



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Δομικές, φασματοσκοπικές και μαγνητικές ιδιότητες
συμπλόκων των στοιχείων Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn με χηλικούς
ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες**

**ΦΕΡΕΝΤΙΝΟΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Δομικές, φασματοσκοπικές και μαγνητικές ιδιότητες
συμπλόκων των στοιχείων Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn με χηλικούς
ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες**

**ΦΕΡΕΝΤΙΝΟΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2011

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Δομικές, φασματοσκοπικές και μαγνητικές ιδιότητες συμπλόκων των στοιχείων Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn με χηλικούς ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες

ΦΕΡΕΝΤΙΝΟΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ

A.M.: 82446

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Μερτής Κωνσταντίνος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Μερτής Κωνσταντίνος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Μεθενίτης Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Κυρίτσης Παναγιώτης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μητσοπούλου Χριστιάνα, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Περλεπές Σπυρίδων, Καθηγητής Πανεπιστημίου Πατρών

Βαλαβανίδης Αθανάσιος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Σταμπάκη-Χατζηπαναγιώτη Δέσποινα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Σανάκης Ιωάννης, Ερευνητής Β ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Μεθενίτης Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Κυρίτσης Παναγιώτης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 22/06/2011

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια οι ιμιδοδιφωσφινικοί υποκαταστάτες της μορφής $(XPR_2)(YPR'_2)NH$ ($R, R' = Me, Ph, Pr^i, OPh$ και $X, Y = O, S, Se, Te$) προκάλεσαν το αυξημένο συνθετικό ενδιαφέρον της συμπλεκτικής χημείας μετάλλων τόσο των κυρίων ομάδων όσο και μετάλλων μετάπτωσης. Η διατριβή αυτή εστιάζει σε παράγωγα με διαφορετικά άτομα χαλκογόνων, του τύπου $(OPPh_2)(EPPH_2)NH$ ($E = S, Se$) όπως επίσης και στο διοξυγονωμένο ανάλογο $(OPPh_2)_2NH$ καθώς και στα σύμπλοκα τα οποία σχηματίζουν με τα ιόντα $Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(I)$ και $Zn(II)$.

Μέσω μεταθετικής αντίδρασης αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη $K[(OPPh_2)(EPPH_2)N]$ ($E = S, Se$) με άλατα μετάλλων πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και εν συνεχεία ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός, με κρυσταλλογραφία ακτίνων X , των τετραεδρικών $[M\{(OPPh_2)(SePPH_2)N\}_2]$ ($M = Co, Ni, Zn$), $[Zn\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2]$ συμπλόκων όπως επίσης και των τρις χηλικών οκταέδρων $[Fe\{(OPPh_2)(EPPH_2)N\}_3]$ ($E = S, Se$). Η αντίδραση μεταξύ $Co(II)$ και $[(OPPh_2)_2N]K$, έδωσε το διπυρηνικό σύμπλοκο $[Co_2\{(OPPh_2)_2N\}_4]$, ενώ η αντίδραση $Cu(II)$ με τον $K[(OPPh_2)(SePPH_2)N]$ είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός τριπυρηνικού συμπλόκου του $Cu(I)$ της μορφής $[Cu_3\{(OPPh_2)(SePPH_2)N\}_3]$. Η ποικιλία αυτών των γεωμετρικών διαφορών ενισχύεται από το δομικό μετασχηματισμό της τετραεδρικής σε οκταεδρική γεωμετρία συμπλόκων του $Ni(II)$, κάτω από διεργασίες ανακρυστάλλωσης με συμπλεκτικούς διαλύτες όπως το dmf ή το thf . Έτσι, παρασκευάζονται και χαρακτηρίζονται δομικά, τα οκταεδρικά σύμπλοκα $[Co\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2dmf_2]$, $[Ni\{(OPPh_2)(EPPH_2)N\}_2sol_2]$ ($E = S, Se; sol = dmf, thf$), όπως επίσης και τα οκταεδρικά του $Mn(II)$ $[Mn\{(OPPh_2)(EPPH_2)N\}_2thf_2]$ ($E = S, Se$). Οι κατάλληλες, για κάθε περίπτωση, φασματοσκοπικές (IR, UV-Vis, NMR, EPR) και μαγνητικές μέθοδοι εφαρμόζονται στην προσπάθεια διερεύνησης των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των ανωτέρω συμπλόκων. Στα οκταεδρικά σύμπλοκα του $Ni(II)$, η τεχνική EPR υψηλού πεδίου προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για τις παραμέτρους D, E του διαχωρισμού μηδενικού πεδίου καθώς και τον παράγοντα g . Τα αποτελέσματα αυτά συγκρίνονται με τα δεδομένα μελέτης της μαγνητικής επιδεκτικότητας, σε μια προσπάθεια μελέτης της εξάρτησης των μαγνητικών ιδιοτήτων με τα δομικά χαρακτηριστικά των συμπλόκων.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Χαλκογονοϊμιδοδιφωσφινικά συμπλόκα

ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ: ιμιδοδιφωσφινικοί υποκαταστάτες, μέταλλα μετάπτωσης, σύμπλεξη διαλύτη, κρυσταλλικές δομές, ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός

ABSTRACT

Over the past several years, imidodiphosphinic ligands of the type $(XPR_2)(YPR'_2)NH$ ($R, R' = Me, Ph, Pr^i, OPh$; $X, Y = O, S, Se, Te$) have received great attention with respect to the coordination chemistry of both main group and transition metals. This thesis is focused on mixed-chalcogen derivatives of the type $(OPPh_2)(EPPH_2)NH$ ($E = S, Se$) as well as on the dioxo analog $(OPPh_2)_2NH$ and the complexes that are obtained with $Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(I)$ and $Zn(II)$ ions.

The synthesis and structural characterization, by X-ray crystallography, of the tetrahedral $[M\{(OPPh_2)(SePPH_2)N\}_2]$ ($M = Co, Ni, Zn$), $[Zn\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2]$ as well as the tris-chelate octahedral $[Fe\{(OPPh_2)(EPPH_2)N\}_3]$ ($E = S, Se$), complexes, has been accomplished by metathetical reactions of deprotonated ligand $K[(OPPh_2)(EPPH_2)N]$ with metal salts. The reaction between $Co(II)$ and the ligand $[(OPPh_2)_2N]K$ afforded a binuclear $[Co_2\{(OPPh_2)_2N\}_4]$ complex, as revealed by the structural analysis, whereas the reaction of $Cu(II)$ with the salt $K[(OPPh_2)(SePPH_2)N]$ provided a trinuclear $Cu(I)$ complex of the type $[Cu_3\{(OPPh_2)(SePPH_2)N\}_3]$. The variety of these geometries is reinforced by the structural transformation of tetrahedral to octahedral geometries of $Ni(II)$ complexes upon recrystallization from coordination solvents, such as *dmf* or *thf*. Thus, the pseudo-octahedral $[Co\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2dmf_2]$, $[Ni\{(OPPh_2)(EPPH_2)N\}_2sol_2]$ ($E = S, Se$; $sol = dmf, thf$) complexes, as well as the $Mn(II)$ octahedral compounds $[Mn\{(OPPh_2)(EPPH_2)N\}_2thf_2]$ ($E = S, Se$) were prepared and structurally characterized by X-ray crystallography.

The appropriate, for each case, spectroscopic method (IR, UV-Vis, NMR, EPR), in combination with magnetization studies are employed in order to elucidate electronic properties of the systems. Focusing on the octahedral $Ni(II)$ complexes, the high frequency and field EPR technique afforded valuable information about the zero-field splitting D, E parameters and the g factor components. Those results are compared with the magnetic susceptibility studies in an effort to establish the corresponding magnetostructural correlations.

SUBJECT AREA: Chalcogenoimidodiphosphinic complexes

KEYWORDS: imidodiphosphinic ligands, transition metals, solvent coordination, crystal structures, electron paramagnetic resonance

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	26
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΙΜΙΔΟΔΙΦΩΣΦΙΝΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ - ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $Rh_2PNHPPH_2$.....	27
1.1 Εισαγωγή.....	27
1.2 Βασικές συνθετικές μέθοδοι και δομικά χαρακτηριστικά των υποκαταστατών $(XPR_2)(YPR'_2)NH$ ($X, Y = O, S, Se$ και $R, R' =$ αλκύλιο, αρύλιο, OR).....	28
1.3 Ανάδειξη της δις (διφαινυλοφώσφινο) ιμίνης, $Rh_2PNHPPH_2$ (DPPA), και των παραγώγων της.....	34
1.4 Παρασκευασμένα σύμπλοκα Mn, Fe, Co, Ni, Cu και Zn με οξειδωμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $Rh_2PNHPPH_2$	36
1.4.1 Σύμπλοκα του μαγγανίου.....	36
1.4.2 Σύμπλοκα του σιδήρου.....	38
1.4.3 Σύμπλοκα του κοβαλτίου.....	38
1.4.4 Σύμπλοκα του νικελίου.....	40
1.4.5 Σύμπλοκα του χαλκού.....	41
1.4.6 Σύμπλοκα του ψευδαργύρου.....	42
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΑΝΑΛΟΓΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΚΕΝΤΡΑ O-M-S (M: Fe, Co, Ni, Cu).....	43
2.1 Εισαγωγή.....	43
2.2 Πρωτεΐνες υβριδικών πλειάδων (HCPs) από βακτήρια αναγωγής θειικών ιόντων.....	43
2.3 Υδρογονάσες του αυτότροφου βακτηριδίου <i>Ralstonia eutropha</i>	46
2.3.1 Δομικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά της υδρογονάσης RH.....	49
2.3.2 Δομικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά της SH υδρογονάσης.....	52
2.4 Νιτριλάσες κοβαλτίου.....	53
2.5 Στελλακυανίνη.....	54
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	56
3.1 Εισαγωγικά.....	56
3.2 Παραμαγνητικές ροπές.....	57
3.3 Μαγνητικές επιδεκτικότητες και μαγνητικές ροπές.....	58
3.4 Σιδηρο- και αντισιδηρο- μαγνητισμός.....	60

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (EPR).....	62
4.1 Εισαγωγή.....	62
4.2 Το φαινόμενο Zeeman	63
4.3 Συνεισφορά της spin-orbit αλληλεπίδρασης.....	65
4.4 Ο παράγοντας g και η ανισοτροπία του.....	66
4.5 Αλληλεπίδραση υπέρλεπτης δομής.....	68
4.6 Η λεπτή δομή – διάσχιση μηδενικού πεδίου.....	71
4.7 Συνολική έκφραση της χαμιλτωνιανής του spin.....	73
4.8 Φασματοσκοπία EPR υψηλών συχνοτήτων και υψηλού πεδίου (HF-EPR).....	74
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ.....	76
5.1 Συνθέσεις – Χαρακτηρισμοί και μελέτη ιδιοτήτων.....	76
5.2 Αντιδραστήρια – όργανα – μέθοδοι.....	76
6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ.....	80
6.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2$ (DPPA).....	80
6.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υποκαταστατών $\text{Ph}_2\text{P(O)NHPPh}_2$ και $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(O)Ph}_2$	81
6.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(S)Ph}_2$ και του μετά καλίου άλατός του.....	83
6.4 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(Se)Ph}_2$ και του μετά καλίου άλατός του.....	86
7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ (II) ΜΕ ΤΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(S)Ph}_2$, $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(Se)Ph}_2$ ΚΑΙ $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(O)Ph}_2$.....	89
7.1 Σύνθεση και δομικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$	89
7.2 Σύνθεση και δομικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$	93
7.3 EPR φάσμα και μαγνητική μελέτη του διπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]$	95

8. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ (III) ΜΕ ΤΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}(\text{S})\text{Ph}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}(\text{Se})\text{Ph}_2$ ΚΑΙ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}(\text{O})\text{Ph}_2$.....	99
8.1 Σύνθεση και δομικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$. Κρυσταλλογραφική μελέτη της δομής του $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$	99
8.1.1 Σύγκριση της δομής του $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$ με δομές από τη βιβλιογραφία.	104
8.2 Σύνθεση και δομικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$	107
8.3 Σύγκριση των δομών $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$, $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$ και $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$	110
8.4 Φάσματα EPR των συμπλόκων $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$, $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$ και $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$	111
9. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ (II) ΜΕ ΤΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}(\text{Se})\text{Ph}_2$ ΚΑΙ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}(\text{O})\text{Ph}_2$.....	114
9.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2]$	114
9.1.1 Μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2]$	117
9.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]$	119
9.2.1 Σύγκριση της δομής του $[\text{Co}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$ με ανάλογες βιβλιογραφικές δομές.....	122
9.2.2 Μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου $[\text{Co}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$	123
9.3 Σύμπλεξη δύο μορίων dmf στο τετραεδρικό σύμπλοκο $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$	126
10. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (II) ΜΕ ΤΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}(\text{Se})\text{Ph}_2$ ΚΑΙ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}(\text{S})\text{Ph}_2$.....	129
10.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2]$	129
10.1.1 Μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2]$	132
10.2 Μετατροπή του τετραέδρικού $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2]$ σε οκταεδρικό με εισαγωγή δύο μορίων διαλύτη dmf.....	134
10.3 Μετατροπή του τετραέδρικού $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$ σε οκταεδρικό με εισαγωγή δύο μορίων διαλύτη dmf.....	137
10.4 Μαγνητικές ιδιότητες των οκταεδρικών συμπλόκων $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$ και $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$	141
10.5 Εισαγωγή δύο μορίων thf στο τετραεδρικό σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$	143

10.6	Εισαγωγή δύο μορίων thf στο τετραεδρικό σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$	147
10.7	Περαιτέρω ένδειξη της σύμπλεξης διαλύτη στα σύμπλοκα του νικελίου.....	148
10.8	Μαγνητικές μετρήσεις στα οκταεδρικά σύμπλοκα $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$ και $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$	151
10.9:	Φάσματα EPR υψηλού πεδίου των οκταεδρικών συμπλόκων του νικελίου.....	153
11.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11. ΣΥΜΠΛΕΞΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (I) ΜΕ ΤΟΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}(\text{Se})$.....	163
12.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (II) ΜΕ ΤΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}(\text{S})\text{Ph}_2$ ΚΑΙ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}(\text{Se})\text{Ph}_2$.....	170
12.1	Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$	170
12.1.1	Χρήση του συμπλόκου $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$ για τη μαγνητική αραίωση του παραμαγνητικού συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$	173
12.2	Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$	177
13.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13. ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΠΟΡΕΙΑΣ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	181
14.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	185
15.	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	186
16.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	187
17.	ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	194

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Η αντί διαμόρφωση του σκελετού X-P-N-P-Y των υποκαταστατών: (a) $(SPPH_2)_2NH$ και (b) $(OPPh_2)(SPMe_2)NH$	32
Σχήμα 1.2: Διαμόρφωση <i>syn</i> του σκελετού X-P-N-P-Y στον υποκαταστάτη $(SP^iPr_2)_2NH$	32
Σχήμα 1.3: Πολυμερική σύζευξη στους κρυστάλλους του (a) $(SPMe_2)_2NH$ και (b) $(OPPh_2)_2NH$	34
Σχήμα 1.4: Δυνατότητα οξειδωσης του υποκαταστάτη DPPA και παραγωγή ποικίλων παραγώγων.....	35
Σχήμα 1.5: Παρουσίαση παραγώγων της DPPA με διαφορετικό άτομο χαλκογόνου σε κάθε άτομο φωσφόρου.....	36
Σχήμα 1.6: Δομή του συμπλόκου $[Mn\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	37
Σχήμα 1.7: Δομή του συμπλόκου $[Mn_2\{(OPPh_2)_2N\}_4]$, με τις φαινυλικές ομάδες να έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	37
Σχήμα 1.8: Δομή του συμπλόκου $[Fe\{(SPPH_2)_2N\}_2]$, με τα άτομα υδρογόνου να έχουν παραλειφθεί.....	38
Σχήμα 1.9: Δομή του συμπλόκου $[Co\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2]$, με τα άτομα υδρογόνου να έχουν παραλειφθεί.....	39
Σχήμα 1.10: Δομή του κόρου $Ni_2O_8P_8N_4$ του συμπλόκου $[Ni_2\{(OPPh_2)_2N\}_4]$	40
Σχήμα 1.11: Δομή του συμπλόκου $[Ni\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2]$ με τα άτομα υδρογόνου να έχουν παραλειφθεί.....	41
Σχήμα 1.12: Δομή του συμπλόκου $[Cu\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2]$ με την παρουσία τετραεδρικής (αριστερά) και επίπεδης τετραγωνικής (δεξιά) σφαίρας συντάξεως. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί για λόγους απλότητας.....	42
Σχήμα 2.1: Η υβριδική πλειάδα των HCP πρωτεϊνών. a) Μορφή της πλειάδας του <i>Dd</i> βακτηρίου, b) χάρτης ηλεκτρονικής πυκνότητας γύρω από την περιοχή του ατόμου X στο βακτήριο <i>Dn</i> , c) ίδιο με το b αλλά αναφερόμενο στο βακτήριο <i>Dd</i>	45
Σχήμα 2.2: Παρουσίαση του μοντέλου της υβριδικής πλειάδας στην ανηγμένη μορφή του βακτηρίου <i>Dn</i> . Φαίνεται ένα τμήμα Y μεταξύ των θέσεων που κατείχαν τα άτομα O8 και O9.....	46

Σχήμα 2.3 : Παρουσίαση των ενεργών κέντρων των υδρογονασών Fe-Fe (a) και Ni-Fe (b).....	47
Σχήμα 2.4 : Το διπλό διμερές [HoxBC] ₂ της Ni-Fe υδρογονάσης του βακτηρίου της <i>Ralstonia eutropha</i>	49
Σχήμα 2.5 : Δύο εναλλακτικές πορείες για τις δομικές αλλαγές του κέντρου Ni-Fe της RH.....	50
Σχήμα 2.6 : Πλειάδα της μορφής [4Fe-3S-3O] που εντοπίστηκε στο βακτήριο <i>D.desulfuricans</i> και προτάθηκε και στην περίπτωση της έξτρα πλειάδας στην περιοχή HoxB της RH _{WT}	51
Σχήμα 2.7 : Πρόταση της δομής του κέντρου Ni-Fe στην οξειδωμένη SH. Πιθανότατα το Ni και ο Fe υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία. (Η διευθέτηση των υποκαταστατών CN/CO του Fe και των CN/OOH του Ni είναι αυθαίρετη).....	53
Σχήμα 2.8 : Χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας του κέντρου της νιτριλάσης του κοβαλτίου. Διακρίνεται η σύνδεση του κοβαλτίου με τα διάφορα κατάλοιπα αμινοξέων και με ένα μόριο H ₂ O. Οι τρεις κορυφές ηλεκτρονικής πυκνότητας στο (B) αντιπροσωπεύουν άτομα οξυγόνου, τα οποία σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου (πράσινη εστιγμένη γραμμή) με κατάλοιπα αργινίνης.....	54
Σχήμα 2.9: Δομή του ενεργού κέντρου της στελλακυανίνης σε ρίζα ρεπανιού.....	55
Σχήμα 3.1: Διαγράμματα ποιοτικής εξάρτησης της επιδεκτικότητας από τη θερμοκρασία: (a) σιδηρομαγνητισμός, (b) απλός παραμαγνητισμός και (c) αντισιδηρομαγνητισμός....	61
Σχήμα 4.1: Παρουσίαση της διάσχισης Zeeman για ένα σύστημα με S = ½ σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B ₀	64
Σχήμα 4.2: Διάγραμμα σταθμών ενέργειας και φάσμα EPR συστήματος spin με ένα ηλεκτρόνιο S=1/2 και πυρήνα με I =3/2 και ισότροπες ήλεκτρο Zeeman (g _{iso}) και υπέρλεπτες (a _{iso}) αλληλεπιδράσεις.....	71
Σχήμα 4.3: Ο διαχωρισμός των ενεργειακών σταθμών σε μηδενικό πεδίο για συστήματα αξονικής συμμετρίας.....	72
Σχήμα 6.1: Φάσμα ³¹ P NMR του υποκαταστάτη Ph ₂ P(O)NHP(O)Ph ₂	82
Σχήμα 6.2: Παράθεση του φάσματος υπέρυθρου του μικτού υποκαταστάτη Ph ₂ P(O)NHP(S)Ph ₂	84
Σχήμα 6.3: Φάσμα ³¹ P NMR του υποκαταστάτη Ph ₂ P(O)NHP(S)Ph ₂ . Στα πλαίσια φαίνονται σε μεγέθυνση οι διπλές κορυφές των σημάτων.....	84
Σχήμα 6.4: Φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη Ph ₂ P(O)NHP(Se)Ph ₂	86

Σχήμα 6.5: Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$. Στα πλαίσια φαίνονται σε μεγέθυνση οι διπλές κορυφές των σημάτων.....	87
Σχήμα 7.1: Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$	90
Σχήμα 7.2: Δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	90
Σχήμα 7.3: Φάσμα EPR του οκταεδρικού συμπλοκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$ σε συχνότητα 216 GHz και στους 10 K. Τα φάσματα σε μπλε και κόκκινο χρώμα αποτελούν την προσομοίωση για αρνητική και θετική τιμή D αντίστοιχα.....	92
Σχήμα 7.4: Παρουσίαση του ενεργειακού διαγράμματος καταστάσεων για σύστημα με $S=5/2$ λαμβάνοντας την επίδραση αξονικού zfs με $D>0$ και φαινομένου Zeeman	93
Σχήμα 7.5: Δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	94
Σχήμα 7.6: Το ενεργό κέντρο της αργινάσης I του ήπατος του αρουραίου.....	96
Σχήμα 7.7: Διάγραμμα της μοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας χ συναρτήσει της θερμοκρασίας δείγματος σκόνης του διπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]_2$ για την περίπτωση αλληλεπίδρασης (σύνολο λευκών κύκλων) ή όχι (κόκκινη καμπύλη) των ιόντων Mn^{II}	97
Σχήμα 7.8: Παρουσίαση των ενεργειών και των μεταπτώσεων των τριών κατώτερων σταθμών spin του διπυρηνικού συμπλόκου $[(\text{Me}_3\text{TACN})_2\text{Mn}(\text{II})_2(\text{I-OAc})_3]\text{BPh}_4$, τα μεταλλικά κέντρα του οποίου γεφυρώνουν άτομα οξυγόνου. Οι μπάρες μεταξύ των καταστάσεων δείχνουν και το πλήθος των παρατηρούμενων μεταπτώσεων στο Q band EPR.....	98
Σχήμα 7.9: Φάσμα EPR του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]_2$ σε διάφορες τιμές θερμοκρασιών.....	98
Σχήμα 8.1: Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$	100
Σχήμα 8.2: Δομή του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	100
Σχήμα 8.3: Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	104
Σχήμα 8.4: Σχηματική παράσταση ενός χαρακτηριστικού σιδηροφόρου, της εντεροβακτίνης. Με κόκκινο σημειώνονται οι ομάδες που θα ενωθούν με το Fe κατά τη δέσμευσή του.....	106
Σχήμα 8.5: Σύμπλοκο του $\text{Fe}(\text{III})$ με την εντεροβακτίνη.....	106

Σχήμα 8.6: Φάσμα υπερέθρου του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$	107
Σχήμα 8.7: Δομή του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	108
Σχήμα 8.8: Φάσμα EPR του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$ σε CH_2Cl_2	112
Σχήμα 8.9: Φάσμα EPR του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_3]$ σε CH_2Cl_2	113
Σχήμα 8.10: Φάσμα EPR του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$ σε CH_2Cl_2	113
Σχήμα 9.1: Φάσμα υπερέθρου του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$	115
Σχήμα 9.2: Φάσμα UV-vis διαλύματος του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$	116
Σχήμα 9.3: Δομή του συμπλόκου του Co(II) με τον υποκαταστάτη $[(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}]^-$, όπου φαίνεται η δομική αταξία στον ένα από τους δύο δακτυλίους. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	116
Σχήμα 9.4: Διάγραμμα του χT συναρτήσει της T για ένα δείγμα σκόνης του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ (μαύρα τετράγωνα) και για μονοκρυσταλλική ευθυγράμμιση κατά μήκος τριών (υπό προσέγγιση) κατακόρυφων κρυσταλλικών αξόνων. Η κόκκινη συνεχής γραμμή δείχνει την προσομοίωση στα δεδομένα της σκόνης.....	118
Σχήμα 9.5: Φάσμα υπερέθρου του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]$	120
Σχήμα 9.6: Φάσμα UV-vis διαλύματος του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]$	120
Σχήμα 9.7: Δομή του συμπλόκου $[\text{Co}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	121
Σχήμα 9.8: Διάγραμμα του χT συναρτήσει της T _a για το σύμπλοκο $[\text{Co}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$. Τα πειραματικά δεδομένα φαίνονται με λευκούς κύκλους και η συνεχής κόκκινη γραμμή είναι η θεωρητική προσαρμογή χρησιμοποιώντας το μοντέλο του Sakiyama.....	125
Σχήμα 9.9: Φάσμα υπερέθρου του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$	127
Σχήμα 9.10: Δομή του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	128
Σχήμα 10.1: Φάσμα υπερέθρου του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$	130
Σχήμα 10.2: Φάσμα UV-vis διαλύματος του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$	130
Σχήμα 10.3: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$	131
Σχήμα 10.4: Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	131

Σχήμα 10.5: Διάγραμμα του χΤ συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ (μαύροι κύκλοι) με την προσωμοίωση (λευκοί κύκλοι) χρησιμοποιώντας το μοντέλο των Figgis et al.....	133
Σχήμα 10.6: Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$, με τα άτομα υδρογόνου να παραλείπονται λόγω απλότητας.....	135
Σχήμα 10.7: Δομή ORTEP του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$ με τις φαινυλικές ομάδες να έχουν παραλειφθεί.....	135
Σχήμα 10.8: Φάσμα υπεριώθρου του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$	136
Σχήμα 10.9: Φάσμα υπεριώθρου του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$	138
Σχήμα 10.10: Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$, με τα άτομα υδρογόνου να έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	139
Σχήμα 10.11: Δομή ORTEP του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$, με τα φαινυλικά τμήματα των υποκαταστατών να έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	139
Σχήμα 10.12: Διάγραμμα του χΤ συναρτήσει της T για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$ (μαύροι κύκλοι) και το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$ (λευκοί κύκλοι) Η απότομη πτώση σε χαμηλές θερμοκρασίες αποδίδεται στο ZFS και η κόκκινη συνεχόμενη γραμμή δείχνει τη προσομοίωση για το $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$	142
Σχήμα 10.13: Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	143
Σχήμα 10.14: Φάσμα UV-vis του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2]$ σε thf.....	144
Σχήμα 10.15: Φάσμα UV-vis διαλύματος του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2]$ σε CH_2Cl_2	145
Σχήμα 10.16: Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	147
Σχήμα 10.17: Φάσμα UV-vis σε διάλυμα thf του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$...	147
Σχήμα 10.18: Θερμοσταθμική μελέτη του τετραεδρικού $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2]$	149
Σχήμα 10.19: Θερμοσταθμική μελέτη του οκταεδρικού $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$.	150
Σχήμα 10.20: Θερμοσταθμική μελέτη του οκταεδρικού $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$...	151
Σχήμα 10.21: Διαγραμματική απεικόνιση του χΤ συναρτήσει του T για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Η προσομοίωση (κόκκινη γραμμή) διεξήχθη θεωρώντας θετική τιμή για τον παράγοντα D.....	152

Σχήμα 10.22: Διαγραμματική απεικόνιση του χT συναρτήσεως του T για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Η προσομοίωση (κόκκινη γραμμή) διεξήχθη θεωρώντας θετική τιμή για τον παράγοντα D.....	153
Σχήμα 10.23: Φάσμα EPR υψηλού πεδίου στο τετραεδρικό σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$. Η απουσία σημάτων παραπέμπει σε «σιωπηλό» σύστημα.	154
Σχήμα 10.24: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών του spin συστήματος με $S = 1$ για $D > 0$	155
Σχήμα 10.25: Πίνακες δύο διαστάσεων πεδίου συνασθήσει συχνοτήτων σημείων μεταπτώσεων των προς μελέτη συμπλόκων $\text{Ni}(\text{O},\text{S})_2(\text{dmf})_2$ (1), $\text{Ni}(\text{O},\text{Se})_2(\text{dmf})_2$ (2), $\text{Ni}(\text{O},\text{S})_2(\text{thf})_2$ (3) και $\text{Ni}(\text{O},\text{Se})_2(\text{thf})_2$ (4). Οι κόκκινες καμπύλες μαρτυρούν μεταπτώσεις με $B_0 \parallel x$, οι μπλε με $B_0 \parallel y$ και οι μαύρες με $B_0 \parallel z$	156
Σχήμα 10.26: Φάσμα EPR του συμπλόκου (1) $\text{Ni}(\text{O},\text{S})_2(\text{dmf})_2$ σε παστίλια πιεζόμενη με η –εικοσάνιο σε συχνότητα 184 GHz στους 10K (μαύρο σήμα) και η προσομοίωση σε μοντέλο σκόνης (κόκκινο φάσμα). Η ομάδα των σημάτων γύρω στα 6,5T εμφανίζεται μετά από λειοτρίβιση του δείγματος και αποδίδεται σε προϊόντα αποσύνθεσης.....	157
Σχήμα 10.27: Επίδραση δευτέρας τάξεως διαχωρισμού μηδενικού πεδίου όρων της χαμιλτωνιανής του spin για $S = 1$ σύστημα και $D, E > 0$	157
Σχήμα 10.28: Φάσμα EPR του συμπλόκου (2) $\text{Ni}(\text{O},\text{Se})_2(\text{dmf})_2$ σε παστίλια πιεζόμενη με η –εικοσάνιο σε συχνότητα 326,4 GHz στους 10K (μαύρο σήμα) και η προσομοίωση σε μοντέλο σκόνης (κόκκινο φάσμα). Η ομάδα των σημάτων γύρω στα 11,5-12T εμφανίζεται μετά από λειοτρίβιση του δείγματος και αποδίδεται σε προϊόντα αποσύνθεσης.....	158
Σχήμα 10.29: Φάσμα EPR του συμπλόκου (3) $\text{Ni}(\text{O},\text{S})_2(\text{thf})_2$ σε παστίλια πιεζόμενη με η –εικοσάνιο σε συχνότητα 224 GHz στους 10K (μαύρο σήμα) και η προσομοίωση σε μοντέλο σκόνης (κόκκινο φάσμα).....	159
Σχήμα 10.30: Φάσμα EPR του συμπλόκου (4) $\text{Ni}(\text{O},\text{Se})_2(\text{thf})_2$ στην ως έχει σκόνη σε συχνότητα 302,4 GHz στους 10K (μαύρο σήμα) συνοδευόμενο από προσομοιώσεις μονοκρυσταλλικού φάσματος στις ίδιες συνθήκες (χρωματισμένα φάσματα). Το μπλε σήμα αντιπροσωπεύει αρνητική τιμή D, ενώ το κόκκινο θετική.....	160
Σχήμα 10.31: Φάσμα EPR του συμπλόκου (4) $\text{Ni}(\text{O},\text{Se})_2(\text{thf})_2$ σε παστίλια πιεζόμενη με η –εικοσάνιο σε συχνότητα 302,4 GHz στους 10K (μαύρο σήμα) συνοδευόμενο από προσομοιώσεις μοντέλου σκόνης. Παράμετροι προσομοίωσης: $ D = 6.38 \text{ cm}^{-1}$, $ E = 1.69 \text{ cm}^{-1}$, $g = [2.30, 2.25, 2.20]$. Το μπλε σήμα αντιπροσωπεύει αρνητική τιμή D, ενώ το	

κόκκινο θετική. Η ομάδα των σημάτων γύρω στα 10T εμφανίζεται μετά από λειοτρίβιση του δείγματος και αποδίδεται σε προϊόντα αποσύνθεσης.....	161
Σχήμα 11.1: Φάσμα IR των λευκών κρυστάλλων του συμπλόκου $[Cu_3\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_3]$	164
Σχήμα 11.2: Φάσμα ^{31}P NMR των λευκών κρυστάλλων του συμπλόκου $[Cu_3\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_3]$	165
Σχήμα 11.3: Δομή του συμπλόκου $[Cu_3\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_3]$ με τα άτομα υδρογόνου να έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.....	165
Σχήμα 11.4: Δομή του συμπλόκου $[Cu_3\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_3]$, χωρίς τους φαινυλικούς δακτύλιους των υποκαταστατών.....	168
Σχήμα 11.5: Σχηματική παράσταση του δακτυλίου Cu_3Se_3 με τα άτομα $Cu_2-Cu_3-Se_3-Se_1$ να βρίσκονται το ίδιο επίπεδο.....	168
Σχήμα 11.6: Δομή του συμπλόκου $\{Cu(TePiPr_2NEPiPr_2)\}_3$. Τα άτομα του φωσφόρου συνδέονται με ένα άτομο άνθρακα από την οργανική ομάδα των ισοπροπυλίων, λόγω απλότητας.....	169
Σχήμα 12.1: Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SPPh_2)N\}_2]$	171
Σχήμα 12.2: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SPPh_2)N\}_2]$. Στα πλαίσια πάνω από το φάσμα δίνεται η μεγέθυνση των δύο διπλών κορυφών.....	171
Σχήμα 12.3: Δομή του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SPPh_2)N\}_2]$, με τα άτομα υδρογόνου να έχουν παραλειφθεί.....	172
Σχήμα 12.4: Υπέρλεπτη υφή (οκταπλή διάσχιση) του πυρήνα του κοβαλτίου ($I = 7/2$) στο σύμπλοκο $[Co\{(OPPh_2)(SPPh_2)N\}_2]$. Η μέτρηση λαμβάνεται σε κρυσταλλικό δείγμα 5 % από το εν λόγω σύμπλοκο χρησιμοποιώντας το διαμαγνητικά όμοιο $Zn[(OPPh_2)(SPPh_2)N]_2$ για τη μαγνητική αραίωση.....	174
Σχήμα 12.5: Φασμάτα UV – vis διαλυμάτων σε CH_2Cl_2 100 % $CoL_2(O,S)$ (πάνω φάσμα), 50 % $CoL_2(O,S)/ZnL_2(O,S)$ (μεσαίο φάσμα) και 5 % ως προς Co^{II} $CoL_2(O,S)/ZnL_2(O,S)$ (κάτω φάσμα). Με έμφαση στην κεντρική κορυφή απορρόφησης παρατηρείται μια αξιοσημείωτη ακρίβεια στην αναλογία τιμής απορρόφησης και ποσοστού αραίωσης ως προς το σύμπλοκο του $Co(II)$	176
Σχήμα 12.6: Φάσμα IR του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$	177
Σχήμα 12.7: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$	178
Σχήμα 12.8: Δομή του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$, με τα άτομα υδρογόνου να έχουν παραλειφθεί, λόγω απλότητας.....	179

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 5.1: Εργαστήριο κρυσταλλογραφίας ακτίνων – Χ στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος).....	78
Εικόνα 5.2: Εργαστήριο Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος).....	79
Εικόνα 5.3: Άποψη του μαγνήτη (μέχρι 25 T) που χρησιμοποιείται για τη γέννηση του πεδίου Zeeman στο εργαστήριο υψηλών μαγνητικών πεδίων του Πανεπιστημίου της Φλόριντα.....	79

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 4.1: Όροι που συχνά χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό των χαρακτηριστικών των φασμάτων EPR.....	68
Πίνακας 6.1: Σύγκριση των χαρακτηριστικών συχνοτήτων δονήσεως του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ και του μετά καλίου $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$	85
Πίνακας 6.2: Σύγκριση των χαρακτηριστικών συχνοτήτων δονήσεων του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ και του μετά καλίου $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$	88
Πίνακας 7.1: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$	91
Πίνακας 7.2: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$	95
Πίνακας 8.1: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$	101
Πίνακας 8.2: Χαρακτηριστικές γωνίες της δομής του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$	101
Πίνακας 8.3: Σύγκριση των δομών του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$ που κρυσταλλώθηκε στην παρούσα εργασία (1) με τη δομή του ίδιου συμπλόκου που δημοσιεύτηκε το 1996 (2).....	105
Πίνακας 8.4: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$	108
Πίνακας 8.5: Χαρακτηριστικές γωνίες της δομής του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$	109
Πίνακας 9.1: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$	128
Πίνακας 10.1: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2]$	132
Πίνακας 10.2: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$	136
Πίνακας 10.3: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$	140
Πίνακας 10.4: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$	145

Πίνακας 10.5: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$	148
Πίνακας 10.6: Παράθεση των παραμέτρων της χαμιλτωνιανής συστήματος οκταεδρικών συμπλόκων του Ni(II) (S = 1) από τη λήψη φασμάτων EPR υψηλού πεδίου.....	156
Πίνακας 10.7: Παράθεση των παραμέτρων του zfs για οκταεδρικά σύμπλοκα του Ni(II).....	162
Πίνακας 11.1: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου $[\text{Cu}_3\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$	166
Πίνακας 11.2: Χαρακτηριστικές γωνίες της δομής του συμπλόκου $[\text{Cu}_3\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$	166
Πίνακας 12.1: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2]$	172
Πίνακας 12.2: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$	179
Πίνακας 13.1: Παράθεση των συμπλόκων ενώσεων των μετάλλων Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn με τα δισχιδή οξυγονωμένα παράγωγα του σκελετού $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$. Με έντονα γράμματα παρουσιάζονται τα σύμπλοκα τα οποία συντέθηκαν για πρώτη φορά κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής.....	182
Πίνακας 13.2: Σύγκριση των οκταεδρικών συμπλόκων με τα μόρια διαλύτη ως προς τα δομικά τους χαρακτηριστικά, τα μήκη δεσμών και τα μεγέθη γωνιών. (Σημειώνεται ότι O_i : το οξυγόνο του δισχιδούς υποκαταστάτη και O_{sol} : το οξυγόνο του μορίου διαλύτη και E = S ή Se).....	183
Πίνακας 13.3: Παράθεση των παραμέτρων της χαμιλτωνιανής του spin για τα τέσσερα οκταεδρικά σύμπλοκα του νικελίου οι οποίοι προσδιορίστηκαν ύστερα από τις καλύτερες δυνατές προσομοιώσεις στα μαγνητικά δεδομένα αλλά και στους 2-D χάρτες συντονισμού κατά τα HF EPR πειράματα.....	184
Πίνακας Π1: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$	187
Πίνακας Π2: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$	187
Πίνακας Π3: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_3]$	188
Πίνακας Π4: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$	188

Πίνακας Π5: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου [Co{(OPPh ₂)(SPPPh ₂)N} ₂ (dmf) ₂].	189
Πίνακας Π6: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου [Ni{(OPPh ₂)(SePPh ₂)N} ₂].	189
Πίνακας Π7: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου [Ni{(OPPh ₂)(SePPh ₂)N} ₂ (dmf) ₂].	190
Πίνακας Π8: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου [Ni{(OPPh ₂)(SPPPh ₂)N} ₂ (dmf) ₂].	190
Πίνακας Π9: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου [Ni{(OPPh ₂)(SPPPh ₂)N} ₂ (thf) ₂].	191
Πίνακας Π10: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου [Ni{(OPPh ₂)(SePPh ₂)N} ₂ (thf) ₂].	191
Πίνακας Π11: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου [Cu ₃ {(OPPh ₂)(SePPh ₂)N} ₃].	192
Πίνακας Π12: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου [Zn{(OPPh ₂)(SPPPh ₂)N} ₂].	192
Πίνακας Π13: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου [Zn{(OPPh ₂)(SePPh ₂)N} ₂].	193

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών κατά την περίοδο Ιανουάριος 2007-Απρίλιος 2011. Πραγματεύεται τη μελέτη συμπλόκων ενώσεων των στοιχείων μετάπτωσης Mn, Fe, Co, Ni, Cu και Zn με δισχιδείς ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες οι οποίοι περιέχουν άτομα δότες O, S, Se. Το περιεχόμενο των σελίδων που ακολουθούν διαμορφώθηκε και με τη πολύτιμη συνεισφορά των παρακάτω προσώπων, τα οποία οφείλω να ευχαριστήσω:

Πρώτα απ' όλα, ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή μου, κύριο Παναγιώτη Κυρίτση για την καθημερινή βοήθεια, την ουσιαστική συμβολή και τη συμπαράστασή του σε όλα τα στάδια της πορείας μου τα επτά συναπτά έτη που βρίσκομαι στο εργαστήριο. Η συνεισφορά του υπήρξε καταλυτική στην επίτευξη των στόχων αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ πολύ την Καθηγήτρια κυρία Χριστιάνα Μητσοπούλου, τους Καθηγητές κυρίου κυρίου Σπυρίδων Περλεπέ, Αθανάσιο Βαλαβανίδη και Κωνσταντίνο Μερτή, την Αναπλ. Καθηγήτρια κυρία Δέσποινα Σταμπάκη, τον Ερευνητή κύριο Ιωάννη Σανάκη και τον Αναπλ. Καθηγητή κύριο Κωνσταντίνο Μεθενίτη για τις ξεχωριστές υποδείξεις και τα σχόλιά τους.

Ευχαριστώ το εργαστήριο της Ανόργανης για τη φιλοξενία και την παροχή του απαραίτητου εξοπλισμού για τη μελέτη των υποκαταστατών και των συμπλόκων ενώσεων τα οποία και παρασκευάστηκαν.

Θερμές ευχαριστίες προς τους κρυσταλλογράφους Dr. Ειρήνη Μαυρίδου και Dr. Σπύρο Χατζηευθυμίου (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Ινστιτούτο Φυσικοχημείας), Dr. Κατερίνα Ραπτοπούλου, Dr. Βασίλη Ψυχάρη και Dr. Άρη Τερζή (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Ινστιτούτο Υλικών) για την επίλυση των κρυσταλλογραφικών δομών. Ευχαριστώ τον Καθηγητή κύριο Neil Robertson και την ομάδα του από το Πανεπιστήμιο του Εδιμβούργου για τη μαγνητική μελέτη των συμπλόκων καθώς και τον ερευνητή Dr. Jurek Krzystek και την ομάδα του από το Πανεπιστήμιο στη Φλόριντα για την πραγματοποίηση πειραμάτων ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού σε υψηλά πεδία και υψηλές συχνότητες. Ευχαριστώ τον κύριο Ιωάννη Σανάκη επίσης για την λήψη φασμάτων EPR.

Ευχαριστώ πολύ το διδάκτορα Δημήτρη Μαγγανά αλλά και τους υποψήφιους διδάκτορες Γιάννη Σταματόπουλο και Νίκο Λεβεσάνο για τη συνεργασία και τη βοήθειά τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω κάθε έναν από εσάς που θα αφιερώσετε τον όποιο χρόνο ανατρέχοντας στο περιεχόμενο των σελίδων που ακολουθούν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΙΜΙΔΟΔΙΦΩΣΦΙΝΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ - ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $\text{Rh}_2\text{P}_2\text{NHPRh}_2$

1.1 Εισαγωγή

Εδώ και περίπου πέντε δεκαετίες είναι γνωστοί δισχιδείς υποκαταστάτες με ετεροάτομα που περιέχουν δεσμό φωσφόρου – αζώτου. Έχει παρατηρηθεί ότι φωσφορικές ομάδες σχηματίζουν με ιδιαίτερη ευκολία δεσμούς με αζωτούχες ομάδες και ενώσεις που περιέχουν δεσμούς φωσφόρου – αζώτου (P-N) είναι χημικά πολύ σταθερές. Τα δεδομένα αυτά καθιστούν την μελέτη τέτοιων υποκαταστατών ένα αρκετά ενδιαφέρον εγχείρημα.

Το 1960 ο Schmidpeter μαζί με τους συνεργάτες του για πρώτη φορά παρουσίασαν τη σύνθεση αλλά και φασματοσκοπικές μελέτες ορισμένων ιμιδοδιφωσφινικών οξέων της μορφής $(\text{XPR}_2)(\text{YPR}'_2)\text{NH}$ (όπου X,Y = O, S και R, R' = Me, Ph), καθώς και μεταλλικών συμπλόκων τους. Στα επόμενα είκοσι χρόνια, οι μελέτες που δημοσιεύτηκαν, περιορίστηκαν στις συμπλεκτικές ιδιότητες των συμμετρικών παραγώγων, δηλαδή σε συστήματα υποκαταστατών που περιέχουν και στα δύο άτομα φωσφόρου τις ίδιες οργανικές ομάδες και τα ίδια άτομα χαλκογόνων (άτομα δότες X,Y). Τα ανιόντα $[(\text{XPR}_2)(\text{YPR}'_2)\text{N}]^-$ συμπλέκονται σε ένα μεταλλικό κέντρο και από τα δύο άτομα χαλκογόνων, σχηματίζοντας έτσι έναν εξαμελή ανόργανο (χωρίς άτομα C) χηλικό δακτύλιο MXYP_2N . Τα άτομα φωσφόρου είναι sp^3 υβριδισμένα και ο σκελετός X-P-N-P-Y των ανιόντων $[(\text{XPR}_2)(\text{YPR}'_2)\text{N}]^-$ είναι συνήθως μη επίπεδος.

Την τελευταία εικοσαετία υπάρχει πληθώρα βιβλιογραφικών αναφορών, μεμονωμένα άρθρα αλλά και ανασκοπήσεως¹⁻⁵, πάνω στη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και τη μελέτη των ιδιοτήτων ανόργανων και οργανομεταλλικών ενώσεων που περιέχουν ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες, είτε συμμετρικούς είτε ασύμμετρους ως προς τις οργανικές ομάδες και τα άτομα των χαλκογόνων. Συγκεκριμένα, τα πεδία έρευνας τα οποία συγκέντρωσαν την προσοχή ως προς τη μελέτη τέτοιου είδους συστημάτων είναι η κατάλυση⁶⁻¹⁰, η σύνθεση νέων υλικών όπως για παράδειγμα ανθεκτικά (συνήθως λανθανιδικά) σύμπλοκα για τη μελέτη σε θέματα φωταύγειας αλλά

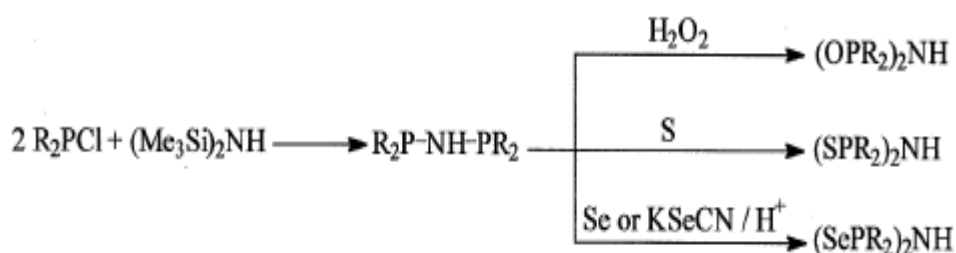
και χρήση σε συσκευές και ανιχνευτές φωτονίων¹¹⁻¹⁴, εφαρμογές σε εκχύλιση μετάλλων¹⁵ και σύνθεση μοντέλων τα οποία ομοιάζουν με κέντρα βιολογικών συστημάτων. Οι ανόργανοι χηλικοί δακτύλιοι (metallacycles) ποικίλων διαμορφώσεων που σχηματίζονται εξαιτίας της ελαστικότητας του τμήματος X-P-N-P-X^{16,17} αποτελούν εξίσου ενδιαφέρον πεδίο έρευνας.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή το ενδιαφέρον εστιάζεται σε οξειδωμένα παράγωγα του βασικού σκελετού $\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2$ και τη σύμπλεξή τους με μεταλλικά κέντρα της πρώτης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης και κυρίως από το άτομο του μαγγανίου μέχρι και τον ψευδάργυρο.

1.2 Βασικές συνθετικές μέθοδοι και δομικά χαρακτηριστικά των υποκαταστατών $(\text{XPR}_2)(\text{YPR}'_2)\text{NH}$ (X, Y = O, S, Se και R,R' = αλκύλιο, αρύλιο, OR)

Ακολουθεί η γενική περιγραφή δύο βασικών συνθετικών μεθόδων οι οποίες και κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ιμιδοδιφωσφορικών οξέων:

1.α) Μια μέθοδος για τη σύνθεση συμμετρικών υποκαταστατών του τύπου $(\text{XPR}_2)_2\text{NH}$ (όπου R αλκύλιο ή αρύλιο) είναι η οξείδωση της δι(δι-όργανο φώσφινο) ιμίνης. Κατεργασία της $(\text{R}_2\text{P})_2\text{NH}$ [είτε απομονωμένη (R= Ph) είτε χρησιμοποιούμενη in situ (R= ⁱPr)] με H_2O_2 (30%), στοιχειακό θείο ή σελήνιο, ή KSeCN (ακολουθούμενο με κατεργασία με HCl) έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των αντιστοίχων οξειδωμένων ιμιδοδιφωσφινικών υποκαταστατών σε καλές αποδόσεις (εξίσωση 1.1).



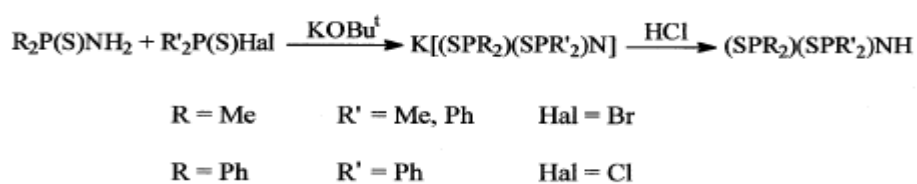
(1.1)

Οξείδωση του $(\text{SPPH}_2)_2\text{NH}$ ή του $(\text{OPPH}_2)(\text{SPPH}_2)\text{NH}$ με πυκνό HNO_3 οδηγεί επίσης στον διοξυγονωμένο υποκαταστάτη $(\text{OPPH}_2)_2\text{NH}$, γεγονός το οποίο

φανερώνει ότι οι δεσμοί P-C_{phenyl} και P-N είναι σταθεροί σε ισχυρώς οξειδωτικά αντιδραστήρια³.

1.β) Μικτά παράγωγα της μορφής (XPR₂)(YPR₂)NH μπορούν να παρασκευαστούν με πορεία δύο βημάτων οξειδωσης. Έτσι, μερική οξείδωση της (Ph₂P)₂NH με H₂O₂ (30%) προσφέρει απομόνωση του υποκαταστάτη Ph₂P-NH-P(O)Ph₂, ο οποίος μπορεί στη συνέχεια να οξειδωθεί περαιτέρω με H₂O₂, ώστε να προκύψει το διοξυγονωμένο παράγωγο¹⁸, ή να κατεργαστεί με στοιχειακό θείο ή σελήνιο οπότε να σχηματιστούν τα αντίστοιχα μικτά οξέα της μορφής (OPR₂)(YPR₂)NH, όπου (Y= S, Se)¹⁹. Ακολουθώντας μια ανάλογη πορεία, το παράγωγο με θείο και σελήνιο (SPPH₂)(SePPH₂)NH, παρασκευάζεται από τον Ph₂P-NH-P(S)Ph₂ με προσθήκη σεληνίου²⁰. Στην περίπτωση που R = ⁱPr, η διεργασία δύο σταδίων οξειδωσης επιτυγχάνεται *in situ* οδηγώντας στους υποκαταστάτες (XPⁱPr₂)(SPⁱPr₂)NH (X=O, Se)²¹.

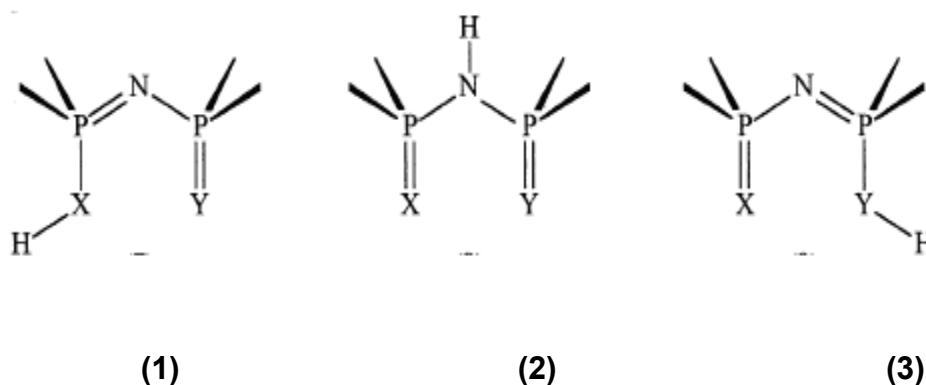
2) Μια μέθοδος με τέλεια εφαρμογή τόσο για συμμετρικά όσο και για ασύμμετρα παράγωγα (διαφορετικές οργανικές ομάδες και / ή διαφορετικά άτομα χαλκογόνων στα δύο άτομα του φωσφόρου) της γενικής μορφής (XPR₂)(YPR'₂)NH είναι η αντίδραση σύζευξης μεταξύ ενός αμιδίου, R₂P(X)NH₂, και ενός αλογονιδίου R'₂P(Y)Hal, [Hal (halide) = Cl, Br], υπό την παρουσία ενός αντιδραστήριου σύζευξης, ακολουθούμενη από όξινη κατεργασία ώστε να οδηγήσει στο αντίστοιχο οξύ. Σε προγενέστερες εργασίες, τα καλύτερα αποτελέσματα για την παρασκευή διθειοιμιδοδιφωσφινικών οξέων μέσω τέτοιων αντιδράσεων σύζευξης, είχαν επιτευχθεί κάνοντας χρήση KO^tBu ακολουθούμενη από κατεργασία του προκύπτοντος μετά καλίου άλατος με υδροχλωρικό οξύ, (εξίσωση 1.2), ενώ προσφάτως συνθετικές μέθοδοι που περιλαμβάνουν χρήση LiBu ή NaH ως αντιδραστήρια σύζευξης εφαρμόστηκαν για ένα μεγάλο αριθμό μη συμμετρικών (XPR₂)(YPR'₂)NH οξέων³.



(1.2)

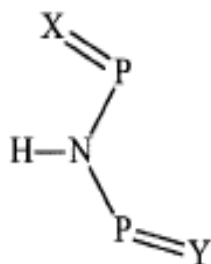
Γενικότερα, η μεγάλη πλειονότητα των ιμιδοδιφωσφινικών οξέων είναι κρυσταλλικά στερεά, διαλυτά στους οργανικούς διαλύτες και σε ορισμένες περιπτώσεις ακόμα και στο H_2O , όπως για παράδειγμα το $(SPMe_2)_2NH$, το οποίο ανακρυσταλλώνεται από H_2O . Είναι ασθενή οξέα και η οξύτητά τους μπορεί να μεταβληθεί αλλάζοντας είτε τις οργανικές ομάδες (R) είτε τα άτομα χαλκογόνων στα άτομα του φωσφόρου.

Για τα συμμετρικά και ασύμμετρα ιμιδοδιφωσφορούχα παράγωγα δύο (1 και 2, $X=Y$, ίδιες οργανικές ομάδες στα άτομα του φωσφόρου) ή τρεις (1-3, $X \neq Y$ και / ή διαφορετικές οργανικές ομάδες στα άτομα του φωσφόρου) ταυτομερείς μορφές είναι πιθανές, αντίστοιχα:

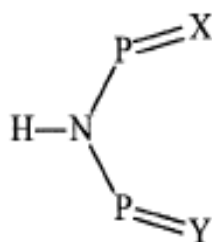


Σε προγενέστερες μελέτες είχε υποθεθεί ότι, τουλάχιστον στη στερεά κατάσταση, το όξινο πρωτόνιο συνδέεται με το άζωτο²² (δομή 2). Αυτό βασίστηκε σε δονητικά φάσματα και σε ένα μεγάλο αριθμό μελετών περίθλασης ακτίνων-Χ. Μόνο σε μια περίπτωση που αφορά το διόξο παράγωγο με τις φαινυλικές ομάδες και στα δυο άτομα του φωσφόρου, από την περίθλαση ακτίνων-Χ διαπιστώθηκε ότι το άτομο υδρογόνου συνδέεται στο οξυγόνο και όχι στο άτομο του αζώτου. Επίσης, φάσματα NMR παρείχαν ένδειξη για την παρουσία σε διάλυμα της ταυτομερούς μορφής 2.

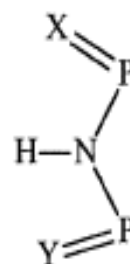
Η διαμόρφωση του σκελετού X-P-N-P-Y εμφανίζει μια μεγάλη ποικιλία, η οποία αντανακλά στη σημαντική ελαστικότητα αυτού του ανόργανου τμήματος. Έτσι χαρακτηρίζεται ως *anti* (4) (με γωνία στρέψης X-P...P-Y στην περιοχή των 150-180°) και *syn* (5 και 6) (με γωνία στρέψης X-P...P-Y μικρότερη από 90°), ανάλογα με τους σχετικούς προσανατολισμούς των δεσμών του φωσφόρου με τα χαλκογόνα.



(4)



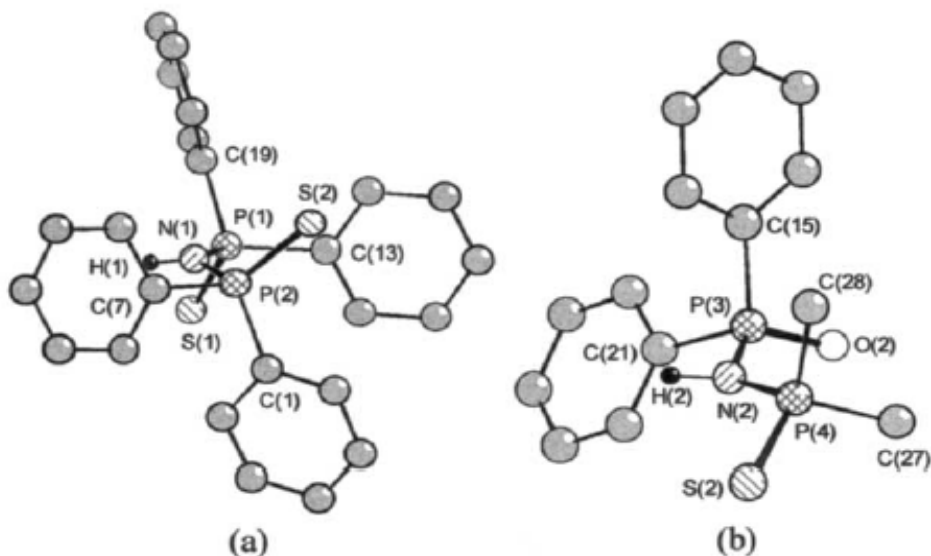
(5)



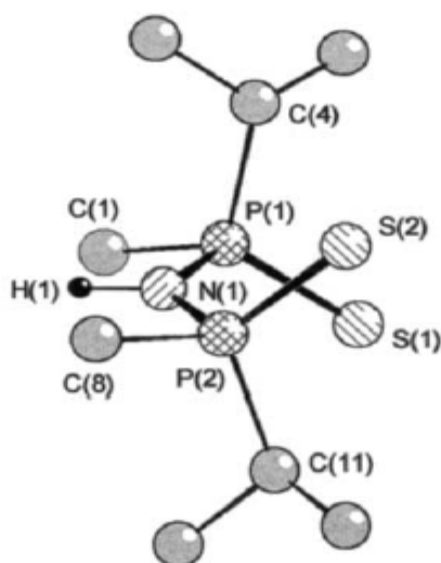
(6)

Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, οι δεσμοί P=X και P=Y μπορούν να τοποθετηθούν σε αντίθετη ή στην ίδια πλευρά του επιπέδου PNP. Οι περισσότεροι σκελετοί X-P-N-P-Y με διαμόρφωση *anti*, έχουν τοποθετημένα τα άτομα των χαλκογόνων σε αντίθετες θέσεις του επιπέδου PNP, όπως π.χ. ο υποκαταστάτης (SPPH₂)₂NH, (σχήμα 1.1a). Σε λίγες περιπτώσεις έχει εντοπιστεί διαμόρφωση *anti* X-P-N-P-Y σκελετού με τα χαλκογόνα να βρίσκονται στην ίδια πλευρά του επιπέδου PNP. Αυτή η περίπτωση παρατηρείται σε δύο από τα τρία ανεξάρτητα μόρια που βρέθηκαν στον κρύσταλλο του (OPPH₂)(SPMe₂)NH²³, (σχήμα 1.1b), (με το τρίτο να εμφανίζει διαμόρφωση *anti* και τα δύο άτομα των χαλκογόνων να είναι και στις δύο πλευρές του επιπέδου PNP).

Οι περισσότεροι σκελετοί με διαμόρφωση *syn* εμφανίζουν τη μορφή 5, με τα άτομα των χαλκογόνων σε αντίθετες πλευρές του επιπέδου PNP, όπως για παράδειγμα ο (SPⁱPr₂)₂NH, (σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.1: Η anti διαμόρφωση του σκελετού X-P-N-P-Y των υποκαταστατών: (a) $(SPPH_2)_2NH$ και (b) $(OPPH_2)(SPMe_2)NH$ ²³.



Σχήμα 1.2: Διαμόρφωση syn του σκελετού X-P-N-P-Y στον υποκαταστάτη $(SP^iPr_2)_2NH^3$.

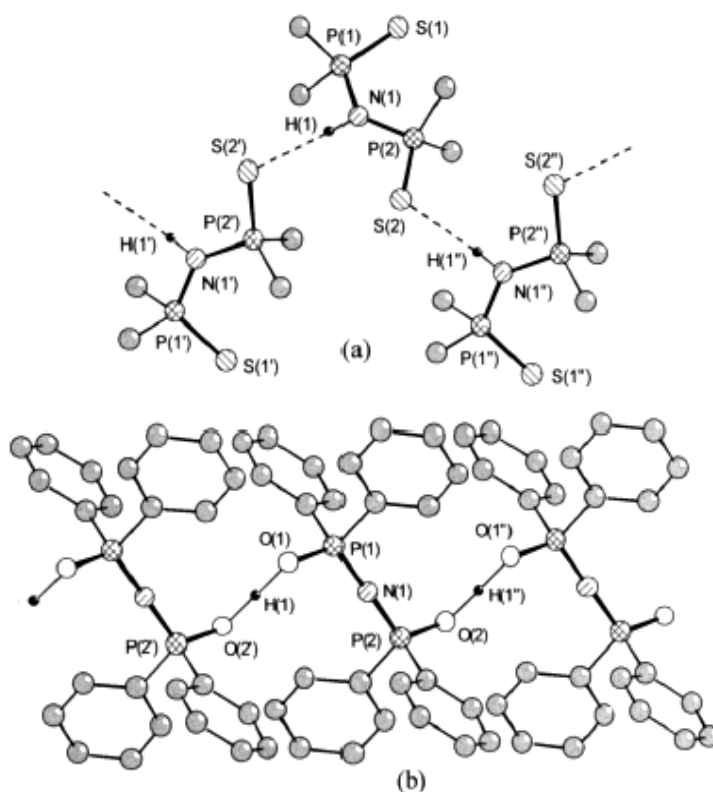
Με λίγες εξαιρέσεις, οι μοριακοί κρύσταλλοι των ιμιδοδιφωσφινικών οξέων εμφανίζουν διμερείς ή πολυμερείς συζεύξεις δια μέσω δεσμών υδρογόνου $N-H \cdots X=P$. Τα περισσότερα από τα οξέα που εμφανίζουν διαμόρφωση anti συζεύγονται σε διακριτά διμερή, όπως για παράδειγμα ο υποκαταστάτης

$(\text{SePPH}_2)_2\text{NH}^{24}$. Ο κρύσταλλος του $(\text{SPMe}_2)_2\text{NH}^{25}$, (σχήμα 1.3a), περιέχει μόρια με επίπεδα S-P-N-P-S τμήματα συζευγμένα μέσω διαμοριακών δεσμών υδρογόνου $\text{N-H}\cdots\text{S}=\text{P}$ που περιλαμβάνουν μόνο ένα άτομο χαλκογόνου από κάθε μόριο. Αντιθέτως, τα μόρια του ιμιδοδιφωσφινικού οξέος $(\text{OPPh}_2)_2\text{NH}^{3,16}$, που περιέχουν επίσης επίπεδους O-P-N-P-O σκελετούς, συνδέονται με την πολυμερική αλυσίδα διαμέσου ισχυρών, συμμετρικών και ευθύγραμμων διαμοριακών $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ δεσμών υδρογόνου (στην περίπτωση αυτή το πρωτόνιο δε συνδέεται με το άζωτο), (σχήμα 1.3b).

Για τα ιμιδοδιφωσφορούχα οξέα που εμφανίζουν διαμόρφωση *syn*, η οργάνωση των μορίων σε πολυμερικές αλυσίδες στη στερεά φάση επιβάλλεται από τον αντίθετο προσανατολισμό των ατόμων των χαλκογόνων και του πρωτονίου στη μοριακή ένωση. Για το λόγο αυτό, πολυμερικές δομές του τύπου που παρατηρήθηκαν στο παράγωγο $(\text{SPMe}_2)_2\text{NH}$, εμφανίζονται συνήθως στον κρύσταλλο των ανωτέρω περιπτώσεων, όπως για παράδειγμα στη δομή του $(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{NH}^{26}$.

Τα σύμπλοκα που παρασκευάζονται με τους ανωτέρω υποκαταστάτες, αφού οι ίδιοι έχουν αποπρωτονιωθεί (απομάκρυνση του πρωτονίου), εμφανίζουν ορισμένες κοινές συνθετικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες:

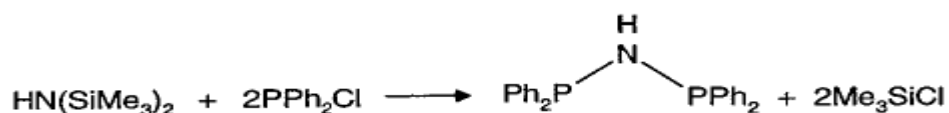
1. Τα περισσότερα σύμπλοκα παρασκευάζονται με αντίδραση μεταλλικών αλάτων με τον αποπρωτονιωμένο υποκαταστάτη, συνήθως στη μετά καλίου ή μετά νατρίου μορφή του.
2. Οι ισχυρές απορροφήσεις υπερύθρου στην περιοχή των $1250\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, που καθορίζουν τις δονήσεις τάσης $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$, είναι χαρακτηριστικές της παρουσίας τέτοιων αποπρωτονιωμένων υποκαταστατών.
3. Η έλλειψη του πρωτονίου αντανακλά σε μια φανερή μετατόπιση σε ισχυρότερο πεδίο στο ^{31}P NMR φάσμα.
4. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα φανερώνουν ότι στις περισσότερες περιπτώσεις οι δεσμοί φωσφόρου-χαλκογόνου επιμηκύνονται και οι δεσμοί φωσφόρου - αζώτου επιβραχύνονται με την αποπρωτονίωση των υποκαταστατών. Το τμήμα P-N-P παρουσιάζει κάμψη στα μέχρι τώρα γνωστά σύμπλοκα και η ελαστικότητα του σκελετού X-P-N-P-Y οδηγεί σε μια ποικιλία στερεοχημικών διαμορφώσεων των εξαμελών ανόργανων δακτυλίων MXPNPY .



Σχήμα 1.3: Πολυμερική σύζευξη στους κρυστάλλους του (a) $(\text{SPMe}_2)_2\text{NH}$ και (b) $(\text{OPPh}_2)_2\text{NH}$.³

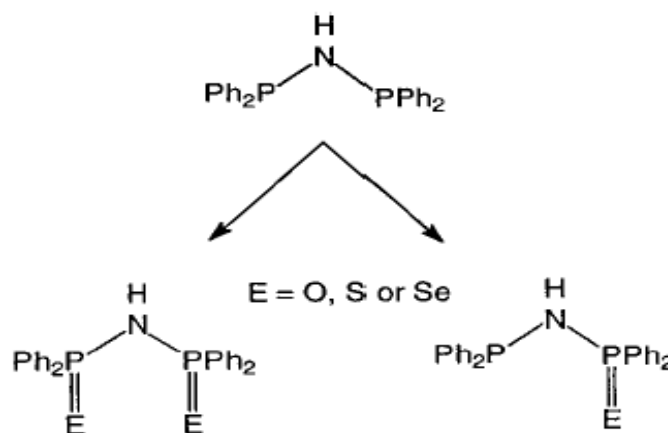
1.3 Ανάδειξη της δις διφαινυλοφωσφινοϊμίνης, $\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2$ (DPPA), και των παραγώγων της

Η δις διφαινυλοφώσφινοϊμίνη συγκέντρωσε μεγάλο ενδιαφέρον από τη στιγμή ακόμα της παρασκευής της, ενώ πολυάριθμα παραδείγματα παραγώγων και μεταλλικών συμπλόκων έχουν παρασκευαστεί. Με θέρμανση με αναρροή $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ και PPh_2Cl συντίθεται σε καλή απόδοση η DPPA^{1,27}, (εξίσωση 1.3). Σχηματίζονται οι δεσμοί P-N ενώ η απομάκρυνση του παραπροϊόντος Me_3SiCl προσδίδει τη θερμοδυναμικά προερχόμενη κινητήρια δύναμη για την περάτωση της αντίδρασης.

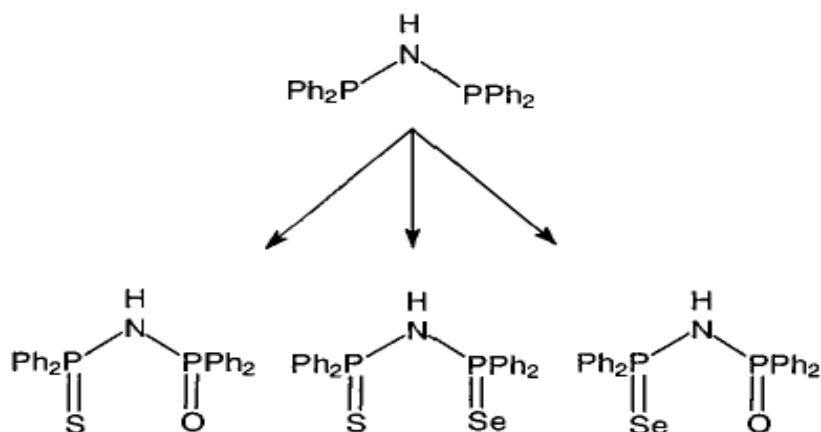


(1.3)

Τα δύο άτομα του φωσφόρου, που βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση (III), μπορούν εν συνεχεία να οξειδωθούν με τα στοιχεία των χαλκογόνων (οξυγόνο, θείο ή σελήνιο) και να σχηματίσουν μια ποικιλία υποκαταστατών^{18,28,29} (σχήμα 1.4). Έτσι διπλή οξείδωση της DPPA δίνει μια ομάδα υποκαταστατών της μορφής $[Ph_2P(E)NHP(E)Ph_2]$ (E= O, S, Se) που εμφανίζει μια εκτεταμένη συμπλεκτική χημεία με πληθώρα μετάλλων. Επιπρόσθετα, παρασκευάστηκαν υποκαταστάτες με διαφορετικό άτομο χαλκογόνου σε κάθε φώσφορο, (σχήμα 1.5) με εξαιρετικά ενδιαφέρουσα συμπλεκτική χημεία. Το 2002 δημοσιεύτηκε η σύνθεση ιμιδοδιφωσφινικού υποκαταστάτη με άτομα δότες Te³⁰. Συγκεκριμένα παρασκευάστηκε και μελετήθηκε κρυσταλλογραφικά ο υποκαταστάτης $\{[Na(tmeda)][(TePPh_2)_2N]\}_2$ που προέκυψε από την αντίδραση του άλατος $Na[Ph_2PNPPh_2]$ με σκόνη τελλουρίου σε τολουόλιο υπό την παρουσία του αντιδραστηρίου tmeda (= tetramethylethylenediamine). Η απόδοση του προϊόντος (σε μορφή κίτρινων κρυστάλλων) ήταν μικρή, 33 %, ενώ το ίδιο διαπιστώθηκε ότι είναι ευαίσθητο στον αέρα.



