



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Κρυσταλλογραφικός, Φασματοσκοπικός (IR, ⁵⁷Fe Mössbauer, EPR) και Μαγνητικός Χαρακτηρισμός Πολυπυρηνικών Συμπλόκων Μεταλλοϊόντων Μεταπτώσεως και Λανθανίδων.

**ΛΕΒΕΣΑΝΟΣ Π. ΝΙΚΟΛΑΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

Μάρτιος 2012

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Κρυσταλλογραφικός, Φασματοσκοπικός (IR, ⁵⁷Fe Mössbauer, EPR) και Μαγνητικός Χαρακτηρισμός Πολυπυρηνικών Συμπλόκων Μεταλλοϊόντων Μεταπτώσεως και Λανθανίδων.

Λεβεσάνος Νικόλαος

A.M.: 82550

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Κυριάκος Βύρας , Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Κ. Βύρας , Καθηγητής ΕΚΠΑ

Β. Ψυχάρης, Ερευνητής Α΄ (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος)

Κ. Μεθενίτης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- 1. Κ. Βύρας , Καθηγητής ΕΚΠΑ**
- 2. Β. Ψυχάρης, Ερευνητής Α΄ ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος**
- 3. Ι. Παπαϊωάννου, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ**
- 4. Κ. Μεθενίτης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ**
- 5. Α. Τσεκούρας, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ**
- 6. Ι. Σανάκης, Ερευνητής Β΄ ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος**
- 7. Π. Κυρίτσης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ**

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 8/3/2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα διατριβή συνετέθησαν ιμιδοδισ[δι(αλκυλο)/(αρυλο)φωσφινουσουλφίδο] - υποκαταστάτες, $R_2P(E)NHP(E)R_2$, $R =$ αλκύλιο ή αρύλιο, $E = O, S, Se$, και συνετέθησαν και μελετήθηκαν δομικά και φασματοσκοπικά σύμπλοκες ενώσεις του Ni(II), του Fe(II), του Cu(II) και του Co(II).

Το σύμπλοκο $[Ni\{^iPr_2P(Se)NP(Se)^iPr_2\}_2]$ κρυσταλλώθηκε σε δύο ισομερείς μορφές, τόσο ως τετραεδρικό όσο και ως επίπεδο τετραγωνικό. Το σύμπλοκο $[Ni\{Ph_2P(Se)NPPH_2\}_2]$ κρυσταλλώθηκε ως επίπεδο τετραγωνικό με trans διευθέτηση. Στα σύμπλοκα $[Ni\{Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2\}_2]$ και $[Ni\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2\}_2]$ εφαρμόστηκε η τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας και παρατηρήθηκε η μετατόπιση των κορυφών υπό την επίδραση CO. Τα σύμπλοκα $[Fe\{^iPr_2P(Se)NP(Se)^iPr_2\}_2]$ και $[Fe\{^iPr_2P(S)NP(S)^iPr_2\}_2]$ κρυσταλλώθηκαν δίνοντας ισοδομικά τετραεδρικά συστήματα που μελετήθηκαν με φασματοσκοπία **Mössbauer**. Τα εν λόγω σύμπλοκα απεδείχθησαν ιδιαίτερα ευαίσθητα στο οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Το σύμπλοκο $[Cu_4\{Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2\}_3]PF_6$ κρυσταλλώθηκε ως τετραπυρηνικό, με ιδιαίτερο ενδιαφέρον τις διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals μεταξύ ατόμων Se στον κρύσταλλο. Το σύμπλοκο $[CuCl_2\{^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2\}]$, το πρώτο δομικώς χαρακτηρισμένο σύμπλοκο που περιέχει τον υποκαταστάτη $^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2$, έδωσε κρύσταλλο με πρωτονιωμένο τον υποκαταστάτη σε αντίθεση με όλα τα άλλα που συνετέθησαν. Τα σύμπλοκα $[CoCl_2\{^iPr_2P(O)NHP(O)^iPr_2\}]$ και $[Co\{^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2\}_3][CoCl_4]$ κρυσταλλώθηκαν σε ασύμμετρη μονάδα δόμησης στην οποία συνυπήρχαν τρία ανεξάρτητα καθορισμένα σώματα: το μόριο $[CoCl_2\{(^iPr)_2P(O)HNP(O)(^iPr)_2\}]$ και τα ιόντα $[Co\{(^iPr)_2P(O)HNP(O)(^iPr)_2\}_3]^{2+}$ και $[CoCl_4]^{2-}$. Οι δομικές προτιμήσεις όλων των παραπάνω συστημάτων καθώς και οι αιτίες που οδηγούν σε αυτές αποτελούν βασικό κομμάτι της διατριβής.

Επίσης συνετέθησαν και μελετήθηκαν φασματοσκοπικά με τις μεθόδους που κρίθηκε απαραίτητο (IR, UV-Vis, NMR, EPR, Mössbauer) οι σύμπλοκες ενώσεις $[Ni\{Ph_2P(S)NPPH_2\}_2]$, $[Fe\{Ph_2P(S)NP(S)^iPr_2\}_2]$, $[Co\{Ph_2P(S)NP(S)^iPr_2\}_2]$, $[Ru\{^iPr_2P(Se)NP(Se)^iPr_2\}_3]$, $[Ru\{Ph_2P(S)NP(S)^iPr_2\}_3]$, $[Ru\{Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2\}_3]$ και $[Zn\{Ph_2P(S)NP(S)^iPr_2\}_2]$.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Σύνθεση, δομικός και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός χαλκογονοϊμιδοδιφωσφινικών συμπλόκων των στοιχείων μεταπτώσεως Fe(II), Co(II), Ni(II) και Cu(II)

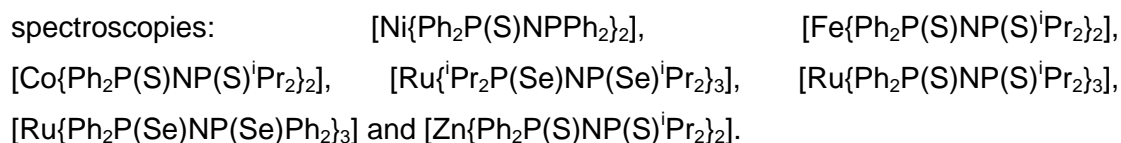
ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Σύμπλοκα στοιχείων μεταπτώσεως, ιμιδοδιφωσφινικοί υποκαταστάτες, κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, δομικές προτιμήσεις

ABSTRACT

In this Thesis, the chalcogenated imidodiphosphinato ligands, $R_2P(E)NHP(E)R_2$, $R =$ alkyl or aryl, $E = O, S, Se$, were synthesized, along with their complexes with Ni(II), Fe(II), Cu(II) and Co(II). The structural and spectroscopic properties of these compounds were investigated in detail.

The $[Ni\{^iPr_2P(Se)NP(Se)^iPr_2\}_2]$ complex was crystallized in two isomer forms, namely tetrahedral and square planar. On the other hand, $[Ni\{Ph_2P(Se)NPPh_2\}_2]$ was crystallized in its trans square planar form. The $[Ni\{Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2\}_2]$ and $[Ni\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2\}_2]$ complexes were studied by cyclic voltammetry in the presence of CO, which affected the redox waves. The $[Fe\{^iPr_2P(Se)NP(Se)^iPr_2\}_2]$ and $[Fe\{^iPr_2P(S)NP(S)^iPr_2\}_2]$ complexes afforded crystals exhibiting isostructural tetrahedral geometries and were studied by *Mössbauer* spectroscopy. These Fe(II) complexes were shown to be rather air sensitive. The $[Cu_4\{Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2\}_3]PF_6$ complex was shown to be a tetranuclear Cu(I) complex, with characteristic intermolecular Van der Waals attractions between Se atoms of neighboring molecules in the crystal. The $[CuCl_2\{^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2\}]$ complex is the first structurally characterized system bearing the $^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2$ ligand. The latter was shown to be coordinated in its protonated form, which is unusual for this type of ligands. The $[CoCl_2\{^iPr_2P(O)NHP(O)^iPr_2\}]$ and $[Co\{^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2\}_3][CoCl_4]$ complexes were isolated in crystals containing three different complexes in their unit cell, namely $[CoCl_2\{(^iPr)_2P(O)HNP(O)(^iPr)_2\}]$, $[Co\{(^iPr)_2P(O)HNP(O)(^iPr)_2\}_3]^{2+}$ and $[CoCl_4]^{2-}$. Efforts to provide justifications of the observed structural preferences in all the above systems constitute a major part of this work.

In addition, the following complexes were synthesized and studied by appropriate, in each case, spectroscopic methods, like IR, UV-Vis, NMR, EPR and Mössbauer spectroscopies:



THEMATIC AREA: Synthesis, structural and spectroscopic characterization of Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes bearing chalcogenated imidodiphosphinato ligands

KEY WORDS: Transition metal complexes, imidodiphosphinato ligands, X-ray crystallography, structural preference

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	23
1. Κεφάλαιο 1^ο [Επιλογή των υποκαταστατών]	24
1.1 Εισαγωγή.....	24
1.2 Ιστορική Αναδρομή στη σύνθεση των υποκαταστατών.....	25
2. Κεφάλαιο 2^ο [Ιστορική αναδρομή στη σύνθεση των Συμπλόκων]	29
2.1 Σύμπλοκα του Ni(II)	29
2.1.1 Τετραεδρικά σύμπλοκα Ni(II).....	29
2.1.2 Τετραγωνικά σύμπλοκα Ni(II).....	31
2.1.3 Σύμπλοκα του Ni(II) που παρουσιάζουν Ισομέρεια.....	34
2.1.4 Σύμπλοκα του Ni(II) με μονοχακογονομένους υποκαταστάτες	35
2.1.5 Προτίμηση δομής των κέντρων NiS ₄ και NiSe ₄	36
2.1.6 Στερεοχημική τάση του δακτυλίου MSPNPS	37
2.2 Σύμπλοκα του Fe(II)	39
2.3 Σύμπλοκα του Cu(I) και Cu(II)	40
2.4 Σύμπλοκα του Co(II).....	43
2.5 Σύμπλοκα του Ru(III).....	44
2.6 Δομές συμπλόκων Sn(II)Se ₄ με ιδιαίτερη γεωμετρία.....	45
3. Κεφάλαιο 3^ο [Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ]	47
3.1 Μελέτη της παραμόρφωσης των πολυέδρων AB ₄ σε σχέση με της δομές αναφοράς τετραγωνικής και τετραεδρικής διάταξης	48
4. Κεφάλαιο 4^ο [Φασματοσκοπία Mössbauer]	52
4.1 Υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις.....	54
4.1.1. Ισομερής μετατόπιση – Isomer Shift.....	54
4.1.1. Τετραπολική αλληλεπίδραση – Quadrupole Interaction.....	57
5. Κεφάλαιο 5^ο [Αρχή λειτουργίας του EPR Φασματοσκοπίου – Μαγνητικός συντονισμός]	59

5.1	Ανισοτροπία του g	61
5.2	Φαινόμενα χαλάρωσης – Θερμοκρασία.....	61
5.3	Αξονική συμμετρία (Uniaxial or axial)	62
5.4	Υπέρλεπτη Αλληλεπίδραση.....	64
6.	Κεφάλαιο 6° [Πειραματικό μέρος].....	66
6.1	Στόχοι που επιτεύχθηκαν	66
6.2	Αντιδραστήρια – Όργανα – Μέθοδοι.....	68
7.	Κεφάλαιο 7° [Σύνθεση των υποκαταστατών - Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός τους].....	70
7.1	Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη Δις (διφαινυλοφωσφινολιμίνης): Ph ₂ PNHPPh ₂	70
7.2	Σύνθεση του Ph ₂ P(S)NHP(S) ⁱ Pr ₂	72
7.3	Τροποποιημένη σύνθεση του υποκαταστάτη ⁱ Pr ₂ P(S)NKP(S)PPh ₂	75
7.4	Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη Ph ₂ P(S)NHPPh ₂	79
7.5	Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη Ph ₂ P(Se)NHPPh ₂	83
7.6	Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη ⁱ Pr ₂ P(Se)HNP(Se)Pr ₂	86
7.7	Σύνθεση του υποκαταστάτη Ph ₂ P(Se)HNP(Se)Ph ₂	90
7.8	Σύνθεση του υποκαταστάτη [Ph ₂ P(Se)NP(Se)Ph ₂]K	92
7.9	Σύνθεση του υποκαταστάτη Ph ₂ P(S)HNP(S)Ph ₂	93
7.10	Σύνθεση του υποκαταστάτη [Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂]K	95
7.11	Σύνθεση του υποκαταστάτη ⁱ Pr ₂ P(S)HNP(S) ⁱ Pr ₂	97
7.12	Σύνθεση του υποκαταστάτη ⁱ Pr ₂ P(O)HNP(O) ⁱ Pr ₂	99
8.	Κεφάλαιο 8° [Σύνθεση των Συμπλόκων]	102
8.1	Σύνθεση του συμπλόκου Ni[ⁱ Pr ₂ P(Se)NP(Se) ⁱ Pr ₂] ₂	102
8.2	Σύνθεση του συμπλόκου Ni[Ph ₂ P(Se)NP(Se)Ph ₂] ₂	103
8.3	Σύνθεση και του συμπλόκου Ni[Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂] ₂	103

8.4	Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NPPh}_2]_2$	103
8.5	Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NPPh}_2]_2$	104
8.6	Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$	104
8.7	Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$	105
8.8	Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$	106
8.9	Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$	106
8.10	Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})(\text{Ph})_2]_3\text{PF}_6$	106
8.11	Σύνθεση του συμπλόκου $\text{CuCl}_2 [\text{iPr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{iPr}_2]$	108
8.12	Σύνθεση των συμπλόκων $\text{iPr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{iPr}_2$ CoCl_2 και $\text{Co}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{iPr}_2]_3\text{CoCl}_4$	109
8.13	Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Co}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2)_2$	109
8.14	Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Ru}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_3$	109
8.15	Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Ru}[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})(\text{Ph})_2]_3$	110
8.16	Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Ru}[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{iPr})_2]_3$	112
8.17	Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Zn}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2)_2$	113
9.	Κεφάλαιο 9^ο [Φασματοσκοπικός και δομικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων]	114
9.1	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$	114
9.2	Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ (T_d).....	117
9.3	Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ (Sp).....	119
9.4	Μαγνητικές μετρήσεις του τετραεδρικού συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ (T_d).....	122
9.5	Μηχανοχημικές ιδιότητες του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$	123
9.6	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός και κυκλική βολταμετρία-καρβονυλίωση $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$	128

9.7	Κυκλική βολταμετρία-καρβονυλίωση του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$	130
9.8	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$	131
9.9	Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$	135
9.10	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(S)NPPH_2]_2$	138
9.11	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $Fe[{}^iPr_2P(Se)NP(Se){}^iPr_2]_2$	139
9.12	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $Fe[{}^iPr_2P(S)NP(S){}^iPr_2]_2$	140
9.13	Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής των ισοδομικών συμπλόκων $Fe[{}^iPr_2P(Se)NP(Se){}^iPr_2]_2$ και $Fe[{}^iPr_2P(S)NP(S){}^iPr_2]_2$	141
9.14	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $Fe[Ph_2P(S)NP(S){}^iPr_2]_2$	148
9.15	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $Fe[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$	150
9.16	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $Cu_4[(Ph)_2P(Se)NP(Se)(Ph)_2]_3PF_6$	152
9.17	Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του $Cu_4[(Ph)_2P(Se)HNP(Se)Ph_2] PF_6$	154
9.18	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $CuCl_2[{}^iPr_2P(O)HNP(O){}^iPr_2]$	156
9.19	Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του $CuCl_2[{}^iPr_2P(O)HNP(O){}^iPr_2]$ Άλλες παρατηρήσεις.....	158
9.20	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων $CoCl_2[{}^iPr_2P(O)HNP(O){}^iPr_2]$ και $Co[{}^iPr_2P(O)HNP(O){}^iPr_2]_3CoCl_4$	161
9.21	Περιγραφή της δομής των συμπλόκων $CoCl_2[{}^iPr_2P(O)HNP(O){}^iPr_2]$, $Co[{}^iPr_2P(O)HNP(O){}^iPr_2]_3CoCl_4$	162
9.22	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $Co(Ph_2P(S)NP(S){}^iPr_2)_2$	167
9.23	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $Ru[{}^iPr_2P(Se)NP(Se){}^iPr_2]_3$	167
9.24	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $Ru[(Ph)_2P(Se)NP(Se)(Ph)_2]_3$	168
9.25	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $Ru[(Ph)_2P(S)NP(S){}^iPr_2]_3$	169

9.26	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $Zn(Ph_2P(S)NP(S)Pr_2)_2$	170
9.27	Σύμπλοκα Λανθανίδων και Ακτινίδων	172
9.28	Ο υποκαταστάτης $(C_2F_5)_2P(O)NHP(O)(C_2F_5)_2$	173
10.	Κεφάλαιο 10° [Αποτελέσματα - Συμπεράσματα]	175
10.1	Παράγοντες που πιθανόν καθορίζουν την τελική επιλογή της δομής των συμπλόκων των στοιχείων μεταπτώσεως με χηλικούς υποκαταστάτες	175
10.2	Γιατί το σύμπλοκο $Ni[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$ μπορεί και κρυσταλλωνεται είτε ως επίπεδο τετραγωνικό είτε ως τετραεδρικό	175
10.3	Πώς επηρεάζει το μέγεθος του δακτυλίου τη κρυσταλλική δομή και ποιος ο ρόλος των αλκυλίων	180
10.4	Σύγκριση των δομών των συμπλόκων $Ni[Ph_2PNPPh_2]_2$, $Ni[Ph_2P(Se)NPPPh_2]_2$ και $Ni[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$	183
10.5	Δομικές προτιμήσεις και σταθερότητα των συμπλόκων του Fe(II)	185
10.6	Δομικές προτιμήσεις και σταθερότητα των συμπλόκων του Cu(II)	188
10.7	Δομικές προτιμήσεις και σταθερότητα των συμπλόκων του Co(II)	191
11.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	194
12.	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	195
13.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	196
16.	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	199

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Η άμεση σύγκριση της ακετυλακετόνης με τους ιμιδοδισ[δι(αλκυλο)/(αρυλο)φωσφινουσουλφίδο] υποκαταστάτες.....	25
Σχήμα 2: Η κρυσταλλική δομή του $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$	25
Σχήμα 3: Η κρυσταλλική δομή του $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$	26
Σχήμα 4: A) Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})\text{PPh}_2$. B) Το μετα καλίου άλας του υποκαταστάτη	26
Σχήμα 5: Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη $(^i\text{Pr})_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(^i\text{Pr})_2$	27
Σχήμα 6: Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη $(^i\text{Pr})_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})(^i\text{Pr})_2$	27
Σχήμα 7: Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη $(^i\text{Pr})_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(^i\text{Pr})_2$	27
Σχήμα 8: Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη $(^i\text{Pr})_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(\text{Ph}_2)_2$	28
Σχήμα 9: Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$	28
Σχήμα 10: Οι κρυσταλλικές δομές των υποκαταστατών: (α) $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NHP}(\text{Te})^i\text{Pr}_2$ και (β) $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{H})^i\text{Pr}_2$	28
Σχήμα 11: Κρυσταλλογραφική Δομή του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$	29
Σχήμα 12: Κρυσταλλογραφική Δομή του συμπλόκου $\text{Ni}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})^i\text{Pr}_2]_2$	30
Σχήμα 13: Κρυσταλλογραφική Δομή του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$	30
Σχήμα 14: Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PNPPh}_2)_2$. Οι φαινολικοί δακτύλιοι παραλείπονται για λόγους απλότητας	31
Σχήμα 15: Κρυσταλλογραφική Δομή του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2 \cdot 2\text{THF}$	32
Σχήμα 16: Κρυσταλλογραφική Δομή του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{PNPPh}_2]_2$	32
Σχήμα 17: Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $\text{Ni}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{Te})^i\text{Pr}_2]_2$	33
Σχήμα 18: Κρυσταλλογραφική δομή του κόκκινου τετραεδρικού συμπλόκου $\text{Ni}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$	34
Σχήμα 19: Κρυσταλλογραφική δομή του πράσινου επίπεδου τετραγωνικού συμπλόκου $\text{Ni}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})^i\text{Pr}_2]_2$	34
Σχήμα 20: Κρυσταλλογραφική δομή του $\text{Ni}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{S})^i\text{Pr}_2]_2$	35
Σχήμα 21: Κρυσταλλογραφική δομή του $\text{Ni}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{Se})^i\text{Pr}_2]_2$	35
Σχήμα 22: Κρυσταλλογραφική δομή του $\{\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2\} \text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$	35

Σχήμα 23: Κατανομή του μήκους δεσμού Ni-S σε μία πληθώρα συμπλόκων τετραγωνικής (πράσινο) και τετραεδρικής (κίτρινο) γεωμετρίας συμπλόκων με κέντρο $Ni^{II}S_4$	37
Σχήμα 24: Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$	38
Σχήμα 25: Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $Fe[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$	39
Σχήμα 26: Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $Fe[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$	39
Σχήμα 27: Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $Cu^{II}\{Cu^ICl_2[\mu-SeC(Ph_2PO)_2]\}_2$	40
Σχήμα 28: Κρυσταλλογραφική δομή των κόρων των συμπλόκων: a) $[Cu^{(I)}(iPr_2P(S)NP(S)iPr_2)]_3$, b) $[Cu^{(I)}(iPr_2P(S)NP(S)Ph_2)]_3$, c) $[Cu^{(I)}(iPr_2P(S)NP(S)OPh_2)]_3$	28
Σχήμα 29: Κρυσταλλογραφική δομή των συμπλόκων A) $[Cu_2(Ph_2PNHPPH_2)_2(NCCH_3)_3][PF_6]_2$ και B) $[Cu_2(Ph_2PNHPPH_2)_2(NCCH_3)_4][PF_6]_2$	42
Σχήμα 30: Κρυσταλλογραφική δομή του κόρου του συμπλόκου $\{Cu_4[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_3\}$ (δύο όψεις)	42
Σχήμα 31: Κρυσταλλογραφική δομή του $Co[(Ph)_2P(Se)NP(Ph)_2NP(Se)(Ph)_2]_2$	43
Σχήμα 32: Κρυσταλλογραφική δομή του $Co[iPr_2P(S)NP(S)iPr_2]_2$	44
Σχήμα 33: Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $Co[iPr_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$	44
Σχήμα 34: Η επίπεδη τετραγωνική δομή του κέντρου $SnSe_4$ στο σύμπλοκο $Sn[N(SePPh_2)_2]_2$	45
Σχήμα 35: Η πυραμιδική δομή του κέντρου $SnSe_4$ στο σύμπλοκο $Sn[N(SePPh_2)_2]_2$	45
Σχήμα 36: Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $Sn[N(SeP^iPr_2)_2]_2$	46
Σχήμα 37: Διέδρη γωνία τετραεδρικότητας	49
Σχήμα 38: Μετατροπή πολυέδρου από επίπεδη τετραγωνική διάταξη σε τετραεδρική γίνεται μέσω του μηχανισμού α) έκτασης (spread) για μονοδοντικούς υποκαταστάτες (α) και του μηχανισμού (β) στροφής (twist) για διδοντικά συναρμοσμένους υποκαταστάτες σε θέση trans.....	51
Σχήμα 39: Μεταβολή της γωνίας L-M-L (μηχανισμός έκτασης)(σημεία κύκλοι) ή της γωνίας bite α (σημεία τρίγωνα) (Σχήμα 48 β) σαν συνάρτηση της διέδρης γωνίας τετραεδρικότητας.....	51

Σχήμα 40: Μεταβολές των τιμών $S(D4h)$ σαν συνάρτηση της $S(Td)$ για πολυέδρα AB_4 που μετατρέπονται μέσω του μηχανισμού έκτασης και μέσω του μηχανισμού στροφής	51
Σχήμα 41: Η πηγή ^{191}Os που χρησιμοποίησε ο Mössbauer.....	52
Σχήμα 42: Πυρηνικός συντονισμός με μηδενική ταχύτητα της πηγής δηλαδή χωρίς να χρειάζεται το φαινόμενο Doppler.....	53
Σχήμα 43: Φάσμα εκπομπής και απορρόφησης ακτινοβολίας γ όταν $E_R \ll \hbar\omega$	53
Σχήμα 44: Εξαιτίας της ισομερους μετατόπισης η φασματική κορυφή μετατοπίζεται κατά δ	54
Σχήμα 45: Παλμική κίνηση της πηγής με στόχο την επίτευξη πυρηνικού συντονισμού μέσω φαινομένου Doppler.....	55
Σχήμα 46: Η ισομερής μετατόπιση της πηγής είναι διαφορετική σε σχέση με αυτήν του απορροφητή	56
Σχήμα 47: Η διάσχιση των ενεργειακών επιπέδων του πυρήνα του ^{57}Fe εξαιτίας της τετραπολικής αλληλεπίδρασης. $V_{zz} = \phi_{zz}$ είναι η z συνιστώσα του τανυστή του ηλεκτρικού πεδίου του πυρήνα	57
Σχήμα 48: Φάσμα Mössbauer ^{57}Fe όταν υφίσταται τετραπολικής αλληλεπίδρασης	58
Σχήμα 49: a) Παράλληλη και b) αντίπαράλληλη τοποθέτηση του ηλεκτρονίου εντός του μαγνητικού πεδίου (B).....	59
Σχήμα 50: Διάσχιση ενεργειακών σταθμών κατά την αύξηση της έντασης B του μαγνητικού πεδίου EPR φασματοφωτόμετρου	50
Σχήμα 51: Θέση της έντασης του μαγνητικού πεδίου σε σχέση με τους κρυσταλλογραφικούς άξονες	61
Σχήμα 52: α) Φάσμα απορρόφησης και β) Φάσμα παραγώγου απορρόφησης για αξονικό σύστημα με $S = 1/2$, όταν $g_x = g_y \leq g_z$	63
Σχήμα 53: α) Φάσμα απορρόφησης και β) Φάσμα παραγώγου απορρόφησης για αξονικό σύστημα με $S = 1/2$, όταν $g_x = g_y \geq g_z$	63
Σχήμα 54: Φάσμα IR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$	71
Σχήμα 55: Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ σε CDCl_3	72
Σχήμα 56: Πορεία σύνθεσης του $\text{Ph}_2\text{P(S)NHP(S)}^i\text{Pr}_2$	72
Σχήμα 57: Διάταξη παραγωγής αερίου αμμωνίας από $\text{NH}_3(\text{aq})$	73

