

Ενότητα 1:**Σύνθεση του μονομερούς 3**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 250 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 2.40 g (7.38 mmol) 4'-(π-υδροξυφαινυλο)-2,2':6',2''-τριπυριδίνης (**1**) και διαλύονται σε 150 mL απόλυτης ακετόνης. Στη συνέχεια, προστίθενται 2.04 g (14.76 mmol) K₂CO₃ και 0.39 g (1.48 mmol) 18-crown-6. Το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται μέχρι reflux για 2 ώρες. Έπειτα, και αφού ψυχθεί με παγόλουτρο, προστίθενται 1.69 g (11.08 mmol) χλωρομεθυλοστυρολίου. Ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 72 ώρες και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το λευκό στερεό (άλας) διηθείται και εκπλένεται επανειλημμένα με ακετόνη (2 x 50 mL), THF (2 x 50 mL) και CHCl₃ (2 x 50 mL). Τα διηθήματα συγκεντρώνονται και συμπυκνώνονται μέχρι ξηρού. Έπειτα, το στερεό υπόλειμμα μεταφέρεται μέσω H₂O, διηθείται, και εκπλένεται με περίσσεια H₂O και 150 mL MeOH, για την απομάκρυνση της περίσσειας του χλωρομεθυλοστυρολίου, και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό στους 45 °C, για 24 ώρες. Απόδοση: 2.86 g (96 %).

¹H NMR (CDCl₃): 5.10 (OCH₂, s, 2H), 5.25 (CH₂, d, 1H), 5.80 (CH₂, d, 1H), 6.74 (CH, q, 1H), 7.10 (C_{Ar}H, d, 2H), 7.35 (C_{Ar}H, t, 2H), 7.44 (C_{Ar}H, m, 4H), 7.85-7.90 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.65-8.75 ppm (C_{Ar}H, m, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃): 69.86, 114.15, 115.24, 118.30, 121.34, 123.74, 126.46, 127.74, 128.55, 131.04, 136.23, 136.42, 136.83, 137.43, 149.09, 149.70, 155.84, 156.37, 159.63 ppm.

ATRP του βινυλικού μονομερούς try 3 με χρήση του δραστικού εκκινητή 4 (P1)

Μία προξηραμένη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, διαβιβαστικό Ar /κενού και ελαστικό πώμα (septum) πληρώνεται με Ar. 26.73 mg (0.068 mmol) του εκκινητή προστίθενται στην φιάλη, που περιέχει 19.50 mg (0.136 mmol) CuBr και 21.24 mg (0.136 mmol) 2,2'-διπυριδίνη ή 14.2 μL (0.068 mmol) PMDETA. Το σύστημα απαεριώνεται τρεις φορές και πληρώνεται εκ νέου με Ar. Στην συνέχεια προστίθενται διαφορετικές ποσότητες του μονομερούς **3** και απαερωμένος διφαινυλαιθέρας (4 mL). Η φιάλη απαεριώνεται εκ νέου και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και θερμαίνεται στους 110 °C για 24 ώρες. Μετά από ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στο μίγμα προστίθενται 3-4 mL CHCl₃ με σκοπό την πλήρη διάλυση του πολυμερούς. Το τελικό αιώρημα διηθείται από στήλη χρωματογραφίας μικρού μήκους [(4 cm, d=6 mm) (silica gel 60, 230-400 mesh, ASTM)] για την απομάκρυνση της μεγαλύτερης ποσότητας του ανενεργού, πλέον, καταλυτικού συμπλόκου. Το πολυμερές παραλαμβάνεται με καταβύθιση σε περίσσεια εξανίου (20πλάσια περίσσεια κατά όγκο) και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για 24 ώρες. Ο καθαρισμός του επιτυγχάνεται με διασπορά του στερεού σε 80 mL EtOAc για 24 ώρες, καθώς ο συγκεκριμένος διαλύτης διαλύει εκλεκτικά την περίσσεια του μονομερούς και του εκκινητή, ενώ παράλληλα καταβυθίζει το πολυμερές. Η αναλογία των mmol εκκινητή: CuBr:try είναι 1:2:2, εκκινητή:CuBr:PMDETA είναι 1:2:1.

¹H NMR (CDCl₃) για το πολυμερές P1: 1.5-2.4 (CH₂-CH, m, 3H πολυμερούς), 3.83 (COOCH₃, s, 6H εκκινητή), 4.95 (OCH₂, s, 2H try και 2H εκκινητή), 6.5-7.4 (C_{Ar}H, m, 8H try και 6H εκκινητή), 7.7 (C_{Ar}H, s, 4H try), 8.2 (C_{Ar}H, s, 1H εκκινητή), 8.6 ppm (C_{Ar}H, s, 6H try).

Υδρόλυση των εστερικών άκρων του πολυμερούς P1 σε P1'

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 10 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.150 g (37.5 μmol) του **P1** και διαλύονται σε 3 mL THF. Στη συνέχεια, προστίθενται 0.3 mL (0.70 mmol) NaOH 10N και το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται μέχρι reflux για 4 μέρες. Έπειτα, και αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου, προστίθενται 0.3 mL HCl 37% w/v για την πλήρη εξουδετέρωση του NaOH. Το διάλυμα της αντίδρασης συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού και το στερεό που απομένει διασπείρεται σε 200 mL H₂O Έπειτα μεταφέρεται και διηθείται με μεγάλη ποσότητα νερού για την απομάκρυνση των αλάτων και της περίσσειας του HCl. Τέλος εκπλένεται με *n*-Hexan και MeOH, και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό στους 45 °C, για 24 ώρες. Απόδοση: 0.100 g (67 %).

¹H NMR (CDCl₃) για το πολυμερές P1': 1.5-2.4 (CH₂-CH, m, 3H πολυμερούς), 4.95 (OCH₂, s, 2H try και 2H εκκινητή), 6.5-7.4 (C_{Ar}H, m, 8H try και 6H εκκινητή), 7.7 (C_{Ar}H, s, 4H try), 8.2 (C_{Ar}H, s, 1H εκκινητή), 8.6 ppm (C_{Ar}H, s, 6H try).

FRP του βινυλικού μονομερούς try 3 με χρήση AIBN ως εκκινητή ελευθέρων ριζών (P2)

Μία προξηραμένη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και διαβιβαστικό Ar /κενού πληρώνεται με Ar. 0.400 g (0.906 mmol) του μονομερούς **3**, 3.0 mg (18.26 μmol) AIBN και 4 mL DMF προστίθενται στην φιάλη. Το σύστημα απαεριώνεται τρεις φορές και πληρώνεται εκ νέου με Ar. Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και θερμαίνεται στους 110 °C για 5 μέρες. Μετά από ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στο μίγμα προστίθενται 3-4 mL CHCl₃ με σκοπό την πλήρη διάλυση του πολυμερούς. Το πολυμερές παραλαμβάνεται με καταβύθιση σε περίσσεια *n*-Hexan (20πλάσια περίσσεια κατά όγκο) και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για 24 ώρες. Ο καθαρισμός του επιτυγχάνεται με διασπορά του στερεού σε 80 mL EtOAc για 24 ώρες, καθώς ο συγκεκριμένος διαλύτης διαλύει εκλεκτικά την περίσσεια του μονομερούς και του εκκινητή, ενώ παράλληλα καταβυθίζει το πολυμερές.

¹H NMR (CDCl₃) για το πολυμερές P2: 0.8-2.1 (CH₂-CH, m, 3H πολυμερούς), 4.85 (OCH₂, s, 2H try), 6.3-7.2 (C_{Ar}H, m, 8H try), 7.62 (C_{Ar}H, s, 4H try), 8.48 ppm (C_{Ar}H, s, 6H try).

Σύνθεση συμπολυμερών τύπου AB που περιέχουν μονάδες τριτυριδίνης και φλουορενίου, μέσω πολυσυμπύκνωσης (P3)

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 5 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.050 g (0.111 μmol) του πολυμερούς **P1'** και μεγάλη περίσσεια θειόνυλο χλωριδίου (SOCl₂) (1 mL, 13.7 mmol). Το σύστημα απαεριώνεται, πληρώνεται με Ar και βυθίζεται σε ελαιόλουτρο, στους 80 °C για 24 ώρες. Έπειτα, το διάλυμα της αντίδρασης συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού, το στερεό που απομένει κρατείται υπό αδρανείς συνθήκες και χρησιμοποιείται απευθείας στην αντίδραση πολυσυμπύκνωσης.