Σχήμα 1.4: Δυνατότητα οξείδωσης του υποκαταστάτη DPPA και παραγωγή ποικίλων παραγώγων¹.



Σχήμα 1.5: Παρουσίαση παραγώγων της DPPA με διαφορετικό άτομο χαλκογόνου σε κάθε άτομο φωσφόρου¹.

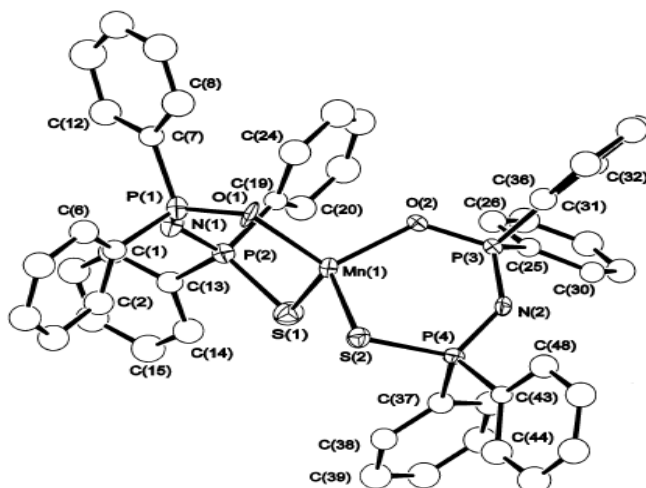
1.4 Παρασκευασμένα σύμπλοκα Mn, Fe, Co, Ni, Cu και Zn με οξειδωμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$

Επειδή έχει δοθεί έμφαση στα μεταλλικά κέντρα της πρώτης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης και κυρίως από το άτομο του μαγγανίου έως και τον ψευδάργυρο, κρίνεται σκόπιμη μια βιβλιογραφική αναφορά στις μέχρι τώρα παρασκευές συμπλόκων των μετάλλων αυτών με παράγωγα του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$.

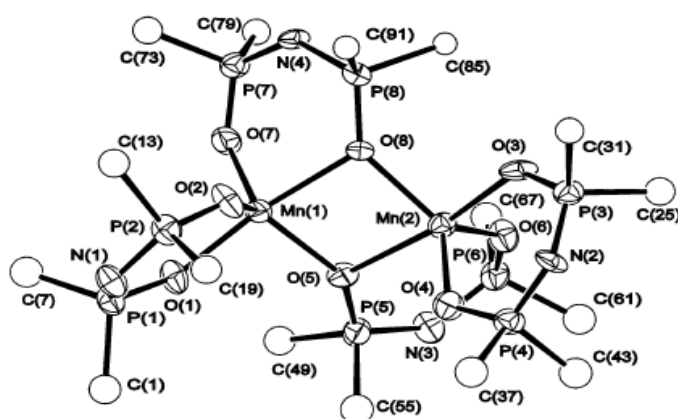
1.4.1 Σύμπλοκα του μαγγανίου

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές για τη σύνθεση και το δομικό χαρακτηρισμό συμπλόκων του μαγγανίου με συμμετρικά αλλά και ασύμμετρα, ως προς τα άτομα των χαλκογόνων, παράγωγα του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$. Συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν τα τετραεδρικά σύμπλοκα $[\text{Mn}\{(\text{SPPH}_2)_2\text{N}\}_2]$ ³¹ και $[\text{Mn}\{(\text{SePPH}_2)_2\text{N}\}_2]$ ³², ύστερα από αντίδραση του μετά καλίου άλατος των υποκαταστατών με MnCl_2 σε μεθανόλη. Απομονώθηκαν ροζ χρώματος κρύσταλλοι, στους οποίους μετά από την κρυσταλλογραφική ανάλυση υπολογίστηκε ότι τα μήκη δεσμών του μετάλλου με τα άτομα δότες κυμαίνονται για το μεν πρώτο από 2,426 έως 2,457 Å, ενώ για το δεύτερο από 2,534 έως 2,569 Å. Παράλληλα έχει συντεθεί, με ανάλογο τρόπο, το σύμπλοκο $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$ ³³ (σχήμα 1.6) ως ένα λευκό στερεό, το οποίο εμφανίζει τετραεδρική δομή^{33,34} με τα μήκη δεσμών Mn-O και Mn-S να

βρίσκονται στα 2,035 και 2,447 Å, αντιστοίχως κατά μέσο όρο. Όσον αφορά το διοξυγονωμένο υποκαταστάτη, έχει παρασκευαστεί σύμπλοκο του Mn(II) αλλά και του Mn(III). Στην πρώτη περίπτωση προέκυψε το διπυρηνικό $[\text{Mn}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]^{33}$ (λευκό στερεό) με δύο άτομα οξυγόνου από τους υποκαταστάτες να γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα (σχήμα 1.7). Στη δεύτερη περίπτωση προέκυψε ένα τρις-χηλικό, οκταεδρικό, σύμπλοκο³⁵.



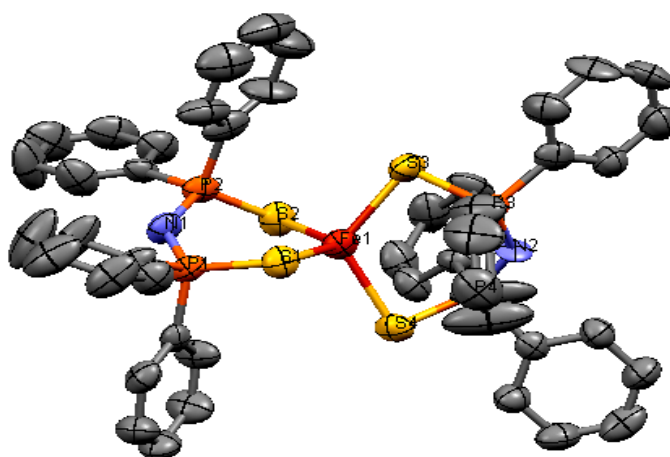
Σχήμα 1.6: Δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας³³.



Σχήμα 1.7: Δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$, με τις φαινυλικές ομάδες να έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας³³.

1.4.2 Σύμπλοκα του σιδήρου

Στο εργαστήριό μας συντέθηκε το σύμπλοκο του Fe(II) με το διθειωμένο παράγωγο του σκελετού $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$, το οποίο είχε εμφανιστεί για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία το 1971 ως ένα ελαφρώς πράσινο στερεό³⁶. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε γραμμή κενού με αντίδραση του μετά καλίου άλατος του υποκαταστάτη με FeCl_2 σε μεθανόλη, και το σύμπλοκο που προέκυψε εμφανίζεται σταθερό στον αέρα, αλλά οξειδώνεται ταχύτατα σε διάλυμα. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση που ακολούθησε την απομόνωση κρυστάλλων, μας οδήγησε σε μια τετραεδρική δομή (σχήμα 1.8) από την οποία το μήκος δεσμού Fe-S υπολογίζεται στα 2,368 Å κατά μέσο όρο.



Σχήμα 1.8: Δομή του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{SPPH}_2)_2\text{N}\}_2]$, με τα άτομα υδρογόνου να έχουν παραλειφθεί.

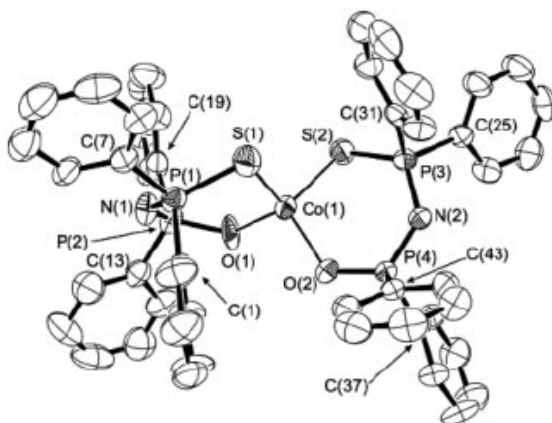
Ακόμη έχει παρασκευαστεί το οκταεδρικό σύμπλοκο του Fe(III) : $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$ ³⁷ (λευκό προϊόν) με τα μήκη δεσμών Fe-O να εμφανίζουν τιμές από 1,987 μέχρι 2,036 Å, τα οποία είναι μέσα στα όρια άλλων μηκών δεσμού Fe(III)-O που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Τέλος έχει αναφερθεί η σύνθεση και όχι ο δομικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$ ³⁸.

1.4.3 Σύμπλοκα του κοβαλτίου

Το 1999 δημοσιεύτηκε από τους L. M. Gilby και B. Piggott η σύνθεση και η δομή των συμπλόκων $[\text{Co}\{(\text{SPPH}_2)_2\text{N}\}_2]$ και $[\text{Co}\{(\text{SePPH}_2)_2\text{N}\}_2]$ ³⁹. Η σύνθεσή τους πραγματοποιήθηκε βάσει της αντίδρασης του οξικού κοβαλτίου (II) με το

μετά νατρίου άλατος του κατάλληλου κάθε φορά υποκαταστάτη, σε μεθανόλη. Το σύμπλοκο που περιέχει θείο είναι μια στερεά πράσινη ουσία, ενώ αυτό με τα σελήνια έχει μια γυαλιστερή πράσινη χροιά. Οι κρυσταλλογραφικές μελέτες απεκάλυψαν ότι το Co^{II} είναι τετραεδρικά συμπλεγμένο με τους δύο υποκαταστάτες μέσω των ατόμων του θείου και του σεληνίου. Οι αποστάσεις Co-S κυμαίνονται από 2,312 σε 2,332 Å, ενώ αυτές του Co-Se από 2,414 έως 2,442 Å. Το 2001 δημοσιεύτηκε η σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{SPPH}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2]$ ⁴⁰ με βάση την αντίδραση του $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ με τον υποκαταστάτη $(\text{SPPH}_2)(\text{SePPH}_2)\text{NH}$ και KO^tBu (για την αποπρωτονίωσή του) σε μεθανόλη, και απομονώθηκε σε καλή απόδοση ως ένα σκούρο πράσινο στερεό. Σύμφωνα με την κρυσταλλογραφική δομή, το μεταλλικό κέντρο συνδέεται τετραεδρικά με τους δύο υποκαταστάτες, ενώ υπάρχει μια δομική αταξία στα άτομα του θείου και του σεληνίου, γι' αυτό και τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που τα αφορούν δεν διακρίνονται μεταξύ τους.

Το 2007 δημοσιεύτηκε η σύνθεση και ο δομικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$ ⁴¹ (σχήμα 1.9). Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε εμμέσως από το σύμπλοκο $[\text{Co}\{\text{HN}(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{-O}\}_2\text{I}_2]$ με επίδραση NaOH σε CH_3CN . Στο τετραεδρικό σύμπλοκο που προέκυψε, ύστερα από ανάλυση των μπλε κρυστάλλων που απομονώθηκαν, υπολογίστηκε ότι τα μήκη δεσμού Co-O και Co-S βρίσκονται στα 1,979 και 2,331 Å, αντιστοίχως κατά μέσο όρο.

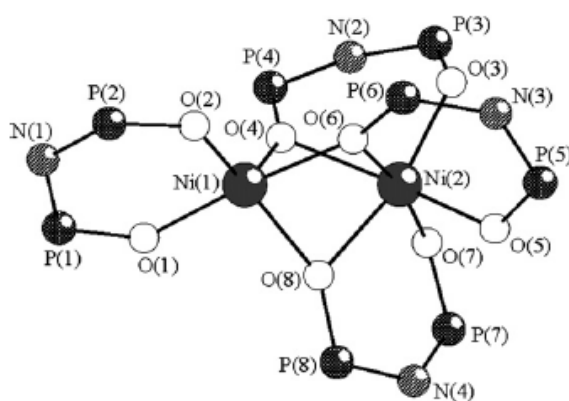


Σχήμα 1.9: Δομή του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$, με τα άτομα υδρογόνου να έχουν παραλειφθεί⁴¹.

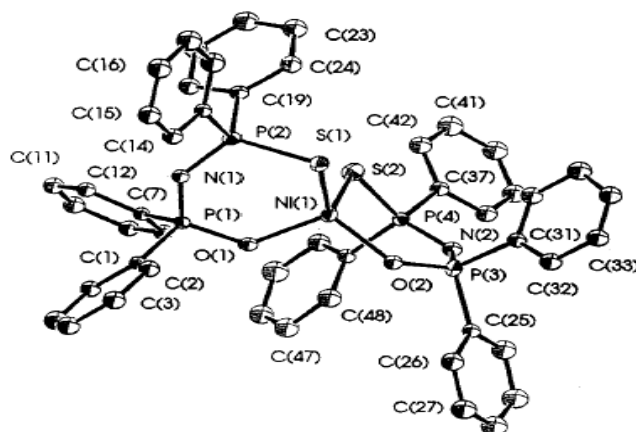
1.4.4 Σύμπλοκα του νικελίου

Κατά την αντίδραση των μετά καλίου αλάτων του διθειομένου και του δισηληνωμένου παραγώγου της $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ με $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ συντέθηκαν τα καφέ χρώματος σύμπλοκα $[\text{Ni}\{(\text{SPPH}_2)_2\text{N}\}_2]$ ⁴² και $[\text{Ni}\{(\text{SePPH}_2)_2\text{N}\}_2]$ ⁴³, αντίστοιχα. Από την κρυσταλλογραφική ανάλυση το πρώτο διαθέτει τετραεδρική δομή, ενώ το δεύτερο είναι επίπεδο τετραγωνικό. Τα μήκη δεσμού Ni-S και Ni-Se βρίσκονται στα 2,299 (εμφανώς μεγαλύτερο από ό,τι εκτιμάται για τετραεδρικό περιβάλλον) και 2,350 Å, αντιστοίχως κατά μέσο όρο. Με το διοξυγονωμένο παράγωγο, το νικέλιο σχηματίζει το διπυρηνικό $[\text{Ni}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$ (απομονώθηκαν κρύσταλλοι κίτρινου χρώματος), με συνολικώς τρία άτομα οξυγόνου από τους δύο υποκαταστάτες να γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα⁴⁴ (σχήμα 1.10).

Τέλος, το 2000 ο A. Silvestru και οι συνεργάτες του παρουσίασε τη σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$ ⁴⁵. Το πράσινο – μπλε κρυσταλλικό αυτό στερεό προκύπτει από την αντίδραση $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με τον μετά καλίου υποκαταστάτη $\text{K}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}$, σε μεθανόλη. Η δομή του συμπλόκου δίνεται στο σχήμα 1.11. Και οι δύο υποκαταστάτες συνδέονται δισχιδώς με το μεταλλικό κέντρο μέσω των δύο ατόμων των χαλκογόνων (οξυγόνου και θείου) δημιουργώντας ένα σύστημα με τον τετραεδρικό κόρο NiO_2S_2 με τα μήκη δεσμού Ni-O και Ni-S να βρίσκονται στα 1,950 και 2,306 Å, αντίστοιχα.



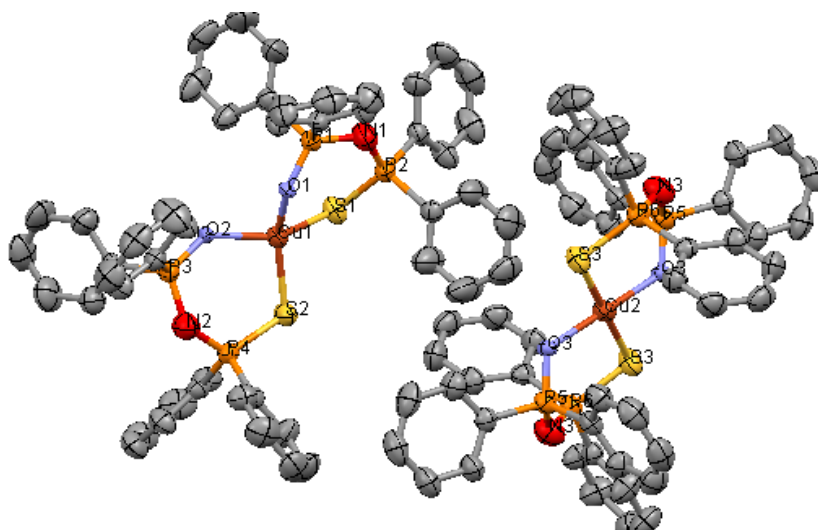
Σχήμα 1.10: Δομή του κόρου $\text{Ni}_2\text{O}_8\text{P}_8\text{N}_4$ του συμπλόκου $[\text{Ni}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$ ⁴⁴.



Σχήμα 1.11: Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPh}_2)\text{N}\}_2]$ με τα άτομα υδρογόνου να έχουν παραλειφθεί⁴⁵.

1.4.5 Σύμπλοκα του χαλκού

Τα σύμπλοκα του χαλκού με τα οξειδωμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2$ παρουσιάζουν ορισμένες ιδιομορφίες που διαφοροποιούν την παρουσία του μετάλλου αυτού σε σχέση με τη συμπεριφορά άλλων μετάλλων της πρώτης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Συγκεκριμένα, ο χαλκός σχηματίζει τριμερές κατά την αντίδρασή του με το διθειωμένο υποκαταστάτη. Στην πρώτη φάση της εν λόγω σύνθεσης προκύπτει ένα ασταθές μπλε σκούρο στερεό (πιθανότατα το μονομερές) το οποίο με την πάροδο του χρόνου αποχρωματίζεται. Οι λευκοί κρύσταλλοι που απομονώνονται οδηγούν σε ένα τριπυρηνικό σύμπλοκο. Κατά την αντίδραση CuCl_2 με το μετά καλίου άλας $\text{K}[(\text{SePPH}_2)_2\text{N}]$ προκύπτει ένα πορτοκαλί στερεό το οποίο παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες στη διαλυτοποίηση. Επίσης κατά την αντίδραση CuCl_2 με το μικτό υποκαταστάτη $\text{K}[(\text{OPPh}_2)(\text{SPh}_2)\text{N}]$ προκύπτει ένα καφέ ίζημα που αντιστοιχεί στο δις-χηλικό σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPh}_2)\text{N}\}_2]$. Μετά την απομόνωση κρυστάλλων ο δομικός χαρακτηρισμός απεκάλυψε παρουσία τετραεδρικής αλλά και επίπεδης τετραγωνικής σφαίρας συντάξεως σε αναλογία 2:1⁴⁶. Οι δύο αυτές δομές παρουσιάζονται στο σχήμα 1.12. Τα μήκη δεσμών Cu-O, P-O, P-S και P-N των δύο ανεξάρτητων μορίων είναι παρόμοια αλλά οι αποστάσεις Cu-S στον τετραγωνικό κόρο (2,3398 Å) είναι εμφανώς μεγαλύτερες από αυτές του τετραεδρικού κόρου (2,2837, 2,2931 Å).



Σχήμα 1.12: Δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$ με την παρουσία τετραεδρικής (αριστερά) και επίπεδης τετραγωνικής (δεξιά) σφαίρας συντάξεως. Τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους απλότητας⁴⁶.

Τέλος, την αναμενόμενη συμπεριφορά έχει η προσπάθεια σύμπλεξης του χαλκού με το διοξυγονωμένο παράγωγο, η οποία οδηγεί στο γαλάζιου χρώματος στερεό $[\text{Cu}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]$ ⁴⁶ επίπεδης τετραγωνικής γεωμετρίας.

1.4.6 Σύμπλοκα του ψευδαργύρου

Στο εργαστήριό μας παρασκευάστηκε το σύμπλοκο $[\text{Zn}\{(\text{SPPH}_2)_2\text{N}\}_2]$, ως ένα λευκό στερεό κατά την αντίδραση του μετά καλίου άλατος $\text{K}\{(\text{SPPH}_2)_2\text{N}\}$ με $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ σε μεθανόλη. Κρυστάλλωση με το σύστημα CH_2Cl_2 / n-εξανίου οδήγησε σε κατάλληλους προς ανάλυση κρυστάλλους, οι οποίοι παρέχουν κόρο ZnS_4 με τετραεδρική δομή. Σε βιβλιογραφικές αναφορές παρουσιάζονται τα σύμπλοκα $[\text{Zn}\{(\text{SePPh}_2)_2\text{N}\}_2]$ ⁴⁷, $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]$ ⁴⁸ και $[\text{Zn}\{(\text{SPPH}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ ⁴⁰, τα οποία, όπως αναμένεται, είναι λευκού χρώματος και διαθέτουν τετραεδρική δομή. Για το μεν πρώτο ο δεσμός Zn-Se υπολογίζεται στα 2,475 Å κατά μέσο όρο, ενώ για το δεύτερο εντοπίζονται δύο σύμπλοκα μόρια στην ασύμμετρη μονάδα και το μήκος δεσμού Zn-O βρίσκεται στα 1.950 Å. Η δομή του τρίτου κατά σειρά συμπλόκου παρουσιάζει δυσκολία στη διάκριση του είδους των χαλκογόνων, κατ' αντιστοιχία με το σύμπλοκο του κοβαλτίου $[\text{Co}\{(\text{SPPH}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.

ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΑΝΑΛΟΓΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΚΕΝΤΡΑ O-M-S (M: Fe, Co, Ni, Cu)

2.1 Εισαγωγή

Η χρησιμοποίηση μη συμμετρικών ιμιδοδιφωσφινικών υποκαταστατών όσον αφορά τα άτομα δότες (O,S ή O,Se) για τη σύνθεση σύμπλοκων ενώσεων αποτελεί κυρίαρχο τμήμα στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Τα τελευταία μάλιστα χρόνια επιλύθηκαν δομές βιολογικών συστημάτων πρωτεϊνικής φύσης τα οποία περιέχουν στα ενεργά τους κέντρα άτομα σιδήρου, κοβαλτίου, νικελίου και χαλκού συνδεδεμένα με άτομα θείου και οξυγόνου, ενώ σε ορισμένες πιο σπάνιες περιπτώσεις εμπλέκεται και το σελήνιο. Θα ακολουθήσει μια σύντομη περιγραφή των συστημάτων αυτών ως προς τα δομικά τους χαρακτηριστικά και πώς αυτά πιστεύεται ότι επηρεάζουν τη λειτουργικότητά τους, παρόλο που αρκετά σημεία χρήζουν περαιτέρω μελέτης.

2.2 Πρωτεΐνες υβριδικών πλειάδων (HCPs) από βακτήρια αναγωγής θειϊκών ιόντων

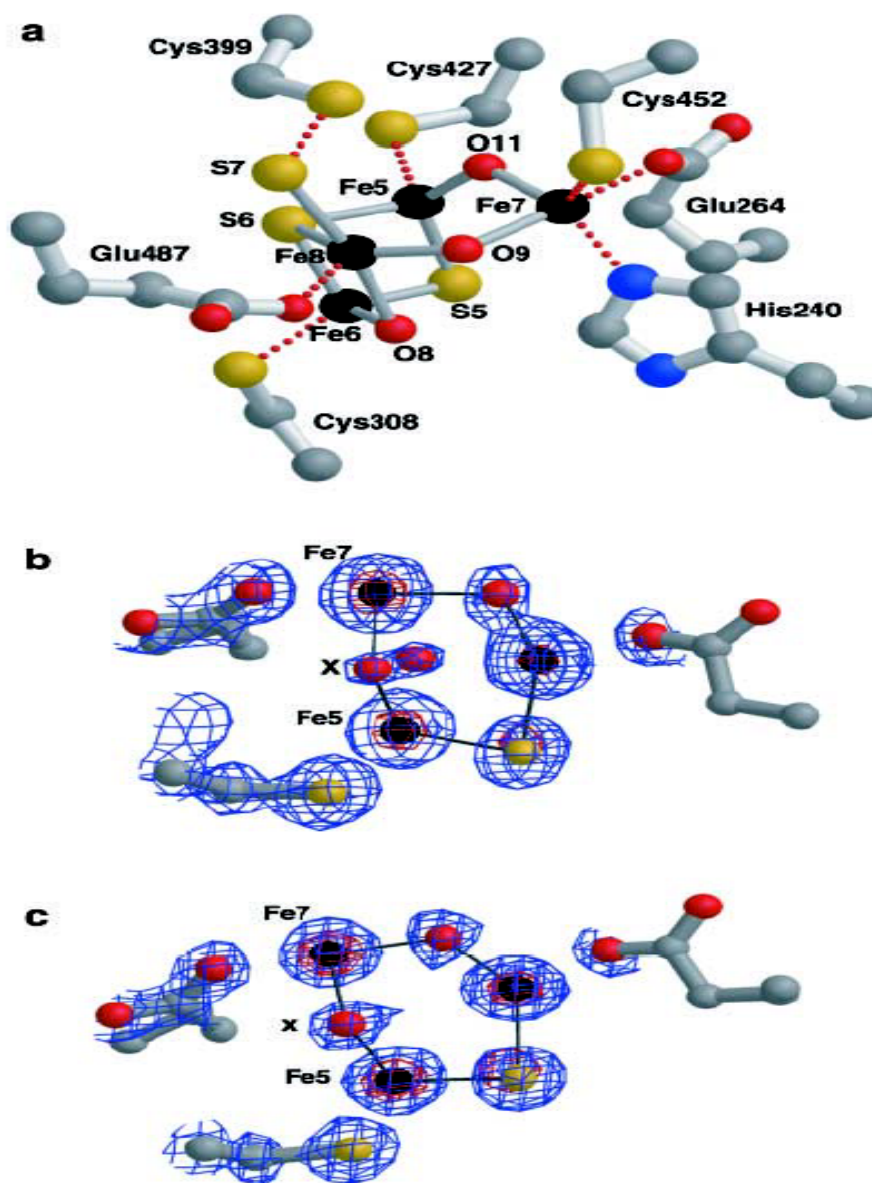
Οι πρωτεΐνες υβριδικών πλειάδων (hybrid cluster proteins, HCPs) έχουν αναγνωρισθεί σε μεγάλο αριθμό προκαρυωτικών οργανισμών, αυστηρώς αναερόβια και προαιρετικώς αναερόβια βακτήρια, καθώς και σε ευκαρυωτικά πρωτόζωα. Μελετήθηκαν οι πρωτεΐνες υβριδικών πλειάδων από δύο βακτήρια αναγωγής θειϊκών ιόντων, τα *Desulfovibrio vulgaris* (Hildenborough) (*Dv*) και *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774 (*Dd*)⁴⁹. Από τις αρχικές φασματοσκοπικές μελέτες EPR προτάθηκε η παρουσία μιας [6Fe-6S] πλειάδας και η πρωτεΐνη ονομάστηκε «πρισματική πρωτεΐνη». Μελέτες κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ της πρωτεΐνης *Dv* απομονωμένης υπό αερόβιες συνθήκες, έδειξε ότι η HCP δεν περιέχει την ανωτέρω πλειάδα αλλά έχει δύο ανεξάρτητα κέντρα 4Fe. Το ένα από αυτά είναι ένα κανονικό κυβοειδές [4Fe-4S]^{2+/1+} και το δεύτερο είναι μια πρωτότυπη πλειάδα με μια μοναδική διευθέτηση που περιλαμβάνει δύο γέφυρες θείου, δύο γέφυρες οξυγόνου-σιδήρου και έναν άγνωστο υποκαταστάτη που γεφυρώνει δύο άτομα σιδήρου.

Η νέα αυτή πλειάδα ονομάστηκε «υβριδική πλειάδα». Επίσης, κρυσταλλώθηκε μια παρόμοια πρωτεΐνη από το βακτήριο *Dd* (αναγωγής θειϊκών που έχει επίσης την ικανότητα να χρησιμοποιεί νιτρικά σαν τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων). Για να αποφευχθούν τυχόν οξειδώσεις, αλλά και για λόγους σύγκρισης, η πρωτεΐνη απομονώθηκε και κρυσταλλώθηκε υπό αναερόβιες συνθήκες.

Το υβριδικό κέντρο έχει τέσσερις καταστάσεις οξειδωσης, οι οποίες κυμαίνονται από την πιο οξειδωμένη (+6) περιλαμβάνοντας τέσσερα άτομα Fe(III) μέχρι την πλήρως ανηγμένη μορφή (+3) με τρία άτομα Fe(II) και ένα Fe(III). Οι EPR μελέτες, όσον αφορά τις μαγνητικές ιδιότητες, υπέδειξαν ότι οι δομές των HCP πλειάδων δεν επηρεάζονται από το οξυγόνο (οι HCP πλειάδες εμφανίζονται να είναι ισχυρά μη δραστικές με το οξυγόνο). Έτσι οι τρισδιάστατες δομές των HCPs από τα *Dd* και *Dn* εμφανίζουν μια αρκετά υψηλή ομοιότητα. Το σχήμα 2.1 δείχνει τα κυριότερα χαρακτηριστικά της υβριδικής πλειάδας στο *Dd* βακτήριο. Οι αποστάσεις Fe-Fe κυμαίνονται μεταξύ 2.75 Å και 5.12 Å και η πλειάδα περιέχει γέφυρες μ-O και μ-S μεταξύ των ζευγαριών των ατόμων σιδήρου, ενώ μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από ένα κύβο, με ένα από τα άτομα σιδήρου να βρίσκεται πιο μακριά από τα υπόλοιπα.

Η βασική διαφορά μεταξύ των δομών των *Dd* και *Dn* συνίσταται στο άτομο X, μεταξύ των Fe5 και Fe7. Κατά την αρχική μελέτη δομής του *Dn*, το X ερμηνεύτηκε ως ένα άτομο οξυγόνου⁵⁰. Σε μια πρόσφατη δομή, με την πρωτεΐνη να έχει απομονωθεί υπό αναερόβιες συνθήκες, παρατηρήθηκε μια διευρυμένη κορυφή ηλεκτρονικής πυκνότητας μεταξύ των Fe5 και Fe7 (σχήμα 2.1 b). Αυτή η πυκνότητα αποδίδεται καλύτερα σε δύο άτομα οξυγόνου, O10 και O11, διαχωρισμένα περίπου κατά 1.1 Å. Στην περίπτωση του *Dd*, όπου η πρωτεΐνη απομονώθηκε υπό αναερόβιες συνθήκες, η καλύτερη ερμηνεία της ηλεκτρονικής πυκνότητας (σχήμα 2.1 c) γίνεται με ένα μόνο άτομο οξυγόνου που αντιστοιχεί στη θέση O11. Όμως, η πυκνότητα στο O11 δεν είναι σφαιρική αλλά ελαφρώς διευρυμένη κατά τη θέση που μπορεί να αποδοθεί στο O10. Η θέση του σωματιδίου X, μεταξύ των Fe5 και Fe7, αντιπροσωπεύει μια προφανή θέση δέσμευσης υποστρώματος, γεγονός που συνδέει τη δομή της πρωτεΐνης με το λειτουργικό της ρόλο. Αυτός γίνεται περισσότερο

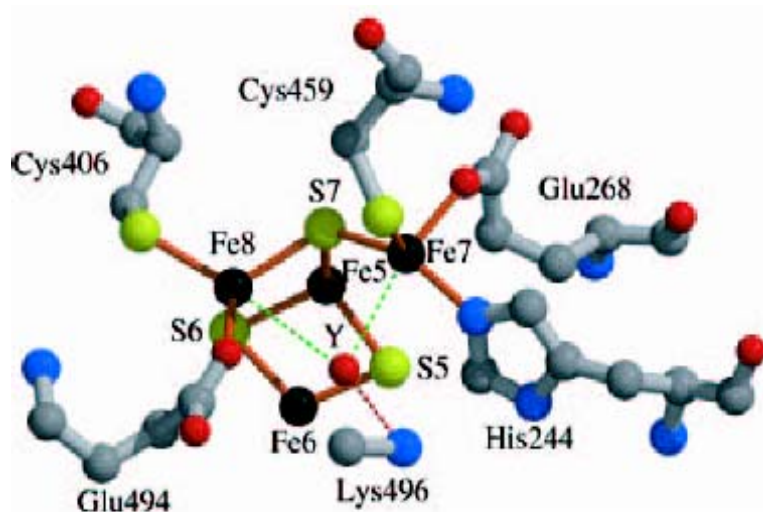
κατανοητός κατά την αναγωγή των πρωτεϊνών. Έτσι με αναγωγή με διθειονικό νάτριο παρατηρήθηκαν σημαντικές δομικές αλλαγές στην υβριδική πλειάδα.



Σχήμα 2.1: Η υβριδική πλειάδα των HCP πρωτεϊνών. a) Μορφή της πλειάδας του *Dd* βακτηρίου, b) χάρτης ηλεκτρονικής πυκνότητας γύρω από την περιοχή του ατόμου X στο βακτήριο *Dn*, c) ίδιο με το b αλλά αναφερόμενο στο βακτήριο *Dd*⁴⁹.

Λαμβάνοντας τη δομή της ανηγμένης πλειάδας των δύο βακτηρίων, παρατηρούμε ότι εισέρχεται ένα νέο μέλος (Y), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2. Το Y καθορίζεται σαν ένα μόνο άτομο οξυγόνου (OH⁻) αλλά η ηλεκτρονική

πυκνότητα δεν είναι σφαιρική και μπορεί να εκτιμηθεί, πιθανότατα, ως ένα διατομικό ή τριατομικό τμήμα⁵¹.



Σχήμα 2.2: Παρουσίαση του μοντέλου της υβριδικής πλειάδας στην ανηγμένη μορφή του βακτηρίου *Dn*. Φαίνεται ένα τμήμα Y μεταξύ των θέσεων που κατείχαν τα άτομα O8 και O9⁵¹.

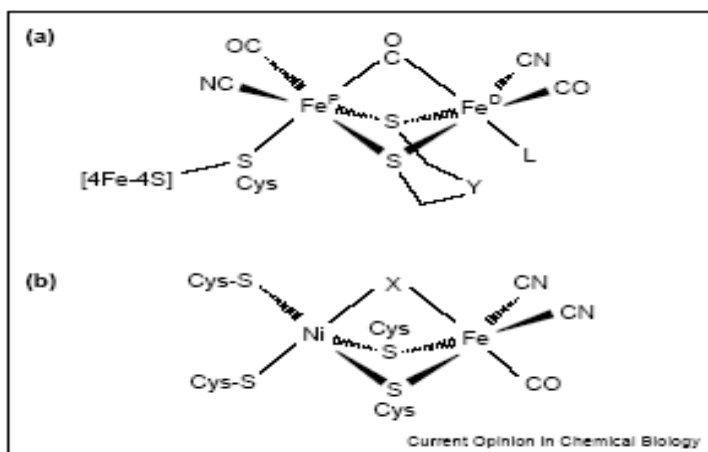
Παρόλο που οι κρυσταλλογραφικές μελέτες δεν μπορούν από μόνες τους να προσδιορίσουν με ακρίβεια τη φύση των X και Y, οι αλλαγές που παρατηρούνται στη δομή της υβριδικής πλειάδας καθώς μετατρέπεται από την ανηγμένη στην οξειδωμένη κατάσταση, και κυρίως από το γεγονός ότι κατά τη μετάβαση αυτή η πρωτεΐνη αποκτά δύο γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου (σύστημα Fe-S-O), αποτελούν ισχυρή ένδειξη για το ρόλο των HCPs ως αναγωγάσες⁵¹.

2.3 Υδρογονάσες του αυτότροφου βακτηριδίου *Ralstonia eutropha*

Το υδρογόνο παίζει ένα ζωτικό ρόλο στο μεταβολισμό των μικροοργανισμών και κατά την εξελικτική πορεία η φύση επινόησε μια ποικιλία από μεταλλοένζυμα που χρησιμοποιούν το μικρό μόριο του υδρογόνου σαν πηγή ενέργειας. Τα μεταλλοένζυμα αυτά είναι γνωστά ως υδρογονάσες και καταλύουν την αντιστρεπτή διάσπαση του μοριακού υδρογόνου σε ηλεκτρόνια και πρωτόνια ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$). Οι υδρογονάσες απαντώνται ευρέως ανάμεσα στους προκαρυωτικούς οργανισμούς αλλά και σε μερικούς ευκαρυωτικούς. Μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες που είναι οι Fe-Fe

υδρογονάσες και οι Ni-Fe υδρογονάσες, ανάλογα με τα μέταλλα που είναι παρόντα στο ενεργό κέντρο όπου λαμβάνει χώρα η μετατροπή $H_2 \rightarrow 2H^+$. Επιπρόσθετα, όλα τα ένζυμα διαθέτουν μία ή περισσότερες πλειάδες Fe-S για αποθήκευση και μεταφορά των ηλεκτρονίων. Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζεται η διευθέτηση των ατόμων στα ενεργά κέντρα.

Οι περισσότερες φυσικοχημικές μελέτες στις υδρογονάσες αφορούν τα ένζυμα Ni-Fe, τα οποία έχουν κρυσταλλωθεί και χαρακτηρίζονται από ένα σύνολο παρόμοιων χαρακτηριστικών και έτσι η πλειονότητα από αυτά χαρακτηρίζονται ως «κλασσικές» υδρογονάσες Ni-Fe (standard Ni-Fe hydrogenases). Έτσι, τα άτομα του σιδήρου και του νικελίου⁵², (σχήμα 2.3), συνδέονται μεταξύ τους με ένα ζεύγος γεφυρωτικών κυστεϊνών (από το άτομο του θείου). Ο σίδηρος περιλαμβάνει επίσης δύο ιόντα CN^- και ένα μόριο CO, έχει δε εντοπιστεί μόνο στην +2 οξειδωτική κατάσταση και είναι διαμαγνητικός. Το άτομο του νικελίου, το οποίο εμφανίζει ποικίλες οξειδωτικές καταστάσεις (είναι οξειδοαναγωγικά ενεργό), III, II και I, είναι συμπλεγμένο με δύο κυστεϊνικούς υποκαταστάτες, μερικοί από τους οποίους μπορούν να αντικατασταθούν από σεληνοκυστεϊνή, όπως στην υδρογονάση του *Desulfomicrobium baculatum*⁵³, (εμπλοκή του ατόμου του σεληνίου στη δομή των υδρογονασών).



Σχήμα 2.3 : Παρουσίαση των ενεργών κέντρων των υδρογονασών Fe-Fe (a) και Ni-Fe (b)⁵².

Οι υδρογονάσες είναι συνήθως ευαίσθητες στο οξυγόνο. Συγκεκριμένα οι Fe-Fe υδρογονάσες καταστρέφονται (κατά μη αντιστρεπτό τρόπο) από το

οξυγόνο και για το λόγο αυτό απαντώνται κυρίως σε υποχρεωτικώς αναερόβιους οργανισμούς, ενώ το οξυγόνο δεν επηρεάζει τη δομική ακεραιότητα των υδρογονασών Ni-Fe, αλλά αντιστρεπτά απενεργοποιεί την καταλυτική τους λειτουργία και γι' αυτό αυτές απαντώνται και σε αερόβιους μικροοργανισμούς.

Μια πλειάδα [4Fe-4S] τοποθετείται κοντά στο ενεργό κέντρο, σε μια δεύτερη υπομονάδα, και διοχετεύει τα ηλεκτρόνια μέσα και έξω από το σύστημα, σε έναν υποδοχέα ηλεκτρονίων, το κυτόχρωμα c_3 .

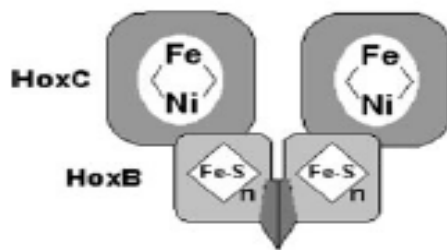
Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό της καταλυτικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα, έχουν ανιχνευθεί και υπολογιστεί μέσω μοντέλων ενεργές και μη ενεργές στο EPR καταστάσεις του ενεργού κέντρου^{54,55}. Μεταξύ αυτών ξεχωρίζουν οι πιο οξειδωμένες Ni-A και Ni-B (και οι δυο Ni^{3+}) οι οποίες είναι παραμαγνητικές ($S = 1/2$) και αναγνωρίζονται μέσω του EPR (από τις τιμές του g) και κινητικών μελετών, η σιωπηλή στο EPR Ni-S1a κατάσταση (Ni^{2+}), η παραμαγνητική Ni-C κατάσταση (Ni^{3+} , $S = 1/2$), που σχηματίζεται με αναγωγή ενός ηλεκτρονίου από την Ni-S1a κατάσταση, και περιλαμβάνει ένα γεφυρωμένο υδρίδιο (H^- από την ετερολυτική διάσπαση του υδρογόνου) μεταξύ των ατόμων του Ni και Fe.

Ορισμένοι μικροοργανισμοί που ευδοκimoούν σε περιβάλλον με οξυγόνο διαθέτουν υδρογονάσες Ni-Fe ανεκτικές στο μόριο αυτό και ικανές να μεταβολίσουν το υδρογόνο κάτω από αερόβιες συνθήκες. Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει αντικείμενο μελέτης το β-πρωτεοβακτήριο *Ralstonia eutropha* που περιέχει τρεις διαφορετικές και ανεκτικές στο οξυγόνο υδρογονάσες Ni-Fe, οι οποίες επιτρέπουν στον οργανισμό να χρησιμοποιεί το υδρογόνο ως μοναδική πηγή ενέργειας παρουσία του οξυγόνου.

Η υδρογονάση MBH (membrane bound hydrogenase) συνδέεται με την αναπνευστική αλυσίδα δια μέσου ενός β-τύπου κυτοχρώματος. Η διαλυτή υδρογονάση SH, (soluble hydrogenase) είναι ένα κυτοπλασματικό ένζυμο που ανάγει απευθείας το NAD^+ με κατανάλωση υδρογόνου. Η τρίτη υδρογονάση, η ρυθμιστική Ni-Fe υδρογονάση, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί λειτουργεί ως αισθητήρας υδρογόνου (H_2 sensing regulatory hydrogenase (RH)). Θα αναλύσουμε τη δομή των δύο τελευταίων ενζύμων έχοντας ως στόχο συστήματα μετάλλου-οξυγόνου-θείου με έμφαση στην επίδραση της δομής στη λειτουργία τους.

2.3.1 Δομικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά της υδρογονάσης RH

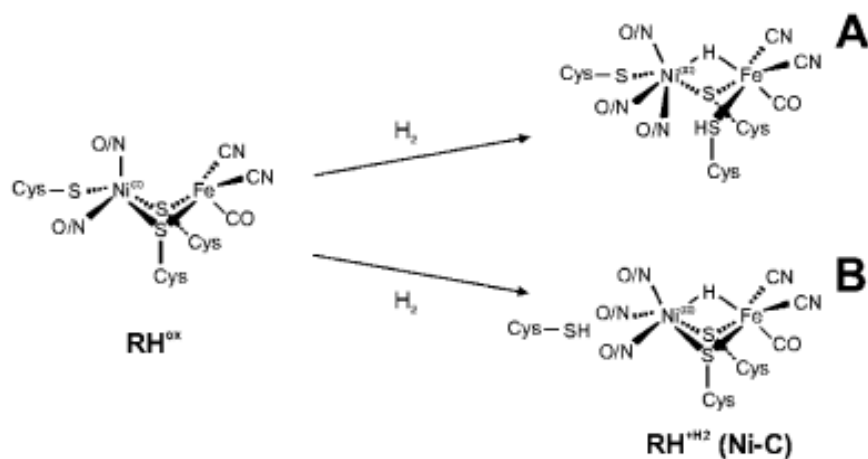
Η RH σχηματίζει ένα διπλό διμερές της μορφής $[HoxBC]_2$, (σχήμα 2.4), το οποίο συνδέεται με ένα τετραμερές από την πρωτεϊνική κινάση HoxJ. Κάθε μεγάλη υπομονάδα της RH (HoxC) περιέχει το ενεργό κέντρο Ni-Fe, με το σίδηρο να συνδέεται και εδώ με δύο ιόντα CN^- και ένα μόριο CO. Στην κάθε υπομονάδα HoxB πιθανότατα συνδέονται τρεις μη συνηθισμένες πλειάδες Fe-S οι οποίες ανάγονται κατά τη διάσπαση του υδρογόνου. Η διάσπαση αυτή διατηρείται πλήρως υπό την παρουσία O_2 και CO. Το κέντρο Ni-Fe εμφανίζεται σε δύο μόνο λειτουργικές καταστάσεις, που είναι η απομονώσιμη προς οξειδωση μορφή που περιλαμβάνει το Ni^{II} και η κατάσταση που είναι ανιχνεύσιμη με το EPR, Ni-C, η οποία σχηματίζεται με την παρουσία του υδρογόνου δίνοντας ένα υδριδικά γεφυρωμένο κέντρο $Ni^{III} - H - Fe^{II}$.



Σχήμα 2.4 : Το διπλό διμερές $[HoxBC]_2$ της Ni-Fe υδρογονάσης του βακτηρίου της *Ralstonia eutropha*⁵⁷.

Το καλοκαίρι του 2003 δημοσιεύτηκε από την ομάδα του M. Haumann μελέτη η οποία αφορά τις δομικές αλλαγές του κέντρου του νικελίου της RH κατά τη δέσμευση του υδρογόνου, με δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση φασμάτων απορρόφησης ακτίνων X (XAS)⁵⁶. Το σχήμα 2.5 εμφανίζει δομικά μοντέλα του ενεργού κέντρου της RH που κατασκευάστηκαν σε αναλογία πάντα με τη δομή του ενεργού κέντρου στις κλασσικές υδρογονάσες, υποθέτοντας την παρουσία δύο γεφυρωτικών ατόμων θείου μεταξύ του νικελίου και του σιδήρου στη ενεργή μορφή RH^{ox} . Σε κάθε περίπτωση, γίνεται εμφανής η παρουσία του συστήματος Ni-S-O τόσο στην RH^{ox} όσο και στην RH^{+H_2} μορφή. Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της RH είναι η απουσία δεσμευμένου O_2 και CO στο στάδιο Ni-C. Αυτά τα μόρια ίσως αποκλείονται από το ενεργό κέντρο εξαιτίας της περιορισμένης δυνατότητας πρόσβασης

προς αυτό. Η πιο πιθανή αιτία που εμποδίζει τη σύνδεσή τους είναι ένας υποκαταστάτης (O,N) από ένα αμινοξύ ή από ένα εσωτερικό μόριο H₂O που καταλαμβάνει την έκτη θέση σύμπλεξης στο νικέλιο (σχέση δομής και συμπεριφοράς του ενζύμου).



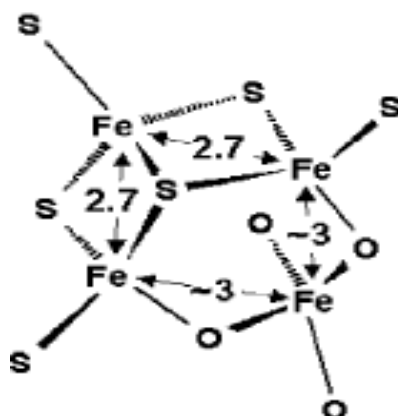
Σχήμα 2.5 : Δύο εναλλακτικές πορείες για τις δομικές αλλαγές του κέντρου Ni-Fe της RH⁵⁶.

Το Μάρτιο του 2005 δημοσιεύτηκε μία έρευνα που έριξε φως στη δομή των πλειάδων Fe-S της μικρής υπομονάδας HoxB⁵⁷. Σύμφωνα με την ανάλυση που διεξήχθη, οι πλειάδες Fe-S της HoxB διαφέρουν σαφώς από τις τρεις Fe-S πλειάδες στις μικρές υπομονάδες των κλασικών υδρογενασών Ni-Fe που κρυσταλλώθηκαν.

Τα πειραματικά αποτελέσματα δεν πρόσφεραν στοιχεία για την παρουσία πλειάδων [4Fe-4S] ή [3Fe-4S] στην RH, αλλά αντίθετα υποστηρίχθηκε η παρουσία πλειάδων της μορφής [2Fe-2S]. Αυτές πρέπει να συνδέονται με δύο κυστεΐνες και πιθανότατα με δύο ιστιδίνες. Η σύμπλεξη των ατόμων σιδήρου με υποκαταστάτες που δεν περιέχουν θείο μπορεί να εξηγηθεί από την οξειδωτική μετατροπή των κυστεϊνικών θειολών σε Cys-SOH ή Cys-SO₂H, γεγονός που έχει παρατηρηθεί και σε άλλες πρωτεΐνες. Θα πρέπει να τονιστεί ότι υβριδική πλειάδα της μορφής [4Fe-2S-2O] ανιχνεύτηκε στην *Escherichia Coli*⁵⁸, ενώ, όπως είδαμε, και στο βακτήριο *D. Desulfuricans* μια πλειάδα της μορφής [4Fe-3S-3O] (σχήμα 2.6) βρέθηκε στην εγγύς θέση με αποστάσεις Fe-Fe στα περίπου 3 Å, κάτι που επίσης παρουσιάστηκε και στην RH_{WT}. Ο σχηματισμός της αποδίδεται στην αντίδραση μιας κανονικής πλειάδας [4Fe-

4S] με το οξυγόνο και το H₂O, προκαλώντας απελευθέρωση υδροθείου και μια αλλαγή στη σύμπλεξη του σιδήρου από μια κυστεΐνη σε γλουταμινικό κατάλοιπο. Καθώς η RH λειτουργεί υπό αερόβιες συνθήκες, όμοιος σχηματισμός πλειάδας [4Fe-3S-3O] μπορεί πραγματικά να συμβεί (η πλειάδα αυτή έχει επίσης εντοπιστεί στις λεγόμενες πρισματικές πρωτεΐνες). Η αερόβια μετατροπή μιας πλειάδας [4Fe-4S] σε [4Fe-3S-3O] ενδεχομένως να είναι ένα πιο γενικό χαρακτηριστικό των πρωτεϊνών Fe-S.

Μια αρκετά χρήσιμη μελέτη που συνεισφέρει στην εξήγηση της διαφοροποίησης της δομής του ενεργού κέντρου της *Ralstonia eutropha* σε σχέση με αυτή των κλασσικών υδρογονασών, δημοσιεύτηκε τον Απρίλιο του 2005 και αφορά την ανεκτικότητα που επιδεικνύει η RH στο οξυγόνο⁵⁹. Παρουσιάστηκαν αποδείξεις ότι το σχήμα και το μέγεθος των ενδομοριακών υδρόφοβων κοιλοτήτων που οδηγούν στο κέντρο [NiFe] είναι καθοριστικά για τη μη ευαισθησία στο οξυγόνο.



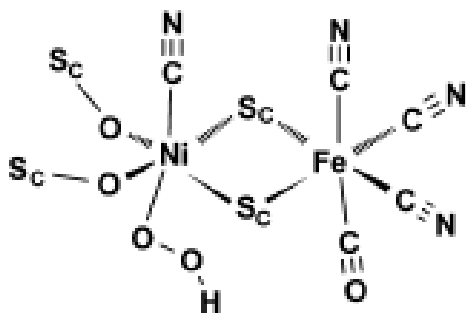
Σχήμα 2.6 : Πλειάδα της μορφής [4Fe-3S-3O] που εντοπίστηκε στο βακτήριο *D. desulfuricans* και προτάθηκε και στην περίπτωση της έξτρα πλειάδας στην περιοχή HoxB της RH_{WT}⁵⁷.

Στην περίπτωση των υδρογονασών NiFe, το κανάλι αερίων τελειώνει κοντά στο άτομο του νικελίου του ενεργού κέντρου, έχοντας στην έξοδο του δύο παρατηρούμενα υδρόφοβα αμινοξέα τη βαλίνη και τη λευκίνη. Στην κατηγορία των υδρογονασών που λειτουργούν ως αισθητήρες υδρογόνου, και αντιπροσωπεύονται από την RH της *Ralstonia eutropha* η βαλίνη και η λευκίνη αντικαθίστανται από τα πιο ογκώδη κατάλοιπα, ισολευκίνη και φαινυλαλανίνη, αντίστοιχα. Προτάθηκε ότι η παρουσία αυτών των καταλοίπων περιορίζει την έξοδο από το κανάλι και επομένως μειώνει την πρόσβαση

μεγαλύτερων μορίων από το υδρογόνο, για παράδειγμα το οξυγόνο, στο κέντρο NiFe. Σε αντίθεση με τις κλασσικές υδρογονάσεις, η RH δεν εμφανίζει ούτε την Ni-A ούτε την Ni-B κατάσταση κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, γεγονός που αποτελεί ένα ακόμη επιχείρημα για την υποστήριξη της υπόθεσης ότι το οξυγόνο δεν μπορεί να προσδεθεί στο ενεργό κέντρο της RH.

2.3.2 Δομικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά της SH υδρογονάσης

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της δομής και της οξειδωτικής κατάστασης του κέντρου Ni-Fe διαλυτής υδρογονάσης (SH)⁶⁰ που ανάγει το NAD⁺, η οποία πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της XAS νικελίου (K-edge), του EPR και της φασματοσκοπίας FTIR. Στο οξειδωμένο μη ενεργό ένζυμο, το δισθενές νικέλιο συμπλέκεται με μόνο δύο κυστεϊνικά κατάλοιπα, τρία άτομα οξυγόνου, και ένα κυάνιο σε μια γεωμετρία που πλησιάζει την οκταεδρική : $(Ni^{II}(CN)_4O_3S_2)$. Συνεπώς προτείνεται ένα ενεργό κέντρο της μορφής $(CN)(O)_3Ni(\mu-SCys)_2Fe(CN)_3(CO)$. Επειδή τέσσερα κυστεϊνικά κατάλοιπα είναι ακόμη κοντά στο νικέλιο έχει υποθεθεί ότι οι δύο ακραίες κυστεϊνικές θειόλες (Cys-SH), οι οποίες συνδέονται άμεσα με το νικέλιο στις κλασσικές υδρογονάσεις, μπορεί να έχουν χημικά μετασχηματιστεί σε Cys-SOH κάτω από τις αερόβιες συνθήκες που λειτουργεί το ένζυμο, γεγονός που δεν παρατηρείται πρώτη φορά. Έτσι βγαίνει ως συμπέρασμα ότι στην SH τα άτομα οξυγόνου των δύο Cys-SOH μπορεί να είναι απευθείας ενωμένα με το νικέλιο. Το τρίτο άτομο οξυγόνου ενδέχεται να προέρχεται από το H₂O, από ένα OH⁻ ή από ένα HOO⁻ και μπορεί εύκολα να αποσπαστεί με αναγωγή από το NADH, με περισσότερες πιθανότητες να έχει το τελευταίο. Με βάσει τα παραπάνω, το ενεργό κέντρο αντιμετωπίζεται ως μια $(CN)(CysSO)_2(OOH)Ni(\mu-CysS)_2Fe(CN)_3(CO)$ ομάδα (σχήμα 2.7). Με βάση τη δομή του ενεργού κέντρου σταθεροποιείται η Ni^{II} κατάσταση η οποία του δίνει τη δυνατότητα για : 1) γρήγορη ενεργοποίηση της διεργασίας διάσπασης του υδρογόνου αφού τα τρισθενή στάδια Ni-A,B είναι απόντα, 2) ανοχή στο οξυγόνο και 3) ένα διαφορετικό μηχανισμό διάσπασης του υδρογόνου από αυτόν στις κλασσικές υδρογονάσεις.

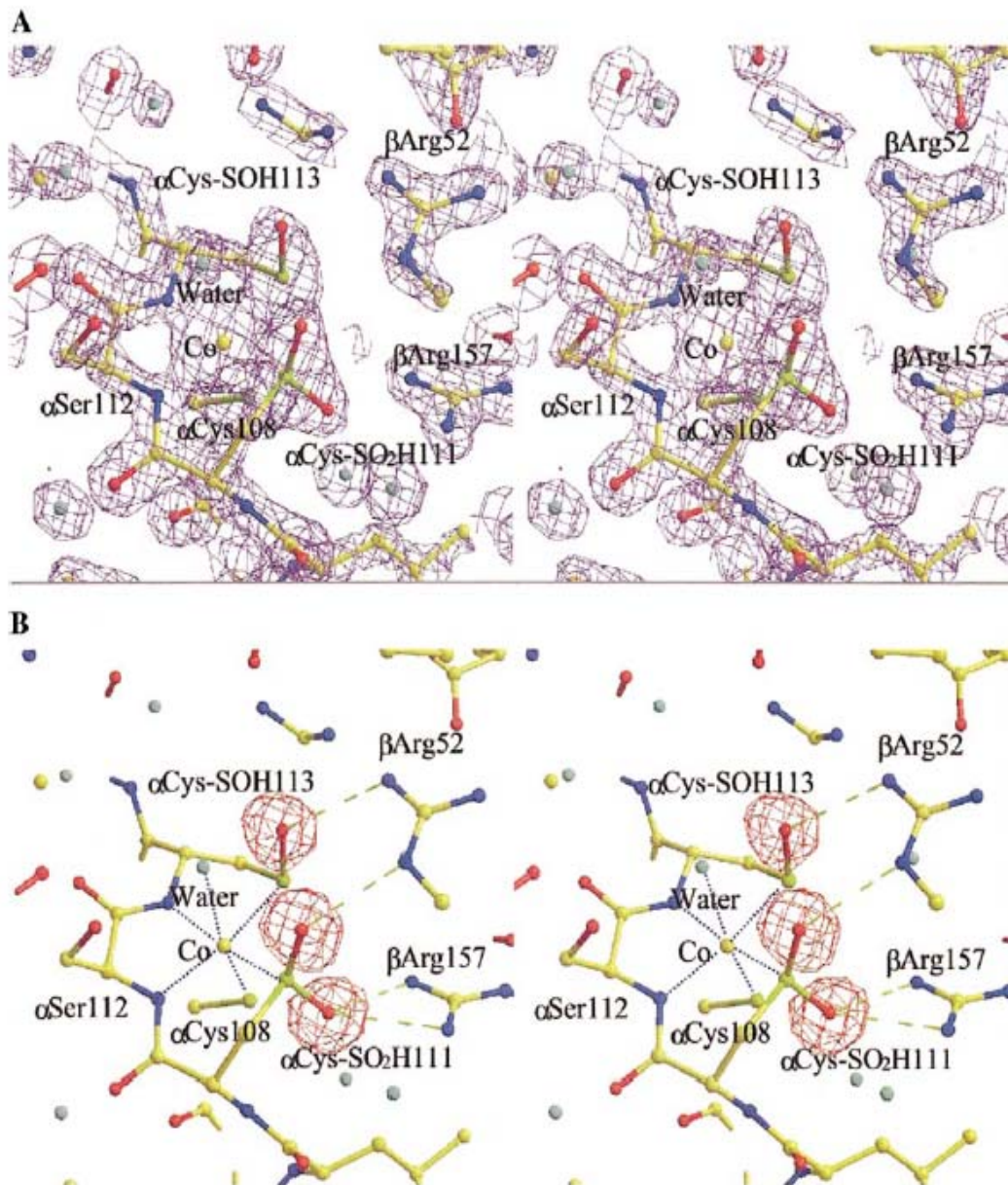


Σχήμα 2.7 : Πρόταση της δομής του κέντρου Ni-Fe στην οξειδωμένη SH. Πιθανότατα το Ni και ο Fe υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία. (Η διεύθετηση των υποκαταστατών CN/CO του Fe και των CN/OOH του Ni είναι αυθαίρετη)⁶⁰.

2.4 Νιτριλάσες κοβαλτίου

Οι νιτριλάσες (Nitrile hydratases, (NHases)) γενικά είναι ένζυμα που περιέχουν μη αιμικό σίδηρο ή μη κορρινοειδές κοβάλτιο στο καταλυτικό κέντρο τους και καταλύουν την υδάτωση των νιτριλίων στα αντίστοιχα αμίδια. Η NHase τύπου Fe εμφανίζει φωτοδραστικότητα και ενσωματώνει το μόριο του NO, πράγμα που δεν συμβαίνει στις νιτριλάσες τύπου Co.

Οι υποκαταστάτες στο άτομο του κοβαλτίου είναι τρία άτομα θείου από τα κυστεϊνικά κατάλοιπα (αCys^{108} , αCys^{111} και αCys^{113}), δύο άτομα αζώτου από αμίδια της κύριας αλυσίδας (αSer^{112} και αCys^{113}) και ένα άτομο οξυγόνου από μόριο νερού, (σχήμα 2.8 A και B). Έχει υποτεθεί ότι τα δύο κυστεϊνικά κατάλοιπα (αCys^{111} και αCys^{113}) έχουν οξειδωθεί σε κυστεϊνο-σουλφινικά και κυστεϊνο-σουλφενικά οξέα, μετά από τις διεργασίες έκφρασης, αλλά το άτομο που συνδέεται με το κοβάλτιο εξακολουθεί να είναι το θείο⁶¹. Φασματοσκοπικές μελέτες στη νιτριλάση Fe έδειξαν ότι το ενεργό κέντρο παρουσιάζει μια (πρωτότυπη) οκταεδρική δομή αποτελούμενη από υποκαταστάτες με άτομα δότες N, S και O,^{62,63} οδηγώντας σε ένα κέντρο Fe(III) χαμηλού spin.

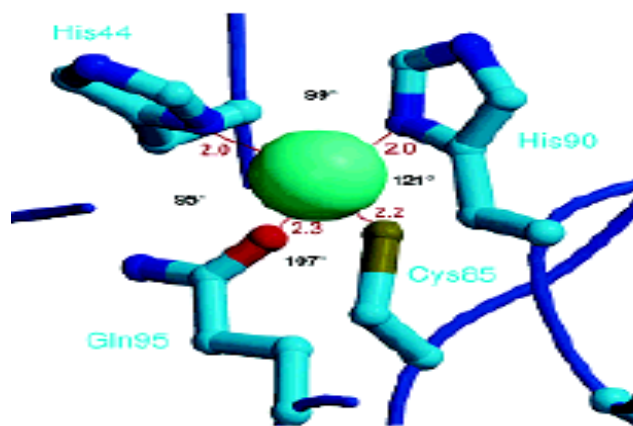


Σχήμα 2.8 : Χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας του κέντρου της νιτριλάσης του κοβαλτίου. Διακρίνεται η σύνδεση του κοβαλτίου με τα διάφορα κατάλοιπα αμινοξέων και με ένα μόριο H₂O. Οι τρεις κορυφές ηλεκτρονικής πυκνότητας στο (B) αντιπροσωπεύουν άτομα οξυγόνου, τα οποία σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου (πράσινη εστιγμένη γραμμή) με κατάλοιπα αργινίνης⁶¹.

2.5 Στελλακυανίνη

Οι στελλακυανίνες ανήκουν κατηγορία χαλκοπρωτεϊνών μεταφοράς ηλεκτρονίων, και απαντώνται σε αρκετά φυτά, με την ακριβή όμως λειτουργία τους να παραμένει άγνωστη. Το ενεργό κέντρο των χαλκοπρωτεϊνών

συνήθως περιλαμβάνει έναν τετραεδρικά παραμορφωμένο κόρο με δύο άτομα αζώτου, από δύο κατάλοιπα ιστιδίνων και δύο άτομα θείου από ένα κατάλοιπο κυστεΐνης και ένα κατάλοιπο μεθειονίνης να συνδέονται με το ιόν του Cu(II). Στην περίπτωση των στελλακυανινών η μεθειονίνη έχει αντικατασταθεί από ένα γλουταμινικό κατάλοιπο, γεγονός που οδηγεί στην εμφάνιση κέντρου O-Cu-S. Στο σχήμα 2.9 παρατίθεται η δομή του ενεργού κέντρου του Cu(II) στελλακυανίνης που απομονώθηκε από ρίζα ρεπανιού⁶⁴.



Σχήμα 2.9: Δομή του ενεργού κέντρου της στελλακυανίνης σε ρίζα ρεπανιού⁶⁴.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

3.1 Εισαγωγικά

Πολλές από τις ενώσεις των στοιχείων μεταπτώσεως είναι παραμαγνητικές και ένα μεγάλο μέρος της χημείας τους βασίζεται στις μαγνητικές ιδιότητες^{65,66,67}. Μια παραμαγνητική ουσία έλκεται από το μαγνητικό πεδίο με μια δύναμη ανάλογη με την ισχύ και τη βαθμίδα του πεδίου. Ο παραμαγνητισμός μιας ουσίας οφείλεται γενικά σε άτομα, μόρια και ιόντα με ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Κάθε τέτοιο σύστημα έχει μια καθορισμένη παραμαγνητική ροπή (αποτελούν δηλαδή μαγνητικά δίπολα) που υπάρχει απουσία εξωτερικού πεδίου. Αντιθέτως, μια διαμαγνητική ουσία απωθείται από το μαγνητικό πεδίο. Όλη η ύλη έχει την ιδιότητα αυτή σε κάποια έκταση. Η διαμαγνητική συμπεριφορά οφείλεται σε μικρές μαγνητικές ροπές που επάγονται από το μαγνητικό πεδίο και που υπάρχουν μόνο παρουσία του πεδίου. Οι ροπές που επάγονται αντιτίθενται στο πεδίο και προκαλούν απώσεις. Πάντως, η τάση των μαγνητικών διπόλων είναι να προσανατολιστούν κατά τη φορά του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου (ώστε το σύστημα να οδηγηθεί σε ενεργειακό ελάχιστο), γεγονός που εμποδίζεται από τον τυχαίο προσανατολισμό που δημιουργεί η θερμική ενέργεια kT λόγω της κίνησης και της σύγκρουσης των διπόλων. Η ενέργεια αυτή είναι πολύ μεγαλύτερη της ενέργειας προσανατολισμού, με συνέπεια ο βαθμός του προσανατολισμού να είναι μικρός. Από την άλλη πλευρά, οι αλληλεπιδράσεις των ατομικών διπόλων σε ένα σύστημα μπορούν να αυξήσουν την ενέργεια του μαγνητικού προσανατολισμού. Στην περίπτωση αυτή, η ενέργεια προσανατολισμού μπορεί να συγκριθεί με τη θερμική ενέργεια. Όταν αυτές οι μεταξύ των μαγνητικών διπόλων αλληλεπιδράσεις δεν παρατηρούνται, τότε τα υλικά θεωρούνται μαγνητικώς αραιά και υπάρχουν δύο μαγνητικές συμπεριφορές: ο παραμαγνητισμός και ο διαμαγνητισμός. Αντιθέτως, τέτοιες αλληλεπιδράσεις πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στα μαγνητικώς πυκνά συστήματα, τα οποία εμφανίζουν περίπλοκες μαγνητικές ιδιότητες, όπως ο σιδηρομαγνητισμός και ο αντισιδηρομαγνητισμός⁶⁶.

3.2 Παραμαγνητικές ροπές

Κάθε ηλεκτρόνιο, σύμφωνα με την κλασσική θεωρία, μπορεί να θεωρηθεί ως μια μικρή σφαίρα με αρνητικό φορτίο που περιστρέφεται γύρω από τον άξονά της. Το περιστρεφόμενο όμως φορτίο παράγει μαγνητική ροπή. Επιπλέον, ένα ηλεκτρόνιο που περιστρέφεται γύρω από τον πυρήνα σε κλειστή τροχιά παράγει επίσης μαγνητική ροπή. Οι μαγνητικές ιδιότητες του επί μέρους ατόμου ή ιόντος αποτελούν συνδυασμό της ροπής spin του ηλεκτρονίου και της ροπής που οφείλεται στην περιστροφή του γύρω από τον πυρήνα.

Η μαγνητική ροπή των ατόμων, ιόντων και μορίων εκφράζονται συνήθως σε μαγνητόνες Bohr, BM. Η μαγνητική ροπή, m_s , ενός ηλεκτρονίου, σύμφωνα με την κυματομηχανική, δίνεται από την εξίσωση (3.1):

$$\mu = g [s (s + 1)]^{1/2} \quad (3.1)$$

όπου s είναι η απόλυτη τιμή του κβαντικού αριθμού του spin, και g ο γυρομαγνητικός λόγος, πιο γνωστός ως παράγοντας g . Για το ελεύθερο ηλεκτρόνιο $g = 2,0023$. Έτσι λοιπόν για ιόντα στα οποία δεν υπάρχει τροχιακή συνεισφορά ($L = 0$), οι παρατηρούμενες τιμές μαγνητικών ροπών συμφωνούν με τις τιμές spin only. Γενικά όμως τα ιόντα των στοιχείων μεταπτώσεως στη θεμελιώδη καταστάσή τους, συνήθως D ή F, έχουν τροχιακή στροφορμή, και οι μαγνητικές ροπές παρέχονται από τη σχέση:

$$\mu_{S+L} = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2} \quad (3.2)$$

όπου L είναι ο κβαντικός αριθμός στροφορμής του ιόντος.

Ο παράγοντας g μπορεί να επηρεαστεί από την ανάμιξη θεμελιωδών ενεργειακών καταστάσεων με διεγερμένες, οι οποίες εμφανίζουν τροχιακή στροφορμή. Το εύρος της ανάμιξης είναι αντίστροφα ανάλογο με την ενέργεια μιας διεγερμένης κατάστασης, όπως εκφράζεται από την εξίσωση (3.3):

$$g = 2,0023(1-f\lambda/\Delta E) \quad (3.3)$$

όπου λ είναι η σταθερά της spin-orbit σύζευξης, f ένας συνθετικός αριθμητικός παράγοντας και ΔE είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ θεμελιώδους και διεγερμένων καταστάσεων.

Όπου εφαρμόζεται ικανοποιητικά η spin-orbit σύζευξη, όπως στα λανθανοειδή, η τιμή του g (ή g_J : παράγοντας διαχωρισμού των καταστάσεων κατά τη σύζευξη), δίνεται από τη σχέση:

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \quad (3.4)$$

και η δραστική μαγνητική ροπή μ_{eff} , ισούται με :

$$\mu_{\text{eff}} = g [J(J+1)]^{1/2} \quad (3.5)$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε πολλά συστήματα υπάρχει ένας μικρός παραμαγνητισμός που είναι ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία – συμβολίζεται ως TIP - και προκύπτει από τη σύζευξη της θεμελιώδους καταστάσεως του συστήματος με διεγερμένες καταστάσεις υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου (με την επίδραση πεδίου διαχωρίζονται οι J καταστάσεις). Επομένως, η μετρούμενη μαγνητική επιδεκτικότητα (βλέπε συνέχεια) είναι λογικό να διορθώνεται ως προς τον TIP όπως και ως προς το διαμαγνητισμό⁶⁵.

