



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

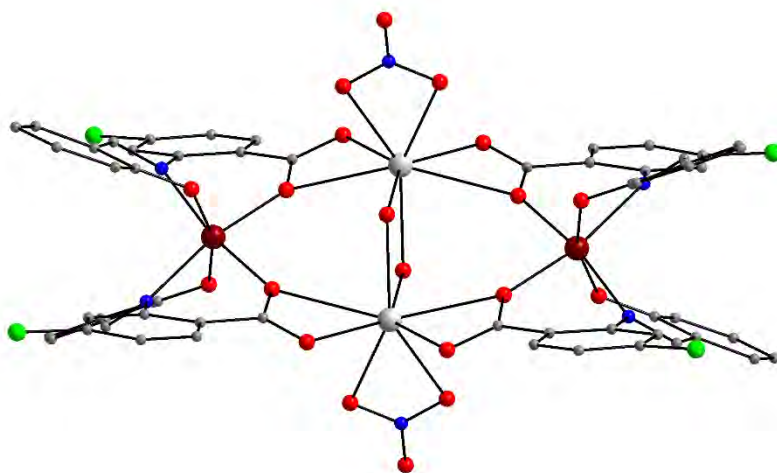
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ: «Χημεία και Τεχνολογία Υλικών με Εφαρμογές στη
Βιομηχανία, την Ενέργεια και το Περιβάλλον»

**ΧΗΜΕΙΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ
ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΑ ΔΥΟ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΑ
ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σωτήρης Γ. Σκιαδάς

Επιβλέπων: Σπύρος Π. Περλεπές, Ομότιμος Καθηγητής



Πάτρα, 2023



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

SCHOOL OF NATURAL SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

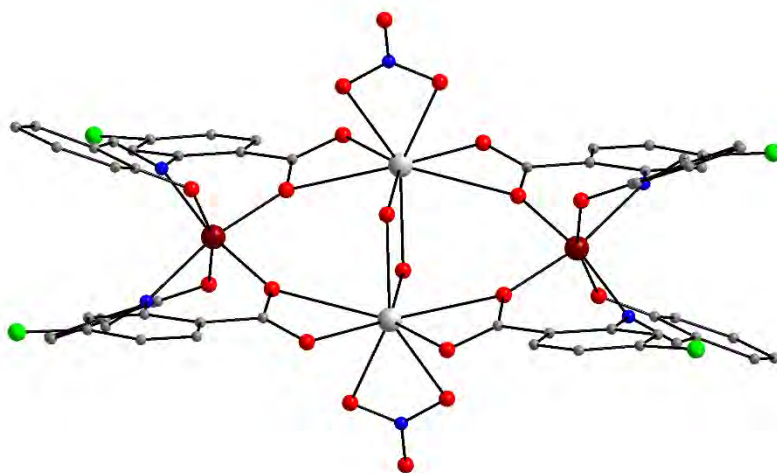
DIRECTION: “Chemistry and Technology of Materials with
Applications in Industry, Energy and Environment ”

CHEMISTRY OF COORDINATION CLUSTERS SIMULTANEOUSLY CONTAINING TWO DIFFERENT TRANSITION-METAL IONS

MASTER’S THESIS

Sotiris G. Skiadas

Supervisor: Spyros P. Perlepes, Emeritus Professor



Patras, 2023

Μέλη Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής

Σπύρος Π. Περλεπές
Ομότιμος Καθηγητής
Τμήματος Χημείας
Πανεπιστημίου Πατρών

Θεοχάρης Χ. Σταματάτος
Καθηγητής
Τμήματος Χημείας
Πανεπιστημίου Πατρών

Βασίλειος Ταγκούλης
Αναπληρωτής Καθηγητής
Τμήματος Χημείας
Πανεπιστημίου Πατρών

Three-Membered Examination Committee

Spyros P. Perlepes
Emeritus Professor
Department of Chemistry
University of Patras

Theocharis C. Stamatatos
Professor
Department of Chemistry
University of Patras

Vassilios Tangoulis
Associate Professor
Department of Chemistry
University of Patras

Πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ	vii
ABSTRACT	ix
KEYWORDS	xiii
ΜΕΡΟΣ Ι-ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
A. Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΠΛΕΙΑΔΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ: ΤΟ ΠΑΡΕΛΘΟΝ, ΤΟ ΠΑΡΟΝ ΚΑΙ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ	3
A1. Εισαγωγικές Πληροφορίες.....	3
A2. Ερευνητικό Ενδιαφέρον για την Χημεία των Πλειάδων Ένταξης με τα Μέταλλα σε Ενδιάμεσες Οξειδωτικές Βαθμίδες	7
A3. Συνθετικές Προσεγγίσεις στη Χημεία των Πλειάδων Ένταξης με τα Μέταλλα σε Ενδιάμεσες Οξειδωτικές Βαθμίδες.....	13
A4. Συνθετικές Προσεγγίσεις στη Χημεία των Ετερομεταλλικών Πλειάδων με τα Μέταλλα σε Ενδιάμεσες Οξειδωτικές Βαθμίδες.....	20
B. Η ΧΗΜΕΙΑ ΕΝΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	27
B1. Οι 2-πυρίδυλο Οξίμες ως Υποκαταστάτες- Η Φαίνυλο 2-πυρίδυλο Κετονοξίμη (phraoH).....	27
B1-1. Η Οξιμική Ομάδα-Εισαγωγή	27
B1-2. Η Οξιμική Ομάδα στην Ανόργανη Χημεία	32
B1-3. Η Φαίνυλο 2-πυρίδυλο Κετονοξίμη στη Χημεία των Συμπλόκων Ενώσεων .	35
B2. Βάσεις Schiff που Προκύπτουν από τη Συμπύκνωση της Σαλικυλικής Αλδεϋδης και του Αμινοβενζοϊκού Οξέος ή Παραγώγων του	42
B2-1. Βάσεις Schiff: «Αειθαλή Δένδρα» στην Ανόργανη Χημεία.....	42
B2-2. Σύμπλοκες Ενώσεις της N-(2-καρβοξυφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνης (saphHCOOH)	50
B2-3. Σύμπλοκες Ενώσεις της N-(2-καρβοξυ-4-χλωροφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνης (4ClsapHCOOH)	58
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕΡΟΥΣ Ι	63
ΜΕΡΟΣ ΙΙ-ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	65
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕΡΟΥΣ ΙΙ	72
ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	73
A. ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	75
B. ΟΡΓΑΝΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	75
Γ. Η ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	77
Γ1. [Co ₂ Cl(phrao) ₃ (phraoH)](ClO ₄) ₂ ·MeOH (1·MeOH)	77

Γ2. $[\text{Fe}_3(\text{phpao})_6](\text{NO}_3)_3 (2)$	78
Γ3. $[\text{Zn}_4\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH} (3 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH})$	79
Γ4. $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH} (4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH})$	80
Γ5. $[\text{Cd}_2\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH} (5 \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH})$	81
Γ6. $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{EtOH} (6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{EtOH})$	81
Γ7. $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(4\text{ClsaphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH} (7 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH})$	82
Γ8. $[\text{CdCr}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{EtOH} (8 \cdot 2\text{EtOH})$	83
Γ9. $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (9 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$	84
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕΡΟΥΣ ΙΙΙ	86
ΜΕΡΟΣ ΙV-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	87
Α. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ Ο ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΗΝ ΦΑΙΝΥΛΟ 2-ΠΥΡΙΔΥΛΟ ΚΕΤΟΝΟΞΙΜΗ	89
Α1. Το σύμπλοκο $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{phpao})_3(\text{phpaoH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeOH} (1 \cdot \text{MeOH})$	89
Α2. Το σύμπλοκο $[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{phpao})_6](\text{NO}_3)_3 (2)$	94
Β. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ Ο ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΗΝ Ν-(2-ΚΑΡΒΟΞΥΦΑΙΝΥΛΟ)ΣΑΛΙΚΥΛΙΔΕΝΟΪΜΙΝΗ	99
Β1. Το σύμπλοκο $[\text{Zn}^{\text{II}}_4\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH} (3 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH})$	99
Β2. Το σύμπλοκο $[\text{Zn}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH} (4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH})$	106
Β3. Το σύμπλοκο $[\text{Cd}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH} (5 \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH})$	117
Β4. Το σύμπλοκο $[\text{Cd}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{EtOH} (6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{EtOH})$	124
Γ. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ Ο ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΗΝ Ν-(2-ΚΑΡΒΟΞΥ-4-ΧΛΩΡΟΦΑΙΝΥΛΟ)ΣΑΛΙΚΥΛΙΔΕΝΟΪΜΙΝΗ	133
Γ1. Το σύμπλοκο $[\text{Zn}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(4\text{ClsaphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH} (7 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH})$	133
Γ2. Το σύμπλοκο $[\text{Cd}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{EtOH} (8 \cdot 2\text{EtOH})$	143
Γ3. Το σύμπλοκο $[\text{Cd}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (9 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$	149
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕΡΟΥΣ ΙV	155
ΜΕΡΟΣ V-ΚΡΙΤΙΚΗ ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	157
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	165

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών. Στην πραγματικότητα είναι το αποτέλεσμα μιας συλλογικής δουλειάς και η περάτωσή της δεν θα ήταν εφικτή χωρίς την άμεση ή έμμεση βοήθεια ενός σημαντικού αριθμού ατόμων, τους οποίους ευχαριστώ θερμά.

Αρχικά ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Επιβλέποντα Καθηγητή κ. Σπύρο Π. Περλεπέ, για την καθοδήγησή του και τις πολύτιμες γνώσεις που μου παρείχε. Εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου για την εμπιστοσύνη και την υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και για την δημοκρατική στάση που τηρεί με τους φοιτητές, καθώς και το καλό κλίμα που αυτός δημιούργησε μέσα στο εργαστήριο και έξω από αυτό.

Επιθυμώ επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Θεοχάρη Χ. Σταματάτο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή του ιδίου Τμήματος κ. Βασίλειο Ταγκούλη για την τιμή που μου έκαναν να είναι μέλη της τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής της παρούσης Εργασίας, καθώς και για τις συμβουλές τους κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Ευχαριστώ επίσης τους Διευθυντές Ερευνών κ. Βασίλη Ψυχάρη και κα. Αικατερίνη Ραπτοπούλου του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.ΚΕ.ΦΕ. «Δημόκριτος» καθώς και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Pierre Dechambenoit του Κέντρου Ερευνών Paul Pascal (CNRS, Πανεπιστήμιο Bordeaux, Γαλλία) για την επίλυση των δομών με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου. Η εκπόνηση της Εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς τη βοήθειά τους αυτή.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Διευθυντή Ερευνών κ. Γιάννη Σανάκη για τη λήψη και την ερμηνεία των φασμάτων ^{57}Fe -Mössbauer των συμπλόκων **6** και **7**.

Επιπροσθέτως, ευχαριστώ τον Διευθυντή Ερευνών Δρ. Rodolphe Clérac του Ινστιτούτου Paul Pascal του CNRS του Bordeaux στη Γαλλία για την μελέτη και την ερμηνεία των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων **4** και **7**, καθώς και τον Καθηγητή Mark Turnbull της Σχολής Χημείας και Βιοχημείας του Πανεπιστημίου Clark (ΗΠΑ) για την μελέτη και ερμηνεία των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων **5** και **6**.

Ευχαριστώ την Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια Ζωή Λαδά (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ) για τη λήψη των φασμάτων Raman και τον Δρα. Χρήστο Χασάπη (Κέντρο Ενόργανης Ανάλυσης του Πανεπιστημίου Πατρών) για την λήψη των φασμάτων ^1H NMR.

Επιπλέον δεν θα μπορούσα να παραλείψω και επιθυμώ να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια διδάκτορα και φίλη μου Χριστίνα Στάμου, τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Μαρία Ηλιοπούλου, Βασιλική Λαζαρίδη, Εύη Τσούπρα όπως και τους υποψήφιους διδάκτορες Γεωργία Μπακάλη, Κώστα Παντελή και Αλέξανδρο Αρμένη, και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Θεοχάρη Σταματάτου για τη βοήθειά τους, τις συμβουλές τους, την αρμονική συνύπαρξη στο χώρο και την ευχάριστη παρέα εντός και εκτός του εργαστηρίου. Ιδιαίτερη μνεία επιθυμώ να κάνω στον υποψήφιο Διδάκτορα Κώστα Παντελή γιατί χρησιμοποίησα ενώσεις που παρασκεύασε (και δεν συμπεριέλαβε στη Μεταπτυχιακή του Εργασία) ως σημείο εκκίνησης των προσπαθειών μου για τη σύνθεση ετερομεταλλικών πλειάδων.

Τέλος, είμαι ευγνώμων προς την οικογένειά μου: τους γονείς μου, Γρηγόρη και Μαρία, τα αδέρφια μου Γιώργο, Καλλινίκη και Αλέξη για την ηθική υποστήριξη, τη συμπαράσταση και το κίνητρο που μου έδιναν καθόλα τα χρόνια των προπτυχιακών σπουδών μου, κατά την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών και που θα συνεχίζουν να μου δίνουν.

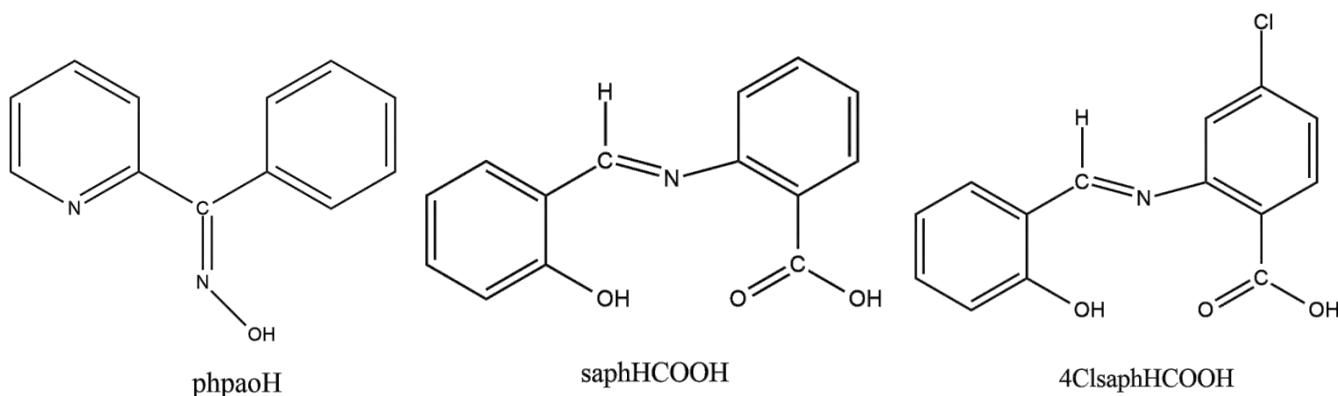
Σωτήρης Γ. Σκιαδάς

Πάτρα, 2023

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ετερομεταλλικές πλειάδες ένταξης προσελκύουν το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων στην Ανόργανη Χημεία παγκοσμίως εξαιτίας της σχέσης τους με διάφορες επιστημονικές περιοχές, όπως η βιοανόργανη χημεία, η κατάλυση, η οπτική και ο μοριακός μαγνητισμός. Τέτοιες ενώσεις μπορούν να έχουν ιδιότητες που προέρχονται από δύο (ή και περισσότερα) διαφορετικά μεταλλικά ιόντα. Οι πιο πολύ μελετημένες ετερομεταλλικές πλειάδες τα τελευταία 15 χρόνια είναι πολυπυρηνικά 3d/4f σύμπλοκα. Απεναντίας, πλειάδες που έχουν δυο διαφορετικά μεταβατικά μεταλλοϊόντα (μεταλλοϊόντα μετάπτωσης) έχουν μελετηθεί πολύ λιγότερο. Η σύνθεση d/d' και 3d/4d μεταλλικών πλειάδων είναι σε γενικές γραμμές δύσκολη. Μία σημαντική συνθετική πορεία βασίζεται σε αντιδράσεις ενός σταδίου. Σε αυτές ένα μίγμα κατάλληλων d- και d'- ή 3d- και 4d- μεταλλοϊόντων (συνήθως υπό μορφή «αλάτων») αντιδρά με έναν πρωτεύοντα οργανικό υποκαταστάτη που περιέχει λειτουργικές ομάδες («τσέπες» ένταξης) που έχουν εκλεκτική προτίμηση για καθένα από τα δυο διαφορετικά d- και d'-μεταλλικά ιόντα.

Ο στόχος της παρούσης Ερευνητικής Μεταπτυχιακής Εργασίας ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός συμπλόκων Co(II)/Fe(III), Zn(II)/Fe(III), Zn(II)/Cr(III), Cd(II)/Fe(III) και Cd(II)/Cr(III) με βάση το μοντέλο Σκληρών και Μαλακών Οξέων και Βάσεων (Hard and Soft Acid and Base, HSAB) και με τη χρησιμοποίηση των οργανικών υποκαταστατών που φαίνονται παρακάτω



Η Μεταπτυχιακή Εργασία αποτελείται από πέντε(5) μέρη. Το καθένα από αυτά μπορεί να διαβαστεί ξεχωριστά. Γι' αυτόν το λόγο το κάθε μέρος έχει τις δικές του παραπομπές, και η αρίθμηση των κεφαλαίων, πινάκων και σχημάτων αρχίζει από την αρχή.

Το μέρος I έχει δυο κεφάλαια. Το κεφάλαιο A αποτελεί μια γενική εισαγωγή στη χημεία των ομοπυρηνικών και ετερομεταλλικών πλειάδων, με έμφαση στις στρατηγικές και στις πορείες σύνθεσής τους. Το κεφάλαιο B δίνει βασικές πληροφορίες για τη χημεία ένταξης/συναρμογής των οικογενειών των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν, δηλ. των 2-πυρίδυλο οξιμών και των βάσεων Schiff με άτομα-δότες N και O, και ανασκοπεί περιληπτικά τα μεταλλικά σύμπλοκα των phraoH , saphHCOOH και 4ClsaphHCOOH .

Το μέρος II δίνει με σαφήνεια τους γενικούς και ειδικούς στόχους της Ερευνητικής Εργασίας του ΜΔΕ, με έμφαση στη χημική λογική πίσω από την επιλογή των μεταλλικών ζευγών και των οργανικών υποκαταστατών.

Το μέρος III είναι το Πειραματικό Τμήμα της Εργασίας μας. Το κεφάλαιο A αναφέρει λεπτομέρειες για τα αρχικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν, συμπεριλαμβανομένων και των βιβλιογραφικών παραπομπών που αναφέρουν τις συνθέσεις των τριών υποκαταστατών. Στο κεφάλαιο B περιγράφονται περιληπτικά τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για το φυσικοχημικό και φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό των νέων ενώσεων. Στο κεφάλαιο Γ αναφέρεται λεπτομερώς η παρασκευή των εννέα νέων ενώσεων και παρατίθενται τα μικροανλυτικά (C, H, N) και φασματοσκοπικά (IR, Raman, UV/VIS και ^{57}Fe -Mössbauer) δεδομένα τους. Το κεφάλαιο αυτό είναι γραμμένο με τέτοιο τρόπο ώστε ένας Δετής φοιτητής του Τμήματος Χημείας να μπορεί εύκολα να αναπαράγει τα αποτελέσματα. Παρασκευάστηκαν οι σύμπλοκες ενώσεις $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{phrao})_3(\text{phraoH})](\text{ClO}_4)_2$ (1), $[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{phrao})_6](\text{NO}_3)_3$ (2), $[\text{Zn}^{\text{II}}_4\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (3), $[\text{Zn}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2]$ (4), $[\text{Cd}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5), $[\text{Cd}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (6), $[\text{Zn}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(4\text{ClsaphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2]$ (7), $[\text{Cd}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (8) και $[\text{Cd}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (9). Οι δομές αυτών των συμπλόκων στη στερεά κατάσταση επιλύθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X μονοκρυστάλλου.

Το μέρος IV (Αποτελέσματα και Συζήτηση) έχει ως αντικείμενο την πλήρη ερμηνεία και βαθύτερη μελέτη των δεδομένων, που απλώς αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο Γ του μέρους III. Αποτελείται από τρία κεφάλαια (A, B, Γ) που το καθένα αναφέρεται σε έναν υποκαταστάτη. Αυτά τα κεφάλαια υποδιαίρονται περαιτέρω σε υποκεφάλαια, με το κάθε υποκεφάλαιο να διαπραγματεύεται μια συγκεκριμένη ένωση. Η «δομή» των

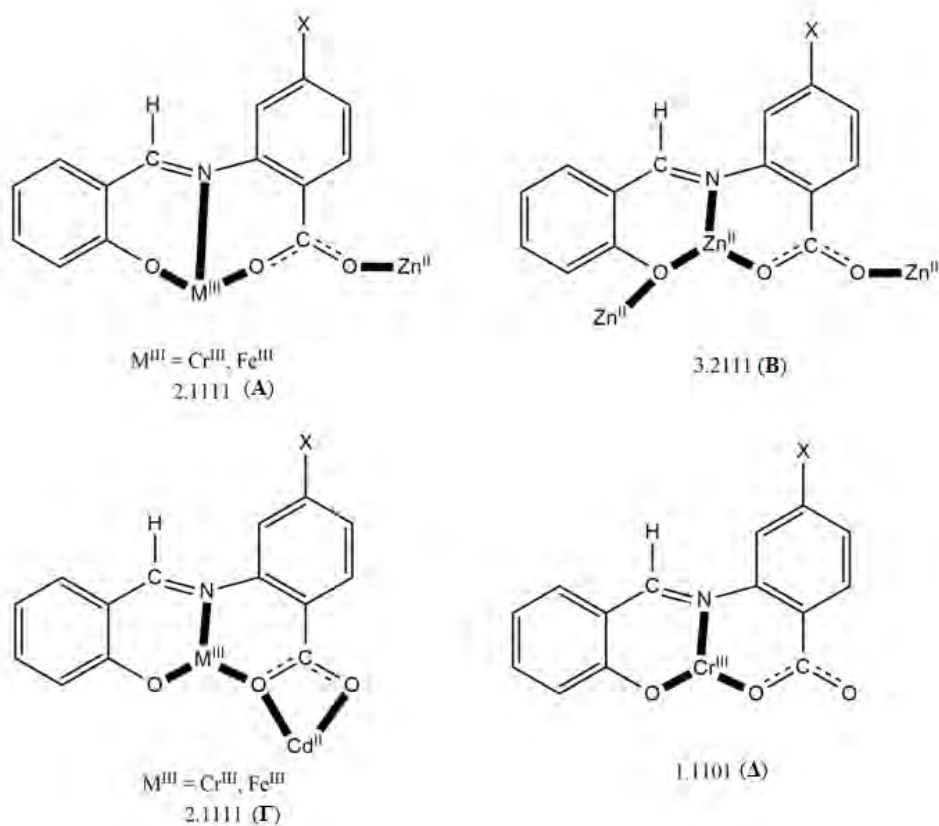
υποκεφαλαίων είναι παρόμοια. Αρχικά αναφέρονται συνθετικά σχόλια, στη συνέχεια ακολουθεί η περιγραφή της μοριακής και κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου και τέλος ερμηνεύονται και αναλύονται οι φυσικές ιδιότητες (μαγνητικές ιδιότητες) και τα φασματοσκοπικά δεδομένα του. Τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και τα φασματοσκοπικά δεδομένα συζητώνται σε συνάρτηση με τη γνωστή δομή και τους τρόπους ένταξης των ενεχομένων υποκαταστατών.

Τέλος, στο μέρος V συνοψίζονται με κριτικό τρόπο τα κύρια αποτελέσματα της παρούσης Μεταπτυχιακής Εργασίας και αναφέρονται μερικές ιδέες για περαιτέρω έρευνα στο γενικότερο αντικείμενο της Εργασίας. Πειράματα που σχετίζονται με μερικές από αυτές τις ιδέες βρίσκονται σε εξέλιξη στο Εργαστήριό μας.

Μερικά αποτελέσματα –που κατά την γνώμη μας αξίζουν σχολιασμό- παρατίθενται παρακάτω:

- (1) Οι προσπάθειες να παρασκευαστούν σύμπλοκα Co(II)/Fe(III) , που βασίζονται στον υποκαταστάτη rha^{2-} , ήταν ανεπιτυχείς. Αντί τέτοιων ενώσεων απομονώθηκαν τα ομομεταλλικά σύμπλοκα **1** και **2**. Πιθανά αυτή η αποτυχία σχετίζεται με την οξείδωση $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ υπό αεροβικές συνθήκες κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων.
- (2) Με τη χρησιμοποίηση των sarHCOOH και 4ClSarHCOOH απομονώθηκαν οι ετερομεταλλικές πλειάδες **3-9**, με τους υποκαταστάτες να υπεισέρχονται αποκλειστικά ως διπλά αποπρωτονιωμένοι.
- (3) Στις ενώσεις **3-9**, η πειραματική γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων ήταν διαφορετική από αυτήν (στοιχειομετρική) που υπάρχει στον τύπο των συμπλόκων, πιθανά λόγω της ύπαρξης ισορροπιών διαφόρων συμπλόκων χημικών ειδών στο διάλυμα.
- (4) Το ζεύγος Zn(II)/M(III) [$\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$] δίνει εξαπυρηνικά σύμπλοκα (**3, 4, 7**). Η φύση του τρισθενούς μετάλλου και η υποκατάσταση στη θέση 4 του καρβοξυφαίνυλο δακτυλίου δεν φαίνεται να έχουν επίδραση στη χημική και δομική ταυτότητα των προϊόντων.
- (5) Το ζεύγος Cd(II)/M(III) δίνει τετραπυρηνικές πλειάδες (**5, 6, 9**) με παρόμοιες δομές και ένα τριπυρηνικό (**8**) σύμπλοκο.
- (6) Οι νιτράτο υποκαταστάτες στις πλειάδες **3-7** και **9** είναι ενταγμένοι στο δισθενές μέταλλο.

(7) Οι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών saphCOO^{2-} και 4Cl saphCOO^{2-} στις ετερομεταλλικές πλειάδες εικονίζονται παρακάτω.



Οι τρόποι ένταξης δεν βρίσκονται σε συμφωνία με εκείνους που αναμένονταν με βάση τα κριτήρια επιλογής των υποκαταστατών (σχετιζόμενα με το μοντέλο HSAB) που αναφέρθηκαν στο μέρος II, και

(8) Τα κέντρα Fe^{III} στα σύμπλοκα είναι υψηλού-spin οκταεδρικά. Δεν φαίνεται να υπάρχουν μαγνητικές συζεύξεις ανταλλαγής $\text{Cr}^{\text{III}} \cdots \text{Cr}^{\text{III}}$ και $\text{Fe}^{\text{III}} \cdots \text{Fe}^{\text{III}}$, γεγονός που αποδίδεται στις μεγάλες αποστάσεις μεταξύ των παραμαγνητικών μεταλλικών κέντρων στα μόρια.

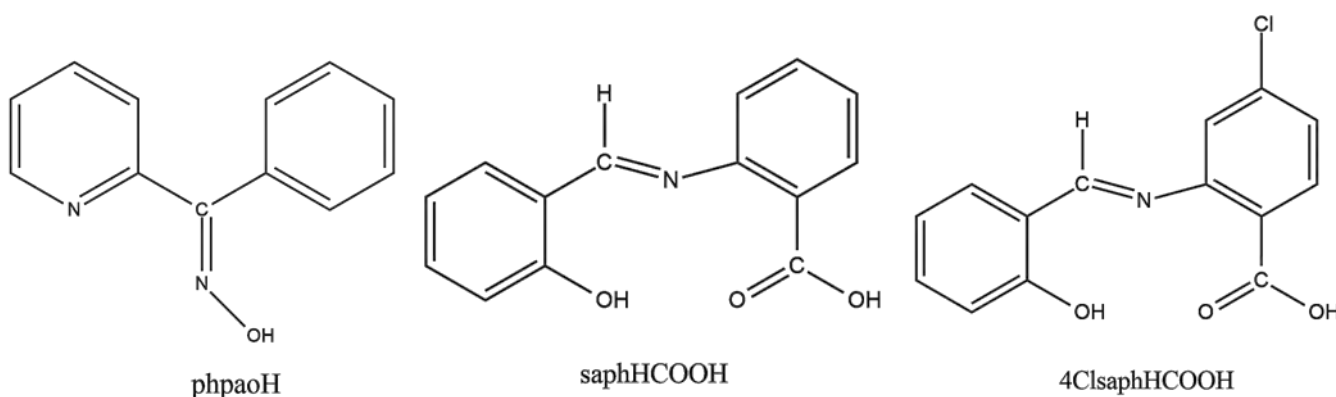
ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ

- Βάσεις Schiff ως Υποκαταστάτες
- Δομικές Μελέτες
- Ετερομεταλλικές Πλειάδες Ένταξης
- 2-πυρίδυλο Οξίμες ως Υποκαταστάτες
- Φασματοσκοπικές (IR, Raman, UV/VIS, ^{57}Fe -Mössbauer) Μελέτες
- Χημεία Ένταξης (Συναρμογής)

ABSTRACT

Heterometallic coordination clusters have become the focus of interest by many research inorganic chemistry groups around the world due to their involvement in various areas including bioinorganic chemistry, catalysis, optics and molecular magnetism. Such compounds can possess properties arising from two (or more) different metal ions. Polynuclear 3d/4f coordination clusters have dominated this field in the last 15 years. On the contrary, clusters containing two transition-metal ions are much less investigated. The synthesis of d/d'- and 3d/4f- metal clusters is generally difficult. An important synthetic route is based on one-pot procedures involving a mixture of appropriate d- and d'- or 3d- and 4d- metal sources, and a primary organic ligand possessing functionalities (coordination "pockets") for preferential binding of the two different d- and d'- metal ions.

The goal of the present Thesis was the synthesis and characterization of Co(II)/Fe(III), Zn(II)/Fe(III), Zn(II)/Cr(III), Cd(II)/Fe(III) and Cd(II)/Cr(III) complexes using the ligands shown below and exploiting principles of the Hard and Soft Acid and Base (HSAB) model.



The Thesis consists of five(5) sections. Each section has its own reference list, and the numbering scheme of chapters, tables and figures starts from the beginning.

Section 1 contains two chapters. Chapter A is a general introduction about the chemistry of homonuclear and heteronuclear coordination clusters, with emphasis on the strategies and routes used for their synthesis. Chapter B gives the basic information for the coordination chemistry of the families of ligands employed in the present study, i.e. 2-pyridyl oximes and O, N-Schiff bases, and reviews briefly the metal complexes of phpaoH, saphHCOOH and 4Cl saphHCOOH.

Section II provides the reader with the general and more specific goals of this MSc Thesis and gives the rationale behind the selection of the metal ion pairs and the choice of the organic ligands.

Section III is the Experimental Part of our work. Chapter A gives detailed information about the reagents used (including references for the synthesis of the three ligands), while chapter B describes the instruments employed for the physical and spectroscopic characterization of the new compounds that are included in the Thesis. Chapter C details the preparation of nine new compounds along with their microanalytical (C, H, N) and spectroscopic (IR, Raman, UV/VIS and ^{57}Fe -Mössbauer) data. The latter chapter is written in such a way that a 4th-year Chemistry student can reproduce easily the results. The new complexes are $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{phpao})_3(\text{phpaoH})](\text{ClO}_4)_2$ (**1**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{phpao})_6](\text{NO}_3)_3$ (**2**), $[\text{Zn}^{\text{II}}_4\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3**), $[\text{Zn}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2]$ (**4**), $[\text{Cd}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**), $[\text{Cd}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**6**), $[\text{Zn}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(4\text{ClsaphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2]$ (**7**), $[\text{Cd}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**8**) and $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**9**). The structures of these complexes were solved by single-crystal X-ray crystallography.

Section IV (Results and Discussion) deals with the full interpretation and study of the data, which were briefly reported in chapter C of section III. It consists of three chapters (A, B, C) arranged according to the ligand used. These chapters are further divided into parts (subchapters). Each part refers to a specific compound and gives synthetic comments, structural descriptions, and interpretation of its physical properties and spectroscopic data. The physical (magnetic) characteristics and the spectroscopic data for each complex are discussed in terms of its known molecular structure and the coordination modes of the ligands involved.

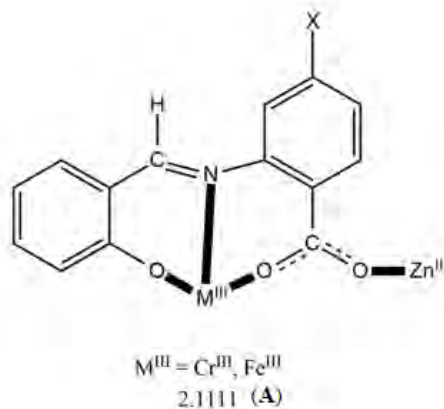
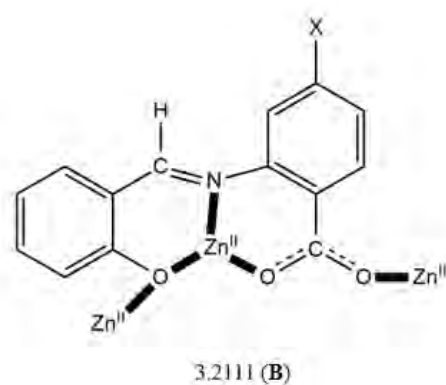
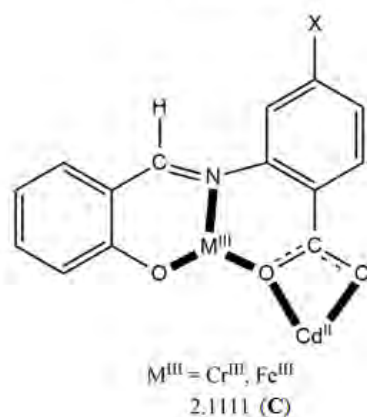
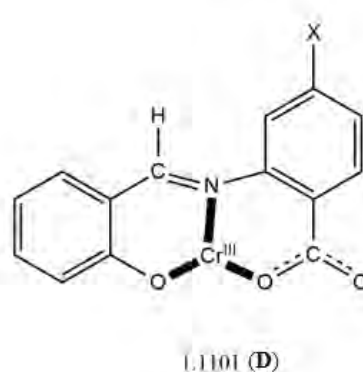
Finally, section V summarizes the main findings of the present work in a critical way and provides ideas for further promising research in the general topic of the Thesis, some of which are in progress in our Laboratory.

Salient features of this work -which deserve comments- are:

- (1) The efforts to prepare Co(II)/Fe(III) complexes based on phpao^- were unsuccessful and the obtained compounds (**1**, **2**) are homometallic. A possible

reason is the Co(II)→Co(III) oxidation under aerobic conditions during the reactions.

- (2) Heterometallic clusters (3-9) were obtained from the use of saphHCOOH and 4Cl saphHCOOH. The ligands are doubly deprotonated in all these clusters.
- (3) In **3-9**, the experimental molar ratio of the reactants was different from that in the formulae of the complexes, probably suggesting several equilibria of complex species in solution.
- (4) The Zn(II)/M(III) pair [M = Cr, Fe] gives hexanuclear complexes (**3**, **4**, **7**), and the nature of the trivalent metal and the substitution at the position 4 of the carboxyphenyl ring have no impact on the chemical and structural identity of the products.
- (5) The Cd(II)/M(III) pair gives tetranuclear (**5**, **6**, **9**) clusters with similar structures and a trinuclear (**8**) complex.
- (6) The nitrate ligands in **3-7** and **9** are coordinated to the divalent metal.
- (7) The observed coordination modes of saphCOO²⁻ and 4Cl saphCOO²⁻ ligands in the heterometallic clusters are shown below:



The modes are not in agreement with those expected in terms of the selection criteria (based on the HSAB model) mentioned in section II and possible reasons for this discrepancy are discussed, and

- (8) The Fe^{III} centers are high-spin octahedral, while it seems that there are no $\text{Cr}^{\text{III}}\cdots\text{Cr}^{\text{III}}$ and $\text{Fe}^{\text{III}}\cdots\text{Fe}^{\text{III}}$ magnetic exchange interactions due to the large distances between the paramagnetic metal ions.

KEYWORDS

- Coordination Chemistry
- Heterometallic Coordination Clusters
- 2-pyridyl Oxime Metal Complexes
- Schiff Bases as Ligands
- Spectroscopic (IR, Raman, UV/VIS, ^{57}Fe -Mössbauer) Studies
- Structural Studies

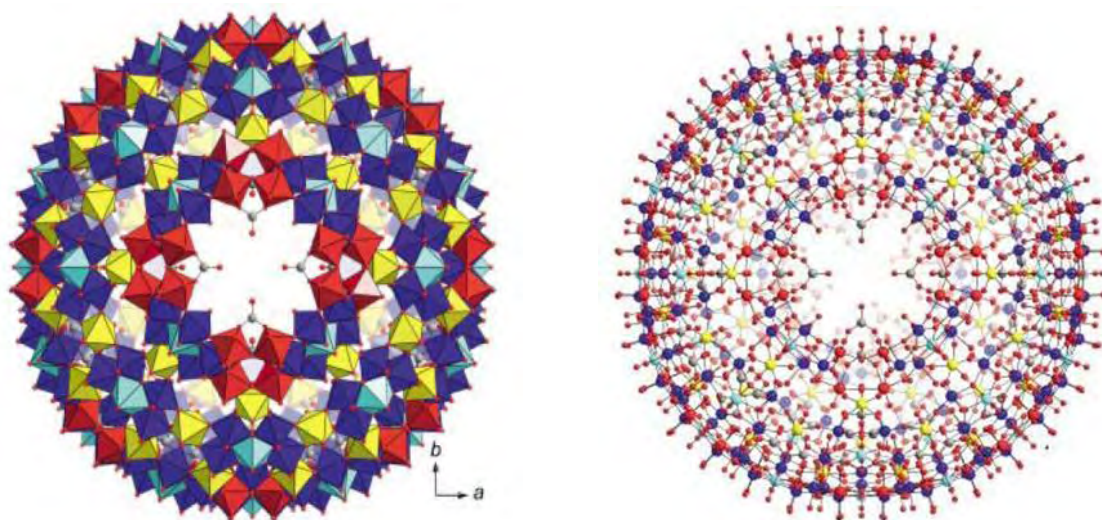
ΜΕΡΟΣ Ι

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Α. Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΠΛΕΙΑΔΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ: ΤΟ ΠΑΡΕΛΘΟΝ, ΤΟ ΠΑΡΟΝ ΚΑΙ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ ^[1-18]

Α1. Εισαγωγικές Πληροφορίες

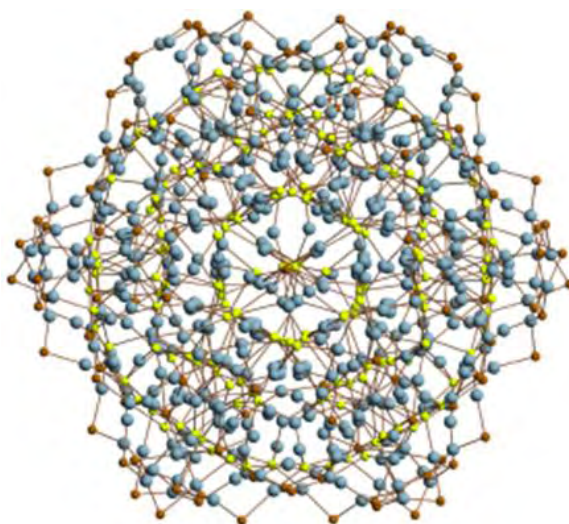
Τα τελευταία 30 χρόνια, η σύνθεση και η μελέτη πολυπυρηνικών συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες προσελκύουν το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων ανοργάνων χημικών. Πλέον, είναι γνωστές πολλές πλειάδες ένταξης υψηλής πυρηνικότητας με τα μέταλλα μετάπτωσης σε υψηλές ή χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες. Η μεγαλύτερης πυρηνικότητας πλειάδα σε υψηλή οξειδωτική βαθμίδα είναι το ανιοντικό σύμπλοκο του μολυβδενίου με μοριακό τύπο $[H_xMo_{368}O_{1032}(SO_4)_{48}(H_2O)_{240}]^{48-}$. Το σύμπλοκο αυτό αποτελείται από 112 ιόντα Mo^V και 256 ιόντα Mo^{VI} όπως μπορούμε να δούμε στο παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 1**).



Σχήμα 1: Η μοριακή δομή του ανιόντος $[H_xMo_{368}O_{1032}(SO_4)_{48}(H_2O)_{240}]^{48-}$, με μία αξιοσημείωτη συμμετρία (δεξιά) καθώς και τα πολύεδρα από τα οποία απαρτίζεται (αριστερά).

Το ανιόν αυτό ανήκει στην οικογένεια των πολυοξομεταλλικών (polyoxometallates) συμπλόκων, μιας οικογένειας ενώσεων με εντυπωσιακούς δομικούς τύπους, και με ενδιαφέρουσες οξειδοαναγωγικές και φωτοχημικές ιδιότητες. Επίσης, περιέχει 368 μεταλλικά κέντρα και έχει κατά προσέγγιση το μέγεθος της αιμογλοβίνης (με διάμετρο ~6 nm).

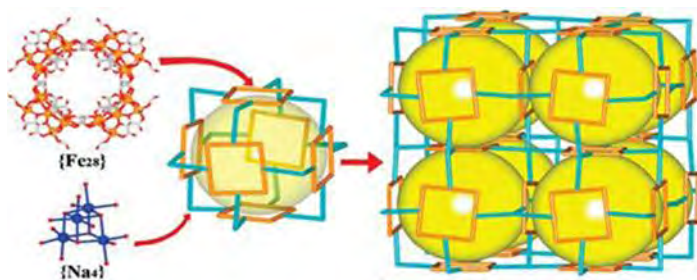
Ανάλογα, με τις πλειάδες ένταξης υψηλής πυρηνικότητας με τα μέταλλα μετάπτωσης σε υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες, η υψηλότερης πυρηνικότητας πλειάδα ένταξης μετάλλου σε χαμηλή οξειδωτική βαθμίδα που έχει χαρακτηριστεί δομικά είναι το σύμπλοκο $[Ag_{490}S_{188}(S^tC_5H_{11})_{114}]$ (**Σχήμα 2**). Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου αυτού $\{Ag_{490}S_{188}\}^{114+}$ έχει κυλινδρικό σχήμα (narrow- waisted cylinder) με διαστάσεις από 2.8 nm έως 3.1 nm.



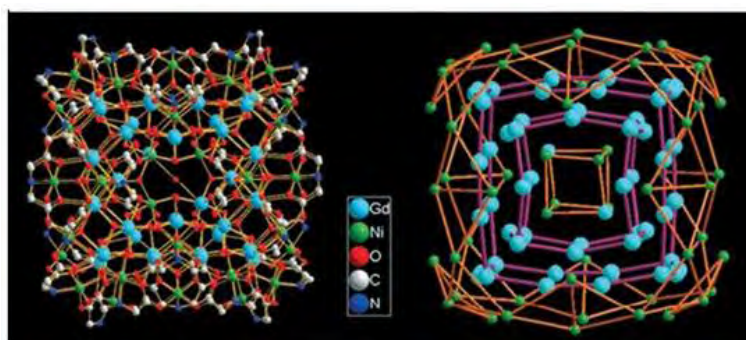
Σχήμα 2: Η μοριακή δομή του ουδέτερου συμπλόκου $[Ag_{490}S_{188}(StC_5H_{11})_{114}]$.

Συγκριτικά με τα σύμπλοκα που αναφέρθηκαν παραπάνω, τα πολυπυρηνικά σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες χαρακτηρίζονταν από μικρότερες πυρηνικότητες. Ωστόσο πρόσφατα, η εικόνα αυτή άλλαξε μετά από τη σύνθεση μεταξύ άλλων:

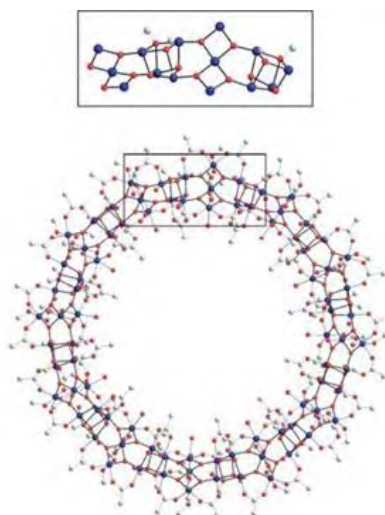
- Των ανιοντικών μεταλλικών κλωβών $[Na_{24}Fe^{III}_{168}(L-tart)_{96}O_{48}(HCO_2)_{144}]^{96-}$ και $[Na_{24}Fe^{III}_{168}(D-tart)_{96}O_{48}(HCO_2)_{144}]^{96-}$, όπου tart= τρυγικό ανιόν(4-) (**Σχήμα 3α**).
- Του ετερομεταλλικού κατιόντος $[Ni^{II}_{54}Gd^{III}_{54}(OH)_{144}(CO_3)_6(ida)_{48}(H_2O)_{25}]^{18+}$, όπου ida= ιμινοδιασετάτο(2-) (**Σχήμα 3β**), και
- Της ένωσης $[Mn^{III}_{84}O_{72}(OMe)_{24}(OH)_6(O_2CMe)_{78}(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}]$ (**Σχήμα 3γ**). Η δομή του συμπλόκου αυτού είναι κυκλική με διάμετρο 4 nm, περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από μια κανονικού μεγέθους πλειάδα, γεγονός που το κατατάσσει, σε σχέση με τις μαγνητικές του ιδιότητες, στα σύνορα μεταξύ της κλίμακας όπου κυριαρχούν οι κβαντικοί νόμοι και της περιοχής όπου παρατηρούνται μακροσκοπικά φαινόμενα (**Σχήμα 4**).



(α)

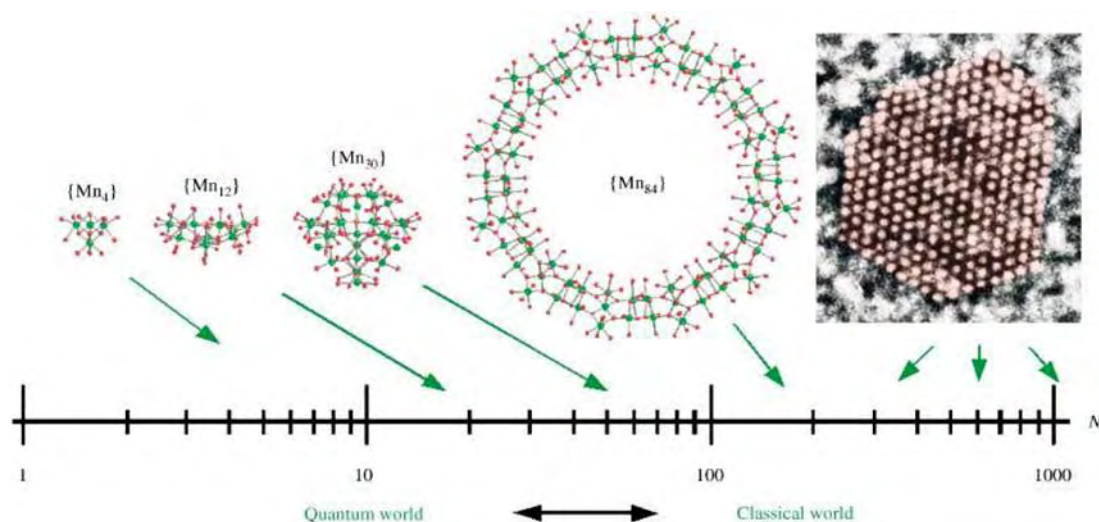


(β)



(γ)

Σχήμα 3: Οι μοριακές δομές (α) των ανιοντικών μεταλλικών κλωβών $[\text{Na}_{24}\text{Fe}^{\text{III}}_{168}(\text{L-tart})_{96}\text{O}_{48}(\text{HCO}_2)_{144}]^{96-}$ και $[\text{Na}_{24}\text{Fe}^{\text{III}}_{168}(\text{D-tart})_{96}\text{O}_{48}(\text{HCO}_2)_{144}]^{96-}$, (β) του ετερομεταλλικού κατιόντος $[\text{Ni}^{\text{II}}_{54}\text{Gd}^{\text{III}}_{54}(\text{OH})_{144}(\text{CO}_3)_6(\text{ida})_{48}(\text{H}_2\text{O})_{25}]^{18+}$ (κέντρο) και η διευθέτηση των 108 μεταλλικών κέντρων σε διάφορους φλοιούς (κέντρο δεξιά), και (γ) της ένωσης $[\text{Mn}^{\text{III}}_{84}\text{O}_{72}(\text{OMe})_{24}(\text{OH})_6(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}]$ (κάτω).



Σχήμα 4: Η τοποθέτηση του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_{84}\text{O}_{72}(\text{OMe})_{24}(\text{OH})_6(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}]$ σε κλίμακα μεγέθους. Αριστερά στην κλίμακα είναι τοποθετημένα μικρότερου μεγέθους πολυπυρηνικά σύμπλοκα του μαγγανίου, ενώ δεξιά φαίνεται ένα νανοσωματίδιο κοβαλτίου, όπως σκιαγραφείται με τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Το νανοσωματίδιο έχει διάμετρο 3 nm και κατά προσέγγιση αποτελείται από 1000 άτομα Co.

Ο απλούστερος γενικός τύπος των πολυπυρηνικών συμπλόκων των 3d μετάλλων σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες είναι :



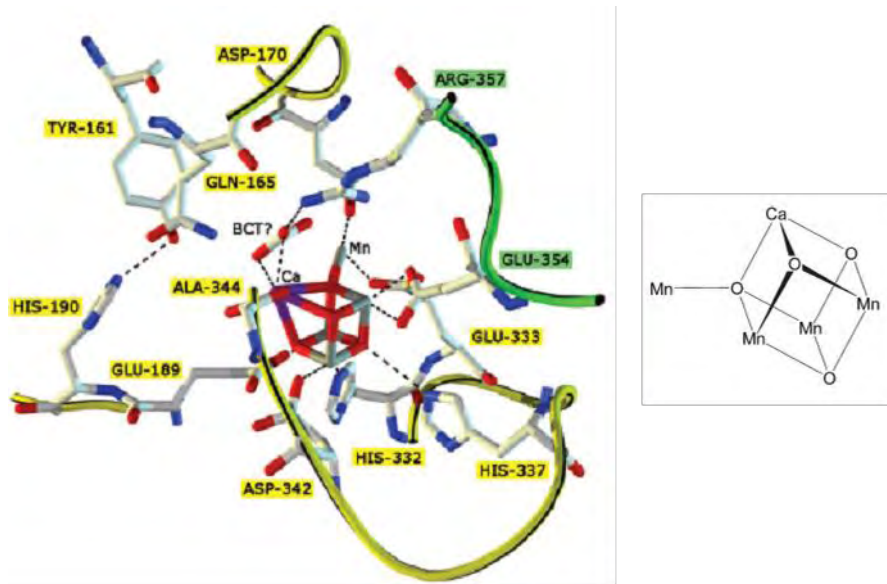
Τα σύμβολα που περιγράφουν τον παραπάνω γενικό τύπο έχουν ως εξής: **M**: το μεταλλοϊόν μετάπτωσης, **$\mu\text{-L}$** : ένας γεφυρωτικός οργανικός ή ανόργανος υποκαταστάτης, ο οποίος μπορεί να συνδέει δύο ή περισσότερα μεταλλοϊόντα, **L'** : ένας τερματικός υποκαταστάτης (μονοδοντικός ή χηλικός) ο οποίος συμπληρώνει τη σφαίρα ένταξης του μεταλλοϊόντος, **x**: ένας ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος του 2 ο οποίος αποτελεί και μέτρο της πυρηνικότητας του συμπλόκου και **y, z**: ακέραιοι αριθμοί.

Το **n** είναι ένας ακέραιος αριθμός, ο οποίος με βάση το πρόσημό του διαπιστώνουμε αν το σύμπλοκο είναι ουδέτερο (**n=0**), κατιοντικό (**n>0**) ή ανιοντικό (**n<0**). Αξίζει να αναφερθεί ότι σε αρκετές περιπτώσεις, στο σύμπλοκο υπάρχουν δύο ή και περισσότεροι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες (συνήθως ένας οργανικός και ένας ανόργανος) και αντίστοιχα δύο ή/και περισσότεροι του ενός τύπου τερματικοί υποκαταστάτες (μονοδοντικοί ή χηλικοί), στους οποίους μπορεί να περιλαμβάνονται και διάφορα ενταγμένα μόρια διαλύτη.

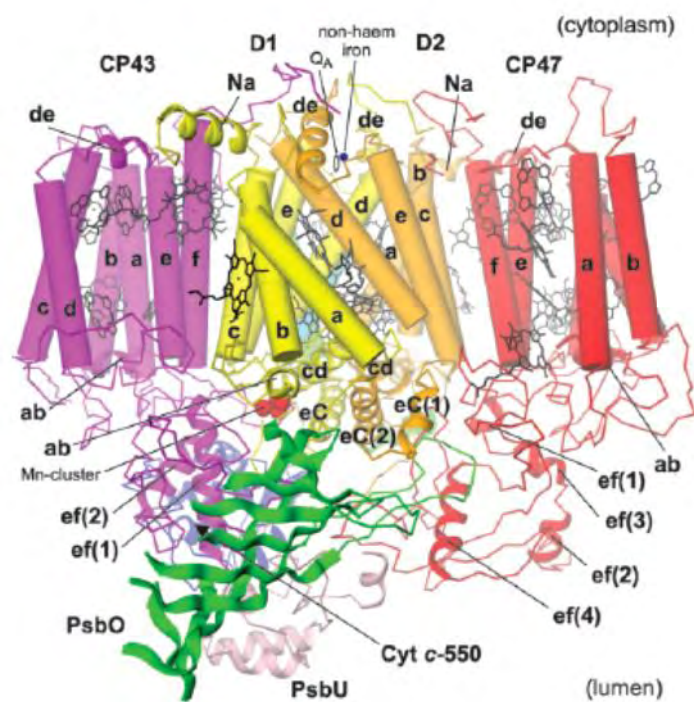
A2. Ερευνητικό Ενδιαφέρον για την Χημεία των Πλειάδων Ένταξης με τα Μέταλλα σε Ενδιάμεσες Οξειδωτικές Βαθμίδες

Στις μέρες μας, στην Ανόργανη Χημεία, ο όρος «πλειάδες ένταξης» (στη διεθνή βιβλιογραφία ονομάζονται «coordination clusters») χρησιμοποιείται σε πολυπυρηνικά σύμπλοκα μετάλλων με περισσότερα από δύο μεταλλικά ιόντα τα οποία δεν συνδέονται με δεσμό μεταξύ τους (δεσμός μετάλλου-μετάλλου), αλλά μέσω γεφυρωτικών υποκαταστατών. Συνεπώς, η «χημεία» αυτή γύρω από τις πολυπυρηνικές πλειάδες ένταξης, η οποία χαρακτηρίζεται ως «Χημεία Ένταξης (Coordination Chemistry)», προσέγγισε το ενδιαφέρον των ερευνητών ανά τον κόσμο ώστε να ασχοληθούν ερευνητικά με αυτή. Ένας από τους πιο σημαντικούς λόγους που ώθησαν τους ερευνητές σε αυτήν την κατεύθυνση είναι ότι η χημεία αυτή δεν περιορίζεται μόνο στα πλαίσια της ανόργανης σύνθεσης, αλλά προκύπτει ως χώρος συνάντησης και αλληλεπικάλυψης της Χημείας, της Βιολογίας και της Φυσικής. Έτσι, η σύνθεση, ο δομικός χαρακτηρισμός και η μελέτη των πολυπυρηνικών συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς κλάδους της Χημείας όπως η Βιοανόργανη Χημεία, η Χημεία των Μοριακών Υλικών, ο Μοριακός Μαγνητισμός, η Κατάλυση, η Οπτική και η Νανοτεχνολογία.

Για παράδειγμα, πολλοί βιοανόργανοι χημικοί μελετούν τη δομή και τη χημική σύσταση μεταλλικών πλειάδων που υπάρχουν στα ενεργά κέντρα πολλών μεταλλοενζύμων. Πιο συγκεκριμένα, η ανακάλυψη ενός τετραπυρηνικού συμπλόκου μικτού-σθένους του Mn, με επισυναπτόμενο ένα ιόν Ca^{2+} (**Σχήμα 5**), στο ενεργό κέντρο του **Φωτοσυστήματος II (PSII)** στα πράσινα φυτά και κυανοβακτήρια, έδωσε μεγάλη ώθηση στη Βιοανόργανη Χημεία και στο σχεδιασμό νέων ενώσεων που μιμούνται τη λειτουργία αυτού του ενεργού κέντρου. Αξίζει να σημειωθεί ότι το PSII αποτελείται από ένα φωτοσυλλεκτικό σύμπλοκο, έναν πυρήνα με ένα κέντρο αντίδρασης και ένα σύμπλοκο το οποίο είναι υπεύθυνο για την έκλυση του οξυγόνου. Το σύμπλοκο που οξειδώνει το H_2O (Water Oxidizing Complex, WOC) προς μοριακό οξυγόνο περιέχει στο καταλυτικό του κέντρο την ετερομεταλλική πλειάδα $\{\text{Mn}_4\text{Ca}\}$, όπως αυτή βρέθηκε στην κρυσταλλική δομή του PSII η οποία φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα (**Σχήμα 6**).



Σχήμα 5: Η κρυσταλλική δομή του WOC. Στο κέντρο του αριστερού σχήματος αλλά και στο δεξιό μέρος φαίνεται η ετερομεταλλική πλειάδα $\{CaMn_4O_5\}$ τύπου «κυβανίου» (αποκωδικοποίηση χρωμάτων: Mn → γκρι, O → κόκκινο, Ca → μωβ).

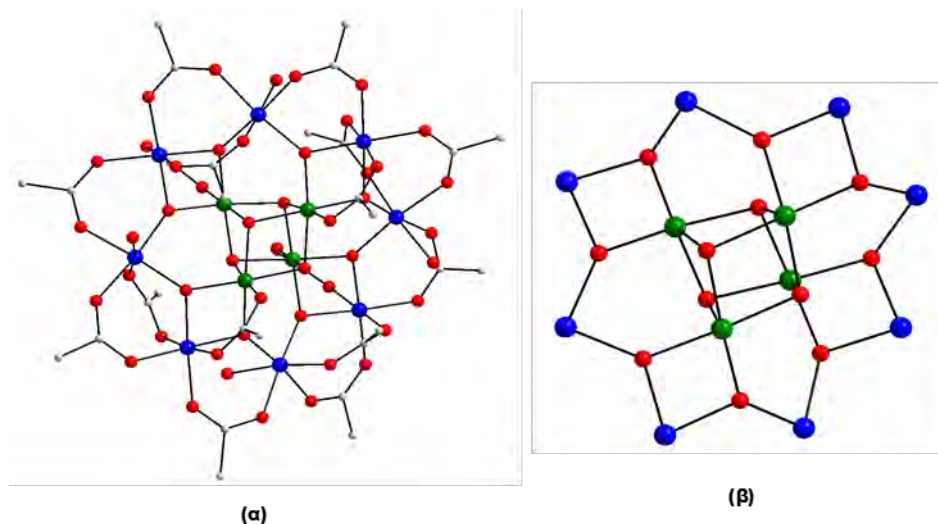


Σχήμα 6: Η κρυσταλλική δομή του PSII από το *Thermosynechococcus elongatus*, όπου φαίνεται η θέση της μεταλλικής πλειάδας $\{CaMn_4O_5\}$.

Όπως αναφέραμε, οι πλειάδες ένταξης με τα μέταλλα σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες, βρίσκουν εφαρμογές στο πεδίο του Μοριακού Μαγνητισμού. Στο Μοριακό Μαγνητισμό λοιπόν, οι 3d, 3d/4f και 4f μεταλλικές πλειάδες (clusters) συχνά εμφανίζουν ενδιαφέρουσες και μερικές φορές εντυπωσιακές μαγνητικές ιδιότητες,

όπως υψηλές τιμές spin θεμελιώδους κατάστασης (προς το παρόν $S=83/2$) και Μαγνητισμό Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnetism). Ως Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnets, SMMs) ορίζονται μεμονωμένα μόρια των πλειάδων των μεταβατικών μεταλλοϊόντων (κυρίως), τα οποία δρουν ως αυτόνομες μαγνητικές μονάδες νανοκλίμακας, αποτελώντας μια μοριακή προσέγγιση στο πεδίο του Νανομαγνητισμού. Οι Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου έχουν την ικανότητα να διατηρούν τον προσανατολισμό της μαγνήτισής τους απουσία μαγνητικού πεδίου κάτω από μία κρίσιμη θερμοκρασία (T_B), παρουσιάζοντας τις χαρακτηριστικές καμπύλες υστέρησης της μαγνήτισης έναντι της σάρωσης του μαγνητικού πεδίου. Αυτός είναι και ένας από τους λόγους που στις μέρες μας, οι SMMs αντιπροσωπεύουν την μικρότερη συσκευή αποθήκευσης πληροφοριών και μπορούν να βρουν εφαρμογές και ως qubits σε κβαντικούς υπολογιστές.

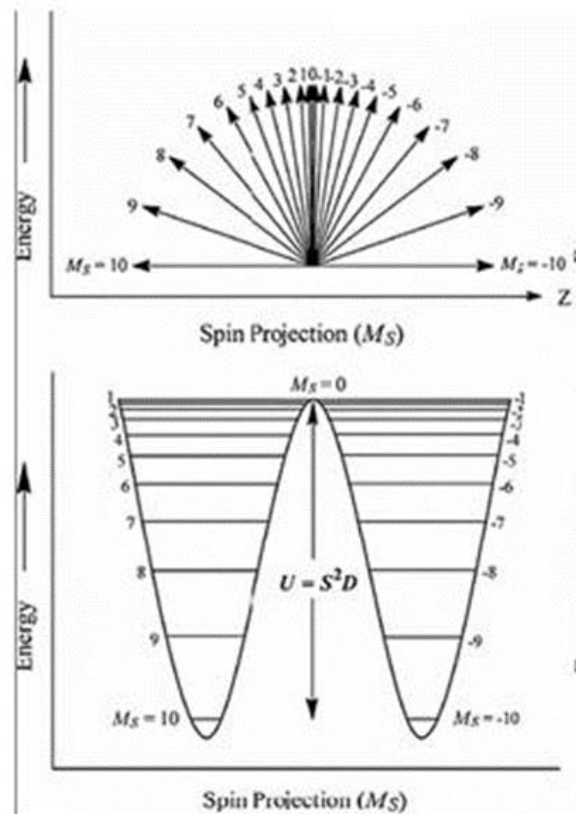
Οι πιο συναρπαστικές ιδιότητες αυτών των μεταλλικών πλειάδων που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα προέρχονται από το πεδίο του Μαγνητισμού. Στις αρχές της δεκαετίας του '90 ανακαλύφθηκε ότι το δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο μικτού-σθένους του μαγγανίου $[Mn^{III}_8Mn^{IV}_4O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O \cdot 2MeCO_2H$ ή $Mn_{12}ac$ (**Σχήμα 7α**), με θεμελιώδη κατάσταση ολικού spin $S_T = 10$, παρουσιάζει βραδεία (περί τους 2 μήνες) χαλάρωση της μαγνήτισης (relaxation of the magnetization) σε χαμηλές θερμοκρασίες (~ 4 K) και αποτέλεσε τον πρώτο SMM.^[4] Η μοριακή δομή του συμπλόκου αυτού αποκάλυψε την ύπαρξη ενός κεντρικού δομικού πυρήνα τύπου κυβανίου με τύπο $\{Mn^{IV}_4(\mu_3-O)_4\}^{8+}$. Το σύμπλοκο αποτελείται και από έναν εξωτερικό δακτύλιο με επισυναπτόμενα 8 εξωτερικά ιόντα Mn^{III} . Τα ιόντα αυτά ενώνονται τόσο μεταξύ τους όσο και με το κεντρικό κυβάνιο μέσω 8 μ_3-O^{2-} υποκαταστατών (**Σχήμα 7β**). Η σφαίρα ένταξης των μεταλλοϊόντων του συμπλόκου συμπληρώνεται από 16 γεφυρωτικούς ασετάτο υποκαταστάτες και 4 τερματικά μόρια νερού.



Σχήμα 7: (α) Η μοριακή δομή και (β) ο δομικός πυρήνας $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8(\mu_3\text{-O})_{12}]^{16+}$ του συμπλόκου Mn_{12}Ac . Οι διαλύτες πλέγματος έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας. Χρώματα: Mn^{IV} πράσινο, Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκρι.

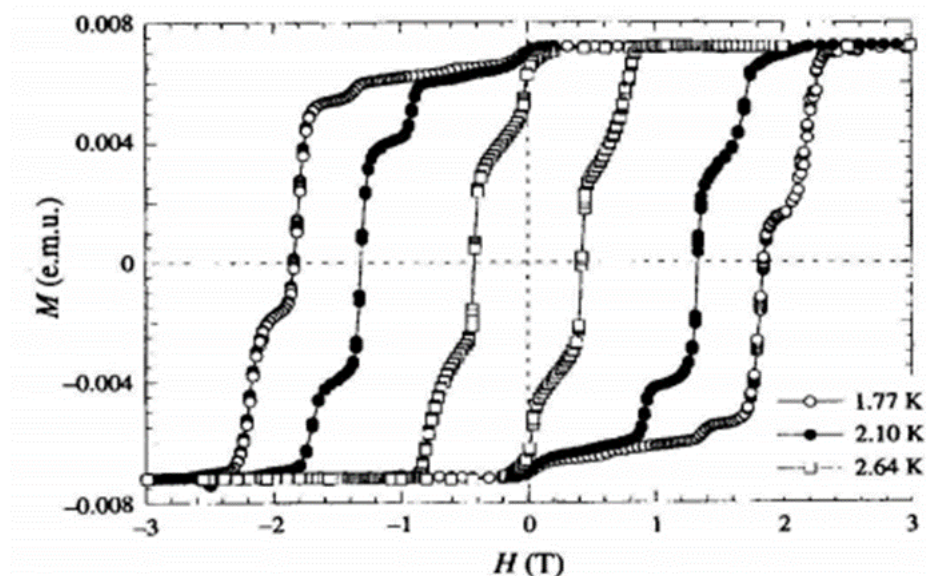
Το πιο εντυπωσιακό χαρακτηριστικό που παρατηρείται σε αυτό το μόριο, και γενικά στους SMMs, είναι το γεγονός ότι η βραδεία χαλάρωση της μαγνήτισης τους δεν οφείλεται σε μιας μακράς εμβέλειας μαγνητική τάξη (long range magnetic ordering), όπως αυτή παρατηρείται στις μαγνητικές περιοχές νανομεγέθους (nanoscale magnetic domains) των κοινών μαγνητών, αλλά σε κάθε ένα μόριο ξεχωριστά από τα τρισεκατομμύρια που υπάρχουν στον κρύσταλλο.

Οι ιδιότητες που εμφανίζουν οι SMMs οφείλονται στο συνδυασμό^[7] υψηλής τιμής spin (S) θεμελιώδους κατάστασης και υψηλής αρνητικής τιμής μαγνητικής ανισοτροπίας, η οποία εκφράζεται από την παράμετρο σχάσης μηδενικού πεδίου, D (zero-field splitting parameter). Στα μόρια αυτά το άνωσμα του συνολικού spin προσανατολίζεται ως προς έναν συγκεκριμένο άξονα (easy axis) λαμβάνοντας τιμές $+S$ ή $-S$. Η μετάβαση από τον έναν προσανατολισμό στον άλλον παρεμποδίζεται από ένα ενεργειακό φράγμα ύψους E ή $U = S^2|D|$ (όταν το S είναι ακέραιος αριθμός, π.χ. Mn_{12}ac) ή $U = (S^2 - 1/4)|D|$ (όταν το S είναι ημιακέραιος αριθμός), όπου D ο παράγοντας (ή παράμετρος) σχάσης μηδενικού πεδίου (zero-field splitting parameter). Το αρνητικό πρόσημο του D οδηγεί σε ένα ενεργειακό φράγμα μεταξύ των καταστάσεων με θετικό και αρνητικό spin (spin-up και spin-down) κάθε ανεξάρτητου δωδεκαπυρηνικού μορίου. Αυτά που μόλις αναφέραμε παρουσιάζονται περιληπτικά στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 8).



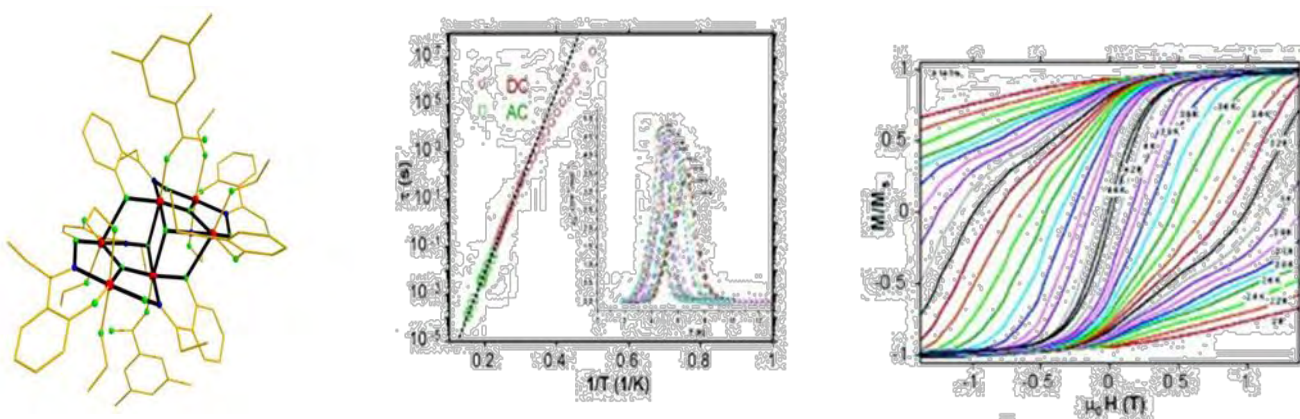
Σχήμα 8: Οι επιτρεπόμενες κβαντισμένες διευθύνσεις (καταστάσεις M_S) του ανύσματος του spin του Mn_{12} SMM (επάνω) και το ενεργειακό φράγμα αντιστροφής της μαγνήτισης της ίδιας ένωσης (κάτω).

Επιπλέον, η επιβεβαίωση ότι μια πλειάδα ένταξης συμπεριφέρεται ως SMM διαπιστώνεται από τους χαρακτηριστικούς βρόγχους υστέρησης της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου πεδίου συνεχούς ρεύματος (dc). Αυτές οι καμπύλες υστέρησης εμφανίζουν αύξηση της συνεκτικότητας όταν ελαττώνεται η θερμοκρασία, ενώ παράλληλα αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης του πεδίου. Όπως μπορούμε να δούμε (Σχήμα 9), ο βρόγχος της μαγνητικής υστέρησης του $Mn_{12}Ac$ σε θερμοκρασίες κάτω των 4 K μοιάζει με αυτόν των κοινών μαγνητών, με εκτεταμένες δομές, και είναι σημαντική η παρατήρησή του σε ένα μοριακό υλικό μηδενικής διαστάσεως. Επίσης η εμφάνιση “βημάτων” στους βρόγχους υστέρησης υποδηλώνει εκδήλωση του φαινομένου «Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης».