Στη σφαιρική φιάλη της προηγούμενης αντίδρασης προστίθενται 7.6 mg (0.116 μmol) της διόλης φλουορενίου (**Σχήμα 4.4.1**), 6 μL (0.444 μmol) Et_3N και 2 mL απεσταγμένου διχλωρο-αιθανίου. Το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται σε reflux για 2 μέρες. Έπειτα ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καταβυθίζεται σε εξάνιο, διηθείται και εκπλένεται με MeOH και 10 mL THF για την απομάκρυνση της διόλης φλουορενίου και των μη αντιδρώντων αλυσίδων τριπυριδίνης, αντίστοιχα. Το τελικό στερεό ξηραίνεται υπό υψηλό κενό στους 45 °C. Απόδοση: 40 mg (69.5 %).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 0.88 (CH_3 , s, 6H fluorene), 1.30 (CH_2 , s, 2H tpy και 4H fluorine), 1.90 (CH_2 , s, 6H), 2.30 (CH , s, 1H) 4.95 (C_{Ar} O- CH_2 , s, 2H ptpy και 2H εκκινητή ptpy), 6,40-7.30 (C_{Ar} H, broad, 14H ptpy και 12H fluorine), 7.41 (C_{Ar} H, d, 4H fluorine), 7.53 (C_{Ar} H, m, 2H fluorene). 7.74 (C_{Ar} H, s, 4H ptpy), 8.02 (C_{Ar} H, s, 1H εκκινητή ptpy), 8.58 (C_{Ar} H, s, 6H ptpy), 12.02 (s, τερματικές ομάδες COOH) ppm.

Σύνθεση του μονομερούς τριπυριδίνης 8

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.200 g (0.497 mmol) του **6**, 0.136 g (0.646 mmol) του **7**, 0.326 g (2.35 mmol) K_2CO_3 , 0.025g (0.095 mmol) 18-Crown-6 και 30 mL απόλυτης ακετόνης. Το μίγμα της αντίδρασης απεριώνεται, πληρώνεται με Ar και θερμαίνεται σε reflux για 3 μέρες. Στη συνέχεια, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διηθείται. Το λευκό στερεό (άλας) διηθείται και εκπλένεται επανειλημμένα με ακετόνη (2 x 50 mL), THF (2 x 50 mL) και CHCl_3 (2 x 50 mL). Τα διηθήματα συγκεντρώνονται και συμπυκνώνονται μέχρι ξηρού. Έπειτα το στερεό υπόλειμμα μεταφέρεται μέσω H_2O , διηθείται και εκπλένεται με περίσσεια H_2O , 150 mL MeOH και 50 mL DEE για την απομάκρυνση της περίσσειας του **6**, και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό στους 45 °C, για 24 ώρες. Απόδοση: 0.15 g (60 %).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 5.44 (O- CH_2 , s, 2H), 7.36 (C_{Ar} H, dd, 4H tpy), 7.60 (C_{Ar} H, d, 2H tpy), 7.87 (C_{Ar} H, m, 4H tpy), 7.91 (C_{Ar} H, d, 2H tpy), 8.32 (C_{Ar} H, s, C_{Ar} 1H), 8.67 (C_{Ar} H, d, 2H tpy), 8.73 ppm (C_{Ar} H, s, 4H tpy).

Σύνθεση του μεθυλεστερα της φαινυλο -2,2':6',2''-τριπυριδίνης (12)

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 2 g (6.180 mmol) της 4'-(μεθυλ-φαινυλ) -2,2':6',2''-τριπυριδίνης **10**, 2.93 g (18.55 mmol) KMnO_4 , 20 mL πυριδίνης και 10 mL H_2O . Το μίγμα της αντίδρασης απεριώνεται, πληρώνεται με Ar και θερμαίνεται στους 100 °C για 24 ώρες. Έπειτα, προστίθενται 2.33 g (18.55 mmol) Na_2SO_3 για εξουδετέρωση του KMnO_4 . Ακολουθεί διήθηση και εκπλύσεις του στερεού με 50 mL πυριδίνης. Τα διηθήματα συμπυκνώνονται και το στερεό που απομένει προστίθεται σε σφαιρική φιάλη με 80 mL EtOH, 20 mL H_2O και θερμαίνεται σε reflux. Μετα την προσθήκη 1.5 mL HCl 37% w/w. σχηματίζονται λευκοί κρύσταλλοι, οι οποίοι διηθούνται, πλένονται με περίσσεια νερού και ξηραίνονται υπό υψηλό κενό στους 60 °C. Απόδοση: 1.100g (50 %).

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) του **11:** 7.54 (C_{Ar} H, t, 2H), 8.05 (C_{Ar} H, m, 4H), 8.14 (C_{Ar} H, d, 2H), 8.68 (C_{Ar} H, d, 2H), 8.76 (C_{Ar} H, s, 4H)

Εστεροποίηση του 11

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 50 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.50 g (1.410 mmol) του **11**, 15 mL MeOH και 0.06 mL (1.05 mmol) H₂SO₄. Το μίγμα της αντίδρασης απαεριώνεται, πληρώνεται με Ar και θερμαίνεται στους 70 °C για 24 ώρες. Ακολουθεί απομάκρυνση της MeOH με συμπύκνωση και το στερεό που μένει παραλαμβάνεται με τη βοήθεια νερού, διηθείται και εκπλένεται με περίσσεια θερμού νερού για την απομάκρυνση του H₂SO₄. Τέλος, εκπλένεται με DEE και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό. Απόδοση 0.30 g (58 %).

¹H NMR(CDCl₃): 3.95 (COO-CH₃, s, 3H), 7.36 (C_{Ar}H, m, 4H tpy), 7.87 (C_{Ar}H, t, 2H tpy), 7.96 (C_{Ar}H, d, 2H tpy), 8.17 (C_{Ar}H, d, 2H), 8.65 (C_{Ar}H, d, 2H tpy), 8.74 ppm (C_{Ar}H, m, 4H tpy).

Σύνθεση του πολυμερικού δι-συμπλόκου C1

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.050 g (0.113 mmol) του υδρολυμένου πολυμερούς **P1**, 0.209 g (0.211 mmol) του μονοσυμπλόκου tpy/Ru(III) (**5**), και 30 mL ενός μίγματος απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH (4/1). Στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 ώρες. Μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Ακολουθώς, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Ακολουθούν πλύσεις με THF (80 mL) και CH₃CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl₃ και διασπείρεται σε διάλυμα 100 mL MeOH/H₂O (10/1), που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH₄PF₆ ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl⁻ με PF₆⁻. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του συμπλόκου με την μορφή κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με EtOH, απιονισμένο νερό και τολουόλιο. Το επιθυμητό πολυμερικό σύμπλοκο **C1** λαμβάνεται με διάλυση σε 5 mL CH₃CN, διήθηση για κατακράτηση τυχόν περίσσειας του **5**, καταβύθιση σε εξάνιο (100 mL) και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40 °C. Απόδοση: 110 mg (60 %).

¹H NMR (DMSO-d₆) στους 100 °C για το C1: 0.86 (CH₃, s, 3H), 1.27 (CH₂ CH₃, m, 34H), 1.43 (CH₂, s, 4H), 1.72 (CH₂, s, 5H), 4.00 (OCH₂, s, 4H), 5.23 (C_{Ar}CH₂O, m, 6H), 6.46 (C_{Ar}H, s, 1H), 6.66 (C_{Ar}H, s, 2H), 7.00-7.50 (C_{Ar}H, m, 16H tpy, 6H εκκινητή), 7.96 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.2 (C_{Ar}H, s, 1H εκκινητή), 8.34 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.98 (C_{Ar}H, s, 4H), 9.29 ppm (C_{Ar}H, s, 4H).

Σύνθεση του πολυμερικού δι-συμπλόκου C2

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.040 g (7.63 μmol) του συμπολυμερούς **P3**, 0.120 g (0.121 mmol) του μονοσυμπλόκου tpy/Ru(III) (**5**), και 30 mL ενός μίγματος απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH (4/1). Ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 ώρες. Έπειτα, και μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Στη συνέχεια, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη

διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων και ακολουθούν πλύσεις με THF (80 mL) και CH₃CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl₃ και διασπείρεται σε διάλυμα 100 mL MeOH/H₂O (10/1) που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH₄PF₆ ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl⁻ με PF₆⁻. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του συμπλόκου με την μορφή κόκκινου-καφέ στερεού, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με EtOH και απιονισμένο νερό. Το επιθυμητό πολυμερικό σύμπλοκο **C2** λαμβάνεται με διάλυση σε 5 mL CH₃CN, διήθηση για κατακράτηση τυχόν περισσειας του **5**, καταβύθιση σε εξάνιο (100 mL) και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40 °C. Απόδοση: 110 mg (60 %).

¹H NMR (DMSO-d₆) στους 100 °C για το C2: 0.84 (CH₃, s, 6H ptry και 6H fluorene), 1.26 (CH₂, broad, 32H ptry και 16H fluorene), 1.42 (CH₂, s, 4H), 1.69 (CH₂, t, 6H ptry και 4H fluorene), 3.99 (O-CH₂, s, 4H ptry), 5.25 (C_{Ar} O-CH₂, m, 6H ptry), 6.43 (C_{Ar}H, s, 1H), 6.64 (C_{Ar}H, s, 2H), 7.00-7.50 (C_{Ar}H, m, 22H ptry, 22H fluorene), 7.96 (C_{Ar}H, m, 4H ptry), 8.17 (C_{Ar}H, m, 4H ptry), 8.39 (C_{Ar}H, m, 4H ptry), 9.04 (C_{Ar}H, s, 4H ptry), 9.34 ppm (C_{Ar}H, s, 4H ptry).

