



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΝΕΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ 3d ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ
ΜΕ ΧΗΛΙΚΕΣ ΑΜΙΝΟΑΛΚΟΟΛΕΣ**

ΧΡΙΣΤΟΣ Μ. ΚΙΖΑΣ

ΜΑΪΟΣ 2012



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΧΡΙΣΤΟΣ Μ. ΚΙΖΑΣ

Εξεταστική Επιτροπή:

- 1. Δρ. Αναστάσιος Κεραμιδάς,**
Αναπληρωτής Καθηγητής (Πρόεδρος)
- 2. Δρ. Κώστας Πατρίκιος,**
Καθηγητής (Εσωτερικό Μέλος)
- 3(α). Δρ. Αναστάσιος Τασιόπουλος,**
Επίκουρος Καθηγητής (Ερευνητικός Σύμβουλος)
- 3(β). Δρ. Παναγιώτης Κουτεντής,**
Αναπληρωτής Καθηγητής (Συνεπιβλέπων)
- 4. Δρ. Σπύρος Περλεπές,**
Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Πατρών (Εξωτερικό Μέλος)
- 5. Δρ. Παντελής Τρικαλίτης,**
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κρήτης (Εξωτερικό Μέλος)

Μάιος 2012

*Στη γυναίκα μου Ειρήνη
και στην κόρη μου Δέσποινα*

ΧΡΙΣΤΟΣ Μ. ΚΙΖΑΝ

ΔΗΛΩΣΗ

Αναφορικά με την πνευματική ιδιοκτησία του περιεχομένου της Διδακτορικής Διατριβής και της διεξαγωγής των πειραμάτων.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε από εμένα στο Ερευνητικό Εργαστήριο Χημείας Πολυμεταλλικών Πλειάδων, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Επίκουρου καθηγητή Δρ. Αναστάσιου Ι. Τασιόπουλου.

Η σύνθεση, ο δομικός χαρακτηρισμός και κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλων έγιναν στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου από εμένα.

Οι μαγνητικές μελέτες των ενώσεων πραγματοποιήθηκαν: 1) στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» από τον Δρ. Αθανάσιο Μπούνταλη και Δρ. Ιωάννη Σανάκη, 2) στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου της Florida από την ομάδα του Καθηγητή Δρ. Γιώργου Χρίστου και 3) στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης από τον Επίκουρο Καθηγητή Δρ. Κωνσταντίνο Μήλιο.

Ημερομηνία:.....

Υπογραφή.....

Χρίστος Μ. Κίζας

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου Δρ. Αναστάσιο Τασιόπουλο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, που μου εμπιστεύθηκε το θέμα της παρούσας διατριβής και στη συνέχεια με την αμέριστη βοήθεια και συμπαράστασή του με βοήθησε να τη διεκπαιρώσω και ολοκληρώσω. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις υποδείξεις και συμβουλές του σχετικά με την επιμέλεια του τελικού κειμένου της Διδακτορικής Διατριβής. Η πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής ίσως να μην ήταν εφικτή χωρίς την καθημερινή του βοήθεια, συμβολή και υποδείξεις.

Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή Παναγιώτη Κουτεντή, συνεπιβλέποντα της παρούσας διατριβής, με τον οποίο ξεκίνησα τις μεταπτυχιακές μου σπουδές στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Μέρος των αποτελεσμάτων της συνεργασίας μας φαίνεται στις δύο δημοσιεύσεις που επισυνάπτονται στο Παράρτημα II της Διατριβής.

Ευχαριστώ την Εξεταστική Επιτροπή και συγκεκριμένα τον Αναπληρωτή Καθηγητή Αναστάσιο Κεραμιδά (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου), τον Καθηγητή Κώστα Πατρίκιο (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου), τον Καθηγητή Σπύρο Περλεπέ (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών) και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Παντελή Τρικαλίτη (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης) για την αξιολόγηση της παρούσας Διατριβής.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Εμμανουήλ Μάνο για τη βοήθειά του στη βελτιστοποίηση κάποιων από τις κρυσταλλικές δομές καθώς επίσης για τις πολύτιμες συμβουλές του και τις εποικοδομητικές μας συζητήσεις.

Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή Βασίλειο Ναστόπουλο του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών για τη βοήθειά του στη βελτιστοποίηση κάποιων από τις κρυσταλλικές δομές.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους Δρ. Αθανάσιο Μπούνταλη και Δρ. Ιωάννη Σανάκη του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» για την πραγματοποίηση των περισσότερων μαγνητικών μετρήσεων και μελετών Mössbauer, αντίστοιχα. Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω την ομάδα του Καθηγητή Γιώργου Χρίστου του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Φλόριδα στην Αμερική για την πραγματοποίηση μικρού μέρους των μαγνητικών μετρήσεων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους στο εργαστήριο Χημείας Μεταλλικών Πλειάδων Δρ. Ελένη Μούση, Σωτήρη Ζάρτηλα, Μαρία Χαραλάμπους και

Ευχαριστίες

Δρ. Κωνσταντίνα Παπατριανταφυλλοπούλου για τη συνεργασία και τις εποικοδομητικές μας συζητήσεις.

Ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου, Μιχάλη και Ευανθία, και τα πεθερικά μου, Κώστα και Παρασκευή, που ήταν δίπλα μου και με στήριζαν όλα αυτά τα χρόνια και που πίστεψαν ότι άξιζε να ολοκληρωθεί μια τέτοια προσπάθεια.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της ψυχής μου τη γυναίκα μου, Ειρήνη, και την κόρη μου, Δέσποινα, που αποτελούν την κινητήριο δύναμή μου για ότι κάνω στη ζωή μου. Σ' αυτές αφιερώνω τη διατριβή μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή περιγράφονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της χημείας ένταξης μιας σειράς οργανικών αμινοαλκοολών και συγκεκριμένα των υποκαταστατών 3-αμινο-1-προπανόλη (apH), αιθανολαμίνη (eaH), 2-υδροξυμεθυλοπιπεριδίνη (2-hmpipH), 2-αμινο-βενζυλική αλκοόλη (2-abzaH), 2-υδροξυαιθυλοπιπεριδίνη (2-heripH), N-υδροξυαιθυλο-μορφολίνη (N-hemorH), N-υδροξυαιθυλοπιπεριδίνη (N-heripH) και N-φαινυλο-διαιθανολαμίνη (N-PhdeaH₂) με διάφορα 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στη χημεία του Fe. Συγκεκριμένα, περιγράφονται η σύνθεση, δομικός και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός όλων των ενώσεων που πρέκυψαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης.

Οι υποκαταστάτες με τους οποίους ασχοληθήκαμε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής έχουν χρησιμοποιηθεί από ελάχιστα ως καθόλου στη χημεία μεταλλικών πλειάδων. Γι' αυτό το λόγο, προκειμένου να διαπιστωθεί η ικανότητα τους να οδηγήσουν σε νέες ενώσεις με ενδιαφέρουσες ιδιότητες κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί συστηματικά η χημεία ένταξης τους με 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης.

Η βασική συνθετική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε προσθήκη του υποκαταστάτη σε διάλυμα άλατος M²⁺ (M = Fe, Mn, Cu, Co, Ni) ή M³⁺ (M = Fe) ή/και προσχηματισμένου συμπλόκου του μετάλλου παρουσία ή απουσία ευκίνητου υποκαταστάτη (π.χ. διάφοροι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες), βάσης ή/και αντισταθμιστικού ιόντος. Η προσπάθεια αυτή επικεντρώθηκε στη μελέτη διαφόρων αντιδράσεων με το συστηματικότερο δυνατό τρόπο. Στα πλαίσια αυτών των μελετών, εξετάστηκε η επίδραση κατά το δυνατό περισσότερων πειραματικών παραμέτρων όπως είναι οι αναλογίες και το είδος μετάλλου-υποκαταστάτη, η παρουσία ή μη επιπλέον ευκίνητων υποκαταστατών, ανόργανων αλάτων, βάσης ή/και αντισταθμιστικού ιόντος καθώς και οι αναλογίες αυτών, ο διαλύτης (ή το σύστημα διαλυτών), οι συνθήκες πραγματοποίησης των αντιδράσεων (π.χ. θερμοκρασία δωματίου, θέρμανση), κλπ. Από αυτή τη μελέτη έγινε δυνατή η απομόνωση και ο δομικός χαρακτηρισμός 31 συνολικά νέων ενώσεων, οι οποίες για λόγους καλύτερης οργάνωσης του κειμένου της διατριβής ταξινομήθηκαν στις ακόλουθες έξι κατηγορίες με βάση κυρίως την πυρηνικότητά τους και το(α) μεταλλοϊόν(τα) που περιλαμβάνουν.

1. Πενταπυρηνικές ενώσεις του Fe: Περιλαμβάνει τις ενώσεις [Fe₅(μ₃-O)₂(ap)₄(O₂CPh)₇]·MeCN (**1·MeCN**), [Fe₅(μ₃-O)₂(ap)₄(O₂CC(CH₃)₃)₇] (**2**), [Fe₅(μ₃-O)₂(2-hmpip)₄(O₂CPh)₇] (**3**), [Fe₅(μ₃-O)₂(2-hmpip)₄(O₂CC(CH₃)₃)₇]·2H₂O (**4·2H₂O**) και [Fe₅(μ₃-O)(μ₄-O)(ap)₂(O₂CC(CH₃)₃)₈Cl(HO₂CC(CH₃)₃)·HO₂CC(CH₃)₃] (**5·HO₂CC(CH₃)₃**).

2. Εξαπυρηνικές ενώσεις του Fe: Περιλαμβάνει τις ενώσεις $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(2\text{-abza})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**6·H₂O**), $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{ap})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10}]$ (**7**), $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{N-hepip})_2((\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10})]$ (**8**), $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(2\text{-hepip})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10}]$ (**9**), $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{N-hemor})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_8(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ (**10**), $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{N-hemor})_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_9]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11·H₂O**), $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_3(\text{N-hepip})_3(\text{O}_2\text{CPh})_9(\text{HO}_2\text{CPh})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**12·2H₂O**) και $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{ea})_6(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{N}_3)_2]$ (**13**).

3. Ενώσεις του Fe με πυρηνικότητες μεγαλύτερες του 6: Περιλαμβάνει τις ενώσεις $[\text{apH}_2]^+[\text{Fe}_7(\mu_3\text{-O})_3(\mu_2\text{-OH})_3(2\text{-hmpip})_6(\text{O}_2\text{CPh})_7]^-$ (**14**), $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_4(\text{N-hemor})_4(\text{O}_2\text{CPh})_{12}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**15·2H₂O**), $[\text{Fe}_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\text{pd})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**16·H₂O**) και $[\text{Fe}_{11}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_3(\text{N-Phdea})_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}]_2[\text{Fe}_2\text{OCl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**17·2H₂O**).

4. Ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/3d και Fe/Ce: Περιλαμβάνει τις ενώσεις $[\text{Fe}_3\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CPh})_7]\cdot\text{MeCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18·MeCN·2H₂O**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**19·2H₂O**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_4]$ (**20**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Br})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**21·2H₂O**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(2\text{-hmpip})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**22**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4]$ (**23**) και $\{[\text{Fe}_2\text{Ce}_2\text{Na}_2(\mu_4\text{-O})_2(\text{ap})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_8(\text{N}_3)_2]\cdot 2\text{MeCN}\}_n$ [**(24·2MeCN)_n**].

5. Ενώσεις Mn: Περιλαμβάνει τις ενώσεις $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_8\text{Na}_2(\mu_6\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OMe})_{14}(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{MeOH})_6(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**25·14H₂O**), $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{py})_8](\text{I}_3)_2$ (**26**) και $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8]$ (**27**).

6. Ενώσεις με άλλα 3d παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}): Περιλαμβάνει τις ενώσεις $\{[\text{Cu}_2(\text{N-hemor})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ [**(28·H₂O)_n**], $[\text{Cu}(\text{N-hemor})(\text{N}_3)]_n$ [**(29)_n**], $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{N-hemor})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4\text{Cl}]$ (**30**) και $[\text{Ni}(\text{N-hemorH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ (**31**).

Όλες οι παραπάνω ενώσεις χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου, στοιχειακή μικροανάλυση, περίθλαση ακτίνων X σκόνης και κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Επίσης σε πολλές από αυτές πραγματοποιήθηκαν μαγνητικές μελέτες, ενώ κάποιες ενώσεις του Fe^{3+} μελετήθηκαν με φασματοσκοπία Mössbauer.

Από τα αποτελέσματα της παρούσας Διατριβής διαπιστώθηκε η ικανότητα των υπό μελέτη υποκαταστατών να οδηγούν σε πολυμεταλλικές πλειάδες με ενδιαφέρουσες δομές και μαγνητικές ιδιότητες ανοίγοντας νέους ορίζοντες στη χημεία ένταξης των 3d μεταλλοϊόντων καθώς και μικτών 3d/4f συστημάτων.

ABSTRACT

The theme of the present thesis is the synthesis and characterization of new 3d metal complexes with a series of aminoalcohol ligands such as 3-amino-1-propanol (apH), ethanolamine (eaH), 2-hydroxymethyl-piperidine (2-hmpipH), 2-aminobenzylalcohol (2-abzaH), 2-hydroxyethyl-piperidine (2-hepipH), N-hydroxyethyl-morpholine (N-hemorH), N-hydroxyethyl-piperidine (N-hepipH) and N-phenyldiethylamine (N-PhdeaH₂). Herein we describe the synthesis, structural and physicochemical characterization of all the new compounds that were isolated from our synthetic efforts.

The ligands that were employed in the present study have been rarely used in metal cluster chemistry and we anticipated that the systematic investigation of their coordination chemistry with 3d metal ions could be proven a fruitful source of new metal clusters and coordination polymers with interesting structural features and physical properties.

The synthesis was performed under aerobic conditions. The main synthetic schemes that were employed involved reactions of a M²⁺ (M = Fe, Mn, Cu, Co, Ni) or M³⁺ (M = Fe) and/or a preformed metal complex with the aminoalcohol ligands. Such reactions could also involve the addition of a carboxylate ligand and/or a base and/or a counter-ion. Our intense synthetic efforts resulted in the synthesis and characterization of 31 new compounds. These compounds were divided into the following six categories, in order to better organize the thesis text, on the basis of their nuclearity and the metal ion(s) they contain:

1. Pentanuclear Fe³⁺ Clusters: This category includes complexes [Fe₅(μ₃-O)₂(ap)₄(O₂CPh)₇]·MeCN (**1·MeCN**), [Fe₅(μ₃-O)₂(ap)₄(O₂CC(CH₃)₃)₇] (**2**), [Fe₅(μ₃-O)₂(2-hmpip)₄(O₂CPh)₇] (**3**), [Fe₅(μ₃-O)₂(2-hmpip)₄(O₂CC(CH₃)₃)₇]·2H₂O (**4·2H₂O**) and [Fe₅(μ₃-O)(μ₄-O)(ap)₂(O₂CC(CH₃)₃)₈Cl(HO₂CC(CH₃)₃)·HO₂CC(CH₃)₃] (**5·HO₂CC(CH₃)₃**).

2. Hexanuclear Fe³⁺ Clusters: This category includes complexes [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(2-abza)₂(O₂CC(CH₃)₃)₁₀]·H₂O (**6·H₂O**), [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(ap)₂(O₂CC(CH₃)₃)₁₀] (**7**), [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(N-hepip)₂((O₂CC(CH₃)₃)₁₀] (**8**), [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(2-hepip)₂(O₂CC(CH₃)₃)₁₀] (**9**), [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(N-hemor)₂(O₂CC(CH₃)₃)₈(O₂CCH₃)₂] (**10**), [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(N-hemor)₃(O₂CC(CH₃)₃)₉]·H₂O (**11·H₂O**), [Fe₆(μ₃-O)₃(N-hepip)₃(O₂CPh)₉(HO₂CPh)₂]·2H₂O (**12·2H₂O**) and [Fe₆(μ₃-O)₂(ea)₆(O₂CC(CH₃)₃)₆(N₃)₂] (**13**).

3. Higher-nuclearity Fe³⁺ Clusters: This category includes complexes [apH₂]⁺[Fe₇(μ₃-O)₃(μ₂-OH)₃(2-hmpip)₆(O₂CPh)₇]⁻ (**14**), [Fe₈(μ₃-O)₄(N-hemor)₄(O₂CPh)₁₂]·2H₂O (**15·2H₂O**), [Fe₁₀(μ₃-O)₄(pd)₄(ap)₄(O₂CPh)₈(N₃)₂]·H₂O (**16·H₂O**) and [Fe₁₁(μ₃-O)₄(μ₄-O)₃(N-Phdea)₃(O₂CC(CH₃)₃)₁₂]₂[Fe₂OCl₆]·2H₂O (**17·2H₂O**).

4. Fe/3d and Fe/Ce complexes: This category includes complexes $[\text{Fe}_3\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CPh})_7] \cdot \text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18·MeCN·2H₂O**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**19·2H₂O**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_4]$ (**20**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Br})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**21·2H₂O**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(2\text{-hmpip})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**22**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4]$ (**23**) and $\{[\text{Fe}_2\text{Ce}_2\text{Na}_2(\mu_4\text{-O})_2(\text{ap})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_8(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{MeCN}\}_n$ [**24·2MeCN**]_n].

5. Mn complexes: This category includes complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_8\text{Na}_2(\mu_6\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OMe})_{14}(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{MeOH})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**25·14H₂O**), $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{py})_8](\text{I}_3)_2$ (**26**) and $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8]$ (**27**).

6. Compounds with other 3d paramagnetic metal ions (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}): This category includes complexes $\{[\text{Cu}_2(\text{N-hemor})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [**28·H₂O**]_n, $[\text{Cu}(\text{N-hemor})(\text{N}_3)]_n$ [**29**]_n, $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{N-hemor})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4\text{Cl}]$ (**30**) and $[\text{Ni}(\text{N-hemorH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ (**31**).

All the above compounds were characterized by IR spectroscopy, elemental microanalysis, powder X-ray diffraction and single-crystal X-ray crystallography. Moreover, dc and ac magnetic susceptibility studies and Mössbauer spectroscopic investigations were performed on selected metal complexes.

The results of this thesis revealed the ability of the aminoalcohol ligands that were employed in the present study to lead to new cluster compounds with novel structures and magnetic properties and offer new perspectives in coordination chemistry of 3d metal ions and mixed 3d/4f systems.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΔΗΛΩΣΗ.....	i
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	v
ABSTRACT.....	vii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	ix
Κατάλογος Σχημάτων.....	xiii
Κατάλογος Πινάκων.....	xxiii
Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων.....	xxv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	1
1.1 Αντικείμενο της Διατριβής.....	1
1.2 Στόχος – Συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων.....	1
1.3 Μεταλλικές πλειάδες 3d μεταλλοϊόντων στο ενεργό κέντρο μεταλλοενζύμων.....	3
1.3.1 Γενικά.....	3
1.3.2 Φωτοσύστημα II (PSII).....	3
1.3.3 Φερριτίνη.....	6
1.3.4 Πρωτεΐνες στις οποίες τα ιόντα Fe ²⁺ που βρίσκονται στο ενεργό τους κέντρο συνδέονται με όξο και καρβοξυλάτο γέφυρες.....	7
1.3.5 Πρωτεΐνες Fe-S.....	8
1.4 Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (MMM).....	10
1.4.1 Γενικά.....	10
1.4.2 Ιστορική Αναδρομή.....	11
1.4.3 Χαρακτηριστικά παραδείγματα πλειάδων με ενδιαφέρουσες δομές ή/και συμπεριφορά MMM.....	14
1.5 Στρατηγικές για τη σύνθεση Μεταλλικών Πλειάδων Παραμαγνητικών 3d Μεταλλοϊόντων.....	16
1.6 Χημεία ένταξης των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν.....	22
1.6.1 Γενικά.....	22
1.6.2 Καρβοξυλικοί υποκαταστάτες.....	22
1.6.3 Αζιδο Υποκαταστάτες.....	25
1.6.4 Αμινοαλκοόλες.....	28
1.6.5 Χημεία ένταξης των αμινοαλκοολών που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.....	44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	49
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	49
2.1 Αντιδραστήρια και Διαλύτες	49
2.2 Αντιδράσεις που Οδήγησαν στη Σύνθεση Νέων Ενώσεων	50
2.2.1 Σύνθεση πενταπυρηνικών ενώσεων του Fe	50
2.2.2 Σύνθεση εξαπυρηνικών ενώσεων Fe	52
2.2.3 Σύνθεση ενώσεων του Fe με πυρηνικότητες μεγαλύτερες του 6	57
2.2.4 Σύνθεση ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/3d και Fe/Ce	59
2.2.5 Σύνθεση ενώσεων του Mn	62
2.2.6 Σύνθεση ενώσεων με άλλα 3d παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+})	64
2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία και Λογισμικά που χρησιμοποιήθηκαν	66
2.4 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενώσεων	68
2.5 Μελέτες Περίθλασης Ακτίνων Χ σκόνης	89
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.1	95
ΣΥΝΘΕΣΗ	95
3.1.1 Γενικά	95
3.1.2 Σύνθεση πενταπυρηνικών ενώσεων Fe	96
3.1.3 Σύνθεση εξαπυρηνικών ενώσεων Fe	98
3.1.4 Σύνθεση ενώσεων του Fe με πυρηνικότητες μεγαλύτερες του 6	102
3.1.5 Σύνθεση ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/3d και Fe/Ce	106
3.1.6 Σύνθεση ενώσεων του Mn	110
3.1.7 Σύνθεση ενώσεων με άλλα 3d παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})	112
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.2	115
ΠΕΝΤΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ Fe	115
3.2.1 Χαρακτηρισμός των ενώσεων $1 \cdot \text{MeCN}$, 2 , 3 και $4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	115
3.2.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης $5 \cdot \text{HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	125
3.2.3 Μαγνητικές Ιδιότητες	132
3.2.4 Μελέτες Mössbauer	136
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.3	139
ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ Fe	139
3.3.1 Χαρακτηρισμός των ενώσεων $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 7 , 8 , 9 και 10	140
3.3.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης $11 \cdot \text{H}_2\text{O}$	146

3.3.3	Χαρακτηρισμός της ένωσης $12 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	152
3.3.4	Χαρακτηρισμός της ένωσης 13	158
3.3.5	Μαγνητικές Ιδιότητες	164
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.4		173
ΕΝΩΣΕΙΣ Fe ΜΕ ΠΥΡΗΝΙΚΟΤΗΤΕΣ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΕΣ ΤΟΥ 6		173
3.4.1	Χαρακτηρισμός της ένωσης 14	173
3.4.2	Χαρακτηρισμός της ένωσης $15 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	180
3.4.3	Χαρακτηρισμός της ένωσης $16 \cdot \text{H}_2\text{O}$	185
3.4.4	Χαρακτηρισμός της ένωσης $17 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	192
3.4.5	Μαγνητικές Ιδιότητες	198
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.5		201
ΕΤΕΡΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ Fe/3d ΚΑΙ Fe/Ce		201
3.5.1	Χαρακτηρισμός της ένωσης $18 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$	201
3.5.2	Χαρακτηρισμός των ενώσεων $19 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 20 , $21 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 22 και 23	206
3.5.3	Χαρακτηρισμός της ένωσης $(24 \cdot 2\text{MeCN})_n$	212
3.5.4	Μαγνητικές Ιδιότητες	218
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.6		221
ΕΝΩΣΕΙΣ Mn		221
3.6.1	Χαρακτηρισμός της ένωσης $25 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	221
3.6.2	Χαρακτηρισμός της ένωσης 26	229
3.6.3	Χαρακτηρισμός της ένωσης 27	233
3.6.4	Μαγνητικές Ιδιότητες	237
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.7		243
ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΑΛΛΑ 3d ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΑ (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).....		243
3.7.1	Χαρακτηρισμός της ένωσης $(28 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$	243
3.7.2	Χαρακτηρισμός της ένωσης $(29)_n$	248
3.7.3	Χαρακτηρισμός της ένωσης 30	250
3.7.4	Χαρακτηρισμός του μονοπυρηνικού συμπλόκου 31	256
3.7.5	Μαγνητικές Ιδιότητες	259
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4		264
ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ		264
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5		272
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		272
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι		292
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ		297

ΧΡΗΣΤΟΣ Μ. ΚΙΖΑΣ

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα		Σελ.
1-1	Σχηματική αναπαράσταση του κύκλου του Κοκ στον οποίο βασίζεται η οξειδωτική διάσπαση του H_2O	4
1-2	Αναπαράσταση του συμπλόκου $[Mn_4Ca]$ του φωτοσυστήματος II σε ανάλυση 2.9 \AA	6
1-3	Η δομή της φερριτίνης στο εσωτερικό της οποίας φαίνεται η αποθηκευμένη πλειάδα Fe^{III}	6
1-4	Απεικόνιση των ενεργών κέντρων (α) της αιμερυθρίνης, (β) της ριβονουκλεοτιδικής ρεδουκτάσης και (γ) της μονοοξυγενάσης του μεθανίου	7
1-6	Σχηματική αναπαράσταση των τεσσάρων βασικών τύπων ενώσεων που απαντώνται στα ενεργά κέντρα πρωτεϊνών $Fe-S$. Δίνονται οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων στις οποίες συμμετέχουν καθώς και οι καταστάσεις σπιν όλων των χημικών ειδών	9
1-7	Σχηματική απεικόνιση των συμπλόκων $Fe-S$ που βρίσκονται στα ενεργά κέντρα των Α) θειο αναγωγάση του <i>E. Coli</i> (<i>Escherichia coli sulfide reductase</i>), Β) P-cluster της νιτρογενάσης (P-cluster of nitrogenase) και C) σύμπλοκο $Mo-Fe$ της νιτρογενάσης (<i>MoFe cluster of nitrogenase</i>)	10
1-8	Η κρυσταλλική δομή του $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]$. Στο συγκεκριμένο σχήμα με πράσινο συμβολίζονται τα ιόντα Mn^{3+} και με καφέ-πορτοκαλί τα ιόντα Mn^{4+} .	11
1-9	Μηχανισμός αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης για το Mn_{12} -οξικό	12
1-10	Αναπαράσταση της πλειάδας Fe_{168}	16
1-11	Αναπαράσταση της πλειάδας $[Mn_{44}(\mu_3-O)_8(O_2CMe)_{52}(pd)_{24}(py)_8](ClO_4)(OH)_3 \cdot 10H_2O$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το c άξονα	21
1-12	(α) Αναπαράσταση της γεωμετρίας της καρβοξυλικής ομάδας. Τα 4 ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων βρίσκονται στο επίπεδο της καρβοξυλικής ομάδας και έχουν ορισμένες θέσεις οι οποίες καθορίζουν και τη γεωμετρία δέσμευσης του μεταλλοϊόντος (β) Σχηματική αναπαράσταση των σημαντικότερων τρόπων δέσμευσης του μεταλλοϊόντος	23
1-13	Αναπαράσταση μερικών τύπων ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών (η': υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O της $RCOO$, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M που εντάσσονται με την $RCOO$ ομάδα)	24
1-14	Διάφοροι τύποι ένταξης του αζιδίου. Το μ_i υποδηλώνει το συνολικό αριθμό των μεταλλοϊόντων M που εντάσσονται με το N_3^- , ενώ οι αριθμοί 1 και 3	26

	δείχνουν το άτομο αζώτου του αζιδίου με το οποίο ενώνεται το M .	
1-15	Σχηματική απεικόνιση των γεωμετρικών παραμέτρων που είναι πιθανό να επηρεάζουν τις μαγνητικές ιδιότητες ενός συστήματος M_2 ($\mu-1,1-N_3$) ($N =$ πράσινο, $M =$ μεταλλικό κέντρο = μπλε)	27
1-16	Μερικές αμινοαλκοόλες που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη χημεία των πολυμεταλλικών πλειάδων	28
1-17	Αναπαράσταση του συμπλόκου $[Fe_6O_2(NO_3)_4(hmp)_8(H_2O)_2](NO_3)_2$	29
1-18	Αναπαράσταση του συμπλόκου $[Fe_4(N_3)_6(hmp)_6]$	30
1-19	Αναπαράσταση του συμπλόκου $[Fe_8O_4(O_2CPh)_{11}(hmp)_5]$	31
1-20	Οι μέχρι σήμερα γνωστοί τρόποι ένταξης της 2-υδροξυμεθυλο-πυριδίνης ($hmpH$) (η': υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O και N του υποκαταστάτη, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M που εντάσσονται με τον υποκαταστάτη)	33
1-21	Οι μέχρι σήμερα γνωστοί τρόποι ένταξης της 2-υδροξυαιθυλο-πυριδίνης ($herH$) (η': υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O και N του υποκαταστάτη, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M που εντάσσονται με τον υποκαταστάτη)	34
1-22	Οι μέχρι σήμερα γνωστοί τρόποι ένταξης της 2,6-δισ-υδροξυμεθυλο-πυριδίνης ($rdmH_2$) στην πλήρως αποπρωτονιωμένη μορφή rdm^{2-} (πάνω) και στη μονο-αποπρωτονιωμένη $rdmH$ (κάτω) (η': υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O και N του υποκαταστάτη, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M που εντάσσονται με τον υποκαταστάτη)	35
1-23	Αναπαράσταση του συμπλόκου $\{Fe[Fe(mdea)_2]_3\}$	36
1-24	<u>Αριστερά</u> : Αναπαράσταση των υπομονάδων που συνιστούν την πλειάδα $[Fe_{22}]$: πάνω φαίνεται η Fe_8 μονάδα που βρίσκεται στο κάθε άκρο του μορίου και κάτω η κεντρική Fe_6 μονάδα. <u>Δεξιά</u> : Αναπαράσταση της πλειάδας $[Fe_{22}]$ ($Fe =$ κίτρινο, $O =$ κόκκινο, $N =$ μπλε)	37
1-25	Αναπαράσταση της $[Fe^{III}_8O_3(tea)(teaH)_3(HCOO)_6(HCOO)_{3/2}]$ μονάδας (αριστερά) και της κυβικής πλειάδας Fe_{64} (δεξιά)	38
1-26	Αναπαράσταση του συμπλόκου $[Cu_{17}Mn_{28}O_{40}(tea)_{12}(HCO_2)_6(H_2O)_4]$	40
1-27	Αναπαράσταση του συμπλόκου $[Dy_3Fe_7(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2(mdea)_7(\mu-benzoate)_4(N_3)_6]$	41
1-28	Αναπαράσταση του συμπλόκου $[Mn_5Dy_4O_6(mdea)_2(mdeaH)_2(Piv)_6(NO_3)_4(H_2O)_2]$	42
1-29	Οι μέχρι σήμερα γνωστοί τρόποι ένταξης της διαιθανολαμίνης ($deaH_2$) και των παραγώγων της (η': υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O και N του υποκαταστάτη, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M που εντάσσονται με τον υποκαταστάτη)	43

1-30	Οι μέχρι σήμερα γνωστοί τρόποι ένταξης των 2-αμινο-2-μεθυλο-1,3-προπανοδιόλη (apH_2) και 2-αμινο-2-αιθυλο-1,3-προπανοδιόλη ($aepH_2$) (η': υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O και N της διόλης, μ : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M που εντάσσονται με τη διόλη)	43
1-31	Υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία	45
1-32	Αναπαράσταση του διδιάστατου πολυμερούς ένταξης $[\{ Cu_2(ap)_2 \} \{ Au(CN)_2 \}_2]$	46
1-33	Αναπαράσταση της πλειάδας $[Fe^{III}_7O_3(Phdea)_3(O_2CCMe_3)_9(H_2O)_3]$ που αποτελεί το μοναδικό βιβλιογραφικό παράδειγμα πλειάδας με αυτό τον υποκαταστάτη	47
2-1	Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση 2	89
2-2	Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση 4·2H₂O	89
2-3	Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση 5·HO₂CC(CH₃)₃	90
2-4	Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση 6·H₂O	90
2-5	Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση 7	91
2-6	Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση 12·2H₂O	91
2-7	Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση 19·2H₂O	92
2-8	Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση (24·2MeCN)_n	92
2-9	Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση 26	93
2-10	Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση (29)_n	93
2-11	Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση 30	94
3.1-1	Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων που οδήγησαν στη σύνθεση των πενταπυρηνικών πλειάδων 1·MeCN , 2 , 3 και 4·2H₂O	98
3.1-2	Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων που οδήγησαν στη σύνθεση των εξαπυρηνικών πλειάδων 6 , 7 , 8 , 9 , 10 και 11	103
3.2-1	Κρυσταλλική δομή της ένωσης 1	117
3.2-2	Ο δομικός πυρήνας $[Fe_3(\mu_3-O)_2]^{11+}$ της ένωσης 1	117

3.2-3	Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος των Fe_5 πλειάδων της 1·MeCN	119
3.2-4	Απεικόνιση των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών Fe_5 πλειάδων στην ένωση 1·MeCN	120
3.2-5	Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης 1 σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell. Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} καθώς και τα κόκκινα και κίτρινα χρωματισμένα επίπεδα χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης των συμπλόκων.	121
3.2-6	Κρυσταλλική δομή της ένωσης 3	121
3.2-7	Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της βιβλιογραφικής ένωσης $[Fe_5O_2(OMe)_2(Bta)_4(BtaH)(MeOH)_5Cl_3]$ σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell. Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} καθώς και τα κόκκινα χρωματισμένα επίπεδα χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.	122
3.2-8	Φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη arH και του συμπλόκου 1·MeCN	123
3.2-9	Φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη $2-hmripH$ και του συμπλόκου 3	124
3.2-10	Κρυσταλλική δομή της ένωσης 5	127
3.2-11	Ο δομικός πυρήνας $[Fe_5(\mu_3-O)(\mu_4-O)]^{11+}$ της ένωσης 5·HO₂CC(CH₃)₃	128
3.2-12	Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης 5 σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell. Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} καθώς και τα κόκκινα και κίτρινα χρωματισμένα επίπεδα χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.	129
3.2-13	Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης 5·HO₂CC(CH₃)₃	130
3.2-14	Απεικόνιση των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου της 5·HO₂CC(CH₃)₃	131
3.2-15	Φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη arH και του συμπλόκου 5·HO₂CC(CH₃)₃ . (Τύποι δόνησης και συμβολισμοί: ν = δόνηση τάσης (stretching), δ_d = δόνηση κάμψης (bending))	131
3.2-16	<u>Πάνω</u> : Η γραφική παράσταση της μαγνητικής επιδεκτικότητας όπου στην προκειμένη περίπτωση εκφράζεται ως $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις 1 (●) και 5 (○). <u>Κάτω</u> : Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, που στη συγκεκριμένη περίπτωση εκφράζεται ως $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T σε θερμοκρασία 2.0 K για τις ενώσεις 1 (●) και 5 (○). Οι διακεκομμένες και συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις καμπύλες Brillouin για σύστημα με $S = 5/2$ ($g = 2.0$) απουσία σχάσης μηδενικού πεδίου και για σύστημα με $S = 5/2$ και $ D = 0.7 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.0$ αντίστοιχα.	133
3.2-17	Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μεταβαλλόμενης	135

	κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου σε κωνιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $5 \cdot \text{HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ παρουσία dc μαγνητικού πεδίου 6 kOe στα 94 (\times), 1814 (O), 5631 (∇) και 9111 (+) Hz ($H_{ac} = 5$ Oe). Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στην αναμενόμενη θερμοκρασιακή εξάρτηση του χ' για σύστημα με $S = 5/2$ και $ D = 0.7 \text{ cm}^{-1}$, απουσία φαινομένων αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.	
3.2-18	Φάσματα Mössbauer των ενώσεων 1 και 5 στους 295K. Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της θεωρητικής προσομοίωσης δεδομένων. Οι ταινίες 1A, 1B, 5A και 5B έχουν μετατοπιστεί για λόγους ευκρίνειας.	136
3.2-19	Φάσματα Mössbauer των ενώσεων 1 (αριστερά) και 5 (δεξιά) σε μηδενικό πεδίο και στις ενδεικνύμενες θερμοκρασίες	138
3.3-1	Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 6	141
3.3-2	Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου 6 · H_2O	143
3.3-3	Απεικόνιση του τρόπου ένταξης των υποκαταστατών 2-abza $\bar{}$ σε trans τοπολογία στο δομικό πυρήνα του συμπλόκου 6 · H_2O	143
3.3-4	Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα του 6 σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell. Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.	144
3.3-5	Φάσματα υπερίθρου του υποκαταστάτη 2-abzaH και του συμπλόκου 6 · H_2O	145
3.3-6	Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 11	147
3.3-7	Ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{12+}$ της ένωσης 11 · H_2O . Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται το γεωμετρικά βέλτιστο επίπεδο που περνά από τα άτομα Fe1, Fe3, Fe5 και Fe6.	149
3.3-8	Απεικόνιση του τρόπου ένταξης των υποκαταστατών N-hemor $\bar{}$ σε cis τοπολογία στο δομικό πυρήνα του συμπλόκου 11 · H_2O	150
3.3-9	Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος των Fe_6 πλειάδων της ένωσης 11 · H_2O	150
3.3-10	Φάσματα υπερίθρου του υποκαταστάτη N-hemorH και της ένωσης 11 · H_2O	151
3.3-11	Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 12	153
3.3-12	Ο δομικός πυρήνας της ένωσης 12 · $2\text{H}_2\text{O}$ όπου δίνεται έμφαση στις οξοκεντρωμένες τριπυρηνικές μονάδες. Τα O1, O2 και O3 προέρχονται από τρεις διαφορετικούς υποκαταστάτες N-herip $\bar{}$.	155
3.3-13	Ο δομικός πυρήνας της ένωσης 12 · $2\text{H}_2\text{O}$ με τους υποκαταστάτες N-herip $\bar{}$, όπου δίνεται έμφαση στα επίπεδα που ορίζουν οι δύο Fe_3 μονάδες και τα οποία παρουσιάζονται με κόκκινο και γαλάζιο χρώμα	156
3.3-14	Απλοποιημένη αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης 12 σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell.	157

	<i>Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.</i>	
3.3-15	<i>Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη $N-hmripH$ και του συμπλόκου $12\cdot 2H_2O$</i>	158
3.3-16	<i>Κρυσταλλική δομή της ένωσης 13</i>	160
3.3-17	<i>Απεικόνιση του πακεταρίσματος των Fe_6 πλειάδων της ένωσης 13</i>	162
3.3-18	<i>Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης 13 σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell. Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.</i>	162
3.3-19	<i>Φάσμα υπερύθρου της ένωσης 13</i>	164
3.3-20	<i>Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $6\cdot H_2O$</i>	165
3.3-21	<i>Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, που στη συγκεκριμένη περίπτωση εκφράζεται ως $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T σε θερμοκρασίες 2.0 K (●) και 5 K (■) για την ένωση $6\cdot H_2O$</i>	166
3.3-22	<i>Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $11\cdot H_2O$</i>	167
3.3-23	<i>Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, που στη συγκεκριμένη περίπτωση εκφράζεται ως $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T σε θερμοκρασίες 2.0 K (●) και 5 K (■) για την ένωση $11\cdot H_2O$</i>	168
3.3-24	<i>Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $12\cdot 2H_2O$</i>	169
3.3-25	<i>Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, που στη συγκεκριμένη περίπτωση εκφράζεται ως $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T σε θερμοκρασίες 2.0 K (●) και 5 K (■) για την ένωση $12\cdot 2H_2O$</i>	170
3.3-26	<i>Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση 13</i>	171
3.3-27	<i>Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, που στην συγκεκριμένη περίπτωση εκφράζεται ως $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T σε θερμοκρασίες 2.0 K (●) και 5 K (■) για την ένωση 13</i>	172
3.4-1	<i>Κρυσταλλική δομή του ανιόντος $[Fe_7(\mu_3-O)_3(\mu_2-OH)_3(2-hmrip)_6(PhCO_2)_7]^-$</i>	174
3.4-2	<i>Ο δομικός πυρήνας της ένωσης 14. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται το γεωμετρικά βέλτιστο επίπεδο που ορίζεται από τα έξι περιφερειακά ιόντα Fe^{3+}. Οι μ_2-OR ομάδες του υποκαταστάτη $2-hmrip^-$ εμφανίζονται ως $-OMe$.</i>	175
3.4-3	<i><u>Πάνω</u>: Απεικόνιση ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων του $[Fe_7(\mu_3-O)_3(\mu_2-OH)_3(2-hmrip)_6(PhCO_2)_7]^-$. <u>Κάτω</u>: Απεικόνιση διαμοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ του κατιόντος $^+H_3N(CH_2)_3OH$ και του ανιονικού</i>	177

	συμπλόκου $[Fe_7(\mu_3-O)_3(\mu_2-OH)_3(2-hmpip)_6(PhCO_2)_7]^-$	
3.4-4	Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης 14 σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell. Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.	178
3.4-5	Αναπαράσταση των βιβλιογραφικών ενώσεων $[Fe_7O_3(OMe)_3(heen)_3Cl_{4.5}(MeOH)(H_2O)_{1.5}]Cl_{1.25}[FeCl_4]_{1/4}$ και $[Fe_7O_3(OH)_3Cl(raeo)_6](Cl)(ClO_4)_4$	179
3.4-6	Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη <i>N-hmpipH</i> και της ένωσης 14	180
3.4-7	Κρυσταλλική δομή της ένωσης 15	182
3.4-8	Πιθανές τοπολογίες του δομικού πυρήνα $[Fe_8(\mu_3-O)_4]^{16+}$ (α) <i>anti</i> και (β) <i>syn</i>	182
3.4-9	Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης 15 σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell. Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.	184
3.4-10	Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη <i>N-hemorH</i> και του συμπλόκου 15·2H₂O	185
3.4-11	Κρυσταλλική δομή της ένωσης 16 (πάνω). Απλοποιημένη παρουσίαση της δομής του 16 με αφαίρεση των βενζοατο υποκαταστατών (κάτω).	187
3.4-12	Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης 16	190
3.4-13	Φάσματα υπερύθρου των υποκαταστατών <i>arH</i> , <i>rdH₂</i> και του συμπλόκου 16	191
3.4-14	Κρυσταλλική δομή του κατιόντος $[Fe_{11}(\mu_3-O)_4(\mu_4-O)_3(N-Phdea)_3(O_2CC(CH_3)_3)_{12}]^+$	193
3.4-15	<u>Αριστερά:</u> Απεικόνιση του δομικού πυρήνα $[Fe_{11}(\mu_3-O)_4(\mu_4-O)_3]^{19+}$. <u>Δεξιά:</u> Απεικόνιση μόνο των ιόντων Fe^{3+} του δομικού πυρήνα όπου δίνεται έμφαση στις δύο αντεστραμμένες τριγωνικές πυραμίδες	194
3.4-16	Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη <i>N-PhdeaH₂</i> και της ένωσης 17·2H₂O	197
3.4-17	Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας <i>T</i> για την ένωση 17·2H₂O	199
3.4-18	Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, που στη συγκεκριμένη περίπτωση εκφράζεται ως $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου <i>H/T</i> σε θερμοκρασίες 2.0 K (■) και 5.0 K (●) και για την ένωση 17·2H₂O	200
3.5-1	Κρυσταλλική δομή της ένωσης 18	203
3.5-2	Ο δομικός πυρήνας $[Fe_3Mn_2(\mu_3-O)_2]^{11+}$ της ένωσης 18·2H₂O·MeCN . Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται το γεωμετρικά βέλτιστο επίπεδο που περνά από όλα τα άτομα του δομικού πυρήνα	203
3.5-3	Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης 18 σύμφωνα με	205

	την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell. Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} και Mn^{3+} καθώς και τα κόκκινα και κίτρινα χρωματισμένα επίπεδα χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης των συμπλόκων.	
3.5-4	Φάσματα υπερέθρου των συμπλόκων 1·MeCN και 18·2H₂O·MeCN	206
3.5-5	Αναπαραστάσεις (α) της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[Fe^{III}_4Ce^{IV}_6(\mu_3-O)_4(\mu_4-O)_4(ap)_4(O_2CC(CH_3)_3)_{12}(O_2CCH_3)_4]$ (19) (β) απλοποιημένης κρυσταλλικής δομής του 19 με αφαίρεση των καρβοξυλάτο υποκαταστατών (γ) του $[Fe^{III}_4Ce^{IV}_6(\mu_3-O)_4(\mu_4-O)_4]^{20+}$ δομικού πυρήνα του συμπλόκου 19 (δ) του μεταλλικού σκελετού του συμπλόκου 19	209
3.5-6	Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης 19 σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε από τους Κωστάκη και Powell. Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} και Ce^{4+} χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.	211
3.5-7	Φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη apH και της ένωσης 19·2H₂O	212
3.5-8	Κρυσταλλική δομή της επαναλαμβανόμενης μονάδας (24·2MeCN) _n . Οι έντονες μαύρες γραμμές στους δεσμούς $M-O^{2-}$ χρησιμοποιούνται για έμφαση στο δομικό πυρήνα $[Fe_2Ce_2Na_2(\mu_4-O)_2]^{12+}$ της ένωσης.	213
3.5-9	Απεικόνιση τμήματος τριών πολυμερικών αλυσίδων της (24·2MeCN) _n	216
3.5-10	Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς (24·2MeCN) _n σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell. Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} , Ce^{4+} και Na^+ χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης της ένωσης.	216
3.5-11	Φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη apH και του πολυμερούς (24·2MeCN) _n	217
3.5-12	Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση 19·2H₂O	218
3.5-13	Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M' T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης 19·2H₂O στις υποδεικνύμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 2-10 K	219
3.5-14	Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων χ_M'' συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης 19·2H₂O στις υποδεικνύμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 2-10 K	219
3.6-1	Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης 25	221
3.6-2(α)	Αναπαράσταση του δομικού πυρήνα του 25	226
3.6-2(β)	Αναπαράσταση του δομικού πυρήνα $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_8Na_2(\mu_6-O)_4(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)_8(\mu_3-OMe)_{14}]^{12+}$ της ένωσης 25 όπου για καλύτερη περιγραφή του	226

	διαχωρίζεται σε τέσσερα διαφορετικά επίπεδα ιόντων $Mn^{2+/3+}$	
3.6-3	Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος των $Mn_{20}Na_2$ πλειάδων της ένωσης 25·14H₂O	227
3.6-4	Φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου 25·14H₂O	228
3.6-5	Κρυσταλλική δομή της ένωσης $[Mn_3(O_2CMe)_4 py_8](I_3)_2$ (26)	229
3.6-6	Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος του συμπλόκου 26	231
3.6-7	Φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου 26	232
3.6-8	Κρυσταλλική δομή της ένωσης 27 . Τα ιόντα Me_4N^+ δεν φαίνονται στο σχήμα.	233
3.6-9	Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος των Mn_4 πλειάδων της 27	235
3.6-10	Φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου 27	236
3.6-11	Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση 25·14H₂O στα 0.1 T	237
3.6-12	Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T , για την ένωση 25 , στα υποδεικνυόμενα μαγνητικά πεδία. Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 3.6-1	238
3.6-13	Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M' T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης 25·14H₂O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 1.8-15 K. Το εσωτερικό διάγραμμα αποτελεί μεγέθυνση της περιοχής κάτω από 4K και χρησιμοποιείται για να δώσει έμφαση στην εξαρτώμενη από τη συχνότητα ελάττωση των τιμών των σημάτων $\chi_M' T$	240
3.6-14	Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων χ_M'' συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης 25·14H₂O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 1.8-15 K	240
3.6-15	Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση 26 , παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T. Η συνεχής γραμμή είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων.	241
3.7-1	(α) Επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς (28·H₂O)_n , (β) Απεικόνιση μέρους του πολυμερούς (28·H₂O)_n από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα a , όπου δίνεται έμφαση στο σχηματισμό των πολυμελών δακτυλίων που σχηματίζονται από τρεις Cu_2 επαναλαμβανόμενες μονάδες.	244
3.7-2	(α) Απεικόνιση μέρους του πολυμερούς (28·H₂O)_n από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα a , (β) Απεικόνιση της παράλληλης	245

	διευθέτησης των δικτύων (networks) του 2D πολυμερούς $(28\cdot H_2O)_n$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα <i>b</i> .	
3.7-3	Φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη <i>N-hemo</i> rH και του πολυμερούς $(28\cdot H_2O)_n$	247
3.7-4	Επαναλαμβανόμενη μονάδα του συμπλόκου $(29)_n$	248
3.7-5	Απεικόνιση μέρους τριών πολυμερικών αλυσίδων του $(29)_n$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα β , όπου δίνεται έμφραση στην παράλληλη διεύθυνση των αλυσίδων αυτών στο χώρο	249
3.7-6	Σύγκριση φασμάτων υπερέθρου των πολυμερών $(28\cdot H_2O)_n$ και $(29)_n$	250
3.7-7	(α) Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 30 , (β) αναπαράσταση του δομικού πυρήνα του πυρήνα και (γ) τύπος ένταξης η^1 : η^3 : μ_3 του υποκαταστάτη <i>N-hemo</i> r που παρατηρήθηκε στην ένωση 30	251
3.7-8	Απλοποιημένη απεικόνιση του δομικού πυρήνα του 30	254
3.7-9	Απεικόνιση του συμπλόκου $[Co^{II}_5(\mu_4-Cl)(Cl)(tbdea)_2(\mu-riv)_4(rivH)_2]$ που είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία	255
3.7-10	Φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη <i>N-hemo</i> rH και του συμπλόκου 30	256
3.7-11	Κρυσταλλική δομή της ένωσης 31	257
3.7-12	Φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη <i>N-hemo</i> rH και του συμπλόκου 31	258
3.7-13	Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας <i>T</i> για την ένωση $(28\cdot H_2O)_n$ παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου έντασεως 0.1 T. Η συνεχής γραμμή είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων.	259
3.7-14	Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M' T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας <i>T</i> για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $(28\cdot H_2O)_n$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 1.8-15 K	261
3.7-15	Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων χ_M'' συναρτήσει της θερμοκρασίας <i>T</i> για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $(28\cdot H_2O)_n$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 1.8-15 K	261
3.7-16	Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας <i>T</i> για την ένωση $(29)_n$ παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου έντασεως 0.1 T	262
4-1	Οι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών που διαπιστώθηκαν στις ενώσεις που περιγράφονται στην παρούσα διατριβή	267

Κατάλογος Πινάκων

<i>Πίνακας</i>		<i>Σελ.</i>
2-1	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 1·MeCN και 2	68
2-2	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 3·1.3MeCN·H₂O και 4·0.3H₂O	69
2-3	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 5·HO₂CC(CH₃)₃	70
2-4	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 6·2MeCN και 7·2H₂O	71
2-5	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 8·H₂O και 9·H₂O	72
2-6	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 10 και 11·MeCN·H₂O	73
2-7	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 12·5MeCN και 13·2MeCN	74
2-8	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 14·MeCN και 15·6MeCN	75
2-9	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 16·2.5MeCN και 17·8MeCN	76
2-10	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 18·2H₂O·MeCN	77
2-11	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 19·2H₂O και 20	78
2-12	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 21·8MeCN και 22	79
2-13	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 23	80
2-14	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης (24·2MeCN)_n	81
2-15	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 25	82
2-16	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 26	83
2-17	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 27·2MeCN	84
2-18	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων (28)_n και (29)_n	85
2-19	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 30·MeCN	86
2-20	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 31	87
3.2-1	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση 1·MeCN	115
3.2-2	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe και τα άτομα O της ένωσης 1·MeCN	118
3.2-3	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση 5·HO₂CC(CH₃)₃	125
3.2-4	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe και τα άτομα O της ένωσης 5·HO₂CC(CH₃)₃	127
3.3-1	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση 6·2MeCN	140
3.3-2	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe και για τα άτομα O της ένωσης 6·H₂O	142
3.3-3	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση 11·MeCN·H₂O	146
3.3-4	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe (πάνω) και τα άτομα O (κάτω) της ένωσης 11·H₂O	148
3.3-5	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση 12·5MeCN	152
3.3-6	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe (πάνω) και τα άτομα O (κάτω) της ένωσης 12·2H₂O	154
3.3-7	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση 13·2MeCN	159
3.3-8	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe (πάνω) και τα άτομα O (κάτω) της ένωσης 13	160
3.4-1	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση 14·MeCN	173

3.4-2	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe και για τα άτομα O της ένωσης 14	176
3.4-3	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση 15-6MeCN	180
3.4-4	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe και για τα άτομα O της ένωσης 15-2H₂O	183
3.4-5	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση 16-2.5MeCN	185
3.4-6	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe και τα άτομα O της ένωσης 16-H₂O	188
3.4-7	Υπολογισμός του συμβόλου v.s. (vertex symbol) για την ένωση 16	190
3.4-8	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση 17-8MeCN	192
3.4-9	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe και τα άτομα O της ένωσης 17-2H₂O	195
3.5-1	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση 18-2H₂O·MeCN	201
3.5-2	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe, Mn και τα άτομα O της ένωσης 18-2H₂O·MeCN	204
3.5-3	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση 19-2H₂O	207
3.5-4	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe και τα άτομα O της ένωσης 19-2H₂O	210
3.5-5	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe, Ce, Na καθώς και τα άτομα O της ένωσης (24-2MeCN)_n	214
3.5-6	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση (24-2MeCN)_n	215
3.6-1	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση 25	222
3.6-2	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn ^{2+/3+} και τα άτομα O της ένωσης 25	224
3.6-3	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση 26	229
3.6-4	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn ²⁺ και τα άτομα O της ένωσης 26	230
3.6-5	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση 27	233
3.6-6	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn ^{2+/3+} και τα άτομα O της ένωσης 27	234
3.7-1	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση (28-H₂O)_n	246
3.7-2	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Cu και τα άτομα O της ένωσης (28-H₂O)_n	246
3.7-3	Επιλεγμένα γωνίες ($^\circ$) δεσμών για την ένωση (29)_n	249
3.7-4	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για τις δύο ισοδύναμες Co ₅ πλειάδες που περιέχονται στην ασύμμετρη μονάδα της δομής της ένωσης 30	252
3.7-5	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Co (πάνω) και τα άτομα O (κάτω) της ένωσης 30	253
3.7-6	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση 31	257
4-1	Οι χημικοί τύποι των ενώσεων που παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικώς, οι αντίστοιχες τιμές spin στη βασική τους κατάσταση καθώς και ο αύξων αριθμός με τον οποίο αναφέρονται στο κείμενο της Διατριβής	268

Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων

PS II	φωτοσύστημα II
2-abzaH	2-αμινο-βενζυλική αλκοόλη
2-hepipH	2-υδροξυαιθυλο-πιπεριδίνη
2-hmpipH	2-υδροξυμεθυλο-πιπεριδίνη
Å	Ångström (μονάδα μήκους)
ac μελέτες	μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μεταβαλλόμενης κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου (alternating current magnetic susceptibility studies)
aepH₂	2-αμινο-2-αιθυλο-1,3 προπανοδιόλη
ampH₂	2-αμινο-2-μεθυλο-1,3 προπανοδιόλη
apH	3-αμινο-1-προπανόλη
Ar	αρυλομάδα
bipy	διπυριδίνη
br	ευρεία ταινία (IR)
Bu[†] ή <i>t</i>-Bu	<i>tert</i> -βουτυλομάδα
BVS	υπολογισμοί δεσμού – σθένους (Bond Valence Sum)
c.n.	connected node
D	παράμετρος σχάσης μηδενικού πεδίου
dc μελέτες	μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία σταθερής κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου (direct current magnetic susceptibility studies)
deaH₂	N,N-διαιθανολαμίνη
diox	1,4-διοξάνιο
DMF	N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο
eaH	αιθανολαμίνη
EE	end-to-end τρόπος ένταξης άζιδο υποκαταστάτη
FTIR	υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier
g	γυρομαγνητικός λόγος
H	ένταση μαγνητικού πεδίου
nmpdH₂	2-νιτρο-2-μεθυλο-1,3-προπανοδιόλη
hepH	2-υδροξυαιθυλο-πυριδίνη
hmpH	υδροξυμεθυλο πυριδίνη
J	παράμετρος σύζευξης
m	μέτριας έντασης ταινία (IR)
Mn₁₂-οξικό	[Mn ₁₂ O ₁₂ (CH ₃ COO) ₁₆ (H ₂ O) ₄]·2CH ₃ COOH·4H ₂ O
MOFs	μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal – Organic Frameworks)
m_s	κβαντικός αριθμός σπιν
n	αριθμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων, σύμβολο πολυμερισμού
N-hepipH	N-υδροξυαιθυλο-πιπεριδίνη

N-PhdeaH₂	N-φαινυλο-διαιθανολαμίνη
pdmH₂	2,6-δισ-υδροξυμεθυλο-πυριδίνη
pdH₂	1,3-προπανοδιόλη
Ph	φαινυλο ομάδα
py	πυριδίνη
QTM	Κβαντική Σήραγγα της Μαγνήτισης (Quantum Tunneling of Magnetization)
R-	άλκυλο ομάδα
S	σπιν
s	ισχυρής έντασης ταινία (IR)
sao²⁻ ή salox²⁻	διανιόν της σαλικυλαλδοξίμη
S_T	θεμελιώδης κατάσταση σπιν
teaH₃	τριαιθανολαμίνη
THF	τετραϋδροφουράνιο
thmeH₃	1,1,1-τρिस-(υδροξυμεθυλο)-αιθάνιο
tmpH₃	1,1,1-τρिस-(υδροξυμεθυλο)-προπάνιο
U_{eff}	ενεργειακό φράγμα αναστροφής της φοράς της μαγνήτισης
v.s.	vertex symbol
w	ασθενής ταινία (IR)
ZFS	σχάση μηδενικού πεδίου (Zero Field Splitting)
δ	ισομερής μετατόπιση (Mössbauer)
δ_d	δόνηση παραμόρφωσης (IR)
ΔE_Q	τετραπολική διάσχιση (Mössbauer)
E	ενέργεια σύζευξης σπιν
Et-	αιθυλομάδα (CH ₃ CH ₂ -)
EO	end-on τρόπος ένταξης άζιδο υποκαταστάτη
η'	τύπος ένταξης υποκαταστάτη, υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O και N
K	Kelvin (μονάδα μέτρησης θερμοκρασίας)
μ_j	τρόπος γεφύρωσης των υποκαταστατών, υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M που εντάσσονται με τον υποκαταστάτη
M	μέταλλο
M/Nμ_B	ανηγμένη μαγνήτιση
Me-	μεθυλομάδα (CH ₃ -)
MMM	Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου
v_{as}	αντισυμμετρική δόνηση τάσης (IR)
N-hemorH	N-υδροξυαιθυλο-μορφολίνη
v_s	συμμετρική δόνηση τάσης (IR)
T_{κρίσιμη}	κρίσιμη θερμοκρασία

χ_M	γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα
χ_M^T	γινόμενο μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία
1	$[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CPh})_7]$
2	$[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_7]$
3	$[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2(2\text{-hmpip})_4(\text{O}_2\text{CPh})_7]$
4	$[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2(2\text{-hmpip})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_7]$
5	$[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})(\mu_4\text{-O})(\text{ap})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_8\text{Cl}(\text{HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)]$
6	$[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(2\text{-abza})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10}]$
7	$[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{ap})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10}]$
8	$[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{N-hepip})_2((\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10})]$
9	$[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(2\text{-hepip})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10}]$
10	$[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{N-hemor})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_8(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$
11	$[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_3(\text{N-hepip})_3(\text{O}_2\text{CPh})_9(\text{HO}_2\text{CPh})_2]$
12	$[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{N-hemor})_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_9]$
13	$[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{ea})_6(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{N}_3)_2]$
14	$[\text{apH}_2]^+[\text{Fe}_7(\mu_3\text{-O})_3(\mu_2\text{-OH})_3(2\text{-hmpip})_6(\text{O}_2\text{CPh})_7]^-]$
15	$[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_4(\text{N-hemor})_4(\text{O}_2\text{CPh})_{12}]$
16	$[\text{Fe}_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\text{pd})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{N}_3)_2]$
17	$[\text{Fe}_{11}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_3(\text{N-Phdea})_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}]_2[\text{Fe}_2\text{OCl}_6]$
18	$[\text{Fe}_3\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CPh})_7]$
19	$[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$
20	$[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_4]$
21	$[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Br})_4]$
22	$[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(2\text{-hmpip})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$
23	$[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4]$
24	$[\text{Fe}_2\text{Ce}_2\text{Na}_2(\mu_4\text{-O})_2(\text{ap})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_8(\text{N}_3)_2]$
25	$[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_8\text{Na}_2(\mu_6\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OMe})_{14}(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{MeOH})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$
26	$[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{py})_8](\text{I}_3)_2$
27	$[\text{NMe}_4]_2[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8]$
28	$[\text{Cu}_2(\text{N-hemor})_2\text{Cl}_2]$
29	$[\text{Cu}(\text{N-hemor})(\text{N}_3)]_n$
30	$[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{N-hemor})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4\text{Cl}]$
31	$[\text{Ni}(\text{N-hemorH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2]$

ΧΡΗΣΤΟΣ Μ. ΚΙΖΑΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ****1.1 Αντικείμενο της Διατριβής**

Αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας είναι η σύνθεση μεταλλικών πλειάδων παραμαγνητικών 3d μεταλλοϊόντων με τη χρήση χηλικών αμινοαλκοολών καθώς και η μελέτη της δομής και των μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Γενικά οι μεταλλικές πλειάδες 3d μεταλλοϊόντων έχουν αποσπάσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον από διάφορα επιστημονικά πεδία όπως είναι η Ανόργανη και Βιοανόργανη Χημεία, η Επιστήμη Υλικών, η Φυσική Στερεάς Κατάστασης κλπ.

Συγκεκριμένα, μεταλλικές πλειάδες 3d μεταλλοϊόντων απαντώνται συχνά στο ενεργό κέντρο διαφόρων μεταλλοενζύμων και είναι υπεύθυνες για σημαντικές αντιδράσεις που επιτελούνται στα βιολογικά συστήματα. Έτσι διάφορες μεταλλικές πλειάδες με καρβοξυλικούς υποκαταστάτες που παρουσιάζουν ομοιότητα με αντίστοιχες πλειάδες σε βιολογικά συστήματα έχουν συντεθεί με στόχο την εξαγωγή συμπερασμάτων για τη δομή και τη λειτουργία των ενώσεων που απαντώνται στη φύση. Επίσης, μεταλλικές πλειάδες παραμαγνητικών 3d μεταλλοϊόντων εμφανίζουν συχνά ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες όπως υψηλή τιμή σπιν στη βασική τους κατάσταση ή/και συμπεριφορά μαγνητισμού μοναδικού μορίου (MMM, Single Molecule Magnetism) και έχουν μελετηθεί λεπτομερώς από ερευνητές με ενδιαφέροντα σε αρκετές διαφορετικές ερευνητικές περιοχές. Η ενδεδειγμένη μελέτη τέτοιων ενώσεων τα τελευταία χρόνια έχει οδηγήσει σε σημαντική πρόοδο όσον αφορά την κατανόηση της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων τους καθώς και στην ανακάλυψη πληθώρας φυσικών φαινομένων. Αυτά τα γεγονότα έχουν οδηγήσει στην προσέλκυση σημαντικού ερευνητικού ενδιαφέροντος από διάφορες επιστημονικές περιοχές όπως είναι η Ανόργανη Χημεία, Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Επιστήμη Υλικών κλπ.

Στη συνέχεια της εισαγωγής θα συζητηθούν οι στόχοι της διατριβής και θα γίνει μια σύντομη περιγραφή των αποτελεσμάτων της.

1.2 Στόχος – Συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων

Στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής μελετήθηκε συστηματικά η χημεία ένταξης οργανικών αμινοαλκοολών, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί από ελάχιστα έως καθόλου για τη σύνθεση νέων μεταλλικών πλειάδων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι

υποκαταστάτες αιθανολαμίνη (eaH), 2-υδροξυμεθυλο-πιπεριδίνη (2-hmpipH), 2-αμινο-βενζυλική αλκοόλη (2-abzaH), 2-υδροξυαιθυλο-πιπεριδίνη (2-heripH), N-υδροξυαιθυλο-μορφολίνη (N-hemorH), N-υδροξυαιθυλο-πιπεριδίνη (N-heripH), 3-αμινο-1-προπανόλη (apH) και N-φαινυλο-διαιθανολαμίνη (N-PhdeaH₂). Σημειώνεται ότι δεν υπάρχουν γνωστές ενώσεις 3d μεταλλοϊόντων με τους 6 πρώτους υποκαταστάτες ενώ με τα οργανικά μόρια apH και N-PhdeaH₂ έχουν αναφερθεί μόνο ελάχιστες ενώσεις.

Δεδομένου ότι τα υπό μελέτη οργανικά μόρια παρουσιάζουν ομοιότητα με γνωστούς και καλά μελετημένους υποκαταστάτες που έχουν χρησιμοποιηθεί με εξαιρετική επιτυχία στη Χημεία Πλειάδων 3d μεταλλοϊόντων θεωρήσαμε ότι θα μπορέσουν να οδηγήσουν σε νέες ενώσεις με πρωτότυπες δομές και ιδιότητες. Αυτή μας η εκτίμηση αποδείχθηκε πειραματικά ότι ήταν σωστή καθώς στα πλαίσια της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας απομονώθηκαν 31 νέες ενώσεις με τις οποίες οι 28 περιέχουν ενταγμένες χηλικές αμινοαλκοόλες.

Η μεγαλύτερη έμφαση δόθηκε στη σύνθεση νέων ενώσεων του Fe³⁺, αν και ασχοληθήκαμε και με τη σύνθεση πλειάδων του Mn, Ni, Co και Cu καθώς και ενώσεων μικτού μετάλλου Fe/Ce και Fe/M (M = 3d μεταλλοϊόν μετάπτωσης). Έτσι, στα πλαίσια της εργασίας αυτής έχουν απομονωθεί 17 ενώσεις Fe³⁺, 3 ενώσεις του Mnⁿ⁺, μία ένωση Co²⁺, 2 ενώσεις του Cu²⁺, μία ένωση του Ni²⁺ και 7 ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/3d και Fe/4f μεταλλοϊόντων. Οι ενώσεις που συντέθηκαν εμφανίζουν στην πλειοψηφία τους πρωτότυπες δομές και τοπολογίες καθώς και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

Προκειμένου να περιγραφούν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, θα έπρεπε να γίνει μια κατηγοριοποίηση των ενώσεων που συντέθηκαν ώστε αυτές να περιγραφούν ομαδοποιημένες στα διάφορα κεφάλαια της διατριβής. Η κατηγοριοποίηση που έγινε βασίστηκε στα διάφορα χαρακτηριστικά των ενώσεων, όπως το μεταλλοϊόν που περιέχουν, την πυρηνικότητά τους, το αν είναι ομομεταλλικές ή ετερομεταλλικές κλπ.

Οι ενώσεις που περιγράφονται ταξινομούνται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- I. Πενταπυρηνικές ενώσεις του Fe
- II. Εξαπυρηνικές ενώσεις του Fe
- III. Ενώσεις του Fe με πυρηνικότητες μεγαλύτερες του 6
- IV. Ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/3d και Fe/Ce
- V. Ενώσεις του Mn
- VI. Ενώσεις με άλλα 3d παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺)

Στη συνέχεια της εισαγωγής θα γίνει μια συζήτηση για μεταλλικές πλειάδες 3d μεταλλοϊόντων που απαντώνται σε διάφορα μεταλλοένζυμα, στο φαινόμενο του MMM

καθώς και σε συγκεκριμένα παραδείγματα ενώσεων με συμπεριφορά MMM. Θα ακολουθήσει μια συνοπτική περιγραφή των βασικών συνθετικών στρατηγικών που ακολουθούνται για τη σύνθεση νέων μεταλλικών πλειάδων 3d μεταλλοϊόντων καθώς και μια βιβλιογραφική ανασκόπηση της χημείας ένταξης αμινοαλκοολών, με έμφαση στις μεταλλικές πλειάδες που περιέχουν ενταγμένους τέτοιους υποκαταστάτες καθώς και της χημείας ένταξης των υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη εργασία.

1.3 Μεταλλικές πλειάδες 3d μεταλλοϊόντων στο ενεργό κέντρο μεταλλοενζύμων

1.3.1 Γενικά

Όπως είναι γνωστό αρκετά μεταλλοένζυμα περιέχουν μεταλλικές πλειάδες 3d μεταλλοϊόντων στο ενεργό κέντρο τους. Το χαρακτηριστικότερο ίσως παράδειγμα τέτοιου μεταλλοενζύμου είναι το φωτοσύστημα II (PSII) το οποίο περιέχει μια πενταπυρηνική (Mn_4Ca) πλειάδα στο ενεργό κέντρο του η οποία είναι υπεύθυνη για τη φωτοσυνθετική οξείδωση του H_2O σε μοριακό O_2 . Άλλα αντίστοιχα παραδείγματα είναι: α) η φερριτίνη που αποτελεί το αντιπροσωπευτικότερο παράδειγμα πρωτεΐνης αποθήκευσης Fe, β) η αιμερυθρίνη και μυοερυθρίνη που αποτελούν τις βασικές πρωτεΐνες μεταφοράς οξυγόνου στο αίμα και στους μύς, αντίστοιχα, διαφόρων θαλάσσιων ασπόνδυλων, γ) η μονοοξυγενάση του μεθανίου (methane monooxygenase) που καταλύει την αντίδραση οξείδωσης του μεθανίου προς μεθανόλη στα μεθανοτροφικά βακτήρια, δ) η ριβονουκλεοτιδική ρεδοκτάση (ribonucleotide reductase) που καταλύει τον σχηματισμό δι- και τριφωσφορικών ριβονουκλεοτιδίων (το πρώτο βήμα στη σύνθεση του DNA) σε ζώα και βακτήρια καθώς και ε) οι φερρεδοξίνες που περιέχουν πλειάδες Fe-S στο ενεργό κέντρο τους και που συμμετέχουν σε αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων σε πλήθος μεταβολικών διεργασιών στα φυτά και σε διάφορα βακτήρια.

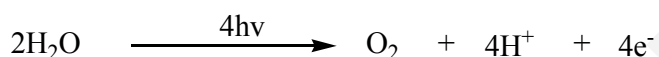
Στη συνέχεια θα γίνει μια συνοπτική συζήτηση για μεταλλοένζυμα που περιέχουν μεταλλικές πλειάδες 3d μεταλλοϊόντων στο ενεργό κέντρο τους. Συγκεκριμένα, θα γίνει μια συζήτηση για το PSII, τη φερριτίνη και διάφορες άλλες πρωτεΐνες Fe που περιέχουν στο ενεργό κέντρο τους πλειάδες που αποτελούνται από όξο και καρβοξυλάτο γέφυρες που συνδέουν ιόντα $Fe^{II/III}$, καθώς επίσης και για τις πρωτεΐνες Fe-S οι οποίες περιέχουν γεφυρωτικές ομάδες $-S^-$ ή/και S^{2-} .

1.3.2 Φωτοσύστημα II (PSII)

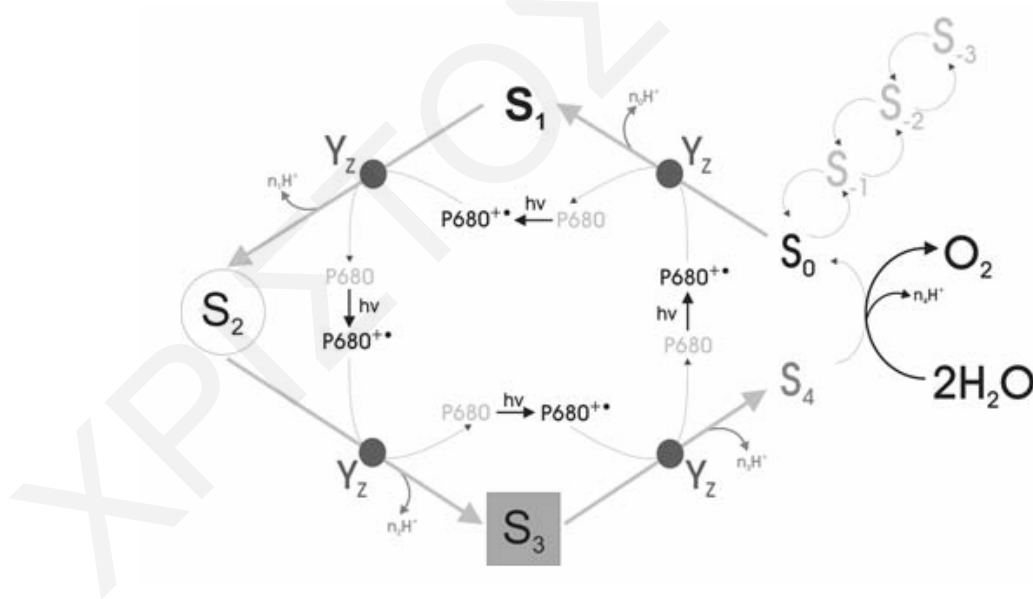
Το PSII είναι ένα πολυπρωτεϊνικό σύμπλεγμα που απαντάται στις θυλακοειδείς μεμβράνες των ανώτερων φυτών, στα κυανοβακτήρια και στα φύκη και είναι υπεύθυνο για

τη φωτοσυνθετική οξείδωση του H_2O σε μοριακό O_2 .^[1] Το PSII παράγει και απελευθερώνει μοριακό οξυγόνο και μάλιστα είναι υπεύθυνο για την παραγωγή του συνόλου του οξυγόνου της ατμόσφαιρας. Επίσης, κατά την αντίδραση διάσπασης του H_2O παράγονται και H^+ και e^- τα οποία με τη συμμετοχή του ενζυμικού συστήματος οδηγούν σε αναγωγικά ισοδύναμα που μετατρέπουν το CO_2 σε οργανικά μόρια τα οποία αποτελούν τη βιόσφαιρα.^[2]

Το PSII περιέχει στο ενεργό κέντρο του μια ετερομεταλλική πλειάδα $[Mn_4Ca]$ που είναι υπεύθυνη για την οξειδωτική διάσπαση του H_2O προς μοριακό οξυγόνο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Το PSII συνδυάζει τον φωτοεπαγόμενο διαχωρισμό ηλεκτρικού φορτίου με την διάσπαση του νερού. Η μοναδική αυτή αντίδραση καταλύεται από την πλειάδα $[Mn_4Ca]$ η οποία λειτουργεί σαν δότης ηλεκτρονίων στο ένζυμο. Περιοδική απορρόφηση 4 φωτονίων απο το PSII οδηγεί σε 4 διαδοχικά ανώτερες οξειδωτικές καταστάσεις: $S_0 \rightarrow S_1, S_1 \rightarrow S_2, S_2 \rightarrow S_3, S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ της πλειάδας του Mn (κύκλος του Kok, *σχήμα 1-1*).^[3]



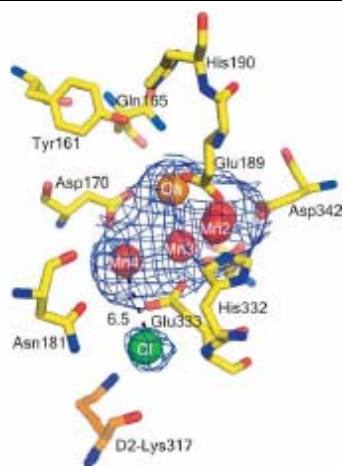
Σχήμα 1-1: Σχηματική αναπαράσταση του κύκλου του Kok στον οποίο βασίζεται η οξειδωτική διάσπαση του H_2O ^[3]

Η όλη διαδικασία ξεκινά με τη διέγερση ενός ζεύγους μορίων χλωροφύλλης (που ονομάζονται P680) τα οποία είναι προσδεδεμένα στις πολυπεπτιδικές υπομονάδες D1 και

D2 του πυρήνα του PSII. Αμέσως μετά το σχηματισμό της διεγερμένης κατάστασης (P680*), η οποία επιτυγχάνεται από την απορρόφηση ενός φωτονίου από την P680, ακολουθεί απόσπαση ενός ηλεκτρονίου της P680* από το μόριο της φαιοφυτίνης που βρίσκεται στην πολυπεπτιδική υπομονάδα D1 (Pheo_{D1}), με αποτέλεσμα να σχηματίζεται η κατιονική ρίζα P680⁺ και παράλληλα η ανιονική ρίζα της φαιοφυτίνης (Pheo_{D1}⁻).^[4] Η Pheo_{D1}⁻ μεταφέρει το επιπλέον ηλεκτρόνιο της στα μόρια πλαστοκινόνης (PQ) που βρίσκονται στο PSII. Το PSII χρησιμοποιεί δύο είδη μορίων PQ. Το πρώτο (Q_A) δρά ως δέκτης και μεταφορέας του ηλεκτρονίου που προσλαμβάνει από την Pheo_{D1}⁻ ενώ το δεύτερο (Q_B) μετά την πρόσληψη 2 ηλεκτρονίων και δύο πρωτονίων μεταφέρεται ως πλαστοκινόλη (PQH₂) στις αποθήκες PQ στη θυλακοειδή μεμβράνη.^[5] Για να επανακτήσει την ουδέτερη οξειδωτική κατάσταση η κατιονική ρίζα P680⁺ αποσπά ένα ηλεκτρόνιο, μέσω της οξειδωαναγωγικά ενεργής τυροσίνης TyrZ της πολυπεπτιδικής υπομονάδας D1 (Tyr161 του D1, D1-Y161 ή Y_Z), από την πενταπυρηνική πλειάδα Mn₄Ca. Η διαδοχική συσσώρευση τεσσάρων οξειδωτικών ισοδυνάμων από την εν λόγω πλειάδα έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή απελευθέρωση τεσσάρων πρωτονίων και μοριακού οξυγόνου.

Την τελευταία δεκαετία, είχαν γίνει αρκετές προσπάθειες επίλυσης της κρυσταλλικής δομής του PSII από πολλές ερευνητικές ομάδες.^[6-10] Εντούτοις, λόγω της χαμηλής διακριτικής ικανότητας των δομών (3.8 - 3.0 Å), δεν κατέστη εφικτή η παρουσίαση της πλήρους και ορθής περιγραφής του PSII και ειδικότερα της ετερομεταλλικής πλειάδας Mn₄Ca. Η πιο λεπτομερής κρυσταλλική δομή του PSII μέχρι σήμερα προήλθε από τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό του θερμοφίλου κυανοβακτηρίου *Thermosynechococcus Elongatus*, το 2009, με διακριτική ικανότητα 2.9 Å.^[11,12] Σύμφωνα με την τελευταία αυτή περιγραφή το PSII αποτελείται από δύο μονομερή που το καθένα περιλαμβάνει 20 πρωτεϊνικές υπομονάδες, 35 μόρια χλωροφύλλης α (Chl_a), 12 μόρια β-καροτενίου (Car), 2 φαιοφυτίνες (Pheo), 3 πλαστοκινόνες (PQ), 2 αίμες, 25 λιπίδια, 7 μόρια n-dodecyl-beta-D-maltoside, Fe²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻ καθώς και μια ετεροπυρηνική πλειάδα [Mn₄Ca].

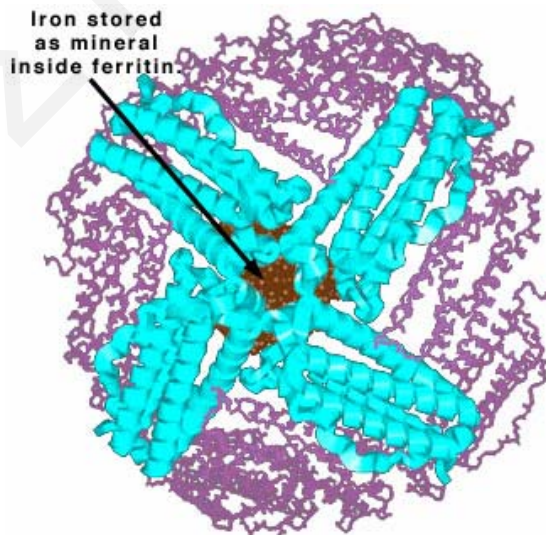
Όπως ήδη αναφέρθηκε, η χαμηλή διακριτική ικανότητα (2.9 Å) επίλυσης της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου [Mn₄Ca], δεν επιτρέπει τον ακριβή χαρακτηρισμό του, πράγμα το οποίο ενισχύεται από την πιθανότητα αλλαγής της δομής του συμπλόκου κατά την έκθεση του στις ακτίνες X.^[13,14] Η επικρατέστερη διαμόρφωση είναι συμβατή με το μοντέλο τριμερούς-μονομερούς “3+1” όπου τα τέσσερα ιόντα μαγγανίου διευθετούνται σε σχήμα “Y”, ενώ το ιόν του Ca²⁺ εντοπίζεται στην κορυφή της τριγωνικής πυραμίδας που ορίζεται από αυτό και τα τρία ιόντα Mn, όπως φαίνεται στο *σχήμα 1-2*.



Σχήμα 1-2: Αναπαράσταση του συμπλόκου $[Mn_4Ca]$ του φωτοσυστήματος II σε ανάλυση $2.9 \text{ \AA}^{[11]}$

1.3.3 Φερριτίνη

Η φερριτίνη (σχήμα 1-3) αποτελεί ίσως το πιο αντιπροσωπευτικό παράδειγμα πρωτεΐνης αποθήκευσης Fe και αποτελείται από το πρωτεϊνικό τμήμα γνωστό ως αποφερριτίνη και από μεταλλικές πλειάδες που περιέχουν ιόντα τρισθενούς σιδήρου. Η φερριτίνη σχηματίζει ένα σφαιρίδιο με εξωτερική διάμετρο 124 \AA και εσωτερικό χώρο αποθήκευσης διαμέτρου 70 \AA . Αυτός ο εσωτερικός χώρος είναι γεμάτος από μικύλια, το καθένα από τα οποία περιέχει πάνω από 4500 άτομα Fe που γεφυρώνονται από ένα μεγάλο αριθμό όξο, υδροξο και φωσφορικών ιόντων. Η φερριτίνη έχει έξι διόδους διαμέτρου 10 \AA που χρησιμεύουν για τη δέσμευση και αποδέσμευση του σιδήρου. Κατά τη δέσμευση έχουμε καταλυτική οξείδωση του Fe(II) προς Fe(III) από την αποφερριτίνη, ενώ κατά την αποδέσμευση έχουμε αναγωγή του Fe(III) προς Fe(II) από τις φλαβίνες.^[15,16]

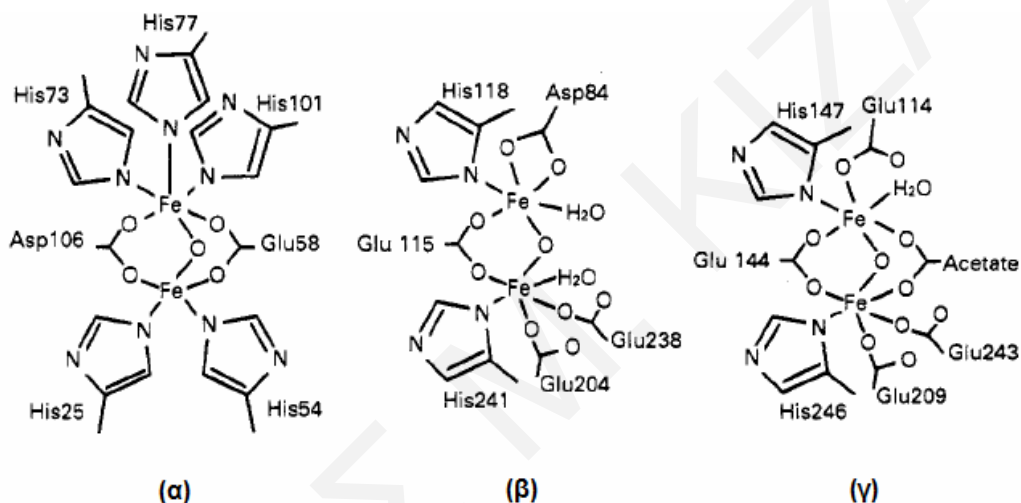


Σχήμα 1-3: Η δομή της φερριτίνης στο εσωτερικό της οποίας φαίνεται η αποθηκευμένη πλειάδα Fe^{III}

[17]

1.3.4 Πρωτεΐνες στις οποίες τα ιόντα Fe^{n+} που βρίσκονται στο ενεργό τους κέντρο συνδέονται με όξο και καρβοξυλάτο γέφυρες

Οι πρωτεΐνες που περιέχουν στο ενεργό κέντρο τους ιόντα $Fe^{II/III}$ τα οποία γεφυρώνονται από όξο και καρβοξυλάτο υποκαταστάτες έχει διαπιστωθεί ότι έχουν διάφορες βιολογικές δράσεις. Κάποια αντιπροσωπευτικά παραδείγματα της κατηγορίας αυτής είναι η αιμερυθρίνη, η μυοερυθρίνη, η ριβονουκλεοτιδική ρεδουκτάση (ribonucleotide reductase) και η μονοοξυγενάση του μεθανίου (methane monooxygenase) (σχήμα 1-4).



Σχήμα 1-4: Απεικόνιση των ενεργών κέντρων (α) της αιμερυθρίνης, (β) της ριβονουκλεοτιδικής ρεδουκτάσης και (γ) της μονοοξυγενάσης του μεθανίου^[18]

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, η αιμερυθρίνη και η μυοερυθρίνη αποτελούν τις βασικές πρωτεΐνες μεταφοράς οξυγόνου στο αίμα και στους μυς, αντίστοιχα, διαφόρων θαλάσσιων ασπόνδυλων. Ο μηχανισμός μεταφοράς O_2 στα δύο αυτά μεταλλοένζυμα είναι ασυνήθιστος. Ενώ στους περισσότερους φορείς O_2 , η μεταφορά επιτυγχάνεται μέσω του σχηματισμού συμπλόκων με το O_2 , στην περίπτωση της αιμερυθρίνης το οξυγόνο μεταφέρεται υπό τη μορφή υδροϋπεροξειδίου (OOH^-). Η δέσμευση του O_2 από την αιμερυθρίνη ακολουθείται από οξείδωση δύο ηλεκτρονίων του κέντρου Fe_2 με αποτέλεσμα να σχηματίζεται σύμπλοκο με υδροϋπεροξειδίο.

Η ριβονουκλεοτιδική ρεδουκτάση (RNR) είναι ένα ένζυμο το οποίο απαντάται σε ζώα και βακτήρια και καταλύει τον σχηματισμό των δεοξυριβονουκλεοτιδίων από ριβονουκλεοτίδια. Τα δεοξυριβονουκλεοτίδια με τη σειρά τους χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του DNA.

Η μονοοξυγενάση του μεθανίου απαντάται σε διάφορα μεθανοτροφικά βακτήρια και καταλύει την αντίδραση οξείδωσης του μεθανίου προς μεθανόλη καθώς και άλλων υδρογονανθράκων προς τα αντίστοιχα προϊόντα.

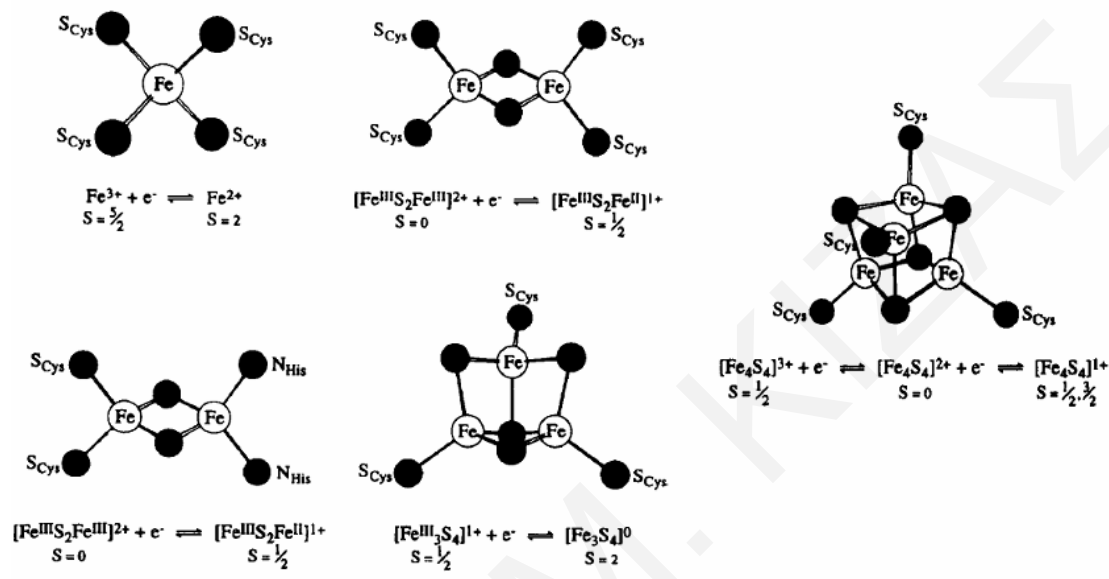
Όπως φαίνεται από το **σχήμα 1-4**,^[18] οι εν λόγω πρωτεΐνες περιέχουν στο ενεργό τους κέντρο διπυρηνικά σύμπλοκα Fe. Τα δύο ιόντα σιδήρου γεφυρώνονται μεσω μ_2 -όξο ή μ_2 -υδροξο υποκαταστατών και επιπλέον, μέσω δύο μ_2 -καρβοξυλάτο γεφυρών στην περίπτωση της αιμερυθρίνης και μονοοξυγενάσης του μεθανίου και μίας μ_2 -καρβοξυλάτο γέφυρας στην περίπτωση της ριβονουκλεοτιδικής ρεδοκτάσης. Ενώ όλες οι μ_2 -καρβοξυλάτο γέφυρες προέρχονται από πρωτεΐνες, στη μονοοξυγενάση του μεθανίου η μία από τις δύο μ_2 -καρβοξυλάτο γέφυρες είναι η μ_2 -ασετάτο γέφυρα. Επίσης, υπάρχουν ενδιαφέρουσες διαφορές στον τρόπο ένταξης της ιστιδίνης ανάμεσα στις τρεις αυτές πρωτεΐνες. Στην αιμερυθρίνη οι ιστιδίνες εντάσσονται από το N της θέσης 1 του ετεροκυκλικού δακτυλίου ενώ στις περιπτώσεις των άλλων δύο πρωτεϊνών οι ιστιδίνες εντάσσονται από το N της θέσης 3.

1.3.5 Πρωτεΐνες Fe-S

Σε αυτή την κατηγορία μεταλλοπρωτεϊνών του Fe περιλαμβάνονται πρωτεΐνες οι οποίες περιέχουν Fe ενωμένο με S. Οι πρωτεΐνες Fe-S συγκαταλέγονται ανάμεσα στους περισσότερο διαδεδομένους καταλύτες που χρησιμοποιεί η φύση συμμετέχοντας σε μία πληθώρα βιολογικών διεργασιών όπως είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων κατά τη φωτοσύνθεση, η αναγωγή των νιτρωδών, η οξειδωτική φωσφορυλίωση που γίνεται στα μιτοχόνδρια κλπ.

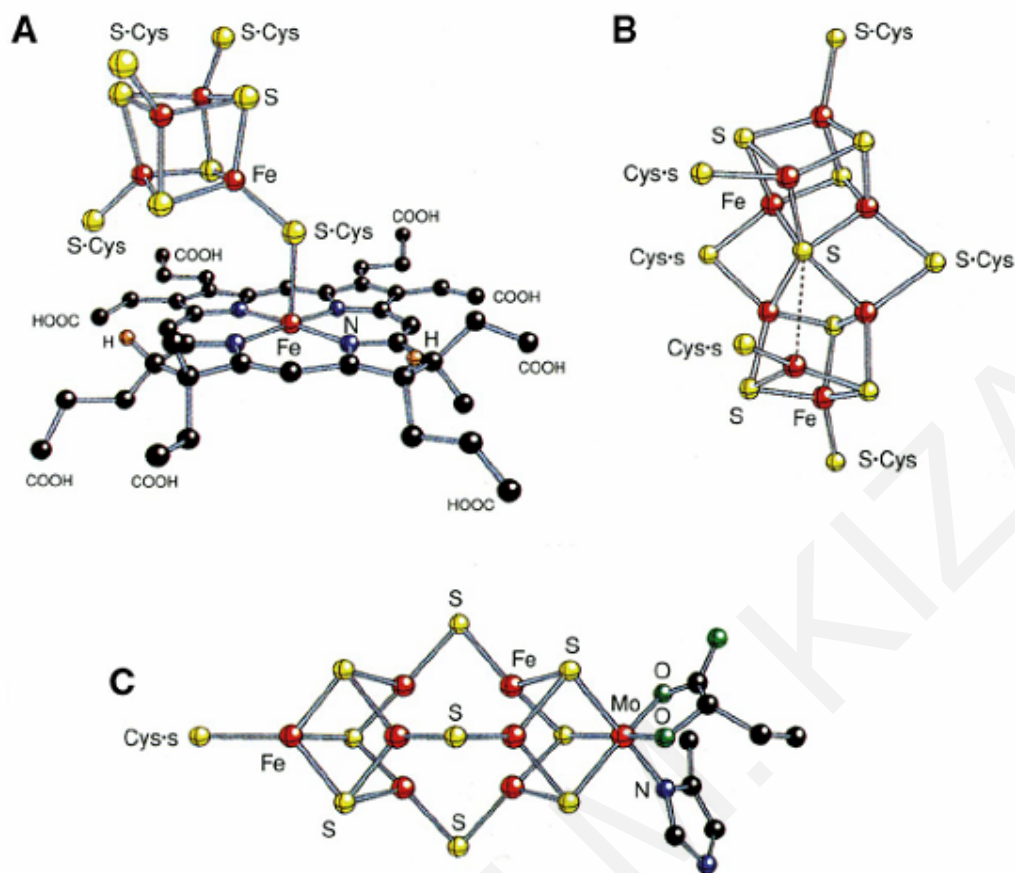
Στις απλές πρωτεΐνες Fe-S έχουν παρατηρηθεί τέσσερις βασικοί τύποι ενεργών κέντρων που φαίνονται στο **σχήμα 1-6**.^[19] Στον πρώτο τύπο περιλαμβάνονται πρωτεΐνες στο ενεργό κέντρο των οποίων απαντάται ένα υψηλού σπιν ιόν Fe(II) ή Fe(III) στο οποίο εντάσσονται τέσσερα άτομα S που προέρχονται από τέσσερις κυστεΐνες της πολυπεπτιδικής αλυσίδας, με τη γεωμετρία ένταξης γύρω από τον Fe να είναι σχεδόν τετραεδρική. Η μονοπυρηνική αυτή δομή έχει παρατηρηθεί στις ρουβρεδοξίνες (rubredoxins) που βρίσκονται σε διάφορα βακτήρια και εκτελούν διεργασίες μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου. Οι υπόλοιποι τρεις τύποι απαντώνται στις φερρεδοξίνες (ferredoxins), οι οποίες είναι πρωτεΐνες που συμμετέχουν σε αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων σε πλήθος μεταβολικών διεργασιών στα φυτά και σε διάφορα βακτήρια. Στο δεύτερο τύπο πρωτεϊνών Fe-S περιλαμβάνονται φερρεδοξίνες στα ενεργά κέντρα των οποίων απαντώνται διπυρηνικά σύμπλοκα $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ όπου τα τέσσερα περιφερειακά S μπορεί να

προέρχονται είτε από τέσσερα αμινοξέα κυστεΐνης είτε από δύο αμινοξέα κυστεΐνης και δύο αμινοξέα ιστιδίνης. Στον τρίτο τύπο περιλαμβάνονται φερρεδοξίνες οι οποίες στα ενεργά τους κέντρα φέρουν τριπυρηνικά σύμπλοκα $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{S-Cys})_3]$ ενώ στον τέταρτο τύπο τετραπυρηνικά κυβικά σύμπλοκα $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S-Cys})_4]$.



Σχήμα 1-6: Σχηματική αναπαράσταση των τεσσάρων βασικών τύπων ενώσεων που απαντώνται στα ενεργά κέντρα πρωτεϊνών Fe-S. Δίνονται οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων στις οποίες συμμετέχουν καθώς και οι καταστάσεις spin όλων των χημικών ειδών^[19]

Τέλος, έχουν βρεθεί πρωτεΐνες Fe-S στα ενεργά κέντρα των οποίων υπάρχουν πιο πολύπλοκα σύμπλοκα όπως η θειο αναγωγάση του E. Coli (*Escherichia coli* sulfide reductase), το P-cluster της νιτρογενάσης (P-cluster of nitrogenase) και το σύμπλοκο Mo-Fe της νιτρογενάσης (MoFe cluster of nitrogenase).^[20] Στο **σχήμα 1-7.A** απεικονίζεται η θειο αναγωγάση του E. Coli στην οποία ένα τετραπυρηνικό σύμπλοκο $[4\text{Fe-4S}]$ συνδέεται μέσω του θείου της κυστεΐνης με τον σίδηρο μιας σιδηροαίμης. Στο **σχήμα 1-7.B** απεικονίζεται το λεγόμενο P-cluster της νιτρογενάσης (P-cluster of nitrogenase) στο οποίο δύο $[4\text{Fe-3S}]$ μονάδες συνδέονται μέσω κυστεϊνών και στο **σχήμα 1-7.C** φαίνεται το σύμπλοκο Mo-Fe της νιτρογενάσης στο οποίο οι δύο υπομονάδες $[4\text{Fe-3S}]$ και $[3\text{Fe-Mo-3S}]$ συνδέονται μεταξύ τους μέσω τριών $\mu\text{-S}^{2-}$ γεφυρών.



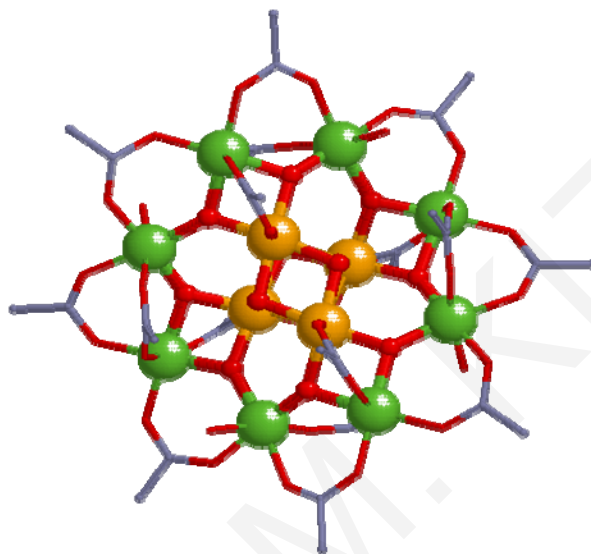
Σχήμα 1-7: Σχηματική απεικόνιση των συμπλόκων Fe-S που βρίσκονται στα ενεργά κέντρα των A) θειο αναγωγάσης του *E. Coli* (*Escherichia coli sulfide reductase*), B) P-cluster της νιτρογενάσης (P-cluster of nitrogenase) και C) σύμπλοκο Mo-Fe της νιτρογενάσης (MoFe cluster of nitrogenase)

1.4 Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (MMM)

1.4.1 Γενικά

Οι MMM είναι μόρια που αποτελούνται από παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα και ανόργανους ή/και οργανικούς υποκαταστάτες και εμφανίζουν τις κλασικές ιδιότητες ενός μαγνήτη σε θερμοκρασίες μικρότερες από μια $T_{\text{κρίσιμη}}^{[21-23]}$. Χαρακτηριστική ιδιότητα των μορίων αυτών είναι η διατήρηση της μαγνήτισης, που προκαλείται από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, μετά την απομάκρυνση αυτού του πεδίου. Σε αντίθεση με τους κοινούς μαγνήτες, η συγκεκριμένη συμπεριφορά δεν οφείλεται σε μακράς εμβέλειας συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις αλλά σε ιδιότητες που έχει το κάθε ένα μεμονωμένο μόριο. Προκειμένου να τονιστεί το γεγονός ότι η μαγνητική συμπεριφορά αυτών των υλικών οφείλεται σε ιδιότητες ξεχωριστών μορίων, τους δόθηκε η ονομασία Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου από τον καθηγητή Γ. Χρίστου. Το φαινόμενο αυτό ανακαλύφθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 10

1990^[22-24] και παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στο δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο του Μαγγανίου Mn_{12} -οξικό^[25] (σχήμα 1-8). Στη συνέχεια θα γίνει μια ιστορική αναδρομή και συζήτηση για το φαινόμενο του μαγνητισμού μοναδικού μορίου χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα το Mn_{12} -οξικό δεδομένου ότι το τελευταίο αποτελεί το με διαφορά περισσότερο μελετημένο MMM. Τέλος, στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα γίνει συζήτηση και για κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα MMM.



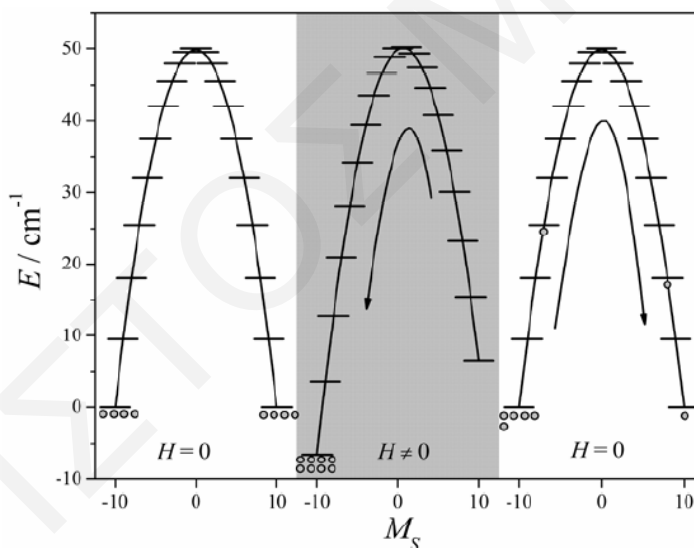
Σχήμα 1-8: Η κρυσταλλική δομή του $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]$. Στο συγκεκριμένο σχήμα με πράσινο συμβολίζονται τα ιόντα Mn^{3+} και με καφέ-πορτοκαλί τα ιόντα Mn^{4+} .

1.4.2 Ιστορική Αναδρομή

Όπως προαναφέρθηκε, το φαινόμενο του μαγνητισμού μοναδικού μορίου ανακαλύφθηκε το 1993 και παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στο Mn_{12} -οξικό. Αν και η σύνθεση του τελευταίου είχε πραγματοποιηθεί από το 1980,^[25] χρειάστηκε να περάσουν 13 χρόνια μέχρι να βρεθεί ότι το μόριο αυτό, με θεμελιώδη κατάσταση σπιν $S_T = 10$, παρουσιάζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης σε χαμηλές θερμοκρασίες (της τάξης μερικών μηνών στους 2 K). Η παρατήρηση αυτή αποτέλεσε το έναυσμα για τη γέννηση και ανάπτυξη ενός νέου τομέα της Ανόργανης Χημείας, του Μοριακού Μαγνητισμού, ενώ παράλληλα οδήγησε στην ανάπτυξη μιας πληθώρας τεχνικών σύνθεσης νέων πολυμεταλλικών πλειάδων. Ο όρος «Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου» (Single Molecule Magnet, MMM) εισήχθηκε για πρώτη φορά το 1996^[26] από τον Καθηγητή Γ. Χρίστου και τους συνεργάτες του για να περιγράψει τις ιδιότητες που εμφάνιζε το Mn_{12} -οξικό καθώς και τα μόρια που είχαν συντεθεί μεταγενέστερα και παρουσίαζαν παρόμοια μαγνητική συμπεριφορά. Λόγω της σημαντικότητας της παραπάνω ανακάλυψης και έχοντας ως παράδειγμα το δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο του Mn

$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{MeCO}_2\text{H}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, θα προσπαθήσουμε στη συνέχεια να περιγράψουμε το μηχανισμό αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης (slow magnetic relaxation) και να εξηγήσουμε έτσι την εμφάνιση βρόγχου υστέρησης στο διάγραμμα της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου που παρατηρείται κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία και αποτελεί αναγκαία συνθήκη συμπεριφοράς MMM.

Το Mn_{12} -οξικό αποτελείται από ένα κεντρικό κυβάνιο τεσσάρων ιόντων Mn^{IV} ($S = 3/2$) το οποίο περιβάλλεται από ένα εξωτερικό δακτύλιο οκτώ ιόντων Mn^{III} ($S = 2$). Οι συζεύξεις μεταξύ των οκτώ ιόντων Mn^{III} του δακτυλίου ($S = 8 \times 2 = 16$) και των τεσσάρων ιόντων Mn^{IV} του κυβανίου ($S = 4 \times 3/2 = 6$) είναι αντισιδηρομαγνητικές και σταθεροποιούν σπιν στη βασική κατάσταση $S = 10$ ($16 - 6$). Κάτω από την επίδραση της παραμέτρου σχάσης μηδενικού πεδίου (D) οι S καταστάσεις του Mn_{12} σχάζονται σε $2S+1$ μικροκαταστάσεις m_s ($-S, -S+1, \dots, S$). Η ανισοτροπία της βασικής κατάστασης του Mn_{12} χαρακτηρίζεται από αρνητική παράμετρο μαγνητικής ανισοτροπίας D . Δεδομένου ότι οι ενέργειες των μικροκαταστάσεων m_s ισούνται με $E = m_s^2|D|$, τότε οι $m_s = \pm 10$ θα έχουν την χαμηλότερη ενέργεια ενώ αντίθετα η $m_s = 0$ την υψηλότερη (σχήμα 1.9).



Σχήμα 1.9: Μηχανισμός αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης για το Mn_{12} -οξικό

Απουσία μαγνητικού πεδίου οι μικροκαταστάσεις ± 10 θα είναι εξίσου κατειλημμένες. Όταν εφαρμοστεί μαγνητικό πεδίο H , τότε η ενέργεια των m_s μικροκαταστάσεων θα μετατοπιστεί (λόγω του φαινομένου Zeeman) με αποτέλεσμα οι m_s καταστάσεις που είναι < 0 να σταθεροποιηθούν σε χαμηλότερη ενέργεια, ενώ οι $m_s > 0$ να αυξήσουν την ενέργειά τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανακατανομή των πληθυσμών και συγκεκριμένα τη μεταφορά τους στις αρνητικές m_s καταστάσεις εφόσον το ενεργειακό φράγμα από τη δεξιά

πλευρά είναι χαμηλότερο. Αυτό σημαίνει ουσιαστικά ότι τα σπιν των μορίων Mn_{12} προσανατολίζονται προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Όταν το μαγνητικό πεδίο απομακρυνθεί, τότε τα μόρια ανακατανέμουν τους πληθυσμούς στις δύο πλευρές τους ενεργειακού φράγματος. Για να συμβεί όμως αυτό, το σύστημα μεταπίπτει μεταξύ των διαφορετικών καταστάσεων που διαφέρουν με $\Delta m_s = \pm 1$ και θα πρέπει, για να επιτευχθεί η μετάβαση από τις αρνητικές στις θετικές m_s καταστάσεις, να υπερπηδηθεί το ενεργειακό φράγμα. Η ταχύτητα ανακατανομής των πληθυσμών εξαρτάται από τη διαθέσιμη θερμική ενέργεια και το ύψος του ενεργειακού φράγματος. Έτσι, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες η διαδικασία αυτή θα γίνεται με πολύ αργό ρυθμό. Ουσιαστικά αυτή η διαδικασία σημαίνει την προσπάθεια των σπιν να επαναπροσανατολιστούν τυχαία μετά την απομάκρυνση του μαγνητικού πεδίου, η οποία όμως παρεμποδίζεται λόγω της ανάγκης υπερπήδησης του ενεργειακού φράγματος. Αυτό ακριβώς αποκαλούμε Μαγνητισμό Μοναδικού Μορίου: τη διατήρηση της μαγνήτισης μετά την απομάκρυνση του μαγνητικού πεδίου.

Γενικά έχειδειχθεί ότι η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης ακολουθεί τον νόμο του Arrhenius

$$M = M_0 \left(1 - e^{-t/\tau} \right) \quad \text{όπου} \quad \tau = \tau_0 e^{U_{eff}/k_B T}$$

με U_{eff} να είναι η ενέργεια του φράγματος που θα πρέπει να υπερπηδηθεί για να επιτευχθεί η αναστροφή της φοράς της μαγνήτισης.

Σε ορισμένους MMM, όπως και στο Mn_{12} έχει βρεθεί ότι, κάτω από κάποια τιμή θερμοκρασίας, ο νόμος του Arrhenius δεν ακολουθείται και ο χρόνος αποκατάστασης είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας. Αυτό σημαίνει ότι, κατά την αναστροφή της μαγνήτισης, το σύστημα δεν διέρχεται από όλες τις m_s μικροκαταστάσεις αλλά η μετάβαση επιτυγχάνεται διαμέσου του φράγματος παρακάμπτοντας την κορυφή. Αυτό ονομάζεται φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης (Quantum Tunneling of Magnetization, QTM) και σε αυτό οφείλεται η εμφάνιση «βημάτων» (steps) στο διάγραμμα της μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

Οι MMM εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους συμβατικούς νανομαγνήτες, όπως: 1) Μπορούν να απομονωθούν σε κρυσταλλική μορφή και να έχουν ομογενή και πολύ καλά καθορισμένα σχήματα και μεγέθη. 2) Οι χημικές δομές και οι τοπολογίες τους μπορούν να τροποποιηθούν προς την επιθυμητή κατεύθυνση με τον κατάλληλο σχεδιασμό της χημικής σύνθεσης. 3) Είναι διαλυτοί σε κοινούς διαλύτες και, συνεπώς, μπορούν εύκολα να κατεργαστούν για εφαρμογές. 4) Λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους μπορεί να θεωρηθούν ως το απόλυτο όριο για την αποθήκευση πολύ

υψηλής πυκνότητας πληροφοριών. 5) Όταν η συνθετική μεθοδολογία είναι γνωστή μπορούν να παρασκευαστούν πολύ εύκολα, γρήγορα και οικονομικά στον πάγκο ενός εργαστηρίου.

Ο Μοριακός Μαγνητισμός αποτελεί μια ανακάλυψη εξαιρετικής σημασίας αφού μπορεί να οδηγήσει στην κατασκευή συσκευών εξαιρετικά υψηλής πυκνότητας αποθήκευσης πληροφοριών όπου ένα bit ψηφιακής πληροφορίας (0 ή 1) μπορεί να αποθηκευτεί σε ένα μόριο αντί σε ένα μαγνητικό νανοσωματίδιο. Με αυτό τον τρόπο θα μπορούν να επιτευχθούν τουλάχιστον 10^4 - 10^5 φορές μεγαλύτερες πυκνότητες αποθήκευσης πληροφοριών από ότι είναι δυνατόν με την υπάρχουσα τεχνολογία.

1.4.3 Χαρακτηριστικά παραδείγματα πλειάδων με ενδιαφέρουσες δομές ή/και συμπεριφορά MMM

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, η έντονη έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο συγκεκριμένο ερευνητικό αντικείμενο, είχε ως αποτέλεσμα τη σύνθεση ενός αρκετά μεγάλου αριθμού νέων μεταλλικών πλειάδων με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και αισθητικά όμορφες δομές. Σημαντικός αριθμός από αυτές τις ενώσεις εμφανίζει συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου, κάποιες άλλες εμφανίζουν απλά υψηλές τιμές spin στη βασική κατάσταση χωρίς όμως συμπεριφορά MMM ενώ σε κάποιες άλλες το ενδιαφέρον περιορίζεται στις ιδιαιτερότητες των νέων δομικών πυρήνων που προέκυψαν.

Εξέχουσα θέση ανάμεσα στις ενώσεις αυτές κατέχει το γιγαντιαίο μόριο του Mn $[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{OH})_6]$ (Mn_{84})^[27] το οποίο αποτελεί την υψηλότερης πυρηνικότητας πλειάδα του Mn που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα και επιπλέον κατέχει το ρεκόρ του υψηλότερης πυρηνικότητας MMM. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το Mn_{84} αποτελεί τη γέφυρα ανάμεσα στο μοριακό μαγνητισμό και τον κλασσικό μαγνητικό κόσμο αφού έχει διαστάσεις αντίστοιχες με αυτές των μικρότερου μεγέθους κλασικών μαγνητικών νανοσωματιδίων (εξωτερική διάμετρος ~ 4.2 nm, εσωτερική ~ 1.9 nm και πάχος ~ 1.2 nm) ενώ παράλληλα εμφανίζει τα κβαντικά φαινόμενα που απαντώνται στο μικρόκοσμο των μορίων.

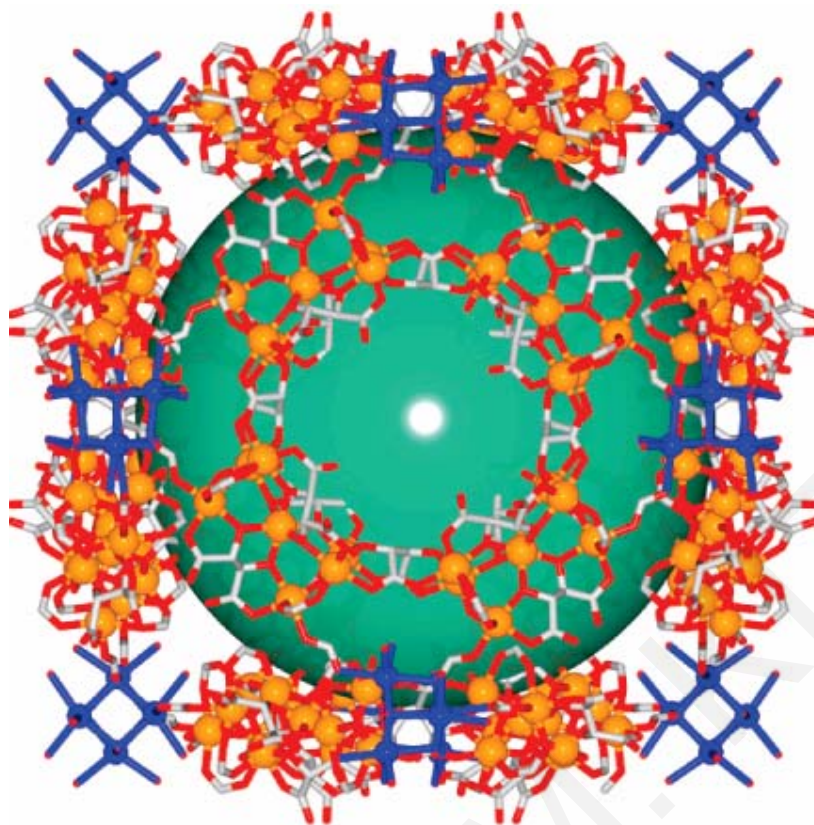
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και το εξαπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ ^[28] (Mn_6) (όπου sao = σαλυκυλική αλδοξίμη και $\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2$ = 3,5-διμεθυλο-βενζοϊκό ανιόν) το οποίο αναφέρθηκε το 2007 ως ο MMM με τη μεγαλύτερη τιμή U_{eff} στη βιβλιογραφία. Έτσι καταρρίφθηκε από αυτόν τον Mn_6 MMM το ρεκόρ τιμής U_{eff} που κατείχε επί 14 έτη το Mn_{12} -οξικό. Το Mn_6 εμφανίζει υψηλή τιμή spin $S_T = 12$ και υψηλή αρνητική τιμή $D = -0.43 \text{ cm}^{-1}$ που οδηγούν σε τιμή $U_{\text{eff}} = 86.4 \text{ K}$ και

κρίσιμη θερμοκρασία για την αναστροφή της φοράς της μαγνήτισης $T_{\text{κρίσιμη}} = 4.5 \text{ K}$. Πρόσφατα δημοσιεύτηκε η ετερομεταλλική 3d/4f πλειάδα $[\text{Mn}_{21}\text{DyO}_{20}(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CBu}^t)_{20}(\text{O}_2\text{CH})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_7] (\text{Mn}_{21}\text{Dy})^{[29]}$ η οποία εμφάνισε ιδιαίτερα υψηλή τιμή $U_{\text{eff}} = 74 \text{ K}$ η οποία είναι συγκρίσιμη με αυτή της οικογένειας του Mn_{12} (70-76 K) και αρκετά μεγαλύτερη από αυτή που είχε αναφερθεί μέχρι εκείνη τη στιγμή για μικτού μετάλλου 3d/4f πλειάδες. Το φράγμα των 100 K υπερνικήθηκε λίγους μήνες αργότερα με τη δημοσίευση της ένωσης $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_3(\text{saO})_6(\text{OMe})_6\text{Tb}_2(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{Mn}_6\text{Tb}_2)^{[30]}$ η οποία με τιμή $U_{\text{eff}} = 103 \text{ K}$ κατέχει σήμερα το ρεκόρ της πλειάδας με την υψηλότερη τιμή U_{eff} .

Οι πολυπυρηνικές πλειάδες Fe αποτελούν ίσως τη δεύτερη μεγαλύτερη οικογένεια MMM μετά από αυτή του Mn. Αντιπροσωπευτικό παραδείγματα πολυμεταλλικής πλειάδας Fe που να εμφανίζει συμπεριφορά MMM αποτελεί το κατιονικό σύμπλοκο $[\text{Fe}_8^{\text{III}}\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$ ($\text{tacn} = 1,4,7$ -τριαζακυκλοεννεάνιο). Η ένωση αυτή, με θεμελιώδη κατάσταση σπιν $S_T = 10$, αποτελεί την πρώτη ένωση του Fe και τον δεύτερο δομικό τύπο πλειάδων, μετά από αυτόν της οικογένειας του Mn_{12} , που χαρακτηρίστηκε ως MMM.^[31-33]

Αξιοσημείωτο παράδειγμα MMM του Fe αποτελεί επίσης το τετραπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Fe}_4(\text{OMe})_6(\text{dpm})_6]$ ($\text{dpmH} = \text{διπιβαλοϋλο-μεθάνιο}$)^[34] (Fe_4) το οποίο, με θεμελιώδη κατάσταση σπιν $S_T = 5$ και μαγνητική ανισοτροπία $D = -0.2 \text{ cm}^{-1}$, παρουσιάζει συμπεριφορά MMM. Λόγω της απλότητας της δομής του, το Fe_4 αποτέλεσε έναν ελκυστικό στόχο μελέτης των μαγνητικών ιδιοτήτων MMM.^[35-37]

Επίσης, η χημεία πλειάδων του Fe έχει οδηγήσει σε πληθώρα ενώσεων με αισθητικά όμορφες δομές και υψηλές πυρηνικότητες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα γιγάντιων ενώσεων του Fe αποτελούν οι ενώσεις $\{[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{tea})(\text{teaH})_3(\text{HCOO})_6]_8(\text{HCOO})_{12}(\text{ClO}_4)_{12} (\text{Fe}_{64})^{[38]}$ καθώς και $\text{Na}_{96}[\text{Na}_{24}\text{Fe}_{168}(\text{Tart})_{96}(\mu_3\text{-O})_{48}(\text{HCOO})_{144}] (\text{Fe}_{168})^{[39]}$ (όπου $\text{Tart} = \text{L-}$ ή D- τρυγικό). Η Fe_{168} αποτελεί τη μεγαλύτερη ένωση του Fe και τη μεγαλύτερη πλειάδα 3d μεταλλοϊόντων σε ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις. Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής του Fe_{168} έδειξε ότι αποτελείται από 6 δομικές μονάδες $\{\text{Fe}_{28}\}$ τύπου τροχού (wheel) και 12 γεφυρωτικές μονάδες $\{\text{Na}_4\}$ τύπου κυβανίου. Η κάθε $\{\text{Fe}_{28}\}$ μονάδα συνδέεται με τέσσερις ταυτόσημες γεφυρωτικές μονάδες $\{\text{Na}_4\}$ μέσω οκτώ καρβονυλικών υποκαταστατών. Οι διαστάσεις της πλειάδας είναι $38.7 \times 38.7 \times 38.7 \text{ \AA}$ και η διάμετρος της εσωτερικής σφαιρικής κοιλότητας 29.1 \AA . Οι 6 $\{\text{Fe}_{28}\}$ μονάδες είναι ισοδύναμες μεταξύ τους και η κάθε μία αποτελείται από 28 ιόντα Fe^{3+} με αριθμό ένταξης 6, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω 8 $\mu_3\text{-O}$ γέφυρες, 16 γέφυρωτικούς υποκαταστάτες τρυγικού οξέος και 24 υποκαταστάτες HCO_2^- .



Σχήμα 1-10: Αναπαράσταση της πλειάδας Fe_{168} ^[39]

Τέλος, αν και η χημεία τόσο του νικελίου όσο και του κοβαλτίου είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένες και περιλαμβάνουν ένα μεγάλο αριθμό πολυπυρηνικών ενώσεων με αισθητικά όμορφες δομές και υψηλές πυρηνικότητες, εντούτοις πολύ λίγοι δομικοί τύποι έχουν βρεθεί μέχρι σήμερα να εκδηλώνουν ιδιότητες Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου. Ενδεικτικά αναφέρονται η πλειάδα $[Ni_{12}(O_2CMe)_{12}(chp)_{12}(H_2O)_6(THF)_6]$ (chp = 6-χλώρο-2-πυριδόνη) η οποία με θεμελιώδη κατάσταση σπιν $S_T = 12$ και μαγνητική ανισοτροπία $D = -0.05 \text{ cm}^{-1}$, αποτέλεσε τον πρώτο MMM Ni ^[40] καθώς και η πλειάδα του κοβαλτίου $[Co_4(hmp)_4(MeOH)_4Cl_4]$ ($hmpH$ = υδροξυμεθυλο πυριδίνη) που αποτέλεσε τον πρώτο MMM Co .^[41]

1.5 Στρατηγικές για τη σύνθεση Μεταλλικών Πλειάδων Παραμαγνητικών 3d Μεταλλοϊόντων

Γενικά, η σημαντικότερη στρατηγική για τη σύνθεση πλειάδων με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες περιλαμβάνει την ανάπτυξη νέων μεθόδων που θα οδηγήσουν σε

πλειάδες με νέους δομικούς τύπους. Αυτό συμβαίνει γιατί είναι πολύ δύσκολο να σχεδιαστούν και να συντεθούν πλειάδες με υψηλού-spin θεμελιώδεις καταστάσεις καθώς επίσης και να προβλεφθούν το πρόσημο και το μέγεθος της ανισοτροπίας της υψηλού-spin θεμελιώδους κατάστασης. Αποτέλεσμα λοιπόν της ραγδαίας ανάπτυξης του πεδίου του Μαγνητισμού Μοναδικού Μορίου ήταν και η ταυτόχρονη ανάπτυξη και εξέλιξη των συνθετικών στρατηγικών που οδηγούν σε νέους MMM.

Η σημαντικότερη και περισσότερο χρησιμοποιούμενη στρατηγική για τη σύνθεση πλειάδων με νέους δομικούς τύπους είναι η «Τυχαία Συναρμολόγηση» (serendipitous self-assembly).^[33,42] Αν και η συνθετική αυτή προσέγγιση είχε περιγραφεί από τον Winpenny ως «Τυχαία»,^[42] αφού μπορούσε να οδηγήσει σε δομικούς τύπους και μόρια που δεν θα μπορούσε κανείς να προβλέψει και να σχεδιάσει, εντούτοις, εάν παρακολουθήσουμε τη Χημεία πίσω από αυτές τις διαδικασίες, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι δεν είναι καθόλου τυχαία.

Η βασική αρχή της συνθετικής αυτής προσέγγισης στηρίζεται στην απουσία αυστηρού ελέγχου σχεδιασμού. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση εύκαμπτων υποκαταστατών, οι οποίοι μπορούν να εντάσσονται με τα μεταλλικά κέντρα με διάφορους τρόπους (είτε χηλικά, είτε γεφυρωτικά ή και με τους δύο τρόπους) καθώς επίσης και με τη χρήση μεταλλικών ιόντων που μπορούν να συμπλοκοποιηθούν με πολλές γεωμετρίες ένταξης. Έτσι, κατά τη μέθοδο αυτή αναμιγνύονται άλατα μετάλλων ή προσχηματισμένες ολιγοπυρηνικές πλειάδες με εύκαμπτους υποκαταστάτες σε διάφορους διαλύτες οδηγώντας σε προϊόντα των οποίων τα δομικά χαρακτηριστικά είναι μάλλον απίθανο να προβλεφθούν.

Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα εφαρμογής της συνθετικής αυτής προσέγγισης αποτελεί η σύνθεση του Mn₁₂-οξικό το οποίο προέκυψε από την αντίδραση Mn(O₂CMe)₂·4H₂O με KMnO₄ σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος. Τα αρχικά αντιδραστήρια τα οποία περιέχουν ιόντα Mn^{II} (από το Mn(O₂CMe)₂·4H₂O) και Mn^{VII} (από το KMnO₄) οδηγούν σε ένα προϊόν το οποίο περιέχει ιόντα Mn^{III} και Mn^{IV} που προκύπτουν από την οξειδωση που προκαλούν τα υπερμαγγανικά. Η δομή του Mn₁₂-οξικό αποτελείται από ένα κεντρικό κυβάνιο τεσσάρων ιόντων Mn^{IV} το οποίο περιβάλλεται και συγκρατείται από ένα εξωτερικό δακτύλιο οκτώ ιόντων Mn^{III} (που δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο), μέσω οκτώ μ₃-όξο ατόμων (*σχήμα 1-8*). Οι τέσσερις από τους ασετάτο υποκαταστάτες γεφυρώνουν το κάθε Mn^{IV} του εσωτερικού κυβανίου με ένα Mn^{III} του εξωτερικού δακτυλίου. Οι υπόλοιποι ασετάτο υποκαταστάτες συγκρατούν τα ιόντα Mn^{III} του εξωτερικού δακτυλίου μεταξύ τους. Όπως είναι φανερό τόσο η σύνθεση όσο και η

δομή του συγκεκριμένου μορίου δεν θα μπορούσε ποτέ ούτε να προβλεφθεί αλλά ούτε και να σχεδιαστεί και έτσι, αποτελεί μια κλασσική περίπτωση «τυχαίας συναρμολόγησης».

Παρόλα αυτά, μετά τη σύνθεση και χαρακτηρισμό του αρχικού προϊόντος που προκύπτει από την εφαρμογή της παραπάνω συνθετικής προσέγγισης, μπορούν να εφαρμοστούν προσχεδιασμένες πλέον χημικές αντιδράσεις βασισμένες σε λογικές μεθόδους και στις παρατηρήσεις που προέκυψαν από τη μελέτη του αρχικού προϊόντος. Παράγοντες όπως ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη ή υποκαταστατών, το είδος της πηγής μετάλλου, η αναλογία μετάλλου-υποκαταστάτη, ο διαλύτης αντίδρασης και κρυστάλλωσης, η συγκέντρωση του διαλύματος, η χρήση ή όχι βάσης ή/και αντισταθμιστικού ιόντος, ακόμη και το είδος των τελευταίων, η θερμοκρασία και ο τρόπος κρυστάλλωσης, όλα μπορούν να παίξουν καθοριστικό ρόλο στη δημιουργία και στο είδος του τελικού προϊόντος. Έτσι, προκειμένου να γίνει κατανοητός ο τρόπος που επιδρά ο κάθε παράγοντας στο χημικό σύστημα, θα πρέπει κάθε φορά να μεταβάλλεται μόνο ένας.

Η πιο πάνω συνθετική στρατηγική έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς και έχει οδηγήσει σε μία πληθώρα πολυπυρηνικών πλειάδων μέσω διαφόρων τεχνικών σύνθεσης. Μια τεχνική που έχει χρησιμοποιηθεί περιλαμβάνει τη χρήση προσχηματισμένων ολιγοπυρηνικών ενώσεων για τη σύνθεση νέων ενώσεων υψηλής πυρηνικότητας. Η απλούστερη περίπτωση περιλαμβάνει ολιγομερισμό της αρχικής ένωσης μέσω διάλυσης της σε κάποιο διαλύτη και ανακρυστάλλωσής της με τη χρήση διαφόρων τεχνικών κρυστάλλωσης όπως αργή εξάτμιση, αργή διάχυση του προϊόντος κλπ. Η γενική αρχή αυτής της μεθοδολογίας είναι ότι η δομή της πρόδρομης ένωσης παραμένει σχεδόν άθικτη είτε λόγω της σταθερότητας της είτε λόγω των ήπιων συνθηκών που χρησιμοποιούνται. Ένα από τα πρώτα παραδείγματα αυτής της μεθόδου αποτελεί η αντίδραση του τριπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{O}_2\text{CPh}]$ σε μίγμα MeCN/διοξάνιο (10:1) στους 80 °C που οδηγεί στο σχηματισμό του εξαπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{diox})]$ (diox=1,4-διοξάνιο)^[43] που προκύπτει από τον διμερισμό του αρχικού τριπυρηνικού. Ένα δεύτερο παράδειγμα αποτελεί η ανακρυστάλλωση του τριπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_5(\text{salox})(\text{MeOH})_2]$ (salox²⁻ = διανιόν της σαλικυλαλδοξίμης) σε MeCN που οδήγησε στο διμερισμό του προς $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{salox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.^[44] Η συνθετική αυτή προσέγγιση περιορίζεται από το γεγονός ότι η πρόδρομη ένωση θα πρέπει να έχει ενταγμένες ευκίνητες ομάδες ή υποκαταστάτες οι οποίοι να μπορούν εύκολα να αποχωρήσουν έτσι ώστε να είναι δυνατός ο ολιγομερισμός. Στα δύο προαναφερθέντα παραδείγματα οι τριπυρηνικές ενώσεις γεφυρώνονται μέσω μ_2 -OH ομάδων και βενζοάτο υποκαταστατών για το πρώτο και μέσω

των οξυγόνων των μ_2 -οξυμάτο υποκαταστατών για το δεύτερο. Δηλαδή, οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες προέρχονται από τα αρχικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται και ο διμερισμός επιτυγχάνεται χωρίς να έχει προστεθεί στο διάλυμα της αντίδρασης κάποιος οργανικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης.

Όμως είναι δυνατή και η χρήση γεφυρωτικών υποκαταστατών με σκοπό τον ολιγομερισμό προσχηματισμένων μεταλλικών πλειάδων με αποτέλεσμα τη δημιουργία συμπλόκων υψηλής πυρηνικότητας. Σ' αυτή την περίπτωση παρατηρείται δομική αναδιοργάνωση του αρχικού μορίου με αποτέλεσμα να δημιουργούνται δραστικές ενδιάμεσες ενώσεις οι οποίες τελικά οδηγούν σε προϊόντα με αρκετά διαφορετικές δομές από το αρχικό και συχνά με μεγαλύτερες πυρηνικότητες. Για να είναι αποτελεσματική αυτή η συνθετική προσέγγιση απαιτείται η χρήση προσχηματισμένων συμπλόκων ως αρχικά αντιδραστήρια τα οποία να είναι πολύ καλά χαρακτηρισμένα και να μπορούν να συντεθούν εύκολα. Κατάλληλοι υποψήφιοι γι' αυτό το σκοπό είναι οι τριπυρηνικές ενώσεις με γενικό τύπο $[M_3O(O_2CR)_6L_3]^+$ όπου $M^{III} = Fe^{III}, Mn^{III}, V^{III}, Cr^{III}$ ή τα μικτού σθένους ανάλογά τους όπου το ένα από τα μεταλλικά ιόντα έχει αναχθεί προς M^{II} , καθώς επίσης και ενώσεις της οικογένειας του Mn_{12} . Η χρήση αυτής της μεθοδολογίας έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων 3d μεταλλοϊόντων και έχει οδηγήσει σε ένα μεγάλο αριθμό ενώσεων όπως το Mn_4 ,^[45,46] Mn_6 ,^[47] Mn_8 ,^[48] Mn_9 ,^[49] Mn_{12} ,^[50,51] Mn_{19} ,^[52] Mn_{22} ,^[53] Fe_4 ,^[54] Fe_6 ,^[44,55] και Fe_8 ,^[54,56] που προέκυψαν από αντίστοιχα προσχηματισμένα σύμπλοκα παρουσία χηλικού υποκαταστάτη.

Μια δεύτερη τεχνική σύνθεσης περιλαμβάνει αντιδράσεις οξειδωσης πρόδρομων ενώσεων M_x^{n+} (μεταλλικές πλειάδες ή άλατα μεταλλοϊόντων χαμηλής οξειδωτικής κατάστασης), μέσω κάποιου οξειδωτικού αντιδραστηρίου. Αυτή αποτελεί βασική τεχνική σύνθεσης πολυπυρηνικών ενώσεων του μαγγανίου όπου ενώσεις του Mn^{2+} αντιδρούν με οξειδωτικά μέσα όπως τα ιόντα MnO_4^- και Ce^{IV} και οδηγούν στη σύνθεση ενώσεων με το μαγγάνιο να βρίσκεται σε ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις ($Mn^{3+/4+}$).^[57-60]

Η τρίτη τεχνική σύνθεσης περιλαμβάνει τη χρήση μη συμβατικών συνθηκών όπως για παράδειγμα υψηλές θερμοκρασίες ή συνδυασμός υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (διαλυτοθερμική σύνθεση) για τη σύνθεση νέων πολυμεταλλικών πλειάδων. Στην τεχνική αυτή εμπίπτουν η σύνθεση υπό συνθήκες ζέσης του διαλύτη (reflux), η διαλυτοθερμική σύνθεση^[61-67] που προαναφέρθηκε και η σύνθεση με τη χρήση μικροκυμάτων.^[68,69] Κάτω από αυτές τις συνθήκες παρέχονται μεγάλα ποσά ενέργειας στο σύστημα με αποτέλεσμα να καθίσταται δυνατός ο σχηματισμός και η απομόνωση προϊόντων που δεν μπορούν να ληφθούν με τις συμβατικές μεθόδους ή ακόμη να μειώνεται ο χρόνος της αντίδρασης και να αυξάνεται η απόδοση των προϊόντων συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους. Αξίζει να

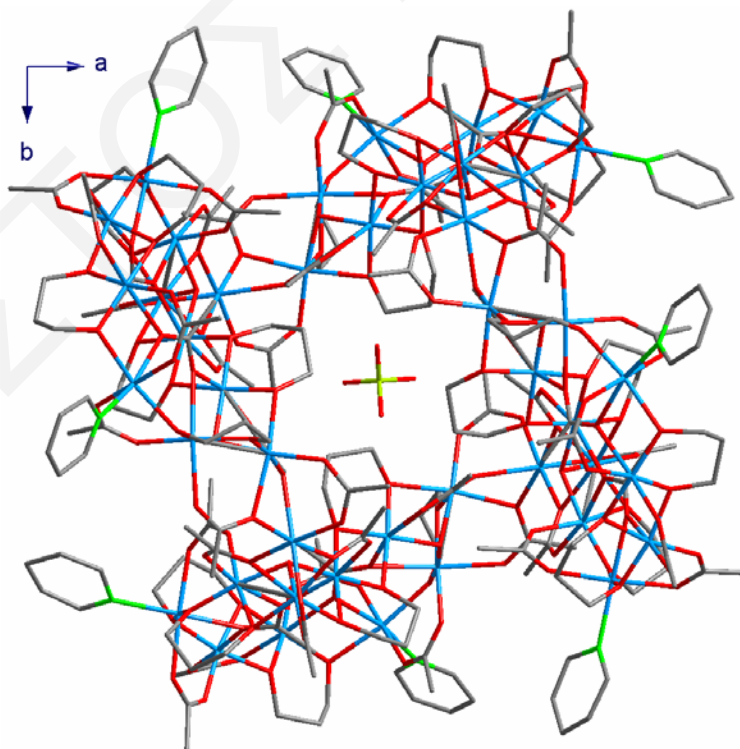
σημειωθεί ότι στη διαλυτοθερμική σύνθεση επιτυγχάνονται θερμοκρασίες αρκετά μεγαλύτερες από το σημείο βρασμού του διαλύτη κάτι που οφείλεται στην υψηλή πίεση υπό την οποία βρίσκεται το διάλυμα αντίδρασης. Ο συνδυασμός αυτών των συνθηκών έχει ως αποτέλεσμα να χαμηλώνει το ιξώδες των διαλυτών διευκολύνοντας τη διάχυση των χημικών ειδών και ευνοώντας την ανάπτυξη κρυστάλλων στο διάλυμα της αντίδρασης.

