 120.58 (C3), 53.36 (COOCH₃), 19.19 (CH₃(quin)). **UV/Vis** (ϵ , M⁻¹cm⁻¹, λ_{max} (nm)) (CHCl₃)= (22677, 338), (2793, 513).



[Cu(L₁₁)₂](PF₆) (11): Κόκκινο στερεό. Απόδοση 134 mg (96 %). Σ.Τ.= 194 °C (dec.). ΣΤ. Αναλ. για C₃₆H₃₂CuF₆N₄O₄P·0.4(H₂O): C: 54.02 %, H: 4.13 %, N: 7.00 %. Βρέθηκαν: C: 54.13 %, H: 4.35 %, N: 6.89 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3087 (m, ν (C–H_{arom})), 2956 (m, ν_{as} (C–H_{aliph})), 2925 (m, ν_{as} (C–H_{aliph})), 2851 (w, ν_s (C–H_{aliph})), 1729 (s, ν_{as} (C=O)), 1601 (s, ν (C=C)), 1573 (m, ν (C=C)), 1472 (s, ν (C=N)), 1266 (s, ν (C–O)), 1113 (m, ν_{as} (O–CH₃)), 841 (vs, ν_3 (P–F)), 773 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 749 (s, γ (C–H_{out-of-plane})), 557 (s, ν_4 (P–F)). **¹H-NMR** (CDCl₃, 400MHz, 298 K) δ (ppm): 8.81 (s, 1H, H3), 8.69 (d, 1H, J = 8 Hz, H3'), 8.46 (d, 1H, J = 8 Hz, H6), 8.14 (t, 1H, J = 8 Hz, H7), 7.58 (t, 1H, J = 8 Hz, H4'), 7.52 – 7.47 (m, 2H, H8/H5'), 4.16 (s, 3H, COOCH₃), 2.58 (s, 3H, CH₃(quin)), 1.94 (s, 3H, CH₃(pyr)). **¹³C{¹H}-NMR** (CDCl₃, 100 MHz, 298 K) δ (ppm): 166.07 (COOMe), 157.78 (C6'), 153.13 (C2), 151.97 (C2'), 146.42 (C10), 139.58 (C4'), 138.54 (C4), 135.59 (C9), 133.90 (C8), 129.38 (C7), 127.32 (C5'), 126.91 (C5),

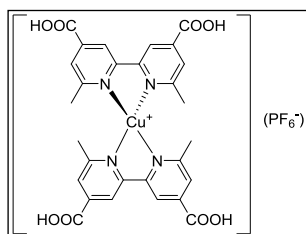
124.76 (C6), 122.24 (C3'), 121.31 (C3), 53.58 (COOCH₃), 24.59(CH₃(pyr)), 19.56(CH₃(quin)). **UV/Vis** ((ε, M⁻¹cm⁻¹), λ_{max} (nm)) (CHCl₃)= (25060, 339), (3927, 513).



[Cu(L₁₂)₂](PF₆) (12): Σκούρο πράσινο στερεό. Απόδοση 100 mg (95 %). Σ.Τ.= 223 °C (dec.). Σ.Τ. Αναλ. για C₄₄H₃₂CuF₆N₄O₄P·2(H₂O): C: 57.11 %, H: 3.92 %, N: 6.06 %. Βρέθηκαν: C: 57.15 %, H: 3.71 %, N: 6.19 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3078 (m, ν(C-H_{arom})), 3056 (m, ν(C-H_{arom})), 2950 (m, ν_{as}(C-H_{aliph})), 2848 (w, ν_s(C-H_{aliph})), 1728 (s, ν_{as}(C=O)), 1592 (s, ν(C=C)), 1550 (m, ν(C=C)), 1475 (s, ν(C=N)), 1260 (s, ν(C-O)), 1136 (m, ν_{as}(O-CH₃)), 841 (vs, ν₃(P-F)), 776 (s, γ(CH_{out-of-plane})), 759 (s, γ(C-H_{out-of-plane})), 698 (s, γ(C-H_{out-of-plane})), 557 (s, ν₄(P-F)). **¹H-NMR** (CDCl₃, 400MHz, 298 K) δ (ppm): 8.60 (m, 2H, H3/ H6), 8.30 (br, 1H, H3'), 8.13 (m, 2H, H4'/H6'), 7.68 (br, 1H, H5'), 7.45 (br, t, 1H, H7), 7.19 (br, 1H, H8), 6.70 (br, 2H, *m*-CH_{arom}), 6.54 (br, 3H, *o*-CH_{arom}/ *p*-CH_{arom}), 4.24 (s, 3H, COOCH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (CDCl₃, 100 MHz, 298 K) δ (ppm): 166.12 (COOMe), 152.86 (C2'), 152.03 (C2), 148.77 (C6'), 144.08 (C10), 138.96 (*i*-C^{arom}), 138.42 (C4'), 136.62 (C4), 136.35 (C9), 132.30 (C8), 129.00 (C5'), 128.86 (C7), 127.97 (C^{arom}), 127.47 (C5), 124.62 (C6), 123.04 (C3'), 121.51 (C3), 53.65 (COOCH₃). **UV/Vis** ((ε, M⁻¹cm⁻¹), λ_{max} (nm)) (CHCl₃)= (16580, 344), (6050, 402), (1950, 691).

5.4.4 Σύνθεση του [Cu(dmdcbpy)₂](PF₆)·3DMSO (13):

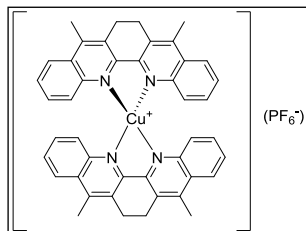


Σε ξηρό δοχείο Schlenk, 18 mg (0.066 mmol) του οργανικού υποκαταστάτη dmdcbpy διαλύονται σε 5 mL θερμού DMSO. Στο διαυγές διάλυμα προστίθεται 12 mg (0.033 mmol) από το αρχικό αντιδραστήριο [Cu(NCMe)₄](PF₆) και το προκύπτον βαθύ κόκκινο

διάλυμα αναδεύτηκε για 1h σε θερμοκρασία δωματίου. Ο διαλύτης εξατμίστηκε μέχρι ξηρού και το υπόλειμμα ανακρυσταλλώθηκε δύο φορές από μίγμα ακετόνης/ διαιθυλαιθέρα (1/30 v/v). Το κόκκινο στερεό που απομονώθηκε, ξηράθηκε υπό κενό για 24h. Απόδοση 24 mg (75 %). Τα

φασματοσκοπικά δεδομένα είναι σε πλήρη συμφωνία με εκείνα της βιβλιογραφίας¹¹.

5.4.5 Σύνθεση του $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Ph}})_2](\text{PF}_6)$ (14):

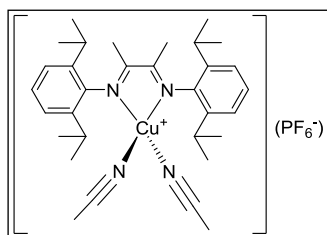


Το αρχικό αντιδραστήριο $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{PF}_6)$ (23 mg, 0.062 mmol) και ο οργανικός υποκαταστάτης L^{Ph} (38 mg, 0.12 mmol) τοποθετήθηκαν σε ξηρό δοχείο Schlenk. Με την προσθήκη CH_2Cl_2 (6 mL) προκύπτει σκούρο μωβ διάλυμα το οποίο αναδεύεται για 90 min.

Το μίγμα διηθείται και ο όγκος του διηθήματος μειώνεται έως ελαχίστου και το προϊόν καταβυθίζεται με την προσθήκη διαιθυλαιθέρα (15 mL). Το στερεό που παραλαμβάνεται εκπλύνεται με διαιθυλαιθέρα (2×5 mL) και ξηραίνεται υπό κενό για 4h. Απόδοση 40 mg (78 %). Σ.Τ. > 330 °C (dec.). ΣΤ. Av. για $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}\cdot 1.0(\text{H}_2\text{O})$: C: 62.37 %, H: 4.52 %, N: 6.61 %. Βρέθηκαν: C: 62.20 %, H: 4.785, N: 6.65 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm^{-1}): 1578 (s), 1506 (s), 1414 (w), 1380 (m), 1218(m), 1170 (m), 1143 (m), 840 (vs, $\nu_3(\text{P-F})$), 764 (s), 557 (s, $\nu_4(\text{P-F})$). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300MHz, 298 K) δ (ppm): 8.19 (d, 2H, $J=9$ Hz, H3,3'), 7.72 (d, 2H, $J=9$ Hz, H6/H6'), 7.50 (t, 2H, $J=9$ Hz, H4/H4'), 7.25 (t, 2H, $J=9$ Hz, H5/H5'), 3.60 (s, 4H, H12/H12'), 2.83 (s, 6H, H11/H11'). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 300MHz, 298 K) δ (ppm): 145.09 (C2/C2'), 144.61 (C10/C10'), 132.33 (C8/C8'), 130.63 (C7/C7', C9/C9'), 129.30 – 129.13 (C4/C4', C5/C5', C6/C6'), 125.47 (C3/C3'), 24.71 (C12/C12'), 14.87 (C11/C11'). UV/Vis ($(\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, λ_{max} (nm)) (Acetone)= (35900, 353), (33880, 371), (6375, 552).

5.5 Ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I)

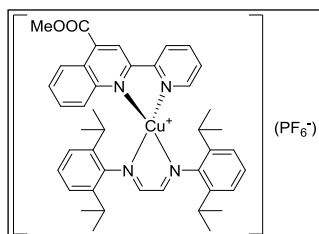
5.5.1 Σύνθεση του $[\text{Cu}(\text{MeDAB}^{\text{dipp}})(\text{NCMe})_2](\text{PF}_6)$ (15)



Σε δοχείο Schlenk αναμείχθηκαν 55 mg $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{PF}_6)$ (0.14 mmol) και ισομοριακή ποσότητα του οργανικού υποκαταστάτη $\text{MeDAB}^{\text{dipp}}$ (60 mg, 0.14 mmol) και το μίγμα απαερώθηκε υπό κενό για 5 min. Σε αυτό προστέθηκε CH_2Cl_2 (10 mL) και το προκύπτον σκούρο καφέ διάλυμα αναδεύτηκε για 1h σε θερμοκρασία

δωματίου. Ο διαλύτης εξατμίστηκε μέχρι ξηρού και το προκύπτον κιτρινο-καφέ στερεό εκπλύθηκε με πεντάνιο (3×7 mL) και ξηράθηκε υπό κενό για 10h. Απόδοση 95 mg (93 %). Σ.Τ.: 169 °C (dec). Στοιχ. Av. για C₃₂H₄₆CuF₆N₄P·2.0(H₂O): C: 52.30 %, H: 6.91 %, N: 7.62 %. Βρέθηκαν: C: 52.16 %, H: 6.72 %, N: 7.56 %. **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3064 (m, ν (C-H_{arom})), 2965 (vs, ν_{as} (C-H_{aliph})), 2931 (s, ν_{as} (C-H_{aliph})), 2872 (w, ν_s (C-H_{aliph})), 2312 (vw, ν (C≡N)), 2276 (vw, ν (C≡N)), 1643 (s, ν (C=N)), 1466 (s, δ (C-H)), 1441 (s, δ (C-H)), 842 (vs, ν_3 (P-F)), 791 (s, γ (C-H_{out-of-plane})), 787 (s, γ (C-H_{out-of-plane})), 734 (s, γ (C-H_{out-of-plane})), 558 (s, ν_4 (P-F)). **¹H-NMR** (CDCl₃, 200 MHz, 298 K) δ (ppm): 7.30 (m, 6H, CH_{arom}), 2.72–2.85 (sept, J = 6 Hz, 4H, CHMe₂), 2.26 (s, 6H, Me-C=N), 2.15 (s, 6H, MeCN), 1.25 (d, J = 6 Hz, 24H, CHMe₂). **¹³C{¹H}-NMR** (CDCl₃, 50 MHz, 298 K) δ (ppm): 169.21 (Me-C=N), 142.67 (*i*-C^{arom}), 137.59 (*o*-C^{arom}), 126.67 (*p*-C^{arom}), 124.24 (*m*-C^{arom}), 28.39 (CHMe₂), 23.95 (CHMe₂), 23.64 (Me-C=N), 19.00 (MeC≡N). **UV/Vis** (ϵ , M⁻¹cm⁻¹, λ_{max} (nm)) (CHCl₃)= (2510, 277), (3900, 303).

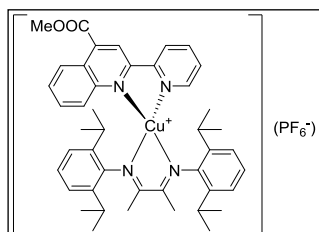
5.5.2 Σύνθεση του [Cu(DAB^{dipp})(L^{COOMe})](PF₆) (16)



Σε δοχείο Schlenk και υπό ατμόσφαιρα αργού προστέθηκαν [Cu(NCMe)₄](PF₆) 59 mg (0.16 mmol) και 60 mg (0.16 mmol) DAB^{dipp} και τα στερεά ξηράθηκαν υπό κενό για 5 min. Κατόπιν προστέθηκε CH₂Cl₂ (15 mL) και το καφε-κίτρινο διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 15 min και για ακόμη 15 min στους 0 °C. Σε αυτή τη θερμοκρασία, προστέθηκε στάγδην ένα διάλυμα του L^{COOMe} (37 mg, 0.14 mmol) σε CH₂Cl₂ (15 mL) στο παραπάνω παρασκευασθέν διάλυμα, δίνοντας τελικά ένα κόκκινο διάλυμα. Το διάλυμα αυτό αφέθηκε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου εντός 15min, ο διαλύτης εξατμίστηκε έως ξηρού και το στερεό που παραλαμβάνεται ξηραίνεται υπό κενό για 8h. Στη συνέχεια εκπλύθηκε με διαιθυλαιθέρα (5×5 mL) και ξηράθηκε εκ νέου υπό κενό. Απόδοση: 100 mg (85 %). Σ.Τ.= 224–226 °C (dec). Στοιχ. Av. για C₄₂H₅₀CuF₆N₄O₂P: C: 60.23 %, H: 5.97 %, N: 6.39 %. Βρέθηκαν: C: 60.01 %, H: 6.05 %, N: 6.34 %. **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm⁻¹): 3066 (w, ν (C-H_{arom})), 2963 (s, ν_{as} (C-H_{aliph})), 2929 (s, ν_{as} (C-H_{aliph})), 2871 (m, ν_s (C-H_{aliph})), 1728 (vs,

$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$, 1613 (w, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 1462 (s, $\delta(\text{C}-\text{H})$), 1437 (s, $\delta(\text{C}-\text{H})$), 1260 (vs, $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$), 844 (vs, $\nu_3(\text{P}-\text{F})$), 798 (s, $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{out-of-plane}})$), 774 (s, $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{out-of-plane}})$), 753 (s, $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{out-of-plane}})$), 558 (s, $\nu_4(\text{P}-\text{F})$). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 200 MHz, 298 K) δ (ppm): 8.90 (d, $J=8$ Hz, 1H, H9), 8.67 (s, 2H, $\text{H}-\text{C}=\text{N}$), 8.75 (s, 1H, H3), 8.58 (d, $J=6$ Hz, 1H, H6'), 8.49 (d, $J=8$ Hz, 1H, H3'), 8.24 (d, $J=8$ Hz, 2H, H6), 8.17 (t, $J=6$ Hz, 1H, H4'), 8.00 (t, $J=8$ Hz, 1H, H7), 7.83 (t, $J=8$ Hz, 1H, H8), 7.73 (t, $J=6$ Hz, 1H, H5'), 7.09 (m, 6H, $\text{C}H_{\text{arom}}$), 4.11 (s, 3H, OMe), 3.15 (sept, $J=6$ Hz, 4H, $\text{C}H\text{Me}_2$), 0.99 (broad d, $J=6$ Hz, 24H, $\text{C}H\text{Me}_2$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$** (CDCl_3 , 50 MHz, 298 K) δ (ppm): 165.37 (COOMe), 161.93 (C=N), 151.50 (C2'), 151.14 (C4), 148.98 (C6'), 146.13 (C10), 145.33 ($i\text{-C}^{\text{arom}}$), 139.71 (C4'), 139.18 ($o\text{-C}^{\text{arom}}$), 137.66 (C2), 132.00 (C7), 130.63 (C8), 129.08 (C6), 127.78 (C5'), 127.15 ($p\text{-C}^{\text{arom}}$), 126.85 (C5), 126.36 (C9), 123.99 ($m\text{-C}^{\text{arom}}$), 123.78 (C3'), 120.17 (C3), 53.61 (OMe), 28.33 ($\text{C}H\text{Me}_2$), 24.21 ($\text{C}H\text{Me}_2$). **UV/Vis** ($(\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, λ_{max} (nm)) (CHCl_3) = (24520, 257), (18760, 276), (12000, 339), (3820, 535), (Acetone) = (10880, 335), (4133, 530)

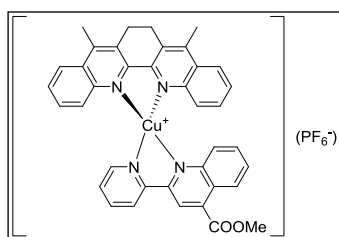
5.5.3 Σύνθεση του $[\text{Cu}(\text{MeDAB}^{\text{dipp}})(\text{L}^{\text{COOMe}})](\text{PF}_6)$ (17)



Σε δοχείο Schlenk τοποθετούνται 59 mg $[\text{Cu}(\text{NMe})_4](\text{PF}_6)$ (0.16 mmol) και ισομοριακή ποσότητα $\text{MeDAB}^{\text{dipp}}$ (64 mg, 0.16 mmol) και ακολουθεί ξήρανση για 5 min υπό κενό. Τα στερεά διαλύονται σε CH_2Cl_2 (15 mL) και το καφέ διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 15 min και για ακόμη 15 min στους 0 °C. Στο διάλυμα αυτό και στους 0 °C, προστίθεται στάγδην ένα διάλυμα του υποκασάτη L^{COOMe} (30 mg, 0.11 mmol) σε CH_2Cl_2 (15 mL). Το βυσσινί διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 5 min και στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίστηκε. Το υπόλειμμα ξηραίνεται υπό κενό προς απομάκρυνση του CH_2Cl_2 , εκπλύθηκε με διαιθυλαιθέρα (3×5 mL) και ξηράθηκε εκ νέου υπό κενό. Απόδοση: 74 mg (75 %). Σ.Τ. = 208 – 210 °C (dec). Στοιχ. Av. για $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_3\text{PF}_6\text{Cu}$: C: 58.16 %, H: 5.81 %, N: 6.46 %. Βρέθηκαν: C: 57.98 %, H: 5.80 %, N: 6.33 %. **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm^{-1}): 3065 (w, $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}})$), 2964 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}})$), 2929 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}})$), 2871 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}})$), 1730 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$), 1613 (w, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 1463 (s, $\delta(\text{C}-\text{H})$), 1438 (s, δ

(C–H)), 1258 (vs, $\nu_s(\text{C–O})$), 840 (vs, $\nu_3(\text{P–F})$), 792 (s, $\gamma(\text{C–H}_{\text{out-of-plane}})$), 775 (s, $\gamma(\text{C–H}_{\text{out-of-plane}})$), 735 (m, $\gamma(\text{C–H}_{\text{out-of-plane}})$), 558 (s, $\nu_4(\text{P–F})$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz, 298 K) δ (ppm): 8.89 (d, $J = 4$ Hz, 1H, H6'), 8.83 (d, $J = 10$ Hz, 1H, H9), 8.63 (s, 1H, H3), 8.52 (d, $J = 8$ Hz, 1H, H6), 8.34 (d, $J = 8$ Hz, 1H, H3'), 8.25 (t, $J = 8$ Hz, 1H, H7), 8.07 (t, $J = 8$ Hz, 1H, H4'), 7.84 (t, $J = 8$ Hz, 1H, H8), 7.73 (t, $J = 8$ Hz, 1H, H5'), 7.08 (m, 6H, CH_{arom}), 4.09 (s, 3H, OMe), 3.10 (sept, $J = 6$ Hz, 4H, CHMe_2), 2.41 (s, 6H, Me–C=N), 1.19 (d, $J = 6$ Hz, 24H, CHMe_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz, 298 K) δ (ppm): 171.62 (CN), 165.64 (COOMe), 151.44 (C4), 151.15 (C2'), 149.59 (C6'), 146.54 (C10), 143.42 ($i\text{-C}^{\text{arom}}$), 138.77 ($o\text{-C}^{\text{arom}}$), 136.94 (C2), 132.70 (C7), 130.94 (C8), 129.90 (C6), 127.36 (C5'), 126.56 (C5), 126.33 ($p\text{-C}^{\text{arom}}$), 125.75 (C9), 124.14 ($m\text{-C}^{\text{arom}}$), 123.08 (C3'), 119.69 (C3), 53.49 (OMe), 28.38 (CHMe_2), 24.30 (CHMe_2), 19.98 (MeC=N). **UV/Vis** ($(\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}), \lambda_{\text{max}} (\text{nm})$) (CHCl_3) = (26210, 257), (20310, 276), (12310, 341), (4610, 530), (Acetone) = (14680, 335), (5700, 521)

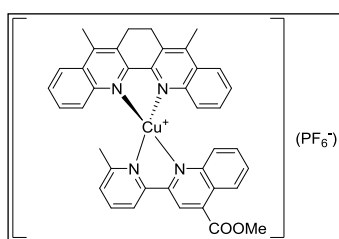
5.5.4 Σύνθεση του $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})(\text{L}^{\text{Ph}})](\text{PF}_6)$ (18)



Σε φιάλη Schlenk, προστίθενται 21 mg του υποκαστάτη L^{COOMe} (0.08 mmol) και 25 mg (0.08 mmol) του L^{Ph} και διαλύονται σε μίγμα $\text{Me}_2\text{CO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10/1, v/v). Σε ένα δεύτερο δοχείο Schlenk, διαλύονται 30 mg (0.08 mmol) από το πρόδρομο αντιδραστήριο $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{PF}_6)$ σε 10 mL ξηρού MeCN και προστίθενται σταγόδην στο διαυγές διάλυμα των υποκαταστατών. Το μωβ διάλυμα που προκύπτει αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 15 min και στη συνέχεια ο όγκος του διαλύματος μειώνεται ως μερικές σταγόνες και το προϊόν καταβυθίζεται με προσθήκη ξηρού Et_2O (15 mL). Το μωβ στερεό που παραλαμβάνεται εκπλύνεται με διαιθυλαιθέρα (2×5 mL) και ξηραίνεται υπό κενό για 10h. Απόδοση 50 mg (80 %). Σ.Τ. = 272 °C (dec.). Στοιχ. Av. για $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P} \cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})$: C: 55.10 %, H: 4.26 %, N: 6.76 %. Βρέθηκαν: C: 55.29 %, H: 4.10 %, N: 6.30 %. **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm^{-1}): 3078 (w, $\nu(\text{C–H}_{\text{arom}})$), 2952 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C–H}_{\text{aliph}})$), 2917 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C–H}_{\text{aliph}})$), 2848 (m, $\nu_s(\text{C–H}_{\text{aliph}})$), 1728 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$), 1577 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1507 (s, $\nu(\text{C=C})$), 1434 (m, $\nu(\text{C=N})$), 1253 (s, $\nu_s(\text{C–O})$), 841 (vs, $\nu_3(\text{P–F})$), 790 (s, $\gamma(\text{C–H}_{\text{out-of-plane}})$), 763 (s, $\gamma(\text{C–H}_{\text{out-of-plane}}$

plane)), 558 (s, ν_4 (P–F)). **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, CD_3CN , 298 K, ppm) δ (ppm): 9.01 (s, 1H), 8.72 (m, 2H), 8.59 (s, 1H), 8.20 (m, 3H), 8.04 (d, 1H, $J = 6$ Hz), 7.78–7.28 (m, 9H), 4.11 (s, 3H, COO-CH_3), 3.55 (d, 4H, $J = 27$ Hz), 2.83 (s, 6H). **UV/Vis** ($(\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}), \lambda_{\text{max}}$ (nm)) (Acetone)= (22124, 337), (18940, 354), (14730, 370), (4940, 538) (MeCN)= (13127, 339), (13670, 350), (10970, 369), (1409, 546). **ESI-HRMS** (MeCN, positive mode): m/z (100 %)= 637.1646 [M-PF_6] $^+$ (calc. 637.1959, base peak), 591.1080 [$\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2$] $^+$ (calc. 591.1088), 683.2205 [$\text{Cu}(\text{L}^{\text{Ph}})_2$] $^+$ (calc. 683.2230).

5.5.5 Σύνθεση του $[\text{Cu}(\text{L}_9)(\text{L}^{\text{Ph}})](\text{PF}_6)$ (19)



Σε φιάλη Schlenk, προστίθενται 16 mg του υποκαστάτη L_9 (0.057 mmol) και 18 mg (0.057mmol) του L^{Ph} και διαλύονται σε μίγμα $\text{Me}_2\text{CO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10/1, v/v). Σε 10 mL ξηρού MeCN διαλύονται 21 mg από το αρχικό αντιδραστήριο $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{PF}_6)$ (0.057

mmol) και προστίθενται στάγδην στο προηγούμενο διάλυμα. Το μίγμα που προκύπτει αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 15 min και στη συνέχεια ο όγκος του διαλύματος μειώνεται ως ελαχίστου και το προϊόν καταβυθίζεται με Et_2O (15 mL). Το μωβ στερεό ξηραίνεται υπό κενό για 20h. Απόδοση 38 mg (85 %). Σ.Τ.= 252 °C (dec.). Στοιχ. Av. για $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{P}\cdot 3.5(\text{H}_2\text{O})$: C: 54.45 %, H: 4.57 %, N: 6.51 %. Βρέθηκαν: C: 54.22 %, H: 3.88 %, N: 6.87 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ σε cm^{-1}): 3080 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2954 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2919 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 2852 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H}_{\text{aliph}})$), 1726 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$), 1577 (m, $\nu(\text{C=C})$), 1508 (s, $\nu(\text{C=C})$), 1435 (m, $\nu(\text{C=N})$), 1252 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$), 841 (vs, ν_3 (P–F)), 795 (m, $\gamma(\text{C-H}_{\text{out-of-plane}})$), 759 (s, $\gamma(\text{C-H}_{\text{out-of-plane}})$), 558 (s, ν_4 (P–F)). **$^1\text{H-NMR}$** (CD_3CN , 500 MHz, 298 K) δ (ppm): 9.03 (s, 1H, H3 (L_9)), 8.72 (d, 1H, $J = 10$ Hz, H9 (L_9)), 8.61 (d, 1H, $J = 10$ Hz, H3' (L_9)), 8.22 (m, 2H, H3/ H3' (L^{Ph})), 8.15 (t, 1H, $J = 10$ Hz, H4' (L_9)), 7.93 (d, 1H, $J = 10$ Hz, H6 (L_9)), 7.74 (m, 2H, H6/ H6' (L^{Ph})), 7.64 (t, 1H, $J = 10$ Hz, H8 (L_9)), 7.58–7.56 (m, 2H, H5' (L_9)/ H4 (L^{Ph})), 7.50 (m, 1H, H4' (L^{Ph})), 7.45 (m, 1H, H7 (L_9)), 7.37 (m, 1H, H5 (L^{Ph})), 7.27 (m, 1H, H5' (L^{Ph})), 4.31 (s, 3H, COOCH_3), 3.60 – 3.54 (4H, CH_2 (L^{Ph})), 2.85 (s, 6H, CH_3 (L^{Ph})), 2.14 (s, 3H, CH_3 (L_9)). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (CD_3CN , 126 MHz, 298 K) δ (ppm): 167.15 (COOCH_3), 159.23 ($\text{C6}'$ (L_9)), 153.71 (C2 (L_9)),

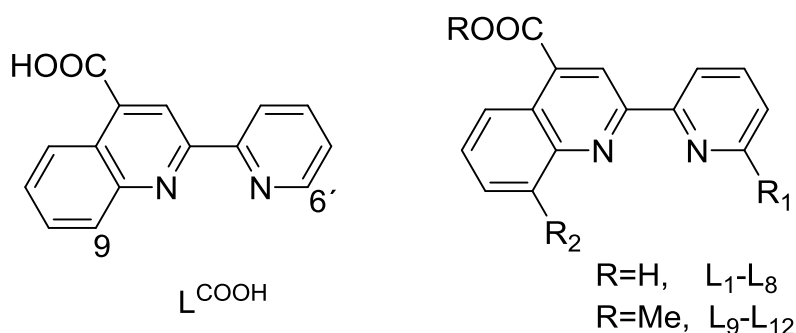
152.26 (C2' (L₉)), 151.10 (C10, C10' (L^{Ph})), 147.19 (C10 (L₉)), 145.15 (C2/C2', (L^{Ph})), 144.95 (C9/C9', (L^{Ph})), 144.67 (C7/C7', (L^{Ph})), 139.75 (C4' (L₉)), 138.44 (C4 (L₉)), 132.37 (C8, C8', (L^{Ph})), 132.27 (C7 (L₉)), 130.91 (C4', (L^{Ph})), 130.74 (C8 (L₉)/ C5/C5' (L^{Ph})), 129.72 (C6 (L₉)), 129.40 (C4, (L^{Ph})), 129.26 (C6', (L^{Ph})), 129.21 (C6, (L^{Ph})), 128.03 (C5' (L₉)), 127.22 (C5 (L₉)), 126.81 (C9 (L₉)), 125.53 (C3/C3', (L^{Ph})), 121.88 (C3' (L₉)), 121.73 (C3 (L₉)), 53.95 (COOCH₃), 25.25 (CH₃, L₉), 24.75 (C12/ C12', (L^{Ph})), 14.93 (C11/C11', (L^{Ph})). **UV/Vis** ((ϵ , M⁻¹cm⁻¹), λ_{\max} (nm)) (Acetone) = (27791, 339), (15594, 370), (6534,538). **ESI-HRMS** (MeCN, positive mode): m/z (100 %)= 651.1805 [M-PF₆]⁺ (calc. 651.1816, base peak), 619.1403 [Cu(L₉)₂]⁺ (calc. 619.1401), 683.2209 [Cu(L^{Ph})₂]⁺ (calc. 683.2230).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 Συνθέσεις υποκαταστατών

Το πρώτο στάδιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής περιλαμβάνει τον σχεδιασμό και τη σύνθεση νέων υποκαταστατών, παρεμποδισμένων παραγώγων του οργανικού μορίου 2-(2'-πυριδιλο)-κινολίνη-4-καρβοξυλικό οξύ (L^{COOH} , Σχήμα 33). Ως θέσεις των παρεμποδιστικών ομάδων επιλέχθηκαν η θέση 6' στην πυριδίνη και η θέση 9 στην ομάδα της κινολίνης (βλ. Σχήμα 33). Σε αυτές, οι υποκαταστάσεις (R_1 , R_2) προσφέρουν ένα στερεοχημικά παρεμποδισμένο περιβάλλον για το μεταλλικό κέντρο του Cu(I). Οι υποκαταστάτες (L_1-L_8) και τα εστεροποιημένα παράγωγά τους (L_9-L_{12}), που σχεδιάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή, δεν έχουν αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφία.



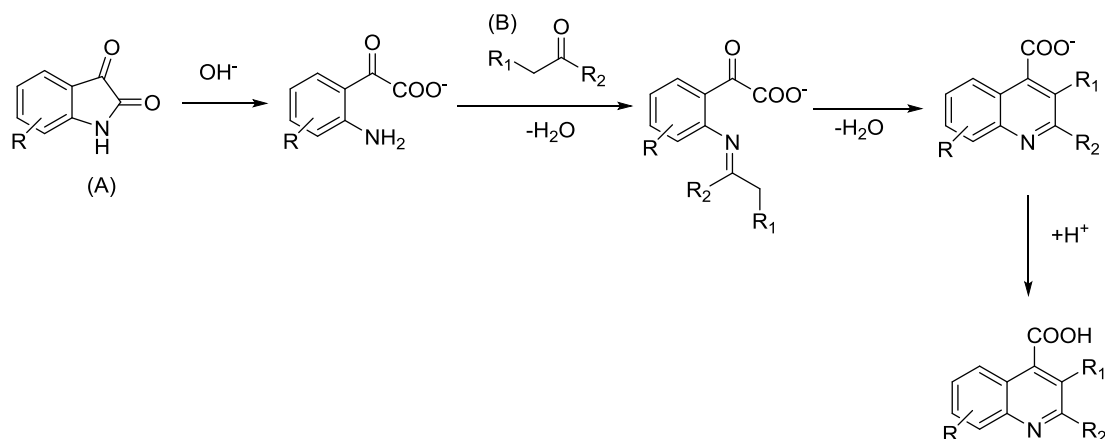
Σχήμα 33: Οι θέσεις στις οποίες σχεδιάστηκε προσθήκη παρεμποδιστικής ομάδας

Η αντίδραση σύνθεσης του L^{COOH} είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της αντίδρασης Pfitzinger¹¹⁴⁻¹¹⁵, η οποία είναι μια ειδική κατηγορία της αντίδρασης Friedländer¹¹⁶. Πιο συγκεκριμένα, μέσω της αντίδρασης Pfitzinger συντίθενται παράγωγα της 4-καρβοξυ-κινολίνης (κινολικό οξύ) από την αντίδραση της ισατίνης με α -μεθυλενοκετόνες σε βασικό περιβάλλον.

Ο γενικός μηχανισμός της αντίδρασης Pfitzinger¹¹⁷ παρουσιάζεται στο Σχήμα 34. Η ισατίνη σε βασικές συνθήκες μετατρέπεται στο άλας του αντίστοιχου κετο-οξέος. Η α -μέθυλενο-κετόνη αντιδρά με την αμινομάδα προς την αντίστοιχη βάση του Schiff η οποία εντέλει λαμβάνει μέρος σε μια ενδομοριακή κυκλοποίηση δίνοντας το άλας της υποκατεστημένης 4-

καρβοξυ–κινόλινης. Το τελικό προϊόν παραλαμβάνεται μετά από οξίνιση του διαλύματος με αραιό διάλυμα οξέος, συνήθως οξικό ή υδροχλωρικό¹¹⁷.

Σύμφωνα λοιπόν με την παραπάνω ανάλυση, ο μηχανισμός δεν επηρεάζεται σημαντικά από τις διάφορες υποκαταστάσεις (R , R_1 , R_2) των αντιδρώντων (A) και (B) του Σχήματος 34. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται και από τον μεγάλο αριθμό παραδειγμάτων (ακόμη και με μεγάλη στερεοχημική παρεμπόδιση) της συγκεκριμένης αντίδρασης¹¹⁷.



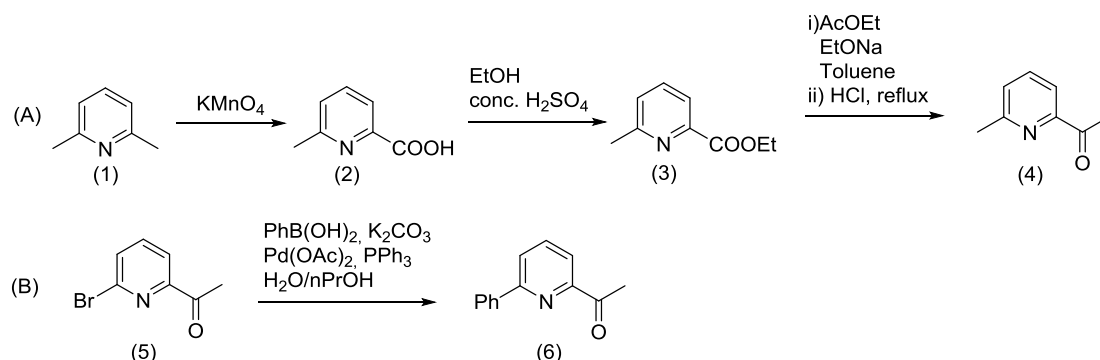
Σχήμα 34: Μηχανισμός της αντίδρασης Pfitzinger

Για τη σύνθεση του L^{COOH} η ισατίνη αντιδρά με την 2–ακετυλο–πυριδίνη ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = 2$ –πυριδίνη). Επομένως, οι υποκαταστάτες που σχεδιάστηκαν (βλ. Σχ. 33) δύναται να συντεθούν μέσω της αντίδρασης Pfitzinger, εάν χρησιμοποιηθούν κατάλληλα υποκατεστημένα παράγωγα της ισατίνης και της 2–ακετυλο–πυριδίνης.

Ως υποκαταστάσεις (R_1 , R_2 , Σχ. 33) επιλέχθηκαν η μέθυλο (Me) και η φαίνυλο (Ph) ομάδες, τόσο για την ισατίνη όσο και για την 2–ακετυλο–πυριδίνη. Οι ομάδες αυτές παρέχουν κατάλληλη προστασία στο μεταλλικό κέντρο. Επιπρόσθετα, η αυξημένη συζυγία που προσφέρουν οι ομάδες φαινυλίου αναμένεται να βελτιώσουν τα φωτοχημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων.

Τα φαίνυλο υποκατεστημένα παράγωγα δεν ήταν εμπορικά διαθέσιμα, ενώ για τα μέθυλο παράγωγα η σχέση της τιμής αγοράς του προς την αντίστοιχη ποσότητα κρίθηκε μη ικανοποιητική. Για αυτόν τον λόγο, όλα τα αντιδραστήρια συντέθηκαν εξ αρχής από οικονομικότερα εμπορικά διαθέσιμα πρόδρομα οργανικά αντιδραστήρια, σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές. Τα επιθυμητά προϊόντα παραληφθήκαν αναλυτικά καθαρά σε

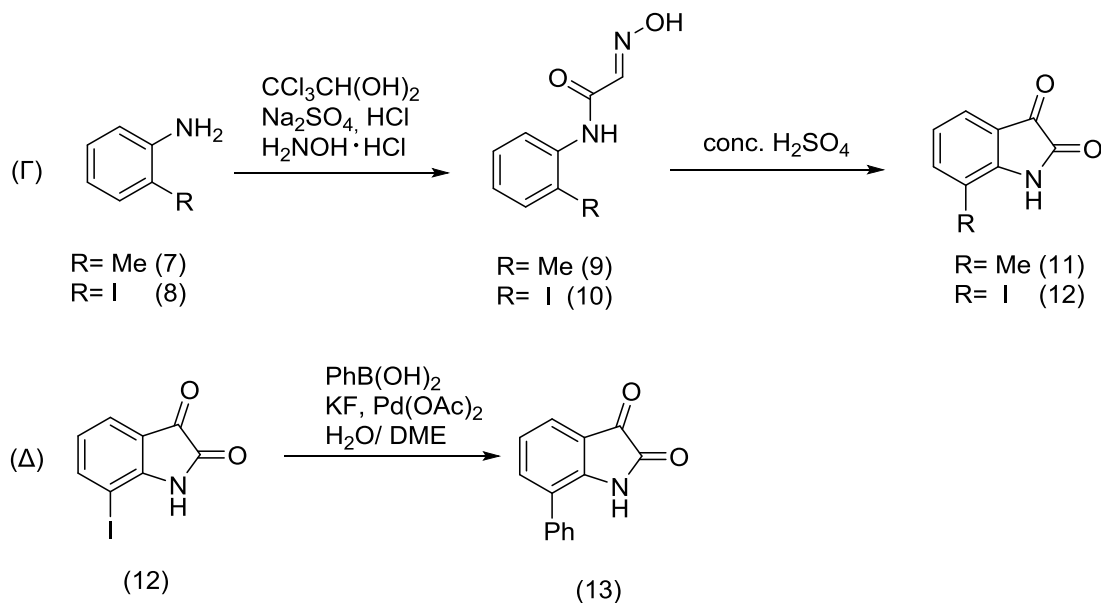
αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις. Όλα τα ενδιάμεσα απομονώθηκαν, καθαρίστηκαν και χαρακτηρίστηκαν φασματοσκοπικά με τεχνικές $^1\text{H-NMR}$ και FT-IR.



Σχήμα 35: Αντιδράσεις σύνθεσης των 6-υποκατεστημένων-2-ακετυλο-πυριδινών

Η 2-ακετυλο-πυριδίνη (4) παρασκευάστηκε σύμφωνα με τις αντιδράσεις (A) στο Σχήμα 35. Αρχικά η 2,6-λουτιδίνη (1) οξειδώνεται από υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4) προς το 2-μέθυλο-πικολινικό οξύ (2) το οποίο καθαρίζεται από το αντίστοιχο διοξύ (2,6-διπικολινικό οξύ)¹⁰⁶. Το μίγμα της αντίδρασης οξινίζεται ($\text{pH} \sim 3.3$) και το στερεό υπόλειμμα που λαμβάνεται μετά την εξάτμιση του υδατικού διαλύματος εκχυλίζεται με θερμό βενζόλιο. Στη συνέχεια το (2), εστεροποιείται με αιθανόλη προς τον εστέρα (3) μέσω μίας κλασσικής εστεροποίησης Fischer¹⁰⁷. Τέλος, η 2-ακετυλο-6-μεθυλο-πυριδίνη (4) παραλαμβάνεται μέσω μιας συμπύκνωσης Claisen μεταξύ του εστέρα (3) και οξικού αιθυλεστέρα, παρουσία αιθοξειδίου του νατρίου¹⁰⁸, ακολουθούμενη από αποκαρβοξυλίωση του ενδιάμεσου κετο-οξέος. Το τελικό προϊόν παραλήφθηκε αναλυτικά καθαρό μετά από απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση ($120\text{ }^\circ\text{C}/1 \times 10^{-2}\text{ Torr}$). Η 2-ακετυλο-6-φαινυλο-πυριδίνη (6) συντέθηκε μέσω μιας σύζευξης Suzuki-Miyaura της εμπορικά διαθέσιμης 2-ακετυλο-6-βρωμο-πυριδίνης (5) και φαινυλ-βορονικού οξέος, παρουσία καταλύτη «παλλαδίου». Η κετόνη (6) παραλήφθηκε ως ένα λευκό κρυσταλλικό προϊόν έπειτα από ανακρυστάλλωση από σύστημα AcOEt/(Πετ. Αιθέρας)¹⁰⁹.

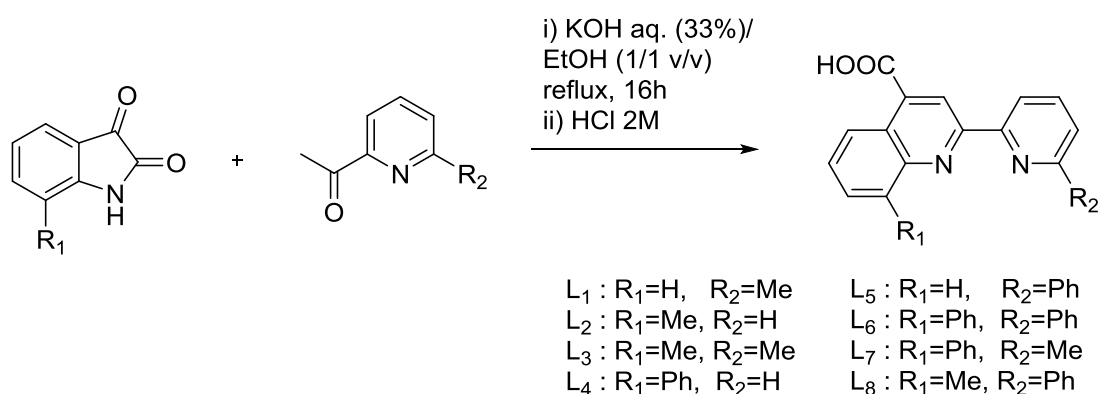
Στο Σχήμα 36 απεικονίζονται οι αντιδράσεις σύνθεσης των υποκατεστημένων ισατινών. Οι ισατίνες (11) και (12) συντέθηκαν σύμφωνα με την αντίδραση του Sandmeyer¹⁰² και τα φασματοσκοπικά δεδομένα τους είναι σε συμφωνία με αυτά της βιβλιογραφίας¹⁰²⁻¹⁰⁴.



Σχήμα 36: Αντιδράσεις σύνθεσης των 7-υποκατεστημένων ισατινών

Οι οργανικοί υποκαταστάτες παρασκευάστηκαν σε ικανοποιητικές έως υψηλές αποδόσεις μέσω του συνδυασμού των κατάλληλων αρχικών αντιδραστηρίων (ισατίνης και 2-ακετυλο-πυριδίνης). Οι συνθήκες της αντίδρασης ήταν όμοιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του (L^{COOH})⁸⁵. Η αντίδραση σύνθεσης των οξέων L_1 – L_8 φαίνεται στο Σχήμα 37.

Για τις αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως αντιδραστήρια η 2-ακετυλο-πυριδίνη και η 2-ακετυλο-6-μεθυλο-πυριδίνη ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε μίγμα EtOH/ H_2O (1/1 v/v).



Σχήμα 37: Αντίδραση σύνθεσης των οργανικών υποκαταστατών L_1 – L_8

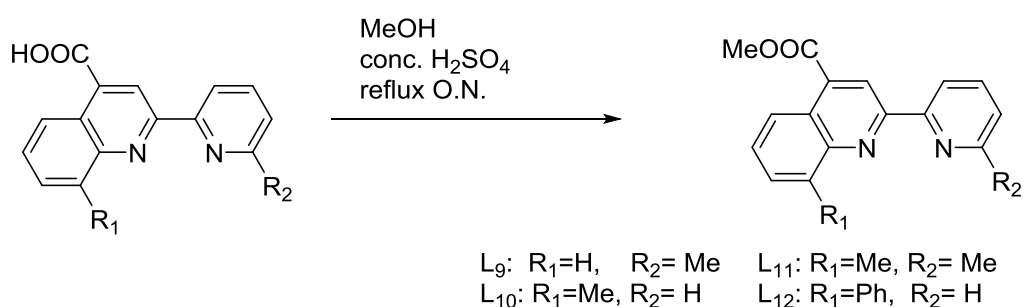
Όσον αφορά στην περίπτωση της φαινυλο-υποκατεστημένης κετόνης (6) του Σχήματος 35, απαιτείται τριπλάσια ποσότητα EtOH (v/v) για την πλήρη διαλυτοποίησή της. Σε αντίθετη περίπτωση, η (6) δεν διαλυτοποιείται, με

αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της σύνθεσης εξαιτίας της καταστροφής του αντιδραστηρίου από την παρατεταμένη θέρμανση.

Τελικά, η EtOH απομακρύνεται από το μίγμα της αντίδρασης και το μετακαλίου άλας του κάθε υποκαταστάτη (L^{COOK}), διηθείται και εκπλύνεται με ακετόνη και διαιθυλαιθέρα για την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων. Ο L^{COOK} επαναδιαλυτοποιείται σε νερό και οξινίζεται σε pH= 4.1 ($HCl_{(aq)}$ 2 M). Από τη συγκεκριμένη πορεία εξαιρούνται οι υποκαταστάτες L_3 και L_7 , διότι δεν είναι δυνατόν να απομονωθεί ποσοτικά το ενδιάμεσο άλας λόγω της σχετικά υψηλής διαλυτότητάς του.

Οι ενώσεις L_1-L_8 είναι σταθερές στον αέρα, παρουσιάζουν υψηλή θερμική αντοχή και διασπώνται σε θερμοκρασίες άνω των 200 °C (εκτός από τον L_6 ο οποίος έχει σημείο αποσύνθεσης τους 165 °C). Είναι αδιάλυτες σε H_2O και στους κοινούς οργανικούς διαλύτες (MeCN, MeOH, DCM, $CHCl_3$), ενώ παρουσιάζουν χαμηλές έως ικανοποιητικές διαλυτότητες σε διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO). Επίσης, οι L_3-L_8 παρουσιάζουν και μερική διαλυτότητα σε ακετόνη (Me_2CO).

Οι L_9-L_{12} αποτελούν τα εστεροποιημένα ανάλογα των L_1-L_4 και η σύνθεσή τους (Σχ. 38) πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την πορεία που ακολουθήθηκε για τον αντίστοιχο L^{COOMe} .¹¹⁸ Στη δική μας προσέγγιση η χρήση του τοξικού βενζολίου αποφεύγεται¹¹⁸⁻¹¹⁹, ενώ το τελικό προϊόν παραλαμβάνεται σε αλκαλικό περιβάλλον (pH= 8-9) απλοποιώντας τη διαδικασία απομόνωσης (εκχυλίσεις με DCM ή Et_2O κτλ.)^{113, 119-120}.



Σχήμα 38: Αντίδραση εστεροποίησης των L_1-L_4 προς τους L_9-L_{12}

Οι L_9-L_{12} απομονώθηκαν ως λευκά-υποκίτρινα στερεά σε υψηλές αποδόσεις και παρουσίασαν ικανοποιητική θερμική σταθερότητα με σημεία τήξεως μεγαλύτερα των 120 °C.

6.1.1 Φάσματα υπερέθρου (FT-IR)

Για όλους του υποκαταστάτες τα φάσματα υπερέθρου μετρήθηκαν ως παστίλιες βρωμιούχου καλίου. Στα φάσματα IR είναι ευδιάκριτες οι χαρακτηριστικές κορυφές των ενώσεων L_1-L_{12} οι οποίες αναφέρονται στους Πίνακες 2 και 3. Τα αντίστοιχα φάσματα υπερέθρου παρατίθενται στο Παράρτημα I (Σχ. 122–127). Αποτίμηση των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών δονήσεων πραγματοποιήθηκε με βάση την εμπειρία του ερευνητικού μας εργαστηρίου και με τη χρήση βιβλιογραφικών αναφορών^{121–125} και μελέτες βασισμένες σε παρόμοια συστήματα^{126–128}. Η σύγκριση μεταξύ των οργανικών μορίων μπορεί να προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες για την επίδραση των ομάδων που προστέθηκαν στην αρχική ένωση L^{COOH} (οι αντίστοιχες κορυφές του L^{COOH} αναφέρονται στην πρώτη στήλη του Πίνακα 2).

Από την εξέταση του φάσματος υπερέθρου των υποκαταστατών L_1-L_8 (βλ. Πίνακα 2) διαπιστώνεται ότι κατά την εισαγωγή των ομάδων Me ή/και Ph στις θέσεις 6' και 9 δεν επηρεάζεται έντονα η ασύμμετρη δόνηση τάσης ($\nu_{as}(C=O)$) του COOH. Σε κάθε περίπτωση εμφανίζεται μία ισχυρή και ευρεία κορυφή στα $1701-1690\text{ cm}^{-1}$, πλην του L_6 ($\nu_{as}(C=O)$) = 1708 cm^{-1}). Ομοίως δεν επηρεάζεται και η συμμετρική δόνηση τάσης $\nu_s(C-O)$, η οποία συνήθως εμφανίζεται ως μια διπλή κορυφή στην περιοχή $1320-1210\text{ cm}^{-1}$. Εξαιρέση αποτελούν οι L_4 και L_6 , στους οποίους η ($\nu(C-O)$) εμφανίζεται περισσότερο μετατοπισμένη ($1263, 1235$ και $1260, 1223\text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα) επομένως μπορεί να επηρεάζεται από την προσθήκη του φαινυλίου στη θέση 9.

Οι κορυφές των δονήσεων τάσεως του δακτυλίου εμφανίζουν διαφοροποιήσεις τόσο στις $\nu(C=C)$ όσο και στις $\nu(C=N)$. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση των δονήσεων $C=C$ παρουσιάζεται μία σχετική μετατόπιση προς μικρότερους κυματαριθμούς σε σχέση με τον L^{COOH} . Η χαρακτηριστική ισχυρή και οξεία κορυφή της δονήσεως τάσεως των δεσμών $C=N$ δείχνει να επηρεάζεται σημαντικά από την υποκατάσταση στη θέση 6'. Η κορυφή της $\nu(C=N)$ βρίσκεται περίπου στα 1480 cm^{-1} για τον L^{COOH} , L_2 , L_4 , ενώ στους υπόλοιπους υποκαταστάτες (όλοι έχουν μέθυλο ή φαινυλο ομάδα στη θέση 6') εμφανίζεται στους 1450 cm^{-1} περίπου.

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό είναι η μετατόπιση της δόνησης τάσεως των αρωματικών υδρογόνων εξαιτίας των προσθηκών που πραγματοποιήθηκαν στον L^{COOH} . Είναι ξεκάθαρο πως όλες οι υποκαταστάσεις επιδρούν το ίδιο καθώς οι $\nu(C-H_{arom})$ εμφανίζονται πλέον, κατά 30 cm^{-1} χαμηλότερα από ότι στον L^{COOH} . Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι για τους L_4-L_8 οι οποίοι φέρουν ομάδες φαινυλίου υπάρχει μια δεύτερη $\nu(C-H_{arom})$ στους 3035 cm^{-1} περίπου που οφείλεται στα αρωματικά υδρογόνα αυτών των δακτυλίων.

Οι εστεροποιημένοι υποκαταστάτες L_9-L_{12} παρουσιάζουν έντονες μεταβολές στις χαρακτηριστικές κορυφές της καρβοξυλικής ομάδας. Η ισχυρή ασύμμετρη δόνηση τάσης, ($\nu_{as}(C=O)$) μετατοπίζεται προς υψηλότερους κυματαριθμούς όπως αναμενόταν (περίπου 1720 cm^{-1}). Επίσης, η $\nu_{as}(C(=O)-O)$ μπορεί να αποδοθεί στις ισχυρές διπλές κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή $1270-1220\text{ cm}^{-1}$.

Αν και η μεταβολή της τιμής της $\nu_{as}(C=O)$ είναι ενδεικτική της επιτυχούς εστεροποίησης, υπάρχουν ακόμη δυο μεταβολές που μπορούν να το επιβεβαιώσουν. Πρώτη είναι η εμφάνιση μίας ακόμη ασύμμετρης δόνησης τάσης ($\nu_{as}(OC-H_3)$) στα 2958 cm^{-1} (2921 cm^{-1} για τον L_{12}). Επίσης, εξίσου σημαντική είναι και η απουσία από το φάσμα της δόνησης κάμψεως $\delta(O-H)$. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται περίπου στα 920 cm^{-1} (βλ. Πίνακα 2) και έχει χαρακτηριστική μορφή (μέτριας έντασης και ευρεία), επομένως η απουσία της τονίζει και την απουσία της ομάδας του οξέος. Τέλος, οι δονήσεις τάσεως του ετεροαρωματικού δακτυλίου ($\nu(C=C)$ και $\nu(C=N)$) δείχνουν να μένουν ανεπηρέαστες από την εστεροποίηση της καρβοξυλικής ομάδας.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικές δονήσεις στο υπέρυθρο των L₁-L₈

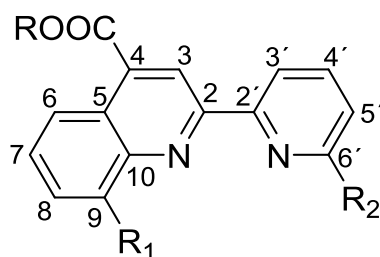
	L ^{COOH}	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₇	L ₈
v(CH_{arom})	3084 (m)	3055 (w)	3025 (w)	3055 (w)	3062 (w)	3063 (w)	3055 (w)	3053 (w)	3062 (w)
					3038 (w)	3037 (w)	3031 (w)	3035 (w)	3032 (w)
v_{as}(CH_{aliph})	–	2929 (w)	2925 (w)	2919 (w)	–	–	–	2929 (w)	2919 (w)
v_s(CH_{aliph})	–	2865 (w)	2848 (w)	2840 (w)	–	–	–	2860 (w)	2953 (w)
v_{as}(C=O)	1700 (s)	1694 (vs)	1690 (vs)	1693 (vs)	1701 (vs)	1700 (vs)	1708 (vs)	1700 (vs)	1697 (vs)
v(C=C)	1600 (m)	1588 (s)	1599 (s)	1591 (s)	1596 (s)	1585 (s)	1588 (s)	1590 (s)	1588 (s)
	1590 (s)	1554 (m)	1557 (s)	1561 (s)	1555 (s)	1552 (s)	1560 (s)	1558 (s)	1560 (s)
v(C=N)	1481 (s)	1453 (s)	1480 (vs)	1457 (s)	1479 (vs)	1451 (vs)	1452 (vs)	1456 (vs)	1453 (vs)
v(C–O)	1290 (s)	1286 (s)	1269 (vs)	1284 (s)	1263 (vs)	1278 (vs)	1260 (vs)	1281 (vs)	1275 (vs)
		1263 (s)	1244 (vs)	1262 (s)	1235 (vs)	1247 (vs)	1223 (vs)	1260 (vs)	1251 (vs)
δ(O–H)	920 (m, br)	901 (m, br)	916 (m, br)	918 (m, br)	922 (m, br)	894 (m, br)	921 (m, br)	918 (m, br)	927 (m, br)
	794 (s)		794 (m)		798 (s)	797 (m)		801 (m)	
γ(C–H_{arom})	771 (s)	795 (s)	772 (s)	802 (s)	777 (s)	768 (vs)	822 (s)	779 (s)	819 (s)
		773 (s)	772 (s)	772 (s)			765 (vs)		764 (vs)
	736 (m)		740 (s)		745 (s)	737 (m)		762 (m)	
	657 (s)	732 (s)	717 (s)	763 (s)	702 (s)	700 (s)	740 (s)	739 (m)	703 (m)
	640 (s)	654 (s)	648 (s)	736 (s)	688 (s)	692 (s)	697 (vs)	684(vs)	692 (m)

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικές δονήσεις στο υπέρυθρο των L₉–L₁₂

	L ₉	L ₁₀	L ₁₁	L ₁₂
$\nu(\text{CH}_{\text{arom}})$	3008 (w)	3003 (w)	3009 (w)	3058 (w) 3027 (w)
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_{\text{aliph}})$	2958 (w)	2955 (w)	2959 (w)	2921 (w)
	2924 (w)	2917 (w)	2918 (w)	–
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_{\text{aliph}})$	2851 (w)	2849 (w)	2849 (w)	2849 (w)
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	1723 (vs)	1725 (vs)	1722 (vs)	1716 (vs)
$\nu(\text{C=C})$	1595 (s)	1588 (s)	1592 (s)	1590 (s)
	1587 (s)	1557 (s)	1561 (s)	1557 (s)
$\nu(\text{C=N})$	1455 (s)	1477 (s)	1456 (s)	1475 (s)
$\nu_{\text{as}}(\text{C(=O)-O})$	1238 (vs)	1266 (vs)	1241 (vs)	1253 (vs)
$\nu_{\text{as}}(\text{C(=O)-O})$	1220 (vs)	1246 (vs)	1222 (vs)	1237 (vs)
$\nu_{\text{as}}(\text{O-CH}_3)$	1140 (s)	1105 (s)	1113 (s)	1133 (s)
	797 (vs)	797 (s)	806 (s)	778 (vs)
$\gamma(\text{C-H}_{\text{arom}})$	772 (s)	771 (vs)	772 (vs)	755 (s)
	733 (s)	740 (s)	736 (s)	740 (s)
				700 (vs)

6.1.2 Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

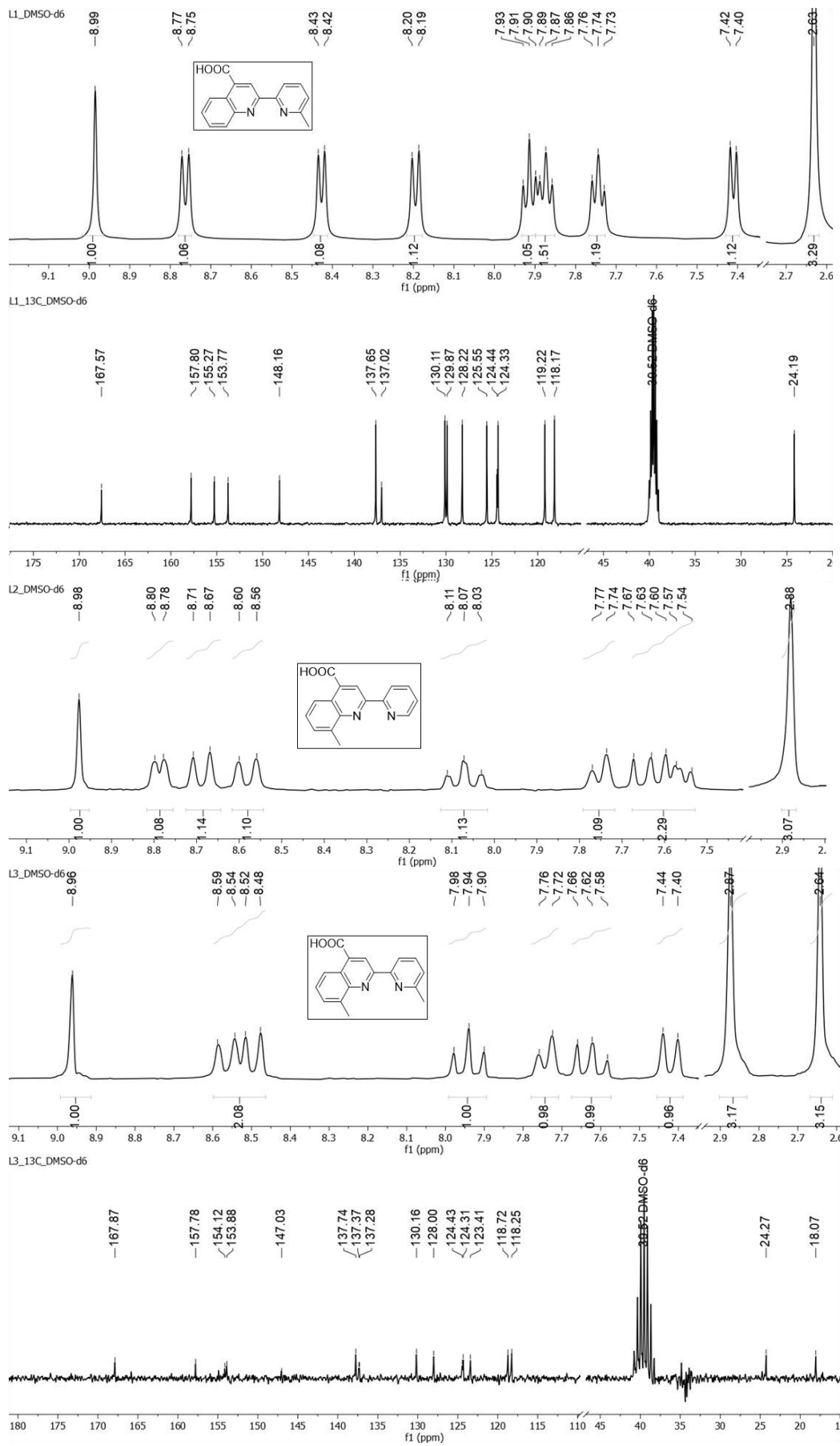
Τα φάσματα NMR των οργανικών υποκαταστατών L₁–L₈ λήφθηκαν σε δευτεριωμένο διμεθυλοσουλφοξείδιο. Για την καλύτερη αποτίμηση των φασμάτων θα χρησιμοποιηθεί η αριθμηση του Σχήματος 39. Τα φάσματα δύο διαστάσεων των L₁ και L₉ βρίσκονται στο Παράρτημα Ι (Σχ. 128, 129).



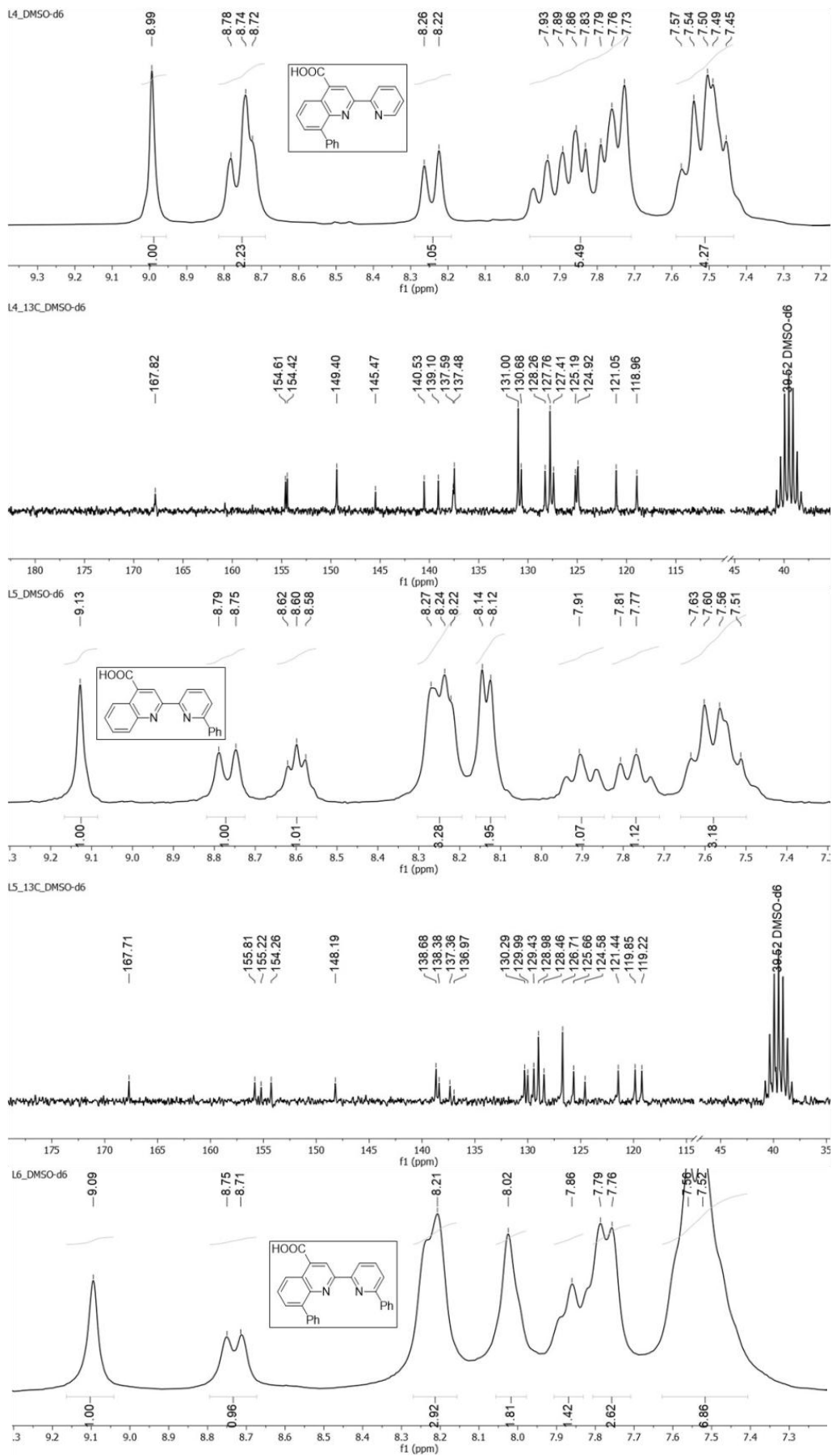
Σχήμα 39: Αρίθμηση των ατόμων άνθρακα και υδρογόνου για τους υποκαταστάτες L₁–L₁₂ (L₁–L₈, R= H και L₉–L₁₂, R= Me)

Στα φάσματα ¹H–NMR των Σχημάτων 40–42, παρατηρούνται μεταβολές οι οποίες οφείλονται στις εναλλαγές των ομάδων στις θέσεις 9 και 6'. Προσθήκη μίας ομάδας στις θέσεις αυτές οδηγεί στην απουσία μιας χαρακτηριστικής διπλής κορυφής, δηλαδή του σήματος του ατόμου υδρογόνου που προϋπήρχε στη θέση αυτή. Το πρωτόνιο της διπλανού άνθρακα (8 ή 5' αντίστοιχα) προστατεύεται περισσότερο και εμφανίζεται ως διπλή κορυφή σε χαμηλότερες τιμές δ (~7.60 ppm).

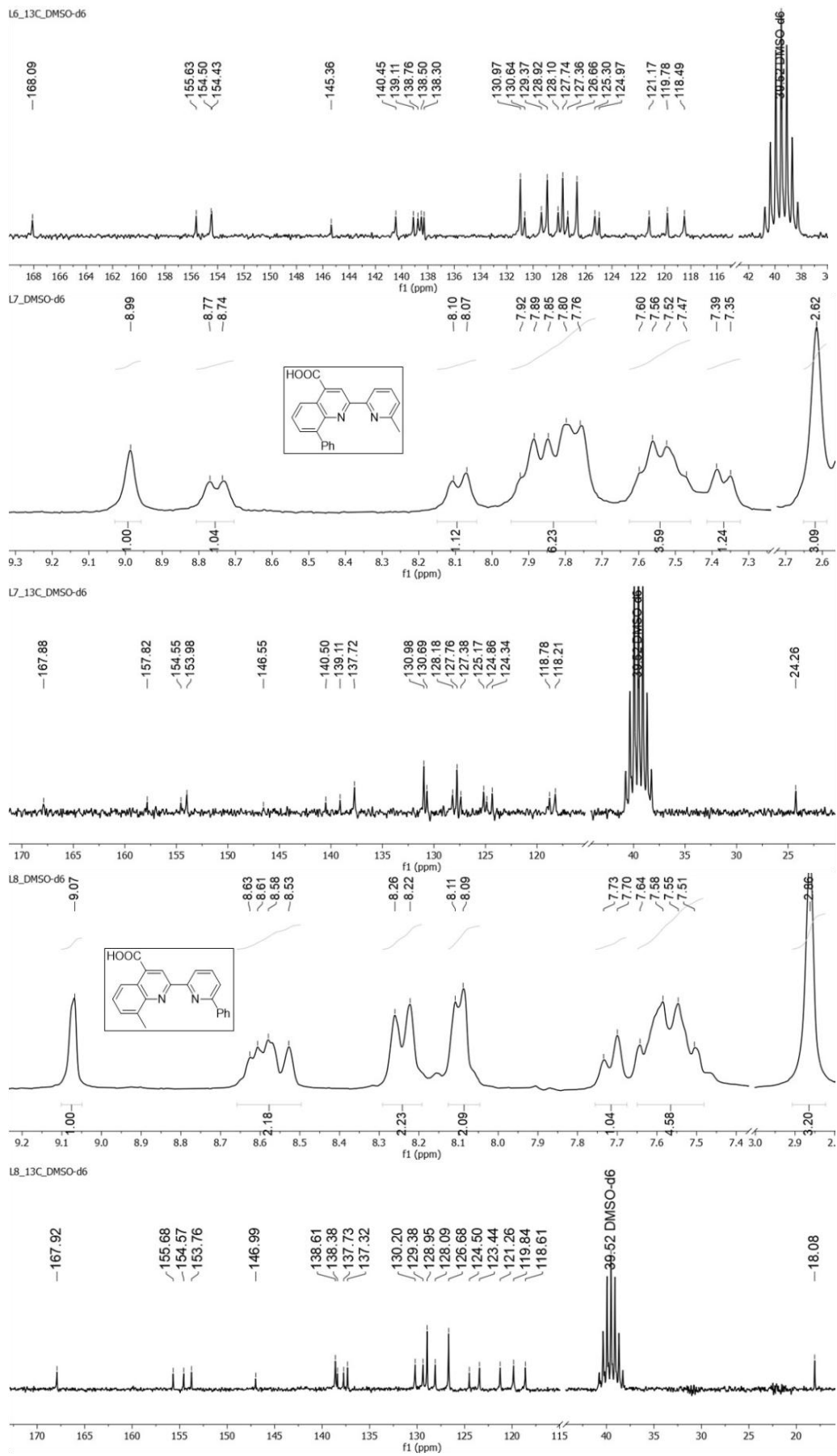
Συγκρίνοντας τα φάσματα ¹H–NMR φαίνεται ότι η απλή κορυφή του H3 είναι σε όλες τις περιπτώσεις η πιο αποπροστατευμένη και για αυτό συντονίζεται στα δ= 8.99 περίπου. Μικρή σχετικά μεταβολή της H3 παρατηρείται στις περιπτώσεις όπου στη θέση 6' υπάρχει η ομάδα του φαινυλίου δηλαδή στους L₅, L₆ και L₈. Στις περιπτώσεις αυτές το H3 συντονίζεται σε χαμηλότερα πεδία (δ= 9.13, 9.09 και 9.07 αντίστοιχα), μεταβολή που υποδηλώνει περαιτέρω αποπροστασία. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη *trans* γεωμετρία του ελεύθερου υποκαταστάτη στην οποία ο αρωματικός δακτύλιος βρίσκεται κοντά στο H3.



Σχήμα 40: Φάσματα ¹H-NMR και ¹³C-NMR των L₁-L₃ σε DMSO-d₆



Σχήμα 41: Φάσματα ^1H -NMR των L₄-L₆ και ^{13}C -NMR των L₄, L₅ σε DMSO-d₆



Σχήμα 42: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των L_7 , L_8 και $^{13}\text{C-NMR}$ των L_6 - L_8 σε DMSO-d_6

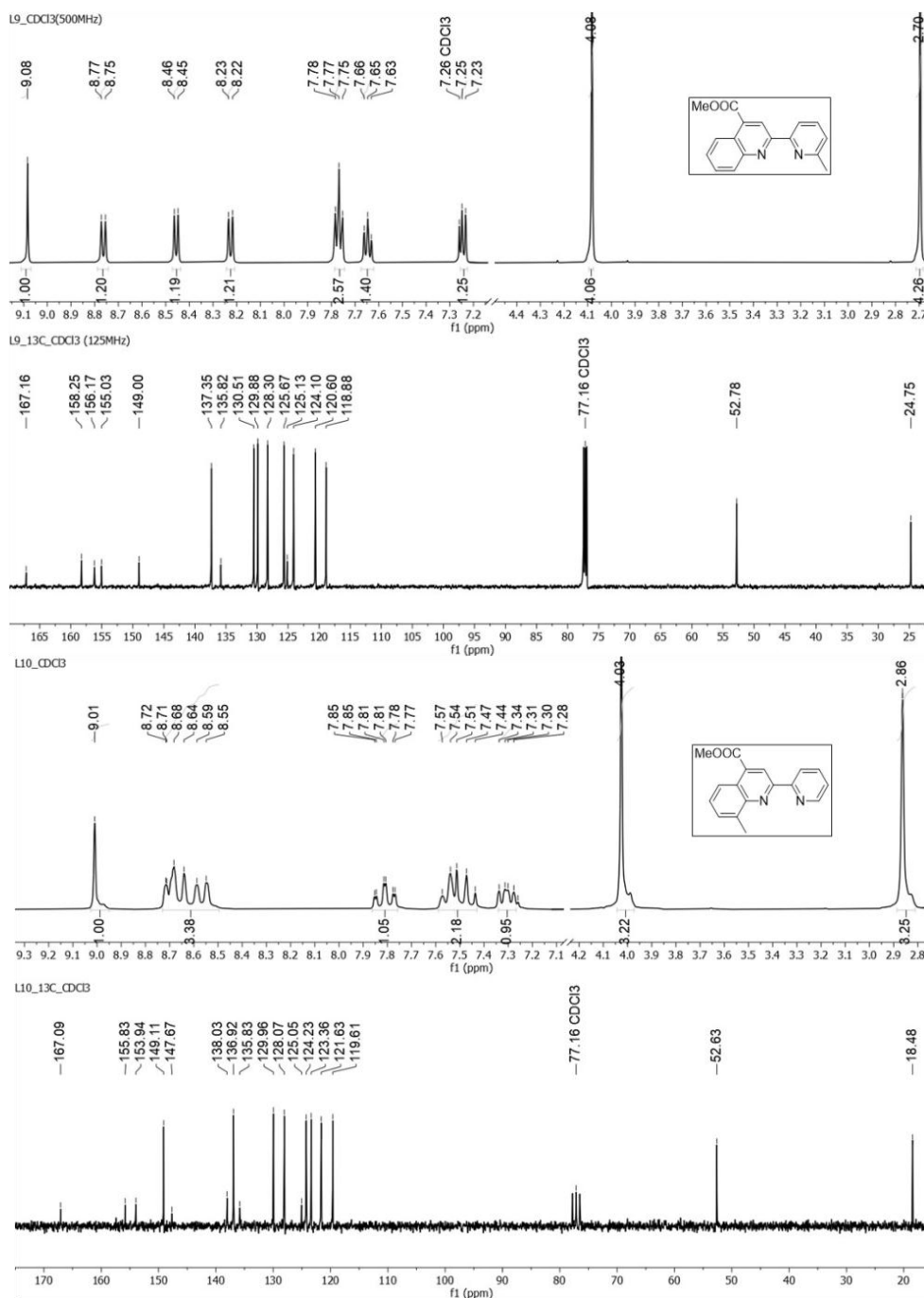
Τα φάσματα ^{13}C -NMR των L_1 - L_8 παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες μεταξύ τους (για τον L_2 δεν ήταν εφικτό να ληφθεί φάσμα ^{13}C -NMR, μιας και αυτός ο υποκαταστάτης διαλύεται ελάχιστα ακόμη και σε θερμό DMSO). Η χαρακτηριστική κορυφή του άνθρακα του καρβονυλίου συντονίζεται περίπου σε τιμές δ 167.6 – 168.7. Οι άνθρακες των ομάδων μεθυλίου εμφανίζονται σε τιμές δ 24 – 25 για το μεθύλιο της πυριδίνης ($\text{CH}_3(\text{pyr})$) και 18.1 ppm για το μεθύλιο της κινολίνης ($\text{CH}_3(\text{quin})$). Όμοια τάση εμφανίζει η κορυφή C3, η οποία εμφανίζεται σε μικρότερα ppm από όλους τους αρωματικούς άνθρακες (118.2 – 119.8 ppm).

Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση αφορά τη μεταβολή της χημικής μετατόπισης του C6' κατά την υποκατάσταση. Ο μη υποκατεστημένος C6' συντονίζεται στα 145 ppm περίπου, ενώ μετά την προσθήκη μιας υποκατάστασης (Me ή Ph) μετατοπίζεται σε χαμηλότερα πεδία. Σε κάθε περίπτωση (Me είτε Ph), η διαφορά στην τιμή της χημικής μετατόπισης του C6' είναι ελάχιστα διαφορετική. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση της μεθυλομάδας, ο C6'(Me) συντονίζεται κοντά στα 158 ppm, ενώ όταν φέρει φαινυλομάδα (C6'(Ph)) εμφανίζεται κοντά στα 156 ppm.