3.3 Μαγνητικές επιδεκτικότητες και μαγνητικές ροπές

Το μαγνητικό πεδίο όταν εισέρχεται σε αυτό μια επιφάνεια λαμβάνει διαφορετική τιμή από την τιμή που έχει στο κενό. Η διαφορά αυτή εκφράζεται από τη σχέση:

$$H = H_0 + \Delta H \quad (3.6)$$

όπου H_0 το μαγνητικό πεδίο του κενού και ΔH το μαγνητικό πεδίο που παράγεται από την πόλωση της επιφάνειας. Αναφερόμενοι στο διεθνές σύστημα πιο χρήσιμη είναι η σχέση $B = H_0 + I$, όπου B είναι η μαγνητική επαγωγή και I η ένταση του μαγνητισμού που εκφράζει τη μαγνητική ροπή ανά μονάδα όγκου. Διαιρώντας με το H_0 εκφράζεται η μαγνητική διαπερατότητα του υλικού που δίνεται από την εξίσωση (3.7):

$$B/H_0 = 1 + \kappa \quad (3.7)$$

με κ μια ποσότητα, που εκφράζει την ευκολία μιας επιφάνειας να πολώνεται μαγνητικά και ονομάζεται μαγνητική επιδεκτικότητα όγκου. Αν ένα σύστημα είναι διαμαγνητικό τότε η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι αρνητική, ενώ αν είναι παραμαγνητικό τότε είναι θετική. Πάντως είναι πιο εύκολη η μελέτη της μαγνητικής επιδεκτικότητας με βάση το βάρος, παρά τον όγκο, και έτσι χρησιμοποιούνται οι σχέσεις:

$$X = \kappa / d \quad (3.8)$$

$$X_M = M X \quad (3.9)$$

όπου d είναι η πυκνότητα και M το μοριακό βάρος. Το X ονομάζεται επιδεκτικότητα βάρους και το X_M μοριακή επιδεκτικότητα. Η τιμή X_M που υπολογίζεται από τη μέτρηση της κ διορθώνεται ως προς τη διαμαγνητική συνεισφορά και τον TIP και λαμβάνεται η διορθωμένη μοριακή επιδεκτικότητα X_M^{corr} , που είναι η πιο χρήσιμη ποσότητα για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την ηλεκτρονική δομή ενός συστήματος. Ο Pierre Curie απέδειξε ότι η παραμαγνητική επιδεκτικότητα εξαρτάται αντιστρόφως ανάλογα από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση (3.10) που αποτελεί το νόμο του Curie:

$$X_M^{\text{corr}} = C / T \quad (3.10)$$

όπου T η απόλυτη θερμοκρασία και C μια χαρακτηριστική σταθερά της ουσίας, γνωστή ως σταθερά Curie.

Η σχέση (11) που ακολουθεί δείχνει πώς μεταβάλλεται η μοριακή επιδεκτικότητα μιας ουσίας, που περιέχει ανεξάρτητα άτομα, ιόντα ή μόρια με μαγνητική ροπή μ για το κάθε ένα με τη θερμοκρασία.

$$X_M^{\text{corr}} = \frac{N\beta^2\mu^2/3k}{T} \quad (3.11)$$

όπου N είναι ο αριθμός Avogadro και k η σταθερά Boltzmann. Από τις σχέσεις (3.12) και (3.13) προκύπτει:

$$C = N\mu^2\beta^2/3k \quad (3.12)$$

και

$$\mu = \sqrt{3k/N\beta^2} \sqrt{X_M^{\text{corr}} T} \quad (3.13)$$

και αντικαθιστώντας την τιμή $\sqrt{3k/N\beta^2}$ προκύπτει:

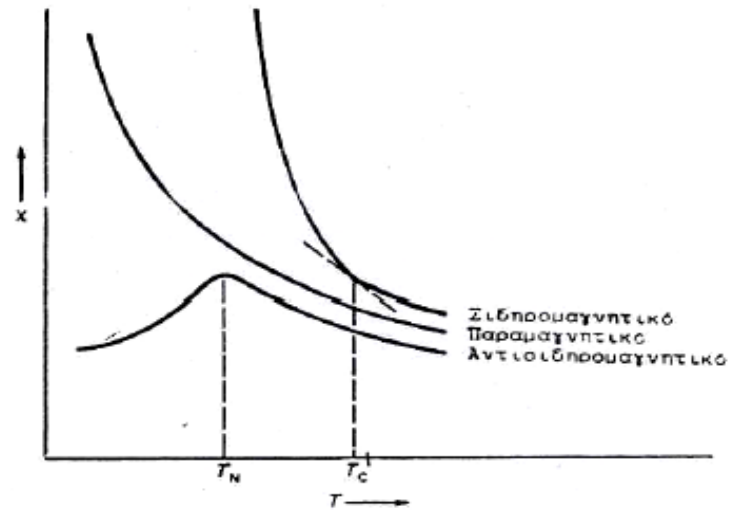
$$\mu = 798 \sqrt{X_M^{\text{corr}} T} \quad (3.14)$$

που όταν ακολουθείται ο νόμος Curie, η μ είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Επειδή όμως το γεγονός αυτό ισχύει για πολύ λίγα συστήματα απαιτείται μια μετατροπή στο νόμο του Curie $X_M^{\text{corr}} = C / (T - \theta)$, σχέση που είναι γνωστή ως νόμος Curie–Weiss με θ τη σταθερά Weiss. Η σταθερά αυτή στα μαγνητικώς πυκνά υλικά εκφράζει τις μαγνητικές ενδομοριακές ή διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (αφού στη σχέση είχε υποτεθεί θεωρητικά ότι τα δίπολα άτομα, ιόντα ή μόρια είναι εντελώς ανεξάρτητα) προσθέτοντας μια διόρθωση στη δραστική πλέον μαγνητική ροπή⁶⁵:

$$\mu_{\text{eff}} = 798 \sqrt{X_M^{\text{corr}} (T - \theta)} \quad (3.15)$$

3.4 Σιδηρο- και αντισιδηρο- μαγνητισμός

Εκτός από τον απλό παραμαγνητισμό για τον οποίο ο νόμος του Curie–Weiss και όπου η επιδεκτικότητα δεν εξαρτάται από την ισχύ του πεδίου, υπάρχουν και άλλες μορφές παραμαγνητισμού στις οποίες παρατηρείται εξάρτηση από την ισχύ του πεδίου και από τη θερμοκρασία. Δύο ενδιαφέρουσες μορφές είναι ο σιδηρο- και αντισιδηρο- μαγνητισμός. Στο σχήμα 3.1 δίνεται ποιοτική σύγκριση της εξαρτήσεως από τη θερμοκρασία, (a) του σιδηρομαγνητισμού, (b) του απλού παραμαγνητισμού (παράσταση του νόμου Curie) και (c) του αντισιδηρομαγνητισμού. Στην (a) σημειώνεται μια ασυνέχεια στη θερμοκρασία T_C , που ονομάζεται θερμοκρασία Curie. Πάνω από την T_C , η ουσία συμπεριφέρεται ως μια απλή παραμαγνητική, κάτω όμως από αυτήν μεταβάλλεται κατά διαφορετικό τρόπο και εξαρτάται από την ισχύ του πεδίου. Για τον αντισιδηρομαγνητισμό υπάρχει επίσης μια χαρακτηριστική θερμοκρασία T_N που ονομάζεται θερμοκρασία Neel. Πάνω από την T_N , η ουσία συμπεριφέρεται ως απλή παραμαγνητική, αλλά κάτω από αυτήν η επιδεκτικότητα μειώνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.1: Διαγράμματα ποιοτικής εξάρτησης της επιδεκτικότητας από τη θερμοκρασία: (a) σιδηρομαγνητισμός, (b) απλός παραμαγνητισμός και (c) αντισιδηρομαγνητισμός⁶⁵.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.

ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (EPR)

4.1 Εισαγωγή

Με τη φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού^{66,68-74} (electron paramagnetic resonance, EPR, ή electron spin resonance, ESR) μελετώνται γενικά ενώσεις με ασύζευκτα ηλεκτρόνια, όπως είναι τα παραμαγνητικά σύμπλοκα, οι ελεύθερες ρίζες κ.λπ. Για τις ενώσεις των στοιχείων μεταπτώσεως έχουμε να παρατηρήσουμε ότι πολλές φορές περιέχουν ασύζευκτα d ηλεκτρόνια και είναι παραμαγνητικές. Η ύπαρξη των ασύζευκτων ηλεκτρονίων αποτελεί αναγκαία συνθήκη για να παρατηρηθεί φάσμα EPR, δεν είναι όμως και ικανή συνθήκη. Σε πολλές περιπτώσεις υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια αλλά δεν παρατηρείται φάσμα EPR. Ειδικά για τις ενώσεις των στοιχείων μεταπτώσεως, συχνά για να παρατηρηθεί τέτοιο φάσμα πρέπει να ενσωματωθούν σε ένα κρύσταλλο διαμαγνητικού υλικού της ίδιας δομής σε μικρή συγκέντρωση. Έτσι ελαττώνεται η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα spin της παραμαγνητικής ενώσεως και επιτυγχάνεται η παρατήρηση του φάσματος EPR. Επιπλέον είναι συχνά απαραίτητο, η παρατήρηση να γίνει σε χαμηλές θερμοκρασίες, π.χ. σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) ή και πολύ χαμηλότερα (υγρού ηλίου : 4 K). Η παρουσίαση των φασμάτων EPR γίνεται με καταγραφή της έντασεως απορροφήσεως ως συνάρτηση της έντασης του μαγνητικού πεδίου, αλλά πολλές φορές και με την πρώτη παράγωγο της καμπύλης αυτής. Το μέγιστο στην καμπύλη αντιστοιχεί στο σημείο τομής της καμπύλης της παραγωγού με τον άξονα των x. Υπάρχουν δύο τεχνικές μέτρησης της απορρόφησης :

- Η τεχνική EPR συνεχούς κύματος (continuous wave EPR), κατά την οποία το δείγμα ακτινοβολείται συνεχώς με κύμα ακτινοβολίας στην περιοχή των μικροκυματικών συχνοτήτων (παραδοσιακή μέθοδος μέτρησης).

- Η τεχνική παλμικού EPR (pulsed EPR), κατά την οποία στο δείγμα επιδρά ένας έντονος παλμός μικροκυματικής ακτινοβολίας, με συνέπεια τη διέγερση των spin. Στη μέθοδο αυτή μετράται η εκπομπή κατά την επαναφορά της ένωσης στη θεμελιώδη κατάσταση.

Στη φασματοσκοπία μετρούνται οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ ατομικών και μοριακών καταστάσεων με σκοπό την εξακρίβωση της ταυτότητας, της δομής και της δράσης του υπό μελέτη δείγματος. Στη συμβατική φασματοσκοπία, η συχνότητα ν μεταβάλλεται ή σαρώνεται και η συχνότητα στην οποία σημειώνεται απορρόφηση αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά ΔE των σταθμών, κάθε φορά. Οι ενεργειακές διαφορές που εξετάζονται με το EPR είναι αυτές κυρίως που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των ασύζευκτων ηλεκτρονίων του δείγματος με ένα στατικό μαγνητικό πεδίο B_0 που παράγεται από έναν ηλεκτρομαγνήτη ή έναν υπεραγωγίμο μαγνήτη. Τυπικές τιμές του B_0 στο EPR είναι μεταξύ 0,1 T και 5 T, (Tesla: μονάδα πεδίου στη σύγχρονη βιβλιογραφία, Gauss: «παλαιότερη» μονάδα, $1T = 10^4$ G) και συχνοτήτων είναι η X-band (9-10 GHz), η Q-band (35 GHz).

4.2 Το φαινόμενο Zeeman

Η απλούστερη περίπτωση που μπορεί να παρουσιαστεί είναι αυτή ενός παραμαγνητικού κέντρου με spin $S = 1/2$. Ένα ηλεκτρόνιο εξαιτίας του φορτίου και της στροφορμής του συμπεριφέρεται σαν ένας μικρός μαγνήτης με μαγνητική ροπή. Υπό την απουσία μαγνητικού πεδίου, η μαγνητική ροπή που σχετίζεται με το ηλεκτρονικό spin προσανατολίζεται τυχαία και οι δύο ενεργειακές καταστάσεις είναι εκφυλισμένες. Η εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B_0 οδηγεί στο διαχωρισμό των δύο ενεργειακών καταστάσεων καθώς το ηλεκτρονικό spin μπορεί να προσανατολιστεί είτε παράλληλα (στάθμη χαμηλής ενέργειας) είτε αντιπαράλληλα (υψηλότερη ενεργειακά στάθμη) με το άνυσμα του μαγνητικού πεδίου (συμπεριφορά του ηλεκτρονίου σαν πυξίδα). Η κβάντωση των ενεργειακών καταστάσεων προκύπτει από την κβαντομηχανική φύση του ηλεκτρονικού spin. Η δυναμική ενέργεια του συστήματος αυτού προέρχεται από την κλασσική έκφραση για την ενέργεια ενός μαγνητικού διπόλου σε ένα μαγνητικό πεδίο και

περιγράφεται από το Χαμιλτωνιανό τελεστή του spin, που εκφράζεται σε μονάδες συχνότητας, σύμφωνα με την εξίσωση:

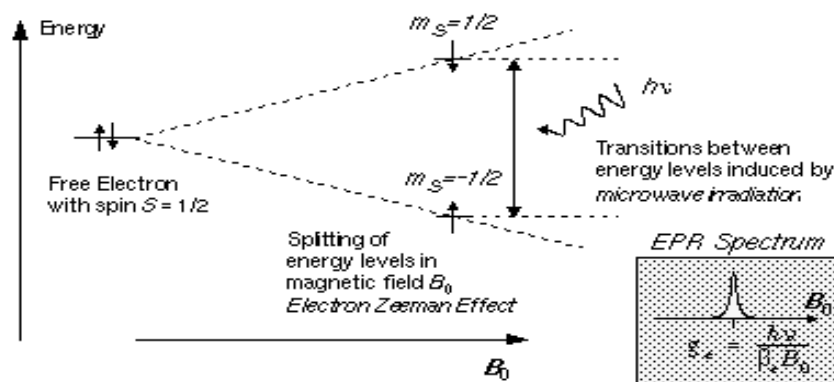
$$H = g_e \frac{\beta_e}{h} S B_0 \quad (4.1)$$

Οι ενέργειες των δύο καταστάσεων του spin χαρακτηρίζονται από τους κβαντικούς αριθμούς του spin $m_S = \pm 1/2$,

$$E(m_S) = g_e \frac{\beta_e}{h} B_0 m_S \quad (4.2)$$

Ο διαχωρισμός μεταξύ των δύο ενεργειακών καταστάσεων ονομάζεται ηλεκτρονική αλληλεπίδραση Zeeman (electron Zeeman interaction, EZI) και είναι ανάλογη του μεγέθους του B_0 , (σχήμα 4.1). Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο καταστάσεων Zeeman δίνονται από τη σχέση $\Delta E = E(m_S = +1/2) - E(m_S = -1/2) = g_e \beta_e B_0/h$ (σε Hz). Το πιο απλό πείραμα EPR που μπορεί κανείς να φανταστεί περιλαμβάνει την εφαρμογή ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου ποικίλων συχνοτήτων ν στο σύστημα αυτό. Αν η ενέργεια του πεδίου αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά ΔE , μπορεί να προκληθούν μεταπτώσεις μεταξύ των δύο καταστάσεων spin, δηλαδή το spin μεταπίπτει από τον ένα προσανατολισμό στον άλλο, και η συνθήκη απορρόφησης έχει εκπληρωθεί:

$$\Delta E = h\nu = g_e \frac{\beta_e}{h} B_0 \quad (4.3)$$



Σχήμα 4.1: Παρουσίαση της διάσχισης Zeeman για ένα σύστημα με $S = 1/2$ σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B_0 ⁶⁹.

Αντί να διατηρείται σταθερή η ένταση του μαγνητικού πεδίου και να σαρώνεται η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, μπορεί αντίθετα, να διατηρείται σταθερή η συχνότητα και να σαρώνεται το μαγνητικό πεδίο. Στην περίπτωση αυτή απορρόφηση θα συμβεί όταν το μαγνητικό πεδίο εναρμονίσει τις δύο spin στάθμες ώστε η ενεργειακή τους διαφορά να είναι ισότιμη με την ενέργεια της ακτινοβολίας. Το πεδίο αυτό ονομάζεται πεδίο συντονισμού.

4.3 Συνεισφορά της spin-orbit αλληλεπίδρασης

Αν το ελεύθερο στο χώρο ηλεκτρόνιο τοποθετηθεί σε ένα μόριο, η συνολική του στροφορμή αλλάζει, καθώς μαζί με τη στροφορμή λόγω spin (S), έχει και την τροχιακή στροφορμή (L), δημιουργώντας έτσι και μια δεύτερη μαγνητική ροπή. Οι δύο μαγνητικές ροπές αλληλεπιδρούν και η ενέργεια της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τη σχετική τους κατεύθυνση (σταδιακή εισαγωγή στοιχείου προσανατολισμού). Όπως έχει αναφερθεί, η αλληλεπίδραση αυτή αποτελεί το φαινόμενο SOC (spin-orbit coupling). Το μέγεθος της συνεισφοράς του φαινομένου SOC εξαρτάται από το μέγεθος του πυρήνα που περιέχει το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. Οργανικές ελεύθερες ρίζες με μόνο άτομα N, O, C, και H θα έχουν μικρή συνεισφορά και θα εμφανίζουν τιμές του παράγοντα g κατά τι κοντά στην τιμή g_e . Αντίθετα, η παρουσία μετάλλων μπορεί να προκαλέσει σημαντικές αποκλίσεις.

Για τα μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης, οι αλληλεπιδράσεις που είναι υπεύθυνες για τους μεγάλους ενεργειακούς διαχωρισμούς είναι η διάσχιση κρυσταλλικού πεδίου (crystal-field (CF) splitting) και η spin-orbit σύζευξη (SOC). Η συνδυασμένη επίδραση των δύο αυτών αλληλεπιδράσεων αίρει τον τροχιακό εκφυλισμό των ενεργειακών καταστάσεων των περισσοτέρων ιόντων των μετάλλων μετάπτωσης, αφήνοντας μία μη εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση, συχνά με μηδενική τροχιακή στροφορμή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο παράγοντας g να μην είναι πλέον ισότροπος (επίδραση περιβάλλοντος) – η διάσχιση των επιπέδων Zeeman εξαρτάται από τη συμμετρία του πεδίου των υποκαταστατών και τον προσανατολισμό του συστήματος στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

4.4 Ο παράγοντας g και η ανισοτροπία του

Φαίνεται ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων, η ασύζευκτη ηλεκτρονική πυκνότητα δεν εντοπίζεται σε συμμετρικά s τροχιακά, οδηγώντας σε ανισοτροπία του συστήματος, αφού οι άξονες x, y και z μπορεί να είναι μη ισοδύναμοι έχοντας ως αποτέλεσμα διακριτά σήματα, (το παραμαγνητικό κέντρο δεν κατέχει σφαιρική συμμετρία και η αλληλεπίδρασή του με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο θα εξαρτάται από τον προσανατολισμό του σχετικά με το πεδίο αυτό). Παράλληλα, η σύζευξη μεταξύ του spin (S) και της τροχιακής στροφορμής (L) ενεργοποιεί μηχανισμούς άρσης του τροχιακού εκφυλισμού (η τροχιακή στροφορμή δημιουργεί μαγνητικό πεδίο που επιδρά στο ηλεκτρονικό spin). Γενικά, για την περιγραφή ενός φάσματος EPR στη θεμελιώδη κατάσταση ενός παραμαγνητικού ιόντος, παρουσιάζεται ένας «δραστικός» χαμιλτωνιακός τελεστής spin που εξαρτάται ισχυρά από τους εμπλεκόμενους ενεργειακούς όρους και συνεπώς από το συγκεκριμένο ιόν και το περιβάλλον του. Η επιρροή του περιβάλλοντος εμπεριέχεται σε έναν αριθμό από παραμέτρους όπως ο πίνακας g (g-matrix) και ο ταυστής D (D-tensor) του διαχωρισμού μηδενικού πεδίου (για $S > 1/2$).

Στο πρώτο παράδειγμα που δόθηκε (η πιο απλή περίπτωση), το μόνο μαγνητικό πεδίο που «απασχολεί» το ηλεκτρονικό spin είναι το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B_0 και το άνυσμα του spin S προσανατολίζεται είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα προς το B_0 . Όπως αναφέρθηκε, πρόσθετα εσωτερικά πεδία, μεταφερόμενα στο ηλεκτρονικό spin από τη SOC, είναι παρόντα στα μοριακά συστήματα και τα οποία μπορεί να είναι ισχυρότερα από το εξωτερικό πεδίο. Αυτά τα πεδία σχετίζονται με τη συμμετρία του μορίου. Το δραστικό πεδίο B_{eff} , που αισθάνεται το ηλεκτρονικό spin σε ένα μοριακό ή κρυσταλλικό περιβάλλον, είναι η επικάλυψη του εξωτερικού και των εσωτερικών πεδίων. Συνεπώς για ένα ανισοτροπικό σύστημα η εξίσωση (4.1) γράφεται ως εξής:

$$H = g_e \frac{\beta_e}{h} B_{eff} S = \frac{\beta_e}{h} B_0 g S \quad (4.4)$$

Στο δεύτερο μέρος της εξίσωσης (4.4), η εξαρτώμενη από τον προσανατολισμό διακύμανση του διαχωρισμού Zeeman εκφράζεται από έναν

(3x3) πίνακα αλληλεπίδρασης g . Η πληροφόρηση για τη συμμετρία των εσωτερικών πεδίων μεταφέρεται στον πίνακα g και μπορεί να επιτευχθεί πειραματικά προσδιορίζοντας τις κύριες τιμές του πίνακα αυτού (ορίζοντας τους άξονες που διαγωνιοποιούν τον τελεστή). Το άθροισμα των διαγώνιων στοιχείων ενός τελεστή ονομάζεται αποτύπωμα. Γενικά ο πίνακας g θα είναι ορθορομβικός και εκφράζεται στο κύριο σύστημα αξόνων του (principal axes system, PAS), ως

$$g = \begin{bmatrix} g_x & & \\ & g_y & \\ & & g_z \end{bmatrix}$$

όπου (x,y,z) στο PAS και g_x , g_y και g_z είναι οι βασικές τιμές του g . Ανάλογα με τη θέση του B_0 στο κύριο σύστημα αξόνων, το εφαρμοζόμενο πια πεδίο προσδιορίζεται εισάγοντας την κατάλληλη έκφραση του g στην εξίσωση (4.3). Εξαιτίας της ανισοτροπίας του g , το πεδίο συντονισμού για μια συγκεκριμένη συχνότητα μικροκυμάτων θα εξαρτηθεί από τον προσανατολισμό του δείγματος στο πεδίο και η σταθερότητα του αποτυπώματος του g τελεστή υπό συνθήκες περιστροφής των αξόνων σημαίνει πως σε διαλύματα υψηλής ροής η θέση του συντονισμού προσδιορίζεται από το μέσο όρο των διαγώνιων στοιχείων του g –τελεστή που καλείται πλέον παράγοντας g και υπολογίζεται από τη σχέση (4.5), λαμβάνοντας τις υψηλότερες τιμές στα χαμηλά πεδία και αντίστροφα.

$$g = hv / (\beta_e B_0) \quad (4.5)$$

Η διαφοροποίηση της τιμής του g παράγοντα από αυτήν του ελεύθερου ηλεκτρονίου οφείλεται, όπως προαναφέρθηκε, στο φαινόμενο SOC που λαμβάνει χώρα μεταξύ της θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης. Καθώς τα τροχιακά είναι προσανατολισμένα στο μόριο, το μέγεθος αυτής της ανάμειξης είναι εξαρτώμενο του προσανατολισμού, ή ανισότροπο. Σε διάλυμα χαμηλού ιξώδους η ανισοτροπία αυτή καταστρέφεται. Δε συμβαίνει όμως το ίδιο όταν τα παραμαγνητικά συστήματα έχουν καθορισμένο προσανατολισμό, όπως στους μονοκρυστάλλους. Η τιμή του g του EPR φάσματος ενός

μονοκρυστάλλου μεταβάλλεται καθώς περιστρέφεται ο κρύσταλλος μέσα στο φασματόμετρο, εξαιτίας της ανισοτροπίας. Η ανισοτροπία του παράγοντα g ταξινομείται σε τρεις κατηγορίες, κατά περίπτωση προσανατολισμού (πίνακας 4.1). Η πρώτη κατηγορία ονομάζεται ισότροπη (isotropic) όπου όλοι οι κύριοι g παράγοντες είναι ίδιοι ($g_x = g_y = g_z$). Στην κατηγορία αυτή ανήκει το κυβικό πεδίο: πχ. τετραεδρική, οκταεδρική γεωμετρία. Η δεύτερη, αξονική (axial) όπου υπάρχει ένας μοναδικός άξονας που διαφέρει από τους άλλους δύο ($g_x = g_y \neq g_z$). Τέλος η τρίτη κατηγορία ονομάζεται ρομβική (rhombohedral) και λαμβάνει χώρα όταν όλοι οι κύριοι άξονες διαφέρουν μεταξύ τους ($g_x \neq g_y \neq g_z$).

Πίνακας 4.1: Όροι που συχνά χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό των χαρακτηριστικών των φασμάτων EPR.

Περιβάλλον	Θέση συμμετρίας	Τιμή g	Σταθερά υπέρλεπτης σύζευξης
Ισότροπο	$x = y = z$	$g_x = g_y = g_z$	$A_{xx} = A_{yy} = A_{zz}$
Αξονικό	$x = y \neq z$	$g_x = g_y \neq g_z$	$A_{xx} = A_{yy} \neq A_{zz}$
Ρομβικό	$x \neq y \neq z$	$g_x \neq g_y \neq g_z$	$A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$

Η Χαμιλτωνιανή που περιγράφει την ανισοτροπία του g , την εξάρτηση δηλαδή της αλληλεπίδρασης κατά Zeeman από τη γωνία που σχηματίζει το μαγνητικό πεδίο με ένα συγκεκριμένο άξονα που καθορίζεται από τη τοπική συμμετρία του μαγνητικού συστήματος, μπορεί πιο αναλυτικά να πάρει τη μορφή:

$$H = \beta (g_{xx}B_xS_x + g_{yy}B_yS_y + g_{zz}B_zS_z) \quad (4.6)$$

4.5 Αλληλεπίδραση υπέρλεπτης δομής

Μέχρι στιγμής, η αλληλεπίδραση του ηλεκτρονικού spin με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο οδηγεί σε ένα φάσμα EPR με μία μόνο γραμμή η οποία μπορεί να διευρυνθεί λόγω της ανισοτροπίας g . Η γνώση του g -παράγοντα προσδίδει χρήσιμες μεν πληροφορίες, όμως δεν προσφέρει περαιτέρω γνώση για τη μοριακή δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υπό εξέταση συστήματος. Το περιεχόμενο πληροφοριών του φάσματος EPR σαφώς αυξάνεται αν πυρήνες με κβαντικό αριθμό του spin $I > 0$ βρεθούν στο

περιβάλλον του ηλεκτρονικού spin, όπως για παράδειγμα ^1H ($I = 1/2$) ή άτομα ^{15}N ($I = 1$) ή ^{59}Co ($I=7/2$). Η εγγενής στροφορμή spin των πυρήνων αυτών σχετίζεται με μια μαγνητική ροπή. Μαζί με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B_0 , το ηλεκτρονικό spin δέχεται τώρα και τα τοπικά μαγνητικά πεδία από τους πυρήνες που γειτνιάζουν με το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. Η αλληλεπίδραση του ηλεκτρονικού spin με αυτές τις πυρηνικές μαγνητικές ροπές ονομάζεται υπέρλεπτη αλληλεπίδραση (hyperfine interaction, HFI). Όπως και με το ηλεκτρονικό spin, έτσι και το πυρηνικό spin I κβαντίζεται σε ένα μαγνητικό πεδίο οδηγώντας σε πυρηνικό διαχωρισμό Zeeman των πυρηνικών καταστάσεων spin. Η πυρηνική αλληλεπίδραση Zeeman (nuclear Zeeman interaction, NZI) η οποία και είναι αρκετά μικρότερη από την EZI, εκφράζεται ως εξής:

$$H_n = -g_n \frac{\beta_n}{h} I B_0 \quad (4.7) ,$$

όπου g_n είναι ο δίχως διαστάσεις πυρηνικός παράγοντας g , μια σταθερά που εξαρτάται από τον τύπο του πυρήνα, και β_n είναι η πυρηνική μαγνητόνη ($\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$). Το αρνητικό πρόσημο σε σχέση με το ηλεκτρονικό φαινόμενο Zeeman σημαίνει πως είναι η ενέργεια των ηλεκτρονίων που ουσιαστικά διασχίζεται λόγω του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, στις ενεργειακές στάθμες του ηλεκτρονικού spin. Στη συνέχεια λαμβάνει περαιτέρω διάσχιση των ενεργειακών σταθμών του spin, λόγω του πυρηνικού spin. Για δεδομένο πυρηνικό κβαντικό αριθμό I παρατηρείται διαχωρισμός σε $(2I + 1)$ ενεργειακά επίπεδα, τα οποία χαρακτηρίζονται από ένα πυρηνικό μαγνητικό κβαντικό αριθμό του spin $m_I = I, I - 1, \dots, -I$ και διαχωρίζονται από την υπέρλεπτη σταθερά σύζευξης a . Τρεις κύριοι μηχανισμοί με διαφορετική φυσική προέλευση συνεισφέρουν στη σύζευξη μεταξύ ηλεκτρονικού και πυρηνικού spin. Ο πρώτος είναι η αλληλεπίδραση διπόλου – διπόλου μεταξύ των μαγνητικών ροπών του ηλεκτρονικού και πυρηνικού spin σε αναλογία με την κλασική διπολική αλληλεπίδραση μεταξύ των μαγνητικών ροπών. Ένας δεύτερος παράγοντας είναι η επίδραση πόλωσης του spin, στην οποία η ασύζευκτη ηλεκτρονική πυκνότητα στα τροχιακά σθένους πολώνει την κατανομή των ηλεκτρονίων στα τροχιακά του κόρου. Ο τρίτος μηχανισμός γίνεται σημαντικός αν υπάρχει πεπερασμένη πυκνότητα spin του

ηλεκτρονικού spin στον πυρήνα. Αυτή είναι η περίπτωση της συνεισφοράς των s τροχιακών σε μοριακό τροχιακό. Ο ενεργειακός όρος για αυτό είναι η αλληλεπίδραση επαφής Fermi και εκφράζεται ως εξής :

$$H_{\text{contact}} = \frac{2\mu_0}{3h} g \beta_e g_n \beta_n |\Psi(0)|^2 S I \quad (4.8)$$

Ο όρος $|\Psi(0)|^2$ είναι η πιθανότητα παρουσίας του ασυζεύκτου ηλεκτρονίου σε s τροχιακό. Η αλληλεπίδραση επαφής Fermi είναι ισοτροπική και λαμβάνεται υπόψη και σε συστήματα με ασύζευκτα ηλεκτρόνια σε p-, d- και f- τροχιακά. Ο όρος αυτός είναι σημαντικός για σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης μόνο όταν υπάρχει χαμηλή συμμετρία γιατί τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια είναι συνήθως d και η ανάμιξη d και s ηλεκτρονίων μπορεί να επιτευχθεί μόνο όταν έχουν την ίδια συμμετρία. Γενικά, η HFI θα είναι ανισότροπη εξαιτίας της διπολικής αλληλεπίδρασης, με εξαίρεση συστήματα όπου το ανισότροπο μέρος κατά μέσο όρο απαλείφεται. Και οι δύο μηχανισμοί ενώνονται και συγκροτούν τον πίνακα υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης A, ενώ ο ακόλουθος όρος προστίθεται στη χαμιλτωνιανή spin:

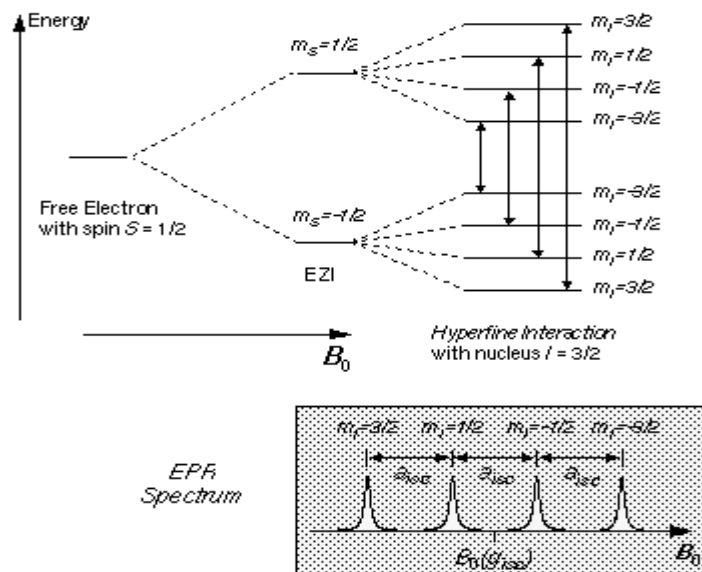
$$H = SAI \quad (4.9)$$

ο δε πίνακας υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης A είναι:

$$A = \begin{bmatrix} A_x & & \\ & A_y & \\ & & A_z \end{bmatrix}$$

Σε μια πιο απλή περίπτωση, στο σχήμα 4.2, παρουσιάζεται το φάσμα EPR με την επίδραση της υπέρλεπτης συζεύξεως στο ενεργειακό διάγραμμα, για την απλή περίπτωση ισότροπης EZI και HFI με ένα spin $I = 3/2$. Η σύζευξη μεταξύ του ηλεκτρονικού και πυρηνικού spin οδηγεί σε διάσχιση κάθε ηλεκτρονικής κατάστασης spin σε τέσσερις στάθμες. Ακτινοβόληση με μικροκύματα έχει ως αποτέλεσμα τις μεταπτώσεις μεταξύ των σταθμών, με τους κανόνες επιλογής να είναι οι εξής : $\Delta m_S = \pm 1$ και $\Delta m_I = 0$ (με μόνο το ηλεκτρονικό spin να

επηρεάζεται από την ακτινοβόληση). Οι τέσσερις επιτρεπόμενες μεταπτώσεις φαίνονται στο ενεργειακό διάγραμμα του σχήματος .



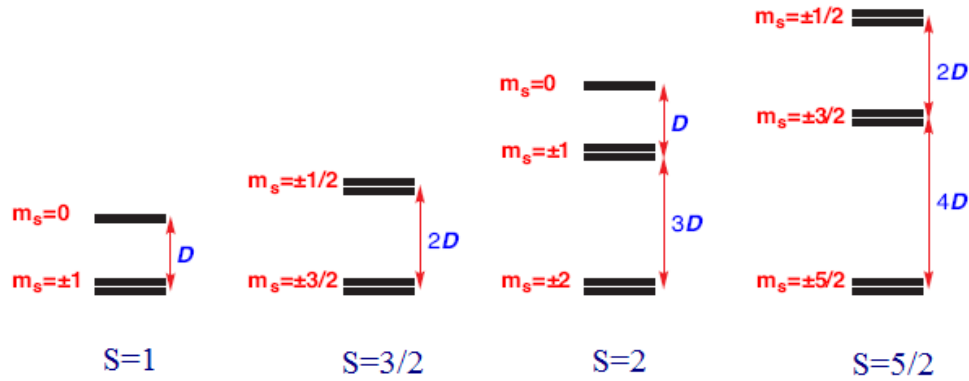
Σχήμα 4.2: Διάγραμμα σταθμών ενέργειας και φάσμα EPR συστήματος spin με ένα ηλεκτρόνιο $S=1/2$ και πυρήνα με $I = 3/2$ και ισότροπες ήλεκτρο Zeeman (g_{iso}) και υπέρλεπτες (a_{iso}) αλληλεπιδράσεις⁶⁹.

4.6 Η λεπτή δομή – διάσχιση μηδενικού πεδίου

Ο όρος « λεπτή δομή » προέρχεται από την οπτική φασματοσκοπία κατά την άρση του εκφυλισμού των ενεργειακών σταθμών ενός όρου, λόγω της SOC. Κατ' αναλογία, στο EPR σε συστήματα με $S > 1/2$, αίρεται ο εκφυλισμός των μικροκαταστάσεων spin. Αυτό οφείλεται στην ηλεκτρονική δομή και την κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας στο spin σύστημα και καθώς δεν εξαρτάται από την παρουσία του μαγνητικού πεδίου ονομάζεται διάσχιση μηδενικού πεδίου (zero field splitting). Άλλωστε, σύμφωνα με το θεώρημα Kramers, συστήματα με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων $S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ είναι πάντα διπλώς εκφυλισμένα απουσία μαγνητικού πεδίου, με τις διπλέτες αυτές να διαχωρίζονται εντός μαγνητικού πεδίου. Αν ο διαχωρισμός είναι μικρότερος από το κβάντο ενέργειας της μικροκυματικής ακτινοβολίας τότε προκύπτουν EPR σήματα. Το φαινόμενο του μηδενικού πεδίου οφείλεται στη spin σύζευξη των ηλεκτρονίων και περιγράφεται από δύο χωρικές παραμέτρους / τανυστές:

Τον αξονικό όρο μηδενικού πεδίου D , ο οποίος είναι ένας 3×3 χωρικός τελεστής που καταστρέφει τον εκφυλισμό των μικροκαταστάσεων, και τον ρομβικό όρο μηδενικού πεδίου E , ο οποίος διαχωρίζει τις σχηματιζόμενες διπλέτες και εκφράζει την απόκλιση από την αξονική συμμετρία.

Υποθέτοντας αξονική συμμετρία, ($E=0$) και $D < 0$, οι ενεργειακές στάθμες για διάφορα συστήματα spin παρατίθενται στο σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3: Ο διαχωρισμός των ενεργειακών σταθμών σε μηδενικό πεδίο για συστήματα αξονικής συμμετρίας⁶⁶.

Η επίδραση του μηδενικού πεδίου στην κυματοσυνάρτηση που περιγράφει μία δεδομένη κατάσταση spin, συνήθως μελετάται με την ακόλουθη Χαμιλτωνιανή φαινομενολογία:

$$H = \beta B g S + B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 \dots, \quad (4.10)$$

όπου: O ο αντίστοιχος τελεστής του spin,

B_2^i ($i=0,2$) οι όροι μηδενικού πεδίου δευτέρου βαθμού,

B_4^k ($k=0, 2, 4$, ή $0, 3$ αναλόγως της συμμετρίας) οι όροι μηδενικού πεδίου τετάρτου βαθμού,

Οι υπόλοιποι όροι (υπέρλεπτης δομής, τετραπολικής ροπής και υψηλότερου βαθμού Zeeman αλληλεπιδράσεις) έχουν παραληφθεί.

Συνήθως, η παραπάνω Χαμιλτωνιανή παίρνει τη μορφή:

$$H = \beta B g S + D \left(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E (S_x^2 + S_y^2) + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 \quad (4.11)$$

με $D \equiv 3B_4^0$ και $E \equiv B_4^0$, τους πιο συχνά χρησιμοποιούμενους δευτέρου βαθμού όρους μηδενικού πεδίου.

Οι τέταρτης τάξης παράμετροι προκύπτουν μόνο για $S \geq 3/2$, ενώ οι έκτης τάξης (παραλήφθηκαν ανωτέρω) υπεισέρχονται για συστήματα με $S \geq 3$.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν ένα σύστημα και οδηγούν στη διάσχιση του μηδενικού πεδίου είναι ουσιαστικά δύο, η ελάττωση της συμμετρίας από την κυβική και η σύζευξη spin και τροχιακής στροφορμής. Πρέπει να γίνει κατανοητό εξ αρχής πως οι δύο αυτοί παράγοντες είναι συνεργικοί στη δημιουργία μίας χαρακτηριστικής και μοναδικής διάσχισης του μηδενικού πεδίου για το κάθε σύστημα spin.

Ο πρόσθετος αυτός όρος είναι ενεργός απουσία εξωτερικού πεδίου και περιγράφεται ως:

$$H_{zfs} = SDS \quad (4.12)$$

Η αλληλεπίδραση μηδενικού πεδίου μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερη από την EZI, εξαρτώμενη από τη συμμετρία του πεδίου των υποκαταστατών και τη σύζευξη των ηλεκτρονικών spin.

4.7 Συνολική έκφραση της χαμιλτωνιανής του spin

Ο τελευταίος όρος της χαμιλτωνιανής του spin που θα αναφερθεί απαντάται σε πυρήνες με πυρηνικό κβαντικό αριθμό του spin $I > \frac{1}{2}$. Η φυσική πηγή του όρου αυτού είναι η αλληλεπίδραση της ηλεκτρικής τετραπολικής ροπής των πυρήνων αυτών με τη βαθμίδωση του ηλεκτρικού πεδίου. Αυτή η βαθμίδωση του πεδίου προέρχεται από άνισες κατανομές των ηλεκτρικών φορτίων γύρω από τον πυρήνα. Η NQI, (nuclear quadrupole interaction), όπως ονομάζεται αυτή η αλληλεπίδραση, εκφράζεται από τη σχέση:

$$H_{nqi} = IQI \quad (4.13)$$

όπου Q είναι ο πυρηνικός τετραπολικός τελεστής. Η NQI μπορεί να αντιμετωπιστεί με τον ίδιο τρόπο όπως και το ZFS. Η επίδρασή της όμως στο φάσμα EPR είναι αρκετά μικρότερη οπότε ο όρος αυτός μπορεί συχνά να παραληφθεί.

Ολοκληρώνοντας, οι ενεργειακοί όροι που παρουσιάστηκαν ανωτέρω και περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονικών και πυρηνικών spin, μεταξύ τους αλλά και με το περιβάλλον τους, προστίθενται ώστε να συμπληρώσουν τη χαμιλτωνιανή του spin:

$$H_{sp} = \frac{\beta_e}{h} B_0 g S + SDS + SAI - g_n \frac{\beta_n}{h} |B_0 + IQI \quad (4.14)$$

4.8 Φασματοσκοπία EPR υψηλών συχνοτήτων και υψηλού πεδίου (HF-EPR)

Ο ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός σε πολλαπλές υψηλές συχνότητες (95 – 700 GHz) και σε υψηλά μαγνητικά πεδία (μέχρι 25 T), είναι γνωστός ως EPR υψηλού πεδίου (HF-EPR) και αποτελεί σχετικά νέα τεχνική⁷⁵⁻⁷⁷. Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέθοδος του HF-EPR στη συμπλεκτική χημεία των στοιχείων μετάπτωσης και συγκεκριμένα σε μονοπυρηνικά σύμπλοκα. Υπάρχουν αρκετά σύμπλοκα παραμαγνητικών μεταλλικών ιόντων των στοιχείων μετάπτωσης για τα οποία το συμβατικό EPR (με πεδία κάτω από 2 T και συχνότητες που δεν υπερβαίνουν τα 35 GHz) είναι λιγότερο από ιδανικό. Συστήματα με ($S > 1/2$) η επίδραση του διαχωρισμού μηδενικού πεδίου (zfs) κάνει το σύμπλοκο «σιωπηλό» στο EPR με βάση τη συμβατική μεθοδολογία, ή οδηγεί σε ένα φάσμα με περιορισμένες πληροφορίες. Παραδείγματα του πρώτου αποτελούν αρκετά ακεραίου spin ιόντα όπως το Mn(III) και Fe(II) ($S=2$), ενώ του τελευταίου μπορούν να αναφερθεί ο υψηλού spin Fe(III) ($S=5/2$).

Το zfs εκπορεύεται κατά κάποιον τρόπο από τη spin-orbit σύζευξη, και από τη στιγμή που η τάξη μεγέθους της ποικίλει αισθητά μεταξύ διαφορετικών μεταλλικών ιόντων και επιπρόσθετα λόγω του πλήθους των πιθανών γεωμετριών, έτσι και το μέγεθος του zfs κυμαίνεται από πολύ μικρές τιμές της τάξης των 10^{-1} cm^{-1} για υψηλής συμμετρίας σύμπλοκα του Mn(II), μέχρι και τιμές των 10^2 cm^{-1} για οκταεδρικά σύμπλοκα του Co(II). Το συμβατικό EPR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις κατώτερες τιμές zfs τις ανωτέρω διακύμανσης, ενώ για τις πιο υψηλές τιμές παραμέτρων μπορεί να συμβάλλει η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συστημάτων. Με την ανάπτυξη αλλά και την εξέλιξη που γνώρισε την τελευταία δεκαετία το EPR σε υψηλές συχνότητες και υψηλά πεδία, είναι εφικτή, μεταξύ των άλλων η μελέτη συμπλόκων με μεγάλες τιμές zfs, του οποίου οι παράμετροι παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των συστημάτων.

Η μεθοδολογία εξαγωγής των παραμέτρων της χαμιλτωνιανής του spin σε ένα HFEPN φάσμα είναι, επί της αρχής, η ίδια με τη συμβατική φασματοσκοπία EPR: προσομοίωση του φάσματος χρησιμοποιώντας ένα αρχικό σύνολο από παραμέτρους, σύγκριση των προσομοιώσεων με το πείραμα και ρύθμιση των παραμέτρων της προσομοίωσης μέσω επαναλήψιμων διεργασιών μέχρι να επιτευχθεί ικανοποιητική συμφωνία. Αν το δείγμα είναι κρυσταλλικό, η διεργασία της προσομοίωσης περιλαμβάνει το σχηματισμό περιγράμματος σκόνης, παίρνοντας το μέσο όρο όλων των χωρικών προσανατολισμών ενός μονοκρυστάλλου με βάση το μαγνητικό πεδίο.

Σχετικά πρόσφατα έχει επιτευχθεί μια πιο αναλογική προσέγγιση στη διεξαγωγή των παραμέτρων της χαμιλτωνιανής του spin από τα δεδομένα ποικίλων συχνοτήτων. Οι συντονισμοί οι οποίοι ανιχνεύονται σε ποικίλες συχνότητες συγκεντρώνονται σε μια ομάδα δεδομένων δύο διαστάσεων (πεδίο συναρτήσεως συχνότητας ή ενέργειας). Η ομάδα αυτή προσαρμόζεται έτσι ώστε να μηδενιστεί η απόκλιση υπολογισμένων και πειραματικών πεδίων συντονισμού. Σε μια πιο πρόσφατη βελτιστοποίηση, επιτρέπεται η καταγραφή δεδομένου φάσματος σε κάθε επιθυμητή συχνότητα. Αυτή η μέθοδος αντλεί το πλεονέκτημά της από τον αυξημένο αριθμό σημείων – δεδομένων τα οποία οδηγούν και σε αυξημένη ακρίβεια στις παραμέτρους της χαμιλτωνιανής του spin, επιτρέποντας έτσι τον υπολογισμό των zfs παραμέτρων. Τέλος, η ίδια μεθοδολογία εξάγει όχι μόνο τις ακριβείς τιμές του zfs αλλά και των τιμών του πίνακα g.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

5.1 Συνθέσεις – Χαρακτηρισμοί και μελέτη ιδιοτήτων

Χρησιμοποιήθηκαν οι δισχιδείς ιμιδοδιφωσφινικοί υποκαταστάτες $(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{NH}$, $(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{NH}$ και $(\text{OPPh}_2)_2\text{NH}$ οι οποίοι και χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία IR και NMR. Με αυτούς τους υποκαταστάτες συντέθηκαν σύμπλοκες ενώσεις μετάλλων της πρώτης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Κοιτώντας ενδελεχώς τις βιβλιογραφικές αναφορές για ανάλογα σύμπλοκα παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν δομικά για πρώτη φορά τα ακόλουθα: $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{EPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$ (E = S, Se), $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{EPPH}_2)\text{N}\}_3]$ (E = S, Se), $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$, $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2]$ και $[\text{Co}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$, $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2]$, $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{EPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{solvent})_2]$ (E = S, Se) (solvent = dmf, thf), $[\text{Cu}_3\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$, $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{EPPH}_2)\text{N}\}_2]$ (E = S, Se).

Τα ανωτέρω σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία IR και όπου ήταν εφικτό με φασματοσκοπία NMR αλλά και UV-vis. Σε σύμπλοκα που περιείχαν μόρια διαλύτη στη σφαίρα σύνταξης, ελήφθησαν και φάσματα TGA. Μελετήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες και ελήφθησαν τα φάσματα EPR σε σύμπλοκα του Co^{II} και του Ni^{II} , καθώς και στο βιβλιογραφικά παρασκευασμένο σύμπλοκο του Mn^{II} : $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]_2$. Επιπλέον, παρουσιάζονται τα φάσματα EPR στα σύμπλοκα του Fe^{III} $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{EPPH}_2)\text{N}\}_3]$ (E = S, Se) καθώς και στο βιβλιογραφικά παρασκευασμένο: $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$.

5.2 Αντιδραστήρια – όργανα – μέθοδοι

Τα αρχικά αντιδραστήρια ήταν τουλάχιστον αναλυτικού βαθμού καθαρότητας p.a (>95%), ενώ οι διαλύτες παραλήφθηκαν από τις εταιρίες Sigma Aldrich, Fluka και Merck, αποστάχθηκαν σε συσκευή απόσταξης και αποξυγονώθηκαν σε γραμμή κενού. Ο καθαρισμός του αιθέρα, του THF και του εξανίου από υγρασία και άλλες προσμίξεις έγινε με την ανάδευση μίας ποσότητας του αντίστοιχου διαλύτη πάνω από σύρμα νατρίου και μίας μικρής ποσότητας

βενζοφαινόνης-η οποία χρησιμεύει ως δείκτης για την παρουσία υγρασίας για μία μέρα. Στην συνέχεια έγινε βρασμός του συγκεκριμένου μείγματος με αναρροή για 24h περίπου και στο σημείο αυτό η επιθυμητή ποσότητα διαλύτη ήταν δυνατό να παραληφθεί με απλή απόσταξη. Ο καθαρισμός του διχλωρομεθανίου από υγρασία και άλλες προσμίξεις έγινε με τοποθέτηση ποσότητας του διαλύτη πάνω από CaCl_2 υπό ανάδευση για μία μέρα, βρασμό αυτού για τρεις περίπου ώρες και τελικά απόσταξη του καθαρού διαλύτη. Για να ληφθεί μεθανόλη καθαρή από προσμίξεις και υγρασία έγινε ανάδευση μίας ποσότητας με στερεό ZnSO_4 για μία μέρα και στη συνέχεια βρασμός με αναρροή για τέσσερις περίπου ώρες. Από αυτό το μείγμα, με απόσταξη λαμβάνεται καθαρή μεθανόλη. Για τον καθαρισμό του τολουολίου από υγρασία, χρησιμοποιήθηκε μία ποσότητα μοριακών ηθμών (ζεολίθων) τύπου Linde 4 Å οι οποίοι μετά από θέρμανση περίπου έξη ωρών στους $250\text{ }^\circ\text{C}$ τοποθετήθηκαν στη φιάλη με το διαλύτη. Ο διαλύτης στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε χωρίς καμία περαιτέρω κατεργασία.

Η σύνθεση των υποκαταστατών και των συμπλόκων όπου χρειάστηκε έγινε σε γραμμή κενού σε άνυδρες και απαερωμένες συνθήκες, χρησιμοποιώντας τεχνικές schlenk και ως μέσο αποξυγόνωσης Ar καθαρότητας 99,999%.

Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης ορατού υπερύθρου UV/vis ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο τύπου Cary 300 της Varian, χρησιμοποιώντας κυψελίδες από χαλαζία οπτικής διαδρομής 1 cm. Τα φάσματα υπερύθρου IR ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο τύπου 833 της Perkin με χρήση δισκίων KBr. Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR των υποκαταστατών ελήφθησαν σε όργανο Unity Plus της Varian συντονισμένα στα 299,95 MHz στο ^1H και 121 MHz στο ^{31}P . Η θερμοσταθμική ανάλυση των οκταεδρικών συμπλόκων του Ni^{II} διεξήχθη σε όργανο TGA/Disc 1 Star System, Mettler Toledo.

Οι κρυσταλλογραφικές αναλύσεις είχαν ως πηγή ακτινοβολίας Cu ή Mo και διεξήχθησαν στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Αρκετά πρόσφατα, στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών έγινε εγκατάσταση ενός υπερσύγχρονου περιθλασίμετρου κόνεων και μονοκρυστάλλων (Rigaku R-axis SPIDER), με δυνατότητα θερμοκρασιακών μετρήσεων από θερμοκρασία δωματίου έως 80 K. Στην εικόνα 5.1 παρουσιάζεται ο εξοπλισμός του ινστιτούτου, ενώ για την κατασκευή των πινάκων (στα κεφαλαίων που ακολουθούν) οι οποίοι

περαλαμβάνουν τα μήκη δεσμών και τα μεγέθη των γωνιών των κρυσταλλογραφικά αναλυμένων δομών, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Mercury.



Εικόνα 5.1: Εργαστήριο κρυσταλλογραφίας ακτίνων – X στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος).

Οι μαγνητικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο του Εδιμβούργου, σε περιοχή θερμοκρασιών 2-300 K χρησιμοποιώντας μαγνητόμετρο MPMS2 SQUID με λογισμικό εφαρμογής MPMS Multi Vu.

Η διεξαγωγή πειραμάτων φασματοσκοπίας EPR έγινε στο Πανεπιστήμιο της Φλόριντα και στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος (Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών). Στην εικόνα 5.2 παρουσιάζεται το όργανο ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών το οποίο λειτουργεί σε συχνότητες 9 -10 GHz (X – band).

Στο Εθνικό εργαστήριο υψηλών μαγνητικών πεδίων του Πανεπιστημίου της Φλόριντα υπάρχει δυνατότητα λήψης φασμάτων ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού σε υψηλά πεδία (μέχρι 25 T) και υψηλές συχνότητες (95 – 700 GHz). Στην εικόνα 5.3 παρουσιάζεται ένας υπεραγώγιμος μαγνήτης “Keck”, ο οποίος χρησιμοποιείται για τη δημιουργία του πεδίου Zeeman. Τα φάσματα λαμβάνονται χρησιμοποιώντας φασματόμετρο που βασίζεται σε έναν υπεραγώγιμο μαγνήτη 15/17 T και πηγή με συχνότητα βάσης τα 12-14 GHz αυξανόμενη από μια αλληλουχία πολλαπλασιαστών.



Εικόνα 5.2: Εργαστήριο Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος).



Εικόνα 5.3: Άποψη του μαγνήτη (μέχρι 25 T) που χρησιμοποιείται για τη γέννηση του πεδίου Zeeman στο εργαστήριο υψηλών μαγνητικών πεδίων του Πανεπιστημίου της Φλόριντα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.

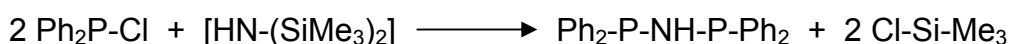
ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ

6.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη Ph₂PNHPPh₂ (DPPA)

Ο υποκαταστάτης Ph₂PNHPPh₂ (DPPA) αποτελεί τον βασικό σκελετό από τον οποίο θα προκύψουν τα οξειδωμένα παράγωγα για τη σύνθεση των συμπλόκων της παρούσης εργασίας.

Σύνθεση: Δις διφαινυλοφωσφίνο ιμίνη : Ph₂PNHPPh₂. Διάλυμα χλωροδιφαινυλοφωσφίνης ClP(C₆H₅)₂ (18,8 mL, 0,105 mol) σε τολουόλιο (30 mL), προστίθεται με σταγονομετρικό χωνί και σε χρονικό διάστημα 30 λεπτών, σε διάλυμα αμινο τριμεθυλοσιλανίου HN[Si(CH₃)₃]₂ (11,1 mL, 0,053 mol) το οποίο είναι διαλυμένο σε 50 mL ζεστό τολουόλιο (80-90 °C) και βρίσκεται σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη. Το σύστημα θερμαίνεται κατ' αναρροή με κάθετο ψυκτήρα για μία ώρα ενώ η θερμοκρασία ελέγχεται και ρυθμίζεται περίπου στους 90 °C. Η θέρμανση συνεχίζεται για άλλες δύο ώρες με πλάγιο ψυκτήρα, ενώ καθ' όλη τη διάρκεια του βρασμού το λευκό στερεό που παρατηρείται στα στόμια της σφαιρικής φιάλης αλλά και στον ψυκτήρα αποδίδεται στο χλωροτριμεθυλοσιλάνιο (παραπροϊόν της αντίδρασης) που απομακρύνεται. Μετά το πέρας των τριών ωρών, η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 100 °C, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως το παραπροϊόν που συναποσπάσει πλέον μαζί με το τολουόλιο (αποσπάζονται περίπου 10-15 mL τολουολίου). Με ψύξη στους 0 °C για δύο με τρεις ημέρες προκύπτει λευκή πούδρα, η οποία συλλέγεται και εκπλύνεται με τολουόλιο και πετρελαϊκό αιθέρα.

Αντίδραση:



Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 10,6 g προϊόντος (% απόδοση α = 52,4)

Στο φάσμα IR ⁷⁸ του υποκαταστάτη, Ph₂PNHPPh₂ διακρίνονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις στα 3219 cm⁻¹ : ν (NH) και στα 895 cm⁻¹ : ν (PNHP).

Το φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη⁷⁸ χαρακτηρίζεται από μια απλή κορυφή στα 44,1 ppm (συμφωνώντας με τη βιβλιογραφική τιμή⁷⁹), λόγω της χημικής ισοδυναμίας των δύο ατόμων φωσφόρου.

6.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υποκαταστατών $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPPh}_2$ και $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$

Σύνθεση: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPPh}_2$. Σε 50 mL απαερωμένου και σε 0°C THF, προστίθενται 2,58 g (= 6,69 mmol) $\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2$ και στη συνέχεια διαβιβάζονται σταγόνα – σταγόνα 0,70 mL H_2O_2 (30% w/w) με έντονη ανάδευση. Η ανάδευση συνεχίζεται για 10 περίπου min και το προκύπτον διάλυμα αφήνεται στους -20 °C για όλη την ημέρα. Την επομένη διηθείται το λευκό στερεό που έχει σχηματιστεί (παραπροϊόν) και το διήθημα συμπυκνώνεται μέχρι τα 5 mL περίπου. Προσθήκη 30 mL διαιθυλαιθέρα οδηγεί σε μια λευκή σκόνη η οποία διηθείται και ξηραίνεται υπό κενό.

Παρατήρηση: Επειδή δεν μπορεί να αποφευχθεί κατά τη διάρκεια της παρασκευής ο σχηματισμός του διοξυγονωμένου παραγώγου $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$, υπάρχει η δυνατότητα διαχωρισμού του από το επιθυμητό προϊόν με απλή διήθηση αφού ο υποκαταστάτης με τα δύο άτομα οξυγόνου είναι αδιάλυτος στο THF στους 0 °C.

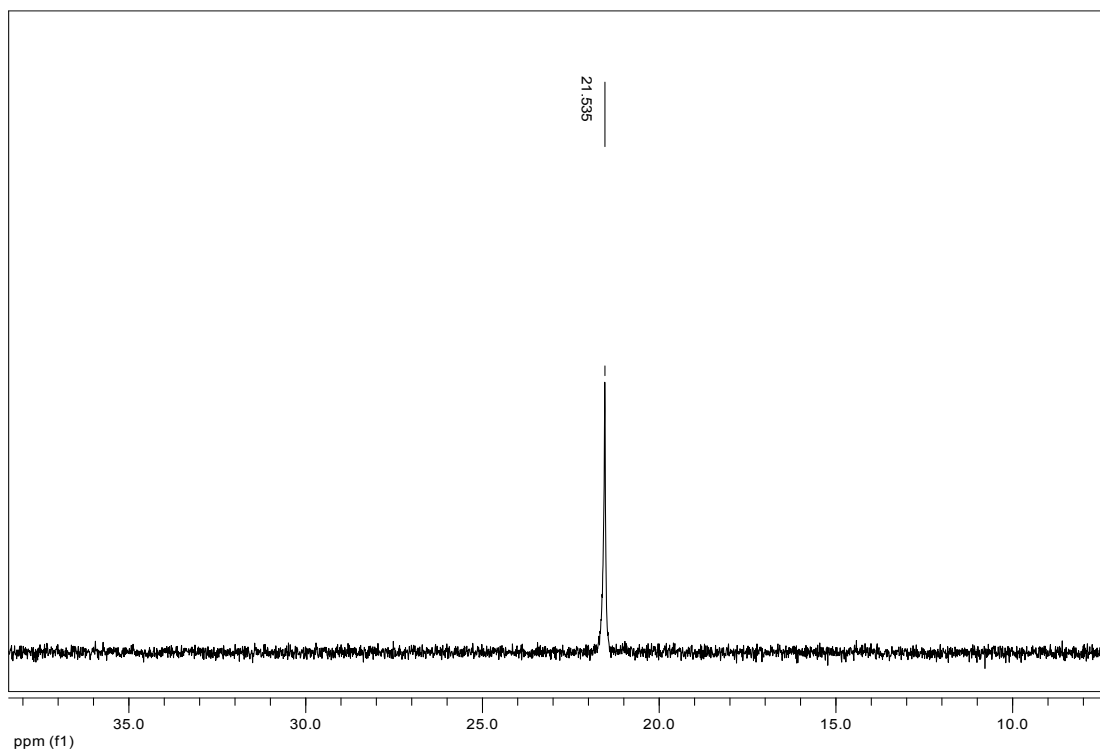
Παρασκευάστηκαν 1,3 g $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPPh}_2$ ($\alpha = 48,9 \%$).

Στο φάσμα IR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPPh}_2$ ⁷⁸ διακρίνονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις στα 3042 cm^{-1} : ν (NH), στα 1180 cm^{-1} : ν (PO) και στα 944 cm^{-1} : ν (PNHP), ενώ στο φάσμα ^{31}P NMR παρουσιάζονται δύο διπλές κορυφές⁷⁸ λόγω της μη ισοδυναμίας των δύο ατόμων φωσφόρου, στα 28,3 και στα 25,8 ppm με τις αντίστοιχες σταθερές συζεύξεως J να βρίσκονται στα 60,1 και 58,1 Hz.

Σύνθεση: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$. Σε κωνική φιάλη που περιέχει 10 mL THF διαλύονται 0,3 g (= 0,75 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPPh}_2$ και στη συνέχεια προστίθενται σταγόνα – σταγόνα 1,5 mL H_2O_2 (30% w/w) και το όλο μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 1 h περίπου. Το λευκό στερεό που σχηματίζεται διηθείται υπό κενό και ξηραίνεται.

Παρασκευάστηκαν 0,27 g $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($\alpha = 86,2\%$).

Στο φάσμα IR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$, διακρίνονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις στα $1121, 1106\text{ cm}^{-1} : \nu$ (PO) και στα $921\text{ cm}^{-1} : \nu$ (PNHP)⁷⁸. Στο φάσμα ^{31}P NMR, σχήμα 6.1, παρατηρείται μία μόνο κορυφή στα 21,5 ppm λόγω της ισοδυναμίας των ατόμου φωσφόρου.



Σχήμα 6.1: Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$.

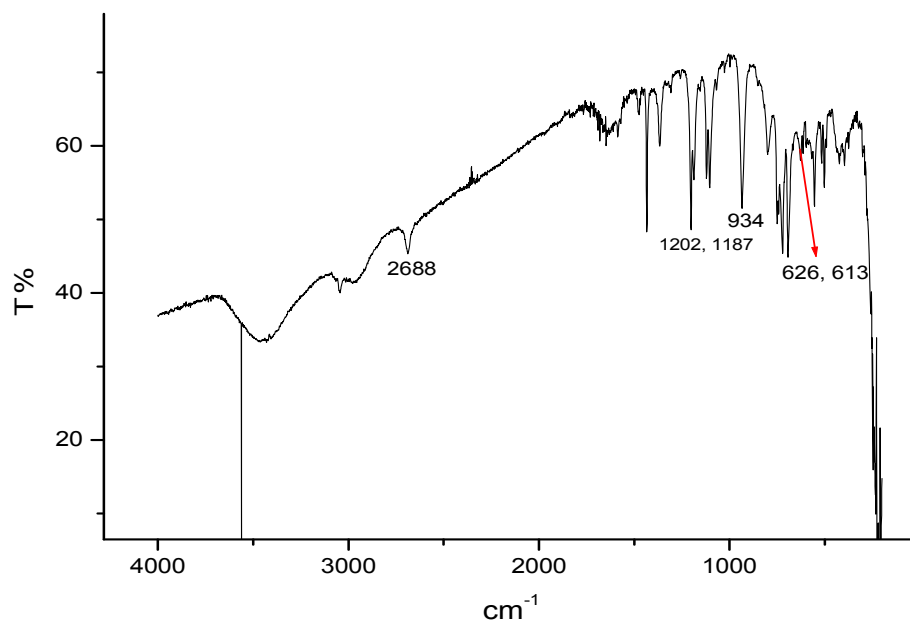
6.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ και του μετά καλίου άλατός του

Ο υποκαταστάτης $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ παρασκευάστηκε σε δύο στάδια: οξείδωση του σκελετού $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ με υπεροξειδίο του υδρογόνου, όπως περιγράφηκε ανωτέρω, και στη συνέχεια προσθήκη στοιχειακού θείου.

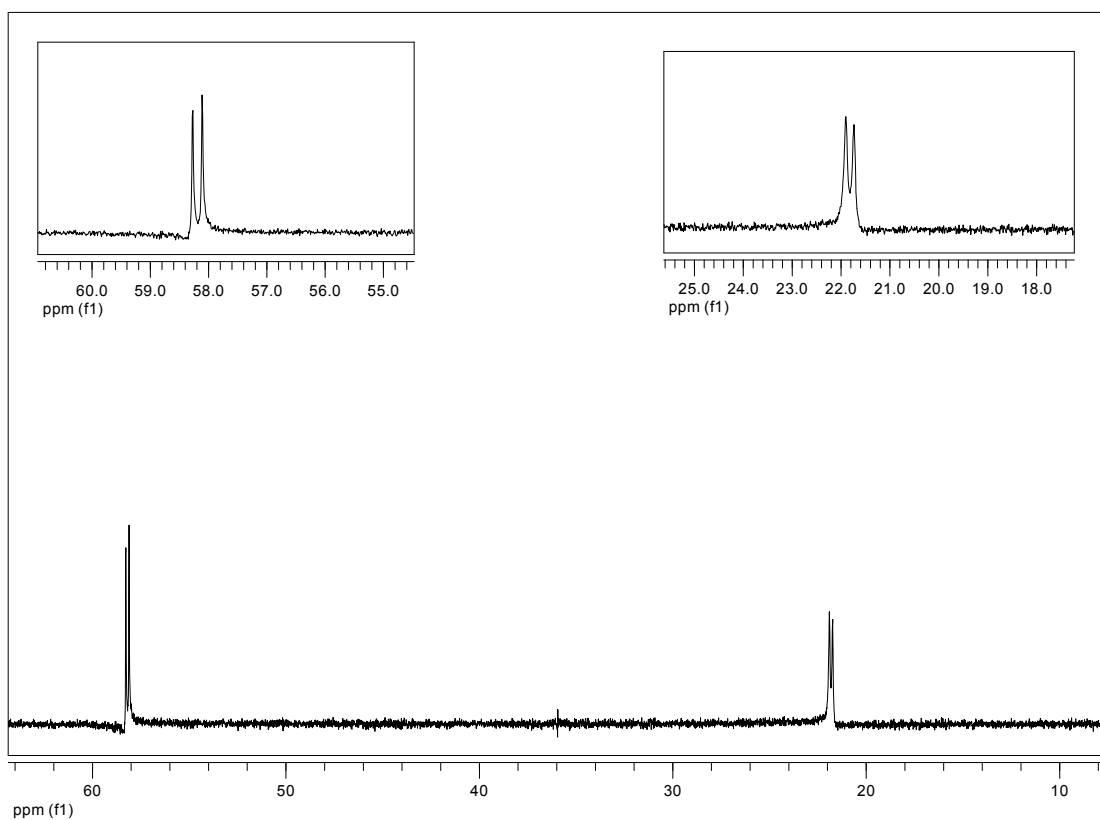
Σύνθεση: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$. Σε 20 mL απαερωμένου διαλύτη THF προστίθενται υπό ατμόσφαιρα Ar 0,512 g (= 1,28 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPPH}_2$ και 0,043 g (=1,34 mmol) στοιχειακού S και το όλο μίγμα αναδεύεται για μία ώρα. Αφού ο όγκος του διαλύματος μειωθεί στα 1-2 mL προστίθενται 50 mL διαιθυλαιθέρα οπότε προκύπτει ένα λευκό στερεό το οποίο συλλέγεται με διήθηση υπό κενό.

Παρασκευάστηκαν 0,39 g $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ ($\alpha = 70,3 \%$).

Στο σχήμα 6.2 παρατίθεται το φάσμα IR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ όπου σημειώνονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις στα 2688 cm^{-1} που αντιστοιχεί στην ν (NH), στα 1202 και 1187 cm^{-1} : ν (PO), 934 cm^{-1} : ν (PNP) και στα $626, 613 \text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στη δόνηση ν (PS). Στο φάσμα ^1H NMR διακρίνονται οι τρεις σειρές πολλαπλών κορυφών των αρωματικών πρωτονίων στα $8,06$ - $7,98$ ppm, $7,79$ - $7,73$ ppm και $7,47$ - $7,34$ ppm⁷⁸ (συμφωνώντας με τη βιβλιογραφία¹⁹) και στο σχήμα 6.3 παρουσιάζεται το φάσμα ^{31}P NMR έχοντας δύο διπλές κορυφές, λόγω των ανόμοιων ατόμων P, στα $58,2$ ppm που αντιστοιχεί στον P(S) και στα $21,8$ ppm η P(O) με τα αντίστοιχα J στα $19,9$ και $20,6$ Hz, και την αναλογία ολοκλήρωσης να είναι 1:1. Η θέση εμφάνισης των κορυφών στο ^{31}P NMR καθορίζεται από την ηλεκτραρνητικότητα του χαλκογόνου, αλλά και από τον π χαρακτήρα του δεσμού φωσφόρου – χαλκογόνου.⁸⁰



Σχήμα 6.2: Το φάσμα υπερέθρου του υποκαταστάτη $\text{Rh}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$.



Σχήμα 6.3: Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Rh}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$. Στα πλαίσια φαίνονται σε μεγέθυνση οι διπλές κορυφές των σημάτων.

Σύνθεση: $K[Ph_2P(O)NP(S)Ph_2]$. Κάτω από αερόβιες συνθήκες, σε 10 mL μεθανόλης διαλύονται 0,329 g (= 0,759 mmol) υποκαταστάτη $Ph_2P(O)NHP(S)Ph_2$ και στη συνέχεια προστίθενται 0,094 g (= 0,838 mmol) $KOBu^t$. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύεται για περίπου 45 min προτού συμπυκνωθεί μέχρι ξηρού. Το λευκό υπόλειμμα που συλλέγεται αποτελεί το μετά καλίου ζητούμενο προϊόν.

Παρασκευάστηκαν 0,33 g $K[Ph_2P(O)NP(S)Ph_2]$ ($\alpha = 94 \%$).

Στον πίνακα 6.1 που ακολουθεί παρατίθενται οι χαρακτηριστικές δονήσεις του μετά καλίου άλατος σε σύγκριση με τις δονήσεις του υποκαταστάτη $Ph_2P(O)NHP(S)Ph_2$.

Πίνακας 6.1: Σύγκριση των χαρακτηριστικών συχνότητων δονήσεως του υποκαταστάτη $Ph_2P(O)NHP(S)Ph_2$ και του μετά καλίου άλατος $K[Ph_2P(O)NP(S)Ph_2]$.