Σχήμα 58: Φάσμα IR του υποκαταστάτη $iPr_2P(S)NKP(S)Ph_2$	77
Σχήμα 59: Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $Ph_2P(S)NKP(S)iPr_2$ σε $CDCl_3$	78
Σχήμα 60: Φάσμα IR του υποκαταστάτη $Ph_2P(S)NHPPH_2$	80
Σχήμα 61: Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $Ph_2PNHP(S)Ph_2$ σε δευτεριωμένο DMSO-d6.....	81
Σχήμα 62: Φάσμα IR του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)NHPPH_2$	83
Σχήμα 63: Φάσμα 1H NMR του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)NHPPH_2$ σε DMSO-d6.....	84
Σχήμα 64: Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)NHPPH_2$ σε DMSO-d6.....	85
Σχήμα 65: Φάσμα IR του υποκαταστάτη $iPr_2P(Se)NHP(Se)iPr_2$	89
Σχήμα 66: Φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)HNP(Se)Ph_2$	90
Σχήμα 67: Φάσμα 1H NMR του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)HNP(Se)Ph_2$ σε $CDCl_3$	91
Σχήμα 68: Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)HNP(Se)Ph_2$ σε $CDCl_3$	92
Σχήμα 69: Φάσμα IR του υποκαταστάτη $KN(SePPh_2)_2$	92
Σχήμα 70: Φάσμα IR του υποκαταστάτη $Ph_2P(S)HNP(S)Ph_2$	94
Σχήμα 71: Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $Ph_2P(S)HNP(S)Ph_2$ σε $CDCl_3$	95
Σχήμα 72: Φάσμα IR του υποκαταστάτη $[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]K$	96
Σχήμα 73: Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη $iPr_2P(S)NHP(S)iPr_2$	98
Σχήμα 74: Ταυτόχρονη παρουσίαση των φασμάτων ^{31}P NMR των υποκαταστατών $iPr_2P(S)NHP(S)iPr_2$, $Ph_2P(S)NHP(S)Ph_2$ και $iPr_2P(S)HNP(S)Ph_2$. Διαλύτης: $CDCl_3$, $\theta = 25^\circ C$	99
Σχήμα 75: Φάσμα IR του υποκαταστάτη $iPr_2P(O)HNP(O)iPr_2$	101
Σχήμα 76: Φάσμα IR του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$	114
Σχήμα 77: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ σε $CDCl_3$	115
Σχήμα 78: Φάσμα UV-Visible του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$	116
Σχήμα 79: Α΄ Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$	117
Σχήμα 80: Β΄ Δομή των πράσινων κρυστάλλων του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$	119
Σχήμα 81: Μαγνητική μέτρηση του τετραεδρικού συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ (T_d).....	122

Σχήμα 82: Μαγνητική μέτρηση του τετραγωνικού διαμαγνητικού συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ (Sp).....	123
Σχήμα 83: Φάσμα υπέρυθρου που δείχνει την καταρχήν μερική μετατροπή των πράσινων κρυστάλλων του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ σε κόκκινους, μέχρι την πλήρη μετατροπή η οποία ολοκληρώνεται σε 15 min.....	125
Σχήμα 84: Μεσαίο υπέρυθρο φάσμα των πράσινων κρυστάλλων του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ που ελήφθηκε με FT-IR φασματοφωτόμετρο εξοπλισμένο με ATR κρύσταλλο	126
Σχήμα 85: Μεσαίο υπέρυθρο φάσμα των κόκκινων κρυστάλλων του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ που ελήφθηκε με FT-IR φασματοφωτόμετρο εξοπλισμένο με ATR κρύσταλλο	126
Σχήμα 86: Φάσμα υπέρυθρου δευτέρας παραγώγου του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ που ελήφθηκε με FT-IR φασματοφωτόμετρο εξοπλισμένο με ATR κρύσταλλο	127
Σχήμα 87: Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$	128
Σχήμα 88: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$	129
Σχήμα 89: Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$, A)Πριν τη διαβίβαση CO. Παρατηρούνται κορυφές στα + 726 mV, +140 mV και - 197mV. B) Διαβίβαση CO για 40 min είχε ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των παραπάνω κορυφών στα + 764 mV, + 50mV και -116mV	130
Σχήμα 90: Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$. A)Πριν την επίδραση του CO η κορυφή εμφανίζεται στα -931mV. B) Διαβίβαση CO για 20min είχε ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της κορυφής στα -864 mV	130
Σχήμα 91: Φάσμα IR του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$	131
Σχήμα 92: Φάσμα 1H NMR του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$	132
Σχήμα 93: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$	132
Σχήμα 94: Τα μήκη των δεσμών της P-N-P ομάδας του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$	133
Σχήμα 95: Φάσμα UV-Visible του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$	134
Σχήμα 96: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPh_2]_2$	136
Σχήμα 97: Φάσμα IR του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(S)NPPH_2]_2$	138

Σχήμα 98: Φάσμα Mössbauer του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ στους 78K και 250 K	139
Σχήμα 99: Φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$	140
Σχήμα 100: Τα δύο ανεξάρτητα μόρια που συνθέτουν τη μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$	142
Σχήμα 101: Κρυσταλλική δομή των ανεξάρτητων μορίων (A) και (B) που συνκρυσταλλώνονται στη μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$	142
Σχήμα 102: Τα δύο ανεξάρτητα μόρια που συνθέτουν τη μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$	145
Σχήμα 103: Κρυσταλλική δομή των ανεξάρτητων μορίων (A) και (B) που συνκρυσταλλώνονται στη μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$	145
Σχήμα 104: Φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$	148
Σχήμα 105: Φάσμα Mössbauer του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$ στους 78 K	149
Σχήμα 106: Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$	150
Σχήμα 107: Φάσμα Mössbauer του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ στους 77K.....	151
Σχήμα 108: Φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})(\text{Ph})_2]_3\text{PF}_6$	152
Σχήμα 109: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})(\text{Ph})_2]_3\text{PF}_6$ σε CDCl_3	153
Σχήμα 110: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})(\text{Ph})_2]_3\text{PF}_6$ σε CDCl_3	153
Σχήμα 111: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου ιόντος $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Ph}]_2^+$	154
Σχήμα 112: Το κεντρικό τμήμα της δομής του συμπλόκου-κατιόντος $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Ph}]_2^+$. Τα φαινύλια των υποκαταστατών έχουν παραληφθεί για να γίνει πιο ευκρινής η εικόνα	155
Σχήμα 113: Κεντροσυμμετρικά συσχετισμένα σύμπλοκα $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Ph}]_2^+$ που συνδέονται με διαμοριακούς δεσμούς $\text{Se}\cdots\text{Se}$. Τα φαινύλια των υποκαταστατών έχουν παραληφθεί για να γίνει πιο ευκρινής η εικόνα	156
Σχήμα 114: Φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου $\text{CuCl}_2[\text{iPr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{iPr}_2]$	156
Σχήμα 115: Φάσμα EPR (X-band, 9.42 GHz) σκόνης του συμπλόκου $\text{CuCl}_2[\text{iPr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{iPr}_2]$	157

Σχήμα 116: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\text{CuCl}_2[\text{iPr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{iPr}_2]$	159
Σχήμα 117: Φάσμα υπέρυθρου των συμπλόκων $\text{CoCl}_2[\text{iPr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{iPr}_2]$ και $\text{Co}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{iPr}_2]_3\text{CoCl}_4$	161
Σχήμα 118: Η ασύμμετρη μονάδα δόμησης των μπλε κρυστάλλων εντός της οποίας περιέχονται τα τρία ανεξάρτητα καθορισμένα σώματα. Το μόριο $\text{CoCl}_2[\text{iPr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{iPr}_2]$ και τα δύο ιόντα το $\text{Co}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{iPr}_2]_3^{2+}$ και το CoCl_4^{2-}	162
Σχήμα 119: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\text{CoCl}_2[(\text{iPr})_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})(\text{iPr})_2]$	163
Σχήμα 120: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου ιόντος, $\text{Co}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{iPr}_2]_3^{2+}$ Α) με ισοπροπύλια, Β) χωρίς τα ισοπροπύλια.....	164
Σχήμα 121: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $\text{Co}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2)_2$ σε CDCl_3	167
Σχήμα 122: Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $\text{Ru}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_3$	167
Σχήμα 123: Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $\text{Ru}[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})(\text{Ph})_2]_3$	168
Σχήμα 124: Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $\text{Ru}[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{iPr})_2]_3$	169
Σχήμα 125: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $\text{Zn}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2)_2$ σε CDCl_3	170
Σχήμα 126: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $\text{Zn}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2)_2$	171
Σχήμα 127: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\text{UPh}_2\text{P}(\text{E})\text{HNP}(\text{E})\text{Ph}_2$ με $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$. Ιδιαίτερη μνεία θα πρέπει να γίνει στο δεσμο N-U	173
Σχήμα 128: Οι αποστάσεις Se-Se του σύμπλοκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ α) στο T_d ισομερές, β) στο S_r ισομερές	176
Σχήμα 129: Δυνάμεις Van der Walls μεταξύ των επίπεδων τετραγωνικών μορίων του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$	177
Σχήμα 130: Στον κρύσταλλο του τετραεδρικού συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ οι αποστάσεις μεταξύ των ανθράκων είναι μεγάλες με αποτέλεσμα οι δυνάμεις Van der Walls να είναι αμεληταίες	178
Σχήμα 131: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\text{Sn}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$ Α) Επίπεδο τετραγωνικό με εμφανείς τις γέφυρες υδρογόνου. Β) Παραμορφωμένη πυραμίδα με εμφανείς τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φαινυλίων.....	180
Σχήμα 132: Χαρακτηριστικές γωνίες και μήκη δεσμών των εξαμελών δακτυλίων του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$. Τα φαινύλια παραλήπονται για απλότητα.....	181

Σχήμα 133: Χαρακτηριστικές γωνίες και μήκη δεσμών των πενταμελών δακτυλίων του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPh_2]_2$. Τα φαινύλια παραλήφονται για απλότητα	182
---	-----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Το περιθλασίμετρο Rigaku R-axis SPIDER του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτο	41
Εικόνα 2: Η συσκευή Mössbauer που στάλθηκε με τη διαστημική αποστολή στον πλανήτη Άρη το 2001. Το βάρος της ήταν μόνο 400 g.....	52
Εικόνα 3: Το EPR φασματοφωτόμετρο Bruker ER200D-SRC του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.....	53
Εικόνα 4: Εικόνα 3: Το EPR φασματοφωτόμετρο Bruker ER200D-SRC του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος	79

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Κατανομή της χηλικής γωνίας (ή γωνίας σύμπλεξης) S-Ni-S στα σύμπλοκα NiL ₂	38
Πίνακας 2. Ιδιοκαταστάσεις και ιδιοτιμές της ενέργειας του συμπλόκου CuCl ₂ [OP(ⁱ Pr) ₂ NHP(ⁱ Pr) ₂ O] εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταξύ πυρηνικού και ηλεκτρονικού Spin	65
Πίνακας 3. Οι υποκαταστάτες που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν	66
Πίνακας 4. Τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν.	67
Πίνακας 5. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη Ph ₂ PNHPPH ₂	71
Πίνακας 6. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη ⁱ Pr ₂ P(S)NKP(S)Ph ₂	77
Πίνακας 7. Χαρακτηριστικές κορυφές του ³¹ P NMR φάσματος του υποκαταστάτη Ph ₂ P(S)NKP(S) ⁱ Pr ₂ .	78
Πίνακας 8. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη Ph ₂ P(S)NHPPH ₂	81
Πίνακας 9. Χαρακτηριστικές κορυφές του ³¹ P NMR με τα J φάσματος του υποκαταστάτη Ph ₂ P(S)NHPPH ₂ .	82
Πίνακας 10. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη Ph ₂ P(Se)NHPPH ₂	84
Πίνακας 11. Χαρακτηριστικές κορυφές του ³¹ P NMR με τα J φάσματος του υποκαταστάτη Ph ₂ P(Se)NHPPH ₂	85
Πίνακας 12. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη ⁱ Pr ₂ P(Se)NHP(Se) ⁱ Pr ₂	89
Πίνακας 13. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη Ph ₂ P(Se)HNP(Se)Ph ₂	91
Πίνακας 14. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη K[Ph ₂ (Se)PNP(Se)Ph ₂]	93
Πίνακας 15. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος υποκαταστάτη Ph ₂ P(S)HNP(S)Ph ₂	94
Πίνακας 16. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη [Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂]K	96
Πίνακας 17. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη ⁱ Pr ₂ P(S)NHP(S) ⁱ Pr	98
Πίνακας 18. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη	101
Πίνακας 19. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου Ni[ⁱ Pr ₂ P(Se)NP(Se) ⁱ Pr ₂] ₂	114
Πίνακας 20. Χαρακτηριστικές κορυφές και μεγέθη του φάσματος UV-Visible του συμπλόκου Ni[ⁱ Pr ₂ P(Se)NP(Se) ⁱ Pr ₂] ₂	116
Πίνακας 21. Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου Ni[ⁱ Pr ₂ P(Se)NP(Se) ⁱ Pr ₂] ₂	118
Πίνακας 22. Χαρακτηριστικά μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου Ni[ⁱ Pr ₂ P(Se)NP(Se) ⁱ Pr ₂] ₂	118
Πίνακας 23. Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου Ni[ⁱ Pr ₂ P(Se)NP(Se) ⁱ Pr ₂] ₂	120
Πίνακας 24. Χαρακτηριστικά μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου Ni[ⁱ Pr ₂ P(Se)NP(Se) ⁱ Pr ₂] ₂	120
Πίνακας 25. Σημαντικότεροι δεσμοί των συμπλόκων Ni[ⁱ Pr ₂ P(Se)NP(Se) ⁱ Pr ₂] ₂ T _d , Ni[ⁱ Pr ₂ P(Se)NP(Se) ⁱ Pr ₂] ₂ Sp και του υποκαταστάτη ⁱ Pr ₂ P(Se)NP(Se) ⁱ Pr ₂	121
Πίνακας 26. Σημαντικότεροι γωνίες των συμπλόκων	121

$Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ T_d , $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ Sr και του υποκαταστάτη $iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2$	
Πίνακας 27. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$	125
Πίνακας 28. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$	128
Πίνακας 29. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$	131
Πίνακας 30. Χαρακτηριστικές κορυφές και μεγέθη του φάσματος UV-Visible του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$	135
Πίνακας 31. Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$	136
Πίνακας 32. Επιλεγμένες γωνίες δεσμών της δομής του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$	136
Πίνακας 33. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(S)NPPH_2]_2$	138
Πίνακας 34. Παράμετροι Mössbauer του συμπλόκου $Fe^I[Pr_2P(Se)NP(Se)^I Pr_2]_2$	139
Πίνακας 35. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $Fe^I[Pr_2P(S)NP(S)^I Pr_2]_2$	140
Πίνακας 36. Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου $Fe[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$	143
Πίνακας 37. Χαρακτηριστικά μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $Fe[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$	144
Πίνακας 38. Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου $Fe[iPr_2P(S)NP(S)iPr_2]_2$	146
Πίνακας 39. Χαρακτηριστικά μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $Fe[iPr_2P(S)NP(S)iPr_2]_2$	147
Πίνακας 40. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $Fe^I[Pr_2P(S)NP(S)^I Pr_2]_2$	148
Πίνακας 41. Παράμετροι Mössbauer του συμπλόκου $Fe^I[Pr_2P(Se)NP(Se)^I Pr_2]_2$	149
Πίνακας 42. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $Fe[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$	150
Πίνακας 43. Οι παράμετροι Mössbauer του συμπλόκου $Fe[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$ στους 4,2, 77 και 280K	151
Πίνακας 44. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $Cu_4[(Ph)_2P(Se)NP(Se)(Ph)_2]_3PF_6$	152
Πίνακας 45. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $CuCl_2[{}^I Pr_2P(O)HNP(O)^I Pr_2]$	157
Πίνακας 46. Παράμετροι Φάσματος EPR του συμπλόκου $CuCl_2[{}^I Pr_2P(O)HNP(O)^I Pr_2]$	158
Πίνακας 47. Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου $CuCl_2[{}^I Pr_2P(O)HNP(O)^I Pr_2]$	160
Πίνακας 48. Επιλεγμένες γωνίες δεσμών της δομής του συμπλόκου $CuCl_2[{}^I Pr_2P(O)HNP(O)^I Pr_2]$	160
Πίνακας 49. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $CoCl_2[{}^I Pr_2P(O)HNP(O)^I Pr_2]$	161
Πίνακας 50. Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής των συμπλόκων $CoCl_2[{}^I Pr_2P(O)HNP(O)^I Pr_2]$.	165
Πίνακας 51. Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής των συμπλόκων $Co^I[Pr_2P(O)HNP(O)^I Pr_2]_3CoCl_4$	165
Πίνακας 52. Επιλεγμένες γωνίες δεσμών της δομής των συμπλόκων $CoCl_2[{}^I Pr_2P(O)HNP(O)^I Pr_2]$	166
Πίνακας 53. Επιλεγμένες γωνίες δεσμών της δομής των συμπλόκων	166

$\text{Co}^{\text{I}}\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})^{\text{I}}\text{Pr}_2\text{]}_3\text{CoCl}_4$	
Πίνακας 54. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου	168
$\text{Ru}^{\text{I}}\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})^{\text{I}}\text{Pr}_2\text{]}_3$	
Πίνακας 55. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου	169
$\text{Ru}[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})(\text{Ph})_2\text{]}_3$	
Πίνακας 56. Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου	169
$\text{Ru}[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(^{\text{I}}\text{Pr})_2\text{]}_3$	
Πίνακας 57. Χημικές μετατοπίσεις και παράμετροι J για το σύμπλοκο	171
$\text{Zn}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2)_2$	
Πίνακας 58. Σημαντικότεροι δεσμοί των συμπλόκων $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{PNP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{]}_2$	183
και $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{]}_2$	
Πίνακας 59. Δομικά χαρακτηριστικά συμπλόκων του Ni(II) και	184
υποκαταστατών (P,P), (P,Se) και (Se,Se)	
Πίνακας 60. Συγκεντροτικός πίνακας χαρακτηριστικών μεγεθων των	186
φασμάτων Mössbauer	
Πίνακας 61. Συγκριτικός πίνακας για τις μέσες τιμές των μηκών, των	186
δεσμών πέντε συναφών συμπλόκων του Fe(II)	
Πίνακας 62. Συγκριτικός πίνακας των μέσων όρων των γωνιών των δύο	187
ισομερών μορφών του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2\text{]}_2$ και του	
αντίστοιχου υποκαταστάτη	
Πίνακας 63. Συγκριτικός πίνακας για τις μέσες τιμές των μηκών, των	189
δεσμών των συμπλόκων του Co και του Cu της παρούσας εργασίας με	
συναφείς ενώσεις	
Πίνακας 64. Σημαντικότερες γωνίες των συμπλόκων CuCl_2	190
$[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})^{\text{I}}\text{Pr}_2\text{]}_2$ και $\text{Cu}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{]}_2$	
Πίνακας 65. Σημαντικότεροι δεσμοί των συμπλόκων	191
$\text{CoCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})^{\text{I}}\text{Pr}_2\text{}]$, $\text{Co}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})^{\text{I}}\text{Pr}_2\text{]}_3\text{CoCl}_4$,	
$\text{Co}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{]}_4$ και $\text{Co}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{]}_3$	
Πίνακας 66. Συγκριτικός πίνακας των μέσων όρων των γωνιών των	192
συμπλόκων του Co και του Cu της παρούσας εργασίας με συναφείς	
ενώσεις	

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε, κατά την περίοδο Ιανουάριος 2008 - Δεκέμβριος 2011 στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, στο Εργαστήριο Κρυσταλλογραφίας. Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα Δρ. Κυριάκο Βύρα, Καθηγητή ΕΚΠΑ για τη συνεργασία και την πολύτιμη συμβολή του στην ολοκλήρωσή της.

Ευχαριστίες επίσης προς:

Τους κρυσταλλογράφους Δρ Ά. Τερζή, Δρ Κ. Ραπτοπούλου και Δρ Β. Ψυχάρη (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών) για την επίλυση των κρυσταλλογραφικών δομών. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ Βασίλη Ψυχάρη τόσο για την ανάθεση του θέματος όσο και για τη βοήθειά του και τις συνεχείς συζητήσεις για κρυσταλλογραφικά θέματα.

Τον Δρ Γ. Σανάκη, Ερευνητή Β' (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος), αφενός για τη λήψη των φασμάτων EPR και Mössbauer αφετέρου για την ακούραστη βοήθειά του στην εκπαίδευσή μου πάνω στις συγκεκριμένες φασματοσκοπίες.

Τον Δρ. Π. Κυρίτση, Επίκουρο Καθηγητή ΕΚΠΑ και τον Δρ. Κ. Μεθενίτη, Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΚΠΑ για τη καθοδήγησή τους στις χημικές συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Η εργασία είχε ως αντικείμενο τη σύνθεση και τη δομική, φασματοσκοπική και ηλεκτροχημική μελέτη συμπλόκων ενώσεων των Ni(II), Fe(II), Cu(I), Cu(II), Co(II), Ru(III) και Zn(II) με δισχιδείς ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες με άτομα δότες (Se,Se), (S,S) (Se,P), (S,P) και (O,O).

Την Δρ. Π. Παρασκευοπούλου για τη βοήθειά της στη χρήση του Glovebox, τον Δρ. Π. Σταυρόπουλο, και Dr. A. Choudhury του Department of Chemistry, Missouri University of Science & Technology, Rolla MO, USA για την επίλυση των δομών του Fe(II), τον Dr. Neil Robertson του School of Chemistry, University of Edinburgh για τις μαγνητικές μετρήσεις και τέλος τον Δρ. Γ. Χρυσικό του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου με την μέθοδο της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR).

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Δρ. Ι. Παπαϊωάννου Αναπληρωτή Καθηγητή και Δρ. Α. Τσεκούρα Επίκουρο Καθηγητή για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους για την τελική διαμόρφωση του κειμένου της παρούσας διατριβής, καθώς και τους φίλους και συναδέλφους του Εργαστηρίου.

Επιλογή των υποκαταστατών

1.1 Εισαγωγή

Στη Χημεία των συμπλόκων ενώσεων οι δισχιδείς υποκαταστάτες είναι ιδιαίτερα διαδεδομένοι. Περισσότερο χρησιμοποιούμενοι είναι αυτοί που περιέχουν άτομα άνθρακα, αζώτου, οξυγόνου, φωσφόρου και θείου. Τέτοια χημικά συστήματα απαντώνται ευρέως στην κατάλυση, στην εκχύλιση μετάλλων, στη βιοανόργανη χημεία και σε αρκετά άλλα πεδία. Υποκαταστάτες με ετεροάτομα που περιέχουν δεσμό φωσφόρου – αζώτου είναι γνωστοί πάνω από τρεις δεκαετίες. Έχει παρατηρηθεί ότι οι φωσφορικές ομάδες σχηματίζουν με ιδιαίτερη ευκολία δεσμούς με αζωτούχες, και είναι χημικά πολύ σταθερές. Τα δεδομένα αυτά καθιστούν την μελέτη τέτοιων υποκαταστατών ένα αρκετά ενδιαφέρον εγχείρημα⁽¹⁾.

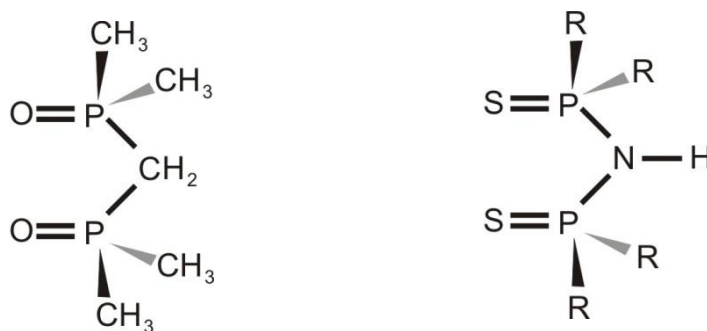
Την τελευταία δεκαετία έχει παρουσιαστεί σημαντική αύξηση των μελετών ανόργανων και οργανομεταλλικών ενώσεων που περιέχουν ιμιδοδις[δι(αλκυλο)](αρυλο)φωσφινοςουλφιδο]-υποκαταστάτες, $R_2P(E)NHP(E)R_2$, $R =$ αλκύλιο ή αρύλιο, $E = O, S, Se, Te^{(1)}$. Υπάρχουν αρκετά ενδιαφέροντα πεδία έρευνας που επηρεάζονται από τη χημεία τέτοιων συμπλόκων και αρκετά συνοπτικά μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

1. ανόργανοι χημικοί δακτύλιοι (metallacycles) ποικίλων διαμορφώσεων εξαιτίας της δομικής ευελιξίας του τμήματος X-P-N-P-Y
2. μελέτες εκχύλισης μετάλλων.
3. χρήση τετραφαινυλο-ιμιδοδιφωσφινικών ενώσεων λανθανιδών ως αντιδραστηρίων μετατόπισης στο NMR για καρβοξυλικά οξέα, φαινόλες.
4. βιομηχανική χρήση ως καταλυτικών συστημάτων.
5. σχεδιασμός νέων υλικών, όπως για παράδειγμα ανθεκτικά λανθανιδικά σύμπλοκα, με χρήση σε ανιχνευτές φωτονίων.
6. βιολογική δραστικότητα,

Επιπρόσθετα, η συνθετική χημεία τέτοιων συστημάτων αποκαλύπτει μια ευρεία ποικιλία συμπλεκτικών μοντέλων. Οι εν λόγω υποκαταστάτες εμφανίζουν ένα συγκριτικά μεγαλύτερο άνοιγμα δακτυλίου απ' ό,τι οι 1,1 διχαλκογονο-φωσφορούχοι υποκαταστάτες. Επιπλέον, η σύμπλεξη με το

μεταλλικό κέντρο επιτυγχάνεται κυρίως μέσω των χαλκογόνων για τα στοιχεία μεταπτώσεως, ενώ με τις Λανθανίδες στη σύμπλεξη συμμετέχει και το άτομο του αζώτου.⁽²⁾

Οι ιμιδοδισ[δι(αλκυλο)/(αρυλο)φωσφινουσουλφίδο] υποκαταστάτες θεωρείται ότι αποτελούν ανάλογα της ακετυλακετόνης ενώ η μη ανθρακική αλυσίδα των ατόμων S-P-N-P-S αναμένεται να έχει την ικανότητα να απεντοπίζει ηλεκτρονιακή πυκνότητα, κατατάσσοντας αυτό το είδος των υποκαταστατών στην κατηγορία των << μη αθών υποκαταστατών >> (non innocent ligands).⁽³⁾



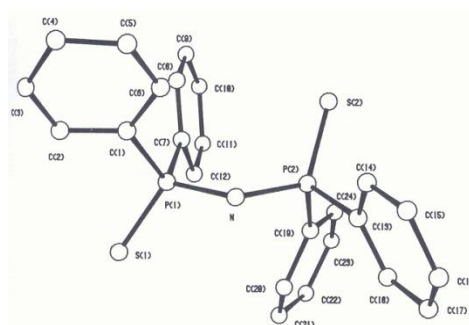
Σχήμα 1. Η άμεση σύγκριση της ακετυλακετόνης με τους ιμιδοδισ[δι(αλκυλο)/(αρυλο)φωσφινουσουλφίδο] υποκαταστάτες

1.2 Ιστορική αναδρομή στη σύνθεση των υποκαταστατών

Η πρώτη παρασκευή αυτών των υποκαταστατών έγινε το 1968 από τους Schmidpeter και Ebeling⁽⁴⁾ οι οποίοι συνέθεσαν τον υποκαταστάτη με R = Me, [(CH₃)₂P(S)NHP(S)(CH₃)₂] και R = Ph, [Ph₂P(S)NHP(S)Ph₂] και άνοιξαν ουσιαστικά το δρόμο σε έναν τεράστιο αριθμό δημοσιεύσεων με τους υποκαταστάτες αυτούς. Η δομή του [Ph₂P(S)NHP(S)Ph₂], Σχήμα 2, επιλύθηκε για πρώτη φορά το 1982, από τον Z. Naturforsch.⁽⁵⁾

Τα δύο άτομα θείου βρίσκονται σε anti⁽⁶⁾ διαμόρφωση ως προς το επίπεδο P-N-P (δίεδρη γωνία SPSS 157.1°).