Οι μετρήσεις NMR για τους εστέρες L_9 - L_{12} λήφθηκαν σε διαλύτη CDCl_3 . Για τους εστέρες ακολουθείται το ίδιο μοτίβο κορυφών και μετατοπίσεων, όπως και στα αντίστοιχα οξέα. Στα φάσματα ^1H -NMR (Σχ. 43 και 44) χαρακτηριστική είναι η πιο αποπροστατευμένη κορυφή που αποδίδεται στο H3 και εμφανίζεται σε τιμές δ 9.13–9.01 και για τα τέσσερα μόρια. Επίσης σε σχετικά ίδια χημική μετατόπιση εμφανίζεται η μεθόξυ ομάδα (OMe) του εστέρα (4.09–4.03 ppm). Η κορυφή στα 2.70 ppm (L_9 , L_{11}) οφείλεται στο μεθύλιο που βρίσκεται στη θέση 6' της πυριδίνης ($\text{CH}_3(\text{pyr})$), ενώ το μεθύλιο της θέσης 9 στην κινολίνη (L_{10} , L_{11}) αντιστοιχεί στην κορυφή που βρίσκεται στα 2.86 και 2.92 ppm αντίστοιχα. Τα σήματα στην αρωματική περιοχή αναλογούν στα υπόλοιπα άτομα υδρογόνων των ενώσεων και παρουσιάζουν την κατάλληλη αναλογία διπλών και τριπλών κορυφών.

Στα φάσματα ^{13}C -NMR είναι ευδιάκριτες οι κορυφές για όλους τους άνθρακες των μορίων. Πιο αναλυτικά, οι δύο κορυφές του εστέρα (COOCH_3) εμφανίζονται σε αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις (δ 167 και ~52.7 ppm

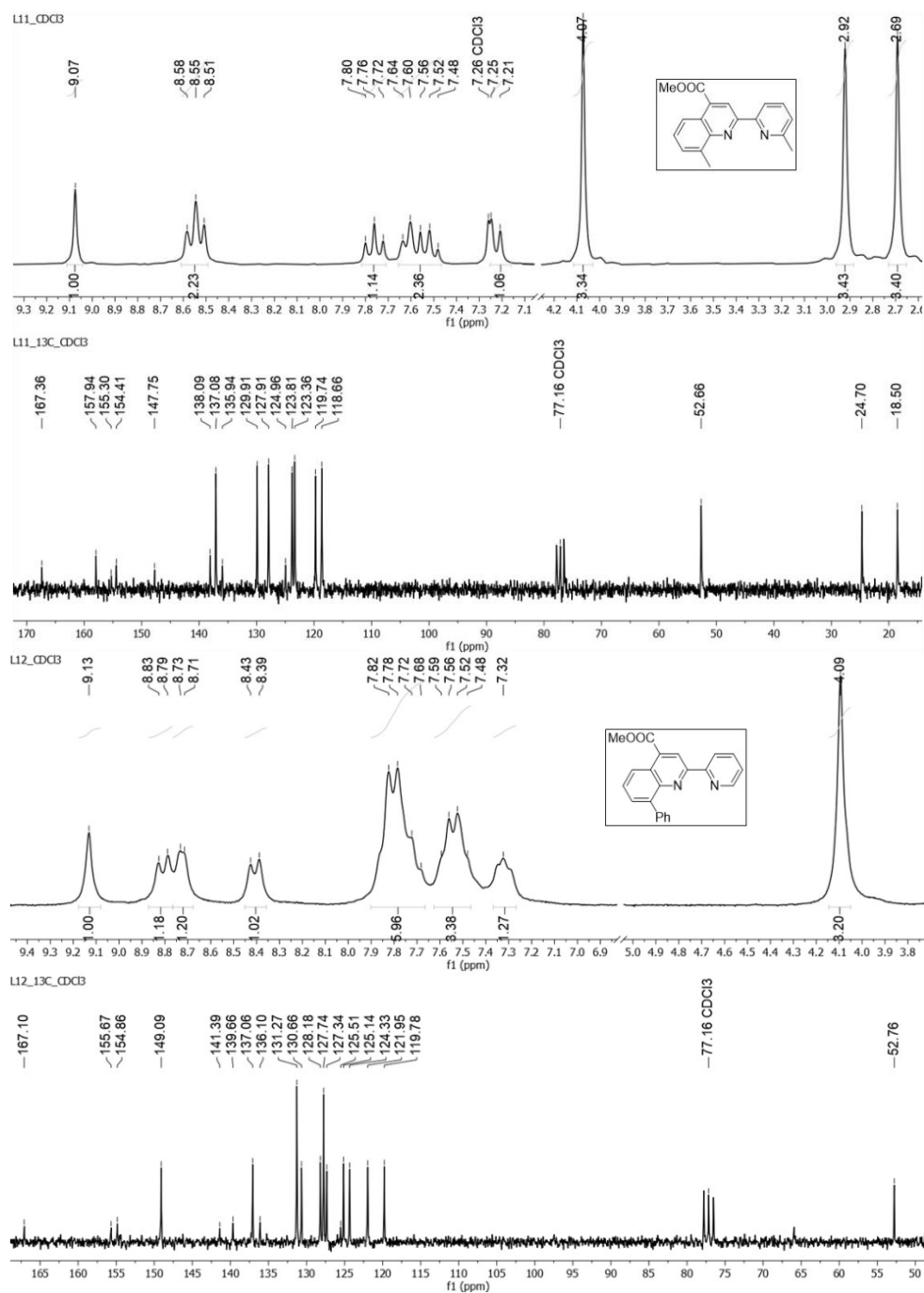
αντίστοιχα), όπως επίσης και οι κορυφές των ομάδων μεθυλίου για τους L₉–L₁₁ ($\delta\text{CH}_3(\text{p})= 24.75$, $\delta\text{CH}_3(\text{quin})= 18.5$).



Σχήμα 43: Φάσματα ¹H-NMR και ¹³C-NMR των L₉–L₁₀ σε CDCl₃

Αξίζει να σχολιαστούν οι κορυφές C6' και C9 στα L₉–L₁₂. Στις ενώσεις L₉ και L₁₁ η κορυφή σε $\delta= 158$ οφείλεται στον άνθρακα C6' ο οποίος ενώνεται με μεθύλιο. Αντίθετα, στους L₁₀ και L₁₂ όπου ο C6' ενώνεται με «H», η χημική μετατόπιση του εμφανίζεται στα 149 ppm. Αντίστοιχη συμπεριφορά

παρουσιάζει και ο C9, σύμφωνα με τη αναμενόμενη αποπροστασία τους (C6' και C9) κατά την ένωση με άλλες ανθρακικές ομάδες.

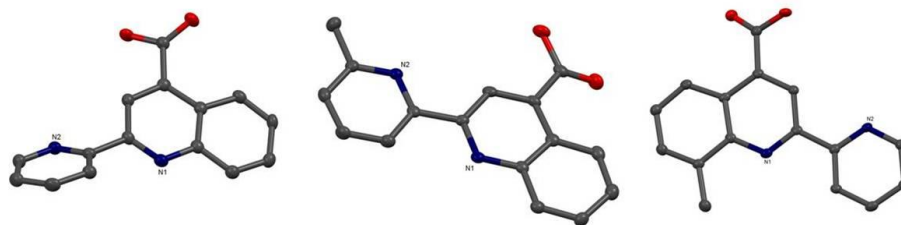


Σχήμα 44: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ και $^{13}\text{C-NMR}$ των L_{11} – L_{12} σε CDCl_3

6.1.3 Κρυσταλλογραφία ακτίνων X

Για τους υποκαταστάτες L_1 , L_2 και για το οργανικό μόριο L^{COOH} κατέστη δυνατή η απομόνωση μονοκρυστάλλων, κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Οι μονοκρύσταλλοι των L^{COOH} και L_1

απομονώθηκαν έπειτα από αργή εξάτμιση διαλύματος των ενώσεων τους σε DMSO. Κατά την προσπάθεια κρυστάλλωσης του συμπλόκου **(2)** σε μίγμα Me₂CO/Et₂O, απομονώθηκαν τελικά υποκίτρινοι βελονοειδείς κρύσταλλοι του L₂. Η επίλυση των κρυστάλλων δεν απέδωσε ικανοποιητικής ποιότητας δομή, όμως αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί προς επιβεβαίωση του μοριακού τύπου. Ο L^{COOH} κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα κρυστάλλωσης με ομάδα χώρου P2₁/n. Ο L₁ απομονώθηκε ως άχρωμες βελόνες με σύστημα κρυστάλλωσης το ορθορομβικό και ομάδα χώρου P2₁2₁2₁. Τέλος, ο L₂ κρυσταλλώνει στο τρικλινές σύστημα κρυστάλλωσης με ομάδα χώρου P-1. Στο Σχήμα 45 απεικονίζονται οι μοριακές δομές για τις τρεις ενώσεις και παρατηρούμε ότι και τα τρία μόρια λαμβάνουν την αναμενόμενη *trans* γεωμετρία¹¹. Επίσης, στην περίπτωση του L^{COOH}, οι δακτύλιοι της πυριδίνης και της κινολίνης δεν είναι ομοεπίπεδοι. Πιο συγκεκριμένα, η διεδρη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των δύο αυτών επιπέδων είναι ίση με 39.96°. Αντίθετα, η ίδια γωνία για τους L₁ και L₂ είναι 0.76° και 0.36°, αντίστοιχα, και βρίσκονται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα¹¹.

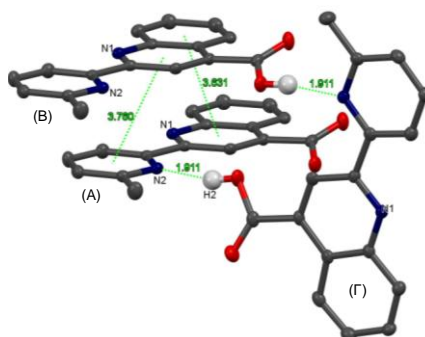


Σχήμα 45: Η μοριακή δομή για τις ενώσεις L^{COOH}, L₁, L₂

Όσον αφορά τη μοναδιαία κυψελίδα του L₁ (βλ. Σχ. 46) παρατηρούνται διαμοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου π-π *stacking*¹²⁹. Συγκεκριμένα, εντοπίζονται μεταξύ του κεντροειδούς του δακτυλίου της πυριδίνης (N2 μόριο A) και του κεντροειδούς του αζωτούχου δακτυλίου της κινολίνης (N1 μόριο B) με μήκος δεσμού τα 3.760 Å (22° γωνία). Μια δεύτερη π-π αλληλεπίδραση υπάρχει μεταξύ του αζωτούχου δακτυλίου της κινολίνης (N2) από το μόριο A και του βενζολικού δακτυλίου της κινολίνης του μορίου B (3.631 Å).

Επίσης στο Σχήμα 46 παρατηρούμε ότι κάθετα στα δυο μόρια, βρίσκεται ένα τρίτο το οποίο σταθεροποιείται μέσω δυο διαμοριακών δεσμών υδρογόνου. Ο πρώτος αφορά το N2 του μορίου Γ και το όξινο πρωτόνιο του μορίου Β [N2

(Γ) \cdots H1–O1 (B) = 1.911 Å] και ο δεύτερος το όξινο πρωτόνιο του μορίου Γ και το N2 του μορίου A [$N2$ (A) \cdots H1–O1 (Γ) = 1.911 Å]¹³⁰.



Σχήμα 46: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην κυψελίδα του L_1

Στον Πίνακα 4 παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα τρία οργανικά μόρια, ενώ οι Πίνακες με τα μήκη και τις γωνίες δεσμών των δομών βρίσκονται στο Παράρτημα II (Πίνακες 16–21).

Πίνακας 4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα L^{COOH} , L_1 , L_2

	L^{COOH}	L_1	L_2
Empirical formula	$C_{15}H_{10}N_2O_2$	$C_{16}H_{12}N_2O_2$	$C_{16}H_{12}N_2O_2$
Molecular weight	250.25	264.28	264.28
Crystal color	Clear	Clear colorless	Yellowish
	colorless plate	needle	colorless block
Crystal size (mm³)	0.3 × 0.08 × 0.02	0.14 × 0.04 × 0.03	0.09 × 0.08 × 0.06
Temperature (K)	123	100.02	100.02
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Triclinic
Space group	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$	$P-1$
Unit cell dimensions			
α (Å)	15.6978(8)	4.9065(3)	7.2044 (17)
β (Å)	3.70820(10)	13.8542(8)	8.0413 (19)
γ (Å)	19.3323(10)	18.1645(11)	10.955 (3)
α (°)	90	90	99.557 (9)
β (°)	100.429(2)	90	97.079 (8)
γ (°)	90	90	104.336 (8)
V (Å ³)	1106.76(9)	1234.74(13)	597.3 (2)
Z	4	4	2
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.502	1.422	1.469
μ (mm ⁻¹)	0.102	0.778	0.099
2θ range (°)	6.168 to 55.998	8.026 to 135.494	3.828 to 55.99

Index ranges	-20, 20/ -4, 4/	-5, 5/ -15, 16/ -	-9, 9/ -10, 10/ -
	-25, 25	21, 21	14, 14
Reflections collected	22821	18142	25269
Data unique [I>2σ(I)]	2652	2230	2896
Parameters refined	173	184	183
R_{int}	0.1397	0.0989	0.1308
Goodness-of-fit on F²	1.070	1.066	1.730
Final R indexes [I>2σ(I)]	0.0765	0.0405	0.1403
wR₂ (all data)	0.2094	0.0988	0.4578
Larg. diff. peak/hole (e Å⁻³)	0.39/-0.29	0.19/-0.26	0.70/-0.81

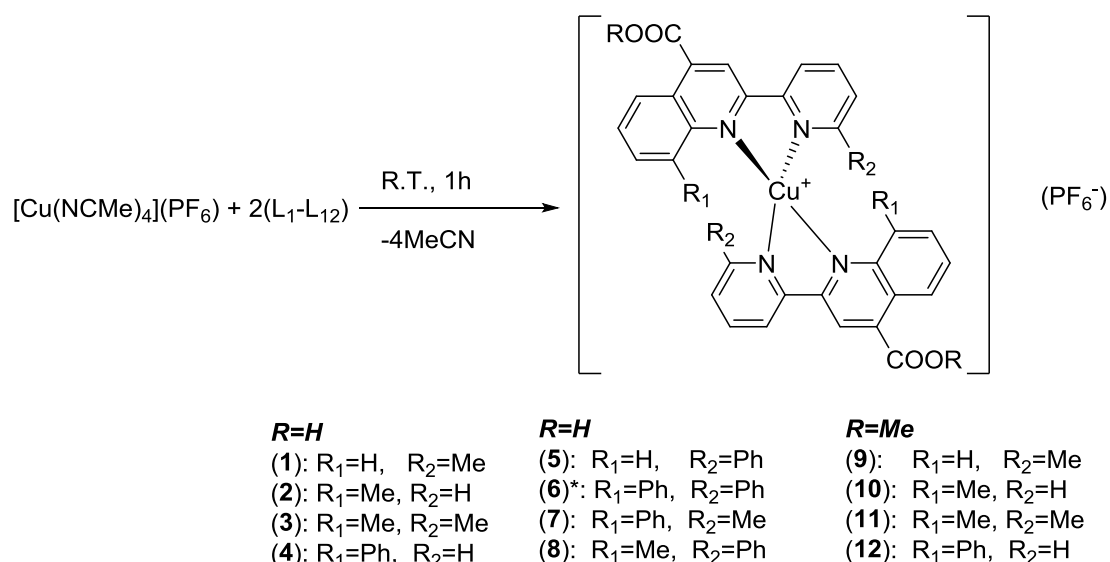
6.2 Σύνθεση ομοληπτικών συμπλόκων

Τα ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) που συντέθηκαν στην παρούσα διατριβή έχουν τον γενικό τύπο [Cu(L)₂](PF₆). Η σύνθεση βασίζεται στην αντικατάσταση των συμπλεγμένων ακετονιτριλίων στο αρχικό αντιδραστήριο του χαλκού [Cu(NCMe)₄](PF₆) από τον εκάστοτε οργανικό υποκαταστάτη L₁-L₁₂ (1:2 mmol) σε κατάλληλο διαλυτικό μέσο, σύμφωνα με την εξίσωση 4. Όλες οι συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, υπό αδρανείς συνθήκες και είχαν ολοκληρωθεί εντός μίας (1) ώρας, δίνοντας τα επιθυμητά προϊόντα σε υψηλές αποδόσεις. Οι νέες ενώσεις χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπικές τεχνικές και στοιχειακή ανάλυση. Για κάποιες από αυτές κατέστη εφικτή η απομόνωση μονοκρυστάλλων κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X.

Τα νέα σύμπλοκα είναι σταθερά στον αέρα και στην υγρασία και παρουσίασαν ικανοποιητική θερμική σταθερότητα καθώς αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες άνω των 180 °C (εκτός από την ένωση (**10**) για την οποία Σ.Τ.= 138 °C).

Τα σύμπλοκα (**1**)-(**8**) παρουσιάζουν ικανοποιητική διαλυτότητα σε ακετόνη, ενώ αποσυντίθεται αμέσως σε διαλύματα DMSO και MeCN. Επίσης διαλύονται μερικώς σε THF και MeOH, αλλά καταστρέφονται μετά από μικρό

χρονικό διάστημα σε διάλυμα. Τέλος, δεν διαλύονται καθόλου ή διαλύονται ελάχιστα σε χλωροδιαλύτες. Οι ενώσεις (9)–(12) παρουσιάζουν πολύ καλές διαλυτότες σε Me₂CO, THF, DCM και CHCl₃, ενώ αποσυντίθεται και αυτές σε DMSO και MeCN.



Εξίσωση 4: Αντίδραση σύνθεσης των ομοληπτικών συμπλόκων (1)–(12)

Για το σύμπλοκο (1) ακολουθήθηκε το συνθετικό πρωτόκολλο που έχει αναπτυχθεί νωρίτερα στο ερευνητικό εργαστήριο του Επ. Καθ. Α. Φιλιππίδου⁸⁵. Αναλυτικότερα, δύο ισοδύναμα του L₁ διαλύονται σε ελάχιστα θερμό DMSO. Μετά την προσθήκη του [Cu(NCMe)₄](PF₆) το διάλυμα αποκτά άμεσα ένα ιώδες χρώμα. Η επεξεργασία της αντίδρασης μετά την εξάτμιση του διαλύτη περιλαμβάνει διαδοχικές ανακρυσταλλώσεις από μίγμα Me₂CO/Et₂O για να απομακρυνθεί η περίσσεια του DMSO (το οποίο δεν αναμιγνύεται με τον Et₂O). Το σύμπλοκο (1) παραλαμβάνεται τελικά ως μωβ σκόνη, συγκρυσταλλωμένο με 0.9 μόρια DMSO, όπως συνέβη και με το αντίστοιχο σύμπλοκο [Cu(L^{COOH})₂](PF₆)⁸⁵. Αυτό παρατηρήθηκε στα φάσματα ¹H και ¹³C–NMR (βλ. υποκεφάλαιο 6.2.2) και επιβεβαιώθηκε μέσω και της στοιχειακής ανάλυσης.

Η προσπάθεια σύνθεσης του (2), αρχικά έλαβε χώρα όπως και η αντίστοιχη για το σύμπλοκο (1), σε διαλύτη DMSO. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης όμως καταβυθίστηκε ελεύθερος υποκαταστάτης (όπως διαπιστώθηκε μέσω φασματοσκοπίας FT–IR), ενώ μετά την επεξεργασία του διηθήματος παραλήφθηκε ένα γκρι στερεό αδιάλυτο σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες.

Τελικά η σύνθεση του (2) πραγματοποιήθηκε σε διαλύτη ακετόνη, όπου διαλύεται η πρόδρομη ένωση του χαλκού και το τελικό προϊόν, ενώ ο L₂ παραμένει αδιάλυτος. Το τελικό προϊόν απομονώθηκε ως μαύρη σκόνη σε απόδοση 75 %, και είναι σταθερό σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στην ακετόνη (ξηρή και απαερωμένη) παρολ' αυτά το σύμπλοκο διασπάται σταδιακά, ενώ παρατηρήθηκε μηδενική διαλυτότητα στο CHCl₃ και άμεση καταστροφή σε διαλύτες με συμπλεκτική ικανότητα (MeOH, DMSO, MeCN κτλ.). Για τους παραπάνω λόγους, τα φάσματα ¹H-NMR και UV/Vis λήφθηκαν γρήγορα σε διαλύτη ακετόνη και επιβεβαίωσαν την ύπαρξη του ομοληπτικού προϊόντος.

Η σύνθεση των συμπλόκων (3)–(8) πραγματοποιήθηκε σε ακετόνη. Επομένως, σε διάλυμα (ή αιώρημα) δύο ισοδυνάμων του εκάστοτε υποκαταστάτη (L₃–L₈) προστίθεται στερεό [Cu(NCMe)₄](PF₆) προς σχηματισμό έγχρωμου διαλύματος.

Το σύμπλοκο (3) απομονώθηκε ως κόκκινο στερεό, ενώ τα σύμπλοκα (4) και (5) ως πράσινο και μωβ στερεό αντίστοιχα. Όμοια τάση παρατηρήθηκε και στα σύμπλοκα (7) και (8), όπου το πρώτο απομονώθηκε ως ένα μαυρο–πράσινο στερεό ενώ το δεύτερο ως σκούρο μωβ.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ένωση (6), στην οποία χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης L₆ με ομάδες φαινυλίου και στις δύο τροποποιημένες θέσεις (9 και 6'). Σε αυτή την περίπτωση η στερεοχημική παρεμπόδιση από τις ομάδες φαινυλίου ήταν, όπως αναμενόταν, τόσο μεγάλη ώστε το ομοληπτικό σύμπλοκο δεν μπορούσε να παρασκευαστεί. Εν τέλει, το κιτρινο–καφέ στερεό που απομονώθηκε αντιστοιχεί στο σύμπλοκο της μορφής [Cu(L₆)(NCMe)](PF₆). Η σφαίρα ένταξης ολοκληρώνεται με ένα μόριο ακετοντριλίου, όπως αποδείχτηκε από τη σχετική ολοκλήρωση του ¹H-NMR και επιβεβαιώθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση του προϊόντος. Η ένωση (6) διαλύεται μόνο σε ακετόνη, δίνοντας ένα καφέ διάλυμα και χαρακτηρίστηκε φασματοσκοπικά.

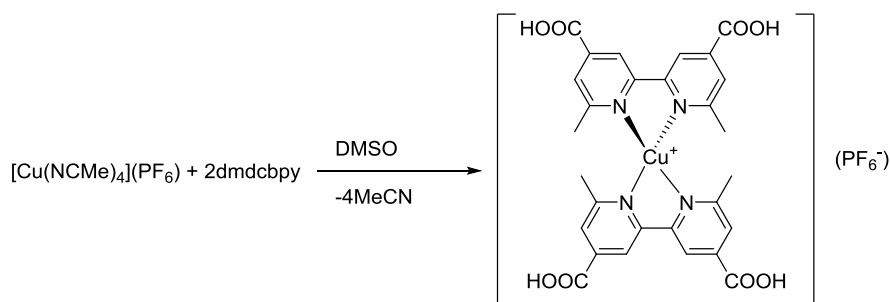
Η σύνθεση των ενώσεων (9)–(12) πραγματοποιήθηκε σε διαλύτη DCM. Ο λόγος που συντέθηκαν οι ενώσεις (9)–(12) ήταν διπλός. Καταρχήν προς επιβεβαίωση ότι η σύνθεση των ομοληπτικών ενώσεων (2)–(4), παρά την παρεμπόδιση των υποκαταστατών L₂–L₄, ήταν εφικτή. Ο δεύτερος λόγος της

σύνθεσης των ομοληπτικών συμπλόκων με την εστεροποιημένη καρβοξυλική ομάδα ήταν για να μελετηθεί η ικανότητά τους να ευαισθητοποιούν την επιφάνεια της τιτανίας. Οι προσπάθειες ευαισθητοποίησης και τα αποτελέσματά τους θα αναπτυχθούν εκτενώς στο κεφάλαιο 7.

Το σύμπλοκο **(10)** αποτελεί το εστεροποιημένο ανάλογο του **(2)**. Η σύνθεσή του πραγματοποιήθηκε επιτυχώς, το σύμπλοκο παραλήφθηκε ποσοτικά και είναι σταθερό σε διάλυμα (Me₂CO, CHCl₃, CH₂Cl₂ κτλ). Όμοια συμπεριφορά παρουσίασαν και οι ενώσεις **(11)**–**(12)** (εστεροποιημένα παράγωγα των **(3)** και **(4)**) με τους υποκαταστάτες L₁₁ και L₁₂ αντίστοιχα.

Τα σύμπλοκα **(13)** και **(14)** ολοκληρώνουν την κατηγορία των ομοληπτικών ενώσεων που συντέθηκαν. Η ένωση **(13)** έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία και είναι μια από τις πρώτες χρωστικές του Cu(I)¹¹. Η εν λόγω ένωση έχει δράσει ικανοποιητικά ως ευαισθητοποιητής και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο για σύγκριση με τις νέες χρωστικές που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή.

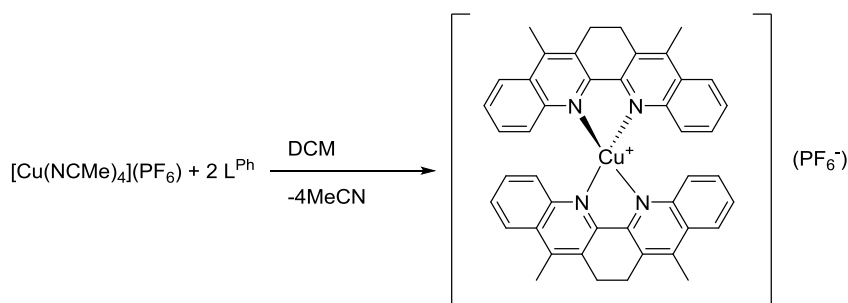
Στην παρούσα διατριβή προτείνεται μια τροποποιημένη σύνθεση, συγκριτικά με τη δημοσιευμένη στην οποία η ένωση **(13)** συντίθεται σε νερό με αναγωγή του αντίστοιχου συμπλόκου του δισθενούς χαλκού σε απόδοση 27 %¹¹.



Εξίσωση 5: Αντίδραση σύνθεσης του **(13)**

Σύμφωνα με την πορεία που ακολουθήθηκε, ο υποκαταστάτης διαλύεται στον ελάχιστο όγκο θερμού DMSO και στο διάλυμα αυτό προστίθεται το $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{PF}_6)$ δίνοντας ένα κόκκινο διάλυμα⁸⁵. Μετά από κατάλληλη κατεργασία το επιθυμητό προϊόν απομονώνεται ως κόκκινο στερεό σε απόδοση περίπου 70 %, ιδιαίτερα αυξημένη συγκριτικά με αυτή της δημοσιευμένης πορείας. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του (¹H–NMR, UV/Vis, FT–IR) ταιριάζουν με αυτά της βιβλιογραφίας¹¹.

Το σύμπλοκο **(14)** παρασκευάστηκε για να χρησιμοποιηθεί ως μέσο σύγκρισης στη σύνθεση των ετεροληπτικών συμπλόκων **(18)** και **(19)** (υποκεφάλαιο 6.4). Το **(14)** συντέθηκε σε υψηλή απόδοση μετά από ανάμειξη δύο ισοδυνάμων του οργανικού υποκαταστάτη L^{Ph} με το $[Cu(NCMe)_4](PF_6)$ σε διχλωρομεθάνιο.



Εξίσωση 6: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου **(14)**

Το τελικό προϊόν παραλαμβάνεται ως μωβ στερεό με εξαιρετική θερμική σταθερότητα καθώς το σημείο τήξης του είναι μεγαλύτερων των $330\text{ }^\circ\text{C}$.

6.2.1 Φάσματα υπερύθρου (FT-IR)

Στα φάσματα υπερύθρου των συμπλόκων **(1)**–**(12)** διαπιστώνεται η παρουσία των εν λόγω υποκαταστατών από τις αναμενόμενες κορυφές τους στις αντίστοιχες περιοχές. Οι σημαντικότερες κορυφές αναφέρονται στους Πίνακες 5 και 6, ενώ τα αντίστοιχα φάσματα παρατίθενται στο Παράρτημα I (Σχ. 130–136). Η αποτίμηση των κορυφών των φασμάτων IR βασίστηκε στην υπάρχουσα εμπειρία της ερευνητικής μας ομάδας αλλά και σε βιβλιογραφικές αναφορές^{121–128, 131–133}.

Παρατηρώντας τις χαρακτηριστικές κορυφές των συμπλόκων συγκριτικά με εκείνες των ελευθέρων υποκαταστατών διακρίνονται μεταβολές στους κυματαριθμούς που εμφανίζονται οι κορυφές. Πιο συγκεκριμένα, οι δονήσεις τάσεως ($\nu(C-H_{arom})$, $\nu_{as}(C=O)$, $\nu(C=C)$, $\nu(C=N)$) μετατοπίζονται σε υψηλότερους κυματαριθμούς. Αντίθετη μετατόπιση (προς χαμηλότερους cm^{-1}) έχουν οι κορυφές $\nu_{as}(C-H_{aliph})$, $\nu_s(C-H_{aliph})$ και η δόνηση τάσης του δεσμού άνθρακα–οξυγόνου $\nu(C-O)$.

Πιο αναλυτικά, τα παραπάνω φαινόμενα μπορούν να παρατηρηθούν πιο έντονα στην ασύμμετρη δόνηση τάσεως του καρβονυλικού δεσμού $\nu_{as}(C=O)$, η

οποία μετατοπίζεται κατά μέσο όρο 15 cm^{-1} προς υψηλότερες τιμές κυματαριθμών και στην $\nu(\text{C}-\text{O})$ η οποία μειώνεται κατά μέσο όρο κατά 21 cm^{-1} . Τελείως αντίθετες μετατοπίσεις παρατηρούνται στο σύμπλοκο **(6)** για το οποίο ισχύει, $\Delta\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})=8\text{ cm}^{-1}$ και $\Delta\nu(\text{C}-\text{O})=23\text{ cm}^{-1}$. Ένας πιθανός λόγος για αυτή τη διαφοροποίηση είναι η ετεροληπτική φύση του συμπλόκου. Στην περίπτωση αυτή το μέταλλο είναι συμπλεγμένο με ένα μόριο MeCN το οποίο είναι καλύτερος σ -δότης σε σχέση με τους υποκαταστάτες L^{COOH} . Επίσης στο φάσμα του **(6)** είναι ορατές και οι δονήσεις τάσεως του δεσμού του νιτριλίου $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ στα 2321 και 2288 cm^{-1} . Η μεγαλύτερης ενέργειας κορυφή είναι μια συνδυαστική κορυφή μεταξύ της συμμετρικής κάμψης του μεθυλίου ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$) και της δόνησης τάσης του δεσμού C-C ($\nu(\text{C}-\text{C})$)¹³⁴.

Επίσης, εξαιτίας του αντισταθμιστικού ανιόντος, σε όλα τα φάσματα υπάρχουν δύο ακόμη κορυφές, η πολύ ισχυρή κορυφή στα $851-842\text{ cm}^{-1}$ και η ισχυρή και οξεία κορυφή στα $558-556\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στις δονήσεις τάσεως και κάμψη παραμόρφωσης (deformation mode) του δεσμού P-F ($\nu_3(\text{P}-\text{F})$ και $\nu_4(\text{P}-\text{F})$ αντίστοιχα)¹³⁵⁻¹³⁷.

Αντίστοιχα συμπεράσματα εξάγονται και από τα φάσματα υπερύθρου των συμπλόκων με τους εστέρες **((9)-(12))**. Και στην περίπτωση αυτή, είναι ξεκάθαρη η σύμπλεξη αφού οι χαρακτηριστικές κορυφές είναι μετατοπισμένες. Η μετατόπιση δεν είναι το ίδιο έντονη όπως στα **(1)-(8)** όμως και πάλι στην περίπτωση τη $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ παρατηρείται μία μετατόπιση προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς, ενώ στην περίπτωση της $\nu(\text{C}-\text{O})$ παρατηρείται μείωση. Πιο έντονο είναι το φαινόμενο στην περίπτωση της $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}})$ όπου υπάρχουν μεταβολές μεγαλύτερες των 80 cm^{-1} και περίπου 20 cm^{-1} για το **(12)**. Επίσης και στα σύμπλοκα (όπως και στους ελεύθερους υποκαταστάτες) υπάρχουν δύο κορυφές που οφείλονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης μεθυλίου. Η μεγαλύτερης ενέργειας κορυφή στους $2950-2956\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στη $\nu_{\text{as}}(\text{OCH}_3)$ και η μικρότερης ενέργειας στη $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$. Η παρουσία του αντισταθμιστικού ανιόντος (PF_6^-) διαπιστώνεται από τις κορυφές που εμφανίζονται στους ίδιους κυματαριθμούς όπως και στα σύμπλοκα **(1)-(8)**.

Πίνακας 5: Χαρακτηριστικές δονήσεις στο υπέρυθρο των ενώσεων (1)–(8)

	[Cu(L ^{COOH}) ₂](PF ₆)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
$\nu(\text{CH}_{\text{arom}})$	3023 (w)	3072 (w)	3095 (w)	3090 (w)	3080 (w) 3054 (w)	3083 (w) 3056 (w)	3065 (w) 3033 (w)	3079 (w)	3087 (w)
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_{\text{aliph}})$	–	2917 (w)	2926 (w)	2923 (w)	–	–	2937 (w)	2923 (w)	2926 (w)
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_{\text{aliph}})$	–	2873 (vw)	2860 (vw)	2854 (vw)	–	–	2860 (w)	2855 (vw)	2858 (vw)
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	–	–	–	–	–	–	2321 (w) 2288 (w)	–	–
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	1707 (s)	1718 (s)	1711 (s)	1712 (s)	1719 (s)	1704 (s)	1700 (s)	1719 (s)	1716 (s)
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1586 (m)	1601 (m)	1599 (s)	1602 (s)	1597 (m)	1590 (m)	1597 (m)	1600 (s)	1595 (m)
	1547 (m)	1572 (m)	1551 (m)	1572 (s)	1549 (m)	1562 (m)	1565 (s)	1572 (m)	1565 (m)
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1470 (m)	1473 (s)	1479 (m)	1473 (s)	1474 (m)	1465 (m)	1465 (s)	1470 (s)	1466 (m)
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1232 (s)	1249 (s)	1260 (s)	1262 (s)	1258 (s)	1264 (s)	1283 (m)	1244 (s)	1253 (m)
$\nu_3(\text{P}-\text{F})$	843 (vs)	844 (vs)	842 (vs)	843 (vs)	844 (vs)	841 (vs)	842 (vs)	843 (vs)	851 (vs)
$\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}})$	793 (s)	798 (s)	772 (s)	773 (s)	773 (s)	769 (s)	765 (vs)	761 (s)	820 (vs)
	776 (s)	777 (s)	741 (m)	740 (m)	761 (s)	703 (s)	712 (s)	702 (s)	764 (vs)
$\nu_4(\text{P}-\text{F})$	557 (s)	557 (s)	558 (s)	557 (s)	558 (s)	556 (s)	556 (s)	557 (s)	558 (s)

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικές δονήσεις στο υπέρυθρο των ομοληπτικών (9)–(12)

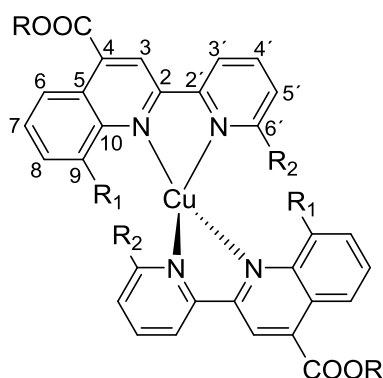
	(9)	(10)	(11)	(12)
$\nu(\text{CH}_{\text{arom}})$	3096 (w)	3080 (w)	3087 (w)	3078 (w) 3056 (w)
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_{\text{aliph}})$	2953 (w) 2925 (w)	2954 (w) 2923 (w)	2956 (w) 2925 (w)	2950 (w) –
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_{\text{aliph}})$	2852 (w)	2849 (w)	2851 (w)	2848 (w)
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	1729 (s)	1727 (s)	1729 (s)	1728 (s)
$\nu(\text{C=C})$	1600 (m) 1571 (m)	1595 (m) 1549 (m)	1601 (m) 1573 (m)	1592 (m) 1550 (m)
$\nu(\text{C=N})$	1473 (m)	1476 (m)	1472 (m)	1475 (m)
$\nu_{\text{as}}(\text{C(=O)-O})$	1252 (s)	1263 (s)	1266 (s)	1259 (s)
$\nu_{\text{as}}(\text{O-CH}_3)$	1147 (m)	1105 (m)	1113 (m)	1136 (m)
$\nu_3(\text{P-F})$	840 (vs)	841 (vs)	841 (vs)	841 (vs)
$\gamma(\text{C-H}_{\text{arom}})$	794 (m) 775 (m)	771 (s) 746 (m)	773 (s) 749 (m)	776 (m) 759 (m) 698 (m)
$\nu_4(\text{P-F})$	558 (s)	557 (s)	557 (s)	557 (s)

Το φάσμα υπέρυθρου (14) παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές όπως για παράδειγμα: $\nu(\text{CH}_{\text{arom}})= 3056 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_{\text{aliph}})= 2967$ και 2932 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_{\text{aliph}})= 2853 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C})= 1578$ και 1507 cm^{-1} . Επίσης υπάρχουν και οι χαρακτηριστικές ισχυρές κορυφές του αντισταθμιστικού ανιόντος στα 840 και 557 cm^{-1} , ενώ η εκτός επιπέδου δόνηση τάσης των αρωματικών υδρογόνων βρίσκεται στα 760 cm^{-1} .

6.2.2 Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

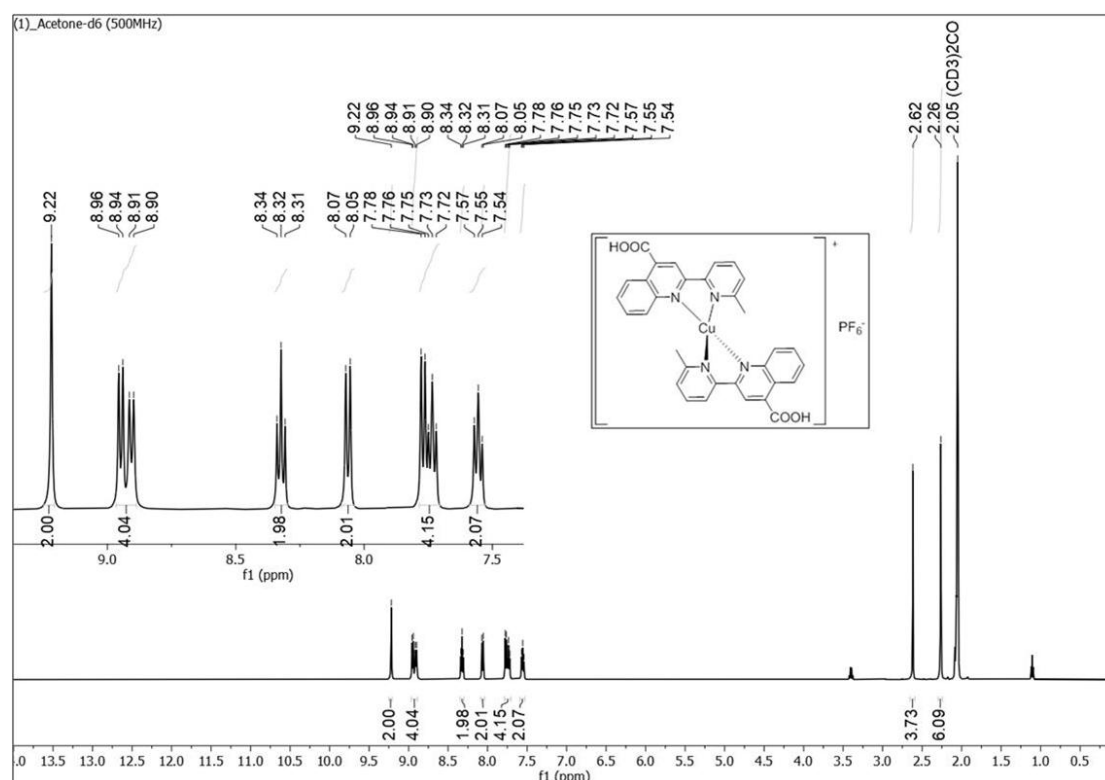
Οι ενώσεις (1)–(12) χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και με $^{13}\text{C-NMR}$ για όποιες ενώσεις ήταν εφικτό. Απόδοση των κορυφών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των πειραμάτων δυο διαστάσεων $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ HSQC και $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ HMBC. Η αρίθμηση που χρησιμοποιήθηκε

είναι η ίδια με των αντίστοιχων οργανικών υποκαταστατών, όπως φαίνεται στο Σχ. 47. Τα φάσματα των ενώσεων (1)–(8) λήφθηκαν σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ και παρουσιάζουν το αναμενόμενο μοτίβο κορυφών σύμφωνα με τον εκάστοτε υποκαταστάτη.



Σχήμα 47: Αρίθμηση των ατόμων άνθρακα και υδρογόνου για τα ομοληπτικά σύμπλοκα (1)–(12) (για (1)–(8), R= H και για (9)–(12), R= Me)

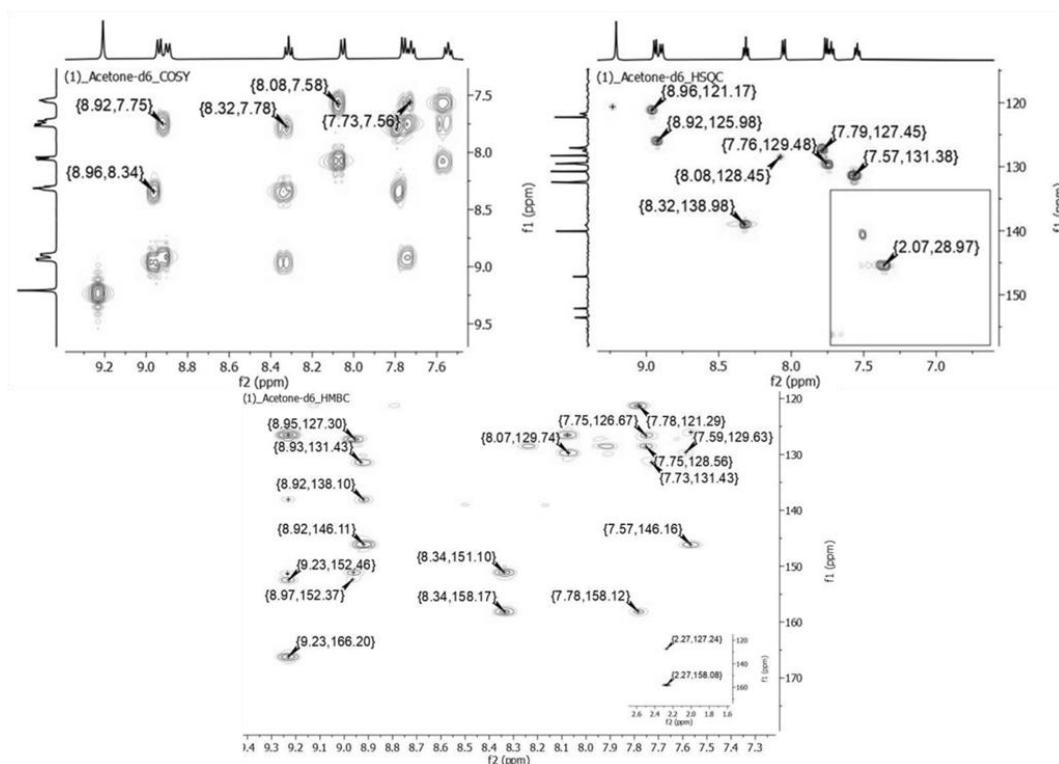
Στο φάσμα του (1) ($R_1= \text{H}$, $R_2= \text{Me}$) η πιο αποπροστατευμένη απλή κορυφή στα 9.22 ppm αποδίδεται στο H3 και η τριπλή με $\delta= 8.32$ στο H4'. Επίσης, το H5' προστατεύεται εξαιτίας του μεθυλίου και συντονίζεται πλέον στα 7.77 ppm.



Σχήμα 48: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του (1) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Στην αλειφατική περιοχή του φάσματος (Σχ. 48), η κορυφή σε $\delta = 2.26$ αποδίδεται στο μεθύλιο ($\text{Me}(\delta)$) της πυριδίνης, ενώ η κορυφή στα 2.62 ppm στα μεθύλια του συγκρυσταλλωμένο DMSO. Η ολοκλήρωση της τελευταίας αντιστοιχεί σε περίπου 0.6 μόρια DMSO. Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με τη στοιχειακή ανάλυση του προϊόντος.

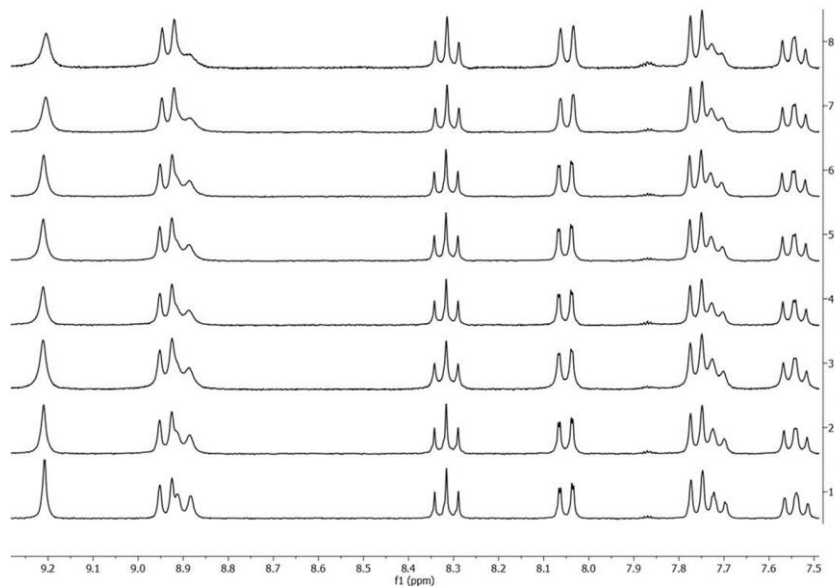
Στο Σχήμα 48 απεικονίζονται πειράματα δύο διαστάσεων $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC και $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC, σε διαλύτη δευτεριωμένη ακετόνη, για την ένωση (1).



Σχήμα 49: Φάσματα $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, HSQC και HMBC του (1) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

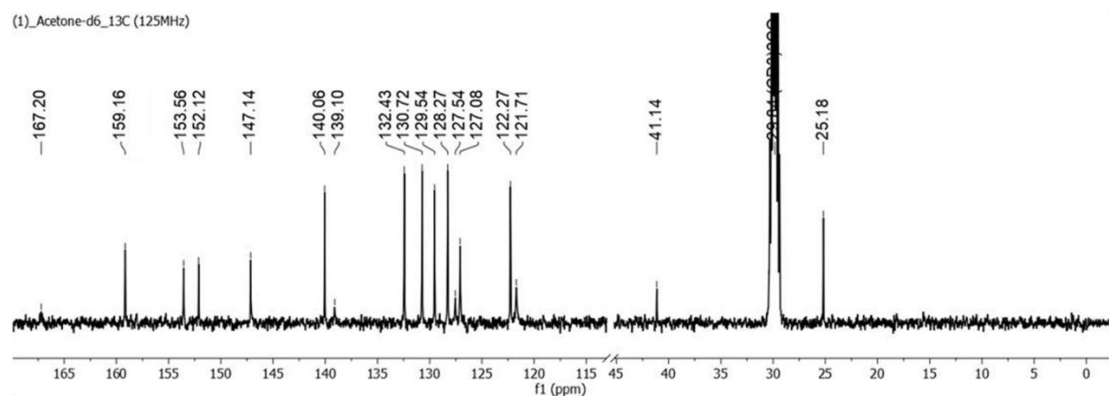
Για τη ένωση (1) πραγματοποιήθηκε και μελέτη σταθερότητας σε διάλυμα μέσω $^1\text{H}-\text{NMR}$. Μια ποσότητα συμπλόκου διαλύθηκε σε δευτεριωμένη ακετόνη και μετρήθηκε αμέσως το φάσμα $^1\text{H}-\text{NMR}$ του. Στη συνέχεια αφήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, σε αερόβιες συνθήκες και μετρήθηκε ξανά. Συνολικά λήφθηκαν οκτώ μετρήσεις σε διάστημα 42 ημερών. Οι πρώτες τρεις (1, 2 (2d), 3 (5d) Σχ. 50) εντός 1 εβδομάδας, οι επόμενες δυο (4 (9d), 5 (12d) Σχ. 50) εντός της δεύτερης εβδομάδας και οι υπόλοιπες (6 (20d), 7 (36d), 8 (42d) Σχ. 50) ανά βδομάδα. Εν τέλει αποδείχτηκε ότι η συγκεκριμένη ένωση ήταν σταθερή σε διάλυμα ακετόνης για διάστημα 36 ημερών, ενώ στις 42 μέρες αρχίζει να παρουσιάζει διευρυμένες κορυφές. Για σύγκριση μπορεί να

χρησιμοποιηθεί το $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$ το οποίο είχε αποδειχτεί παλαιότερα ότι ήταν σταθερό για 14 ημέρες⁸⁵. Η αύξηση της σταθερότητας οφείλεται εμφανώς στην παρουσία του Me στην θέση 6' της πυριδίνης.



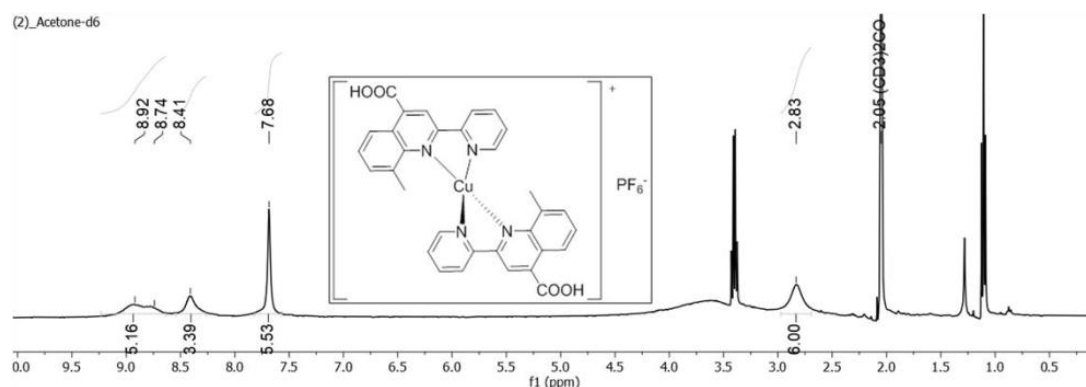
Σχήμα 50: Μετρήσεις σταθερότητας σε διάλυμα $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ για την ένωση (1)

Στο φάσμα ^{13}C -NMR του (1) (Σχ. 51) παρατηρούμε όλες τις κορυφές των υποκαταστατών όπως και του συγκρυσταλλωμένου DMSO (δ 41.14 ppm). Πιο αναλυτικά, παρατηρούνται τα χαρακτηριστικά σήματα του καρβονυλικού άνθρακα ($\delta_{\text{C=O}} = 167.20$), του C3 στα 121.71 ppm καθώς και του υποκατεστημένου C6' στα 159.16 ppm. Οι μικρότερης έντασης κορυφές στα χαμηλά πεδία, αποδίδονται στους τεταρτοταγείς άνθρακες (C2, C2', C10). Επίσης, η ισχυρή κορυφή στα $\delta = 140.06$ αντιστοιχεί στον C4', ενώ ο άνθρακας του μεθυλίου της πυριδίνης συντονίζεται σε $\delta = 25.19$.



Σχήμα 51: Φάσμα ^{13}C -NMR του (1) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

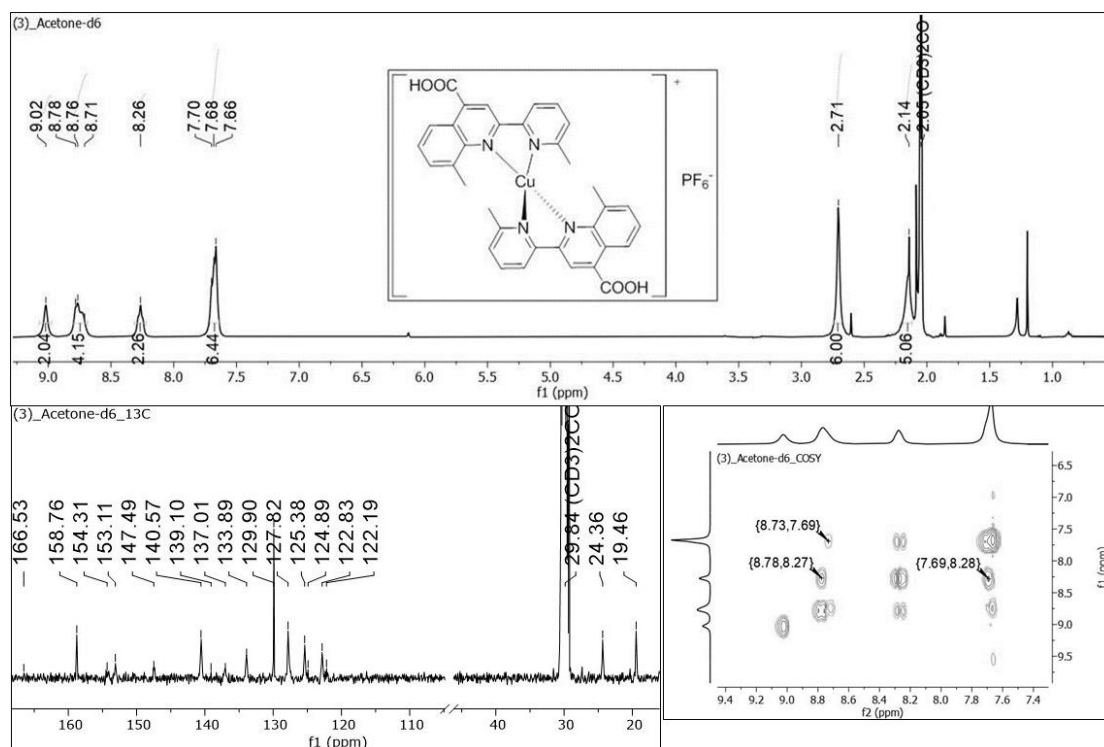
Η περίπτωση του **(2)** είναι ιδιαίτερη όπως έχει αναφερθεί και στη συζήτηση του συνθετικού τμήματος. Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του Σχήματος 51 παρατηρούνται πολύ ευρείες κορυφές των οποίων η ολοκλήρωση ταιριάζει με του προϊόντος. Χαρακτηριστική είναι η κορυφή στα 2.85 ppm που αντιστοιχεί στη μεθυλική ομάδα της κινολίνης (Me(9)). Το εύρος των κορυφών πιθανόν οφείλεται σε καταστροφή του συμπλόκου στο διάλυμα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Για τον ίδιο λόγο δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις NMR δύο διαστάσεων και $^{13}\text{C-NMR}$. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί ξανά στη βιβλιογραφία¹³⁸.



Σχήμα 52: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του **(2)**

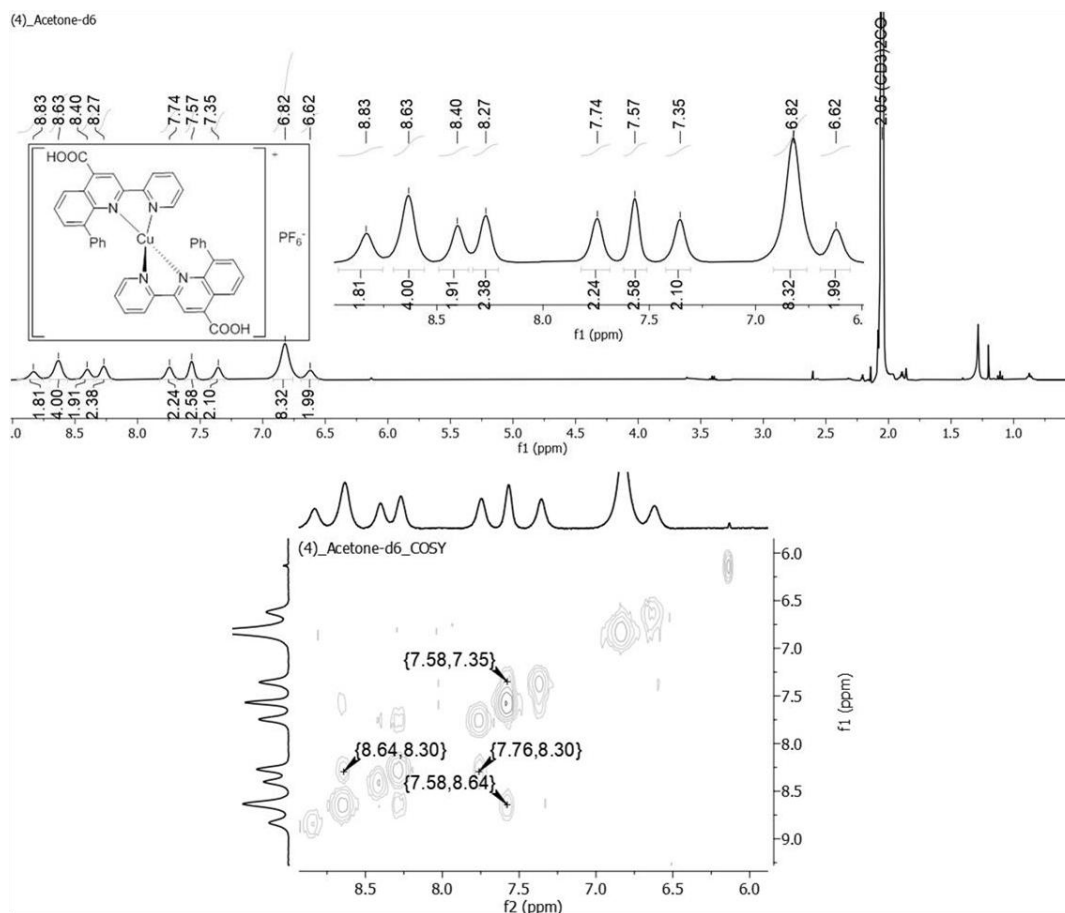
Το ομοληπτικό σύμπλοκο **(3)** παρουσιάζει ένα ικανοποιητικό φάσμα πρωτονίου στο οποίο έγινε πλήρης απόδοση των κορυφών με τη χρήση $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$. Ειδικότερα, στην αρωματική περιοχή η κορυφή στα δ 9.02 αντιστοιχεί στο H3 ενώ η ευρεία τριπλή σε δ 8.26 αποδίδεται στο H4'. Τα προστατευμένα πρωτόνια H8 και H5' συντονίζονται στην πολλαπλή ευρεία κορυφή με χημική μετατόπιση 7.70–7.66 ppm, μαζί με το H7. Τέλος σε δ 2.71 και δ 2.14 συντονίζονται οι κορυφές (Me(9)) και (Me(6')) αντίστοιχα.

Στο φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$, οι άνθρακες C3 και C3' συντονίζονται σε δ 122.19 και δ 122.83, ο C4' σε δ 140.57 και ο C6' που φέρει την υποκατάσταση του μεθυλίου σε δ 158.76. Τέλος, στην αλειφατική περιοχή συντονίζονται και οι κορυφές των ομάδων μεθυλίου σε δ = 24.36 και 19.46 για τα μεθύλια της πυριδίνης και κινολίνης αντίστοιχα.



Σχήμα 53: Φάσμα ¹H-NMR, ¹³C-NMR και ¹H-¹H COSY του (3) σε (CD₃)₂CO

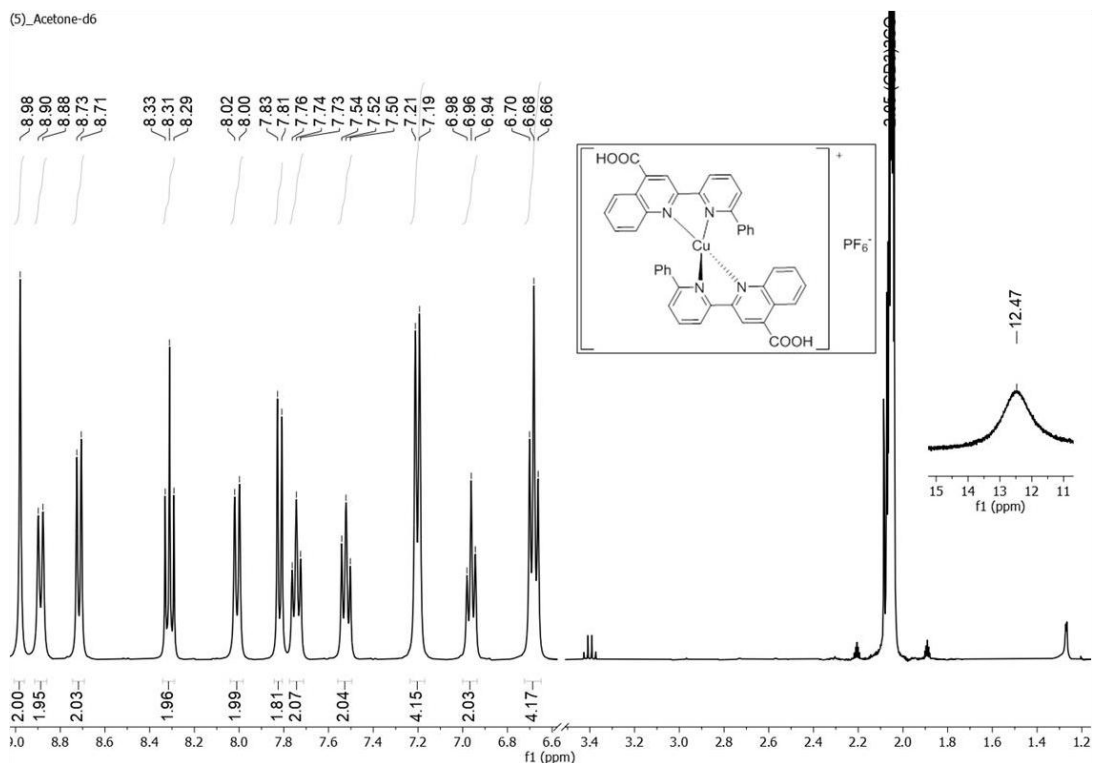
Το φάσμα του (4) παρουσιάζει κορυφές που αντιστοιχούν στα 26 άτομα υδρογόνων που έχουν οι υποκαταστάτες του, είναι όμως αρκετά ευρείες. Στην περίπτωση αυτή δείχνει να επηρεάζει τόσο η παρεμπόδιση όσο και η περιστροφή του αρωματικού δακτυλίου ως προς το δεσμό C₉-C_{Ph}, όπως έχει αναφερθεί σε αντίστοιχες ενώσεις της βιβλιογραφίας¹³⁹. Γενικά οι κορυφές έχουν καλό διαχωρισμό, εκτός από εκείνη σε δ 8.63 η οποία αντιστοιχεί στα H3' και H6. Και στην περίπτωση του (4) η κορυφή με την πιο μεγάλη χημική μετατόπιση αποδίδεται στο H3 και η κορυφή με δ= 8.40 αντιστοιχεί στο H4'. Επίσης, πλέον υπάρχουν και δύο κορυφές σε υψηλότερα πεδία από ότι στα προηγούμενα σύμπλοκα. Και οι δύο οφείλονται στα πρωτόνια του φαινυλικού δακτυλίου (Ph(9)) της κινολίνης και πιο συγκεκριμένα τα *o*-H, *m*-H συντονίζονται στα 6.82 ppm και τα *p*-H στα 6.62 ppm.



Σχήμα 54: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ και $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ της ένωσης (4) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

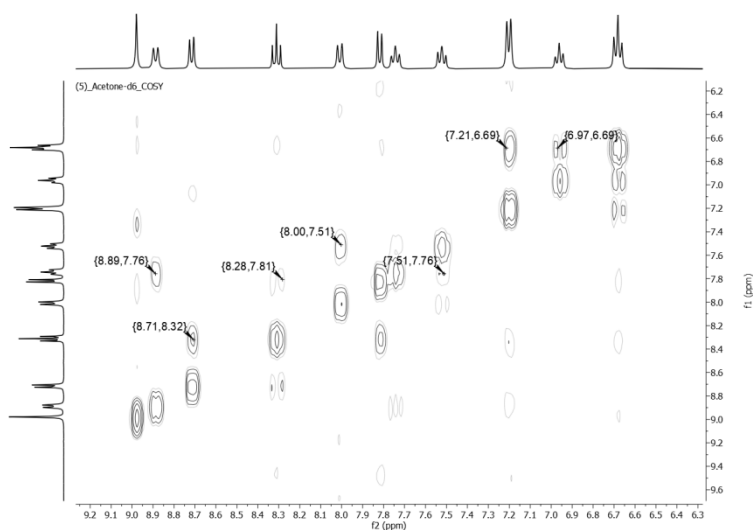
Το σύμπλοκο (5) εμφανίζει ένα εξαιρετικό φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (σχ. 55). Η μορφή του αυτή επιβεβαιώνει ότι οι ομάδες στη θέση 6' δεν παρεμποδίζουν τόσο το μεταλλικό κέντρο όσο οι αντίστοιχες στη θέση 9, αλλά παρέχουν την κατάλληλη προστασία στο Cu(I) αυξάνοντας την σταθερότητα του συμπλόκου (βλ. σύμπλοκο (1)).

Συνολικά, σε χημικές μετατοπίσεις 8.98–7.50 ppm συντονίζονται οι κορυφές του υποκαταστάτη, ενώ σε μικρότερη χημική μετατόπιση εμφανίζονται τρεις κορυφές που οφείλονται στον φαινυλικό δακτύλιο της πυριδίνης. Μελετώντας πιο αναλυτικά το φάσμα $^1\text{H-NMR}$, σε συνδυασμό με τα φάσματα δύο διαστάσεων (Σχ. 55, 56 και 57) διαπιστώνεται ότι το H3 συντονίζεται ξανά σε χαμηλό πεδίο ($\delta = 8.98$) και το $\text{H4}'$ αντιστοιχεί στην πιο υψηλά μετατοπισμένη τριπλή κορυφή ($\delta = 8.31$). Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του (5), το άτομο υδρογόνου $\text{H5}'$ είναι λιγότερο προστατευμένο $\delta = 7.81$ από ότι στο (1), όπου αντί για το Ph στη θέση 6' έχει Me. Οι άλλες κορυφές έχουν την αναμενόμενη υφή και ολοκλήρωση για το επιθυμητό ομοληπτικό σύμπλοκο.

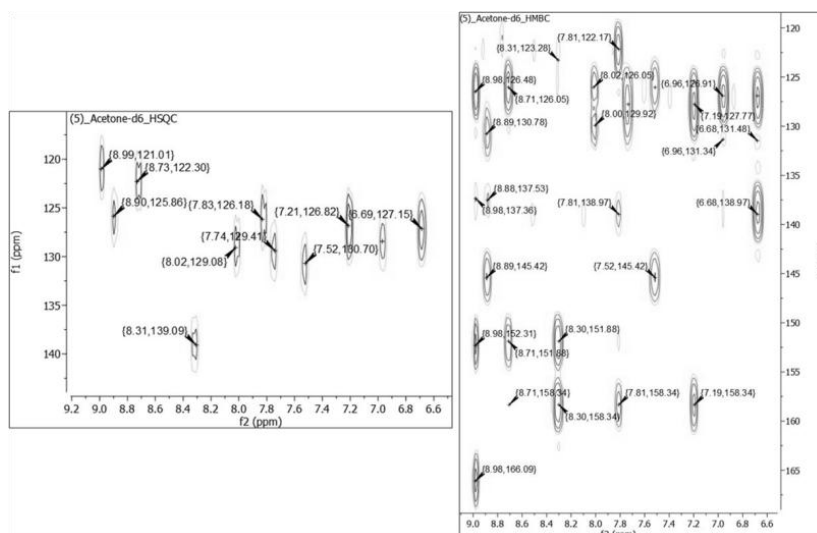


Σχήμα 55: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το ομοληπτικό σύμπλοκο (5) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Όσον αφορά τις κορυφές του αρωματικού δακτυλίου αυτές αποτιμώνται ως εξής: η διπλή στα 7.20 ppm με ολοκλήρωση τεσσάρων ατόμων υδρογόνου αντιστοιχεί στα *o*-H, η τριπλή στα 6.96 ppm οφείλεται στα *p*-H και η τριπλή στο υψηλότερο πεδίο αποδίδεται στα *m*-H ($\delta = 6.68$). Τέλος, στα 12.47 ppm εμφανίζεται το πρωτόνιο του καρβοξυλικού οξέος ως ένα ασθενές και πολύ ευρύ σήμα .

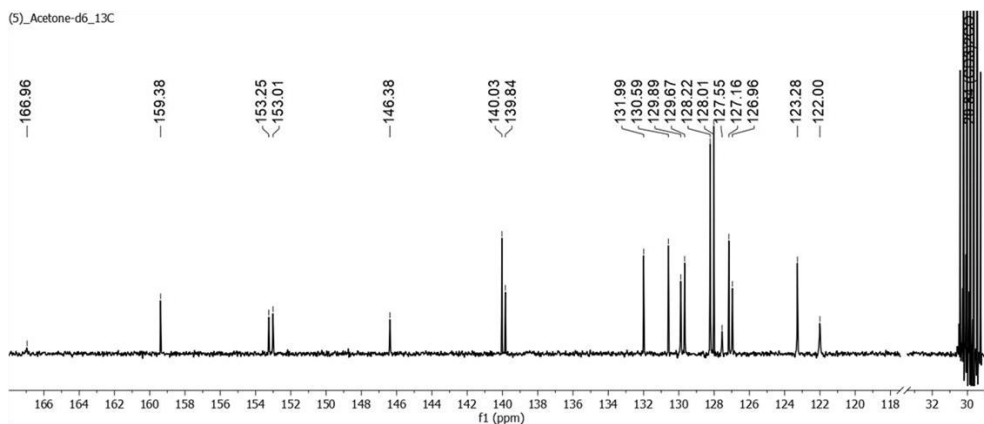


Σχήμα 56: Φάσμα $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ για το (5) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$



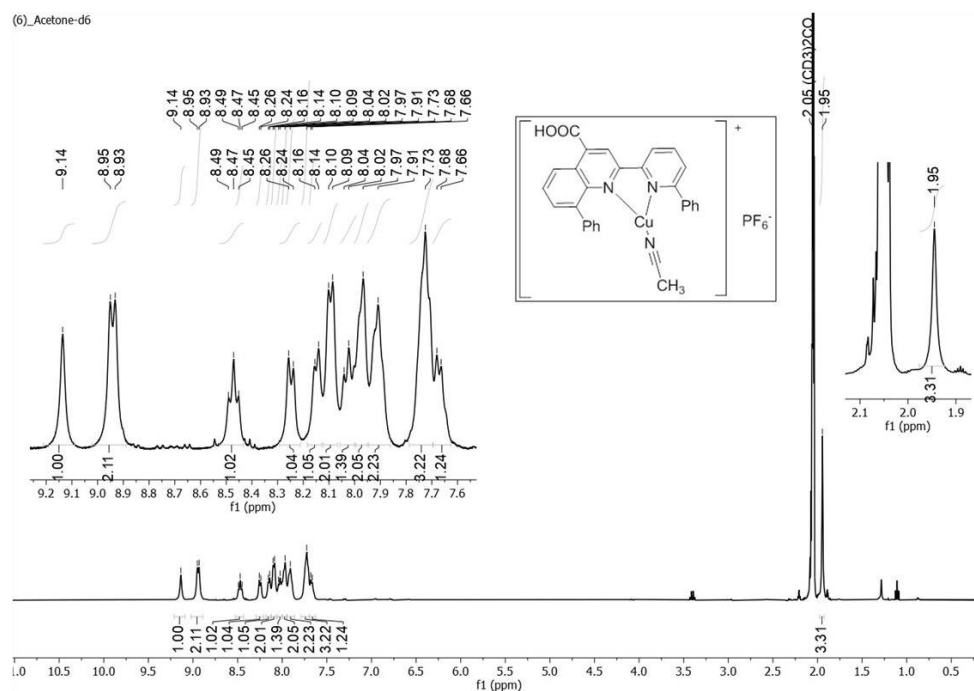
Σχήμα 57: Φάσματα HSQC και HMBC για την ένωση (5) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Εξίσου ικανοποιητική είναι και η εικόνα του φάσματος ^{13}C -NMR (σχ. 58). Η κορυφή του καρβονυλίου (ασθενής στα 166.96 ppm) εμφανίζεται στην ίδια περιοχή με το (1), όπως συμβαίνει και στην κορυφή του υποκατεστημένου άνθρακα της πυριδίνης C6'. Όμοια και για τις άλλες χαρακτηριστικές κορυφές, όπως είναι εκείνες των ανθράκων C3, C2, C2', C10. Επίσης, η ισχυρή κορυφή σε δ 140.03 αντιστοιχεί και σε αυτή την περίπτωση στον C4'. Οι κορυφές της περιοχής δ 129.89–128.01 αποδίδονται στους *i*-C_{arom}, *p*-C_{arom}, *m*-C_{arom} και *o*-C_{arom} αντιστοίχα. Ο άνθρακας *i*-C_{arom} είναι ο τεταρτοταγής άνθρακας του φαινυλικού δακτυλίου που ενώνεται με τον άνθρακα της πυριδίνης. Φαίνεται λοιπόν ότι η αλλαγή της παρεμποδιστικής ομάδας στη θέση 6' από μεθύλιο σε φαινύλιο, ελάχιστα επηρεάζει τα φάσματα ^1H και ^{13}C -NMR, εκτός φυσικά από την ύπαρξη των νέων κορυφών του αρωματικού δακτυλίου (Ph(6')) και την έλλειψη των αντίστοιχων του (Me(6')).