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω η χρήση της «τυχαίας συναρμολόγησης» οδηγεί σε προϊόντα των οποίων η δομή είναι μάλλον απίθανο να προβλεφθεί. Στη συνέχεια, μετά την ταυτοποίηση, τον πλήρη δομικό χαρακτηρισμό και ίσως ακόμη και τη μελέτη των ιδιοτήτων των εν λόγω προϊόντων, μπορεί, ανάλογα με τις ιδιότητες που επιδιώκονται (μαγνητικές, οπτικές, βιολογική δραστηριότητα κλπ), να ακολουθηθούν σχεδιασμένες πλέον αντιδράσεις βασισμένες σε λογικές μεθόδους και παρατηρήσεις που να οδηγήσουν σε νέα προϊόντα με τις επιθυμητές ιδιότητες. Απώτερος σκοπός αυτής της μεθοδολογίας μπορεί να είναι είτε η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του αρχικού προϊόντος ή ακόμη απλά η σύνθεση παραγώγων του ή παρόμοιων μορίων για αποτελεσματικότερη και διεξοδική μελέτη για την κατανόηση της υπό εξέταση ιδιότητας.

Στη χημεία του Μοριακού Μαγνητισμού αυτή η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς. Η διαπίστωση ύπαρξης ενδιαφέροντων μαγνητικών ιδιοτήτων, όπως για παράδειγμα συμπεριφορά MMM ή εμφάνιση πολύ υψηλής τιμής σπιν στη βασική κατάσταση, σημαίνει αυτόματα και την έναρξη μικρών και ελεγχόμενων αντιδράσεων στο αρχικό σύστημα με απώτερο σκοπό την επίτευξη μικρών αλλαγών που χωρίς να αλλάξουν την τοπολογική διευθέτηση του αρχέτυπου μορίου, θα μπορούσαν να βελτιώσουν τις μαγνητικές του ιδιότητες. Τέτοιου είδους τροποποιήσεις μπορεί να είναι απλά η υποκατάσταση των καρβοξυλικών ή άλλων ευκίνητων υποκαταστατών, η αντικατάσταση ορισμένων μεταλλοϊόντων με άλλου τύπου μεταλλοϊόντα καθώς και η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης των παραμαγνητικών μεταλλοϊόντων.

Η πρώτη ένωση της οποίας η δομή τροποποιήθηκε προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι ιδιότητες MMM ήταν το Mn_{12} -οξικό. Έτσι λοιπόν αμέσως μετά τη διαπίστωση ότι το Mn_{12} -οξικό παρουσιάζει ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, πολλές ερευνητικές ομάδες, προκειμένου να μελετήσουν τη χημεία και τις μαγνητικές ιδιότητες της οικογένειας του Mn_{12} , είχαν επικεντρωθεί στην πραγματοποίηση χημικών τροποποιήσεων του αρχέτυπου μορίου αλλά και παραγώγων του. Τέτοιου είδους τροποποιήσεις είναι η υποκατάσταση των καρβοξυλικών υποκαταστατών με άλλους καρβοξυλικούς υποκαταστάτες^[22,70-73] ή με μη καρβοξυλικούς υποκαταστάτες όπως NO_3^- ,^[74] $Ph_2PO_2^-$,^[75] $(PhO)_2PO_2^-$,^[76] $PhSO_3^-$,^[50,77] $MeSO_3^-$,^[51] η μερική υποκατάσταση των περιφερειακών ιόντων Mn^{III} με άλλα μεταλλοϊόντα όπως ο Fe^{III} ^[78] καθώς επίσης και

αναγωγές ενός, δύο ή τριών ηλεκτρονίων.^[71,72,79–84] Πέρα από την οικογένεια του Mn_{12} στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολλές άλλες παρόμοιες περιπτώσεις κατά τις οποίες μικρές χημικές τροποποιήσεις οδήγησαν σε ανάλογες με την αρχική ενώσεις με βελτιωμένες όμως μαγνητικές ιδιότητες. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση της σύνθεσης της πολυπυρηνικής πλειάδας $[Mn_{10}NaO_2(O_2CMe)_{13}(pd)_6(py)(H_2O)]_4^{[85]}$ (pd^{2-} = διανιόν της 1,3-προπανοδιόλης) στο εργαστήριο του Α. Τασιόπουλου. Η ένωση αυτή αποτελείται από τέσσερις Mn_{10} δακτυλίους που συνδέονται μέσω τεσσάρων Na^+ προς σχηματισμό του μεγαλύτερου $Mn_{40}Na_4$ δακτυλίου δακτυλίων με τοπολογία σαμαριού. Οι μελέτες υστέρησης της μαγνήτισης σε διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσεως εφαρμοζόμενου πεδίου έδειξαν ότι η ένωση αυτή δεν εμφανίζει συμπεριφορά MMM. Αυτό πιστεύεται ότι οφείλεται στο γεγονός ότι η ένωση περιέχει τέσσερις Mn_{10} δακτυλίους οι οποίοι αλληλεπιδρούν ασθενώς μεταξύ τους λόγω του γεγονότος ότι συνδέονται μέσω του διαμαγνητικού ιόντος Na^+ . Βασισμένη σε αυτή την υπόθεση η ερευνητική ομάδα του Α. Τασιόπουλου θεώρησε ότι η αντικατάσταση των διαμαγνητικών ιόντων Na^+ από παραμαγνητικά ιόντα Mn^{2+} θα μπορούσε να μετατρέψει το μόριο σε MMM. Πράγματι, η αντίδραση του $[Mn_3O(O_2CMe)_6(py)_3]$ με pdH_2 και $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ σε διαλύτη CH_2Cl_2 οδήγησε στη σύνθεση του $[Mn_{44}O_8(O_2CMe)_{52}(pd)_{24}(py)_8](ClO_4)(OH)_3$,^[86] το οποίο εμφανίζει συμπεριφορά MMM.



Σχήμα 1-11: Αναπαράσταση της πλειάδας $[Mn_{44}(\mu_3-O)_8(O_2CMe)_{52}(pd)_{24}(py)_8](ClO_4)(OH)_3 \cdot 10H_2O$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το c άξονα

Κλείνοντας τη συζήτηση μας για τις στρατηγικές σύνθεσης μεταλλικών πλειάδων παραμαγνητικών μεταλλοϊόντων, κρίνεται σκόπιμο να γίνει αναφορά σε στρατηγική που αναπτύχθηκε σχετικά πρόσφατα και αποσκοπεί σε ετερομεταλλικές 3d-4f πολυπυρηνικές πλειάδες.^[87,88] Ο συνδυασμός 3d μεταλλοϊόντων με λανθανίδια πιστεύεται ότι μπορεί να οδηγήσει σε ενώσεις με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες καθώς:

1. Η εισαγωγή ιόντων λανθανιδίου, με μεγάλο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων, μπορεί να επιφέρει αύξηση στην τιμή της θεμελιώδους κατάστασης σπιν της πλειάδας και
2. Λόγω του φαινομένου της σύζευξης τροχιακής-σπιν στροφορμής, που εμφανίζουν τα περισσότερα λανθανίδια, μπορούν να προσδώσουν σημαντικά υψηλή αρνητική τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας.

Η προσέγγιση αυτή έχει δειχθεί να είναι αρκετά αποτελεσματική αφού έχει οδηγήσει στην σύνθεση αρκετών MMM όπως Mn/Ln,^[87,89,90] Fe/Ln,^[91,92] Co/Ln,^[93] Ni/Ln,^[94,95] και Cu/Ln^[96,97] (Ln = Λανθανίδιο³⁺). Μεταξύ αυτών εξέχουσα θέση κατέχει η σύνθεση του ετερομεταλλικού 3d-4f [Mn^{III}₆O₃(saO)₆(OMe)₆Tb₂(MeOH)₄(H₂O)₂] (Mn₆Tb₂)^[30] το οποίο, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, με τιμή $U_{eff} = 103$ K κατέχει σήμερα το ρεκόρ του MMM με την υψηλότερη τιμή U_{eff} .

1.6 Χημεία ένταξης των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν

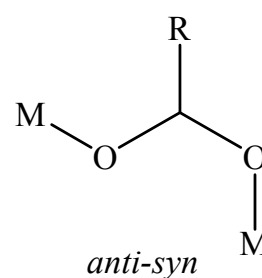
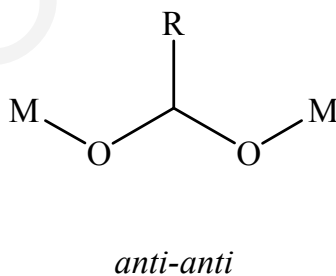
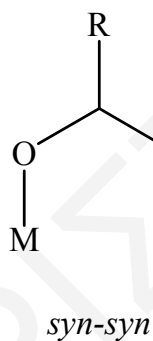
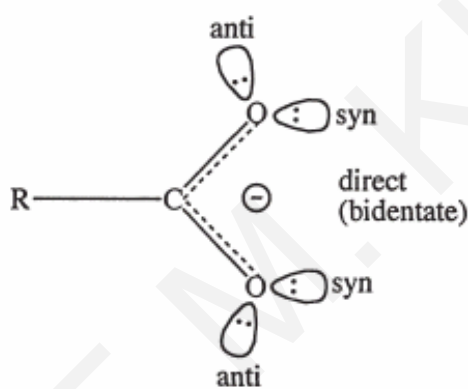
1.6.1 Γενικά

Στις αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι εύκαμπτοι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες (κυρίως καρβοξυλικοί και άζιδο υποκαταστάτες) καθώς και χηλικοί υποκαταστάτες (κυρίως διάφορες οργανικές αμινοαλκοόλες). Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο θα γίνει μια συνοπτική περιγραφή της χημείας ένταξης των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια θα περιγραφούν πλειάδες που έχουν συντεθεί με τη χρήση διαφόρων αμινοαλκοολών καθώς και ενώσεις που παρασκευάστηκαν με τις συγκεκριμένες αμινοαλκοόλες που μελετούνται στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας.

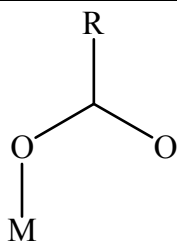
1.6.2 Καρβοξυλικοί υποκαταστάτες

Τα καρβοξυλικά οξέα είναι οργανικά οξέα με γενικό τύπο RCOOH και αποτελούν μια από τις πιο συχνά απαντώμενες τάξεις οργανικών ενώσεων, με αμέτρητα φυσικά προϊόντα να είναι είτε καρβοξυλικά οξέα είτε παράγωγα αυτών. Τα καρβοξυλικά οξέα, ως δότες πρωτονίων αποτελούν οξέα κατά Brønsted-Lowry και είτε από μόνα τους είτε σε

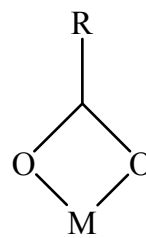
συνδυασμό με κάποιο χηλικό υποκαταστάτη έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων. Ο κυριότερος λόγος είναι το γεγονός ότι παρουσιάζουν σημαντική ευλυγισία και μπορούν να ενταχθούν με τα μεταλλοϊόντα με διάφορους τρόπους (*syn/anti*, μονοδοντικά/διδοντικά, γεφυρωτικά/τερματικά). Τα οξυγόνα του καρβοξυλικού οξέος μπορούν να δράσουν ως δότες ηλεκτρονίων φέροντας δύο ασύζευκτα ζεύγη το καθένα, τα οποία μπορεί να έχουν είτε *syn* είτε *anti* διαμόρφωση όπως φαίνεται στο **σχήμα 1-12**.^[98,99] Επιπλέον, μπορούν να ενταχθούν τερματικά (είτε μονοδοντικά είτε χηλικά) ή να γεφυρώνουν από δύο έως τουλάχιστον τέσσερα μεταλλοϊόντα (**σχήμα 1-13**).^[100-105]



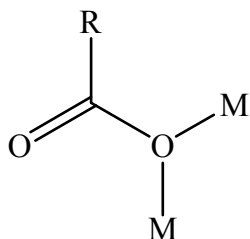
Σχήμα 1-12: (α) Αναπαράσταση της γεωμετρίας της καρβοξυλικής ομάδας. Τα 4 ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων βρίσκονται στο επίπεδο της καρβοξυλικής ομάδας και έχουν ορισμένες θέσεις οι οποίες καθορίζουν και τη γεωμετρία δέσμωσης του μεταλλοϊόντος (β) Σχηματική αναπαράσταση των σημαντικότερων τρόπων δέσμωσης του μεταλλοϊόντος



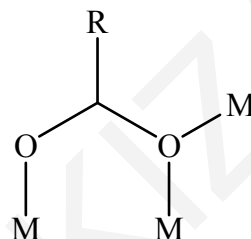
Μονοδοντικός
(Τερματικός)



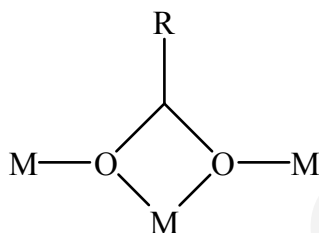
Διδοντικός χηλικός
(Συμμετρικά χηλικός)



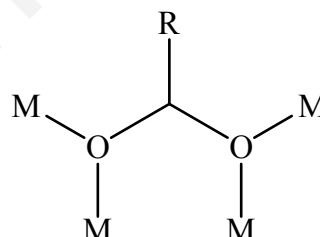
Μονοδοντικός γεφυρωτικός
(μ - η^2 -καρβοξυλάτο)



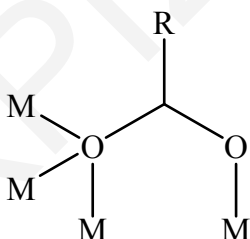
$\eta^1:\eta^2:\mu_3$



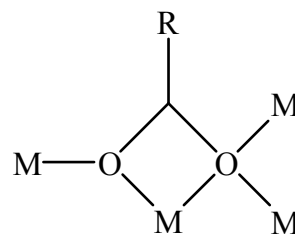
$\eta^2:\eta^2:\mu_3$



$\eta^2:\eta^2:\mu_4$



$\eta^3:\eta^1:\mu_4$



$\eta^2:\eta^3:\mu_4$

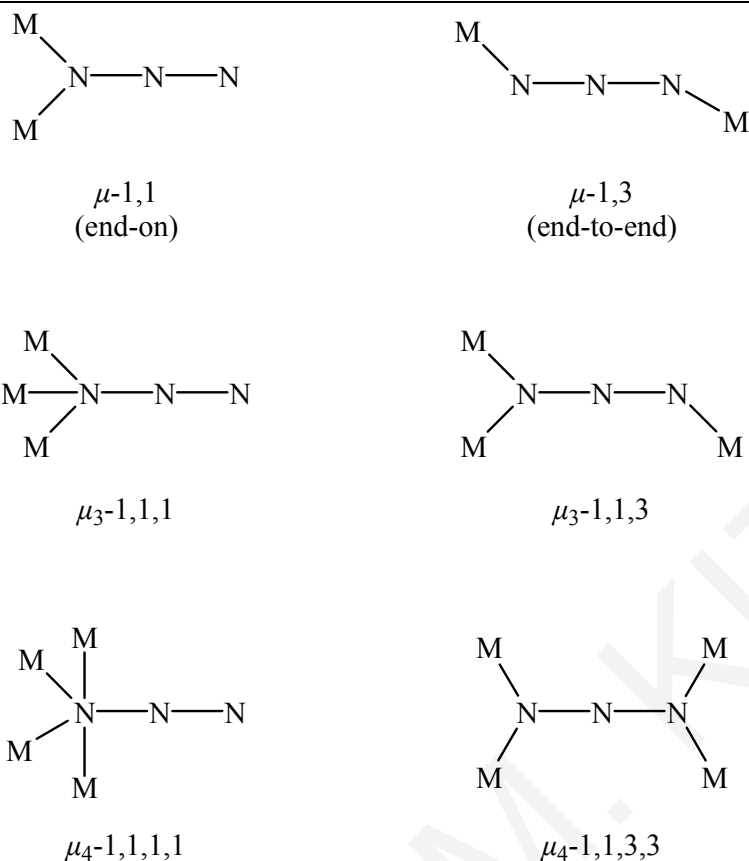
Σχήμα 1-13: Αναπαράσταση μερικών τύπων ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών (η^i : υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O της RCOO, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M που εντάσσονται με την RCOO ομάδα)

Ο τρόπος ένταξης του καρβοξυλικού υποκαταστάτη είναι δυνατό να διακριθεί με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου.^[106,107] Σύμφωνα με τους Deacon και Philips,^[106] εάν η διαφορά $\Delta = \nu_{as}(\text{CO}_2) - \nu_s(\text{CO}_2)$ είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη διαφορά που παρατηρείται στο ελεύθερο (μη ενταγμένο) καρβοξυλικό ιόν (π.χ. για το PhCO_2Na είναι $\Delta = 184 \text{ cm}^{-1}$), τότε αυτό αποτελεί μια καλή ένδειξη μονοδοντικής ένταξης του καρβοξυλικού υποκαταστάτη. Αντίθετα, εάν η διαφορά $\Delta = \nu_{as}(\text{CO}_2) - \nu_s(\text{CO}_2)$ είναι σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη διαφορά που παρατηρείται στο ελεύθερο (μη ενταγμένο) καρβοξυλικό ιόν τότε αυτό αποτελεί μια καλή ένδειξη γεφυρωτικής και/ή χηλικής ένταξης του καρβοξυλικού υποκαταστάτη.

1.6.3 Αζίδο Υποκαταστάτες

Ανάμεσα στους υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων με όμορφες τοπολογίες, ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και συχνά συμπεριφορά MMM, εξέχουσα θέση κατέχει το ιόν του N_3^- . Το αζίδιο (N_3^-) είναι ένα γραμμικό ανιόν το οποίο παρουσιάζει μια μεγάλη ποικιλία τρόπων γεφύρωσης γειτονικών μεταλλοϊόντων^[108-113] όπως μ_2 -1,3 (end-to-end, EE), μ_2 -1,1 (end-on, EO), μ_3 -1,1,1, μ_3 -1,1,3 καθώς και άλλους πιο πολύπλοκους (σχήμα 1-14), ενώ επιπλέον ανάλογα με τον τύπο ένταξης του μπορεί να οδηγήσει σε σιδηρομαγνητικές ή αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις.

Γενικότερα, οι τρόποι ένταξης των αζιδίων μπορούν να διαχωριστούν σε δύο τύπους.^[114] Στον πρώτο τύπο και τα δύο άκρα του αζίδο υποκαταστάτη δρουν ως δότες (π.χ. μ_2 -1,3 (end-to-end, EE), μ_3 -1,1,3, μ_4 -1,1,3,3 ή μ_6 -1,1,1,3,3,3) και χρειάζονται τουλάχιστον δύο μεταλλικά ιόντα που να διευθετούνται σε απόσταση μεγαλύτερη από 5 Å. Στον δεύτερο τύπο ένταξης περιλαμβάνονται οι αζίδο υποκαταστάτες που εντάσσονται μονοατομικά (π.χ. μ_2 -1,1 (end-on, EO), μ_3 -1,1,1 ή μ_4 -1,1,1,1) γεφυρώνοντας δύο ή περισσότερα μεταλλικά κέντρα που απέχουν μεταξύ τους περίπου 3 Å. Οι EE αζίδο υποκαταστάτες συνήθως βρίσκονται εντός του δομικού πυρήνα του συμπλόκου (ανάμεσα στα μεταλλικά ιόντα) και συνήθως περιβάλλονται από άλλους οργανικούς υποκαταστάτες. Αντίθετα, οι EO αζίδο γέφυρες εντάσσονται στα μεταλλικά κέντρα με κατεύθυνση προς τα έξω και περίπου κάθετα από την επιφάνεια του συμπλόκου. Στην τελευταία περίπτωση ο απαιτούμενος χώρος είναι ελάχιστος.

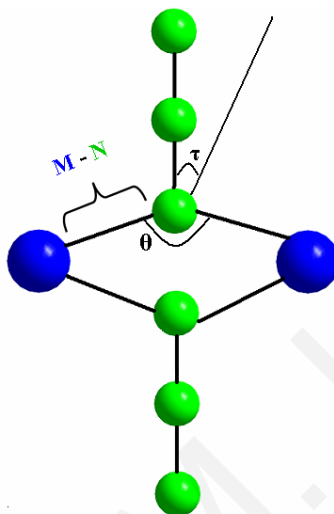


Σχήμα 1-14: Διάφοροι τύποι ένταξης του αζιδίου. Το μ_i υποδηλώνει το συνολικό αριθμό των μεταλλοϊόντων M που εντάσσονται με το N_3^- , ενώ οι αριθμοί 1 και 3 δείχνουν το άτομο αζώτου του αζιδίου με το οποίο ενώνεται το M .

Καθώς οι δύο αυτοί τρόποι ένταξης παρουσιάζουν παρόμοια σταθερότητα, η μονοατομική ένταξη ευνοείται σε σχέση με τη διατομική^[114] και αυτό οφείλεται κυρίως στη στερική παρεμπόδιση η οποία σ' αυτές τις περιπτώσεις αποτελεί καθοριστικό παράγοντα.^[112] Συνεπώς, οι μονοατομικοί τύποι ένταξης όπως μ_2 -1,1 και μ_3 -1,1,1 οδηγούν στο σχηματισμό πολυμεταλλικών πλειάδων^[115-117] (κι όχι πολυδιάστατων πολυμερών) και επιπλέον, έχει δειχθεί από τη βιβλιογραφία ότι ευνοούν τις σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων.^[115-120] Έτσι, μπορούν να οδηγούν σε υψηλού σπιν θεμελιώδεις καταστάσεις πράγμα το οποίο είναι απόλυτα επιθυμητό κυρίως στη σύνθεση πολυπυρηνικών ενώσεων με συμπεριφορά MMM. Αντίθετα, στην περίπτωση του ΕΕ τρόπου ένταξης συνήθως ευνοούνται οι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις.^[108]

Τα πιο πάνω συμπεράσματα εξάχθηκαν από μελέτες διαφόρων ενώσεων με N_3^- υποκαταστάτες συσχετίζοντας τον τύπο ένταξης του N_3^- ανιόντος και τις μαγνητικές ιδιότητες (μαγνητοδομικός συσχετισμός, magnetostructural correlations) που εμφανίζουν οι διάφορες πλειάδες. Γενικότερα, έχει δειχθεί ότι οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που

επιτυγχάνονται μέσω των άζιδο γεφυρών εξαρτώνται από τον τρόπο με τον οποίο ο άζιδο υποκαταστάτης είναι ενταγμένος στο μεταλλικό ιόν και κατά συνέπεια από τις δομικές παραμέτρους δηλαδή από τη γωνία M-N-M (σχήμα 1-15, γωνία θ) και το μήκος του δεσμού M-N, ενώ έχει δειχθεί ότι οι παρατηρούμενες αλληλεπιδράσεις είναι ανεξάρτητες της γωνίας κάμψης της N_3^- ομάδας από το επίπεδο των μεταλλικών κέντρων (σχήμα 1-15, γωνία τ).^[121,122]



Σχήμα 1-15: Σχηματική απεικόνιση των γεωμετρικών παραμέτρων που είναι πιθανό να επηρεάζουν τις μαγνητικές ιδιότητες ενός συστήματος $M_2(\mu-1, 1-N_3)$ (N =πράσινο, M =μεταλλικό κέντρο=μπλε)^[48]

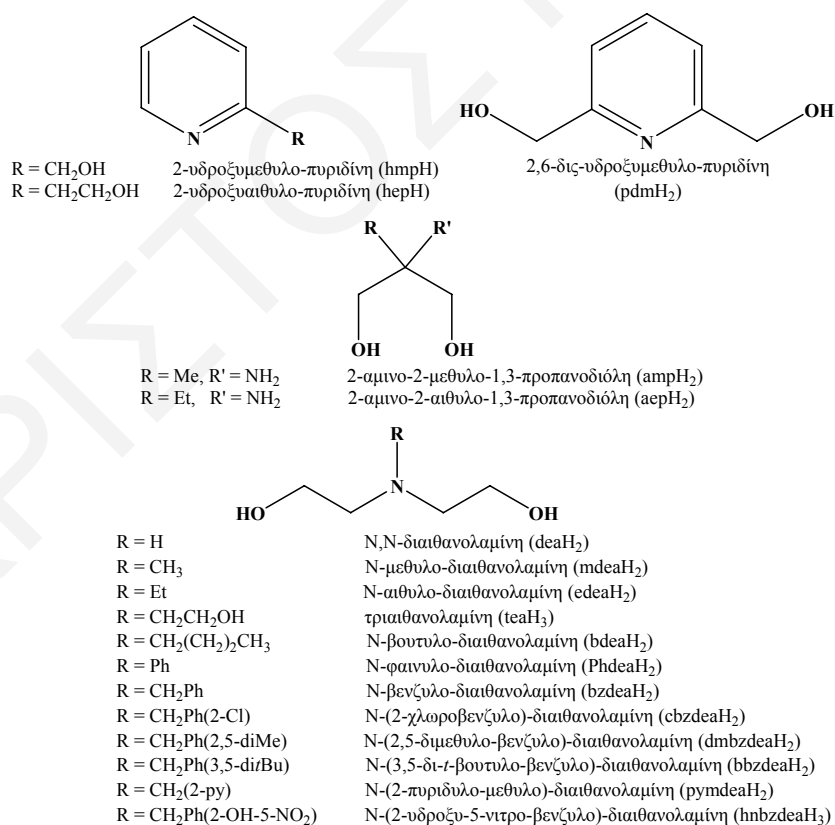
Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία των ΕΟ $\mu-N_3$ ομάδων στις πολυμεταλλικές πλειάδες, συνήθως υποστηρίζεται από την παρουσία επιπλέον γεφυρωτικών ομάδων όπως όξο, ύδροξο, άλκοξο, οξιμάτο ή καρβοξυλάτο ομάδων. Αυτές οι ομάδες βοηθούν στη διεύθυνση των μεταλλικών ιόντων σε αποστάσεις της τάξης των 3 Å ευνοώντας έτσι τον σχηματισμό των ΕΟ άζιδο γεφυρών.^[114]

Ο τρόπος ένταξης του N_3^- υποκαταστάτη είναι δυνατό να διακριθεί με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου.^[110] Η ταινία για την αντισυμμετρική δόνηση τάσης $\nu_{as}(N_3)$ παρατηρείται περί τους 2000 cm^{-1} και είναι πολύ χρήσιμη για τον καθορισμό του τρόπου ένταξης αυτής της ομάδας. Παρομοίως, η παρουσία συμμετρικής δόνησης τάσης που παρατηρείται συνήθως ως μια ασθενής ταινία περί τους 1300 cm^{-1} είναι ενδεικτική της παρουσίας τερματικών ή ΕΟ άζιδο γεφυρών και δεν εμφανίζεται στην περίπτωση παρουσίας ΕΕ N_3 . Έτσι, εάν σε μία ένωση υπάρχουν τόσο ΕΕ όσο και ΕΟ άζιδο γέφυρες τότε αναμένεται να παρατηρείται μία διπλή ταινία περί τους 2000 cm^{-1} καθώς και μία ταινία περί τους 1300 cm^{-1} . Εάν, η ένωση έχει μόνο ΕΕ γέφυρες τότε αναμένεται η εμφάνιση μόνο της διπλής ταινίας περί τους 2000 cm^{-1} .

1.6.4 Αμινοαλκοόλες

1.6.4.1 Γενικά

Οι αμινοαλκοόλες αποτελούν μια κατηγορία υποκαταστατών που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων 3d μεταλλοϊόντων μετάπτωσης. Τέτοιοι υποκαταστάτες περιέχουν τα «σκληρά» άτομα δότες N και RO⁻ τα οποία σταθεροποιούν τα «σκληρά» 3d μεταλλοϊόντα όταν αυτά βρίσκονται σε ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις. Επίσης, η αποπρωτονιωμένη RO⁻ ομάδα αποτελεί εξαιρετικό γεφυρωτικό υποκαταστάτη και μπορεί να συνδέει δύο ή τρία μεταλλοϊόντα. Μερικές από τις αμινοαλκοόλες που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη χημεία 3d μεταλλοϊόντων είναι η 2-υδροξυμεθυλο-πυριδίνη (hmpH), η 2,6-δισ-υδροξυμεθυλο-πυριδίνη (pdmH₂), η N,N-διαιθανολαμίνη (deaH₂) και τα παράγωγα αυτής, η τριαιθανολαμίνη (teaH₃) κλπ (σχήμα 1-16). Οι διάφορες αμινοαλκοόλες που προαναφέρθηκαν μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με διάφορους τρόπους, όπως για παράδειγμα με το αν είναι αρωματικές (π.χ. hmpH, hepH, pdmH₂) ή αλειφατικές (π.χ. deaH₂, teaH₃, bdeaH₂) ή με το πόσες RO⁻ ομάδες περιέχουν (απλές αμινοαλκοόλες, αμινοδιόλες, αμινοτριόλες, κλπ). Στη συνέχεια θα γίνει μια συζήτηση για τη χημεία ένταξης των παραπάνω υποκαταστατών με 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης.



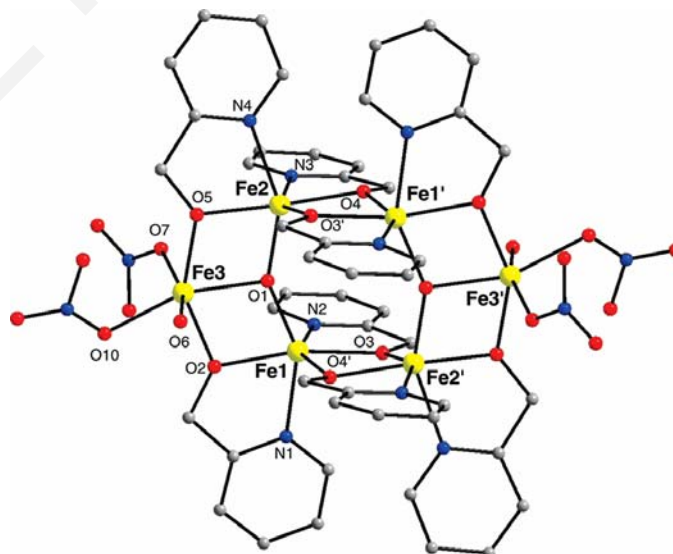
Σχήμα 1-16: Μερικές αμινοαλκοόλες που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη χημεία των πολυμεταλλικών πλειάδων

1.6.4.2 Χημεία ένταξης Πυρίδυλο Αλκοολών

Οι διάφορες χηλικές πυρίδυλο αλκοόλες έχουν χρησιμοποιηθεί με μεγάλη επιτυχία για τη σύνθεση νέων μεταλλικών πλειάδων καθώς και MMM. Ετσι με τη χρήση διαφόρων πυρίδυλο αλκοολών όπως η 2-υδροξυμεθυλο-πυριδίνη (hmpH), η 2-υδροξυαιθυλο-πυριδίνη (herH) και η 2,6-δις-υδροξυμεθυλο-πυριδίνη (pdmH₂) έχει γίνει εφικτή η σύνθεση πολυπυρηνικών ενώσεων διαφόρων 3d μεταλλοϊόντων όπως του Fe, Mn, Ni, Co, Cu.

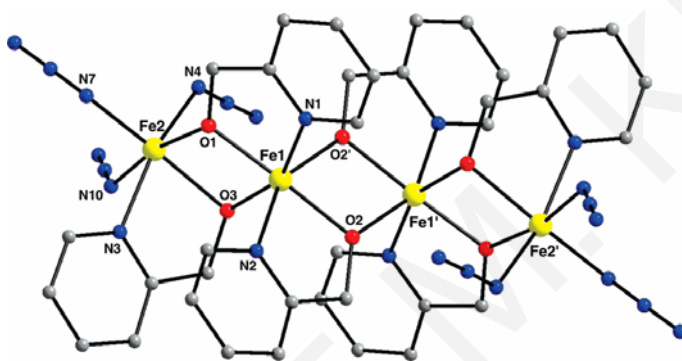
Συγκεκριμένα, μια προσεκτική βιβλιογραφική αναζήτηση έδειξε ότι οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες έχουν οδηγήσει σε διάφορες πολυπυρηνικές πλειάδες του Fe όπως είναι οι [Fe₄(N₃)₆(hmp)₆]^[123] [Fe₆O₂(NO₃)₄(hmp)₈(H₂O)₂](NO₃)₂^[123] [Fe₆O₂(O₂CR)₆(hmp)₆](NO₃)₂ (R = Bu', Ph)^[56] [Fe₈O₄(O₂CPh)₁₁(hmp)₅]^[56] [Fe₈O₄(O₂CMe)₁₂(hmp)₄]^[56] και [Fe₈O₃(OMe)(pdm)₄(pdmH)₄(MeOH)₂](ClO₄)₅^[123].

Για παράδειγμα το εξαπυρηνικό σύμπλοκο [Fe₆O₂(NO₃)₄(hmp)₈(H₂O)₂](NO₃)₂ με σπιν στη βασική κατάσταση S = 3,^[123] συντέθηκε από την αντίδραση Fe(NO₃)₃·9H₂O με hmpH και NEt₃ σε διαλύτη MeCN σε γραμμομοριακή αναλογία 1:3:1. Στο **σχήμα 1-17** φαίνεται η δομή του συμπλόκου η οποία μπορεί να περιγραφεί ότι αποτελείται από δύο τριπυρηνικές μονάδες [Fe₃(μ₃-O²⁻)] οι οποίες συνδέονται μέσω τεσσάρων γεφυρωτικών hmp⁻ αλκοξομάδων (δύο σε κάθε πλευρά). Η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από τέσσερις επιπλέον γεφυρωτικούς υποκαταστάτες hmp⁻, τέσσερις μονοδοντικούς υποκαταστάτες NO₃⁻ (δύο σε κάθε Fe) και δύο μόρια H₂O (ένα σε κάθε Fe). Όλα τα ιόντα Fe^{III} έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Το θετικό φορτίο του κατιόντος [Fe₆O₂(NO₃)₄(hmp)₈(H₂O)₂]²⁺ αντισταθμίζουν δύο ανιόντα NO₃⁻.



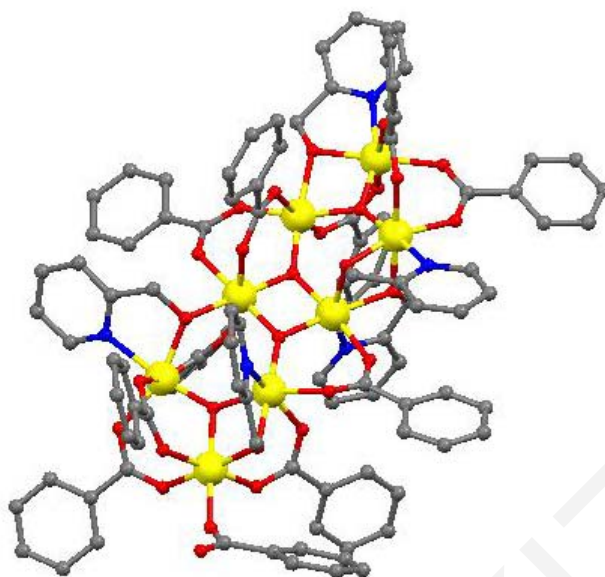
Σχήμα 1-17: Αναπαράσταση του συμπλόκου [Fe₆O₂(NO₃)₄(hmp)₈(H₂O)₂](NO₃)₂^[123]

Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόμοια συνθετική πορεία με αυτή που περιγράφηκε πιο πάνω αλλά με προσθήκη NaN_3 στο μίγμα της αντίδρασης και πραγματοποίηση της αντίδρασης σε μίγμα MeCN/MeOH αντί σε MeCN , οδηγεί στο σχηματισμό ενός εντελώς διαφορετικού δομικά συμπλόκου και συγκεκριμένα του $[\text{Fe}_4(\text{N}_3)_6(\text{hmp})_6]^{123}$. Η δομή του συμπλόκου περιγράφεται στο **σχήμα 1-18**. Όπως φαίνεται τα ιόντα Fe^{III} συνδέονται μεταξύ τους μέσω των έξι $\eta^1:\eta^2:\mu$ γεφυρωτικών υποκαταστατών hmp^- ενώ η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από 6 τερματικά ιόντα N_3^- (τρία σε κάθε Fe). Όλα τα ιόντα Fe βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση, έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Μαγνητική μελέτη του εν λόγω μορίου έδειξε ότι το spin στη βασική κατάσταση είναι $S = 0$.



Σχήμα 1-18: Αναπαράσταση του συμπλόκου $[\text{Fe}_4(\text{N}_3)_6(\text{hmp})_6]^{123}$

Ένα άλλο παράδειγμα αποτελεί το οκταπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Fe}_8\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_{11}(\text{hmp})_5]^{56}$ το οποίο συντέθηκε από την αντίδραση του FeCl_3 με hmpH σε διαλύτη MeOH παρουσία NaO_2CPh και NaOMe . Ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_4]^{16+}$ του συμπλόκου μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο $[\text{Fe}_3\text{O}]^{7+}$ μονάδες οι οποίες ενώνονται μέσω μιας ρομβικής γέφυρας $[\text{Fe}_2\text{O}_2]^{2+}$ (**σχήμα 1-19**). Οι δύο τερματικές $[\text{Fe}_3\text{O}]^{7+}$ μονάδες ενώνονται ως προς την κεντρική μονάδα $[\text{Fe}_2\text{O}_2]^{2+}$ σε θέση *anti*. Η περιφερειακή υποκατάσταση γύρω από τον πυρήνα συμπληρώνεται από έντεκα PhCO_2^- και 5 hmp^- υποκαταστάτες. Οι δέκα από τους έντεκα PhCO_2^- συμπεριφέρονται κατά τον συνήθη *syn,syn*- $\eta^1:\eta^1:\mu$ τρόπο, γεφυρώνοντας 2 άτομα Fe ο καθένας, ενώ ο εντέκατος υποκαταστάτης εντάσσεται τερματικά. Οι υποκαταστάτες hmp^- υιοθετούν τον $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ τρόπο ένταξης με την άλκοξο ομάδα να συμπεριφέρεται ως ένας μ_2 υποκαταστάτης και το N να εντάσσεται σε ένα μόνο άτομο Fe . Όλα τα ιόντα Fe βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση, έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Μαγνητική μελέτη του εν λόγω μορίου έδειξε ότι έχει διαμαγνητική βασική κατάσταση ($S = 0$).



Σχήμα 1-19: Αναπαράσταση του συμπλόκου $[Fe_8O_4(O_2CPh)_{11}(hmp)_5]^{[56]}$

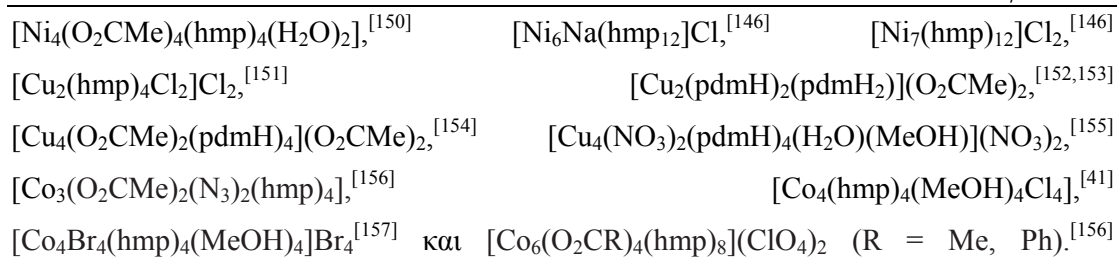
Επιπλέον, οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες έχουν χρησιμοποιηθεί με μεγάλη επιτυχία στην χημεία του Mn. Παρακάτω αναφέρονται κάποια ενδεικτικά παραδείγματα μεταλλικών πλειάδων του Mn που περιέχουν ενταγμένους τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες.

- $[Mn_2Cl_4(hepH)_2(H_2O)_2]^{[124]}$
- $[Mn_2Cl_2(hmpH)_4]Cl_2^{[124]}$
- $[Mn_4(O_2CMe)_2(pdmH)_6](ClO_4)_2^{[45,125]}$
- $[Mn_4(hmp)_6(NO_3)_2(MeCN)_2](ClO_4)_2^{[126]}$
- $[Mn_4(hmp)_6(NO_3)_4]^{[126]}$
- $[Mn_4(hmp)_6(MeCN)_2(H_2O)_4](ClO_4)_4^{[127,128]}$
- $[Mn_4(hmp)_6(H_2O)_4](ClO_4)_4^{[128]}$
- $[Mn_4(hmp)_6(H_2O)_2(NO_3)_2](ClO_4)_2^{[128]}$
- $[Mn_4(hmp)_6(hmpH)_2](ClO_4)_4^{[128]}$
- $[Mn_4(hmp)_6(O_2CR)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (R = Me, CCl₃, Ph)^[129]
- $(NR_4)[Mn_4O_2(O_2CPh)_7(hmp)_2]$ (R = Me, Et, Buⁿ)^[130]
- $[Mn_4(hmp)_6Br_2(H_2O)_2]Br_2^{[60]}$
- $[Mn_4(N_3)_4(pdmH)_2(Htea)_2]^{[131]}$
- $[Mn_7(OH)_3(hmp)_9Cl_3](Cl)(ClO_4)^{[59]}$
- $NEt_4[Mn_7(OH)_3(hmp)_9Cl_3]Cl[MnCl_4]^{[132]}$

- $[\text{Mn}_8\text{O}_2(\text{py})_4(\text{O}_2\text{CEt})_8(\text{L})_2][\text{ClO}_4]_2$ ($\text{LH}_2 = (6\text{-υδροξυμεθυλοπυριδινο-2-υλ})\text{-}(6\text{-υδροξυμεθυλοπυριδινο-2-υλμεθοξυ})\text{-μεθανόλη}$ το οποίο σχηματίζεται *in situ* από την οξείδωση του pdmH_2)^[133]
- $[\text{Mn}_9(\text{O}_2\text{CEt})_{12}(\text{pdm})(\text{pdmH})_2(\text{L})_2]$ ^[133]
- $[\text{Mn}_{10}\text{O}_2(\text{N}_3)_6(\text{pdmH})_4(\text{thme})_4]$ ($\text{thmeH}_3 = 1,1,1\text{-τρεις-}(υδροξυμεθυλο)\text{ αιθάνιο}$)^[131]
- $[\text{Mn}_{10}\text{O}_4(\text{N}_3)_4(\text{hmp})_{12}](\text{X})_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{N}_3$)^[131,134]
- $[\text{Mn}_{10}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{hmp})_8](\text{ClO}_4)_4$ ^[59]
- $[\text{Mn}_{11}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{nmpd})(\text{pdmH})_5(\text{pdm})_5\text{Cl}_6]$ ($\text{nmpdH}_2 = 2\text{-νιτρο-2-μεθυλο-1,3-προπανοδιόλη}$)^[135]
- $[\text{Mn}_{12}\text{O}_8\text{X}_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{hep})_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[136,137]
- $[\text{Mn}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{hmp})_6]$ ^[136,137]
- $[\text{Mn}_{18}\text{O}_{14}(\text{O}_2\text{CMe})_{18}(\text{hep})_4(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[138-140]
- $[\text{Mn}_{21}\text{O}_{16}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{hmp})_6(\text{hmpH})_2(\text{pic})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_4$ ^[138]
- $[\text{Mn}_{21}\text{O}_{14}(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{hmp})_8(\text{pic})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_4$ ^[141]
- $[\text{Mn}_{25}\text{O}_{18}(\text{OH})_2(\text{N}_3)_{12}(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6]\text{Cl}_2$ ^[135,142,143]
- $[\text{Mn}_{25}\text{O}_{18}(\text{OH})(\text{OMe})(\text{hmp})_6(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6](\text{N}_3)_2(\text{ClO}_4)_6$ ^[144,145]

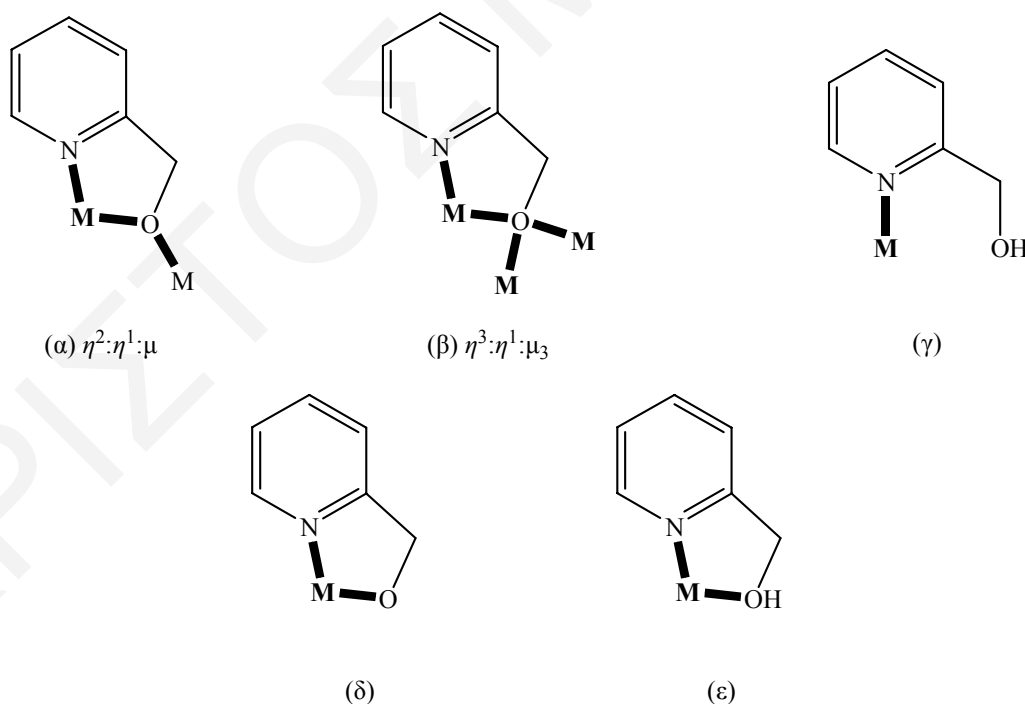
Αρκετές από αυτές τις ενώσεις όπως οι $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$,^[129] $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$,^[60] $[\text{Mn}_7(\text{OH})_3(\text{hmp})_9\text{Cl}_3](\text{Cl})(\text{ClO}_4)$,^[59] $[\text{Mn}_9(\text{O}_2\text{CEt})_{12}(\text{pdm})(\text{pdmH})_2(\text{L})_2]$,^[133] $[\text{Mn}_{11}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{nmpd})(\text{pdmH})_5(\text{pdm})_5\text{Cl}_6]$,^[135] $[\text{Mn}_{18}\text{O}_{14}(\text{O}_2\text{CMe})_{18}(\text{hep})_4(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$,^[138-140] $[\text{Mn}_{21}\text{O}_{16}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{hmp})_6(\text{hmpH})_2(\text{pic})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_4$ ^[138] και $[\text{Mn}_{25}\text{O}_{18}(\text{OH})(\text{OMe})(\text{hmp})_6(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6](\text{N}_3)_2(\text{ClO}_4)_6$,^[144,145] πέραν από τις πρωτότυπες και αισθητικά όμορφες τοπολογίες, εμφάνισαν και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και συμπεριφορά MMM. Για παράδειγμα οι πειραματικές μετρήσεις για τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων της πολυπυρινηκής πλειάδας $[\text{Mn}_{25}\text{O}_{18}(\text{OH})(\text{OMe})(\text{hmp})_6(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6](\text{N}_3)_2(\text{ClO}_4)_6$ (Mn_{25}) έδειξαν ότι το Mn_{25} παρουσιάζει συμπεριφορά MMM, αφού έχει σπιν στη βασική κατάσταση $S = 61/2$, και μαγνητική ανισοτροπία $D = -0.022 \text{ cm}^{-1}$ ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται η ύπαρξη βρόγχου υστέρησης στο διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου πεδίου.

Πέρα από τη χημεία του Fe και Mn, οι πυρίδυλο αλκοόλες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων με διάφορα παραμαγνητικά 3d μεταλλοϊόντα όπως Ni^{2+} , Cu^{2+} και Co^{2+} . Αποτέλεσμα αυτών των μελετών ήταν η σύνθεση πληθώρας νέων ενώσεων όπως είναι οι $[\text{Ni}_3(\text{OH})(\text{hmp})_6]$,^[146] $[\text{Ni}_4(\text{hmp})_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$,^[146] $[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{ROH})\text{Cl}]_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^t$),^[147,148] $[\text{Ni}_4(\text{hmp})_4\text{X}_4(\text{MeOH})_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3$),^[149]



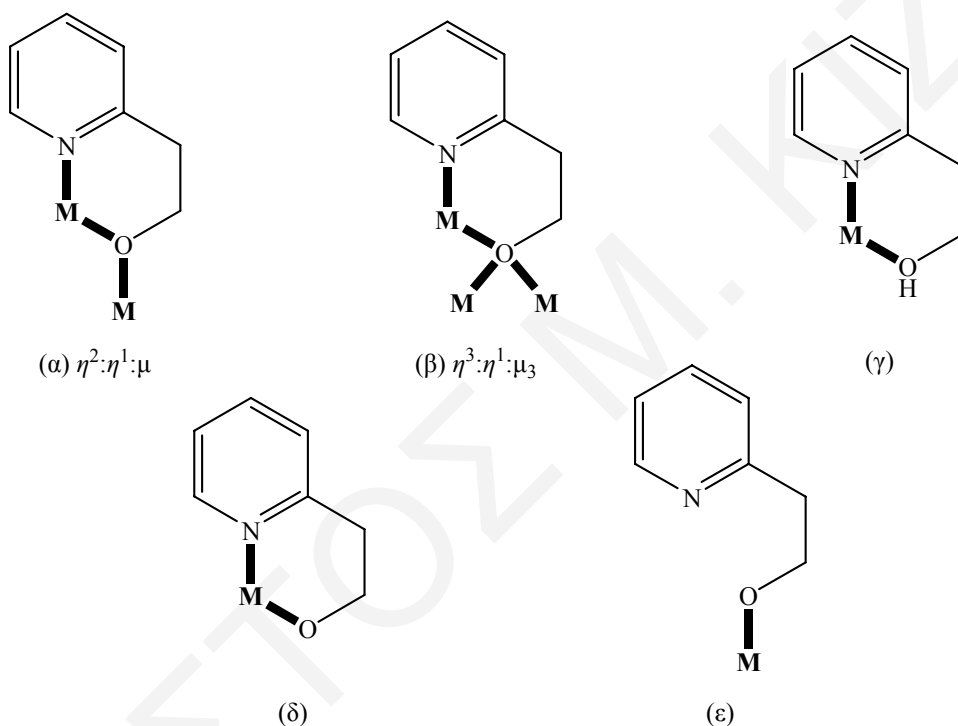
Επιπλέον, σε κάποιες περιπτώσεις όπως στις τετραπυρηνικές πλειάδες $[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{ROH})\text{Cl}]_4$ ^[147,148] και $[\text{Co}_4(\text{hmp})_4(\text{MeOH})_4\text{Cl}_4]$ ^[41] τα μόρια με σπιν $S = 4$ και $S = 6$, αντίστοιχα, εμφάνισαν συμπεριφορά MMM.

Από τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι οι υποκαταστάτες hmpH, herH και pdmH₂ μπορούν να ενταχθούν με μια ποικιλία τρόπων με τα 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης. Έτσι, ο υποκαταστάτης hmpH μπορεί να ενταχθεί ακολουθώντας τους τύπους ένταξης που φαίνονται στο **σχήμα 1-20**. Οι συνηθέστεροι από αυτούς είναι οι τύποι $\eta^2:\eta^1:\mu$ και $\eta^3:\eta^1:\mu_3$ στους οποίους ο αποπρωτονιωμένος υποκαταστάτης συνδέει δύο ή τρία μεταλλικά ιόντα αντίστοιχα,^[158] ενώ οι τερματικοί τύποι γ (πρωτονιωμένη μορφή),^[159,160] δ και ϵ (πρωτονιωμένη μορφή) είναι περισσότερο σπάνιοι με τους τελευταίους να παρατηρούνται κυρίως σε μονοπυρηνικά^[160-164] ή διπυρηνικά σύμπλοκα.^[160]



Σχήμα 1-20: Οι μέχρι σήμερα γνωστοί τρόποι ένταξης της 2-υδροξυεθυλο-πυριδίνης (hmpH) (η^i : υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O και N του υποκαταστάτη, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M που εντάσσονται με τον υποκαταστάτη)

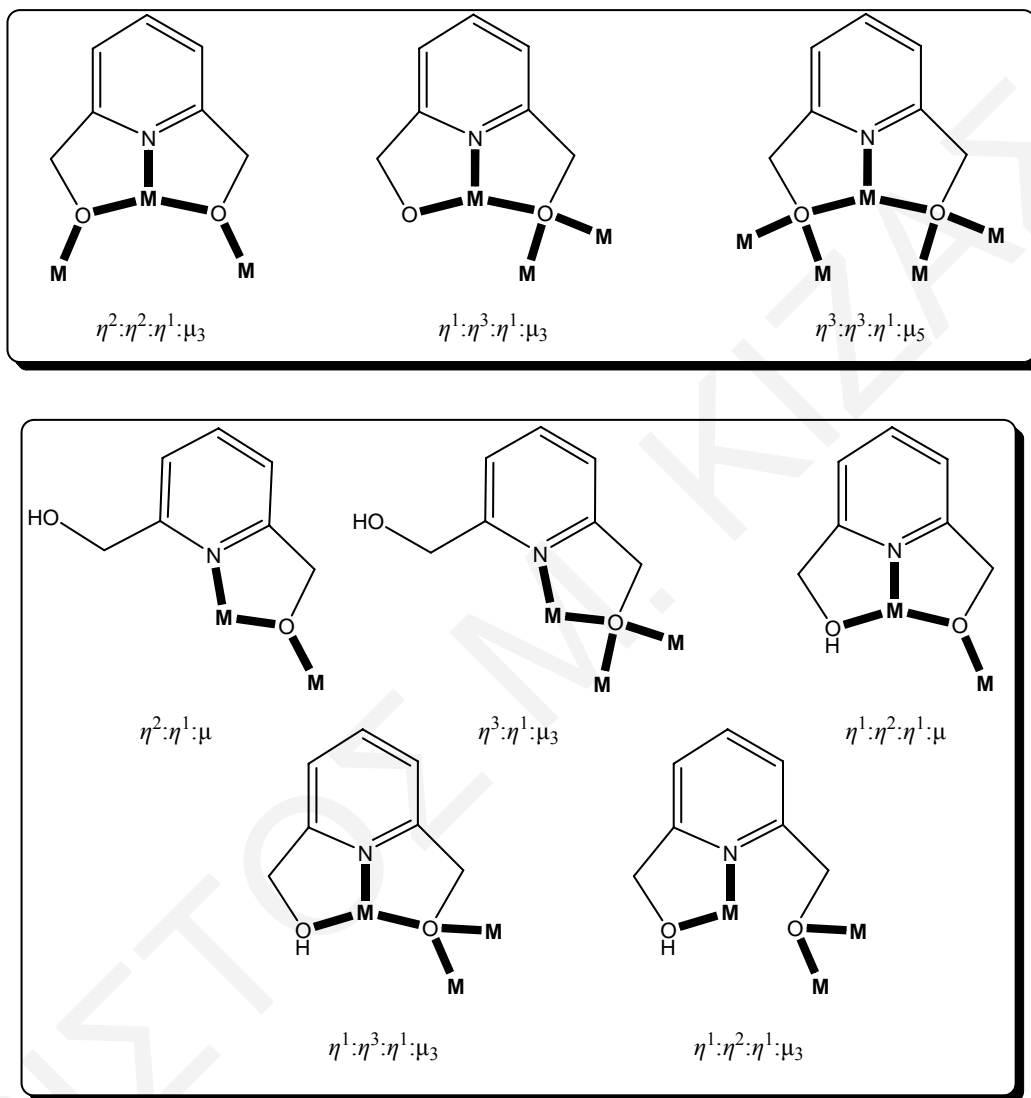
Μια προσεκτική έρευνα με τη χρήση της κρυσταλλογραφικής βάσης δεδομένων (Cambridge Crystallographic Database, CCDC) αποκάλυψε ότι ο υποκαταστάτης *herH* ακολουθεί ανάλογους τρόπους ένταξης με τον *hmpH* (σχήμα 1-21). Σ' αυτή την περίπτωση ο περισσότερο συνηθισμένος τύπος ένταξης για πολυπυρηνικές ενώσεις 3d μεταλλοϊόντων είναι ο $\eta^2:\eta^1:\mu$ στον οποίο ο υποκαταστάτης γεφυρώνει δύο μεταλλικά κέντρα.^[136,137,139,165–169] Οι τύποι β ($\eta^3:\eta^1:\mu_3$),^[169,170] δ ^[139,166] και ε ^[165] έχουν παρατηρηθεί σε ελάχιστα παραδείγματα πολυπυρηνικών ενώσεων ενώ ο τύπος γ απαντάται κυρίως σε μονοπυρηνικά σύμπλοκα^[124,171–174] και σε πολύ λιγότερες περιπτώσεις σε διπυρηνικά.^[124,171]



Σχήμα 1-21: Οι μέχρι σήμερα γνωστοί τρόποι ένταξης της 2-υδροξυαιθυλο-πυριδίνης (*herH*) (η^1 : υποδηλώνει τον αριθμό των *M* που εντάσσονται με το κάθε *O* και *N* του υποκαταστάτη, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό *M* που εντάσσονται με τον υποκαταστάτη)

Για τον υποκαταστάτη 2,6-δις-υδροξυμεθυλο-πυριδίνη (*rdmH*₂) έχει διαπιστωθεί ότι, στις διάφορες μεταλλικές πλειάδες 3d μεταλλοϊόντων, μπορεί να υπάρξει είτε στην πλήρως αποπρωτονιωμένη του μορφή (*rdm*²⁻) ή/και στη μονοαποπρωτονιωμένη του κατάσταση (*rdmH*). Στο σχήμα 1-22 φαίνονται οι τρόποι ένταξης του εν λόγω υποκαταστάτη στις δύο προαναφερόμενες καταστάσεις (*rdm*²⁻ και *rdmH*). Στην πλήρως αποπρωτονιωμένη του μορφή, ο υποκαταστάτης αυτός μπορεί να δράσει ως τριδοντικός

χηλικός ενώ ως μόνο-αποπρωτονιωμένος, που είναι και η πιο συχνή περίπτωση, δρα είτε ως διδοντικός ($\eta^2:\eta^1:\mu$ και $\eta^3:\eta^1:\mu$) με το πρωτονιωμένο οξυγόνο να μην εντάσσεται ή ως τριδοντικός χηλικός ($\eta^1:\eta^2:\eta^1:\mu$).^[175]



Σχήμα 1-22: Οι μέχρι σήμερα γνωστοί τρόποι ένταξης της 2,6-δισ-υδροξυμεθυλο-πυριδίνης ($rdmH_2$) στην πλήρως αποπρωτονιωμένη μορφή rdm^{2-} (πάνω) και στη μονο-αποπρωτονιωμένη $rdmH$ (κάτω) (η^i : υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O και N του υποκαταστάτη, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M που εντάσσονται με τον υποκαταστάτη)

1.6.4.3 Χημεία Ένταξης Αλειφατικών Πολυ(υδροξυαιθυλο) αμινών

Οι υποκαστάτες $deaH_2$ (και παράγωγά της), η $teaH_3$ καθώς και κάποιες αλειφατικές αμινοδιόλες όπως η 2-αμινο-2-μεθυλο-1,3 προπανοδιόλη ($ampH_2$) και η 2-αμινο-2-αιθυλο-

1,3 προπανοδιόλη (aepH₂) έχουν χρησιμοποιηθεί με σημαντική επιτυχία για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων 3d μεταλλοϊόντων, κυρίως του Fe και του Mn.^[175]

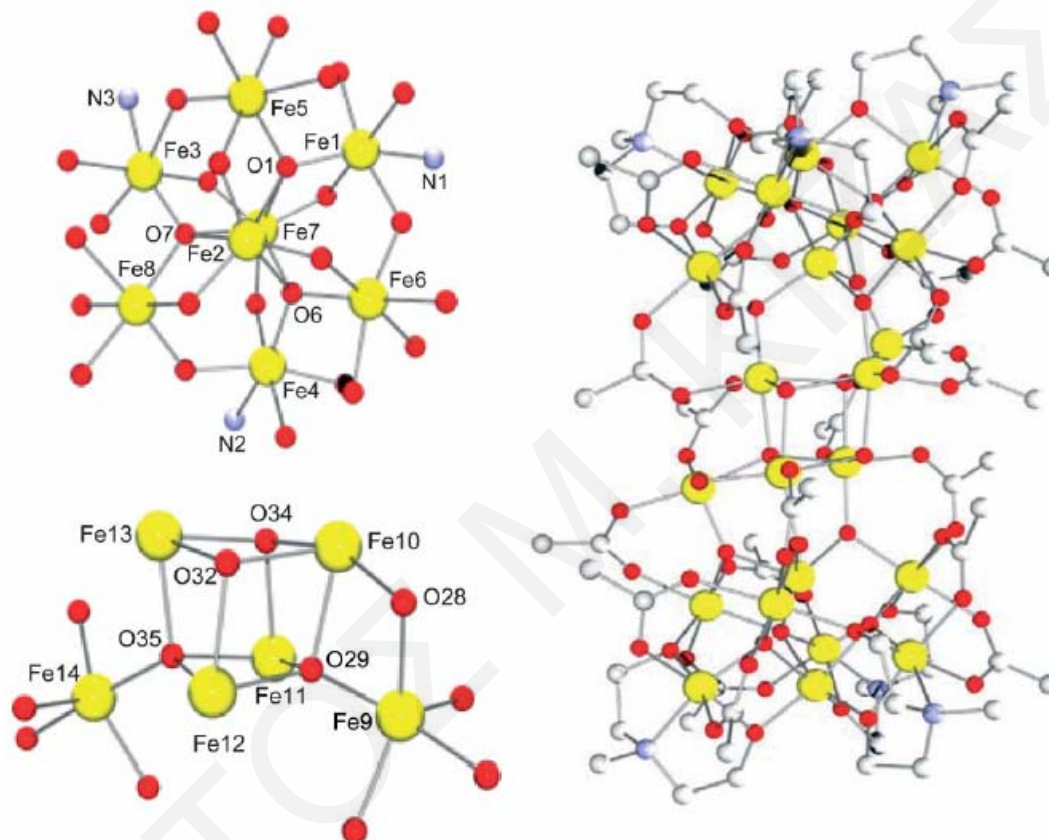
Στη χημεία του Fe η χρήση των εν λόγω υποκαταστατών έχει οδηγήσει σε μια πληθώρα πολυμεταλλικών πλειάδων όπως {Fe[Fe(mdea)₂]₃},^[176,177] [Fe₆(tea)₆Cl₆],^[178] [Fe₆(mdea)₆Cl₆],^[176,178,179] [NaFe₆(tea)₆Cl],^[178] [Fe₇O₃(O₂CMe₃)₉(teaH)₃(H₂O)₃],^[180,181] [Fe₇(tea)₆](ClO₄)₂,^[182] [Fe₇(amp)₆Cl₆],^[183] [Fe₈O₃(O₂CPh)₉(tea)(teaH)₃],^[184] [Fe₈O₃(O₂CEt)₆(tea)(teaH)₃F₃],^[180] [Fe₈O₃(tea)(teaH)₃(O₂CMe₃)₆(X)₃] (X = N₃, SCN)^[181] [Fe₈O₃(Me-sao)₃(tea)(teaH)₃(O₂CMe₃)₃],^[185] [CsFe₈(tea)₈]Cl,^[186] [Fe₂₂O₁₄(OH)₃(O₂CMe)₂₁(mda)₆](ClO₄)₂^[187] και {[Fe₈O₃(tea)(teaH)₃(HCOO)₆]₈(HCOO)₁₂}(ClO₄)₁₂(Fe₆₄).^[38]

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το τετραπυρηνικό σύμπλοκο {Fe[Fe(mdea)₂]₃}^[176,177] το οποίο μπορεί να συντεθεί από την αντίδραση FeCl₃ με την N-μεθυλο-διαιθανολαμίνη (mdeaH₂) παρουσία NaH σε άνυδρο διαλύτη THF. Η τετραπυρηνική αυτή πλειάδα έχει σχήμα αστεριού (*σχήμα 1-23*). Το κεντρικό ιόν Fe³⁺ συνδέεται με τις τρεις [Fe(mdea)₂] ομάδες μέσω δύο μ₂-αλκοξο γεφυρών από την κάθε μία, ενώ το ιόν Fe³⁺ της κάθε ομάδας υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία μέσω δύο N, μ₁-O και μ₂-O των υποκαταστατών mdea²⁻. Λόγω των αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων (*J* = -30 K) που παρατηρούνται μεταξύ των ιόντων Fe³⁺, το σπιν στη βασική κατάσταση είναι *S* = 5. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι η αναστροφή της μαγνήτισης παρεμποδίζεται από ένα ενεργειακό φράγμα *U_{eff}* ≈ 14.25 K κι έτσι η τετραπυρηνική αυτή πλειάδα είναι MMM, εμφανίζοντας χαρακτηριστικά υστέρησης της μαγνήτισης σε θερμοκρασίες μικρότερες από 1.2 K. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα μόρια της ένωσης αυτής αλληλεπιδρούν διαμοριακά μεταξύ τους μέσω μορίων διαλύτη, με αποτέλεσμα οι μαγνητικές ιδιότητες του μορίου να επηρεάζονται σημαντικά από το είδος του διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί κατά την ανακρυστάλλωση της ένωσης.



Σχήμα 1-23: Αναπαράσταση του συμπλόκου {Fe[Fe(mdea)₂]₃}^[177]

Ενδιαφέρον επίσης, παρουσιάζει η ένωση $[\text{Fe}_{22}\text{O}_{14}(\text{OH})_3(\text{O}_2\text{CMe})_{21}(\text{mdea})_6](\text{ClO}_4)_2$,^[187] (σχήμα 1-24) η οποία συντίθεται από αντίδραση FeCl_3 με NaO_2CMe και mdeaH_2 σε διαλύτη EtOH και επακόλουθη ανακρυστάλλωση του προϊόντος που προκύπτει σε $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. Το ενδιαφέρον σ' αυτή την πλειάδα ενοπίζεται στη δομή της και στην πρωτότυπη τοπολογία της παρά στις μαγνητικές της ιδιότητες αφού βρέθηκε ότι το σπιν στη βασική της κατάσταση είναι $S = 0$.

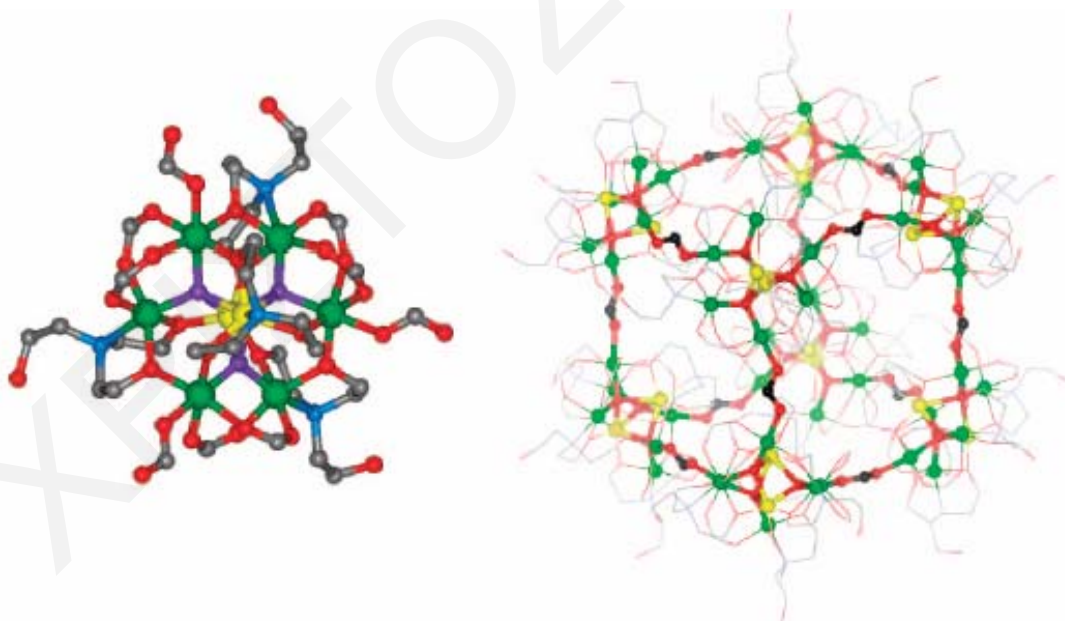


Σχήμα 1-24: Αριστερά: Αναπαράσταση των υπομονάδων που συνιστούν την πλειάδα $[\text{Fe}_{22}]$: πάνω φαίνεται η Fe_8 μονάδα που βρίσκεται στο κάθε άκρο του μορίου και κάτω η κεντρική Fe_6 μονάδα Δεξιά: Αναπαράσταση της πλειάδας $[\text{Fe}_{22}]$.^[187] ($\text{Fe} =$ κίτρινο, $\text{O} =$ κόκκινο, $\text{N} =$ μπλε)

Η δομή της πλειάδας αυτής συνίσταται από 22 ιόντα Fe^{3+} τα οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι διευθετούνται σε τρεις υπομονάδες. Το κεντρικό $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_4\text{-O})_2]^{6+}$ κυβάνιο που συνδέεται με τα δύο πέντα-ενταγμένα ιόντα Fe^{3+} (Fe_9 και Fe_{14}) αποτελεί την πρώτη Fe_6 υπομονάδα (σχήμα 1-24, αριστερά, κάτω) και βρίσκεται μεταξύ δύο ταυτόσημων Fe_8 υπομονάδων τύπου προπέλας (σχήμα 1-24, αριστερά, πάνω). Εκτός από τους $\text{Fe}(9)$ και $\text{Fe}(14)$, όλα τα υπόλοιπα άτομα Fe υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Το συνολικό κατιόν $[\text{Fe}_{22}]^{2+}$ φαίνεται στο σχήμα 1-24 (δεξιά). Οι OH^- γέφυρες εντοπίζονται στα $\text{O}(32)$, $\text{O}(34)$ και $\text{O}(28)$ με το τελευταίο να γεφυρώνει τα ιόντα

Fe(9)/Fe(10) ενώ το αντίστοιχο ζεύγος Fe(13)/Fe(14) συνδέεται μέσω μιας οξικής ομάδας με τον $\text{syn, syn-}\eta^1:\eta^1:\mu$ γεφυρωτικό τρόπο. Οι Fe_8 υπομονάδες έχουν τοπολογία προπέλας με τρία “φτερά” και άξονα που ορίζεται από τα άτομα Fe(2)/Fe(7). Τα τελευταία συνδέονται μέσω των τριών $\mu_4\text{-O}^{2-}$ γεφυρών (άτομα O(1), O(6) και O(7)), οι οποίες επίσης συνδέουν τα ζεύγη Fe(1)/Fe(5), Fe(4)/Fe(6) και Fe(3)/Fe(8) αντίστοιχα, που ορίζουν τα «φτερά». Επιπλέον τα διάφορα ζεύγη ατόμων Fe, γεφυρώνονται από τις RO^- ομάδες των υποκαταστατών mdea^{2-} οι οποίοι γεφυρώνουν με τον $\eta^2:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ τρόπο ένταξης.

Παρόμοιες Fe_8 υπομονάδες με αυτές που περιγράφηκαν αμέσως πιο πάνω, συνιστούν τη γιγαντιαία πλειάδα $\{[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{tea})(\text{teaH})_3(\text{HCOO})_6]_8(\text{HCOO})_{12}\}(\text{ClO}_4)_{12}(\text{Fe}_{64})^{[38]}$. Συγκεκριμένα η ένωση αυτή αποτελείται από 64 ιόντα Fe^{3+} , 24 O^{2-} , 8 tea^{3-} , 24 teaH^{2-} και 60 HCOO^- . Η κυβική πλειάδα αποτελείται από οκτώ γωνίες στις οποίες ενοπίζονται οι οκτώ οκταπυρηνικές $[\text{Fe}^{\text{III}}_8\text{O}_3(\text{tea})(\text{teaH})_3(\text{HCOO})_6(\text{HCOO})_{3/2}]$ μονάδες (Fe_8 , **σχήμα 1-25**, αριστερά) με τοπολογία τύπου προπέλας όπως περιγράφηκε πιο πάνω για την $[\text{Fe}_{22}]$. Οι υπομονάδες αυτές συνδέονται μεταξύ τους μέσω 12 *anti-anti* φορμικών ιόντων (Fe_{64} , **σχήμα 1-25**, δεξιά) ενώ τα ιόντα Fe^{3+} συνδέονται επιπλέον από υποκαταστάτες tea^{3-} , teaH^{2-} και HCOO^- . Η κάθε Fe_8 γωνία του κύβου συνδέεται μέσω τριών HCOO^- υποκαταστατών με τις άλλες τρεις και ο κεντρικός της άξονας δείχνει προς το κέντρο του κύβου με την tea^{3-} να βρίσκεται μέσα στον κύβο.



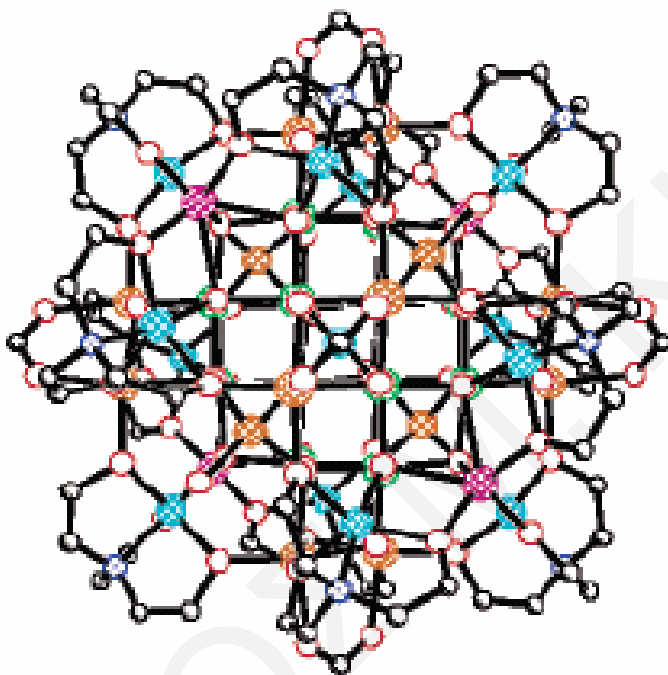
Σχήμα 1-25: Αναπαράσταση της $[\text{Fe}^{\text{III}}_8\text{O}_3(\text{tea})(\text{teaH})_3(\text{HCOO})_6(\text{HCOO})_{3/2}]$ μονάδας (αριστερά) και της κυβικής πλειάδας Fe_{64} (δεξιά)^[38]

Μια προσεκτική βιβλιογραφική ανασκόπηση των κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένων πλειάδων του Mn με την διαιθανολαμίνη (deaH₂) (και παράγωγά της π.χ. mdeaH₂) καθώς και, της τριαιθανολαμίνης και των προαναφερθέντων αμινοδιολών (έρευνα με τη χρήση της κρυσταλλογραφικής βάσης δεδομένων, Cambridge Crystallographic Database, CCDC), δείχνει ότι η χρήση των εν λόγω υποκαταστατών έχει οδηγήσει στη σύνθεση ενός μεγάλου αριθμού νέων πολυμεταλλικών πλειάδων καθώς και νέων τοπολογικών διευθετήσεων όπως επίσης και σε ενώσεις με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Παρακάτω δίνονται διάφορα τέτοια παραδείγματα:

- [Mn₄(O₂CR)₂(teaH)₂(teaH₂)₂](O₂CR)₂ (R = Ph, -C(CH₃)₃)^[188,189]
- [Mn₄(N₃)₄(pdmH)₂(teaH)₂]^[131]
- [Mn₄(O₂CPh)₄(mdea)₂(mdeaH)₂]^[190]
- [Mn₆(O₂CCHPh₂)₈(teaH)₂(teaH₂)₂]^[47]
- [Mn₆(O₂CMe)₆(teaH₂)₂(tmp)₂] (tmpH₃ = 1,1,1-τρις-(υδροξυμεθυλο)-προπάνιο)^[191]
- [Mn₆(acac)₄(OAc)₂(Htmp)₂(aep)₂]^[191]
- [X]{Mn₇(mdea)₆Cl₆}(X = NEt₄, NHEt₃)^[192,193]
- {[Na(MeOH)₃][Mn₇(N₃)₆(mdea)₆]}_n^[193,194]
- {Na[Mn₇(N₃)₆(teaH)₆]}_n^[193]
- [Mn₇(nmdea)₆(N₃)₆]^[182]
- [Mn₈(O₂CCH₂Bu^t)₁₂(teaH)₄]^[47]
- [Mn₁₀O₃(O₂CMe)₆(tea)(teaH)₃(teaH₂)₃][NO₃]₂^[195]
- [Mn₁₀O₄Br₄(amp)₆(ampH₂)₃(HampH₂)]Br₃^[196]
- [Mn₁₂(mdea)(O₂CMe)₁₄]^[190,197]
- [Mn₁₆(O₂CMe)₈(O₂CPrⁿ)₈(teaH)₁₂]^[198]
- [Mn₁₆(O₂CCHMe₂)₁₆(teaH)₁₂]^[198]
- [Mn₁₆(O₂CMe)₁₆(teaH)₁₂]^[47]
- [Mn₁₇NaO₁₀(OH)₂(N₃)₃(O₂CMe)₁₃(tea)₃(teaH)(DMF)]^[199]
- [Mn₁₈(N₃)₁₂O₁₂(tea)₂(teaH)₄(OMe)(MeOH)]^[195]
- [Cu₁₇Mn₂₈O₄₀(tea)₁₂(HCO₂)₆(H₂O)₄]^[200]

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η γιγαντιαία ετερομεταλλική πλειάδα [Cu₁₇Mn₂₈O₄₀(tea)₁₂(HCO₂)₆(H₂O)₄]^[200] (σχήμα 1-26) με σπιν στη βασική κατάσταση S = 51/2. Η συνθεση του μορίου επιτεύχθηκε από την αντίδραση σκόνης Cu με Mn(OAc)₂·4H₂O και teaH₃ σε διαλύτη DMF και θερμοκρασία 85 °C. Χαρακτηριστικό της ετερομεταλλικής αυτής πλειάδας είναι το γεγονός ότι περιέχει δύο διαφορετικά μέταλλα και πέντε διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες ως ακολούθως: Cu^I, Cu^{II}, Mn^{II}, Mn^{III} και

Mn^{IV} . Στο γιγαντιαίο δομικό πυρήνα του μορίου $[Cu^I_4Cu^{II}_{13}Mn^{II}_4Mn^{III}_{12}Mn^{IV}_{12}(\mu_4-O^{2-})_{28}(\mu_3-O^{2-})_{12}]^{42+}$ η κάθε μ_4-O^{2-} ομάδα συνδέει τρία ιόντα Mn με ένα ιόν Cu ($2Mn^{III} + Mn^{II} + Cu^{II}$ ή $2Mn^{IV} + Mn^{III} + Cu^I$ ή $3Mn^{IV} + Cu^{II}$), ενώ η κάθε μ_3-O^{2-} ομάδα συνδέει ένα ιόν Mn^{IV} με δύο Mn^{III} . Η περιφερειακή υποκατάσταση στο μόριο παρέχεται από 12 πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες tea^{3-} , 4 μόρια H_2O και έξι HCO_2^- ομάδες οι οποίες σχηματίζονται *in situ* από την υδρόλυση του DMF.

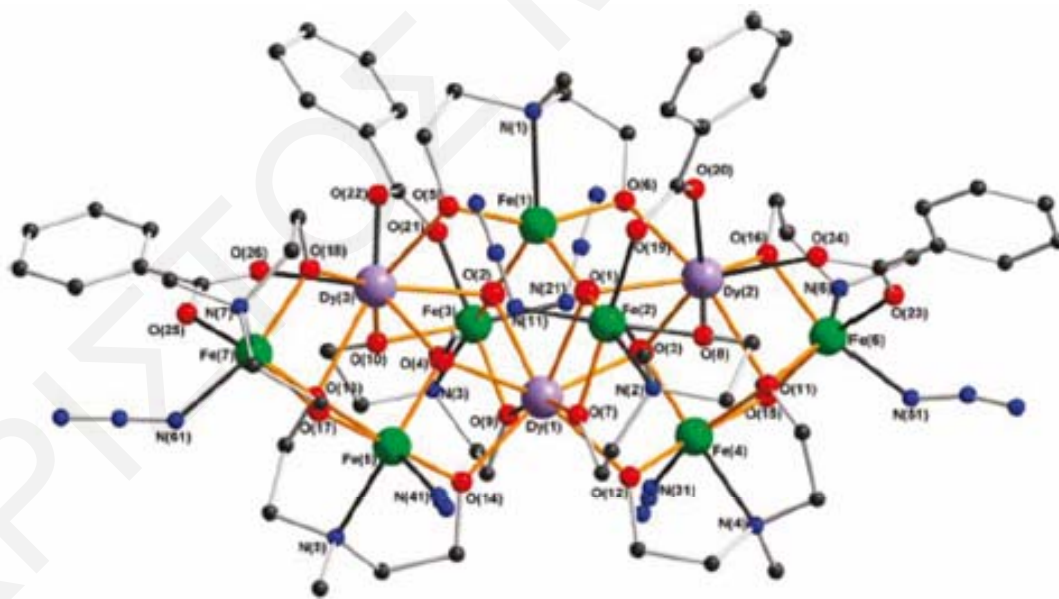


Σχήμα 1-26: Αναπαράσταση του συμπλόκου $[Cu_{17}Mn_{28}O_{40}(tea)_{12}(HCO_2)_6(H_2O)_4]^{200}$

Τα τελευταία χρόνια, οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες έχουν αποτελέσει έναν ελκυστικό στόχο για τη σύνθεση 3d-4f ετερομεταλλικών πλειάδων με αρκετά βιβλιογραφικά παραδείγματα όπως $[Fe_2Ho_2(pdmH)_6Cl_4]Cl_2$,^[91] $[Fe_2Ho_2(OH)_2(teaH)_2(O_2CPh)_4(NO_3)_2]$,^[91] $[Fe_2Dy_2(OH)_2(teaH)_2(O_2CPh)_6]$,^[91] $[Fe_4Dy_4(teaH)_8(N_3)_8(H_2O)]$,^[201] $[Fe_3Gd(acac)_6(tea)_2]$,^[202] $[Fe_7Dy_3O_2(OH)_2(mdea)_7(O_2CPh)_4(N_3)_6]$,^[92] $[Mn_2Gd_2(OH)_2(O_2CPh)_4(NO_3)_2(teaH)_2]$ ^[203] και $[Mn_5Ln_4O_6(mdea)_2(mdeaH)_2(Piv)_6(NO_3)_4(H_2O)_2]$ ^[204]. Πέραν από τις αισθητικά όμορφες και ιδιαίτερες τοπολογίες που εμφανίζουν πολλές φορές αυτές οι ενώσεις, ορισμένες από αυτές παρουσιάζουν και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

Για παράδειγμα η 3d-4f πολυμεταλλική πλειάδα $([Dy_3Fe_7(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2(mdea)_7(\mu-benzoate)_4(N_3)_6])^{92}$ (σχήμα 1-27) που συντίθεται από την αντίδραση του

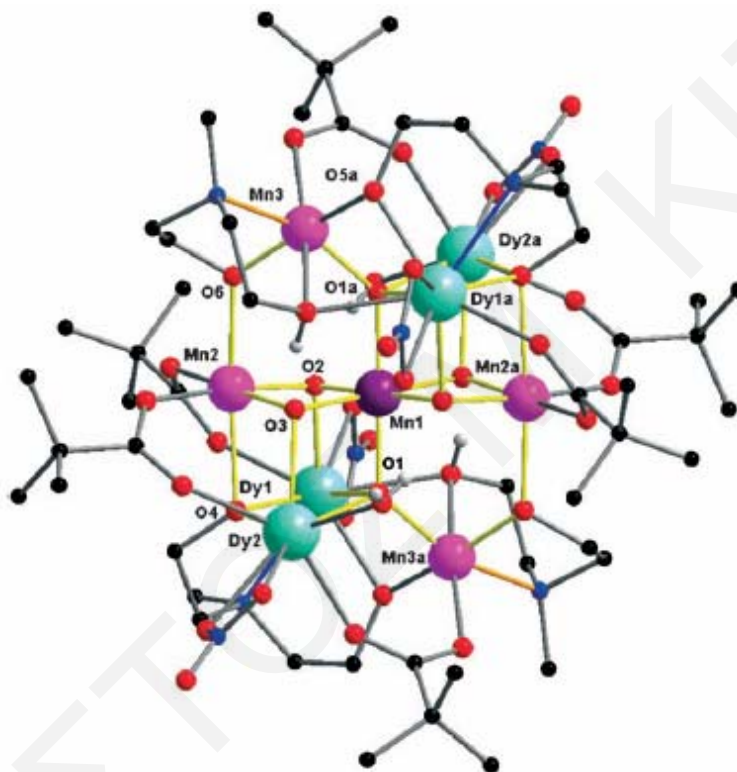
FeCl₃ με DyCl₃·6H₂O, PhCO₂H και mdeaH₂ σε διαλύτη MeOH, παρουσιάζει συμπεριφορά MMM και τιμή ενεργειακού φράγματος για αναστροφή της μαγνήτισης $U_{eff} = 33.4$ K. Ο δομικός πυρήνας του μορίου αποτελείται από επτά ιόντα Fe^{III}, στο καθένα από τα οποία εντάσσεται χηλικά ένας πλήρως αποπρωτονιωμένος υποκαταστάτης mdea²⁻ και τρία ιόντα Dy^{III}. Οι δύο μ₄-O²⁻ ομάδες γεφυρώνουν δύο ιόντα Fe^{III} με δύο ιόντα Dy^{III} σχηματίζοντας έτσι δύο τετράεδρα που μοιράζονται μια κοινή ακμή. Τα δύο ζεύγη Dy ... Dy (ένα σε κάθε τετράεδρο) γεφυρώνονται επιπλέον από μία μ₃-OH ομάδα η οποία συνδέει το καθένα με ένα επιπλέον ιόν Fe^{III}. Επιπλέον γέφυρες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων παρέχονται από τις αλκόξο ομάδες των υποκαταστατών mdea²⁻. Οι τέσσερις βενζοϊκές ομάδες συμπεριφέρονται κατά τον συνήθη syn,syn-η¹:η¹:μ₂ τρόπο, γεφυρώνοντας η καθεμία ένα ιόν Fe^{III} με ένα ιόν Dy^{III}. Η σφαίρα ένταξης κάθε κέντρου Fe εκτός από του Fe(1) συμπληρώνεται από την ένταξη τερματικών αζιδο-ομάδων με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα παραμορφωμένο cis-N₂O₄ οκταεδρικό περιβάλλον. Ο Fe(1) έχει αριθμό ένταξης 5 υιοθετώντας τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία ένταξης που σχηματίζεται από ένα άτομο N και 4 άτομα O (NO₄ περιβάλλον). Τα τρία ιόντα Dy^{III} έχουν αριθμό ένταξης 8 και υιοθετούν τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία (square-antiprismatic geometry).



Σχήμα 1-27: Αναπαράσταση του συμπλόκου $[Dy_3Fe_7(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2(mdea)_7(\mu\text{-benzoate})_4(N_3)_6]^{192}$

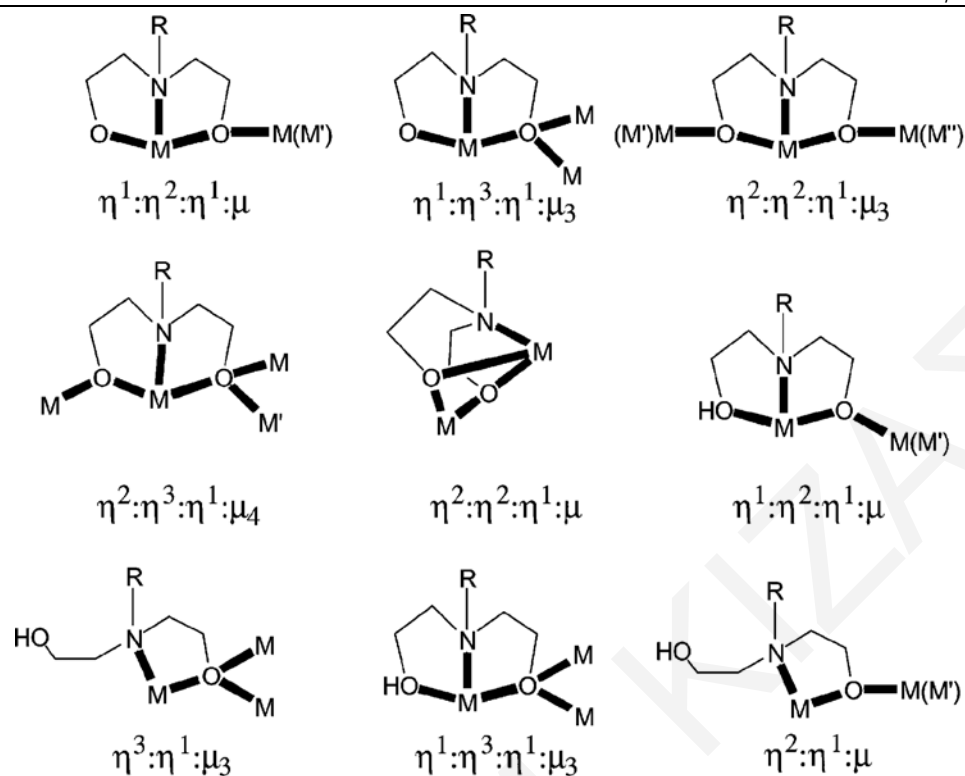
Ένα δεύτερο παράδειγμα ετερομεταλλικής 3d-4f πλειάδας με συμπεριφορά MMM αποτελεί το $[Mn_5Ln_4O_6(mdea)_2(mdeaH)_2(Piv)_6(NO_3)_4(H_2O)_2]^{204}$ (σχήμα 1-28). Αυτό παρασκευάζεται από την αντίδραση του προσχηματισμένου συμπλόκου $[Mn_6O_2(piv)_{10}(4-$

Me-py)_{2.5}(pivH)_{1.5}] (py: πυριδίνη, piv: Me₃CCO₂⁻) με mdeaH₂ και Dy(NO₃)₃·6H₂O σε MeCN. Η μοριακή δομή του μορίου αποτελείται από έναν κεντροσυμμετρικό δομικό πυρήνα [Mn^{III}₄Mn^{IV}Dy^{III}₄]²⁸⁺ ο οποίος σχηματίζεται μέσω τεσσάρων μ₃-O²⁻ γεφυρωτικών ομάδων, δύο μ₄-O²⁻ ομάδων και τα οξυγόνα δύο μονοπρωτονιωμένων η²:η²:η¹:μ₃ και δύο διπλά πρωτονιωμένων η³:η²:η¹:μ₄ υποκαταστατών διαιθανολαμίνης. Η περιφερειακή υποκατάσταση παρέχεται από έξι γεφυρωτικούς πιβαλικούς υποκαταστάτες, τέσσερα νιτρικά ανιόντα και δύο μόρια H₂O. Τα πέντε ιόντα Mn έχουν αριθμό ένταξης 6 ενώ από τα ιόντα Dy^{III} τα δύο έχουν αριθμό ένταξης εννέα και τα άλλα δύο οκτώ.

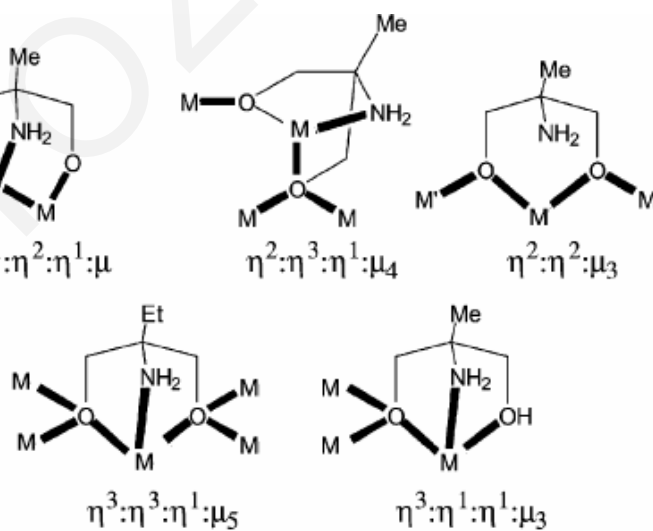


Σχήμα 1-28: Αναπαράσταση του συμπλόκου [Mn₅Dy₄(O)₆(mdea)₂(mdeaH)₂(Piv)₆(NO₃)₄(H₂O)₂]^[204]

Από την προσεκτική μελέτη του τρόπου ένταξης των υποκαταστατών που αναφέρθηκαν παραπάνω, διαπιστώνεται ότι οι εν λόγω υποκαταστάτες μπορούν να ενταχθούν με ποικίλους τρόπους με τα διάφορα μεταλλοϊόντα. Συγκεκριμένα, οι υποκαταστάτες deaH₂ καθώς και τα διάφορα παράγωγά της μπορούν να ενταχθούν ακολουθώντας τους τύπους ένταξης που φαίνονται στο **σχήμα 1-29** ενώ οι αλειφατικές αμινοδιόλες 2-αμινο-2-μεθυλο-1,3-προπανοδιόλη (ampH₂) και 2-αμινο-2-αιθυλο-1,3-προπανοδιόλη (aepH₂) υιοθετούν τους τύπους ένταξης που φαίνονται στο **σχήμα 1-30**.^[175]



Σχήμα 1-29: Οι μέχρι σήμερα γνωστοί τρόποι ένταξης της διαιθανολαμίνης (*deaH*₂) και των παραγώγων της (η^i : υποδηλώνει τον αριθμό των *M* που εντάσσονται με το κάθε *O* και *N* του υποκαταστάτη, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό *M* που εντάσσονται με τον υποκαταστάτη)^[175]



Σχήμα 1-30: Οι μέχρι σήμερα γνωστοί τρόποι ένταξης των 2-αμινο-2-μεθυλο-1,3-προπανοδιόλη (*ampH*₂) και 2-αμινο-2-αιθυλο-1,3-προπανοδιόλη (*aepH*₂). (η^i : υποδηλώνει τον αριθμό των *M* που εντάσσονται με το κάθε *O* και *N* της διόλης, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό *M* που εντάσσονται με τη διόλη)^[175]

1.6.5 Χημεία ένταξης των αμινοαλκοολών που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας

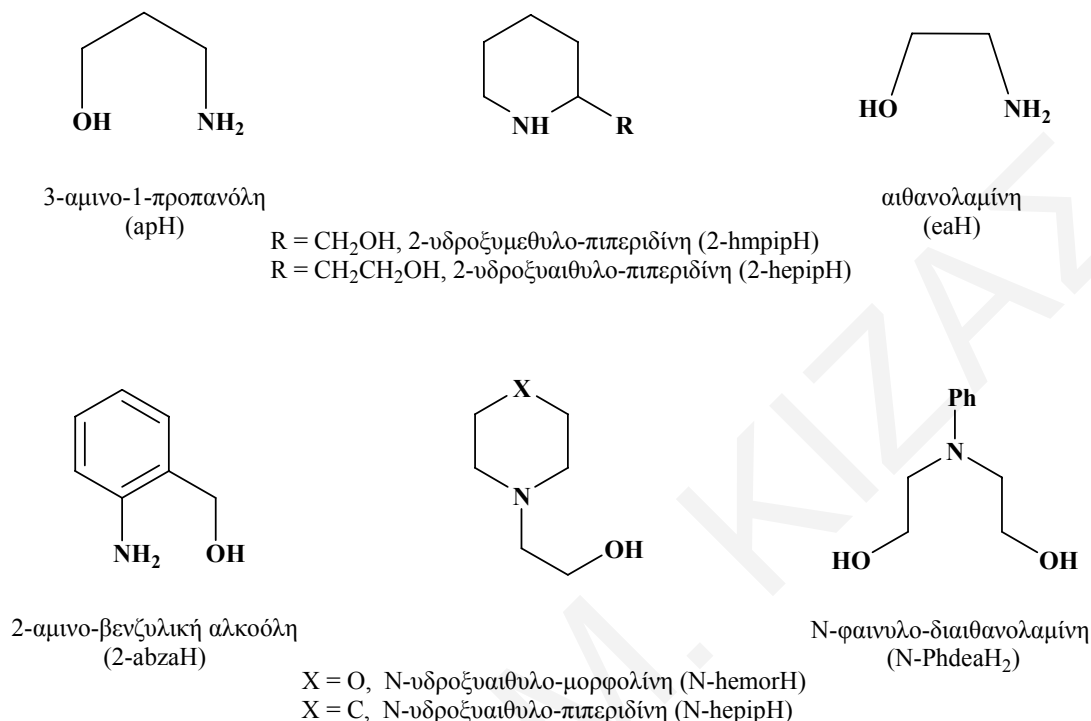
1.6.5.1 Γενικά

Από τις προηγούμενες παραγράφους έγινε φανερό ότι γενικά οι προαναφερθείσες χηλικές αμινοαλκοόλες έχουν χρησιμοποιηθεί με μεγάλη επιτυχία στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων. Ταυτόχρονα, άλλες χηλικές αμινοαλκοόλες που στην πλειονότητά τους παρουσιάζουν ομοιότητα με τις προαναφερθείσες και έχουν όλα τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά έχουν χρησιμοποιηθεί από ελάχιστα έως καθόλου. Αποφασίσαμε λοιπόν να ασχοληθούμε με τη σύνθεση και μελέτη νέων μεταλλικών πλειάδων 3d μεταλλοϊόντων με αυτές τις λιγότερο «διάσημες» αμινοαλκοόλες. Οι περισσότεροι από τους υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζουν ομοιότητα με τους υποκαταστάτες στη χημεία ένταξης των οποίων αναφερθήκαμε προηγούμενα, αλλά ταυτόχρονα παρουσιάζουν και μία ή περισσότερες ουσιαστικές διαφορές. Η ύπαρξη των ομοιοτήτων με οργανικά μόρια που έχουν χρησιμοποιηθεί με τεράστια επιτυχία στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων εξασφαλίζει ότι και οι υπό μελέτη οργανικοί υποκαταστάτες ενδέχεται να οδηγήσουν σε αρκετά πλούσια χημεία ένταξης με 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης. Ταυτόχρονα οι διαφορές που έχουν με τους προαναφερθέντες υποκαταστάτες ενδεχομένως να οδηγήσουν σε τελείως διαφορετική χημεία ένταξης και σε πληθώρα νέων μεταλλικών πλειάδων.

Συγκεκριμένα οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης είναι η 3-αμινο-1-προπανόλη (apH), η αιθανολαμίνη (eaH), η 2-υδροξυμεθυλοπιπεριδίνη (2-hmpipH), η 2-αμινο-βενζυλική αλκοόλη (2-abzaH), η 2-υδροξυαιθυλοπιπεριδίνη (2-heripH), η N-υδροξυαιθυλο-μορφολίνη (N-hemorH), η N-υδροξυαιθυλοπιπεριδίνη (N-heripH) και η N-φαινυλο-διαιθανολαμίνη (N-PhdeaH₂) (*σχήμα 1-31*).

Όπως φαίνεται και από το *σχήμα 1-31* η πλειοψηφία των υπό μελέτη υποκαταστατών εμφανίζει δομικές ομοιότητες με οργανικά μόρια των οποίων η χημεία ένταξης με 3d μεταλλοϊόντα έχει μελετηθεί σε σημαντικό βαθμό. Συγκεκριμένα, οι υποκαταστάτες 2-hmpipH και 2-heripH μπορούν να θεωρηθούν ως αλειφατικά ανάλογα των αντίστοιχων πυριδυλο αλκοολών hmpH και herH, αντίστοιχα, ενώ η apH σχετίζεται δομικά με την 1,3-προπανοδιόλη, η οποία χρησιμοποιήθηκε με μεγάλη επιτυχία από την ερευνητική μας ομάδα, οδηγώντας σε υψηλής πυρηνικότητας πλειάδες.^[48,52,85,86,205-208] Τέλος, η N-PhdeaH₂ αποτελεί μια ακόμη προσθήκη στην μεγάλη οικογένεια των N-υποκατεστημένων παραγώγων της διαιθανολαμίνης ενώ, η επιλογή της 2-abzaH, που

παρουσιάζει κάποια ομοιότητα με την apH, βασίστηκε στα πρώτα ενθαρρυντικά αποτελέσματα που λήφθηκαν από την χρήση της τελευταίας.



Σχήμα 1-31: Υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία

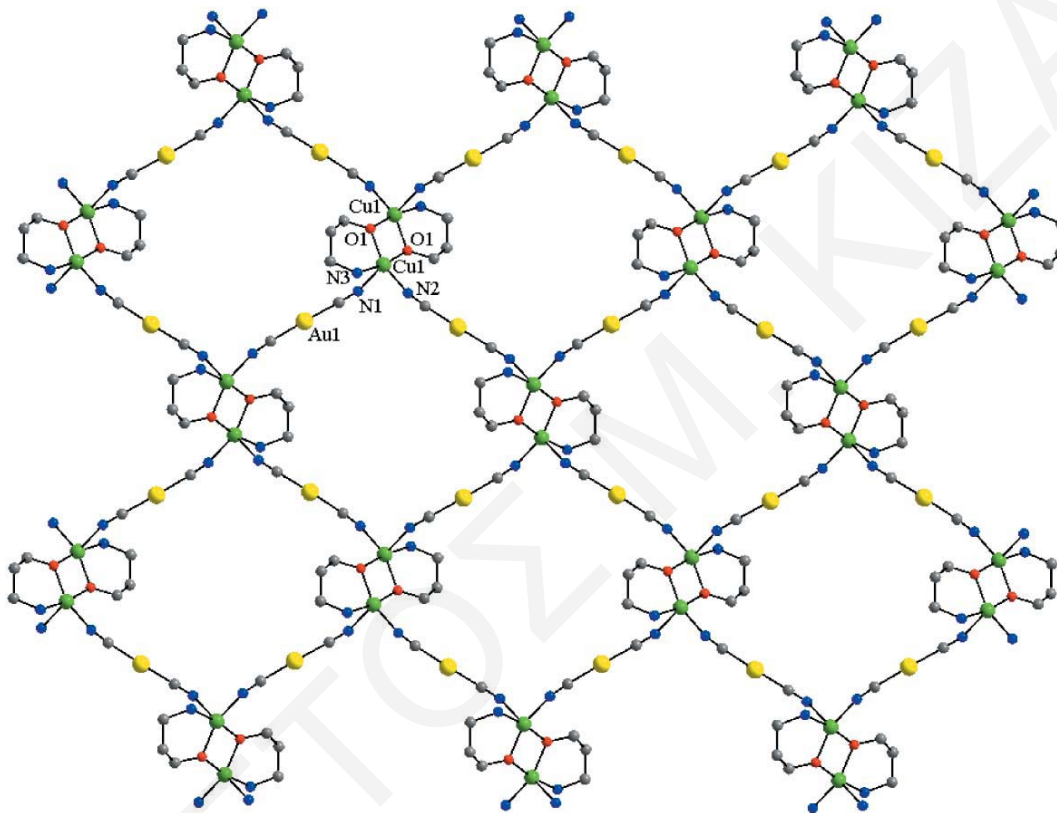
Μια πρόσφατη βιβλιογραφική ανασκόπηση έδειξε ότι οι πιο πάνω υποκαταστάτες έχουν χρησιμοποιηθεί από ελάχιστα έως καθόλου στη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων 3d μεταλλοϊόντων. Συγκεκριμένα, μια έρευνα στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων, Cambridge Crystallographic Database, έδειξε ότι οι υποκαταστάτες 2-αμινο-βενζυλική αλκοόλη (2-abzaH), αιθανολαμίνη (eaH), 2-υδροξυαιθυλο-πιπεριδίνη (2-heripH), N-υδροξυαιθυλο-μορφολίνη (N-hemorH), 2-υδροξυμεθυλο-πιπεριδίνη (2-hmripH) και N-υδροξυαιθυλο-πιπεριδίνη (N-heripH), δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ξανά για το σκοπό αυτό. Αντίθετα, με τους υποκαταστάτες 3-αμινο-1-προπανόλη (apH) και N-φαινυλο-διαιθανολαμίνη (N-PhdeaH₂) έχουν αναφερθεί κάποιες, ελάχιστες ενώσεις στη βιβλιογραφία οι οποίες θα συζητηθούν στις επόμενες παραγράφους.

1.6.5.2 Χημεία ένταξης του υποκαταστάτη 3-αμινο-1-προπανόλη (apH)

Η χρήση της 3-αμινο-1-προπανόλης (apH) περιορίζεται σε ελάχιστα παραδείγματα μεταλλικών πλειάδων του Cu όπως [Cu(ap)(L)]₂ (L = HCOO⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, Cl⁻, Br⁻),^[209–212]

$[\text{Cu}(\text{ap})(\text{Hap})]_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-$),^[211] $[\text{Cu}(\text{PHT})(\text{ap})]_2$ ($\text{PHT} = 5,5\text{-διφαινυλο-ιμιδαζολινο-2,4-διόνη (phenytoin)}$),^[213] $[\text{Cu}_2(\text{ap})_2(\text{bpds})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{bpds} = \text{δισ-(4-πυριδυλο)δισουλφίδιο}$),^[214] $[\text{Cu}_3(\text{ap})_4(\text{NO}_3)_2]$,^[215] $[\text{Cu}_3(\text{ap})_4\text{DMF}][\text{Cu}_6\text{I}_{10}]$,^[216] $[\text{Cu}_3(\text{ap})_4][\text{M}_3\text{I}_5]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ ή Ag),^[217] και $[\text{Cu}_2(\text{ap})_2(4,4'\text{-bipy})_2](\text{ClO}_4)_3$ ($4,4'\text{-bipy} = 4,4'\text{-διπυριδίνη}$).^[218]

Αξιοσημείωτη είναι επίσης η χρήση του εν λόγω υποκαταστάτη στη σύνθεση μεταλλο - οργανικών πλεγμάτων (Metal – Organic Frameworks, **MOFs**) όπως αυτό που φαίνεται στο **σχήμα 1-32**.^[219]

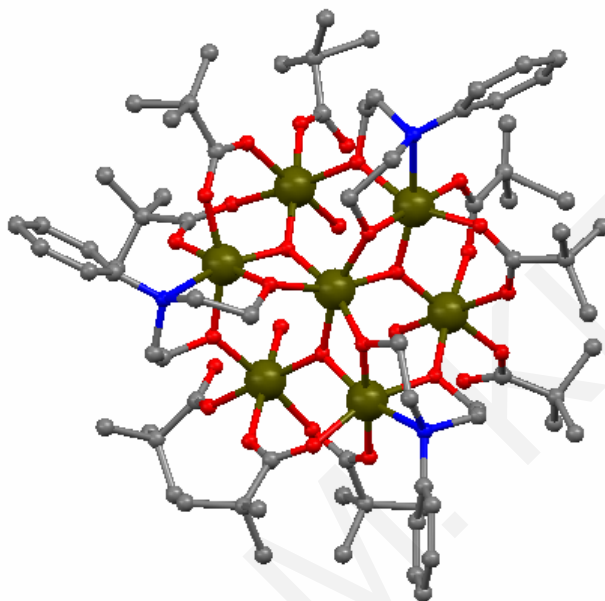


Σχήμα 1-32: Αναπαράσταση του δισδιάστατου πολυμερούς ένταξης $[\{\text{Cu}_2(\text{ap})_2\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ ^[219]

Η κρυσταλλική δομή του πολυμερούς $[\{\text{Cu}_2(\text{ap})_2\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ ^[219] αποτελείται από δισδιάστατες (2-D) στοιβάδες οι οποίες προκύπτουν από τη σύνδεση της διπυρηνικής κεντροσυμμετρικής μονάδας $[\text{Cu}_2(\text{ap})_2]^{2+}$ με τα γραμμικά $[\text{Au}(\text{CN})_2]$. Η επιλογή του εν λόγω υποκαταστάτη στην σύνθεση πολυμερών ένταξης έγινε λόγω του γεγονότος ότι τέτοιου είδους υποκαταστάτες αφήνουν ελεύθερες θέσεις ένταξης (coordination sites) στο κάθε ιόν Cu^{II} με αποτέλεσμα να μπορούν να ενταχθούν ένας ή περισσότεροι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες (linkers) σ' αυτό.

1.6.5.3 Χημεία ένταξης του υποκαταστάτη N-φαινυλο-διαιθανολαμίνη (N-PhdeaH₂)

Η N-φαινυλο-διαιθανολαμίνη (N-PhdeaH₂) έχει αναφερθεί στη σύνθεση του [Fe^{III}₇O₃(Phdea)₃(O₂CCMe₃)₉(H₂O)₃]^[181] (σχήμα 1-33) και αποτελεί το μοναδικό παράδειγμα χρήσης του υποκαταστάτη αυτού στη σύνθεση 3d μεταλλοϊόντων.



Σχήμα 1-33: Αναπαράσταση της πλειάδας [Fe^{III}₇O₃(Phdea)₃(O₂CCMe₃)₉(H₂O)₃] που αποτελεί το μοναδικό βιβλιογραφικό παράδειγμα πλειάδας με αυτό τον υποκαταστάτη.

Η σύνθεση του επταπυρηνικού αυτού συμπλόκου προέκυψε από την αντίδραση του [Fe₃O(O₂CCMe₃)₆](O₂CCMe₃) με τον υποκαταστάτη N-PhdeaH₂ παρουσία Ni(OAc)₂ σε διαλύτη MeCN. Η ένωση περιέχει το δομικό πυρήνα [Fe^{III}₇(μ₃-O)₃]¹⁵⁺ και η περιφερειακή υποκατάσταση στο μόριο παρέχεται από έξι η¹:η¹:μ₂ πιβαλάτο υποκαταστάτες, τρεις γεφυρωτικούς πλήρως αποπρωτονιουμένους η²:η²:η¹:μ₃ N-Phdea²⁻ υποκαταστάτες, τρεις τερματικούς πιβαλάτο υποκαταστάτες, οι οποίοι εντάσσονται μονοδοντικά, και τρία τερματικά μόρια H₂O τα οποία εντάσσονται στα τρία από τα έξι περιφερειακά ιόντα Fe³⁺. Όλα τα ιόντα Fe³⁺ έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία.

ΧΡΙΣΤΟΣ Μ. ΚΙΖΑΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αντιδραστήρια και Διαλύτες

Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε αερόβιες συνθήκες. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των νέων ενώσεων (3-αμινο-1-προπανόλη (apH), 2-υδροξυμεθυλο-πιπεριδίνη (2-hmpipH), 2-αμινο-βενζυλική αλκοόλη (2-abzaH), 2-υδροξυαιθυλο-πιπεριδίνη (2-heripH), N-υδροξυαιθυλο-μορφολίνη (N-hemorH), N-υδροξυαιθυλο-πιπεριδίνη (N-heripH), N-φαινυλο-δισαιθανολαμίνη (N-PhdeaH₂), 1,3-προπανοδιόλη (pdH₂), αιθανολαμίνη (eaH), οξικό μαγγάνιο (II) ([Mn(O₂CCH₃)₂] \cdot 4H₂O), υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO₄), χλωριούχο μαγγάνιο (MnCl₂), υπερχλωρικό μαγγάνιο ([Mn(ClO₄)₂] \cdot 6H₂O), νιτρικός σίδηρος ([Fe(NO₃)₃] \cdot 9H₂O), τριχλωριούχος σίδηρος (FeCl₃), υπερχλωρικός σίδηρος ([Fe(ClO₄)₃] \cdot H₂O), οξικός σίδηρος (II) ([Fe(O₂CCH₃)₂]), χλωριούχος χαλκός (CuCl₂), οξικός χαλκός ([Cu(O₂CCH₃)₂] \cdot H₂O), χλωριούχο νικέλιο ([NiCl₂] \cdot 6H₂O), χλωριούχο κοβάλτιο ([CoCl₂] \cdot 6H₂O), χλωριούχος ψευδάργυρος ([ZnCl₂]), εναμμώνιο νιτρικό δημήτριο (IV) [(NH₄)₂Ce(NO₃)₆], αζίδιο του νατρίου (NaN₃), οξικό οξύ (CH₃COOH), οξικό νάτριο (CH₃CO₂⁻Na⁺), χλωροξικό οξύ (ClCH₂COOH), βρωμοξικό οξύ (BrCH₂COOH), βενζοϊκό οξύ (PhCOOH), βενζοϊκό νάτριο (PhCOONa), προπιονικό οξύ (CH₃CH₂COOH), πιβαλικό οξύ ((CH₃)₃CCO₂H), ιώδιο (I₂), βρωμιούχο κάλιο (KBr), υδροξείδιο του τετραμεθυλαμμωνίου [(CH₃)₄N⁺OH⁻], τριαιθυλαμίνη (Et₃N) και πυριδίνη (py) ήταν στην πλειονότητά τους διαθέσιμα στο εμπόριο και αγοράστηκαν από τις εταιρείες Aldrich και Merck. Μικρός αριθμός αντιδραστηρίων όπως (Buⁿ₄N)MnO₄, Mn(O₂CPh)₂ \cdot 4H₂O, [Mn₃O(O₂CCH₃)₆(py)₃] \cdot py, [Mn₃O(O₂CPh)₆(py)₂(H₂O)] \cdot 0.5CH₃CN, [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)] \cdot H₂O, [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₃](NO₃), [Fe₃O(O₂CPh)₆(H₂O)₃](NO₃), [Fe₃O(O₂CPh)₆(H₂O)₃][O₂CPh] και (Et₄N)₂(Fe₂Cl₆) \cdot 4H₂O δεν ήταν διαθέσιμα στο εμπόριο και παρασκευάστηκαν ακολουθώντας μεθόδους γνωστές από τη βιβλιογραφία.^[165,184,220-231]

Το H₂O που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο. Οι περισσότεροι οργανικοί διαλύτες [ακετονιτρίλιο (CH₃CN), διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂), ακετόνη (CH₃COCH₃), μεθανόλη (CH₃OH), αιθανόλη (CH₃CH₂OH), αιθέρας (Et₂O), N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), εξάνιο] ήταν καθαρότητας pro analysis, αγοράστηκαν από την εταιρεία Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

2.2 Αντιδράσεις που Οδήγησαν στη Σύνθεση Νέων Ενώσεων

2.2.1 Σύνθεση πενταπυρηνικών ενώσεων του Fe

[Fe₅(μ₃-O)₂(ap)₄(O₂CPh)₇]·MeCN (**1**·MeCN)

Σε διαυγές διάλυμα [Fe₃O(O₂CPh)₆(H₂O)₃](NO₃) (0.100 g, 0.097 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση apH (0.041 ml, 0.536 mmol) οπότε προέκυψε ένα διαυγές καφέ διάλυμα. Το διήθημα αυτό θερμάνθηκε μέχρι ζέσης με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση για ~30 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση και το διαυγές καφέ διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία. Μετά από μια εβδομάδα λήφθηκαν μεγάλοι καλοσχηματισμένοι καφέ κρύσταλλοι της ένωσης **1**·MeCN κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 64 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₆₃H₇₀Fe₅N₅O₂₀ (**1**·MeCN): C 50.56, H 4.71, N 4.68 %. Βρέθηκε: C 50.33, H 4.59, N 4.56 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 (m, br), 3335 (m), 3240 (m), 3150 (m), 3102 (m), 3063 (m), 2926 (m), 2876 (m), 1601 (s), 1560 (s), 1555 (s), 1535 (s), 1491 (m), 1458 (m), 1445 (m), 1406 (s, br), 1346 (s), 1302 (m), 1175 (m), 1125 (s), 1069 (s), 1059 (s), 1026 (s), 932 (m), 719 (s), 689 (s), 673 (s), 656 (m), 656 (m), 542 (m), 505 (m), 469 (s) cm⁻¹.

[Fe₅(μ₃-O)₂(ap)₄(O₂CC(CH₃)₃)₇] (**2**)

Μέθοδος Α: Σε 15 ml DMF διαλύθηκε [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₃](NO₃) (0.100 g, 0.110 mmol) και apH (0.042 ml, 0.550 mmol). Το πράσινο διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για ~15 λεπτά, διηθήθηκε και στο διήθημα διαχύθηκε αργά MeCN (~15 ml). Την επόμενη μέρα λήφθηκαν καφέ κρύσταλλοι της ένωσης **2** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 4 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₄₇H₉₅Fe₅N₄O₂₀ (**2**): C 42.91, H 7.28, N 4.26 %. Βρέθηκε: C 42.71, H 7.57, N 4.39 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 (m, br), 3154 (w), 2957 (m), 2924 (m), 2872 (m), 1580 (s), 1562 (s), 1543 (m), 1483 (s), 1422 (s), 1396 (m), 1375 (m), 1360 (m), 1342 (m), 1227 (m), 1179 (w), 1121 (m), 1063 (m), 708 (m), 606 (m), 584 (m), 546 (m), 507 (m), 420 (m) cm⁻¹.

Μέθοδος Β: Σε 15 ml DMF διαλύθηκε [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]·H₂O (0.100 g, 0.116 mmol) και apH (0.045 ml, 0.588 mmol) και το διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για ~15 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία. Την επόμενη μέρα λήφθηκαν καλοσχηματισμένοι καφέ κρύσταλλοι της ένωσης **2**. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 45

%. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου με αυτό του αυθεντικού υλικού και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.

[Fe₅(μ₃-O)₂(2-hmpip)₄(O₂CPh)₇] (3)

Μέθοδος Α: Σε διαυγές πορτοκαλί διάλυμα [Fe₃O(O₂CPh)₆(H₂O)₃](NO₃) (0.100 g, 0.097 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση 2-hmpipH (0.055 g, 0.478 mmol) οπότε προέκυψε ένα καφέ διάλυμα το οποίο αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για ~45 λεπτά. Στη συνέχεια διηθήθηκε και το διαυγές καφέ διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από ~ 2 εβδομάδες λήφθηκαν μερικοί καφέ κρύσταλλοι της ένωσης **3·1.3MeCN·H₂O** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 3 %. *Στοιχειακή Ανάλυση:* Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₇₃H₈₃Fe₅N₄O₂₀ (**3**): C 54.27, H 5.18, N 3.47 %. Βρέθηκε: C 55.03, H 5.23, N 3.30 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 (m, br), 3134 (m), 3065 (m), 2934 (m), 2855 (m), 1599 (s), 1560 (s), 1491 (m), 1447 (m), 1400 (s), 1344 (m), 1175 (m), 1086 (m), 1067 (m), 1045 (m), 1026 (m), 719 (s), 689 (m), 673 (m), 669 (m), 632 (m), 592 (m), 523 (m), 498 (m), 465 (m), 426 (m) cm⁻¹.

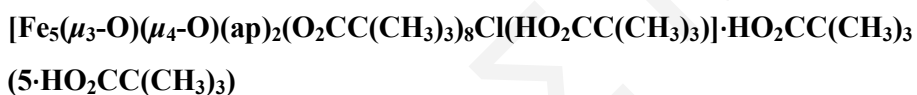
Μέθοδος Β: Σε διαυγές πορτοκαλί διάλυμα [Fe₃O(O₂CPh)₆(H₂O)₃][O₂CPh] (0.100 g, 0.095 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση 2-hmpipH (0.055 g, 0.460 mmol) οπότε προέκυψε ένα καφέ διάλυμα το οποίο αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για ~45 λεπτά. Στη συνέχεια διηθήθηκε και το διαυγές καφέ διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 24 ώρες λήφθηκαν καφέ κρύσταλλοι της ένωσης **3·1.3MeCN·H₂O** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 66 %. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου με αυτό του αυθεντικού υλικού και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.

[Fe₅(μ₃-O)₂(2-hmpip)₄(O₂CC(CH₃)₃)₇]·2H₂O (4·2H₂O)

Μέθοδος Α: Σε 15 ml MeCN προστέθηκε [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₃](NO₃) (0.100 g, 0.110 mmol) και 2-hmpipH (0.064 g, 0.580 mmol). Το διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για ~1 ώρα, ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από περίπου δύο εβδομάδες λήφθηκαν μερικοί κρύσταλλοι της ένωσης **4·0.3H₂O**, κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό

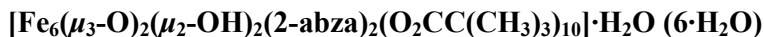
κενό. Απόδοση: 4 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο $C_{59}H_{115}Fe_5N_4O_{22}$ (**4·2H₂O**): C 46.87, H 7.67, N 3.71 %. Βρέθηκε: C 47.02, H 7.64, N 3.68 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3447 (m, br), 3129 (m), 2957 (s), 2930 (s), 2860 (m), 1609 (m), 1574 (s), 1543 (m), 1526 (m), 1483 (s), 1458 (m), 1422 (s), 1393 (m), 1375 (m), 1360 (m), 1331 (m), 1263 (w), 1227 (m), 1215 (m), 1092 (m), 1067 (m), 1045 (m), 1032 (m), 991 (m), 789 (m), 708 (m), 619 (m), 606 (m), 588 (m), 536 (m), 521 (m), 496 (m), 467 (m), 426 (m) cm^{-1} .

Μέθοδος Β: Σε διαυγές πορτοκαλί διάλυμα $[Fe_3O(O_2CC(CH_3)_3)_6(H_2O)_2(OH)]H_2O$ (0.100 g, 0.117 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση 2-hmpipH (0.067 g, 0.550 mmol). Το καφέ διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για ~1 ώρα, ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 5 ημέρες λήφθηκαν κρύσταλλοι καφέ χρώματος της ένωσης **4·0.3H₂O** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 41 %. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου με αυτό του αυθεντικού υλικού και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.



Σε 150 ml MeCN διαλύθηκε $FeCl_3$ (1.000 g, 6.170 mmol) και $(CH_3)_3CCO_2H$ (1.260 g, 12.340 mmol). Στο διαυγές πορτοκαλί διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε apH (1.410 ml, 18.430 mmol) και στη συνέχεια το διάλυμα αναδεύτηκε για ~1.5 ώρα. Ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία. Μετά από μερικές εβδομάδες λήφθηκαν καλοσχηματισμένοι καφέ κρύσταλλοι της ένωσης **5·HO₂CC(CH₃)₃**, κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, οι οποίοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 33 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο $C_{56}H_{108}ClFe_5N_2O_{24}$ (**5 HO₂CC(CH₃)₃**): C 44.60, H 7.22, N 1.86 %. Βρέθηκε: C 44.50, H 6.98, N 1.76 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 (m, br), 2963 (m), 2928 (m), 1578 (s), 1553 (s, br), 1485 (s), 1423 (s), 1377 (m), 1361 (m), 1229 (m), 1032 (m), 793 (m), 787 (m), 592 (m), 440 (m) cm^{-1} .

2.2.2 Σύνθεση εξαπυρηνικών ενώσεων Fe



Σε διάλυμα $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.100 g, 0.117 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση 2-abzaH (0.072 g, 0.585 mmol) και το καφέ διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για ~15 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία. Μετά από 3 ημέρες άρχισαν να σχηματίζονται κόκκινου χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης **6·2MeCN** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 75 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο $\text{C}_{68}\text{H}_{110}\text{Fe}_6\text{N}_2\text{O}_{27}$ (**6·H₂O**): C 45.90, H 6.62, N 1.67 %. Βρέθηκε: C 45.82, H 6.54, N 1.72 %. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3429$ (m, br), 2961 (m), 2928 (w), 2870 (w), 1560 (s), 1533 (m), 1483 (s), 1422 (s), 1377 (m), 1362 (m), 1229 (m), 1074 (m), 1040 (w), 897 (w), 870 (w), 789 (w), 727 (w), 671 (w), 606 (m), 586 (w), 509 (m), 438 (m) cm^{-1} .

$[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{ap})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10}]$ (7)

Μέθοδος Α: Σε διάλυμα $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.100 g, 0.117 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση apH (0.009 ml, 0.117 mmol) και στη συνέχεια $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.042 g, 0.117 mmol). Το διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για ~1 ώρα. Ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 2 ημέρες λήφθηκαν καφέ κρύσταλλοι της ένωσης **7·2H₂O** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 32 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο $\text{C}_{56}\text{H}_{108}\text{Fe}_6\text{N}_2\text{O}_{26}$ (**7**): C 43.10, H 6.98, N 1.80 %. Βρέθηκε: C 43.12, H 7.03, N 1.86 %. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3447$ (m, br), 2959 (m), 2926 (m), 2870 (w), 1568 (s), 1483 (s), 1420 (s), 1377 (m), 1362 (m), 1229 (m), 1126 (m), 1080 (w), 1034 (w), 924 (w), 895 (w), 789 (w), 671 (w), 606 (m), 586 (m), 536 (w), 503 (w), 436 (m) cm^{-1} .

Μέθοδος Β: Η ένωση **7** συντέθηκε ακολουθώντας την πορεία που περιγράφεται παραπάνω (μέθοδος Α) με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0.041 g, 0.117 mmol) αντί για $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Απόδοση: 42 %. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου με αυτό του αυθεντικού υλικού και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.

Μέθοδος Γ: Σε διάλυμα FeCl_3 (0.100 g, 0.616 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H}$ (0.126 g, 1.233 mmol), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (0.218 g, 0.616 mmol) και τέλος apH (0.141 ml, 1.843 mmol). Αμέσως μετά την προσθήκη του υποκαταστάτη σχηματίστηκε καφέ αιώρημα το οποίο όμως μετά από μερικά λεπτά ανάδευσης διαλύθηκε. Το μίγμα αναδεύτηκε συνολικά 30 λεπτά, ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από ~3 ημέρες διαπιστώθηκε ο σχηματισμός

μεγάλων καφέ χρώματος κρυστάλλων της ένωσης **7·2H₂O**. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 12 %. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου με αυτό του αυθεντικού υλικού και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.

Μέθοδος Δ: Σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση (Et₄N)₂(Fe₂Cl₆) (0.200 g, 0.342 mmol), (CH₃)₃CCO₂H (0.070 g, 0.684 mmol) και arH (0.078 ml, 1.020 mmol). Το μίγμα αναδεύτηκε για ~10 λεπτά, ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα λήφθηκαν καλοσηματισμένοι καφέ κρύσταλλοι της ένωσης **7·2H₂O**. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 13 %. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου με αυτό του αυθεντικού υλικού και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.

Μεθοδος Ε: Σε διάλυμα [Fe₃(μ₃-O)₂(ar)₄(O₂CC(CH₃)₃)₇] (**2**) (0.100 g, 0.076 mmol) σε 15 ml CH₂Cl₂ προστέθηκε υπό ανάδευση NaClO₄ (0.028 g, 0.228 mmol) ή NaN₃ (0.015 g, 0.028 mmol). Το μίγμα αναδεύτηκε για ~30 λεπτά και στη συνέχεια στο διήθημα πραγματοποιήθηκε αργή διάχυση με εξάνιο (1:1 v/v) ή μίγμα Et₂O/εξανίου (1:1, v/v), αντίστοιχα, ανάλογα εάν χρησιμοποιήθηκε NaClO₄ ή NaN₃. Μετά από περίπου μια εβδομάδα λήφθηκαν καφέ χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης **7·2H₂O** οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με εξάνιο και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 48 %. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου με αυτό του αυθεντικού υλικού και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.

[Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(N-hepip)₂((O₂CC(CH₃)₃)₁₀] (**8**)

Σε διάλυμα [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]H₂O (0.100 g, 0.117 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση N-hepipH (0.015 ml, 0.233 mmol). Το καφέ διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για 1-2 λεπτά και παρατηρήθηκε καταβύθιση μικρής ποσότητας καφέ ιζήματος. Η ανάδευση διακόπηκε, το μίγμα διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη μέρα λήφθηκαν καφέ-κίτρινοι κρύσταλλοι της ένωσης **8·H₂O** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 19 %. *Στοιχειακή Ανάλυση:* Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₆₄H₁₂₀Fe₆N₂O₂₆ (**8**): C 46.07, H 7.25, N 1.68 %. Βρέθηκε: C 46.14, H 7.24, N 1.62 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 (m, br), 2959 (m), 2926 (w), 2903 (w), 2855 (w), 1560 (s),

1483 (s), 1420 (s), 1377 (m), 1362 (m), 1229 (m), 1101 (m), 1030 (w), 1009 (w), 895 (w), 787 (w), 671 (m), 606 (m), 511 (m), 426 (w) cm^{-1} .

[Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(2-hep_{ip})₂(O₂CC(CH₃)₃)₁₀] (9)

Σε διάλυμα [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]H₂O (0.100 g, 0.117 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση 2-hep_{ip}H (0.075 g, 0.585 mmol) και το καφέ διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για ~30 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία. Μετά από 2 περίπου εβδομάδες λήφθηκαν καφέ χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης **9·H₂O** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 15 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₆₄H₁₂₀Fe₆N₂O₂₆ (**9**): C 46.07, H 7.25, N 1.68 %. Βρέθηκε: C 46.18, H 7.42, N 1.79 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3431 (m, br), 2959 (m), 2926 (w), 1570 (s), 1483 (s), 1419 (s), 1377 (m), 1362 (m), 1229 (m), 1103 (m), 1045 (w), 1009 (w), 974 (w), 939 (w), 895 (w), 841 (w), 789 (m), 673 (m), 606 (m), 584 (w), 556 (w), 507 (m), 433 (m) cm^{-1} .

[Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(N-hemor)₂(O₂CC(CH₃)₃)₈(O₂CCH₃)₂] (10)

Σε 10 ml MeCN προστέθηκαν υπό ανάδευση [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]H₂O (0.2 g, 0.234 mmol), Fe(O₂CCH₃)₂ (0.041 g, 0.234 mmol) και ακολούθως N-hemorH (0.028 ml, 0.234 mmol). Το καφέ αιώρημα που προέκυψε διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία. Μετά από 2-3 εβδομάδες άρχισαν να σχηματίζονται πορτοκαλοκόκκινου χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης **10** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 19 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₅₆H₁₀₄Fe₆N₂O₂₈ (**10**): C 42.34, H 6.60, N 1.76 %. Βρέθηκε: C 42.33, H 6.58, N 1.73 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3396 (m, br), 2955 (m), 2891 (w), 1562 (s), 1481 (m), 1418 (s), 1373 (m), 1360 (m), 1225 (m), 1103 (m), 1105 (m), 928 (m), 887 (w), 785 (w), 654 (w), 601 (m), 590 (w), 500 (w), 446 (w) cm^{-1} .

[Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(N-hemor)₃(O₂CC(CH₃)₃)₉]·H₂O (11·H₂O)

Σε διάλυμα [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]H₂O (0.100 g, 0.117 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση N-hemorH (0.071 ml, 0.583 mmol) και το καφέ διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για ~10 λεπτά. Ο διαλύτης συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση σε περιστροφικό εξαμιστή (σε θερμοκρασία υδρόλουτρου ~40°C) και το υπόλειμμα

επαναδιαλύθηκε σε 15 ml Et₂O, διηθήθηκε και από το διήθημα εξατμίστηκε ο διαλύτης. Το υπόλειμμα διαλύθηκε και πάλι σε 5 ml MeCN και αφέθηκε σε ηρεμία. Μετά από ~30 λεπτά άρχισαν να σχηματίζονται ραβδόμορφοι καφέ κρύσταλλοι της ένωσης **11·MeCN·H₂O** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 42 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₆₃H₁₂₁Fe₆N₃O₂₉ (**11·H₂O**): C 44.00, H 7.09, N 2.44 %. Βρέθηκε: C 43.93, H 7.01, N 2.37 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3447 (m, br), 2959 (s), 2926 (w), 2901 (w), 2868 (w), 1591 (w), 1558 (s), 1483 (s), 1422 (s), 1377(s), 1362 (m), 1304 (w), 1273 (w), 1229 (s), 1117 (m), 1103 (m), 1086 (w), 1031 (w), 932 (m), 908 (w), 895 (w), 868 (w), 789 (w), 773 (w), 679 (m), 606 (s), 534 (m), 432 (m) cm⁻¹.

[Fe₆(μ₃-O)₃(N-hepip)₃(O₂CPh)₉(HO₂CPh)₂·2H₂O (12·2H₂O)

Σε κόκκινο διάλυμα [Fe₃O(O₂CPh)₆(H₂O)₃](NO₃) (0.100 g, 0.098 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση N-hepipH (0.026 ml, 0.196 mmol). Το καφέ διάλυμα που προέκυψε θερμάνθηκε μέχρι ζέσης με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση για ~30 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία. Μετά από περίπου τρεις εβδομάδες λήφθηκαν καλοσχηματισμένοι καφέ κρύσταλλοι της ένωσης **12·5MeCN** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 66 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₉₈H₁₀₃Fe₆N₃O₃₀ (**12·2H₂O**): C 55.06, H 4.86, N 1.97 %. Βρέθηκε: C 55.19, H 4.83, N 1.92 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 (m, br), 3059 (m), 3024 (w), 2940 (m), 2962 (w), 1599 (s), 1558 (s), 1551 (s), 1491 (m), 1447 (w), 1418 (s), 1175 (w), 1157 (w), 1069 (m), 1024 (m), 862 (w), 839 (w), 820 (w), 719 (s), 691 (m), 673 (m), 594 (w), 519 (w), 469 (m), 419 (m) cm⁻¹.

[Fe₆(μ₃-O)₂(ea)₆(O₂CC(CH₃)₃)₆(N₃)₂] (13)

Σε διάλυμα FeCl₃ (0.100 g, 0.616 mmol) και (CH₃)₃CCO₂H (0.121 g, 1.233 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση NaN₃ (0.040 g, 0.616 mmol) και στη συνέχεια eaH (0.110 ml, 1.849 mmol) οπότε σχεδόν αμέσως καταβυθίστηκε πορτοκαλί ίζημα. Το αιώρημα που προέκυψε αναδεύτηκε για ~40 λεπτά, οπότε το ίζημα διαλύθηκε και σχηματίστηκε καφέ χρώματος διάλυμα. Ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 2 ημέρες λήφθηκαν καφέ-μωβ χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης **13·2MeCN** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων

X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 36 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο $C_{42}H_{90}Fe_6N_{12}O_{20}$ (**13**): C 35.57, H 6.40, N 11.85 %. Βρέθηκε: C 35.43, H 6.45, N 11.73 %. IR (KBr): $\tilde{\nu} = .3379$ (m, br), 3253 (w), 2955 (m), 2920 (w), 2860 (w), 2052 (s), 1543 (s), 1481 (s), 1422 (s), 1358 (m), 1335 (w), 1227 (m), 1057 (m), 1016 (m), 871 (w), 785 (w), 665 (m), 594 (m), 510 (w), 418 (w) cm^{-1} .

2.2.3 Σύνθεση ενώσεων του Fe με πυρηνικότητες μεγαλύτερες του 6

$[apH_2]^+ [Fe_7(\mu_3-O)_3(\mu_2-OH)_3(2-hmpip)_6(O_2CPh)_7]^-$ (**14**)

Σε διάλυμα apH (0.036 ml, 0.477 mmol) και 2-hmpipH (0.055 g, 0.477 mmol) σε 15 ml CH_3NO_2 προστέθηκε υπό ανάδευση $[Fe_3O(O_2CPh)_6(H_2O)_3][O_2CPh]$ (0.100 g, 0.095 mmol). Το διάλυμα που προέκυψε θερμάνθηκε μέχρι ζέσης με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση για ~30 λεπτά, στη συνέχεια διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από περίπου 1 εβδομάδα λήφθηκαν καφέ χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης **14·MeCN**, κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH_3NO_2 και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 36 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο $C_{88}H_{120}Fe_7N_7O_{27}$ (**14**): C 50.36, H 5.76, N 4.67 %. Βρέθηκε: C 50.43, H 5.55, N 4.62 %. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3429$ (m, br), 2930 (m), 2857 (m), 1638 (m), 1601 (s), 1560 (s), 1447 (m), 1375 (s), 1301 (w), 1265 (w), 1173 (m), 1138 (m), 1080 (m), 1063 (m), 1024 (m), 959 (w), 932 (w), 874 (w), 851 (w), 822 (m), 797 (m), 718 (s), 667 (s), 625 (m), 590 (m), 559 (m), 520 (m), 469 (m), 442 (m) cm^{-1} .