Το 1994, η ομάδα του J.D.Woollins



Σχήμα 2. Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη Ph₂P(S)NHP(S)Ph₂

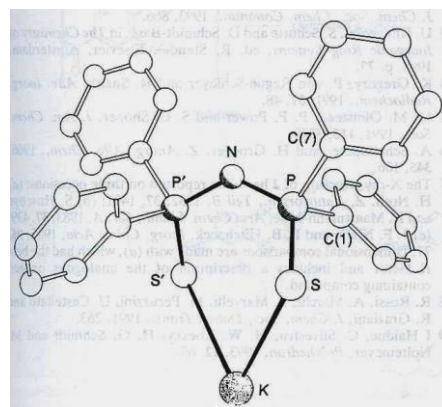
δημοσίευσε την κρυσταλλική δομή της αποπρωτονιωμένης μορφής του υποκαταστάτη $K[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]$, η οποία φέρει τα δύο άτομα θείου σε *syn* διευθέτηση ως προς το επιπέδου PNP Σχήμα 3. ⁽⁷⁾

Η δομή του $(CH_3)_2P(S)NHP(S)(CH_3)_2$ έγινε γνωστή το 1995 από την ομάδα του Cristian Silvestru⁽⁸⁾ στην οποία τα δύο άτομα θείου βρίσκονται επίσης σε *anti* διαμόρφωση (διεδρη γωνία SPSS 180°).

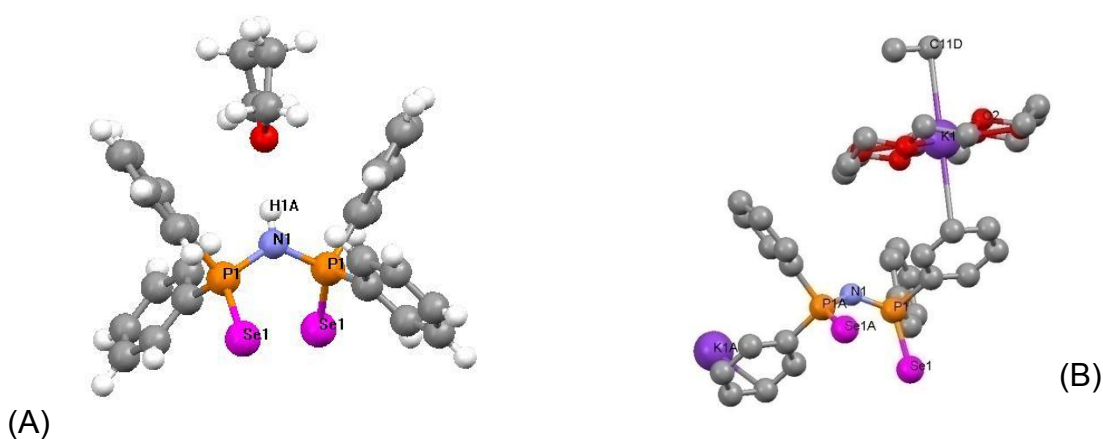
Το 1995 η ομάδα του D. Woollins⁽⁹⁾ κατάφερε επίσης να αντικαταστήσει επιτυχημένα το θείο (S) με σελήνιο (Se) παρασκευάζοντας καταρχάς τον υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)NHP(Se)Ph_2$, Σχήμα 4, και κατόπιν την αποπρωτονιωμένη του μορφή.

Την ίδια χρονιά 1995 η ομάδα του D. Woollins⁽¹⁰⁾ παρασκεύασε τα μονοθειωμένα και μονοσεληνιωμένα παράγωγα των παραπάνω υποκαταστατών $Ph_2P(S)NHPPH_2$ και $Ph_2P(Se)NHPPH_2$. Και οι δύο αυτοί υποκαταστάτες παράγονται ως πολυκρυσταλλικά στερεά, με αποτέλεσμα να μην έχει βρεθεί ακόμη η κρυσταλλική τους δομή.

Το 1996, η ομάδα του J.D.Woollins⁽¹¹⁾ παρασκεύασε και κρυστάλλωσε τον υποκαταστάτη ${}^iPr_2P(S)NHP(S) {}^iPr_2$, Σχήμα 5.



Σχήμα 3. Η κρυσταλλική δομή του $K[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]$.



Σχήμα 4. A) Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)NHP(Se)PPh_2$
B) Το μετακαλίου άλας του υποκαταστάτη

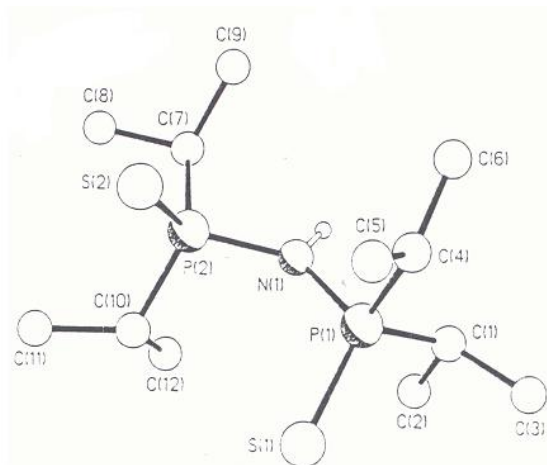
Το 1998 η ομάδα του Cristian Silvestru⁽¹²⁾ παρασκεύασε τον πρώτο μικτό υποκαταστάτη της μελετούμενης σειράς $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(\text{Ph}_2)$.

Το 1999 παρασκευάστηκαν οι υποκαταστάτες ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{E})\text{NHP}(\text{E}){}^i\text{Pr}_2$, με $\text{E} = \text{Se}$ ή $\text{E} = \text{O}$, από την ομάδα του J.D. Woollins⁽¹³⁾. Οι ομάδες $\text{R} = {}^i\text{Pr}$ δίνουν μεγαλύτερη δραστικότητα στον υποκαταστάτη ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se}){}^i\text{Pr}_2$, Σχήμα 6, εξαιτίας του +I επαγωγικού φαινομένου τους, αλλά συγχρόνως τον καθιστούν πολύ ευαίσθητο στο O_2 με αποτέλεσμα να απαιτούνται αδρανείς συνθήκες καθ' όλη τη διάρκεια της παρασκευής του αλλά και για τον μετέπειτα χειρισμό του.

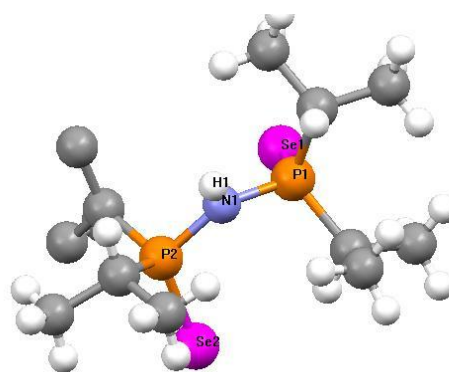
Ο υποκαταστάτης ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O}){}^i\text{Pr}_2$, Σχήμα 7, συμπλοκοποιήθηκε για πρώτη φορά στο εργαστήριό μας, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας και απεδείχθη ότι έχει ιδιαίτερη χημική συμπεριφορά. Σε αντίθεση με τους υπόλοιπους, προτιμά να συμπλέκεται πρωτονιωμένος, δηλαδή σε ουδέτερη μορφή.

Την ίδια χρονιά η ομάδα του J. D. Woollins⁽¹⁴⁾ παρουσίασε μία ιδιαίτερη σύνθεση μέσω αντιδραστηρίων Grignard, των υποκαταστατών $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{R}_2$, όπου $\text{R} = {}^i\text{Bu}$, ${}^n\text{Bu}$, ${}^s\text{Bu}$.

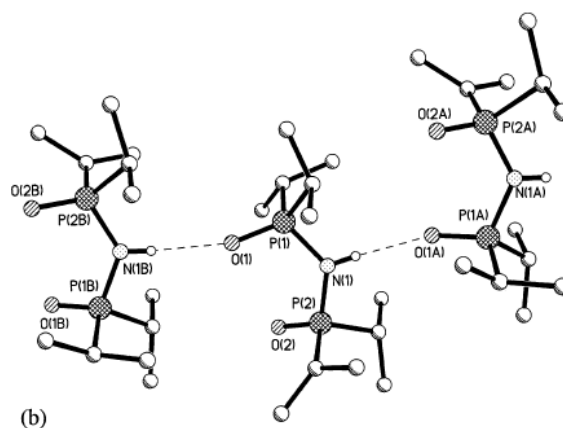
Το 2001 η ομάδα του J. D. Woollins⁽¹⁵⁾



Σχήμα 5. Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη $({}^i\text{Pr})_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})({}^i\text{Pr})_2$



Σχήμα 6. Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη $({}^i\text{Pr})_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})({}^i\text{Pr})_2$



Σχήμα 7. Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη $({}^i\text{Pr})_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})({}^i\text{Pr})_2$

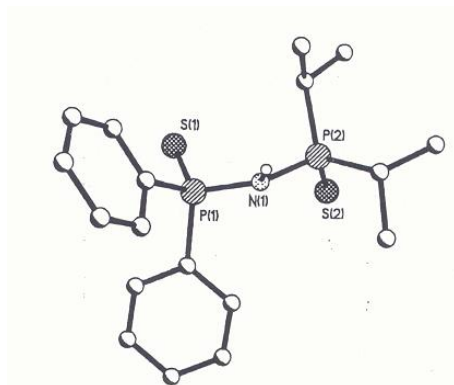
δημοσίευσε την παρασκευή του πρώτου μικτού συστήματος, ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$, Σχήμα 8.

Ακολούθησε η σύνθεση των μικτών υποκαταστατών $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(\text{OPh})_2$, ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(\text{OPh})_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{O})(\text{OPh})_2$ και $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})(\text{OPh})_2$.⁽¹⁶⁾

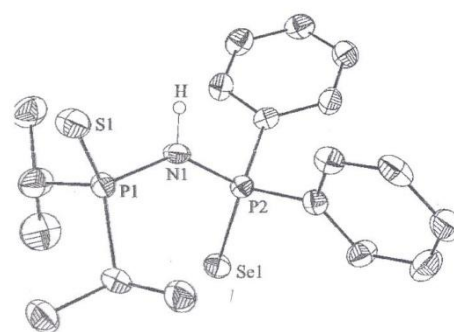
Το 2003 η ομάδα του J. A. Ibers⁽¹⁷⁾ συνέθεσε έναν ακόμη μικτό υποκαταστάτη ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$, Σχήμα 9.

Το 2005 η ομάδα του T. Chivers⁽¹⁸⁾ συνέθεσε τους υποκαταστάτες ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NHP}(\text{Te}){}^i\text{Pr}_2$ και ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{H}){}^i\text{Pr}_2$, Σχήμα 10.

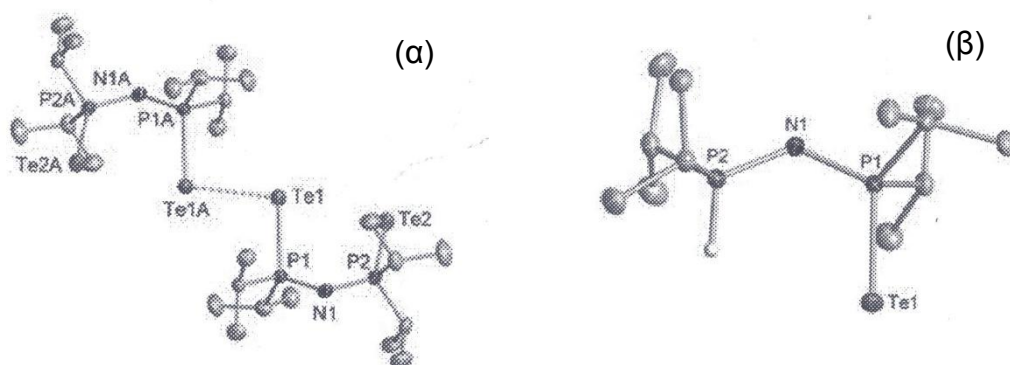
Εδώ θα πρέπει να επισημάνουμε ότι ο υποκαταστάτης ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{H}){}^i\text{Pr}_2$ είναι ο πρώτος από τους μονοχαλκογονωμένους που κρυσταλλώθηκε και ιδιαίτερη μνεία θα πρέπει να γίνει στον αμφιπρωτικό χαρακτήρα που παρουσιάζει, ο οποίος εκδηλώνεται με τη μετακίνηση του πρωτονίου από το άτομο του αζώτου στο φωσφόρο.



Σχήμα 8. Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(\text{Ph})_2$



Σχήμα 9. Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$



Σχήμα 10. Οι κρυσταλλικές δομές των υποκαταστατών: (α) ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NHP}(\text{Te}){}^i\text{Pr}_2$ και (β) ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{H}){}^i\text{Pr}_2$

Τέλος το 2008 η ομάδα του J. D. Woollins⁽¹⁹⁾ συνέθεσε τον μονοξυγονωμένο υποκαταστάτη με φαινύλια $\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ στον οποίο αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ δύο μορίων.

Ιστορική αναδρομή στη σύνθεση των συμπλόκων

2.1 Σύμπλοκα του Ni(II)

Στην περίπτωση των τετραϋποκατεστημένων συμπλόκων του Ni(II), υπάρχουν δύο βασικές δυνατότητες διευθέτησης του πυρήνα. Η τετραεδρική T_d ⁽²⁰⁾ και η επίπεδη τετραγωνική D_{4h} . Τα τετραεδρικά σύμπλοκα είναι όλα παραμαγνητικά, υψηλού spin με δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ενώ τα τετραγωνικά είναι διαμαγνητικά, χαμηλού spin. Υπάρχουν δε συστήματα τα οποία αναλόγως της θερμοκρασίας ή του τρόπου κρυστάλλωσης, μπορούν να υπάρξουν και στις δύο γεωμετρίες. Οι αποκλίσεις από τις απόλυτες γεωμετρίες T_d και D_{4h} προς την D_{2d} είναι συχνές.

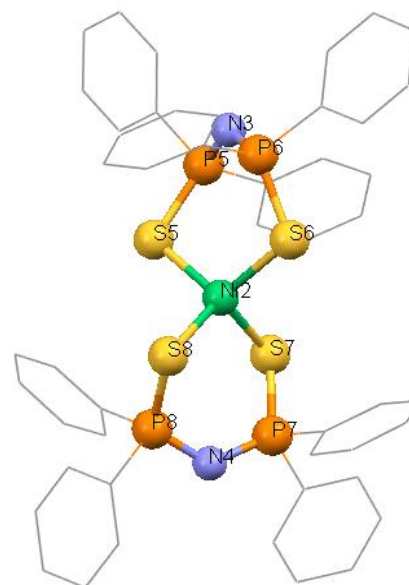
2.1.1. Τετραεδρικά σύμπλοκα Ni(II)

Το 1971 η ομάδα του J.Wormald⁽⁶⁷⁾ συνέθεσε το σύμπλοκο $Ni[Me_2P(S)NP(S)Me_2]_2$. Ήταν το πρώτο τετραεδρικό σύμπλοκο του Ni(II).

Το 1995 ο D. Woollins⁽²¹⁾ συνέθεσε το σύμπλοκο $Ni[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$, Σχήμα 11. Η σύνθεση πραγματοποιείται σε μεθανόλη εντός της οποίας προστίθεται ο υποκαταστάτης $Ph_2P(S)NHP(S)Ph_2$ και $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

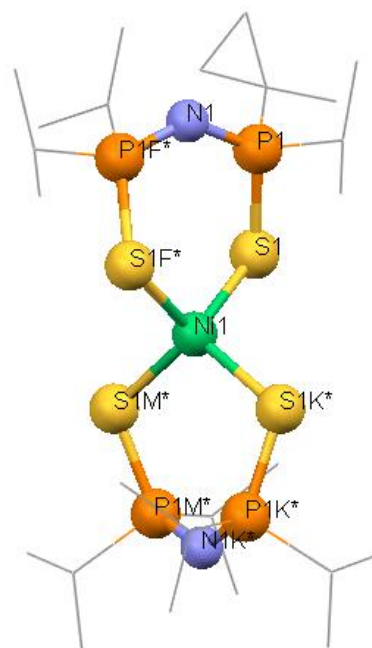
Το αντιδραστήριο του Ni παίζει διπλό ρόλο. Το $Ni(OH)_2$ ως ισχυρή βάση αποπρωτονώνει τον υποκαταστάτη, ενώ χρησιμεύει και ως δότης Ni(II). Το $NiCO_3$ λειτουργεί απλά ως δότης Ni(II).

Το προϊόν καταβυθίζεται ως καφέ ίζημα, το οποίο κρυσταλλώνεται σε τετραεδρικούς επίσης καφέ κρυστάλλους σε σύστημα CH_2Cl_2/Et_2O . Τα μήκη δεσμών Ni-S κυμαίνονται από 2.289-2.316 Å. Το ίδιο σύμπλοκο παρασκευάστηκε την επόμενη χρονιά (1996) και από την ομάδα του C. Silvestru με τροποποιημένα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά.⁽⁶⁵⁾



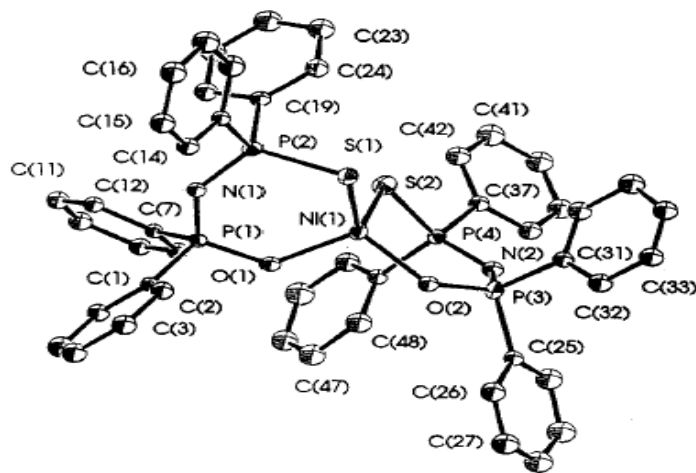
Σχήμα 11. Κρυσταλλογραφική Δομή του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$

Το 1996 η ομάδα του D. Woollins⁽²²⁾ συνέθεσε το σύμπλοκο $Ni[Pr_2P(S)NP(S)Pr_2]_2$, Σχήμα 12. Η σύνθεση πραγματοποιείται σε CH_2Cl_2 εντός του οποίου προστίθεται ο υποκαταστάτης $Pr_2P(S)NHP(S)Pr_2$ και $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Το αντιδραστήριο του Ni(II) παίζει και πάλι διπλό ρόλο. Το προϊόν καταβυθίζεται ως πράσινο ίζημα. Πράσινοι κρύσταλλοι τετραεδρικής γεωμετρίας σχηματίζονται σε σύστημα CH_2Cl_2 /πετρελαϊκός αιθέρας ($40-60^\circ C$). Τα μήκη δεσμών Ni-S κυμαίνονται κατά μέσο όρο στα 2.2844 Å.



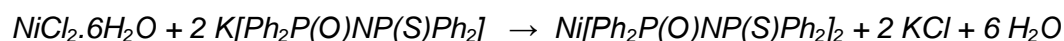
Σχήμα 12. Κρυσταλλογραφική ή Δομή του συμπλόκου $Ni[Pr_2P(S)NP(S)Pr_2]_2$

Το 2000 ο A. Silvestru⁽²³⁾ και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν τη σύνθεση και το δομικό χαρακτηρισμό των πρώτων ενώσεων του Ni(II) που περιείχαν υποκαταστάτες της μορφής $R_2P(O)NHP(S)R_2$ όπου $R = Ph$, μεταξύ των οποίων ήταν και το σύμπλοκο $Ni[R_2P(O)NP(S)R_2]_2$. Το πράσινο – μπλε κρυσταλλικό αυτό στερεό προκύπτει από την αντίδραση $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ με



Σχήμα 13. Κρυσταλλογραφική Δομή του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(O)NP(S)Ph_2]_2$

τον μετά καλίου υποκαταστάτη $K[R'_2P(O)NP(S)R_2]$, σε μεθανόλη, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



Οι κρύσταλλοι που προέκυψαν περιέχουν διακριτά μονομερή μόρια που διαχωρίζονται από κανονικές αποστάσεις van der Waals. Η δομή του συμπλόκου δίνεται στο Σχήμα 13. 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 . Οι αντίστοιχοι δεσμοί P-S, P-N και P-O είναι ισοδύναμοι, και τα μήκη τους είναι ανάμεσα σε απλούς και διπλούς δεσμούς φωσφόρου – θείου, φωσφόρου – αζώτου και φωσφόρου – οξυγόνου.

Το 2005 ο V. Sushev⁽²⁴⁾ παρασκεύασε το σύμπλοκο $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{PNPPPh}_2]_2$ με αυτοοξειδοαναγωγική αντίδραση του

Ni(I) -δισ(τριφαινυλοφωσφίνο)-

δισ(τριμεθυλο πυριτικού) αμιδίου με $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$. Το σύμπλοκο

$\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{PNPPPh}_2]_2$ που παράγεται μπορεί

να καρβονυλιωθεί. Καταρχάς διαλύεται σε THF. Στο διάλυμα, σε θερμοκρασία

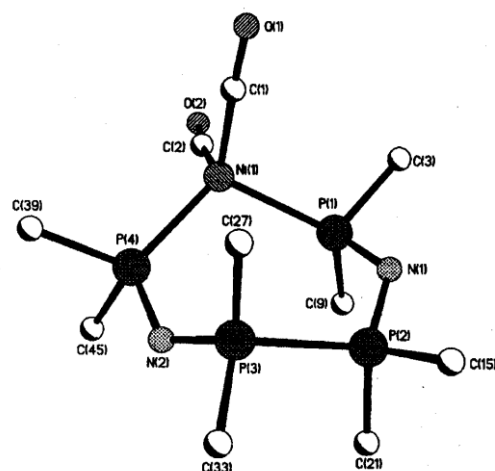
δωματίου και υπό ατμοσφαιρική πίεση, διαβιβάζεται αέριο μονοξειδίο του άνθρακα (CO), οπότε το χρώμα του

διαλύματος από κόκκινο που είναι αρχικά βαθαίνει. Τελικά καταβυθίζεται

καφέ πολυκρυσταλλικό στερεό, το IR

του οποίου έδωσε δύο καρβονυλικές κορυφές στα 1980 και 1920 cm^{-1} . Έτσι επιβεβαιώνεται η προσθήκη δύο ισοδυνάμων CO για κάθε ισοδύναμο του συμπλόκου.

Η καρβονυλίωση οδηγεί τελικά στο σύμπλοκο $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PNPPPh}_2)_2$, με το Ni να παίρνει δύο ηλεκτρόνια από τους υποκαταστάτες $(\text{Ph}_2\text{PNPPPh}_2)^{1-}$ και να ανάγεται σε Ni^0 . Η δομή του συμπλόκου $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PNPPPh}_2)_2$ δίνεται στο Σχήμα 14.



Σχήμα 14. Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PNPPPh}_2)_2$. Οι φαινολικοί δακτύλιοι παραλείπονται για λόγους απλότητας

2.1.2. Τετραγωνικά σύμπλοκα Ni(II)

Το πρώτο επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο του Ni(II) συνετέθη το 1996 από τη ομάδα του C.Silvestru⁽⁶⁸⁾. Ήταν το $\text{Ni}[\text{Me}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2]_2$.

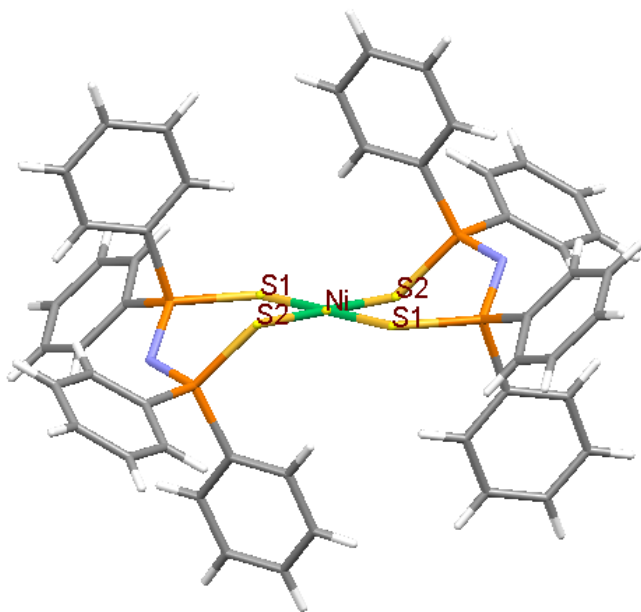
Το 2000 η ομάδα του E. Simo'n-Manso⁽²⁵⁾ συνέθεσε το σύμπλοκο $Ni[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2 \cdot 2THF$, Σχήμα 15, το οποίο κρυσταλλώνεται ως επίπεδο τετραγωνικό. Το ίδιο σύμπλοκο είχε ήδη κρυσταλλωθεί από την ομάδα του D. Woollins⁽²¹⁾ το 1995 ως τετραεδρικό χωρίς όμως τα δύο μόρια THF.

Οι δομές που παρουσιάζονται στα σχήματα 11 και 15, δείχνουν τους δύο διαφορετικούς τρόπους κρυστάλλωσης των συμπλόκων.

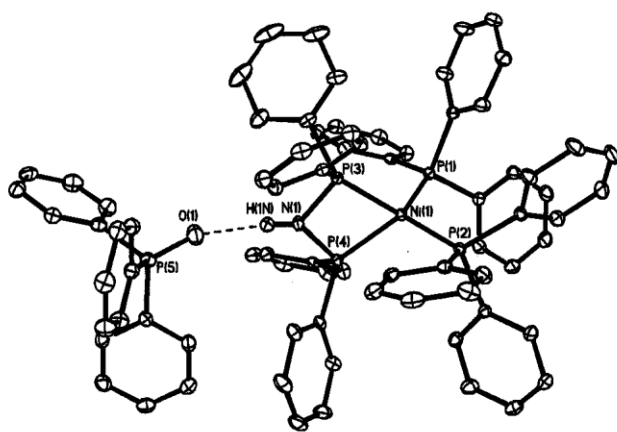
Το 2003 ο A. Kornev⁽²⁶⁾ παρασκεύασε τα σύμπλοκα $Ni[Ph_2PNPPh_2]_2$, Σχήμα 16, και $(Ph_3P)_2Ni[Ph_2PNPPh_2]$ και προσδιόρισε τις δομές τους. Στο πρώτο σύμπλοκο $Ni[(Ph_2P)_2N]_2$ τα άτομα P συμμετέχουν σε τετραμελή δακτύλιο ο οποίος ευνοεί την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία.

Στο δεύτερο σύμπλοκο του Ni^0 (d^{10} σύστημα), όπου οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις αίρονται εξαιτίας της ελεύθερης περιστροφής του συστήματος Ph-P-Ph γύρω από τον δεσμό Ni-P, έχουμε τετραεδρική γεωμετρία. Βεβαίως, σημαντικό ρόλο, στην περίπτωση αυτή, παίζει και η προτίμηση τετραεδρικής δομής από τα d^{10} συστήματα.