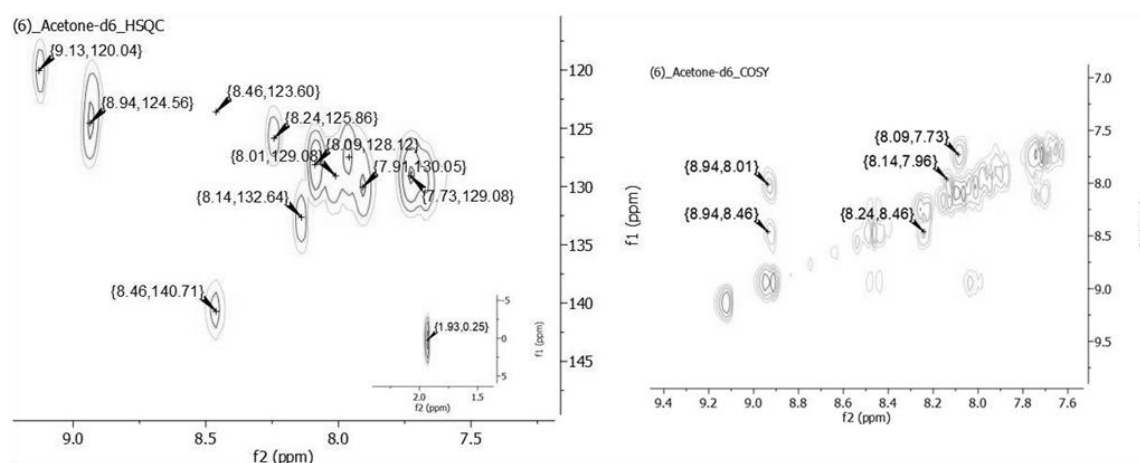


Σχήμα 58: Φάσμα ^{13}C -NMR της ομοληπτικής ένωσης (5) σε διάλυμα $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Για το (6) στην αρωματική περιοχή εμφανίζονται οι κορυφές που αναμένονται για έναν συμπλεγμένο υποκαταστάτη και στην αλειφατική περιοχή υπάρχει η κορυφή του συμπλεγμένου ακετονιτριλίου, $\delta = 1.94$. Όσον αφορά την αρωματική περιοχή του φάσματος, το H3 συντονίζεται στα 9.13 ppm, τα H3'/H6 αποδίδονται στην κορυφή σε δ 8.93, ενώ η τριπλή στα 8.46 ppm οφείλεται στο H4' της πυριδίνης. Στη περιοχή 7.96–7.65 ppm συντονίζονται τα πρωτόνια των αρωματικών δακτυλίων (Ph(6')) και Ph(9))



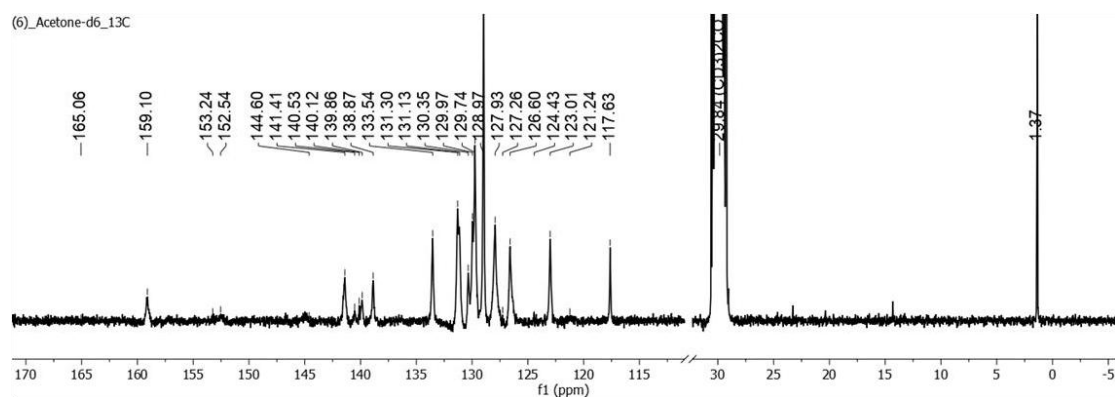
Σχήμα 59: Φάσμα ¹H-NMR του (6) σε (CD₃)₂CO



Σχήμα 60: Φάσματα 2D (COSY και HSCQ) για την ένωση (6) σε (CD₃)₂CO

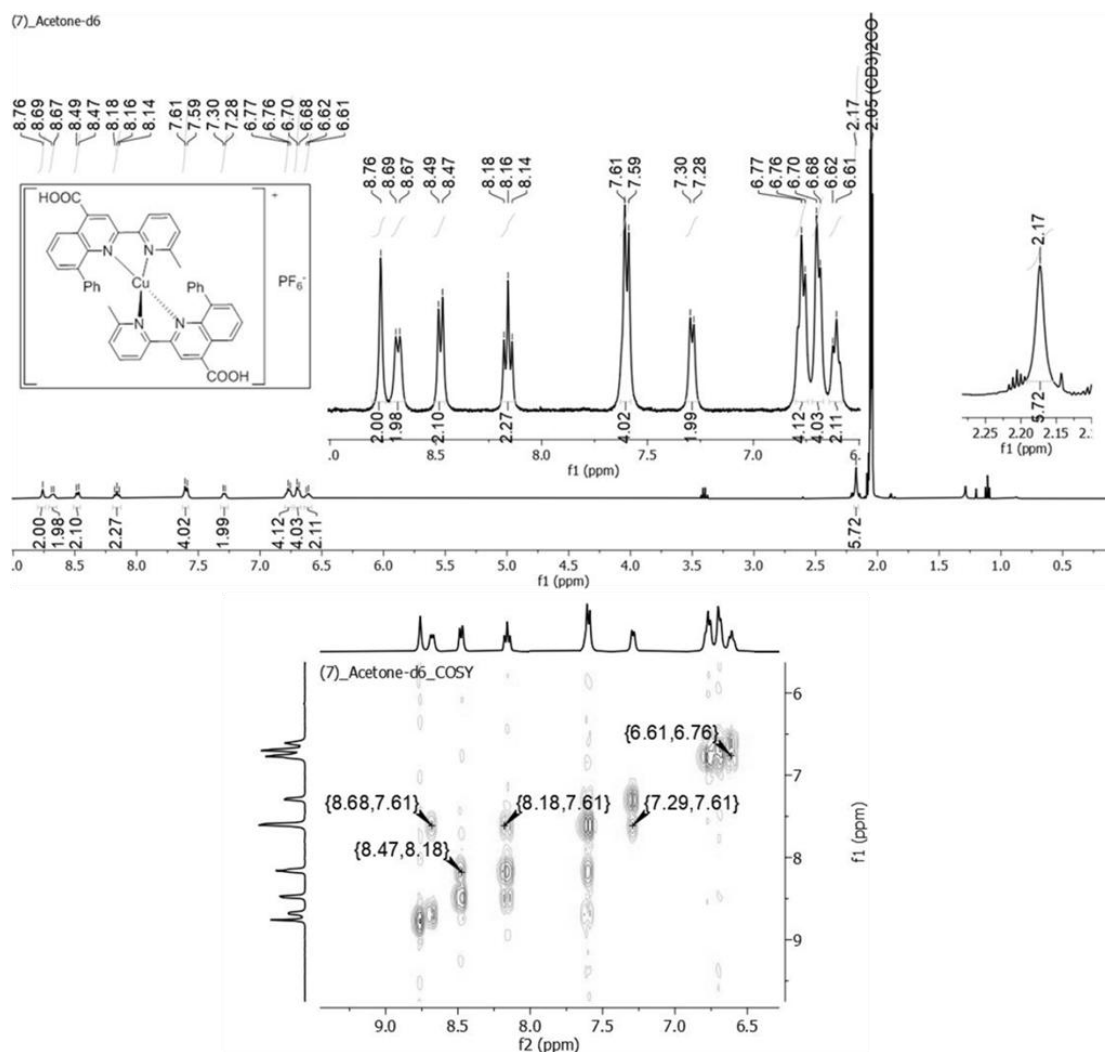
Στο αντίστοιχο φάσμα ¹³C-NMR (σχ. 61) εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του συμπλόκου. Οι κορυφές των C3, C6, COOH και οι τεταρτοταγείς

C2, C2' εμφανίζονται ως πολύ μικρής έντασης ευρείες κορυφές και ταυτοποιήθηκαν με τη βοήθεια του φάσματος HSQC (σχ. 60) και μέσω σύγκρισης με το φάσμα ^{13}C -NMR του αντίστοιχου υποκαταστάτη. Οι άλλες χαρακτηριστικές κορυφές όπως για παράδειγμα C6' (δ 159.10), C4' (δ 141.41), C3' (δ 123.01) εμφανίζονται σε χημικές μετατοπίσεις που είναι σε συμφωνία με τα προηγούμενα συμπλοκα. Τα πολύ ισχυρά σήματα στις περιοχές 131.30–130.35 και 129.74–127.93 ppm αντιστοιχούν στους 10 αρωματικούς άνθρακες των ομάδων Ph, ενώ οι πολύ ασθενείς κορυφές στα 140.53 και 140.12 αποδίδονται στους $i\text{-C}_{\text{arom}}$. (Τέλος, οι κορυφές με δ = 117.63 και 1.37 αποδίδονται στο συμπλεγμένο MeCN και αντιστοιχούν στους άνθρακες του νιτριλίου (CN) και του μεθυλίου (CH_3) αντίστοιχα.



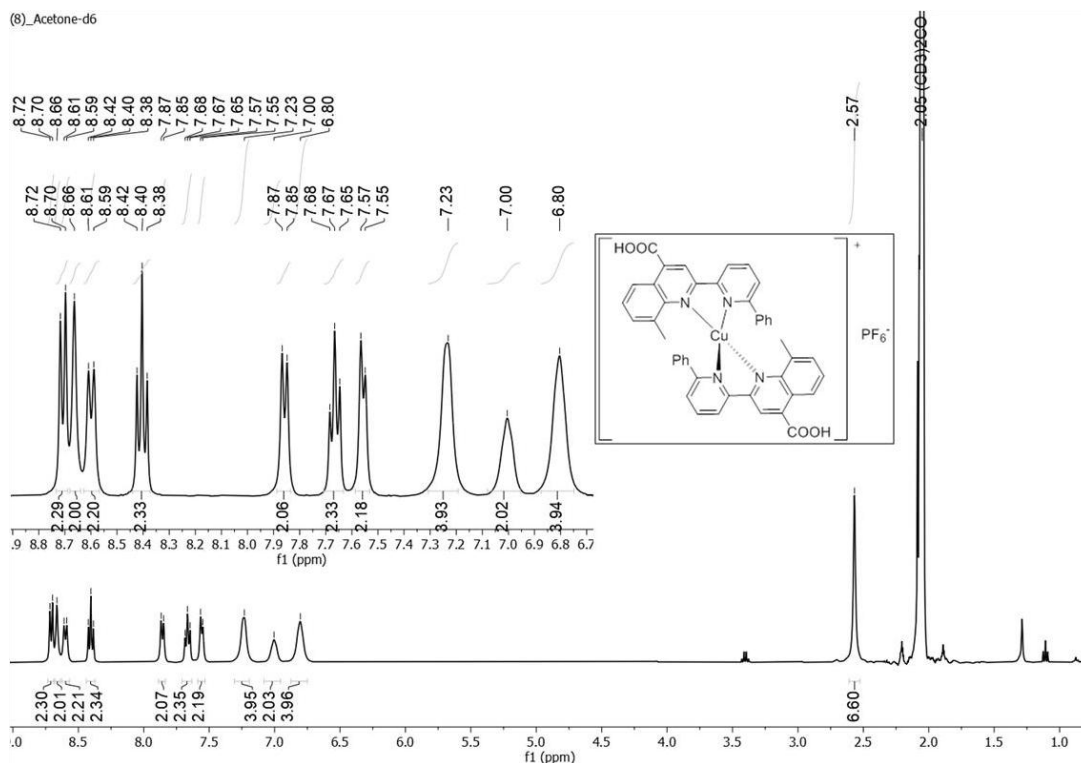
Σχήμα 61: Φάσμα ^{13}C -NMR της ένωσης (6) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Το σύμπλοκο (7) παρουσιάζει φάσμα πρωτονίου με πολύ καλή ανάλυση. Οι κορυφές του υποκαταστάτη εμφανίζονται στην περιοχή 8.76–7.29 ppm, ενώ στην περιοχή δ = 6.77–6.61 βρίσκονται οι τρεις κορυφές του φαινυλικού δακτυλίου. Με τη βοήθεια του φάσματος ^1H - ^1H COSY (βλ. Σχήμα 62) πειράματος αποδόθηκαν όλες οι κορυφές, οι οποίες ακολουθούν το ίδιο μοτίβο όπως και στα προηγούμενα σύμπλοκα. Ενδεικτικά αναφέρονται ότι το H3 είναι το πιο απροστατευμένο πρωτόνιο και συντονίζεται στα 8.76 ppm και η τριπλή στα 8.16 ppm αποδίδεται στο H4'. Η πιο προστατευμένη διπλή στα δ = 7.29 οφείλεται στο H8 και οι αρωματικές στα 6.77, 6.68 και 6.61 ppm οφείλονται στα $m\text{-H}$, $o\text{-H}$ και $p\text{-H}$ του (Ph(9)) αντίστοιχα. Επίσης, στα αλειφατικά συντονίζεται και η κορυφή του (Me(6')), με δ = 2.17. Για το (7) δεν ήταν δυνατή η λήψη ^{13}C -NMR εξαιτίας της μικρής διαλυτότητας του συμπλόκου.

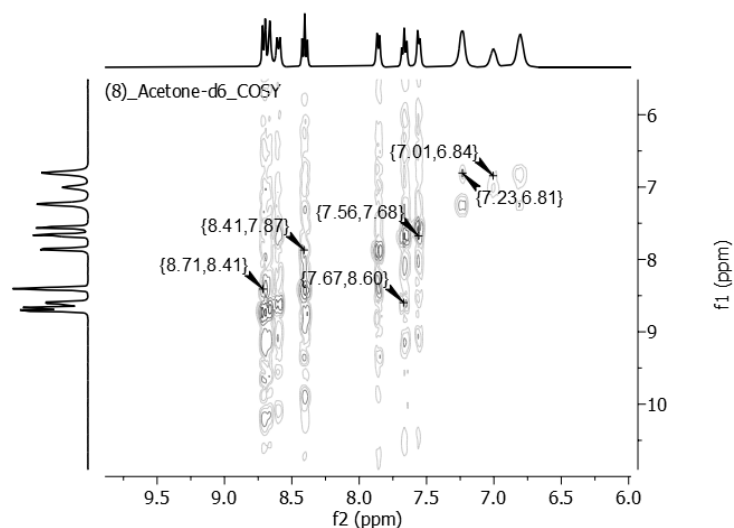


Σχήμα 62: Φάσματα ¹H-NMR και ¹H-¹H COSY για το ομοληπτικό σύμπλοκο (7) σε διαλύτη (CD₃)₂CO

Για το σύμπλοκο (8) (όπως φαίνεται στο Σχήμα 63) το φάσμα του παρουσιάζει μερικές ομοιότητες με αυτό του (7). Αρχικά το H3 συντονίζεται σε δ 8.66 και είναι η λιγότερο αποπροστατευμένη κορυφή του φάσματος, καθώς σε δ= 8.71 εμφανίζεται το H3'. Επίσης, υπάρχει αλλαγή στη σειρά εμφάνισης των κορυφών των αρωματικών ατόμων υδρογόνου του (Ph(6')). Πιο συγκεκριμένα, η σειρά των σημάτων αυτών είναι *o*-H (δ= 7.23), *p*-H (δ= 7.00) και *m*-H (δ= 6.80) και είναι μετατοπισμένα σε χαμηλότερα πεδία συγκριτικά με του (7).

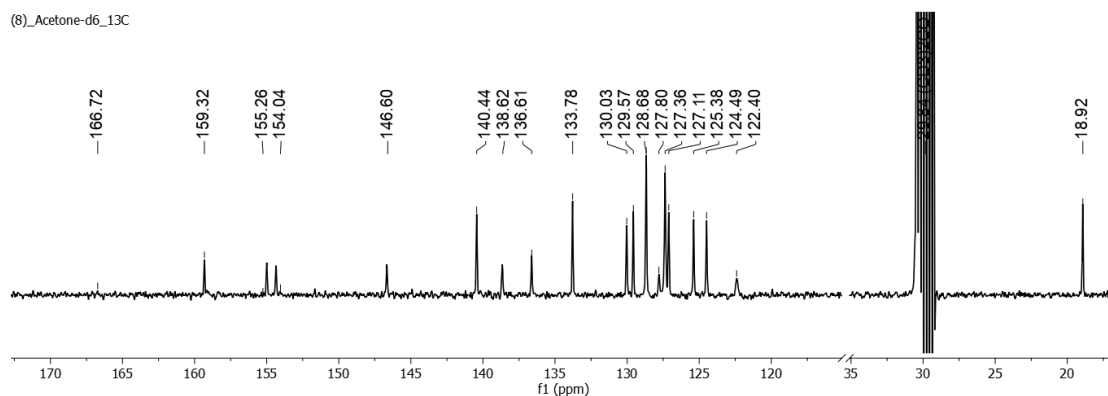


Σχήμα 63: Φάσμα ¹H-NMR του (8) σε διαλύτη (CD₃)₂CO

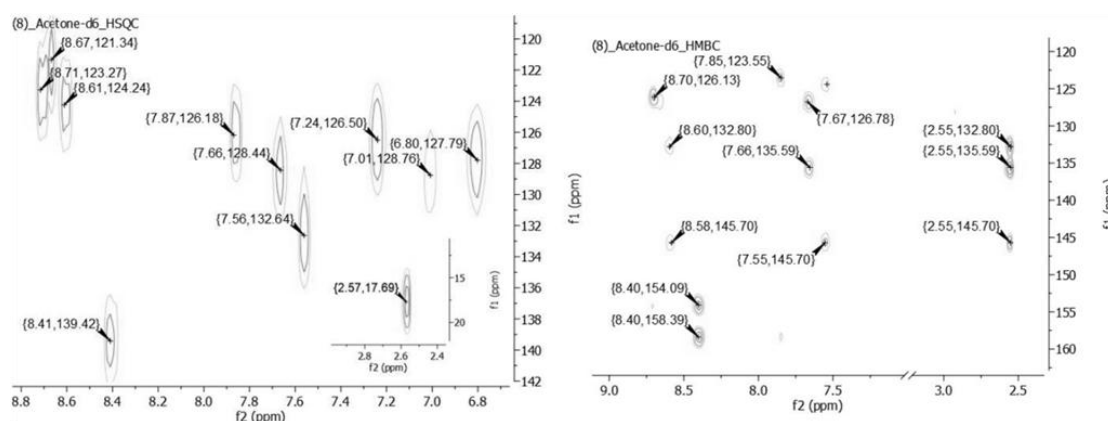


Σχήμα 64: ¹H-¹H COSY του (8) σε (CD₃)₂CO

Το φάσμα ¹³C-NMR δείχνει με αρκετά καλή ανάλυση όλες τις κορυφές του συμπλόκου, πλην του καρβονυλίου που εμφανίζεται ως μια πολύ ασθενής κορυφή σε δ 166.72. Ο C6' συντονίζεται στα 159.32, ο C4' στα 146.60 ppm και ο C3 στα 122.40 ppm (ασθενής και ευρεία κορυφή). Επίσης, ισχυρά είναι και τα σήματα των αρωματικών ανθράκων όπως αυτό των *m*-C_{arom} (δ= 128.68) και των *o*-C_{arom} (δ= 127.37), ενώ στα 138.62 συντονίζεται ο *i*-C_{arom}. Το σήμα της (Me(9)) συντονίζεται σε δ= 18.22.



Σχήμα 65: Φάσμα ^{13}C -NMR του (8) σε $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

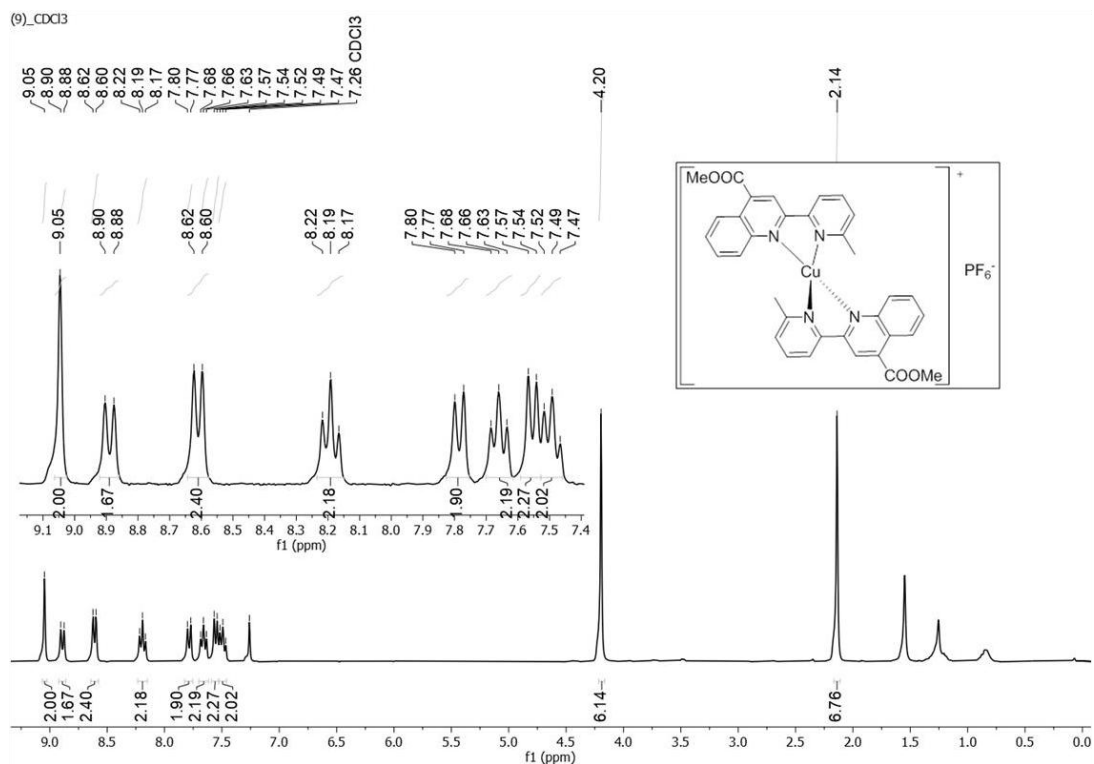


Σχήμα 66: Δυό διαστάσεων πειράματα συσχέτισης ^1H - ^{13}C για την ένωση (8) σε διαλύτη $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

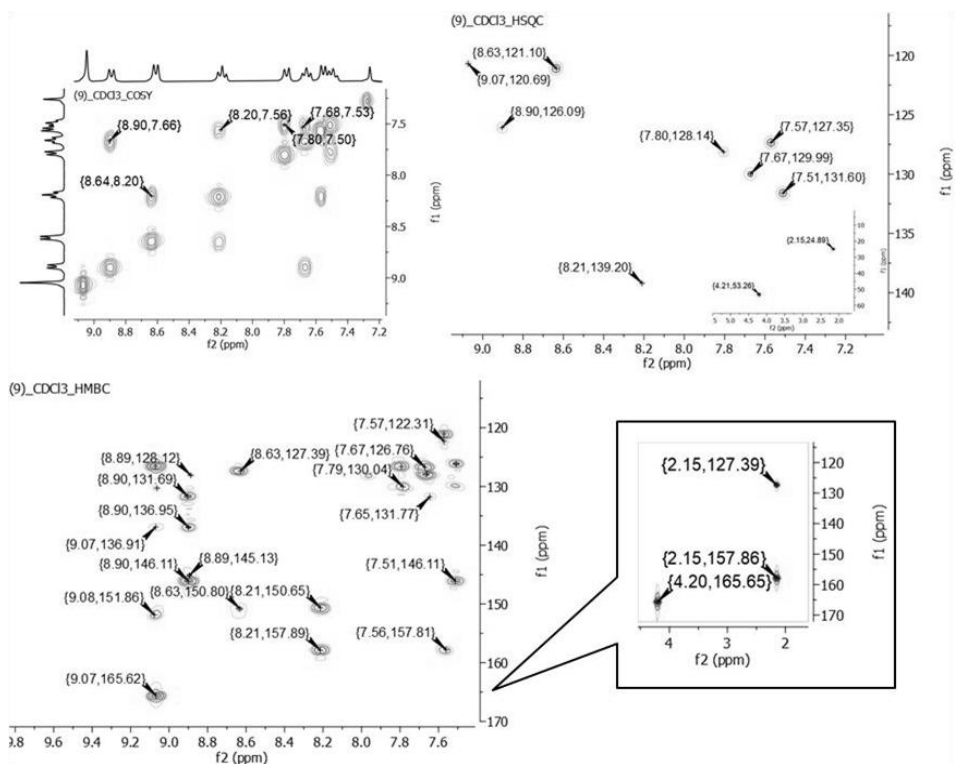
Τα φάσματα NMR των (9)–(12) λήφθηκαν σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, καθώς οι εστεροποιημένοι υποκαταστάτες προσέφεραν καλύτερη διαλυτότητα στα σύμπλοκα. Γενικά, στα φάσματα των (9)–(12) παρατηρείται όμοια συμπεριφορά των ενώσεων.

Στο ^1H -NMR του (9) που απεικονίζεται στο Σχήμα 67, το H3 συντονίζεται στα 9.05 ppm καθώς αποτελεί το πλέον αποπροστατευμένο άτομο υδρογόνου της ένωσης. Το H4', όμοια με τα αντίστοιχα οξέα εμφανίζεται στα 8.19 ενώ το H5' που προστατεύεται από το μεθύλιο της πυριδίνης συντονίζεται στα 7.53 ppm ως μια διπλή κορυφή. Χαρακτηριστική είναι η μεταβολή του H5' με τη σύμπλεξη, καθώς μετατοπίζεται σε χαμηλότερο πεδίο κατά 0.30 ppm. Το σήμα του εστεροποιημένου μεθυλίου (OMe, $\delta = 4.20$) επίσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερο πεδίο συγκριτικά με τον ελεύθερο υποκαταστάτη κατά $\Delta\delta = 0.12$. Αντίθετη μεταβολή παρατηρείται στο σήμα του μεθυλίου της πυριδίνης το οποίο μετατοπίζεται σε υψηλότερο πεδίο κατά 0.56 ppm (Me(6'), $\delta = 2.14$). Οι

μετατοπίσεις αυτές είναι ενδεικτικές της επιτυχούς σύμπλεξης του υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο.

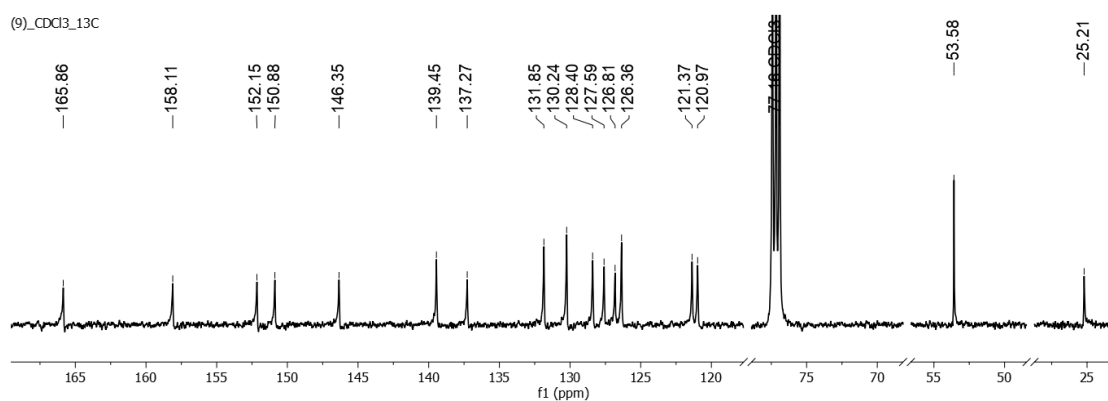


Σχήμα 67: Φάσμα ¹H-NMR του (9) σε CDCl₃



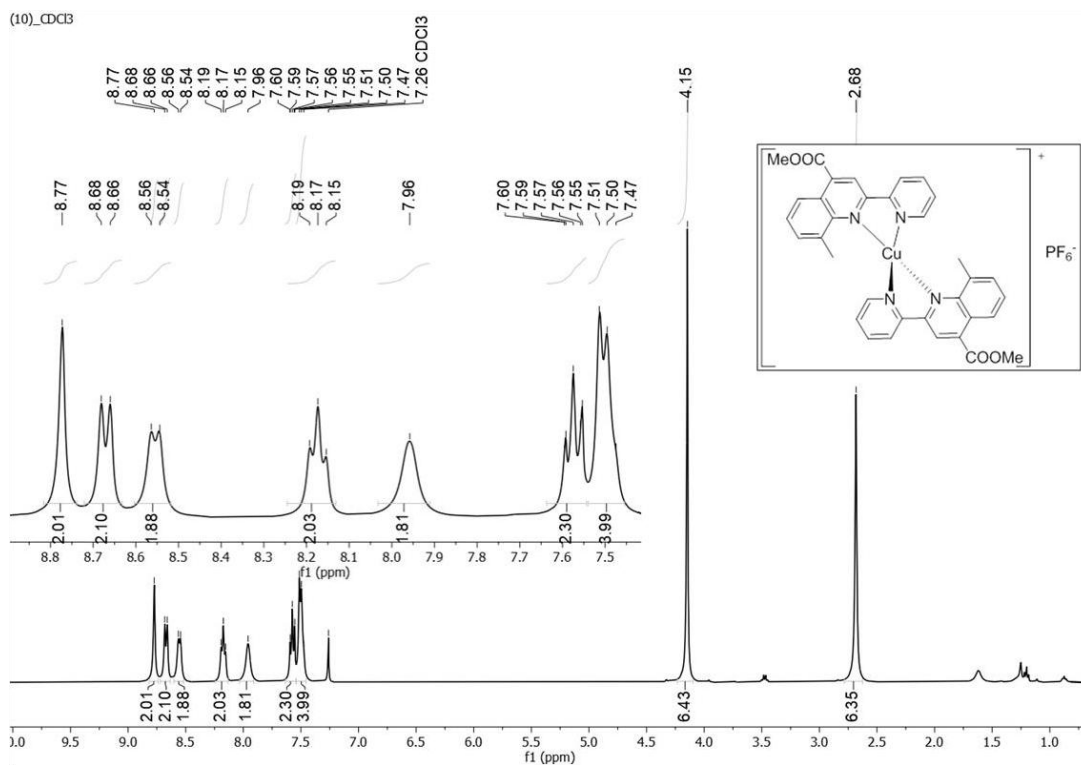
Σχήμα 68: Φάσματα ¹H-¹H COSY, HSQC και HMBC της ένωσης (9) σε CDCl₃. Στο ένθετο απεικονίζεται η αλειφατική περιοχή του HMBC

Το φάσμα ^{13}C -NMR του (**9**) (σχ. 69) αποκαλύπτει όλες τις κορυφές που αναμένονται από τον υποκαταστάτη L_9 . Το σήμα του καρβονυλίου έχει χημική μετατόπιση 165.86 και είναι κατά 1.4 ppm μετατοπισμένη από ότι στον ελεύθερο υποκαταστάτη. Επίσης, τα σήματα των C2, C2' είναι μετατοπισμένα σε μικρότερες χημικές μετατοπίσεις (κατά 4.5 ppm περίπου), όπως και η κορυφή που οφείλεται στο C10. Από την άλλη, μετατοπισμένα σε υψηλότερες χημικές μετατοπίσεις είναι τα σήματα των C4, C4', C3 και $\text{CH}_3(6')$. Τα υπόλοιπα σήματα είναι ελάχιστα μετατοπισμένα (κατά 1–1.5 ppm) σε πιο χαμηλά πεδία στο σύμπλοκο συγκριτικά με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Φαίνεται ότι η σύμπλεξη επηρεάζει άμεσα τις κορυφές των ανθράκων που βρίσκονται κοντά στο κέντρο σύμπλεξης και λιγότερο τους υπόλοιπους.

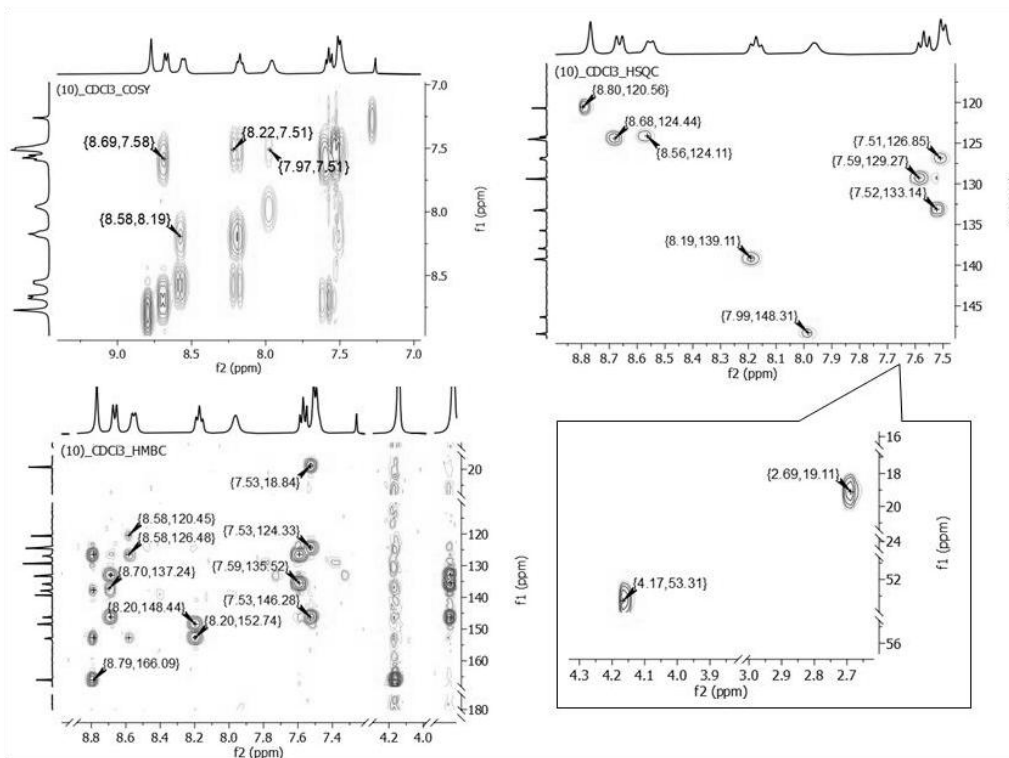


Σχήμα 69: Φάσμα ^{13}C -NMR του (**9**) σε CDCl_3

Το φάσμα της ένωσης (**10**) αποτελεί μια σημαντική ένδειξη για την επίδραση του μεθυλίου στην κινολίνη (Me_9). Σε αντίθεση με το αντίστοιχο σύμπλοκο (**2**), το εστεροποιημένο παράγωγο (**10**) παρουσιάζει φάσματα NMR του έχουν πολύ καλή ανάλυση. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 70, το φάσμα έχει την αναμενόμενη μορφή με το H3 να εμφανίζεται ως απλή κορυφή σε δ 8.77 και το H4' η τριπλή στα δ = 8.17. Η πολλαπλή κορυφή στα 7.50 ppm στα H8 και H5'. Επίσης, οι απλές κορυφές στα 4.15 και 2.68 ppm οφείλονται στα OMe και Me(9), αντίστοιχα.



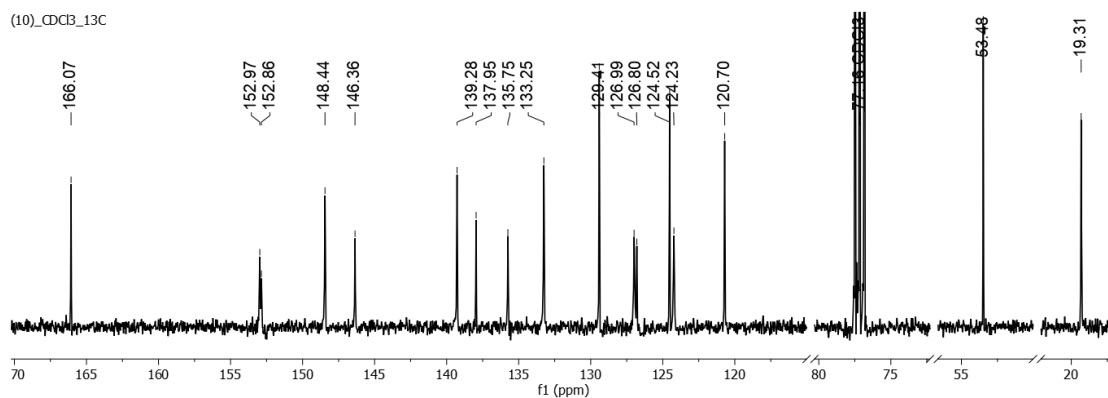
Σχήμα 70: Φάσμα ^1H -NMR του (10) σε CDCl_3



Σχήμα 71: Φάσματα ^1H - ^1H COSY, HSQC και HMBC της ένωσης (10) σε CDCl_3 . Στο ένθετο απεικονίζεται η αλειφατική περιοχή του HSQC

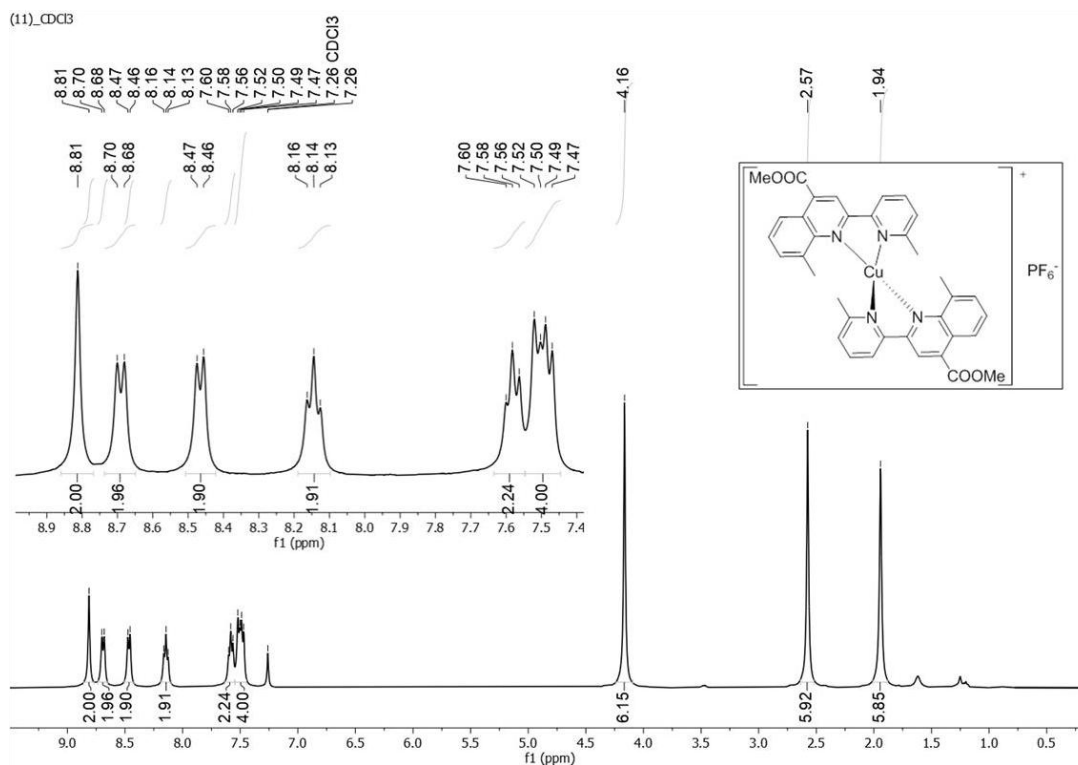
Στο φάσμα ^{13}C -NMR του (10) χαρακτηριστική είναι η κορυφή του καρβονυλικού άνθρακα σε $\delta = 166.07$, ενώ ο $\text{C6}'$ (συνδεδεμένος με H)

εμφανίζεται σε $\delta = 148.44$. Από την άλλη, ο C9 που φέρει μεθυλομάδα συντονίζεται σε $\delta = 135.63$. Στην αλειφατική περιοχή, ο άνθρακας του Me(9) συντονίζεται σε $\delta = 19.31$.



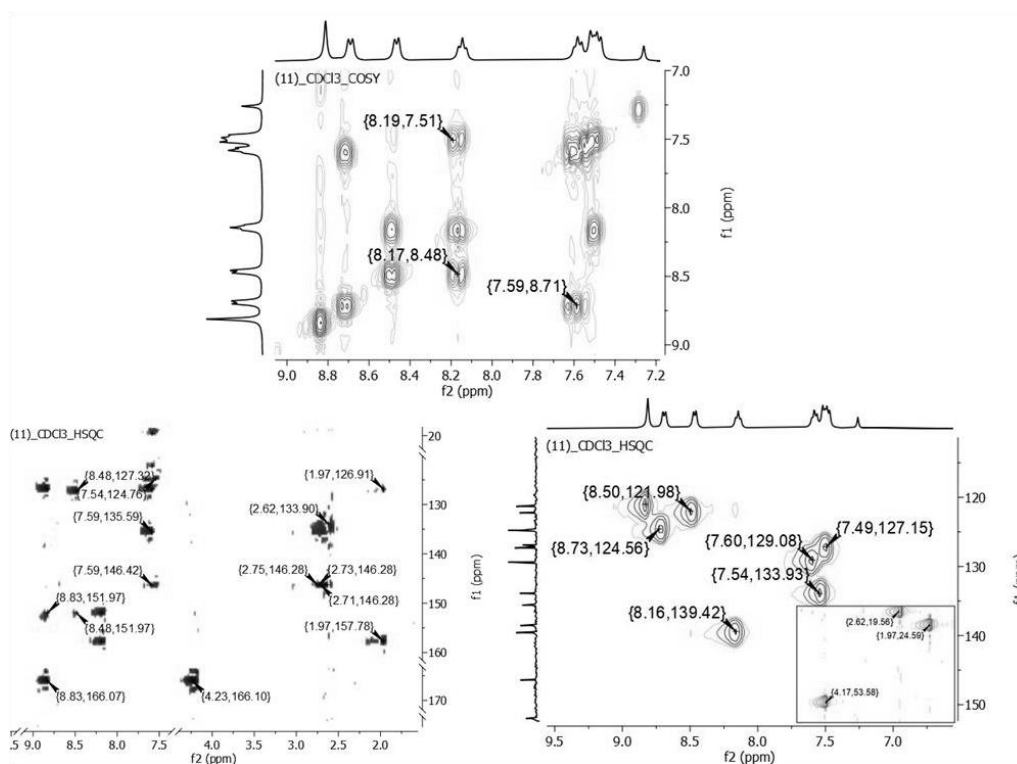
Σχήμα 72: Φάσμα ^{13}C -NMR του (10) σε CDCl_3

Στο φάσμα ^1H -NMR του (11) (Σχήμα 73) διακρίνονται οι κορυφές στα 8.81 ppm και 8.14 ppm οι οποίες αποδίδονται στα H3 και H4', αντίστοιχα. Η πολλαπλή στα 7.50 ppm με ολοκλήρωση δύο ατόμων υδρογόνου οφείλεται στα H5' και H8 τα οποία αλληλεπικαλύπτονται. Οι απλές κορυφές στα 4.16, 2.57 και 1.94 ppm αντιστοιχούν στα OMe, Me(9) και Me(6'), αντίστοιχα.

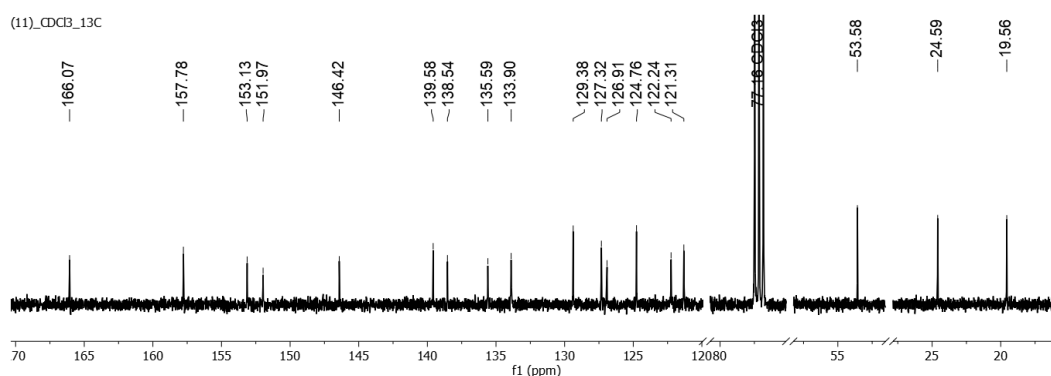


Σχήμα 73: Φάσμα ^1H -NMR του (11) σε CDCl_3

Στο φάσμα ^{13}C -NMR (σχ. 75) του (11) υπάρχουν τα αναμενόμενα σήματα για όλους τους άνθρακες του συμπλόκου. Η κορυφή του καρβονυλίου εμφανίζεται στα 166 ppm και του C6' στα 157.78 ppm, ενώ του C3 στα 121.31 ppm. Ο C9 της κινολίνης βρίσκεται σε $\delta = 135.59$, τιμή ίδια με εκείνη στο σύμπλοκο (10). Επίσης, στην αλειφατική περιοχή του φάσματος παρατηρούνται το εστεροποιημένο μεθύλιο στα 53.58 ppm, το Me(6') στα 24.59 και το Me₉ στα 19.56 ppm. Επίσης, οι μεθυλομάδες συντονίζονται σε χημικές μετατοπίσεις περίπου ίδιες με τα προηγούμενα σύμπλοκα. Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να προτείνουμε ότι η προσθήκη των δύο ομάδων μεθυλίου στον υποκαταστάτη επηρεάζει ελάχιστα την υφή των φασμάτων NMR.

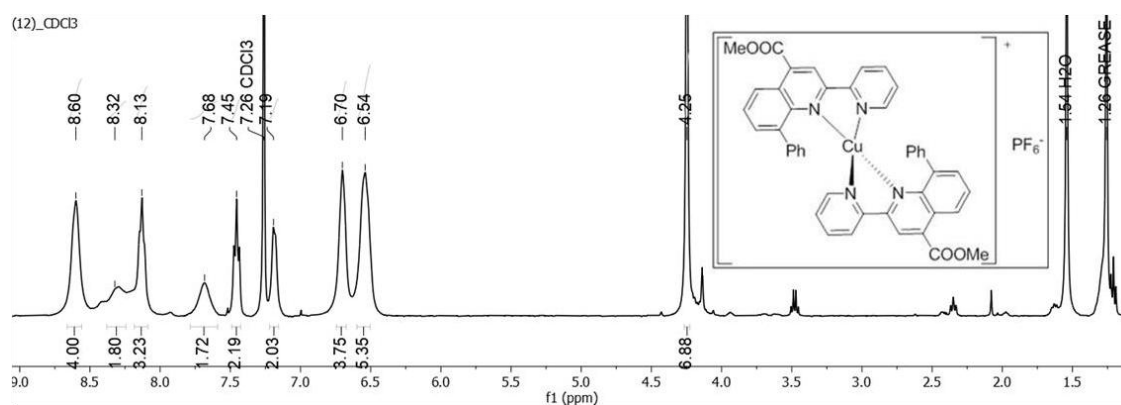


Σχήμα 74: Πειράματα ^1H - ^1H COSY, HSQC και HMBC της ένωσης (11) σε CDCl_3



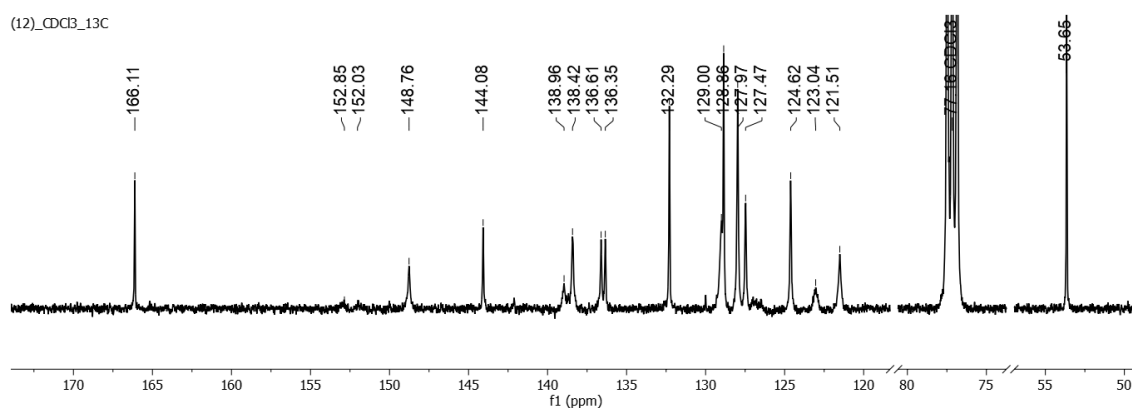
Σχήμα 75: Φάσμα ^{13}C -NMR του (11) σε CDCl_3

Το σύμπλοκο (**12**) παρουσίασε ομοιότητες με το αντίστοιχο (**4**) τόσο στην υφή του φάσματος όσο και στην διεύρυνση των κορυφών, όπως μπορεί να φανεί και στο Σχήμα 76. Το ενδιαφέρον στη περίπτωση του (**12**) είναι ότι το H3 συντονίζεται πλέον στα 8.60 ppm. Η χημική μετατόπιση αυτή υποδηλώνει ότι στο (**12**) το H3 προστατεύεται περισσότερο συγκριτικά με τα σύμπλοκα (**9**)–(**11**). Η εικόνα του φάσματος (διευρυμένες κορυφές), σε συνδυασμό με την απόδειξη ότι στη συγκεκριμένη θέση η παρεμπόδιση δεν είναι τόσο ισχυρή, επιβεβαιώνει τη θεώρηση περί αργής περιστροφής του αρωματικού δακτυλίου C₉–C_{Ph}. Πιθανώς, στην περίπτωση του (**12**) η διεύρυνση αυτή δικαιολογείται από τη στερεοχημεία του συμπλόκου ή/ και από ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου π–π. Αυτό έχει παρατηρηθεί και σε αντίστοιχα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας¹³⁹.

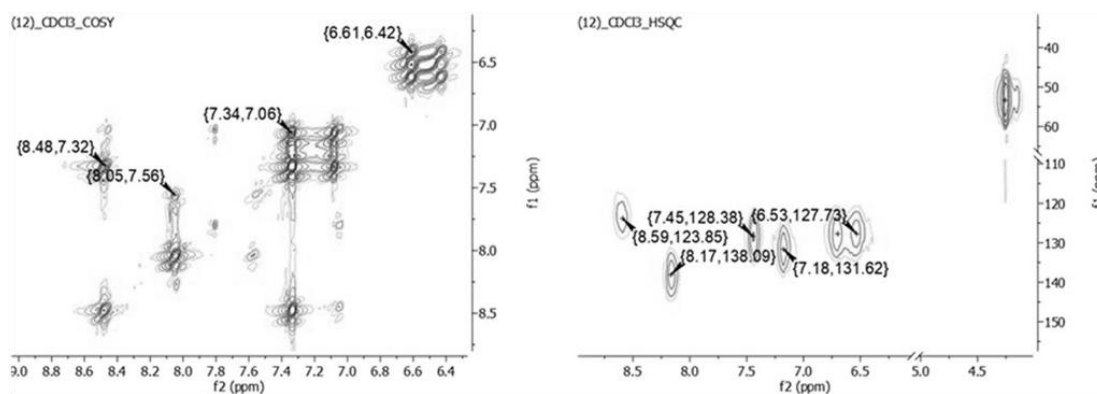


Σχήμα 76: Φάσμα ¹H–NMR του (**12**) σε CDCl₃

Στο φάσμα ¹³C–NMR του Σχήματος 77, παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά με τα σύμπλοκα που έχουν μελετηθεί ως τώρα (**9**)–(**11**).

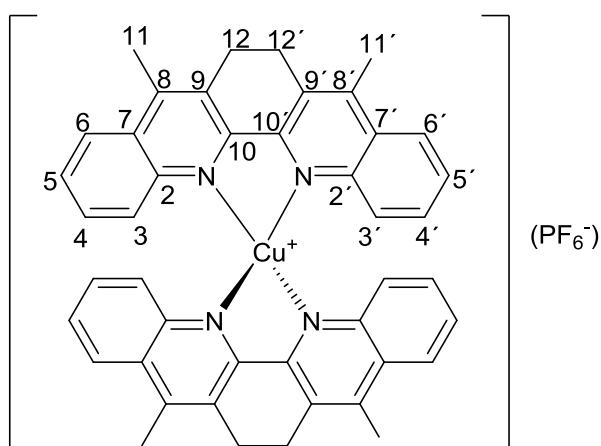


Σχήμα 77: Φάσμα ¹³C–NMR του (**12**) σε CDCl₃



Σχήμα 78: Φάσματα ¹H-¹H COSY, HSQC της ένωσης (12) σε CDCl₃

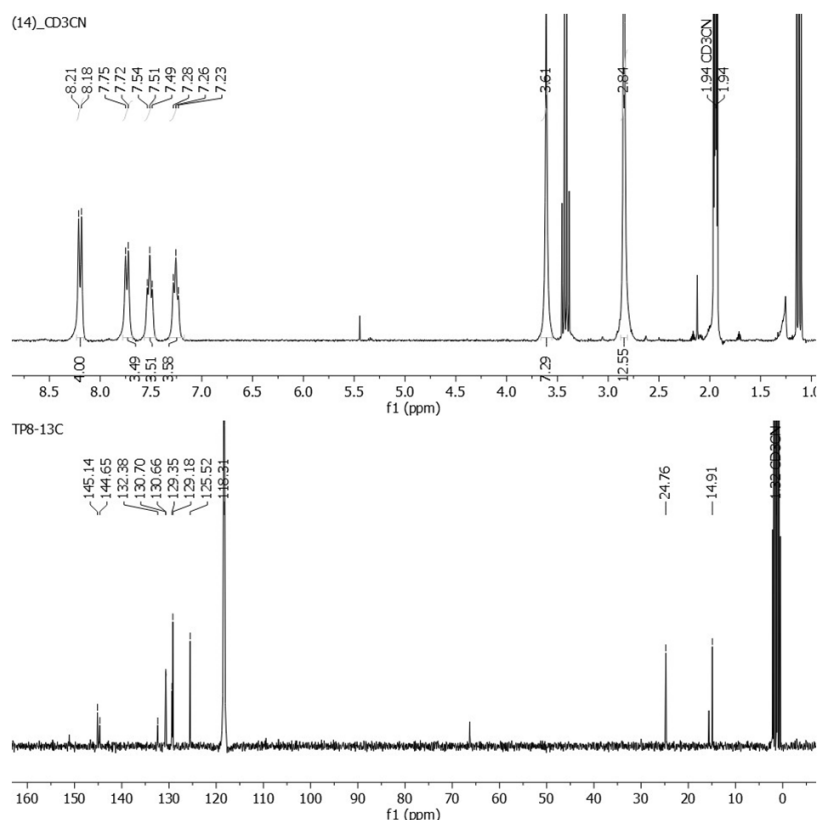
Το φάσμα του (14) έχει ληφθεί σε CD₃CN και είναι σχετικά απλό στην ερμηνεία του εξαιτίας της συμμετρίας του υποκαταστάτη. Στο Σχήμα 79 απεικονίζει το σύμπλοκο (14) με την αρίθμηση που χρησιμοποιήθηκε στην αποτίμηση των φασμάτων NMR.



Σχήμα 79: Αρίθμηση ατόμων άνθρακα και υδρογόνου για την ένωση (14)

Στην αρωματική περιοχή του φάσματος (σχ. 80) εμφανίζονται οι τέσσερις κορυφές των αρωματικών πρωτονίων (H3/H3', H4/H4', H5/H5', H6/H6'). Σε δ= 3.61 και σε δ= 2.84 συντονίζονται ως απλές κορυφές τα άτομα υδρογόνου της ομάδας -CH₂CH₂- (H12/H12') καθώς και τα αντίστοιχα μεθύλια (H11/H11').

Στο φάσμα ¹³C, οι χαρακτηριστικές κορυφές στην αρωματική περιοχή από 125.52 – 145.14 ppm αντιστοιχούν στους αρωματικούς άνθρακες C2/C2' – C10/C10', ενώ στην αλειφατική περιοχή του φάσματος εντοπίζονται τα σήματα που αποδίδονται στους άνθρακες των μεθυλενίων (C12/C12') και των μεθυλίων (C11/C11') σε δ= 24.76 ppm και δ= 14.91, αντίστοιχα.



Σχήμα 80: Φάσματα ^1H και ^{13}C -NMR του συμπλόκου (14) σε CD_3CN

6.2.3 Φάσματα απορρόφησης ορατού–υπεριώδους

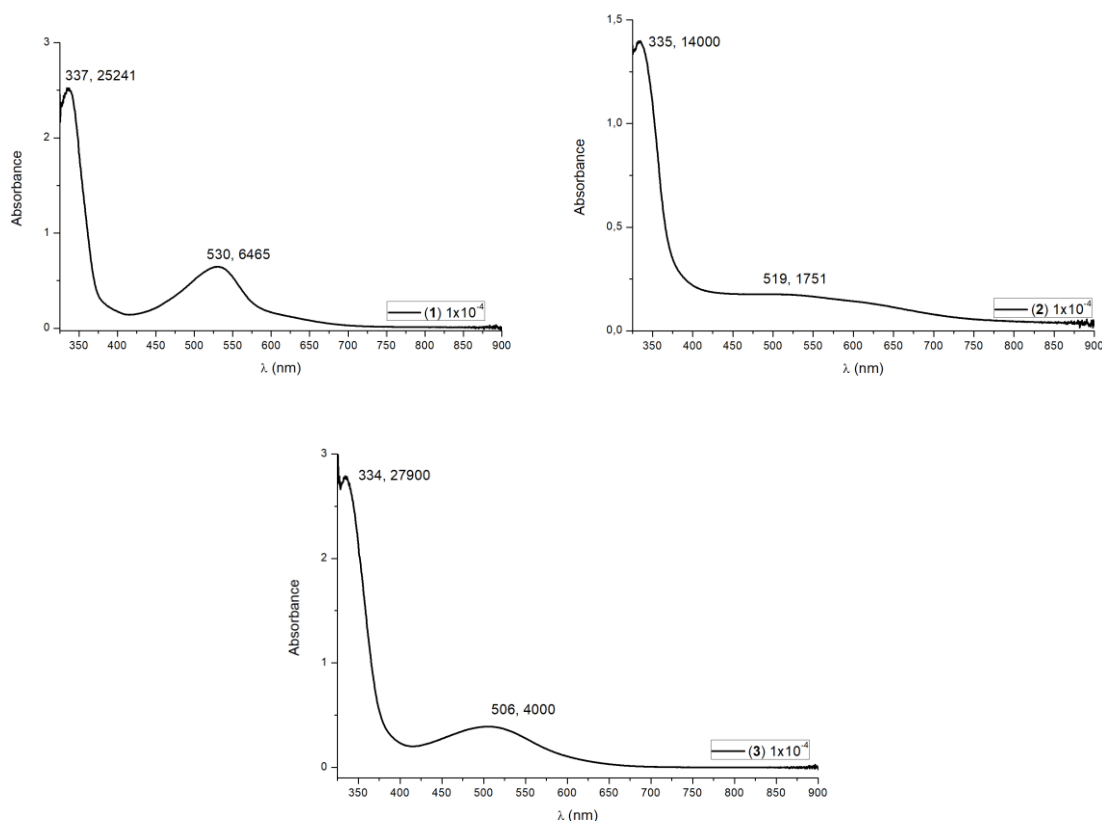
Τα φάσματα απορρόφησης ορατού–υπεριώδους (UV/Vis) όλων των ενώσεων λήφθηκαν σε κοινούς διαλύτες (μη ξηρούς και απαερωμένους), αμέσως μετά της διάλυση των στερεών. Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν είχαν συγκέντρωση 1×10^{-4} M καθώς έχει βρεθεί ότι σε αυτή τη συγκέντρωση η απορρόφηση της MLCT κορυφής είναι μικρότερη του $1^{85, 118}$. Οι ενώσεις (1)–(8) και η (9)^a διαλύθηκαν σε ακετόνη, ενώ για τις ενώσεις (10)–(12) χρησιμοποιήθηκε χλωροφόρμιο. Η χρήση της ακετόνης έχει διπλό ρόλο. Αρχικά, είναι ο μοναδικός διαλύτης που διαλύει τα σύμπλοκα (1)–(8) και τα διατηρεί σταθερά (πλην του (2)). Ο δεύτερος λόγος είναι ότι έχει αποδειχτεί πως αποτελεί την καλύτερη επιλογή καθώς η ένωση $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ παρουσίασε την υψηλότερη γραμμομοριακή απορροφητικότητα «ε» σε

^aΤο φάσμα της ένωσης (9) μετρήθηκε σε ακετόνη για να μπορεί να συγκριθεί με τα φάσματα των ενώσεων (1), $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2]\text{PF}_6$ και $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ τα οποία αποτελούν μέρος της δημοσίευσης που είναι αυτή τη στιγμή στο στάδιο της υποβολής.

ακετόνη συγκριτικά με τα MeOH, MeCN και CHCl₃^{85, 118}. Για τους ίδιους λόγους και το σύμπλοκο (14) μετρήθηκε σε ακετόνη.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι το φάσμα του (6) δεν ήταν δυνατόν να ληφθεί. Η κορυφή της MLCT μετάπτωσης βρίσκεται είναι σε χαμηλά μήκη κύματος με αποτέλεσμα να επικαλύπτεται από την απορρόφηση της ακετόνης. Υπενθυμίζεται ότι το (6) διαλύεται μόνο σε ακετόνη.

Αναλύοντας τα φάσματα UV/Vis των (1)–(8) σε ακετόνη είναι φανερή η ομοιότητά τους. Όλα τα ομοληπτικά σύμπλοκα εμφανίζουν μια κορυφή που οφείλεται σε μετάπτωση π–π* σε μήκος κύματος 330–345 nm και μια MLCT πάνω από τα 500 nm. Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητές τους ε βρίσκονται στην περιοχή 1600–6500 M⁻¹cm⁻¹.



Σχήμα 81: Φάσματα απορρόφησης UV/Vis για τα σύμπλοκα (1), (2) και (3) σε ακετόνη

Πιο αναλυτικά φαίνεται ότι το σύμπλοκο (1) (Σχ. 81) απορροφά στα 530 nm με $\epsilon = 6465 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, τιμή υψηλότερη από τα υπόλοιπα μεθυλο–υποκατεστημένα σύμπλοκα. Επίσης, παρατηρείται ότι με την αλλαγή της θέσης τη μεθυλομάδας από τον δακτύλιο της πυριδίνης στον δακτύλιο της κινολίνης, υπάρχει μεταβολή του μεγίστου του μήκους κύματος της απορρόφησης στα

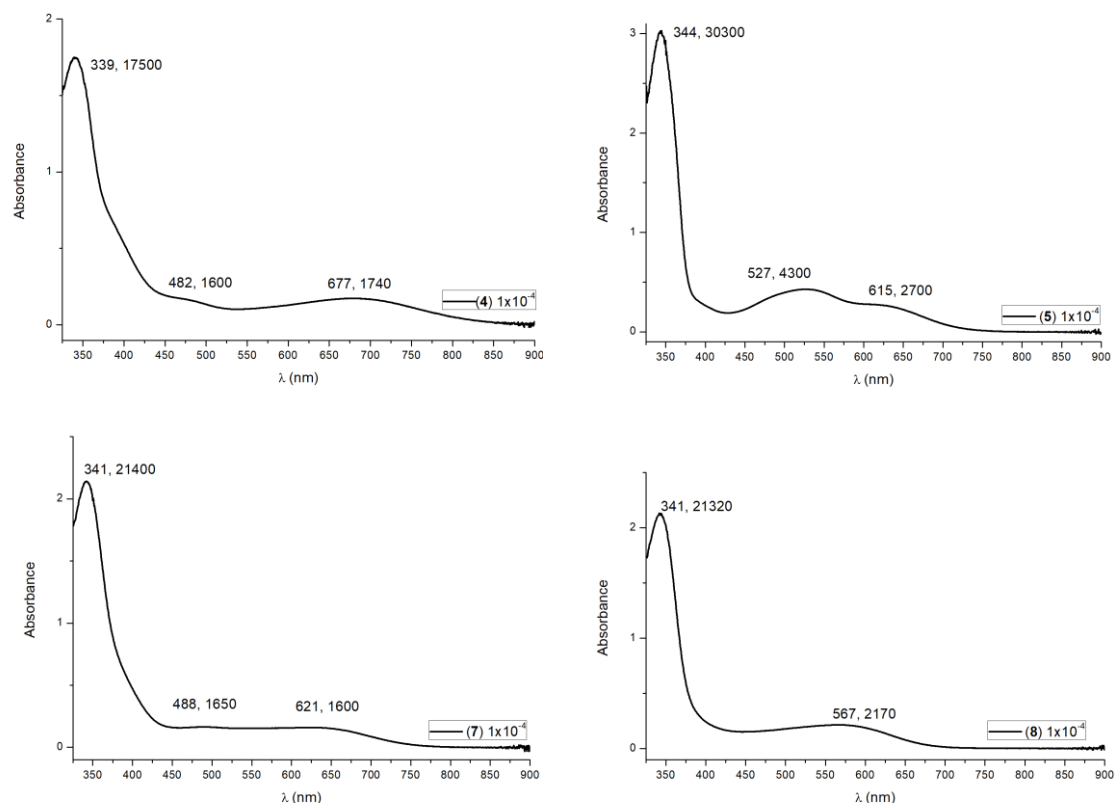
519 nm και ισχυρή μείωση της απορρόφησης ($\epsilon = 1751 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), ενώ στην περίπτωση όπου ο υποκαταστάτης φέρει και τις δύο μεθυλομάδες (Me(9) και Me(6')), επέρχεται ακόμη μεγαλύτερη υποχρωμική μεταβολή του μήκους κύματος απορρόφησης ($\lambda = 506 \text{ nm}$) και μια σχετική αύξηση του εύρους απορρόφησης (~200 nm για την (3) ως προς 175 nm για την (1)). Τέλος, στο (3) η απορρόφηση αυξάνει ($\epsilon = 4000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) συγκριτικά με την (2), αλλά παραμένει μικρότερη από του (1).

Τα φάσματα των ενώσεων (4)–(8) στις οποίες ο υποκαταστάτης φέρει μια ομάδα φαινυλίου φαίνονται στο Σχήμα 82. Το σύμπλοκο (4) όταν διαλυθεί σε ακετόνη έχει ένα έντονο πράσινο χρώμα, $\lambda_1 = 677 \text{ nm}$. Επίσης, σε $\lambda_2 = 482 \text{ nm}$ υπάρχει άλλη μια MLCT με τον συντελεστή γραμμομοριακής απορροφητικότητας και των δύο να είναι της τάξης του $1700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Αυτές οι παρατηρήσεις έρχονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία^{5, 11, 97, 140–141} όπου αναφέρεται ότι με την προσθήκη φαινυλικών δακτυλίων ως παρεμποδίσσεις παρατηρούνται δύο κορυφές MLCT στο ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου, ενώ επέρχεται και βαθυχρωμική μεταβολή της απορρόφησης.

Στην περίπτωση του (5), στο οποίο η αρωματική ομάδα βρίσκεται στη θέση 6', εμφανίζονται ξανά δύο MLCT κορυφές ($\lambda_1 = 527 \text{ nm}$ και $\lambda_2 = 615 \text{ nm}$) με γραμμομοριακές απορροφητικότητες ($\epsilon_1 = 4300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ και $\epsilon_2 = 2700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) που αγγίζουν εκείνη του (1) που είναι η βέλτιστη έως τώρα. Και η ένωση (5) παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά που αναλύθηκαν για το φάσμα του (4) σύμφωνα και με τις βιβλιογραφικές αναφορές^{4, 9, 96, 99}. Αν και η ένωση (5) παρουσιάζει μικρότερες τιμές γραμμομοριακής απορροφητικότητας σε σχέση με την (1), η απορρόφησή της έχει μεγαλύτερο εύρος. Οι MLCT απορροφήσεις της (5) από τα 400 nm περίπου, εκτείνονται ως τα 750 nm (εύρος 350 nm). Αντίθετα, η (1) έχει εύρος περίπου 275 nm (450–675 nm), σαφώς μικρότερο από του (5). Αυτό είναι πολλά υποσχόμενο για τη διαδικασία της φωτοευαισθητοποίησης.

Το διάλυμα του συμπλόκου (7) έχει ένα χαρακτηριστικό μαύρο–πράσινο χρώμα και (Σχ. 82), παρουσιάζει δύο κορυφές MLCT στην περιοχή του ορατού ($\lambda_1 = 488 \text{ nm}$ και $\lambda_2 = 621 \text{ nm}$)^{4, 9, 96, 99}, με μικρές σχετικά τιμές γραμμομοριακής απορροφητικότητας (της τάξεως του $1600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Το

ενδιαφέρον στην ένωση αυτή βρίσκεται στην ιδιαίτερα ευρεία απορρόφηση η οποία εκτείνεται από τα 300 nm (π–π* μετάπτωση) έως τα 750 nm όπου και τελειώνει η MLCT απορρόφηση.



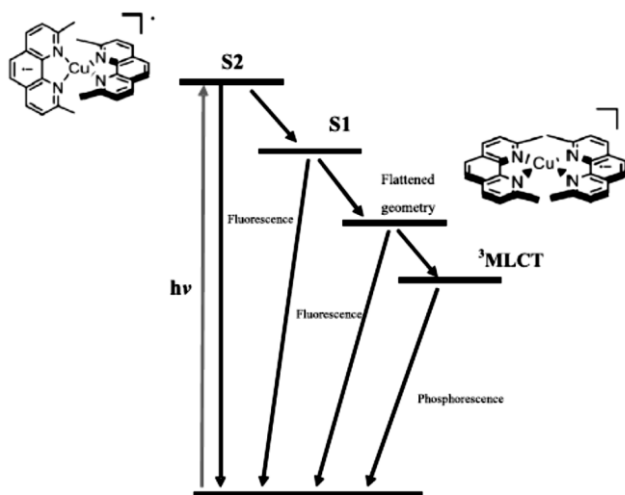
Σχήμα 82: Φάσματα απορρόφησης των ομοληπτικών ενώσεων (4), (5), (7) και (8) σε διαλύτη ακετόνη

Το γεγονός αυτό καθιστά την ένωση (7) μια παγχρωματική χρωστική του Cu(I) (αντίστοιχη της «black dye»), με μικρότερη απορρόφηση. Στην έως τώρα βιβλιογραφία των χρωστικών του Cu(I), δεν έχει αναφερθεί παρόμοια ένωση με παγχρωματικές ιδιότητες.

Τέλος, το ομοληπτικό σύμπλοκο (8) είναι μωβ σε διάλυμα και εμφανίζει χαρακτηριστικά μεταξύ των (2) και (5) (βλ. Σχ. 81 για την ένωση (2) και 82 για τις (5) και (8)). Πιο συγκεκριμένα, έχει μήκος απορρόφησης που συμφωνεί με την (5), αλλά ο συντελεστής γραμμομοριακής απορροφητικότητας είναι εξαιρετικά χαμηλός όπως και στην περίπτωση του (2). Επίσης, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα φαινυλο–υποκατεστημένα σύμπλοκα, το (8) δεν παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές MLCT κορυφές.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές^{5, 142} βασισμένες σε ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με φαινανθρολίνες, οι κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων αυτών μπορούν να παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για το βαθμό παραμόρφωσης από την τετραεδρική γεωμετρία^{5, 142}. Συνήθως εμφανίζονται τρεις κορυφές οι οποίες έχουν ονομαστεί ως band I, band II και band III και εμφανίζονται με σειρά από τα μεγάλα μήκη κύματος προς τα μικρά αντίστοιχα.

Με βάση την πρόσφατη βιβλιογραφία^{12, 91}, η υψηλότερης ενέργειας MLCT μετάπτωση (band II) οφείλεται σε διέγερση από τη θεμελιώδη (S_0) στην διεγερμένη S_2 (επίπεδο Frank–Condon), ενώ η ευρεία κορυφή (band I) αποδίδεται στη MLCT μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_1$ (βλ. Εικόνα 4). Με την αλλαγή των παρεμποδιστικών ομάδων στις θέσεις δίπλα από τα άτομα δότες των υποκαταστατών δεν επηρεάζονται οι ηλεκτρονικές ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης. Αντίθετα, οι γεωμετρικές αλλαγές (μετατροπή της γεωμετρίας από D_{2d} ή ψεύδο- D_{2d} σε D_2) έχουν σημαντική επίδραση στις ηλεκτρονικές και δομικές ιδιότητες της διεγερμένης κατάστασης⁹¹.



Εικόνα 4: Διεγερμένες καταστάσεις σε ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I) με φαινανθρολίνες

Πιο συγκεκριμένα, οι γεωμετρικές αλλαγές μετατοπίζουν την ενέργεια της $S_0 \rightarrow S_2$ και μεταβάλλουν την ένταση της μετάπτωσης $S_0 \rightarrow S_1$. Η μεταβολή της ενέργειας της πρώτης μετάπτωσης αποδίδεται στην αλλαγή του μήκους δεσμού Cu–N. Η μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_1$ παρουσιάζει μικρές τιμές «ε» σε ενώσεις με D_{2d} συμμετρία, ενώ η πιθανότητά της αυξάνει όσο το σύμπλοκο λαμβάνει

παραμορφωμένες γεωμετρίες. Για αυτόν τον λόγο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως μέτρο του βαθμού «επιπεδοποίησης» του συμπλόκου⁹¹.

Ως εκ τούτου, στα σύμπλοκα (1)–(8), η κύρια MLCT κορυφή ($\lambda = 480\text{--}530\text{ nm}$) μπορεί να αποδοθεί στην band II ($S_0 \rightarrow S_2$), μαζί με την band III και συνήθως αλληλεπικαλύπτονται. Η χαμηλότερης ενέργειας απορρόφηση ($\lambda > 600\text{ nm}$) πιθανά οφείλεται στην band I ($S_0 \rightarrow S_1$).

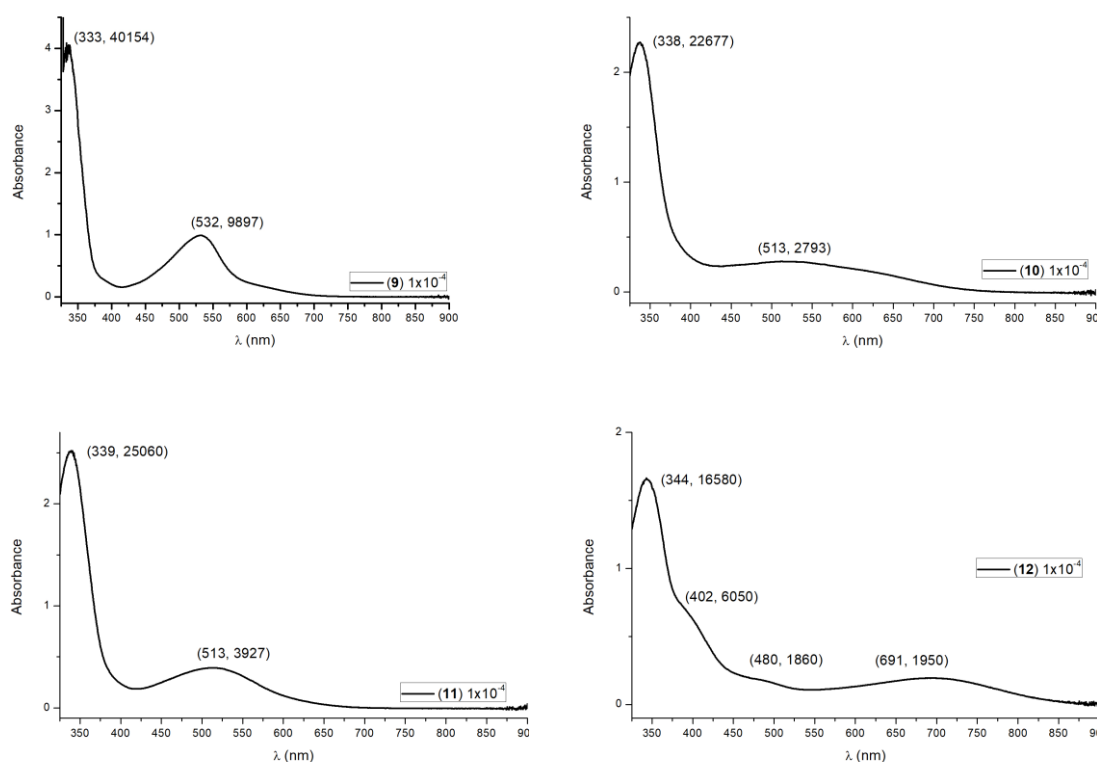
Επομένως, η ευρεία απορρόφηση που παρατηρείται στο σύμπλοκο (1) σε $\lambda = \sim 635\text{ nm}$, μπορεί να αποδοθεί στην $S_0 \rightarrow S_1$, ενώ η σχετικά μικρή της ένταση δικαιολογεί μικρή παραμόρφωση από την τετραεδρική γεωμετρία. Αντίθετα, στην περίπτωση του (4) και του (7), όπου η μεγαλύτερη κορυφή είναι αυτή σε $\lambda > 600\text{ nm}$, δηλαδή η μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_1$, υποδηλώνεται μεγάλη παραμόρφωση από την τετραεδρική γεωμετρία, πιθανόν λαμβάνοντας σχεδόν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί λόγω της ενδομοριακής αλληλεπίδρασης των αρωματικών δακτυλίων των υποκαταστατών με τις φαινυλικές ομάδες με αποτέλεσμα την επιπεδοποίηση (flattening) του μορίου, κάτι που ευνοείται και από τη σχετική θέση των φαινυλικών δακτυλίων (θέση 9)^{11, 141}.

Μια ενδιάμεση κατάσταση επικρατεί στο (5) στο φάσμα του οποίου κυριαρχεί η MLCT που οφείλεται στις band II, III αλλά και η band I είναι σχετικά έντονη. Στην περίπτωση αυτή, υπάρχει μια σχετικά εντονότερη παραμόρφωση από την τετραεδρική γεωμετρία. Οι φαινυλικοί δακτύλιοι αλληλεπιδρούν με τους δακτυλίους των υποκαταστατών, με αποτέλεσμα να επιφέρουν αυτήν την επιπρόσθετη παραμόρφωση^{5, 11, 140, 142–143}. Παρολ' αυτά, στο (5) φαίνεται ότι δεν υπάρχει επιπεδοποίηση, καθώς δεν το επιτρέπει η σχετική θέση των δακτυλίων. Τα παραπάνω δεδομένα συμφωνούν και με τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης (βλ. υποκεφ. 6.2.5.).

Τα φάσματα των αντίστοιχων συμπλόκων με τους εστεροποιημένους υποκαταστάτες (9)–(12) παρουσιάζουν ομοιότητες με τα (1)–(4) κατ' αντιστοιχία. Αναλυτικότερα, οι MLCT κορυφές εμφανίζουν το μέγιστο μήκος κύματος περίπου σε ίδια μήκη κύματος, ενώ παρατηρείται μια μικρή αύξηση

στην απορρόφηση. Τα ηλεκτρονικά φάσματα των εν λόγω ενώσεων απεικονίζονται στο Σχ. 83.

Και στην περίπτωση των **(9)**–**(12)** μπορεί να χρησιμοποιηθούν οι βιβλιογραφικές αναφορές για τις MLCT μεταπτώσεις. Στο **(9)** παρατηρείται η $S_0 \rightarrow S_1$ ($\lambda \sim 625$ nm) με πολύ μικρή ένταση, στο **(10)** η band I εμφανίζεται ως συνέχεια της band II υποδηλώνοντας μία εντονότερη απόκλιση από την τετραεδρική γεωμετρία. Η ένωση **(11)** δείχνει να μην παρουσιάζει ιδιαίτερη παραμόρφωση καθώς δεν παρατηρείται κορυφή που να αντιστοιχεί στη μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_1$ ($\lambda > 600$ nm). Αντίθετα, το **(12)** έχει ακριβώς την ίδια συμπεριφορά με το αντίστοιχο **(4)**. Δηλαδή, η κύρια MLCT απορρόφηση αποδίδεται στη μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_1$, με $\lambda = 691$ nm υποδεικνύοντας την μεγάλη παραμόρφωση που προσδίδουν οι φαινυλικοί δακτύλιοι της κινολίνης (Ph(9)).



Σχήμα 83: Φάσματα απορρόφησης των των ενώσεων (9)–(12) σε CHCl₃

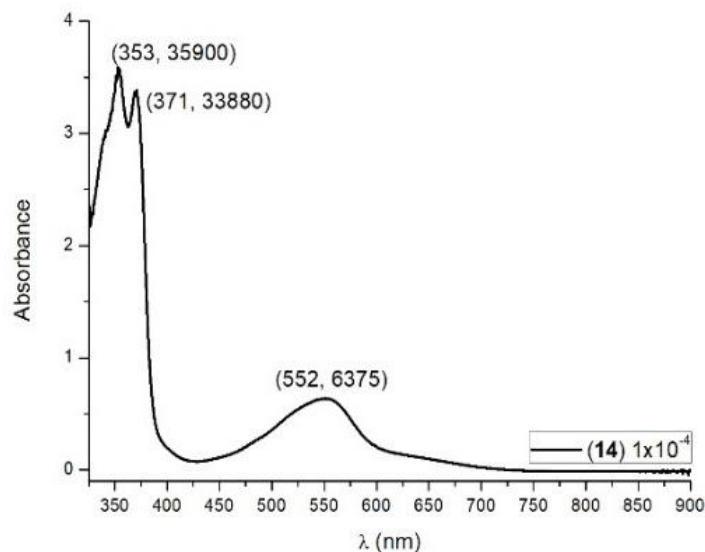
Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται συνοπτικά τα δεδομένα των φασμάτων απορρόφησης για τις ενώσεις **(1)**–**(12)**. Από αυτά μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι στις περιπτώσεις όπου ο υποκαταστάτης φέρει ομάδα παρεμπόδισης στη θέση 6' (π.χ. **(1)** και **(5)**) παρατηρείται μία σχετική αύξηση

του μήκους κύματος της απορρόφησης και μεγάλες τιμές «ε». Αντίθετα, στις περιπτώσεις όπου η ομάδα παρεμπόδισης βρίσκεται στη θέση 9 (π.χ. (2), (4) κτλ), παρατηρούνται απορροφήσεις με αισθητά μικρότερες τιμές γραμμομοριακής απορροφητικότητας. Επίσης, στην περίπτωση των (4) και (7) (ομάδα Ph στη θέση 9) η απορρόφηση έχει μετατοπιστεί σε ακόμη μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με την ένωση (5) (ομάδα Ph(6')).