Σχήμα 9: Ο βρόγχος υστέρησης με «βήματα» της μαγνήτισης ενός μονοκρυστάλλου του Mn_{12}Ac στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες.

Ένας αξιόλογος SMM με μοριακό τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6\{\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2\}_2(\text{EtOH})_6]$, που έχει συντεθεί μέχρι σήμερα και αποτελείται από 3d πλειάδες καθώς και οι βρόγχοι υστέρησης που εμφανίζει, παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 10**). Ο υποκαταστάτης Et-sao^{2-} είναι το διανιόν της 2-υδροξυφαινυλοπροπανοξίμης.^[1,7]



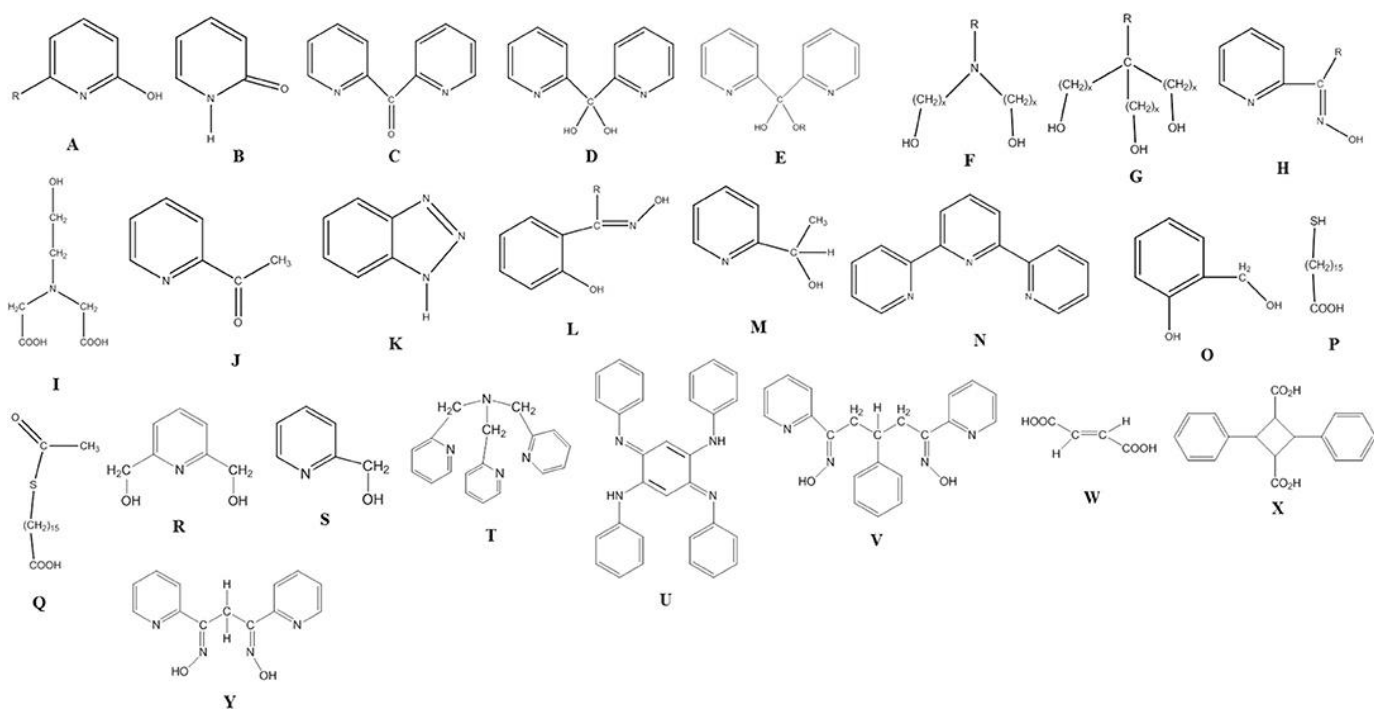
Σχήμα 10: Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6\{\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2\}_2(\text{EtOH})_6]$ (αριστερά), το οποίο παρουσιάζει μεγάλη τιμή του ενεργειακού φράγματος αναστροφής της μαγνήτισης ($U_{\text{eff}} = 86.4 \text{ K}$) καθώς και «υψηλή» τιμή κρίσιμης θερμοκρασίας ($T_B \sim 4.5 \text{ K}$). Ο υποκαταστάτης Et-sao^{2-} είναι το 2-υδροξυφαινυλοπροπανοξιμάτο διανιόν. Σε θερμοκρασία μικρότερης της T_B δεν διατίθεται η απαραίτητη θερμική ενέργεια για να ξεπεραστεί το ενεργειακό φράγμα. Στο κέντρο και στο δεξιό μέρος παρουσιάζονται μαγνητικές μετρήσεις οι οποίες επιβεβαιώνουν ότι πρόκειται για SMM.

A3. Συνθετικές Προσεγγίσεις στη Χημεία των Πλειάδων Ένταξης με τα Μέταλλα σε Ενδιάμεσες Οξειδωτικές Βαθμίδες^[1,7]

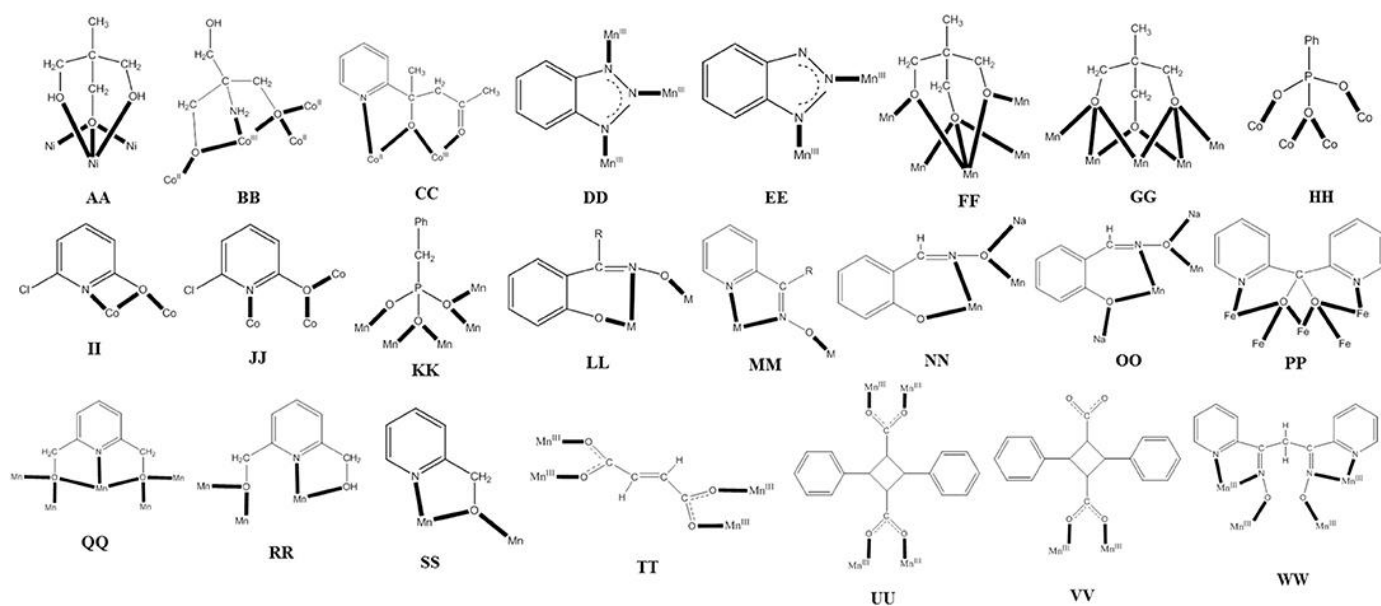
Το ενδιαφέρον των ανόργανων συνθετικών χημικών για την σύνθεση πλειάδων ένταξης με τα μέταλλα σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες, λόγω των ιδιοτήτων και των πιθανών τεχνολογικών εφαρμογών που παρουσίαζαν, οδήγησαν την ερευνητική κοινότητα στη συστηματοποίηση των στρατηγικών σύνθεσής τους και συγκεκριμένα των ομομεταλλικών 3d πλειάδων ένταξης. Οι κύριες στρατηγικές που ακολουθούνται είναι: η «Σχεδιασμένη Συναρμολόγηση» (Designed Assembly Approach) και η «Τυχαία Συναρμολόγηση» (Serendipitous Assembly).^[6]

1. Στην «Σχεδιασμένη Συναρμολόγηση», επιλέγονται άκαμπτοι (rigid) οργανικοί ή ανόργανοι υποκαταστάτες, δηλαδή υποκαταστάτες στους οποίους είναι προβλέψιμος και, κατά κάποιο τρόπο, ελεγχόμενος ο τρόπος πρόσδεσής τους στα μεταλλοϊόντα. Επίσης, τα μεταλλοϊόντα που χρησιμοποιούνται σε αυτήν τη στρατηγική σύνθεσης διαθέτουν καθορισμένες γεωμετρίες ένταξης στα σύμπλοκα. Συνεπώς είναι δυνατόν να προβλεφθούν, ή και ακόμα να σχεδιαστούν, τα τελικά προϊόντα της συνθετικής πορείας, για αυτό και η προσέγγιση αυτή καλείται «Σχεδιασμένη Συναρμολόγηση». Τυπικοί εκφραστές της συνθετικής αυτής προσέγγισης είναι η ομάδα του J.M. Lehn, με στοχευμένο σχεδιασμό σε υπερμοριακό επίπεδο, καθώς και οι ομάδες των Saalfrank και Fujita. Μερικά παραδείγματα άκαμπτων υποκαταστατών είναι το ιόν του κυανιδίου και μία ποικιλία παραγώγων των 4,4'-διπυριδινών, ενώ παραδείγματα μετάλλων με καθορισμένες γεωμετρίες είναι τα ιόντα των Pd(II) και Pt(II).
2. Στην «Τυχαία Συναρμολόγηση» χρησιμοποιούνται υποκαταστάτες με λιγότερο προβλέψιμη συμπεριφορά, οι οποίοι μπορούν να χαρακτηριστούν ως εύκαμπτοι (flexible) και συνεπώς να συνοδεύονται από ποικιλία στους τρόπους ένταξής τους. Οι υποκαταστάτες αυτοί μπορούν να είναι οργανικοί ή ανόργανοι. Για παράδειγμα, η χρήση 1,3-γεφυρωτικών υποκαταστατών, θα μπορούσε να οδηγήσει σε αποφυγή σχηματισμού χηλικών δακτυλίων, αφού οι τετραμελείς δακτύλιοι δεν είναι θερμοδυναμικά ευνοούμενοι. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται ο σχηματισμός πενταμελών ή εξαμελών χηλικών δακτυλίων, ενώ παράλληλα αυξάνονται οι δυνατότητες ένταξης των πολυδοντικών

υποκαταστατών. Ως αποτέλεσμα, μπορεί να παρατηρηθεί η πιθανή σταθεροποίηση πολλών μη προβλέψιμων δομών από το ίδιο χημικό σύστημα. Επιπλέον, μπορούν να προκύψουν μια μεγάλη ποικιλία δομικών τύπων υψηλής πυρηνικότητας με την εισαγωγή απλών γεφυρωτικών υποκαταστατών, όπως είναι τα όξο, υδρόξο ή αλκόξο ανιόντα. Η προσέγγιση αυτή είναι δυνατόν να οδηγήσει στη σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων με εντυπωσιακές δομές και ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Όμως, στη σύνθεση αυτή είναι πολλές φορές δύσκολο να ταιριάζουμε τον αριθμό ή τον τύπο των διαθέσιμων θέσεων ένταξης για ένα μεταλλοϊόν με τον αριθμό των διαθέσιμων ατόμων-δοτών για έναν υποκαταστάτη. Παρόλα αυτά, πολλές φορές η σύνθεση πολυπυρηνικών 3d μεταλλικών πλειάδων ένταξης μέσω αυτής της συνθετικής πορείας δεν στηρίζεται εξ' ολοκλήρου στην τύχη. Αντίθετα απαιτείται έλεγχος των παραμέτρων του χημικού συστήματος, τόσο ως προς την επιλογή των υποκαταστατών και των μεταλλοϊόντων, όσο και ως προς τις συνθήκες της αντίδρασης (στοιχειομετρική αναλογία, pH, διαλύτες, συγκέντρωση διαλύματος, πίεση, χρόνος αντίδρασης, μέθοδος κρυστάλλωσης κλπ.). Κάποια παραδείγματα εύκαμπτων υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στην «Τυχαία Συναρμολόγηση» είναι υποκαταστάτες που περιέχουν αλκόξο, οξιμικές ή/και καρβοξυλικές ομάδες. Οι δύο πρώτοι μπορούν να δράσουν χηλικά και γεφυρωτικά ενώ οι υποκαταστάτες με καρβοξυλικές ομάδες εμφανίζουν ποικιλία στους τρόπους ένταξης. Οι πηγές των μεταλλοϊόντων που επιλέγονται προέρχονται από απλά 3d μεταλλικά άλατα ή από χαμηλής πυρηνικότητας σύμπλοκα, όπως είναι τα $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]^{0/+}$ (όπου R=Me, Ph, κλπ., L=H₂O, MeCN, ROH, κλπ.). Στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζονται κάποιοι από τους πιο συχνά χρησιμοποιούμενους υποκαταστάτες στην «Τυχαία Συναρμολόγηση» καθώς και οι τρόποι συμπλοκοποίησης που παρουσιάζουν σε διάφορα συστήματα αντίδρασης που έχουν μελετηθεί.^[1,7]



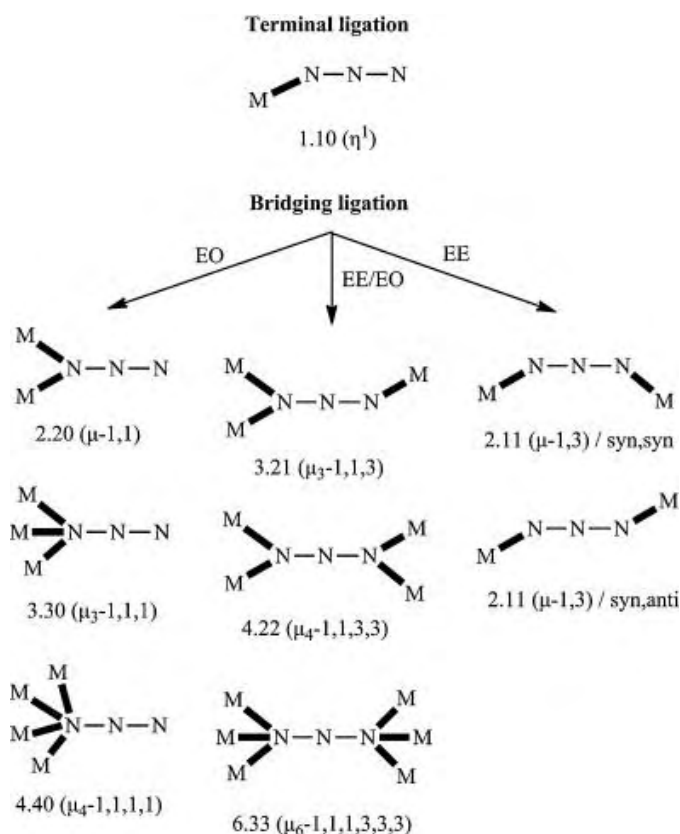
Σχήμα 11: Υποκαταστάτες που έχουν χρησιμοποιηθεί στην «Τυχαία Συναρμολόγηση».



Σχήμα 12: Τρόποι συμπλοκοποίησης κάποιων υποκαταστατών που έχουν χρησιμοποιηθεί στην «Τυχαία Συναρμολόγηση».

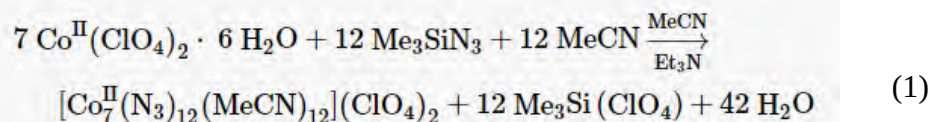
Ένα ακόμα παράδειγμα υποκαταστάτη της «Τυχαίας Συναρμολόγησης», το ιόν του αζιδίου (N_3^-), είναι ένας πολύ γνωστός ανόργανος υποκαταστάτης που χρησιμοποιείται στην χημεία ένταξης πλειάδων μετάλλων μετάπτωσης. Αυτό συμβαίνει γιατί εκτός από τερματικός υποκαταστάτης, συχνά συμπεριφέρεται και ως γεφυρωτικός υποκαταστάτης. Αξίζει να σημειωθεί ότι μέχρι σήμερα έχουν γίνει κρυσταλλογραφικά

γνωστοί τουλάχιστον 8 τρόποι γεφύρωσης του άζιδο-υποκαταστάτη. Αυτοί οι τρόποι γεφύρωσης μπορεί να είναι end-to-end, end-on καθώς και μικτοί end-to-end, end-on. Επίσης, ένας άλλος λόγος επιλογής του άζιδο-υποκαταστάτη στην χημεία της «Τυχαίας Συναρμολόγησης» είναι ότι θεωρείται από πολλούς ως πολύ καλός μαγνητικός συζεύκτης. Στο παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 13**) παρουσιάζονται οι κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένοι τρόποι ένταξης του ιόντος αζιδίου, καθώς και οι συμβολισμοί τους κατά Harris και IUPAC.

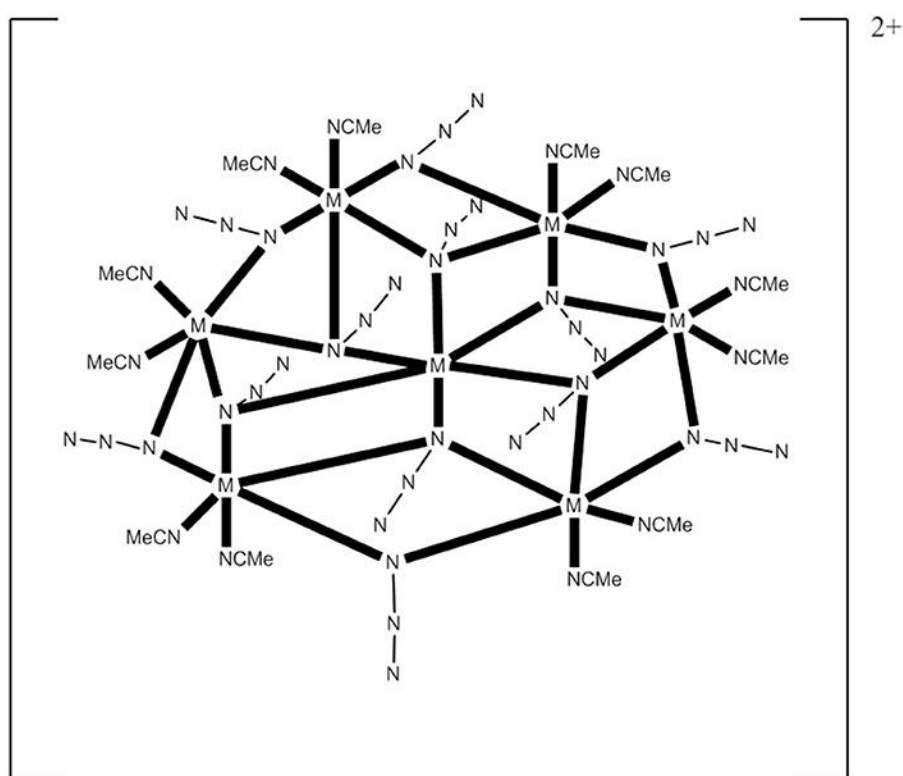


Σχήμα 13: Οι κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένοι τρόποι ένταξης του ιόντος αζιδίου, και οι συμβολισμοί τους κατά Harris και IUPAC.

Ένα παράδειγμα^[18] συστήματος αντίδρασης που χρησιμοποιείται το ιόν του αζιδίου ως υποκαταστάτης είναι το 1:1:4 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Et_3N (ισχυρή βάση, για απομόνωση του συμπλόκου αν και ο ρόλος της δεν είναι ακόμα σαφής), Me_3SiN_3 σε διαλύτη MeCN. Η αντίδραση αυτή οδήγησε στην απομόνωση του επταπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Co}^{\text{II}}_7(\text{N}_3)_{12}(\text{MeCN})_{12}](\text{ClO}_4)_2$ (**1**). Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση σχηματισμού του συμπλόκου **1** φαίνεται παρακάτω:



Η αντικατάσταση του $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, έδωσε το ισόμορφο σύμπλοκο $[\text{Ni}_7^{\text{II}}(\text{N}_3)_{12}(\text{MeCN})_{12}](\text{ClO}_4)_2$ (**2**). Οι δομές των συμπλόκων **1** και **2** απεικονίζονται παρακάτω (**Σχήμα 14**).



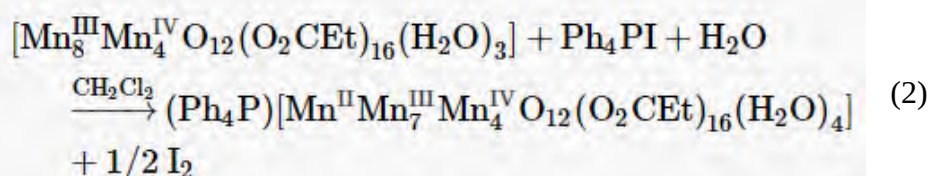
Σχήμα 14: Οι δομές των κατιόντων των συμπλόκων **1** και **2**. Οι δεσμοί ένταξης σχεδιάζονται με εντονότερο χρωματισμό.

Τα τελευταία 25 χρόνια διάφορες ερευνητικές ομάδες, μεταξύ των οποίων και η δική μας, υιοθέτησαν κάποιες συνθετικές πορείες οι οποίες «κινούνται στην διεπιφάνεια» μεταξύ της «Σχεδιασμένης Συναρμολόγησης» και της «Τυχαίας Συναρμολόγησης» με στόχο πάντα την απομόνωση μεταλλικών πλειάδων με ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Κάποιες από τις βασικότερες συνθετικές πορείες είναι:

- Η χρήση συμπλόκων ως υποκαταστατών (complexes as ligands strategy).

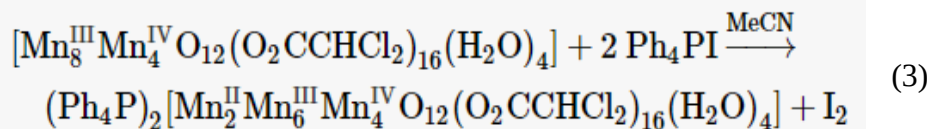
- Η χρήση συμπλόκων ως μετάλλων και συμπλόκων ως υποκαταστατών (complexes as metals and complexes as ligands strategy).
- Η συσσωμάτωση σχετικά μικρότερων υπομονάδων (aggregation of relatively small building-block complexes strategy).
- Ο «τεμαχισμός» μεγαλύτερων πολυπυρηνικών συμπλόκων (fragmentation of higher nuclearity clusters strategy), και
- Η αντικατάσταση «επιλεγμένων» υποκαταστατών από ήδη σχηματισμένες πλειάδες (ligand substitution of preformed species strategy).

Ένα παράδειγμα σύνθεσης μεταλλικών πλειάδων ένταξης, το οποίο ανήκει στην διεπιφάνεια μεταξύ «Σχεδιασμένης Συναρμολόγησης» και «Τυχαίας Συναρμολόγησης», είναι η συστηματική αναγωγή των $\{\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\}$ SMMs.^[4] Αν και η οξείδωση αυτών των SMMs πραγματοποιείται εύκολα, η αναγωγή απαιτεί την παρουσία χημικών μέσων. Για παράδειγμα, ομάδες οι οποίες έλκουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα (π.χ. $\text{R} = \text{CHCl}_2, \text{C}_6\text{F}_5$) στους καρβοξυλάτο-υποκαταστάτες ή το ιόν του ιωδίου ευνοούν τις αντιδράσεις αναγωγής. Πιο συγκεκριμένα, η αντίδραση μεταξύ του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3]$ με ένα ισοδύναμο Ph_4PI σε διαλύτη CH_2Cl_2 οδήγησε στο σχηματισμό του συμπλόκου $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_7\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**3**). Όπως μπορούμε να δούμε και από το **Σχήμα 15**, το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από ένα εξωτερικό ιόν Mn^{III} και όχι από τα εσωτερικά ιόντα Mn^{IV} . Τα όσα αναφέρθηκαν παρουσιάζονται στην παρακάτω χημική εξίσωση (2).

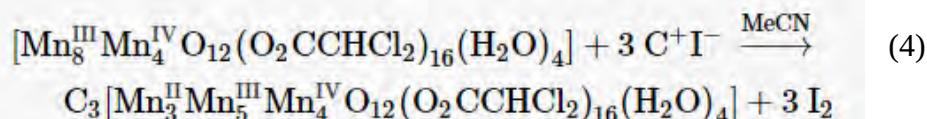


Σε παρόμοια λογική, η αντίδραση μεταξύ του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ με δύο ισοδύναμα Ph_4PI σε διαλύτη MeCN οδήγησε στο σχηματισμό του συμπλόκου

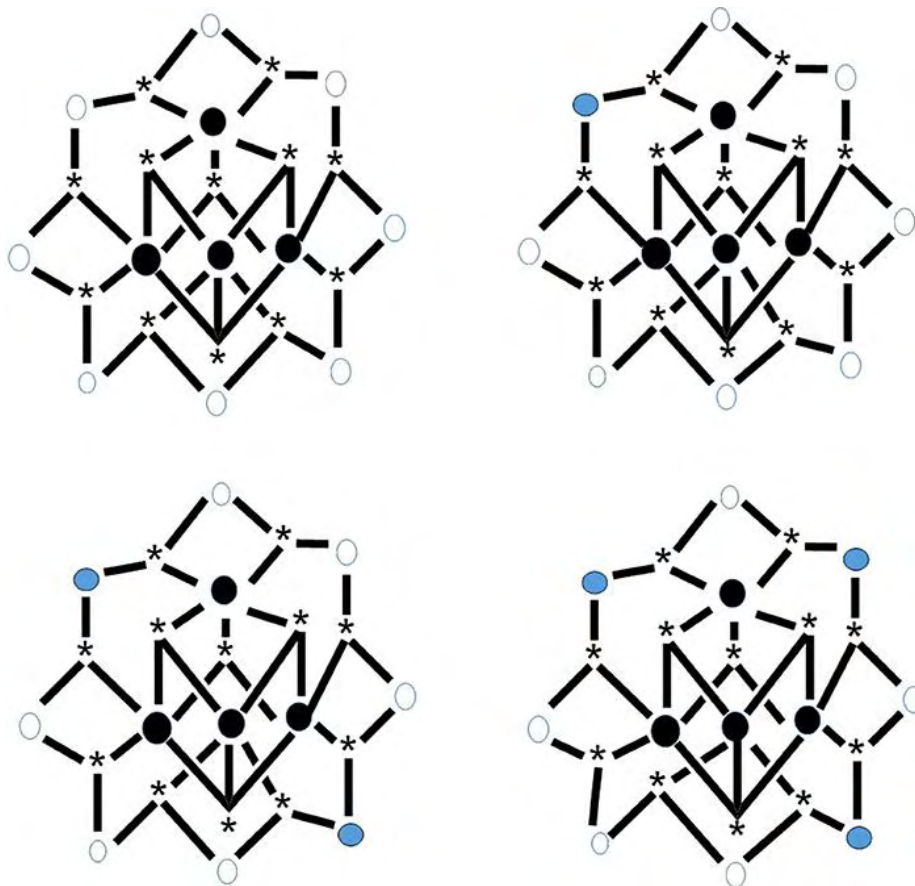
$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**4**) και I_2 . Τα δύο ηλεκτρόνια απομακρύνονται, όπως και στην αντίδραση (2), από δύο εξωτερικά ιόντα Mn^{III} . Η χημική εξίσωση σχηματισμού του συμπλόκου **4** είναι η ακόλουθη:



Παρομοίως με τις παραπάνω χημικές εξισώσεις (2) και (3), η αντίδραση μεταξύ του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ με τρία ισοδύναμα Pr^n_4NI ή Me_4NI (γενικός συμβολισμός: C^+I^-) σε διαλύτη MeCN οδήγησε στο σχηματισμό του συμπλόκου $\text{C}_3[\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_5\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCHCl}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**5**) και τριών ισοδυνάμων I_2 . Από τον τύπο του συμπλόκου **5** προκύπτει το συμπέρασμα ότι και το τρίτο ηλεκτρόνιο απομακρύνθηκε από ένα τρίτο εξωτερικό ιόν Mn^{III} . Ο σχηματισμός του συμπλόκου **5** περιγράφεται από την ακόλουθη χημική εξίσωση (4):



Στο παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 15**) απεικονίζονται σχηματικά οι κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένοι δομικοί πυρήνες $\{\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}\}$ των SMMs $\{\text{Mn}_{12}\}$, $\{\text{Mn}_{12}\}^-$, $\{\text{Mn}_{12}\}^{2-}$ και $\{\text{Mn}_{12}\}^{3-}$.

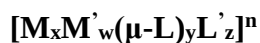


Σχήμα 15: Κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένοι δομικοί πυρήνες $\{Mn_{12}O_{12}\}$ για τους SMMs $\{Mn_{12}\}$, $\{Mn_{12}\}^-$, $\{Mn_{12}\}^{2-}$ και $\{Mn_{12}\}^{3-}$ (Κωδικοποίηση χρωμάτων: άσπρες σφαίρες $\rightarrow$ Mn^{III} , μπλε σφαίρες $\rightarrow$ Mn^{II} , μαύρες σφαίρες $\rightarrow$ Mn^{IV}).

Όμως, παρά τη συνεχόμενη ανάπτυξη των παραπάνω στρατηγικών, ο πιο δημοφιλής τρόπος σύνθεσης τέτοιων ενώσεων παραμένει ακόμα και σήμερα η παραδοσιακή ανάμιξη κατάλληλων γεφυρωτικών και τερματικών υποκαταστατών με διάφορα «άλατα» μετάλλων. Μόνο μειονέκτημα της παραδοσιακής προσέγγισης είναι ότι κανείς δεν μπορεί να αποκλείσει και το σχηματισμό πολυμερών συμπλόκων.

A4. Συνθετικές Προσεγγίσεις στη Χημεία των Ετερομεταλλικών Πλειάδων με τα Μέταλλα σε Ενδιάμεσες Οξειδωτικές Βαθμίδες^[7,14]

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, αρκετοί συνθετικοί ανόργανοι χημικοί ασχολήθηκαν με τη σύνθεση ετερομεταλλικών πλειάδων με τα μέταλλα να βρίσκονται σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες. Ο απλούστερος γενικός τύπος αυτών των ετερομεταλλικών πλειάδων είναι :



Τα σύμβολα που περιγράφουν τον παραπάνω γενικό τύπο έχουν ως εξής: **M**, **M'**: τα διαφορετικά μεταλλοϊόντα, **μ-L**: ένας γεφυρωτικός οργανικός ή ανόργανος υποκαταστάτης ο οποίος μπορεί να συνδέει δύο ή περισσότερα μεταλλοϊόντα, **L'**: ένας τερματικός υποκαταστάτης (μονοδοντικός ή χηλικός) ο οποίος συμπληρώνει τη σφαίρα ένταξης του μεταλλοϊόντος, **x**, **w**: ακέραιοι αριθμοί μεγαλύτεροι του 1 οι οποίοι αποτελούν και μέτρο της πυρηνικότητας του συμπλόκου και **y**, **z**: ακέραιοι αριθμοί.

Το **n** είναι ένας ακέραιος αριθμός ο οποίος με βάση το πρόσημό του δείχνει αν το σύμπλοκο είναι ουδέτερο (**n**=0), κατιοντικό (**n**>0) ή ανιοντικό (**n**<0). Αξίζει να αναφερθεί ότι σε αρκετές περιπτώσεις στο σύμπλοκο υπάρχουν δύο ή και περισσότεροι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες (συνήθως ένας οργανικός και ένας ανόργανος) και αντίστοιχα δύο ή και τρεις τερματικοί υποκαταστάτες (μονοδοντικοί ή χηλικοί), στους οποίους μπορεί να περιλαμβάνονται και διάφορα ενταγμένα μόρια διαλύτη.

Ο λόγος που ώθησε τους συνθετικούς ανόργανους χημικούς στην ενασχόληση με τέτοιου είδους πλειάδες είναι ότι αυτές εμφανίζουν ιδιότητες που οφείλονται και στα δύο μεταλλοϊόντα.^[14-17] Έτσι π.χ. εμφανίζουν και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, οπότε μπορούν πολλές φορές να συμπεριφερθούν ως Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnets, SMMs) και ως Μοριακοί Μαγνητικοί Ψύκτες (Molecular Magnetic Refrigerants ή Molecular Coolers). Ακόμη, στη Βιολογία παρατηρούνται πολλές ετερομεταλλικές πλειάδες που υπάρχουν στα ενεργά κέντρα πολλών βιομορίων, όπως για παράδειγμα ο δομικός πυρήνας {CaMnO₅} του ενεργού κέντρου του PSII που είναι υπεύθυνο για την οξείδωση του H₂O και την παραγωγή O₂. Στις ετερομεταλλικές πλειάδες ανήκουν και οι πολυπυρηνικές ενώσεις 3d/4f μεταλλοϊόντων με διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των ομομεταλλικών πλειάδων μεταβατικών μετάλλων.

Τα λανθανίδια διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις ετερομεταλλικές πλειάδες. Πρώτον, λόγω της μεγάλης μαγνητικής ροπής και σε κάποιες περιπτώσεις της τεράστιας μαγνητικής ανισοτροπίας τους παίζουν έναν ιδιαίτερο ρόλο ως υλικά στο πεδίο του Μαγνητισμού. Στην τρισθενή τους οξειδωτική κατάσταση, που είναι και η πιο σταθερή, έχουν το μειονέκτημα της πολύ ασθενούς αλληλεπίδρασης ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλοϊόντων. Ως αποτέλεσμα, επιτυγχάνεται αποτελεσματική προάσπιση των ασυζεύκτων ηλεκτρονίων των 4f τροχιακών οδηγώντας έτσι στη σύνθεση 3D μοριακών μαγνητών, με ελάχιστο ενδιαφέρον, χρησιμοποιώντας

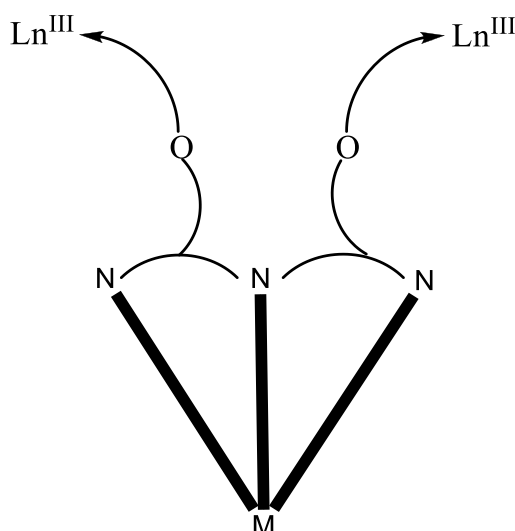
αποκλειστικά 4f ιόντα. Παράλληλα, η έρευνα επικεντρώνεται σε συστήματα που συνδυάζουν 4f ιόντα με άλλα παραμαγνητικά είδη, όπως οργανικές ρίζες ή 3d ιόντα. Συνεπώς, τα τελευταία χρόνια ερευνητικές ομάδες, μεταξύ των οποίων και η δική μας, ασχολούνται ερευνητικά με τη σύνθεση και τη μελέτη 3d/4f ετερομεταλλικών πλειάδων, με στόχο τη σύνθεση νέων SMMs και την εκδήλωση οπτικών ιδιοτήτων. Η λογική πίσω από αυτές τις επιλογές είναι, όπως περιγράψαμε παραπάνω, η εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των τρισθενών λανθανιδίων (υψηλό spin ή/και υψηλή μαγνητική ανισοτροπία) για την δημιουργία SMMs με ιδιότητες καλύτερες και διαφορετικές αυτών των ομομεταλλικών SMMs. Αν και πολλοί SMMs των 3d-μεταλλοϊόντων έχουν υψηλό spin, το μειονέκτημά τους είναι ότι υστερούν στο θέμα της μαγνητικής ανισοτροπίας όπως αυτή αντικατοπτρίζεται στις μικρές τιμές της παραμέτρου σχάσης μηδενικού πεδίου, D . Έτσι, η ενσωμάτωση ορισμένων Ln^{III} , π.χ. Tb^{III} , Dy^{III} , σε πλειάδες οδηγεί στην αύξηση της συνολικής μαγνητικής ανισοτροπίας τους, αυξάνοντας την κρίσιμη θερμοκρασία (blocking temperature, T_B) κάτω από την οποία παρατηρούνται οι ιδιότητες του Μονομοριακού Μαγνητισμού. Υπάρχουν αρκετοί SMMs $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{III}}$, $\text{Mn}/\text{Ln}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{III}}$, $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Ln}^{\text{III}}$, $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ln}^{\text{III}}$, $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ln}^{\text{III}}$, με την πλειονότητα αυτών να είναι πλειάδες των $\text{Mn}/\text{Ln}^{\text{III}}$. Μια πλειάδα $\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Tb}^{\text{III}}_2$ έχει ένα από τα υψηλότερα φράγματα αντιστροφής της μαγνήτισης ($U_{\text{eff}}=103 \text{ K}$), αποδεικνύοντας το πλεονέκτημα της χρήσης Ln^{III} .

Τις περισσότερες φορές, ο συνδυασμός 3d και 4f ιόντων έχουν οδηγήσει στον σχηματισμό 3d ή 4f ομομεταλλικών συμπλόκων ενώσεων και λίγες είναι οι περιπτώσεις ετερομεταλλικών ενώσεων ένταξης. Κρίνεται σημαντικό λοιπόν να βρεθούν τρόποι για το συνδυασμό 3d και 4f ιόντων μέσα στην ίδια πλειάδα ένταξης. Οι προσεγγίσεις που μας οδηγούν στην απομόνωση ετερομεταλλικών 3d/4d ενώσεων είναι δύο και έχουν ως εξής:

- Η πρώτη προσέγγιση αφορά τη σύνθεση υποκαταστατών οι οποίοι έχουν «τσέπες» ένταξης (coordination pockets) με αποτέλεσμα τη συμπλοκοποίηση και τη σύνδεση διαφορετικού τύπου μεταλλικών κέντρων σε αυτές. Πιο συγκεκριμένα, οι υποκαταστάτες αυτοί χωρίζονται σε τμήματα (compartmentalized ligands) με σκοπό τον «εγκλωβισμό» και την σύνδεση διαφορετικών παραμαγνητικών κέντρων για την απομόνωση μαγνητικώς ενδιαφερόντων συστημάτων. Έτσι, για παράδειγμα, ένας υποκαταστάτης μπορεί να σχεδιασθεί δίνοντας ένα περιβάλλον ένταξης

πλούσιο σε N το οποίο ευνοεί ένα 3d μέταλλο, όπως Cu^{II} , καθώς και μια θέση πλούσια σε O και περισσότερο ευνοϊκή για ένα «σκληρό» (HSAB) μεταλλοϊόν, όπως οποιοδήποτε Ln^{III} .

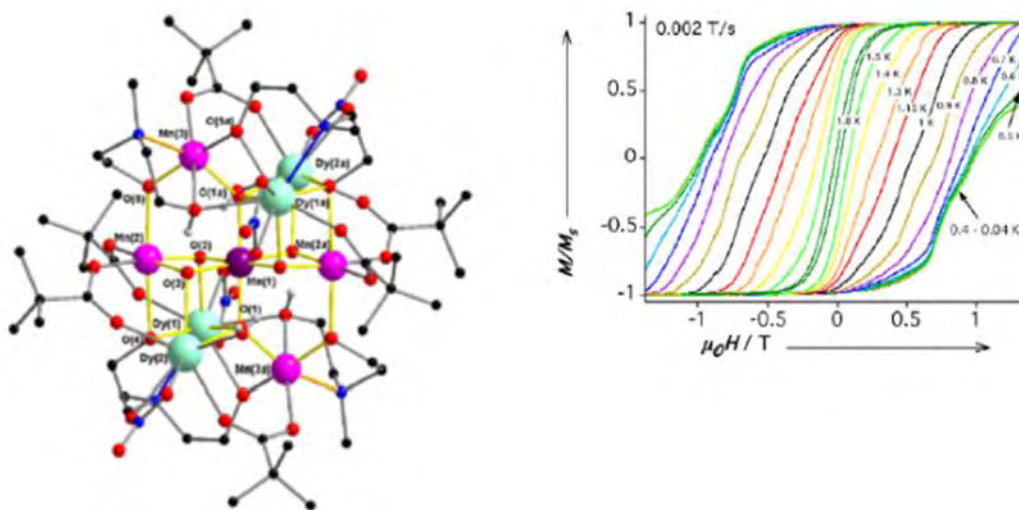
- Σύμφωνα με την δεύτερη προσέγγιση, που ονομάζεται «σύμπλοκες ενώσεις ως υποκαταστάτες» (μεταλλοϋποκαταστάτες), χρησιμοποιούνται μονοπυρηνικά ή διπυρηνικά σύμπλοκα 3d μεταλλοϊόντων που έχουν ελεύθερα (μη-ενταγμένα) άτομα O. Αυτά τα σύμπλοκα θεωρούνται «υποκαταστάτες» και αντιδρούν με τα οξοφιλικά Ln^{III} . Τα 3d-μεταλλικά σύμπλοκα είναι προσχηματισμένα, δίνοντας έτσι ένα πολύ καλό βαθμό συνθετικής ρύθμισης της αντίδρασης. Η στρατηγική περιγράφεται από το ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 16).



Σχήμα 16: Μια απλή σχηματική αναπαράσταση της προσέγγισης των μεταλλοϋποκαταστατών για τη σύνθεση 3d/4f- συμπλόκων. Ο οργανικός υποκαταστάτης που ενώνεται με το 3d- μεταλλοϊόν (M) εμφανίζεται ως τριδοντικός χηλικός με δύο «ελεύθερα» (μη- ενταγμένα) άτομα O που το καθένα μπορεί να αντιδράσει με ένα ιόν Ln^{III} .

Ακόμη, πρόσφατα, αναπτύχθηκε η μέθοδος της «επιλεκτικής αντικατάστασης μεταλλοϊόντων (site-targeted strategy)», με στόχο πάντα τη μελέτη μικτών 3d/4f ενώσεων. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, είτε 4f είτε 3d θέσεις μπορούν να αντικατασταθούν από διαφορετικά αντίστοιχα ιόντα. Σκοπός της μεθόδου είναι η μελέτη της επίδρασης της αντικατάστασης αυτής στις μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες του συστήματος που προκύπτει κάθε φορά. Ενώσεις που περιέχουν ιόντα λανθανιδίων συχνά παρουσιάζουν ισοδομικότητα για ολόκληρη την οικογένεια των 4f ιόντων. Στη

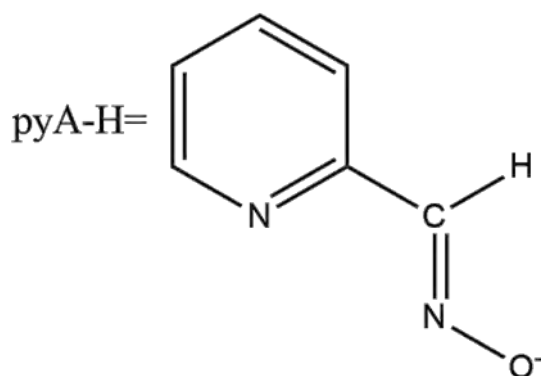
συνέχεια παρουσιάζεται πώς η επιλεκτική αντικατάσταση των ιόντων των λανθανιδίων σε ένα $\{Mn_5Ln_4\}$ σύστημα που σχηματίζεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δείξει τις επιδράσεις των ανεξάρτητων συστατικών σε μια συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου. Χρησιμοποιώντας $Ln = Tb, Dy, Ho$ και Y είναι πιθανό να διαφέρει η συνεισφορά των λανθανιδίων στην ολική ηλεκτρονική δομή του συστήματος. Έτσι πραγματοποιείται η σύγκριση της μαγνητικής συμπεριφοράς για μια ισοδομική σειρά ενώσεων, όπου η συνεισφορά των λανθανιδίων μπορεί και να μηδενισθεί. Στο παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 17**) παρουσιάζεται η μοριακή δομή της πλειάδας $[Mn_5Dy_4O_6(mdea)_2(mdeaH)_2(piv)_6(NO_3)_4(H_2O)_2]$ (αριστερά) και οι βρόχοι υστέρησής της (δεξιά), όπου $mdeaH_2$ είναι η N-μεθυλοδιαιθανολαμίνη.



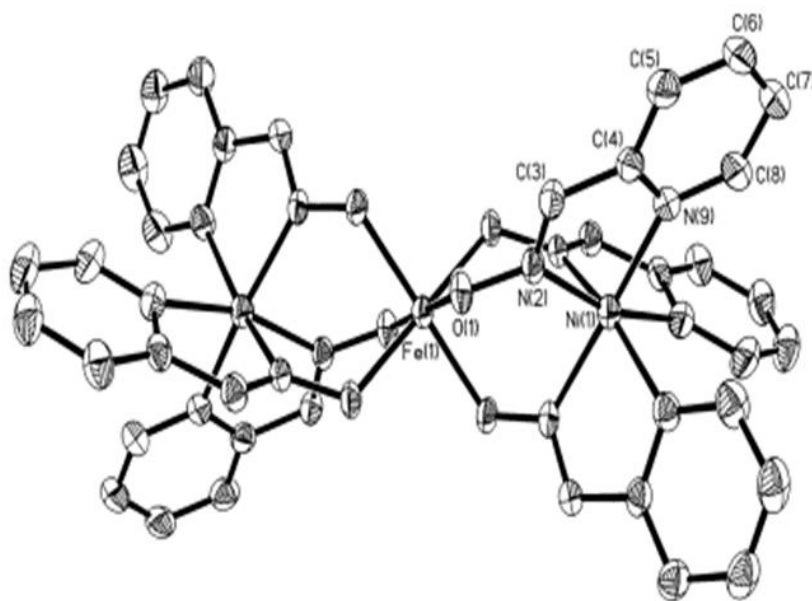
Σχήμα 17: Η μοριακή δομή της πλειάδας $[Mn_5Dy_4O_6(mdea)_2(mdeaH)_2(piv)_6(NO_3)_4(H_2O)_2]$ (αριστερά) και οι βρόχοι υστέρησης που εμφανίζει (δεξιά).

Συνεπώς, μέχρι σήμερα οι περισσότερες πλειάδες που έχουν συντεθεί και μελετηθεί είναι ομομεταλλικές ή ετερομεταλλικές που περιέχουν ταυτόχρονα μεταβατικά μεταλλοϊόντα και τρισθενή λανθανίδια. Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για τη σύνθεση ετερομεταλλικών πλειάδων που περιέχουν ταυτόχρονα δύο διαφορετικά d μεταλλοϊόντα και πιο συγκεκριμένα $3d/3d'$ ή $3d/nd$ ($n = 4,5$). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι πλειάδες αυτές είναι σπάνιες στη βιβλιογραφία. Δηλαδή οι συνθετικοί ανόργανοι χημικοί έχουν ως στόχο τη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών πλειάδων $3d/3d'$ και $3d/nd$.

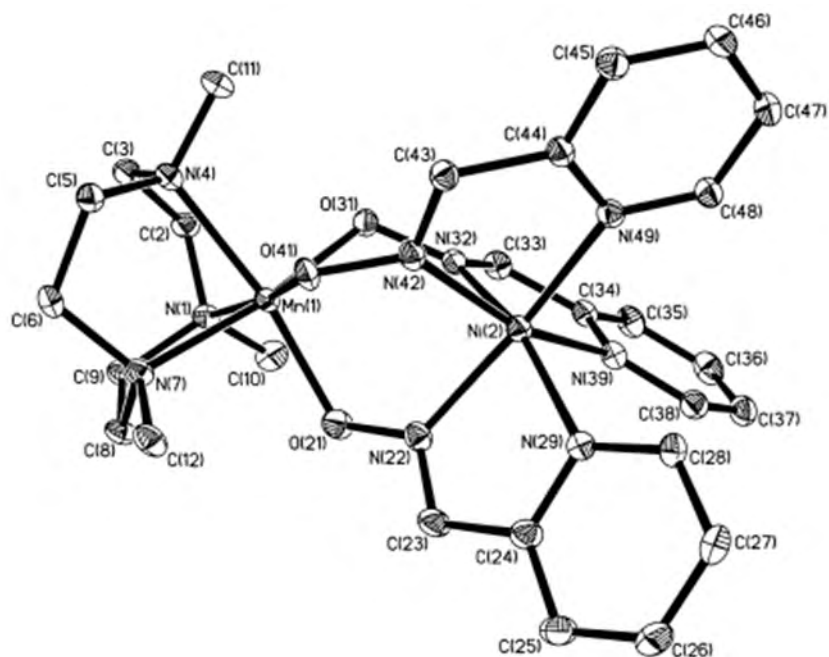
Η λογική που κρύβεται πίσω από τις προσπάθειες για την σύνθεση ετερομεταλλικών πλειάδων 3d/3d' είναι η επιλογή ιόντων με σχετικά υψηλό-spin και μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία, που μπορούν να μελετηθούν με μαγνητοχημεία, με φασματοσκοπία EPR και με φασματοσκοπία Mössbauer. Από τη βιβλιογραφία, παραδείγματα αποτελούν η μοριακή δομή του $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PyA-H})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PyA-H})_3\text{Ni}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)$ και η μοριακή δομή του $[\text{LMn}^{\text{III}}(\text{PyA-H})_3\text{Ni}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$, όπου L είναι ένας τριδοντικός χηλικός κυκλικός N_3 υποκαταστάτης και pyA-H είναι το ανιόν της 2-πυριδυλοαλδοξίμης (Σχήμα 18). Οι δομές των κατιόντων παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 19, Σχήμα 20). Στο Σχήμα 21 φαίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ενεργού μαγνητικής ροπής των δύο παραπάνω συμπλόκων.



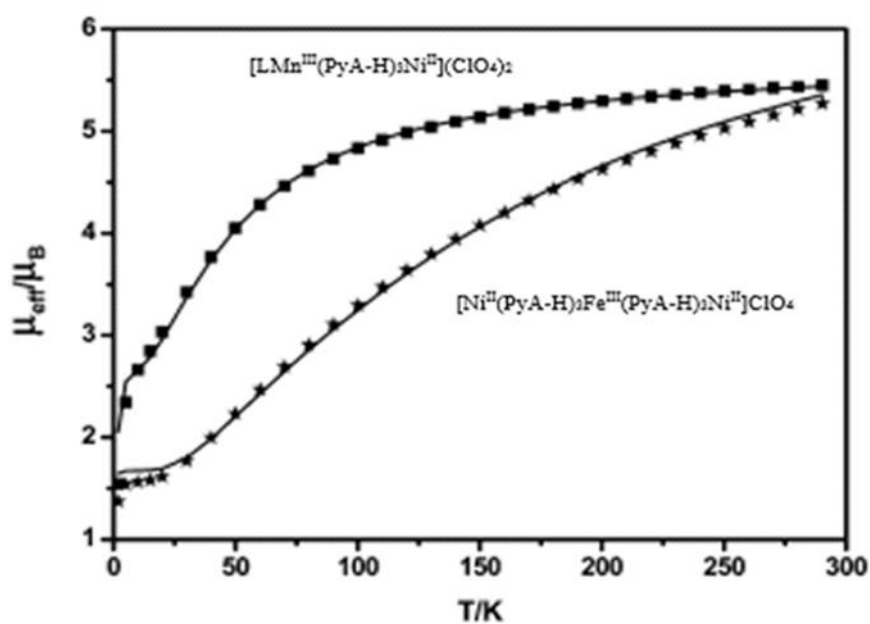
Σχήμα 18: Ο συντακτικός τύπος του ανιόντος της 2-πυριδυλοαλδοξίμης που υπάρχει ως υποκαταστάτης στα κατιόντα των συμπλόκων στα Σχήματα 20 και 21.



Σχήμα 19: Η μοριακή δομή του κατιόντος του συμπλόκου άλατος $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PyA-H})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PyA-H})_3\text{Ni}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)$.



Σχήμα 20: Η μοριακή δομή του κατιόντος του συμπλόκου άλατος $[\text{LMn}^{\text{III}}(\text{PyA-H})_3\text{Ni}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$.



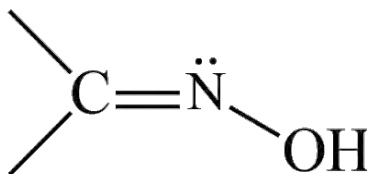
Σχήμα 21: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ενεργού μαγνητικής ροπής των 3d/3d' ετερομεταλλικών συμπλόκων που περιέχουν τα σύμπλοκα καντόντα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 19 και 20.

**Β. Η ΧΗΜΕΙΑ ΕΝΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΠΟΥ
ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ
ΕΡΓΑΣΙΑ^[19-31]**

**B1. Οι 2-πυρίδυλο Οξίμες ως Υποκαταστάτες- Η Φαίνυλο 2-πυρίδυλο
Κετονοξίμη (phraoH)**

B1-1. Η Οξιμική Ομάδα-Εισαγωγή^[19]

Η οξιμική ομάδα αποτελεί μία από τις σημαντικές οργανικές λειτουργικές ομάδες οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως από διάφορα ανόργανα ερευνητικά εργαστήρια ανά τον κόσμο. Πρόκειται για την ομάδα εκείνη όπου υπάρχει διπλός δεσμός μεταξύ ενός ατόμου άνθρακα και ενός ατόμου αζώτου. Το άτομο αζώτου με την σειρά του ενώνεται μέσω ενός απλού δεσμού με μια υδροξυλομάδα (**Σχήμα 22**).

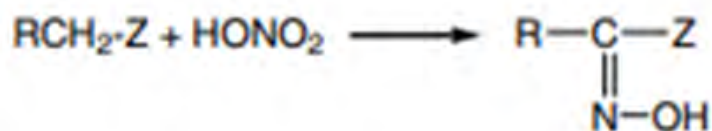


Σχήμα 22: Η οξιμική ομάδα.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι σύνθεσής τους, κάποιοι από τις οποίες αναφέρονται παρακάτω:

- **Νιτροσοποίηση σε άνθρακα με ενεργό υδρογόνο**

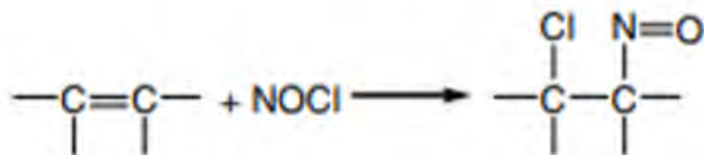
Όταν υπάρχουν άτομα άνθρακα δίπλα σε μια ομάδα Z (όπου Z μπορεί να είναι COOR', CHO, COR', CONR'₂, COO-, CN, NO₂, SOR', SO₂R', SO₂OR', SO₂NR'₂ ή παρόμοιες ομάδες), τότε αυτά νιτροσοποιούνται με νιτρώδες οξύ ή νιτρικά αλκύλια. Το αρχικό προϊόν είναι η ένωση C-νίτροζο, όπου είναι σταθερή μόνο όταν δεν υπάρχει ταυτομερίσιμο υδρογόνο. Όταν όμως υπάρχει ταυτομερίσιμο υδρογόνο, το προϊόν είναι η πιο σταθερή οξίμη όπως αυτή φαίνεται και από τη χημική εξίσωση του παρακάτω σχήματος (**Σχήμα 23**).



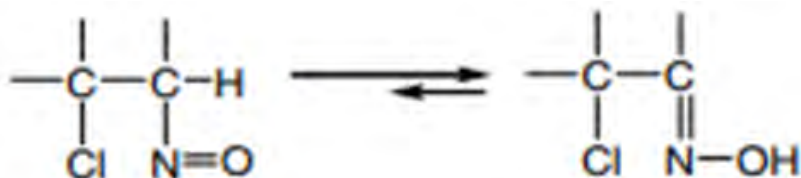
Σχήμα 23: Χημική εξίσωση νιτροσοποίησης σε άνθρακα που περιέχει ενεργό υδρογόνο για το σχηματισμό της οξιμικής ομάδας.

- **Προσθήκη NOCl σε ολεφίνες**

Το αρχικό προϊόν είναι πάντα η ένωση β-αλόγονο νίτροζο, αλλά για να είναι σταθερή πρέπει ο άνθρακας που ενώνεται με το άζωτο να μην έχει υδρογόνο (**Σχήμα 24α**). Εάν περιέχει, η νίτροζο ένωση ταυτομερίζεται σε οξίμη (**Σχήμα 24β**).



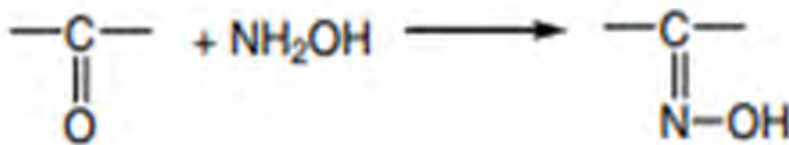
Σχήμα 24α: Η ένωση β-αλόγονο νίτροζο, όπου ο άνθρακας που ενώνεται με το άζωτο δεν έχει υδρογόνο.



Σχήμα 24β: Η ταυτομέρεια της ένωσης β-αλόγονο νίτροζο σε οξίμη στην περίπτωση που ο άνθρακας που σχηματίζει δεσμό με το άζωτο περιέχει υδρογόνο.

- **Προσθήκη υδροξυλαμίνης σε αλδεΐδες ή κετόνες**

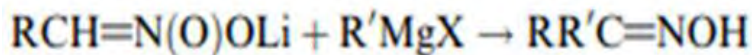
Πρόκειται για την πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο σύνθεσης διαφόρων οξιμικών υποκαταστατών. Η μέθοδος αυτή ακολουθείται και από την δική μας ερευνητική ομάδα. Αξίζει να αναφερθεί ότι η ταχύτητα σχηματισμού των οξιμών είναι μέγιστη σε pH που εξαρτάται από το υπόστρωμα, με την πλειοψηφία τις περισσότερες φορές κοντά στην τιμή 4. Επίσης, η ταχύτητα μειώνεται καθώς το pH είτε αυξάνεται είτε μειώνεται από αυτό το σημείο. Η χημική εξίσωση που περιγράφει αυτή τη μέθοδο σύνθεσης είναι αυτή που σκιαγραφείται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 25: Προσθήκη υδροξυλαμίνης σε αλδεΐδες ή κετόνες κάτω από κατάλληλη ρύθμιση του pH.

- **Προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard στις συζυγείς βάσεις των νίτρο ενώσεων**

Οι συζυγείς βάσεις των νίτρο ενώσεων (σχηματίζονται από κατεργασία της νίτρο ένωσης με BuLi) αντιδρούν με αντιδραστήρια Grignard παρουσία $\text{ClCH}=\text{NMe}_2^+\text{Cl}^-$, δίνοντας οξίμες, δείτε **Σχήμα 26**.



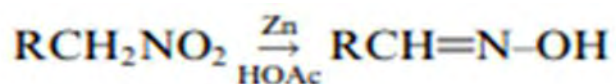
Σχήμα 26: Προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard στις συζυγείς βάσεις νίτρο ενώσεων.

- **Οξείδωση πρωτοταγών αλειφατικών αμινών**

Οι πρωτοταγείς αλειφατικές αμίνες έχουν την δυνατότητα οξείδωσης σε νίτροζο ενώσεις με οξύ Caro (H_2SO_5) ή με H_2O_2 σε MeCO_2H . Οι υδροξυλαμίνες, οι οποίες αποτελούν ενδιάμεσες ενώσεις στις περισσότερες περιπτώσεις πολλές φορές μπορούν να απομονωθούν. Όμως, οι συνθήκες αντίδρασης που επικρατούν ωθούν την οξείδωσή τους σε νίτροζο ενώσεις. Η νίτροζο ένωση, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μπορεί να είναι σταθερή μόνο εάν δεν υπάρχει κάποιο α-υδρογόνο. Στην περίπτωση ύπαρξής του, η ένωση ταυτομερίζεται σε οξίμη.

- **Αναγωγή αλειφατικών νίτρο ενώσεων**

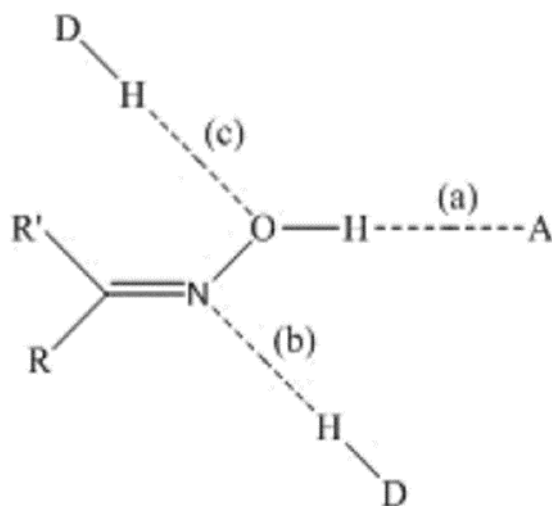
Οι νίτρο ενώσεις που περιέχουν ένα α υδρογόνο ανάγονται σε οξίμες με σκόνη Zn σε οξικό οξύ ή με άλλα αντιδραστήρια, μεταξύ των οποίων άλατα Co-Cu(II) σε αλκανοδιαμίνες, $\text{CS}_2\text{—Et}_3\text{N}$ και CrCl_2 , δείτε **Σχήμα 27**.



Σχήμα 27: Αναγωγή αλειφατικών νίτρο ενώσεων με προσθήκη σκόνης Zn σε οξικό οξύ.

Υπερμοριακή Χημεία

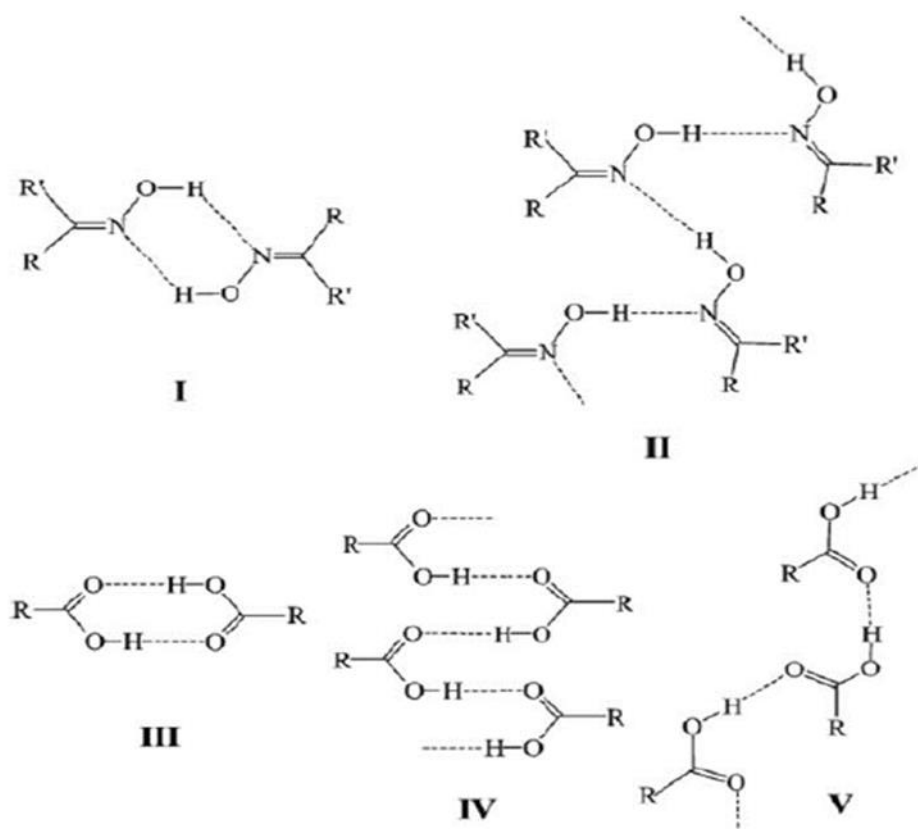
Η Υπερμοριακή Χημεία έχει ως στόχο τον έλεγχο της συσσωμάτωσης των μορίων μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Όταν οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ισχυρές και έχουν κατευθυντικό χαρακτήρα, τότε ο έλεγχος της συσσωμάτωσης πραγματοποιείται σχετικά εύκολα και με επιτυχία. Για το λόγο αυτό, οι δεσμοί υδρογόνου χρησιμοποιούνται πολύ συχνά. Πιο αναλυτικά, οι μοριακές δομικές μονάδες μπορούν να σχεδιαστούν έτσι ώστε να φέρουν συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες οι οποίες είναι ικανές είτε να αναγνωρίζουν τις άλλες ομάδες, είτε να αυτοαναγνωρίζονται μέσω του σχηματισμού ενός ή περισσότερων δεσμών υδρογόνου. Ως αποτέλεσμα σχηματίζονται άπειρα συγκροτήματα, δίνοντας έτσι την ευκαιρία να παρασκευαστούν κρυσταλλικά στερεά στα οποία δημιουργούνται 1D, 2D ή 3D δίκτυα με δεσμούς υδρογόνου. Σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα (**Σχήμα 28**), οι οξίμες μπορούν να σχηματίσουν τρεις τύπους δεσμών υδρογόνου.



Σχήμα 28: Ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου στις οξιμικές ομάδες. A = αποδέκτης (ή απλά δέκτης) δεσμού υδρογόνου και D = δότης δεσμού υδρογόνου.

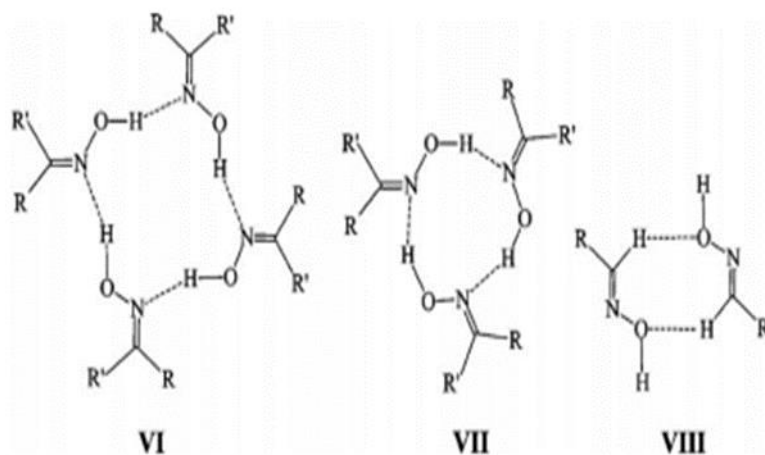
Όταν είναι παρούσα και κάποια άλλη ισχυρή ομάδα-δέκτης δεσμού υδρογόνου, όπως χαρακτηριστικά συμβαίνει στις 2-πυρίδυλο οξίμες, τότε είναι χαρακτηριστικός ο

σχηματισμός μόνο ενός $O-H\cdots A$ δεσμού υδρογόνου. Επιπλέον, όταν απουσιάζουν άλλες λειτουργικές ομάδες που ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου ή όταν ένας από αυτούς είναι αρκετά ισχυρός για να ανταγωνιστεί την οξίμη, τότε σχηματίζονται και οι δύο δεσμοί υδρογόνου, $O-H\cdots A$ και $D-H\cdots N$. Επομένως, οι δεσμοί υδρογόνου $O-H\cdots N$ που σχηματίζονται μεταξύ οξιμικών ομάδων, τις περισσότερες φορές είναι είτε ως μία $R_2^2(6)$ διμερής διάταξη (**I**) είτε ως ένα $C(3)$ καταμερές (**II**), ομοιάζοντας με τις $R_2^2(8)$ και $C(4)$ διατάξεις που είναι καλά εδραιωμένες για τις καρβοξυλικές ομάδες (**Σχήμα 29**).



Σχήμα 29: Γνωστές διατάξεις δεσμών υδρογόνου για τις οξιμικές (**I, II**) και τις καρβοξυλικές (**III-V**) ομάδες.

Λιγότερο κοινά, κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένα μοτίβα δεσμού υδρογόνου σε οξίμες παρουσιάζονται στο **Σχήμα 30**. Η δυνατότητα της μεγάλης ευελιξίας με εύκολη παραλλαγή της ομάδας R' αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα της χρήσης των οξιμών, κάτι το οποίο δεν παρατηρείται στα καρβοξυλικά οξέα ή στα πρωτοταγή αμίδια. Η προσεκτική επιλογή αυτής της ομάδας συμβάλει επίσης στη διαλυτότητα του οξιμικού υποκαταστάτη, διευκολύνοντας την υπερμοριακή σύνθεση σε ένα ευρύ φάσμα διαλυτών.



Σχήμα 30: Λιγότερο κοινά μοτίβα δεσμών υδρογόνου για ομάδες οξίμης: R₄⁴(12) τετραμερές οξίμης (VI), το σχετικό R₃³(9) τριμερές οξίμης (VII) και το διμερές της αλδοξίμης R₂²(8) C-H...O (VIII).