Το 2008 η ομάδα του Καθηγητή Tristram Chivers⁽²⁹⁾ (Παναπιστήμιο Calgary), παρασκεύασε το σύμπλοκο $Ni[Pr_2P(Te)NP(Te)Pr_2]_2$. Παρά το γεγονός ότι ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός έδειξε ότι το παρασκεύασμα περιείχε και προσμείξεις,



Σχήμα 15. Κρυσταλλογραφική Δομή του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2 \cdot 2THF$



Σχήμα 16. Κρυσταλλογραφική Δομή του συμπλόκου $Ni[Ph_2PNPPh_2]_2$

πιθανώς του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{Te})\text{Pr}_2]_2$, αναλύθηκε κρύσταλλος με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ, και προέκυψε η δομή του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{Te})\text{Pr}_2]_2$ όπως φαίνεται στο σχήμα 17.

Η δομή δείχνει ένα παραμορφωμένο τετραγωνικό σύμπλοκο (δίεδρη γωνία των δύο χηλικών επιπέδων $\text{TeNiTe} = 18^\circ$), ενώ τα δεδομένα ^{31}P NMR υποδεικνύουν ότι δεν υπάρχουν κορυφές στην παραμαγνητική περιοχή. Κατά συνέπεια, και στο διάλυμα το σύμπλοκο δε φαίνεται να μετατρέπεται προς ένα περισσότερο τετραεδρικό σύστημα NiTe_4 .

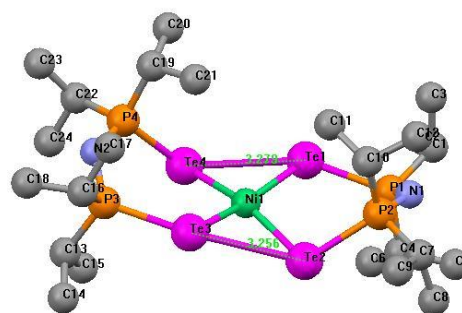
Δεδομένου ότι η δομή των συμπλόκων $\text{Ni}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Pr}_2]_2$, $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$, δείχνει την ύπαρξη τετραεδρικών κέντρων NiE_4 (Σχήμα 34), το γεγονός ότι στο σύμπλοκο $\text{Ni}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{Te})\text{Pr}_2]_2$ το κέντρο NiTe_4 αποκτά την παραπάνω

παραμορφωμένη τετραγωνική δομή πρέπει να αποδοθεί, εν μέρει, στις ισχυρές ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων Te (περίπου 3.3 Å) στο εν λόγω σύμπλοκο.

Τα σύμπλοκα με πενταμελείς και τετραμελείς δακτυλίους έχουν το κέντρο $\text{Ni}(\text{II})$ απευθείας ενωμένο

με άτομα P , τα οποία συνδέονται με ογκώδεις ομάδες (Ph). Η άποψή μας είναι ότι στις περιπτώσεις αυτές υπάρχουν στερεοχημικές παρεμποδίσεις μεταξύ των φαινυλίων, με αποτέλεσμα αφ' ενός να παρασκευάζεται αποκλειστικά το *trans* ισομερές, και αφ' ετέρου τα συγκεκριμένα σύμπλοκα να μην παραμορφώνονται προς τετραεδρικά στο διάλυμα αλλά να παραμένουν τετραγωνικά.

Στο εργαστήριό μας, το 2010⁽²⁸⁾ παρασκευάστηκε το σύμπλοκο του $\text{Ni}(\text{II})$ με τον μικτό υποκαταστάτη $\text{Ni}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$, το οποίο περιέχει κέντρο NiS_4 με επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Η σύνθεση πραγματοποιείται στη γραμμή κενού. Ο υποκαταστάτης στην αποπρωτονιωμένη του μορφή $[\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NKP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ διαλυτοποιείται σε CH_3OH , εισάγουμε κατόπιν στο διάλυμα $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ οπότε καταβυθίζεται πράσινο ίζημα. Κρυστάλλους



Σχήμα 17. Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{Te})\text{Pr}_2]_2$

κατάλληλους για φασματοσκοπία δίνει σύστημα CH₂Cl₂/εξάνιο. Το μέσο μήκος δεσμού Ni-S είναι 2.23 Å.

2.1.3. Σύμπλοκα του Ni(II) που παρουσιάζουν Ισομέρεια.

Το 2008 στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας⁽²⁷⁾ συντέθηκε το σύμπλοκο Ni^I[Pr₂P(Se)NP(Se)ⁱPr₂]₂. Η σύνθεση πραγματοποιείται στη γραμμή κενού.

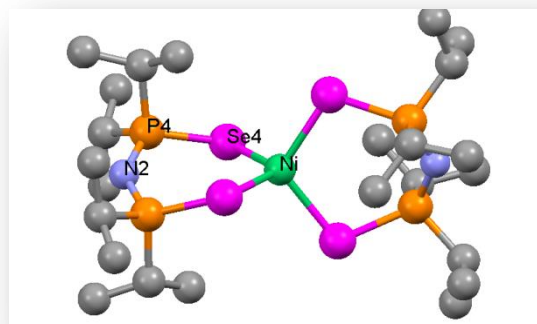
Ο υποκαταστάτης ⁱPr₂P(Se)NHP(Se)ⁱPr₂

αποπρωτονιώνεται in situ σε CH₃OH με *t*-BuOK. Κατόπιν εισάγουμε στο διάλυμα NiCl₂·6H₂O οπότε καταβυθίζεται βυσσινί ίζημα.

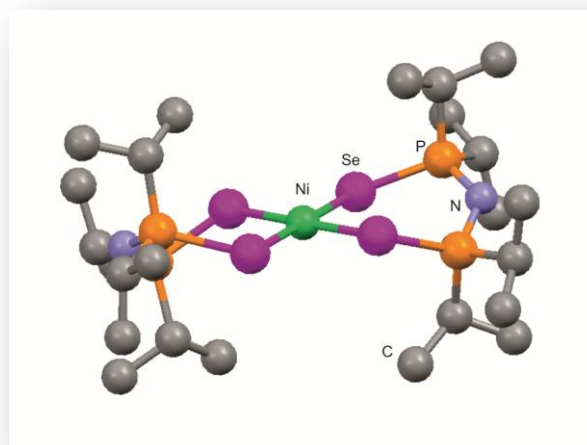
Κρυστάλλους κατάλληλους για φασματοσκοπία ακτίνων-Χ δίνει το σύστημα CH₂Cl₂/ CH₃OH (-18°C). Κατά την κρυστάλλωση παίρνουμε κόκκινους και πράσινους κρυστάλλους. Οι κόκκινοι κρύσταλλοι έχουν τετραεδρική γεωμετρία, Σχήμα 18, με μέσο μήκος δεσμού Ni-Se 2.401 Å.

Οι πράσινοι κρύσταλλοι έχουν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία, Σχήμα 19, με μέσο μήκος δεσμού Ni-Se 2.400 Å.

Το 2008 η ομάδα του T. Chivers⁽²⁹⁾ συνέθεσε τα σύμπλοκα Ni^I[Pr₂P(Te)NP(S)ⁱPr₂]₂ και Ni^I[Pr₂P(Te)NP(Se)ⁱPr₂]₂. Το μετά λιθίου άλας του υποκαταστάτη Liⁱ[Pr₂P(Te)NP(E)ⁱPr₂], όπου E = S, Se, σε THF αναμιγνύεται με διάλυμα NiBr₂(DME) σε THF. Το μίγμα αναδεύεται για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου και κατόπιν απομακρύνεται το THF υπό ελαττωμένη πίεση. Το υπόλειμμα διαλυτοποιείται σε CH₂Cl₂ και διηθείται. Το διήθημα συμπυκνώνεται στα 5 mL, προσθέτουμε εξάνιο και ψύχουμε στους -18 °C. Δεκαέξι ώρες αργότερα σχηματίζονται βαθυκόκκινοι κρύσταλλοι για το πρώτο σύμπλοκο, Σχήμα 21, και μωβ για το δεύτερο, Σχήμα 22, κατάλληλοι για



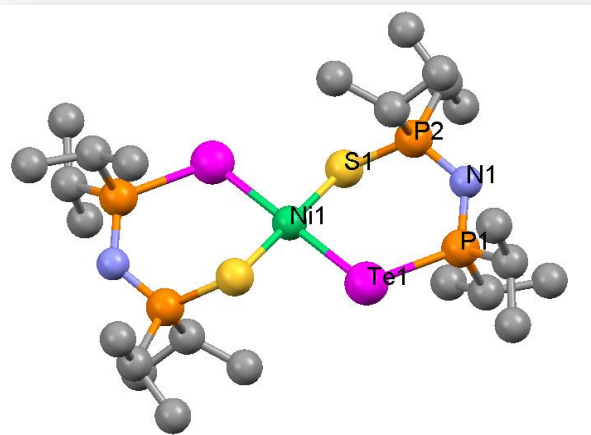
Σχήμα 18. Κρυσταλλογραφική δομή του κόκκινου τετραεδρικού συμπλόκου Ni^I[Pr₂P(Se)NHP(Se)Ph₂]₂



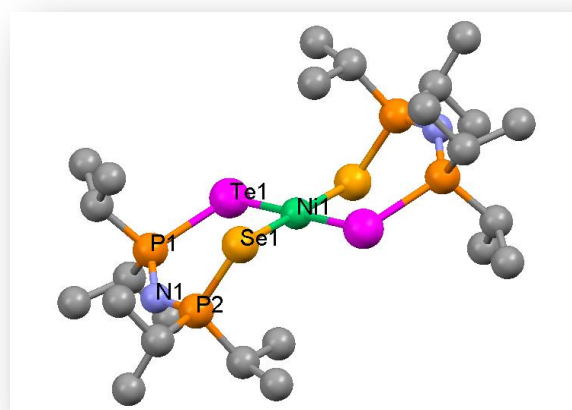
Σχήμα 19. Κρυσταλλογραφική δομή του πράσινου επίπεδου τετραγωνικού συμπλόκου Ni^I[Pr₂P(Se)NHP(Se)ⁱPr₂]₂

φασματοσκοπία ακτίνων-Χ. Στο πρώτο σύμπλοκο το μήκος του δεσμού Ni-Te είναι 2.514 Å και του Ni-S 2.233 Å. Στο δεύτερο σύμπλοκο το μήκος του δεσμού Ni-Te είναι 2,506 Å και του Ni-Se 2,358 Å.

Και τα δύο σύμπλοκα είναι επίπεδα τετραγωνικά στον κρύσταλλο και εμφανίζουν αποκλειστικά *trans* διαμόρφωση στον κόρο τους. Στο διάλυμα όμως και στα δύο σύμπλοκα συνυπάρχει το *trans* και το *cis* ισομερές σε ποσοστό 50% έκαστο εξ αυτών. Το συμπέρασμα εξάγεται με βάση τις κορυφές του ^{31}P NMR φάσματος σε CDCl_3 τόσο του ενός όσο και του άλλου συμπλόκου.



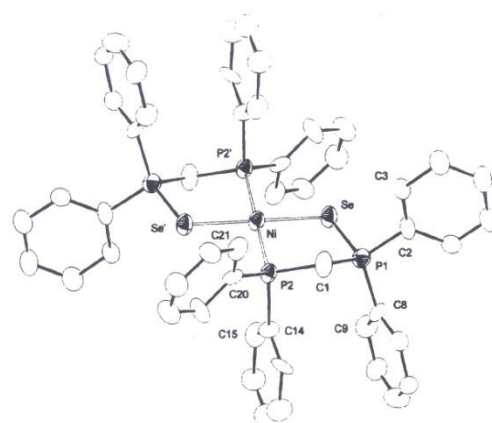
Σχήμα 20. Κρυσταλλογραφική δομή του $\text{Ni}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{S})\text{Pr}_2]_2$



Σχήμα 21. Κρυσταλλογραφική δομή του $\text{Ni}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{Se})\text{Pr}_2]_2$

2.1.4. Σύμπλοκα του Ni(II) με μονοχαλκογονωμένους υποκαταστάτες

Το 1998 η ομάδα του A. Tiripicchio⁽³⁰⁾ συνέθεσε το το σύμπλοκο $\{\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2\} \text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$. Για το σκοπό αυτόν διαλυτοποιείται ο υποκαταστάτης $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ σε τολουόλιο και το $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Ανάμειξη των διαλυμάτων οδηγεί στο σχηματισμό του προϊόντος το οποίο καταβυθίζεται ως πράσινο ίζημα με προσθήκη εξανίου. Πράσινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ παραλαμβάνονται με διάχυση εξανίου σε αλκοολικό διάλυμα του συμπλόκου. Τα μήκη δεσμών Ni-Se είναι κατά μέσον



Σχήμα 22. Κρυσταλλογραφική δομή του $\{\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2\} \text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$

όρο 2.298 Å, ενώ του δεσμού Ni-P 2.204 Å, η δε δομή είναι επίπεδη τετραγωνική όπως αναμένεται, Σχήμα 22.

2.1.5. Προτίμηση δομής των κέντρων NiS₄ και NiSe₄

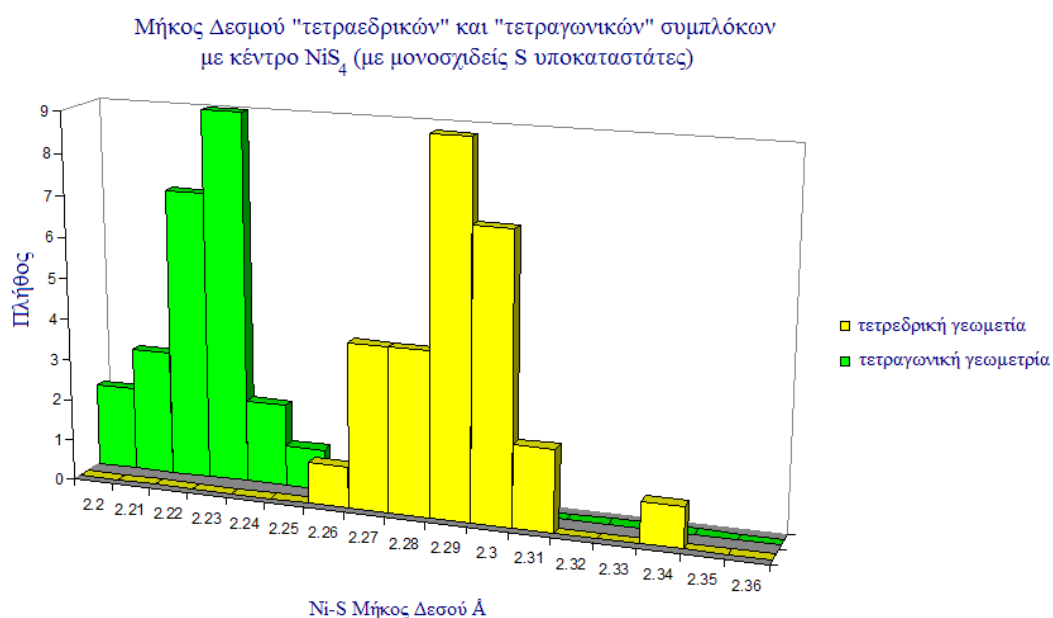
Η σύνθεση του J. Wormald ⁽³¹⁾, το 1971, του τετραεδρικού συμπλόκου Ni[(Me₂P(S)NP(S)Me₂)₂] δημιούργησε ένα πολύ ενδιαφέρον επιστημονικό ερώτημα, καθώς το σύμπλοκο αυτό αποτελεί το πρώτο τετραεδρικό σύστημα του Ni(II) με κέντρο Ni^{II}S₄. Η δομή αυτή σύμφωνα με το πρότυπο της γωνιακής επικάλυψης είναι μη αναμενόμενη και δεν μπορεί να εξηγηθεί με την απλή θεώρηση της στερεοχημικής παρεμπόδισης των μεθυλίων στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης, καθώς όπως αποδεικνύεται και από τη μελέτη της υπέρθεσης των μορίων δεν συντρέχουν τέτοιοι λόγοι.

Το ερώτημα αυτό με την πάροδο των χρόνων έχει γίνει ακόμη πιο έντονο, καθώς οι αναμενόμενες τετραγωνικές δομές δε λείπουν από τα συστήματα αυτά και μάλιστα υιοθετούνται από σύμπλοκα με ογκώδεις ομάδες Ph⁽³²⁾, αποκλείοντας έτσι τη στερεοχημική παρεμπόδιση του περιβάλλοντος των υποκαταστατών ως αιτία προτίμησης της δομής. Το σύστημα αυτό φαίνεται να μην έχει καμία λογική ως προς την προτίμηση της δομής με μια πρώτη ματιά. Η ύπαρξη όμως και άλλων τέτοιων παρόμοιων συστημάτων, καθώς και η προτίμηση παρόμοιων δομών σε πρωτεϊνικά συστήματα, αποδεικνύει πως κάθε άλλο, παρά τυχαία είναι η προτίμηση των δομών των συστημάτων αυτών.

Γίνεται συνεπώς φανερό, πως η μελέτη των συστημάτων αυτών πρέπει να τεθεί σε μια καινούρια βάση. Τα μέχρι τώρα αποτελέσματα αλλά και η μελέτη παρόμοιων συστημάτων φανέρωναν ότι η εισαγωγή ηλεκτρονικών παραγόντων στη μελέτη της προτίμησης της δομής δεν μπορούν να αγνοηθούν αν όχι να αποκτήσουν πρωταγωνιστικό ρόλο. Από την άλλη πλευρά οι στερεοχημικοί παράγοντες σαφώς και αναμένεται να διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην προτίμηση της δομής, πιθανώς στη βάση της τάσης του δακτυλίου MSPNPS και στην ικανότητα των συστημάτων αυτών να διαχειριστούν τέτοιες τάσεις. Υπό το πρίσμα αυτό θα μελετηθούν αυτοί οι δύο παράγοντες.

2.1.6. Στερεοχημική τάση του δακτυλίου MSPNPS

Η γεωμετρική τάση του δακτυλίου μπορεί να αναλυθεί συγκρίνοντας τις αποστάσεις των δεσμών και των γωνιών των παρόμοιων συστημάτων του Ni^{II} στη βιβλιογραφία, που δεν εμφανίζουν τέτοιες παραμορφωτικές τάσεις. Συγκρίνοντας λοιπόν όλα τα συστήματα με κέντρο NiS₄ που έχουν αναφερθεί στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων του Cambridge, (CCDC, Cambridge Crystallographic Data Centre) με τα μέχρι τώρα γνωστά σύμπλοκα Ni[(S₂P₂(R₂)₂N)₂], (R = Ph, Me, ⁱPr) και των δύο γεωμετριών γίνεται φανερό πως οι δεσμοί Ni-S στα τετραγωνικά σύμπλοκα είναι ισχυρότεροι (~2.23Å) σε σχέση με τα τετραεδρικά σύμπλοκα (~2.29Å), φαινόμενο που ακολουθείται από όλα τα ελεύθερα τάσης συστήματα αυτής της κατηγορίας (Σχήμα 23).



Σχήμα 23. Κατανομή του μήκους δεσμού Ni-S σε μία πληθώρα συμπλόκων τετραγωνικής (πράσινο) και τετραεδρικής (κίτρινο) γεωμετρίας συμπλόκων με κέντρο Ni^{II}S₄

Για το λόγο αυτό, μελετήθηκε η κατανομή των τιμών της γωνίας σύμπλεξης (bite angle) S-Ni-S, ώστε να διαπιστωθεί η απόκλιση από τις ιδεατές τιμές για τα τετραεδρικά και τα τετραγωνικά συστήματα (109° και 90°, αντίστοιχα, Πίνακας 1). Οι γωνίες βρέθηκε να διαφέρουν περισσότερο από 8° για τα τετραγωνικά συστήματα, ενώ για τα τετραεδρικά μόνο 1-2°, γεγονός που φανερώνει την ύπαρξη τάσης του δακτυλίου στα τετραγωνικά συστήματα σε μεγαλύτερο βαθμό από ό,τι στα τετραεδρικά. Φαίνεται λοιπόν να υπάρχει μία

εγγενής τάση μετατροπής των τετραγωνικών συστημάτων προς την τετραεδρική γεωμετρία.

Πίνακας 1. Κατανομή της χηλικής γωνίας (ή γωνίας σύμπλεξης) S-Ni-S στα σύμπλοκα NiL₂

	ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ			ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ		
	NiL ₂	NiL ₂	NiL ₂	NiL ₂	NiL ₂	NiL ₂
	(L=Me, Me)	(L=iPr, iPr)	(L=Ph, Ph)	(L=Me, Ph)	(L=(iPr, Ph)	(L=Ph, Ph)
S-Ni-S (°)	108,31	108,69	111,68	98,27	98,29	98,27

Όπως προκύπτει από μελέτες NMR, όλα τα σύμπλοκα του Ni(II) με ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες (E,E), E = S, Se, είτε είναι τετράεδρα, είτε επίπεδα τετράγωνα στον κρύσταλλο, σε διάλυμα μετατρέπονται σε τετράεδρα. Ένας από τους στόχους της εργασίας μας είναι να παρασκευάσουμε τετραγωνικά σύμπλοκα του Ni(II), που να διατηρούν την τετραγωνική δομή και στο διάλυμα.

Καταρχάς παρασκευάσαμε τα σύμπλοκα

$\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$ (βλέπε σελ. 103, παράγραφος 8.2) και

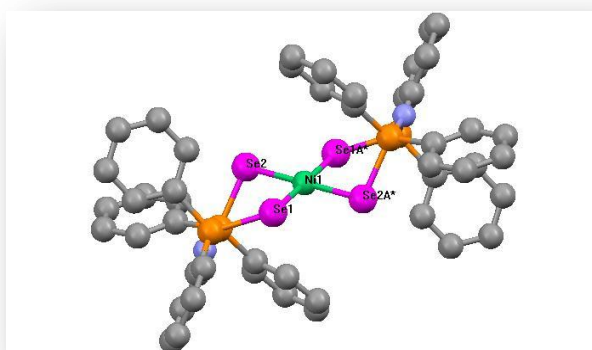
$\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ (βλέπε σελ. 102, παράγραφος 8.1). Η

κρυσταλλική δομή του πρώτου, Σχήμα 24, έδειξε κέντρο NiSe₄

με επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία, ενώ του δεύτερου

έδειξε κέντρο NiSe₄ τόσο με τετραεδρική γεωμετρία, όσο και με επίπεδη τετραγωνική.

Τα ³¹P NMR και των δύο αυτών συμπλόκων έδωσαν κορυφές στην παραμαγνητική περιοχή, γεγονός που συνηγορεί στην τετραεδρική γεωμετρία τους. Έτσι συμπεραίνουμε ότι όταν ο κρύσταλλος διαλυθεί σε κάποιον διαλύτη (όπως το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο που χρησιμοποιείται στο NMR) το τετράγωνο παραμορφώνεται σε τετράεδρο. Η εγγενής τάση των



Σχήμα 24. Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$

τετραγωνικών συμπλόκων, όπως περιγράφηκε παραπάνω, φαίνεται ότι ευνοεί τη μετατροπή της γεωμετρίας σε διάλυμα προς περισσότερο τετραεδρική, η οποία αναμένεται να σταθεροποιείται και από τις αλληλεπιδράσεις με τον διαλύτη.

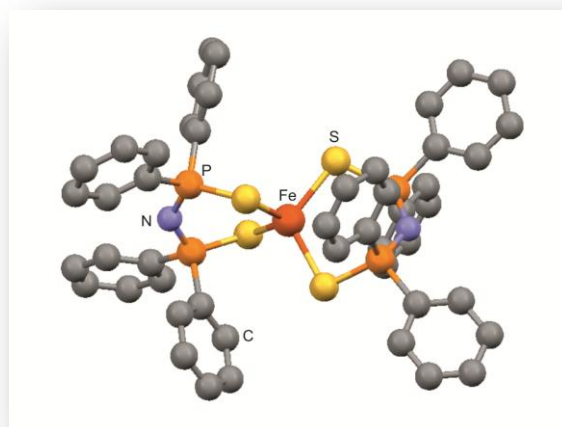
Στόχος της εργασίας μας είναι να παρασκευάσουμε επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα του Ni(II) που να παραμένουν αμετάβλητα και στο διάλυμα. Ο στόχος επιτεύχθηκε με την σύνθεση συμπλόκων πενταμελούς δακτυλίου Ni-E-P-N-P, E = S, Se, ο οποίος έχει μικρότερη δυνατότητα διαμόρφωσης στο χώρο από τον αντίστοιχο εξαμελή Ni-E-P-N-P-E. Έτσι παρασκευάσαμε τα σύμπλοκα $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NPPh}_2]_2$ (Βλέπε σελ. 104 παράγραφος 8.5) και $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NPPh}_2]_2$ (Βλέπε σελ. 103 παράγραφος 8.4), τα οποία είναι επίπεδα τετραγωνικά, και σε στερεή κατάσταση όπως προκύπτει από μελέτες κρυσταλλογραφίας ακτίνων X και στο διάλυμα, όπως προκύπτει από τα φάσματα NMR.

2.2. Σύμπλοκα του Fe(II)

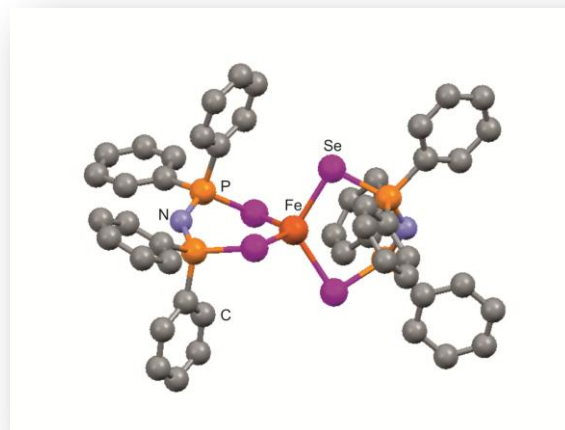
Το 1971 ο M. Churchill⁽⁶⁶⁾ συνέθεσε το τετραεδρικό σύμπλοκο $\text{Fe}[\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Me}_2]_2$, το οποίο αποτελεί δομικό μοντέλο της σιδηροπρωτεΐνης ρουβρεδοξίνης (rubredoxin).

Το 2007 η ομάδα του Π. Κυρίτση⁽³⁵⁾ συνέθεσε τα σύμπλοκα $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2]_2$, με E = S, Se μεγάλης βιολογικής σημασίας⁽³⁶⁻⁴¹⁾. Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες. Για τη σύνθεση του συμπλόκου αντιδρά το μετά καλίου άλας του υποκαταστάτη $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2]$ με FeCl_2 σε CH_3OH .

Το προϊόν καταβυθίζεται ως ροζ



Σχήμα 25. Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$



Σχήμα 26. Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$

ίζημα, στην περίπτωση του πρώτου συμπλόκου, $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$, Σχήμα 25 και ως κίτρινο στη περίπτωση του δεύτερου, $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$, Σχήμα 26. Η κρυστάλλωση επιτεύχθηκε με σύστημα $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{εξάνιο}$. Οι δομές είναι τετραεδρικές με μήκος δεσμού Ni-S 2.37 Å και Ni-Se 2.47 Å.