Συχνότητες δονήσεων (cm^{-1})	$Ph_2P(O)NHP(S)Ph_2$	$K[Ph_2P(O)NP(S)Ph_2]$
ν (NH)	2688	-
ν (PO)	1202, 1187	1131, 1086
ν (PNP)	934	1198
ν (PS)	626, 613	618

Όπως φαίνεται, παρατηρείται μείωση στις συχνότητες δονήσεως των δεσμών $P=O$ και $P=S$ αλλά και αύξηση στη συχνότητα δόνησης $P-N-P$ του μετά καλίου άλατος σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη, λόγω του απεντοπισμού της ηλεκτρονικής πυκνότητας κατά την αποπρωτονίωση των υποκαταστατών, με αποτέλεσμα να εξασθενούν οι δεσμοί $P=O$ και $P=S$ και να ισχυροποιούνται οι αντίστοιχοι του $P-N$. Οι μεταβολές αυτές στις συχνότητες δονήσεως αποτελούν μια ένδειξη σύμπλεξης ενός υποκαταστάτη με το μεταλλικό κέντρο, μιας και τα μετά καλίου παράγωγα συμμετέχουν με μεγάλη ευκολία σε αντιδράσεις αντικατάστασης.

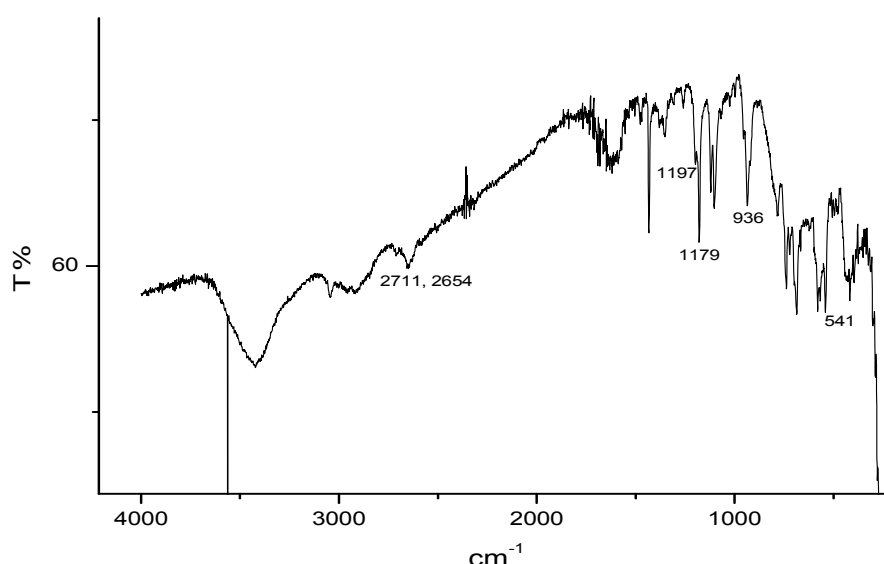
6.4 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη Ph₂P(O)NHP(Se)Ph₂ και του μετά καλίου άλατός του

Η παρασκευή του υποκαταστάτη Ph₂P(O)NHP(Se)Ph₂ πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια ανάλογα με αυτά του αντίστοιχου υποκαταστάτη με θείο στη θέση του σεληνίου. Έτσι μετά την «επιλεκτική» οξειδωση του DPPA με υπεροξειδίο του υδρογόνου, ακολουθεί προσθήκη σκόνης σεληνίου ως εξής:

Σύνθεση: Ph₂P(O)NHP(Se)Ph₂. Ένα μίγμα από 0,261 g (= 0,650 mmol) Ph₂P(O)NHPPh₂ και 0,074 g (= 0,937 mmol) σκόνης σεληνίου σε 7 mL απαερωμένου διαλύτη THF αναδεύεται υπό ατμόσφαιρα Ar για 3 h. Το σελήνιο που δεν αντέδρασε απομακρύνεται με διήθηση μέσω ηθμού wool-Cellite και το διήθημα συμπυκνώνεται υπό κενό στα 1 με 2 mL. Στη συνέχεια προστίθενται 40 mL διαιθυλαιθέρα οπότε και προκύπτει ένα λευκό στερεό. Το μίγμα ψύχεται για μία ώρα στους – 20 °C και αργότερα το στερεό διηθείται και συλλέγεται.

Παρασκευάστηκαν 0,18 g Ph₂P(O)NHP(Se)Ph₂ (α = 57,6 %).

Ακολουθεί το φάσμα IR του υποκαταστάτη (σχήμα 6.4) όπου σημειώνονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις στα 2711, 2654 cm⁻¹: ν (NH), στα 1197 και 1179 cm⁻¹: ν (PO), 936 cm⁻¹: ν (PNP) και στα 541 cm⁻¹: ν (PSe).

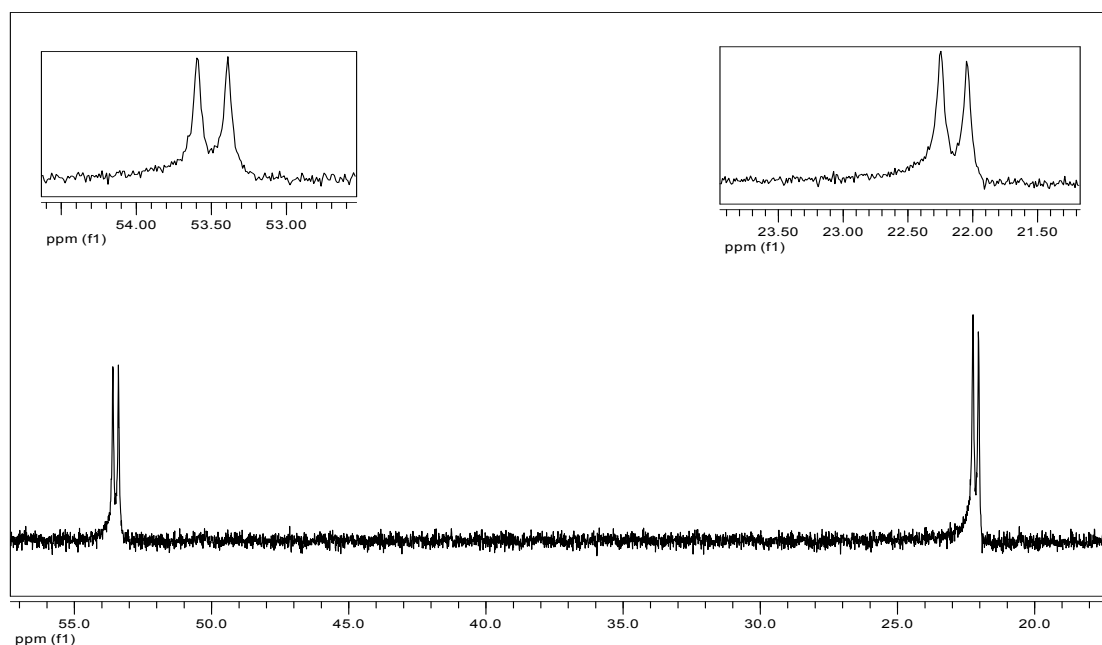


Σχήμα 6.4: Φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη Ph₂P(O)NHP(Se)Ph₂.

Στο φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$, σχήμα 6.5, παρατηρούνται δύο διπλές κορυφές στα 53,5 ppm (που αντιστοιχεί στον $\text{P}(\text{Se})$) και στα 22,1 ppm (στον $\text{P}(\text{O})$) με σταθερές σύζευξης J , 24,6 Hz και αναλογία ολοκληρωμάτων 1:1,2 περίπου.

Σύνθεση: $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$. Κάτω από αερόβιες συνθήκες, σε 7 mL μεθανόλης διαλύονται 0,137 g (= 0,285 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ και στη συνέχεια προστίθενται 0,037 g (= 0,330 mmol) KOBU^\dagger . Το προκύπτον διάλυμα αναδεύεται για περίπου 1,5 h προτού συμπυκνωθεί μέχρι ξηρού. Το λευκό υπόλειμμα που συλλέγεται αποτελεί το μετά καλίου ζητούμενο προϊόν.

Παρασκευάστηκαν 0,11 g $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$ ($\alpha = 74,6 \%$).



Σχήμα 6.5: Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$. Στα πλαίσια φαίνονται σε μεγέθυνση οι διπλές κορυφές των σημάτων.

Στον πίνακα 6.2 που ακολουθεί παρατίθενται οι χαρακτηριστικότερες δονήσεις του σε σύγκριση με αυτές του ελεύθερου υποκαταστάτη απ' όπου προκύπτουν ανάλογα συμπεράσματα με αυτά που αφορούν τον υποκαταστάτη με άτομα δότες οξυγόνο – θείο. Δηλαδή οι δεσμοί $\text{P}=\text{O}$ και

P=Se εξασθενούν με την αποπρωτονίωση, ενώ ισχυροποιούνται οι δεσμοί P-N.

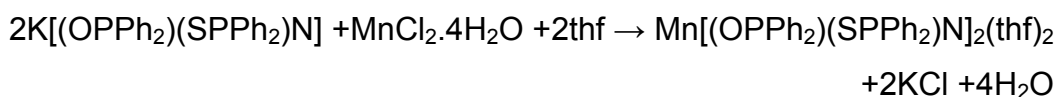
Πίνακας 6.2: Σύγκριση των χαρακτηριστικών συχνοτήτων δονήσεων του υποκαταστάτη Ph₂P(O)NHP(Se)Ph₂ και του μετά καλίου άλατος K[Ph₂P(O)NP(Se)Ph₂].

Συχνότητες δονήσεων (cm ⁻¹)	Ph ₂ P(O)NHP(Se)Ph ₂	K[Ph ₂ P(O)NP(Se)Ph ₂]
ν (NH)	2711, 2654	-
ν (PO)	1197, 1179	1129, 1087
ν (PNP)	936	1196
ν (PSe)	541	561

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.
ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ (II) ΜΕ ΤΟΥΣ
ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ Ph₂P(O)NHP(S)Ph₂, Ph₂P(O)NHP(Se)Ph₂
ΚΑΙ Ph₂P(O)NHP(O)Ph₂

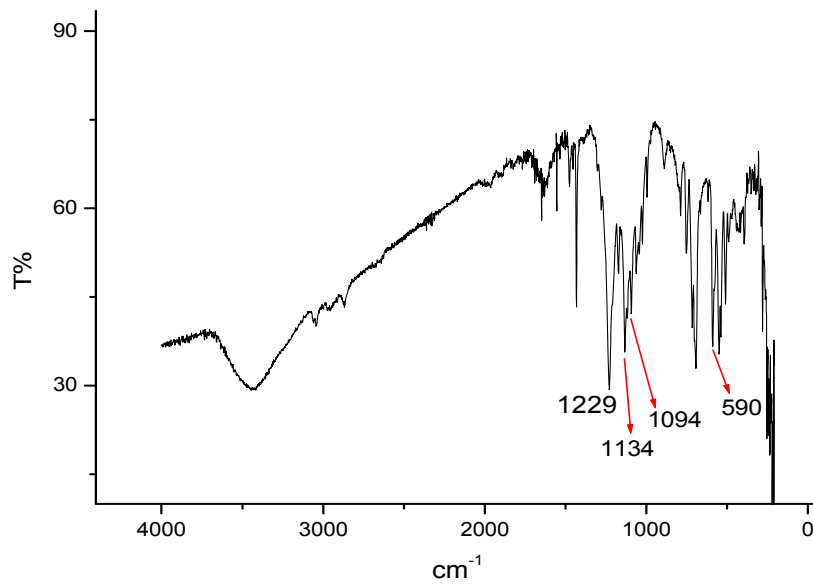
7.1 Σύνθεση και δομικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου [Mn{(OPPh₂)(SPPPh₂)N}₂(thf)₂]

Σύνθεση: [Mn{(OPPh₂)(SPPPh₂)N}₂(thf)₂] Σε φιάλη τύπου Schlenk τοποθετούνται 20 mL μεθανόλης τα οποία και απαερώνονται. Υπό Ar προστίθεται ο υποκαταστάτης K[(OPPh₂)(SPPPh₂)N] (0.20 g = 0.42 mmol) και το άλας του μαγγανίου MnCl₂·4H₂O (0.042 g = 0.21 mmol) οπότε αμέσως παρατηρείται ο σχηματισμός λευκού ιζήματος. Το όλο αναδεύεται για δύο περίπου ώρες και εν συνεχεία απομακρύνεται ο διαλύτης στη γραμμή κενού αφήνοντας λευκό υπόλειμμα. Ακολουθεί διάλυση ενός μέρους του σε περίσσεια απαερωμένου THF και προσεκτική προσθήκη n-εξανίου προς κρυστάλλωση. Μετά από 24 h προέκυψαν λευκοί κρύσταλλοι.

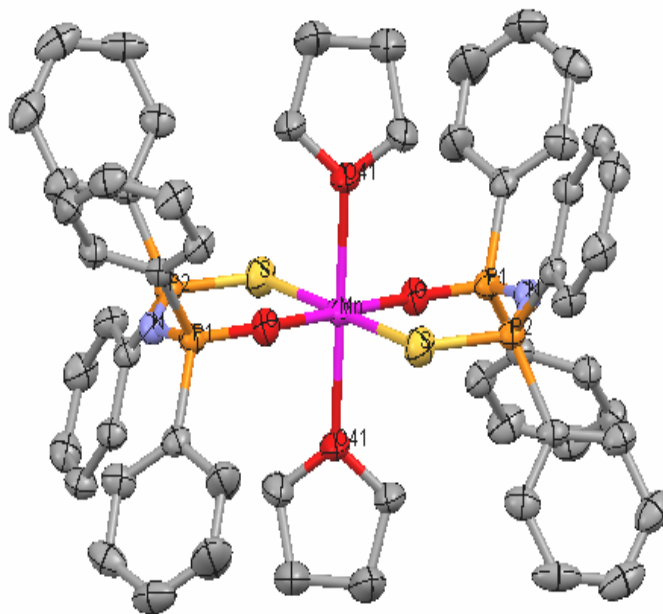


Οι λευκοί κρύσταλλοι που απομονώθηκαν αποδείχτηκαν σταθεροί στον αέρα και έτσι λαμβάνεται φάσμα υπερύθρου (σχήμα 7.1) στο οποίο διακρίνονται οι χαρακτηριστικές συχνότητες δονήσεως στα 1134, 1094 cm⁻¹ : ν(PO), 1229 cm⁻¹ : ν(PNP) και στα 590 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στη ν(PS).

Η δομή που προέκυψε από την κρυσταλλογραφική ανάλυση παρουσιάζεται στο σχήμα 7.2, ενώ στον πίνακα 7.1 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών του συμπλόκου.



Σχήμα 7.1: Φάσμα υπερώθρου του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$.



Σχήμα 7.2: Δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.

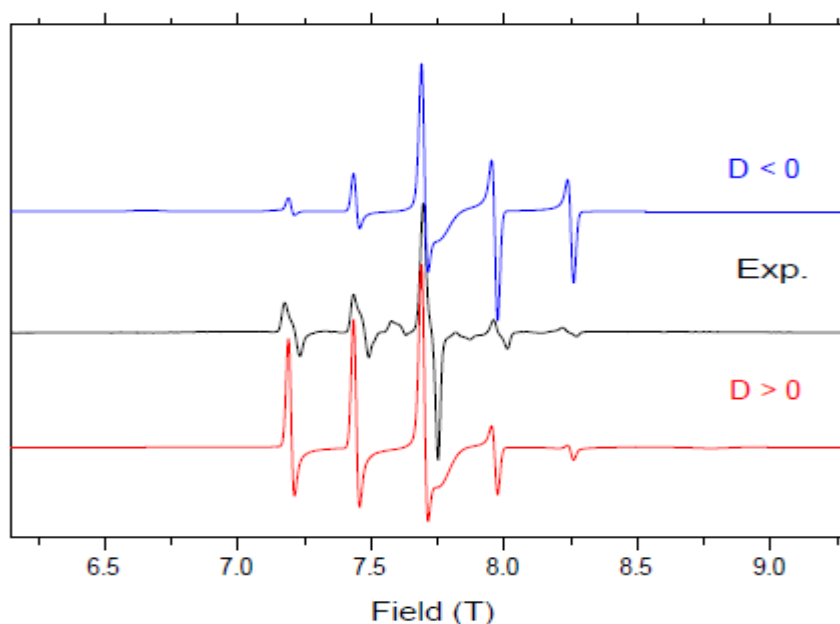
Πίνακας 7.1: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$.

Μήκη δεσμών (Å)		Γωνίες (°)	
Mn-O	2,068(2)	O-Mn-O	180,00(10)
Mn-O41	2,252(2)	O-Mn-O41	89,19(9)
Mn-S	2,6356(9)	O-Mn-O41	90,81(9)
O-P1	1,508(2)	O41-Mn-O41	180,00(13)
S-P2	1,9788(14)	O-Mn-S	93,31(6)
N-P2	1,593(3)	O-Mn-S	86,69(6)
N-P1	1,593(3)	O41-Mn-S	90,26(7)
		O41-Mn-S	89,74(7)
		S-Mn-S	180,00(3)
		P1-O-Mn	138,49(14)
		P2-S-Mn	110,90(5)
		P2-N-P1	133,48(19)
		O-P1-N	120,54(15)
		N-P2-S	119,78(11)

Το οκταεδρικό σύμπλοκο που προκύπτει διαθέτει δύο δισχιδείς ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες με άτομα δότες O και S, καθώς και δύο μόρια διαλύτη THF να καταλαμβάνουν τις αξονικές θέσεις οδηγώντας σε έναν κόρο MnO_4S_2 . Το μήκος δεσμού Mn-O41 βρίσκεται στα 2,252 Å, αναφερόμενοι στο αξονικό άτομο οξυγόνου του διαλύτη, 0,2 Å μεγαλύτερο από το αντίστοιχο μήκος δεσμού που περιλαμβάνει άτομο οξυγόνου από το χηλικό υποκαταστάτη $[(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}]^-$, ενώ το μήκος δεσμού Mn-S εμφανίζεται στα 2,635 Å, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους του ατόμου του θείου και της ισχυρότερης βασικότητάς του. Ανάλογη συμπεριφορά έχουν και τα μήκη δεσμών O-P1 (1,508 Å) και S-P2 (1,978 Å) στο δισχιδή υποκαταστάτη. Συγκρίνοντας τα ανωτέρω μήκη δεσμών με αυτά του βιβλιογραφικά χαρακτηρισμένου συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2]$, παρατηρείται ότι στο τετραεδρικό σύμπλοκο ο δεσμός Mn-S είναι σαφώς ισχυρότερος (2,447 Å), ενώ ο αντίστοιχος με το οξυγόνο βρίσκεται αρκετά κοντά (2,035 Å). Στο επίπεδο που σχηματίζεται από τα άτομα δότες των χηλικών δακτυλίων, οι διαγώνιες γωνίες O-Mn-O και S-Mn-S είναι στις 180°, ενώ οι μεταξύ των ατόμων γωνίες βρίσκονται στις 93,31 (O-Mn-S εσωτερικές) και 86,69° (O-Mn-S εξωτερικές). Οι γωνίες που σχηματίζουν τα άτομα

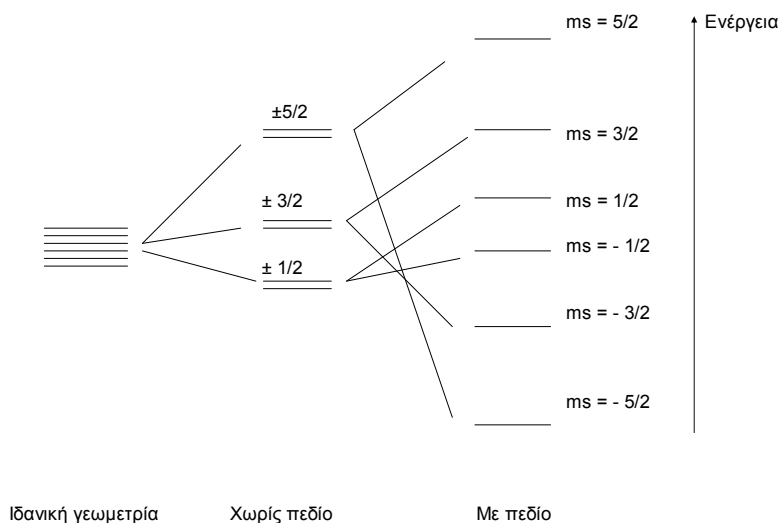
οξυγόνου του thf με τα άτομα δότες των χηλικών δακτυλίων είναι κοντά στις 90° (O41-Mn-O: $89,19$ και $90,81^\circ$, O41-Mn-S: $90,26$ και $89,74^\circ$). Οι εξαμελείς δακτύλιοι MnOSPNP που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά υιοθετούν διαμόρφωση ψευδο – λουτήρα με τα άτομα του Mn και του N να βρίσκονται στις κορυφές.

Στο σχήμα 7.3 παρουσιάζεται το φάσμα EPR του συμπλόκου, το οποίο λαμβάνεται θεωρώντας, κατά την προσομοίωση, αξονική επίδραση zfs, με την τιμή του παράγοντα D να είναι $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Καλύτερη προσαρμογή των δεδομένων επιτεύχθηκε αποδίδοντας θετική τιμή στον παράγοντα D, γεγονός που δικαιολογείται και από τη μορφή του φάσματος σε σχέση με την προσομοίωση για $D > 0$. Πράγματι, αριστερά από το κεντρικό σήμα, το οποίο και εμφανίζει τη μεγαλύτερη ένταση (μόνο αυτό θα καταγράφονταν σε περίπτωση λήψης φάσματος στις τυπικές τιμές πεδίου και συχνοτήτων), εμφανίζονται σήματα των οποίων η ένταση είναι σαφώς μεγαλύτερη από τα αντίστοιχα στο δεξιό τμήμα του φάσματος, συνηγορώντας υπέρ της προσομοίωσης με $D > 0$.



Σχήμα 7.3: Φάσμα EPR του οκταεδρικού συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$ σε συχνότητα 216 GHz και στους 10 K. Τα φάσματα σε μπλε και κόκκινο χρώμα αποτελούν την προσομοίωση για αρνητική και θετική τιμή D αντίστοιχα .

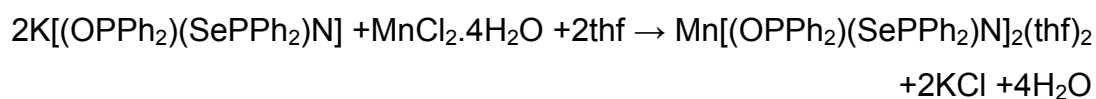
Η παρατηρούμενη πενταπλέτα εξηγείται από με τη βοήθεια του διαγράμματος ενεργειακών καταστάσεων του σχήματος 7.4 για σύστημα με $S = 5/2$.



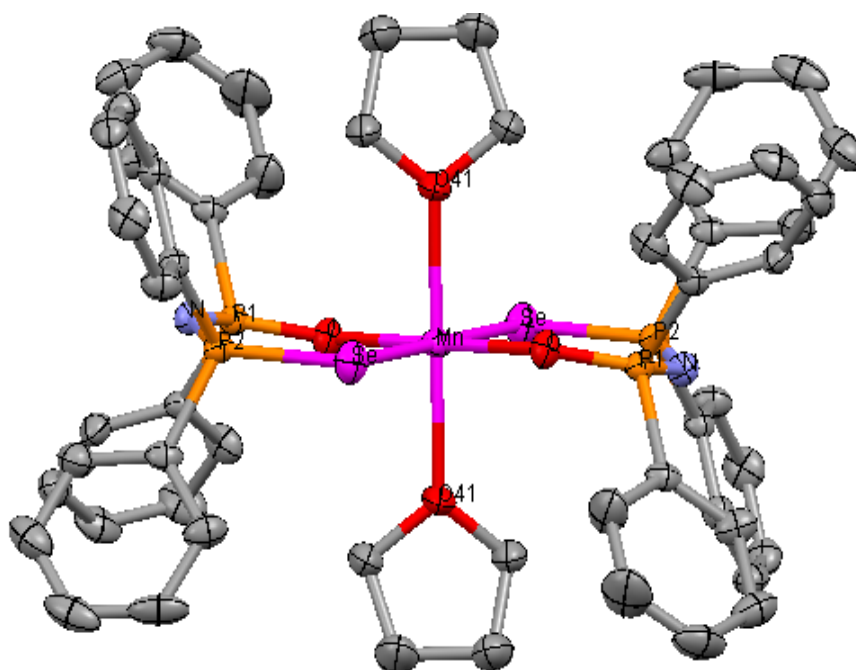
Σχήμα 7.4: Παρουσίαση του ενεργειακού διαγράμματος καταστάσεων για σύστημα με $S=5/2$ λαμβάνοντας την επίδραση αξονικού zfs με $D>0$ και φαινομένου Zeeman.

7.2 Σύνθεση και δομικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$

Σύνθεση: $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Σε φιάλη τύπου Schlenk μεταφέρονται 15 mL CH_3OH τα οποία και απαερώνονται. Ακολουθεί προσθήκη υπό Ar του υποκαταστάτη $\text{K}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}$ (0.15 g = 0.29 mmol) και του άλατος $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.029 g, 0.14 mmol), οπότε παρατηρείται ένα λευκό θόλωμα. Το μείγμα αναδεύεται για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου και εν συνεχεία απομακρύνεται ο διαλύτης στη γραμμή κενού αφήνοντας λευκό υπόλειμμα. Ακολουθεί διάλυση σε απαερωμένο THF και προσεκτική προσθήκη στιβάδας n-εξανίου προς κρυστάλλωση. Μετά από 24 h προέκυψαν κρύσταλλοι ελαφρού καφέ χρώματος, οι οποίοι είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι παρουσία οξυγόνου, γι' αυτό και φυλάσσονται στη φιάλη Schlenk παρουσία Ar.



Στο σχήμα 7.5 παρατίθεται η δομή που προέκυψε ύστερα από την κρυσταλλογραφική ανάλυση, ενώ στον πίνακα 7.2 εκτίθενται οι τα χαρακτηριστικότερα μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών του οκταεδρικού συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$ το οποίο, όπως και στην περίπτωση του επίσης οκταεδρικού $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$, περιλαμβάνει, εκτός από τους δύο χηλικούς υποκαταστάτες (O,Se), και δύο συμπλεγμένα μόρια thf πάνω και κάτω από τους σχηματισθέντες εξαμελείς δακτυλίους.



Σχήμα 7.5: Δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.

Το μήκος δεσμού Mn-O, αναφερόμενοι στο άτομο οξυγόνου του thf, υπολογίζεται στα 2,259 Å, ενώ το αντίστοιχο με το άτομο οξυγόνου του χηλικού υποκαταστάτη βρίσκεται στα 2,066 Å. Μεγάλη διαφορά με τα προηγούμενα παρουσιάζει το μήκος δεσμού Mn-Se (2,7116 Å). Οι γωνίες O-Mn-O, O41-Mn-O41 και Se-Mn-Se είναι στις 180° και οι χηλικές O-Mn-Se υπολογίζονται στις 94,18° (οι ενδοκυκλικές) και 85,82 (οι εκτός δακτυλίου).

Πίνακας 7.2: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$.

Μήκη δεσμών (Å)		Γωνίες (°)	
Mn-O	2,066 (2)	O-Mn-O	180,00 (9)
Mn-O41	2,259 (2)	O-Mn-O41	90,48 (8)
Mn-Se	2,7116 (3)	O-Mn-O41	89,52 (8)
O-P1	1,509 (2)	O41-Mn-O41	180,00 (12)
Se-P2	2,1501 (8)	O-Mn-Se	85,82 (6)
N-P1	1,584 (2)	O-Mn-Se	94,18 (6)
N-P2	1,596 (2)	O41-Mn-Se	90,46 (6)
		O41-Mn-Se	89,54 (6)
		Se-Mn-Se	180,000 (14)
		P1-O-Mn	141,12 (12)
		P2-Se-Mn	106,31 (2)
		P1-N-P2	134,28 (17)
		O-P1-N	120,02 (13)
		N-P2-Se	120,18 (10)

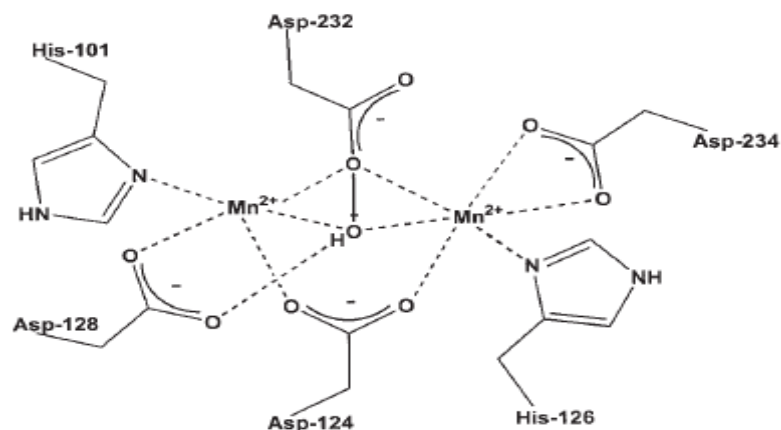
Τα άτομα οξυγόνου από τα μόρια του διαλύτη σχηματίζουν γωνίες με τα χαλκογόνα των υποκαταστατών με τιμή πολύ κοντά στις 90°. Τέλος, οι εξαμελείς δακτύλιοι MnOSePNP που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά υιοθετούν διαμόρφωση ψευδο – λουτήρα, με τα άτομα του Mn και του N να βρίσκονται στις κορυφές.

7.3 EPR φάσμα και μαγνητική μελέτη του διπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]$

Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, το σύμπλοκο του Mn^{II} με τον διοξυγονωμένο ιμιδοδιφωσφινικό υποκαταστάτη $(\text{OPPh}_2)_2\text{NH}$ κρυσταλλώθηκε ως διμερές, με τέσσερις υποκαταστάτες και δύο άτομα οξυγόνου να γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα. Κάθε άτομο Mn (II) είναι πέντα – υποκατεστημένο υιοθετώντας δομή τριγωνικής διπυραμίδας και διαθέτει πέντε ασύζευκτα ηλεκτρόνια ($S = 5/2$). Μεταξύ των μεταλλικών κέντρων δεν υπάρχει προφανής δεσμός και η απόσταση Mn-Mn βρίσκεται στα 3,378 Å.

Παρασκευάστηκε το διπυρηνικό αυτό σύμπλοκο με βάση τη βιβλιογραφική παραπομπή³³. Ανάλογο τέτοιο κέντρο έχει παρατηρηθεί στο ένζυμο της αργινάσης, η οποία καταλύει την υδρόλυση της αργινίνης στο τελικό στάδιο του κύκλου της ουρίας, μία αντίδραση κομβικής σημασίας για την αποβολή των αζωτούχων καταλοίπων του καταβολισμού των πρωτεϊνών. Η αργινάση

περιέχει στο ενεργό της κέντρο δύο ιόντα Mn^{II} . Ο $Mn^{2+} - Mn^{2+}$ κόρος⁸¹ (σχήμα 7.6) βρίσκεται στον πυθμένα μίας κοιλότητας βάθους 15 Å και καταλύει την υδρόλυση της αργινίνης ενεργοποιώντας ένα μόριο H_2O που εισέρχεται στη σφαίρα σύνταξης του συμπλόκου, γεφυρώνοντας συμμετρικά τα δύο μεταλλικά κέντρα.

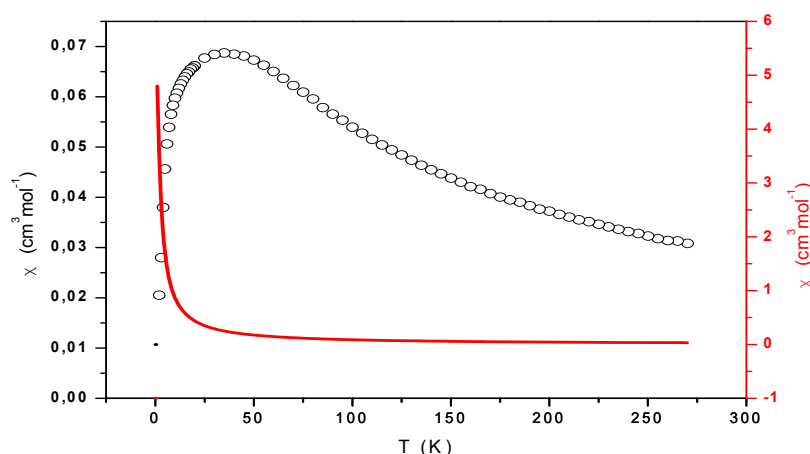


Σχήμα 7.6: Το ενεργό κέντρο της αργινάσης I του ήπατος του αρουραίου⁸¹.

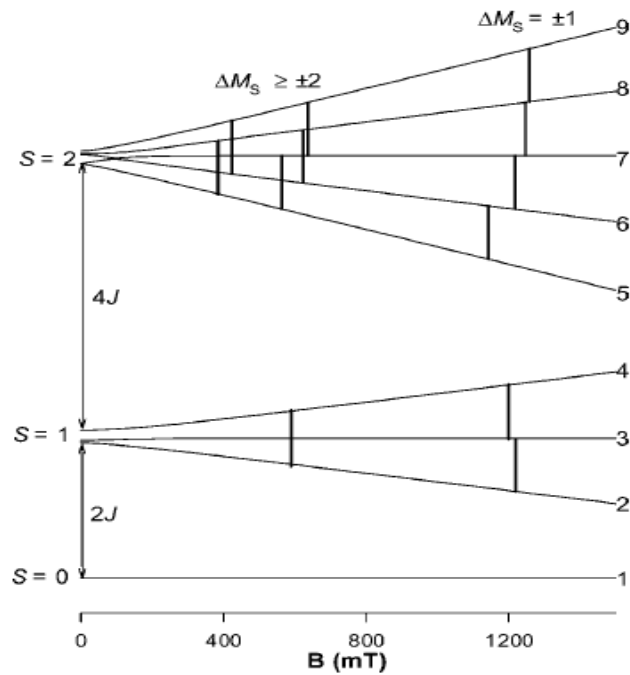
Στο σχήμα 7.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα της μοριακή μαγνητικής επιδεκτικότητας χ του συμπλόκου $[Mn\{(OPPh_2)_2N\}_2]_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, αρχικά υποθέτωντας ότι τα δυο μεταλλικά κέντρα δεν αλληλεπιδρούν (κόκκινη καμπύλη), όπου ακολουθείται ο νόμος του Curie και εν συνεχεία συλλέχθησαν πειραματικά σημεία (λευκοί κύκλοι) για την περίπτωση αλληλεπίδρασης των δύο ιόντων Mn^{II} . Με ελάττωση της θερμοκρασίας η μαγνητική επιδεκτικότητα παρουσιάζει αύξηση μέχρι τους 50 K όπου εμφανίζει ένα ευρύ μέγιστο. Σε θερμοκρασίες υγρού ηλίου η μαγνητική επιδεκτικότητα μειώνεται δραματικά ($\sim 0.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Η πειραματική μαγνητική συμπεριφορά του διμερούς Mn βρίσκεται σε χαρακτηριστική αντίθεση με αυτήν που θα αναμενόταν για δύο μη αλληλεπιδρώντα ιόντα Mn. Ποιοτικά, η μαγνητική συμπεριφορά του διμερούς Mn μπορεί να ερμηνευθεί θεωρώντας αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων. Στην περίπτωση αυτή η θεμελιώδης κατάσταση χαρακτηρίζεται από $S = 0$. Σε θερμοκρασίες υγρού ηλίου, αυτή η κατάσταση είναι κυρίως θερμικά κατειλημμένη και έτσι η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι μικρή. Με αύξηση της θερμοκρασίας καταλαμβάνονται στάθμες με $S \neq 0$ και έτσι η μαγνήτιση

αυξάνεται. Η εμφάνιση του ευρέος μεγίστου είναι ένδειξη σταδιακής επίτευξης της θερμικής κατάληψης των σταθμών αυτών όπως προβλέπεται από την κατανομή Boltzmann στο όριο υψηλών θερμοκρασιών. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας το σύστημα ακολουθεί συμπεριφορά που πλησιάζει αυτήν του νόμου Curie. Στους 270 K, η πειραματική τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας στη μορφή χT είναι $8.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ η οποία είναι μικρότερη από την αναμενόμενη αν θεωρήσουμε δύο μη αλληλεπιδρώντα ιόντα $\text{Mn(II)} (S=5/2)$ (αναμενόμενη τιμή $8.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Αυτό επίσης αποτελεί ένδειξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων.

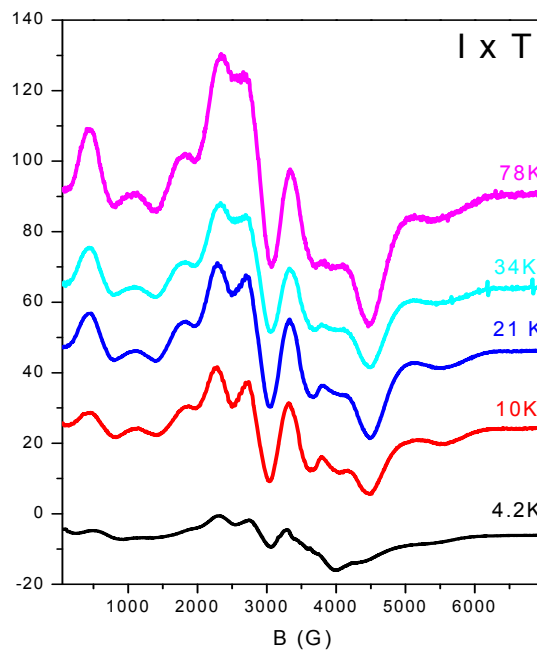
Υπό αυτό το πρίσμα, και με βάση ένα παρεμφερές σύμπλοκο⁸² της βιβλιογραφίας, στο σχήμα 7.8 παρατίθεται διάγραμμα ενεργειών και μεταπτώσεων διπυρηνικού συμπλόκου του Mn (II) με γέφυρες άτομα οξυγόνου και στο σχήμα 7.9 δίνεται το EPR φάσμα του $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]_2$ σε διάφορες τιμές θερμοκρασιών με τα σήματα έχουν πολλαπλασιαστεί με τη θερμοκρασία. Με αυτόν τον τρόπο είναι εύκολο να φανεί κατά πόσον ατα σήματα αυτά προέρχονται από διεγερμένη ή θεμελιώδη κατάσταση. Παρατηρούμε ότι το σήμα στη μορφή $I \times T$ μειώνεται χαρακτηριστικά με ελάττωση της θερμοκρασίας. Αυτό δείχνει ότι προέρχεται από διεγερμένη κατάσταση. Η μικρή ένταση του σήματος στους 4.2K προέρχεται από μικρή θερμική κατάληψη σταθμών με $S \neq 0$ στη θερμοκρασία αυτή.



Σχήμα 7.7: Διάγραμμα της μοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας χ συναρτήσει της θερμοκρασίας δείγματος σκόνης του διπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]_2$ για την περίπτωση αλληλεπίδρασης (σύνολο λευκών κύκλων) ή όχι (κόκκινη καμπύλη) των ιόντων Mn^{II} .



Σχήμα 7.8: Παρουσίαση των ενεργειών και των μεταπτώσεων των τριών κατώτερων σταθμών spin του διπυρηνικού συμπλόκου $[(Me_3TACN)_2Mn(II)_2(I-OAc)_3]BPh_4$, τα μεταλλικά κέντρα του οποίου γεφυρώνουν άτομα οξυγόνου. Οι μπάρες μεταξύ των καταστάσεων δείχνουν και το πλήθος των παρατηρούμενων μεταπτώσεων στο Q band EPR.

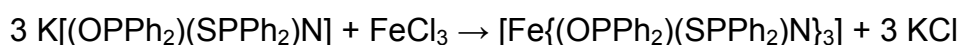


Σχήμα 7.9: Φάσμα EPR του συμπλόκου $[Mn\{(OPPh_2)_2N\}_2]_2$ σε διάφορες τιμές θερμοκρασιών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.
ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ (III) ΜΕ ΤΟΥΣ
ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ Ph₂P(O)NHP(S)Ph₂, Ph₂P(O)NHP(Se)Ph₂
ΚΑΙ Ph₂P(O)NHP(O)Ph₂

8.1 Σύνθεση και δομικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου [Fe{(OPPh₂)(SPPH₂)N}₃]. Κρυσταλλογραφική μελέτη της δομής του [Fe{(OPPh₂)₂N}₃]

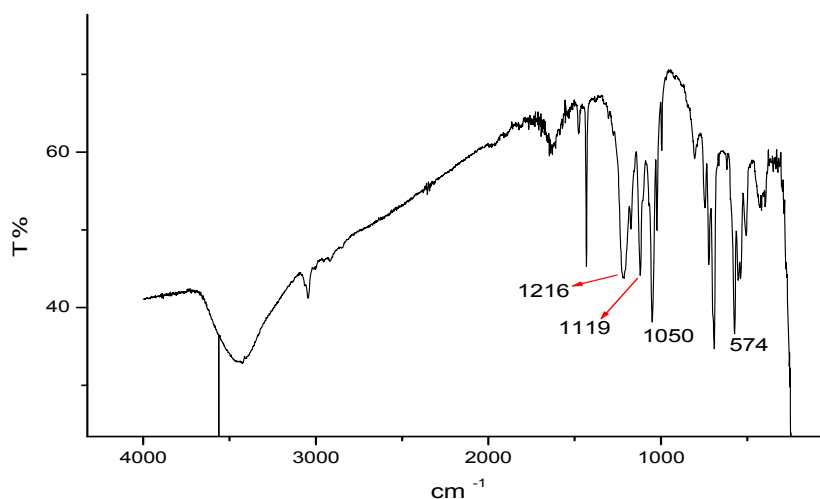
Σύνθεση: [Fe{(OPPh₂)(SPPH₂)N}₃]. Σε φιάλη τύπου Schlenk τίθενται 15 mL απεσταγμένης CH₃OH η οποία και απεαρώνεται. Ακολουθεί προσθήκη υπό Ar του υποκαταστάτη K[(OPPh₂)(SPPH₂)N] (0,25 g = 0,53 mmol) και του άλατος FeCl₃ (0,029 g = 0,18 mmol) οπότε αμέσως παρατηρείται καταβύθιση ενός καφεκόκκινου ιζήματος. Το όλο αφήνεται προς ανάδευση για μία ώρα και το στερεό παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό, εκπλύνεται με 5 mL CH₃OH και ξηραίνεται.



Παρασκευάστηκαν 0,14 g προϊόντος (α = 59 %).

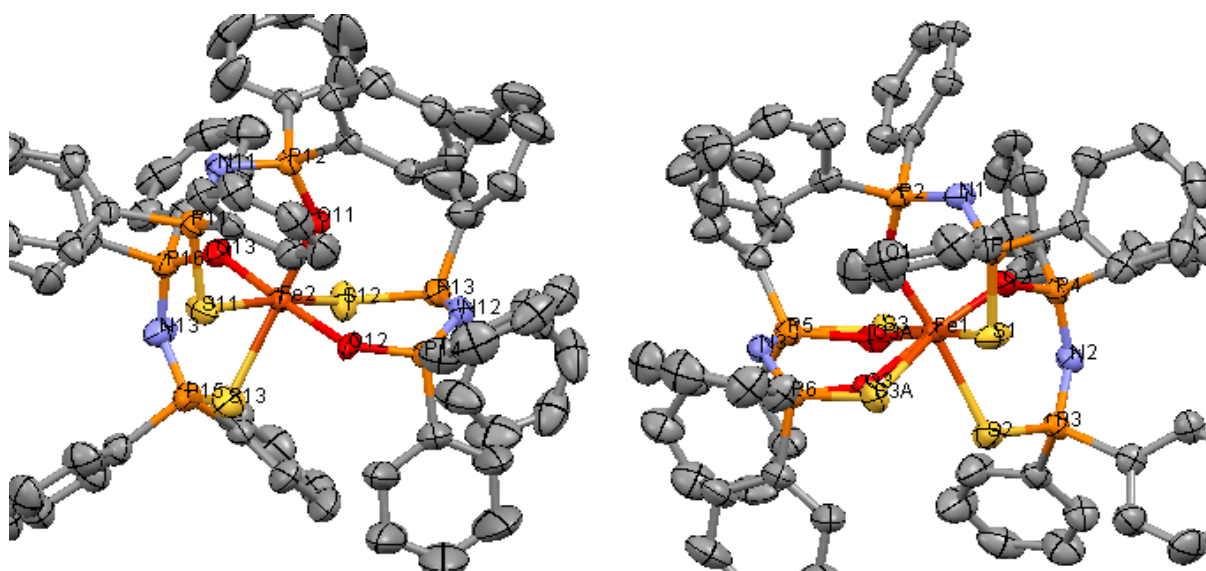
Ακολουθεί το φάσμα IR του συμπλόκου στο σχήμα 8.1, στο οποίο διακρίνονται οι χαρακτηριστικές συχνότητες δονήσεως στα 1119, 1050 cm⁻¹ : ν(PO), 1216 cm⁻¹ : ν(PNP) και στα 574 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στη ν(PS). Ο αντίστοιχος κορυφές στον ελεύθερο υποκαταστάτη (OPPh₂)(SPPH₂)NH βρίσκονται στα 1202, 934 και 626 cm⁻¹ παρέχοντας ενδείξεις για τη σύμπλεξη του υποκαταστάτη.

Το σύμπλοκο κρυσταλλώνεται με αργή ανάμειξη στιβάδων THF / n-εξανίου, οπότε προκύπτουν καφεκόκκινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφική μελέτη.



Σχήμα 8.1: Φάσμα υπερέυθρου του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$.

Στο σχήμα 8.2 παρουσιάζεται η δομή του τρις χηλικού συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$, ενώ στους πίνακες 8.1, 8.2 παρατίθενται κατά σειρά τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και τα μεγέθη γωνιών. Πρέπει να σημειωθεί ότι από την κρυσταλλογραφική ανάλυση προέκυψαν δύο σύμπλοκα μόρια στην ασύμμετρη μονάδα, τα οποία υιοθετούν γεωμετρική ισομέρεια *fac*.



Σχήμα 8.2: Δομή του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.

Πίνακας 8.1: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου [Fe{(OPPh₂)(SPPH₂)N}₃].

Μήκη δεσμών (Å)			
Fe1-O2	1.952(3)	N2-P3	1.590(3)
Fe1-O1	1.957(2)	N3-P6	1.576(4)
Fe1-O3	1.974(3)	N3-P5	1.613(4)
Fe1-O3A	2.0149(5)	Fe2-O11	1.948(3)
Fe1-S3A	2.390(9)	Fe2-O13	1.955(3)
Fe1-S2	2.5170(12)	Fe2-O12	2.052(3)
Fe1-S3	2.5481(13)	Fe2-S13	2.4822(14)
Fe1-S1	2.5783(11)	Fe2-S12	2.5186(14)
S1-P1	2.0193(15)	Fe2-S11	2.5298(12)
S2-P3	1.9940(15)	S11-P11	2.0159(16)
S3-O3A	0.8210(12)	S12-P13	1.9735(16)
S3-P5	1.9853(15)	S13-P15	1.9758(17)
O3-S3A	0.861(10)	O11-P12	1.527(3)
O3-P6	1.524(3)	O12-P14	1.588(3)
O3A-P5	1.8052(11)	O13-P16	1.521(3)
S3A-P6	1.984(10)	N11-P12	1.592(3)
O1-P2	1.525(3)	N11-P11	1.602(4)
O2-P4	1.526(3)	N12-P14	1.576(4)
N1-P1	1.588(3)	N12-P13	1.598(4)
N1-P2	1.590(3)	N13-P16	1.574(4)
N2-P4	1.583(3)	N13-P15	1.595(4)

Πίνακας 8.2: Χαρακτηριστικές γωνίες της δομής του συμπλόκου [Fe{(OPPh₂)(SPPH₂)N}₃].

Γωνίες (°)			
O2-Fe1-O1	93.18(11)	P1-N1-P2	129.2(2)
O2-Fe1-O3	173.50(13)	P4-N2-P3	132.5(2)
O1-Fe1-O3	91.91(12)	P6-N3-P5	125.6(2)
O2-Fe1-O3A	99.32(8)	N1-P1-S1	117.55(13)
O1-Fe1-O3A	87.42(7)	O1-P2-N1	118.38(16)
O3-Fe1-O3A	76.87(12)	N2-P3-S2	118.26(14)
O2-Fe1-S3A	162.9(3)	O2-P4-N2	117.90(17)
O1-Fe1-S3A	92.9(2)	N3-P5-O3A	94.95(13)

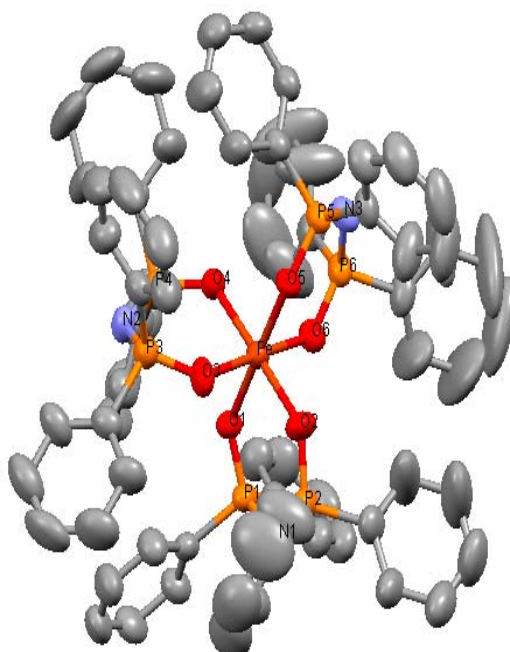
O3A-Fe1-S3A	96.9(2)	O3A-P5-S3	24.43(4)
O2-Fe1-S2	94.22(8)	O3-P6-N3	115.6(2)
O1-Fe1-S2	172.26(9)	O3-P6-S3A	24.2(2)
O3-Fe1-S2	80.87(10)	N3-P6-S3A	135.0(3)
O3A-Fe1-S2	93.61(4)	O11-Fe2-O13	89.33(12)
S3A-Fe1-S2	79.34(19)	O11-Fe2-O12	89.29(12)
O2-Fe1-S3	83.83(9)	O13-Fe2-O12	177.63(14)
O1-Fe1-S3	91.54(8)	O11-Fe2-S13	171.72(9)
O3-Fe1-S3	92.00(13)	O13-Fe2-S13	94.36(9)
O3A-Fe1-S3	15.84(3)	O12-Fe2-S13	87.26(9)
S3A-Fe1-S3	111.9(2)	O11-Fe2-S12	94.52(8)
S2-Fe1-S3	91.50(5)	O13-Fe2-S12	82.52(10)
O2-Fe1-S1	93.80(9)	O12-Fe2-S12	95.66(11)
O1-Fe1-S1	91.55(8)	S13-Fe2-S12	93.31(5)
O3-Fe1-S1	90.08(13)	O11-Fe2-S11	94.62(8)
O3A-Fe1-S1	166.87(4)	O13-Fe2-S11	93.61(10)
S3A-Fe1-S1	70.1(2)	O12-Fe2-S11	88.43(11)
S2-Fe1-S1	85.71(4)	S13-Fe2-S11	77.77(4)
S3-Fe1-S1	176.21(4)	S12-Fe2-S11	170.03(5)
P1-S1-Fe1	109.22(5)	P11-S11-Fe2	107.42(6)
P3-S2-Fe1	110.53(6)	P13-S12-Fe2	107.32(7)
O3A-S3-P5	65.40(8)	P15-S13-Fe2	106.89(7)
O3A-S3-Fe1	42.05(6)	P12-O11-Fe2	134.55(16)
P5-S3-Fe1	105.37(6)	P14-O12-Fe2	129.4(2)
S3A-O3-P6	109.4(6)	P16-O13-Fe2	140.29(18)
S3A-O3-Fe1	108.4(6)	P12-N11-P11	124.7(2)
P6-O3 -Fe1	136.2(3)	P14-N12-P13	128.5(2)
S3-O3A-P5	90.17(9)	P16-N13-P15	131.5(2)
S3-O3A-Fe1	122.12(8)	N11-P11-S11	116.68(13)
P5-O3A-Fe1	142.84(4)	O11-P12-N11	117.81(17)
O3-S3A-Fe1	51.6(5)	N12-P13-S12	119.20(14)
P6-S3A-Fe1	95.5(5)	N12-P14-O12	120.5(2)
P2-O1-Fe1	136.99(16)	N13-P15-S13	119.98(15)
P4-O2-Fe1	139.04(17)	O13-P16-N13	117.11(18)

Όπως φαίνεται, στο ένα από τα δύο μόρια της ασύμμετρης μονάδας και στον ένα από τους τρεις εξαμελείς δακτυλίους που σχηματίζει ο χηλικός υποκαταστάτης με το κέντρο σιδήρου, υπάρχει δυσκολία εντοπισμού του είδους του ατόμου που συνδέεται άμεσα με το μέταλλο (δομική αταξία), με τις μεγαλύτερες πάντως πιθανότητες να συγκεντρώνουν τα άτομα O3 και S3 σε ποσοστό μάλιστα 84 %, ενώ το υπόλοιπο 16 % αντιστοιχεί στην εμφάνιση των ατόμων O3A και S3A. Κατά τα λοιπά, τα μήκη δεσμού Fe-O και Fe-S βρίσκονται στα 1,973 και 2,529 Å, αντιστοίχως κατά μέσο όρο. Οι γωνίες O-Fe-S κυμαίνονται από 80,87 έως 172,26°, με τις χηλικές γωνίες O-Fe-S να υπολογίζονται στις 94,19° κατά μέση τιμή. Οι εξαμελείς δακτύλιοι FeOSP₂N που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι, αλλά υιοθετούν διαμόρφωση ψεύδο λουτήρα, ενώ κατά τη διευθέτηση των μορίων στη μοναδιαία κυψελίδα, και οι αποστάσεις μετάλλου – μέταλλου κυμαίνονται από 12,2-26,4 Å.

Πρέπει να τονιστεί ότι αν η κρυστάλλωση πραγματοποιηθεί με το κλασσικό, για τέτοια σύμπλοκα, σύστημα CH₂Cl₂ / n-εξανίου τότε προκύπτουν λαμπερές κόκκινες κρυσταλλικές βελόνες οι οποίες αντιστοιχούν στο οκταεδρικό τρις-χηλικό σύμπλοκο [Fe{(OPPh₂)₂N}₃]. Η οξειδωτική δράση του CH₂Cl₂ σε συνδυασμό με την υψηλή συγγένεια του Fe(III) με τα άτομα οξυγόνου, οδηγεί στην αντικατάσταση των ατόμων θείου από άτομα οξυγόνου. Η δομή αυτή έχει επιλυθεί τόσο βιβλιογραφικά³⁷ όσο και από το εργαστήριό μας με κάποιες μικρές διαφοροποιήσεις⁷⁸, (σχήμα 8.3).

Οφείλεται να σημειωθεί ότι το ανωτέρω σύμπλοκο δύναται αρκετά εύκολα να παρασκευαστεί με ανάμειξη σε CH₃OH του μετά καλίου άλατος του υποκαταστάτη [(OPPh₂)₂N]K και FeCl₃ με αναλογία moles 3/1, ως μια λευκή σκόνη. Όπως φαίνεται από τη δομή, το σύμπλοκο εμφανίζει οκταεδρική γεωμετρία έχοντας τρεις δισχιδείς υποκαταστάτες [(OPPh₂)₂N]⁻. Οι τρεις εσωτερικές γωνίες O₁-Fe-O₂, O₄-Fe-O₃ και O₆-Fe-O₅ έχουν παρόμοιο μέγεθος που βρίσκεται στις 90,86° κατά μέσο όρο, ενώ το μήκος του δεσμού Fe-O βρίσκεται στα 2,021 Å κατά μέσο όρο. Οι εξαμελείς δακτύλιοι FeO₂P₂N που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά υιοθετούν τις ακόλουθες διαμορφώσεις: Ο δακτύλιοι FeO₁P₁N₁P₂O₂ και FeO₃P₃N₂P₄O₄ εμφανίζονται να παίρνουν τη μορφή ψευδολουτήρα με τα άτομα O₁/P₂ και O₄/P₃, αντίστοιχα, να κατέχουν τις κορυφές, ενώ ο δακτύλιος FeO₅P₅N₃P₆O₆ διαθέτει μορφή

ψευδοανακλίντρου με τη διαφορά ότι τα άτομα των κορυφών είναι τα N₃/Fe και όχι ένα άτομο φωσφόρου με το απέναντι χαλκογόνο (άτομο O).



Σχήμα 8.3: Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου [Fe{(OPPh₂)₂N}₃]. Τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.

Όσον αφορά το πακετάρισμα του μορίου, κατά τη διεύθυνση των τεσσάρων κρυσταλλικών μορφών στην μοναδιαία κυψελίδα κοιτάζοντας κατά μήκος του άξονα α, η μικρότερη απόσταση Fe- Fe βρίσκεται στα 11,4 Å, γεγονός που δεν μας επιτρέπει να μιλάμε για αλληλεπιδράσεις μετάλλου-μετάλλου.

8.1.1 Σύγκριση της δομής του [Fe{(OPPh₂)₂N}₃] με ανάλογες δομές από τη βιβλιογραφία

Αρχικά συγκρίνεται η δομή του συμπλόκου Fe[(OPPh₂)₂N]₃ της παρούσης εργασίας (FeL₃(O,O) – (1) , όπου L=[(OPPh₂)₂N]⁻) και του ίδιου συμπλόκου που παρασκευάστηκε το 1996 ((FeL₃(O,O) – (2)). Ο πίνακας 8.3 συγκρίνει χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών των δύο ενώσεων, απ' όπου δεν προκύπτουν αξιόλογες διαφορές. (Πρέπει να τονιστεί ότι στη δομή του 1996 περιλαμβάνεται και ένα μόριο THF, ενώ στη παρούσα μορφή δεν περιέχεται μόριο διαλύτη).

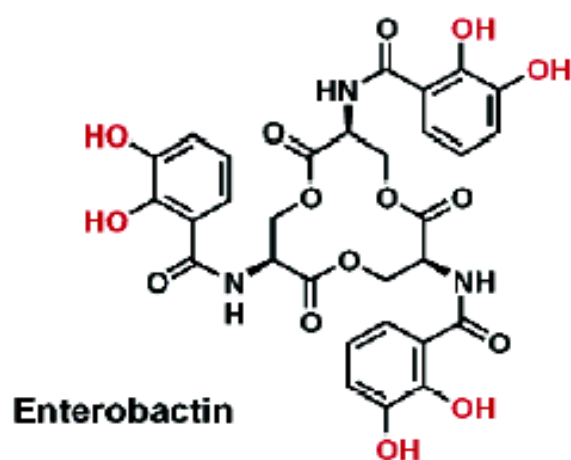
Πίνακας 8.3: Σύγκριση των δομών του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$ που κρυσταλλώθηκε στην παρούσα εργασία (1) με τη δομή του ίδιου συμπλόκου που δημοσιεύτηκε το 1996 (2).

Δεσμοί – Γωνίες	$\text{FeL}_3(\text{O},\text{O}) - (1)$	$\text{FeL}_3(\text{O},\text{O}) - (2)$
Fe-O (Å)-μέση τιμή	2,021	2,0055
O-P (Å)-μέση τιμή	1,532	1,511
P-N (Å)-μέση τιμή	1,583	1,588
O-Fe-O ($^\circ$)	87,18-178,51	87,7-178,2
χηλικές O-Fe-O ($^\circ$)-μέση τιμή	90,86	89,3
P-N-P ($^\circ$) -μέση τιμή	125,47	124,5

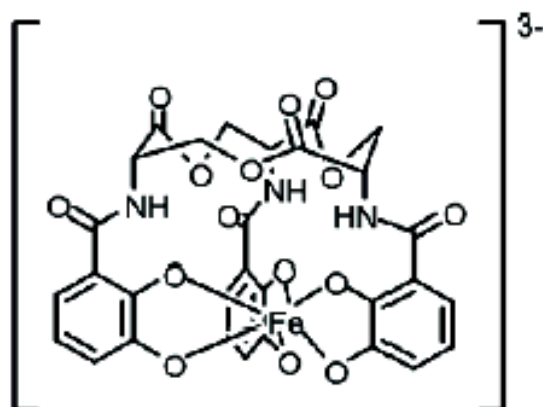
Εντούτοις, υπάρχουν κάποιες διαφοροποιήσεις των δύο ανωτέρω δομών όσον αφορά τα στοιχεία συμμετρίας τους. Στη δομή του 1996 η ομάδα χώρου ήταν P1 και συνεπώς το σύστημα κρυστάλλωσης τρικλινές, όπως άλλωστε μπορεί να γίνει αντιληπτό και από τη μοναδιαία κυψελίδα όπου οι τρεις γωνίες α , β , γ διαφέρουν μεταξύ τους. Αντίθετα στη δομή του $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$ της παρούσης εργασίας, η ομάδα χώρου είναι $P2_{1/n}$, το σύστημα κρυστάλλωσης μονοκλινές και φυσικά δύο από τις γωνίες που χαρακτηρίζουν τη μοναδιαία κυψελίδα είναι ίσες. Η μοναδιαία κυψελίδα της δομής που δεν περιλαμβάνει μόριο διαλύτη περιέχει τέσσερα μόρια συμπλόκου, (asymmetric units), ενώ η άλλη δομή περιέχει δύο μόρια συμπλόκου στην κυψελίδα της. Ακόμη, το 1996 δημοσιεύτηκε και από άλλη ομάδα η ίδια δομή⁸³ (περιείχε στην ασύμμετρη μονάδα ένα τμήμα Cl-C-Cl), όμως σχεδόν ταυτιζόταν ως τα χαρακτηριστικά της με αυτήν της ίδιας χρονιάς. Ουσιαστικές διαφορές δεν παρατηρούνται επίσης κατά τη σύγκριση με τη δομή του οκταεδρικού συμπλόκου $[\text{Mn}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$, με το μήκος δεσμού μετάλλου – οξυγόνου να βρίσκεται στα 2,007 Å κατά μέσο όρο και τις εσωτερικές (χηλικές) γωνίες O-μετάλλου-O στις 90,5 $^\circ$ κατά μέσο όρο. Οι εξαμελείς δακτύλιοι και σε αυτήν την περίπτωση δεν είναι επίπεδοι και υιοθετούν διαμόρφωση στρεφόμενου λουτήρα³⁵.

Η δομή του $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$ που προσδιορίστηκε απαντάται και σε βιολογικά συστήματα με πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτό των σιδηροφόρων^{84,85,86}. Τα σιδηροφόρα είναι χημικά συστήματα μέσω των οποίων τα βακτήρια

προσλαμβάνουν Fe από το περιβάλλον. Πρόκειται για χηλικούς υποκαταστάτες οι οποίοι χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλη χημική συγγένεια για τον Fe(III). Οι χημικές αυτές ουσίες εκκρίνονται από τα κύτταρα των βακτηρίων στο περιβάλλον τους όπου δεσμεύουν Fe στη μορφή διαλυτών συμπλόκων τα οποία επανέρχονται στο εσωτερικό των κυττάρων μέσω εξειδικευμένων υποδοχέων και ελευθερώνουν το Fe που μεταφέρουν. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εντεροβακτίνη που παρουσιάζεται στο σχήμα 8.4, ενώ στο σχήμα 8.5 δίνεται το σχηματισθέν σύμπλοκο κατά τη δέσμευση του Fe.



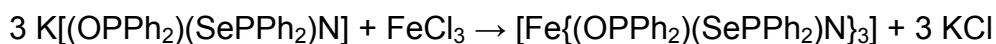
Σχήμα 8.4: Σχηματική παράσταση ενός χαρακτηριστικού σιδηροφόρου, της εντεροβακτίνης. Με κόκκινο σημειώνονται οι ομάδες που θα ενωθούν με το Fe κατά τη δέσμευσή του⁸⁵.



Σχήμα 8.5: Σύμπλοκο του Fe(III) με την εντεροβακτίνη⁸⁵.

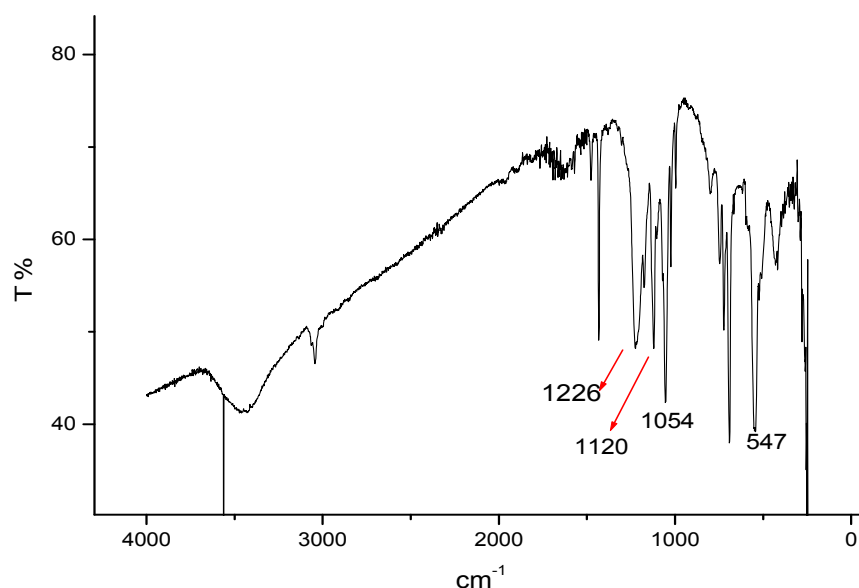
8.2 Σύνθεση και δομικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$

Σύνθεση: $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$. Σε φιάλη τύπου Schlenk τίθενται 15 mL απεσταγμένης CH_3OH η οποία και απαερώνεται. Ακολουθεί προσθήκη υπό Ar του υποκαταστάτη $\text{K}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}$ (0,20 g = 0,39 mmol) και του άλατος FeCl_3 (0,021 g = 0,13 mmol) οπότε αμέσως παρατηρείται καταβύθιση ενός σκούρου πράσινου ιζήματος. Το μείγμα αφήνεται προς ανάδευση για 1 h και το στερεό παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό, εκπλύνεται με 5 ml μεθανόλης και ξηραίνεται.



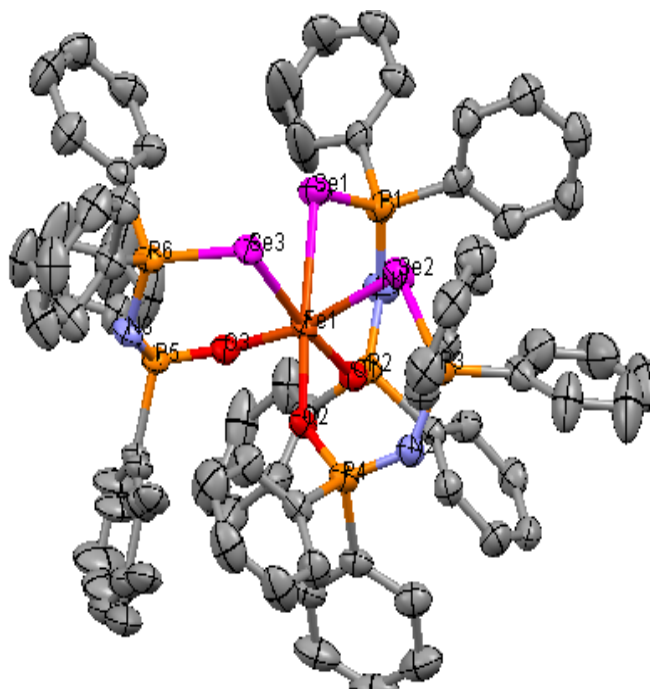
Παρασκευάστηκαν 0,11 g προϊόντος ($\alpha = 58 \%$).

Ακολουθεί το φάσμα υπερέθρου του συμπλόκου στο σχήμα 8.6, στο οποίο διακρίνονται οι χαρακτηριστικές συχνότητες δονήσεως στα 1120 , 1054 cm^{-1} : $\nu(\text{PO})$, 1226 cm^{-1} : $\nu(\text{PNP})$ και στα 547 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη $\nu(\text{PSe})$. Ο αντίστοιχος κορυφές στον ελεύθερο υποκαταστάτη $(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{NH}$ βρίσκονται στα 1197 , 936 και 541 cm^{-1} παρέχοντας ενδείξεις για τη σύμπλεξη του υποκαταστάτη.



Σχήμα 8.6: Φάσμα υπερέθρου του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$.

Το σύμπλοκο κρυσταλλώνεται με αργή ανάμειξη στιβάδων THF / n-εξανίου με το χρόνο κρυστάλλωσης να κυμαίνεται σε 24 h (προκύπτουν σκουροπράσινοι κρύσταλλοι). Η δομή, η οποία υιοθετεί γεωμετρική ισομέρεια fac, παρουσιάζεται στο σχήμα 8.7, ενώ στους πίνακες 8.4 και 8.5 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και τα μεγέθη γωνιών, αντιστοίχως.



Σχήμα 8.7: Δομή του συμπλόκου $[\text{Fe}(\text{OPP})_2(\text{SePP})_2\text{N}]_3$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.

Πίνακας 8.4: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου $[\text{Fe}(\text{OPP})_2(\text{SePP})_2\text{N}]_3$.

Μήκη δεσμών (Å)			
Fe1-O2	1.961(2)	P2-N1	1.585(3)
Fe1-O3	1.971(3)	Se2-P3	2.1748(10)
Fe1-O1	1.977(3)	O2-P4	1.516(3)
Fe1-Se3	2.5972(7)	P3-N2	1.588(3)
Fe1-Se2	2.6056(7)	P4-N2	1.583(3)
Fe1-Se1	2.6635(7)	Se3-P6	2.1800(11)
Se1-P1	2.1751(11)	O3-P5	1.523(3)
O1-P2	1.513(3)	P5-N3	1.585(3)
P1-N1	1.593(3)	P6-N3	1.598(3)

Πίνακας 8.5: Χαρακτηριστικές γωνίες της δομής του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$.

Γωνίες (°)			
O2-Fe1-O3	93.04(10)	P1-Se1-Fe1	105.10(3)
O2-Fe1-O1	89.78(11)	P2-O1-Fe1	141.55(16)
O3-Fe1-O1	92.12(11)	N1-P1-Se1	118.14(14)
O2-Fe1-Se3	94.78(8)	O1-P2-N1	118.72(16)
O3-Fe1-Se3	92.57(8)	P2-N1-P1	128.6(2)
O1-Fe1-Se3	173.28(8)	P3-Se2-Fe1	107.01(3)
O2-Fe1-Se2	93.72(8)	P4-O2-Fe1	143.07(17)
O3-Fe1-Se2	169.30(7)	N2-P3-Se2	119.02(12)
O1-Fe1-Se2	96.19(8)	O2-P4-N2	118.93(16)
Se3-Fe1-Se2	78.61(2)	P4-N2-P3	132.2(2)
O2-Fe1-Se1	173.72(8)	P6-Se3-Fe1	107.31(3)
O3-Fe1-Se1	92.97(7)	P5-O3-Fe1	142.52(16)
O1-Fe1-Se1	91.84(7)	O3-P5-N3	118.18(15)
Se3-Fe1-Se1	83.11(2)	N3-P6-Se3	114.80(13)
Se2-Fe1-Se1	80.07(2)	P5-N3-P6	125.7(2)

Από το οκταεδρικό σύμπλοκο, υπολογίζονται τα μήκη δεσμών Fe-O στα 1,969 Å (μέση τιμή) και Fe-Se στα 2,622 Å (μέση τιμή). Οι γωνίες O-Fe-Se κυμαίνονται από 91,84 έως 173,72°, με τις χηλικές γωνίες O-Fe-Se να υπολογίζονται στις 92,71° κατά μέση τιμή. Οι εξαμελείς δακτύλιοι FeOSeP_2N που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά υιοθετούν διαμόρφωση ψεύδο λουτήρα, ενώ κατά τη διεύθυνση των μορίων στη μοναδιαία κυψελίδα η απόσταση Fe-Fe βρίσκεται στα 13,5 Å.