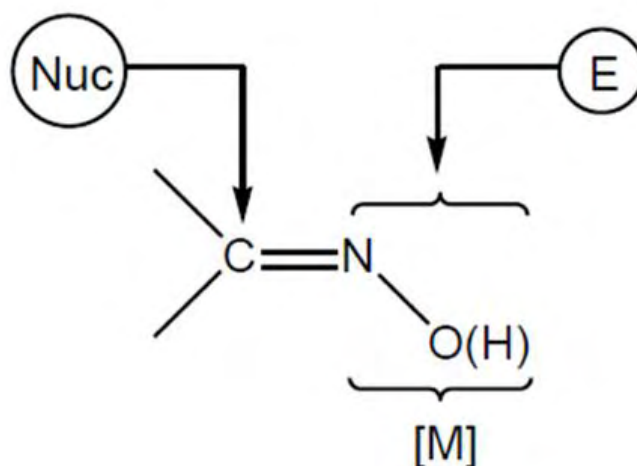
B1-2. Η Οξιμική Ομάδα στην Ανόργανη Χημεία^[20]

Κάποιες Ενδιαφέρουσες Γενικές Πληροφορίες για τη Χημεία Ένταξης της Οξιμικής Ομάδας

Τα τελευταία χρόνια, η μελέτη της χημείας ένταξης των οξιμών έχει κεντρίσει ξανά το επιστημονικό-ερευνητικό ενδιαφέρον των ανοργάνων χημικών. Οι επιστημονικές προσπάθειες βασίζονται πάνω σε μία ευρεία ποικιλία σκέψεων-στόχων. Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι οι οξίμες μπορούν να μοντελοποιήσουν τη βιολογική δράση του ιμιδαζολίου του αμινοξέος της ιστιδίνης κατά τη μελέτη των ενεργών κέντρων των ενζύμων. Επίσης, χρησιμοποιούνται στο σχεδιασμό εκλεκτικών υποδοχέων Ca²⁺ και Ba²⁺, στην ανάπτυξη καταλυτών βασισμένων σε πολυοξιμάτο σύμπλοκα του Ni(II) και ως αναστολείς διάβρωσης σε επιφάνειες σιδήρου. Ακόμα, σύστημα «μεταλλικό ιόν/οξίμη» χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στην υδρόλυση των οργανονιτριλίων. Επιπρόσθετα, οι οξίμες αποτελούν πολύ καλούς υποκαταστάτες για την σύνθεση ομομεταλλικών και ετερομεταλλικών πλειάδων, καθώς και πολυμερών ένταξης, με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, όπως είναι η συμπεριφορά «Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnet, SMM)» και η συμπεριφορά «Μαγνήτη Μοναδικής Αλυσίδας (Single Chain Magnet, SCM)».

Η Χημική Δραστικότητα των Ενταγμένων Οξιμών

Γενικά τα οξιμικά και οξιμάτο μεταλλικά είδη εμφανίζουν μια πολύπλευρη χημική δραστικότητα. Ανάλογα με τη «συμμετοχή» της οξιμικής ομάδας και το δεσμό στον οποίο «στοχεύει» ο ανόργανος χημικός, οι αντιδράσεις στις οποίες υπόκεινται χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες. Στο **Σχήμα 31** απεικονίζονται οι τρόποι δραστικότητας της οξιμικής ομάδας με βάση την πυρηνόφιλη (νουκλεόφιλη) ή την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη στον πολωμένο δεσμό C=N. Είναι σημαντικό να αναφερθεί εδώ ότι το μεταλλοϊόν προάγει την πυρηνόφιλη προσβολή στο άτομο C της αζομεθινικής ομάδας, ενώ διάφορα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια μπορούν να προσβάλλουν τις θέσεις O ή N.



Σχήμα 31: Τρόποι δραστικότητας της ενταγμένης οξιμικής ομάδας.

Nuc = νουκλεόφιλο (πυρηνόφιλο) αντιδραστήριο, E = ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο.

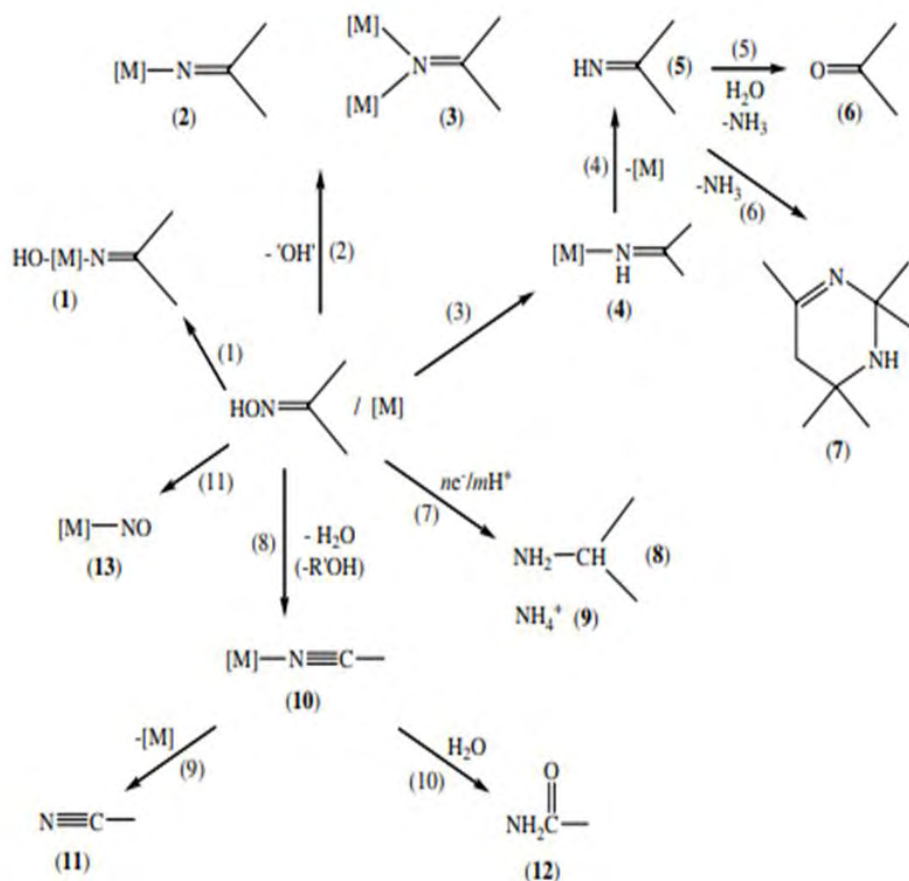
Παρακάτω αναφέρονται δύο από τις πιο γνωστές κατηγορίες αντιδράσεων στις οποίες μετέχουν ενταγμένες οξιμικές ομάδες.

Αντιδράσεις ενταγμένων οξιμών στις οποίες διατηρείται η ομάδα CNO

Σε αυτήν την κατηγορία, οι αντιδράσεις μπορούν είτε να επικεντρωθούν σε οποιαδήποτε από τα άτομα του τμήματος {CNO}, που οδηγούν σε οξίμη (ή οξιμάτο), ιμίνη ή άλλους τύπους συμπλόκων, είτε στο άλλο μέρος του μορίου της οξίμης δηλαδή αυτού που δεν περιέχει την χαρακτηριστική οξιμική ομάδα.

Αντιδράσεις ενταγμένων οξιμών με ταυτόχρονη διάσπαση της ομάδας CNO

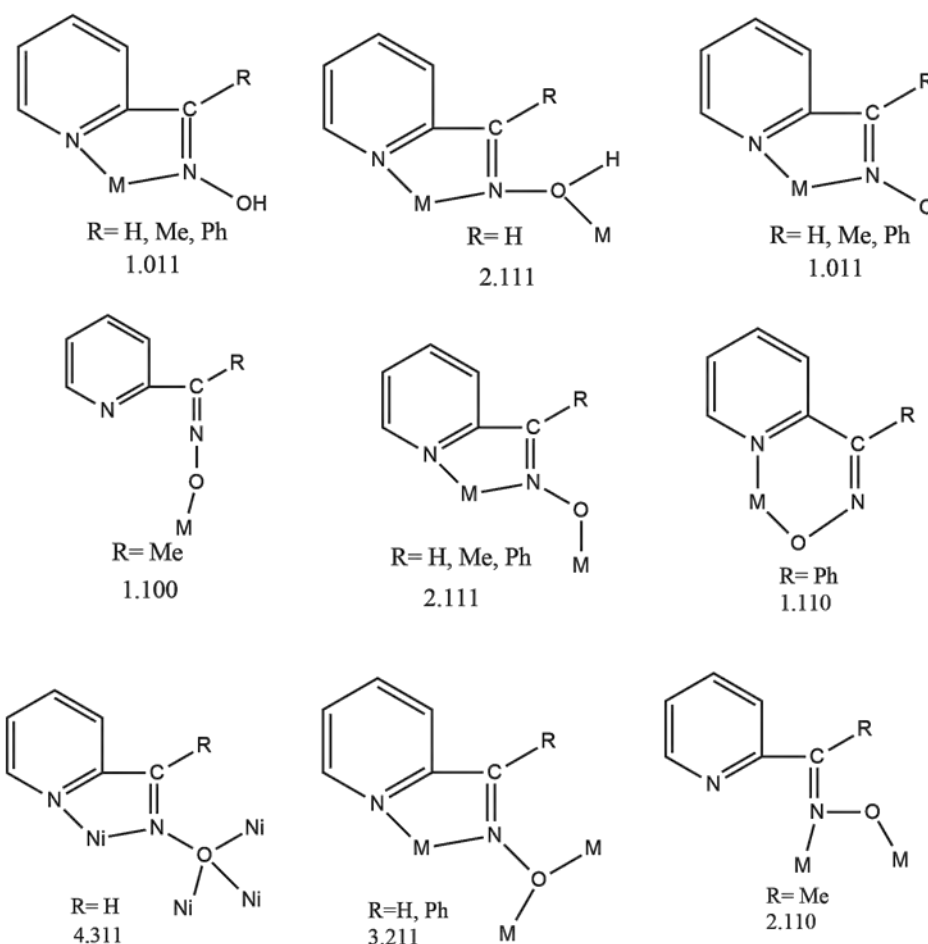
Οι αντιδράσεις «σχάσης» δεσμών N-O είναι γνωστές στην χημεία των ενταγμένων οξιμών. Στις αντιδράσεις αυτές υπάρχει σχηματισμός ενός δεσμού N-μετάλλου. Επίσης, περιλαμβάνουν προσθήκη οξιμών με σκοπό την οξείδωση, σε ένα πλούσιο σε ηλεκτρόνια μεταλλικό κέντρο **[πορεία (1)]**, αφαίρεση του υδροξυλίου των οξιμών και αντικατάστασή του με ένα μεταλλικό κέντρο υδριδίου **[πορεία (2)]**, αποοξυγόνωση οξιμών **[πορείες (3), (7)]**, αφυδάτωση αλκοόλης **[πορεία (8)]** με επακόλουθη αφαίρεση του μεταλλικού κέντρου **[πορεία (9)]** ή αναδιάταξη αλδοξιμών σε αμίδια **[πορεία (10)]**. Τέλος, αντιδράσεις με πλήρη σχάση ενός δεσμού N=C είναι γνωστές **[πορείες (3),(5),(7) και (11)]** όπως αυτές παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 32).



Σχήμα 32: Χαρακτηριστικές αντιδράσεις ενταγμένων οξιμών που οδηγούν σε διάσπαση δεσμών N-O και N=C.

Μια ιδιαίτερη κατηγορία οξιμών, η οποία παρουσιάζει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον στην Συνθετική Ανόργανη Χημεία, είναι οι πυρίδυλο οξίμες. Οι υποκαταστάτες αυτοί περιέχουν μία οξιμική ομάδα, μια πυρίδυλο ομάδα και κανένα

άλλο άτομο-δότη. Οι περισσότεροι από αυτούς τους υποκαταστάτες περιέχουν μια 2-πυρίδυλο ομάδα. Στο παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 33**) παρατίθενται οι κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένοι τρόποι ένταξης των 2-πυρίδυλο οξιμών μαζί με τους συμβολισμούς τους κατά Harris. Από το σχήμα διαπιστώνεται ότι τα αντίστοιχα ανιόντα των 2-πυρίδυλο οξιμών μπορούν να γεφυρώσουν συνήθως δύο ή τρία μεταλλοϊόντα με μέγιστο αριθμό αυτόν των 4 μεταλλοϊόντων (π.χ. 2-πυρίδυλο αλδοξίμη με 4 ιόντα Ni^{II} και συμβολισμό κατά Harris 4.311).

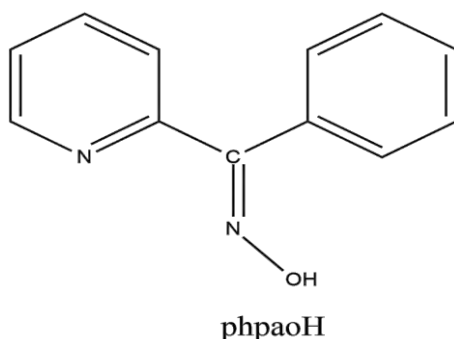


Σχήμα 33: Οι κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένοι τρόποι ένταξης των ουδέτερων και ανιοντικών μορφών απλών 2-πυρίδυλο οξιμών, και ο συμβολισμός τους κατά Harris.

B1-3. Η Φαίνυλο 2-πυρίδυλο Κετονοξίμη στη Χημεία των Συμπλόκων Ενώσεων^[21-23]

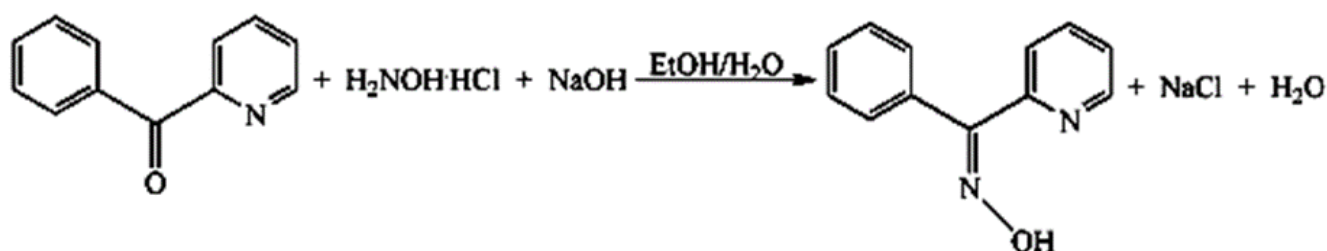
Η φαίνυλο 2-πυρίδυλο κετονοξίμη (phraoH) είναι ένας σημαντικός υποκαταστάτης στην Χημεία των Συμπλόκων Ενώσεων, δίνοντας σπουδαίες τόσο ομομεταλλικές όσο και ετερομεταλλικές πλειάδες ένταξης. Αυτός είναι και ο λόγος που χρησιμοποιείται

κατά κόρον από πολλά ερευνητικά εργαστήρια ανά τον κόσμο. Η ρhραoH αποτελείται από μια 2-πυρίδυλο ομάδα και μία οξιμική ομάδα της οποίας το άτομο άνθρακα συνδέεται με ένα φαίνυλιο. Ο συντακτικός τύπος της ρhραoH είναι:



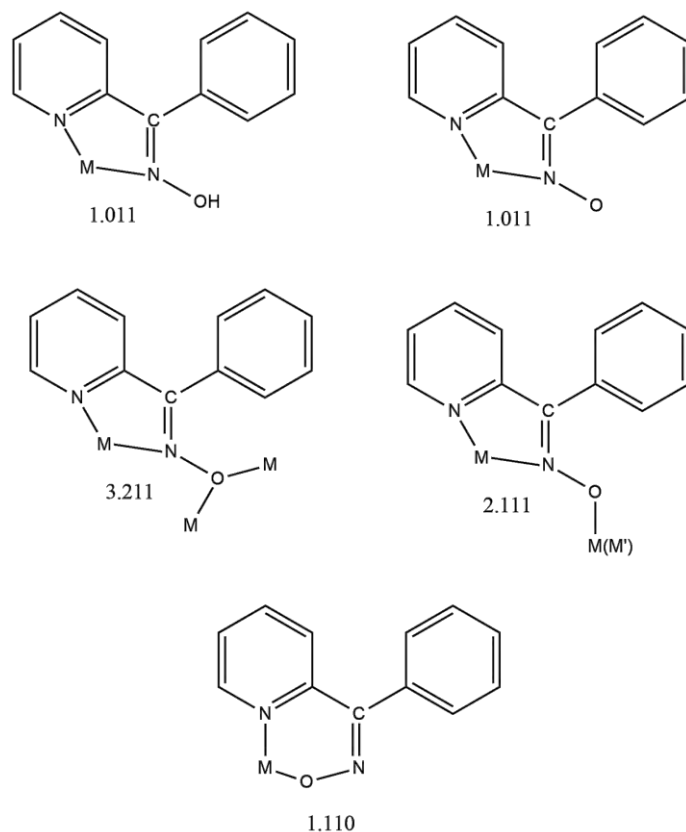
Σχήμα 34: Ο συντακτικός τύπος και η σύντμηση της φαίνυλο 2-πυρίδυλο κετονοξίμης.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι πυρίδυλο οξίμες μπορούν να παρασκευαστούν μέσω πολλών συνθετικών πορειών. Η πορεία που χρησιμοποιείται από την δική μας ερευνητική ομάδα, που είναι και η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη, είναι αυτή της προσθήκης υδροξυλαμίνης σε ένα διάλυμα κάποιας κετόνης. Στην περίπτωση της φαίνυλο 2-πυρίδυλο κετονοξίμης, η 1:1:1 αντίδραση μεταξύ φαίνυλο 2-πυρίδυλο κετόνης, υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) και καυστικού νατρίου (NaOH) σε μίγμα διαλυτών EtOH και H_2O οδηγεί στην σύνθεση του ελεύθερου υποκαταστάτη όπως φαίνεται και από τη χημική εξίσωση του ακόλουθου σχήματος (Σχήμα 35).



Σχήμα 35: Η χημική εξίσωση σύνθεσης του υποκαταστάτη ρhραoH.

Στο **Σχήμα 36** απεικονίζονται οι κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένοι τρόποι ένταξης της ουδέτερης φαίνυλο 2-πυρίδυλο κετονοξίμης και του αντίστοιχου ανιόντος της μαζί με τους συμβολισμούς τους κατά Harris. Όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό, το αντίστοιχο ανιόν του υποκαταστάτη μπορεί να γεφυρώσει δυο ή τρία μεταλλικά κέντρα.



Σχήμα 36: Οι κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένοι τρόποι ένταξης του ουδέτερου υποκαταστάτη phraoH και του ανιόντος του καθώς και οι συμβολισμοί τους κατά Harris.

Ακολουθεί πίνακας (**Πίνακας 1**) με επιλεγμένα σύμπλοκα της ουδέτερης phraoH και του ανιόντος της phrao⁻ από την βιβλιογραφία, και αναφορά σε ορισμένα από αυτά (που περιλαμβάνονται ή δεν περιλαμβάνονται στον πίνακα).

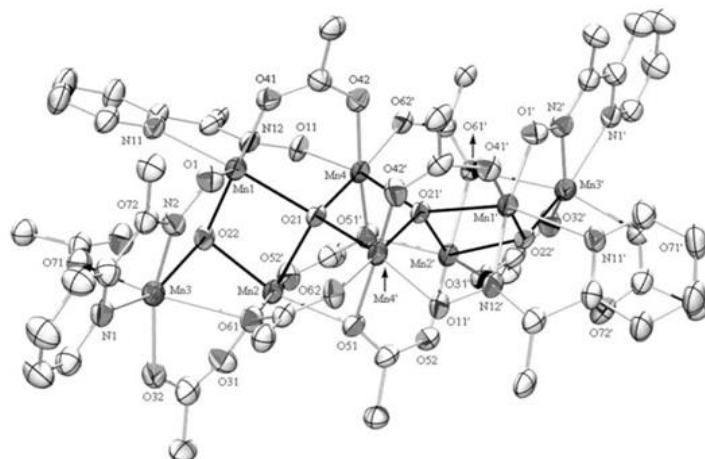
Πίνακας 1: Αντιπροσωπευτικά δομικώς χαρακτηρισμένα σύμπλοκα με υποκαταστάτες την ουδέτερη και αποπρωτονιωμένη phraoH. Έχουν παραλειφθεί τα πλεγματικά μόρια.

<u>Σύμπλοκο</u>	<u>Τρόπος Ένταξης</u> <u>Υποκαταστάτη/</u> <u>Συμβολισμός κατά</u> <u>Harris</u>
[Mn(O ₂ CPh) ₂ (phaoH) ₂]	1.011
[Mn ^{II} ₄ Mn ^{III} ₄ O ₂ (OH) ₂ (O ₂ CPh) ₁₀ (phrao) ₄]	2.111
[Mn ^{II} ₃ Mn ^{IV} O(N ₃)(O ₂ CPh) ₃ (phrao) ₄]	2.111
[Co ^{III} ₂ Co ^{II} (phrao) ₆](PF ₆) ₂	2.111
[Co(phrao) ₃]	1.011
[Ni(O ₂ CPh) ₂ (phraoH) ₂]	1.011
[Ni ₄ (O ₂ CMe) ₂ (NCS) ₂ (phrao) ₄ (PrOH)(H ₂ O)]	3.211

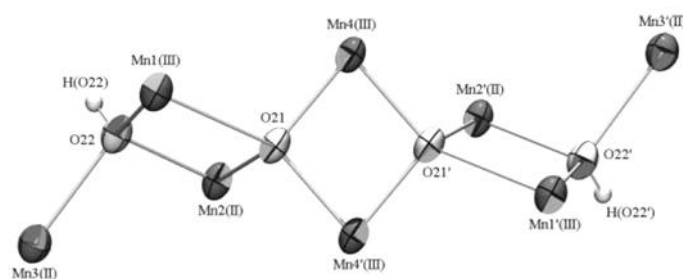
$[\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{phrao})_4(\text{MeOH})_2]$ 3.211

$[\text{Cu}_2(\text{hfac})_2(\text{phrao})_2]$ 2.111

Η αντίδραση μεταξύ $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και Bu_4NMnO_4 σε μεταξύ τους αναλογία 3:1 παρουσία της φαίνυλο 2-πυρίδυλο κετονοξίμης σε μίγμα διαλυτών $\text{MeCN}/\text{EtOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ οδήγησε στην απομόνωση της μεταλλικής πλειάδας μικτού σθένους με τύπο $[\text{Mn}_4^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{phrao})_4]$. Η μοριακή δομή του συμπλόκου φαίνεται στο **Σχήμα 37**. Το οκταπυρηνικό μόριο αποτελείται από τέσσερα ιόντα Mn^{II} και τέσσερα ιόντα Mn^{III} τα οποία συνδέονται μέσω δύο $\mu_4\text{-O}^{2-}$ υποκαταστατών και δυο ιόντων $\mu_3\text{-OH}^-$ σχηματίζοντας το δομικό πυρήνα $\{\text{Mn}_8(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2\}^{14+}$ όπως αυτός φαίνεται στο **Σχήμα 38**. Στο σύμπλοκο αυτό, οι τέσσερις ανιοντικοί phrao^- υποκαταστάτες εντάσσονται με τρόπο 2.111 όπως αναγράφεται στον **Πίνακα 1**.

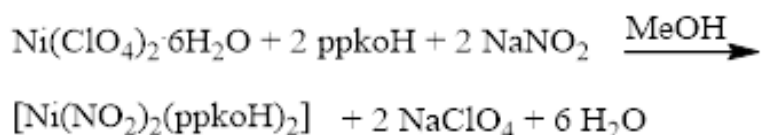


Σχήμα 37: Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}_4^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{phrao})_4]$.

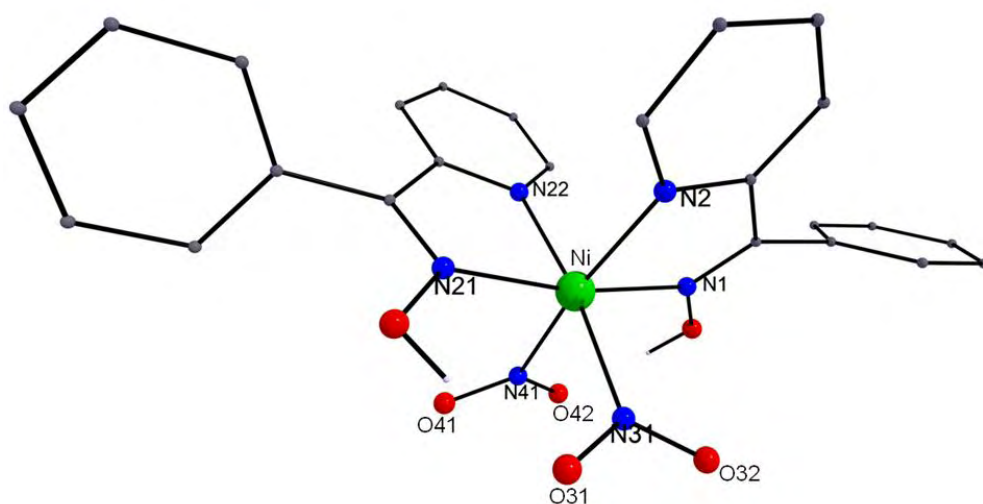


Σχήμα 38: Ο δομικός πυρήνας $\{\text{Mn}_8(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2\}^{14+}$ που υπάρχει στο σύμπλοκο $[\text{Mn}_4^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{phrao})_4]$.

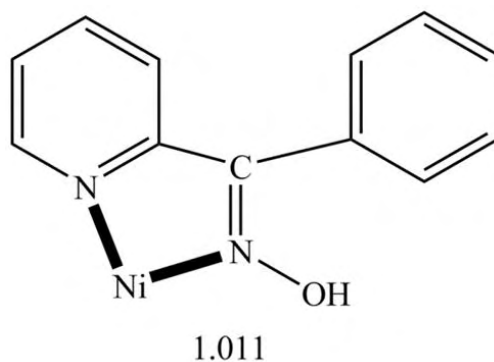
Το σύστημα αντίδρασης $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{phraoH} / \text{NaNO}_2$ σε αναλογία 1:2:2, όπως αυτή φαίνεται από την παρακάτω χημική εξίσωση σύνθεσης, και σε διαλύτη MeOH οδήγησε στην απομόνωση πορτοκαλοκόκκινων κρυστάλλων του μονοπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{phraoH})_2]$. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η φαίνυλο 2-πυρίδυλο κετονοξίμη (phraoH) συμβολίζεται μερικές φορές και ως ppkoH .



Η δομή του μονοπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{phraoH})_2]$ καθώς και ο τρόπος ένταξης της ουδέτερης phraoH φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (**Σχήματα 39 και 40**).

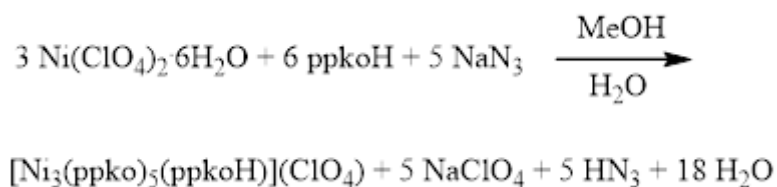


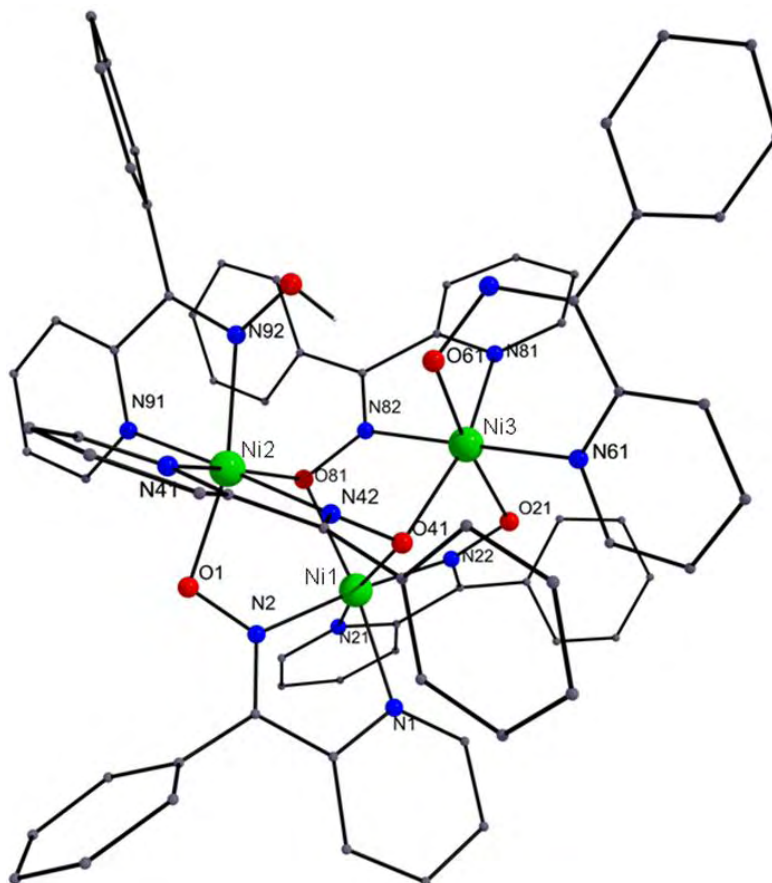
Σχήμα 39: Η δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{phraoH})_2]$. Αποκωδικοποίηση χρωμάτων: Ni:πράσινο, O:κόκκινο, N:μπλε, C:γκρι.



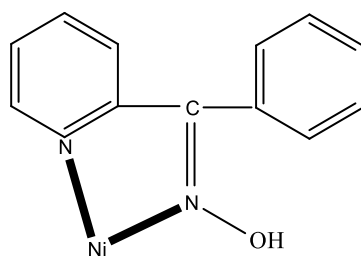
Σχήμα 40: Τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη phraoH (ppkoH) στο σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{ppkoH})_2]$.

Από την 1:2:3 αντίδραση του $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με τη ppkoH και το NaN_3 σε μίγμα διαλυτών $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ απομονώθηκε το τριπυρηνικό κατιοντικό σύμπλοκο $[\text{Ni}_3(\text{ppko})_5(\text{ppkoH})](\text{ClO}_4)$, στο οποίο, όπως μπορούμε να δούμε, ο ένας μόνο από τους έξι οργανικούς υποκαταστάτες είναι ουδέτερος. Το H_2O είναι απαραίτητο, αφενός για τη διάλυση του NaN_3 , και αφετέρου, για να μη μολυνθεί το προϊόν με NaClO_4 . Η αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη υποβοηθείται από το N_3^- που είναι μετρίως ισχυρή βάση. Η χημική αντίδραση της παρασκευής του συμπλόκου είναι η ακόλουθη. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός της απουσίας του N_3^- από τον τύπο του συμπλόκου και πως το σύμπλοκο δεν παρασκευάζεται απουσία N_3^- . Η μοριακή δομή του κατιόντος παρουσιάζεται στο **Σχήμα 41**.

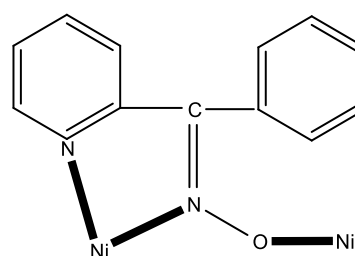




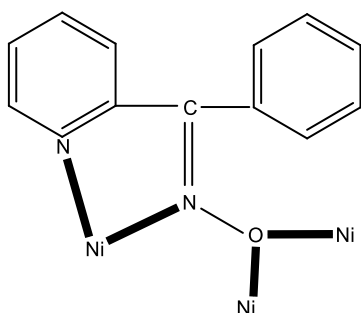
Σχήμα 41: Η μοριακή δομή του κατιόντος $[\text{Ni}_3(\text{phrao})_5(\text{phraoH})]^+$ που υπάρχει στο σύμπλοκο $[\text{Ni}_3(\text{phrao})_5(\text{phraoH})](\text{ClO}_4) \cdot 0.5 \text{ MeOH}$. (αποκωδικοποίηση χρωμάτων: Ni:πράσινο, O:κόκκινο, N:μπλε, C:γκρι).



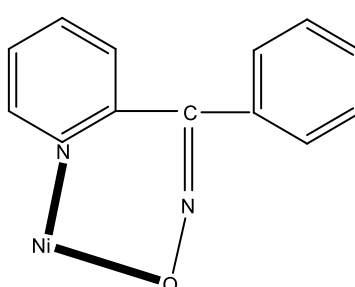
1.011



2.111



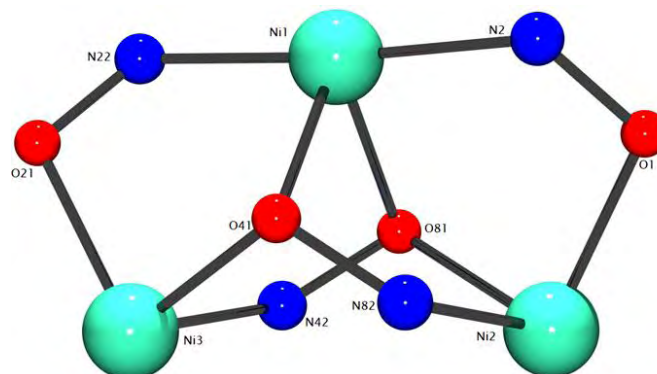
3.211



1.110

Σχήμα 42: Οι τρόποι ένταξης των οργανικών υποκαταστατών phraoH και phrao⁻ στο σύμπλοκο $[\text{Ni}_3(\text{phrao})_5(\text{phraoH})](\text{ClO}_4) \cdot 0.5 \text{ MeOH}$ και οι συμβολισμοί τους κατά Harris.

Οι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών του τριπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Ni}_3(\text{phrao})_5(\text{phraoH})](\text{ClO}_4) \cdot 0.5\text{MeOH}$ απεικονίζονται στο **Σχήμα 43** και είναι σύμφωνοι με αυτούς που αναγράφονται στο **Σχήμα 36**. Ο διευρυμένος (με την παρουσία και διατομικών γεφυρών) πυρήνας εικονογραφείται στο **Σχήμα 43**.



Σχήμα 43: Ο διευρυμένος δομικός πυρήνας $\{\text{Ni}^{\text{II}}_3(\mu_2\text{-ONR})_2(\mu_3\text{-ONR})_2\}^{2+}$ του συμπλόκου $[\text{Ni}_3(\text{phrao})_5(\text{phraoH})](\text{ClO}_4) \cdot 0.5\text{MeOH}$ (**19·0.5MeOH**).

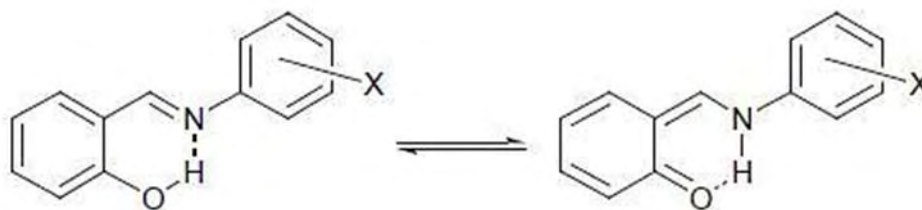
B2. Βάσεις Schiff που Προκύπτουν από τη Συμπύκνωση της Σαλικυλικής Αλδεΐδης και του Αμινοβενζοϊκού Οξέος ή Παραγώγων του

B2-1. Βάσεις Schiff: «Αειθαλή Δένδρα» στην Ανόργανη Χημεία^[24-29]

Οι βάσεις Schiff πήραν το όνομά τους από τον Hugo Schiff (1834-1915), ο οποίος ήταν ο πρώτος που περιέγραψε τη σύνθεσή τους. Ακόμη και 120 χρόνια μετά από τη σύνθεση και την πρώτη μελέτη τους συνεχίζουν να παρουσιάζουν έντονο ενδιαφέρον. Πρόκειται για οργανικές ενώσεις που περιέχουν διπλό δεσμό $\text{C}=\text{N}$ και γενικό τύπο $\text{RR}'\text{C}=\text{NR}''$, όπου R =αρύλιο ή αλκύλιο, R' =άτομο υδρογόνου ή αρύλιο ή αλκύλιο και R'' =αλκύλιο ή αρύλιο. Οι βάσεις Schiff ονομάζονται αλλιώς και ιμίνες. Είναι σταθερές και συντίθενται εύκολα στην περίπτωση που υπάρχει τουλάχιστον μια αρυλομάδα με δεσμό στο άτομο του αζώτου ή του άνθρακα. Αν όμως οι ομάδες R , R' και R'' είναι απλά αλειφατικά συστήματα παρατηρείται ταχεία διάσπαση ή πολυμερισμός της ιμίνης.

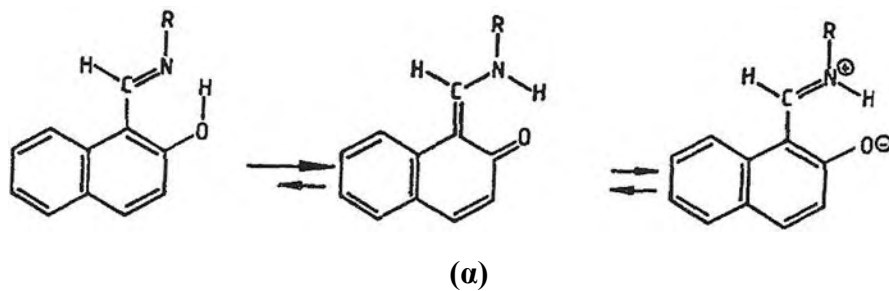
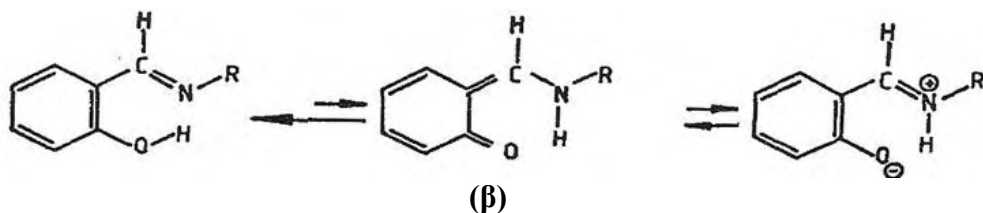
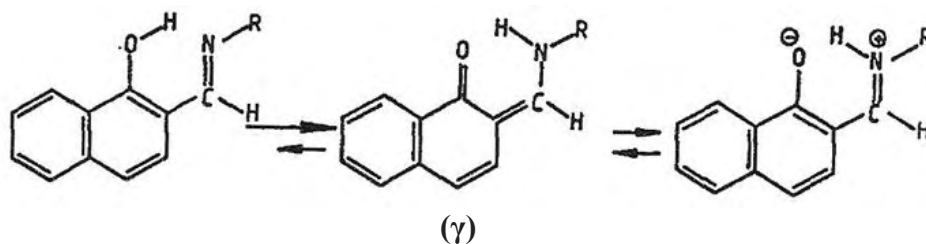
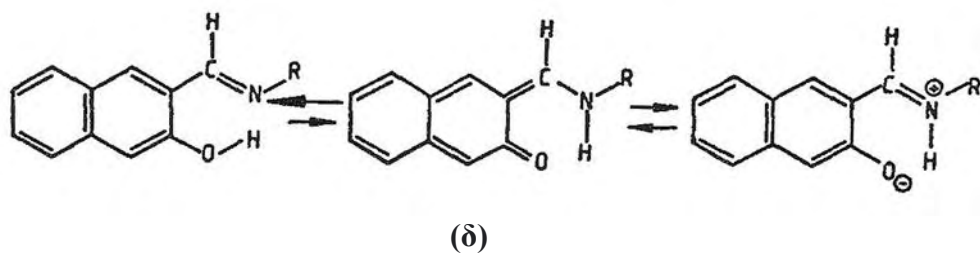
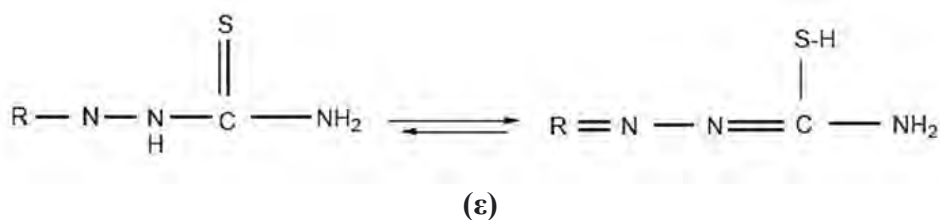
Οι περισσότερες βάσεις Schiff έχουν ως άτομα δότες N και O . Υπάρχουν όμως και αυτές που περιέχουν ως άτομα δότες S ή P . Όταν οι βάσεις Schiff διαθέτουν κάποια υδροξυλική ομάδα σε αρωματικό δακτύλιο, τότε παρατηρείται συχνά ταυτομέρεια μεταξύ της φαίνολ-ίμινο και της κέτο-άμινο (κινουειδής) μορφής τους. Η ισορροπία

αυτή εξαρτάται συνήθως από τους ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου όπως μπορούμε να δούμε στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 44: Η ισορροπία μεταξύ της της φαίνολ-ίμινο και της κέτο-άμινο μορφής μιας βάσης Schiff που παρατηρείται λόγω ταυτομέρειας.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται κάποια παραδείγματα βάσεων Schiff οι οποίες εμφανίζουν το φαινόμενο της ταυτομέρειας μεταξύ της φαίνολ-ίμινο και της κέτο-άμινο μορφής.



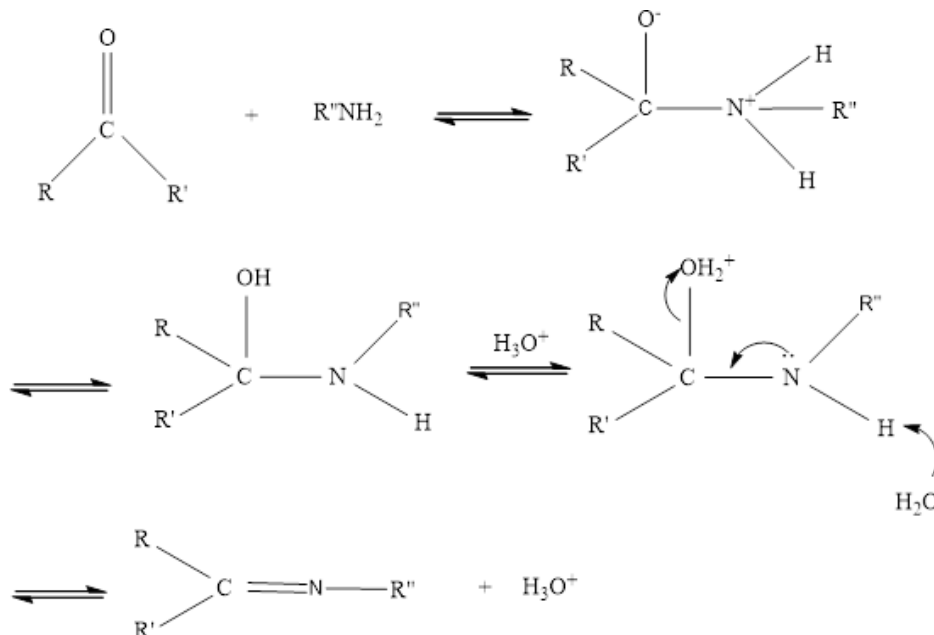
Σχήμα 45: Η ταυτομερική ισορροπία μεταξύ της φαίνολ-ίμινο και της κέτο-άμινο μορφής των (α) 2-υδροξυ-1-ναφθαλαλδιδιμινών, (β) σαλικυλαλδιδιμινών, (γ) 1-υδροξυ-2-ναφθαλαλδιδιμινών, (δ) 3-υδροξυ-2-ναφθαλαλδιδιμινών, και (ε) θειοσεμικαρβαζονών. Με R συμβολίζεται το άλκυλο ή το άρυλο σύστημα.

Παραδειγματικά, οι σαλικυλαλδιδιμίνες [Σχήμα 45(β)] συνήθως εμφανίζονται στα διαλύματα με την κέτο-άμινο μορφή τους, με λίγες όμως εξαιρέσεις. Αντίθετα, οι 3-υδροξυ-2-ναφθαλαλδιδιμίνες εμφανίζονται σχεδόν αποκλειστικά με την ένολ-ίμινο μορφή τους στα διάφορα διαλύματα [Σχήμα 45(δ)]. Όσον αφορά τις 1-υδροξυ-2-

ναφθαλαλδιμίνες, η ταυτομέρεια που εμφανίζουν εξαρτάται από τη φύση και το είδος του διαλύτη, ενώ το ποιο ταυτομέρες θα επικρατήσει εξαρτάται και από το είδος του καρβονυλικού προδρόμου μορίου και όχι από τη στεreoχημεία του μορίου ή από το αν είναι υποκατεστημένο το άτομο του αζώτου της ιμινομάδας [Σχήμα 45(γ)].

Όσον αφορά την χημεία του δεσμού C=N, το άτομο άνθρακα είναι μερικώς θετικά φορτισμένο και έτσι μπορεί να υποστεί πυρηνόφιλη προσβολή. Σε περιπτώσεις που μερικές βάσεις Schiff έχουν προέλθει από καρβόξυ αλδεΐδες ή αμίνες που περιέχουν κάποια πυρηνόφιλο ομάδα, όπως -SH ή -NH, είναι πολύ πιθανό να συμβεί μια ενδομοριακή νουκλεόφιλη προσβολή οδηγώντας στον σχηματισμό 5μελών ή 6μελών δακτυλίων.

Οι βάσεις Schiff μπορούν να συντεθούν με ποικίλους και διαφορετικούς τρόπους. Η πιο ευρέως και συνήθης μέθοδος παρασκευής, η οποία ακολουθείται και από την δική μας ερευνητική ομάδα, είναι η απευθείας αντίδραση συμπύκνωσης μιας πρωτοταγούς αμίνης ή διαμίνης με μια αλδεΐδη ή κετόνη κάτω από συνθήκες επαναρροής (reflux). Πρόκειται για μια αντιστρεπτή αντίδραση που οδηγεί σε μεγάλες αποδόσεις του προϊόντος, ο μηχανισμός της οποίας φαίνεται στο **Σχήμα 46**.

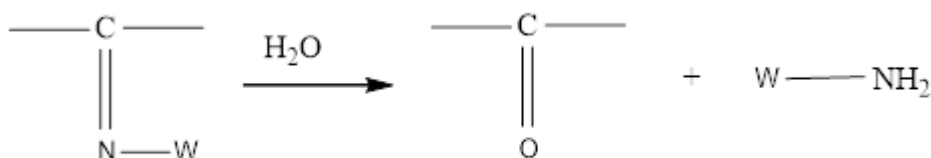


Σχήμα 46: Ο μηχανισμός σχηματισμού των βάσεων Schiff με αντίδραση πρωτοταγών αμινών με αλδεΐδες ή κετόνες.

Όπως παρατηρούμε στο παραπάνω σχήμα, ο μηχανισμός που φαίνεται ενέχει το σχηματισμό ενός διπολικού τετραεδρικού ενδιάμεσου. Επίσης, πρέπει ένας

τουλάχιστον από τους τρεις «υποκαταστάτες» R, R' και R'' να είναι κάποια άρτυλο ομάδα. Η παραπάνω αντίδραση συμύκνωσης επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως το pH του διαλύματος, καθώς και η στερεοχημική και η ηλεκτρονιακή επίδραση της καρβονυλικής ένωσης και της αμίνης.

Είναι γνωστό ότι οι ενώσεις που περιέχουν διπλό δεσμό C=N μπορούν να υδρολυθούν στις αντίστοιχες αλδεΐδες ή κετόνες. Για τις ιμίνες γενικά, η υδρόλυση είναι εύκολη και μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία νερού (**Σχήμα 47**).



Σχήμα 47: Αντίδραση υδρόλυσης ιμινών.

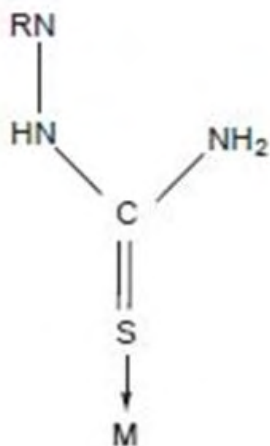
Όταν W = H, η υδρόλυση γίνεται in situ αφού η αντίστοιχη ιμίνη δεν είναι σταθερή για να υπάρξει σε διάλυμα. Γενικά για τις βάσεις Schiff η υδρόλυση είναι δύσκολη και απαιτεί όξινο ή βασικό καταλύτη.

Οι βάσεις Schiff υφίστανται και άλλες αντιδράσεις όπως είναι η αναγωγή τους, η αντίδραση με οργανομεταλλικές ενώσεις καθώς και η προσθήκη HCN σε αυτές.

Οι βάσεις Schiff έχουν χρησιμοποιηθεί και συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται εκτενώς στη Χημεία των Συμπλόκων Ενώσεων ως υποκαταστάτες. Ανάλογα με τον αριθμό και τη φύση των ατόμων-δοτών τους μπορούν να συμπλοκοποιηθούν με τους ακόλουθους τρόπους:

1. Μονοδοντικά

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολύ λίγα σύμπλοκα στα οποία οι βάσεις Schiff δρουν μονοδοντικά. Δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι: ένα σύμπλοκο του Pd(II) και ένα του Ni(II) όπου οι υποκαταστάτες PhCH=NMe και Ph₃P=CHC(=NPh)Ph, αντίστοιχα, συμπλοκοποιούνται μέσω του ατόμου N. Αντιθέτως, υπάρχουν ορισμένοι υποκαταστάτες που δρουν μονοδοντικά αν και έχουν παραπάνω από ένα άτομα δότες. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι θειοσεμικαρβαζόνες, όταν έχουν την trans διαμόρφωση, οι οποίες συμπλοκοποιούνται μέσω του ατόμου του θείου (**Σχήμα 48**).



Σχήμα 48: Ο μονοδοντικός τρόπος ένταξης των θειοσεμικαρβαζονών μέσω του ατόμου S.

2. Διδοντικά

Σε αυτόν τον τρόπο διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

(α) Δύο άτομα αζώτου τα οποία προέρχονται είτε από τη συμπύκνωση διαλδεύδης ή δικετόνης με δύο μόρια αμίνης, είτε από την αντίδραση διαμινών με αλδεύδες ή κετόνες.

(β) Ένα άτομο αζώτου και ένα άτομο οξυγόνου. Τέτοιοι υποκαταστάτες συντίθενται μέσω συμπύκνωσης υποκατεστημένων σαλικυλαλδευδών ή *ο*-υδροξυ-ακετοφαινονών με μονοαμίνες σε αναλογία 1:1. Στην περίπτωση που το οξυγόνο είναι πρωτονιωμένο, ο υποκαταστάτης δρα χηλικά και είναι ουδέτερος.

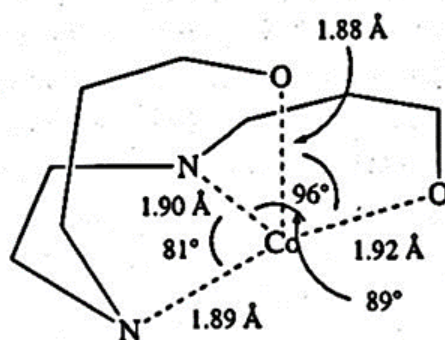
3. Τριδοντικά

Σε αυτόν τον τρόπο, τα άτομα-δότες μπορούν να είναι N,N,O-, N,O,O-, N,N,S- ή N,S,O-.

4. Τετραδοντικά

Τα άτομα-δότες μπορεί να είναι N,N,O,O- [όπως στην περίπτωση της δις(σαλικυλαλδεύδη)αιθυλενοδιαμίνης], **Σχήμα 49**. Αυτοί οι υποκαταστάτες επιλέγονται στην Συνθετική Ανόργανη Χημεία των Συμπλόκων Ενώσεων έτσι ώστε να

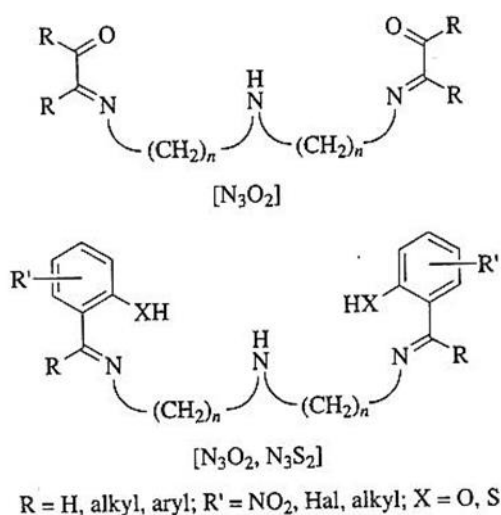
σχηματίζουν μονοπυρηνικά και διπυρηνικά σύμπλοκα ή 1D, 2D και 3D μεταλλικά οργανικά πλέγματα (υβριδικά).



Σχήμα 49: Σύμπλοκο του Co^{III} με την δις(σαλικυλαλδεΰδη)αιθυλενοδιαμίνη. Οι άλλες δυο θέσεις ένταξης του οκταεδρικού συμπλόκου μπορούν να καταληφθούν από διάφορους μονοδοντικούς υποκαταστάτες.

5. Πολυδοντικά

Εδώ, η χρησιμοποίηση αλειφατικών τριαμινών, όπως για παράδειγμα $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ όπου $n=2-4$, μπορεί να δώσει μια σειρά πενταδοντικών υποκαταστατών οι οποίοι παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα (**Σχήμα 50**).



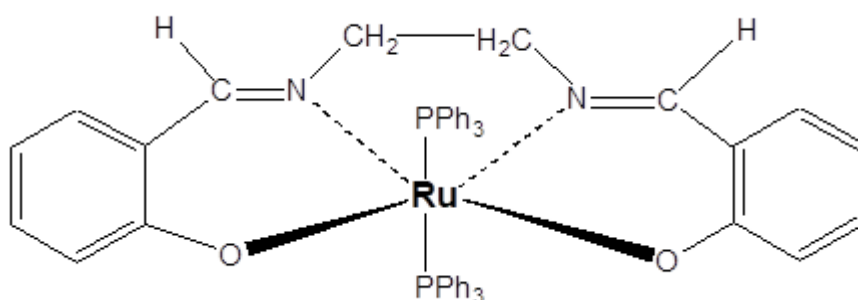
Σχήμα 50: Διάφορες ομάδες πενταδοντικών βάσεων Schiff.

Η πιο γνωστή βάση Schiff στη Χημεία των Συμπλόκων Ενώσεων είναι η δις(σαλικυλαλδεΰδη)αιθυλενοδιαμίνη (H_2salen) η οποία συντίθενται ως εξής (**Σχήμα 51**).



Σχήμα 51: Αντίδραση σύνθεσης της βάσης Schiff δις(σαλικυλαλδεΰδη)αιθυλενοδιαμίνη (H_2salen).

Η βάση αυτή είναι παρούσα στο σύμπλοκο $[Ru(salen)(PPh_3)_2]$ στο οποίο το ιόν του ρουθενίου(II) βρίσκεται οκταεδρικά ενταγμένο, όπως μπορούμε να δούμε και στο **Σχήμα 52**.

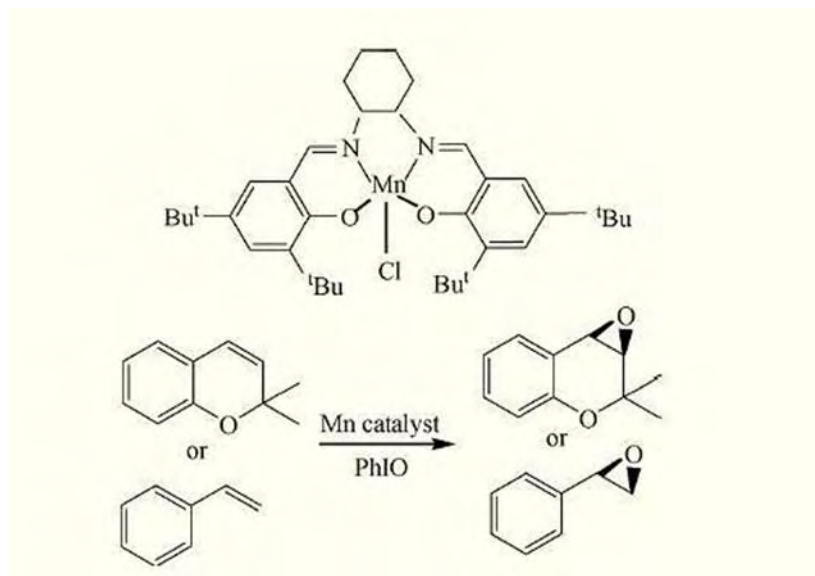


Σχήμα 52: Σχηματική μοριακή δομή του συμπλόκου $[Ru(salen)(PPh_3)_2]$ με υποκαταστάτη το ιόν της δις(σαλικυλαλδεΰδη)αιθυλενοδιαμίνης.

Επίσης, υπάρχουν σύμπλοκα, στα οποία ο υποκαταστάτης δις(σαλικυλαλδεΰδη)αιθυλενοδιαμίνη (H_2salen) βρίσκεται στην ουδέτερη μορφή του.

Εκτός από το πεδίο της Χημείας Ένταξης, οι βάσεις Schiff βρίσκουν εφαρμογές και σε άλλους κλάδους της Ανόργανης Χημείας όπως είναι η Βιοανόργανη Χημεία, επειδή σύμπλοκα με τέτοιους υποκαταστάτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοντέλα ενεργών κέντρων μεταλλοενζύμων. Επιπλέον, έχουν πολλές εφαρμογές και στη Βιολογία καθώς εμφανίζουν αντιμικροβιακή, αντιβακτηριδιακή, αντιφλεγμονώδη και αντικαρκινική δράση. Επίσης, οι βάσεις Schiff και τα σύμπλοκα που σχηματίζουν παρουσιάζουν ενδιαφέρον όσον αφορά στις φωτοχημικές ιδιότητές τους. Για

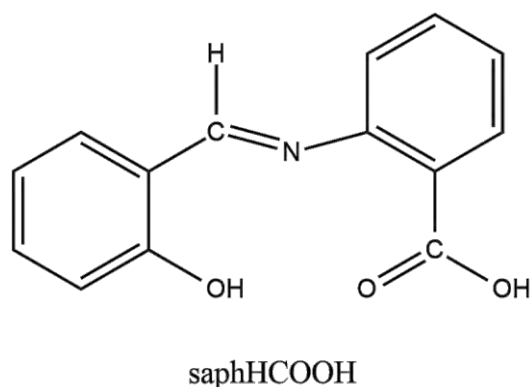
παράδειγμα, αρωματικές βάσεις Schiff του τύπου N-σαλικυλιδενο-ο-αμινοφαινόλη έχουν μελετηθεί ως φθορίζοντα αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό μετάλλων, όπως ιόντων των Al, Ga, In, Y, Sn και του Zn, με τη βοήθεια της φθορισμομετρίας. Τέλος, πολλά σύμπλοκα των βάσεων Schiff παρουσιάζουν καταλυτική δραστηριότητα σε ομογενείς, αλλά και ετερογενείς αντιδράσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ένα σύμπλοκο του Mn^{III} με μια τετραδοντική βάση Schiff το οποίο δρα ως ομογενής καταλύτης στην αντίδραση εποξειδωσης συζευγμένων ολεφινών (Σχήμα 53).



Σχήμα 53: Σύμπλοκο του Mn^{III} με βάση Schiff και η αντίδραση εποξειδωσης που καταλύει.

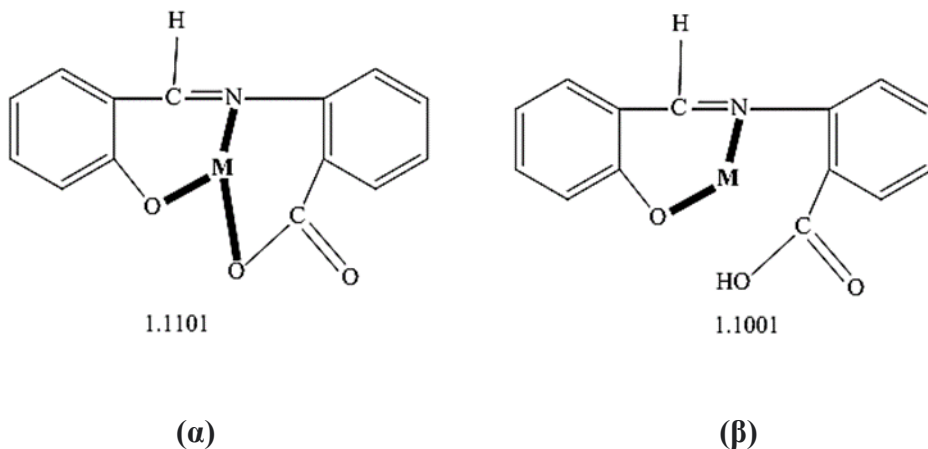
B2-2. Σύμπλοκες Ενώσεις της N-(2-καρβοξυφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνης (saphHCOOH)^[30,31]

Η N-(2-καρβοξυφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνη είναι ένας άλλος οργανικός υποκαταστάτης με τον οποίο εργαστήκαμε στη παρούσα Μεταπτυχιακή Εργασία. Για λόγους απλότητας θα τον συμβολίζουμε ως saphHCOOH. Ο υποκαταστάτης αυτός ανήκει στην οικογένεια των τετραδοντικών βάσεων Schiff με άτομα-δότες O,N,O,O. Δεν είναι εμπορικά διαθέσιμος, αλλά συντέθηκε στο εργαστήριο μας με την διαδικασία της σύνθεσής του να περιγράφεται στο Μέρος III (κεφάλαιο Α). Ο συντακτικός της τύπος φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 54).



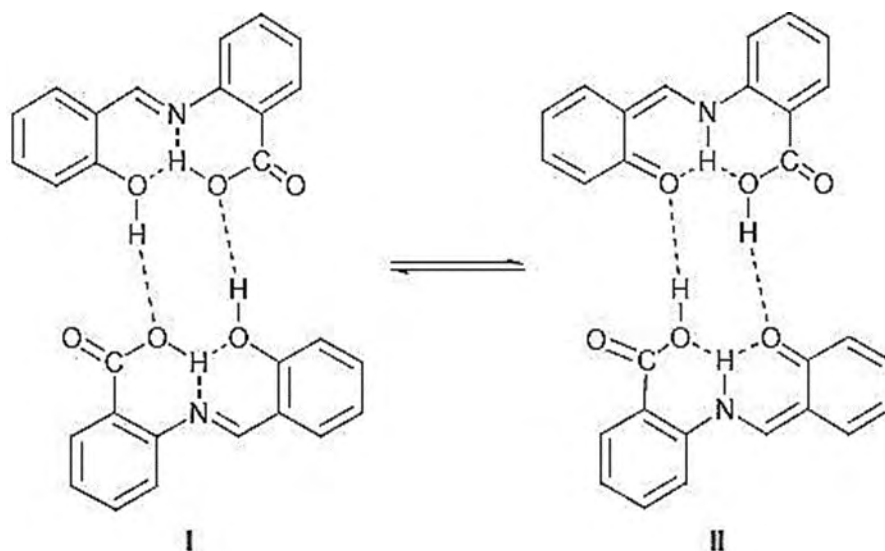
Σχήμα 54: Ο συντακτικός τύπος και η σύντμηση της N-(2-κορβοξυφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνης.

Η saphHCOOH μπορεί να αποπροτονιωθεί σχετικά εύκολα και να υπεισέλθει στα διάφορα μεταλλικά σύμπλοκα υπό την μονο- ή διανιοντική της μορφή, δρώντας ως ένας γεφυρωτικός υποκαταστάτης. Έχει διαπιστωθεί ότι μπορεί να γεφυρώσει δύο μεταλλικά ιόντα, ενώ συχνά δρα ως τριδοντικός χηλικός υποκαταστάτης. Επίσης, μπορεί να σχηματίσει ένα σταθερό πενταμελή και ένα σταθερό εξαμελή χηλικό δακτύλιο με το μεταλλικό κέντρο, τερματίζοντας τον ενδεχόμενο πολυμερισμό όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε στο **Σχήμα 55**.



Σχήμα 55: Ενδεικτικοί κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένοι τρόποι ένταξης της (α) διανιοντικής (saphCOO²⁻) και (β) της μονοανιοντικής (saphCOOH⁻) μορφής της saphHCOOH.

Μελετώντας την Βιβλιογραφία φτάσαμε στην διαπίστωση ότι η δομή του υποκαταστάτη στη στερεά κατάσταση βρίσκεται σε μία ενδιάμεση μορφή μεταξύ των δύο ταυτομερών **I** και **II**, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα (**Σχήμα 56**).



Σχήμα 56: Σχηματική αναπαράσταση των δύο ταυτομερών δομών για τον υποκαταστάτη saphHCOOH, που παρουσιάζεται υπό μορφή διμερούς μέσω δεσμών H.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικά δομικώς χαρακτηρισμένα μεταλλικά σύμπλοκα του υποκαταστάτη. Ας σημειωθεί ότι στην περίπτωση του παρακάτω πίνακα η N-(2-καρβοξυφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνη συμβολίζεται ως **HL-CO₂H**.

Πίνακας 2: Αντιπροσωπευτικά δομικώς χαρακτηρισμένα σύμπλοκα με υποκαταστάτη την N-(2-καρβοξυφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνη (HL-CO₂H ή saphHCOOH).

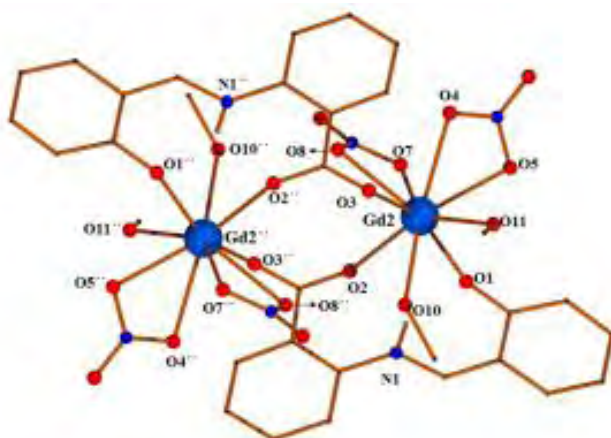
Σύμπλοκο	Τρόπος Ένταξης της Βάσης
	Schiff
[Cu(L-CO ₂)(H ₂ O)]	1.1101
[Cu(L-CO ₂)(MelmH)]	1.1101
[Cu(L-CO ₂)(EtImH)]	1.1101
[Cu(L-CO ₂)(BenzImH)]	1.1101
[Cu(L-CO ₂)(MebenzImH)]	1.1101
[Cu(L-CO ₂)(ImH)]	1.1101
[Cu(L-CO ₂)(bipy)]	1.1101
[Cu(L-CO ₂)(phen)]	1.1101
[Cu(L-CO ₂)(py) ₂]	1.1101
[Cu(L-CO ₂ H) ₂]	1.1001

$[\text{Ni}(\text{L}-\text{CO}_2\text{H})_2]$	1.1001
$[\text{B}(\text{L}-\text{CO}_2)(\text{Ph})]$	1.1101
$[\text{Sn}(\text{Me})_2(\text{L}-\text{CO}_2)]$	1.1101
$[\text{VO}(\text{L}-\text{CO}_2)(\text{OEt})(\text{EtOH})]$	1.1101
$[\text{VO}(\text{L}-\text{CO}_2)(\text{bz})]$	1.1101

Συντομογραφίες: MelmH: 2-μεθυλοϊμιδαζόλιο, EtImH: 2-αιθυλοϊμιδαζόλιο, BenzImH: βενζιμιδαζόλιο, MebenzImH: 2-μεθυλοβενζυλιμιδαζόλιο, ImH: ιμιδαζόλιο, bipy: 2,2'-διπυριδίνη, phen: 1,10-φαιναθρολίνη, py: πυριδίνη, bz: μονοανιόν του βενζοϋδροξαμικού οξέος.

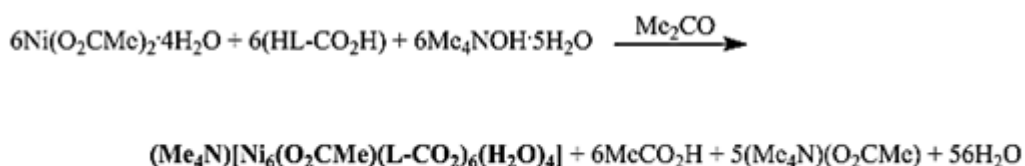
Επίσης, η N-(2-καρβοξυφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνη έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως από την δική μας ερευνητική ομάδα τα προηγούμενα χρόνια δίνοντας σημαντικά και ενδιαφέροντα αποτελέσματα με αξιοσημείωτες ιδιότητες στο πεδίο του Μοριακού Μαγνητισμού, της Κατάλυσης και της Οπτικής.

Η 1:2 μεταξύ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 5,6$) και της saphHCOOH σε μίγμα διαλυτών MeOH/MeCN (αναλογία όγκων διαλυτών 1:1) οδήγησε στην απομόνωση των διπυρηνικών ομοπυρηνικών συμπλόκων με το γενικό τύπο $[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_4(\text{saphHCOO})_2(\text{MeOH})_4]$. Στο **Σχήμα 57** παρουσιάζεται η δομή ενός συμπλόκου που ανήκει στον παραπάνω γενικό τύπο, όπου $\text{Ln} = \text{Gd}$.

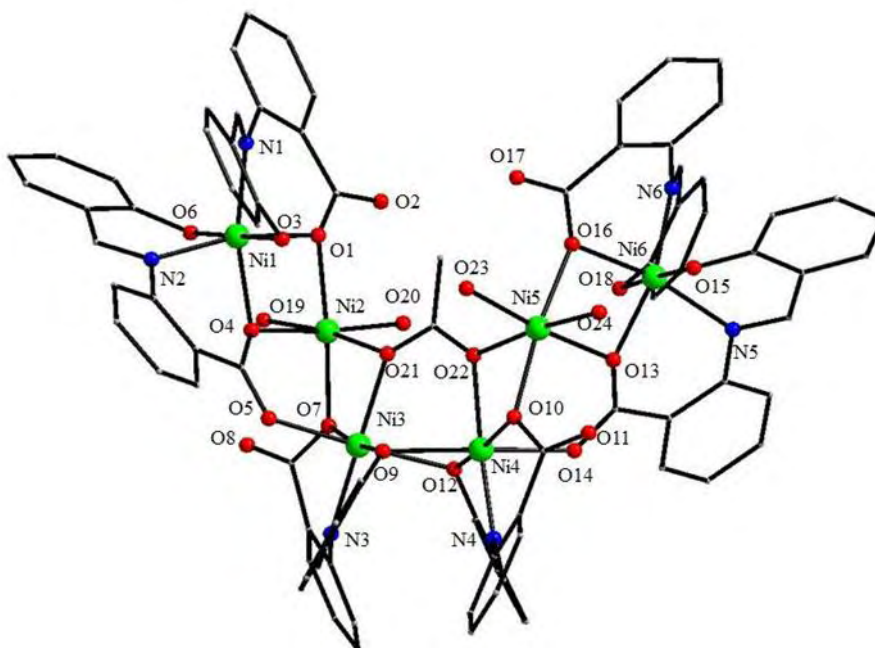


Το παραπάνω σύμπλοκο αποτελείται από δύο κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα, κεντροσυμμετρικά μόρια. Τα δύο ιόντα Gd^{III} γεφυρώνονται από τις δύο καρβοξυλάτο ομάδες των δυο μονά αποπρωτονιωμένων υποκαταστατών με τρόπο 2.111 σύμφωνα με τον συμβολισμό κατά Harris. Η 9-ενταγμένη σφαίρα ένταξης του κάθε μεταλλικού ιόντος συμπληρώνεται από δύο διδοντικούς χηλικούς νιτράτο υποκαταστάτες, δυο τερματικά μόρια μεθανόλης και μία τερματική φαινολάτο ομάδα του κάθε υποκαταστάτη. Το άτομο υδρογόνου της $-OH$ του υποκαταστάτη έχει «μεταναστεύσει» στο ιμινικό άτομο αζώτου για αυτό και το τελευταίο δεν έχει την δυνατότητα ένταξης.