2.3. Σύμπλοκα του Cu(I) και Cu(II)

Το 1998 η ομάδα του A. Tiripicchio⁽³⁰⁾ συνέθεσε το σύμπλοκο

$\text{Cu}^{\text{II}}\{\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2[\mu\text{-SeC}(\text{Ph}_2\text{PO})_2]\}_2$. Για το σκοπό αυτόν διαλυτοποιείται ο υποκαταστάτης

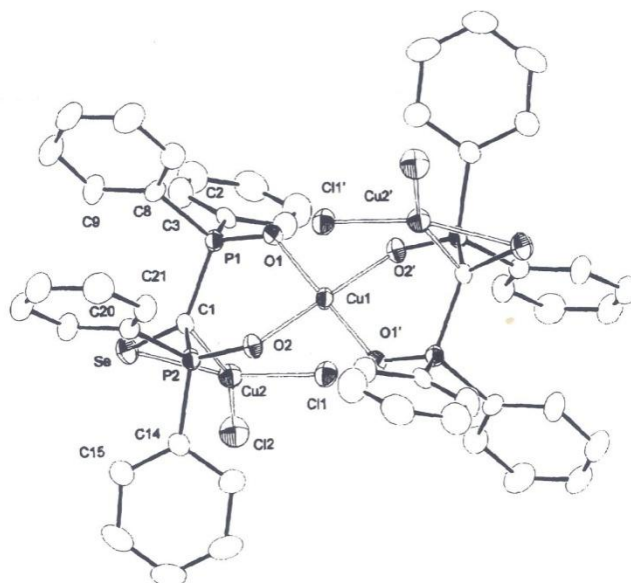
$[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$ σε τολουόλιο και $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Ανάμειξη των διαλυμάτων οδηγεί μέσω οξειδοαναγωγικής αντίδρασης

στην οποία συμμετέχει και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο στο

σχηματισμό του προϊόντος $\text{Cu}^{\text{II}}\{\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2[\mu\text{-SeC}(\text{Ph}_2\text{PO})_2]\}_2$ που καταβυθίζεται ως κίτρινο ίζημα με προσθήκη εξανίου. Είναι ένα τριπυρηνικό σύμπλοκο που περιέχει έναν Cu(II) και δύο Cu(I), σχήμα 27.

Αξιοσημείωτη είναι η μεταφορά του σεληνίου (Se) από τον φωσφόρο (P) στον άνθρακα της P-C-P γέφυρας. Η μεταφορά οφείλεται σε οξείδωση του υποκαταστάτη από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Κατ' αρχήν πρέπει να οξειδώνεται ο μη σεληνιωμένος φωσφόρος. Κατόπιν το οξυγόνο υποκαθιστά το σελήνιο του δεύτερου φωσφόρου με ταυτόχρονη μεταφορά του (σεληνίου), στον άνθρακα. Θα πρέπει επίσης να επισημάνουμε την π -σύνδεση του Cu(I) μέσω του δεσμού C=Se.

Κίτρινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων x παραλαμβάνονται με διάχυση εξανίου σε χλωρομεθανικό διάλυμα του συμπλόκου. Τα μήκη δεσμών Cu-O είναι κατά μέσον όρο 1.954 Å, η δε δομή



Σχήμα 27. Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\{\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2[\mu\text{-SeC}(\text{Ph}_2\text{PO})_2]\}_2$

είναι επίπεδη τετραγωνική D_{4h} στον κόρο CuO_4 όπως αναμένεται, για σύστημα d^9 , $Cu(II)$, με ισχυρούς υποκαταστάτες. Το 1999⁽⁴²⁾ ο D. Woollins συνέθεσε τρία παρόμοια τριπυρηνικά σύμπλοκα του $Cu(I)$, σχήμα 28.

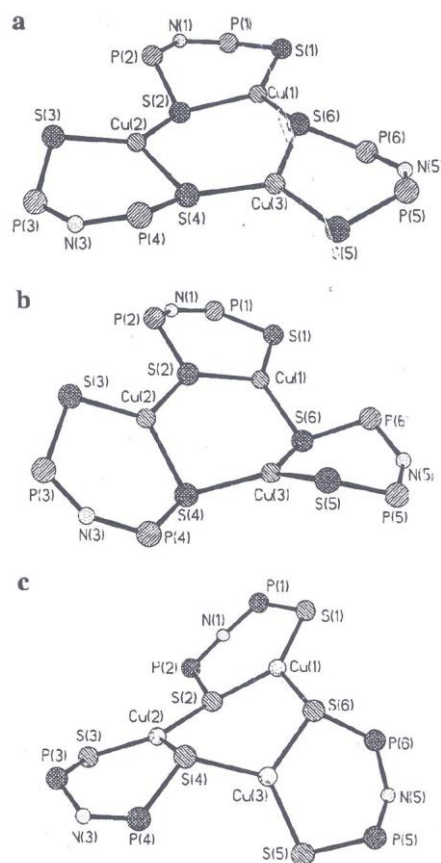
a) Η σύνθεση του συμπλόκου $[Cu(iPr_2P(S)NP(S)iPr_2)]_3$ γίνεται με *in situ* αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη $iPr_2P(S)NHP(S)iPr_2$ με $tBuOK$ σε CH_3OH και αντίδραση με $CuCl_2$. Το προϊόν είναι λευκό στερεό. Κρύσταλλοι κατάλληλοι για ακτίνες-Χ λαμβάνονται με διαλυτοποίηση του συμπλόκου σε CH_2Cl_2 και αργή εξάτμισή του. Αξιοσημείωτο είναι ότι είτε χρησιμοποιηθεί δισθενής χαλκός στο αντιδραστήριο σύμπλεξης ($CuCl_2$) είτε μονοσθενής ($CuCl$) το τελικό προϊόν είναι το ίδιο, και περιέχει $Cu(I)$. Τα επόμενα δύο σύμπλοκα συνθέτονται με παρόμοιο τρόπο.

b) $[Cu(iPr_2P(S)NP(S)Ph_2)]_3$

c) $[Cu(iPr_2P(S)NP(S)OPh_2)]_3$

Τα μήκη των δεσμών $Cu-S$ κατά μέσον όρο είναι a) 2.23 Å b) 2.24 Å c) 2.24 Å.

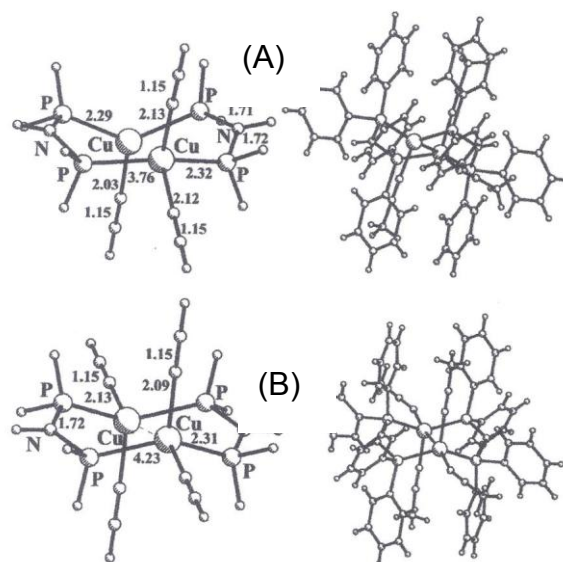
Το 2002 ο P. Zanello⁽⁴³⁾ θέλοντας να συνθέσει ένα σύμπλοκο του μονοσθενούς Cu , έβαλε να αντιδράσει $[Cu(NCCH_3)_4][PF_6]$ με τον υποκαταστάτη $Ph_2PNHPPH_2$. Το αποτέλεσμα ήταν ο υποκαταστάτης να οξειδωθεί και το προϊόν να είναι το οκταεδρικό σύμπλοκο $Cu[Ph_2P(O)NHP(O)Ph_2]_3[PF_6]$.



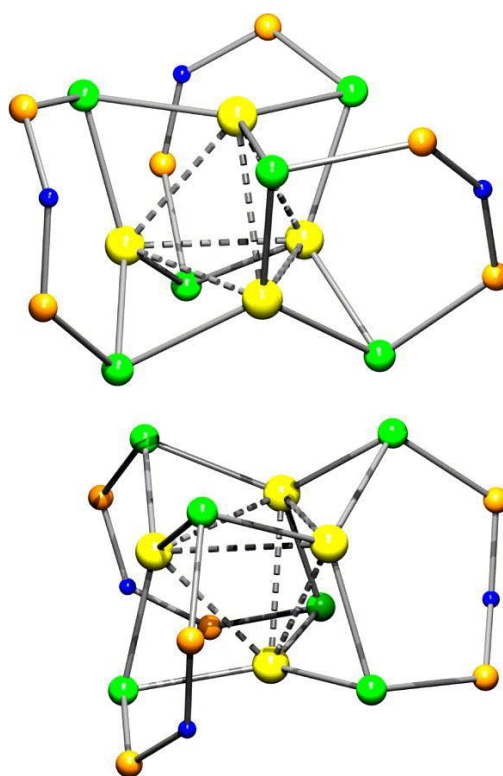
Σχήμα 28. Κρυσταλλογραφική δομή των κέντρων των συμπλόκων:
a) $[Cu^{(I)}(iPr_2P(S)NP(S)iPr_2)]_3$
b) $[Cu^{(I)}(iPr_2P(S)NP(S)Ph_2)]_3$
c) $[Cu^{(I)}(iPr_2P(S)NP(S)OPh_2)]_3$

Ακολούθησε προσπάθεια υπό αδρανείς συνθήκες οπότε σχηματίστηκαν δύο διπυρηνικά σύμπλοκα που διαφέρουν μόνο κατά ένα ακετονιτρίλιο. Το $[\text{Cu}_2(\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{NCCH}_3)_3][\text{PF}_6]_2$ και $[\text{Cu}_2(\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_6]_2$, Σχήμα 29. Το μέσο μήκος του δεσμού Cu-P είναι 2.26 Å, ενώ του δεσμού Cu-Cu 2.87 Å.

Το 2003 ο J. Williams⁽⁴⁴⁾ διαλυτοποίησε CH_3ONa σε CH_3OH και πρόσθεσε τον υποκαταστάτη ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se}){}^i\text{Pr}_2$. Ο υποκαταστάτης αποπρωτονιώθηκε δηλ. μετατράπηκε στο μετά νατρίου άλας του, δηλαδή $\text{Na}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se}){}^i\text{Pr}_2]$. Ακολούθως εισήχθη στο διάλυμα οξικός χαλκός (I), οπότε προέκυψε το τριπυρηνικό σύμπλοκο του $\text{Cu}(I)$, $\{\text{Cu}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se}){}^i\text{Pr}_2]\}_3$. Το 2004 ο P. Zanello⁽⁴⁵⁾ συνέθεσε το τετραπυρηνικό σύμπλοκο του $\text{Cu}(I)$, $\{\text{Cu}_4[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_3\} \cdot [\text{BF}_4]$. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε υπό αδρανείς συνθήκες με την αντίδραση του $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4][\text{BF}_4]$ με $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ σε CH_2Cl_2 . Το προϊόν καταβυθίστηκε με προσθήκη εξανίου ως λευκό στερεό. Κρύσταλλοι κατάλληλοι για ακτίνες-X, λαμβάνονται με διάχυση εξανίου σε διχλωρομεθανικό (CH_2Cl_2) διάλυμα του συμπλόκου. Το μέσο μήκος του δεσμού Cu-Se είναι 2.39 Å, ενώ του δεσμού Cu-Cu 2.80 Å, Σχήμα 30.



Σχήμα 29. Κρυσταλλογραφική δομή των συμπλόκων
 Α) $[\text{Cu}_2(\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{NCCH}_3)_3][\text{PF}_6]_2$ και
 Β) $[\text{Cu}_2(\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_6]_2$



Σχήμα 30. Κρυσταλλογραφική δομή του κόρου του συμπλόκου $\{\text{Cu}_4[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_3\}$ (δύο όψεις).

Το 2005 ο P. Moore⁽⁴⁶⁾ συνέθεσε το τριπυρηνικό σύμπλοκο του Cu(I), $\text{Cu}_3[\text{i}^{\text{Pr}}\text{PhO}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(2\text{-t}^{\text{Bu}}\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2]_3$. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με την αντίδραση του $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BF}_4]_2$ με $\text{i}^{\text{Pr}}\text{PhO}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(2\text{-t}^{\text{Bu}}\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2$ σε EtOH. Αργή εξάτμιση της EtOH στο τελικό διάλυμα δίνει άχρωμους κρυστάλλους κατάλληλους για περίθλαση ακτίνων – X. Το μέσο μήκος του δεσμού Cu-S στο σύμπλοκο είναι 2.25 Å, ενώ του δεσμού Cu-Cu είναι 2.98Å. Το 2008 ο T. Chivers⁽⁴⁷⁾ συνέθεσε τα σύμπλοκα $\text{Cu}[\text{i}^{\text{Pr}}\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}^{\text{i}^{\text{Pr}}}\text{Pr}_2]_2$ και $\text{Cu}[\text{i}^{\text{Pr}}\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{E})^{\text{i}^{\text{Pr}}}\text{Pr}_2]_2$, όπου E = S, Se, O, με δομές παρόμοιες με αυτές που έχουν ήδη περιγραφεί.

2.4. Σύμπλοκα του Co(II)

Το 1991 ο H. Liu⁽⁴⁸⁾ συνέθεσε δύο σύμπλοκα τετραεδρικής γεωμετρίας με κόρο CoS_2P_2 . Συγκεκριμένα τα σύμπλοκα
 a) $\{\text{Co}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]_2(\text{SPh})_2\}$, και b) $\{\text{Co}[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2](\text{SPh})_2\}$

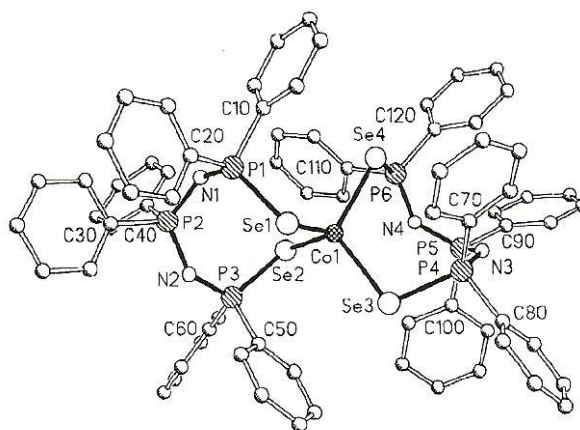
Για να συντεθεί το (a) αντέδρασε NaSPh με $\text{Co}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]_2\text{Cl}_2$ σε DMF. Για το (b) αντέδρασε $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, με $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ και NaSPh σε ακετονιτρίλιο.

Το 1994 ο J. Ellermann⁽⁴⁹⁾ συνέθεσε τρία σύμπλοκα του Co(II) με οκταμελή δακτύλιο. Συγκεκριμένα συνέθεσε τα σύμπλοκα

$\text{Co}[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{Ph})_2\text{NP}(\text{E})(\text{Ph})_2]_2$
 όπου E = O ή S ή Se. Η δομή του κόρου CoE_4 είναι τετραεδρική όπως αναμένεται καθώς το Co είναι d^7 και οι υποκαταστάτες (E) ισχυροί, σχήμα 31.⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾

Το 1998 ο L. Gilby⁽⁵²⁾ συνέθεσε τέσσερα σύμπλοκα του Co(II), $\text{Co}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2]_2$ και $\text{Co}[\text{i}^{\text{Pr}}\text{Pr}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})^{\text{i}^{\text{Pr}}}\text{Pr}_2]_2$ όπου E = S ή Se.

Για τη σύνθεση του $\text{Co}[\text{i}^{\text{Pr}}\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})^{\text{i}^{\text{Pr}}}\text{Pr}_2]_2$, Σχήμα 32, αποπρωτονιώθηκε ο υποκαταστάτης $\text{i}^{\text{Pr}}\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})^{\text{i}^{\text{Pr}}}\text{Pr}_2$ με CH_3ONa σε CH_3OH . Το προϊόν αντιδρά με



Σχήμα 31. Κρυσταλλογραφική δομή του $\text{Co}[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Ph})_2\text{NP}(\text{Se})(\text{Ph})_2]_2$

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ οπότε καταβυθίζεται το τελικό σύμπλοκο υπό μορφήν πράσινου ιζήματος. Κρύσταλλοι κατάλληλοι για περίθλαση ακτίνων – Χ λαμβάνονται με διάχυση διαιθυλαιθέρα σε διάλυμα του συμπλόκου σε διχλωρομεθάνιο. Το μέσο μήκος του δεσμού Co-S στο σύμπλοκο είναι 2.432 Å. Τα υπόλοιπα σύμπλοκα παρασκευάζονται με τον ίδιο τρόπο.

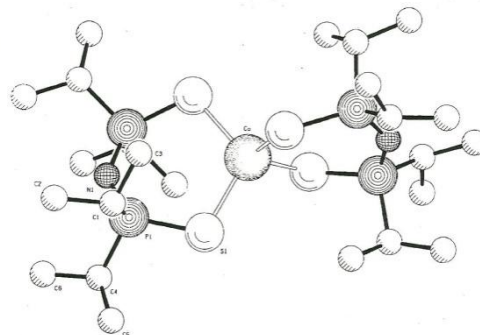
Το 1999 ο J. Novosad⁽⁵³⁾ συνέθεσε και πάλι το σύμπλοκο $\text{Co}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$ ξεκινώντας από διαφορετικό αντιδραστήριο σε σχέση με τον L. Gilby.

Έβαλε τη φωσφίνη του κοβαλτίου $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ αντί του $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$.

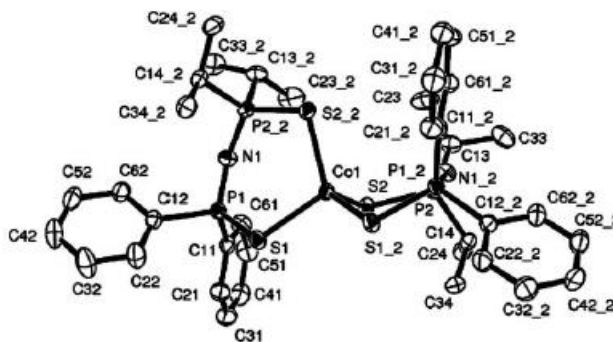
Το 2006 η ομάδα του Π. Κυρίτση⁽⁵⁴⁾

συνέθεσε το σύμπλοκο $\text{Co}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$, Σχήμα 33. Η όλη διαδικασία πραγματοποιήθηκε υπό ατμόσφαιρα Ar. Για τη σύνθεση του συμπλόκου

αντέδρασε ο υποκαταστάτης $\text{K}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$, με $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε CH_3OH . Το προϊόν καταβυθίζεται ως μπλε ίζημα. Κρύσταλλοι κατάλληλοι για περίθλαση ακτίνων-χ λαμβάνονται με αργή ανάμειξη μεθανόλης με ακετονικό διάλυμα του συμπλόκου. Το μέσο μήκος δεσμού Co-S είναι 2.32 Å.



Σχήμα 32. Κρυσταλλογραφική δομή του $\text{Co}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Pr}_2]_2$



Σχήμα 33. Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $\text{Co}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$

2.5. Σύμπλοκα του Ru(III)

Το 1999 η ομάδα του W. H. Leung⁽⁵⁵⁾ παρουσίασε δύο σύμπλοκα του ρουθηνίου, με κόρο RuS_4P γεωμετρίας τετραγωνικής πυραμίδας τα οποία αν υποστούν κατεργασία με SO_2 μετατρέπονται σε πολυπυρηνικά και δύο σύμπλοκα με κόρο RuS_6 γεωμετρίας τετραγωνικής διπυραμίδας. Πολυπυρηνικό σύμπλοκο του ρουθηνίου συνέθεσε και η ομάδα του S. Krishnamurthy⁽⁵⁶⁾ το 2002 και η ομάδα του W. H. Leung⁽⁵⁷⁾ το 2004. Το 2007

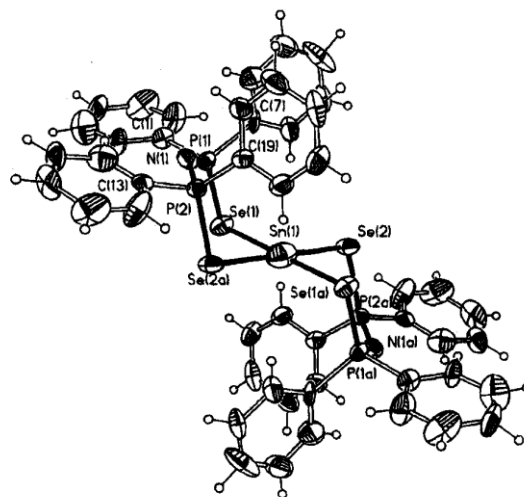
και πάλι η ομάδα του W. H. Leung⁽⁵⁸⁾ συνέθεσε σύμπλοκα με κόρο RuS_4NCl και RuSe_4NCl γεωμετρίας τετραγωνικής διπυραμίδας

2.6. Δομές συμπλόκων Sn(II)Se_4 με ιδιαίτερη γεωμετρία

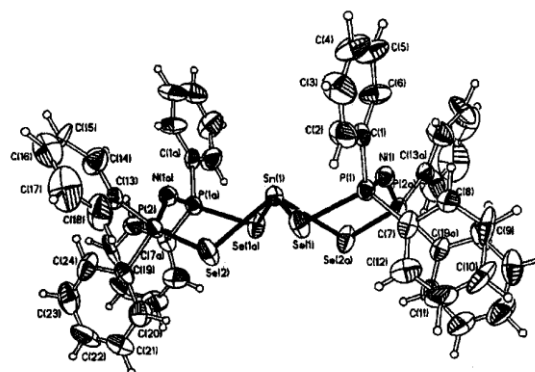
Ο κασσίτερος (Sn) έχει ηλεκτρονική δομή $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$ και τα περισσότερα σύμπλοκα του Sn(II) που έχουν παρασκευασθεί μέχρι σήμερα έχουν τετραεδρική γεωμετρία^(59, 60, 61, 62), όπως άλλωστε αναμένεται αφού πρόκειται για σύστημα d^{10} . Όμως, το 1996 η ομάδα του R. Cea-Olivares⁽⁶³⁾ συνέθεσε το σύμπλοκο $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}_2$ η στερεοχημική δομή του οποίου βρέθηκε επίπεδη τετραγωνική σε μερικούς κρύσταλλους κίτρινου χρώματος, Σχήμα 34, και πυραμιδική, Σχήμα 35, σε μερικούς άλλους κόκκινου χρώματος.

Και για τις δύο μορφές του συμπλόκου, η γωνία P-N-P είναι ιδιαίτερα αυξημένη 136.2° και 138.7° , σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη 132.3° , γεγονός που αποδεικνύει ευκαμψία του P-N-P συστήματος. Η ευκαμψία του P-N-P συστήματος, σε συνδυασμό με την ιδιότητα του Se να είναι μαλακό άτομο δότης, δίνουν αυτή την ασυνήθιστη στερεοχημική δομή. Για την πυραμιδική γεωμετρία είναι πιθανό να παίζει σημαντικό ρόλο το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων του Sn(II) .

Δέκα χρόνια αργότερα, ο R. Cea-Olivares⁽⁶⁴⁾ συνέθεσε το σύμπλοκο $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\}_2$, Σχήμα 36, το οποίο και πάλι βρέθηκε τετραγωνικό. Στο συγκεκριμένο σύμπλοκο, η γωνία P-N-P βρέθηκε 142° , πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στον ελεύθερο υποκαταστάτη (131.2°)⁽¹¹⁾. Η συγκεκριμένη

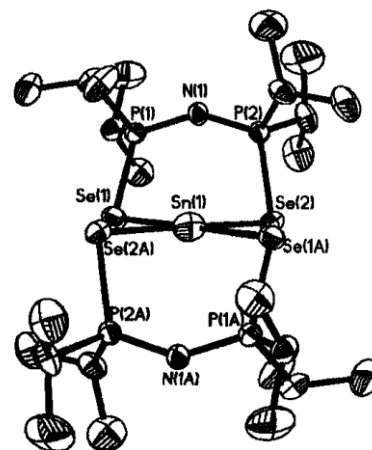


Σχήμα 34. Η επίπεδη τετραγωνική δομή του κέντρου SnSe_4 στο σύμπλοκο $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}_2$



Σχήμα 35. Η πυραμιδική δομή του κέντρου SnSe_4 στο σύμπλοκο $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}_2$

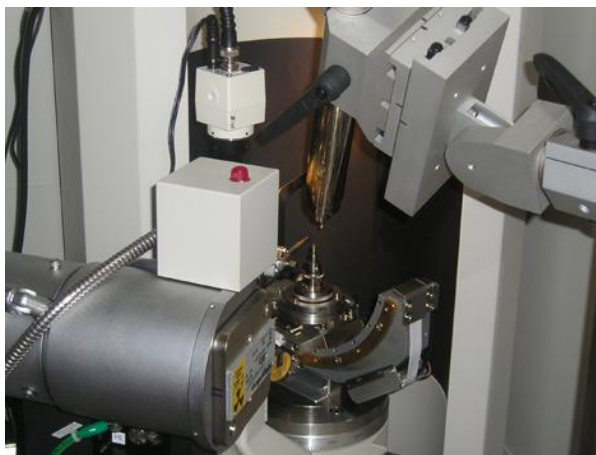
παραμόρφωση οφείλεται σε κάποιο βαθμό στις στερεοχημικές απαιτήσεις των ομάδων $R = {}^iPr$. Σημαντικό όμως ρόλο παίζει και η φύση του Se. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι στα τετραγωνικά συμπλοκα $Sn(II)Se_4$, η ενδοκυκλική γωνία $SeSnSe$ είναι περίπου 88° , σε αντίθεση με αντίστοιχα κέντρα $M(II)Se_4$, $M = Ni, Pd, Pt$, στα οποία η γωνία αυτή είναι $98-100^\circ$.



Σχήμα 36. Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $Sn[N(SeP^iPr_2)_2]_2$

Κρυσταλλογραφία Ακτίνων-Χ

Η μελέτη των κρυσταλλικών δομών έγινε με ανάλυση δεδομένων χρησιμοποιώντας την τεχνική της κρυσταλλογραφίας περίθλασης ακτίνων-Χ από μονοκρυστάλλους. Οι μετρήσεις κατά περίπτωση έγιναν σε τρία περιθλασίμετρα, τα δύο πρώτα που αναφέρονται ανοίκουν στο Ινστιτούτο Επιστήμης υλικών του ΕΚΦΕ Δημόκριτος ενώ το τρίτο στο Department of Chemistry, Missouri University of Science&Technology, Rolla MO, USA.



Εικόνα 1. Το περιθλασίμετρο Rigaku R-axis SPIDER του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΦΕ Δημόκριτος

Συγκεκριμένα για τα σύμπλοκα $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ και $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$, η συλλογή δεδομένων έγινε στο διπλό περιθλασίμετρο τεσσάρων Crystal Logic χρησιμοποιώντας ακτινοβολία MoKα ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) (ΕΚΦΕ Δημόκριτος). Η συλλογή δεδομένων των συμπλόκων $Cu_4[(Ph)_2P(Se)NP(Se)(Ph)_2]_3PF_6$, $CuCl_2$ $[(iPr)_2P(O)HNP(O)(iPr)_2]$, $[(iPr)_2P(O)HNP(O)(iPr)_2]CoCl_2$ και $Co[(iPr)_2P(O)HNP(O)(iPr)_2]_3CoCl_4$ έγινε στο περιθλασίμετρο RIGAKU R-AXIS SPIDER, Εικόνα 1 (ΕΚΦΕ Δημόκριτος), χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία CuKα ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) με ανιχνευτή χωρικής ευαισθησίας IMAGE PLATE και το σύστημα διαθέτει μονάδα ροής αερίου αζώτου με συμπιεστή He (X-Stream 2000) για συλλογή δεδομένων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι υπόλοιπες δύο δομές $Fe[(iPr)_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ και $Fe[(iPr)_2P(S)NP(S)iPr_2]_2$ μετρήθηκαν στο περιθλασίμετρο BRÜKER SMART με ακτινοβολία MoKα ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) Department of Chemistry, Missouri University of Science&Technology, Rolla MO, USA.