Πίνακας 7: Δεδομένα των φασμάτων απορρόφησης UV/Vis. Για τις ενώσεις (1)–(9) διαλύτης είναι Me₂CO και για τις (10)–(12) διαλύτης είναι CHCl₃

Σύμπλοκο	λ_1 (nm)	ϵ_1 (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_2 (nm)	ϵ_2 (M ⁻¹ cm ⁻¹)
(1)	530	6465	—	—
(2)	519	1751	—	—
(3)	506	4000	—	—
(4)	482	1600	677	1740
(5)	527	4300	615	2700
(7)	488	1650	621	1600
(8)	567	2170	—	—
(9)	532	9897	—	—
(10)	513	2793	—	—
(11)	513	3927	—	—
(12)	480	1860	691	1950

Τέλος, το ηλεκτρονικό φάσμα του (14) παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τα προηγούμενα. Στην περιοχή του υπεριώδους ($\lambda_1 = 353$ και $\lambda_2 = 371$ nm) υπάρχουν δύο απορροφήσεις που οφείλονται σε μεταπτώσεις π-π*, ενώ η κύρια MLCT μετάπτωση βρίσκεται στα 552 nm. Και σε αυτό το σύμπλοκο παρατηρείται η MLCT μετάπτωση που αποδίδεται στην S₀→S₁ με $\lambda > 600$ nm.



Σχήμα 84: Φάσμα απορρόφησης του (14) σε ακετόνη

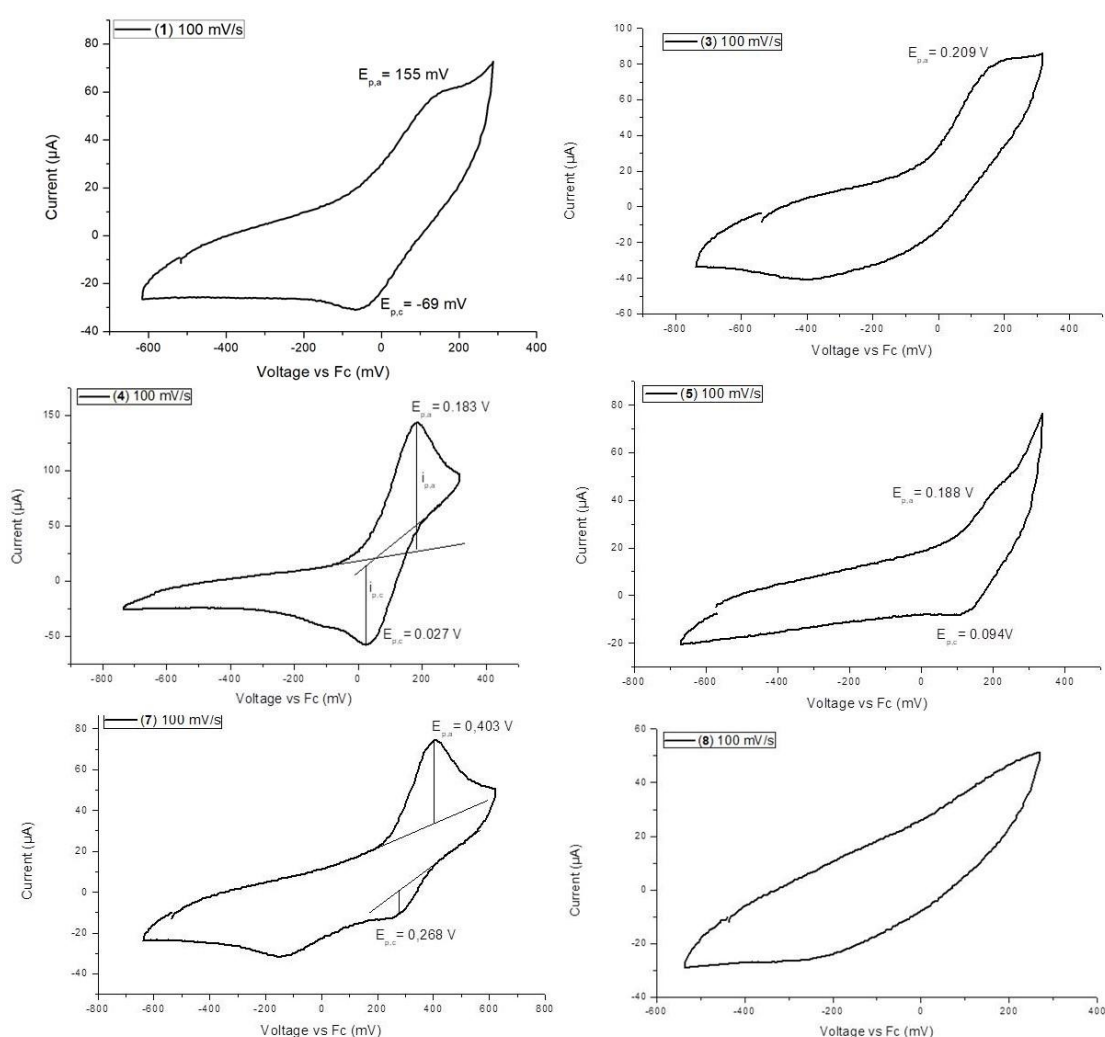
6.2.4 Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας

Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας των ενώσεων (3), (4), (5), (7), (8) πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα ακετόνης. Η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν 3 mM και ως φέρων ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε TBAPF₆ (εξαφθοροφωσφωρικό τετραβουτυλαμμώνιο – tetrabutylammonium hexafluorophosphate) σε συγκέντρωση 0.1 M. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδιο εργασίας δίσκου υαλώδους άνθρακα, αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο σύρμα Pt, και ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl. Ως δυναμικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό του φερροκένιου (Fc). Μέτρηση της ακετόνης μόνο με φέροντα ηλεκτρολύτη έδειξε ότι το βέλτιστο εύρος τάσης ήταν -1/ +1 V. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ταχύτητα σάρωσης (scan rate) 100 mV/s και τα γραφήματα όλων των ενώσεων παρατίθενται στο Σχήμα 85. Στο Παράρτημα I (Σχ. 139) βρίσκονται τα γραφήματα του κάθε συμπλόκου με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης, από τα οποία φαίνεται ότι οι ενώσεις δεν παρουσιάζουν αντιστρεπτότητα.

Για το σύμπλοκο (1) παρατηρείται μια μη αντιστρεπτή ηλεκτροχημική συμπεριφορά καθώς υπάρχει ένα κύμα οξειδωσης ($E_{p,a} = 155$ mV) και ένα αναγωγής ($E_{p,c} = -69$ mV) με $\Delta E = 224$ mV και $E_{1/2} = 43$ mV. Η μεγάλη διαφορά στα δυναμικά υποδηλώνει αρκετά αργή μεταφορά ηλεκτρονίων. Επίσης δεν παρουσιάζεται και χημική αντιστρεπτότητα.

Το σύμπλοκο (3) παρουσίασε ένα μη αντιστρεπτό σύστημα, καθώς εμφανίζει ένα κύμα οξειδωσης στα $E_{p,a} = 209 \text{ mV}$, ενώ απουσιάζει το αντίστοιχο κύμα αναγωγής.

Το σύμπλοκο (4) εμφάνισε μια καλύτερη εικόνα, αλλά και πάλι το σύστημα δεν είναι αντιστρεπτό. Υπάρχει ένα κύμα οξειδωσης με $E_{p,a} = 183 \text{ mV}$ και ένα κύμα αναγωγής με $E_{p,c} = 27 \text{ mV}$ τα οποία αποδίδονται στις μεταβολές Cu(I)/Cu(II) και Cu(II)/Cu(I) , αντίστοιχα. Οι τιμές των $E_{1/2} = 105 \text{ mV}$, $\Delta E = 156 \text{ mV}$ και $i_{p,a}/i_{p,c} > 1.5$ οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το σύστημα δεν παρουσιάζει κινητική και χημική αντιστρεπτότητα.



Σχήμα 85: Κυκλικά βολταμογραφήματα των ενώσεων (1)–(8) ως προς Fc. $C = 3 \text{ mM}$ σε Me_2CO , 0.1 M TBAPF_6 , ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s , WE= Glassy Carbon ($d = \text{XX}$).

Το σύμπλοκο (5) εμφανίζει ένα κύμα οξειδωσης σε $E_{p,a} = 188 \text{ mV}$ και ένα κύμα αναγωγής με $E_{p,c} = 94 \text{ mV}$ ($E_{1/2} = 141 \text{ mV}$). Και σε αυτή την περίπτωση, ο

λόγος των ρευμάτων και η τιμή της διαφοράς των δυναμικών ($\Delta E = 94 \text{ mV}$), υποδηλώνουν μια μη αντιστρεπτή διαδικασία.

Το βολταμογράφημα της ένωσης (7) παρουσιάζει δυο ξεκάθαρα κύματα, ένα οξειδωσης ($E_{p,a} = 403 \text{ mV}$) και ένα αναγωγής ($E_{p,c} = 268 \text{ mV}$). Προκύπτει λοιπόν ότι, το σύστημα δεν είναι αντιστρεπτό, αφού $\Delta E = 135 \text{ mV}$, $E_{1/2} = 336 \text{ mV}$ και $i_{p,a}/i_{p,c} \sim 2.5$. Το (7) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σταθερότητα ως προς την οξείδωση αφού η οξείδωσή του λαμβάνει χώρα σε 200 mV πιο θετικά δυναμικά συγκριτικά με τα (4) και (5). Τέλος, το σύμπλοκο (8) δεν εμφάνισε κάποιο σήμα στις συγκεκριμένες συνθήκες του πειράματος.

Πίνακας 8: Δεδομένα κυκλικής βολταμομετρίας για τα σύμπλοκα (1)–(8) ως προς Fc , σε διαλύτη Me_2CO . $C = 3 \text{ mM}$ σε Me_2CO , 0.1 M TBAPF_6 , ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s .

Σύμπλοκο	$E_{p,a}/ \text{ mV}$	$E_{p,c}/ \text{ mV}$	$E_{1/2}/\text{mV}$ ($\Delta E/\text{mV}$)
(1)	+155	-69	+43 (224)
(3)	+209	-	-
(4)	+183	+27	+105 (156)
(5)	+188	+94	+141 (94)
(7)	+403	+268	+336 (135)
(8)	-	-	-

Συνολικά, από τα δεδομένα του Πίνακα 8, φαίνεται ότι οι ενώσεις (1)–(8) είναι σχετικά σταθερές ως προς την οξείδωση, ενώ έχουν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά με αντίστοιχα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας^{11, 97, 140}.

Η ένωση (1) με την παρεμπόδιση Me_6' , οξειδώνεται σχετικά πιο εύκολα από τις (3), (4) και (7) που έχουν παρεμπόδιση στην ομάδα της κινολίνης. Όσον αφορά στις ομάδες του μεθυλίου (σύμπλοκο (1)) και φαινυλίου (σύμπλοκο (5)) στη θέση 6', διαπιστώθηκε ότι η παρουσία της φαινυλομάδας προσδίδει μεγαλύτερη σταθερότητα ως προς την οξείδωση. Από την άλλη η ένωση (7) που έχει στερική προστασία και στις δύο θέσεις του οργανικού υποκαταστάτη ($Me(6')$ και $Ph(9)$) οξειδώνεται πιο δύσκολα.

6.2.5 Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

Για τις ενώσεις (1), (5), (9) και (12) έχει επιλυθεί η κρυσταλλική δομή μετά από την απομόνωση κατάλληλων μονοκρυστάλλων. Επίσης, παρουσιάζεται και η

κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$ η σύνθεση του οποίου έχει παρουσιαστεί παλαιότερα⁸⁵. Όλες οι προσπάθειες κρυστάλλωσης έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου με κοινούς διαλύτες, σε αερόβιες συνθήκες.

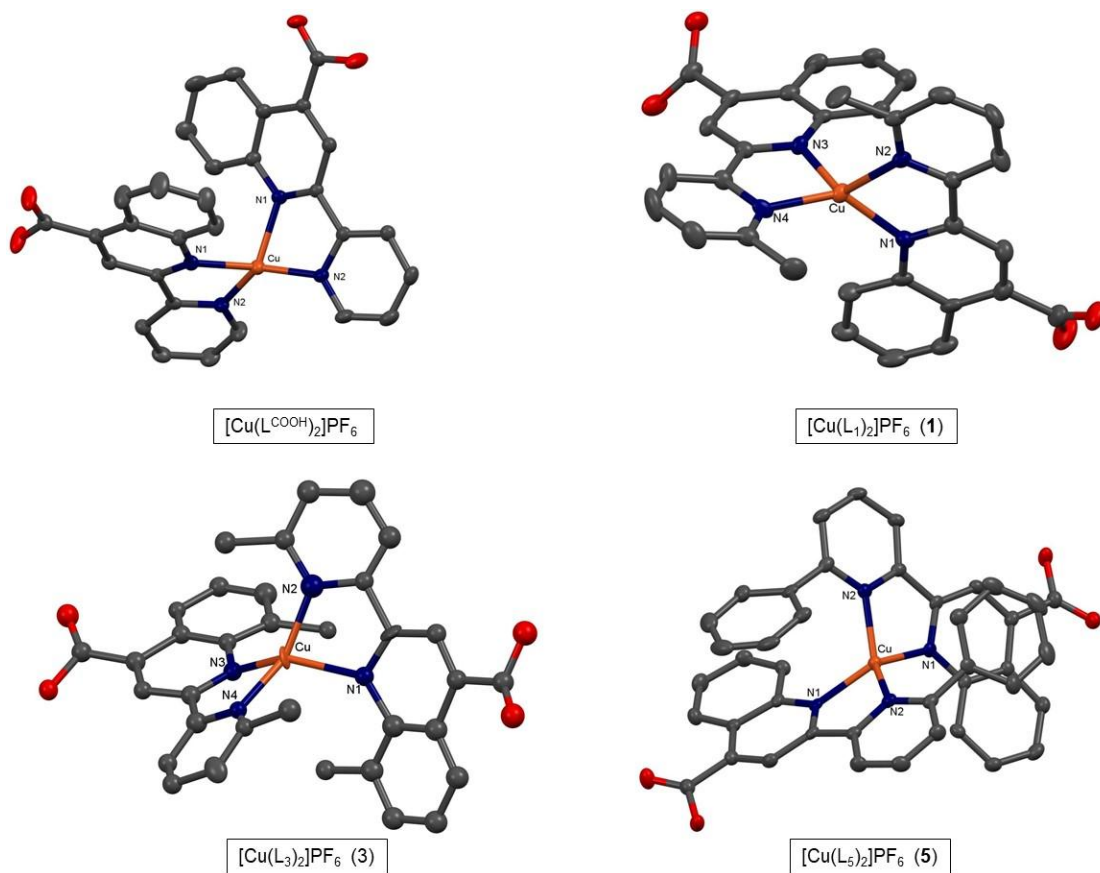
Κατάλληλοι κρύσταλλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ για το $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6) \cdot \text{DMSO}$ παραλήφθηκαν μέσω αέριας διάχυσης n-πεντανίου σε διάλυμα του συμπλόκου σε Me_2CO , ενώ για το (1)· Me_2CO παραλήφθηκαν μέσω της τεχνικής «layering», σε σύστημα διαλυτών $\text{Me}_2\text{CO}/n\text{-Hexane}$. Τα σύμπλοκα (3) και (5) κρυστάλλωσαν μετά από αέρια διάχυση ατμών Et_2O σε διάλυμα των ενώσεων σε Me_2CO , ενώ το (12) μέσω αέριας διάχυσης ατμών Et_2O σε διάλυμα του συμπλόκου σε CHCl_3 . Τέλος, ροζ πλακίδια του (9)· CHCl_3 παραλήφθηκαν από αέρια διάχυση πεντανίου σε διάλυμα της ένωσης σε χλωροφόρμιο. Στα Σχήματα 86 και 87 παρουσιάζονται οι μοριακές δομές των παραπάνω ενώσεων στον κρύσταλλο. Οι συγκρυσταλλωμένοι διαλύτες και τα αντισταθμιστικά ανιόντα παραλείπονται χάριν απλουστεύσεως.

Στον Πίνακα 10 αναφέρονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα των δομών, ενώ στον Πίνακα 9 αναφέρονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες. Πλήρης λίστα για τα μήκη και τις γωνίες δεσμών παρατίθεται στο Παράρτημα II (Πίνακες 24–35). Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις ενώσεις αυτές (μήκη δεσμών, γωνίες κτλ.) έρχονται σε συμφωνία με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα^{11, 84}.

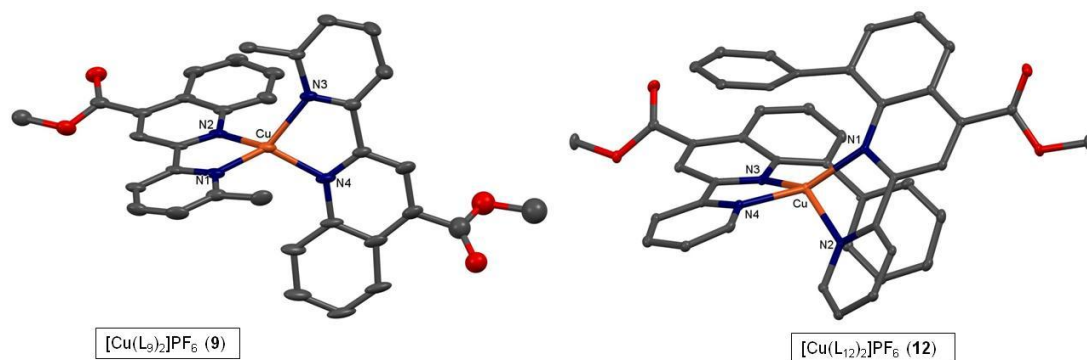
Όλα τα σύμπλοκα παρουσιάζουν σχεδόν τετραεδρική έως πολύ παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία. Για την ποσοτικοποίηση αυτής της παραμόρφωσης χρησιμοποιείται ο όρος τ_4 , ο οποίος εισήχθη από την ομάδα του Houser¹⁴⁴. Οι τιμές του όρου αυτού έχουν εύρος από 1.00 (για ιδανική τετραεδρική γεωμετρία) έως 0.00 (για ιδανική επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία) και μπορούν να υπολογισθούν από τη σχέση $\tau_4 = [360 - (\alpha + \beta)]/141$, όπου α και β είναι οι μεγαλύτερες γωνίες θ ενός τετραϋποκατεστημένου συμπλόκου.

Για τα ομοληπτικά σύμπλοκα που μελετώνται, οι τιμές του όρου τ_4 έχουν τιμές 0.63–0.73 υποδηλώνοντας μία σημαντική παραμόρφωση από την ιδανική τετραεδρική. Οι υπολογισμένοι όροι τ_4 για κάθε σύμπλοκο παρουσιάζονται στον Πίνακα 7. Οι τιμές αυτές έρχονται σε συμφωνία με αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές στις οποίες έχει προταθεί η τριγωνική πυραμιδική

γεωμετρία για τις ενώσεις $[\text{Cu}(\text{bpy}(\text{Mes})_2)(\text{phen})](\text{BF}_4)$ και $[\text{Cu}(\text{bpy}(\text{Mes})_2)(\text{dmp})](\text{BF}_4)$ ($\text{bpy}(\text{Mes}) = 6,6'$ -διμεσιτυλ-2,2'-διπυριδίνη; $\text{dmp} = 2,9$ -διμεθυλ-1,10-φαινανθρολίνη)¹⁴⁵. Επίσης, οι ενώσεις αυτές είναι λιγότερο παραμορφωμένες από το αντίστοιχο $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ ¹¹⁸, το οποίο αντιστοιχεί σε μια δομή «see-saw»^{144, 146}.



Σχήμα 86: Μοριακές δομές των κατιόντων $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2]^+$, (1), (3), (5). Τα αντισταθμιστικά ανιόντα (PF_6^-) και οι συγκρυσταλλωμένοι διαλύτες παραλείπονται χάριν ευκολίας

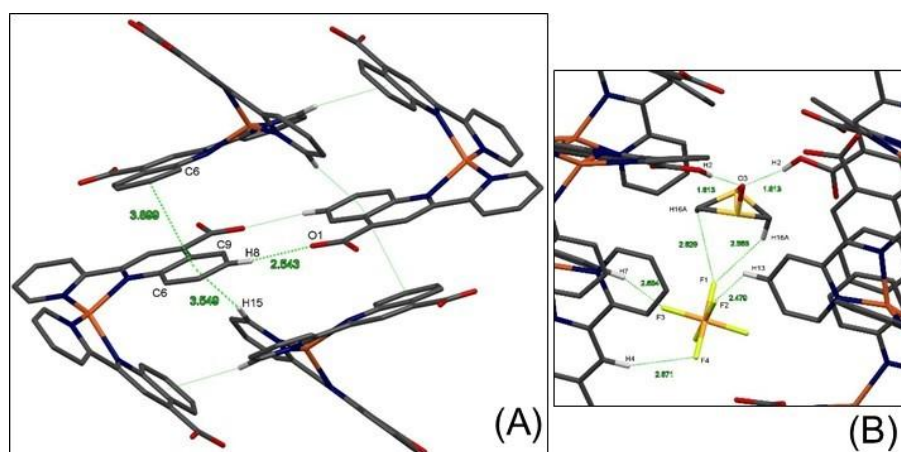


Σχήμα 87: Μοριακή δομή για τα ομοληπτικά σύμπλοκα (9) και (12). Τα αντισταθμιστικά ανιόντα (PF_6^-) και οι συγκρυσταλλωμένοι διαλύτες παραλείπονται χάριν ευκολίας

Το σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)\cdot\text{DMSO}$ κρυσταλλώνει στο ορθορομβικό σύστημα κρυστάλλωσης με ομάδα χώρου το C_{2v} . Η παραμόρφωσή του από την τετραεδρική γεωμετρία επιβεβαιώνεται από την διέδρη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των επιπέδων των πενταμελών χηλικών δακτυλίων (Cu1-N1-C5-C11-N2 και Cu1-N1-C5-C11-N2) η τιμή της οποίας είναι 55.34° . Η γωνία απέχει πολύ από την ιδανική των 90° .

Στη δομή φαίνεται (Σχ. 88A) ότι οι ομάδες της πυριδίνης συγκλίνουν μεταξύ τους, ενώ οι μονάδες της κινολίνης αποκλίνουν δημιουργώντας μια κοιλότητα σε μορφή «δαγκάνας» (clamp-like cavity). Επίσης, η μονάδα της πυριδίνης του L^{COOH} δεν βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με την ομάδα της κινολίνης. Η διέδρη γωνία μεταξύ των επιπέδων της πυριδίνης και της κινολίνης είναι 13.35° .

Στη μοναδιαία κυψελίδα, παρατηρούνται δύο ειδών αλυσίδες με διαφορετικό προσανατολισμό που τοποθετούνται εναλλάξ στο χώρο. Στη μια περίπτωση η κοιλότητα των κινολινών βρίσκεται προς τα πάνω, ενώ στη δεύτερη προς τα κάτω (ως προς τον άξονα c). Μεταξύ των αλυσίδων παρεμβάλλονται τα αντισταθμιστικά ανιόντα (PF_6) και τα μόρια συγκρυσταλλωμένου διαλύτη (DMSO). Σε κάθε αλυσίδα, οι ομάδες πυριδίνης φαίνεται να εισέρχονται μέσα στην κοιλότητα των κινολινών του προηγούμενου μορίου, δημιουργώντας αλληλεπιδράσεις τύπου π-π, δομής «Τ» (T-shaped π-π stacking)¹²⁹.



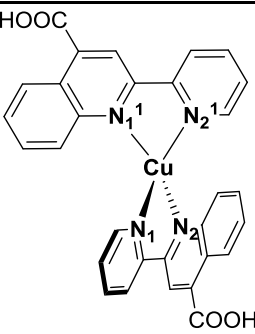
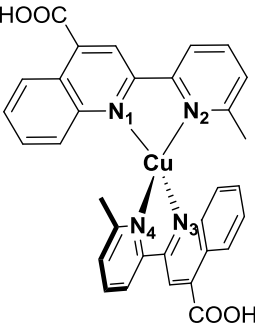
Σχήμα 88: Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην κυψελίδα του $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)\cdot\text{DMSO}$

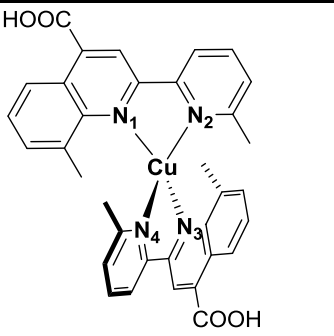
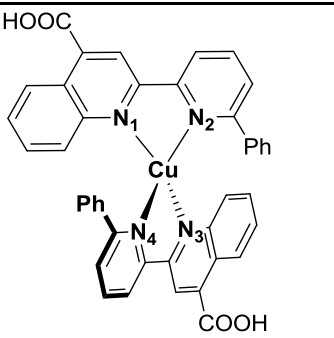
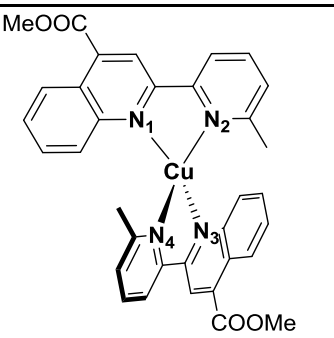
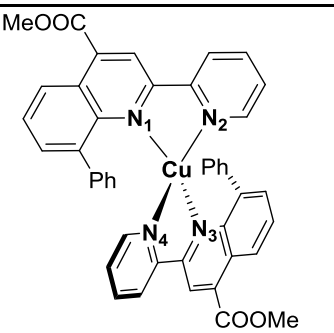
Οι αλληλεπιδράσεις αυτές εμφανίζονται μεταξύ του H15 της πυριδίνης και του κεντροειδούς του βενζο-δακτυλίου της κινολίνης, $[(\text{C15-H15})\cdots(\text{C6-C9})=3.549 \text{ \AA}]$. Επίσης, υπάρχουν και αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων που

προέρχονται από διαφορετικές αλυσίδες. Μεταξύ των αλυσίδων που εκτείνονται ως προς τον άξονα *a* δημιουργούνται ασθενείς αλληλεπιδράσεις τύπου π-π μεταξύ των βενζολικού δακτυλίων των κινολινών αντίθετα τοποθετημένων μορίων: [(C6–C9)⋯(C6–C9)= 3.899 Å]. Επίσης, στη σταθεροποίηση βοηθά και η παρουσία μη κλασικού δεσμού υδρογόνου μεταξύ του αρωματικού υδρογόνου H8 και του καρβονυλίου απέναντι συμπλόκου, [(C8–H8)⋯(O1)= 2.543 Å].

Επιπρόσθετη σταθεροποίηση της μοναδιαίας κυψελίδας παρέχεται από τη δημιουργία κλασικών και μη κλασικών δεσμών υδρογόνου του συγκρυσταλλωμένου διαλύτη (DMSO) και των αντισταθμιστικών ανιόντων (Σχ. 88B)^{130, 147}. Οι κλασικοί δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται μεταξύ του ατόμου οξυγόνου του DMSO και του όξινου πρωτονίου του καρβοξυλικού οξέος, [(O3)⋯(H2–O2)= 1.813 Å]. Από την άλλη, το αντισταθμιστικό ανιόν αλληλεπιδρά μέσω των ηλεκτραρνητικών ατόμων φθορίου με τα άτομα υδρογόνου του DMSO [(C16–H16A)⋯(F1–P)= 2.829 Å και 2.565 Å] και με τα αρωματικά άτομα υδρογόνου κοντινών συμπλόκων. Τα μήκη δεσμών των τελευταίων έχουν εύρος τιμών 2.480 – 2.690 Å.

Πίνακας 9: Επιλεγμένες γωνίες/ μήκη δεσμών για τις ενώσεις [Cu(L^{COOH})₂], (1), (3), (5), (9) και (14)

<p>[Cu(L^{COOH})₂](PF₆)</p>		<p>Cu–N1: 2.058(3) Cu–N1': 2.058(3) Cu–N2: 1.988(3) Cu–N2': 1.988(3)</p>	<p>N1¹–Cu–N1: 102.58(15) N2¹–Cu–N1¹: 81.21(11) N2–Cu–N1¹: 130.89(11) N2¹–Cu–N1: 130.89(11) N2–Cu–N1: 81.21(11) N2¹–Cu–N2: 132.70(16)</p>	<p>τ₄ = 0.68</p>
<p>(1)</p>		<p>Cu1–N1: 2.011(6) Cu1–N2: 2.034(5) Cu1–N3: 2.027(5) Cu1–N4: 2.004(5)</p>	<p>N1–Cu1–N2: 81.6(8) N1–Cu1–N3: 1331.5(6) N3–Cu1–N2: 116.9(7) N4–Cu1–N1: 111.4(6) N4–Cu1–N2: 141.6(7) N4–Cu1–N3: 82.2(6)</p>	<p>τ₄ = 0.71</p>

<p>(3)</p>		<p>Cu–N1: 2.135(17) Cu–N2: 2.000(2) Cu–N3: 2.178(17) Cu–N4: 2.039(16)</p>	<p>N1–Cu–N2: 81.6(2) N1–Cu–N3: 118.2(2) N3–Cu–N2: 120.3(2) N4–Cu–N1: 135.5(2) N4–Cu–N2: 124.9(2) N4–Cu–N3: 81.3(2)</p>	<p>$\tau_4 = 0.71$</p>
<p>(5)</p>		<p>Cu–N1: 1.983(3) Cu–N1¹: 1.983(3) Cu–N2: 2.026(3) Cu–N2¹: 2.026(3)</p>	<p>N1¹–Cu–N1: 137.73(18) N2¹–Cu–N1¹: 81.83(13) N2–Cu–N1¹: 81.83(13) N2¹–Cu–N1: 117.27(13) N2–Cu–N1: 117.27(13) N2¹–Cu–N2: 128.00(18)</p>	<p>$\tau_4 = 0.67$</p>
<p>(9)</p>		<p>Cu–N1: 2.003(5) Cu–N2: 2.011(5) Cu–N3: 2.016(5) Cu–N4: 2.007(5)</p>	<p>N1–Cu–N2: 82.3(2) N1–Cu–N3: 131.11(19) N1–Cu–N4: 125.8(2) N2–Cu–N3: 115.67(18) N4–Cu–N2: 126.3(2) N4–Cu–N3: 81.5(2)</p>	<p>$\tau_4 = 0.73$</p>
<p>(12)</p>		<p>Cu–N1: 2.091(3) Cu–N2: 2.042(3) Cu–N3: 2.041(3) Cu–N4: 2.094(3)</p>	<p>N1–Cu–N2: 81.42(12) N1–Cu–N3: 132.75(13) N1–Cu–N4: 131.06(12) N2–Cu–N3: 138.39(12) N2–Cu–N4: 93.10(13) N4–Cu–N3: 80.49(13)</p>	<p>$\tau_4 = 0.63$</p>

Το σύμπλοκο (1) αποτελείται από δύο ανεξάρτητα κρυσταλλογραφικά μόρια των οποίων τα μεταλλικά κέντρα αναφέρονται ως Cu1 και Cu1'. Στα εν λόγω μόρια, η προσθήκη της μεθυλικής ομάδας στη θέση 6' δείχνει να προσφέρει προστασία στο μεταλλικό κέντρο ενώ παράλληλα εξαιτίας της στερεοχημικής παρεμπόδισης μειώνει την παραμόρφωση. Αυτό φαίνεται από τη δίεδρη γωνία των επιπέδων των πενταμελών χηλικών δακτυλίων (Cu1–N1–C5–C11–N2 και Cu1–N3–C21–C27–N4/ Cu1'–N1'–C5'–C11'–N2' και Cu1'–N3'–C21'–C27'–N4') η οποία για το Cu1 ισούται με 83.41° και για το Cu1' ισούται

με 85.07°. Αυτές οι γωνίες είναι σαφώς πιο κοντά στις 90° από ότι του $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$ και συμβαδίζουν με αντίστοιχες βιβλιογραφικές^{97, 139}.

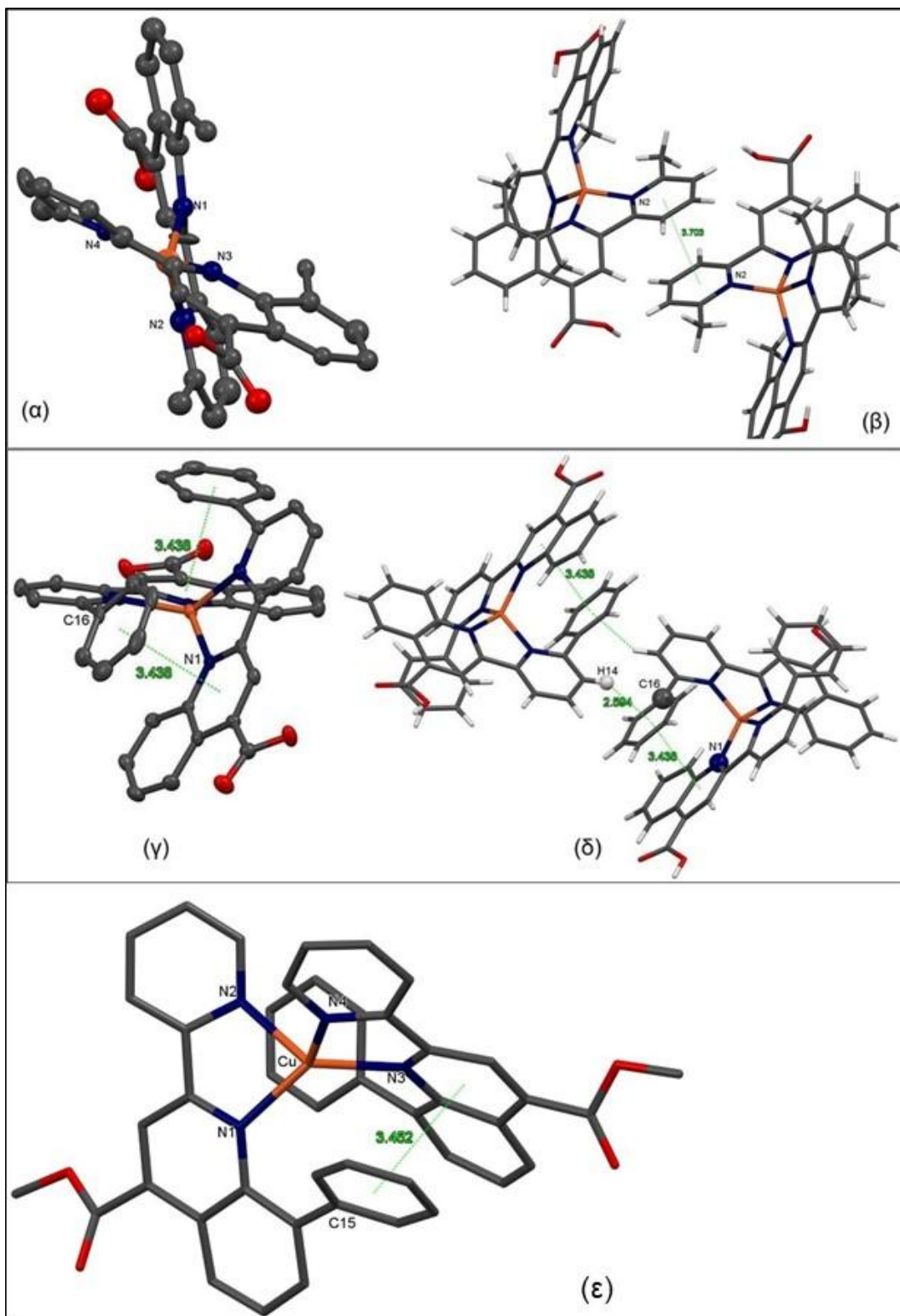
Η ομοληπτική ένωση (**3**) αποτελείται από ένα μεταλλικό κέντρο Cu(I) συμπλεγμένο με δύο υποκαταστάτες L_3 . Η επίλυση του μονοκρυστάλλου έδωσε χαμηλής ποιότητας δομή, η οποία χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία προς επιβεβαίωση του μοριακού τύπου και μία σχετική σύγκριση με τις υπόλοιπες δομές.

Η γεωμετρία του μεταλλικού κέντρου είναι εκείνη του παραμορφωμένου τετραέδου, εξαιτίας της έντονης στερεοχημικής παρεμπόδισης που επιφέρουν οι ομάδες του μεθυλίου 6' και 9. Αποτέλεσμα της παρεμποδιστικής δράσης των ομάδων αυτών είναι η ισχυρή κάμψη μεταξύ της πυριδίνης και της κινολίνης κάθε υποκαταστάτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 89α. Πιο συγκεκριμένα, οι δίεδρες γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των επιπέδων που σχηματίζουν η πυριδίνη και η κινολίνη κάθε οργανικού μορίου είναι: [(επ. N1)–(επ. N2)= 31.07° και (επ. N3)–(επ. N4)= 38.58°].

Στο κρυσταλλικό πλέγμα, τα δύο μόρια σταθεροποιούνται μεταξύ τους μέσω μίας διαμοριακής αλληλεπίδρασης π–π μεταξύ των κεντροειδών των δακτυλίων της πυριδίνης: [(κεντροειδές N2)⋯(κεντροειδές N2)= 3.703 Å]¹²⁹, η οποία απεικονίζεται στο Σχ. 89β. Επιπρόσθετη σταθεροποίηση επιφέρουν μη κλασικοί δεσμοί υδρογόνου¹⁴⁷ μεταξύ των ατόμων φθορίου του (PF_6^-) και αρωματικών ή μεθυλικών ατόμων υδρογόνου, με μήκη δεσμών που κυμαίνονται από 2.500 – 2.900 Å.

Το σύμπλοκο (**5**) παρουσιάζει ενδιαφέρον καθώς η ομάδα του φαινυλίου στη θέση 6' από τη μία προσφέρει προστασία στο μεταλλικό κέντρο και από την άλλη είναι υπεύθυνη για την παραμόρφωση της γεωμετρίας. Παρατηρούμε (βλ. Σχ. 89γ) μια χαρακτηριστική ενδομοριακή αλληλεπίδραση τύπου π–π (face-to-face π–π stacking) μεταξύ του κεντροειδούς του φαινυλικού δακτυλίου (Ph(6')) και του κεντροειδούς του δακτυλίου της κινολίνης που φέρει το ετεροάτομο, [(κεντροειδές C16)⋯(κεντροειδές N1)= 3.438 Å]¹²⁹.

Η αλληλεπίδραση αυτή σταθεροποιεί τη δομή σε μια παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία στην οποία η δίεδρη γωνία των επιπέδων των πενταμελών δακτυλίων (Cu–N1–C5–C11–N2 και Cu–N1–C5–C11–N2) είναι



Σχήμα 89: (α) Στρέβλωση επιπέδων των υποκαταστατών του (3). (β) Διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις στην κυψελίδα του (3). (γ) Ενδομοριακή π-π αλληλεπίδραση στο (5). (δ) Διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις στην κυψελίδα του (5). (ε) Ενδομοριακή π-π αλληλεπίδραση στο (12).

ίση με 74.44°. Αντίστοιχη αλληλεπίδραση έχει αναφερθεί και στο ομοληπτικό σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+$, όπου $\text{dpp} = 2,9\text{-}\delta\text{ιφαινυλο-}1,10\text{-}\text{φαινανθρολίνη}$ ¹⁴³. Επιπλέον, ο ίδιος φαινυλικός δακτύλιος ($\text{Ph}(6')$) συμμετέχει και σε μία διαμοριακή π-π αλληλεπίδραση, T-μορφής (T-shaped π-π stacking)¹²⁹, όπως εικονίζεται στο Σχ. 89δ.

Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ του αρωματικού ατόμου υδρογόνου H14 ενός γειτονικού μορίου συμπλόκου με το κεντροειδές του δακτυλίου C16, $[(\text{C}14\text{-H}14)\cdots(\text{centroid C}16)] = 2.594 \text{ \AA}$, η οποία είναι ιδιαίτερα ισχυρή, αφού το μήκος της είναι αρκετά μικρότερο από το μέσο μήκος των εν λόγω αλληλεπιδράσεων¹²⁹. Όμοια χαρακτηριστικά έχουν παρατηρηθεί και στο σύμπλοκο $([\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+)$ ¹⁴³. Μεταξύ δύο μορίων εμφανίζονται δύο τέτοιες αλληλεπιδράσεις $[(\text{C}14\text{-H}14)\cdots(\text{centroid C}16)] = 2.594 \text{ \AA}$, οι οποίες σε συνδυασμό με αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών υδρογόνων και του αντισταθμιστικού ανιόντος (μέσο μήκος δεσμών 2.650 Å) σταθεροποιούν περαιτέρω τη δομή. Επίσης, υπάρχουν και πολύ ισχυροί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ δυο ομάδων καρβοξυλικών οξέων, $[(\text{O}1)\cdots(\text{H}2\text{-O}2)] = 1.783 \text{ \AA}$ ¹³⁰.

Στο **(9)** η ομάδα του μεθυλίου έχει μειώσει την παραμόρφωση (όπως και στο **(1)**), προσδίδοντας μια δίεδρη γωνία της τάξης των 80.82° (πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη γωνία του $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ ^{85, 118}. Επίσης, οι δακτύλιοι της κινολίνης και της πυριδίνης είναι σχεδόν ομοεπίπεδοι, αφού η δίεδρη γωνία μεταξύ των επιπέδων τους είναι μόνο 5.56°. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με αντίστοιχα προστατευμένα σύμπλοκα του Cu(I)^{97, 139}.

Στην ομοληπτική ένωση **(12)** οι φαινυλομάδες που βρίσκονται στη θέση 9 της κινολίνης αυξάνουν την παραμόρφωση από την τετραεδρική γεωμετρία. Αυτός είναι και ο λόγος που στο συγκεκριμένο σύμπλοκο η δίεδρη γωνία μεταξύ των επιπέδων των πενταμελών χηλικών δακτυλίων (Cu-N1-C5-C6-N2 και Cu-N3-C27-C28-N4) ισούται με 58.27°. Επίσης, εξαιτίας της στερεοχημικής παρεμπόδισης που δημιουργεί ο φαινυλικός δακτύλιος, υπάρχει μία έντονη κάμψη μεταξύ των δακτυλίων της κινολίνης και της πυριδίνης. Πιο συγκεκριμένα, οι δίεδρες γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των επιπέδων που σχηματίζουν η πυριδίνη και η κινολίνη κάθε οργανικού μορίου είναι: $[(\text{επ. N}1)\text{-}(\text{επ. N}2)] = 31.68^\circ$ και $(\text{επ. N}3)\text{-}(\text{επ. N}4) = 20.36^\circ$. Τέλος, η

παραμορφωμένη αυτή διαμόρφωση σταθεροποιείται και από μια ενδομοριακή αλληλεπίδραση τύπου π-π (Σχήμα 89(ε)). Σε αυτή την αλληλεπίδραση συμμετέχουν ο φαινυλικός δακτύλιος του ενός υποκαταστάτη και ο αζωτούχος αρωματικός δακτύλιος της κινολίνης από τον απέναντι υποκαταστάτη [(κεντρ. C15)⋯(κεντρ. N3)= 3.452 Å]¹²⁹.

Πίνακας 10: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ομοληπτικών συμπλόκων $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$, (1), (3), (5), (9), (14)

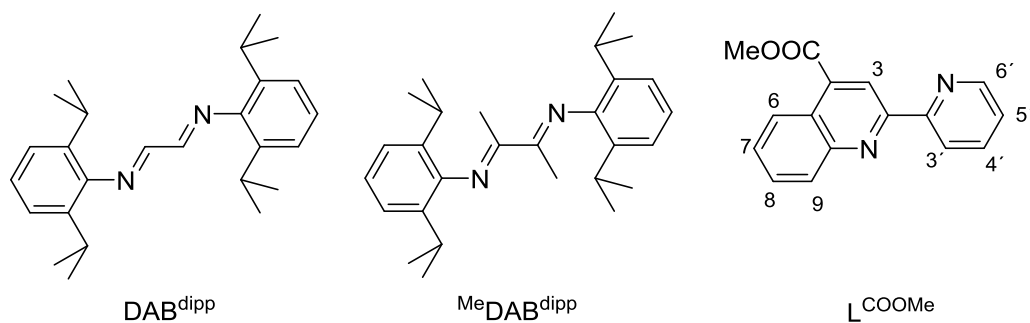
	$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$	(1)	(3)	(5)	(9)	(12)
Empirical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_5\text{PS}$	$\text{C}_{70}\text{H}_{62}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_{11}\text{P}_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_6\text{PCu}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_6\text{PCu}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{29.29}\text{Cl}_3\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_{4.14}\text{P}$	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{CuF}_6\text{P}$
Molecular weight	787.14	1608.29	765.11	861.19	887.09	889.24
Crystal color	Pink plate	Red plate	Red plate	Dark violet block	Pink plate	Dark green plate
Crystal size (mm³)	0.3 × 0.15 × 0.08	0.3 × 0.18 × 0.06	0.25 × 0.24 × 0.04	0.32 × 0.18 × 0.16	0.17 × 0.16 × 0.04	0.4 × 0.25 × 0.04
Temperature (K)	100.01	150.0	100	100	100	100
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	Ccce	P21	P-1	C2/c	C2/c	P-1
Unit cell dimensions						
α (Å)	15.8987(11)	13.2628(7)	12.471(9)	15.877 (5)	31.4899(10)	7.7822(9)
β (Å)	24.7403(11)	15.8514(8)	12.596(9)	14.678 (4)	9.7925(3)	14.9968(18)
γ (Å)	16.4218(8)	16.7898(9)	16.513(12)	16.398 (5)	27.9839(10)	16.4674(19)
α (°)	90	90	108.11(2)	90	90	93.365(7)
β (°)	90	98.615(3)	100.312(18)	113.226 (10)	118.4701(15)	99.031(6)
γ (°)	90	90	110.35(2)	90	90	99.302(6)
V (Å ³)	6459.3(6)	3490.0(3)	2188(3)	3511.7 (18)	7585.7(4)	1866.1(4)
Z	8	2	2	4	8	2
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.619	1.530	1.161	1.629	1.554	1.583
μ (mm ⁻¹)	2.776	2.048	0.596	0.753	3.815	0.711
2θ range (°)	7.146 to 135.498	5.324 to 135.5	2.74 to 56	3.936 to 55.982	6.386 to 135.494	2.762 to 55.996
Index ranges	-19, 19/ -29, 29/ -19, 19	-15, 15/ -19, 19/ -20, 20	-16, 16/ -16, 15/ -21, 21	-19, 20/ -19, 19/ -21, 19	-37, 37/ -11, 11/ -33, 33	-10, 10/ -19, 19/ -21, 21

	[Cu(L^{COOH})₂](PF₆)	(1)	(3)	(5)	(9)	(12)
Reflections collected	49400	56596	33305	20447	69447	51091
Data unique [I>2σ(I)]	2944	12559	10413	4235	6873	8996
Parameters refined	234	1074	446	264	532	543
R_{int}	0.1041	0.0738	0.5063	0.1291	0.1200	0.1428
Goodness-of-fit on F²	1.088	1.035	1.090	1.059	1.038	1.002
Final R indexess [I>2σ(I)]	0.0538	0.0623	0.2455	0.0653	0.0964	0.0658
wR₂ (all data)	0.1432	0.1718	0.6126	0.1842	0.2710	0.1802
Larg. diff. peak/hole (e Å⁻³)	0.50/−0.63	0.97/−1.12	1.85/−1.24	1.21/−0.93	1.16/−1.65	2.25/−1.50

6.3 Ετεροληπτικά σύμπλοκα (15)–(17)

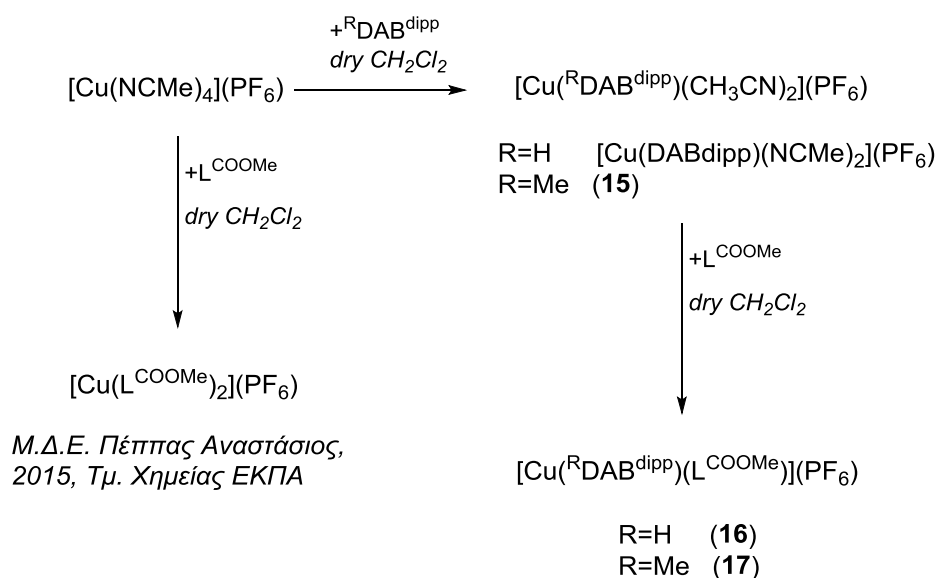
Η πρώτη κατηγορία ετεροληπτικών ενώσεων αφορά τις ενώσεις (15)–(17) οι οποίες συντέθηκαν με βάση το μοντέλο HETPHEN¹⁰. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, ένας ογκώδης υποκαταστάτης (L_{ster}) χρησιμοποιείται για την απομόνωση ενός μονοϋποκατεστημένου ενδιάμεσου $[Cu(L_{ster})(X)]^+$ (όπου $X = MeCN$ κτλ.). Το μέγεθος των παρεμποδιστικών ομάδων που φέρει ο (L_{ster}) αποτρέπει τη προσέγγιση ενός δεύτερου (L_{ster}), επομένως η σύνθεση του ομοληπτικού ανάλογου $[Cu(L_{ster})_2]^+$ δεν είναι εφικτή. Στη συνέχεια, στο μονοϋποκατεστημένο σύμπλοκο $[Cu(L_{ster})(X)]^+$ προστίθεται ένα ισοδύναμο του δεύτερου υποκαταστάτη L (δισχιδής, χωρίς μεγάλη στερεοχημική παρεμπόδιση) όπου και σχηματίζεται το επιθυμητό ετεροληπτικό προϊόν, $[Cu(L_{ster})(L)]^+$.

Ως ογκώδεις υποκαταστάτες επιλέχθηκαν οι N,N' -δισ(2,6-δισοπροπυλφαινυλ)-1,4-διαζα-1,3-βουταδιένιο (DAB^{dipp}) και N,N' -δισ(2,6-δισοπροπυλφαινυλ)-1,4-διαζα-2,3-διμεθυλο-1,3-βουταδιένιο ($^{Me}DAB^{dipp}$) οι οποίοι απεικονίζονται στο Σχήμα 90. Τα 1,4-διαζα-1,3-βουταδιένια (DAB) είναι ενώσεις που μπορούν να δράσουν ως υποκαταστάτες εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων τους, όπως είναι οι δοτικές και δεκτικές ηλεκτρονιακές τους ιδιότητες¹⁴⁸. Το σημαντικότερο όμως είναι ότι μπορούν να σταθεροποιούν μεταλλικά ιόντα σε χαμηλή οξειδωτική κατάσταση¹⁴⁹. Οι DAB έχουν μελετηθεί ελάχιστα ως προς τη συμπλεκτική τους χημεία με μεταλλικό κέντρο $Cu(I)$ ^{6-7, 150-152}, ενώ μόλις πρόσφατα σύμπλοκα του $Cu(I)$ με $DABs$ χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες σε χρήσιμες μετατροπές οργανικών ενώσεων^{8, 18, 153-154}. Μελέτες από την ομάδα της Diez-Gonzalez⁸ με τον υποκαταστάτη DAB^{dipp} αναφέρουν ότι σε καμία περίπτωση δεν κατάφεραν να απομονώσουν το ομοληπτικό προϊόν $[Cu(DAB^{dipp})_2]^+$. Σε κάθε περίπτωση σχηματίζεται το μονοϋποκατεστημένο $[Cu(DAB^{dipp})(MeCN)_2]^+$. Αντίθετα, όταν η παρεμποδιστική ομάδα ήταν διαφορετική από την 2,6-δισοπροπυλ-φαινυλ (π.χ. μεσιτυλένιο) απομονώθηκαν μόνο τα ομοληπτικά προϊόντα⁸. Η παρατήρηση αυτή έχει γίνει και σε άλλες βιβλιογραφικές αναφορές που αφορούν όμοιους υποκαταστάτες¹⁵³.



Σχήμα 90: Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των ετεροληπτικών ενώσεων (15)–(17)

Επίσης, χρησιμοποιήθηκε και ο MeDAB^{dipp}, δηλαδή το ανάλογο του πρώτου αλλά με μεθυλομάδες στους ιμινικούς άνθρακες, για τη μελέτη της συμπλεκτικής συμπεριφοράς του υποκαταστάτη. Ως βοηθητικός υποκαταστάτης χρησιμοποιήκε ο L^{COOMe}, το ομοληπτικό σύμπλοκο του οποίου έχει συντεθεί παλαιότερα⁸⁵ και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη καθώς αποτελεί το παραπροϊόν της αντίδρασης σχηματισμού των (16) και (17). Συνολικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα απεικονίζονται στο Σχ. 91. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι ο εν λόγω οργανικός υποκαταστάτης (L^{COOMe}) έχει μελετηθεί διεξοδικά στην ερευνητική ομάδα⁸⁵ και μεταξύ άλλων έχει χρησιμοποιηθεί και για την παρασκευή ενώσεων Ru(II) σε αντιδράσεις υδρογονώσεως με μεταφορά¹¹³.



M.Δ.Ε. Πέππας Αναστάσιος,
2015, Τμ. Χημείας ΕΚΠΑ

Σχήμα 91: Αντιδράσεις που έλαβαν χώρα κατά τη σύνθεση των (15)–(17)

Στο πρώτο στάδιο της σύνθεσης των ετεροληπτικών συμπλόκων παρασκευάζεται το ενδιάμεσο $[\text{Cu}(\text{MeDAB}^{\text{dipp}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)$ (**15**). Το σύμπλοκο συντέθηκε σχεδόν ποσοτικά μετά από αντίδραση 1:1 του υποκαταστάτη με το αρχικό αντιδραστήριο του χαλκού σε DCM. Ως στερεό (καφε-κίτρινου χρώματος) είναι σταθερό σε αερόβιες συνθήκες και αποσυντίθεται στους 169 °C. Το σύμπλοκο χαρακτηρίστηκε πλήρως φασματοσκοπικά και κρυσταλλογραφικά.

Για τη σύνθεση των ετεροληπτικών ενώσεων (**16**)–(**17**), τα ενδιάμεσα $[\text{Cu}(\text{R}^{\text{DAB}^{\text{dipp}}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)$, R= H και $[\text{Cu}(\text{R}^{\text{DAB}^{\text{dipp}}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)$, R= Me (**15**) δεν απομονώθηκαν, αλλά παρασκευάστηκαν «in situ». Κατόπιν, προστέθηκε στάγδην ο L^{COOMe} υπό ψύξη, σε κατάλληλες αναλογίες όπως θα επεξηγηθεί παρακάτω. Μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης του L^{COOMe} το σκούρο κόκκινο διάλυμα εξατμίζεται μέχρι ξηρού και το στερεό υπόλειμμα εκπλύνεται με Et_2O . Μετά από ξήρανση τα τελικά προϊόντα (**16**) και (**17**) παραλήφθηκαν σε ικανοποιητικές αποδόσεις και χαρακτηρίστηκαν πλήρως φασματοσκοπικά, ενώ για το (**16**) απομονώθηκαν και μονοκρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ.

Μελετώντας πιο αναλυτικά τις συνθήκες της αντίδρασης παρατηρήθηκε ότι κατά την ανάμιξη των αντιδραστηρίων σε αναλογία $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{PF}_6)/\text{DAB}^{\text{dipp}}/\text{L}^{\text{COOMe}} = 1/1/1$, παραλήφθηκε τόσο το (**16**) όσο και το ομοληπτικό σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ ως παραπροϊόν. Η αναλογία του παραπροϊόντος ήταν 15 % (βλ. Σχ. 140, Παράρτημα I) και υπολογίστηκε μετά από σχετική ολοκλήρωση της κορυφής της μεθόξυ ομάδας στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μίγματος της αντίδρασης. Μετά από βελτιστοποιήσεις, διαπιστώθηκε ότι για την απομόνωση του (**16**) σε αναλυτικό βαθμό καθαρότητας απαιτούνταν λιγότερη ποσότητα L^{COOMe} , από την θεωρητική. Όντως, αποδείχθηκε ότι η βέλτιστη στοιχειομετρία μεταξύ των αντιδραστηρίων ήταν η $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{PF}_6)/\text{DAB}^{\text{dipp}}/\text{L}^{\text{COOMe}} = 1/1/0.9$. Η περίσσεια του μονοϋποκατεστημένου προϊόντος απομακρύνθηκε εύκολα με εκπλύσεις του προϊόντος με Et_2O . Η καθαρότητα του (**16**) πιστοποιήθηκε με στοιχειακή ανάλυση και μέσω φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ (βλ. αντίστοιχο υποκεφάλαιο).

Το σύμπλοκο (**16**), απομονώθηκε ως κόκκινη σκόνη και ήταν σταθερό στον αέρα και την υγρασία, ενώ αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες άνω των 224 °C.

Είναι πλήρως διαλυτό σε Me₂CO, DCM, CHCl₃ ενώ καταστρέφεται αμέσως σε διαλύτες με συμπλεκτική ικανότητα όπως είναι MeOH, MeCN, DMSO και το DMF. Η καταστροφή μάλιστα είναι ορατή με γυμνό μάτι καθώς λαμβάνει χώρα αποχρωματισμός του διαλύματος και απελευθέρωση ελευθέρου DAB^{dipp} ως κίτρινου στερεού.

Για τη σύνθεση του (17) ακολουθήθηκε το πρωτόκολλο που εφαρμόστηκε για τη σύνθεση του αντίστοιχου παραγώγου (16). Το προϊόν απομονώθηκε, μαζί με 1.5–2 % από το ίδιο παραπροϊόν (υπολογισμός από ¹H–NMR). Το ίδιο αποτέλεσμα παρατηρήθηκε και όταν η σχετική αναλογία των αντιδρώντων [Cu(NCMe)₄](PF₆)/ ^{Me}DAB^{dipp}/ L^{COOMe} = 0.9/ 1/ 0.85.

Αξίζει να τονιστεί ότι κάθε προσπάθεια καθαρισμού του μίγματος του (17) ήταν άκαρπη καθώς συστηματικά λαμβάνονταν αυξημένες ποσότητες του παραπροϊόντος [Cu(L^{COOMe})₂](PF₆). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι μετά από ανακρυστάλλωση του μίγματος από βενζόλιο/ πεντάνιο το ποσοστό του [Cu(L^{COOMe})₂](PF₆) αυξήθηκε από 2 % σε 6 % (βλ. Σχ. 141, Παράρτημα I). Κατά την έκπλυση του στερεού με μίγμα DCM/ Et₂O, στο οποίο διαλύεται το (17) και όχι το παραπροϊόν, το φάσμα ¹H–NMR έδειξε την παρουσία των (17)/ [Cu(L^{COOMe})₂](PF₆)/ ^{Me}DAB^{dipp} σε αναλογία 22/ 11/ 67. Τελικά το επιθυμητό προϊόν παρασκευάστηκε αναλυτικά καθαρό (~ 99 %) όταν η αναλογία αντιδρώντων ήταν αυτή των 1/ 1/ 0.7.

Το (17) απομονώθηκε ως σκούρο κόκκινο στερεό, σταθερό σε αερόβιες συνθήκες, ενώ αποσυντίθεται στους 208–210 °C. Παρουσιάζει καλύτερη διαλυτότητα σε ακετόνη και χλωριωμένους διαλύτες συγκριτικά με το (16), ενώ σε συμπλεκτικούς διαλύτες παρουσιάζει όμοια συμπεριφορά με το ανάλογο (16).

6.3.1 Φασματοσκοπία υπεράυθρου

Τα φάσματα FT–IR για τις ενώσεις (15)–(17) λήφθηκαν ως παστίλιες KBr και οι χαρακτηριστικές κορυφές τους παρατίθενται στον Πίνακα 11. Η αποτίμησή τους βασίστηκε σε βιβλιογραφικές αναφορές^{90–91, 95} και σύγκριση με αντίστοιχους υποκαταστάτες. Η ένωση (15) παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές κορυφές των DAB υποκαταστατών όπως είναι η συμμετρική δόνηση τάσης των ιμινικών δεσμών ($\nu_s(\text{C}=\text{N})$ στους 1643 cm⁻¹)^{8, 153} καθώς και των

δονήσεων τάσεως αλειφατικών και αρωματικών ατόμων υδρογόνου στους 2965, 2872, 3064 cm^{-1} . Επίσης είναι εμφανείς και οι ασθενείς χαρακτηριστικές κορυφές των συμπλεγμένων MeCN (2312, 2276 cm^{-1})¹³⁴. Τα φάσματα παρατίθενται στο Παράρτημα Ι (Σχ. 139–140).

Στα φάσματα υπερέυθρου των (16) και (17) εκτός από τις προαναφερθείσες χαρακτηριστικές κορυφές, ενδεικτική είναι και η ισχυρή κορυφή στα 1728 και 1730 cm^{-1} (αντίστοιχα) που αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του καρβονυλικού δεσμού. Αυτή είναι μετατοπισμένη σε υψηλότερους κυματαριθμούς συγκριτικά με τον ελεύθερο υποκαταστάτη αλλά και από το $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ παραπροϊόν. Επίσης, η ισχυρή κορυφή στους 1260 και 1258 cm^{-1} για τα (16) και (17) αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού C–O. Και στις δύο περιπτώσεις, η επιτυχής σύμπλεξη των DAB επιβεβαιώνεται και από τις χαρακτηριστικές δονήσεις κάμψης $\delta(\text{C–H})$ που εμφανίζονται στους 1462 και 1437 cm^{-1} για το σύμπλοκο (16) και 1463, 1437 για το cm^{-1} (17)¹⁵³.

Κατά τα άλλα, οι εκτός επιπέδου κάμψεις των αρωματικών ατόμων υδρογόνου και οι χαρακτηριστικές δονήσεις τάσεως των δεσμών P–F από το αντισταθμιστικό ανιόν εμφανίζονται σε παραπλήσιες με τα ομοληπτικά σύμπλοκα τιμές κυματαριθμών^{135–136}. Αντίστοιχες παρατηρήσεις μπορούν να εξαχθούν και για τις δονήσεις τάσεων των αρωματικών και αλειφατικών ατόμων υδρογόνου, $\nu(\text{C–H}_{\text{arom}})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C–H}_{\text{aliph}})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C–H}_{\text{aliph}})$.

Πίνακας 11: Χαρακτηριστικές δονήσεις διαφορων δεσμων στο υπέρυθρο για τις ετεροληπτικές ενώσεις (15)–(17) και $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$

	(15)	(16)	(17)	$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$
$\nu(\text{CH}_{\text{arom}})$	3064 (m)	3066 (w)	3065 (w)	3081 (w)
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_{\text{aliph}})$	2965 (s)	2963 (s)	2964 (s)	2952 (w)
	2931 (m)	2929 (m)	2929 (m)	
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_{\text{aliph}})$	2872 (m)	2871 (m)	2871 (m)	2852 (w)
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2312 (vw)			
	2276 (vw)	–	–	–
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	–	1728 (vs)	1730 (vs)	1724 (vs)

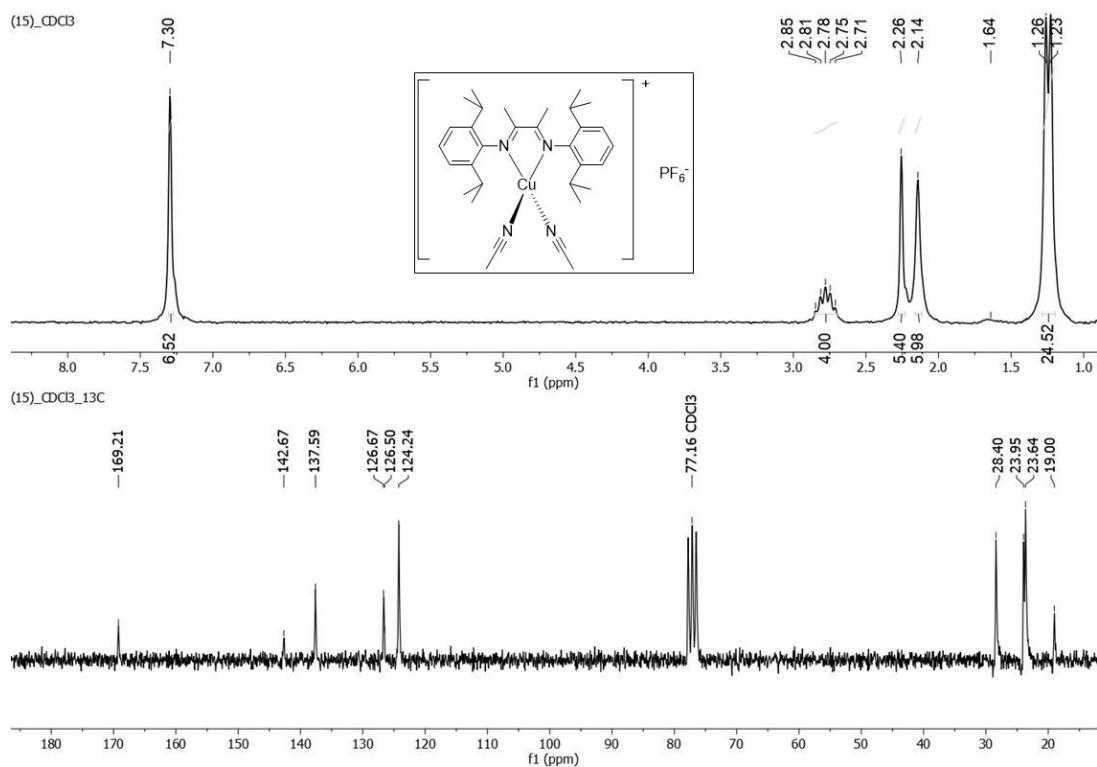
	(15)	(16)	(17)	[Cu(L ^{COOMe}) ₂](PF ₆)
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1643 (m)	1613 (w)	1628 (w)	–
$\delta(\text{C}-\text{H})$	1466 (s)	1462 (s)	1463 (s)	–
	1441 (s)	1437 (s)	1437 (s)	
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})-\text{O}$	–	1260 (vs)	1258 (vs)	1257 (s)
$\nu_3(\text{P}-\text{F})$	842 (vs)	844 (vs)	842 (vs)	840 (vs)
$\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}})$	791 (m)	797 (m)	792 (m)	794 (m)
	787 (m)	774 (m)	775 (m)	773 (m)
	734 (m)	753 (m)	735 (m)	
$\nu_4(\text{P}-\text{F})$	558 (s)	558 (s)	558 (s)	558 (vs)

6.3.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού των ενώσεων (15)–(17) λήφθηκαν σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl₃).

Στο φάσμα ¹H–NMR του (15) η απλή κορυφή στα δ 2.15 οφείλεται στα συμπλεγμένα MeCN. Η ισοπροπυλομάδα του αρωματικού δακτυλίου εμφανίζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα, την διπλή σε δ= 1.25 και την επταπλή σε δ= 2.78. Επίσης, στα δ 2.26 συντονίζονται τα μεθύλια των ιμινικών ανθράκων (Me–C=N). Η κορυφή αυτή δεν υπάρχει στο αντίστοιχο [Cu(DAB^{dipp})(MeCN)₂](PF₆) καθώς στο συγκεκριμένο προϊόν οι ιμινικοί άνθρακες φέρουν άτομα υδρογόνου τα οποία συντονίζονται σε δ= 8.24. Κατά τα άλλα, τα υπόλοιπα σήματα εμφανίζονται περίπου σε ίδιες χημικές μετατοπίσεις.

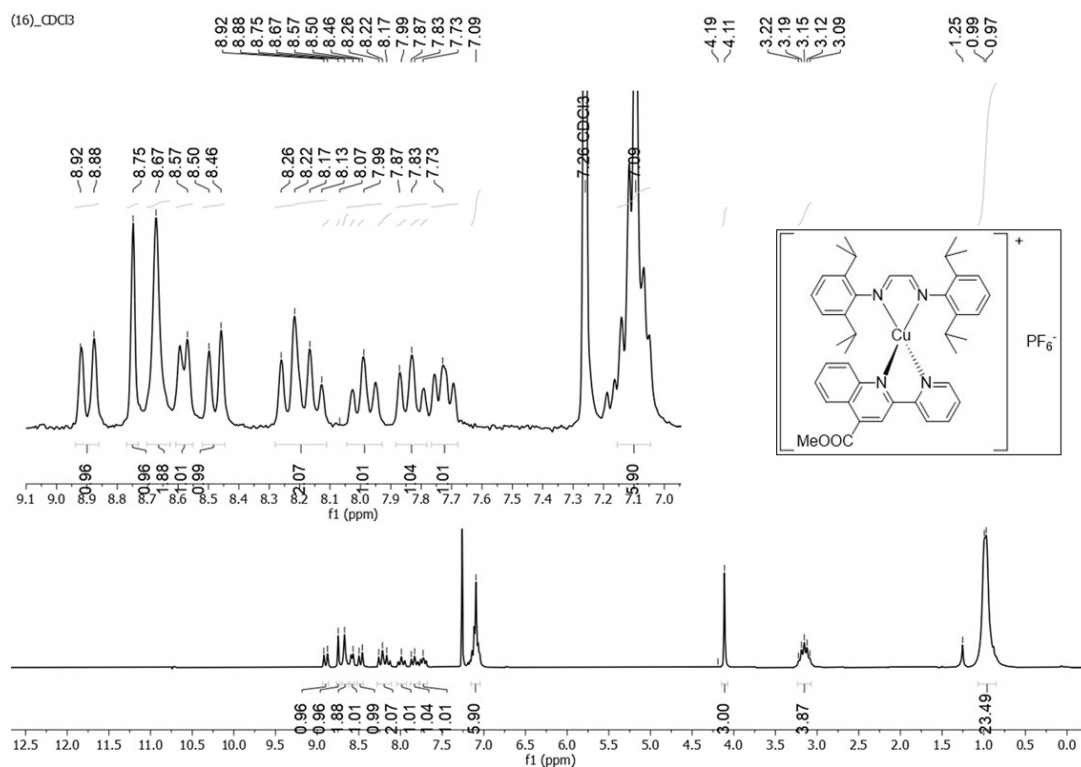
Και στο φάσμα ¹³C–NMR (σχ. 92) οι κορυφές του υποκαταστάτη DAB είναι εμφανείς. Οι ιμινικοί άνθρακες εμφανίζονται σε δ= 169.21 και οι *i*-C σε δ= 142.67. Η διισοπροπυλομάδα και τα ιμινικά μεθύλια συντονίζονται στην αλειφατική περιοχή.



Σχήμα 92: $^1\text{H-NMR}$ και $^{13}\text{C-NMR}$ της ένωσης (15)

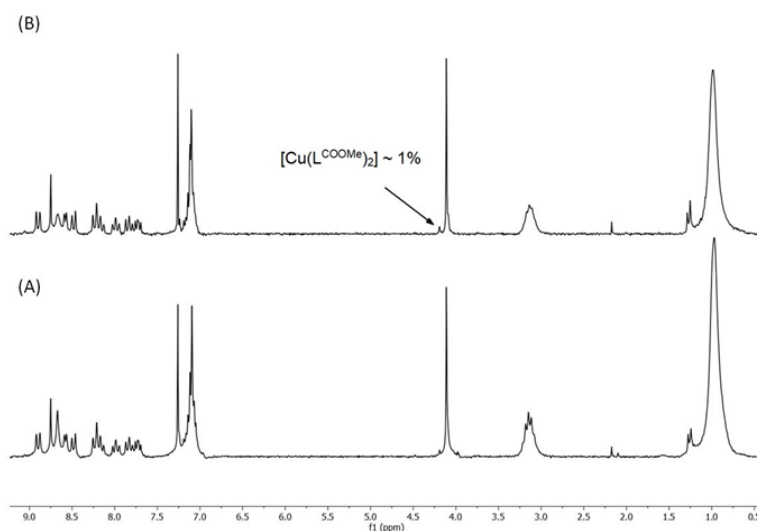
Το σύμπλοκο (16) παρουσιάζει τα αναμενόμενα σήματα στην αρωματική περιοχή, με πιο ενδεικτικά αυτό του H_3 από τον υποκαταστάτη L^{COOMe} δ 8.75 και τα ιμινικά πρωτόνια (H-C=N) ως μια απλή στα 8.67 ppm. Τα μεν ιμινικά άτομα υδρογόνου μετατοπίζονται σε χαμηλότερα πεδία συγκριτικά με τον ελεύθερο υποκαταστάτη (8.09 ppm), ενώ το H_3 έχει προστατευτεί ελαφρώς συγκριτικά με το παραπροϊόν (9.23 ppm). Οι υπόλοιπες κορυφές έχουν προσδιοριστεί με τη βοήθεια πειραμάτων NMR δύο διαστάσεων (Σχήμα 95).

Στην αλειφατική περιοχή η απλή κορυφή στα $\delta = 4.11$ αποδίδεται στη μεθυλομάδα του εστέρα (COOMe) και είναι μετατοπισμένη κατά $\Delta\delta = \sim 0.1$ ppm συγκριτικά με την αντίστοιχη του ομοληπτικού $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ στα $\delta = 4.19$. Επομένως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαγνωστικό μέσο για την ύπαρξη του παραπροϊόντος. Η επταπλή κορυφή στα 3.15 ppm και η ευρεία στα 0.99 ppm, αποδίδονται στην ισοπροπυλομάδα ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).



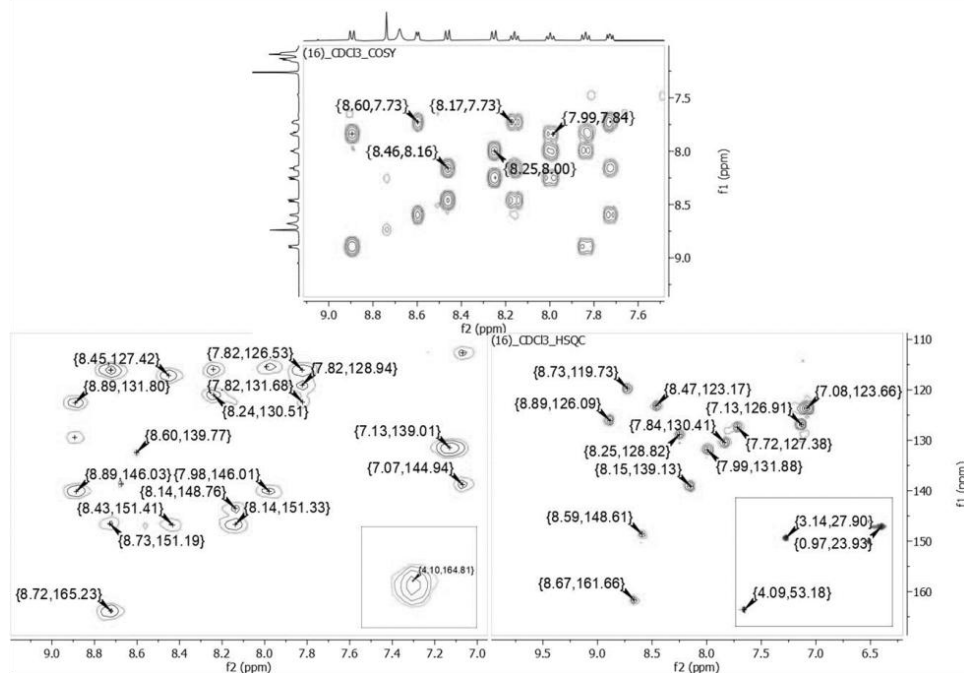
Σχήμα 93: $^1\text{H-NMR}$ του ετεροληπτικού συμπλόκου (16) σε CDCl_3

Επίσης, για το σύμπλοκο (16) πραγματοποιήθηκε μελέτη σταθερότητας σε διάλυμα, μέσω φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ για διάστημα 24 ωρών (Σχ. 94). Διαπιστώθηκε ότι σε αυτό το χρονικό διάστημα εμφανίζεται μία ελάχιστη ποσότητα του παραπροϊόντος (~ 1 % σύμφωνα με την ολοκλήρωση των κορυφών στα 4.19 και 4.11 ppm).