Ένα δεύτερο παράδειγμα χρήσης της $saphHCOOH$ ή $(HL-CO_2H)$ ως υποκαταστάτη περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση.



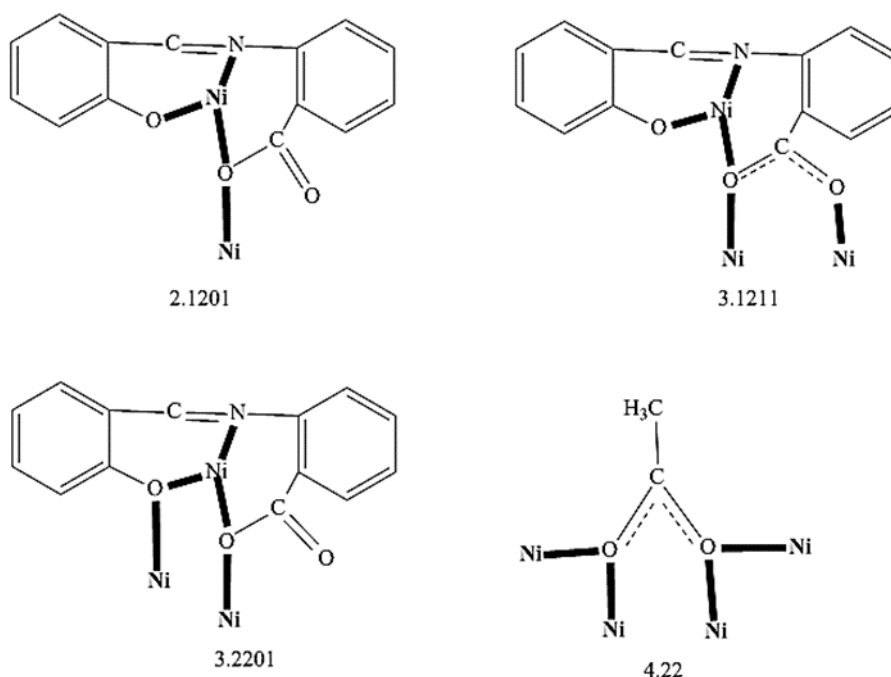
Παρατηρούμε ότι η 1:1:1 αντίδραση μεταξύ $Ni(O_2CMe)_2 \cdot 4H_2O / HL-CO_2H = saphHCOOH / Me_4NOH \cdot 5H_2O$ σε διαλύτη Me_2CO οδήγησε στην απομόνωση ενός εξαπυρηνικού συμπλόκου $Ni(II)$ με τη δομή του να φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 58: Η μοριακή δομή του εξαπυρηνικού ανιόντος του συμπλόκου $(Me_4N)[Ni_6(O_2CMe)(L-CO_2)_6(H_2O)_4]$. (αποκωδικοποίηση χρωμάτων: Ni:πράσινο, O:κόκκινο, N:μπλε και C:γκρι).

Στο παραπάνω σύμπλοκο, τα έξι ιόντα Ni^{II} συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δύο 2.1201 saphCOO^{2-} υποκαταστατών, δύο 3.1211 saphCOO^{2-} υποκαταστατών και δύο 3.2201 saphCOO^{2-} υποκαταστατών. Ο ασετάτο υποκαταστάτης δρα διδοντικά γεφυρωτικά και γεφυρώνει 4 μεταλλοϊόντα. Αυτός ο τρόπος ένταξης είναι εξαιρετικά σπάνιος στη χημεία των συμπλόκων. Τέλος τα τέσσερα τερματικά μόρια H_2O συμπληρώνουν την περιφερειακή ένταξη.

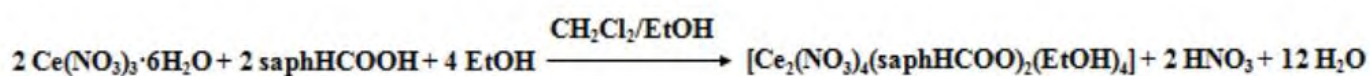
Περίληπτικά, οι τρόποι ένταξης των διπλά αποπρωτονιωμένων υποκαταστατών saphHCOOH και του ασετάτο υποκαταστάτη μαζί, με τους αντίστοιχους συμβολισμούς τους κατά Harris, όπως αυτοί παρατηρούνται στο παραπάνω σύμπλοκο, απεικονίζονται στο **Σχήμα 59**.



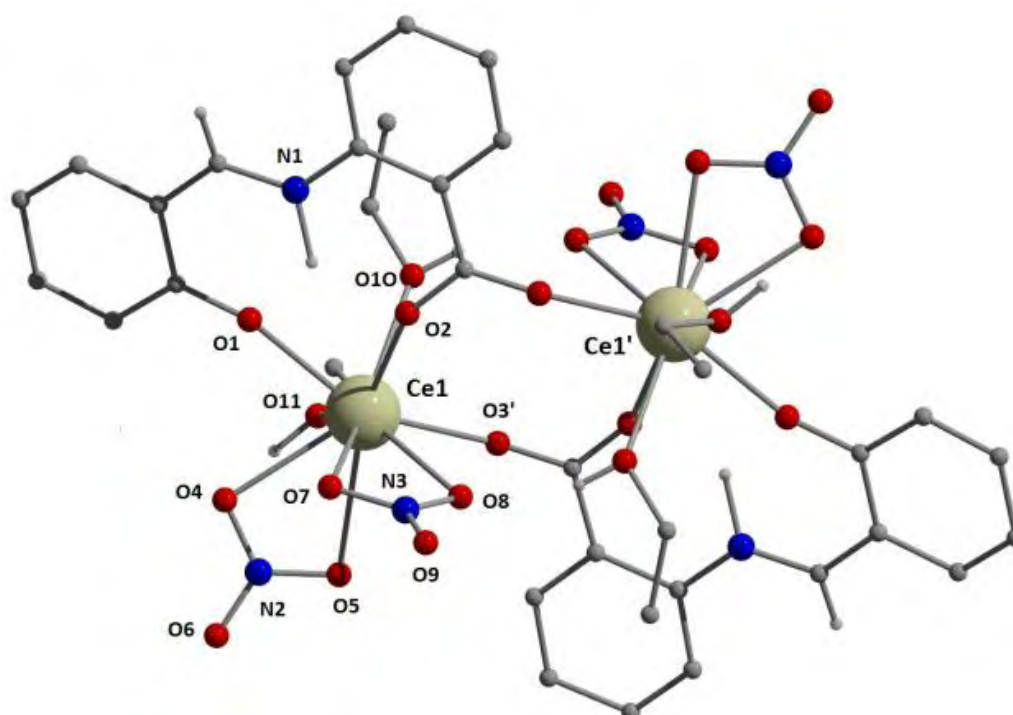
Σχήμα 59: Οι τρόποι ένταξης του διανιοντικού υποκαταστάτη saphCOO^{2-} και του ασετάτο υποκαταστάτη στο σύμπλοκο $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Ni}_6(\text{O}_2\text{CMe})(\text{L}-\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ και οι συμβολισμοί τους κατά Harris.

Η ερευνητική μας ομάδα, σε μία από τις προσπάθειες της για απομόνωση 3d/4f ετερομεταλλικών πλειάδων ένταξης, οδηγήθηκε προς έκπληξή μας στην απομόνωση ενός διπυρηνικού συμπλόκου που περιείχε ιόντα Ce^{III} . Το σύμπλοκο με τύπο $[\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_4(\text{saphHCOO})_2(\text{EtOH})_4]$ παρασκευάστηκε από την 1:2:2 αντίδραση μεταξύ του $[\text{Mn}(\text{acac})_2]$, του $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και της saphHCOOH σε μίγμα διαλυτών CH_2Cl_2 και EtOH (αναλογία διαλυτών 1:1). Αξιοσημείωτο είναι ότι το

συγκεκριμένο σύμπλοκο δεν απομονώθηκε απουσία του $[\text{Mn}(\text{acac})_2]$. Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση του παραπάνω συμπλόκου είναι η ακόλουθη.



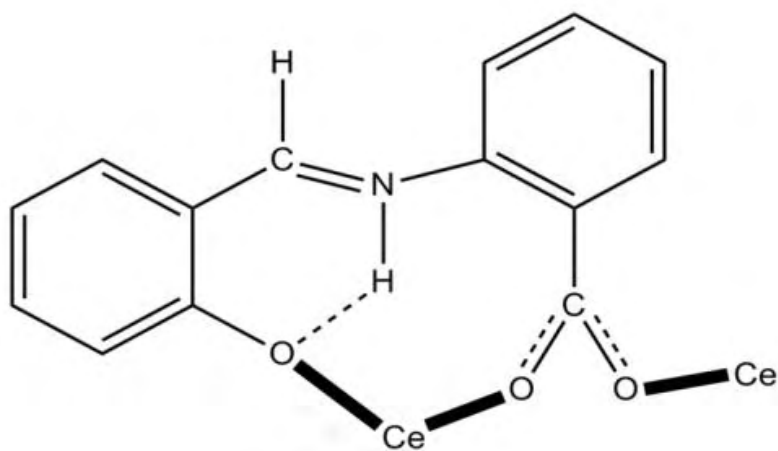
Στο ακόλουθο σχήμα (**Σχήμα 60**) παρουσιάζεται η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_4(\text{saphHCOO})_2(\text{EtOH})_4]$. Αυτό έχει παρόμοια δομή με αυτό του $\text{Gd}(\text{III})$ που προαναφέρθηκε.



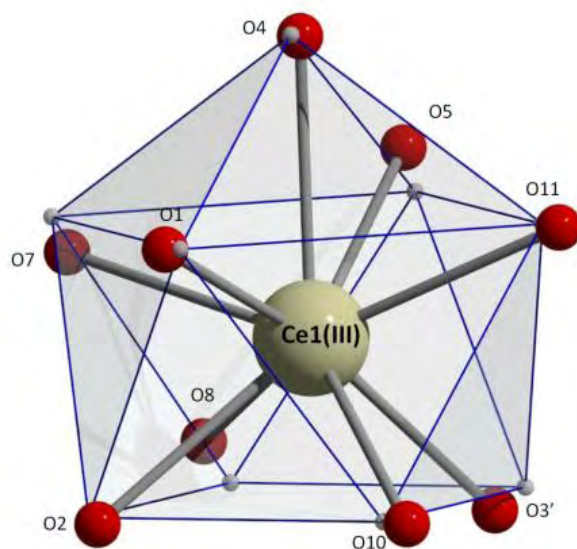
Σχήμα 60: Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_4(\text{saphHCOO})_2(\text{EtOH})_4]$.

Στη δομή του παραπάνω συμπλόκου τα μεταλλικά κέντρα είναι 9-ενταγμένα. Τα κέντρα Ce^{III} γεφυρώνονται από δύο καρβοξυλάτο ομάδες των υποκαταστατών saphHCOO^- . Τη σφαίρα ένταξης του Ce^{III} συμπληρώνουν δύο διδοντικοί χηλικοί νιτράτο υποκαταστάτες, δύο τερματικά μόρια EtOH και ένα τερματικό άτομο οξυγόνου που ανήκει στο φαινολάτο δακτύλιο ενός υποκαταστάτη. Το ανιόν saphHCOO^- συμπεριφέρεται ως 2.111 υποκαταστάτης, όπως μπορούμε να διακρίνουμε και στο παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 61**). Μπορούμε να παρατηρήσουμε από τη δομή του συμπλόκου, ότι σχηματίζεται ένας ασυνήθιστος 10μελής χηλικός δακτύλιος. Το πολυέδρο ένταξης του μεταλλικού

κέντρου είναι σφαιρικά επιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα όπως αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 62.



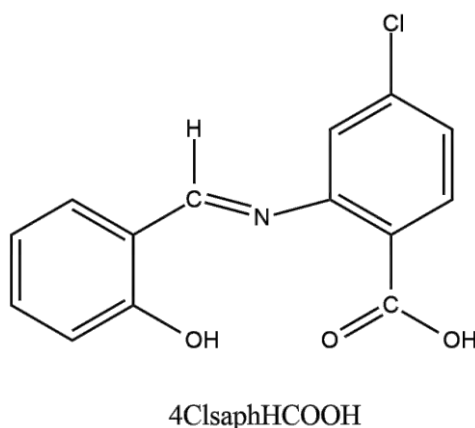
Σχήμα 61: Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη saphHCOO⁻ στο σύμπλοκο [Ce₂(NO₃)₄(saphHCOO)₂(EtOH)₄]. Με διακεκομμένη γραμμή συμβολίζεται ο ενδομοριακός δεσμός H.



Σχήμα 62: Το σφαιρικά επιστεγασμένο τετραγωνικό αντιπρισματικό πολύεδρο ένταξης του Ce^{III} στο σύμπλοκο [Ce₂(NO₃)₄(saphHCOO)₂(EtOH)₄]. Οι μικρές σφαίρες αποτελούν τις κορυφές του ιδανικού πολυέδρου.

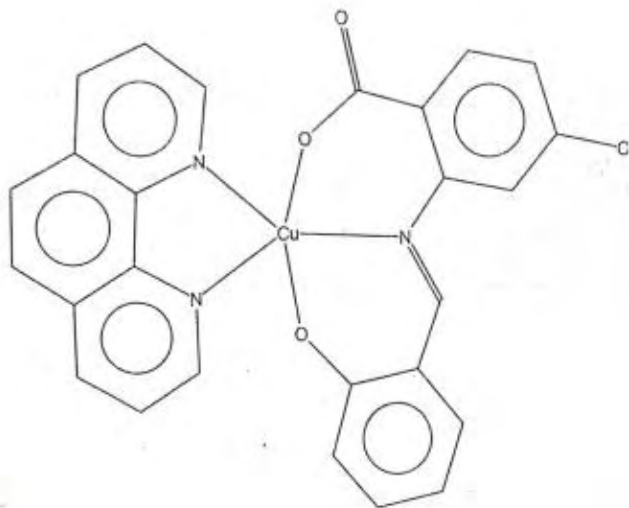
B2-3. Σύμπλοκες Ενώσεις της N-(2-καρβοξυ-4-χλωροφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνης (4ClsapHCOOH)^[30,31]

Η N-(2-καρβοξυ-4-χλωροφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνη (4ClsapHCOOH) είναι ένας ακόμα υποκαταστάτης που ανήκει στην οικογένεια των τετραδοντικών βάσεων Schiff με άτομα-δότες O,N,O,O με τον οποίο ασχολούμαστε ερευνητικά στην παρούσα Μεταπτυχιακή Εργασία. Όπως και η αντίστοιχη saphHCOOH, δεν είναι εμπορικά διαθέσιμη, συνεπώς συντέθηκε στο εργαστήριο μας με την συνθετική της πορεία να αναλύεται σε επόμενο κεφάλαιο. Ο υποκαταστάτης αυτός μπορεί να αποπρωτονιωθεί σχετικά εύκολα και να υπεισέλθει στα μεταλλικά σύμπλοκα υπό την μονο- ή διανιοντική του μορφή, δρώντας ως γεφυρωτικός υποκαταστάτης. Ο συντακτικός τύπος της 4ClsapHCOOH φαίνεται στο **Σχήμα 63**.



Σχήμα 63: Ο συντακτικός τύπος και η σύντηξη της N-(2-καρβοξυ-4-χλωροφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνης.

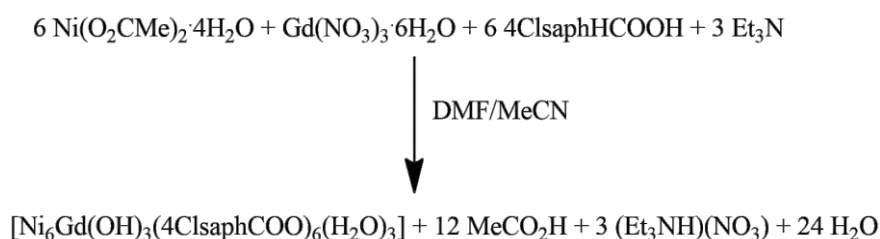
Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε, η 4ClsapHCOOH αποτελεί παράγωγο της saphHCOOH με μόνη διαφορά την ύπαρξη ενός ατόμου χλωρίου στη θέση 4 του βενζολικού δακτυλίου. Όπως διαπιστώσαμε από την βιβλιογραφία, τα αποτελέσματα της χρήσης της N-(2-καρβοξυφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνης ως υποκαταστάτη στη Χημεία των Συμπλόκων Ενώσεων είναι πλούσια. Εν τούτοις, κάτι αντίστοιχο δεν παρατηρείται στην αντίστοιχη N-(2-καρβοξυ-4-χλωροφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνη με τα μόνα δημοσιευμένα αποτελέσματα που υπάρχουν να αφορούν ορισμένα μονοπυρηνικά σύμπλοκα Cu(II), που περιέχουν ταυτόχρονα N,N'-διδοντικούς χηλικούς υποκαταστάτες που τείνουν να εμφανίζουν αντικαρκινική δράση (**Σχήμα 64**).



Σχήμα 64: Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{4ClSaphCOO})(\text{1,10-phen})]$, όπου 1,10-phen = 1,10-φαινανθρολίνη.

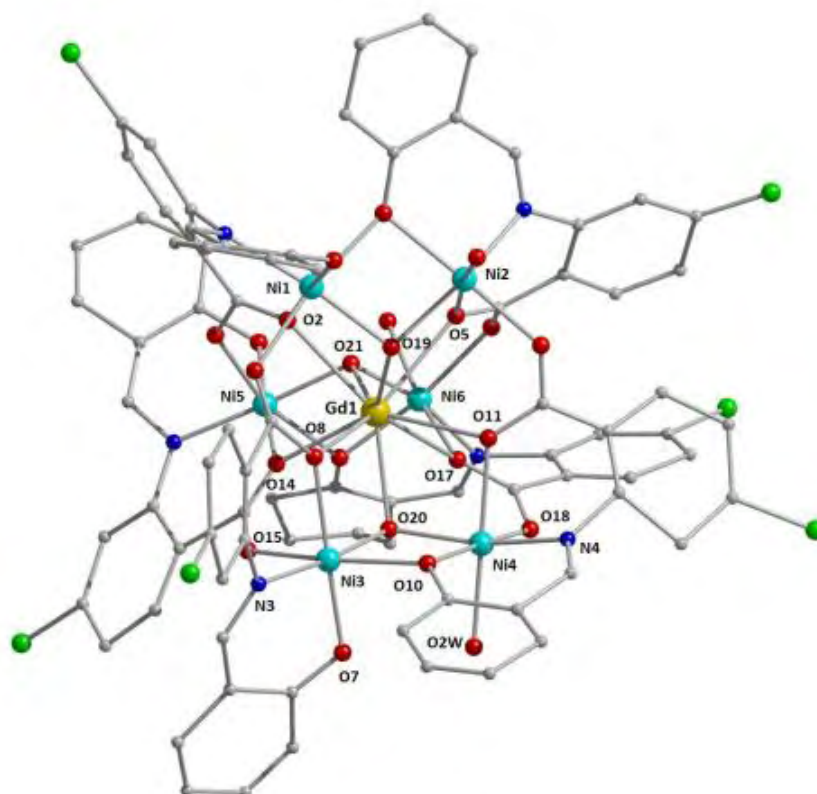
Συνεπώς, η «φτωχή» βιβλιογραφία που υπήρχε με τον αντίστοιχο υποκαταστάτη ώθησε στο παρελθόν την ερευνητική μας ομάδα να εργαστεί πάνω στη σύνθεση πλειάδων ένταξης με πρωτεύοντα υποκαταστάτη την N-(2-καρβοξυ-4-χλωροφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνη δίνοντας ενώσεις με ενδιαφέρουσες δομές και σημαντικές ιδιότητες.

Η 2:1:2:4 αντίδραση μεταξύ $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4ClSaphHCOOH και Et_3N σε μίγμα διαλυτών DMF/MeCN (αναλογία όγκων διαλυτών 1:1) οδήγησε στην απομόνωση της ετερομεταλλικής πλειάδας $[\text{Ni}_6\text{Gd}(\text{OH})_3(\text{4ClSaphCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$. Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση του 7-πυρηνικού συμπλόκου είναι η ακόλουθη:

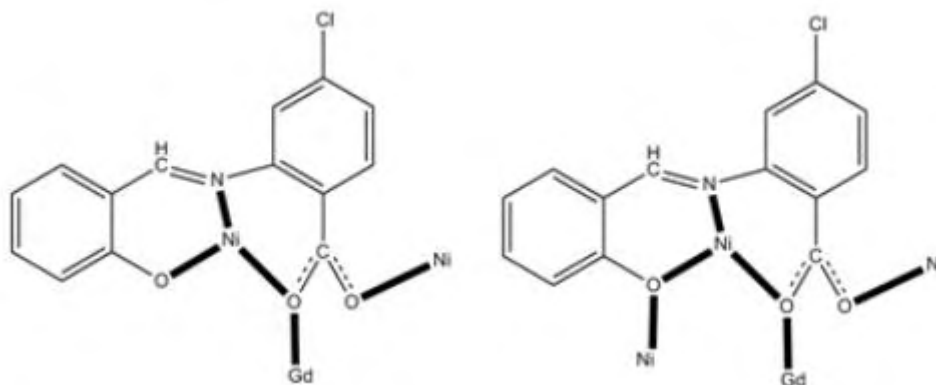


Στη μοριακή δομή του παραπάνω συμπλόκου τα έξι μεταλλικά κέντρα Ni^{II} είναι 6-ενταγμένα, ενώ το μοναδικό μεταλλικό κέντρο Gd^{III} είναι 9-ενταγμένο. Ενώ τα χρωμοφόρα των έξι μεταλλικών κέντρων $\text{Ni}(\text{II})$ είναι ίδια ($\{\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_5\text{N}\}$), τα Ni1, Ni3 και Ni5 έχουν παρόμοια σφαίρα ένταξης, ενώ τα αντίστοιχα Ni2, Ni4 και Ni6 διαφέρουν ελάχιστα. Πιο συγκεκριμένα, τα Ni1, Ni3 και Ni5 εντάσσονται με δύο καρβοξυλάτο άτομα O δύο 4ClSaphCOO^{2-} υποκαταστατών, δύο φαινολάτο άτομα O, μία υδρόξο

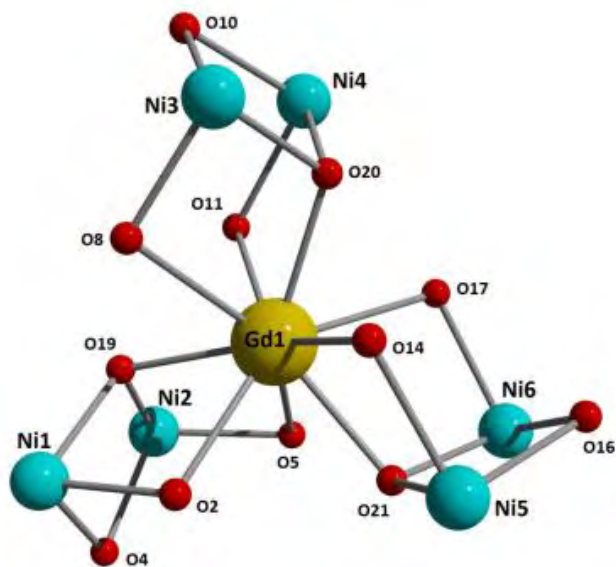
ομάδα και ένα ιμινικό άτομο N. Τα Ni2, Ni4, Ni6 εντάσσονται με δύο καρβοξυλάτο άτομα O δύο 4Cl_{saph}COO²⁻ υποκαταστατών, ένα φαινολάτο άτομο O, μία υδρόξο ομάδα, ένα ιμινικό άτομο N και ένα τερματικό άτομο O ενός μορίου H₂O. Το Gd^{III} εντάσσεται με έξι καρβοξυλάτο άτομα O έξι υποκαταστατών 4Cl_{saph}COO²⁻ και τρεις υδρόξο ομάδες. Η δομή του συμπλόκου (Σχήμα 65), οι τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη (Σχήμα 66) και ο δομικός του πυρήνας (Σχήμα 67) φαίνονται στα ακόλουθα σχήματα.



Σχήμα 65: Η μοριακή δομή του ετερομεταλλικού συμπλόκου $[\text{Ni}_6\text{Gd}(\text{OH})_3(4\text{ClSaphCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$.

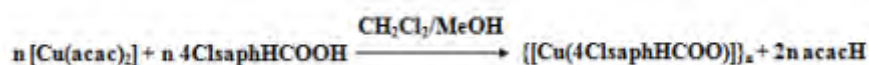


Σχήμα 66: Οι δύο τρόποι ένταξης του οργανικού υποκαταστάτη στο ετερομεταλλικό σύμπλοκο $[\text{Ni}_6\text{Gd}(\text{OH})_3(4\text{ClSaphCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$.

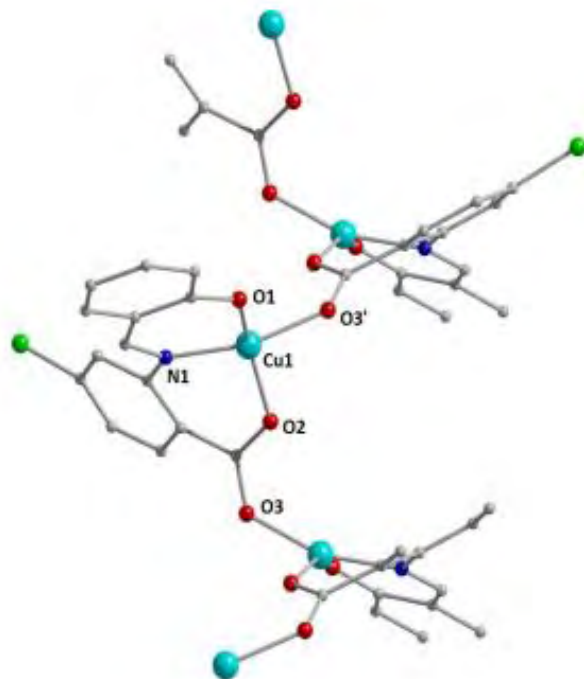


Σχήμα 67: Ο δομικός πυρήνας $\{Ni^II_6Gd^{III}(\mu_3-OH)_3(\mu_2-OR)_3(\mu_2-OR')_6\}$ του 7-πυρηνικού ετερομεταλλικού συμπλόκου.

Το σύμπλοκο $\{[Cu(4ClSaphCOO)]\}_n$ παρασκευάστηκε από την 1:2 αντίδραση του $[Cu(acac)_2]$ με τον υποκαταστάτη $4ClSaphHCOOH$ σε μίγμα διαλυτών $CH_2Cl_2/MeOH$ (αναλογία όγκων διαλυτών 1:1). Η αντικατάσταση του $[Cu(acac)_2]$ με άλλες πηγές Cu^{II} , όπως $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ή $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ κάτω από τις ίδιες συνθήκες, οδήγησε στην απομόνωση του ίδιου συμπλόκου και απουσία εξωτερικής βάσης. Είναι αξιοσημείωτο ότι η παρουσία περίσσειας του υποκαταστάτη είναι απαραίτητη για τη σύνθεση του συμπλόκου. Η παρακάτω χημική εξίσωση σκιαγραφεί την σύνθεση του συμπλόκου.

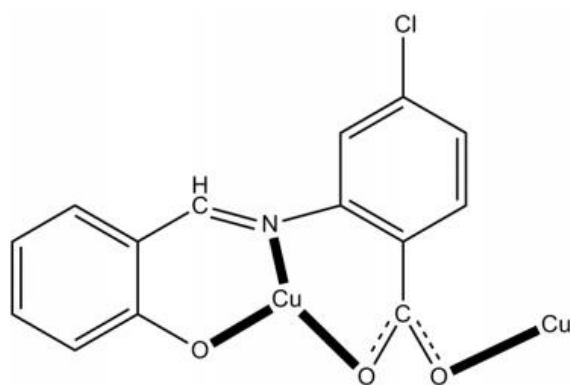


Στη δομή του παραπάνω 1D συμπλόκου τα μεταλλικά κέντρα είναι 4-ενταγμένα. Δυο γειτονικά κέντρα $Cu(II)$ γεφυρώνονται από μία καρβοξυλάτο ομάδα ενός υποκαταστάτη $4ClSaphCOO^{2-}$. Η σφαίρα ένταξης του Cu^{II} συμπληρώνεται από ένα ιμινικό άτομο N και ένα τερματικό άτομο που ανήκει στο φαινολάτο δακτύλιο ενός υποκαταστάτη. Η γεωμετρία ένταξης του μεταλλοϊόντος είναι παραμορφωμένη επίπεδη τετραγωνική. Στο **Σχήμα 68** απεικονίζεται η δομή του συμπλόκου.



Σχήμα 68: Ένα μέρος της αλυσίδας του 1D πολυμερούς συμπλόκου $\{[\text{Cu}(\text{4ClSaphCOO})]\}_n$.

Όπως μπορούμε να δούμε από το ακόλουθο σχήμα (**Σχήμα 69**), το ανιόν 4ClSaphCOO^{2-} του υποκαταστάτη συμπεριφέρεται ως ένας 2.1111 υποκαταστάτης.



Σχήμα 69: Ο τρόπος ένταξης της ανιοντικής μορφής του υποκαταστάτη στο 1D πολυμερές σύμπλοκο $\{[\text{Cu}(\text{4ClSaphCOO})]\}_n$.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕΡΟΥΣ Ι

- [1] D. Maniaki, E. Pilichos and S. P. Perlepes, *Front. Chem.* **6**, article 461 (2018), 28pp [review].
- [2] J. Ribas Gispert, “*Coordination Chemistry*”, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008, pp. 129-162.
- [3] J.-P. Launay and M. Verdaguer, “*Electrons in Molecules: From Basic Principles to Molecular Electronics*”, revised ed., Oxford University Press, Oxford, UK, 2018, pp. 211-220.
- [4] R. Bagai and G. Christou, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1011-1026 (2009) [review].
- [5] G. S. Papaefstathiou, A. Escuer, R. Vicente, M. Font-Bardia, M. Solans and S. P. Perlepes, *Chem. Commun.*, 2014-2015 (2001).
- [6] R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1-10 (2002) [perspective].
- [7] Z. G. Lada, E. Katsoulakou and S. P. Perlepes, in “*Single-Molecule Magnets*”, ed. M. Holynska, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2019, pp. 245-313.
- [8] P. Abbasi, K. Quinn, D. I. Alexandropoulos, M. Damjanovic, W. Wernsdorfer, A. Escuer, J. Mayans, M. Pilkington and T. C. Stamatatos, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 15644-15647 (2017).
- [9] K. I. Alexopoulou, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Escuer and S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **54**, 5615-5617 (2015).
- [10] K. Liu, W. Shi and P. Cheng, *Coord. Chem. Rev.* **289-290**, 74-122 (2015) [review].
- [11] L. Rosado Piquer and E. C. Sanudo, *Dalton Trans.* **44**, 8771-8780 (2015) [perspective].
- [12] J. W. Sharples and D. Collison, *Coord. Chem. Rev.* **260**, 1-20 (2014) [review].
- [13] H.-S. Wang, K. Zhang, Y. Song and Z.-Q. Pan, *Inorg. Chim. Acta* **521**, article 120318 (2021) [review].
- [14] Z. G. Lada, C. D. Polyzou, V. Nika, Th. C. Stamatatos, K. F. Konidaris and S. P. Perlepes, *Inorg. Chim. Acta* **539**, article 120954 (2022) [review].
- [15] Y. Z. Zheng, M. Evangelisti and R. E. P. Winpenny, *Chem. Sci.* **2**, 99-102 (2011).
- [16] C. Edder, C. Piquet, J.-G. Bünzli and G. Hopfgartner, *Chem. Eur. J.* **7**, 3014-3024 (2001).
- [17] K. Griffiths, A. C. Tsipis, P. Kumar, O. P. E. Townrow, A. Abdul-Sada, G. R. Akien, A. Baldansuren, A. G. Sprivey and G. E. Kostakis, *Inorg. Chem.* **56**, 9563-9573 (2017).
- [18] Th. C. Stamatatos and E. Rentschler, *Chem. Commun.* **55**, 11-26 (2019) [Feature Article].

- [19] J. March, “*Advanced Organic Chemistry*”, 4th ed., Wiley, New York, USA, 1992, pp. 109, 110, 127, 128, 592, 593, 818, 906, 907, 934, 935, 1198, 1223.
- [20] D. S. Bolotin, N. A. Bokach, M. Y. Demakova and V. Y. Kukushkin, *Chem. Rev.* **117**, 13039-13122 (2017).
- [21] C. J. Milios, Th. C. Stamatatos and S. P. Perlepes, *Polyhedron* **25**, 134-194 (2006) [Polyhedron Report].
- [22] C. D. Polyzou, E. S. Koumoussi, Z. G. Lada, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, M. Rouzières, A. C. Tsipis, C. Mathonière, R. Clérac and S. P. Perlepes, *Dalton Trans.* **46**, 14812-14825.
- [23] Γ. Σιδέρη, «*Χημεία Συμπλόκων Ενώσεων που Περιέχουν δυο Διαφορετικά Μεταλλοϊόντα*», Μεταπτυχιακή Ερευνητική Εργασία «(Ειδίκευση: Αναλυτική Χημεία και Νανοτεχνολογία)», Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2021, σελ. 22-36.
- [24] L. Rigamonti, A. Forni, S. Righetto and A. Pasini, *Dalton Trans.* **48**, 11217-11234 (2019).
- [25] X. Liu and J.-R. Hamon, *Coord. Chem. Rev.* **389**, 94-118 (2019).
- [26] E. Hadjoudis and I. M. Mavridis, *Chem. Soc. Rev.* **33**, 579-588 (2004) [review].
- [27] K. C. Gupta and A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* **252**, 1420-1450 (2008).
- [28] S. T. Tsantis, D. I. Tzimopoulos, M. Holynska and S. P. Perlepes, *Int. J. Mol. Sci.* **21**, article 555 (2020) 48pp. [review].
- [29] J. Long, *Front. Chem.* **7**, article 63 (2019).
- [30] Κ. Η. Αλεξοπούλου, «*Σε Αναζήτηση Μορίων Υψηλού Σπιν και Μονομοριακών Μαγνητών*», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013, σελ. 189-215.
- [31] Κ. Παντελής, «*Η Χρήση Τετραδοντικών Βάσεων Schiff με Δότες Άτομα Οξυγόνου στη Χημεία των Μεταβατικών Μεταλλοϊόντων της Πρώτης Σειράς και των Λανθανιδίων*», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία «(Ειδίκευση: Αναλυτική Χημεία και Νανοτεχνολογία)», Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2019, σελ. 37-47.

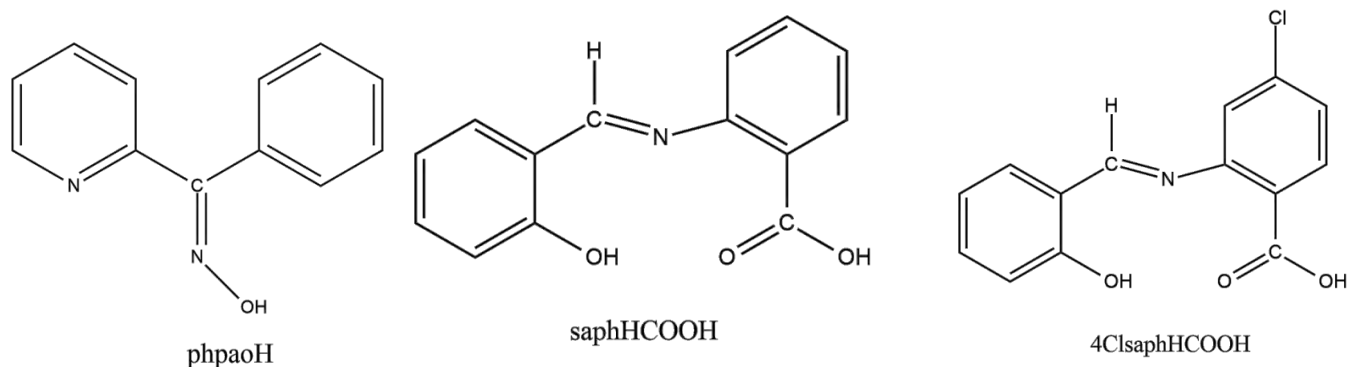
ΜΕΡΟΣ ΙΙ

ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο A4 του Μέρους I, η χημεία των ετερομεταλλικών πλειάδων ένταξης με τα μέταλλα σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες παρουσιάζει σήμερα ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η συντριπτική πλειοψηφία αυτών των πλειάδων περιέχει ένα 3d και ένα 4f μεταλλοϊόν. *Αντίθετα, ο αριθμός των συμπλόκων που περιέχουν ταυτόχρονα δυο διαφορετικά μεταβατικά μεταλλοϊόντα (μεταλλοϊόντα μετάπτωσης) είναι περιορισμένος.* Θέσαμε ως **Γενικό Στόχο** των προσπαθειών μας την παρασκευή ετερομεταλλικών 3d/3d' και 3d/4d πλειάδων, καθώς και τον προκαταρκτικό χαρακτηρισμό τους.

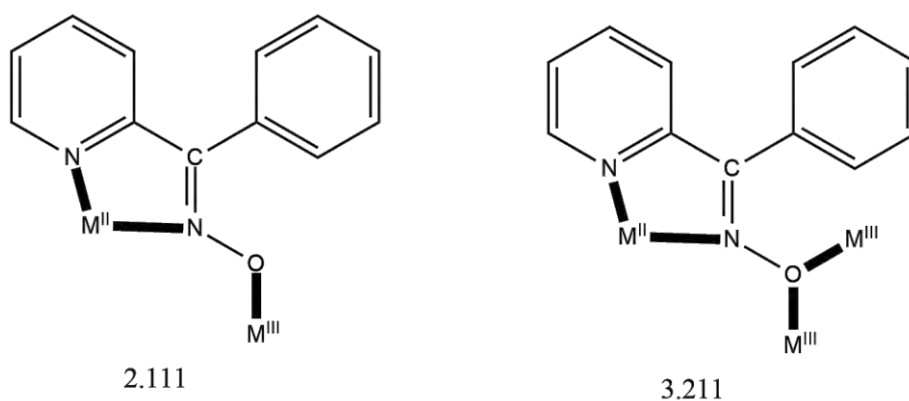
Επιλέξαμε να εργαστούμε με τα ζεύγη Fe(III)/Zn(II), Fe(III)/Cd(II), Fe(III)/Co(II), Cr(III)/Zn(II) και Cr(III)/Cd(II). Το κάθε ζεύγος αποτελείται από ένα τρισθενές και από ένα δισθενές μέταλλο μετάπτωσης. Η επιλογή τους έγινε με συνθετικά κριτήρια, αλλά και με βάση τις διαθέσιμες τεχνικές για τη μελέτη των προϊόντων. Το τρισθενές μέταλλο είναι πολύ «σκληρό» (Fe^{III}) ή αρκετά «σκληρό» οξύ σύμφωνα με το μοντέλο HSAB, ενώ τα δισθενή είναι «ενδιάμεσα» οξέα σύμφωνα με το ίδιο μοντέλο. Επομένως παρουσιάζουν διαφορετικές προτιμήσεις για άτομα-δότες, γεγονός ευνοϊκό για τη σύνθεση ετερομεταλλικών συμπλόκων. Επίσης τα σύμπλοκα Fe(III)/Zn(II), Fe(III)/Cd(II) και Fe(III)/Co(II) θα μπορούσαν να μελετηθούν μαγνητικά (Fe^{III}, Co^{II}), τα σύμπλοκα Fe(III)/Zn(II), Fe(III)/Cd(II) και Fe(III)/Co(II) με φασματοσκοπίες ⁵⁷Fe-Mössbauer και EPR, και τα σύμπλοκα Cr(III)/Zn(II) και Cr(III)/Cd(II) θα μπορούσαν να εξετασθούν ως προς τις μαγνητικές τους ιδιότητες. Τέλος, σε όλες τις ενώσεις θα μπορούσαν να μελετηθούν οι d-d ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα UV/VIS φάσματα. Όλες αυτές οι τεχνικές μπορούν εν δυνάμει να δώσουν πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή δομή των παραμαγνητικών 3d μεταλλοϊόντων στα προϊόντα.

Στην Εργασία μας σκοπεύαμε να χρησιμοποιήσουμε τους οργανικούς υποκαταστάτες φαίνυλο 2-πυρίδυλο κετονοξίμη (phraoH), και τους ανάλογους υποκαταστάτες N-(2-καρβοξυφαίνυλο)σαλικυλιδενιΐμίνη (saphHCOOH) και N-(2-καρβοξυ-4-χλωροφαίνυλο)σαλικυλιδενοϊμίνη (4ClsaphHCOOH), δείτε **Σχήμα 1**. Τα βασικά χαρακτηριστικά της χημείας ένταξής τους έχουν αναφερθεί στο Μέρος I (B1-3, B2-2, B2-3).



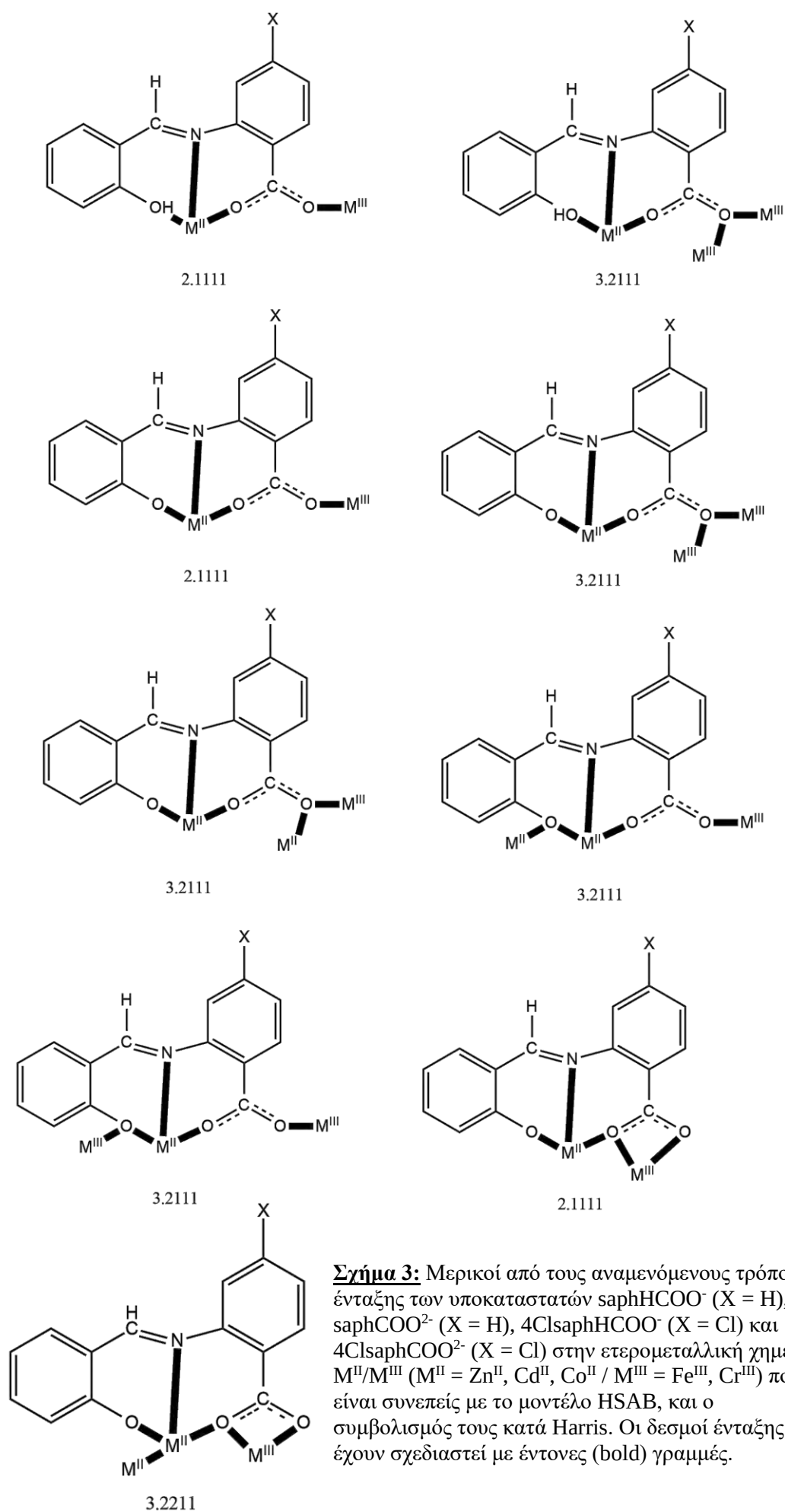
Σχήμα 1: Οι συντακτικοί τύποι και οι συντομογραφίες των οργανικών υποκαταστατών που σκοπεύαμε να χρησιμοποιήσουμε στην παρούσα Μεταπτυχιακή Εργασία.

Το άτομο O της αποπρωτονιωμένης φαίνυλο 2-πυρίδυλο κετονοξίμης είναι «σκληρή» βάση (HSAB) και αναμενόταν να σχηματίσει δεσμό ή δεσμούς ένταξης με τα «σκληρά» οξέα Fe(III) και Cr(III). Αντίθετα το 2-πυρίδυλο και το οξιμάτο άτομα N που είναι «ενδιάμεσες» βάσεις έχουν τάση να σχηματίζουν δεσμούς με τα δισθενή μεταλλοϊόντα Zn(II), Cd(II) και Co(II) που είναι «ενδιάμεσα» οξέα. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού ενός σταθερού 5μελούς χηλικού δακτυλίου με τη συμμετοχή των δύο ατόμων αζώτου και του M(II) [M = Zn, Cd, Co] που αναμενόταν να προσδίδει μεγάλη θερμοδυναμική σταθερότητα στο διάλυμα (χηλικό φαινόμενο). Οι αναμενόμενοι τρόποι ένταξης του phpao^- σκιαγραφούνται στο **Σχήμα 2**. Ο υποκαταστάτης phpao^- έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα στη χημεία των 3d/4f συμπλόκων,^[1] σποραδικά στη χημεία των d/d' ενώσεων με χαρακτηριστικά παραδείγματα το zigzag τετραμερές $[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{phpao})_6(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ και το μοριακό «τετράγωνο» $[\text{Ni}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{OH})_2(\text{phpao})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$.^[3]



Σχήμα 2: Οι αναμενόμενοι τρόποι ένταξης του ανιοντικού υποκαταστάτη phpao^- σε ετετομεταλλικές πλειάδες $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}} / \text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}$) και ο κατά Harris συμβολισμός τους. Οι δεσμοί ένταξης έχουν σχεδιαστεί με έντονες (bold) γραμμές.

Οι υποκαταστάτες saphHCOOH και 4ClsaphHCOOH είναι δυνητικά τετραδοντικές βάσεις Schiff που μπορούν να υπεισέλθουν στα μεταλλικά σύμπλοκα ως μονοανιοντικοί ή/και διανιοντικοί. Έχουν τα άτομα-δότες σε κατάλληλες θέσεις για τη δημιουργία σταθερών 5μελών ή/και 6μελών χηλικών δακτυλίων (εκτός από τη δυνατότητα γεφύρωσης) γεγονός που αναμενόταν να προσδώσει αξιοσημείωτη θερμοδυναμική σταθερότητα των χημικών ειδών στο διάλυμα (και πιθανά ευκολία στην απομόνωσή τους σε μεγάλες αποδόσεις). Έχουν χρησιμοποιηθεί στη χημεία των $3d$ -,^[4] $4f$ -^[5] και $3d/4f$ -μεταλλοϊόντων.^[5] Δεδομένης της προτίμησης του ιμινικού αζώτου για «ενδιάμεσα» οξέα (HSAB) και της δυνατής συμμετοχής του σε σταθερούς χηλικούς δακτυλίους, αναμέναμε αρκετούς τρόπους ένταξης των μονοανιοντικών και διανιοντικών μορφών τους, για το σχηματισμό d/d' συμπλόκων, με ορισμένους από αυτούς (π.χ. δεν θα μπορούσαν να αποκλειστούν και μ_4 συμπεριφορές) να απεικονίζονται στο **Σχήμα 3**.



Σχήμα 3: Μερικοί από τους αναμενόμενους τρόπους ένταξης των υποκαταστατών saphHCOO⁻ (X = H), saphCOO²⁻ (X = H), 4Cl saphHCOO⁻ (X = Cl) και 4Cl saphCOO²⁻ (X = Cl) στην ετερομεταλλική χημεία M^{II}/M^{III} (M^{II} = Zn^{II}, Cd^{II}, Co^{II} / M^{III} = Fe^{III}, Cr^{III}) που είναι συνεπείς με το μοντέλο HSAB, και ο συμβολισμός τους κατά Harris. Οι δεσμοί ένταξης έχουν σχεδιαστεί με έντονες (bold) γραμμές.

Οι ειδικοί στόχοι της Εργασίας μας ήταν:

- ❖ Η σύνθεση ετερομεταλλικών 3d/3d' και 3d/4d συμπλόκων με τους υποκαταστάτες rhapOH , saphHCOOH και 4ClsaphHCOOH .
- ❖ Η κρυστάλλωση των προϊόντων και ο δομικός χαρακτηρισμός τους με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ Μονοκρυστάλλου (Single-Crystal X-ray Crystallography).
- ❖ Ο χαρακτηρισμός τους με μικροαναλύσεις (C, H, N), και φασματοσκοπίες IR, Raman και UV/VIS.
- ❖ Η προκαταρκτική μελέτη επιλεγμένων συμπλόκων (ανάλογα με το χρόνο μέχρι την συγγραφή της Εργασίας) με φασματοσκοπία ^{57}Fe -Mössbauer και μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Πριν κλείσουμε το παρόν Μέρος θα θέλαμε να επισημάνουμε ότι διμεταλλικά σύμπλοκα Fe(III)/Zn(II) , Fe(III)/Cd(II) , Cr(III)/Zn(II) και Cr(III)/Cd(II) , δηλαδή με τους συνδυασμούς των μεταλλοϊόντων που απομονώθηκαν στην Εργασία μας (δείτε Μέρος III), έχουν αναφερθεί στη Βιβλιογραφία. Για παράδειγμα στη χημεία Fe(III)/Zn(II) έχουν αναφερθεί Μέταλλο-Οργανικοί Σκελετοί (Metal-Organic Frameworks) που επιτρέπουν την εκλεκτική απορρόφηση CO_2 από μίγματα με N_2 ή CH_4 .^[6] Ένα διπυρηνικό σύμπλοκο Fe(III)/Cd(II) με ένα πολυδοντικό γεφυρωτικό υποκαταστάτη παρουσιάζει δραστικότητα τύπου φωσφατάσης στην υδρόλυση του υποστρώματος-μοντέλου δις(2,4-δινιτροφαίνυλο) φωσφορικού εστέρα.^[7] Γραμμικά τριπυρηνικά σύμπλοκα $\{\text{Cr}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\}$ με διμεθυλογλυοξιμάτο(-2) γέφυρες έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη μαγνητικών αλληλεπιδράσεων $\text{Cr}^{\text{III}}\cdots\text{Cr}^{\text{III}}$ μακράς εμβέλειας,^[8] ενώ ετερομεταλλικοί «τροχοί» $\{\text{Cr}^{\text{III}}_7\text{Zn}^{\text{II}}\}$ παρουσιάζουν ασυνήθιστα δομικά χαρακτηριστικά.^[9] Τέλος, το ανιοντικό οκταεδρικό σύμπλοκο $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{pyim})]^-$ έχει χρησιμοποιηθεί ως «μεταλλοϋποκαταστάτης» για τη σύνθεση του ετερομεταλλικού πολυμερούς συμπλόκου $\{[\text{Cd}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{pyim})_2]\}_n$ με δομή διπλής αλυσίδας,^[10] και εναλλασσόμενη χειρικότητα της τρις(χηλικής) ομάδας Cr^{III} σε κάθε βρόγχο της αλυσίδας. Το $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ είναι το οξαλάτο(-2) ανιόν και pyim είναι ο διδοντικός χηλικός υποκαταστάτης 2-(2'-πυριδυλο)ιμιδαζόλιο. Σε όλα σχεδόν τα σύμπλοκα που έχουν αναφερθεί στη Βιβλιογραφία, οι υποκαταστάτες είναι διαφορετικοί από αυτούς χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Εργασία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕΡΟΥΣ ΙΙ

- [1] Z. G. Lada, C. D. Polyzou, V. Nika, Th. C. Stamatatos, K. F. Konidaris and S. P. Perlepes, *Inorg. Chim. Acta* **539**, article 120954 (2022) [review].
- [2] Γ. Σιδέρη, «Χημεία Συμπλόκων Ενώσεων που Περιέχουν δυο Διαφορετικά Μεταλλοϊόντα», Μεταπτυχιακή Ερευνητική Εργασία (Ειδίκευση: «Αναλυτική Χημεία και Νανοτεχνολογία»), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2021, σελ. 22-36.
- [3] D. I. Alexandropoulos, M. J. Manos, C. Papatriantafyllopoulou, S. Mukherjee, A. J. Tasiopoulos, S. P. Perlepes, G. Christou and Th. C. Stamatatos, *Dalton Trans.* **41**, 4744-4747 (2012).
- [4] Κ. Η. Αλεξοπούλου, «Σε Αναζήτηση Μορίων Υψηλού Σπιν και Μονομοριακών Μαγνητών», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013, σελ. 189-215.
- [5] Κ. Παντελής, «Η Χρήση Τετραδοντικών Βάσεων Schiff με Δότες Άτομα Οξυγόνου στη Χημεία των Μεταβατικών Μεταλλοϊόντων της Πρώτης Σειράς και των Λανθανιδίων», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Ειδίκευση: «Αναλυτική Χημεία και Νανοτεχνολογία»), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2019, σελ. 37-47.
- [6] A. Hazra, S. Bonakala, S. K. Reddy, S. Balasubramanian and T. K. Maji. *Inorg. Chem.* **52**, 11385-11397 (2013).
- [7] F. R. Xavier, R. A. Peralta, A. J. Bortoluzzi, V. Drago, E. E. Castellano, W. Haase, Z. Tomkowicz and A. Neves, *J. Inorg. Biochem.* **105**, 1740-1752 (2011).
- [8] D. Burdinski, E. Bill, F. Birkelbach, K. Wieghardt and P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **40**, 1160-1166 (2001).
- [9] F. K. Larsen, J. Overgaard, S. Parsons, E. Rentschler, A. A. Smith, G. A. Timco and R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 5978-5981 (2003).
- [10] F. R. Fortea-Perez, J. Pasan, A. Pascual-Alvarez, C. Ruiz-Perez, M. Julve and F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta* **486**, 150-157 (2019).

ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A. ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα ανόργανα και τα οργανικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για συνθετικούς σκοπούς ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας (p.a.) και η προμήθειά τους έγινε κυρίως από τις εταιρίες Aldrich, Merck και Alfa Aesar. Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν υπό αερόβιες συνθήκες και όπου χρησιμοποιήθηκε H₂O ήταν απιοντισμένο. Οι οργανικοί διαλύτες ήταν καθαρότητας *pro analysis* και ελήφθησαν κυρίως από τις εταιρίες Merck και Carlo-Erba, ενώ δεν υπέστησαν προηγούμενο καθαρισμό.

Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν, συντέθηκαν μέσα στο Εργαστήριο με μεθόδους της Βιβλιογραφίας.^[1-3] Πιο αναλυτικά, η ρηραοΗ παρασκευάστηκε^[1] από την 1:1:1 αντίδραση μεταξύ της 2-βενζοϋλο πυριδίνης, της υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης και του υδροξειδίου του νατρίου σε μίγμα διαλυτών EtOH/H₂O υπό βρασμό για 2.5 ώρες με κάθετο ψυκτήρα. Το NaOH προστέθηκε για την εξουδετέρωση του παραγόμενου HCl κατά την διάρκεια της αντίδρασης.^[1] Οι υποκαταστάτες saphHCOOH^[2] και 4ClsaphHCOOH^[3] παρασκευάστηκαν από την 1:1 αντίδραση της σαλικυλικής αλδεΐδης με το 2-αμινοβενζοϊκό οξύ και το 2-αμινο-4-χλωροβενζοϊκό οξύ, αντίστοιχα, σε διαλύτη MeOH υπό βρασμό με κάθετο ψυκτήρα. Στην συνέχεια, και οι 3 οργανικοί υποκαταστάτες διηθήθηκαν υπό κενό με ηθμό G4, εκπλύθηκαν με ψυχρό Et₂O και ξηράνθηκαν σε ξηραντήρα. Η καθαρότητάς τους ταυτοποιήθηκε με μικροαναλύσεις (C, H, N), IR και ¹H NMR φάσματα, καθώς και με προσδιορισμό των σημείων τήξεώς τους συγκρινόμενα με αυτά της Βιβλιογραφίας.

B. ΟΡΓΑΝΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Τα φάσματα υπερύθρου IR όλων των ενώσεων καταγράφηκαν με FT-IR φασματόμετρο Perkin-Elmer, μοντέλο 16 PC, στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των διάφανων δισκίων με KBr φασματοσκοπικής καθαρότητας.

Για τη λήψη των φασμάτων Raman χρησιμοποιήθηκε συσκευή micro-Raman της Horiba JobinYvon, μοντέλο T64000. Η πηγή διέγερσης προέρχεται από laser τύπου DPSS (Cobolt Fandango TMISO laser, Norfolj, UK) και η διέγερση έγινε στα 514.5 nm. Η ακτινοβολία οπισθοσκέδασης συλλέχθηκε από μονοχρώματα απλής διάταξης,

αφού διήλθε από κατάλληλο φίλτρο (LP02-633RU-25, laser2000, UK, Ltd, Huntingdon, Cambridgeshire, UK.). Η βαθμονόμηση του οργάνου πραγματοποιήθηκε με τη θέση της πρότυπης κορυφής του Si στα 520 cm^{-1} . Η φασματική ανάλυση ήταν 5 cm^{-1} .

Τα φάσματα UV/VIS των συμπλόκων σε διάλυμα καταγράφηκαν με φασματοφωτόμετρο SPECORD 50 PLUS.

Τα φάσματα ^1H NMR ελήφθησαν σε φασματόμετρο Bruker Avance DPX σε συχνότητα συντονισμού 400.13 MHz . Οι χημικές μετατοπίσεις αναφέρονται στην κλίμακα δ, με το σήμα του πρωτονιωμένου διαλύτη ως εσωτερικό πρότυπο.

Τα φάσματα ^{57}Fe -Mössbauer καταγράφηκαν σε θερμοκρασίες 80 και 300 K με ένα συμβατικό φασματόμετρο σταθερής επιτάχυνσης, και ως πηγή ακτίνων γ χρησιμοποιήθηκε ^{57}Co σε μήτρα μεταλλικού Rh. Οι ισομερείς μετατοπίσεις (δ) δίνονται σε σχέση με φύλλο μεταλλικού Fe σε θερμοκρασία δωματίου. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».

Οι μαγνητικές ιδιότητες ορισμένων ενώσεων μετρήθηκαν στην περιοχή 300-2.0 K με τη χρησιμοποίηση μαγνητόμετρου SQUID MPMS-XL της Quantum Design. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Paul Pascal του CNRS του Bordeaux στη Γαλλία. Οι μαγνητικές ιδιότητες ορισμένων άλλων ενώσεων πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο MPMS-XL της Quantum Design σε κονιοποιημένα δείγματα κρυστάλλων που τοποθετούνταν σε κάψουλες από ζελατίνη στην περιοχή 1.8-310 K. Τα δεδομένα μαγνήτισης συναρτήσεως του μαγνητικού πεδίου καταγράφηκαν στην περιοχή 0-5 T στα 1.8 K. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Χημείας και Βιοχημείας του Πανεπιστημίου Clark (ΗΠΑ). Οι μαγνητικές επιδεκτικότητες διορθώθηκαν για τη διαμαγνητική συνεισφορά με τη βοήθεια των σταθερών Pascal.

Οι στοιχειακές αναλύσεις C, H, N, των συμπλόκων ενώσεων που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκαν στο Κέντρο Ενόργανης Ανάλυσης του Πανεπιστημίου Πατρών με τη χρήση συσκευής Carlo-Erba, μοντέλο EA 1108.

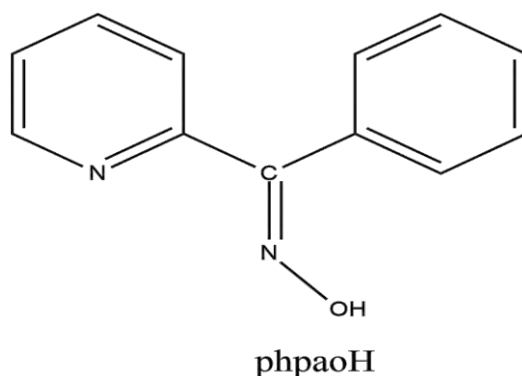
Ορισμένες κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων επιλύθηκαν στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X συλλέχθηκαν σε περιθλασίμετρο Rigaku R-AXIS SPIDER

Image Plate χρησιμοποιώντας μονοχρωματική ακτινοβολία Cu K α ή Mo K α σε χαμηλή θερμοκρασία (-113 °C). Η επίλυση των κρυσταλλικών δομών πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα SHELXS-97 και η βελτιστοποίησή τους με το πρόγραμμα SHELXL, ver.2014/6. Επίλυση κάποιων κρυσταλλικών δομών πραγματοποιήθηκε με περιθλασίμετρο Bruker APEX II Quasar που ήταν εφοδιασμένο με μονοχρωμάτορα γραφίτη. Η ακτινοβολία ήταν Mo K α . Οι μονοκρύσταλλοι καλύφθηκαν με έλαιο Cargille NHV και τοποθετήθηκαν σε θηλειά από ίνες. Η θερμοκρασία συλλογής ήταν -153 °C. Η επίλυση και η βελτιστοποίηση των δομών έλαβαν χώρα με τα προγράμματα SHELXT και SHELXL-2014. Η συλλογή των δεδομένων και η επίλυση αυτών των δομών πραγματοποιήθηκαν στο CNRS, Center de Recherche «Paul Pascal», University of Bordeaux, Pessac, France.

Η επεξεργασία και η σχεδίαση όλων των κρυσταλλικών δομών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των υπολογιστικών προγραμμάτων Diamond (έκδοση 4.5.3), Mercury (έκδοση 4.1.0) και Shape (έκδοση 2.0).

Γ. Η ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

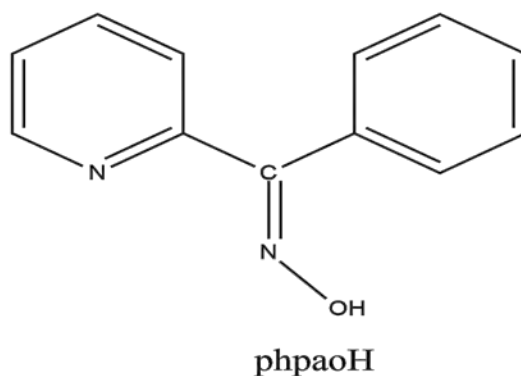
Γ1. [Co₂Cl(phpao)₃(phpaoH)](ClO₄)₂·MeOH (1·MeOH)



Σε ένα ροζ διάλυμα Co(ClO₄)₂·6H₂O (0.018 g, 0.05 mmol) σε MeOH (7.5 mL) προστέθηκε υπό ανάδευση στερεό Fe(ClO₄)₂·6H₂O (0.018 g, 0.05 mmol). Προέκυψε πιο έντονο ροζ διάλυμα. Στο προκύψαν διάλυμα προστέθηκε phpaoH (0.059 g, 0.30 mmol) και ελήφθη σκούρο κόκκινο διάλυμα. Στο τέλος, πραγματοποιήσαμε προσθήκη Buⁿ₄NOEt (0.044 mL, 0.15 mmol) χωρίς να παρατηρείται κάποια περαιτέρω χρωματική αλλαγή. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε για 15 min σε θερμοκρασία δωματίου και στην συνέχεια διηθήθηκε με χάρτινο ηθμό. Στο διάλυμα που προέκυψε

πραγματοποιήθηκε υγρή διάχυση με Et₂O (4 mL). Μετά από 1 μήνα καταβυθίστηκαν κόκκινοι κρύσταλλοι του προϊόντος, κατάλληλοι για Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ Μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et₂O (2x2 mL) και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση: ~ 70% [βασισμένη στο Co(ClO₄)₂·6H₂O]. Αναλυτικά δεδομένα: Υπολογισμένες τιμές (%) για τύπο C₄₈H₃₇Cl₃N₈O₁₂Co₂: C 50.48, H 3.27, N 9.81. Το δείγμα αναλύθηκε ικανοποιητικά χωρίς την πλεγματική MeOH. Πειραματικές τιμές (%): C 50.13, H 3.31, N 9.75. IR (KBr, cm⁻¹): 3425mb, 3058w, 2359w, 2091w, 1827w, 1652w, 1598w, 1558w, 1538w, 1489w, 1459m, 1437m, 1350w, 1205m, 1147m, 1178s, 1085s, 1032w, 971w, 886w, 785m, 751m, 706s, 656w, 629m, 583w, 542m, 517m, 485m, 438s, 406s.

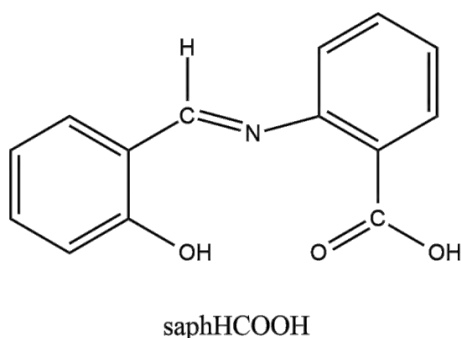
Γ2. [Fe₃(phpao)₆](NO₃)₃ (2)



Σε ένα ροζ διάλυμα Co(NO₃)₂·6H₂O (0.015 g, 0.05 mmol) σε MeOH (7.5 mL) προστέθηκε υπό ανάδευση στερεό Fe(NO₃)₃·9H₂O (0.020 g, 0.05 mmol). Προέκυψε πορτοκαλί διάλυμα. Στο προκύψαν διάλυμα προστέθηκε phpaoH (0.059 g, 0.30 mmol) και ελήφθη σκούρο κόκκινο διάλυμα. Στο τέλος, πραγματοποιήσαμε προσθήκη Buⁿ₄NOEt (0.044 mL, 0.15 mmol) χωρίς να παρατηρείται κάποια περαιτέρω χρωματική αλλαγή. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε για 15 min σε θερμοκρασία δωματίου και στην συνέχεια διηθήθηκε με χάρτινο ηθμό. Στο διάλυμα που προέκυψε πραγματοποιήθηκε υγρή διάχυση με Et₂O (4 mL). Μετά από 1 μήνα καταβυθίστηκαν κόκκινοι κρύσταλλοι του προϊόντος, κατάλληλοι για Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ Μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et₂O (2x2 mL) και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση: ~ 50% [βασισμένη στο Fe(NO₃)₃·9H₂O]. Αναλυτικά δεδομένα: Υπολογισμένες τιμές (%) για τύπο C₇₂H₅₄N₉O₁₅Fe₃: C 61.68, H 3.89, N 8.99. Πειραματικές τιμές (%): C 61.35, H 3.86, N 9.03. IR (KBr, cm⁻¹): 3445wb, 3054wb, 2425w, 2298w, 1650w, 1598w, 1534m,

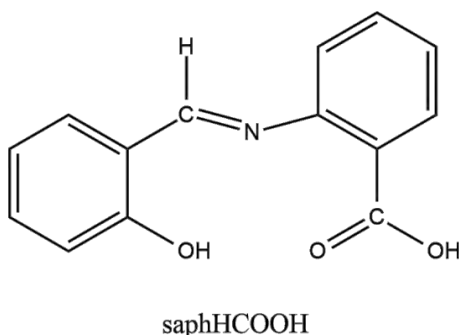
1461m, 1439m, 1384s, 1351m, 1204m, 1146w, 1103s, 1032w, 970m, 919w, 891w, 781w, 749m, 707s, 659w, 611w, 542m, 513m, 471m, 436s, 403s.

Γ3. $[\text{Zn}_4\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{MeCN}\cdot 2\text{EtOH}$ (3·4MeCN·2EtOH)



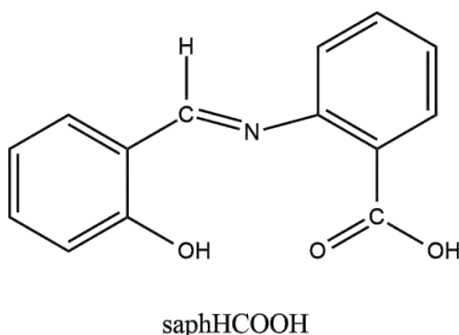
Σε ένα κίτρινο διάλυμα saphHCOOH (0.048 g, 0.20 mmol) σε EtOH/MeCN (10 mL, 1:1 v/v) προστέθηκε υπό ανάδευση στερεό $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CMe})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.044 g, 0.20 mmol). Προέκυψε κίτρινο αιώρημα. Στο αιώρημα αυτό προστέθηκε $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.040 g, 0.10 mmol) και ελήφθη λαδί διάλυμα. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε για 2 h υπό βρασμό μέχρι επαναρροής (reflux). Στο διάλυμα που προέκυψε πραγματοποιήθηκε υγρή διάχυση με Et_2O (4 mL). Μετά από 5 ημέρες καταβυθίστηκαν λαδί κρύσταλλοι του προϊόντος, κατάλληλοι για Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ Μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et_2O (2x2 mL) και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση: ~ 50% [βασισμένη στον υποκαταστάτη]. Αναλυτικά δεδομένα: Υπολογισμένες τιμές (%) για τύπο $\text{C}_{84}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{O}_{26}\text{Cr}_2\text{Zn}_4$: C 51.44, H 2.99, N 5.71. Το δείγμα αναλύθηκε ικανοποιητικά χωρίς διαλύτες πλέγματος. Πειραματικές τιμές (%): C 51.78, H 2.97, N 5.67. IR (KBr, cm^{-1}): 3572mb, 3459wb, 2362w, 1592s, 1552s, 1469m, 1420m, 1384s, 1275m, 1230w, 1187m, 1153m, 1127w, 1094w, 1041w, 926w, 878m, 857w, 796m, 761s, 714m, 690w, 615w, 556w, 462w, 441m. Αντιπροσωπευτικά δεδομένα Raman (1700-450 cm^{-1}): 1630m, 1592s, 1545m, 1473m, 1442s, 1308w, 1275w, 1186m, 1156w, 624m, 461w, UV/VIS (CH_2Cl_2 , nm): 225mb, 240mb, 280wb, 325wb, 420wb, 522wb, 583wb.