8.3 Σύγκριση των δομών $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$, $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$ και $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$

Στα τρία οκταεδρικά σύμπλοκα του Fe^{III} με τα οξυγονωμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ παρατηρούνται τα εξής:

Το μήκος δεσμού Fe-O εμφανίζεται παρόμοιο καθώς λαμβάνει τη τιμή των 2,021 Å στο $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$, τα 1,973 Å στο $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$ και τα 1,969 Å στο σύμπλοκο $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$. Αντίθετα, τη λογική αύξουσα τάση ακολουθούν τα μήκη δεσμού Fe-S και Fe-Se που βρίσκονται στα 2,529 και 2,622 Å, αντιστοίχως κατά μέση τιμή. Τα μήκη δεσμού O-P υπολογίζονται στα 1,532 Å για το σύμπλοκο $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$, στα 1,535 Å και 1,517 Å για τα $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$ και $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$ αντιστοίχως. Τα μήκη δεσμού S-P και Se-P εμφανίζονται στα 1,994 και 2,177 Å, αντιστοίχως κατά μέση τιμή. Κατ' αντιστοιχία, το μήκος δεσμού P-N είναι παρόμοιο και συγκεκριμένα στα 1,583, 1,590 και 1,589 Å. Σημειώνεται ότι τα μήκη δεσμού P-O και P-S στον ελεύθερο υποκαταστάτη $(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{NH}$ βρίσκονται στα 1,503 και 1,925 Å, επιβεβαιώνοντας με έναν ακόμη τρόπο τη σύμπλεξη του με το κέντρο Fe^{III} .

Οι γωνίες O-Fe-O στο σύμπλοκο $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$ κυμαίνονται από 87,18 έως 178,51°, οι γωνίες O-Fe-S από 80,87 έως 172,26° στο $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$ (εξαίρεση αποτελούν οι γωνίες O3-Fe1-S3A : 20,0° και S3-Fe1-O3A : 15,84° που συμμετέχουν τα άτομα O3A και S3A με τη μικρή πιθανότητα εμφάνισης) και οι γωνίες O-Fe-Se από 91,84 έως 173,72° στο σύμπλοκο $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$. Από την άλλη πλευρά οι χηλικές γωνίες O-Fe-O, O-Fe-S και O-Fe-Se σχεδόν ταυτίζονται καθώς υπολογίζονται στις 90,86, 94,19 και 92,71°, αντιστοίχως κατά μέση τιμή. Τέλος η γωνία P-N-P εμφανίζεται κατά σειρά για τα τρία σύμπλοκα στις 125,47, 128,67 και 128,83°, κατά μέσο όρο.

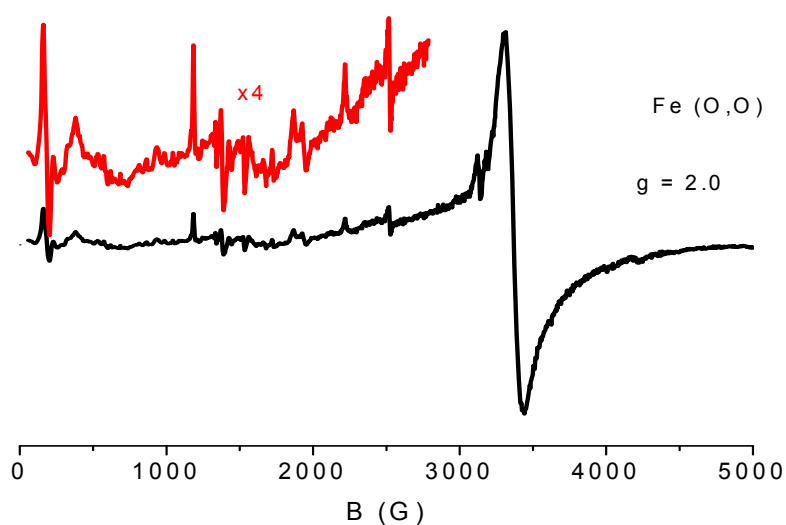
Οι δομές των συμπλόκων $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$ και $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$ χαρακτηρίζονται από την ίδια ομάδα χώρου, $P2_{1/n}$, και συνεπώς τα δύο συστήματα κρυστάλλωσης είναι μονοκλινή (δύο από τις γωνίες που συνθέτουν τη μοναδιαία κυψελίδα είναι ίσες). Αντίθετα, στη δομή του $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$ εμφανίζεται τρικλινές σύστημα, με ομάδα χώρου την $P-1$. Ακόμη, οι διαμορφώσεις των εξαμελών δακτυλίων FeOPNPX (X = S, Se) λαμβάνουν τη μορφή ψευδολουτήρα, ενώ αυτές των δακτυλίων

FeOPNPO στο συμπλόκο $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$ υιοθετούν άλλες μορφή ψευδολουτήρα και άλλες ψευδοανακλίντρου.

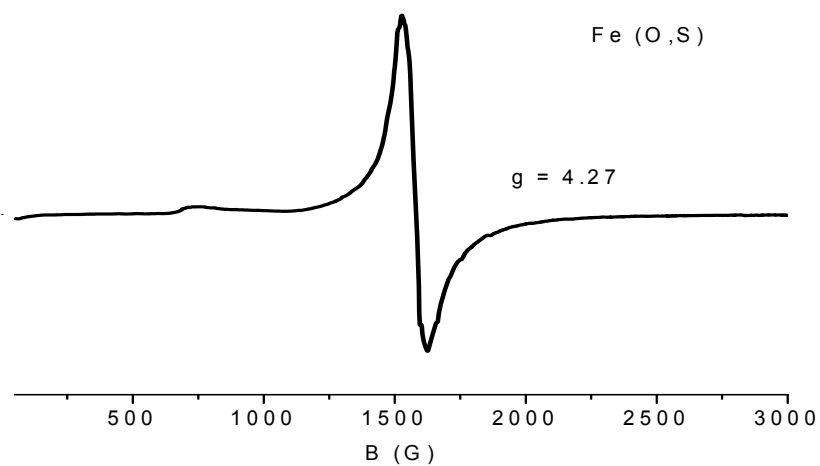
8.4 Φάσματα EPR των συμπλόκων $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$, $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$ και $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$

Στα ακόλουθα σχήματα (8.8, 8.9 και 8.10) παρουσιάζεται μια πρώτη εικόνα των φασμάτων ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού για τα εν λόγω οκταεδρικά σύμπλοκα του Fe (III) (πέντε ασύζευκτα ηλεκτρόνια και $S = 5/2$). Τα φάσματα λαμβάνονται σε διάλυμα CH_2Cl_2 στους 4,2 K. Λαμβάνεται, επίσης, μια εκτίμηση για την τιμή του παράγοντα g . Το φάσμα του σχήματος 8.8 αποτελείται από δύο οικογένειες σημάτων. Η πρώτη (A) δίνει χαρακτηριστική παράγωγο σε $g=2.0$. Μια τέτοια περίπτωση, σε σύστημα με $S=5/2$ αναμένεται για πολύ μικρή συνεισφορά των όρων δεύτερης τάξης. Τότε όλοι οι συντονισμοί είναι της μορφής $-5/2 \leftrightarrow -3/2$, $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ κλπ. και συναθροίζονται γύρω από την τιμή $g=2.0$. Η δεύτερη οικογένεια σημάτων (B) δίνει χαρακτηριστικές κορυφές στην περιοχή μαγνητικών πεδίων 0-3000 G. Τα σήματα αυτά δεν μπορούν να ερμηνευθούν θεωρώντας όρους δεύτερης τάξης. Τέτοιας μορφής σήματα αναμένονται στην περίπτωση εμπλοκής όρων όρων τετάρτης τάξης. Συμπερασματικά, τα φάσματα EPR του σχήματος 8.8 δείχνουν την παρουσία δύο ειδών μονοπυρηνικών κέντρων $\text{Fe(III)}(S=5/2)$. Και στη δυο περιπτώσεις οι όροι δεύτερης τάξης φαίνεται να είναι μικροί. Αυτό αναμένεται στις περιπτώσεις υψηλής συμμετρίας όπως στο παρόν σύμπλοκο. Σε μια εκ των περιπτώσεων (B) φαίνεται ότι εμφανίζονται όροι 4^{ns} τάξης. Αντίθετα, στα σύμπλοκα $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{EPPH}_2)\text{N}\}_3]$, όπου $E = S, \text{Se}$, λόγω και των μικτών ατόμων δοτών οδηγεί σε g με τιμές πάνω από 4, ενώ υπεισέρχεται και ο όρος D του διαχωρισμού μηδενικού πεδίου. Συγκεκριμένα στο σχήμα 8.9 παρατηρούμε ένα χαρακτηριστικό σήμα σε σχήμα παραγωγού σε $g \sim 4.3$. Αυτό το σήμα μπορεί να εξηγηθεί με βάση την εξίσωση (4.11) (σελ. 72) θεωρώντας μόνο τους όρους δεύτερης τάξης και με $D > h\nu$ (0.3 cm^{-1} , σε μικροκυματική ζώνη X) και $E/D = 0.333$ (στην περίπτωση αυτή δεν έχει νόημα το πρόσημο στο D) με το σήμα να προέρχεται από τη διπλέττα $m_s = \pm 3/2$. Το ιδιαίτερο σχήμα παραγωγού που έχει, προέρχεται από το γεγονός ότι στις συνθήκες αυτές ($E/D = 0.333$) τα σήματα δεν παρουσιάζουν ανισοτροπία.

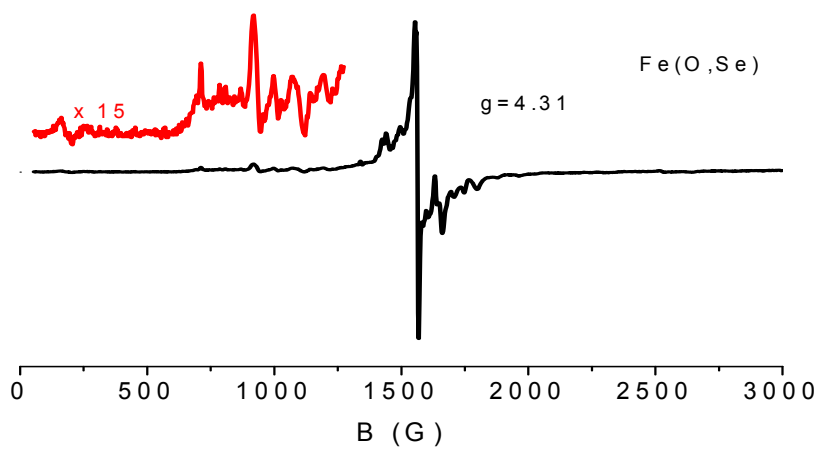
Το φάσμα του σχήματος 8.10 αποτελείται επίσης από δύο οικογένειες σημάτων. Η πρώτη οικογένεια σημάτων (A) δίνει κορυφή σε $g=4.3$. Αυτό το σήμα μπορεί να εξηγηθεί με βάση την εξίσωση (4.11) σελ. 72, θεωρώντας μόνο τους όρους δεύτερης τάξης και με $D > h\nu$ (0.3 cm^{-1} , σε μικροκυματική ζώνη X) και $E/D = 0.333$, όπως στην περίπτωση των φασμάτων του σχήματος 8.9. Η δεύτερη οικογένεια σημάτων (B) δίνει χαρακτηριστικές κορυφές, στην περιοχή μαγνητικών πεδίων 0-3000 G, όπως και στην περίπτωση του σχήματος 8.8, οι οποίες αποδίδονται στο ρόλο όρων 4^{ης} τάξης.



Σχήμα 8.8: Φάσμα EPR του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$ σε CH_2Cl_2 .



Σχήμα 8.9: Φάσμα EPR του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$ σε CH_2Cl_2 .



Σχήμα 8.10: Φάσμα EPR του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$ σε CH_2Cl_2 .

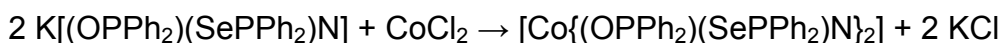
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ (II) ΜΕ ΤΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ ΚΑΙ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$

9.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$.

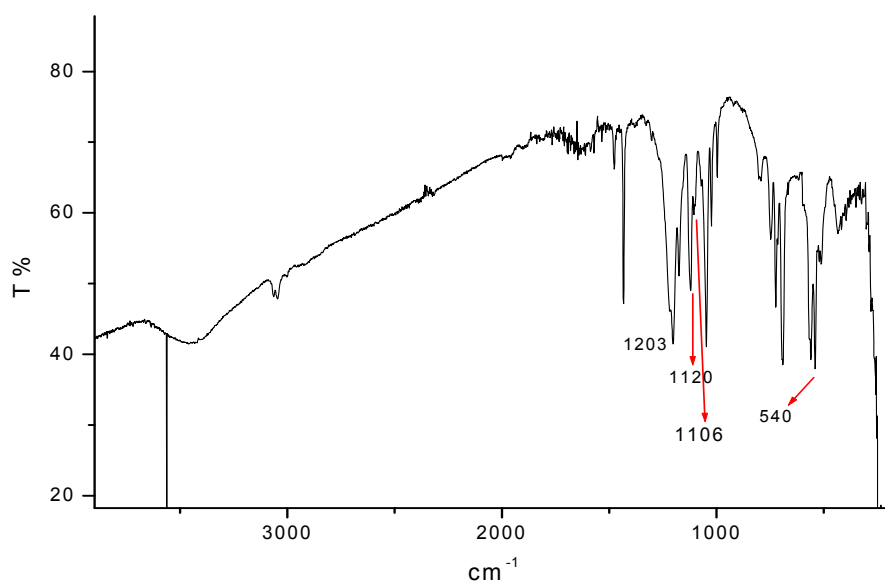
Σύνθεση: $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$.⁸⁷ Σε φιάλη τύπου Schlenk τίθενται 15 mL απεσταγμένης CH_3OH η οποία και απαερώνεται. Ακολουθεί προσθήκη υπό Ar του υποκαταστάτη $\text{K}[(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}]$ (0,11 g = 0,212 mmol) και του άλατος $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,025 g = 0,106 mmol) οπότε παρατηρείται καταβύθιση ενός γαλάζιου χρώματος ιζήματος. Το μείγμα αφήνεται προς ανάδευση για δύο ώρες περίπου και παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό και εν συνεχεία αφήνεται να ξηραθεί.



Παρασκευάστηκαν 0,058 g προϊόντος ($\alpha = 53,5 \%$). Ανακρυστάλλωση: Σε δοκιμαστικό σωλήνα τίθεται η μισή ποσότητα του στερεού που προκύπτει και διαλύεται στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα CH_2Cl_2 . Στη συνέχεια προστίθεται με ισχυρή ανατάραξη δεκαπλάσια (σε όγκο) ποσότητα n-εξανίου και αφού σφραγιστεί ο δοκιμαστικός σωλήνας, αφήνεται σε ηρεμία για 24 h. Την επομένη παραλαμβάνεται το σχηματιζόμενο γαλάζιο στερεό και ξηραίνεται.

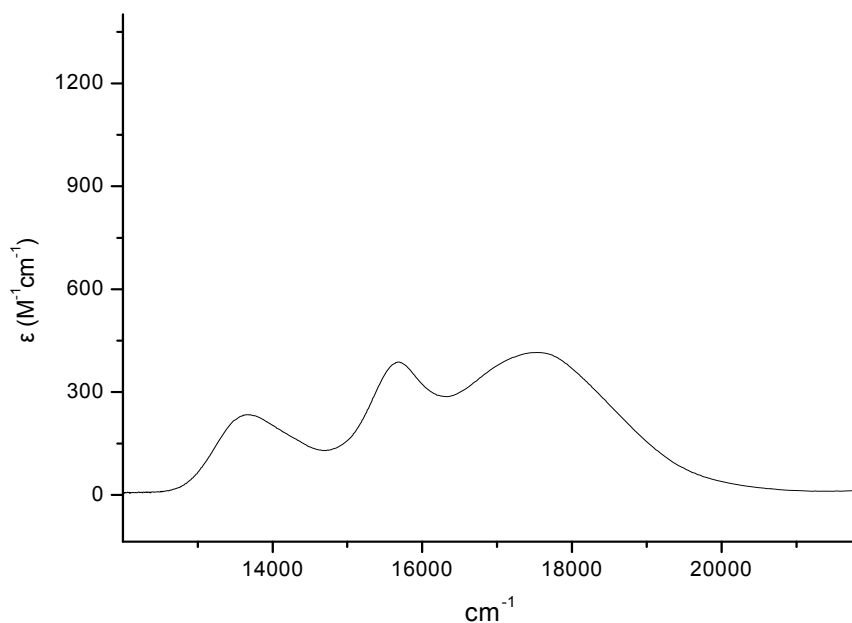
Στο σχήμα 9.1 παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου, στο οποίο διακρίνονται οι χαρακτηριστικές συχνότητες δονήσεως στα 1203 cm^{-1} : $\nu(\text{PNP})$, $1120, 1106 \text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{PO})$ και στα 540 cm^{-1} : $\nu(\text{PSe})$, οι οποίες ομοιάζουν με τις αντίστοιχες συχνότητες του μετά καλίου άλατος του υποκαταστάτη: $\text{K}[(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}]$. Οι συχνότητες των ανωτέρω δονήσεων στον ελεύθερο υποκαταστάτη είναι: 936 cm^{-1} : $\nu(\text{PNP})$, 1197 cm^{-1} : $\nu(\text{PO})$ και 541 cm^{-1} : $\nu(\text{PSe})$, δείχνοντας την εξασθένηση των δεσμών P-E και την ισχυροποίηση των δεσμών P-N, με τον απεντοπισμό της ηλεκτρονικής πυκνότητας, λόγω της αποπρωτονίωσης και σύμπλεξης του υποκαταστάτη. Στο σχήμα 9.2 φαίνεται το φάσμα UV-Vis (μπλε χρώματος) του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$, στο οποίο εμφανίζονται κορυφές στα 13700,

15700 και 17500 cm^{-1} , με τις τιμές της μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) να υπολογίζονται στα 232,19 , 384,97 και 415,84 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, αντιστοίχως. Πρόκειται για ένα d^7 τετραεδρικό σύμπλοκο και αναμένονται τρεις επιτρεπτές λόγω spin d-d μεταπτώσεις: οι οι ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (ν_1), ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (F) (ν_2) και ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (P) (ν_3). Στο σχήμα 9.2 διακρίνεται μόνο η ν_3 (οι υπόλοιπες δύο εμφανίζονται στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή) η οποία είναι τριπλά διασχισμένη⁸⁸ λόγω της παραμόρφωσης του συμπλόκου από την ιδανική γεωμετρία και της spin-orbit σύζευξης.

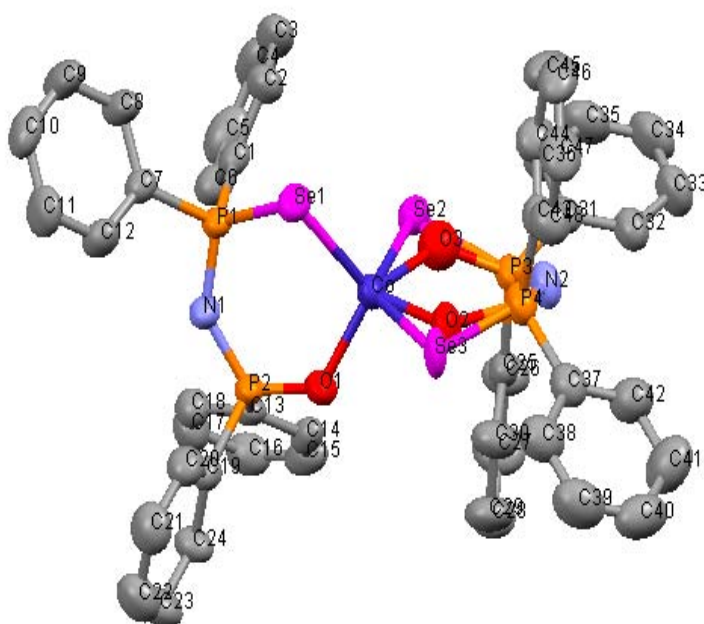


Σχήμα 9.1: Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$.

Το σύμπλοκο $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ ⁸⁷ κρυσταλλώθηκε με αργή ανάμειξη στιβάδων CH_2Cl_2 και MeOH , (αλλά και CH_2Cl_2 και *n*-εξανίου), με το χρόνο κρυστάλλωσης να κυμαίνεται σε 24 h (προκύπτουν μπλε κρύσταλλοι με θαλασσί χροιά). Η δομή παρουσιάζεται στο σχήμα 9.3. Όπως φαίνεται στον ένα από τους δύο εξαμελείς δακτυλίους υπήρξε δυσκολία εντοπισμού του είδους του ατόμου που συνδέεται άμεσα με το μέταλλο (δομική αταξία), με τις μεγαλύτερες πάντως πιθανότητες να συγκεντρώνουν τα άτομα O_2 και Se_2 σε ποσοστό μάλιστα 88 %, ενώ το υπόλοιπο 12 % αντιστοιχεί στην εμφάνιση των ατόμων O_3 και Se_3 .



Σχήμα 9.2: Φάσμα UV-Vis διαλύματος του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$.



Σχήμα 9.3: Δομή του συμπλόκου του Co(II) με τον υποκαταστάτη $[(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}]^-$, στην οποία φαίνεται η δομική αταξία στον ένα από τους δύο δακτυλίους. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.

Το τετραεδρικό σύμπλοκο $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ αποτελείται από δύο δισχιδήεις υποκαταστάτες της μορφής $[(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}]^-$ οι οποίοι συνδέονται με το μέταλλο από τα άτομα του οξυγόνου και του σεληνίου. Τα μήκη δεσμών⁷⁸ του Co-O και Co-Se βρίσκονται κατά μέσο όρο στα 2,014 και 2,4212 Å, αντιστοίχως (το άτομο του σεληνίου διαθέτει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα). Ο τετραεδρικός κόρος CoO_2Se_2 είναι ελαφρώς παραμορφωμένος από την τετραεδρική γεωμετρία, με τις εσωτερικές γωνίες⁷⁸ να έχουν τιμές 106,16 °, η O1-Co-Se1, και 108,5 °, η O2-Co-Se2. Οι εξαμελείς δακτύλιοι CoOSePNP που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά υιοθετούν τις ακόλουθες διαμορφώσεις:

Ο δακτύλιος CoO1P2N1P1Se1 εμφανίζεται να λαμβάνει τη διαμόρφωση ψευδοανακλίντρου με τα άτομα P2/Se1 να κατέχουν της κορυφές, ενώ ο δακτύλιος CoO2P4N2P3Se2 υιοθετεί διαμόρφωση ψευδολουτήρα με τα άτομα P4/Se2 να βρίσκονται στις κορυφές⁷⁸. Κατά το πακετάρισμα της ασύμμετρης μονάδας στη μοναδιαία κυψελίδα, η μικρότερη απόσταση Co-Co κυμαίνεται (όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$ γύρω στα 10 Å, γεγονός που δεν μας επιτρέπει να μιλάμε για αλληλεπιδράσεις μετάλλου-μετάλλου.

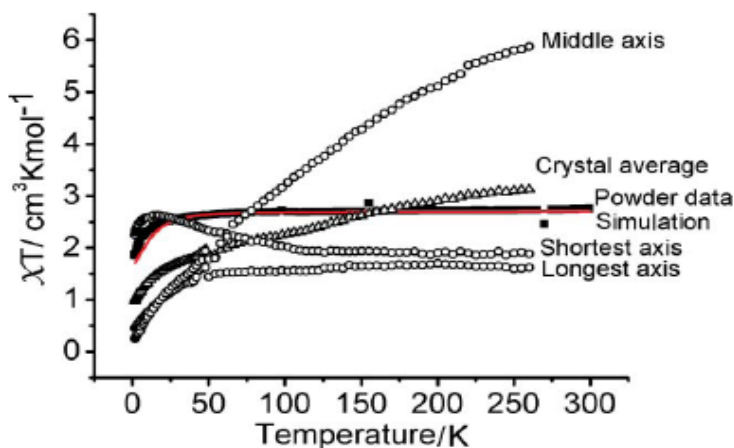
Μπορούν να γίνουν κάποιες συγκρίσεις με τα σύμπλοκα $[\text{Co}\{(\text{SePPh}_2)_2\text{N}\}_2]$ και $[\text{Co}\{(\text{SPPH}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$, με τα μήκη δεσμών Co-Se να συμφωνούν στα 2,42 Å, ενώ και οι τρεις δομές παρεκκλίνουν ελαφρώς από την τετραεδρική γεωμετρία.

9.1.1 Μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$

Οι μαγνητικές ιδιότητες μελετήθηκαν⁸⁷ σε κλίμακα από 1,8 μέχρι 300 K, χρησιμοποιώντας μαγνητόμετρο SQUID. Δείγμα σκόνης από το σύμπλοκο έδωσε σταθερή τιμή για το γινόμενο χT , ίση με 2,72 emu K mol⁻¹ και τυπική για τετραεδρικό Co(II), για θερμοκρασίες από τους 300 μέχρι τους 50 K. Κάτω από τους 50 K, η τιμή χαμηλώνει βαθμιαία με τη μείωση της θερμοκρασίας αγγίζοντας το 1,86 emu K mol⁻¹ στους 1,8 K (σχήμα 9.4). Αυτό μπορεί αν σχετιστεί με την επίδραση του ZFS, προερχόμενο από τη μη ισότροπη φύση της σφαίρας σύνταξης του Co(II). Ως μια ποιοτική πρόσβαση πάνω σε αυτό, μελετήθηκε δείγμα κρυστάλλων του συμπλόκου με το μαγνητικό πεδίο να προσανατολίζεται κατά μήκος των τριών πιο προφανών μακροσκοπικών

κρυσταλλικών αξόνων (σχήμα 9.6). Ο μέσος όρος αυτών των καμπυλών επιδεκτικότητας σχετίζεται κατά προσέγγιση με τα δεδομένα της σκόνης, παρ' όλα αυτά περισσότερες λεπτομέρειες δεν αποσαφηνίστηκαν καθώς η σχέση μεταξύ αυτών των αξόνων και του παράγοντα g των μορίων δεν είναι γνωστή ενώ την ίδια στιγμή η μικρή συμμετρία του συστήματος είναι εμφανής.

Η προσομοίωση των δεδομένων της σκόνης διεξήχθη χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα JULX, όπως αναγράφεται από τον E. Bill, διαμέσου ρύθμισης των παραμέτρων g και D (παράμετρος του ZFS) μέχρι να επιτευχθεί μια λογική αναπαραγωγή των παρατηρήσεων. Τα δεδομένα προσομοιώθηκαν μέσω ενός αξονικά παραμορφωμένου μοντέλου με $Co(II)$ κάνοντας χρήση της χαμιλτωνιανής $H = D[S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + g \mu_B H_z S_z + g \mu_B (H_x S_x + H_y S_y)$, η οποία και αναπαράχθη αρκετά καλά σε υψηλά και χαμηλά δεδομένα θερμοκρασίας, με τιμές παραμέτρων $g = 2,40$ και $|D| = 10,4 \text{ cm}^{-1}$ περιλαμβάνοντας και ένα παράγοντα ανεξάρτητου της θερμοκρασίας παραμαγνητισμού της τάξης των $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (τιμή τέτοιας κλίμακας έχει παρατηρηθεί σε σχετιζόμενα ψευδο – τετραεδρικά σύμπλοκα του $Co(II)$).



Σχήμα 9.4: Διάγραμμα του χT συναρτήσει της T για ένα δείγμα σκόνης του συμπλόκου $[Co\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$ (μαύρα τετράγωνα) και για προσανατολισμένο κρύσταλλο κατά μήκος τριών (υπό προσέγγιση) κατακόρυφων κρυσταλλογραφικών αξόνων. Η κόκκινη συνεχής γραμμή δείχνει την προσομοίωση στα δεδομένα της σκόνης.

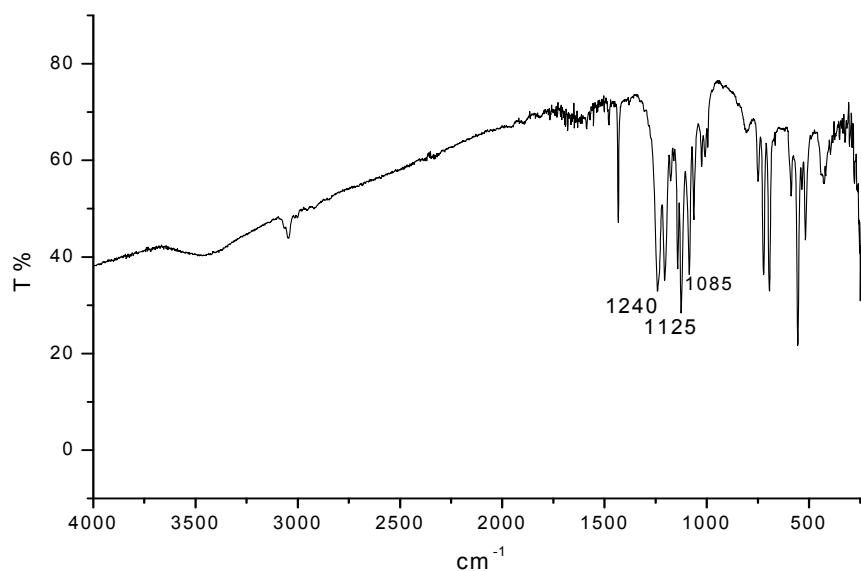
Παρόλο που τα δεδομένα του μονοκρυστάλλου προτείνουν μια «μαγνητική ανισότητα» στους άξονες, προσομοίωση με χαμιλτωνιανή με μη μηδενική ρομβική παράμετρο δεν οδήγησε σε αναπαραγωγή των δεδομένων. Πάντως

οι δύο παράμετροι, g και D , βρίσκονται στην αναμενόμενη κλίμακα τιμών για τέτοια σύμπλοκα, και αρκετά κοντά στις αντίστοιχες τιμές ($g = 2,37$, $D = 11,9 \text{ cm}^{-1}$) οι οποίες και υπολογίστηκαν για το σύμπλοκο $\text{Co}[(\text{OPPh}_2)(\text{SPh}_2)\text{N}]_2$.

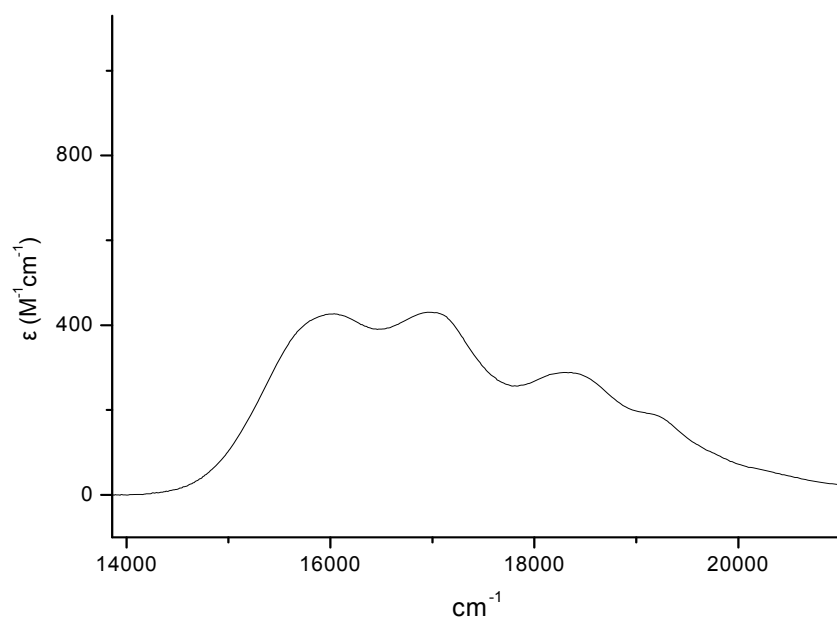
9.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]$

Σύνθεση: $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]$. Σε κωνική φιάλη τίθενται 50 mL απεσταγμένης CH_3OH και προστίθενται υπό ανάδευση 0,35 g (= 0,84 mmol) διοξυγονωμένου υποκαταστάτη $(\text{OPPh}_2)_2\text{NH}$ και 0,099 g (= 0,84 mmol) $\text{KO}^\dagger\text{Bu}$. Ακολουθεί προσθήκη 0,0998 g (= 0,42 mmol) του άλατος $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ οπότε και σχηματίζεται ένα μπλε-ροζ μείγμα το οποίο αφήνεται υπό ανάδευση για 1 h περίπου. Στη συνέχεια απομακρύνεται ο διαλύτης (συμπύκνωση μέχρι ξηρού) δίνοντας ένα μπλε-ροζ υπόλειμμα στο οποίο προστίθενται 25 mL CH_2Cl_2 οδηγώντας σε ένα σκούρου μπλε χρώματος υγρό με ένα ελαφρύ θόλωμα. Μετά τη διήθηση, ακολουθεί συμπύκνωση του διηθήματος μέχρι τα 5-6 mL και προσθήκη 15 mL n -επτανίου οπότε και καταβυθίζεται στερεό μωβ - μπλε χρώματος. Το στερεό παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό και αφήνεται να ξηρανθεί.

Ανακρυστάλλωση: Σε δοκιμαστικό σωλήνα τίθεται η μισή ποσότητα του στερεού που προκύπτει και διαλύεται στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα CH_2Cl_2 . Στη συνέχεια προστίθεται με ισχυρή ανατάραξη δεκαπλάσια (σε όγκο) ποσότητα n -επτανίου και αφού σφραγιστεί ο δοκιμαστικός σωλήνας αφήνεται σε ηρεμία για 24 h. Ακολούθως, παραλαμβάνεται το σχηματιζόμενο στερεό, που έχει ένα πιο έντονο μωβ χρώμα, και ξηραίνεται. Στο σχήμα 9.5 παρατίθεται το φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]$, στο οποίο διακρίνονται οι κορυφές στα 1240 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση ν (PNP) και στα $1125, 1085 \text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχούν στη δόνηση ν (PO). Οι αντίστοιχες κορυφές στον ελεύθερο διοξυγονωμένο υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ ανέρχονται στα 921 και $1121, 1105 \text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα φανερώνοντας των απεντοπισμό της ηλεκτρονικής πυκνότητας (ελαφρά εξασθένιση του δεσμού P-O και ισχυροποίηση των δεσμών P-N) κατά τη σύμπλεξη του υποκαταστάτη. Στο σχήμα 9.6 παρουσιάζεται το φάσμα UV-Vis διαλύματος (μπλε χρώματος) του συμπλόκου, με απορροφήσεις στα $16000, 17000$ και 18350 cm^{-1} και τιμές ϵ στα $425,9$, $431,66$ και $281,16 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, αντίστοιχα.



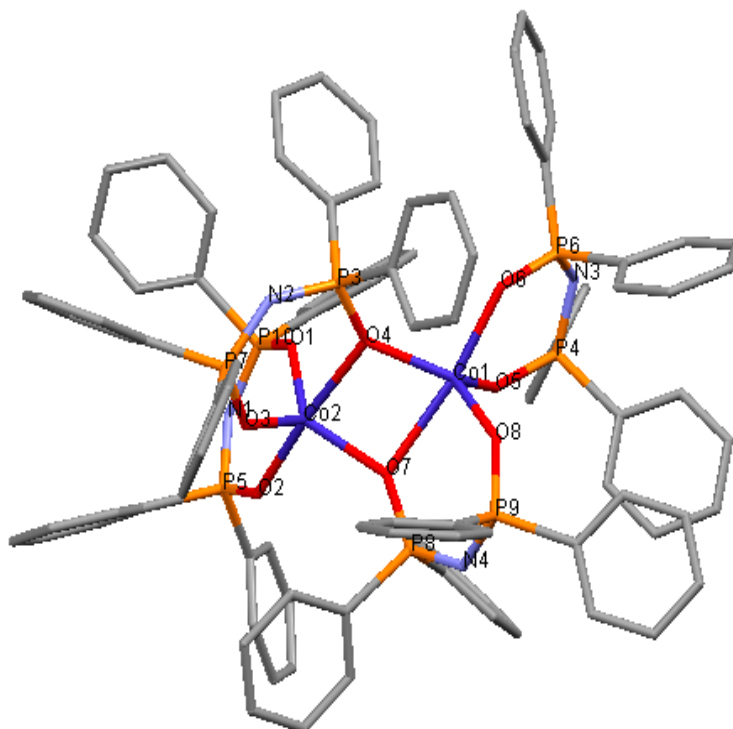
Σχήμα 9.5: Φάσμα υπεράουρου του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]$.



Σχήμα 9.6: Φάσμα UV-Vis διαλύματος του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]$.

Το μωβ – μπλε στερεό που προέκυψε από την αντίδραση του CoCl_2 με τον υποκαταστάτη $(\text{OPPh}_2)_2\text{NH}$ σε αναλογία mol 1:2 αντίστοιχα, κρυσταλλώθηκε με αργή ανάμειξη σιβάδων CH_2Cl_2 και n-επτανίου (μπορεί εναλλακτικά να χρησιμοποιηθούν CH_2Cl_2 και n-εξάνιο) με το χρόνο κρυστάλλωσης να

κυμαίνεται σε 24 h περίπου (προκύπτουν μωβ-μπλε κρύσταλλοι). Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδωσε το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Co}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]^{89}$, το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 9.7.



Σχήμα 9.7: Δομή του συμπλόκου $[\text{Co}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.

Από τη δομή φαίνεται ότι τα δύο μεταλλικά κέντρα του Co (II) συνδέονται με τέσσερις ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες, από τα άτομα του οξυγόνου, αλλά με διαφορετικό τρόπο. Δύο από αυτούς ενεργούν ως δισχιδείς υποκαταστάτες σε ένα μεταλλικό κέντρο, ενώ οι υπόλοιποι δρουν ως τρισχιδείς διμεταλλικοί (γεφυρώνουν τα δύο κέντρα) υποκαταστάτες. Τα μήκη δεσμών Co-O ποικίλουν ανάλογα με τα άτομα δότες των υποκαταστατών. Έτσι ο δεσμός Co-O, για γεφυρωμένο άτομο οξυγόνου, ανέρχεται κατά μέσο όρο στα 2,155 Å, ενώ το μήκος δεσμού Co-O, για μη γεφυρωμένο άτομο οξυγόνου, βρίσκεται στα 1,996 Å, κατά μέσο όρο. Ακόμη, για δεδομένο τμήμα OPNPO, τα μήκη δεσμών P-O και P-N είναι ισοδύναμα ανεξάρτητα από τον τρόπο σύμπλεξης των ατόμων οξυγόνου που το αποτελούν⁷⁸.

Οι τρεις από τους τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους CoOPNPO που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά υιοθετούν τις ακόλουθες διαμορφώσεις:

Ο δακτύλιος $\text{Co}_1\text{O}_5\text{P}_4\text{N}_3\text{P}_6\text{O}_6$ υιοθετεί διαμόρφωση ψευδοανακλίντρου με τα άτομα O_6/P_4 , να κατέχουν τις κορυφές (arices), ενώ οι δακτύλιοι $\text{Co}_2\text{O}_3\text{P}_7\text{N}_2\text{P}_3\text{O}_4$ και $\text{Co}_1\text{O}_7\text{P}_8\text{N}_4\text{P}_9\text{O}_8$ διαθέτουν μορφή ψευδολουτήρα με τα άτομα Co_2/N_2 και O_7/P_9 , αντίστοιχα να βρίσκονται στις κορυφές. Αντίθετα ο δακτύλιος $\text{Co}_2\text{O}_1\text{P}_{10}\text{N}_1\text{P}_5\text{O}_2$ φαίνεται να είναι επίπεδος.

Ο κεντρικός τετραμελής δακτύλιος Co_2O_2 είναι ελαφρώς διπλωμένος, με τη γωνία των επιπέδων $\text{Co}_1\text{O}_4\text{O}_7/ \text{Co}_2\text{O}_7\text{O}_4$ να έχει τιμή $23,44^\circ$, ενώ η απόσταση των δύο ατόμων του Co, που δεν συνδέονται μεταξύ τους, είναι $3,301 \text{ \AA}$. Η όλη διαμόρφωση του διμερούς $[\text{Co}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$ μπορεί να περιγραφεί σαν cis, με τους εξαμελείς δακτυλίους $\text{CoO}_2\text{P}_2\text{N}$ που σχηματίζονται από τους υποκαταστάτες του ίδιου τύπου να βρίσκονται στην ίδια πλευρά του τετραμελούς δακτυλίου Co_2O_2 , οδηγώντας σε μια δομή που μοιάζει με πεταλούδα⁷⁸.

Πρέπει να σημειωθεί ότι παρατηρήθηκαν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φαινυλίων, οι οποίες όμως δεν είναι π-π, αλλά ασθενέστερες, πιθανώς λόγω του συνωστισμού των υποκαταστατών στο μόριο. Κατά το πακετάρισμα του μορίου διευθετούνται δύο κρυσταλλικών μορφών στη μοναδιαία κυψελίδα με τη μικρότερη διαμοριακή απόσταση μετάλλου-μέταλλου να κυμαίνεται στα $14,7 \text{ \AA}$.

9.2.1 Σύγκριση της δομής του $[\text{Co}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$ με ανάλογες δομές από τη βιβλιογραφία

Σημαντικές ομοιότητες εμφανίζει το διμερές $[\text{Co}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$ με το αντίστοιχο του Mn^{II} ³³, (παρουσίαση του οποίου έχει γίνει στο θεωρητικό μέρος). Και οι δύο δομές αποτελούνται από δύο τύπου, ως προς τη σύνδεσή τους με το μέταλλο, υποκαταστάτες με το μήκος δεσμού Mn-O (μη γεφυρωμένου) να βρίσκεται στα $2,069 \text{ \AA}$ κατά μέσο όρο, ενώ το μήκος του δεσμού Co-O (μη γεφυρωμένου) είναι στα $1,996 \text{ \AA}$, (λόγω του μικρότερου μεγέθους του ατόμου του κοβαλτίου σε σχέση με το μαγγάνιο). Η απόσταση των δύο μεταλλικών κέντρων που δεν συνδέονται μεταξύ τους, είναι $3,301 \text{ \AA}$ για το Co-Co και $3,378 \text{ \AA}$ για το Mn-Mn. Το κάθε μεταλλικό κέντρο είναι πενταϋποκατεστημένο με γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας, ενώ ο τετραμελής δακτύλιος M_2O_2 είναι ελαφρώς διπλωμένος και στις δύο

περιπτώσεις. Ακόμη η όλη διαμόρφωση και των δύο συστημάτων μπορεί να περιγραφεί ως *cis* (οι ίδιοι τύπου υποκαταστάτες βρίσκονται στην ίδια πλευρά του δακτυλίου M_2O_2), οδηγώντας σε δομή που μοιάζει με πεταλούδα.

Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό κομμάτι, ο διοξυγονωμένος υποκαταστάτης $(OPPh_2)_2NH$ σχηματίζει με το μέταλλο του νικελίου το διμερές $[Ni_2\{(OPPh_2)_2N\}_4]$ ⁴⁴. Σε αυτήν την περίπτωση τρεις υποκαταστάτες δρουν ως τρισχιδείς διμεταλλικοί (γεφυρώνουν τα δύο μεταλλικά κέντρα) και ένας ως δισχιδής σε ένα μεταλλικό κέντρο. Με βάση τα τρία άτομα οξυγόνου που γεφυρώνουν τα άτομα του Ni, το ένα από αυτά εμφανίζει γεωμετρία παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας και το άλλο γεωμετρία παραμορφωμένου οκταέδρου. Τα δύο κέντρα του Ni^{II} βρίσκονται αρκετά κοντά, σε μια απόσταση που υπολογίζεται στα 3,20 Å. Τα μήκη δεσμού Ni-O είναι διαφορετικά, καθώς οι μικρότερες τιμές (1,982 και 1,970 Å) προέρχονται από το δισχιδή μονομεταλλικό υποκαταστάτη, ενώ και τα γεφυρωμένα συστήματα Ni-O-Ni δεν είναι συμμετρικά, με τα μήκη Ni-O τα οποία αναφέρονται σε τρισχιδή διμεταλλικό υποκαταστάτη να είναι και τα μεγαλύτερα.

Μια ανάλογη δομή παρατηρείται σε διπυρηνικό σύμπλοκο του καδμίου και τον υποκαταστάτη $(OPPh_2)_2NH$, με τη διαφορά ότι κάθε κέντρο Cd^{II} είναι εξαυποκαταστημένο, αφού περιλαμβάνεται και ένα μόριο H₂O που δρα ως γέφυρα ανάμεσα στα κέντρα Cd^{II}⁹⁰.

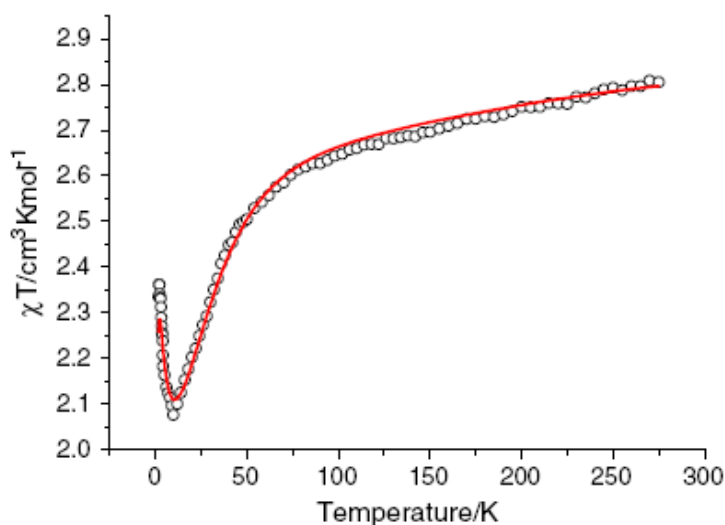
9.2.2 Μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου $[Co_2\{(OPPh_2)_2N\}_4]$

Η ερμηνεία των μαγνητικών ιδιοτήτων υψηλού spin συμπλόκων Co(II) μπορεί αν είναι δύσκολη, εξαιτίας της πιθανότητας συνεισφοράς τροχιακής στροφορμής, είτε πρώτης τάξης (θεμελιώδης κατάσταση) είτε αναμειγμένη με διεγερμένες καταστάσεις μέσω της spin-orbit σύζευξης. Η τελευταία περίπτωση για μονοπυρηνικά σύμπλοκα μπορεί να αποδοθεί για ένα κατά προσέγγιση (μη ιδανικό) τετραεδρικό σύμπλοκο με θεμελιώδη κατάσταση ⁴A. Απουσία μαγνητικού πεδίου, αυτή διαχωρίζεται λόγω του συνδυασμού της spin-orbit σύζευξης και της αξονικής παραμόρφωσης σε δύο διπλέτες Kramers διαχωρισμένες ενεργειακά κατά 2D, όπου D είναι η παράμετρος διαχωρισμού μηδενικού πεδίου. Ένα τέλειο οκτάεδρο θα έχει θεμελιώδη

κατάσταση την 4T , προερχόμενη από τον όρο 4F , του ελεύθερου ιόντος. Αξονική παραμόρφωση του οκταέδρου θα διαχωρίσει τον όρο 4T σε έξι διπλές Kramer's.

Στην περίπτωση του $[Co_2\{(OPPh_2)_2N\}_4]$ ⁸⁹, η θεώρηση της συζεύξεως αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο κέντρων του Co(II) περιπλέκει το πρόβλημα. Η πιο εύκολη προσέγγιση για τέτοια συστήματα προϋποθέτει πολύ ασθενές ZFS, υιοθετώντας ένα μοντέλο το οποίο περιλαμβάνει σύζευξη μεταξύ δύο ισότροπων ιόντων δεδομένου spin. Αυτή η προσέγγιση έχει εφαρμοστεί για αντισιδηρομαγνητικά συζευγμένα συστήματα Co(II), παρ' όλο που η συμπεριφορά της προσαρμογής σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να επηρεαστεί λόγω απόκλισης από την υποτιθέμενη ισότροπη συμπεριφορά. Σχετιζόμενα διπυρηνικά συστήματα έχουν επίσης μοντελοποιηθεί χρησιμοποιώντας χαμιλτωνιανή η οποία περιλαμβάνει όρο για το ZFS σε σχέση με όρο για ισότροπη σύζευξη, παρόλο που αυτό δεν επιτρέπει σαφή θεώρηση της ανισοτροπίας στην αλληλεπίδραση εξαιτίας της τροχιακής συνεισφοράς. Ο Sakiyama πέτυχε τη μεταχείριση ενός αλληλεπιδρώμενου μέσω σύζευξης διπυρηνικού συμπλόκου το οποίο αποτελείται από αξονικώς παραμορφωμένα οκταεδρικά ιόντα Co(II), ενσωματώνοντας και την ίδια την ανταλλαγή αλλά και την ανισοτροπία στον τανυστή g ^{91,92}.

Έχοντας υπόψη τα παραπάνω, προσδιορίζεται η μοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα (χ) του συμπλόκου $[Co_2\{(OPPh_2)_2N\}_4]$ ως συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Το διάγραμμα του χT ως προς τη θερμοκρασία δίνεται στο σχήμα 9.8. Από τα δεδομένα φαίνεται η αύξηση του χT αυξανόμενης και της θερμοκρασίας, προσεγγίζοντας την τιμή των $2,81 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ στους 275 K. Η συνεχιζόμενη άνοδος με την αύξηση της θερμοκρασίας σχετίζεται με το πλησίασμα προς τη θεωρητική τιμή των $3,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ για δύο υψηλού spin, $S = 3/2$ και $g = 2$, d^7 ιόντων, όπως αναμένεται για ένα σύμπλοκο με ασθενούς πεδίου υποκαταστάτες με άτομα δότες οξυγόνο. Η ελαττώση του χT καθώς η θερμοκρασία μειώνεται προέρχεται από το ZFS, την αλληλεπίδραση ανταλλαγής ή από των συνδυασμό και των δύο. Επιπρόσθετα, παρατηρείται μια μη φυσιολογική άνοδος του χT κάτω από τους 10 K και αυτό δεν μπορεί να προσαρμοστεί χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο μονοπυρηνικού Co(II) με ZFS, δείχνοντας την επίδραση εμφανούς σύζευξης καθώς και ανισοτροπίας του συστήματος.



Σχήμα 9.8: Διάγραμμα του χT συναρτήσει της T για το σύμπλοκο $[\text{Co}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$. Τα πειραματικά δεδομένα φαίνονται με λευκούς κύκλους και η συνεχής κόκκινη γραμμή είναι η θεωρητική προσαρμογή χρησιμοποιώντας το μοντέλο του Sakiyama.

Η προσαρμογή των δεδομένων διεξήχθη χρησιμοποιώντας την προσέγγιση του Sakiyama. Αυτό το μοντέλο βελτιστοποιεί την αξονικό παράμετρο διαχωρισμού (Δ), τον παράγοντα τροχιακής ελάττωσης (κ), την παράμετρο spin-orbit σύζευξης (λ), τη σταθερά σύζευξης-ανταλλαγής (J) και από αυτό παράγονται ο παράλληλος και ο κατακόρυφος παράγοντας g (g_z και g_x) καθώς και η παράμετρος D του ZFS. Το σύμπλοκο $[\text{Co}_2\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_4]$ αποτελείται από κέντρα Co(II) με δομή τριγωνικής διπυραμίδας συνδεδεμένα μέσω δύο γεφυρών από άτομα οξυγόνου. Παρόλο που αυτό διαφέρει από τα αξονικώς παραμορφωμένα οκταεδρικά συστήματα, τα οποία περιγράφονται από το μοντέλο του Sakiyama, η κοινή αξονική ανισοτροπία σε κάθε περίπτωση επιτρέπει στο μοντέλο να εφαρμοστεί στο σύστημά μας ως μια λογική προσέγγιση. Μια τέλεια προσαρμογή επιτυγχάνεται σε ολόκληρη την περιοχή θερμοκρασιών (σχήμα 9.8) με τις παραμέτρους $g_z = 2,10$, $g_x = 4,89$, $D = 83,4 \text{ cm}^{-1}$, $J = + 1,2 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = - 113 \text{ cm}^{-1}$, $\kappa = 0,93$ και $\Delta = 704,1 \text{ cm}^{-1}$. Επισημαίνεται ότι προσαρμόζοντας αρκετές παραμέτρους σε δεδομένα επιδεκτικότητας σκόνης εμπεριέχει το ρίσκο της υπερπαραμετροποίησης, οδηγώντας σε τιμές με μη φυσική σημασία. Βασιζόμενοι στις αρχικές τιμές, η προσαρμογή παρουσίασε σύγκλιση σε ένα από τα δύο χρησιμοποιούμενα

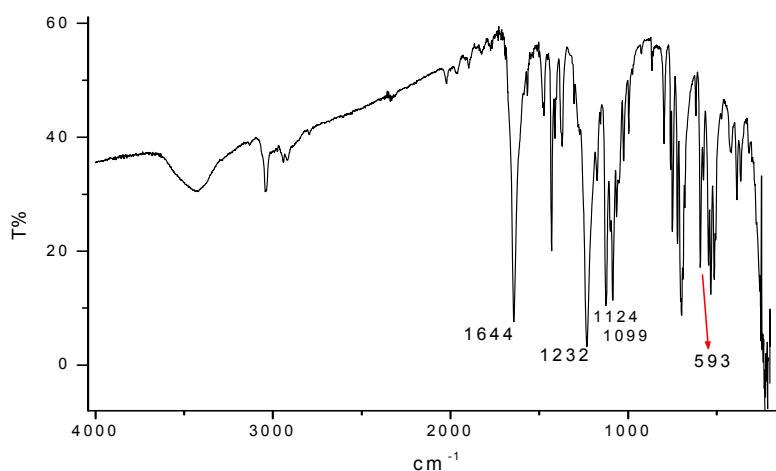
διαλύματα το οποίο και οδήγησε σε λογικές παραμέτρους. Πράγματι, οι ανωτέρω τιμές ανταποκρίνονται πολύ καλά σε αυτές σχετικών δημοσιευμένων συστημάτων. Επιπρόσθετα, ξεχωριστή σημασία κατέχει η θετική τιμή της σταθεράς J, η οποία και είναι σπάνια για διπυρηνικά συστήματα Co(II), παρόλο που έχουν δημοσιευτεί ορισμένες περιπτώσεις σιδηρομαγνητικής σύζευξης μεταξύ ιόντων Co(II) σε πολυπυρηνικά συστήματα τα οποία περιλαμβάνουν κέντρα Co(II) και Co(III). Για το δικό μας διπυρηνικό σύμπλοκο, η προσαρμογή αυτής της (J) παραμέτρου σχετίζεται απευθείας με την άνοδο της τιμής του χT κάτω από τους 10 K. Η αναπαραγωγή αυτού του χαρακτηριστικού ήταν εφικτή μόνο με θετικές τιμές J και όχι με κάποιον άλλον συνδυασμό των υπόλοιπων παραμέτρων. Έτσι, η θετική τιμή της J δεν είναι ένα αποτέλεσμα το οποίο θα προέκυπτε από τη πληθώρα των παραμέτρων κατά την προσαρμογή, και μπορούμε με σιγουριά να καταλήξουμε στην παρατήρηση της σιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης του συστήματος.

Ένα πρόσφατα δημοσιευμένο διπυρηνικό σύστημα το οποίο περιλαμβάνει τον ασύμμετρο υποκαταστάτη [(OPPh₂){OP(OEt₂)₂N}]⁻ είναι το σύμπλοκο [Mn₂{(OPPh₂)[OP(OEt₂)₂N]}₄(H₂O)₂]. Κάθε ιόν Mn(II) είναι εξαϋποκατεστημένο λόγω του επιπρόσθετου δεσμού ενός μορίου H₂O σε κάθε ιόν μετάλλου. Το σύμπλοκο αυτό εμφανίζει αντισιδηρομαγνητική σύζευξη (J = - 3,5 cm⁻¹) μεταξύ των δύο S = 5/2 μεταλλικών ιόντων⁹³. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι το παραμορφωμένο τριγωνικό διπυραμιδικό σύμπλοκο Co(III), [Co{η²-(OPPh₂)₂N}η¹-(OPPh₂)₂N}], εμφανίζει ένα μη φυσιολογικό παραμαγνητισμό, ο οποίος παραπέμπει σε τέσσερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια (μ_{eff} = 5,2 BM), γεγονός το οποίο χρήζει περαιτέρω μελέτης.

9.3 Σύμπλεξη δύο μορίων dmf στο τετραεδρικό σύμπλοκο [Co{(OPPh₂)(SPPPh₂)N}₂]

Σε δοκιμαστικό σωλήνα εισάγεται μικρή ποσότητα (15-20 mg) από το βιβλιογραφικά παρασκευασμένο και χαρακτηρισμένο σύμπλοκο του Co (II), [Co{(OPPh₂)(SPPPh₂)N}₂]⁴¹, διαλύεται σε CH₂Cl₂ οπότε και προκύπτει ένα σκούρου μπλε χρώματος διάλυμα. Προστίθεται προσεχτικά περίπου τριπλάσια σε όγκο ποσότητα dmf και το όλο αφήνεται προς αργή ανάμιξη των στιβάδων. Μετά από περίπου δυο εβδομάδες, στον πυθμένα του δοκιμαστικού σωλήνα σχηματίζονται μωβ βελονοειδείς κρύσταλλοι κατάλληλοι

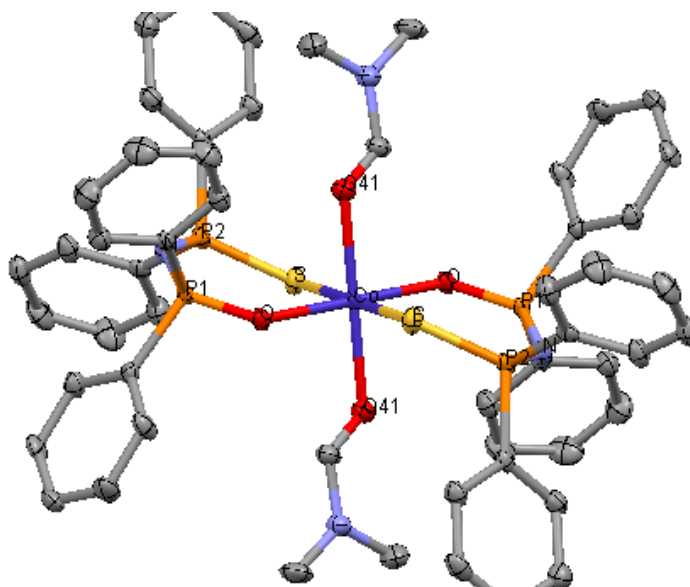
για κρυσταλλογραφική ανάλυση. Οι κρύσταλλοι αυτοί αντιστοιχούν σε οκταεδρικό σύμπλοκο του Co (II) το οποίο εκτός από τους χηλικούς υποκαταστάτες περιλαμβάνει και δυο συμπλεγμένα μόρια dmf. Στο σχήμα 9.9 παρατίθεται το φάσμα IR των μωβ κρυστάλλων στο οποίο διακρίνονται οι χαρακτηριστικές συχνότητες δονήσεως στα 1644 cm^{-1} : $\nu(\text{CO})$ από τα μόρια του dmf, 1232 cm^{-1} : $\nu(\text{PNP})$, $1124, 1099\text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{PO})$, και στα 593 cm^{-1} που αντιστοιχούν στη $\nu(\text{PS})$ και στο σχήμα 9.10 παρουσιάζεται η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου.



Σχήμα 9.9: Φάσμα υπερέυθρου του συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι κατά τη διάλυση των μωβ κρυστάλλων σε CH_2Cl_2 προκύπτει μπλε διάλυμα γεγονός το οποίο υποδεικνύει την απομάκρυνση των μορίων διαλύτη από τη σφαίρα σύνταξης και επομένως μετατροπής του στο αντίστοιχο τετραεδρικό σύμπλοκο. Η ανωτέρω παρατήρηση επιβεβαιώνεται με σύγκριση των φασμάτων UV-vis των δυο συστημάτων, τα οποία και ταυτίζονται.

Στον πίνακα 9.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και τα μεγέθη γωνιών της δομής. Το μήκος δεσμού Co-O βρίσκεται στα $2,0223\text{ \AA}$, για το άτομο οξυγόνου του δισχιδούς υποκαταστάτη, και στα $2,1040\text{ \AA}$ για το οξυγόνο του dmf, ενώ ο δεσμός Co-S υπολογίζεται στα $2,5855\text{ \AA}$. Για το αντίστοιχο τετραεδρικό τα μήκη δεσμού Co-O και Co-S βρίσκονται στα $1,979$ και $2,331\text{ \AA}$ αντιστοίχως, κατά μέσο όρο. Οι διαγώνιες γωνίες O-Co-O, O41-Co-O41 και S-Co-S είναι στις 180° , ενώ οι γωνίες O-Co-S βρίσκονται στις $93,24^\circ$ (οι εσωτερικές) και $86,76^\circ$ (οι εξωτερικές).



Σχήμα 9.10: Δομή του συμπλόκου $[Co\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2(dmef)_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.

Πίνακας 9.1: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[Co\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2(dmef)_2]$.

Μήκη δεσμών (Å)		Γωνίες (°)	
Co-O	2,0223 (16)	O-Co-O	180,00 (4)
Co-O41	2,1040 (19)	O-Co-O41	89,46 (7)
Co-S	2,5855 (7)	O-Co-O41	90,54 (7)
O-P1	1,5117 (17)	O41-Co-O41	180,0
S-P2	1,9913 (10)	O-Co-S	93,24 (5)
P1-N	1,584 (2)	O-Co-S	86,76 (5)
P2-N	1,587 (2)	O41-Co-S	90,92 (5)
		O41-Co-S	89,08 (5)
		S-Co-S	180,00 (4)
		P1-O-Co	136,56 (10)
		P2-S-Co	105,71 (4)
		O-P1-N	118,81 (11)
		N-P2-S	120,65 (9)
		P1-N-P2	132,99 (15)

Λαμβάνοντας υπόψη και τις τιμές των γωνιών που σχηματίζουν τα αξονικά άτομα οξυγόνου με το κέντρο Co^{II} και τα άτομα του ισημερινού επιπέδου O_2S_2 , προκύπτει τελικά μια γεωμετρία ενός παραμορφωμένου οκταέδρου. Οι εξαμελείς δακτύλιοι $CoOP1NP2S$ που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά λαμβάνουν τη διαμόρφωση του ψεύδο λουτήρα με τα άτομα Co/N να βρίσκονται στις κορυφές.

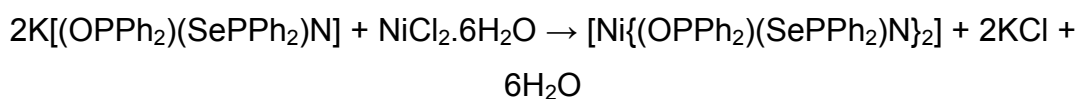
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (II) ΜΕ ΤΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ ΚΑΙ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$

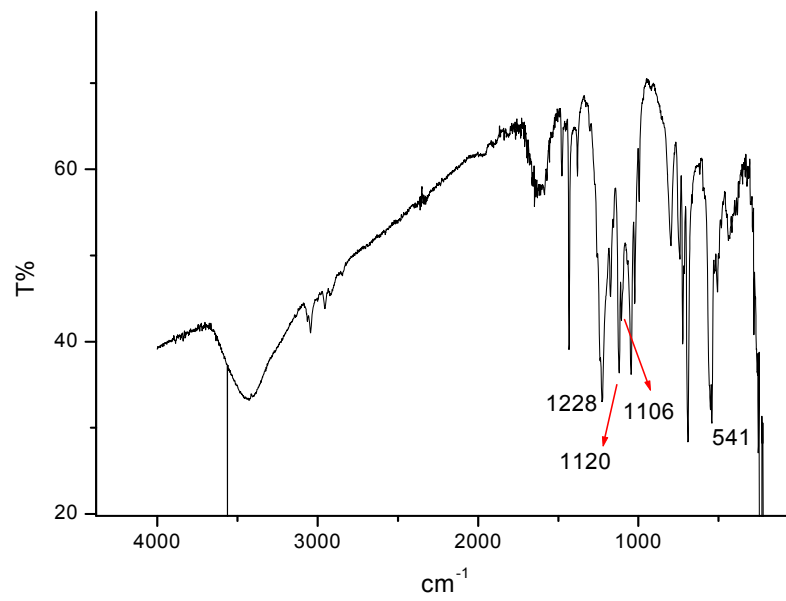
10.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$

Σύνθεση: $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$.⁸⁷ Σε φιάλη τύπου Schlenk μεταφέρονται 15 mL CH_2Cl_2 τα οποία και απαιερώνονται. Ακολουθεί προσθήκη υπό Ar του υποκαταστάτη $\text{K}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}$ (0.20 g = 0.39 mmol) και του άλατος $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.046 g, 0.19 mmol). Το μίγμα αναδεύεται για 2 h σε θερμοκρασία δωματίου οπότε και λαμβάνει τελικά ένα σκούρο κυπαρισσί χρώμα. Πραγματοποιείται διήθηση ώστε να απομακρυνθεί το αδιάλυτο KCl και το διήθημα συμπυκνώνεται μέχρι τα 3-4 mL. Προστίθενται 20 mL n-εξάνιο και ακολουθεί συμπύκνωση μέχρι ξηρού, οδηγώντας σε ένα σκούρο πράσινο στερεό το οποίο και συλλέγεται.

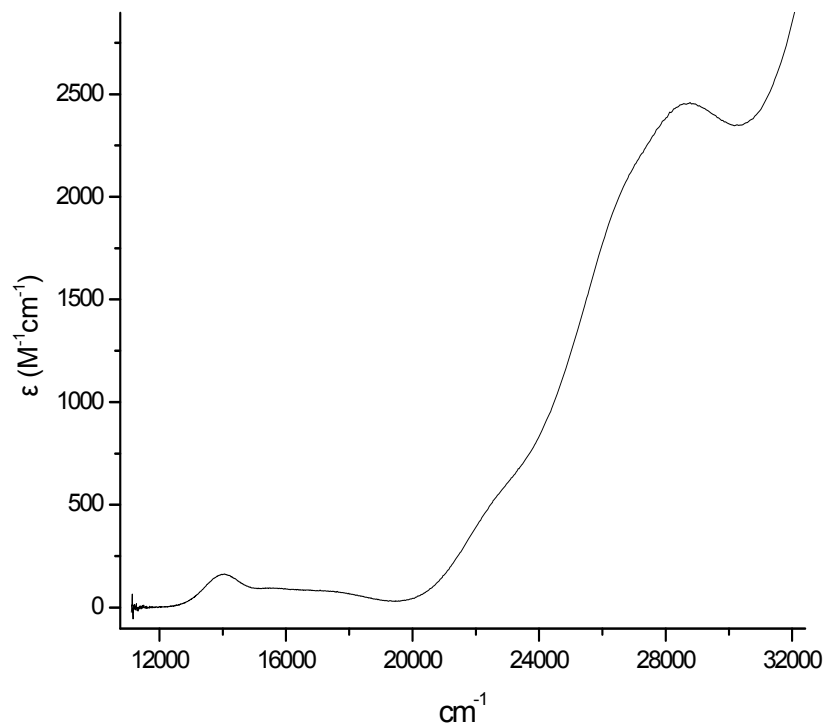


Παρασκευάστηκαν 0,10 g προϊόντος ($\alpha = 52\%$).

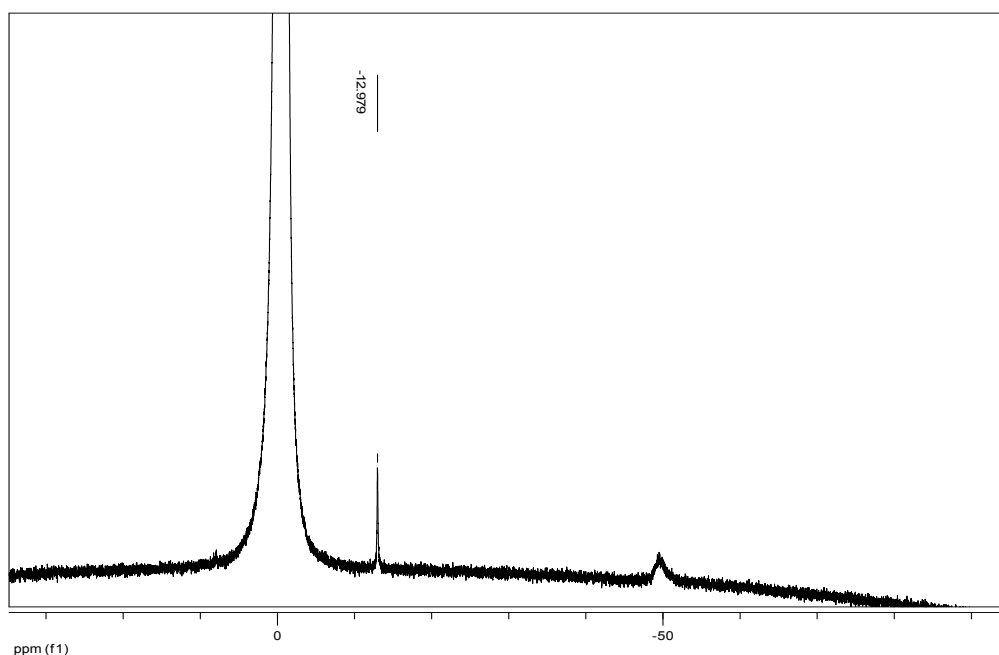
Ακολουθεί το φάσμα IR του συμπλόκου στο σχήμα 10.1, στο οποίο διακρίνονται οι χαρακτηριστικές συχνότητες δονήσεως στα 1228 cm^{-1} : $\nu(\text{PNP})$, $1120, 1106 \text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{PO})$ και στα 541 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη $\nu(\text{PSe})$. Λαμβάνεται επίσης το φάσμα UV-vis διαλύματος (πράσινου χρώματος) του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ (σχήμα 10.2) με απορροφήσεις στα $28600, 17500, 15600$ και 14000 cm^{-1} και τιμές ϵ στα $2445,5, 89,78, 103,16$ και $166.25 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, αντίστοιχα, καθώς και το ^{31}P NMR φάσμα (σχήμα 10.3) με μία σχετικά ευρεία κορυφή στα $-49,7 \text{ ppm}$ και άλλη μια στα $-12,9 \text{ ppm}$, λόγω της μη ισοδυναμίας των δυο ατόμων φωσφόρου.



Σχήμα 10.1: Φάσμα υπερώθρου του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$.