$[Fe_8(\mu_3-O)_4(N-hemor)_4(O_2CPh)_{12}] \cdot 2H_2O$ (**15·2H₂O**)

Σε 15 ml MeCN προστέθηκαν υπό ανάδευση $[Fe_3O(O_2CPh)_6(H_2O)_3](NO_3)$ (0.100 g, 0.098 mmol) και N-hemorH (0.059 ml, 0.487 mmol) και το διάλυμα που προέκυψε θερμάνθηκε μέχρι ζέσης με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση για ~30 λεπτά. Ο διαλύτης συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση σε περιστροφικό εξατμιστή (σε θερμοκρασία υδρόλουτρου ~40°C) και το υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε 15 ml Et_2O , διηθήθηκε και από το διήθημα εξατμίστηκε ο διαλύτης. Το υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε ~5 ml MeCN και αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από ~2 εβδομάδες λήφθηκαν μικρού μεγέθους κόκκινοι κρύσταλλοι της ένωσης **15·6MeCN** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 23 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε

για το μοριακό τύπο $C_{108}H_{112}Fe_8N_4O_{38}$ (**15·2H₂O**): C 51.46, H 4.48, N 2.22 %. Βρέθηκε: C 51.42, H 4.45, N 2.24 %. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3431$ (m, br), 3059 (w), 2957 (w), 2884 (w), 2849 (w), 1599 (m), 1555 (s), 1545 (s), 1491 (w), 1400 (s), 1304 (w), 1273 (w), 1175 (w), 1117 (m), 1069 (w), 1026 (w), 930 (w), 839 (w), 816 (w), 716 (s), 689 (w), 675 (m), 646 (w), 608 (w), 511 (w), 473 (m), 409 (w) cm^{-1} .

[Fe₁₀(μ_3 -O)₄(pd)₄(ap)₄(O₂CPh)₈(N₃)₂]·H₂O (16·H₂O**)**

Σε διάλυμα pdH₂ (0.179 ml, 2.475 mmol) και apH (0.114 ml, 1.485 mmol) σε 10 ml MeCN προστέθηκαν υπό ανάδευση PhCO₂H (0.060 g, 0.495 mmol), NaN₃ (0.032 g, 0.495 mmol) και Fe(NO₃)₃·9H₂O (0.200 g, 0,495 mmol). Το καφέ χρώματος διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για 5 λεπτά περίπου, διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία. Μετά από ~1 εβδομάδα λήφθηκαν καφε-πράσινου χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης **16·2.5MeCN**, κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 3 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο $C_{80}H_{102}Fe_{10}N_{10}O_{33}$ (**16·H₂O**): C 41.96, H 4.49, N 6.12 %. Βρέθηκε: C 41.83, H 4.45, N 6.23 %. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3401$ (w, br), 3325 (w), 3256 (w), 3062 (w), 2931 (m), 2902 (m), 2847 (m), 2052 (s), 1593 (s), 1564 (w), 1541 (s), 1491 (m), 1400 (s), 1175 (m), 1126 (m), 1076 (s), 1024 (m), 937 (m), 926 (w), 837 (w), 821 (m), 719 (s), 688 (w), 677 (m), 580 (m), 530 (m), 467 (s) cm^{-1} .

[Fe₁₁(μ_3 -O)₄(μ_4 -O)₃(N-Phdea)₃(O₂CC(CH₃)₃)₁₂]₂[Fe₂OCl₆]·2H₂O (17·2H₂O**)**

Σε αιώρημα [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]H₂O (0.200 g, 0.233 mmol) σε 10 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση N-PhdeaH₂ (0.212 g, 1.167 mmol) και στη συνέχεια FeCl₃ (0.038 g, 0.233 mmol). Το αιώρημα που προέκυψε αναδεύτηκε για ~30 λεπτά οπότε το ίζημα διαλύθηκε πλήρως και λήφθηκε ένα σκούρου κόκκινου χρώματος διάλυμα. Ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από περίπου δύο εβδομάδες σχηματίστηκαν καφέ κρύσταλλοι της ένωσης **17·8MeCN** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 9 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο $C_{180}H_{298}Fe_{11}N_6O_{77}$ (**17·2H₂O**): C 40.55, H 5.63, N 1.58 %. Βρέθηκε: C 40.64, H 5.64, N 1.47 %. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3429$ (w, br), 2961 (m), 2927 (m), 2905 (w), 2872 (m), 1582 (s), 1570 (s), 1553 (s), 1518 (m), 1483 (s), 1458 (m), 1427 (m), 1379 (m), 1362 (m), 1279 (w), 1231 (s), 1190 (w), 1126 (w), 1098 (m), 1063 (m), 1036 (m), 1009 (w), 926 (m), 893 (m),

862 (w), 787 (m), 764 (m), 719 (m), 694 (m), 640 (m), 619 (w), 600 (s), 571 (w), 548 (m), 513 (m), 449 (m) cm^{-1} .

2.2.4 Σύνθεση ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/3d και Fe/Ce

[Fe₃Mn₂(μ₃-O)₂(ap)₄(O₂CPh)₇]·2H₂O·MeCN (18·2H₂O·MeCN)

Σε διάλυμα [Mn₃O(O₂CPh)₆(py)₂(H₂O)]0.5MeCN (0.100 g, 0.091 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση [Fe₃O(O₂CPh)₆(H₂O)₃][O₂CPh] (0.095 g, 0.091 mmol) και apH (0.035 ml, 0.458 mmol). Το καφέ διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό ανάδευση για ~25 λεπτά, ακολούθως διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη μέρα λήφθηκαν μεγάλες καφέ χρώματος βελόνες της ένωσης **18·2H₂O·MeCN** κατάλληλες για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράνθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 25 % ως προς τον Fe. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₆₃H₇₄Fe₃Mn₂N₅O₂₂ (**18·2H₂O·MeCN**): C 49.43, H 4.87, N 4.58 %. Βρέθηκε: C 49.40, H 4.64, N 4.67 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 (s, br), 3063 (m), 2934 (m, br), 1601 (s), 1562 (s), 1549 (s), 1491 (w), 1447 (w), 1400 (s, br), 1277 (w), 1260 (w), 1175 (m), 1140 (m), 1069 (m), 1051 (m), 1024 (m), 932 (w), 835 (w), 818 (w), 718 (s), 689 (m), 673 (s), 584 (s), 557 (m), 451 (m), 427 (m) cm^{-1} .

[Fe^{III}₄Ce^{IV}₆(μ₃-O)₄(μ₄-O)₄(ap)₄(O₂CC(CH₃)₃)₁₂(O₂CCH₃)₄]·2H₂O (19·2H₂O)

Μέθοδος Α: Σε διαυγές πορτοκαλί διάλυμα [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]H₂O (0.100 g, 0.117 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκαν υπό ανάδευση (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (0.064 g, 0.117 mmol), CH₃CO₂Na (0.010 g, 0.117 mmol) και apH (0.045 ml, 0.583 mmol) οπότε προέκυψε ένα πράσινου χρώματος διάλυμα. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε για ~30 λεπτά, διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από περίπου 1 εβδομάδα λήφθηκαν πορτοκαλί χρώματος βελόνες της ένωσης **19·2H₂O** κατάλληλες για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράνθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 47 % ως προς το Ce. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₈₀H₁₅₆Ce₆Fe₄N₄O₄₆ (**19·2H₂O**): C 32.31, H 5.29, N 1.88 %. Βρέθηκε: C 32.18, H 5.08, N 1.90 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3431 (m, br), 3347 (w), 3211 (w), 3111 (w), 2961 (m), 2928 (m), 2876 (w), 1636 (m), 1549 (s), 1483 (s), 1458 (w), 1420 (s), 1375 (s), 1362 (m), 1292 (m), 1227 (m), 1173 (w), 1119 (m), 1084 (w), 1055 (m), 1020 (w), 957 (w), 926 (m), 893 (w),

812 (w), 785 (m), 640 (w), 615 (m), 602 (m), 590 (m), 569 (m), 511 (m), 476 (m), 424 (m) cm^{-1} .

Μέθοδος B: Σε διάλυμα FeCl_3 (0.100 g, 0.616 mmol) σε MeCN (15 ml) προστέθηκε υπό ανάδευση $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H}$ (0.126 g, 1.233 mmol), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (0.338 g, 0.616 mmol), $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ (0.051 g, 0.616 mmol) και apH (0.141 ml, 1.849 mmol). Το μίγμα αναδεύτηκε για ~30 λεπτά, διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από περίπου 1 εβδομάδα λήφθηκαν βελόνες πορτοκαλί χρώματος κατάλληλες για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 39 % ως προς το Ce. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου με αυτό του αυθεντικού υλικού και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.

$[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_4]$ (20)

Μέθοδος A: Σε διαυγές πορτοκαλί διάλυμα $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ (0.100 g, 0.117 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκαν υπό ανάδευση $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (0.064 g, 0.117 mmol), $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (0.011 g, 0.117 mmol) και apH (0.045 ml, 0.583 mmol) οπότε προέκυψε ένα πρασινωπό αιώρημα. Το αιώρημα αυτό αναδεύτηκε για ~30 λεπτά και στη συνέχεια διηθήθηκε. Το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από περίπου 1 εβδομάδα λήφθηκαν πορτοκαλί χρώματος βελόνες της ένωσης **20** κατάλληλες για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 52 % ως προς το Ce. *Στοιχειακή Ανάλυση:* Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο $\text{C}_{80}\text{H}_{148}\text{Cl}_4\text{Ce}_6\text{Fe}_4\text{N}_4\text{O}_{44}$ (**20**): C 31.24, H 4.85, N 1.82 %. Βρέθηκε: C 31.25, H 4.79, N 1.77 %. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3412$ (m, br), 3231 (w), 3138 (w), 2961 (m), 2929 (m), 2874 (w), 1670 (m), 1638 (w), 1597 (m), 1541 (s), 1483 (s), 1458 (w), 1420 (s), 1377 (m), 1361 (w), 1337 (w), 1229 (s), 1120 (m), 1082 (w), 1051 (m), 1032 (w), 953 (w), 933 (m), 920 (m), 893 (w), 785 (m), 685 (w), 615 (w), 600 (m), 569 (m), 507 (w), 496 (m), 459 (m), 426 (m) cm^{-1} .

Μέθοδος B: Σε διάλυμα FeCl_3 (0.100 g, 0.616 mmol) σε MeCN (15 ml) προστέθηκαν υπό ανάδευση $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H}$ (0.126 g, 1.233 mmol), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (0.338 g, 0.616 mmol), $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (0.058 g, 0.616 mmol) και apH (0.141 ml, 1.849 mmol). Το αιώρημα που προέκυψε αναδεύτηκε για ~30 λεπτά και στη συνέχεια διηθήθηκε. Το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από περίπου 1 εβδομάδα λήφθηκαν πορτοκαλί χρώματος βελόνες της ένωσης **20** κατάλληλες για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και

ξηράνθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 34 % ως προς το Ce. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου με αυτό του αυθεντικού υλικού και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.

[Fe^{III}₄Ce^{IV}₆(μ₃-O)₄(μ₄-O)₄(ap)₄(O₂CC(CH₃)₃)₁₂(O₂CCH₂Br)₄]·2H₂O (21·2H₂O)

Σε διαυγές πορτοκαλί διάλυμα [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]H₂O (0.100 g, 0.117 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκαν υπό ανάδευση (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (0.064 g, 0.117 mmol), BrCH₂CO₂H (0.016 g, 0.117 mmol) και apH (0.045 ml, 0.583 mmol) οπότε προέκυψε ένα θολό πρασινωπό αιώρημα. Το αιώρημα αυτό αναδεύτηκε για ~30 λεπτά και στη συνέχεια διηθήθηκε. Το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου οπότε μετά από περίπου 1 εβδομάδα λήφθηκαν βελόνες πορτοκαλί χρώματος της ένωσης **21·8MeCN** κατάλληλες για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράνθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 55 % ως προς το Ce. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₈₀H₁₅₂Br₄Ce₆Fe₄N₄O₄₆ (**21·2H₂O**): C 29.21, H 4.66, N 1.70 %. Βρέθηκε: C 29.32, H 4.58, N 1.78 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3412 (m, br), 2957 (m), 2924 (m), 2860 (m), 1661 (m), 1653 (w), 1564 (w), 1537 (s), 1481 (s), 1418 (s), 1375 (m), 1360 (m), 1312 (m), 1223 (m), 1196 (m), 1115 (m), 1067 (w), 1047 (m), 1026 (w), 937 (w), 916 (m), 891 (w), 783 (m), 685 (w), 566 (m), 490 (s), 426 (m) cm⁻¹.

[Fe^{III}₄Ce^{IV}₆(μ₃-O)₄(μ₄-O)₄(2-hmpip)₄(O₂CC(CH₃)₃)₁₂(O₂CCH₃)₄] (22)

Σε διάλυμα [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]H₂O (0.100 g, 0.117 mmol) σε μίγμα MeCN/DMF (15/3 ml) προστέθηκαν υπό ανάδευση (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (0.064 g, 0.117 mmol), CH₃CO₂Na (0.010 g, 0.117 mmol) και 2-hmpipH (0.067 g, 0.583 mmol) οπότε προέκυψε ένα πρασινωπό διάλυμα. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε για ~30 λεπτά, διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από περίπου 3 ημέρες λήφθηκαν καλοσηματισμένοι κρύσταλλοι, χρώματος κιτρινοπορτοκαλί, κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράνθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 77 % ως προς το Ce. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₉₂H₁₆₈Ce₆Fe₄N₄O₄₄ (**22**): C 35.66, H 5.47, N 1.81 %. Βρέθηκε: C 35.57, H 5.58, N 1.90 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3431 (m, br), 2959 (m), 2928 (m), 2864 (w), 1638 (m), 1551 (s), 1483 (s), 1420 (s), 1375 (m), 1362 (m), 1288 (m), 1227 (m), 1182 (w), 1148 (w), 1082 (w), 1047 (m), 957 (w), 926 (w), 893 (w), 874 (w), 851 (w), 785 (w), 654 (w), 606 (w), 573 (m), 500 (m), 478 (m), 424 (w) cm⁻¹.

[Fe^{III}₄Ce^{IV}₆(μ₃-O)₄(μ₄-O)₄(ap)₄(O₂CC(CH₃)₃)₁₂(O₂CCH₂CH₃)₄] (23)

Σε διάλυμα [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]H₂O (0.100 g, 0.117 mmol) σε 15 ml MeCN προστέθηκαν υπό ανάδευση (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (0.064 g, 0.117 mmol), CH₃CH₂CO₂H (0.011 g, 0.117 mmol) και apH (0.045 ml, 0.583 mmol) οπότε προέκυψε ένα θολό πρασινωπό αιώρημα. Το αιώρημα αυτό αναδεύτηκε για ~30 λεπτά και στη συνέχεια διηθήθηκε. Το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από περίπου 1 εβδομάδα λήφθηκαν πορτοκαλί χρώματος βελόνες της ένωσης **23** κατάλληλες για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 47 % ως προς το Ce. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₈₄H₁₆₀Ce₆Fe₄N₄O₄₄ (**23**): C 33.70, H 5.39, N 1.87 %. Βρέθηκε: C 33.72, H 5.51, N 1.90 %.

{[Fe₂Ce₂Na₂(μ₄-O)₂(ap)₂(O₂CC(CH₃)₃)₈(N₃)₂]·2MeCN}_n [(24·2MeCN)_n]

Σε διαυγές πορτοκαλί διάλυμα [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]H₂O (0.100 g, 0.117 mmol) σε μίγμα MeCN/DMF (15/3 ml) προστέθηκαν υπό ανάδευση (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (0.064 g, 0.117 mmol), NaN₃ (0.076 g, 1.169 mmol) και apH (0.045 ml, 0.583 mmol). Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε για ~30 λεπτά, διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από περίπου 10 ημέρες λήφθηκαν καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι της ένωσης **24·2MeCN**, χρώματος κιτρινο-πορτοκαλί, κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 43 % ως προς το Ce. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₅₀H₉₄Ce₂Fe₂Na₂N₁₀O₂₀ (**24·2MeCN**): C 37.69, H 5.95 N 8.79 %. Βρέθηκε: C 37.74, H 6.08, N 8.87 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 (m, br), 2961 (m), 2926 (w), 2866 (w), 2097 (s), 2037 (w), 1558 (s), 1483 (s), 1423 (s), 1375 (m), 1360 (m), 1227 (m), 1119 (w), 1107 (w), 1074 (w), 1031 (w), 921 (w), 895 (m), 806 (w), 793 (w), 638 (w), 604 (m), 583 (m), 548 (w), 518 (m), 474 (m), 424 (m) cm⁻¹.

2.2.5 Σύνθεση ενώσεων του Mn

[Mn^{III}₁₂Mn^{II}₈Na₂(μ₆-O)₄(μ₄-O)₂(μ₃-O)₈(μ₃-OMe)₁₄(O₂CPh)₁₂(MeOH)₆(H₂O)₄]·14H₂O (25·14H₂O)

Σε διάλυμα MnCl₂·4H₂O (2.00 g, 0.010 mol) σε MeOH (150 ml) προστέθηκαν υπό ανάδευση PhCO₂Na (1.460 g, 0.010 mol) και ακολούθως Et₃N (1.40 ml) και το σκούρο

κόκκινο διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για ~15 λεπτά. Κατόπιν, η ανάδευση διακόπηκε, το μίγμα διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από περίπου 5 ημέρες λήφθηκαν σκούροι καφέ κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι της ένωσης **25** συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeOH (2×15 mL) και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση: 55 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο $C_{104}H_{162}Mn_{20}Na_2O_{76}$ (**25·14H₂O**): C 31.11, H, 4.33 %. Βρέθηκε: C 31.01, H 4.18 %. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3433$ (s, br), 2927 (w), 2821 (w), 1616 (m), 1593 (s), 1545 (s), 1491 (w), 1445 (w), 1400 (s, br), 1313 (w), 1306 (w), 1174 (w), 1157 (w), 1142 (w), 1121 (m), 1107 (w), 1069 (w), 1024 (s, br), 933 (w), 835 (w), 719 (s), 689 (w), 675 (w), 611 (m, br), 505 (w), 457 (w) cm^{-1} .

[Mn₃(O₂CCH₃)₄(py)₈](I₃)₂ (**26**)

Σε μίγμα πυριδίνης/οξικού οξέος (20/10 ml) προστέθηκε υπό ανάδευση [Mn(O₂CCH₃)₂] \cdot 4H₂O (2.00 g, 8.16 mmol) και στη συνέχεια I₂ (2.07 g, 8.16 mmol). Το σκούρο καφέ διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για ~45 λεπτά, διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία. Μετά από αρκετές εβδομάδες λήφθηκαν καλοσχηματισμένοι καφέ κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH₃CO₂H/py (5/10 mL) και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 60 % ως προς το Mn. Μικρό δείγμα των κρυστάλλων που προορίζονταν για κρυσταλλογραφία διατηρήθηκε στο μητρικό διάλυμα για να παρεμποδιστεί η απώλεια διαλύτη. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο $C_{48}H_{52}Mn_3N_8O_8I_6$ (**26**): C 32.11, H 2.92, N 6.24 %. Βρέθηκε: C 31.89, H 2.79, N 6.10 %. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3435$ (m), 3059 (m), 1599 (s), 1580 (s), 1564 (s, br), 1483 (m), 1441 (s, br), 1350 (m), 1215 (m), 1151 (m), 1067 (s), 1038 (s), 1005 (m), 752 (s), 700 (s), 683 (m), 650 (m), 629 (s) cm^{-1} .

[NMe₄]₂[Mn^{II}₂Mn^{III}₂O₂(O₂CCH₃)₈] (**27**)

Σε διάλυμα Me₄N⁺OH⁻ \cdot 5H₂O (0.021 g, 0.118 mmol) σε 10 ml MeCN προστέθηκε υπό ανάδευση [Mn₃O(O₂CCH₃)₆(py)₃] \cdot py (0.100 g, 0.118 mmol). Το καφέ διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για 2-3 λεπτά, διηθήθηκε και στο διήθημα διαχύθηκε αργά Et₂O (Et₂O/MeCN, 3/1 v/v). Μετά από μερικές εβδομάδες σχηματίστηκαν κόκκινοι κρύσταλλοι της ένωσης **27·2MeCN** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 39 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το

μοριακό τύπο $C_{24}H_{48}Mn_4N_2O_{18}$ (**27**): C 33.04, H 5.55 N 3.21 %. Βρέθηκε: C 33.32, H 5.73, N 3.48 %. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3404$ (m, br), 3019 (m), 1570 (s), 1558 (s), 1489 (m), 1418 (s), 1341 (m), 1047 (w), 1024 (m), 949 (m), 658 (m), 621 (m) cm^{-1} .

2.2.6 Σύνθεση ενώσεων με άλλα 3d παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+})

$\{[Cu_2(N-hemor)_2Cl_2] \cdot H_2O\}_n [(28 \cdot H_2O)_n]$

Μέθοδος A: Σε διάλυμα $CuCl_2$ (0.100 g, 0.744 mmol) σε μίγμα MeOH/MeCN (15/3 ml) προστέθηκε υπό ανάδευση N-hemorH (0.090 ml, 0.744 mmol). Το διάλυμα αυτό αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για ~15 λεπτά, διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία. Την επόμενη μέρα λήφθηκαν καλοσχηματισμένοι τετράγωνοι πράσινοι κρύσταλλοι της ένωσης (**28**)_n κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Απόδοση: 51 %. Στοιχειακή Ανάλυση: Υπολογίστηκε για $C_{12}H_{26}Cu_2N_2O_5Cl_2$ (**28**· H_2O): C 30.86, H 5.61, N 6.00 %. Βρέθηκε: C 30.63, H 5.23, N 5.65 %. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3432$ (m, br), 2972 (w), 2957 (w), 2926 (w), 2887 (m), 2855 (m), 1638 (w), 1489 (w), 1468 (w), 1458 (w), 1447 (m), 1391 (w), 1364 (w), 1344 (w), 1325 (w), 1306 (w), 1267 (m), 1250 (w), 1232 (w), 1211 (w), 1155 (w), 1144 (w), 1105 (s), 1060 (m), 1034 (m), 1013 (w), 1003 (w), 926 (s), 908 (m), 899 (w), 853 (w), 841 (m), 775 (w), 752 (m), 669 (m), 648 (m), 617 (w), 536 (m), 519 (w), 503 (w), 492 (w), 469 (w) cm^{-1} .

Μέθοδος B: Η μέθοδος A επαναλήφθηκε μόνο που ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η MeOH αντί για μίγμα MeOH/MeCN. Έτσι, σε διάλυμα $CuCl_2$ (0.100 g, 0.744 mmol) σε MeOH (15ml) προστέθηκε υπό ανάδευση N-hemorH (0.090 ml, 0.744 mmol) οπότε σχεδόν αμέσως καταβυθίστηκε ίζημα. Το αιώρημα αυτό αφέθηκε υπό ανάδευση για ~1-2 λεπτά και διηθήθηκε. Το πράσινο χρώματος ίζημα εκπλύθηκε με άφθονη MeOH. Απόδοση: 92 %. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπέρυθρου με αυτό του αυθεντικού υλικού και σύγκρισης του πειραματικώς λαμβανόμενου περιθλασιγράμματος της ένωσης με το θεωρητικά αναμενόμενο περιθλασίγραμμα που προκύπτει από το cif file της κρυσταλλικής δομής της ένωσης (μέθοδος περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη).

$[Cu(N-hemor)(N_3)]_n [(29)_n]$

Σε διάλυμα $Cu(O_2CCH_3)_2 \cdot H_2O$ (0.100 g, 0.501 mmol) σε MeOH/MeCN (15/5 ml) προστέθηκαν υπό ανάδευση NaN_3 (0.033 g, 0.500 mmol) και N-hemorH (0.183 ml, 1.503 mmol) και μετά από μαγνητική ανάδευση για ~10 λεπτά προέκυψε ένα σκούρου πράσινου χρώματος διάλυμα. Ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε

θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη μέρα λήφθηκαν πράσινου χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης **(29)_n** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeOH και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 48 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₆H₁₂CuN₄O₂ (**29**): C 30.57, H 5.13, N 23.77 %. Βρέθηκε: C 30.75, H 4.87, N 23.78 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3430 (m, br), 2894 (w), 2945 (w), 2061 (s), 1632 (w, br), 1469 (w), 1455 (w), 1343 (w), 1315 (w), 1307 (w), 1265 (w), 1154 (w), 1143 (w), 1115 (m), 1096 (m), 1066 (m), 1077 (m), 1066 (m), 1028 (w), 1018 (w), 935 (m), 925 (m), 903 (w), 859 (w), 771 (w), 664 (w), 516 (w) cm⁻¹.

[Co^{II}₅(μ₄-Cl) (N-hemor)₄(O₂CC(CH₃)₃)₄Cl] (**30**)

Στο μπλε διάλυμα CoCl₂·6H₂O (0.200 g, 0.841 mmol) σε MeCN (10 ml) προστέθηκαν υπό ανάδευση (CH₃)₃CCO₂H (0.292 g, 1.681 mmol) και N-hemorH (0.612 ml, 5.043 mmol). Το διάλυμα που προέκυψε ανάδευτηκε για ~1.5 ώρες, οπότε άρχισε να σχηματίζεται μικρή ποσότητα ιζήματος. Ακολούθησε διήθηση και στη συνέχεια το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη μέρα λήφθηκαν μπλε-μωβ χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης **30·MeCN** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeOH και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 20 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₄₆H₈₇Co₅Cl₂N₅O₁₆ (**30**): C 41.49, H 6.58, N 5.26 %. Βρέθηκε: C 41.76, H 6.17, N 4.96 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3451 (w, br), 2960 (m), 2883 (m), 1564 (s), 1484 (s), 1457 (m), 1423 (s), 1376 (m), 1362 (m), 1302 (m), 1273 (m), 1230 (m), 1156 (w), 1143 (w), 1116 (s), 1106 (w), 1068 (w), 1060 (m), 1030 (m), 938 (s), 910 (m), 895 (m), 860 (m), 788 (w), 778 (w), 617 (m), 591 (m), 443 (m) cm⁻¹.

[Ni(N-hemorH)₂(O₂CPh)₂] (**31**)

Σε αιώρημα NiCl₂·6H₂O (0.200 g, 0.841 mmol) σε μίγμα MeCN/DMF (15/3 ml) προστέθηκαν υπό ανάδευση PhCO₂Na (0.242 g, 1.679 mmol) και στη συνέχεια N-hemorH (0.330 ml, 2.523 mmol). Το μίγμα αναδευτηκε για ~15 λεπτά, στη συνέχεια διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία. Μετά από 4 περίπου εβδομάδες λήφθηκαν πολύ μεγάλοι πράσινοι κρύσταλλοι της ένωσης **31** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι συλλεχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN και ξηράθηκαν υπό κενό. Απόδοση: 27 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Υπολογίστηκε για το μοριακό τύπο C₂₆H₃₆NiN₂O₈ (**31**): C 55.44, H 6.44, N 4.97 %. Βρέθηκε: C 55.15, H 6.17, N 5.24 %. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3063 (w), 2988 (w), 2960 (m), 2876 (m), 2845 (w), 1593 (m),

1545 (s), 1489 (w), 1454 (m), 1394 (s), 1354 (w), 1309 (m), 1275 (m), 1234 (w), 1173 (w), 1148 (w), 1117 (s), 1099 (m), 1067 (m), 1053 (m), 1024 (m), 989 (w), 932 (s), 912 (w), 883 (m), 859 (w), 822 (m), 772 (m), 725 (s), 719 (s), 691 (w), 679 (m), 617 (m), 577 (w), 559 (w), 449 (m) cm^{-1} .

2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία και Λογισμικά που χρησιμοποιήθηκαν

Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ σε μονοκρυστάλλους

Τα δεδομένα για όλες τις ενώσεις συλλέχθηκαν σε ένα Xcalibur III - Oxford Diffraction σε θερμοκρασία 100 K (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου). Το περιθλασίμετρο είναι εφοδιασμένο με ανιχνευτή περιοχής CCD και ένα μονοχρωμάτορα γραφίτη, ο οποίος χρησιμοποιεί ακτινοβολία Mo-K α ($\lambda=0.71073\text{\AA}$). Κατάλληλοι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με τη βοήθεια γυάλινων ινών χρησιμοποιώντας paratone-N oil και μεταφέρθηκαν στο γωνιοστάτη (goniostat) όπου και ψύχθηκαν για τη συλλογή των δεδομένων. Η αναγωγή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων έγινε χρησιμοποιώντας το λογισμικό CrysAlis RED.^[232] Η επίλυση των δομών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού SIR92^[233] ενώ η βελτιστοποίησή τους έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος SHELXL97.^[234] Πακέτα Λογισμικού που χρησιμοποιήθηκαν: CrysAlis CCD για τη συλλογή δεδομένων, CrysAlis RED για τη βελτιστοποίηση της κυψελίδας και την αναγωγή των δεδομένων, WINGX για τους γεωμετρικούς υπολογισμούς,^[235] DIAMOND^[236] και MERCURY^[237] για την αναπαράσταση των δομών.

Περίθλαση Ακτίνων Χ σε σκόνη

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας των σύμπλοκων ενώσεων που συντέθηκαν. Οι μετρήσεις έγιναν με τη χρήση της συσκευής Shimadzu powder X-ray diffractometer – XRD 6000 (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου). Γενικά, η ταυτοποίηση και διαπίστωση της καθαρότητας του πολυκρυσταλλικού υλικού των ενώσεων που συντέθηκαν έγινε μέσω σύγκρισης του πειραματικώς λαμβανόμενου περιθλασιγράμματος της κάθε ένωσης με το θεωρητικά αναμενόμενο περιθλασίγραμμα που προκύπτει από το cif file της κρυσταλλικής δομής της ένωσης με τη χρήση του κατάλληλου λογισμικού (στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Mercury). Στην παράγραφο 2.5 παρουσιάζονται κάποια ενδεικτικά περιθλασιγράμματα των ενώσεων που απομονώθηκαν καθώς και η σύγκρισή τους με τα θεωρητικώς αναμενόμενα.

Μαγνητικές μετρήσεις

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS-XL SQUID στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» στην Ελλάδα. Επίσης, κάποιος μικρός αριθμός δειγμάτων μελετήθηκε με τη χρήση αντίστοιχου συστήματος από την ομάδα του Καθηγητή George Christou (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο της Φλόριδα, Αμερική) στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8-300 K. Η προσομοίωση της εξάρτησης της μαγνήτισης από το μαγνητικό πεδίο και τη θερμοκρασία έγινε με τα υπολογιστικά πακέτα MAGPACK^[238,239] και MAGNET^[240]. Οι πειραματικές τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας διορθώθηκαν, όσον αφορά τις διαμαγνητικές συνεισφορές στον παραμαγνητισμό των ενώσεων, χρησιμοποιώντας τις σταθερές Pascal.

Άλλες φυσικοχημικές μετρήσεις

Τα φάσματα υπερύθρου (FTIR - Fourier Transform Infra Red) των σύμπλοκων ενώσεων στην περιοχή 4000 – 400 cm^{-1} , καταγράφηκαν με φασματοφωτόμετρα τύπου Jasco 460 και Shimadzu Prestige – 21 (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου) χρησιμοποιώντας δισκία KBr. Οι στοιχειακές αναλύσεις (C, H, N) πραγματοποιήθηκαν στο στοιχειακό αναλυτή Perkin – Elmer Series II CHNS/O στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου της Φλόριδα. Η λήψη των φασμάτων ^{57}Fe Mössbauer πραγματοποιήθηκε σε ένα συμβατικό φασματόμετρο σταθερής επιταχύνσεως σε θερμοκρασίες που ελέγχονταν από κρυοστάτη τύπου Janis (Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»). Οι ισομερείς μετατοπίσεις (δ) δίνονται ως προς φύλλο μεταλλικού Fe στους 293 K. Η προσομοίωση των φασμάτων Mössbauer έγινε με τη χρήση του υπολογιστικού πακέτου WMOSS.

2.4 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενώσεων

Παρακάτω παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα των συνθηκών συλλογής δεδομένων για τις ενώσεις που απομονώθηκαν στην παρούσα διδακτορική εργασία.

Πίνακας 2-1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων **1·MeCN** και **2**

Παράμετρος	1·MeCN	2
Εμπειρικός Τύπος	Fe ₅ C ₆₃ H ₇₀ N ₅ O ₂₀	Fe ₅ C ₄₇ H ₉₅ N ₄ O ₂₀
Μοριακό Βάρος	1496.49	1315.53
Θερμοκρασία (K)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=12.2398(2) Å b=25.8362(4) Å β=91.436(2)° c=21.8856(3) Å	a=17.3966(2) Å b=19.0674(3) Å β=96.088(1)° c=19.9009(3) Å
Όγκος (Å ³)	6918.71(18)	6564.1(2)
Z	4	4
ρ _{calc} (Mg/m ³)	1.437	1.331
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.097	1.144
F(000)	3092	2780
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.20 x 0.11 x 0.07	0.20 x 0.13 x 0.09
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-15 ≤ h ≤ 15 -33 ≤ k ≤ 31 -28 ≤ l ≤ 23	-22 ≤ h ≤ 22 -22 ≤ k ≤ 24 -25 ≤ l ≤ 22
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	55637 / 15800 (0.0481)	53073 / 15054 (0.0536)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)].	10049	8602
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.5 % (θ = 27.50)	99.8 % (θ = 27.50)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	0.930 / 0.874	0.901 / 0.811
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	15800 / 29 / 873	15054 / 20 / 730
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.912	0.882
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0709	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0781
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0655, wR2 = 0.0747	R1 = 0.0764, wR2 = 0.0822
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	0.367 / -0.321	0.597 / -0.388

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2-2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 3·1.3MeCN·H₂O και 4·0.3H₂O

Παράμετρος	3·1.3MeCN·H ₂ O	4·0.3H ₂ O
Εμπειρικός Τύπος	Fe ₅ C _{75.6} H _{88.90} N _{5.30} O ₂₁	Fe ₅ C ₅₉ H _{111.60} N ₄ O _{20.30}
Μοριακό Βάρος	1687.07	1481.17
Θερμοκρασία (K)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=24.0638(5)Å b=14.2734(2)Å c=25.8406(6)Å β=111.120(2)°	a=14.2040(5)Å b=19.9979(7)Å c=25.9433(8)Å β=95.698(3)°
Όγκος (Å ³)	8279.3(3)	7332.8(4)
Z	4	4
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.353	1.342
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	0.926	1.033
F(000)	3520	3144
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.28 x 0.19 x 0.10	0.14 x 0.13 x 0.006
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-29 ≤ h ≤ 29 -11 ≤ k ≤ 17 -31 ≤ l ≤ 31	-16 ≤ h ≤ 16 -23 ≤ k ≤ 23 -30 ≤ l ≤ 30
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	56769 / 16146 (0.0514)	61887 / 12878 (0.1184)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)].	8037	6721
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.2 % (θ = 26.00°)	99.8 % (θ = 25.00°)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	0.910 / 0.756	1.00000 / 0.98216
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	16146 / 105 / 1006	12878 / 130 / 907
Goodness-of-fit on F ² ^α	0.948	1.034
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β,γ}	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1300	R1 = 0.0669, wR2 = 0.1477
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β,δ}	R1 = 0.1111, wR2 = 0.1379	R1 = 0.1407, wR2 = 0.1664
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	1.053 / -0.551	0.812 / -0.581

^α GOF = $[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = $100\sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$, ^δ wR2 = $100[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$, w = $1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$ όπου P = $[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

Παράμετρος	$5\cdot\text{HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$
Εμπειρικός Τύπος	$\text{Fe}_5\text{C}_{56}\text{H}_{108}\text{ClN}_2\text{O}_{24}$
Μοριακό Βάρος	1508.14
Θερμοκρασία (K)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo K α)	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	$P2_1/c$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυβελίδας	a=16.4685(8)Å b=18.6761(7)Å β=102.958 (5)° c=24.3627(9)Å
Όγκος (Å ³)	7302.4(5)
Z	4
ρ_{calc} (Mg/m ³)	1.372
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.077
F(000)	3188
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.14 x 0.10 x 0.09
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-19 ≤ h ≤ 19 -22 ≤ k ≤ 22 -23 ≤ l ≤ 28
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R_{int})	12906 / 12906 (0)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	4766
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.4 % ($\theta = 25.08^\circ$)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	1.00000 / 0.98520
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	12906 / 149 / 880
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.840
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0660, wR2 = 0.0962
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.1828, wR2 = 0.1102
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	0.731 / -0.523

^a GOF = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = $100\sum(\|F_o\| - |F_c|)/\sum |F_o|$, ^δ wR2 = $100[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$, w = $1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$ όπου P = $[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

Πίνακας 2-4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 6·2MeCN και 7·2H₂O

Παράμετρος	6·2MeCN	7·2H ₂ O
Εμπειρικός Τύπος	Fe ₆ C ₆₈ H ₁₁₄ N ₄ O ₂₆	Fe ₆ C ₅₆ H ₁₁₂ N ₂ O ₂₈
Μοριακό Βάρος	1738.73	1596.60
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Ορθορομβικό	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	<i>Pbca</i>	P2 ₁ /n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=18.1817(5)Å b=21.1347(5)Å c=22.2997(6)Å	a=12.8848(5)Å b=19.5653(7)Å c=15.9696(6)Å β=96.248(3)°
Όγκος (Å ³)	8569.0(4)	4001.9(3)
Z	4	4
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.348	1.317
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.060	1.129
F(000)	3656	1664
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.40 x 0.40 x 0.08	-
Περιοχή δεικτών Miller (<i>h, k, l</i>)	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (<i>R</i> _{int})	73589 / 11340 (0.0565)	26423 / 7033 (0.0435)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	6173	4096
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.5 % (θ = 29.00°)	99.8 % (θ = 25.00°)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	1.0989 / 0.8958	-
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	11340 / 45 / 515	7033 / 0 / 415
Goodness-of-fit on F ² ^α	0.869	0.929
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0627	R1 = 0.0493, wR2 = 0.1313
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0679, wR2 = 0.0645	R1 = 0.0789, wR2 = 0.1368
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	0.554 / -0.440	0.980 / -0.447

^α GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o| - |F_c|) / Σ |F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Παράμετρος	8-H ₂ O	9-H ₂ O
Εμπειρικός Τύπος	Fe ₆ C ₆₄ H ₁₂₂ N ₂ O ₂₇	Fe ₆ C ₆₄ H ₁₂₀ N ₂ O ₂₇
Μοριακό Βάρος	1686.77	1684.75
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=21.4351(8)Å b=18.3543(7)Å c=22.5809(7)Å	a=20.0267(4)Å b=20.2141(3)Å c=22.1240(4)Å
Όγκος (Å ³)	8852.3(5)	8927.2(3)
Z	4	4
ρ_{calc} (Mg/m ³)	1.263	1.239
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.024	1.015
F(000)	3552	3508
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	-	-
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-15 ≤ h ≤ 25 -21 ≤ k ≤ 21 -26 ≤ l ≤ 26	-23 ≤ h ≤ 23 -24 ≤ k ≤ 19 -26 ≤ l ≤ 26
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	56973 / 15576 (0.0850)	57081 / 15642 (0.0841)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	5757	7215
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8 % (θ = 25.00°)	99.5 % (θ = 25.00°)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	-	-
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	15576 / 0 / 892	15642 / 0 / 891
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.726	0.808
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0516, wR2 = 0.1080	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1152
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.1323, wR2 = 0.1167	R1 = 0.1246, wR2 = 0.1277
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	0.723 / -0.441	0.849 / -0.497

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²) / Σ [w (F_o²)]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2-6: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων **10** και **11·MeCN·H₂O**

Παράμετρος	10	11·MeCN·H ₂ O
Εμπειρικός Τύπος	Fe ₆ C ₅₆ H ₁₀₄ N ₂ O ₂₈	Fe ₆ C ₆₅ H ₁₂₄ N ₄ O ₂₉
Μοριακό Βάρος	1588.53	1760.80
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Ορθορομβικό
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ /n	Pna2 ₁
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=13.671(2)Å b=20.123(2)Å c=14.821(2)Å	a=30.4721(8)Å b=19.0219(5)Å c=14.6776(4)Å
Όγκος (Å ³)	4060.6(8)	8507.7(4)
Z	4	4
ρ_{calcd} (Mg/m ³)	1.365	1.372
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.117	1.071
F(000)	1752	3704
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	-	-
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-16 ≤ h ≤ 1 -22 ≤ k ≤ 17 -17 ≤ l ≤ 10	-35 ≤ h ≤ 36 -22 ≤ k ≤ 22 -9 ≤ l ≤ 17
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	6341 / 4425 (0.0640)	55468 / 10257 (0.0532)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	2265	7357
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	61.8 % (θ = 25.00°)	99.6 % (θ = 25.00°)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	-	-
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4425 / 0 / 428	10257 / 1 / 939
Goodness-of-fit on F ² ^α	0.812	0.827
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0687, wR2 = 0.1794	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0549
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.1191, wR2 = 0.2084	R1 = 0.0480, wR2 = 0.0565
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	1.231 / -0.639	0.463 / -0.335

^α GOF = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = $100\sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$, ^δ wR2 = $100[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$, w = $1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$ όπου P = $[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

Παράμετρος	12·5MeCN	13·2MeCN
Εμπειρικός Τύπος	Fe ₆ C ₁₀₈ H ₁₁₄ N ₈ O ₂₈	Fe ₆ C ₄₆ H ₉₆ N ₁₄ O ₂₀
Μοριακό Βάρος	2307.17	1500.44
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073	0.71069
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ /c	$\bar{P}1$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=18.8868(4)Å b=22.7390(5)Å c=25.2440(5)Å	a=11.844(5)Å b=12.886(5)Å c=12.917(5)Å
	β=101.251(2)°	α=66.491(5)° β=75.225(5)° γ=86.104(5)°
Όγκος (Å ³)	10633.1(4)	1746.7(2)
Z	4	2
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.441	1.415
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	0.877	1.285
F(000)	4792	774
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.37 x 0.25 x 0.09	-
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-23 ≤ h ≤ 23 -28 ≤ k ≤ 15 -31 ≤ l ≤ 31	-14 ≤ h ≤ 4 -8 ≤ k ≤ 15 -14 ≤ l ≤ 15
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	80279 / 21822 (0.0491)	4126 / 3571 (0.0263)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	13807	2291
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.0 % (θ = 26.50°)	58.1 % (θ = 25.00°)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	1.0000 / 0.9831	-
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	21822 / 49 / 1362	3571 / 0 / 174
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.868	0.919
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0668	R1 = 0.0536, wR2 = 0.1275
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0625, wR2 = 0.0698	R1 = 0.0757, wR2 = 0.1376
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	0.473 / -0.405	1.290 / -0.736

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2-8: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 14·MeCN και 15·6MeCN

Παράμετρος	14·MeCN	15·6MeCN	
Εμπειρικός Τύπος	Fe ₇ C ₉₀ H ₁₂₃ N ₈ O ₂₇	Fe ₈ C ₁₂₀ H ₁₂₆ N ₁₀ O ₃₆	
Μοριακό Βάρος	2139.95	2731.16	
Θερμοκρασία (K)	100(2)	100(2)	
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073	
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Μονοκλινές	
Ομάδα Χώρου	$\bar{1}$ P1	P2 ₁ /n	
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=15.0982(3)Å b=15.6031(3)Å c=21.0290(4)Å	α=87.372(2)° β=84.524(2)° γ=84.928(2)°	a=14.871(2)Å b=17.388(2)Å c=23.477(2)Å β=97.443(5)°
Όγκος (Å ³)	4908.6 (2)	6019.6(6)	
Z	2	4	
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.438	1.513	
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.082	1.022	
F(000)	2206	2836	
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	-	-	
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-17 ≤ h ≤ 17 -18 ≤ k ≤ 18 -25 ≤ l ≤ 25	-17 ≤ h ≤ 14 -20 ≤ k ≤ 20 -26 ≤ l ≤ 27	
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	66458 / 17219 (0.0264)	38992 / 10575 (0.1053)	
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	11568	4731	
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.7 % (θ = 25.00°)	99.8 % (θ = 25.00°)	
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)	
Max. / min. transmission	-	-	
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	17219 / 3 / 1189	10575 / 0 / 742	
Goodness-of-fit on F ^{2α}	0.961	0.749	
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0549, wR2 = 0.1514	R1 = 0.0473, wR2 = 0.0820	
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0774, wR2 = 0.1591	R1 = 0.1249, wR2 = 0.0905	
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	2.323 / -1.421	0.529 / -0.426	

^α GOF = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = $100\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$, ^δ wR2 = $100[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$, w = $1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$ όπου P = $[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

Παράμετρος	16·2.5MeCN		17·8MeCN	
Εμπειρικός Τύπος	Fe ₁₀ C ₈₅ H _{107.5} N _{12.5} O ₃₂		Fe ₂₄ C ₁₉₆ H ₃₁₈ N ₁₄ O ₇₅ Cl ₆	
Μοριακό Βάρος	2374.84		5623.81	
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)		100(2)	
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073		0.71069	
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές		Τρικλινές	
Ομάδα Χώρου	$\bar{P}1$		$\bar{P}1$	
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=11.1682(3)Å	α=108.7701(19)°	a=15.578(5)Å	α=97.766(5)°
	b=18.6595(4)Å	β=90.4064(18)°	b=15.746(5)Å	β=99.225(5)°
	c=25.2459(5)Å	γ=96.4379(19)°	c=27.986(5)Å	γ=102.003(5)°
Όγκος (Å ³)	4944.62(19)		6526(3)	
Z	2		2	
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.592		1.439	
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.506		1.425	
F(000)	2434		2948	
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.21 x 0.11 x 0.07		-	
	-14 ≤ h ≤ 14		-18 ≤ h ≤ 18	
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-23 ≤ k ≤ 23		-16 ≤ k ≤ 18	
	-31 ≤ l ≤ 31		-33 ≤ l ≤ 33	
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	73643 / 20333 (0.0922)		88835 / 22931 (0.0274)	
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	9289		17000	
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.3 % (θ = 26.50°)		99.7 % (θ = 25.00°)	
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)		Ημι-εμπειρική (multiscan)	
Max. / min. transmission	1.00000 / 0.93949		-	
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²		Full-matrix least-squares on F ²	
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	20333 / 60 / 1306		22931 / 0 / 1364	
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.802		1.092	
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0472, wR2 = 0.0646		R1 = 0.0368, wR2 = 0.1080	
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.1282, wR2 = 0.0720		R1 = 0.0504, wR2 = 0.1108	
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	0.657 / -0.566		1.423 / -0.685	

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2-10: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 18·2H₂O·MeCN

Παράμετρος	18·2H ₂ O·MeCN
Εμπειρικός Τύπος	Fe ₃ Mn ₂ C ₆₃ H ₇₄ N ₅ O ₂₂
Μοριακό Βάρος	1530.73
Θερμοκρασία (K)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.071073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ /n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=12.975(3)Å b=21.857(4)Å β=97.520(2)° c=27.548(5)Å
Όγκος (Å ³)	7745 (3)
Z	4
ρ_{calcd} (Mg/m ³)	1.231
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	0.928
F(000)	2924
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	-
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-6 ≤ h ≤ 14 -25 ≤ k ≤ 3 -32 ≤ l ≤ 9
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	9619 / 8852 (0.0268)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	4112
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	65.0 % (θ = 25.00°)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	-
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	8852 / 0 / 811
Goodness-of-fit on F ^{2 a}	1.152
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.1146, wR2 = 0.3186
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.1593, wR2 = 0.3387
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	0.943 / -0.711

^a GOF = $[\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2-11: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 19·2H₂O και 20

Παράμετρος	19·2H ₂ O	20
Εμπειρικός Τύπος	Fe ₄ Ce ₆ C ₈₀ H ₁₅₆ N ₄ O ₄₆	Fe ₄ Ce ₆ C ₈₀ H ₁₄₈ N ₄ O ₄₄ Cl ₄
Μοριακό Βάρος	2974.21	3075.97
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2/n	C2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=26.9715(5)Å b=16.5313(2)Å β=90.600(2)° c=27.0397(6)Å	a=34.687(3)Å b=16.543(2)Å β=121.183(8)° c=28.244(2)Å
Όγκος (Å ³)	12055.6(4)	13866(2)
Z	4	8
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.639	1.462
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	2.759	2.512
F(000)	5936	6016
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.26 x 0.16 x 0.12	-
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-31 ≤ h ≤ 32 -12 ≤ k ≤ 19 -31 ≤ l ≤ 32	-41 ≤ h ≤ 41 -19 ≤ k ≤ 9 -33 ≤ l ≤ 33
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	76922 / 20874 (0.0309)	44527 / 12016 (0.0288)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	16264	8748
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	98.2 % (θ = 25.00 °)	98.3 % (θ = 25.00 °)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	1.0000 / 0.8425	-
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	20874 / 80 / 1336	12016 / 0 / 623
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.073	1.246
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0521, wR2 = 0.1031	R1 = 0.0542, wR2 = 0.1961
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0703, wR2 = 0.1089	R1 = 0.0699, wR2 = 0.2069
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	1.544 / -1.442	4.062 / -1.165

^α GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2-12: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 21·8MeCN και 22

Παράμετρος	21·8MeCN	22
Εμπειρικός Τύπος	Fe ₄ Ce ₆ C ₉₆ H ₁₇₂ N ₁₂ O ₄₄ Br ₄	Fe ₄ Ce ₆ C ₉₂ H ₁₆₈ N ₄ O ₄₄
Μοριακό Βάρος	3582.18	3098.39
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C2/c	P2 ₁ /c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=34.7995(3)Å b=16.5214(3)Å β=129.8020(10)° c=31.6256(10)Å	a=16.6036(3) b=30.4766(6) β=104.586(2) c=26.8372(7)
Όγκος (Å ³)	13969.1(5)	13142.5(5)
Z	8	4
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.699	1.580
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	3.534	2.535
F(000)	7072	6236
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	-	-
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-37 ≤ h ≤ 37 -10 ≤ k ≤ 17 -34 ≤ l ≤ 34	-19 ≤ h ≤ 12 -36 ≤ k ≤ 35 -28 ≤ l ≤ 31
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	30020 / 8495 (0.0498)	81806 / 22698 (0.0466)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	5962	15932
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	93.0 % (θ = 22.50°)	98.1 % (θ = 25.00°)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	-	-
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	8495 / 0 / 708	22698 / 0 / 1739
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.094	1.029
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β,γ}	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1753	R1 = 0.0663, wR2 = 0.1726
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β,δ}	R1 = 0.1040, wR2 = 0.1975	R1 = 0.1000, wR2 = 0.1870
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	2.416 / -1.333	5.561 / -2.429

^α GOF = $[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = $100\sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$, ^δ wR2 = $100[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$, w = $1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$ όπου P = $[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

Παράμετρος	23
Εμπειρικός Τύπος	Fe ₄ Ce ₆ C ₈₄ H ₁₆₀ N ₄ O ₄₄
Μοριακό Βάρος	2994.30
Θερμοκρασία (K)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τετραγωνικό
Ομάδα Χώρου	P4 ₂ /n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=b=18.8798(2) Å c=16.5358(2) Å
Όγκος (Å ³)	5894.13(11)
Z	1
ρ_{calcd} (Mg/m ³)	1.624
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	2.817
F(000)	2864
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	
Περιοχή δεικτών Miller (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (<i>R</i> _{int})	38802 / 5174 (0.0496)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	3683
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.7 % ($\theta = 24.99^\circ$)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	-
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	5174 / 0 / 311
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.947
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β,γ}	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0908
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β,δ}	R1 = 0.0512, wR2 = 0.0951
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	1.583 / -0.678

^a GOF = $[\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)]/(n-p)]^{1/2}$ όπου *n* και *p* σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F₀|-|F_c|)/Σ|F₀|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)/Σ[w(F_o²)]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max(F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2-14: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης (24·2MeCN)_n

Παράμετρος	(24·2MeCN) _n
Εμπειρικός Τύπος	Fe ₂ Ce ₂ Na ₂ C ₅₀ H ₉₄ N ₁₀ O ₂₀
Μοριακό Βάρος	1593.27
Θερμοκρασία (K)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	$\bar{P}1$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=11.4047(4)Å α=107.365(3)° b=13.1051(4)Å β=106.217(3)° c=13.3065(4)Å γ=102.546(3)°
Όγκος (Å ³)	1721.80(11)
Z	1
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.537
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.794
F(000)	814
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.15 x 0.14 x 0.11
	-15 ≤ h ≤ 15
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-17 ≤ k ≤ 17
	-17 ≤ l ≤ 16
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	21964 / 8262 (0.0538)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	6248
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.3 % (θ = 28.00 °)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	1.00000 / 0.85611
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	8262 / 30 / 417
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.964
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0688
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0541, wR2 = 0.0719
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	1.422 / -0.873

^a GOF = $[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = $100\sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$, ^δ wR2 = $100[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$, w = $1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$ όπου P = $[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

Πίνακας 2-15: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 25

Παράμετρος	25
Εμπειρικός Τύπος	Mn ₂₀ Na ₂ O ₆₂ C ₁₀₄ H ₁₃₄
Μοριακό Βάρος	3520.88
Θερμοκρασία (K)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ /m
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=17.321(2) Å b=22.630(2) Å β=92.91(1)° c=22.232 (2) Å
Όγκος (Å ³)	8703.0(14)
Z	2
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.336
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.469
F(000)	3512
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.14 x 0.10 x 0.09
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-20 ≤ h ≤ 20 -26 ≤ k ≤ 26 -26 ≤ l ≤ 26
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	84880 / 15722 (0.0590)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες [I>2σ(I)]	10145
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8 % (θ = 25.00 °)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	1.00000 / 0.81315
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	15722 / 290 / 904
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.131
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0807, wR2 = 0.2629
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.1051, wR2 = 0.2746
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	1.557 / -1.066

^α GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2-16: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 26

Παράμετρος	26
Εμπειρικός Τύπος	Mn ₃ I ₆ C ₄₈ H ₅₂ N ₈ O ₈
Μοριακό Βάρος	1795.20
Θερμοκρασία (K)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ /n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=15.2694(7)Å b=13.8883(4)Å β=109.041(5)° c=15.2919(6)Å
Όγκος (Å ³)	3065.5(2)
Z	2
ρ_{calc} (Mg/m ³)	1.945
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	3.682
F(000)	1706
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.26 x 0.18 x 0.14
Περιοχή δεικτών Miller (<i>h, k, l</i>)	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (<i>R</i> _{int})	23443 / 7336 (0.0455)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	5655
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.2 % ($\theta = 28.00^\circ$)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	1.0000 / 0.5171
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	7336 / 0 / 333
Goodness-of-fit on F ^{2 a}	0.952
Τελικές ενδείξεις R [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] ^{β, γ}	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0640
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0677
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	1.172 / -1.043

^a GOF = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$ όπου *n* και *p* σταθερές, ^β *I* > 2σ(*I*), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(*a**p*)² + *b**P*] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Παράμετρος	27·2MeCN
Εμπειρικός Τύπος	Mn ₄ C ₂₈ H ₅₄ N ₄ O ₁₈
Μοριακό Βάρος	954.51
Θερμοκρασία (K)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ /c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=13.0386(13)Å b=10.4566(7)Å c=15.3042(9)Å β=97.226(6)°
Όγκος (Å ³)	2070.0(3)
Z	4
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.531
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.266
F(000)	988
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	-
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-16 ≤ h ≤ 16 -13 ≤ k ≤ 10 -18 ≤ l ≤ 19
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	16442 / 4718 (0.0828)
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	2607
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.5 % (θ = 27.50°)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	-
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4718 / 0 / 305
Goodness-of-fit on F ² ^α	0.890
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1496
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0987, wR2 = 0.1540
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	1.701 / -1.409

^α GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2-18: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων (28)_n και (29)_n

Παράμετρος	(28) _n	(29) _n
Εμπειρικός Τύπος	Cu ₂ C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ Cl ₂	CuC ₆ H ₁₂ N ₄ O ₂
Μοριακό Βάρος	458.33	235.73
Θερμοκρασία (K)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71069
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=13.9524(13)Å b=10.7407(11)Å c=11.4200(9)Å	a=6.847(5)Å b=11.907(5)Å c=10.800(5)Å
	β=96.826(8)°	β=101.207(5)°
Όγκος (Å ³)	1699.3(3)	863.7(8)
Z	28	4
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	3.886	1.681
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	9.759	2.521
F(000)	1904	436
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	-	-
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-16 ≤ h ≤ 16 -12 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13	-8 ≤ h ≤ 4 -14 ≤ k ≤ 14 -12 ≤ l ≤ 12
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες	14853 / 2985 (0.0825)	5538 / 1514 (0.0616)
(R _{int})		
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	1798	1078
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8 % (θ = 25.00°)	99.8 % (θ = 25.00°)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. / min. transmission	-	-
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	2985 / 0 / 199	1514 / 0 / 118
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.102	1.096
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1528	R1 = 0.0485, wR2 = 0.1308
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.1012, wR2 = 0.1603	R1 = 0.0730, wR2 = 0.1358
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	1.246 / -0.626	0.963 / -0.450

^α GOF = $[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = $100\sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$, ^δ wR2 = $100[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$, w = $1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$ όπου P = $[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

Πίνακας 2-19: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 30·MeCN

Παράμετρος	30·MeCN	
Εμπειρικός Τύπος	C ₀₅ C ₄₆ H ₈₇ N ₅ O ₁₆ Cl ₂	
Μοριακό Βάρος	1331.79	
Θερμοκρασία (K)	100(2)	
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71069	
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	
Ομάδα Χώρου	$\bar{P}1$	
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=13.125(5)Å b=18.194(5)Å c=26.222(5)Å	α=103.678(5)° β=91.570(5)° γ=93.691(5)°
Όγκος (Å ³)	6066(3)	
Z	2	
ρ _{calc} (Mg/m ³)	1.458	
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.491	
F(000)	2780	
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	-	
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-15 ≤ h ≤ 15 -21 ≤ k ≤ 21 -30 ≤ l ≤ 31	
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	67131 / 21330 (0.0684)	
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες, [I>2σ(I)]	10904	
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.7 % (θ = 25.00°)	
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	
Max. / min. Transmission	-	
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	21330 / 0 / 1335	
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.623	
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1028	
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0979, wR2 = 0.1294	
Μέγιστο / ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	0.882 / -0.555	

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3















Πίνακας 2-20: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 31

Παράμετρος	31	
Εμπειρικός Τύπος	NiC ₂₆ H ₃₆ N ₂ O ₈	
Μοριακό Βάρος	563.25	
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)	
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073	
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	
Ομάδα Χώρου	$\bar{P}1$	
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυβελίδας	a=8.7274(3)Å	α=104.432(3)°
	b=11.0074(4)Å	β=104.943(3)°
	c=15.0415(4)Å	γ=102.439(3)°
Όγκος (Å ³)	1290.25(7)	
Z	2	
ρ_{calc} (Mg/m ³)	1.457	
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	0.806	
F(000)	597	
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	-	
	-9 ≤ h ≤ 10	
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-13 ≤ k ≤ 13	
	-17 ≤ l ≤ 17	
Ανακλάσεις σύνολο/ανεξάρτητες (R _{int})	17488 / 4528 (0.0295)	
Ανακλάσεις Παρατηρούμενες [I>2σ(I)]	3802	
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8 % (θ = 25.00°)	
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	
Max. / min. transmission	-	
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4528 / 0 / 342	
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.114	
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0485, wR2 = 0.1376	
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0566, wR2 = 0.1416	
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	2.366 / -0.672	

^α GOF = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = $100\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$, ^δ wR2 = $100[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$, w = $1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$ όπου P = $[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

Πειραματικό Μέρος

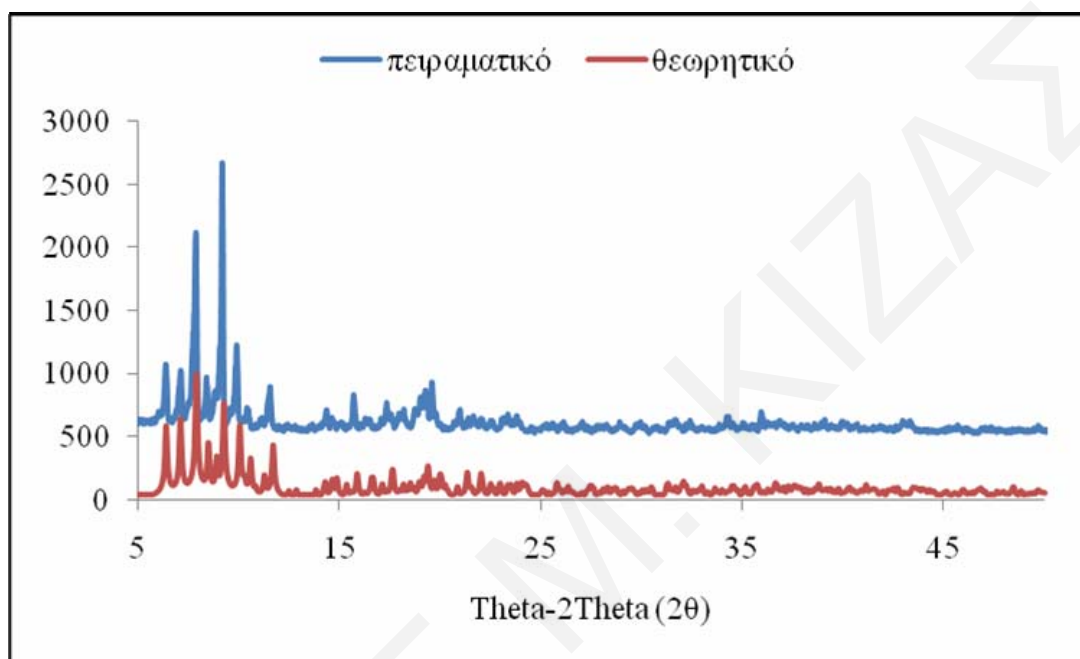
Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να αναφερθεί ότι στα σχήματα των κρυσταλλικών δομών όλων των ενώσεων που θα αναφερθούν στα επόμενα κεφάλαια έχουν χρησιμοποιηθεί οι εξής χρωματισμοί:

Όνομα	Σύμβολο	Χρώμα	
Σίδηρος (III)	Fe ^{III}	Πράσινο	
Μαγγάνιο (II)	Mn ^{II}	Ελαφρύ μοβ	
Μαγγάνιο (III)	Mn ^{III}	Γαλάζιο	
Μαγγάνιο (IV)	Mn ^{IV}	Μπλε	
Κοβάλτιο (II)	Co ^{II}	Ροζ	
Νάτριο (I)	Na ⁺	Μοβ	
Χλώριο	Cl	Κίτρινο	
Οξυγόνο	O	Κόκκινο	
Άζωτο	N	Μπλε	
Ανθρακας	C	Γκριζο	
Βρώμιο	Br	Σκούρο πράσινο	
Νικέλιο	Ni ^{II}	Ανοικτό πράσινο	
Χαλκός	Cu ^{II}	Καφέ	
Δημήτριο (Σέριο)	Ce	Γαλάζιο	

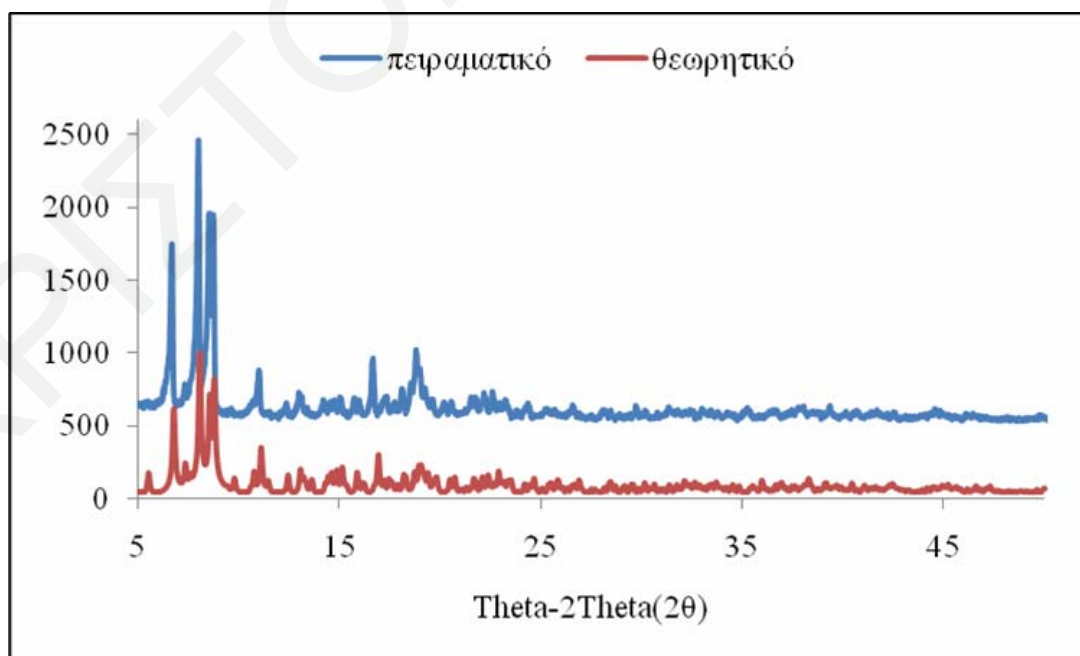
Επίσης σε όλες τις εικόνες έχουν αφαιρεθεί τα υδρογόνα και οι διαλύτες πλέγματος για καλύτερη σαφήνεια των σχημάτων εκτός και εάν δηλώνεται διαφορετικά.

2.5 Μελέτες Περίθλασης Ακτίνων Χ σκόνης

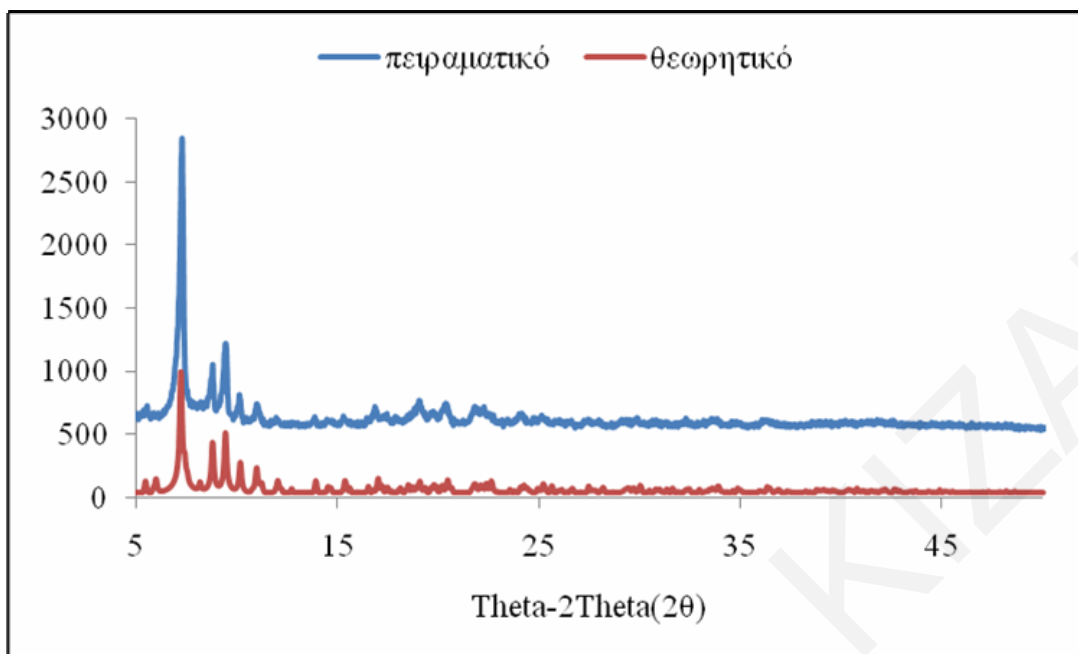
Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά μερικά περιθλασιγράμματα ενώσεων που απομονώθηκαν στην παρούσα Διδακτορική εργασία καθώς και η σύγκρισή τους με τα θεωρητικώς αναμενόμενα.



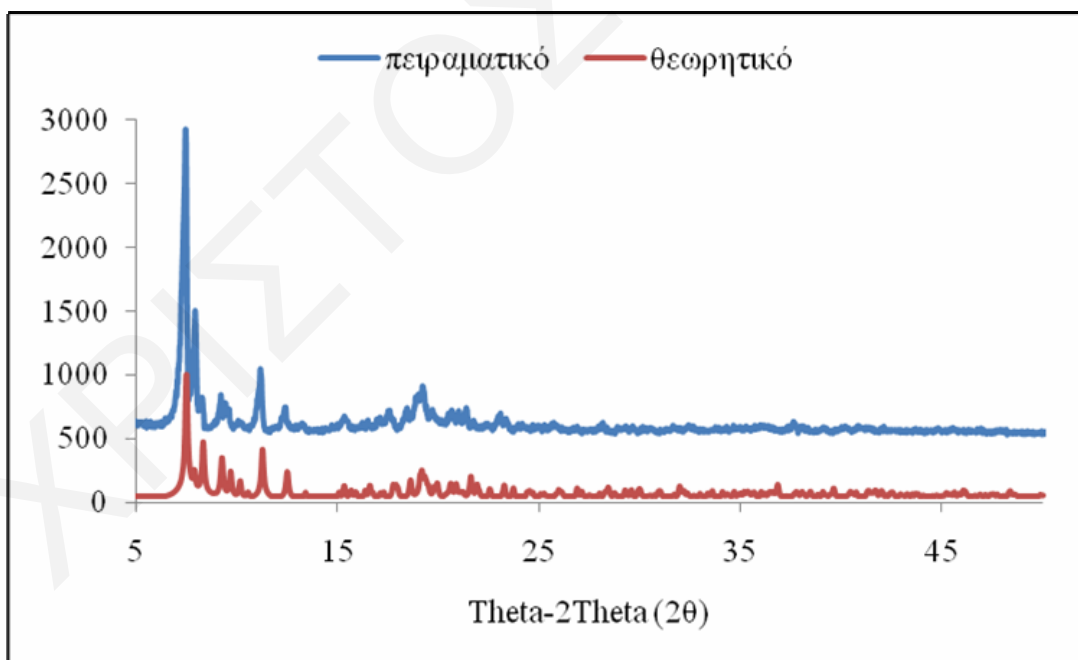
Σχήμα 2-1: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για την ένωση 2



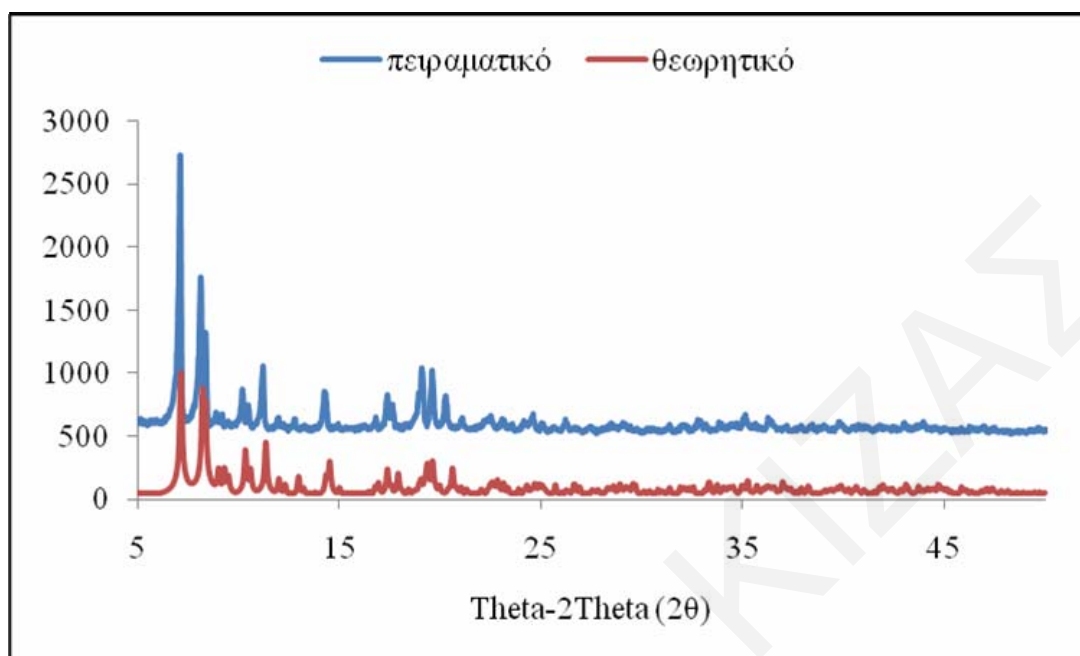
Σχήμα 2-2: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για την ένωση 4·2H₂O



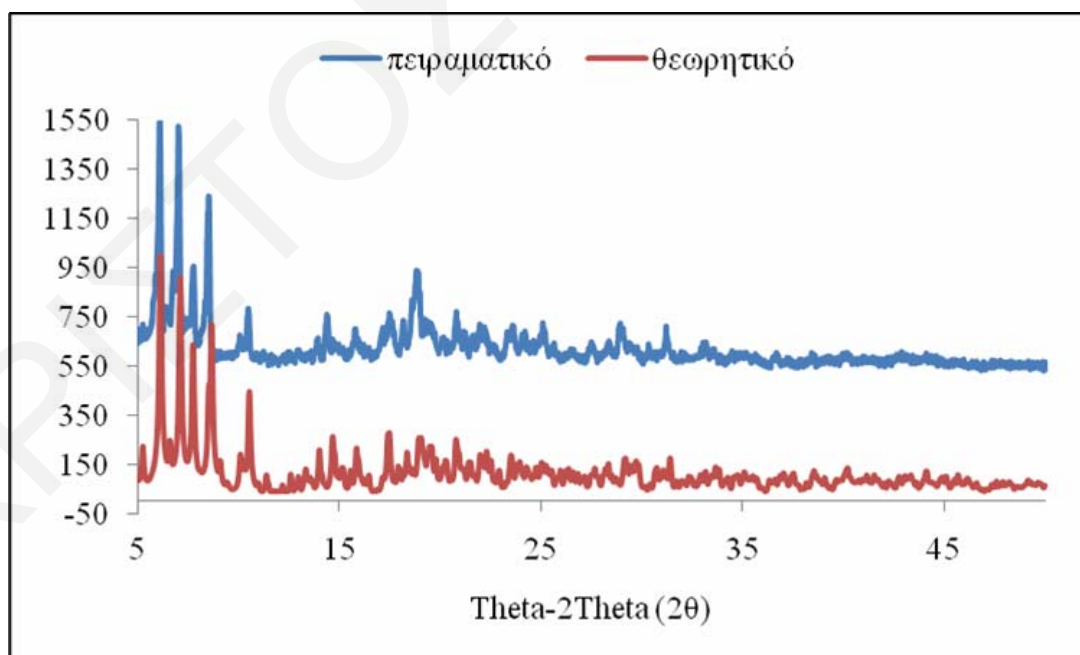
Σχήμα 2-3: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση $5\text{-HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$



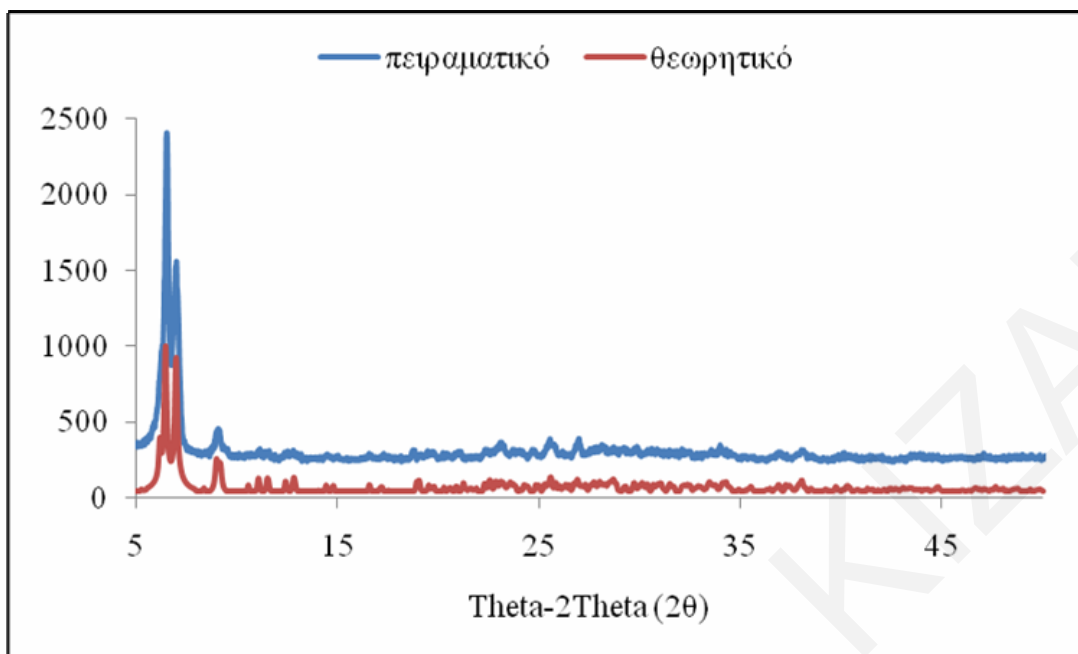
Σχήμα 2-5: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση $6\text{-H}_2\text{O}$



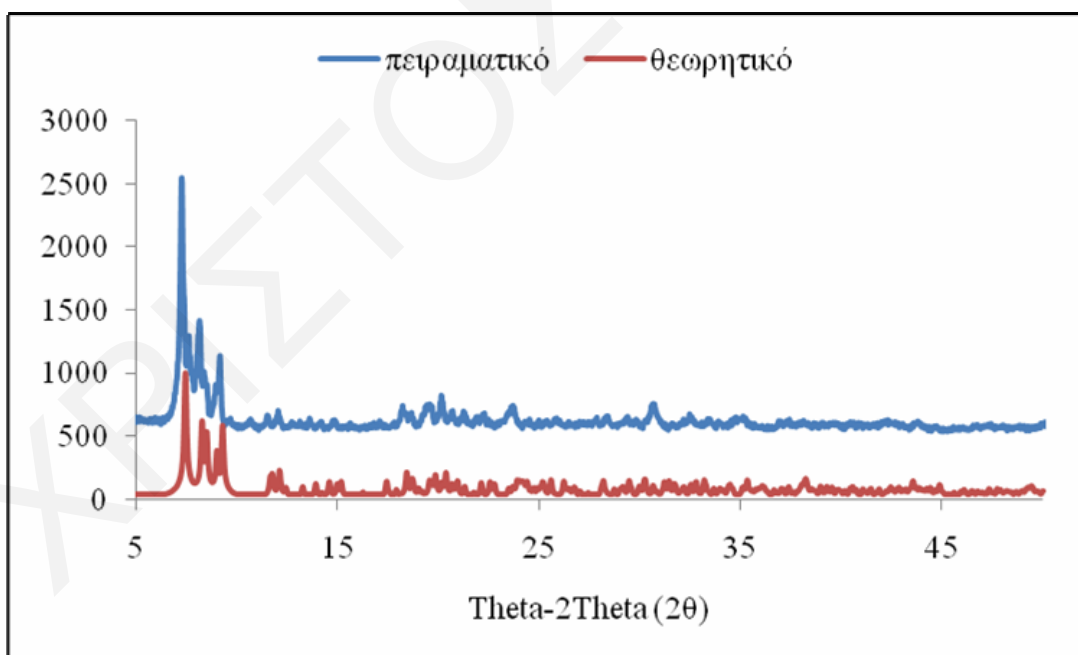
Σχήμα 2-4: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση 7



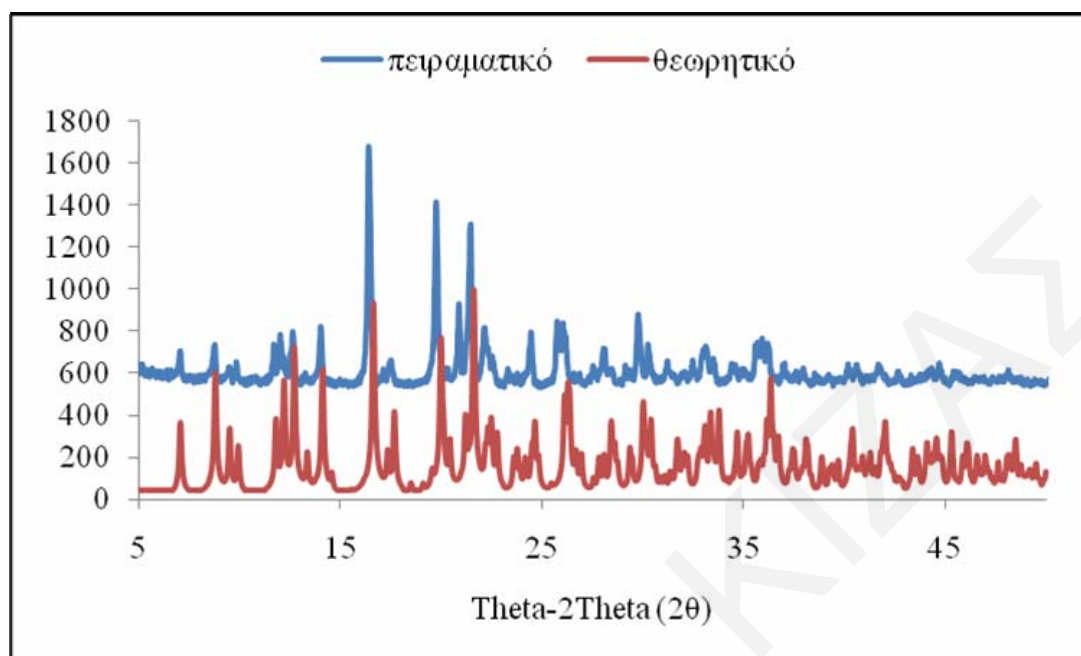
Σχήμα 2-6: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση 12·2H₂O



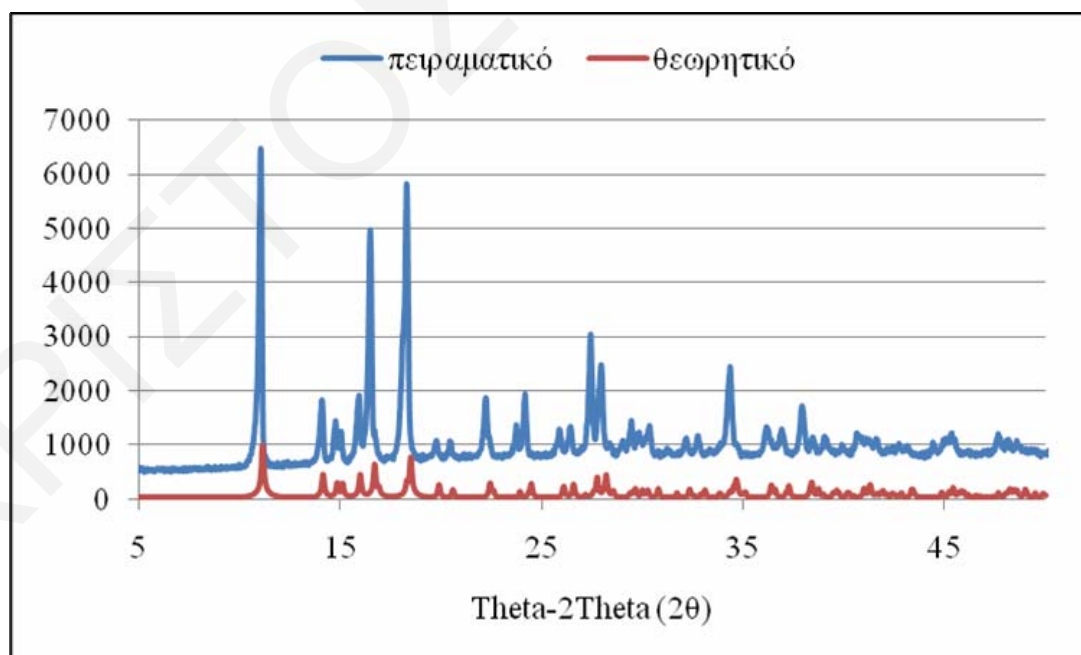
Σχήμα 2-7: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση $19 \cdot 2H_2O$



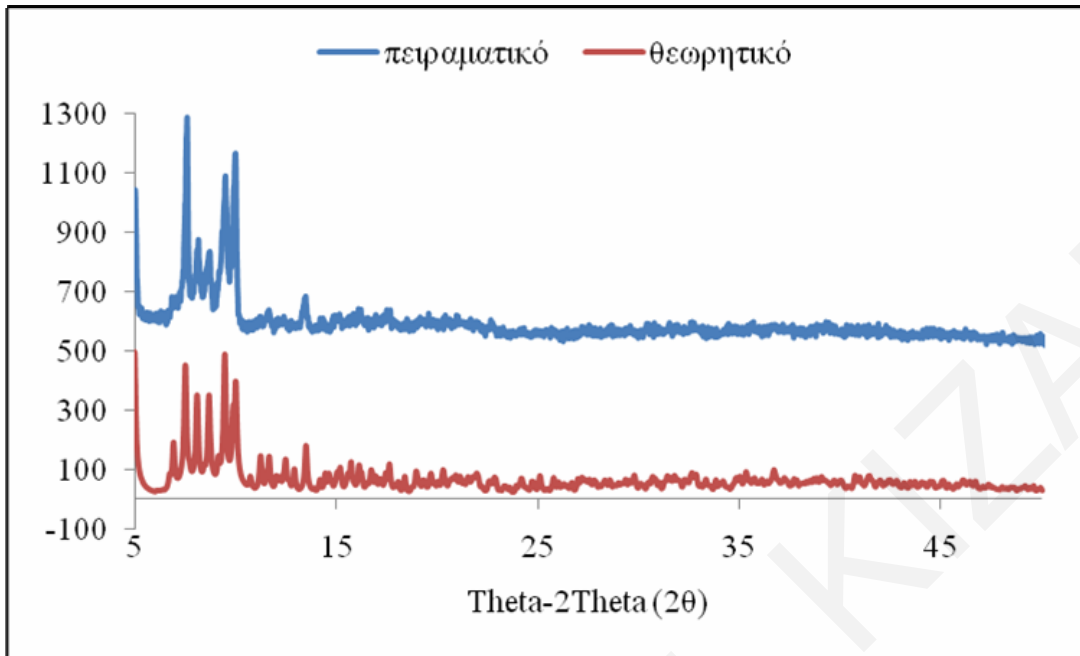
Σχήμα 2-8: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση $(24 \cdot 2MeCN)_n$



Σχήμα 2-9: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση 26



Σχήμα 2-10: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση (29)_n



Σχήμα 2-11: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση 30

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.1

ΣΥΝΘΕΣΗ

3.1.1 Γενικά

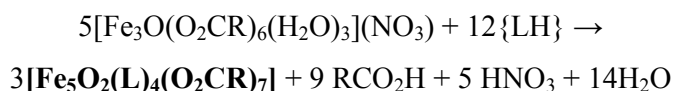
Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, βασικός στόχος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η συστηματική μελέτη της Χημείας ένταξης σειράς αλειφατικών και αρωματικών αμινοαλκοολών, οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί ελάχιστα ως καθόλου για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων 3d μεταλλοϊόντων. Οι αμινοαλκοόλες που μελετήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας είναι οι 3-αμινο-1-προπανόλη (apH), αιθανολαμίνη (eaH), 2-υδροξυμεθυλο-πιπεριδίνη (2-hmpipH), 2-αμινο-βενζυλική αλκοόλη (2-abzaH), 2-υδροξυαιθυλο-πιπεριδίνη (2-heripH), N-υδροξυαιθυλο-μορφολίνη (N-hemorH), N-υδροξυαιθυλο-πιπεριδίνη (N-heripH) και N-φαινυλο-διαιθανολαμίνη (N-PhdeaH₂). Για την επίτευξη του στόχου αυτού πραγματοποιήθηκαν σειρά αντιδράσεων των προαναφερθέντων υποκαταστατών με διάφορα αρχικά αντιδραστήρια (πηγές μετάλλου) καθώς και διάφορους καρβοξυλικούς υποκαταστάτες και αντισταθμιστικά ιόντα ή και βάσεις. Τα αρχικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων αυτών ήταν διάφορες προσχηματισμένες ολιγο- και πολυπυρηνικές ενώσεις όπως $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4\cdot 0.5\text{py}$, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{O}_2\text{CPh}]$, $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.5\text{MeCN}$, $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ ή και άλατα 3d ή/και 4f μεταλλοϊόντων. Οι ενώσεις αυτές μέσω «συσσωμάτωσης» ή απόσπασης τμημάτων τους, παρουσία μικτού συστήματος υποκαταστατών (καρβοξυλικό οξύ - αμινοαλκοόλη), οδήγησαν στο σχηματισμό των νέων πολυπυρηνικών ενώσεων που περιγράφονται στην παρούσα εργασία. Η ταυτότητα του τελικού προϊόντος σε τέτοιες αντιδράσεις συχνά επηρεάζεται από την επιλογή της ομάδας R- του καρβοξυλικού υποκαταστάτη RCOO^- καθώς αυτή μεταβάλλει τη διαλυτότητα του τελικού προϊόντος. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν CH_3CN , CH_2Cl_2 , DMF, MeOH καθώς και μίγματα αυτών. Η επιλογή των συγκεκριμένων διαλυτών γίνεται λόγω της μεγάλης διαλυτότητας των αρχικών αντιδραστηρίων καθώς και της σταθερότητας των αναμενόμενων προϊόντων σε αυτούς. Επίσης σε αρκετές περιπτώσεις στο διάλυμα της αντίδρασης προστέθηκαν διάφορα άλατα όπως NaClO_4 , NaN_3 , $\text{NaN}(\text{CN})_2$, NaSCN , NaCN , *n*-Bu₄NBr τα οποία παρέχουν τα αντισταθμιστικά ανιόντα ή κατιόντα που είναι απαραίτητα προκειμένου να απομονωθεί μια πολυμεταλλική πλειάδα ή ένα πολυμερές ένταξης φορτισμένο θετικά ή αρνητικά, αντίστοιχα. Παράλληλα τα αντισταθμιστικά αυτά ιόντα μπορούν να παρέχουν στο σύστημα ομάδες, οι οποίες πολύ

συχνά εντάσσονται με το μεταλλοϊόν και οδηγούν στο σχηματισμό νέων ενώσεων. Μία ακόμη σημαντική παράμετρος είναι οι τεχνικές κρυστάλλωσης που χρησιμοποιούνται προκειμένου να απομονωθούν οι ενώσεις σε κρυσταλλική μορφή και να γίνει εφικτός ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός τους. Σε ορισμένες περιπτώσεις η απομόνωση του τελικού προϊόντος δεν είναι δυνατή στον διαλύτη της αντίδρασης και η απομόνωση του γίνεται εφικτή μόνο μετά από πειράματα αργής διάχυσης σε ένα περισσότερο ή λιγότερο πολικό διαλύτη ανάλογα με την πολικότητα του τελικού προϊόντος.

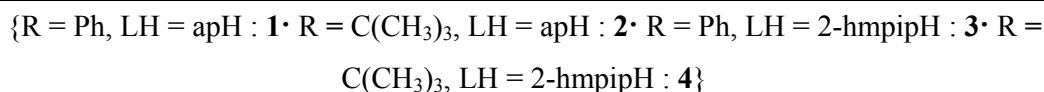
Στη συγκεκριμένη διατριβή, έγινε εφικτή η σύνθεση και ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός 31 νέων ενώσεων. Παρακάτω παρατίθεται συζήτηση για τις συνθετικές πορείες που ακολουθήθηκαν για τη σύνθεση των ενώσεων αυτών.

3.1.2 Σύνθεση πενταπυρηνικών ενώσεων Fe

Μια συνθετική μεθοδολογία η οποία έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως από την ομάδα του Α. Τασιόπουλου^[85,86,175] αλλά και από άλλες^[33,241–245] για τη σύνθεση πλειάδων 3d μεταλλοϊόντων, περιλαμβάνει την πραγματοποίηση αντιδράσεων τριμεταλλικών οξοκεντρωμένων πλειάδων του τύπου $[M_3O(O_2CR)_6]^{0/+}$ με ένα διδοντικό χηλικό υποκαταστάτη. Για παράδειγμα η αντίδραση τέτοιων τριπυρηνικών πλειάδων με τους υποκαταστάτες hmpH και p₂H₂, οι οποίοι σχετίζονται με τους υποκαταστάτες 2-hmpipH και apH που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, έχουν οδηγήσει στη σύνθεση διαφόρων πολυπυρηνικών ενώσεων του Mn και του Fe.^[85,86,141,175,208] Σε τέτοιες αντιδράσεις η τριπυρηνική μονάδα $[M_3O]^{6+/7+}$ δρα ως δομική μονάδα για τη σύνθεση υψηλής πυρηνικότητας μεταλλικών πλειάδων.^[175,244] Έτσι, η αντίδραση του $[Fe_3O(O_2CPh)_6(H_2O)_3](NO_3)$ με τον υποκαταστάτη apH σε αναλογία 1:5 σε MeCN οδήγησε στο σχηματισμό της ένωσης $[Fe_5(\mu_3-O)_2(ap)_4(O_2CPh)_7]$ (**1**) σε απόδοση 64%. Ανάλογες αντιδράσεις του $[Fe_3O(O_2CPh)_6(H_2O)_3](NO_3)$ με hmpipH και του $[Fe_3O(O_2CC(CH_3)_3)_6(H_2O)_3](NO_3)$ με apH και 2-hmpipH οδήγησαν στην απομόνωση των αντίστοιχων προϊόντων $[Fe_5(\mu_3-O)_2(2-hmpip)_4(O_2CPh)_7]$ (**3**), $[Fe_5(\mu_3-O)_2(ap)_4(O_2CC(CH_3)_3)_7]$ (**2**) και $[Fe_5(\mu_3-O)_2(2-hmpip)_4(O_2CC(CH_3)_3)_7]$ (**4**) σε πολύ μικρές αποδόσεις (<5%). Η σύνθεση των ενώσεων **1**, **2**, **3** και **4** περιγράφεται από τη στοιχειομετρική *εξίσωση 3.1*:



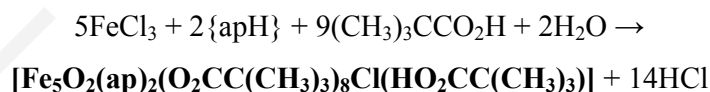
Εξίσωση 3.1



Προκειμένου οι ενώσεις **2**, **3** και **4** να συντεθούν σε μεγαλύτερες αποδόσεις, τροποποιήθηκαν διάφορες παράμετροι της αντίδρασης. Έτσι, πραγματοποιήθηκε σειρά αντιδράσεων με τη χρήση διαφόρων Fe₃-καρβοξυλάτο αναλόγων, δοκιμάστηκαν διάφορες γραμμομοριακές αναλογίες αντιδρώντων (π.χ. 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 κλπ), διαφορετικά συστήματα διαλυτών και συνθηκών [π.χ. MeCN, ζέση (reflux)· MeCN/Πυριδίνη (αναλογία 5/1) θερμοκρασία δωματίου ή ζέση· MeCN/DMF (διάφορες αναλογίες), θερμοκρασία δωματίου ή ζέση· MeNO₂ θερμοκρασία δωματίου ή ζέση κλπ καθώς επίσης και αντιδράσεις παρουσία διαφόρων αντισταθμιστικών ιόντων (π.χ. NaClO₄, NaCN, NaN₃, NaN(CN)₂, NaSCN κ.ά).

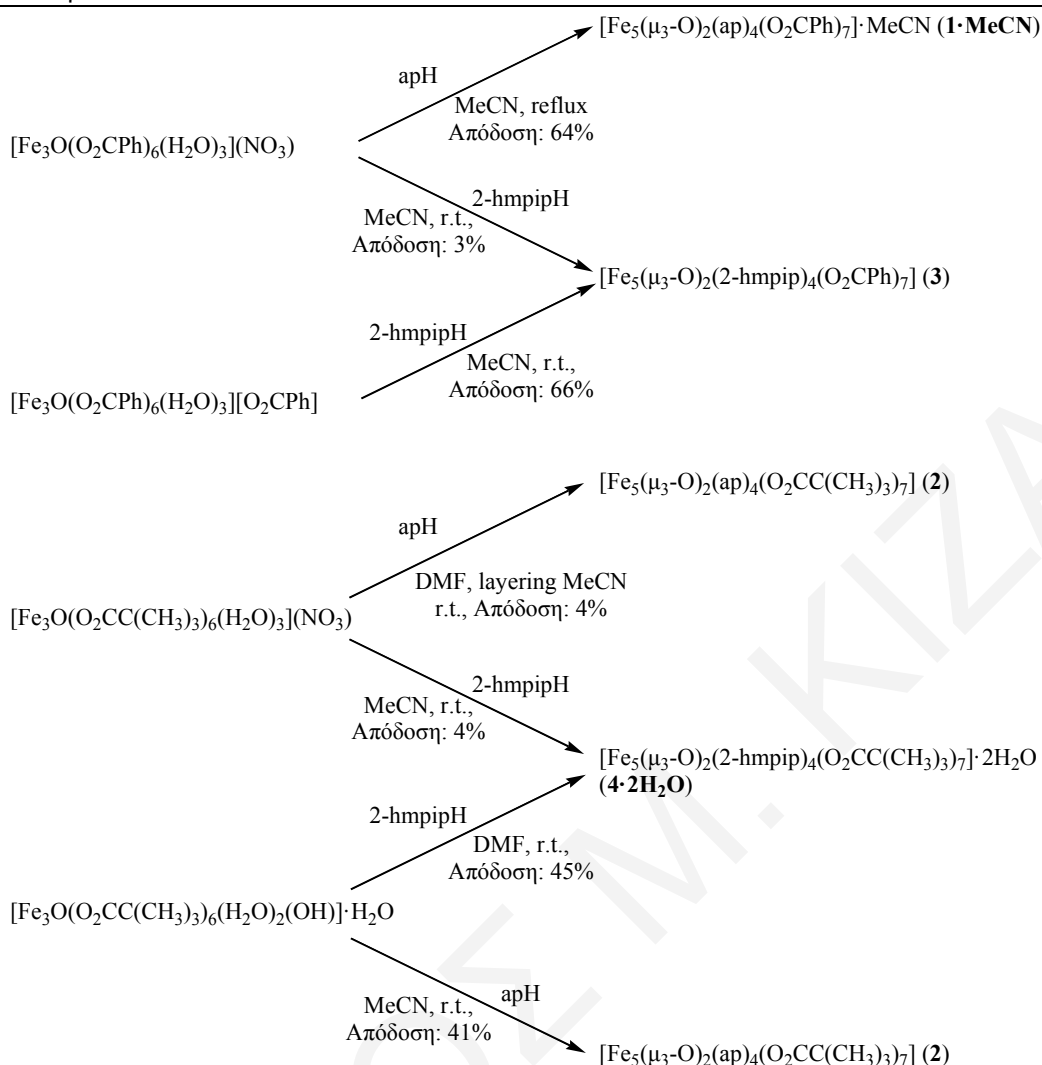
Έτσι, η αντίδραση του [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]·H₂O με apH ή 2-hmpipH σε αναλογία 1:5 σε διαλύτη DMF ή MeCN οδήγησε στη σύνθεση των πλειάδων **2** και **4** αντίστοιχα σε αποδόσεις 40-45 %, ενώ η αντίδραση του [Fe₃O(O₂CPh)₆(H₂O)₃][O₂CPh] με 2-hmpipH σε αναλογία 1:5 σε διαλύτη MeCN οδήγησε στη σύνθεση της ένωσης **3** σε απόδοση 66 %.

Όταν ως αρχικό αντιδραστήριο χρησιμοποιήθηκε FeCl₃ και συγκεκριμένα κατά την αντίδρασή του με apH, λήφθηκε μια νέα Fe₅ ένωση με διαφορετικό δομικό πυρήνα από όλες τις προηγούμενες. Συγκεκριμένα, η αντίδραση FeCl₃ με apH παρουσία (CH₃)₃CCO₂H σε αναλογία 1:3:2 σε MeCN οδήγησε στη σύνθεση της ένωσης [Fe₅(μ₃-O)(μ₄-O)(ap)₂(O₂CC(CH₃)₃)₈Cl(HO₂CC(CH₃)₃)]·HO₂CC(CH₃)₃ (**5 HO₂CC(CH₃)₃**) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική *εξίσωση 3.2*.



Εξίσωση 3.2

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις: α) του FeCl₃ με 2-hmpipH και β) διαφόρων αλάτων του Fe³⁺ (π.χ. Fe(NO₃)₃) και με τους δύο πιο πάνω υποκαταστάτες, σε διάφορες συνθήκες, οι οποίες όμως οδήγησαν στο σχηματισμό μικροκρυσταλλικού στερεού το οποίο δεν μπορέσαμε να χαρακτηρίσουμε.



Σχήμα 3.1-1: Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων που οδήγησαν στη σύνθεση των πενταπυρηνικών πλειάδων **1-MeCN**, **2**, **3** και **4·2H₂O**

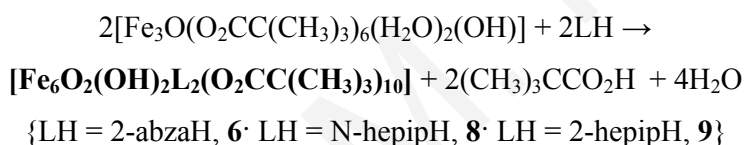
3.1.3 Σύνθεση εξαπυρηνικών ενώσεων Fe

Οι αντιδράσεις που οδήγησαν στις πολυμεταλλικές ενώσεις **1-5** που περιγράφηκαν παραπάνω τροποποιήθηκαν περαιτέρω προκειμένου να μελετηθούν όσο πιο συστηματικά γίνεται. Οι τροποποιήσεις που έγιναν περιλαμβάνουν:

- I. Τη χρήση και άλλων αμινοαλκοολών όπως η N-υδροξυαιθυλοπιπεριδίνη (N-heripH), η 2-υδροξυαιθυλοπιπεριδίνη (2-heripH) και η 2-αμινοβενζυλική αλκοόλη (2-abzaH)
- II. Την πραγματοποίηση των αντιδράσεων σε διάφορες αναλογίες μετάλλου-υποκαταστάτη
- III. Τη χρήση ποικιλίας διαλυτών

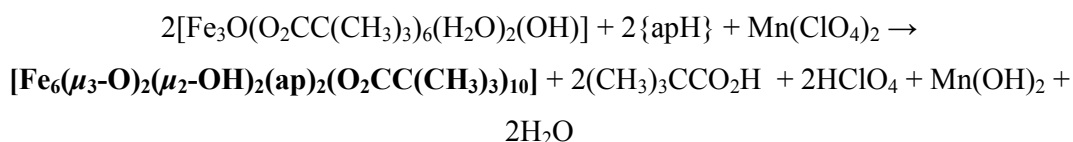
- IV. Τη χρήση ποικιλίας συνθηκών πραγματοποίησης των αντιδράσεων (θερμοκρασία δωματίου, θέρμανση κλπ)
- V. Παρουσία ή μη επιπλέον ανόργανων αλάτων, διαμαγνητικών ή παραμαγνητικών μεταλλοϊόντων (π.χ. NaClO₄, NaN₃, Mn(ClO₄)₂, CuCl₂, Gd(NO₃)₃ κλπ)

Από αυτή την προσπάθεια έγινε δυνατή η απομόνωση των ενώσεων: [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(2-abza)₂(O₂CC(CH₃)₃)₁₀]·H₂O (**6·H₂O**), [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(ap)₂(O₂CC(CH₃)₃)₁₀] (**7**), [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(N-hepip)₂((O₂CC(CH₃)₃)₁₀) (**8**) και [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(2-hepip)₂(O₂CC(CH₃)₃)₁₀] (**9**). Οι δομές των ενώσεων αυτών είναι αρκετά παρόμοιες με τη βασικότερη διαφορά μεταξύ τους να εστιάζεται στην αμινοαλκοόλη που έχει ενταγμένη καθεμία από αυτές. Η στοιχειομετρική εξίσωση που περιγράφει το σχηματισμό των ενώσεων **6·H₂O**, **8** και **9** φαίνεται παρακάτω (*εξίσωση 3.3*).



Εξίσωση 3.3

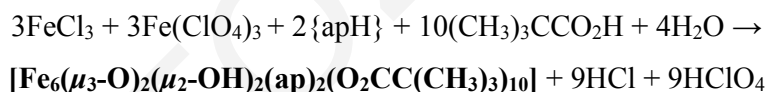
Παρόλο που δεν υπάρχει εύκολος τρόπος μελέτης του μηχανισμού της παραπάνω αντίδρασης, μια προσεκτική εξέταση στις δομές των τελικών προϊόντων που απομονώνονται οδηγεί στο προφανές συμπέρασμα ότι οι αμινοαλκοόλες προκαλούν διμερισμό δύο μονάδων [Fe₃(μ₃-O)]⁷⁺ μεταβάλλοντας ελάχιστα τη δομή της κάθε μονάδας. Κατά τη διερεύνηση της αντίδρασης του τριπυρηνικού συμπλόκου [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]H₂O με τον υποκαταστάτη apH σε MeCN βρέθηκε ότι εάν στο μίγμα της αντίδρασης προστεθεί Mn(ClO₄)₂·6H₂O ή MnCl₂ ή Gd(NO₃)₃ τότε, αντί του συμπλόκου **2**, λαμβάνεται το εξαπυρηνικό σύμπλοκο [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(ap)₂(O₂CC(CH₃)₃)₁₀] (**7**) σύμφωνα με την παρακάτω στοιχειομετρική αντίδραση (*εξίσωση 3.4*).



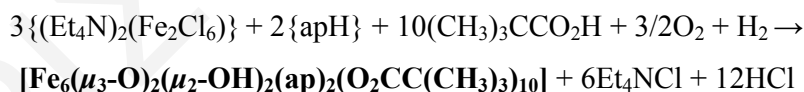
Εξίσωση 3.4

Μια προσεκτική σύγκριση μεταξύ των συνθετικών πορειών που οδήγησαν στις ενώσεις **2** και **7** δείχνει ότι η βασική διαφορά τους είναι η χρήση άλατος ετερομετάλλου, του $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$, στην τελευταία. Παρόλα αυτά δεδομένου ότι το ετερομέταλλο δε συμμετέχει στη δομή της **7** είναι απαραίτητο να ερμηνευτεί ο ρόλος του άλατος αυτού στην αντίδραση. Πιστεύουμε ότι η εξήγηση για το συγκεκριμένο γεγονός σχετίζεται με την πολυπλοκότητα των αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό των ενώσεων **2** και **7**. Τέτοιες αντιδράσεις συνήθως καταλήγουν σε μίγματα που περιέχουν αρκετά προϊόντα σε ισορροπία. Το ποιο προϊόν θα καταβυθιστεί εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως κινητικές κρυστάλλωσης, σχετικές διαλυτότητες κλπ. Προσθήκες αντιδραστηρίων σε τέτοια μίγματα είναι λοιπόν λογικό να οδηγήσουν στην καταβύθιση κάποιου διαφορετικού προϊόντος. Το ετερομέταλλο παραμένει στη δομή κάποιας άλλης ευδιάλυτης ένωσης η οποία τελικά δεν καταβυθίζεται. Προκειμένου να γίνει η απομόνωση του **7** από αντίδραση που δεν περιέχει κάποιο ετερομέταλλο, η ίδια αντίδραση επαναλήφθηκε χρησιμοποιώντας αντί για το άλας κάποιου ετερομετάλλου, την ένωση $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ οδηγώντας έτσι και πάλι στην ένωση **7**.

Περαιτέρω τροποποιήσεις στην αντίδραση που οδήγησε στην ένωση **7** περιλαμβάνουν τη χρήση FeCl_3 και $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)$ ως αρχικού υλικού αντί για $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ σύμφωνα με τις ακόλουθες στοιχειομετρικές αντιδράσεις:

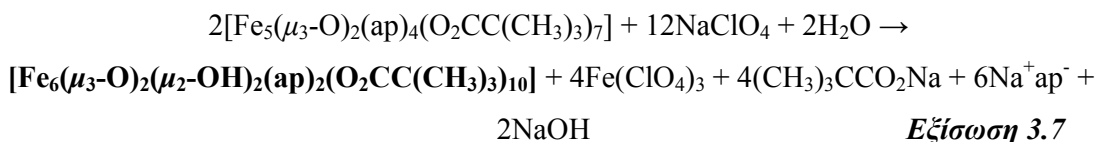


Εξίσωση 3.5



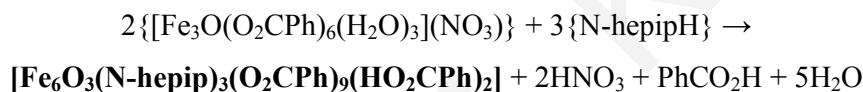
Εξίσωση 3.6

Τέλος, η σύνθεση της **7** έγινε εφικτή και μετά από αντιδράσεις της πλειάδας $[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_7]$ (**2**) με NaClO_4 ή NaN_3 σε CH_2Cl_2 σύμφωνα με την *εξίσωση 3.7* που φαίνεται πιο κάτω.



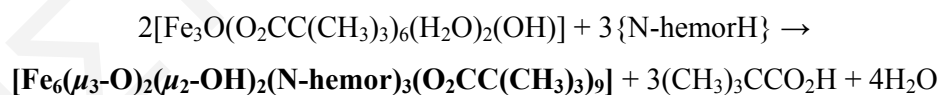
Εξίσωση 3.7

Αντίστοιχες αντιδράσεις με αυτές που οδήγησαν στη σύνθεση των ενώσεων **6·H₂O**, **8** και **9** που περιγράφονται πιο πάνω (*εξίσωση 3.3*), πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας προσχηματισμένα τριπυρηνικά, οξοκεντρωμένα σύμπλοκα με βενζοϊκούς (αντί πιβαλικούς) υποκαταστάτες. Στην περίπτωση της 2-heripH δεν έγινε δυνατή η απομόνωση κάποιου προϊόντος ενώ στην περίπτωση της 2-abzaH απομονώθηκε η γνωστή από τη βιβλιογραφία ένωση [Fe₁₁O₆(OH)₆(PhCO₂)₁₅]^[246] όπου η ένταξη του υποκαταστάτη δεν επιτυγχάνεται. Αντίθετα, η αντίδραση του προσχηματισμένου τριπυρηνικού συμπλοκου του Fe^{III} με βενζοϊκούς υποκαταστάτες με την N-heripH οδήγησε στη σύνθεση και απομόνωση ενός νέου εξαπυρηνικού συμπλόκου και συγκεκριμένα του [Fe₆(μ₃-O)₃(N-herip)₃(O₂CPh)₉(HO₂CPh)₂] (**12**). Η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης που οδήγησε στο σχηματισμό της ένωσης αυτής φαίνεται πιο κάτω (*εξίσωση 3.8*).



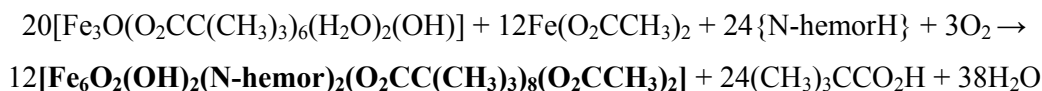
Εξίσωση 3.8

Αντίστοιχες αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν και με τη χρήση του υποκαταστάτη N-υδροξυαιθυλο-μορφολίνη (N-hemorH). Συγκεκριμένα, η αντίδραση του προσχηματισμένου συμπλόκου [Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(H₂O)₂(OH)]H₂O με την N-hemorH, οδήγησε στη σύνθεση και απομόνωση της εξαπυρηνικής ένωσης [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(N-hemor)₃(O₂CC(CH₃)₃)₉]·MeCN·H₂O (**11·MeCN·H₂O**) σύμφωνα με την *εξίσωση 3.9*.



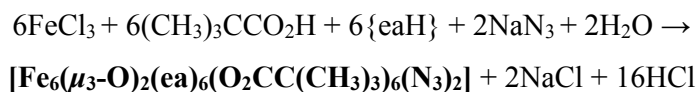
Εξίσωση 3.9

Ανάλογη αντίδραση σε διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες μετάλλου-υποκαταστάτη και με επιπλέον προσθήκη Fe(O₂CCH₃)₂ στο μίγμα της αντίδρασης, οδήγησε στη σύνθεση και απομόνωση του [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(N-hemor)₂(O₂CC(CH₃)₃)₈(O₂CCH₃)₂] (**10**) όπως φαίνεται στην *εξίσωση 3.10*.



Εξίσωση 3.10

Η τελευταία εξαπυρηνική ένωση του Fe που συντέθηκε στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής είναι η $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{ea})_6(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{N}_3)_2]$ (**13**). Η ένωση αυτή απομονώθηκε κατά την αντίδραση FeCl_3 και $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H}$ σε MeCN παρουσία NaN_3 και αιθανολαμίνης (eaH). Η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης που οδήγησε στο σχηματισμό της ένωσης αυτής φαίνεται παρακάτω:

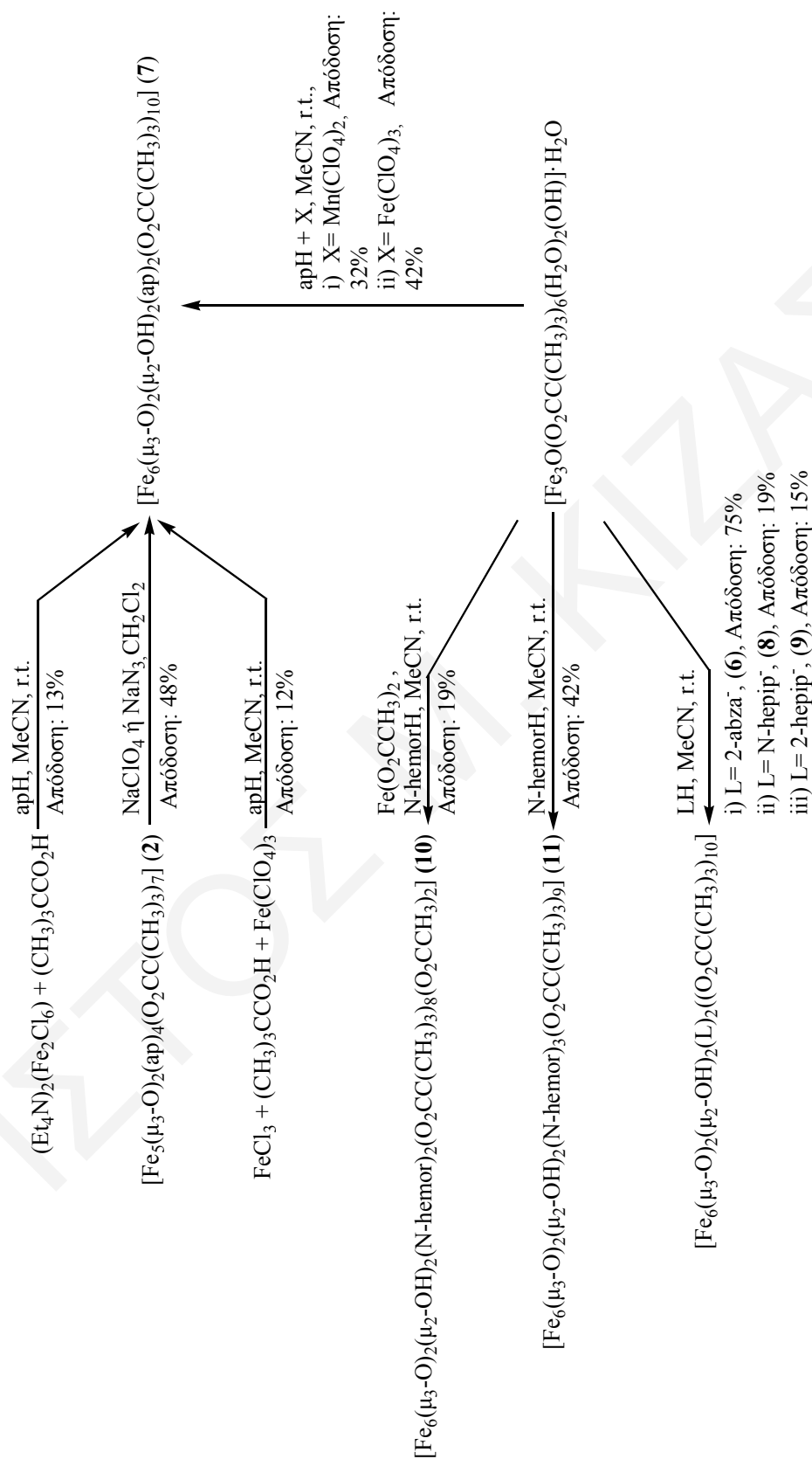


Εξίσωση 3.11

Ο N_3^- υποκαταστάτης χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία καθώς είναι γνωστό ότι η παρουσία του σε μεταλλικές πλειάδες συχνά οδηγεί σε σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων της ένωσης και σε υψηλές τιμές σπιν στη βασική τους κατάσταση. Στην περίπτωση του **13**, το N_3^- έδρασε ως τερματικός υποκαταστάτης και κατά συνέπεια δεν αναμένεται να οδηγήσει σε μεταβολές στις μαγνητικές ιδιότητες της Fe_6 πλειάδας.^[48]

3.1.4 Σύνθεση ενώσεων του Fe με πυρηνικότητες μεγαλύτερες του 6

Περαιτέρω τροποποιήσεις στις αντιδράσεις τριγωνικών οξοκεντρωμένων πλειάδων του Fe με βενζοϊκούς ή πιβαλικούς υποκαταστάτες με διάφορες αμινοαλκοόλες, οδήγησαν στο σχηματισμό και υψηλότερης πυρηνικότητας πλειάδων του Fe. Οι τροποποιήσεις αυτές περιλαμβάνουν: α) χρήση μιγμάτων υποκαταστατών, β) περαιτέρω χρήση του υποκαταστάτη N-hemoH και γ) χρήση του υποκαταστάτη N-PhdeaH₂. Έτσι, αντίδραση του $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{O}_2\text{CPh}]$ με ισομοριακό μίγμα των arH και 2-hmpipH σε αναλογία 1:5:5 σε διαλύτη MeCN οδήγησε στο σχηματισμό της ένωσης $[\text{arH}_2]^+[\text{Fe}_7(\mu_3\text{-O})_3(\mu_2\text{-OH})_3(2\text{-hmpip})_6(\text{O}_2\text{CPh})_7]^-$ (**14**). Αξιοσημείωτα είναι τα γεγονότα ότι: i) παρότι χρησιμοποιήθηκε μίγμα υποκαταστατών στην αντίδραση τελικά υπάρχει μόνο ο υποκαταστάτης 2-hmpipH στην ένωση και ii) ότι μια ιδιαίτερα μικρή τροποποίηση στο μίγμα αντίδρασης όπως η συμπερίληψη ενός επιπλέον οργανικού μορίου σε αυτό, οδήγησε στο σχηματισμό και απομόνωση μιας τόσο διαφορετικής ένωσης. Αυτό πάντως δεν είναι κάτι ιδιαίτερα περίεργο καθώς τέτοιου τύπου αντιδράσεις είναι ιδιαίτερα πολύπλοκες και οδηγούν στο σχηματισμό πληθώρας προϊόντων τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους: πολύ μικρές τροποποιήσεις στα μίγματα αντίδρασης είναι ικανές να οδηγήσουν στην απομόνωση διαφορετικής ένωσης.



Σχήμα 3.1-2: Σχηματική αναπαράσταση των αντιδράσεων που οδήγησαν στη σύνθεση των εξαπυρηνικών πλειάδων 6, 7, 8, 9, 10 και 11

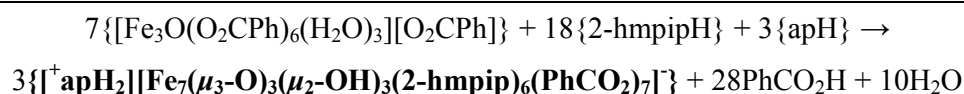
Επίσης, το γεγονός ότι τελικά από το συγκεκριμένο μίγμα αντίδρασης απομονώθηκε ένωση που περιέχει ενταγμένο μόνο τον υποκαταστάτη 2-hmpipH θεωρούμε ότι δε σημαίνει ότι στη συγκεκριμένη αντίδραση δεν σχηματίζονται ενώσεις που να περιέχουν ενταγμένα μόνο τον arH ή και τους δύο υποκαταστάτες· απλά κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες η ένωση **14** ήταν αυτή που τελικά καταβυθίστηκε. Προκειμένου να μελετηθεί κατά το δυνατό καλύτερα η συγκεκριμένη αντίδραση έγιναν περαιτέρω τροποποιήσεις οι οποίες περιλαμβάνουν:

- I. Τη χρήση ποικιλίας διαλυτών
- II. Την αντικατάσταση των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν με άλλους ανάλογους υποκαταστάτες
- III. Την πραγματοποίηση των αντιδράσεων σε διάφορες αναλογίες μετάλλου-υποκαταστάτη
- IV. Τη χρήση ποικιλίας συνθηκών πραγματοποίησης των αντιδράσεων (θερμοκρασία δωματίου, θέρμανση ως το σημείο ζέσης των χρησιμοποιούμενων διαλυτών)
- V. Παρουσία ή μη επιπλέον ανόργανων αλάτων, διαμαγνητικών ή παραμαγνητικών μεταλλοϊόντων (π.χ. NaClO₄, NaN₃, Mn(ClO₄)₂, CuCl₂, Gd(NO₃)₃ κλπ)

Κατά τη διερεύνηση των παραπάνω διαπιστώθηκαν τα εξής:

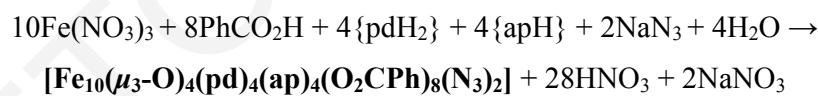
1. Η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε MeCN είτε σε MeNO₂. Παρ' όλα αυτά στην περίπτωση του MeCN το προϊόν λαμβάνεται μόνο όταν η αντίδραση λάβει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Όταν χρησιμοποιηθούν συνθήκες ζέσης (reflux) λαμβάνεται το πενταπυρηνικό προϊόν **3**. Αντίθετα, στην περίπτωση του MeNO₂ το επιθυμητό επταπυρηνικό προϊόν λαμβάνεται είτε σε θερμοκρασία δωματίου είτε υπό συνθήκες βρασμού με επαναρροή.
2. Η αντικατάσταση του υποκαταστάτη arH με N-hemogH ή 2-abzaH οδήγησε στην απομόνωση του πενταπυρηνικού συμπλόκου **3**. Αντίθετα, αντικατάσταση της arH με 1,3-διαμινοπροπάνιο (H₂N(CH₂)₃NH₂) οδήγησε και πάλι στην απομόνωση του επταπυρηνικού συμπλόκου **14**. Από την άλλη, η αντικατάσταση της N-hmpipH με άλλο υποκαταστάτη αμινοαλκοόλης δεν οδήγησε στην απομόνωση κάποιου προϊόντος σε κρυσταλλική μορφή.
3. Η χρήση διαφόρων αλάτων με στόχο την πιθανή αντικατάσταση του κεντρικού Fe³⁺ ιόντος της ένωσης **14** από κάποιο άλλο μεταλλοϊόν δεν οδήγησε τελικά στη σύνθεση κάποιας νέας ένωσης.

Η στοιχειομετρική αντίδραση παρασκευής του **14** αναπαριστάται από την παρακάτω χημική εξίσωση:

**Εξίσωση 3.12**

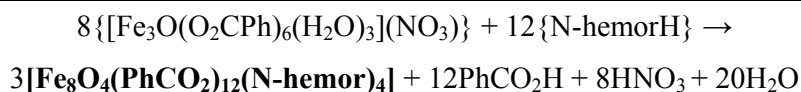
Στη συνέχεια, οι συνθετικές μας προσπάθειες προσανατολίστηκαν στη σύνθεση μεγαλύτερης πυρηνικότητας συμπλοκών ενώσεων Fe. Μέχρι στιγμής είδαμε ότι οι πλειάδες που συντέθηκαν περιορίζονται σε πολύ χαμηλές πυρηνικότητες και κυρίως σε Fe₅ και Fe₆. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στον τρόπο ένταξης των υποκαταστατών αμινοαλκοόλης που χρησιμοποιήθηκαν μέχρι στιγμής. Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις οι υποκαταστάτες εντάσσονται με τον η¹:η²:μ₂ τρόπο ένταξης, με την αλκοξομάδα να συμπεριφέρεται ως ένας μ₂ υποκαταστάτης και να γεφυρώνει δύο άτομα Fe, ενώ η αμινομάδα να εντάσσεται σε ένα μόνο άτομο Fe διακόπτοντας την επέκταση του μορίου σε μεγαλύτερες πυρηνικότητες. Προκειμένου να απομονωθούν ενώσεις με υψηλότερες πυρηνικότητες πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις στις οποίες μαζί με την αμινοαλκοόλη προστέθηκε στο μίγμα της αντίδρασης και 1,3-προπανοδιόλη (pdH₂), ένας υποκαταστάτης που είναι γνωστό ότι οδηγεί σε υψηλής πυρηνικότητας ενώσεις.^[175]

Έτσι λοιπόν, αντίδραση του Fe(NO₃)₃ με PhCO₂H και apH παρουσία pdH₂ και NaN₃ σε διαλύτη MeCN οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης [Fe₁₀(μ₃-O)₄(pd)₄(ap)₄(O₂CPh)₈(N₃)₂]·H₂O (**16·H₂O**). Ο σχηματισμός της ένωσης αυτής περιγράφεται από την **εξίσωση 3.13** που φαίνεται πιο κάτω:

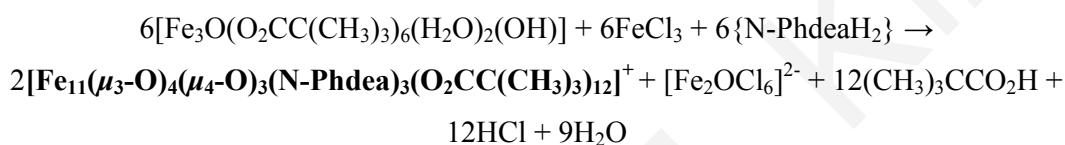
**Εξίσωση 3.13**

Δυστυχώς, αυτή η ένωση απομονώθηκε σε ιδιαίτερα μικρή απόδοση (3%) η οποία δεν έγινε κατορθωτό να βελτιωθεί παρά τις προσπάθειες που έγιναν προς αυτή την κατεύθυνση.

Περαιτέρω χρήση του υποκαταστάτη N-hemorH σε αντιδράσεις με οξοκεντρωμένες τριμεταλλικές ενώσεις του Fe³⁺ οδήγησαν στην απομόνωση μιας οκταμεταλλικής ένωσης του Fe. Έτσι λοιπόν η αντίδραση του [Fe₃O(O₂CPh)₆(H₂O)₃](NO₃) με N-hemorH σε αναλογία 1:5 σε διαλύτη MeCN είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό της ένωσης [Fe₈(μ₃-O)₄(N-hemor)₄(O₂CPh)₁₂]·2H₂O (**15·2H₂O**). Η στοιχειομετρική εξίσωση που περιγράφει το σχηματισμό της ένωσης **15** φαίνεται παρακάτω (**εξίσωση 3.14**).

**Εξίσωση 3.14**

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν διάφορες αντιδράσεις οι οποίες περιλάμβαναν τη χρήση της αμινοαλκοόλης N-PhdeaH₂ οι οποίες οδήγησαν στην απομόνωση της εντεκαπυρηνικής πλειάδας $[\text{Fe}_{11}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_3(\text{N-Phdea})_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}]_2[\text{Fe}_2\text{OCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**17·2H₂O**). Η συγκεκριμένη ένωση ήταν το προϊόν της αντίδρασης του $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ με N-PhdeaH₂ παρουσία FeCl₃ σε αναλογία 1:5:1 σε διαλύτη MeCN. Η στοιχειομετρική εξίσωση που περιγράφει το σχηματισμό της ένωσης **17** φαίνεται παρακάτω (**εξίσωση 3.15**).

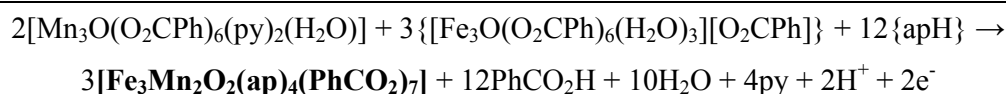
**Εξίσωση 3.15**

Όπως φαίνεται και από την αντίδραση, η παρουσία του FeCl₃ στο μίγμα της αντίδρασης είναι απαραίτητη για τη δημιουργία του αντισταθμιστικού ανιόντος $[\text{Fe}_2\text{OCl}_6]^{2-}$. Η συγκεκριμένη ένωση παρουσιάζει ενδιαφέρουσα δομή, όμως η ύπαρξη του αντισταθμιστικού ανιόντος που περιέχει παραμαγνητικά κέντρα καθιστά τη μαγνητική μελέτη της ένωσης περίπλοκη. Γι' αυτό, έγιναν αρκετές προσπάθειες απομόνωσης της ένωσης με διαμαγνητικό αντισταθμιστικό ανιόν όμως δυστυχώς κάτι τέτοιο δεν έγινε τελικά κατορθωτό.

3.1.5 Σύνθεση ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/3d και Fe/Ce

Επίσης στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας στοχεύσαμε και στην απομόνωση ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/3d και Fe/Ce. Αυτές οι προσπάθειες οδήγησαν στο σχηματισμό μιας Fe₃Mn₂ πλειάδας και αρκετών ετερομεταλλικών Fe/Ce ενώσεων.

Έτσι, η αντίδραση $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{MeCN}$ και $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{O}_2\text{CPh}]$ σε MeCN παρουσία της arH οδήγησε στην απομόνωση της πενταπυρηνικής πλειάδας μικτού μετάλλου Mn/Fe $[\text{Fe}_3\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{ar})_4(\text{PhCO}_2)_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$ (**18·2H₂O·MeCN**) σε απόδοση 25 %. Ο σχηματισμός της ένωσης αυτής περιγράφεται από την ακόλουθη στοιχειομετρική εξίσωση:

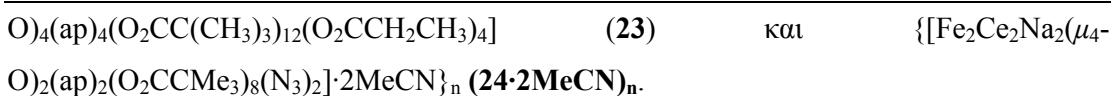
**Εξίσωση 3.16**

Όπως προαναφέρθηκε ασχοληθήκαμε εντατικά και με τη σύνθεση ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/Ce. Η επιλογή του Ce^{IV} για την ενσωμάτωση του σε μικτού μετάλλου σύμπλοκα έγινε γιατί: α) είναι οξοφιλο και ευνοείται η συνυπαρξή του σε ετερομεταλλικές πλειάδες με μεταλλοϊόντα τα οποία είναι σκληρά οξέα, όπως ο Fe³⁺,^[247,248] οδηγώντας έτσι σε υψηλής πυρηνικότητας νέες ενώσεις, β) μπορεί να υιοθετήσει μια ποικιλία αριθμών ένταξης, με τους πιο κοινούς να είναι 6, 7, 8 και 10 οδηγώντας με αυτό τον τρόπο σε ποικιλία μεταλλικών πλειάδων και γ) είναι διαμαγνητικό ιόν (f⁰) και η ενσωμάτωση του σε μια πλειάδα δεν περιπλέκει τη μαγνητική ανάλυση του μορίου.^[247] Έτσι, γι' αυτούς τους λόγους αποφασίσαμε να προχωρήσουμε σε αντιδράσεις αλάτων ή προσχηματισμένων συμπλόκων του Fe με αμινοαλκοόλες παρουσία αλάτων του Ce.

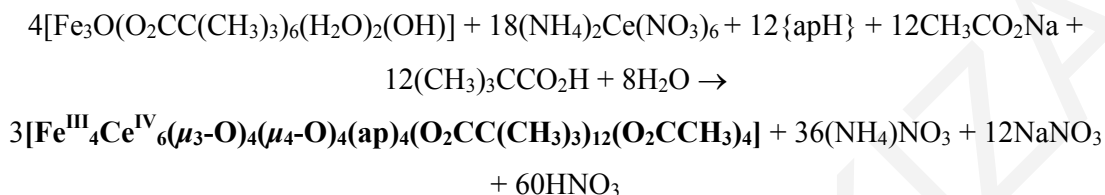
Έχοντας λοιπόν ως οδηγό την προσέγγιση αυτή και δεδομένου ότι η συστηματική μελέτη της χημείας ένταξης των υπο μελέτη υποκαταστατών αμινοαλκοόλης με την ταυτόχρονη χρησιμοποίηση αρχικών αντιδραστηρίων Fe^{III} και Ce^{IV} ήταν εντελώς ανεξερεύνητη, πραγματοποιήθηκε σειρά αντιδράσεων υπό ποικιλία συνθηκών οι οποίες περιλάμβαναν:

- I. Χρήση διάφορων γραμμομοριακών αναλογιών Fe : Ce : υποκαταστάτη
- II. Χρήση διάφορων διαλυτών (MeCN, DMF, MeNO₂, CH₂Cl₂, MeOH) και μίγματα αυτών
- III. Παρουσία ή μη επιπλέον ανόργανων (π.χ. NaClO₄, NaN₃, NaN(CN)₂, NaSCN, NaCN, *n*-Bu₄NBr) ή και οργανικών αλάτων (π.χ. PhCO₂Na, CH₃CO₂Na, (CH₃)₃CCO₂Na)
- IV. Παρουσία ή μη επιπλέον καρβοξυλικού οξέος όπως CH₃CO₂H, PhCO₂H, ClCH₂CO₂H, BrCH₂CO₂H, CH₃CH₂CO₂H.

Αποτέλεσμα της προσπάθειας αυτής ήταν η απομόνωση 6 νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/Ce και συγκεκριμένα των [Fe^{III}₄Ce^{IV}₆(μ₃-O)₄(μ₄-O)₄(ap)₄(O₂CC(CH₃)₃)₁₂(O₂CCH₃)₄·2H₂O (**19·2H₂O**), [Fe^{III}₄Ce^{IV}₆(μ₃-O)₄(μ₄-O)₄(ap)₄(O₂CC(CH₃)₃)₁₂(O₂CCH₂Cl)₄] (**20**), [Fe^{III}₄Ce^{IV}₆(μ₃-O)₄(μ₄-O)₄(ap)₄(O₂CC(CH₃)₃)₁₂(O₂CCH₂Br)₄]·2H₂O (**21·2H₂O**), [Fe^{III}₄Ce^{IV}₆(μ₃-O)₄(μ₄-O)₄(2-hmpip)₄(O₂CC(CH₃)₃)₁₂(O₂CCH₃)₄] (**22**), [Fe^{III}₄Ce^{IV}₆(μ₃-O)₄(μ₄-

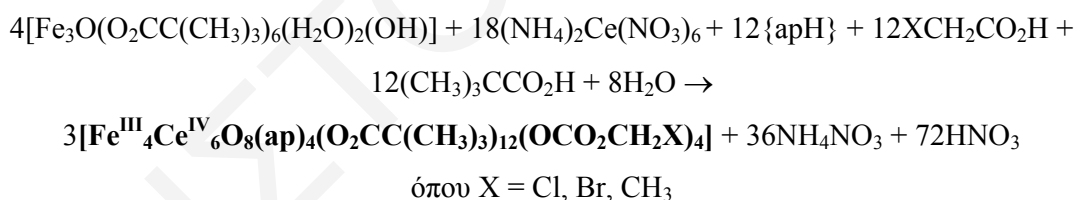


Η ένωση $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**19·2H₂O**) προέκυψε από την αντίδραση του $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ με υποκαταστάτη apH σε διαλύτη MeCN παρουσία $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ και $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$. Η στοιχειομετρική εξίσωση για το σχηματισμό της ένωσης **19·2H₂O** αναπαριστάται από την *εξίσωση 3.17*.



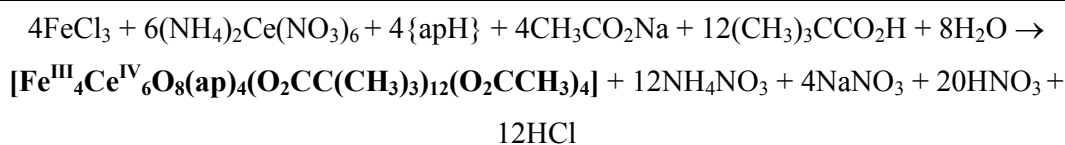
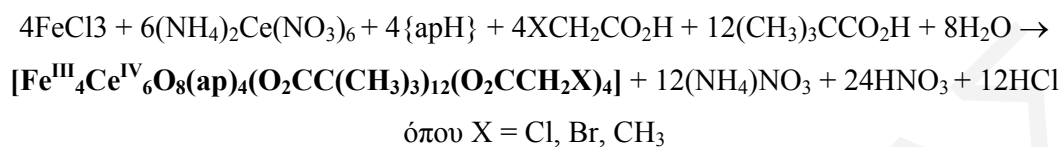
Εξίσωση 3.17

Όταν στην παραπάνω αντίδραση αντί για $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ χρησιμοποιήθηκαν $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ και $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ σχηματίστηκαν οι ενώσεις $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_4]$ (**20**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Br})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**21·2H₂O**) και $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4]$ (**23**) αντίστοιχα. Η στοιχειομετρική εξίσωση που περιγράφει το σχηματισμό των ενώσεων **20**, **21** και **23** φαίνεται παρακάτω (*εξίσωση 3.18*).