Γ4. [Zn₄Fe₂(saphCOO)₆(NO₃)₂(EtOH)₂]·4CH₂Cl₂·2EtOH (4·4CH₂Cl₂·2EtOH)



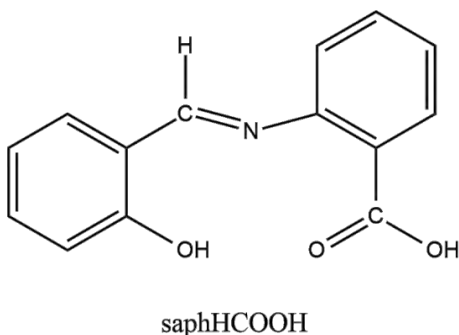
Σε ένα κίτρινο διάλυμα saphHCOOH (0.048 g, 0.20 mmol) σε EtOH/CH₂Cl₂ (20 mL, 1:1 v/v) προστέθηκε υπό ανάδευση στερεό Zn(O₂CMe)₂·2H₂O (0.044 g, 0.20 mmol). Προέκυψε κίτρινο αιώρημα. Στο αιώρημα αυτό προστέθηκε Fe(NO₃)₃·9H₂O (0.040 g, 0.10 mmol) και ελήφθη σκούρο κόκκινο διάλυμα. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα πραγματοποιήθηκε υγρή διάχυση με Et₂O (5 mL). Μετά από 11 ημέρες καταβυθίστηκαν κόκκινοι κρύσταλλοι του προϊόντος, κατάλληλοι για Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ Μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et₂O (2x2 mL) και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση: ~ 70% [βασισμένη στον υποκαταστάτη]. Αναλυτικά δεδομένα: Υπολογισμένες τιμές (%) για τύπο C₈₄H₆₆N₈O₂₆Fe₂Zn₄: C 52.20, H 3.29, N 5.53. Το δείγμα αναλύθηκε ικανοποιητικά χωρίς διαλύτες πλέγματος. Πειραματικές τιμές (%): C 52.46, H 3.27, N 5.49. IR (KBr, cm⁻¹): 3445wb, 2361s, 2338m, 1868w, 1830w, 1796w, 1773w, 1746w, 1717w, 1700w, 1587s, 1541s, 1490m, 1469s, 1446s, 1400s, 1383s, 1340w, 1292s, 1229w, 1186m, 1152m, 1126w, 1095w, 1025w, 997w, 923w, 876m, 850w, 796m, 761s, 715m, 688w, 651w, 602w, 561w, 532w, 472w, 421w. Αντιπροσωπευτικά δεδομένα Raman (1700-450 cm⁻¹): 1614s, 1587s, 1534m, 1458w, 1410w, 1361w, 1340m, 1186m, 1164w, 613s, 563m, UV/VIS (CH₂Cl₂, nm): 230sb, 258sh, 285sh, 380mb, 405mb, 510wb, 585wb.

Γ5. [Cd₂Cr₂(saphCOO)₄(NO₃)₂(H₂O)₂]·2MeCN·2EtOH (5·2MeCN·2EtOH)



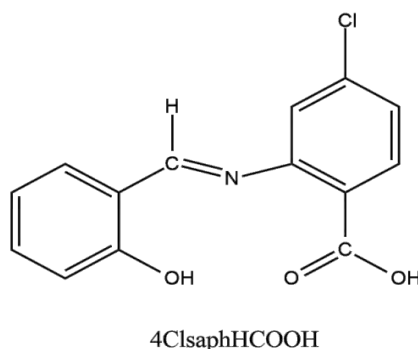
Σε ένα κίτρινο διάλυμα saphHCOOH (0.048 g, 0.20 mmol) σε EtOH/MeCN (8 mL, 1:1 v/v) προστέθηκε υπό ανάδευση στερεό Cd(O₂CMe)₂·2H₂O (0.053 g, 0.20 mmol). Προέκυψε κίτρινο αιώρημα. Στο αιώρημα αυτό προστέθηκε Cr(NO₃)₃·9H₂O (0.040 g, 0.10 mmol) και ελήφθη λαδί διάλυμα. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε για 2 h υπό βρασμό μέχρι επαναρροής (reflux) και τοποθετήθηκε σε κλειστή φιάλη. Μετά από 1 εβδομάδα καταβυθίστηκαν λαδί κρύσταλλοι του προϊόντος, κατάλληλοι για Κρυσταλλογραφία Ακτίνων X Μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση με χάρτινο ηθμό, εκπλύθηκαν με Et₂O (2x2 mL) και ξηράνθηκαν στον αέρα. Απόδοση: ~ 60% [βασισμένη στο Cr(NO₃)₃·9H₂O]. Αναλυτικά δεδομένα: Υπολογισμένες τιμές (%) για τύπο C₅₆H₄₀N₆O₂₀Cr₂Cd₂: C 46.52, H 2.79, N 5.81. Το δείγμα αναλύθηκε ικανοποιητικά χωρίς διαλύτες πλέγματος. Πειραματικές τιμές (%): C 46.69, H 2.81, N 5.77. IR (KBr, cm⁻¹): 3421wb, 2362m, 1793w, 1769w, 1607s, 1590s, 1560w, 1540s, 1464m, 1445m, 1384s, 1345s, 1288m, 1222w, 1190m, 1150m, 1125w, 1099w, 1051w, 1029w, 981w, 928w, 884w, 859w, 796w, 759s, 711m, 692w, 672w, 649w, 623w, 534w, 444m. Αντιπροσωπευτικά δεδομένα Raman (1700-450 cm⁻¹): 1611w, 1581s, 1530s, 1439s, 1374m, 1274m, 1356s, 1249w, 1026w, 607s, 569w, 458w, UV/VIS (CH₂Cl₂, nm): 235sb, 255sh, 285sh, 520wb, 585wb.

Γ6. [Cd₂Fe₂(saphCOO)₄(NO₃)₂(H₂O)₂]·2CH₂Cl₂·6EtOH (6·2CH₂Cl₂·6EtOH)



Σε ένα κίτρινο διάλυμα saphHCOOH (0.048 g, 0.20 mmol) σε EtOH/CH₂Cl₂ (14 mL, 1:1 v/v) προστέθηκε υπό ανάδευση στερεό Cd(O₂CMe)₂·2H₂O (0.053 g, 0.20 mmol). Προέκυψε πορτοκαλί αιώρημα. Στο αιώρημα αυτό προστέθηκε Fe(NO₃)₃·9H₂O (0.040 g, 0.10 mmol) και ελήφθη σκούρο κόκκινο διάλυμα. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου και παρέμεινε σε κλειστή φιάλη. Μετά από 1 εβδομάδα καταβυθίστηκαν κόκκινοι κρύσταλλοι του προϊόντος, κατάλληλοι για Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ Μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση με χάρτινο ηθμό, εκπλύθηκαν με Et₂O (2x2 mL) και ξηράνθηκαν στον αέρα. Απόδοση: ~ 60% [βασισμένη στο Fe(NO₃)₃·9H₂O]. Αναλυτικά δεδομένα: Υπολογισμένες τιμές (%) για τύπο C₅₆H₄₀N₆O₁₈Fe₂Cd₂: C 46.27, H 2.78, N 5.78. Το δείγμα αναλύθηκε ικανοποιητικά χωρίς διαλύτες πλέγματος. Πειραματικές τιμές (%): C 46.72, H 2.80, N 5.56. IR (KBr, cm⁻¹): 3581mb, 3372mb, 3179mb, 3063w, 2425w, 1612s, 1586s, 1538s, 1465s, 1445s, 1410w, 1382m, 1337s, 1284m, 1228w, 1186s, 1149s, 1124m, 1045w, 983w, 922m, 875s, 849m, 825w, 795m, 759s, 709s, 687w, 647w, 604m, 563w, 521m, 456w, 416m. Αντιπροσωπευτικά δεδομένα Raman (1700-450 cm⁻¹): 1611s, 1581m, 1550m, 1439s, 1339m, 1318m, 1272w, 1185w, 1149w, 603s 564m, UV/VIS (CH₂Cl₂, nm): 240sb, 291sb, 385sh, 445sh, 520wb. ⁵⁷Fe-Mössbauer (300 K, δ= 0.39 mm s⁻¹, ΔE_Q= 1.31 mm s⁻¹), ⁵⁷Fe-Mössbauer (80 K, δ= 0.50 mm s⁻¹, ΔE_Q= 1.35 mm s⁻¹).

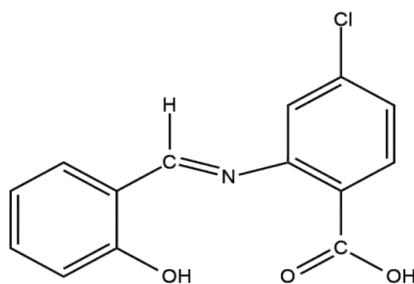
Γ7. [Zn₄Fe₂(4Cl_ssaphCOO)₆(NO₃)₂(EtOH)₂]·4CH₂Cl₂·2EtOH (7·4CH₂Cl₂·2 EtOH)



Σε ένα κίτρινο διάλυμα 4Cl_ssaphHCOOH (0.055 g, 0.20 mmol) σε EtOH/CH₂Cl₂ (20 mL, 1:1 v/v) προστέθηκε υπό ανάδευση στερεό Zn(O₂CMe)₂·2H₂O (0.044 g, 0.20 mmol). Προέκυψε κίτρινο αιώρημα. Στο αιώρημα αυτό προστέθηκε Fe(NO₃)₃·9H₂O (0.040 g, 0.10 mmol) και ελήφθη σκούρο κόκκινο αιώρημα. Το αιώρημα αυτό αναδεύτηκε για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου και προέκυψε κόκκινο διάλυμα. Στο

διάλυμα αυτό πραγματοποιήθηκε υγρή διάχυση με Et₂O (4 mL). Μετά από 4 ημέρες καταβυθίστηκαν κόκκινοι κρύσταλλοι του προϊόντος, κατάλληλοι για Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ Μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση με χάρτινο ηθμό, εκπλύθηκαν με Et₂O (2x2 mL) και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση: ~ 40% [βασισμένη στον υποκαταστάτη]. Αναλυτικά δεδομένα: Υπολογισμένες τιμές (%) για τύπο C₈₈H₆₀ClN₈O₂₆Fe₂Zn₄: C 47.36, H 2.72, N 5.02. Το δείγμα αναλύθηκε ικανοποιητικά χωρίς διαλύτες πλέγματος. Πειραματικές τιμές (%): C 47.19, H 2.75, N 4.99. IR (KBr, cm⁻¹): 3297w, 3070w, 2427w, 2362m, 2093w, 1606s, 1583s, 1540s, 1486w, 1466m, 1443m, 1405m, 1383s, 1293s, 1225m, 1185m, 1153m, 1112w, 1085w, 102w, 980w, 938s, 904s, 863m, 788m, 763s, 706w, 653w, 630w, 600w, 571w, 513m, 469w, 414w. Αντιπροσωπευτικά δεδομένα Raman (1700-450 cm⁻¹): 1616s, 1583m, 1534m, 1442m, 1346m, 1317m, 1183m, 610s, UV/VIS (CH₂Cl₂, nm): 230sb, 290sh, 375mb, 410wb, 520wb, 590wb. ⁵⁷Fe- Mössbauer (300 K, δ= 0.38 mm·s⁻¹, ΔE_Q= 0.45 mm·s⁻¹).

Γ8. [CdCr₂(4Cl_saphCOO)₄(H₂O)₄]·2EtOH (8·2EtOH)

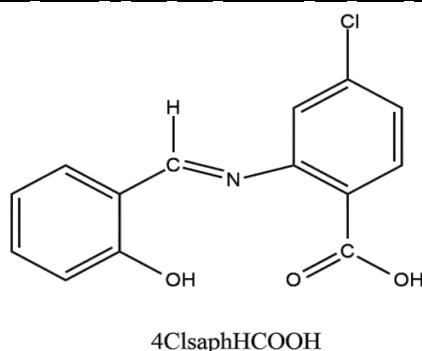


4Cl_saphHCOOH

Σε ένα κίτρινο διάλυμα 4Cl_saphHCOOH (0.055 g, 0.20 mmol) σε EtOH/MeCN (10 mL, 1:1 v/v) προστέθηκε υπό ανάδευση στερεό Cd(O₂CMe)₂·2H₂O (0.053 g, 0.20 mmol). Προέκυψε πορτοκαλί αιώρημα. Στο αιώρημα αυτό προστέθηκε Cr(NO₃)₃·9H₂O (0.040 g, 0.10 mmol) και ελήφθη λαδί αιώρημα. Το νέο αιώρημα αναδεύτηκε για 2 h υπό βρασμό μέχρι επαναρροής (reflux) και προέκυψε λαδί διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό πραγματοποιήθηκε υγρή διάχυση με Et₂O (4 mL). Μετά από 8 ημέρες καταβυθίστηκαν λαδί κρύσταλλοι του προϊόντος, κατάλληλοι για Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ Μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση με χάρτινο ηθμό, εκπλύθηκαν με Et₂O (2x2 mL) και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση: ~60% [βασισμένη στο Cr(NO₃)₃·9H₂O]. Αναλυτικά δεδομένα: Υπολογισμένες τιμές (%) για

τύπο $C_{56}H_{40}N_4O_{16}Cr_2Cd$: C 48.62, H 2.92, N 4.05. Το δείγμα αναλύθηκε ικανοποιητικά χωρίς την πλεγματική EtOH. Πειραματικές τιμές (%): C 48.54, H 2.89, N 4.09. IR (KBr, cm^{-1}): 3262m, 2427w, 2361w, 2329w, 1700w, 1608m, 1582m, 1521w, 1484w, 1443w, 1416w, 1383s, 1316w, 1230w, 1152w, 1106w, 1078w, 1030m, 906m, 859w, 818w, 787m, 694w, 666m, 579w, 506w, 413w. Αντιπροσωπευτικά δεδομένα Raman (1700-450 cm^{-1}): 1573s, 1528s, 1438s, 1402m, 1369s, 1186m, 1149m, 1126w, 615s, 576m, 457m, UV/VIS (CH_2Cl_2 , nm): 230sb, 285sb, 325sh, 430mb, 520wb, 585wb.

Γ9. $[Cd_2Fe_2(4ClSaphCOO)_4(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot 2CH_2Cl_2 \cdot xH_2O$ ($9 \cdot 2CH_2Cl_2 \cdot xH_2O$)



Σε ένα κίτρινο διάλυμα 4ClSaphHCOOH (0.055 g, 0.20 mmol) σε EtOH/ CH_2Cl_2 (10 mL, 1:1 v/v) προστέθηκε υπό ανάδευση στερεό $Cd(O_2CMe)_2 \cdot 2H_2O$ (0.053 g, 0.20 mmol). Προέκυψε κίτρινο αιώρημα. Στο αιώρημα αυτό προστέθηκε $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.040 g, 0.10 mmol) και ελήφθη σκούρο κόκκινο διάλυμα. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε υγρή διάχυση με Et_2O (3 mL). Μετά από 1 εβδομάδα καταβυθίστηκαν κόκκινοι κρύσταλλοι του προϊόντος, κατάλληλοι για Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ Μονοκρυστάλλου. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση με χάρτινο ηθμό, εκπλύθηκαν με Et_2O (2x2 mL) και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση: ~ 40% [βασισμένη στο $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]. Αναλυτικά δεδομένα: Υπολογισμένες τιμές (%) για τύπο $C_{56}H_{36}ClN_6O_{20}Fe_2Cd_2$: C 42.26, H 2.28, N 5.28. Το δείγμα αναλύθηκε ικανοποιητικά χωρίς διαλύτες πλέγματος. Πειραματικές τιμές (%): C 42.49, H 2.26, N 5.26. IR (KBr, cm^{-1}): 3591mb, 3263m, 2427w, 2361m, 1914w, 1746w, 1717w, 1607s, 1579s, 1512s, 1483s, 1438s, 1382s, 1316w, 1230s, 1169w, 1152m, 1107m, 1078w, 1031s, 938w, 906s, 859m, 818w, 788s, 760w, 695w, 666s, 597w, 579w, 507w, 458w, 413w. Αντιπροσωπευτικά δεδομένα Raman (1700-450 cm^{-1}): 1612s, 1551m, 1534s,

1438s, 1340m, 1317m, 1285w, 1183m, 1149w, 604s 569m, UV/VIS (CH₂Cl₂, nm):
230sb, 290sb, 390mb, 465wb, 520wb.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕΡΟΥΣ ΙΙΙ

- [1] A. B. Zaitsev, A. M. Vasil'tsov, E. Y. Schmidt, A. I. Mikhaleva, L. V. Afonin, I. A. Ushakov and B. A. Trofimov, *Tetrahedron* **58**, 10043-10046 (2002).
- [2] A. D. Westland and M. T. H. Tarafder, *Inorg. Chem.* **20**, 3992-3995 (1981).
- [3] Z. H. A. E.- Wahab, *Spectrochim. Acta Part A* **67**, 25-38 (2007).

ΜΕΡΟΣ IV

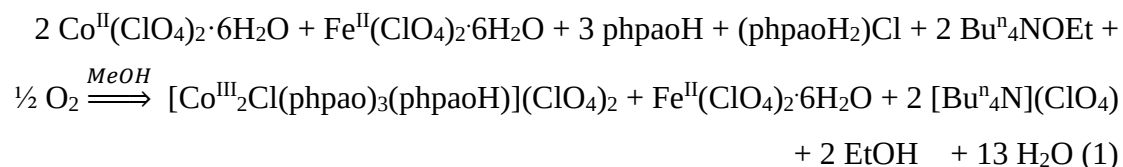
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Α. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ Ο ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΗΝ ΦΑΙΝΥΛΟ 2-ΠΥΡΙΔΥΛΟ ΚΕΤΟΝΟΞΙΜΗ

A1. Το σύμπλοκο $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{phrao})_3(\text{phraoH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeOH} (1 \cdot \text{MeOH})$

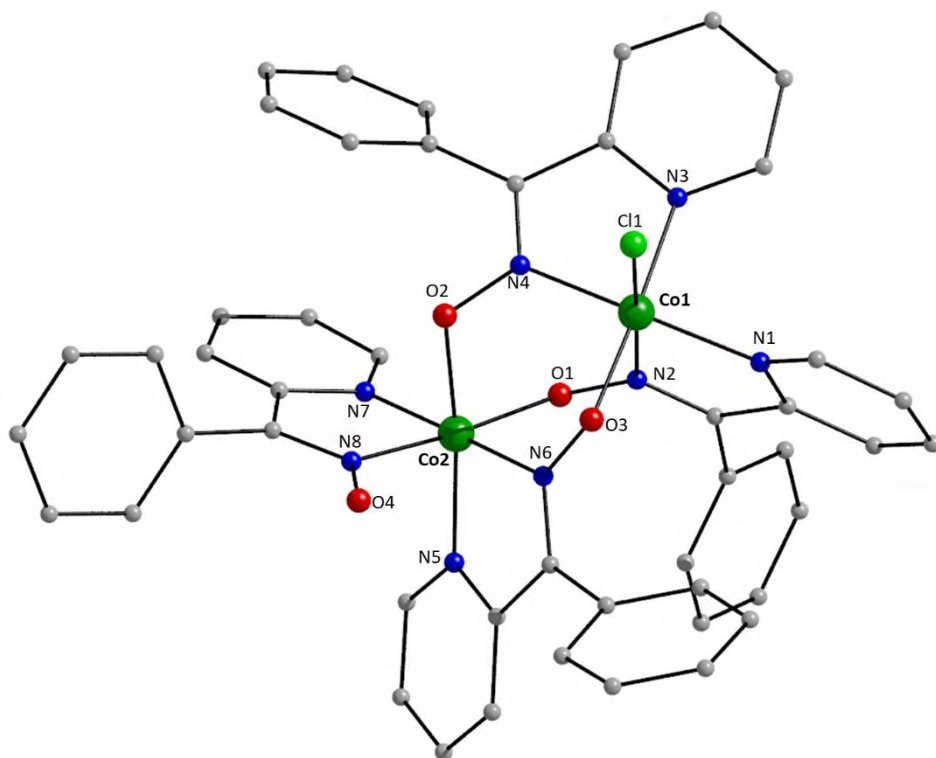
Ξεκινήσαμε τις προσπάθειές μας με στόχο την απομόνωση ετερομεταλλικών πλειάδων ένταξης Fe(III)/Co(II) με υποκαταστάτη τη phraoH, αλλά οδηγηθήκαμε σε ένα ενδιαφέρον «αποτέλεσμα».

Από το σύστημα αντίδρασης $\text{Co}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{phraoH} / \text{Bu}^{\text{n}}_4\text{NOEt}$ σε MeOH σε αναλογία (1:1:6:3) καταβυθίστηκαν, μετά από υγρή διάχυση του διαλύματος με Et₂O, καφέ/κόκκινοι κρύσταλλοι του προϊόντος. Η παρασκευή του συμπλόκου σκιαγραφείται από την παρακάτω χημική εξίσωση (1).



Όπως βλέπουμε, η στοιχειομετρία του συμπλόκου διαφέρει από την πειραματική αντίδραση σύνθεσης. Η παρουσία του χλώρο υποκαταστάτη αρχικά μας εξέπληξε γιατί δεν υπήρχαν ClO₄⁻ στο σύστημα της αντίδρασης. Μετά από προσεκτικό έλεγχο των αντιδρώντων διαπιστώθηκε ότι η phraoH, που συντίθεται από την αντίδραση της φαινυλο-2-πυρίδυλο κετόνης, υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης και NaOH, ήταν ακάθαρτη και περιείχε και (phraoH₂)Cl, το οποίο προφανώς αποτελεί την πηγή των Cl⁻. Επίσης αξίζει να αναφέρουμε ότι το Co(II) οξειδώθηκε σε Co(III) κατά τη διάρκεια της αντίδρασης από το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα. Επιπλέον, αν υπάρχει προϊόν Fe(III), αυτό λογικά είναι διαλυτό στη MeOH.

Το σύμπλοκο αποτελείται από διπυρηνικά κατιόντα $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{phrao})_3(\text{phraoH})]^{2+}$, ανιόντα Cl⁻ και πλεγματικά μόρια MeOH σε αναλογία 1:2:1. Η δομή του κατιόντος $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{phrao})_3(\text{phraoH})]^{2+}$ του συμπλόκου παρουσιάζεται στο **Σχήμα 1**.



Σχήμα 1: Η μοριακή δομή του κατιόντος $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{phrao})_3(\text{phraoH})]^{2+}$ που υπάρχει στην ένωση **1**·MeOH.

Ακολουθούν πίνακες με επιλεγμένα μήκη δεσμών, διατομικές αποστάσεις και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (**Πίνακες 1 και 2**).

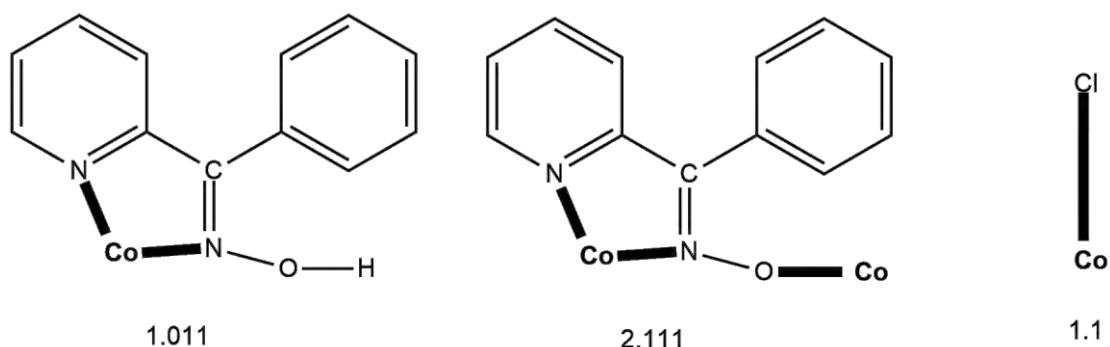
Πίνακας 1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å) για το σύμπλοκο **1**·MeOH.

Μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å)			
Co1-N1	1.947(2)	Co2-N5	1.934(2)
Co1-N2	1.906(2)	Co2-N6	1.888(2)
Co1-N3	1.930(2)	Co2-N7	1.922(2)
Co1-N4	1.874(2)	Co2-N8	1.912(2)
Co1-O3	1.911(1)	Co2-O1	2.004(1)
Co1-Cl1	2.235(1)	Co2-O2	1.919(2)
Co1···Co2	3.357(1)		

Πίνακας 2: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) του συμπλόκου
[Co^{III}₂Cl(phrao)₃(phraoH)](ClO₄)₂·MeOH (1·MeOH).

Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°)	
N2-Co1-Cl1	175.1(5)
O3-Co1-N3	175.1(7)
N1-Co1-N4	170.8(7)
N3-Co1-Cl1	89.1(5)
N2-Co1-N4	89.4(7)
O2-Co2-N5	167.2(7)
N6-Co2-N7	178.5(5)
N8-Co2-O1	175.0(7)
O2-Co2-O1	94.2(6)
O1-Co2-N6	89.2(6)

Τα δυο κέντρα Co^{III} γεφυρώνονται από τρεις διατομικές οξιμάτο ομάδες των τριών 2.111 υποκαταστατών phrao⁻ με τέτοιο τρόπο ώστε δύο άτομα O (O1, O2) να ενώνονται τερματικά με το Co2 και ένα τρίτο (O3) να ενώνεται τερματικά με το Co1. Με το Co2 ενώνεται τερματικά ένας ουδέτερος υποκαταστάτης phraoH. Ο ουδέτερος υποκαταστάτης phraoH είναι αυτός που περιέχει το μη-ενταγμένο άτομο οξυγόνου O4. Την οκταεδρική σφαίρα ένταξης του Co1 συμπληρώνουν ο τερματικός χλώρο υποκαταστάτης και δυο 2-πυρίδυλο άτομα N (N1, N3). Την οκταεδρική σφαίρα ένταξης του Co2 συμπληρώνει το 2-πυρίδυλο άτομο N του τρίτου 2.111 υποκαταστάτη phrao⁻ και τα δυο άτομα N (N7, N8) του διδοντικού χηλικού ουδέτερου υποκαταστάτη phrao⁻ (1.011) στον οποίο δεν παρατηρείται ένταξη του οξιμικού ατόμου O (O4) όπως προαναφέραμε. Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε, είναι φανερό ότι πρόκειται για ένα πολύ ασύμμετρο μόριο. Τα χρωμοφόρα είναι {Co^{III}1N₄OCl} και {Co^{III}2N₄O₂}. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, κατά την διάρκεια της αντίδρασης παρασκευής του συμπλόκου, παρατηρήθηκε οξείδωση του Co(II) σε Co(III) από το O₂ της ατμόσφαιρας. Η επιβεβαίωση του φαινομένου της οξείδωσης γίνεται με βάση τα μήκη δεσμών που περιλαμβάνουν τα μεταλλοϊόντα τα οποία είναι χαρακτηριστικά για Co(III).^[1] Οι τρόποι ένταξης όλων των υποκαταστατών του συμπλόκου παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα.



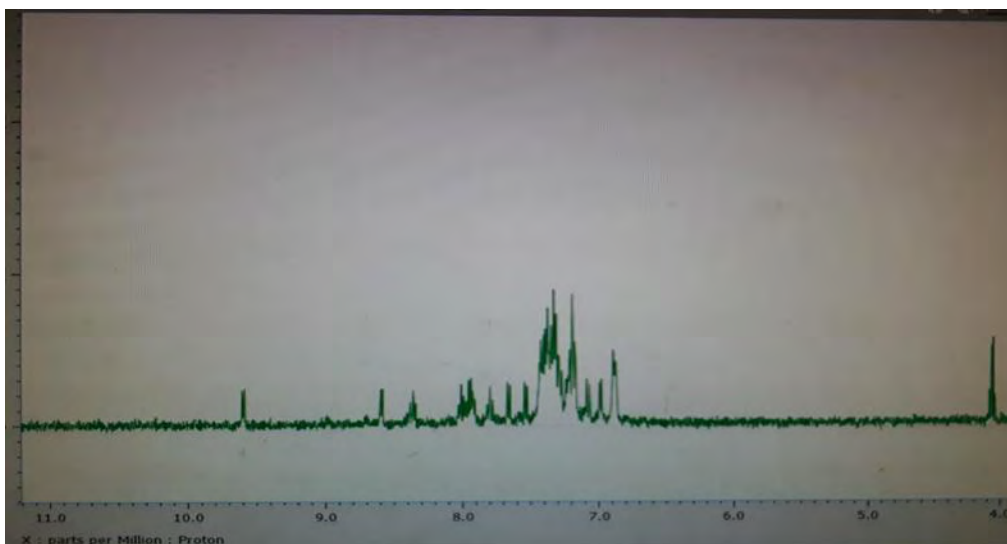
Σχήμα 2: Οι τρόποι ένταξης της ουδέτερης ρηραοH (αριστερά), των ανιοντικών υποκαταστατών ρηραο⁻ (κέντρο) και του χλώρο υποκαταστάτη (δεξιά) που παρατηρούνται στο σύμπλοκο 1·MeOH και οι συμβολισμοί τους κατά Harris.

Το μήκος δεσμού Co1-Cl1 είναι 2.235(1) Å. Τα μήκη δεσμών Co-N κυμαίνονται στην περιοχή 1.874(2) – 1.947(2) Å, ενώ τα μήκη δεσμών Co-O στην περιοχή 1.911(1) – 2.005(1) Å. Τα μήκη δεσμών Co-N και Co-O υποδηλώνουν χαμηλού-spin κέντρα Co^{III}.^[1] Η απόσταση Co1...Co2 είναι 3.357(1) Å.

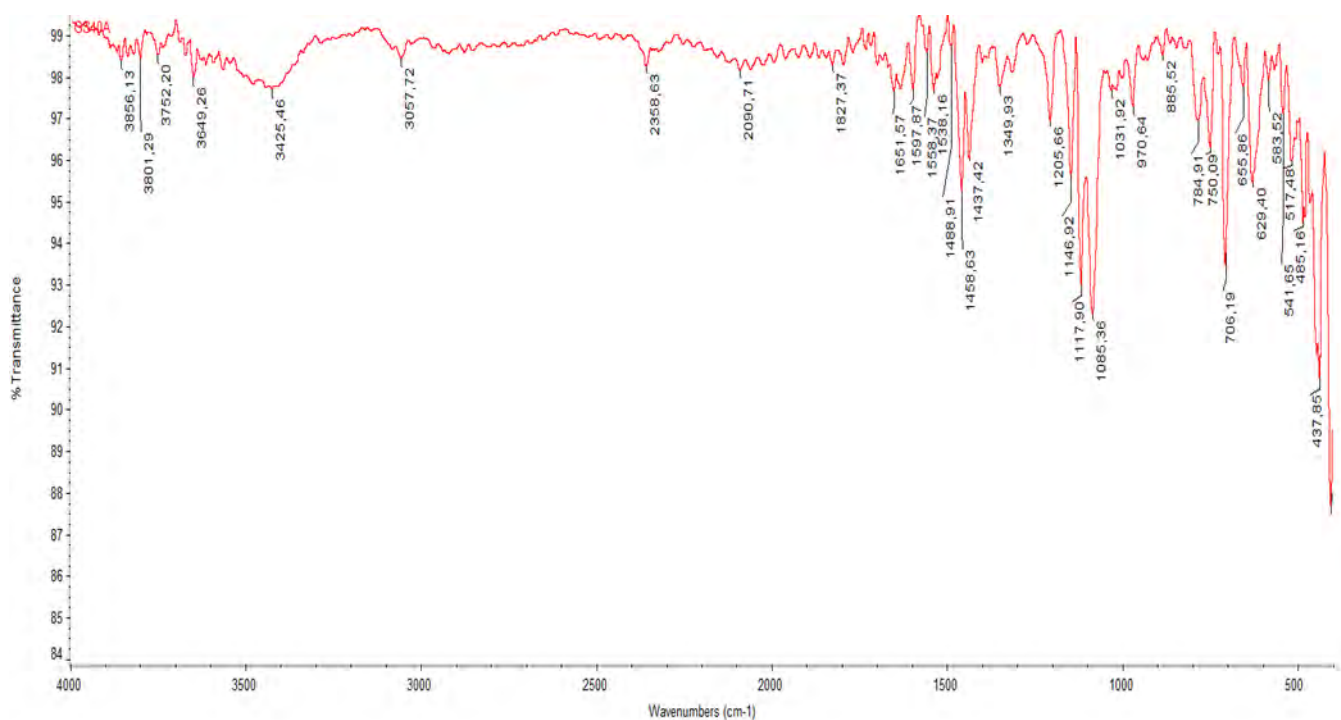
Οι γεωμετρίες ένταξης των μεταλλικών κέντρων είναι και οι δύο παραμορφωμένες οκταεδρικές. Τα *trans* ζεύγη ατόμων-δοτών γύρω από το Co1 είναι τα O3, N3 [O3-Co1-N3 = 175.1(7)°], N1, N4 [N1-Co1-N4 = 170.8(7)°] και Cl1, N2 [Cl1-Co1-N2 = 175.1(5)°]. Τα αντίστοιχα για το Co2 είναι N6, N7 [N6-Co2-N7 = 178.5(7)°], O2, N5 [O2-Co2-N5 = 167.2(7)°] και O1, N8 [O1-Co2-N8 = 175.0(7)°].

Η κρυσταλλική δομή σταθεροποιείται με δεσμούς H. Σε αυτούς δότης είναι το άτομο της πλεγματικής MeOH και δέκτες δυο άτομα O από ένα ClO₄⁻. Οι δεσμοί αυτοί είναι μέτριας ισχύος με τις αποστάσεις δότη (D)···δέκτη (A) να είναι 2.982 και 3.213 Å, και τις αντίστοιχες D-H···A να είναι 140.6 και 156.7°.

Για να αποκλειστεί η περίπτωση το ένα ή και τα δυο μεταλλοϊόντα να είναι κέντρα Fe^{III}, πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση της δομής και για τους άλλους δυνατούς συνδυασμούς Fe1Fe2, Fe1Co2 και Co1Fe2, αλλά οι δείκτες ποιότητας της δομής χειρότερεψαν. Για να ενισχύσουμε την άποψή μας ότι και τα δύο μεταλλικά κέντρα είναι Co^{III} χαμηλού-spin, προχωρήσαμε στη λήψη ¹H NMR φάσματος σε d₆-DMSO (Σχήμα 3). Το σήμα στην τιμή δ ~ 9.7 ppm αποδίδεται σε πρωτόνιο υδοξυλομάδας (-OH) επιβεβαιώνοντας ότι ένας από τους υποκαταστάτες είναι ουδέτερος.^[2]



Σχήμα 3: Το ^1H NMR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{phrao})_3(\text{phraoH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$ (**1**·MeOH) σε $\text{d}_6\text{-DMSO}$ στην περιοχή τιμών δ 11.0-4.0 ppm. Το φάσμα (οξείες κορυφές) επιβεβαιώνει τη διαμαγνητική φύση του συμπλόκου.



Σχήμα 4: Το IR φάσμα (KBr , cm^{-1}) του συμπλόκου $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{phrao})_3(\text{phraoH})](\text{ClO}_4)_2$ (**1**).

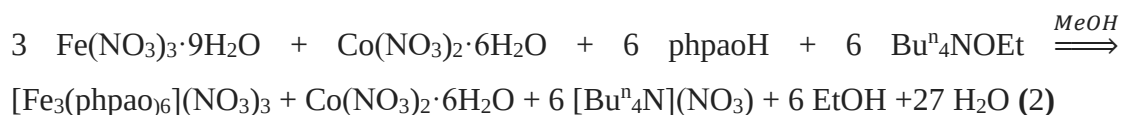
Χαρακτηριστικές ταινίες στο IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{phrao})_3(\text{phraoH})](\text{ClO}_4)_2$ (**Σχήμα 4**) παρατηρούνται περί τα 3425 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H, $\nu(\text{OH})$, του ουδέτερου υποκαταστάτη phraoH. Επιπλέον, η ασθενής ταινία στα 1598 cm^{-1} στο φάσμα του συμπλόκου ενέχει χαρακτήρα δόνησης τάσης των αρωματικών δακτυλίων και δόνησης

τάσης του διπλού δεσμού άνθρακα-αζώτου της ενταγμένης οξιμάτο ομάδας.^[3] Η δόνηση τάσης του δεσμού N-O της οξιμάτο ομάδας στο φάσμα του συμπλόκου είναι η μετρία έντασης ταινία στα 1147 cm^{-1} . Η αντίστοιχη ταινία στο φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη παρατηρείται στα 1116 cm^{-1} . Η μετατόπιση αυτής της ταινίας προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς βρίσκεται σε συμφωνία με το γεγονός ότι κατά την αποπρωτονίωση και ένταξη αυξάνεται ο χαρακτήρας διπλού δεσμού αζώτου-οξυγόνου της οξιμάτο ομάδας.^[4] Η ταινία στα 1118 cm^{-1} πιθανά αντανάκλα τη δόνηση τάσης του δεσμού N-O της ουδέτερης οξιμικής ομάδας του phraoH. Το τετραεδρικό αντισταθμιστικό ανιόν (συμμετρία T_d) ClO_4^- παρουσιάζει τέσσερις δονήσεις.^[5] Αυτές είναι οι $\nu_1(A_1)[\nu_s(\text{Cl-O})]$, $\nu_2(E)[\delta_d(\text{OClO})]$, $\nu_3(F_2)[\nu_d(\text{Cl-O})]$ και $\nu_4(F_2)[\delta_d(\text{OClO})]$. Από αυτές μόνο οι δονήσεις ν_3 και ν_4 είναι ενεργές στο IR, ενώ και οι τέσσερις είναι ενεργές στο Raman. Στο IR φάσμα του δείγματος **1**, η ταινία στα 629 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση $\nu_4(F_2)[\delta_d(\text{OClO})]$ του ιοντικού ClO_4^- . Στο ίδιο φάσμα του, η ισχυρή ταινία στα 1085 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση $\nu_3(F_2)[\nu_d(\text{Cl-O})]$ του ιοντικού ClO_4^- . Η ταινία αυτή πιθανά ενέχει και χαρακτήρα δόνησης του υποκαταστάτη. Με άλλα λόγια η ταινία αυτή στα 1085 cm^{-1} δεν οφείλεται σε “καθαρή” δόνηση (pure vibration).

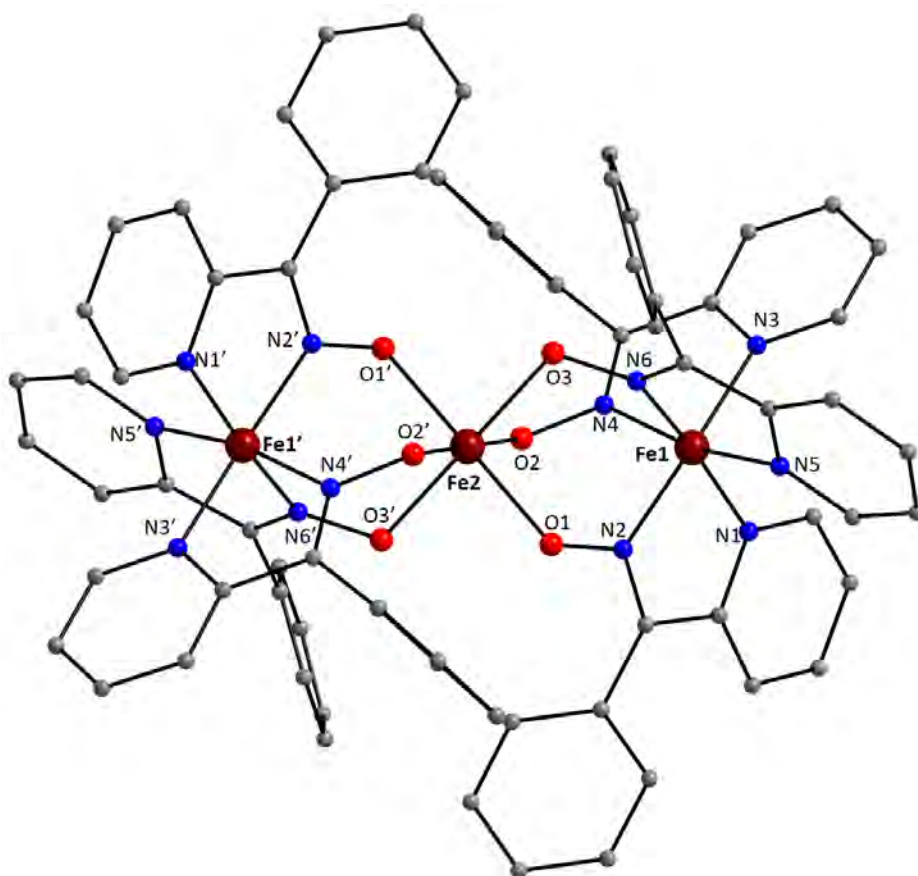
A2. Το σύμπλοκο $[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{phrao})_6](\text{NO}_3)_3$ (**2**)

Στην συνέχεια των προσπαθειών μας για την απομόνωση ετερομεταλλικών συμπλόκων Fe(III)/Co(II), αλλάξαμε την πηγή των ανιόντων και των δύο μεταλλοϊόντων από ClO_4^- σε NO_3^- με στόχο την πιθανή ένταξη των δεύτερων συγκριτικά με τα πρώτα. Για άλλη μια φορά, δεν οδηγηθήκαμε στην σύνθεση κάποιας ετερομεταλλικής πλειάδας αλλά σε ένα τριπυρηνικό ομοπυρηνικό σύμπλοκο.

Πιο συγκεκριμένα, το τριπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Fe}_3(\text{phrao})_6](\text{NO}_3)_3$ (**2**) παρασκευάστηκε από το 1:1:3:3 σύστημα αντίδρασης $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{phraoH}/\text{Bu}^n_4\text{NOEt}$ σε διαλύτη MeOH. Μετά από υγρή διάχυση του διαλύματος της αντίδρασης με Et_2O , καταβυθίστηκαν καφέ/κόκκινοι ραβδοειδείς κρύσταλλοι του συμπλόκου κατάλληλοι για Κρυσταλλογραφία Ακτίνων-X Μονοκρυστάλλου. Η παρασκευή του συμπλόκου περιγράφεται από την ακόλουθη χημική εξίσωση.



Η κρυσταλλική δομή του **2** αποτελείται από δύο κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα κατιόντα $[\text{Fe}_3(\text{phpao})_6]^{3+}$ και αντισταθμιστικά NO_3^- υπό αναλογία 1:3 Στο **Σχήμα 5** παρουσιάζεται η δομή του ενός τριπυρηνικού κατιόντος του συμπλόκου.



Σχήμα 5: Η μοριακή δομή του ενός από τα δύο κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα τριπυρηνικά κατιόντα $[\text{Fe}_3(\text{phpao})_6]^{3+}$ που υπάρχει στο σύμπλοκο **2**. Οι τόνοι προκύπτουν από τη διεργασία συμμετρίας.

Στους ακόλουθους πίνακες (**Πίνακες 3 και 4**) καταγράφονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις, καθώς και επιλεγμένες γωνίες δεσμών.

Πίνακας 3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å) για το σύμπλοκο $[\text{Fe}_3(\text{phrao}_6)(\text{NO}_3)_3]$.

Μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å) ^(a)			
Fe1-N1	1.964(5)	Fe1-O3	2.029(5)
Fe1-N2	1.900(6)	Fe1-O1'	2.020(4)
Fe1-N3	1.970(6)	Fe1-O2'	2.022(4)
Fe1-N4	1.904(5)	Fe1-O3'	2.029(5)
Fe1-N5	1.960(6)	Fe1...Fe2	3.458(1)
Fe1-N6	1.903(5)	Fe1...Fe1'	6.915(1)
Fe2-O1	2.020(4)	Fe2...Fe1'	3.458(1)
Fe1-O2	2.022(4)		

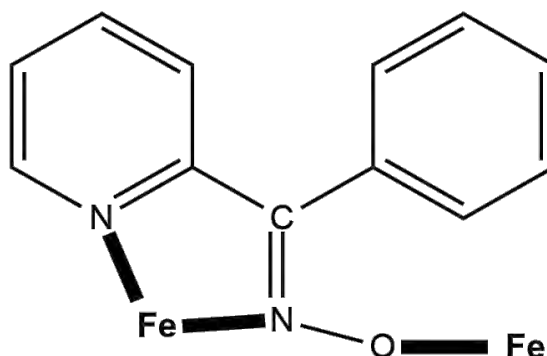
^a Ο τόπος προκύπτει από τη διεργασία συμμετρίας.

Πίνακας 4: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) του συμπλόκου $[\text{Fe}_3(\text{phrao}_6)(\text{NO}_3)_3]$.

Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) ^(a)	
N3-Fe1-N2	170.0(2)
N4-Fe1-N5	167.5(2)
N6-Fe1-N1	171.2(2)
N3-Fe1-N5	92.3(2)
N2-Fe1-N4	91.1(2)
O3-Fe2-O3'	180.0
O1-Fe2-O1'	180.0
O2-Fe2-O2'	180.0
O3-Fe2-O2	89.9(2)
O2-Fe2-O3'	90.1(2)

^a Ο τόπος προκύπτει από τη διεργασία συμμετρίας.

Η τοπολογία των τριών κέντρων Fe^{III} είναι αυστηρά γραμμική με το κεντρικό μεταλλικό ιόν ($\text{Fe}2$) να αποτελεί κρυσταλλογραφικό κέντρο αναστροφής (κέντρο συμμετρίας). Το κεντρικό ιόν Fe^{III} ενώνεται με καθένα από τα γειτονικά του με τρεις 2.111 υποκαταστάτες rhrao^- με τέτοιο τρόπο ώστε έξι οξιμάτο άτομα O ($\text{O}1, \text{O}2, \text{O}3, \text{O}1', \text{O}2', \text{O}3'$) να συνδέονται με αυτό ($\text{Fe}2$). Τα τερματικά ιόντα Fe^{III} ενώνονται το καθένα με έξι άτομα N (3 πυρίδυλο, 3 οξιμάτο) τριών υποκαταστατών rhrao^- . Τα χρωμοφόρα είναι $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_6\}$ για τα τερματικά ιόντα και $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6\}$ για το κεντρικό ιόν. Συνεπώς, στο σύμπλοκο αυτό παρατηρείται ένας τρόπος ένταξης της rhrao^- όπως βλέπουμε και στο σχήμα που ακολουθεί.



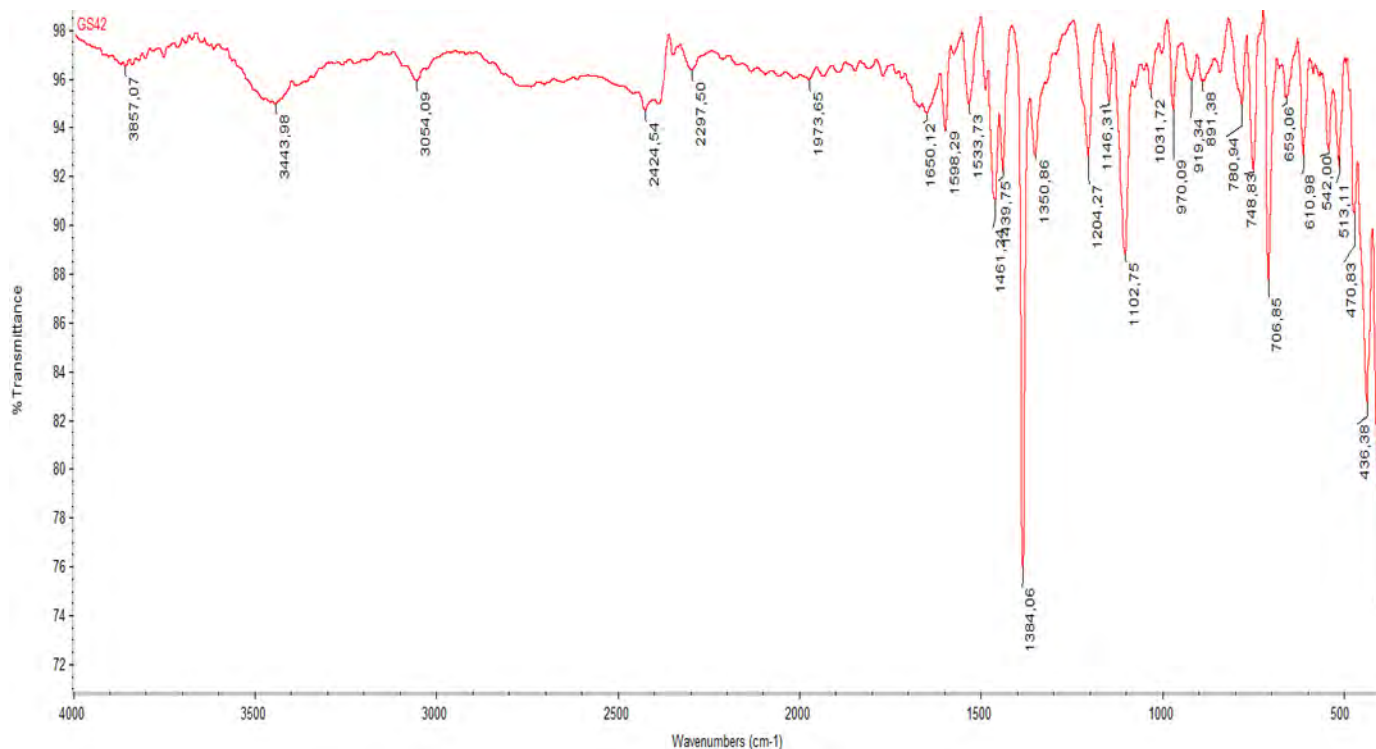
2.111

Σχήμα 6: Ο τρόπος ένταξης της rhrao^- στο σύμπλοκο 2 και ο συμβολισμός της κατά Harris.

Τα μήκη δεσμών του κεντρικού Fe^{III} με τα άτομα O κυμαίνονται στην περιοχή 2.020(4)-2.029(5) Å. Τα μήκη δεσμών των τερματικών κέντρων Fe^{III} με τα άτομα N κυμαίνονται στην περιοχή 1.900(6)-1.970(6) Å, με τις δεσμικές αποστάσεις με τα οξιμάτο άτομα N να είναι μικρότερες (ελαφρώς ισχυρότεροι δεσμοί) σε σχέση με τις αντίστοιχες με τα 2-πυρίδυλο άτομα N. Τα παραπάνω μήκη δεσμών $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ και $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}$ υποδηλώνουν κέντρα υψηλού-spin.^[6] Οι αποστάσεις $\text{Fe}1 \cdots \text{Fe}2$ και $\text{Fe}1' \cdots \text{Fe}2$ είναι 3.458(1) Å και η απόσταση $\text{Fe}1 \cdots \text{Fe}1'$ είναι 6.915(1) Å.

Οι γεωμετρίες των μεταλλικών κέντρων $\text{Fe}1, \text{Fe}1'$ είναι παραμορφωμένες οκταεδρικές ενώ αυτή του $\text{Fe}2$ είναι αυστηρά οκταεδρική. Τα *trans* ζεύγη ατόμων-δοτών γύρω από το $\text{Fe}1$ είναι τα $\text{N}2, \text{N}3$ [$\text{N}2\text{-Fe}1\text{-N}3 = 170.0(2)^\circ$], $\text{N}5, \text{N}4$ [$\text{N}5\text{-Fe}1\text{-N}4 = 167.5(2)^\circ$] και $\text{N}1, \text{N}6$ [$\text{N}1\text{-Fe}1\text{-N}6 = 171.2(2)^\circ$]. Για το $\text{Fe}2$ είναι τα $\text{O}3, \text{O}3'$ [$\text{O}3\text{-Fe}2\text{-O}3' = 180.0^\circ$], $\text{O}2, \text{O}2'$ [$\text{O}2\text{-Fe}2\text{-O}2' = 180.0^\circ$] και $\text{O}1, \text{O}1'$ [$\text{O}1\text{-Fe}2\text{-O}1' = 180.0^\circ$].

Η πιθανότητα ένα ή δύο μεταλλικά κέντρα να είναι Co^{III} χαμηλού-spin αποκλείστηκε. Η βελτιστοποίηση της δομής με Co1/Co1' αντί για Fe1/Fe1' , με Co2 αντί για Fe2 και με ύπαρξη τριών κέντρων Co^{III} οδήγησε σε σαφώς χειρότερους δείκτες ποιότητας της δομής.



Σχήμα 7: Το IR φάσμα (KBr , cm^{-1}) του συμπλόκου $[\text{Fe}_3(\text{phrao})_6](\text{NO}_3)_3$ (2).

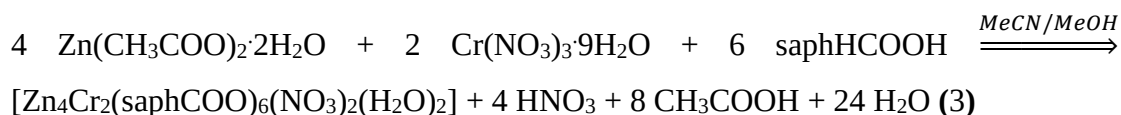
Το IR φάσμα του συμπλόκου **2** (Σχήμα 7) εμφανίζει μερικές ομοιότητες με το αντίστοιχο του συμπλόκου **1**. Πιο συγκεκριμένα, η ασθενής ταινία στα 1598 cm^{-1} στο φάσμα του συμπλόκου οφείλεται και αυτή σε δόνηση τάση των αρωματικών δακτυλίων και δόνηση τάση του διπλού δεσμού άνθρακα-αζώτου της ενταγμένης οξιμάτο ομάδας.^[3] Η ταινία στα 1146 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού N-O της οξιμάτο ομάδας. Η διαφορά στα δύο αυτά φάσματα αντικατοπτρίζεται στα διαφορετικά αντισταθμιστικά ιόντα που είναι παρόντα στα δύο σύμπλοκα. Πιο αναλυτικά, το σύμπλοκο **1** περιέχει ClO_4^- ενώ το σύμπλοκο **2** περιέχει NO_3^- . Συνεπώς, η ισχυρής έντασης ταινία περί τα 1384 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση $\nu_d(\text{NO})$ [$\nu_3(\text{E}')$] που είναι χαρακτηριστική των “ελεύθερων” (μη-ενταγμένων) ιοντικών επίπεδων τριγωνικών ιόντων NO_3^- (συμμετρία D_{3h}).^[5]

**Β. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ Ο ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ
ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΗΝ Ν-(2-
ΚΑΡΒΟΞΥΦΑΙΝΥΛΟ)ΣΑΛΙΚΥΛΙΔΕΝΟΪΜΙΝΗ**

**B1. Το σύμπλοκο $[\text{Zn}^{\text{II}}_4\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{MeCN}\cdot 2\text{EtOH}$
($3\cdot 4\text{MeCN}\cdot 2\text{EtOH}$)**

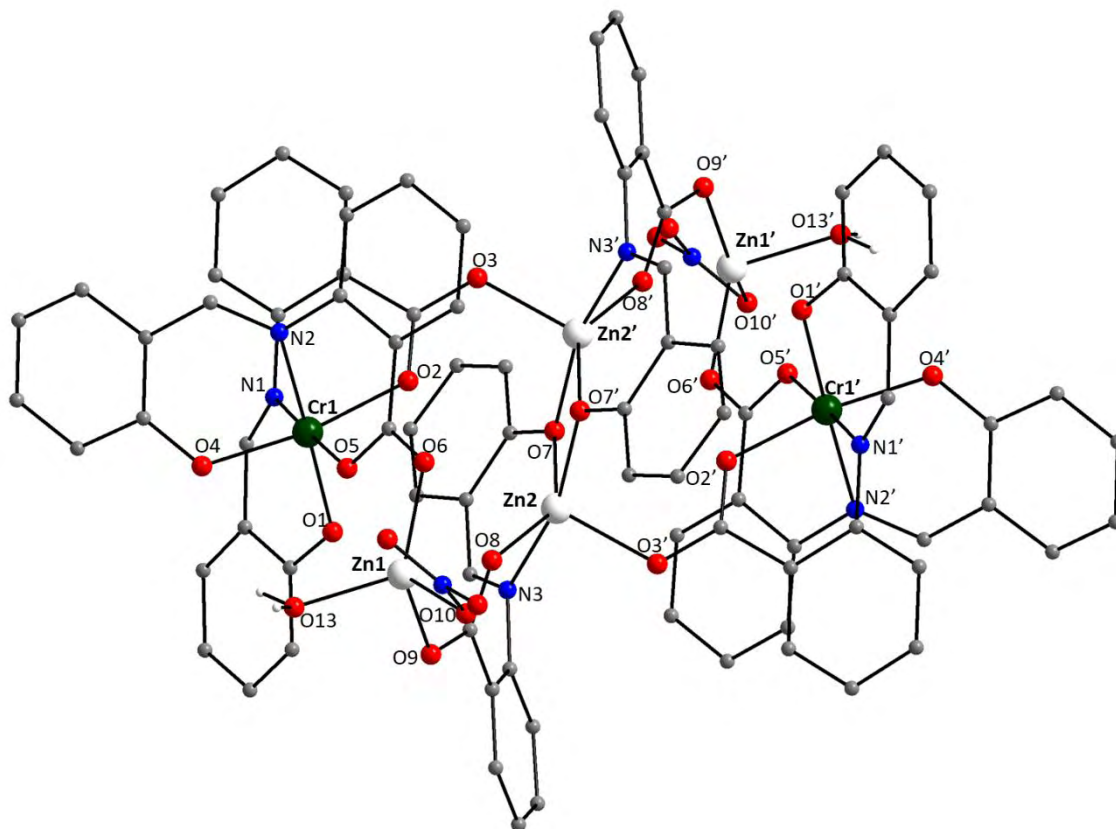
Ξεκινήσαμε τις προσπάθειές μας με τη χρήση πηγών Zn(II) και Cr(III).

Το εξαπυρηνικό σύμπλοκο $3\cdot 4\text{MeCN}\cdot 2\text{EtOH}$ προέκυψε μετά από αντίδραση μεταξύ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και saphHCOOH σε μίγμα διαλυτών EtOH/MeCN. Η αναλογία της αντίδρασης ήταν 2:1:2. Μετά από υγρή διάχυση του διαλύματος της αντίδρασης με αιθέρα, καταβυθίστηκαν λαδί κρύσταλλοι σχήματος βελόνας του προϊόντος. Η αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε, η στοιχειομετρία του συμπλόκου και η πειραματική αντίδραση σύνθεσης δεν συμφωνούν.

Το σύμπλοκο αποτελείται από εξαπυρηνικά ουδέτερα μόρια $[\text{Zn}_4\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ και πλεγματικά μόρια MeCN, EtOH σε αναλογία 1:4:2, αντίστοιχα. Η μοριακή δομή του συμπλόκου σκιαγραφείται στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 8). Στο κέντρο του μορίου, π.χ. στο μέσο της απόστασης $\text{Zn}2\cdots\text{Zn}2'$, υπάρχει κρυσταλλογραφικό κέντρο αναστροφής (κέντρο συμμετρίας).



Σχήμα 8: Η μοριακή δομή του εξαπυρηνικού μορίου $[\text{Zn}_4\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3**). Οι τόνοι υποδηλώνουν άτομα που έχουν προκύψει από τη διεργασία συμμετρίας.

Ακολουθώς, παρατίθενται πίνακες με επιλεγμένα μήκη δεσμών, διατομικές αποστάσεις, γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Πίνακας 5: Επιλεγμένα μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å) για το σύμπλοκο $3 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH}$.

Μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å)			
Cr1-O1	1.912(2)	Cr1···Zn1	4.545(2)
Cr1-O2	1.993(2)	Cr1···Zn2	4.478(2)
Cr1-O4	1.940(2)	Cr1···Zn1'	9.063(2)
Cr1-O5	1.981(2)	Cr1···Zn2'	4.993(2)
Cr1-N1	2.019(2)	Cr1···Cr1'	8.984(2)
Cr1-N2	2.066(2)	Zn1···Zn2	4.804(2)
Zn1-O6	1.957(2)	Zn1···Zn1'	11.175(2)
Zn1-O9	1.960(2)	Zn1···Zn2'	6.633(2)
Zn1-O10	2.025(2)	Zn1···Cr1'	9.063(2)
Zn1-O13	1.977(2)	Zn2···Zn1'	6.633(2)
Zn2-O7	2.013(2)	Zn2···Zn2'	3.044(2)

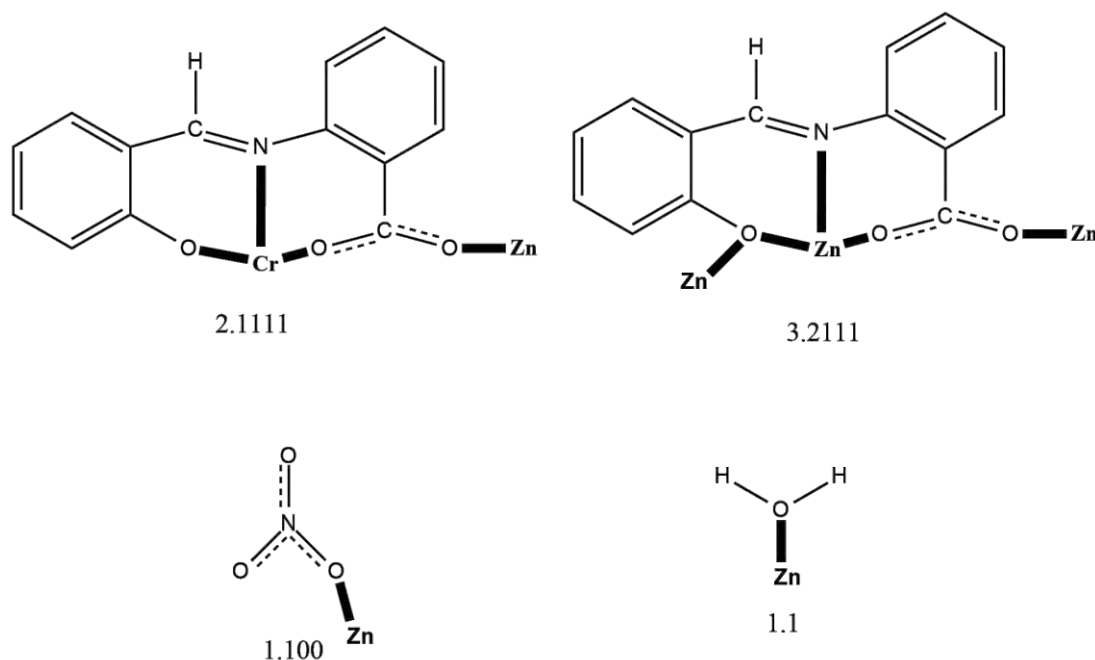
Zn2-O8	2.041(2)	Zn2...Cr1'	4.993(1)
Zn2-O3'	2.006(2)	Zn1'...Zn2'	4.804(1)
Zn2-O7'	2.055(1)	Zn1'...Cr1'	4.545(1)
Zn2-N3	2.048(2)	Zn2'...Cr1'	4.478(1)

Πίνακας 6: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων του συμπλόκου 34MeCN·2EtOH.

Επιλεγμένες γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (°)			
N2-Cr1-O1	171.9(7)	O3'-Zn2-O7'	96.8(6)
N1-Cr1-O5	176.3(7)	O3'-Zn2-O8	97.5(6)
O1-Cr1-O4	170.4(7)	O3'-Zn2-N3	98.0(7)
O6-Zn1-O10	102.5(5)	Cr1...Zn1...Zn2	57.2(4)
O10-Zn1-O13	105.8(6)	Cr2...Zn2...Zn1	58.5(4)
O6-Zn1-O13	117.3(6)	Zn1...Cr1...Zn2	64.3(4)

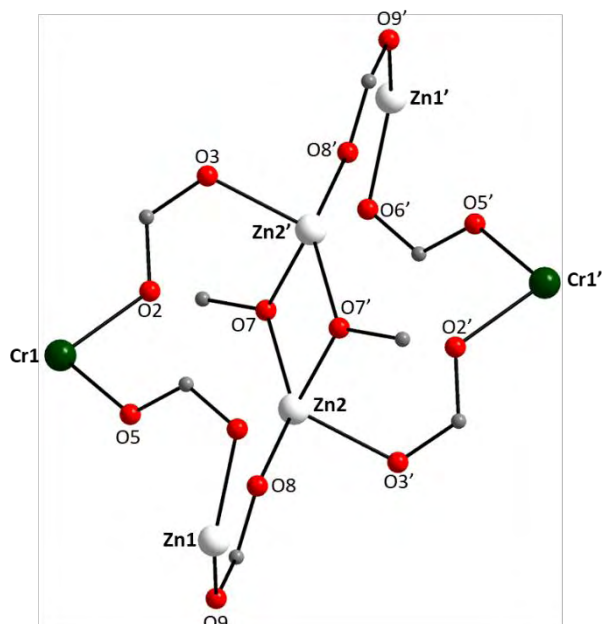
Η τοπολογία των μεταλλικών κέντρων (Cr1, Zn1, Zn2, Zn1', Zn2', Cr1') μπορεί να χαρακτηριστεί ως δύο ισοσκελή τρίγωνα [(Cr1,Zn1,Zn2), (Cr1',Zn1',Zn2')]. Τα δύο τρίγωνα συνδέονται μεταξύ τους μέσω δύο φαινολάτο ατόμων οξυγόνου (O7,O7') δύο διπλά αποπρωτονιωμένων υποκαταστατών. Το Cr1 ενώνεται με το Zn1 μέσω ενός διπλά αποπρωτονιωμένου 2.1111 υποκαταστάτη με τέτοιο τρόπο ώστε το ένα άτομο οξυγόνου της καρβοξυλομάδας (O5) να ενώνεται με το Cr1 και το άλλο (O6) με το Zn1. Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο επιτυγχάνεται και η γεφύρωση του Cr1 με το Zn2' από έναν δεύτερο υποκαταστάτη. Η σφαίρα ένταξης του Cr1 συμπληρώνεται από τα δύο φαινολάτο άτομα οξυγόνου και τα δύο ιμινικά άτομα αζώτου των δύο παραπάνω υποκαταστατών saphCOO^{2-} . Στο σύμπλοκο παρατηρείται και ένας δεύτερος τρόπος ένταξης της saphCOO^{2-} με τον οποίο επιτυγχάνεται η γεφύρωση των Zn1 και Zn2. Πιο συγκεκριμένα, το Zn2 ενώνεται με το Zn1 μέσω ενός 3.2111 υποκαταστάτη saphCOO^{2-} με τέτοιο τρόπο ώστε το ένα άτομο οξυγόνου της καρβοξυλομάδας (O8) του υποκαταστάτη να συνδέεται με το Zn2 και το άλλο (O9) με το Zn1. Ο ίδιος υποκαταστάτης πετυχαίνει την ένωση των Zn2, Zn2' μέσω του φαινολάτο ατόμου οξυγόνου του. Άρα, στην περίπτωση αυτή, παρατηρείται σύνδεση των Zn2, Zn2' μέσω των δύο φαινολάτο ατόμων οξυγόνου (O7,O7') δύο υποκαταστατών. Η σφαίρα ένταξης του Zn1 συμπληρώνεται από ένα τερματικό ύδατο υποκαταστάτη και ένα

τερματικό μονοδοντικό νιτράτο υποκαταστάτη. Η σφαίρα ένταξης του Zn2 συμπληρώνεται από ένα ιμινικό άτομο N (N3) του υποκαταστάτη με τον οποίο επιτυγχάνεται η γεφύρωση με το Zn1 καθώς και με ένα καρβοξυλάτο άτομο οξυγόνου (O3') ενός άλλου υποκαταστάτη. Οι σφαίρες ένταξης του παραπάνω συμπλόκου είναι $\{Cr^{III}O_4N_2\}$, $\{Zn^{II}1O_4\}$, $\{Zn^{II}2O_4N\}$. Συνοπτικά, στο σύμπλοκο παρατηρείται ένταξη της $saphCOO^{2-}$ με δύο τρόπους καθώς και τερματική ένταξη του νιτράτο και ύδατο υποκαταστάτη όπως αυτοί παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα. Όλες οι καρβοξυλάτο ομάδες είναι σε syn,anti διευθέτηση.



Σχήμα 9: Οι τρόποι ένταξης της $saphCOO^{2-}$, του νιτράτο και του ύδατο υποκαταστάτη που παρατηρούνται στο σύμπλοκο $3 \cdot 4MeCN \cdot 2EtOH$ και οι συμβολισμοί τους κατά Harris.

Ο διευρυμένος δομικός πυρήνας του συμπλόκου είναι $\{Zn_4Cr_2(\mu_2-OR)_2(\eta^1:\eta^1:\mu_2-O_2CR')_4(\eta^1:\eta^1:\mu_2-O_2CR)_2\}^{6+}$, όπου R και R' είναι τμήματα των $saphCOO^{2-}$, δείτε **Σχήμα 10**.