Σύνθεση του μονομερικού δι-συμπλόκου C3

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.050 g (0.099 mmol) του **8**, 0.137 g (0.138 mmol) του μονοσυμπλόκου try/Ru(III) (**5**), και 30 mL ενός μίγματος απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH (4/1). Στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 ώρες. Μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Ακολούθως, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Ακολουθούν πλύσεις με THF (80 mL) και CH₃CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl₃ και διασπείρεται σε διάλυμα 100 mL MeOH/H₂O (10/1), που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH₄PF₆ ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl⁻ με PF₆⁻. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του συμπλόκου με την μορφή κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με EtOH και απιονισμένο νερό. Το επιθυμητό δι-σύμπλοκο **C2** λαμβάνεται με διάλυση σε 5 mL CH₃CN, διήθηση για κατακράτηση τυχόν περισσειας του **5**, καταβύθιση σε εξάνιο (100 mL) και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40 °C. Απόδοση: 50 mg (30 %).

¹H NMR (DMSO-d₆) στους 100 °C για το C3: 0.86 (CH₃, s, 6H tpy), 1.27 (CH₂ CH₃, m, 34H), 1.43 (CH₂, s, 4H), 1.72 (CH₂, s, 5H), 4.00 (O-CH₂, s, 4H), 5.23 (C_{Ar} O-CH₂, m, 4H), 6.46 (C_{Ar}H, s, 1H), 6.66 (C_{Ar}H, s, 2H), 7.00-7.50 (C_{Ar}H, m, 16H tpy), 7.96 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.04 (C_{Ar}H, s, 2H), 8.42 (C_{Ar}H, m, 4H), 9.08 (C_{Ar}H, s, 4H), 9.29 ppm (C_{Ar}H, s, 4H).

Σύνθεση του μονομερικού δι-συμπλόκου C4

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.050 g (0.099 mmol) του **11**, 0.137 g (0.138 mmol) του μονοσυμπλόκου try/Ru(III) (**5**) και 30 mL ενός μίγματος CHCl₃/απόλυτης EtOH (4/1), και

ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 ώρες. Έπειτα, και μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Στη συνέχεια, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Ακολουθούν πλύσεις με THF (80 mL) και CH₃CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό, και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl₃ και διασπείρεται σε διάλυμα 100 mL MeOH/H₂O (10/1) που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH₄PF₆ ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl⁻ με PF₆⁻. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του συμπλόκου με την μορφή κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με EtOH και απιονισμένο νερό. Το επιθυμητό δι-σύμπλοκο **C3** λαμβάνεται με διάλυση σε 5 mL CH₃CN, διήθηση για κατακράτηση τυχόν περισσειας του **5**, καταβύθιση σε εξάνιο (100 mL) και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40 °C. Απόδοση: 50 mg (30 %).

¹H NMR (DMSO-d₆) στους 100 °C για το C4: 0.85 (CH₃, t, 6H), 1.26 (CH₂ CH₃, m, 34H), 1.42 (CH₂, m, 4H), 1.73 (CH₂, m, 5H), 3.99 (CH₂-O, t, 4H), 5.25 (Ar CH₂-O, s, 4H), 6.46 (C_{Ar}H, s, 1H), 6.67 (C_{Ar}H, d, 2H), 7.27 (C_{Ar}H, q, 4H), 7.36 (C_{Ar}H, d, 2H), 7.52 (C_{Ar}H, d, 2H), 8.05 (C_{Ar}H, q, 4H), 8.28 (C_{Ar}H, d, 2H), 8.38 (C_{Ar}H, d, 2H), 8.45 (C_{Ar}H, d, 2H), 9.04 (C_{Ar}H, dd, 4H), 9.40 ppm (C_{Ar}H, two s, 4H).

Σύνθεση του βινυλικού μονο-συμπλόκου 9

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 50 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.500 g (1.130 mmol) του **3**, 0.282 g (1.36 mmol) του RuCl₃·xH₂O, και ένα μίγμα 30 mL EtOH/THF (2/1). Στη συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται στους 85 °C για 3 μέρες. Έπειτα το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού, μεταφέρεται με τη βοήθεια EtOH 95 %, διηθείται, εκπλένεται με 40 mL EtOH 95 %, 150 mL H₂O, 50 mL DEE και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό στους 50 °C. Απόδοση: 0.675 g (92 %).

Φάσμα απορρόφησης σε CHCl₃: 416 και 290 nm.

Στοιχειακή ανάλυση του C₃₀H₂₃Cl₃N₃ORu (648,95) χρησιμοποιώντας πρότυπο δείγμα που περιέχει άνθρακα 30% κ.β.

Υπολογισμός: C₃₀H₂₃Cl₃N₃ORu C 55.52; H 3.57; N 6.48

Μέτρηση: C 55.87; H 3.98; N 6.28

Σύνθεση του βινυλικού μονομερικού δι-συμπλόκου 13

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.150 g (0.231 mmol) του **9**, 0.071 g (0.193 mmol) του **12**, και 45 mL ενός μίγματος CHCl₃/απόλυτης EtOH (3/1). Στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 ώρες. Έπειτα και μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Ακολούθως, αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Ακολουθούν πλύσεις με THF (80 mL) και CH₃CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl₃ και

διασπείρεται σε διάλυμα 100 mL MeOH/H₂O (10/10 που περιέχει 1.200 g (7.36 mmol) NH₄PF₆ ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl⁻ με PF₆⁻. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του βινυλικού δι-συμπλόκου με την μορφή κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με EtOH και απιονισμένο νερό. Το επιθυμητό πολυμερικό σύμπλοκο **13** λαμβάνεται με διάλυση σε 5 mL CH₃CN, διήθηση για κατακράτηση τυχόν περισσεύσεως του **9**, καταβύθιση σε εξάνιο (100 mL) και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40 °C. Απόδοση: 50 mg (22 %).

¹H NMR (DMSO-d₆) για το 13: 3.93 (O-CH₃, s, 3H), 5.34 (Ar CH₂-O, s, 2H), 5.91 (d, 1H-vinyl), 6.21(d, 1H-vinyl), 6.78 (dd, 1H-vinyl), 7.28-7.62 (C_{Ar}H, m, 16H), 8.04 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.35 (C_{Ar}H, 2d, 2H), 8.54 (C_{Ar}H, m, 2H), 9.05 (C_{Ar}H, m, 4H), 9.45 ppm (C_{Ar}H, d, 4H).

Σύνθεση ομο- και συμπολυμερών μέσω ελευθέρων ριζών (FRP) του **13**.

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 5 mL, εφοδιασμένη με διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.150 g (0.125 mmol) του **13**, 3 mg (18.27 μmol) AIBN, και 2.5 mL DMF. Ακολουθεί θέρμανση στους 110 °C, υπό ατμόσφαιρα Ar για 5 μέρες. Έπειτα και μετά από ψύξη του συστήματος ακολουθεί καταβύθιση σε νερό. Για τα συμπολυμερή με πολυ(αιθυλενοξειδίου) ακολουθείται παρόμοια διαδικασία, προσθέτοντας κάθε φορά, τις ανάλογες ποσότητες του βινυλικού μονομερούς πολυ(αιθυλενοξειδίου), ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές συστάσεις. Η καταβύθιση σε αυτή την περίπτωση γίνεται σε διαιθυλαιθέρα. Το διάλυμα όπου έγινε η καταβύθιση αφήνεται στους 0 °C για 24 ώρες και μετά διηθείται και εκπλένεται με MeOH. Τα τελικά προϊόντα περιέχουν ελάχιστη περίσσεια βινυλικών μονομερών, οπότε χρησιμοποιούνται στην επόμενη αντίδραση υδρόλυσης ως έχουν.

Υδρόλυση των εστερικών άκρων των πολυμερικών δι-συμπλόκων **F1**, **F2**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 50 mL, εφοδιασμένη με διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται τα σύμπλοκα **F1** ή **F2**, 15 mL DMF, 5 mL τριαιθυλαμίνη και ακολουθεί θέρμανση στους 140 °C, υπό ατμόσφαιρα Ar για 4 μέρες. Έπειτα, και μετά από ψύξη του συστήματος, ακολουθεί καταβύθιση σε 20πλάσιο όγκο νερού για το **F1** και DEE για το **F2**. Ακολουθούν εκπλύσεις με MeOH και DEE και ξήρανση στους 50 °C υπό υψηλό κενό.

¹H NMR (DMSO-d₆) 60 °C για το F1: 5.32 (Ar CH₂-O, s, 2H), 7.21-7.62 (C_{Ar}H, m, 10H), 8.06 (C_{Ar}H, s, 2H), 8.29 (C_{Ar}H, s, 4H), 8.43 (C_{Ar}H, s, 2H), 8.54 (C_{Ar}H, s, 2H), 9.10 (C_{Ar}H, s, 4H), 9.43 (C_{Ar}H, s, 4H)9.52 ppm (C_{Ar}H, d, 4H).