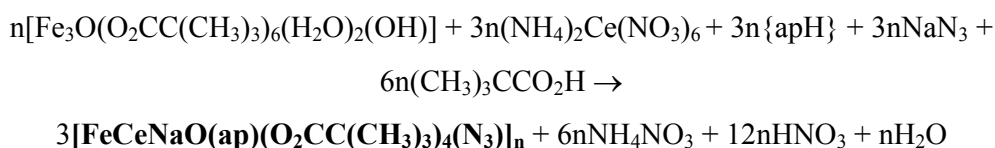


Εξίσωση 3.18

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν και αντιδράσεις στις οποίες ως πηγή Fe^{3+} χρησιμοποιήθηκε το FeCl_3 . Αποτέλεσμα αυτών των αντιδράσεων ήταν η απομόνωση των ενώσεων **19·2H₂O**, **20**, **21·2H₂O** και **23**, που είχαν απομονωθεί και με τη χρήση του $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ ως πηγή Fe, σε μικρότερη όμως απόδοση. Οι στοιχειομετρικές εξισώσεις που περιγράφουν το σχηματισμό των παραπάνω ενώσεων φαίνονται παρακάτω (*εξισώσεις 3.19 και 3.20*).

**Εξίσωση 3.19****Εξίσωση 3.20**

Παρόμοιες αντιδράσεις δοκιμάστηκαν με αντικατάσταση του υποκαταστάτη apH από τους υπόλοιπους υπό μελέτη υποκαταστάτες αμινοαλκοόλης. Από αυτή τη προσπάθεια έγινε δυνατή η απομόνωση του αντίστοιχου προϊόντος $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(2\text{-hmpip})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**22**). Σημειώνεται μάλιστα ότι η απομόνωση του τελευταίου σε μορφή κρυστάλλων κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X έγινε σε μίγμα MeCN/DMF ενώ η απομόνωση του από τη χρήση FeCl₃ και (CH₃)₃CCO₂H αντί $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]$ δεν έγινε δυνατή. Παρά τις έντονες συνθετικές προσπάθειες που καταβλήθηκαν δεν έγινε δυνατή η απομόνωση οποιουδήποτε προϊόντος από τη χρήση των υπόλοιπων υπό μελέτη υποκαταστατών. Όταν το CH₃CO₂Na που χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση σύνθεσης του **19·2H₂O** αντικαταστάθηκε από NaN₃, απομονώθηκε το ετερομεταλλικό μονοδιάστατο πολυμερές ένταξης με επαναλαμβανόμενη μονάδα την $[\text{Fe}_2\text{Ce}_2\text{Na}_2(\mu_4\text{-O})_2(\text{ap})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_8(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (**24·2MeCN**). Έτσι λοιπόν αντίδραση του $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]$ με (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ και apH παρουσία περίσσειας NaN₃ σε αναλογία 1:1:5:10 σε διαλύτη MeCN/DMF (3:1) οδήγησε στην απομόνωση του πολυμερούς ένταξης (**24·2MeCN**)_n σε απόδοση 43 %. Η στοιχειομετρική εξίσωση για το σχηματισμό της ένωσης (**24·2MeCN**)_n αναπαρίσταται από την **εξίσωση 3.21**.

**Εξίσωση 3.21**

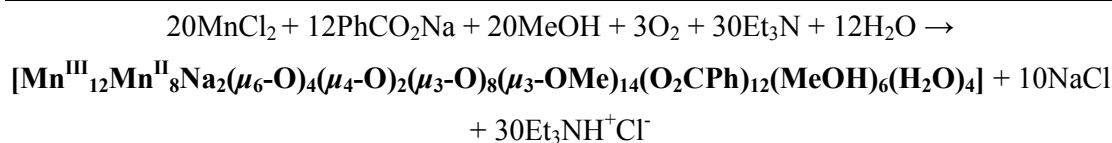
3.1.6 Σύνθεση ενώσεων του Mn

Η πληθώρα των αποτελεσμάτων που προέκυψαν κατά τη διερεύνηση της χημείας του Fe με τους υπό μελέτη υποκαταστάτες, σε συνδυασμό με το ιδιαίτερο ενδιαφέρον που παρουσιάζει η χημεία του Mn για τη σύνθεση ενώσεων με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, μας οδήγησαν στη διερεύνηση και της χημείας του Mn με τους υποκαταστάτες αυτούς. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν διάφορες αντιδράσεις τόσο διαφόρων αλάτων του Mn όσο και προσχηματισμένων ενώσεων του υπό ποικιλία συνθηκών που περιλαμβάνουν:

- I) Χρήση διαφόρων γραμμομοριακών αναλογιών μετάλλου-υποκαταστάτη
- II) Χρήση διαφόρων διαλυτών (MeCN, Πυριδίνη, DMF, MeNO₂, CH₂Cl₂, MeOH ή και μίγματα)
- III) Χρήση ποικιλίας συνθηκών πραγματοποίησης των αντιδράσεων (θερμοκρασία δωματίου, θέρμανση ως το σημείο ζέσης των χρησιμοποιούμενων διαλυτών)
- IV) Παρουσία ή μη επιπλέον ανόργανων (π.χ. NaClO₄, NaN₃, NaN(CN)₂, NaSCN, NaCN, *n*-BuNBr) ή και οργανικών αλάτων (π.χ. PhCO₂Na, CH₃CO₂Na, (CH₃)₃CCO₂Na)

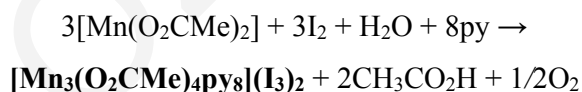
Από την προσπάθεια αυτή αν και δεν έγινε δυνατή η απομόνωση οποιασδήποτε μεταλλικής πλειάδας του Mn που να φέρει ενταγμένο κάποιο υποκαταστάτη αμινοαλκοόλης, εντούτοις επιτεύχθηκε η απομόνωση τριών νέων ενώσεων. Καθώς, οι υποκαταστάτες που επιλέχθηκαν γι' αυτό το ερευνητικό έργο φέρουν αμινοομάδες, η συμπλοκοποίηση τους με το Mn καθίσταται δύσκολη πιθανόν λόγω του γεγονότος ότι το Mn, ιδιαίτερα στις οξειδωτικές βαθμίδες 3+ και 4+ στις οποίες στοχεύουν οι συνθετικές πορείες που ακολουθήθηκαν, είναι σκληρό οξύ και προτιμά να ενταχθεί με πιο σκληρές βάσεις.

Έτσι, κατά την αντίδραση του MnCl₂·4H₂O με N-hemogH και PhCO₂Na παρουσία Et₃N σε διαλύτη MeOH λήφθηκαν κρύσταλλοι σκούρου καφέ χρώματος της ένωσης [Mn^{III}₁₂Mn^{II}₈Na₂(μ₆-O)₄(μ₄-O)₂(μ₃-O)₈(μ₃-OMe)₁₄(O₂CPh)₁₂(MeOH)₆(H₂O)₄]·14H₂O (**25·14H₂O**). Απο τη φασματοσκοπία υπερύθρου φάνηκε ότι ο υποκαταστάτης αμινοαλκοόλης πιθανόν να μην έχει ενταχθεί στο μόριο. Η αντίδραση επαναλήφθηκε χωρίς να προστεθεί η αμινοαλκοόλη προκειμένου να διαπιστώσουμε εάν αυτή έχει κάποιο ρόλο στο σχηματισμό της ένωσης **25·14H₂O**. Τελικά η σύνθεσή της έγινε εφικτή, ακόμη και όταν δε χρησιμοποιήθηκε αμινοαλκοόλη, σε υψηλή απόδοση (55%). Η στοιχειομετρική εξίσωση για το σχηματισμό της ένωσης **25** αναπαρίσταται από την *εξίσωση 3.22*.

**Εξίσωση 3.22**

Από την αντίδραση αυτή φαίνεται ότι τα O^{2-} που εμφανίζονται στο τελικό προϊόν πιθανόν να προέρχονται από το H_2O που περιέχεται στο διαλύτη της αντίδρασης και στα αρχικά αντιδραστήρια καθώς επίσης από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας το οποίο πιθανότατα είναι υπεύθυνο για την οξειδωση του Mn^{2+} (του MnCl_2) προς Mn^{3+} . Επίσης, η Et_3N παρέχει το βασικό περιβάλλον που απαιτείται για την αποπρωτονίωση της MeOH και έχει έτσι καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό της πλειάδας **25·14H₂O**.

Η αντίδραση του $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ με I_2 σε αναλογία 1:1 σε μίγμα $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{py}$ (10/20 ml) οδήγησε στο σχηματισμό κρυστάλλων σκούρου καφέ χρώματος του συμπλόκου $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CMe})_4\text{py}_8](\text{I}_3)_2$ **26** σε απόδοση 60 %. Και σε αυτή την περίπτωση η απομόνωση του προϊόντος πραγματοποιήθηκε παρουσία pH , όμως με την επίλυση της κρυσταλλικής δομής και τη διαπίστωση ότι δεν περιέχεται στην ένωση ο υποκαταστάτης ενταγμένος, οδηγηθήκαμε στην επανάληψη της αντίδρασης χωρίς τη χρήση του υποκαταστάτη. Ο σχηματισμός της ένωσης **26** περιγράφεται από τη στοιχειομετρική εξίσωση που φαίνεται πιο κάτω (εξίσωση 3.23).

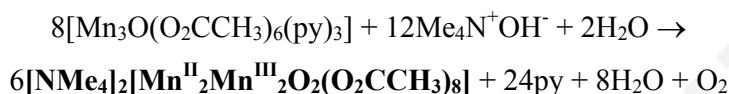
**Εξίσωση 3.23**

Η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε μίγμα $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{py}$ όπου η περίσσεια του $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ οδηγεί στην αποφυγή καταβύθισης ιζήματος οξειδίων/υδροξειδίων του Mn που σχηματίζονται συχνά σε βασικές συνθήκες. Παρά την παρουσία οξειδωτικού στο μίγμα της παραπάνω αντίδρασης (I_2), το τελικό προϊόν (**26**) περιέχει μόνο ιόντα Mn^{2+} . Πιστεύουμε ότι στο μίγμα της αντίδρασης πιθανόν να σχηματίζονται σύμπλοκα τα οποία περιέχουν ιόντα Mn υψηλότερης οξειδωτικής κατάστασης, παρόλα αυτά δεν έγινε δυνατή η απομόνωσή τους από το μίγμα πιθανόν λόγω της διαλυτότητάς τους σ' αυτό.

Η τρίτη ένωση του Mn που απομονώθηκε, λήφθηκε κατά την αντίδραση του $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ με pH και $\text{Me}_4\text{N}^+\text{OH}^- \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ σε διαλύτη MeCN . Οι κρυστάλλοι που απομονώθηκαν μετά από διάχυση του μίγματος της αντίδρασης σε Et_2O ,

χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους και ταυτοποιήθηκαν ως $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8]$ (**27**). Η επίλυση της δομής αποκάλυψε ότι δεν υπάρχει ο υποκαταστάτης στην ένωση ενώ επανάληψη της αντίδρασης απουσία του υποκαταστάτη αμινοαλκοόλης οδήγησε σε ταυτόσημο προϊόν, όπως φάνηκε από τη σύγκριση των φασμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας και τον προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.

Η στοιχειομετρική εξίσωση που περιγράφει τη σύνθεση της ένωσης **27** παρουσιάζεται στην *εξίσωση 3.24*.

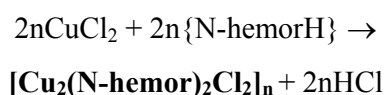


Εξίσωση 3.24

3.1.7 Σύνθεση ενώσεων με άλλα 3d παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})

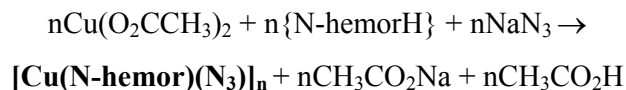
Όπως φάνηκε από τα προηγούμενα, η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε κυρίως στη μελέτη της χημείας του Fe με υποκαταστάτες αμινοαλκοόλης. Δεδομένου ότι η χημεία των περισσότερων από αυτούς τους υποκαταστάτες με 3d μεταλλοϊόντα ήταν εντελώς ανεξερεύνητη, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις και με άλλα 3d μεταλλοϊόντα εκτός του Fe και του Mn. Από αυτή την προσπάθεια έγινε δυνατή η απομόνωση δύο πολυμερών του Cu, ενός πενταπυρηνικού συμπλόκου του Co και τέλος ενός μονοπυρηνικού συμπλόκου του Ni. Όλες αυτές οι ενώσεις ληφθηκαν με τη χρήση του υποκαταστάτη N-hemorH.

Συγκεκριμένα, η αντίδραση του CuCl_2 με τον υποκαταστάτη N-hemorH σε MeOH οδήγησε στην απομόνωση μεγάλης ποσότητας ιζήματος πράσινου χρώματος. Από τη φασματοσκοπία υπέρυθρου διαπιστώθηκε η ένταξη του υποκαταστάτη οπότε, τροποποίηση της διαδικασίας με προσθήκη στο μίγμα της αντίδρασης μικρής ποσότητας MeCN, έτσι ώστε να αυξηθεί η διαλυτότητα του σχηματιζόμενου ιζήματος, οδήγησε στην απομόνωση του προϊόντος σε κρυσταλλική μορφή. Επίλυση της κρυσταλλικής δομής έδειξε ότι πρόκειται για ένα νέο δισδιάστατο πολυμερές με επαναλαμβανόμενη μονάδα $[\text{Cu}_2(\text{N-hemor})_2\text{Cl}_2]_n$ (**28**)_n. Η στοιχειομετρική εξίσωση για το σχηματισμό της ένωσης (**28**)_n δίνεται παρακάτω από την *εξίσωση 3.25*.



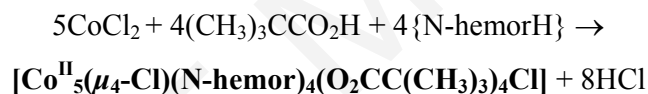
Εξίσωση 3.25

Το δεύτερο πολυμερές του Cu απομονώθηκε από αντίδραση του $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με NaN_3 και N-hemorH σε μίγμα MeOH/MeCN. Η συγκεκριμένη αντίδραση οδήγησε στην απομόνωση του μονοδιάστατου πολυμερούς **(29)_n** με επαναλαμβανόμενη μονάδα $[\text{Cu}(\text{N-hemor})(\text{N}_3)]$, με βάση την παρακάτω στοιχειομετρική εξίσωση:



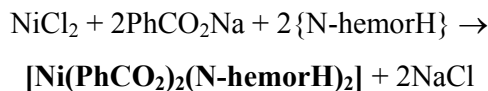
Εξίσωση 3.26

Κατά τη διερεύνηση της χημείας του Co με τον υποκαταστάτη N-hemorH βρέθηκε ότι η αντίδραση του $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με πιβαλικό οξύ και N-hemorH σε διαλύτη MeCN οδηγεί στην απομόνωση του πενταπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{N-hemor})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4\text{Cl}] \cdot \text{MeCN}$ (**30**·MeCN) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική *εξίσωση 3.27*.



Εξίσωση 3.27

Τέλος, κατά την αντίδραση του $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με PhCO_2Na και N-hemorH σε μίγμα MeCN/DMF λήφθηκε το μονοπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{N-hemorH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ (**31**). Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση που περιγράφει τη σύνθεση της ένωσης **31** παρουσιάζεται στην *εξίσωση 3.28*.



Εξίσωση 3.28

ΧΡΗΣΤΟΣ Μ. ΚΙΖΑΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.2

ΠΕΝΤΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ Fe

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι κρυσταλλικές δομές και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός πενταπυρηνικών ενώσεων που προέκυψαν από τη συστηματική διερεύνηση της χημείας του Fe με τους υποκαταστάτες arH και 2-hmpipH. Οι εν λόγω υποκαταστάτες δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ξανά στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων Fe και συνεπώς οι ενώσεις που θα περιγραφούν στη συνέχεια αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα ενώσεων Fe, αλλά και σπάνια παραδείγματα μεταλλικών πλειάδων, με τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες. Οι Fe₅ ενώσεις που περιγράφονται εμφανίζουν δύο διαφορετικούς τύπους. Ο πρώτος τύπος βασίζεται στον [Fe₅(μ₃-O)₂]¹¹⁺ δομικό πυρήνα που αποτελείται από δύο [Fe₃(μ₃-O)]⁷⁺ που μοιράζονται μια κορυφή και απαντάται στις ενώσεις [Fe₅(μ₃-O)₂(ar)₄(O₂CPh)₇·MeCN (**1·MeCN**), [Fe₅(μ₃-O)₂(ar)₄(O₂CC(CH₃)₃)₇] (**2**), [Fe₅(μ₃-O)₂(2-hmpip)₄(O₂CPh)₇] (**3**) και [Fe₅(μ₃-O)₂(2-hmpip)₄(O₂CC(CH₃)₃)₇·2H₂O (**4·2H₂O**). Ο δεύτερος τύπος βασίζεται στο δομικό πυρήνα [Fe₅(μ₄-O)(μ₃-O)]¹¹⁺ με τοπολογία μονοεπιστεγασμένης τριγωνικής πυραμίδας και απαντάται στην ένωση [Fe₅(μ₃-O)(μ₄-O)(ar)₂(O₂CC(CH₃)₃)₈Cl(HO₂CC(CH₃)₃)·HO₂CC(CH₃)₃] (**5·HO₂CC(CH₃)₃**).

3.2.1 Χαρακτηρισμός των ενώσεων **1·MeCN**, **2**, **3** και **4·2H₂O**Κρυσταλλικές δομές

Οι ενώσεις **1·MeCN**, **2**, **3** και **4·2H₂O** περιέχουν το δομικό πυρήνα [Fe₅(μ₃-O)₂]¹¹⁺ και ως εκ τούτου παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες. Οι κύριες διαφορές τους εντοπίζονται στον τύπο της καρβοξυλικής ομάδας και του υποκαταστάτη αμινοαλκοόλης που περιέχουν και γι' αυτό, μόνο η δομή της ένωσης **1·MeCN** θα συζητηθεί εκτενώς και θα συγκριθεί με τις υπόλοιπες.

Η ένωση **1·MeCN** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου *P2₁/n*. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση αυτή δίνονται στον **πίνακα 3.2-1**.

Πίνακας 3.2-1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (*A*) και γωνίες (*°*) για την ένωση **1·MeCN**

Μήκη Δεσμών			
Fe1 ... Fe2	2.9605(5)	Fe3 - O20	1.914(2)
Fe1 ... Fe4	3.3018(5)	Fe3 - O16	1.988(2)
Fe2 ... Fe3	3.2432(5)	Fe3 - O7	2.014(2)

Πενταπυρηνικές ενώσεις Fe

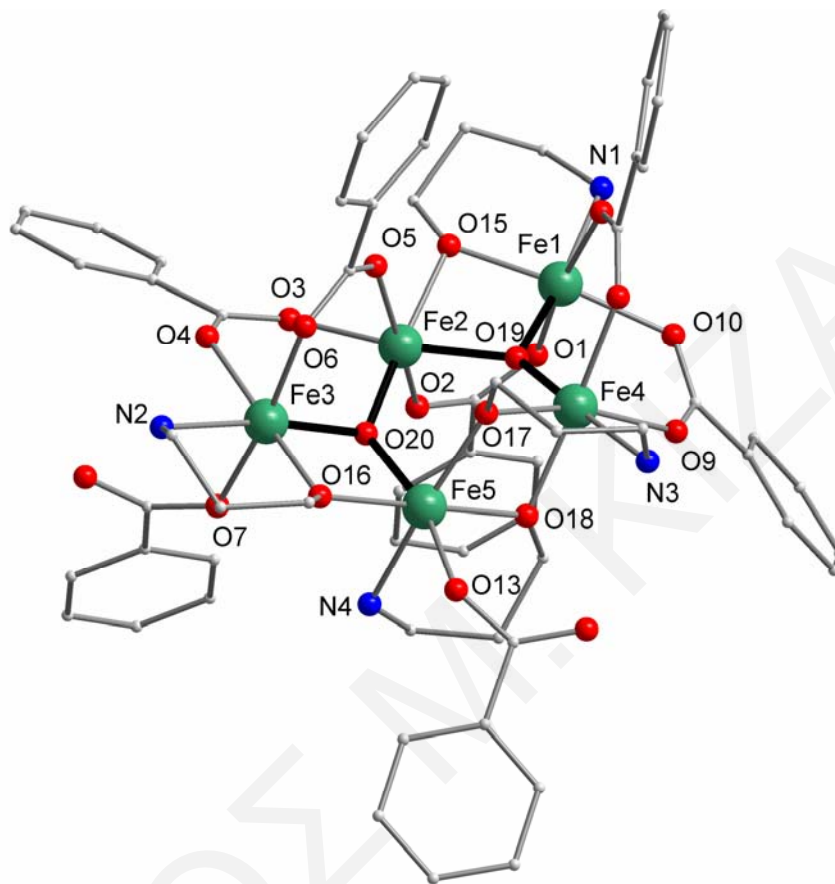
Fe2 ... Fe4	3.5098(5)	Fe3 - O4	2.033(2)
Fe2 ... Fe5	3.5243(5)	Fe3 - O6	2.039(2)
Fe3 ... Fe5	2.9819(5)	Fe3 - N2	2.141(2)
Fe4 ... Fe5	3.0437(5)	Fe4 - O19	1.860(2)
Fe1 - O19	1.879(2)	Fe4 - O17	1.979(2)
Fe1 - O15	1.949(2)	Fe4 - O18	2.027(2)
Fe1 - O10	2.056(2)	Fe4 - O9	2.055(2)
Fe1 - O1	2.058(2)	Fe4 - O12	2.059(2)
Fe1 - O11	2.064(2)	Fe4 - N3	2.164(2)
Fe1 - N1	2.132(2)	Fe5 - O18	1.973(2)
Fe2 - O20	1.876(2)	Fe5 - O20	1.981(2)
Fe2 - O19	1.959(2)	Fe5 - O16	1.998(2)
Fe2 - O5	2.039(2)	Fe5 - O13	2.003(2)
Fe2 - O2	2.063(2)	Fe5 - O17	2.010(2)
Fe2 - O15	2.069(2)	Fe5 - N4	2.167(2)
Fe2 - O3	2.074(2)		

Γωνίες Δεσμών			
Fe(1)-O(15)-Fe(2)	94.88(7)	O(2)-Fe(2)-O(3)	82.33(6)
Fe(3)-O(16)-Fe(5)	96.84(6)	O(15)-Fe(2)-O(3)	89.04(6)
Fe(4)-O(17)-Fe(5)	99.44(7)	O(20)-Fe(3)-O(16)	82.59(6)
Fe(5)-O(18)-Fe(4)	99.09(7)	O(4)-Fe(3)-N(2)	87.78(7)
Fe(4)-O(19)-Fe(1)	124.04(8)	O(6)-Fe(3)-N(2)	87.67(7)
Fe(4)-O(19)-Fe(2)	133.60(8)	O(19)-Fe(4)-O(17)	97.37(6)
Fe(1)-O(19)-Fe(2)	100.93(7)	O(19)-Fe(4)-O(18)	90.68(7)
Fe(2)-O(20)-Fe(3)	117.69(8)	O(17)-Fe(4)-O(18)	78.90(6)
Fe(2)-O(20)-Fe(5)	132.03(8)	O(19)-Fe(4)-O(9)	95.68(6)
Fe(3)-O(20)-Fe(5)	99.89(7)	O(17)-Fe(4)-N(3)	84.59(7)
O(15)-Fe(1)-N(1)	92.22(7)	O(18)-Fe(4)-N(3)	90.33(7)
O(10)-Fe(1)-N(1)	88.90(7)	O(9)-Fe(4)-N(3)	82.50(7)
O(1)-Fe(1)-N(1)	91.49(8)	O(12)-Fe(4)-N(3)	87.00(7)
O(11)-Fe(1)-N(1)	83.95(8)	O(20)-Fe(5)-O(17)	90.94(6)
O(20)-Fe(2)-O(19)	96.82(6)	O(18)-Fe(5)-N(4)	92.26(7)
O(20)-Fe(2)-O(5)	91.73(6)	O(20)-Fe(5)-N(4)	86.20(8)
O(2)-Fe(2)-O(15)	87.57(6)	O(16)-Fe(5)-N(4)	87.36(7)
O(5)-Fe(2)-O(3)	88.72(6)	O(13)-Fe(5)-N(4)	86.36(8)

Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης **1·MeCN** αποτελείται από το σύμπλοκο [Fe₅(μ₃-O)₂(ap)₄(O₂CPh)₇] και ένα μόριο MeCN που σταθεροποιεί το κρυσταλλικό πλέγμα της δομής (σχήμα 3.2-1).

Όλα τα άτομα Fe έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Όπως προκύπτει από υπολογισμούς BVS,^[249,250] τα μήκη δεσμών και την ισοστάθμιση των φορτίων όλα τα ιόντα Fe βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 (Πίνακας 3.2-2, πάνω). Επιπλέον με υπολογισμούς BVS στα άτομα O επιβεβαιώθηκε η

αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη arH και των καρβοξυλικών υποκαταστατών καθώς επίσης και ότι οι μ_3 -O ομάδες (άτομα O(19) και O(20) στο **σχήμα 3.2-1**) είναι O^{2-} ομάδες (**πίνακας 3.2-2**, κάτω).



Σχήμα 3.2-1: Κρυσταλλική δομή της ένωσης **1**

Το σύμπλοκο **1·MeCN** βασίζεται στο δομικό πυρήνα $[Fe_5(\mu_3-O)_2]^{11+}$ ο οποίος μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο τριπυρηνικές μονάδες $[Fe_3(\mu_3-O)_2]^{7+}$ που μοιράζονται ένα κοινό ιόν Fe (**σχήμα 3.2-2**). Αυτός ο πυρήνας υιοθετεί μια σχεδόν επίπεδη διάταξη με μια μέση απόκλιση από το γεωμετρικά βέλτιστο επίπεδο που ορίζεται από τα πέντε ιόντα Fe^{3+} ~ 0.22 Å και με την μεγαλύτερη απόκλιση από αυτό το επίπεδο να παρατηρείται για τον Fe(5) και το O(20) (~ 0.44 - 0.46 Å). Οι δύο τριπυρηνικές μονάδες $[Fe_3(\mu_3-O)_2]^{7+}$, εκτός από το ιόν Fe^{3+} που μοιράζονται, συνδέονται επιπλέον μέσω των αλκοξυ-ομάδων των δύο υποκαταστατών arH.

Πίνακας 3.2-2: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Fe και τα άτομα O της ένωσης **1·MeCN**

	Fe^{II}	Fe^{III}
Fe1	2.638	<u>3.122</u>

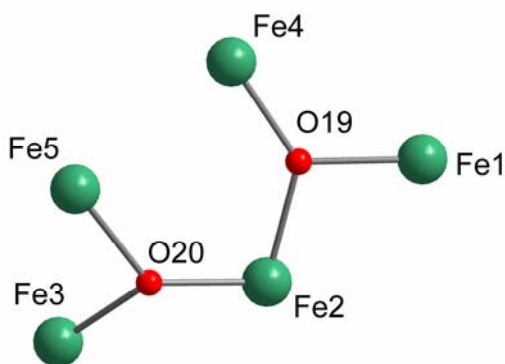
Fe2	2.626	<u>3.131</u>
Fe3	2.621	<u>3.102</u>
Fe4	2.639	<u>3.126</u>
Fe5	2.607	<u>3.087</u>

	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O(19)	1.994	O ²⁻	μ_3 -O ²⁻
O(20)	1.854	O ²⁻	μ_3 -O ²⁻
O(15)	1.902	RO ⁻	ap ⁻
O(16)	1.901	RO ⁻	ap ⁻
O(17)	1.911	RO ⁻	ap ⁻
O(18)	1.904	RO ⁻	ap ⁻
O(1)	1.856	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O(2)	1.873	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O(3)	1.903	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O(4)	1.886	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O(5)	1.920	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O(6)	1.897	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O(7)	1.813	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O(9)	1.873	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O(10)	1.895	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O(11)	1.881	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O(12)	1.887	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O(13)	1.841	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O(8)	1.628	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O(14)	1.617	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

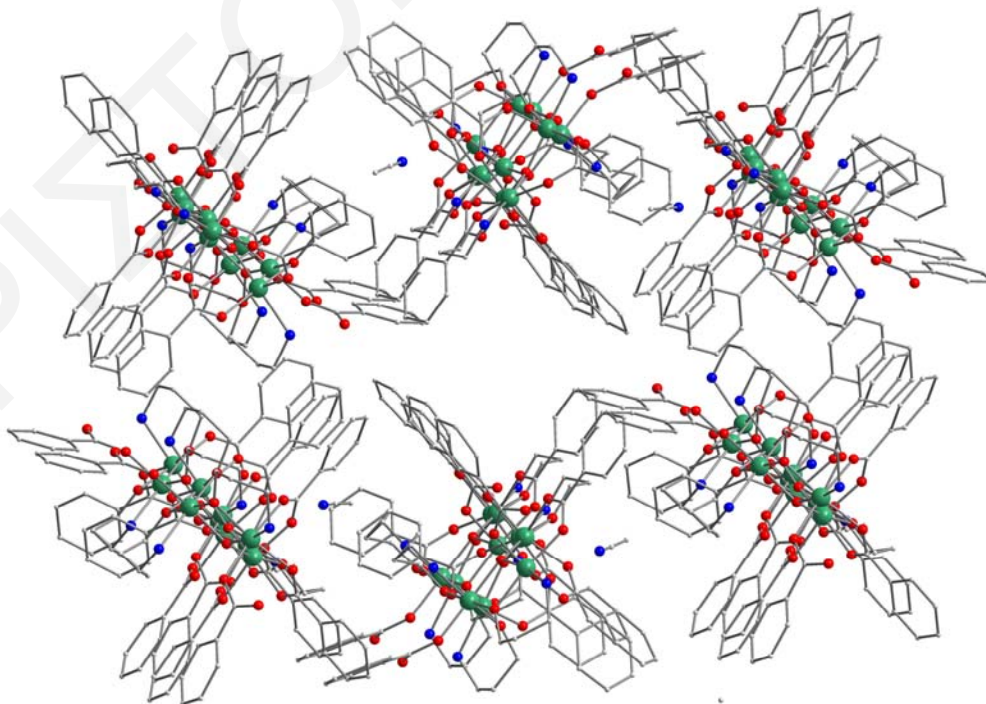
Η περιφερειακή υποκατάσταση των ατόμων Fe επιτυγχάνεται από 7 βενζοϊκές ομάδες και 4 υποκαταστάτες αμινο-αλκοόλης. Οι πέντε από τις επτά βενζοϊκές ομάδες συμπεριφέρονται κατά τον συνήθη syn,syn- η^1 : η^1 : μ_2 τρόπο, γεφυρώνοντας 2 άτομα Fe η καθεμία, ενώ το κάθε ένα από τα οξυγόνα των καρβοξυλικών αυτών υποκαταστατών δρα ως τερματικός υποκαταστάτης για το κάθε κέντρο Fe. Οι άλλες δύο βενζοϊκές ομάδες εντάσσονται μονοδοντικά, με το ελεύθερο οξυγόνο της καθεμίας να είναι επίσης αποπρωτονιωμένο (πίνακας 3.2-2, κάτω) όπως διαπιστώθηκε από υπολογισμούς BVS, προσεκτική εξέταση των μηκών δεσμού και την ισοστάθμιση των φορτίων. Οι τέσσερις υποκαταστάτες της αμινοαλκοόλης υιοθετούν τον η^1 : η^2 : μ_2 τρόπο ένταξης, με την αλκοξο

ομάδα να συμπεριφέρεται ως ένας μ_2 υποκαταστάτης και την αμινοομάδα να εντάσσεται με ένα μόνο άτομο Fe.

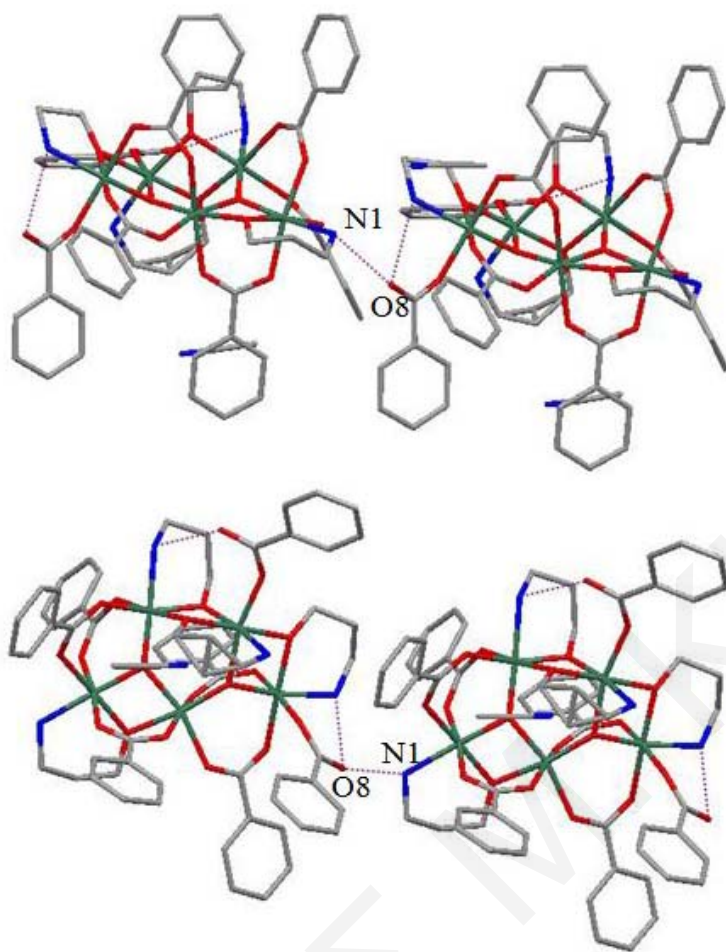


Σχήμα 3.2-2: Ο δομικός πυρήνας $[Fe_5(\mu_3-O)_2]^{11+}$ της ένωσης **1-MeCN**

Μια προσεκτική εξέταση στον τρόπο που πακετάρονται οι Fe_5 πλειάδες στο χώρο (σχήμα 3.2-3) καταδεικνύει την ανάπτυξη τόσο ενδομοριακών όσο και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (δεσμοί υδρογόνου) μεταξύ των ατόμων αζώτου των ap^- υποκαταστατών και των ατόμων O των μονοδοντικών καρβοξυλικών υποκαταστατών ($N \cdots O \sim 3.0 \text{ \AA}$ για ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου και $N \cdots O \sim 2.9 \text{ \AA}$ για διαμοριακούς) όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2-4. Τα μόρια της ένωσης **1-MeCN** διευθετούνται επομένως το ένα πολύ κοντά στο άλλο με την μικρότερη απόσταση ανάμεσα στα άτομα Fe γειτονικών μορίων να είναι $\sim 6.3 \text{ \AA}$.

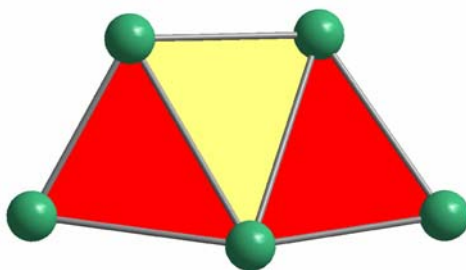


Σχήμα 3.2-3: Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος των Fe_5 πλειάδων της ένωσης **1-MeCN**



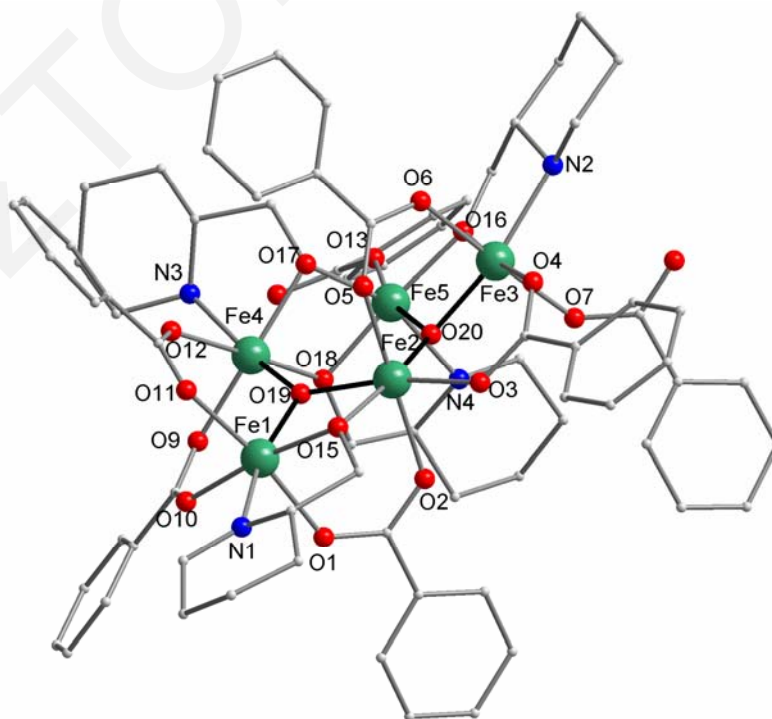
Σχήμα 3.2-4: Απεικόνιση των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών Fe_5 πλειάδων στην ένωση **1·MeCN**

Η τοπολογική διευθέτηση του Fe_5 δομικού πυρήνα της ένωσης μπορεί να περιγραφεί με βάση μια μελέτη που αναφέρθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell, η οποία περιγράφει την τοπολογία μεταλλικών πλειάδων με βάση τις αρχές που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των πολυμερών ένταξης.^[251,252] Έτσι με βάση τη συγκεκριμένη μελέτη, ο Fe_5 δομικός πυρήνας της ένωσης μπορεί να θεωρηθεί ότι συγκροτείται από τρεις Fe_3 μονάδες, σκαληνής τριγωνικής διαμόρφωσης, με την κεντρική τριγωνική μονάδα να μοιράζεται τις δύο πλευρές της με τις δυο περιφερειακές (**σχήμα 3.2-5**). Σύμφωνα με την παραπάνω μελέτη το σύμπλοκο **1** είναι τρικομβικό (trinodal) (2, 3, 4) (με τους Fe(1) και Fe(3) να ενώνονται με δύο κόμβους ο καθένας, τους Fe(4) και Fe(5) με τρεις κόμβους και το Fe(2) τέσσερις κόμβους), με v.s. (vertex symbol) $(3)_2(3^2,4)_2(3^3,4^2,5)$ (**σχήμα 3.2-5**).



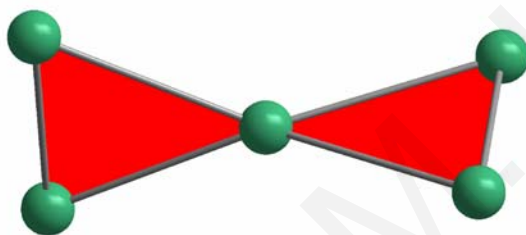
Σχήμα 3.2-5: Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης **1** σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell.^[251,252] Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} καθώς και τα κόκκινα και κίτρινα χρωματισμένα επίπεδα, χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης των συμπλόκων

Η δομή του συμπλόκου **2** είναι πολύ παρόμοια με αυτή του **1·MeCN**, με τις κύριες διαφορές τους να εντοπίζονται στην παρουσία πιβαλικών ομάδων στο **2** (αντί των βενζοϊκών του **1·MeCN**) και στην απουσία διαλυτών πλέγματος στην κρυσταλλική του δομή. Οι δομές των συμπλόκων **3** και **4·2H₂O** επίσης σχετίζονται με αυτές των **1·MeCN** και **2** με τις κύριες διαφορές να εντοπίζονται στην παρουσία του υποκαταστάτη 2-hmpir⁻ στα πρώτα, αντί του ar⁻. Σημειώνεται ότι οι υποκαταστάτες 2-hmpir⁻ εντάσσονται με τον η¹:η²:μ₂ τρόπο ένταξης (όπως ακριβώς συμβαίνει με τους υποκαταστάτες ar⁻ στα σύμπλοκα **1·MeCN** και **2**) με το N του πιπεριδινικού δακτυλίου να δρά ως τερματικός υποκαταστάτης για ένα κέντρο Fe και τις μεθόξυ ομάδες να γεφυρώνουν ένα ζεύγος ατόμων Fe (**σχήμα 3.2-6**).



Σχήμα 3.2-6: Κρυσταλλική δομή της ένωσης **3**

Τα μοναδικά γνωστά παραδείγματα πενταπυρηνικών πλειάδων με δομικό πυρήνα $[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2]^{11+}$ είναι οι ενώσεις $[\text{Fe}_5\text{O}_2(\text{OH})(\text{O}_2\text{CMe})_5(\text{hmbp})_3](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{hmbpH} = 6$ -υδροξυμεθυλο-2,2'-διπυριδίνη),^[243] $[\text{Fe}_5\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{edte})(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{edteH}_4 = N, N, N', N'$ -τετρακίς-(2-υδροξυαιθυλο)-αιθυλενοδιαμίνη)^[242] και $[\text{Fe}_5\text{O}_2(\text{OMe})_2(\text{Bta})_4(\text{BtaH})(\text{MeOH})_5\text{Cl}_5]$ ($\text{BtaH} = 1H$ -βενζοτριαζολο-1-μεθανόλη).^[253] Παρόλα αυτά, ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2]^{11+}$ της ένωσης **1·MeCN** εμφανίζει διαφορετική τοπολογική διευθέτηση σε σχέση με τις παραπάνω πλειάδες. Συγκεκριμένα, οι δύο πρώτες αποτελούνται από μία υπομονάδα $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ τύπου πεταλούδας στην κορυφή της οποίας συνδέεται το πέμπτο άτομο Fe μέσω αλκόξυ γεφυρών, ενώ η τελευταία έχει περιγραφεί ως επιμηκυσμένο «τετράεδρο σιδήρου» ('ferric tetrahedron'), δικομβικό (2,4) με v.s. (vertex symbol) $(3)_4(3^2)$ και ως εκ τούτου εμφανίζει εντελώς διαφορετική τοπολογία από το σύμπλοκο **1** (σχήμα 3.2-7).



Σχήμα 3.2-7: Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της βιβλιογραφικής ένωσης $[\text{Fe}_5\text{O}_2(\text{OMe})_2(\text{Bta})_4(\text{BtaH})(\text{MeOH})_5\text{Cl}_5]$ σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell.^[251,252] Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} καθώς και τα κόκκινα χρωματισμένα επίπεδα, χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου

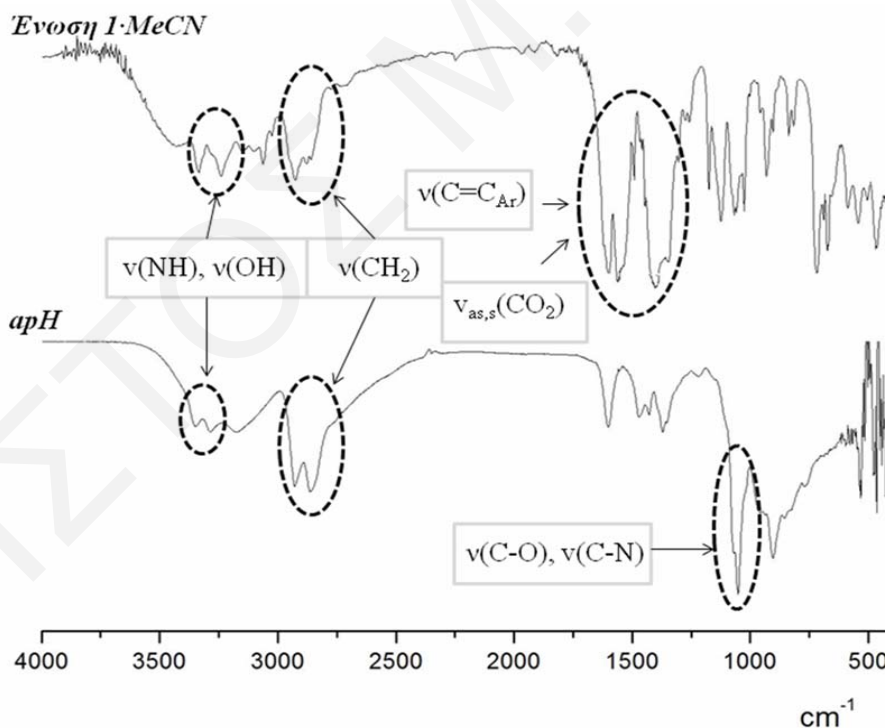
Η τοπολογική διευθέτηση που υιοθετείται στην ένωση **1·MeCN** δεν εμφανίζεται απλά για πρώτη φορά στη χημεία του Fe, αλλά είναι και αρκετά σπάνια στη χημεία των πολυμεταλλικών ενώσεων. Μια εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση αποκάλυψε ότι, στη βιβλιογραφία εμφανίζονται ελάχιστα παραδείγματα με την ίδια τοπολογική διευθέτηση όπως για παράδειγμα τα δύο σύμπλοκα Co_5 $[\text{Co}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OEt})_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_8(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)(\text{EtOH})_3] \cdot \text{HO}_2\text{CCMe}_3$ και $[\text{Co}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OEt})_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_8(\text{EtOH})_4]$ ^[254] και τα δύο σύμπλοκα Ti_5 $[\text{Ti}_5(\mu_3\text{-O})_2(\text{OR})_8\text{L}_4]$ ($\text{R}=\text{OPr}^i, \text{OBu}^n, \text{H}_2\text{L} = 2,2'$ -διφαινόλη).^[255]

Φάσματα υπερύθρου

Επιλεγμένες κορυφές των φασμάτων υπερύθρου των τεσσάρων ενώσεων έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος και γι' αυτό στη συνέχεια θα περιοριστούμε σε μία

συζήτηση για τις διαπιστώσεις που προκύπτουν από τη μελέτη των συγκεκριμένων φασμάτων. Η συζήτηση αυτή θα περιοριστεί στα φάσματα υπερύθρου δύο αντιπροσωπευτικών ενώσεων της **1·MeCN** και **3** (δηλαδή θα συζητηθεί μία ένωση που περιέχει ενταγμένο τον υποκαταστάτη arH και μία με τον 2-hmpirH) προκειμένου να αποφευχθούν κατά το δυνατόν επαναλήψεις.

Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη arH παρουσιάζει ταινίες στην περιοχή $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών N-H και στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H, ενώ οι ταινίες που παρατηρούνται στους $1065-1045\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-N και C-O. Στο **σχήμα 3.2-8** παραβάλλονται τα φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη arH και της ένωσης **1·MeCN**. Η παρουσία των ταινιών στους 3335 και 3240 cm^{-1} καθώς και στους 2926 και 2876 cm^{-1} , που εμφανίζονται στο φάσμα της **1·MeCN**, μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών N-H (της NH_2 ομάδας) και στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H (των ομάδων $-\text{CH}_2-$) αντίστοιχα, αποτελώντας μια καλή ένδειξη της ένταξης του υποκαταστάτη στο σύμπλοκο.

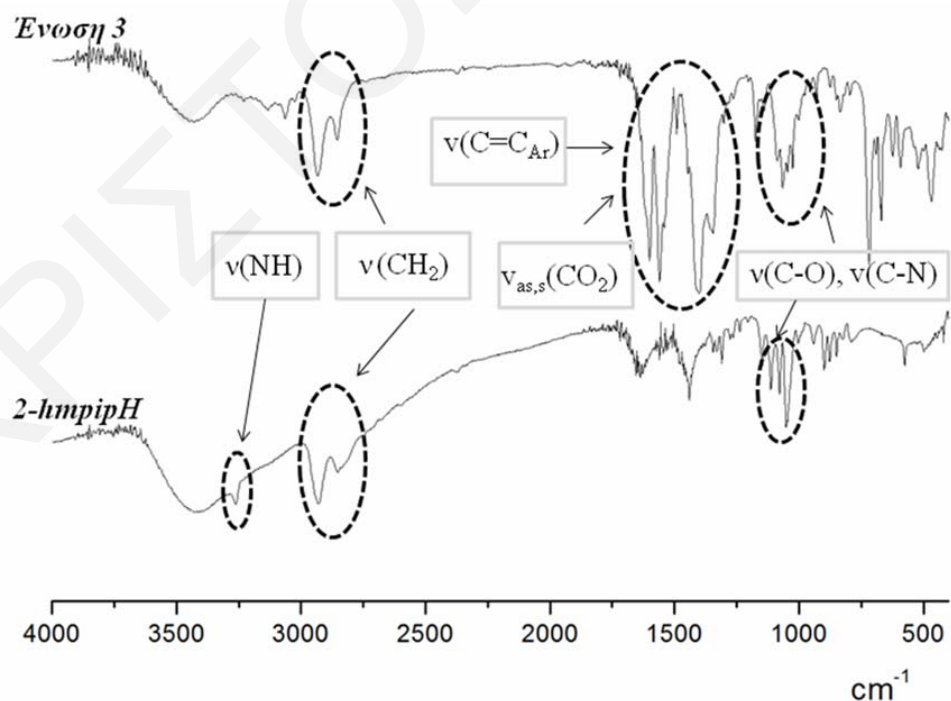


Σχήμα 3.2-8: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη arH και του συμπλόκου **1·MeCN**

Οι ταινίες που παρατηρούνται στην περιοχή $1620-1300\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις αντισυμμετρικές, $\nu_{as}(\text{CO}_2)$, και συμμετρικές, $\nu_s(\text{CO}_2)$, δονήσεις τάσης των βενζοϊκών υποκαταστατών υποδηλώνοντας την ύπαρξή τους στην ένωση. Η ύπαρξη στην ίδια περιοχή, των δονήσεων τάσης των αρωματικών δακτυλίων, $\nu(\text{C}=\text{C}_{Ar})$, καθώς και το

γεγονός ότι στην ένωση υπάρχουν και οι δύο τύποι καρβοξυλικών υποκαταστατών δηλαδή τόσο τερματικοί όσο και γεφυρωτικοί, καθιστούν το φάσμα υπερόθρου στη συγκεκριμένη περιοχή ιδιαίτερα περίπλοκο. Αποτέλεσμα αυτού είναι να καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη η εφαρμογή του φασματοσκοπικού κριτηρίου των Deacon και Philips,^[106] σύμφωνα με το οποίο μπορεί να προσδιοριστεί ο τρόπος ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών από τη διαφορά $\Delta = \nu_{as}(CO_2) - \nu_s(CO_2)$. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με το κριτήριο αυτό αν η διαφορά αυτή είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη διαφορά που παρατηρείται στο καρβοξυλικό ιόν (π.χ. για το $PhCO_2Na$ είναι $\Delta = 184\text{ cm}^{-1}$), τότε αυτό αποτελεί μια καλή ένδειξη μονοδοντικής ένταξης του καρβοξυλικού υποκαταστάτη. Αντίθετα, εάν η διαφορά $\Delta = \nu_{as}(CO_2) - \nu_s(CO_2)$ είναι σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη διαφορά που παρατηρείται στο καρβοξυλικό ιόν τότε αυτό αποτελεί μια καλή ένδειξη γεφυρωτικής και/ή χηλικής ένταξης του καρβοξυλικού υποκαταστάτη.

Στο **σχήμα 3.2-9** παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη 2-hmpipH και της ένωσης **3**. Το φάσμα υπερόθρου του υποκαταστάτη 2-hmpipH παρουσιάζει μια χαρακτηριστική ευρεία ταινία στους 3429 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H ενώ μια σχετικά αδύνατη ταινία εμφανίζεται στους 3261 cm^{-1} , η οποία πιθανόν να οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού N-H. Οι μέτριες έντασης ταινίες περί τα 1113 και 1078 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-N ενώ η ισχυρής έντασης ταινία στους 1051 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O.



Σχήμα 3.2-9: Φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη 2-hmpipH και του συμπλόκου **3**

Οι ταινίες στους 2934 και 2855 cm^{-1} , που παρατηρούνται στο φάσμα της ένωσης **3**, μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H αποτελώντας μια καλή ένδειξη της ένταξης του υποκαταστάτη 2-hmpir⁻ στο σύμπλοκο. Οι ταινίες που παρατηρούνται στην περιοχή 1600-1300 cm^{-1} αποδίδονται στις αντισυμμετρικές, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, και συμμετρικές, $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$, δονήσεις τάσης των βενζοϊκών υποκαταστατών υποδηλώνοντας την ύπαρξή τους στην ένωση ενώ, όπως και στην περίπτωση της ένωσης **1·MeCN**, η εφαρμογή του φασματοσκοπικού κριτηρίου των Deacon και Philips^[106] που αναφέρθηκε προηγουμένως, καθίσταται πολύ δύσκολη. Τέλος, οι ταινίες στην περιοχή 1086–1003 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-N και C-O του υποκαταστάτη 2-hmpirH.

3.2.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης 5·HO₂CC(CH₃)₃

Κρυσταλλική δομή

Η ένωση **5·HO₂CC(CH₃)₃** κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου $P2_1/c$. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση αυτή δίνονται στον **πίνακα 3.2-3**.

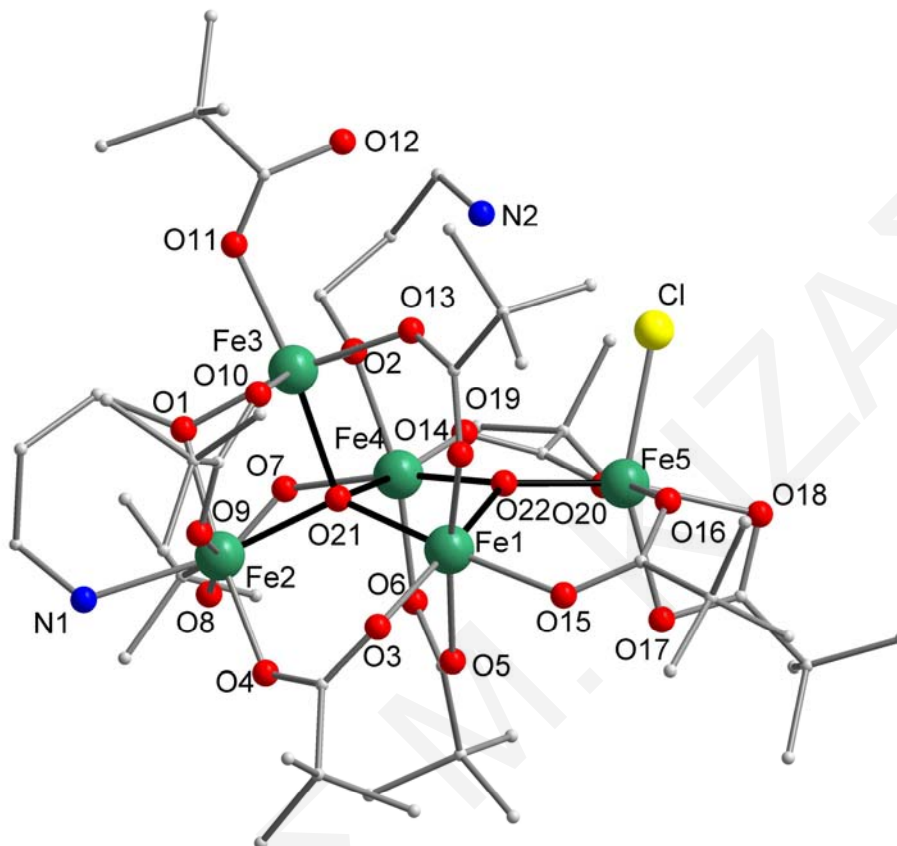
Πίνακας 3.2-3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση **5·HO₂CC(CH₃)₃**

Μήκη Δεσμών			
Fe1...Fe2	3.497(2)	Fe2 - N1	2.139(6)
Fe1...Fe4	2.930(2)	Fe3 - O1	1.967(4)
Fe1...Fe3	3.587(2)	Fe3 - O2	2.004(4)
Fe1...Fe5	3.387(2)	Fe3 - O10	2.024(5)
Fe2...Fe3	3.005(2)	Fe3 - O13	2.038(5)
Fe2...Fe4	3.482(2)	Fe3 - O11	2.068(5)
Fe3...Fe4	3.094(2)	Fe3 - O21	2.073(4)
Fe4...Fe5	3.446(2)	Fe4 - O22	1.941(5)
Fe1 - O22	1.953(4)	Fe4 - O6	1.989(5)
Fe1 - O21	1.998(4)	Fe4 - O19	1.996(5)
Fe1 - O15	2.004(5)	Fe4 - O2	1.998(5)
Fe1 - O3	2.005(5)	Fe4 - O21	2.037(4)
Fe1 - O14	2.021(5)	Fe4 - O7	2.045(5)
Fe1 - O5	2.046(5)	Fe5 - O22	1.850(4)
Fe1 - Fe4	2.930(2)	Fe5 - O20	2.028(5)
Fe2 - O21	1.961(4)	Fe5 - O16	2.038(5)
Fe2 - O4	1.989(5)	Fe5 - O17	2.133(5)
Fe2 - O1	2.000(5)	Fe5 - O18	2.141(5)
Fe2 - O8	2.005(5)	Fe5 - Cl	2.337(2)
Fe2 - O9	2.053(5)		

Γωνίες Δεσμών			
Fe(2)-O(21)-Fe(1)	124.1(2)	O(10)-Fe(3)-O(21)	94.6(2)
Fe(2)-O(21)-Fe(4)	121.1(2)	O(13)-Fe(3)-O(21)	93.6(2)
Fe(1)-O(21)-Fe(4)	93.1(2)	O(11)-Fe(3)-O(21)	169.8(2)
Fe(2)-O(21)-Fe(3)	96.3(2)	O(22)-Fe(4)-O(6)	89.7(2)
Fe(1)-O(21)-Fe(3)	123.5(2)	O(22)-Fe(4)-O(19)	95.2(2)
Fe(4)-O(21)-Fe(3)	97.6(2)	O(6)-Fe(4)-O(19)	91.1(2)
Fe(5)-O(22)-Fe(4)	130.7(2)	O(22)-Fe(4)-O(2)	102.7(2)
Fe(5)-O(22)-Fe(1)	125.9(2)	O(6)-Fe(4)-O(2)	167.0(2)
Fe(4)-O(22)-Fe(1)	97.6(2)	O(19)-Fe(4)-O(2)	91.9(2)
O(3)- Fe(1)-O(14)	91.1(2)	O(22)-Fe(4)-O(21)	80.7(2)
O(22)-Fe(1)-O(5)	88.5(2)	O(6)-Fe(4)-O(21)	97.2(2)
O(21)- Fe(1)-O(5)	95.9(2)	O(19)-Fe(4)-O(21)	170.8(2)
O(15)- Fe(1)-O(5)	85.7(2)	O(2)-Fe(4)-O(21)	81.0(2)
O(3)- Fe(1)-O(5)	83.8(2)	O(22)-Fe(4)-O(7)	169.7(2)
O(14)- Fe(1)-O(5)	168.4(2)	O(6)-Fe(4)-O(7)	81.3(2)
O(21)-Fe(2)-O(4)	95.4(2)	O(19)-Fe(4)-O(7)	89.9(2)
O(21)-Fe(2)-O(1)	79.7(2)	O(2)-Fe(4)-O(7)	86.0(2)
O(4)-Fe(2)-O(1)	170.6(2)	O(21)-Fe(4)-O(7)	95.5(2)
O(21)-Fe(2)-O(8)	98.8(2)	O(22)-Fe(5)-O(20)	94.9(2)
O(4)- Fe(2)-O(8)	94.1(2)	O(22)-Fe(5)-O(16)	95.0(2)
O(1)- Fe(2)-O(8)	94.5(2)	O(20)-Fe(5)-O(16)	167.1(2)
O(21)- Fe(2)-O(9)	96.1(2)	O(22)-Fe(5)-O(17)	106.6(2)
O(4)- Fe(2)-O(9)	83.9(2)	O(20)-Fe(5)-O(17)	83.4(2)
O(1)- Fe(2)-O(9)	88.7(2)	O(16)-Fe(5)-O(17)	85.9(2)
O(8)- Fe(2)-O(9)	165.1(2)	O(22)-Fe(5)-O(18)	167.4(2)
O(21)-Fe(2)-N(1)	171.9(2)	O(20)-Fe(5)-O(18)	83.5(2)
O(4)-Fe(2)-N(1)	92.1(2)	O(16)-Fe(5)-O(18)	85.0(2)
O(1)-Fe(2)-N(1)	92.5(2)	O(17)-Fe(5)-O(18)	60.8(2)
O(8)-Fe(2)-N(1)	83.6(2)	O(22)-Fe(5)-Cl	101.3(2)
O(9)-Fe(2)-N(1)	81.7(2)	O(20)-Fe(5)-Cl	90.0(2)
O(1)-Fe(3)-O(2)	99.1(2)	O(16)-Fe(5)-Cl	96.1(2)
O(1)-Fe(3)-O(10)	90.4(2)	O(17)-Fe(5)-Cl	151.8(2)
O(2)-Fe(3)-O(10)	167.8(2)	O(18)-Fe(5)-Cl	91.2(2)

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **5-HO₂CC(CH₃)₃** αποτελείται από το πενταπυρηνικό σύμπλοκο [Fe₅(μ₃-O)(μ₄-O)(ap)₂(O₂CC(CH₃)₃)₈Cl(HO₂CC(CH₃)₃)] και ένα μόριο πλέγματος (CH₃)₃CCO₂H (*σχήμα 3.2-10*). Όπως προκύπτει από υπολογισμούς BVS,^[249,250] τα μήκη δεσμών και την ισοστάθμιση των φορτίων όλα τα ιόντα Fe βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 (*πίνακας 3.2-4*, πάνω). Επιπλέον με υπολογισμούς BVS στα άτομα O διαπιστώθηκε η αποπρωτονίωση τόσο των apH όσο και των καρβοξυλικών υποκαταστατών πλην ενός ο οποίος συνδέεται τερματικά με το ιόν Fe(3) και δεν έχει αποπρωτονιωθεί. Οι συγκεκριμένοι υπολογισμοί επίσης είναι ενδεικτικοί ότι το πιβαλικό οξύ που υπάρχει στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης

βρίσκεται στη μορφή $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H}$ και τα $\mu_3\text{-O}$ και $\mu_4\text{-O}$ (άτομα O(22) και O(21) αντίστοιχα) είναι O^{2-} (πίνακας 3.2-4, κάτω).



Σχήμα 3.2-10: Κρυσταλλική δομή της ένωσης 5

Πίνακας 3.2-4: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Fe και τα άτομα O της ένωσης 5·HO₂CC(CH₃)₃

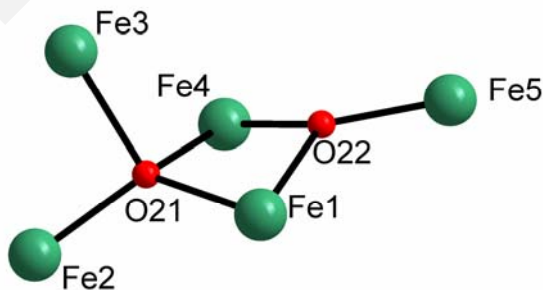
	Fe ^{II}	Fe ^{III}
Fe1	2.642	<u>3.150</u>
Fe2	2.588	<u>3.063</u>
Fe3	2.478	<u>2.954</u>
Fe4	2.671	<u>3.184</u>
Fe5	2.567	<u>3.009</u>

	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O1	1.942	RO ⁻	ap ⁻
O2	1.938	RO ⁻	ap ⁻
O3	1.977	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O4	1.943	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O5	2.024	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O6	1.864	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O7	1.931	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻

O8	1.977	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O9	1.879	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O10	1.919	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O11	2.364	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O12	1.292	RCO ₂ H	(CH ₃) ₃ CCO ₂ H
O13	1.847	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O14	1.942	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O15	2.032	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O16	1.843	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O17	1.810	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O18	1.812	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O19	1.975	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O20	1.986	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O21	1.690	O ²⁻	μ ₄ -O ²⁻
O22	1.938	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O23	1.147	RCO ₂ H	(CH ₃) ₃ CCO ₂ H
O24	1.933	πλέγματος RCO ₂ ⁻ πλέγματος	πλέγματος (CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻ πλέγματος

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

Η δομή του συμπλόκου **5·HO₂CC(CH₃)₃** βασίζεται στο δομικό πυρήνα [Fe₅(μ₃-O)(μ₄-O)]¹¹⁺ (σχήμα 3.2-11) ο οποίος μπορεί να περιγραφεί ως μια μονοεπιστεγασμένη τριγωνική πυραμίδα (monocapped trigonal pyramid) όπου η μ₄-O²⁻ ομάδα συνδέει τα τέσσερα άτομα Fe που βρίσκονται στις κορυφές της πυραμίδας, ενώ ο μ₃-O²⁻ υποκαταστάτης γεφυρώνει τα δύο άτομα Fe της βάσης της πυραμίδας με το επιπλέον άτομο Fe που βρίσκεται εκτός της πυραμίδας.

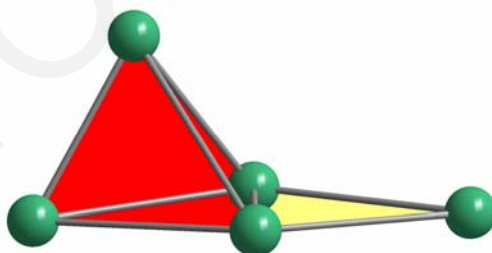


Σχήμα 3.2-11: Ο δομικός πυρήνας [Fe₅(μ₃-O)(μ₄-O)]¹¹⁺ της ένωσης **5·HO₂CC(CH₃)₃**

Όλα τα άτομα Fe έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Η περιφερειακή υποκατάσταση επιτυγχάνεται από οκτώ

$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$, ένα $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H}$, δύο υποκαταστάτες ar^- και ένα ανιόν Cl^- . Οι επτά από τις οκτώ πιβαλικές ομάδες γεφυρώνουν με τον συνηθισμένο $\text{syn,syn-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$ τρόπο συνδέοντας 2 άτομα Fe η καθεμία με το κάθε ένα από τα οξυγόνα των καρβοξυλικών αυτών υποκαταστατών να δρα ως τερματικός υποκαταστάτης για το κάθε κέντρο Fe. Η όγδοη πιβαλική ομάδα δρα ως χηλικός υποκαταστάτης που εντάσσεται σε ένα ιόν Fe^{3+} (Fe5). Το πιβαλικό οξύ εντάσσεται μονοδοντικά με τον Fe3 και με το ελεύθερο οξυγόνο να είναι πρωτονιωμένο (πίνακας 3.2-4. κάτω) όπως βρέθηκε από υπολογισμούς BVS, προσεκτικό έλεγχο των μηκών δεσμού και την ισοστάθμιση των φορτίων. Ο ένας από τους δύο ar^- υποκαταστάτες υιοθετεί τον $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ τρόπο ένταξης, με την αλκοξομάδα να γεφυρώνει ένα ζεύγος ιόντων Fe και την αμινομάδα να εντάσσεται τερματικά σε ένα ιόν Fe^{3+} . Ο δεύτερος ar^- υποκαταστάτης συμπεριφέρεται ως ένας μ_2 υποκαταστάτης με την αλκόξο ομάδα να γεφυρώνει δύο άτομα Fe και την αμινομάδα να παραμένει ελεύθερη. Σημειώνεται ότι ο τελευταίος τρόπος ένταξης είναι αρκετά ασυνήθιστος.^[256] Τέλος, το Cl^- εντάσσεται τερματικά με τον Fe5.

Με βάση την τοπολογική μελέτη των Κωστάκη και Powell που προαναφέρθηκε, το σύμπλοκο **5** είναι τρικομβικό (trigonal) (2,3,4) (σχήμα 3.2-12). Ο Fe5 ενώνεται με 2 κόμβους, οι Fe2 και Fe3 με 3 κόμβους και οι Fe1 και Fe4 με 4 κόμβους. Το σύμβολο Schlafli για αυτή την τοπολογία είναι $(3)(3^3)_2(3^4,4^2)_2$. Η τριγωνική μονοεπιστεγασμένη πυραμιδική δομή έχει εμφανιστεί και σε άλλα Fe5 σύμπλοκα,^[257] όμως δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία σύμπλοκα Fe με το δομικό πυρήνα $[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})(\mu_4\text{-O})]^{11+}$.

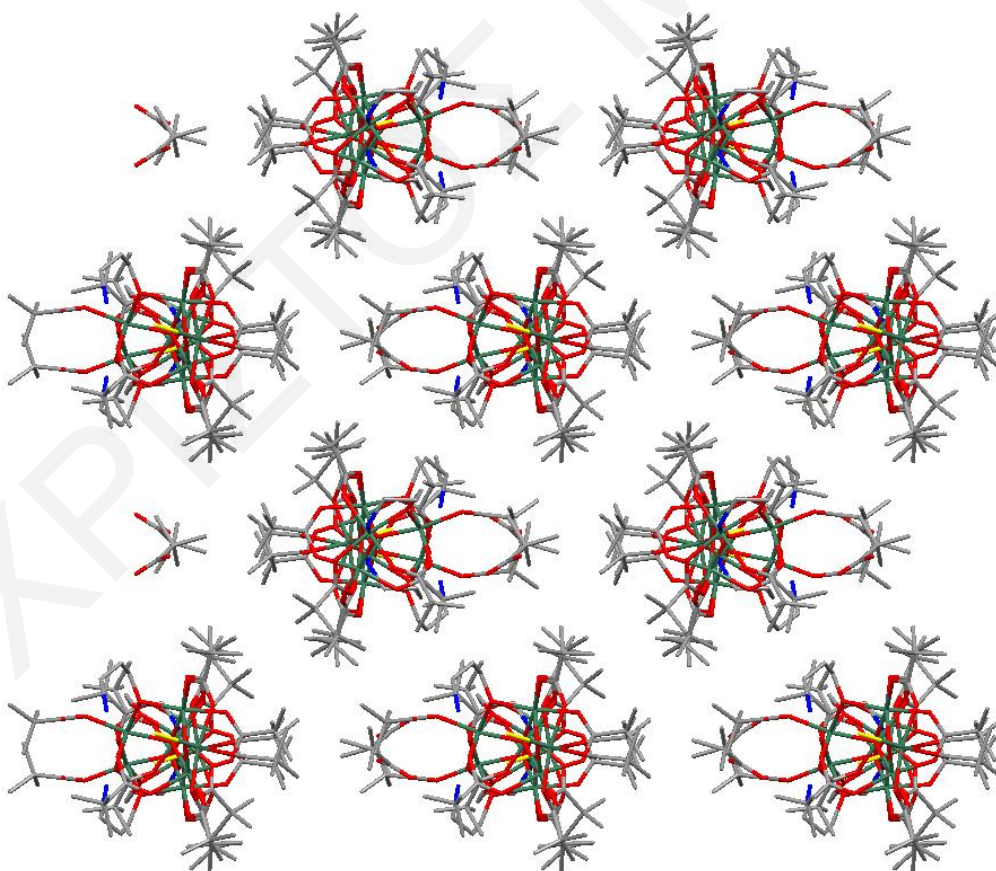


Σχήμα 3.2-12: Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης **5** σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell.^[251,252] Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} καθώς και τα κόκκινα και κίτρινα χρωματισμένα επίπεδα χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.

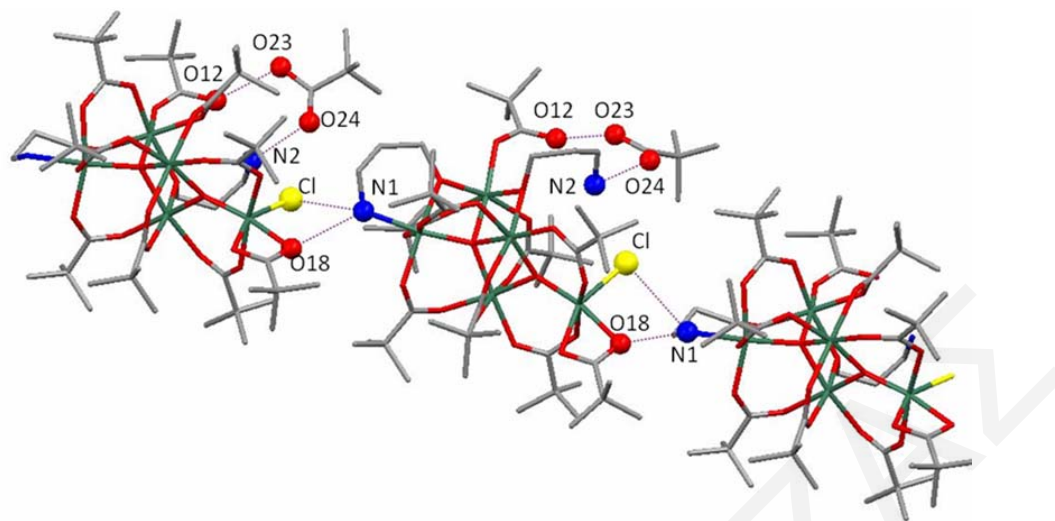
Επιπλέον, εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση και ανάλυση της τοπολογικής διευθέτησης των πενταπυρηνικών ενώσεων, αποκάλυψε ότι ο δομικός πυρήνας της ένωσης **5** δεν εμφανίζεται απλά για πρώτη φορά στη χημεία του Fe, αλλά επίσης είναι αρκετά σπάνιος γενικότερα στη χημεία μεταλλικών πλειάδων με ελάχιστα παραδείγματα

συμπλόκων που περιέχουν τη δομική μονάδα $[M_5(\mu_3-O)(\mu_4-O)]^{n+}$ και τοπολογία μονοεπιστεγασμένης τριγωνικής πυραμίδας. Τέτοια παραδείγματα πενταπυρηνικών ενώσεων αποτελούν το σύμπλοκο μικτού μετάλλου Pb/Ti $[Pb_2Ti_3(\mu_4-O)(\mu_3-O)(O_2CC_7H_{15})_2(O^iPr)_6(O^iPr)_4]^{[258]}$ καθώς και οι ενώσεις με τον δομικό πυρήνα $[M_3M'_2(\mu_3-OH)(\mu_4-O)]^{10+}$ ($M = Fe^{3+}, Cr^{3+}$, $M' = Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}$).^[259]

Μια προσεκτική εξέταση στον τρόπο που πακετάρεται το μόριο στο χώρο (*σχήμα 3.2-13*) καταδεικνύει την ύπαρξη ενδο- και διαμοριακών δεσμών υδρογόνου. Συγκεκριμένα, οι ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων O του πιβαλικού οξέος πλέγματος, ενός ατόμου O ενός πιβαλάτο υποκαταστάτη και ενός ατόμου N του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη arH. Τα γειτονικά μόρια της ένωσης $5 \cdot HO_2CC(CH_3)_3$ γεφυρώνονται μέσω διαμοριακών δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται ανάμεσα στο άτομο N του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη arH, ένα άτομο O του καρβοξυλικού υποκαταστάτη και του ανιόντος Cl^- ($N \cdots Cl \sim 3.3 \text{ \AA}$, $N \cdots O \sim 3.0 \text{ \AA}$) (*σχήμα 3.2-14*). Επομένως, τα μόρια της ένωσης $5 \cdot HO_2CC(CH_3)_3$ διευθετούνται το ένα πολύ κοντά στο άλλο με την μικρότερη απόσταση ανάμεσα στα άτομα Fe γειτονικών μορίων να είναι $\sim 6.1 \text{ \AA}$.



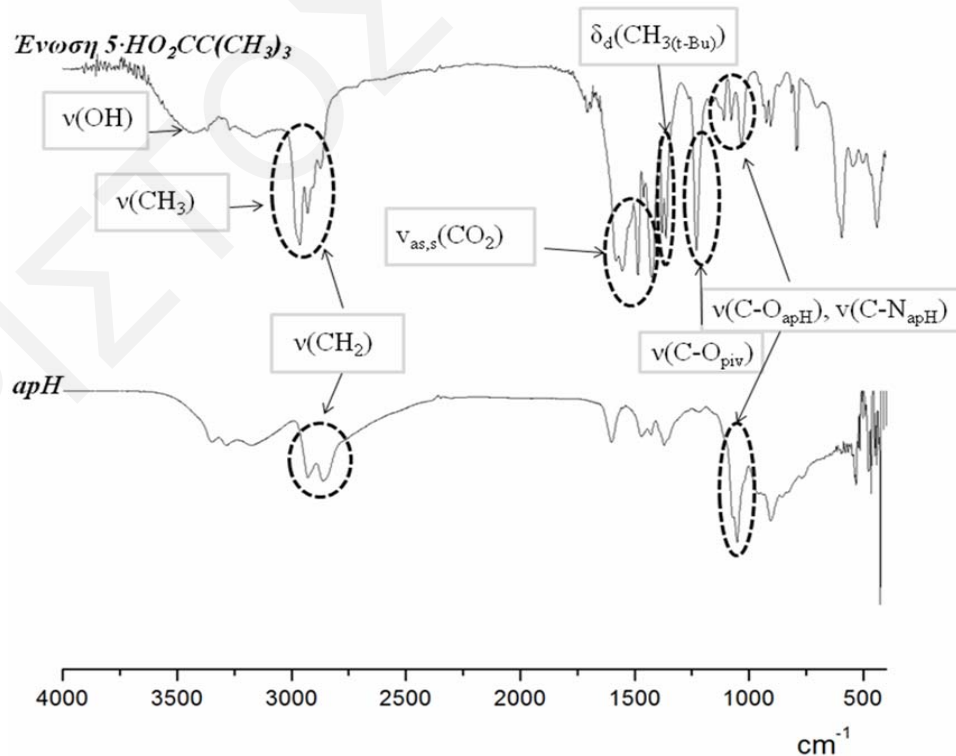
Σχήμα 3.2-13: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης $5 \cdot HO_2CC(CH_3)_3$



Σχήμα 3.2-14: Απεικόνιση των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου της $5\text{-HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$

Φάσματα υπερύθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερύθρου της ένωσης $5\text{-HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος και ο χαρακτηρισμός του φάσματος υπερύθρου του υποκαταστάτη *apH* έχει παρουσιαστεί πιο πάνω στην παράγραφο 3.2.1. Στο **σχήμα 3.2-15** παραβάλλονται τα φάσματα υπερύθρου της ένωσης $5\text{-HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ και του υποκαταστάτη.



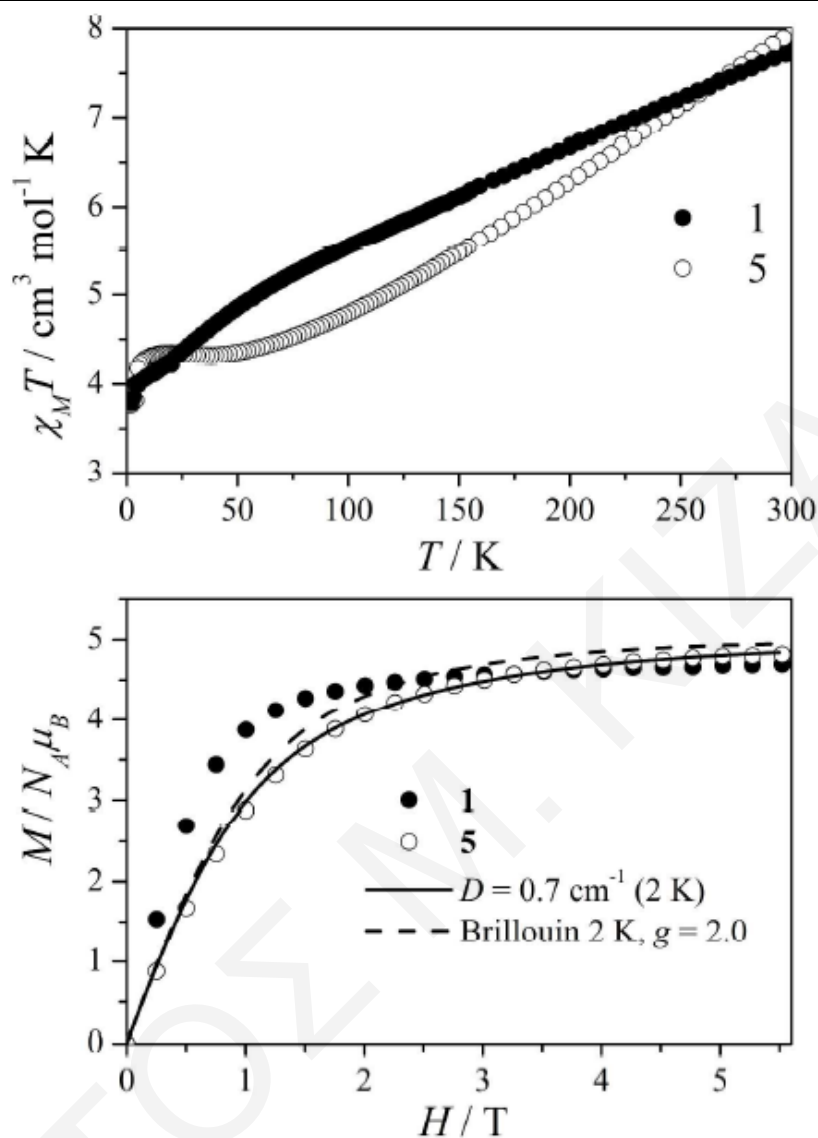
Σχήμα 3.2-15: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη *apH* και του συμπλόκου $5\text{-HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$. (Τύποι δόνησης και συμβολισμοί: ν = δόνηση τάσης (stretching), δ_d = δόνηση κάμψης (bending))

Το φάσμα υπερύθρου της ένωσης **5**·HO₂CC(CH₃)₃ παρουσιάζει μια ευρεία ταινία στους 3429 cm⁻¹ που αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O-H της ένωσης. Οι ισχυρές ταινίες που παρατηρούνται στους 1578-1423 cm⁻¹ αποδίδονται στις αντισυμμετρικές, ν_{as}(CO₂), και συμμετρικές, ν_s(CO₂), δονήσεις τάσης των πιβαλατο υποκαταστατών, επιβεβαιώνοντας έτσι την ύπαρξή τους στην ένωση. Η μέτριας έντασης διπλή ταινία περί τους 1377 και 1362 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστική για διακλαδούμενες αλυσίδες ατόμων άνθρακα (*t*-Bu),^[260,261] ενώ η μέτριας έντασης ταινία που παρατηρείται στους 1229 cm⁻¹ αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-O των πιβαλάτο υποκαταστατών.^[262]

3.2.3 Μαγνητικές Ιδιότητες

De μαγνητικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε κονιοποιημένα πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων **1**·MeCN και **5**·HO₂CC(CH₃)₃ παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0 - 300.0 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που φαίνεται στο **σχήμα 3.2-16**.

Όπως φαίνεται από το σχήμα, η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι παρόμοια για τις δύο ενώσεις (7.74 και 7.92 cm³ mol⁻¹ K) και αρκετά πιο κάτω από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή για πέντε μη αλληλεπιδρώντα μεταλλοϊόντα Fe³⁺ (S = 5/2) (21.88 cm³ mol⁻¹ K). Μια τέτοια μαγνητική συμπεριφορά υποδηλώνει ότι στα μόρια αυτά επικρατούν αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Fe³⁺. Αυτό επιβεβαιώνεται από τη μείωση της τιμής του γινομένου $\chi_M T$ με τη μείωση της θερμοκρασίας μέχρι τους 20 K (**1**: 4.22, **5**: 4.34 cm³ mol⁻¹ K), υποδηλώνοντας τιμή σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση S = 5/2 (4.37 cm³ mol⁻¹ K). Συγκεκριμένα, για θερμοκρασίες κάτω από τους 45 K, η ένωση **5** εμφανίζει πλατό. Αντίθετα, στην ένωση **1** δεν παρατηρείται κάτι τέτοιο και αυτό είναι ενδεικτικό της ύπαρξης χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων. Από το **σχήμα 3.2-16** φαίνεται ότι οι δύο ενώσεις εμφανίζουν διαφορετικού σχήματος διαγράμματα $\chi_M T$ vs T πράγμα που συμφωνεί με την διαφορετική δομική και μαγνητική τοπολογία των ενώσεων, που έχει ως αποτέλεσμα διαφορετικά συστήματα μαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής. Παρόλα αυτά οι ενώσεις **1** και **5** εμφανίζουν παρόμοιες τιμές $\chi_M T$ σε χαμηλές θερμοκρασίες και ως εκ τούτου αναμένεται να εμφανίζουν την ίδια τιμή σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση (S = 5/2).



Σχήμα 3.2-16: Πάνω: Η γραφική παράσταση της μαγνητικής επιδεκτικότητας όπου στην προκειμένη περίπτωση εκφράζεται ως $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις **1** (●) και **5** (○).

Κάτω: Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, που στην συγκεκριμένη περίπτωση εκφράζεται ως $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T σε θερμοκρασία 2.0 K για τις ενώσεις **1** (●) και **5** (○). Οι διακεκομμένες και συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις καμπύλες Brillouin για σύστημα με $S = 5/2$ ($g = 2.0$) απουσία σκάσης μηδενικού πεδίου και για σύστημα με $S = 5/2$ και $|D| = 0.7 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.0$ αντίστοιχα.

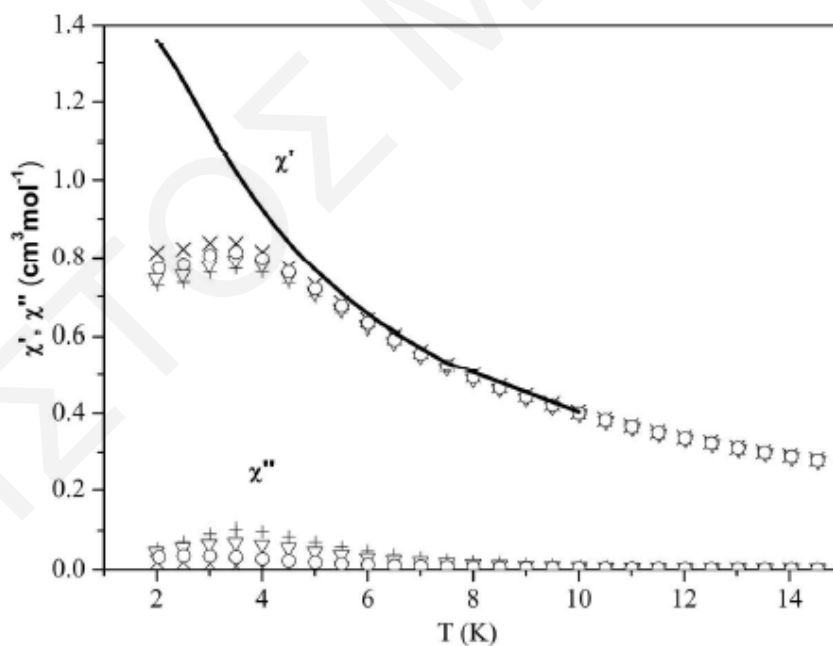
Στις δύο ενώσεις πραγματοποιήθηκαν μελέτες μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου υπό σταθερή θερμοκρασία 2 K. Αυτές, αποκαλύπτουν ότι η ανηγμένη μαγνήτιση ($M/N\mu_B$) φτάνει σε κατάσταση κορεσμού περίπου στα 5 T, σε τιμές μαγνήτισης (**1**: 4.68, **5**: 5.19 με $N_A\mu_B$ όπου N_A είναι ο αριθμός Avogadro και μ_B η μαγνητόνη Bohr) που αντιστοιχούν σε τιμή σπιν $S = 5/2$ στη θεμελιώδη κατάσταση. Παρόλα αυτά, καμία από τις

ενώσεις δεν εμφανίζει ιδανική συμπεριφορά Brillouin. Η προσομοίωση πειραματικών αποτελεσμάτων της μαγνήτισης (M) συναρτήσεως του πεδίου (H) για την ένωση **5** με σπιν $S = 5/2$, γίνεται κατορθωτή μόνο όταν θεωρηθεί η ύπαρξη σχάσης μηδενικού πεδίου $|D| = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ στην ένωση. Η τιμή σπιν $S = 5/2$ είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μελέτες μεταβολής της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διάφορες θερμοκρασίες.

Αντίθετα, δεν έγινε εφικτή η προσομοίωση των αποτελεσμάτων μαγνήτισης (M) συναρτήσεως του μαγνητικού πεδίου (H) πιθανότατα λόγω της πολυπλοκότητας που προκύπτει από την παρουσία χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων. Έτσι, οι μελέτες μαγνήτισης που έγιναν παρουσία σταθερής κατεύθυνσης αλλά μεταβαλλόμενου μέτρου μαγνητικού πεδίου επιβεβαιώνουν την τιμή σπιν $S = 5/2$ η οποία προτάθηκε για τις ενώσεις **1** και **5** με βάση τις μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διάφορες θερμοκρασίες.

Λόγω της σχετικά χαμηλής τιμής του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση, δεν αναμένεται οι ενώσεις να εμφανίζουν αργή χαλάρωση της μαγνήτισης. Πράγματι, οι μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μεταβαλλόμενης κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου (Alternating Current magnetic susceptibility studies, ac μελέτες) οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε μηδενικό dc μαγνητικό πεδίο δεν εμφανίζουν «εκτός φάσεως» σήματα. Πρόσφατα, είχεδειχθεί ότι απλές ενώσεις με χαμηλή τιμή σπιν στη βασική τους κατάσταση, είναι δυνατό να εμφανίζουν αργή χαλάρωση της μαγνήτισής τους όταν οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα παρουσία dc μαγνητικών πεδίων της τάξης των μερικών kOe.^[263,264] Το dc μαγνητικό πεδίο παρεμποδίζει την εμφάνιση του φαινομένου κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης (QTM) μέσω της βασικής κατάστασης κι έτσι η παρατηρούμενη αργή χαλάρωση της μαγνήτισης οφείλεται σε διεγερμένες καταστάσεις. Ωθούμενοι από αυτές τις μελέτες, πραγματοποιήσαμε ac μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διάφορες θερμοκρασίες στην περιοχή από 1.5 – 15 K σε κονιοποιημένα δείγματα των ενώσεων **1**·MeCN και **5**·HO₂CC(CH₃)₃ παρουσία dc μαγνητικού πεδίου. Για την ένωση **1** δεν παρατηρήθηκαν «εκτός φάσης» σήματα ac παρουσία dc μαγνητικού πεδίου μερικών kOe για θερμοκρασίες κάτω από τους 2 K. Να σημειωθεί ότι οι στατικές μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας για την ένωση **1** προτείνουν την παρουσία χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων που ίσως αυτό να παρέχει αποτελεσματικούς τρόπους για γρήγορη χαλάρωση με χρόνους μικρότερους από $\sim 10^{-7}$ sec (όπου είναι και το όριο μέτρησης του μαγνητόμετρου που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις αυτές). Επιπρόσθετα, μπορεί να συμβαίνει μερική και όχι πλήρης ακύρωση του φαινομένου κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης μέσω της βασικής κατάστασης.

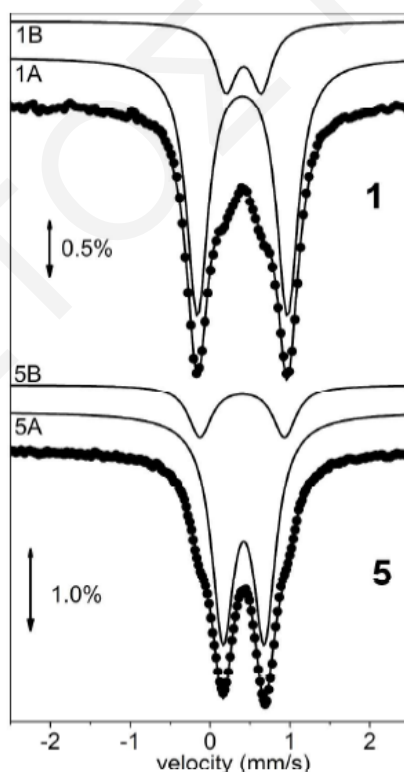
Στο **σχήμα 3.2-17** φαίνεται η εξάρτηση του πραγματικού χ' και του φανταστικού χ'' τμήματος της μαγνητικής επιδεκτικότητας κονιοποιημένου δείγματος της ένωσης **5-HO₂CC(CH₃)₃** από τη θερμοκρασία, παρουσία dc πεδίου έντασης 6 kOe σε τέσσερις διαφορετικές συχνότητες. Η συνεχής γραμμή που φαίνεται στο **σχήμα 3.2-17** είναι η θεωρητική καμπύλη που αντιστοιχεί στην αναμενόμενη εξάρτηση από τη θερμοκρασία του χ' (το οποίο υπολογίζεται από την εξίσωση $\chi' = d\chi_{\text{static}}/dH_{dc}$)^[265] για $S = 5/2$ και $D = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ απουσία φαινομένων χαλάρωσης (**σχήμα 3.2-17**). Κάτω από τους 7 K παρατηρείται μείωση του χ' υποδηλώνοντας την έναρξη φαινομένων χαλάρωσης. Πράγματι, τα «εκτός φάσης» σήματα εμφανίζουν μέγιστα σε $T < 4 \text{ K}$ τα οποία εξαρτώνται από τη συχνότητα. Όπως φαίνεται από το **σχήμα 3.2-17**, η τιμή του χ'' είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή του χ' ($\chi''/\chi' < 0.15$) και το «εκτός φάσεως» ac σήμα είναι μάλλον ασθενές με το μέγιστο να παρατηρείται για $H_{dc} = 6 \text{ KOe}$. Τέτοια ασθενή «εκτός φάσεως» ac σήματα έχουν παρατηρηθεί και στο παρελθόν για ακόμη μία πολυπυρηνική πλειάδα Fe^{3+} ^[266] και μπορούν να εξηγηθούν εάν υποθέσουμε ότι οι τιμές χ'' που είναι διάφορες του μηδενός αντιστοιχούν σε μια μειοψηφία μορίων τα οποία εμφανίζουν αργή χαλάρωση της μαγνήτισης ενώ η πλειοψηφία τους εμφανίζει γρήγορη χαλάρωση.



Σχήμα 3.2-17: Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μεταβαλλόμενης κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **5-HO₂CC(CH₃)₃** παρουσία dc μαγνητικού πεδίου 6 kOe στα 94 (×), 1814 (O), 5631 (▽) και 9111 (+) Hz ($H_{ac} = 5 \text{ Oe}$). Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στην αναμενόμενη θερμοκρασιακή εξάρτηση του χ' για σύστημα με $S = 5/2$ και $|D| = 0.7 \text{ cm}^{-1}$, απουσία φαινομένων αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.

3.2.4 Μελέτες Mössbauer

Τα φάσματα ^{57}Fe - Mössbauer των ενώσεων **1**·MeCN και **5**·HO₂CC(CH₃)₃ ελήφθησαν στους 295 K και φαίνονται στο *σχήμα 3.2-18*. Η διαφοροποίηση του περιβάλλοντος ένταξης των υψηλού σπιν ιόντων Fe³⁺ της ένωσης **1**, η οποία περιέχει τέσσερα ιόντα Fe³⁺ που εντάσσονται με πέντε άτομα O και ένα άτομο N (FeO₅N περιβάλλον) και ένα ιόν Fe³⁺ που εντάσσεται με έξι άτομα O (FeO₆ περιβάλλον), αντικατοπτρίζεται στο φάσμα Mössbauer το οποίο αποτελείται από τουλάχιστον δύο διαφορετικές τετραπολικά σχασμένες διπλές ταινίες (*σχήμα 3.2-18*). Αυτό το φάσμα μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο τετραπολικά σχασμένες ταινίες σε αναλογία 4:1. Η κύρια ταινία, 1A, χαρακτηρίζεται από $\Delta E_{Q,1A} = 1.13(2)$ mm/s και $\delta_{1A} = 0.41(1)$ mm/s ενώ η 1B από $\Delta E_{Q,1B} = 0.44(2)$ mm/s και $\delta_{1B} = 0.42(2)$ mm/s. Οι τιμές των ισομερών μετατοπίσεων (isomer shift values) βρίσκονται σε συμφωνία με τις αναμενόμενες για υψηλού σπιν ιόντα Fe³⁺ σε περιβάλλον O/N.^[267] Το περιβάλλον FeO₅N είναι περισσότερο ασύμμετρο από το FeO₆ και αυτό υποδηλώνει ότι το πρώτο θα πρέπει να εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές ΔE_Q . Βάση της στοιχειομετρίας και της σχέσης ανάμεσα στις τιμές των ΔE_Q για τα δύο περιβάλλοντα σιδήρου η ταινία 1A μπορεί να αποδοθεί στο περιβάλλον FeON₅ και η 1B στο FeO₆.

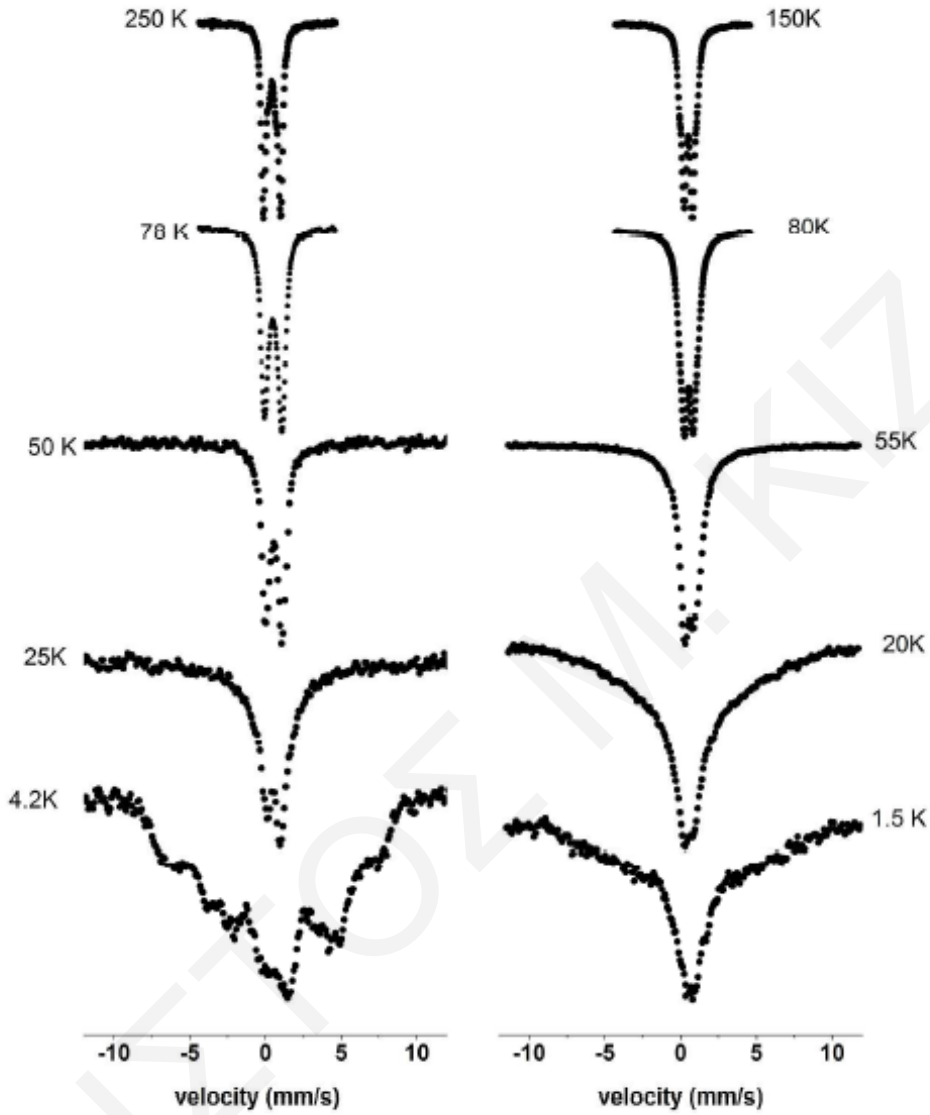


Σχήμα 3.2-18: Φάσματα Mössbauer των ενώσεων 1 και 5 στους 295K. Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της θεωρητικής προσομοίωσης δεδομένων. Οι ταινίες 1A, 1B, 5A και 5B έχουν μετατοπιστεί για λόγους εκκρίνειας.

Εξέταση της μοριακής δομής της ένωσης **5** αποκαλύπτει ότι η ένωση περιέχει τρεις διαφορετικούς τύπους περιβάλλοντος ένταξης για τα ιόντα Fe^{3+} . Έτσι, τρία κέντρα Fe^{3+} εντάσσονται με έξι άτομα O (FeO_6 περιβάλλον), ένα με πέντε άτομα O και ένα άτομο Cl (FeO_5Cl περιβάλλον) και ένα με πέντε άτομα O και ένα N (FeO_5N περιβάλλον). Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση της ένωσης **1**, η διαφοροποίηση των κέντρων Fe σχετικά με το περιβάλλον ένταξής τους αντικατοπτρίζεται στο φάσμα Mössbauer το οποίο αποτελείται τουλάχιστον από δύο διαφορετικές ταινίες. Εντούτοις, η ανάλυση του φάσματος δεν μας επιτρέπει τη διάκριση τριών διαφορετικών ταινιών σύμφωνα με την αναμενόμενη αναλογία 3:1:1. Για την επεξήγηση του φάσματος χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικές ταινίες σε αναλογία 4:1. Η κύρια, 5A, χαρακτηρίζεται από $\Delta E_{Q,5A} = 0.52(2)$ mm/s και $\delta_{5A} = 0.43(1)$ mm/s ενώ η 5B από $\Delta E_{Q,5B} = 1.06(2)$ mm/s και $\delta_{1B} = 0.41(2)$ mm/s. Οι ισομερείς μετατοπίσεις βρίσκονται σε συμφωνία με τις αναμενόμενες για υψηλού σπιν ιόντα Fe^{3+} σε περιβάλλον O/N. Η διπλή 5B εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή ΔE_Q και μπορεί να αποδοθεί είτε στο περιβάλλον FeO_5Cl είτε στο FeO_5N , ενώ η διπλή 5A που αντιστοιχεί σε τέσσερα κέντρα Fe ανά μόριο μπορεί να αποδοθεί στο περιβάλλον FeO_6 .

Στο *σχήμα 3.2-19* φαίνονται τα φάσματα Mössbauer των ενώσεων **1**·MeCN και **5**·HO₂CC(CH₃)₃ σε διάφορες θερμοκρασίες. Τα φάσματα δεν εμφανίζουν ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις με την μείωση της θερμοκρασίας μέχρι τους 80 K.^[267] Κάτω από τους 50 K παρατηρείται μια σταδιακή άμβλυνση του φάσματος. Αυτή η συμπεριφορά υποδηλώνει ότι η ταχύτητα αναστροφής του σπιν, συγκρίνεται με το χαρακτηριστικό χρόνο της φασματοσκοπίας Mössbauer ($\tau \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ sec). Για την ένωση **1** παρατηρείται μαγνητική σχάση του φάσματος στους 4.2 K ενώ για την **5** παρατηρείται άμβλυνση του φάσματος στους 1.5 K. Τα μαγνητικά σχασμένα φάσματα Mössbauer όλιγο και πολυπυρηνικών ενώσεων σιδήρου συνήθως οφείλονται σε φαινόμενα αργής χαλάρωση της μαγνήτισης.^[31,266,268-272] Τα φάσματα Mössbauer επηρεάζονται τόσο από το μηχανισμό χαλάρωσης σπιν-πλέγματος όσο και από το μηχανισμό χαλάρωσης σπιν-σπιν.^[273] Το πακετάρισμα των ενώσεων **1** και **5** φανερώνει σχετικά μικρές διαμοριακές αποστάσεις (η μικρότερη απόσταση Fe ... Fe μεταξύ γειτονικών Fe5 μονάδων είναι $\sim 6.1 - 6.3$ Å). Ως αποτέλεσμα ο μηχανισμός χαλάρωσης σπιν-σπιν θα πρέπει να έχει σημαντική συνεισφορά στα φάσματα Mössbauer των δύο ενώσεων. Επιπλέον, στη συγκεκριμένη περίπτωση αναμένεται η χαλάρωση μέσω του μηχανισμού σπιν-σπιν να είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενη λόγω της κατανομής των πληθυσμών των διαφορετικών σπιν καταστάσεων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το αποτέλεσμα όλων των παραπάνω γεγονότων είναι ότι τελικά είναι αδύνατο να προκύψει κάποιο ασφαλές συμπέρασμα για το βαθμό

επίδρασης του καθενός μηχανισμού αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης στα παρατηρούμενα φάσματα καθώς και η διαπίστωση του επικρατούντος μηχανισμού αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.



Σχήμα 3.2-19: Φάσματα Mössbauer των ενώσεων 1 (αριστερά) και 5 (δεξιά) σε μηδενικό πεδίο και στις ενδεικνυόμενες θερμοκρασίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.3

ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ Fe

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι κρυσταλλικές δομές και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός εξαπυρηνικών ενώσεων που προέκυψαν από τη συστηματική διερεύνηση της χημείας του Fe με τους υποκαταστάτες N-hepripH, 2-hepripH, 2-abzaH, N-hemorH, eaH και apH. Οι εν λόγω υποκαταστάτες δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ξανά στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων Fe και συνεπώς οι ενώσεις που θα περιγραφούν στη συνέχεια αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα ενώσεων Fe με τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες (με τον υποκαταστάτη apH περιγράφηκαν προηγουμένως Fe₅ ενώσεις που συντέθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας). Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, με τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες υπάρχουν ελάχιστα παραδείγματα πλειάδων γενικότερα και άρα αυτές οι ενώσεις αποτελούν εξαιρετικά σπάνια παραδείγματα πλειάδων με τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες. Οι Fe₆ ενώσεις που περιγράφονται εμφανίζουν τέσσερις διαφορετικούς δομικούς τύπους. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις **[Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(2-abza)₂(O₂CC(CH₃)₃)₁₀·H₂O (6·H₂O)**, **[Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(ap)₂(O₂CC(CH₃)₃)₁₀] (7)**, **[Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(N-heprip)₂((O₂CC(CH₃)₃)₁₀] (8)**, **[Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(2-heprip)₂(O₂CC(CH₃)₃)₁₀] (9)** και **[Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(N-hemor)₂(O₂CC(CH₃)₃)₈(O₂CCH₃)₂] (10)** αποτελούν νέα παραδείγματα εξαπυρηνικών συμπλόκων με δομικό πυρήνα [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂]¹²⁺ σε *trans* τοπολογία (θα εξηγηθεί η ακριβής σημασία της φράσης αυτής στη παράγραφο που περιλαμβάνεται η περιγραφή των συγκεκριμένων κρυσταλλικών δομών), αναφορικά με τη διευθέτηση των υποκαταστατών αμινοαλκοόλης.^[55,165,168,241,274-276] Η ένωση **[Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(N-hemor)₃(O₂CC(CH₃)₃)₉·H₂O (11·H₂O)** αποτελεί ένα νέο παράδειγμα της εξαιρετικά σπάνιας περίπτωσης [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂]¹²⁺ δομικού πυρήνα σε *cis* τοπολογία^[165] (ομοίως με παραπάνω θα συζητηθεί στη συνέχεια) και η ένωση **[Fe₆(μ₃-O)₂(ea)₆(O₂CC(CH₃)₃)₆(N₃)₂] (13)** αποτελεί νέο παράδειγμα του επίσης σπανίως απαντώμενου δομικού πυρήνα [Fe₆(μ₃-O)₂]¹⁴⁺. Τέλος, ο δομικός πυρήνας της ένωσης **[Fe₆(μ₃-O)₃(N-heprip)₃(O₂CPh)₉(HO₂CPh)]·2H₂O (12·2H₂O)**, [Fe₆(μ₃-O)₃]¹²⁺ αποτελείται από δύο οξο-κεντρωμένες τριπυρηνικές μονάδες του Fe(III) που συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας μ₃-O²⁻ γέφυρας και εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία πλειάδων του Fe.

3.3.1 Χαρακτηρισμός των ενώσεων 6·H₂O, 7, 8, 9 και 10Κρυσταλλικές δομές

Οι ενώσεις **6**, **7**, **8**, **9**, και **10** με το γενικό μοριακό τύπο [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂L₂(O₂CR)₈(O₂CR')₂] [L = 2-abza⁻, R = R' = C(CH₃)₃ (**6**), L = ap⁻, R = R' = C(CH₃)₃ (**7**), L = N-hep⁻, R = R' = C(CH₃)₃ (**8**), L = 2-hep⁻, R = R' = C(CH₃)₃ (**9**), L = N-hemor⁻, R = C(CH₃)₃, R' = CH₃ (**10**)], παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες (με τις κύριες διαφορές τους να εντοπίζονται στον τύπο του υποκαταστάτη αμινοαλκοόλης και της καρβοξυλικής ομάδας) γι' αυτό και μόνο η δομή της ένωσης **6·H₂O** θα συζητηθεί εκτενώς.

Η ένωση **6·2MeCN** κρυσταλλώνει στην ορθορομβική ομάδα χώρου *Pbca*. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση αυτή δίνονται στον **πίνακα 3.3-1**.

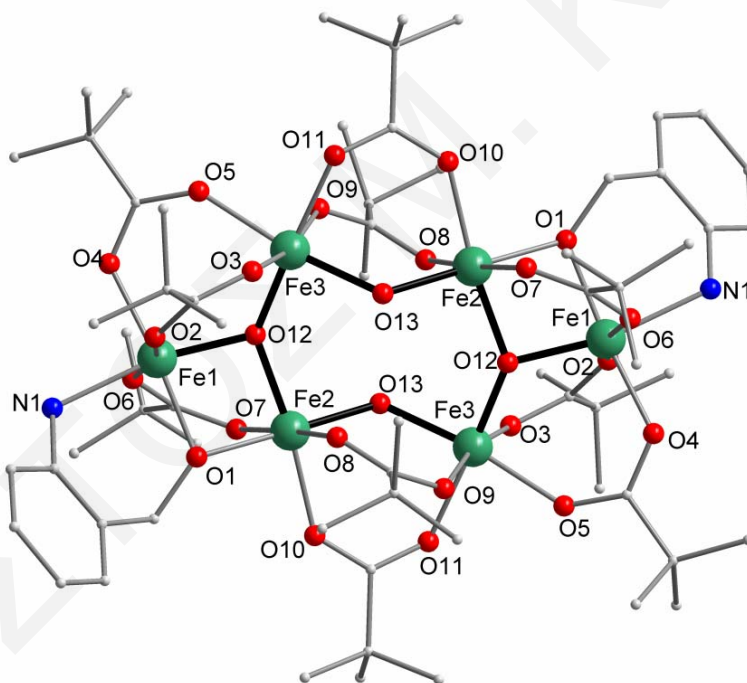
Πίνακας 3.3-1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση **6·2MeCN**

Μήκη Δεσμών			
Fe1 - Fe2	2.923(2)	Fe2 - O8	2.065(2)
Fe1 - Fe3	3.233(2)	Fe2 - O10	2.023(2)
Fe2 - Fe3	3.598(2)	Fe2 - O12	1.960(2)
Fe1 - N1	2.204(2)	Fe2 - O13	1.931(2)
Fe1 - O1	1.985(2)	Fe3 - O3	2.048(2)
Fe1 - O2	1.998(2)	Fe3 - O5	2.032(2)
Fe1 - O4	2.000(2)	Fe3 - O9	2.072(2)
Fe1 - O6	2.038(2)	Fe3 - O11	2.058(2)
Fe1 - O12	1.901(2)	Fe3 - O12	1.886(2)
Fe2 - O1	1.998(2)	Fe3 - O13	1.967(2)
Fe2 - O7	2.081(2)		

Γωνίες Δεσμών			
Fe1 - O1 - Fe2	94.41(5)	O1 - Fe2 - O10	90.78(5)
Fe3 - O12 - Fe1	117.14(6)	O13 - Fe2 - O8	91.97(6)
Fe3 - O12 - Fe2	138.50(7)	O12 - Fe2 - O8	89.01(5)
Fe1 - O12 - Fe2	98.36(6)	O1 - Fe2 - O8	88.25(5)
Fe2 - O13 - Fe3	123.19(7)	O10 - Fe2 - O8	87.69(5)
O12 - Fe1 - O1	82.22(5)	O13 - Fe2 - O7	92.22(5)
O12 - Fe1 - O2	97.40(5)	O12 - Fe2 - O7	91.97(5)
O1 - Fe1 - O2	98.29(6)	O1 - Fe2 - O7	87.58(5)
O12 - Fe1 - O4	101.44(5)	O10 - Fe2 - O7	90.67(5)
O1 - Fe1 - O4	171.71(6)	O8 - Fe2 - O7	175.51(5)
O2 - Fe1 - O4	88.67(6)	O12 - Fe3 - O13	93.62(5)
O12 - Fe1 - O6	96.13(5)	O12 - Fe3 - O5	96.82(6)
O1 - Fe1 - O6	87.32(5)	O13 - Fe3 - O5	168.79(6)
O2 - Fe1 - O6	165.94(5)	O12 - Fe3 - O3	96.60(5)
O4 - Fe1 - O6	84.90(6)	O13 - Fe3 - O3	89.84(5)
O12 - Fe1 - N1	167.93(6)	O5 - Fe3 - O3	84.93(5)

O1 - Fe1 - N1	85.83(6)	O12 - Fe3 - O11	172.98(5)
O2 - Fe1 - N1	82.64(6)	O13 - Fe3 - O11	85.48(5)
O4 - Fe1 - N1	90.63(6)	O5 - Fe3 - O11	84.66(5)
O6 - Fe1 - N1	84.93(6)	O3 - Fe3 - O11	90.37(5)
O13 - Fe2 - O12	98.55(5)	O12 - Fe3 - O9	91.05(5)
O13 - Fe2 - O1	178.97(6)	O13 - Fe3 - O9	98.33(5)
O12 - Fe2 - O1	80.44(5)	O5 - Fe3 - O9	85.58(5)
O13 - Fe2 - O10	90.24(5)	O3 - Fe3 - O9	168.45(5)
O12 - Fe2 - O10	170.71(5)	O11 - Fe3 - O9	82.20(5)

Η ένωση **6·2MeCN** έχει άξονα συμμετρίας C_2 και η ασύμμετρη μονάδα της αποτελείται από το σύμπλοκο $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})(2\text{-abza})(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_5]$, δηλαδή το μισό $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(2\text{-abza})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10}]$ μόριο και ένα μόριο MeCN που σταθεροποιεί το κρυσταλλικό πλέγμα (σχήμα 3.3-1).



Σχήμα 3.3-1: Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **6**

Όπως προκύπτει από υπολογισμούς BVS,^[249,250] τα μήκη δεσμών και την ισοστάθμιση των φορτίων όλα τα ιόντα Fe βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 (πίνακας 3.3-2, πάνω). Επιπλέον με υπολογισμούς BVS στα άτομα O επιβεβαιώθηκε η αποπρωτονίωση των 2-abzaH και των καρβοξυλικών υποκαταστατών καθώς επίσης και ότι οι $\mu_3\text{-O}$ και οι $\mu_2\text{-O}$ ομάδες αντιστοιχούν σε O^{2-} και OH^- ανιόντα αντίστοιχα (πίνακας 3.3-2, κάτω).

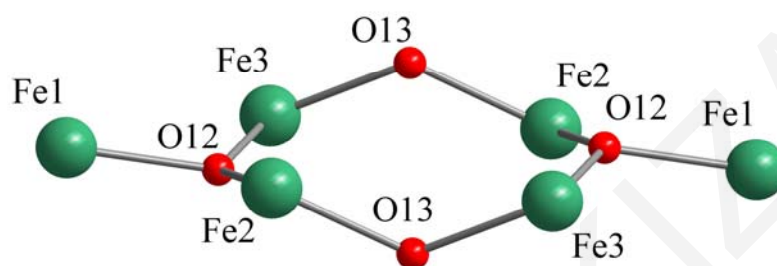
	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	2.641	<u>3.130</u>
Fe2	2.621	<u>3.125</u>
Fe3	2.630	<u>3.135</u>

	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O12	1.885	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O13	1.135	OH ⁻	μ ₂ -OH ⁻
O1	1.944	RO ⁻	2-abza ⁻
O2	1.992	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O3	1.894	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O4	6.964	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O5	1.947	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O6	1.874	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O7	1.88	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O8	1.88	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O9	1.89	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O10	1.925	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O11	1.897	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻

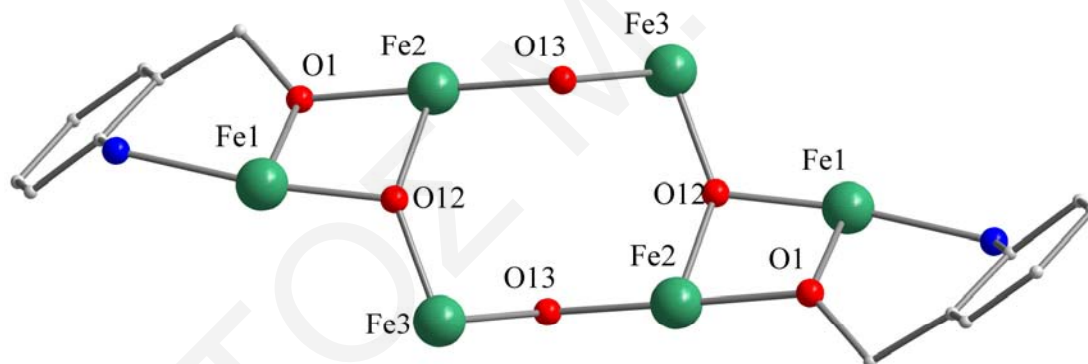
^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

Η δομή του συμπλόκου 6·H₂O βασίζεται στο δομικό πυρήνα [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂]¹²⁺ τα έξι άτομα Fe του οποίου είναι σχεδόν συνεπίπεδα. Η ένωση 6·H₂O μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο τριπυρηνικές μονάδες [Fe₃(μ₃-O)]⁷⁺ οι οποίες συνδέονται από τα δύο τους άκρα (σχήμα 3.3-2) με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, όπως άλλωστε είναι αναμενόμενο με βάση τη συμμετρία της ένωσης. Έτσι οι [Fe₃(μ₃-O)]⁷⁺ μονάδες ενώνονται από το κάθε άκρο τους από ένα γεφυρωτικό μ₂-OH, με την γωνία Fe-O(H)-Fe να είναι 123.19(7)°, και δύο γεφυρωτικούς syn,syn-η¹:η¹:μ₂ καρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Η μ₃-O²⁻ ομάδα της κάθε τριπυρηνικής μονάδας παρουσιάζει απόκλιση ~0.26 Å από το επίπεδο που ορίζουν τα άτομα Fe (Fe1, Fe2 και Fe3). Η κάθε Fe₃ μονάδα υιοθετεί σκαληνή τριγωνική διαμόρφωση. Τα ιόντα Fe1 και Fe3 συνδέονται εκτός από την μ₃-O²⁻ ομάδα και από δύο syn,syn-η¹:η¹:μ₂ (CH₃)₃CCO₂⁻ ομάδες, ενώ τα ιόντα Fe1 και Fe2 γεφυρώνονται από μία syn,syn-η¹:η¹:μ₂ (CH₃)₃CCO₂⁻ και μία μ-αλκοξομάδα από τον υποκαταστάτη 2-abza⁻. Οι δύο υποκαταστάτες 2-abza⁻ υιοθετούν τον η¹:η²:μ₂ τρόπο

ένταξης (με την αλκοξομάδα να συμπεριφέρεται ως ένας μ_2 υποκαταστάτης και την αμινομάδα να εντάσσεται με ένα μόνο άτομο Fe) και εντάσσονται στο δομικό πυρήνα σε απέναντι θέσεις κι έτσι η τοπολογία του δομικού πυρήνα μπορεί να περιγραφεί ως *trans*^[165] (σχήμα 3.3-3). Όλα τα άτομα Fe έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Σημειώνεται ότι ανάμεσα στη γεφυρωτική μ_2 -OH ομάδα και στο οξυγόνο της απέναντι καρβοξυλικής ομάδας αναπτύσσονται ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου (O8 ... O13 ~2.81 Å).



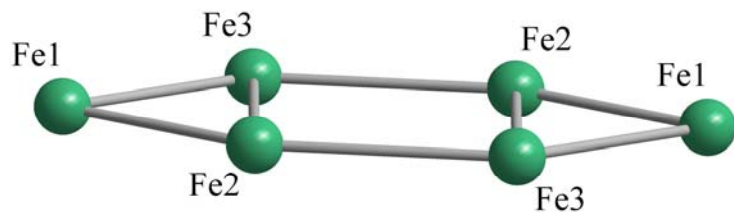
Σχήμα 3.3-2: Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου $6\cdot\text{H}_2\text{O}$



Σχήμα 3.3-3: Απεικόνιση του τρόπου ένταξης των υποκαταστατών 2-abza σε *trans* τοπολογία στο δομικό πυρήνα του συμπλόκου $6\cdot\text{H}_2\text{O}$

Μια προσεκτική εξέταση στον τρόπο που πακετάρονται οι Fe_6 πλειάδες στο χώρο καταδεικνύει ότι μεταξύ των πλειάδων δεν αναπτύσσονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου και οι γειτονικές πλειάδες είναι καλά διαχωρισμένες, με την μικρότερη απόσταση μεταξύ των ιόντων Fe^{3+} γειτονικών πλειάδων να είναι ~9.53 Å.

Με βάση την τοπολογική μελέτη των Κωστάκη και Powell που αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, το σύμπλοκο **6** μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι δικομβικό με v.s. $(3)_2(3,4,5)_4$. Ο Fe(02) ενώνεται με 2 κόμβους (είναι δηλαδή 2-c.n. με v.s. (3)) ενώ οι Fe(01) και Fe(03) ενώνονται με 3 κόμβους ο καθένας (είναι δηλαδή 3-c.n. με v.s. (3,4,5)) (σχήμα 3.3-4).



Σχήμα 3.3-4: Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα του **6** σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell.^[251,252] Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.

Σημειώνεται ότι ο εξαπυρηνικός αυτός δομικός πυρήνας καθώς και ανάλογοι πυρήνες με v.s. $(3)_2(3,4,5)_4$, έχουν αναφερθεί σε αρκετές περιπτώσεις στη βιβλιογραφία [55,123,165,168,241,246,274–284][285–311] τόσο για Fe_6 σύμπλοκα όσο και για άλλα εξαπυρηνικά ομομεταλλικά και ετερομεταλλικά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης.

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, οι ενώσεις **7**, **8**, **9** και **10** παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες με την $6 \cdot H_2O$ γι' αυτό και δεν θα γίνει περαιτέρω συζήτηση για τις ενώσεις αυτές. Οι κυριότερες διαφορές τους εντοπίζονται στο είδος του υποκαταστάτη και για την περίπτωση του **10** και στο είδος του καρβοξυλικού οξέος. Οι δύο υποκαταστάτες αμινοαλκοόλης που εντάσσονται στο κάθε μόριο, υιοθετούν τον $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ τρόπο ένταξης, όπως ακριβώς και ο υποκαταστάτης 2-abza⁻ στην ένωση $6 \cdot H_2O$. Η αλκοξομάδα του υποκαταστάτη συμπεριφέρεται ως ένας μ_2 υποκαταστάτης που γεφυρώνει ζεύγη ατόμων Fe, ενώ η αμινομάδα εντάσσεται τερματικά σε ένα μόνο άτομο Fe.

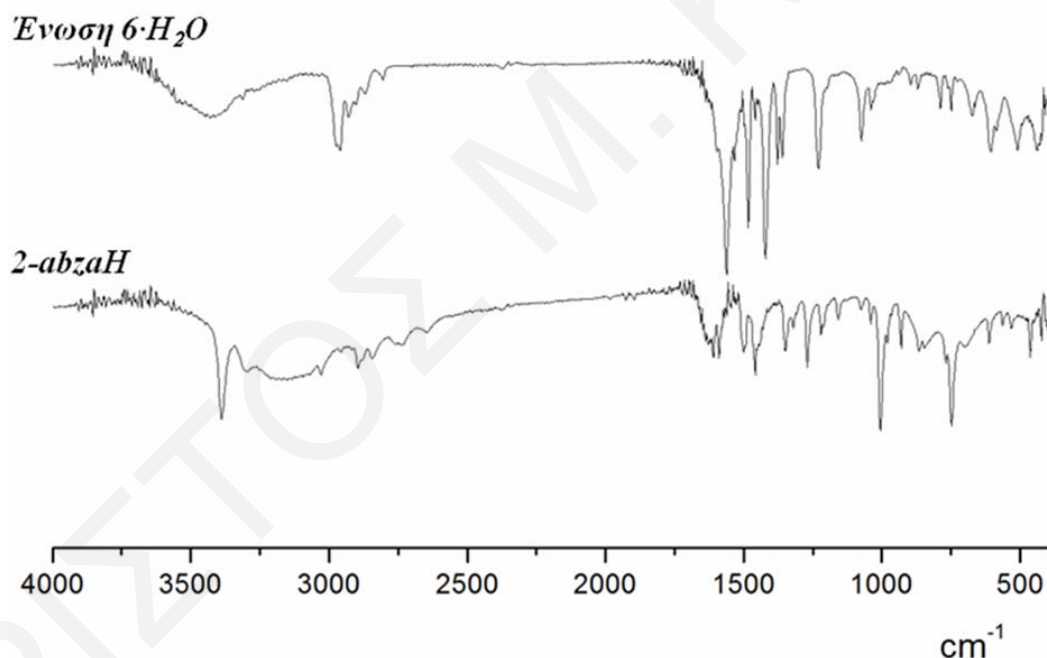
Σ' αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι τα σύμπλοκα $6 \cdot H_2O$, **8**, **9** και **10** αποτελούν τα μοναδικά παραδείγματα πολυπυρηνικών ενώσεων M_x ($x > 2$) που φέρουν ενταγμένους τους υποκαταστάτες 2-abza⁻, N-herip⁻, 2-herip⁻ και N-hemor⁻, αντίστοιχα.

Φάσματα υπέρυθρου

Στο **σχήμα 3.3-5** παραβάλλονται τα φάσματα υπέρυθρου της ένωσης $6 \cdot H_2O$ και του υποκαταστάτη 2-abzaH. Όπως φαίνεται σε αυτό το σχήμα, το φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη 2-abzaH παρουσιάζει μια χαρακτηριστική κορυφή στους 3389 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης της NH_2 ομάδας του αρωματικού δακτυλίου, ενώ η χαρακτηριστική ευρεία ταινία στους 3173 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H. Επιπλέον, στην περιοχή 2940-2737 παρατηρούνται ταινίες οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων $-CH_2-$ του υποκαταστάτη

καθώς επίσης και στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου του. Η ύπαρξη ταινιών στην περιοχή $1693\text{-}1443\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-C του αρωματικού δακτυλίου, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}})$.

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερύθρου της $6\cdot\text{H}_2\text{O}$ έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος. Όπως παρατηρείται στο *σχήμα 3.3-5*, η ένταξη του υποκαταστάτη στο σύμπλοκο είναι δύσκολο να επιβεβαιωθεί από το φάσμα υπερύθρου της ένωσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στις περιοχές όπου εμφανίζονται χαρακτηριστικές ταινίες οφείλονται σε δονήσεις χαρακτηριστικών ομάδων της 2-abzaH (π.χ. $\nu_{\text{as,s}}(\text{NH}_2)$, $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2)$), εμφανίζονται ταινίες που μπορεί να οφείλονται σε δονήσεις ομάδων των υποκαταστατών $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$. Παρόλα αυτά, η ύπαρξη των κορυφών στο φάσμα της ένωσης στους 1074 και 1040 cm^{-1} που αντιστοιχούν στους δεσμούς C-OH και C-NH₂ και φυσικά υπάρχουν και στο φάσμα του υποκαταστάτη δείχνουν την πιθανή ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση.



Σχήμα 3.3-5: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη 2-abzaH και του συμπλόκου $6\cdot\text{H}_2\text{O}$

Το φάσμα υπερύθρου της ένωσης $6\cdot\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζει μια ευρεία ταινία στους 3429 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O-H. Οι δονήσεις που παρατηρούνται στην περιοχή $2928\text{-}2804\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H, τόσο των ομάδων $-\text{CH}_2-$ του υποκαταστάτη όσο και των ομάδων $-\text{CH}_3$ των υποκαταστατών $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$. Οι ισχυρές ταινίες που παρατηρούνται στους $1560\text{-}1421\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις $\nu_{\text{as,s}}(\text{CO}_2)$ των πιβαλατο υποκαταστατών ενώ παράλληλα στην περιοχή αυτή παρατηρούνται και οι δονήσεις τάσης των δεσμών C-C του αρωματικού δακτυλίου,

$\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}})$ του υποκαταστάτη 2-abzaH. Η μέτριας έντασης διπλή ταινία περί τους 1377 και 1362 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις παραμόρφωσης $\delta_{\text{d}}(\text{CH}_3)$ των $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$ υποκαταστατών και είναι χαρακτηριστική για διακλαδούμενες αλυσίδες ατόμων άνθρακα (*t*-Bu).^[260,261] Τέλος, η μέτριας έντασης ταινία που παρατηρείται στους 1229 cm^{-1} , αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-O των πιβαλάτο υποκαταστατών.^[262]

3.3.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης 11·H₂O

Κρυσταλλική δομή

Η ένωση 11·MeCN·H₂O κρυσταλλώνει στην ορθορομβική ομάδα χώρου *Pna*2₁. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση αυτή δίνονται στον **πίνακα 3.3-3**.

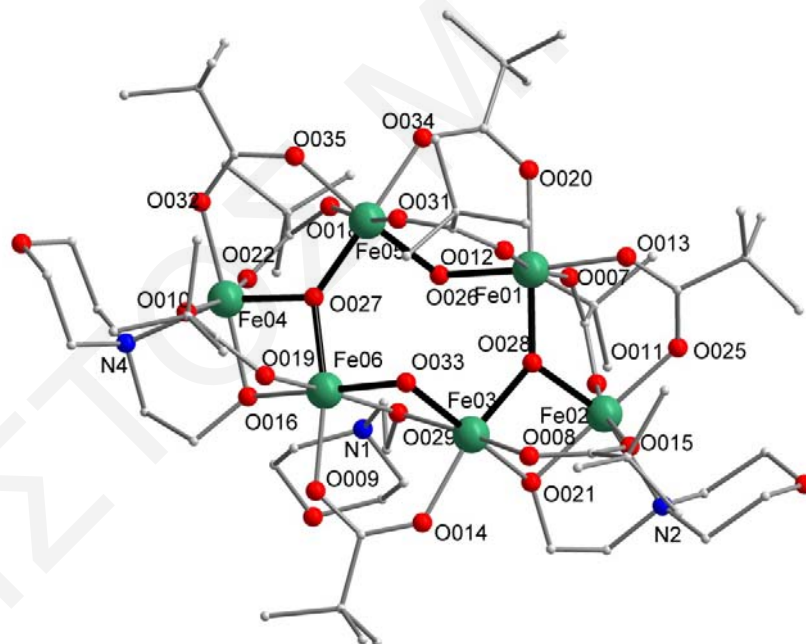
Πίνακας 3.3-3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση 11·MeCN·H₂O

Μήκη δεσμών (Å)			
Fe(01) ... Fe(02)	3.2620(8)	Fe(03) - O(029)	2.031(3)
Fe(01) ... Fe(03)	3.5904(8)	Fe(03) - O(014)	2.047(3)
Fe(01) ... Fe(05)	3.4247(8)	Fe(03) - O(008)	2.048(3)
Fe(02) ... Fe(03)	2.9355(9)	Fe(04) - O(027)	1.886(3)
Fe(03) ... Fe(06)	3.0625(8)	Fe(04) - O(016)	2.003(3)
Fe(04) ... Fe(05)	3.2657(8)	Fe(04) - O(022)	2.005(3)
Fe(04) - Fe(06)	2.9333(8)	Fe(04) - O(032)	2.020(3)
Fe(01) - O(028)	1.883(3)	Fe(04) - O(010)	2.025(3)
Fe(01) - O(026)	1.974(3)	Fe(04) - N(4)	2.336(4)
Fe(01) - O(020)	2.030(3)	Fe(05) - O(027)	1.891(3)
Fe(01) - O(013)	2.035(3)	Fe(05) - O(026)	1.951(3)
Fe(01) - O(012)	2.040(3)	Fe(05) - O(031)	2.025(3)
Fe(01) - O(007)	2.058(3)	Fe(05) - O(034)	2.030(3)
Fe(02) - O(028)	1.896(3)	Fe(05) - O(035)	2.029(3)
Fe(02) - O(021)	2.002(3)	Fe(05) - O(018)	2.091(3)
Fe(02) - O(025)	2.003(3)	Fe(06) - O(027)	1.939(3)
Fe(02) - O(011)	2.014(3)	Fe(06) - O(033)	1.978(3)
Fe(02) - O(015)	2.026(3)	Fe(06) - O(016)	1.996(3)
Fe(02) - N(2)	2.334(3)	Fe(06) - O(029)	2.022(3)
Fe(03) - O(028)	1.947(3)	Fe(06) - O(009)	2.046(3)
Fe(03) - O(021)	1.982(3)	Fe(06) - O(019)	2.059(3)
Fe(03) - O(033)	1.996(3)		

Γωνίες Δεσμών (°)			
Fe(06) - O(016) - Fe(04)	94.4(2)	O(028) - Fe(03) - O(033)	99.1(2)
Fe(03) - O(021) - Fe(02)	94.9(2)	O(029) - Fe(03) - O(014)	87.5(2)
Fe(05) - O(026) - Fe(01)	121.5(2)	O(028) - Fe(03) - O(008)	89.6(2)
Fe(04) - O(027) - Fe(05)	119.7(2)	O(021) - Fe(03) - O(008)	93.5(2)
Fe(04) - O(027) - Fe(06)	100.2(2)	O(033) - Fe(03) - O(008)	92.6(2)

Fe(05) - O(027) - Fe(06)	138.8(2)	O(029) - Fe(03) - O(008)	168.2(2)
Fe(01) - O(028) - Fe(02)	119.4(2)	O(014) - Fe(03) - O(008)	87.1(2)
Fe(01) - O(028) - Fe(03)	139.3(2)	O(027) - Fe(04) - O(016)	80.4(2)
Fe(02) - O(028) - Fe(03)	99.6(2)	O(027) - Fe(04) - O(022)	97.9(2)
Fe(06) - O(029) - Fe(03)	98.1(2)	O(016) - Fe(04) - O(022)	95.8(2)
Fe(06) - O(033) - Fe(03)	100.8(2)	O(027) - Fe(04) - O(032)	100.1(2)
O(028) - Fe(01) - O(026)	90.8(2)	O(027) - Fe(04) - N(4)	159.0(2)
O(028) - Fe(01) - O(020)	178.1(2)	O(022) - Fe(04) - O(032)	87.6(2)
O(013) - Fe(01) - O(012)	85.8(2)	O(031) - Fe(05) - O(034)	89.8(2)
O(011) - Fe(02) - O(015)	169.1(2)	O(027) - Fe(06) - O(033)	99.0(2)
O(028) - Fe(02) - N(2)	159.4(2)	O(016) - Fe(06) - O(029)	97.8(2)
O(021) - Fe(02) - N(2)	79.2(2)	O(027) - Fe(06) - O(009)	167.2(2)
O(015) - Fe(02) - N(2)	86.8(2)	O(033) - Fe(06) - O(029)	77.7(2)
O(028) - Fe(03) - O(021)	79.6(2)	O(016) - Fe(06) - O(029)	97.8(2)

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **11·MeCN·H₂O** περιλαμβάνει το σύμπλοκο [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂(N-hemo_r)₃(O₂CC(CH₃)₃)₉], ένα μόριο H₂O και ένα μόριο MeCN που σταθεροποιούν το κρυσταλλικό πλέγμα (σχήμα 3.3-6).



Σχήμα 3.3-6: Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **11**

Όπως προκύπτει από υπολογισμούς BVS,^[249,250] τα μήκη δεσμών και την ισοστάθμιση των φορτίων όλα τα ιόντα Fe βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 (πίνακας 3.3-4, πάνω). Επιπλέον με υπολογισμούς BVS στα άτομα O επιβεβαιώθηκε η αποπρωτονίωση των N-hemo_rH και όλων των καρβοξυλικών υποκαταστατών καθώς επίσης και ότι οι μ₃-O και οι μ₂-O ομάδες αντιστοιχούν σε O²⁻ και OH⁻ ανιόντα αντίστοιχα (πίνακας 3.3-4, κάτω).