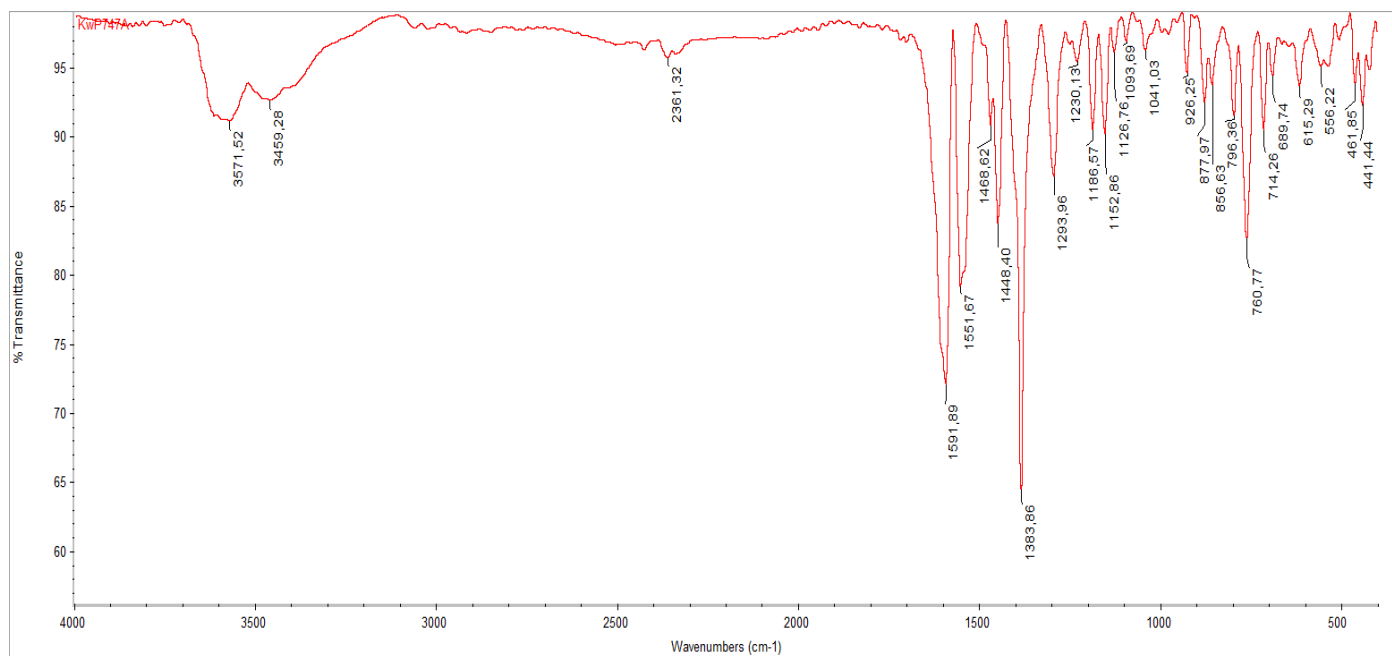


Σχήμα 10: Ο διευρυμένος δομικός πυρήνας $\{Zn_4Cr_2(\mu_2-OR)_2(\eta^1:\eta^1:\mu_2-O_2CR')_4(\eta^1:\eta^1:\mu_2-O_2CR)_2\}^{6+}$ του συμπλόκου **3**· 4MeCN·2EtOH

Τα μήκη δεσμών των Cr^{III} με τα άτομα O κυμαίνονται στην περιοχή 1.912(2)-1.993(2) Å, ενώ αυτά με τα άτομα N είναι 2.019(2), 2.066(2) Å. Τα παραπάνω μήκη δεσμών $Cr^{III}-O$ και $Cr^{III}-N$ υποδηλώνουν οκταεδρικά μεταλλικά κέντρα.^[7]

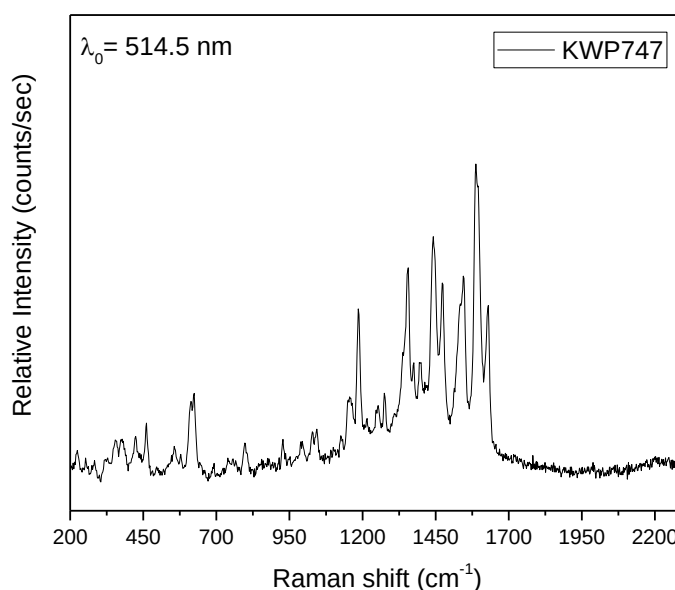
Οι γεωμετρίες των μεταλλικών κέντρων Cr1, Cr1' είναι παραμορφωμένες οκταεδρικές. Τα *trans* ζεύγη ατόμων-δοτών γύρω από το Cr1 είναι τα N2, O1 [N2-Cr1-O1 = 171.9(7)°], O5, N1 [O5-Cr1-N1 = 176.3(7)°] και O4, O2 [O4-Cr1-O2 = 170.4(7)°]. Η γεωμετρία ένταξης του Zn1 είναι παραμορφωμένη τετραεδρική με γωνία O6-Zn1-O10 = 102.5(5) °, O13-Zn1-O10 = 105.8(6) ° και O6-Zn1-O13 = 117.3(6) °. Τέλος, η γεωμετρία ένταξης του Zn2 είναι παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική (από κριτήριο τ: τ=0.29) με το O3' να βρίσκεται στην κορυφή της πυραμίδας.

Η κρυσταλλική δομή σταθεροποιείται από σύστημα δεσμών H. Η EtOH είναι δότης δεσμού H με το φαινολάτο άτομο O ενός 2.1111 υποκαταστάτη $saphCOO^{2-}$ να είναι ο δέκτης. Το ενταγμένο μόριο H_2O είναι δότης δύο δεσμών υδρογόνου με τον ένα δέκτη να είναι ένα μη-ενταγμένο νιτράτο O και με τον άλλο δέκτη να είναι το O της πλεγματικής EtOH. Έτσι το O της πλεγματικής EtOH συμπεριφέρεται και ως δότης και ως δέκτης.



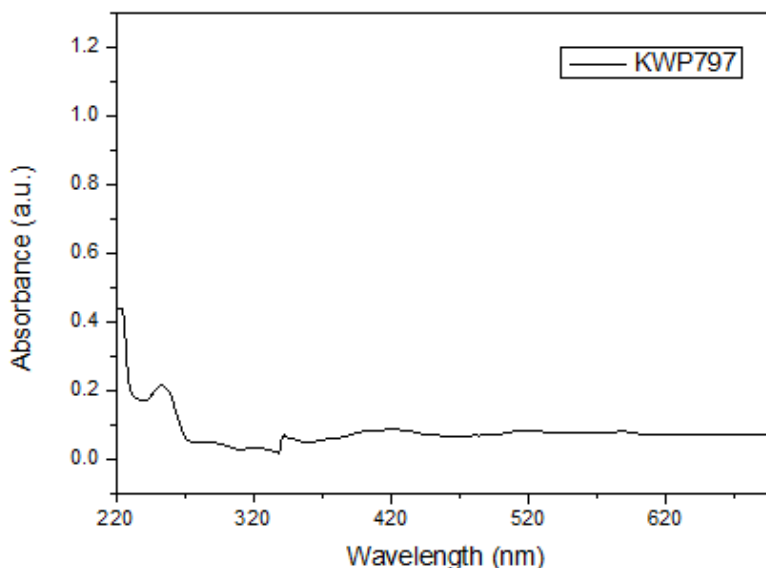
Σχήμα 11: Το IR φάσμα (KBr, cm^{-1}) του συμπλόκου $[\text{Zn}_4\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3**).

Η εμφάνιση στο IR φάσμα (**Σχήμα 11**) μιας ασθενούς έντασης και ευρείας ταινίας περί τα 3460 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση $\nu(\text{OH})$ των ενταγμένων μορίων H_2O .^[8] Η ταινία $\nu(\text{C}=\text{N})$ εντοπίζεται σε χαμηλότερο κυματαριθμό (1592 cm^{-1}) σε σχέση με αυτήν την ταινία στο φάσμα του ελεύθερου saphHCOOH (περί τα 1620 cm^{-1}). Αξιοσημείωτη είναι η χαρακτηριστική ταινία στο φάσμα του συμπλόκου που παρατηρείται στον κυματαριθμό 1384 cm^{-1} , που αντιπροσωπεύει τα επίπεδα τριγωνικά νιτρικά ιόντα. Συγκεκριμένα αυτή η ταινία οφείλεται στη δόνηση $\nu_3(\text{E}')[\nu_d(\text{NO})]$ των ιοντικών NO_3^- . Όμως, τέτοια ιόντα δεν υπάρχουν στη δομή, όπου τα NO_3^- συμμετέχουν ως υποκαταστάτες. Το φασματοσκοπικό αυτό γεγονός οφείλεται στο ότι κατά την παρασκευή του δισκίου για τη λήψη του IR φάσματος, οι ενταγμένοι νιτράτο υποκαταστάτες αντικαθίστανται από βρώμο υποκαταστάτες, οι οποίοι βρίσκονται σε μεγάλη περίσσεια και “ελευθερώνονται” οι νιτράτο υποκαταστάτες ως ιοντικά NO_3^- . Η εκτόπιση αυτή των ενταγμένων νιτρικών από ιόντα Br^- ευνοείται από την υψηλή πίεση κατά τη διάρκεια παρασκευής του δισκίου.^[9] Οι ταινίες στα 1552 και 1448 cm^{-1} , εκτός από την προέλευσή τους ως δονήσεις τάσης των αρωματικών δακτυλίων, έχουν πιθανότατα και χαρακτήρα $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, αντίστοιχα. Η μικρή διαφορά $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ [104 cm^{-1}] υποδηλώνει διδοντική γεφυρωτική ένταξη^[5] των καρβοξυλάτο ομάδων των υποκαταστατών saphCOO^{2-} .



Σχήμα 12: Το φάσμα Raman (cm^{-1}) του συμπλόκου $[\text{Zn}_4\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3**) στην περιοχή 2200-200 cm^{-1} .

Στο φάσμα Raman του συμπλόκου **3**, οι κορυφές στα 1630, 1545 και 1442 cm^{-1} έχουν χαρακτήρα δονήσεων $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ και $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, αντίστοιχα.^[10] Όπως είναι φυσικό, απουσιάζει η ισχυρή ταινία των ιοντικών NO_3^- περί τα 1380 cm^{-1} , γεγονός που οφείλεται στο ότι η καταγραφή των φασμάτων Raman λαμβάνει χωρίς μήτρα KBr και απουσία εξωτερικής πίεσης. Οι κορυφές περί τα 1420 και 1275 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις $\nu_5(\text{B}_2)[\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)]$ και $\nu_1(\text{A}_1)[\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)]$ των νιτράτο υποκαταστατών, αντίστοιχα. Το γεγονός ότι η διαφορά τους δεν είναι μεγάλη ($>160 \text{ cm}^{-1}$) υποδηλώνει μονοδοντική ένταξη,^[5] σε συμφωνία με την μοριακή δομή της ένωσης.



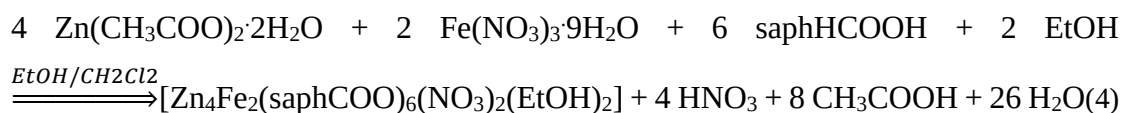
Σχήμα 13: Το UV/VIS φάσμα (nm) του συμπλόκου $[\text{Zn}_4\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3**) σε CH_2Cl_2 .

Η ερμηνεία του UV/VIS φάσματος του συμπλόκου $[\text{Zn}_4\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3**) δεν είναι εύκολη. Οι ταινίες στα 225 και 240 nm οφείλονται^[11] σε μεταπτώσεις του οργανικού υποκαταστάτη saphCOO^{2-} , που σχετίζονται με το π σύστημα των δακτυλίων. Η ταινία στα 240 nm πιθανά ενέχει και χαρακτήρα μετάπτωσης της ομάδας $-\text{CH}=\text{N}-$. Η ταινία στα 280 nm μπορεί να οφείλεται στη spin-επιτρεπόμενη d-d μετάπτωση $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$.^[13] Η ασθενής ταινία στα 325 nm μπορεί να αποδοθεί σε μετάπτωση μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη προς το μεταλλοϊόν (LMCT). Επειδή το Cr(III) δεν είναι ούτε ισχυρό οξειδωτικό ούτε ισχυρό αναγωγικό, η ταινία εμφανίζεται στη UV περιοχή.^[13] Οι ταινίες στα 420 και 522 nm μπορούν να αποδοθούν^[13] στις d-d μεταπτώσεις $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ και $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$, αντίστοιχα. Η τιμή Δ_o προκύπτει απευθείας από τη μεγαλύτερου μήκους κύματος d-d μετάπτωση και είναι 19160 cm^{-1} , τυπική για οκταεδρικά σύμπλοκα Cr(III) με περιβάλλον N και O. Η ασθενής ταινία περί τα 585 nm πιθανά οφείλεται στην spin-απαγορευμένη μετάπτωση $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^2\text{T}_{2g}, ^2\text{E}_g$.^[13]

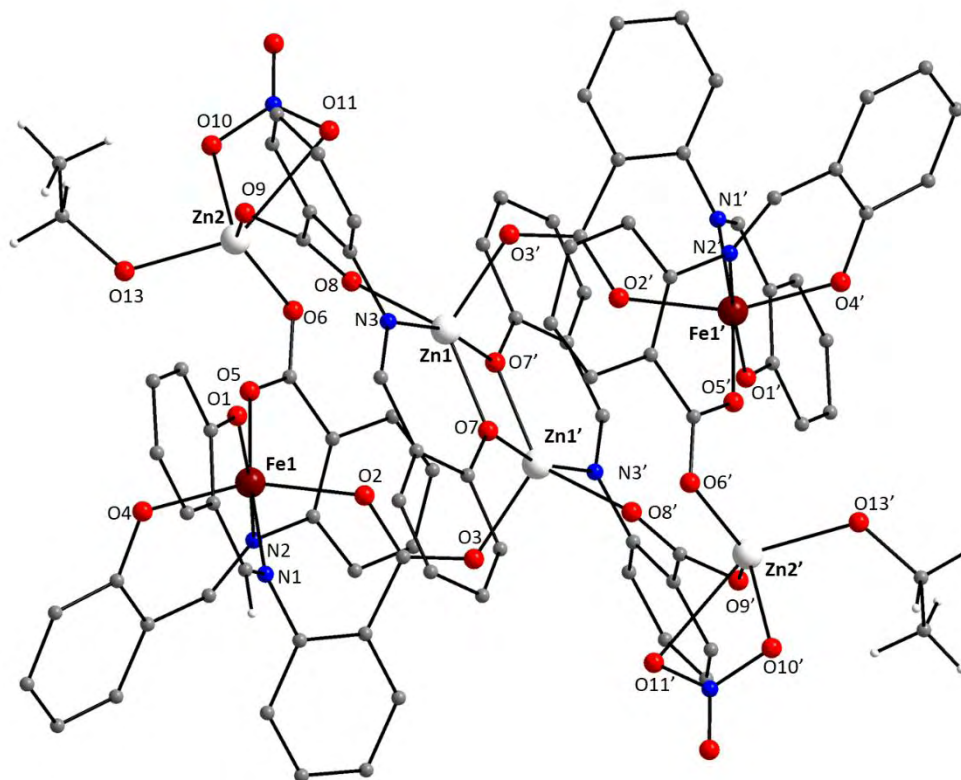
B2. Το σύμπλοκο $[\text{Zn}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$ ($4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$)

Συνεχίσαμε τις προσπάθειές μας διατηρώντας την πηγή Zn(II) και αλλάξαμε αυτήν του Cr(III) με πηγή Fe(III).

Μετά από αντίδραση μεταξύ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και saphHCOOH σε αναλογία 2:1:2 και μίγμα διαλυτών EtOH και CH_2Cl_2 , και μετέπειτα υγρή διάχυση του διαλύματος της αντίδρασης με Et_2O , προέκυψε το εξαπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$. Η πειραματική χημική εξίσωση, η οποία για ακόμα μια φορά διαφέρει από τη στοιχειομετρία του συμπλόκου, φαίνεται παρακάτω.



Το παρόν σύμπλοκο αποτελείται από κεντροσυμμετρικά εξαπυρηνικά μόρια $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2]$ και πλεγματικά μόρια CH_2Cl_2 και EtOH σε αναλογία 1:4:2. Στο **Σχήμα 14** απεικονίζεται η μοριακή δομή του.



Σχήμα 14: Η μοριακή δομή του εξαπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$ (**4**) ($4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$). Οι τόννοι έχουν προκύψει από τη διεργασία συμμετρίας.

Στους παρακάτω δύο πίνακες (**Πίνακες 7 και 8**) καταγράφονται κάποια ενδεικτικά μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, καθώς και ενδεικτικές γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Πίνακας 7: Επιλεγμένα μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å) για το σύμπλοκο $4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$.

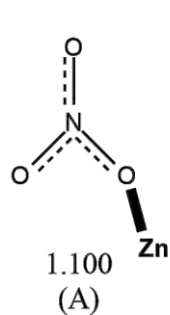
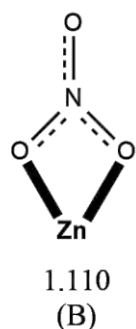
Μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å)			
Fe1-O1	1.900(6)	Fe1···Zn1	4.505(3)
Fe1-O2	2.011(6)	Fe1···Zn2	4.547(3)
Fe1-O4	1.951(6)	Fe1···Zn1'	5.027(3)
Fe1-O5	1.992(6)	Fe1···Zn2'	9.189(3)
Fe1-N1	2.140(8)	Fe1···Fe1'	9.022(3)
Fe1-N2	2.181(8)	Zn1···Zn2	4.875(3)

Zn1-O7	1.988(6)	Zn1···Zn1'	3.118(2)
Zn1-O8	2.027(6)	Zn1···Zn2'	6.745(3)
Zn1-O3'	2.010(5)	Zn1···Fe1'	7.763(2)
Zn1-O7'	2.071(5)	Zn2···Zn1'	6.745(3)
Zn1-N3	2.070(7)	Zn2···Zn2'	11.349(3)
Zn2-O6	1.946(6)	Zn2···Fe1'	10.009(3)
Zn2-O9	1.924(6)	Zn1'···Zn2'	4.875(3)
Zn2-O10	2.040(7)	Zn1'···Fe1'	6.517(3)
Zn2-O11	2.566(6)	Fe1'···Zn2'	7.881(3)
Zn2-O13	2.025(6)		

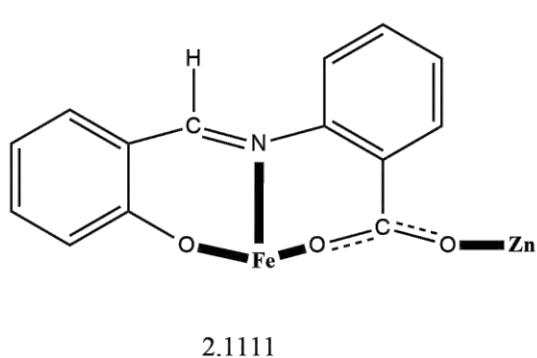
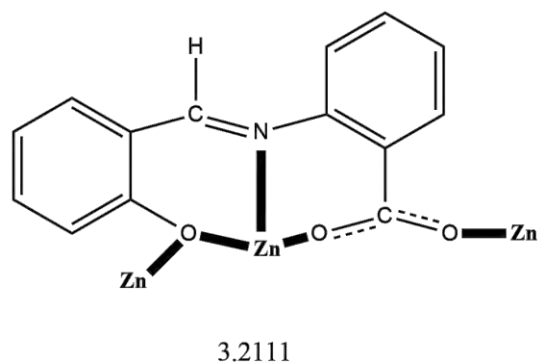
Πίνακας 8: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων του συμπλόκου 4·4CH₂Cl₂·2EtOH.

Επιλεγμένες γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (°)			
N1-Fe1-O5	172.0(3)	Fe1···Zn1···Zn1'	80.3(2)
N2-Fe1-O1	168.3(3)	Fe1···Zn2···Zn1	57.0(2)
O2-Fe1-O4	158.1(2)	Fe1···Zn2···Zn1'	48.2(2)
N1-Fe1-O1	88.0(3)	Fe1···Zn1'···Zn1	62.0(3)
N1-Fe1-O4	86.8(3)	Fe1···Zn1'···Zn2	42.4(2)
O3'-Zn1-O7'	96.3(2)	Zn1···Fe1···Zn2	65.2(2)
O3'-Zn1-N3	96.0(2)	Zn1···Fe1···Zn1'	37.7(3)
O3'-Zn1-O8	99.0(2)	Zn1···Zn2···Zn1'	25.1(3)
O10-Zn2-O13	89.2(3)	Zn1···Zn1'···Zn2	41.6(2)
O10-Zn2-O6	107.9(3)	Zn2···Fe1···Zn1'	89.4(3)
O10-Zn2-O9	111.1(3)	Zn2···Zn1···Zn1'	113.3(3)
Fe1···Zn1···Zn2	57.8(3)		

Όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου **3**, η τοπολογία των μεταλλικών κέντρων (Fe1, Zn1, Zn2, Zn1', Zn2', Fe1') περιγράφεται ως δύο ισοσκελή τρίγωνα [(Fe1,Zn1,Zn2), (Fe1',Zn1',Zn2')]. Τα δύο τρίγωνα συνδέονται μεταξύ τους με τη βοήθεια των δύο φαινολάτο ατόμων οξυγόνου (O7,O7') που ανήκουν σε δύο διπλά αποπρωτονιωμένες sarhCOO^{2-} . Η γεφύρωση του Fe1 με τον Zn2 επιτυγχάνεται μέσω ενός διπλά αποπρωτονιωμένου 2.1111 υποκαταστάτη με τρόπο τέτοιο ώστε το ένα άτομο οξυγόνου της καρβοξυλομάδας (O5) να ενώνεται με το Fe1 και το άλλο (O6) με τον Zn2. Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο επιτυγχάνεται και η γεφύρωση του Fe1 με το Zn1' μιας δεύτερης sarhCOO^{2-} . Η σφαίρα ένταξης του Fe1 συμπληρώνεται από τα δύο φαινολάτο άτομα οξυγόνου και τα δύο ιμινικά άτομα αζώτου των δύο παραπάνω sarhCOO^{2-} . Η γεφύρωση των Zn^{II} πραγματοποιείται μέσω της 3.2111 ένταξης της sarhCOO^{2-} . Πιο αναλυτικά, ο Zn1 ενώνεται με το Zn2 μέσω της καρβοξυλομάδας μιας διπλά αποπρωτονιωμένης sarhCOO^{2-} με τέτοιο τρόπο ώστε το O8 της να συνδέεται με το Zn1 και το O9 με το Zn2. Ο ίδιος υποκαταστάτης πετυχαίνει την ένωση των Zn1, Zn1' μέσω του φαινολάτου ατόμου οξυγόνου του (O7). Η σφαίρα ένταξης του Zn2 συμπληρώνεται από ένα τερματικό μόριο αιθανόλης και ένα τερματικό διδοντικό νιτράτο υποκαταστάτη. Η σφαίρα ένταξης του Zn1 συμπληρώνεται από το ιμινικό άτομο N (N3) του υποκαταστάτη ο οποίος πραγματοποιεί τη γεφύρωση με το Zn2 καθώς και με ένα άτομο οξυγόνου (O3') ενός άλλου υποκαταστάτη, υπεύθυνου για την ένωση του Zn1 με το Fe1'. Οι σφαίρες ένταξης του παραπάνω συμπλόκου είναι $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{1O}_4\text{N}_2\}$, $\{\text{Zn}^{\text{II}}\text{2O}_5\}$, $\{\text{Zn}^{\text{II}}\text{1O}_4\text{N}\}$. Συνοπτικά, στο σύμπλοκο παρατηρείται ένταξη της sarhCOO^{2-} με δύο τρόπους καθώς και τερματική διδοντική ένταξη της νιτράτο ομάδας και τερματική ένταξη της EtOH. Οι τρόποι ένταξης παρουσιάζονται στα **Σχήματα 15** και **16**. Συγκριτικά, στο σύμπλοκο **3** ο νιτράτο υποκαταστάτης εντάσσεται τερματικά μονοδοντικά, ενώ στο σύμπλοκο **4** εντάσσεται τερματικά διδοντικά (χηλικά) όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε στο σχήμα που ακολουθεί. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι έξι διδοντικές γεφυρωτικές καρβοξυλάτο ομάδες των οργανικών υποκαταστατών έχουν διαμόρφωση syn,anti, με συνέπεια οι αποστάσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων που γεφυρώνονται από αυτές να είναι μεγάλες. Για παράδειγμα, η απόσταση $\text{Fe1}\cdots\text{Zn2}$ είναι 4.547(3) Å.



Σχήμα 15: Οι τρόποι ένταξης του νιτράτο υποκαταστάτη στα σύμπλοκα $3 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$ (A) και $4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$ (B).



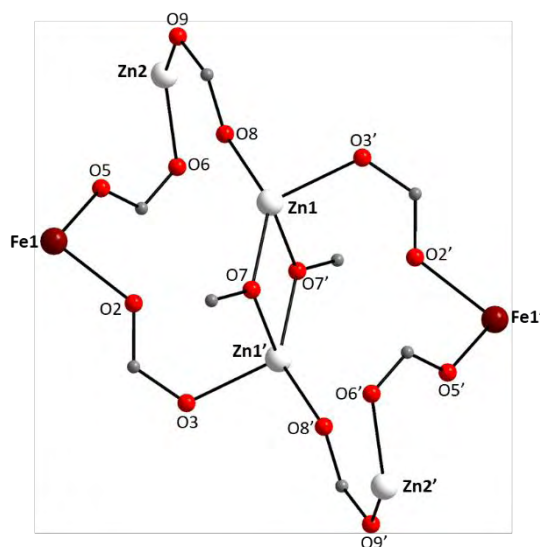
Σχήμα 16: Οι τρόποι ένταξης της sarhCOO^{2-} , του νιτράτο ιόντος και του μορίου της αιθανόλης που παρατηρούνται στο σύμπλοκο $4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$ και οι συμβολισμοί τους κατά Harris.

Όσον αφορά τα Fe^{III} , τα μήκη δεσμών τους με τα άτομα O κυμαίνονται στην περιοχή 1.900(6)-2.011(6) Å ενώ αυτά με τα άτομα N είναι 2.140(8) και 2.181(8) Å. Τα παραπάνω μήκη δεσμών $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ και $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}$ υποδηλώνουν κέντρα υψηλού-spin.^[6]

Οι γεωμετρίες των μεταλλικών κέντρων Fe1, Fe1' είναι παραμορφωμένες οκταεδρικές, με τα *trans* ζεύγη ατόμων-δοτών γύρω από το Fe1 να είναι τα N1, O5 [N1-Fe1-O5 = 172.0(3)°, O1, N2 [O1-Fe1-N2 = 168.3(3)°] και O4, O2 [O4-Fe1-O2 = 158.1(2)°]. Η γεωμετρία ένταξης του Zn1 είναι πολύ παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική (από

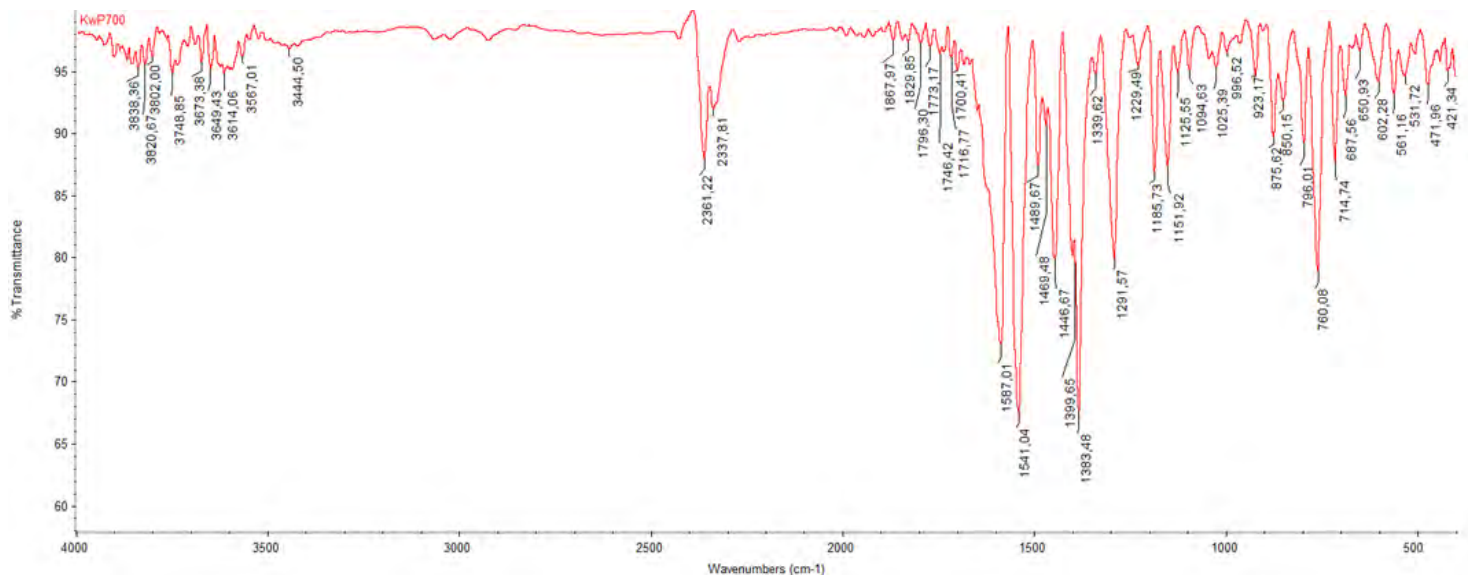
κριτήριο τ : $\tau=0.44$) με το O3' να βρίσκεται στην κορυφή της πυραμίδας και O3'-Zn1-O7' = 96.3(2)°, O3'-Zn1-N3 = 96.0(2)° και O3'-Zn1-O8 = 99.0(2)°. Τέλος, η γεωμετρία ένταξης του Zn2 είναι και αυτή τετραγωνική πυραμιδική (από κριτήριο τ : $\tau=0.18$) με το O10 να βρίσκεται στην κορυφή της πυραμίδας και O10-Zn2-O6 = 107.9(3)°, O10-Zn2-O13 = 89.2(3)° και O10-Zn2-O9 = 111.1(3)°.

Ο διευρυμένος δομικός πυρήνας του μορίου είναι $\{\text{Zn}_4\text{Fe}_2(\mu_2\text{-OR})_2(\eta^1:\eta^1:\mu_2\text{-O}_2\text{CR}')_4(\eta^1:\eta^1:\mu_2\text{-O}_2\text{CR})_2\}^{6+}$, όπου R και R' είναι τμήματα των saphCOO^{2-} , δείτε **Σχήμα 17**.



Σχήμα 17: Ο διευρυμένος δομικός πυρήνας του συμπλόκου $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$ (**4**) ($4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$).

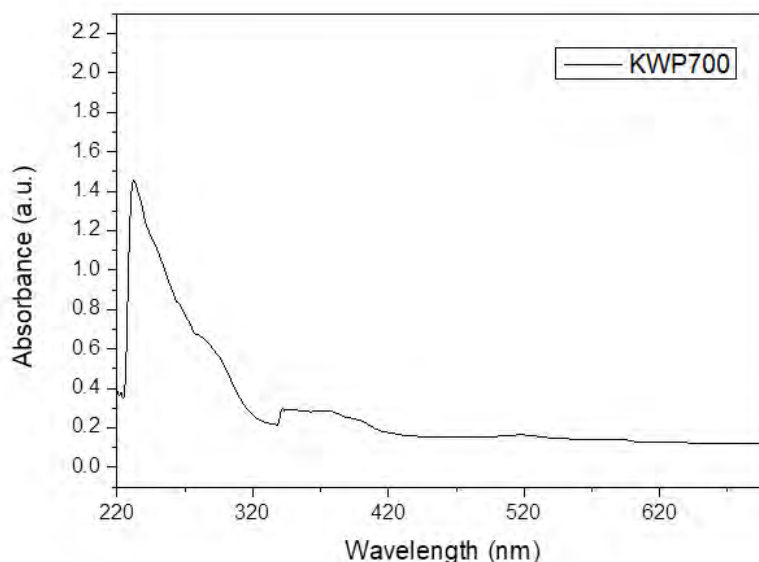
Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου σταθεροποιείται με δεσμούς H. Το άτομο οξυγόνου της πλεγματικής EtOH (O14) είναι ταυτόχρονα δότης (με δέκτη το φαινολάτο άτομο O4) και δέκτης (με δότη το O13 της ενταγμένης EtOH). Οι διαστάσεις των δεσμών αυτών είναι: O14...O4 = 2.730(2) Å, H(O14)...O4 = 1.863(3) Å, O14-H(O14)...O4 = 163.2(2)° και O13...O14 = 2.687(2) Å, H(O13)...O14 = 1.801(1) Å, O13-H(O13)...O14 = 168.5(3)°.



Σχήμα 18: Το IR φάσμα (KBr, cm^{-1}) του συμπλόκου $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2]$ (**4**).

Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε, το IR φάσμα του συμπλόκου **4** (Σχήμα 18) εμφανίζει αρκετές ομοιότητες με το αντίστοιχο φάσμα του συμπλόκου **3**. Χαρακτηριστική είναι η ισχυρή ταινία στα 1587 cm^{-1} που χαρακτηρίζεται ως $\nu(\text{C}=\text{N})$ του διπλά αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη saphCOO^{2-} , αλλά ενέχει και χαρακτήρα δόνησης τάσεως αρωματικού δακτυλίου. Η ταινία αυτή εμφανίζεται σε μικρότερο κυμματαριθμό σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη λόγω της συμμετοχής του ατόμου N στην ένταξη του με τα ιόντα Fe^{III} και Zn^{II} . Η ισχυρή ταινία στα 1383 cm^{-1} είναι αντιπροσωπευτική των επίπεδων τριγωνικών νιτρικών ιόντων και ειδικότερα της δόνησης $\nu_3(\text{E}')[\nu_d(\text{NO})]$. Όπως και στο σύμπλοκο **3**, οι ενταγμένοι νιτράτο υποκαταστάτες αντικαθίστανται από τους βρώμο υποκαταστάτες, οι οποίοι βρίσκονται σε μεγάλη περίσσεια. Ως αποτέλεσμα, οι νιτράτο υποκαταστάτες «ελευθερώνονται» ως ιοντικά NO_3^- κατά την διάρκεια παρασκευής του δισκίου. Οι ταινίες στα 1541 και 1416 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ και $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, με τη μικρή διαφορά τους Δ να υποδηλώνει διδοντική γεφυρωτική ένταξη των καρβοξυλάτο ομάδων. Οι δονήσεις αυτές δεν είναι «καθαρές» (pure vibrations) ενέχοντας και χαρακτήρα αρωματικών τάσεων.^[14]

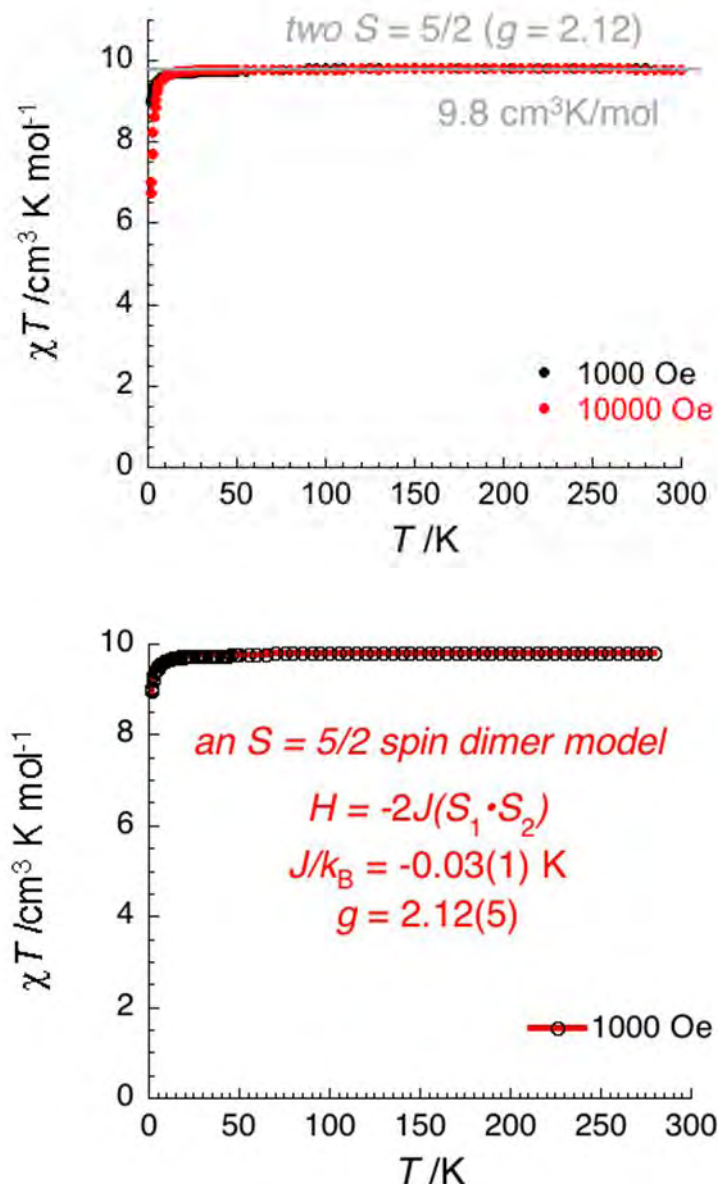
Στο φάσμα Raman του συμπλόκου, οι κορυφές στα 1614 , 1534 και 1440 cm^{-1} έχουν χαρακτήρα δονήσεων $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ και $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, αντίστοιχα.^[10] Όπως είναι φυσικό απούσα είναι η κορυφή των ιοντικών NO_3^- που υπήρχε στο IR φάσμα.



Σχήμα 19: Το UV/VIS φάσμα (nm) του συμπλόκου $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2]$ (**4**) σε CH_2Cl_2 .

Στο UV/VIS φάσμα του δείγματος **4** σε CH_2Cl_2 , οι ταινίες περί τα 230 και 260 nm αποδίδονται σε μεταπτώσεις αρωματικών δακτυλίων,^[12] χωρίς να αποκλείεται η μεγαλύτερου μήκους κύματος ταινία να οφείλεται εν μέρει σε μετάπτωση της ομάδας $-\text{CH}=\text{N}-$. Οι ταινίες στα 380, 405 και 510 nm μπορούν να αποδοθούν^[13] σε μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου από τον οργανικό υποκαταστάτη στον Fe(III). Η τάση του Fe(III) να ανάγεται προς Fe(II) έχει ως συνέπεια την εμφάνιση τέτοιων μεταπτώσεων στις near-UV και VIS περιοχές, οι οποίες συχνά καλύπτουν τις ασθενείς, spin-απαγορευμένες d-d ταινίες. Η ασθενής ταινία περί τα 585 nm πιθανά οφείλεται σε d-d μετάπτωση.

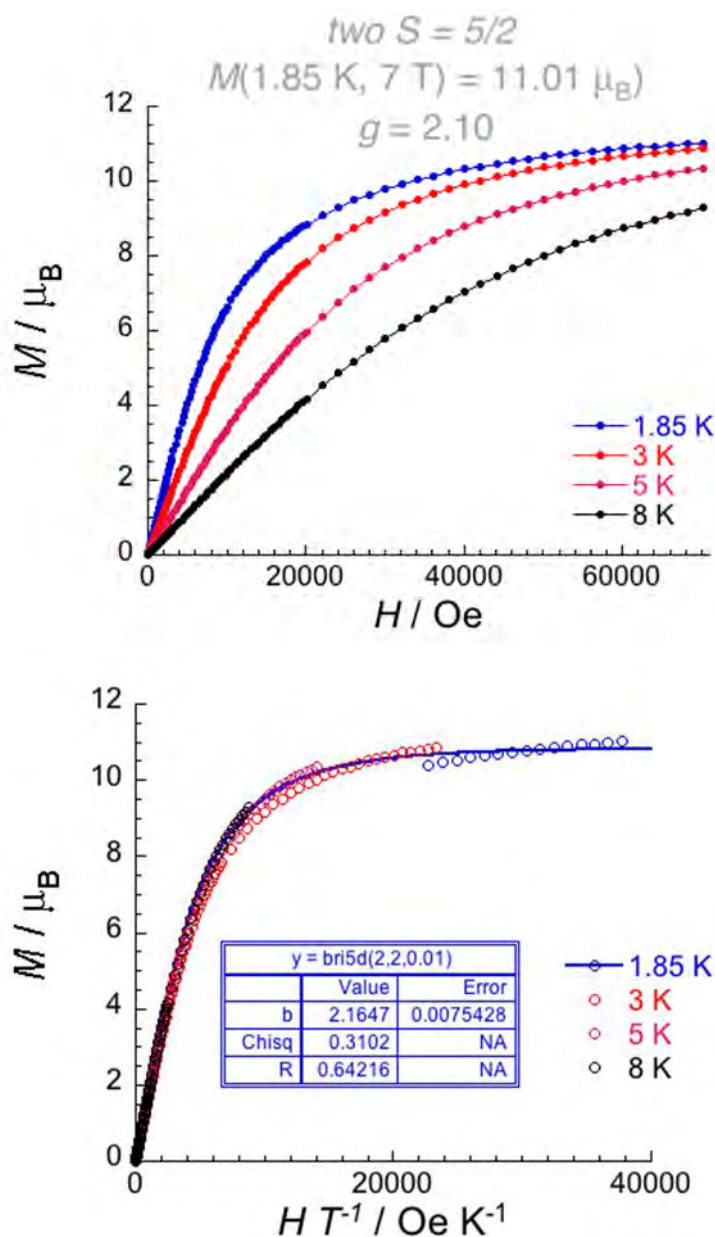
Πραγματοποιήθηκε προκαταρκτική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων του δείγματος **4**. Δεδομένα παρουσιάζονται στα **Σχήματα 20** και **21**.



Σχήμα 20: Θερμοκρασιακή μεταβολή του γινομένου $\chi_M T$ για το σύμπλοκο $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2]$ (**4**). Στο πάνω μέρος υπάρχει προσομοίωση των δεδομένων δεχόμενοι ότι δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ των κέντρων Fe^{III} , ενώ στο κάτω μέρος εμφανίζεται η προσομοίωση σύμφωνα με διπυρηνικό μοντέλο δυο κέντρων Fe^{III} που αλληλεπιδρούν.

Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ για το **4** σε θερμοκρασία δωματίου είναι $9.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Η τιμή αυτή είναι η αναμενόμενη για δυο μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Fe^{III} υψηλού-spin ($S = 5/2$) και τιμή g ίση με 2.12. Το γινόμενο παραμένει σταθερό μέχρι $T \sim 15 \text{ K}$ και στη συνέχεια υφίστανται απότομη πτώση μέχρι τα 1.8 K φθάνοντας στην τιμή $\sim 6.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Τα δεδομένα υποδηλώνουν πολύ ασθενή αντισιδηρομαγνητική σύζευξη $\text{Fe}^{\text{III}} \cdots \text{Fe}^{\text{III}}$. Προσομοίωση των δεδομένων δεχόμενοι μοντέλο διμερούς spin [$H = -$

$2J(S_1S_2)$] δίνει την τιμή $J/k_B = -0.03(1)$ K με $g = 2.12(5)$. Η πολύ ασθενής αυτή σύζευξη είναι συνέπεια της μεγάλης απόστασης $\text{Fe}^{\text{III}}\cdots\text{Fe}^{\text{III}}$ που είναι $9.022(3)$ Å.



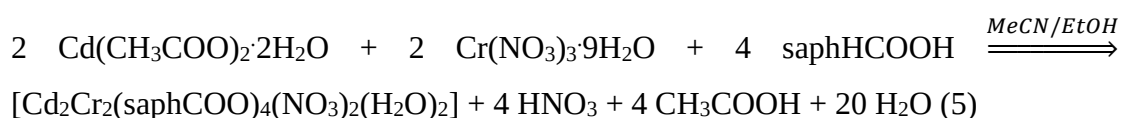
Σχήμα 21: Δεδομένα ανηγμένης μαγνήτισης και προσομοίωση των δεδομένων σε χαμηλές θερμοκρασίες για το σύμπλοκο $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2]$ (**4**).

Τα δεδομένα της μαγνήτισης είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της μαγνητικής επιδεκτικότητας υποδηλώνοντας μηδενικό ολικό spin στη θεμελιώδη κατάσταση. Η ανηγμένη μαγνήτιση στα 1.85 K είναι $11.01 \mu_B$ σε πεδίο 7 T έχοντας φθάσει σε τιμή κορεσμού για δύο παράλληλα spins $5/2$.

B3. Το σύμπλοκο $[\text{Cd}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{MeCN}\cdot 2\text{EtOH}$ ($5\cdot 2\text{MeCN}\cdot 2\text{EtOH}$)

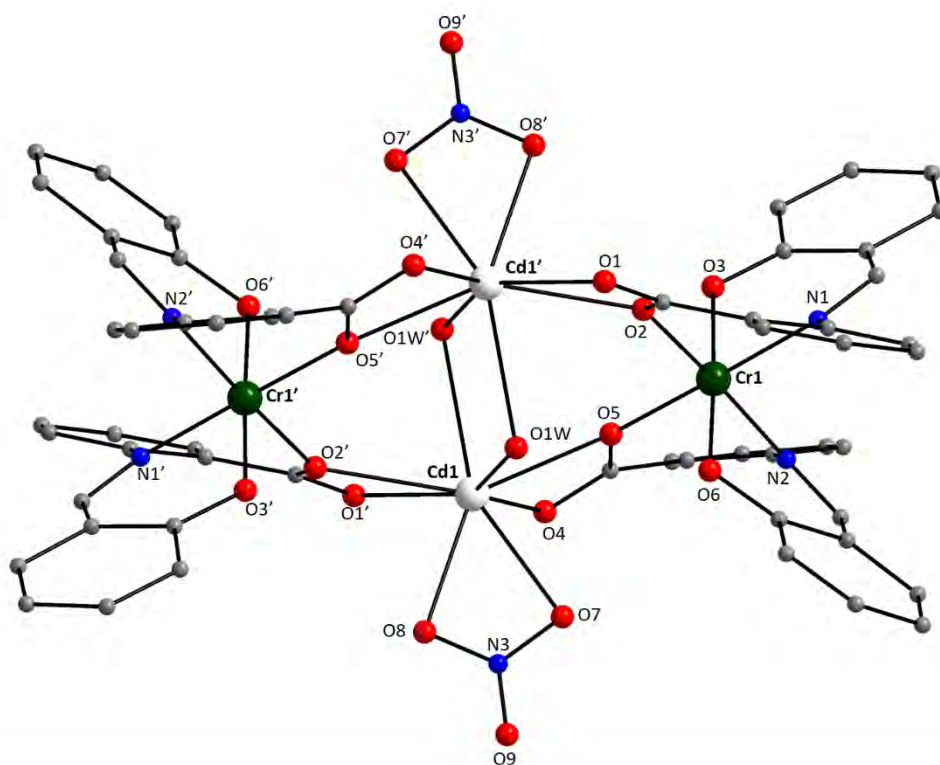
Στην προσπάθειά μας να επεκτείνουμε την «ποικιλία» των ετερομεταλλικών συμπλόκων της saphHCOOH και με άλλους συνδυασμούς μετάλλων, δοκιμάσαμε αντιδράσεις με πηγές $\text{Cd}(\text{II})$ και $\text{Cr}(\text{III})$. Στην περίπτωση αυτή, οδηγηθήκαμε σε ένα ενδιαφέρον αποτέλεσμα όσον αφορά στην πυρηνικότητα του προϊόντος.

Η 2:1:2 αντίδραση μεταξύ $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και saphHCOOH σε μίγμα διαλυτών EtOH και MeCN οδήγησε, μετά από παραμονή του διαλύματος σε κλειστή φιάλη σε θερμοκρασία δωματίου, στην καταβύθιση λαδί κρυστάλλων του συμπλόκου. Η στοιχειομετρία του συμπλόκου δεν βρίσκεται σε συμφωνία με την πειραματική αντίδραση σύνθεσης, χημική εξίσωση (5).



Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε, το σύμπλοκο αποτελείται από τετραπυρηνικά ουδέτερα μόρια $[\text{Cd}_2\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, σε σύγκριση με τα προηγούμενα εξαπυρηνικά, και πλεγματικά μόρια MeCN , EtOH σε αναλογία 1:2:2.

Στο παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 22**) απεικονίζεται η δομή του συμπλόκου. Ακολουθώς, στους **Πίνακες 9** και **10** καταγράφονται επιλεγμένα μήκη δεσμών ένταξης, διατομικές αποστάσεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων μέσα στο σύμπλοκο, καθώς και ενδεικτικές γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.



Σχήμα 22: Η δομή του τετραπυρηνικού μορίου $[\text{Cd}_2\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ που υπάρχει στο σύμπλοκο 5·2MeCN·2EtOH του συμπλόκου. Οι τόνοι προκύπτουν από τη διεργασία συμμετρίας.

Πίνακας 9: Επιλεγμένα μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å) για το σύμπλοκο 5·2MeCN·2EtOH.

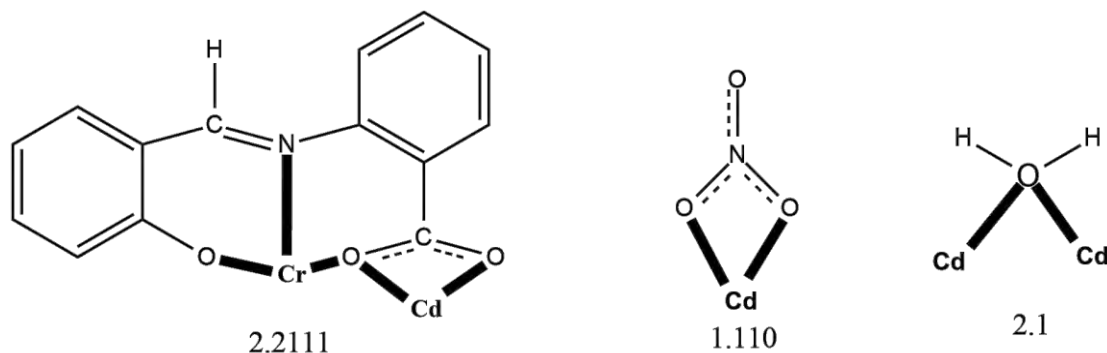
Μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å)			
Cd1-O4	2.417(3)	Cr1-O5	2.002(3)
Cd1-O5	2.379(3)	Cr1-O6	1.928(3)
Cd1-O7	2.456(4)	Cr1-N1	2.007(3)
Cd1-O8	2.373(5)	Cr1-N2	2.008(3)
Cd1-O1'	2.237(3)	Cr1...Cd1	4.080(2)
Cd1-O2'	2.515(3)	Cr1...Cd1'	4.235(2)
Cd1-O1W	2.347(3)	Cr1...Cr1'	7.320(2)
Cd1-O1W'	2.554(3)	Cd1...Cd1'	3.947(1)
Cr1-O2	1.979(3)	Cr1...Cr1'	4.235(2)
Cr1-O3	1.944(3)	Cd1'...Cr1'	4.080(2)

Πίνακας 10: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων του συμπλόκου 52MeCN·2EtOH.

Επιλεγμένες γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (°)			
O6-Cr1-O3	178.0(1)	Cd1···Cr1···Cd1'	56.6(2)
N2-Cr1-O2	173.7(1)	Cd1···Cr1···Cr1'	28.9(1)
N1-Cr1-O5	176.8(1)	Cd1···Cd1'···Cr1	59.7(2)
O6-Cr1-N2	88.3(2)	Cd1···Cd1'···Cr1'	63.7(3)
O3-Cr1-O5	88.7(1)	Cd1···Cr1'···Cr1	27.7(1)
N1-Cr1-O6	93.3(2)	Cd1···Cr1'···Cd1'	56.6(1)
O5-Cd1-O2'	148.3(9)	Cr1···Cd1···Cd1'	63.7(2)
O7-Cd1-O1W'	145.8(1)	Cr1···Cd1···Cr1'	123.4(3)
O8-Cd1-O1W'	142.5(1)	Cr1···Cd1'···Cr1'	123.4(3)
O5-Cd1-O4	53.8(9)	Cr1···Cr1'···Cd1'	28.9(2)
O7-Cd1-O8	51.8(1)	Cd1'···Cd1···Cr1'	59.7(1)
O1'-Cd1-O2'	54.1(9)	Cd1'···Cr1···Cr1'	27.7(1)

Η τοπολογία των μεταλλικών κέντρων (Cr1,Cd1,Cr1',Cd1') χαρακτηρίζεται ως αποτελούμενη από δύο ισόπλευρα τρίγωνα με κοινή πλευρά (την πλευρά Cd1···Cd1'). Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε, στο μόριο υπάρχει κέντρο συμμετρίας το οποίο βρίσκεται στο μέσον μεταξύ της απόστασης Cd1···Cd1'. Όσον αφορά στο τρίγωνο (Cr1,Cd1,Cd1'), [το ίδιο θα ισχύει και για το τρίγωνο (Cr1',Cd1',Cd1)], το Cr1 συνδέεται με το Cd1 μέσω της καρβοξυλομάδας της saphCOO^{2-} με τέτοιο τρόπο ώστε το O5 να ενώνεται με το Cr1 και το O4 με το Cd1. Το O5 ενώνεται επιπλέον και με το Cd1 συμπεραίνοντας ότι η καρβοξυλομάδα του υποκαταστάτη δρα διδοντικά «χηλικά» στο Cd1. Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο το Cr1 συνδέεται με το Cd1' μέσω των O1 (Cd1') και O2 (Cr1) της καρβοξυλομάδας ενός δεύτερου υποκαταστάτη, αντίστοιχα. Πάλι το O2 ενέχει ρόλο μονοατομικής γέφυρας. Συνεπώς, παρατηρείται μόνο ο 2.2111 τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη, σε σχέση με τους δυο τρόπους που παρατηρήθηκαν στα σύμπλοκα **3** και **4**. Η σφαίρα ένταξης του Cr1 συμπληρώνεται από τα δύο φαινολάτο άτομα οξυγόνου (O6, O3) και τα δύο ιμινικά άτομα αζώτου (N1,N2) δύο υποκαταστατών. Στο σύμπλοκο παρατηρείται και γεφύρωση των Cd1,Cd1' μέσω των οξυγόνων (O1W, O1W') δύο ύδατο υποκαταστατών. Τέλος, η σφαίρα ένταξης του Cd1 ολοκληρώνεται με την διδοντική τερματική ένταξη ενός νιτράτο υποκαταστάτη.

Οι σφαίρες ένταξης των μεταλλικών κέντρων του παραπάνω συμπλόκου είναι $\{Cd^{II}O_8\}$ και $\{Cr^{III}O_4N_2\}$. Όσα αναφέραμε παρουσιάζονται περιληπτικά στο ακόλουθο σχήμα μέσω των τρόπων ένταξης των όλων των υποκαταστατών μέσα στο σύμπλοκο.

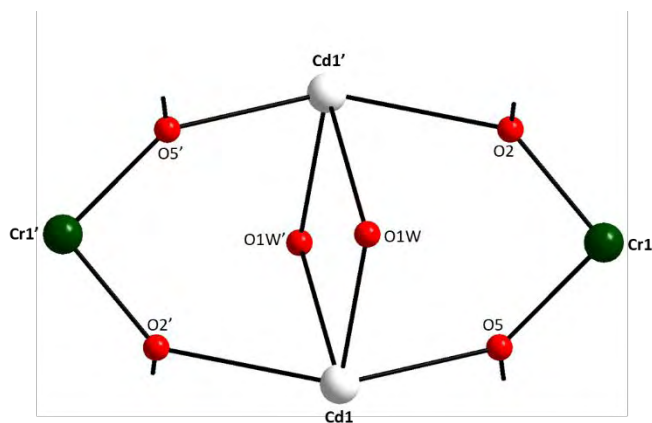


Σχήμα 23: Οι τρόποι ένταξης της $saphCOO^{2-}$, του νιτράτο και του ύδατο υποκαταστάτη που παρατηρούνται στο σύμπλοκο $5 \cdot 2MeCN \cdot 2EtOH$ και οι συμβολισμοί τους κατά Harris.

Τα μήκη δεσμών των Cr^{III} με τα άτομα O κυμαίνονται στην περιοχή 1.928(3)-2.002(3) Å ενώ αυτά με τα άτομα N είναι 2.007(3), 2.008(3) Å. Τα παραπάνω μήκη δεσμών $Cr^{III}-O$ και $Cr^{III}-N$ υποδηλώνουν^[7] οκταεδρικά κέντρα Cr^{III} .

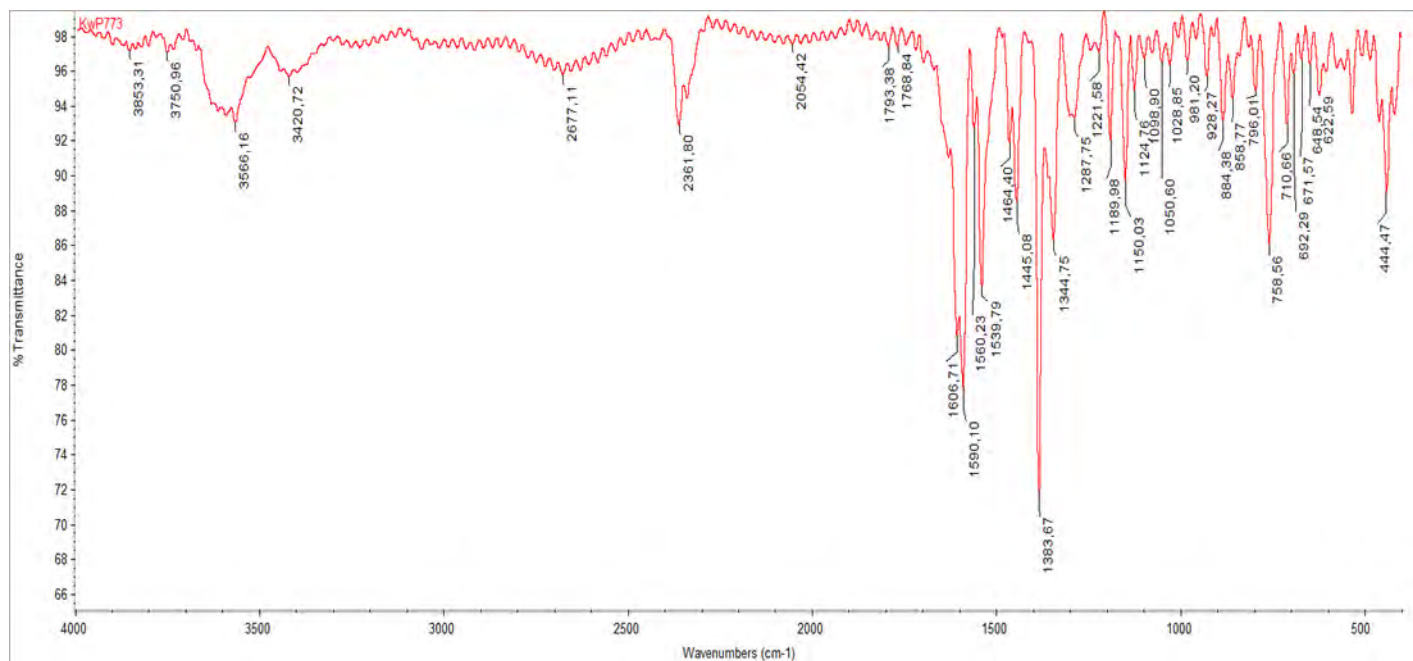
Οι γεωμετρίες των μεταλλικών κέντρων Cr1, Cr1' είναι παραμορφωμένες οκταεδρικές, με τα *trans* ζεύγη ατόμων-δοτών γύρω από το Cr1 να είναι τα O6, O3 [O6-Cr1-O3 = 178.0(1)°], O2, N2 [O2-Cr1-N2 = 173.7(1)°] και N1, O5 [N1-Cr1-O5 = 176.8(1)°]. Η γεωμετρία ένταξης του Cd1 είναι παραμορφωμένη τριγωνική δωδεκαεδρική.^[15] Η γωνία Cd1-O1W-Cd1' είναι 107.2(1)°. Τα άτομα Cd1, O1W, Cd1', O1W' ορίζουν ένα κατά προσέγγιση ορθογώνιο παραλληλόγραμμο με τις γωνίες Cd1-O1W-Cd1' (και τη συμμετρική της) και O1W- Cd1-O1W' (και τη συμμετρική της) να είναι 107.2(1)° και 72.9(2)°, αντίστοιχα.

Ο δομικός πυρήνας του μορίου είναι $\{Cd_2Cr_2(\mu_2-OH_2O)(\mu_2-O_{καρβοξυλάτο})_4\}^{6+}$, και εικονίζεται στο **Σχήμα 24**.



Σχήμα 24: Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου $[\text{Cd}_2\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH}$ ($5 \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH}$).

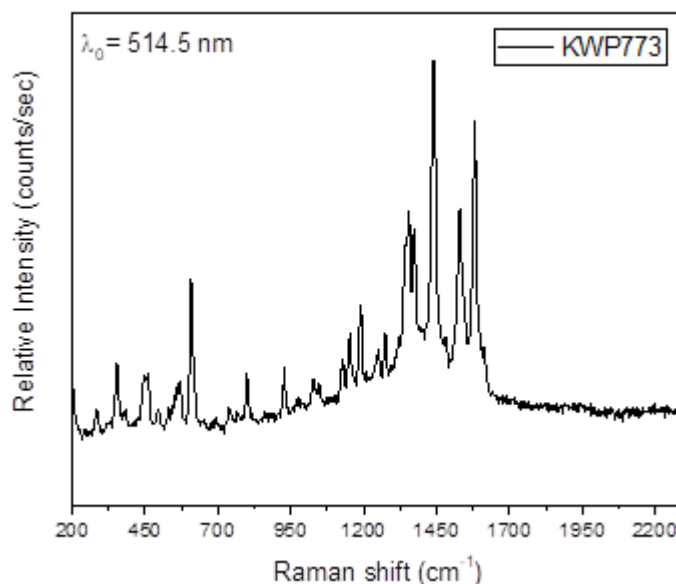
Στο σύμπλοκο υπάρχει ο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητος δεσμός $\text{H}(\text{O1W}) \cdots \text{O6}$ (Το O6 είναι αποπρωτονιωμένο φαινόλατο άτομο οξυγόνου). Οι διαστάσεις του είναι: $\text{O1W}-\text{H}(\text{O1W}) \cdots \text{O6}$ $170.0(1)^\circ$, $\text{O1W} \cdots \text{O6} = 3.004(2)$ Å και $\text{H}(\text{O1W}) \cdots \text{O6} = 2.170(3)$ Å.



Σχήμα 25: Το IR φάσμα (KBr , cm^{-1}) του συμπλόκου $[\text{Cd}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5).

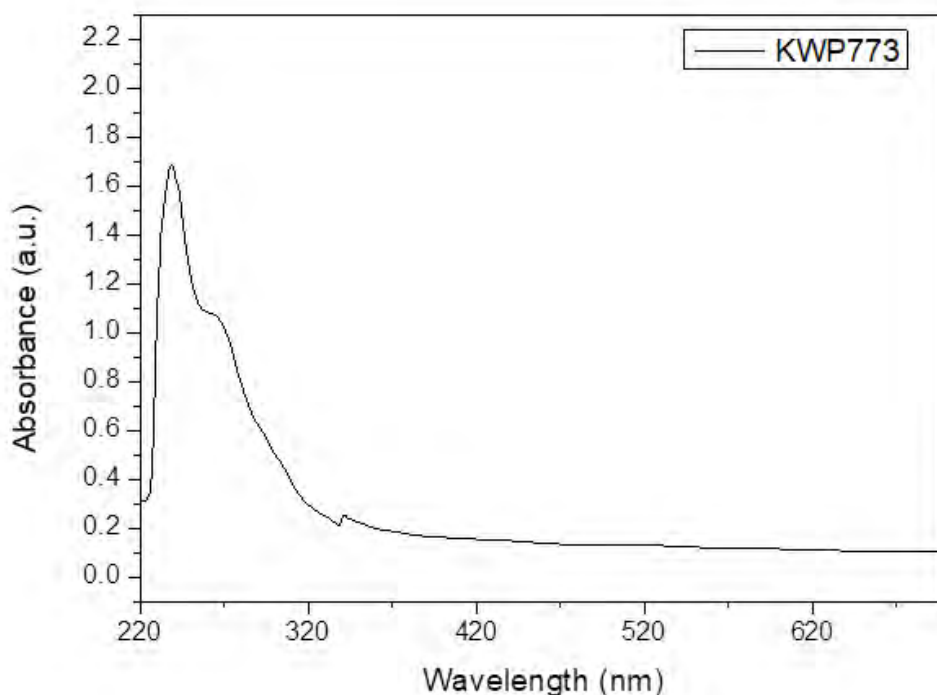
Μία χαρακτηριστική ταινία στο IR φάσμα του ξηρού 5 εντοπίζεται στα 3421 cm^{-1} και μπορούμε να την αποδώσουμε στη $\nu(\text{OH})$ των ενταγμένων μορίων H_2O .^[8] Επιπροσθέτως, οι δύο ισχυρές ταινίες στα 1607 cm^{-1} και 1590 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{C}=\text{N}$ του ενταγμένου και διπλά αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη saphCOO^{2-} με τη χαμηλότερης συχνότητας ταινία να ενέχει και χαρακτήρα δόνησης τάσης αρωματικού δακτυλίου. Επίσης, η ισχυρή ταινία στα 1384 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης των ιοντικών, επίπεδων τριγωνικών NO_3^- . Η

εμφάνιση αυτής της ταινίας σε σύμπλοκο που δεν περιέχει ιοντικά NO_3^- έχει συζητηθεί στο υποκεφάλαιο B1. Τέλος, όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε η μη-εμφάνιση της χαρακτηριστικής ταινίας περί τα $1680\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, που θα αποδιδόταν στη δόνηση $\nu(\text{C=O})$ της καρβοξυλομάδας, υποδηλώνει ότι η καρβοξυλομάδα είναι ιοντισμένη και ενταγμένη στο σύμπλοκο.^[5]



Σχήμα 26: Το φάσμα Raman (cm^{-1}) ενός ξηρού δείγματος του συμπλόκου $[\text{Cd}_2\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH}$ (**5**·2MeCN·2EtOH) στην περιοχή $2200\text{-}200\text{ cm}^{-1}$.

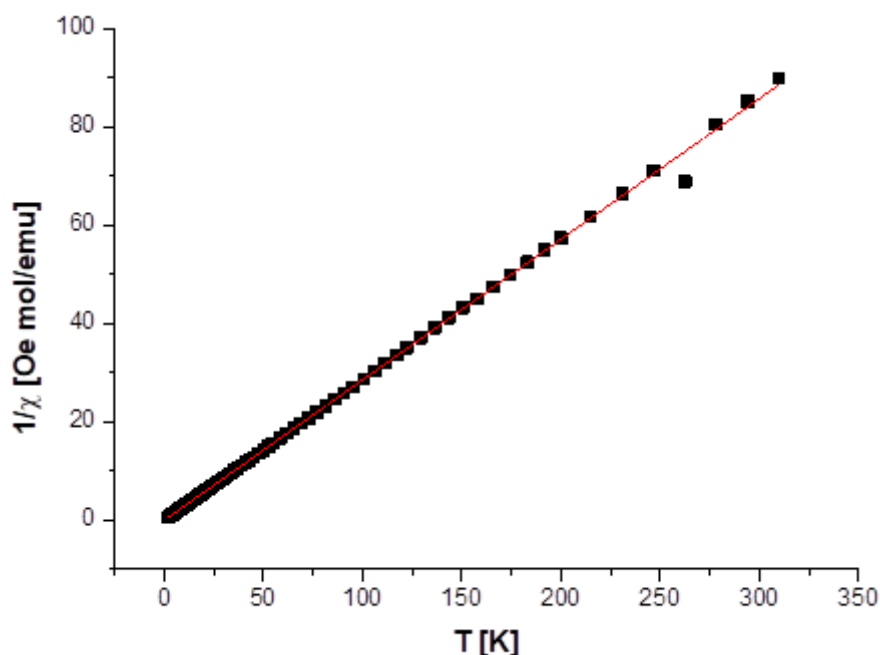
Όπως είναι φυσικό, η ταινία των επίπεδων τριγωνικών ιοντικών NO_3^- περί τα 1385 cm^{-1} απουσιάζει από το Raman φάσμα του **5** (**Σχήμα 26**). Η ισχυρή έντασης κορυφή στα 1581 cm^{-1} αποδίδεται σε συνδυασμό δονήσεων τάσεως αρωματικού δακτυλίου και $\nu(\text{C=N})_{\text{μίνη}}$.^[10] Οι κορυφές στα 1439 και 1274 cm^{-1} αποδίδονται με επιφύλαξη στις δονήσεις $\nu_1(\text{A}_1)[\nu(\text{N=O})]$ και $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ των νιτράτο υποκαταστατών. Η μεγάλη τους διαφορά (165 cm^{-1}) υποδηλώνει το διδοντικό χηλικό τρόπο ένταξης των νιτράτο ομάδων. Οι ταινίες στα 1530 και 1374 cm^{-1} οφείλονται πιθανά στην καρβοξυλάτο ομάδα.^[5, 14]



Σχήμα 27: Το UV/VIS φάσμα (nm) του συμπλόκου $[\text{Cd}_2\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH}$ (5·2MeCN·2EtOH) σε CH_2Cl_2 .

Το UV/VIS φάσμα του συμπλόκου σε CH_2Cl_2 φαίνεται στο **Σχήμα 27**. Η ερμηνεία του φάσματος είναι ανάλογη με αυτήν του φάσματος του **3**. Οι ώμοι ή οι ταινίες στα 285, 520 και 585 nm αποδίδονται με επιφύλαξη στις d-d μεταπτώσεις $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ και $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^2\text{T}_{2g}$, $^2\text{E}_g$, αντίστοιχα. Η τιμή της Δ_o , που υπολογίζεται απευθείας από τη συχνότητα της μετάπτωσης $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ είναι 19230 cm^{-1} , παρόμοια με αυτήν του συμπλόκου **3**, σε συμφωνία με το γεγονός της ύπαρξης κοινού χρωμοφόρου $\{\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_4\text{N}_2\}$.^[13]

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων του **5** δείχνει την απουσία μαγνητικής ανταλλαγής μεταξύ των κέντρων Cr^{III} . Η μαγνήτιση M αυξάνεται γρήγορα με την αύξηση του πεδίου και φθάνει περίπου σε κορεσμό με μαγνητική ροπή 17900 emu ανά $\text{mol Cr}^{\text{III}}$, σε καλή συμφωνία με την αναμενόμενη τιμή των 18000 emu/mol για σύστημα $S = 3/2$ με g λίγο μεγαλύτερο του 2. Η χ_M αυξάνεται όσο ελαττώνεται η T . Μια γραφική παράσταση της $1/\chi_M$ συναρτήσει της T (**Σχήμα 28**) δείχνει μια μηδενική τιμή της σταθεράς Weiss (θ) όπως αναμένεται για ένα παραμαγνητικό υλικό με αλληλεπίδραση ανταλλαγής που δεν μπορεί να μετρηθεί. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ είναι σταθερή στην περιοχή 300-7 K υποδηλώνοντας απουσία αλληλεπιδράσεων. Η απότομη ελάττωσή της κάτω από αυτή τη θερμοκρασία είτε υποδηλώνει πολύ ασθενή αλληλεπίδραση ανταλλαγής (σε συμφωνία με την απόσταση $\text{Cr}^{\text{III}} \cdots \text{Cr}^{\text{III}}$ που είναι $7.320(2) \text{ \AA}$) είτε ανισοτροπία μοναδικού ιόντος (single-ion anisotropy).