Για τη συλλογή και αναγωγή των δεδομένων και τη δημιουργία των κατάλληλων αρχείων για επίλυση των δομών χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα που ελέγχουν τη λειτουργία των αντίστοιχων περιθλασιμέτρων των εταιρειών Crystal Logic, RIGAKU (CrystalClear program package)⁽¹²⁵⁾ και BRÜKER⁽¹²⁶⁾ αντίστοιχα.

Η επίλυση των δομών έγινε με χρήση των άμεσων μεθόδων και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων δομής με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων πλήρους πίνακα στις τιμές των F^2 χρησιμοποιώντας τα πακέτα SHELXS-86⁽¹²⁷⁾ και SHELXL-97⁽¹²⁸⁾ αντίστοιχα στο γραφικό περιβάλλον WINGX⁽¹²⁹⁾. Η γραφική απεικόνιση των δομών έγινε με το πακέτο DIAMOND⁽¹³⁰⁾.

3.1. Μελέτη της παραμόρφωσης των πολυέδρων AB_4 σε σχέση με τις δομές αναφοράς τετραγωνικής και τετραεδρικής διάταξης.

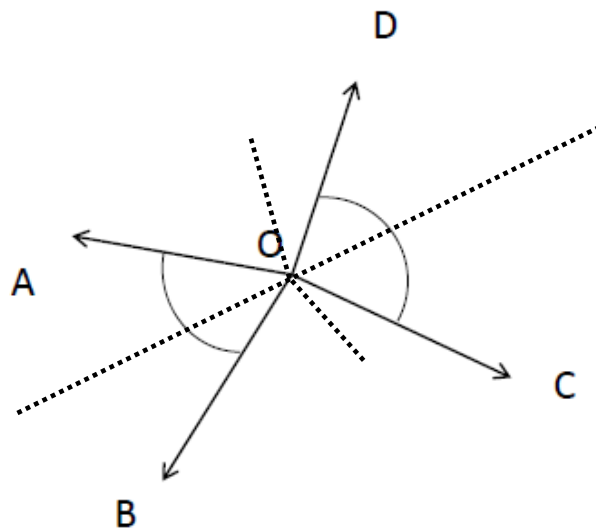
Ένας από τους πιο χρήσιμους και διαδεδομένους τρόπους στην παρουσίαση των μοριακών δομών είναι η συσχέτιση των θέσεων της ομάδας ατόμων που τις απαρτίζουν με τις κορυφές ενός πολυέδρου αναφοράς. Στις περιπτώσεις απόκλισης της παρατηρούμενης δομής από την ιδανική συμμετρία για να περιγραφεί η δομή χρησιμοποιούνται ποιοτικοί προσδιορισμοί όπως ελαφρά ή έντονα παραμορφωμένο προκειμένου να χαρακτηριστεί ο βαθμός απόκλισης από το ιδανικό πολύεδρο. Προκειμένου να ποσοτικοποιηθεί αυτή η απόκλιση έχει εισαχθεί η έννοια του δείκτη προσδιορισμού συμμετρίας⁽⁶⁹⁾, ο οποίος μπορεί να θεωρηθεί ότι υπολογίζει την «απόσταση» που έχει το πειραματικά παρατηρούμενο πολύεδρο από ένα πολύεδρο αναφοράς που χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη συμμετρία και σχήμα. Ο υπολογισμός του δείκτη προσδιορισμού της συμμετρίας έχει εξελιχθεί σε μεθοδολογία βάσει της οποίας εκτιμάται η απόκλιση ενός παρατηρούμενου πολυέδρου από ένα πολύεδρο αναφοράς και φέρει την ονομασία <<μέθοδος της συνεχούς μεταβολής του δείκτη συμμετρίας>> (Continuous Symmetry Measure methodology, CSM). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, για κάθε πολύεδρο που συντίθεται από N κορυφές που οι θέσεις τους ορίζονται από τα ανύσματα \mathbf{q}_i , ($i=1, \dots, N$), συγκρίνεται με ένα πολύεδρο αναφοράς G , που συντίθεται αντίστοιχα από N κορυφές και ορίζεται από τα ανύσματα \mathbf{p}_i , ($i=1, \dots, N$). Κατά τη σύγκριση γίνεται μεταβολή του μεγέθους και στροφή του πολυέδρου

αναφοράς, διατηρώντας τη συμμετρία του και για τις διάφορες θέσεις υπολογίζονται οι αποστάσεις του πραγματικού πολυέδρου από τις θέσεις που παίρνουν στο χώρο τα σημεία p_i έτσι ώστε ο δείκτης :

$$S(G) = \min \frac{\sum_{k=1}^N |Q_k - P_k|^2}{\sum_{k=1}^N |Q_k - P_0|^2} \cdot 100$$

να λάβει την ελάχιστη τιμή. Η τιμή που προκύπτει από αυτή τη διαδικασία είναι ο G δείκτης συμμετρίας CSM του πολυέδρου. Ο δείκτης S(G) παίρνει τιμές στο διάστημα από 0 έως 100, και όταν έχει την ιδανική γεωμετρία/συμμετρία του πολυέδρου G η τιμή του δείκτη είναι 0. Στην παραπάνω σχέση Q_0 είναι η θέση του κέντρου βάρους του προς εξέταση πολυέδρου και χρησιμεύει ως παράγοντας κανονικοποίησης.

Σε σχέση με τα πολυέδρα που θα μελετηθούν στην παρούσα εργασία, το τετράεδρο και το τετράγωνο, έχει χρησιμοποιηθεί ο δείκτης τετραεδρικότητας που εκφράζεται από την τιμή της δίεδρης γωνίας που σχηματίζουν τα επίπεδα (AOB) και (COD) και η οποία είναι 90° στην περίπτωση του τετραέδρου και 0° στην περίπτωση του τετραγώνου⁽⁷⁰⁾. Αυτός ο δείκτης είναι ένας χρήσιμος δείκτης που επιτρέπει τον χαρακτηρισμό της απόκλισης ενός AB_4 πολυέδρου από τις ιδανικές γεωμετρίες του τετραέδρου και του τετραγώνου, αλλά βρίσκει εφαρμογή μόνο για αυτές τις γεωμετρίες. Ο δείκτης συμμετρίας CSM, S(G) αποτελεί ένα γενικό εργαλείο που επιτρέπει την εξέταση κάθε πολυέδρου σε σχέση με πολυέδρα αναφοράς και επιτρέπει την εξέταση των αποκλίσεων σε ένα γενικότερο πλαίσιο.



Σχήμα 37. Δίεδρη γωνία τετραεδρικότητας.

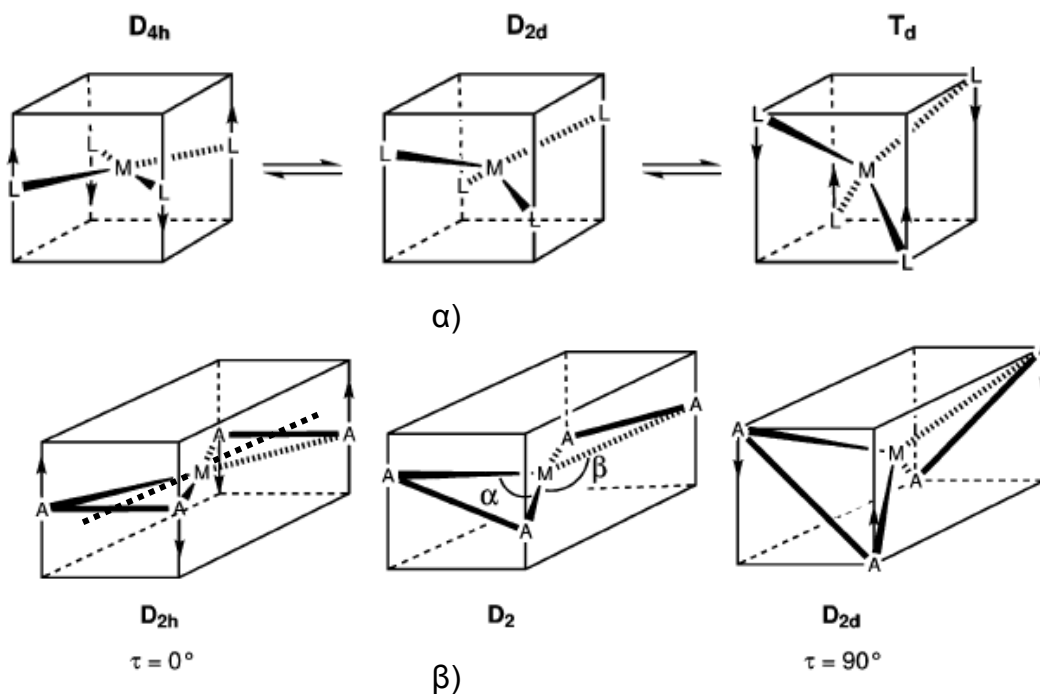
Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του δείκτη S(G) αποτελεί η δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο μελέτης της μετατροπής ενός πολυέδρου με χαρακτηριστικά πολυέδρου αναφοράς σε ένα διαφορετικό πολυέδρου αναφοράς. Στην παρούσα διατριβή έχουν μελετηθεί

σύμπλοκα που χαρακτηρίζονται ως στερεοϊσομερή με χαρακτηριστικά τετραεδρικής και τετραγωνικής συμμετρίας.

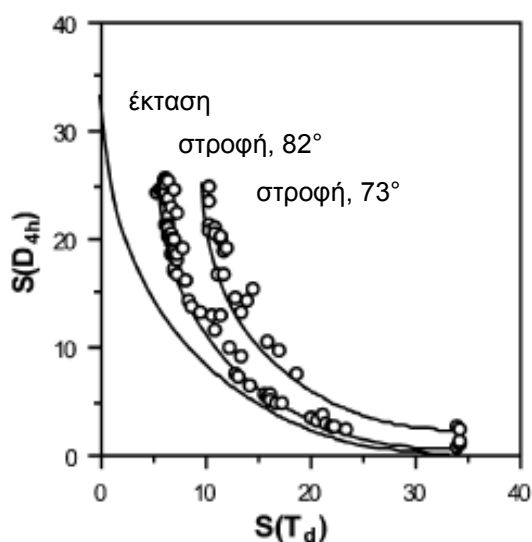
Η μελέτη AB_4 πολυέδρων^(71,72) με τη μέθοδο της συνεχούς μεταβολής του δείκτη συμμετρίας $S(G)$ έχει αναδείξει τα εξής χαρακτηριστικά:

α) Στην περίπτωση απλών συμπλόκων με όλους τους υποκαταστάτες να είναι μονοδοτικοί, η μετατροπή από επίπεδη τετραγωνική διάταξη σε τετραεδρική γίνεται μέσω του μηχανισμού έκτασης (spread) (Σχήμα 38α), ενώ στην περίπτωση των διδοντικών συναρμοσμένων υποκαταστατών σε θέσεις trans, μέσω του μηχανισμού στροφής (twist) (Σχήμα 38β). Στην πρώτη περίπτωση τα άτομα των υποκαταστατών «γλιστρούν» πάνω στις ακμές ενός περιβάλλοντος κύβου προς αντίθετες κατευθύνσεις με το πολυέδρο να ξεκινά από συμμετρία D_{4h} ($4/mmm$) (τετράγωνο), να διέρχεται από συμμετρία D_{2d} ($-42m$) και να καταλήγει σε συμμετρία T_d ($-43m$) (τετράεδρο). Στην δεύτερη περίπτωση ο διδοντικός υποκαταστάτης καθορίζει την τιμή bite α (Σχήμα 38β) με αποτέλεσμα η μετατροπή να γίνεται με στροφή γύρω από τον διαμήκη άξονα του συμπλόκου. Το ενδιαφέρον της δεύτερης περίπτωσης έγκειται στο γεγονός ότι καθώς περνά από ψευδοτετραγωνική διάταξη συμμετρίας D_{2h} (mnm) σε ψευδοτετραεδρική διάταξη D_{2d} ($-42m$), διέρχεται από πολυέδρο συμμετρίας D_2 (222). Χαρακτηριστικό του ενδιαμέσου πολυέδρου είναι η απουσία επιπέδου συμμετρίας. Στο Σχήμα 40 παρουσιάζεται η μεταβολή της γωνίας L-M-L (μηχανισμός έκτασης) ή της γωνίας bite α (Σχήμα 38 β) ως συνάρτηση της δίδοντης γωνίας τετραεδρικότητας. Στην πρώτη περίπτωση η γωνία L-M-L μεταβάλλεται από την τιμή 90° έως την τιμή 109.5° ενώ στη δεύτερη περίπτωση η τιμή της γωνίας bite μένει σχεδόν σταθερή. Στο Σχήμα 39 παρουσιάζονται οι μεταβολές των τιμών $S(D_{4h})$ ως συνάρτηση της $S(T_d)$ για πολυέδρα AB_4 που μετατρέπονται μέσω του μηχανισμού έκτασης και μέσω του μηχανισμού στροφής. Στη δεύτερη περίπτωση η μεταβολή παρουσιάζεται για δύο τιμές γωνιών bite.

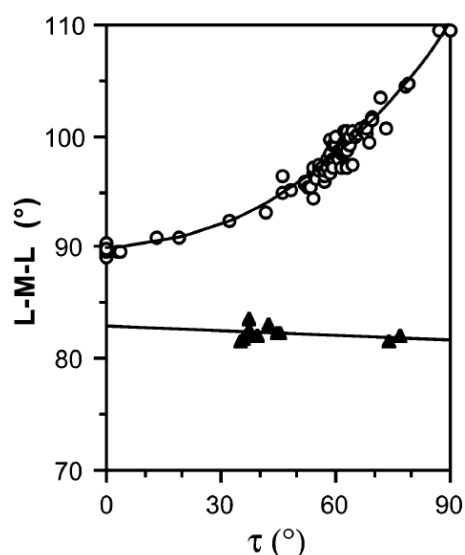
β) Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στην περίπτωση της μετατροπής μέσω του μηχανισμού στροφής η μετατροπή γίνεται μέσω ενός πολυέδρου με συμμετρία D_2 , γεγονός που αναδεικνύει χειρόμορφα χαρακτηριστικά στα υπό μελέτη πολυέδρα και είναι δυνατή η μελέτη των πολυέδρων μέσω του δείκτη χειρομορφίας μέσω του υπολογισμού του δείκτη $S(G)$ για το πλησιέστερο πολυέδρο που διαθέτει επίπεδο κατοπτρισμού.



Σχήμα 38. Μετατροπή πολυέδρου από επίπεδη τετραγωνική διάταξη σε τετραεδρική γίνεται μέσω του μηχανισμού α) έκτασης (spread) για μονοδοντικούς υποκαταστάτες (α) και του μηχανισμού β) στρώσης (twist) για διδοντικά συναρμοσμένους υποκαταστάτες σε θέση trans.



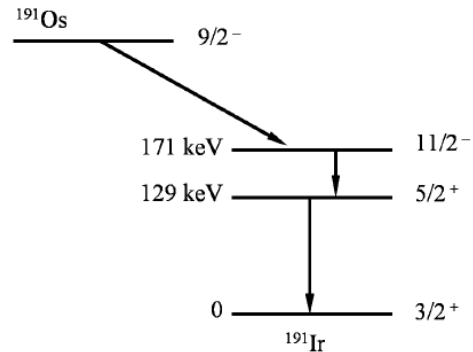
Σχήμα 39. Μεταβολές των τιμών $S(D_{4h})$ σαν συνάρτηση της $S(T_d)$ για πολυέδρα AB_4 που μετατρέπονται μέσω του μηχανισμού έκτασης και μέσω του μηχανισμού στρώσης



Σχήμα 40. Μεταβολή της γωνίας L-M-L (μηχανισμός έκτασης)(κύκλοι) ή της γωνίας bite α(τριγωνα) (Σχήμα 38 β) σαν συνάρτηση της διέδρης γωνίας τετραεδρικότητας

Φασματοσκοπία Mössbauer

Το 1958 ο Rudolf Mössbauer ερευνούσε τον πυρηνικό συντονισμό απορρόφησης ακτινοβολίας γ , ενέργειας 129 KeV, από πυρήνες ^{191}Ir . Η ιδέα του Mössbauer ήταν να ελέγξει τι θα συνέβαινε αν οι ραδιενεργοί πυρήνες του ^{191}Os που χρησιμοποιούσε ως πηγή, Σχήμα 41, παγιδεύονταν σε κάποιο άκαμπτο κρυσταλλικό πλέγμα. Τα αποτελέσματα ήταν θεαματικά και αντίθετα από αυτά που περιίμενε.



Σχήμα 41. Η πηγή ^{191}Os που χρησιμοποίησε ο Mössbauer

Σύμφωνα με τα μέχρι τότε γνωστά θα έπρεπε να θερμάνει τόσο την πηγή όσο και το δείγμα ώστε να πετύχει διαπλάτυνση των κορυφών εκπομπής και απορρόφησης με πιθανότητα να επικαλυφθούν και να πετύχει συντονισμό. Έκανε ακριβώς το αντίθετο. Τα έψυξε σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη δραματική ελάττωση της μοριακής κίνησης (δόνησης) και κατ' επέκταση της ελαστικότητας του κρυσταλλικού πλέγματος. Τότε όμως, ο πυρήνας κατά την ανάκρουσή του συμπαρέσυρε ολόκληρο το πλέγμα καθώς είχε γίνει άκαμπτο, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας. Δηλαδή ανακρούεται ολόκληρος ο κρύσταλλος και όχι μόνο ο πυρήνας που εκπέμπει την ακτινοβολία γ . Όμως ο κρύσταλλος έχει τεράστια μάζα σε σχέση με τον πυρήνα άρα και τεράστια αδράνεια. Συνεπώς η ταχύτητα και κατ' επέκταση η ενέργεια ανάκρουσης (E_R) τείνει στο μηδέν.

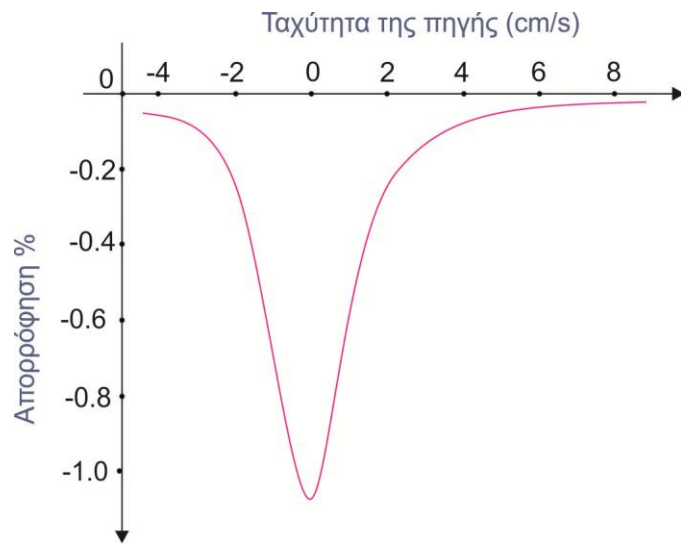
Το παραπάνω συμπέρασμα αποδεικνύεται αν στη σχέση (1) που συνδέει την ενέργεια ανάκρουσης του πυρήνα (E_R) με την ενέργεια την εκπεμπόμενης ακτινοβολίας γ (E_γ), αντικαταστήσουμε τη μάζα M του πυρήνα, με τη μάζα του κρυστάλλου στον οποίο ανήκει ο πυρήνας. Τότε καθώς το M τείνει στο άπειρο η E_R τείνει στο μηδέν και έχουμε πετύχει εκπομπή ακτινοβολίας γ χωρίς

σύγχρονη ανάκρουση. Στη σχέση (1) με το γράμμα c συμβολίζεται η ταχύτητα του φωτός.

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (1)$$

Κατά τον ίδιο τρόπο και ο απορροφητής (δείγμα) σε χαμηλές θερμοκρασίες απορροφά ακτινοβολία γ χωρίς σύγχρονη ανάκρουση. Έτσι ο Mössbauer πέτυχε πυρηνικό

συντονισμό χωρίς να χρειάζεται το φαινόμενο Doppler δηλαδή με ακίνητη πηγή και ακίνητο απορροφητή, Σχήμα 42.⁽⁷⁶⁾⁽⁷⁸⁾⁽⁷⁹⁾⁽⁸⁰⁾



Για την κβαντομηχανική θεώρηση του φαινομένου ο πυρήνας που πρόκειται να εκπέμψει ακτινοβολία γ μπορεί να θεωρηθεί ως αρμονικός ταλαντωτής με μία συχνότητα δόνησης ω (Πρότυπο Einstein για στερεό) και ενέργεια:⁽⁷⁵⁾

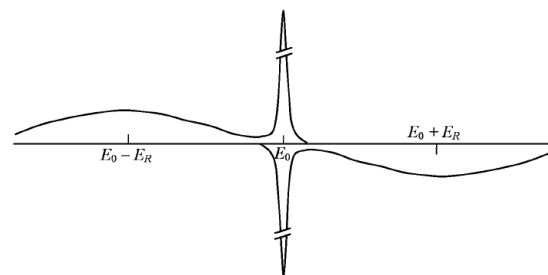
$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

με $n = 0, 1, 2, \dots$

Τότε το πλέγμα μπορεί να δώσει ή να πάρει ενέργεια μόνο εάν το ποσό της είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του $\hbar\omega$, δηλαδή $0, \pm\hbar\omega, \pm 2\hbar\omega, \dots$

Έτσι αν $E_R < \hbar\omega$, το πλέγμα δεν μπορεί να απορροφήσει την ενέργεια ανάκρουσης με αποτέλεσμα να έχουμε εκπομπή ακτινοβολίας γ και συγχρόνως το πλέγμα να παίρνει ποσό

ενέργειας $(0 \cdot \hbar\omega)$ δηλαδή την πρώτη από τις επιτρεπόμενες τιμές. Έτσι επιτυγχάνεται η εκπομπή ακτινοβολίας γ χωρίς σύγχρονη ανάκρουση.



Σχήμα 43. Φάσμα εκπομπής και απορρόφησης ακτινοβολίας γ όταν $E_R \ll \hbar\omega$

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για τη φασματοσκοπία Mössbauer είναι ο f . Ο παράγοντας f δίνει τη πιθανότητα που έχει ένας πυρήνας να δώσει ακτινοβολία γ χωρίς ανάκρουση. Δίνεται από τη σχέση:

$$f = 1 - \frac{E_R}{\hbar\omega} \quad (3)$$

Ακολουθώντας το πρότυπο Debye για τα στερεά αποδεικνύονται για τον παράγοντα f οι σχέσεις:

$$f = \exp\left[-\frac{E_R}{k_B\theta_D}\left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2}\right)\right] \quad \text{για } T \ll \theta_D \quad (4)$$

και

$$f = \exp\left(-\frac{6E_R T}{k_B\theta_D^2}\right) \quad \text{για } T > \theta_D \quad (5)$$

Όπου k_B η σταθερά του Boltzmann και $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ η θερμοκρασία Debye.

Από τις σχέσεις (4) και (5) γίνεται φανερό ότι το f αυξάνεται όταν:

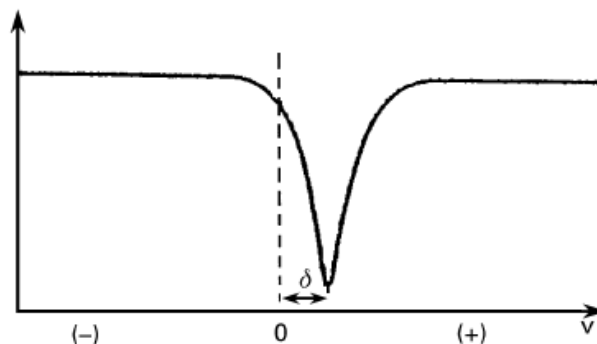
- α) Ελαττώνεται η E_R .
- β) Ελαττώνεται η θερμοκρασία T .
- γ) Αυξάνεται η θερμοκρασία Debye.

Στην περίπτωση του ^{57}Fe χαρακτηριστική τιμή του παράγοντα f (που ονομάζεται και παράγοντας Debye – Waller) για τη μετάπτωση των 14.4 KeV, είναι $f = 0.91$, ενώ για τη μετάπτωση των 129 KeV του ^{119}I , $f = 0.06$.
(85)(86)(87)(88)

4.1. Υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις

4.1.1. Ισομερής μετατόπιση (Isomer Shift)

Στη φασματοσκοπία Mössbauer οι διεγερμένοι πυρήνες που πρόκειται να εκπέμψουν ακτινοβολία γ (π.χ. ^{57}Fe) και βρίσκονται στη πηγή μπορεί να είναι είτε όμοιοι με αυτούς που πρόκειται να απορροφήσουν και βρίσκονται στο δείγμα, είτε διαφορετικοί. Στην περίπτωση



Σχήμα 44. Εξαιτίας της ισομερούς μετατόπισης η φασματική κορυφή μετατοπίζεται κατά δ

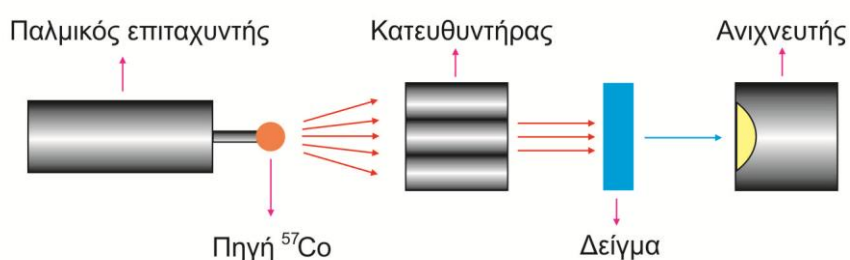
που είναι όμοιοι θα περιμέναμε τον πυρηνικό συντονισμό να είναι άμεσος και χωρίς ιδιαίτερες δυσκολίες. Ακόμη όμως και στην περίπτωση όμοιων πυρήνων, συντονισμός χωρίς καθόλου κίνηση της πηγής θα ήταν εφικτός μόνο στη περίπτωση κατά την οποία οι ενεργοί πυρήνες τόσο το δείγμα όσο και η πηγή θα βρίσκονταν σε ακριβώς όμοια χημικά συστήματα. Συνήθως όμως βρίσκονται σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον. Διαφορετικό χημικό περιβάλλον σημαίνει ότι η ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τους ενεργούς πυρήνες στην πηγή, θα είναι διαφορετική σε σχέση με τους ενεργούς πυρήνες στον απορροφητή. Και όχι μόνο θα είναι διαφορετική αλλά και με διαφορετικό τρόπο κατανομημένη. Καθώς τα ηλεκτρονικά νέφη που περιβάλλουν έναν πυρήνα αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με το φορτίο του, η ποσότητα τους αλλά και ο τρόπος κατανομής των, θα επηρεάζει τις ενεργειακές στάθμες του πυρήνα. Τελικά διαφορετικό χημικό περιβάλλον, έχει ως αποτέλεσμα τη διαφορετική μετατόπιση των ενεργειακών πυρηνικών σταθμών, των ατόμων του απορροφητή σε σχέση με την πηγή και ο πυρηνικός συντονισμός γίνεται και πάλι

ανέφικτος.