Πίνακας 3.3-4: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Fe (πάνω) και τα άτομα O (κάτω) της ένωσης 11·H₂O

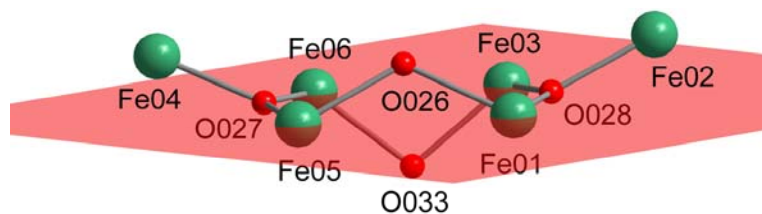
	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	2.680	<u>3.195</u>
Fe2	2.531	<u>3.004</u>
Fe3	2.620	<u>3.123</u>
Fe4	2.537	<u>3.011</u>
Fe5	2.688	<u>3.204</u>
Fe6	2.636	<u>3.142</u>

	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O027	1.945	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O028	1.928	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O033	1.018	OH ⁻	μ ₂ -OH ⁻
O026	1.093	OH ⁻	μ ₂ -OH ⁻
O016	1.934	RO ⁻	N-hemor ⁻
O029	1.806	RO ⁻	N-hemor ⁻
O021	1.970	RO ⁻	N-hemor ⁻
O008	1.929	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O015	1.937	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O011	1.839	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O007	2.028	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O013	1.999	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O025	1.911	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O020	1.960	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O034	2.000	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O031	2.032	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O012	1.963	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O014	1.940	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O009	1.902	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O010	1.905	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O019	1.930	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O022	1.946	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O018	1.951	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O032	1.944	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O035	2.012	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻

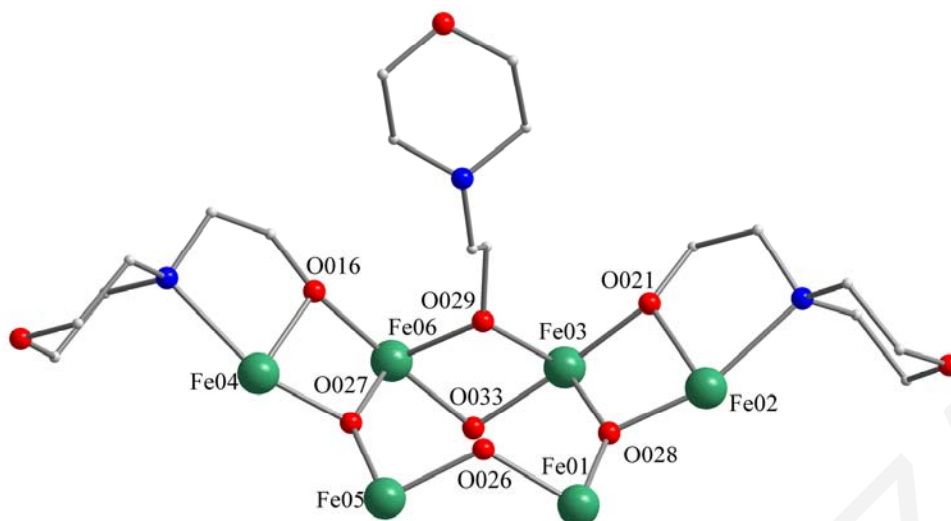
^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

Η δομή της ένωσης 11·H₂O βασίζεται στο δομικό πυρήνα [Fe₆(μ₃-O)₂(μ₂-OH)₂]¹²⁺ (σχήμα 3.3-7). Τα τέσσερα από τα έξι άτομα Fe (Fe1, Fe3, Fe5, Fe6) βρίσκονται στο ίδιο

επίπεδο ενώ τα ιόντα Fe2 και Fe4 βρίσκονται $\sim 0.91 \text{ \AA}$ και $\sim 0.88 \text{ \AA}$ αντίστοιχα, πάνω από το επίπεδο που ορίζουν οι Fe1, Fe3, Fe5 και Fe6. Η ένωση **11·H₂O** (ανάλογα με την **7**) μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο τριπυρηνικές μονάδες $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω δύο γεφυρωτικών ομάδων από τα δύο τους άκρα. Αντίθετα με την ένωση **7**, στην **11·H₂O** οι δύο $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ υπομονάδες γεφυρώνονται με δύο διαφορετικούς τρόπους. Συγκεκριμένα, το ιόν Fe1 της μίας υπομονάδας $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ γεφυρώνεται με το ιόν Fe5 της άλλης μέσω μιας $\mu_2\text{-OH}$ ομάδας (με γωνία Fe(1)-O(26)-Fe(5): $\sim 100.8^\circ$) και δύο γεφυρωτικών $\text{syn,syn-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$ καρβοξυλικών υποκαταστατών. Επίσης το ιόν Fe3 της μίας $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ υπομονάδας γεφυρώνεται με το ιόν Fe6 της άλλης μέσω μιας $\mu_2\text{-OH}$ ομάδας (με γωνία Fe(3)-O(33)-Fe(6) $\sim 121.5^\circ$), ενός γεφυρωτικού $\text{syn,syn-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$ καρβοξυλικού υποκαταστάτη και μιας $\mu_2\text{-αλκοξοομάδας}$ του υποκαταστάτη N-hemo r^- , ο οποίος στην προκειμένη περίπτωση δεν δρα χηλικά (το άζωτο του υποκαταστάτη δεν συνδέεται με τον Fe). Η $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ομάδα της κάθε τριπυρηνικής μονάδας παρουσιάζει απόκλιση $\sim 0.13\text{-}0.14 \text{ \AA}$ από το επίπεδο που ορίζουν τα άτομα Fe (Fe1, Fe2, Fe3 και Fe4, Fe5, Fe6). Η κάθε Fe₃ μονάδα υιοθετεί σκαληνή τριγωνική διαμόρφωση. Εκτός από την $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ομάδα, οι Fe1 και Fe2 συνδέονται από δύο $\text{syn,syn-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$ (CH₃)₃CCO₂⁻ ομάδες, ενώ οι Fe2 και Fe3 γεφυρώνονται από μία $\text{syn,syn-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$ (CH₃)₃CCO₂⁻ και μία $\mu_2\text{-αλκοξοομάδα}$ από την N-hemo r^- . Ανάλογα, οι Fe4 και Fe5 συνδέονται από δύο $\text{syn,syn-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$ (CH₃)₃CCO₂⁻ ομάδες, ενώ οι Fe4 και Fe6 γεφυρώνονται από μία $\text{syn,syn-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$ (CH₃)₃CCO₂⁻ και μία $\mu_2\text{-αλκοξοομάδα}$ από την N-hemo r^- . Οι δύο περιφερειακοί υποκαταστάτες N-hemo r^- , οι οποίοι υιοθετούν τον $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ τρόπο ένταξης (με την αλκοξοομάδα να συμπεριφέρεται ως ένας μ_2 υποκαταστάτης και την αμινομάδα να εντάσσεται με ένα μόνο άτομο Fe), εντάσσονται στην ίδια πλευρά του δομικού πυρήνα κι έτσι η τοπολογία του δομικού πυρήνα μπορεί να περιγραφεί ως *cis*^[165] (σχήμα 3.3-8). Όλα τα άτομα Fe έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Σημειώνεται ότι ανάμεσα στη γεφυρωτική $\mu_2\text{-OH}$ ομάδα και στο οξυγόνο της N-hemo r^- ομάδας αναπτύσσονται ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου (O026 ... O029 $\sim 2.88 \text{ \AA}$).

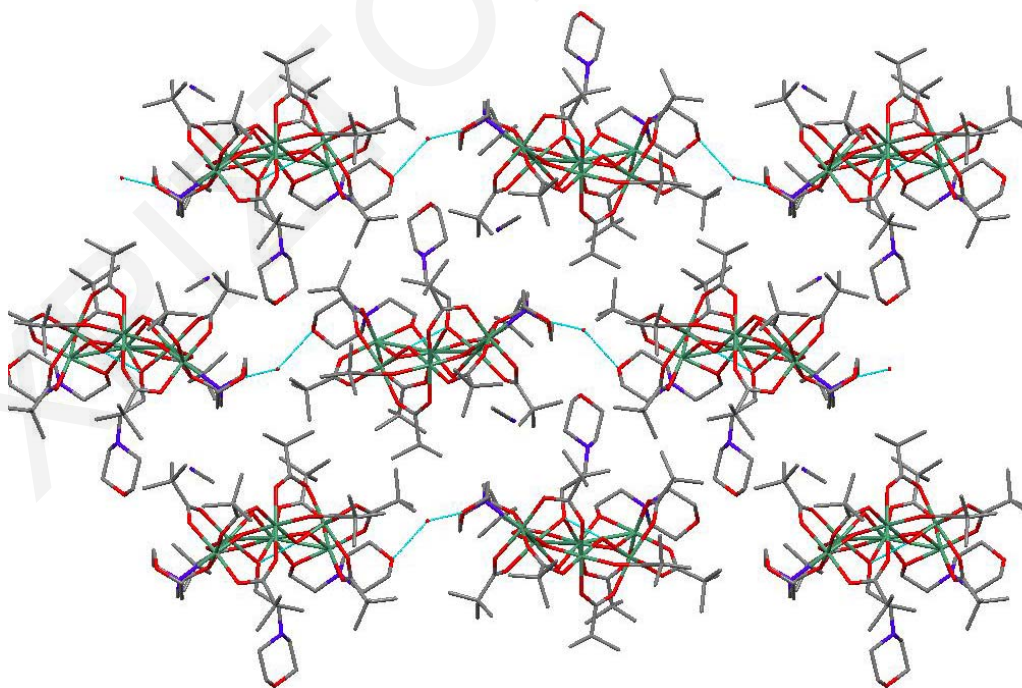


Σχήμα 3.3-7: Ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{12+}$ της ένωσης **11·H₂O**. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται το γεωμετρικά βέλτιστο επίπεδο που περνά από τα άτομα Fe1, Fe3, Fe5 και Fe6.



Σχήμα 3.3-8: Απεικόνιση του τρόπου ένταξης των υποκαταστατών *N-hemof* σε *cis* τοπολογία στο δομικό πυρήνα του συμπλόκου $11 \cdot H_2O$

Μια προσεκτική εξέταση στον τρόπο που πακετάρονται οι Fe_6 πλειάδες στο χώρο (σχήμα 3.3-9) καταδεικνύει την παράλληλη διευθέτησή τους, η οποία επιτυγχάνεται μέσω δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των Fe_6 πλειάδων και των μορίων H_2O που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Πάντως οι Fe_6 πλειάδες δε συνδέονται απευθείας με δεσμούς υδρογόνου αλλά μόνο μέσω διαλυτών πλέγματος, με αποτέλεσμα να είναι αρκετά καλά διαχωρισμένες μεταξύ τους. Αυτό φαίνεται και από τη μικρότερη απόσταση $Fe \cdots Fe$ μεταξύ γειτονικών Fe_6 πλειάδων που είναι $\sim 9.71 \text{ \AA}$ ($Fe01 \cdots Fe04$).

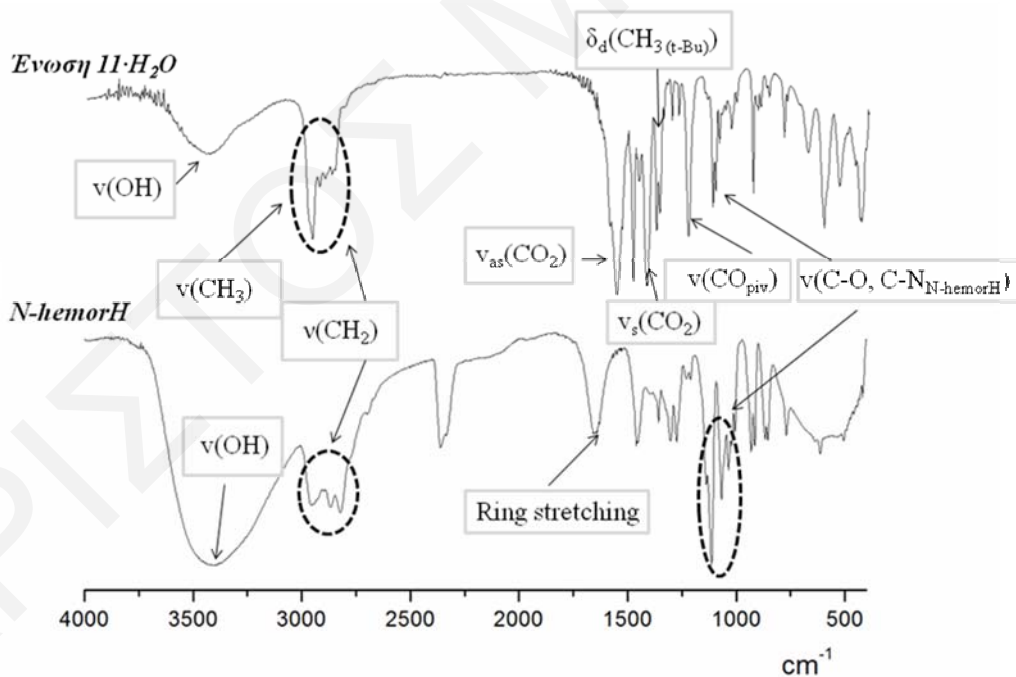


Σχήμα 3.3-9: Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος των Fe_6 πλειάδων της ένωσης $11 \cdot H_2O$

Παρόλο που το σύμπλοκο **11** παρουσιάζει διαφορές από το **7**, εντούτοις το σύμβολο Schläfli και για τις δύο ενώσεις είναι το ίδιο και συγκεκριμένα $(3)_2(3,4,5)_4$. Σ' αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά παραδείγματα εξαπυρηνικών συμπλόκων σιδήρου με *trans* τοπολογία,^[55,165,168,241,274–276] ενώ για την περίπτωση του *cis* ελάχιστα.^[165]

Φάσματα υπερόθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερόθρου της ένωσης **11·H₂O** έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος. Το φάσμα υπερόθρου του υποκαταστάτη N-hemorH (σχήμα 3.3-10) παρουσιάζει χαρακτηριστική ταινία στους 3391 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H. Οι ταινίες στους 2957 , 2868 και 2822 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων $-\text{CH}_2-$ καθώς επίσης και στη δόνηση τάσης του δεσμού N-CH₂ που είναι χαρακτηριστική για τις τριτοταγείς αμίνες σε αυτή την περιοχή του φάσματος. Η ταινία στους 1641 cm^{-1} , οφείλεται στη δόνηση τάσης του δακτυλίου της ετεροκυκλικής ένωσης ενώ οι ταινίες στην περιοχή $1138-1069\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-O-C, C-O και C-N.



Σχήμα 3.3-10: Φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη N-hemorH και της ένωσης **11·H₂O**

Στο **σχήμα 3.3-10** παρουσιάζονται συγκριτικά, τα φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη N-hemorH και της ένωσης **11·H₂O**. Το φάσμα υπερόθρου της ένωσης παρουσιάζει μια ευρεία ταινία στους 3447 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης των

δεσμών O-H. Οι ταινίες που παρατηρούνται στην περιοχή 2959-2857 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H, τόσο των ομάδων $-\text{CH}_2-$ της N-hemorH όσο και των ομάδων $-\text{CH}_3$ των υποκαταστατών $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$. Οι ισχυρές ταινίες που παρατηρούνται στους 1558 και 1422 cm^{-1} αποδίδονται στις $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$, αντίστοιχα, των πιβαλατο υποκαταστατών, επιβεβαιώνοντας έτσι την ύπαρξή τους στην ένωση. Η διαφορά Δ [$\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$] είναι 136 cm^{-1} και είναι μικρότερη από την τιμή Δ του $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (210 cm^{-1}), σε συμφωνία με το φασματοσκοπικό κριτήριο για διδοντικά γεφυρωτικά καρβοξυλικά ανιόντα.^[106] Η μέτριας έντασης διπλή ταινία περί τους 1377 και 1362 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις παραμόρφωσης $\delta_{\text{d}}(\text{CH}_3)$ των $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$ υποκαταστατών και είναι χαρακτηριστική για διακλαδούμενες αλυσίδες ατόμων άνθρακα (*t*-Bu).^[260,261] Η μέτριας έντασης ταινία που παρατηρείται στους 1229 cm^{-1} , αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-O των πιβαλάτο υποκαταστατών^[262] ενώ οι ταινίες στους 1117 και 1103 cm^{-1} πιθανότατα να οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-O και C-N της N-hemorH.

3.3.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης 12·2H₂O

Κρυσταλλική δομή

Η ένωση **12·5MeCN** κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου $P2_1/c$. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση αυτή δίνονται στον **πίνακα 3.3-5**.

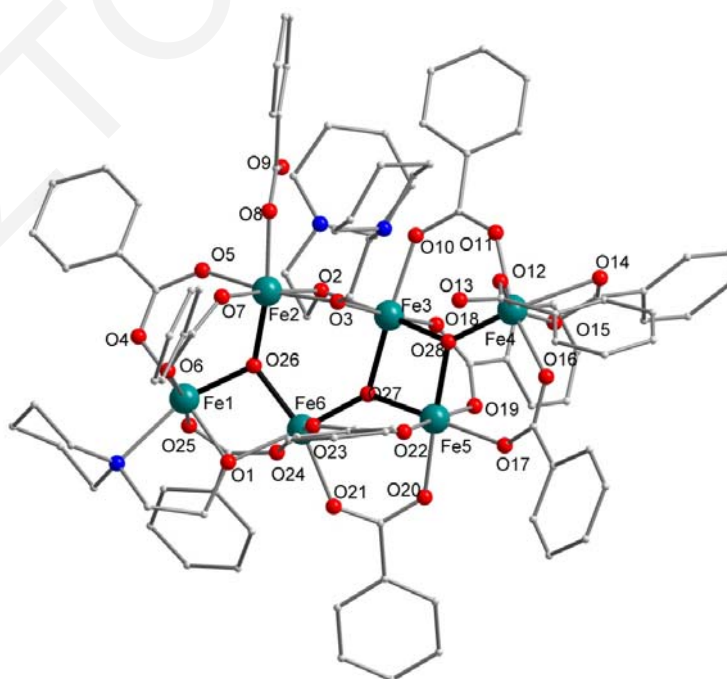
Πίνακας 3.3-5: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση **12·5MeCN**

Μήκη δεσμών (Å)			
Fe(1) ... Fe(6)	2.9757(5)	Fe(3) - O(10)	2.061(2)
Fe(1) ... Fe(2)	3.3297(4)	Fe(3) - O(18)	2.043(2)
Fe(2) ... Fe(3)	3.0998(5)	Fe(3) - O(27)	1.990(2)
Fe(2) ... Fe(6)	3.4956(5)	Fe(3) - O(28)	1.943(2)
Fe(3) ... Fe(4)	3.4596(5)	Fe(4) - O(11)	2.026(2)
Fe(3) ... Fe(5)	2.8334(5)	Fe(4) - O(12)	1.985(2)
Fe(3) ... Fe(6)	3.5170(4)	Fe(4) - O(14)	2.292(2)
Fe(4) ... Fe(5)	3.4289(4)	Fe(4) - O(15)	2.071(2)
Fe(5) ... Fe(6)	3.2842(5)	Fe(4) - O(16)	2.032(2)
Fe(1) - N(1)	2.324(2)	Fe(4) - O(28)	1.839(2)
Fe(1) - O(1)	1.958(2)	Fe(5) - O(17)	2.015(2)
Fe(1) - O(4)	2.055(2)	Fe(5) - O(19)	2.067(2)
Fe(1) - O(6)	2.0158(2)	Fe(5) - O(20)	2.025(2)
Fe(1) - O(25)	2.039(2)	Fe(5) - O(27)	1.914(2)
Fe(1) - O(26)	1.880(2)	Fe(5) - O(28)	1.968(2)

Fe(2) - O(2)	2.040(2)	Fe(5) - O(22)	2.047(2)
Fe(2) - O(3)	1.980(2)	Fe(5) - Fe(3)	2.833(5)
Fe(2) - O(5)	2.040(2)	Fe(6) - O(23)	2.031(2)
Fe(2) - O(7)	2.067(2)	Fe(6) - O(24)	2.145(2)
Fe(2) - O(8)	2.021(2)	Fe(6) - O(26)	1.952(2)
Fe(2) - O(26)	1.881(2)	Fe(6) - O(27)	1.876(2)
Fe(3) - O(2)	2.030(2)	Fe(6) - O(1)	2.047(2)
Fe(3) - O(3)	1.978(2)	Fe(6) - O(21)	2.039(2)

Γωνίες Δεσμών (°)			
Fe(1) - O(1) - Fe(6)	95.93(6)	O(1) - Fe(1) - O(6)	97.45(6)
Fe(1) - O(26) - Fe(2)	124.60(8)	O(1) - Fe(1) - N(1)	78.66(7)
Fe(1) - O(26) - Fe(6)	101.88(7)	O(26) - Fe(2) - O(2)	89.21(6)
Fe(2) - O(26) - Fe(6)	131.54(8)	O(26) - Fe(2) - O(7)	89.36(6)
Fe(3) - O(2) - Fe(2)	99.21(6)	O(27) - Fe(3) - O(2)	92.37(6)
Fe(3) - O(3) - Fe(2)	103.10(7)	O(27) - Fe(3) - O(18)	89.24(6)
Fe(3) - O(28) - Fe(5)	92.84(6)	O(12) - Fe(4) - O(11)	85.65(6)
Fe(4) - O(28) - Fe(3)	132.35(8)	O(12) - Fe(4) - O(16)	86.72(6)
Fe(4) - O(28) - Fe(5)	128.47(8)	O(27) - Fe(5) - O(28)	86.59(6)
Fe(5) - O(27) - Fe(3)	93.07(6)	O(27) - Fe(5) - O(20)	94.15(6)
Fe(6) - O(27) - Fe(5)	120.14(8)	O(26) - Fe(6) - O(23)	93.88(6)
Fe(6) - O(27) - Fe(3)	130.94(8)	O(26) - Fe(6) - O(24)	90.88(6)

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης **12·5MeCN** αποτελείται από το σύμπλοκο $[[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_3(\text{N-herip})_3(\text{PhCO}_2)_9(\text{PhCO}_2\text{H})_2]]$ και 5 MeCN μόρια πλέγματος (σχήμα 3.3-11).



Σχήμα 3.3-11: Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **12**

Από τους υπολογισμούς BVS,^[249,250] τα μήκη δεσμών και την ισοστάθμιση των φορτίων επιβεβαιώθηκε ότι όλα τα ιόντα Fe βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 (πίνακας 3.3-6, πάνω). Επιπλέον με υπολογισμούς BVS στα άτομα O διαπιστώθηκε η αποπρωτονίωση των N-hep_{ip}H, η αποπρωτονίωση ή μη των καρβοξυλικών υποκαταστατών καθώς επίσης και ότι οι μ₃-O ομάδες είναι O²⁻ (πίνακας 3.3-6, κάτω).

Πίνακας 3.3-6 Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Fe (πάνω) και τα άτομα O (κάτω) της 12·2H₂O

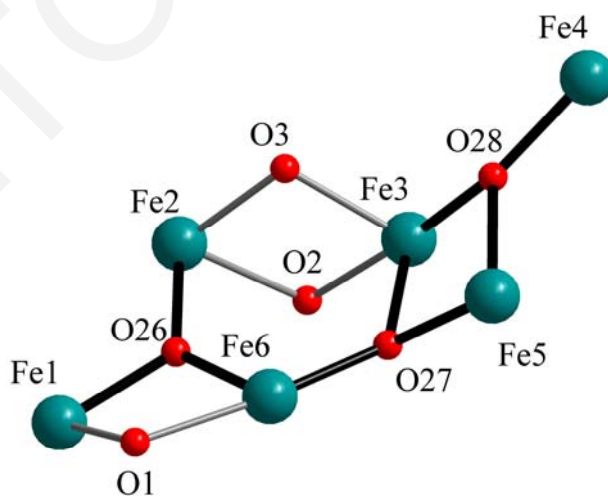
	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	2.545	<u>3.020</u>
Fe2	2.671	<u>3.184</u>
Fe3	2.629	<u>3.134</u>
Fe4	2.541	<u>3.028</u>
Fe5	2.650	<u>3.159</u>
Fe6	2.628	<u>3.133</u>

	BVS	Προσδιορισμός	group
O26	1.957	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O27	1.843	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O28	1.908	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O1	1.945	RO ⁻	N-hep _{ip} ⁻
O2	1.790	RO ⁻	N-hep _{ip} ⁻
O3	1.983	RO ⁻	N-hep _{ip} ⁻
O4	1.911	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O5	1.924	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O6	1.894	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O7	1.887	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O8	1.897	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O10	1.876	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O11	1.942	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O12	1.883	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O14	1.711	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O15	1.818	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O16	1.929	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O17	1.942	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O18	1.828	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O19	1.874	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O20	1.924	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O21	1.930	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O22	1.896	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O23	1.974	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O24	1.839	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻

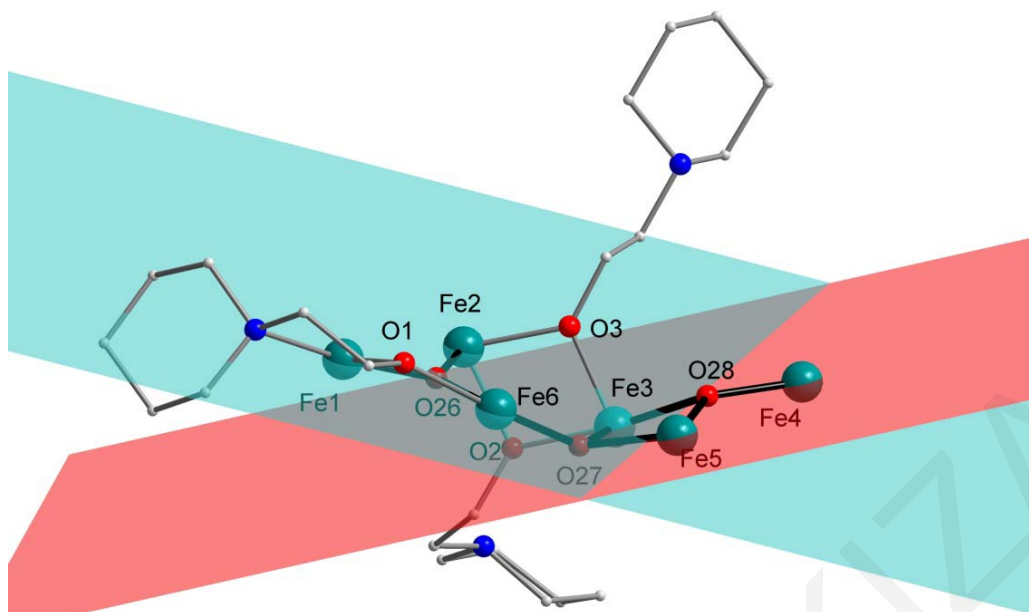
O25	1.860	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O9	1.586	RCO ₂ H	PhCO ₂ H
O13	1.580	RCO ₂ H	PhCO ₂ H

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

Ο δομικός πυρήνας του μορίου μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο οξοκεντρωμένες τριπυρηνικές μονάδες του Fe(III) (σχήμα 3.3-12) που συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας μ_3 -O²⁻ γέφυρας, δύο γεφυρωτικών βενζοάτο υποκαταστατών και δύο μ_2 -OR ομάδων δύο διαφορετικών υποκαταστατών N-herip⁻ (σχήμα 3.3-11). Η κάθε Fe₃ μονάδα υιοθετεί διαμόρφωση ελαφρώς παραμορφωμένου ισοσκελούς τριγώνου. Η μ_3 -O²⁻ ομάδα της τριπυρηνικής μονάδας που ορίζεται από τους Fe3, Fe4, Fe5 παρουσιάζει απόκλιση ~0.27 Å από το επίπεδο που ορίζουν τα άτομα Fe ενώ η μ_3 -O²⁻ ομάδα της τριπυρηνικής μονάδας που ορίζεται από τους Fe1, Fe2, Fe6 παρουσιάζει απόκλιση ~0.15 Å από το επίπεδο που ορίζουν τα αντίστοιχα άτομα Fe. Η δίεδρη γωνία που ορίζεται από τα δύο επίπεδα που σχηματίζουν οι τριπυρηνικές μονάδες είναι 28.1° (σχήμα 3.3-13). Εναλλακτικά, ο [Fe₆(μ_3 -O)₃]¹²⁺ δομικός πυρήνας μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από ένα δομικό πυρήνα [Fe₄(μ_3 -O)₂]⁸⁺ με τοπολογία πεταλούδας που έχει κοινή κορυφή (το ιόν Fe6) με μια οξοκεντρωμένη τριγωνική υπομονάδα [Fe₃(μ_3 -O)]⁷⁺.



Σχήμα 3.3-12: Ο δομικός πυρήνας της ένωσης **12·2H₂O** όπου δίνεται έμφαση στις οξοκεντρωμένες τριπυρηνικές μονάδες. Τα O1, O2 και O3 προέρχονται από τρεις διαφορετικούς υποκαταστάτες N-herip⁻

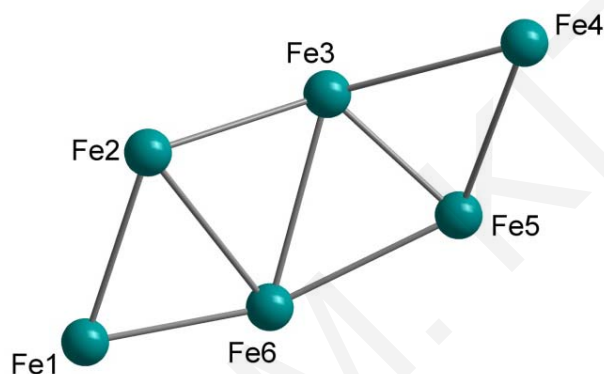


Σχήμα 3.3-13: Ο δομικός πυρήνας της ένωσης $12 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με τους υποκαταστάτες N-herip^- , όπου δίνεται έμφαση στα επίπεδα που ορίζουν οι δύο Fe_3 μονάδες και τα οποία παρουσιάζονται με κόκκινο και γαλάζιο χρώμα

Το σύμπλοκο φέρει ενταγμένους 11 συνολικά καρβοξυλικούς υποκαταστάτες από τους οποίους οι 9 είναι αποπρωτονιωμένοι (PhCO_2^- , βενζοάτο υποκαταστάτες) κι οι δύο δεν είναι (PhCO_2H , ενταγμένοι υποκαταστάτες βενζοϊκού οξέος). Οι οκτώ από τους εννέα βενζοάτο υποκαταστάτες είναι ενταγμένοι με τον κλασικό $\text{syn,syn-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$ γεφυρωτικό τρόπο ενώ ο τελευταίος εντάσσεται ως χηλικός υποκαταστάτης. Οι δύο υποκαταστάτες PhCO_2H εντάσσονται τερματικά και τα δύο μη ενταγμένα OH των μονοδοντικών αυτών βενζοϊκών υποκαταστατών σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου με τα άτομα N των μ_2 γεφυρωτικών υποκαταστατών N-herip^- ($\text{O}(9) \cdots \text{N}(2) = 2.836 \text{ \AA}$ και $\text{O}(13) \cdots \text{N}(3) = 2.702 \text{ \AA}$) (σχήμα 3.3-11). Η περιφερειακή υποκατάσταση στο μόριο παρέχεται από ένα επιπλέον υποκαταστάτη N-herip^- ο οποίος δρα ως $\eta^2:\eta^1:\mu_2$ υποκαταστάτης με την αλκοξο ομάδα να συμπεριφέρεται ως ένας μ_2 υποκαταστάτης και την αμινομάδα να εντάσσεται με ένα μόνο άτομο Fe . Αντίθετα, στους άλλους δύο υποκαταστάτες N-herip^- , που όπως προαναφέρθηκε μέσω του O της αλκοξομάδας τους γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα του δομικού πυρήνα, η αμινομάδα δεν εντάσσεται. Όλα τα άτομα Fe έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία.

Μια προσεκτική εξέταση στον τρόπο που πακετάρονται οι Fe_6 πλειάδες στο χώρο καταδεικνύει ότι μεταξύ των πλειάδων δεν αναπτύσσονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου και οι γειτονικές πλειάδες είναι καλά διαχωρισμένες, με την μικρότερη απόσταση μεταξύ των ιόντων Fe^{3+} γειτονικών πλειάδων να είναι 9.32 \AA ($\text{Fe}4 \cdots \text{Fe}5$).

Με βάση την περιγραφή που προτείνουν οι Κωστάκης και Powell^[251,252] το σύμπλοκο **12** μπορεί να θεωρηθεί τρικομβικό (trinodal) (2, 3, 4) με v.s. (vertex symbol) $(3)_2(3^2,4)_2(3^3,4^2,5)_2$ (σχήμα 3.3-16). Οι Fe1 και Fe4 ενώνονται με δύο κόμβους (άτομα Fe) ο καθένας, οι Fe2 και Fe5 με τρεις και οι Fe3 και Fe6 με τέσσερις. Με βάση την περιγραφή αυτή ο δομικός τύπος με v.s. $(3)_2(3^2,4)_2(3^3,4^2,5)_2$ έχει αναφερθεί και για άλλες εξαπυρηνικές ενώσεις (π.χ. Fe₆, Mn₆)^[28,242,251,312-315] οι οποίες όμως παρουσιάζουν διαφορετική τοπολογική διευθέτηση. Εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση αποκάλυψε ότι ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_3(\text{OR})_2]^{10+}$ που εμφανίζεται στο σύμπλοκο **12** δεν έχει αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφία.



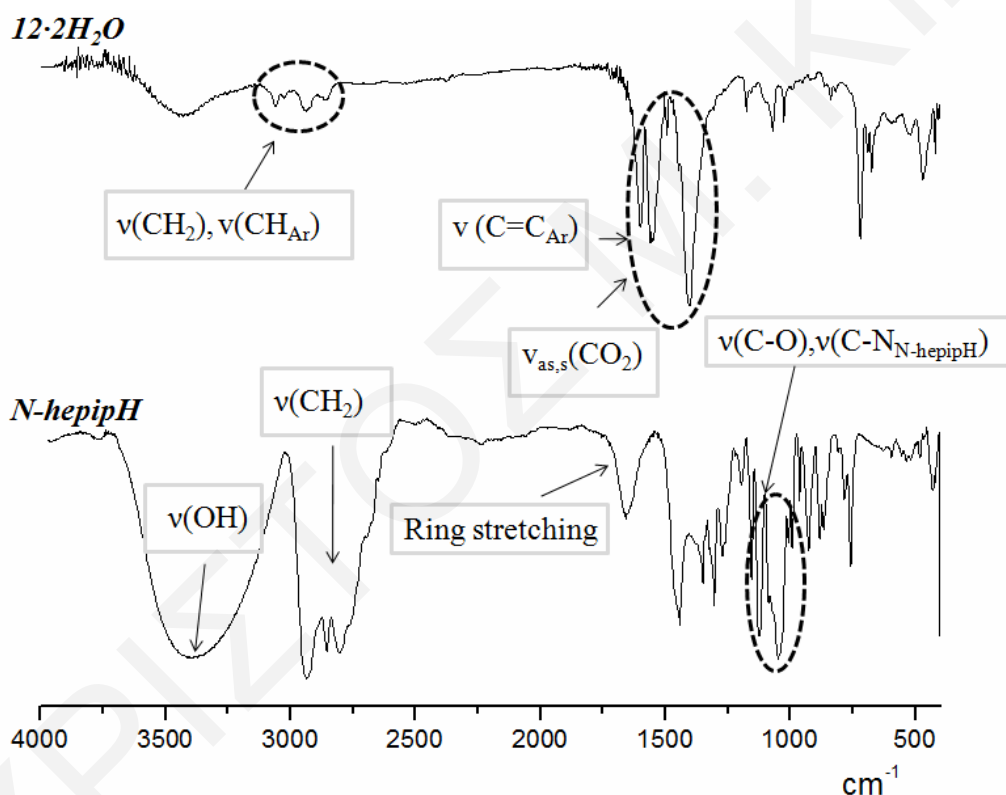
*Σχήμα 3.3-14: Απλοποιημένη αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης **12** σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell.^[251,252] Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.*

Φάσματα υπερύθρου

Στο *σχήμα 3.3-15* παραβάλλονται τα φάσματα υπερύθρου της N-heripH και της ένωσης **12·2H₂O**. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη N-heripH παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το αντίστοιχο φάσμα της N-hemogH που περιγράφηκε πιο πάνω. Η ταινία στους 3374 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H ενώ οι ταινίες στους 2934, 2855 και 2805 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων $-\text{CH}_2-$ καθώς επίσης και στη δόνηση τάσης του δεσμού N- CH_2 . Η ταινία που παρατηρείται στους 1659 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης του δακτυλίου της ετεροκυκλικής ένωσης, ενώ στην περιοχή 1155-1047 cm^{-1} εμφανίζονται ταινίες που πιθανόν να οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-O και C-N.

Το φάσμα υπερύθρου της ένωσης **12·2H₂O** παρουσιάζει μια ευρεία ταινία στους 3447 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O-H. Η παρουσία ταινιών στην

περιοχή 3059-2862 μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων $-CH_2-$ του υποκαταστάτη της N-heripH καθώς επίσης και στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων, πράγμα το οποίο καθιστά δύσκολη την διαπίστωση ένταξης των N-heripH υποκαταστατών. Παρόλα αυτά η ύπαρξη ταινιών στους 1069 και 1024 cm^{-1} που πιθανά οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-OH και C-N αποτελούν ενδείξεις για την ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση. Οι ταινίες που παρατηρούνται στην περιοχή 1599-1400 cm^{-1} αποδίδονται στις αντισυμμετρικές, $\nu_{as}(CO_2)$, και συμμετρικές, $\nu_s(CO_2)$, δονήσεις τάσης των βενζοϊκών υποκαταστατών υποδηλώνοντας την ύπαρξή τους στην ένωση. Η ύπαρξη στην ίδια περιοχή, των δονήσεων τάσης των αρωματικών δακτυλίων, $\nu(C=C_{Ar})$, καθώς και των δονήσεων κάμψης των $-CH_2$ ομάδων της N-heripH, καθιστούν πολύ δύσκολη την εφαρμογή του φασματοσκοπικού κριτηρίου των Deacon και Philips.^[106]



Σχήμα 3.3-15: Φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη N-heripH και του συμπλόκου 12·2H₂O

3.3.4 Χαρακτηρισμός της ένωσης 13

Κρυσταλλική δομή

Η ένωση 13·2MeCN κρυσταλλώνει στην τρικλινη ομάδα χώρου P1. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση αυτή δίνονται στον πίνακα 3.3-7.

Πίνακας 3.3-7: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση **13·2MeCN**

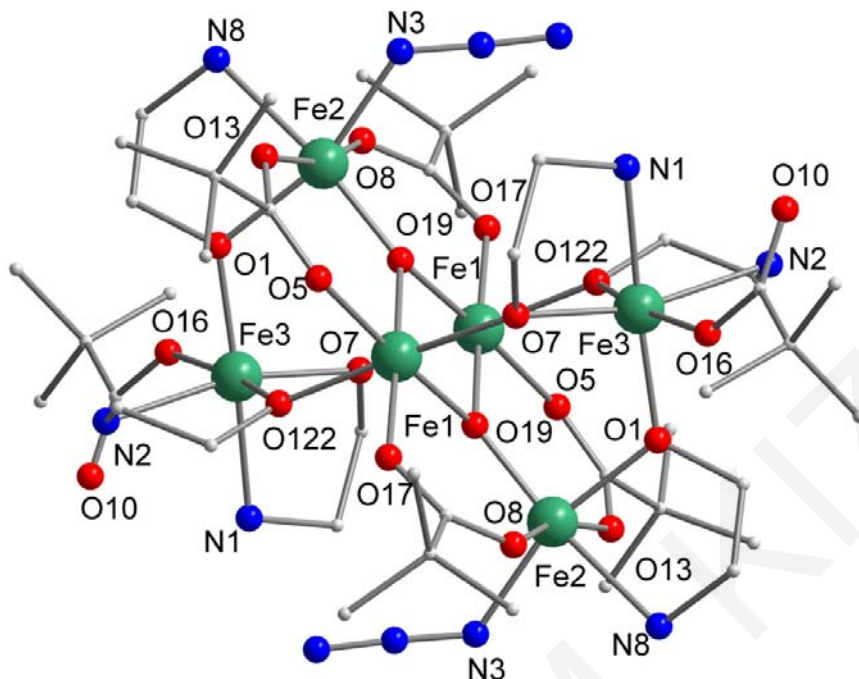
Μήκη δεσμών (Å)			
Fe(1) - Fe(2)	3.462(2)	Fe(2) - O(1)	2.017(5)
Fe(2) - Fe(3)	3.480(2)	Fe(2) - N(3)	2.051(7)
Fe(1) - Fe(3)	3.542(2)	Fe(2) - O(13)	2.064(4)
Fe(1) - O(19)	1.936(4)	Fe(2) - O(8)	2.065(4)
Fe(1) - O(19)	1.964(5)	Fe(2) - N(8)	2.214(5)
Fe(1) - O(122)	2.005(5)	Fe(3) - O(1)	1.967(5)
Fe(1) - O(17)	2.019(5)	Fe(3) - O(7)	1.986(4)
Fe(1) - O(5)	2.051(4)	Fe(3) - O(122)	1.998(4)
Fe(1) - O(7)	2.060(5)	Fe(3) - O(16)	2.019(4)
Fe(1) - Fe(1)	2.868(2)	Fe(3) - N(1)	2.169(7)
Fe(2) - O(19)	1.834(4)	Fe(3) - N(2)	2.186(6)

Γωνίες Δεσμών (°)			
Fe(3) - O(7) - Fe(1)	124.8(2)	N(3) - Fe(2) - N(8)	83.7(2)
Fe(3) - O(1) - Fe(2)	121.7(2)	O(13) - Fe(2) - N(8)	82.5(2)
Fe(3) - O(122) - Fe(1)	124.5(3)	O(8) - Fe(2) - N(8)	83.4(2)
Fe(2) - O(19) - Fe(1)	129.9(2)	O(1) - Fe(3) - O(7)	99.2(2)
Fe(2) - O(19) - Fe(1)	131.4(2)	O(1) - Fe(3) - O(122)	93.0(2)
Fe(1) - O(19) - Fe(1)	94.7(2)	O(122) - Fe(3) - O(16)	168.4(1)
O(19) - Fe(1) - O(5)	177.2(2)	O(1) - Fe(3) - N(1)	172.8(1)
O(17) - Fe(1) - O(7)	87.0(2)	O(7) - Fe(3) - N(1)	80.7(2)
O(5) - Fe(1) - O(7)	91.1(2)	O(122) - Fe(3) - N(1)	94.2(2)
O(19) - Fe(2) - O(1)	93.5(2)	O(16) - Fe(3) - N(1)	87.2(2)
O(19) - Fe(2) - N(3)	103.1(2)	O(1) - Fe(3) - N(2)	95.3(2)
O(1) - Fe(2) - N(3)	163.2(2)	O(7) - Fe(3) - N(2)	165.5(2)
O(19) - Fe(2) - O(13)	96.9(2)	O(122) - Fe(3) - N(2)	80.5(2)
N(3) - Fe(2) - O(8)	88.3(2)	O(16) - Fe(3) - N(2)	88.2(2)
O(13) - Fe(2) - O(8)	165.5(2)	N(1) - Fe(3) - N(2)	85.0(2)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **13·2MeCN** παρουσιάζεται στο **σχήμα 3.3-16** και αποτελείται από το εξαπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{ea})_6(\text{Me}_3\text{CCO}_2)_6(\text{N}_3)_2]$ και δύο μόρια MeCN που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα της δομής. Το μόριο φέρει άξονα συμμετρίας C_2 και η ασύμμετρη μονάδα του αποτελείται από το σύμπλοκο $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\text{ea})_3(\text{Me}_3\text{CCO}_2)_3(\text{N}_3)]$, δηλαδή το μισό $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{ea})_6(\text{Me}_3\text{CCO}_2)_6(\text{N}_3)_2]$ μόριο και ένα μόριο MeCN πλέγματος.

Από τους υπολογισμούς BVS,^[249,250] τα μήκη δεσμών και την ισοστάθμιση των φορτίων επιβεβαιώθηκε ότι όλα τα ιόντα Fe βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 (**πίνακας 3.3-8**, πάνω). Επιπλέον με υπολογισμούς BVS στα άτομα O διαπιστώθηκε η

αποπρωτονίωση των eaH και των καρβοξυλικών υποκαταστατών καθώς επίσης και ότι οι μ_3 -O ομάδες είναι O^{2-} (πίνακας 3.3-8, κάτω).



Σχήμα 3.3-16: Κρυσταλλική δομή της ένωσης 13

Πίνακας 3.3-8 Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Fe (πάνω) και τα άτομα O (κάτω) της ένωσης 13

	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	2.644	<u>3.152</u>
Fe2	2.635	<u>3.095</u>
Fe3	2.480	<u>2.917</u>

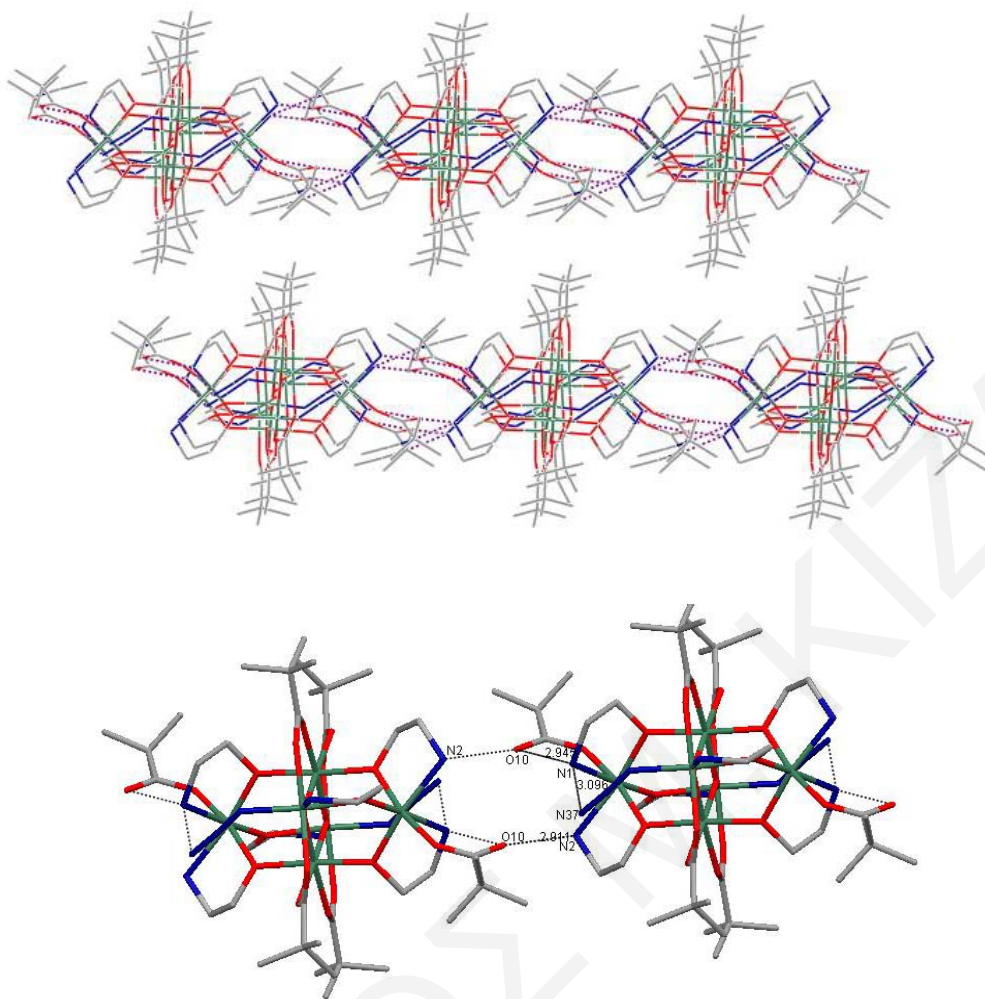
	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O19	1.938	O^{2-}	μ_3 -O
O1	1.942	RO^-	ea^-
O122	1.848	RO^-	ea^-
O7	1.842	RO^-	ea^-
O5	2.063	RCO_2^-	$(CH_3)_3CCO_2^-$
O8	1.871	RCO_2^-	$(CH_3)_3CCO_2^-$
O13	1.844	RCO_2^-	$(CH_3)_3CCO_2^-$
O16	1.836	RCO_2^-	$(CH_3)_3CCO_2^-$
O17	1.975	RCO_2^-	$(CH_3)_3CCO_2^-$
O10	1.666	RCO_2^-	$(CH_3)_3CCO_2^-$

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

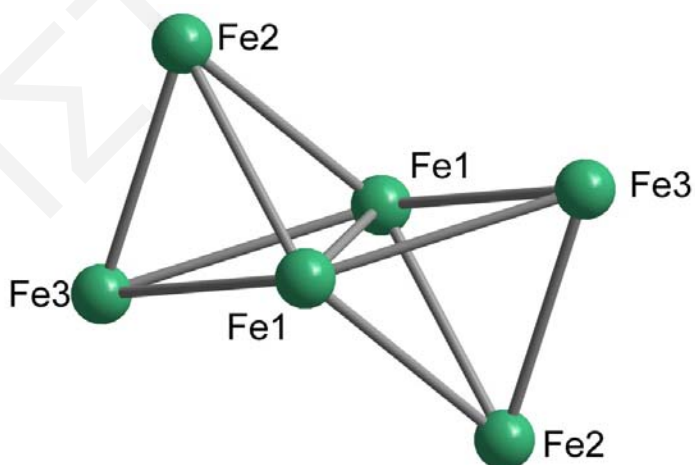
Ο δομικός πυρήνας του μορίου **13** μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από την υπομονάδα $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ τύπου πεταλούδας η οποία συνδέεται με μια μονάδα $[\text{Fe}(\mu\text{-OR})_2]$ από κάθε πλευρά. Η σύνδεση του «κορμού της πεταλούδας» με τους δύο Fe3 επιτυγχάνεται μέσω τεσσάρων (δύο σε κάθε πλευρά) υποκαταστατών ea^- οι οποίοι υιοθετούν τον $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ τρόπο ένταξης, με την αλκοξομάδα να συμπεριφέρεται ως ένας μ_2 υποκαταστάτης και την αμινομάδα να εντάσσεται σε ένα μόνο άτομο Fe. Εναλλακτικά ο δομικός πυρήνας της ένωσης μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο αντεστραμμένες μεταξύ τους τριγωνικές πυραμίδες οι οποίες μοιράζονται μία κοινή πλευρά. Ίδιο τρόπο ένταξης με αυτόν που περιγράφηκε παραπάνω υιοθετούν και οι δύο επιπλέον υποκαταστάτες ea^- που γεφυρώνουν τους δύο αντίστοιχους συμμετρικά ισοδύναμους Fe2 με τους Fe3. Η περιφερειακή υποκατάσταση στο μόριο συμπληρώνεται από 6 πιβαλάτο υποκαταστάτες από τους οποίους οι τέσσερις εντάσσονται με τον κλασσικό $\text{syn,syn-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$ γεφυρωτικό τρόπο ενώ οι άλλοι δύο είναι τερματικοί. Ο αριθμός ένταξης 6 των Fe2 συμπληρώνεται από ένα (για κάθε Fe2) τερματικό άζιδο υποκαταστάτη N_3^- . Προσεκτική εξέταση του μορίου έδειξε ότι μεταξύ του OH (O10) του μονοδοντικά ενταγμένου πιβαλικού υποκαταστάτη και του NH_2 (N1) του υποκαταστάτη ea^- που βρίσκεται στο ίδιο μόριο καθώς επίσης και μεταξύ του NH_2 (N1) του υποκαταστάτη ea^- και του N37 του άζιδο-υποκαταστάτη αναπτύσσονται ασθενείς ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου (O10 ... N1: 2.945 Å, N37 ... N1: 3.096 Å). Όλα τα άτομα Fe υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και έχουν αριθμό ένταξης 6.

Μια προσεκτική εξέταση στον τρόπο που πακετάρεται το μόριο στο χώρο (*σχήμα 3.3-17*) καταδεικνύει τη διευθέτηση του σε παράλληλες αλυσίδες οι οποίες δημιουργούνται από την ανάπτυξη ασθενών διαμοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{ea})_6(\text{Me}_3\text{CCO}_2)_6(\text{N}_3)_2]$. Συγκεκριμένα, διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται μεταξύ του OH (O10), του μονοδοντικά ενταγμένου πιβαλικού υποκαταστάτη και του NH_2 (N2) του υποκαταστάτη ea^- του γειτονικού μορίου (O10 ... N2: 2.911 Å). Η εμφάνιση δεσμών υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών Fe_6 μονάδων έχει ως αποτέλεσμα αυτές να είναι σχετικά ισχυρά συνδεδεμένες κάτι που φαίνεται από τη μικρή απόσταση Fe ... Fe (7.02 Å) μεταξύ γειτονικών Fe_6 πλειάδων.

Με βάση την τοπολογική μελέτη των Κωστάκη και Powell που προαναφέρθηκε, το σύμπλοκο **13** είναι δικομβικό (binodal) (3,5) (*σχήμα 3.3-18*). Οι Fe(2) και Fe(3) είναι 3-c.n. με v.s. (3^3), ενώ οι Fe(1) είναι 5-c.n. με v.s. ($3^6,4^4$). Αρα το σύμπλοκο **13** θα έχει σύμβολο Schlafli (3^3) $_4(3^6,4^4)_2$.



Σχήμα 3.3-17: Απεικόνιση του πακεταρίσματος των Fe_6 πλειάδων της ένωσης **13**

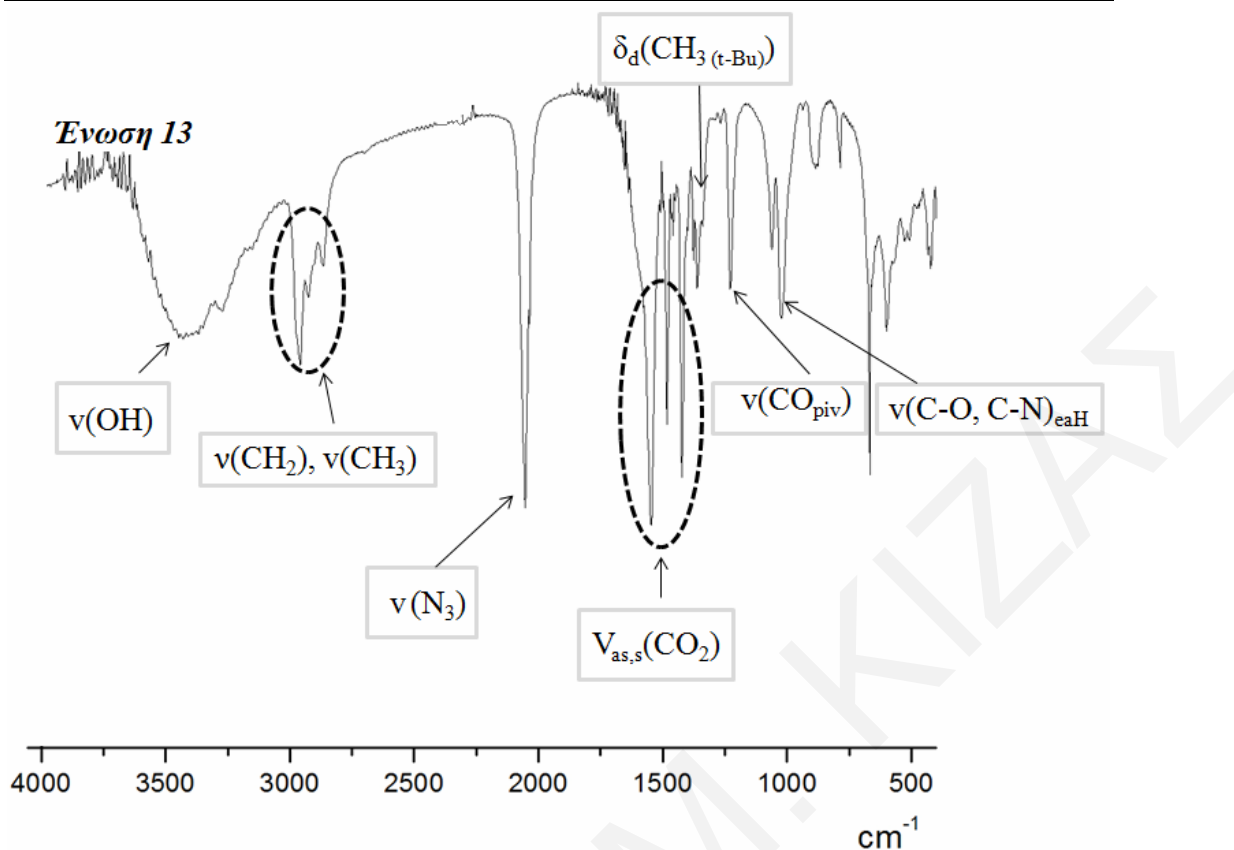


Σχήμα 3.3-18: Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης **13** σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell.^[251,252] Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.

Η τοπολογική διευθέτηση που υιοθετείται στο **13** είναι αρκετά σπάνια στη χημεία των πολυμεταλλικών ενώσεων μεταπτώτικων μετάλλων. Συγκεκριμένα, έχουν αναφερθεί μόνο δύο παραδείγματα εξαπυρηνικών συμπλόκων Fe και ένα παράδειγμα εξαπυρηνικού συμπλόκου του Cu με παρόμοιους δομικούς πυρήνες με τον $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-OR})_4]^{10+}$ του **13**. Συγκεκριμένα πρόκειται για τα σύμπλοκα $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{hmbp})_4](\text{NO}_3)_2$ (hmbpH = 6-υδροξυμεθυλο-2,2'-διπυριδίνη),^[243] $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{CBu}^t)_8(\text{dmem})_2]$ (dmemH = $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ = 2- $\{[2\text{-}(\text{διμεθυλαμινο})\text{αιθυλο}]μ\text{εθυλάμινο}\}$ αιθανόλη)^[316] και $[\text{Cu}_6(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO})_4(\text{ClC}_3\text{H}_4\text{O}_2)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{317}$ ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}$ = 2-δαιθυλαμινοαιθανολατο και $\text{ClC}_3\text{H}_4\text{O}_2$ = 2-χλωροπροπιονάτο) των οποίων οι δομικοί πυρήνες είναι $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OR})_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{10+}$ για τα σύμπλοκα του Fe και $[\text{Cu}_6(\mu_3\text{-OR})_2(\mu_2\text{-OR})_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{10+}$ για το σύμπλοκο του Cu. Επίσης σημειώνεται ότι παρά το γεγονός ότι η συγκεκριμένη τοπολογική διευθέτηση έχει παρατηρηθεί για άλλες ενώσεις, αυτές εμφανίζουν διαφορετικού τύπου δομικούς πυρήνες. Μάλιστα ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OR})_6]^{8+}$ με τη συγκεκριμένη τοπολογία εμφανίζεται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία.

Φάσμα υπερύθρου

Στο **σχήμα 3.3-19** παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου της ένωσης **13** το οποίο παρουσιάζει μια ευρεία ταινία στους 3379 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O-H. Οι ταινίες που παρατηρούνται στην περιοχή $2955\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H, τόσο των ομάδων $-\text{CH}_2-$ της eaH όσο και των ομάδων $-\text{CH}_3$ των υποκαταστατών $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$. Η ισχυρή ταινία περί τους 2052 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης των N_3 ομάδων, ενώ οι ισχυρές ταινίες στους $1543\text{ - }1422\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$, των πιβαλάτο υποκαταστατών, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξή τους στην ένωση. Η μέτριας έντασης διπλή ταινία περί τους 1358 και 1335 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις παραμόρφωσης $\delta_{\text{d}}(\text{CH}_3)$ των $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$ υποκαταστατών και είναι χαρακτηριστική για διακλαδούμενες αλυσίδες ατόμων άνθρακα (*t*-Bu).^[260,261] Η μέτριας έντασης ταινία που παρατηρείται στους 1227 cm^{-1} , αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-O των πιβαλάτο υποκαταστατών^[262] ενώ οι ταινίες στους 1057 και 1016 cm^{-1} πιθανότατα να οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-O και C-N του υποκαταστάτη eaH.



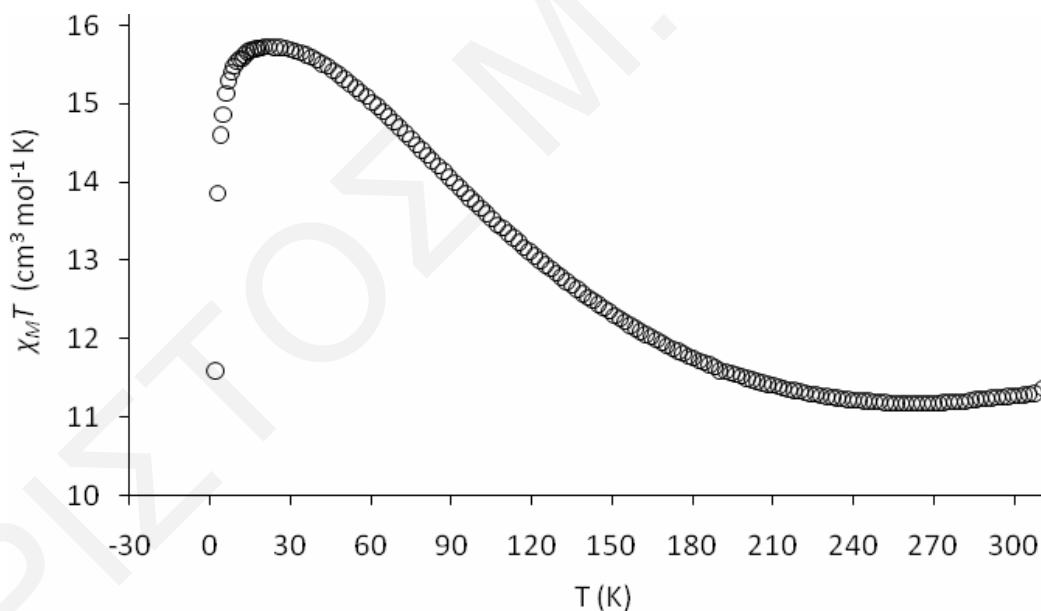
Σχήμα 3.3-19: Φάσμα υπερόθρου της ένωσης 13

3.3.5 Μαγνητικές Ιδιότητες

Μελέτες μεταβολής της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία dc μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T πραγματοποιήθηκαν σε κονιοποιημένα πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων $6\cdot\text{H}_2\text{O}$, $11\cdot\text{H}_2\text{O}$ και $12\cdot\text{H}_2\text{O}$ στην περιοχή θερμοκρασιών 310.6 – 1.9 K. Επίσης, μελέτες ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$ vs H/T) σε πολυκρυσταλλικά δείγματα των παραπάνω ενώσεων πραγματοποιήθηκαν στους 2 και 5 K και σε μαγνητικά πεδία έντασης ως 7 T προκειμένου να εξαχθούν πιο ασφαλή συμπεράσματα για την τιμή spin των ενώσεων. Οι συγκεκριμένες ενώσεις που μελετήθηκαν επιλέγηκαν με κριτήριο τη διαφορετική τοπολογία τους δεδομένου ότι έγινε προσπάθεια να μελετηθούν οι μαγνητικές ιδιότητες από μία ένωση από κάθε διαφορετική τοπολογία Fe_6 ένωσης που διαπιστώθηκε.

Από την επεξεργασία των δεδομένων dc μαγνητικών μελετών για την ένωση $6\cdot\text{H}_2\text{O}$ προέκυψε το διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που φαίνεται στο **σχήμα 3.3-20**. Όπως φαίνεται από αυτό η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $11.27 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και αυξάνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία μέχρι ένα μέγιστο στους 20 – 22 K ($15.73 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Στη συνέχεια η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ μειώνεται απότομα στην τιμή $11.59 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 1.9 K. Η τιμή $\chi_M T$ στη θερμοκρασία δωματίου είναι σημαντικά χαμηλότερη

από την αναμενόμενη τιμή για έξι μη αλληλεπιδρώντα μεταλλοϊόντα Fe^{3+} ($S = 5/2$) ($26.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), γεγονός ενδεικτικό της ύπαρξης αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων Fe^{3+} της ένωσης. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται παρατηρείται αύξηση της τιμής $\chi_M T$. Γενικά, μια τέτοια αύξηση της τιμής του $\chi_M T$ με ελάττωση της θερμοκρασίας είναι ενδεικτική είτε της ύπαρξης και σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής στην ένωση είτε ανταγωνιστικών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής οι οποίες οδηγούν σε φαινόμενα «spin frustration».^[165,168,241,274,275,318] Η μέγιστη τιμή που παρατηρείται στους 20 – 22 K είναι πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή σπιν θεμελιώδους κατάστασης $S_T = 5$ για την οποία η τιμή μοναδικού σπιν ($g=2$) είναι $15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Η απότομη ελάττωση του γινομένου $\chi_M T$, που παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (<20.0 K) οφείλεται πιθανότατα σε φαινόμενα σχάσης μηδενικού πεδίου (zero-field splitting, ZFS) ή/και σε ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις αντισιδηρομαγνητικής φύσεως που εκδηλώνονται παρουσία εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου dc.

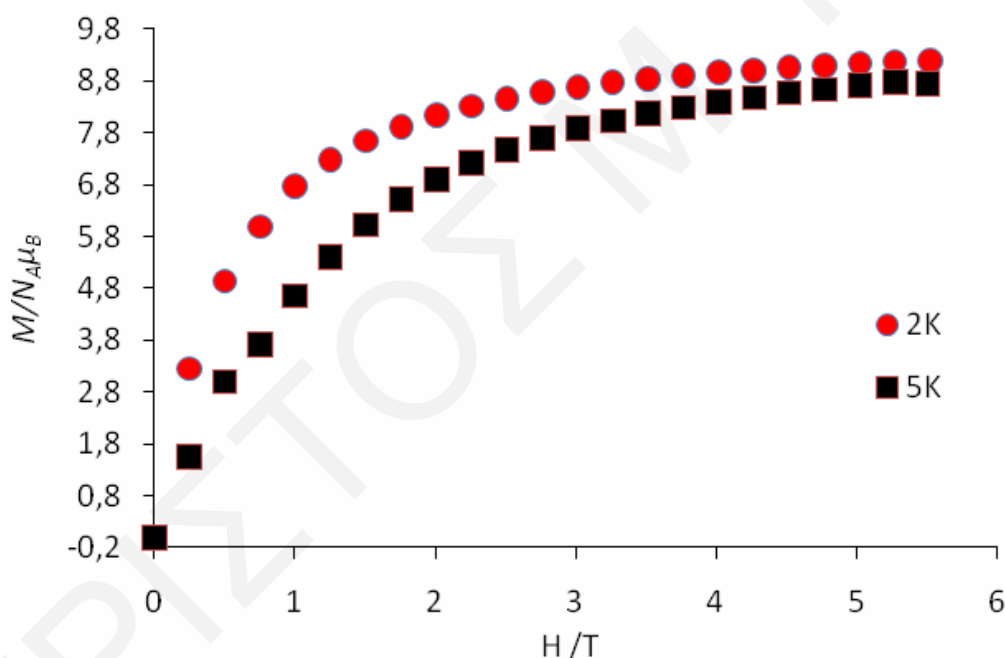


Σχήμα 3.3-20: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η τιμή του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση, S_T , για την $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της μαγνήτισης (M) συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου (H) σε θερμοκρασίες 2.0 και 5.0 K. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο **σχήμα 3.3-21**, υπό τη μορφή της γραφικής παράστασης της ανηγμένης μαγνήτισης, $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T . Όπως φαίνεται οι ισόθερμες καμπύλες παρουσιάζουν μια

συνεχή αύξηση της ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$) με την αύξηση της τιμής του μαγνητικού πεδίου και φτάνουν σε κατάσταση κορεσμού περίπου στα 5 T (9.19 και 8.80 για 2 και 5 K, αντίστοιχα) που βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με την αναμενόμενη τιμή για μία ένωση με τιμή σπιν στη βασική κατάσταση $S_T = 5$.

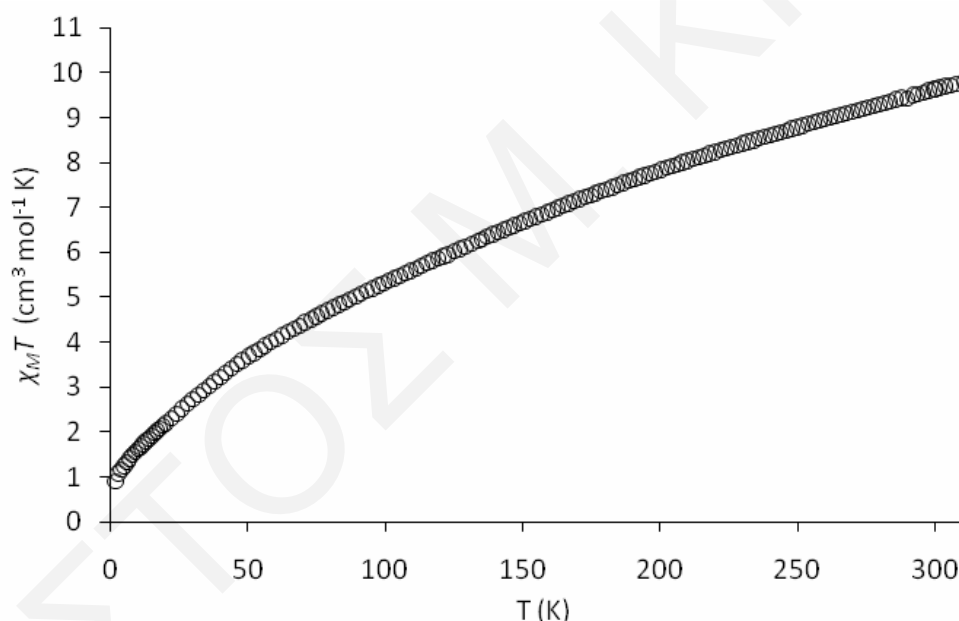
Η μαγνητική συμπεριφορά της συγκεκριμένης ένωσης βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με αυτή άλλων ενώσεων με αντίστοιχη τοπολογία για τις οποίες έχει διαπιστωθεί ότι στη βασική τους κατάσταση εμφανίζουν τιμή σπιν $S_T = 5$.^[165,168,241,274,275] Μάλιστα σε κάποιες από τις βιβλιογραφικώς γνωστές ενώσεις είχαν γίνει και θεωρητικές μελέτες οι οποίες είχαν δείξει ότι οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των ιόντων Fe^{3+} είναι όλες αντισιδηρομαγνητικές, όπως θα αναμενόταν άλλωστε για ενώσεις που περιέχουν τριγωνικές $[Fe^{3+}_3O]^{7+}$ μονάδες και ότι η τιμή της βασικής κατάστασης σπιν $S_T = 5$ οφείλεται σε φαινόμενο «spin frustration» λόγω των παρατηρούμενων ανταγωνιστικών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων.



Σχήμα 3.3-21: Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, που στη συγκεκριμένη περίπτωση εκφράζεται ως $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T σε θερμοκρασίες 2.0 K (●) και 5 K (■) για την ένωση $6\cdot H_2O$

Από την επεξεργασία των δεδομένων dc μαγνητικών μελετών για την ένωση $11\cdot H_2O$ προέκυψε το διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που φαίνεται στο **σχήμα 3.3-22**. Όπως φαίνεται από αυτό το σχήμα η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ για κάθε Fe_6 πλειάδα στους 310.6K είναι

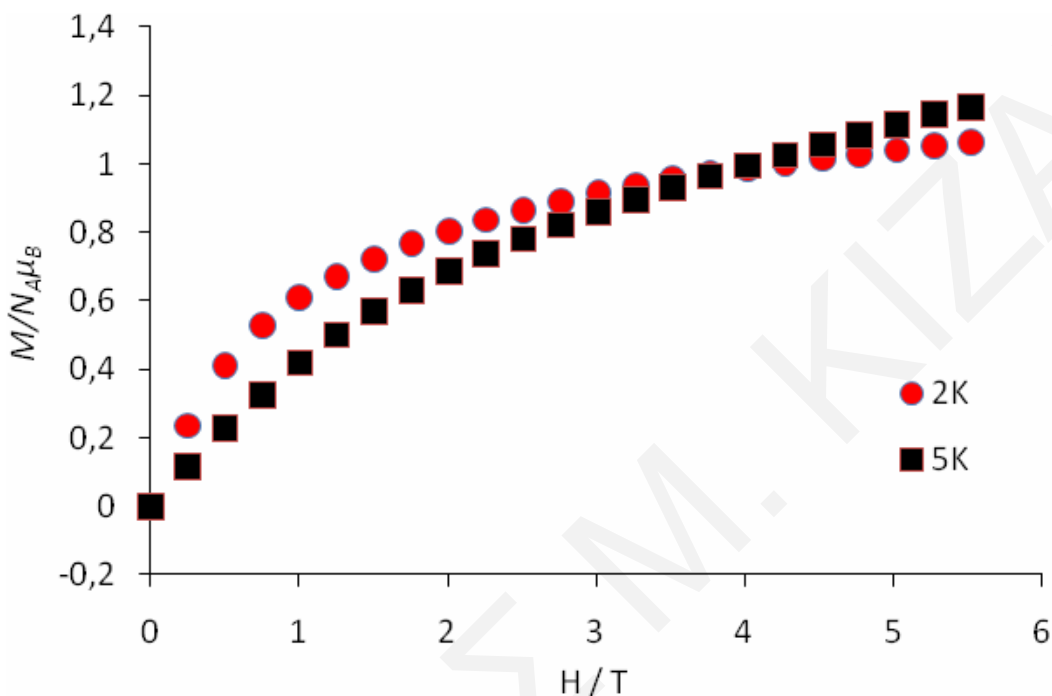
$9.80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (στους 300.0 K είναι $9.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) και μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία μέχρι να φτάσει σε τιμή $0.89 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 1.9 K . Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K ($9.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) είναι σημαντικά χαμηλότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή για έξι μη αλληλεπιδρώντα μεταλλοϊόντα Fe^{3+} ($S = 5/2$) ($26.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την σχεδόν γραμμική ελάττωση της τιμής του γινομένου $\chi_M T$ που φτάνει σε τόσο χαμηλή τιμή στους 1.9 K , υποδηλώνει ότι στο μόριο επικρατούν αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Fe^{3+} που οδηγούν σε τιμή σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση $S_T = 0$. Το γεγονός ότι η $\chi_M T$ στους 1.9 K ($0.89 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) λαμβάνει μια τιμή αναλογικά μεγάλη για ένωση με διαμαγνητική βασική κατάσταση ενδεχομένως να οφείλεται στην ύπαρξη μιας ποσότητας παραμαγνητικής ακαθαρσίας στο δείγμα της ένωσης.



Σχήμα 3.3-22: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $11 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Για την ένωση $11 \cdot \text{H}_2\text{O}$ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνήτισης, M , συναρτήσει του πεδίου, H , υπό σταθερή θερμοκρασία. Οι ισόθερμες πειραματικές καμπύλες της M σε θερμοκρασίες 2.0 και 4.0 K και σε εύρος πεδίου $0 - 5.5 \text{ T}$ παρουσιάζονται στο **σχήμα 3.3-23**. Αυτές, αποκαλύπτουν μια συνεχή αύξηση της ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$) με την αύξηση της τιμής του μαγνητικού πεδίου. Πάντως παρά τη συνεχόμενη αύξηση της τιμής της μαγνήτισης και τη μη εμφάνιση κορεσμού της μαγνήτισης η τιμή του $M/N\mu_B$ δεν ξεπερνά το 1.06 κάτι που είναι ενδεικτικό της διαμαγνητικής βασικής κατάστασης της ένωσης $11 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

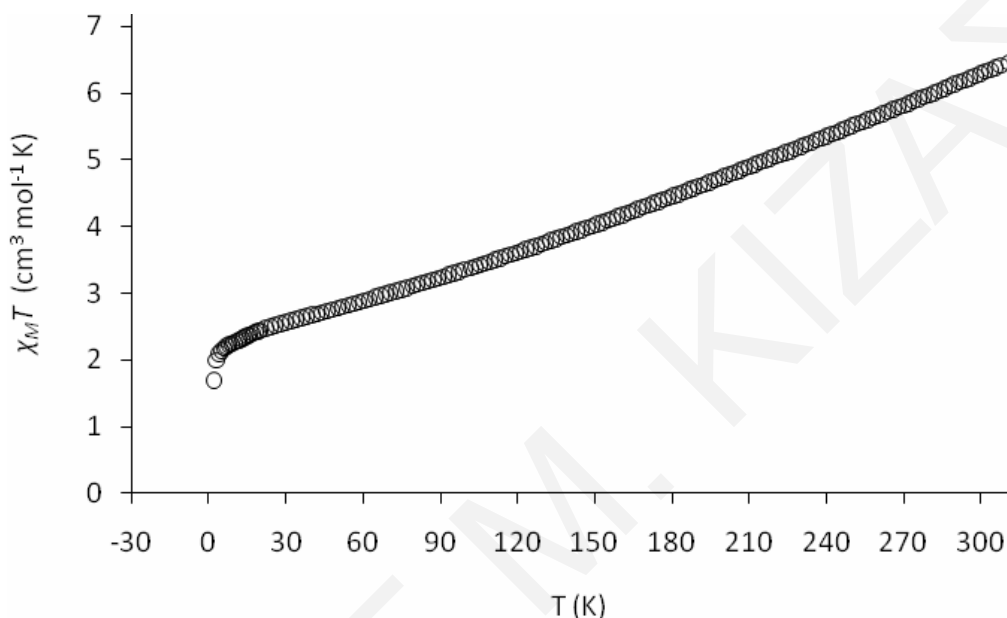
Όπως προαναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο (δες παράγραφο 3.3.2) όπου περιγράφηκε η δομή της ένωσης $11\cdot\text{H}_2\text{O}$, υπάρχουν ελάχιστα παραδείγματα ενώσεων στη βιβλιογραφία με τη συγκεκριμένη τοπολογία. Αντίστοιχα και στις ενώσεις αυτές διαπιστώθηκαν παρόμοιες μαγνητικές ιδιότητες, δηλαδή ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων που οδήγησαν σε διαμαγνητική βασική κατάσταση σπιν.^[165]



Σχήμα 3.3-23: Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, που στη συγκεκριμένη περίπτωση εκφράζεται ως $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T σε θερμοκρασίες 2.0 K (●) και 5 K (■) για την ένωση $11\cdot\text{H}_2\text{O}$

Από την επεξεργασία των δεδομένων dc μαγνητικών μελετών για την ένωση $12\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ προέκυψε το διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που φαίνεται στο **σχήμα 3.3-24**. Όπως παρατηρείται η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $6.29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία μέχρι τους 8-10 K οπότε η τιμή του σταθεροποιείται και σχηματίζεται ένα μικρό πλατό, ενώ στη συνέχεια μειώνεται περαιτέρω μέχρι να φτάσει στους $1.69 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 1.9 K. Η τιμή $\chi_M T$ στη θερμοκρασία δωματίου είναι σημαντικά χαμηλότερη από την αναμενόμενη τιμή για έξι μη αλληλεπιδρώντα μεταλλοϊόντα Fe^{3+} ($S = 5/2$) ($26.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την ελάττωση της τιμής του $\chi_M T$ με ελάττωση της θερμοκρασίας είναι ενδεικτικό της ύπαρξης αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων Fe^{3+} της ένωσης. Δεδομένου ότι το πλατό που παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες

εμφανίζεται σε τιμές $\chi_M T \sim 2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ η αναμενόμενη τιμή σπιν για τη βασική κατάσταση της ένωσης θα ήταν $S_T = 3/2$. Τιμή σπιν $S_T = 3/2$ όμως δεν είναι λογική για ένωση που περιέχει μόνο ιόντα Fe^{3+} (υψηλού σπιν Fe^{3+} ιόντα έχουν πέντε ασύζευκτα ηλεκτρόνια) και θα μπορούσε να εμφανιστεί μόνο σε περίπτωση που υποτεθεί η ύπαρξη ανταγωνιστικών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων που οδηγούν σε φαινόμενα «spin frustration».

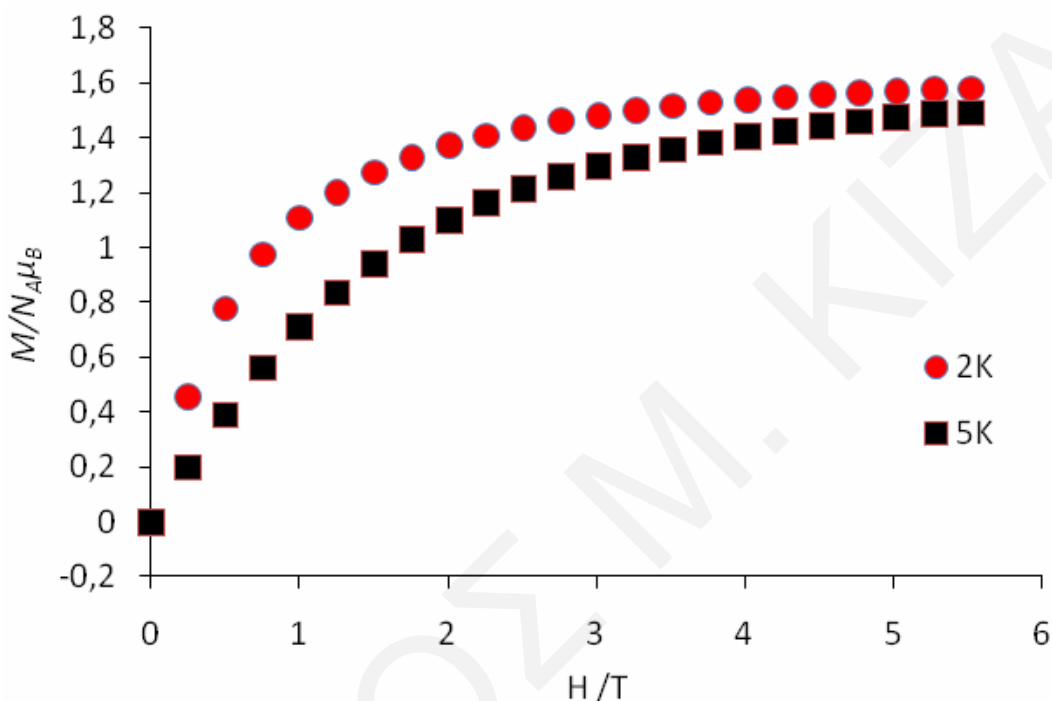


Σχήμα 3.3-24: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $12 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Τέτοια φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί στη χημεία των Fe^{3+} [165,168,181,241,274,275,318–320] αλλά και άλλων μεταλλοϊόντων μετάπτωσης [287,321–325] και έχουν οδηγήσει σε μη αναμενόμενες τιμές σπιν βασικής κατάστασης. Στην προκειμένη περίπτωση επειδή έχουμε τριγωνικές ενώσεις του Fe^{3+} που μοιράζονται Fe είναι ιδιαίτερα πιθανό να έχουμε ανταγωνιστικές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν σε «spin frustration». Προκειμένου να τεκμηριωθεί πλήρως το συγκεκριμένο συμπέρασμα απαιτούνται σίγουρα περισσότερες μελέτες δεδομένου μάλιστα ότι η συγκεκριμένη τοπολογία είναι πρωτοεμφανιζόμενη για τη χημεία του Fe και συνεπώς οι μαγνητικές της ιδιότητες δεν έχουν μελετηθεί στο παρελθόν.

Για την ένωση $12 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνήτισης, M , συναρτήσει του πεδίου, H , υπό σταθερή θερμοκρασία. Οι ισόθερμες πειραματικές καμπύλες της M σε θερμοκρασίες 2.0 και 4.0 K και σε εύρος πεδίου 0 – 5.5 T παρουσιάζονται στο **σχήμα 3.3-25**. Ενώ η ισόθερμη καμπύλη της μαγνήτισης σε θερμοκρασία 4.0 K παρουσιάζει μια συνεχή αύξηση της ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$)

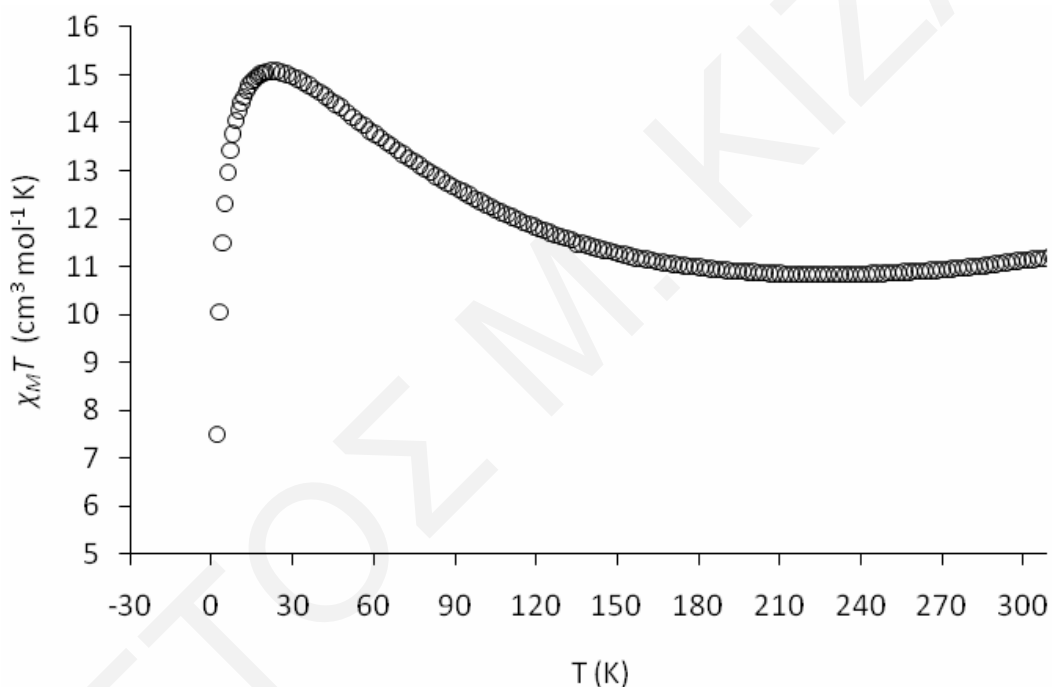
με την αύξηση της τιμής του μαγνητικού πεδίου, στην περίπτωση της ισόθερμης στους 2.0 K αποκαλύπτεται ότι η ανηγμένη μαγνήτιση ($M/N\mu_B$) φτάνει σε κατάσταση κορεσμού περί τα 5.0 T, σε τιμή ανηγμένης μαγνήτισης 1.57 που αντιστοιχεί σε τιμή σπιν μικρότερη του $S_T = 3/2$ (ενδεχομένως $S_T = 1/2$). Τα συμπεράσματα λοιπόν από τις μελέτες ανηγμένης μαγνήτισης δε φαίνεται να επιβεβαιώνουν αυτά που προκύπτουν από τις dc μελέτες. Συνεπώς, χρειάζονται περισσότερες μελέτες προκειμένου να διαπιστωθεί χωρίς αμφιβολία η τιμή σπιν στη βασική κατάσταση της συγκεκριμένης ένωσης.



Σχήμα 3.3-25: Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, που στη συγκεκριμένη περίπτωση εκφράζεται ως $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T σε θερμοκρασίες 2.0 K (●) και 5 K (■) για την ένωση $12 \cdot 2H_2O$

Από την επεξεργασία των δεδομένων dc μαγνητικών μελετών για την ένωση **13** προέκυψε το διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που φαίνεται στο **σχήμα 3.3-26**. Όπως φαίνεται από αυτό η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $11.12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και αυξάνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία μέχρι να φτάσει σε μία μέγιστη τιμή στους 22 K ($15.08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Στη συνέχεια η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ μειώνεται απότομα στην τιμή $7.50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 1.9 K. Η τιμή $\chi_M T$ στη θερμοκρασία δωματίου είναι σημαντικά χαμηλότερη από την αναμενόμενη τιμή για έξι μη αλληλεπιδρώντα μεταλλοϊόντα Fe^{3+} ($S = 5/2$) ($26.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), γεγονός ενδεικτικό της ύπαρξης αντισηδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων Fe^{3+} της ένωσης. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, παρατηρείται αύξηση της τιμής $\chi_M T$. Η παρατηρούμενη αύξηση

μπορεί να αποδοθεί είτε στην ύπαρξη και κάποιων σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στην ένωση είτε σε ανταγωνιστικές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν σε φαινόμενο «spin frustration». Η μέγιστη τιμή που παρατηρείται στους 22 K είναι πολύ κοντά στην τιμή μοναδικού σπιν για μία ένωση με σπιν βασικής κατάστασης $S_T = 5$ που είναι $15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($g=2$). Η απότομη ελάττωση του γινομένου $\chi_M T$, που παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες ($< 20.0 \text{ K}$) οφείλεται πιθανότατα σε φαινόμενα σχάσης μηδενικού πεδίου (zero-field splitting, ZFS) ή/και σε ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις αντισιδηρομαγνητικής φύσεως που εκδηλώνονται παρουσία εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου dc.

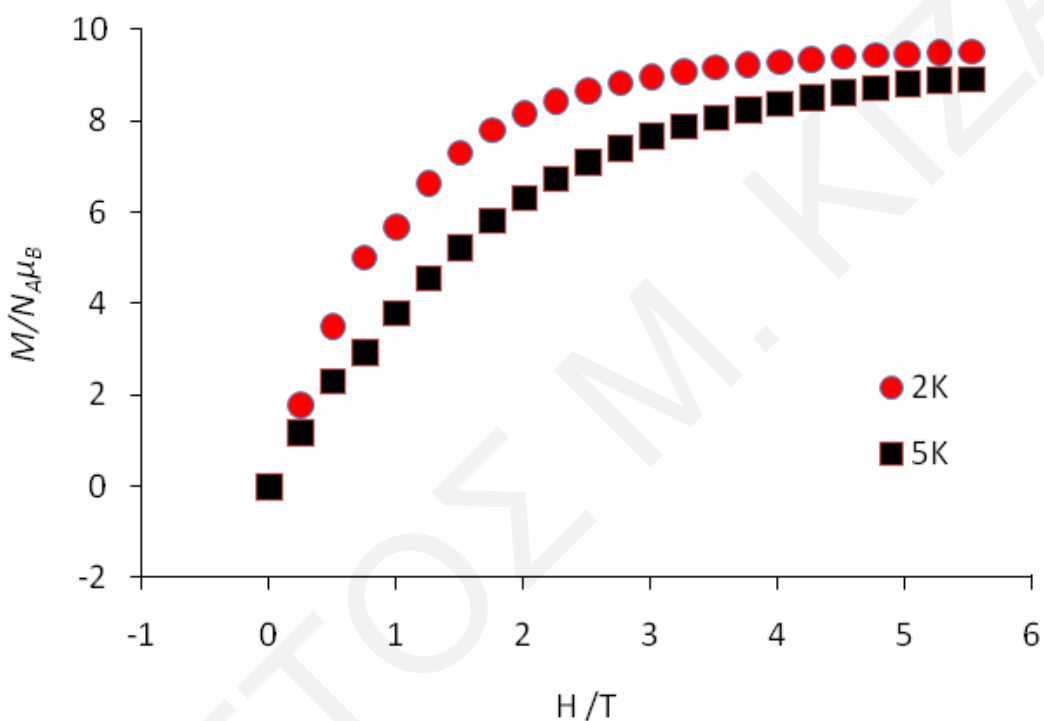


Σχήμα 3.3-26: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση **13**

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η τιμή του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση, S_T , για την **13** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της μαγνήτισης (M) συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου (H) σε θερμοκρασίες 2.0 και 5.0 K. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο **σχήμα 3.3-27**, υπό τη μορφή της γραφικής παράστασης της ανηγμένης μαγνήτισης, $M/N\mu_B$, συναρτήσει του πηλίκου H/T . Όπως φαίνεται οι ισόθερμες καμπύλες παρουσιάζουν μια συνεχή αύξηση της ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$) με την αύξηση της τιμής του μαγνητικού πεδίου και φτάνουν σε κατάσταση κορεσμού περίπου στα 5.5 T (9.51 και 8.90

για 2 και 5 K, αντίστοιχα) που είναι πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή μαγνήτισης για μία ένωση με τιμή spin στη βασική κατάσταση $S_T = 5$.

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί δύο ακόμη ενώσεις με παρόμοια τοπολογία με τη **13** οι οποίες φαίνεται να έχουν παρόμοια μαγνητική συμπεριφορά με αυτή που παρατηρήθηκε στην ένωση **13**.^[243,316] Συγκεκριμένα, οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν τιμές spin στη βασική τους κατάσταση $S_T = 5$ οι οποίες εξηγούνται από την ύπαρξη ανταγωνιστικών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων οι οποίες οδηγούν σε φαινόμενα «spin frustration».



Σχήμα 3.3-27: Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, που στη συγκεκριμένη περίπτωση εκφράζεται ως M/N_{μ_B} συναρτήσει του πηλίκου H/T σε θερμοκρασίες 2.0 K (●) και 5 K (■) για την ένωση **13**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.4

ΕΝΩΣΕΙΣ Fe ΜΕ ΠΥΡΗΝΙΚΟΤΗΤΕΣ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΕΣ ΤΟΥ 6

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι κρυσταλλικές δομές και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ενώσεων του Fe, με πυρηνικότητες μεγαλύτερες του 6, που προέκυψαν από τη συστηματική διερεύνηση της χημείας του Fe με τους υποκαταστάτες 3-αμινο-1-προπανόλη (apH), 2-υδροξυμεθυλο-πιπεριδίνη (2-hmpipH), N-υδροξυμεθυλο-μορφολίνη (N-hemorH), N-φαινυλο-διαιθανολαμίνη (N-PhdeaH₂), καθώς και από το συνδυασμό των υποκαταστατών apH και 1,3-προπανοδιόλη (pdH₂). Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι ενώσεις $[\text{apH}_2][\text{Fe}_7(\mu_3\text{-O})_3(\mu_2\text{-OH})_3(2\text{-hmpip})_6(\text{PhCO}_2)_7]^-$ (14) και $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_4(\text{PhCO}_2)_{12}(\text{N-hemor})_4]$ (15·2H₂O) οι οποίες αποτελούν νέα παραδείγματα πλειάδων με δομικούς πυρήνες $[\text{Fe}_7(\mu_3\text{-O})_3(\mu_2\text{-OH})_3]^{12+}$ και $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_4]^{16+}$ αντίστοιχα, καθώς και οι ενώσεις $[\text{Fe}_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\text{pd})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (16·H₂O) και $[\text{Fe}_{11}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_3(\text{N-Phdea})_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}]_2[\text{Fe}_2\text{OCl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17·2H₂O) οι οποίες εμφανίζουν δύο νέους δομικούς τύπους για τη χημεία πλειάδων του Fe.

3.4.1 Χαρακτηρισμός της ένωσης 14

Κρυσταλλική δομή

Επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης 14·MeCN έδειξε ότι πρόκειται για ένα επταπυρηνικό σύμπλοκο Fe³⁺ το οποίο κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου P1̄. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση αυτή δίνονται στον *πίνακα 3.4-1*.

Πίνακας 3.4-1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση 14·MeCN

Μήκη δεσμών (Å)			
Fe(1) - O(9)	1.986(3)	Fe(4) - O(20)	1.970(3)
Fe(1) - O(12)	2.035(3)	Fe(4) - N(3)	2.177(4)
Fe(1) - O(21)	1.949(3)	Fe(4) - O(37)	2.024(3)
Fe(1) - O(22)	2.078(3)	Fe(4) - O(1)	1.939(3)
Fe(1) - O(10)	2.017(3)	Fe(5) - O(16)	2.013(3)
Fe(1) - N(5)	2.153(3)	Fe(5) - O(8)	1.986(3)
Fe(2) - O(16)	1.975(3)	Fe(5) - N(2)	2.172(4)
Fe(2) - O(24)	1.987(3)	Fe(5) - O(50)	2.020(3)
Fe(2) - O(50)	2.048(3)	Fe(5) - O(1)	1.973(3)
Fe(2) - O(2)	1.950(3)	Fe(5) - O(6)	2.013(3)
Fe(2) - O(7)	2.013(3)	Fe(6) - O(12)	1.983(3)
Fe(2) - N(1)	2.187(4)	Fe(6) - O(21)	1.967(3)
Fe(3) - O(9)	2.011(3)	Fe(6) - O(30)	2.031(3)
Fe(3) - O(22)	2.031(3)	Fe(6) - O(26)	2.018(3)

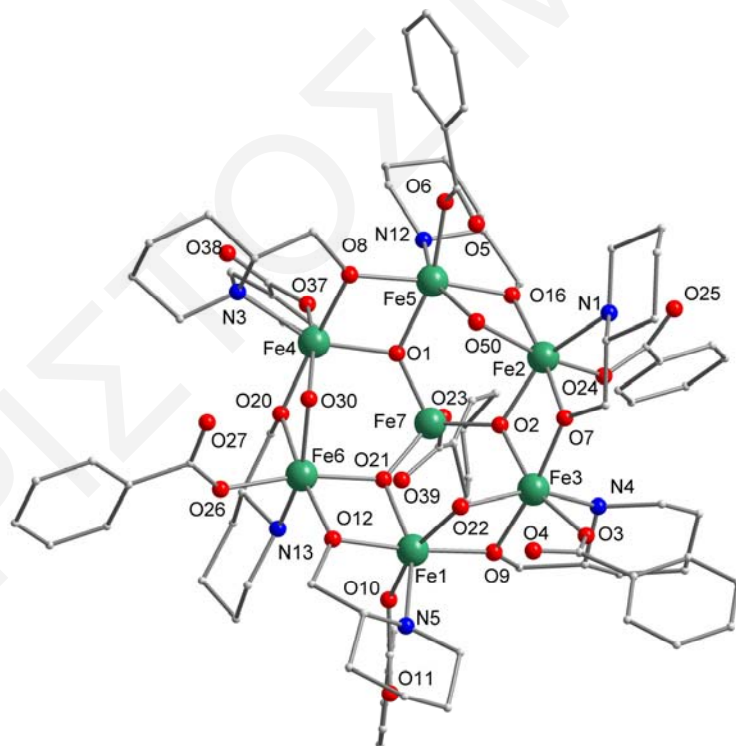
Ενώσεις του Fe με πυρηνικότητες μεγαλύτερες του 6

Fe(3) - N(4)	2.188(4)	Fe(6) - O(20)	2.033(3)
Fe(3) - O(2)	1.971(3)	Fe(6) - N(2)	2.164(4)
Fe(3) - O(7)	1.987(3)	Fe(7) - O(21)	1.843(3)
Fe(3) - O(3)	2.003(3)	Fe(7) - O(23)	1.961(9)
Fe(4) - O(8)	2.012(3)	Fe(7) - O(2)	1.836(3)
Fe(4) - O(30)	2.091(3)	Fe(7) - O(1)	1.843(3)

Γωνίες Δεσμών (°)

Fe(3) - O(7) - Fe(2)	100.8(2)	Fe(6) - O(2) - Fe(1)	100.6(2)
Fe(7) - O(2) - Fe(2)	125.0(2)	Fe(5) - O(8) - Fe(4)	101.1(2)
Fe(7) - O(2) - Fe(3)	128.6(2)	Fe(7) - O(21) - Fe(1)	124.2(2)
Fe(2) - O(2) - Fe(3)	103.6(2)	Fe(7) - O(21) - Fe(6)	130.0(2)
Fe(7) - O(1) - Fe(4)	123.9(2)	Fe(1) - O(21) - Fe(6)	104.2(2)
Fe(7) - O(1) - Fe(5)	130.2(2)	Fe(3) - O(22) - Fe(1)	99.3(2)
Fe(4) - O(1) - Fe(5)	104.2(2)	Fe(6) - O(30) - Fe(4)	99.4(2)
Fe(1) - O(9) - Fe(3)	103.1(2)	Fe(4) - O(20) - Fe(6)	103.5(2)
Fe(2) - O(16) - Fe(5)	102.6(2)	Fe(5) - O(50) - Fe(2)	99.9(2)

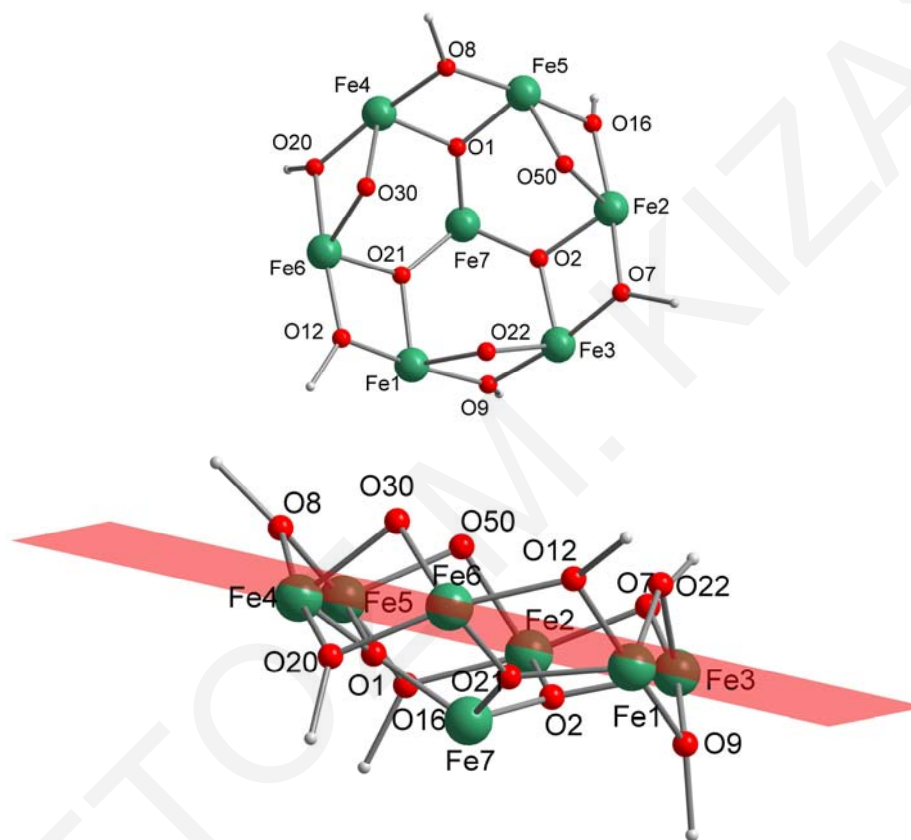
Η μοριακή δομή του συμπλόκου **14·MeCN** αποτελείται από το επταπυρηνικό ανιόν $[Fe_7(\mu_3-O)_3(\mu_2-OH)_3(2-hmpip)_6(PhCO_2)_7]^-$ (σχήμα 3.4-1), το αντισταθμιστικό κατιόν $[apH_2]^+$ και ένα μόριο MeCN που βρίσκεται στο κρυσταλλικό πλέγμα της δομής.



Σχήμα 3.4-1: Κρυσταλλική δομή του ανιόντος $[Fe_7(\mu_3-O)_3(\mu_2-OH)_3(2-hmpip)_6(PhCO_2)_7]^-$

Ο δομικός πυρήνας $[Fe_7(\mu_3-O)_3(\mu_2-OH)_3]^{12+}$ της ένωσης αποτελείται από επτά ιόντα Fe^{3+} , τα έξι από τα οποία εντοπίζονται στις κορυφές ενός εξαγώνου ενώ το έβδομο στο

κέντρο του. Τα περιφερειακά ιόντα συνδέονται ανά ζεύγη με το κεντρικό ιόν μέσω τριών $\mu_3\text{-O}^{2-}$ γεφυρών με αποτέλεσμα να σχηματίζονται τρεις οξοκεντρομένες τριπυρηνικές ομάδες $[\text{Fe}_3\text{O}]^{7+}$ οι οποίες έχουν ένα κεντρικό κοινό ιόν Fe κι ενώνονται μεταξύ τους μέσω τριών $\mu_2\text{-OH}^-$ γεφυρών. Το κεντρικό ιόν Fe^{3+} (Fe7) βρίσκεται $\sim 1.40 \text{ \AA}$ κάτω από το επίπεδο που ορίζουν τα περιφερειακά ιόντα Fe^{3+} , οι $\mu_3\text{-O}^{2-}$ (O1, O2 και O21) γέφυρες $\sim 0.65\text{-}0.70 \text{ \AA}$ επίσης κάτω από το ίδιο επίπεδο ενώ οι $\mu_2\text{-OH}^-$ (O30, O50 και O22) $\sim 1.30 \text{ \AA}$ πάνω από το ίδιο επίπεδο (σχήμα 3.4-2, κάτω).



Σχήμα 3.4-2: Ο δομικός πυρήνας της ένωσης 14. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται το γεωμετρικά βέλτιστο επίπεδο που ορίζεται από τα έξι περιφερειακά ιόντα Fe^{3+} . Οι $\mu_2\text{-OR}$ ομάδες του υποκαταστάτη 2-hmpir⁻ εμφανίζονται ως -OMe.

Η περιφερειακή υποκατάσταση στο μόριο παρέχεται από: i) έξι αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες 2-hmpir⁻ που υιοθετούν τον $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ τρόπο ένταξης, με την αλκοξομάδα να συμπεριφέρεται ως ένας μ_2 υποκαταστάτης και την αμινομάδα να εντάσσεται σε ένα μόνο άτομο Fe και ii) από επτά βενζοάτο (PhCO_2^-) υποκαταστάτες που εντάσσονται μονοδοντικά στα ιόντα Fe^{3+} (ένας σε κάθε Fe^{3+}). Τα έξι περιφερειακά ιόντα Fe^{3+} υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία (αριθμός συναρμογής 6) ενώ το κεντρικό ιόν έχει αριθμό συναρμογής 4 και υιοθετεί τετραεδρική γεωμετρία. Τα έξι περιφερειακά ιόντα Fe^{3+} υιοθετούν μια σχεδόν επίπεδη διάταξη με τη μεγαλύτερη

απόκλιση από το βέλτιστο επίπεδο που ορίζεται από τα έξι ιόντα Fe³⁺ του εξαγώνου, να παρατηρείται για τα ιόντα Fe6 και Fe4 (~0.14-0.15 Å) (σχήμα 3.4-2).

Ο βαθμός πρωτονίωσης των περιφερειακών υποκαταστατών και ειδικότερα η πλήρης αποπρωτονίωση των επτά PhCO₂⁻ και των έξι 2-hmpip⁻ υποκαταστατών καθώς και ότι οι μ₃-O και οι μ₂-O ομάδες αντιστοιχούν σε ανιόντα O²⁻ και OH⁻ αντίστοιχα προσδιορίστηκε από τα μήκη δεσμών, υπολογισμούς BVS (πίνακας 3.4-2) και από την ισοστάθμιση των θετικών και αρνητικών φορτίων. Επιπλέον, με αυτούς τους υπολογισμούς επιβεβαιώθηκε η οξειδωτική βαθμίδα +3 των επτά ιόντων Fe.

Πίνακας 3.4-2: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Fe και τα άτομα O της ένωσης 14

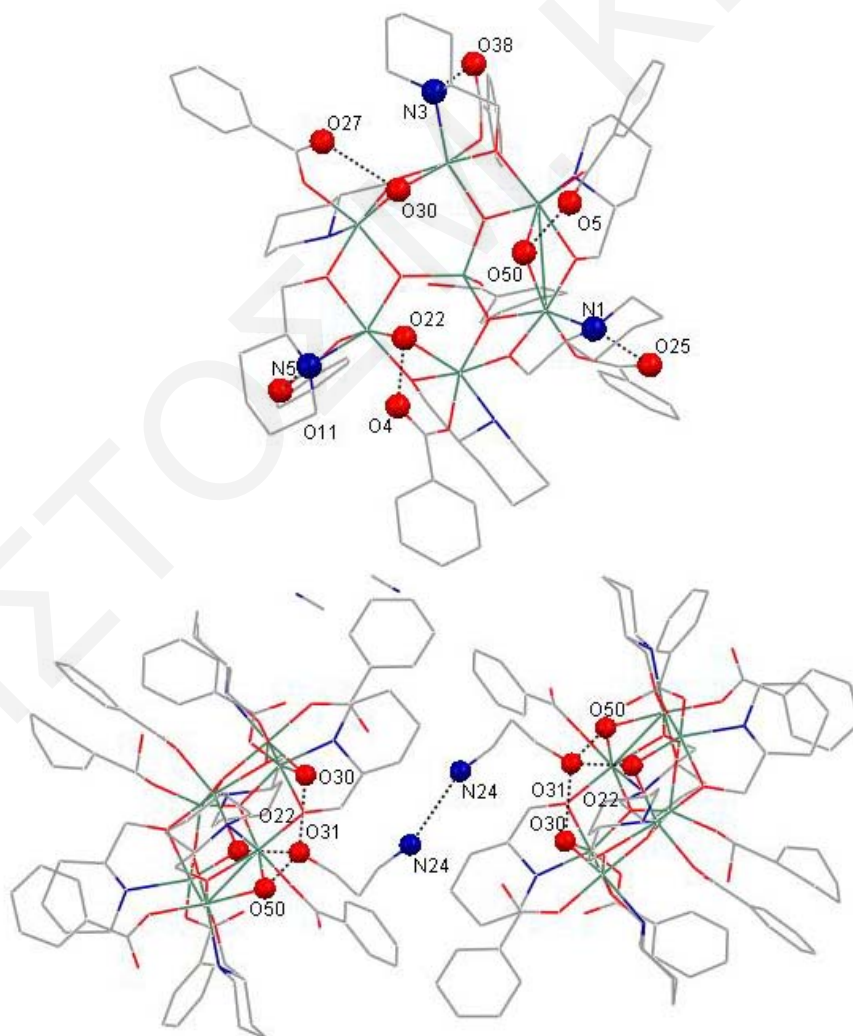
	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	2.515	<u>2.977</u>
Fe2	2.587	<u>3.065</u>
Fe3	2.729	<u>3.169</u>
Fe4	2.533	<u>2.999</u>
Fe5	2.556	<u>3.026</u>
Fe6	2.534	<u>3.000</u>
Fe7	2.545	<u>3.034</u>

	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O1	1.897	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O2	1.898	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O21	1.889	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O22	0.844	OH ⁻	μ ₂ -OH ⁻
O30	0.830	OH ⁻	μ ₂ -OH ⁻
O50	0.892	OH ⁻	μ ₂ -OH ⁻
O7	1.939	RO ⁻	N-hmpip ⁻
O8	1.936	RO ⁻	N-hmpip ⁻
O9	1.919	RO ⁻	N-hmpip ⁻
O12	1.871	RO ⁻	N-hmpip ⁻
O16	1.911	RO ⁻	N-hmpip ⁻
O20	1.922	RO ⁻	N-hmpip ⁻
O3	1.854	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O4	1.633	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O6	1.823	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O5	1.628	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O10	1.822	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O11	1.688	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O26	1.882	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O27	1.617	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O37	1.944	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻

O38	1.628	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O24	1.851	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O25	1.722	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O23	2.237	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O39	1.601	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

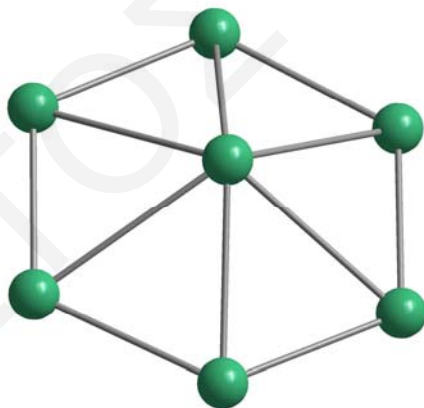
Προσεκτική εξέταση του μορίου στο χώρο καταδεικνύει την ανάπτυξη ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μ_2 -OH γεφυρών και των ελεύθερων οξυγόνων των βενζοατο υποκαταστατών όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.4-3**-πάνω (O30 ... O27 = 2.735 Å, O50 ... O5 = 2.674 Å, O22 ... O4 = 2.764 Å).



Σχήμα 3.4-3: Πάνω: Απεικόνιση ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων του $[Fe_7(\mu_3-O)_3(\mu_2-OH)_3(2-hmpip)_6(PhCO_2)_7]^-$. Κάτω: Απεικόνιση διαμοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ του κατιόντος $^+H_3N(CH_2)_3OH$ και του ανιονικού συμπλόκου $[Fe_7(\mu_3-O)_3(\mu_2-OH)_3(2-hmpip)_6(PhCO_2)_7]^-$

Επίσης ενδομοριακές δυνάμεις αναπτύσσονται μεταξύ των N των N-hmpir⁻ υποκαταστατών και των ελεύθερων οξυγόνων των βενζοατο υποκαταστατών (N3 ... O38 = 2.846 Å, N1 ... O25 = 2.922 Å, N5 ... O11 = 2.788 Å). Επιπλέον, διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται τόσο μεταξύ των δύο κατιόντων arH₂⁺ που βρίσκονται ανάμεσα σε δύο γειτονικά ανιονικά σύμπλοκα [Fe₇(μ₃-O)₃(μ₂-OH)₃(2-hmpir)₆(PhCO₂)₇]⁻ (N24 ... N24 = 3.093 Å), όσο και μεταξύ του οξυγόνου O31 του κάθε κατιόντος με τις μ₂-OH ομάδες του απέναντι ανιοντικού συμπλόκου (O31 ... O22 = 2.738 Å, O31 ... O50 = 2.724 Å, O31 ... O30 = 2.756 Å) (σχήμα 3.4-3, κάτω). Παρόλα αυτά, δε φαίνεται να αναπτύσσονται απευθείας δεσμοί υδρογόνου μεταξύ γειτονικών Fe₇ μονάδων με αποτέλεσμα τα Fe₇ μόρια να είναι σχετικά καλά διαχωρισμένα όπως φαίνεται και από τη μικρότερη απόσταση μεταξύ ιόντων Fe γειτονικών Fe₇ μονάδων (Fe5 ... Fe5 = 8.766 Å).

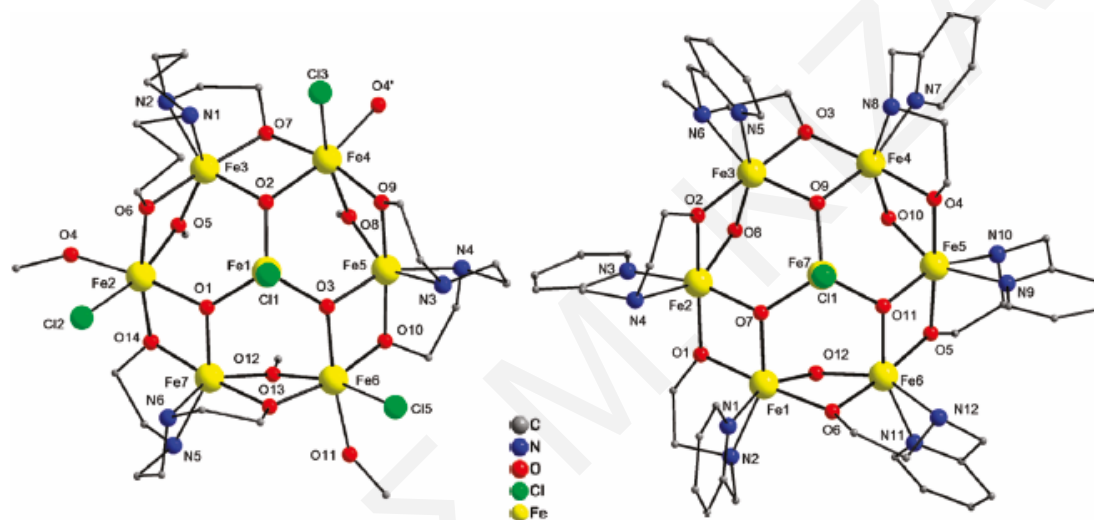
Η τοπολογική διευθέτηση του Fe₇ δομικού πυρήνα του συμπλόκου, μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με την προσέγγιση των Κωστάκη και Powell,^[251,252] ως δικομβικό (3,6) με σύμβολο v.s. (3²,4)₆(3⁶,4⁶,5³). Τα περιφερειακά ιόντα Fe³⁺ είναι 3 c.n. με v.s. (3²,4) ενώ ο κεντρικός Fe(7) είναι 6 c.n. με v.s. (3⁶,4⁶,5³) (σχήμα 3.4-4). Με βάση την περιγραφή αυτή, ο δομικός τύπος με v.s. (3²,4)₆(3⁶,4⁶,5³) έχει αναφερθεί και για άλλες επταπυρηνικές ενώσεις (π.χ Fe₇,^[180-183,326] Mn₇,^[59,132,182,192,327-330] Co₇,^[331-333] Zn₇^[334]) οι οποίες όμως παρουσιάζουν διαφορετική τοπολογική διευθέτηση.



Σχήμα 3.4-4: Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης **14** σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell.^[251,252] Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe³⁺ χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.

Εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση αποκάλυψε ότι, μόλις πρόσφατα αναφέρθηκε για πρώτη φορά^[318] ο δομικός πυρήνας [Fe₇(μ₃-O)₃(μ₂-OH)₃]¹²⁺ που εμφανίζεται και στην πλειάδα **14**. Συγκεκριμένα, πρόκειται για τα κατιονικά σύμπλοκα

$[Fe_7O_3(OMe)_3(heen)_3Cl_{4.5}(MeOH)(H_2O)_{1.5}]Cl_{1.25}[FeCl_4]_{0.25}$ και $[Fe_7O_3(OH)_3Cl(raeo)_6](Cl)(ClO_4)_4$ (όπου heen = διανιόν της N,N-δισ-(2-υδροξυαιθυλο)-αιθυλενοδιαμίνης και raeo = ανιόν της (2-πυριδυλομεθυλο)-αμινοαιθανόλης) τα οποία όπως και στην περίπτωση της ένωσης **14** αποτελούνται από έξι περιφερειακά οκταεδρικά ενταγμένα ιόντα Fe^{3+} και ένα κεντρικό τετραεδρικό ενταγμένο. Όπως φαίνεται και από το *σχήμα 3.4-5* οι βιβλιογραφικές αυτές ενώσεις έχουν την ίδια τοπολογική διευθέτηση δομικού πυρήνα με την πλειάδα **14** και οι μοναδικές διαφορές τους εντοπίζονται στο είδος των υποκαταστατών που είναι ενταγμένοι, καθώς επίσης και στο γεγονός ότι, ενώ τα εν λόγω βιβλιογραφικά σύμπλοκα είναι κατιονικά η ένωση **14** είναι ανιονική.

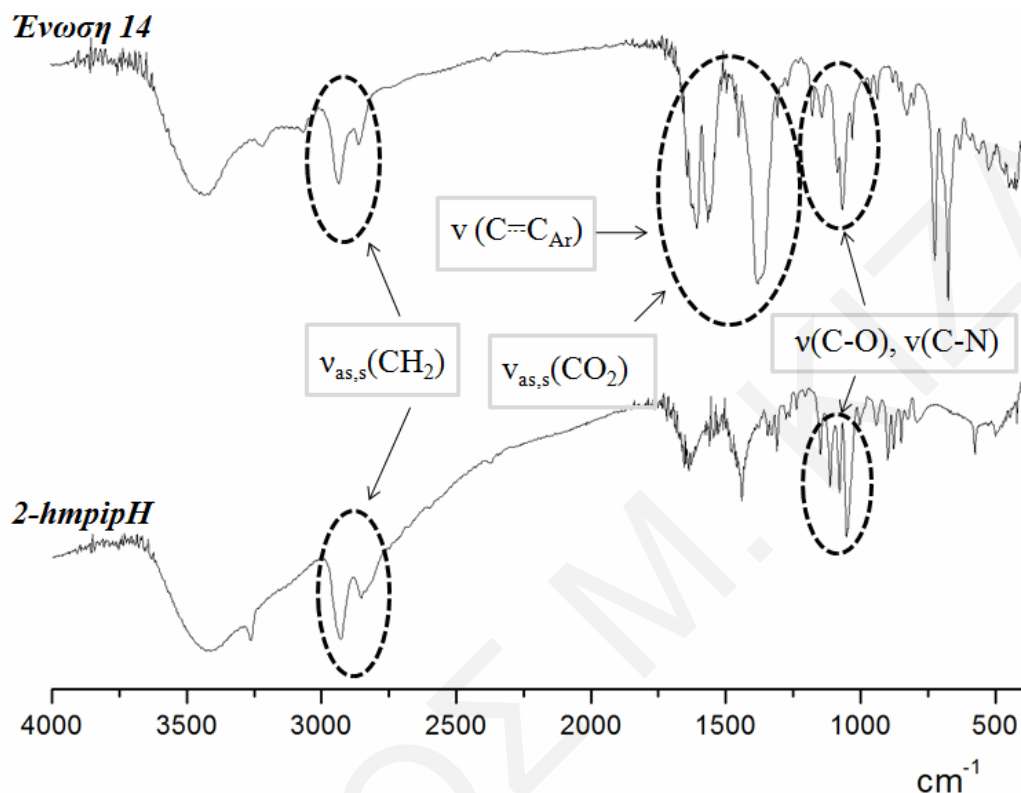


Σχήμα 3.4-5: Αναπαράσταση των βιβλιογραφικών ενώσεων $[Fe_7O_3(OMe)_3(heen)_3Cl_{4.5}(MeOH)(H_2O)_{1.5}]Cl_{1.25}[FeCl_4]_{1/4}$ και $[Fe_7O_3(OH)_3Cl(raeo)_6](Cl)(ClO_4)_4$ ^[318]

Φάσμα υπερύθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερύθρου της ένωσης **14** έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος ενώ η περιγραφή του φάσματος του υποκαταστάτη έχει γίνει σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στην περιοχή 3429 cm^{-1} του φάσματος υπερύθρου της **14** παρατηρείται μια ευρεία ταινία η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O-H (*σχήμα 3.4-6*). Οι χαρακτηριστικές ταινίες (στους 2930 και 2853 cm^{-1}) που οφείλονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων $-CH_2-$ της 2-hmpirH, εμφανίζονται στους 2930 και 2857 cm^{-1} αποτελώντας μια πολύ καλή ένδειξη της ένταξης του υποκαταστάτη στο σύμπλοκο. Στην ίδια περιοχή εμφανίζονται και οι δονήσεις τάσης των C-H ομάδων των βενζοϊκών υποκαταστατών. Στην περιοχή $1637-1302\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις τάσης (αντισυμμετρικές, $\nu_{as}(CO_2)$, και συμμετρικές, $\nu_s(CO_2)$) των βενζοϊκών υποκαταστατών ενώ η ύπαρξη στην ίδια περιοχή των δονήσεων τάσης των αρωματικών

δακτυλίων, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}})$, καθιστούν το φάσμα υπέρυθρου στη συγκεκριμένη περιοχή ιδιαίτερα περίπλοκο με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολη η εφαρμογή του φασματοσκοπικού κριτηρίου των Deacon και Philips.^[106] Τέλος, οι ταινίες στην περιοχή $1078\text{--}1024\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-N και C-O του υποκαταστάτη 2-hmpipH.



Σχήμα 3.4-6: Φάσματα υπέρυθρου του υποκαταστάτη N-hmpipH και της ένωσης 14

3.4.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης 15·2H₂O

Κρυσταλλική δομή

Η ένωση 15·6MeCN κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου $P2_1/n$. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση αυτή δίνονται στον **πίνακα 3.4-3**.

Πίνακας 3.4-3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση 15·6MeCN

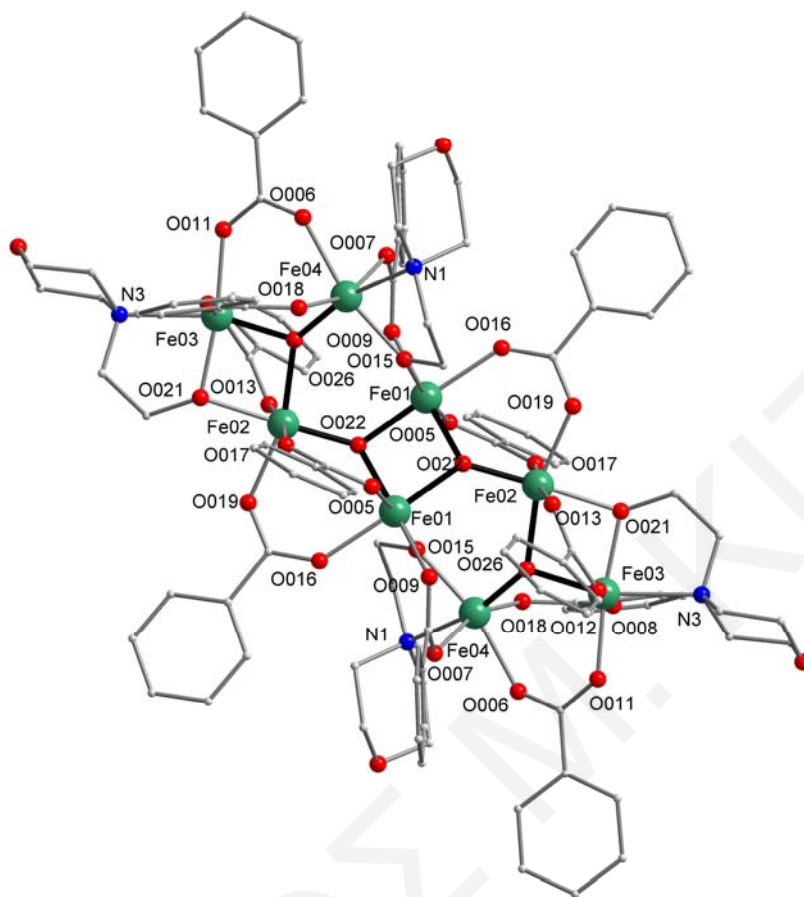
Μήκη δεσμών (Å)			
Fe(01) - Fe(02)	3.394(2)	Fe(02) - O(013)	2.045(3)
Fe(01) - Fe(04)	3.501(9)	Fe(02) - O(019)	2.049(3)
Fe(02) - Fe(03)	2.963(9)	Fe(03) - O(026)	1.879(3)
Fe(03) - Fe(04)	3.222(9)	Fe(03) - O(021)	1.952(3)
Fe(01) - O(022)	1.929(3)	Fe(03) - O(011)	2.015(3)
Fe(01) - O(022)	1.930(3)	Fe(03) - O(008)	2.038(3)
Fe(01) - O(009)	2.022(3)	Fe(03) - O(012)	2.053(3)

Fe(01) - O(015)	2.046(3)	Fe(03) - N(3)	2.270(4)
Fe(01) - O(005)	2.058(3)	Fe(04) - O(026)	1.850(3)
Fe(01) - O(016)	2.089(3)	Fe(04) - O(015)	1.993(3)
Fe(02) - O(022)	1.853(3)	Fe(04) - O(007)	2.053(3)
Fe(02) - O(026)	2.018(3)	Fe(04) - O(018)	2.063(3)
Fe(02) - O(017)	2.022(3)	Fe(04) - O(006)	2.098(3)
Fe(02) - O(021)	2.044(3)	Fe(04) - N(1)	2.314(3)

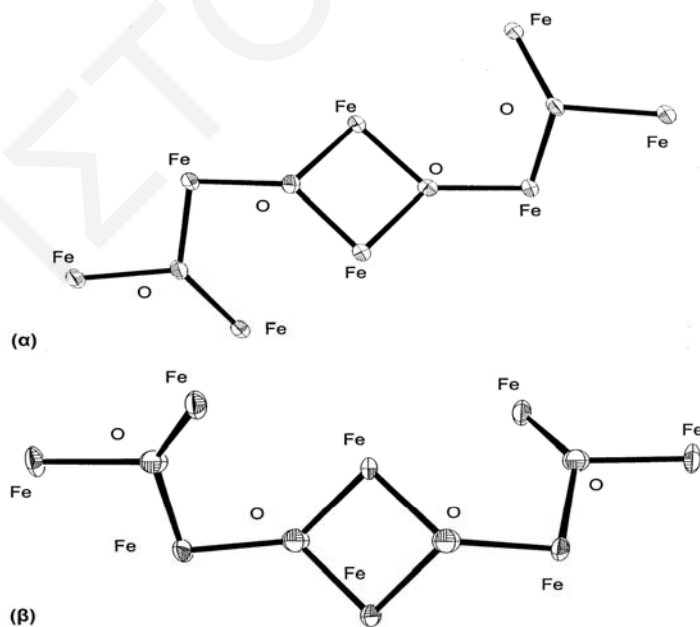
Γωνίες Δεσμών (°)			
Fe(04) - O(015) - Fe(01)	120.2(2)	Fe(01) - O(022) - Fe(01)	96.4(2)
Fe(03) - O(021) - Fe(02)	95.7(2)	Fe(04) - O(026) - Fe(03)	119.6(2)
Fe(02) - O(022) - Fe(01)	127.6(2)	Fe(04) - O(026) - Fe(02)	135.8(2)
Fe(02) - O(022) - Fe(01)	122.4(2)	Fe(03) - O(026) - Fe(02)	98.9(2)

Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης **15·6MeCN** περιλαμβάνει το 1/2 του κεντροσυμμετρικού μορίου $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_4(\text{PhCO}_2)_{12}(\text{N-hemor})_4]$ και τρία πλεγματικά μόρια MeCN που βοηθούν στη σταθεροποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος. Ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_4]^{16+}$ του συμπλόκου **15·6MeCN** είναι αρκετά σπάνιος και έχει παρατηρηθεί μόλις μια ακόμη φορά για το σύμπλοκο $[\text{Fe}_8\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_{11}(\text{hmp})_5]$ (όπου hmp = 2-υδροξυμεθυλο-πυριδίνη).^[56] Ο πυρήνας $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_4]^{16+}$ μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο $[\text{Fe}_3\text{O}]^{7+}$ μονάδες οι οποίες ενώνονται μέσω μιας ρομβικής γέφυρας $[\text{Fe}_2\text{O}_2]^{2+}$ (σχήμα 3.4-7). Οι δύο τερματικές $[\text{Fe}_3\text{O}]^{7+}$ μονάδες ενώνονται ως προς την κεντρική μονάδα $[\text{Fe}_2\text{O}_2]^{2+}$ σε θέση *anti* (σχήμα 3.4-8) κάτι που παρατηρήθηκε και στην ένωση $[\text{Fe}_8\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_{11}(\text{hmp})_5]$. Εναλλακτικά ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_4]^{16+}$ μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από μία κεντρική υπομονάδα $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ η οποία μοιράζεται τα δύο ιόντα Fe^{3+} των «φτερών» της με δύο οξοκεντρωμένες τριγωνικές υπομονάδες $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ (σχήμα 3.4-7). Κλείνοντας με την περιγραφή του $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_4]^{16+}$ πυρήνα να αναφέρουμε ότι επίσης μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από τέσσερις διαδοχικές οξοκεντρωμένες $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ υπομονάδες. Οι δύο ακρινές $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ υπομονάδες μοιράζονται με τις γειτονικές τους ένα ιόν Fe^{3+} ενώ οι δύο κεντρικές μοιράζονται μεταξύ τους δύο ιόντα Fe^{3+} (σχήμα 3.4-7). Η περιφερειακή υποκατάσταση γύρω από τον πυρήνα συμπληρώνεται από δώδεκα PhCO_2^- και 4 N-hemor⁻ υποκαταστάτες. Οι 12 PhCO_2^- γεφυρώνουν κατά το συνήθη syn,syn- $\eta^1:\eta^1:\mu$ τρόπο, συνδέοντας 2 άτομα Fe η καθεμία, με το κάθε ένα από τα οξυγόνα των καρβοξυλικών αυτών υποκαταστατών να δρα ως τερματικός υποκαταστάτης για το κάθε κέντρο Fe. Οι υποκαταστάτες N-hemor⁻ υιοθετούν τον $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ τρόπο ένταξης, με την αλκοξομάδα να συμπεριφέρεται ως ένας μ_2 υποκαταστάτης και την αμινομάδα να εντάσσεται σε ένα μόνο

άτομο Fe. Όλα τα ιόντα Fe^{III} έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία.



Σχήμα 3.4-7: Κρυσταλλική δομή της ένωσης 15



Σχήμα 3.4-8: Πιθανές τοπολογίες του δομικού πυρήνα $[Fe_8(\mu_3-O)_4]^{16+}$ (α) anti και (β) syn^[56]

Υπολογισμοί BVS,^[249,250] προσεκτική εξέταση των μηκών δεσμού και ισοστάθμιση των φορτίων στη δομή της ένωσης **15·2H₂O** οδηγούν στο συμπέρασμα ότι όλα τα ιόντα Fe βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 (*πίνακας 3.4-4*, πάνω). Επιπλέον με υπολογισμούς BVS στα άτομα O επιβεβαιώθηκε η αποπρωτονίωση των N-hemorH και των καρβοξυλικών υποκαταστατών καθώς επίσης και ότι οι τέσσερις μ_3 -O ομάδες είναι O²⁻ (*πίνακας 3.4-4*, κάτω).

Πίνακας 3.4-4: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Fe και τα άτομα O της ένωσης 15·2H₂O

	Fe(II)	Fe(III)
Fe(1)	2.616	<u>3.119</u>
Fe(2)	2.681	<u>3.196</u>
Fe(3)	2.594	<u>3.077</u>
Fe(4)	2.450	<u>2.907</u>

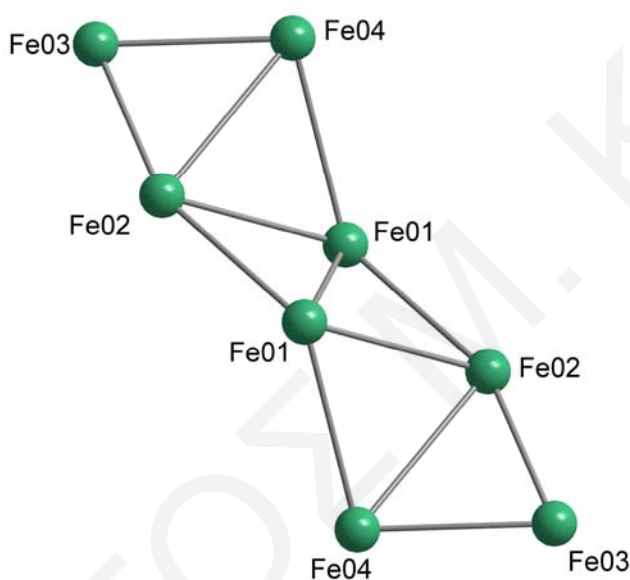
	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O022	1.961	O ²⁻	μ_3 -O ²⁻
O026	1.931	O ²⁻	μ_3 -O ²⁻
O021	1.994	RO ⁻	N-hemor ⁻
O015	1.845	RO ⁻	N-hemor ⁻
O016	1.937	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O019	1.889	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O005	1.997	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O017	1.937	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O012	1.839	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O013	1.903	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O008	1.884	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O018	1.887	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O006	1.794	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O011	1.965	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O007	1.825	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O009	1.976	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

Μια προσεκτική εξέταση των Fe₈ πλειάδων στο χώρο καταδεικνύει την ανάπτυξη ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μ_3 -O γεφυρών των τερματικών [Fe₃O]⁷⁺ μονάδων και των ατόμων O των καρβοξυλικών υποκαταστατών που βρίσκονται απέναντι από την μ_3 -O γέφυρα (O009 ... O026 ~3Å). Επιπλέον, προσεκτική εξέταση στον τρόπο που

πακετάρονται οι Fe₈ πλειάδες στο χώρο καταδεικνύει ότι μεταξύ των πλειάδων δεν αναπτύσσονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου και οι γειτονικές πλειάδες είναι καλά διαχωρισμένες, με την μικρότερη απόσταση μεταξύ των ιόντων Fe³⁺ γειτονικών πλειάδων να είναι 9.90 Å (Fe03 ... Fe04).

Με βάση την περιγραφή που προτείνουν οι Κωστάκης και Powell^[251,252] η τοπολογική διευθέτηση του δομικού πυρήνα του συμπλόκου **15**, μπορεί να θεωρηθεί ότι συγκροτείται από έξι μονάδες, σκαληνής τριγωνικής διαμόρφωσης, με το σύμπλοκο αυτό να είναι τρικομβικό (trinodal) (2, 3, 4) (*σχήμα 3.4-9*). Ο Fe(03) είναι 2-c.n. με v.s. (3), ο Fe(04) είναι 3-c.n με v.s. (3²,4) ενώ οι Fe(01) και Fe(02) είναι 4-c.n. με (3³,4²,5). Έτσι το συνολικό v.s. (vertex symbol) είναι (3)₂(3²,4)₂(3³,4²,5)₄.