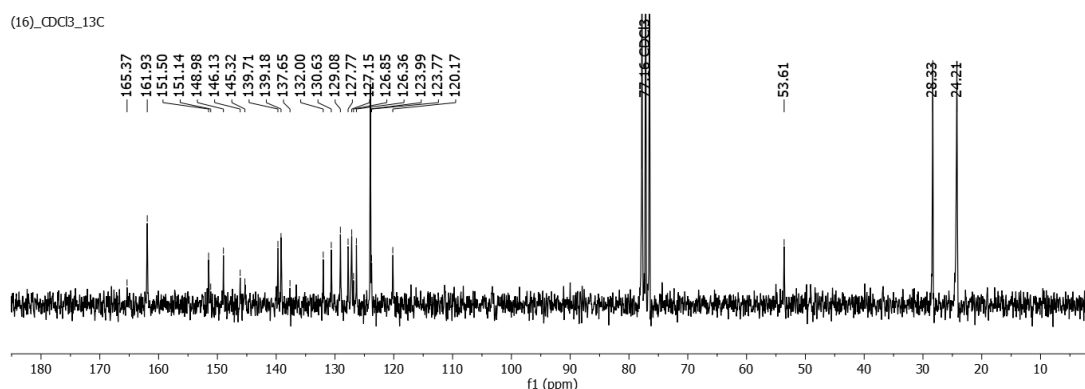


Σχήμα 94: Μελέτη σταθερότητας για το σύμπλοκο (16) σε CDCl_3 : (A) αμέσως μετά τη διάλυση, (B) μετά απο 24h

Στο φάσμα ^{13}C -NMR κατέστη δυνατή η ανάλυση των κορυφών στην αρωματική και στην αλειφατική περιοχή του φάσματος με τη βοήθεια των πειραμάτων HSQC και HMBC. Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές σε $\delta = 161.93$ και 165.37 ταυτοποιήθηκαν ως $\text{C}=\text{N}$ και COOMe , αντίστοιχα. Επίσης, η κορυφή στα 120.17 ppm αντιστοιχεί στον $\text{C}3$, ενώ η κορυφή στα 53.61 ppm οφείλεται στο COOMe . Τέλος, τα σήματα σε $\delta = 28.33$ και 24.21 οφείλονται στην ισοπροπυλομάδα των αρωματικών δακτυλίων.



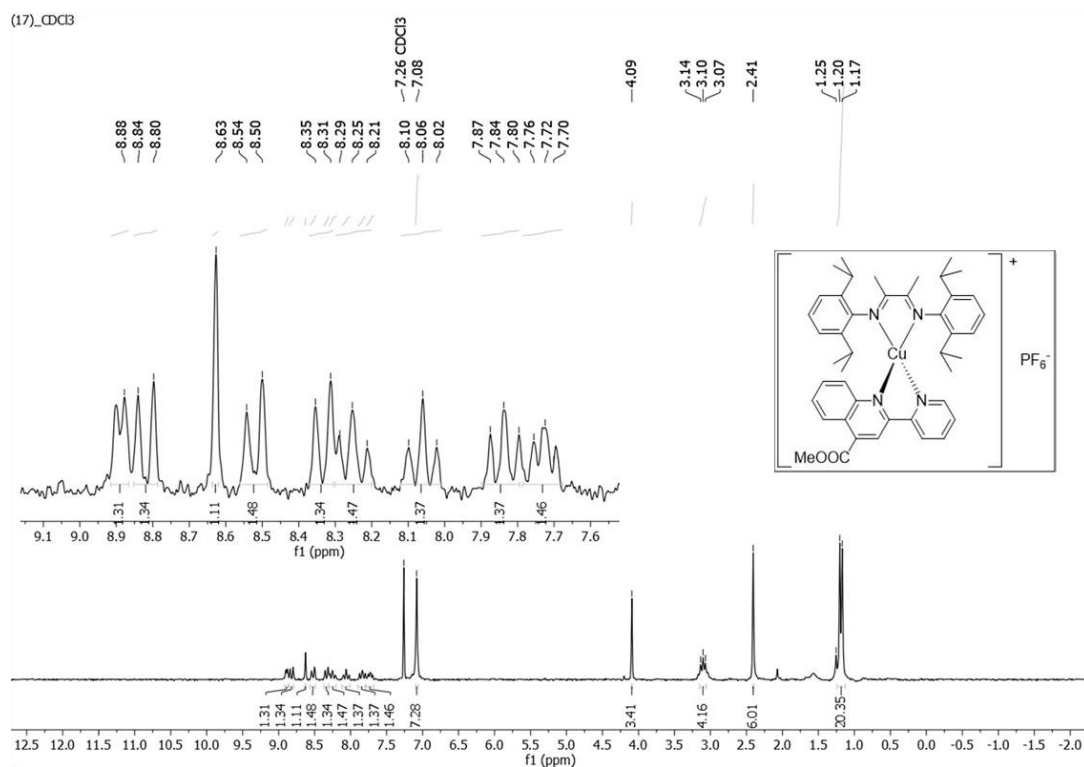
Σχήμα 95: Φάσματα 2D-NMR για την ένωση (16) σε CDCl_3 : ^1H - ^1H COSY, HSQC, HMBC



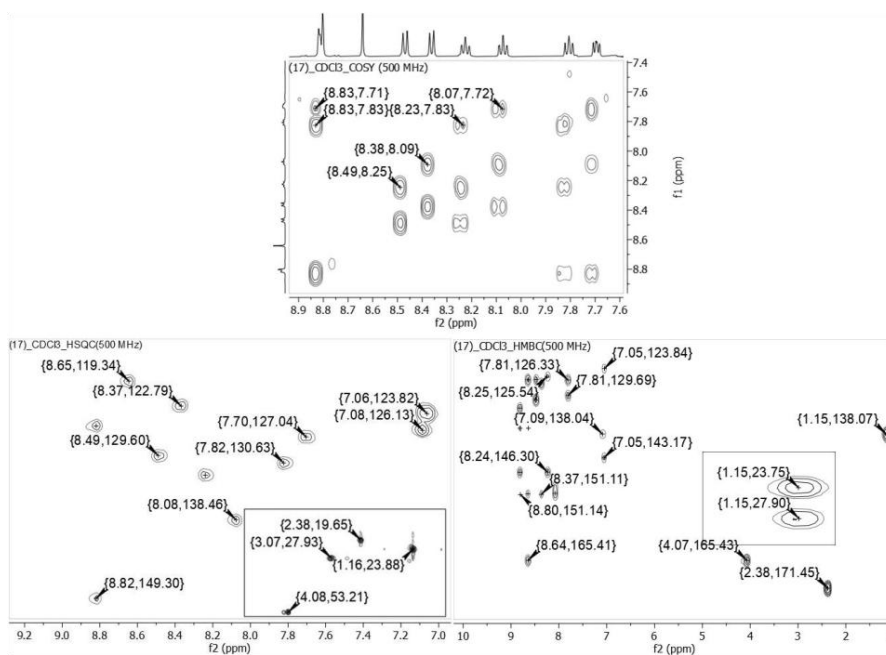
Σχήμα 96: ^{13}C -NMR του (16) σε CDCl_3

Στο φάσμα ^1H -NMR του (17) (Σχήμα 97), εμφανίζονται ξανά τα χαρακτηριστικά σήματα όπως είναι του εστέρα και της ισοπροπυλομάδας στην αλειφατική περιοχή. Στην αρωματική περιοχή, χαρακτηριστική είναι η απουσία του σήματος των ιμινικών πρωτονίων τα οποία έχουν αντικατασταθεί

από τα μεθύλια που συντονίζονται ως μια απλή σε $\delta = 2.41$ ppm. Επίσης, μία σημαντική διαφορά μεταξύ των φασμάτων των **(16)** και **(17)** είναι οι αισθητές μετατοπίσεις των H6 και H6' σε χαμηλότερα πεδία ($\Delta\delta \sim 0.3$), ενώ η κορυφή του H9 παραμένει σε σχεδόν ίδια χημική μετατόπιση (8.90 και 8.83, αντίστοιχα).

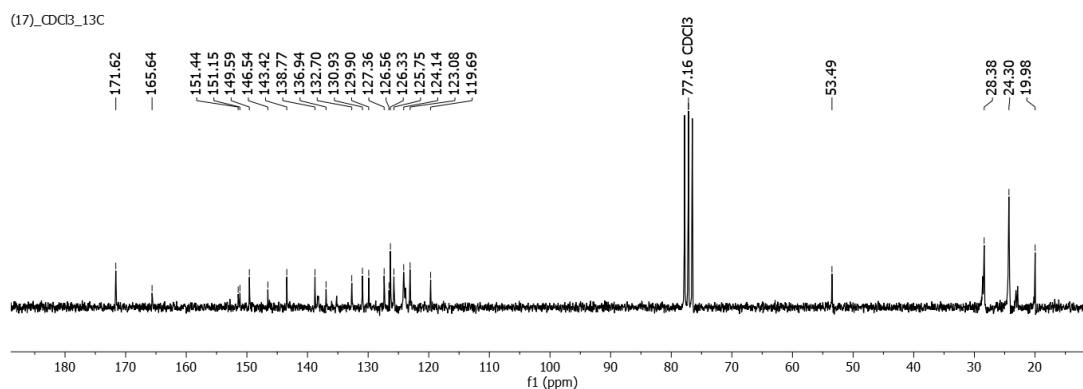


Σχήμα 97: Φάσμα ¹H-NMR του (17) σε CDCl₃



Σχήμα 98: Φάσματα ¹H-¹H COSY, HSQC, HMBC του (17) σε CDCl₃

Στο φάσμα ^{13}C -NMR (σχ. 99) παρατηρούνται ομοιότητες μεταξύ των **(16)** και **(17)**, εκτός από την περίπτωση της κορυφής στα 171.62. Η κορυφή αυτή αποδίδεται στους ιμινικούς άνθρακες ($\text{C}=\text{N}$) οι οποίοι μετά την προσθήκη της μεθυλομάδας συντονίζονται σε μεγαλύτερη χημική μετατόπιση συγκριτικά με το **(16)**, ($\Delta\delta= 9.7$ ppm). Χαρακτηριστική είναι η κορυφή στα $\delta= 19.98$ ppm, η οποία οφείλεται στα μεθύλια των ιμινικών ανθράκων ($\text{Me}-\text{C}=\text{N}$) και απουσιάζει από το αντίστοιχο σύμπλοκο **(16)**.



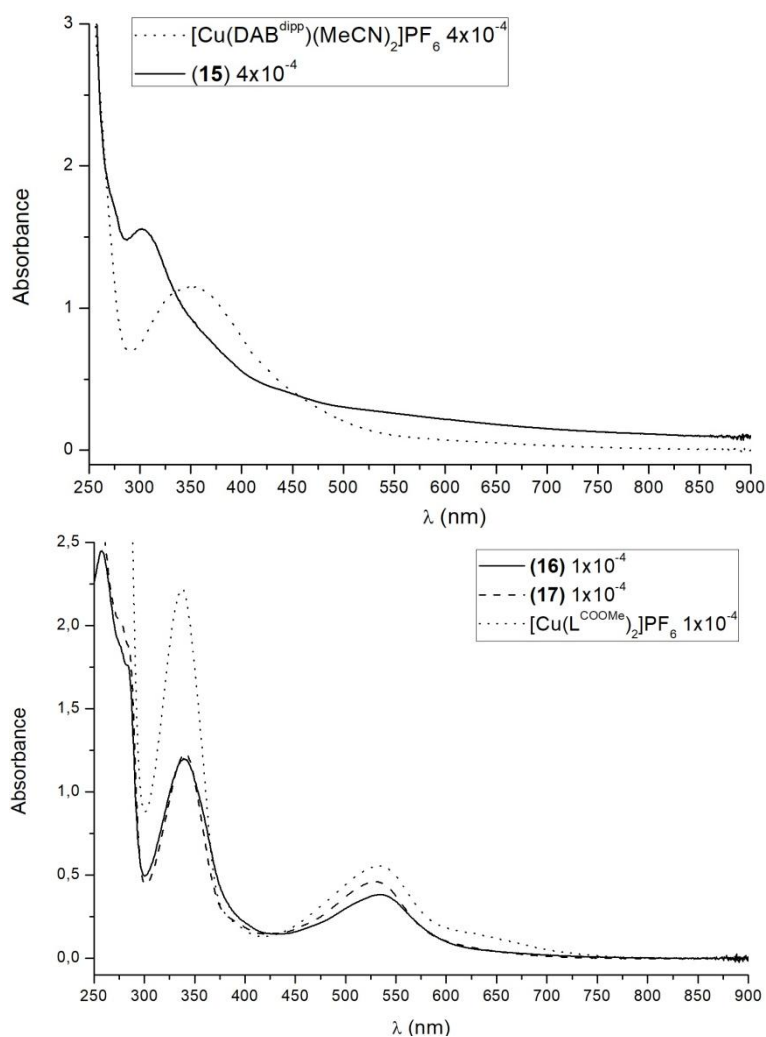
Σχήμα 99: ^{13}C -NMR του συμπλόκου **(17)** σε CDCl_3

6.3.3 Φάσματα απορρόφησης ορατού–υπεριώδους

Τα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων **(15)**–**(17)** λήφθηκαν σε διαλύτη CHCl_3 . Στο Σχ. 100 παρουσιάζονται τα ηλεκτρονικά φάσματα των νέων ενώσεων, ενώ για συγκριτικούς λόγους περιλαμβάνονται και τα φάσματα των $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ και $[\text{Cu}(\text{DAB}^{\text{diPP}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)$, αντίστοιχα. Τα μονοϋποκατεστημένα σύμπλοκα παρουσίασαν ασθενείς απορροφήσεις και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν πιο πυκνά διαλύματα (4×10^{-4}) από ότι στα ετεροληπτικά. Το νέο σύμπλοκο **(15)** παρουσιάζει μια ασθενή MLCT κορυφή ($\lambda= 303$ nm) και μια τυπική π–π* σε μήκος κύματος 277 nm. Η απορρόφηση του είναι παρόμοια με αντίστοιχα μονοϋποκατεστημένα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας⁸.

Αντίθετα, τα ετεροληπτικά σύμπλοκα **(16)** και **(17)** του Σχήματος 100 παρουσιάζουν μια σχετικά έντονη, ευρεία απορρόφηση τύπου MLCT κορυφή ($\lambda= 535$ nm και $\lambda= 530$ nm, αντίστοιχα), η οποία είναι εμφανώς βαθυχρωμικά μετατοπισμένη συγκριτικά με τα μονοϋποκατεστημένα ενδιάμεσα, εξαιτίας της σύμπλεξης και του βοηθητικού υποκαταστάτη L^{COOMe} . Τα δεδομένα για τις

απορροφήσεις των εν λόγω ενώσεων ταιριάζουν με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας^{8, 90}.



Σχήμα 100: Φάσματα ορατού των ετεροληπτικών συμπλόκων (15)–(17) σε διαλύτη CHCl₃. Τα φάσματα των δημοσιευμένων [Cu(L^{COOMe})₂](PF₆) και [Cu(DAB^{dipp})(MeCN)₂](PF₆) παρατίθενται για συγκριτικούς λόγους

Εφαρμόζοντας και στην περίπτωση των (16), (17) τα δεδομένα από τις βιβλιογραφικές αναφορές που αφορούν τα ηλεκτρονικά φάσματα των δις-φαινανθρολινο συμπλόκων του Cu(I)^{4, 9, 100a, 101–102}, εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα. Αρχικά, είναι εμφανές ότι το ομοληπτικό σύμπλοκο [Cu(L^{COOMe})₂](PF₆) παρουσιάζει μια δεύτερη MLCT κορυφή σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 600 nm. Αυτή η κορυφή αντιστοιχεί στη MLCT μετάπτωση S₀→S₁ (band I, όπως αναφέρθηκε στο υποκ. 6.2.3) και υποδηλώνει μια σχετικά έντονη παραμόρφωση από το ιδανικό τετράεδρο. Η παρατήρηση

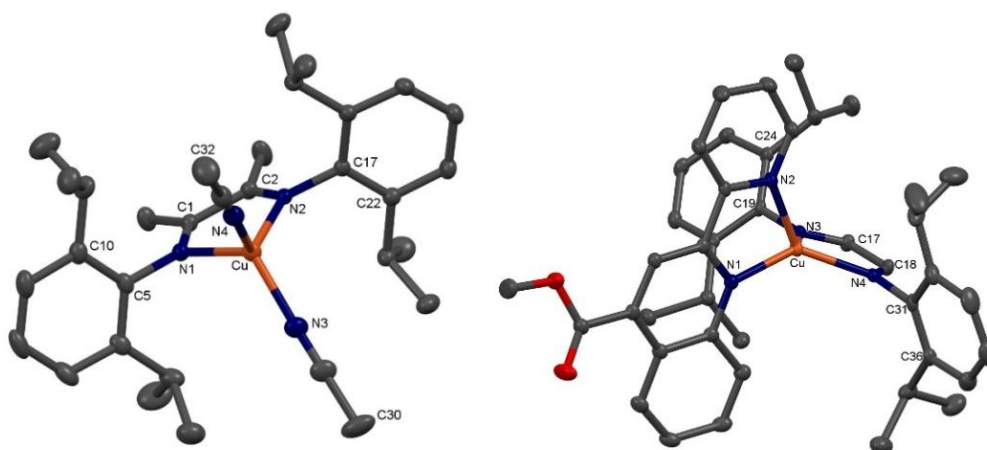
αυτή ταιριάζει και με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα που έχουν αναφερθεί νωρίτερα^{85, 118}.

Αντίθετα, στα ετεροληπτικά ανάλογα η αντίστοιχη band I είναι σχεδόν αμελητέα, συγκρινόμενη με το φάσμα του ομοληπτικού $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί σε μερική παραμόρφωση από την τετραεδρική γεωμετρία εξαιτίας της ισχυρής στερεοχημικής παρεμπόδισης που προσδίδουν στη δομή οι διισοπροπυλ-φαίνυλο ομάδες των DAB. Η υπόθεση αυτή συμφωνεί και με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση **(16)**, όπως θα αναλυθεί στο επόμενο υποκεφάλαιο.

6.3.4 Κρυσταλλογραφία ακτίνων X

Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων **(15)**·CH₂Cl₂ και **(16)** επιλύθηκαν μετά από απομόνωση κατάλληλων κόκκινων και κόκκινων-πορτοκαλί μονοκρυστάλλων σε μορφή πλακιδίων, αντίστοιχα. Οι κρύσταλλοι του **(15)**·CH₂Cl₂ απομονώθηκαν από διάχυση ατμών πεντανίου σε διάλυμα του συμπλόκου σε DCM, ενώ του **(16)** μετά από διάχυση πεντανίου σε διάλυμα της ένωσης σε CHCl₃, σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ενώσεις κρυσταλλώνουν στις ομάδες C2/c και P2₁/n, αντίστοιχα. Οι μοριακές δομές των ενώσεων **(15)** και **(16)** απεικονίζονται στο Σχ. 101 και στον Πίνακα 12 παρατίθενται επιλεγμένα μήκη και οι γωνίες δεσμών. Επίσης για λόγους σύγκρισης, στον ίδιο Πίνακα παρατίθενται και τα αντίστοιχα δεδομένα από τις ενώσεις $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ και $[\text{Cu}(\text{DAB}^{\text{dipp}})(\text{NCMe})_2](\text{BF}_4)$. Τα πλήρη μήκη δεσμών και οι αντίστοιχες γωνίες δεσμών για τις ενώσεις **(15)** και **(16)** παρατίθενται στους Πίνακες 36–39 του Παραρτήματος II.

Και οι δύο ενώσεις υιοθετούν ένα τετραϋποκατεστημένο μεταλλικό κέντρο Cu(I) με σχεδόν τετραεδρική (**(15)**) έως παραμορφωμένη τετραεδρική (**(16)**) γεωμετρία. Ο γεωμετρικός όρος τ_4 για τις δύο ενώσεις είναι 0.89 και 0.69 αντίστοιχα, τιμές που ταιριάζουν με εκείνες της βιβλιογραφίας για το αντίστοιχο σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{DAB}^{\text{dipp}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)$ και για άλλα ετεροληπτικά σύμπλοκα του Cu(I)^{8,145}.



Σχήμα 101: Κρυσταλλική δομή των κατιόντων (15) και (16). Τα αντισταθμιστικά ανιόντα (PF_6^-) και οι συγκρυσταλλωμένοι διαλύτες παραλείπονται χάριν ευκολίας

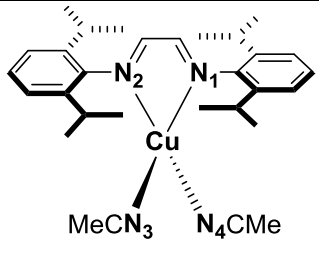
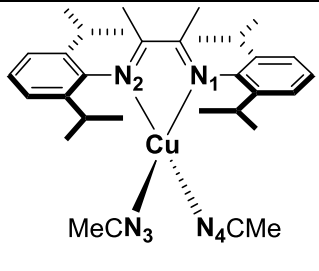
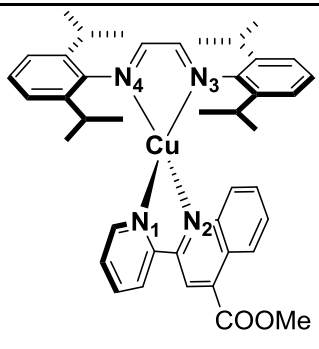
Το σύμπλοκο (15) κρυσταλλώνει με ένα μόριο διχλωρομεθανίου και ένα αντισταθμιστικό ανιόν (PF_6^-). Η γεωμετρία του συμπλόκου είναι σχεδόν τετραεδρική και τα επίπεδα που ορίζονται από τις διισοπροπυλ-φαινυλομάδες [$\text{N1}-(\text{C5}-\text{C10})$] και [$\text{N2}-(\text{C17}-\text{C22})$] είναι σχεδόν κάθετα ως προς το επίπεδο που δημιουργεί ο χηλικός δακτύλιος ($\text{Cu}-\text{N1}-\text{C1}-\text{C2}-\text{N2}$). Οι σχετικές διέδρες γωνίες είναι 88.05° και 85.03° , αντίστοιχα. Η δομή παρουσιάζει παρόμοια κρυσταλλικά χαρακτηριστικά με εκείνα της δημοσιευμένης ένωσης [$\text{Cu}(\text{DAB}^{\text{dipp}})(\text{MeCN})_2(\text{PF}_6)^8$.

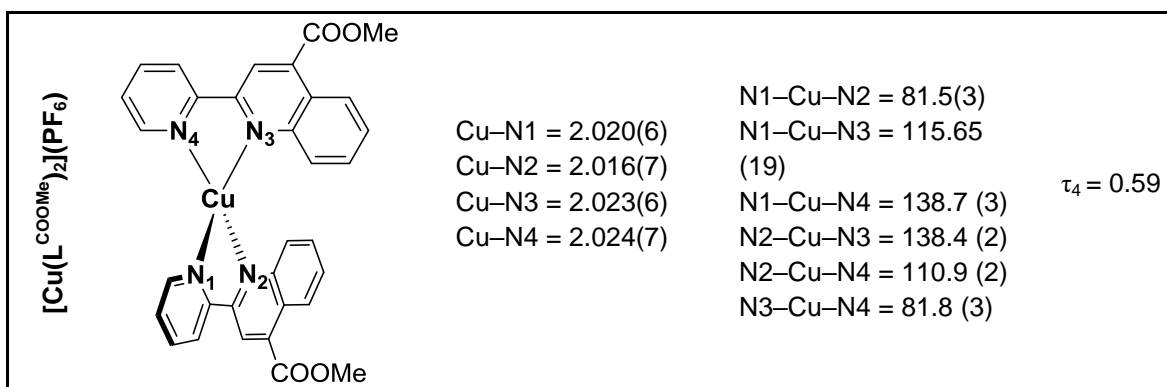
Στο κρυσταλλικό πλέγμα του (15), ζεύγη αυτού σταθεροποιούνται με διαμοριακές $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ αλληλεπιδράσεις (Σχ. 102α) μεταξύ των συμπλεγμένων ακετονιτριλίων και των φαινυλικών δακτυλίων των dipp. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι οι εξής: [$(\text{C30}-\text{H30})\cdots\text{κεντροειδής}(\text{C5})$]= 2.609 \AA και [$(\text{C32A}-\text{H32A})\cdots\text{κεντροειδής}(\text{C17})$]= 2.763 \AA και είναι σε συμφωνία με τιμές της βιβλιογραφίας¹²⁹.

Επίσης, τα επίπεδα που δημιουργούνται από τα δύο ακετονιτρίλια (του καθενός συμπλόκου) είναι σχεδόν κάθετα μεταξύ τους όπως υποδεικνύεται από την τιμή της διέδρης γωνίας τους (83°). Οι διμερείς υπομονάδες σταθεροποιούνται επιπλέον μέσω μη κλασικών δεσμών υδρογόνου, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ (Σχ. 102β). Οι αλληλεπιδράσεις έχουν μήκος μικρότερο από 2.900 \AA και εντοπίζονται μεταξύ των ατόμων φθορίου του (PF_6^-) και των αρωματικών ατόμων υδρογόνου των dipp ή των μεθυλίων των MeCN ¹⁴⁷.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα του (**16**), η δομή σταθεροποιείται με διαμοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου C–H⋯π (Σχ. 103). Μια χαρακτηριστική αλληλεπίδραση περιλαμβάνει τα μεθύλια των *dipp* και τα κεντροειδή των *dipp* ενός γειτονικού μορίου (απόσταση μεταξύ (C39–H39A)⋯κεντροειδές (C31–C36)= 2.946 Å). Επίσης, τα αρωματικά άτομα υδρογόνου H33 και H34 (του δακτυλίου (C31–C36)) παρουσιάζουν αλληλεπίδραση με τον αζωτούχο δακτύλιο της κινολίνης (N1–C5), με αποστάσεις 3.269 Å και 3.358 Å, αντίστοιχα. Τέλος, το αρωματικό H8, της κινολίνης, συμμετέχει σε δύο διαμοριακές αλληλεπιδράσεις C–H⋯π τόσο με τον δακτύλιο της πυριδίνης [(N2–C16)= 3.118 Å] όσο και με τον δακτύλιο *dipp* [(C19–C24)=3.071 Å], από γειτονικά μόρια¹²⁹.

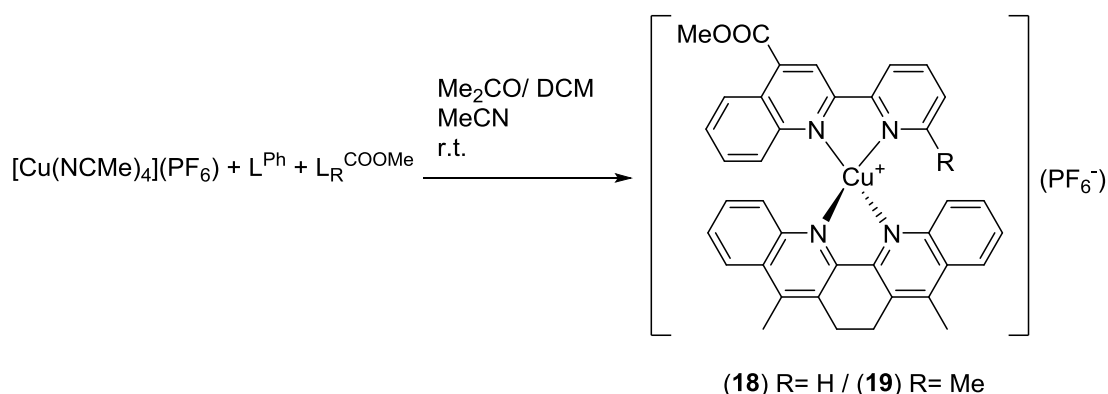
Πίνακας 12: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για τις ετεροληπτικές ενώσεις (**15**) και (**16**). Οι δημοσιευμένες ενώσεις [Cu(DAB^{dipp})(MeCN)₂](PF₆) και [Cu(L^{COOMe})₂](PF₆) παρατίθενται για συγκριτικούς λόγους

[Cu(DAB ^{dipp})(MeCN) ₂](PF ₆)		Cu–N1 = 2.0821(12) Cu–N2 = 2.0798 (12) Cu–N3 = 1.9424(15) Cu–N4 = 1.9391(14)	N1–Cu–N2 = 78.82(5) N1–Cu–N3 = 112.60(6) N1–Cu–N4 = 117.91(5) N2–Cu–N3 = 110.21(6) N2–Cu–N4 = 117.88(5) N3–Cu–N4 = 114.52(6)	τ ₄ = 0.88
(15)		Cu–N1 = 2.0678 (15) Cu–N2 = 2.0580 (14) Cu–N3 = 1.9496 (17) Cu–N4 = 1.9345 (16)	N1–Cu–N2 = 78.58 (6) N1–Cu–N3 = 113.61 (6) N1–Cu–N4 = 114.25 (6) N2–Cu–N3 = 110.98 (6) N2–Cu–N4 = 117.97 (6) N3–Cu–N4 = 116.01 (7)	τ ₄ = 0.89
(16)		Cu–N1: 2.0253 (12) Cu–N2 = 2.0264 (13) Cu–N3 = 2.0933 (12) Cu–N4 = 2.0144 (12)	N1–Cu–N2 = 81.46 (5) N1–Cu–N3 = 124.89 (5) N1–Cu–N4 = 133.04 (5) N2–Cu–N3 = 110.32 (5) N2–Cu–N4 = 129.74(5) N3–Cu–N4 = 81.03 (5)	τ ₄ = 0.69



6.4 Ετεροληπτικά Συμπλοκα (18) και (19)

Για τη σύνθεση των ετεροληπτικών συμπλόκων (18) και (19) χρησιμοποιήθηκαν οι L^{COOMe} και L_9 , ενώ ως βοηθητικός υποκαταστάτης ο 5,8 – διμεθυλ – 6,7 – διυδρο – διβενζο[b,j] – [1,10] – φαινανθρολίνη (L^{Ph} , Ph= phenanthroline). Η συνθετική προσέγγιση αρχικά περιλαμβάνει τη διαλυτοποίηση των υποκαταστατών σε μίγμα $\text{Me}_2\text{CO}/\text{DCM}$, ενώ το $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{PF}_6)$ διαλύεται σε MeCN . Κατόπιν, το διάλυμα του πρόδρομου προστίθεται στο μίγμα των υποκαταστατών, το οποίο αναδεύεται έντονα για την αποφυγή τοπικής περίσσειας του μετάλλου. Τα τελικά προϊόντα απομονώθηκαν ως μωβ στερεά, σταθερά στον αέρα και αποσυντίθενται στους $272\text{ }^\circ\text{C}$ (18) και στους $252\text{ }^\circ\text{C}$ (19).



Εξίσωση 7: Αντίδραση σύνθεσης των (18) και (19)

Οι (18) και (19) χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπικές τεχνικές (NMR, FT-IR, UV/Vis κτλ.) και στοιχειακή ανάλυση. Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής του (18), επιβεβαίωσε την ύπαρξη των εν λόγω ετεροληπτικών ενώσεων.

6.4.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου

Στα φάσματα FT-IR των **(18)** και **(19)** οι χαρακτηριστικές κορυφές των υποκαταστατών παρατίθενται στον Πίνακα 13 και τα αντίστοιχα φάσματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα I (Σχ. 141). Για την αποτίμηση των χαρακτηριστικών δονήσεων αξιοποιήθηκαν βιβλιογραφικές αναφορές^{90-91, 95} και έγινε σύγκριση με τα φάσματα των αντίστοιχων υποκαταστατών. Επίσης στον ίδιο Πίνακα δίνονται για συγκριτικούς λόγους και οι χαρακτηριστικές δονήσεις των **(9)**, $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ και **(14)**.

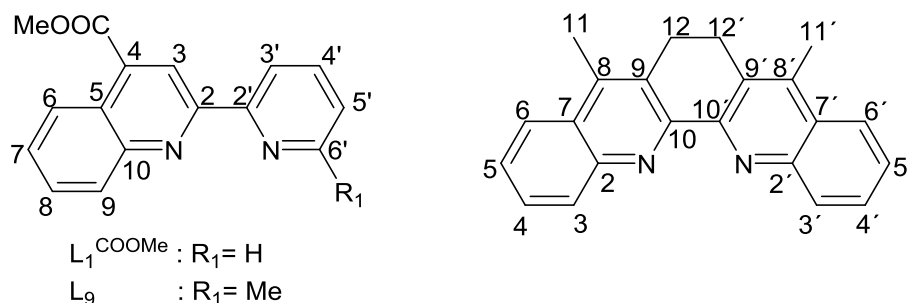
Στις ενώσεις **(18)** και **(19)**, η χαρακτηριστική κορυφή $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ είναι ελαφρώς μετατοπισμένη σε σχέση με τα αντίστοιχα ομοληπτικά σύμπλοκα $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ και **(9)**, ενώ η $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{=O})-\text{O})$ δείχνει να μην επηρεάζεται.

Πίνακας 13: Χαρακτηριστικές δονήσεις στο υπέρυθρο των ενώσεων **(14)**, **(18)**, **(19)**. Τα ομοληπτικά σύμπλοκα των εστέρων **(9)** και $[\text{Cu}(\text{LCOOMe})_2]$ παρατίθενται για λόγους σύγκρισης

	(9)	(14)	(18)	(19)	$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$
$\nu(\text{CH}_{\text{arom}})$	3096 (w)	3056 (w)	3079 (w)	3079 (w)	3081 (w)
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_{\text{aliph}})$	2953 (w)	2968 (w)	2952 (m)	2953 (m)	2952 (w)
	2925 (w)	2922 (w)	2923 (m)	2918 (m)	
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_{\text{aliph}})$	2852 (w)	2852 (w)	2848 (w)	2850 (w)	2852 (w)
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	1729 (s)	–	1728 (s)	1726 (s)	1724 (vs)
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1600 (m)	1578 (s)	1577 (m)	1577 (m)	1592 (m)
	1571 (m)	1507 (s)	1507 (m)	1508 (m)	1547 (m)
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1473 (m)	1414 (w)	1434 (m)	1472 (m)	1437 (m)
$\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{=O})-\text{O})$	1252 (s)	–	1253 (s)	1252 (s)	1257 (s)
$\nu_3(\text{P}-\text{F})$	840 (vs)	840 (vs)	841 (vs)	841 (vs)	840 (vs)
$\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}})$	794 (m)		790 (s)	794 (m)	794 (m)
	775 (m)	763 (s)	763 (s)	758 (s)	773 (m)
$\nu_4(\text{P}-\text{F})$	558 (s)	557 (s)	558 (s)	557 (s)	558 (vs)

6.4.2 Φασματοσκοπία NMR

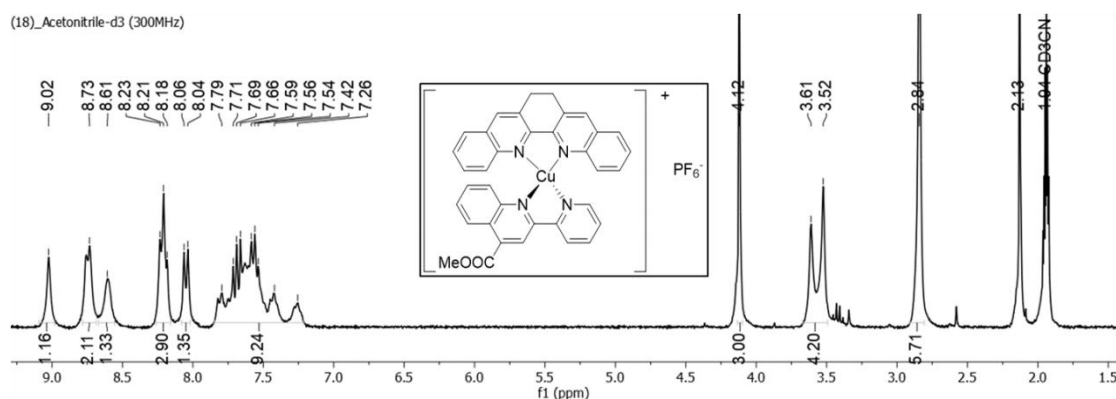
Τα φάσματα NMR των ετεροληπτικών ενώσεων **(18)** και **(19)** λήφθηκαν σε CD₃CN ως διαλύτη. Η αρίθμηση που χρησιμοποιήθηκε για την αποτίμηση των φασμάτων είναι αυτή του Σχ.104.



Σχήμα 104: Αρίθμηση ατόμων άνθρακα και υδρογόνων των υποκαταστατών L^{COOMe} , L_9 και L^{Ph}

Το φάσμα 1H -NMR της ένωσης **(18)** που απεικονίζεται στο Σχήμα 105, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, κυρίως στην αλειφατική περιοχή. Οι χαρακτηριστικές δύο κορυφές σε δ 3.55 είναι ενδεικτικές για τον σχηματισμό του αντίστοιχου ετεροληπτικού συμπλόκου και αποδίδονται στα διαστερεοτοπικά $-CH_2CH_2-$ του L^{Ph} .

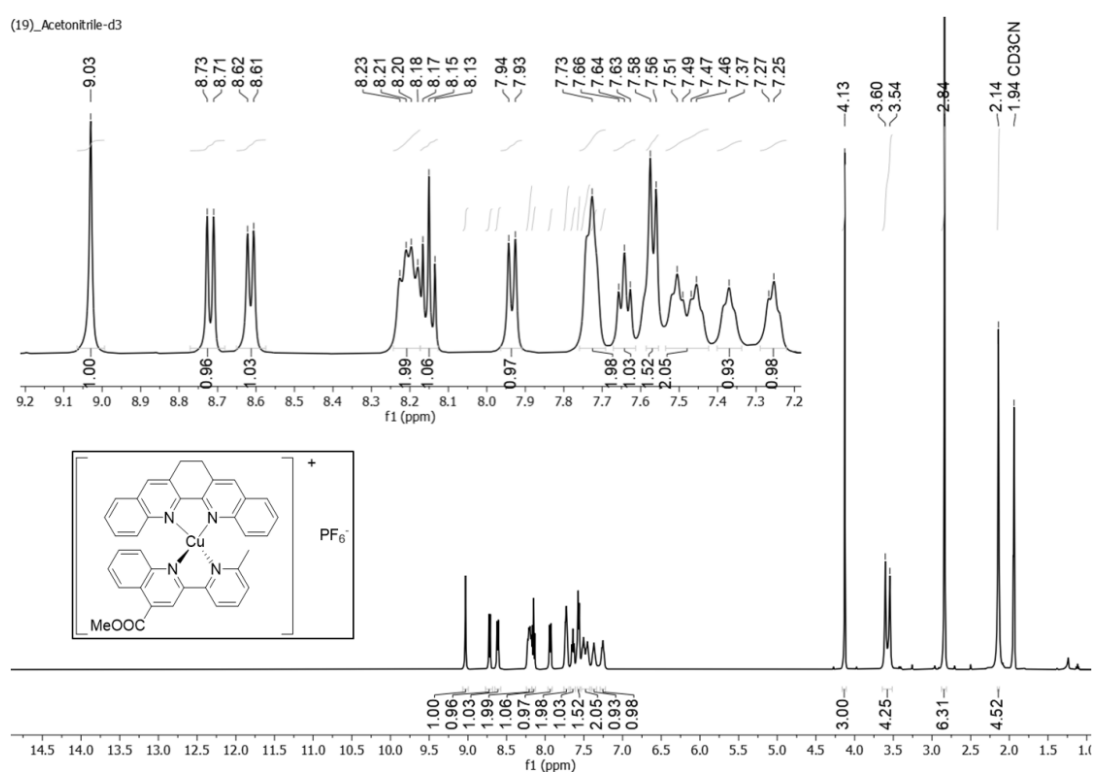
Στην αρωματική περιοχή παρατηρούνται οι αναμενόμενες κορυφές των υποκαταστατών του ετεροληπτικού συμπλόκου. Η απλή σε δ 9.01 αποδίδεται στο αποπροστατευμένο H3 του L^{COOMe} , ενώ χαρακτηριστικό είναι ότι τα πρωτόνια του L^{Ph} δεν είναι όλα χημικά ισοδύναμα λόγω της έλλειψης συμμετρίας του L^{COOMe} .



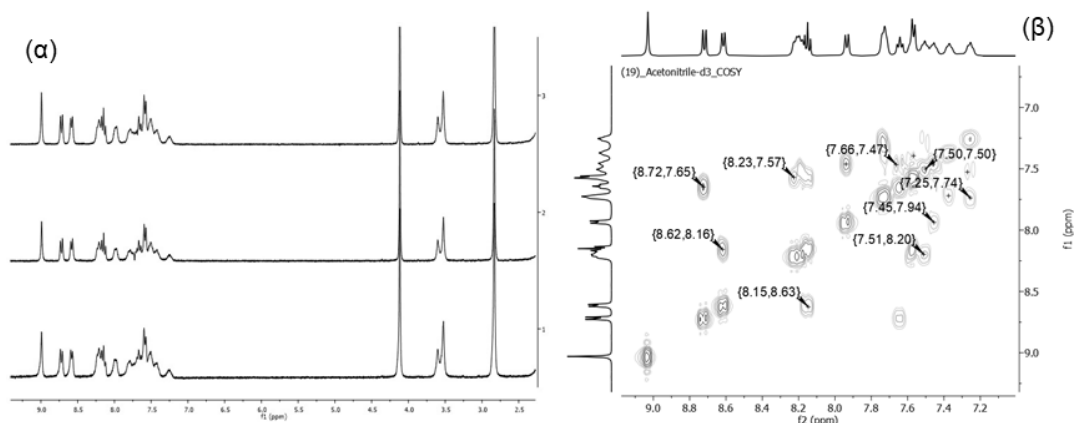
Σχήμα 105: Φάσμα 1H -NMR της ένωσης **(18)** σε CD₃CN

Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (Σχ. 106) του (**19**) παρουσιάζει ίδιο μοτίβο με αυτό του συμπλόκου (**18**). Στην αλειφατική περιοχή, η απλή κορυφή του $-\text{COOMe}$ εμφανίζεται σε δ 4.13. Χαρακτηριστικές είναι οι κορυφές στα 3.57 ppm που αποδίδονται στα διαστερεοτοπικά άτομα υδρογόνου ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$). Η μεθυλομάδα της πυριδίνης του L_9 ($\text{Me}(6')$) εμφανίζεται ως απλή κορυφή σε δ 2.14. Στην αρωματική περιοχή παρατηρούνται οι αναμενόμενες κορυφές των υποκαταστατών για το ετεροληπτικό σύμπλοκο, με ολοκλήρωση που ταιριάζει στον σχηματισμό αυτού.

Από πειράματα σταθερότητας που πραγματοποιήθηκαν με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$, διαπιστώθηκε ότι η ένωση (**19**) είναι σταθερή σε διάλυμα CD_3CN για διάστημα 7 ημερών (Σχήμα 107(α)).

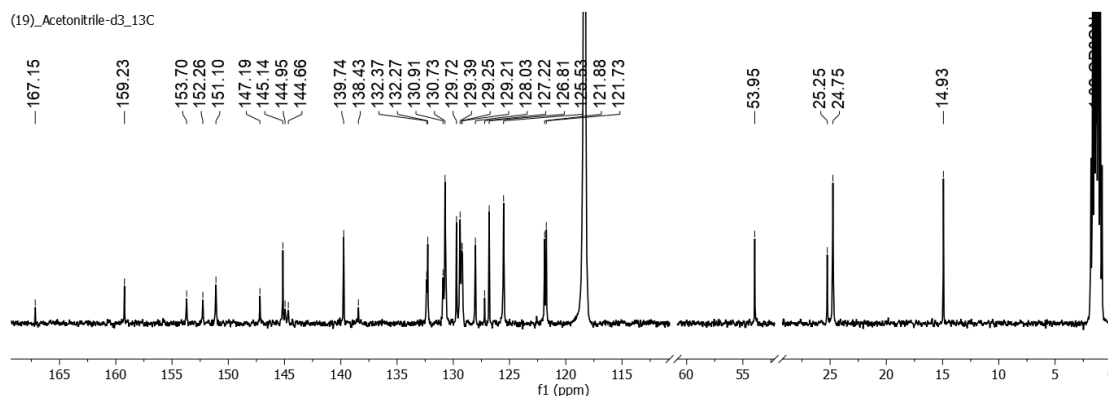


Σχήμα 106: $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου (**19**) σε CD_3CN

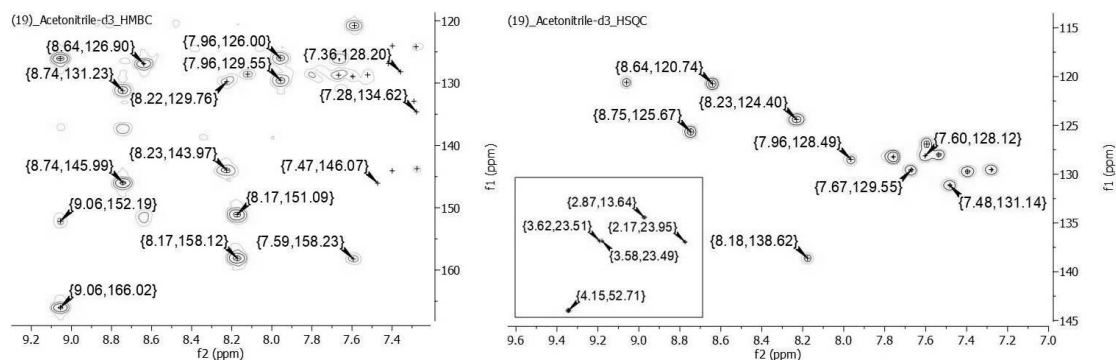


Σχήμα 107: (α) Μελέτη σταθερότητας σε διάλυμα CD_3CN για την ένωση (19) για 1, 2 και 7 ημέρες. (β) ^1H - ^1H COSY του (19) σε CD_3CN

Στο φάσμα ^{13}C -NMR του (19) (Σχ. 108) εμφανείς είναι οι κορυφές των υποκαταστατών στην αρωματική περιοχή. Ο άνθρακας του καρβονυλίου συντονίζεται σε $\delta = 167.15$, ο υποκατεστημένος $\text{C6}'$ σε $\delta = 159.23$ και ο C3 σε $\delta = 121.73$. Επιπλέον πληροφορία για τον σχηματισμό του ετεροληπτικού συμπλόκου, λαμβάνεται και από το γεγονός ότι τα άτομα άνθρακα C4 , $\text{C4}'$, C6 , $\text{C6}'$ του υποκαταστάτη L^{Ph} , στο σύμπλοκο (19), εμφανίζονται σε διαφορετικές χημικές μετατοπίσεις εξαιτίας της έλλειψης συμμετρίας στο σύμπλοκο. Όσον αφορά στην αλειφατική περιοχή, οι $-\text{OMe}$ (53.95 ppm), $\text{Me}(\delta')$ (L_9) (25.25 ppm), $-\text{CH}_2$ (24.75 ppm) και $-\text{CH}_3$ (L^{Ph}) (14.93 ppm) εμφανίζονται σε αναμενόμενες περιοχές. Όλα τα σήματα των ατόμων άνθρακα, από το φάσμα ^{13}C -NMR του συμπλόκου (19), αποδόθηκαν πλήρως με τη βοήθεια φασμάτων δύο διαστάσεων (HSQC και HMBC) του Σχ. 109.



Σχήμα 108: ^{13}C -NMR του (19) σε CD_3CN



Σχήμα 109: Πειράματα HSQC και HMBC για το (19) σε CD_3CN

6.4.3 Φάσματα απορρόφησης ορατού–υπεριώδους

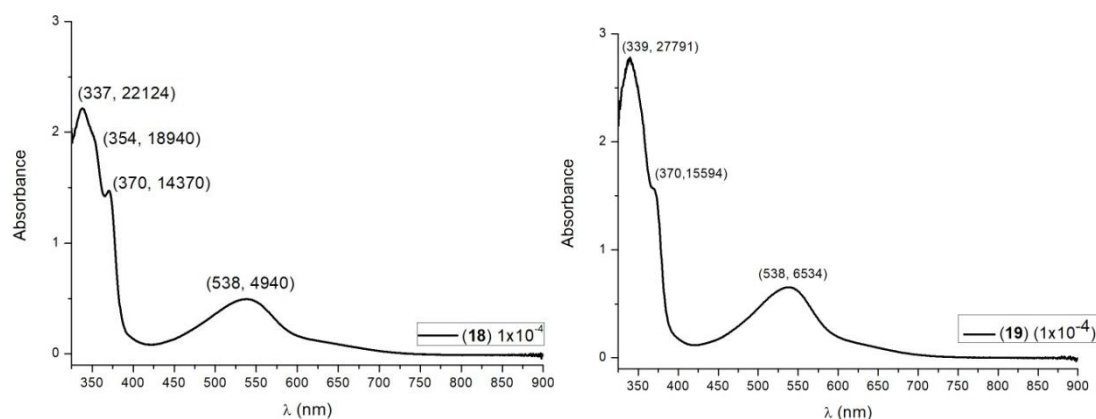
Τα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων (18)–(19) λήφθηκαν σε διαλύτη Me_2CO και απεικονίζονται στο Σχ. 110. Οι κορυφές με $\lambda=337$ nm για το (18) και $\lambda=339$ nm για το (19), παρουσιάζουν τις υψηλότερες απορροφήσεις στα εν λόγω φάσματα και αφορούν μεταπτώσεις $\pi-\pi^*$ των υποκαταστατών L^{COOMe} και L_9 , αντίστοιχα. Και τα δύο σύμπλοκα εμφανίζουν μία απορρόφηση με δύο μέγιστα μήκη κύματος $\lambda_1=354$ (ως ώμος) και $\lambda_2=370$ nm, οι οποίες οφείλονται σε $\pi-\pi^*$ μετάπτωση του L^{Ph} .

Στην ορατή περιοχή του φάσματος εντοπίζονται οι MLCT απορροφήσεις των ενώσεων, με το μέγιστο της απορρόφησης να εμφανίζεται σε ίδιο μήκος κύματος και για τις δύο ενώσεις, $\lambda=538$ nm. Οι απορροφήσεις τους είναι σχετικά υψηλές ($\epsilon=4940$ (18) και $\epsilon=6534$ (19) $M^{-1}cm^{-1}$) και συγκρίνονται με αυτές σε αντίστοιχα ετεροληπτικά σύμπλοκα της βιβλιογραφίας^{90, 97, 101}.

Το λ_{max} των απορροφήσεων αποτελεί έναν ενδεικτικό παράγοντα για την ύπαρξη των ετεροληπτικών, καθώς είναι εμφανώς μετατοπισμένο συγκρινόμενο με τα αντίστοιχα ομοληπτικά. Πιο συγκεκριμένα, τα λ_{max} των ετεροληπτικών είναι βαθυχρωμικά μετατοπισμένα ως προς τα ομοληπτικά $[Cu(L^{COOMe})_2](PF_6)$ και (9) κατά 11 και 6 nm, αντίστοιχα, ενώ είναι υψιχρωμικά μετατοπισμένα ως προς το μήκος κύματος της απορρόφησης του (14) κατά 14 nm.

Σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από τα 600 nm εμφανίζεται μία ακόμη MLCT, και στα δύο σύμπλοκα. Σύμφωνα και με τις παραπάνω αναλύσεις (βλ. υποκεφάλαιο 6.2.3 και 6.3.3.), αυτή είναι η κορυφή «band I» η οποία δίνει στοιχεία για την απόκλιση της γεωμετρίας της ένωσης από την ιδανική

τετραεδρική. Και στην περίπτωση αυτή διαπιστώνεται ότι τα ετεροληπτικά (**18**) και (**19**) αποκλίνουν από την τετραεδρική γεωμετρία, μιας και η εν λόγω κορυφή είναι ιδιαίτερα εμφανής.

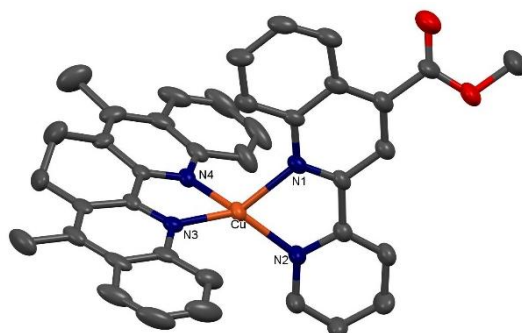


Σχήμα 110: Φάσματα απορρόφησης των ετεροληπτικών ενώσεων (18**) και (**19**) σε ακετόνη**

6.4.4 Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ

Η τελική επιβεβαίωση της δομής των ετεροληπτικών συμπλόκων προήλθε από την επίλυση της κρυσταλλικής δομής του (**18**). Πορτοκαλόχρωμα πλακίδια του $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})(\text{L}^{\text{Ph}})](\text{PF}_6)$ απομονώθηκαν μετά από διάχυση Et_2O σε διάλυμα της ένωσης σε MeCN (Σχ. 111). Στους Πίνακες 13 και 14 παρατίθενται επιλεγμένα μήκη δεσμών και τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την (**18**). Τα πλήρη κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενσωματώνονται στους Πίνακες 40 και 41 (Παράρτημα II).

Η ένωση κρυσταλλώνει στο τρικλινές κρυσταλλογραφικό σύστημα με ομάδα χώρου $P-1$. Στον Πίνακα 14, φαίνονται τα μήκη δεσμών του μεταλλικού κέντρου με τα άτομα δότες των υποκαταστατών και όλες οι γωνίες των αντίστοιχων δεσμών. Από τις τελευταίες μπορεί να εξαχθεί ο γεωμετρικός όρος τ_4 , ο οποίος έχει τιμή 0.69, επιβεβαιώνοντας μια σχετική απόκλιση από το ιδανικό τετράεδρο, σε αναλογία με άλλα ετεροληπτικά σύμπλοκα της βιβλιογραφίας¹⁴⁵. Η διεδρη γωνία των πενταμελών χηλικών δακτυλίων $[\text{Cu}-\text{N3}-\text{C21}-\text{C30}-\text{N4}]$ και $[\text{Cu}-\text{N1}-\text{C5}-\text{C12}-\text{N2}]$ έχει τιμή 83.05° .



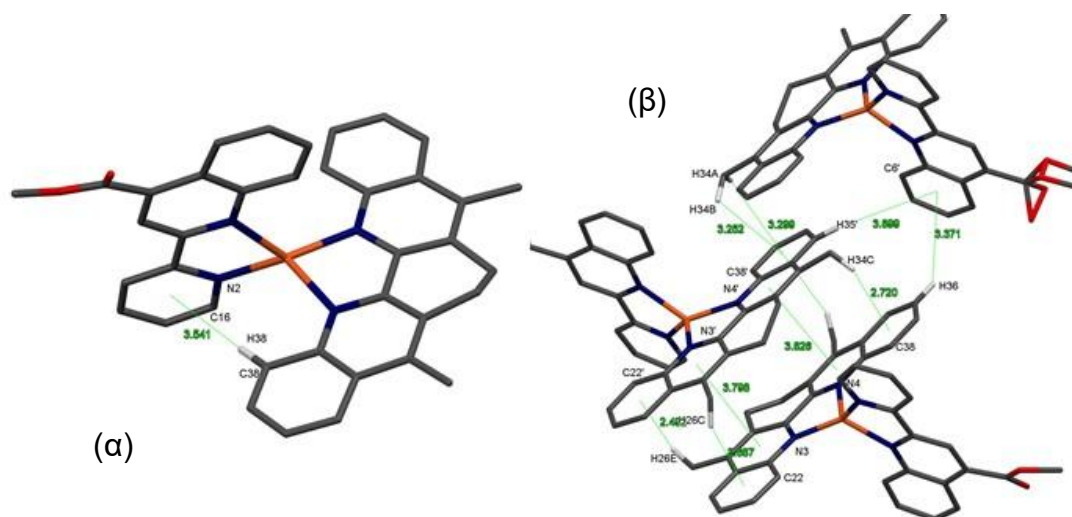
Σχήμα 111: Κρυσταλλική δομή του κατιόντος (18). Το αντισταθμιστικό ανιόν (PF_6^-) δεν συμπεριλαμβάνεται χάριν ευκολίας

Πίνακας 14: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για το ετεροληπτικό (18)

$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})(\text{L}^{\text{Ph}})](\text{PF}_6)$ (18)	Μήκη Δεσμών	Γωνίες Δεσμών	τ_4
	Cu–N1: 2.062(4) Cu–N2: 2.026(5) Cu–N4: 2.051(4) Cu–N3: 2.015(4)	N2–Cu–N1: 80.51(18) N2–Cu–N4: 124.33(18) N4–Cu–N1: 113.10(17) N3–Cu–N1: 128.05(17) N3–Cu–N2: 134.90(19) N3–Cu–N4: 80.10(17)	0.69

Στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης (18) τέσσερα μόρια του συμπλόκου διευθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε οι L^{Ph} να βρίσκονται αντιπαράλληλα (ως προς τον άξονα b) καθώς σταθεροποιούνται με π–π αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Οι αλληλεπιδράσεις φαίνονται αναλυτικά στο Σχήμα 112 και εντοπίζονται μεταξύ των κεντροειδών (κεντρ.) των αζωτούχων δακτυλίων των L^{Ph} , [(κεντρ. N4)⋯(κεντρ. N4')]= 3.826 Å και [(κεντρ. N3)⋯(κεντρ. N3')]= 3.798 Å¹²⁹. Επίσης, τα μεθύλια των L^{Ph} συμμετέχουν σε αλληλεπιδράσεις τύπου C–H⋯π με τους βενζολικούς δακτυλίους γειτονικών μορίων L^{Ph} . Ενδεικτικά αναφέρονται οι [(C26–H26E)⋯(κεντρ. C22')]= 2.492 Å, [(C34'–H34C)⋯(κεντρ. C38)]= 2.720 Å. Περαιτέρω σταθεροποίηση στον κρύσταλλο επέρχεται μέσω χαρακτηριστικών αλληλεπιδράσεων τύπου C–H⋯π μεταξύ των αρωματικών ατόμων υδρογόνου από δύο αντιπαράλληλους L^{Ph} και του βενζολικού δακτυλίου της κινολίνης από ένα γειτονικό μόριο συμπλόκου, [(C35'–H35)⋯(κεντρ. C6')]= 3.899 Å και [(C36–H36)⋯(κεντρ. C6')]= 3.371 Å. Τέλος παρατηρούνται και μη κλασικοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ατόμων

φθορίου των αντισταθμιστών ιόντων με αρωματικά άτομα υδρογόνου των οργανικών υποκαταστατών, με εύρος δεσμών 2.500 – 2.900 Å¹⁴⁷.



Σχήμα 112: (α) Ενδομοριακή και (β) διαμοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου π-π στην κρυσταλλική δομή του (18)

Πίνακας 15: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση (19)

Empirical formula	C ₃₈ H ₃₀ N ₄ O ₂ F ₆ PCu	V (Å³)	3309.5(2)
Molecular weight	783.17	Z	4
Crystal color	Clear orange plate	ρ_{calc} (g cm⁻³)	1.572
Crystal size (mm³)	0.14 × 0.06 × 0.02	μ (mm⁻¹)	2.064
Temperature (K)	123	2θ range (°)	4.326 to 135.486
Crystal system	Triclinic	Index ranges	-14, 14/-17, 17/-26, 25
Space group	P-1	Reflections collected	110938
Unit cell dimensions		Data unique [I > 2σ(I)]	11925
α (Å)	12.2690(5)	Parameters refined	1010
β (Å)	14.1789(6)	R_{int}	0.1010
γ (Å)	21.6710(9)	Goodness-of-fit on F²	1.018
α (°)	100.775(2)	Final R indexes [I > 2σ(I)]	0.0952
β (°)	100.927(2)	wR₂ (all data)	0.2739
γ (°)	111.357(2)	Largest diff. peak/hole (e Å⁻³)	1.88/-1.32

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ

Τα ομοληπτικά σύμπλοκα του Cu(I), (1)–(8) που συντέθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, χρησιμοποιήθηκαν ως ευαισθητοποιητές σε φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες τύπου Grätzel. Για τις ενώσεις (1), (9), (17), (18) αλλά και τα σύμπλοκα $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$, $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ και $[\text{Cu}(\text{dmdcbpy})_2](\text{PF}_6)$ (13), μελετήθηκαν και τα φωτοηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά τους. Επίσης, έγιναν προσπάθειες ευαισθητοποίησης για τις ενώσεις (9)–(12) που φέρουν εστεροποιημένες καρβοξυλικές ομάδες.

Οι μετρήσεις των φωτοηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο «Νανοτεχνολογικών Διεργασιών για την Μετατροπή της Ηλιακής Ενέργειας και της Προστασίας του Περιβάλλοντος» του Ερευνητή Α΄, Δρ. Πολύκαρπου Φαλάρα στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Οι μετρήσεις απορρόφησης ορατού–υπεριώδους των ευαισθητοποιημένων υμενίων, πραγματοποιήθηκαν στο ερευνητικό εργαστήριο του Επ. Καθ. Β. Λυκοδήμου, Τμ. Φυσικής, ΕΚΠΑ.

7.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά

Οι φωτοάνοδοι είχαν πάχος 12 μm και κατασκευάστηκαν από εμπορικά διαθέσιμες πάστες τιτανίας (Greatcell Solar) με διαφορετικό μέγεθος νανοσωματιδίων τιτανίας: 18NR–ΑΟ ενεργή αδιαφανής πάστα με ενεργά νανοσωματίδια (20 nm) και νανοσωματίδια σκέδασης (scatter nanoparticles) νανοσωματίδια (έως 450 nm) και η WER4–Ο πάστα ανάκλασης που περιέχει νανοσωματίδια σκέδασης (250 – 350 nm).

Το γυαλί της ανόδου (FTO glass, TEC–8, Dyesol) καθαρίστηκε σε λουτρό υπερήχων με διάλυμα Triton–X, ακετόνη και αιθανόλη. Στις κυψελίδες που απέδωσαν καλύτερα, τα αγώγιμα υποστρώματα FTO επεξεργάστηκαν με υδατικό διάλυμα 40 mM TiCl_4 (30 min στους 70 °C – η διαδικασία επαναλήφθηκε δύο φορές) ως ένα «συμπαγές στρώμα» (compact layer–CL) πριν την εναπόθεση της τιτανίας. Αμέσως μετά ακολούθησε η προσθήκη ενός στρώματος από ενεργή αδιαφανή πάστα 18NR–ΑΟ. Τα φιλμ θερμάνθηκαν στους 125 °C (5 min), 325 °C (15 min) and 525 °C (30 min). Μετά, ένα δεύτερο

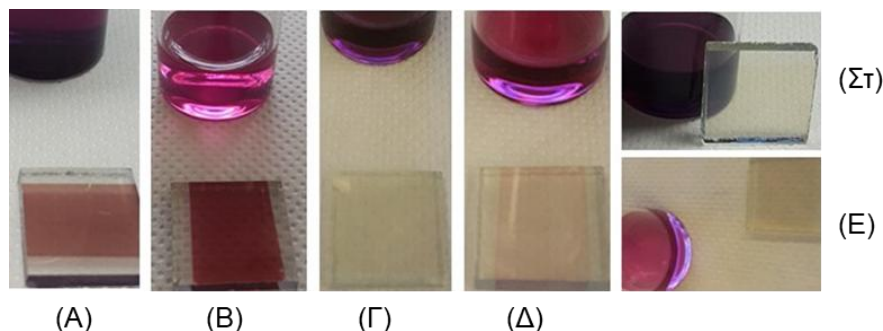
στρώμα από WER4–O εναποτέθηκε μέσω της τεχνικής «doctor–blade» και τα φιλμ θερμάνθηκαν. Τελικά, τα φιλμ εμβαπτίστηκαν σε ένα διάλυμα 40 mM TiCl_4 (70 °C για 60 min) και επαναθερμάνθηκαν στους 450 °C για 60 min. Για την ευαισθητοποίηση των υμενίων, παρασκευάσθηκε διάλυμα της χρωστικής με συγκέντρωση 1.2×10^{-4} M (διαλύτης Ακετόνη) και το φιλμ εμβαπτίστηκε σε αυτό για ένα βράδυ. Πριν την διαδικασία της ευαισθητοποίησης το υμένιο ξηράθηκε στους 120 °C για 2 ώρες. Πριν από τη μέτρηση πάνω στα ευαισθητοποιημένα υμένια τοποθετήθηκε μία σταγόνα ηλεκτρολύτη ο οποίος αποτελείται από 1,3–dimethylimidazolium iodide (1 M), lithium iodide (50 mM), iodine (15 mM), 4–tert–butylpyridine (0.5 M) and guanidinium thiocyanate (0.1 M) σε μίγμα MeCN/PrCN (85:15 v/v). Ως κάθοδος χρησιμοποιήθηκε ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας, παρασκευασμένο με τη μέθοδο βομβαρδισμού με σωματίδια (sputtering). Η ενεργή επιφάνεια των DSSCs ήταν 0.25 cm^2 .

Τα υμένια ακτινοβολήθηκαν υπό τεχνητό ηλιακό φως (1 sun, $1000 \text{ W} \times \text{m}^{-2}$) από μια πηγή Xe 300 W σε συνδυασμό με οπτικά φίλτρα AM 1.5G (Oriel). Η ενεργή επιφάνεια τέθηκε στα 0.152 cm^2 , μέσω ενός μεγάλου μαύρου καλύμματος τοποθετημένο μπροστά από το κελί. Οι μετρήσεις Πυκνότητας Ρεύματος–Τάσης (J–V), υπό συνθήκες σκότους ή φωτός λήφθηκαν με χρήση γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης σε ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT–30, σε λειτουργία 2–ηλεκτροδίων και ταχύτητα σάρωσης 20 mV s^{-1} . Το φάσμα micro–Raman μετρήθηκαν σε μηχανήμα Renishaw in Via Reflex εφοδιασμένο με πηγή εκπομπής laser Ar στερεάς κατάστασης στα 514.4 nm. Η ισχύς του laser ρυθμίστηκε στο 0.1 % για να αποφευχθεί η καταστροφή της χρωστικής κατά τη μέτρηση.

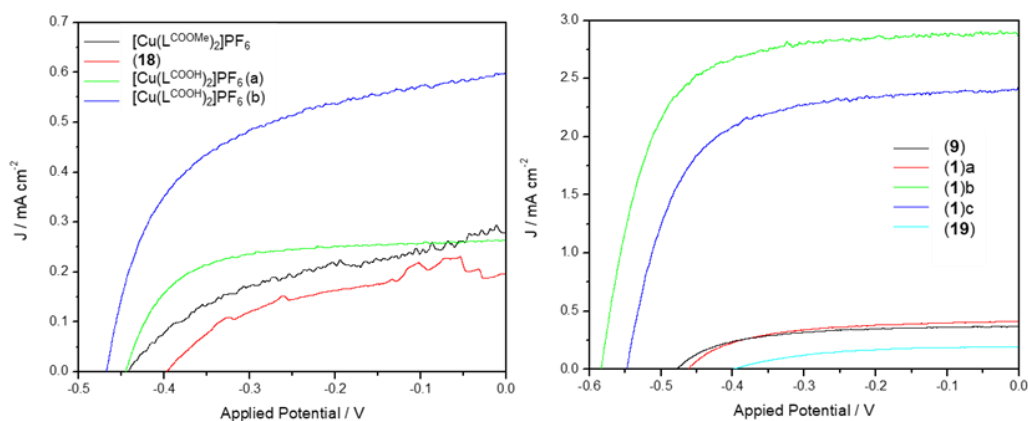
7.2 Μετρήσεις συμπλόκων

Σε πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ευαισθητοποίησης των υμενίων της τιτανίας από τα σύμπλοκα (1), (9), (17), (18), $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$, $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$. Όπως φαίνεται και από τις εικόνες 5A και 5B, τα υμένια των ενώσεων (1) και $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$ με COOH ομάδες στους οργανικούς υποκαταστάτες είναι έντονα χρωματισμένα. Από την άλλη πλευρά, οι ενώσεις $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ Εικ. 5Γ και (9) (Εικ. 5Δ) με τους εστεροποιημένους υποκαταστάτες έχουν χρωματιστεί ελάχιστα, ενώ για τα αντίστοιχα

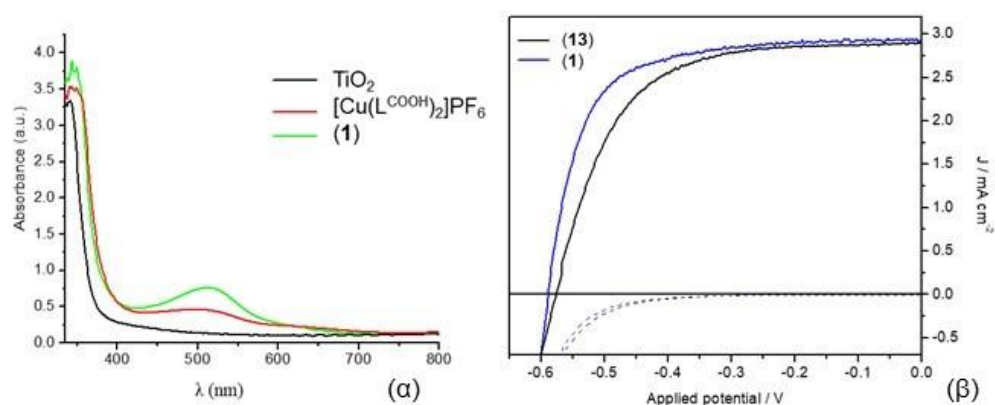
ετεροληπτικά (Εικ. 5Ε= (18) και 5ΣΤ= (19)) παρατηρήθηκε πολύ ασθενική χρώση του υμενίου.



Εικόνα 5: Διαλύματα και ευαισθητοποιημένα υμένια για τα σύμπλοκα $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$ – (Α), (1) – (Β), $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$ – (Γ), (9) – (Δ), (17) – (Ε), (18) – (ΣΤ)



Σχήμα 113: Καμπύλες J–V για τα υμένια της εικόνας 4



Σχήμα 114: (α) Φάσμα απορρόφησης των ευαισθητοποιημένων υμενίων εικ.4Α και 4Β. (β) Καμπύλη J–V για τις (1) και (13) – με διακεκομμένες το ρεύμα σκότους

Μετρήθηκαν τα φωτοηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των παραπάνω ενώσεων, ενώ για τις (1) και $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$ πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις με υμένια διαφορετικής αρχιτεκτονικής του ημιαγωγικού υλικού της

ανόδου (βλ. Πίνακα 16, καταχωρήσεις a–d) προς περαιτέρω αύξηση της απόδοσης, μέσω βελτιστοποίησης της ανόδου. Τα φωτοηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά συνοψίζονται στον Πίνακα 14, ενώ στο Σχήμα 113 φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες φωτορεύματος–φωτοτάσης (J–V) για τις χρωστικές αυτές. Στο Σχήμα 114 απεικονίζονται τα φάσματα απορρόφησης των ευαισθητοποιημένων υμενίων για τις καλύτερες χρωστικές (1) και $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$ και η καμπύλη (J–V) για τις ενώσεις (1) και (13).

Πίνακας 16: Φωτοηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά για τις ενώσεις $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$, (1), $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$, (9), (17), (18), όπως εξάχθηκαν από τις χαρακτηριστικές καμπύλες J–V. Τα (a)–(d) αφορούν υμένια (Film) με διαφορετική αρχιτεκτονική του ημιαγώγιμου υλικού της ανόδου.

Χρωστική (α/α υμενίου)	Film (+post-treatment)	Jsc / mA cm ⁻²	Voc / mV	FF	η %
$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$ (a)	NRT	0.26	446	0.66	0.08
$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$ (b)	NRAO–WER4	0.60	470	0.55	0.15
(1) (a)	NRT	0.41	465	0.56	0.11
(1) (b)	NRAO–WER4	2.87	585	0.68	1.15
(1) (c)	DSL–NRAO–WER4	2.42	549	0.64	0.85
(1) (d)	CL–NRAO–WER4	2.94	591	0.69	1.20
$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$	NRAO–WER4	0.28	443	0.43	0.05
(9)	NRAO–WER4	0.37	480	0.57	0.10
(18)	NRAO–WER4	0.20	399	0.50	0.04
(19)	NRAO–WER4	0.19	402	0.51	0.04
(13)	CL–NRAO–WER4	2.90	576	0.63	1.05

Από τα δεδομένα του Πίνακα 16 προκύπτει ότι η ένωση (1) αποτελεί την πιο αποδοτική χρωστική με απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική $\eta = 1.20\%$. Η απόδοση αυτή επιτεύχθηκε όταν η άνοδος δύο στρώσεων (NRAO και WER4) επεξεργάστηκε με compact layer (CL), όπως φαίνεται στον ίδιο Πίνακα για το υμένιο ((1)(d)). Στην περίπτωση του υμενίου ((1)(c)), όπου απουσιάζει το «compact layer» (CL) οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος (Jsc) και τάσεως ανοικτού κυκλώματος (Voc) είναι μικρότερες (κατά 0.07 mA cm^{-2} και 6 mV , αντίστοιχα) σε σχέση με τις τιμές του ((1)(d)). Επομένως, η επεξεργασία της ανόδου δύο στρώσεων με TiCl_4 επηρέασε θετικά την πυκνότητα ρεύματος και τη φωτοτάση του συστήματος, σε συμφωνία με βιβλιογραφικές αναφορές¹⁵⁵. Σε κάθε περίπτωση, η χρήση

υμενίου (1)(a), χωρίς στρώμα σκέδασης (scattering layer) οδηγεί σε μικρότερες αποδόσεις μετατροπής ρεύματος από την αντίστοιχη ((1)(d)) τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους, όπως έχει παρατηρηθεί και στη βιβλιογραφία¹⁵⁶. Στην περίπτωση (1)(c), όπου το υμένιο αποτελούνταν από τρεις στρώσεις τιτανίας, η απόδοση ήταν 30 % μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη της ((1)(d)).

Το υμένιο δύο στρώσεων (υμένιο (b)) με τη χρωστική $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$, παρουσίασε 8 φορές μικρότερη απόδοση από την αντίστοιχη του ((1)(b)), αποτέλεσμα που δείχνει ξεκάθαρα την ευεργετική δράση της μεθυλομάδας στη θέση 6' του υποκαταστάτη. Να τονιστεί ότι η χρωστική $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$ (b) συγκρίνεται με την λιγότερο αποδοτική περίπτωση ((1)(b)) καθώς τα υμένια έχουν ακριβώς την ίδια σύσταση επομένως είναι πιο δόκιμη μια σύγκριση μεταξύ τους και όχι με την ((1)(d)).

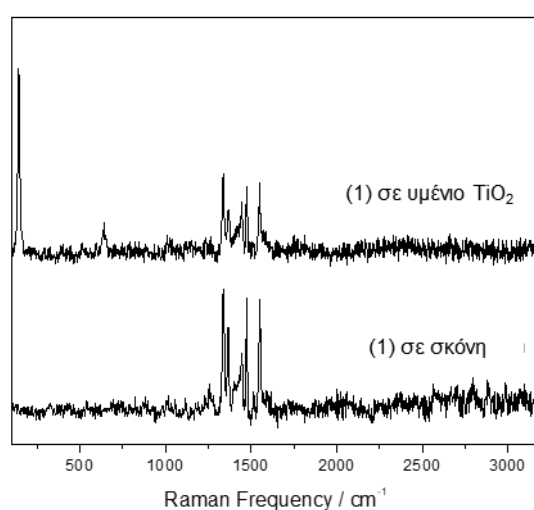
Από την άλλη, για τις περιπτώσεις των ενώσεων $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$, (9), (17) και (18) οι αποδόσεις μετατροπής ρεύματος ήταν μικρότερες του 0.10 %. Μια πιθανή εξήγηση βασίζεται στο γεγονός ότι στις εν λόγω ενώσεις οι ομάδες πρόσδεσης είναι στη μορφή του εστέρα με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μικρή πρόσδεση στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Παρολ' αυτά, οι αποδόσεις τους είναι σχετικά υψηλότερες από παρόμοιες χρωστικές του Cu(I) που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία¹⁵⁷.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι η ένωση (13)¹¹ επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ως συγκριτικό πρότυπο όσον αφορά στις ολικές αποδόσεις μετατροπής που αναφέρονται στον Πίνακα 16. Στη βιβλιογραφία, έως τώρα, χρησιμοποιείται η εμπορικά διαθέσιμη ένωση N719 (χρωστική του Ru(II)) ως το πρότυπο αναφοράς. Στην παρούσα διατριβή θεωρήθηκε πιο δόκιμη η σύγκριση μεταξύ χρωστικών που βασίζονται στο ίδιο μεταλλικό κέντρο. Ως εκ τούτου, η ένωση (13), ως μία αποδοτική ομοληπτική χρωστική του Cu(I) αποτελεί ένα ικανοποιητικό συγκριτικό μέσο για τις ενώσεις $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)$, (1), $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2](\text{PF}_6)$, (9), (17) και (18).

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 16, διαπιστώνεται ξεκάθαρα ότι η νέα χρωστική (1) παρουσιάζει πλεονεκτήματα έναντι της βιβλιογραφικής (13) καθώς στις ίδιες συνθήκες μέτρησης παρουσιάζει μεγαλύτερη πυκνότητα

ρεύματος και τάσης ανοικτού κυκλώματος. Συνολικά, η απόδοση της (1) (καταχώρηση (d), Πίνακας 14) $\eta = 1.20 \%$, είναι κατά 13 % αποδοτικότερη από την (13), η οποία στις παρούσες συνθήκες μέτρησης παρουσίασε απόδοση 1.05 % (βιβλιογραφικά έχει αναφερθεί ως 1.90 %⁷⁷).

Ισχυρές ενδείξεις ευαισθητοποίησης του υμενίου με την χρωστική (1) (συμπληρωματικά με εκείνη της απορρόφησης στο ορατό (Σχ. 114(α)), προέχρονται και με μετρήσεις φασματοσκοπίας micro-Raman στην επιφάνεια του υμενίου. Για συγκριτικούς λόγους, παρατίθεται στο Σχήμα 115, και το φάσμα σε μορφή σκόνης.