Το πρόβλημα συνήθως αίρεται, δίνοντας μια μικρή ταχύτητα

(της τάξεως των mm/s) στη πηγή

και κατευθύνοντάς την ώστε άλλοτε να προσεγγίζει τον απορροφητή και άλλοτε να απομακρύνεται από αυτόν. Προσεγγίζοντας αυξάνουμε την ενέργεια των ακτίνων γ κατά μία μικρή ποσότητα (δ) (εκφρασμένη σε μονάδες ταχύτητας mm/s) μέσω φαινομένου Doppler, ώστε να επιτευχθεί ο συντονισμός. Απομακρύνουμε την πηγή όταν θέλουμε να ελαττώσουμε κατά (δ) την ενέργεια των φωτονίων γ για να επιτύχουμε και πάλι συντονισμό. Προφανώς στο φάσμα Mössbauer η απορρόφηση δεν θα παρατηρηθεί στη θέση όπου η ταχύτητα είναι μηδέν, αλλά μετατοπισμένη κατά (δ), είτε προς τα δεξιά είτε προς τα αριστερά. Η κίνηση της πηγής είναι επιταχυνόμενη και μπορεί να είναι παλμική όπως στο σχήμα 45 ή στροφική.



Σχήμα 45. Παλμική κίνηση της πηγής με στόχο την επίτευξη πυρηνικού συντονισμού μέσω φαινομένου Doppler

Εδώ θα πρέπει να τονίσουμε ότι ισομερή μετατόπιση υφίστανται οι ενεργοί πυρήνες τόσο στην πηγή όσο και στον απορροφητή, αλλά διαφορετικού εύρους. Τελικά η ενέργεια (δ) που πρέπει να προσφερθεί στην ακτινοβολία γ για να επιτευχθεί συντονισμός προκύπτει από την ενεργειακή διαφορά των ισομερών μετατοπίσεων.

Συγκεκριμένα αν η θεμελιώδης ενεργειακή στάθμη των ενεργών πυρήνων της πηγής μετά την ισομερή μετατόπιση που έχουν υποστεί έχει αυξηθεί κατά $\delta E_{g(s)}$ και η διεγερμένη κατά $\delta E_{e(s)}$, η ενέργεια αποδιέγερσης δε θα είναι πλέον η E_o , αλλά η E_s : $E_s = \delta E_{e(s)} - \delta E_{g(s)}$ (6)

Αντίστοιχα για τους ενεργούς πυρήνες του απορροφητή η θεμελιώδης ενεργειακή στάθμη θα έχει αυξηθεί κατά $\delta E_{g(A)}$, ενώ η διεγερμένη κατά $\delta E_{e(A)}$ και η ενέργεια διέγερσης δε θα είναι πλέον η E_o , αλλά η E_A :

$$E_A = \delta E_{e(A)} - \delta E_{g(A)} \quad (7)$$

Τότε η ενέργεια (δ) που θα πρέπει να προσθέσουμε στην ακτινοβολία γ μέσω της κίνησης της πηγής, για να επιτευχθεί συντονισμός, θα δίνεται από τη σχέση:

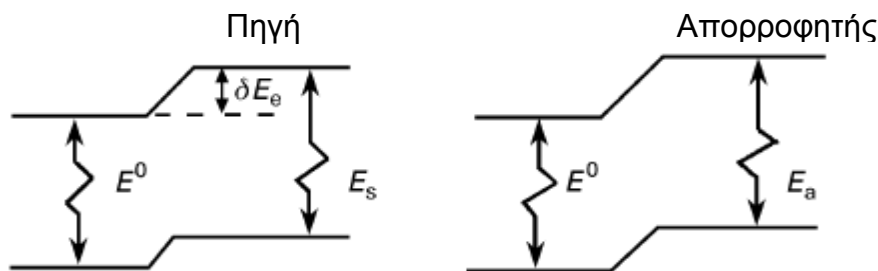
$$\delta = E_A - E_s \quad (8)$$

από την οποία τελικά:

$$\delta = \frac{2}{3} \pi Z e^2 [|\psi(0)|_A^2 - |\psi|_S^2] \cdot [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g] \quad (9)$$

όπου:

- $-e|\psi(0)|^2$ είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του πυρήνα επεκτεινόμενη από τα γειτονικά προς τον πυρήνα ηλεκτρόνια.
- το δ είναι ανάλογο της διαφοράς των μέσων τιμών των τετραγώνων των ακτίνων της διεγερμένης και της βασικής κατάστασης.
- Ze είναι το φορτίο του πυρήνα.



Σχήμα 46. Η ισομερής μετατόπιση της πηγής είναι διαφορετική σε σχέση με αυτήν του απορροφητή

Υλικό αναφοράς, δηλαδή το υλικό που καθορίζει το μηδέν στην κλίμακα του άξονα της ταχύτητας, είναι ο μεταλλικός Fe σε θερμοκρασία δωματίου. Στο σχήμα 46 δίνονται οι ισομερείς μετατοπίσεις διαφόρων ραδιενεργών πυρήνων σε σχέση με τον ^{57}Fe .

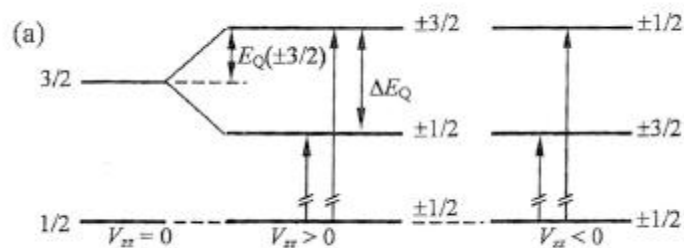
Η φασματοσκοπία Mössbauer αποτελεί την καλύτερη και πλέον αξιόπιστη μέθοδο καθορισμού του σθένους του σιδήρου στις διάφορες ενώσεις του. Ο Fe^{2+} είναι d^6 ενώ ο Fe^{3+} είναι d^5 . Η πυκνότητα της πιθανότητας των d ηλεκτρονίων στον πυρήνα είναι μηδενική. Όμως τα έξι d ηλεκτρόνια του Fe^{2+} επηρεάζουν διαφορετικά την πυκνότητα των s ηλεκτρονίων στον πυρήνα του, σε σχέση με τα πέντε d του Fe^{3+} . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ισομερής μετατόπιση του Fe^{2+} (ελεύθερο ιόν) να είναι κατά 0.85 mm/s μεγαλύτερη σε σχέση με του Fe^{3+} . Καθώς η συγκεκριμένη μετατόπιση είναι σημαντικά μεγαλύτερη από το Γ (φυσικό εύρος ΔE της φασματικής γραμμής) είναι εύκολη η ταυτοποίηση του ιόντος του σιδήρου.⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾⁽⁹⁰⁾⁽⁹¹⁾

4.1.2. Τετραπολική αλληλεπίδραση (Quadrupole Interaction)

Ένας ενεργός πυρήνας Mössbauer όπως ο ^{57}Fe που στη θεμελιώδη του κατάσταση έχει πυρηνικό spin $I = \frac{1}{2}$ χαρακτηρίζεται από φορτίο σφαιρικής συμμετρίας. Ένας τέτοιος πυρήνας δεν παρουσιάζει τετραπολική ροπή. Στη διεγερμένη του όμως κατάσταση μπορεί να αποκτήσει $I = \frac{3}{2}$, και το φορτίο του χάνει τη σφαιρική του συμμετρία. Τότε αναπτύσσει ηλεκτρική τετραπολική ροπή (Q) με μέτρο:

$$Q = \frac{1}{e} \int \rho r^2 (3\cos^2\theta - 1) dV \quad (10)$$

όπου e το φορτίο του πρωτονίου, ρ η πυκνότητα του ηλεκτρικού φορτίου σε έναν στοιχειώδη όγκο dV , σε απόσταση r από το κέντρο του πυρήνα και υπό γωνία θ από τον άξονα κβάντωσης του



Σχήμα 47. Η διάσχιση των ενεργειακών επιπέδων του πυρήνα του ^{57}Fe εξαιτίας της τετραπολικής αλληλεπίδρασης. $V_{zz} = \phi_{zz}$ είναι η z συνιστώσα του τανυστή του ηλεκτρικού πεδίου του πυρήνα

πυρηνικού spin.

Η ανάπτυξη τετραπολικής ροπής σε έναν πυρήνα όταν συνδυάζεται με ασύμμετρη κατανομή των ηλεκτρονικών φορτίων που τον περιβάλλουν, έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό των ενεργειακών επιπέδων του. Η διάσχιση αυτή οδηγεί στην εμφάνιση μια δεύτερης συμμετρικής κορυφής στο φάσμα Mössbauer. Το χαρακτηριστικότερο μέγεθος σ' ένα τέτοιο φάσμα είναι η απόσταση μεταξύ των δύο κορυφών ΔE_Q η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta E_Q = eQ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \quad (11)$$

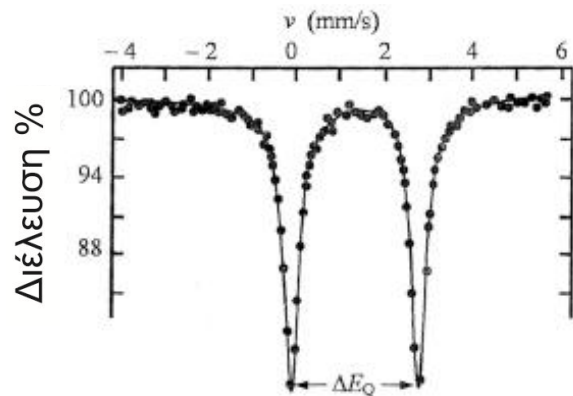
όπου ϕ είναι το ηλεκτρικό δυναμικό και $m_I = I, I-1, \dots, -I$, ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός της κατάστασης που βρίσκεται ο πυρήνας.

Ειδικά για την περίπτωση του ^{57}Fe , όπου όπως ήδη ειπώθηκε, τετραπολική αλληλεπίδραση θα έχουμε μόνο στη διεγερμένη κατάσταση $I = \frac{3}{2}$, η τιμή του ΔE_Q όπως προκύπτει από τη σχέση (11) θα δίνεται από τη συνάρτηση:

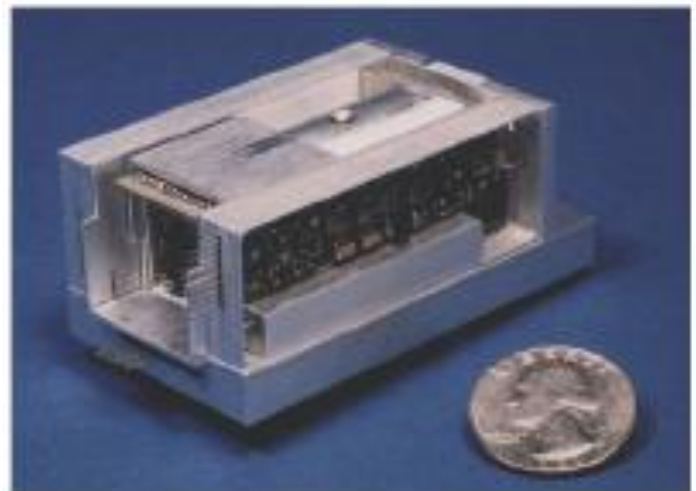
$$\Delta E_Q = \pm \frac{1}{8} eQ \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \quad (12)$$

Η τιμή του ΔE_Q αποτελεί μέτρο της παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος από την κυβική συμμετρία. Για πλέγμα κυβικής συμμετρίας $\Delta E_Q = 0$

(90)(92)(93)(94)(95)(96)



Σχήμα 48. Φάσμα Mössbauer ^{57}Fe όταν υφίσταται τετραπολική αλληλεπίδραση



Εικόνα 2. Η συσκευή Mössbauer που στάλθηκε με τη διαστημική αποστολή στον πλανήτη Άρη το 2001. Το βάρος της ήταν μόνο 400g

Αρχή λειτουργίας του EPR Φασματομέτρου – Μαγνητικός συντονισμός

Το EPR φασματομέτρο διαθέτει έναν ισχυρό ηλεκτρομαγνήτη ο οποίος δημιουργεί μαγνητικό πεδίο εντάσεως B , όπου στην περίπτωση του πειράματός μας ήταν $B \cong 3300$ G, (~ 9.3 GHz, X band).



Εικόνα 3. Το EPR φασματοφωτόμετρο Bruker ER200D-SRC του ινστιτούτου επιστήμης υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Όταν κατάλληλο δείγμα με παραμαγνητικά άτομα τοποθετηθεί εντός του πεδίου οι μαγνητικές διπολικές ροπές των παραμαγνητικών ατόμων θα

αλληλεπιδράσουν με το πεδίο. Θεωρώντας τον άξονα των zz' παράλληλο στο \vec{B} η Χαμιλτονιανή της ενέργειας Zeeman δίνεται από τη σχέση $H = g\beta_e B J_z$ με ιδιοτιμές: $U = g\beta_e B m_j$ όπου: $m_j = -J, -J + 1, -J + 2, \dots, 0, \dots, J - 2, J - 1, J$, δηλαδή $2J + 1$ τιμές.

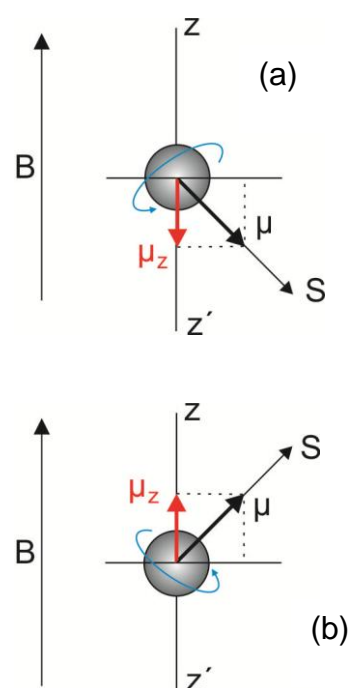
Ας δούμε όμως την απλούστερη περίπτωση δείγματος που δεν είναι άλλη από αυτήν του ελεύθερου ηλεκτρονίου. Έστω δηλαδή ότι τοποθετούμε ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο εντός του μαγνητικού πεδίου. Για το ελεύθερο ηλεκτρόνιο $J = S = \frac{1}{2}$. Εξαιτίας της κβάντωσης της στροφορμής οι ιδιοτιμές που μπορεί να πάρει η z συνιστώσα είναι $m_j = m_s = \pm \frac{1}{2}$. Έτσι

το ηλεκτρόνιο μπορεί να τοποθετηθεί με δύο τρόπους εντός του μαγνητικού πεδίου:

α) παράλληλα με ενέργεια: $U_a = -\frac{1}{2} g_e \beta_e B$.

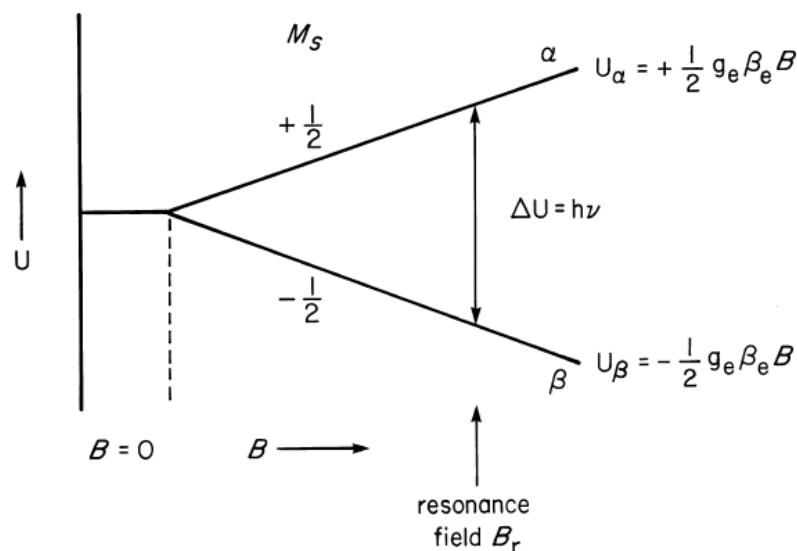
όπου $g_e = 2.0023$ η τιμή του g για το ηλεκτρόνιο.

β) Αντιπαράλληλα με ενέργεια: $U_b = +\frac{1}{2} g_e \beta_e B$



Σχήμα 49. α) Παράλληλη και β) αντιπαράλληλη τοποθέτηση του ηλεκτρονίου εντός του μαγνητικού πεδίου (B).

Τα μέτρα των μαγνητικών δυναμικών ενεργειών U_1 και U_2 είναι ανάλογα της εντάσεως B του μαγνητικού πεδίου. Συνεπώς η αύξηση της εντάσεως B θα οδηγήσει σε διάσχιση των ενεργειακών σταθμών του ηλεκτρονίου όπως φαίνεται στο σχήμα:



Σχήμα 50. Διαχωρισμός των ενεργειακών σταθμών κατά την αύξηση της εντάσεως B του μαγνητικού πεδίου EPR φασματοφωτόμετρου

Είναι φανερό ότι καθώς αυξάνεται η ένταση του μαγνητικού πεδίου, αυξάνεται και η διαφορά ΔU μεταξύ των ενεργειακών σταθμών του ηλεκτρονίου. $\Delta U = U_\alpha - U_\beta = g_e \beta_e B$. Όταν η διαφορά ΔU γίνει ίση με την ενέργεια του φωτονίου $E = h\nu$ της πηγής των μικροκυμάτων που αποτελεί τον διεγέρτη του φασματομέτρου EPR, έχουμε συντονισμό. Τότε παρατηρείται απορρόφηση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και διέγερση του ηλεκτρονίου. Συνεπώς απορρόφηση παρατηρείται όταν ικανοποιείται η σχέση: $\Delta U = E^{(104)}$

Για τον υπολογισμό του g στη περίπτωση του πειράματός μας έχουμε:

$$g = \frac{714.48\nu \text{ (GHz)}}{B \text{ (Gauss)}}$$

5.1. Ανισοτροπία του g

Αν το ηλεκτρόνιο δεν είναι ελεύθερο όπως θεωρήσαμε μέχρι τώρα αλλά ανήκει σε κάποιο σύστημα όπως μόριο ή πλέγμα, ο παράγοντας g παίρνει πλέον τη μορφή τανυστή. Ο προσανατολισμός του μορίου εντός του μαγνητικού πεδίου του EPR φασματόμετρο επηρεάζει την τιμή της παρατηρούμενης απορρόφησης.

Για κάθε μόριο υπάρχει ένα σύστημα αξόνων το οποίο ονομάζουμε κύριο και για το οποίο η Χαμιλτονιανή μπορεί να πάρει τη μορφή:

$$H_{spin} = g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z$$

Στη περίπτωση μονοκρυσταλλού

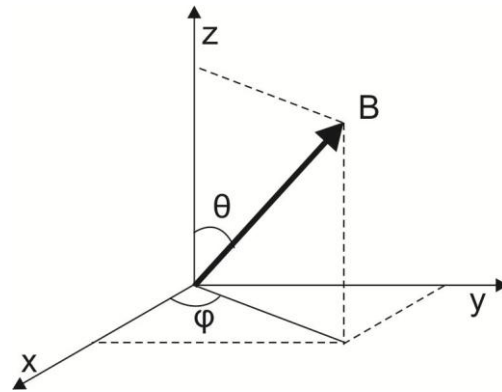
μπορούμε να ορίσουμε τους κύριους άξονες του με τη χρήση περιθλασιμέτρου. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα τοποθέτησης του κρυστάλλου με τον κύριο άξονά του zz' παράλληλο με την ένταση του μαγνητικού πεδίου (B). Η τιμή της απορρόφησης θα μας δώσει το g_z . Περιστρέφοντας τον κρύσταλλο μπορούμε να φέρουμε παράλληλα στο πεδίο είτε τον άξονα xx' είτε τον yy' και τότε οι τιμές της απορρόφησης είναι γενικά διαφορετικές, δίνοντας αντίστοιχα τις τιμές g_x και g_y . Αυτό αποτελεί και την ανισοτροπία του g.

Όταν ο κρύσταλλος τοποθετηθεί με τυχαίο προσανατολισμό, ο συντονισμός θα παρατηρηθεί σε ενδιάμεσες τιμές πεδίου $B = h\nu/\beta_e g$, όπου η τιμή του g δίνεται από τον τύπο: ⁽¹⁰⁵⁾

$$g^2 = (g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_z^2 \cos^2 \theta)$$

5.2. Φαινόμενα χαλάρωσης – Θερμοκρασία

Το σύμπλοκο $\text{CuCl}_2[\text{OP}(\text{Pr})_2\text{NHP}(\text{Pr})_2\text{O}]$ που μελετήσαμε έχοντας για ενεργό κέντρο στοιχείο μεταπτώσεως έδωσε όπως αναμενόταν καλό φάσμα στους 10 K. Τα συστήματα με ενεργά κέντρα, στοιχεία μετάπτωσης και σπάνιες γαίες έχουν γενικά μικρούς χρόνους χαλάρωσης spin – πλέγματος με αποτέλεσμα να δίνουν καλά φάσματα σε χαμηλές θερμοκρασίες. ⁽¹⁰⁵⁾



Σχήμα 51. Θέση της έντασης του μαγνητικού πεδίου σε σχέση με τους κρυσταλλογραφικούς άξονες.

5.3. Αξονική συμμετρία (*Uniaxial or axial*)

Το σύμπλοκο $\text{CuCl}_2[\text{OP}(\text{Pr})_2\text{NHP}(\text{Pr})_2\text{O}]$ που μελετήσαμε ανήκει στη συγκεκριμένη συμμετρία η οποία και θα αναπτυχθεί. ⁽¹⁰⁵⁾

Στην αξονική συμμετρία ανήκουν συστήματα με έναν και μοναδικό άξονα τοπικής συμμετρίας. Συνήθως είναι οκταεδρικής τοπικής γεωμετρίας με τον έναν άξονα συμμετρίας διαφορετικό από τους άλλους δύο. Επίσης ανήκουν συστήματα παραμορφωμένης τετραεδρικής γεωμετρίας.

Έστω ότι έχουμε μονοκρύσταλλο μιας ενεργού στο EPR ουσίας. Αν το σύστημα έχει έναν και μοναδικό άξονα συμμετρίας ορίζουμε να είναι ο άξονας zz' . Τοποθετούμε τον κρύσταλλο εντός του μαγνητικού πεδίου του EPR φασματόμετρου έτσι ώστε ο άξονάς του zz' να είναι παράλληλος στο μαγνητικό πεδίο (B). Τότε ο συντονισμός προκύπτει σε μια τιμή του μαγνητικού πεδίου την οποία ονομάζουμε B_{\parallel} . Η αντίστοιχη τιμή του g θα είναι:

$$g_{\parallel} = \frac{h\nu}{B_{\parallel}\beta_e}$$

Περιστρέφοντας τον κρύσταλλο κατά 90° έτσι ώστε το B να παραμένει στο επίπεδο yz ο συντονισμός προκύπτει σε μια νέα τιμή του μαγνητικού πεδίου την οποία ονομάζουμε B_{\perp} . Τότε η αντίστοιχη τιμή του g θα είναι:

$$g_{\perp} = \frac{h\nu}{B_{\perp}\beta_e}$$

Δηλαδή τα συστήματα αξονικής συμμετρίας έχουν δύο κύριες τιμές για το g. Οι άξονες xx' και yy' είναι ισοδύναμοι με αποτέλεσμα $g_x = g_y = g_{\perp}$ και $g_z = g_{\parallel}$.

Στην περίπτωση όπου ο άξονας zz' του κρυστάλλου σχηματίζει τυχαία γωνία θ με την ένταση B του πεδίου η τιμή του g θα υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση: $g^2 = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)$

Η Χαμιλτονιανή του spin ενός τέτοιου συστήματος δίνεται από τη εξίσωση:

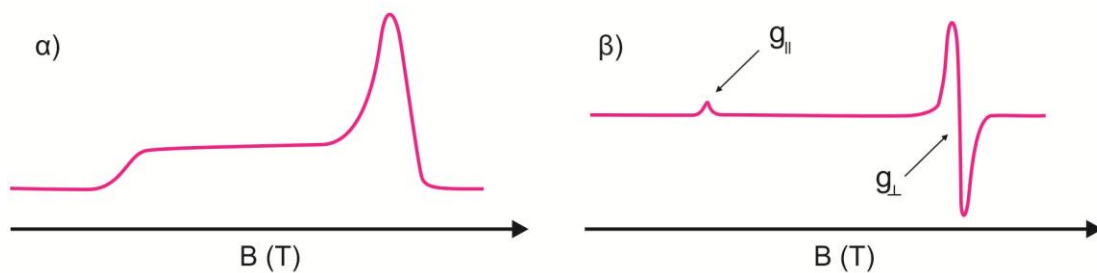
$$H = \beta_e [g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y) + g_{\parallel} B_z S_z]$$

Σε δείγμα σκόνης οι δομικές μονάδες της παραμαγνητικής ουσίας είναι τυχαία τοποθετημένες σε σχέση με το εξωτερικό πεδίο. Έτσι όταν το μαγνητικό πεδίο πάρει την τιμή B_{\parallel} κάποια μόρια θα έχουν τον άξονα συμμετρίας τους zz' παράλληλα τοποθετημένο στο πεδίο. Θα συντονιστούν και θα λάβουμε σήμα.

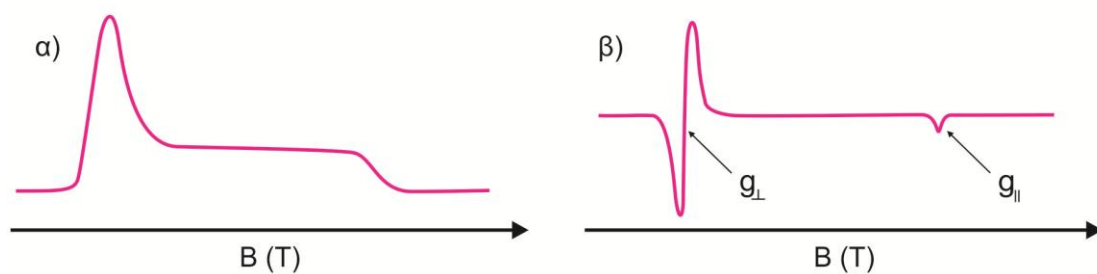
Αντίστοιχα όταν το πεδίο πάρει την τιμή B_{\perp} κάποια μόρια που θα τύχει να έχουν τον άξονά τους zz' κάθετα σε σχέση με το πεδίο θα δώσουν σήμα. Καθώς η ένταση του μαγνητικού πεδίου B παίρνει τιμές από B_{\parallel} σε B_{\perp} απορροφούν τα μόρια που έχουν τον άξονά τους υπό τυχαία γωνία θ σε σχέση με την B . Η τιμή της έντασης B στην οποία θα παρατηρηθεί απορρόφηση σε συνάρτηση με τη γωνία θ δίνεται από τη σχέση:

$$B = \frac{h\nu}{\beta_e \sqrt{(g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)}}$$

Συνεπώς μπορούμε πλέον να κατανοήσουμε τη μορφή ενός EPR φάσματος συστήματος αξονικής συμμετρίας. Γενικά είναι αυτή που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 52. α) Φάσμα απορρόφησης και β) Φάσμα παραγώγου απορρόφησης για αξονικό σύστημα με $S = \frac{1}{2}$, όταν $g_x = g_y < g_z$



Σχήμα 53. α) Φάσμα απορρόφησης και β) Φάσμα παραγώγου απορρόφησης για αξονικό σύστημα με $S = \frac{1}{2}$, όταν $g_x = g_y > g_z$

5.4. Υπέρλεπτη αλληλεπίδραση

Ο πυρήνας του ατόμου μπορεί να παρουσιάζει μαγνητική ροπή όπως και το ηλεκτρόνιο. Η αλληλεπίδραση της μαγνητικής διπολικής ροπής του πυρήνα με αυτή του ηλεκτρονίου δίνει την υπέρλεπτη υφή του EPR φάσματος. Ο πυρήνας του Cu έχει μαγνητική ροπή $\mu_z = + g_n \beta_n m_l$, όπου $m_l = 3/2$, g_n η τιμή του g για τον πυρήνα, β_n η μαγνητόνη Bohr για τον πυρήνα: $\beta_n = \frac{e\hbar}{2m_n}$

Στο σύμπλοκο $\text{CuCl}_2[\text{OP}(\text{iPr})_2\text{NHP}(\text{iPr})_2\text{O}]$ καθώς έχουμε Cu^{+2} είναι σύστημα d^9 και διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. Συνεπώς η θεμελιώδης κατάσταση είναι η $^2D_{5/2}$

Η συνολική Χαμιλτονιανή του spin για ένα σύστημα με $S = 1/2$ που αλληλεπιδρά με N πυρήνες θα είναι της μορφής:

$$H = g\beta_e BS + \sum_{i=1}^N I_i A_i S - \sum_{i=1}^N I_i g_{ni} \beta_n B \quad (9)$$

Ο όρος $\sum_{i=1}^N I_i g_{ni} \beta_n B$ σχετίζεται με το φαινόμενο Zeeman στους πυρήνες. Στα πειράματα EPR θεωρείται αμελητέος καθώς $\frac{\beta_n}{\beta_e} \cong \frac{1}{2000}$. Το χαρακτηριστικό μέγεθος A είναι τανυστής.