¹H NMR (DMSO-d₆) 60 °C για το F2: 3.48 (m, 4H του VB-PEO και 3H του O-CH₃ άκρου του), 5.32 (Ar CH₂-O, s, 2H), 7.21-7.62 (C_{Ar}H, m, 10H και 4H του VB-PEO), 8.06 (C_{Ar}H, s, 2H), 8.29 (C_{Ar}H, s, 4H), 8.43 (C_{Ar}H, s, 2H), 8.54 (C_{Ar}H, s, 2H), 9.10 (C_{Ar}H, s, 4H), 9.43 (C_{Ar}H, s, 4H)9.52 ppm (C_{Ar}H, d, 4H).

Σύνθεση των πολυμερικών δι-συμπλόκων **D1**, **D2** και **D3**.

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.070 g (0.158 mmol) του πολυμερούς **P1** και 0.166 g (0.237 mmol) του μονοσυμπλόκου trpy/Ru(III) (**R1**), ή 0.235 g (0.237 mmol) του μονοσυμπλόκου trpy/Ru(III)

(**R2**), ή 0.278 g (0.237 mmol) του μονοσυμπλόκου try/Ru(III) (**R3**) και 30 mL μίγματος CHCl_3 /απόλυτης EtOH 3/1 για τα **D1**, **D3** ή 30 mL μίγματος απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH 3/1 για το **D2**, και στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 ώρες. Μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Ακολούθως, το βαθύ κόκκινο διάλυμα που προκύπτει διηθείται από γη διατόμων (Celite 545), για την κατακράτηση των αδιάλυτων μεταλλικών παραπροϊόντων και ακολουθούν εκπλύσεις της γης διατόμων με THF (80 mL) και CH_3CN (100 mL) για την ανάκτηση του προϊόντος. Ο όγκος των διηθημάτων συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον βαθύ κόκκινο στερεό επαναδιαλύεται σε 8 mL CHCl_3 . Έπειτα διασπείρεται σε διάλυμα 100 mL $\text{MeOH/H}_2\text{O}$ 10/1 που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH_4PF_6 ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των ιόντων Cl^- με ιόντα PF_6^- . Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή στη διαλυτότητα του προϊόντος και την καταβύθισή του με την μορφή λεπτόκοκκου κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με MeOH , απιονισμένο νερό, *n*-Hexan και ξηραίνεται σε θερμοκρασία δωματίου υπό υψηλό κενό. Το επιθυμητό πολυμερικό σύμπλοκο **D1** καθαρίζεται περαιτέρω με διάλυση σε 50mL THF, διήθηση για κατακράτηση του αδιάλυτου **R1**, συμπύκνωση και επανακαταβύθιση από CHCl_3 σε DEE. Ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 45 °C δίνει το επιθυμητό σύμπλοκο **D1**. Τα πολυμερικά σύμπλοκα **D2** και **D3** καθαρίζονται με διάλυση σε CH_3CN , διήθηση για κατακράτηση των αδιάλυτων **R2** και **R3** αντίστοιχα, συμπύκνωση και επανακαταβύθιση από CHCl_3 σε DEE. Ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 45 °C δίνει τα επιθυμητά σύμπλοκα **D2** και **D3**.

Απόδοση: **D1** - 90 mg (43 %), **D2** - 115 mg (45 %), **D3** - 140 mg (49 %).

¹H NMR (DMSO- d_6) για το D1: 0.85 (CH_3 , s, 3H), 1.27 ($\text{CH}_2 \text{CH}_3$, m, 10H), 1.43 (CH_2 , s, 2H), 1.79 (CH_2 , s, 3H), 4.14 (OCH_2 , s, 2H), 5.30 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_2\text{O}$, m, 4H), 7.00-7.60 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 16H try, 6H εκκινητή), 7.94 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 4H), 8.22 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, s, 1H εκκινητή), 8.39 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 4H), 9.06 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, s, 4H), 9.39 ppm ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, s, 4H).

¹H NMR (DMSO- d_6) για το D2: 0.86 (CH_3 , s, 3H), 1.27 ($\text{CH}_2 \text{CH}_3$, m, 34H), 1.43 (CH_2 , s, 4H), 1.72 (CH_2 , s, 5H), 4.00 (OCH_2 , s, 4H), 5.23 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_2\text{O}$, m, 6H), 6.46 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, s, 1H), 6.66 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, s, 2H), 7.00-7.50 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 16H try, 6H εκκινητή), 7.96 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 4H), 8.2 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, s, 1H εκκινητή), 8.34 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 4H), 8.98 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, s, 4H), 9.29 ppm ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, s, 4H).

¹H NMR (DMSO- d_6) για το D3: 0.83 (CH_3 , s, 6H), 1.24 ($\text{CH}_2 \text{CH}_3$, m, 34H), 1.41 (CH_2 , s, 4H), 1.71 (CH_2 , s, 5H), 3.90 (OCH_2 , d, 6H), 5.17 (m, 6H), 6.77 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, s, 2H), 7.00-7.50 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 16H try, 6H εκκινητή), 7.91 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 4H), 8.30 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, s, 1H εκκινητή), 8.34 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 4H), 8.96 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, s, 4H), 9.29 ppm ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, s, 4H).

Ανταλλαγή των αντισταθμιστικών ιόντων PF_6^- με SDS (δωδεκυλο σουλφονικό νάτριο) στα σύμπλοκα D1, D2 και D3.

Ακολουθείται η ίδια διεργασία που περιγράφηκε προηγουμένως μέχρι το σημείο της διήθησης από τη γη διατόμων. Στη συνέχεια, τα διαλύματα συμπυκνώνονται και επαναδιαλύονται σε 8 mL CHCl_3 . Ακολουθεί διασπορά σε $\text{MeOH/H}_2\text{O}$ 5/1, όπου έχουν προστεθεί 0.450 g (1.56mmol) SDS. Μετά από λίγη ώρα αρχίζουν να σχηματίζονται κόκκινοι κρύσταλλοι. Ακολουθεί τοποθέτηση του διαλύματος σε

παρόλουτρο για 3 ώρες υπό ανάδευση και έπειτα διήθηση. Για το **D1'**, ακολουθούν εκπλύσεις με νερό και μεθανόλη, ξήρανση υπό κενό και επαναδιάλυση σε THF. Διήθηση για να απομακρυνθεί τυχόν αδιάλυτο **R1**, εκπλύση με νερό για απομάκρυνση του SDS, εκπλύση με DEE και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 45 °C. Όσον αφορά τα **D2'** και **D3'** ακολουθούν εκπλύσεις με νερό και μεθανόλη, ξήρανση υπό κενό και επαναδιάλυση σε ακετόνη. Διήθηση για να απομακρυνθούν τυχόν αδιάλυτα **R2** και **R3**, εκπλύση με απιονισμένο νερό για απομάκρυνση του SDS, εκπλύση με DEE για το **D2'** και με *n*-Hexan για το **D3'** και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 45 °C.

Απόδοση: **D1'** - 89 mg (43 %), **D2'** - 120 mg (47 %), **D3'** - 168 mg (59 %).

¹H NMR (DMSO-d₆) για το D1': 0.78 (CH₃, s, 3H SDS), 0.85 (CH₃, s, 3H), 1.15 (CH₂ CH₃, m, 18H SDS), 1.27 (CH₂ CH₃, m, 10H), 1.43 (CH₂, s, 2H και 2H SDS), 1.79 (CH₂, s, 3H), 3.66 (OCH₂, s, 2H SDS), 4.14 (OCH₂, s, 2H), 5.30 (C_{Ar}CH₂O, m, 4H), 7.00-7.60 (C_{Ar}H, m, 16H τpy, 6H εκκινητή), 7.94 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.22 (C_{Ar}H, s, 1H εκκινητή), 8.39 (C_{Ar}H, m, 4H), 9.06 (C_{Ar}H, s, 4H), 9.39 ppm (C_{Ar}H, s, 4H).

¹H NMR (DMSO-d₆) για το D2': 0.86 (CH₃, s, 3H του **P1** και 3H του SDS), 1.27 (CH₂ CH₃, m, 34H και 18H SDS), 1.43 (CH₂, s, 4H και 2H SDS), 1.72 (CH₂, s, 5H), 3.66 (OCH₂, s, 2H SDS), 4.00 (OCH₂, s, 4H), 5.23 (C_{Ar}CH₂O, m, 6H), 6.46 (C_{Ar}H, s, 1H), 6.66 (C_{Ar}H, s, 2H), 7.00-7.50 (C_{Ar}H, m, 16H τpy, 6H εκκινητή), 7.96 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.2 (C_{Ar}H, s, 1H εκκινητή), 8.34 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.98 (C_{Ar}H, s, 4H), 9.29 ppm (C_{Ar}H, s, 4H).