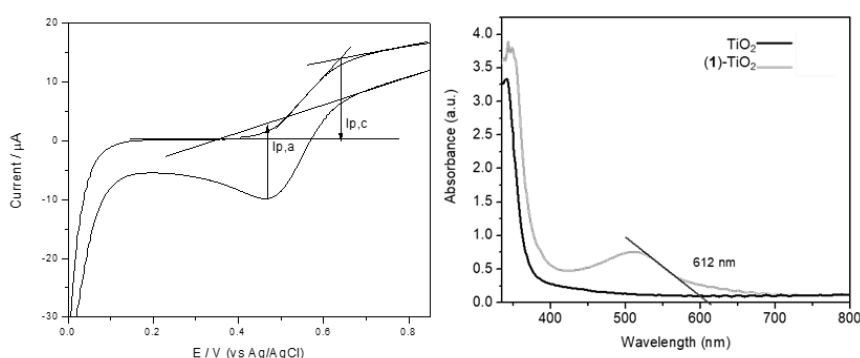
Σχήμα 115: Φάσμα micro-Raman της χρωστικής (1) σε υμένιο και σε σκόνη

Σε χαμηλές συχνότητες εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις τάσεως του ημιαγωγού στα 638 cm⁻¹ και 143 cm⁻¹. Η τελευταία είναι μία ισχυρή και οξεία κορυφή η οποία αποδίδεται στις δονήσεις O–Ti–O (E_{1g}) του ημιαγωγού¹¹³. Στην περιοχή 1300–1600 cm⁻¹ παρατηρούνται χαρακτηριστικές κορυφές της χρωστικής (1). Πιο αναλυτικά φαίνονται κορυφές στα 1443 cm⁻¹ (περιοχή των δονήσεων κάμψης C–H), 1473, 1512, 1551 και 1550 cm⁻¹, κορυφές που αντιστοιχούν σε ν(C=C) και ν(C=N). Τέλος, η ισχυρής έντασης κορυφή στα 1365 cm⁻¹ αποδίδεται σε συνδυασμό των εντός επιπέδου δονήσεων των αρωματικών ατόμων υδρογόνου (C–H_{in-plane}) και σε δόνηση τάσης των αρωματικών ανθράκων (C=C) του οργανικού υποκαταστάτη^{132–133, 158}. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται και στο αντίστοιχο φάσμα του συμπλόκου σε σκόνη, και είναι ελάχιστα

μετατοπισμένες γεγονός που υποδεικνύει τη χημική πρόσδεση πάνω στον ημιαγωγό.

Τέλος, για τη χρωστική (1) μελετήθηκε και η ηλεκτροχημική συμπεριφορά της στο υμένιο μέσω μέτρησης κυκλικής βολταμμετρίας. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε ένα ευαίσθητοποιημένο υμένιο TiO_2 , διάλυμα TBAPF_6 (0.1 M) σε MeCN , ως φέρων ηλεκτρολύτης. Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε σύρμα πλατίνας (Metrohm) και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl (3 M KCl). Το δυναμικό αναφέρεται ως προς (SHE= standard hydrogen electrode), ενώ το δυναμικό του Ag/AgCl (3 M KCl) θεωρήθηκε + 0.21 V ως προς το SHE. Η ταχύτητα σάρωσης ήταν 20 mV/s.

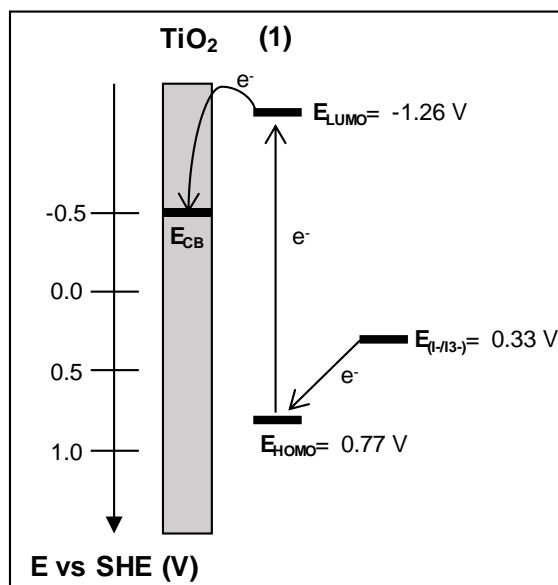
Στο βολταμογράφημα του Σχήματος 116, χαρακτηριστικό είναι ένα κύμα οξειδωσης και ένα αναγωγής ($E_{p,a} = +0.64$ V, $E_{p,c} = +0.47$ V) το οποίο αποδίδεται στο σύστημα $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των κυμάτων ($\Delta E \sim 170$ mV) υποδηλώνει σχετικά αργή μεταφορά ηλεκτρονίων, επομένως η ηλεκτροχημική του συμπεριφορά μπορεί να χαρακτηριστεί ως ημι-αντιστρεπτή^{83–84}.



Σχήμα 116: Βολταμογράφημα και φάσμα απορρόφησης του υμενίου TiO_2 -(1)

Το $E_{1/2}$ είναι ίσο με +0.56 V vs Ag/AgCl (ή +0.77 V vs standard hydrogen electrode (SHE)) και είναι αυτό που καθορίζει το HOMO της χρωστικής. Η τιμή του είναι αρκετά θετικότερη από εκείνη του κλασικού οξειδοαναγωγικού ζεύγους I^-/I_3^- (+0.33 V vs SHE), που σημαίνει ότι η αναγέννηση της χρωστικής είναι δυνατή³⁰. Η ενέργεια του LUMO της ένωσης, υπολογίζεται από το ενεργειακό επίπεδο του HOMO και την ενέργεια διέγερσης της χρωστικής πάνω στον ημιαγωγό. Η ενέργεια αυτή μπορεί να υπολογιστεί από την τιμή του μήκους κύματος στο χαμηλότερο όριο της απορρόφησης το

οποίο για την (1) είναι $2.03 \text{ eV}^{159-160}$. Επομένως το LUMO υπολογίζεται -1.26 V vs SHE και είναι πιο αρνητικό από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού ($-0.5 \text{ V vs SHE}^{19}$). Οι παραπάνω υπολογιζόμενες ενέργειες συνοψίζονται στο ενεργειακό διάγραμμα της Εικόνας 6. Από αυτό μπορούν ξεκάθαρα να διαπιστωθούν οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ LUMO/ CB (TiO_2) και HOMO/ E(OZ).



Εικόνα 6: Ενεργειακό διάγραμμα του υμενίου TiO_2 ευαισθητοποιημένο με τη χρωστική-σύμπλοκο (1)

7.3 Μελέτη νέων χρωστικών του Cu(I)

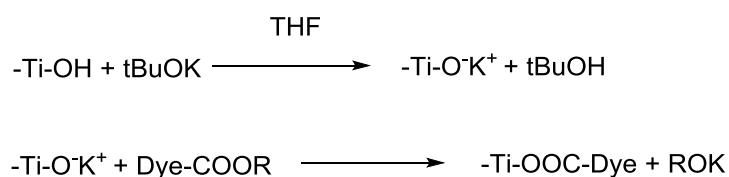
Η ικανότητα των ενώσεων (3)–(8) να ευαισθητοποιούν την επιφάνεια της τιτανίας (TiO_2) μελετήθηκε μέσω οπτικής παρατήρησης και φασματοσκοπικών μεθόδων (απορροφήσεις FT-IR και UV/Vis σε στερεά φάση). Τα δείγματα αποτελούνταν από σκόνη TiO_2 (Degussa P-25) η οποία είχε ευαισθητοποιηθεί από τις νέες χρωστικές. Για τις μετρήσεις FT-IR, μικρή ποσότητα δείγματος αραιώθηκε σε ξηρό βρωμιούχο κάλιο προς ημιδιαφανή παστίλια (όπως έχει αναφερθεί βιβλιογραφία¹⁶¹⁻¹⁶²), ενώ για τις μετρήσεις απορρόφησης στο ορατό μετρήθηκαν χωρίς επιπρόσθετη επεξεργασία με σφαίρα ολοκλήρωσης.

Πριν τη παρασκευή των δειγμάτων, η σκόνη TiO_2 ξηράθηκε σε φούρνο για 2 ώρες. Οι χρωστικές διαλύθηκαν σε Me_2CO και τα διαλύματα είχαν περίπου συγκέντρωση $8 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3} \text{ M}$. Στα διαλύματα προστέθηκαν περίπου 50

mg TiO₂ και ακολούθησε ανάδευση για δύο μέρες. Έπειτα, τα μίγματα διηθήθηκαν από πτυχωτό ηθμό, και οι σκόνες εκπλύθηκαν με Me₂CO, Et₂O, ξηράθηκαν στον αέρα στους 40 °C για δύο μέρες και μετά φυλάχθηκαν σε ξηραντήρα. Οι ίδιες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και για την ένωση (1), για καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων. Οι ενώσεις (2) και (6) δεν μετρήθηκαν. Η πρώτη καταστρέφεται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα μετά τη διάλυσή της. Αυτό φάνηκε και στις προσπάθειες ευαισθητοποίησης κατά τις οποίες μετά από μερικές ώρες αφότου έχει προστεθεί το TiO₂ το διάλυμα της χρωστικής έχει αποχρωματιστεί πλήρως. Η δεύτερη (6) παρουσιάζει απορρόφηση σε χαμηλά μήκη κύματος, άρα δεν μπορεί να δράσει ικανοποιητικά ως ευαισθητοποιητής.

Όσον αφορά στις ενώσεις (9)–(12), με τις εστεροποιημένες ομάδες πρόσδεσης, έγιναν προσπάθειες πρόσδεσης στον ημιαγωγό. Αρχικά, έγινε προσπάθεια πρόσδεσης με τη συνηθισμένη μέθοδο, δηλαδή με εμβάπτιση του υμενίου σε διάλυμα του συμπλόκου. Με τον τρόπο αυτό έλαβε χώρα ευαισθητοποίηση της τιτανίας σε μικρό ποσοστό (βλ. Πίνακα 14).

Προκειμένου να βελτιωθεί το παραπάνω ποσοστό, έγινε προσπάθεια προσρόφησης τους ((9)–(12)) στην επιφάνεια της τιτανίας, μέσω κατάλληλης επεξεργασίας των υμενίων, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα που έχουν αναφερθεί για ένα πορφυρινικό σύμπλοκο του Zn(II) με εστεροποιημένη ομάδα πρόσδεσης¹⁶³. Η πρόσδεση επιτεύχθηκε μετά από επεξεργασία του υμενίου με διάλυμα tBuOLi/THF. Με την επίδραση της βάσης, αποπρωτονιώνονται οι ομάδες υδροξυλίου που υπάρχουν στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Όταν λοιπόν η ενεργοποιημένη επιφάνεια της τιτανίας έρθει σε επαφή με το σύμπλοκο, επέρχεται υδρόλυση του εστερικού δεσμού και σχηματισμός χημικού δεσμού με τον ευαισθητοποιητή (βλ. εξίσωση 8)¹⁶³.



Εξίσωση 8: Αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την προσπάθεια ευαισθητοποίησης του TiO₂ με εστεροποιημένες χρωστικές, έπειτα απο επεξεργασία με tBuOK

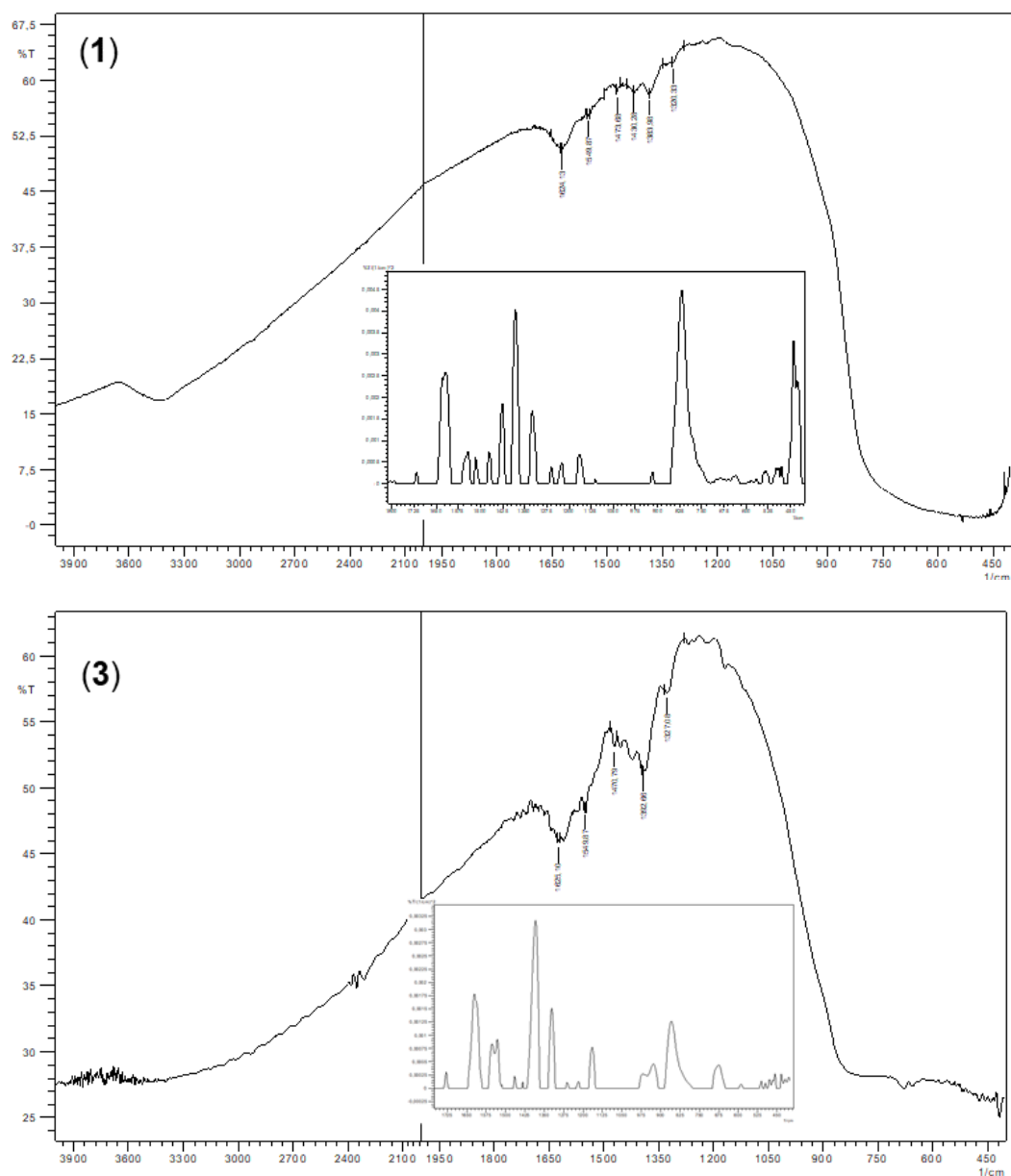
Πρόσφατα ο Kee και οι συνεργάτες του ακολούθησαν την παραπάνω μεθοδολογία, σε σύμπλοκα του Cu(I) με υποκαταστάτες της οικογένειας των αρυλιμινοακετοναφθαινίων¹⁵⁷. Μετά από εμβάπτιση ενός υμενίου τιτανίας σε διάλυμα tBuOK (1.0 M σε THF) και εκ νέου εμβάπτιση σε διάλυμα χρωστικής (με εστεροποιημένη καρβοξυλική ομάδα) έλαβε χώρα ευαισθητοποίηση, ενώ οι αποδόσεις που αναφέρθηκαν ήταν <0.01 %. Εφαρμογή του εν λόγω πρωτόκολλου στις ενώσεις (9)–(12) ήταν ανεπιτυχής, καθώς σε όλες τις περιπτώσεις παραλήφθηκε ένα άχρωμο υμένιο. Ως εκ τούτου οι ενώσεις αυτές δεν μελετήθηκαν περαιτέρω.

7.3.1 Φάσματα υπερύθρου

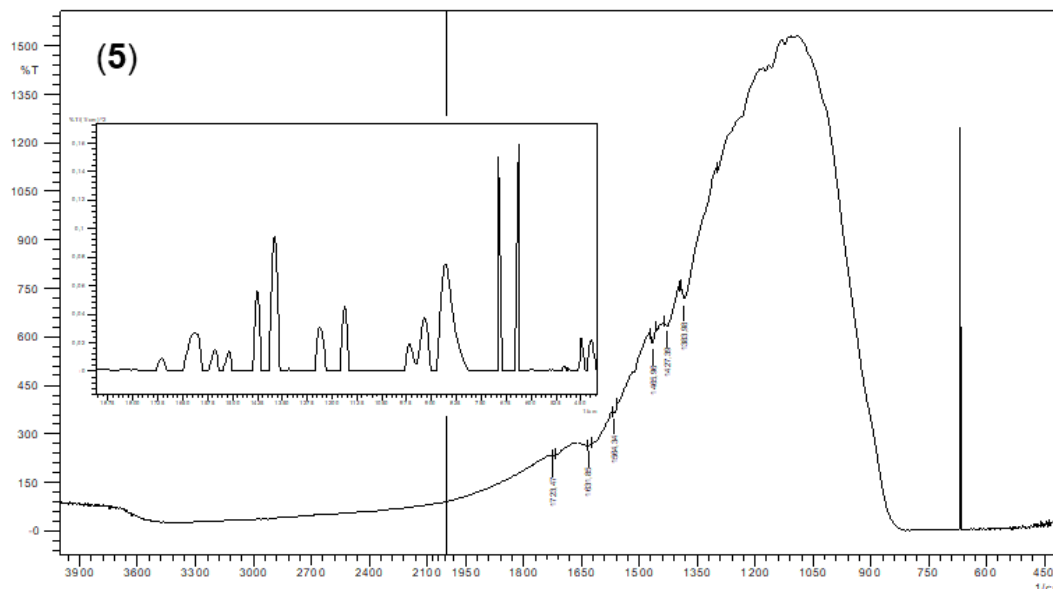
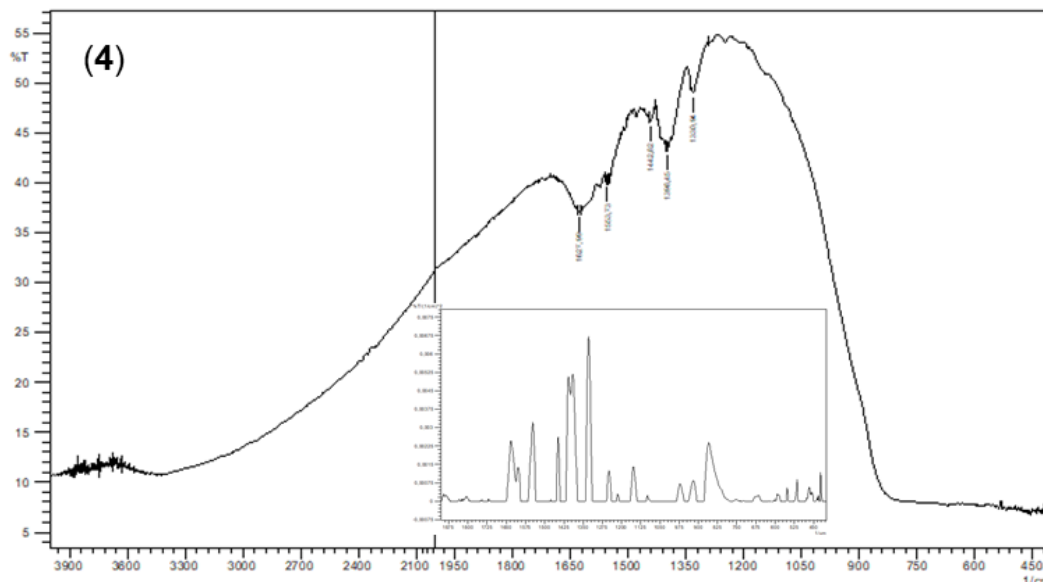
Στα Σχήματα 117–119 παρατίθενται τα φάσματα υπερύθρου των ευαισθητοποιητών (1)–(8). Παρατηρούνται έντονες απορροφήσεις στους 4000–2500 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$) και στην περιοχή 1000–400 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται σε δονήσεις του ημιαγωγού^{161, 164}. Επίσης, η κορυφή που εμφανίζεται σε όλα τα φάσματα στην περιοχή 1620–1635 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται στο προσροφημένο H_2O ή στις δονήσεις τάσεως του δεσμού Ti–OH^{155, 159}. Οι υπόλοιπες κορυφές στην περιοχή 1565–1300 cm^{-1} οφείλονται στην πρόσδεση των συμπλόκων του Cu(I), καθώς αποδίδονται στις χαρακτηριστικές δονήσεις τάσεως των αρωματικών δακτυλίων των υποκαταστατών. Επίσης, στο φάσμα του (5) – για το οποίο χρησιμοποιήθηκε πιο πυκνό δείγμα – παρατηρείται και μια ασθενής κορυφή στα 1723 cm^{-1} . Η κορυφή αυτή αποδίδεται στη δόνηση τάσης του καρβονυλίου, μετατοπισμένη σε μεγαλύτερους κυματάρθμους (1704 cm^{-1}) δεδομένης της δημιουργίας του εστερικού δεσμού με την επιφάνεια του ημιαγωγού^{114a}.

Για την καλύτερη αποτίμηση των φασμάτων υπολογίστηκε η δεύτερη παράγωγός τους. Μέσω της δεύτερης παραγώγου εμφανίζονται πιο ξεκάθαρες οι κορυφές της ένωσης. Τα γραφήματα της δεύτερης παραγώγου παρουσιάζονται ως ένθετο μέσα στο αντίστοιχο φάσμα. Τα φάσματα απορρόφησης συμφωνούν με τα υπολογισμένα γραφήματα δεύτερης παραγώγου. Σε αυτά, πέρα από τις προαναφερθείσες κορυφές εμφανίζονται ως μικρά σήματα οι ασύμμετρες δονήσεις τάσεως ($\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$) και οι ($\nu(\text{C-O})$) στην περιοχή 1260–1235 cm^{-1} . Επίσης φαίνονται και πιο καθαρά τα σήματα

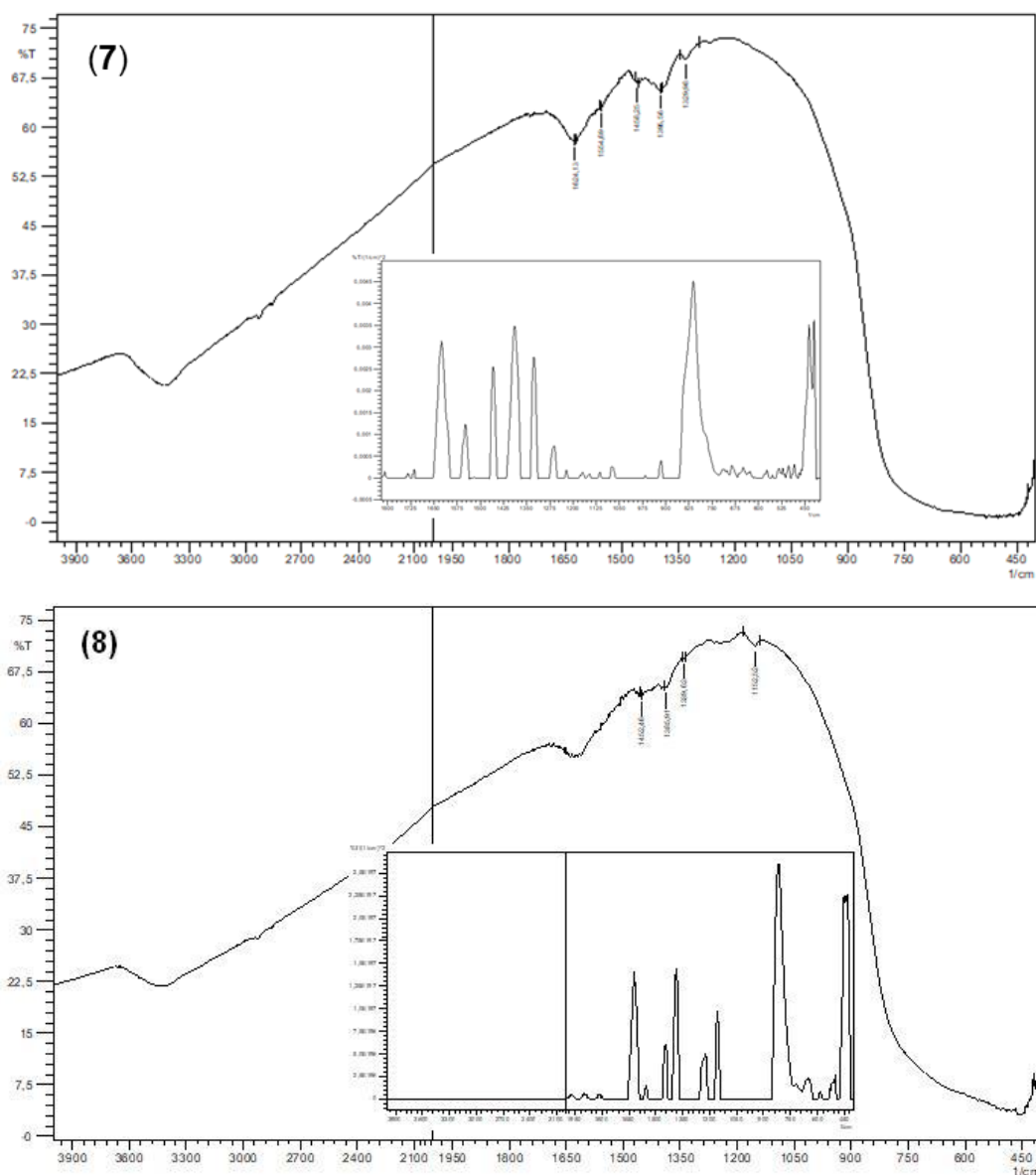
στην περιοχή των δονήσεων τάσεως ($\nu(\text{C}=\text{C})$ και $\nu(\text{C}=\text{N})$) των αρωματικών δακτυλίων της κινολίνης και της πυριδίνης.



Σχήμα 117: Φάσματα FT-IR της ευαισθητοποιημένης τιτανίας με τις χρωστικές (1) και (3). Ως ένθετο παρατίθενται τα γραφήματα της δεύτερης παραγώγου του κάθε φάσματος.



Σχήμα 118: Φάσματα FT-IR της ευαισθητοποιημένης τιτανίας με τις χρωστικές (4) και (5). Ως ένθετο παρατίθενται τα γραφήματα της δεύτερης παραγώγου του κάθε φάσματος.



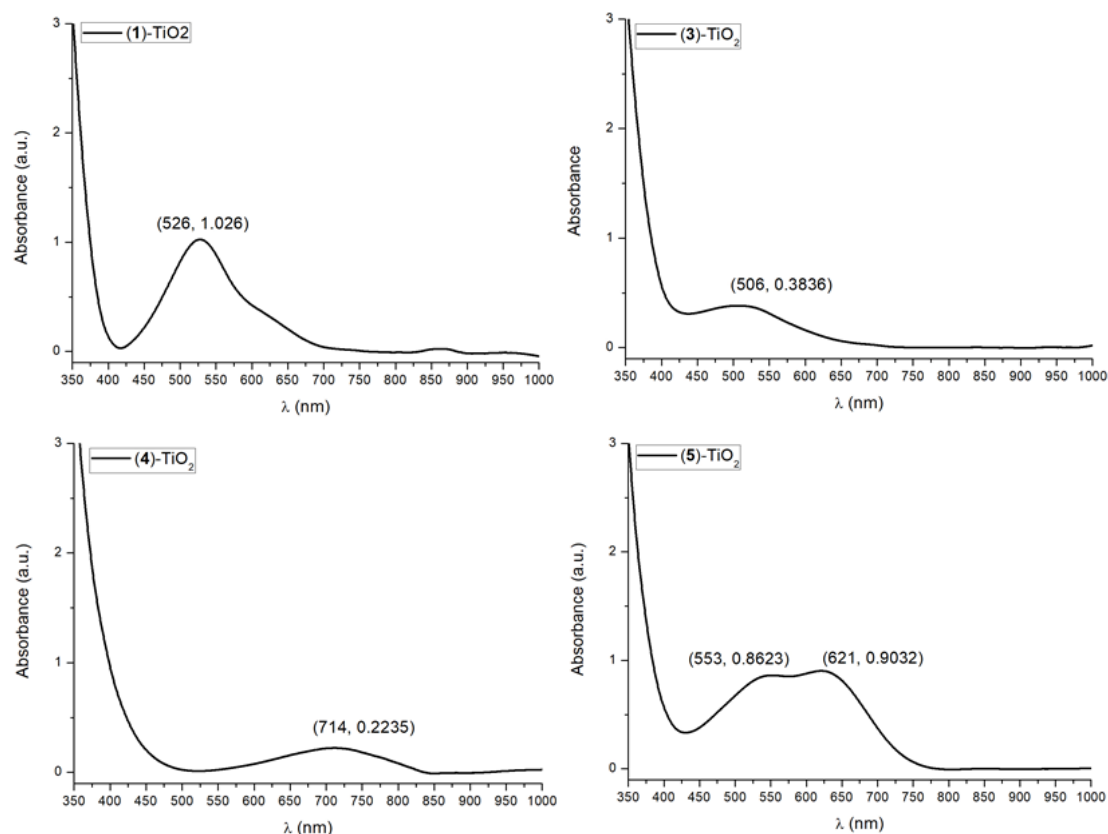
Σχήμα 119: Φάσματα FT-IR της ευαισθητοποιημένης τιτανίας με τις χρωστικές (7) και (8). Ως ένθετο παρατίθενται τα γραφήματα της δεύτερης παραγώγου του κάθε φάσματος.

7.3.2 Φάσματα UV/Vis σε στερεά φάση

Τα φάσματα απορρόφησης λήφθηκαν στην ευαισθητοποιημένη σκόνη με τη μέθοδο της ολικής ανάκλασης. Για τη δημιουργία μιας όσο το δυνατότερο ομοιόμορφης επιφάνειας, η σκόνη πιέστηκε μεταξύ δύο αντικειμενοφόρων πλακών.

Στα φάσματα απορρόφησης που εικονίζονται στα Σχήματα 120–121 προκύπτει ξεκάθαρα ότι όλες οι ενώσεις έχουν ευαισθητοποιήσει επιτυχώς το

TiO₂. Η απορρόφηση του ημιαγωγού βρίσκεται σε $\lambda < 400$ nm και δεν συμπεριλαμβάνεται στο φάσμα για ευκολία. Στα φάσματα αυτά μπορεί να γίνει μια σύγκριση των ενώσεων μέσω των τυπικών απορροφήσεων, σε αυθαίρετες μονάδες (a.u.). Σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να γίνει ποσοτικοποίηση.



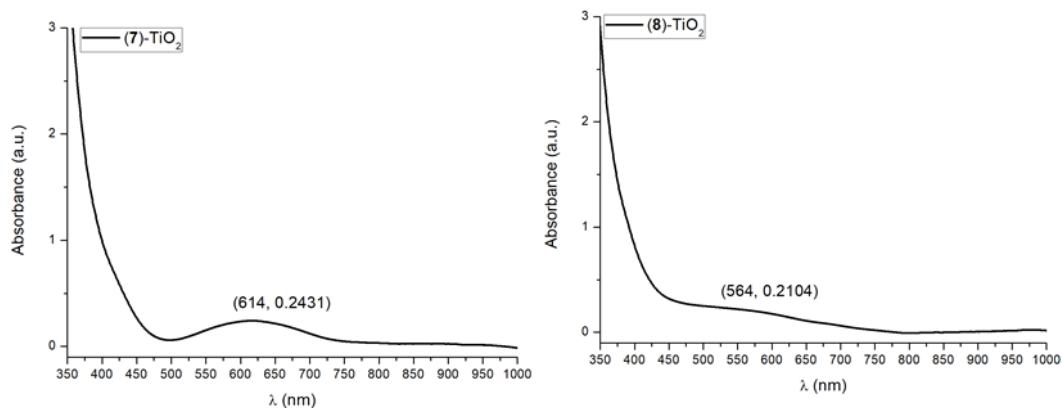
Σχήμα 120: Φάσματα απορρόφησης των ευαισθητοποιημένων νανοσωματιδίων TiO₂ με τα σύμπλοκα/χρωστικές (1)–(5)

Το σύμπλοκο (1) (Σχ. 120) παρουσιάζει την καλύτερη απορρόφηση (1.026, a.u.= αυθαίρετες μονάδες), σε $\lambda = 528$ nm, τιμή παρόμοια με την αντίστοιχη της μέτρησης σε διάλυμα (530 nm). Το εύρος της απορρόφησης είναι της τάξεως των 285 nm (η απορρόφηση εκτείνεται από $\lambda = 415$ έως $\lambda = 700$ nm). Επίσης, παρατηρούμε ότι η δεύτερη MLCT (band I) με $\lambda > 600$ nm είναι ισχυρότερη σε σχέση με εκείνη στο φάσμα που λήφθηκε σε διάλυμα της (1) (βλ. 6.2.3.). Το γεγονός αυτό, υποδηλώνει ότι στην προκείμενη περίπτωση η δομή του (1) είναι περισσότερο παραμορφωμένη σε σχέση με το διάλυμα (βλ. υποκεφάλαιο 6.2.3). Το (1) θα αποτελέσει μέτρο σύγκρισης για τις χρωστικές (3)–(8).

Το σύμπλοκο (3) παρουσιάζει μία μικρής έντασης απορρόφηση στα 506 nm (σε διάλυμα η (3) απορροφά στα 505 nm) με σχετική απορρόφηση 0.3836 a.u., ενώ και το εύρος της απορρόφησης είναι σχετικά μικρό. Συνολικά, η ένωση (3) δείχνει να είναι λιγότερο ικανοποιητική χρωστική σε σχέση με την (1), μιας και ο λόγος των απορροφήσεων (1)/(3) ισούται περίπου με 2.5.

Η ένωση (4) παρουσιάζει μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης στα 714 nm και απορρόφηση 0.2235 a.u.. Παρατηρείται βαθυχρωμική μετατόπιση ως προς την αντίστοιχη τιμή του διαλύματος ($\lambda = 677$ nm). Το εύρος της απορρόφησης είναι περίπου 300 nm καθώς η απορρόφηση ξεκινά από τα 525 nm – 825 nm. Οι τιμές απορρόφησης του (4) είναι σε αντιστοιχία με παρόμοια σύμπλοκα της βιβλιογραφίας¹⁶⁵.

Το σύμπλοκο (5) παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς είναι το μοναδικό που εμφανίζει δύο πολύ ισχυρές απορροφήσεις MLCT, συγκριτικά με τα άλλα σύμπλοκα. Πιο συγκεκριμένα, οι απορροφήσεις $\lambda_1 = 553$ nm και $\lambda_2 = 621$ nm είναι βαθυχρωμικά μετατοπισμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες απορροφήσεις που παρατηρήθηκαν σε διάλυμα ($\lambda_1 = 527$ και $\lambda_2 = 615$ σχ. 82). Το σημαντικότερο όμως είναι ότι οι απορροφήσεις του (5) πλησιάζουν πολύ κοντά στην έως τώρα καλύτερη απορρόφηση του (1). Οι σχετικές τιμές απορρόφησης των εν λόγω κορυφών είναι 0.8623 a.u. και 0.9032 a.u., αντίστοιχα. Συμπερασματικά, από την παραπάνω μελέτη προκύπτει ότι η ένωση (5) είναι η πιο υποσχόμενη, καθώς πέρα από τις σχετικά υψηλές τιμές απορρόφησης, έχει και μεγάλο εύρος απορρόφησης (αγγίζει τα 400 nm). Το γεγονός αυτό είναι ενδεικτικό της ικανοποιητικής προσρόφησης της εν λόγω χρωστικής στην επιφάνεια της τιτανίας.



Σχήμα 121: Φάσματα απορρόφησης των ευαισθητοποιημένων νανοσωματιδίων TiO_2 με τα σύμπλοκα/χρωστικές (7) και (8)

Τέλος οι χρωστικές (7) και (8) παρουσιάζουν αρκετά μικρές τιμές απορροφήσεων, 0.2431 a.u. σε $\lambda = 614$ nm για την (7) και 0.2104 a.u. σε $\lambda = 564$ nm για την (8) και έχουν ένα εύρος της τάξης των 350 nm περίπου. Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες με εκείνες των (3) και (4) στο υμένιο και αρκετά μικρότερες από τις αντίστοιχες των (1) και (5). Επίσης η ένωση (7) σε διάλυμα παρουσιάζει μια παγχρωματική απορρόφηση (μαύρο–πράσινο χρώμα), σε στερεή φάση η απορρόφησης της εντοπίζεται κυρίως στο κόκκινο (πράσινο χρώμα στα υμένια). Από την άλλη, η χρωστική (8) παρουσιάζει ομοιότητες μεταξύ των απορροφήσεων σε διάλυμα και στερεά κατάσταση. Και στις δύο περιπτώσεις η απορρόφηση εντοπίζεται στην περιοχή των 560 nm και είναι μικρής έντασης. Αυτό είναι ορατό και με γυμνό μάτι καθώς η ευαισθητοποιημένη σκόνη TiO_2 είναι ελάχιστα χρωματισμένη δίνοντας ένα χαρακτηριστικό ανοικτό μωβ χρώμα. Τέλος, να σημειωθεί ότι τα χαρακτηριστικά των φασμάτων απορρόφησης UV/Vis για τις ενώσεις (1)–(8) είναι σε συμφωνία με παρόμοια σύμπλοκα της βιβλιογραφίας^{140, 165}.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά, στην παρούσα διδακτορική διατριβή σχεδιάστηκαν και συντέθηκαν επιτυχώς νέοι οργανικοί υποκαταστάτες της οικογένειας των 2-(2'-πυριδιλο)-κινολινών (L_1 - L_8). Οι υποκαταστάτες αυτοί έφεραν στη θέση 4 της κινολίνης την ομάδα $-COOH$ η οποία χρησιμοποιήθηκε ως ομάδα πρόσδεσης στην επιφάνεια του TiO_2 . Επίσης χρησιμοποιήθηκαν και ομάδες Me ή/και Ph στις θέσεις 6' και 9, για αύξηση της προστασίας του μεταλλικού κέντρου του $Cu(I)$ και την παρεμπόδιση αλλαγής της γεωμετρίας. Επίσης, για τους (L_1 - L_4) υποκαταστάτες συντέθηκαν και οι εστεροποιημένες μορφές τους (L_9 - L_{12}) ούτως ώστε να γίνει έλεγχος της δυνατότητας σύνθεσης των ομοληπτικών συμπλόκων, ανεξαρτήτου της παρεμπόδισης που έφεραν.

Πραγματοποιήθηκε επιτυχής σύνθεση των νέων ομοληπτικών ενώσεων (**1**)-(**12**) με τους εν λόγω υποκαταστάτες (L_1 - L_{12}), οι οποίες απομονώθηκαν σε πολύ καλές έως και ποσοτικές αποδόσεις. Έλαβε χώρα φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός αυτών, ενώ για τις ενώσεις (**1**), (**3**), (**5**), (**9**), (**12**) επιλύθηκε και η μοριακή δομή στον κρύσταλλο με τη βοήθεια κρυσταλλογραφίας ακτίνων-Χ. Από τα πειραματικά και φασματοσκοπικά δεδομένα διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη μίας παρεμποδιστικής ομάδας στη θέση 6' είναι ευεργετική στο σύμπλοκο (**1**). Προσφέρει σημαντική αύξηση της σταθερότητας σε διάλυμα, αύξηση της απορρόφησης και κυρίως 10 φορές μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής ισχύος σε σχέση με το μη προστατευμένο ανάλογο $[Cu(L^{COOH})_2](PF_6)$. Από την άλλη, οποιαδήποτε ομάδα στη θέση 9, δεν έδρασε κατά τον ίδιο τρόπο. Οι ενώσεις με τέτοιου είδους παρεμπόδιση παρουσίασαν μικρότερες διαλυτότητες και κατά πολύ μικρότερες τιμές γραμμομοριακής απορροφητικότητας.

Στο τρίτο στάδιο της παρούσας διατριβής συντέθηκαν οι ετεροληπτικές ενώσεις (**15**)-(**17**), σύμφωνα με το μοντέλο HETPHEN. Ως ογκώδεις υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν οι DAB^{dipp} και $MeDAB^{dipp}$, ενώ ως βοηθητικός υποκαταστάτης ο L^{COOMe} . Οι ενώσεις απομονώθηκαν σε σχετικά υψηλές αποδόσεις και χαρακτηρίστηκαν πλήρως φασματοσκοπικά, ενώ για

τις (15) και (16) επιλύθηκαν και οι τους μοριακές δομές. Η (16) αποτελεί το πρώτο παράδειγμα ετεροληπτικής ένωσης που συνδυάζει έναν υποκαταστάτη διαζαβουταδιένιο (DAB) και έναν δεύτερο α-διιμινικό υποκαταστάτη. Σε διάλυμα, οι ενώσεις αυτές, παρουσίασαν μεγάλες απορροφήσεις στην ορατή περιοχή. Οι ενώσεις αυτές έχουν την ικανότητα να δράσουν ως ευαισθητοποιητές μετά από την κατάλληλη τροποποίηση των υποκαταστατών ώστε να φέρουν ομάδες πρόσδεσης.

Οι ενώσεις (18) και (19) συντέθηκαν με ένα νέο πρωτόκολλο, για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία. Χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης L^{Ph} που χαρακτηρίζεται από υψηλό βαθμό συζυγίας. Απομονώθηκαν ως αναλυτικά καθαρά στερεά σε υψηλές αποδόσεις, ενώ ήταν ιδιαίτερα σταθερά σε διάλυμα MeCN για σημαντικό χρονικό διάστημα. Για την ένωση (18) απομονώθηκαν κρύσταλλοι οι οποίοι μετά από ανάλυση με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ επιβεβαίωσαν την ετεροληπτική φύση της ένωσης.

Τελικά, οι ενώσεις (1)–(9) (εξαιρούμενων των (2) και (6)) παρουσίασαν ιδιαίτερα ικανοποιητικές απορροφήσεις στην περιοχή του ορατού, κάνοντάς τις πιθανές υποψήφιες χρωστικές σε DSSCs. Σαν σύνολο ενώσεων καλύπτουν σχεδόν όλο το φάσμα του ορατού, καθώς τα μήκη κύματος των απορροφήσεων ήταν από τα 500 έως και τα 800 nm. Οι ενώσεις αυτές προσδέθηκαν ικανοποιητικά στην επιφάνεια του ημιαγωγού, όπως απέδειξαν τα φάσματα FT-IR και UV/Vis, των ευαισθητοποιημένων υμενίων. Για την ένωση (1) και την $[Cu(L^{COOH})_2](PF_6)$ μελετήθηκαν τα φωτοηλεκτροχημικά τους χαρακτηριστικά. Από τις ενώσεις που μελετήθηκαν, η (5) παρουσιάζει ιδιότητες (πρόσδεση στον ημιαγωγό, απορρόφηση σε διάλυμα και στερεά φάση κτλ.) παρόμοιες ως προς την (1), ενώ εμφανίζει μεγαλύτερο εύρος απορρόφησης. Αυτά την καθιστούν πιθανά ως μια εξίσου καλή χρωστική για εφαρμογή σε DSSC.

Η ένωση (1) αποδείχθηκε εξαιρετικά ικανοποιητικός ευαισθητοποιητής σε ηλιακές κυψελίδες τρίτης γενιάς. Η ολική απόδοση της κυψελίδας ήταν $\eta = 1.20\%$ και ξεπέρασε την πρωτότυπη ένωση του Cu(I), (13) για την οποία στις ίδιες συνθήκες μέτρησης $\eta = 1.05\%$.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 17: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

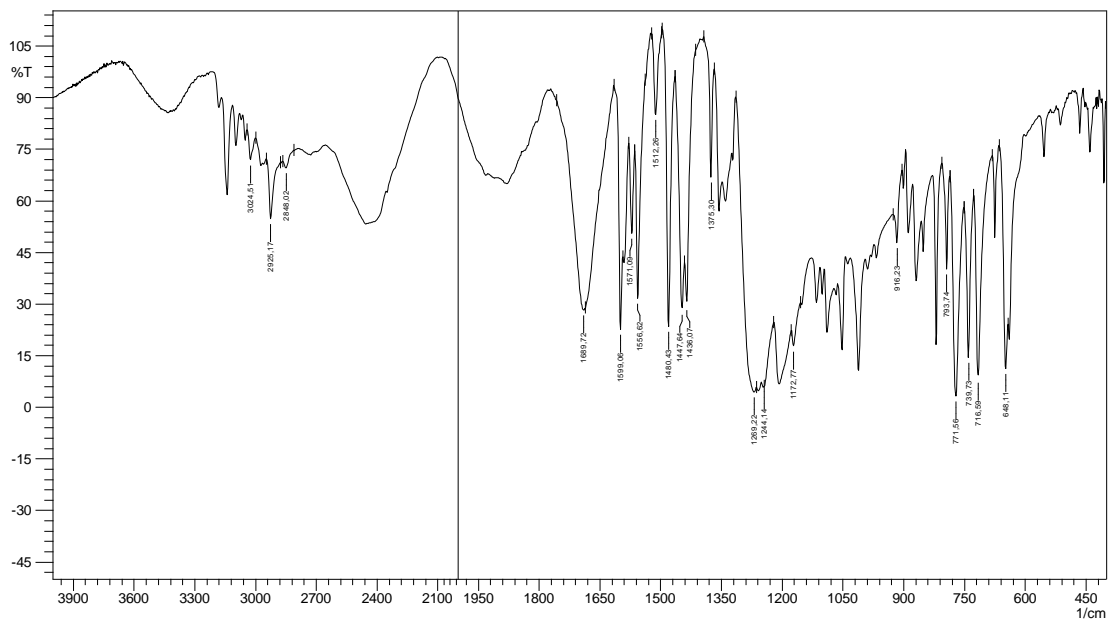
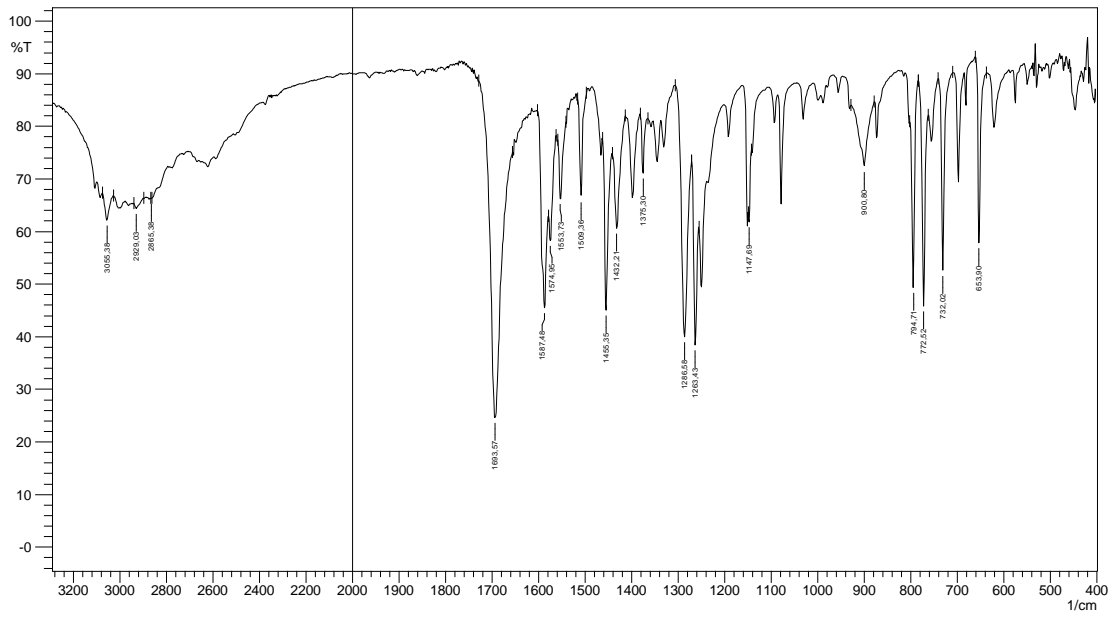
Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Copper	Χαλκός
Ligand	Υποκαταστάτης
Complex	Σύμπλοκο
Metal to Ligand Charge Transfer	Μετάπτωση μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη
Highest Occupied Molecular Orbit	Υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
Lowest Unoccupied Molecular Orbit	Χαμηλότερα μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
Dye Sensitized Solar Cell	Ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες από μόρια χρωστικών
Infrared	Υπέρθρο
Nuclear Magnetic Resonance	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός
UltraViolet/ Visible	Ορατό/ Υπεριώδες

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

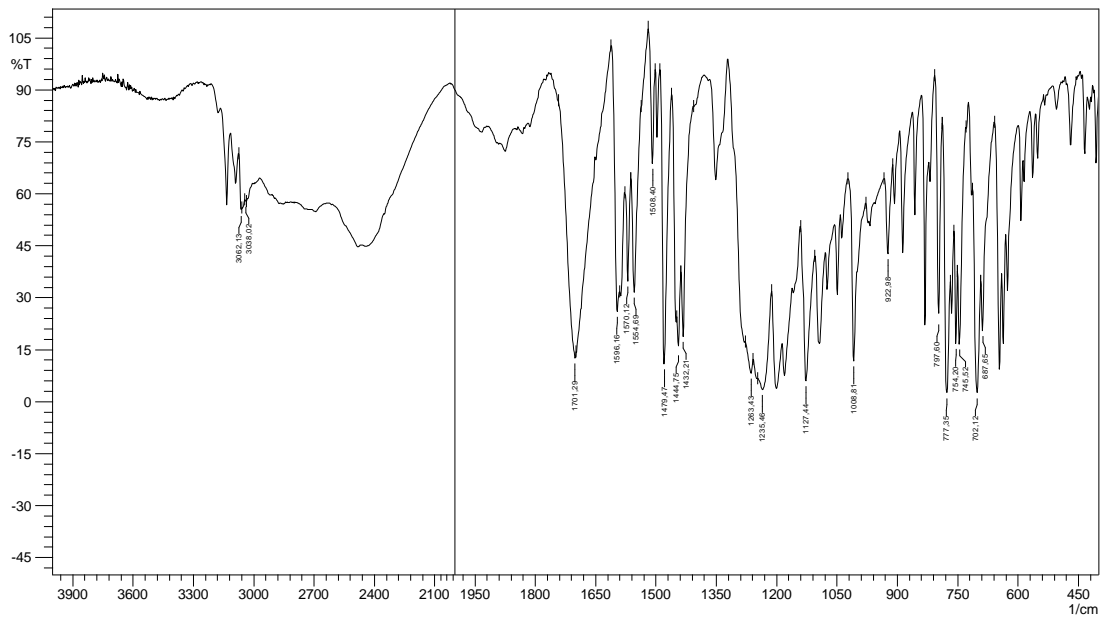
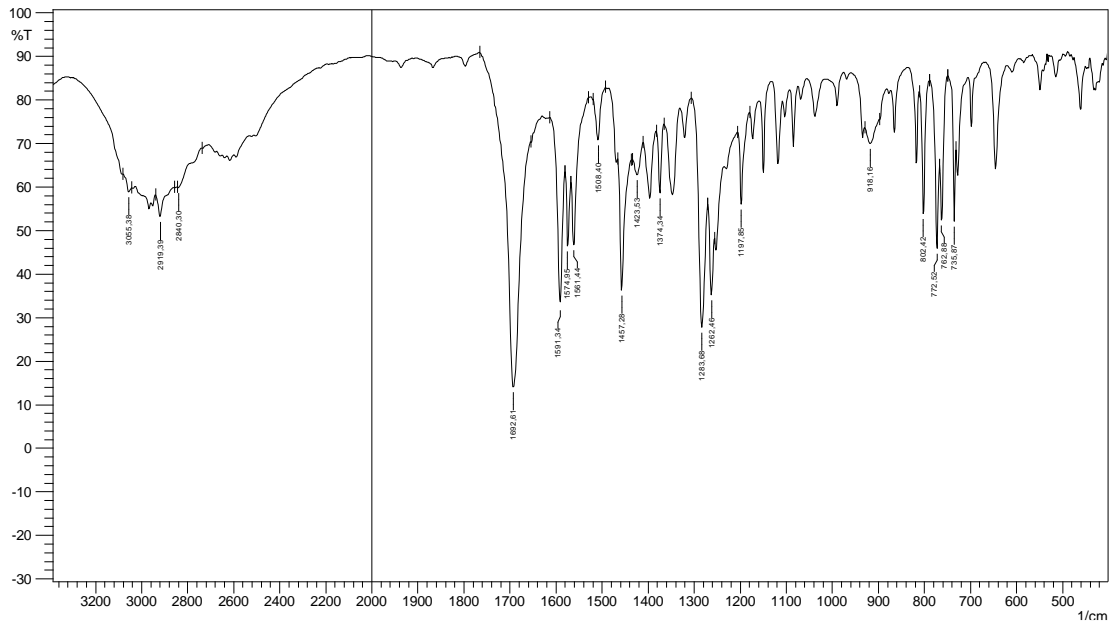
Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbit
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbit
DSSCs	Dye Sensitized Solar Cells
bpy	2,2'-bipyridine
TiO ₂	Titanium Dioxide
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectrum
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
COSY	Correlated Spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence spectroscopy
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
UV/Vis	UltraViolet/ Visible

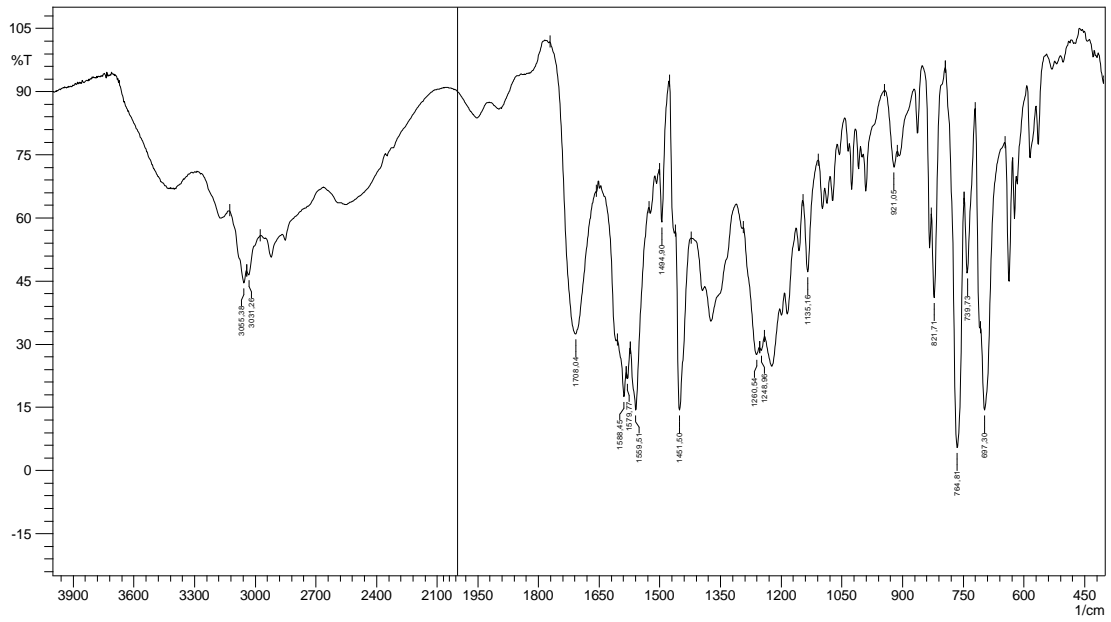
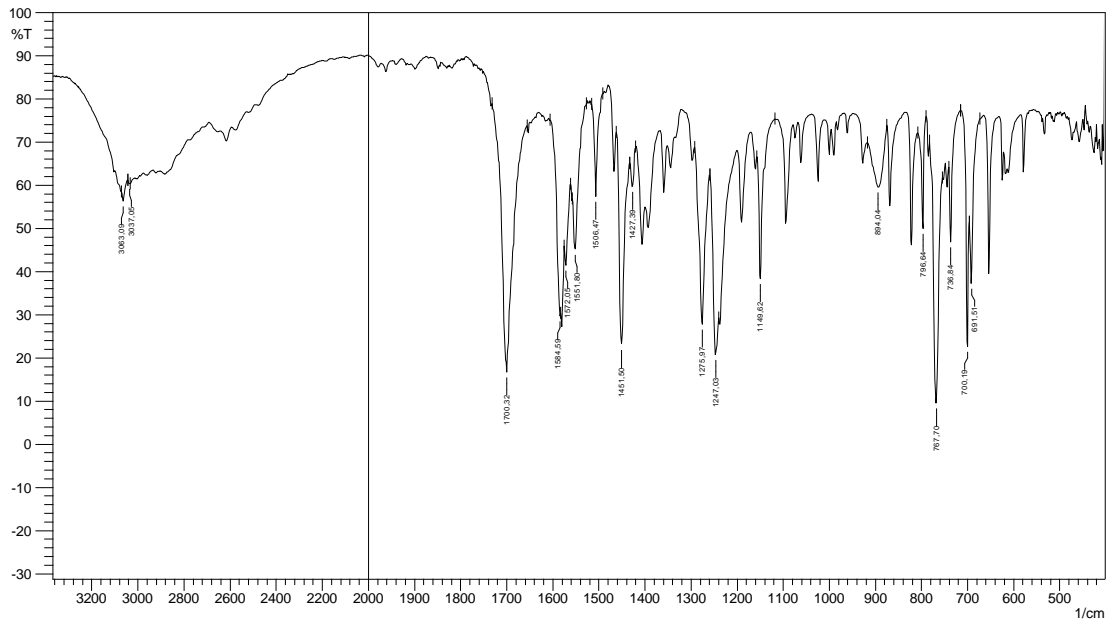
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι



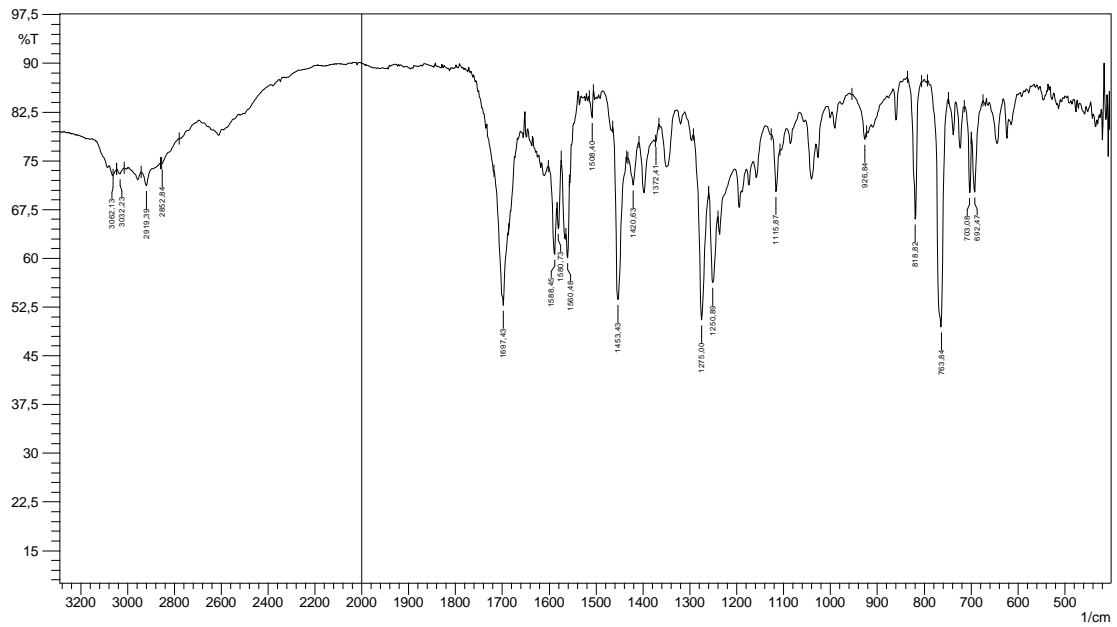
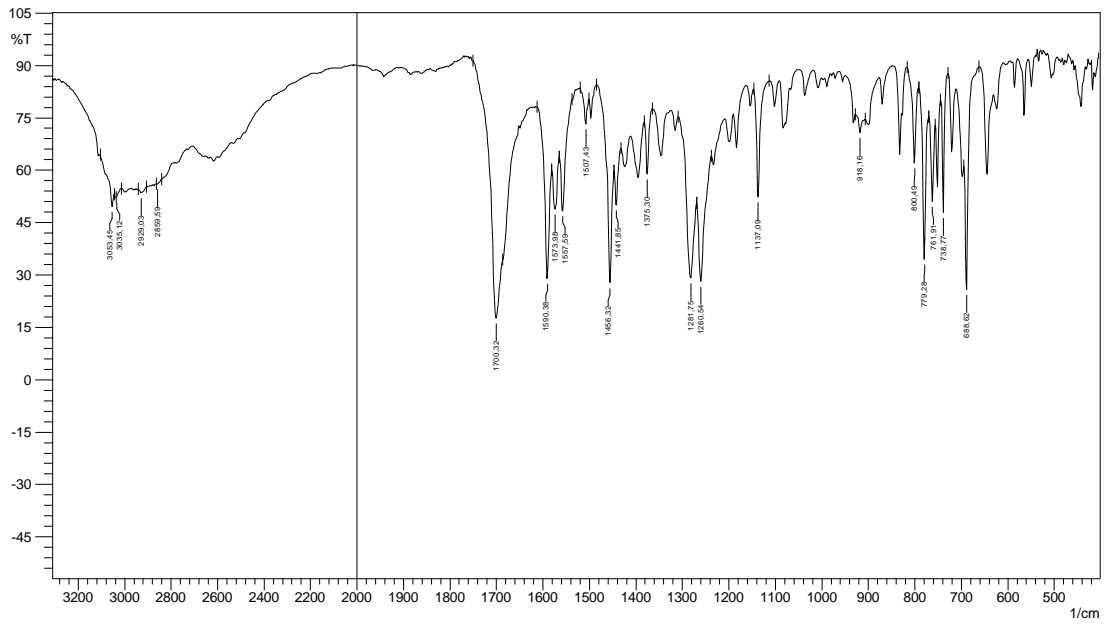
Σχήμα 122: FT-IR των L₁ (πάνω) και L₂ (κάτω)



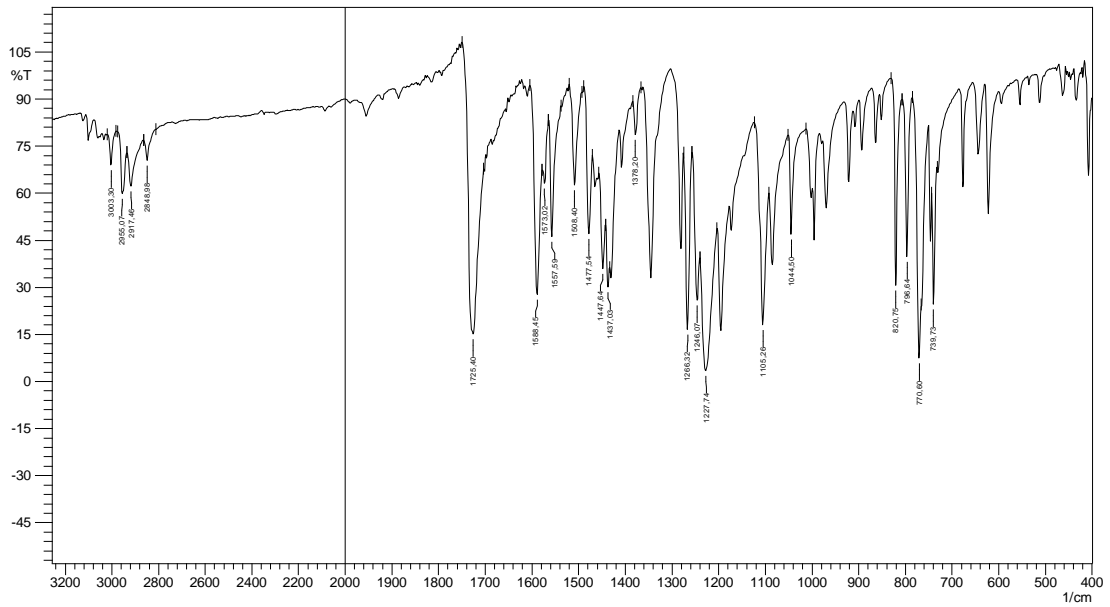
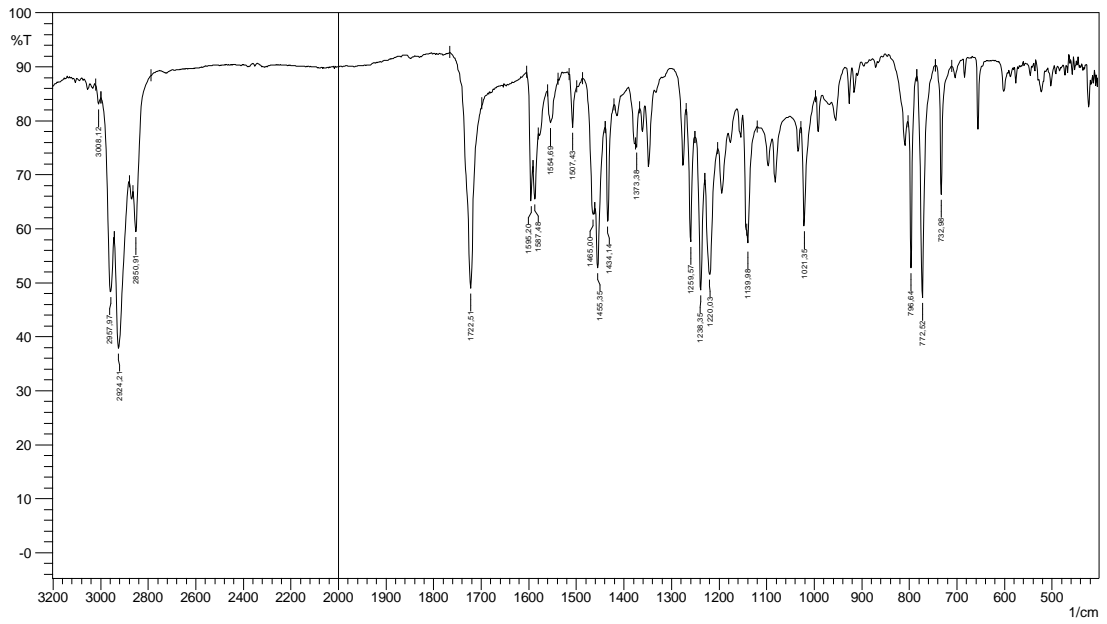
Σχήμα 123: FT-IR των L₃ (πάνω) και L₄ (κάτω)



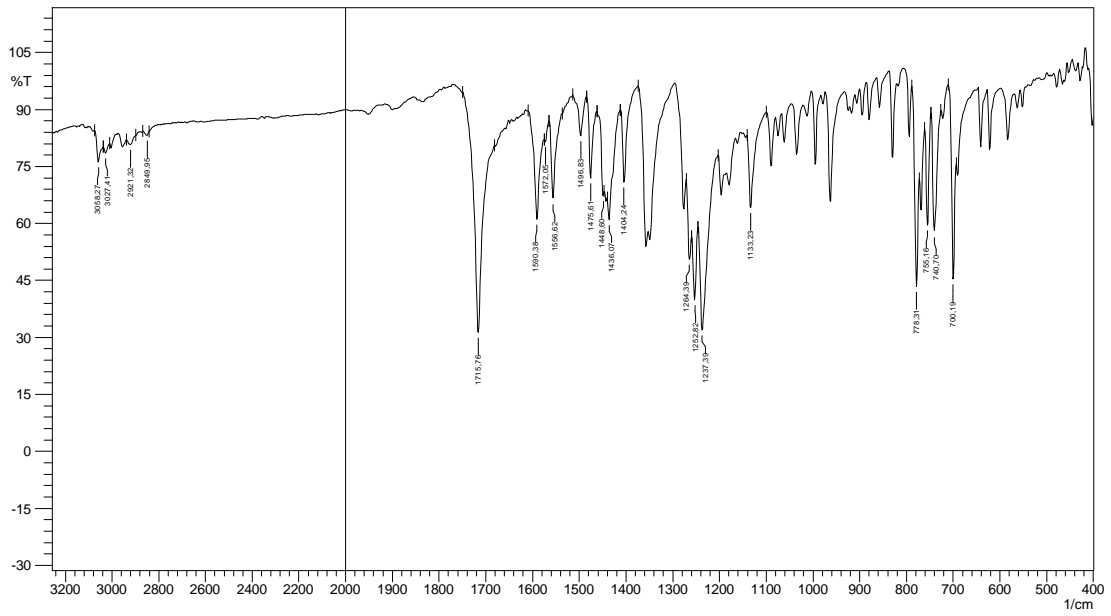
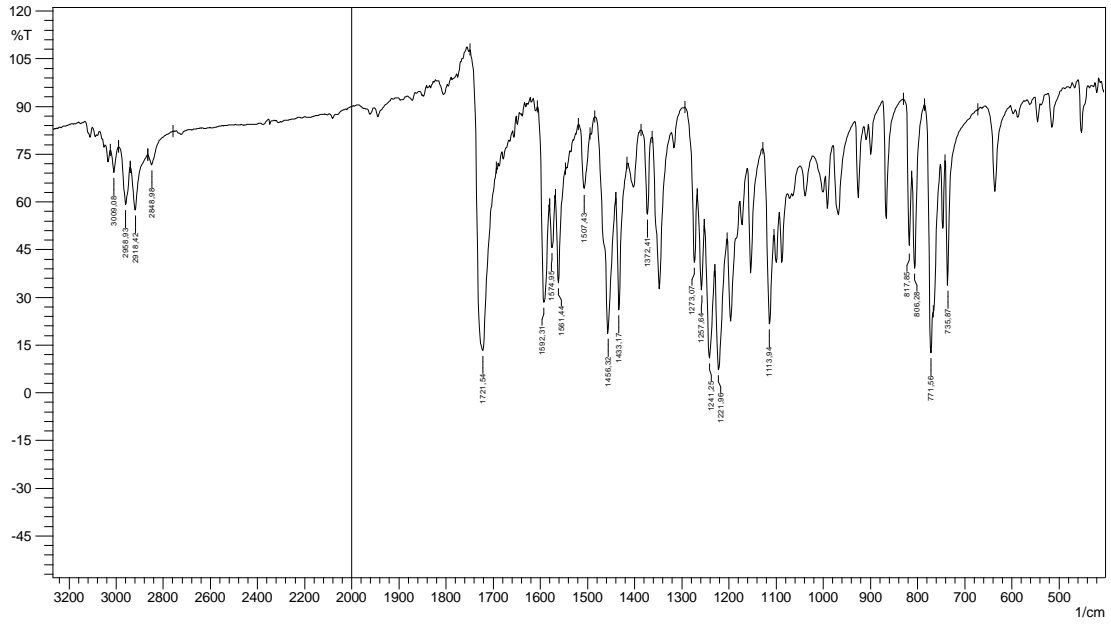
Σχήμα 124: FT-IR των L₅ (πάνω) και L₆ (κάτω)



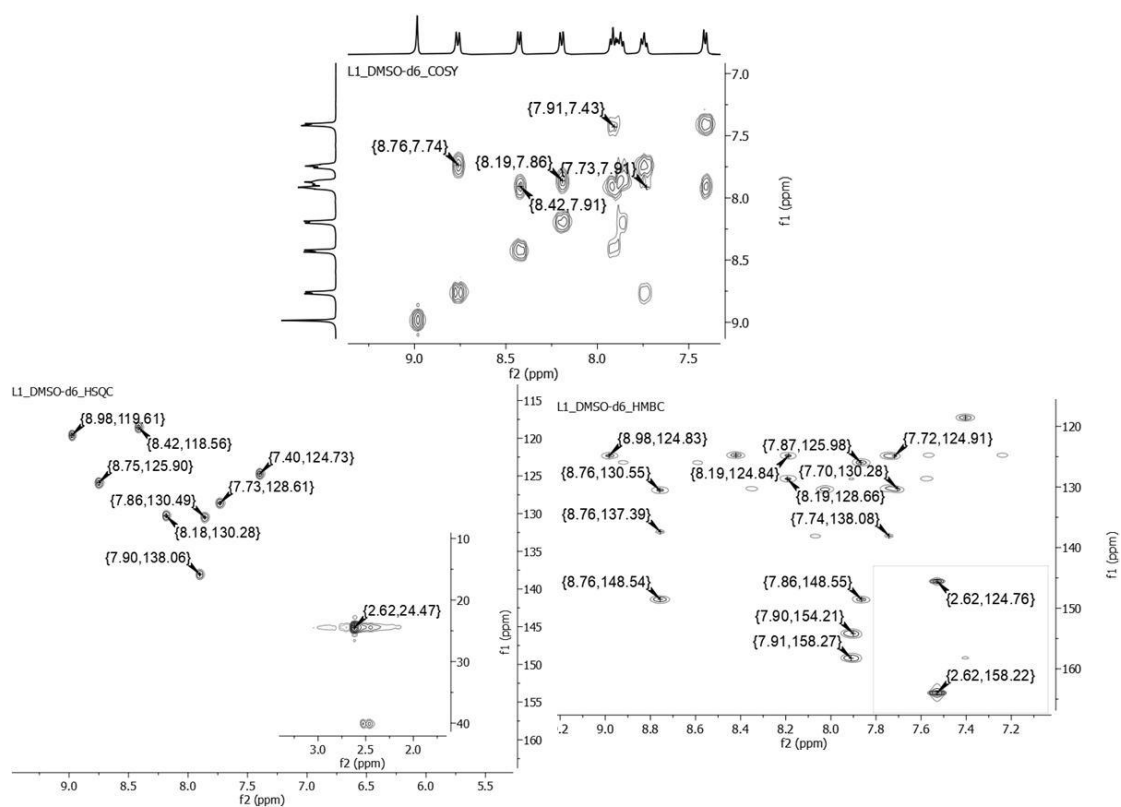
Σχήμα 125: FT-IR των L₇ (πάνω) και L₈ (κάτω)



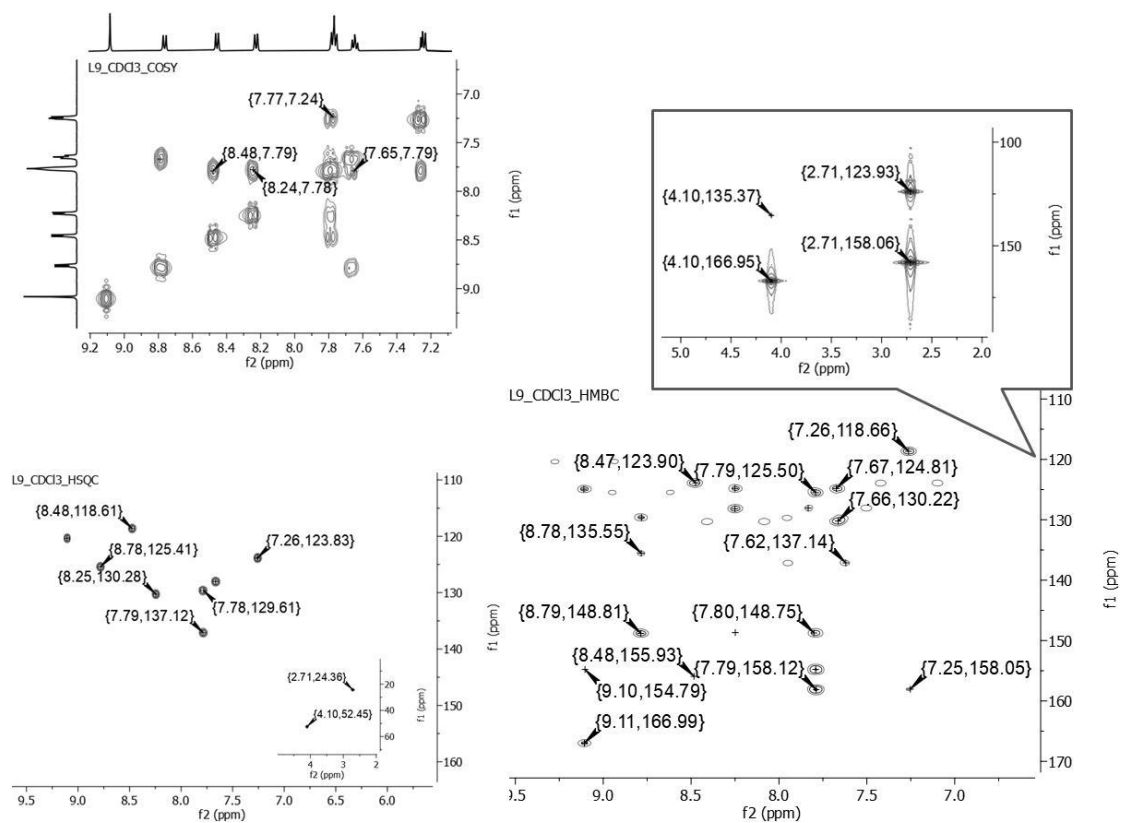
Σχήμα 126: FT-IR των L₉ (πάνω) και L₁₀ (κάτω)