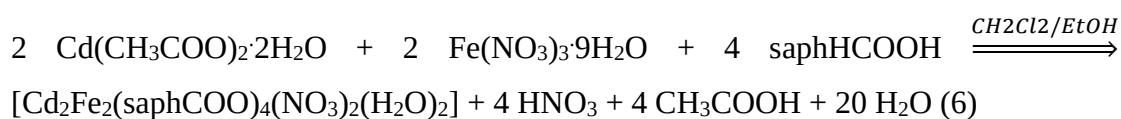


Σχήμα 28: Η εξάρτηση του πηλίκου $1/\chi_M$ από τη θερμοκρασία για την ένωση 5. Η συνεχής γραμμή είναι «οδηγός» για το μάτι.

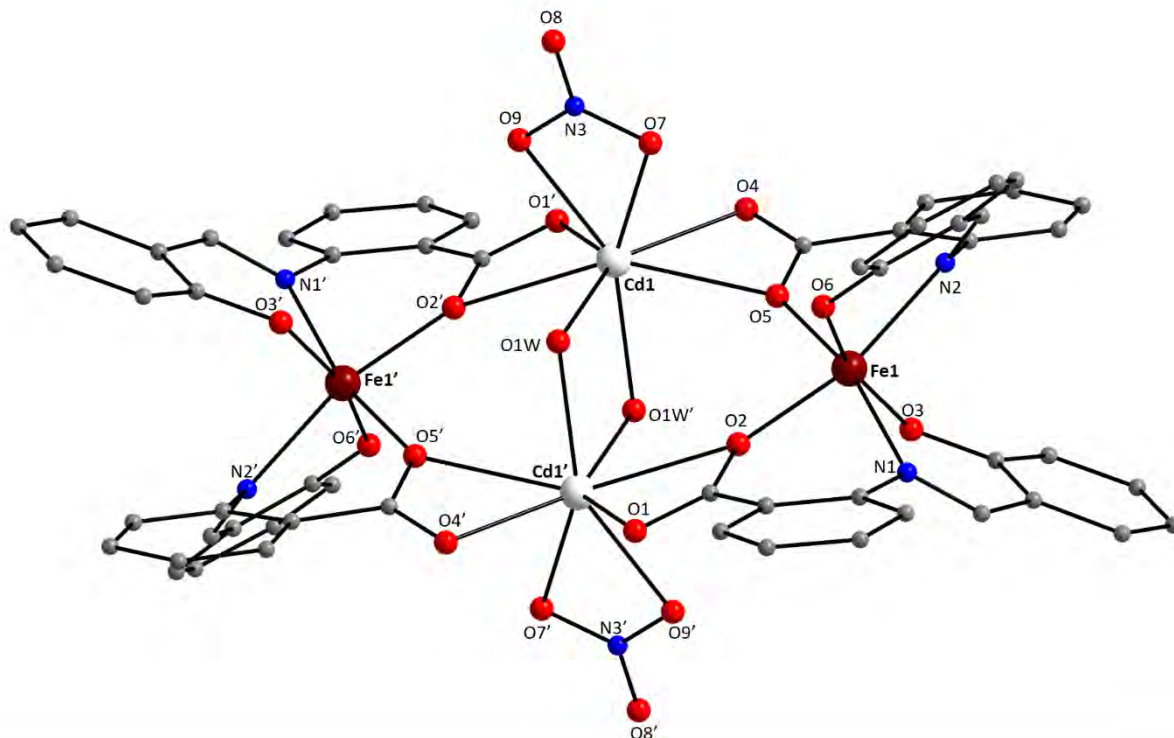
B4. Το σύμπλοκο $[\text{Cd}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{EtOH}$ ($6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{EtOH}$)

Κρατώντας «σταθερή» την πηγή $\text{Cd}(\text{II})$, αντικαταστήσαμε την πηγή του $\text{Cr}(\text{III})$ με πηγή $\text{Fe}(\text{III})$.

Έτσι πραγματοποιήσαμε αντίδραση μεταξύ $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, saphHCOOH σε αναλογία 2:1:2 και μίγμα διαλυτών $\text{EtOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Μετά από παραμονή του διαλύματος της αντίδρασης σε κλειστή φιάλη σε θερμοκρασία δωματίου, καταβυθίστηκαν καφέ/κόκκινοι κρύσταλλοι σχήματος πλακιδίου του συμπλόκου. Για ακόμα μια φορά, η στοιχειομετρική χημική εξίσωση δεν συμφωνεί με την πειραματική αντίδραση σύνθεσης. Η στοιχειομετρική εξίσωση του συμπλόκου είναι:



Το σύμπλοκο αποτελείται από τετραπυρηνικά ουδέτερα μόρια $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ και πλεγματικά μόρια CH_2Cl_2 , EtOH σε αναλογία 1:2:6. Στο **Σχήμα 29** παρουσιάζεται η μοριακή δομή του συμπλόκου. Αυτή είναι παρόμοια με τη δομή του συμπλόκου $5\cdot 2\text{MeCN}\cdot 2\text{EtOH}$.



Σχήμα 29: Η δομή του τετραπυρηνικού μορίου $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**6**). Οι τόνοι χρησιμοποιούνται για άτομα που προκύπτουν από τη διεργασία συμμετρίας.

Ακολουθούν πίνακες με μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις, καθώς και ενδεικτικές γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Πίνακας 11: Επιλεγμένα μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å) για το σύμπλοκο $6\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot 6\text{EtOH}$.

Μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å)			
Cd1-O4	2.305(6)	Fe1-O5	2.011(3)
Cd1-O5	2.594(3)	Fe1-O6	1.952(6)
Cd1-O7	2.452(6)	Fe1-N1	2.132(4)
Cd1-O9	2.384(6)	Fe1-N2	2.138(5)
Cd1-O1'	2.288(2)	Fe1...Cd1	4.374(2)
Cd1-O2'	2.733(3)	Fe1...Cd1'	4.537(3)
Cd1-O1W	2.320(4)	Fe1...Fe1'	8.126(2)

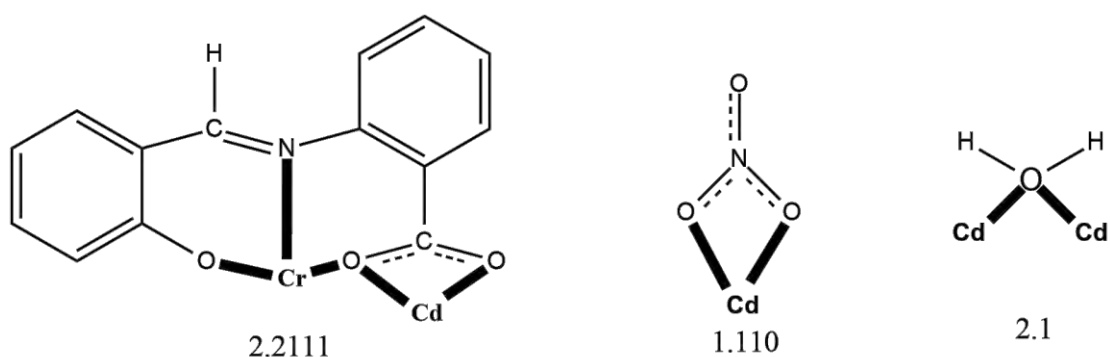
Cd1-O1W'	2.364(7)	Cd1...Cd1'	3.660(2)
Fe1-O2	2.000(4)	Cd1...Fe1'	4.537(2)
Fe1-O3	1.950(6)	Cd1'...Fe1'	4.374(1)

Πίνακας 12: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων του συμπλόκου **6** 2CH₂Cl₂·6EtOH.

Επιλεγμένες γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (°)			
N2-Fe1-O2	166.1(3)	Fe1...Cd1...Cd1'	68.1(1)
O3-Fe1-O6	163.1(2)	Fe1...Cd1...Fe1'	131.5(1)
N1-Fe1-O5	165.8(3)	Fe1...Cd1'...Cd1	63.5(1)
O3-Fe1-O5	90.5(3)	Fe1...Cd1'...Fe1'	134.5(1)
N2-Fe1-O3	86.2(2)	Fe1...Fe1'...Cd1	23.8(1)
N1-Fe1-O6	86.5(3)	Fe1...Fe1'...Cd1'	24.7(1)
O5-Cd1-O2'	151.8(2)	Cd1...Fe1...Cd1'	48.5(1)
O1W'-Cd1-O9	150.5(2)	Cd1...Fe1...Fe1'	24.7(1)
O1W'-Cd1-O7	147.3(3)	Cd1...Cd1'...Fe1'	68.1(1)
O4-Cd1-O5	52.8(3)	Cd1...Fe1'...Cd1'	48.7(1)
O2'-Cd1-O1'	51.0(2)	Cd1'...Fe1...Fe1'	23.5(1)
O9-Cd1-O7	52.8(2)	Cd1'...Cd1...Fe1'	63.5(1)

Η τοπολογία των μεταλλικών κέντρων (Fe1, Fe1, Cd1', Cd1') περιγράφεται ως δύο ισοσκελή τρίγωνα με κοινή πλευρά (την πλευρά Cd1...Cd1'). Σε αναλογία με το σύμπλοκο **5**, στο σύμπλοκο υπάρχει κέντρο συμμετρίας το οποίο βρίσκεται στο μέσο μεταξύ της διατομικής απόστασης Cd1...Cd1'. Όσον αφορά το τρίγωνο (Fe1, Cd1, Cd1'), ο Fe1 συνδέεται με το Cd1 μέσω της καρβοξυλομάδας μιας saphCOO²⁻ με τέτοιο τρόπο ώστε το O5 να ενώνεται με το Fe1 και το O4 με το Cd1. Το O5 ενώνεται περαιτέρω και με το Cd1, δρώντας ως μονοατομική γέφυρα. Έτσι, φτάνουμε στο συμπέρασμα ότι η καρβοξυλομάδα του υποκαταστάτη δρα διδοντικά «χηλικά» πάνω στο Cd1. Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο το άτομο Fe1 συνδέεται με το Cd1' μέσω των O1 (Cd1') και O2 (Fe1) της καρβοξυλομάδας ενός δεύτερου υποκαταστάτη, αντίστοιχα, με το O2 να αποτελεί μονοατομική γέφυρα. Οπότε, όπως και στο σύμπλοκο **5** παρατηρείται μόνο ο 2.2111 τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη, σε σχέση με τους δυο τρόπους που παρατηρήθηκαν στα σύμπλοκα **3**, **4**. Η σφαίρα ένταξης του Fe1 συμπληρώνεται από τα δύο φαινολάτο άτομα οξυγόνου (O6, O3) και

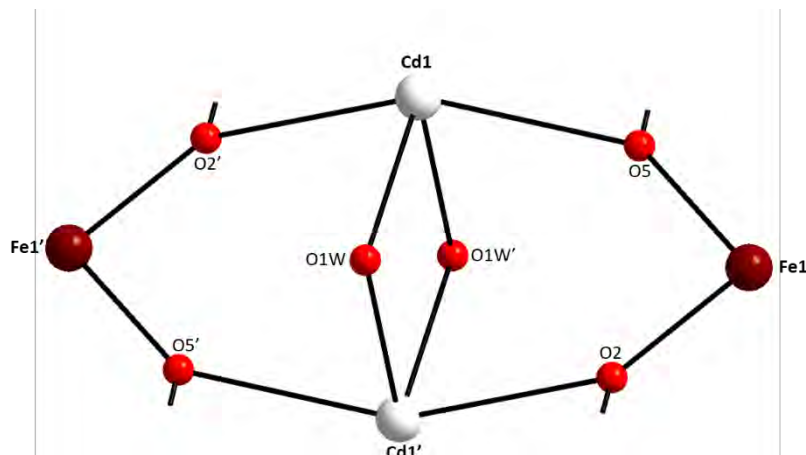
τα δύο ιμινικά άτομα αζώτου (N1, N2) των υποκαταστατών που αναφέραμε μόλις. Η γεφύρωση των Cd1, Cd1' επιτυγχάνεται μέσω των οξυγόνων (O1W, O1W') δύο ύδατο υποκαταστατών. Τέλος, η σφαίρα ένταξης του Cd1 ολοκληρώνεται με την διδοντική τερματική ένταξη ενός νιτράτο υποκαταστάτη. Οι σφαίρες ένταξης του παραπάνω συμπλόκου είναι $\{Cd^{II}O_8\}$ και $\{Fe^{III}O_4N_2\}$. Τα άτομα Cd1, O1W, Cd1' και O1W' είναι συνεπίπεδα (λόγω συμμετρίας) ορίζοντας ένα κατά προσέγγιση ορθογώνιο παραλληλόγραμμο. Οι γωνίες Cd1-O1W-Cd1' (Cd1-O1W'-Cd1') και O1W-Cd1-O1W' (O1W-Cd1'-O1W') είναι 102.8(2) και 77.2(2)°, αντίστοιχα. Στο σχήμα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τρόποι ένταξης όλων των υποκαταστατών του συμπλόκου.



Σχήμα 30: Ο τρόπος ένταξης της saphCOO²⁻, του νιτράτο και του ύδατο υποκαταστάτη που παρατηρούνται στο σύμπλοκο **6** και οι συμβολισμοί τους κατά Harris.

Όπως μπορούμε να δούμε από τον **Πίνακα 11** τα μήκη δεσμών των Fe^{III} με τα άτομα O κυμαίνονται στην περιοχή 1.950(6)-2.011(3) Å, ενώ αυτά με τα άτομα N είναι 2.132(5), 2.138(5) Å. Τα παραπάνω μήκη δεσμών Fe^{III}-O και Fe^{III}-N υποδηλώνουν κέντρα υψηλού-spin.^[6]

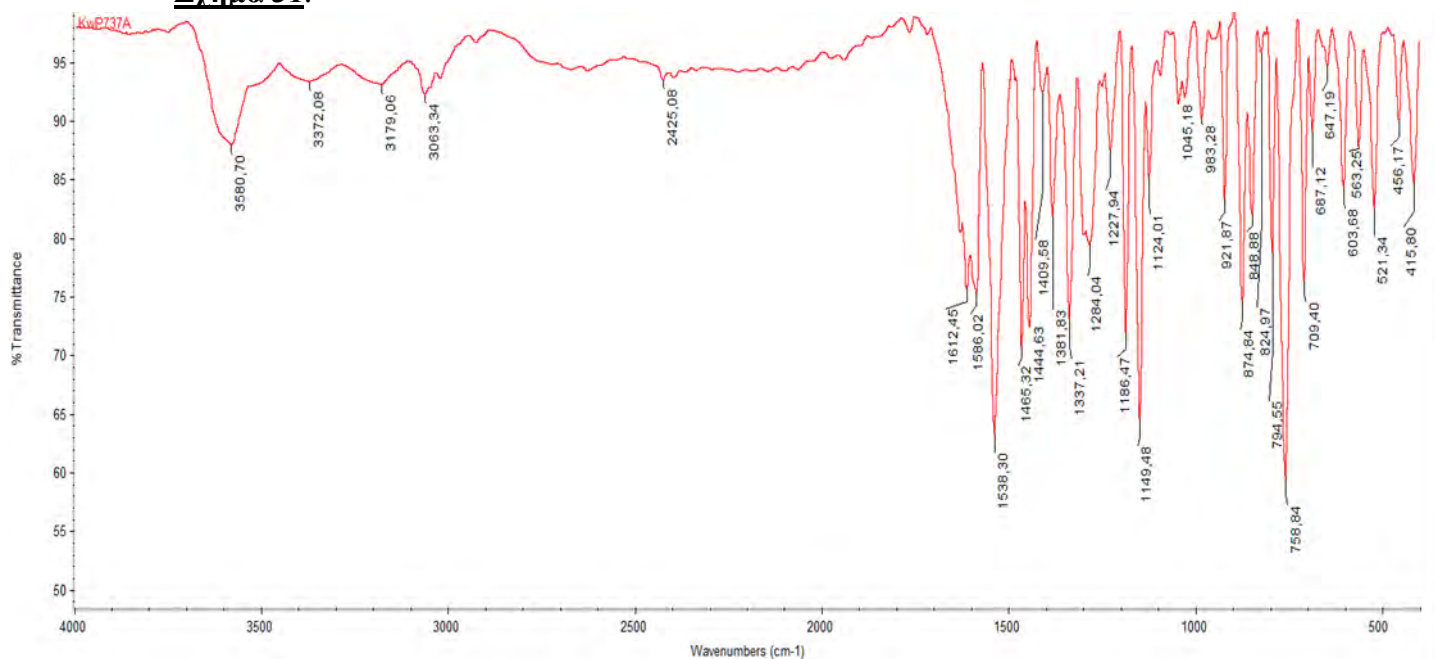
Οι γεωμετρίες των μεταλλικών κέντρων Fe1, Fe1' είναι παραμορφωμένες οκταεδρικές. Τα *trans* ζεύγη ατόμων-δοτών γύρω από το Fe1 είναι τα N2, O2 [N2-Fe1-O2 = 166.1(3)°], O3, O6 [O3-Fe1-O6 = 163.1(2)°] και N1, O5 [N1-Fe1-O5 = 165.8(3)°]. Η γεωμετρία ένταξης του Cd1 είναι Johnson διαυξημένη (διεπιστεγασμένη) τριγωνική πρισματική.^[15]



Σχήμα 31: Ο δομικός πυρήνας του τετραπυρηνικού μορίου που υπάρχει στον κρύσταλλο της ένωσης **6** $2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$.

Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου είναι $\{\text{Cd}_2\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O}_{\text{H}_2\text{O}})_2(\mu_2\text{-O}_{\text{καρβοξυλάτο}})_4\}^{6+}$,

Σχήμα 31.

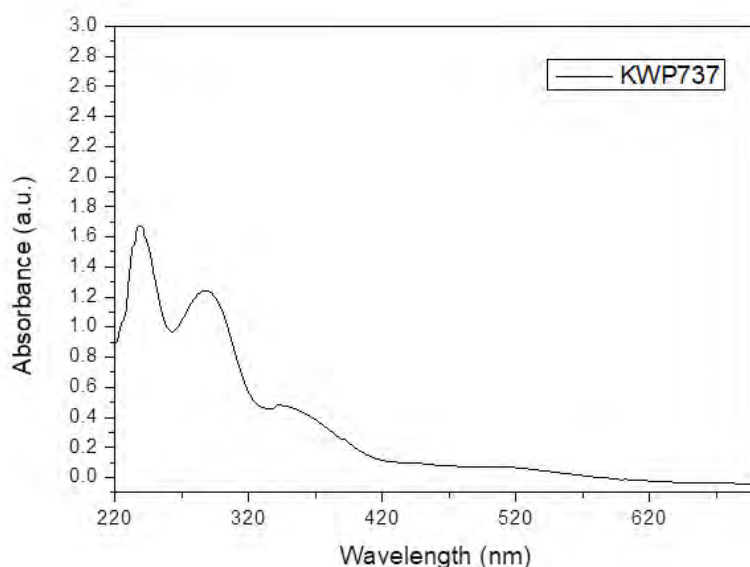


Σχήμα 32: Το IR φάσμα (KBr, cm^{-1}) του δείγματος $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**6**).

Το φάσμα του συμπλόκου **6** είναι παρόμοιο με αυτό του **5**. Εμφανίζει μια ευρεία και μέτρια ταινία στα 3372 cm^{-1} η οποία οφείλεται στην δόνηση τάσης $[\nu(\text{OH})]$ του δεσμού O-H των ενταγμένων ύδατο υποκαταστατών.^[8] Επιπλέον, οι ισχυρές κορυφές περί τα 1612 cm^{-1} και 1586 cm^{-1} αποδίδονται στην $\nu(\text{C}=\text{N})$ του διπλά αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη saphCOO^{2-} με τη χαμηλότερης συχνότητας ταινία να έχει και χαρακτήρα δόνησης τάσης αρωματικού δακτυλίου. Οι ταινίες εμφανίζονται σε μικρότερους κυματαριθμούς συγκριτικά με αυτή του ελεύθερου υποκαταστάτη, λόγω

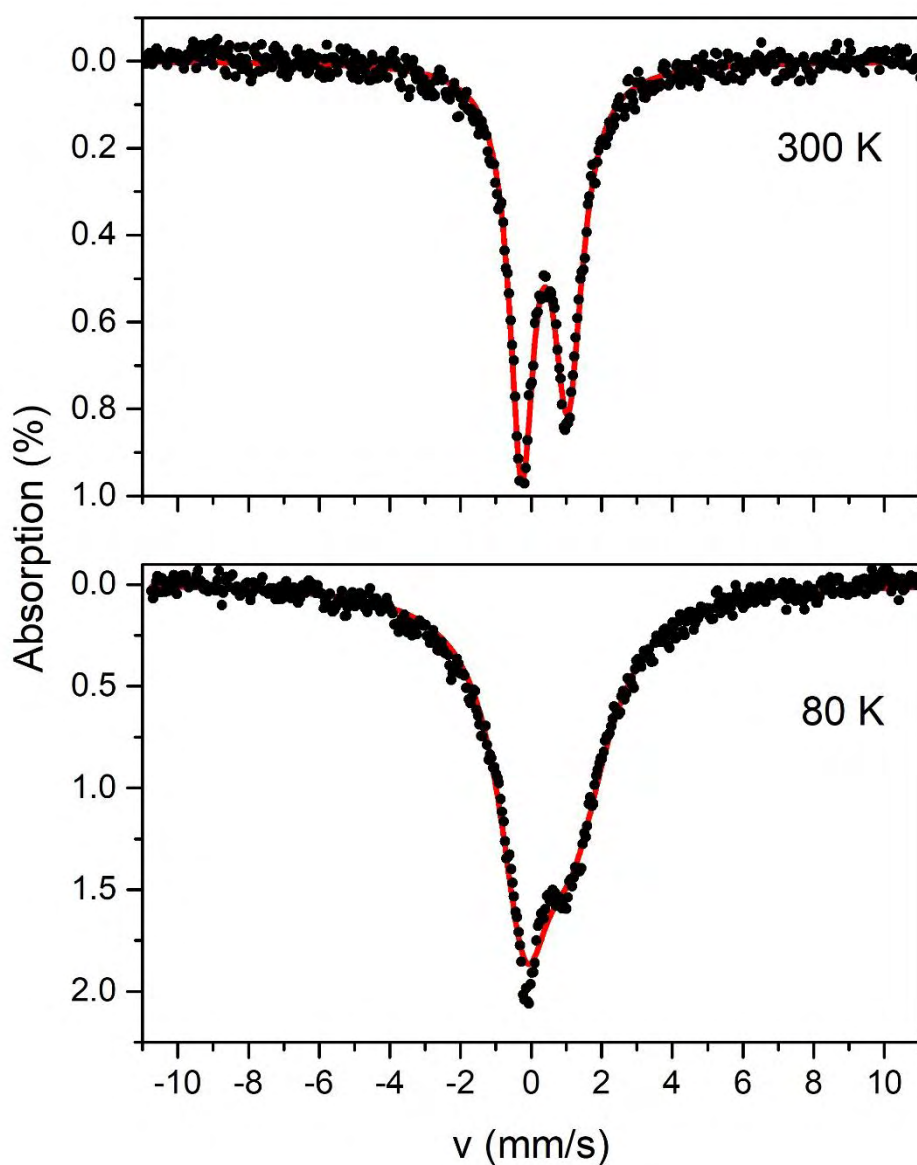
της ένταξής του με τα μεταλλοϊόντα που είναι παρόντα στο σύμπλοκο. Τέλος, στα 1382 cm^{-1} εμφανίζεται η δόνηση τάσεως των μη-ενταγμένων NO_3^- και πιο συγκεκριμένα η δόνηση $\nu_3(\text{E}')[\nu_d(\text{NO})]$. Κάτι τέτοιο μας προξένησε έκπληξη διότι τέτοια ιόντα δεν παρατηρούνται στη δομή, όπου τα NO_3^- συμμετέχουν ως υποκαταστάτες. Το γεγονός οφείλεται στο ότι οι ενταγμένοι νιτράτο υποκαταστάτες αντικαθίστανται από τους βρώμο υποκαταστάτες (τα ιόντα Br^- βρίσκονται σε μεγάλη περίσσεια) και “ελευθερώνονται” οι νιτράτο υποκαταστάτες ως ιοντικά NO_3^- . Η πορεία αυτή πραγματοποιείται κατά την διάρκεια παρασκευής του δισκίου για τη λήψη του φάσματος και ενισχύεται από την εφαρμοζόμενη πίεση^[9] (δείτε και υποκεφάλαιο B1 Μέρους IV).

Το φάσμα Raman του στερεού συμπλόκου εμφανίζει τη δόνηση $\nu(\text{C}=\text{N})$ στα 1612 cm^{-1} .



Σχήμα 33: Το UV/VIS φάσμα (nm) της ένωσης $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**6**).

Το UV/VIS φάσμα του συμπλόκου **6** σε CH_2Cl_2 παρουσιάζεται στο **Σχήμα 33**. Οι ταινίες στα 240 και 291 nm αποδίδονται^[12] σε μεταπτώσεις αρωματικών δακτυλίων. Οι ταινίες στα 385(sh), 445(sh) και 520 nm μπορούν να αποδοθούν σε μεταπτώσεις μεταφοράς από τον υποκαταστάτη saphCOO^{2-} προς τον Fe(III) ,^[13] με συνέπεια να επισκιάζονται οι spin-απαγορευμένες d-d μεταπτώσεις.

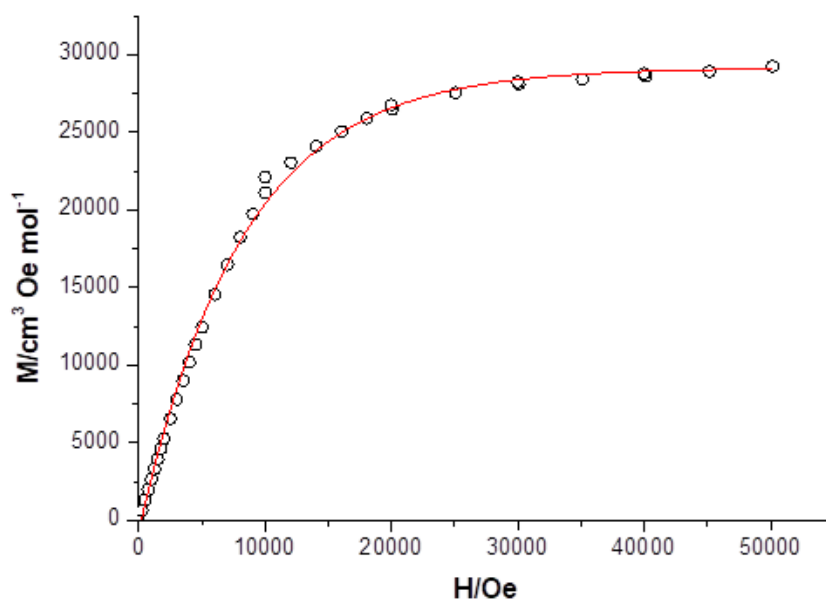


Σχήμα 34: Φάσμα ^{57}Fe -Mössbauer κονιοποιημένου ξηρού δείγματος του συμπλόκου **6** στα 300 K (πάνω) και 80 K (κάτω) απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Οι συνεχείς γραμμές είναι θεωρητικές προσομοιώσεις των δεδομένων.

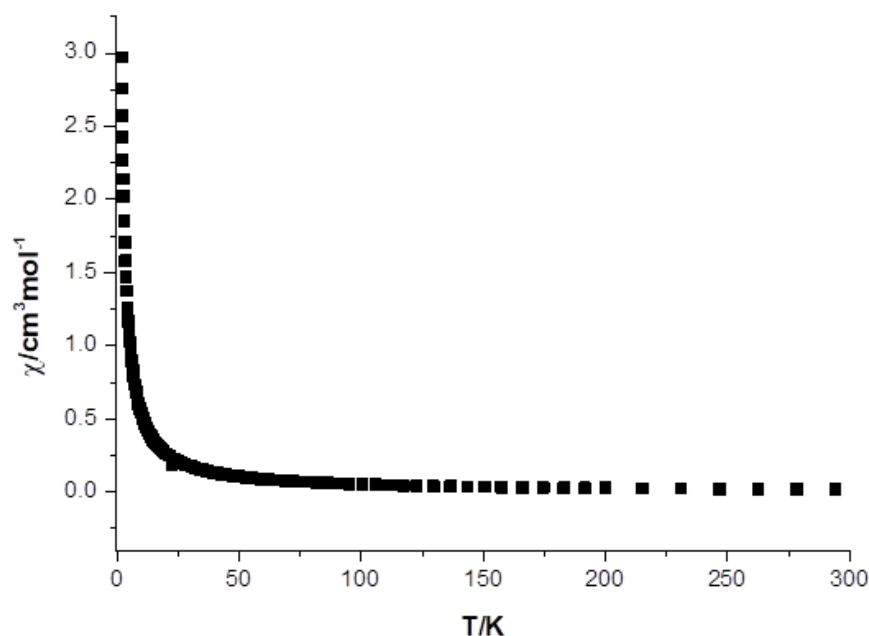
Τα φάσματα ^{57}Fe -Mössbauer ενός κονιοποιημένου δείγματος του συμπλόκου $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**6**) απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στα 300 και 80 K παρουσιάζονται στο **Σχήμα 34**. Το φάσμα αποτελείται από μια ασύμμετρη διπλέτα με τιμές παραμέτρων: ισομερής μετατόπιση, δ , 0.39 mm s^{-1} , τετραπολική αλληλεπίδραση ΔE_Q , 1.31 mm s^{-1} . Οι τιμές αυτές είναι συμβατές^[3] με τρισθενή σίδηρο υψηλού spin ($S = 5/2$). Η τιμή της ΔE_Q είναι λίγο μεγάλη και δείχνει ότι το περιβάλλον του τρισθενούς σιδήρου είναι αρκετά ασύμμετρο. Οι γραμμές είναι σχετικά ευρείες και ασύμμετρες (πλάτος αριστερής γραμμής, $\text{FWHM} = 0.83 \text{ mm s}^{-1}$,

πλάτος δεξιάς κορυφής, $\text{FWHM} = 1.0 \text{ mm s}^{-1}$). Αυτό αποδίδεται σε φαινόμενα χαλάρωσης που εμφανίζονται συχνά σε μονοπυρηνικές ενώσεις τρισθενούς σιδήρου υψηλού spin. Το φάσμα στα 80 K αποτελείται και αυτό από μια ασύμμετρη διπλέτα που σε σχέση με τα 300 K είναι περισσότερο διαπλατυσμένη. Η τιμή της ισομερούς μετατόπισης στα 80 K είναι περίπου 0.50 mm s^{-1} και της τετραπολικής αλληλεπίδρασης είναι $1.35(\pm 0.05) \text{ mm s}^{-1}$. Οι τιμές αυτές είναι συμβατές με τρισθενή σίδηρο υψηλού spin σε οκταεδρικό περιβάλλον με άτομα-δότες N/O. Το φάσμα στα 80 K είναι πιο διαπλατυσμένο σε σχέση με αυτό στα 300 K λόγω φαινομένων χαλάρωσης που γίνονται πιο έντονα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

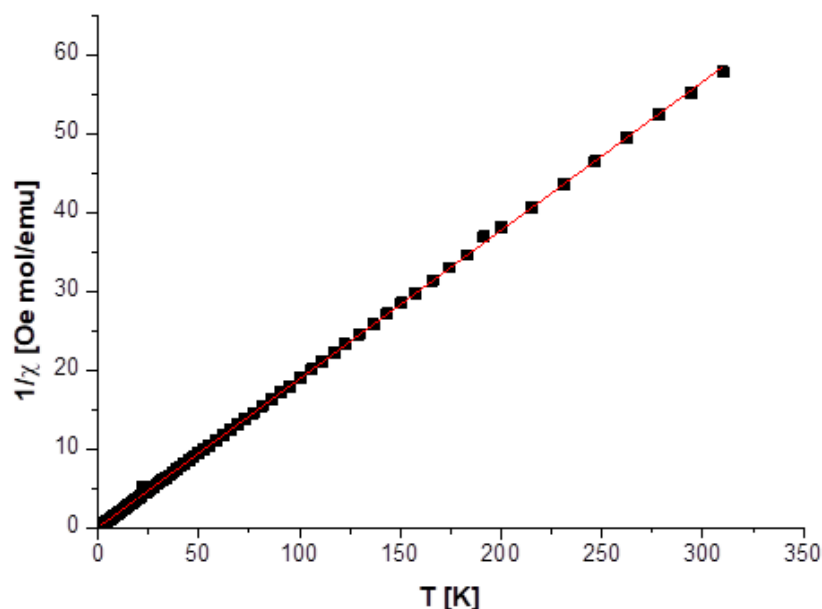
Μαγνητικά δεδομένα για την ένωση $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (6) παρουσιάζονται στα Σχήματα 35-37.



Σχήμα 35: Δεδομένα μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου στα 1.8 K για το σύμπλοκο 6.



Σχήμα 36: Γραφική παράσταση της μαγνητικής επιδεκτικότητας χ_M συναρτήσει της απόλυτης θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο **6**.



Σχήμα 37: Γραφική παράσταση του πηλίκου $1/\chi_M$ συναρτήσει της απόλυτης θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο **6**. Η γραμμή είναι «οδηγός» για το μάτι

Η μαγνήτιση του συμπλόκου αυξάνεται γρήγορα όσο αυξάνεται το πεδίο, πλησιάζοντας σε κορεσμό κοντά στα 50 kOe. Η μαγνητική ροπή είναι 26230 emu/mol Fe^{III} , σε καλή συμφωνία με την αναμενόμενη τιμή των 28400 emu/mol για ένα σύστημα $S = 5/2$ με $g \sim 2$. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ασήμαντες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στο δείγμα. Η χ_M αυξάνεται μονότονα με την ελάττωση της T . Η γραφική παράσταση Curie-Weiss, δηλ. $1/\chi_M$ συναρτήσει της T , δείχνει τιμή της σταθεράς Weiss περί το

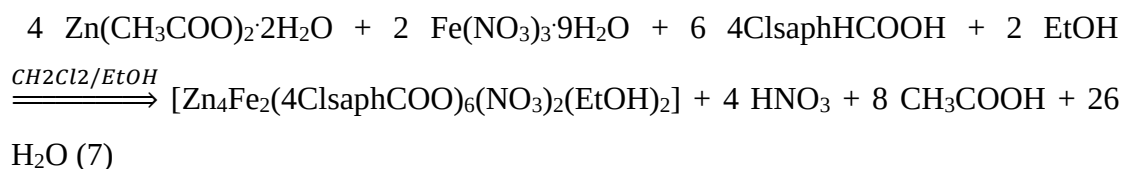
μηδέν, όπως αναμένεται για ένα παραμαγνητικό υλικό με μη-μετρήσιμη μαγνητική ανταλλαγή. Τέλος, η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ ανά Fe^{III} συναρτήσει της T δείχνει σταθερή τιμή σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών ενισχύοντας την άποψη για την μη ύπαρξη συζεύξεων $\text{Fe}^{\text{III}}\cdots\text{Fe}^{\text{III}}$. Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω της μεγάλης απόστασης $\text{Fe}^{\text{III}}\cdots\text{Fe}^{\text{III}}$ που είναι 8.126(2) Å και την απουσία αποτελεσματικών «μονοπατιών» μαγνητικής ανταλλαγής.

Γ. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ Ο ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΗΝ N-(2-ΚΑΡΒΟΞΥ-4- ΧΛΩΡΟΦΑΙΝΥΛΟ)ΣΑΛΙΚΥΛΙΔΕΝΟΪΜΙΝΗ

Γ1. Το σύμπλοκο $[\text{Zn}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(4\text{ClsaphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2]\cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{EtOH}$ ($7\cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{EtOH}$)

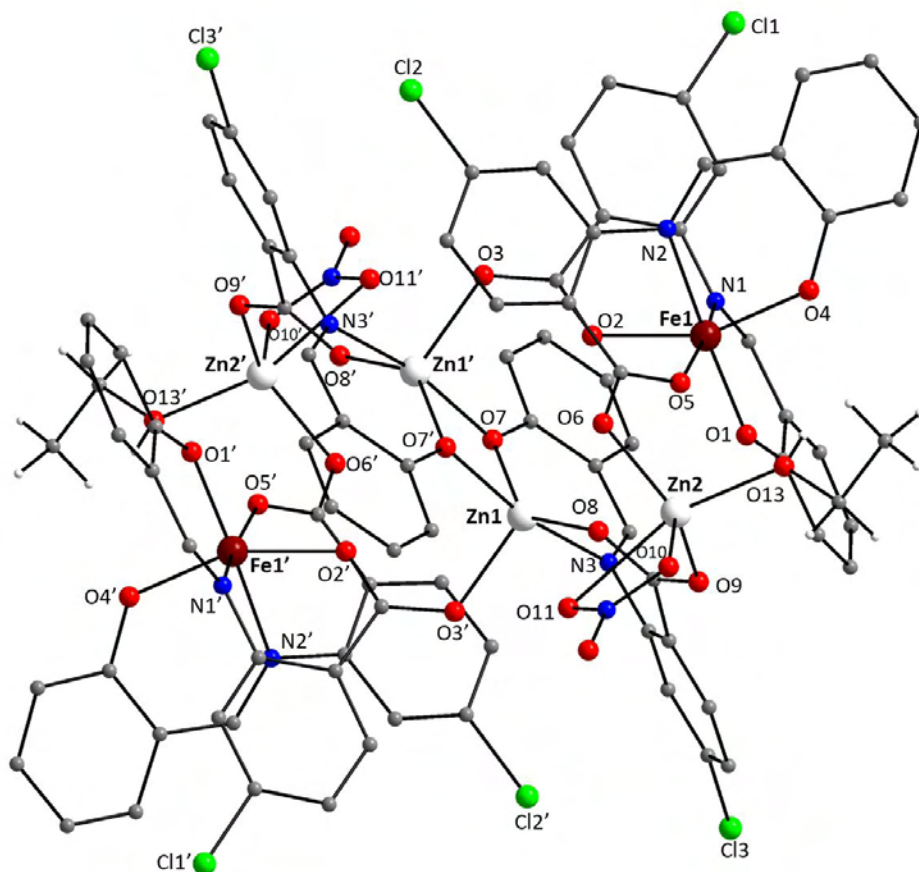
Συνεχίζοντας στην λογική της σύνθεσης ετερομεταλλικών πλειάδων που είχαμε προαναφέρει, χρησιμοποιήσαμε έναν υποκαταστάτη ο οποίος διαφέρει ελάχιστα από την saphHCOOH . Η διαφορά έγκειται στην παρουσία ενός χλωρίου στην θέση 4 ως προς τον ιμινικό δεσμό. Πρόκειται για τη N-(2-καρβοξυ-4-χλωροφαινυλο)σαλικυλιδενοϊμίνη ή με τη συντομογραφία 4ClsaphHCOOH . Ο συντακτικός της τύπος έχει αναφερθεί στα Μέρη I, II και III. Ξεκινήσαμε τις προσπάθειές μας με την χρήση πηγών $\text{Zn}(\text{II})$ και $\text{Fe}(\text{III})$.

Η 2:1:2 αντίδραση μεταξύ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και 4ClsaphHCOOH σε μίγμα διαλυτών $\text{EtOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ οδήγησε, μετά από υγρή διάχυση με Et_2O , στην καταβύθιση καφέ/κόκκινων κρυστάλλων του συμπλόκου. Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση δεν συμφωνεί με την πειραματική αντίδραση, με την πρώτη να είναι:



Το σύμπλοκο αποτελείται από εξαπυρηνικά μόρια $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(4\text{ClsaphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2]$ και πλεγματικά μόρια CH_2Cl_2 , EtOH σε αναλογία 1:4:2. Η μοριακή δομή του συμπλόκου καθώς και πίνακες με μήκη δεσμών,

διατομικές αποστάσεις, ενδεικτικές γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 38: Η δομή του εξαπυρηνικού μορίου $[Zn_4Fe_2(4ClSaphCOO)_6(NO_3)_2(EtOH)_2]$ (**7**). Οι τόνοι υποδηλώνουν άτομα που έχουν προκύψει από τη διεργασία συμμετρίας.

Πίνακας 13: Επιλεγμένα μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å) για το σύμπλοκο $7 \cdot 4CH_2Cl_2 \cdot 2EtOH$.

Μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å)			
Fe1-O1	1.903(4)	Fe1...Zn1	4.468(2)
Fe1-O2	2.027(4)	Fe1...Zn2	4.470(2)
Fe1-O4	1.953(4)	Fe1...Fe1'	9.061(2)
Fe1-O5	1.990(4)	Fe1...Zn1'	5.132(1)
Fe1-N1	2.124(5)	Fe1...Zn2'	9.368(2)
Fe1-N2	2.221(5)	Zn1...Zn2	4.871(2)
Zn1-O7	1.998(4)	Zn1...Fe1'	4.645(2)
Zn1-O8	2.026(4)	Zn1...Zn1'	3.095(2)
Zn1-O3'	2.009(4)	Zn1...Zn2'	6.478(2)

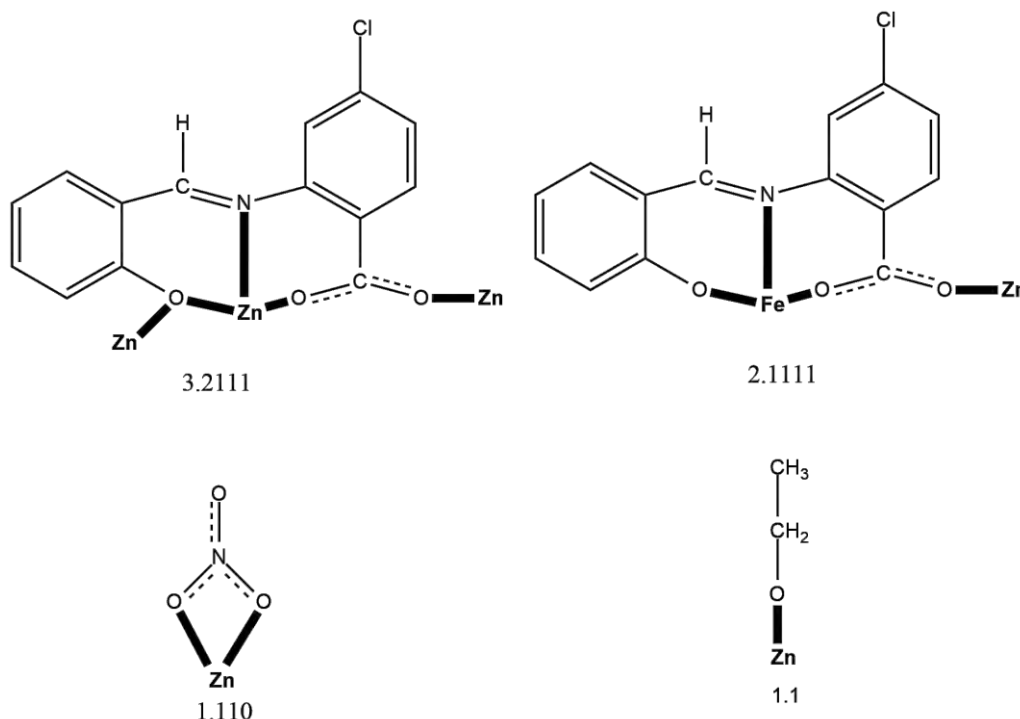
Zn1-O7'	2.075(4)	Zn2...Fe1'	9.262(2)
Zn1-N3	2.072(5)	Zn2...Zn1'	6.732(2)
Zn2-O6	1.967(4)	Zn2...Zn2'	11.336(2)
Zn2-O9	1.927(4)	Zn1'...Zn2'	4.871(2)
Zn2-O10	2.025(4)	Zn1'...Fe1'	4.468(2)
Zn2-O11	2.558(7)	Zn2'...Fe1'	4.470(2)
Zn2-O13	2.055(5)		

Πίνακας 16: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων του συμπλόκου 7·4CH₂Cl₂·2EtOH.

Επιλεγμένες γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (°)			
O4-Fe1-O2	155.7(2)	Fe1...Zn1...Zn1'	83.4(1)
O5-Fe1-N1	168.4(2)	Fe1...Zn2...Zn1	57.0(2)
O1-Fe1-N2	160.2(2)	Fe1...Zn2...Zn1'	57.0(1)
O4-Fe1-N1	88.6(2)	Fe1...Zn1'...Zn1	60.0(1)
O5-Fe1-O2	92.8(2)	Fe1...Zn1'...Zn2	41.6(1)
O3'-Zn1-O8	103.0(2)	Zn1...Fe1...Zn2	66.1(1)
O3'-Zn1-N3	97.3(2)	Zn1...Fe1...Zn1'	63.8(1)
O3'-Zn1-O7'	97.3(2)	Zn1...Zn2...Zn1'	24.9(1)
O10-Zn2-O13	92.1(2)	Zn1...Zn2'...Zn2	41.6(2)
O10-Zn2-O9	113.7(2)	Zn2...Fe1...Zn1'	88.8(1)
O10-Zn2-O6	105.1(2)	Zn2...Zn1...Zn1'	113.5(1)
Fe1...Zn1...Zn2	57.0(2)		

Το σύμπλοκο 7·4CH₂Cl₂·2EtOH είναι ισοδομικό με το αντίστοιχο σύμπλοκο με τον υποκαταστάτη saphCOO²⁻ (4·4CH₂Cl₂·2EtOH). Η τοπολογία των μεταλλικών κέντρων (Fe1, Zn1, Zn2, Zn1', Zn2', Fe1') περιγράφεται ως δύο ισοσκελή τρίγωνα [(Fe1,Zn1,Zn2), (Fe1',Zn1',Zn2')]. Τα δύο τρίγωνα συνδέονται μεταξύ τους με τη βοήθεια των δύο φαινολάτο ατόμων οξυγόνου (O7, O7') που ανήκουν σε δύο διπλά αποπρωτονιωμένες 4Cl_ssaphCOO²⁻. Στο σύμπλοκο υπάρχει κέντρο συμμετρίας το οποίο βρίσκεται στο μέσον της απόστασης μεταξύ των Zn2 και Zn2'. Η γεφύρωση του Fe1 με τον Zn2 επιτυγχάνεται μέσω ενός διπλά αποπρωτονιωμένου 2.1111 υποκαταστάτη με τρόπο τέτοιο ώστε το ένα άτομο οξυγόνου της καρβοξυλομάδας (O5) να ενώνεται με το Fe1 και το άλλο (O6) με τον Zn2. Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο επιτυγχάνεται και η γεφύρωση του Fe1 με το Zn1' μιας δεύτερης 4Cl_ssaphCOO²⁻. Η σφαίρα ένταξης του Fe1 συμπληρώνεται από τα δύο φαινολάτο άτομα οξυγόνου και τα

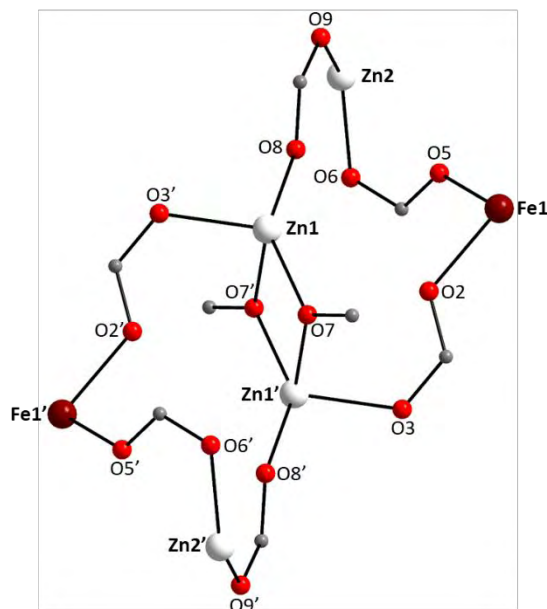
δύο ιμινικά άτομα αζώτου των δύο παραπάνω 4ClSaphCOO^{2-} . Η γεφύρωση των κέντρων Zn^{II} πραγματοποιείται μέσω της 3.2111 ένταξης της 4ClSaphCOO^{2-} . Πιο αναλυτικά, ο Zn1 ενώνεται με το Zn2 μέσω της καρβοξυλομάδας μιας διπλά αποπρωτονιωμένης 4ClSaphCOO^{2-} με τέτοιο τρόπο ώστε το O8 της να συνδέεται με το Zn1 και το O9 με το Zn2 . Ο ίδιος υποκαταστάτης πετυχαίνει την ένωση των Zn1 , $\text{Zn1}'$ μέσω του φαινολάτο ατόμου οξυγόνου του (O7). Συνεπώς, η σύνδεση των Zn1 , $\text{Zn1}'$ επιτυγχάνεται μέσω των δύο φαινολάτο ατόμων οξυγόνου (O7 , $\text{O7}'$) δύο υποκαταστατών 4ClSaphCOO^{2-} . Η σφαίρα ένταξης του Zn2 συμπληρώνεται από ένα τερματικό μόριο αιθανόλης (O13) και ένα τερματικό διδοντικό νιτράτο υποκαταστάτη. Η σφαίρα ένταξης του Zn1 συμπληρώνεται από το ιμινικό άτομο N (N3) του υποκαταστάτη ο οποίος πραγματοποιεί τη γεφύρωση με το Zn2 καθώς και με ένα καρβοξυλάτο άτομο οξυγόνου ($\text{O3}'$) ενός άλλου υποκαταστάτη, υπεύθυνου για την ένωση του Zn1 με το $\text{Fe1}'$. Οι σφαίρες ένταξης των μεταλλικών κέντρων του παραπάνω συμπλόκου είναι $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{1O}_4\text{N}_2\}$, $\{\text{Zn}^{\text{II}}\text{2O}_5\}$, $\{\text{Zn}^{\text{II}}\text{1O}_4\text{N}\}$. Συνοπτικά, στο σύμπλοκο παρατηρείται ένταξη της 4ClSaphCOO^{2-} με δύο τρόπους καθώς και τερματική διδοντική ένταξη του νιτράτο υποκαταστάτη και του μορίου EtOH (και των συμμετρικών τους) όπως αυτοί παρουσιάζονται στο **Σχήμα 39**.



Σχήμα 39: Οι τρόποι ένταξης της 4ClSaphCOO^{2-} , του νιτράτο ιόντος και του μορίου αιθανόλης που παρατηρούνται στο σύμπλοκο $7\cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{EtOH}$ και οι συμβολισμοί τους κατά Harris.

Τα μήκη δεσμών των Fe^{III} με τα άτομα O κυμαίνονται στην περιοχή 1.903(4)-2.027(4) Å ενώ αυτά με τα άτομα N είναι 2.124(5), 2.221(5) Å. Τα παραπάνω μήκη δεσμών $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ και $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}$ υποδηλώνουν κέντρα υψηλού-spin.^[6]

Οι γεωμετρίες των μεταλλικών κέντρων Fe1, Fe1' είναι παραμορφωμένες οκταεδρικές με τα *trans* ζεύγη ατόμων-δοτών γύρω από το Fe1 να είναι τα N1, O5 [N1-Fe1-O5 = 168.4(2)°], O1, N2 [O1-Fe1-N2 = 160.2(2)°] και O4, O2 [O4-Fe1-O2 = 155.7(2)°]. Η γεωμετρία ένταξης του Zn1 είναι πολύ παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική (από κριτήριο τ : $\tau=0.43$) με το O3' να βρίσκεται στην κορυφή της πυραμίδας και O3'-Zn1-O7' = 93.7(2)°, O3'-Zn1-N3 = 97.3(2)° και O3'-Zn1-O8 = 103.0(2)°. Τέλος, η γεωμετρία ένταξης του Zn2 είναι και αυτή τετραγωνική πυραμιδική (από κριτήριο τ : $\tau=0.26$) με το O10 να βρίσκεται στην κορυφή της πυραμίδας και O10-Zn2-O6 = 105.1(2)°, O10-Zn2-O13 = 92.1(2)° και O10-Zn2-O9 = 113.7(2)°.

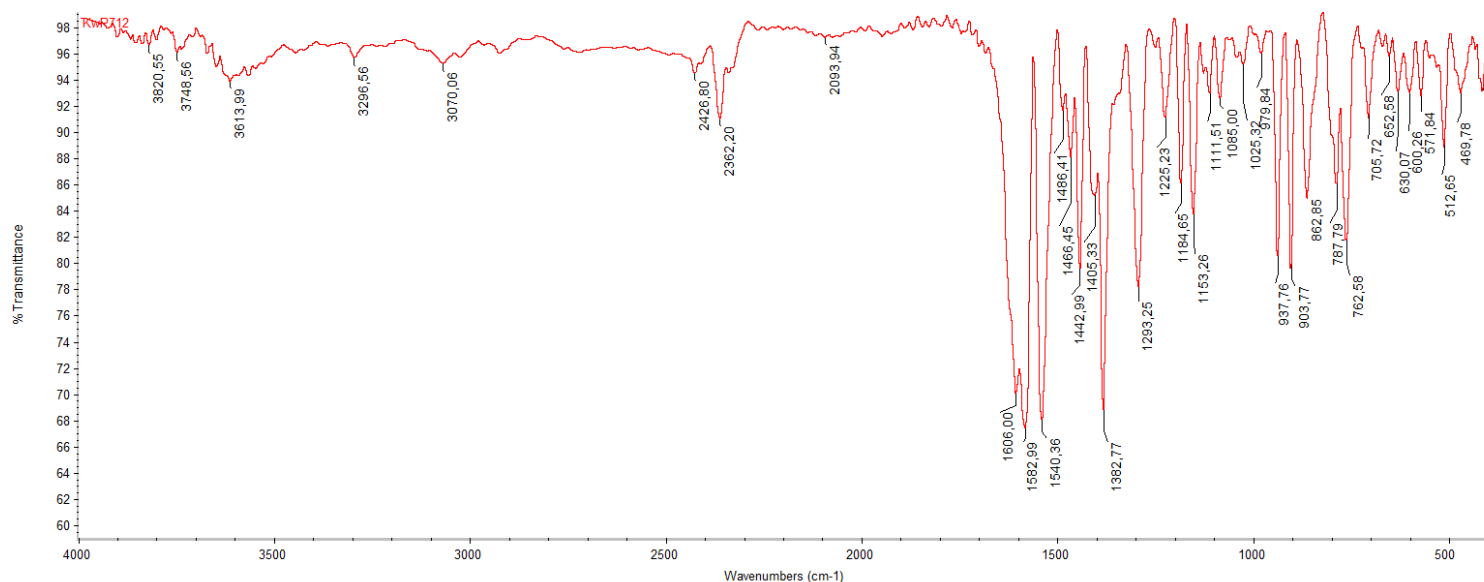


Σχήμα 40: Ο διευρυμένος δομικός πυρήνας του μορίου 7.

Ο διευρυμένος δομικός πυρήνας του συμπλόκου είναι $\{\text{Zn}_4\text{Fe}_2(\mu_2\text{-OR})_2(\eta^1:\eta^1:\mu_2\text{-O}_2\text{CR}')_4(\eta^1:\eta^1:\mu_2\text{-O}_2\text{CR})_2\}^{6+}$, όπου R και R' είναι τμήματα του υποκαταστάτη 4ClisaphCOO^{2-} , **Σχήμα 40**.

Η κρυσταλλική δομή του $7\cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{EtOH}$ σταθεροποιείται από σύστημα δεσμών H. Η ενταγμένη EtOH (O13 και το συμμετρικό της) είναι δότης με δέκτη το άτομο οξυγόνου (O14) της πλεγματικής EtOH. Οι διαστάσεις του δεσμού H είναι: O13...O14 = 2.698(2) Å, H(O13)...O14 = 1.860(2) Å, O13-H(O13)...O14 = 155.0(2)°. Όμως η

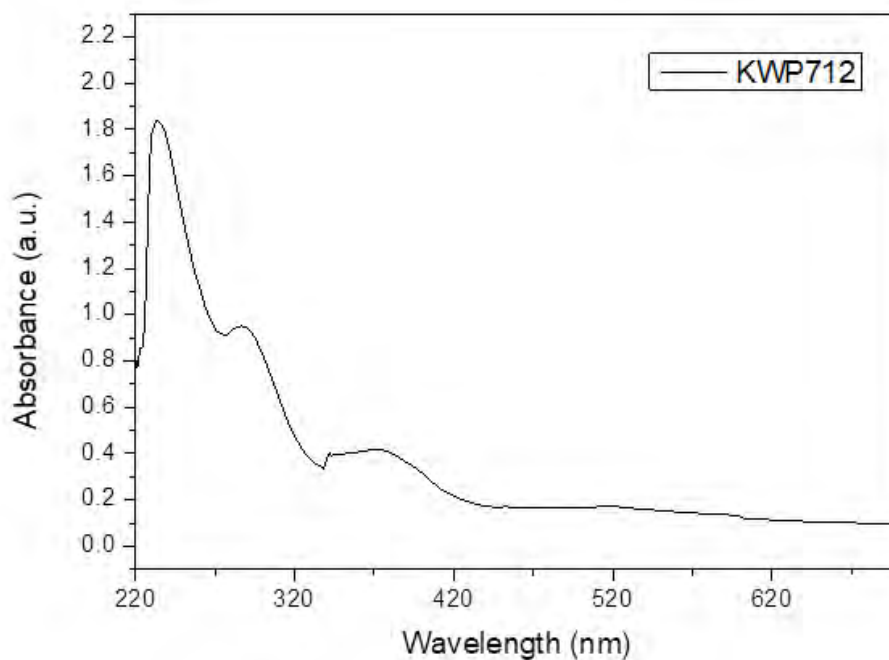
πλεγματική EtOH είναι και δότης με δέκτη το φαινολάτο άτομο O4. Οι διαστάσεις αυτού του δεσμού H είναι: O14...O4 = 2.719(2) Å, H(O14)...O4 = 1.844(2) Å και O14-H(O14)...O4 = 161.6(2)°.



Σχήμα 41: Το IR φάσμα (KBr, cm⁻¹) του δείγματος **7**.

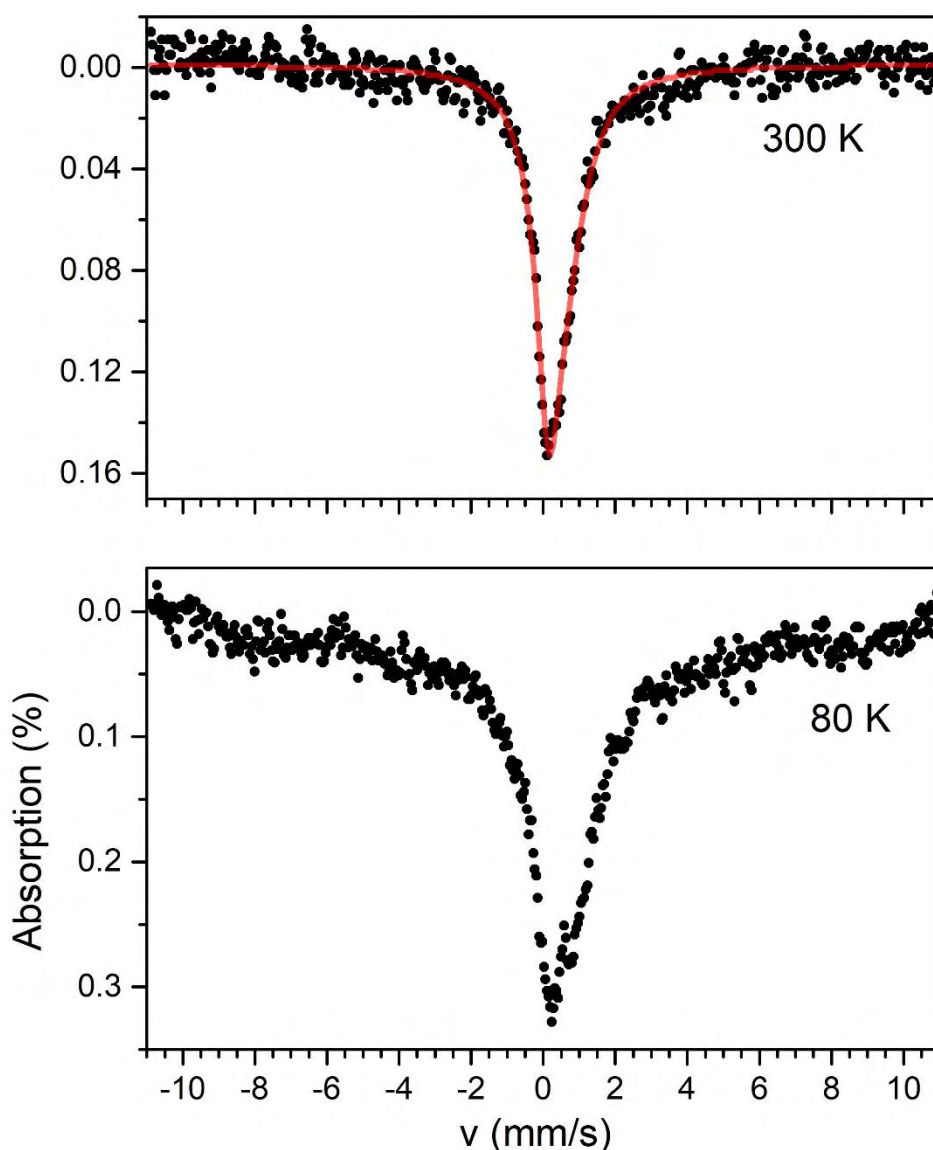
Το IR φάσμα του **7** φαίνεται στο **Σχήμα 41**. Η ταινία στα 3297 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση ν(OH)_{EtOH}.^[8] Η δόνηση ν(C=N) εμφανίζεται ως ισχυρή ταινία στα 1606 cm⁻¹. Η ισχυρής έντασης ταινία στα 1540 cm⁻¹ και η μέτριας έντασης ταινία στα 1405 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις ν_{as}(COO) και ν_s(COO), αντίστοιχα, με τη μικρή διαφορά τους (~145 cm⁻¹) να αντικατοπτρίζει τη διδοντική γεφυρωτική ένταξη των καρβοξυλάτο ομάδων.^[5, 14]

Στο φάσμα Raman, η ισχυρή κορυφή στα 1616 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση ν(C=N), ενώ οι κορυφές στα 1534 και 1442 cm⁻¹ οφείλονται στις δονήσεις ν_{as}(COO) και ν_s(COO), αντίστοιχα, με τη χαμηλότερης συχνότητα κορυφή να έχει και χαρακτήρα της δόνησης ν₁(A₁)[ν(N=O)] των χηλικών νιτράτο ομάδων.^[5]



Σχήμα 42: Το UV/VIS φάσμα (nm) του συμπλόκου $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(4\text{ClsaphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2](7)$.

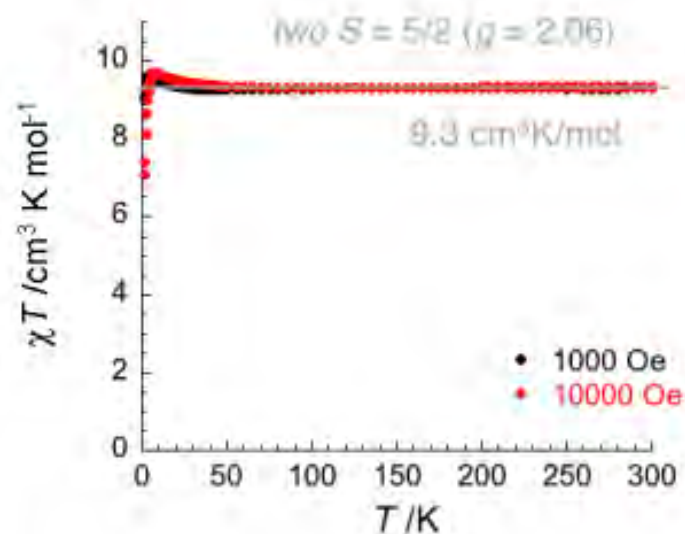
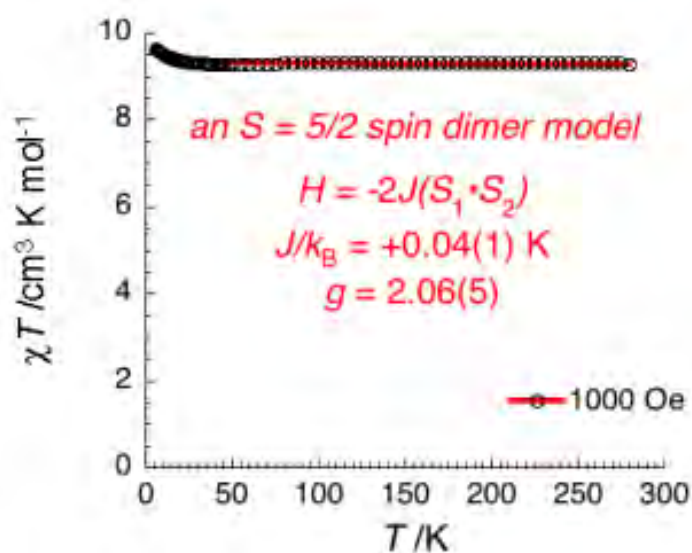
Το UV/VIS φάσμα του **7** σε CH_2Cl_2 (**Σχήμα 42**) είναι παρόμοιο με αυτό του **4** στον ίδιο διαλύτη (υποκεφάλαιο B2 του παρόντος μέρους). Οι ταινίες στα 375, 410 και 520 nm είναι τύπου LMCT^[13] και πιθανά καλύπτουν τις spin-απαγορευμένες d-d μεταπτώσεις.



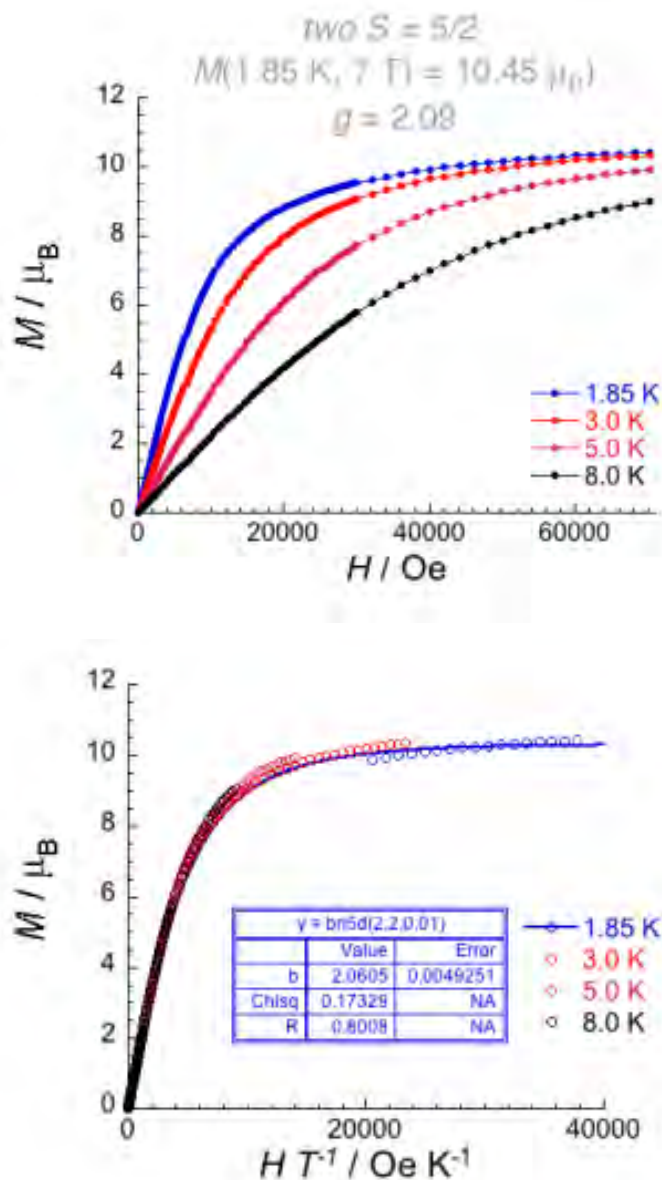
Σχήμα 43: Το φάσμα ^{57}Fe -Mössbauer ενός κονιοποιημένου δείγματος του 7 στα 300 K (πάνω) και 80 K (κάτω) απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Η συνεχής γραμμή στα 300 K είναι η θεωρητική προσομοίωση των δεδομένων.

Το φάσμα ^{57}Fe -Mössbauer ενός κονιοποιημένου δείγματος του 7 στα 300 K χαρακτηρίζεται από τις παραμέτρους $\delta = 0.38(5)$ mm/s και $\Delta E_Q = 0.45(5)$ mm/s. Η αβεβαιότητα στις τιμές είναι μεγάλη λόγω του μεγάλου εύρους των γραμμών, αλλά οι τιμές αυτές είναι συμβατές^[3] με Fe^{III} υψηλού-spin σε οκταεδρικό περιβάλλον N και O. Τα φάσματα είναι διαπλευσμένα, κυρίως στα 80 K, λόγω φαινομένων χαλάρωσης που λαμβάνουν χώρα πιο έντονα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Δεδομένα από μαγνητικές μετρήσεις παρουσιάζονται στα Σχήματα 44 και 45.



Σχήμα 44: Θερμοκρασιακή μεταβολή του γινομένου χT για το σύμπλοκο $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(4\text{ClisaphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2]$ (7). Στο πάνω μέρος υπάρχει προσομοίωση των δεδομένων δεχόμενοι ότι δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ των κέντρων Fe^{III} , ενώ στο κάτω μέρος εμφανίζεται η προσομοίωση σύμφωνα με διπυρηνικό μοντέλο δυο κέντρων Fe^{III} που αλληλεπιδρούν.



Σχήμα 45: Δεδομένα ανηγμένης μαγνήτισης και προσομοίωση των δεδομένων σε χαμηλές θερμοκρασίες για το σύμπλοκο $[Zn_4Fe_2(4ClSaphCOO)_6(NO_3)_2(EtOH)_2]$ (7).

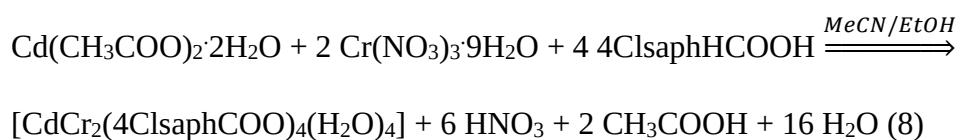
Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ για το σύμπλοκο 7 σε θερμοκρασία δωματίου είναι $9.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Η τιμή αυτή είναι η αναμενόμενη για δύο μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Fe^{III} υψηλού-spin ($S = 5/2$) με $g = 2.06$, που υπολογίζεται $9.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Το γινόμενο παραμένει σταθερό μέχρι $\sim 15 \text{ K}$ και στη συνέχεια αυξάνεται ελαφρά φθάνοντας την τιμή $9.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, πριν αρχίσει απότομη πτώση κάτω από τα 12 K . Αυτό υποδηλώνει ασθενή σιδηρομαγνητική σύζευξη $Fe^{III} \cdots Fe^{III}$! Η σταθερά σύζευξης είναι $0.04(1) \text{ K}$, πολύ μικρή [$H = -2J(S_1 \cdot S_2)$]. Πιθανά δεν υπάρχει σιδηρομαγνητική σύζευξη (δεδομένης και της μεγάλης απόστασης $Fe^{III} \cdots Fe^{III}$ που είναι $\sim 9.05 \text{ \AA}$). Η

συμπεριφορά αυτή πιθανά να οφείλεται σε διπολικές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων. Μια άλλη πιθανότητα είναι η ελαφρά αύξηση του γινομένου $\chi_M T$ σε χαμηλές θερμοκρασίες να οφείλεται σε πειραματικό πρόβλημα με μικρό προσανατολισμό των κρυστάλλων στο δείγμα που μετρήθηκε στο SQUID. Η ανηγμένη μαγνήτιση στα 1.85 K είναι 10.45 μ_B σε πεδίο 7 T ($g = 2.09$) έχοντας φθάσει σε τιμή κορεσμού για δυο παράλληλα spins 5/2.