¹H NMR (DMSO-d₆) για το D3': 0.83 (CH₃, s, 6H), 1.15 (CH₂ CH₃, m, 18H SDS), 1.24 (CH₂ CH₃, m, 34H), 1.41 (CH₂, s, 4H και 2H SDS), 1.71 (CH₂, s, 5H), 3.63 (OCH₂, s, 2H SDS), 3.90 (OCH₂, d, 6H), 5.17 (m, 6H), 6.77 (C_{Ar}H, s, 2H), 7.00-7.50 (C_{Ar}H, m, 16H τpy, 6H εκκινητή), 7.91 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.30 (C_{Ar}H, s, 1H εκκινητή), 8.34 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.96 (C_{Ar}H, s, 4H), 9.29 ppm (C_{Ar}H, s, 4H).

Ενότητα 2:**Σύνθεση της 2-τριβουτυλοσταννυλοπυριδίνης (2)**

Σε προξηραμένη τρίλαιμη σφαιρική φιάλη, στην οποία έχει τοποθετηθεί εσωτερικό θερμόμετρο, σταγονομετρικό χωνί με septum, κάθετος ψυκτήρας με διαβιβαστικό Ar και μαγνητικός αναδευτήρας προστίθενται 8.49 g (5.2 mL, 53.8 mmol) 2-βρωμοπυριδίνης. Ακολουθεί προσθήκη 50 mL απεσταγμένου διαιθυλαιθέρα μέσω του σταγονομετρικού χωνιού. Το διάλυμα που προέκυψε απαεριώνεται και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Στο χωνί προστίθεται *n*-BuLi (διάλυμα 1.6 N σε εξάνιο, 42 mL, 67.24 mmol). Το σύστημα ψύχεται στους -78 °C με τη βοήθεια λουτρού αιθανόλης και υγρού αζώτου, το *n*-BuLi προστίθεται στάγδην (η διάρκεια προσθήκης ήταν περίπου 30 λεπτά) και το μίγμα της αντίδρασης συνεχίζει να αναδεύεται για 2 ώρες στους -75 έως -80 °C. Ακολουθεί στάγδην προσθήκη, μέσω του σταγονομετρικού χωνιού, 18.24 mL (67.24 mmol) τριβουτυλοσταννυλοχλωριδίου (διάρκεια προσθήκης περίπου 30 λεπτά). Παρατηρούμε ότι ενώ πριν από την προσθήκη του αντιδραστήριου το χρώμα του διαλύματος ήταν καφέ, μετά το πέρας της προσθήκης το χρώμα γίνεται βαθύ κόκκινο. Ύστερα από 3 ώρες στους -75 έως -80 °C, το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το χρώμα του διαλύματος γίνεται πράσινο. Την επόμενη μέρα, οι διαλύτες συμπυκνώνονται και ακολουθεί προσθήκη 60 mL απεσταγμένου διαιθυλαιθέρα, ανάδευση για 30 λεπτά, διήθηση του αιωρήματος με πτυχωτό ηθμό σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη και απομάκρυνση του διαλύτη με εξάτμιση υπό κενό. Όλες οι παραπάνω διεργασίες πραγματοποιούνται υπό ατμόσφαιρα Ar και μέσα σε απαγωγό, λόγω έντονης δυσάρεστης οσμής και της τοξικότητας των αντιδραστηρίων και των προϊόντων. Το τελικό προϊόν χρησιμοποιείται στο επόμενο βήμα χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Απόδοση: 27 g (152 %, λόγω ακαθαρσιών).

Σύνθεση της 5-βρωμο-2,2'-διπυριδίνης (4)

Σε προξηραμένη μονόλαιμη σφαιρική φιάλη, στην οποία έχει τοποθετηθεί κάθετα σταγονομετρικό χωνί, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικός αναδευτήρας προστίθενται 14.34 g (60.52 mmol) 2,5-διβρωμοπυριδίνης και 1.397 g (1.21 mmol) καταλύτη τετράκις(τριφαινυλοφωσφίνο)παλλάδιο. Η φιάλη απαεριώνεται και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Στην σφαιρική φιάλη, που περιέχει τα 27 g (max 17.82 g, 48.41 mmol) 2-τριβουτυλοσταννυλοπυριδίνης **2**, προστίθενται 100 mL άνδρου ξυλολίου και ακολουθεί απαερίωση “bubling” στον όγκο του διαλύματος με Ar για 1 ώρα. Το διάλυμα αυτής, μεταφέρεται στην φιάλη της αντίδρασης μέσω του σταγονομετρικού, υπό ατμόσφαιρα Ar και αρχίζει η στάγδην προσθήκη του. Στη συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται για 45 ώρες στους 120 °C, υπό ατμόσφαιρα Ar. Ενώ αρχικά το χρώμα του διαλύματος ήταν καφέ, μετά από 12 ώρες θέρμανσης γίνεται μαύρο. Μετά από αυθόρμητη ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται 127 mL υδατικού διαλύματος NaOH 2M. Η οργανική στοιβάδα διαχωρίζεται και εκπλένεται με απιονισμένο νερό (2x40 mL). Μετά από εκχύλιση της υδατικής στοιβάδας με τολουόλιο (3x50 mL), οι οργανικές στοιβάδες ενώνονται και συμπυκνώνονται. Το στερεό που προκύπτει διαλύεται με τη βοήθεια 100 mL CHCl₃ και ξηραίνεται με MgSO₄ για 6 ώρες. Ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση υπό κενό και το υποκίτρινο στερεό που προκύπτει ξηραίνεται υπό κενό στους 45 °C για 24 ώρες. Το ακατέργαστο προϊόν

καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης τύπου “flash” χρησιμοποιώντας silica gel 60 (pore size 0.04-0.063, 230-400 mesh, ASTM) και ως διαλύτη έκλουσης ένα μίγμα εξάνιο:οξικός αιθυλεστέρας, 6:1 έως και καθαρό οξικό αιθυλεστέρα. Το επιθυμητό προϊόν **4** παραλαμβάνεται σε μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης, ύστερα από ξήρανση στους 45 °C για 24 ώρες. Απόδοση: 8.18 g (72 %). Σ.Τ. 74 °C.

¹H NMR (CDCl₃): 7.33 (ddd, 1H), 7.82 (td, 1H), 7.94 (dd, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.37 (d, 1H) 8.67 (dt, 1H), 8.72 ppm (d, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃): 120.92, 121.09, 122.29, 123.96, 136.97, 139.45, 149.21, 150.15, 154.58, 155.13 ppm.

Σύνθεση της 5-(π-βινυλοφαινυλο)-2,2'-διπυριδίνης (**6**)

Σε προξηραμένη τρίλαιμη σφαιρική φιάλη, στην οποία έχει τοποθετηθεί κάθετος ψυκτήρας με διαβιβαστικό Ar και μαγνητικός αναδευτήρας προστίθενται 0.800 g (3.40 mmol) 5-βρωμο-2,2'-διπυριδίνης, 0.755 g (5.10 mmol) 4-στυρυλοβορονικού οξέος και 0.147 g (0.130 mmol) καταλύτη τετράκις(τριφαινυλοφωσφινό)παλλάδιο. Η φιάλη απαεριώνεται και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Ακολουθεί προσθήκη 70 mL απεσταγμένου THF και 6.37 mL υδατικού διαλύματος K₂CO₃ 2M, που είχε προηγουμένως αποξυγονωθεί και το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται μέχρι reflux για 72 ώρες υπό ατμόσφαιρα Ar. Μετά από αυθόρμητη ψύξη του συστήματος, η οργανική στοιβάδα διαχωρίζεται και εκπλένεται με απιονισμένο νερό (2x20 mL). Ακολουθεί εκχύλιση της υδατικής στοιβάδας με CHCl₃ (3x50 mL), οι οργανικές στοιβάδες ενώνονται, ξηραίνονται με MgSO₄ και ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση υπό κενό. Το υποκίτρινο στερεό που προκύπτει, αναδεύεται για 12 ώρες με εξάνιο, διηθείται και ο διαλύτης του διηθήματος απομακρύνεται με εξάτμιση υπό κενό. Ύστερα από ξήρανση στους 45 °C για 24h, παραλαμβάνεται λευκό στερεό. Με την παραπάνω κατεργασία επιτυγχάνεται μερικός καθαρισμός του επιθυμητού προϊόντος. Ωστόσο, αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο επόμενο στάδιο χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Απόδοση: 0.750 g (85 %). Καθαρότητα που προκύπτει από ¹H NMR: 89 %.

Επιπλέον καθαρισμός του προϊόντος επιτυγχάνεται με χρήση χρωματογραφίας στήλης τύπου “flash” με χρησιμοποιώντας silica gel 60 (pore size 0.04-0.063, 230-400 mesh, ASTM). Για να εκλουστούν οι ακαθαρσίες χρησιμοποιείται διχλωρομεθάνιο ενώ για να εκλουστεί το προϊόν ένα μίγμα διχλωρομεθανίου: μεθανόλης με περιεκτικότητα σε μεθανόλη από 5-50 %. Το επιθυμητό προϊόν **6** παραλαμβάνεται με συμπύκνωση των διαλυτών ως λευκό κρυσταλλικό στερεό. Απόδοση χρωματογραφίας 85 %, καθαρότητα από ¹H NMR: 100 %.