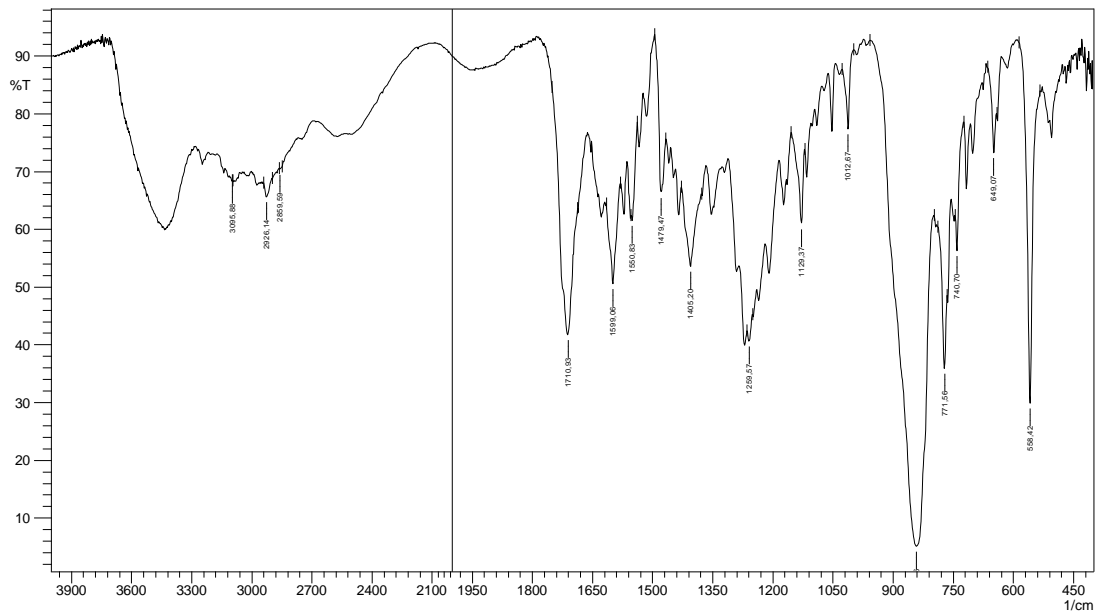
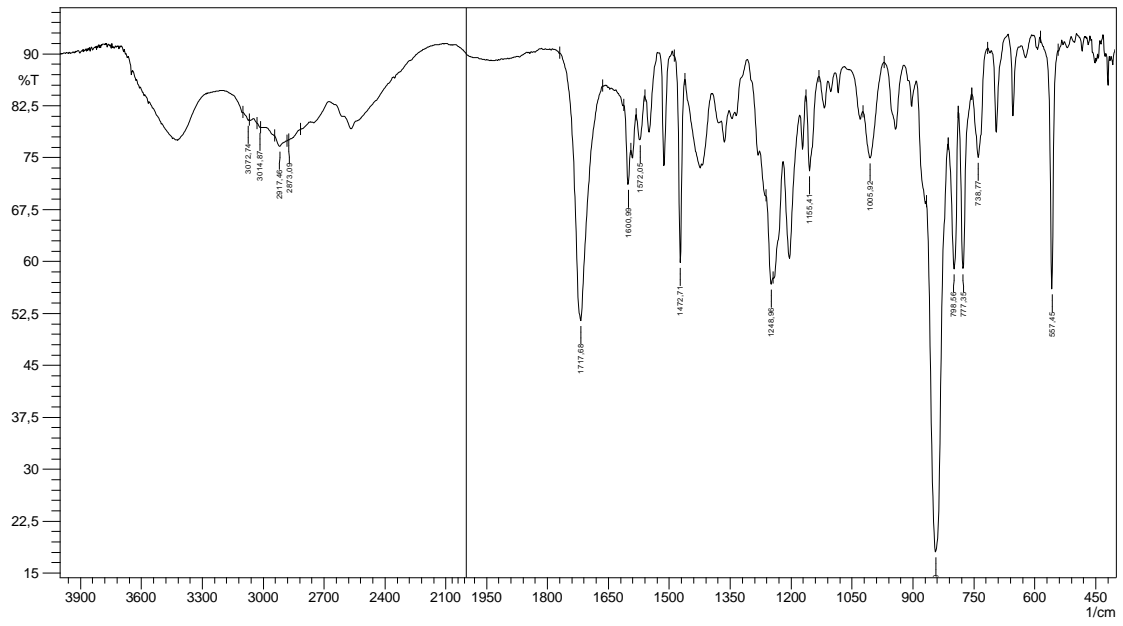
Σχήμα 127: FT-IR των L₁₁ (πάνω) και L₁₂ (κάτω)



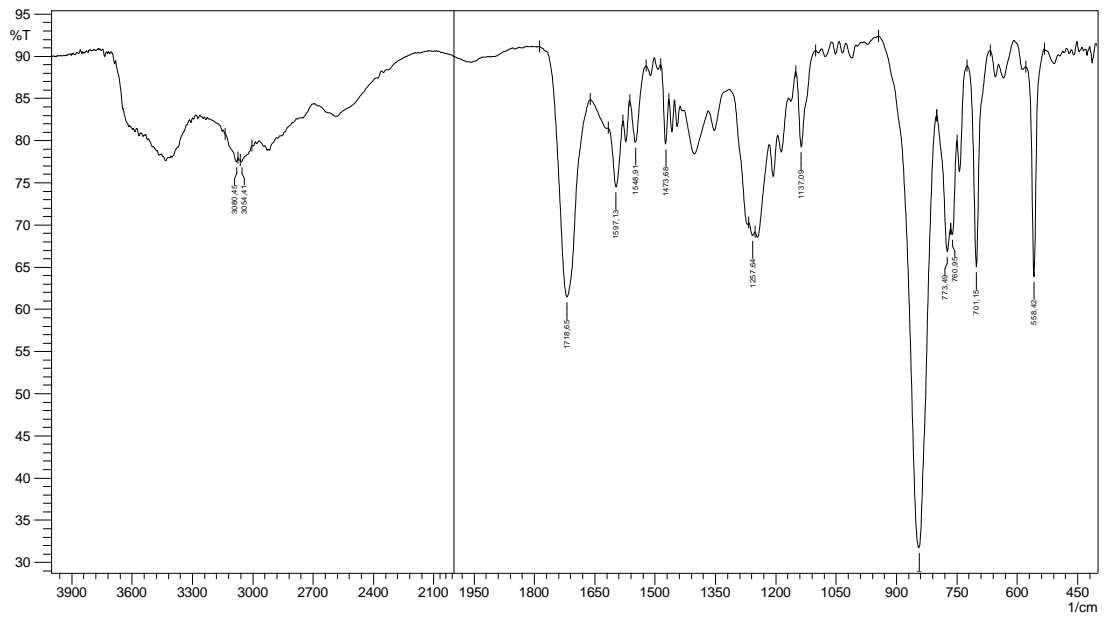
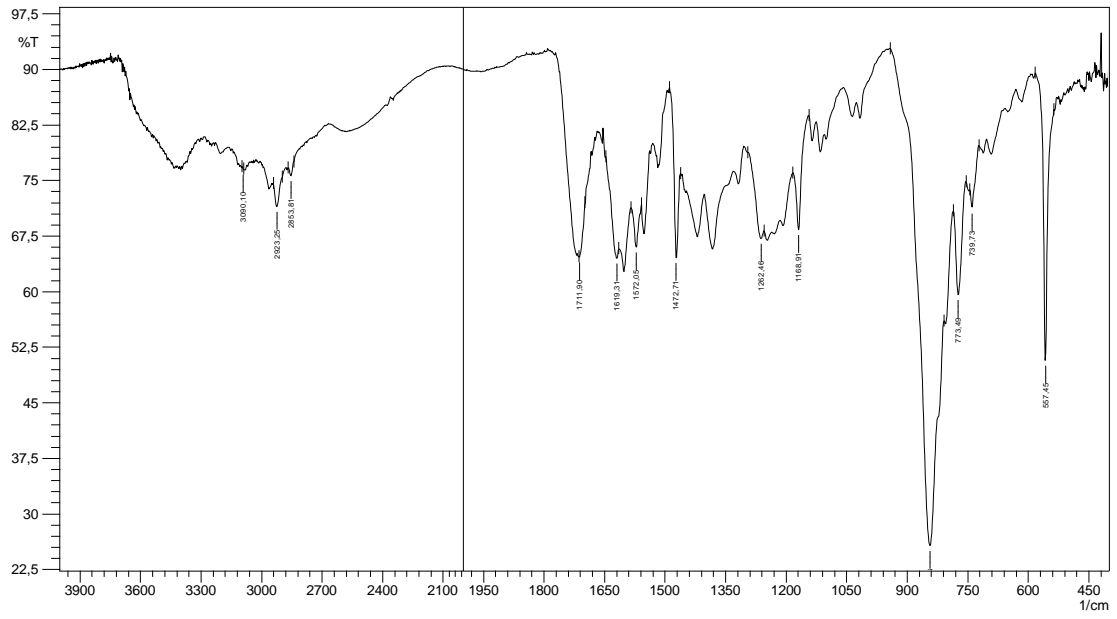
Σχήμα 128: Πειράματα 2D για τον L₁ (500MHz)



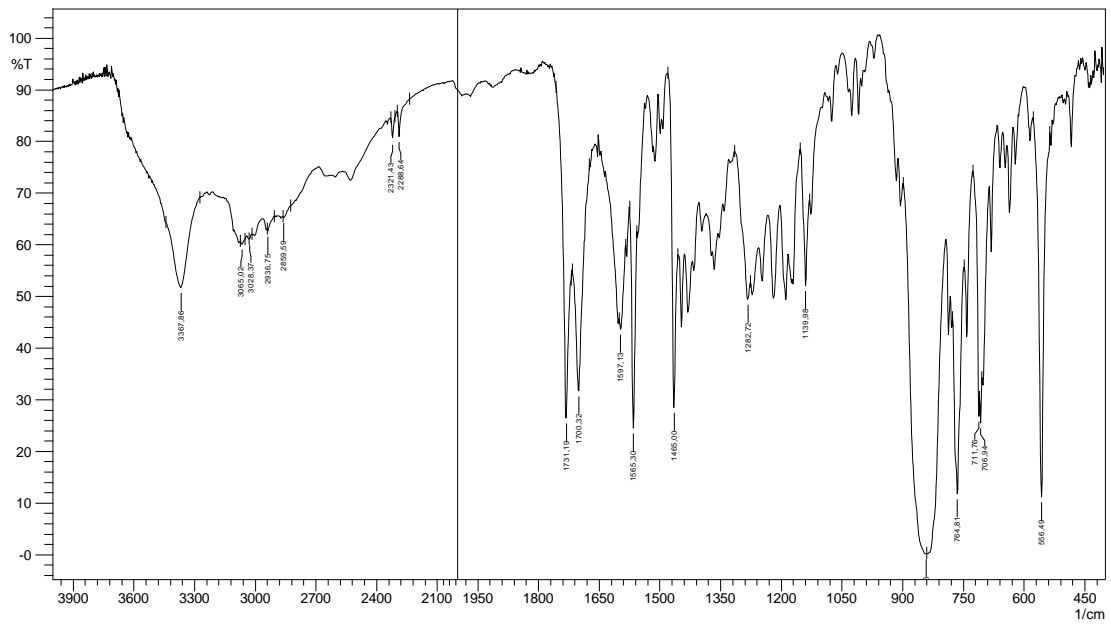
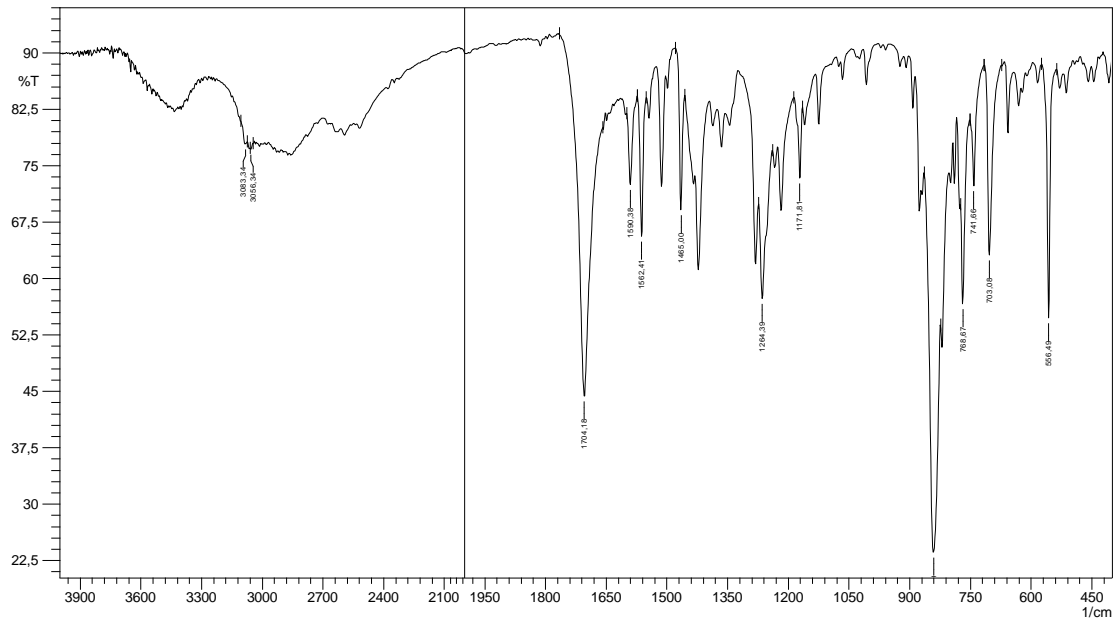
Σχήμα 129: Πειράματα 2D για τον L₉ (500MHz)



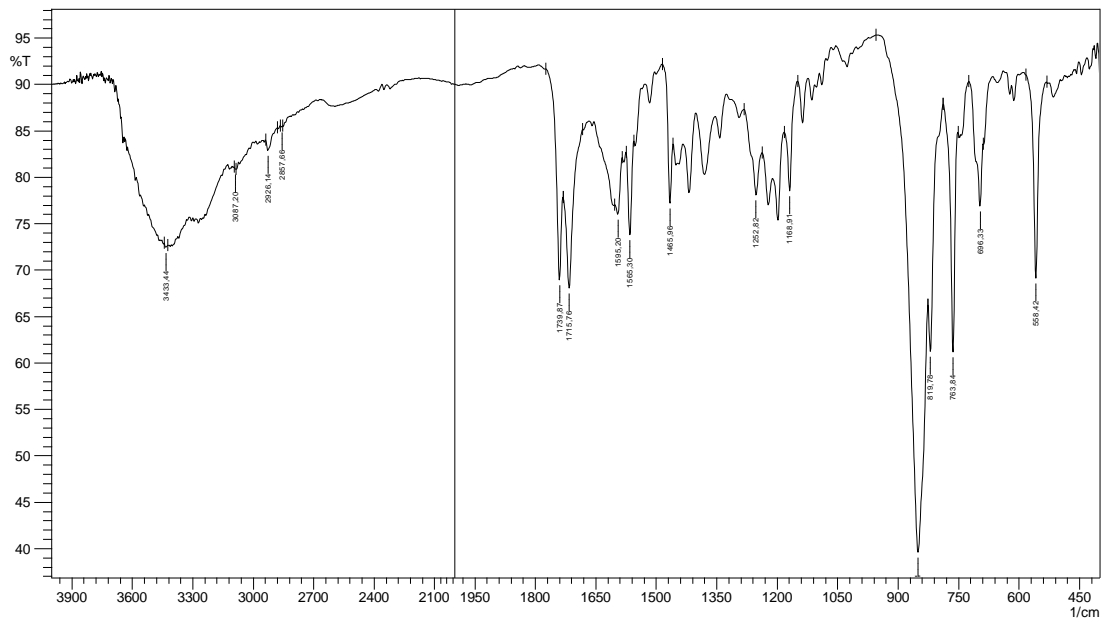
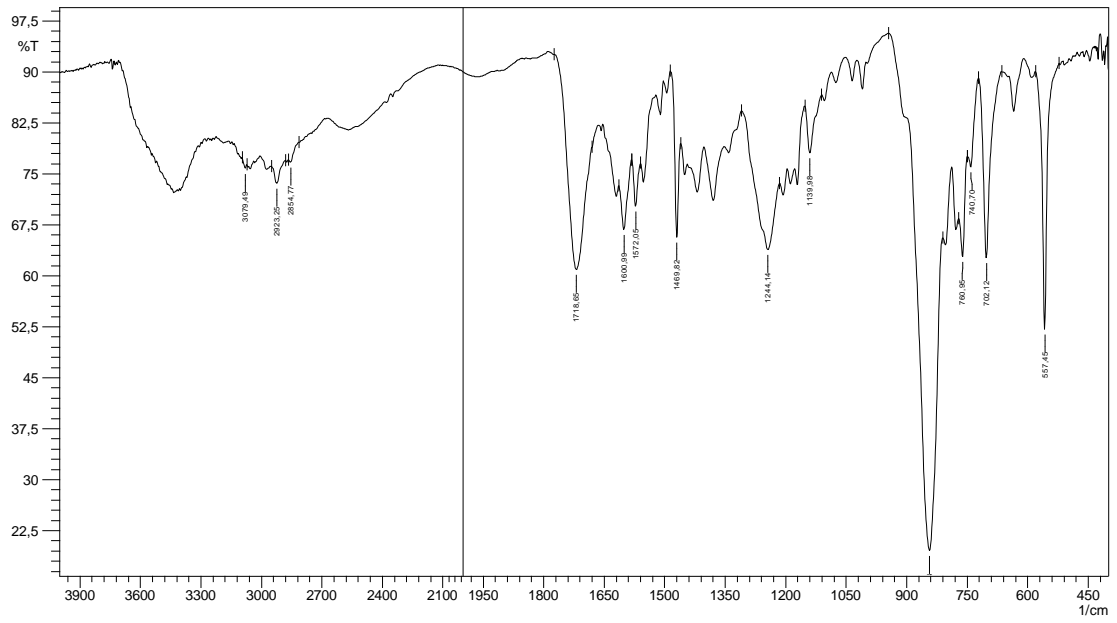
Σχήμα 130: FT-IR των (1) (πάνω) και (2) (κάτω)



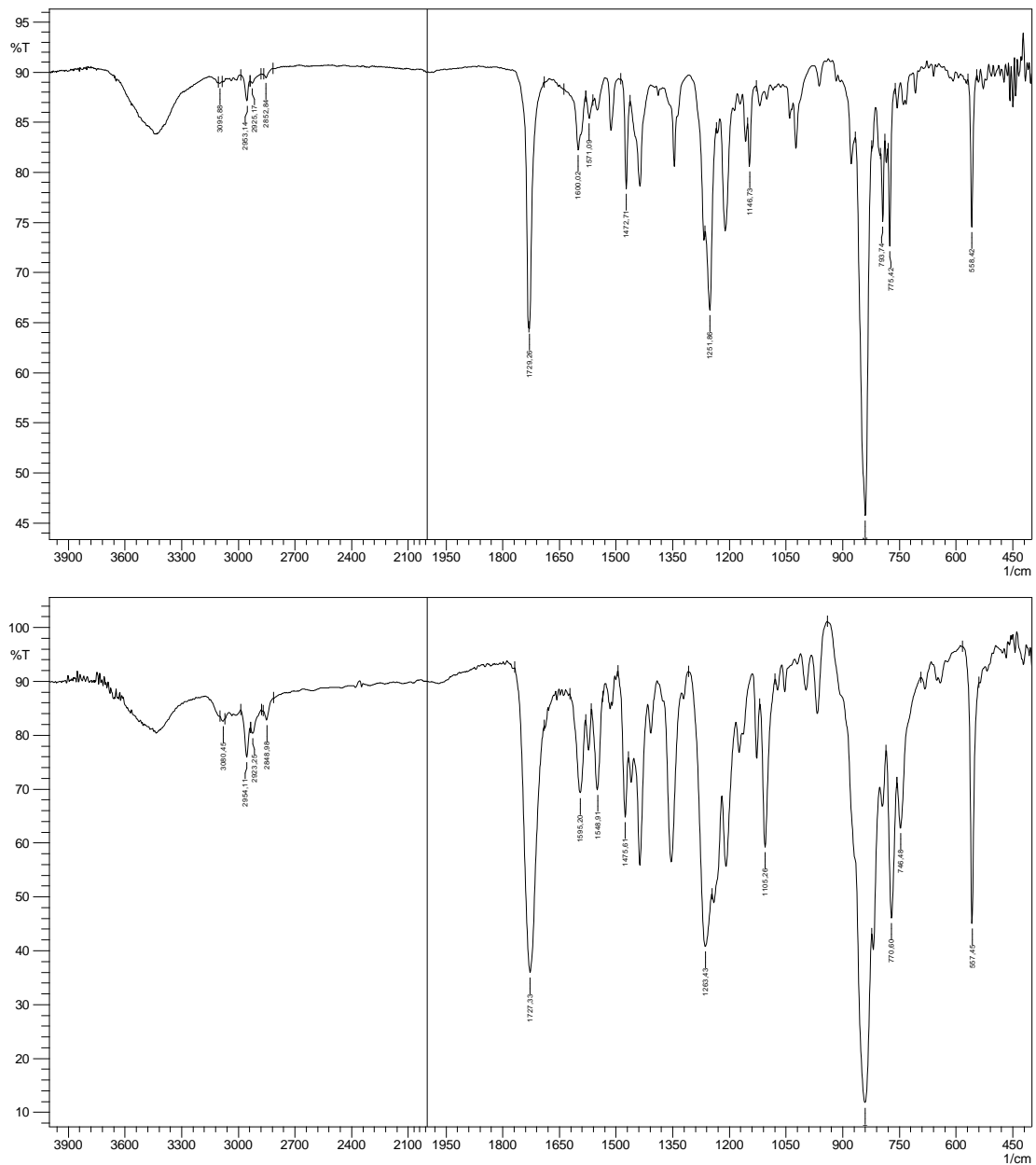
Σχήμα 131: FT-IR των (3) (πάνω) και (4) (κάτω)



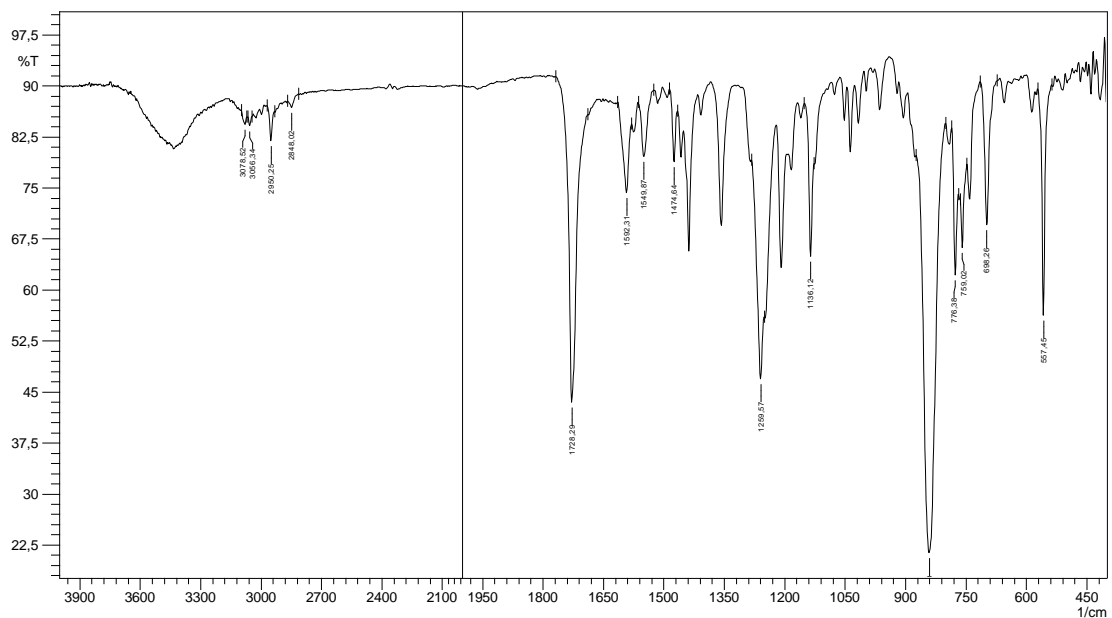
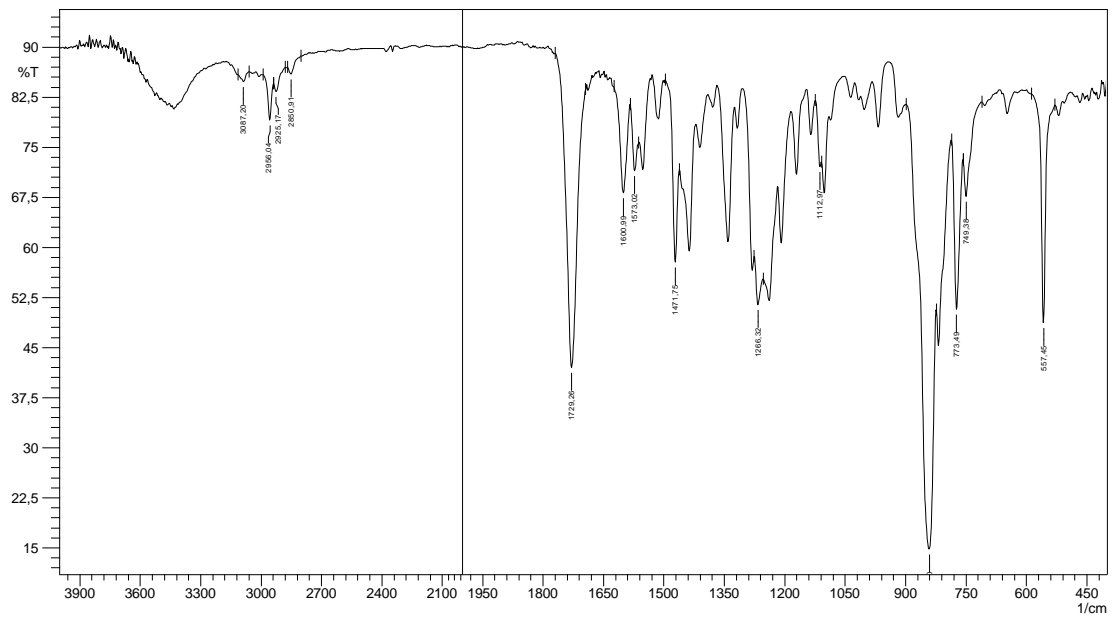
Σχήμα 132: FT-IR των (5) (πάνω) και (6) (κάτω)



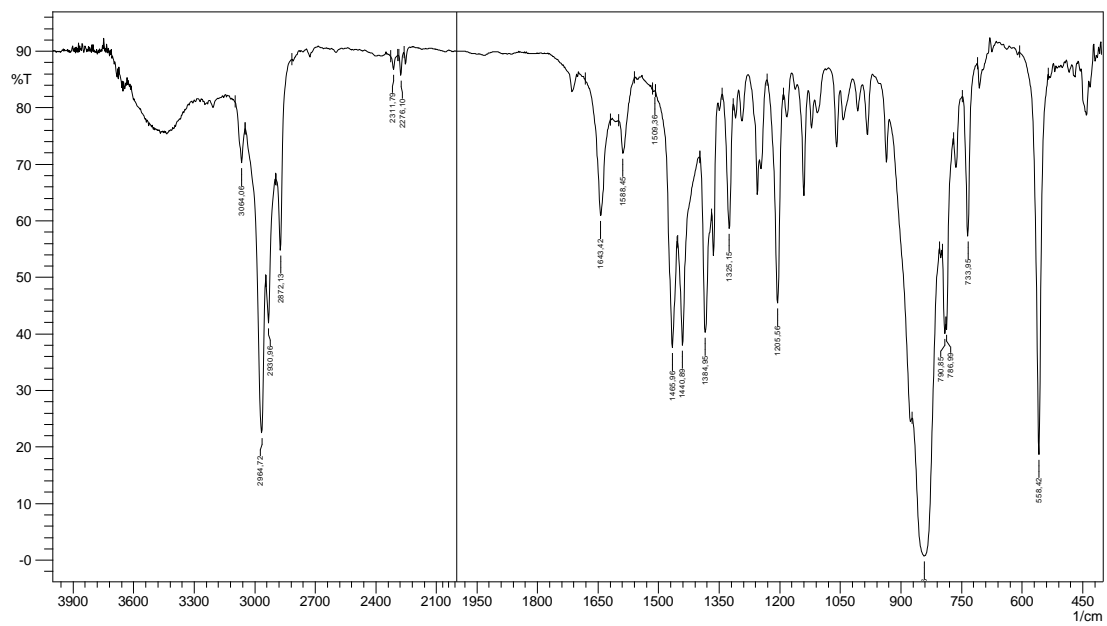
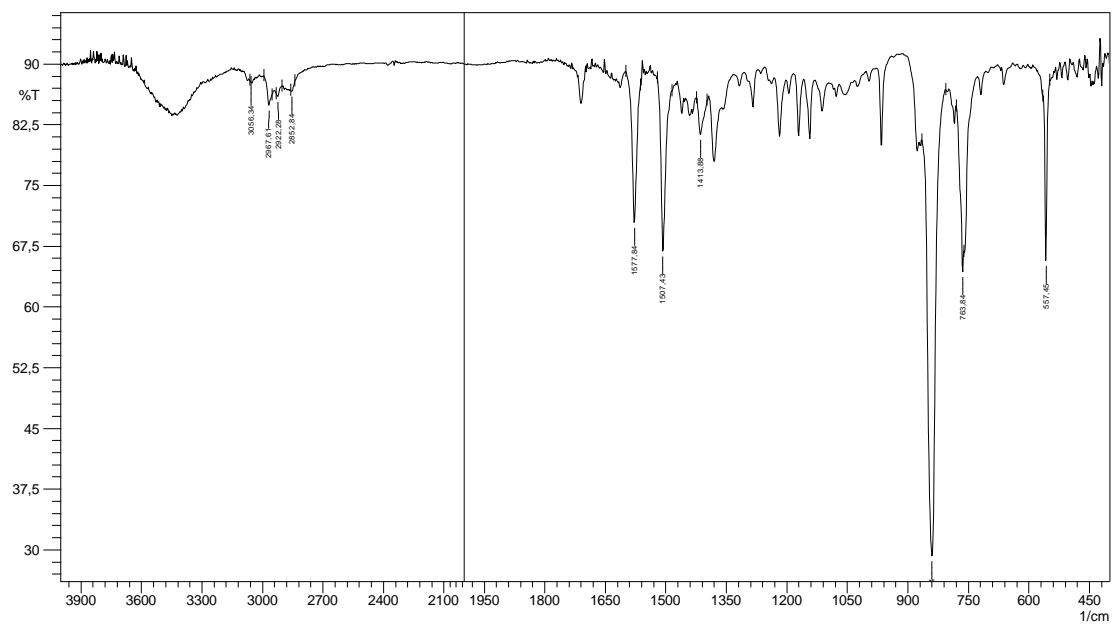
Σχήμα 133: FT-IR των (7) (πάνω) και (8) (κάτω)



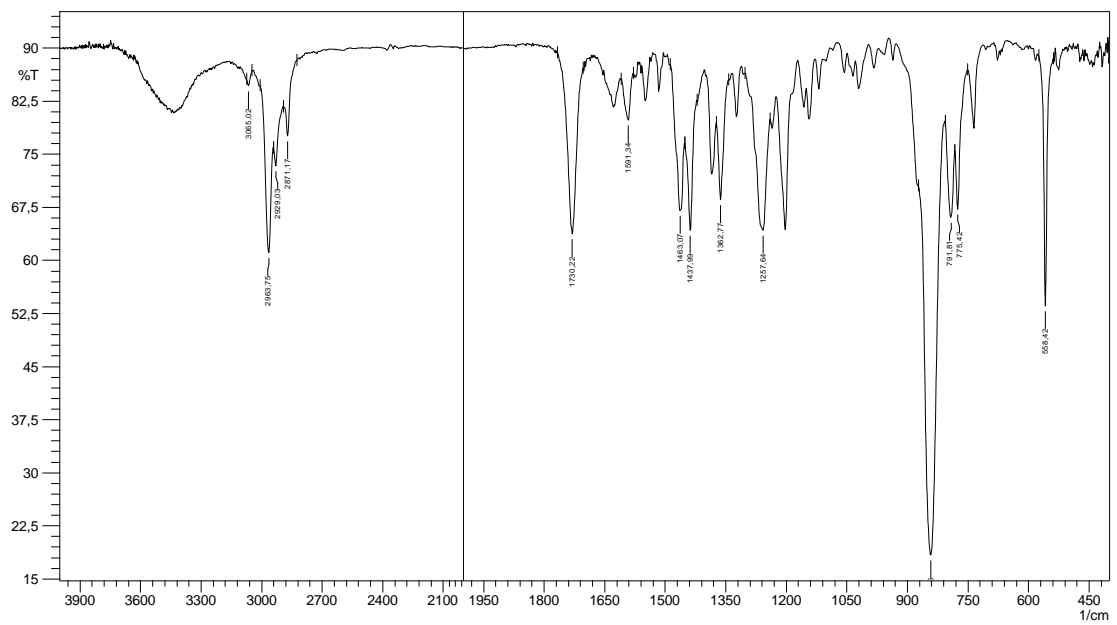
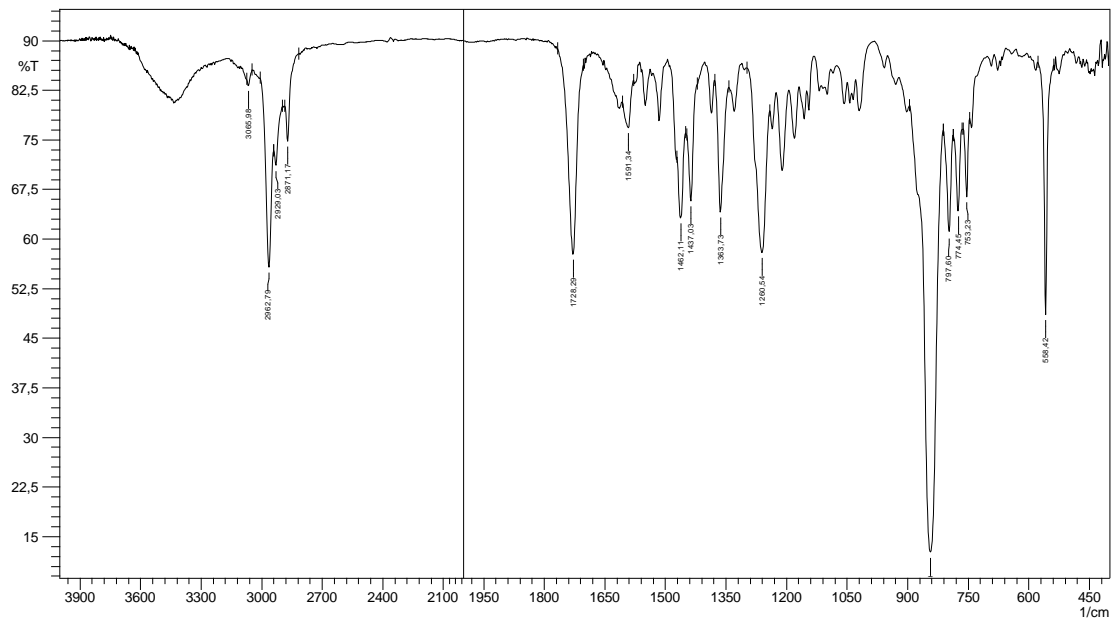
Σχήμα 134: FT-IR των (9) (πάνω) και (10) (κάτω)



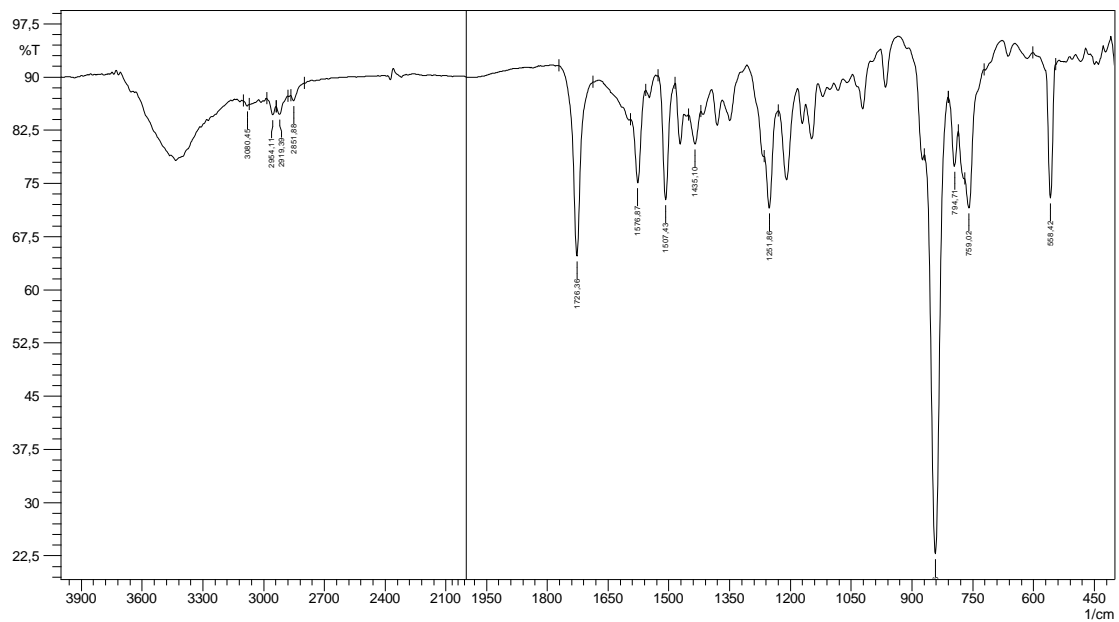
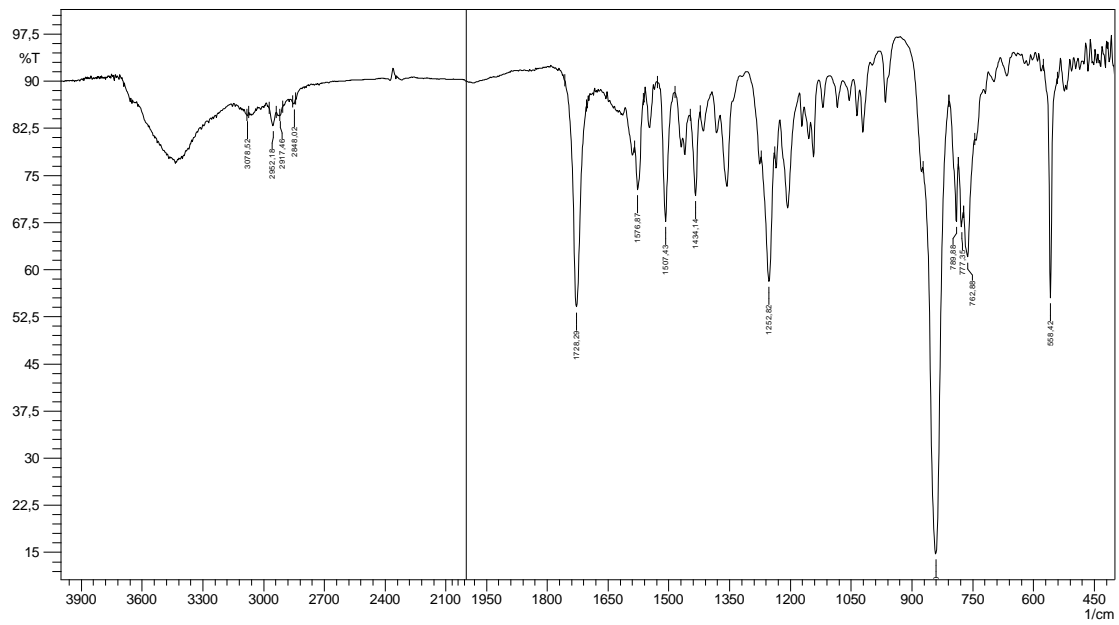
Σχήμα 135: FT-IR των (11) (πάνω) και (12) (κάτω)



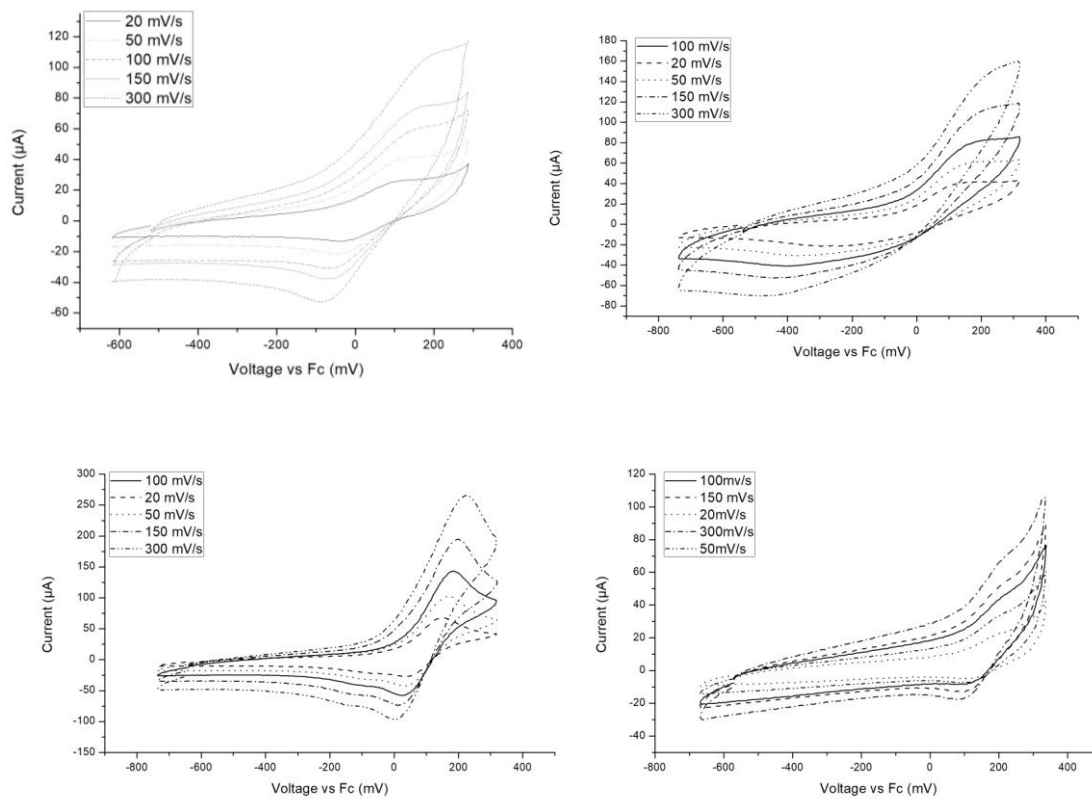
Σχήμα 136: FT-IR των (14) (πάνω) και (15) (κάτω)



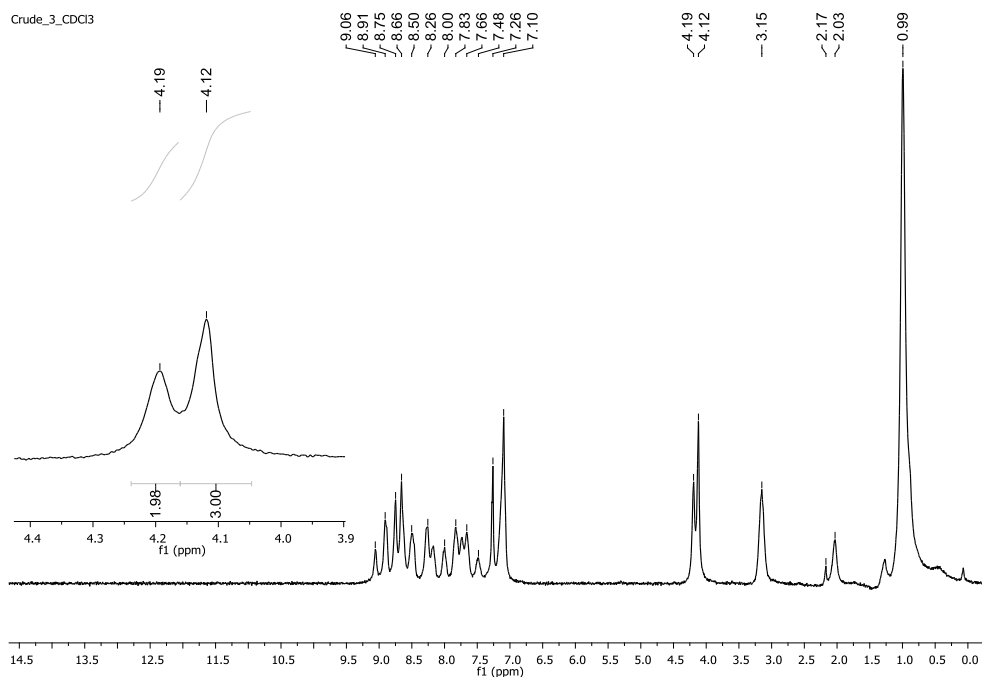
Σχήμα 137: FT-IR των (16) (πάνω) και (17) (κάτω)



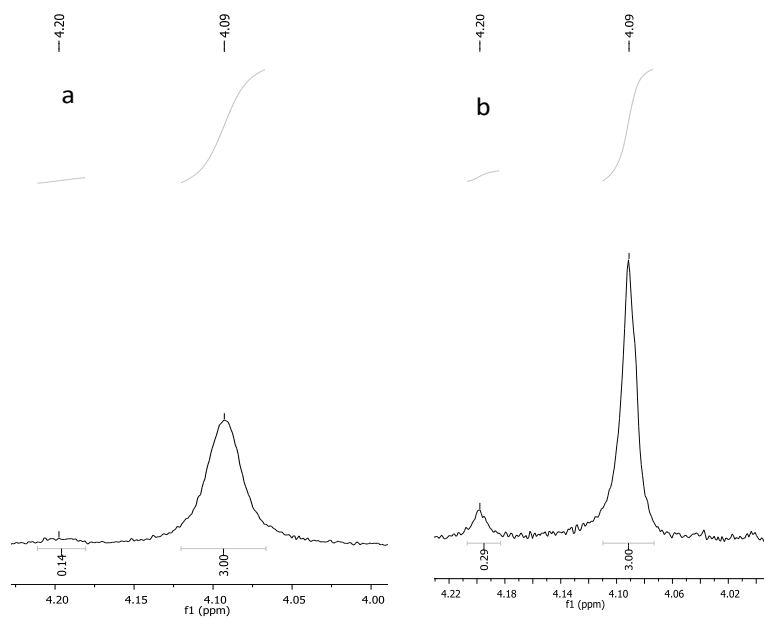
Σχήμα 138: FT-IR των (18) (πάνω) και (19) (κάτω)



Σχήμα 139: Κυκλικά βολταμογραφήματα των (1), (3), (4) και (5) σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης Acetone, 3mM, TBAPF₆ 0.1 M.



Σχήμα 140: Μίγμα της αντίδρασης σύνθεσης του (16) όπου υπάρχει 15 % παραπροϊόν (CDCl₃)



Σχήμα 141: Μέρος του ¹H-NMR του (17), όπου φαίνεται η περιοχή της μεθύξυ ομάδας. (a) μίγμα της αντίδρασης, (b) μετά απο ανακρυστάλλωση απο βενζόλιο/πεντάνιο. Σε δ= 4.20 ppm συντονίζεται το -OMe του παραπροϊόντος (CDCl₃)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Πίνακας 18: Μήκη δεσμών για τον L^{COOH}

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
O1	C10	1.317(3)	C3	C10	1.504(4)
O2	C10	1.214(3)	C4	C5	1.411(4)
N1	C1	1.373(4)	C5	C11	1.503(4)
N1	C5	1.311(4)	C6	C7	1.363(4)
N2	C11	1.337(4)	C7	C8	1.417(4)
N2	C15	1.344(4)	C8	C9	1.357(4)
C1	C2	1.435(4)	C11	C12	1.395(4)
C1	C6	1.413(4)	C12	C13	1.385(4)
C2	C3	1.424(4)	C13	C14	1.383(4)
C2	C9	1.422(4)	C14	C15	1.390(4)
C3	C4	1.374(4)			

Πίνακας 19: Γωνίες δεσμών του L^{COOH}

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C5	N1	C1	117.9(2)	C7	C6	C1	120.5(3)
C11	N2	C15	118.5(2)	C6	C7	C8	120.0(3)
N1	C1	C2	122.4(3)	C9	C8	C7	121.1(3)
N1	C1	C6	117.9(3)	C8	C9	C2	120.8(3)
C6	C1	C2	119.7(3)	O1	C10	C3	112.2(2)
C3	C2	C1	117.2(2)	O2	C10	O1	124.1(3)
C9	C2	C1	117.8(3)	O2	C10	C3	123.7(3)
C9	C2	C3	124.9(3)	N2	C11	C5	116.9(2)
C2	C3	C10	123.2(2)	N2	C11	C12	122.6(3)
C4	C3	C2	118.9(3)	C12	C11	C5	120.5(3)
C4	C3	C10	117.8(2)	C13	C12	C11	118.0(3)
C3	C4	C5	119.4(3)	C14	C13	C12	120.1(3)
N1	C5	C4	124.1(3)	C13	C14	C15	118.0(3)
N1	C5	C11	116.7(2)	N2	C15	C14	122.7(3)
C4	C5	C11	119.2(2)				

Πίνακας 20: Μήκη δεσμών για τον L₁

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
O1	C10	1.216(4)	C3	C10	1.510(4)
O2	C10	1.322(4)	C4	C5	1.418(4)
N1	C1	1.362(4)	C5	C11	1.492(4)
N1	C5	1.329(4)	C6	C7	1.362(4)
N2	C11	1.353(4)	C7	C8	1.413(4)
N2	C15	1.349(4)	C8	C9	1.371(4)
C1	C2	1.431(4)	C11	C12	1.393(4)
C1	C6	1.419(4)	C12	C13	1.373(4)
C2	C3	1.422(4)	C13	C14	1.375(4)
C2	C9	1.420(4)	C14	C15	1.400(4)
C3	C4	1.359(4)	C15	C16	1.496(4)

Πίνακας 21: Γωνίες δεσμών του L₁

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
------	------	------	---------	------	------	------	---------

C5	N1	C1	118.4(2)		C6	C7	C8	120.0(3)
C15	N2	C11	118.7(2)		C9	C8	C7	120.7(3)
N1	C1	C2	123.6(3)		C8	C9	C2	121.0(3)
N1	C1	C6	117.0(2)		O1	C10	O2	123.9(3)
C6	C1	C2	119.5(3)		O1	C10	C3	124.3(3)
C3	C2	C1	115.8(3)		O2	C10	C3	111.8(2)
C9	C2	C1	117.8(3)		N2	C11	C5	118.4(2)
C9	C2	C3	126.3(3)		N2	C11	C12	121.7(3)
C2	C3	C10	122.1(3)		C12	C11	C5	119.9(3)
C4	C3	C2	120.0(3)		C13	C12	C11	119.1(3)
C4	C3	C10	117.9(3)		C12	C13	C14	120.0(3)
C3	C4	C5	120.3(3)		C13	C14	C15	118.5(3)
N1	C5	C4	121.9(3)		N2	C15	C14	122.0(3)
N1	C5	C11	116.0(2)		N2	C15	C16	117.4(2)
C4	C5	C11	122.1(3)		C14	C15	C16	120.7(3)
C7	C6	C1	121.0(3)					

Πίνακας 22: Μήκη δεσμών για τον L₂

Atom	Atom	Length/Å		Atom	Atom	Length/Å
O1	C11	1.217(6)		C4	C5	1.437(7)
O2	C11	1.318(6)		C4	C12	1.421(7)
N1	C1	1.315(6)		C5	C15	1.434(7)
N1	C5	1.366(6)		C6	C7	1.390(7)
N2	C6	1.343(6)		C7	C8	1.389(7)
N2	C10	1.339(6)		C8	C9	1.372(7)
C1	C2	1.406(7)		C9	C10	1.389(7)
C1	C6	1.494(7)		C12	C13	1.370(7)
C2	C3	1.375(7)		C13	C14	1.409(7)
C3	C4	1.424(7)		C14	C15	1.374(7)
C3	C11	1.497(7)		C15	C16	1.501(7)

Πίνακας 23: Γωνίες δεσμών για τον L₂

Atom	Atom	Atom	Angle/°		Atom	Atom	Atom	Angle/°
C1	N1	C5	119.0(4)		N2	C6	C7	121.3(4)
C10	N2	C6	118.8(4)		C7	C6	C1	119.6(4)
N1	C1	C2	122.7(4)		C8	C7	C6	119.4(5)
N1	C1	C6	115.7(4)		C9	C8	C7	119.3(5)
C2	C1	C6	121.6(4)		C8	C9	C10	118.3(5)
C3	C2	C1	120.1(5)		N2	C10	C9	123.0(5)
C2	C3	C4	119.1(5)		O1	C11	O2	123.9(5)
C2	C3	C11	118.0(4)		O1	C11	C3	124.1(5)
C4	C3	C11	122.8(4)		O2	C11	C3	112.1(4)
C3	C4	C5	116.5(4)		C13	C12	C4	120.5(5)
C12	C4	C3	125.4(5)		C12	C13	C14	121.2(5)
C12	C4	C5	118.0(4)		C15	C14	C13	121.1(5)
N1	C5	C4	122.5(4)		C5	C15	C16	119.7(4)
N1	C5	C15	117.2(4)		C14	C15	C5	118.8(5)
C15	C5	C4	120.3(4)		C14	C15	C16	121.4(5)
N2	C6	C1	119.1(4)					

Πίνακας 24: Μήκη δεσμών για το [Cu(L^{COOH})₂](PF₆)•DMSO

Atom	Atom	Length/Å		Atom	Atom	Length/Å
------	------	----------	--	------	------	----------

Cu	N1	2.058(3)		C5	C11	1.485(4)
Cu	N1 ¹	2.058(3)		C6	C7	1.362(5)
Cu	N2	1.988(3)		C7	C8	1.404(6)
Cu	N2 ¹	1.988(3)		C8	C9	1.372(5)
O1	C10	1.202(4)		C11	C12	1.384(4)
O2	C10	1.317(4)		C12	C13	1.386(5)
N1	C1	1.368(4)		C13	C14	1.375(5)
N1	C5	1.332(4)		C14	C15	1.375(5)
N2	C11	1.353(4)		S	O3	1.406(4)
N2	C15	1.347(4)		S	C16	1.613(5)
C1	C2	1.430(5)		P	F1	1.581(4)
C1	C6	1.411(5)		P	F2	1.592(2)
C2	C3	1.432(4)		P	F2 ²	1.592(2)
C2	C9	1.414(5)		P	F3 ²	1.599(2)
C3	C4	1.375(4)		P	F3	1.599(2)
C3	C10	1.493(4)		P	F4	1.597(4)
C4	C5	1.410(4)				

Πίνακας 25: Γωνίες δεσμών για το $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOH}})_2](\text{PF}_6)\cdot\text{DMSO}$

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N1 ¹	Cu	N1	102.58(15)	C8	C9	C2	120.7(3)
N2 ¹	Cu	N1 ¹	81.21(11)	O1	C10	O2	122.2(3)
N2	Cu	N1 ¹	130.89(11)	O1	C10	C3	125.1(3)
N2 ¹	Cu	N1	130.89(11)	O2	C10	C3	112.7(3)
N2	Cu	N1	81.21(11)	N2	C11	C5	114.8(3)
N2 ¹	Cu	N2	132.70(16)	N2	C11	C12	122.0(3)
C1	N1	Cu	126.6(2)	C12	C11	C5	123.2(3)
C5	N1	Cu	111.4(2)	C11	C12	C13	119.1(3)
C5	N1	C1	119.1(3)	C14	C13	C12	119.2(3)
C11	N2	Cu	114.2(2)	C15	C14	C13	118.9(3)
C15	N2	Cu	128.0(2)	N2	C15	C14	123.0(3)
C15	N2	C11	117.8(3)	O3	S	C16	115.6(3)
N1	C1	C2	122.4(3)	F1	P	F2	90.44(11)
N1	C1	C6	117.6(3)	F1	P	F2 ²	90.43(11)
C6	C1	C2	120.0(3)	F1	P	F3	90.51(11)
C1	C2	C3	116.7(3)	F1	P	F3 ²	90.51(11)
C9	C2	C1	117.6(3)	F1	P	F4	180.0
C9	C2	C3	125.6(3)	F2	P	F2 ²	179.1(2)
C2	C3	C10	122.5(3)	F2 ²	P	F3	90.68(13)
C4	C3	C2	119.4(3)	F2	P	F3	89.31(13)
C4	C3	C10	118.1(3)	F2	P	F3 ²	90.68(13)
C3	C4	C5	119.9(3)	F2 ²	P	F3 ²	89.31(13)
N1	C5	C4	122.3(3)	F2 ²	P	F4	89.57(11)
N1	C5	C11	115.2(3)	F2	P	F4	89.56(11)
C4	C5	C11	122.4(3)	F3 ²	P	F3	179.0(2)
C7	C6	C1	120.6(3)	F4	P	F3 ²	89.49(11)
C6	C7	C8	119.8(3)	F4	P	F3	89.49(11)
C9	C8	C7	121.2(3)				

Πίνακας 26: Μήκη δεσμών για το (1)

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Cu1	N1	2.011(6)	C1'	C2'	1.418(9)

Cu1	N2	2.034(5)		C1'	C6'	1.418(9)
Cu1	N3	2.027(5)		C2'	C3'	1.427(9)
Cu1	N4	2.004(5)		C2'	C9'	1.405(10)
O1	C10	1.204(10)		C3'	C4'	1.379(10)
O2	C10	1.300(10)		C3'	C10'	1.482(9)
O3	C26	1.249(9)		C4'	C5'	1.397(9)
O4	C26	1.277(9)		C5'	C27'	1.483(9)
N1	C1	1.375(9)		C6'	C7'	1.370(10)
N1	C5	1.331(8)		C7'	C8'	1.401(11)
N2	C11	1.346(8)		C8'	C9'	1.371(11)
N2	C15	1.342(8)		C11'	C12'	1.388(10)
N3	C17	1.385(8)		C11'	C21'	1.492(10)
N3	C21	1.331(8)		C12'	C13'	1.356(13)
N4	C27	1.355(8)		C13'	C14'	1.392(13)
N4	C31	1.346(8)		C14'	C15'	1.376(11)
C1	C2	1.430(9)		C15'	C16'	1.505(11)
C1	C0AA	1.395(10)		C17'	C18'	1.437(10)
C2	C3	1.432(10)		C17'	C22'	1.407(11)
C2	C9	1.425(10)		C18'	C19'	1.399(12)
C3	C4	1.361(10)		C18'	C25'	1.408(12)
C3	C10	1.516(9)		C19'	C20'	1.375(12)
C4	C5	1.421(9)		C19'	C26'	1.576(11)
C5	C11	1.479(9)		C20'	C21'	1.410(10)
C0AA	C7	1.387(9)		C22'	C23'	1.370(11)
C7	C8	1.419(11)		C23'	C24'	1.382(13)
C8	C9	1.365(12)		C24'	C25'	1.364(13)
C11	C12	1.404(9)		C27'	C28'	1.397(10)
C12	C13	1.400(11)		C28'	C29'	1.396(12)
C13	C14	1.367(10)		C29'	C30'	1.371(14)
C14	C15	1.399(10)		C30'	C31'	1.381(12)
C15	C16	1.479(9)		C31'	C32'	1.501(11)
C17	C18	1.413(9)		P1	F1	1.472(13)
C17	C22	1.402(9)		P1	F2	1.606(11)
C18	C19	1.420(9)		P1	F3	1.746(15)
C18	C25	1.428(9)		P1	F4	1.559(11)
C19	C20	1.353(10)		P1	F5	1.607(11)
C19	C26	1.505(8)		P1	F6	1.544(14)
C20	C21	1.422(9)		P1	F5A	1.596(17)
C21	C27	1.489(8)		P1	F4A	1.606(16)
C22	C23	1.382(10)		P1	F1A	1.776(16)
C23	C24	1.393(11)		P1	F2A	1.599(13)
C24	C25	1.366(11)		P1	F6A	1.689(16)
C27	C28	1.386(9)		P1	F3A	1.42(2)
C28	C29	1.371(11)		P1'	F1'	1.648(8)
C29	C30	1.391(12)		P1'	F2'	1.608(7)
C30	C31	1.377(10)		P1'	F3'	1.539(8)
C31	C32	1.508(10)		P1'	F4'	1.535(8)
Cu1'	N1'	2.026(5)		P1'	F5'	1.604(8)
Cu1'	N2'	2.013(6)		P1'	F6'	1.603(7)
Cu1'	N3'	2.002(6)		P1'	F6'A	1.64(4)
Cu1'	N4'	2.001(6)		P1'	F1'A	1.37(4)
O1'	C10'	1.284(9)		P1'	F4'A	1.68(3)
O2'	C10'	1.231(9)		P1'	F5'A	1.49(3)

O3'	C26'	1.146(13)		P1'	F3'A	1.91(4)
O4'	C26'	1.298(12)		P1'	F2'A	1.57(3)
N1'	C1'	1.370(8)		O5	C34	1.220(12)
N1'	C5'	1.348(8)		C33	C34	1.505(13)
N2'	C11'	1.348(9)		C34	C35	1.505(12)
N2'	C15'	1.356(9)		C6	C37	1.417(17)
N3'	C17'	1.392(9)		O36	C37	1.251(14)
N3'	C21'	1.324(9)		C37	C38	1.452(16)
N4'	C27'	1.347(9)		F1'A	F5'A	1.10(5)
N4'	C31'	1.330(9)				

Πίνακας 27: Γωνίες δεσμών για το (1)

Atom	Atom	Atom	Angle/°		Atom	Atom	Atom	Angle/°
N1	Cu1	N2	81.6(2)		C8'	C9'	C2'	119.7(6)
N1	Cu1	N3	118.2(2)		O1'	C10'	C3'	114.4(6)
N3	Cu1	N2	120.3(2)		O2'	C10'	O1'	125.2(6)
N4	Cu1	N1	135.5(2)		O2'	C10'	C3'	120.4(6)
N4	Cu1	N2	124.9(2)		N2'	C11'	C12'	122.2(7)
N4	Cu1	N3	81.3(2)		N2'	C11'	C21'	113.6(6)
C1	N1	Cu1	125.7(4)		C12'	C11'	C21'	124.2(7)
C5	N1	Cu1	113.9(4)		C13'	C12'	C11'	119.0(8)
C5	N1	C1	120.1(6)		C12'	C13'	C14'	119.9(7)
C11	N2	Cu1	112.7(4)		C15'	C14'	C13'	118.5(7)
C15	N2	Cu1	126.1(4)		N2'	C15'	C14'	122.2(7)
C15	N2	C11	121.1(5)		N2'	C15'	C16'	115.7(7)
C17	N3	Cu1	126.4(4)		C14'	C15'	C16'	122.1(7)
C21	N3	Cu1	113.6(4)		N3'	C17'	C18'	121.0(7)
C21	N3	C17	119.3(5)		N3'	C17'	C22'	117.3(7)
C27	N4	Cu1	114.4(4)		C22'	C17'	C18'	121.7(7)
C31	N4	Cu1	126.5(4)		C19'	C18'	C17'	118.4(7)
C31	N4	C27	118.2(5)		C19'	C18'	C25'	124.4(7)
N1	C1	C2	121.5(6)		C25'	C18'	C17'	117.1(8)
N1	C1	C0AA	117.4(6)		C18'	C19'	C26'	128.4(8)
C0AA	C1	C2	121.1(6)		C20'	C19'	C18'	118.8(7)
C1	C2	C3	117.1(6)		C20'	C19'	C26'	112.8(8)
C9	C2	C1	116.7(6)		C19'	C20'	C21'	120.5(8)
C9	C2	C3	126.2(6)		N3'	C21'	C11'	116.0(6)
C2	C3	C10	121.5(6)		N3'	C21'	C20'	122.5(7)
C4	C3	C2	119.6(6)		C20'	C21'	C11'	121.4(7)
C4	C3	C10	118.9(7)		C23'	C22'	C17'	118.4(8)
C3	C4	C5	120.5(6)		C22'	C23'	C24'	120.2(8)
N1	C5	C4	121.2(6)		C25'	C24'	C23'	123.1(7)
N1	C5	C11	115.9(6)		C24'	C25'	C18'	119.4(8)
C4	C5	C11	122.9(6)		O3'	C26'	O4'	127.7(9)
C7	C0AA	C1	119.7(7)		O3'	C26'	C19'	121.4(9)
C0AA	C7	C8	120.7(7)		O4'	C26'	C19'	110.9(9)
C9	C8	C7	119.3(7)		N4'	C27'	C5'	116.1(6)
C8	C9	C2	122.4(7)		N4'	C27'	C28'	122.0(7)
O1	C10	O2	125.3(7)		C28'	C27'	C5'	121.8(7)
O1	C10	C3	122.3(7)		C29'	C28'	C27'	117.0(8)
O2	C10	C3	112.4(7)		C30'	C29'	C28'	120.1(8)
N2	C11	C5	115.7(5)		C29'	C30'	C31'	119.5(7)

N2	C11	C12	121.4(6)		N4'	C31'	C30'	121.2(7)
C12	C11	C5	122.9(6)		N4'	C31'	C32'	116.4(7)
C13	C12	C11	117.5(6)		C30'	C31'	C32'	122.3(7)
C14	C13	C12	119.9(6)		F1	P1	F2	91.1(7)
C13	C14	C15	120.3(6)		F1	P1	F3	175.0(8)
N2	C15	C14	119.7(6)		F1	P1	F4	103.8(8)
N2	C15	C16	118.2(6)		F1	P1	F5	80.7(7)
C14	C15	C16	122.0(6)		F1	P1	F6	95.9(9)
N3	C17	C18	121.5(6)		F2	P1	F3	84.8(7)
N3	C17	C22	118.4(5)		F2	P1	F5	107.4(7)
C22	C17	C18	120.1(6)		F4	P1	F2	164.5(8)
C17	C18	C19	117.3(6)		F4	P1	F3	80.5(7)
C17	C18	C25	118.5(6)		F4	P1	F5	79.6(6)
C19	C18	C25	124.2(6)		F5	P1	F3	97.8(7)
C18	C19	C26	121.5(6)		F6	P1	F2	83.8(8)
C20	C19	C18	120.9(6)		F6	P1	F3	86.5(8)
C20	C19	C26	117.6(6)		F6	P1	F4	90.4(8)
C19	C20	C21	119.1(6)		F6	P1	F5	168.2(9)
N3	C21	C20	122.0(6)		F5A	P1	F4A	119.5(10)
N3	C21	C27	115.4(5)		F5A	P1	F1A	103.3(9)
C20	C21	C27	122.5(6)		F5A	P1	F2A	73.9(8)
C23	C22	C17	120.3(6)		F5A	P1	F6A	156.8(10)
C22	C23	C24	119.4(7)		F4A	P1	F1A	75.0(8)
C25	C24	C23	122.3(6)		F4A	P1	F6A	83.7(8)
C24	C25	C18	119.3(6)		F2A	P1	F4A	156.7(9)
O3	C26	O4	126.1(6)		F2A	P1	F1A	83.6(8)
O3	C26	C19	119.2(6)		F2A	P1	F6A	84.1(8)
O4	C26	C19	114.6(6)		F6A	P1	F1A	81.0(8)
N4	C27	C21	113.9(5)		F3A	P1	F5A	82.8(11)
N4	C27	C28	122.6(6)		F3A	P1	F4A	101.4(11)
C28	C27	C21	123.4(6)		F3A	P1	F1A	173.9(10)
C29	C28	C27	118.5(6)		F3A	P1	F2A	99.2(10)
C28	C29	C30	119.3(7)		F3A	P1	F6A	93.8(11)
C31	C30	C29	119.4(7)		F2'	P1'	F1'	87.3(4)
N4	C31	C30	121.9(6)		F3'	P1'	F1'	174.5(5)
N4	C31	C32	115.5(6)		F3'	P1'	F2'	90.6(4)
C30	C31	C32	122.5(7)		F3'	P1'	F5'	97.6(5)
N2'	Cu1'	N1'	120.6(2)		F3'	P1'	F6'	90.0(4)
N3'	Cu1'	N1'	119.9(2)		F4'	P1'	F1'	88.3(5)
N3'	Cu1'	N2'	81.2(2)		F4'	P1'	F2'	174.5(5)
N4'	Cu1'	N1'	81.8(2)		F4'	P1'	F3'	93.4(5)
N4'	Cu1'	N2'	124.9(2)		F4'	P1'	F5'	93.5(5)
N4'	Cu1'	N3'	133.8(2)		F4'	P1'	F6'	89.3(5)
C1'	N1'	Cu1'	127.4(4)		F5'	P1'	F1'	87.5(4)
C5'	N1'	Cu1'	113.7(4)		F5'	P1'	F2'	89.5(5)
C5'	N1'	C1'	118.5(5)		F6'	P1'	F1'	84.8(4)
C11'	N2'	Cu1'	114.6(4)		F6'	P1'	F2'	87.1(4)
C11'	N2'	C15'	118.0(6)		F6'	P1'	F5'	171.7(5)
C15'	N2'	Cu1'	127.1(5)		F6'A	P1'	F4'A	159.8(19)
C17'	N3'	Cu1'	126.8(5)		F6'A	P1'	F3'A	99.7(19)
C21'	N3'	Cu1'	114.6(5)		F1'A	P1'	F6'A	72(2)
C21'	N3'	C17'	118.5(6)		F1'A	P1'	F4'A	127(2)
C27'	N4'	Cu1'	113.6(4)		F1'A	P1'	F5'A	45(2)

C31'	N4'	Cu1'	125.8(5)		F1'A	P1'	F3'A	167(2)
C31'	N4'	C27'	120.0(6)		F1'A	P1'	F2'A	101(2)
N1'	C1'	C2'	122.9(6)		F4'A	P1'	F3'A	62.2(18)
N1'	C1'	C6'	117.1(6)		F5'A	P1'	F6'A	117(2)
C2'	C1'	C6'	120.0(6)		F5'A	P1'	F4'A	82.2(14)
C1'	C2'	C3'	116.5(6)		F5'A	P1'	F3'A	143.2(18)
C9'	C2'	C1'	119.2(6)		F5'A	P1'	F2'A	87.3(15)
C9'	C2'	C3'	124.4(6)		F2'A	P1'	F6'A	116(2)
C2'	C3'	C10'	121.1(6)		F2'A	P1'	F4'A	69(2)
C4'	C3'	C2'	120.1(6)		F2'A	P1'	F3'A	72.4(17)
C4'	C3'	C10'	118.7(6)		O5	C34	C33	122.0(9)
C3'	C4'	C5'	119.6(6)		O5	C34	C35	122.4(8)
N1'	C5'	C4'	122.3(6)		C35	C34	C33	115.6(9)
N1'	C5'	C27'	114.2(6)		C6	C37	C38	122.9(12)
C4'	C5'	C27'	123.4(6)		O36	C37	C6	116.9(11)
C7'	C6'	C1'	119.1(6)		O36	C37	C38	120.2(10)
C6'	C7'	C8'	120.8(7)		F5'A	F1'A	P1'	73(3)
C9'	C8'	C7'	121.2(7)		F1'A	F5'A	P1'	62(3)

Πίνακας 28: Μήκη δεσμών για το (3)

Atom	Atom	Length/Å		Atom	Atom	Length/Å
Cu	N1	2.135(17)		C12	C13	1.32(3)
Cu	N2	2.00(2)		C13	C14	1.39(3)
Cu	N3	2.178(17)		C14	C15	1.41(3)
Cu	N4	2.039(16)		C15	C16	1.3900(13)
O1	C11	1.40(3)		C16	C17	1.55(3)
O2	C11	1.23(2)		C18	C19	1.3903(14)
O3	C28	1.37(2)		C18	C23	1.39(3)
O4	C28	1.22(2)		C19	C20	1.53(3)
N1	C1	1.51(2)		C19	C26	1.29(2)
N1	C5	1.39(3)		C20	C21	1.39(3)
N2	C12	1.36(3)		C20	C28	1.511(10)
N2	C16	1.44(3)		C21	C22	1.3900(14)
N3	C18	1.48(2)		C22	C29	1.44(3)
N3	C22	1.35(2)		C23	C24	1.34(3)
N4	C29	1.41(3)		C23	C27	1.60(3)
N4	C33	1.22(2)		C24	C25	1.3902(14)
C1	C2	1.3900		C25	C26	1.40(2)
C1	C6	1.3900		C29	C30	1.35(3)
C2	C9	1.3900		C30	C31	1.28(2)
C2	C3	1.51(2)		C31	C32	1.46(3)
C9	C8	1.3900		C32	C33	1.40(3)
C8	C7	1.3900		C33	C34	1.57(3)
C7	C6	1.3900		P	F1	1.646(18)
C6	C10	1.58(2)		P	F2	1.549(16)
C3	C4	1.34(3)		P	F3	1.605(17)
C3	C11	1.515(10)		P	F4	1.577(15)
C4	C5	1.47(3)		P	F5	1.620(16)
C5	C12	1.55(3)		P	F6	1.600(16)

Πίνακας 29: Γωνίες δεσμών για το (3)

Atom	Atom	Atom	Angle/°		Atom	Atom	Atom	Angle/°
------	------	------	---------	--	------	------	------	---------

N1	Cu	N3	131.5(6)		C15	C16	C17	119(2)
N2	Cu	N1	81.6(8)		C19	C18	N3	124.5(17)
N2	Cu	N3	116.9(7)		C19	C18	C23	115.0(18)
N2	Cu	N4	141.6(7)		C23	C18	N3	120.5(15)
N4	Cu	N1	111.4(6)		C18	C19	C20	113.3(16)
N4	Cu	N3	82.2(6)		C26	C19	C18	124.1(19)
C1	N1	Cu	134.0(13)		C26	C19	C20	122.3(15)
C5	N1	Cu	109.8(14)		C21	C20	C19	120.0(16)
C5	N1	C1	113.7(17)		C21	C20	C28	119.9(18)
C12	N2	Cu	116.6(17)		C28	C20	C19	119.6(17)
C12	N2	C16	116(2)		C22	C21	C20	122.2(18)
C16	N2	Cu	125.0(16)		N3	C22	C21	121.6(18)
C18	N3	Cu	129.0(12)		N3	C22	C29	117.2(16)
C22	N3	Cu	107.3(11)		C21	C22	C29	121.0(19)
C22	N3	C18	118.2(16)		C18	C23	C27	122.0(17)
C29	N4	Cu	109.8(13)		C24	C23	C18	120(2)
C33	N4	Cu	125.1(16)		C24	C23	C27	117.7(18)
C33	N4	C29	125(2)		C23	C24	C25	124(2)
C2	C1	N1	122.3(13)		C24	C25	C26	113.2(19)
C2	C1	C6	120.0		C19	C26	C25	122.8(19)
C6	C1	N1	117.1(13)		O3	C28	C20	111.0(18)
C1	C2	C3	116.7(14)		O4	C28	O3	122.6(18)
C9	C2	C1	120.0		O4	C28	C20	126(2)
C9	C2	C3	123.3(14)		N4	C29	C22	119(2)
C2	C9	C8	120.0		C30	C29	N4	116(2)
C9	C8	C7	120.0		C30	C29	C22	125(2)
C6	C7	C8	120.0		C31	C30	C29	122(2)
C1	C6	C10	123.5(14)		C30	C31	C32	120(2)
C7	C6	C1	120.0		C33	C32	C31	116(2)
C7	C6	C10	116.4(14)		N4	C33	C32	119(2)
C2	C3	C11	118.0(19)		N4	C33	C34	124(2)
C4	C3	C2	123.0(19)		C32	C33	C34	116(2)
C4	C3	C11	119(2)		F2	P	F1	92.6(11)
C3	C4	C5	117(2)		F2	P	F3	93.6(10)
N1	C5	C4	125(2)		F2	P	F4	92.4(11)
N1	C5	C12	114(2)		F2	P	F5	178.9(11)
C4	C5	C12	120(2)		F2	P	F6	89.3(9)
O1	C11	C3	109(2)		F3	P	F1	86.9(10)
O2	C11	O1	121(2)		F3	P	F5	87.1(9)
O2	C11	C3	127(2)		F4	P	F1	174.9(11)
N2	C12	C5	113(2)		F4	P	F3	91.5(10)
C13	C12	N2	125(2)		F4	P	F5	88.5(8)
C13	C12	C5	122(2)		F4	P	F6	91.4(9)
C12	C13	C14	119(3)		F5	P	F1	86.6(10)
C13	C14	C15	123(3)		F6	P	F1	90.0(9)
C16	C15	C14	115(2)		F6	P	F3	175.9(10)
N2	C16	C17	118.7(18)		F6	P	F5	90.0(9)
C15	C16	N2	122(2)					

Πίνακας 30: Μήκη δεσμών για το (5)

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Cu01	N1	1.983(3)	C7	C8	1.404(6)

Cu01	N1 ¹	1.983(3)		C8	C9	1.369(6)
Cu01	N2 ¹	2.026(3)		C11	C12	1.401(5)
Cu01	N2	2.026(3)		C12	C13	1.374(6)
O1	C10	1.213(5)		C13	C14	1.381(6)
O2	C10	1.320(5)		C14	C15	1.384(5)
N1	C1	1.377(5)		C15	C16	1.483(5)
N1	C5	1.341(5)		C16	C17	1.403(6)
N2	C11	1.360(5)		C16	C21	1.389(5)
N2	C15	1.351(5)		C17	C18	1.387(6)
C1	C2	1.415(5)		C18	C19	1.385(7)
C1	C6	1.415(5)		C19	C20	1.375(7)
C2	C3	1.431(5)		C20	C21	1.392(6)
C2	C9	1.423(6)		P002	F1	1.602(3)
C3	C4	1.365(6)		P002	F1 ²	1.602(3)
C3	C10	1.501(5)		P002	F2 ²	1.607(3)
C4	C5	1.402(5)		P002	F2	1.607(3)
C5	C11	1.480(5)		P002	F3	1.604(3)
C6	C7	1.371(6)		P002	F3 ²	1.604(3)

Πίνακας 31: Γωνίες δεσμών για το (5)