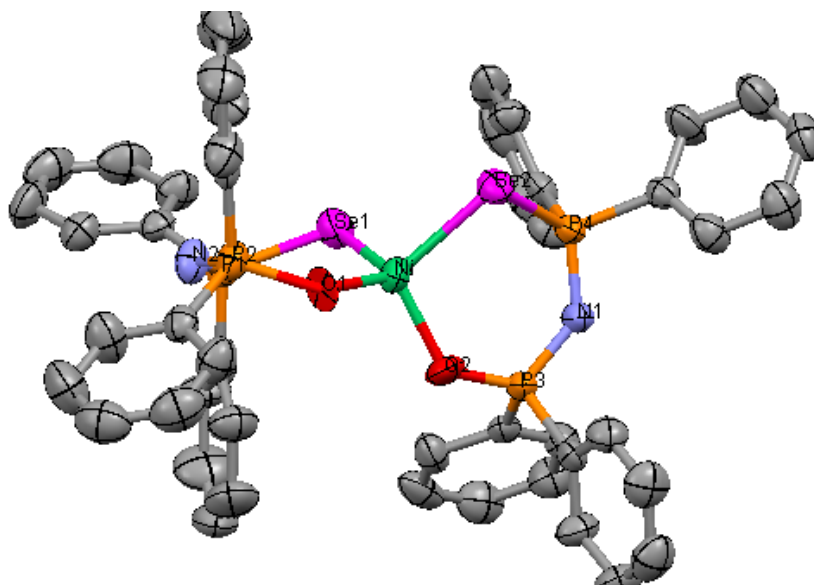


Σχήμα 10.2: Φάσμα UV-vis διαλύματος του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$.



Σχήμα 10.3: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$.

Το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ κρυσταλλώθηκε με αργή ανάμιξη στιβάδων CH_2Cl_2 και *n*-εξανίου, (χρόνος κρυστάλλωσης : μία με δύο ημέρες) οπότε και προκύπτουν πράσινου χρώματος κρύσταλλοι. Η δομή που προέκυψε παρουσιάζεται στο σχήμα 10.4, ενώ στον πίνακα 10.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και τα μεγέθη γωνιών, αντιστοίχως.



Σχήμα 10.4: Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.

Πίνακας 10.1: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$.

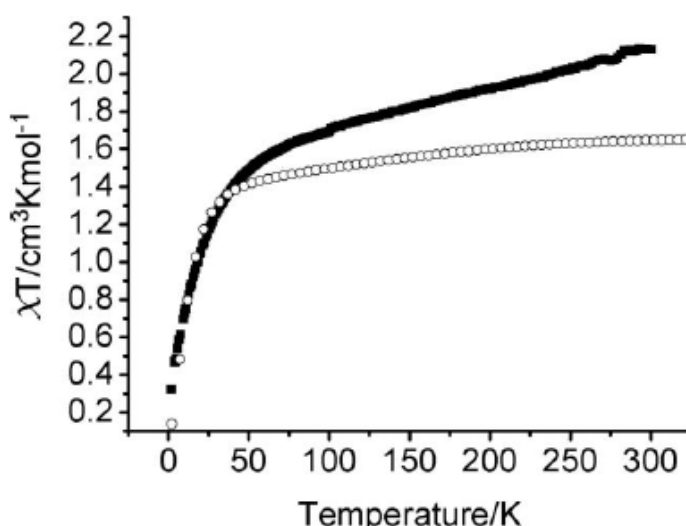
Μήκη δεσμών (Å)		Γωνίες (°)	
Ni-O1	1,984 (5)	O2-Ni-O1	107,6(2)
Ni-O2	1,938 (5)	O2-Ni-Se1	111,96(17)
Ni-Se1	2,4058 (15)	O1-Ni-Se1	112,11(19)
Ni-Se2	2,4218 (14)	O2-Ni-Se2	105,00(16)
Se1-P1	2,181 (2)	O1-Ni-Se2	114,77(16)
Se2-P4	2,178 (2)	Se1-Ni-Se2	105,21(5)
P2-O1	1,681 (6)	P1-Se1-Ni	97,20(7)
P3-O2	1,560 (5)	P4-Se2-Ni	94,80(6)
P1-N2	1,570 (6)	N2-P1-Se1	117,3(2)
P2-N2	1,586 (6)	N2-P2-O1	121,6(3)
P3-N1	1,585 (6)	O2-P3-N1	118,1(3)
P4-N1	1,575 (6)	N1-P4-Se2	116,9(2)
		P2-O1-Ni	119,9(4)
		P3-O2-Ni	128,7(3)
		P4-N1-P3	134,1(4)
		P1-N2-P2	132,4(4)

Πρόκειται, λοιπόν, για ένα τετραεδρικό σύμπλοκο του Ni^{II} με δύο δισχιδείς υποκαταστάτες, οι οποίοι συνδέονται με το μέταλλο από τα άτομα του οξυγόνου και του σεληνίου. Τα μήκη δεσμών του Ni-O και Ni-Se υπολογίζονται κατά μέσο όρο στα 1,961 Å και 2,4138 Å αντίστοιχα. Ο τετραεδρικός κόρος NiO_2Se_2 είναι ελαφρά παραμορφωμένος από την τετραεδρική γεωμετρία, με τις εσωτερικές γωνίες να έχουν τιμές 112,1°, η O1-Ni-Se1, και 105°, η O2-Ni-Se2. Οι εξαμελείς δακτύλιοι NiOPNPSe που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά υιοθετούν τις ακόλουθες διαμορφώσεις: Ο δακτύλιος NiO1P2N2P1Se1 εμφανίζεται να λαμβάνει διαμόρφωση ψευδο λουτήρα με τα άτομα P2/Se1 να κατέχουν τις κορυφές, ενώ ο δακτύλιος NiO2P3N1P4Se2 υιοθετεί διαμόρφωση ψευδοανακλίντρου με τα άτομα P3/Se2 να βρίσκονται στις κορυφές. Κατά το πακετάρισμα των μορίων στη μοναδιαία κυψελίδα η μεταξύ των μετάλλων απόσταση βρίσκεται λίγο κάτω από τα 10 Å.

10.1.1 Μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$

Το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ εμφανίζει, σε θερμοκρασία δωματίου, τιμή για το γινόμενο χT ίση με 2,13 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, η οποία και σταδιακά

μειώνεται λαμβάνοντας την τιμή των $0,32 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ στους $1,8 \text{ K}$ ⁸⁷. Η μορφή της καμπύλης επιδεικτικότητα δεν μπορεί να αναπαραχθεί για ένα μοντέλο βασισμένο σε ιδανική τετραεδρική γεωμετρία συμπλόκου Ni(II) εξαιτίας της χαμηλής συμμετρίας του συμπλόκου. Τα δεδομένα προσομοιώθηκαν χρησιμοποιώντας μοντέλο αξονικά παραμορφωμένου τετραεδρικού συμπλόκου Ni(II) από μια σχετική εργασία των Figgis et al ⁹⁴. Αυτή περιλαμβάνει παραμέτρους όπως την ισχύ του πεδίου των υποκαταστατών (c), την αξονική παράμετρο διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου (Δ), τον παράγοντα τροχιακής ελάττωσης (k) και τη σταθερά σύζευξης spin – orbit (λ). Στην περίπτωση του $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$, μια επιπρόσθετη ασυμμετρία οφειλόμενη σε υποκαταστάτη με διαφορετικά άτομα δότες περιπλέκει την ανάλυση των δεδομένων, καθώς αυτά δεν μπορούν να αναπαραχθούν από ένα μοντέλο για πιο συμμετρικά συστήματα. Παρ' όλα αυτά, δημιουργήθηκε μια μετρίως ως προς την ακρίβεια προσομοίωση (σχήμα 10.5) που αναπαρήγαγε καλά την πτώση της χT από τους 25 K , ένα χαρακτηριστικό το οποίο συσχετίζεται με την απαίτηση για μια εξαιρετικά χαμηλή τιμή για το λ ($= -39,6 \text{ cm}^{-1}$). Χρησιμοποιήθηκε μια χαμηλή τιμή για το πεδίο, $c = 0$, κατάλληλη για τετραεδρική γεωμετρία και μια σχετικά υψηλή τιμή, $k = 0,9$, για τον παράγοντα τροχιακής ελάττωσης, διαφορετικά η προσομοιωμένη τιμή του χT θα ήταν αρκετά μικρή σε όλες τις θερμοκρασίες.



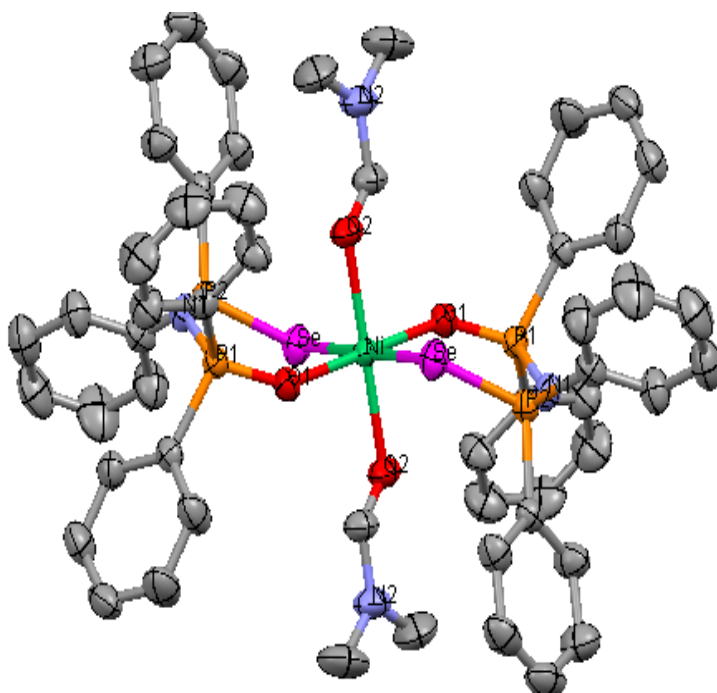
Σχήμα 10.5: Διάγραμμα του χT συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ (μαύροι κύκλοι) με την προσομοίωση (λευκοί κύκλοι) χρησιμοποιώντας το μοντέλο των Figgis et al.

Το γινόμενο κλ εμφανίζει μικρή τιμή και αυτό υποδηλώνει εμφανή απεντοπισμό της πυκνότητας του spin στους υποκαταστάτες. Η προσομοίωση δεν ήταν αρκετά ευαίσθητη για την ακριβή τιμή του Δ, ωστόσο πρέπει να ληφθεί η τιμή των 500 cm^{-1} , ως μια ευρεία εκτίμηση, διαφορετικά η προσομοίωση φτάνει σε ένα πλατώ σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η απόκλιση του μοντέλου σε υψηλότερες θερμοκρασίες αναδεικνύεται από την απόκλιση του συμπλόκου από την ιδανική αξονική συμπεριφορά, εξαιτίας των διαφορετικών ατόμων δοτών ή κάποιου παραμαγνητισμού ανεξαρτήτου της θερμοκρασίας, ο οποίος δεν έχει υπολογιστεί.

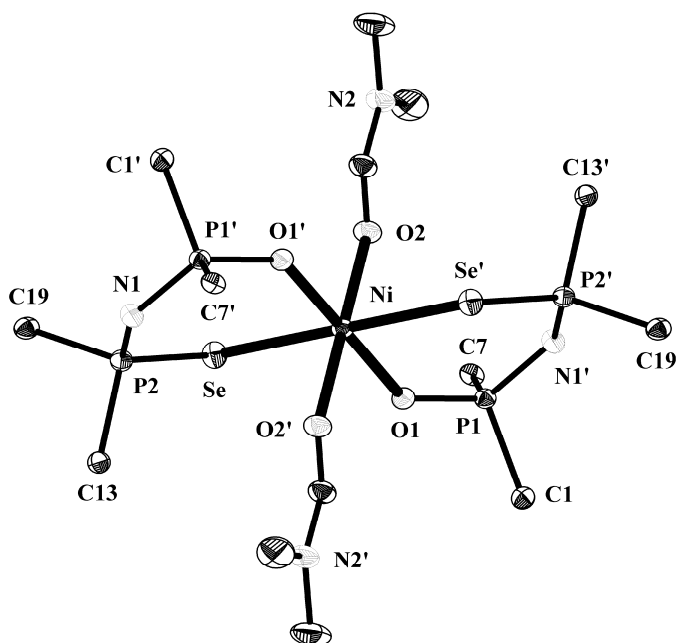
10.2 Μετατροπή του τετραεδρικού $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ σε οκταεδρικό με σύμπλεξη δύο μορίων διαλύτη dmf

Κατά την κρυστάλλωση, με αργή διάχυση διμεθυλοφορμαμιδίου (dmf) πάνω σε διάλυμα CH_2Cl_2 του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ (σκούρου πράσινου χρώματος) προέκυψαν κρύσταλλοι κίτρινοι χρώματος, οι οποίοι και αντιστοιχούν στο οκταεδρικό σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$ ⁸⁷. Η δομή που προέκυψε, με κρυσταλλογραφική ανάλυση ακτίνων-Χ παρουσιάζεται στα σχήματα 10.6 και 10.7.

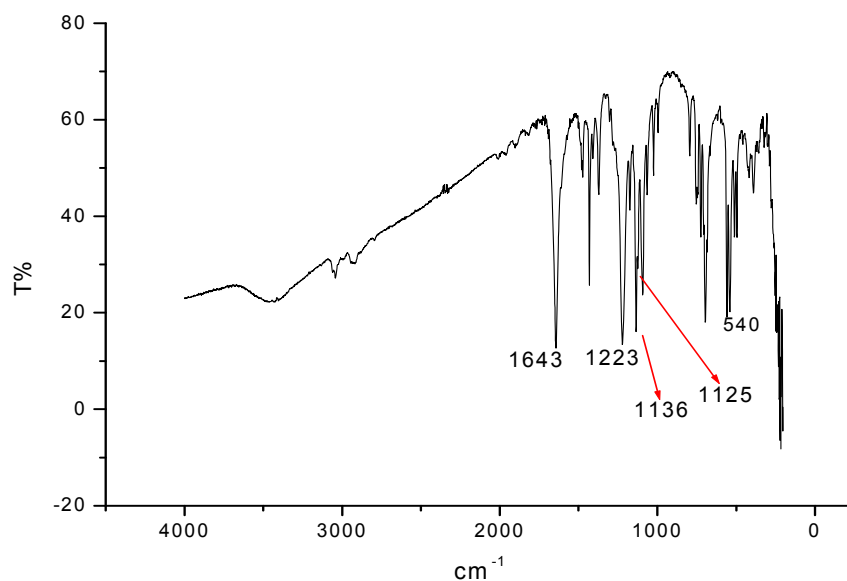
Επιλέγονται ένας ή δύο από τους κίτρινους κρυστάλλους, λειοτριβούνται στο γουδί και λαμβάνεται φάσμα στο iR (σχήμα 10.8). Διακρίνονται οι χαρακτηριστικές συχνότητες δονήσεως στα 1643 cm^{-1} : $\nu(\text{CO})$ από τα μόρια του dmf, 1223 cm^{-1} : $\nu(\text{PNP})$, 1136 , 1125 cm^{-1} : $\nu(\text{PO})$, και στα 540 cm^{-1} που αντιστοιχούν στη $\nu(\text{PSe})$. Παρατηρήθηκε ότι κατά τη διάλυση των κίτρινων κρυστάλλων σε διχλωρομεθάνιο το διάλυμα αποκτά ένα έντονο πράσινο χρώμα, φανερώνοντας την αποδέσμευση των μορίων του dmf από το κρυσταλλικό πλέγμα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τη λήψη των φασμάτων στο ορατό των δύο συμπλόκων $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ και $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$, στα οποία παρατηρείται ταύτιση στη θέση εμφάνισης των αντίστοιχων ταινιών μετάπτωσης.



Σχήμα 10.6: Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$, με τα άτομα υδρογόνου να παραλείπονται λόγω απλότητας.



Σχήμα 10.7: Δομή ORTEP του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$ με τις φαινυλικές ομάδες να έχουν παραλειφθεί.



Σχήμα 10.8: Φάσμα υπερώθρου του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$.

Στον πίνακα 10.2 που ακολουθεί παρατίθενται τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και τα μεγέθη γωνιών, αντιστοίχως.

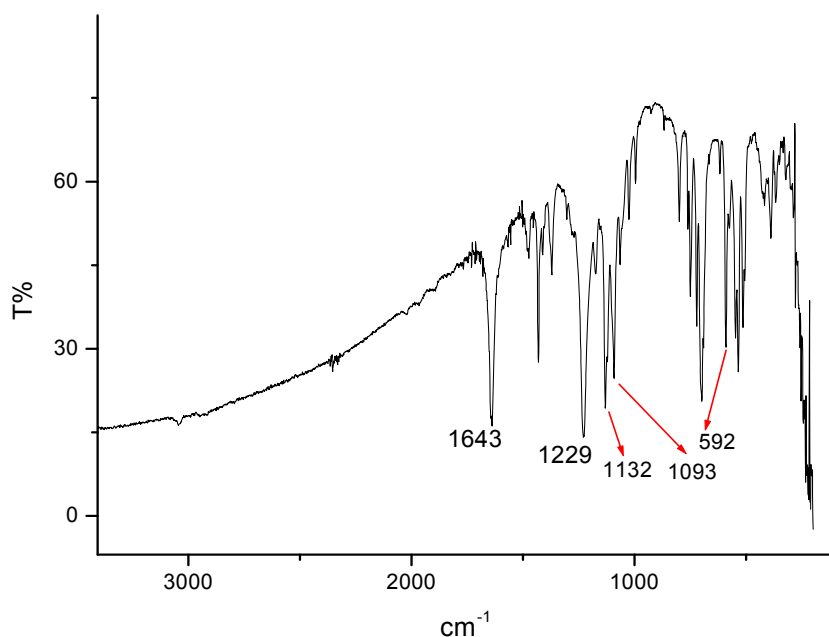
Πίνακας 10.2: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$.

Μήκος δεσμού (Å)		Γωνία (°)	
Ni-O1	2.024(2)	O1-Ni-O1'	180.0
Ni-O2	2.074(2)	O1-Ni-O2'	89.85(9)
Ni-Se	2.6326(9)	O1'-Ni-O2'	90.15(9)
Se-P2	2.1501(11)	O2-Ni-O2'	180.00(12)
P1-O1	1.507(2)	O1-Ni-Se	86.73(6)
P1-N1'	1.588(3)	O1'-Ni-Se	93.27(6)
P2-N1	1.589(3)	O2'-Ni-Se	91.22(7)
		O2-Ni-Se	88.78(7)
		Se-Ni-Se'	180.000(9)
		P2-Se-Ni	101.40(3)
		O1-P1-N1'	119.26(12)
		N1-P2-Se	120.21(10)
		P1-O1-Ni	136.76(13)
		P1'-N1-P2	132.55(16)

Η δομή επιβεβαιώνει ότι πρόκειται για οκταεδρικό σύμπλοκο με δύο χηλικούς ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες με μικτά άτομα δότες (O και Se) και πάνω και κάτω από το επίπεδο τα δύο μόρια dmf. Το μήκος δεσμού Ni-O, αναφερόμενο στο άτομο οξυγόνου του χηλικού υποκαταστάτη υπολογίζεται στα 2,024 Å, ενώ το αντίστοιχο για τον δεσμό Ni-O του dmf βρίσκεται στα 2,074 Å. Το μήκος δεσμού Ni-Se είναι αρκετά μεγαλύτερο στα 2,6326 Å. Στο επίπεδο που σχηματίζεται από τα άτομα δότες των χηλικών δακτυλίων, οι διαγώνιες γωνίες O1-Ni-O1 και Se-Ni-Se είναι 180°, ενώ οι μεταξύ των ατόμων γωνίες βρίσκονται στις 93,27° (O-Ni-Se εσωτερικές) και 86,73° (O-Ni-Se εξωτερικές). Επίσης, οι γωνίες που σχηματίζουν τα αξονικά άτομα οξυγόνου με τα άτομα του επιπέδου O1SeO1'Se' είναι κοντά στις 90° (O1-Ni-O2' : 89.85°, O1'-Ni-O2': 90.15°, O2'-Ni-Se : 91.22°, O2'-Ni-Se' 88.78°), επιτρέποντας το χαρακτηρισμό της γεωμετρίας ως ελαφρώς παραμορφωμένου οκταέδρου. Οι εξαμελείς δακτύλιοι NiO1PNPSe που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά λαμβάνουν τη διαμόρφωση του ψευδο λουτήρα με τα άτομα Ni/N1 να βρίσκονται στις κορυφές. Κατά το πακετάρισμα των (δύο) μορίων στη μοναδιαία κυψελίδα η απόσταση των μεταλλικών κέντρων υπολογίζεται στα 10,5 Å.

10.3 Μετατροπή του τετραεδρικού [Ni{(OPPh₂)(SPPH₂)N₂}] σε οκταεδρικό με σύμπλεξη δύο μορίων διαλύτη dmf

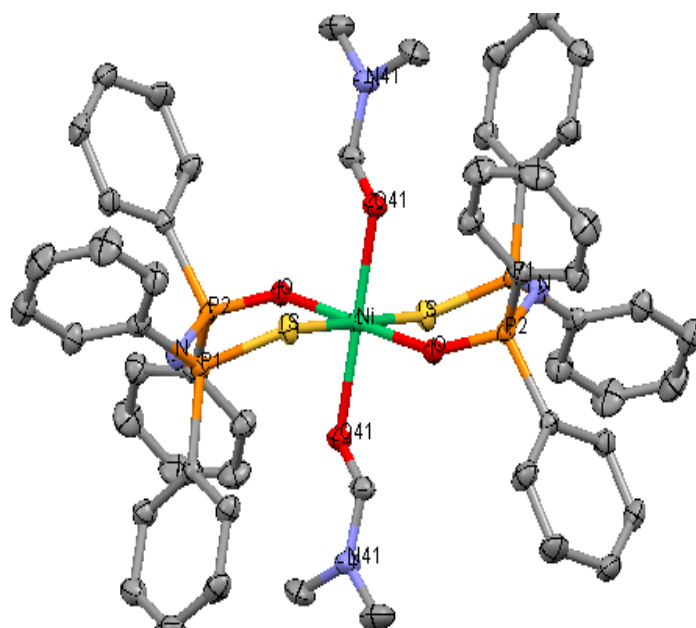
Κατά την κρυστάλλωση, με αργή διάχυση dmf πάνω σε διάλυμα CH₂Cl₂ του συμπλόκου [Ni{(OPPh₂)(SPPH₂)N₂}] (μπλε - πράσινου χρώματος), το οποίο και παρασκευάζεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφική παραπομπή⁴⁵, προέκυψαν κρύσταλλοι κίτρινοι χρώματος, οι οποίοι και αντιστοιχούν στο οκταεδρικό σύμπλοκο [Ni{(OPPh₂)(SPPH₂)N₂}(dmf)₂]⁸⁷. Με έναν ή δύο κρυστάλλους και ύστερα από τη σχετική λειοτρίβιση, λαμβάνεται φάσμα IR (σχήμα 10.9). Διακρίνονται οι χαρακτηριστικές συχνότητες δονήσεως στα 1643 cm⁻¹ : ν(CO) από τα μόρια του dmf, 1229 cm⁻¹ : ν(PNP), 1132, 1093 cm⁻¹ : ν(PO), και στα 592 cm⁻¹ που αντιστοιχούν στη ν(PS).



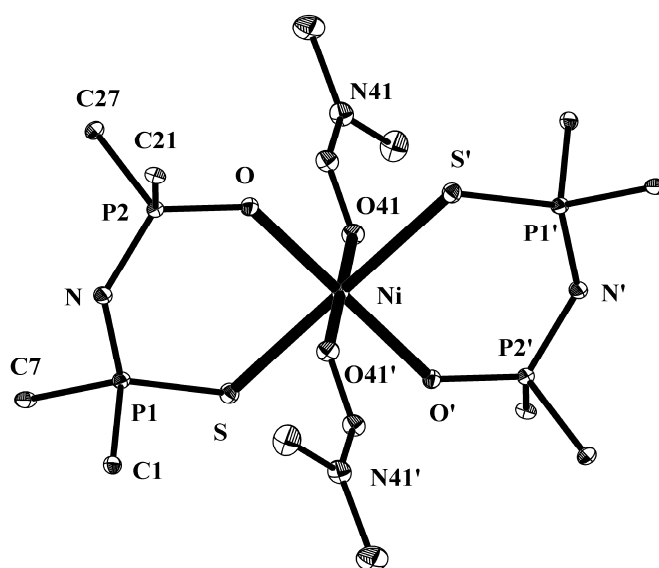
Σχήμα 10.9: Φάσμα υπερέυθρου του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$.

Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι κατά την διάλυση των κίτρινων κρυστάλλων σε CH_2Cl_2 το χρώμα επανέρχεται στη μπλε – πράσινη χροιά του, καταδεικνύοντας την αποδέσμευση των μορίων του dmf από το κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτό άλλωστε επιβεβαιώνεται και από τη λήψη των φασμάτων UV – Vis, στα οποία εντοπίζονται οι αντίστοιχες ταινίες μετάπτωσης των δύο συμπλόκων - $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$ και $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$ - στις ίδιες ακριβώς τιμές κυματαριθμών.

Από την κρυσταλλογραφική ανάλυση προέκυψε, κατ' αναλογία με το αντίστοιχο σύμπλοκο με το μικτό υποκαταστάτη $(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{NH}$, σύμπλοκο οκταεδρικής δομής με δύο δισχιδείς ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες με άτομα δότες οξυγόνου και θείου και δύο μόρια διαλύτη dmf να καταλαμβάνουν τις αξονικές θέσεις. Η εικόνα της δομής παρουσιάζεται στα σχήματα 10.10 και 10.11, ενώ στον πίνακα 10.3 παρατίθενται τα χαρακτηριστικότερα μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών, αντιστοίχως.



Σχήμα 10.10: Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$, με τα άτομα υδρογόνου να έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.



Σχήμα 10.11: Δομή ORTEP του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$, με τα φαινυλικά τμήματα των υποκαταστατών να έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.

Πίνακας 10.3: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$.

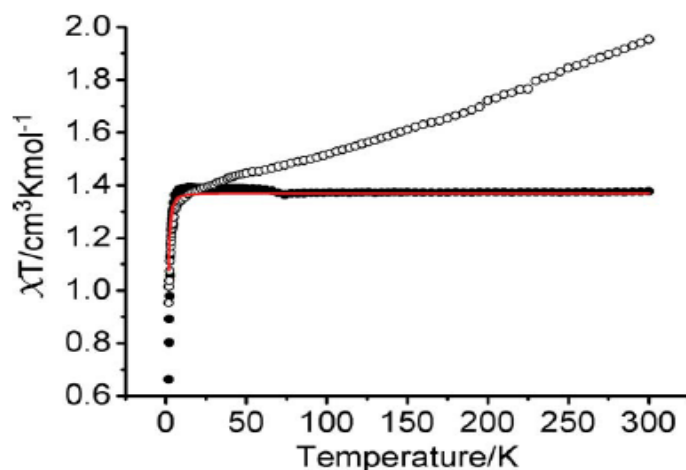
Μήκος δεσμού (Å)		Γωνία (°)	
Ni - O	2,0205 (9)	O-Ni-O'	180,0
Ni - O (41)	2,0679 (10)	O (41)-Ni-O	89,78 (4)
Ni - S	2,5181 (4)	O (41)-Ni-O'	90,22 (4)
N- P2	1,5864 (11)	O (41')-Ni-O (41)	180,0
N- P1	1,5907 (11)	O-Ni-S	93,88 (3)
O- P2	1,5090 (10)	O'-Ni-S	86,12 (3)
S- P1	1,9919 (5)	O (41)-Ni-S	90,05 (3)
		O (41)-Ni-S'	89,95 (3)
		S-Ni-S'	180,000 (11)
		P2-N-P1	131,64 (8)
		P2-O-Ni	135,76 (6)
		P1-S-Ni	105,922 (17)
		N-P1-S	120,86 (5)
		O-P2-N	118,99 (6)

Το μήκος δεσμού Ni-O βρίσκεται στα 2,0205 Å, αναφερόμενοι στο άτομο οξυγόνου του χηλικού υποκαταστάτη, ενώ το μήκος δεσμού Ni - S είναι αρκετά μεγαλύτερο, στα 2,5181 Å (όχι πάντως πάνω από αυτό του δεσμού Ni-Se : 2,6326 Å). Το μήκος δεσμού Ni-O, αναφερόμενοι στο άτομο οξυγόνου του dmf, υπολογίζεται στα 2,0679 Å. Στο επίπεδο που σχηματίζεται από τα άτομα δότες των χηλικών δακτυλίων οι γωνίες O-Ni-O και S-Ni-S είναι στις 180°, ενώ οι μεταξύ τους γωνίες βρίσκονται στις 93,88° (O-Ni-S εσωτερικές) και 86,12° (O-Ni-S εξωτερικές). Επίσης, οι γωνίες που σχηματίζουν τα αξονικά άτομα οξυγόνου με τα άτομα του επιπέδου OSO'S' είναι κοντά στις 90° (O41-Ni-O : 89,78°, O41-Ni-O': 90,22°, O41-Ni-S : 90,05°, O41-Ni-S' 89,95°) επιτρέποντας το χαρακτηρισμό της γεωμετρίας ως ελαφρώς παραμορφωμένου οκταέδρου. Οι εξαμελείς δακτύλιοι NiOP2NP1S που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά λαμβάνουν τη διαμόρφωση του ψευδο λουτήρα με τα άτομα Ni/N να βρίσκονται στις κορυφές. Κατά το πακετάρισμα των (δύο) μορίων στη μοναδιαία κυψελίδα η απόσταση των μεταλλικών κέντρων υπολογίζεται στα 10,4 Å.

10.4 Μαγνητικές ιδιότητες των οκταεδρικών συμπλόκων $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$ και $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$

Τα δεδομένα επιδεκτικότητας και για τα δύο σύμπλοκα, $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$ και $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$ (σχήμα 10.12), σχετίζονται με οκταεδρικά σύμπλοκα του Ni (II), τα οποία δεν εμφανίζουν πρώτης τάξης τροχιακή συνεισφορά στη διαπερατότητα, επιβεβαιώνοντας την παρουσία δύο μορίων dmf στη σφαίρα σύνταξης⁸⁷. Τα δεδομένα δείχνουν συμπεριφορά Curie – Weiss περίπου πάνω από τους 15 K, με μια αμελητέα σταθερά Weiss, όπως αναμενόταν για μεταλλικά κέντρα απομονωμένα από ογκώδεις υποκαταστάτες. Για το $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$, η σταθερά Curie, C, προσδιορίζεται από το διάγραμμα του χΤ συναρτήσει της T να είναι στο $1,37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Για το αντίστοιχο σύμπλοκο με σελήνιο, μια συνεχιζόμενη βαθμιαία άνοδος του χΤ παρατηρείται πάνω από τους 15 K εξαιτίας κάποιας μη υπολογιζόμενης και ανεξάρτητης της θερμοκρασίας συνιστώσας, όπως είναι ο TIP, ή λόγω μη ακρίβειας στην εκτίμηση της διαμαγνητικής συνιστώσας από τις σταθερές Pascal. Η πραγματική σταθερά Curie μπορεί να υπολογιστεί από την τιμή χΤ, περίπου στους 20 K, να είναι στα $1,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, παρόμοια με το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$. Και για τα δύο σύμπλοκα η παρατηρούμενη πτώση στη δραστική μαγνητική ροπή, μ_{eff} , κάτω από τους 10-15 K μπορεί να συσχετιστεί με το ZFS μέσω spin-orbit σύζευξης.

Οι τιμές των σταθερών Curie για τα σύμπλοκα οδηγούν σε τιμές $g = 2,34$, για το σύμπλοκο με το θείο στο χηλικό υποκαταστάτη, και $2,37$ για το σύμπλοκο με το σελήνιο. Οι τιμές αυτές βρίσκονται προς το υψηλότερο όριο της βιβλιογραφίας για οκταεδρικά σύμπλοκα του Ni(II), ενώ μια πιο τυπική τιμή θα ήταν περίπου στο 2,25. Για ένα ιδανικό οκτάεδρο, η τιμή του g μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση $g = 2(1-4\lambda/\Delta)$, όπου λ είναι η σταθερά spin-orbit σύζευξης και Δ η οκταεδρική παράμετρος διαχωρισμού κρυσταλλικού πεδίου. Αυτό περιγράφει την έκταση της ανάμειξης με διεγερμένες καταστάσεις μέσω της SOC και έτσι είναι ανάλογη της λ και αντιστρόφως ανάλογη της Δ . Χρησιμοποιώντας το ανώτατο όριο τιμής $\lambda = -322 \text{ cm}^{-1}$ για το ελεύθερο ιόν, υπολογίστηκε το ανώτατο όριο του $\Delta = 7000 \text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 10.12: Διάγραμμα του χT συναρτήσει της T για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$ (μαύροι κύκλοι) και το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$ (λευκοί κύκλοι). Η απότομη πτώση σε χαμηλές θερμοκρασίες αποδίδεται στο ZFS και η κόκκινη συνεχόμενη γραμμή δείχνει τη προσομοίωση για το $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$.

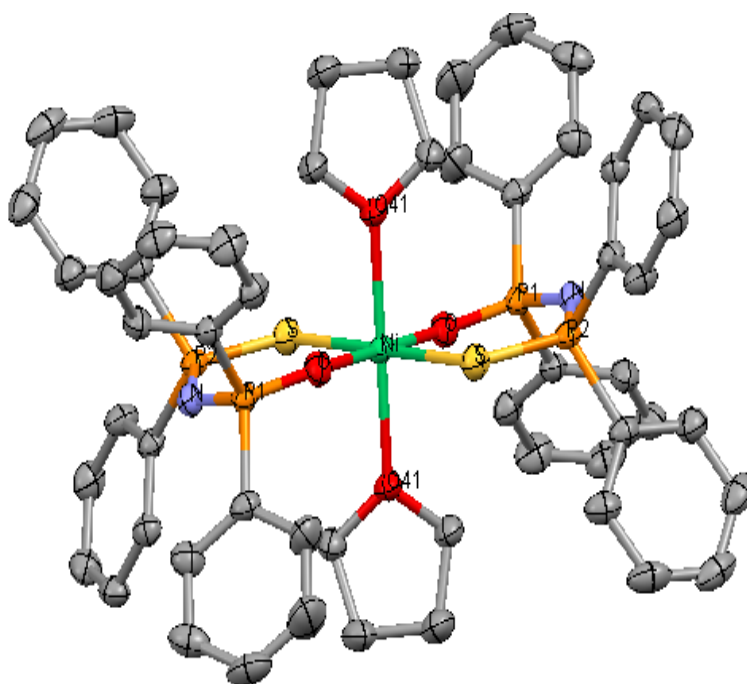
Παρότι η απόκλιση από την ιδανική οκταεδρική συμπεριφορά μπορεί να ήταν αναμενόμενη εξαιτίας της χαμηλής συμμετρίας των συμπλόκων, ο υπολογιζόμενος διαχωρισμός κρυσταλλικού πεδίου παραμένει αφύσικα μικρός και η συνέπεια στην παρατηρούμενη συμπεριφορά των συμπλόκων είναι εμφανής και αναδεικνύεται στα μη φυσιολογικά χαρακτηριστικά των συμπλόκων. Πιο συγκεκριμένα, επισημαίνονται τα ασυνήθη μεγάλα μήκη δεσμών μετάλλου με τα άτομα δότες Ni-E, E = S, Se (διαφορά 0,5 και 0,6 Å μεταξύ των δεσμών Ni-E και Ni-O), και προτείνεται ότι αυτό οδηγεί σε ένα πιο ασθενές κρυσταλλικό πεδίο σε σύγκριση με ένα πιο τυπικό οκταεδρικό σύμπλοκο.

Για τον προσδιορισμό του ZFS πραγματοποιήθηκε για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$ προσομοίωση χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα JULX, διαμέσου των παραμέτρων g και D , μέχρι να επιτευχθεί μια λογική αναπαραγωγή των δεδομένων. Αυτό πραγματοποιήθηκε με τιμές $g = 2,34$ και $|D| = 2,5 \text{ cm}^{-1}$. Μια αντίστοιχη προσομοίωση για το σύμπλοκο με το σελήνιο δεν έγινε λόγω της αύξησης που παρατηρείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από την ανεξάρτητη ως προς τη θερμοκρασία συνιστώσα, παρότι η πτώση του χT σε χαμηλές θερμοκρασίες προϋποθέτει μια ποιοτικά

παρόμοια τιμή για το D σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPhPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$.

10.5 Εισαγωγή δύο μορίων thf στο τετραεδρικό σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPhPh}_2)\text{N}\}_2]$

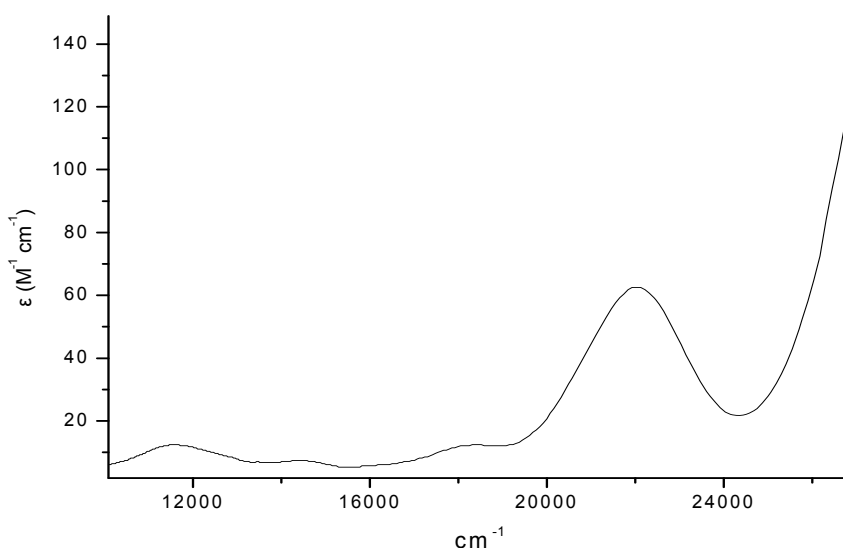
Λαμβάνεται σε δοκιμαστικό σωλήνα μικρή ποσότητα από το συμπλόκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPhPh}_2)\text{N}\}_2]$ (μπλε - πράσινου χρώματος) και διαλύεται σε THF οπότε το χρώμα μετατρέπεται αμέσως σε κίτρινο. Ακολουθεί προσεχτική προσθήκη στιβάδας n-εξανίου και το σύστημα αφήνεται προς διάχυση των στιβάδων. Εντός 24 h παρατηρείται ο σχηματισμός λαμπερών κίτρινων κρυστάλλων, οι οποίοι μετά από κρυσταλλογραφική ανάλυση προέκυψε ότι αντιστοιχούν στο οκταεδρικό σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPhPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$ (σχήμα 10.13).



Σχήμα 10.13: Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPhPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.

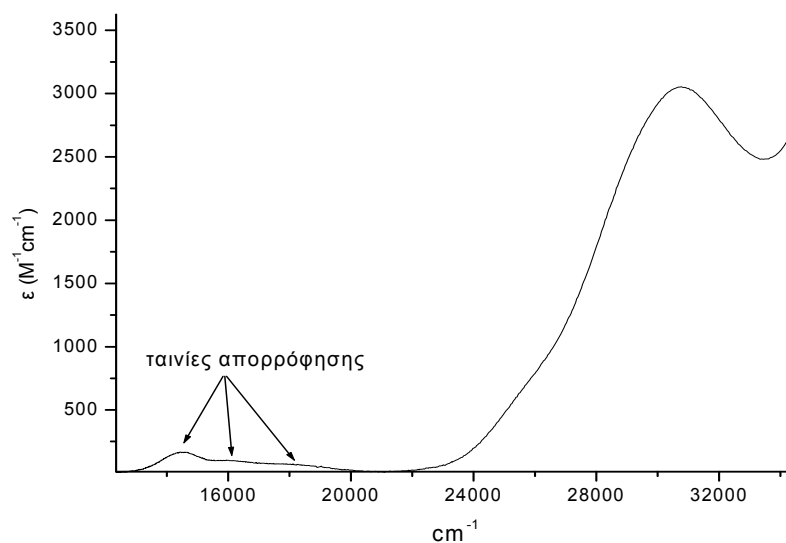
Κατά τη διάλυση των κίτρινων κρυστάλλων σε CH_2Cl_2 , το χρώμα μεταβάλλεται σε πρασινο-μπλε, το οποίο και χαρακτηρίζει το αντίστοιχο τετραεδρικό σύμπλοκο χωρίς τα μόρια διαλύτη, συμπεριφορά ανάλογη με τα

σύμπλοκα του Ni^{II} με dmf. Λαμβάνοντας όμως το τετράεδρο, $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$, διαλυτοποιώντας το σε thf και παίρνοντας το UV-Vis φάσμα στο κίτρινο χρώματος διάλυμα (σχήμα 10.14) και συγκρίνοντάς το με το UV-Vis φάσμα του τετραεδρικού σε CH_2Cl_2 (σχήμα 10.15) παρατηρείται σαφής διαφοροποίηση (ίδιος αριθμός ταινιών αλλά σε διαφορετικές περιοχές) γεγονός που συνηγορεί υπέρ της άποψης της παραμονής των συμπλεγμένων μορίων διαλύτη στο διάλυμα. Συγκεκριμένα εντοπίζονται ταινίες στα 11500 , 14400 , 18300 και 22000 cm^{-1} με αντίστοιχες τιμές ϵ 16,5 , 6,4 , 11,9 , 70,2 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.



Σχήμα 10.14: Φάσμα UV-vis του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$ σε thf.

Στον πίνακα 10.4 παρατίθενται τα χαρακτηριστικότερα μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής.



Σχήμα 10.15: Φάσμα UV-vis διαλύματος του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$ σε CH_2Cl_2 .

Πίνακας 10.4: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$.

Μήκος δεσμού (Å)		Γωνία (°)	
Ni-O	2,014 (2)	O-Ni-O	180,00 (9)
Ni-O41	2,1507 (18)	O-Ni-O41	90,69 (8)
Ni-S	2,5343 (7)	O-Ni-O41	89,31 (8)
O-P1	1,530 (2)	O41-Ni-O41	180,00 (10)
S-P2	2,0160 (10)	O-Ni-S	84,71 (6)
N-P2	1,606 (2)	O-Ni-S	95,29 (6)
N-P1	1,611 (2)	O41-Ni-S	88,91 (5)
		O41-Ni-S	91,09 (5)
		S-Ni-S	180,00 (2)
		P1-O-Ni	137,53 (13)
		P2-S-Ni	111,69 (4)
		P2-N-P1	131,81 (16)
		O-P1-N	120,76 (12)
		N-P2-S	118,86 (9)

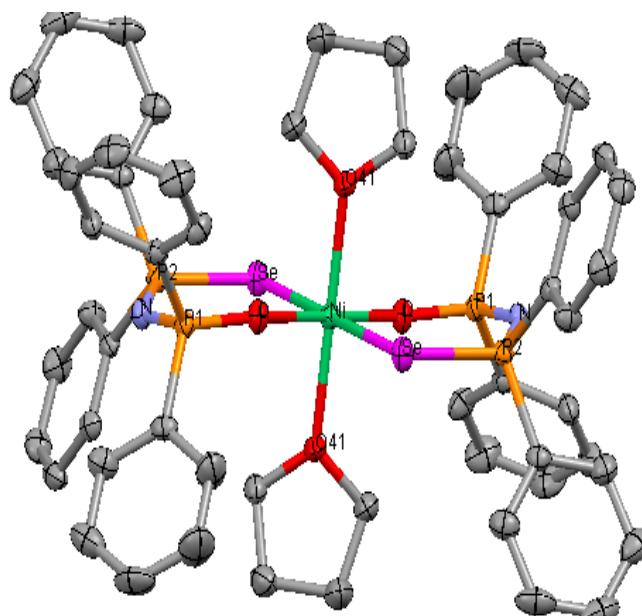
Το μήκος δεσμού Ni-O βρίσκεται στα 2,014 Å, για το άτομο οξυγόνου του δισχιδούς υποκαταστάτη, και στα 2,1507 Å για το άτομο οξυγόνου του thf, ενώ ο δεσμός Ni-S υπολογίζεται στα 2,5343 Å. Οι γωνίες O-Ni-O, O41-Ni-O41 και S-Ni-S είναι στις 180°, ενώ οι γωνίες O-Ni-S βρίσκονται στις 95,29° (οι εσωτερικές) και 84,71° (οι εξωτερικές). Λαμβάνοντας υπόψη και τις τιμές των

γωνιών που σχηματίζουν τα αξονικά άτομα οξυγόνου με το μέταλλο και τα άτομα του ισημερινού επιπέδου O_2S_2 , προκύπτει τελικά μια γεωμετρία ενός ελαφρώς παραμορφωμένου οκταέδρου. Οι εξαμελείς δακτύλιοι NiOP1NP2S που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά λαμβάνουν τη διαμόρφωση του ψευδολουτήρα με τα άτομα Ni/N να βρίσκονται στις κορυφές. Κατά το πακετάρισμα των μορίων στη μοναδιαία κυψελίδα η απόσταση των μεταλλικών κέντρων ποικίλει, κυμαινόμενη από τα 9,5 περίπου Å μέχρι και τα 16,7 Å.

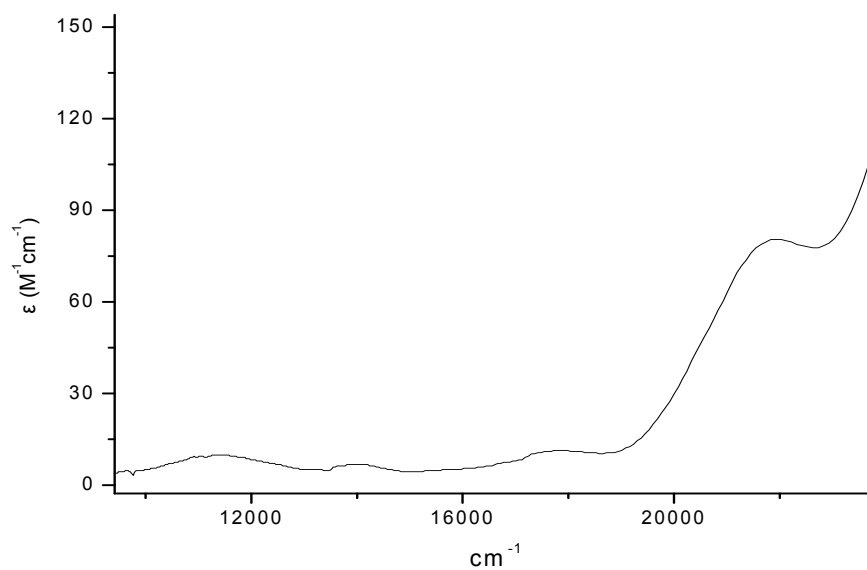
10.6: Εισαγωγή δύο μορίων thf στο τετραεδρικό σύμπλοκο $[Ni\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$

Σε δοκιμαστικό σωλήνα τίθεται μικρή ποσότητα από το πράσινου χρώματος τετραεδρικό σύμπλοκο $[Ni\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$ και διαλύεται σε thf οπότε το χρώμα μετατρέπεται αμέσως σε κίτρινο. Ακολουθεί προσθήκη περίπου τριπλάσιας ποσότητας n-εξανίου και το σύστημα αφήνεται προς ανάμιξη των στιβάδων. Μετά από 24 h παρατηρείται ο σχηματισμός πορτοκαλοκίτρινων κρυστάλλων, οι οποίοι μετά από κρυσταλλογραφική ανάλυση προέκυψε ότι αντιστοιχούν στο οκταεδρικό σύμπλοκο $[Ni\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2(thf)_2]$. Η δομή παρουσιάζεται στο σχήμα 10.16, ενώ στο σχήμα 10.17 παρατίθεται το φάσμα στο ορατό διάλυμα του τετραεδρικού $[Ni\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$ σε thf (κίτρινο διάλυμα), στο οποίο παρατηρούνται απορροφήσεις στα 11300 , 14000 , 17800 και 21900 cm^{-1} με αντίστοιχες τιμές ϵ 9,9 , 4,9 , 7,2 και 67,5 $M^{-1} cm^{-1}$.

Από τη μορφή του φάσματος και σε σύγκριση με το UV-vis φάσμα του ίδιου συμπλόκου σε CH_2Cl_2 λαμβάνεται ένδειξη σύμπλεξης των μορίων του thf και στο διάλυμα. Η μικρότερες τιμές ϵ των οκταεδρικών συμπλόκων (κίτρινου χρώματος) συγκριτικά με τα αντίστοιχα τετραεδρικά σύμπλοκα αποδίδονται στον κανόνα επιλογής του Laporte.



Σχήμα 10.16: Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.



Σχήμα 10.17: Φάσμα UV-vis σε διάλυμα thf του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$.

Στον πίνακα 10.5 παρατίθενται τα χαρακτηριστικότερα μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής.

Πίνακας 10.5: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$.

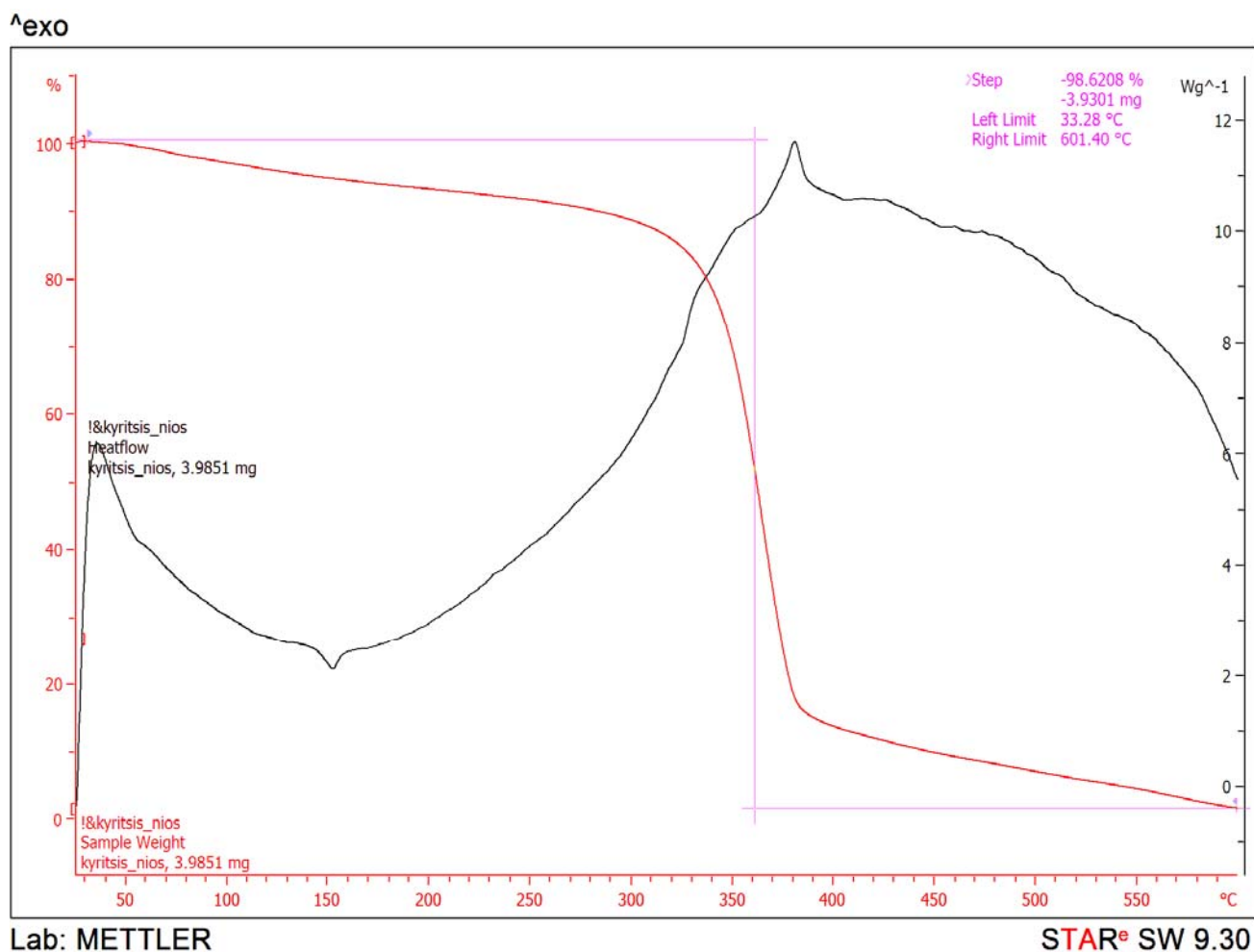
Μήκος δεσμού (Å)		Γωνία (°)	
Ni-O	2,001 (2)	O-Ni-O	180,00 (10)
Ni-O41	2,140 (2)	O-Ni-O41	90,37 (9)
Ni-Se	2,5769 (3)	O-Ni-O41	89,63 (9)
O-P1	1,506 (2)	O41-Ni-O41	180,00 (12)
S-P2	2,1597 (8)	O-Ni-Se	83,64 (6)
N-P2	1,603 (3)	O-Ni-Se	96,36 (6)
N-P1	1,583 (3)	O41-Ni-Se	89,20 (6)
		O41-Ni-Se	90,80 (6)
		Se-Ni-Se	180,000 (15)
		P1-O-Ni	139,94 (14)
		P2-Se-Ni	107,12 (2)
		P2-N-P1	132,52 (17)
		O-P1-N	120,46 (13)
		N-P2-Se	119,10 (10)

Το μήκος δεσμού Ni-O βρίσκεται στα 2,001 και 2,140 Å, για τα άτομα οξυγόνου του χηλικού υποκαταστάτη και του μορίου του thf, αντίστοιχα, όπως ακριβώς παρατηρήθηκε και για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Το μήκος δεσμού Ni-Se είναι στα 2,5769 Å, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους του ατόμου του σεληνίου έναντι του οξυγόνου. Η γεωμετρία του συμπλόκου χαρακτηρίζεται ως ελαφρώς παραμορφωμένου οκταέδρου, με τις γωνίες O-Ni-Se να βρίσκονται στις 96,36° (οι χηλικές) και στις 83,64° (οι εξωτερικές), ενώ κοντά στις 90° υπολογίζονται οι γωνίες που σχηματίζουν τα αξονικά άτομα οξυγόνου με το μέταλλο και τα άτομα του ισημερινού επιπέδου O₂Se₂. Οι εξαμελείς δακτύλιοι NiOP1NP2Se υιοθετούν διαμορφώσεις ψευδολουτήρα, ενώ κατά το πακετάρισμα των μορίων η απόσταση μετάλλου – μετάλλου κυμαίνεται από 9,4 μέχρι 16,6 Å.

10.7: Περαιτέρω ένδειξη της σύμπλεξης διαλύτη στα σύμπλοκα του νικελίου

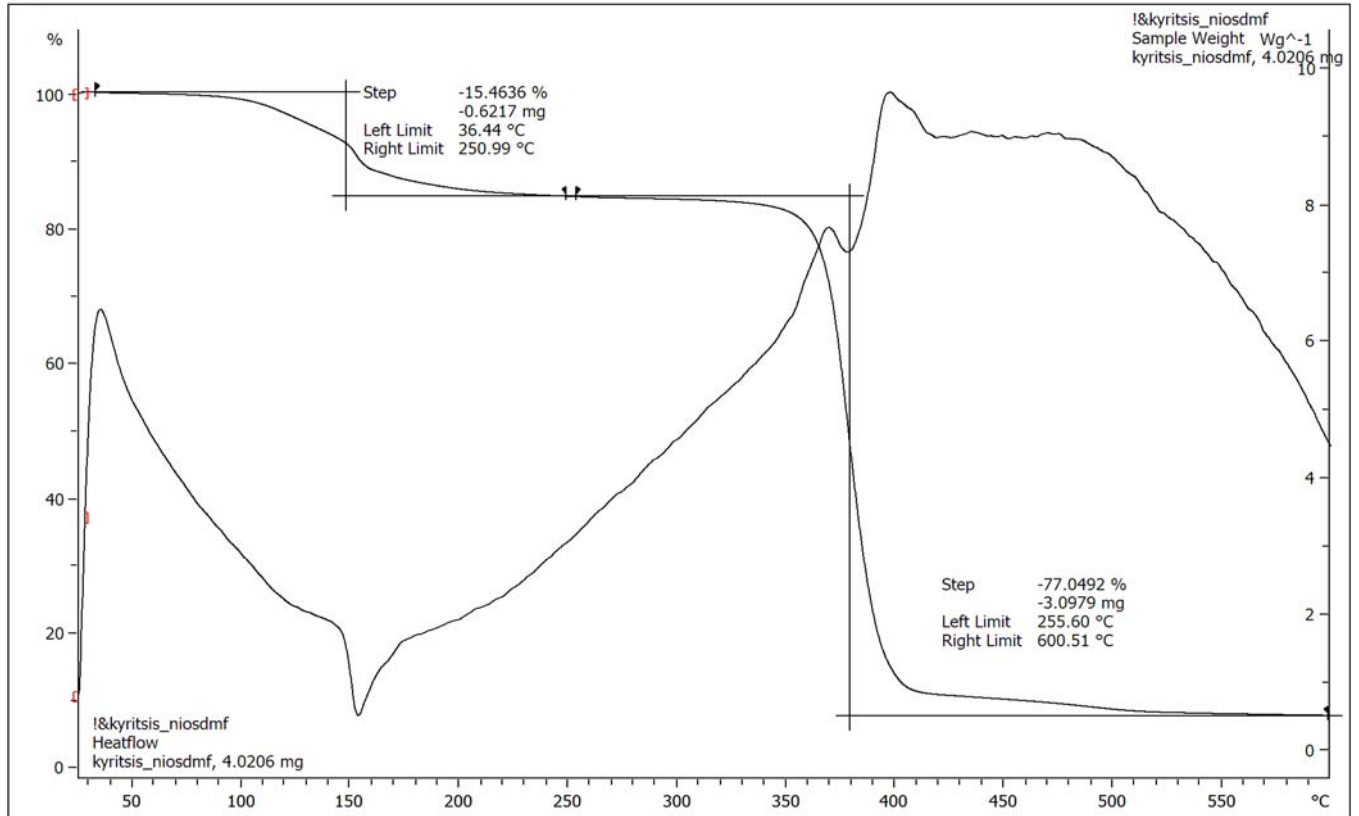
Λαμβάνεται μια πλήρης σειρά συμπλόκων η οποία αποτελείται από το τετραεδρικό $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2]$ και τα αντίστοιχα οκταεδρικά με μόρια διαλύτη dmf και thf. Εκτελούνται τρεις διαδοχικές μετρήσεις θερμοσταθμικής

ανάλυσης με γραφική απεικόνιση της επί τοις εκατό απώλειας μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας (σχήματα 10.18, 10.19 και 10.20). Σε σχέση με την απεικόνιση του τετραεδρικού, τα σύμπλοκα με δεσμευμένα μόρια διαλύτη εμφανίζουν μια πτώση μάζας σε θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία εξάτμισης των ελεύθερων διαλυτών (dmf : 136 °C, thf : 63 °C), παρέχοντας ένδειξη για σύμπλεξη μορίων διαλύτη στη σφαίρα σύνταξης.



Σχήμα 10.18: Θερμοσταθμική μελέτη του τετραεδρικού $[Ni\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2]$.

^exo



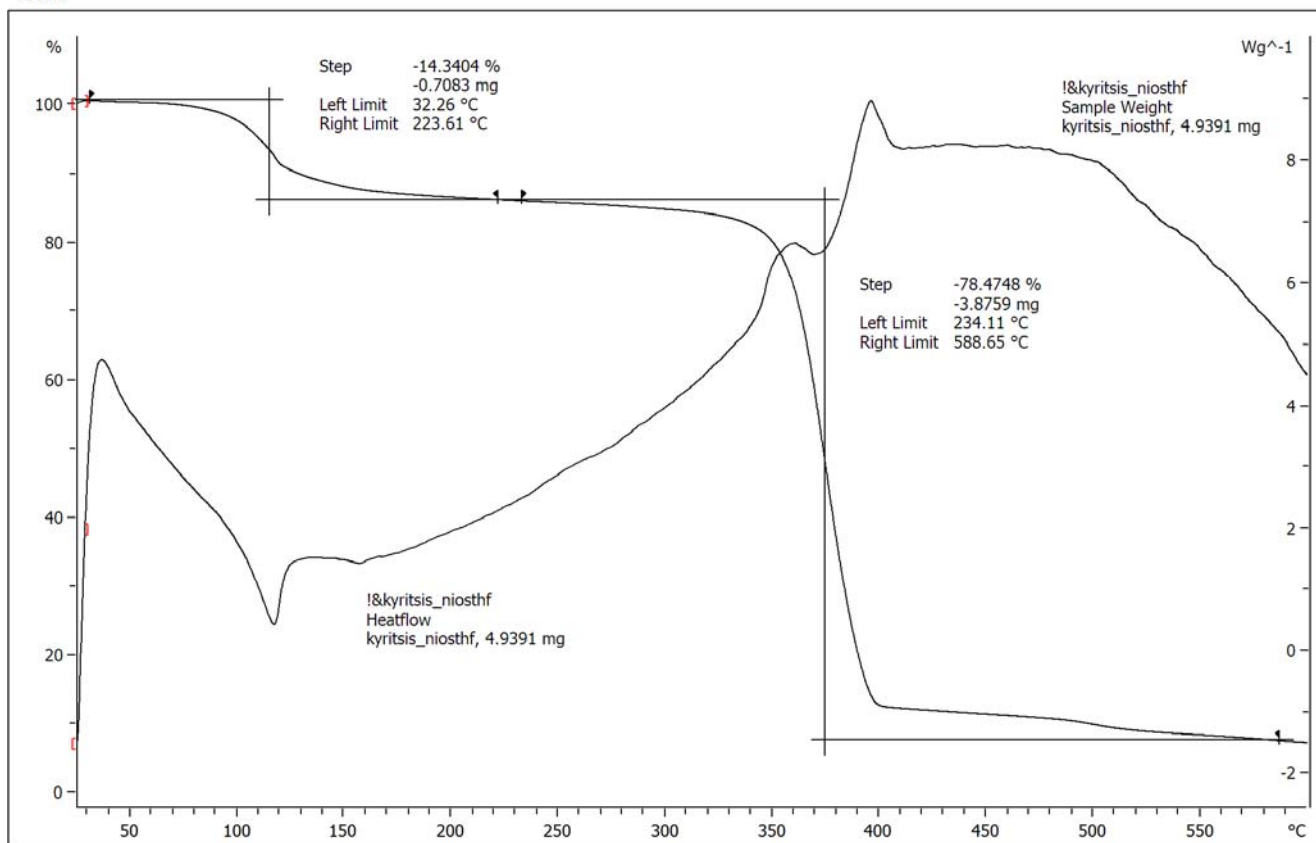
Lab: METTLER

STAR^e SW 9.30

Σχήμα 10.19: Θερμοσταθμική μελέτη του οκταεδρικού $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 10.19, το αρχικό σκαλοπάτι στους 150 °C, το οποίο αρχίζει να εμφανίζεται από τους 100 °C, αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των δυο μορίων dmf με απώλεια μάζας 15,5 %. Η δεύτερη και μεγαλύτερη μεταβολή λαμβάνει χώρα όπως και στο αντίστοιχο τετραεδρικό σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 350 °C.

Λεχο



Lab: METTLER

STAR^e SW 9.30

Σχήμα 10.20: Θερμοσταθμική μελέτη του οκταεδρικού $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$.

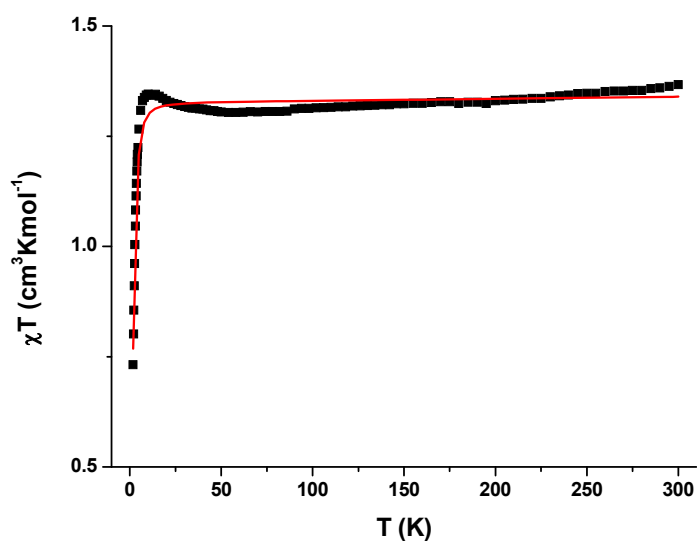
Στο διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης του οκταεδρικού $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$ παρατηρείται απώλεια μάζας 14,3% στους 110 °C, η οποία και αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των μορίων thf από τη σφαίρα σύνταξης του συμπλόκου.

10.8 Μαγνητικές μετρήσεις στα οκταεδρικά σύμπλοκα $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$ και $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$

Σε δείγματα σκόνης των οκταεδρικών συμπλόκων $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$ και $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$ εκτελέστηκαν μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε εύρος θερμοκρασιών από 1,8 έως τους 300 K, ενώ το μαγνητικό πεδίο ήταν της τάξης των 0,1 T. Η προσομοίωση η οποία και χρησιμοποιήθηκε στα δεδομένα της επιδεκτικότητας ήταν για απομονωμένο οκταεδρικό σύμπλοκο του Ni(II) με ένα πρόσθετο χ_{TIP} όρο για να ληφθούν υπόψη τυχόν μη υπολογίσιμες

διαμαγνητικές συνεισφορές όπως και ο ανεξάρτητος της θερμοκρασίας παράγοντας για το μεταλλικό ιόν.

Στο σχήμα 10.21 παρουσιάζεται η εξάρτηση του χT συναρτήσει της θερμοκρασίας T λαμβάνοντας κατά την προσομοίωση θετική τιμή για την παράμετρο D του zfs . Κατά την αντιστροφή του προσήμου του D παρατηρείται λιγότερο καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Η απότομη πτώση του χT , η οποία εντοπίζεται κάτω από τους 10-15 K αποδίδεται στο zfs .

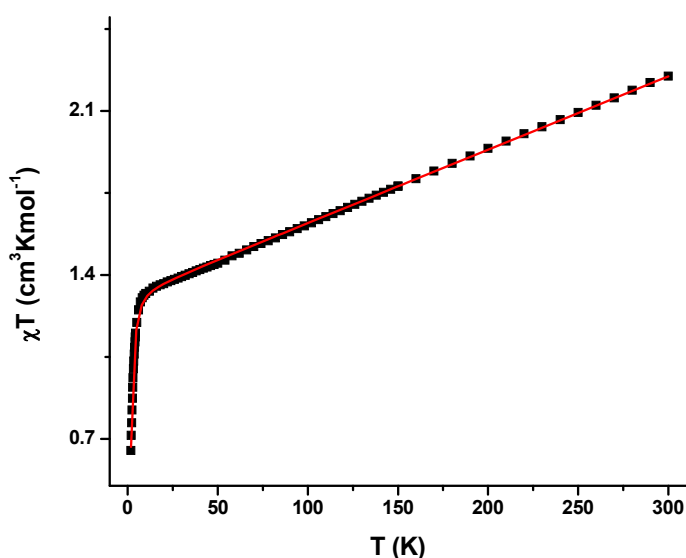


Σχήμα 10.21: Διαγραμματική απεικόνιση του χT συναρτήσει του T για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Η προσομοίωση (κόκκινη γραμμή) διεξήχθη θεωρώντας θετική τιμή για τον παράγοντα D .

Από την προσομοίωση προέκυψαν οι εξής τιμές παραμέτρων: για τον παράγοντα g η τιμή 2.302(3), για τη παράμετρο D η τιμή των $4.11(6) \text{ cm}^{-1}$ και ο ανεξάρτητος της θερμοκρασίας παραμαγνητισμός χ_{TIP} υπολογίστηκε στα $4.53 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Οι τιμές τόσο του g όσο και του D βρίσκονται στα λογικά όρια για ένα οκταεδρικό σύμπλοκο του Ni(II) .

Για το δεύτερο οκταεδρικό σύμπλοκο με συμπλεγμένα μόρια thf , $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$, παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση των τιμών χT πάνω από τους 15 K, σχήμα 10.22, όπως ακριβώς και στο αντίστοιχο σύμπλοκο με dmf . Οι τιμές των παραμέτρων αποδόθηκαν ως εξής: $g = 2.288(2)$, $D = 4.85(4)$ και $\chi_{\text{TIP}} = 3.13 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Ως γνωστόν, για ένα ιδανικό οκτάεδρο η τιμή του g μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση $g = 2(1-4\lambda/\Delta)$, με το λ να είναι η σταθερά της spin-orbit σύζευξης και Δ ο παράγοντας διαχωρισμού κρυσταλλικού πεδίου του οκταέδρου. Περιγράφεται έτσι το εύρος της ανάμιξης με διεγερμένες στάθμες της spin-orbit σύζευξης. Χρησιμοποιώντας την ανώτερη (για το ελεύθερο ιόν) τιμή του $\lambda = -322 \text{ cm}^{-1}$, λαμβάνεται η ανώτερη τιμή του $\Delta \approx 8530$ ($g = 2.302$) και 8940 ($g = 2.288$) cm^{-1} για τα σύμπλοκα $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$ και $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$, αντίστοιχα, οι οποίες είναι παρόμοιες με τις τιμές του Δ για τα σύμπλοκα με συμπλεγμένα μόρια dmf .

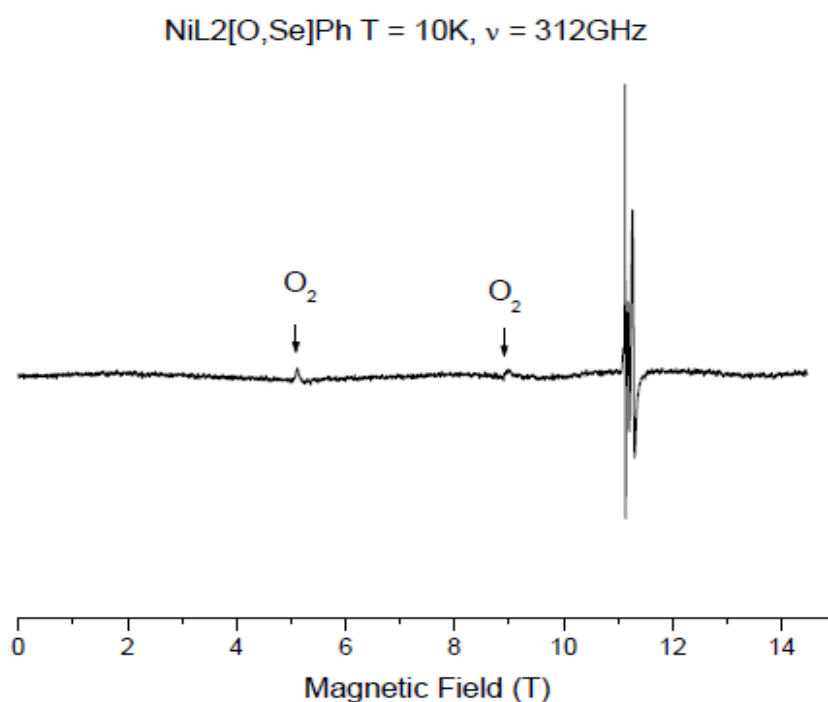


Σχήμα 10.22: Διαγραμματική απεικόνιση του χT συναρτήσεως του T για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$. Η προσομοίωση (κόκκινη γραμμή) διεξήχθη θεωρώντας θετική τιμή για τον παράγοντα D .