¹H NMR (CDCl₃): 5.32 (d, 1H), 5.83 (d, 1H), 6.78 (q, 1H), 7.33 (ddd, 1H), 7.53 (d, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.84 (td, 1H), 8.03 (dd, 1H), 8.45 (q, 2H), 8.71 (d, 1H) 8.93 ppm (d, 1H).

Σύνθεση του διχλωρο-δισ(2,2'-διπυριδίνη)-ρουθηνίου(II), cis-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O (**8**)

Σε προξηραμένη μονόλαιμη σφαιρική φιάλη, στην οποία έχει τοποθετηθεί κάθετος ψυκτήρας με διαβιβαστικό Ar και μαγνητικός αναδευτήρας προστίθενται 1.00 g (6.40 mmol) 2,2'-διπυριδίνης, 0.830 g (4.00 mmol) RuCl₃·3H₂O και 30 mL απαερωμένου DMF. Η φιάλη απαεριώνεται και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται μέχρι reflux για 72 ώρες, υπό ατμόσφαιρα Ar. Ακολουθεί απευθείας απόσταξη του περισσότερου όγκου του διαλύτη. Το διάλυμα

αφήνεται να έρθει αυθόρμητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ακολουθεί προσθήκη 30 mL απόλυτης ακετόνης και ψύξη στους 0 °C για 24 ώρες. Οι μαύροι κρύσταλλοι που σχηματίζονται συλλέγονται με διήθηση και εκπλένονται με νερό. Στο ακατέργαστο προϊόν της αντίδρασης προστίθενται 125 mL μίγματος H₂O/EtOH (1/1) και ακολουθεί θέρμανση μέχρι reflux για 1 ώρα. Στη συνέχεια ακολουθεί διήθηση, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων, προσθήκη 15 g LiCl και ανάδευση για 1 ώρα. Η EtOH εξατμίζεται υπό κενό και το παραμένον υδατικό διάλυμα ψύχεται σε παγόλουτρο. Οι μαύροι κρύσταλλοι που καταβυθίζονται, συλλέγονται με διήθηση, εκπλένονται με απιονισμένο νερό (3x30 mL) και διαιθυλαιθέρα (3x15 mL) και ξηραίνονται υπό υψηλό κενό για 24 ώρες. Απόδοση: 1.060 g (64 %).

Στοιχειακή ανάλυση του C₂₀H₂₀N₄O₂Cl₂Ru (520.38) χρησιμοποιώντας πρότυπο δείγμα που περιέχει άνθρακα 50% κ.β.

Υπολογίστηκε: C 46.15, H 3.84, N 10.76, Cl 13.65. Βρέθηκε: C 46.29, H 3.48, N 10.45. Φάσμα απορρόφησης σε EtOH: 510 και 360 nm.

Σύνθεση του βινυλικού συμπλόκου ρουθενίου, [Ru(vbpy)(bpy)₂](PF₆)₂ (9)

Σε μια προξηραμένη μονόλαιμη σφαιρική φιάλη, στην οποία έχει τοποθετηθεί κάθετος ψυκτήρας με διαβιβαστικό Ar και μαγνητικός αναδευτήρας προστίθενται 0.120 g (0.47 mmol) 5-(π-βινυλοφαινυλο)-2,2'-διπυριδίνης (**6**), 0.161 g (0.31 mmol) [cis-(bpy)₂RuCl₂·2H₂O] (**8**) και 30 mL απαερωμένης απόλυτης EtOH. Η φιάλη απαεριώνεται και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται μέχρι reflux για 72 ώρες, υπό ατμόσφαιρα Ar. Το χρώμα του διαλύματος μεταβάλλεται από μωβ που ήταν αρχικά, σε κόκκινο ανοικτό. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ο διαλύτης απομακρύνεται με εξάτμιση υπό κενό, προστίθενται 45 mL απιονισμένου νερού και ακολουθεί διήθηση για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Προσθήκη περίσσειας υδατικού διαλύματος NH₄PF₆ (20 mL) έχει σαν αποτέλεσμα την καταβύθιση του επιθυμητού συμπλόκου, με την μορφή λεπτόκκοκου πορτοκαλί στερεού. Το στερεό εκπλένεται με απιονισμένο νερό (3x30 mL) και διαιθυλαιθέρα (3x15 mL) και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό στους 45 °C, για 24 ώρες. Απόδοση: 0.288 g (93 %).

¹H NMR (DMSO-d₆): 5.33 (d, 1H), 5.94 (d, 1H), 6.75 (q, 1H), 7.46 (d, 2H), 7.51-7.58 (m, 7H), 7.71-7.78 (m, 4H), 7.86 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 8.14-8.23 (m, 5H), 8.51 (dt, 1H), 8.79-8.92 ppm (m, 6H).

¹³C NMR (DMSO-d₆): 116.57, 124.92, 124.97, 125.05, 125.14, 127.53, 127.61, 128.27, 128.32, 128.46, 134.03, 135.82, 136.12, 138.43, 138.76, 138.88, 148.39, 151.70, 152.16, 152.30, 155.71, 156.82, 156.91, 157.02, 157.12, 157.21 ppm.

ATRP του βινυλικού μονομερούς bpy 9 με την χρησιμοποίηση δραστικών ή χρωμοφόρων εκκινητών I, II (P1, P2)

Μία προξηραμένη σφαιρική φιάλη με μαγνητικό αναδευτήρα, διαβιβαστικό Ar /κενού και ελαστικό πώμα (septum) πληρώνεται με Ar. 5.72 mg (0.02 mmol) του εκκινητή I (5-[[4-(βρωμομετυλ)βενζυλ]οξυ]βενζο-1,3-δικό οξύ) ή 11.95 mg (0.02mmol) του εκκινητή II (παράγωγο του διστυρυλο ανθρακενίου) προστίθενται στην φιάλη, που περιέχει 5.75 mg (0.04 mmol) CuBr και 8.4 μL (0.04 mmol) PMDETA. Το σύστημα απαεριώνεται τρεις φορές και πληρώνεται εκ νέου με Ar. Στη συνέχεια προστίθενται διαφορετικές ποσότητες του μονομερούς **9** και απαερωμένο διμεθυλοφορμαμίδιο

ή ακετονιτρίλιο (1.5 mL). Η φιάλη απαεριώνεται εκ νέου και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού–Ar). Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και θερμαίνεται στους 110 °C ή στους 80 °C, αντίστοιχα για 24 ώρες. Μετά από ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το μίγμα διηθείται από στήλη χρωματογραφίας μικρού μήκους [(4cm, d= 6mm) (silica gel 60, 230-400 mesh, ASTM)] για την απομάκρυνση της μεγαλύτερης ποσότητας του ανενεργού πλέον καταλυτικού συμπλόκου. Το πολυμερές παραλαμβάνεται με καταβύθιση σε περίσσεια MeOH (20πλάσια περίσσεια κατά όγκο), διηθείται, εκπλένεται με DEE και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό, στους 45 °C, για 24 ώρες. Ο καθαρισμός του επιτυγχάνεται με επανακαταβύθιση από CH₃CN σε DEE. Η αναλογία των mmol εκκινητή I: CuBr:PMDETA είναι 1:2:2, εκκινητή II:CuBr:PMDETA είναι 1:2:2.

¹H NMR(DMSO-d₆) για το πολυμερές P1: 3.90 (s, 6H εκκινητή), 4.55 (s, 2H εκκινητή), 5.30 (s, 2H εκκινητή), 7.55 (br), 7.74 (br), 7.95 (br), 8.17 (br), 8.81 ppm (br)

¹H NMR(DMSO-d₆) για το πολυμερές P2: 6.87 (br), 7.54 (br), 7.74 (br), 7.95 (br), 8.17 (br), 8.81 ppm (br)

Σύνθεση συμπολυμερών Ru(II) με πλευρικές μονάδες οξαδιαζόλης, καρβαζόλης, κινολίνης, κυανοκινολίνης και [Ru(νbry)(bry)₂]²⁺ (9) με συμπολυμερισμό μέσω ελευθέρων ριζών