Atom	Atom	Atom	Angle/°		Atom	Atom	Atom	Angle/°
N1	Cu01	N1 ¹	137.73(18)		N2	C11	C5	114.9(3)
N1	Cu01	N2	81.83(13)		N2	C11	C12	121.1(4)
N1 ¹	Cu01	N2 ¹	81.83(13)		C12	C11	C5	124.0(3)
N1	Cu01	N2 ¹	117.27(13)		C13	C12	C11	119.4(4)
N1 ¹	Cu01	N2	117.27(13)		C12	C13	C14	119.0(4)
N2	Cu01	N2 ¹	128.00(18)		C13	C14	C15	120.0(4)
C1	N1	Cu01	125.7(2)		N2	C15	C14	121.4(4)
C5	N1	Cu01	114.8(3)		N2	C15	C16	115.7(3)
C5	N1	C1	118.6(3)		C14	C15	C16	122.9(4)
C11	N2	Cu01	113.0(3)		C17	C16	C15	118.7(4)
C15	N2	Cu01	127.5(3)		C21	C16	C15	121.8(4)
C15	N2	C11	119.0(3)		C21	C16	C17	119.3(4)
N1	C1	C2	123.0(3)		C18	C17	C16	119.6(4)
N1	C1	C6	116.7(3)		C19	C18	C17	120.5(5)
C2	C1	C6	120.2(4)		C20	C19	C18	120.1(4)
C1	C2	C3	116.3(4)		C19	C20	C21	120.1(4)
C1	C2	C9	118.1(3)		C16	C21	C20	120.3(4)
C9	C2	C3	125.6(3)		F1	P002	F1 ²	89.8(2)
C2	C3	C10	122.1(4)		F1 ²	P002	F2 ²	89.70(13)
C4	C3	C2	119.6(3)		F1	P002	F2	89.70(13)
C4	C3	C10	118.2(4)		F1	P002	F2 ²	179.43(15)
C3	C4	C5	120.7(4)		F1 ²	P002	F2	179.43(15)
N1	C5	C4	121.6(4)		F1 ²	P002	F3	89.78(14)
N1	C5	C11	115.2(3)		F1 ²	P002	F3 ²	90.16(15)
C4	C5	C11	123.2(3)		F1	P002	F3	90.16(15)
C7	C6	C1	119.9(4)		F1	P002	F3 ²	89.77(14)
C6	C7	C8	120.2(4)		F2 ²	P002	F2	90.8(2)
C9	C8	C7	121.0(4)		F3	P002	F2	89.96(14)
C8	C9	C2	120.4(4)		F3 ²	P002	F2	90.10(14)
O1	C10	O2	123.9(4)		F3	P002	F2 ²	90.10(14)
O1	C10	C3	124.3(4)		F3 ²	P002	F2 ²	89.96(14)

O2	C10	C3	111.8(4)		F3	P002	F3 ²	179.9(2)
----	-----	----	----------	--	----	------	-----------------	----------

Πίνακας 32: Μήκη δεσμών για το (9)

Atom	Atom	Length/Å		Atom	Atom	Length/Å
Cu	N1	2.003(5)		C18	C23	1.490(9)
Cu	N2	2.011(5)		C19	C20	1.375(11)
Cu	N3	2.016(5)		C20	C21	1.383(10)
Cu	N4	2.007(5)		C21	C22	1.372(9)
O1	C12	1.318(8)		C22	C24	1.496(8)
O1	C13	1.449(9)		C24	C25	1.394(10)
O2	C12	1.208(7)		C25	C26	1.379(9)
N1	C1	1.342(8)		C26	C27	1.399(11)
N1	C5	1.360(8)		C26	C29	1.478(12)
N2	C7	1.333(8)		C27	C28	1.429(10)
N2	C11	1.377(8)		C27	C31	1.426(9)
N3	C18	1.351(7)		C28	C34	1.397(11)
N3	C22	1.345(8)		C29	O3	1.269(15)
N4	C24	1.333(8)		C29	O4	1.240(15)
N4	C28	1.378(7)		C29	O4S	1.230(18)
C1	C2	1.397(10)		C29	O3S	1.305(18)
C1	C6	1.503(10)		C30	O3	1.591(17)
C2	C3	1.361(11)		C30	O3S	1.539(19)
C3	C4	1.377(9)		C31	C32	1.325(13)
C4	C5	1.393(9)		C32	C33	1.423(13)
C5	C7	1.476(8)		C33	C34	1.386(9)
C7	C8	1.413(9)		Cl1	C35	1.758(11)
C8	C9	1.366(8)		Cl2	C35	1.759(10)
C9	C10	1.431(9)		Cl3	C35	1.770(12)
C9	C12	1.502(9)		Cl3S	C35	1.787(15)
C10	C11	1.428(9)		P	F1	1.593(6)
C10	C14	1.426(9)		P	F2	1.602(7)
C11	C17	1.406(10)		P	F3	1.562(7)
C14	C15	1.355(11)		P	F4	1.587(5)
C15	C16	1.405(11)		P	F5	1.579(5)
C16	C17	1.363(9)		P	F6	1.591(5)
C18	C19	1.373(9)				

Πίνακας 33: Γωνίες δεσμών για το (9)

Atom	Atom	Atom	Angle/°		Atom	Atom	Atom	Angle/°
N1	Cu	N2	82.3(2)		C18	C19	C20	119.7(6)
N1	Cu	N3	131.11(19)		C19	C20	C21	119.3(7)
N1	Cu	N4	125.8(2)		C22	C21	C20	119.0(7)
N2	Cu	N3	115.67(18)		N3	C22	C21	121.5(6)
N4	Cu	N2	126.3(2)		N3	C22	C24	114.9(5)
N4	Cu	N3	81.5(2)		C21	C22	C24	123.5(6)
C12	O1	C13	117.1(5)		N4	C24	C22	114.9(5)
C1	N1	Cu	127.5(5)		N4	C24	C25	122.7(5)
C1	N1	C5	119.3(6)		C25	C24	C22	122.4(6)
C5	N1	Cu	113.1(4)		C26	C25	C24	119.9(7)
C7	N2	Cu	113.3(4)		C25	C26	C27	119.4(7)
C7	N2	C11	118.9(5)		C25	C26	C29	118.1(7)
C11	N2	Cu	127.5(5)		C27	C26	C29	122.5(7)

C18	N3	Cu	126.1(4)		C26	C27	C28	117.9(6)
C22	N3	Cu	113.5(4)		C26	C27	C31	125.4(7)
C22	N3	C18	119.7(5)		C31	C27	C28	116.7(7)
C24	N4	Cu	114.5(4)		N4	C28	C27	121.4(6)
C24	N4	C28	118.6(6)		N4	C28	C34	117.4(7)
C28	N4	Cu	126.8(5)		C34	C28	C27	121.2(6)
N1	C1	C2	120.8(6)		O3	C29	C26	114.2(10)
N1	C1	C6	116.1(6)		O4	C29	C26	126.6(10)
C2	C1	C6	123.1(6)		O4	C29	O3	119.2(12)
C3	C2	C1	119.7(6)		O4S	C29	C26	120.4(11)
C2	C3	C4	120.1(7)		O4S	C29	O3S	126.7(14)
C3	C4	C5	118.5(7)		O3S	C29	C26	113.0(11)
N1	C5	C4	121.5(5)		C32	C31	C27	121.6(8)
N1	C5	C7	115.1(5)		C31	C32	C33	121.9(6)
C4	C5	C7	123.4(6)		C34	C33	C32	118.8(8)
N2	C7	C5	116.1(5)		C33	C34	C28	119.8(8)
N2	C7	C8	121.9(5)		Cl1	C35	Cl2	111.1(6)
C8	C7	C5	122.0(6)		Cl1	C35	Cl3	105.7(7)
C9	C8	C7	120.7(6)		Cl1	C35	Cl3S	115.5(6)
C8	C9	C10	119.2(6)		Cl2	C35	Cl3	103.7(7)
C8	C9	C12	118.5(6)		Cl2	C35	Cl3S	118.5(9)
C10	C9	C12	122.3(5)		F1	P	F2	87.6(4)
C11	C10	C9	116.9(5)		F3	P	F1	178.4(4)
C14	C10	C9	126.0(6)		F3	P	F2	91.5(5)
C14	C10	C11	117.1(6)		F3	P	F4	92.1(4)
N2	C11	C10	122.3(6)		F3	P	F5	90.6(4)
N2	C11	C17	117.3(6)		F3	P	F6	88.8(3)
C17	C11	C10	120.4(6)		F4	P	F1	88.8(3)
O1	C12	C9	111.3(5)		F4	P	F2	176.4(4)
O2	C12	O1	123.7(6)		F4	P	F6	89.0(3)
O2	C12	C9	125.0(6)		F5	P	F1	90.7(4)
C15	C14	C10	120.8(7)		F5	P	F2	90.1(3)
C14	C15	C16	121.6(6)		F5	P	F4	90.5(3)
C17	C16	C15	119.6(7)		F5	P	F6	179.2(4)
C16	C17	C11	120.5(7)		F6	P	F1	89.9(3)
N3	C18	C19	120.8(6)		F6	P	F2	90.5(3)
N3	C18	C23	116.8(5)		C29	O3	C30	106.8(11)
C19	C18	C23	122.3(5)		C29	O3S	C30	107.9(13)

Πίνακας 34: Μήκη δεσμών για το (14)

Atom	Atom	Length/Å		Atom	Atom	Length/Å
Cu	N1	2.091(3)		C15	C16	1.321(6)
Cu	N2	2.042(3)		C15	C20	1.403(6)
Cu	N3	2.041(3)		C16	C17	1.344(5)
Cu	N4	2.094(3)		C17	C18	1.383(6)
O1	C21	1.342(5)		C18	C19	1.389(6)
O1	C22	1.447(5)		C19	C20	1.389(6)
O2	C21	1.196(5)		C23	C24	1.420(5)
O3	C43	1.336(5)		C23	C33	1.435(5)
O3	C44	1.447(5)		C24	C25	1.422(5)
O4	C43	1.211(5)		C24	C36	1.424(6)

N1	C1	1.383(5)		C25	C26	1.370(6)
N1	C5	1.334(5)		C25	C43	1.494(5)
N2	C6	1.350(5)		C26	C27	1.409(5)
N2	C10	1.366(5)		C27	C28	1.481(6)
N3	C23	1.377(5)		C28	C29	1.397(5)
N3	C27	1.337(5)		C29	C30	1.374(6)
N4	C28	1.344(5)		C30	C31	1.380(5)
N4	C32	1.337(5)		C31	C32	1.381(6)
C1	C2	1.431(5)		C33	C34	1.370(6)
C1	C11	1.440(5)		C33	C37	1.546(5)
C2	C3	1.419(5)		C34	C35	1.406(6)
C2	C14	1.414(6)		C35	C36	1.358(6)
C3	C4	1.356(5)		C37	C38	1.297(6)
C3	C21	1.498(5)		C37	C42	1.411(6)
C4	C5	1.412(5)		C38	C39	1.395(6)
C5	C6	1.472(5)		C39	C40	1.386(6)
C6	C7	1.378(5)		C40	C41	1.386(6)
C7	C8	1.375(6)		C41	C42	1.391(6)
C8	C9	1.375(5)		P	F1	1.592(3)
C9	C10	1.362(6)		P	F2	1.606(3)
C11	C12	1.370(6)		P	F3	1.597(3)
C11	C15	1.495(5)		P	F4	1.593(2)
C12	C13	1.397(6)		P	F5	1.596(3)
C13	C14	1.366(6)		P	F6	1.583(3)

Πίνακας 35: Γωνίες δεσμών για το (14)

Atom	Atom	Atom	Angle/°		Atom	Atom	Atom	Angle/°
N1	Cu	N4	131.06(12)		O2	C21	O1	123.4(4)
N2	Cu	N1	81.42(12)		O2	C21	C3	125.9(4)
N2	Cu	N4	93.10(13)		N3	C23	C24	121.4(3)
N3	Cu	N1	132.75(13)		N3	C23	C33	119.1(3)
N3	Cu	N2	138.39(12)		C24	C23	C33	119.6(4)
N3	Cu	N4	80.49(13)		C23	C24	C25	117.0(4)
C21	O1	C22	115.4(3)		C23	C24	C36	118.9(4)
C43	O3	C44	116.2(3)		C25	C24	C36	124.0(4)
C1	N1	Cu	129.8(2)		C24	C25	C43	122.6(4)
C5	N1	Cu	109.8(2)		C26	C25	C24	120.1(3)
C5	N1	C1	118.0(3)		C26	C25	C43	117.3(4)
C6	N2	Cu	111.6(2)		C25	C26	C27	119.1(4)
C6	N2	C10	116.8(3)		N3	C27	C26	122.5(4)
C10	N2	Cu	127.0(3)		N3	C27	C28	116.4(3)
C23	N3	Cu	125.5(2)		C26	C27	C28	121.2(3)
C27	N3	Cu	113.3(3)		N4	C28	C27	115.4(3)
C27	N3	C23	118.8(3)		N4	C28	C29	122.1(4)
C28	N4	Cu	112.4(3)		C29	C28	C27	122.5(3)
C32	N4	Cu	128.2(3)		C30	C29	C28	118.6(4)
C32	N4	C28	118.0(3)		C29	C30	C31	119.6(4)

N1	C1	C2	121.4(3)		C30	C31	C32	118.3(4)
N1	C1	C11	119.8(3)		N4	C32	C31	123.2(4)
C2	C1	C11	118.8(4)		C23	C33	C37	123.3(4)
C3	C2	C1	117.8(4)		C34	C33	C23	118.1(4)
C14	C2	C1	119.6(4)		C34	C33	C37	118.4(3)
C14	C2	C3	122.5(4)		C33	C34	C35	121.6(4)
C2	C3	C21	122.0(4)		C36	C35	C34	121.0(4)
C4	C3	C2	119.4(4)		C35	C36	C24	119.8(4)
C4	C3	C21	118.5(4)		C38	C37	C33	121.9(4)
C3	C4	C5	119.9(4)		C38	C37	C42	122.3(4)
N1	C5	C4	123.1(4)		C42	C37	C33	115.6(3)
N1	C5	C6	117.5(3)		C37	C38	C39	120.8(4)
C4	C5	C6	119.3(3)		C40	C39	C38	119.2(4)
N2	C6	C5	113.9(3)		C39	C40	C41	120.1(4)
N2	C6	C7	122.5(4)		C40	C41	C42	119.5(4)
C7	C6	C5	123.6(3)		C41	C42	C37	118.1(4)
C8	C7	C6	119.6(4)		O3	C43	C25	110.3(4)
C7	C8	C9	118.7(4)		O4	C43	O3	124.3(4)
C10	C9	C8	119.5(4)		O4	C43	C25	125.4(4)
C9	C10	N2	122.9(4)		F1	P	F2	90.02(15)
C1	C11	C15	123.7(4)		F1	P	F3	178.96(16)
C12	C11	C1	117.8(4)		F1	P	F4	90.33(15)
C12	C11	C15	117.9(4)		F1	P	F5	89.82(14)
C11	C12	C13	123.2(4)		F3	P	F2	89.19(15)
C14	C13	C12	119.8(4)		F4	P	F2	178.68(16)
C13	C14	C2	120.2(4)		F4	P	F3	90.44(15)
C16	C15	C11	125.3(4)		F4	P	F5	89.39(13)
C16	C15	C20	116.0(4)		F5	P	F2	89.34(14)
C20	C15	C11	118.2(4)		F5	P	F3	89.50(15)
C15	C16	C17	127.6(4)		F6	P	F1	91.09(17)
C16	C17	C18	117.3(4)		F6	P	F2	90.62(16)
C17	C18	C19	118.7(4)		F6	P	F3	89.59(17)
C18	C19	C20	120.8(4)		F6	P	F4	90.64(15)
C19	C20	C15	119.6(4)		F6	P	F5	179.09(18)
O1	C21	C3	110.7(3)					

Πίνακας 36: Μήκη δεσμών για το (15)

Atom	Atom	Length/Å		Atom	Atom	Length/Å
Cu	N1	2.0678(15)		C14	C16	1.529(3)
Cu	N2	2.0580(14)		C17	C18	1.405(2)
Cu	N3	1.9466(17)		C17	C22	1.404(2)
Cu	N4	1.9345(16)		C18	C19	1.395(2)
N1	C1	1.280(2)		C18	C26	1.521(2)
N1	C5	1.433(2)		C19	C20	1.388(3)
N2	C2	1.282(2)		C20	C21	1.385(3)
N2	C17	1.439(2)		C21	C22	1.397(3)
N3	C29	1.136(3)		C22	C23	1.521(2)

N4	C31	1.135(3)		C23	C24	1.527(3)
C1	C2	1.510(2)		C23	C25	1.530(3)
C1	C4	1.497(2)		C26	C27	1.529(3)
C2	C3	1.493(2)		C26	C28	1.534(3)
C5	C6	1.405(3)		C29	C30	1.456(3)
C5	C10	1.406(3)		C31	C32	1.458(3)
C6	C7	1.397(3)		Cl1	C33	1.761(3)
C6	C14	1.517(3)		Cl2	C33	1.741(3)
C7	C8	1.382(3)		P	F1	1.6001(14)
C8	C9	1.379(3)		P	F2	1.5995(13)
C9	C10	1.396(3)		P	F3	1.5957(14)
C10	C11	1.520(3)		P	F4	1.5978(13)
C11	C12	1.535(3)		P	F5	1.5915(15)
C11	C13	1.531(3)		P	F6	1.6015(15)
C14	C15	1.527(3)				

Πίνακας 37: Γωνίες δεσμών για το (15)

Atom	Atom	Atom	Angle ^o		Atom	Atom	Atom	Angle ^o
N2	Cu	N1	78.58(6)		C15	C14	C16	109.95(18)
N3	Cu	N1	113.61(6)		C18	C17	N2	118.36(15)
N3	Cu	N2	110.98(6)		C22	C17	N2	119.60(15)
N4	Cu	N1	114.25(6)		C22	C17	C18	121.91(16)
N4	Cu	N2	117.97(6)		C17	C18	C26	121.94(16)
N4	Cu	N3	116.01(7)		C19	C18	C17	117.96(16)
C1	N1	Cu	115.21(12)		C19	C18	C26	120.08(16)
C1	N1	C5	120.93(15)		C20	C19	C18	121.28(17)
C5	N1	Cu	123.85(11)		C21	C20	C19	119.57(17)
C2	N2	Cu	115.13(12)		C20	C21	C22	121.58(17)
C2	N2	C17	121.01(15)		C17	C22	C23	122.30(16)
C17	N2	Cu	123.84(11)		C21	C22	C17	117.67(16)
C29	N3	Cu	177.14(17)		C21	C22	C23	120.02(16)
C31	N4	Cu	177.48(16)		C22	C23	C24	111.53(16)
N1	C1	C2	115.15(15)		C22	C23	C25	111.22(16)
N1	C1	C4	125.96(16)		C24	C23	C25	109.37(17)
C4	C1	C2	118.89(15)		C18	C26	C27	111.80(16)
N2	C2	C1	115.81(15)		C18	C26	C28	109.85(16)
N2	C2	C3	125.51(17)		C27	C26	C28	110.89(17)
C3	C2	C1	118.67(15)		N3	C29	C30	179.9(4)
C6	C5	N1	119.50(16)		N4	C31	C32	179.5(3)
C6	C5	C10	121.93(17)		Cl2	C33	Cl1	110.84(13)
C10	C5	N1	118.42(16)		F1	P	F6	89.38(9)
C5	C6	C14	121.60(16)		F2	P	F1	90.27(8)
C7	C6	C5	117.73(18)		F2	P	F6	89.64(8)
C7	C6	C14	120.67(18)		F3	P	F1	179.49(11)
C8	C7	C6	121.3(2)		F3	P	F2	89.82(8)
C9	C8	C7	119.88(18)		F3	P	F4	90.22(8)
C8	C9	C10	121.6(2)		F3	P	F6	90.12(9)
C5	C10	C11	122.24(17)		F4	P	F1	89.69(8)
C9	C10	C5	117.54(19)		F4	P	F2	179.94(10)
C9	C10	C11	120.21(18)		F4	P	F6	90.41(8)
C10	C11	C12	110.74(19)		F5	P	F1	90.29(9)
C10	C11	C13	110.98(17)		F5	P	F2	89.90(8)

C13	C11	C12	111.08(18)		F5	P	F3	90.21(10)
C6	C14	C15	111.88(17)		F5	P	F4	90.05(8)
C6	C14	C16	110.87(19)		F5	P	F6	179.43(9)

Πίνακας 38: Μήκη δεσμών για το (16)

Atom	Atom	Length/Å		Atom	Atom	Length/Å
Cu	N1	2.0253(12)		C19	C20	1.412(2)
Cu	N2	2.0264(13)		C19	C24	1.404(2)
Cu	N3	2.0933(12)		C20	C21	1.391(2)
Cu	N4	2.0144(12)		C20	C25	1.515(2)
O1	C10	1.3299(19)		C21	C22	1.386(2)
O1	C11	1.4531(18)		C22	C23	1.384(2)
O2	C10	1.1989(19)		C23	C24	1.397(2)
N1	C1	1.3761(19)		C24	C28	1.527(2)
N1	C5	1.3304(19)		C25	C26	1.532(2)
N2	C12	1.3543(19)		C25	C27	1.528(2)
N2	C16	1.337(2)		C28	C29	1.532(2)
N3	C17	1.281(2)		C28	C30	1.535(2)
N3	C19	1.4399(18)		C31	C32	1.410(2)
N4	C18	1.2852(19)		C31	C36	1.405(2)
N4	C31	1.4426(19)		C32	C33	1.395(2)
C1	C2	1.428(2)		C32	C37	1.512(3)
C1	C6	1.412(2)		C33	C34	1.379(3)
C2	C3	1.429(2)		C34	C35	1.377(3)
C2	C9	1.418(2)		C35	C36	1.397(2)
C3	C4	1.368(2)		C36	C40	1.523(2)
C3	C10	1.508(2)		C37	C38	1.533(3)
C4	C5	1.416(2)		C37	C39	1.531(3)
C5	C12	1.481(2)		C40	C41	1.537(2)
C6	C7	1.370(2)		C40	C42	1.535(2)
C7	C8	1.408(2)		P	F1	1.5947(10)
C8	C9	1.372(2)		P	F2	1.6051(10)
C12	C13	1.388(2)		P	F3	1.6052(10)
C13	C14	1.387(2)		P	F4	1.6006(10)
C14	C15	1.380(2)		P	F5	1.6011(10)
C15	C16	1.388(2)		P	F6	1.6005(10)
C17	C18	1.465(2)				

Πίνακας 39: Γωνίες δεσμών για το (16)

Atom	Atom	Atom	Angle/°		Atom	Atom	Atom	Angle/°
N1	Cu	N2	81.46(5)		C24	C19	C20	122.12(13)
N1	Cu	N3	124.89(5)		C19	C20	C25	119.92(13)
N2	Cu	N3	110.32(5)		C21	C20	C19	118.11(13)
N4	Cu	N1	133.04(5)		C21	C20	C25	121.93(13)
N4	Cu	N2	129.74(5)		C22	C21	C20	120.71(14)
N4	Cu	N3	81.03(5)		C23	C22	C21	120.23(14)
C10	O1	C11	116.16(12)		C22	C23	C24	121.62(14)
C1	N1	Cu	127.34(10)		C19	C24	C28	123.92(13)
C5	N1	Cu	113.62(10)		C23	C24	C19	117.15(14)
C5	N1	C1	118.70(12)		C23	C24	C28	118.91(13)
C12	N2	Cu	113.46(10)		C20	C25	C26	110.99(12)
C16	N2	Cu	128.05(10)		C20	C25	C27	113.72(12)

C16	N2	C12	118.31(13)		C27	C25	C26	110.59(12)
C17	N3	Cu	110.23(10)		C24	C28	C29	111.25(14)
C17	N3	C19	117.74(12)		C24	C28	C30	111.24(13)
C19	N3	Cu	131.80(9)		C29	C28	C30	110.26(14)
C18	N4	Cu	112.49(10)		C32	C31	N4	117.82(14)
C18	N4	C31	116.78(12)		C36	C31	N4	120.34(13)
C31	N4	Cu	130.70(9)		C36	C31	C32	121.83(14)
N1	C1	C2	122.40(13)		C31	C32	C37	120.49(15)
N1	C1	C6	117.77(13)		C33	C32	C31	117.53(16)
C6	C1	C2	119.80(13)		C33	C32	C37	121.78(15)
C1	C2	C3	116.78(13)		C34	C33	C32	121.36(16)
C9	C2	C1	118.27(14)		C35	C34	C33	120.30(16)
C9	C2	C3	124.94(14)		C34	C35	C36	121.19(17)
C2	C3	C10	122.15(13)		C31	C36	C40	125.00(13)
C4	C3	C2	119.36(13)		C35	C36	C31	117.75(15)
C4	C3	C10	118.45(13)		C35	C36	C40	117.24(14)
C3	C4	C5	120.19(14)		C32	C37	C38	110.05(15)
N1	C5	C4	122.19(13)		C32	C37	C39	112.95(18)
N1	C5	C12	116.40(12)		C39	C37	C38	110.93(16)
C4	C5	C12	121.40(13)		C36	C40	C41	111.05(14)
C7	C6	C1	120.12(14)		C36	C40	C42	110.79(14)
C6	C7	C8	120.33(14)		C42	C40	C41	110.71(14)
C9	C8	C7	120.85(14)		F1	P	F2	90.62(6)
C8	C9	C2	120.40(14)		F1	P	F3	179.86(7)
O1	C10	C3	110.74(12)		F1	P	F4	90.35(6)
O2	C10	O1	124.18(14)		F1	P	F5	89.78(6)
O2	C10	C3	125.07(14)		F1	P	F6	89.98(6)
N2	C12	C5	114.95(13)		F2	P	F3	89.32(6)
N2	C12	C13	121.93(13)		F4	P	F2	179.01(6)
C13	C12	C5	123.09(13)		F4	P	F3	89.71(6)
C14	C13	C12	118.93(14)		F4	P	F5	90.49(6)
C15	C14	C13	119.36(15)		F5	P	F2	89.67(5)
C14	C15	C16	118.52(15)		F5	P	F3	90.09(6)
N2	C16	C15	122.95(14)		F6	P	F2	89.58(5)
N3	C17	C18	117.78(13)		F6	P	F3	90.15(6)
N4	C18	C17	118.20(13)		F6	P	F4	90.27(5)
C20	C19	N3	116.51(12)		F6	P	F5	179.21(6)
C24	C19	N3	121.35(13)					

Πίνακας 40: Μήκη δεσμών για το (18)

Atom	Atom	Length/Å		Atom	Atom	Length/Å
Cu	N1	2.062(4)		N3'	C17'	1.374(7)
Cu	N2	2.026(5)		N3'	C21'	1.326(6)
Cu	N4	2.051(4)		C1'	C2'	1.412(7)
Cu	N3	2.015(4)		C1'	C6'	1.393(8)
O1	C10	1.232(8)		C2'	C3'	1.437(8)
O2	C10	1.301(8)		C2'	C9'	1.426(8)
O2	C11	1.470(8)		C3'	C4'	1.368(8)
N1	C1	1.374(7)		C3'	C10'	1.480(8)
N1	C5	1.323(7)		C4'	C5'	1.414(7)
N2	C12	1.350(7)		C5'	C12'	1.499(7)
N2	C16	1.355(8)		C6'	C7'	1.368(8)

N4	C30	1.321(6)		C7'	C8'	1.407(8)
N4	C33	1.373(7)		C8'	C9'	1.358(9)
N3	C17	1.377(7)		C10'	O1'	1.297(10)
N3	C21	1.327(7)		C10'	O2'	1.264(10)
C1	C2	1.421(8)		C10'	O1'S	1.359(15)
C1	C6	1.407(8)		C10'	O2'S	1.274(13)
C2	C3	1.424(8)		C12'	C13'	1.377(8)
C2	C9	1.426(8)		C13'	C14'	1.382(8)
C3	C4	1.368(8)		C14'	C15'	1.374(8)
C3	C10	1.499(8)		C15'	C16'	1.379(8)
C4	C5	1.407(7)		C17'	C18'	1.412(8)
C5	C12	1.488(8)		C17'	C22'	1.397(8)
C6	C7	1.370(8)		C18'	C19'	1.432(8)
C7	C8	1.409(9)		C18'	C25'	1.417(8)
C8	C9	1.363(9)		C19'	C20'	1.371(8)
C12	C13	1.391(8)		C19'	C26'	1.518(8)
C13	C14	1.372(9)		C20'	C21'	1.416(7)
C14	C15	1.387(8)		C20'	C27'	1.514(8)
C15	C16	1.378(8)		C21'	C30'	1.489(7)
C17	C18	1.399(8)		C22'	C23'	1.388(8)
C17	C22	1.410(9)		C23'	C24'	1.387(10)
C18	C19	1.422(9)		C24'	C25'	1.363(10)
C18	C25	1.426(8)		C27'	C28'	1.514(9)
C19	C20	1.381(8)		C28'	C29'	1.483(8)
C19	C26	1.507(8)		C29'	C30'	1.419(7)
C20	C21	1.418(7)		C29'	C31'	1.387(8)
C20	C27	1.495(9)		C31'	C32'	1.427(9)
C21	C30	1.487(7)		C31'	C34'	1.499(8)
C22	C23	1.389(10)		C32'	C33'	1.419(8)
C23	C24	1.397(12)		C32'	C35'	1.424(9)
C24	C25	1.329(12)		C33'	C38'	1.408(8)
C27	C28	1.504(9)		C35'	C36'	1.350(10)
C28	C29	1.508(8)		C36'	C37'	1.414(10)
C29	C30	1.417(7)		C37'	C38'	1.365(9)
C29	C31	1.374(8)		P	F2	1.583(6)
C31	C32	1.430(9)		P	F1	1.612(5)
C31	C34	1.517(9)		P	F4	1.630(6)
C32	C33	1.409(9)		P	F6	1.574(5)
C32	C35	1.425(8)		P	F3	1.559(6)
C33	C38	1.409(8)		P	F5	1.553(6)
C35	C36	1.368(11)		P	F5S	2.00(2)
C36	C37	1.376(12)		P	F1S	1.783(10)
C37	C38	1.387(9)		P'	F3'	1.644(7)
Cu'	N1'	2.058(4)		P'	F4'	1.649(8)
Cu'	N2'	2.006(4)		P'	F5'	1.605(8)
Cu'	N4'	2.007(4)		P'	F6'	1.520(7)
Cu'	N3'	2.029(4)		P'	F1'	1.575(8)
N1'	C1'	1.372(7)		P'	F2'	1.477(9)
N1'	C5'	1.323(7)		P'	F2'S	1.654(8)
N2'	C12'	1.348(7)		P'	F1'S	1.689(13)
N2'	C16'	1.344(7)		O2'	C11'	1.583(15)
N4'	C30'	1.325(7)		O2'S	C11S	1.67(2)
N4'	C33'	1.378(7)				

Πίνακας 41: Γωνίες δεσμών για το (18)

Atom	Atom	Atom	Angle/°		Atom	Atom	Atom	Angle/°
N2	Cu	N1	80.51(18)		C4'	C3'	C10'	119.3(5)
N2	Cu	N4	124.33(18)		C3'	C4'	C5'	120.4(5)
N4	Cu	N1	113.10(17)		N1'	C5'	C4'	121.5(5)
N3	Cu	N1	128.05(17)		N1'	C5'	C12'	115.7(4)
N3	Cu	N2	134.90(19)		C4'	C5'	C12'	122.7(5)
N3	Cu	N4	80.10(17)		C7'	C6'	C1'	121.2(5)
C10	O2	C11	114.8(5)		C6'	C7'	C8'	118.9(6)
C1	N1	Cu	127.1(4)		C9'	C8'	C7'	121.6(6)
C5	N1	Cu	112.8(3)		C8'	C9'	C2'	120.2(6)
C5	N1	C1	119.6(4)		O1'	C10'	C3'	122.6(7)
C12	N2	Cu	114.3(4)		O2'	C10'	C3'	114.8(7)
C12	N2	C16	117.9(5)		O2'	C10'	O1'	120.9(7)
C16	N2	Cu	127.6(4)		O1'S	C10'	C3'	115.2(8)
C30	N4	Cu	113.0(3)		O2'S	C10'	C3'	114.9(7)
C30	N4	C33	117.9(5)		O2'S	C10'	O1'S	121.6(9)
C33	N4	Cu	127.7(4)		N2'	C12'	C5'	114.6(4)
C17	N3	Cu	127.9(4)		N2'	C12'	C13'	122.3(5)
C21	N3	Cu	115.0(3)		C13'	C12'	C5'	123.0(5)
C21	N3	C17	117.1(5)		C12'	C13'	C14'	119.0(5)
N1	C1	C2	121.9(5)		C15'	C14'	C13'	119.2(5)
N1	C1	C6	117.5(5)		C14'	C15'	C16'	118.9(5)
C6	C1	C2	120.6(5)		N2'	C16'	C15'	122.7(5)
C1	C2	C3	117.0(5)		N3'	C17'	C18'	121.3(5)
C1	C2	C9	117.5(5)		N3'	C17'	C22'	118.5(5)
C3	C2	C9	125.6(5)		C22'	C17'	C18'	120.2(5)
C2	C3	C10	122.5(5)		C17'	C18'	C19'	118.7(5)
C4	C3	C2	119.3(5)		C17'	C18'	C25'	118.3(6)
C4	C3	C10	118.0(5)		C25'	C18'	C19'	123.0(6)
C3	C4	C5	120.4(5)		C18'	C19'	C26'	119.6(5)
N1	C5	C4	121.7(5)		C20'	C19'	C18'	119.2(5)
N1	C5	C12	116.6(5)		C20'	C19'	C26'	121.2(5)
C4	C5	C12	121.7(5)		C19'	C20'	C21'	118.1(5)
C7	C6	C1	120.4(5)		C19'	C20'	C27'	123.9(5)
C6	C7	C8	119.5(6)		C21'	C20'	C27'	118.0(5)
C9	C8	C7	121.5(6)		N3'	C21'	C20'	124.5(5)
C8	C9	C2	120.6(6)		N3'	C21'	C30'	114.8(4)
O1	C10	O2	122.8(6)		C20'	C21'	C30'	120.7(5)
O1	C10	C3	124.1(6)		C23'	C22'	C17'	119.9(6)
O2	C10	C3	113.0(5)		C24'	C23'	C22'	119.8(6)
N2	C12	C5	114.6(5)		C25'	C24'	C23'	121.4(6)
N2	C12	C13	121.4(5)		C24'	C25'	C18'	120.3(6)
C13	C12	C5	124.0(5)		C20'	C27'	C28'	115.3(5)
C14	C13	C12	119.9(5)		C29'	C28'	C27'	114.8(5)
C13	C14	C15	119.1(6)		C30'	C29'	C28'	118.4(5)
C16	C15	C14	118.4(6)		C31'	C29'	C28'	123.0(5)
N2	C16	C15	123.1(5)		C31'	C29'	C30'	118.3(5)
N3	C17	C18	122.0(5)		N4'	C30'	C21'	115.2(4)
N3	C17	C22	117.1(5)		N4'	C30'	C29'	124.1(5)
C18	C17	C22	120.9(6)		C29'	C30'	C21'	120.7(5)
C17	C18	C19	119.6(5)		C29'	C31'	C32'	118.6(5)

C17	C18	C25	117.1(6)		C29'	C31'	C34'	120.9(6)
C19	C18	C25	123.3(6)		C32'	C31'	C34'	120.5(5)
C18	C19	C26	121.3(6)		C33'	C32'	C31'	119.3(5)
C20	C19	C18	118.2(5)		C33'	C32'	C35'	116.7(6)
C20	C19	C26	120.5(6)		C35'	C32'	C31'	124.0(5)
C19	C20	C21	118.2(5)		N4'	C33'	C32'	120.7(5)
C19	C20	C27	123.4(5)		N4'	C33'	C38'	118.5(5)
C21	C20	C27	118.4(5)		C38'	C33'	C32'	120.8(5)
N3	C21	C20	124.9(5)		C36'	C35'	C32'	121.6(6)
N3	C21	C30	114.7(4)		C35'	C36'	C37'	121.1(6)
C20	C21	C30	120.4(5)		C38'	C37'	C36'	119.3(6)
C23	C22	C17	119.0(7)		C37'	C38'	C33'	120.5(6)
C22	C23	C24	120.0(7)		F2	P	F1	82.3(4)
C25	C24	C23	120.9(7)		F2	P	F4	169.2(4)
C24	C25	C18	122.1(7)		F2	P	F5S	65.3(6)
C20	C27	C28	114.7(5)		F2	P	F1S	70.9(5)
C27	C28	C29	113.6(5)		F1	P	F4	87.9(3)
C30	C29	C28	117.5(5)		F1	P	F5S	139.3(7)
C31	C29	C28	123.5(5)		F1	P	F1S	120.2(11)
C31	C29	C30	118.7(5)		F4	P	F5S	121.2(6)
N4	C30	C21	115.4(5)		F4	P	F1S	118.4(6)
N4	C30	C29	124.2(5)		F6	P	F2	90.1(3)
C29	C30	C21	120.4(5)		F6	P	F1	88.3(3)
C29	C31	C32	118.7(5)		F6	P	F4	85.1(3)
C29	C31	C34	121.6(6)		F6	P	F5S	68.7(8)
C32	C31	C34	119.7(6)		F6	P	F1S	141.6(12)
C33	C32	C31	118.4(5)		F3	P	F2	96.4(4)
C33	C32	C35	118.5(6)		F3	P	F1	86.2(3)
C35	C32	C31	123.1(6)		F3	P	F4	87.4(4)
N4	C33	C32	122.1(5)		F3	P	F6	170.9(4)
N4	C33	C38	117.9(5)		F5	P	F2	103.4(5)
C32	C33	C38	120.0(5)		F5	P	F1	174.2(4)
C36	C35	C32	120.0(7)		F5	P	F4	86.4(4)
C35	C36	C37	121.3(6)		F5	P	F6	92.1(3)
C36	C37	C38	120.6(7)		F5	P	F3	92.6(4)
C37	C38	C33	119.6(7)		F1S	P	F5S	73.0(14)
N2'	Cu'	N1'	81.07(18)		F3'	P'	F4'	86.2(4)
N2'	Cu'	N4'	131.89(19)		F3'	P'	F2'S	109.6(4)
N2'	Cu'	N3'	130.17(18)		F3'	P'	F1'S	128.4(5)
N4'	Cu'	N1'	125.89(17)		F4'	P'	F2'S	144.9(5)
N4'	Cu'	N3'	80.64(17)		F4'	P'	F1'S	115.8(5)
N3'	Cu'	N1'	111.66(17)		F5'	P'	F3'	159.0(5)
C1'	N1'	Cu'	126.0(3)		F5'	P'	F4'	76.9(4)
C5'	N1'	Cu'	112.7(3)		F5'	P'	F2'S	79.1(4)
C5'	N1'	C1'	120.1(4)		F5'	P'	F1'S	71.3(5)
C12'	N2'	Cu'	114.5(4)		F6'	P'	F3'	78.2(4)
C16'	N2'	Cu'	127.5(4)		F6'	P'	F4'	83.1(4)
C16'	N2'	C12'	117.9(5)		F6'	P'	F5'	87.3(4)
C30'	N4'	Cu'	114.1(3)		F6'	P'	F1'	153.5(5)
C30'	N4'	C33'	118.8(5)		F6'	P'	F2'S	70.6(4)
C33'	N4'	Cu'	126.4(4)		F6'	P'	F1'S	145.9(6)
C17'	N3'	Cu'	127.8(3)		F1'	P'	F3'	81.2(4)
C21'	N3'	Cu'	114.0(3)		F1'	P'	F4'	79.1(4)

C21'	N3'	C17'	118.2(5)		F1'	P'	F5'	107.3(4)
N1'	C1'	C2'	121.5(5)		F2'	P'	F3'	75.7(4)
N1'	C1'	C6'	118.3(5)		F2'	P'	F4'	160.6(5)
C6'	C1'	C2'	120.2(5)		F2'	P'	F5'	122.3(6)
C1'	C2'	C3'	117.7(5)		F2'	P'	F6'	99.7(4)
C1'	C2'	C9'	117.9(5)		F2'	P'	F1'	91.1(5)
C9'	C2'	C3'	124.4(5)		F2'S	P'	F1'S	79.4(6)
C2'	C3'	C10'	121.8(5)		C10'	O2'	C11'	109.5(9)
C4'	C3'	C2'	118.8(5)		C10'	O2'S	C11S	104.8(10)

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Πνευματικάκης, Γ., *Μαθήματα Χημείας Στοιχείων Μετάπτωσης*. ΕΚΠΑ: Αθήνα, 1987.
2. Kubas, G. J., Monzyk, B. and Crumblis, A. L., Tetrakis(Acetonitrile)Copper(1+) Hexafluorophosphate(1-). In *Inorganic Syntheses*, 2007.
3. Πνευματικάκης, Γ., Μεθενίτης, Κ., Μητσοπούλου, Χ., *Βασικές Αρχές Ανόργανης Χημείας*. Εκδόσεις Σταμούλη: Αθήνα, 2006.
4. Conry, R., Karlin, K., Copper: Inorganic & Coordination Chemistry In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 2nd Edition*, John Wiley & Sons: 2006.
5. Ichinaga, A. K.; Kirchhoff, J. R.; McMillin, D. R.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Marnot, P. A.; Sauvage, J. P. Charge-transfer absorption and emission of Cu(NN)₂⁺ systems. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4290–4292.
6. tom Dieck, H.; Renk, I. W. Kupfer(I)-diazabutadien-halogenide. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 92–109.
7. Stamp, L.; Dieck, H. T. Copper(I) complexes with unsaturated nitrogen ligands. Part III. Copper(I) diazadiene complexes with carbon monoxide, olefins and acetylenes. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *129*, 107–114.
8. Zelenay, B.; Frutos-Pedreño, R.; Markalain-Barta, J.; Vega-Isa, E.; White, A. J. P.; Díez-González, S. Homo- and Heteroleptic Copper(I) Complexes with Diazabutadiene Ligands: Synthesis, Solution- and Solid-State Structural Studies. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4649–4658.
9. Cotton, Wilkinson, Murillo, Bochmann, *Advanced inorganic chemistry* 6th edition ed.; Wiley interscience: New York, 1999.
10. Schmittel, M.; Ganz, A. Stable mixed phenanthroline copper(i) complexes. Key building blocks for supramolecular coordination chemistry. *Chem. Commun.* **1997**, 999–1000.
11. Constable, E. C.; Redondo, A. H.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Schaffner, S. Copper(i) complexes of 6,6'-disubstituted-2,2'-bipyridine dicarboxylic acids: new complexes for incorporation into copper-based dye sensitized solar cells (DSCs). *Dalton Trans.* **2009**, 6634–6644.
12. Liu, Y.; Yiu, S.-C.; Ho, C.-L.; Wong, W.-Y. Recent advances in copper complexes for electrical/light energy conversion. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *375*, 514–557.
13. Starosta, R.; Brzuszkiewicz, A.; Bykowska, A.; Komarnicka, U. K.; Bażanów, B.; Florek, M.; Gadzała, Ł.; Jackulak, N.; Król, J.; Marycz, K. A novel copper(I) complex, [Cu(2,2'-biquinoline)P(CH₂N(CH₂CH₂)₂O)₃] – Synthesis, characterisation and comparative studies on biological activity. *Polyhedron* **2013**, *50*, 481–489.
14. Santini, C.; Pellei, M.; Gandin, V.; Porchia, M.; Tisato, F.; Marzano, C. Advances in Copper Complexes as Anticancer Agents. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 815–862.
15. Biffis, A.; Tubaro, C.; Scattolin, E.; Basato, M.; Papini, G.; Santini, C.; Alvarez, E.; Conejero, S. Trinuclear copper(I) complexes with triscarbene ligands: catalysis of C–N and C–C coupling reactions. *Dalton Trans.* **2009**, 7223–7229.
16. Haldón, E.; Álvarez, E.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J. Dinuclear Copper(I) Complexes as Precatalysts in Ullmann and Goldberg Coupling Reactions. *Organometallics* **2009**, *28*, 3815–3821.
17. Sambigiagio, C.; Marsden, S. P.; Blacker, A. J.; McGowan, P. C. Copper catalysed Ullmann type chemistry: from mechanistic aspects to modern development. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3525–3550.
18. Barta, J.; Díez-González, S. Well-Defined Diimine Copper(I) Complexes as Catalysts in Click Azide-Alkyne Cycloaddition Reactions. *Molecules* **2013**, *18*, 8919.
19. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
20. O'Regan, B.; Gratzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
21. Matsumura, M.; Nomura, Y.; Tsubomura, H. Dye-sensitization on the Photocurrent at Zinc Oxide Electrode in Aqueous Electrolyte Solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1977**, *50*, 2533–2537.
22. Willig, F.; Eichberger, R.; Sundaresan, N. S.; Parkinson, B. A. Experimental time scale of Gerischer's distribution curves for electron-transfer reactions at semiconductor electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2702–2707.
23. Robertson, N. Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells. *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 2338–2345.

24. Rendondo, A. H.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E. Towards Sustainable Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chimia* **2009**, *63*, 205–207.
25. Meyer, G. J. The 2010 Millennium Technology Grand Prize: Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4337–4343.
26. Vougioukalakis, G. C.; Philippopoulos, A. I.; Stergiopoulos, T.; Falaras, P. Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2602–2621.
27. Hasselman, G. M.; Watson, D. F.; Stromberg, J. R.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S.; Meyer, G. J. Theoretical Solar-to-Electrical Energy-Conversion Efficiencies of Perylene-Porphyrin Light-Harvesting Arrays. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25430–25440.
28. Jaeger, C. D.; Fan, F.-R. F.; Bard, A. J. Semiconductor electrodes. 26. Spectral sensitization of semiconductors with phthalocyanine. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2592–2598.
29. O'Regan, B. C.; Durrant, J. R. Kinetic and Energetic Paradigms for Dye-Sensitized Solar Cells: Moving from the Ideal to the Real. *Acc. Chem. Res* **2009**, *42*, 1799–1808.
30. Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res* **2009**, *42*, 1819–1826.
31. Wu, J.; Lan, Z.; Lin, J.; Huang, M.; Huang, Y.; Fan, L.; Luo, G. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136–2173.
32. Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science* **2011**, *334*, 629–634.
33. Hamann, T. W. The end of iodide? Cobalt complex redox shuttles in DSSCs. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3111–3115.
34. Perera, I. R.; Gupta, A.; Xiang, W.; Daeneke, T.; Bach, U.; Evans, R. A.; Ohlin, C. A.; Spiccia, L. Introducing manganese complexes as redox mediators for dye-sensitized solar cells. *P. C. C. P.* **2014**, *16*, 12021–12028.
35. Brugnati, M.; Caramori, S.; Cazzanti, S.; Marchini, L.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A. Electron Transfer Mediators for Photoelectrochemical Cells Based on Cu(I) Metal Complexes. *Int. J. Photoenergy* **2007**, *2007*, 10.
36. Wang, Z.-S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Miyashita, M.; Mori, S.; Hara, K. Exploitation of Ionic Liquid Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells by Molecular Modification of Organic-Dye Sensitizers. *Chem. Mat.* **2009**, *21*, 2810–2816.
37. Wang, Z.-S.; Cui, Y.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K. Molecular Design of Coumarin Dyes for Stable and Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17011–17017.
38. Joly, D.; Pellejà, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Chiron, J.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. A Robust Organic Dye for Dye Sensitized Solar Cells Based on Iodine/Iodide Electrolytes Combining High Efficiency and Outstanding Stability. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4033.
39. Wang, Z.-S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Takahashi, M.; Sekiguchi, H.; Mori, A.; Kubo, T.; Furube, A.; Hara, K. Hexylthiophene-Functionalized Carbazole Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics: Tuning of Solar-Cell Performance by Structural Modification. *Chem. Mat.* **2008**, *20*, 3993–4003.
40. Koumura, N.; Wang, Z.-S.; Mori, S.; Miyashita, M.; Suzuki, E.; Hara, K. Alkyl-Functionalized Organic Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256–14257.
41. Hara, K.; Wang, Z.-S.; Cui, Y.; Furube, A.; Koumura, N. Long-term stability of organic-dye-sensitized solar cells based on an alkyl-functionalized carbazole dye. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1109–1114.
42. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382–6390.
43. Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835–16847.

44. Clifford, J. N.; Yahioğlu, G.; Milgrom, L. R.; Durrant, J. R. Molecular control of recombination dynamics in dye sensitized nanocrystalline TiO₂ films. *Chem. Commun.* **2002**, 1260–1261.
45. Hirata, N.; Lagref, J.–J.; Palomares, E. J.; Durrant, J. R.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Di Censo, D. Supramolecular Control of Charge–Transfer Dynamics on Dye–sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films. *Chem.: Eur. J.* **2004**, *10*, 595–602.
46. Xie, P.–H.; Hou, Y.–J.; Wei, T.–X.; Zhang, B.–W.; Cao, Y.; Huang, C.–H. Synthesis and photoelectric studies of Ru(II) polypyridyl sensitizers. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *308*, 73–79.
47. Geary, E. A. M.; Yellowlees, L. J.; Jack, L. A.; Oswald, I. D. H.; Parsons, S.; Hirata, N.; Durrant, J. R.; Robertson, N. Synthesis, Structure, and Properties of [Pt(II)(diimine)(dithiolate)] Dyes with 3,3'–, 4,4'–, and 5,5'–Disubstituted Bipyridyl: Applications in Dye–Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 242–250.
48. Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry–Baker, R.; Jirousek, M.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Shklover, V.; Fischer, C.–H.; Grätzel, M. Acid–Base Equilibria of (2,2'–Bipyridyl–4,4'–dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge–Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6298–6305.
49. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M. A stable quasi–solid–state dye–sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 402–407.
50. K. Nazeeruddin, M.; Péchy, P.; Grätzel, M. Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato–ruthenium complex. *Chem. Commun.* **1997**, 1705–1706.
51. Renouard, T.; Fallahpour, R. A.; Nazeeruddin, M. K.; Humphry–Baker, R.; Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P.; Grätzel, M. Novel Ruthenium Sensitizers Containing Functionalized Hybrid Tetradentate Ligands: Synthesis, Characterization, and INDO/S Analysis. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 367–378.
52. Chen, C.–Y.; Wu, S.–J.; Wu, C.–G.; Chen, J.–G.; Ho, K.–C. A Ruthenium Complex with Superhigh Light–Harvesting Capacity for Dye–Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5822–5825.
53. Chen, C. Y.; Wu, S. J.; Li, J. Y.; Wu, C. G.; Chen, J. G.; Ho, K. C. A New Route to Enhance the Light–Harvesting Capability of Ruthenium Complexes for Dye–Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3888–3891.
54. Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry–Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. 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*, 10720–10728.
55. Gao, F.; Wang, Y.; Zhang, J.; Shi, D.; Wang, M.; Humphry–Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of mesoporous titania film for a high efficiency dye–sensitized solar cell. *Chem. Commun.* **2008**, 2635–2637.
56. Cao, Y.; Bai, Y.; Yu, Q.; Cheng, Y.; Liu, S.; Shi, D.; Gao, F.; Wang, P. Dye–Sensitized Solar Cells with a High Absorptivity Ruthenium Sensitizer Featuring a 2–(Hexylthio)thiophene Conjugated Bipyridine. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6290–6297.
57. Yu, Q.; Liu, S.; Zhang, M.; Cai, N.; Wang, Y.; Wang, P. An Extremely High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizer in Dye–Sensitized Solar Cells: The Effects of π–Conjugation Extension. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14559–14566.
58. Chen, C.–Y.; Wang, M.; Li, J.–Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc–le, C.–h.; Decoppet, J.–D.; Tsai, J.–H.; Grätzel, C.; Wu, C.–G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Highly Efficient Light–Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin–Film Dye–Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3103–3109.
59. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M. A stable quasi–solid–state dye–sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. *Nat Mater* **2003**, *2*, 402–407.
60. Nazeeruddin, M. K.; Bessho, T.; Cevey, L.; Ito, S.; Klein, C.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Comte, P.; Liska, P.; Imai, H.; Graetzel, M. A high molar extinction coefficient charge transfer sensitizer and its application in dye–sensitized solar cell. *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *185*, 331–337.
61. Yum, J.–H.; Jung, I.; Baik, C.; Ko, J.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. High efficient donor–acceptor ruthenium complex for dye–sensitized solar cell applications. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 100–102.

62. Bessho, T.; Yoneda, E.; Yum, J.-H.; Guglielmi, M.; Tavernelli, I.; Imai, H.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. New Paradigm in Molecular Engineering of Sensitizers for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5930–5934.
63. Campbell, W. M.; Jolley, K. W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P. J.; Gordon, K. C.; Schmidt-Mende, L.; Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Grätzel, M.; Officer, D. L. Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11760–11762.
64. Lu, H.-P.; Mai, C.-L.; Tsia, C.-Y.; Hsu, S.-J.; Hsieh, C.-P.; Chiu, C.-L.; Yeh, C.-Y.; Diao, E. W.-G. Design and characterization of highly efficient porphyrin sensitizers for green see-through dye-sensitized solar cells. *P. C. C. P.* **2009**, *11*, 10270–10274.
65. Bessho, T.; Zakeeruddin, S. M.; Yeh, C.-Y.; Diao, E. W.-G.; Grätzel, M. Highly Efficient Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Donor-Acceptor-Substituted Porphyrins. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6646–6649.
66. Sauv e, G.; Cass, M. E.; Coia, G.; Doig, S. J.; Lauerma n, I.; Pomykal, K. E.; Lewis, N. S. Dye Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Osmium and Ruthenium Polypyridyl Complexes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6821–6836.
67. Sauv e, G.; Cass, M. E.; Doig, S. J.; Lauerma n, I.; Pomykal, K.; Lewis, N. S. High Quantum Yield Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide Photoelectrodes with cis-Dicyanobis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)osmium(II) or Tris(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)osmium(II) Complexes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3488–3491.
68. Kuciauskas, D.; Monat, J. E.; Villahermosa, R.; Gray, H. B.; Lewis, N. S.; McCusker, J. K. Transient Absorption Spectroscopy of Ruthenium and Osmium Polypyridyl Complexes Adsorbed onto Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrodes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9347–9358.
69. Altobello, S.; Argazzi, R.; Caramori, S.; Contado, C.; Da Fr e, S.; Rubino, P.; Chon e, C.; Larramona, G.; Bignozzi, C. A. Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ with Black Absorbers Based on Os and Ru Polypyridine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15342–15343.
70. Alebbi, M.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Hasselmann, G. M.; Meyer, G. J. The Limiting Role of Iodide Oxidation in cis-Os(dcb)₂(CN)₂/TiO₂ Photoelectrochemical Cells. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7577–7581.
71. Ferrere, S.; Gregg, B. A. Photosensitization of TiO₂ by [Fe^{II}(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)₂(CN)₂]: Band Selective Electron Injection from Ultra-Short-Lived Excited States. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 843–844.
72. Ferrere, S. New Photosensitizers Based upon [Fe(L)₂(CN)₂] and [Fe(L)₃] (L = Substituted 2,2'-Bipyridine): Yields for the Photosensitization of TiO₂ and Effects on the Band Selectivity. *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 1083–1089.
73. Ferrere, S. New photosensitizers based upon [Fe^{II}(L)₂(CN)₂] and [Fe^{II}L₃], where L is substituted 2,2'-bipyridine. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *329*, 79–92.
74. Islam, A.; Sugihara, H.; Hara, K.; Singh, L. P.; Kato, R.; Yanagida, M.; Takahashi, Y.; Murata, S.; Arakawa, H.; Fujihashi, G. Dye Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Square Planar Platinum(II) Diimine Dithiolate Complexes. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5371–5380.
75. Gauthier, S.; Caro, B.; Robin-Le Guen, F.; Bhuvanesh, N.; Gladysz, J. A.; Wojcik, L.; Le Poul, N.; Planchat, A.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Jacquemin, D.; Odobel, F. Synthesis, photovoltaic performances and TD-DFT modeling of push-pull diacetylide platinum complexes in TiO₂ based dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11233–11242.
76. Sakaki, S.; Kuroki, T.; Hamada, T. Synthesis of a new copper(I) complex, [Cu(tmdcbpy)₂]⁺ (tmdcbpy = 4,4',6,6'-tetramethyl-2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid), and its application to solar cells. *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 840–842.
77. Bessho, T.; Constable, E. C.; Graetzel, M.; Hernandez Redondo, A.; Housecroft, C. E.; Kylberg, W.; Nazeeruddin, M. K.; Neuburger, M.; Schaffner, S. An element of surprise-efficient copper-functionalized dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* **2008**, 3717–3719.
78. Robertson, N. Cul versus Rull: Dye-Sensitized Solar Cells and Beyond. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 977–979.
79. Alonso-Vante, N.; Nierengarten, J.-F.; Sauvage, J.-P. Spectral sensitization of large-band-gap semiconductors (thin films and ceramics) by a carboxylated bis(1,10-phenanthroline)copper(I) complex. *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1649–1654.
80. Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Valore, A.; Biagini, P.; Melchiorre, F. A simple copper(I) complex and its application in efficient dye sensitized solar cells. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *407*, 204–209.

81. Yuan, Y.-J.; Yu, Z.-T.; Zhang, J.-Y.; Zou, Z.-G. A copper(I) dye-sensitized TiO₂-based system for efficient light harvesting and photoconversion of CO₂ into hydrocarbon fuel. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9594–9597.
82. Klein, Y. M.; Willgert, M.; Prescimone, A.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E. Positional isomerism makes a difference: phosphonic acid anchoring ligands with thienyl spacers in copper(I)-based dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 4659–4672.
83. Wills, K. A.; Mandujano-Ramírez, H. J.; Merino, G.; Oskam, G.; Cowper, P.; Jones, M. D.; Cameron, P. J.; Lewis, S. E. What difference does a thiophene make? Evaluation of a 4,4'-bis(thiophene) functionalised 2,2'-bipyridyl copper(I) complex in a dye-sensitized solar cell. *Dyes Pigm.* **2016**, *134*, 419–426.
84. Wills, K. A.; Mandujano-Ramírez, H. J.; Merino, G.; Mattia, D.; Hewat, T.; Robertson, N.; Oskam, G.; Jones, M. D.; Lewis, S. E.; Cameron, P. J. Investigation of a copper(I) biquinoline complex for application in dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 23361–23369.
85. Πέππας, Α. Σ. Σύνθεση και χαρακτηρισμός ομοληπτικών συμπλόκων του Χαλκού (I). Εφαρμογή τους σε ηλιακές κυψελίδες τρίτης γενιάς (τύπου Grätzel). Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδικεύσεως, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2015.
86. Σώκαλης, Δ. Α. Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Συμπλόκων Ενώσεων του Χαλκού (I) για την εφαρμογή τους σε ευαισθητοποιημένες Νανοκρυσταλλικές ηλιακές κυψελίδες τύπου Grätzel. Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδικεύσεως, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2014
87. Yanagida, M.; Yamaguchi, T.; Kurashige, M.; Fujihashi, G.; Hara, K.; Katoh, R.; Sugihara, H.; Arakawa, H. Nanocrystalline solar cells sensitized with monocarboxyl or dicarboxyl pyridylquinoline ruthenium(II) complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *351*, 283–290.
88. Mongal, B. N.; Pal, A.; Mandal, T. K.; Datta, J.; Naskar, S. Synthesis, characterisation, electrochemical study and photovoltaic measurements of a new terpyridine and pyridine-quinoline based mixed chelate ruthenium dye. *Polyhedron* **2015**, *102*, 615–626.
89. Mongal, B. N.; Naskar, S. Synthesis, characterization, electrochemical and theoretical study of substituted phenyl-terpyridine and pyridine-quinoline based mixed chelate ruthenium complexes. *J. Coord. Chem.* **2017**, *70*, 451–462.
90. Sandroni, M.; Kayanuma, M.; Planchat, A.; Szuwarski, N.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Daniel, C.; Boujtita, M.; Odobel, F. First application of the HETPHEN concept to new heteroleptic bis(diimine) copper(I) complexes as sensitizers in dye sensitized solar cells. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10818–10827.
91. Mara, M. W.; Fransted, K. A.; Chen, L. X. Interplays of excited state structures and dynamics in copper(I) diimine complexes: Implications and perspectives. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282–283*, 2–18.
92. Sandroni, M.; Pellegrin, Y.; Odobel, F. Heteroleptic bis-diimine copper(I) complexes for applications in solar energy conversion. *C. R. Chim.* **2016**, *19*, 79–93.
93. Ashbrook, L. N.; Elliott, C. M. Dye-Sensitized Solar Cell Studies of a Donor-Appended Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) Cu(I) Dye Paired with a Cobalt-Based Mediator. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 3853–3864.
94. Lu, X.; Wei, S.; Wu, C.-M. L.; Li, S.; Guo, W. Can Polypyridyl Cu(I)-based Complexes Provide Promising Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells? A Theoretical Insight into Cu(I) versus Ru(II) Sensitizers. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3753–3761.
95. Housecroft, C. E.; Constable, E. C. The emergence of copper(I)-based dye sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8386–8398.
96. Bozic-Weber, B.; Chaurin, V.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Meuwly, M.; Neuburger, M.; Rudd, J. A.; Schonhofer, E.; Siegfried, L. Exploring copper(I)-based dye-sensitized solar cells: a complementary experimental and TD-DFT investigation. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14157–14169.
97. Bozic-Weber, B.; Brauchli, S. Y.; Constable, E. C.; Furer, S. O.; Housecroft, C. E.; Malzner, F. J.; Wright, I. A.; Zampese, J. A. Improving the photoresponse of copper(I) dyes in dye-sensitized solar cells by tuning ancillary and anchoring ligand modules. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12293–12308.
98. Bozic-Weber, B.; Brauchli, S. Y.; Constable, E. C.; Furer, S. O.; Housecroft, C. E.; Wright, I. A. Hole-transport functionalized copper(I) dye sensitized solar cells. *P. C. C. P.* **2013**, *15*, 4500–4504.
99. Yann Pellegrin, M. S., Errol Blart, Aurélien Planchat, Michel Evain, Narayan C. Bera, Megumi Kayanuma, Michel Sliwa, Mateusz Rebarz, Olivier Poizat, Chantal Daniel, and Fabrice Odobel. New Heteroleptic Bis-Phenanthroline Copper(I) Complexes with

- Dipyridophenazine or Imidazole Fused Phenanthroline Ligands: Spectral, Electrochemical, and Quantum Chemical Studies. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11273–11846.
100. Sandroni, M.; Kayanuma, M.; Rebarz, M.; Akdas–Kilig, H.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Le Bozec, H.; Daniel, C.; Odobel, F. Heteroleptic diimine copper(I) complexes with large extinction coefficients: synthesis, quantum chemistry calculations and physico–chemical properties. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14628–14638.
101. Sandroni, M.; Favereau, L.; Planchat, A.; Akdas–Kilig, H.; Szuwarski, N.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Le Bozec, H.; Boujtita, M.; Odobel, F. Heteroleptic copper(I)–polypyridine complexes as efficient sensitizers for dye sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 9944–9947.
102. Sandmeyer, T. Über Isonitrosoacetanilide und deren Kondensation zu Isatinen. *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 234–242.
103. Montoya–Pelaez, P. J.; Uh, Y.–S.; Lata, C.; Thompson, M. P.; Lemieux, R. P.; Crudden, C. M. The Synthesis and Resolution of 2,2'–, 4,4'–, and 6,6'–Substituted Chiral Biphenyl Derivatives for Application in the Preparation of Chiral Materials. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5921–5929.
104. Lisowski, V.; Robba, M.; Rault, S. Efficient Synthesis of Novel 3–(Het)arylanthranilic Acids via a Suzuki Cross–Coupling Reaction of 7–Iodoisatin with (Het)arylboronic Acids in Water. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4193–4194.
105. Barbero, M.; Bazzi, S.; Cadamuro, S.; Di Bari, L.; Dughera, S.; Ghigo, G.; Padula, D.; Tabasso, S. Synthesis of 3–aryl–4–methyl–1,2–benzenedisulfonimides, new chiral Brønsted acids. A combined experimental and theoretical study. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 5789–5797.
106. Black, G.; Depp, E.; Corson, B. B. Oxidation of certain methylpyridines to pyridine carboxylic acids. *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 14–21.
107. McCarty, F. J.; Tilford, C. H.; Van Campen, M. G. Central Stimulants. α,α –Disubstituted 2–Piperidinemethanols and 1,1–Disubstituted Heptahydroöxazolo [3,4–a]pyridines. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 472–480.
108. Amin, H. B.; Taylor, R. Electrophilic aromatic reactivities via pyrolysis of 1–arylethyl esters. Part 19. Substituent effects in pyridine. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1979**, 624–627.
109. Felluga, F.; Baratta, W.; Fanfoni, L.; Pitacco, G.; Rigo, P.; Benedetti, F. Efficient Chemoenzymatic Synthesis of Chiral Pincer Ligands. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3547–3550.
110. Viau, L.; Sénéchal, K.; Maury, O.; Guégan, J.–P.; Dupau, P.; Toupet, L.; Le Bozec, H. Enamine–Functionalized Oligopyridines as Convenient Intermediates for the Synthesis of Carbaldehyde Derivatives. *Synthesis* **2003**, *2003*, 0577–0583.
111. Mukkala, V.–M.; Kankare, J. J. New 2,2'–Bipyridine Derivatives and Their Luminescence Properties with Europium(III) and Terbium(III) Ions. *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1578–1592.
112. Goikhman, M. Y.; Podeshvo, I. V.; Loretsyan, N. L.; Anan'eva, T. D.; Smyslov, R. Y.; Nekrasova, T. N.; Smirnov, M. A.; Popova, E. N.; Yakimanskii, A. V. New macromolecular ligands carrying side pyridylquinoline groups and their metal–polymer complexes with iridium. *Polym. Sci. Ser. B* **2011**, *53*, 89–95.
113. Kolovou, E.; Peppas, A.; Zacharopoulos, N.; Koukoulakis, K.; Bakeas, E.; Schnakenburg, G.; Philippopoulos, A. I. Facile synthesis of a 2–(2'–pyridyl)–4–(methylcarboxy)quinoline ruthenium (II) based catalyst precursor for transfer hydrogenation of aromatic ketones. *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *92*, 64–68.
114. Pfitzinger, W. Chinolinderivate aus Isatinsäure. *J. Prakt. Chem.* **1886**, *33*, 100–100.
115. Pfitzinger, W. Chinolinderivate aus Isatinsäure. *J. Prakt. Chem.* **1888**, *38*, 582–584.
116. Friedländer, P.; Gohring, C. F. Ueber eine Darstellungsmethode im Pyridinkern substituierter Chinolinderivate. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 1833–1839.
117. Shvekhgeimer, M. G.–A. The Pfitzinger Reaction. (Review). *Chem. Heterocycl. Compd.* **2004**, *40*, 257–294.
118. Peppas, A.; Papadaki, E.; Schnakenburg, G.; Magrioti, V.; Philippopoulos, A. I. Heteroleptic copper(I) complexes incorporating sterically demanding diazabutadiene ligands (DABs). Synthesis, spectroscopic characterization and solid state structural analysis. *Polyhedron* **2019**, *171*, 412–422.
119. Farah, A. A.; Stynes, D. V.; Pietro, W. J. Syntheses, characterization and structures of 2–(2–pyridyl)–4–methylcarboxyquinoline ligand and bis(2,2'–bipyridine)–2–(2–pyridyl)–4–methylcarboxyquinoline ruthenium (II) hexafluorophosphate. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *343*, 295–306.
120. Farah, A. A.; Pietro, W. J. Methyl 2–(2–pyridyl)quinoline–4–carboxylate. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2001**, *57*, o677–o678.

121. Lin–Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G., CHAPTER 2 – Alkanes. In *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Grasselli, D. L.–V. B. C. G. F. G., Ed. Academic Press: San Diego, 1991; pp 9–28.
122. Lin–Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G., CHAPTER 9 – Compounds Containing the Carbonyl Group. In *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Grasselli, D. L.–V. B. C. G. F. G., Ed. Academic Press: San Diego, 1991; pp 117–154.
123. Lin–Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G., CHAPTER 17 – Aromatic and Heteroaromatic Rings. In *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Grasselli, D. L.–V. B. C. G. F. G., Ed. Academic Press: San Diego, 1991; pp 277–306.
124. Stuart, B., *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons: 2004.
125. Robert M. Silverstein, F. X. W., David J. Kiemle, David L. Bruce, *Spectrometric Identification of Organic Compounds, 8th Edition*. 8th Edition ed.; John Wiley & Sons, INC.: U.S.A., 2014; p 464.
126. Fernandes, R. F.; Stroppa, P. H. F.; Ferreira, G. R.; da Silva, A. D.; Edwards, H. G. M.; de Oliveira, L. F. C. Vibrational spectroscopic study of some quinoline derivatives. *Vib. Spectrosc.* **2016**, *86*, 128–133.
127. Strukl, J. S.; Walter, J. L. Infrared and Raman spectra of heterocyclic compounds—III: The infrared studies and normal vibrations of 2,2'–bipyridine. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **1971**, *27*, 209–221.
128. Qaseer, H. Rhodium(III) complexes with 2–(2'–pyridyl)quinoline. Synthesis and spectroscopic characterization. *Croat. Chem. Acta* **2005**, *78*, 79–84.
129. Janiak, C. A critical account on [small pi]–[small pi] stacking in metal complexes with aromatic nitrogen–containing ligands. *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
130. Grabowski, S. J. Analysis of Hydrogen Bonds in Crystals. *Crystals* **2016**, *6*, 59.
131. Strukl, J. S.; Walter, J. L. Infrared and Raman spectra of heterocyclic compounds—IV: The infrared studies and normal vibrations of some 1:1 transition metal complexes of 2,2'–bipyridine. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **1971**, *27*, 223–238.
132. Konti, G.; Chatzivasiloglou, E.; Likodimos, V.; Kantonis, G.; Kontos, A. G.; Philippopoulos, A. I.; Falaras, P. Influence of pyridine ligand nature and the corresponding ruthenium(II) dye molecular structure on the performance of dye–sensitized solar cells. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 726–732.
133. Philippopoulos, A.; Falaras, P.; Chatzivasiloglou, E.; Igglessi–Markopoulou, O.; Likodimos, V.; Konti, G.–C. Synthesis and spectroscopic characterization of new heteroleptic ruthenium(II) complexes incorporating 2–(2'–pyridyl)quinoxaline and 4–carboxy–2–(2'–pyridyl)quinoline. *J. Coord. Chem.* **2012**, *65*, 2535–2548.
134. N. Storhoff, B.; C. Lewis Jr, H. Organonitrile complexes of transition metals. *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *23*, 1–29.
135. Heyns, A. M.; van Schalkwyk, G. J. A study of the infrared and Raman spectra of ammonium hexafluorophosphate NH_4PF_6 over a wide range of temperatures. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **1973**, *29*, 1163–1175.
136. Heyns, A. M. The i.r. and Raman spectra of sodium hexafluorophosphate monohydrate, $\text{NaPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **1977**, *33*, 315–322.
137. Milton Franklin Benial, A.; Ramakrishnan, V.; Murugesan, R. Infrared and laser Raman studies of $[\text{Ni}(\text{II})(\text{dppe})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Co}(\text{III})(\text{dppe})_2\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ (dppe=1,2–bis(diphenylphosphino)ethane). *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **2002**, *58*, 1703–1712.
138. Gandhi, B. A.; Green, O.; Burstyn, J. N. Facile Oxidation–Based Synthesis of Sterically Encumbered Four–Coordinate Bis(2,9–di–tert–butyl–1,10–phenanthroline)copper(I) and Related Three–Coordinate Copper(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3816–3825.
139. Bozic–Weber, B.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Kopecky, P.; Neuburger, M.; Zampese, J. A. The intramolecular aryl embrace: from light emission to light absorption. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12584–12594.
140. Brauchli, S. Y.; Bozic–Weber, B.; Constable, E. C.; Hostettler, N.; Housecroft, C. E.; Zampese, J. A. Factors controlling the photoresponse of copper(I) diimine dyes containing hole–transporting dendrons in dye–sensitized solar cells: substituent and solvent effects. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34801–34815.

141. Dietrich–Buchecker, C. O.; Marnot, P. A.; Sauvage, J.–P.; Kirchoff, J. R.; McMillin, D. R. Bis(2,9–diphenyl–1,10–phenanthroline)copper(I): a copper complex with a long–lived charge–transfer excited state. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 513–515.
142. Armaroli, N. Photoactive mono– and polynuclear Cu(I)–phenanthrolines. A viable alternative to Ru(II)–polypyridines? *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 113–124.
143. Miller, M. T.; Gantzel, P. K.; Karpishin, T. B. Structures of the Copper(I) and Copper(II) Complexes of 2,9–Diphenyl–1,10–phenanthroline: Implications for Excited–State Structural Distortion. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2285–2290.
144. Yang, L.; Powell, D. R.; Houser, R. P. Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four–coordinate geometry index, $[\tau_4]$. *Dalton Trans.* **2007**, 955–964.
145. Fraser, M. G.; van der Salm, H.; Cameron, S. A.; Blackman, A. G.; Gordon, K. C. Heteroleptic Cu(I) Bis–diimine Complexes of 6,6′–Dimesityl–2,2′–bipyridine: A Structural, Theoretical and Spectroscopic Study. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2980–2992.
146. Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Avnir, D. Shape maps and polyhedral interconversion paths in transition metal chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1693–1708.
147. Steiner, T. C–H···O hydrogen bonding in crystals. *Crystallogr. Rev.* **2003**, 9, 177–228.
148. Koten, G. V.; Vrieze, K., 1,4–Diaza–1,3–butadiene (α –Diimine) Ligands: Their Coordination Modes and the Reactivity of Their Metal Complexes. In *Advances in Organometallic Chemistry*, Stone, F. G. A.; West, R., Eds. Academic Press: 1982; Vol. 21, pp 151–239.
149. Turki, T.; Guerfel, T.; Bouachir, F. Preparation and structural characterization of tetracoordinated tungsten(II) diazadiene complexes. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1857–1861.
150. Ayranci, H.; Daul, C.; Zobrist, M.; von Zelewsky, A. Komplexe von Kupfer(I) mit Glyoxal–bis–N–t.–butylimin. *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 1732–1735.
151. Dieck, H. T.; Dietrich, J. Diazadienes as Controlling Ligands in Catalysis, 51). Synthesis of Chiral Diazadienes $R^* - N = CR' - CR' = N - R^*$. *Chem. Ber.* **1984**, 117, 694–701.
152. Dieck Heindirk, t.; Stamp, L., Kupfer(I)–Komplexe mit ungesättigten Stickstoffliganden, V / Kupfer(I)–Komplexe mit Diazadienen als Chelate und Brücken: Röntgenstrukturenuntersuchungen an $(DAD)Cu(\mu-Cl)_2Cu(DAD)$, $[(DAD)_2Cu]^+ (CuCl_2)^-$, $(DAD)CuCl$, $[\mu-(DAD)_2Cu_5Cl_5]_n$ und $[\mu-(DAD)Cu(OTf)]_n$ ($DAD = Diazadien$) / Copper(I) Complexes with Unsaturated Nitrogen Ligands, V Copper(I) Complexes with Chelating and Bridging Diazadienes: X–Ray Diffraction Studies of $(DAD)Cu(\mu-Cl)_2Cu(DAD)$, $[(DAD)_2Cu]^+ (CuCl_2)^-$, $(DAD)CuCl$, $[\mu-(DAD)_2Cu_5Cl_5]_n$ and $[\mu-(DAD)Cu(OTf)]_n$ ($DAD = Diazadiene$). In *Z. Naturfor. B*, 1990; Vol. 45, p 1369.
153. Anga, S.; Kottalanka, R. K.; Pal, T.; Panda, T. K. Cationic copper (I) complexes with bulky 1,4–diaza–1,3–butadiene ligands – Synthesis, solid state structure and catalysis. *J. Mol. Struct.* **2013**, 1040, 129–138.
154. Liu, Y.; Yang, L. Efficient Synthesis of Triarylamines Catalyzed by Copper(I) Diazabutadiene Complexes. *Chin. J. Chem. Phys.* **2015**, 33, 473–478.
155. Burke, A.; Ito, S.; Snaith, H.; Bach, U.; Kwiakowski, J.; Grätzel, M. The Function of a TiO₂ Compact Layer in Dye–Sensitized Solar Cells Incorporating “Planar” Organic Dyes. *Nano Lett.* **2008**, 8, 977–981.
156. Zhu, L.; Yulong, Z.; Lin, X. P.; Gu, X. Q.; Qiang, Y. The effect of light–scattering layer on the performance of dye–sensitized solar cell assembled using TiO₂ double–layered films as photoanodes. *Superlattices Microstruct.* **2014**, 65, 152–160.
157. Kee, J. W.; Ng, Y. Y.; Kulkarni, S. A.; Muduli, S. K.; Xu, K.; Ganguly, R.; Lu, Y.; Hirao, H.; Soo, H. S. Development of bis(arylimino)acenaphthene (BIAN) copper complexes as visible light harvesters for potential photovoltaic applications. *Inorg. Chem. Front.* **2016**, 3, 651–662.
158. Vougioukalakis, G. C.; Stergiopoulos, T.; Kontos, A. G.; Pefkianakis, E. K.; Papadopoulos, K.; Falaras, P. Novel Ru(II) sensitizers bearing an unsymmetrical pyridine–quinoline hybrid ligand with extended π –conjugation: synthesis and application in dye–sensitized solar cells. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 6582–6591.
159. Zhou, Y.; He, Q.; Yang, Y.; Zhong, H.; He, C.; Sang, G.; Liu, W.; Yang, C.; Bai, F.; Li, Y. Binaphthyl–Containing Green– and Red–Emitting Molecules for Solution–Processable Organic Light–Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, 3299–3306.

160. Jiang, J.; Spies, J. A.; Swierk, J. R.; Matula, A. J.; Regan, K. P.; Romano, N.; Brennan, B. J.; Crabtree, R. H.; Batista, V. S.; Schmittenmaer, C. A.; Brudvig, G. W. Direct Interfacial Electron Transfer from High-Potential Porphyrins into Semiconductor Surfaces: A Comparison of Linkers and Anchoring Groups. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 13529–13539.
161. Falaras, P. Synergetic effect of carboxylic acid functional groups and fractal surface characteristics for efficient dye sensitization of titanium oxide. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *53*, 163–175.
162. Bauer, C.; Boschloo, G.; Mukhtar, E.; Hagfeldt, A. Interfacial Electron-Transfer Dynamics in Ru(tcterpy)(NCS)₃-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12693–12704.
163. He, J.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E.; Grennberg, H.; Korodi, F.; Sun, L.; Åkermark, B. Phthalocyanine-Sensitized Nanostructured TiO₂ Electrodes Prepared by a Novel Anchoring Method. *Langmuir* **2001**, *17*, 2743–2747.
164. Lu, X.; Lv, X.; Sun, Z.; Zheng, Y. Nanocomposites of poly(l-lactide) and surface-grafted TiO₂ nanoparticles: Synthesis and characterization. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2476–2481.
165. Brauchli, S. Y.; Malzner, F. J.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E. Copper(I)-based dye-sensitized solar cells with sterically demanding anchoring ligands: bigger is not always better. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 48516–48525.