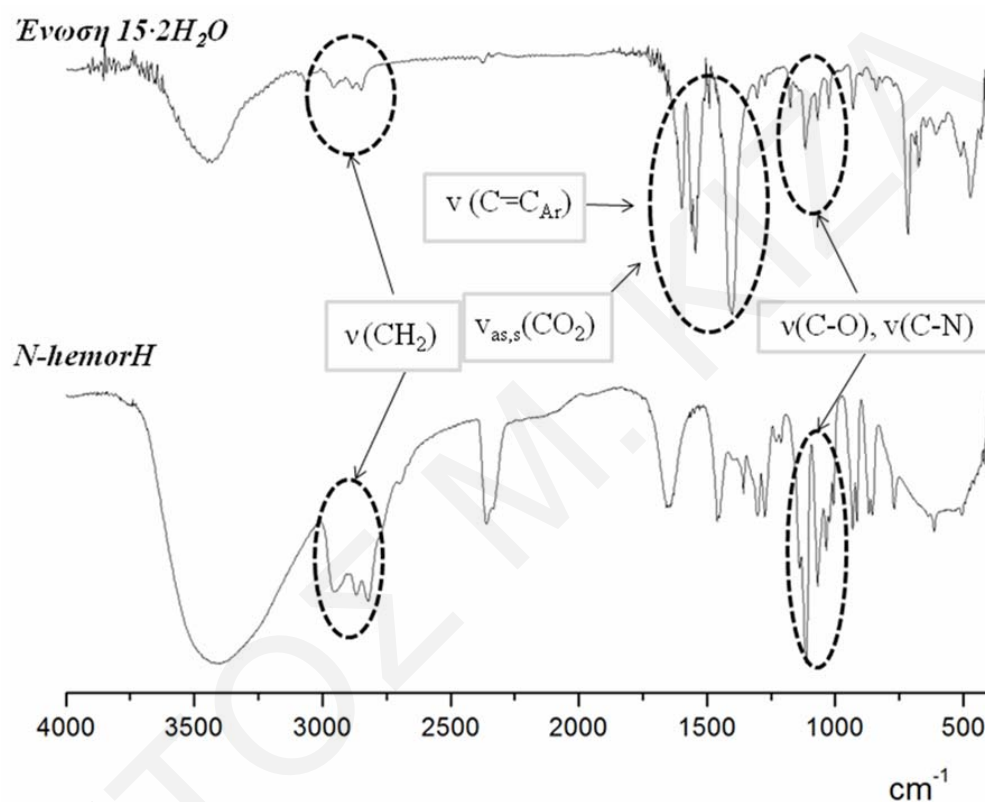


*Σχήμα 3.4-9: Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης **15** σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell.^[251,252] Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe³⁺ χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.*

Φάσμα υπερύθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερύθρου της ένωσης **15·2H₂O** έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος ενώ αναλυτική περιγραφή του φάσματος του υποκαταστάτη N-hemoγH έχει γίνει σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στο *σχήμα 3.4-10* παρουσιάζονται συγκριτικά, τα φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη N-hemoγH και της ένωσης **15·2H₂O**. Η ένταξη του υποκαταστάτη στο σύμπλοκο είναι φανερή τόσο από την παρουσία των ταινιών στους 2957, 2884 και 2849 cm⁻¹ που αποδίδονται στις δονήσεις

τάσης των δεσμών C-H των ομάδων $-\text{CH}_2-$ όσο και από τις κορυφές που εμφανίζονται στους $1117\text{-}1026\text{ cm}^{-1}$ και οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-O και C-N που εμφανίζονται στον υποκαταστάτη N-hemorH. Οι ταινίες που παρατηρούνται στην περιοχή $1599\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις αντισυμμετρικές, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, και συμμετρικές, $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$, δονήσεις τάσης των βενζοϊκών υποκαταστατών υποδηλώνοντας την ύπαρξή τους στην ένωση.



Σχήμα 3.4-10: Φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη N-hemorH και του συμπλόκου $15\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.4.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης $16\cdot\text{H}_2\text{O}$

Κρυσταλλική δομή

Η ένωση $16\cdot 2.5\text{MeCN}$ κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου *P* $\bar{1}$. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση αυτή δίνονται στον **πίνακα 3.4-5**.

Πίνακας 3.4-5: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση $16\cdot 2.5\text{MeCN}$

Μήκη δεσμών (Å)			
Fe(1) - Fe(2)	3.0100(7)	Fe(4) - O(31)	1.958(3)
Fe(1) - Fe(10)	2.9096(9)	Fe(4) - O(32)	1.854(3)
Fe(1) - Fe(9)	3.5925(9)	Fe(5) - N(9)	2.168(4)

Ενώσεις του Fe με πυρηνικότητες μεγαλύτερες του 6

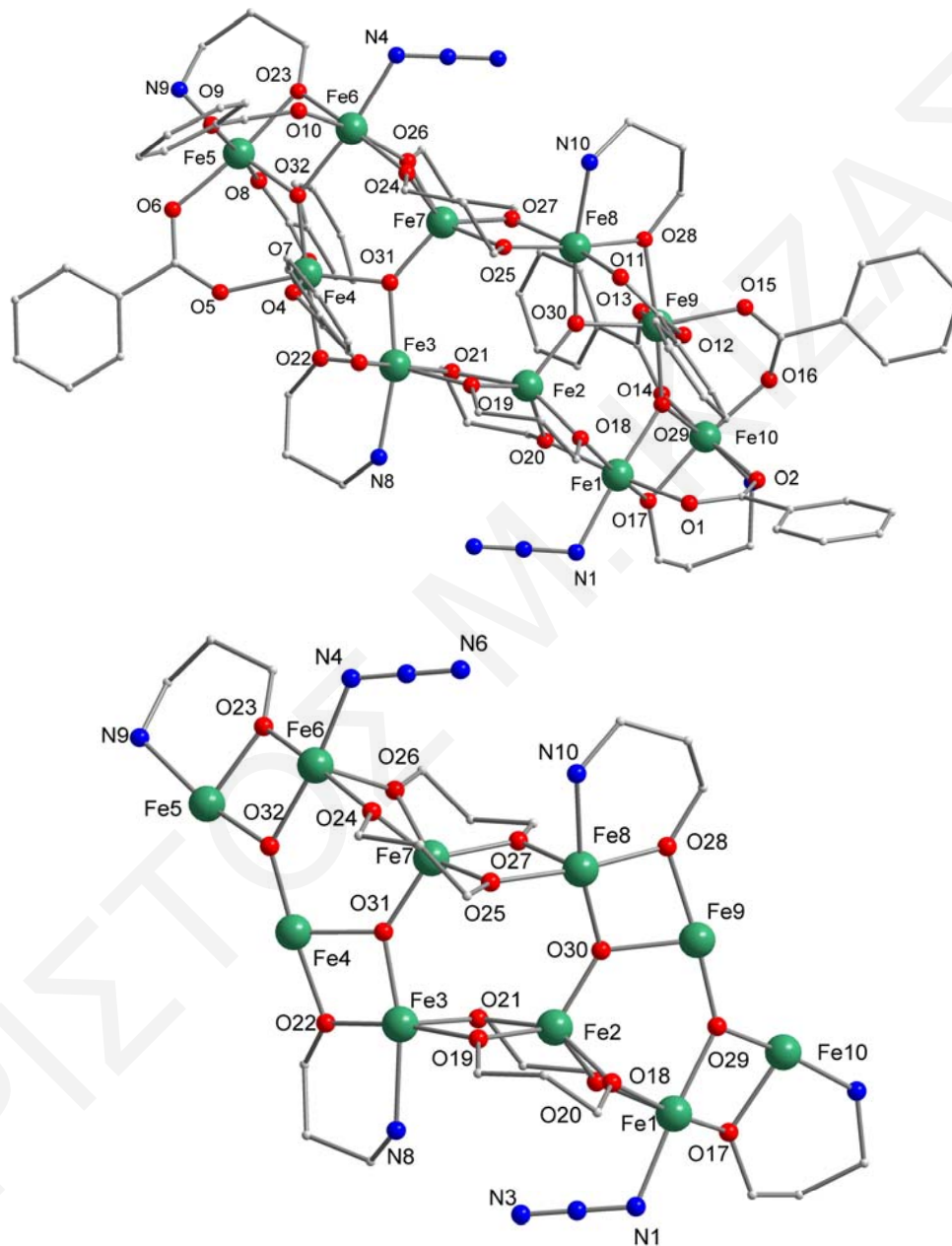
Fe(2) - Fe(8)	3.4353(10)	Fe(5) - O(6)	2.010(3)
Fe(2) - Fe(9)	3.4115(9)	Fe(5) - O(8)	2.041(3)
Fe(2) - Fe(3)	3.1376(7)	Fe(5) - O(9)	2.056(3)
Fe(3) - Fe(4)	2.9842(7)	Fe(5) - O(23)	1.989(3)
Fe(3) - Fe(7)	3.4894(9)	Fe(5) - O(32)	1.873(3)
Fe(4) - Fe(5)	3.2527(8)	Fe(6) - N(4)	2.014(4)
Fe(4) - Fe(6)	3.5817(10)	Fe(6) - O(10)	2.035(3)
Fe(6) - Fe(7)	3.0236(8)	Fe(6) - O(23)	1.968(3)
Fe(6) - Fe(5)	2.9301(12)	Fe(6) - O(24)	1.990(3)
Fe(7) - Fe(4)	3.3733(9)	Fe(6) - O(26)	1.983(3)
Fe(7) - Fe(8)	3.1145(9)	Fe(6) - O(32)	2.015(3)
Fe(8) - Fe(9)	2.9919(8)	Fe(7) - O(24)	1.949(3)
Fe(9) - Fe(10)	3.2858(9)	Fe(7) - O(25)	1.950(3)
Fe(1) - N(1)	2.056(4)	Fe(7) - O(26)	1.948(3)
Fe(1) - O(1)	2.039(3)	Fe(7) - O(27)	1.956(3)
Fe(1) - O(17)	1.996(3)	Fe(7) - O(31)	1.844(3)
Fe(1) - O(18)	1.993(3)	Fe(8) - N(10)	2.151(4)
Fe(1) - O(20)	2.000(3)	Fe(8) - O(11)	2.039(3)
Fe(1) - O(29)	1.993(3)	Fe(8) - O(25)	2.010(3)
Fe(2) - O(18)	1.971(3)	Fe(8) - O(27)	1.986(3)
Fe(2) - O(19)	1.961(3)	Fe(8) - O(28)	1.970(3)
Fe(2) - O(20)	1.950(3)	Fe(8) - O(30)	1.939(3)
Fe(2) - O(21)	1.974(3)	Fe(9) - O(12)	2.064(3)
Fe(2) - O(30)	1.845(3)	Fe(9) - O(13)	2.084(3)
Fe(3) - N(8)	2.172(4)	Fe(9) - O(15)	2.102(3)
Fe(3) - O(3)	2.036(3)	Fe(9) - O(28)	2.040(3)
Fe(3) - O(19)	2.021(3)	Fe(9) - O(29)	1.858(3)
Fe(3) - O(21)	1.975(3)	Fe(9) - O(30)	1.975(3)
Fe(3) - O(22)	1.956(3)	Fe(10) - N(7)	2.139(4)
Fe(3) - O(31)	1.935(3)	Fe(10) - O(2)	2.061(3)
Fe(4) - O(4)	2.076(3)	Fe(10) - O(14)	2.030(3)
Fe(4) - O(5)	2.044(3)	Fe(10) - O(16)	1.995(3)
Fe(4) - O(7)	2.083(3)	Fe(10) - O(17)	1.981(3)
Fe(4) - O(22)	2.035(3)	Fe(10) - O(29)	1.881(3)

Γωνίες Δεσμών (°)

Fe(10) - O(17) - Fe(1)	94.1(2)	Fe(10) - O(29) - Fe(1)	97.3(2)
Fe(2) - O(18) - Fe(1)	98.8(2)	Fe(2) - O(30) - Fe(8)	130.4(2)
Fe(2) - O(19) - Fe(3)	104.0(2)	Fe(2) - O(30) - Fe(9)	126.5(2)
Fe(2) - O(20) - Fe(1)	99.3(2)	Fe(8) - O(30) - Fe(9)	99.7(2)
Fe(3) - O(21) - Fe(2)	105.2(2)	Fe(7) - O(31) - Fe(3)	134.9(2)
Fe(3) - O(22) - Fe(4)	96.8(2)	Fe(7) - O(31) - Fe(4)	125.0(2)
Fe(6) - O(23) - Fe(5)	95.5(2)	Fe(3) - O(31) - Fe(4)	100.1(2)
Fe(7) - O(24) - Fe(6)	100.3(2)	Fe(4) - O(32) - Fe(5)	121.6(2)
Fe(7) - O(25) - Fe(8)	103.7(2)	Fe(4) - O(32) - Fe(6)	135.5(2)
Fe(7) - O(26) - Fe(6)	100.5(2)	Fe(5) - O(32) - Fe(6)	97.7(2)
Fe(7) - O(27) - Fe(8)	104.4(2)	O(24) - Fe(6) - N(4)	91.3(2)
Fe(8) - O(28) - Fe(9)	96.5(2)	O(32) - Fe(6) - N(4)	172.3(2)
Fe(9) - O(29) - Fe(10)	123.0(2)	O(23) - Fe(6) - O(10)	92.3(2)

Fe(9) - O(29) - Fe(1)	137.8(2)	O(26) - Fe(6) - O(10)	166.7(2)
-----------------------	----------	-----------------------	----------

Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης **16**·2.5MeCN περιλαμβάνει το δεκαπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Fe}_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\text{PhCO}_2)_8(\text{pd})_4(\text{ap})_4(\text{N}_3)_2]$ (σχήμα 3.4-11, πάνω) και 2.5 μόρια πλέγματος MeCN.



Σχήμα 3.4-11: Κρυσταλλική δομή της ένωσης **16** (πάνω). Απλοποιημένη παρουσίαση της δομής του **16** με αφαίρεση των βενζοάτο υποκαταστατών (κάτω).

Ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}_{10}(\mu_3\text{-O})_4]^{22+}$ μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτει από δύο πυρήνες $[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2]^{11+}$ (σχήμα 3.4-11) οι οποίοι συνδέονται μέσω 4 υποκαταστατών 1,3- pd^{2-} (δύο σε κάθε πλευρά). Οι υποκαταστάτες συμπεριφέρονται ως $\eta^2:\eta^2:\mu_3$ γέφυρες

συνδέοντας ανα δύο, τρία ιόντα Fe [Fe(1), Fe(2), Fe(3) και Fe(6), Fe(7), Fe(8)]. Η περιφερειακή υποκατάσταση σε κάθε πενταπυρηνική μονάδα παρέχεται από δύο αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες ap^- , τέσσερις βενζοάτο υποκαταστάτες και ένα ιόν N_3^- . Οι υποκαταστάτες ap^- εντάσσονται με τον συνήθη $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ τρόπο ένταξης, οι βενζοάτο υποκαταστάτες με τον $syn, syn-\eta^1:\eta^1:\mu_2$ τρόπο, γεφυρώνοντας 2 άτομα Fe ο καθένας ενώ τα ιόντα N_3^- εντάσσονται τερματικά. Όλα τα ιόντα Fe βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση όπως αναφέρθηκε πιο πάνω και όλα εκτός από το Fe(2) και Fe(7) έχουν αριθμό ένταξης 6, υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Τα ιόντα Fe(2) και Fe(7) έχουν αριθμό ένταξης 5 και υιοθετούν γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας.

Όπως προκύπτει από υπολογισμούς BVS,^[249,250] τα μήκη δεσμών και την ισοστάθμιση των φορτίων όλα τα ιόντα Fe βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 (πίνακας 3.4-6, πάνω). Επιπλέον με υπολογισμούς BVS στα άτομα O επιβεβαιώθηκε η πλήρης αποπρωτονίωση των υποκαταστατών apH και $1,3-pdH_2$ καθώς και όλων των καρβοξυλικών υποκαταστατών. Τέλος, με αυτό τον τρόπο επιβεβαιώθηκε επίσης ότι οι μ_3 -O ομάδες (άτομα O29, O30, O31 και O32 στο *σχήμα 3.4-11*) είναι O^{2-} ομάδες (πίνακας 3.4-6, κάτω).

Πίνακας 3.4-6: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Fe και τα άτομα O της ένωσης $16\cdot H_2O$

	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	2.660	<u>3.144</u>
Fe2	2.636	<u>3.142</u>
Fe3	2.666	<u>3.158</u>
Fe4	2.674	<u>3.187</u>
Fe5	2.637	<u>3.123</u>
Fe6	2.754	<u>3.252</u>
Fe7	2.709	<u>3.229</u>
Fe8	2.657	<u>3.146</u>
Fe9	2.592	<u>3.090</u>
Fe10	2.686	<u>3.180</u>

	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O29	1.942	O^{2-}	μ_3-O^{2-}
O30	1.889	O^{2-}	μ_3-O^{2-}
O31	1.925	O^{2-}	μ_3-O^{2-}
O32	1.938	O^{2-}	μ_3-O^{2-}
O23	2.061	RO^-	ap^-
O22	1.981	RO^-	ap^-
O28	1.941	RO^-	ap^-
O17	1.949	RO^-	ap^-

O18	1.977	RO ⁻	1,3- <i>pd</i> ²⁻
O19	1.928	RO ⁻	1,3- <i>pd</i> ²⁻
O20	2.023	RO ⁻	1,3- <i>pd</i> ²⁻
O21	1.983	RO ⁻	1,3- <i>pd</i> ²⁻
O24	2.003	RO ⁻	1,3- <i>pd</i> ²⁻
O25	1.917	RO ⁻	1,3- <i>pd</i> ²⁻
O26	1.991	RO ⁻	1,3- <i>pd</i> ²⁻
O27	2.024	RO ⁻	1,3- <i>pd</i> ²⁻
O1	1.815	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O2	1.923	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O3	1.873	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O4	1.887	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O5	1.968	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O6	1.920	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O7	1.870	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O8	1.923	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O9	1.900	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O10	1.878	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O11	1.911	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O12	1.863	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O13	1.874	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O14	1.932	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O15	1.884	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O16	1.998	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻

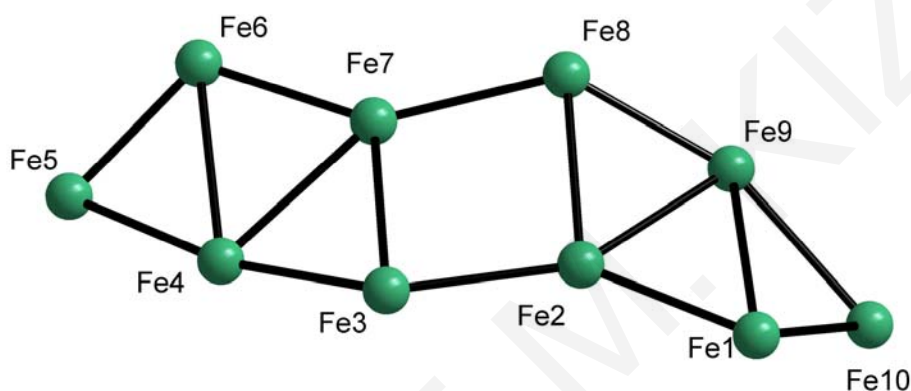
^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

Η [Fe₅(μ₃-O)₂]¹¹⁺ υπομονάδα του δομικού πυρήνα [Fe₁₀(μ₃-O)₄]²²⁺ μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο τριπυρηνικές μονάδες [Fe₃(μ₃-O)₂]⁷⁺ που μοιράζονται ένα κοινό ιόν Fe και είναι ανάλογη προς τη δομική μονάδα των πενταπυρηνικών ενώσεων **1-4** που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 3.2. Όπως αναφέρθηκε και στο συγκεκριμένο κεφάλαιο η τοπολογία που εμφανίζεται στη [Fe₅(μ₃-O)₂]¹¹⁺ υπομονάδα δεν έχει αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφία.

Μια προσεκτική εξέταση των Fe₁₀ πλειάδων στο χώρο καταδεικνύει την ανάπτυξη ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων (δεσμοί υδρογόνου) μεταξύ των ατόμων N (N3 και N6) των τερματικών N₃⁻ και των ομάδων -NH₂ των υποκαταστατών αρ⁻ που βρίσκονται απέναντί τους (N3 ... N8 ~3.08 Å και N6 ... N10 ~3.20 Å). Επιπλέον, παρατηρούνται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ της -NH₂ ομάδας (N10) του υποκαταστάτη αρ⁻ και μορίων MeCN που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα (MeCN ... N10 ~3.09 Å). Προσεκτική εξέταση στον τρόπο που πακετάρονται οι Fe₁₀ πλειάδες στο χώρο

καταδεικνύει ότι παρά το γεγονός ότι μεταξύ των πλειάδων δεν αναπτύσσονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου αυτές βρίσκονται σε σχετικά κοντινή απόσταση μεταξύ τους με τη μικρότερη απόσταση μεταξύ των ιόντων Fe^{3+} γειτονικών πλειάδων να είναι $\sim 6.95 \text{ \AA}$ (Fe3 ... Fe6).

Η τοπολογική διευθέτηση του Fe_{10} δομικού πυρήνα του συμπλόκου, μπορεί να περιγραφεί με βάση την πρόσφατη μελέτη των Κωστάκη και Powell^[251,252] ότι αποτελείται από 6 μονάδες σκαληνής τριγωνικής διαμόρφωσης και μια κεντρική τετράπλευρη μονάδα. Έτσι, το σύμπλοκο μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι τρικομβικό (trinodal) (2, 3, 4) (σχήμα 3.4-12) με συνολικό v.s. $(3)_2(3^2,4)_2(3,4,5)_2(3^2,4,5)_2(3^4,4^2,5)_2$. Λεπτομερής περιγραφή του υπολογισμού του συνολικού v.s. του συμπλόκου φαίνεται στον πίνακα 3.4-7.



Σχήμα 3.4-12: Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης 16

Πίνακας 3.4-7: Υπολογισμός του συμβόλου v.s. (vertex symbol) για την ένωση 16

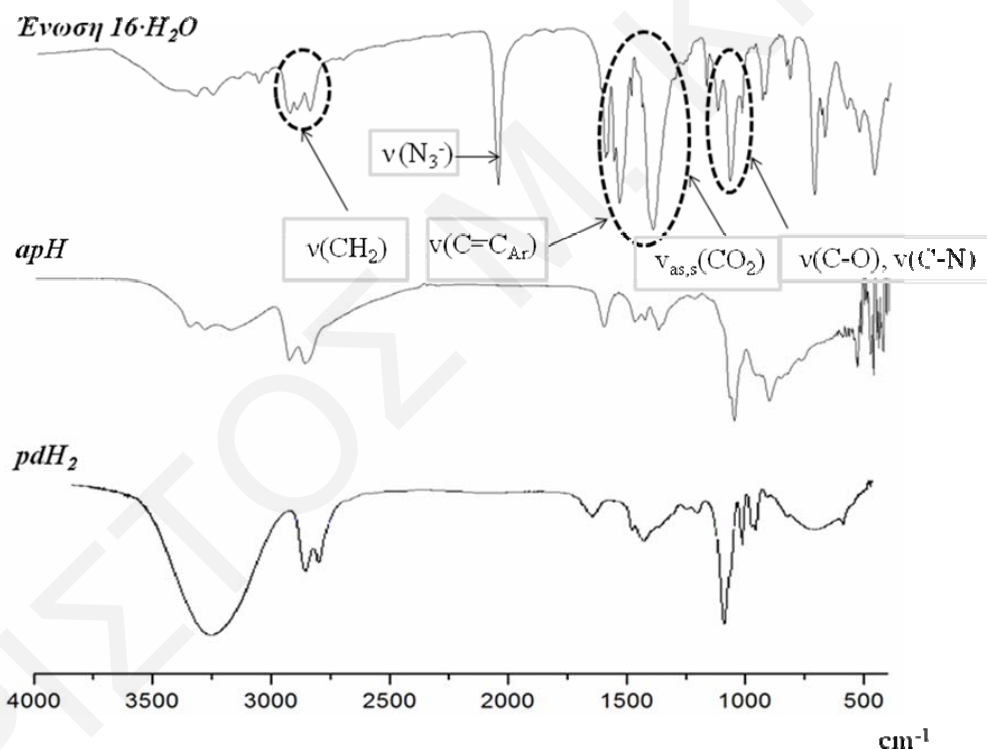
	c.n.	v.s.
Fe(5)	2	(3)
Fe(10)	2	(3)
Fe(1)	3	(3 ² ,4)
Fe(6)	3	(3 ² ,4)
Fe(9)	4	(3 ³ ,4 ² ,5)
Fe(4)	4	(3 ³ ,4,5)
Fe(2)	4	(3 ² ,4,5)
Fe(7)	4	(3 ² ,4 ² ,5)
Fe(3)	3	(3,4,5)
Fe(8)	3	(3,4,5)
Ολικό v.s.		$(3)_2(3^2,4)_2(3,4,5)_2(3^2,4,5)_2(3^4,4^2,5)_2$

Εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση αποκάλυψε ότι, μέχρι τη στιγμή της συγγραφής της παρούσας διατριβής, η τοπολογική διευθέτηση που εμφανίζεται στο σύμπλοκο $16 \cdot \text{H}_2\text{O}$ δεν έχει αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφία. Επιπλέον και ο δομικός

πυρήνας $[\text{Fe}_{10}(\mu_3\text{-O})_4]^{22+}$ της ένωσης $16\cdot\text{H}_2\text{O}$ δεν έχει ξαναεμφανιστεί στο παρελθόν με κανένα μέταλλο.

Φάσματα υπερόθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερόθρου της ένωσης αυτής έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος ενώ η περιγραφή του φάσματος υπερόθρου του υποκαταστάτη arH έχει γίνει σε προηγούμενο κεφάλαιο. Το φάσμα υπερόθρου του υποκαταστάτη rdH₂ παρουσιάζει χαρακτηριστική ευρεία ταινία στους 3366 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H. Επίσης στο φάσμα εμφανίζονται δύο ταινίες στους $2947, 2886\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών των ομάδων $-\text{CH}_2-$ της διόλης. Τέλος, στους 1062 cm^{-1} εμφανίζεται μια ταινία η οποία αποδίδεται στις δονήσεις των δεσμών C-OH.



Σχήμα 3.4-13: Φάσματα υπερόθρου των υποκαταστατών arH, rdH₂ και του συμπλόκου 16

Στο **σχήμα 3.4-13** παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα υπερόθρου του συμπλόκου $16\cdot\text{H}_2\text{O}$ και των υποκαταστατών arH και rdH₂. Όπως είναι φανερό η παρουσία ταινιών που εμφανίζονται στους $2932, 2903$ και 2847 cm^{-1} (δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων $-\text{CH}_2-$) καθώς επίσης και η ταινία περι τους 1076 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-OH}}$) μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσης δεσμών της arH ή της rdH₂ και αποτελούν ισχυρές ενδείξεις ότι με ένα από τους δύο ή και οι δύο υποκαταστάτες είναι ενταγμένοι

στην ένωση. Η ισχυρή ταινία περί τους 2052 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των ανιόντων N_3^- υποδηλώνοντας την ύπαρξή τους στο μόριο. Τέλος, οι ταινίες που παρατηρούνται στην περιοχή $1593\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις αντισυμμετρικές, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, και συμμετρικές, $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$, δονήσεις τάσης των βενζοϊκών υποκαταστατών υποδηλώνοντας την ύπαρξή τους στην ένωση.

3.4.4 Χαρακτηρισμός της ένωσης 17·2H₂O

Κρυσταλλική δομή

Η ένωση **17·8MeCN** κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου *P*₁. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση αυτή δίνονται στον **πίνακα 3.4-8**.

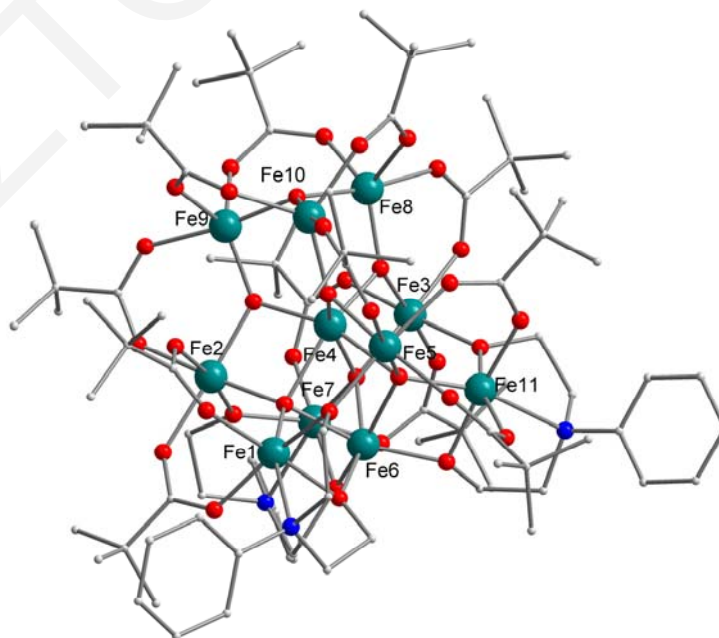
Πίνακας 3.4-8: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση **17·8MeCN**

Μήκη δεσμών (Å)			
Fe(1) - O(15)	1.935(2)	Fe(6) - O(200)	1.927(2)
Fe(1) - O(11)	1.981(2)	Fe(6) - O(9)	2.074(2)
Fe(1) - O(35)	1.983(2)	Fe(6) - O(14)	2.074(2)
Fe(1) - O(44)	1.991(2)	Fe(6) - O(15)	2.090(2)
Fe(1) - O(19)	2.000(2)	Fe(7) - O(14)	1.922(2)
Fe(1) - N(4)	2.357(3)	Fe(7) - O(5)	1.977(2)
Fe(2) - O(7)	1.949(2)	Fe(7) - O(200)	1.993(2)
Fe(2) - O(15)	1.984(2)	Fe(7) - O(33)	1.996(2)
Fe(2) - O(5)	2.007(2)	Fe(7) - O(37)	1.999(2)
Fe(2) - O(26)	2.011(2)	Fe(7) - N(1)	2.388(3)
Fe(2) - O(30)	2.044(2)	Fe(8) - O(50)	1.839(2)
Fe(2) - O(18)	2.056(2)	Fe(8) - O(3)	1.946(2)
Fe(3) - O(50)	1.944(2)	Fe(8) - O(45)	1.952(2)
Fe(3) - O(14)	1.973(2)	Fe(8) - O(43)	1.975(2)
Fe(3) - O(2)	1.996(2)	Fe(8) - O(28)	2.017(2)
Fe(3) - O(21)	2.022(2)	Fe(9) - O(7)	1.850(2)
Fe(3) - O(20)	2.048(2)	Fe(9) - O(3)	1.939(2)
Fe(3) - O(25)	2.053(2)	Fe(9) - O(42)	1.962(2)
Fe(4) - O(50)	1.927(2)	Fe(9) - O(41)	1.989(3)
Fe(4) - O(8)	1.932(2)	Fe(9) - O(39)	2.027(2)
Fe(4) - O(7)	1.935(2)	Fe(10) - O(8)	1.850(2)
Fe(4) - O(15)	2.100(2)	Fe(10) - O(3)	1.937(2)
Fe(4) - O(9)	2.114(2)	Fe(10) - O(48)	1.963(3)
Fe(4) - O(14)	2.154(2)	Fe(10) - O(23)	1.992(2)
Fe(5) - O(8)	1.953(2)	Fe(10) - O(47)	2.007(2)
Fe(5) - O(9)	1.989(2)	Fe(11) - O(9)	1.928(2)
Fe(5) - O(11)	2.000(2)	Fe(11) - O(36)	1.982(2)
Fe(5) - O(16)	2.015(2)	Fe(11) - O(34)	1.992(2)
Fe(5) - O(27)	2.053(2)	Fe(11) - O(2)	1.990(2)
Fe(5) - O(17)	2.054(2)	Fe(11) - O(22)	1.998(2)

Fe(6) - O(44)	1.920(2)	Fe(11) - N(55)	2.362(3)
Fe(6) - O(34)	1.925(2)		

Γωνίες Δεσμών (°)			
Fe(1) - O(11) - Fe(5)	127.07(10)	Fe(5) - O(9) - Fe(6)	134.69(10)
Fe(7) - O(14) - Fe(3)	115.83(10)	Fe(11) - O(9) - Fe(4)	133.07(10)
Fe(7) - O(14) - Fe(6)	97.00(8)	Fe(5) - O(9) - Fe(4)	93.67(9)
Fe(3) - O(14) - Fe(6)	134.99(11)	Fe(6) - O(9) - Fe(4)	84.67(8)
Fe(7) - O(14) - Fe(4)	134.56(11)	Fe(10) - O(3) - Fe(9)	117.60(10)
Fe(3) - O(14) - Fe(4)	92.87(8)	Fe(10) - O(3) - Fe(8)	117.06(11)
Fe(6) - O(14) - Fe(4)	83.67(7)	Fe(9) - O(3) - Fe(8)	117.14(10)
Fe(7) - O(5) - Fe(2)	126.54(11)	Fe(9) - O(7) - Fe(4)	121.60(11)
Fe(11) - O(2) - Fe(3)	127.64(11)	Fe(9) - O(7) - Fe(2)	129.42(11)
Fe(6) - O(34) - Fe(11)	99.57(9)	Fe(4) - O(7) - Fe(2)	100.08(9)
Fe(1) - O(15) - Fe(2)	116.03(10)	Fe(10) - O(8) - Fe(4)	122.39(11)
Fe(1) - O(15) - Fe(6)	96.55(9)	Fe(10) - O(8) - Fe(5)	129.45(11)
Fe(2) - O(15) - Fe(6)	134.85(10)	Fe(4) - O(8) - Fe(5)	100.83(10)
Fe(1) - O(15) - Fe(4)	133.10(10)	Fe(8) - O(50) - Fe(4)	122.32(11)
Fe(2) - O(15) - Fe(4)	93.56(8)	Fe(8) - O(50) - Fe(3)	129.11(11)
Fe(6) - O(15) - Fe(4)	84.60(7)	Fe(4) - O(50) - Fe(3)	101.28(9)
Fe(6) - O(44) - Fe(1)	100.44(9)	Fe(12) - O(1) - Fe(12)	179.997(1)
Fe(11) - O(9) - Fe(5)	115.91(10)	Fe(6) - O(200) - Fe(7)	99.59(9)
Fe(11) - O(9) - Fe(6)	96.68(9)		

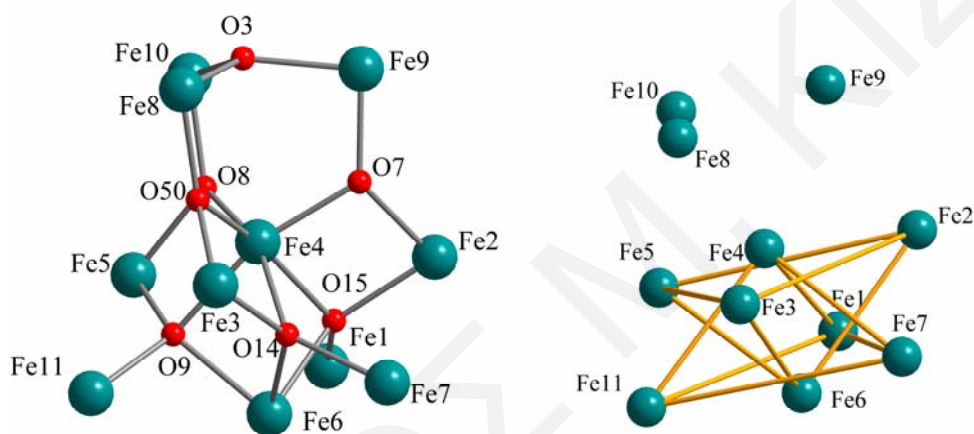
Η ασύμμετρη μονάδα του **17·8MeCN** αποτελείται από το $[\text{Fe}_{11}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_3(\text{N-Phdea})_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}]^+$ κατιόν, μισό $[\text{Fe}_2\text{OCl}_6]^{2-}$ ανιόν και 8 μόρια MeCN που σταθεροποιούν το κρυσταλλικό πλέγμα (σχήμα 3.4-14).



Σχήμα 3.4-14: Κρυσταλλική δομή του κατιόντος $[\text{Fe}_{11}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_3(\text{N-Phdea})_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}]^+$

Η γεωμετρία ένταξης γύρω από τα δύο ιόντα Fe^{3+} του ανιονικού συμπλόκου $[Fe_2OCl_6]^{2-}$ είναι τετραεδρική, ενώ στην περίπτωση του κατιοντικού $[Fe_{11}(\mu_3-O)_4(\mu_4-O)_3(N-Phdea)_3(O_2CC(CH_3)_3)_{12}]^+$ απαντάται η τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία (αριθμός ένταξης 5, Fe8, Fe9, Fe10) και η παραμορφωμένη οκταεδρική (Fe1, Fe2, Fe3, Fe4, Fe5, Fe6, Fe7 και Fe11).

Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου $[Fe_{11}(\mu_3-O)_4(\mu_4-O)_3(N-Phdea)_3(O_2CC(CH_3)_3)_{12}]^+$ (σχήμα 3.4-15) μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από τρεις ομάδες ιόντων Fe (μία ομάδα τριών Fe^{3+} (Fe8 - Fe9 - Fe10) και δύο ομάδες τεσσάρων Fe^{3+} (Fe2 - Fe3 - Fe4 - Fe5 και Fe1 - Fe6 - Fe7 - Fe11) οι οποίες είναι τοποθετημένες η μια πάνω από την άλλη με την πρώτη και τρίτη ομάδες να κατέχουν τις ακρινές θέσεις του δομικού πυρήνα και τη μεσαία να βρίσκεται ανάμεσά τους.



Σχήμα 3.4-15: *Αριστερά:* Απεικόνιση του δομικού πυρήνα $[Fe_{11}(\mu_3-O)_4(\mu_4-O)_3]^{19+}$. *Δεξιά:* Απεικόνιση μόνο των ιόντων Fe^{3+} του δομικού πυρήνα όπου δίνεται έμφαση στις δύο αντεστραμμένες τριγωνικές πυραμίδες

Οι δύο ομάδες που αποτελούνται από τέσσερα ιόντα Fe^{3+} η καθεμία σχηματίζουν δύο αντεστραμμένες μεταξύ τους τριγωνικές πυραμίδες. Οι δύο τριγωνικές πυραμίδες περιλαμβάνουν τρία ιόντα Fe^{3+} η καθεμία τα οποία βρίσκονται στις κορυφές ενός ισόπλευρου τριγώνου το οποίο ορίζεται από τα ιόντα Fe1, Fe7, Fe11 και Fe2, Fe3, Fe5 και ένα ιόν Fe^{3+} το οποίο ισαπέχει από τα άλλα τρία ιόντα Fe^{3+} και βρίσκεται λίγο κάτω (ιόν Fe6) ή λίγο πάνω (ιόν Fe4) από τα επίπεδα που ορίζονται από τα άλλα τρία αντίστοιχα. Το άτομο O της $[Fe_3O]^{7+}$ υπομονάδας βρίσκεται στην ίδια ευθεία με τα δύο ιόντα Fe^{3+} που είναι τοποθετημένα στις κορυφές των δύο τριγωνικών πυραμίδων. Τα ιόντα Fe^{3+} της οξοκεντρωμένης τριγωνικής υπομονάδας συνδέονται με την δεύτερη ομάδα μέσω μ_3-O^{2-} γεφυρών και συγκεκριμένα το κάθε ιόν Fe^{3+} της πρώτης ομάδας συνδέεται με δύο ιόντα Fe^{3+} της δεύτερης ομάδας (ο Fe8 με Fe3 και Fe4, ο Fe9 με Fe2 και Fe4, ο Fe10 με Fe4 και

Fe5), ενώ τα ιόντα Fe^{3+} της δεύτερης ομάδας συνδέονται ανα δύο με δύο ιόντα Fe της τρίτης μέσω $\mu_4\text{-O}^{2-}$ γεφυρών. Συγκεκριμένα τα ιόντα Fe2 και Fe4 συνδέονται μέσω $\mu_4\text{-O}^{2-}$ γέφυρας με τα Fe1 και Fe6, τα Fe3 και Fe4 με τα Fe6 και Fe7 και τα Fe4 και Fe5 με τα Fe6 και Fe11 οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό του $[\text{Fe}_{11}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_3]^{19+}$ δομικού πυρήνα.

Στο δομικό πυρήνα εντάσσονται 3 πλήρως αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες N-Phdea²⁻ οι οποίοι συμπεριφέρονται ως $\eta^2:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ γέφυρες συνδέοντας 3 ιόντα Fe ο κάθε υποκαταστάτης. Η περιφερειακή υποκατάσταση του δομικού πυρήνα συμπληρώνεται από δώδεκα πιβαλάτο υποκαταστάτες οι οποίοι εντάσσονται με τον συνήθη $\text{syn},\text{syn-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$ τρόπο, γεφυρώνοντας 2 άτομα Fe ο καθένας.

Το αντισταθμιστικό ανιόν $[\text{Fe}_2\text{OCl}_6]^{2-}$ που παρατηρείται στην ένωση **17·2H₂O** είναι πολύ γνωστό στη βιβλιογραφία^[335-338] και αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Nelson και τους συνεργάτες του^[339] το 1978. Πρόκειται ουσιαστικά για το διμερές $[\text{Cl}_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{OFe}^{\text{III}}\text{Cl}_3]^{2-}$ το οποίο προκύπτει από την *in situ* υδρόλυση του FeCl_3 και αποτελείται από δύο ιόντα Fe^{3+} τα οποία συνδέονται μέσω μιας $\mu_2\text{-O}^{2-}$ γέφυρας σε μια σχεδόν γραμμική διάταξη. Η τετραεδρική γεωμετρία των Fe^{3+} ιόντων συμπληρώνεται από τρία τερματικά ιόντα Cl σε κάθε Fe^{3+} .

Τα ιόντα Fe, τόσο του ανιόντος όσο και του κατιόντος βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση, όπως προκύπτει από υπολογισμούς BVS,^[249,250] προσεκτικό έλεγχο στα μήκη δεσμού και την ισοστάθμιση των φορτίων (**πίνακας 3.4-9**, πάνω) στην ένωση. Επιπλέον, με υπολογισμούς BVS στα άτομα O επιβεβαιώθηκε η πλήρης αποπρωτονίωση των N-PhdeaH₂ και των καρβοξυλικών υποκαταστατών καθώς επίσης και ότι οι $\mu_3\text{-O}$ (άτομα O3, O7, O8 και O50 στο **σχήμα 3.4-15**) και $\mu_4\text{-O}$ ομάδες (άτομα O9, O14 και O15 στο **σχήμα 3.4-15**) αντιστοιχούν σε ανιόντα O^{2-} (**πίνακας 3.4-9**, κάτω).

Πίνακας 3.4-9 Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Fe και τα άτομα O της ένωσης **17·2H₂O**

	Fe(II)	Fe(III)
Fe(1)	2.567	<u>3.048</u>
Fe(2)	2.619	<u>3.122</u>
Fe(3)	2.639	<u>3.146</u>
Fe(4)	2.565	<u>3.057</u>
Fe(5)	2.603	<u>3.103</u>
Fe(6)	2.714	<u>3.235</u>
Fe(7)	2.558	<u>3.037</u>
Fe(8)	2.607	<u>3.108</u>
Fe(9)	2.555	<u>3.045</u>
Fe(10)	2.575	<u>3.070</u>
Fe(11)	2.566	<u>3.047</u>
Fe(12)	2.812	<u>3.141</u>

	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O3	1.747	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O7	1.925	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O8	1.924	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O50	1.974	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O9	1.867	O ²⁻	μ ₄ -O ²⁻
O15	1.858	O ²⁻	μ ₄ -O ²⁻
O14	1.865	O ²⁻	μ ₄ -O ²⁻
O11	1.907	RO ⁻	N-Phdea ²⁻
O44	2.031	RO ⁻	N-Phdea ²⁻
O2	1.902	RO ⁻	N-Phdea ²⁻
O34	2.039	RO ⁻	N-Phdea ²⁻
O200	2.029	RO ⁻	N-Phdea ²⁻
O42	2.014	RO ⁻	N-Phdea ²⁻
O43	2.032	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O41	1.978	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O48	2.031	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O45	2.063	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O23	2.026	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O39	1.994	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O26	1.956	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O25	1.993	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O37	1.926	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O30	1.988	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O35	1.895	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O16	1.956	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O47	1.986	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O28	2.012	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O21	1.990	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O33	1.972	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O20	1.919	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O27	1.962	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O36	1.955	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O17	1.936	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O22	1.941	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O18	1.900	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O19	2.010	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

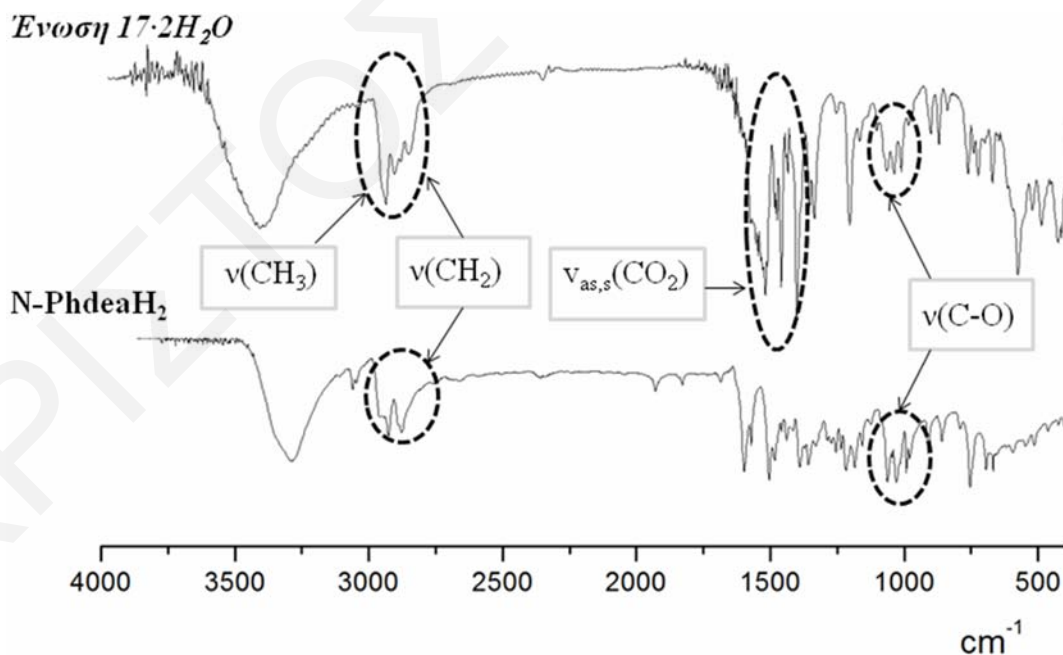
Μια προσεκτική εξέταση στον τρόπο που πακετάρονται τα Fe₁₁ και Fe₂ μόρια στο χώρο, καταδεικνύει ότι παρά το γεγονός ότι μεταξύ τους δεν αναπτύσσονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου αυτά είναι σχετικά κοντά μεταξύ τους όπως φαίνεται και από τη

μικρότερη απόσταση μεταξύ των ιόντων Fe^{3+} γειτονικών Fe_{11} και Fe_2 μορίων που είναι $\sim 6.18 \text{ \AA}$ ($\text{Fe}_6 \dots \text{Fe}_{12}$). Αντίθετα οι γειτονικές Fe_{11} πλειάδες είναι αρκετά καλά διαχωρισμένες μεταξύ τους κάτι που φαίνεται και από τη μικρότερη απόσταση $\text{Fe} \dots \text{Fe}$ μεταξύ ιόντων Fe^{3+} γειτονικών Fe_{11} πλειάδων που είναι $\sim 9.66 \text{ \AA}$ ($\text{Fe}_1 \dots \text{Fe}_5$).

Εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση αποκάλυψε ότι, μέχρι τη στιγμή της συγγραφής της παρούσας διατριβής, ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}_{11}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_3]^{19+}$ που εμφανίζεται στο σύμπλοκο $17 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ δεν έχει αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφία.

Φάσματα υπερόθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερόθρου της ένωσης αυτής έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος. Στο **σχήμα 3.4-16** παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα του συμπλόκου $17 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και του υποκαταστάτη N-PhdeaH₂. Το φάσμα υπερόθρου του υποκαταστάτη N-PhdeaH₂ παρουσιάζει μια χαρακτηριστική ευρεία ταινία στους 3337 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H ενώ οι ταινίες που εμφανίζονται στους 2959 , 2926 και 2878 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H (των ομάδων $-\text{CH}_2-$). Στην περιοχή $1597\text{-}1483 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις τάσης των αρωματικών δακτυλίων, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}})$, ενώ η ταινία που εμφανίζεται στους $1063\text{-}975 \text{ cm}^{-1}$ μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O.



Σχήμα 3.4-16: Φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη N-PhdeaH₂ και της ένωσης $17 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Όπως φαίνεται από το **σχήμα 3.4-16** οι ταινίες που παρατηρούνται στην περιοχή $2959\text{-}2878 \text{ cm}^{-1}$ του φάσματος του υποκαταστάτη και αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων $-\text{CH}_2-$ του, παρατηρούνται στην αντίστοιχη περιοχή του

φάσματος της ένωσης **17·2H₂O**. Για την ένωση όμως, οι δονήσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν τόσο στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων –CH₂– του υποκαταστάτη, όσο και στις δονήσεις τάσης των ομάδων –CH₃ των υποκαταστατών (CH₃)₃CCO₂⁻. Μια καλή ένδειξη της παρουσίας του υποκαταστάτη στην ένωση αποτελεί ίσως η εμφάνιση ταινίας στην περιοχή 1098–1009 cm⁻¹ η οποία μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O των αλκόξυ ομάδων του οργανικού μορίου N-Phdea²⁻. Η ένταξη των πιβαλάτο υποκαταστατών στην ένωση επιβεβαιώνεται από την παρουσία ισχυρών ταινιών που παρατηρούνται στην περιοχή 1582-1553 και 1427 cm⁻¹ και αποδίδονται στις ν_{as,s}(CO₂) των πιβαλάτο υποκαταστατών, καθώς επίσης και από την διπλή ταινία περί τους 1379 και 1362 cm⁻¹ που είναι χαρακτηριστική για διακλαδούμενες αλυσίδες ατόμων άνθρακα (*t*-Bu) και παρατηρήθηκε σε όλα τα φάσματα συμπλόκων που περιγράφηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια και φέρουν ενταγμένους του πιβαλάτο υποκαταστάτες.

3.4.5 Μαγνητικές Ιδιότητες

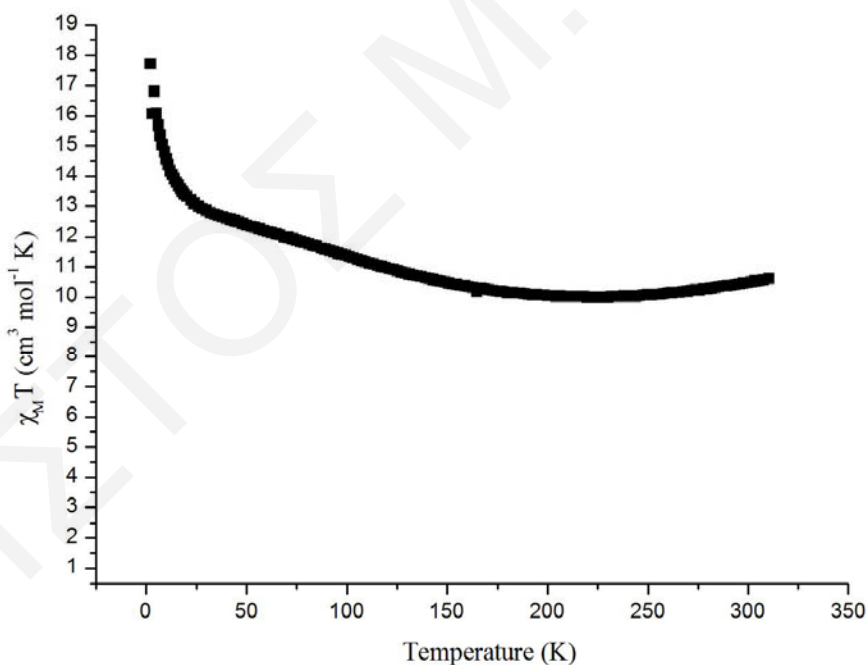
Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, ενώσεις πολύ παρόμοιες με τις **14** και **15·2H₂O** είχαν ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία και οι μαγνητικές τους ιδιότητες είχαν μελετηθεί στο παρελθόν κι έτσι, δεν προχωρήσαμε στη μαγνητική μελέτη των ενώσεων αυτών. Επιπλέον, λόγω της πολύ χαμηλής απόδοσης της ένωσης **16·H₂O** δεν κατέσται δυνατή η σύνθεσή της σε τέτοια ποσότητα που να μας επιτρέπει τη μαγνητική της μελέτη.

Στη συνέχεια περιγράφονται τα αποτελέσματα της μαγνητικής μελέτης της ένωσης **17·2H₂O**. Μελέτες μεταβολής της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία dc μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T πραγματοποιήθηκαν σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **17·2H₂O** στην περιοχή θερμοκρασιών 310.6 – 1.9 K. Επίσης, μελέτες ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$ vs H/T) σε πολυκρυσταλλικό μίγμα της ένωσης πραγματοποιήθηκαν στους 2 και 5 K και σε μαγνητικά πεδία έντασης ως 7 T προκειμένου να εξαχθούν πιο ασφαλή συμπεράσματα για την τιμή σπιν της ένωσης.

Στην προκειμένη περίπτωση η δυσκολία στη μελέτη μαγνητικών ιδιοτήτων της πρωτότυπης κατιονικής Fe₁₁ ένωσης προέρχεται από το γεγονός ότι αυτή συγκρυσταλλώνει με ένα παραμαγνητικό αντισταθμιστικό ανιόν, το [Fe₂OCl₆]²⁻ και άρα η επεξεργασία των μαγνητικών δεδομένων της ένωσης θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει και αφαίρεση της μαγνητικής συνεισφοράς του αντισταθμιστικού ανιόντος. Πράγματι, το αντισταθμιστικό ανιόν [Fe₂OCl₆]²⁻ μετρήθηκε (έγιναν dc και μελέτες ανηγμένης μαγνήτισης) υπό τις ίδιες συνθήκες που μετρήθηκε η ένωση **17·2H₂O**. Στη συνέχεια η

συνεισφορά του αφαιρέθηκε και στα διαγράμματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια περιλαμβάνεται μόνο η συνεισφορά του Fe_{11} κατιόντος στις μαγνητικές ιδιότητες της $17\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

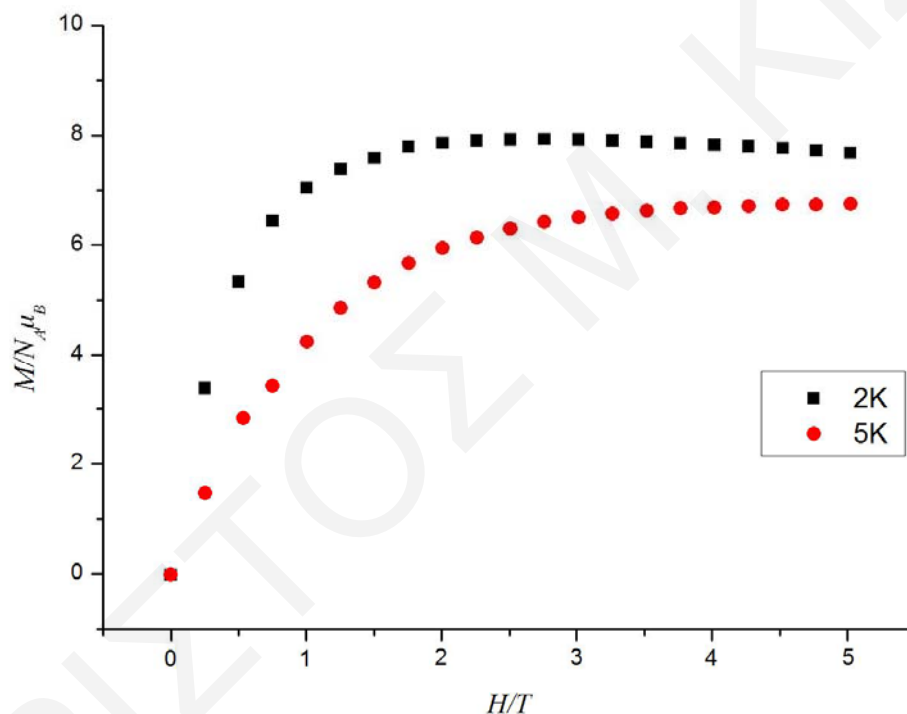
Από την επεξεργασία των δεδομένων dc μαγνητικών μελετών για την ένωση $17\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ προέκυψε το διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που φαίνεται στο *σχήμα 3.4-17*. Όπως φαίνεται από αυτό η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $13.24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, μειώνεται αρχικά και στη συνέχεια αυξάνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία μέχρι το μέγιστο στους 1.9 K ($18.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Η τιμή $\chi_M T$ στη θερμοκρασία δωματίου είναι σημαντικά χαμηλότερη από την αναμενόμενη τιμή για έντεκα μη αλληλεπιδρώντα μεταλλοϊόντα Fe^{3+} ($S = 5/2$) ($48.125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), γεγονός ενδεικτικό της ύπαρξης αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων Fe^{3+} της ένωσης. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, παρατηρείται αύξηση της τιμής $\chi_M T$. Η μέγιστη τιμή που παρατηρείται στους 1.9 K είναι πολύ κοντά στην τιμή μοναδικού σπιν για μία ένωση με σπιν βασικής κατάστασης $S_T = 11/2$ που είναι $17.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($g=2$).



Σχήμα 3.4-17: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $17\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η τιμή του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση, S_T , για την ένωση $17\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της μαγνήτισης (M) συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου (H) σε θερμοκρασίες 2.0 και 5.0 K. Τα αποτελέσματα παρατίθενται

στο **σχήμα 3.4-18**, υπό τη μορφή της γραφικής παράστασης της ανηγμένης μαγνήτισης, $M/N\mu_B$, συναρτήσει του πηλίκου H/T . Όπως φαίνεται οι ισόθερμες καμπύλες παρουσιάζουν μια συνεχή αύξηση της ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$) με την αύξηση της τιμής του μαγνητικού πεδίου και φτάνουν σε κατάσταση κορεσμού περίπου στα 5 T (7.68 και 6.75 για 2 και 5 K, αντίστοιχα) που αντιστοιχούν σε χαμηλότερη τιμή σπιν στη βασική κατάσταση $S_T = 9/2$ από αυτή που βρέθηκε από τις dc μελέτες. Τα συμπεράσματα λοιπόν από τις μελέτες ανηγμένης μαγνήτισης δε φαίνεται να επιβεβαιώνουν αυτά που προκύπτουν από τις dc μελέτες. Συνεπώς, αν και χρειάζονται περισσότερες μελέτες προκειμένου να προσδιοριστεί με βεβαιότητα η τιμή σπιν της βασικής κατάστασης για την ένωση, μπορούμε να συμπαιράνουμε ότι αυτή εμφανίζει σχετικά υψηλή τιμή ($S_T = 9/2$ ή $11/2$).



Σχήμα 3.4-18: Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, που στη συγκεκριμένη περίπτωση εκφράζεται ως $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T σε θερμοκρασίες 2.0 K (■) και 5.0 K (●) και για την ένωση $17\cdot 2H_2O$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.5

ΕΤΕΡΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ Fe/3d ΚΑΙ Fe/Ce

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι κρυσταλλικές δομές και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ενώσεων μικτού μετάλλου Fe/3d και Fe/Ce, με τους υποκαταστάτες apH και 2-hmpipH. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται η ένωση $[\text{Fe}_3\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CPh})_7] \cdot \text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($18 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$) με δομικό πυρήνα $[\text{Fe}_3\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O})_2]^{11+}$ ανάλογο του $[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2]^{11+}$ που περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο 3.2 καθώς και δύο νέοι τύποι ετεροπυρηνικών συμπλόκων Fe/Ce με δομικούς πυρήνες $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4]^{20+}$ και $[\text{Fe}_2\text{Ce}_2\text{Na}_2(\mu_4\text{-O})_2]^{12+}$. Ο πρώτος τύπος απαντάται στις ενώσεις $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (19), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_4]$ (20), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Br})_4]$ (21), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(2\text{-hmpip})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (22), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4]$ (23) και ο δεύτερος στην ένωση $[\text{Fe}_2\text{Ce}_2\text{Na}_2(\mu_4\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_8(\text{N}_3)_2(\text{ap})_2]_n$ [(24)_n].

3.5.1 Χαρακτηρισμός της ένωσης $18 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$ Κρυσταλλική δομή

Η ένωση $18 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$ κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου $P2_1/n$. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση αυτή παρουσιάζονται στον *πίνακα 3.5-1*.

Πίνακας 3.5-1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση $18 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$

Μήκη Δεσμών			
Fe01 ... Fe03	3.4851(31)	Fe03 - O010	1.855(9)
Fe01 ... Mn2	2.941(3)	Fe03 - O006	1.988(11)
Fe01 ... Mn4	3.2479(30)	Fe03 - O018	1.986(8)
Fe01 ... Fe05	3.5218(32)	Fe03 - O008	2.001(10)
Mn2 ... Fe03	3.3001(31)	Fe03 - O17	2.059(9)
Fe03 ... Fe05	3.0843(30)	Fe03 - N14	2.113(12)
Mn4 ... Fe05	3.007(3)	Mn4 - O028	1.843(8)
Fe01 - O028	1.887(9)	Mn4 - O020	1.885(9)
Fe01 - O010	1.941(9)	Mn4 - O014	1.980(10)
Fe01 - O013	1.984(10)	Mn4 - N1	2.079(10)
Fe01 - O019	2.048(8)	Mn4 - O022	2.142(11)
Fe01 - O016	2.097(10)	Mn4 - O012	2.205(11)

Fe01 - O015	2.092(9)	Fe05 - O024	1.977(11)
Mn2 - O010	1.882(9)	Fe05 - O008	1.982(9)
Mn2 - O015	1.920(9)	Fe05 - O020	2.049(8)
Mn2 - O007	1.973(10)	Fe05 - O028	2.047(10)
Mn2 - N034	2.049(10)	Fe05 - O018	2.053(10)
Mn2 - O009	2.160(10)	Fe05 - N4	2.107(11)
Mn2 - O025	2.199(9)		

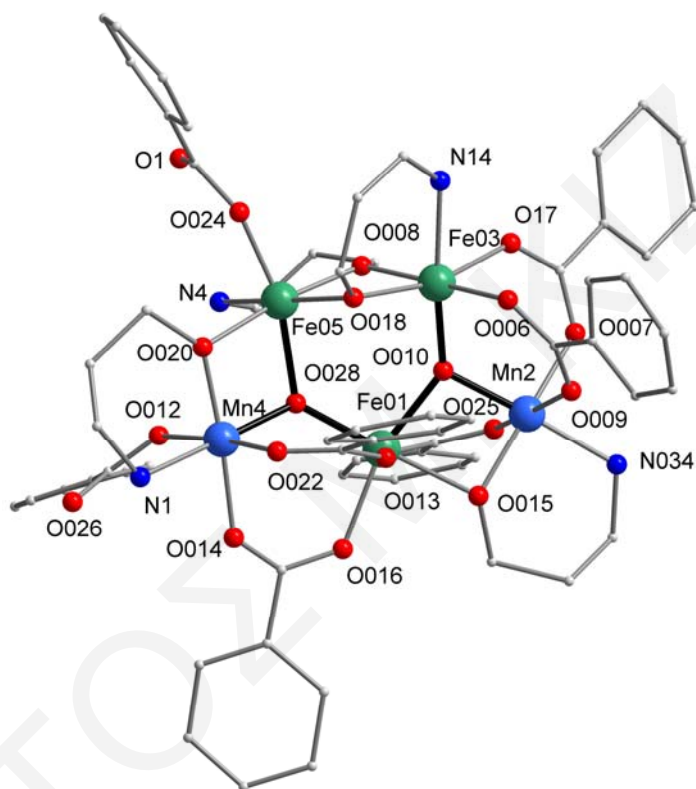
Γωνίες Δεσμών

Fe(05)-O(008)-Fe(03)	101.5(4)	O(008)-Fe(03)-N(14)	95.3(5)
Fe(03)-O(010)-Mn(2)	124.0(4)	O(17)-Fe(03)-N(14)	80.3(4)
Fe(03)-O(010)-Fe(01)	133.3(4)	O(028)-Mn(4)-O(020)	84.0(4)
Mn(2)-O(010)-Fe(01)	100.6(4)	O(028)-Mn(4)-O(014)	100.2(4)
Mn(2)-O(015)-Fe(01)	94.2(4)	O(020)-Mn(4)-O(014)	175.4(4)
Fe(03)-O(018)-Fe(05)	99.5(4)	O(028)-Mn(4)-N(1)	176.5(4)
Mn(4)-O(020)-Fe(05)	99.6(3)	O(020)-Mn(4)-N(1)	94.0(4)
Mn(4)-O(028)-Fe(01)	121.1(5)	O(014)-Mn(4)-N(1)	81.8(4)
Mn(4)-O(028)-Fe(05)	101.1(4)	O(028)-Mn(4)-O(022)	94.3(4)
Fe(01)-O(028)-Fe(05)	127.0(5)	O(020)-Mn(4)-O(022)	90.9(4)
O(028)-Fe(01)-O(015)	177.4(4)	O(014)-Mn(4)-O(022)	90.5(4)
O(010)-Fe(01)-O(015)	78.0(4)	N(1)-Mn(4)-O(022)	82.8(4)
O(013)-Fe(01)-O(015)	85.6(4)	O(028)-Mn(4)-O(012)	90.4(4)
O(019)-Fe(01)-O(015)	86.7(3)	O(020)-Mn(4)-O(012)	92.6(4)
O(006)-Fe(03)-O(018)	98.3(4)	O(028)-Fe(01)-O(010)	99.8(4)
O(010)-Fe(03)-O(008)	87.6(4)	O(028)-Fe(01)-O(013)	93.3(4)
O(006)-Fe(03)-O(008)	177.1(4)	O(010)-Fe(01)-O(013)	93.0(4)
O(018)-Fe(03)-O(008)	78.8(4)	O(028)-Fe(01)-O(019)	94.6(4)
O(010)-Fe(03)-O(17)	94.4(4)	O(010)-Fe(01)-O(019)	90.4(3)
O(006)-Fe(03)-O(17)	90.6(4)	O(013)-Fe(01)-O(019)	170.8(4)
O(018)-Fe(03)-O(17)	164.8(5)	O(028)-Fe(01)-O(016)	97.4(4)
O(008)-Fe(03)-O(17)	92.1(4)	O(010)-Fe(01)-O(016)	162.6(4)
O(010)-Fe(03)-N(14)	174.0(4)	O(013)-Fe(01)-O(016)	89.2(4)
O(006)-Fe(03)-N(14)	84.2(5)	O(019)-Fe(01)-O(016)	85.1(3)

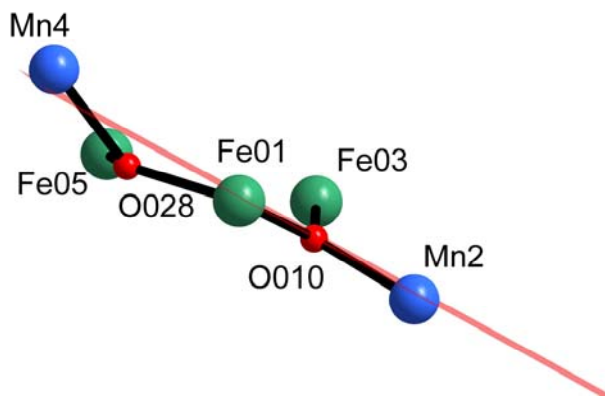
Η ασύμμετρη μονάδα του **18·2H₂O·MeCN** αποτελείται από το σύμπλοκο [Fe₃Mn₂(μ₃-O)₂(ap)₄(PhCO₂)₇] (*σχήμα 3.5-1*), δύο μόρια H₂O και ένα μόριο MeCN που σταθεροποιούν το κρυσταλλικό πλέγμα.

Η ένωση **18·2H₂O·MeCN** είναι παρόμοια με την **1·MeCN** ([Fe₅(μ₃-O)₂(ap)₄(O₂CPh)₇]·MeCN) που περιγράφηκε προηγούμενα (κεφάλαιο 3.2, *σχήμα 3.2-1*). Η κυριότερη διαφορά μεταξύ της πενταπυρηνικής πλειάδας Fe **1·MeCN** και της

18·2H₂O·MeCN εντοπίζεται στην παρουσία δύο ιόντων Mn στις αντίστοιχες θέσεις που για την **1·MeCN** υπήρχαν ιόντα Fe. Έτσι ενώ το σύμπλοκο **1·MeCN** περιέχει το δομικό πυρήνα $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})_2]^{11+}$, το σύμπλοκο **18·2H₂O·MeCN** περιέχει τον αντίστοιχο $[\text{Fe}_3\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O})_2]^{11+}$ πυρήνα. Και σ' αυτήν την περίπτωση ο πυρήνας υιοθετεί μια σχεδόν επίπεδη διάταξη με μέση απόκλιση από το γεωμετρικά καλύτερο επίπεδο ~ 0.25 Å και με την μεγαλύτερη απόκλιση από αυτό το επίπεδο να παρατηρείται για τον Fe5 και το O028 ($\sim 0.42\text{-}0.45$ Å) (σχήμα 3.5-2).



Σχήμα 3.5-1: Κρυσταλλική δομή της ένωσης **18**



Σχήμα 3.5-2: Ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}_3\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O})_2]^{11+}$ της ένωσης **18·2H₂O·MeCN**. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται το γεωμετρικά βέλτιστο επίπεδο που περνά από όλα τα άτομα του δομικού πυρήνα

Τόσο τα άτομα Fe όσο και τα άτομα του Mn έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Χαρακτηριστική είναι η παρουσία αξονικής επιμήκυνσης Jahn-Teller (O009 - Mn2 - O025 και O012 - Mn4 - O022, *σχήμα 3.5-1*) στα δύο ιόντα Mn³⁺. Η παραμόρφωση Jahn-Teller αποτελεί χαρακτηριστικό δομικό στοιχείο για υψηλού σπιν d⁴ μεταλλοϊόντα σε οκταεδρική γεωμετρία. Έτσι, η παρουσία της παραμόρφωσης Jahn-Teller στην ένωση **18·2H₂O·MeCN** και η απουσία της από την ανάλογη **1·MeCN**, αποτελεί μία ένδειξη της αντικατάστασης των ιόντων Fe³⁺ από Mn³⁺.

Μια προσεκτική εξέταση της διεύθεσης των μορίων στο χώρο, καταδεικνύει ότι πακετάρονται με ανάλογο τρόπο όπως και στην ένωση **1·MeCN**, με την ανάπτυξη ενδομοριακών όσο και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (δεσμοί υδρογόνου) μεταξύ των ατόμων αζώτου των αρ⁻ υποκαταστατών και των ατόμων O των μονοδοντικών καρβοξυλικών υποκαταστατών (N ... O ~ 2.9 Å για ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου και N ... O ~ 3.0 Å για διαμοριακούς).

Όπως προκύπτει από υπολογισμούς BVS,^[249,250] τα μήκη δεσμών και την ισοστάθμιση των φορτίων, όλα τα ιόντα τόσο του Fe όσο και του Mn βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 (*πίνακας 3.5-2*, πάνω). Επιπλέον με υπολογισμούς BVS στα άτομα O επιβεβαιώθηκε η αποπρωτονίωση των αρH και των καρβοξυλικών υποκαταστατών καθώς επίσης και ότι οι μ₃-O ομάδες (άτομα O010 και O028 στο *σχήμα 3.5-1*) είναι O²⁻ ανιόντα (*πίνακας 3.5-2*, κάτω).

Πίνακας 3.5-2: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Fe, Mn και τα άτομα O της ένωσης **18·2H₂O·MeCN**

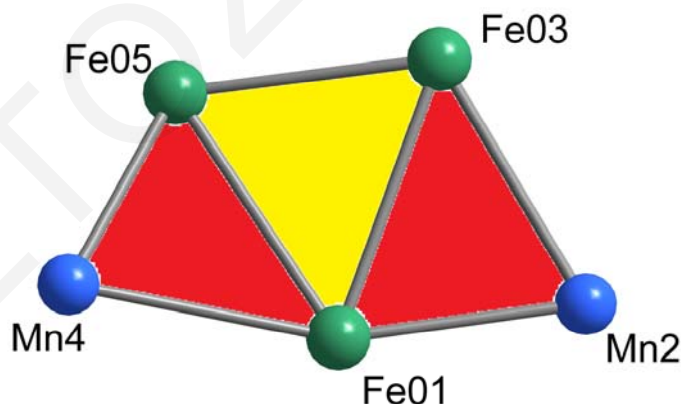
Οξειδωτική Βαθμίδα	II	III	IV
Fe1	2.668	<u>3.180</u>	-
Mn2	3.192	<u>2.951</u>	3.048
Fe3	2.795	<u>3.309</u>	-
Mn4	3.295	<u>3.042</u>	3.147
Fe5	2.507	<u>2.964</u>	-

	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O028	1.823	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O010	1.968	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O008	1.850	RO ⁻	αρ ⁻
O018	1.837	RO ⁻	αρ ⁻
O020	1.807	RO ⁻	αρ ⁻
O015	1.777	RO ⁻	αρ ⁻
O024	1.495	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O012	1.718	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻

O014	2.353	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O016	1.768	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O013	1.762	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O022	1.709	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O025	1.935	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O006	1.871	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O009	1.898	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O007	1.984	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O17	1.882	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O019	1.978	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O1	2.015	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O026	1.842	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

Η τοπολογική διευθέτηση του Fe₃Mn₂ δομικού πυρήνα της ένωσης μπορεί να περιγραφεί με βάση τη μελέτη των Κωστάκη και Powell^[251,252] και μπορεί να θεωρηθεί ότι συγκροτείται από τρεις μονάδες, σκαληνής τριγωνικής διαμόρφωσης, με το σύμπλοκο **18** να είναι τρικομβικό (trinodal) (2, 3, 4) (με τα Mn₂ και Mn₄ να ενώνονται με δύο κόμβους το καθένα, τους Fe₃ και Fe₅ με τρεις κόμβους και το Fe₁ τέσσερις κόμβους), με v.s. (vertex symbol) (3)₂(3²,4)₂(3³,4²,5).

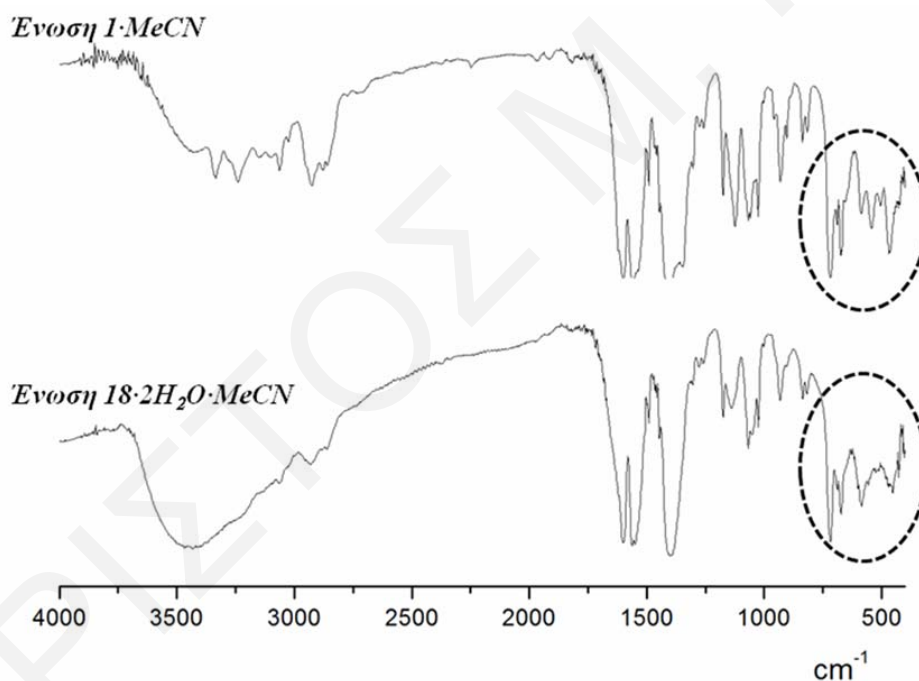


Σχήμα 3.5-3: Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης **18** σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell.^[251,252] Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe³⁺ και Mn³⁺ καθώς και τα κόκκινα και κίτρινα χρωματισμένα επίπεδα, χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης των συμπλόκων.

Φάσματα υπερύθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερύθρου της **18·2H₂O·MeCN** έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος. Στο **σχήμα 3.5-4** παρουσιάζονται συγκριτικά τα

φάσματα των ενώσεων **1·MeCN** και **18·2H₂O·MeCN**. Όπως φαίνεται, εντοπίζονται 2 περιοχές στις οποίες τα φάσματα διαφοροποιούνται σημαντικά. Η πρώτη περιοχή είναι στους 3500-2800 cm⁻¹, ενώ η δεύτερη στους 720-400 cm⁻¹. Από τη στοιχειακή ανάλυση της ένωσης **18·2H₂O·MeCN** (Βλ. Κεφ. 2, μετά την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας) και την κρυσταλλική δομή της διαπιστώνεται η ύπαρξη στο κρυσταλλικό πλέγμα της **18·2H₂O·MeCN** 2 μορίων H₂O (και ενός MeCN) σε αντίθεση με αυτό που συμβαίνει στην περίπτωση της **1·MeCN** όπου δεν υπάρχουν μόρια νερού στο πλέγμα της. Αυτό δικαιολογεί την ισχυρή ευρεία ταινία περι τους 3429 cm⁻¹ και τη διαφοροποίηση του από την αντίστοιχη περιοχή του φάσματος του **1·MeCN**. Η δεύτερη περιοχή στην οποία παρατηρείται σημαντική διαφορά μεταξύ των φασμάτων IR των δύο ενώσεων είναι, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, στους 720-400 cm⁻¹. Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται οι δονήσεις τάσης των δεσμών Fe³⁺-O²⁻ και Mn³⁺-O²⁻. Έτσι μια διαφοροποίηση στις ταινίες των φασμάτων στη συγκεκριμένη περιοχή είναι απόλυτα δικαιολογημένη και αναμενόμενη και υποστηρίζει τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις κρυσταλλογραφικές μελέτες.



Σχήμα 3.5-4: Φάσματα υπερόθρου των συμπλόκων **1·MeCN** και **18·2H₂O·MeCN**

3.5.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων **19·2H₂O**, **20**, **21·2H₂O**, **22** και **23**

Κρυσταλλικές δομές

Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες με τις κύριες διαφορές τους να εντοπίζονται στον τύπο της καρβοξυλικής ομάδας και του υποκαταστάτη αμινοαλκοόλης που περιέχουν και γι' αυτό θα συζητηθεί εκτενώς μόνο η δομή της ένωσης **19·2H₂O**.

Η ένωση αυτή κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου $P2/n$. Η ασύμμετρη μονάδα της αποτελείται από δύο μισές $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ar})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ πλειάδες. Επιπλέον, στο κρυσταλλικό πλέγμα υπάρχουν δύο μόρια H_2O . Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για τα μόρια αυτά παρουσιάζονται στον **πίνακα 3.5-3**. Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής μιας απλοποιημένης εικόνας της δομής της ένωσης του $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4]^{20+}$ δομικού πυρήνα και του μεταλλικού σκελετού της ένωσης **19·2H₂O** φαίνονται στο **σχήμα 3.5-5**.

Πίνακας 3.5-3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση **19·2H₂O**

Μήκη δεσμών (Å)			
Fe(1A) ... Ce(1A)	3.182(2)	Fe(1B) ... Ce(1B)	3.202(2)
Fe(2A) ... Ce(2A)	3.229(2)	Fe(2B) ... Ce(2B)	3.215(2)
Fe(1A) - O(20A)	1.961(5)	Fe(1B) - O(20B)	1.931(5)
Fe(1A) - O(1A)	1.974(5)	Fe(1B) - O(1B)	1.980(5)
Fe(1A) - O(8A)	1.989(6)	Fe(1B) - O(3B)	1.995(5)
Fe(1A) - O(3A)	2.004(5)	Fe(1B) - O(8B)	2.022(6)
Fe(1A) - O(15A)	2.105(6)	Fe(1B) - O(15B)	2.135(5)
Fe(1A) - N(1A)	2.174(8)	Fe(1B) - N(1B)	2.138(8)
Fe(2A) - O(19A)	1.935(5)	Fe(2B) - O(19B)	1.958(5)
Fe(2A) - O(2A)	1.985(5)	Fe(2B) - O(2B)	1.976(5)
Fe(2A) - O(9A)	2.002(5)	Fe(2B) - O(13B)	1.997(5)
Fe(2A) - O(13A)	2.022(6)	Fe(2B) - O(9B)	1.998(5)
Fe(2A) - N(2A)	2.111(8)	Fe(2B) - O(17B)	2.107(5)
Fe(2A) - O(17A)	2.160(5)	Fe(2B) - N(2B)	2.172(7)
Ce(1A) - O(22A)	2.172(5)	Ce(1B) - O(22B)	2.186(5)
Ce(1A) - O(21A)	2.236(5)	Ce(1B) - O(21B)	2.221(5)
Ce(1A) - O(19A)	2.288(5)	Ce(1B) - O(19B)	2.281(5)
Ce(1A) - O(1A)	2.333(5)	Ce(1B) - O(1B)	2.333(5)
Ce(1A) - O(14A)	2.356(6)	Ce(1B) - O(12B)	2.382(5)
Ce(1A) - O(12A)	2.391(5)	Ce(1B) - O(14B)	2.385(5)
Ce(1A) - O(15A)	2.490(5)	Ce(1B) - O(15B)	2.475(5)
Ce(1A) - O(20A)	2.509(5)	Ce(1B) - O(20B)	2.540(5)
Ce(2A) - O(21A)	2.162(5)	Ce(2B) - O(21B)	2.146(5)
Ce(2A) - O(22A)	2.228(5)	Ce(2B) - O(22B)	2.258(5)
Ce(2A) - O(20A)	2.291(5)	Ce(2B) - O(20B)	2.294(5)
Ce(2A) - O(2A)	2.357(6)	Ce(2B) - O(7B)	2.333(5)
Ce(2A) - O(7A)	2.366(5)	Ce(2B) - O(2B)	2.371(5)
Ce(2A) - O(5A)	2.397(5)	Ce(2B) - O(5B)	2.427(5)
Ce(2A) - O(19A)	2.492(5)	Ce(2B) - O(19B)	2.475(5)
Ce(2A) - O(17A)	2.501(5)	Ce(2B) - O(17B)	2.508(5)
Ce(3A) - O(21A)	2.211(5)	Ce(3B) - O(21B)	2.229(5)
Ce(3A) - O(6A)	2.378(6)	Ce(3B) - O(4B)	2.384(5)
Ce(3A) - O(4A)	2.401(5)	Ce(3B) - O(20B)	2.401(5)
Ce(3A) - O(20A)	2.416(5)	Ce(3B) - O(6B)	2.406(5)
Ce(4A) - O(22A)	2.205(5)	Ce(4B) - O(22B)	2.189(5)
Ce(4A) - O(10A)	2.372(5)	Ce(4B) - O(10B)	2.384(5)

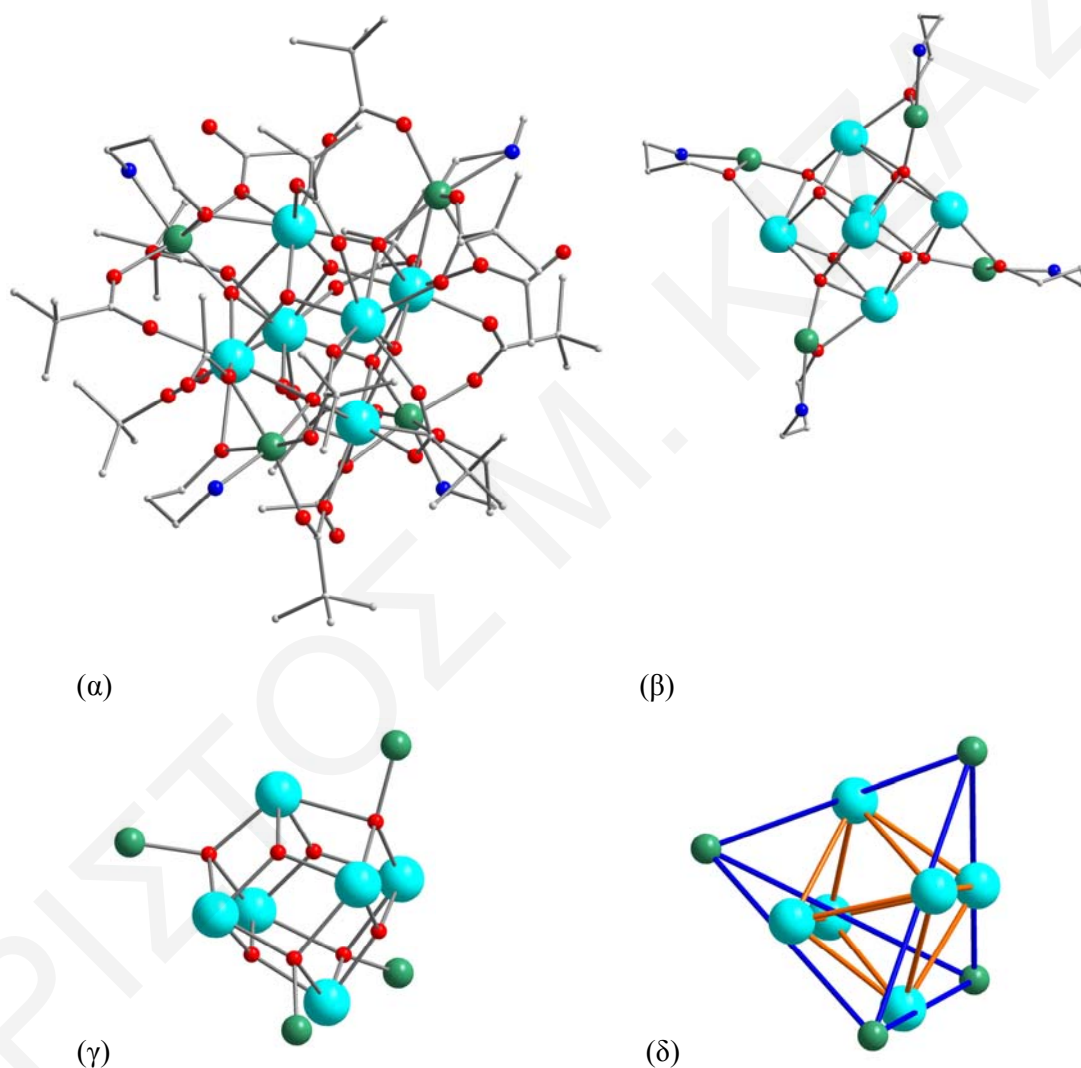
Ce(4A) - O(11A)	2.409(5)	Ce(4B) - O(11B)	2.402(5)
Ce(4A) - O(19A)	2.432(5)	Ce(4B) - O(19B)	2.468(5)

Γωνίες Δεσμών (°)			
Fe(1A) - O(1A) - Ce(1A)	94,9(2)	Fe(1B) - O(1B) - Ce(1B)	95,5(2)
Fe(2A) - O(2A) - Ce(2A)	95,7(2)	Fe(2B) - O(2B) - Ce(2B)	94,9(2)
Fe(1A) - O(15A) - Ce(1A)	87,2(2)	Fe(1B) - O(15B) - Ce(1B)	87,7(2)
Fe(2A) - O(17A) - Ce(2A)	87,4(2)	Fe(2B) - O(17B) - Ce(2B)	87,9(2)
Fe(2A) - O(19A) - Ce(1A)	125,2(2)	Fe(2B) - O(19B) - Ce(1B)	126,8(2)
Fe(2A) - O(19A) - Ce(4A)	126,7(2)	Fe(2B) - O(19B) - Ce(4B)	127,6(2)
Ce(1A) - O(19A) - Ce(4A)	101,9(2)	Ce(1B) - O(19B) - Ce(4B)	100,0(2)
Fe(2A) - O(19A) - Ce(2A)	92,8(2)	Fe(2B) - O(19B) - Ce(2B)	92,2(2)
Ce(1A) - O(19A) - Ce(2A)	101,4(2)	Ce(1B) - O(19B) - Ce(2B)	100,3(2)
Ce(4A) - O(19A) - Ce(2A)	101,5(2)	Ce(4B) - O(19B) - Ce(2B)	102,3(2)
Fe(1A) - O(20A) - Ce(2A)	126,2(2)	Fe(1B) - O(20B) - Ce(2B)	125,5(2)
Fe(1A) - O(20A) - Ce(3A)	127,8(2)	Fe(1B) - O(20B) - Ce(3B)	127,1(2)
Ce(2A) - O(20A) - Ce(3A)	101(2)	Ce(2B) - O(20B) - Ce(3B)	102,1(2)
Fe(1A) - O(20A) - Ce(1A)	89,9(2)	Fe(1B) - O(20B) - Ce(1B)	90,4(2)
Ce(2A) - O(20A) - Ce(1A)	101,1(2)	Ce(2B) - O(20B) - Ce(1B)	101,8(2)
Ce(3A) - O(20A) - Ce(1A)	103(2)	Ce(3B) - O(20B) - Ce(1B)	102,1(2)
Ce(2A) - O(21A) - Ce(3A)	112,3(2)	Ce(2B) - O(21B) - Ce(1B)	113,6(2)
Ce(2A) - O(21A) - Ce(1A)	114,5(2)	Ce(2B) - O(21B) - Ce(3B)	113,1(2)
Ce(3A) - O(21A) - Ce(1A)	120,1(2)	Ce(1B) - O(21B) - Ce(3B)	119,4(2)
Ce(1A) - O(22A) - Ce(4A)	113,8(2)	Ce(1B) - O(22B) - Ce(4B)	112,6(2)
Ce(1A) - O(22A) - Ce(2A)	114,8(2)	Ce(1B) - O(22B) - Ce(2B)	115,3(2)
Ce(4A) - O(22A) - Ce(2A)	118,6(2)	Ce(4B) - O(22B) - Ce(2B)	119,9(2)

Ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4]^{20+}$ της ένωσης αποτελείται από 4 ιόντα Fe^{3+} , έξι ιόντα Ce^{4+} , τέσσερις $\mu_3\text{-O}^{2-}$ και τέσσερις $\mu_4\text{-O}^{2-}$ ομάδες (**σχήμα 3.5-5**). Οι οξειδωτικές βαθμίδες των μεταλλικών κέντρων, το γεγονός ότι οι $\mu_3\text{-O}$ και $\mu_4\text{-O}$ γέφυρες αντιστοιχούν σε O^{2-} ανιόντα καθώς και ο βαθμός πρωτονίωσης των περιφερειακών υποκαταστατών, προσδιορίστηκαν από προσεκτική εξέταση στα μήκη δεσμού, υπολογισμούς BVS (**πίνακας 3.5-4**) και από την ισοστάθμιση των θετικών και αρνητικών φορτίων. Όπως φαίνεται και στο **σχήμα 3.5-5(δ)** τα ιόντα Fe^{3+} σχηματίζουν ένα τετράεδρο στο οποίο εγγράφεται το οκτάεδρο που σχηματίζεται από τα ιόντα Ce^{4+} . Κάθε μια από τις τέσσερις $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ομάδες γεφυρώνει τρία ιόντα Ce^{4+} ενώ κάθε μία από τις τέσσερις ομάδες $\mu_4\text{-O}^{2-}$ τρία ιόντα Ce^{4+} με ένα ιόν Fe^{3+} (**σχήμα 3.5-5(γ)**). Η περιφερειακή υποκατάσταση στον πυρήνα συμπληρώνεται από: α) 12 γεφυρωτικούς syn,syn- $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ πλήρως αποπρωτονιωμένους πιβαλάτο υποκαταστάτες, οι τέσσερις από τους οποίους γεφυρώνουν ένα ιόν Ce^{IV} με ένα δευτερο ιόν Ce^{IV} ενώ οι υπόλοιποι οκτώ ένα ιόν Ce^{IV} με ένα ιόν Fe^{III} , β) 4 μ_2 πλήρως αποπρωτονιωμένους οξικούς υποκαταστάτες (όλοι συνδέουν ένα ιόν Ce^{IV}

με ένα ιόν Fe^{III} χρησιμοποιώντας μόνο το ένα οξυγόνο - το άλλο παραμένει ελεύθερο) και γ) 4 υποκαταστάτες apH οι οποίοι εντάσσονται κατά τον συνήθη $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ τρόπο ένταξης γεφυρώνοντας ένα ιόν Fe^{III} με ένα ιόν Ce^{IV} .

Όλα τα άτομα Fe βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση και παρουσιάζουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία (αριθμός ένταξης 6), ενώ όλα τα άτομα Ce βρίσκονται στην +4 οξειδωτική κατάσταση κι έχουν αριθμό ένταξης 8.



Σχήμα 3.5-5: Αναπαραστάσεις (α) της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4(\text{ap})_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**19**) (β) απλοποιημένης κρυσταλλικής δομής του **19** με αφαίρεση των καρβοξυλάτο υποκαταστατών (γ) του $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4]^{20+}$ δομικού πυρήνα του συμπλόκου **19** και (δ) του μεταλλικού σκελετού του συμπλόκου **19**

Πίνακας 3.5-4: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Fe και τα άτομα O της ένωσης 19·2H₂O

	Fe(II)	Fe(III)		Fe(II)	Fe(III)
Fe1A	2.538	<u>3.005</u>	Fe1B	2.552	<u>3.020</u>
Fe2A	2.539	<u>3.003</u>	Fe2B	2.537	<u>3.004</u>
	Ce(III)	Ce(IV)		Ce(III)	Ce(IV)
Ce1A	4.536	<u>3.931</u>	Ce1B	4.505	<u>3.904</u>
Ce2A	4.519	<u>3.916</u>	Ce2B	4.497	<u>3.897</u>
Ce3A	4.406	<u>3.818</u>	Ce3B	4.342	<u>3.762</u>
Ce4A	4.390	<u>3.804</u>	Ce4B	4.368	<u>3.785</u>

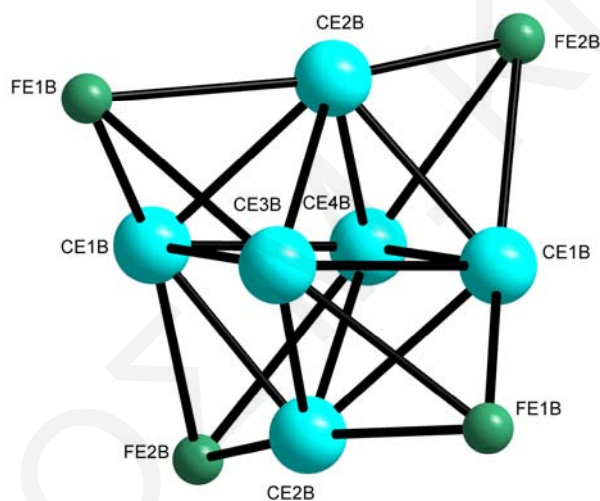
	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O(21A)	1.998	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O(22A)	2.002	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O(19A)	1.757	O ²⁻	μ ₄ -O ²⁻
O(20A)	1.711	O ²⁻	μ ₄ -O ²⁻
O(1A)	1.839	RO ⁻	ap ⁻
O(2A)	1.861	RO ⁻	ap ⁻
O(13A)	1.886	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(14A)	1.968	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(11A)	1.857	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(12A)	1.765	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(10A)	1.960	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(9A)	1.899	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(7A)	1.922	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(8A)	1.950	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(5A)	1.836	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(6A)	1.963	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(3A)	1.966	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(15A)	1.978	RCO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻
O(16A)	1.580	RCO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻
O(17A)	1.916	RCO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻
O(18A)	1.688	RCO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

Μια προσεκτική εξέταση των μετρικών παραμέτρων των Fe₄Ce₆ πλειάδων στο χώρο καταδεικνύει την ανάπτυξη ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ελεύθερων ατόμων O των οξικών υποκαταστατών (O16 και O18, βλέπε *πίνακα 3.5-4*, κάτω) και των -NH₂ ομάδων των υποκαταστατών ap⁻ που βρίσκονται απεναντί τους (O16 ... N1 ~2.96 Å και O18 ... N2 ~2.89 Å). Επιπλέον, προσεκτική εξέταση στον τρόπο που πακετάρονται οι

Fe_4Ce_6 πλειάδες στο χώρο (σχήμα 3.5-6) καταδεικνύει ότι μεταξύ των πλειάδων δεν αναπτύσσονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου και οι γειτονικές πλειάδες είναι καλά διαχωρισμένες, με την μικρότερη απόσταση μεταξύ των μεταλλικών ιόντων ($\text{Fe}^{3+} \dots \text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+} \dots \text{Ce}^{4+}$, $\text{Ce}^{4+} \dots \text{Ce}^{4+}$) γειτονικών πλειάδων να εντοπίζεται μεταξύ των ιόντων $\text{Fe}^{3+} \dots \text{Fe}^{3+}$ (απόσταση $\text{Fe}2\text{A} \dots \text{Fe}2\text{B} \sim 7.92 \text{ \AA}$).

Με βάση την τοπολογική μελέτη των Κωστάκη και Powell ο Fe_4Ce_6 δομικός πυρήνας μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται: (α) από τέσσερα ισοδύναμα ιόντα Fe τα οποία συνδέονται με τρία άτομα Ce (3-c.n.) και έχουν vertex symbol (v.s.) (3^3) και (β) έξι ισοδύναμα άτομα Ce τα οποία συνδέονται με τέσσερα άτομα Ce και δύο άτομα Fe (6-c.n.) και έχουν v.s. $(3^8, 4^4, 5^2)$. Έτσι το σύμπλοκο μπορεί να θεωρηθεί δικομβικό με συνολικό v.s.: $(3^3)_4(3^8, 4^4, 5^2)_6$ (σχήμα 3.5-6).



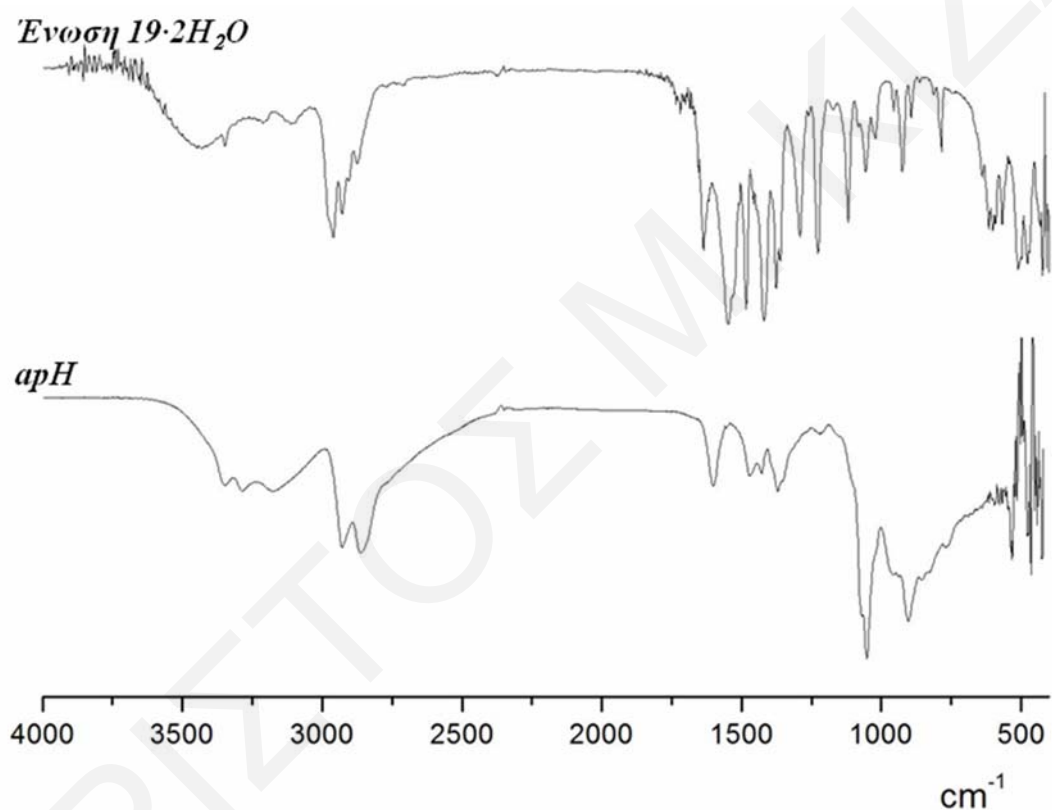
Σχήμα 3.5-6: Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης **19** σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε από τους Κωστάκη και Powell.^[251,252] Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} και Ce^{4+} χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης του συμπλόκου.

Εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση αποκάλυψε ότι, μέχρι τη στιγμή της συγγραφής της παρούσας διατριβής, η τοπολογική αυτή διευθέτηση δεν έχει αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφία.

Φάσματα υπερύθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερύθρου της ένωσης αυτής έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος ενώ η περιγραφή του φάσματος του υποκαταστάτη

αρΗ έχει γίνει σε προηγούμενο υποκεφάλαιο. Όπως παρατηρείται στο **σχήμα 3.5-7** το φάσμα υπερύθρου της ένωσης **19·2H₂O** παρουσιάζει μέτριας έντασης ταινίες στους 2961, 2928 και 2875 cm⁻¹. Η ύπαρξη αυτών των ταινιών οφείλεται στις –CH₂– ομάδες του υποκαταστάτη αρΗ και στις –CH₃ ομάδες των υποκαταστατών (CH₃)₃CCO₂⁻ και CH₃CO₂⁻. Επίσης, η ύπαρξη μέτριας έντασης κορυφών στους 1119–1020 cm⁻¹ στην περιοχή που αναμένονται οι δονήσεις τάσης των δεσμών –C–OH και –C–NH₂ του υποκαταστάτη αρΗ αποτελεί ισχυρή ένδειξη της ύπαρξής του στην ένωση. Η ένταξη των καρβοξυλικών υποκαταστατών ((CH₃)₃CCO₂⁻ και CH₃CO₂⁻) επιβεβαιώνεται από την παρουσία ισχυρών ταινιών στην περιοχή 1549-1420 cm⁻¹ και αποδίδονται σε δονήσεις τάσης ν_{as,s}(CO₂).



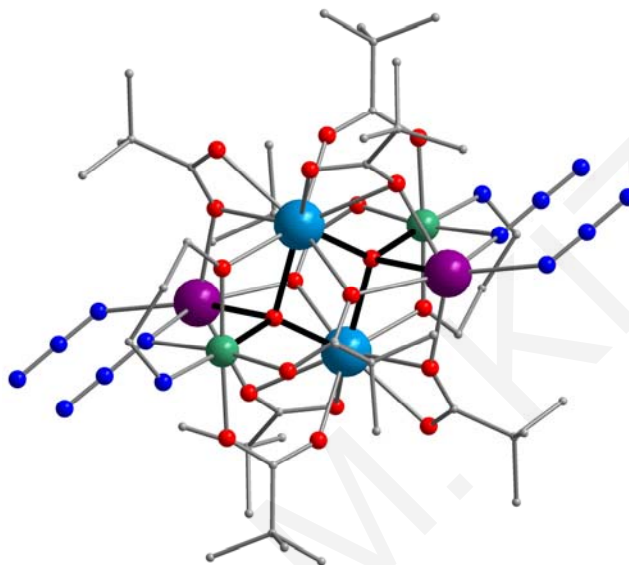
Σχήμα 3.5-7: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη αρΗ και της ένωσης **19·2H₂O**

3.5.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης (24·2MeCN)_n

Κρυσταλλική δομή

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης (24·2MeCN)_n υπέδειξε ότι αποτελεί ένα νέο πολυμερές ένταξης μιας διάστασης το οποίο κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου Ρί. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης είναι η πλειάδα [Fe₂Ce₂Na₂(μ₄-O)₂(O₂CC(CH₃)₃)₈(N₃)₂(αρ)₂] (**σχήμα 3.5-8**) της οποίας ο μεταλλικός της

σκελετός σχηματίζει ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο που στις κορυφές του τοποθετούνται τα ιόντα Fe, Ce και Na. Όπως φαίνεται και στο **σχήμα 3.5-8**, τα μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω των δύο $\mu_4\text{-O}^{2-}$ ομάδων σχηματίζοντας έτσι το $[\text{Fe}_2\text{Ce}_2\text{Na}_2(\mu_4\text{-O})_2]^{12+}$ δομικό πυρήνα της ένωσης. Εναλλακτικά θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι ο $[\text{Fe}_2\text{Ce}_2\text{Na}_2(\mu_4\text{-O})_2]^{12+}$ δομικός πυρήνας της ένωσης συγκροτείται από δύο τετράεδρα τα οποία μοιράζονται μια ακμή.



Σχήμα 3.5-8: Κρυσταλλική δομή της επαναλαμβανόμενης μονάδας $(24\cdot 2\text{MeCN})_n$. Οι έντονες μαύρες γραμμές στους δεσμούς M-O^{2-} χρησιμοποιούνται για έμφαση στο δομικό πυρήνα $[\text{Fe}_2\text{Ce}_2\text{Na}_2(\mu_4\text{-O})_2]^{12+}$ της ένωσης.

Τα ιόντα Fe βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση, έχουν αριθμό ένταξης 6 και παρουσιάζουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, τα ιόντα Ce βρίσκονται στην +4 οξειδωτική κατάσταση κι έχουν αριθμό ένταξης 9 ενώ τα ιόντα Na^+ έχουν οκταεδρική γεωμετρία ένταξης (αριθμός ένταξης 6). Η εύρεση της οξειδωτικής βαθμίδας των μεταλλικών κέντρων προέκυψε από υπολογισμούς BVS (**πίνακας 3.5-5**), προσεκτική εξέταση στα μήκη δεσμού (**πίνακας 3.5-6**) και την ισοστάθμιση των θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Η περιφερειακή υποκατάσταση στο μόριο παρέχεται από 2 γεφυρωτικούς υποκαταστάτες ar^- και 8 γεφυρωτικούς πιβαλάτο υποκαταστάτες. Επιπλέον, το κρυσταλλικό πλέγμα περιέχει δύο μόρια MeCN που το σταθεροποιούν. Ο βαθμός αποπρωτονίωσης των περιφερειακών υποκαταστατών και συγκεκριμένα η πλήρης αποπρωτονίωση των πιβαλάτο και ar^- υποκαταστατών καθώς και ότι οι $\mu_4\text{-O}$ γέφυρες αντιστοιχούν σε ανιόντα O^{2-} προσδιορίστηκε από προσεκτική εξέταση στα μήκη δεσμού, υπολογισμούς BVS στα άτομα O (**πίνακας 3.5-5**) και από την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης.

Οι δύο υποκαταστάτες της αμινοαλκοόλης υιοθετούν τον $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ τρόπο ένταξης, με την αλκοξομάδα να συμπεριφέρεται ως ένας μ_2 υποκαταστάτης που γεφυρώνει ένα Fe^{III} με ένα Ce^{IV} και την αμινομάδα να εντάσσεται με ένα μόνο άτομο Fe. Οι δύο από τους οκτώ πιβαλάτο υποκαταστάτες συμπεριφέρονται κατά τον συνήθη syn,syn- $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ τρόπο, γεφυρώνοντας ένα άτομο Fe με ένα άτομο Ce ο καθένας, ενώ το κάθε ένα από τα οξυγόνα των καρβοξυλικών αυτών υποκαταστατών δρα ως τερματικός υποκαταστάτης για το κάθε κέντρο Fe και Ce. Από τις υπόλοιπες έξι πιβαλάτο ομάδες οι δύο δρουν ως $\eta^2:\eta^1:\mu_3$ υποκαταστάτες γεφυρώνοντας ένα Ce και ένα Na με ένα Fe και οι άλλοι τέσσερις ως $\eta^2:\eta^1:\mu_2$ υποκαταστάτες γεφυρώνοντας ένα Ce με ένα Na.

Ο πολυμερισμός επιτυγχάνεται μέσω N_3^- ομάδων με αποτέλεσμα να προκύπτουν πολυμερικές αλυσίδες οι οποίες διευθετούνται παράλληλα στο χώρο όπως φαίνεται και στο **σχήμα 3.5-9**. Τα αζίδια υιοθετούν τον end-to-end μ_3 -1,1,3 τύπο ένταξης και γεφυρώνουν ένα κέντρο Fe^{3+} με δύο ιόντα Na^+ .

Πίνακας 3.5-5: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Fe, Ce, Na καθώς και τα άτομα O της ένωσης $(24\cdot 2\text{MeCN})_n$

	Fe(II)	Fe(III)
Fe(1)	2.657	3.120
	Ce(III)	Ce(IV)
Ce(1)	4.359	3.778
	Na(I)	
Na(1)	1.170	

	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O10	2.072	O^{2-}	$\mu_4\text{-O}^{2-}$
O1	1.906	RO^-	ap^-
O9	1.914	RCO_2^-	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$
O8	1.929	RCO_2^-	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$
O4	1.993	RCO_2^-	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$
O5	1.827	RCO_2^-	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$
O6	2.012	RCO_2^-	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$
O7	1.818	RCO_2^-	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$
O3	2.025	RCO_2^-	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$
O2	1.934	RCO_2^-	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$

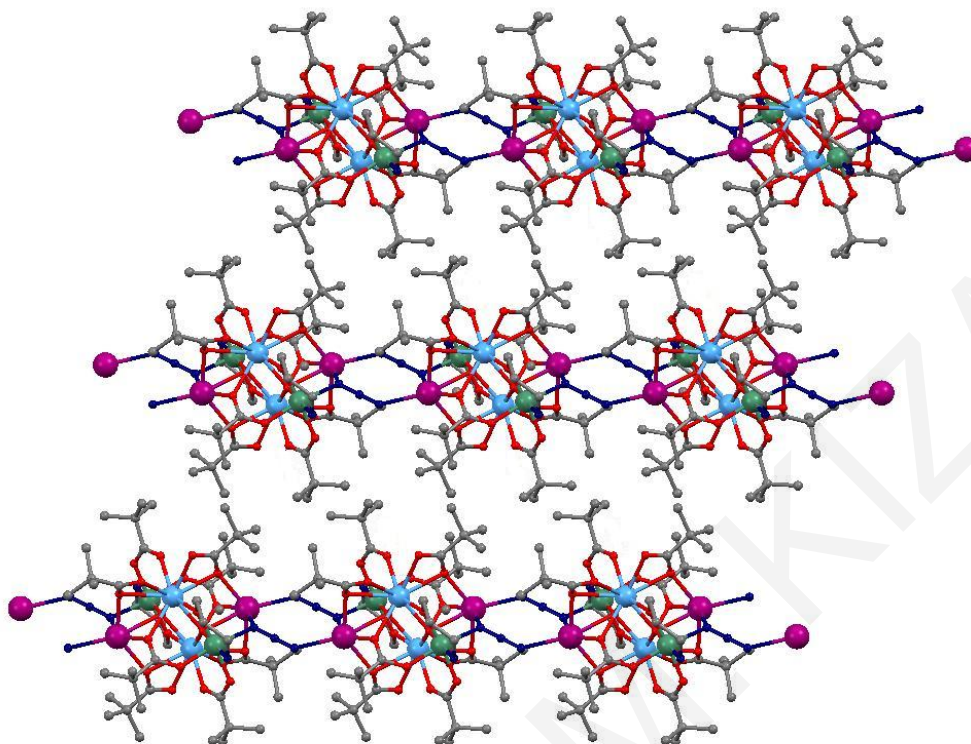
^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

Πίνακας 3.5-6: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση (24·2MeCN)_n

Μήκη δεσμών (Å)			
Na(1) - Fe(1)	3.382(2)	Fe(1) - N(2)	2.075(3)
Fe(1) - Ce(1)	3.342(2)	Fe(1) - N(1)	2.160(3)
Na(1) - O(4)	2.348(2)	Ce(1) - O(10)	2.177(2)
Na(1) - O(6)	2.372(2)	Ce(1) - O(10)	2.285(2)
Na(1) - O(3)	2.428(2)	Ce(1) - O(1)	2.336(2)
Na(1) - N(2)	2.455(3)	Ce(1) - O(8)	2.386(2)
Na(1) - N(4)	2.458(3)	Ce(1) - O(7)	2.434(2)
Na(1) - O(10)	2.500(2)	Ce(1) - O(5)	2.480(2)
Fe(1) - O(10)	1.923(2)	Ce(1) - O(4)	2.497(2)
Fe(1) - O(1)	1.964(2)	Ce(1) - O(3)	2.502(2)
Fe(1) - O(9)	2.011(2)	Ce(1) - O(6)	2.589(2)
Fe(1) - O(2)	2.036(2)		

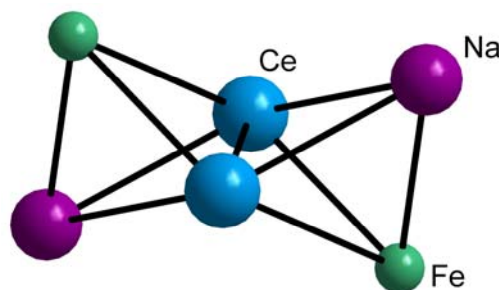
Γωνίες Δεσμών (°)			
Fe(1) - N(2) - Na(1)	96.25(10)	O(2) - Fe(1) - N(1)	83.26(11)
Fe(1) - O(1) - Ce(1)	101.68(9)	N(2) - Fe(1) - N(1)	86.77(11)
Na(1) - O(3) - Ce(1)	91.20(8)	O(10) - Ce(1) - O(1)	135.20(8)
Na(1) - O(4) - Ce(1)	105.10(8)	O(10) - Ce(1) - O(1)	68.00(8)
Na(1) - O(6) - Ce(1)	90.38(8)	O(10) - Ce(1) - O(8)	79.01(8)
Fe(1) - O(10) - Ce(1)	135.67(11)	O(10) - Ce(1) - O(8)	130.37(8)
Fe(1) - O(10) - Ce(1)	104.82(10)	O(1) - Ce(1) - O(8)	143.15(8)
Ce(1) - O(10) - Ce(1)	109.20(8)	O(10) - Ce(1) - O(7)	126.74(7)
Fe(1) - O(10) - Na(1)	98.92(8)	O(10) - Ce(1) - O(7)	140.66(8)
Ce(1) - O(10) - Na(1)	97.50(9)	O(10) - Ce(1) - O(5)	144.37(8)
Ce(1) - O(10) - Na(1)	106.95(8)	O(10) - Ce(1) - O(5)	116.53(7)
O(4) - Na(1) - N(2)	93.45(10)	O(1) - Ce(1) - O(5)	72.74(8)
O(6) - Na(1) - N(2)	96.45(9)	O(8) - Ce(1) - O(5)	70.41(8)
O(3) - Na(1) - N(2)	145.61(10)	O(7) - Ce(1) - O(5)	71.56(7)
O(4) - Na(1) - N(4)	113.79(10)	O(10) - Ce(1) - O(4)	103.12(8)
O(6) - Na(1) - N(4)	105.25(10)	O(10) - Ce(1) - O(4)	74.22(7)
O(3) - Na(1) - N(4)	128.74(11)	O(1) - Ce(1) - O(4)	82.01(8)
N(2) - Na(1) - N(4)	84.64(10)	O(8) - Ce(1) - O(4)	75.55(7)
O(4) - Na(1) - O(10)	73.12(8)	O(7) - Ce(1) - O(4)	123.81(7)
O(6) - Na(1) - O(10)	73.91(8)	O(5) - Ce(1) - O(4)	52.29(7)
O(3) - Na(1) - O(10)	74.23(8)	O(10) - Ce(1) - O(3)	78.60(7)
N(2) - Na(1) - O(10)	71.70(8)	O(1) - Ce(1) - O(3)	75.08(7)
N(4) - Na(1) - O(10)	155.92(10)	O(8) - Ce(1) - O(3)	135.38(7)
O(10) - Fe(1) - O(1)	83.33(9)	O(7) - Ce(1) - O(3)	74.65(7)
O(10) - Fe(1) - O(9)	99.46(9)	O(5) - Ce(1) - O(3)	136.58(8)
O(1) - Fe(1) - O(9)	173.67(10)	O(4) - Ce(1) - O(3)	147.42(7)
O(10) - Fe(1) - O(2)	97.22(9)	O(10) - Ce(1) - O(6)	75.34(7)
O(1) - Fe(1) - O(2)	89.00(10)	O(10) - Ce(1) - O(6)	132.14(7)
O(9) - Fe(1) - O(2)	85.03(10)	O(1) - Ce(1) - O(6)	122.51(8)
O(10) - Fe(1) - N(2)	92.99(10)	O(8) - Ce(1) - O(6)	72.25(7)
O(1) - Fe(1) - N(2)	95.44(10)	O(7) - Ce(1) - O(6)	51.71(7)
O(9) - Fe(1) - N(2)	90.10(10)	O(5) - Ce(1) - O(6)	110.78(7)

O(2) - Fe(1) - N(2)	169.28(10)	O(4) - Ce(1) - O(6)	147.47(7)
O(10) - Fe(1) - N(1)	176.23(12)	O(3) - Ce(1) - O(6)	64.96(7)



Σχήμα 3.5-9: Απεικόνιση τμήματος τριών πολυμερικών αλυσίδων του πολυμερούς $(24 \cdot 2MeCN)_n$

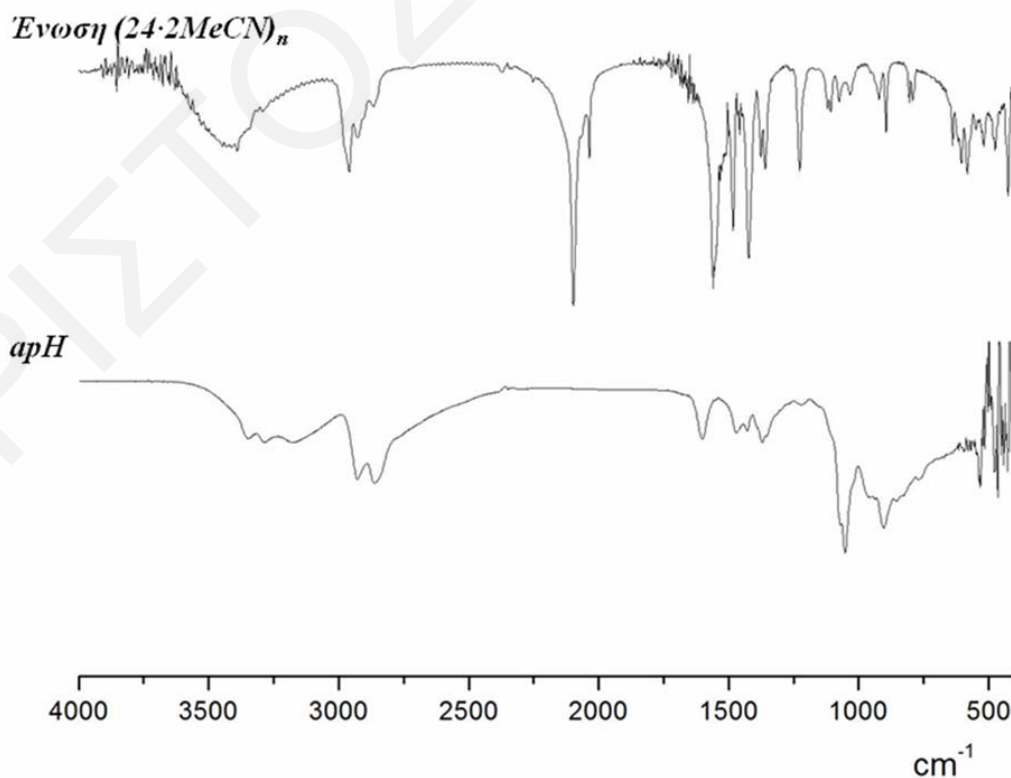
Η τοπολογική διευθέτηση του δομικού πυρήνα της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς, μπορεί να περιγραφεί, σύμφωνα με την προσέγγιση των Κωστάκη και Powell,^[251,252] ως δικομβικό (3,5) με σύμβολο v.s. $(3^3)_4(3^6,4^4)_2$. Τα ιόντα Na^+ και Fe^{3+} είναι 3 c.n. με v.s. (3^3) ενώ τα ιόντα Ce^{4+} είναι 5 c.n. με v.s. $(3^6,4^4)$ (σχήμα 3.5-10). Με βάση την περιγραφή αυτή, ο δομικός τύπος με v.s. $(3^3)_4(3^6,4^4)_2$ έχει αναφερθεί για πληθώρα εξαπυρηνικών συμπλόκων Mn.^[340-354]



Σχήμα 3.5-10: Απλοποιημένη παράσταση του δομικού πυρήνα της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς $(24 \cdot 2MeCN)_n$ σύμφωνα με την περιγραφή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell.^[251,252] Οι γραμμές που ενώνουν τα ιόντα Fe^{3+} , Ce^{4+} και Na^+ χρησιμοποιούνται για να δώσουν έμφαση στην απόδοση της τοπολογικής διευθέτησης της ένωσης.

Φάσματα υπερόθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερόθρου του πολυμερούς $(24\cdot 2MeCN)_n$ έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος και η περιγραφή του φάσματος του υποκαταστάτη arH έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Το φάσμα υπερόθρου της ένωσης $(24\cdot 2MeCN)_n$ (σχήμα 3.5-11) παρουσιάζει μέτριας έντασης ταινίες στους 2961 , 2926 και 2867 cm^{-1} που μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων $-CH_2-$ του arH καθώς και στις δονήσεις τάσης των ομάδων $-CH_3$ των πιβαλάτο υποκαταστατών. Επίσης, η ύπαρξη μιας μέτριας έντασης κορυφής στους 1227 cm^{-1} στην περιοχή όπου αναμένεται η δόνηση τάσης των δεσμών $-C-OH$ του υποκαταστάτη arH αποτελεί ισχυρή ένδειξη της ύπαρξής του στην ένωση. Η διπλή ταινία στους 2097 και 2034 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών της N_3^- ομάδας ενώ η σχάση της ταινίας των αζιδίων οφείλεται στο γεγονός ότι η άζιδο ομάδα συνδέεται από τη μια άκρη με ένα Na και από την άλλη με ένα Na και ένα Fe και άρα η γεφύρωση στις ακρινές θέσεις του N_3^- υποκαταστάτη δεν είναι συμμετρική. Η ένταξη των πιβαλάτο υποκαταστατών επιβεβαιώνεται από την παρουσία ισχυρών ταινιών που παρατηρούνται στις περιοχές 1555 και 1424 cm^{-1} και αποδίδονται στις δονήσεις τάσεις $\nu_{as,s}(CO_2)$ των πιβαλάτο υποκαταστατών, καθώς επίσης και από τη διπλή ταινία περί τους 1375 και 1360 cm^{-1} που είναι χαρακτηριστική για διακλαδούμενες αλυσίδες ατόμων άνθρακα (*t*-Bu).

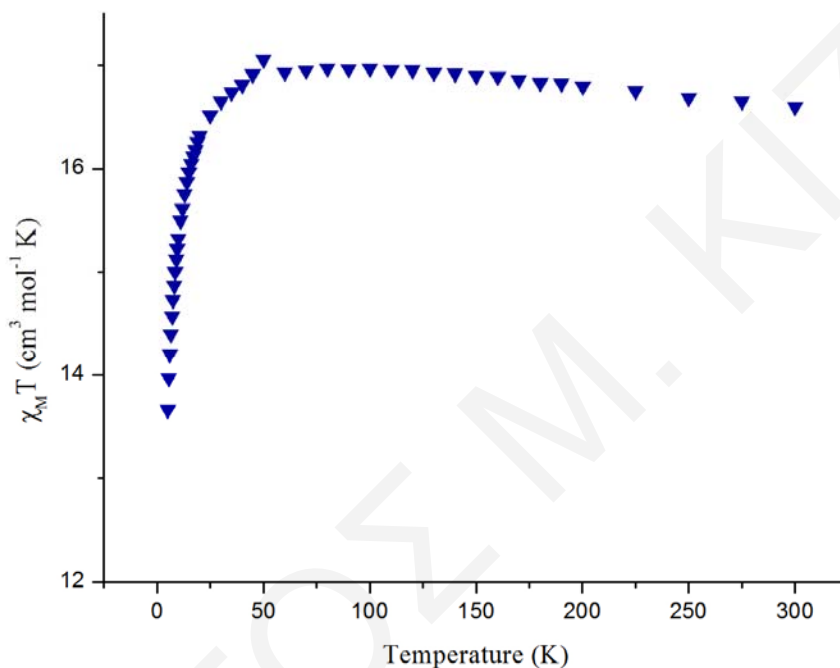


Σχήμα 3.5-11: Φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη arH και του πολυμερούς $(24\cdot 2MeCN)_n$

3.5.4 Μαγνητικές Ιδιότητες

Μελέτη μεταβολής της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία dc μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T πραγματοποιήθηκε σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $19\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ στην περιοχή θερμοκρασιών 300.0 – 5.0 K. Επίσης, πραγματοποιήθηκε ac μελέτη μαγνητικής επιδεκτικότητας χρησιμοποιώντας ac μαγνητικό πεδίο 3.5 G απουσία dc πεδίου σε θερμοκρασίες 10 – 2.0 K.

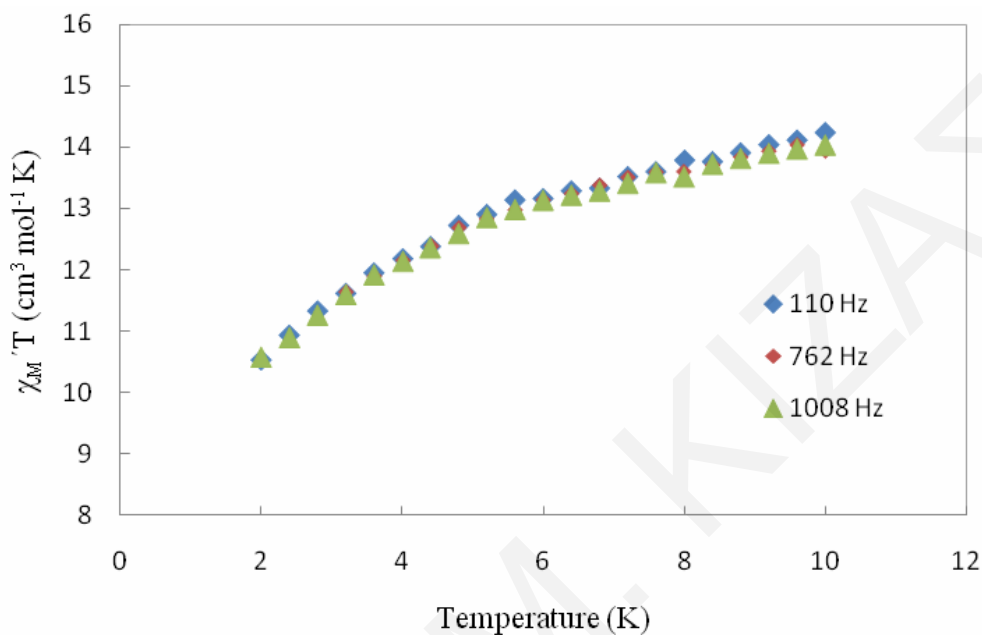
Από την επεξεργασία των δεδομένων από τη dc μαγνητική μελέτη για την ένωση $19\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ προέκυψε το διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που φαίνεται στο *σχήμα 3.5-12*.



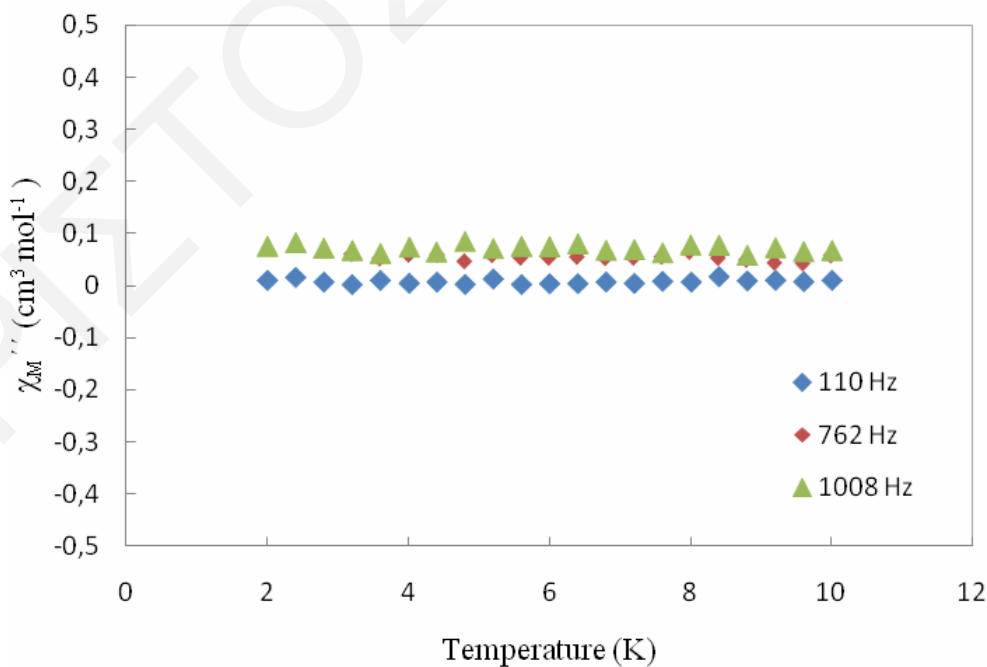
Σχήμα 3.5-12: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $19\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Όπως φαίνεται από αυτό το σχήμα η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ αυξάνεται αργά από $16.60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 300 K σε $17.06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 50 K και στη συνέχεια μειώνεται απότομα σε $13.66 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K. Η τιμή στους 300 K ($16.60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) είναι περίπου ίση με την τιμή μοναδικού σπιν ($g=2$) για τέσσερα μη αλληλεπιδρώντα ιόντα Fe^{3+} ($17.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Η απότομη ελάττωση του γινομένου $\chi_M T$, που παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες ($<50.0 \text{ K}$), οφείλεται πιθανότατα σε ασθενείς αντισηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων Fe^{3+} στο ίδιο Fe_4Ce_6 μόριο αλλά και γειτονικών Fe_4Ce_6 μορίων ή/και άλλα φαινόμενα όπως για παράδειγμα σε φαινόμενο σχάσης μηδενικού πεδίου (zero-field splitting, ZFS).

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν ac μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας οι οποίες φαίνονται στα *σχήματα 3.5-13* και *3.5-14* όπου παρουσιάζονται τα «εντός φάσεως» και «εκτός φάσεως» σήματα της ac επιδεκτικότητας εκφρασμένα ως $\chi_M' T$ και χ_M'' αντίστοιχα συναρτήσει της θερμοκρασίας T .



Σχήμα 3.5-13: Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M' T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $19 \cdot 2H_2O$ στις υποδεικνυόμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 2-10 K



Σχήμα 3.5-14: Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων χ_M'' συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $19 \cdot 2H_2O$ στις υποδεικνυόμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 2-10 K

Από το **σχήμα 3.5-13** παρατηρείται μικρή μείωση της τιμής του $\chi_M T$ με μείωση της θερμοκρασίας. Επίσης, όπως αναμένεται δεν εμφανίζεται κάποιο «εκτός φάσης» σήμα. Λόγω της δομής της συγκεκριμένης ένωσης, όπου τα παραμαγνητικά ιόντα Fe^{3+} είναι εξαιρετικά καλά διαχωρισμένα μεταξύ τους (μικρότερη απόσταση $\text{Fe}^{3+} \dots \text{Fe}^{3+}$ που παρατηρείται στην ένωση μεταξύ ιόντων Fe της ίδιας ή γειτονικών Fe_4Ce_6 μονάδων ~ 7.68 Å) μέσω διαμαγνητικών ιόντων Ce^{IV} , αναμένεται οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις να είναι πρακτικά μηδενικές. Αυτό άλλωστε αποδείχτηκε από τη συγκεκριμένη μαγνητική μελέτη. Για το λόγο αυτό θεωρούμε ότι δεν υπήρχε νόημα σε κάποια συζήτηση για τιμή σπιν βασικής κατάστασης για τη συγκεκριμένη ένωση.

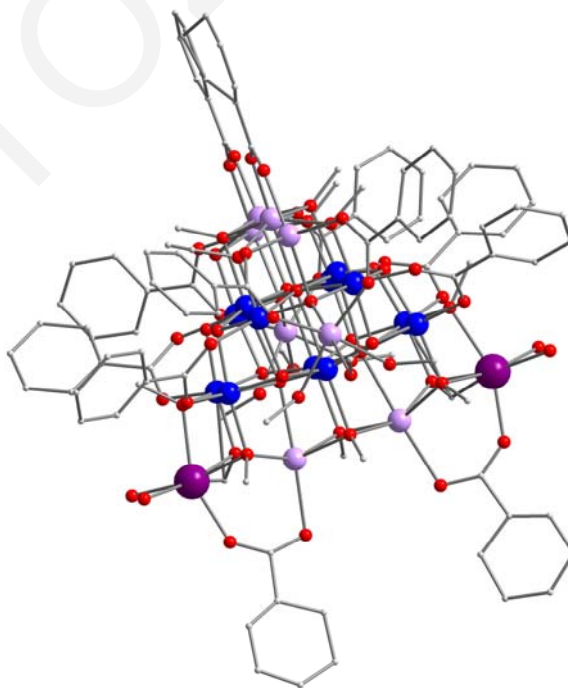
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.6

ΕΝΩΣΕΙΣ Mn

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται τρεις νέες ενώσεις που προέκυψαν κατά τη διερεύνηση της χημείας των υπό μελέτη υποκαταστατών με το Mn, οι οποίες δεν φέρουν ενταγμένο κάποιο υποκαταστάτη αμινοαλκοόλης. Συγκεκριμένα παρατίθενται οι κρυσταλλικές δομές, ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός και οι μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_8\text{Na}_2(\mu_6\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OMe})_{14}(\text{MeOH})_6(\text{PhCO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($25 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{pyr})_8](\text{I}_3)_2$ (26) και $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8]$ (27).

3.6.1 Χαρακτηρισμός της ένωσης $25 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ Κρυσταλλική δομή

Η ένωση **25** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου $P2_1/m$. Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης φαίνεται στο *σχήμα 3.6-1* ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμού (°) παρουσιάζονται στον *πίνακα 3.6-1*. Η ένωση **25** είναι ένα νέο εικοσαπυρηνικό σύμπλοκο Mn, με μοριακό τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_8\text{Na}_2(\mu_6\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OMe})_{14}(\text{MeOH})_6(\text{PhCO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$.



