

الخلاصة

تركز هذه الدراسة على تصميم وتطوير مفاتيح جزيئية جديدة تستجيب كيميائياً وكهروكيميائياً، تم بناؤها اعتماداً على الأزواج غير التساهمي (π -dimerization) لجذور الفايولوجين داخل معقدات النحاس (II) مع بيتا ديكتون في المحلول. في البداية، جرى تنسيق ليگانادات مانحة ثنائية السن من نوع O_2 وهما إيثيل أسيتواسيتات وإيثيل-4-كلورواسيتواسيتات مع أيون النحاس (II) لإعطاء المعقدين الأساسيين CuE و $CuECI$ على التوالي. بعد ذلك، أدى التنسيق المحوري لكل من CuE و $CuECI$ مع الليگاند المتعادل 4,4'-بييريدين (bpy) ومع الليگاندات الكاتيونية $C_1V^+.PF_6^-$ و $V_2^{2+}.2PF_6^-$ إلى تكوين الأدكتات المناظرة: $CuECIbpy$ ، $CuEbpy$ ، $CuECIC_1V^+.PF_6^-$ ، $CuECIV_2^{2+}.2PF_6^-$ و $CuEV_2^{2+}.2PF_6^-$ ، إضافة إلى ذلك، أسفرت تفاعلات الاستبدال النكليوفيلي S_N^2 لمركب $CuECI$ مع bpy و $C_1V^+.I^-$ و $V_2^{2+}.2Br^-$ عن تكوين معقدات إضافية هي: $CuEV^+.Cl^-$ ، $CuECIV_2^{2+}.Cl^- .I^-$ و $CuEV_2^{3+}.2Br^- .Cl^-$. وبذلك تم تحضير أحد عشر معقداً في المجموع، جرى توصيفها بشكل شامل باستخدام تقنيات FT-IR ، مطيافية الكتلة ، TGA ، DTA ، DSC ، XRD ، EDS ، والتحليل الطيفي للامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية-المرئية، بالإضافة إلى الدراسات الكهروكيميائية وتقنيات الاختزال. كما استخدمت مطيافية ^1H-NMR لتأكيد البنية التركيبية لليگانادات $C_1V^+.I^-$ و $V_2^{2+}.2Br^-$.

و أظهرت عمليات الاختزال الكيميائي والكهروكيميائي لوحدات الفايولوجين في المركبات $CuECIV^+.PF_6^-$ ، $C_1V_2^+C_1.2PF_6^-$ ، $V_2^{2+}.2PF_6^-$ ، $C_1V^+.PF_6^-$ ، $CuEV^+.Cl^-$ ، $CuECIV_2^{2+}.2PF_6^-$ ، $CuEV_2^{2+}.2PF_6^-$ ، $CuECIC_1V^+.PF_6^-$ ، $CuECIV_2^{2+}.Cl^- .I^-$ و $CuEV_2^{3+}.2Br^- .Cl^-$ تكوين ثنائيات π داخل الجزيئية وبين الجزيئية ناتجة عن جذور الفايولوجين. بالإضافة إلى ذلك، تمت دراسة تفاعلات CuE و $CuECI$ مع bpy و $V_2^{2+}.2PF_6^-$ في محلول DMF ، وتمت مقارنة أطياف الامتصاص لهذه المركبات مع تلك العائدة للأدكتات المناظرة.

توفر هذه المنهجية المنظمة رؤى جديدة في بناء مفاتيح جزيئية نشطة كهروياً تعتمد على تجميعات النحاس (II) بيتا ديكتون= فايولوجين، كما تبرز الدور المحوري للأزواج غير التساهمي (π -dimerization) في التحكم بسلوكها الكهروكيميائي.