Σε μία μονόλαιμη σφαιρική φιάλη, η οποία προηγουμένως είχε απαερωθεί και πληρωθεί με Ar, προστίθενται διάφορες ποσότητες από την 2-{4-[(4-βινυλοφαινυλο)μεθοξύ]φαινυλο}-5-φαινυλο-1,3,4-οξαδιαζόλη (**10**, OXD), ή την 9-βινυλ-καρβαζόλη (**11**, CARB), ή την 2,4-διφαινυλ-6-(4-βινυλφαινυλ)κινολίνη (**12**, SDPQ), ή το 4-(4-φαινυλ-6-(4-βινυλφαινυλ)κινολιν-2-υλ)βενζονιτρίλιο (**13**, CN-SDPQ) και διαφορετικές ποσότητες του βινυλικού συμπλόκου **9**, αναλόγως της επιθυμητής αναλογίας. Ακολουθεί προσθήκη AIBN (5 % mol ως προς τα συνολικά mole των μονομερών) και απαερωμένου DMF (3 mL). Η φιάλη απαεριώνεται εκ νέου και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού–Ar). Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και θερμαίνεται για 5 μέρες στους 110 °C. Μετά από αυθόρμητη ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα συμπολυμερή καταβυθίζονται σε 20πλάσιο όγκο του διαλύτη που απαιτείται κάθε φορά. Τα συμπολυμερή τύπου **P4** καταβυθίζονται σε MeOH ή MeOH/ EtOAc ή MeOH/H₂O, όσο αυξάνει το ποσοστό σε OXD. Τα συμπολυμερή τύπου **P5** καταβυθίζονται σε MeOH, ενώ τα συμπολυμερή τύπου **P6** καταβυθίζονται σε MeOH ή MeOH/ EtOAc όσο αυξάνει το ποσοστό σε SDPQ, καθώς είναι διαλυτό σε EtOAc. Ομοίως παραλαμβάνονται και τα συμπολυμερή τύπου **P7**. Τέλος ξηραίνονται υπό υψηλό κενό στους 45 °C για 24 ώρες. Ο καθαρισμός τους επιτυγχάνεται μετά από ανάδευση των στερεού με EtOAc, για την απομάκρυνση περίσσειας των μονομερών OXD, SDPQ, CN-SDPQ, διήθηση, έκπλυση του στερεού του ηθμού με EtOAc και ξήρανση στους 45 °C, υπό υψηλό κενό. Τα επιθυμητά πολυμερικά σύμπλοκα παραλαμβάνονται με την μορφή κρυσταλλικών στερεών, με επανακαταβύθιση από CHCl₃, CH₃CN ή DMF σε διαιθυλαιθέρα.

¹H NMR (DMSO-d₆) για το P4: 1.5-2.4 (br m, 3H **9** και 3H οξαδιαζόλης), 4.9 (br s, 2H οξαδιαζόλης), 6.2-8.3 (br m, 21H **9** και 13H οξαδιαζόλης), 8.4-8.9 ppm (br m, 6H **9**).

¹H NMR (DMSO-d₆) για το P5: 1.5-2.4 (br m, 3H **9** και 3H καρβαζόλης), 5.7-8.3 (br m, 21H **9** και 13H καρβαζόλης), 8.6-8.9 ppm (br m, 6H **9**).

¹H NMR (DMSO-d₆) για το P6: 1.5-2.4 (br m, 3H **9** και 3H κινολίνης), 6.2-8.3 (br m, 21H **9** και 18H κινολίνης), 8.4-8.9 ppm (br m, 6H **9**).

¹H NMR (DMSO-d₆) για το P7: 1.5-2.4 (br m, 3H **9** και 3H οξαδιαζόλης), 6.2-8.3 (br m, 21H **9** και 17H κυανο-κινολίνης), 8.4-8.9 ppm (br m, 6H **9**).

Ενότητα 3:**Σύνθεση του 4-(2,2':6',2''-τριπυριδιν-4'-υλο)βενζυλοβρωμίδιο**

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100ml, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό αργού (Ar) και μαγνητικό αναδευτήρα, προστίθενται 1.000 g (3.096 mmol) του **1**, 0.62 g (3.374 mmol) NBS, 30 mg (0.124 mmol) BPO και 30 mL CCl₄. Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο στους 110°C, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 μέρες. Στη συνέχεια, μετά από ψύξη του συστήματος ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη, μέσω συμπύκνωσης, μέχρι ξηρού. Το καφέ στερεό που απομένει, διασπείρεται σε νερό (200 mL) και έπειτα διηθείται και εκπλένεται με νερό και 100 mL MeOH η οποία διαλύει ελάχιστα το τελικό προϊόν αλλά πολύ καλά τις περισσειες. Ξήρανση στους 45°C υπό υψηλό κενό δίνει το τελικό μπεζ-άσπρο στερεό. Απόδοση: 1.032 g, (83%).

¹H NMR(CDCl₃): 4.57 (CH₂-Br, s, 2H), 7.35 (C_{Ar}H, 4d, 2H), 7.53 (C_{Ar}H, d, 2H), 7.90 (C_{Ar}H, 2d, 4H), 8.67 (C_{Ar}H, d, 2H), 8.73ppm (C_{Ar}H, m, 4H)

Σύνθεση του μονομερικού δι-συμπλόκου **4.**

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100ml, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 0.050 g (0.113 mmol) του **2** και 0.160 mg (0.161 mmol) του μονοσυμπλόκου try/Ru(III) (**3**), και 30 mL ενός μίγματος απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH 4/1 και στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα Ar για 2 ώρες. Έπειτα και μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 4 μέρες. Ακολούθως ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Ακολουθούν εκπλύσεις με THF (80 mL) και CH₃CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl₃ και διασπείρεται σε διάλυμα 100mL MeOH/H₂O 10/1 που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH₄PF₆ ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl⁻ με PF₆⁻. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του συμπλόκου με την μορφή κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και πλένεται με EtOH, απιονισμένο νερό, 20 mL *n*-Hexan και 20 mL DEE. Το επιθυμητό μονομερικό σύμπλοκο **4** λαμβάνεται μετά από ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40°C. Απόδοση: 100 mg (51%).

¹H NMR (DMSO-d₆) για το **4:** 0.85 (CH₃, s, 6H), 1.27 (CH₂ CH₃, m, 34H), 1.45 (CH₂, s, 4H), 1.75 (CH₂, t, 5H), 4.00 (O-CH₂, t, 4H), 4.97 (CH₂-Br, s, 2H), 5.26 (C_{Ar}H, s, 2H), 6.48 (C_{Ar}H, s, 1H), 6.68 (C_{Ar}H, s, 2H), 7.28 (C_{Ar}H, m, 4H), 7.38 (C_{Ar}H, d, 4H), 7.52 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.04 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.42 (C_{Ar}H, m, 4H), 9.05 (C_{Ar}H, m, 4H), 9.38 ppm (C_{Ar}H, m, 4H)

Τροποποίηση του νανοσωλήνα SWCNT-try-Ru(II)-try-2xC₁₂H₂₅ (καταλυόμενη προσθήκη μέσω μεταφοράς ατόμου, *ATR addition*).

Προξηραμένη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, διαβιβαστικό Ar /κενού και ελαστικό πόμα (septum) πληρώνεται με Ar. 50.00 mg του νανοσωλήνα προστίθενται στην φιάλη, που περιέχει 12.30 mg (86.17 μmol) CuBr και 17.9 μL (86.17 μmol) PMDETA. Το σύστημα

απαερώνεται τρεις φορές και πληρώνεται εκ² νέου με Ar. Στην συνέχεια προστίθενται 60 mg (43,08 μmol) του μονομερούς **4** και απαερωμένο DMF (3 mL). Η φιάλη απαερώνεται εκ² νέου και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και θερμαίνεται στους 110°C για 24 ώρες. Κατά τακτά χρονικά διαστήματα η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για να υπάρχει καλή διασπορά των νανοσωλήνων, ώστε να αντιδρούν καλύτερα. Μετά από ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το μίγμα της αντίδρασης διηθείται από φίλτρο μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.2μm (Millipore PTFE, 0.2 μm) και το μαύρο στερεό που απομένει πλένεται διαδοχικά με DMF, CHCl₃ και THF για απομάκρυνση της περίσσειας του **4** και με αραιό υδατικό διάλυμα HCl για την απομάκρυνση του καταλυτικού συμπλόκου.

Ακολούθως το στερεό του ηθμού διασπείρεται σε DMF και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετείται σε φυγόκεντρο, στις 3.500 στροφές για 20 λεπτά, και παραλαμβάνεται το υπερκείμενο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για το καταβυθισμένο στερεό άλλες δύο φορές. Τα υπερκείμενα συγκεντρώνονται, διηθούνται από φίλτρο μεμβράνης και πλένονται με DEE για να ξηραθούν ελαφρώς. Η αναλογία των mmol CuBr:PMDETA: μονομερές είναι 1:1:0.5.

Τροποποίηση νανοσωλήνα με πολυμερή τριπυριδίνης SWCNT-p(try)- μέσω ATRP.

Μία προξηραμένη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, διαβιβαστικό Ar /κενού και ελαστικό πόμα (septum) πληρώνεται με Ar. 25.00 mg του τροποποιημένου με θέσεις εκκινήτη νανοσωλήνα (**5**) (83.05 μmol σε θέσεις εκκίνησης) προστίθενται στην φιάλη, που περιέχει 11.90 mg (83.05 μmol) CuBr και 17.35 μL (83.05 μmol) PMDETA. Το σύστημα απαερώνεται τρεις φορές και πληρώνεται εκ² νέου με Ar. Στην συνέχεια προστίθενται 0.366 g (0.83 mmol) του βινυλικού μονομερούς τριπυριδίνης και απαερωμένο DMF (4 mL). Η φιάλη απαερώνεται εκ² νέου και πληρώνεται με Ar (τρεις κύκλοι κενού-Ar). Το μίγμα της αντίδρασης βυθίζεται σε ελαιόλουτρο και θερμαίνεται στους 110°C για 24 ώρες. Κατά τακτά χρονικά διαστήματα η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για να υπάρχει καλή διασπορά των νανοσωλήνων, ώστε να αντιδρούν καλύτερα.