Σχήμα 3.6-1: Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης 25

Πίνακας 3.6-1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση 25

Μήκη Δεσμών (Å)			
Mn1-O1	2.485(4)	Mn8-O1	2.329(4)
Mn1-O2	1.944(4)	Mn8-O9	1.905(4)
Mn1-O3	1.927(4)	Mn8-O10	2.005(5)
Mn1-O4	2.198(5)	Mn8-O16	2.085(5)
Mn1-O8	1.947(4)	Mn8-O17	1.956(4)
Mn1-O9	1.919(4)	Mn8-O18	1.915(5)
Mn2-O1	1.955(4)	Mn9-O1	2.339(4)
Mn2-O11	2.115(6)	Mn9-O3	1.908(4)
Mn2-O17	1.932(4)	Mn9-O10	2.000(5)
Mn2-O17	1.932(4)	Mn9-O12	1.927(5)
Mn2-O1	1.955(4)	Mn9-O22	1.962(4)
Mn2-O8	2.534	Mn9-O29	2.084(5)
Mn3-O1	1.965(4)	Mn10-O6	2.115(7)
Mn3-O2	2.520(6)	Mn10-O7	2.277(5)
Mn3-O13	2.119(6)	Mn10-O14	2.223(6)
Mn3-O22	1.946(4)	Mn10-O34	2.088(5)
Mn3-O22	1.946(4)	Mn10-O34	2.088(5)
Mn3-O1	1.965(4)	Mn10-O7	2.277(5)
Mn4-O2	2.330(6)	Mn11-O1	2.376(4)
Mn4-O4	2.168(5)	Mn11-O11	2.179(4)
Mn4-O19	2.074(7)	Mn11-O12	2.179(5)
Mn4-O21	2.221(5)	Mn11-O13	2.184(4)
Mn4-O4	2.168(5)	Mn11-O18	2.193(5)
Mn4-O21	2.221(5)	Mn11-O28	2.319(4)
Mn5-O4	2.177(5)	Mn12-O20	2.148(7)
Mn5-O5	2.067(7)	Mn12-O21	2.275(5)
Mn5-O7	2.207(4)	Mn12-O23	2.232(6)
Mn5-O8	2.337(6)	Mn12-O24	2.124(5)
Mn5-O4	2.177(5)	Mn12-O24	2.124(6)
Mn5-O7	2.207(4)	Mn12-O21	2.275(5)
Mn6-O7	1.947(4)	Mn13-O23	2.167(6)
Mn6-O8	2.339(4)	Mn13-O25	2.115(5)
Mn6-O9	1.960(4)	Mn13-O26	2.221(5)
Mn6-O14	1.927(4)	Mn13-O27	2.235(8)
Mn6-O15	2.137(5)	Mn13-O25	2.115(5)
Mn6-O17	1.939(4)	Mn13-O26	2.221(5)
Mn7-O2	2.349(5)	Mn14-O14	2.162(6)
Mn7-O3	1.954(4)	Mn14-O31	2.219(6)
Mn7-O21	1.929(4)	Mn14-O32	2.137(6)
Mn7-O22	1.916(4)	Mn14-O33	2.203(8)
Mn7-O23	1.935(4)	Mn14-O32	2.137(6)
Mn7-O30	2.141(5)	Mn14-O31	2.219(6)

Γωνίες Δεσμών (°)			
Mn2-O1-Mn3	96.71(19)	Mn4-O2-Mn7	90.39(18)
Mn2-O1-Mn8	89.56(16)	Mn1-O2-Mn7	90.52(6)
Mn3-O1-Mn8	171.4(2)	Mn1-O2-Mn7	169.6(3)
Mn2-O1-Mn9	171.8(2)	Mn4-O2-Mn7	90.39(18)
Mn3-O1-Mn9	89.30(16)	Mn7-O2-Mn7	81.2(2)
Mn8-O1-Mn9	83.93(15)	Mn1-O2-Mn3	92.81(19)
Mn2-O1-Mn11	95.04(18)	Mn1-O2-Mn3	92.81(19)
Mn3-O1-Mn11	94.70(18)	Mn4-O2-Mn3	166.7(3)
Mn8-O1-Mn11	90.53(15)	Mn7-O2-Mn3	79.56(17)
Mn9-O1-Mn11	90.03(15)	Mn7-O2-Mn3	79.56(17)
Mn2-O1-Mn1	93.59(17)	Mn7-O21-Mn4	106.0(2)
Mn3-O1-Mn1	93.35(17)	Mn7-O21-Mn12	99.10(19)
Mn8-O1-Mn1	80.40(14)	Mn4-O21-Mn12	93.89(16)
Mn9-O1-Mn1	80.42(14)	Mn7-O22-Mn3	107.7(2)
Mn11-O1-Mn1	167.4(2)	Mn7-O22-Mn9	93.85(19)
Mn9-O10-Mn8	102.4(2)	Mn3-O22-Mn9	102.0(2)
Mn9-O10-Na	97.1(2)	Mn7-O23-Mn7	104.3(3)
Mn8-O10-Na	96.4(2)	Mn7-O23-Mn13	121.98(18)
Mn2-O11-Mn11	96.6(2)	Mn7-O23-Mn13	121.98(18)
Mn2-O11-Mn1	96.6(2)	Mn7-O23-Mn12	100.4(2)
Mn11-O11-Mn11	100.4(3)	Mn7-O23-Mn12	100.4(2)
Mn9-O12-Mn11	108.5(2)	Mn13-O23-Mn12	103.3(3)
Mn9-O12-Na	101.5(2)	Mn9-O3-Mn1	108.7(2)
Mn11-O12-Na	90.9(2)	Mn9-O3-Mn7	94.3(2)
Mn3-O13-Mn11	96.3(2)	Mn1-O3-Mn7	104.2(2)
Mn3-O13-Mn1	96.3(2)	Mn4-O4-Mn5	99.60(18)
Mn11-O13-Mn11	100.1(3)	Mn4-O4-Mn1	93.71(18)
Mn6-O14-Mn6	104.2(3)	Mn5-O4-Mn1	94.01(18)
Mn6-O14-Mn14	122.51(17)	Mn6-O7-Mn5	106.33(19)
Mn6-O14-Mn14	122.50(17)	Mn6-O7-Mn10	97.86(18)
Mn6-O14-Mn10	100.3(2)	Mn5-O7-Mn10	92.96(16)
Mn6-O14-Mn10	100.3(2)	Mn1-O8-Mn1	96.8(3)
Mn14-O14-Mn10	102.0(3)	Mn1-O8-Mn5	96.22(19)
Mn2-O17-Mn6	107.6(2)	Mn1-O8-Mn5	96.22(19)
Mn2-O17-Mn8	102.3(2)	Mn1-O8-Mn6	90.61(5)
Mn6-O17-Mn8	93.23(18)	Mn1-O8-Mn6	169.2(3)
Mn8-O18-Mn11	108.7(2)	Mn5-O8-Mn6	90.75(17)
Mn8-O18-Na	101.2(2)	Mn1-O8-Mn6	169.2(3)
Mn11-O18-Na	90.6(2)	Mn1-O8-Mn6	90.60(5)
Mn1-O2-Mn1	97.0(3)	Mn5-O8-Mn6	90.75(17)
Mn1-O2-Mn4	96.0(2)	Mn6-O8-Mn6	81.09(19)
Mn1-O2-Mn4	96.0(2)	Mn8-O9-Mn1	108.8(2)
Mn1-O2-Mn7	169.6(3)	Mn8-O9-Mn6	94.16(18)
Mn1-O2-Mn7	90.52(6)	Mn1-O9-Mn6	104.11(19)

Όπως διαπιστώθηκε από υπολογισμούς BVS (πίνακας 3.6-2), προσεκτική εξέταση των μηκών δεσμού (πίνακας 3.6-1) και ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της

Ενώσεις Mn

ένωσης, η ένωση **25** είναι μικτού σθένους και περιέχει οκτώ ιόντα Mn^{2+} και δώδεκα Mn^{3+} . Η γεωμετρία ένταξης γύρω από όλα τα ιόντα Mn είναι παραμορφωμένη οκταεδρική. Όλα τα ιόντα Mn^{3+} (Mn1, Mn1', Mn2, Mn3, Mn6, Mn6', Mn7, Mn7', Mn8, Mn8', Mn9, Mn9') εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller, υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης, όπως άλλωστε αναμένεται να συμβαίνει για υψηλού σπιν d^4 μεταλλοϊόντα με οκταεδρική γεωμετρία.

Πίνακας 3.6-2: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα $Mn^{2+/3+}$ και τα άτομα O της ένωσης **25**

	Mn (II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1 (2x)	2.986	<u>2.731</u>	2.867
Mn2	2.983	<u>2.729</u>	2.865
Mn3	2.905	<u>2.657</u>	2.789
Mn4	<u>1.907</u>	1.744	1.831
Mn5	<u>1.917</u>	1.754	1.841
Mn6 (2x)	3.049	<u>2.983</u>	3.061
Mn7 (2x)	3.267	<u>3.031</u>	3.113
Mn8 (2x)	3.110	<u>2.844</u>	2.986
Mn9 (2x)	3.076	<u>2.813</u>	2.953
Mn10	<u>2.014</u>	1.843	1.934
Mn11 (2x)	<u>1.705</u>	1.560	1.637
Mn12	<u>1.900</u>	1.738	1.824
Mn13	<u>1.977</u>	1.893	1.957
Mn14	<u>2.059</u>	1.908	1.963

	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O35 (2x)	0.26	O	H ₂ O
O36 (2x)	0.254	O	H ₂ O
O26 (2x)	1.173	O	MeOH
O27	1.141	O	MeOH
O31 (2x)	1.258	O	MeOH
O33	1.041	O	MeOH
O5	1.901	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O6	1.793	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O29 (2x)	6.178	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O30 (2x)	1.692	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O15 (2x)	1.916	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O16 (2x)	1.817	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O28 (2x)	1.734	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O37 (2x)	1.856	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O24 (2x)	1.878	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O25 (2x)	1.822	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O19	1.836	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O20	1.859	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O34 (2x)	1.758	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻

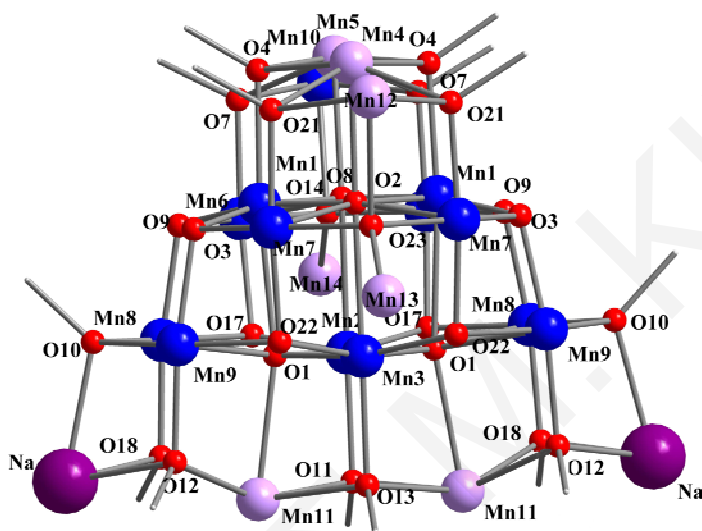
O32 (2x)	1.936	RCO ₂ ⁻	PhCO ₂ ⁻
O22 (2x)	1.604	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O9 (2x)	1.667	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O17 (2x)	1.597	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O3 (2x)	1.658	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻
O13	1.813	O ⁻	μ ₃ -MeO ⁻
O11	1.702	O ⁻	μ ₃ -MeO ⁻
O4 (2x)	1.964	O ⁻	μ ₃ -MeO ⁻
O10 (2x)	1.888	O ⁻	μ ₃ -MeO ⁻
O21 (2x)	1.881	O ⁻	μ ₃ -MeO ⁻
O7 (2x)	1.921	O ⁻	μ ₃ -MeO ⁻
O18 (2x)	2.171	O ⁻	μ ₃ -MeO ⁻
O12 (2x)	2.454	O ⁻	μ ₃ -MeO ⁻
O23	1.614	O ²⁻	μ ₄ -O ²⁻
O14	1.649	O ²⁻	μ ₄ -O ²⁻
O8	1.744	O ²⁻	μ ₆ -O ²⁻
O2	1.752	O ²⁻	μ ₆ -O ²⁻
O1 (2x)	1.708	O ²⁻	μ ₆ -O ²⁻

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

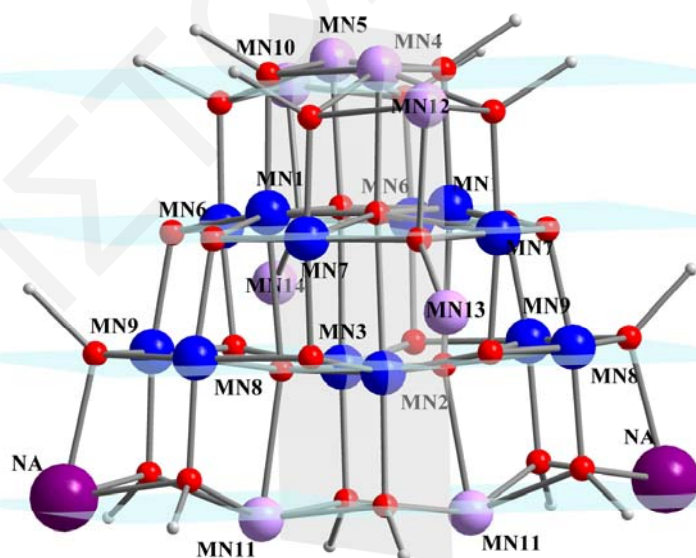
Όπως φαίνεται και στο **σχήμα 3.6-2(β)** ο δομικός πυρήνας [Mn^{III}₁₂Mn^{II}₈Na₂(μ₆-O)₄(μ₄-O)₂(μ₃-O)₈(μ₃-OMe)₁₄]¹²⁺ του μορίου μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από τέσσερις ομάδες μεταλλικών κέντρων που βρίσκονται σε τέσσερα διαφορετικά επίπεδα. Στο πρώτο επίπεδο (επίπεδο 1) τοποθετείται μια σειρά από τέσσερα ιόντα Mn²⁺ (Mn4, Mn5, Mn10, Mn12) από τα οποία τα δύο κεντρικά (Mn4 & Mn5) τοποθετούνται ~0.23-0.25 Å πάνω, ενώ τα δύο περιφερειακά (Mn10, Mn12) ~0.23-0.25 Å κάτω από το γεωμετρικά βέλτιστο επίπεδο που προκύπτει από τα τέσσερα αυτά ιόντα. Στο δεύτερο επίπεδο (επίπεδο 2) διευθετούνται έξι ιόντα Mn³⁺ (Mn1, Mn6, Mn7, Mn1', Mn6', Mn7') τα οποία επίσης υιοθετούν μια σχεδόν επίπεδη διάταξη με μια μέση απόκλιση από το γεωμετρικά βέλτιστο επίπεδο που προκύπτει από τα έξι αυτά ιόντα Mn ~0.20 Å και με την μεγαλύτερη απόκλιση από αυτό το επίπεδο να παρατηρείται για το Mn1 και Mn1'. Στο τρίτο επίπεδο (επίπεδο 3) διευθετούνται έξι ιόντα Mn³⁺ (Mn2, Mn3, Mn8, Mn9, Mn8', Mn9') τα οποία υιοθετούν μια σχεδόν επίπεδη διάταξη με μια μέση απόκλιση από το γεωμετρικά βέλτιστο επίπεδο που προκύπτει από αυτά ~0.22 Å και με την μεγαλύτερη απόκλιση από αυτό το επίπεδο να παρατηρείται για τα ιόντα Mn2 και Mn3. Ανάμεσα στο δεύτερο και τρίτο επίπεδο τοποθετούνται τα δύο ιόντα Mn²⁺ (Mn13 και Mn14). Τέλος στο τέταρτο επίπεδο τοποθετούνται τα υπόλοιπα ιόντα Mn²⁺ (Mn11 και Mn11') καθώς επίσης και τα δύο ιόντα Na⁺. Τα μεταλλικά κέντρα ενώνονται μεταξύ τους μέσω τεσσάρων μ₆-O,

δύο μ_4 -O, οκτώ μ_3 -O και δεκατεσσάρων μ_3 -OMe γεφυρών (σχήμα 3.6-2(β) και πίνακας 3.6-2).

Η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από δώδεκα γέφυρες PhCO_2^- που εντάσσονται κατά το συνήθη $\text{syn,syn-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$ τρόπο, έξι τερματικά μόρια MeOH και τέσσερα μόρια H_2O . Ο βαθμός πρωτονίωσης των περιφερειακών υποκαταστατών και ειδικότερα η πλήρης αποπρωτονίωση των PhCO_2^- υποκαταστατών, η αποπρωτονίωση ή όχι των υποκαταστατών MeOH καθώς επίσης και ότι οι μ_3 -O, μ_4 -O, μ_6 -O ομάδες είναι O^{2-} ομάδες (πίνακας 3.6-2, κάτω) διαπιστώθηκε με υπολογισμούς BVS στα άτομα O.

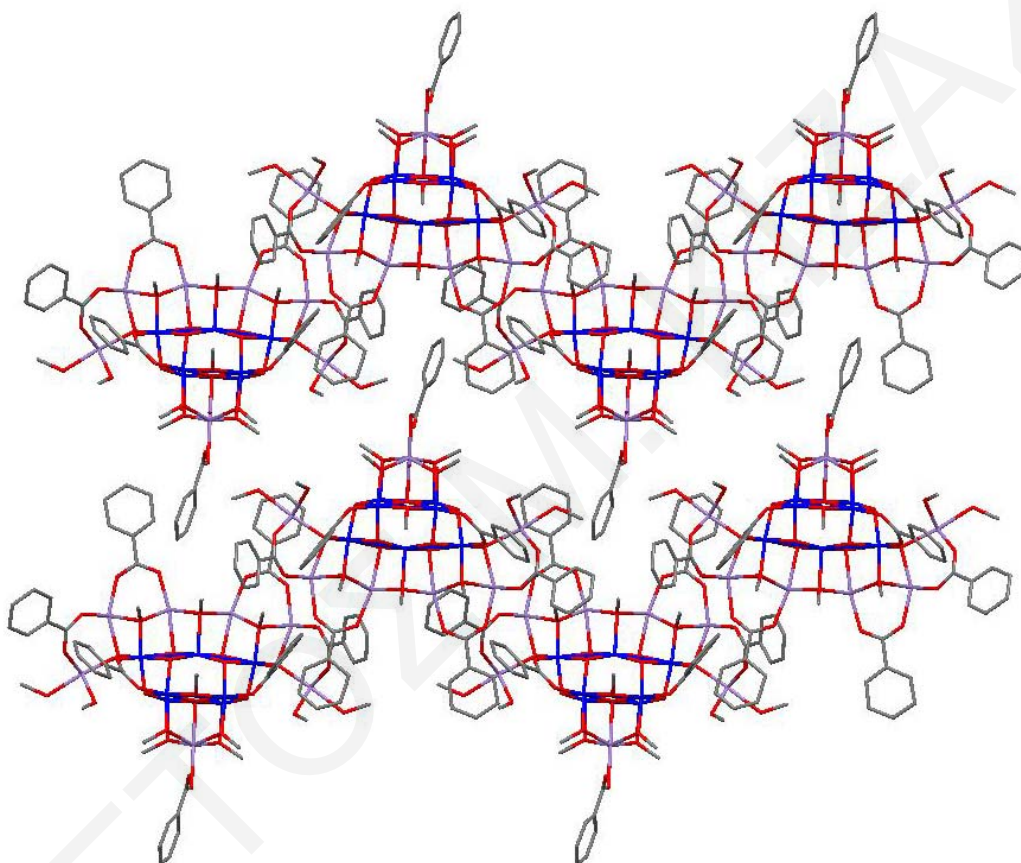


Σχήμα 3.6-2(α): Αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης 25



Σχήμα 3.6-2(β): Αναπαράσταση του δομικού πυρήνα $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_8\text{Na}_2(\mu_6\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OMe})_{14}]^{12+}$ της ένωσης 25 όπου για καλύτερη περιγραφή του διαχωρίζεται σε τέσσερα διαφορετικά επίπεδα ιόντων $\text{Mn}^{2+/3+}$

Μια προσεκτική εξέταση των $Mn_{20}Na_2$ πλειάδων στο χώρο καταδεικνύει την ανάπτυξη ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ατόμων μιας μ_3-O^{2-} γέφυρας (O17) και ενός ενταγμένου μορίου $MeOH$ (O31) (O17 ... O31 ~ 2.71 Å). Προσεκτική εξέταση στον τρόπο που πακετάρονται οι πλειάδες στο χώρο (σχήμα 3.6-3), καταδεικνύει ότι μεταξύ των πλειάδων δεν αναπτύσσονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου και οι γειτονικές πλειάδες είναι καλά διαχωρισμένες, με την μικρότερη απόσταση να εντοπίζεται μεταξύ των ιόντων Mn_{13} ... Mn_{14} γειτονικών πλειάδων και να είναι ~ 10.06 Å.

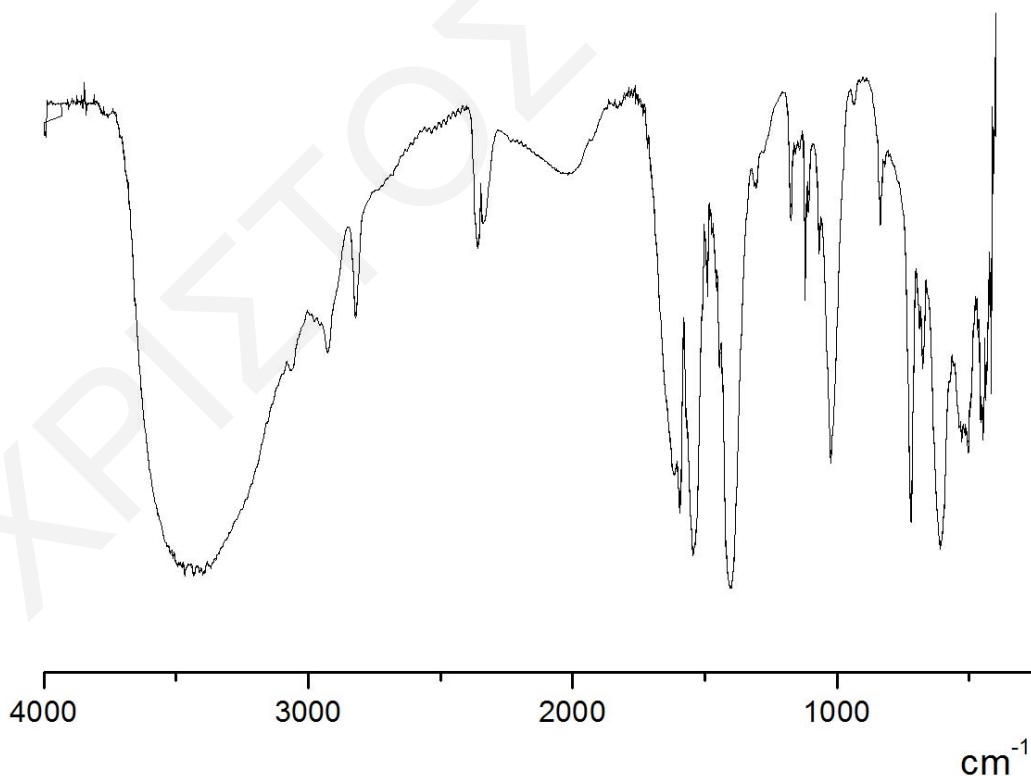


Σχήμα 3.6-3: Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος των $Mn_{20}Na_2$ πλειάδων της ένωσης $25 \cdot 14H_2O$

Εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση αποκάλυψε ότι, ο δομικός πυρήνας που εμφανίζεται στην ένωση **25** είναι πρωτότυπος καθώς δεν έχει ξαναεμφανιστεί ούτε ο ίδιος ούτε αντίστοιχη τοπολογία σε άλλη M_{20} (M = οποιοδήποτε μεταλλοϊόν) πλειάδα. Σ' αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι η επίτευξη υψηλής πυρηνικότητας ήταν αποτέλεσμα της χρήσης $MeOH$ ως διαλύτη αντίδρασης, η οποία παρείχε MeO^- ομάδες στην ένωση (όπου δρουν ως μ_3 γεφυρωτικοί υποκαταστάτες). Η χρήση της $MeOH$ ως διαλύτη έχει οδηγήσει και σε άλλες υψηλής πυρηνικότητας ενώσεις στη χημεία του Mn όπως Mn_{84} ,^[27] Mn_{32} ,^[355] Mn_{21} ,^[356] Mn_{16} ,^[357] Mn_{15} ,^[358] και άρα αποτελεί μια ιδιαίτερα χρήσιμη μέθοδο για την απομόνωση ενώσεων υψηλής πυρηνικότητας.

Φάσμα υπερόθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερόθρου της ένωσης **25·14H₂O** έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος. Όπως παρατηρείται στο *σχήμα 3.6-4*, η ένωση **25·14H₂O** εμφανίζει μια πολύ ισχυρή ταινία στους 3433 cm⁻¹ η οποία αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών O-H που υπάρχουν στην ένωση. Παράλληλα, οι ισχυρές ταινίες που παρατηρούνται στους 1616-1400 cm⁻¹ αποδίδονται στη CO₂⁻ ομάδα (συμμετρικές και αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης) των PhCO₂⁻ υποκαταστατών, ενώ οι ταινίες στους 719 και 611 cm⁻¹ οφείλονται στους δεσμούς Mnⁿ⁺-O²⁻. Από τη φασματοσκοπία υπερόθρου ήταν δύσκολο να εξαχθούν συμπεράσματα κατά πόσο ο υποκαταστάτης arH είχε ενταχθεί στην ένωση καθώς, παρά το γεγονός ότι υπάρχει μία ισχυρή κορυφή στους 1024 cm⁻¹ που αντιστοιχεί σε δόνηση τάσης C-OH ή C-O⁻, αυτή η κορυφή θα μπορούσε να οφείλεται και στην ύπαρξη MeOH ή MeO⁻ ομάδων στην ένωση (όπως και τελικά συμβαίνει). Δεδομένου του γεγονότος ότι το φάσμα αυτό ήταν διαφορετικό από το φάσμα του αρχικού αντιδραστηρίου, μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η ένωση αυτή πιθανά να είναι ένα καινούργιο μόριο. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε με την κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο, όπου διαπιστώθηκε η δομή της ένωσης **25**.

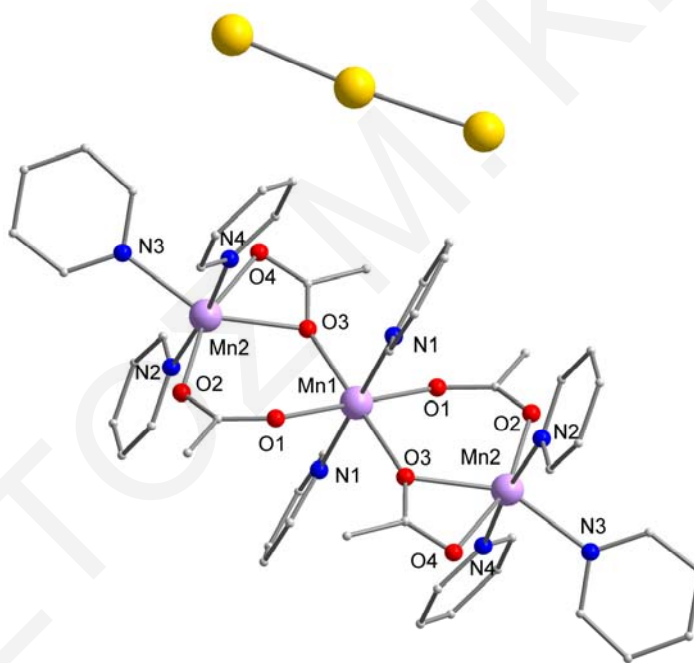


Σχήμα 3.6-4: Φάσμα υπερόθρου του συμπλόκου 25·14H₂O

3.6.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης 26

Κρυσταλλική δομή

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **26** αναπαριστάται στο *σχήμα 3.6-5* ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) παρουσιάζονται στον *πίνακα 3.6-3*. Η ένωση **26** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου $P2_1/n$ και αποτελείται από το τριπυρηνικό κατιόν $[Mn_3(O_2CMe)_4(py\gamma)_8]^{2+}$ και δύο ανιόντα I_3^- . Το κατιόν της **26** αποτελείται από τρία ιόντα Mn^{2+} τα οποία διευθετούνται σε γραμμική διάταξη και στα οποία είναι ενταγμένα τέσσερις οξικές ομάδες και οκτώ τερματικά μόρια πυριδίνης. Η οξειδωτική κατάσταση των ιόντων Mn καθώς επίσης και ο βαθμός πρωτονίωσης των οξικών υποκαταστατών προσδιορίστηκαν από υπολογισμούς BVS, προσεκτική εξέταση των μηκών δεσμού και την ισοστάθμιση των φορτίων (*πίνακας 3.6-4*).



*Σχήμα 3.6-5: Κρυσταλλική δομή της ένωσης $[Mn_3(O_2CMe)_4(py\gamma)_8](I_3)_2$ (**26**)*

*Πίνακας 3.6-3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση **26***

Μήκη Δεσμών (Å)			
Mn1···Mn2	3.799(2)	Mn2–O3	2.234(2)
Mn1–O1	2.154(2)	Mn2–N3	2.235(2)
Mn1–O3	2.196(2)	Mn2–O4	2.276(2)
Mn1–N1	2.247(2)	Mn2–N2	2.288(2)
Mn2–O2	2.093(2)	Mn2–N4	2.295(2)

Γωνίες Δεσμών (°)			
O1–Mn1–O1	180.0	O2–Mn2–O3	103.82(7)
O1–Mn1–O3	90.90(7)	O2–Mn2–N3	108.98(7)
O1'–Mn1–O3	89.10(7)	O3–Mn2–N3	146.90(7)
O3–Mn1–O3'	180.0	N3–Mn2–O4	89.50(7)
O1–Mn1–N1	90.57(7)	O2–Mn2–N2	90.28(8)
O1'–Mn1–N1	89.43(7)	O3–Mn2–N2	96.50(7)
O3–Mn1–N1	87.20(7)	N3–Mn2–N2	87.73(8)
O3'–Mn1–N1	92.80(7)	O4–Mn2–N2	86.28(7)
O1–Mn1–N1	90.57(7)	O3–Mn2–N4	89.30(7)
Mn1–O3–Mn2	118.07(7)	N2–Mn2–N4	173.85(8)

Πίνακας 3.6.-4: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Mn²⁺ και τα άτομα O της ένωσης **26**

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	<u>2.005</u>	1.870	1.904
Mn2	<u>1.902</u>	1.791	1.797

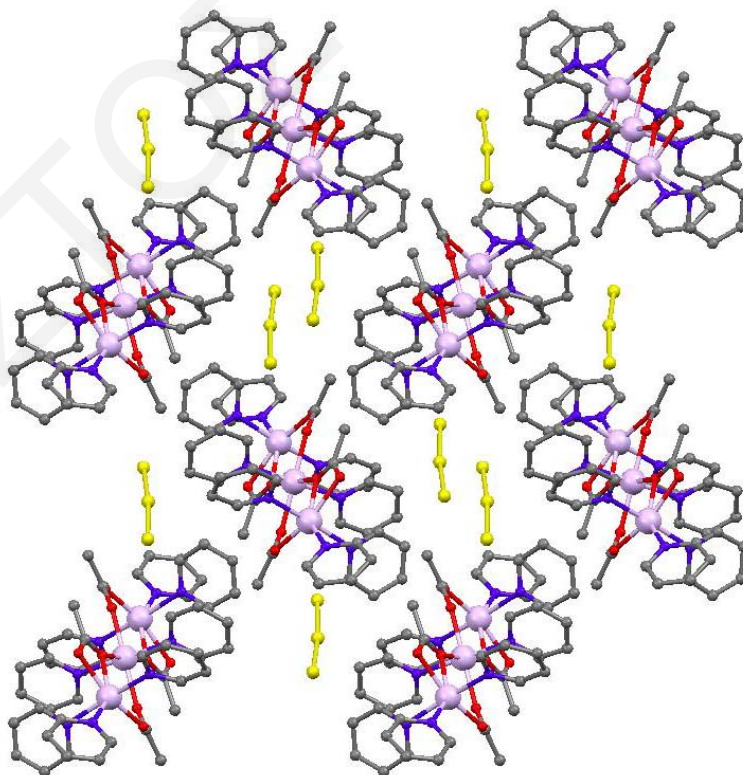
	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O1	1.850	RCO ₂ ⁻	MeCO ₂ ⁻
O2	1.799	RCO ₂ ⁻	MeCO ₂ ⁻
O3	1.611	RCO ₂ ⁻	MeCO ₂ ⁻
O4	1.761	RCO ₂ ⁻	MeCO ₂ ⁻

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

Στο κεντρικό μεταλλοϊόν της τριπυρηνικής μονάδας (Mn1), το οποίο εντοπίζεται στο κέντρο συμμετρίας του μορίου, εντάσσονται τέσσερα άτομα οξυγόνου (τα οποία προέρχονται από τέσσερις διαφορετικούς MeCO₂⁻ υποκαταστάτες) και δύο μόρια πυριδίνης, υιοθετώντας έτσι παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Οι τέσσερις MeCO₂⁻ υποκαταστάτες γεφυρώνουν τα ιόντα Mn, ανα δύο, με δύο διαφορετικούς τρόπους ένταξης. Όπως φαίνεται και στο **σχήμα 3.6-5** οι δύο MeCO₂⁻ υποκαταστάτες γεφυρώνουν με τον κλαστικό *syn-syn-η¹:η¹:μ₂* γεφυρωτικό τρόπο ενώ οι άλλοι δύο με τον λιγότερο κοινό *η²:η¹:μ₂* γεφυρωτικό τρόπο. Οι πιο πάνω τρόποι ένταξης των γεφυρωτικών καρβυλικών υποκαταστατών έχουν παρατηρηθεί σε αρκετά γραμμικά τριπυρηνικά σύμπλοκα Mn^{II}.^[359–371] Παρόλα αυτά, στα περισσότερα, το κάθε ζεύγος ιόντων Mn^{II} γεφυρώνεται μέσω τριών τουλάχιστον γεφυρωτικών υποκαταστατών ενώ αντίθετα στη περίπτωση του συμπλόκου **26** η γεφύρωση γίνεται από μόνο δύο υποκαταστάτες. Μία εξαίρεση της περίπτωσης αυτής, αποτελεί το σύμπλοκο [Mn₃(O₂CMe)₆(H₂O)(phen)₂], όπου το ένα ζεύγος ιόντων Mn γεφυρώνεται μέσω δύο MeCO₂⁻ υποκαταστατών και το

δεύτερο μέσω τριών.^[364] Συνέπεια της ύπαρξης λιγότερων γεφυρωτικών υποκαταστατών στην περίπτωση του συμπλόκου **26**, είναι η ύπαρξη μεγαλύτερης απόστασης Mn ... Mn (3.799(2) Å) σε σύγκριση με τις αποστάσεις που παρατηρούνται για άλλα γραμμικά τριπυρηνικά σύμπλοκα Mn^{II} (3.2–3.7 Å). Η παρατηρούμενη απόσταση των 3.799(2) Å είναι λίγο μικρότερη από αυτή που παρατηρείται (3.868(4) Å) ανάμεσα στα ιόντα Mn, τα οποία γεφυρώνονται από δύο MeCO₂⁻ υποκαταστάτες, στο σύμπλοκο [Mn₃(O₂CMe)₆(H₂O)(phen)₂] ενώ η απόσταση Mn ... Mn του δεύτερου ζεύγους του εν λόγω συμπλόκου είναι σημαντικά μικρότερη (3.489 Å) με αποτέλεσμα η μέση απόσταση να μειώνεται στο εύρος των αποστάσεων που παρατηρείται στα άλλα γραμμικά τριπυρηνικά σύμπλοκα Mn^{II}. Η παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης των τετρατονικών ιόντων Mn (Mn2) συμπληρώνεται από τρία μόρια πυριδίνης. Το οκτάεδρο Mn₂N₃O₃ είναι παραμορφωμένο, με την κύρια παραμόρφωσή του να προκύπτει από την οξεία γωνία O3-Mn2-O4 (58.24(7)°) ενώ το οκτάεδρο Mn₁N₂O₄ είναι σχεδόν τέλειο. Όλοι οι δεσμοί Mn-N και Mn-O των δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητων ιόντων Mn είναι εντός του αναμενόμενου εύρους τιμών για οκταεδρικά σύμπλοκα Mn^{II}.

Μία προσεκτική εξέταση του τρόπου διευθέτησης των τριπυρηνικών μορίων καταδεικνύει ότι διευθετούνται κάθετα μεταξύ τους (σχήμα 3.6-6) και ότι δεν αναπτύσσονται σημαντικοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών ομάδων.

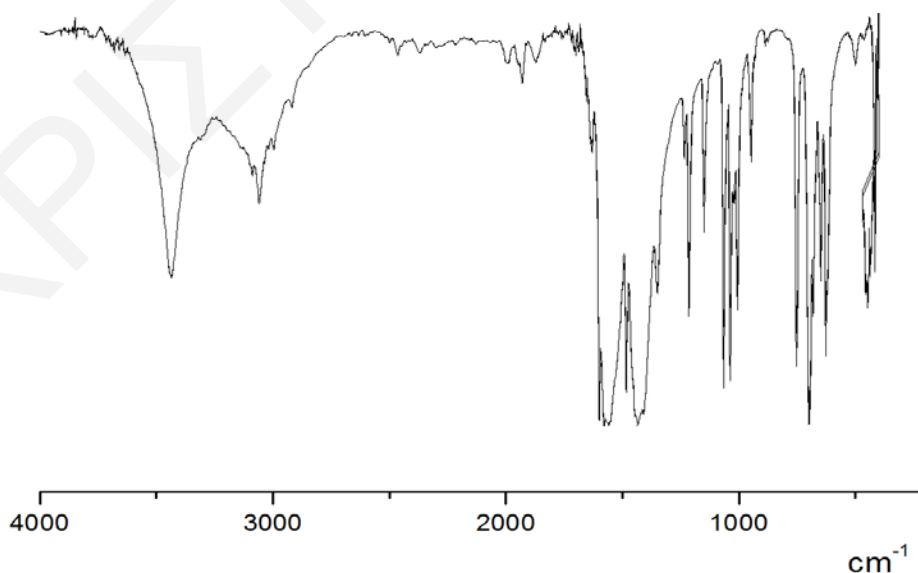


Σχήμα 3.6-6: Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος του συμπλόκου **26**

Μία ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανερώνει ότι υπάρχουν αρκετά παραδείγματα γραμμικών τριπυρηνικών ενώσεων του Mn τύπου $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CR})_x(\text{L})_y]$ όπως για παράδειγμα οι ενώσεις $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_6(\text{N}-\text{N})_2]$ (N-N = 1,10'-φαινανθρολίνη ή 2,2'-διπυριδίνη,^[359] $[\text{Mn}_3(\mu\text{-RCOO})_6(\text{bpy})_2]$ όπου R=2-CIPh, 3-CIPh,^[372] $[\text{Mn}_3(\mu\text{-RCOO})_6(2,2'\text{-Me}_2\text{-bpy})_2]$ όπου R=2-CIPh, 3-CIPh, 4-CIPh,^[372] $[\text{Mn}_3(\mu\text{-MeCOO})_6(\text{bpy})_2]$ ^[373] και $[\text{Mn}_3(\mu\text{-MeCOO})_6(\text{A})_2]$ όπου A=BiPhMe ή 1,10'-φαινανθρολίνη.^[363] Οι ενώσεις αυτές διαφέρουν από την ένωση **26** τόσο στην περιφερειακή υποκατάσταση των δύο ακραίων ιόντων Mn, όσο και στον τρόπο γεφύρωσης μεταξύ των ιόντων Mn όπως προαναφέρθηκε και κατά συνέπεια στις αποστάσεις μεταξύ των γειτονικών κέντρων Mn. Έτσι, παρά το γεγονός ότι η συγκεκριμένη δομική μονάδα είναι ιδιαίτερα συνηθισμένη, η δομή της ένωσης **26** εμφανίζει αρκετά στοιχεία πρωτοτυπίας.

Φάσμα υπερόθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερόθρου της ένωσης **26** έχουν αναφερθεί στο πειραματικό μέρος. Όπως παρατηρείται στο *σχήμα 3.6-7*, η ένωση εμφανίζει ισχυρές ταινίες στους $1599\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών CO_2^- των οξικών υποκαταστατών. Επιπλέον, η μέτριας έντασης ταινία που παρατηρείται στους 3059 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων της πυριδίνης που χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση. Οι διαφορές που παρουσιάζει το φάσμα υπερόθρου της ένωσης από το φάσμα του $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ που χρησιμοποιήθηκε ως αρχικό αντιδραστήριο, υποδήλωσαν την πιθανή σύνθεση μιας νέας ένωσης, γεγονός που επιβεβαιώθηκε με την κρυσταλλογραφία ακτίνων X, όπου διαπιστώθηκε ότι η ένωση **26** είναι το τριπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{py})_8](\text{I}_3)_2$.

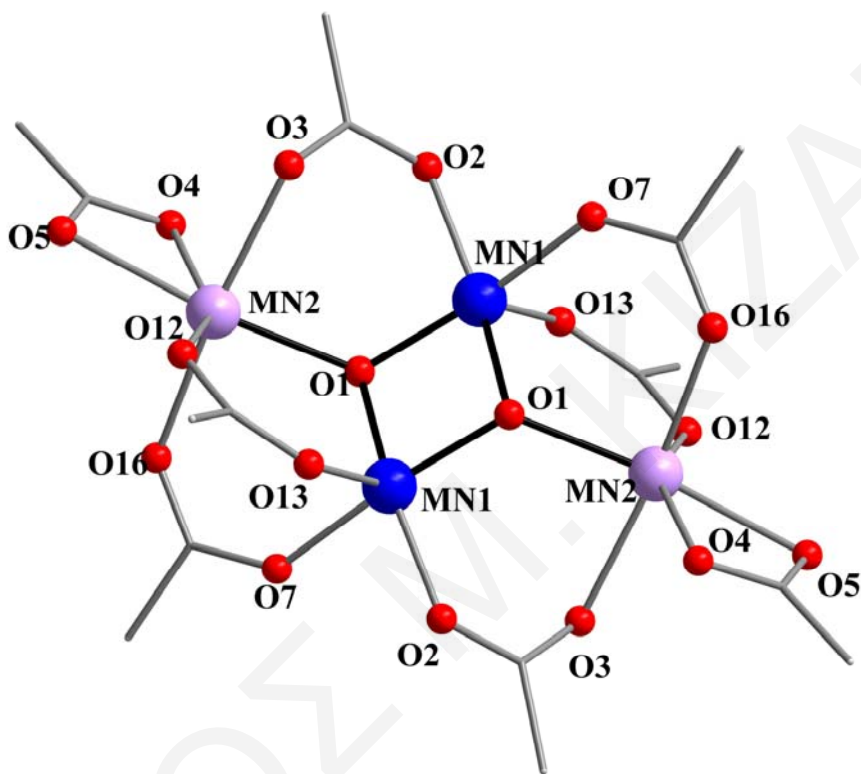


Σχήμα 3.6-7: Φάσμα υπερόθρου του συμπλόκου 26

3.6.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης 27

Κρυσταλλική δομή

Η μοριακή δομή του συμπλόκου 27 αναπαριστάται στο *σχήμα 3.6-8* ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) παρουσιάζονται στον *πίνακα 3.6-5*.



Σχήμα 3.6-8: Κρυσταλλική δομή της ένωσης 27. Τα ιόντα Me_4N^+ δεν φαίνονται στο σχήμα

Πίνακας 3.6-5: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση 27

Μήκη Δεσμών			
Mn1 ... Mn1	2.775(2)	O7 - Mn1	1.973(3)
Mn1 ... Mn2	3.462(2)	O12 - Mn2	2.105(3)
Mn1 ... Mn2	3.288(2)	O16 - Mn2	2.177(3)
O13 - Mn1	2.123(3)	O1 - Mn2	2.082(3)
O1 - Mn1	1.845(3)	O3 - Mn2	2.237(3)
O2 - Mn1	1.985(3)	O4 - Mn2	2.263(3)
O1 - Mn1	1.842(3)	O5 - Mn2	2.242(3)
O2 - Mn1	1.985(3)		

Γωνίες Δεσμών			
O1 - Mn1 - O1	82.35(2)	O12 - Mn2 - O3	92.98(2)
O1 - Mn1 - O7	94.41(2)	O16 - Mn2 - O3	172.57(2)

O1 - Mn1 - O7	166.54(2)	O1 - Mn2 - O5	164.04(2)
O1 - Mn1 - O2	166.04(2)	O12 - Mn2 - O5	92.33(2)
O1 - Mn1 - O2	95.03(2)	O16 - Mn2 - O5	94.72(2)
O7 - Mn1 - O2	84.97(2)	O3 - Mn2 - O5	90.41(2)
O1 - Mn1 - O13	104.99(2)	O1 - Mn2 - O4	105.68(2)
O1 - Mn1 - O13	101.19(2)	O12 - Mn2 - O4	150.48(2)
O7 - Mn1 - O13	92.27(2)	O16 - Mn2 - O4	93.65(2)
O2 - Mn1 - O13	88.97(2)	O3 - Mn2 - O4	84.45(2)
O1 - Mn2 - O12	103.59(2)	O5 - Mn2 - O4	58.36(2)
O1 - Mn2 - O16	85.80(2)	Mn1 - O1 - Mn1	97.65(2)
O12 - Mn2 - O16	92.18(2)	Mn1 - O1 - Mn2	113.67(2)
O1 - Mn2 - O3	87.79(2)	Mn1 - O1 - Mn2	123.50(2)

Η ένωση **27·2MeCN** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου P2₁/c και αποτελείται από το κεντροσυμμετρικό τετραπυρηνικό ανιόν $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8]^{2-}$, δύο κατιόντα Me_4N^+ και 2 μόρια MeCN τα οποία σταθεροποιούν το κρυσταλλικό πλέγμα. Η δομή του τετραπυρηνικού ανιόντος της **27** βασίζεται στο δομικό πυρήνα $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu_3\text{-O})_2]^{6+}$ (σχήμα 3.6-8), ο οποίος μπορεί να περιγραφεί ως ανάκλιτρο που αποτελείται από δύο ιόντα Mn^{2+} και δύο Mn^{3+} τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω δύο $\mu_3\text{-O}^{2-}$ γεφυρών. Στο δομικό πυρήνα είναι ενταγμένες οκτώ οξικές ομάδες από τις οποίες οι τέσσερις εντάσσονται με τον *syn, syn-η¹:η¹:μ₂* γεφυρωτικό τρόπο, οι δύο με τον *syn, anti-η¹:η¹:μ₂* γεφυρωτικό τρόπο και οι άλλες δύο τερματικά. Η οξειδωτική κατάσταση των ιόντων Mn διαπιστώθηκε από υπολογισμούς BVS,^[249,250] προσεκτικό έλεγχο στα μήκη δεσμού και την ισοστάθμιση των φορτίων, ενώ με παρόμοιους υπολογισμούς στα άτομα O διαπιστώθηκε η αποπρωτονίωση των οξικών υποκαταστατών καθώς και ότι τα $\mu_3\text{-O}$ (άτομα O1) είναι O^{2-} ανιόντα (πίνακας 3.6-6).

Πίνακας 3.6-6: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα $\text{Mn}^{2+/3+}$ και τα άτομα O της ένωσης **27**

	Mn ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{IV}
Mn1	3.671	<u>3.357</u>	3.525
Mn2	<u>1.966</u>	1.799	1.888

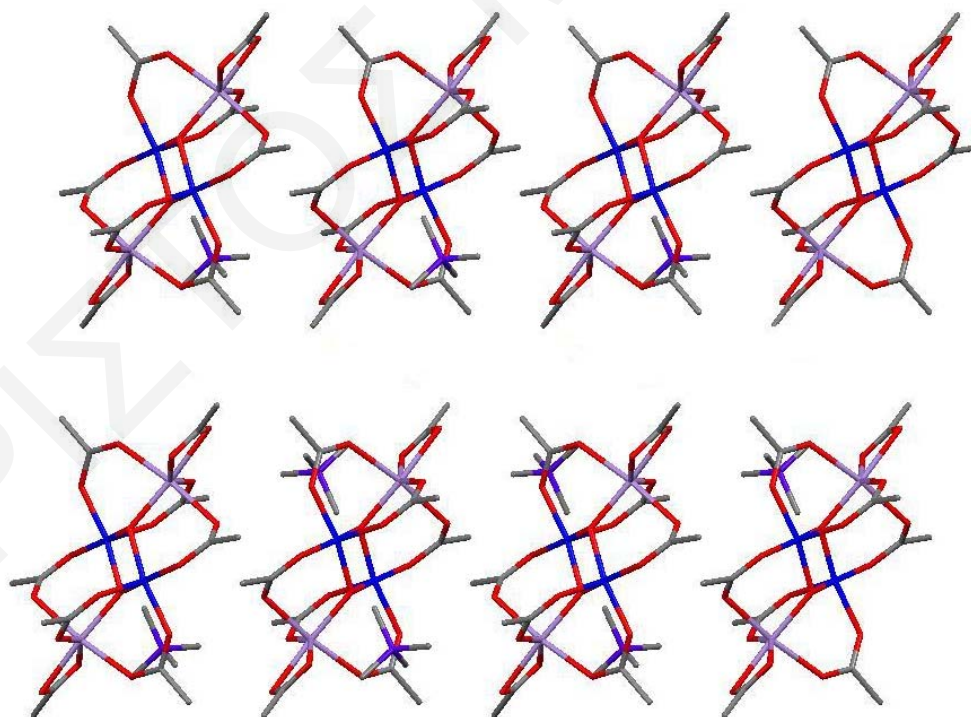
	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O12	1.885	RCO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻
O13	1.777	RCO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻
O16	1.911	RCO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻
O2	1.846	RCO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻
O3	1.834	RCO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻

O4	1.719	RCO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻
O5	1.775	RCO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻
O7	1.925	RCO ₂ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻
O1	1.782	O ²⁻	μ ₃ -O ²⁻

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

Τα ιόντα Mn²⁺ έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ενώ τα ιόντα Mn³⁺ με αριθμό ένταξης 5 υιοθετούν γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας.

Μία προσεκτική εξέταση του τρόπου διευθέτησης των τετραπυρηνικών πλειάδων καταδεικνύει ότι διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους (σχήμα 3.6-9) και ότι δεν αναπτύσσονται σημαντικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών μορίων με αποτέλεσμα τα μόρια Mn₄ να είναι σχετικά καλά διαχωρισμένα. Η μικρότερη απόσταση Mn ... Mn γειτονικών μορίων είναι ~7.57 Å (Mn1 ... Mn2).



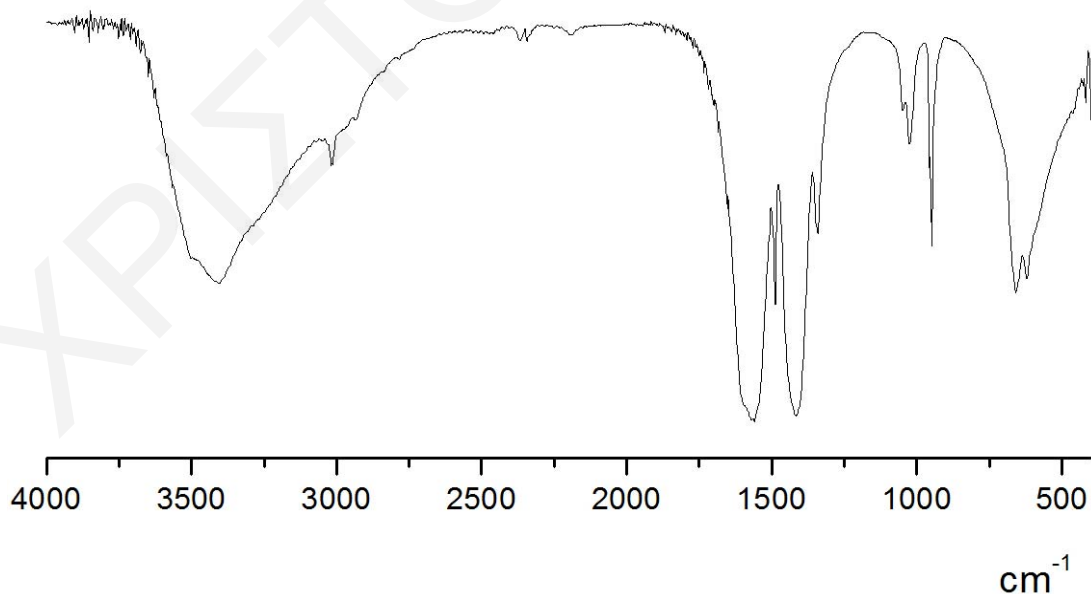
Σχήμα 3.6-9: Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος των Mn₄ πλειάδων της ένωσης 27

Μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανερώνει ότι η τοπολογία τύπου «πεταλούδας» που υιοθετεί ο δομικός πυρήνας της ένωσης 27 έχει αναφερθεί κατά κόρον

στη χημεία των πλειάδων Mn. Βέβαια ενώσεις με αυτή την τοπολογία συνήθως περιέχουν ενταγμένους και κάποιους χηλικούς υποκαταστάτες.^[45,125,374,375] Αντίθετα, ενώσεις με τη συγκεκριμένη τοπολογία που περιέχουν μόνο καρβοξυλικούς υποκαταστάτες όπως η **27** είναι αρκετά πιο σπάνιες. Κάποια παραδείγματα ενώσεων τέτοιου τύπου είναι οι ενώσεις $(\text{NBu}_4)[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_9(\text{H}_2\text{O})]^{[376]}$ και $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCPh}_3)_6(\text{OEt}_2)_2]^{[377]}$. Τέτοιες ενώσεις, ιδιαίτερα στην περίπτωση που μπορούν να συντεθούν σε μεγάλη απόδοση ακολουθώντας σχετικά απλή συνθετική μεθοδολογία, είναι πολύ χρήσιμες και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως αρχικά υλικά για τη σύνθεση άλλων υψηλής πυρηνικότητας ενώσεων και μαγνητών μοναδικού μορίου.

Φάσμα υπερόθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερόθρου του τετραπυρηνικού συμπλόκου **27** έχουν αναφερθεί στο πειραματικό μέρος. Όπως παρατηρείται στο *σχήμα 3.6-10*, η ένωση **27** εμφανίζει μια ισχυρή ταινία στους 3404 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών O-H. Παράλληλα, οι ισχυρές ταινίες που παρατηρούνται στους $1570\text{-}1341\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στη CO_2^- ομάδα (συμμετρικές και αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης) των οξικών υποκαταστατών, ενώ οι ταινίες στους 658 και 621 cm^{-1} οφείλονται στους δεσμούς $\text{Mn}^{\text{n+}}\text{-O}^{2-}$. Όπως παρατηρείται στο *σχήμα 3.6-10*, το φάσμα είναι αρκετά απλό και φαίνεται ότι ο υποκαταστάτης arH δεν έχει ενταχθεί στην ένωση. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε με τη κρυσταλλογραφική μελέτη από την οποία διαπιστώθηκε ότι η ένωση **27** είναι το τετραπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8]$.



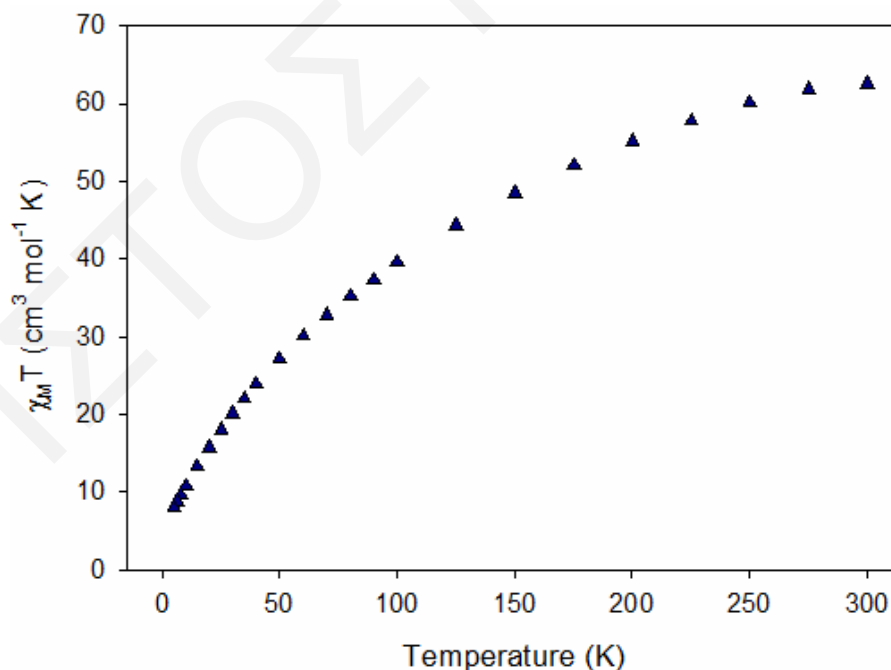
Σχήμα 3.6-10: Φάσμα υπερόθρου του συμπλόκου 27

3.6.4 Μαγνητικές Ιδιότητες

Μελέτες μεταβολής της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία dc μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T πραγματοποιήθηκαν σε κονιοποιημένα πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων **25·14H₂O** και **26** στην περιοχή θερμοκρασιών 300.0 – 5.0 K. Επιπλέον, για την ένωση **25·14H₂O** πραγματοποιήθηκαν μελέτες ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$ vs H/T) και ac μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας.

Από την επεξεργασία των δεδομένων dc μαγνητικών μελετών για την ένωση **25·14H₂O** προέκυψε το διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που φαίνεται στο **σχήμα 3.6-11**.

Όπως παρατηρείται, η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $62.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία για να φτάσει στην τιμή $7.95 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K. Η τιμή στους 300 K είναι χαμηλότερη από την αναμενόμενη τιμή για 8 Mn^{II} ($S=5/2$) και $12 \text{ Mn}^{\text{III}}$ ($S=2$) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ($71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για $g=2$). Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την ελάττωση της τιμής του $\chi_M T$ με ελάττωση της θερμοκρασίας είναι ενδεικτικό της ύπαρξης αντισηδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων Mn της ένωσης. Η τιμή του $\chi_M T$ στους 5 K αποτελεί ένδειξη ότι η τιμή spin στη βασική κατάσταση της ένωσης είναι $S = 3$ ή 4 για τις οποίες οι τιμές μοναδικού spin ($g = 2$) είναι 6 και $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.6-11: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση **25·14H₂O** στα 0.1 T

Δεδομένου του μεγέθους του μορίου και του σημαντικού αριθμού των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής J , η εφαρμογή της μεθόδου Kambe για τον προσδιορισμό

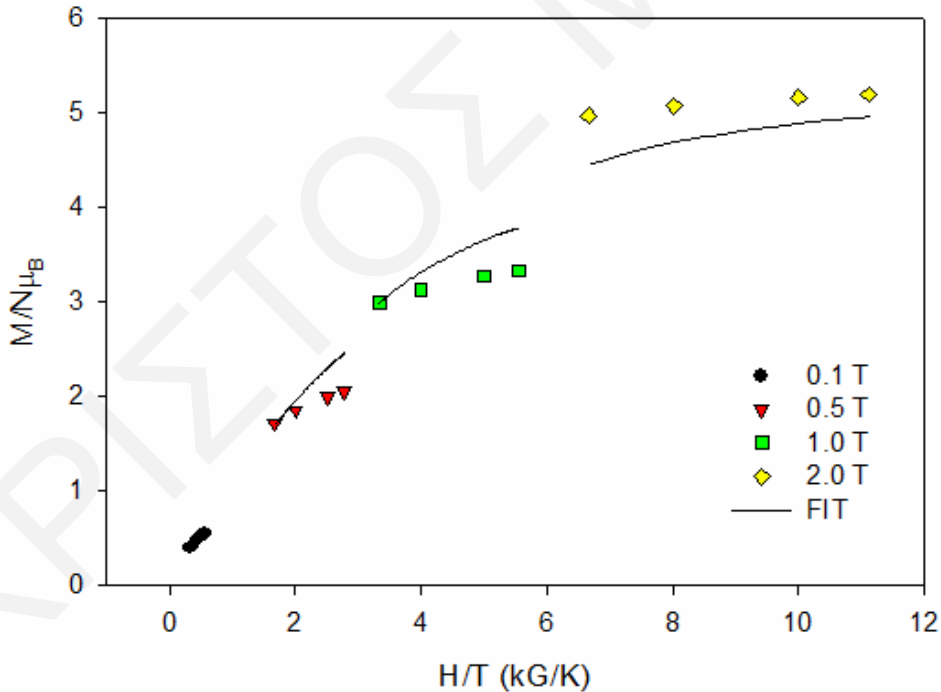
των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα ζεύγη Mn ... Mn είναι αδύνατη. Ετσι, επικεντρωθήκαμε στον προσδιορισμό του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση, S_T , και της παραμέτρου σχάσης μηδενικού πεδίου, D , με την πραγματοποίηση μετρήσεων ανηγμένης μαγνήτισης, σε εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 1-70 kG και 1.8-10.0 K, αντίστοιχα. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στο **σχήμα 3.6-12** ως ανηγμένη μαγνήτιση, που στην συγκεκριμένη περίπτωση εκφράζεται ως $M/N\mu_B$ συναρτήσε του πηλίκου H/T , όπου M είναι η μαγνήτιση, N ο αριθμός Avogadro, μ_B η μαγνητόνη Bohr και H το μαγνητικό πεδίο.

Η προσομοίωση των δεδομένων της $M/N\mu_B$ συναρτήσε του H/T έγινε με το πρόγραμμα MAGNET χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο, το οποίο υποθέτει ότι μόνο η θεμελιώδης κατάσταση είναι κατοικημένη σ' αυτές τις θερμοκρασίες και μαγνητικά πεδία και περιλαμβάνει αλληλεπιδράσεις Zeeman και αξονική σχάση μηδενικού πεδίου ($D\hat{S}_z^2$). Η αντίστοιχη χαμιλτονιανή εξίσωση δίνεται παρακάτω:

$$H = D\hat{S}_z^2 + g\mu_B\mu_0\hat{S}\cdot H \quad (\text{εξίσωση 3.6-1})$$

όπου μ_B = μαγνητόνη του Bohr, μ_0 = διαπερατότητα του κενού,

\hat{S} = τελεστής του σπιν και H = ένταση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου

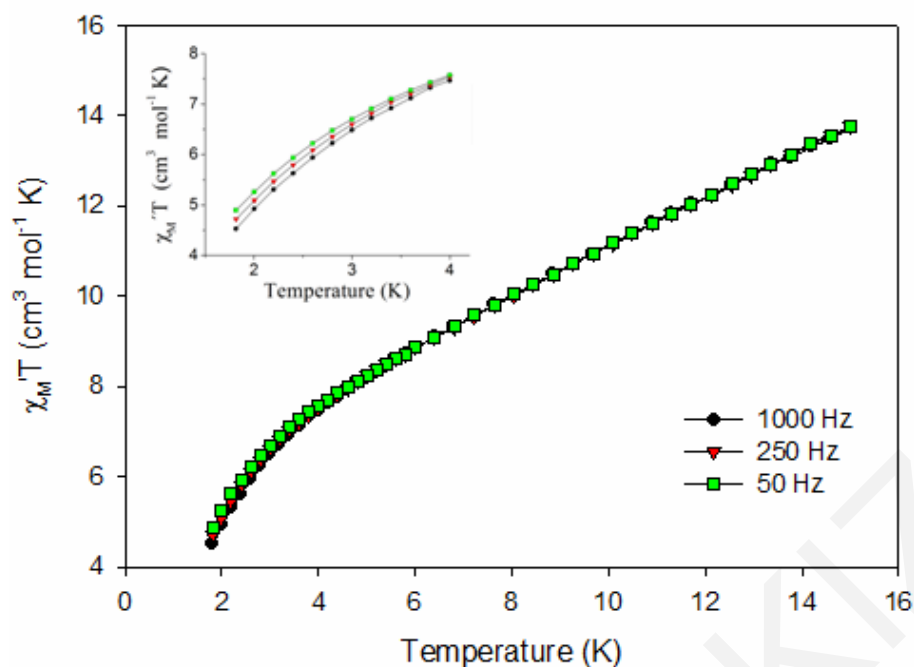


Σχήμα 3.6-12: Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, $M/N\mu_B$ συναρτήσε του πηλίκου H/T , για την ένωση 25, στα υποδεικνυόμενα μαγνητικά πεδία. Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 3.6-1

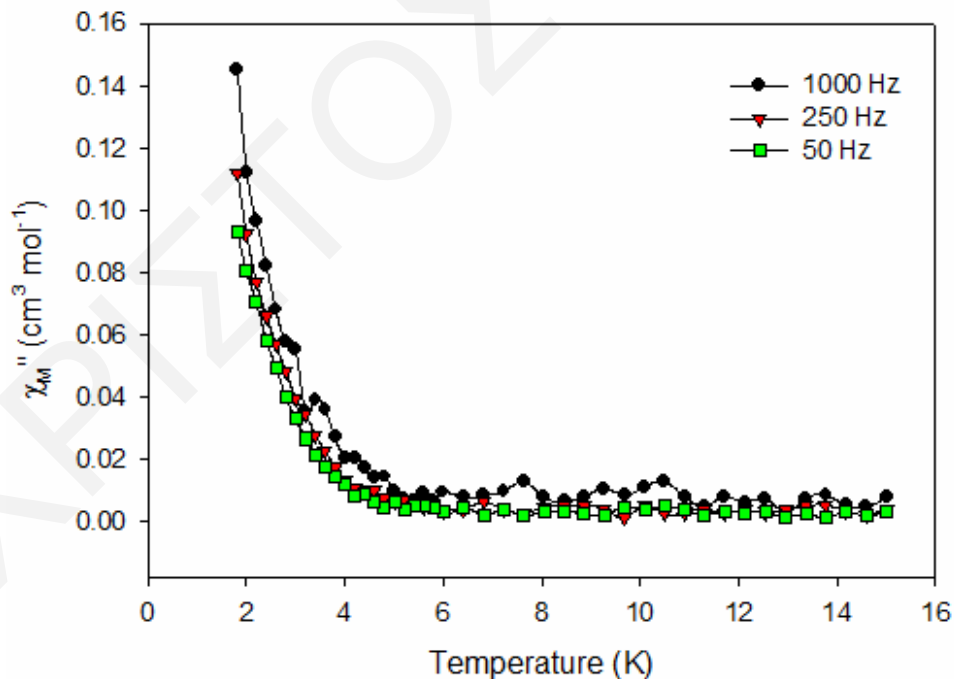
Η καλύτερη δυνατή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων που ελήφθησαν κατά τη μελέτη της ένωσης $25\cdot14\text{H}_2\text{O}$ φαίνεται στη συνεχή γραμμή του *σχήματος 3.6-12* και λαμβάνεται για $S = 3$, $g = 2.02$, και $D = -0.499 \text{ cm}^{-1}$. Προσομοιώσεις με $S = 2$ ή 4 απορρίφθηκαν λόγω του ότι δεν έδιναν λογικές τιμές για το g και την παράμετρο D . Έτσι, η τιμή του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση για την ένωση $25\cdot14\text{H}_2\text{O}$ είναι $S_T = 3$. Ωστόσο, η τιμή της παραμέτρου D δίνεται κατά προσέγγιση λόγω της χαμηλής ποιότητας της προσομοίωσης.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μελέτες ac μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδία μηδέν και 3.5 G. Τα *σχήματα 3.6-13* και *3.6-14* αναπαριστούν τα «εντός φάσεως» (ως $\chi_M' T$ συναρτήσει του T) και «εκτός φάσεως» (ως χ_M'' συναρτήσει του T) σήματα της επιδεκτικότητας για την ένωση $25\cdot14\text{H}_2\text{O}$.

Από τη γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M' T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , παρατηρείται σταθερή μείωση της τιμής του $\chi_M' T$ με μείωση της θερμοκρασίας σε $T < 15.0 \text{ K}$. Αυτή η ελάττωση της τιμής του $\chi_M' T$ με ελάττωση της θερμοκρασίας πιθανά να οφείλεται στην ύπαρξη κατοικημένων διεγερμένων καταστάσεων με υψηλότερο σπιν από αυτό της βασικής κατάστασης, ο πληθυσμός των οποίων ελαττώνεται με ελάττωση της θερμοκρασίας. Προεκτείνοντας το διάγραμμα $\chi_M' T$ vs T από τους $\sim 6 \text{ K}$ στους 0 K , όπου μόνο η θεμελιώσης κατάσταση είναι κατοικημένη, λαμβάνεται η τιμή $\chi_M' T \sim 6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ που αντιστοιχεί σε τιμή σπιν στη βασική κατάσταση $S_T = 3$ (για $g = 2$) και βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν τόσο από τις μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διάφορες θερμοκρασίες, όσο και από τις μελέτες ανηγμένης μαγνήτισης. Σε θερμοκρασία κάτω από τους 4.0 K παρατηρείται μία ελάττωση στην τιμή του $\chi_M' T$ σήματος, εξαρτώμενης από τη συχνότητα (*σχήμα 3.6-13*) αλλαγής της κατεύθυνσης του μαγνητικού πεδίου. Αυτή η ελάττωση στην τιμή του $\chi_M' T$ συνοδεύεται από μία ταυτόχρονη αύξηση που παρατηρείται στην τιμή του χ_M'' στις ίδιες θερμοκρασίες και είναι ενδεικτική της εμφάνισης του φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης στην ένωση $25\cdot14\text{H}_2\text{O}$. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά δείχνει λοιπόν ότι η ένωση $25\cdot14\text{H}_2\text{O}$ πιθανά να αποτελεί ένα νέο MMM.



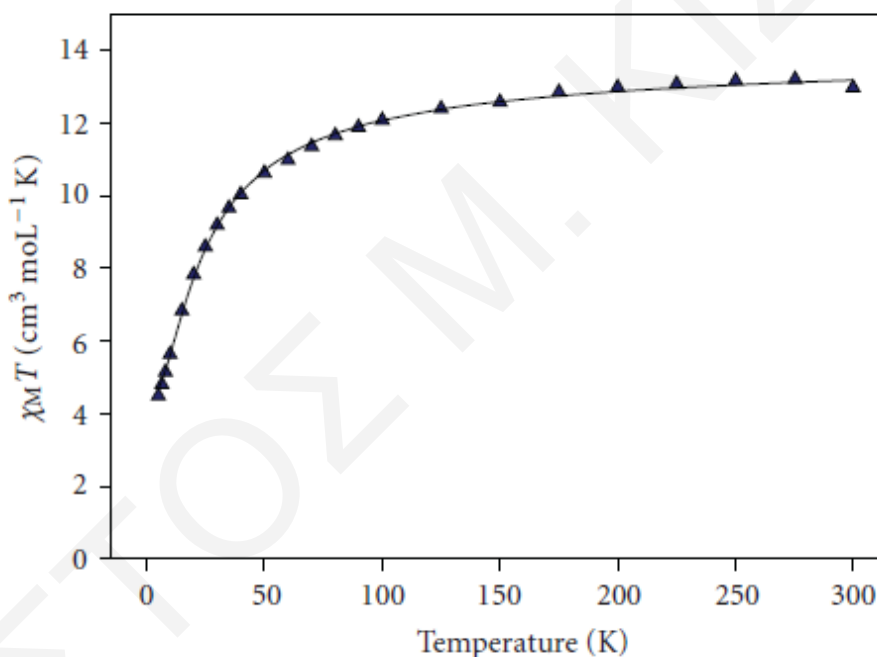
Σχήμα 3.6-13: Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M' T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $25 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 1.8-15 K. Το εσωτερικό διάγραμμα αποτελεί μεγέθυνση της περιοχής κάτω από 4 K και χρησιμοποιείται για να δώσει έμφαση στην εξαρτώμενη από τη συχνότητα ελάττωση των τιμών των σημάτων $\chi_M' T$



Σχήμα 3.6-14: Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων χ_M'' συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $25 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 1.8-15 K

Από την επεξεργασία των δεδομένων dc μαγνητικών μελετών για την ένωση **26** προέκυψε το διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που φαίνεται στο **σχήμα 3.6-15**.

Όπως φαίνεται από αυτό το σχήμα η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ ελαττώνεται σχετικά αργά από $12.98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 300 K σε $10.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 50 K και στη συνέχεια απότομα σε $4.49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K . Η τιμή στους 300 K είναι λίγο μικρότερη από την τιμή μοναδικού σπιν ($g=2$) για τρία μη αλληλεπιδρώντα ιόντα Mn^{2+} που είναι $13.12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τη συνεχόμενη μείωση της τιμής του $\chi_M T$ από τους 300 K ως τους 5 K είναι ενδεικτικά της ύπαρξης αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στην ένωση. Μάλιστα η τιμή του $\chi_M T$ στους 5 K ($4.49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) είναι πολύ κοντά στην τιμή μοναδικού σπιν, για μια ένωση με σπιν βασικής κατάστασης $S_T = 5/2$ που είναι $4.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.



Σχήμα 3.6-15: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση **26**, παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εντάσεως 0.1 T . Η συνεχής γραμμή είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων.

Η προσομοίωση της μαγνητικής επιδεκτικότητας έγινε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την ενδομοριακή μαγνητική αλληλεπίδραση, J , ανάμεσα στα Mn1 και Mn2 αφού η αλληλεπίδραση μεταξύ των τερματικών ιόντων Mn της ένωσης **26** (καθώς και των περισσότερων γνωστών γραμμικών μορίων Mn^{II}_3) είναι αμελητέα ($J' \approx 0$)^[359,363,364,373] λόγω της μεγάλης απόστασης Mn ... Mn (για την **26** Mn2 ... Mn2 = $7.598(1) \text{ \AA}$). Η εφαρμογή της εξίσωσης Van Vleck^[378] χρησιμοποιώντας τη μέθοδο σύζευξης διανύσματος

του Kambe^[379] επιτρέπει τον προσδιορισμό του θεωρητικού χ_M συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση **26** από τη χαμιλτονιανή εξίσωση 3.6-2:

$$H = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_2') \quad (\text{εξίσωση 3.6-2})$$

όπου $S_1 = S_2 = S_2' = 5/2$. Αυτή η έκφραση χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων (συνεχής γραμμή στο *σχήμα 3.6-15*) με τιμές $J = -1.50$ K και $g = 2.00$ και δίνεται από την *εξίσωση 3.6-3* που έχει προκύψει από την αντικατάσταση των ενεργειακών τιμών στην εξίσωση Van-Vleck^[378] για την ένωση **26**.

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2 g^2}{3kT} \frac{A}{B} + TIP \quad (\text{εξίσωση 3.6-3})$$

όπου:

$$A = 1020\exp32x + 930\exp17x + 429\exp4x + 249\exp(-7x) + 126\exp(-16x) + 52.5\exp(-23x) + 682.5\exp27x + 429\exp14x + 247.5\exp3x + 126\exp(-6x) + 54\exp(-13x) + 15\exp(-18x) + 429\exp22x + 247.5\exp11x + 126\exp2x + 52.5\exp(-5x) + 15\exp(-10x) + 126\exp8x + 52.5\expx + 15\exp(-4x) + 126\exp12x + 52.5\exp5x + 52.5\exp7x + 15$$

$$B = 16\exp32x + 24\exp17x + 12\exp4x + 12\exp(-7x) + 8\exp(-16x) + 6\exp(-23x) + 14\exp27x + 12\exp14x + 10\exp3x + 8\exp(-6x) + 8\exp(-13x) + 4\exp(-18x) + 12\exp22x + 10\exp11x + 8\exp2x + 6(-5x) + 4\exp(-10x) + 8\exp8x + 6\expx + 4\exp(-4x) + 8\exp12x + 6\exp5x + 6\exp7x + 4$$

$$\text{και } x = \frac{J}{kT}$$

Ο όρος παραμαγνητισμού ανεξάρτητου από τη θερμοκρασία (TIP – Temperature Independed Paramagnetism) διατηρήθηκε σταθερός στους $600 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Η τιμή J που λήφθηκε ήταν μικρότερη από τις τιμές που αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία για άλλα γραμμικά σύμπλοκα Mn^{II} τα οποία φέρουν τρεις γεφυρωτικούς υποκαταστάτες ανά ζεύγος Mn και οι οποίες κυμαίνονται από ~ -2.5 μέχρι ~ -7 K.^[366] Αυτή η συμπεριφορά θα μπορούσε να οφείλεται στην ύπαρξη μόνο δύο γεφυρωτικών υποκαταστατών ανά ζεύγος Mn και κατά συνέπεια στη μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των Mn όπως περιγράφηκε λεπτομερώς πιο πάνω. Υπάρχουν άλλωστε παραδείγματα γραμμικών Mn^{II} συμπλόκων με τιμές J συγκρίσιμες με αυτές της **26**. Για παράδειγμα στην ένωση $[\text{Mn}_3(\text{L}^1)_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (HL¹ = (1-υδροξυ-4-νιτροβενζυλο)((2-πυριδυλο)μεθυλο)((1-μεθυλιμιδαζολο-2-υλ) μεθυλο) αμίνη) η τιμή J είναι -1.7 K.^[369]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.7

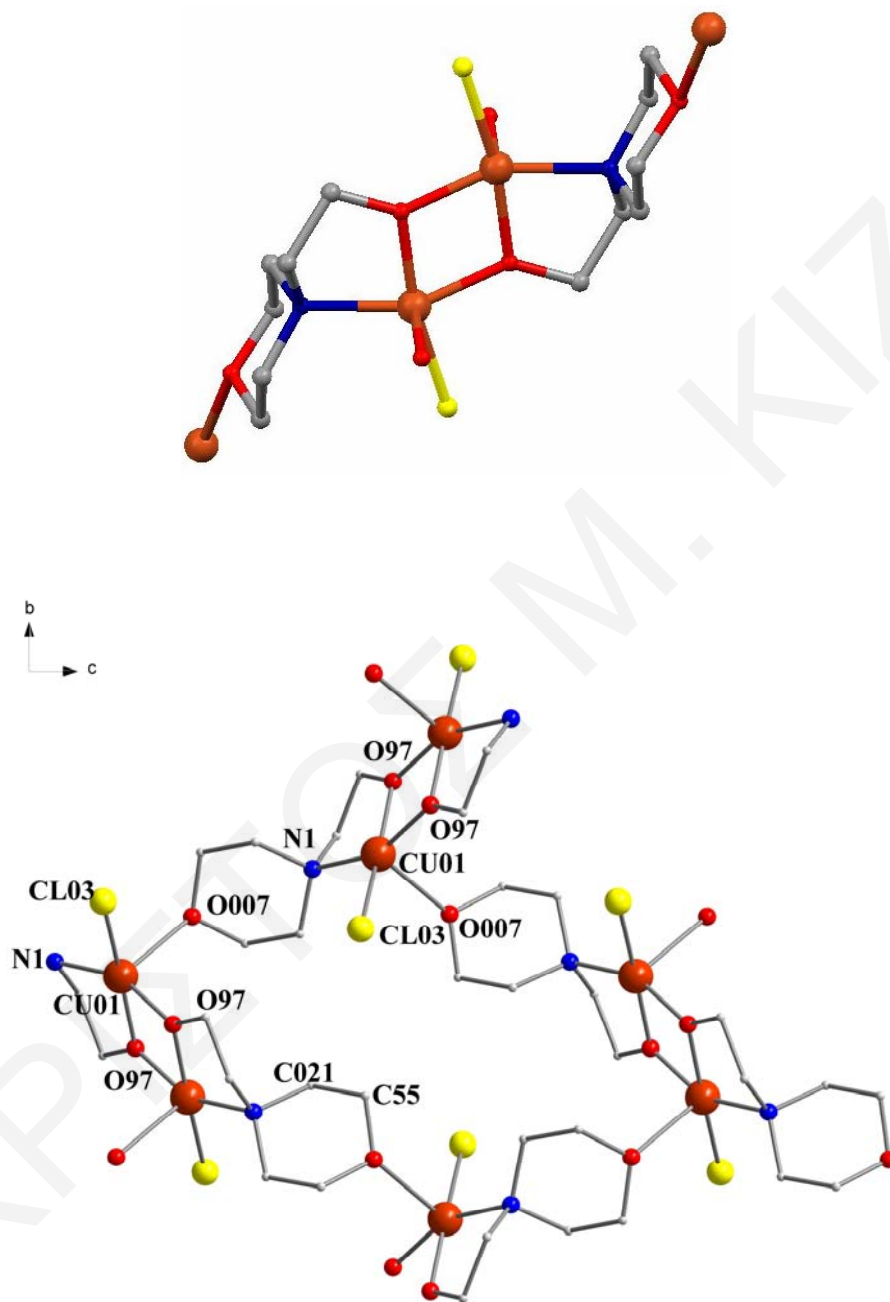
ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΑΛΛΑ 3d ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΑ
(Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺)

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι κρυσταλλικές δομές και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ενώσεων που προέκυψαν από τη συστηματική διερεύνηση της χημείας του Co, Ni και Cu με τον υποκαταστάτη N-υδροξυαιθυλο-μορφολίνη (N-hemorH). Ο εν λόγω υποκαταστάτης δεν έχει χρησιμοποιηθεί ξανά στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων Cu, Co και Ni και συνεπώς οι ενώσεις που θα περιγραφούν στη συνέχεια αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα ενώσεων αυτών των μετάλλων αλλά και σπάνια παραδείγματα μεταλλικών πλειάδων, γενικότερα με τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη. Αρχικά περιγράφονται δύο νέα πολυμερή του Cu και συγκεκριμένα ένα δισδιάστατο $\{[\text{Cu}_2(\text{N-hemor})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ [(28·H₂O)_n] και ένα μονοδιάστατο $[\text{Cu}(\text{N-hemor})(\text{N}_3)]_n$ [(29)_n] πολυμερή ένταξης. Στη συνέχεια περιγράφονται το πενταπυρηνικό σύμπλοκο του Co $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{N-hemor})_4(\text{O}_2\text{CCCH}_3)_3)_4\text{Cl}]$ (30) και η μονοπυρηνική ένωση του Ni $[\text{Ni}(\text{N-hemorH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ (31).

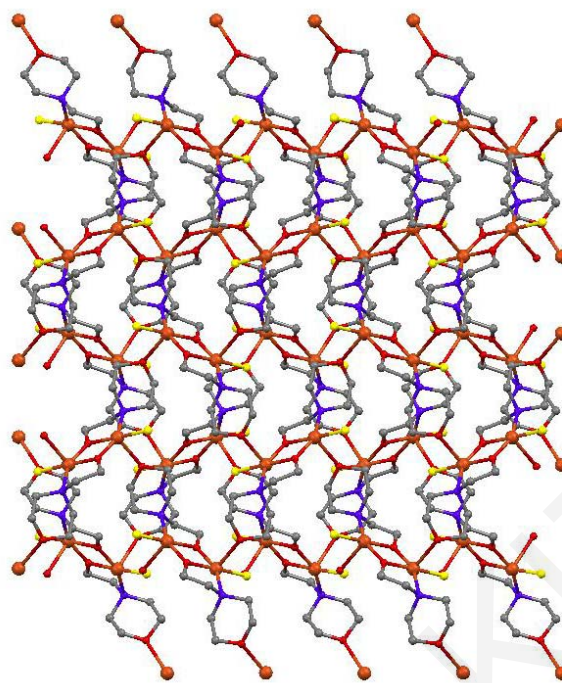
3.7.1 Χαρακτηρισμός της ένωσης (28·H₂O)_nΚρυσταλλική δομή

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης (28·H₂O)_n αποκαλύπτει ότι αποτελεί ένα νέο πολυμερές ένταξης δύο διαστάσεων το οποίο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου P2₁/c. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για την ένωση αυτή παρουσιάζονται στον *πίνακα 3.7-1*. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης (*σχήμα 3.7-1α*) είναι το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Cu}_2(\text{N-hemor})_2\text{Cl}_2]$. Το κάθε ιόν Cu²⁺ υιοθετεί παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία ένταξης (περιβάλλον CuO₃NCl) η βάση της οποίας αποτελείται από ένα τερματικό ανιόν Cl⁻, τα O των υδροξυλομάδων δύο διαφορετικών υποκαταστατών N-hemorH και το N της NH ομάδας του ενός από τους δύο, ενώ στην κορυφή της πυραμίδας εντοπίζεται το οξυγόνο του εξαμελούς δακτυλίου ενός τρίτου υποκαταστάτη N-hemorH, από το οποίο επιτυγχάνεται και ο πολυμερισμός. Οι αποστάσεις μεταξύ των δύο συμμετρικά ισοδύναμων ιόντων Cu²⁺ στη διπυρηνική επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς είναι Cu(1) ... Cu(1) = 3.048(2) Å και Cu(2) ... Cu(2) = 3.071(2) Å. Ο κάθε υποκαταστάτης N-hemorH γεφυρώνει τρία ιόντα Cu²⁺ αφού υιοθετεί τον η¹:η²:η¹:μ₃ τρόπο ένταξης, με την αλκοξομάδα να συμπεριφέρεται ως ένας μ₂ υποκαταστάτης, την αμινομάδα να εντάσσεται με ένα μόνο ιόν Cu²⁺ και με το οξυγόνο του

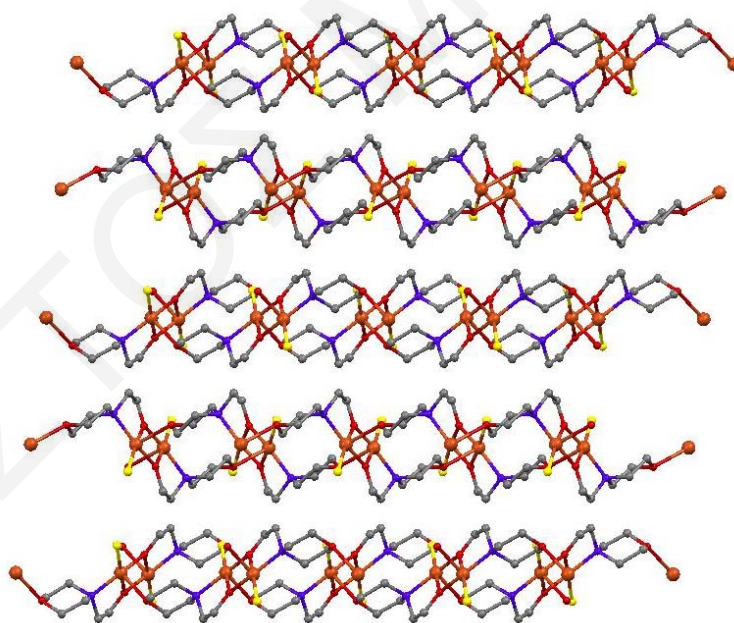
μορφολινικού δακτυλίου του εντάσσεται με ένα τρίτο ιόν Cu^{2+} (σχήμα 3.7-1β). Τόσο η οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων Cu^{2+} , όσο και η αποπρωτονίωση των υδρόξυλομάδων των N-hemogH υποκαταστατών προέκυψαν από υπολογισμούς BVS^[249,250] (πίνακας 3.7-2), προσεκτικό έλεγχο στα μήκη δεσμού και την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση.



Σχήμα 3.7-1: (α) Επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς $(28 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ (β) Απεικόνιση μέρους του πολυμερούς $(28 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα *a*, όπου δίνεται έμφαση στο σχηματισμό των πολυμελών δακτυλίων που σχηματίζονται από τρεις Cu_2 επαναλαμβανόμενες μονάδες



(α)



(β)

Σχήμα 3.7-2: (α) Απεικόνιση μέρους του πολυμερούς $(28 \cdot H_2O)_n$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα a (β) Απεικόνιση της παράλληλης διεύθυνσης των δικτύων (networks) του 2D πολυμερούς $(28 \cdot H_2O)_n$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα b

Πίνακας 3.7-1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση $(28\cdot\text{H}_2\text{O})_n$

Μήκη Δεσμών			
Cu01 ... Cu01	3.048(2)	Cu02 ... Cu02	3.071(2)
Cu01 - O97	1.931(6)	Cu02 - O98	1.924(6)
Cu01 - O97	1.933(6)	Cu02 - O98	1.939(5)
Cu01 - N1	2.067(7)	Cu02 - N67	2.084(7)
Cu01 - Cl03	2.229(2)	Cu02 - Cl04	2.221(3)
Cu01 - O007	2.451	Cu02 - O76	2.478

Γωνίες Δεσμών			
O97 - Cu01 - O97	75.9(3)	O98 - Cu02 - O98	74.7(3)
O97 - Cu01 - N1	82.7(3)	O98 - Cu02 - N67	82.1(3)
O97 - Cu01 - N1	155.4(3)	O98 - Cu02 - N67	155.2(3)
O97 - Cu01 - Cl03	172.2(2)	O98 - Cu02 - Cl04	169.53(18)
O97 - Cu01 - Cl03	97.95(19)	O98 - Cu02 - Cl04	95.44(18)
N1 - Cu01 - Cl03	102.2(2)	N67 - Cu02 - Cl04	107.1(2)
Cu01 - O97 - Cu01	104.1(3)	Cu02 - O98 - Cu02	105.3(3)

Πίνακας 3.7-2: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Cu και τα άτομα O της ένωσης $(28\cdot\text{H}_2\text{O})_n$

	Cu^{I}	Cu^{II}
Cu(1)	1.536	<u>2.098</u>
Cu(2)	1.527	<u>2.083</u>

	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O007	1.843	RO^-	N-hemor $^-$
O97	1.827	RO^-	N-hemor $^-$
O76	1.807	RO^-	N-hemor $^-$
O98	1.764	RO^-	N-hemor $^-$

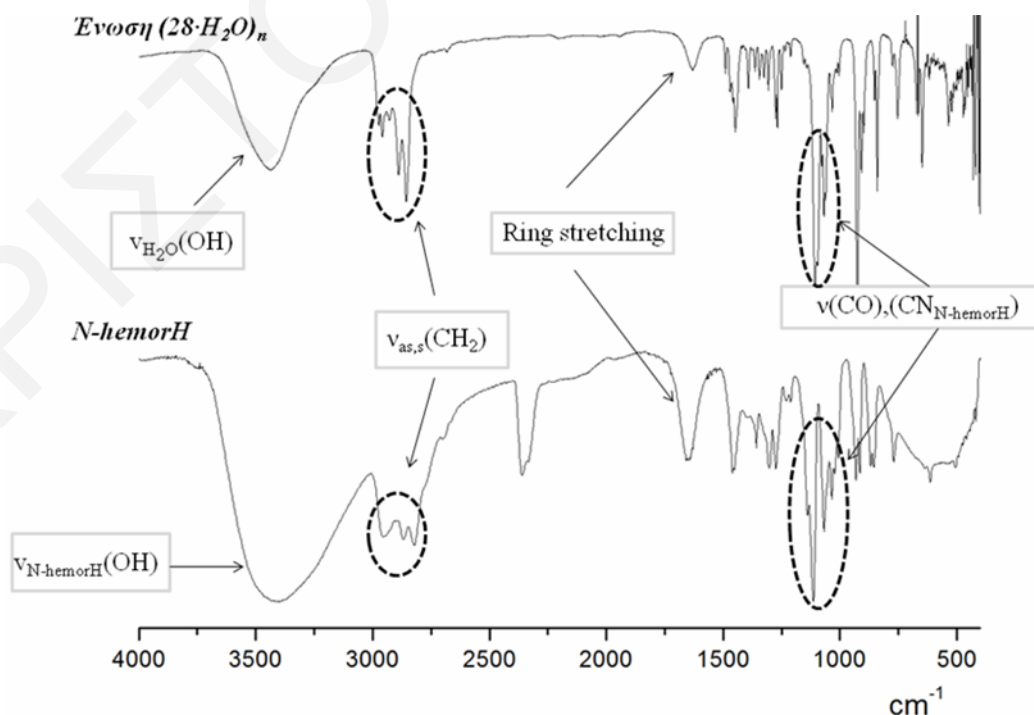
^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

Κατά τον πολυμερισμό της Cu_2 επαναλαμβανόμενης μονάδας σχηματίζονται πολυμελείς δακτύλιοι οι οποίοι αποτελούνται από τρεις Cu_2 επαναλαμβανόμενες μονάδες (σχήμα 3.7-1β). Οι δακτύλιοι αυτοί στη συνέχεια πολυμερίζονται προς δύο κατευθύνσεις σχηματίζοντας επίπεδα «φύλλα» από τριμερείς Cu_2 μονάδες (σχήμα 3.7-2α). Μία προσεκτική εξέταση του πακεταρίσματος της ένωσης δείχνει ότι τα επίπεδα «φύλλα» είναι μεταξύ τους παράλληλα (σχήμα 3.7-2β) και είναι σχετικά καλά διαχωρισμένα καθώς δεν

υπάρχουν σημαντικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που να αναπτύσσονται μεταξύ δύο γειτονικών επιπέδων «φύλλων».

Φάσματα υπερύθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερύθρου του πολυμερούς $(28 \cdot H_2O)_n$ έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος, ενώ η περιγραφή του φάσματος του υποκαταστάτη έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στο **σχήμα 3.7-3** παραβάλλονται τα φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη N-hemorH και του πολυμερούς $(28 \cdot H_2O)_n$. Στο φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη N-hemorH παρουσιάζεται χαρακτηριστική ταινία στους 3391 cm^{-1} , που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H της υδροξυλομάδας του N-hemorH, ενώ η αντίστοιχη ταινία στους 3431 cm^{-1} , που παρατηρείται στο φάσμα του $(28 \cdot H_2O)_n$, μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης των δεσμών O-H τόσο του υποκαταστάτη N-hemorH όσο και των πλεγματικών μορίων H_2O . Όπως φαίνεται από το **σχήμα 3.7-3** η ένταξη του υποκαταστάτη στην ένωση είναι φανερή αφού στο φάσμα υπερύθρου του πολυμερούς $(28 \cdot H_2O)_n$, παρατηρούνται όλες οι χαρακτηριστικές ταινίες που εμφανίζονται στο φάσμα του υποκαταστάτη, δηλαδή: α) οι ταινίες στους $2972\text{-}2855 \text{ cm}^{-1}$ που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων $-CH_2-$, β) η ταινία στους 1638 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης του δακτυλίου της ετεροκυκλικής ένωσης και γ) οι ταινίες στην περιοχή $1105\text{-}1034 \text{ cm}^{-1}$ που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-O-C, C-O και C-N του υποκαταστάτη N-hemorH.

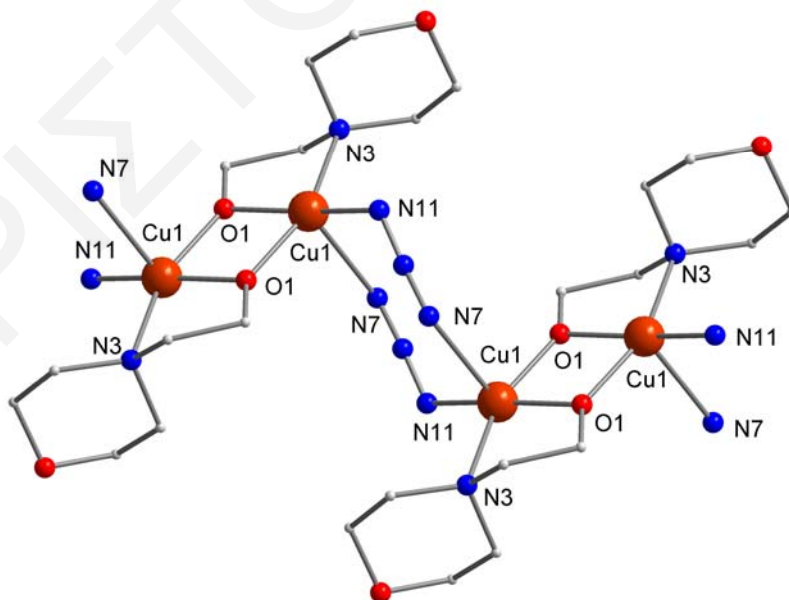


Σχήμα 3.7-3: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη N-hemorH και του πολυμερούς $(28 \cdot H_2O)_n$

3.7.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης ($\mathbf{29}$)_n

Κρυσταλλική δομή

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης ($\mathbf{29}$)_n έδειξε ότι αποτελεί ένα νέο πολυμερές μίας διάστασης το οποίο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου $P2_1/n$. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του μορίου είναι το κεντροσυμμετρικό διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Cu}_2(\text{N-hemor})_2(\text{N}_3)_2]$ του οποίου ο πολυμερισμός επιτυγχάνεται μέσω «end-to-end» αζιδο ομάδων (N_3^-). Η γεωμετρία ένταξης γύρω από το κάθε ιόν Cu^{2+} είναι τετραγωνική πυραμιδική και το κάθε ιόν Cu^{2+} συνδέεται: i) με τα O των υδροξυλομάδων δύο συμμετρικά ισοδύναμων μορίων N-hemorH ($\text{Cu1} - \text{O1} = 1.918(3) \text{ \AA}$ και $\text{Cu1} - \text{O1} = 1.930(3) \text{ \AA}$), ii) τα τελικά άζωτα δύο ισοδύναμων αζιδο ομάδων ($\text{Cu1} - \text{N11} = 1.953(3) \text{ \AA}$ και $\text{Cu1} - \text{N3} = 2.076(3) \text{ \AA}$) και iii) το άζωτο του εξαμελούς δακτυλίου του ενός από τους δύο υποκαταστάτες N-hemorH ($\text{Cu1} - \text{N7} = 2.472(3) \text{ \AA}$). Όπως φαίνεται και από το **σχήμα 3.7-4**, στη βάση της τετραγωνικής πυραμίδας της σφαίρας ένταξης του Cu^{2+} εντοπίζονται τα άτομα N3, N11, O1 και O1, ενώ στην κορυφή της το N7. Η απόσταση μεταξύ των δύο συμμετρικά ισοδύναμων ιόντων Cu^{2+} ($\text{Cu1} \dots \text{Cu1}$) στη διπυρηνική επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς είναι $3.037(2) \text{ \AA}$. Η οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων Cu, καθώς επίσης και η αποπρωτονίωση των υδροξυλομάδων των N-hemorH υποκαταστατών, προέκυψαν από υπολογισμούς BVS,^[249,250] προσεκτική εξέταση των μηκών δεσμού και την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση. Στον **πίνακα 3.7-3** δίνονται επιλεγμένες γωνίες δεσμών για την ($\mathbf{29}$)_n.

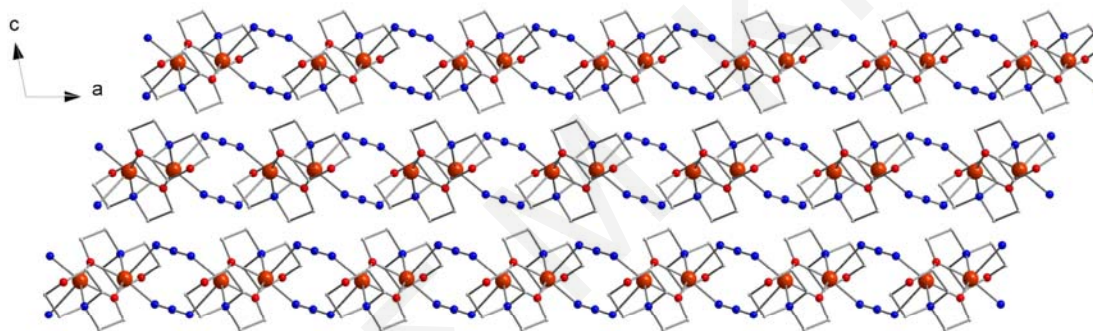


Σχήμα 3.7-4: Επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ($\mathbf{29}$)_n

Πίνακας 3.7-3: Επιλεγμένα γωνίες ($^{\circ}$) δεσμών για την ένωση $(29)_n$

Γωνίες Δεσμών ($^{\circ}$)			
O(1) - Cu(1) - O(1)	75.8(2)	O(1) - Cu(1) - N(7)	98.5(2)
O(1) - Cu(1) - N(11)	166.9(2)	O(1) - Cu(1) - N(7)	96.3(2)
O(1) - Cu(1) - N(11)	96.3(2)	N(11) - Cu(1) - N(7)	92.7(2)
O(1) - Cu(1) - N(3)	82.9(2)	N(3) - Cu(1) - N(7)	91.5(2)
O(1) - Cu(1) - N(3)	158.2(2)	Cu(1) - O(1) - Cu(1)	104.2(2)
N(11) - Cu(1) - N(3)	103.7(2)		

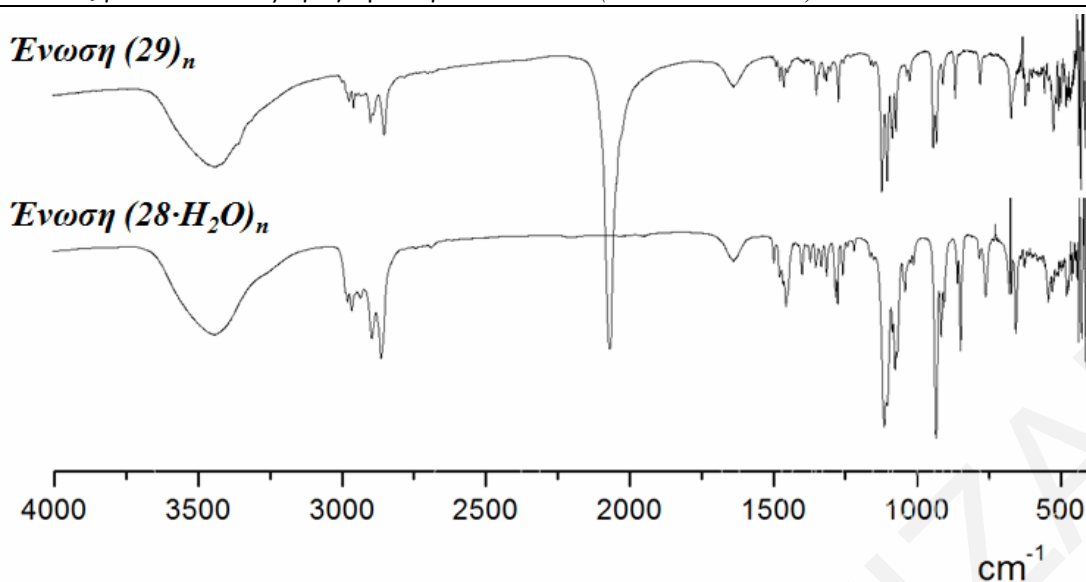
Μία προσεκτική εξέταση στον τρόπο που πακετάρονται οι αλυσίδες στο χώρο καταδεικνύει την παράλληλη διευθέτησή τους (*σχήμα 3.7-5*) καθώς και ότι μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων δεν υπάρχουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις.



Σχήμα 3.7-5: Απεικόνιση μέρους τριών πολυμερικών αλυσίδων του πολυμερούς $(29)_n$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα β, όπου δίνεται έμφαση στην παράλληλη διευθέτηση των αλυσίδων αυτών στο χώρο

Φάσματα υπερύθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερύθρου του πολυμερούς $(29)_n$ έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος ενώ η περιγραφή του φάσματος του υποκαταστάτη N-hemoH έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενη παράγραφο. Στο *σχήμα 3.7-6* παραβάλλονται τα φάσματα υπερύθρου των πολυμερών $(28 \cdot H_2O)_n$ και $(29)_n$. Όπως φαίνεται, τα φάσματα είναι πολύ παρόμοια και εμφανίζουν τις ταινίες των χαρακτηριστικών ομάδων της N-hemoH (Βλέπε περιγραφή του φάσματος του πολυμερούς $(28 \cdot H_2O)_n$ στην προηγούμενη παράγραφο) ενώ στο φάσμα του $(29)_n$ εμφανίζεται επιπλέον μια ισχυρή ταινία στους 2061 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών της N_3^- ομάδας.



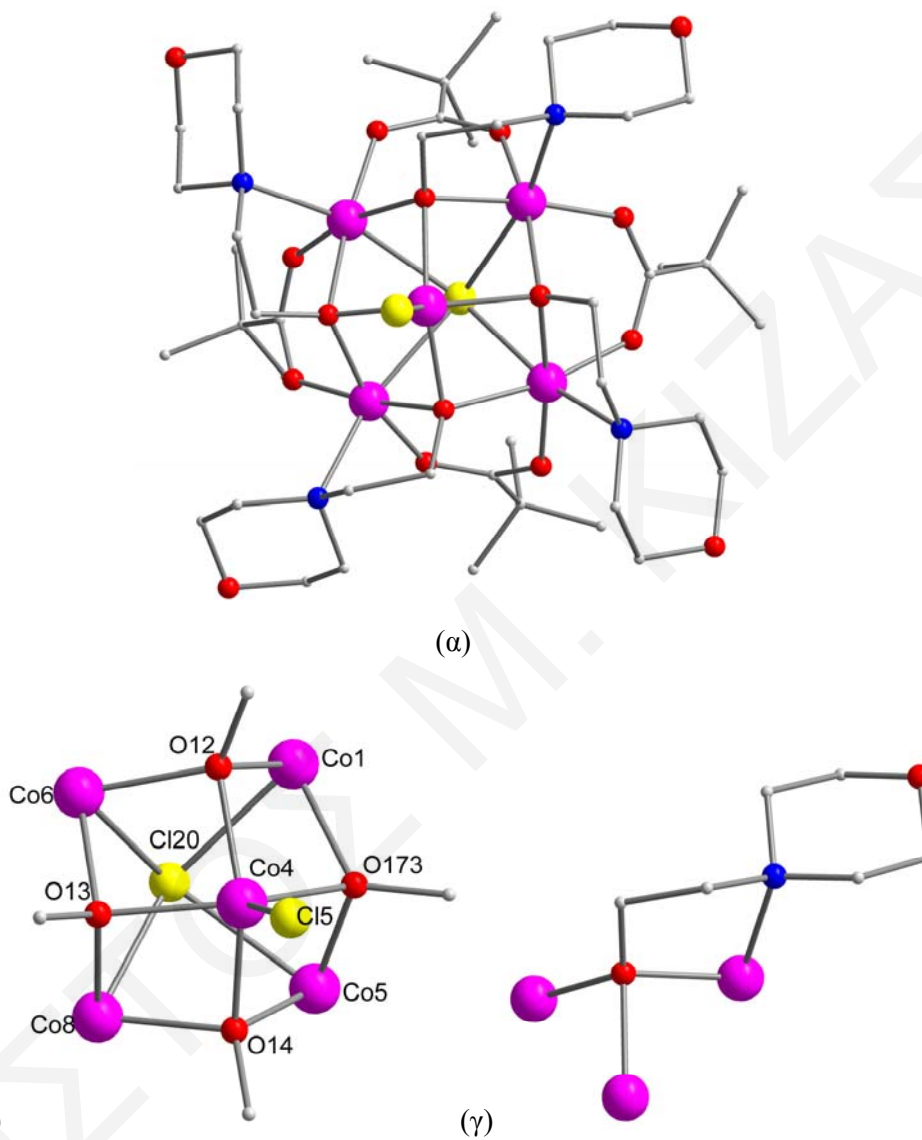
Σχήμα 3.7-6: Σύγκριση φασμάτων υπερύθρου των πολυμερών $(28 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ και $(29)_n$

3.7.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης 30

Κρυσταλλική δομή

Η ένωση $30 \cdot \text{MeCN}$ κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου $P\bar{1}$ με την ασύμμετρη μονάδα να περιλαμβάνει δύο ισοδύναμα μόρια Co^{II}_5 και δύο μόρια MeCN που σταθεροποιούν το κρυσταλλικό πλέγμα της δομής. Οι δομές και οι μετρικές παράμετροι (μήκη δεσμών, γωνίες δεσμών κλπ) που εμφανίζονται σε αυτά τα δύο Co_5 μόρια είναι πολύ παρόμοιες μεταξύ τους και γι' αυτό θα περιγραφεί μόνο το ένα Co_5 μόριο. Η μοριακή δομή του Co^{II}_5 φαίνεται στο **σχήμα 3.7-7a** και βασίζεται στο δομικό πυρήνα $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\mu_3\text{-OR})_4]^{5+}$ (**σχήμα 3.7-7β**). Τα πέντε ιόντα Co^{II} τοποθετούνται στις κορυφές παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας με τα τέσσερα ιόντα της βάσης να συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας $\mu_4\text{-Cl}$ γέφυρας. Το γεγονός ότι η παραμόρφωση της πυραμίδας είναι πολύ μικρή και ότι τα τέσσερα ιόντα Co^{2+} σχηματίζουν ένα σχεδόν τέλειο τετράγωνο φαίνεται: (α) από τα παρόμοια μήκη δεσμού των ιόντων Co^{2+} με το $\mu_4\text{-Cl}$ ($\text{Co1} - \text{Cl20} = 2.592 \text{ \AA}$, $\text{Co8} - \text{Cl20} = 2.610 \text{ \AA}$, $\text{Co6} - \text{Cl20} = 2.649 \text{ \AA}$ και $\text{Co5} - \text{Cl20} = 2.637 \text{ \AA}$) και (β) από τις αποστάσεις $\text{Co}^{2+} \cdots \text{Co}^{2+}$ μεταξύ των ιόντων Co^{2+} της βάσης της πυραμίδας οι οποίες είναι πολύ παρόμοιες μεταξύ τους ($\text{Co1} \cdots \text{Co5} = 3.332 \text{ \AA}$, $\text{Co5} \cdots \text{Co8} = 3.347 \text{ \AA}$, $\text{Co8} \cdots \text{Co6} = 3.335 \text{ \AA}$, $\text{Co6} \cdots \text{Co1} = 3.346 \text{ \AA}$). Η γεφυρωτική $\mu_4\text{-Cl}$ ομάδα (άτομο Cl20) βρίσκεται περίπου 1.134 \AA κάτω από το επίπεδο που ορίζεται από τα τέσσερα Co της βάσης της πυραμίδας (Co1 , Co5 , Co6 , Co8). Επιλεγμένες γωνίες δεσμών και για τα δύο μόρια Co_5 της ασύμμετρης μονάδας παρουσιάζονται στον **πίνακα 3.7-4**, κάτω. Η περιφερειακή υποκατάσταση στο μόριο παρέχεται από τέσσερις αποπρωτονιωμένους

υποκαταστάτες N-hemo r^- , οι οποίοι υιοθετούν τον $\eta^1:\eta^3:\mu_3$ τρόπο ένταξης (σχήμα 3.7-7γ), τέσσερις πλήρως αποπρωτονιωμένους syn,syn- $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ γεφυρωτικούς πιβαλάτο υποκαταστάτες και ένα τερματικό Cl $^-$.



Σχήμα 3.7-7: (α) Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **30** (β) Αναπαράσταση του δομικού του πυρήνα και (γ) Τύπος ένταξης $\eta^1:\eta^3:\mu_3$ του υποκαταστάτη N-hemo r^- που παρατηρήθηκε στην ένωση **30**.

Η αποπρωτονίωση των περιφερειακών υποκαταστατών καθώς και η οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων Co II προσδιορίστηκαν από προσεκτική εξέταση στα μήκη δεσμού (Co-O και C-O), υπολογισμούς BVS^[249,250] (πίνακας 3.7-5) και από την ισοστάθμιση των θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Τα ιόντα Co II που εντοπίζονται στη βάση της τετραγωνικής πυραμίδας υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης ενώ το Co II της κορυφής, με αριθμό ένταξης 5 (ο οποίος παρέχεται από τα οξυγόνα των

τεσσάρων περιφερειακών N-hemo $^-$ υποκαταστατών καθώς και από ένα τερματικό ιόν Cl $^-$) εμφανίζει τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία.

Μία προσεκτική εξέταση του τρόπου διευθέτησης των Co_5 πλειάδων στο χώρο καταδεικνύει ότι είναι σχετικά καλά διαχωρισμένες και δεν αναπτύσσονται σημαντικές διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των γειτονικών μορίων, με τη μικρότερη απόσταση $Co \cdots Co$ μεταξύ γειτονικών Co_5 πλειάδων να είναι 7.784 Å ($Co_4 \cdots Co_{10}$).

Πίνακας 3.7-4: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες ($^\circ$) για τις δύο ισοδύναμες Co_5 πλειάδες που περιέχονται στην ασύμμετρη μονάδα της δομής της ένωσης **30**

Μήκη δεσμών (Å)			
Co(1) - O(110)	1.999(3)	Co(9) - O(130)	2.008(3)
Co(1) - O(126)	2.037(3)	Co(9) - O(132)	2.032(3)
Co(1) - O(12)	2.081(3)	Co(9) - O(2)	2.083(3)
Co(1) - O(173)	2.149(3)	Co(9) - O(1)	2.135(3)
Co(1) - N(60)	2.214(4)	Co(9) - N(1)	2.249(4)
Co(1) - Cl(20)	2.592(2)	Co(9) - Cl(10)	2.627(2)
Co(4) - O(12)	2.062(3)	Co(10) - O(2)	2.075(3)
Co(4) - O(14)	2.068(3)	Co(10) - O(1)	2.084(3)
Co(4) - O(13)	2.094(3)	Co(10) - O(3)	2.083(3)
Co(4) - O(173)	2.104(3)	Co(10) - O(4)	2.091(3)
Co(4) - Cl(5)	2.280(2)	Co(10) - Cl(6)	2.283(2)
Co(5) - O(125)	2.001(3)	Co(3) - O(127)	1.998(3)
Co(5) - O(16)	2.053(3)	Co(3) - O(129)	2.032(3)
Co(5) - O(173)	2.059(3)	Co(3) - O(1)	2.063(3)
Co(5) - O(14)	2.124(3)	Co(3) - O(3)	2.124(3)
Co(5) - N(15)	2.270(4)	Co(3) - N(3)	2.266(4)
Co(5) - Cl(20)	2.637(2)	Co(3) - Cl(10)	2.644(2)
Co(6) - O(18)	1.990(3)	Co(7) - O(131)	1.999(3)
Co(6) - O(34)	2.043(3)	Co(7) - O(31)	2.052(3)
Co(6) - O(13)	2.064(3)	Co(7) - O(4)	2.060(3)
Co(6) - O(12)	2.142(3)	Co(7) - O(2)	2.130(3)
Co(6) - N(6)	2.254(4)	Co(7) - N(5)	2.283(4)
Co(6) - Cl(20)	2.649(2)	Co(7) - Cl(10)	2.632(2)
Co(8) - O(17)	2.012(3)	Co(2) - O(33)	2.007(3)
Co(8) - O(20)	2.038(3)	Co(2) - O(28)	2.042(3)
Co(8) - O(14)	2.082(3)	Co(2) - O(3)	2.073(3)
Co(8) - O(13)	2.144(3)	Co(2) - O(4)	2.149(3)
Co(8) - N(12)	2.248(4)	Co(2) - N(4)	2.218(4)
Co(8) - Cl(20)	2.610(2)	Co(2) - Cl(10)	2.588(2)

Γωνίες Δεσμών ($^\circ$)			
Co(1) - Cl(20) - Co(8)	129,6(5)	Co(2) - Cl(10) - Co(9)	128,1(5)
Co(1) - Cl(20) - Co(5)	79,2(4)	Co(2) - Cl(10) - Co(7)	79,3(4)
Co(8) - Cl(20) - Co(5)	79,3(4)	Co(9) - Cl(10) - Co(7)	79(4)
Co(1) - Cl(20) - Co(6)	79,3(4)	Co(2) - Cl(10) - Co(3)	78,9(4)

Co(8) - Cl(20) - Co(6)	79(4)	Co(9) - Cl(10) - Co(3)	78,8(4)
Co(5) - Cl(20) - Co(6)	127,7(5)	Co(7) - Cl(10) - Co(3)	128,3(5)
Co(4) - O(12) - Co(1)	94,7(2)	Co(2) - O(3) - Co(10)	94,7(2)
Co(4) - O(12) - Co(6)	92,1(2)	Co(2) - O(3) - Co(3)	104,8(2)
Co(1) - O(12) - Co(6)	104,8(2)	Co(10) - O(3) - Co(3)	93,3(2)
Co(4) - O(14) - Co(8)	95,4(2)	Co(10) - O(2) - Co(9)	94,2(2)
Co(4) - O(14) - Co(5)	93,2(2)	Co(10) - O(2) - Co(7)	94,1(2)
Co(8) - O(14) - Co(5)	105,5(2)	Co(9) - O(2) - Co(7)	105,1(2)
Co(5) - O(173) - Co(4)	94,1(2)	Co(7) - O(4) - Co(10)	95,7(2)
Co(5) - O(173) - Co(1)	104,7(2)	Co(7) - O(4) - Co(2)	104,6(2)
Co(4) - O(173) - Co(1)	91,5(2)	Co(10) - O(4) - Co(2)	92,2(2)
Co(6) - O(13) - Co(4)	93,4(2)	Co(3) - O(1) - Co(10)	95,1(2)
Co(6) - O(13) - Co(8)	105,4(2)	Co(3) - O(1) - Co(9)	105,7(2)
Co(4) - O(13) - Co(8)	92,8(2)	Co(10) - O(1) - Co(9)	92,4(2)

Πίνακας 3.7-5: Αποτελέσματα BVS^a για τα ιόντα Co (πάνω) και τα άτομα O (κάτω) της ένωσης 30

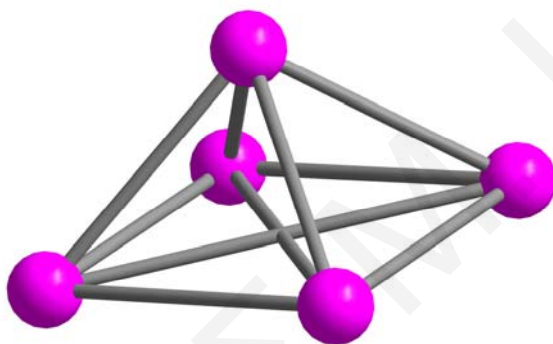
	Co(II)	Co(III)		Co(II)	Co(III)
Co(1)	<u>1.908</u>	1.708	Co(9)	<u>1.873</u>	1.672
Co(8)	<u>1.866</u>	1.668	Co(2)	<u>1.902</u>	1.703
Co(5)	<u>1.875</u>	1.672	Co(3)	<u>1.895</u>	1.689
Co(4)	<u>1.910</u>	1.742	Co(10)	<u>1.898</u>	1.730
Co(6)	<u>1.881</u>	1.676	Co(7)	<u>1.869</u>	1.666

	BVS	Προσδιορισμός	Ομάδα
O(12)	1.802	RO ⁻	N-hemor ⁻
O(173)	1.789	RO ⁻	N-hemor ⁻
O(14)	1.796	RO ⁻	N-hemor ⁻
O(13)	1.783	RO ⁻	N-hemor ⁻
O(20)	1.897	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(125)	1.793	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(16)	1.777	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(110)	1.837	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(18)	1.824	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(126)	1.854	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(17)	1.795	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(34)	1.898	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(4)	1.768	RO ⁻	N-hemor ⁻
O(2)	1.798	RO ⁻	N-hemor ⁻
O(1)	1.796	RO ⁻	N-hemor ⁻
O(3)	1.827	RO ⁻	N-hemor ⁻
O(33)	1.819	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(31)	1.830	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(131)	1.814	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(132)	1.859	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(129)	1.913	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻
O(130)	1.818	RCO ₂ ⁻	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻

O(28)	1.779	RCO_2^-	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$
O(127)	1.842	RCO_2^-	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή.

Η τοπολογική διευθέτηση του Co_5 δομικού πυρήνα της ένωσης μπορεί να περιγραφεί με βάση την μελέτη που αναφέρθηκε πρόσφατα από τους Κωστάκη και Powell^[251,252] ως μονοκομβική (uninodal) (σχήμα 3.7-8). Το κάθε άτομο Co συνδέεται με τα υπόλοιπα τέσσερα όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7-8 και συμμετέχει στο σχηματισμό 4 τριμελών και 4 τετραμελών δακτυλίων δίνοντας έτσι συνολικό v.s. $(3^4, 4^4)_5$.

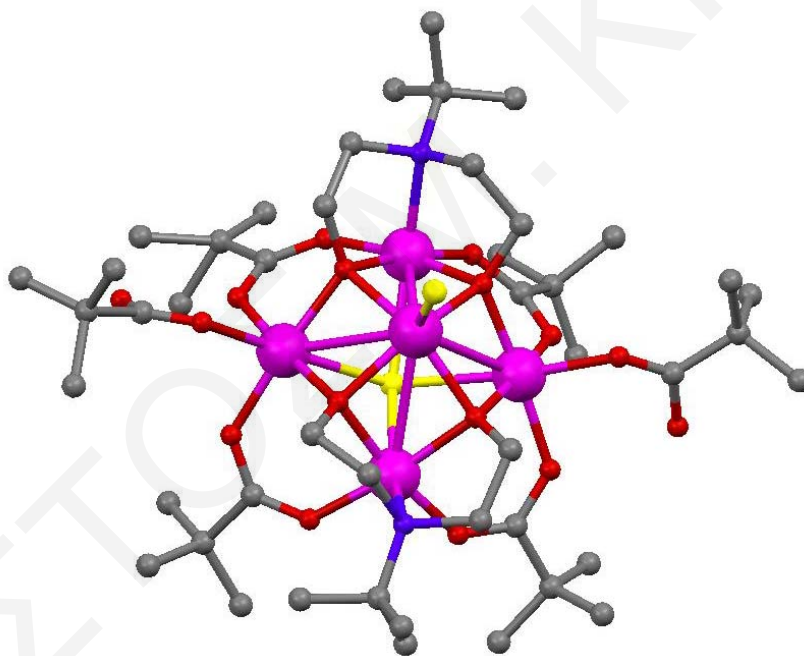


Σχήμα 3.7-8: Απλοποιημένη απεικόνιση του δομικού πυρήνα του συμπλόκου **30**

Εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση αποκάλυψε ότι ο δομικός πυρήνας $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\mu_3\text{-OR})_4]^{5+}$ του συμπλόκου **30** είναι αρκετά σπάνιος και έχει παρατηρηθεί μόλις μια ακόμη φορά για το σύμπλοκο $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-pin})_4(\text{pinH})_2]$ (σχήμα 3.7-9).^[380] Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου αυτού είναι ο ίδιος με του **30** και οι διαφορές των δύο μορίων εντοπίζονται στην περιφερειακή υποκατάσταση. Συγκεκριμένα, ενώ στο **30** εντάσσονται τέσσερις υποκαταστάτες N-hemo^- , στο $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-pin})_4(\text{pinH})_2]$ εντάσσονται δύο υποκαταστάτες tbdea^{2-} ($\text{tbdeaH}_2 = \text{N-t-βουτυλοδιαιθανολαμίνη}$). Τα οξυγόνα των υποκαταστατών δρουν ως $\mu_3\text{-OR}$ γέφυρες και στις δύο περιπτώσεις. Στην περίπτωση του **30** οι τέσσερις $\mu_3\text{-OR}$ γέφυρες του δομικού πυρήνα προέρχονται από τέσσερις N-hemo^- υποκαταστάτες ενώ στην περίπτωση του βιβλιογραφικού συμπλόκου από δύο tbdea^{2-} υποκαταστάτες. Η γεωμετρία ένταξης των ιόντων Co^{II} που βρίσκονται στη βάση της τετραγωνικής πυραμίδας είναι και για τα δύο μόρια παραμορφωμένη οκταεδρική με τη διαφορά ότι, ενώ στο **30** παρέχεται από O_4NCl , στο βιβλιογραφικό σύμπλοκο παρέχεται για τα δύο άτομα Co από O_4NCl , ενώ για τα

υπόλοιπα από O_5Cl όπου τα N αντικαθίστανται από τα οξυγόνα των τερματικών πιβαλικών υποκαταστατών (pivH).

Από την ίδια ερευνητική ομάδα έχουν αναφερθεί επίσης, η σύνθεση και η μαγνητική μελέτη και άλλων μορίων με παρόμοιους δομικούς πυρήνες και συγκεκριμένα οι ενώσεις $[Co^{II}_5(\mu_4-N_3)(Cl)(tbdea)_2(\mu-piv)_4(pivH)_2]$ και $[Co^{II}_5(\mu_4-N_3)(tbdea)_2(\mu-piv)_4(piv)(CH_3CN)_2]$.^[380] Το $[Co^{II}_5(\mu_4-N_3)(Cl)(tbdea)_2(\mu-piv)_4(pivH)_2]$ είναι παρόμοιο με το $[Co^{II}_5(\mu_4-Cl)(Cl)(tbdea)_2(\mu-piv)_4(pivH)_2]$ που περιγράφηκε πιο πάνω με την διαφορά ότι η μ_4-Cl γέφυρα αντικαθίσταται από μια μ_4-N_3 γέφυρα. Το $[Co^{II}_5(\mu_4-N_3)(tbdea)_2(\mu-piv)_4(piv)(CH_3CN)_2]$ έχει τον ίδιο δομικό πυρήνα με το $[Co^{II}_5(\mu_4-N_3)(Cl)(tbdea)_2(\mu-piv)_4(pivH)_2]$, διαφέρει όμως στην περιφερειακή υποκατάσταση όπου συγκεκριμένα το τερματικό Cl έχει αντικατασταθεί από ένα πιβαλάτο υποκαταστάτη και οι δύο τερματικοί πιβαλικοί υποκαταστάτες (pivH) από δύο CH_3CN .

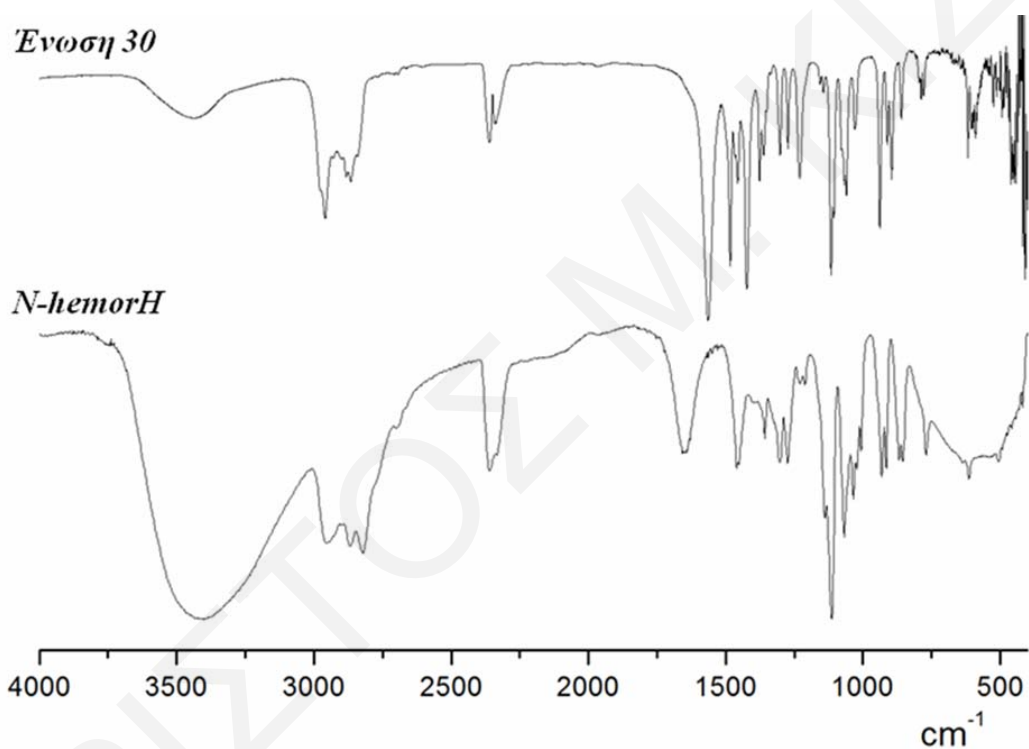


Σχήμα 3.7-9: Απεικόνιση του συμπλόκου $[Co^{II}_5(\mu_4-Cl)(Cl)(tbdea)_2(\mu-piv)_4(pivH)_2]$ που είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία.^[380]

Φάσματα υπερύθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπερύθρου της ένωσης **30** έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος ενώ η αναλυτική περιγραφή του φάσματος του υποκαταστάτη έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στο **σχήμα 3.7-10** παραβάλλονται τα φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη N-hemoH και της ένωσης **30**. Η ένταξη των πιβαλάτο υποκαταστατών στο φάσμα της **30** επιβεβαιώνεται από την παρουσία ισχυρών ταινιών που παρατηρούνται στους 1564 και 1424 cm^{-1} και αποδίδονται στις $\nu_{as}(CO_2)$ και $\nu_s(CO_2)$,

αντίστοιχα, των πιβαλατο υποκαταστατών, καθώς επίσης και από την διπλή ταινία περί τους 1376 και 1362 cm^{-1} που είναι χαρακτηριστική για διακλαδισμένες αλυσίδες ατόμων άνθρακα (*t*-Bu). Επιπλέον, πολύ καλές ενδείξεις της ένταξης του υποκαταστάτη της N-hemorH στην **30** αποτελούν οι ταινίες που παρατηρούνται στους 2960 - 2866 cm^{-1} και οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων $-\text{CH}_2-$ (καθώς επίσης και στις δονήσεις τάσης των ομάδων $-\text{CH}_3$ των υποκαταστατών $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2$) αλλά κυρίως από το γεγονός ότι στην περιοχή 1116 - 1030 cm^{-1} , το μοτίβο των ταινιών που παρατηρείται στα δύο φάσματα (του υποκαταστάτη και του συμπλόκου) είναι πολύ παρόμοιο και οι απορροφήσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-O-C, C-O και C-N της N-hemorH.



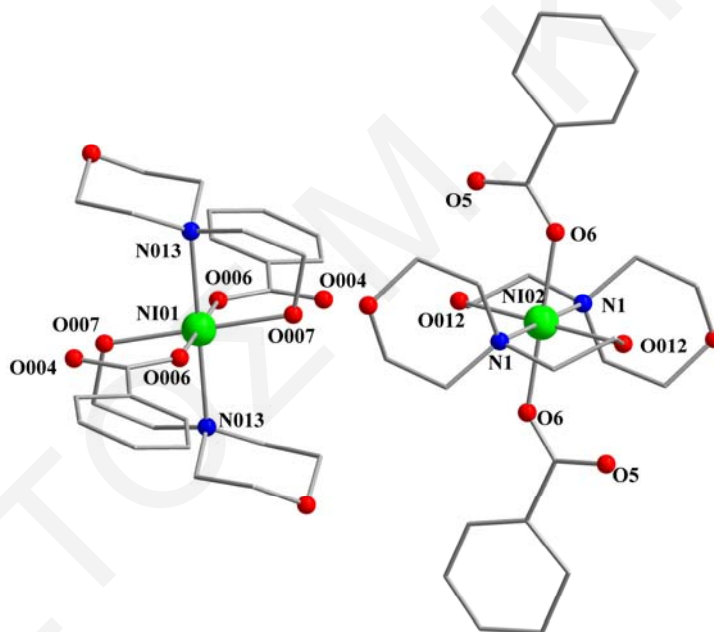
Σχήμα 3.7-10: Φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη N-hemorH και του συμπλόκου **30**

3.7.4 Χαρακτηρισμός του μονοπυρηνικού συμπλόκου **31**

Κρυσταλλική δομή

Η ένωση **31** κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου *P*1 και η ασύμμετρη μονάδα της περιέχει δύο μισά μονοπυρηνικά μόρια $[\text{Ni}(\text{N-hemorH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2]$. Η δομή του συμπλόκου φαίνεται στο **σχήμα 3.7-11** ενώ επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες παρατίθενται στον **πίνακα 3.7-6**. Τα δύο μονοπυρηνικά σύμπλοκα είναι πολύ παρόμοια

τόσο στη δομή όσο και στις μετρικές τους παραμέτρους και γι' αυτό θα περιγραφεί μόνο το ένα από αυτά. Όπως φαίνεται από το **σχήμα 3.7-11**, το ιόν Ni^{2+} έχει αριθμό ένταξης 6 και υιοθετεί παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος Ni^{2+} περιλαμβάνει τα άτομα O και N δύο χηλικά ενταγμένων υποκαταστατών N-hemoH και τα άτομα O δύο τερματικών βενζοϊκών υποκαταστατών. Το μόριο $[\text{Ni}(\text{N-hemoH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ φέρει κέντρο συμμετρίας το οποίο εντοπίζεται στο ιόν Ni^{2+} και όλα τα ισοδύναμα άτομα των υποκαταστατών βρίσκονται σε θέση *trans* μεταξύ τους. Από την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση φαίνεται ότι οι δύο από τους τέσσερις ενταγμένους υποκαταστάτες (δύο N-hemoH και δύο PhCO_2H υποκαταστάτες) είναι αποπρωτονιωμένοι. Προσεκτική παρατήρηση του τρόπου διεύθεσης των μορίων στο χώρο έδειξε ότι μεταξύ των μορίων της ένωσης δεν αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου ενώ η μικρότερη απόσταση $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ είναι 7.521 Å ($\text{Ni01} \cdots \text{Ni02}$).



Σχήμα 3.7-11: Κρυσταλλική δομή της ένωσης **31**

Πίνακας 3.7-6: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση **31**

Μήκη Δεσμών			
Ni01 - O006	2.046(2)	Ni02 - O6	2.012(2)
Ni01 - O007	2.084(2)	Ni02 - O012	2.059(2)
Ni01 - N013	2.219(3)	Ni02 - N1	2.281(3)

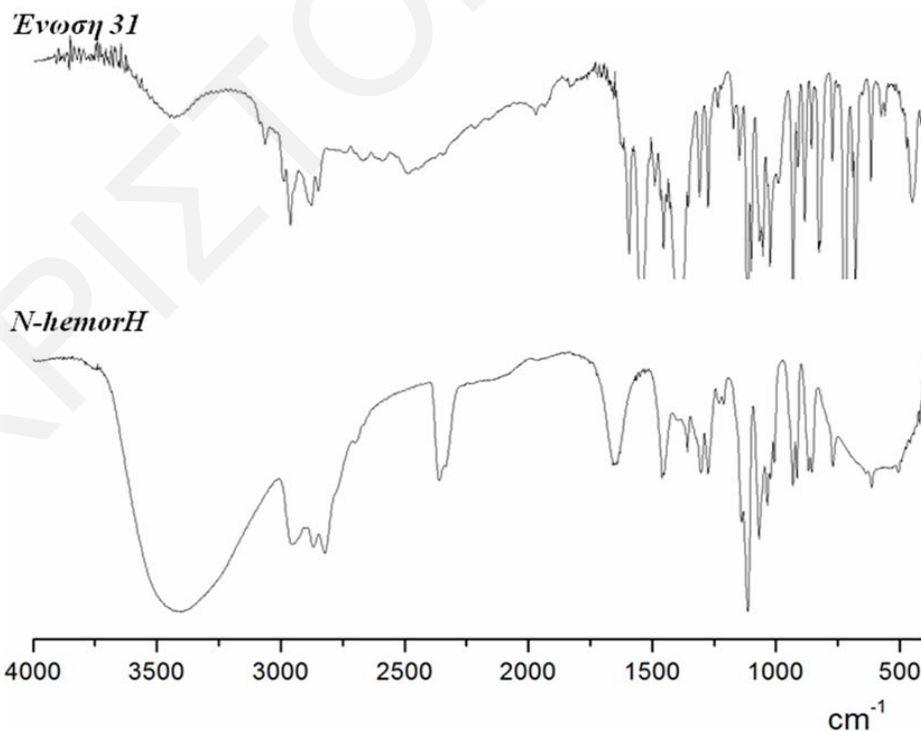
Γωνίες Δεσμών			
O006 - Ni01 - O006	180.0	O6 - Ni02 - O6	179.999(1)
O006 - Ni01 - O007	90.59(9)	O6 - Ni02 - O012	92.23(12)

Ενώσεις με άλλα 3d παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})

O006 - Ni01 - O007	89.41(9)	O6 - Ni02 - O012	87.77(12)
O006 - Ni01 - O007	89.41(9)	O6 - Ni02 - O012	87.77(12)
O006 - Ni01 - O007	90.59(9)	O6 - Ni02 - O012	92.23(12)
O007 - Ni01 - O007	180.0	O012 - Ni02 - O012	180.0
O006 - Ni01 - N013	92.23(9)	O6 - Ni02 - N1	89.63(10)
O006 - Ni01 - N013	87.77(9)	O6 - Ni02 - N1	90.37(10)
O007 - Ni01 - N013	98.44(9)	O012 - Ni02 - N1	81.83(9)
O007 - Ni01 - N013	81.56(9)	O012 - Ni02 - N1	98.17(9)
O006 - Ni01 - N013	87.77(9)	O6 - Ni02 - N1	90.37(10)
O006 - Ni01 - N013	92.23(9)	O6 - Ni02 - N1	89.63(10)
O007 - Ni01 - N013	81.56(9)	O012 - Ni02 - N1	98.17(9)
O007 - Ni01 - N013	98.44(9)	O012 - Ni02 - N1	81.83(9)
N013 - Ni01 - N013	179.999(2)	N1 - Ni02 - N1	180.0

Φάσματα υπέρυθρου

Επιλεγμένες κορυφές του φάσματος υπέρυθρου της ένωσης **31** έχουν παρουσιαστεί στο πειραματικό μέρος και ο χαρακτηρισμός του φάσματος υπέρυθρου του υποκαταστάτη N-hemorH έχει περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στο **σχήμα 3.7-12** παραβάλλονται τα φάσματα υπέρυθρου της ένωσης **31** και του υποκαταστάτη. Η ένταξη των βενζοϊκών υποκαταστατών στο φάσμα της ένωσης **31** επιβεβαιώνεται από την παρουσία ισχυρών ταινιών που παρατηρούνται στην περιοχή $1593-1394\text{ cm}^{-1}$ και αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των βενζοϊκών υποκαταστατών, $\nu_{as,s}(CO_2)$, καθώς και στις δονήσεις τάσης των αρωματικών δακτυλίων, $\nu(C=C_{Ar})$.