10.9: Φάσματα EPR υψηλού πεδίου των οκταεδρικών συμπλόκων του νικελίου

Ελήφθησαν τα φάσματα ηλεκτρονικού μαγνητικού συντονισμού στα τέσσερα οκταεδρικά σύμπλοκα του Ni^{II} τα οποία και παρουσιάστηκαν ανωτέρω. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική EPR σε υψηλές συχνότητες και υψηλά μαγνητικά πεδία, με την οποία είναι εφικτός ο προσδιορισμός των παραμέτρων της χαμιλτωνιανής συστημάτων με αυξημένες τιμές παραμέτρων zfs ^{95,96}. Συγκεκριμένα υπολογίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων D και E του διαχωρισμού μηδενικού πεδίου καθώς και τα συστατικά του τανυστή g ($g_x, g_y,$

g_z) κατά την προσομοίωση των δεδομένων από τους πίνακες δύο διαστάσεων του πεδίου συντονισμού συναρτήσει της συχνότητας. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι επιδιώχθηκε να ληφθεί και για το τετραεδρικό σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ όμως αυτό απεδείχθει σιωπηλό στο EPR (σχήμα 10.23) λόγω του αρκετά μεγάλου zfs . Επομένως, με το μετασχηματισμό των τετραεδρικών συμπλόκων σε οκταεδρικά μέσω σύμπλεξης δύο μορίων διαλύτη, κατέστη εφικτή η μελέτη EPR τέτοιων συστημάτων, για πρώτη φορά.



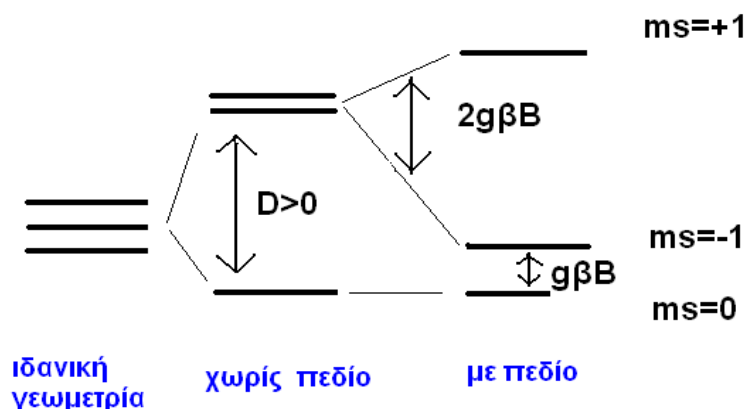
Σχήμα 10.23: Φάσμα EPR υψηλού πεδίου στο τετραεδρικό σύμπλοκο $\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2$. Η απουσία σημάτων παραπέμπει σε «σιωπηλό» σύστημα.

Η τεχνική EPR υψηλού πεδίου απαιτεί δείγματα σκόνης, οπότε και το δείγμα χρησιμοποιείται ως έχει, ενώ στις περιπτώσεις που δεν ήταν εφικτό έπρεπε να υπάρξει λειοτρίβηση των παραγόμενων κρυστάλλων λαμβάνοντας (μικροκρυσταλλική) σκόνη. Αυτό ενδέχεται να δυσχεράνει την ερμηνεία των φασμάτων, αφού είναι πιθανή η αποσύνθεση των συμπλόκων με την αποδέσμευση των μορίων διαλύτη καθώς και η εμφάνιση φαινομένων στρέψης (επαγόμενων από το πεδίο), τα οποία δεν μπορούν να περιοριστούν εντελώς με τις συνήθεις μεθόδους συγκράτησης των κρυσταλλικών σωματιδίων πιεζόμενα σε μια παστίλια. Μόνο το σύμπλοκο

$[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$ συμπεριφέρθηκε ικανοποιητικά, στο οποίο ελήφθη φάσμα ποιότητας μονοκρυστάλλου όταν αφέθηκε προς προσανατολισμό και ποιότητας σκόνης όταν συγκρατήθηκε σε μια παστίλια. Η χαμιλτωνιανή του spin η οποία και περιγράφει ένα ιόν με $S = 1$ δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

$$H = \beta B g S + D[S_z^2 - S(S + 1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

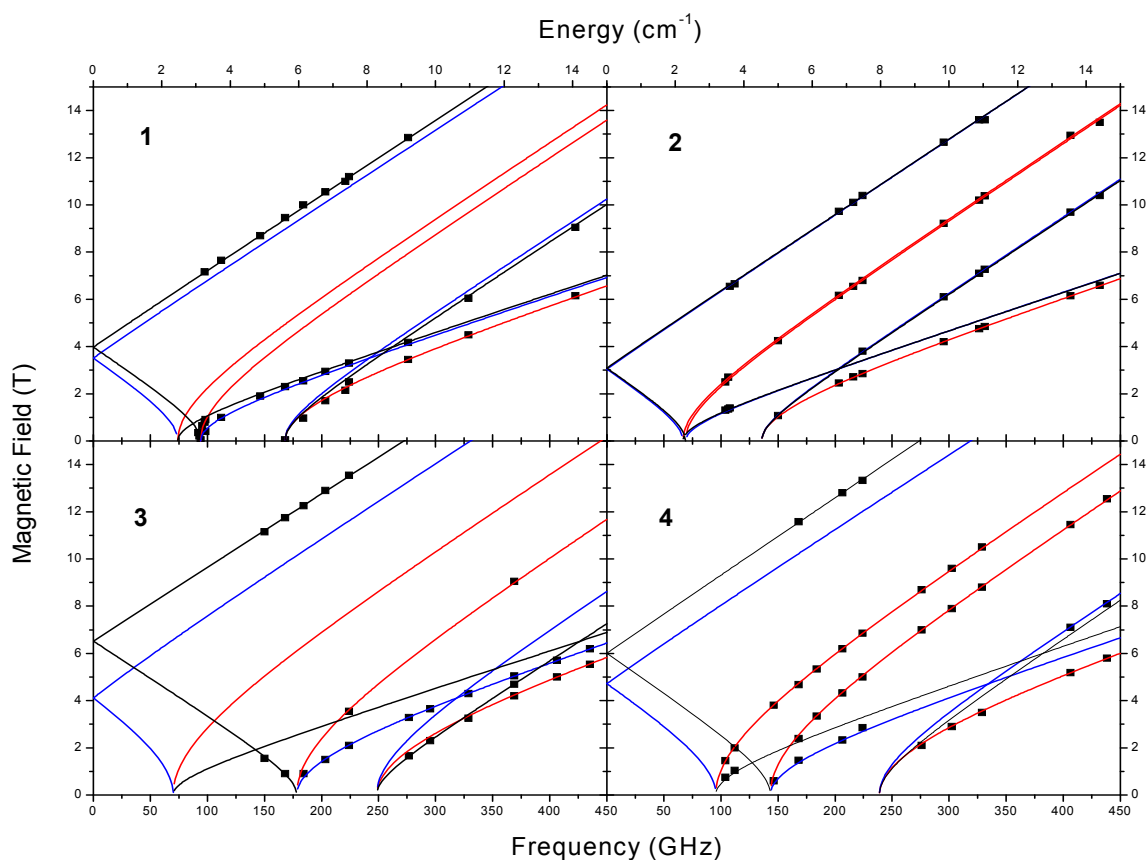
Με βάση το ενεργειακό διάγραμμα των σταθμών του spin (σχήμα 10.24), η μορφή του οποίου εξαρτάται από το πρόσημο του D , λαμβάνουν χώρα τρεις κύριες μεταπτώσεις: μία απαγορευμένη $\Delta M_S = \pm 2$ μεταξύ των σταθμών της διαχωρισμένης διπλέτας, λόγω του μαγνητικού πεδίου, και δύο επιτρεπτές $\Delta M_S = \pm 1$ μεταξύ της στάθμης $S = 0$ και των «συστατικών» της διπλέτας $S = +1$ και $S = -1$ ^{97,98}.



Σχήμα 10.24: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών του spin συστήματος με $S = 1$ για $D > 0$.

Για τα τέσσερα οκταεδρικά σύμπλοκα $\text{Ni}(\text{O,S})_2(\text{dmf})_2$ (1), $\text{Ni}(\text{O,Se})_2(\text{dmf})_2$ ^{99,100} (2), $\text{Ni}(\text{O,S})_2(\text{thf})_2$ (3) και $\text{Ni}(\text{O,Se})_2(\text{thf})_2$ (4) λαμβάνονται τα φάσματα συντονισμού σε ευρεία περιοχή συχνοτήτων με την αντίστοιχη μορφή των χαρτών – δεδομένων να δίνεται στο σχήμα 10.25. Οι καμπύλες οι οποίες φέρουν τα πειραματικά σημεία (τρεις πιθανοί προσανατολισμοί x, y, z ως προς το πεδίο για κάθε μια από τις τρεις μεταπτώσεις) προσομοιώνονται

χρησιμοποιώντας τις καλύτερες ταιριασμένες παραμέτρους της χαμιλτωνιανής του spin, όπως φαίνονται και στον πίνακα 10.11.



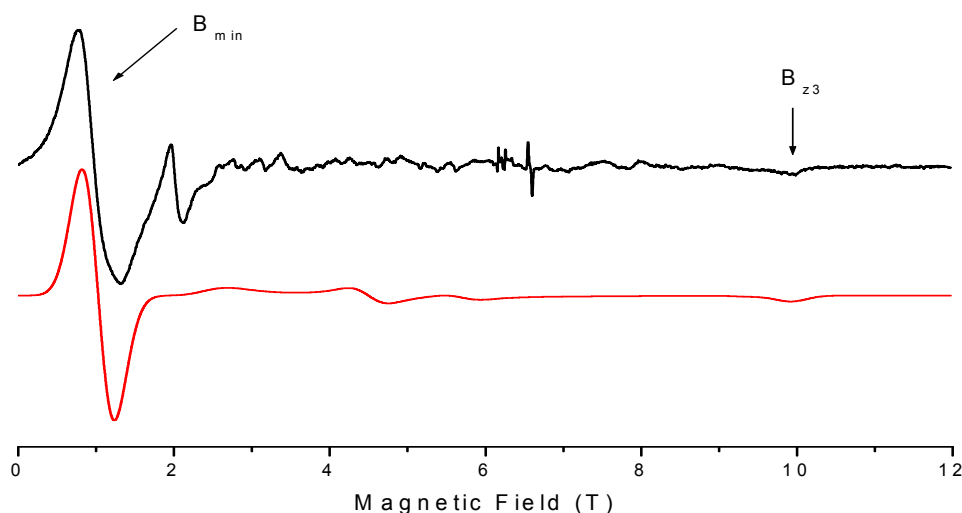
Σχήμα 10.25: Πίνακες δύο διαστάσεων πεδίου συχνοτήτων σημείων μεταπτώσεων των προς μελέτη συμπλόκων $\text{Ni}(\text{O,S})_2(\text{dmf})_2$ (1), $\text{Ni}(\text{O,Se})_2(\text{dmf})_2$ (2), $\text{Ni}(\text{O,S})_2(\text{thf})_2$ (3) και $\text{Ni}(\text{O,Se})_2(\text{thf})_2$ (4). Οι κόκκινες καμπύλες μαρτυρούν μεταπτώσεις με $B_0 \parallel x$, οι μπλε με $B_0 \parallel y$ και οι μαύρες με $B_0 \parallel z$.

Πίνακας 10.6: Παράθεση των παραμέτρων της χαμιλτωνιανής του spin οκταεδρικών συμπλόκων του $\text{Ni}(\text{II})$ ($S = 1$) από την ανάλυση φασμάτων EPR υψηλού πεδίου.

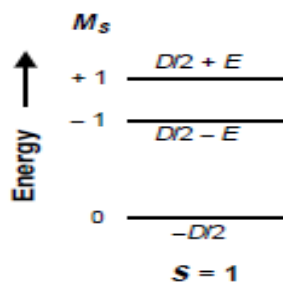
#	Σύμπλοκο	$ D $ (cm^{-1})	$ E $ (cm^{-1})	g_x	g_y	g_z	$\lambda = \frac{E}{D}$
1	$\text{Ni}(\text{O,S})_2(\text{dmf})_2$	4.37(1)	1.23(1)	2.27(2)	2.27 ^{a)}	2.259(6)	0,28
2	$\text{Ni}(\text{O,Se})_2(\text{dmf})_2$	3.41(1)	1.11(1)	2.230(3)	2.235(3)	2.23 ^{a)}	0,33
3	$\text{Ni}(\text{O,S})_2(\text{thf})_2$	7.11(1)	1.17(2)	2.300(6)	2.293(7)	2.306(3)	0,16
4	$\text{Ni}(\text{O,Se})_2(\text{thf})_2$	6.38(2)	1.59(2)	2.269(4)	2.289(13)	2.203(7)	0,25

^{a)} Ρύθμιση και όχι αποτέλεσμα προσομοίωσης .

Συγκεκριμένα, το σύμπλοκο $\text{Ni}(\text{O,S})_2(\text{dmf})_2$ παράγει ένα πολύ ισχυρό αλλά κακής ποιότητας φάσμα (σχήμα 10.26). Η ένδειξη B_{min} αντιστοιχεί σε $\Delta M_S = \pm 2$ μετάπτωση ανεξαρτήτως προσανατολισμού. Μέσω της εναλλαγής συχνοτήτων συλλέγονται αρκετά σημεία στο χάρτη δεδομένων ώστε κατά την προσομοίωση να προκύψουν οι ζητούμενες παράμετροι. Εξαιρετικά χρήσιμες ήταν οι τιμές σε μηδενικό πεδίο οι οποίες αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις $|D| - |E|$ και $|D| + |E|$, σχήμα 10.27. Η παράμετρος $D = 4,37 \text{ cm}^{-1}$ βρίσκεται εντός της περιοχής παρόμοιων τιμών για οκταεδρικά σύμπλοκα του $\text{Ni}(\text{II})$ ενώ είναι σχετικά κοντά στην αντίστοιχη τιμή, η οποία προέκυψε από τις μαγνητικές μετρήσεις ($2,5 \text{ cm}^{-1}$).

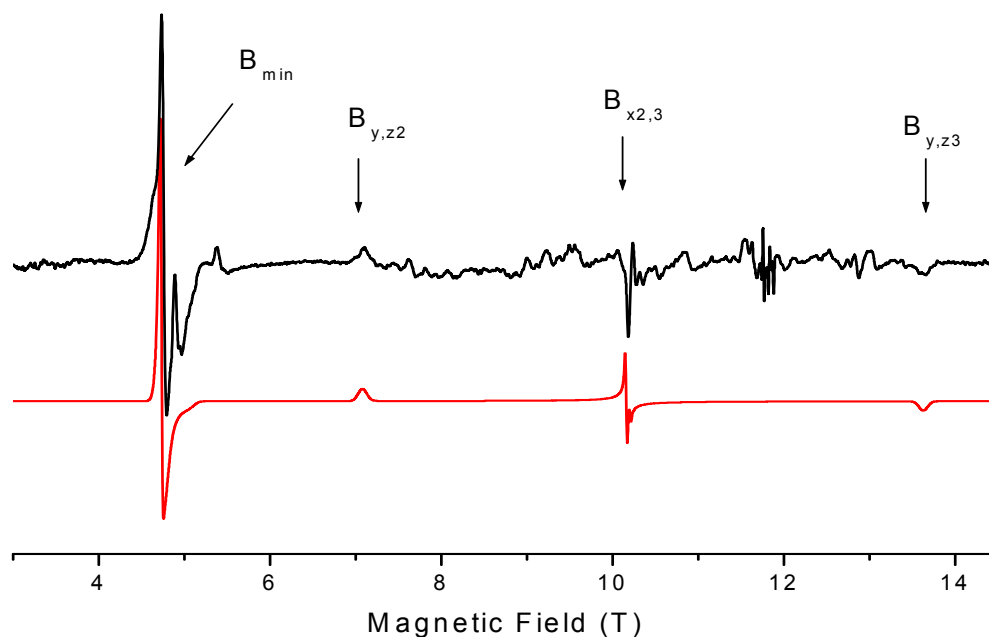


Σχήμα 10.26: Φάσμα EPR του συμπλόκου (1) $\text{Ni}(\text{O,S})_2(\text{dmf})_2$ σε παστίλια πιεζόμενη με η -εικοσάνιο σε συχνότητα 184 GHz στους 10K (μαύρο σήμα) και η προσομοίωση σε μοντέλο σκόνης (κόκκινο φάσμα). Η ομάδα των σημάτων γύρω στα 6,5T εμφανίζεται μετά από λειοτρίβιση του δείγματος και αποδίδεται σε προϊόντα αποσύνθεσης.



Σχήμα 10.27: Επίδραση δευτέρας τάξεως διαχωρισμού μηδενικού πεδίου όρων της χαμιλτωνιανής του spin για $S = 1$ σύστημα και $D, E > 0$ ⁷⁶.

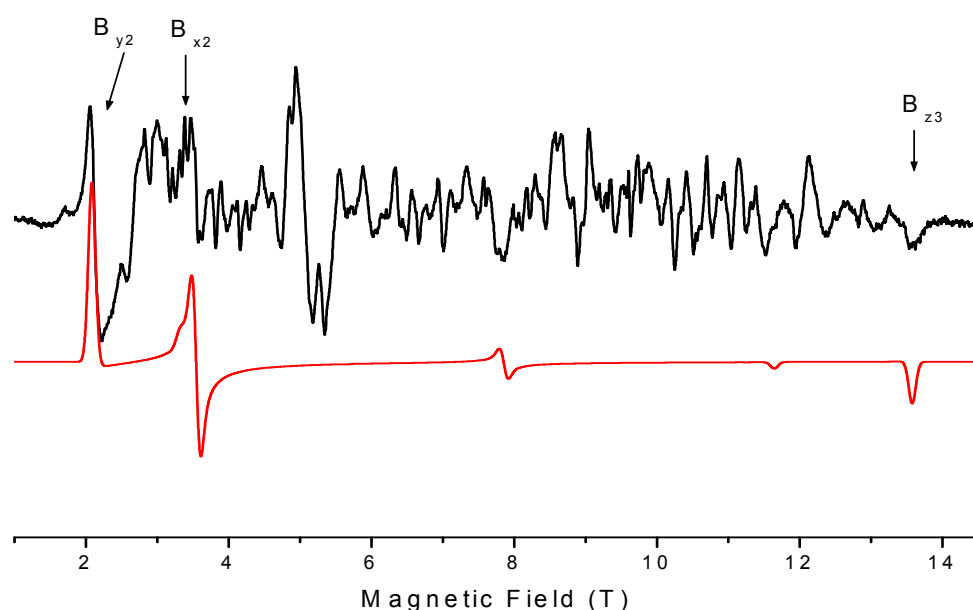
Η συμπεριφορά του συμπλοκου (2) $\text{Ni}(\text{O,Se})_2(\text{dmf})_2$ ήταν παρόμοια με αυτή του (1). Ειδικότερα το σύμπλοκο είχε ισχυρή τάση προσανατολισμού στο πεδίο, ενώ όταν συγκρατήθηκε σε παστίλια δεν παρήγαγε φάσμα σκόνης υψηλής ποιότητας (σχήμα 10.28). Ωστόσο, η πληθώρα των σημείων επέτρεψε την προσομοίωση. Η τιμή του $D = 3,4 \text{ cm}^{-1}$ είναι παρόμοια με αυτήν του συμπλόκου (1).



Σχήμα 10.28: Φάσμα EPR του συμπλόκου (2) $\text{Ni}(\text{O,Se})_2(\text{dmf})_2$ σε παστίλια πιεζόμενη με η –εικοσάνιο σε συχνότητα 326,4 GHz στους 10K (μαύρο σήμα) και η προσομοίωση σε μοντέλο σκόνης (κόκκινο φάσμα). Η ομάδα των σημάτων γύρω στα 11,5-12T εμφανίζεται μετά από λειοτρίβιση του δείγματος και αποδίδεται σε προϊόντα αποσύνθεσης.

Το σύμπλοκο (3) $\text{Ni}(\text{O,S})_2(\text{thf})_2$ παρήγαγε μη ερμηνεύσιμο φάσμα. Κατά τη λειοτρίβιση και ακινητοποίηση σε παστίλια έδωσε αρκετά ευρείς κορυφές οπότε και ελήφθη φάσμα από ένα ελάχιστα κατεργασμένο στερεό. Παρότι αυτό αποκλίνει σημαντικά από την ιδανική μορφή σκόνης κατέστη δυνατή η αναγνώριση ορισμένων σημείων (σχήμα 10.29) και συγκεντρώθηκαν αρκετά δεδομένα για την εκτέλεση προσομοίωσης των παραμέτρων στο χάρτη δύο διαστάσεων. Η τιμή του $D (7,11 \text{ cm}^{-1})$ είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή των

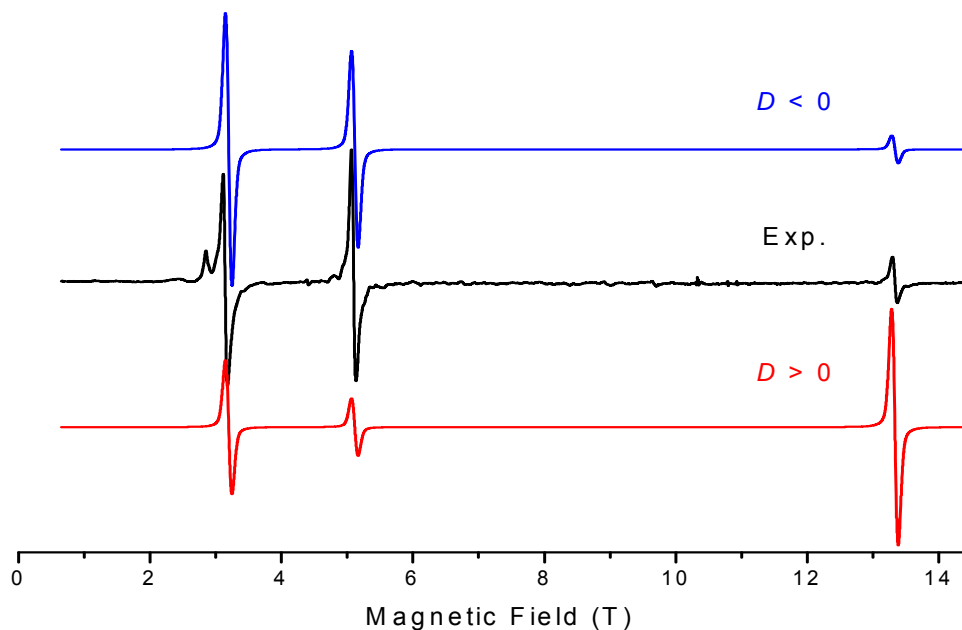
δύο προηγούμενων συμπλόκων αλλά πλησιέστερη στην αντίστοιχη τιμή των μαγνητικών μετρήσεων.



Σχήμα 10.29: Φάσμα EPR του συμπλόκου (3) $\text{Ni}(\text{O,S})_2(\text{thf})_2$ σε παστίλια πιεζόμενη με *n*-εικοσάνιο σε συχνότητα 224 GHz στους 10K (μαύρο σήμα) και η προσομοίωση σε μοντέλο σκόνης (κόκκινο φάσμα).

Το σύμπλοκο (4) $\text{Ni}(\text{O,Se})_2(\text{thf})_2$ αρχικά έδωσε φάσμα ίδιας χαμηλής ποιότητας με αυτήν των άλλων συμπλόκων. Όμως μετά από επανειλημμένες στροφές ως προς το πεδίο επιτεύχθηκε μια σχεδόν πλήρης ευθυγράμμιση των κρυσταλλικών σωματιδίων με το μαγνητικό πεδίο με το προκύπτον φάσμα να μπορεί να προσομοιωθεί αρκετά καλά με δεδομένα μονοκρυστάλλου (σχήμα 10.30). Οι παράμετροι της προσομοίωσης παρέχουν ίδιας τάξης μεγέθους *zfs* με αυτό του συμπλόκου (3) – με το *D* να είναι περίπου $5,7 \text{ cm}^{-1}$ και αρνητικό. Κατά τη συμπίεση σε παστίλια, το ίδιο δείγμα συμπεριφέρθηκε ως καλά καθορισμένη μορφή σκόνης η οποία μπορούσε εύκολα να προσομοιωθεί χρησιμοποιώντας $|D| = 6.38 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 1.69 \text{ cm}^{-1}$, και σχετικά ανισότροπες τιμές *g* από 2,2 σε 2,3 (σχήμα 10.31). Η προσομοίωση στην παστίλια απέδειξε ότι το πρόσημο του *D* είναι θετικό, καθώς το αποτέλεσμα το οποίο εξήχθει από το ευθυγραμμισμένο στο πεδίο δείγμα προέκυψε πιθανότατα λόγω της μη τέλει τελικά ευθυγράμμισης. Οι τελικές τιμές των παραμέτρων προέκυψαν, όπως σε κάθε περίπτωση, από

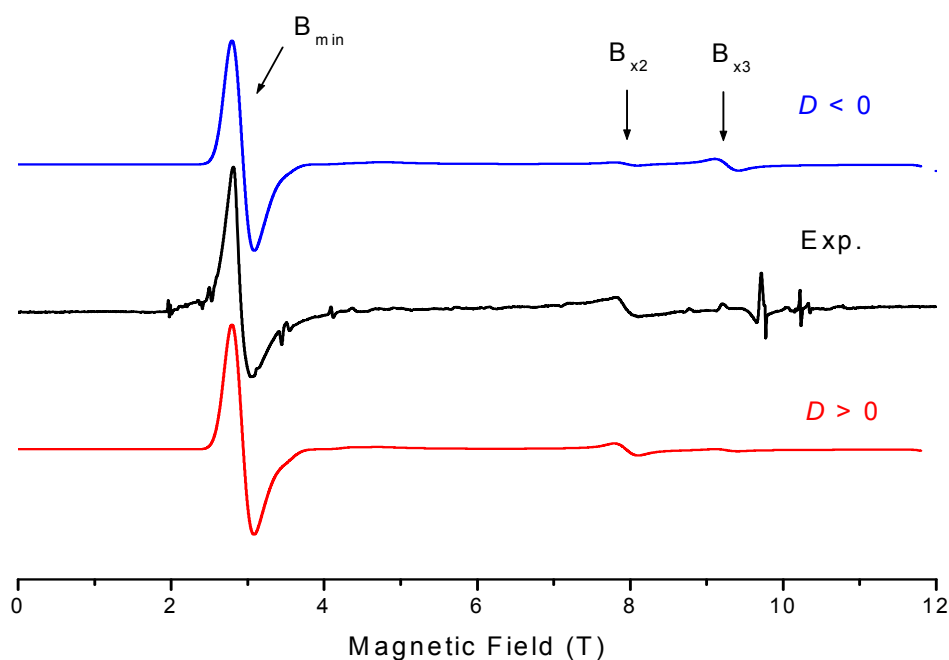
την προσομοίωση ελαχίστων τετραγώνων στο χάρτη δύο διαστάσεων και βρέθηκαν πολύ κοντά σε αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση στην περίπτωση της παστίλιας.



Σχήμα 10.30: Φάσμα EPR του συμπλόκου (4) $\text{Ni}(\text{O,Se})_2(\text{thf})_2$ στην ως έχει σκόνη σε συχνότητα 302,4 GHz στους 10K (μαύρο σήμα) συνοδευόμενο από προσομοιώσεις μονοκρυσταλλικού φάσματος στις ίδιες συνθήκες (χρωματισμένα φάσματα). Το μπλε σήμα αντιπροσωπεύει αρνητική τιμή D, ενώ το κόκκινο θετική.

Από τα δεδομένα του πίνακα 10.6 μπορεί, όπως φαίνεται, να υπολογιστεί ο δείκτης ρομβικότητας συστήματος^{101,102}, $\lambda = \frac{E}{D}$, ως μια προσπάθεια συσχέτισης των παραμέτρων EPR με την κρυσταλλογραφική δομή των συμπλόκων. Έτσι για τα τέσσερα εξεταζόμενα σύμπλοκα προκύπτει ότι: $\lambda = 0,28$ για το $\text{Ni}(\text{O,S})_2(\text{dmf})_2$, $\lambda = 0,33$ για το $\text{Ni}(\text{O,Se})_2(\text{dmf})_2$, $\lambda = 0,16$ για το $\text{Ni}(\text{O,S})_2(\text{thf})_2$ και $\lambda = 0,25$ για το $\text{Ni}(\text{O,Se})_2(\text{thf})_2$. Παρατηρείται 1) ότι για δεδομένο μόριο διαλύτη πιο ρομβικά είναι τα σύμπλοκα τα οποία φέρουν ως χαλκογόνο το σελήνιο και 2) ότι για σύμπλοκα με ίδιου τύπου υποκαταστάτη πιο ρομβικό είναι αυτό που φέρει συμπλεγμένα μόρια dmf. Τα οκταεδρικά αυτά σύμπλοκα διαθέτουν κόρο NiO_4E_2 (E = S, Se), με δύο άτομα οξυγόνου

να προέρχονται από τους δισχιδείς υποκαταστάτες και άλλα δύο από τα μόρια διαλυτών με τα αντίστοιχα μήκη δεσμών Ni-O να μη διαφέρουν πολύ.



Σχήμα 10.31: Φάσμα EPR του συμπλόκου (4) $\text{Ni}(\text{O,Se})_2(\text{thf})_2$ σε παστίλια πιεζόμενη με η -εικοσάνιο σε συχνότητα 302,4 GHz στους 10K (μαύρο σήμα) συνοδευόμενο από προσομοιώσεις μοντέλου σκόνης. Παράμετροι προσομοίωσης: $|D| = 6.38 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 1.69 \text{ cm}^{-1}$, $g = [2.30, 2.25, 2.20]$. Το μπλε σήμα αντιπροσωπεύει αρνητική τιμή D, ενώ το κόκκινο θετική. Η ομάδα των σημάτων γύρω στα 10T εμφανίζεται μετά από λειοτρίβιση του δείγματος και αποδίδεται σε προϊόντα αποσύνθεσης.

Η παρατηρούμενη παραμόρφωση προέρχεται από την επιμήκυνση των αξονικών δεσμών Ni-E, η οποία και είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση των συμπλόκων (2) και (4), λόγω του σεληνίου, εξηγώντας έτσι την πρώτη παρατήρηση. Ως προς τη δεύτερη αυτό το οποίο μπορεί να ειπωθεί στηρίζεται περισσότερο στη μορφή των διαλυτών. Δεδομένου ότι οι υποκαταστάτες διαθέτουν κυκλικούς δακτυλίους, το thf μπορεί να προσανατολιστεί κατά τέτοιο τρόπο ώστε να 'ταιριάζει' στερεοχημικά με το όλο σύστημα κατά τη διεύθυνση των μορίων στη μοναδιαία κυψελίδα, ενώ στην περίπτωση του dmf υπάρχει σαφώς μεγαλύτερη ανομοιομορφία, γεγονός που επιβεβαιώνεται από το σύστημα κρυστάλλωσης των δομών: Τρικλινές στην περίπτωση συμπλέξης του dmf και μονοκλινές κατά τη σύμπλεξη του thf.

Στη βιβλιογραφία έχουν μελετηθεί ορισμένα οκταεδρικά σύμπλοκα του Ni(II) τα οποία και περιέχουν στη σφαίρα σύνταξής τους κυρίως άτομα οξυγόνου και αζώτου^{77, 103}. Ο πίνακας 10.7 συγκεντρώνει τα σύμπλοκα αυτά, καθώς και τις τιμές των παραμέτρων του zfs οι οποίες υπολογίστηκαν. Σε κάθε περίπτωση η τιμή του D δεν υπερβαίνει κατά πολύ τα 10 cm⁻¹ γεγονός που ισχύει και στα σύμπλοκα του παρόντος πονήματος. Θα πρέπει όμως να τονιστεί ότι είναι η πρώτη φορά που μελετώνται σύμπλοκα τέτοιας σφαίρας σύνταξης (NiO₄E₂, E= S, Se) με την τεχνική EPR υψηλού πεδίου.

Πίνακας 10.7: Παράθεση των παραμέτρων του zfs για οκταεδρικά σύμπλοκα του Ni(II).

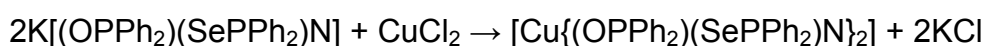
Σύμπλοκο	D (cm ⁻¹)	E (cm ⁻¹)	Σφαίρα σύνταξης
Ni ²⁺ σε Zn(en) ₃ (NO ₃) ₂	0,832	0	NiN ₆
[Ni(sarcophagine)](ClO ₄) ₂	1,4	0	NiN ₆
[Ni(terpy) ₂](PF ₆) ₂	-6,10	0,12	Trans NiN ₄ N' ₄
[Ni(EtL) ₂ (Me ₅ dien)]	2,98	0,69	Trans NiO ₂ N ₄
[Ni(Him ₂ -py) ₂ NO ₃]NO ₃	-10,15	0,1	Cis NiO ₂ N ₄
[ReCl ₄ (m-ox)Ni(dmphen) ₂].CH ₃ CN	6,1	-	Cis NiO ₂ N ₄
[Ni(dmiz) ₂ (acetato(1-)) ₂]	-9,94	-	Trans NiO ₂ N ₄
[Ni _{0.07} Zn _{0.93} (oxalato(2-))(dmiz) ₂]	1,875	0,38	Cis NiO ₄ N ₂
Ni(CMA) ₂ (imidazole) ₂ (MeOH) ₂	5,6	1,8	Trans NiO ₄ N ₂
[Ni(L _{NNOO}) ₂ (H ₂ O) ₂]	9,47	1,54	Trans NiO ₄ N ₂
[Ni _{0.07} Zn _{0.93} (ox)(dmiz) ₂]	1,875	0,38	Cis NiO ₄ N ₂
[Ni _{0.09} Zn _{3.91} (hmp) ₂ (dmb) ₄ Cl ₄]	-5,30	1,20	Cis NiO ₄ NCl
NiCl ₂ .4H ₂ O	-7,91	-	Cis NiO ₄ Cl ₂
[Ni ₄ (MeOH) ₄ (sal-2-en) ₄]	13	-	NiO ₅ N
Ni(H ₂ O) ₆ ²⁺ σε NiSO ₄ .7H ₂ O	-3,5	-1,5	NiO ₆

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11.

ΣΥΜΠΛΕΞΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (I) ΜΕ ΤΟΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$

Προσπάθεια σύνθεσης: $[\text{Cu}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$. Σε φιάλη τύπου Schlenk μεταφέρονται 15 mL απεσταγμένης CH_3OH και το διάλυμα απαερώνεται. Ακολουθεί προσθήκη υπό Ar του υποκαταστάτη $\text{K}[(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}]$ (0.20 g = 0.39 mmol) και του άλατος CuCl_2 (0.026 g, 0.19 mmol). Αμέσως καταβυθίζεται ένα καφεκίτρινο στερεό του οποίου το χρώμα κατά τη διάρκεια της τουλάχιστον εξάωρης ανάδευσης μεταβάλλεται σταδιακά, και λαμβάνοντας λευκή και πορτοκαλί απόχρωση καταλήγει σε ροζ-μωβ. Ακολουθεί διήθηση, ξήρανση υπό κενό και συλλογή του ιζήματος.

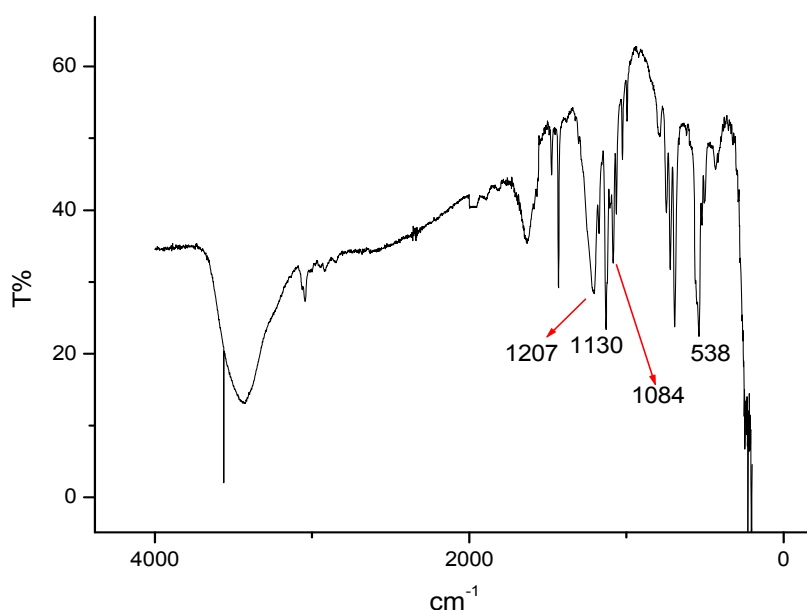


Παρασκευάστηκαν 0,10 g προϊόντος ($\alpha = 50 \%$).

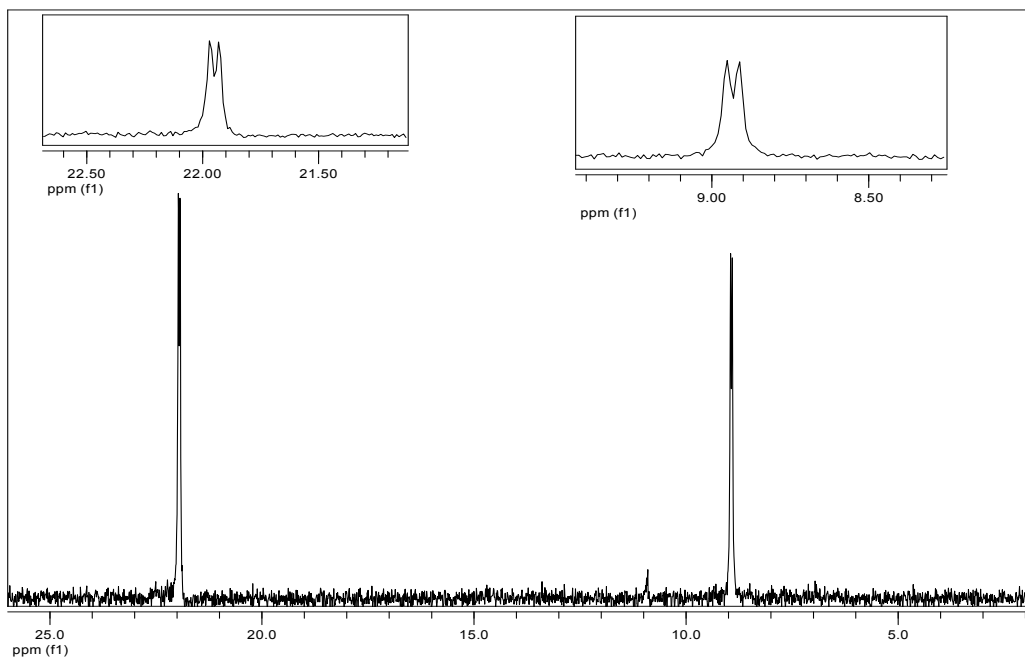
Το προκύπτον ροζ-μωβ στερεό εμφανίζει δυσκολίες στη διαλυτοποίηση γεγονός που το διαφοροποιεί από τη συμπεριφορά ανάλογων συμπλόκων του Co^{II} , του $\text{Fe}^{\text{II-III}}$, του Zn^{II} . Παρατηρείται ότι διαλύεται ικανοποιητικά στο τολουόλιο και μετρίως στο CH_2Cl_2 . Με συνδυασμό των ανωτέρω δύο διαλυτών σε αναλογία 1:1 επιτυγχάνεται το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα, αν και απαιτείται μια «πρόχειρη» διήθηση με βαμβάκι ώστε να διαυγαστεί περαιτέρω. Το ελαφρώς ροζ διάλυμα κρυσταλλώνεται με τη μέθοδο της αργής ανάμειξης σιβάδων, διοχετεύοντας προσεχτικά τριπλάσια ποσότητα n-εξανίου. Με τον τρόπο αυτό προέκυψαν λευκοί κρύσταλλοι. Λαμβάνεται το φάσμα IR του προϊόντος (αφού λειοτριβηθούν οι λευκοί κρύσταλλοι) στο οποίο διακρίνονται (σχήμα 11.1) οι χαρακτηριστικές συχνότητες δονήσεως στα 1207 cm^{-1} : $\nu(\text{PNP})$, $1130, 1084 \text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{PO})$ και στα 538 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη $\nu(\text{PSe})$, καθώς και το φάσμα IR της ροζ-μωβ σκόνης που προέκυψε μετά τη συνθετική πορεία. Παρατηρείται ταύτιση των δύο φασμάτων. Το φάσμα ^{31}P NMR, το οποίο λαμβάνεται στο διάλυμα των λευκών κρυστάλλων έδωσε δυο διπλές κορυφές (με αναλογία ολοκληρωμάτων 1: 0,9)

στη διαμαγνητική περιοχή (σχήμα 11.2) - 21,9 και 8,9 ppm – παρέχοντας ένδειξη για την παρουσία Cu(I). Η διπλέτα στα 8,9 ppm αντιστοιχεί στο άτομο του P το οποίο φέρει το Se μιας και διακρίνονται οι δορυφόροι του με τις σταθερές σύζευξης να είναι: $J_{P-P} = 4,6$ Hz και $J_{P-Se} = 237,2$ Hz.

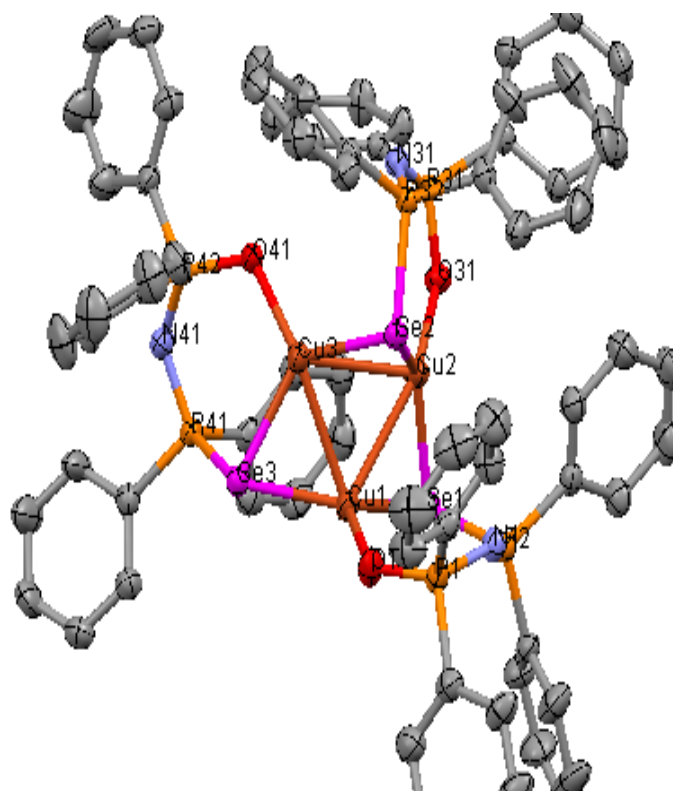
Κατά την κρυσταλλογραφική ανάλυση προέκυψε μια όχι τόσο καλή ποιοτικά δομή ενός τριπυρηνικού συμπλόκου του Cu(I) με μόρια διαλυτών στη μοναδιαία κυψελίδα και συντελεστή $R = 6$ % . Επίσης διαπιστώθηκε ότι οι κρύσταλλοι ήταν αρκετά λεπτοί. Ακολούθησε προσπάθεια κρυστάλλωσης παραλείποντας το CH_2Cl_2 , η οποία έδωσε καλύτερους ποιοτικά κρυστάλλους ($R = 3,8$ %) . Η δομή του συμπλόκου δίνεται στο σχήμα 11.3, ενώ στους πίνακες 11.1, 11.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών, αντίστοιχα.



Σχήμα 11.1: Φάσμα IR των λευκών κρυστάλλων του συμπλόκου $[Cu_3\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_3]$.



Σχήμα 11.2: Φάσμα ^{31}P NMR των λευκών κρυστάλλων του συμπλόκου $[\text{Cu}_3\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$.



Σχήμα 11.3: Δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}_3\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$ με τα άτομα υδρογόνου να έχουν παραλειφθεί λόγω απλότητας.

Πίνακας 11.1: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου $[\text{Cu}_3\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$.

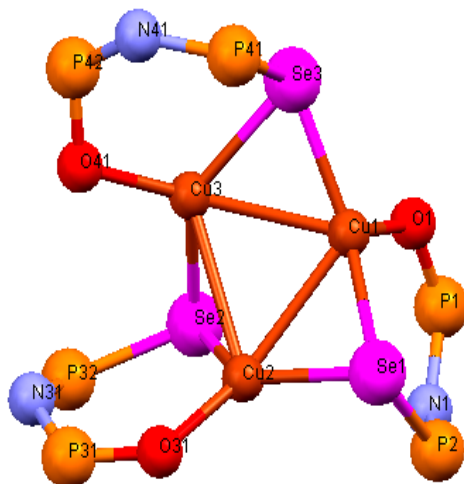
Μήκη δεσμών (Å)			
Cu1- O1	2,023 (2)	Se1-P2	2,2242 (8)
Cu1-Se1	2,3641 (5)	O1-P1	1,507 (2)
Cu1-Se3	2,3687 (5)	P1-N1	1,600 (2)
Cu1-Cu3	2,6557 (6)	P2-N1	1,582 (2)
Cu1-Cu2	2,6951 (5)	Se2-P32	2,2199 (7)
Cu2-O31	1,9824 (18)	O31-P31	1,5069 (19)
Cu2-Se1	2,3630 (5)	P31-N31	1,599 (2)
Cu2-Se2	2,3646 (5)	P32-N31	1,583 (2)
Cu2-Cu3	2,7944 (6)	Se3-P41	2,2146 (8)
Cu3-O41	2,0213 (18)	P41-N41	1,585 (2)
Cu3-Se2	2,3357 (5)	P42-O41	1,5114 (19)
Cu3-Se3	2,4081 (5)	P42-N41	1,599 (3)

Πίνακας 11.2: Χαρακτηριστικές γωνίες της δομής του συμπλόκου $[\text{Cu}_3\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$.

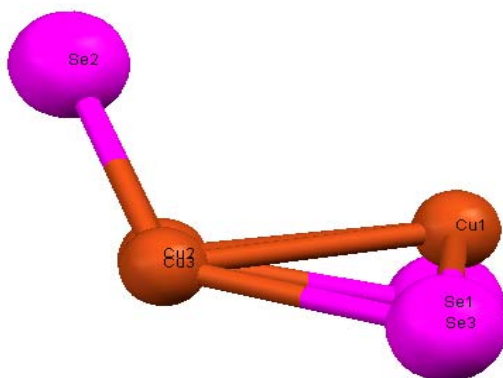
Γωνίες (°)			
O1-Cu1-Se1	113,12 (6)	O41-Cu3-Cu2	111,60 (5)
O1-Cu1-Se3	103,54 (6)	Se2-Cu3-Cu2	53,999 (14)
Se1-Cu1-Se3	141,53 (2)	Se3-Cu3-Cu2	111,077 (19)
O1-Cu1-Cu3	112,83 (7)	Cu1-Cu3-Cu2	59,210 (14)
Se1-Cu1-Cu3	114,792 (18)	P2-Se1-Cu2	96,19 (2)
Se3-Cu1-Cu3	56,931 (14)	P2-Se1-Cu1	96,60 (2)
O1-Cu1-Cu2	118,80 (6)	Cu2-Se1-Cu1	69,520 (16)
Se1-Cu1-Cu2	55,221 (14)	P1-O1-Cu1	124,61 (11)
Se3-Cu1-Cu2	115,876 (18)	O1-P1-N1	117,82 (12)
Cu3-Cu1-Cu2	62,959 (15)	N1-P2-Se1	118,66 (9)
O31-Cu2-Se1	117,27 (6)	P2-N1-P1	132,63 (17)
O31-Cu2-Se2	113,16 (6)	P32-Se2-Cu3	100,82 (2)
Se1-Cu2-Se2	129,045 (19)	P32-Se2-Cu2	96,76 (2)
O31-Cu2-Cu1	153,77 (6)	Cu3-Se2-Cu2	72,953 (17)
Se1-Cu2-Cu1	55,260 (14)	P31-O31-Cu2	128,37 (12)
Se2-Cu2-Cu1	81,899 (17)	O31-P31-N31	117,80 (11)
O31-Cu2-Cu3	112,96 (6)	N31-P32-Se2	119,28 (9)

Se1-Cu2-Cu3	109,991 (18)	P32-N31-P31	130,49 (15)
Se2-Cu2-Cu3	53,049 (14)	P41-Se3-Cu1	114,03 (2)
Cu1-Cu2-Cu3	57,831 (14)	P41-Se3-Cu3	91,15 (2)
O41-Cu3-Se2	116,68 (6)	Cu1-Se3-Cu3	67,547 (16)
O41-Cu3-Se3	112,19 (6)	N41-P41-Se3	115,59 (10)
Se2-Cu3-Se3	130,914 (19)	O41-P42-N41	118,34 (12)
O41-Cu3-Cu1	148,81 (6)	P42-O41-Cu3	113,98 (10)
Se2-Cu3-Cu1	83,290 (17)	P41-N41-P42	127,99 (15)
Se3-Cu3-Cu1	55,521 (14)		

Στο σχήμα 11.4 δίνεται μια απλουστευμένη εικόνα της δομής χωρίς τους φαινυλικούς δακτύλιους. Τα άτομα Cu2-Cu3-Se3-Se1 καταλαμβάνουν το ίδιο επίπεδο (σχήμα 11.5) με το δακτύλιος Cu₃Se₃ μοιάζει να υιοθετεί διαμόρφωση ψευδο-λουτήρα. Κάθε κέντρο χαλκού συνδέεται με έναν ιμιδοδιφωσφινικό υποκαταστάτη L-(O,Se), με ένα άτομο σεληνίου από γειτονικό υποκαταστάτη καθώς και με τα άλλα δύο κέντρα χαλκού συγκροτώντας μια τετραγωνική πυραμίδα. Το άτομο σεληνίου κάθε υποκαταστάτη γεφυρώνει δύο άτομα χαλκού από το τριγωνικό δακτύλιο που τα τελευταία σχηματίζουν. Η μέση απόσταση μεταξύ των κέντρων χαλκού υπολογίζεται στα 2,715 Å. Οι ενδοκυκλικές γωνίες του κεντρικού δακτυλίου Cu₃Se₃ με την κατάλληλη ομαδοποίηση εμφανίζουν τις εξής τιμές: οι γωνίες Se-Cu-Se κυμαίνονται από 129,05° έως 141,53°, οι Cu-Se-Cu από 67,55° έως 72,95°, ενώ οι γωνίες που σχηματίζουν τα τρία άτομα του χαλκού μεταξύ τους, βρίσκονται αρκετά κοντά και έχουν τιμές 57,83° – 59,21° – 62,96°. Οι εσωτερικές γωνίες των χηλικών δακτυλίων είναι παρόμοιες και φέρουν τις παρακάτω τιμές: O1-Cu1-Se1: 113,12°, O31-Cu2-Se2: 113,16°, O41-Cu3-Se3: 112,19°. Τα μήκη δεσμών Cu-O και Cu-Se^{104,105} βρίσκονται κατά μέσο όρο στα 2,0089 και 2,367 Å, αντιστοίχως. Κατά ανάλογο τρόπο τα μήκη δεσμών P-O και P-Se υπολογίζονται στα 1,508 και 2,219 Å, αντιστοίχως.



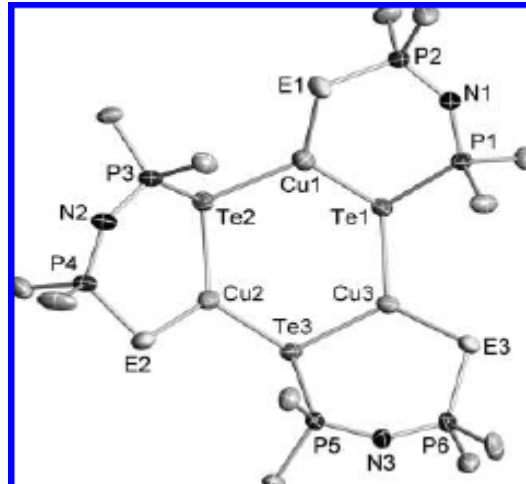
Σχήμα 11.4: Δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}_3\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$, χωρίς τους φαινυλικούς δακτύλιους των υποκαταστατών.



Σχήμα 11.5: Σχηματική παράσταση του δακτύλιου Cu_3Se_3 με τα άτομα Cu2-Cu3-Se3-Se1 να βρίσκονται το ίδιο επίπεδο.

Οι εξαμελείς δακτύλιοι CuOP_2NSe που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά υιοθετούν διαμορφώσεις τόσο ψευδολουτήρα (δακτύλιοι Cu1O1P1N1P2Se1 και $\text{Cu3O41P42N41P44Se3}$) όσο και ανακλίντρου (δακτύλιος $\text{Cu2O31P31N31P32Se2}$).

Ανάλογη δομή παρατηρήθηκε στη σειρά συμπλόκων $[\text{Cu}(\text{TePiPr}_2\text{NEPiPr}_2)]_3^{106}$ (E= O ή S ή Se) όπου τα άτομα τελλουρίου γεφυρώνουν τα κέντρα του χαλκού, σχήμα 11.6.



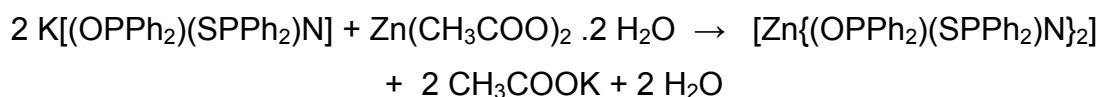
Σχήμα 11.6: Δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{TePiPr}_2\text{NEPiPr}_2)]_3$. Τα άτομα του φωσφόρου συνδέονται με ένα άτομο άνθρακα από την οργανική ομάδα των ισοπροπυλίων, λόγω απλότητας¹⁰⁶.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12.

ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (II) ΜΕ ΤΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ ΚΑΙ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$

12.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$

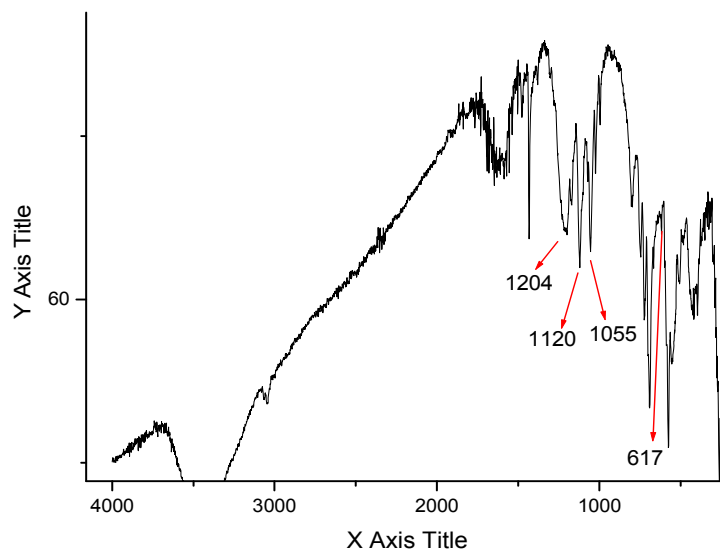
Σύνθεση: $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$. Σε κωνική φιάλη των 100 mL μεταφέρονται 15 mL απεσταγμένης CH_3OH και προστίθενται υπό ανάδευση 0,25 g (= 0,53 mmol) του μετά καλίου υποκαταστάτη $\text{K}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}$. Μετά τη διάλυση του υποκαταστάτη προστίθενται 0,057 g (= 0,27 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, οπότε και σχηματίζεται ένα λευκό στερεό. Το μείγμα αφήνεται προς ανάδευση για 1 h περίπου και το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό και εκπλύνεται με 5 mL CH_3OH .



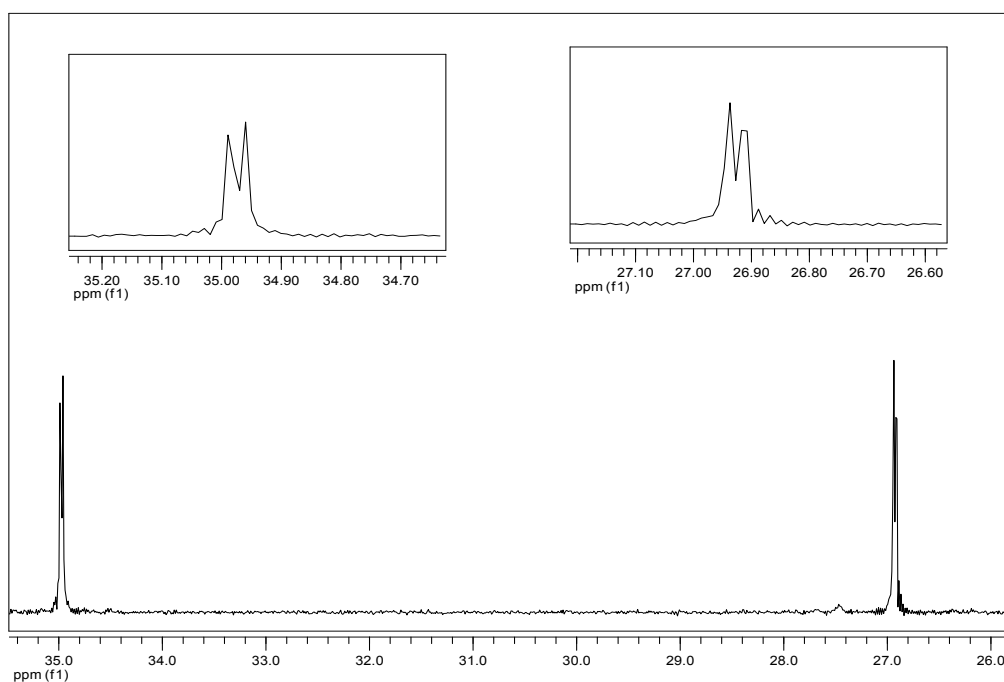
Παρασκευάστηκαν 0,18 g προϊόντος ($\alpha = 73 \%$).

Στο σχήμα 12.1 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου το οποίο και περιέχει τις εξής χαρακτηριστικές συχνότητες δονήσεων: 1204 cm^{-1} : $\nu(\text{PNP})$, $1120, 1055 \text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{PO})$, και 617 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη $\nu(\text{PS})$. Στο σχήμα 12.2 παρατίθεται το φάσμα ^{31}P NMR συμπλόκου $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$, το οποίο αποτελείται από δύο διπλέτες στα 35 και 26.9 ppm (με ένα J της τάξης των 3.1 Hz) λόγω της μη χημικής ισοδυναμίας των ατόμων P.

Κατά την κρυστάλλωση με τη μέθοδο της ανάμιξης στιβάδων και χρησιμοποιώντας το κλασσικό σύστημα $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -εξανίου προέκυψαν κατάλληλοι άχρωμοι κρύσταλλοι, των οποίων η ανάλυση με κρυσταλλογραφία ακτίνων X έδωσε τη δομή του σχήματος 12.3. Πρόκειται για ένα τετραεδρικό σύμπλοκο με δύο δισχιδείς ιμιδοδιφωσφορικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι συνδέονται με τον ψευδάργυρο από τα άτομα του οξυγόνου και του θείου. Στον ένα από τους δύο εξαμελείς δακτυλίους υπήρξε δυσκολία εντοπισμού του ατόμου που συνδέεται άμεσα με το μέταλλο (δομική αταξία).

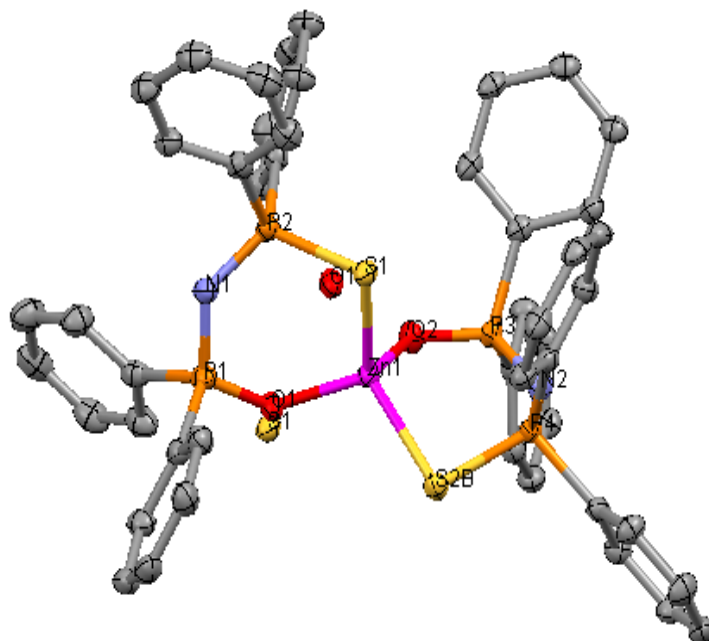


Σχήμα 12.1: Φάσμα υπεράυθρου του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2]$.



Σχήμα 12.2: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2]$. Στα πλαίσια πάνω από το φάσμα δίνεται η μεγέθυνση των δύο διπλών κορυφών.

Στον πίνακα 12.1 δίνονται τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμού και μεγέθη γωνιών της δομής.



Σχήμα 12.3: Δομή του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2]$, με τα άτομα υδρογόνου να έχουν παραλειφθεί.

Πίνακας 12.1: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2]$.

Μήκη δεσμών (Å)		Γωνίες (°)	
Zn1-O1 (90 %)	1,936(3)	O1-Zn1-O2	104,78(10)
Zn1-O2	1,961(2)	O1-Zn1-O2	104,78(10)
Zn1-O1	2,03(2)	O2-Zn1-O1	114,1(7)
Zn1-S2B	2,3170(16)	O1-Zn1-S2B	112,54(7)
Zn1-S1 (90 %)	2,3279(13)	O2-Zn1-S2B	107,37(6)
Zn1-S1	2,326(8)	O1-Zn1-S2B	124,9(8)
P3-O2	1,516(2)	O1-Zn1-S1	109,34(9)
P3-N2	1,575(2)	O2-Zn1-S1	112,63(7)
P4-N2	1,562(2)	S2B-Zn1-S1	110,11(4)
P4-S2B	2,0157(14)	O1-Zn1-S1	15,81(17)
P1-O1	1,614(3)	O2-Zn1-S1	92,9(2)
P1-N1	1,576(2)	O1-Zn1-S1	105,1(8)
P1-S1	1,937(8)	S2B-Zn1-S1	107,40(17)
S1-P2	2,0117(13)	S1-Zn1-S1	124,40(19)
P2-O1	1,48(2)	O2-P3-N2	117,41(11)
P2-N1	1,566(2)	N2-P4-S2B	117,34(9)
		P4-S2B-Zn1	94,37(3)
		O1-P1-N1	117,06(14)
		N1-P1-S1	131,2(2)
		P2-S1-Zn1	97,39(5)

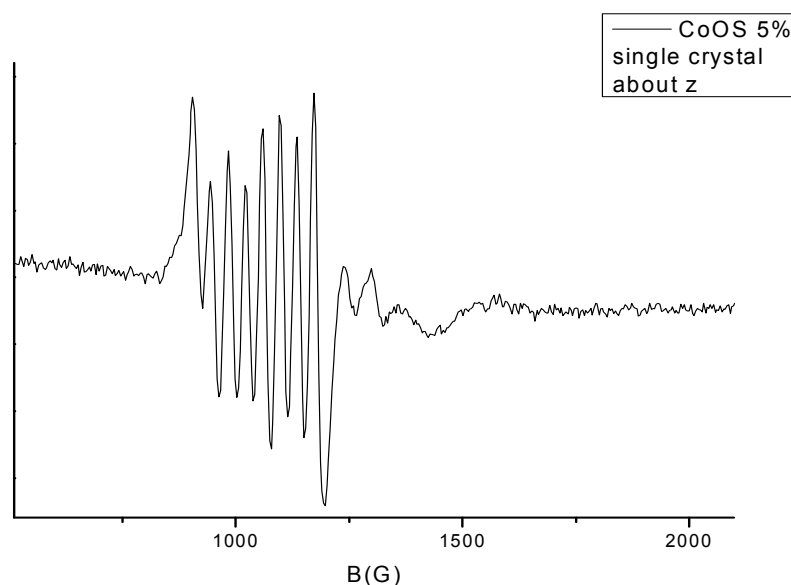
		P1-S1-Zn1	92,5(4)
		O1-P2-N1	101,7(10)
		N1-P2-S1	118,77(10)
		P3-O2-Zn1	123,40(12)
		P1-O1-Zn1	126,79(18)
		P2-O1-Zn1	136,3(18)
		P4-N2-P3	135,10(15)
		P2-N1-P1	132,57(15)

Πρόκειται για ένα τετραεδρικό σύμπλοκο, στο οποίο τα μήκη δεσμού Zn-O υπολογίζονται στα 1,949 Å κατά μέσο όρο, ενώ αυτά του Zn-S στα 2,322 Å κατά μέσο όρο. Ο κόρος ZnO_2S_2 είναι ελαφρά παραμορφωμένος καθώς οι γωνίες μεταξύ των χαλκογόνων και του μετάλλου αποκλίνουν από την ιδανική τετραεδρική. Οι εξαμελείς δακτύλιοι $ZnOSP_2N$ που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά υιοθετούν ο ένας διαμόρφωση ψευδολουτήρα και άλλος διαμόρφωση ψευδοανακλίντρου. Η μεταξύ των μεταλλικών κέντρων απόσταση, κατά το πακετάρισμα των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα, δεν υπερβαίνει τα 12,4 Å.

12.1.1 Χρήση του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2]$ για τη μαγνητική αραίωση του παραμαγνητικού συμπλόκου $[Co\{(OPPh_2)(SPPH_2)N\}_2]$

Στις φασματοσκοπίες ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού συχνά απαιτείται μαγνητική αραίωση των δειγμάτων. Αυτό πρακτικά σημαίνει ελάττωση κατά το μέγιστο δυνατό των αλληλεπιδράσεων των παραμαγνητικών κέντρων (διπολικές αλληλεπιδράσεις, αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής). Η βασική αυτή επιδίωξη πραγματοποιείται με την απομάκρυνση των παραμαγνητικών κέντρων μεταξύ τους, τόσο ώστε να μην αλληλεπιδρούν, αξιοποιώντας κατάλληλα διαμαγνητικά συστήματα. Τα συστήματα αυτά οφείλουν να ομοιάζουν στις δομικές ιδιότητες με τα αντίστοιχα παραμαγνητικά. Ουσιαστικά δομείται το κρυσταλλικό πλέγμα του διαμαγνητικού συστήματος υπό την παρουσία πρόσμειξης του παραμαγνητικού. Εξαιτίας της ομοιότητας των δυο συστημάτων, τα παραμαγνητικά κέντρα εισέρχονται στο κρυσταλλικό πλέγμα, σε μεγάλες αποστάσεις μεταξύ τους και επομένως δεν αλληλεπιδρούν μαγνητικώς.

Με βάση τα ανωτέρω και προκειμένου να αποτυπωθεί σε ένα φάσμα EPR η υπέρλεπτη υφή του τετραεδρικού παραμαγνητικού συμπλόκου $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2]$, όπου τα κέντρα του Co(II) οφείλουν να είναι απομακρυσμένα το ένα από το άλλο, χρησιμοποιείται ως διαμαγνητική μήτρα το όμοιο δομικά σύμπλοκο του ψευδαργύρου $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2]$ (ίδια γεωμετρία, ίδιος υποκαταστάτης). Ο πυρήνας του ^{59}Co χαρακτηρίζεται από πυρηνικό spin $I = 7/2$, οπότε αναμένεται υπέρλεπτη υφή χαρακτηριστικής οκταπλέτας. Λαμβάνονται κρύσταλλοι 5 % ως προς το σύμπλοκο του Co(II) από τους οποίους προέκυψε και το φάσμα «επιβεβαίωσης» του σχήματος 12.4.

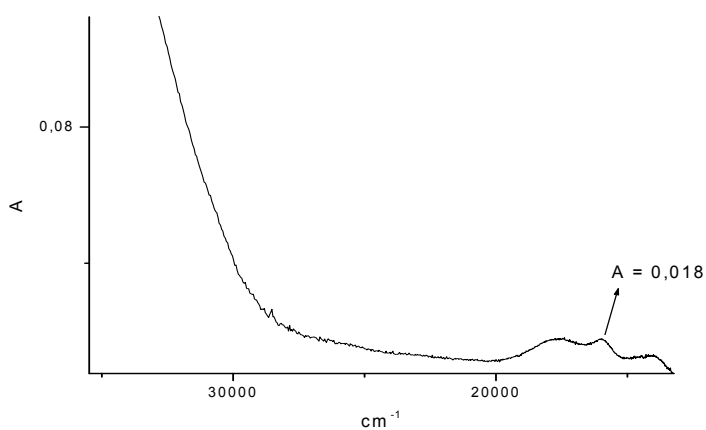
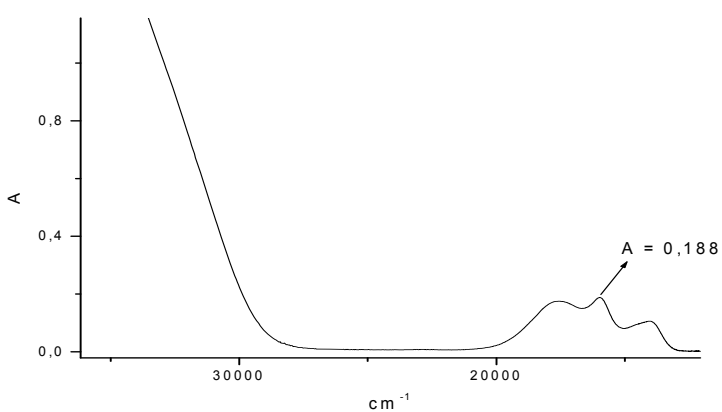
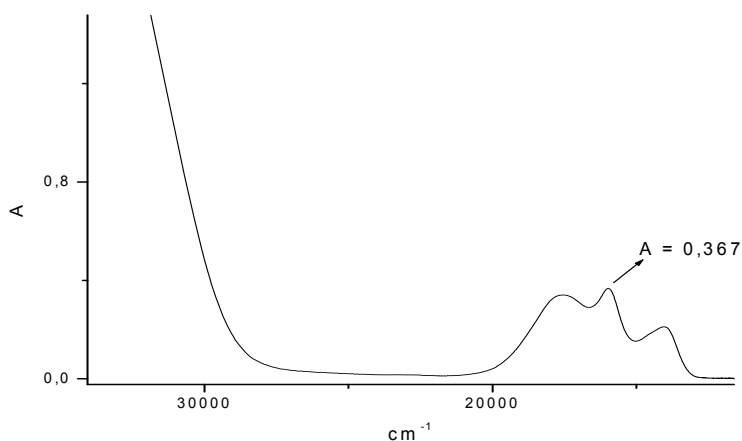


Σχήμα 12.4: Υπέρλεπτη υφή (οκταπλή διάσχιση) του πυρήνα του κοβαλτίου ($I = 7/2$) στο σύμπλοκο $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2]$. Η μέτρηση λαμβάνεται σε κρυσταλλικό δείγμα 5 % από το εν λόγω σύμπλοκο χρησιμοποιώντας το διαμαγνητικά όμοιο $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2]$ για τη μαγνητική αραίωση.