Μετά από ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το μίγμα της αντίδρασης διηθείται από φίλτρο μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.2μm (Millipore PTFE, 0.2 μm) και το μαύρο στερεό που απομένει εκπλένεται διαδοχικά με DMF, CHCl₃ και THF για απομάκρυνση της περίσσειας του βινυλικού μονομερούς τριπυριδίνης και με αραιό υδατικό διάλυμα HCl για την απομάκρυνση του καταλυτικού συμπλόκου. Ακολούθως το στερεό του ηθμού διασπείρεται σε DMF και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Έπειτα το διάλυμα επαναδιηθείται και εκπλένεται με DEE για να ξηραθούν ελαφρώς οι νανοσωλήνες που χρησιμοποιούνται στην επόμενη αντίδραση χωρίς περαιτέρω διεργασία. Η αναλογία των εκκινήτη:CuBr:PMDETA είναι 1:1:1:10.

Συμπλοκοποίηση των πολυμερικών αλυσίδων του τροποποιημένου νανοσωλήνα με ιόντα Ru(II) {SWCNT-poly[try-Ru(II)-try-2xC₁₂H₂₅]}.

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100ml, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 25.00 mg του **6** και 0.209 g (0.211 mmol) του μονοσυμπλόκου try/Ru(III) (**3**), και 30 mL ενός μίγματος απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH 4/1 και

στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα αργού για 2 ώρες. Μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 6 μέρες. Ακολούθως ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διηθείται από φίλτρο μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.2μm (Millipore PTFE, 0.2 μm) και το μαύρο στερεό που απομένει πλένεται διαδοχικά με DMF, CHCl₃ και THF για απομάκρυνση της περίσσειας του **3**. Το απομένον στερεό διασπείρεται σε διάλυμα 100mL MeOH/H₂O 10/1 που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH₄PF₆ ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl⁻ με PF₆⁻.

Στη συνέχεια, διηθείται και πλένεται με EtOH και απιονισμένο νερό για απομάκρυνση των αλάτων. Ακολούθως το στερεό του ηθμού διασπείρεται σε DMF και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Έπειτα το διάλυμα τοποθετείται σε φυγόκεντρο στις 3.500 στροφές για 20 λεπτά και παραλαμβάνεται το υπερκείμενο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για το καταβυθισμένο στερεό άλλες δύο φορές. Τα υπερκείμενα συγκεντρώνονται, διηθούνται από φίλτρο μεμβράνης και πλένονται με DEE για να ξηραθούν ελαφρώς.

Γενική μέθοδος παρασκευής των 1x- και 2x-C₁₂H₂₅-tpy-Ru(II)-tpy-(CH₂)₅NH₂.

Τα μονο- και δις-δωδεκυλόξυ υποκατεστημένα μονοσύμπλοκα τριπυριδίνης-Ru(III)Cl₃ 1.02 mmol και η 5-αμινοπεντυλ-(2,2':6',2''-τριπυριδινυλ)αιθερας 1.00 mmol, προστίθενται σε προξηραμένη φιάλη, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα. Το σύστημα απαεριώνεται και πληρώνεται τρεις φορές με Ar. Έπειτα προστίθεται ένα μίγμα απεσταγμένου THF/απόλυτης EtOH 2/1, και το σύστημα απαεριώνεται ξανά. Ακολουθεί θέρμανση σε reflux, υπό ατμόσφαιρα αργού για 2 ώρες. Έπειτα και μετά από ψύξη του συστήματος με τη βοήθεια παγόλουτρου προστίθενται 5 σταγόνες N-αιθυλομορφολίνης και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται πάλι σε reflux για 4 μέρες. Ακολούθως αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το βαθύ κόκκινο διάλυμα διηθείται από γη διατόμων, για την απομάκρυνση των αδιάλυτων παραπροϊόντων. Ακολουθούν εκπλύσεις με THF (80 mL) και CH₃CN (100 mL). Ο όγκος του διαλύτη συμπυκνώνεται με εξάτμιση υπό κενό και το απομένον στερεό διαλύεται σε 8 mL CHCl₃ και διασπείρεται σε ένα διάλυμα 100mL MeOH/H₂O 10/1 που περιέχει 0.400 g (2.45 mmol) NH₄PF₆ ώστε να επιτευχθεί ιοντο-ανταλλαγή των Cl⁻ με PF₆⁻. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του βινυλικού δι-συμπλόκου με την μορφή κόκκινου στερεού, το οποίο διηθείται και πλένεται με EtOH, απιονισμένο νερό και εξάνιο. Τα επιθυμητά δι-σύμπλοκα λαμβάνεται με επαναδιάλυση σε 5mL CHCl₃, καταβύθιση σε εξάνιο (100 mL) και ξήρανση υπό υψηλό κενό στους 40°C. Οι αποδόσεις ήταν 80% και 85% αντίστοιχα.

¹H NMR (DMSO-d₆) για το 1x-C₁₂H₂₅-tpyRu(II)tpy-(CH₂)₅NH₂: 0.87 (CH₃, t, 3H), 1.2-1.5 (CH₂ CH₃, m, 18H), 1.6 (CH₂, m, 6H), 1.92 (CH₂, NH₂, m, 4H), 2.9 (CH₂, m, 2H), 4.16 (OCH₂, t, 2H), 4.54 (CH₂, t, 2H), 7.2-7.55 (C_{Ar}H, two m, 10H), 8.06 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.43 (C_{Ar}H, d, 2H), 8.78-8.88 (C_{Ar}H, m, 4H), 9.1 (C_{Ar}H, s, 2H), 9.4ppm (C_{Ar}H, s, 2H).

¹H NMR (DMSO-d₆) για το 2x-C₁₂H₂₅-tpyRu(II)tpy-(CH₂)₅NH₂: 0.8 (CH₃, t, 6H), 1.1-1.4 (CH₂ CH₃, m, 36H), 1.67 (CH₂, m, 8H), 1.9 (CH₂, NH₂, m, 4H), 2.87 (CH₂, m, 2H), 3.95 (OCH₂, t, 4H), 4.55 (CH₂, t, 2H), 5.22 (C_{Ar}CH₂O, s, 2H), 6.4 (C_{Ar}H, s, 2H), 6.44 (C_{Ar}H, s, 1H), 7.2-7.5 (C_{Ar}H, m, 10H), 7.97-8.03 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.38 (C_{Ar}H, d, 2H), 8.75 (C_{Ar}H, s, 2H), 8.84 (C_{Ar}H, d, 2H), 9.04 (C_{Ar}H, d, 2H), 9.37ppm (C_{Ar}H, s, 2H).

Τροποποίηση του νανοσωλήνα MWCNT-tpy-Ru(II)-tpy-1x ή 2xC₁₂H₂₅ (προσθήκη μέσω διαζωνικής χημείας).

Σε μια προξηραμένη σφαιρική φιάλη των 100ml, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, διαβιβαστικό Ar και μαγνητικό αναδευτήρα προστίθενται 50.00 mg των MWCNT (Nanothinx S.A.) και 0.050g (0.041mmol) του **NH₂-tpy-Ru(II)-tpy-1xC₁₂H₂₅** ή 0.050g (0.033mmol) του **NH₂-tpy-Ru(II)-tpy-2xC₁₂H₂₅** και 1mL ισοαμυλ-νιτριδίου υπό ατμόσφαιρα Ar και συνθήκες σκότους. Το μίγμα της αντίδρασης απεριώνεται και πληρώνεται ξανά με Ar τρεις φορές, και τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στους 65°C για 5 μέρες. Κατά τακτά χρονικά διαστήματα η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για να υπάρχει καλή διασπορά των νανοσωλήνων, ώστε να αντιδρούν καλύτερα. Έπειτα το διάλυμα της αντίδρασης αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διηθείται από φίλτρο μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.2μm (Millipore PTFE, 0.2 μm) και το μαύρο στερεό που απομένει εκπλένεται διαδοχικά με DMF, CHCl₃ και THF για απομάκρυνση της περίσσειας των **11**. Ακολούθως το στερεό του ηθμού διασπείρεται σε DMF και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετείται σε φυγόκεντρο στις 3.500 στροφές για 20 λεπτά και παραλαμβάνεται το υπερκείμενο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για το καταβυθισμένο στερεό άλλες δύο φορές. Τα υπερκείμενα συγκεντρώνονται, διηθούνται από φίλτρο μεμβράνης και πλένονται με DEE για να ξηραθούν ελαφρώς.