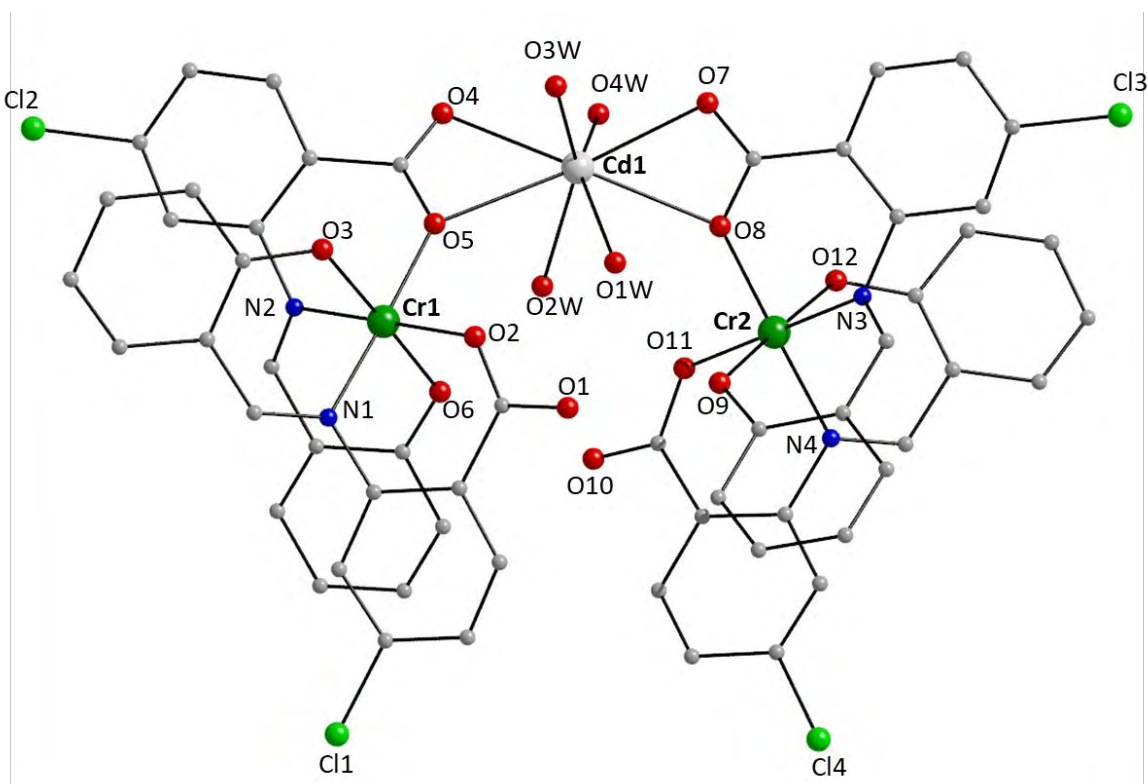
Γ2. Το σύμπλοκο $[\text{Cd}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{EtOH}$ (8·2EtOH)

Σε παρόμοια λογική με τα προηγούμενα αποτελέσματα, αλλάξαμε τις πηγές των μεταλλικών ιόντων χρησιμοποιώντας πηγές Cd(II) και Cr(III). Το προϊόν μας εξέπληξε διότι ήταν το πρώτο σύμπλοκο χρησιμοποιώντας αυτήν την οικογένεια των βάσεων Schiff το οποίο ήταν ετερομεταλλικό τριπυρηνικό. Υπενθυμίζουμε ότι το αντίστοιχο σύμπλοκο με τον υποκαταστάτη saphHCOOH είναι τετραπυρηνικό ($\{\text{Cd}_2\text{Cr}_2\}$), δείτε υποκεφάλαιο B3 Μέρους IV.

Πιο αναλυτικά, το σύστημα αντίδρασης $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O} / 4\text{ClsaphHCOOH}$ σε αναλογία 2:1:2 και μίγμα διαλυτών EtOH/MeCN οδήγησε, μετά από υγρή διάχυση με αιθέρα, στην καταβύθιση λαδί κρυστάλλων του συμπλόκου. Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση, η οποία δεν είναι σύμφωνη με την πειραματική αντίδραση σύνθεσης, φαίνεται παρακάτω.



Το σύμπλοκο αποτελείται από τριπυρηνικά μόρια $[\text{CdCr}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ και πλεγματικά μόρια EtOH σε αναλογία 1:2. Η μοριακή δομή του συμπλόκου φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 46: Η δομή του τριπυρηνικού μορίου $[\text{CdCr}_2(4\text{ClSaphCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_4](8)$.

Ακολουθούν πίνακες με μήκη δεσμών, διατομικές αποστάσεις, ενδεικτικές γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

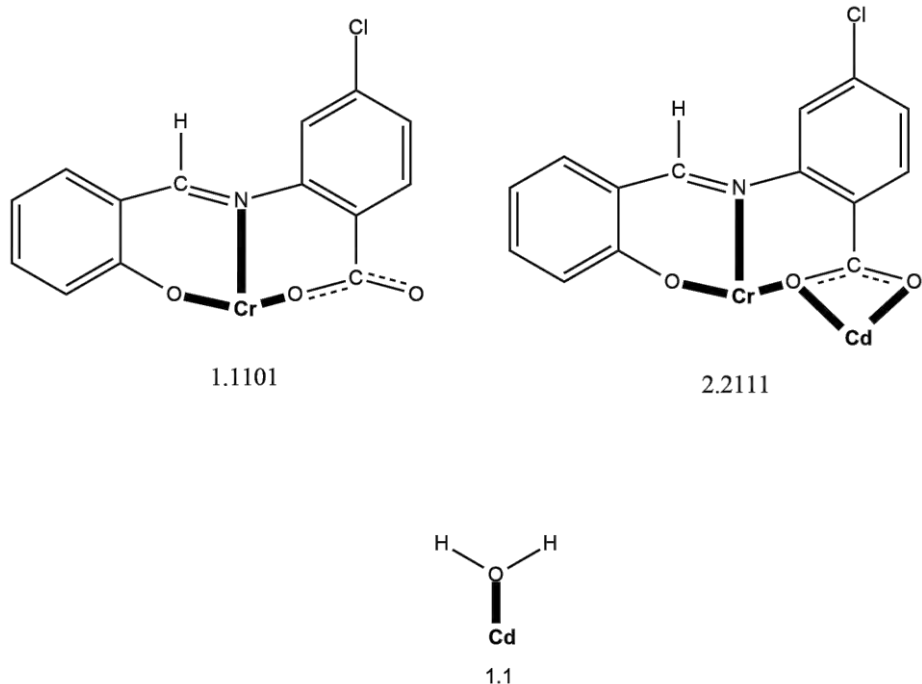
Πίνακας 15: Επιλεγμένα μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å) για το σύμπλοκο $8 \cdot 2\text{EtOH}$.

Μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å)			
Cd1-O4	2.397(1)	Cr1-N1	2.008(4)
Cd1-O5	2.627(8)	Cr1-N2	2.051(8)
Cd1-O7	2.358(6)	Cr2-O8	1.961(4)
Cd1-O8	2.556(1)	Cr2-O9	1.929(3)
Cd1-O1W	2.346(3)	Cr2-O11	1.944(5)
Cd1-O2W	2.328(5)	Cr2-O12	1.959(3)
Cd1-O3W	2.331(3)	Cr2-N3	2.023(6)
Cd1-O4W	2.346(2)	Cr2-N4	2.005(5)
Cr1-O2	1.962(8)	Cr1...Cd1	4.336(2)
Cr1-O3	1.953(4)	Cr1...Cr2	6.843(2)
Cr1-O5	1.959(4)	Cd1...Cr2	4.255(2)
Cr1-O6	1.934(4)		

Πίνακας 16: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων του συμπλόκου **8**2EtOH.

Επιλεγμένες γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (°)			
O6-Cr1-O3	177.3(2)	O7-Cd1-O5	154.2(2)
O5-Cr1-N2	176.7(2)	O8-Cd1-O4	156.4(2)
O2-Cr1-N2	175.5(2)	O1W-Cd1-O4W	149.1(2)
O5-Cr1-O3	89.4(2)	O7-Cd1-O8	52.4(2)
O2-Cr1-O3	93.0(2)	O2W-Cd1-O5	70.3(2)
N4-Cr2-O8	177.1(2)	O5-Cd1-O4	51.6(2)
O12-Cr2-O9	176.4(2)	Cr1...Cd1...Cr2	105.6(2)
N3-Cr2-O11	175.9(2)	Cr1...Cr2...Cd1	37.6(2)
N4-Cr2-O9	92.0(2)	Cd1...Cr1...Cr2	36.8(2)
N3-Cr2-O9	86.4(2)		

Η τοπολογία των τριών μεταλλικών κέντρων Cd1,Cr1,Cr2 χαρακτηρίζεται ως ένα ισοσκελές τρίγωνο με τα Cr1,Cr2 να βρίσκονται στην βάση του τριγώνου. Η γεφύρωση του Cr1 με το Cd1 επιτυγχάνεται μέσω της καρβοξυλομάδας ενός διπλά αποπρωτονιωμένου 2.1111 υποκαταστάτη με τρόπο ώστε το ένα άτομο οξυγόνου της καρβοξυλομάδας (O5) να ενώνεται με το Cr1 και το άλλο (O4) με τον Cd1. Το O5 εντάσσεται επιπλέον στο Cd1, δρώντας ως μονοατομική γέφυρα. Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο επιτυγχάνεται και η γεφύρωση του Cr2 με το Cd1 μιας δεύτερης 4Clisaph-COO²⁻. Το Cr1, όπως και το Cr2, εντάσσεται και με ένα δεύτερο 1.1101 διπλά αποπρωτονιωμένο υποκαταστάτη μέσω του φαινολάτο ατόμου οξυγόνου (O3), του ιμινικού ατόμου αζώτου (N1) και του ενός από τα δύο καρβοξυλάτο άτομα οξυγόνου (O2) του, αφήνοντας το άλλο (O1) μη-ενταγμένο. Η σφαίρα ένταξης του Cr1 συμπληρώνεται από το φαινολάτο άτομο οξυγόνου O6 και το ιμινικό άτομο αζώτου N2 της πρώτης 4ClisaphCOO²⁻. Η σφαίρα ένταξης του Cd1 συμπληρώνεται από τέσσερις τερματικούς ύδατο υποκαταστάτες. Οι σφαίρες ένταξης είναι {Cr^{III}O₄N₂} και {Cd^{II}O₈}. Συνοπτικά, οι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών του συμπλόκου φαίνονται στο **Σχήμα 47** που ακολουθεί.

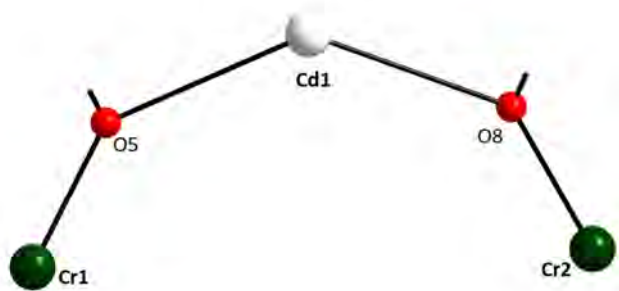


Σχήμα 47: Οι τρόποι ένταξης της 4ClSaphCOO^{2-} και του ύδατο υποκαταστατών που παρατηρούνται στο σύμπλοκο **8** 2EtOH και οι συμβολισμοί τους κατά Harris.

Τα μήκη δεσμών του Cr1 με τα άτομα O κυμαίνονται στην περιοχή 1.934(4)-1.962(8) Å, ενώ αυτά με τα άτομα N είναι 2.008(4), 2.051(8) Å. Αντιστοίχως, για το Cr2 κυμαίνονται στην περιοχή 1.929(3)-1.961(4) Å για Cr2-O, ενώ αυτά με τα άτομα N είναι 2.005(5), 2.023(6) Å. Τα παραπάνω μήκη δεσμών $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-O}$ και $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-N}$ υποδηλώνουν οκταεδρικά κέντρα.^[7]

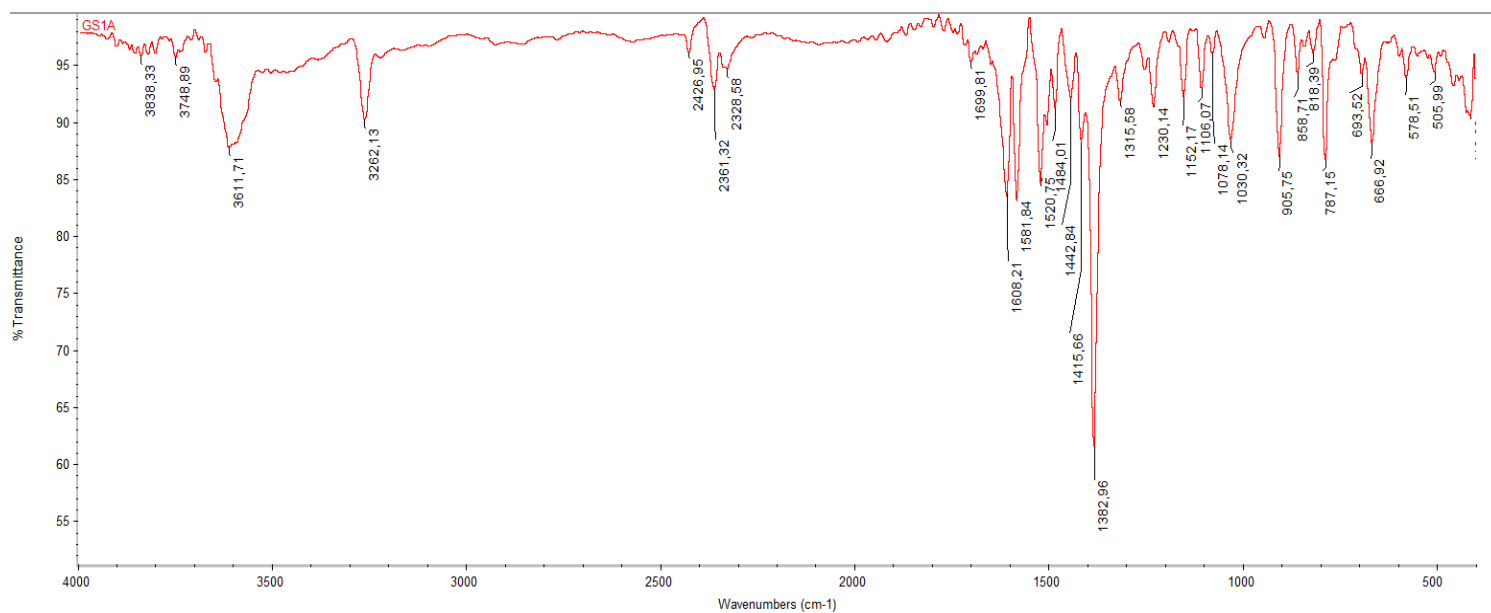
Οι γεωμετρίες των μεταλλικών κέντρων Cr1, Cr2 είναι παραμορφωμένες οκταεδρικές. Τα *trans* ζεύγη ατόμων-δοτών γύρω από το Cr1 είναι τα O6, O3 [$\text{O6-Cr1-O3} = 177.3(2)^\circ$], O5, N1 [$\text{O5-Cr1-N1} = 176.7(2)^\circ$] και N2, O2 [$\text{N2-Cr1-O2} = 175.5(2)^\circ$]. Αντίστοιχα για το Cr2 έχουμε τα ζεύγη O12, O9 [$\text{O12-Cr2-O9} = 176.4(2)^\circ$], O8, N4 [$\text{O8-Cr2-N4} = 177.1(2)^\circ$] και N3, O11 [$\text{N3-Cr2-O11} = 175.9(2)^\circ$]. Η γεωμετρία ένταξης του Cd1 είναι διαυξημένη (διεπιστεγασμένη) τριγωνική πρισματική.^[15]

Ο δομικός πυρήνας του **8** παρουσιάζεται στο **Σχήμα 48**, τονίζοντας την ισοσκελή τριγωνική διάταξη των μεταλλικών κέντρων.



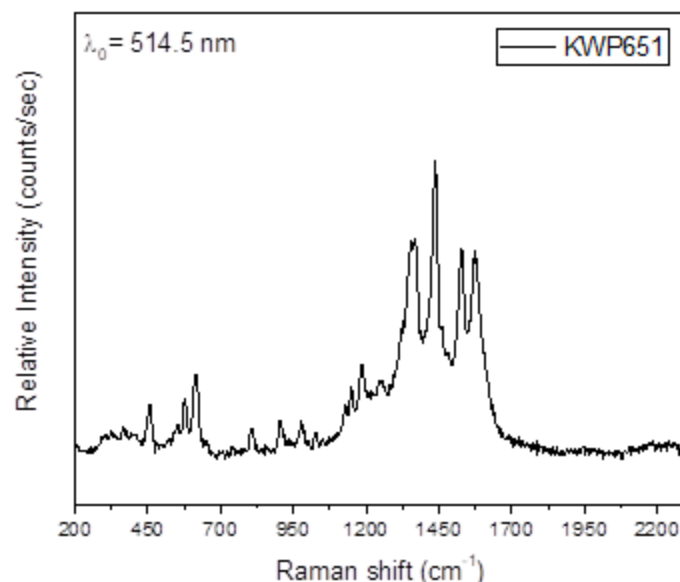
Σχήμα 48: Ο δομικός πυρήνας του μορίου **8**.

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου σταθεροποιείται από σύστημα δεσμών H στο οποίο εμπλέκονται τα πλεγματικά μόρια EtOH, ο ύδατο υποκαταστάτης με το άτομο O3W και το φαινολάτο άτομο οξυγόνου O3.



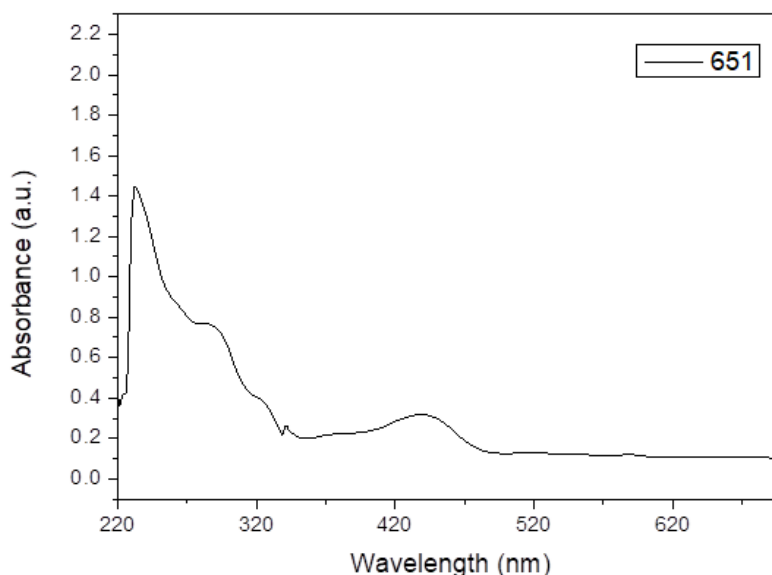
Σχήμα 49: Το IR φάσμα (KBr, cm^{-1}) ενός ξηρού δείγματος του συμπλόκου $[\text{Cd}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2(4\text{ClSaphCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{EtOH}$ (**8**·2EtOH).

Στο IR φάσμα του συμπλόκου η μέτριας ένταξης ταινία στα 3262 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση $\nu(\text{OH})_{\text{ενταγμένο νερό}}$.^[8] Οι ταινίες στα 1608 , 1521 , 1443 και 1383 cm^{-1} είναι δονήσεις $\nu(\text{C}=\text{N})$ [αυτή στα 1608 cm^{-1}], $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ [1521 cm^{-1}] και $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ [1443 και 1383 cm^{-1}]. Η εμφάνιση περισσότερων από δυο δονήσεων τάσεως της καρβοξυλάτο ομάδας είναι σε συμφωνία με την ύπαρξη δυο διαφορετικών τύπων ένταξης.^[14]



Σχήμα 50: Μια περιοχή (2250-200 cm^{-1}) του φάσματος Raman (cm^{-1}) ενός ξηρού δείγματος του συμπλόκου **8** 2EtOH.

Στο φάσμα Raman του συμπλόκου η δόνηση $\nu(\text{C}=\text{N})$ εμφανίζεται κάτω από τα 1600 cm^{-1} και πιθανά αλληλεπικαλύπτεται με δόνηση τάσεως αρωματικού δακτυλίου.^[10] Οι κορυφές στα 1528, 1438 και 1369 cm^{-1} είναι δονήσεις τάσεως της καρβοξυλάτο ομάδας, με την υψηλότερης συχνότητας κορυφή να είναι τύπου $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$.



Σχήμα 51: Το UV/VIS φάσμα (nm) του συμπλόκου $[\text{Cd}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2(4\text{ClisaphCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**8**) σε CH_2Cl_2 .

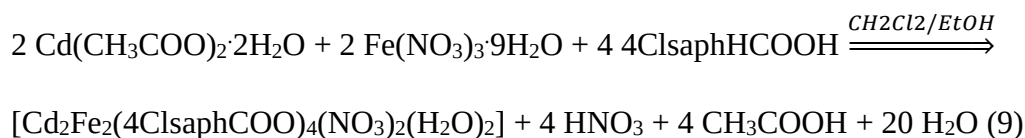
Το φάσμα UV/VIS του **8** σε CH_2Cl_2 φαίνεται στο **Σχήμα 51**. Οι ταινίες στα 230 και 285 nm αποδίδονται^[11, 12] σε μεταπτώσεις εντός των ενταγμένων αρωματικών

δακτυλίων. Ο ώμος στα 325 nm, και οι ταινίες στα 520 και 585 nm αποδίδονται με επιφύλαξη^[13] στις μεταπτώσεις $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ (P), $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ και $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{2g}$, ^2E_g για οκταεδρικό κρυσταλλικό πεδίο. Η ενέργεια της μετάπτωσης $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ δίνει τη Δ_o που είναι 19230 cm^{-1} , ίδια με αυτήν που παρατηρήθηκε για τα κέντρα Cr^{III} στο σύμπλοκο 5. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ύπαρξη κοινού χρωμοφόρου $\{\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_4\text{N}_2\}$.

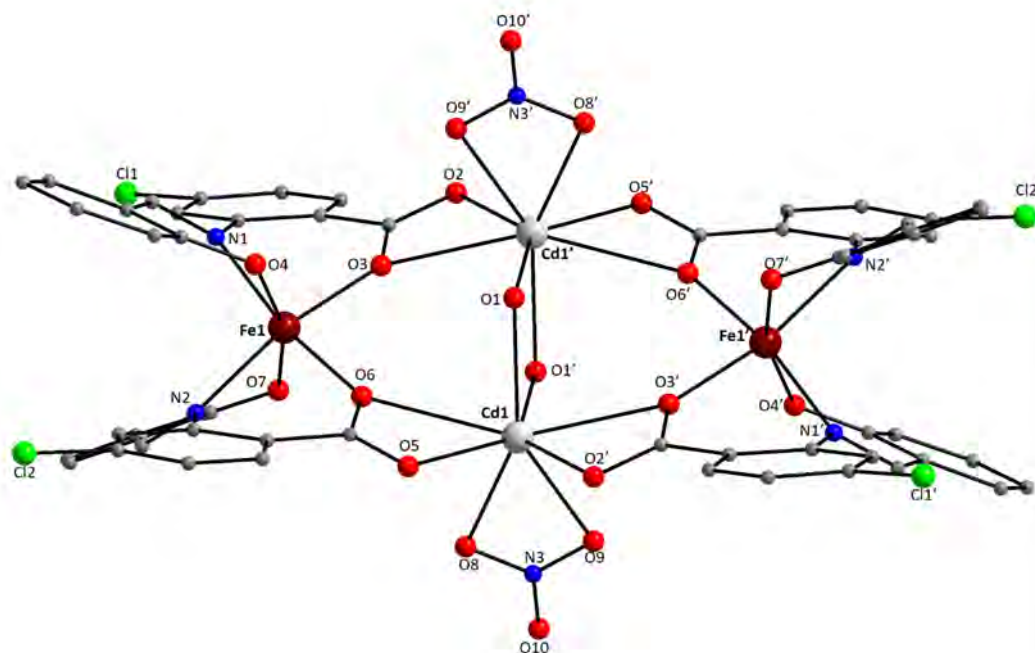
Γ3. Το σύμπλοκο $[\text{Cd}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($9 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

Κρατώντας σταθερή την πηγή των $\text{Cd}(\text{II})$ και αλλάζοντας την πηγή των $\text{Cr}(\text{III})$ σε $\text{Fe}(\text{III})$ οδηγηθήκαμε στην σύνθεση ενός τετραπυρηνικού συμπλόκου.

Πιο αναλυτικά, η αντίδραση μεταξύ $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και 4ClsaphHCOOH σε αναλογία 2:1:2 και μίγμα διαλυτών $\text{EtOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ οδήγησε, μετά από υγρή διάχυση του διαλύματος της αντίδρασης με αιθέρα, στην καταβύθιση καφέ/κόκκινων κρυστάλλων του συμπλόκου. Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση δεν ήταν σύμφωνη με την πειραματική αντίδραση σύνθεσης. Η στοιχειομετρική εξίσωση είναι:



Το σύμπλοκο απαρτίζεται από τετραπυρηνικά μόρια $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ και πλεγματικά μόρια CH_2Cl_2 σε αναλογία 1:2. Το ακριβές ποσό H_2O δεν είναι γνωστό πριν ολοκληρωθεί η βελτιστοποίηση της δομής. Στο σχήμα που ακολουθεί, απεικονίζεται η δομή του συμπλόκου.



Σχήμα 52: Η δομή του τετραπυρηνικού μορίου $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(4\text{ClSaphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**9**). Οι τόνοι χρησιμοποιούνται για άτομα που προκύπτουν από τη διεργασία συμμετρίας.

Στους παρακάτω πίνακες καταγράφονται μήκη δεσμών, διατομικές αποστάσεις, ενδεικτικές γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων για το σύμπλοκο $\mathbf{9} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Πίνακας 17: Επιλεγμένα μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å) για το σύμπλοκο $\mathbf{9} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

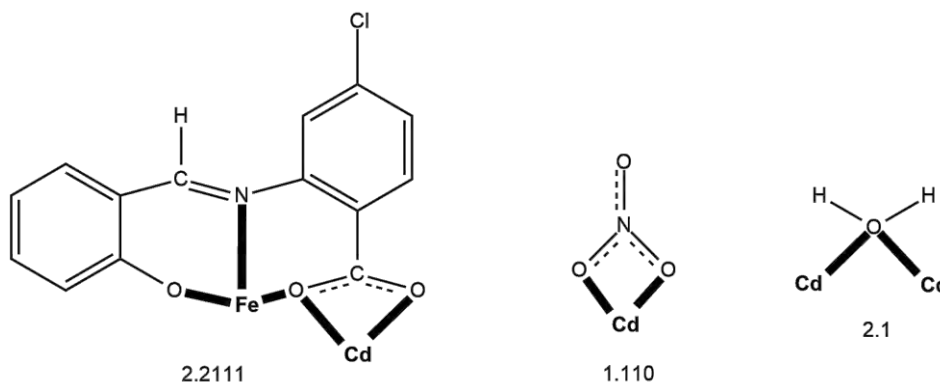
Μήκη δεσμών και διατομικές αποστάσεις (Å)			
Fe1-O3	1.998(6)	Cd1-O9	2.435(6)
Fe1-O4	1.955(4)	Cd1-O1'	2.357(5)
Fe1-O6	2.006(5)	Cd1-O2'	2.329(6)
Fe1-O7	1.967(4)	Cd1-O3'	2.589(7)
Fe1-N1	1.121(6)	Fe1...Cd1	4.460(2)
Fe1-N7	2.123(6)	Fe1...Cd1'	4.360(3)
Cd1-O1	2.348(5)	Fe1...Fe1'	8.006(2)
Cd1-O5	2.295(6)	Cd1...Cd1'	3.703(2)
Cd1-O6	2.667(6)	Cd1...Fe1'	4.360(3)
Cd1-O8	2.390(7)	Cd1'...Fe1'	4.460(2)

Πίνακας 18: Επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων του συμπλόκου $\mathbf{9} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Επιλεγμένες γωνίες δεσμών και γωνίες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (°)			
O3-Fe1-N2	169.3(2)	O5-Cd1-O6	51.3(2)

O6-Fe1-N1	169.7(2)	Fe1···Cd1···Fe1'	130.4(2)
O4-Fe1-O7	163.1(2)	Fe1···Cd1···Cd1'	63.8(2)
O3-Fe1-O7	91.5(2)	Fe1···Fe1'···Cd1	25.1(2)
O4-Fe1-O6	91.5(2)	Fe1···Fe1'···Cd1'	24.5(1)
O8-Cd1-O1	148.2(2)	Fe1···Cd1'···Cd1	66.6(2)
O6-Cd1-O3'	153.2(3)	Fe1···Cd1'···Fe1'	130.4(2)
O1-Cd1-O9	144.0(2)	Cd1···Fe1···Cd1'	49.6(1)
O8-Cd1-O9	51.8(2)	Cd1···Fe1···Fe1'	24.5(2)
O3'-Cd1-O2'	52.4(2)	Cd1···Cd1'···Fe1'	63.4(2)

Η τοπολογία των μεταλλικών κέντρων (Fe1, Fe1, Cd1', Cd1') περιγράφεται ως δύο ισοσκελή τρίγωνα με κοινή πλευρά (την πλευρά Cd1···Cd1'). Στο σύμπλοκο υπάρχει κέντρο συμμετρίας το οποίο βρίσκεται στο μέσον μεταξύ της διατομικής απόστασης Cd1···Cd1'. Όσον αφορά το τρίγωνο (Fe1, Cd1, Cd1'), ο Fe1 συνδέεται με το Cd1 μέσω της καρβοξυλομάδας μιας 2.2111 4ClSaphCOO²⁻ με τέτοιο τρόπο ώστε το O6 να ενώνεται με το Fe1 και το O5 με το Cd1. Επιπροσθέτως, το O6 ενώνεται περαιτέρω και με το Cd1. Έτσι, φτάνουμε στο συμπέρασμα ότι η καρβοξυλομάδα του υποκαταστάτη δρα διδοντικά «χηλικά» πάνω στο Cd1. Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο το άτομο Fe1 συνδέεται με το Cd1' μέσω των O2 (Cd1') και O3 (Fe1) της καρβοξυλομάδας ενός δευτέρου υποκαταστάτη, αντίστοιχα, με το O3 να αποτελεί μονοατομική γέφυρα. Η σφαίρα ένταξης του Fe1 συμπληρώνεται από τα δύο φαινολάτο άτομα οξυγόνου (O7, O4) και τα δύο ιμινικά άτομα αζώτου (N2, N1) των προαναφερόμενων υποκαταστατών. Η γεφύρωση των Cd1, Cd1' επιτυγχάνεται μέσω των οξυγόνων (O1, O1') δύο ύδατο υποκαταστατών. Τέλος, η σφαίρα ένταξης του Cd1 ολοκληρώνεται με την διδοντική τερματική ένταξη ενός νιτράτο υποκαταστάτη. Οι σφαίρες ένταξης του παραπάνω συμπλόκου είναι {Cd^{II}O₈} και {Fe^{III}O₄N₂}. Οι τρόποι ένταξης παρουσιάζονται παρακάτω.



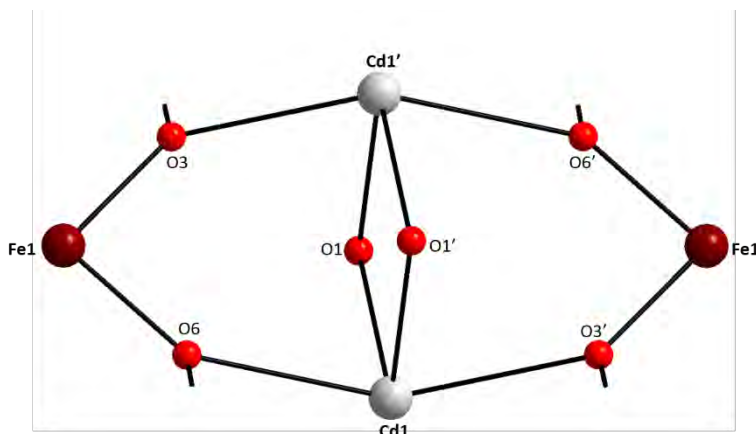
Σχήμα 53: Ο τρόπος ένταξης της 4ClSaphCOO^{2-} , του νιτράτο και του ύδατο υποκαταστάτη που παρατηρούνται στο σύμπλοκο **9** και οι συμβολισμοί τους κατά Harris.

Τα μήκη δεσμών του Fe^{III} με τα άτομα O κυμαίνονται στην περιοχή 1.955(4)-2.006(5) Å ενώ αυτά με τα άτομα N είναι 2.121(6), 2.123(6) Å. Τα παραπάνω μήκη δεσμών $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ και $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}$ υποδηλώνουν κέντρα υψηλού-spin.^[6]

Οι γεωμετρίες των μεταλλικών κέντρων Fe1, Fe1' είναι παραμορφωμένες οκταεδρικές. Τα *trans* ζεύγη ατόμων-δοτών γύρω από το Fe1 είναι τα N2, O3 [$\text{N2-Fe1-O3} = 169.3(2)^\circ$], O6, N1 [$\text{O6-Fe1-N1} = 169.7(2)^\circ$] και O4, O7 [$\text{O4-Fe1-O7} = 163.1(2)^\circ$]. Η γεωμετρία ένταξης του Cd1 είναι διανυζομένη (διεπιστεγασμένη) τριγωνική πρισματική.^[15]

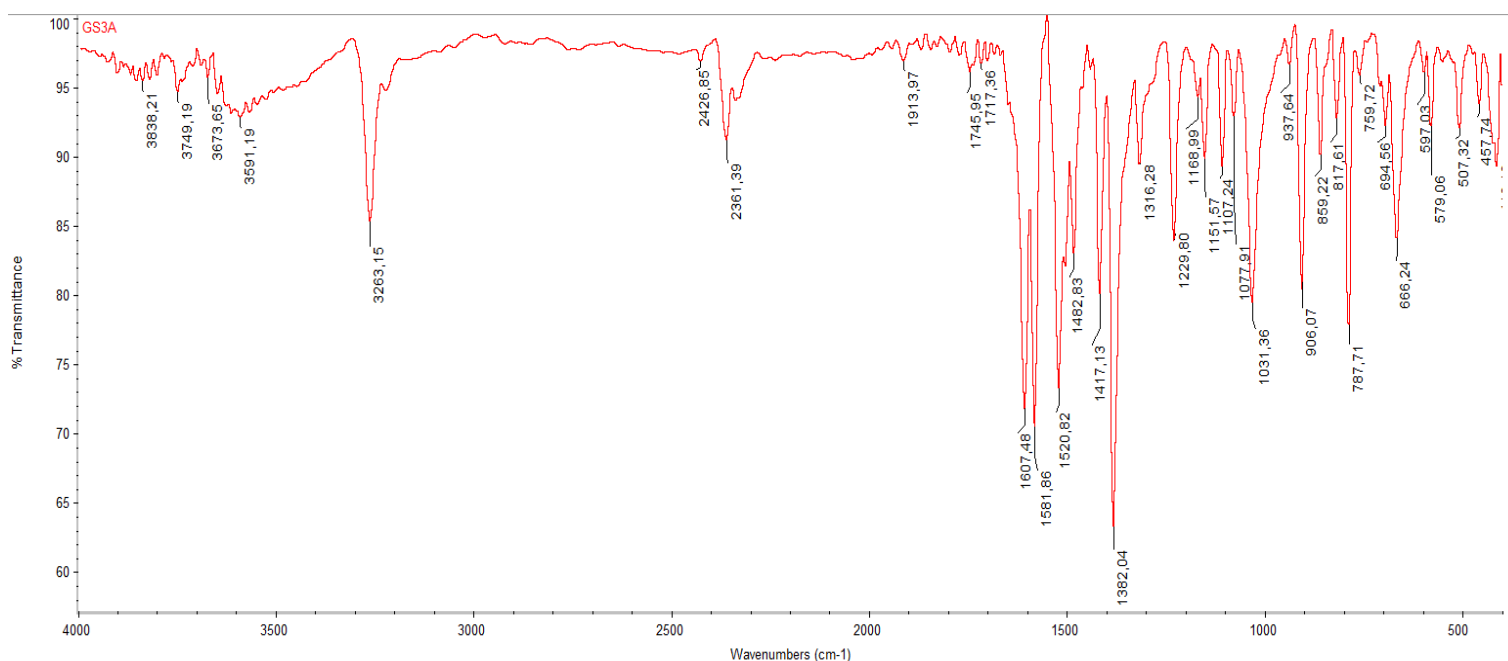
Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου είναι $\{\text{Cd}_2\text{Fe}_2(\mu_2\text{-OH}_2)_2(\mu_2\text{-O}_{\text{καρβοξυλάτο}})_4\}^{6+}$ και εικονίζεται στο **Σχήμα 54**.

Η μοριακή δομή του **9** είναι παρόμοια με αυτήν του **6**.



Σχήμα 54: Ο δομικός πυρήνας του τετραπυρηνικού μορίου που υπάρχει στον κρύσταλλο της ένωσης **9** $2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

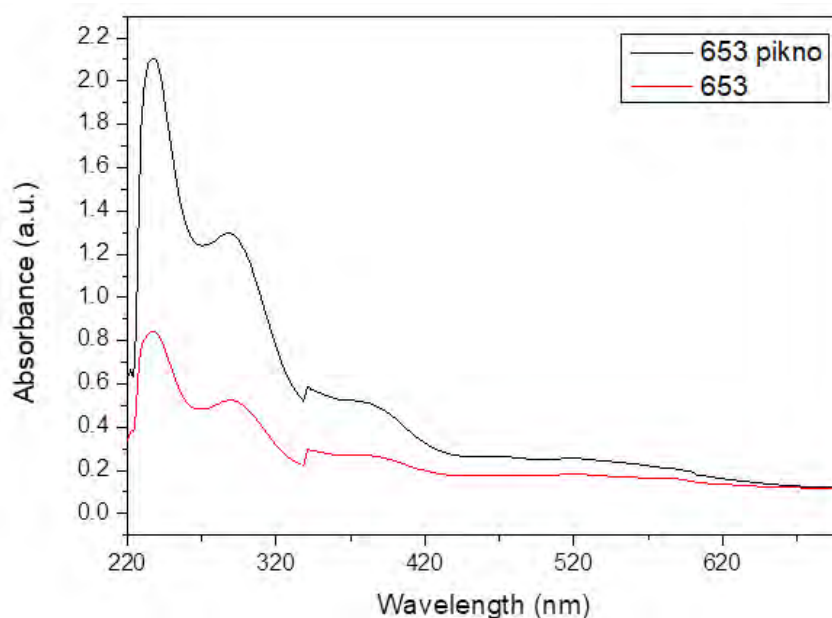
Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου σταθεροποιείται με δεσμούς H που ενέχονται τα ενταγμένα και πλεγματικά μόρια H_2O . Το O1 είναι διπλός δότης «προσφέροντας» δυο άτομα H σε δύο διαφορετικά άτομα O δυο διαφορετικών πλεγματικών μορίων H_2O .



Σχήμα 55: Το IR φάσμα (KBr, cm⁻¹) του δείγματος του συμπλόκου $9 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Στο IR φάσμα του συμπλόκου **9**, η μέτριας έντασης ταινία στα 3263 cm⁻¹ αποδίδεται^[8] στη δόνηση ν(OH)_{ενταγμένο H₂O}. Η χαμηλή συχνότητα της ταινίας οφείλεται στην ένταξη. Η ταινία στα 1607 cm⁻¹ αποδίδεται^[2] στη δόνηση ν(C=N) του ιμινικού δεσμού. Η ταινία στα 1382 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση ν₃(E')[ν_d(NO)] των επίπεδων τριγωνικών NO₃⁻. Το σύμπλοκο όμως δεν περιέχει NO₃⁻, αλλά μόνον ενταγμένα. Η εμφάνιση αυτής της ταινίας έχει συζητηθεί και σε προηγούμενα νιτράτο σύμπλοκα. Οι ταινίες στα 1582, 1521, 1483 και 1417 cm⁻¹ έχουν χαρακτήρα^[5] δονήσεων τάσεως αρωματικών δακτυλίων και καρβοξυλάτο ομάδων [ν_{as}(COO), ν_s(COO)].

Το φάσμα Raman του στερεού συμπλόκου εμφανίζει τη δόνηση ν(C=N) του ιμινικού δεσμού στα 1612 cm⁻¹. Όπως είναι φυσικό απουσιάζει η κορυφή που οφείλεται στα επίπεδα τριγωνικά ιοντικά νιτρικά. Οι κορυφές στα 1438 και 1255 cm⁻¹ αποδίδονται^[10] με επιφύλαξη στις δονήσεις ν₁(A₁)[ν(N=O)] και ν₅(B₂)[ν_{as}(NO₂)] των νιτράτο υποκαταστατών, αντίστοιχα. Το γεγονός ότι η διαφορά τους είναι μεγάλη (183 cm⁻¹) είναι σε συμφωνία με τη διδοντική ένταξη των NO₃⁻. Η ασυνήθιστα μεγάλη ένταση της κορυφής στα 1438 cm⁻¹ πιθανά υποδηλώνει ότι δεν πρόκειται για «καθαρή» δόνηση. Τέλος οι κορυφές στα 1579 και 1512 cm⁻¹ έχουν χαρακτήρα δονήσεων τάσεων αρωματικών δακτυλίων ή/και καρβοξυλάτο ομάδων.^[10]



Σχήμα 56: Το UV/VIS φάσμα (nm) του συμπλόκου **9** σε CH_2Cl_2 σε δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις. Πάνω: πυκνό διάλυμα, κάτω: αραιότερο διάλυμα.

Το UV/VIS φάσμα του συμπλόκου **9** σε CH_2Cl_2 σε δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις παρουσιάζεται στο **Σχήμα 56**. Οι ταινίες στα 230 και 290 nm αποδίδονται σε μεταπτώσεις των αρωματικών δακτυλίων.^[11,12] Αυτές στα 390, 465 και 520 nm οφείλονται^[13] σε μεταπτώσεις LMCT, με συνέπεια να επισκιάζονται οι spin-απαγορευμένες d-d μεταπτώσεις.

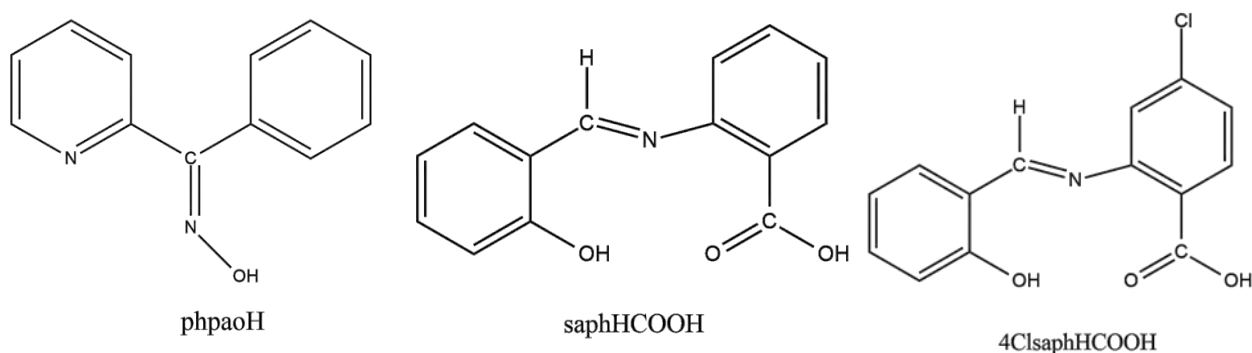
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕΡΟΥΣ IV

- [1] A. Anastasiadis, Z.G. Lada, C.D. Polyzou, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, K.F.Konidaris and S.P. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.* **108**, article 107478 (2019).
- [2] Δ. Παπαϊωάννου, Γ. Σταυρόπουλος και Θ. Τσεγενίδης, «Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων», Πάτρα, 1994, σελ. 164.
- [3] Γ. Σιδέρη, «Χημεία Συμπλόκων Ενώσεων που Περιέχουν δυο Διαφορετικά Μεταλλοϊόντα», Μεταπτυχιακή Ερευνητική Εργασία (Ειδίκευση: «Αναλυτική Χημεία και Νανοτεχνολογία»), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2021, σελ. 145, 155.
- [4] C.D. Polyzou, H. Nikolaou, C. Papatrianrafyllopoulou, V. Psycharis, A. Terzis, C.P. Raptopoulou, A. Escuer and S.P. Perlepes, *Dalton Trans.* **41**, 13755-13764 (2012).
- [5] K. Nakamoto, “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, 4th ed., Wiley, New York, USA, 1986, pp. 121-125, 130-141, 231-233, 251, 254-257.
- [6] A. Kitos, C. Papatriantafyllopoulou, A.J. Tasiopoulos, S.P. Perlepes, A. Escuer and V. Nastopoulos, *Dalton Trans.* **46**, 3240-3251 (2017).
- [7] F. R. Fortea-Perez, J. Pasan, A. Pascual-Alvarez, C. Ruiz-Perez, M. Julve and F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta* **486**, 150-157 (2019).
- [8] L. S. Gelfand, F. J. Iacogianni, L. L. Pytlewski, A. N. Specu, C. M. Mikulski and N. M. Karayannis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 377-385 (1980).
- [9] I. Mylonas-Margaritis, J. Mayans, S.-M. Sakellakou, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Escuer and S.P. Perlepes, *Magnetochemistry* **3**, article number 3, pp.18
- [10] F. R. Dollish, W. G. Fateley and F. F. Bentley, “*Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*”, Wiley, New York, USA, 1974, pp. 105-120, 134-140, 162-179.
- [11] W. Kemp, “*Organic Spectroscopy*”, MacMillan, London, UK, 1975, pp.153-178.
- [12] C. N. R. Rao, “*Ultra-Violet and Visible Spectroscopy*”, 2nd ed., Butterworths, London, UK, 1967, pp. 20-33, 58-73.
- [13] A. B. P. Lever, “*Inorganic Electronic Spectroscopy*”, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1984, pp. 203-356, 417-429, 452, 453.
- [14] G. B. Deacon and R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **33**, 227-250 (1980).
- [15] M. Llunell, D. Casanova, J. Girera, P. Alemany and S. Alvarez, *SHAPE*, version 2.0, Barcelona, Spain, 2010.

ΜΕΡΟΣ V

ΚΡΙΤΙΚΗ ΣΥΝΟΨΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ- ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Είναι δύσκολο να εξαχθούν συμπεράσματα για μια προσπάθεια που βρίσκεται σε εξέλιξη. Ο Γενικός Στόχος μας (δείτε Μέρος II) ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός 3d/3d' και 3d/4f πλειάδων. Όπως προαναφέραμε χρησιμοποιήσαμε τις αρχές του μοντέλου HSAB και τους υποκαταστάτες που φαίνονται παρακάτω.



Όσον αφορά στον υποκαταστάτη phraoH και το ζεύγος Fe(III)/Co(II), με το οποίο προλάβαμε να εργαστούμε, ο στόχος απέτυχε. Δεν απομονώθηκαν ετερομεταλλικά σύμπλοκα, αλλά οι ομομεταλλικές ενώσεις $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{phrao})_3(\text{phraoH})](\text{ClO}_4)_2$ (**1**) και $[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{phrao})_6](\text{NO}_3)_3$ (**2**). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα σύμπλοκα αυτά δεν απομονώνονται (τουλάχιστον από τις δικές μας προσπάθειες) από τα συστήματα αντιδράσεων $\text{Co}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{phraoH}_2\text{Cl}$ και $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{phraoH}$, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό πιθανά υποδηλώνει ότι η ταυτόχρονη παρουσία και των δυο μεταλλοϊόντων στο διάλυμα είναι απαραίτητη για την απομόνωσή τους. Πιθανή αιτία γι' αυτήν την αποτυχία είναι η οξείδωση του Co(II) προς Co(III) [που ευνοείται σε περιβάλλον ατόμων N υπό αερόβιες συνθήκες] στην περίπτωση της ένωσης **1**. Το Co^{III} είναι «σκληρό» οξύ με συνέπεια να υπάρχει συναγωνισμός με το Fe^{III} υψηλού-spin [επίσης «σκληρό» οξύ] για την κατάληψη θέσεων O. Στο σύμπλοκο τα δυο κέντρα Co^{III} εντάσσονται και με οξιμάτο άτομα O. Στην οξείδωση του Co(II) προς Co(III) οφείλεται πιθανά και η απομόνωση της ένωσης **2**. Δεν υπάρχει Co^{II} που θα έδειχνε σαφή προτίμηση για άτομα N, με συνέπεια αυτές να καταλαμβάνονται από Fe^{III} του οποίου η τάση για συμπλοκοποίηση για άτομα N (περιορισμένη) είναι παραπλήσια με αυτήν του Co^{III} . Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι από τη χημεία $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{phraoH}$ απομονώνονται ετερομεταλλικά σύμπλοκα $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{phrao}^-$ (Μεταπτυχιακή Ερευνητική Εργασία Γ. Σιδέρη, Πάτρα, 2021). Το Ni^{II} δεν μπορεί να οξειδωθεί προς Ni^{III} , παραμένοντας «ενδιάμεσο» οξύ και δείχνοντας σαφή προτίμηση για τα πυρίδυλο

και οξιμάτο άτομα N («ενδιάμεσες» βάσεις). Το γεγονός αυτό αφήνει ελεύθερα τα οξοφιλικά («σκληρά» οξέα) Fe^{III} για σύνδεση με τα οξιμάτο άτομα O («σκληρές» βάσεις).

Ο στόχος μας επιτεύχθηκε στην περίπτωση των υποκαταστατών saphHCOOH και 4ClsaphHCOOH στην περίπτωση των ζευγών Zn(II)/Cr(III) , Zn(II)/Fe(III) , Cd(II)/Cr(III) και Cd(II)/Fe(III) , Απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν επτά σύμπλοκα (3-9), όλα πλειάδες (εξαπυρηνικές, τετραπυρηνικές, τριπυρηνικές). Αναφέρουμε πρώτα μερικές γενικές παρατηρήσεις:

(α) Σε όλα τα σύμπλοκα οι υποκαταστάτες είναι διανιοντικοί (saphCOO^{2-} , 4ClsaphCOO^{2-}) παρά την απουσία ισχυρής εξωτερικής βάσεως από τα συστήματα αντίδρασης. Αυτό οφείλεται σε δύο γεγονότα: Πρώτον, στην ισχυρή οξύτητα των καρβοξυλικών υδρογόνων ($\text{pK}_a = 3-4$) που επιτρέπει την αποπρωτονίωση της $-\text{COOH}$ ακόμα και σε όξινα “pH”. Και δεύτερον, την ύπαρξη της πηγής του δισθενούς μετάλλου (Zn^{II} , Cd^{II}) υπό τη μορφή οξικού «άλατος». Το MeCO_2^- είναι ισχυρή βάση επιτρέποντας και το δεύτερο βαθμό αποπρωτονίωσης των υποκαταστατών. Η πεποίθησή μας αυτή ενισχύεται και από την απουσία ασεσάτο υποκαταστατών σε όλες τις πλειάδες.

(β) Σε όλες τις στοιχειομετρικές εξισώσεις παρασκευής των συμπλόκων που αναγράφονται στο Μέρος IV, παράγεται HNO_3 στα προϊόντα. Επομένως εγείρεται το ερώτημα «γιατί το HNO_3 δεν πρωτονιώνει τους υποκαταστάτες ελαττώνοντας το βαθμό της αποπρωτονίωσης τους σε -1, δηλ. saphHCOO^- και 4ClsaphHCOO^- ;». Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα δεν είναι απλή. Πιθανές εξηγήσεις είναι: i) Τα διαλύματα των αντιδράσεων είναι πολύ αραιά. ii) Η πρωτονίωση μπορεί να συμβαίνει σε κάποιο βαθμό δεδομένου ότι οι αποδόσεις των αντιδράσεων είναι μέτριες (~ 50%), και πιθανά στο σύστημα της αντίδρασης να υπάρχουν σύμπλοκα των μονοανιοντικών υποκαταστατών που είναι πιο ευδιάλυτα από τα καταβυθιζόμενα, θερμοδυναμικώς σταθερά προϊόντα. iii) Είναι πιθανό το φορτίο NO_3^- στο διάλυμα να αντισταθμίζεται από δισθενή μεταλλοϊόντα (και όχι από πρωτόνια) δεδομένου ότι στις περιπτώσεις των τετραπυρηνικών πλειάδων το δισθενές μέταλλο βρίσκεται σε περίσσεια στην αντίδραση.

(γ) Σε όλες τις περιπτώσεις η γραμμοριακή πειραματική αναλογία των αντιδρώντων δεν ανταποκρίνεται στη στοιχειομετρία του προϊόντος. Σε ορισμένες περιπτώσεις

(όχι όλες) όταν η πειραματική αναλογία προσαρμόστηκε στην στοιχειομετρική, το σύστημα της αντίδρασης εμφάνισε διαφορετική συμπεριφορά (σε σχέση με αυτήν που έδωσε το αντίστοιχο σύμπλοκο) υποδεικνύοντας ότι πιθανά στο διάλυμα υπάρχουν διαφορετικά σύμπλοκα χημικά είδη σε ισορροπία. Σε μια τέτοια περίπτωση η φύση του συμπλόκου που απομονώνεται εξαρτάται από τη διαλυτότητά του στο σύστημα διαλυτών που χρησιμοποιείται, την κινητική της κρυστάλλωσης κ.λ.π.

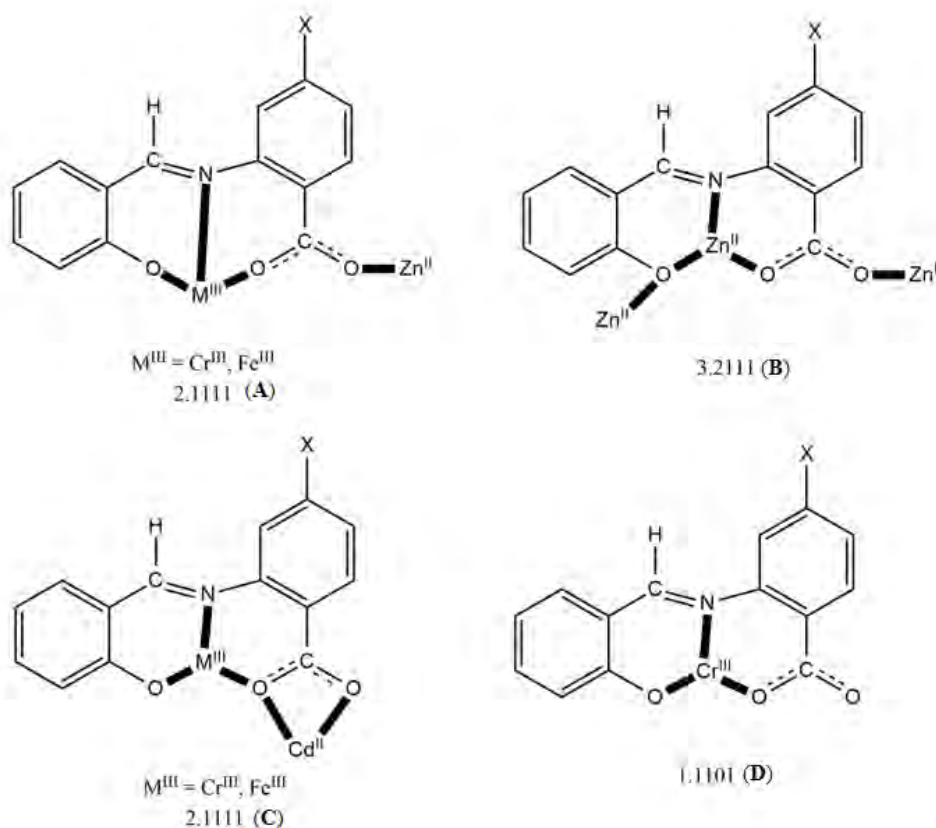
(δ) Το ζεύγος Zn(II)/M(III) [$\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$ στην περίπτωση του υποκαταστάτη saphHCOOH ; $\text{M} = \text{Fe}$ στην περίπτωση του 4ClsaphHCOOH / στην περίπτωση του συστήματος $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}/4\text{ClsaphCOOH}$ δεν καταφέραμε να κρυσταλλώσουμε κάποιο προϊόν] δίνει εξαπυρηνικές πλειάδες με τύπο $[\text{Zn}_4\text{M}_2(\text{saphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{διαλύτης})_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$) και $[\text{Zn}_4\text{Fe}_2(4\text{ClsaphCOO})_6(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})_2]$. Οι πλειάδες έχουν παρόμοια (αλλά όχι ακριβώς ίδια) μοριακή δομή. Επομένως η φύση του τρισθενούς μετάλλου και η υποκατάσταση στη θέση 4 του καρβοξυφαίνυλο δακτυλίου (H ως προς Cl) δεν διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη χημική και δομική ταυτότητα του προϊόντος.

(ε) Η χημεία του ζεύγους Cd(II)/M(III) [$\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$] είναι διαφορετική από αυτήν του Zn(II)/M(III) . Στην περίπτωση της saphHCOOH απομονώθηκαν οι τετραπυρηνικές πλειάδες $[\text{Cd}_2\text{M}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}$, σύμπλοκο 5 / $\text{M} = \text{Fe}$, σύμπλοκο 6) με παρόμοιες μοριακές δομές. Ανάλογη είναι η στοιχειομετρία και η δομή του συμπλόκου $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (9). Η διαφορά στην ετερομεταλλική χημεία Zn(II)/M(III) και Cd(II)/M(III) μπορεί να αποδοθεί εν μέρει στην τάση του Cd^{II} να υιοθετεί μεγαλύτερους αριθμούς ένταξης από το Zn^{II} (8 ως προς 4 ή/και 5). Επίσης μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι οι διανιοντικοί υποκαταστάτες υιοθετούν διαφορετικούς τρόπους ένταξης.

(ζ) Το σύστημα αντίδρασης $\text{Cd(II)/Cr(III)/4ClsaphHCOOH}$ μας επιφύλαξε εκπλήξεις. Ενώ περιμέναμε την απομόνωση τετραπυρηνικής πλειάδας $\{\text{Cd}^{\text{II}}_2\text{Cr}^{\text{III}}_2\}$ ανάλογης της 5, απομονώθηκε το τριπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{CdCr}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (8) που είναι το μόνο στο οποίο δεν υπάρχουν νιτράτο υποκαταστάτες. Δεν μπορούμε να προσφέρουμε κάποια εξήγηση γι' αυτό το πειραματικό γεγονός.

(η) Στις ενώσεις **3-7** και **9** οι νιτράτο υποκαταστάτες εντάσσονται στο δισθενές μέταλλο (Zn^{II} , Cd^{II}). Με εξαίρεση το σύμπλοκο **3** στο οποίο οι νιτράτο υποκαταστάτες είναι μονοδοντικοί, στα υπόλοιπα σύμπλοκα συμπεριφέρονται ως διδοντικοί χηλικοί.

Συνεχίζουμε σχολιάζοντας τους τρόπους ένταξης στις πλειάδες **3-9**. Αυτοί συνοψίζονται παρακάτω ($X = H, Cl$).



Στην περίπτωση των εξαπυρηνικών πλειάδων $\{Zn^{II}_4M^{III}_2\}$ ($M^{III} = Cr^{III}, Fe^{III}$) παρατηρήθηκαν και οι δυο τρόποι ένταξης **A** και **B**. Ο τρόπος ένταξης **Γ** είναι ο αποκλειστικός στην περίπτωση των $\{Cd^{II}_2M^{III}_2\}$, ενώ στην τριπυρηνική πλειάδα **8** συνυπάρχουν οι **Γ** και **Δ**. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι δεν υπάρχει κοινός τρόπος ένταξης των $Zn(II)$ και $Cd(II)$ με τους υποκαταστάτες $saphCOO^{2-}$ και $4Cl saphCOO^{2-}$. Το γεγονός αυτό υπογραμμίζει την αρκετά διαφορετική χημεία (συνέπεια του μεγέθους) των δυο μεταλλοϊόντων παρά το γεγονός ότι αυτά βρίσκονται στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα των Στοιχείων (Ομάδα 12).

Από την άποψη του σχεδιασμού, κανένας από τους αναμενόμενους τρόπους ένταξης του Σχήματος 3 δεν παρατηρήθηκε στις ενώσεις **3-9**! Στις περιπτώσεις **A** και **Γ** το

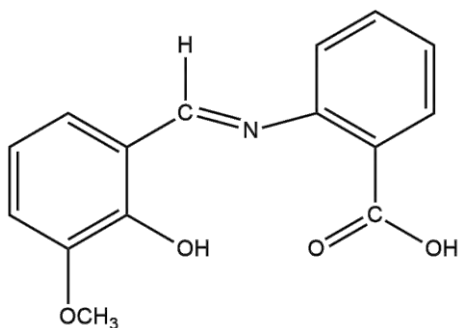
σύστημα με τους δυο χηλικούς δακτυλίους περιλαμβάνει το τρισθενές μέταλλο, και όχι το δισθενές όπως αναμέναμε με βάση το μοντέλο HSAB. Ακόμα και στην περίπτωση **B** στην οποία είναι το δισθενές μέταλλο που σχηματίζει τους δυο σταθερούς χηλικούς δακτυλίους, η σύνδεση των αποπρωτονιωμένων ατόμων O δεν γίνεται με τα τρισθενή μέταλλα, αλλά με τον Zn(II). Η αποτυχία του σχεδιασμού υποδηλώνει ότι το μοντέλο HSAB είναι ένα απλό εργαλείο και όχι ο κύριος παράγοντας που καθορίζει τη σύνθεση ετερομεταλλικών συμπλόκων, τουλάχιστον στις περιπτώσεις των τεσσάρων ζευγών μεταλλοϊόντων που μελετήθηκαν στην παρούσα Εργασία. Επομένως η απομόνωση των **3-9** υπάγεται στο πλαίσιο της «τυχαίας συναρμολόγησης» (serendipitous assembly).

Παρά τις επιμέρους αποτυχίες σχεδιασμού, πιστεύουμε ότι τα αποτελέσματα των προσπαθειών μας, συνιστούν συνεισφορά (α) στη χημεία ένταξης των phraoH (και γενικότερα των 2-πυρίδυλο οξυμών) και των βάσεων Schiff saphHCOOH και 4ClsaphHCOOH , καθώς και (β) στη χημεία των ετερομεταλλικών πλειάδων Zn(II)/Cr(III), Zn(II)/Fe(III), Cd(II)/Cr(III) και Cd(II)/Fe(III).

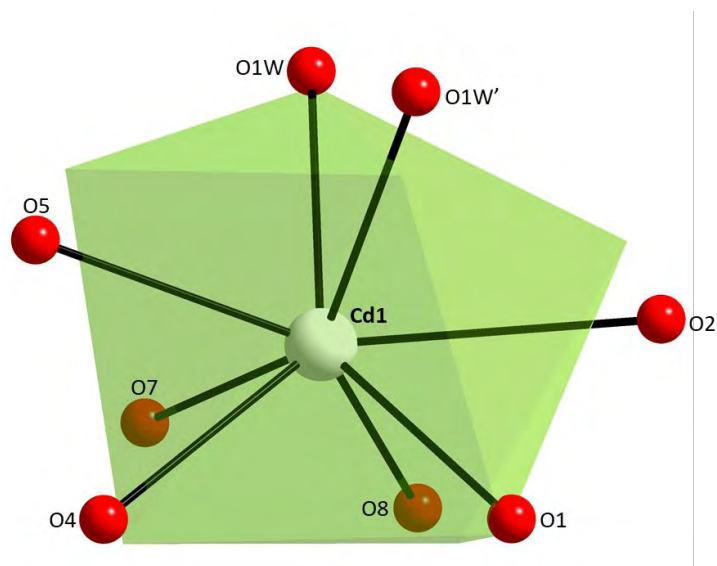
Η παρούσα Εργασία θα μπορούσε να συνεχιστεί προς πολλές κατευθύνσεις. Ενδεικτικά αναφέρουμε:

- (1) Την αντικατάσταση των Cr(III), Fe(III) με Ga(III), In(III) με στόχο τη σύνθεση πλειάδων $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Gd} / \text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{In}$) με τους υποκαταστάτες saphHCOOH και 4ClsaphHCOOH και τη μελέτη των πιθανών ιδιοτήτων φωτοφωταύγειας των συμπλόκων.
- (2) Την αντικατάσταση των Zn(II), Cd(II) με Mn(II), Ni(II), Cu(II) για την απομόνωση ετερομεταλλικών πλειάδων με Cr(III), Fe(III) των saphHCOOH και 4ClsaphHCOOH με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.
- (3) Τη σύνθεση ετερομεταλλικών πλειάδων Cu(II)/Cr(III) και Cu(II)/Fe(III) με υποκαταστάτη το ανιόν της φαίνυλο 2-πυρίδυλο κετονοξίμης (phrao^-) και άλλες ανιοντικές 2-πυρίδυλο κετονοξίμες. Προκαταρκτικά πειράματα στη χημεία Cu(II)/Fe(III)/ phraoH κατά τη διάρκεια συγγραφής της παρούσας Εργασίας έχουν οδηγήσει στη σύνθεση τριπυρηνικών, πενταπυρηνικών, επταπυρηνικών και δεκαπυρηνικών πλειάδων, η δομή των οποίων υπακούει πλήρως στο μοντέλο HSAB!, και

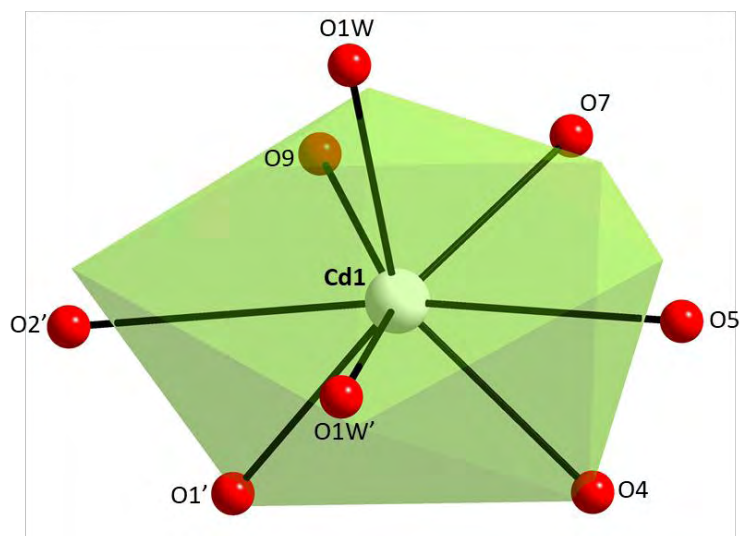
- (4) Τη σύνθεση ετεροπυρηνικών πλειάδων με τα προαναφερθέντα ζεύγη μεταλλοϊόντων με υποκαταστάτες παρόμοιους με τους saphHCOOH και 4Cl saphHCOOH , π.χ. την οργανική ένωση που εικονίζεται παρακάτω.



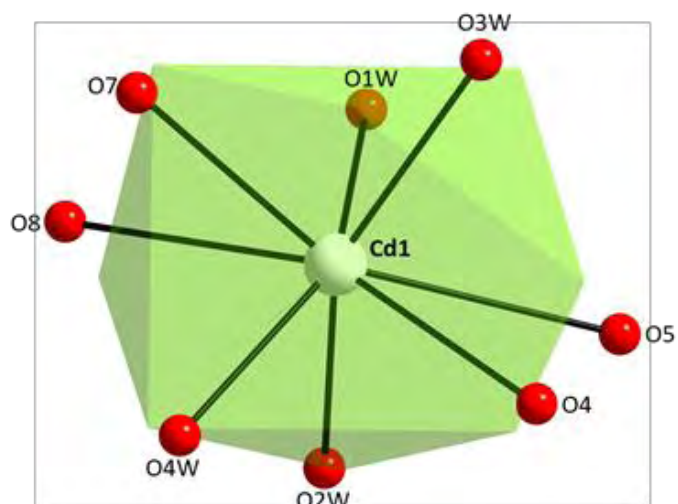
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



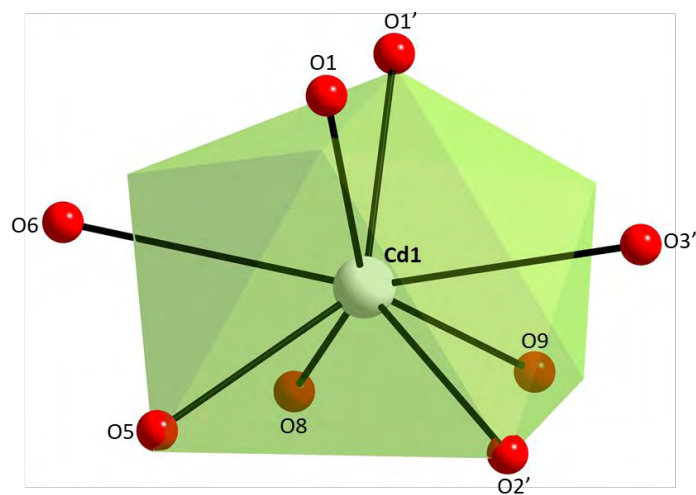
Το τριγωνικό δωδεκαεδρικό πολύεδρο ένταξης του Cd1 στο σύμπλοκο $[\text{Cd}_2\text{Cr}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH}$ ($5 \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{EtOH}$).



Το Johnson διαυξημένο (διεπιστεγασμένο) τριγωνικό πρισματικό πολύεδρο ένταξης του Cd1 στο σύμπλοκο $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(\text{saphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{EtOH}$ ($6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{EtOH}$).



Το διαυξημένο (διεπιστεγασμένο) τριγωνικό πρισματικό πολύεδρο ένταξης του Cd1 στο σύμπλοκο $[\text{CdCr}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{EtOH}$ (**8**·2EtOH).



Το διαυξημένο (διεπιστεγασμένο) τριγωνικό πρισματικό πολύεδρο ένταξης του Cd1 στο σύμπλοκο $[\text{Cd}_2\text{Fe}_2(4\text{ClsaphCOO})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (**9**·2CH₂Cl₂·xH₂O).