Ως προς τις μεθόδους της μαγνητικής αραίωσης, μπορούν να παρασκευαστούν είτε μικτοί μονοκρύσταλλοι, είτε αραιωμένη λεπτόκοκκη σκόνη. Για την περίπτωση των κρυστάλλων υπολογίζονται τα mmol και εν συνεχεία τα mg των συμπλόκων τα οποία θα χρησιμοποιηθούν με βάση πάντα την επιθυμητή αναλογία με την οποία θα αραιωθεί το παραμαγνητικό σύστημα. Οι δυο αυτές ποσότητες διαλύονται χωριστά στην ελάχιστη δυνατή

ποσότητα διαλύτη – στην περίπτωση μας διχλωρομεθάνιο – και αναμιγνύονται τα δύο διαλύματα. Με τη μέθοδο της αργής ανάμειξης στιβάδων προστίθεται ο διαλύτης ο οποίος και τα καταβυθίζει – σε αυτήν την περίπτωση n-εξάνιο. Για την παρασκευή λεπτόκοκκης σκόνης, μπορεί κανείς να εκκινήσει από τον υποκαταστάτη και τα άλατα των μετάλλων ή πιο απλά από τα ίδια τα σύμπλοκα. Ανάλογα με την προσδοκούμε αναλογία, υπολογίζονται οι ποσότητες του παραμαγνητικού και του διαμαγνητικού συστήματος, διαλύονται χωριστά στον ελάχιστο δυνατό όγκο διχλωρομεθανίου, εν συνεχεία αναμιγνύονται και προστίθεται υπό έντονη ανάδευση δεκαπλάσια ή και παραπάνω ποσότητα n-εξανίου. Με βάση τις παραπάνω τεχνικές παρασκευάστηκαν λεπτόκοκκες σκόνες και κρύσταλλοι σε αναλογίες 1%, 5%, 50%, ως προς το Co^{II} .

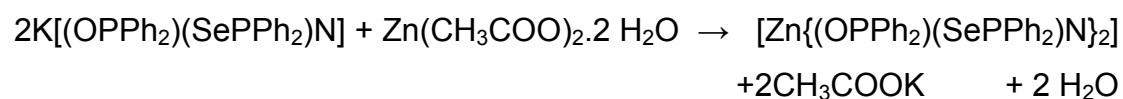
Μολονότι – όπως και άλλωστε φάνηκε – η καλύτερη μέθοδος πιστοποίησης αποτελεί η φασματοσκοπία EPR, είναι δυνατόν να ελεγχθεί η εγκυρότητα του ποσοστού αραίωσης των συμπλόκων με τη φασματοσκοπία UV – vis. Για το λόγο αυτό λεπτόκοκκη σκόνη $\text{CoL}_2(\text{O,S})/\text{ZnL}_2(\text{O,S})$ 50 % και 5 % ως προς Co^{II} καθώς και σκόνη 100 % (καθαρού) $\text{CoL}_2(\text{O,S})$ χρησιμοποιήθηκαν στο ακόλουθο πείραμα: Ζυγίστηκαν ίσες ποσότητες σκόνης και στα τρία δείγματα. Η ποσότητα καθορίστηκε από το ποσό του καθαρού $\text{CoL}_2(\text{O,S})$, η οποία απαιτείται για την παρασκευή διαλύματος CH_2Cl_2 1mM. Κατόπιν ελήφθησαν τα αντίστοιχα φάσματα UV – vis των τριών δειγμάτων. Παρατηρείται πως οι απορροφήσεις A των κορυφών που εμφανίζονται ακολουθούν τις αραιώσεις $\text{CoL}_2(\text{O,S})/\text{ZnL}_2(\text{O,S})$ με χαρακτηριστική ακρίβεια (σχήματα 12.5).



Σχήμα 12.5: Φασμάτα UV – vis διαλυμάτων σε CH_2Cl_2 100 % $\text{CoL}_2(\text{O,S})$ (πάνω φάσμα), 50 % $\text{CoL}_2(\text{O,S})/\text{ZnL}_2(\text{O,S})$ (μεσαίο φάσμα) και 5 % ως προς Co^{II} $\text{CoL}_2(\text{O,S})/\text{ZnL}_2(\text{O,S})$ (κάτω φάσμα). Με έμφαση στην κεντρική κορυφή απορρόφησης, παρατηρείται μια αξιοσημείωτη ακρίβεια στην αναλογία τιμής απορρόφησης και ποσοστού αραιώσης ως προς το σύμπλοκο του $\text{Co}(\text{II})$.

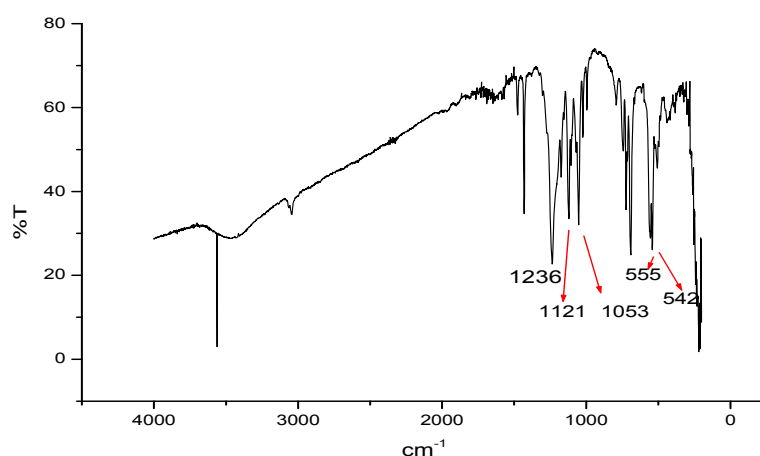
12.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$

Σύνθεση: $[Zn\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$. Σε κωνική φιάλη των 100 mL μεταφέρονται 15 ml απεσταγμένης CH_3OH και προστίθενται υπό ανάδευση 0,20 g (= 0,39 mmol) μετά καλίου υποκαταστάτη $K[(OPPh_2)(SePPh_2)N]$. Μετά τη διάλυση του υποκαταστάτη προστίθενται 0,042 g (= 0,19 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$, οπότε και σχηματίζεται ένα λευκό στερεό. Το μείγμα αφήνεται προς ανάδευση για 1 h περίπου και το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό και εκπλύνεται με 5 mL CH_3OH .

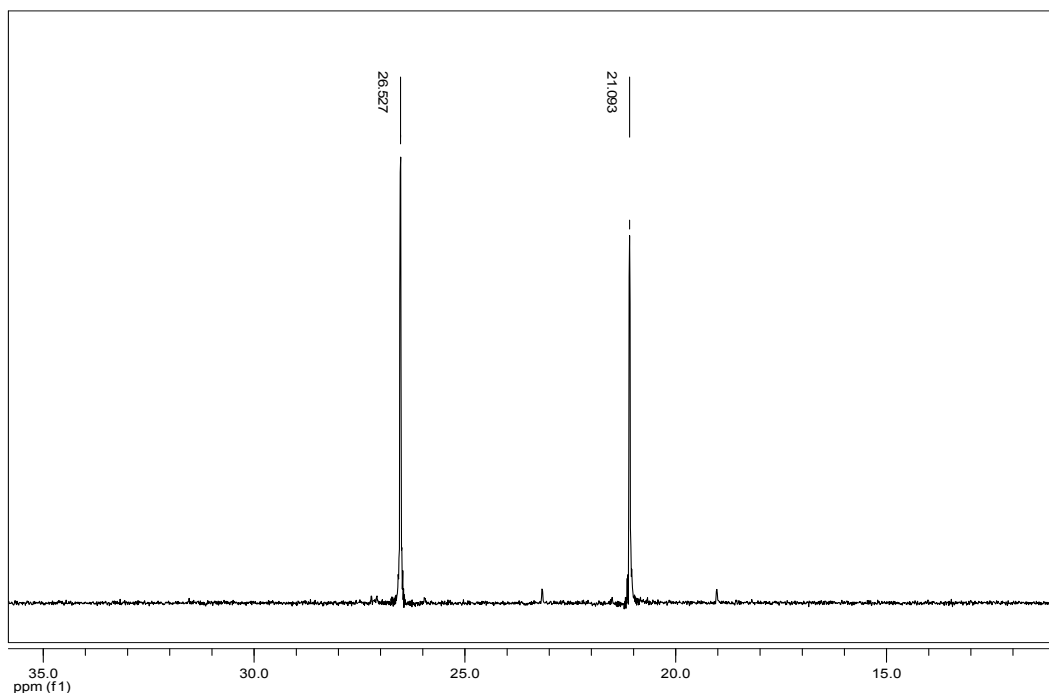


Παρασκευάστηκαν 0,14 g προϊόντος ($\alpha = 71 \%$).

Στο σχήμα 12.6 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου το οποίο και περιέχει τις εξής χαρακτηριστικές συχνότητες δονήσεων: 1236 cm^{-1} : $\nu(PN)$, $1121, 1053 \text{ cm}^{-1}$: $\nu(PO)$, και $555, 542 \text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχούν στη $\nu(PSe)$. Στο σχήμα 12.7 παρατίθεται το φάσμα ^{31}P NMR συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$, το οποίο αποτελείται από δύο κορυφές στα 26,5 και 21,1 ppm λόγω της μη χημικής ισοδυναμίας των ατόμων φωσφόρου. Η κορυφή στα 21,1 ppm αποδίδεται στο άτομο P, ο οποίος φέρει το άτομο Se μιας και παρατηρούνται οι δορυφόροι του με $J_{P-Se} = 251,5 \text{ Hz}$.

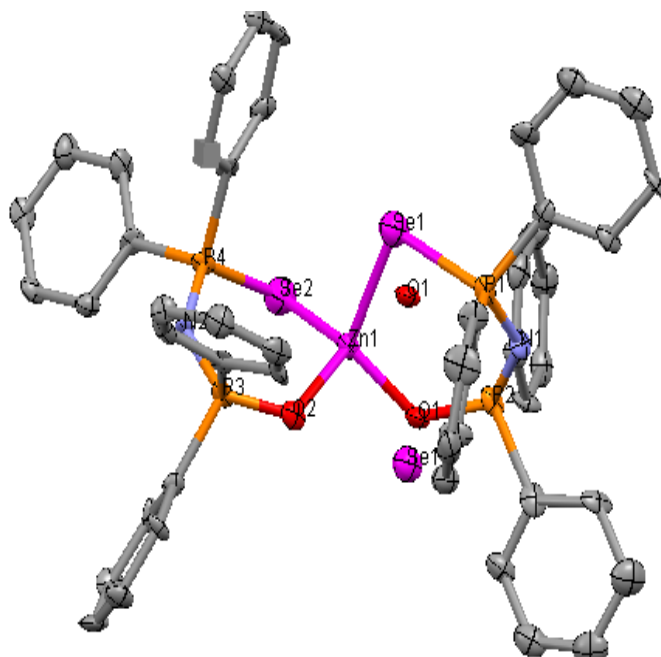


Σχήμα 12.6: Φάσμα IR του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$.



Σχήμα 12.7: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$.

Λαμβάνεται μικρή ποσότητα σκόνης του συμπλόκου $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2]$ σε δοκιμαστικό σωλήνα, διαλύεται σε CH_2Cl_2 και πολύ προσεκτικά προστίθεται τριπλάσια περίπου ποσότητα η-εξανίου. Μετά από αργή ανάμειξη των ανωτέρων στιβάδων προκύπτουν λευκοί βελονοειδείς κρύσταλλοι κατάλληλοι προς ανάλυση με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Προέκυψε κέντρο ZnO_2Se_2 με τετραεδρική γεωμετρία στην οποία, όπως και σε αυτή του συμπλόκου $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{N}\}_2]$, εμφανίζεται δυσκολία εντοπισμού του είδους του ατόμου που συνδέεται άμεσα με το μέταλλο (δομική αταξία) στον ένα από τους δύο εξαμελείς δακτυλίους (σχήμα 12.8). Στον πίνακα 12.2 δίνονται τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμού και μεγέθη γωνιών της δομής.



Σχήμα 12.8: Δομή του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$, με τα υδρογόνα να έχουν παραλειφθεί, λόγω απλότητας.

Πίνακας 12.2: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$.

Μήκη δεσμών (Å)		Γωνίες (°)	
Zn1-O1	1,79(5)	O1-Zn1-O1	87,5(16)
Zn1-O1	1,928(6)	O1-Zn1-O2	10,9(15)
Zn1-O2	1,960(5)	O1-Zn1-O2	104,0(2)
Zn1-Se1	2,442(11)	O1-Zn1-Se1	103,8(16)
Zn1-Se2	2,4402(14)	O2-Zn1-Se1	91,7(3)
Zn1-Se1	2,4472(16)	O1-Zn1-Se2	131,6(16)
Se1-P1	2,177(2)	O1-Zn1-Se2	113,93(16)
Se1-P1	2,177(2)	O2-Zn1-Se2	107,00(14)
Se2-P4	2,188(2)	Se1-Zn1-Se2	106,5(2)
O1-P2	1,548(6)	O1-Zn1-Se1	109,95(18)
O1-P1	1,73(5)	O2-Zn1-Se1	113,07(15)
O2-P3	1,547(5)	Se1-Zn1-Se1	127,4(3)
N1-P2	1,599(6)	Se2-Zn1-Se1	108,88(5)
N1-P1	1,592(6)	P1-Se1-Zn1	94,53(7)
N2-P4	1,558(6)	P2-Se1-Zn1	88,3(5)
N2-P3	1,601(5)	P4-Se2-Zn1	90,42(6)
		P2-O1-Zn1	128,5(4)
		Zn1-O1-P1	150(3)
		P3-O2-Zn1	124,6(3)
		P2-N1-P1	132,1(4)
		P4-N2-P3	135,6(4)

		N1-P1-O1	96,8(16)
		N1-P1-Se1	118,9(2)
		O1-P2-N1	117,1(3)
		N1-P2-Se1	135,0(4)
		O2-P3-N2	117,1(3)
		N2-P4-Se2	117,0(2)

Τα μήκη δεσμού Zn-O και Zn-Se, στον ελαφρά παραμορφωμένο κόρο ZnO_2Se_2 , υπολογίζονται στα 1,944 Å και 2,444 Å κατά μέσο όρο, αντιστοίχως. Οι εξαμελείς δακτύλιοι $ZnOSeP_2N$ που σχηματίζονται δεν είναι επίπεδοι αλλά υιοθετούν ο ένας διαμόρφωση ψευδολουτήρα και άλλος διαμόρφωση ψευδο ανακλίντρου. Η μεταξύ των μεταλλικών κέντρων απόσταση κατά το πακετάρισμα των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα δεν υπερβαίνει τα 12,7 Å.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΠΟΡΕΙΑΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο παρόν πόνημα χρησιμοποιήθηκαν οι ασύμμετροι ως προς τα άτομα δότες ιμιδοδιφωσφινικοί υποκαταστάτες $(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{NH}$, $(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{NH}$ καθώς και το διοξυγονωμένο παράγωγο $(\text{OPPh}_2)_2\text{NH}$ για τη σύνθεση συμπλόκων ενώσεων μετάλλων της πρώτης σειράς των στοιχείων μεταπτώσεως από το μαγγάνιο μέχρι και τον ψευδάργυρο. Στη βιβλιογραφία έχουν παρασκευαστεί και χαρακτηριστεί ορισμένα σύμπλοκα τα οποία και ανήκουν στην ανωτέρω κατηγορία, ωστόσο υπήρχαν αρκετά «συνθετικά» κενά κυρίως όσον αφορά τον υποκαταστάτη $(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{NH}$. Στον πίνακα 13.1 παρατίθενται το σύνολο τέτοιων συμπλόκων, τα οποία συντέθηκαν με τα οξυγονωμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$, ενώ με έντονα γράμματα δίνονται τα σύμπλοκα, τα οποία παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικά για πρώτη φορά κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής.

Εκτός από το γεγονός ότι έχουν αναφερθεί βιολογικά συστήματα με παρόμοια ενεργά κέντρα με αυτά των συμπλόκων που εξετάζονται, οι ιμιδοδιφωσφινικοί υποκαταστάτες οι οποίοι και χρησιμοποιήθηκαν εμφάνισαν στις ενώσεις τους ποικιλία συνδυασμών αλλά και γεωμετριών. Συγκεκριμένα συντέθηκαν τα τετραεδρικά σύμπλοκα $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2]$, $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2]$, $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2]$ και $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_2]$. Στην προσπάθεια σύνθεσης του αντίστοιχου δις χηλικού συμπλόκου του κοβαλτίου με τον διοξυγονωμένο υποκαταστάτη προέκυψε το διμερές $[\text{Co}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_2]$, ανάλογο του οποίου αποτελούν αυτά του Mn(II) και Ni(II) . Ακόμη συντέθηκαν τα οκταεδρικά τρις χηλικά σύμπλοκα του Fe(III) : $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]$, $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$ και $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$.

Αυτό που από μόνο του αποτελεί ξεχωριστό κεφάλαιο για την παρούσα διατριβή, αποτελεί η επιτυχημένη προσπάθεια αλλαγής της γεωμετρίας από τετραεδρική σε οκταεδρική κατά την εισαγωγή μορίων διαλύτη στη σφαίρα συντάξεως για τα σύμπλοκα του Mn(II) , του Co(II) και του Ni(II) .

Πίνακας 13.1: Παράθεση των συμπλόκων ενώσεων των μετάλλων Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn με τα δισχιδή οξυγονωμένα παράγωγα του σκελετού Ph₂PNHPPh₂. Με έντονα γράμματα παρουσιάζονται τα σύμπλοκα τα οποία συντέθηκαν για πρώτη φορά κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

	(OPPh ₂) ₂ NH	(OPPh ₂)(SPPH ₂)NH	(OPPh ₂)(SePPH ₂)NH
Mn(II)	[Mn{(OPPh ₂) ₂ N} ₂] (διπυρηνικό)	[Mn{(OPPh ₂)(SPPH ₂)N} ₂] (δομή: T _d) [Mn{(OPPh ₂)(SPPH ₂)N} ₂ (thf) ₂] (δομή: O _h)	[Mn{(OPPh ₂)(SePPH ₂)N} ₂ (thf) ₂] (δομή: O _h)
Mn(III)	[Mn{(OPPh ₂) ₂ N} ₃] (δομή: O _h)	—	—
Fe(III)	[Fe{(OPPh ₂) ₂ N} ₃] (δομή: O _h)	[Fe{(OPPh ₂)(SPPH ₂)N} ₃] (δομή: O _h)	[Fe{(OPPh ₂)(SePPH ₂)N} ₃] (δομή: O _h)
Co(II)	[Co{(OPPh ₂) ₂ N} ₂] (διπυρηνικό)	[Co{(OPPh ₂)(SPPH ₂)N} ₂] (δομή: T _d) [Co{(OPPh ₂)(SPPH ₂)N} ₂ (dmf) ₂] (δομή: O _h)	[Co{(OPPh ₂)(SePPH ₂)N} ₂] (δομή: T _d)
Ni(II)	[Ni{(OPPh ₂) ₂ N} ₂] (διπυρηνικό)	[Ni{(OPPh ₂)(SPPH ₂)N} ₂] (δομή: T _d) [Ni{(OPPh ₂)(SPPH ₂)N} ₂ (thf) ₂] (δομή: O _h) [Ni{(OPPh ₂)(SPPH ₂)N} ₂ (dmf) ₂] (δομή: O _h)	[Ni{(OPPh ₂)(SePPH ₂)N} ₂] (δομή: T _d) [Ni{(OPPh ₂)(SePPH ₂)N} ₂ (thf) ₂] (δομή: O _h) [Ni{(OPPh ₂)(SePPH ₂)N} ₂ (dmf) ₂] (δομή: O _h)
Cu(II)- (I)	[Cu{(OPPh ₂) ₂ N} ₂] (δομή: D _{4h})	[Cu{(OPPh ₂)(SPPH ₂)N} ₂] (δομή: T _d / D _{4h} : 2/1)	[Cu ₃ {(OPPh ₂)(SePPH ₂)N} ₃] - Cu(I) - (τριπυρηνικό)
Zn(II)	[Zn{(OPPh ₂) ₂ N} ₂] (δομή: T _d)	[Zn{(OPPh ₂)(SPPH ₂)N} ₂] (δομή: T _d)	[Zn{(OPPh ₂)(SePPH ₂)N} ₂] (δομή: T _d)

Έτσι με μια απλή κρυστάλλωση προέκυψαν τα οκταεδρικά σύμπλοκα [Mn{(OPPh₂)(EPPH₂)N}₂(thf)₂] (όπου E = S, Se), [Ni{(OPPh₂)(EPPH₂)N}₂(thf)₂] (E = S, Se), [Co{(OPPh₂)(SPPH₂)N}₂(dmf)₂] και [Ni{(OPPh₂)(EPPH₂)N}₂(dmf)₂] (E = S, Se), με τα σύμπλοκα με ίδια μόρια διαλύτη να ομοιάζουν δομικά μεταξύ τους και τα αντίστοιχα μήκη δεσμών να ακολουθούν τη φυσιολογική σειρά λαμβάνοντας υπόψη την αύξηση του πυρηνικού φορτίου μετακινούμενοι κατά μήκος μιας περιόδου (πίνακας 13.2).

Ακόμη, κατά την αντίδραση του μετά καλίου άλατος του (OPPh₂)(SePPH₂)NH με άλας Cu²⁺ προέκυψε έγχρωμη σκόνη, η οποία μετά από κρυστάλλωση με

ανάμιξη στιβάδων έδωσε λευκούς κρυστάλλους που αντιστοιχούν στο τριπυρηνικό σύμπλοκο του Cu(I), $[\text{Cu}_3\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$, κατ' αναλογία με άλλα πολυπυρηνικά σύμπλοκα του χαλκού με διαφορετικού τύπου ιμιδοδιφωσφινικό υποκαταστάτη. Η μέση απόσταση μεταξύ των ατόμων χαλκού υπολογίζεται στα 2,715 Å.

Πίνακας 13.2: Σύγκριση των οκταεδρικών συμπλόκων με τα μόρια διαλύτη ως προς τα δομικά τους χαρακτηριστικά, τα μήκη δεσμών και τα μεγέθη γωνιών. (Σημειώνεται ότι O_i : το οξυγόνο του δισχιδούς υποκαταστάτη και O_{sol} : το οξυγόνο του μορίου διαλύτη και $\text{E} = \text{S}$ ή Se).

	$\text{Mn}(\text{O},\text{S})_2(\text{thf})_2$	$\text{Mn}(\text{O},\text{Se})_2(\text{thf})_2$	$\text{Co}(\text{O},\text{S})_2(\text{dmf})_2$	$\text{Ni}(\text{O},\text{S})_2(\text{dmf})_2$	$\text{Ni}(\text{O},\text{Se})_2(\text{dmf})_2$	$\text{Ni}(\text{O},\text{S})_2(\text{thf})_2$	$\text{Ni}(\text{O},\text{Se})_2(\text{thf})_2$
M- O_i (Å)	2,068	2,066	2,0223	2,0205	2,024	2,014	2,001
M- O_{sol} (Å)	2,252	2,259	2,1040	2,0679	2,074	2,1507	2,140
M-S (Å)	2,6356	—	2,5855	2,5181	—	2,5343	—
M-Se (Å)	—	2,7116	—	—	2,6326	—	2,5769
O_i -M-E ($^\circ$)	93,31	94,18	93,24	93,88	93,27	95,29	96,36
O_{sol} -M-E ($^\circ$)	90,26 89,74	90,46 89,54	90,92 89,08	90,05 89,95	91,22 88,78	91,09 88,91	90,80 89,20
O_{sol} -M-O ($^\circ$)	90,81 89,19	90,48 89,52	90,54 89,46	90,22 89,78	90,15 89,85	90,69 89,31	90,37 89,63
O_i -M- O_i ($^\circ$)	180	180	180	180	180	180	180
E-M-E ($^\circ$)	180	180	180	180	180	180	180
O_{sol} -M- O_{sol} ($^\circ$)	180	180	180	180	180	180	180
Ομάδα χώρου	P2 1/n	P2 1/n	P-1	P-1	P-1	P2 1/n	P2 1/n
Σύστημα Κρυστάλλ.	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Τρικλινές	Τρικλινές	Τρικλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Διαμόρφωση δακτυλίων	ψευδο - λουτήρας	ψευδο - λουτήρας	ψευδο - λουτήρας	ψευδο - λουτήρας	ψευδο - λουτήρας	ψευδο - λουτήρας	ψευδο - λουτήρας

Η πλειονότητα των ανωτέρω συμπλόκων, με εξαίρεση το τριπυρηνικό του Cu(I) και αυτά του Zn(II), είναι παραμαγνητικά με ασύζευκτα ηλεκτρόνια στα 3d τροχιακά. Λαμβάνονται έτσι τα φάσματα ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού, με στόχο τον προσδιορισμό των παραμέτρων της χαμιλτωνιανής του spin, η οποία και περιγράφει κάθε σύστημα και σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές από τις μαγνητικές μετρήσεις αλλά και συσχέτιση των

ανωτέρω αποτελεσμάτων με τα δομικά χαρακτηριστικά των συμπλόκων. Αυτό κυρίως πραγματοποιήθηκε με τα οκταεδρικά σύμπλοκα του Ni(II) μέσω των φασμάτων EPR υψηλής συχνότητας και υψηλού πεδίου αλλά και των μαγνητικών μετρήσεων (πίνακας 13.3). Το συμπέρασμα που προκύπτει από τον προσδιορισμό των παραμέτρων της χαμιλτωνιανής του spin είναι ότι για ίδιο μόριο διαλύτη, πιο ρομβικά παρουσιάζονται τα σύμπλοκα τα οποία φέρουν τον υποκαταστάτη (OPPh₂)(SePPh₂)NH λόγω μεγαλύτερης τετραγωνικής παραμόρφωσης, ενώ για ίδιο χηλικό υποκαταστάτη, πιο ρομβικά αποδεικνύονται τα σύμπλοκα με dmf. Μια ανάλογη συσχέτιση δόθηκε και για το διπυρηνικό σύμπλοκο του κοβαλτίου με βάση τις μαγνητικές μετρήσεις, οι οποίες θα ήταν αδύνατον να αναπαραχθούν αν το σύμπλοκο ήταν μονοπυρηνικό, ενώ από τη θετική τιμή της σταθεράς σύζευξης-ανταλλαγής (J) συμπεραίνεται η σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση των μεταλλικών κέντρων.

Ακόμη, τα διαμαγνητικά σύμπλοκα του Zn(II) χρησιμοποιήθηκαν για τη μαγνητική αραίωση των αντιστοιχών παραμαγνητικών του Co(II), καθώς ομοιάζουν δομικά, και έτσι κατέστη δυνατή η παρατήρηση της υπέρλεπτης υφής των τελευταίων.

Πίνακας 13.3: Παράθεση των παραμέτρων της χαμιλτωνιανής του spin για τα τέσσερα οκταεδρικά σύμπλοκα του νικελίου οι οποίοι προσδιορίστηκαν ύστερα από τις καλύτερες δυνατές προσομοιώσεις στα μαγνητικά δεδομένα αλλά και στους 2-D χάρτες συντονισμού κατά τα HFEPER πειράματα.

#	Σύμπλοκο	$ D $ (cm ⁻¹) (Επιδεκτ)	$ D $ (cm ⁻¹) (HFEPER)	$ E $ (cm ⁻¹) (HFEPER)	E/D (HFEPER)	g_{iso} (Επιδεκτ)	g_x (HFEPER)	g_y (HFEPER)	g_z (HFEPER)
1	Ni(O,S) ₂ (dmf) ₂	2.5	4.37(1)	1.23(1)	0.28	2.34	2.27(2)	2.27	2.259(6)
2	Ni(O,Se) ₂ (dmf) ₂		3.41(1)	1.11(1)	0.33	2.37	2.230(3)	2.235(3)	2.23
3	Ni(O,S) ₂ (thf) ₂	4.11(6)	7.11(1)	1.17(2)	0.16	2.302(3)	2.300(6)	2.293(7)	2.306(3)
4	Ni(O,Se) ₂ (thf) ₂	4.85(4)	6.38(2)	1.59(2)	0.25	2.288(2)	2.269(4)	2.289(13)	2.203(7)

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός όρος
Arginine	Αργινίνη
Bis(diphenylphosphino)amine	Δις (διφαινυλοφώσφινο) ιμίνη
Bis(diphenylphosphino)methane	Δις (διφαινυλοφώσφινο) μεθάνιο
continuous wave EPR	EPR συνεχούς κύματος
Cysteine	Κυστεΐνη
Electron Paramagnetic Resonance	Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός
Electron Zeeman Interaction	Ηλεκτρονική αλληλεπίδραση Zeeman
Gloutaminic acid	Γλουταμινικό οξύ
Hybrid Cluster Proteins	Πρωτεϊνικές υβριδικές πλειάδες
Histidine	Ιστιδίνη
Hyperfine Interaction	Υπέρλεπτη αλληλεπίδραση
Nitrile Hydratase	Νιτριλάσες
Nuclear Zeeman Interaction	Πυρηνική αλληλεπίδραση Zeeman
pulsed EPR	Παλμικό EPR
Regulatory Hydrogenase	Ρυθμιστική Υδρογονάση
Serine	Σερίνη
Soluble Hydrogenase	Διαλυτή υδρογονάση
spin-spin relaxation	spin-spin χαλάρωση
spin-lattice relaxation	spin-πλέγματος χαλάρωση
Spin-orbit coupling	Spin-orbit σύζευξη
Zero Field Splitting	Διαχωρισμός μηδενικού πεδίου

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

Arg	Arginine
CMA	9,10-dihydro-9-oxo-10-acridineacetate ion
Cys	Cysteine
Dd	D esulfovibrio d esulfuricans
Dmb	3,3-dimethyl-1-butanol
Dmiz	Dimethylimidazol
DMF	Dimethylformamide
Dmphem	2,9-dimethyl-1,10-phenantroline
DPPA	Bis(diphenylphosphino)amine
DPPM	Bis(diphenylphosphino)methane
Dv	D esulfovibrio v ulgaris
EPR	E lectron P aramagnetic R esonance
EtL	2-oxypropiophenone oxime (1-)
EXAFS	E xtented X -Ray A bsorption F ine S tructure
EZI	E lectron Z eeman I nteraction
FTIR	Fourier Transport IR
Glu	Gloutaminic acid
HCPs	H ybrid C luster P roteins
Him ₂ -py	2-(2'-pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-hydroxy
His	Histidine
Hmp	2-hydroxymethylpyridine (1-)
HoxB	μικρή υπομονάδα του βακτηρίου Ralstonia eutropha
HoxC	μεγάλη υπομονάδα του βακτηρίου Ralstonia eutropha
HoxC _{ST}	Strep tag μορφή χωρίς την υπομονάδα HoxB
HFI	H yperfine I nteraction
IR	I nfra R ed
L _{NNOO}	(CCN) ₂ NO.MeOH
MBH	M embrane B ound H ydrogenase
Me ₅ dien	Pentamethyldiethylenetriamine
NH _{ase}	N itrile H ydrationase
NMR	N uclear M agnetic R esonance
NZI	N uclear Z eeman I nteraction
PAS	P rincipal A xis S ystem
RH	R egulatory H ydrogenase
RH _{stop}	Strep tag μορφή της RH
Sal-2-en	Salicylidene-2-ethanolamine
Ser	Serine
SH	S oluble H ydrogenase
SQUID	S uperconducting Q uantum I nterference D evice
Terpy	2,2',6',2''terpyridine
THF	Tetrahydrofuran
UV-Vis	Υπεριώδες – Ορατό
XANES	X -Ray A bsorption N ear- E dge S pectroscopy
XAS	X -Ray A bsorption S pectroscopy
ZFS	Z ero F ield S plitting

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι σημαντικότερες παράμετροι των κρυσταλλογραφικών δομών των συμπλόκων τα οποία συντέθηκαν για πρώτη φορά στην παρούσα διατριβή.

Πίνακας Π1: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου [Mn{(OPPh₂)(SPPPh₂)N}₂(thf)₂].

Εμπειρικός τύπος	C ₁₄ H ₁₄ Mn _{0,25} N _{0,50} OPS _{0,50}
Μοριακό βάρος	265,99
Σύστημα κρυστάλλωσης	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	P2 _{1/n}
a (Å)	13,7516 (2)
b (Å)	9,49640 (10)
c (Å)	20,5711 (3)
α (°)	90,00
β (°)	105,4480 (10)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	2589,34 (6)
Z	8
T (K°)	160 (2)
Παρατηρούμενες ανακλάσεις	29935
Παράγοντας R	0,0607
Παράγοντας wR	0,1249

Πίνακας Π2: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου [Mn{(OPPh₂)(SePPh₂)N}₂(thf)₂].

Εμπειρικός τύπος	C ₁₄ H ₁₄ Mn _{0,25} N _{0,50} OPSe _{0,50}
Μοριακό βάρος	289,44
Σύστημα κρυστάλλωσης	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	P2 _{1/n}
a (Å)	13,7934 (2)
b (Å)	9,49580 (10)
c (Å)	20,7500 (3)
α (°)	90,00
β (°)	105,4250 (10)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	2619,92 (6)
Z	8
T (K°)	160 (2)
Παρατηρούμενες ανακλάσεις	30787
Παράγοντας R	0,0398
Παράγοντας wR	0,1024

Πίνακας Π3: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_3]$.

Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_{12}\text{S}_6$
Μοριακό βάρος	2706,16
Σύστημα κρυστάλλωσης	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	$\text{P } 2_{1/n}$
a (Å)	11,4460 (2)
b (Å)	46,7050 (8)
c (Å)	24,8025 (5)
α (°)	90,00
β (°)	94,7850 (10)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	13212,8 (4)
Z	4
T (K°)	180 (2)
Παρατηρούμενες ανακλάσεις	89216
Παράγοντας R	0,0765
Παράγοντας wR	0,1691

Πίνακας Π4: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου $[\text{Fe}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPH}_2)\text{N}\}_3]$.

Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{72}\text{H}_{55}\text{FeN}_3\text{O}_3\text{P}_6\text{Se}_3$
Μοριακό βάρος	1488.74
Σύστημα κρυστάλλωσης	Τρικλινές
Ομάδα χώρου	P-1
a (Å)	11.0032 (2)
b (Å)	14.7736 (2)
c (Å)	22.2742 (2)
α (°)	79.7120 (10)
β (°)	80.2180 (10)
γ (°)	71.6150 (10)
V (Å ³)	3355.67 (8)
Z	2
T (K°)	180 (2)
Παρατηρούμενες ανακλάσεις	44238
Παράγοντας R	0.0491
Παράγοντας wR	0.1186

Πίνακας Π5: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου [Co{(OPPh₂)(SPPPh₂)N}₂(dmf)₂].

Εμπειρικός τύπος	C ₂₇ H ₂₇ Co _{0,50} N ₂ O ₂ P ₂ S
Μοριακό βάρος	534,97
Σύστημα κρυστάλλωσης	Τρικλινές
Ομάδα χώρου	P-1
a (Å)	9,29420 (10)
b (Å)	10,37340 (10)
c (Å)	13,3197 (2)
α (°)	89,5280 (10)
β (°)	85,3180 (10)
γ (°)	84,6980 (10)
V (Å ³)	1274,42 (3)
Z	2
T (K ^o)	160 (2)
Παρατηρούμενες ανακλάσεις	15108
Παράγοντας R	0,0450
Παράγοντας wR	0,1005

Πίνακας Π6: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου [Ni{(OPPh₂)(SePPh₂)N}₂].

Εμπειρικός τύπος	C ₄₈ H ₄₀ N ₂ NiO ₂ P ₄ Se ₂
Μοριακό βάρος	1017,33
Σύστημα κρυστάλλωσης	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	P2 1/c
a (Å)	12,602 (5)
b (Å)	18,425 (7)
c (Å)	19,582 (8)
α (°)	90,00
β (°)	100,140 (10)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	4476 (3)
Z	4
T (K ^o)	293 (2)
Παρατηρούμενες ανακλάσεις	6831
Παράγοντας R	0,0912
Παράγοντας wR	0,1692

Πίνακας Π7: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$.

Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{NiO}_4\text{P}_4\text{Se}_2$
Μοριακό βάρος	1163,52
Σύστημα κρυστάλλωσης	Τρικλινές
Ομάδα χώρου	P-1
a (Å)	9,326 (4)
b (Å)	10,505 (5)
c (Å)	13,500 (6)
α (°)	88,890 (10)
β (°)	86,330 (10)
γ (°)	85,300 (10)
V (Å ³)	1315,3 (10)
Z	1
T (K ^o)	293 (2)
Παρατηρούμενες ανακλάσεις	4765
Παράγοντας R	0,0458
Παράγοντας wR	0,1088

Πίνακας Π8: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}_2(\text{dmf})_2]$.

Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{NiO}_4\text{P}_4\text{S}_2$
Μοριακό βάρος	1069,72
Σύστημα κρυστάλλωσης	Τρικλινές
Ομάδα χώρου	P-1
a (Å)	9,3092 (2)
b (Å)	10,3818 (2)
c (Å)	13,2729 (2)
α (°)	89,1750 (10)
β (°)	85,6120 (10)
γ (°)	84,5020 (10)
V (Å ³)	1273,10 (4)
Z	2
T (K ^o)	293 (2)
Παρατηρούμενες ανακλάσεις	24276
Παράγοντας R	0,0251
Παράγοντας wR	0,0637

Πίνακας Π9: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$.

Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_{0.50}\text{Ni}_{0.25}\text{OPS}_{0.50}$
Μοριακό βάρος	266.93
Σύστημα κρυστάλλωσης	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	$\text{P2}_{1/n}$
a (Å)	13,7934 (2)
b (Å)	9,49580 (10)
c (Å)	20,7500 (3)
α (°)	90,00
β (°)	105,4250 (10)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	2619,92 (6)
Z	8
T (K ^o)	160 (2)
Παρατηρούμενες ανακλάσεις	15977
Παράγοντας R	0,0529
Παράγοντας wR	0,1367

Πίνακας Π10: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPPh}_2)\text{N}\}_2(\text{thf})_2]$.

Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_{0.50}\text{Ni}_{0.25}\text{OPSe}_{0.50}$
Μοριακό βάρος	290,38
Σύστημα κρυστάλλωσης	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	$\text{P2}_{1/n}$
a (Å)	13,6763 (2)
b (Å)	9,40760 (10)
c (Å)	20,7526 (3)
α (°)	90,00
β (°)	105,3360 (10)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	2574,98 (6)
Z	8
T (K ^o)	160 (2)
Παρατηρούμενες ανακλάσεις	27214
Παράγοντας R	0,0420
Παράγοντας wR	0,1021

Πίνακας Π11: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου $[\text{Cu}_3\{(\text{OPPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}\}_3]$.

Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{89,50}\text{H}_{80}\text{CuN}_3\text{O}_3\text{P}_6\text{Se}_3$
Μοριακό βάρος	1731,81
Σύστημα κρυστάλλωσης	Τρικλινές
Ομάδα χώρου	P-1
a (Å)	15,2560 (2)
b (Å)	15,6463 (2)
c (Å)	18,3272 (3)
α (°)	84,2090 (10)
β (°)	70,8020 (10)
γ (°)	84,8130 (10)
V (Å ³)	4102,70 (10)
Z	2
T (K°)	293 (2)
Παρατηρούμενες ανακλάσεις	65973
Παράγοντας R	0,0381
Παράγοντας wR	0,0906

Πίνακας Π12: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου $[\text{Zn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}_2]$.

Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{S}_2\text{Zn}$
Μοριακό βάρος	930,19
Σύστημα κρυστάλλωσης	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	$\text{P}2_{1/c}$
a (Å)	12,242 (7)
b (Å)	18,001 (12)
c (Å)	19,164 (11)
α (°)	90,00
β (°)	99,493 (18)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	4165 (4)
Z	4
T (K°)	293 (2)
Παρατηρούμενες ανακλάσεις	9268
Παράγοντας R	0,0508
Παράγοντας wR	0,1390

Πίνακας Π13: Σημαντικότερες παράμετροι της δομής του συμπλόκου $[Zn\{(OPPh_2)(SePPh_2)N\}_2]$.

Εμπειρικός τύπος	$C_{48}H_{40}N_2O_2P_4Se_2Zn$
Μοριακό βάρος	1023,99
Σύστημα κρυστάλλωσης	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	$P2_{1/c}$
a (Å)	12,400 (8)
b (Å)	18,389 (7)
c (Å)	19,289 (11)
α (°)	90,000 (10)
β (°)	98,736 (10)
γ (°)	90,000 (10)
V (Å ³)	4347 (4)
Z	4
T (K°)	293 (2)
Παρατηρούμενες ανακλάσεις	5440
Παράγοντας R	0,0965
Παράγοντας wR	0,3498

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. T.Q. Ly, J.D. Woollins, Bidentate organophosphorus ligands formed via P-N bond formation: synthesis and coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 176, May 1998, pp. 451-481.
2. I. Haiduc, Thiophosphorus and related ligands in coordination, organometallic and supramolecular chemistry. A personal account, *J. Organom. Chem.*, vol. 623, 2001, pp. 29-42.
3. C. Silvestru, J.E. Drake, Tetraorganodichalcogenoimidodiphosphorus acids and their main group metal derivatives, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 223, Jan. 2001, pp. 117-216.
4. I. Haiduc, in *Comprehensive Coordination Chemistry II. From Biology to Nanotechnology.*, Vol. 1 (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 323.
5. T. Chivers, J. S. Ritch, S. D. Robertson, J. Konu, H. M. Tuononen, New Insights into the Chemistry of Imidodiphosphinates from Investigations of Tellurium-Centered Systems, *Accounts of Chemical Research*, vol. 43 Aug. 2010, pp.1053-1062.
6. H.Rudler, B. Denise, J. R. Gregorio, J. Vaissermann, X-Ray crystal structure of (tetraphenylimidodiphosphinato)silver(I): an unexpected tetranuclear complex with two modes of coordination of silver, *Chem. Commun.*, 1997, pp. 2299-2300.
7. Leung W. H, Zheng H. G., Chim J. L. C., Chan J., Wong W. T., Williams I. D., Ruthenium complexes with $N(\text{SPR}_2)_2^-$ (R = Ph or Prⁱ), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, pp. 423-430.
8. K. A. Chatziapostolou, K. A. Vallianatou, A. Grigoropoulos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, I. D. Kostas, P. Kyritsis, G. Pneumatikakis, Synthesis and characterization of new Rh^I complexes bearing CO, PPh₃ and chelating P,O- or Se,Se-ligands: Application to hydroformylation of styrene, *J. Organom. Chem.*, vol. 692, June 2007, pp. 4129-4138.
9. W.H. Leung, K.K. Lau, Q. F. Zhang, W.T. Wong, B.Z. Tang, Ruthenium Benzylidene and Vinylidene Complexes in a Sulfur-Rich Coordination Environment, *Organometallics*, vol. 19, Jan.2000, pp. 2084-2089.

10. W.M. Cheung, Q.F. Zhang, I.D. Williams, W.H. Leung, Synthesis, Crystal Structures, and Reactivity of Osmium(II) and -(IV) Complexes Containing a Dithioimidodiphosphinate Ligand, *Inorganic Chemistry*, vol. 46, **2007**, pp. 5754-5762.
11. S. W. Magennis, S. Parsons, A. Corval, J. D. Woollins, Z. Pikramenou, Imidodiphosphinate ligands as antenna units in luminescent lanthanide complexes, *Chem. Commun.*, 1999, pp. 61-62.
12. G. Mancino, A. J. Ferguson, A. Beeby, N. J. Long, T. S. Jones, Dramatic Increases in the Lifetime of the Er³⁺ Ion in a Molecular Complex Using a Perfluorinated Imidodiphosphinate Sensitizing Ligand, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, 2005, pp. 524-525.
13. A.P. Bassett, R. Van Deun, P. Nockemann, P.B. Glover, B.M. Kariuki, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, Z. Pikramenou, Long-Lived Near-Infrared Luminescent Lanthanide Complexes of Imidodiphosphinate "Shell" Ligands, *Inorganic Chemistry*, vol. 44 April 2005, pp. 6140-6142.
14. P.B. Glover, A.P. Bassett, P. Nockemann, B.M. Kariuki, R. Van Deun, Z. Pikramenou, Fully Fluorinated Imidodiphosphinate Shells for Visible- and NIR-Emitting Lanthanides: Hitherto Unexpected Effects of Sensitizer Fluorination on Lanthanide Emission Properties, *Chemistry-a European Journal*, vol.13, 2007, pp. 6308-6320.
15. J. G. H. Du Preez, K. U. Knabl, L. Kruger, B. Vanbrecht, Derivatives of imidopyrophosphoric acids as extractants. 1. The preparation and fundamental constants of tetraalkylimidopyrophosphoric acids, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol.10, 1992, pp. 729-748.
16. J.D. Woollins, P-N-S/Se containing metallacycles, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, Jule 1996, pp. 2893
17. I. Haiduc, Supramolecular associations, secondary bonds, quasi-cyclic structures and heterogeometrism in metal derivatives of phosphorus and arsenic – based thioacids and oxo analogs, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 158, Feb. 1997, pp. 325-358
18. P. Bhattacharyya, A.M.Z. Slawin, M.B. Smith, J.D. Woollins, Palladium(II) and Platinum (II) Complexes of the Heterodifunctional Ligand Ph₂PNHP(O)Ph₂, *Inorg. Chem.*, vol. 35, 1996, pp. 3675-3682

19. A.M.Z. Slawin, M.B. Smith, J.D. Woollins, Complexes of $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{E})\text{PPh}_2]^-$ (E= S or Se) : Disparate ring conformations within a new palladacycle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, Sep. 1996, pp. 3659-3665
20. P. Bhattacharyya, A.M.Z. Slawin, M.B. Smith, Bridge cleavage reactions of late-transition metal dimers with $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E}')\text{PPh}_2]^-$ (E=E'= S or Se ; E=O or S ; E' =S or Se), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, Aug. 1998, pp. 2467-2475
21. P. Cupertino, D.J. Birdsall, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, The preparation and coordination chemistry of $[\text{Pr}_2\text{P}(\text{E})\text{NHP}(\text{E}')\text{Pr}_2]$ (E, E'=Se; E=Se, E'=S; E=S, E'=O; E,E'=O), *Inorg. Chim. Acta*, vol. 290, Jan. 1999, pp.1-7
22. O. Siliman, J. Vetuskey, Synthesis of Copper Thioxo - and Dithioimido diphosphinates. Infrared and Raman Spectra of Imidodiphosphinates, *Inorg. Chem.*, vol. 19, 1980, pp. 1672-1680
23. R. Rosler, M. Stanciu, J. Jang, J.E. Drake, C. Silvestru, I. Haiduc, New versatile organophosphorus ligands. Crystal and molecular structures of isomeric P, P' - dimethyl - P', P' - diphenyl – P – thioimidodiphosphinic and P, P' - dimethyl - P', P' - diphenyl – P' – thioimidodiphosphinic acids, *Phosphorus, Sulfur Silicon*, vol. 132, Jan. 1998, pp. 231-250
24. P. Bhattacharyya, J. Novosad, J. Phillips, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, Bis(bidentate) complexes of iminobis (diphenylphosphinechalcogenides) $[\text{M}(\text{N}(\text{XPPH}_2)_2\text{-X,X}')_2]$ (X= S or Se; M= Ni, Pd or Pt), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, May 1995, pp. 1607-1613
25. C. Silvestru, R. Rosler, I. Haiduc, R. Cea-Olivares, G. Espinosa-Perez, Crystal and Molecular Structure of Tetramethyldithioimidodiphosphinic Acid, $(\text{SPMe}_2)_2\text{NH}$, and Its Cobalt(II) Complex, $\text{Co}[(\text{SPMe}_2)_2\text{N}]_2$, Containing a Tetrahedral CoS_4 Core, *Inorg. Chem.*, vol. 34, 1995, pp. 3352 -3354
26. P. Cupertino, R. Keyte, A. M. Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, Preparation and Single-Crystal Characterization of $[\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Pr}_2]$ and Homoleptic $[\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Pr}_2]^-$ Complexes of Zinc, Cadmium, and Nickel, *Inorg. Chem.*, vol. 35, 1996, pp. 2695 -2697
27. P. Bhattacharyya, J.D. Woollins, Bis(diphenylphosphino)amine and related Chemistry, *Polyhedron*, vol. 14, 1995, pp. 3367-3388

28. F.T. Wang, J. Najdzionek, K.L. Leneker, H. Wasserman, D.M. Braitsch, Facile synthesis of imidotetraphenyldiphosphinic acids, *Synth. React. Inorg. Met. – Org. Chem.*, vol. 8(2), 1978, pp. 119-125
29. P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, Preparation and characterization of $[\text{Pt}(\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se,Se}')(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ (R=alkyl or Aryl)-Crystal-structure of $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PNPSePh}_2\text{-P,Se})(\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se,Se}')]]$ center $\cdot 0.5\text{EtOH} \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, Aug.1995, pp. 2489-2495
30. G.G. Briand, T. Chivers, M. Parvez, A new approach to metalated imido and amido tellurophosphoranes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, 2002, p. 3468
31. O. Siiman, H. B. Gray, Crystal and Molecular Structure and 5°K Electronic Spectrum of Bis(tetraphenyldithioimidodiphosphinato) manganese (II), *Inorganic Chemistry*, vol. 13, Aug.1974, pp. 1185-1191
32. D. Maganas, S.S. Staniland, A. Grigoropoulos, F. White, S. Parsons, N. Robertson, P. Kyritsis, G. Pneumatikakis, Structural, spectroscopic and magnetic properties of $\text{M}[\text{R}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{R}'_2]_2$ complexes, M = Co, Mn, E = S, Se and R, R' = Ph or iPr. Covalency of M–S bonds from experimental data and theoretical calculations, *Dalton Trans.*, Mar. 2006, pp. 2301-2315
33. I. Szekely, C. Silvestru, J.E. Drake, G. Balazs, S.I. Farcas, I. Haiduc, Preparation and single-crystal characterization of manganese(II) complexes of dichalcogenoimidodiphosphinato ligands. Monomeric versus dimeric $\text{Mn}[(\text{OPPh}_2)(\text{XPPH}_2)\text{N}]_2$ (X = S, O), *Inorg. Chim. Acta*, vol. 299, Mar. 2000, pp. 247-252
34. N.Z. Villareal, M.R. Lezama, G.E. Perez, Crystal structure of $\text{Mn}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,S}]_2$: A manganese (II) complex with a mixed chalcogen imidothiodiphosphinate ligand, *Analytical Sciences*, vol. 18, May 2002, pp. 611-612
35. N.Z. Villareal, M.R. Lezama, S.H. Ortega, C. Silvestru, Crystal and molecular structure of $\text{Mn}[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]_3$ center $\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, a new monomeric manganese(III) complex stabilized by oxygen chelating ligands, *Polyhedron*, vol. 17, 1998, pp. 2679-2685

36. D.A. Davison, E.S. Switkes., The stereochemistry of four-coordinate bis(imidodiphosphinato) metal (II) chelate complexes, *Inorganic Chemistry*, vol. 10, 1971, pp. 837-842
37. C.S. Browning, D.H. Farrar, D.C. Frankel, Preparation, characterization and crystal structure of $\text{Fe}((\text{OPPh}_2)_2\text{N})_3$, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 241, Jan. 1996, pp. 111-115
38. J. Rawlings, O.Siiman, H.B. Gray, Low temperature electronic absorption spectra of oxidised and reduced spinach Ferredoxins. Evidence for nonequivalent iron (III) sites, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, vol. 71, 1974, pp. 125-127
39. L.M. Gilby, B. Piggott, The synthesis and X-ray structure of cobalt(II) complexes of iminobis(phosphinechalcogenides), $[\text{Co}\{\text{N}(\text{XPR}_2)_2\text{-X,X}'\}_2]$ (X = S or Se; R = Ph or Pr-i), *Polyhedron*, vol. 18, 1999, pp. 1077-1082
40. D. Sekar, J.A. Ibers, Improved synthesis of $\text{HN}(\text{SPPH}_2)(\text{SePPH}_2)$ and some coordination chemistry of $[\text{N}(\text{SPPH}_2)(\text{SePPH}_2)]^-$, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 319, Mar. 2001, pp. 117-122
41. M.C. Aragoni, M. Arca, M.B. Carrea, A. Garau, F.A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, G.L. Abbati, F. Demartin, C.Silvestru, S. Demeshco, F. Meyer, Tetrahedral Co-II complexes with CoI_2O_2 and CoO_2S_2 cores crystal structures of $[\text{Co}\{\text{HN}(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{-O}\}_2\text{I}_2]$ and $[\text{Co}\{\text{N}(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{-O,S}\}_2]$, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Oct. 2007, pp. 4607-4614
42. R. Rosler, C. Silvestru, G. Espinosa-Perez, I. Haiduc, R. Cea-Olivares, Tetrahedral versus square-planar NiS_4 core in solid-state bis(dithioimidodiphosphinato) nickel(II) chelates. Crystal and molecular structures of $\text{Ni}[(\text{SPR}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}]_2$ (R=Ph,Me) *Inorg. Chim. Acta*, vol. 241, Jan. 1996, pp. 47-54
43. C. Papadimitriou, P. Veltsistas, J. Novosad, R. Cea - Olivares, A. Toscano, P.G. Garcia, M.L. Cardoso, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, The preparation and X-ray structure of $[\text{M}\{(\text{SePPH}_2)_2\text{N}\}_2]$, M=Ni,Pd,Pt, *Polyhedron*, vol. 16, Jan. 1997, pp. 2727-2729
44. A. Cristurean, S. Irisli, D. Marginean, C. Rat, A. Silvestru, Dimeric versus monomeric nickel(II) complexes with tetraorganodichalcogeno imidodiphosphinato ligands: Crystal structures of $\text{Ni}_2[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]_4$ center

- dot CH₂Cl₂, Ni[(OPPh₂)₂N]₂(DMF)₂ center dot 2H₂O and [KNi[(SPPH₂){OP(OEt)₂N]₃]₂ Polyhedron, vol. 27, Jun. 2008, 2143-2150
45. A. Silvestru, D. Bilc, R. Rosler, J.E. Drake, I. Haiduc, First nickel(II) complexes containing tetrahedral NiO₂S₂ cores. The molecular structures of Ni[(OPPh₂)(SPR₂)N]₂ (R = Ph, Me) Inorg. Chim. Acta, vol. 305, Jul. 2000, pp. 106 - 110
 46. A. Silvestru, A. Rotan, J.E. Drake, M.B. Hursthouse, M.E. Light, S.I. Forcas, R. Rosler, C. Silvestru, Synthesis, spectroscopic characterization, and structural studies of new Cu(I) and Cu(II) complexes containing organophosphorus ligands, and crystal structures of (Ph₃P)₂Cu[S₂PMe₂], (Ph₃P)₂Cu[(OPPh₂)₂N], Cu[(OPPh₂)₂N]₂, and Cu[(OPPh₂)(SPPH₂)N]₂, Can. J. Chem., vol. 79, May 2001, pp. 983-991
 47. M. Afzaal, D. Croush, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, J.H. Park, J.D. Woollins, Deposition of II-VI Thin Films by LP-MOCVD Using Novel Single-Source Precursors, Eur. J. Inorg. Chem., 2004, pp.171-177
 48. D.C. Cupertino, R.W. Keyte, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, Mixed sulphur/oxygen diethoxy-diphenyl-imidodiphosphinates, Polyhedron vol. 17, June 1998, pp. 4219-4226
 49. S. Macedo, E.P. Mitchell, C.V. Pomaio, S.J. Cooper, R. Coelho, M.Y. Liu, A.V. Xavier, J. LeGall, S. Bailey, C.D. Garner, W.R. Hagen, M. Teixeira, M.A. Carrondo, P. Lindley, Hybrid cluster proteins (HCPs) from *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774 and *Desulfovibrio vulgaris* (Hildenborough): X-ray structures at 1.25 Å resolution using synchrotron radiation, J. Biol. Inorg. Chem., vol. 7, Jan. 2002, pp. 514-525
 50. S.J. Cooper, C.D. Garner, W.R. Hagen, P.F. Lindley, S. Bailey, Hybrid-cluster protein (HCP) from *Desulfovibrio vulgaris* (Hildenborough) at 1.6 angstrom resolution, Biochemistry, vol. 39, Dec. 2000, pp. 15044 - 15054
 51. D. Aragao, S. Macedo, E.P. Mitchell, C.V. Pomaio, M.Y. Liu, C. Frazao, L.M. Saraiva, A.V. Xavier, J. LeGall, W.M.A.M. Van Dongen, W.R. Hagen, M. Teixeira, M.A. Carrondo, P. Lindley, Reduced hybrid cluster proteins (HCP) from *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774 and *Desulfovibrio vulgaris* (Hildenborough): X-ray structures at high resolution using synchrotron radiation, J. Biol. Inorg. Chem., vol. 8, Feb. 2003, pp. 540-548

52. F.A. Armstrong, Hydrogenases: active site puzzles and progress, *Current Opinion in Chemical Biology*, vol.8, 2004, pp.133-140
53. E. Garcin, X. Vernede, E.C. Hatchikian, A. Volbeda, M. Frey, J.C. Fontecilla-Camps, The crystal structure of a reduced [NiFeSe] hydrogenase provides an image of the activated catalytic center *Structure*, vol. 7, May 1999, pp. 557-566
54. P. M. Vignais, H/D exchange reactions and mechanistic aspects of the hydrogenases, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 249, Mar. 2005, pp.1677-1690
55. H. Ogata, W. Lubitz, Y. Higuchi, [NiFe] hydrogenases: structural and spectroscopic studies of the reaction mechanism, *Dalton Trans.*, July 2009, pp. 7577-7587
56. M. Haumann, A. Porthun, T. Buhrke, P. Liebisch, W.M. Klaucke, B. Friedrich, H. Dau, Hydrogen-Induced Structural Changes at the Nickel Site of the Regulatory [NiFe] Hydrogenase from *Ralstonia eutropha* Detected by X-ray Absorption Spectroscopy, *Biochemistry*, vol. 42, Aug. 2003, pp. 11004-11015
57. T. Buhrke, S. Loscher, O. Lenz, E. Schlodder, I. Zebger, L.K. Andersen, P. Hildebrandt, W.M. Klaucke, H. Dau, B. Friedrich, M. Haumann, Reduction of unusual iron-sulfur clusters in the H₂-sensing regulatory Ni-Fe hydrogenase from *Ralstonia eutropha* H16, *The Journal of Biological Chemistry*, vol. 280, May 2005, pp. 19488 -19495
58. W.A.M. Van den Berg, W.R. Hagen, M.A.M. Van Dongen, The hybrid-cluster protein ('prismane protein') from *Escherichia coli* Characterization of the hybrid-cluster protein, redox properties of the [2Fe-2S] and [4Fe-2S-2O] clusters and identification of an associated NADH oxidoreductase containing FAD and [2Fe-2S], *Eur. J. Biochem.*, vol. 267, 2000, pp. 666-676
59. T. Buhrke, O. Lenz, N. Krauss, B. Friedrich, Oxygen tolerance of the H₂-sensing [NiFe] hydrogenase from *Ralstonia eutropha* H16 is based on limited access of oxygen to the active site, *The Journal of Biological Chemistry*, vol. 280, Jun. 2005, pp. 23791-23796
60. T. Burgdorf, S. Loscher, P. Liebisch, E. Van der Linden, M. Galander, F. Lendzian, W.M. Klaucke, S.P.J. Albracht, B. Friedrich, H. Dau, M. Haumann, Structural and Oxidation-State Changes at Its Nonstandard

- Ni-Fe Site during Activation of the NAD-Reducing Hydrogenase from *Ralstonia eutropha* Detected by X-ray Absorption, EPR, and FTIR Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, 2005, pp. 576-592
61. A. Miyanaga, S. Fyshinobu, K. Ito, T. Wakagi, Crystal structure of cobalt-containing nitrile hydratase, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, vol. 288, Nov. 2001, pp.1169-1174
 62. W. Huang, J. Jia, J. Cummings, M. Nelson, G. Schneider, Y. Lindqvist, Crystal structure of nitrile hydratase reveals a novel iron centre in a novel fold Structure, vol. 5, May 1997, pp. 691-699
 63. C.-M. Lee, C.-H. Hsieh, A. Dutta, G.-H. Lee, W.-F. Liaw, Oxygen binding to sulfur in nitrosylated iron-thiolate complexes: Relevance to the Fe-containing nitrile hydratases, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, 2003, pp. 11492-11493
 64. M. Koch, M. Velarde, M.D. Harrison, S. Echt, M. Fischer, A. Messerschmidt, C. Dennison, Crystal Structures of Oxidized and Reduced Stellacyanin from Horseradish Roots, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, 2005, pp.158-166
 65. Α.Γ. Πνευματικάκης, «Μαθήματα χημείας στοιχείων μεταπτώσεως», Οργανισμός Εκδόσεως Διδακτικών Βιβλίων, Αθήνα, 1987, σελ. 3-14
 66. Δ. Μαγγανάς, «Ομοιοπολικότητα του δεσμού M-S σε σύμπλοκα με κέντρο MS₄», Διδακτορική Διατριβή στην Ανόργανη Χημεία και Τεχνολογία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2007
 67. E.I. Solomon, K.O. Hodgson, *Spectroscopic Methods in Bioinorganic Chemistry*, ACS Symposium series 692, 1998
 68. J. A.Cowan, "Inorganic Biochemistry, An Introduction", Wiley- VCH, 1997
 69. <http://www.esr.ethz.ch/education/pcp2/esr/en/EPR/Theory.htm>
 70. <http://www.bruker-biospin.com/brukerepr/whatisreprpulsepr.html>
 71. Δ. Κατάκης, Γ. Πνευματικάκης, «Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία Α'», Οργανισμός Εκδόσεως Διδακτικών Βιβλίων, Αθήνα, **1983**, σελ.204-209
 72. C.J. Rhodes, *Electron Spin Resonance Spectroscopy/ Principles and Instrumentation*, 2005, Elsevier Ltd., pp. 332-337
 73. C.C. Rowlands, D.M. Murphy, *EPR Spectroscopy, Theory*, 1999, Academic Press, pp. 445-456
 74. R. Cammack, *EPR, Methods*, 1999, Academic Press, pp. 457-469

75. W.R. Hagen, High-frequency EPR of transition ion complexes and metalloproteins, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 190, Feb. 1999, pp. 209-229
76. J. Krzystek, S.A. Zvyagin, A. Ozarowski, S. Trofimenko, J. Tesler, Tunable-frequency high-field electron paramagnetic resonance, *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 178, 2006, pp. 174-183
77. J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Tesler, Multi-frequency, high-field EPR as a powerful tool to accurately determine zero-field splitting in high-spin transition metal coordination complexes, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 250, April 2006, pp. 2308 -2324
78. Ε. Φερεντίνος, «Δομικές, φασματοσκοπικές και μαγνητικές ιδιότητες συμπλόκων των ιόντων Fe(III), Co(II) και Cu(II) με χηλικούς ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες (O,O), (O,S) και (O,Se)», Ερευνητική εργασία Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην Ανόργανη Χημεία και Τεχνολογία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2006
79. J. Parr, M.B. Smith, M.R.J. Elsegood, Osmacycles containing the $\{(Ph_2PE)_2N\}(-)$ ligand (E = S or Se): synthesis and crystal structures, *J. Organomet. Chem.*, vol. 664, Dec. 2002, pp. 85-93
80. J.G. Verkade, Quim L.D., "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis. Organic Compounds and Metal Complexes", VCH, 1997, p 63
81. D.E. Ash, Structure and function of arginases, *American Society for Nutritional Sciences*, 2004, 2760S-2764S.
82. A.P. Golombek, M.P. Hendrich, Quantitative analysis of dinuclear manganese(II) EPR spectra, *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 165, Nov. 2003, pp. 33-48
83. J. Ellermann, P. Gabold, F.A. Knoch, M. Moll, A. Schmidt, M. Schutz, Chemistry of polyfunctional molecules .120.1. Syntheses and crystal structures of tris(imido-tetraphenyl-diphosphinato-O,O')iron(III) and of the PP-connected phosphazene $Ph(2)P-N=PPh(2)-PPh(2)=N-PPh(2)$, *Z.Naturforsch B. Chem. Sci.*, vol. 51, Feb. 1996, pp. 201-208
84. Π. Κυρίτσης, «Βιολογική Ανόργανη Χημεία», 2005
85. R.J. Abergel, J.A. Warner, D.K. Shuk, K.N. Raymond, Enterobactin protonation and iron release: Structural characterization of the salicylate

- coordination shift in ferric enterobactin, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, Jul. 2006, pp. 8920- 8931
86. K.N. Raymord, E.A. Dertz, S.S. Kim, Enterobactin: An archetype for microbial iron transport, *PNAS*, vol. 100, Apr. 2003, pp. 3584-3588
 87. E. Ferentinos, D. Maganas, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Psycharis, N. Robertson, P. Kyritsis, Conversion of tetrahedral to octahedral structures upon solvent coordination: studies on the $M[(OPPh_2)(SePPh_2)N]_2$ ($M = Co, Ni$) and $[Ni\{(OPPh_2)(EPPh_2)N\}_2(dmf)_2]$ ($E = S, Se$) complexes, *Dalton Trans.*, vol. 40, 2011, pp. 169 -183
 88. D. Nickolls, "Complexes and First-Row Transition Elements", 1974
 89. E. Ferentinos, S.D. Chatziefthimiou, N. Robertson, P. Kyritsis, Structural and magnetic properties of the binuclear $[Co_2\{(OPPh_2)_2N\}_4]$ complex: Ferromagnetic coupling between the two $S = 3/2$ Co(II) ions, *Inorg. Chem., Commun.*, vol. 12, May 2009, pp. 615-618
 90. M. Gnesner, A. Silvestru, C. Silvestru, J.E. Drake, M.B. Hursthouse, M.E. Light, Structural diversity of cadmium(II) complexes of tetraorganodichalcogenoimidodiphosphinato ligands: Monomeric $Cd[(SPMe_2)_2N]_2$, dinuclear $[Cd\{(OPMe_2)(SPPH_2)N\}_2]_2$ and $[Cd_2\{(OPPh_2)_2N\}_4(H_2O)]$, and trinuclear $K[Cd_2\{(OPPh_2)_2N\}_5]$ *Inorg. Chim. Acta*, vol. 358, Sep. 2005, pp. 3724-3734
 91. H. Sakiyama, Magnetic susceptibility equation for dinuclear high-spin cobalt(II) complexes considering the exchange interaction between two axially distorted octahedral cobalt(II) ions, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 359, Feb. 2006, pp. 2097-2100
 92. H. Sakiyama, Amendment to "Magnetic susceptibility equation for dinuclear high-spin cobalt(II) complexes considering the exchange interaction between two axially distorted octahedral cobalt(II) ions" [*Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 2097–2100], *Inorg. Chim. Acta*, vol. 360, 2007, pp. 715-716
 93. A.-M. Preda, A. Silvestru, S. Farcas, A. Bienko, J. Mrozinski, M. Andruh, New manganese(II) complexes with tetraorganodichalcogenoimido diphosphinato ligands. Crystal and molecular structure of monomeric $Mn[(SPMe_2)(SPPH_2)N]_2$ and dimeric $[Mn\{(OPPh_2)\{OP(OEt)_2\}N\}_2(H_2O)]_2$ *Polyhedron*, vol. 27, July 2008, pp. 2905-2910

94. B.N. Figgis, J. Lewis, F.E. Mabbs, G.A. Webb, The magnetic behaviour of cubic field $^3T_{1g}$ terms, J. Chem. Soc. A, 1966, p. 1411
95. J. Krzystek, J.-H. Park, M.W. Meisel, M.A. Hitchman, H. Stratemeier, L.-C. Brunel, J. Telser, EPR Spectra from "EPR-Silent" Species: High-Frequency and High-Field EPR Spectroscopy of Pseudotetrahedral Complexes of Nickel(II), Inorg. Chem., vol. 41, July 2002, pp. 4478-4487
96. I. Nieto, R.P. Bontchev, A. Ozarowski, D. Smirnov, J. Krzystek, J. Telser, J.M. Smith, Synthesis and spectroscopic investigations of four-coordinate nickel complexes supported by a strongly donating scorpionate ligand, Inorg. Chim. Acta, vol. 362, May 2009, pp. 4449-4460
97. E. Wasserman, L.C. Snyder, W.A. Yager, ESR of the Triplet States of Randomly Oriented Molecules, The Journal of Chemical Physics, vol. 41, May 1964, pp. 1763-1772
98. A. Abragam, B. Bleaney, " Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions", , Dover Publications, INC, New York, 1986, pp. 152-155
99. E. Ferentinos, D. Maganas, P. Kyritsis, J. Krzystek, HFEPR Investigation of the Electronic Properties of $S = 1$ Tetrahedral and Octahedral Ni(II) Complexes Containing the Imidodiphosphinate Family of Ligands, National High Magnetic Field Laboratory, 2009 Research Report
100. E. Ferentinos, D. Maganas, P. Kyritsis, A. Whyte, N. Robertson, J. Krzystek, Electronic Properties of Octahedral Trans $[\text{Ni}\{(\text{OPPh}_2)(\text{EPh}_2)\text{N}\}_2(\text{sol})_2]$ Complexes, E =S, Se; sol = dmf, thf, Investigated by HFEPR, Magnetization and Theoretical Studies, National High Magnetic Field Laboratory, 2010 Research Report
101. K. Fukui, H.O. Nishiguchi, N. Hirota, ESR and magnetic susceptibility on high-spin tetrahedral cobalt(II)-thiolate complexes: an approach to Rubredoxin-type active sites, Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 64, 1991, pp. 1205-1212
102. K. Fukui, N. Kojima, H.O. Nishiguchi, N. Hirota, Metal-Thiolate bonding properties: single-crystal ESR, Susceptibility, and polarized absorption

- evidence for a strong π interaction in tetrakis(thiophenolato)cobaltate (II), *Inorg. Chem.*, vol. 31, 1992, pp.1338-1344
103. D. Dobrzynska, L.B. Jerzykiewicz, M. Duczmal, A. Wojciechowska, K. Jablonska, J. Palus, A. Ozarowski, Structural, Spectroscopic, and Magnetic Study of Bis(9,10-dihydro-9-oxo-10acridineacetate) bis(imidazole) bis(methanol) Nickel(II), *Inorg. Chem.*, vol. 45, May 2006, pp. 10479-10486
104. M. Ralle, S.M. Berry, M.J. Nilges, M.D. Gieselman, W.A. Van Der Donk, Y. Lu, N.J. Blackburn, The selenocysteine-substituted blue copper center: spectroscopic investigations of Cys112SeCys *Pseudomonas aeruginosa* Azurin, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, 2004, pp. 7244-7256
105. M. Afzaal, D.J. Crouch, P. O' Brien, J. Raftery, P.J. Skabara, A.P.J. White, D.J. Williams, The synthesis, X-ray structures and CVD studies of some group 11 complexes of imidobis(diisopropylphosphine selenides) and their use in the deposition of I/III/VI photovoltaic materials, *J. Mater. Chem.*, vol. 14, 2004, pp. 233-237
106. J. S. Ritch, T. Chivers, Group 11 Complexes of the *P*,*Te*-Centered Ligand [TePⁱPr₂NPⁱPr₂]⁻: Synthesis, Structures, and Insertion Reactions of the Copper(I) Complex with Chalcogens, *Inorg. Chem.*, vol. 48, Apr. 2009, pp. 3857-3865.