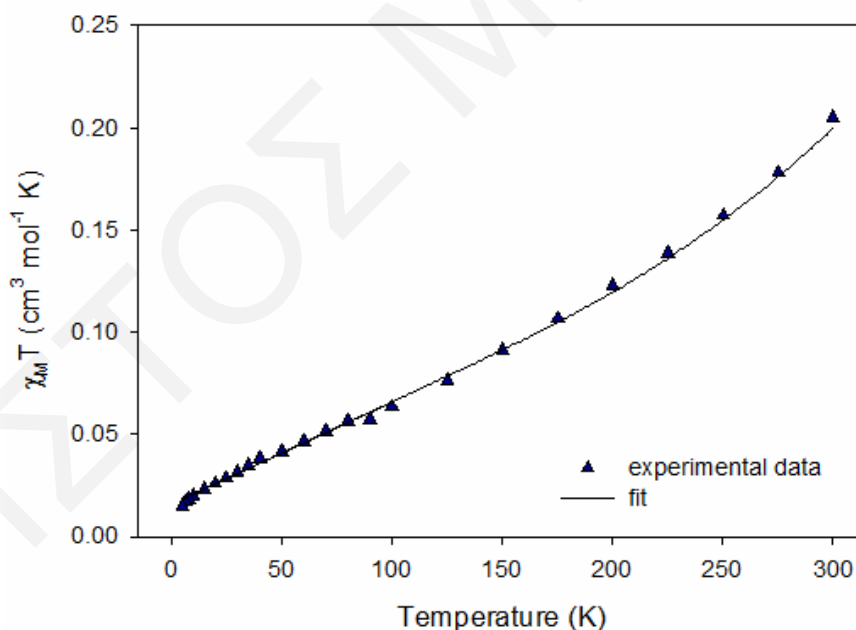
Σχήμα 3.7-12: Φάσματα υπέρυθρου του υποκαταστάτη N-hemorH και του συμπλόκου **31**

Πολύ καλή ένδειξη της ένταξης του υποκαταστάτη στην ένωση αποτελεί η παρουσία ταινιών στους $3063\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$ οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων $-\text{CH}_2-$ αλλά κυρίως από το γεγονός ότι στην περιοχή $1148\text{-}989\text{ cm}^{-1}$, το μοτίβο των ταινιών που παρατηρείται στα δύο φάσματα (του υποκαταστάτη και του συμπλόκου) είναι πολύ παρόμοιο και οι απορροφήσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-O-C, C-O και C-N του υποκαταστάτη N-hemorrH.

3.7.5 Μαγνητικές Ιδιότητες

Μελέτες μεταβολής της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία dc μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T πραγματοποιήθηκαν σε κονιοποιημένα πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων $(28\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ και $(29)_n$ στην περιοχή θερμοκρασιών 300.0 – 5.0 K ενώ στην ένωση $(28\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ πραγματοποιήθηκαν επίσης ac μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας.

Από την επεξεργασία των δεδομένων από τη dc μαγνητική μελέτη για την ένωση $(28\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ προέκυψε το διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που φαίνεται στο *σχήμα 3.7-13*.



Σχήμα 3.7-13: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $(28\cdot\text{H}_2\text{O})_n$, παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εντάσεως 0.1 T. Η συνεχής γραμμή είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων

Όπως φαίνεται από αυτό το σχήμα η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ για το πολυμερές $(28\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία από $0.22\text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 300 K σε $0.02\text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 5.0 K. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K

Ενώσεις με άλλα 3d παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})

($0.22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) είναι σημαντικά χαμηλότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή μοναδικού σπιν για δύο μη αλληλεπιδρώντα μεταλλοϊόντα Cu^{2+} ($0.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $g = 2$). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι στο μόριο επικρατούν αντισηδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Cu^{2+} της επαναλαμβανόμενης μονάδας οδηγώντας σε διαμαγνητική θεμελιώδη κατάσταση ($S_T = 0$).

Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων έγινε θεωρώντας ότι η ένωση αποτελείται από μη αλληλεπιδρώντα (μαγνητικώς) διπυρηνικά σύμπλοκα του Cu κάτι που δεν απέχει από την πραγματικότητα, δεδομένου ότι η μικρότερη απόσταση Cu ... Cu μεταξύ γειτονικών Cu_2 μονάδων είναι $\sim 6.318 \text{ \AA}$.

Η Χαμιλτονιανή εξίσωση για μία Cu^{2+} ένωση δίνεται από την **εξίσωση 3.7-1**, όπου J είναι η παράμετρος σύζευξης η οποία αναφέρεται στις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ και $S_1 = S_2 = 1/2$.

$$H = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) \quad (\text{εξίσωση 3.7-1})$$

Αυτή η προσέγγιση οδηγεί σε δύο συνολικά S_T καταστάσεις για το διμερές, $S_T = 1$ και $S_T = 0$, των οποίων οι ενέργειες είναι ιδιοτιμές της **εξίσωσης 3.7-1** και προκύπτουν από την **εξίσωση 3.7-2**.

$$E(S_T) = -J[S_T(S_T + 1)] \quad (\text{εξίσωση 3.7-2})$$

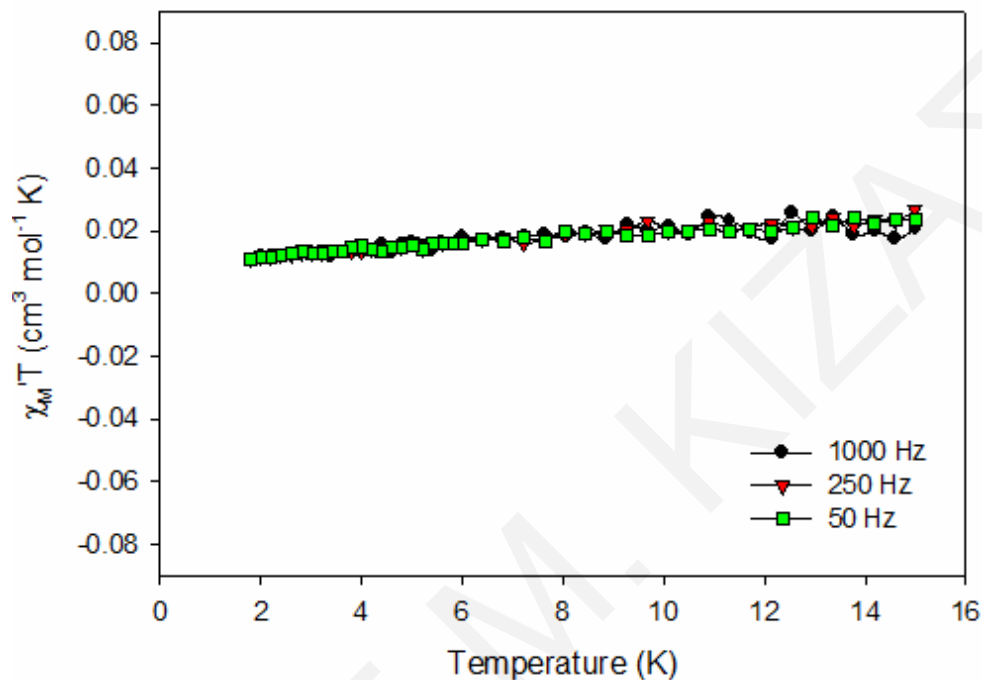
Η θεωρητική έκφραση του χ_M ως προς T για την ένωση $(\mathbf{28 \cdot H_2O})_n$ δίνεται από την **εξίσωση 3.7-3** που έχει προκύψει από την αντικατάσταση των ενεργειακών τιμών (**εξίσωση 3.7-2**) στην εξίσωση Van-Vleck^[378] για μια διπυρηνική $d^9 - d^9$ ένωση.

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{KT} \left[\frac{1}{3 + \exp\left(-\frac{2J}{KT}\right)} \right] (1-p) + p \frac{Ng^2\beta^2}{KT} + TIP \quad (\text{εξίσωση 3.7-3})$$

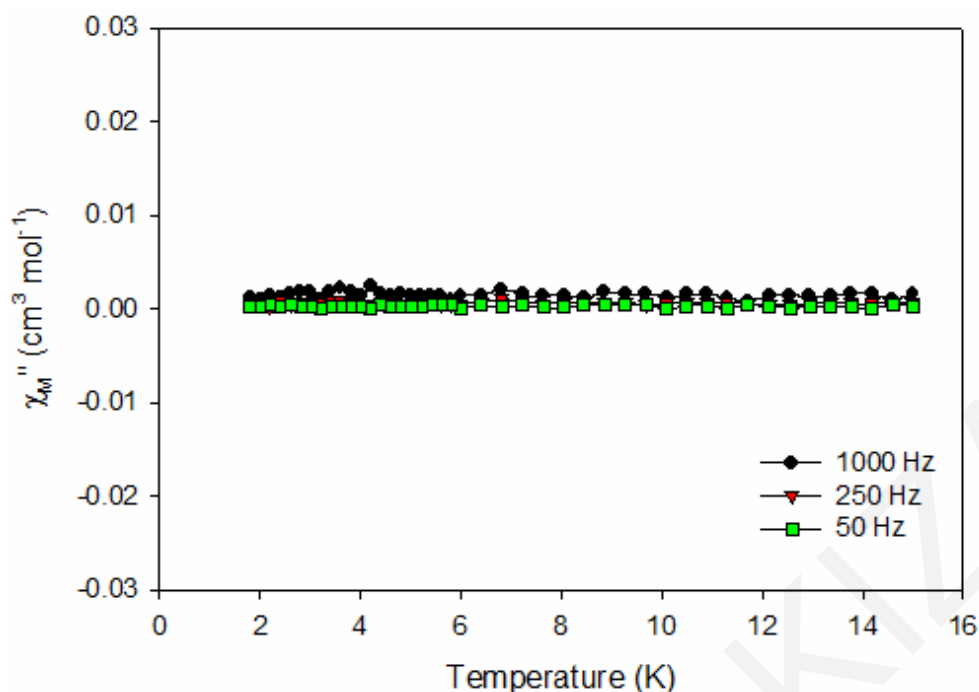
Αυτή η έκφραση διαφοροποιήθηκε έτσι ώστε να περιλαμβάνει και ένα κλάσμα (ρ) παραμαγνητικής πρόσμιξης (υποθέτοντας ότι αυτή είναι μια μονοπυρηνική ένωση Cu^{II}) και τον όρο παραμαγνητισμού ανεξάρτητου της θερμοκρασίας (TIP). Η τιμή του τελευταίου διατηρήθηκε σταθερή ($400 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Οι παράμετροι που προσομοιώθηκαν ήταν οι J , p και g . Μια άριστη προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων επιτεύχθηκε και αυτή φαίνεται ως συνεχής γραμμή στο **σχήμα 3.7-13**. Η προσομοίωση αυτή έδωσε τις τιμές $J = -470.62 \text{ cm}^{-1}$, $p = 0.0283$ και $g = 2.09$ οι οποίες

αντιστοιχούν σε θεμελιώδη κατάσταση $S = 0$ ενώ η διεγερμένη κατάσταση ($S_T = 1$) βρίσκεται 941.24 cm^{-1} πάνω από τη θεμελιώδη.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν ac μελέτες μαγνητικής επιδεικτικότητας οι οποίες φαίνονται στα **σχήματα 3.7-14** και **3.7-15** όπου παρουσιάζονται τα «εντός φάσεως»



Σχήμα 3.7-14: Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M' T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $(28 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 1.8-15 K



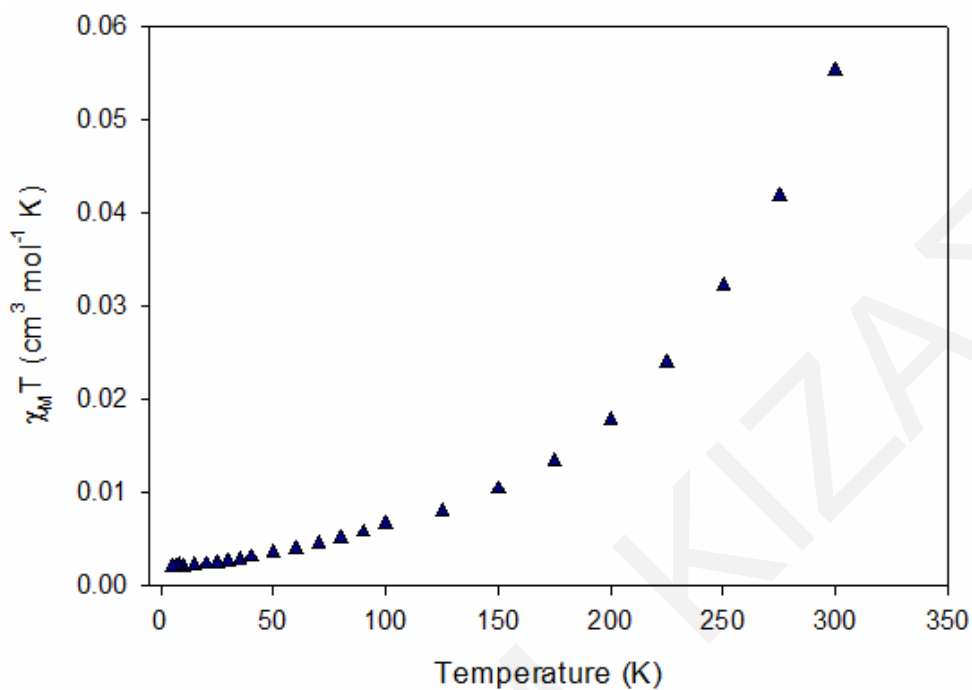
Σχήμα 3.7-15: Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων χ_M'' συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $(28\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5

G στις υποδεικνύμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 1.8-15 K

και «εκτός φάσεως» σήματα της ac επιδεκτικότητας $\chi_M'T$ και χ_M'' αντίστοιχα συναρτήσει του T . Από το **σχήμα 3.7-14** παρατηρείται μικρή μείωση της τιμής του $\chi_M'T$ με μείωση της θερμοκρασίας. Προεκτείνοντας το διάγραμμα $\chi_M'T$ vs T στους 0 K, όπου μόνο η θεμελιώδης κατάσταση είναι κατοικημένη, λαμβάνεται η τιμή $\chi_M'T \sim 0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ που είναι ενδεικτική της τιμής $S_T = 0$ της θεμελιώδους κατάστασης. Τέλος, όπως είναι αναμενόμενο η ένωση $(28\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ δεν εμφανίζει «εκτός φάσεως» σήμα στους 1.8 K ενώ δεν εμφανίζονται όπως αναμένεται ανεξάρτητα της συχνότητας σήματα που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε φαινόμενα τάξης μακράς εμβέλειας.

Από την επεξεργασία των δεδομένων dc μαγνητικών μελετών για την ένωση $(29)_n$ προέκυψε το διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που φαίνεται στο **σχήμα 3.7-16**. Όπως φαίνεται από αυτό το σχήμα, η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ για το πολυμερές $(29)_n$ στους 300 K είναι χαμηλότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή μοναδικού σπιν ($0.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $g = 2$) για δύο μη αλληλεπιδρώντα μεταλλοϊόντα Cu^{2+} και μειώνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία στους 5.0 K σε $\sim 0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι στο μόριο επικρατούν ισχυρότερες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Cu^{2+} της επαναλαμβανόμενης μονάδας και ενδεχομένως και των γειτονικών Cu_2 μονάδων οδηγώντας σε διαμαγνητική θεμελιώδη κατάσταση ($S_T = 0$). Το χαρακτηριστικό της ένωσης είναι οι πολύ ισχυρές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής που

οδηγούν την ένωση να συμπεριφέρεται ως διαμαγνητική ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 3.7-16: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $(29)_n$, παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εντάσεως $0.1 T$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή πραγματεύεται τη μελέτη της Χημείας ένταξης μιας σειράς οργανικών αμινοαλκοολών και συγκεκριμένα των υποκαταστατών 3-αμινο-1-προπανόλη (apH), αιθανολαμίνη (eaH), 2-υδροξυμεθυλο-πιπεριδίνη (2-hmpipH), 2-αμινοβενζυλική αλκοόλη (2-abzaH), 2-υδροξυαιθυλο-πιπεριδίνη (2-heripH), N-υδροξυαιθυλομορφολίνη (N-hemorH), N-υδροξυαιθυλο-πιπεριδίνη (N-heripH) και N-φαινυλοδαιθανολαμίνη (N-PhdeaH₂) με διάφορα 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στη χημεία του Fe. Από αυτή την προσπάθεια, κατέστη δυνατή η σύνθεση 31 νέων ενώσεων (πίνακας 4-1) με διάφορες τοπολογίες (αρκετές από αυτές είναι πρωτότυπες) και μαγνητικές συμπεριφορές. Οι αμινοαλκοόλες που χρησιμοποιήθηκαν ως υποκαταστάτες στη συγκεκριμένη Διατριβή παρουσιάζουν ομοιότητες με οργανικά μόρια που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη Χημεία μεταλλικών πλειάδων αλλά και κάποιες σημαντικές διαφορές. Παρά την ύπαρξη ομοιοτήτων με «διάσημους» υποκαταστάτες η Χημεία ένταξης των οργανικών μορίων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διατριβή έχει μελετηθεί στο παρελθόν από ελάχιστα ως καθόλου. Έτσι, δεν υπάρχει κανένα παράδειγμα μεταλλικής πλειάδας που να έχει συντεθεί με τους υποκαταστάτες eaH, 2-hmpipH, 2-abzaH, 2-heripH, N-hemorH και N-heripH ενώ έχουν αναφερθεί μόλις ελάχιστα παραδείγματα ενώσεων με apH και N-PhdeaH₂.

Οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες αποδείχθηκε ότι έχουν μια ιδιαίτερα πλούσια χημεία ένταξης με 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης και ιδιαίτερα με τον Fe³⁺. Συγκεκριμένα, είναι ικανοί να οδηγήσουν σε νέες υψηλής πυρηνικότητας ενώσεις με διάφορες δομικές τοπολογίες, αρκετές από τις οποίες είναι πρωτότυπες. Η απομόνωση τέτοιων υψηλής πυρηνικότητας ενώσεων οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη του αλκόξυ οξυγόνου το οποίο είναι άριστος γεφυρωτικός υποκαταστάτης ικανός να συνδέει δύο ή περισσότερα μεταλλοϊόντα. Επιπλέον, είναι σκληρή βάση και μπορεί να σταθεροποιήσει μεταλλοϊόντα σε υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες όπως ο Fe³⁺, το Co³⁺ κλπ. Αυτά τα μεταλλοϊόντα έχουν επίσης την τάση να ενώνονται με O²⁻ και OH⁻ ομάδες που είναι σκληρές βάσεις και να οδηγούν σε υψηλής πυρηνικότητας ενώσεις. Έτσι λοιπόν ο συνδυασμός Fe³⁺ με αμινοαλκοόλες αποδείχθηκε και πειραματικά ότι μπορεί να αποτελέσει μια σημαντική πηγή νέων ενώσεων με ενδιαφέρουσες δομές και μαγνητικές ιδιότητες.

Οι ενώσεις που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής ταξινομήθηκαν σε έξι γενικότερες κατηγορίες:

- I. Πενταπυρηνικές ενώσεις του Fe
- II. Εξαπυρηνικές ενώσεις του Fe
- III. Ενώσεις του Fe με πυρηνικότητες μεγαλύτερες του 6
- IV. Ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/3d και Fe/Ce
- V. Ενώσεις Mn
- VI. Ενώσεις με άλλα 3d παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+})

Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει 5 νέες ενώσεις Fe_5 με τους υποκαταστάτες apH και 2-hmpipH . Οι δομικοί πυρήνες των ενώσεων αυτών υιοθετούν δύο νέες για τη Χημεία του Fe τοπολογίες οι οποίες όχι μόνο είναι πρωτοεμφανιζόμενες στη χημεία του Fe αλλά είναι αρκετά σπάνιες στη χημεία μεταλλικών πλειάδων γενικότερα. Συγκεκριμένα, οι Fe_5 ενώσεις **1**· MeCN , **2**, **3** και **4**· $2\text{H}_2\text{O}$ βασίζονται στο δομικό πυρήνα $[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2]^{11+}$ που αποτελείται από δύο $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ οξοκεντρωμένες τριγωνικές υπομονάδες που μοιράζονται μια κορυφή ενώ ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}_5(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})]^{11+}$ της ένωσης **5**· $\text{HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ υιοθετεί τοπολογία μονοεπιστεγασμένης τριγωνικής πυραμίδας. Η μαγνητική μελέτη των ενώσεων **1**· MeCN και **5**· $\text{HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ αποκάλυψε θεμελιώδεις καταστάσεις σπιν, $S_T = 5/2$, και μαγνητική συμπεριφορά που υποδηλώνει ότι στα μόρια αυτά επικρατούν αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Fe^{3+} .

Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει 8 νέες ενώσεις Fe_6 οι οποίες προέκυψαν από τη χρήση των υποκαταστατών N-heripH , 2-heripH , 2-abzaH , apH , N-hemorH και eaH . Οι ενώσεις **6**· H_2O , **7**, **8**, **9** και **10** αποτελούν νέα παραδείγματα εξαπυρηνικών συμπλόκων με δομικό πυρήνα $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{12+}$ σε *trans* τοπολογία ενώ η ένωση **11**· H_2O αποτελεί ένα νέο παράδειγμα της σπάνιας περίπτωσης $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{12+}$ δομικού πυρήνα σε *cis* τοπολογία. Η ένωση **13** αποτελεί νέο παράδειγμα του επίσης σπανίως απαντώμενου δομικού πυρήνα $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2]^{14+}$ ενώ, ο δομικός πυρήνας της ένωσης **12**· $2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_3]^{12+}$ που αποτελείται από δύο οξο-κεντρωμένες τριπυρηνικές μονάδες του $\text{Fe}(\text{III})$ που συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας $\mu_3\text{-O}^{2-}$ γέφυρας, εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία πλειάδων του Fe. Η μαγνητική μελέτη των ενώσεων **6**· H_2O και **11**· H_2O αποκάλυψε θεμελιώδεις καταστάσεις σπιν $S_T = 5$ και $S_T = 0$, αντίστοιχα. Η θεμελιώδης κατάσταση $S_T = 5$ για την ένωση **13** (όπως και για την ένωση **6**· H_2O) είναι αποτέλεσμα ανταγωνιστικών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων οι οποίες οδηγούν σε φαινόμενα «spin frustration». Επίσης, πραγματοποιήθηκε και μία αρχική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων της ένωσης **12**· $2\text{H}_2\text{O}$ η οποία φανέρωσε την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στην ένωση, όμως οι μελέτες που έγιναν δεν είναι αρκετές για την

εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για την τιμή σπιν βασικής κατάστασης (S_T) της ένωσης.

Στην τρίτη κατηγορία περιλαμβάνονται οι ενώσεις **14**, **15·2H₂O**, **16·H₂O** και **17·2H₂O** οι οποίες προέκυψαν από τη χρήση των υποκαταστατών arH, 2-hmpirH, N-PhdeaH₂, N-hemorH καθώς και από το συνδυασμό των υποκαταστατών arH και rdH₂. Οι ενώσεις **14** και **15·2H₂O** αποτελούν νέα παραδείγματα πλειάδων με δομικούς πυρήνες $[\text{Fe}_7(\mu_3\text{-O})_3(\mu_2\text{-OH})_3]^{12+}$ και $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_4]^{16+}$ αντίστοιχα, ενώ οι ενώσεις **16·H₂O** και **17·2H₂O** με δομικούς πυρήνες $[\text{Fe}_{10}(\mu_3\text{-O})_4]^{22+}$ και $[\text{Fe}_{11}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_3]^{19+}$ αποτελούν δύο νέους τύπους δεκα- και έντεκα πυρηνικών συμπλόκων Fe. Η μαγνητική μελέτη της ένωσης **17·2H₂O** φανέρωσε την ύπαρξη ανταγωνιστικών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων οι οποίες οδηγούν τελικά σε μια υψηλή τιμή σπιν βασικής κατάστασης $S_T = 9/2$ ή $11/2$.

Στην τέταρτη κατηγορία περιλαμβάνονται ενώσεις μικτού μετάλλου Fe/3d και Fe/Ce που προέκυψαν από τη συστηματική διερεύνηση της χημείας του Fe με τους υποκαταστάτες arH και 2-hmpirH. Συγκεκριμένα, η ένωση **18·2H₂O·MeCN** βασίζεται στο δομικό πυρήνα $[\text{Fe}_3\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O})_2]^{11+}$ που είναι ανάλογος προς τον $[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2]^{11+}$ των αντίστοιχων Fe₅ συμπλόκων που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Οι ενώσεις **19·2H₂O**, **20**, **21·2H₂O**, **22** και **23** που βασίζονται στο δομικό πυρήνα $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ce}^{\text{IV}}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_4]^{20+}$ αποτελούν μία νέα οικογένεια ετεροπυρηνικών συμπλόκων Fe/Ce ενώ και ο δομικός πυρήνας $[\text{Fe}_2\text{Ce}_2\text{Na}_2(\mu_4\text{-O})_2]^{12+}$ του πολυμερούς **(24·2MeCN)_n** παρουσιάζει τοπολογία η οποία αναφέρεται για πρώτη φορά για ετεροπυρηνικές ενώσεις Fe/Ce.

Στην πέμπτη κατηγορία περιλαμβάνονται οι ενώσεις του Mn **25·14H₂O**, **26** και **27** οι οποίες αρχικά προέκυψαν από τη συστηματική μελέτη της χημείας του Mn με τους υποκαταστάτες αμινοαλκοόλης που αναφέρθηκαν πιο πάνω. Η επίλυση των κρυσταλλικών δομών των εν λόγω ενώσεων αποκάλυψε τη μη ένταξη του υποκαταστάτη στις ενώσεις ενώ επανάληψη των αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό τους απουσία του υποκαταστάτη οδήγησε και πάλι στις ενώσεις αυτές αποδεικνύοντας ότι οι αμινοαλκοόλες δεν παίζουν κάποιο ουσιαστικό ρόλο στο σχηματισμό των τριών ενώσεων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η πολυμεταλλική πλειάδα του Mn **25·14H₂O** με δομικό πυρήνα $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_8\text{Na}_2(\mu_6\text{-O})_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OMe})_{14}]^{12+}$, η τοπολογική διευθέτηση του οποίου εμφανίζεται για πρώτη φορά. Πέρα από την αισθητικά όμορφη δομή της, η ένωση αυτή παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω της μαγνητικής της συμπεριφοράς. Συγκεκριμένα, η μαγνητική μελέτη αποκάλυψε σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση $S_T = 3$, και εμφάνιση «εντός και εκτός φάσεως» σημάτων εξαρτούμενων από τη συχνότητα του ac πεδίου,

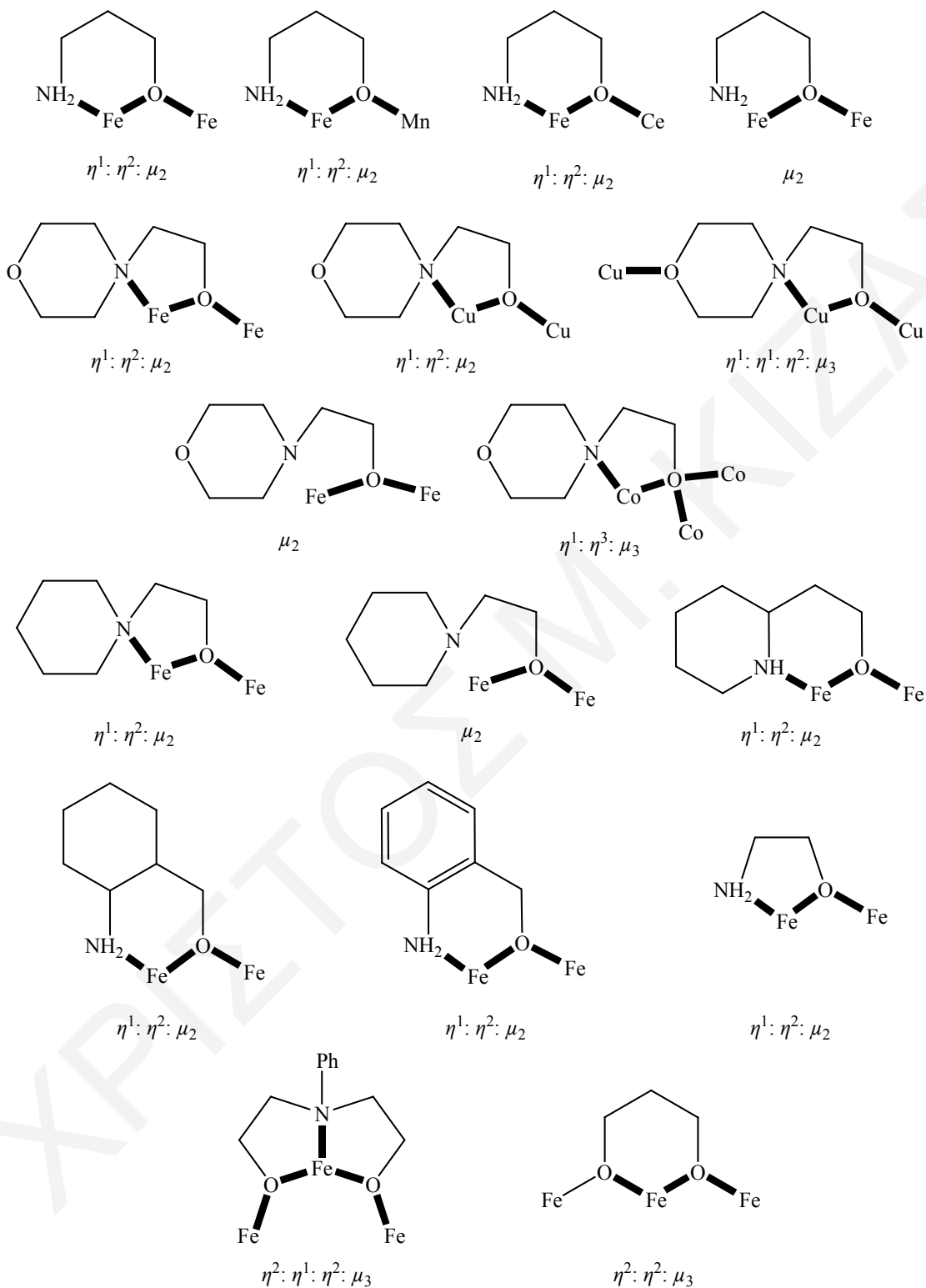
συμπεριφορά η οποία είναι ενδεικτική της εμφάνισης αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης και υποδηλώνει ότι η πλειάδα πιθανά να είναι MMM.

Στην τελευταία κατηγορία ενώσεων που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής περιλαμβάνονται ένα δισδιάστατο και ένα μονοδιάστατο πολυμερή ένταξης, τα $(28 \cdot H_2O)_n$ και $(29)_n$ αντίστοιχα, καθώς επίσης και ένα πενταπυρηνικό σύμπλοκο του Co, **30**, και μία μονοπυρηνική ένωση του Ni, **31**. Οι ενώσεις αυτές συντέθηκαν από τη μελέτη της χημείας των υποκαταστατών αμινοαλκοόλης που αναφέρθηκαν πιο πάνω με διάφορα 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης. Συγκεκριμένα από αυτή την προσπάθεια έγινε δυνατή η απομόνωση και ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός ενώσεων με τον υποκαταστάτη N-hemoH. Μαγνητική μελέτη των πολυμερών $(28 \cdot H_2O)_n$ και $(29)_n$ αποκάλυψε την εμφάνιση ισχυρών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων που οδηγούν σε διαμαγνητικές βασικές καταστάσεις. Ιδιαίτερα στην περίπτωση της ένωσης $(29)_n$ οι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι τόσο ισχυρές που οδηγούν στο να συμπεριφέρεται η ένωση ως διαμαγνητική ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες, με εξαίρεση τον N-PhdeaH₂, διαπιστώθηκε ότι εντάσσονται με δύο ιόντα Fe υιοθετώντας είτε τον $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ τρόπο ένταξης, με την αλκοξομάδα να συμπεριφέρεται ως ένας μ_2 υποκαταστάτης και την αμινομάδα να εντάσσεται με ένα μόνο άτομο Fe, είτε ως μ_2 υποκαταστάτες με την αλκοξομάδα να γεφυρώνει δύο άτομα Fe και την αμινομάδα να παραμένει ελεύθερη (σχήμα 4-1). Υιοθετώντας τους δύο αυτούς τύπους ένταξης οι υποκαταστάτες αμινοαλκοόλης οδήγησαν σε ποικιλία πολυμεταλλικών ενώσεων με διάφορες τοπολογίες και πυρηνικότητες, οι οποίες όμως περιορίζονταν σε μέγεθος αφού η μονοδοντική ένταξη της αμινομάδας περιορίζει την έκταση της συσσωμάτωσης και κατά συνέπεια την πυρηνικότητα. Μεγαλύτερες πυρηνικότητες επιτεύχθηκαν είτε με τη χρήση του υποκαταστάτη N-PhdeaH₂ (περίπτωση Fe₁₁) ο οποίος υιοθετεί τον $\eta^2:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ τρόπο ένταξης είτε από το συνδυασμό των υποκαταστατών arH και rdH₂ (περίπτωση Fe₁₀) όπου ο τελευταίος υποκαταστάτης υιοθετεί τον $\eta^2:\eta^2:\mu_3$ τρόπο ένταξης. Επιπλέον, στην περίπτωση του υποκαταστάτη N-hemoH παρατηρήθηκε ο $\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ τρόπος ένταξης, όπου η ένταξη του O του δακτυλίου οδήγησε σε πολυμερισμό και σχηματισμό του πολυμερούς $(28 \cdot H_2O)_n$ καθώς επίσης και ο $\eta^1:\eta^3:\mu_3$ τρόπος ένταξης που παρατηρήθηκε στο πενταπυρηνικό σύμπλοκο του Co **30**.

Η παρούσα μελέτη αποδεικνύει ότι οι αμινοαλκοόλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι εξαιρετικοί υποκαταστάτες ιδιαίτερα για τη Χημεία πλειάδων του Fe καθώς οδήγησαν σε πληθώρα νέων ενώσεων. Έχουμε δε κάθε λόγο να πιστεύουμε ότι περαιτέρω μελέτη της

χημείας ένταξης τους με 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης θα οδηγήσει και σε άλλες πλειάδες με ενδιαφέρουσες δομικές και φυσικοχημικές ιδιότητες.



Σχήμα 4-1: Οι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών που διαπιστώθηκαν στις ενώσεις που περιγράφονται στην παρούσα διατριβή

Πίνακας 4-1: Οι χημικοί τύποι των ενώσεων που παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικώς, οι αντίστοιχες τιμές σπιν στη βασική τους κατάσταση καθώς και ο αύξων αριθμός με τον οποίο αναφέρονται στο κείμενο της Διατριβής

Τύπος Ένωσης	S _T	A/A
[Fe ₅ (μ ₃ -O) ₂ (ap) ₄ (O ₂ CPh) ₇]	5/2	1
[Fe ₅ (μ ₃ -O) ₂ (ap) ₄ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₇]		2
[Fe ₅ (μ ₃ -O) ₂ (2-hmpip) ₄ (O ₂ CPh) ₇]		3
[Fe ₅ (μ ₃ -O) ₂ (2-hmpip) ₄ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₇]		4
[Fe ₅ (μ ₃ -O)(μ ₄ -O)(ap) ₂ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₈ Cl(HO ₂ CC(CH ₃) ₃)]	5/2	5
[Fe ₆ (μ ₃ -O) ₂ (μ ₂ -OH) ₂ (2-abza) ₂ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₁₀]	5	6
[Fe ₆ (μ ₃ -O) ₂ (μ ₂ -OH) ₂ (ap) ₂ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₁₀]		7
[Fe ₆ (μ ₃ -O) ₂ (μ ₂ -OH) ₂ (N-hepip) ₂ ((O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₁₀)]		8
[Fe ₆ (μ ₃ -O) ₂ (μ ₂ -OH) ₂ (2-hepip) ₂ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₁₀]		9
[Fe ₆ (μ ₃ -O) ₂ (μ ₂ -OH) ₂ (N-hemor) ₂ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₈ (O ₂ CCH ₃) ₂]		10
[Fe ₆ (μ ₃ -O) ₂ (μ ₂ -OH) ₂ (N-hemor) ₃ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₉]	0	11
[Fe ₆ (μ ₃ -O) ₃ (N-hepip) ₃ (O ₂ CPh) ₉ (HO ₂ CPh) ₂]		12
[Fe ₆ (μ ₃ -O) ₂ (ea) ₆ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₆ (N ₃) ₂]	5	13
[apH ₂] ⁺ [Fe ₇ (μ ₃ -O) ₃ (μ ₂ -OH) ₃ (2-hmpip) ₆ (O ₂ CPh) ₇] ⁻		14
[Fe ₈ (μ ₃ -O) ₄ (N-hemor) ₄ (O ₂ CPh) ₁₂]		15
[Fe ₁₀ (μ ₃ -O) ₄ (pd) ₄ (ap) ₄ (O ₂ CPh) ₈ (N ₃) ₂]		16
[Fe ₁₁ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₄ -O) ₃ (N-Phdea) ₃ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₁₂] ₂ [Fe ₂ OCl ₆]	9/2 ή 11/2	17
[Fe ₃ Mn ₂ (μ ₃ -O) ₂ (ap) ₄ (O ₂ CPh) ₇]		18
[Fe ^{III} ₄ Ce ^{IV} ₆ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₄ -O) ₄ (ap) ₄ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₁₂ (O ₂ CCH ₃) ₄]		19
[Fe ^{III} ₄ Ce ^{IV} ₆ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₄ -O) ₄ (ap) ₄ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₁₂ (O ₂ CCH ₂ Cl) ₄]		20
[Fe ^{III} ₄ Ce ^{IV} ₆ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₄ -O) ₄ (ap) ₄ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₁₂ (O ₂ CCH ₂ Br) ₄]		21
[Fe ^{III} ₄ Ce ^{IV} ₆ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₄ -O) ₄ (2-hmpip) ₄ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₁₂]		22
[Fe ^{III} ₄ Ce ^{IV} ₆ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₄ -O) ₄ (ap) ₄ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₁₂ (O ₂ CCH ₂ CH ₃) ₄]		23
{[Fe ₂ Ce ₂ Na ₂ (μ ₄ -O) ₂ (ap) ₂ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₈ (N ₃) ₂]} _n		(24) _n
[Mn ^{III} ₁₂ Mn ^{II} ₈ Na ₂ (μ ₆ -O) ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -O) ₈ (μ ₃ -OMe) ₁₄ (O ₂ CPh) ₁₂ (MeOH) ₆ (H ₂ O) ₄]	3	25
[Mn ₃ (O ₂ CCH ₃) ₄ (py) ₈](I ₃) ₂	5/2	26
[NMe ₄] ₂ [Mn ^{II} ₂ Mn ^{III} ₂ O ₂ (O ₂ CCH ₃) ₈]		27
{[Cu ₂ (N-hemor) ₂ Cl ₂]} _n	0	(28) _n
[Cu(N-hemor)(N ₃)] _n	0	(29) _n
[Co ^{II} ₅ (μ ₄ -Cl)(N-hemor) ₄ (O ₂ CC(CH ₃) ₃) ₄ Cl]		30
[Ni(N-hemorH) ₂ (O ₂ CPh) ₂]		31

Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης διατριβής θα μπορούσαν να αποτελέσουν το έναυσμα για την πραγματοποίηση μελλοντικών εργασιών. Συγκεκριμένα, ορισμένα νέα πεδία μελλοντικής ερευνητικής μελέτης βασισμένα στη συγκεκριμένη μελέτη θα μπορούσαν να είναι:

1. Περαιτέρω διερεύνηση της Χημείας του Fe, Mn, Ni, Co, Cu ή ακόμα και λανθανιδών με τους υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, τόσο υπό ήπιες (θερμοκρασία δωματίου, ατμοσφαιρική πίεση) όσο και υπό περισσότερο δραστικές συνθήκες (όπως θερμοκρασία στο σημείο ζέσεως του διαλύτη, συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας ή ακόμη και συνθήκες ακτινοβολήσης με μικροκύματα). Σημειώνεται ότι στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν ήπιες συνθήκες (θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση ή θέρμανση ως το σημείο ζέσης του διαλύτη και ατμοσφαιρική πίεση) για τη σύνθεση των ενώσεων. Πιστεύουμε ότι χρήση πιο έντονων συνθετικών συνθηκών (διαλυτοθερμική σύνθεση, σύνθεση υποβοηθούμενη από τη χρήση μικροκυμάτων) ενδεχομένως να οδηγήσει σε ποικιλία νέων ενώσεων.
2. Περαιτέρω διερεύνηση ετερομεταλλικών αντιδράσεων με τους υπο μελέτη υποκαταστάτες. Ήδη έχουν ληφθεί κάποιες ενώσεις μικτού μετάλλου στα πλαίσια της παρούσας εργασίας όπως ενώσεις Mn/Fe και Fe/Ce. Αναμένεται ότι η συστηματική μελέτη τέτοιου είδους αντιδράσεων και κυρίως Fe/Ln και Mn/Ln (Ln = μεταλλοϊόντα λανθανιδών) θα οδηγήσει σε νέα προϊόντα με ενδιαφέρουσες ιδιότητες.
3. Χρήση των νέων πολυμεταλλικών ενώσεων που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ως αρχικά αντιδραστήρια για τη σύνθεση νέων ενώσεων. Αυτό ήδη έγινε σε μια περίπτωση όπου συγκεκριμένα η χρήση του πενταπυρηνικού συμπλόκου του Fe **2** ως αρχικού αντιδραστήριου οδήγησε στη σύνθεση της ένωσης **7**. Πιθανότατα, μελέτη αντιδράσεων των ενώσεων που συντέθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής με αμινοαλκοόλες ή άλλου τύπου υποκαταστάτες να οδηγήσει σε νέες ενώσεις με διάφορες δομικές τοπολογίες και μαγνητικές ιδιότητες. Οι ενώσεις που παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη Διατριβή είναι ιδιαίτερα ελκυστικές για χρήση ως αρχικά αντιδραστήρια καθώς στην πλειοψηφία τους απομονώνονται σε μεγάλες αποδόσεις με χρήση σχετικά απλών συνθετικών μεθόδων. Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει και η χρήση ενώσεων που συντέθηκαν στα πλαίσια της διατριβής αυτής ως αρχικά υλικά σε διαλυτοθερμικές αντιδράσεις.

ΧΡΙΣΤΟΣ Μ. ΚΙΖΑΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R. M. Cinco, K. L. McFarlane Holman, J. H. Robblee, J. Yano, S. A. Pizarro, E. Bellacchio, K. Sauer, V. K. Yachandra, *Biochemistry* **2002**, *41*, 12928.
- [2] J. Barber, J. W. Murray, *Phil. Trans. R. Soc. B* **2008**, *363*, 1129.
- [3] G. Renger, *Photosynth. Res.* **2007**, *92*, 407.
- [4] M. Grabolle, H. Dau, *Biochim. Biophys. Acta* **2005**, *1708*, 209.
- [5] H. Dau, M. Haumann, *Photosynth. Res.* **2007**, *92*, 327.
- [6] A. Zouni, H. T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauss, W. Saenger, P. Orth, *Nature* **2001**, *409*, 739.
- [7] N. Kamiya, J.-R. Shen, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, *100*, 98.
- [8] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831.
- [9] J. Biesiadka, B. Loll, J. Kern, K.-D. Irrgang, A. Zouni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4733.
- [10] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* **2005**, *438*, 1040.
- [11] A. Guskov, J. Kern, A. Gabdulkhakov, M. Broser, A. Zouni, W. Saenger, *Nat. Struct. Biol.* **2009**, *16*, 334.
- [12] A. Guskov, A. Gabdulkhakov, M. Broser, C. Glöckner, J. Hellmich, J. Kern, J. Frank, F. Müh, W. Saenger, A. Zouni, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1160.
- [13] J. Yano, J. Kern, K.-D. Irrgang, M. J. Latimer, U. Bergmann, P. Glatzel, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, K. Sauer, et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 12047.
- [14] M. Grabolle, M. Haumann, C. Müller, P. Liebisch, H. Dau, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 4580.
- [15] Μανουσάκη Γ. και Κεσίσογλου Δ, *Βιοανόργανη Χημεία*, Εκδοτικός Οίκος Αδελφών Κυριακίδη Α. Ε., Θεσσαλονίκη, **1999**.
- [16] E. C. Theil, *Annu. Rev. Biochem.* **1987**, *56*, 289.
- [17] R. Casidey, R. Frey, "Iron Use and Storage in the Body: Ferritin and Molecular Representations," can be found under <http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Ferritin/Ferritin.html>, **2000**.
- [18] R. E. Stenkamp, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 715.
- [19] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239.
- [20] H. Beinert, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 2.
- [21] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 66.

- [22] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804.
- [23] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [24] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873.
- [25] T. Lis, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2042.
- [26] S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H.-L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7746.
- [27] A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, A. Vinslava, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117.
- [28] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754.
- [29] C. Papatriantafyllopoulou, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 421.
- [30] M. Hołyńska, D. Premužić, I.-R. Jeon, W. Wernsdorfer, R. Clérac, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9605.
- [31] A.-L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, C. E. Schulz, R. Sessoli, *Europhys. Lett.* **1996**, *35*, 133.
- [32] Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, E. Ressouche, J. Schweizer, E. Lelievre-Berna, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5342.
- [33] G. Aromi, E. K. Brechin, *Struct. Bond.* **2006**, *122*, 1.
- [34] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5302.
- [35] G. Amoretti, R. Caciuffo, S. Carretta, A. Cornia, D. Gatteschi, J. Kulda, E. Livioti, *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, S929.
- [36] T. Guidi, G. Amoretti, R. Caciuffo, S. Catterra, A. Cornia, C. D. Frost, E. Livioti, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272-276*, E777.
- [37] D. Procissi, P. Arosio, F. Orsini, M. Marinone, A. Cornia, A. Lascialfari, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2009**, *80*, 4.
- [38] T. Liu, Y.-J. Zhang, Z.-M. Wang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10500.
- [39] Z.-M. Zhang, S. Yao, Y.-G. Li, R. Clérac, Y. Lu, Z.-M. Su, E.-B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14600.
- [40] C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2001**, 2666.

- [41] E.-C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 7382.
- [42] R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2002**, *6*, 1.
- [43] W. Micklitz, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3067.
- [44] C. P. Raptopoulou, A. K. Boudalis, Y. Sanakis, V. Psycharis, J. M. Clemente-Juan, M. Fardis, G. Diamantopoulos, G. Papavassiliou, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2317.
- [45] J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. C. Huffman, A. L. Maniero, L. C. Brunel, K. Awaga, H. Ishimoto, G. Christou, et al., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3615.
- [46] L. M. Wittick, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. R. Batten, K. J. Berry, L. Spiccia, *Dalton Trans.* **2004**, 1003.
- [47] M. Murugesu, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 892.
- [48] E. E. Moushi, Phd Thesis, University of Cyprus, **2008**.
- [49] M. Murugesu, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1845.
- [50] N. E. Chakov, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, N. Hendrickson, G. Christou, *Dalton Trans.* **2003**, *12*, 2243.
- [51] T. Kuroda-Sowa, T. Handa, T. Kotera, M. Maekawa, M. Munakata, H. Miyasaka, M. Yamashita, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 540.
- [52] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7722.
- [53] M. Murugesu, J. Raftery, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4203.
- [54] L. Arizaga, M. F. Cerdá, R. Faccio, A. W. Mombrú, M. A. Novak, R. González, C. Kremer, R. Chiozzone, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *370*, 427.
- [55] P. Cooper, F. Tuna, M. Shanmugam, L. Sorace, S. L. Heath, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3663.
- [56] E. K. Brechin, M. J. Knapp, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *297*, 389.
- [57] E. Rumberger, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1365.
- [58] G.-Q. Bian, T. Kuroda-Sowa, N. Gunjima, M. Maekawa, M. Munakata, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 208.

- [59] N. C. Harden, M. A. Bolcar, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, W. E. Streib, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7067.
- [60] J. Yoo, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. Krzystek, W. E. Streib, L. C. Brunel, H. Ishimoto, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4604.
- [61] R. H. Laye, E. J. L. McInnes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2811.
- [62] Y.-Z. Tang, X.-S. Wang, T. Zhou, R.-G. Xiong, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 11.
- [63] E. Sheng, W. Yu, X. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 418.
- [64] S. Konar, A. Clearfield, *Inorganic chemistry* **2008**, *47*, 3489.
- [65] F. Luo, J.-M. Zheng, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8448.
- [66] R. H. Laye, M. Murrie, S. Ochsenein, A. R. Bell, S. J. Teat, J. Raftery, H.-U. Güdel, E. J. L. McInnes, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6215.
- [67] D. M. Low, L. F. Jones, A. Bell, E. K. Brechin, T. Mallah, E. Rivière, S. J. Teat, E. J. L. McInnes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3781.
- [68] C. J. Milios, A. Vinslava, A. G. Whittaker, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5272.
- [69] I. A. Gass, C. J. Milios, A. G. Whittaker, F. P. A. Fabiani, S. Parsons, M. Murrie, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5281.
- [70] M. Soler, P. Artus, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4902.
- [71] H. J. Eppley, N. des Vries, H.-L. Tsai, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 301.
- [72] T. Kuroda-Sowa, T. Nogami, H. Konaka, M. Maekawa, M. Munakata, H. Miyasaka, M. Yamashita, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1795.
- [73] J. An, Z.-D. Chen, X.-X. Zhang, H. G. Raubenheimer, C. Esterhuysen, S. Gao, G.-X. Xu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2001**, *12*, 3352.
- [74] P. Artus, C. Boskovic, J. Yoo, W. E. Streib, L. C. Brunel, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4199.
- [75] J. T. Brockman, K. A. Abboud, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1765.
- [76] T. Kuroda-Sowa, S. Fukuda, S. Miyoshi, M. Maekawa, M. Munakata, M. Hitoshi, Y. Masahiro, ã. S. Fukuda, H. Miyasaka, M. Yamashita, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 682.
- [77] N. E. Chakov, K. A. Abboud, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1759.
- [78] A. R. Schake, H.-L. Tsai, N. de Vries, R. J. Webb, K. Felting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 181.

- [79] E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Ariño, C. Giménez-Saiz, F. M. Romero, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 6152.
- [80] R. Basler, A. Sieber, G. Chaboussant, H. U. Güdel, N. E. Chakov, M. Soler, G. Christou, A. Desmedt, R. Lechner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 649.
- [81] N. E. Chakov, M. Soler, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5304.
- [82] S. M. J. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzystek, K. Folting, L.-C. Brunel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5329.
- [83] M. Soler, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, J. C. Huffman, E. R. Davidson, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3576.
- [84] M. Soler, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1777.
- [85] E. E. Moushi, C. Lampropoulos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3795.
- [86] E. E. Moushi, C. Lampropoulos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16146.
- [87] T. C. Stamatatos, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 521.
- [88] C. Papatriantafyllopoulou, T. C. Stamatatos, C. G. Efthymiou, L. Cunha-Silva, F. A. A. Paz, S. P. Perlepes, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9743.
- [89] A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2009**, 544.
- [90] S. K. Langley, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5066.
- [91] M. Murugesu, A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2006**, *25*, 613.
- [92] G. Abbas, Y. Lan, V. Mereacre, W. Wernsdorfer, R. Clérac, G. Buth, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, C. E. Anson, et al., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9345.
- [93] V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Azhakar, J. J. Vittal, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5140.
- [94] V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, A. Steiner, J. J. Vittal, A. Hourri, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4918.
- [95] F. Mori, T. Ishida, T. Nogami, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2588.
- [96] S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 420.

- [97] J.-P. Costes, S. Shova, W. Wernsdorfer, *Dalton Trans.* **2008**, 1843.
- [98] C. J. Carrell, H. L. Carrell, J. Erlebacher, J. P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8651.
- [99] U. P. Singh, R. Singh, S. Hikichi, M. Akita, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *310*, 273.
- [100] S. Durot, C. Policar, G. Pelosi, F. Bisceglie, T. Mallah, J.-P. Mahy, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8072.
- [101] G. S. Papaefstathiou, S. P. Perlepes, *Comment. Inorg. Chem.* **2002**, *23*, 249.
- [102] J.-G. Lin, L. Qiu, Y.-Y. Xu, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 1021.
- [103] V. Gómez, M. Corbella, M. Font-Bardia, T. Calvet, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11664.
- [104] H. Iikura, T. Nagata, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4702.
- [105] Y.-Q. Wang, X.-M. Zhang, X.-B. Li, B.-W. Wang, E.-Q. Gao, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6314.
- [106] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227.
- [107] V. Robert, G. Lemercier, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1183.
- [108] J. Ribas, A. Escuer, R. Vicente, R. Corte, L. Lezama, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193*, 1027.
- [109] Y.-Z. Zhang, H.-Y. Wei, F. Pan, Z.-M. Wang, Z.-D. Chen, S. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5841.
- [110] F. A. Mautner, S. Hanna, R. Cortés, L. Lezama, M. G. Barandika, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4647.
- [111] M. Monfort, I. Resino, J. Ribas, X. Solans, M. Font-Bardia, P. Rabu, M. Drillon, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2572.
- [112] X.-T. Wang, B.-W. Wang, Z.-M. Wang, W. Zhang, S. Gao, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3895.
- [113] T. C. Stamatatos, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3308.
- [114] A. Escuer, G. Aromí, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4721.
- [115] J. Ribas, R. Costa, X. Solam, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 695.
- [116] Y.-Z. Zhang, W. Wernsdorfer, F. Pan, Z.-M. Wang, S. Gao, *Chem. Commun.* **2006**, 3302.
- [117] C.-I. Yang, W. Wernsdorfer, G.-H. Lee, H.-L. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 456.
- [118] J. L. Manson, A. M. Arif, J. S. Miller, *Chem. Commun.* **1999**, *2*, 1479.
- [119] T.-F. Liu, D. Fu, S. Gao, Y.-Z. Zhang, H.-L. Sun, G. Su, Y.-J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13976.

- [120] G. S. Papaefstathiou, S. P. Perlepes, A. Escuer, R. Vicente, M. Font-Bardia, X. Solans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 884.
- [121] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 11122.
- [122] L. K. Thompson, S. S. Tandon, M. E. Manuel, *Inorg. Chem.* **1995**, 2356.
- [123] T. Taguchi, T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, C. M. Jones, K. M. Poole, T. A. O'Brien, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4095.
- [124] S. Onaka, L. Hong, M. Ito, T. Sunahara, H. Imai, K. Inoue, *J. Coord. Chem.* **2005**, *58*, 1523.
- [125] E. K. Brechin, J. Yoo, M. Nakano, J. C. Huffman, N. Hendrickson, *Chem. Commun.* **1999**, *4*, 783.
- [126] E.-C. Yang, N. Harden, W. Wernsdorfer, L. Zakharov, E. K. Brechin, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1857.
- [127] L. Lecren, Y.-G. Li, W. Wernsdorfer, O. Roubeau, H. Miyasaka, R. Clérac, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 626.
- [128] L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17353.
- [129] L. Lecren, O. Roubeau, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, H. Miyasaka, F. Richard, W. Wernsdorfer, C. Coulon, R. Clérac, *Dalton Trans.* **2008**, 755.
- [130] E. Bouwman, M. A. Bolcar, E. Libby, C. H. John, K. Folting, G. Christou, R. April, *Inorg. Chem.* **1992**, 5185.
- [131] T. C. Stamatatos, K. M. Poole, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, T. A. O'Brien, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5006.
- [132] M. A. Bolcar, S. M. J. Aubin, K. Folting, N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **1997**, *7*, 1485.
- [133] C. Boskovic, W. Wernsdorfer, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5107.
- [134] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4134.
- [135] M. Murugesu, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2894.
- [136] C. Boskovic, E. K. Brechin, W. E. Streib, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Chem. Commun.* **2001**, *4*, 467.
- [137] C. Boskovic, E. K. Brechin, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3725.

- [138] E. . Sanudo, E. K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, T. R. Concolino, K. A. Abboud, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, et al., *Polyhedron* **2003**, *22*, 2267.
- [139] E. K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, E. C. Sañudo, T. R. Concolino, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9710.
- [140] E. K. Brechin, E. C. Sañudo, W. Wernsdorfer, C. Boskovic, J. Yoo, D. N. Hendrickson, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, et al., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 502.
- [141] E. C. Sañudo, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4137.
- [142] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766.
- [143] M. Murugesu, S. Takahashi, A. Wilson, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, S. Hill, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9459.
- [144] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 884.
- [145] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2095.
- [146] J. Zhang, P. Teo, R. Pattacini, A. Kermagoret, R. Welter, G. Rogez, T. S. A. Hor, P. Braunstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4443.
- [147] E.-C. Yang, W. Wernsdorfer, S. Hill, R. S. Edwards, M. Nakano, S. Maccagnano, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1727.
- [148] E.-C. Yang, W. Wernsdorfer, L. N. Zakharov, Y. Karaki, A. Yamaguchi, R. M. Isidro, G.-D. Lu, S. A. Wilson, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, et al., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 529.
- [149] A. Escuer, S. B. Kumar, X. Solans, R. Vicente, M. Font-Bardia, *Polyhedron* **1999**, *18*, 909.
- [150] C. G. Efthymiou, C. Papatriantafyllopoulou, N. I. Alexopoulou, C. P. Raptopoulou, R. Boča, J. Mrozinski, E. G. Bakalbassis, S. P. Perlepes, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3373.
- [151] N. Lah, I. Leban, *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 263.
- [152] A. K. Gupta, J. Kim, *Acta Cryst.* **2003**, *C59*, m262.
- [153] S. Winter, W. Seichter, E. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 434.

- [154] T. C. Stamatatos, G. C. Vlahopoulou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4610.
- [155] G. C. Vlahopoulou, D. I. Alexandropoulos, C. P. Raptopoulou, S. P. Perlepes, A. Escuer, T. C. Stamatatos, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3235.
- [156] T. C. Stamatatos, A. K. Boudalis, K. V. Pringouri, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, J. Wolowska, E. J. L. McInnes, S. P. Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5098.
- [157] F.-M. Wang, C.-S. Lu, Y.-Z. Li, Q.-J. Meng, *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, m594.
- [158] T. Taguchi, M. R. Daniels, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 9325.
- [159] R. Murugavel, S. Kuppaswamy, N. Gogoi, R. Boomishankar, A. Steiner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 994.
- [160] T. J. Boyle, L. M. Ottley, R. Raymond, *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 545.
- [161] J. Moncol, M. Mudra, P. Lönnecke, M. Koman, *J. Coord. Chem.* **2004**, *57*, 1065.
- [162] V. T. Yilmaz, S. Guney, O. Andac, W. T. A. Harrison, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2393.
- [163] S. J. Wezenberg, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5695.
- [164] Q. Gao, Q. Bao, R. Rong, *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, m1203.
- [165] C. Cañada-Vilalta, T. A. O'Brien, E. K. Brechin, M. Pink, E. R. Davidson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5505.
- [166] L. Kayser, R. Pattacini, G. Rogez, P. Braunstein, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6461.
- [167] S.-C. Cheng, H.-H. Wei, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *340*, 105.
- [168] C. Canada-Vilalta, E. Rumberger, E. K. Brechin, W. Wernsdorfer, K. Folting, E. R. Davidson, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *3*, 4005.
- [169] S. M. Mobin, A. K. Srivastava, P. Mathur, G. K. Lahiri, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1447.
- [170] S. M. Mobin, A. K. Srivastava, P. Mathur, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4652.
- [171] O. Z. Yeşilel, A. Mutlu, O. Büyükgüngör, *Polyhedron* **2008**, *27*, 2471.
- [172] G.-Q. Jiang, X.-F. Gu, Y.-H. Zhang, Y.-J. Shi, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m3349.
- [173] V. T. Yilmaz, S. Hamamci, C. Thöne, *J. Coord. Chem.* **2003**, *56*, 787.
- [174] O. Z. Yesilel, H. Erer, M. S. Soylu, O. Buyukgungor, *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 2438.
- [175] A. J. Tasiopoulos, S. P. Perlepes, *Dalton Trans.* **2008**, 5537.

- [176] R. W. Saalfrank, I. Bernt, M. M. Chowdhry, F. Hampel, G. B. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2765.
- [177] R. W. Saalfrank, A. Scheurer, I. Bernt, F. W. Heinemann, A. V. Postnikov, V. Schünemann, A. X. Trautwein, M. S. Alam, H. Rupp, P. Müller, *Dalton Trans.* **2006**, 2865.
- [178] R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2482.
- [179] R. W. Saalfrank, C. Deutscher, S. Sperner, T. Nakajima, A. M. Ako, E. Uller, F. Hampel, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4372.
- [180] L. F. Jones, P. Jensen, B. Moubaraki, K. J. Berry, J. F. Boas, J. R. Pilbrow, K. S. Murray, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2690.
- [181] A. M. Ako, O. Waldmann, V. Mereacre, F. Klöwer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, H. U. Güdel, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 756.
- [182] T. Liu, B.-W. Wang, Y.-H. Chen, Z.-M. Wang, S. Gao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 778.
- [183] G. Labat, C. Boskovic, H. U. Güdel, *Acta Crystallogr.* **2005**, *E61*, m611.
- [184] M. Murugesu, K. A. Abboud, G. Christou, *Dalton Trans.* **2003**, *11*, 4552.
- [185] I. A. Gass, C. J. Milios, A. Collins, F. J. White, L. Budd, S. Parsons, M. Murrie, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2008**, 2043.
- [186] O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, J. Schülein, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, F. Hampel, E. Balthes, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2986.
- [187] D. Foguet-Albiol, K. A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.* **2005**, *2*, 4282.
- [188] A. M. Ako, V. Mereacre, I. J. Hewitt, R. Clérac, L. Lecren, C. E. Anson, A. K. Powell, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2579.
- [189] L. M. Wittick, L. F. Jones, P. Jensen, B. Moubaraki, L. Spiccia, K. J. Berry, K. S. Murray, *Dalton Trans.* **2006**, 1534.
- [190] D. Foguet-Albiol, T. A. O'Brien, W. Wernsdorfer, B. Moulton, M. J. Zaworotko, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 897.
- [191] C. J. Milios, M. Manoli, G. Rajaraman, A. Mishra, L. E. Budd, F. White, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6782.
- [192] R. W. Saalfrank, T. Nakajima, N. Mooren, A. Scheurer, H. Maid, F. Hampel, C. Trieflinger, J. Daub, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1149.
- [193] T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, K. M. Poole, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, T. A. O'Brien, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9831.

- [194] T. C. Stamatatos, K. M. Poole, D. Foguet-Albiol, K. A. Abboud, T. A. O'Brien, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6593.
- [195] S. K. Langley, K. J. Berry, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Dalton Trans.* **2009**, 973.
- [196] M. Manoli, R. D. L. Johnstone, S. Parsons, M. Murrie, M. Affronte, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4456.
- [197] E. M. Rumberger, S. J. Shah, C. C. Beedle, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2742.
- [198] S. J. Shah, C. M. Ramsey, K. J. Heroux, J. R. O'Brien, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, E. del Barco, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6245.
- [199] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1880.
- [200] W.-G. Wang, A.-J. Zhou, W.-xiong Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, M. Nakano, C. C. Beedle, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1014.
- [201] D. Schray, G. Abbas, Y. Lan, V. Mereacre, A. Sundt, J. Dreiser, O. Waldmann, G. E. Kostakis, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 5185.
- [202] N. F. Chilton, S. K. Langley, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7787.
- [203] S. Mukherjee, M. R. Daniels, R. Bagai, K. A. Abboud, G. Christou, C. Lampropoulos, *Polyhedron* **2010**, *29*, 54.
- [204] V. Mereacre, A. M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3577.
- [205] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5049.
- [206] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3203.
- [207] P. King, T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7379.
- [208] T. C. Stamatatos, A. G. Christou, C. M. Jones, B. J. O'Callaghan, K. A. Abboud, T. A. O'Brien, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9840.
- [209] R. Sillanpää, T. Lindgren, K. Rissanen, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *134*, 233.
- [210] R. Sillanpää, T. Lindgren, L. Hiltunen, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *131*, 85.
- [211] T. Lindgren, K. Rissanen, L. K. Thompson, G. A. V. Albada, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *171*, 95.
- [212] L. J. Farrugia, D. S. Middlemiss, R. Sillanpää, P. Seppälä, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9050.

- [213] X. Hu, X. Xu, T.-T. Xu, H.-S. Zhang, D.-qi Wang, *Synth. React. Inorg. Me.* **2006**, *36*, 701.
- [214] G. Marin, M. Andruh, A. M. Madalan, A. J. Blake, C. Wilson, N. R. Champness, M. Schröder, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 964.
- [215] R. Sillanpää, K. Rissanen, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 1013.
- [216] R. Sillanpää, J. Valkonen, *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 1072.
- [217] S. Myllyviita, R. Sillanpää, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2125.
- [218] V. Tudor, G. Marin, V. Kravtsov, Y. A. Simonov, J. Lipkowski, M. Brezeanu, M. Andruh, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *353*, 35.
- [219] C. Paraschiv, M. Andruh, S. Ferlay, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, J.-M. Planeix, N. Stanica, *Dalton Trans.* **2005**, 1195.
- [220] S. G. Baca, H. Stoeckli-Evans, C. Ambrus, S. T. Malinovskii, I. Malaestean, N. Gerbeleu, S. Decurtins, *Polyhedron* **2006**, *25*, 3617.
- [221] T. Sala, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 253.
- [222] A. J. Tasiopoulos, N. C. Harden, K. A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2003**, *22*, 133.
- [223] J. B. Vincent, H. R. Chang, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5703.
- [224] R. Wu, M. Poyraz, F. E. Sowrey, C. E. Anson, S. Wocadlo, A. K. Powell, U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, T. Nakamoto, M. Katada, et al., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1913.
- [225] F. E. Sowrey, C. Tilford, S. Wocadlo, C. E. Anson, A. K. Powell, S. M. Bennington, W. Montfrooij, U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *6*, 862.
- [226] W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 981.
- [227] C. Papatriantafyllopoulou, Phd Thesis, University of Patras, **2007**.
- [228] M. Orama, H. Saarinen, J. Korvenranta, *J. Coord. Chem.* **1990**, *22*, 183.
- [229] A. M. Bond, R. J. H. Clark, D. G. Humphrey, P. Panayiotopoulos, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *3*, 1845.
- [230] R. F. Weinland, A. Herz, *Ber. Detsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 2662.
- [231] D. Coucouvanis, *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
- [232] *Oxford Diffraction*, CrysAlis Ccd And CrysAlis Red, Abington, Oxford, England, **2008**.
- [233] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.

- [234] G. M. Sheldrick, “‘SHELXL97-A program for the refinement of crystal structure’, University of Gottingen, Germany,” **1997**.
- [235] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- [236] K. Brandenburg, “DIAMOND, Version 3.1d. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany,” **2006**.
- [237] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, C. F. Macrae, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. B* **2002**, *B58*, 389.
- [238] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6081.
- [239] N. M. Glykos, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1765.
- [240] R. Davidson, Magnet, Indiana University, **n.d.**
- [241] L. F. Jones, P. Jensen, B. Moubaraki, J. D. Cashion, J. Berry, K. S. Murray, *Dalton Trans.* **2005**, 3344.
- [242] R. Bagai, M. R. Daniels, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3318.
- [243] R. Bagai, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5567.
- [244] E. K. Brechin, *Chem. Commun.* **2005**, 5141.
- [245] T. Taguchi, M. S. Thompson, K. A. Abboud, G. Christou, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9131.
- [246] A. Smith, R. Coxall, A. Harrison, M. Helliwell, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1557.
- [247] A. J. Tasiopoulos, A. Mishra, G. Christou, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2183.
- [248] V. Mereacre, D. Prodius, C. Turta, S. Shova, G. Filoti, J. Bartolomé, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3017.
- [249] W. Liu, H. H. Thorp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4102.
- [250] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 1957.
- [251] G. E. Kostakis, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2686.
- [252] G. E. Kostakis, A. M. Ako, A. K. Powell, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2238.
- [253] J. Tabernor, L. F. Jones, S. L. Heath, C. Muryn, G. Aromí, J. Ribas, K. Brechin, D. Collison, *Dalton Trans.* **2004**, 975.
- [254] G. Aromí, A. S. Batsanov, P. Christian, M. Helliwell, A. Parkin, S. Parsons, A. A. Smith, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5142.
- [255] J. P. Corden, W. Errington, P. Moore, M. G. Partridge, M. G. H. Wallbridge, *Dalton Trans.* **2004**, 1846.
- [256] H. Fric, M. Puchberger, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1452.
- [257] C. Boskovic, G. Labat, A. Neels, H. U. Gudel, *Dalton Trans.* **2003**, 3671.

- [258] A. Brethon, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, *Dalton Trans.* **2006**, 2, 250.
- [259] O. S. Manole, A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, G. A. Timko, L. D. Synzheryan, N. V. Gerbelev, *Koord. Khim.* **1994**, 20, 231.
- [260] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Chemistry and Coordination Compounds*, Wiley, New York, **1986**.
- [261] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, R. G. Cooks, *Organic Structural Spectroscopy*, Prentice Hall, New Jersey, **2001**.
- [262] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, **2004**.
- [263] Y. Sanakis, M. Pissas, J. Krzystek, J. Telser, R. G. Raptis, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 493, 185.
- [264] A. N. Georgopoulou, Y. Sanakis, A. K. Boudalis, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 6371.
- [265] H. B. G. Casimir, F. K. du Pre, *Physica* **1938**, 5, 507.
- [266] J. van Slageren, P. Rosa, A. Caneschi, R. Sessoli, H. Casellas, Y. Rakitin, L. Cianchi, F. Giallo, G. Spina, A. Bino, et al., *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 014422-1.
- [267] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman And Hall Ltd, London, **1971**.
- [268] A. M. Ako, V. Mereacre, Y. Lan, W. Wernsdorfer, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1.
- [269] A. K. Boudalis, Y. Sanakis, J. M. Clemente-Juan, B. Donnadieu, V. Nastopoulos, A. Mari, Y. Coppel, J.-P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2514.
- [270] L. Cianchi, F. Del Giallo, G. Spina, W. Reiff, A. Caneschi, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 064415.
- [271] W. H. Harman, T. D. Harris, D. E. Freedman, H. Fong, A. Chang, J. D. Rinehart, A. Ozarowski, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18115.
- [272] S. Hazra, S. Sasmal, M. Fleck, F. Grandjean, M. T. Sougrati, M. Ghosh, T. D. Harris, P. Bonville, G. J. Long, S. Mohanta, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 174507.
- [273] P. Gülich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer - Verlag, Berlin-Heidelberg- New York, **1978**.
- [274] B. D. E. Harvey, C. A. Christmas, J. K. Mccusker, P. M. Hagen, R. K. Chadha, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 598.
- [275] G. State, J. K. Mccusker, C. A. Christmas, P. M. Hagen, R. K. Chadha, D. F. Harvey, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 6114.
- [276] S. Yoon, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8386.

- [277] P. S. Ammala, J. D. Cashion, C. M. Kepert, K. S. Murray, B. Moubaraki, L. Spiccia, B. O. West, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3, 2032.
- [278] A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, G. A. Timko, *Koordinats. Khim.* **1988**, 14, 266.
- [279] R. Celenligil-Cetin, R. J. Staples, P. Stavropoulos, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5838.
- [280] C. A. Christmas, H. L. Tsai, L. Pardi, J. M. Kesselman, P. K. Gantzel, R. K. Chadha, D. Gatteschi, D. F. Harvey, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12483.
- [281] D. Esjornson, P. E. Fanwick, W. Lafayette, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3067.
- [282] N. V. Gerbeleu, A. S. Batsanov, G. A. Timko, I. T. Struchkov, K. M. Indrichan, G. A. Popovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Russ.)* **1987**, 293, 364.
- [283] W. Micklitz, S. G. Bott, J. G. Bentsen, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 372.
- [284] M. Murugesu, K. A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2004**, 23, 2779.
- [285] E. Ilina, V. G. Kessler, *Polyhedron* **2005**, 24, 3052.
- [286] V. Ovcharenko, E. Fursova, G. Romanenko, I. Eremenko, E. Tretyakov, V. Ikorskii, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5338.
- [287] N. E. Chakov, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4555.
- [288] A. Dimitrakopoulou, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7608.
- [289] A. Ferguson, A. Darwish, K. Graham, M. Schmidtman, A. Parkin, M. Murrie, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9742.
- [290] A. Mosset, J. Galy, C. Munoz-Roca, D. Beltran-Porter, *Z. Kristallogr.* **1987**, 181, 83.
- [291] C. Dai, W. Mi, F. Yang, B. Chen, H. Ding, Y. Shan, *J. Coord. Chem.* **2006**, 59, 317.
- [292] Y. Gong, C. Hu, H. Li, *J. Mol. Struct.* **2005**, 749, 31.
- [293] Y. Heng Xing, H. Qun Yuan, Y. Hong Zhang, B. Li Zhang, F. Ying Bai, S. Yun Niu, *Synth. React. Inorg. Me.* **2006**, 36, 641.
- [294] G. Kickelbick, D. Holzinger, C. Brick, G. Trimmel, E. Moons, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4382.
- [295] M. J. Manos, A. J. Tasiopoulos, E. J. Tolis, N. Lalioti, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, M. P. Sigalas, T. A. Kabanos, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 695.
- [296] G.-L. Zhang, Y.-T. Li, X.-Q. Luo, Z.-Y. Wu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1161.

- [297] Y. Gao, F. R. Kogler, H. Peterlik, U. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3268.
- [298] X. J. Lei, M. Y. Shang, T. P. Fehlner, *Organometallics* **1996**, *15*, 3779.
- [299] S. Doeuff, Y. Dromzee, F. Taulelle, C. Sanchez, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4439.
- [300] B. Moraru, N. Husing, G. Kickelbick, U. Schubert, P. Fratzl, H. Peterlik, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2732.
- [301] U. Schubert, E. Arpac, W. Glaubitt, A. Helmerich, C. Chau, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 291.
- [302] N. Steunou, F. Robert, K. Boubekeur, F. Ribot, C. Sanchez, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *279*, 144.
- [303] W. A. Wallace, P. G. Potvin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9463.
- [304] M. Hamid, A. A. Tahir, M. Mazhar, F. Ahmad, K. C. Molloy, G. Kociok-Kohn, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 188.
- [305] A. Proust, O. Horner, R. Villanneau, P. Gouzerh, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 643.
- [306] H. C. Aspinall, J. Black, I. Dodd, M. M. Harding, S. J. Winkley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 709.
- [307] S. Boulma, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. Claude, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *21*, 601.
- [308] M. Jupa, G. Kickelbick, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1835.
- [309] A. Johansson, V. G. Kessler, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 5.
- [310] A. Johansson, V. G. Kessler, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1791.
- [311] M. Shahid, M. Mazhar, M. A. Malik, P. O'Brien, J. Raftery, *Polyhedron* **2008**, *27*, 3337.
- [312] C. M. Grant, M. J. Knapp, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6065.
- [313] E. J. Seddon, J. C. Huffman, G. Christou, *Dalton Trans.* **2000**, *3*, 4446.
- [314] C. M. Grant, M. J. Knapp, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **1998**, *4*, 1753.
- [315] G. Trettenhahn, M. Nagl, N. Neuwirth, V. B. Arion, W. Jary, P. Pöchlauer, W. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 2794.
- [316] R. Bagai, S. Datta, A. Betancur-Rodriguez, K. A. Abboud, S. Hill, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4535.
- [317] K. Smolander, *Acta Chem. Scand.* **1983**, *37*, 5.
- [318] S. Mukherjee, R. Bagai, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2011**, 3849.
- [319] T. C. Stamatatos, A. G. Christou, S. Mukherjee, K. M. Poole, C. Lampropoulos, K. A. Abboud, T. A. O'Brien, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9021.

- [320] J. K. Mccusker, J. B. Vincent, E. A. Schmitt, M. L. Mino, K. Shin, D. K. Coggin, P. M. Hagen, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3012.
- [321] H.-Y. Wei, Z.-C. Hu, Z.-D. Chen, *J Mol. Struc - Theochem* **2005**, *713*, 145.
- [322] M. U. Anwar, L. K. Thompson, L. N. Dawe, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1437.
- [323] J. Mejía-López, A. H. Romero, M. E. Garcia, J. L. Moran-López, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 140405-1.
- [324] N. E. Chakov, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5919.
- [325] H.-L. Tsai, S. Wang, K. Folting, W. E. Streib, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2503.
- [326] H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, G. Philipp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *092*, 223.
- [327] G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3759.
- [328] S. Koizumi, M. Nihei, M. Nakano, H. Oshio, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1208.
- [329] R. W. Saalfrank, A. Scheurer, R. Prakash, F. W. Heinemann, T. Nakajima, F. Hampel, R. Leppin, B. Pilawa, H. Rupp, P. Müller, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1586.
- [330] S. Koizumi, M. Nihei, T. Shiga, M. Nakano, H. Nojiri, R. Bircher, O. Waldmann, S. T. Ochsenbein, H. U. Güdel, F. Fernandez-alonso, et al., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8445.
- [331] V. Tudor, G. Marin, F. Lloret, V. Ch, Y. A. Simonov, M. Julve, M. Andruh, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 3446.
- [332] A. Ferguson, A. Parkin, J. Sanchez-Benitez, K. Kamenev, M. Murrie, *Chem. Commun.* **2007**, 3473.
- [333] L. F. Chibotaru, L. Ungur, C. Aronica, H. Elmol, G. Pilet, D. Luneau, C. B. Lyon, L. Multimate, C. B. Lyon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 12445.
- [334] M. Tesmer, B. Muller, H. Vahrenkamp, *Chem. Commun.* **1997**, 721.
- [335] W. Sibert, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *216*, 89.
- [336] K. R. Dunbar, J. J. Longridge, J. M. Rawson, J. S. Sun, in *Inorganic Synthesis, Vol. 33*, John Wiley & Sons Inc, 605 3rd Ave, New York, NY 10016 USA, **2002**, p. 103.
- [337] L. E. Cheruzel, J. Wang, M. S. Mashuta, R. M. Buchanan, *Chem. Commun.* **2002**, *18*, 2166.
- [338] Y. Lan, D. K. Kennepohl, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, G. B. Jameson, S. Brooker, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3772.

- [339] M. G. B. Drew, V. McKee, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 80.
- [340] P. Gerbier, D. Ruiz-Molina, J. Gómez, K. Wurst, J. Veciana, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1951.
- [341] M. A. Kiskin, A. A. Sidorov, I. G. Fomina, G. L. Rusinov, R. I. Ishmetova, G. G. Aleksadrov, Y. G. Shvedenkov, Z. V. Dobrokhotova, V. M. Novotortsev, O. N. Chupakhin, et al., *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 524.
- [342] T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, S. P. Perlepes, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, C. S. Patrickios, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1737.
- [343] V. Ovcharenko, E. Fursova, G. Romanenko, V. Ikorskii, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3332.
- [344] A. R. E. Baikie, A. J. Howes, M. B. Hursthouse, A. B. Quick, P. Thornton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1587.
- [345] K. S. Gavrilenko, S. V. Punin, O. Cador, S. Golhen, L. Ouahab, V. V. Pavlishchuk, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5903.
- [346] A. R. Schake, J. B. Vincent, Q. Li, D. W. Peter, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1989**, 1915.
- [347] M. Murrie, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *3*, 1423.
- [348] M. A. Kiskin, I. G. Fomina, G. G. Aleksandrov, A. A. Sidorov, V. M. Novotortsev, Y. V. Rakitin, Z. V. Dobrokhotova, V. N. Ikorskii, Y. G. Shvedenkov, I. L. Eremenko, et al., *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 89.
- [349] J. Kim, H. Cho, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 122.
- [350] K. Kohler, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, C. Freire-Erdbrügger, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 921.
- [351] P. Karsten, J. Strahle, *Acta Crystallogr.* **1998**, *C54*, 1403.
- [352] K. Nakata, H. Miyasaka, F. Iwahori, K.-ichi Sugiura, M. Yamashita, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2250.
- [353] E. Fursova, V. Ovcharenko, K. Nosova, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2084.
- [354] M. A. Halcrow, W. E. Streib, K. Folting, G. Christou, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *C51*, 1263.
- [355] S. K. Langley, R. A. Stott, N. F. Chilton, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6281.
- [356] J. T. Brockman, J. C. Huffman, G. Christou, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2616.
- [357] P. King, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7315.

- [358] Y.-Z. Zheng, W. Xue, W.-X. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6033.
- [359] S. G. Baca, Y. Sevryugina, R. Clérac, N. Gerbeleu, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 474.
- [360] S. Menage, S. E. Vitols, P. Bergerat, E. Codjovi, O. Kahn, J.-J. Girerd, M. Guillot, X. Solans, T. Calvet, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2666.
- [361] G. Fernandez, M. Corbella, J. Mahia, M. A. Maestro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2502.
- [362] K. Tsuneyoshi, H. Kobayashi, H. Miyamae, *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 233.
- [363] R. L. Rardin, P. Poganiuch, A. Bino, D. P. Goldberg, W. B. Tolman, S. Liu, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5240.
- [364] M. Wang, C.-B. Ma, H.-S. Wang, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *J. Mol. Struct.* **2008**, *873*, 94.
- [365] V. Tangoulis, D. A. Malamataris, K. Soulti, V. Stergiou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, T. A. Kabanos, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4974.
- [366] V. Gómez, M. Corbella, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4471.
- [367] C. C. Stoumpos, I. A. Gass, C. J. Milios, E. Kefalloniti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, N. Lalioti, E. K. Brechin, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 196.
- [368] C. J. Milios, T. C. Stamatatos, P. Kyritsis, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, R. Vicente, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2885.
- [369] M. Kloskowski, D. Pursche, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, M. Läge, A. Hammerschmidt, T. Glaser, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 106.
- [370] H. Asada, K. Hayashi, S. Negoro, M. Fujiwara, T. Matsushita, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 193.
- [371] D. Pursche, M. U. Triller, N. Reddig, A. Rompel, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 24.
- [372] B. Albela, M. Corbella, J. Ribas, I. Castro, J. Sletten, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 788.
- [373] S. Menage, S. E. Vitols, P. Bergerat, E. Codjovi, O. Kahn, J.-J. Girerd, M. Guillot, X. Solans, T. Calvet, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2666.
- [374] J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, G. Hendrickson, David N Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2086.
- [375] V. Madhu, B. Ekambaram, L. J. W. Shimon, Y. Diskin, R. Neumann, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7266.

- [376] S. Wang, J. C. Huffman, K. Folting, W. E. Streib, E. B. Lobkovsky, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1672.
- [377] R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, G. K. Schulde, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1311.
- [378] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibility*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1932**.
- [379] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1950**, *5*, 48.
- [380] F. Klöwer, Y. Lan, J. Nehr Korn, O. Waldmann, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7413.

ΧΡΙΣΤΟΣ Μ. ΚΙΖΑΣ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Στο Παράρτημα αυτό παρατίθενται επιγραμματικά κάποιες θεωρητικές έννοιες που αναφέρονται κατά την περιγραφή των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων που μελετήθηκαν στην παρούσα Διατριβή, η γενική λογική της ανάλυσης των αλληλεπιδράσεων και προσομοίωσης των μαγνητικών δεδομένων καθώς και οι βασικές αρχές των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τις μελέτες των μαγνητικών τους ιδιοτήτων.

Βασικές θεωρητικές έννοιες και ανάλυση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων:

Ως σιδηρομαγνητική σύζευξη ορίζεται ο παράλληλος προσανατολισμός των σπιν δύο αλληλεπιδρώντων παραμαγνητικών μεταλλοϊόντων ενώ ο αντιπαράλληλος προσανατολισμός τους ορίζεται ως αντισιδηρομαγνητική σύζευξη.

Η ενέργεια σύζευξης για δύο αλληλεπιδρώντα συστήματα σπιν μπορεί να εκφραστεί με τη μορφή της ακόλουθης εξίσωσης:

$$E = J \cdot S_1 \cdot S_2 \quad \text{Εξίσωση I.1}$$

όπου $S_1, S_2 =$ τα δύο προς σύζευξη σπιν και $J =$ η παράμετρος σύζευξης.

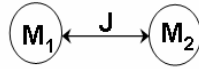
Για $J > 0$, η μικρότερη ενέργεια αντιστοιχεί σε αντισιδηρομαγνητική σύζευξη ενώ για $J < 0$ η μικρότερη ενέργεια αντιστοιχεί σε ομόσημα σπιν δηλαδή σε σιδηρομαγνητική σύζευξη.

Για την ανάλυση των αλληλεπιδράσεων και την προσομοίωση των μαγνητικών δεδομένων ακολουθείται η παρακάτω γενική λογική:

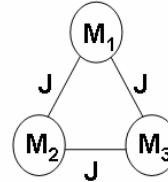
- i) Αρχικά γίνεται ο ορισμός του προβλήματος (τοπολογία, αριθμός διαφορετικών J)
- ii) Ακολουθεί η αναγραφή της ορθής χαμιλτονιανής
- iii) Στη συνέχεια εάν το σύστημα είναι απλό (διπυρηνικά, λίγα τριπυρηνικά και τετραπυρηνικά σύμπλοκα) χρησιμοποιώντας κάποιες προσεγγίσεις γίνεται ο προσδιορισμός των τιμών J . Εάν τα συστήματα είναι πιο πολύπλοκα οι διάφορες τιμές J προσδιορίζονται με τη χρήση διαφόρων υπολογιστικών προγραμμάτων. Αφού γίνει αυτό στη συνέχεια αποδίδονται οι διάφορες τιμές που βρέθηκαν σε διάφορες J με βάση τα γεωμετρικά δεδομένα της ένωσης.

Μερικές χαμιλτονιανές που χρησιμοποιούνται για απλά συστήματα φαίνονται στο **σχήμα I-1**.

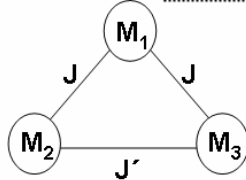
A) $H = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$
Χαμιλτονιανή HDVV



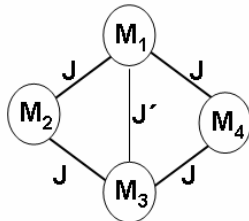
B) $H = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 - 2J\hat{S}_2\hat{S}_3 - 2J\hat{S}_1\hat{S}_3$



Γ) $H = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 - 2J\hat{S}_1\hat{S}_3 - 2J'\hat{S}_2\hat{S}_3$



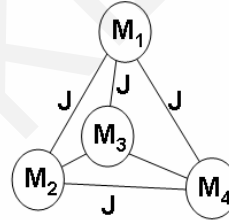
Δ) Παραλληλόγραμμο



$H = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 - 2J\hat{S}_2\hat{S}_3 - 2J\hat{S}_3\hat{S}_4 - 2J\hat{S}_1\hat{S}_4 - 2J'\hat{S}_1\hat{S}_3$

Ε) Τετράεδρο

$H = -2J[\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_3\hat{S}_4]$



Σχήμα Ι-Ι: Μερικές χαμιλτονιανές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται σε απλά συστήματα σύμπλοκων ενώσεων

Μια πολύ σημαντική εξίσωση που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων είναι η εξίσωση Van Vleck.

$$\chi_M = N \frac{\sum_n (E_n^{(1)2} / kT - 2E_n^{(2)}) \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)}$$

Εξίσωση Ι.2

Όπου

$E_n^{(0)}$ = η ενέργεια της κατάστασης n όταν το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο $H_0 = 0$

$E_n^{(1)}$ = 1^{ης} τάξης συμπαραγόντας Zeeman

$E_n^{(2)}$ = 2^{ης} τάξης συμπαραγόντας Zeeman

N = αριθμός Avogadro

k = σταθερά Boltzmann

T = θερμοκρασία

Βέβαια η συγκεκριμένη εξίσωση χρησιμοποιείται συνήθως τροποποιημένη σε μία μορφή η οποία είναι χρήσιμη για περιπτώσεις όπου υπάρχουν πολλές καταστάσεις σπιν. Αυτή η εξίσωση φαίνεται παρακάτω:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \frac{\sum S_T(S_T + 1)(2S_T + 1)\Omega(S_T)\exp\left(\frac{-E(S_T)}{kT}\right)}{\sum (2S_T + 1)\Omega(S_T)\exp\left(\frac{-E(S_T)}{kT}\right)}$$

Εξίσωση I.3

Όπου S_T = συνολικό σπιν στο μόριο

$\Omega(S_T)$ = πολλαπλότητα του σπιν

g = τελεστής g για το ηλεκτρόνιο

$\beta = \mu_B$ = ηλεκτρονιακή μαγνητόνη Bohr

$E(S_T)$ = ενέργεια αυτής της κατάστασης

Βασικές αρχές των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τις μελέτες των μαγνητικών τους ιδιοτήτων

Για τη μελέτη και εξακρίβωση των ιδιοτήτων των MMM υπεισέρχονται μια σειρά από τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται με σκοπό την καταγραφή και την πληρέστερη ερμηνεία των μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Στη συνέχεια παρατίθενται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των πολυπυρηνικών ενώσεων που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής:

1. Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία σταθερής κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου (direct current magnetic susceptibility studies, **dc μελέτες**)

Στις μελέτες αυτές, κονιοποιημένο κρυσταλλικό δείγμα της ένωσης εισάγεται σε μαγνητικό πεδίο σταθερής έντασης (συνήθως 0.1 T) και παρακολουθείται η μεταβολή της μαγνητικής επιδεκτικότητάς του (εκφρασμένης συνήθως ως γινόμενο $\chi_M T$) σε διάφορες θερμοκρασίες εύρους $\sim 300 - 2$ K. Από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προκύπτει το διάγραμμα του $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T, από το οποίο μπορούν να ληφθούν ποιοτικές πληροφορίες για τη φύση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων. Συγκεκριμένα, ελάττωση της τιμής του $\chi_M T$ με ελάττωση της θερμοκρασίας είναι ενδεικτική της ύπαρξης αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων. Αντίθετα, η αύξηση της τιμής του $\chi_M T$ ελαττούμενης της

θερμοκρασίας είναι ενδεικτική της ύπαρξης σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ή/και ανταγωνιστικών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων που οδηγούν σε φαινόμενα «spin frustration», δηλαδή αποτροπής του προσανατολισμού του σπιν προς την κατεύθυνση που αυτό θα προτιμούσε λόγω ύπαρξης ανταγωνιζόμενων αλληλεπιδράσεων σύζευξης συγκρίσιμου μέτρου. Ποσοτικές πληροφορίες για τις τιμές και τη φύση των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής J , για την τιμή της παραμέτρου g (όπου $g =$ γυρομαγνητικός λόγος) και για την τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση μπορούν να ληφθούν εφόσον γίνει δυνατή η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητική εξίσωση.

2. Μελέτες μαγνήτισης συναρτήσει μαγνητικού πεδίου και θερμοκρασίας.

Στις μελέτες αυτές μετριέται η μαγνήτιση (συνήθως ως ανηγμένη μαγνήτιση, $M/N\mu_B$) του δείγματος σε διάφορες εντάσεις εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου (συνήθως από 0.1 – 10 T) και σε διάφορες θερμοκρασίες (συνήθως από 2 – 10 K). Από τα διαγράμματα $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πεδίου H μπορεί να προσδιοριστεί η βασική κατάσταση σπιν (S_T) του μορίου. Συγκεκριμένα, στην ιδανική περίπτωση όπου η ανηγμένη μαγνήτιση ($M/N\mu_B$) φτάσει σε κατάσταση κορεσμού καθώς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο αυξάνει, μπορούμε με βάση τη γνωστή σχέση $M/N\mu_B = gS_T$, να υπολογίσουμε την θεμελιώδη κατάσταση σπιν S_T (για $g=2$). Από την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από μετρήσεις της μαγνήτισης παρουσία μεταβαλλόμενης έντασης μαγνητικού πεδίου (συνήθως από 0.1 – 10 T) σε διάφορες θερμοκρασίες (συνήθως από 2 – 10 K) μπορούν να προκύψουν η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση καθώς και η τιμή της σταθεράς μαγνητικής ανισοτροπίας D . Εν συνεχεία, δεχόμενοι ότι σε κατάσταση κορεσμού, σε χαμηλές θερμοκρασίες, μόνο η θεμελιώδης κατάσταση σπιν του μορίου είναι ενεργειακά κατοικημένη, μπορούν να προσδιοριστούν οι τιμές g και D με τη χρήση του κατάλληλου λογισμικού.

3. Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μεταβαλλόμενης κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου (alternating current magnetic susceptibility studies, ac μελέτες)

Κατα τη μέθοδο αυτή εφαρμόζεται στο δείγμα εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο μικρής έντασης (συνήθως 3.5 G) και μετριέται η ικανότητά του να προσανατολίζεται στη μεταβολή της φοράς του πεδίου που επιτυγχάνεται με αλλαγή της συχνότητας του. Οι ac μελέτες, που πραγματοποιούνται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (1.8 – 15 K), παρέχουν σημαντικές ενδείξεις για το εάν μία ένωση είναι MMM. Συγκεκριμένα από την προσομοίωση των δεδομένων λαμβάνονται τα διαγράμματα «in phase» (εντός φάσεως)

$\chi_M' T$ vs T και «out of phase» (εκτός φάσεως) χ_M'' vs T όπου $\chi_M' = \chi_M \sin \theta$, $\chi_M'' = \chi_M \eta \mu \theta$ και θ είναι η γωνία μεταξύ του ανύσματος του σπιν και της κατεύθυνσης του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Εάν η υπό μελέτη ένωση δεν συμπεριφέρεται ως MMM, το σπιν ακολουθεί τη (μεταβαλλόμενη) κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου, δηλαδή η γωνία θ μεταξύ του ανύσματος του σπιν και του ανύσματος του μαγνητικού πεδίου είναι μηδέν ($\chi_M' = \chi_M$ και $\chi_M'' = 0$). Αντίθετα, όταν η υπό μελέτη ένωση συμπεριφέρεται ως MMM, τότε, από μία θερμοκρασία και κάτω, το άνυσμα του σπιν δεν ακολουθεί την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου, δηλαδή η γωνία θ μεταξύ του ανύσματος του σπιν και του ανύσματος του μαγνητικού πεδίου είναι διάφορη του μηδενός, με αποτέλεσμα το χ_M'' να μεγαλώνει ενώ το $\chi_M' T$ να ελαττώνεται. Επιπλέον από το «εντός φάσεως» διάγραμμα λαμβάνονται και ποσοτικές πληροφορίες όπως η τιμή του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση. Αυτό γίνεται με προέκταση του πλατό στο διάγραμμα $\chi_M' T$ συναρτήσει της T στους 0 K αφού η τιμή που λαμβάνεται ισούται με $g^2 S(S+1)/8$ (όπου S η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση της ένωσης).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Στο Παράρτημα ΙΙ παρατίθενται οι δημοσιεύσεις που προέκυψαν από την ερευνητική μου εργασία στον τομέα της Οργανικής Σύνθεσης κατά τον πρώτο 1.5 περίπου χρόνο των μεταπτυχιακών μου σπουδών στο Πανεπιστήμιο Κύπρου.

Η εν λόγω εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Παναγιώτη Κουτεντή στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

ΧΡΙΣΤΟΣ Μ. ΚΙΖΑΣ

Palladium Catalyzed C–C Coupling Reactions of 3,5-Dichloro-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one

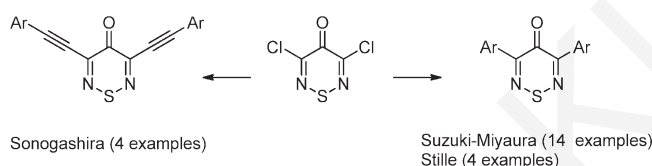
Heraklidia A. Ioannidou, Christos Kizas, and Panayiotis A. Koutentis*

Department of Chemistry, University of Cyprus, P.O. Box 20537, 1678 Nicosia, Cyprus

koutenti@ucy.ac.cy

Received May 6, 2011

ABSTRACT



Palladium catalyzed Suzuki–Miyaura, Stille, and Sonogashira coupling reactions are reported for the electron-deficient heterocyclic scaffold 3,5-dichloro-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**1**). Furthermore, 3,5-di(thien-2-yl)-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**7m**) is further elaborated to afford the tetrathienyl 3,5-bis[(2,2'-bithien)-5-yl]-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**9**). All compounds are fully characterized.

Various oxidized 1,2,6-thiadiazines such as the sulfoxides and, more importantly, the sulfones have received considerable attention in various areas of applied chemistry including the pharmaceutical,¹ agrochemical,² and materials³ sectors. Commercially, an important 1,2,6-thiadiazine is bentazone [3-isopropyl-1*H*-2,1,3-benzothiadiazin-4(3*H*)-one 2,2-dioxide], which is a selective herbicide of long-standing.⁴

Surprisingly little, however, has appeared in the literature on nonoxidized 4*H*-1,2,6-thiadiazines. Monocyclic 3,5-dichloro-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**1**)⁵ and its 4-dicyanomethylene analogue 2-(3,5-dichloro-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-ylidene)malononitrile (**2**)⁶ have been prepared, the former in two steps starting from dichloromalononitrile and the latter in one step from tetracyanoethylene (TCNE) (Scheme 1). Both are useful precursors to several polycyclic 1,2,6-thiadiazine systems.⁷

(1) Breining, T.; Cimpioia, A. R.; Mansour, T. S.; Cammack, N.; Hopewell, P.; Ashman, C. *Heterocycles* **1995**, *41*, 87.

(2) McKendry, L. H.; Bland, W. P. U.S. Patent 4,155,746, 1979.

(3) Wigand, R.; Guerra, J. M. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1995**, *88*, 35.

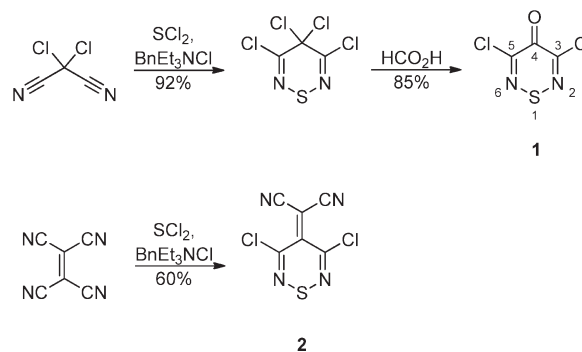
(4) Hamprecht, G.; König, K.-H.; Stubenrauch, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1981**, *20*, 151.

(5) Geevers, J.; Trompen, W. P. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1974**, *93*, 270.

(6) (a) Koutentis, P. A.; Rees, C. W.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **2000**, 303. (b) Koutentis, P. A.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1089.

(7) (a) Koutentis, P. A.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 2601. (b) Kalogirou, A. S.; Koutentis, P. A.; Rikkou, M. D. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1817.

Scheme 1. Synthesis of 4*H*-1,2,6-Thiadiazines **1** and **2**



Many monochloro derivatives of thiadiazinones have high fungicidal activity,⁸ while fused 4*H*-1,2,6-thiadiazines such as acenaphtho[5,6-*cd*][1,2,6]thiadiazine (**3**)⁹ and naphtho[1,8-*cd*:4,5-*c'd'*]bis[1,2,6]thiadiazine (**4**)¹⁰ (Figure 1) have been studied as examples of “extreme quinoids” that have ambiguous aromatic character.

(8) Peake, C. J.; Harnish, W. N.; Davidson, B. L. U.S. Patent 4,097,594, 1978.

(9) (a) Flowerday, P.; Perkins, M. J. *Tetrahedron* **1968**, *9*, 1261. (b) Flowerday, P.; Perkins, M. J.; Arthur, A. R. *J. Chem. Soc. C* **1970**, 290.

(10) Haddon, R. C.; Kaplan, M. L.; Marshall, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1235.

More recently, Torroba et al. prepared cyclopenta[1,2,6]-thiadiazines **5** and **6** starting from cyclic enamionitriles,¹¹ some of which displayed unusual liquid crystalline properties or behaved as near-infrared dyes. The synthesis and chemistry of 1,2,6-thiadiazines have been reviewed.¹²

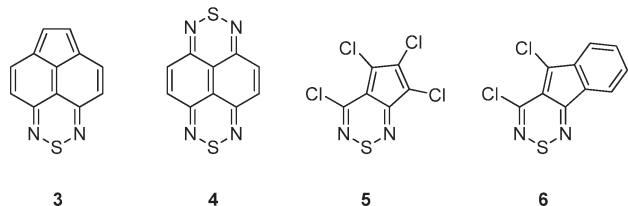


Figure 1. Selected fused 4H-1,2,6-thiadiazines.

The known chemistry of dichlorothiadiazines **1** and **2** includes nucleophilic substitution of the C-3 and/or C-5 chlorine atoms by nitrogen, oxygen, and sulfur nucleophiles.^{7,8} X-ray diffraction shows the thiadiazine ring of thiadiazinone **1** to be almost planar¹³ while that of the ylidemalononitrile **2** to be a shallow boat.^{6a} Bird's aromaticity index (I_A), based upon the statistical evaluation of deviations in peripheral bond orders derived from experimental bond lengths,¹⁴ gives I_A 54¹⁴ and 60^{6a} for thiadiazines **1** and **2**, respectively, that indicated modest aromaticity (cf. I_A = 53 for furan and 100 for benzene). Owing to these properties, we were interested in incorporating the 4H-1,2,6-thiadiazine motif into π -conjugated polymers (Figure 2). As such, we needed to develop efficient conditions for C-functionalization of the C-3 and C-5 positions.

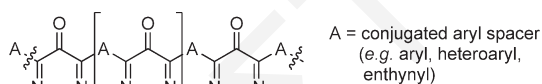


Figure 2. Proposed 4H-1,2,6-thiadiazine polymers.

Herein, we describe several Suzuki–Miyaura, Stille, and Sonogashira palladium-catalyzed C–C coupling reactions of dichlorothiadiazinone **1** to give symmetrical 3,5-bis-arylated, heteroarylated, and alkynylated thiadiazinones.

Palladium-catalyzed C–C coupling reactions have widely been used for the synthesis of alkylated and/or arylated arenes and heteroarenes.¹⁵ Interestingly, while there are many electron-rich symmetrical dihalo heterocyclic systems that participate in palladium-catalyzed C–C coupling reactions to give in one-pot bis-arylated/alkylated systems there are relatively few examples of electron-poor symmetrical dihaloheteroarenes, e.g., 1,2,5-thiadiazoles,¹⁶ 1,3,4-thiadiazoles,¹⁷ pyridines,¹⁸ and pyrimidines.¹⁹

Owing to the facile displacement of chloride by a wide variety of nucleophiles, the initial attempts at Suzuki–Miyaura coupling of the dichlorothiadiazinone **1** focused on protocols that were nonaqueous with the hope of limiting base-catalyzed hydrolysis of the heterocycle. Similar anhydrous protocols worked well for the C-5 selective Suzuki–Miyaura reactions of highly reactive 3,5-dichloroisothiazole-4-carbonitrile.²⁰ Nevertheless, when the dichlorothiadiazinone **1** was reacted with phenylboronic acid (2.2 equiv) and Pd(OAc)₂ (5 mol %) in organic solvents (PhH, PhMe, DCM, MeCN, 1,4-dioxane, THF) and inorganic bases [M₂CO₃ (M = Li, Na, K, Cs), KHCO₃, KF, KOH, K₃PO₄] or organic (Et₃N, *i*-Pr₂NEt, pyridine) together with phase-transfer agents (18-C-6, Adogen 464, Aliquat 336, BnEt₃NI, BnEt₃NCl) only mixtures of unreacted dichlorothiadiazinone **1** and mono- and bisphenylated thiadiazines were isolated after 24 h. In light of this, we switched to biphasic systems, and fortunately, this led to complete consumption of the dichlorothiadiazinone **1**. We screened a range of solvents (PhH, PhMe, DCM, 1,4-dioxane, DME, MeCN, THF, DMA, DMF), bases [KOH, M₂CO₃, MHCO₃, MF (M = Na, K, Cs)], and catalysts [(Pd(Ph₃P)₄, Pd(OAc)₂, (Ph₃P)₂PdCl₂, (PhCN)₂-PdCl₂, (MeCN)₂PdCl₂, (dba)₃Pd₂, [1,1'-(Ph₂P)ferrocene]-PdCl₂.DCM]. The best conditions required the use of PhB(OH)₂ (2.2–3 equiv), Pd(Ph₃P)₄ (5 mol %), and Na₂CO₃ (2 equiv) in either 1,4-dioxane/H₂O (5:3) or benzene/H₂O (5:3) at 20–100 °C. The concentration of the reaction mixture proved to be important: high concentrations (e.g., 0.8 mL for 0.27 mmol of **1**) led to faster and cleaner reaction. Using the best conditions, 12 analogues were synthesized that tested both steric and electronic limits (Table 1).

In most cases, 2-substituted phenylboronic acids reacted as well as the 3- and 4-substituted analogues, indicating that there was little steric effect; however, when the more sterically demanding 2,6-dimethylphenylboronic acid was used no product was obtained (Table 1, entry 5). In the case of 3-nitrophenyl analogue, the yield was low and could not

(11) (a) Gómez, T.; Macho, S.; Miguel, D.; Neo, A. G.; Rodríguez, T.; Torroba, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 5055. (b) Macho, S.; Miguel, D.; Neo, A. G.; Rodríguez, T.; Torroba, T. *Chem. Commun.* **2005**, 334.

(12) Weintraub, P. M. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Katritzky, A. R., Ramsden, C. A., Scriven, E. F. V., Taylor, R. J. K., Turnbull, K., Eds.; Elsevier: Oxford, 2008; Vol. 9, Chapter 9.07, p 3355.

(13) Harkema, S. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 2927.

(14) (a) Bird, C. W. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 89. (b) Bird, C. W. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 335.

(15) (a) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3047. (b) Yin, L.; Liebscher, J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133. (c) Espinet, P.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704.

(16) Merschaert, A.; Gorissen, H. J. *Heterocycles* **2003**, *60*, 29.

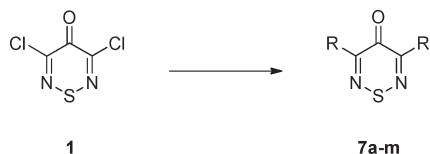
(17) Yasuda, T.; Imase, T.; Nakamura, Y.; Yamamoto, T. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4687.

(18) (a) Leblond, J.; Gao, H.; Petitjean, A.; Leroux, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8544. (b) Tobe, Y.; Nakanishi, H.; Sonoda, M.; Wakabayashi, T.; Achiba, Y. *Chem. Commun.* **1999**, 1625. (c) Abe, H.; Machiguchi, H.; Matsumoto, S.; Inouye, M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4650. (d) Heller, M.; Schubert, U. S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8269.

(19) (a) Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Serra-Muns, A. *Synlett* **2006**, 3001. (b) Darabantu, M.; Bouilly, M.; Turck, A.; Plé, N. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2897.

(20) Christoforou, I. C.; Koutentis, P. A.; Rees, C. W. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2900.

Table 1. Reaction of Dichlorothiadiazinone **1** (0.273 mmol) with RB(OH)_2 (2.2 equiv), $\text{Pd(Ph}_3\text{P)}_4$ (5 mol %), and Na_2CO_3 (2 equiv) in Dioxane/ H_2O (0.5:0.3 mL) at 20–100 °C



entry	RB(OH)_2 (equiv)	time (min)	yield (%)
1	PhB(OH)_2 (2.2)	20	7a (91)
2	2-TolB(OH) ₂ (2.2)	30	7b (94)
3	3-TolB(OH) ₂ (2.2)	30	7c (91)
4	4-TolB(OH) ₂ (2.2)	15	7d (99)
5	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ B(OH) ₂ (2.2)	40	^a
6	2-MeOC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (2.2)	15	7e (87)
7	3-MeOC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (2.2)	15	7f (88)
8	4-MeOC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (2.2)	15	7g (86)
9	2-ClC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (2.2)	40	7h (80)
10	3-ClC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (2.2)	40	7i (81)
11	4-ClC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (2.2)	40	7j (89)
12	3-O ₂ NC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (2.2)	30	7k (54)
13	3-O ₂ NC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (3)	30	7k (64)
14	3-O ₂ NC ₆ H ₄ B(OH) ₂ (4)	30	7k (66)
15	thien-3-ylB(OH) ₂ (2.2)	15	7l (98)
16	thien-2-ylB(OH) ₂ (2.2)	75	7m (42)
17	thien-2-ylB(OH) ₂ (3)	60	7m (90)
18	pyrid-3-ylB(OH) ₂ (2.2)	60	^a
19	pyrid-4-ylB(OH) ₂ (2.2)	60	^a
20	MeB(OH) ₂ (2.2)	30	^a

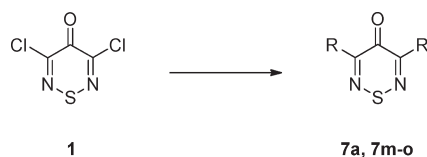
^a Consumption of the starting material, no product.

be significantly improved by increasing the quantity of the boronic acid from 2.2 to 4 equiv (entries 12–14). The other electron-poor 3- and 4-pyridylboronic acids gave only intractable polar products (baseline on TLC) (entries 18 and 19). The reaction with methylboronic acid was also unsuccessful (entry 20). Fortunately, both the 2- and 3-thienylboronic acids reacted to give the expected bsthienyl-substituted thiadiazinones **7m** and **7l**, although the former required additional equivalents to give high yields (entry 17). This was not surprising considering the ease with which thien-2-ylboronic acid suffers protodeboronation.²¹

The Stille coupling of dichlorothiadiazinone **1** with phenyl, fur-2-yl, thien-2-yl, and *N*-methylpyrrol-2-yltributylstannanes in the presence of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (5 mol %) in MeCN gave the expected products in very high yields. Other stannyl reagents such as thiazol-2-yl, vinyl, propynyl, and tributylstannyl led to either decomposition or no reaction (Table 2).

Having access to a high-yielding synthesis of 3,5-di-(thien-2-yl)-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**7m**) and in light

Table 2. Reaction of Dichlorothiadiazinone **1** (0.273 mmol) with R_3SnBu_3 , $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (5 mol %) in MeCN (1 mL) at 20–82 °C

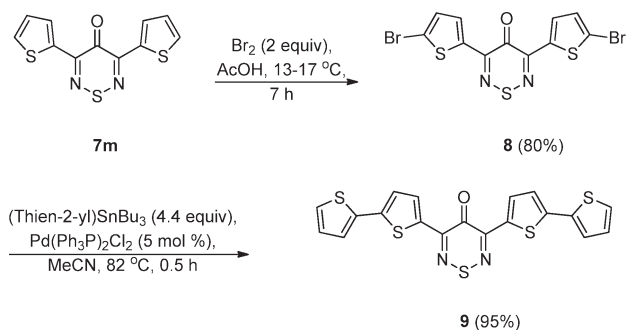


entry	R	R_3SnBu_3 (equiv)	time (h)	yield (%)
1	Ph	2.2	2.5	7a (95)
2	fur-2-yl	2.2	0.75	7n (92)
3	thien-2-yl	2.2	1	7m (92)
4	<i>N</i> -Me-pyrrol-2-yl	2.2	1	7o (93)
5	thiazol-2-yl	2.2	20	^a
6	vinyl	2.2	4	^a
7	propynyl	3	4	^b
8	Bu_3Sn	3	24	^b

^a Consumption of the starting material, no product. ^b Recovered starting material.

of our ongoing goal for the incorporation of thiadiazine into conjugated polymers, we proceeded to synthesize oligothiophene 1,2,6-thiadiazin-4-one **9** (Scheme 2). Oligo- and polythiophenes are shown to be important as advanced electronic and photonic materials, such as organic TFT's, liquid crystals, photovoltaic cells, etc.²²

Scheme 2. Synthesis of Tetrathiophenyl-1,2,6-thiadiazine **9**

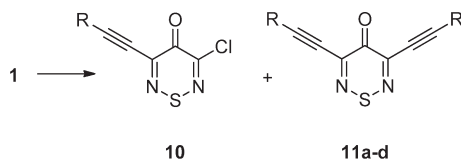


Bromination of bis(thien-2-yl) 1,2,6-thiadiazin-4-one **7m** using 2 equiv of either Br_2 or NBS in AcOH at low temperature (13–15 °C) gave the 3,5-di(5-bromothiophen-2-yl)-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**8**) in 80% yield. The latter underwent the Stille conditions developed previously using 2-tributylstannylthiophene in refluxing MeCN to afford the tetrathiophene **9** in very high yield (95%).

(21) (a) Brown, R. D.; Buchanan, A. S.; Humffray, A. A. *Aust. J. Chem.* **1965**, *18*, 1521. (b) Roques, B. P.; Florentin, D.; Callanquin, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 195. (c) Florentin, D.; Fournié-Zaluski, M. C.; Callanquin, M.; Roques, B. P. *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, *13*, 1265.

(22) (a) Briehn, C. A.; Schiedel, M.-S.; Bonsen, E. M.; Schuhmann, W.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4680. (b) Tour, J. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537. (c) Facchetti, A.; Yoon, M.-H.; Stern, C. L.; Katz, H. E.; Marks, T. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3900. (d) Izumi, T.; Kobashi, S.; Takimiya, K.; Aso, Y.; Otsubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5286.

Table 3. Reaction of Dichlorothiadiazinone **1** (0.273 mmol) with Acetylene (2.2 equiv), Et₃N (4 equiv), CuI (10 mol %), and (Ph₃P)₂PdCl₂ (5 mol %) in MeCN



entry	R	time (min)	yield (%)
1	Ph	10	11a (73)
2	thien-3-yl	30	11b (69)
3	pyrid-2-yl	30	^a
4	pyrid-3-yl	45	11c (68)
5	ferrocenyl	180	10 (10), 11d (17)
6	TMS	60	^b

^aComplex reaction mixture. ^bDecomposition.

The photophysical properties of the bis- and tetrathio-phenes **7m** and **9** are now under investigation.

Attempts to carry out the Sonogashira reaction between the dichlorothiadiazinone **1** and phenylacetylene included the examination of the solvent (PhH, PhMe, 1,4-dioxane, THF, DMF, DCM, MeCN) and organic base (Et₃N, Hünig's, lutidine, pyridine) using 5 mol % of a palladium source [Pd(Ph₃P)₄, (dba)₃Pd₂, Pd(OAc)₂, (PhCN)₂PdCl₂, (MeCN)₂PdCl₂, (Ph₃P)₂PdCl₂, and [1,1'-(Ph₂P)ferrocene]–PdCl₂·DCM] and CuI (10 mol %) at rt. The best yield of bisacetylene **11a** (73%) was obtained using MeCN, Et₃N

(4 equiv), (Ph₃P)₂PdCl₂ (5 mol %), and CuI (10 mol %) at rt (Table 3, entry 1). Using these conditions, the 3,5-bis(thien-3-ylacetylene) derivative **11b** was synthesized in 69% yield at 20–80 °C. While 3-pyridinylacetylene gave the 3,5-bis(pyrid-3-ylacetylene) **11c** in 68% yield, the 2-pyridinyl acetylene led to a very complex reaction mixture even at higher temperature (80 °C). Use of the ferrocenyl acetylene (3 equiv) gave mixtures of the mono- and disubstituted thiadiazin-4-ones **10** and **11d** in 10 and 17% yields, respectively, while use of TMS-acetylene led to decomposition of the starting material (Table 3).

In conclusion, the dichlorothiadiazinone **1** undergoes Pd-catalyzed Suzuki–Miyaura, Stille, and Sonogashira C–C coupling reactions to afford symmetrical bis-arylated, heteroarylated, and alkynylated systems, respectively. 3,5-Di(thien-2-yl)-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**7m**) was further modified to afford 3,5-bis[(2,2'-bithien)-5-yl]-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**9**).

Acknowledgment. We thank the Cyprus Research Promotion Foundation (GrantNo. ΠΕΝΕΚ, ΕΝΙΣΧ/0504/08), the State General Laboratory, the Agricultural Research Institute, the Ministry of Agriculture, and Biotronics Ltd. for generous donations of glassware and chemicals. We also thank the A. G. Leventis Foundation for helping to establish the NMR facility at the University of Cyprus.

Supporting Information Available. Experimental procedures and spectroscopic data for all new compounds. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Selective Stille Coupling Reactions of 3-Chloro-5-halo(pseudohalo)-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-ones

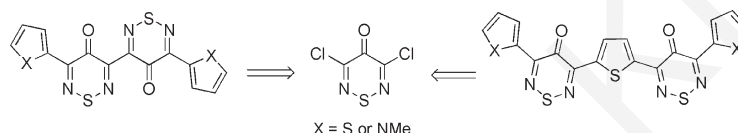
Heraklidia A. Ioannidou, Christos Kizas, and Panayiotis A. Koutentis*

Department of Chemistry, University of Cyprus, P.O. Box 20537, 1678 Nicosia, Cyprus

Koutenti@ucy.ac.cy

Received September 17, 2011

ABSTRACT



A series of 3-chloro-5-halo(pseudohalo)-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-ones (halo/pseudohalo = Br, I, OTf) are prepared from 3,5-dichloro-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**3**) in good yields. Of these the triflate reacts with tributyltin arenes (Stille couplings) chemoselectively to give only the 5-aryl-3-chloro-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-ones in high yields. This allowed the preparation of a series of unsymmetrical biaryl thiadiazines and ultimately a series of oligomers. Furthermore, treatment of 3-chloro-5-iodo-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**10**) with Bu_3SnH and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ gave the bithiadiazinone which can also be further arylated *via* the Stille reaction to give bithien-2-yl and bis(*N*-methylpyrrol-2-yl) analogs.

A recent note about R. B. Woodward's "unfinished symphony" identified 1,2,6-thiadiazine polymers such as **1** as potential stable alternatives to the superconductor poly(sulfur nitride) $(\text{SN})_x$.¹ Similarly, C. W. Rees proposed polymer **2**² (Figure 1). In both proposals, the readily prepared 3,5-dichloro-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**3**)³ was featured as a key building block. Despite the above, the chemistry of this useful heterocycle has not been extensively explored.^{2–4}

Recently, the synthesis of symmetrical 3,5-biaryl-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-ones *via* Stille and Suzuki–Miyaura reactions on the dichlorothiadiazinone **3** was described.^{4d} Included was the synthesis of the thien-2-yl substituted analogs **4** ($n = 0$) and **5** ($n = 1$) that potentially could find

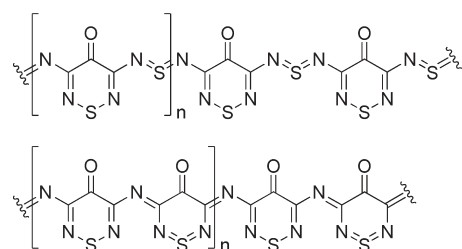


Figure 1. 1,2,6-Thiadiazinone polymers proposed by Woodward (polymer **1**) and Rees (polymer **2**) that could act as alternatives to poly(sulfur nitride) $(\text{SN})_x$.

use as monomer feedstocks for π -conjugated polymers such as **6** (Figure 2).^{4d}

In a continuation of our studies on 3,5-dichloro-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**3**) we have now synthesized unsymmetrical 3,5-bis-heteroarylated thiadiazinones and related oligomers using the Stille reaction.

(5) (a) Bailey, J. M.; Bit, R. A.; Demont, E. H.; Harrison, L. A.; Jones, K. L.; Smethurst, C. A. P.; Witherington, J. WO Pat. 146105, 2010. (b) Fuss, R. W.; Manero, J.; Schlosser, H.; Winger, R. US Pat. 5,847,149, 1998.

(1) Cava, M. P.; Lakshmikantham, M. V.; Hoffmann, R.; Williams, R. M. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 6771.

(2) (a) Koutentis, P. A.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 2601. (b) Koutentis, P. A.; Rees, C. W.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 303. (c) Koutentis, P. A.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1089.

(3) Geever, J.; Trompen, W. P. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1974**, *93*, 270.

(4) (a) Koutentis, P. A.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 2601. (b) Koutentis, P. A.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1081. (c) Kalogirou, A. S.; Koutentis, P. A. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9967. (d) Ioannidou, H. A.; Kizas, C.; Koutentis, P. A. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3466.

The selective replacement of only one halogen by carbon groups using Suzuki–Miyaura, Stille, or Sonogashira chemistry can be efficient with symmetrical dihaloheteroarenes that are electron poor (e.g., 1,3,4-thiadiazoles,⁵ pyridines,⁶ and pyrimidines⁷). In some cases (e.g., 2,6-dihalopyridine) the selective displacement of only one halogen using the Stille protocol required the presence of a large excess of the substrate to prevent the formation of the bis-coupled product,⁸ while the Sonogashira reaction of 3,5-dibromopyridine gave mixtures of mono- and bis-ethynylated derivatives.⁹

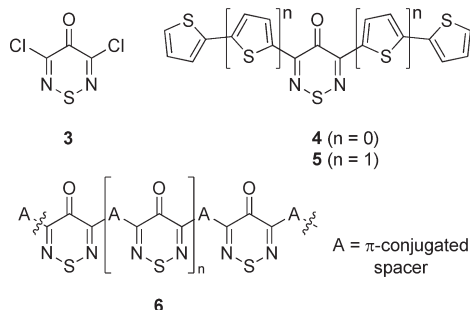


Figure 2. Structures of 3,5-dichloro- and 3,5-di(thien-2-yl)-substituted 4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-ones **3**, **4**, and **5** and the proposed π -conjugated polythiadiazinone **6**.

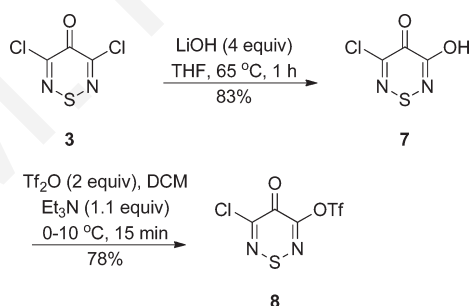
Attempts to synthesize 3-aryl-5-chlorothiadiazinone starting from dichlorothiadiazinone **3** using our typical Suzuki–Miyaura or Stille conditions^{4d} with only 1 equiv. of arylboronic acid or aryltin reagent, gave only mixtures of mono- and bis-arylated systems, despite varying the reaction solvent, temperature and catalysts. As such, an alternative pathway was proposed that required access to nonsymmetrical 3,5-dihalo or 3-halo-5-(pseudohalo)-thiadiazinones, which could favor chemoselective Pd catalyzed C–C coupling reactions. Pd catalyzed C–C coupling reactions of “non-symmetrical” mixed dihalo systems 2-bromo-

6-chloropyridine¹⁰ and 2-bromo-5-chlorothiophene¹¹ occur chemoselectively at the more reactive bromine.

Initial attempts to exchange selectively one halide with KBr or KI in acetone (Finkelstein reaction)¹² failed and only the starting dichlorothiadiazinone **3** was recovered. Nevertheless, thiadiazinone **3** could be converted into 3-chloro-5-trifluoromethanesulfonyloxy-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**8**) in two steps (Scheme 1) and this in turn could be readily converted into the 3-bromo-5-chloro- and the 3-chloro-5-iodothiadiazinones **9** and **10**, respectively (Scheme 2).

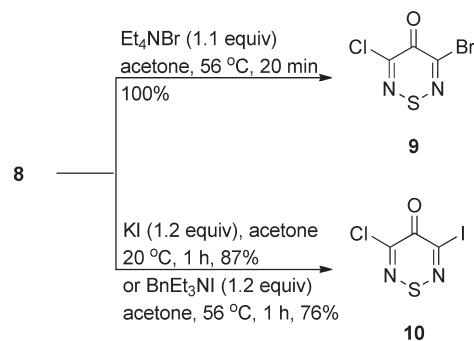
As such, 3,5-dichloro-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**3**) treated with LiOH (4 equiv) in dry THF heated at ca. 65 °C for 1 h gave 3-chloro-5-hydroxy-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**7**) directly in 83% yield. The reaction of the alcohol **7** with trifluoromethanesulfonic anhydride (Tf₂O) (2 equiv) in the presence of Et₃N (1.1 equiv) in DCM at ca. 0–10 °C for 15 min gave the 3-chloro-5-triflate-1,2,6-thiadiazin-4-one **8** in 78% yield (Scheme 1).

Scheme 1. Preparation of 3-Chloro-5-hydroxy-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**7**) and 3-Chloro-5-trifluoromethanesulfonyloxy-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**8**)



By treating the triflate **8** with Et₄NBr (1.1 equiv) in acetone at ca. 56 °C for 20 min, 3-bromo-5-chloro-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**9**) was obtained in 100% yield, while treatment with either KI (1.2 equiv) in acetone at rt for 1 h or BnEt₃NI (1.2 equiv) in acetone at ca. 56 °C for 1 h gave 3-chloro-5-iodo-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**10**) in 87% and 76% yields, respectively (Scheme 2).

Scheme 2. Preparation of 3-Bromo-5-chloro-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**9**) and 3-Chloro-5-iodo-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**10**)



(6) (a) Heuberger, B. D.; Shin, D.; Switzer, C. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1091. (b) Crowley, J. D.; Leigh, D. A.; Lusby, P. J.; McBurney, R. T.; Perret-Aebi, L.-E.; Petzold, C.; Slawin, A. M. Z.; Symes, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15085. (c) Yamaguchi, Y.; Kobayashi, S.; Wakamiya, T.; Matsubara, Y.; Yoshida, Z.-i. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7040. (d) Woods, C. R.; Benaglia, M.; Toyota, S.; Hardcastle, K.; Siegel, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 749. (e) Orlandi, S.; Annunziata, R.; Benaglia, M.; Cozzi, F.; Manzoni, L. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10048. (f) Gaviña, P.; Tatay, S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3471.

(7) (a) Hartung, C. G.; Backes, A. C.; Felber, B.; Missio, A.; Philipp, A. *Tetrahedron* **2005**, *62*, 10055. (b) Schauerte, H.; Allgeier, H.; Pleiss, M. A.; Augustin, M.; Peraus, G.; Stumm, G.; Wabnitz, P. US Pat. 2010/184780, 2010.

(8) Bouet, A.; Heller, B.; Papamicaël, C.; Dupas, G.; Oudeyer, S.; Marsais, F.; Levacher, V. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1397.

(9) Rajadurai, C.; Ivanova, A.; Enkelmann, V.; Baumgarten, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9907.


(10) Choppin, S.; Gros, P.; Fort, Y. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 803.

(11) (a) Billingsley, K.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3358. (b) Bolliger, J. L.; Frech, C. M. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 4075. (c) Dupuis, C.; Adiey, K.; Charrault, L.; Michelet, V.; Savignac, M.; Genêt, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6523. (d) Li, G.; Wang, E.; Chen, H.; Li, H.; Liu, Y.; Wang, P. G. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 9033. (e) Kim, S.-H.; Rieke, R. D. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 3135.

A preliminary screen of Stille reaction conditions for the monoarylation of the dihalo- and pseudohalothiadiazinones **8–10** using 2-(tributyltin)thiophene (1 equiv) and Pd(Ph₃P)₂Cl₂ (5 mol %) at rt included varying the solvents (*e.g.*, THF, PhH, PhMe, and MeCN). 2-(Tributyltin)thiophene was used instead of the tributylphenyltin, because the dihalo-, 3-chloro-5-phenyl- and 3,5-diphenylthiadiazinones corun on TLC. From the solvents screened, PhH gave the fastest reactions and cleanest mixtures, while in MeCN the starting thiadiazinones were insoluble at rt and required heating to *ca.* 50 °C to solubilize, but this led to mixtures of mono- and bisthienylated thiadiazinones. The use of THF led to a very fast but complex reaction mixture (by TLC) while in the case of the PhMe a small amount (4%) of the bis-thienylated product was also isolated.

Of the four thiadiazinones screened, the dichlorothiadiazinone **3** gave mixtures of mono- and bis-thienylated products, while the chloriodothiadiazinone **10** gave a complex reaction mixture from which no desired product was detectable (by TLC). Fortunately, the chlorotriflate thiadiazinone **8** and the bromochlorothiadiazinone **9** reacted chemoselectively with 2-(tributyltin)thiophene to give 3-chloro-5-thien-2-yl-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one (**11a**) in 85% and 83% yields, respectively.

Table 1. Reaction of the 3-Chloro-5-halo(pseudohalo)-1,2,6-thiadiazinones **3**, **8–10** (0.22 mmol) with ArSnBu₃ (1 equiv), Pd(Ph₃P)₂Cl₂ (5 mol %), in PhH (2 mL) at rt



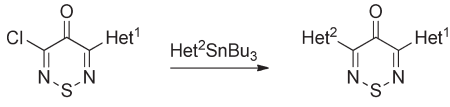
X	Ar	time (h)	yield 11 (%)
Cl	Thien-2-yl	48	^a
Br	Thien-2-yl	44	11a (83)
I	Thien-2-yl	0.5	^a
OTf	Thien-2-yl	2	11a (85)
OTf	Fur-2-yl	0.8	11b (76)
OTf	<i>N</i> -Me-pyrrol-2-yl	0.08	11c (94)
OTf	Ph	4	^a

^a Mixture of mono and biarylated thiadiazinones. ^b Complex reaction mixture.

The Stille reaction of the 2-(tributyltin)thiophene with the triflate thiadiazinone **8** was significantly faster than that of the bromochlorothiadiazinone **9** (2 h vs 2 d). In light of this we subsequently chose the triflate thiadiazinone **8** as the starting material for the synthesis of a series of monoaryl chloro thiadiazinones (Table 1) that could later be modified into a series of mixed biaryl thiadiazinones (Table 2).

Disappointingly, attempts to perform a one-pot Stille mediated two-step mixed arylation failed. Nevertheless, unsymmetrical biheteroaryl thiadiazinones were prepared in high yields by reacting the isolated 3-chloro-5-heteroaryl

Table 2. Reaction of the 3-Chloro-5-heteroarylthiadiazin-4-ones **11** (0.22 mmol) with ArSnBu₃ (1.2 equiv), Pd(Ph₃P)₂Cl₂ (5 mol %), in MeCN (2 mL) at *ca.* 82 °C

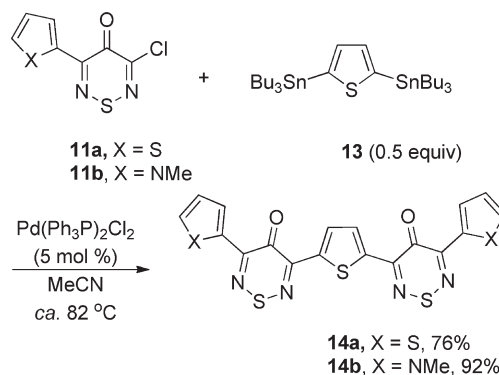


Het ¹	Het ²	time (min)	yield 12 (%)
Thien-2-yl	Fur-2-yl	20	12a (88)
Thien-2-yl	<i>N</i> -Me-pyrrol-2-yl	45	12b (88)
Fur-2-yl	Thien-2-yl	20	12a (78)
Fur-2-yl	<i>N</i> -Me-pyrrol-2-yl	20	12c (100)
<i>N</i> -Me-pyrrol-2-yl	Thien-2-yl	45	12b (100)
<i>N</i> -Me-pyrrol-2-yl	Fur-2-yl	15	12c (94)

thiadiazinones **11a–c** with heteroaryltin and Pd(Ph₃P)₂Cl₂ (5 mol %) in MeCN at *ca.* 82 °C (Table 2).

Furthermore, by reacting either the 3-chloro-5-(thien-2-yl)- or the 3-chloro-5-(*N*-methylpyrrol-2-yl)thiadiazin-4-ones **11a** or **11c** with 2,5-bis(tributyltin)thiophene **13** the potentially useful **14a** and **14b** were synthesized in 76 and 92% yields, respectively (Scheme 3).

Scheme 3. Preparation of Pentamers **14a** and **14b**



An alternative synthesis of compounds **14a** and **14b** was also targeted by building first 5,5'-(thiophene-2,5-diyl)bis-(3-chloro-4*H*-1,2,6-thiadiazin-4-one) (**15**). Nevertheless the synthesis of **15** from 2,5-bis(tributyltin)thiophene and the 3-chloro-5-triflate thiadiazinone **8** was low yielding (40%) and the route was abandoned (Scheme 4).

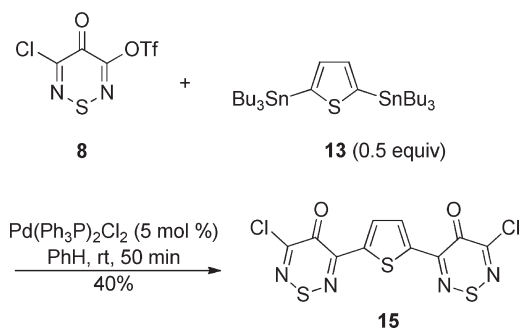
We also tried to make 5,5'-dichloro-4*H*,4'*H*-[3,3'-bi-(1,2,6-thiadiazine)]-4,4'-dione (**16**) from the dihalothiadiazinones **3**, **9**, and **10** *via* the Ullmann reaction, but the use of copper powder¹³ led to complex reaction mixtures (by TLC) and the use of Pd(OAc)₂¹⁴ gave only decomposition. Nevertheless,

(13) Goshav, M.; Otroshchenko, O. S.; Sdaykov, A. S. *Russ. Chem. Rev.* **1972**, *41*, 1046.

(14) Christoforou, I. C.; Koutentis, P. A. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3681.

(12) Finkelstein, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528.

Scheme 4. Preparation of 5,5'-Dichloro-4*H*,4'*H*-[3,3'-bi-(1,2,6-thiadiazine)]-4,4'-dione **15**



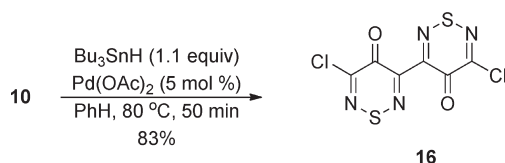
Bu_3SnH in the presence of a Pd catalyst and KOAc was known to react with iodoarenes to give the tributyltinarenes, but in the absence of base these reactions often gave some biaryls.¹⁵ In light of this, chloroiodothiadiazinone **10** was treated with Bu_3SnH (1.1 equiv) and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mol %) in PhH heated at reflux, and after 50 min the desired 5,5'-dichloro-4*H*,4'*H*-[3,3'-bi(1,2,6-thiadiazine)]-4,4'-dione (**16**) was isolated in 83% yield (Scheme 5). Similar treatment of the dichloro- and bromochlorothiadiazinones **3** and **9** gave only recovered starting materials.

The dimer **16** reacted readily with either 2-(tributyltin) thiophene or 1-methyl-2-(tributyltin)pyrrole (2.2 equiv) and $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ (5 mol %) in MeCN heated to reflux to give 5,5'-di(thien-2-yl)-4*H*,4'*H*-[3,3'-bi-(1,2,6-thiadiazine)]-4,4'-dione (**17a**) and 5,5'-di(*N*-methylpyrrol-2-yl)-4*H*,4'*H*-[3,3'-bi(1,2,6-thiadiazine)]-4,4'-dione (**17b**) in 67% and 70% yields, respectively (Scheme 6).

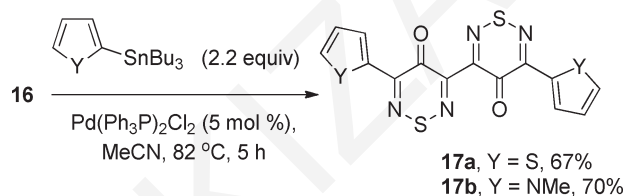
In conclusion, desymmetrization of dichlorothiadiazinone **3** via modified Finkelstein reaction conditions gave triflate-, bromo-, and iodo-substituted chlorothiadiazinones **8–10**, respectively. Both the triflate and the bromochloro-

(15) (a) Murata, M.; Watanabe, S.; Masuda, Y. *Synlett* **2000**, 1043. (b) Choudary, B. M.; Madhi, S.; Chowdari, N. S.; Kantam, M. L.; Sreedhar, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14127.

Scheme 5. Preparation of 5,5'-Dichloro-4*H*,4'*H*-[3,3'-bi(1,2,6-thiadiazine)]-4,4'-dione **16**



Scheme 6. Preparation of 5,5'-Di(heteroaryl)-4*H*,4'*H*-[3,3'-bi(1,2,6-thiadiazine)]-4,4'-diones **17a** and **17b**



thiadiazinones suffered chemoselective Stille couplings to give 3-chloro-5-heteroaryl thiadiazinones **12**, while treatment of the chloroiodothiadiazinone **10** with Bu_3SnH and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ gave the dimer dichlorobithiadiazinone **16**. Manipulation of the above gave the π -extended oligomers **14**, **15**, and **17** that could find use in optoelectronic applications. Their physical properties are now under study.

Acknowledgment. The authors thank the Cyprus Research Promotion Foundation (Grant Nos. ENIΣX/0504/08 and NEKYII/0308/02).

Supporting Information Available. Experimental and spectroscopic data for all new compounds. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.