Το σύμπλοκό μας έχει ηλεκτρονικό spin $S = 1/2$. Αν θεωρήσουμε ότι είναι ιστροπικό και με δεδομένο ότι ο πυρήνας του έχει $I = 3/2$ η εξίσωση (9) παίρνει τη μορφή: $H = g\beta_e BS + A I S \quad (10)$

Η μαγνητική διπολική ροπή του ηλεκτρονίου αλληλεπιδρά με αυτή του πυρήνα με αποτέλεσμα να έχουμε τις παρακάτω οκτώ ιδιοκαταστάσεις και τις αντίστοιχες ιδιοτιμές της ενέργειας.

Πίνακας 2. Ιδιοκαταστάσεις και ιδιοτιμές της ενέργειας του συμπλόκου $\text{CuCl}_2[\text{OP}(\text{Pr})_2\text{NHP}(\text{Pr})_2\text{O}]$ εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταξύ πυρηνικού και ηλεκτρονικού Spin.

	Ιδιοκαταστάσεις	Ιδιοτιμές
1	$ +1/2, 3/2\rangle$	$\frac{1}{2}g\beta_e B + \frac{3}{4}A$
2	$ +1/2, 1/2\rangle$	$\frac{1}{2}g\beta_e B + \frac{1}{4}A$
3	$ +1/2, -1/2\rangle$	$\frac{1}{2}g\beta_e B - \frac{1}{4}A$
4	$ +1/2, -3/2\rangle$	$\frac{1}{2}g\beta_e B - \frac{3}{4}A$
5	$ -1/2, 3/2\rangle$	$-\frac{1}{2}g\beta_e B - \frac{3}{4}A$
6	$ -1/2, 1/2\rangle$	$-\frac{1}{2}g\beta_e B - \frac{1}{4}A$
7	$ -1/2, -1/2\rangle$	$-\frac{1}{2}g\beta_e B + \frac{1}{4}A$
8	$ -1/2, -3/2\rangle$	$-\frac{1}{2}g\beta_e B + \frac{3}{4}A$

Επιτρεπόμενες μεταπτώσεις μεταξύ των παραπάνω ιδιοτιμών ενέργειας είναι αυτές που αντιστοιχούν σε $\Delta m_s = \pm 1$ και $\Delta m_l = 0$. Δηλαδή οι μεταπτώσεις: α) 1 – 5, β) 2 – 6, γ) 3 – 7, δ) 4 - 8

Συνεπώς αναμένονται 4 κορυφές στο EPR φάσμα του συμπλόκου.

Κατά τον συντονισμό οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ των παραπάνω μεταπτώσεων είναι ίσες με την ενέργεια των απορροφούμενων φωτονίων.

Έτσι για την 1 – 5 μετάπτωση έχω:

$$\begin{cases} \Delta E_{15} = h\nu \\ \Delta E_{15} = g\beta_e B_{15} + \frac{3}{2}A \end{cases} \Rightarrow B_{15} = \frac{h\nu}{g\beta_e} + \frac{3A}{2g\beta_e}$$

$$\text{Ομοίως: } B_{26} = \frac{h\nu}{g\beta_e} + \frac{A}{2g\beta_e}, B_{37} = \frac{h\nu}{g\beta_e} - \frac{3A}{2g\beta_e}, B_{48} = \frac{h\nu}{g\beta_e} - \frac{A}{2g\beta_e},$$

Η απόσταση μεταξύ δύο συντονισμών δίνει απ' ευθείας την τιμή της υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης A.⁽¹⁰⁶⁾

Πειραματικό μέρος

6.1. Στόχοι που επιτεύχθηκαν

Η χημεία των ιμιδοδιφωσφινικών οξέων R_2PNHPR_2 , $R =$ αλκύλιο ή αρύλιο, έχει αναπτυχθεί με ταχύτατους ρυθμούς τα τελευταία χρόνια, κυρίως εξαιτίας της σχέσης τους με παραδοσιακές φωσφίνες όπως η $Ph_2PCH_2PPh_2$.

Για να μελετήσουμε τη χημεία των παραπάνω υποκαταστατών παρασκευάσαμε και μελετήσαμε φασματοσκοπικά υποκαταστάτες της μορφής $R_2P(E)NHP(E)R_2$ με $E = O, S, Se$ και $R = Ph, ^iPr$. Κατόπιν μελετήσαμε την συμπλεκτική δραστηριότητά τους με διάφορα μέταλλα όπως $Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$ και $Ru(III)$.

Προφανής προέκταση των συγκεκριμένων μελετών είναι η χημεία των μονοχαλκογονομένων ιμιδοδιφωσφινικών υποκαταστατών $Ph_2PNHP(E)Ph_2$ με $E = S, Se$ και Te .

Πίνακας 3 Οι υποκαταστάτες που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν.

Αριθμός Υπακαταστάτη	Υποκαταστάτης	IR	NMR
<i>A</i>	$Ph_2PHNPPh_2$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
<i>B</i>	$Ph_2P(Se)HNP(Se)Ph_2$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
<i>C</i>	$Ph_2P(S)HNP(S)Ph_2$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
<i>D</i>	$^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2$	<input checked="" type="checkbox"/>	
<i>E</i>	$^iPr_2P(S)HNP(S)^iPr_2$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
<i>F</i>	$^iPr_2P(Se)HNP(Se)^iPr_2$	<input checked="" type="checkbox"/>	
<i>G</i>	$Ph_2P(S)HNP(S)^iPr_2$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
<i>H</i>	$Ph_2P(Se)HNPPPh_2$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
<i>I</i>	$Ph_2P(S)HNPPPh_2$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Πίνακας 4 Τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν.

A/A	Υποκαταστάτης
I	$Ni[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$
II	$Ni[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$
III	$Ni[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$
IV	$Ni[Ph_2P(Se)NPPh_2]_2$
V	$Ni[Ph_2P(S)NPPh_2]_2$
VI	$Fe[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$
VII	$Fe[Pr_2P(S)NP(S)Pr_2]_2$
VIII	$Fe[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$
IX	$Fe[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$
X	$Cu_4[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_3PF_6$
XI	$CuCl_2 [Pr_2P(O)HNP(O)Pr_2]$
XII	$CoCl_2[Pr_2P(O)NHP(O)Pr_2]$
XIII	$Co[Pr_2P(O)HNP(O)Pr_2]_3CoCl_4$
XIV	$Co[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$
XV	$Ru[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_3$
XVI	$Ru[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_3$
XVII	$Ru[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_3$
XVIII	$Zn[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$

6.2. 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 24 h περίπου και σ' αυτό το σημείο η επιθυμητή ποσότητα διαλύτη ήταν δυνατό να παραληφθεί με απλή απόσταξη.

Ο καθαρισμός του διχλωρομεθανίου από υγρασία και άλλες προσμίξεις έγινε με ανάμιξη ποσότητας του διαλύτη με CaCl_2 (ή CaH_2) υπό ανάδευση για μία μέρα, βρασμό αυτού για περ. 3 h και τελικά απόσταξη του καθαρού διαλύτη.

Για να ληφθεί μεθανόλη καθαρή από προσμίξεις και υγρασία έγινε ανάδευση μίας ποσότητας με στερεό ZnSO_4 για 24 h και στη συνέχεια βρασμός με αναρροή για περ. 4 h. Από αυτό το μείγμα με απόσταξη λαμβάνεται καθαρή μεθανόλη.

Για τον καθαρισμό του τολουολίου από υγρασία, χρησιμοποιήθηκε μία ποσότητα μοριακών κόσκινων (ζεόλιθων) τύπου Linde 4 Å οι οποίοι μετά από θέρμανση περίπου έξη ωρών στους 250 °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 ηλεκτρονιακά 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-Elmer 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 .

Για τη μελέτη των κρυσταλλικών δομών χρησιμοποιήθηκαν τα περιθλασίμετρα
α) RIGAKU R-AXIS SPIDER, το οποίο χρησιμοποιεί ακτινοβολία CuKα ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) β) BRÜKER SMART με ακτινοβολία MoKα ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) και γ) το διπλό περιθλασίμετρο τεσσάρων Crystal Logic χρησιμοποιώντας ακτινοβολία MoKα ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για το EPR ήταν Brüker ER200D-SRC. Η ένταση του μαγνητικού του πεδίου άρχιζε στα 50 Gauss και έφθανε στα 5050 Gauss.

Το πείραμα της κυκλικής βολταμμετρίας διεξήχθη σε ηλεκτροχημική κυψελίδα που περιελάμβανε ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl σε EtOH και κορεσμένο σε LiCl, ενώ το ηλεκτρόδιο εργασίας και το αντισταθμιστικό ηλεκτρόδιο ήταν από Pt.

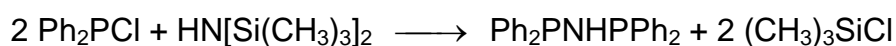
Οι μετρήσεις ATR IR φασματοσκοπίας ελήφθησαν με το Mid-infrared FT-IR spectrometer Brüker Equinox 55 εφοδιασμένο με το εξάρτημα Attenuated Total Reflectance (ATR).

Σύνθεση των υποκαταστατών Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός τους

7.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη Δις (διφαινυλοφωσφινό)ιμίνη: $Ph_2PNHPPh_2$.

Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία⁽⁵⁾ σε ατμόσφαιρα αργού (Ar) ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση του ατμοσφαιρικού O_2 με τον υποκαταστάτη.

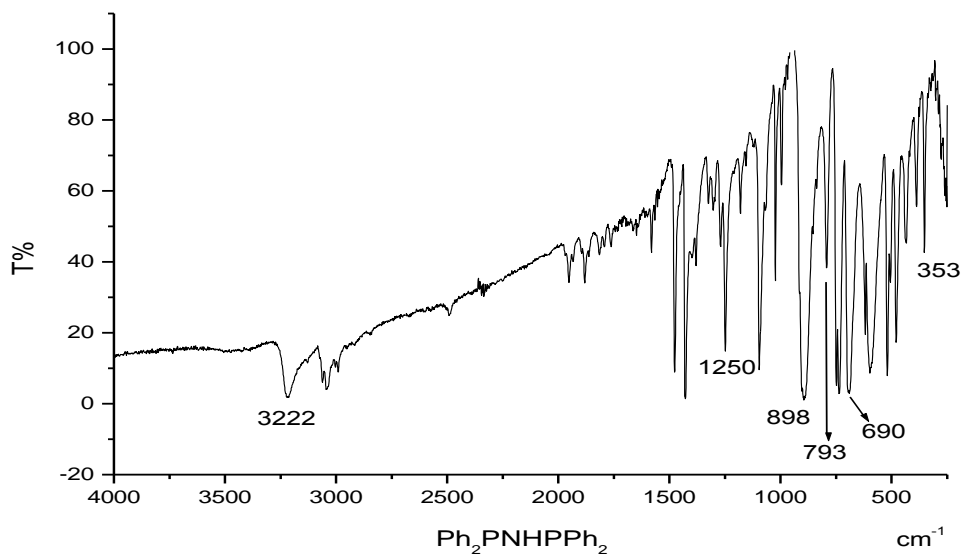
Εντός τρίλαιμης σφαιρικής φιάλης των 250 mL εισάγουμε 50 mL τουλουόλιου και 11 mL αμινο-τριμέθυλο σιλάνιο $HN[Si(CH_3)_3]_2$ (11 mL, 0.052 mol). Προσαρμόζουμε κατόπιν εσμουρισμένο θερμόμετρο και κάθετο ψυκτήρα. Παράλληλα προετοιμάζουμε σταγονομετρικό χωνί με εσμύρισμα, εισάγοντας εντός του 25 mL τουλουόλιο και 19.9 mL χλωρο-διφαινυλο-φωσφίνη 95% w/w (19.9 mL = 0,104 mol). Το σταγονομετρικό χωνί με το περιεχόμενό του τοποθετείται στον τρίτο λαιμό της σφαιρικής και σκεπάζεται μερικώς με parafilm. Ενεργοποιούμε τον μανδύα θέρμανσης και όταν η θερμοκρασία φθάσει στους 80 – 90 °C προσθέτουμε στάγδην τη φωσφίνη για 30 min. Το μίγμα βράζει με αναρροή επί 1 επιπλέον h (με κάθετο ψυκτήρα), οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:



Ακολουθούν 2 επιπλέον ώρες βρασμού με πλάγιο ψυκτήρα. Πριν την ολοκλήρωση της διαδικασίας ανεβάζουμε τη θερμοκρασία στους 100-110 °C έτσι ώστε να αποστάξουμε συνολικά 10-15 mL τουλουόλιο. Με την απόσταξη του τουλουόλιου επιτυγχάνουμε την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του παραπροϊόντος $ClSi(CH_3)_3$.

Στη συνέχεια η τρίλαιμη σφαιρική πωματίζεται και ψύχεται στους 0 °C. Μετά την πάροδο 2-3 ημερών καταβυθίζεται το τελικό προϊόν δηλ. ο υποκαταστάτης $Ph_2PNHPPh_2$ υπό μορφή λευκού ιζήματος. Το ίζημα διηθείται (σε ηθμό Buchner) και εκπλένεται με 20 mL τουλουόλιο και 20 mL πετρελαϊκό αιθέρα.

Απόδοση: 13.672 g, 0.035 mol, A% = 68.22 %,

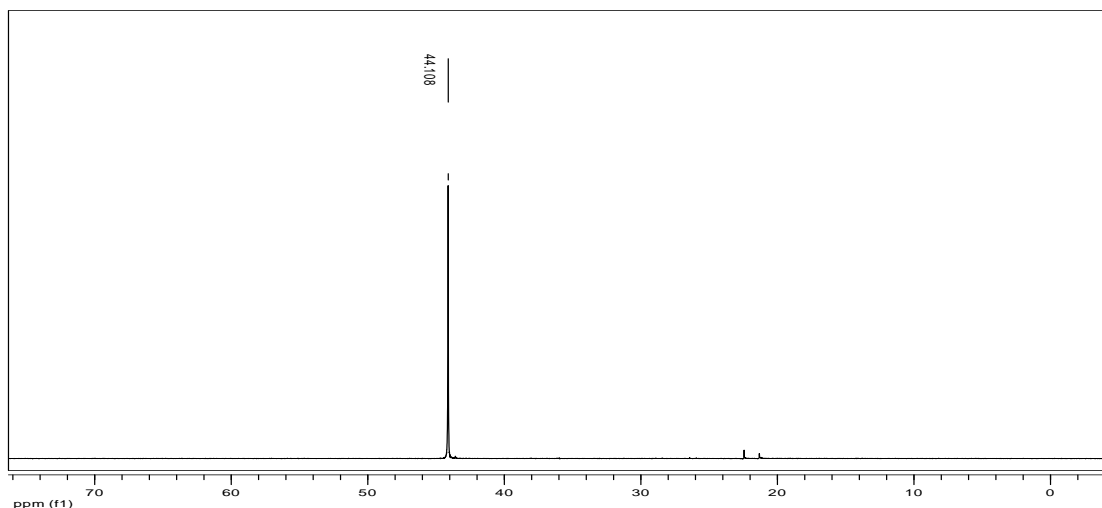


Σχήμα 54. Φάσμα IR του υποκαταστάτη Ph₂PNHPPPh₂

Πίνακας 5 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη Ph₂PNHPPPh₂

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm ⁻¹
ν(NH)	3222
δ(NH)	1250
δ(NH)	898
ν _{asym} (PNP)	793
ν _{sym} (PNP)	690
δ(PNP)	353

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του υποκαταστάτη. Για την ομάδα N-H παρατηρούμε την ευρεία δόνηση τάσης στα 3222 cm⁻¹, την ομοεπίπεδη δόνηση κάμψης στα 1250 cm⁻¹ και την εκτός επιπέδου δόνηση κάμψης στα 898 cm⁻¹. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 793 cm⁻¹, την συμμετρική δόνηση τάσης στα 690 cm⁻¹ και την ομοεπίπεδη δόνηση ψαλιδοειδούς παραμόρφωσης στα 353 cm⁻¹, τιμές που είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία.⁽⁵⁾

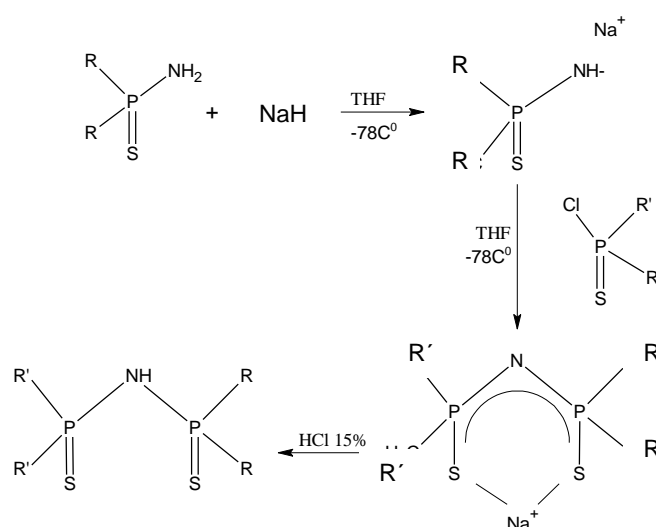


Σχήμα 55. Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ σε CDCl_3 .

Το ^{31}P NMR φάσμα Σχήμα 55 παρουσιάζει μια χαρακτηριστική κορυφή στα 44.1 ppm, καθώς ο υποκαταστάτης έχει δύο ισοδύναμα άτομα φωσφόρου. Η τιμή είναι σύμφωνη με τη βιβλιογραφία.⁽⁵⁾

7.2 Σύνθεση του $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})^i\text{Pr}_2$

Η σύνθεση αρχικά πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία⁽¹⁵⁾. Συνοπτικά ο κύκλος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μέχρι την τελική σύνθεση μπορεί να περιγραφεί όπως στο Σχήμα 56 όπου $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=^i\text{Pr}$



Σχήμα 56. Πορεία σύνθεσης του $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})^i\text{Pr}_2$

Ακολουθήθηκε ο δημοσιευμένος τρόπος σύνθεσης σύμφωνα με τα παρακάτω τέσσερα στάδια:

Στάδιο 1^ο Θείωση της χλωρο-διφαινυλο-φωσφίνης $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$

Σε γραμμή κενού προσαρμόζουμε σφαιρική φιάλη Schlenk χωρητικότητας 100 mL εντός της οποίας φέρονται 20 mL άνυδρου και αποξυγονωμένου THF, μαζί με 9 mL (10.508 g ή 47.6 mmol) χλωροδιφαινυλοφωσφίνης 95% w/w . Υπό αδρανείς συνθήκες προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας υπό συνεχή ροή αργού και το διάλυμα θερμαίνεται μέχρις ότου το THF να αρχίζει να βράζει με αναρροή. Προστίθεται σε αναλογία 1/1 στοιχειακό θείο και το μίγμα βράζεται υπό συνεχή ροή Ar για 10 h. Στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνεται στη γραμμή κενού και το καθαρό λάδι που απομένει (9 mL) φυλάσσεται υπό Ar.

Στάδιο 2^ο Θείωση της χλωροδισοπροπυλοφωσφίνης

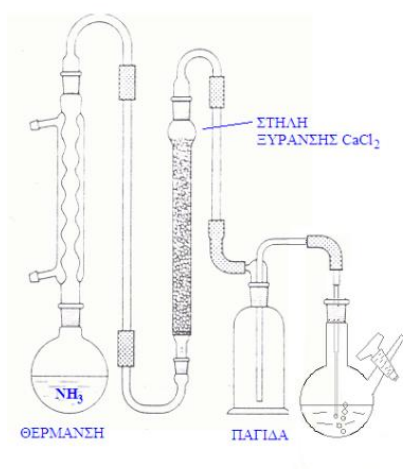
Όπως και στο στάδιο 1, σε σφαιρική φιάλη Schlenk χωρητικότητας 100 mL φέρονται 20 mL άνυδρου και αποξυγονωμένου THF, μαζί με 9 mL (8.286 g ή 54.3 mmol) χλωροδισοπροπυλοφωσφίνης 96% w/w. Υπό αδρανείς συνθήκες προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας υπό συνεχή ροή αργού και το διάλυμα θερμαίνεται μέχρις ότου το THF να αρχίζει να βράζει με αναρροή. Προστίθεται σε αναλογία 1/1 στοιχειακό θείο και το μίγμα βράζεται υπό συνεχή ροή Ar για 10 h. Στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνεται στη γραμμή κενού και το καθαρό λάδι που απομένει (9 mL) φυλάσσεται υπό Ar.

Στάδιο 3^ο Αμίνωση της θειωμένης χλωροδιφαινυλοφωσφίνης

Το στάδιο αυτό απαιτεί διαβίβαση αερίου αμμωνίας για 20 min μέσα από το

διάλυμα της θειωμένης φωσφίνης στον αιθέρα και το τετραϋδροφουράνιο. Επειδή το εργαστήριο δεν διέθετε φιάλη αμμωνίας, ακολουθήθηκε η διαδικασία παραγωγής αερίου αμμωνίας *in situ* όπως περιγράφεται στο Practical Organic Chemistry ⁽¹⁵⁾.

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται καθώς και ο τρόπος σύνδεσής τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 57.



Σχήμα 57. Διάταξη παραγωγής αερίου αμμωνίας από $\text{NH}_3(\text{aq})$.

Προσαρμόζουμε σε γραμμή κενού, σφαιρική φιάλη Schlenk των 250 mL και υπό αδρανείς συνθήκες προσθέτουμε διαδοχικά 50 mL Et₂O, 50 mL THF και 6 g Ph₂P(S)Cl. Στο διάλυμα που προκύπτει διαβιβάζεται για 90 min αέρια αμμωνία σε χώρο με τουλάχιστον τρεις διαδοχικούς επαγωγούς σε λειτουργία. Στη διάρκεια της παρασκευής παράγεται χλωριούχο αμμώνιο που καταβυθίζεται ως δυσδιάλυτο άλας, ενώ η πυρηνόφιλη προσβολή της αμμωνίας στο άτομο P προς εκδίωξη του ατόμου Cl είναι διαδικασία εξώθερμη με συνέπεια να παράγεται θερμότητα. Τόσο η εκλυόμενη θερμότητα όσο και η παραγωγή άλατος χλωριούχου αμμωνίου αποτελεί ένδειξη της διαβίβασης αέριας αμμωνίας. Στη συνέχεια η σφαιρική φιάλη Schlenk κλείνεται υπό ατμόσφαιρα αμμωνίας και ανοίγεται σε γραμμή κενού όπου και εξατμίζεται ο διαλύτης μέχρι ξηρού αφήνοντας λευκό στερεό. Λαμβάνονται 9.5 g προϊόντος. Απόδοση: A% = 88%

Στάδιο 4^ο Σύνθεση του Ph₂P(S)NHP(S)ⁱPr₂

Σε γραμμή κενού, προσαρμόζουμε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη Schlenk των 250 mL και υπό αδρανείς συνθήκες φέρονται 20 mL άνυδρου και αποξυγονωμένου THF, μαζί με 1.3 g, 32.5 mmol, NaH 60% w/w σε παραφίνη και το μίγμα ψύχεται στους -78 °C με λουτρό μίγματος ξηρού πάγου-υγρού αζώτου-ισοπροπανόλης. Στην τρίλαιμη σφαιρική φιάλη Schlenk προσαρμόζεται σταγονομετρικό χωνί ισοσταθμισμένης πίεσης και υπό συνεχή διαβίβαση Ar φέρονται 40 mL THF και 5 g (21.5 mmol) Ph₂P(S)NH₂. Το προκύπτον διάλυμα, διαβιβάζεται αργά στο παγωμένο μίγμα για 45 min. Το μίγμα αφήνεται να επανέλθει με τη συσκευή ανοιχτή υπό συνεχή ροή αργού σε θερμοκρασία δωματίου. Αναδεύεται για δύο ώρες οπότε λαμβάνει χώρα η αποπρωτονίωση της φωσφιναμίνης υπό έντονη απελευθέρωση αερίου υδρογόνου. Στη συνέχεια το μίγμα επαναψύχεται στους -78 °C και προστίθενται μέσω σταγονομετρικού χωνιού 20 mL THF, τα οποία περιέχουν (3.96 g, 21.5 mmol) ⁱPr₂P(S)Cl. Η προσθήκη γίνεται στάγδην και για διάρκεια 30 min στο παγωμένο μίγμα. Κατόπιν το όλο μίγμα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και βράζεται με αναρροή σε αδρανείς συνθήκες για 6 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στη γραμμή κενού και το προϊόν καταβυθίζεται με διάλυμα 50 mL HCl 15% w/w, όπου αφήνεται να αναδευτεί για 1 h. Στη συνέχεια πραγματοποιείται εκχύλιση υπό αδρανείς συνθήκες με CH₂Cl₂ σε

τρεις δόσεις των 25 mL. Το εκχύλισμα ξηραίνεται πάνω από άνυδρο $MgSO_4$ και διηθείται με τη βοήθεια ηθμού Sinder. Το καθαρό κίτρινο διήθημα εξατμίζεται μέχρι όγκου 2 mL και το προϊόν καταβυθίζεται με εξάνιο. Η περίσσεια $Ph_2P(S)NH_2$ που δεν έχει αντιδράσει απομακρύνεται με ανάδευση του προϊόντος με μεθανόλη 20 mL και προσθήκη περίσσειας K^tBuO (1.5 g, 13.4 mmol). Ο διαλύτης απομακρύνεται στη γραμμή κενού και το προϊόν εκπλένεται με 30 mL Et_2O προκειμένου να απομακρυνθεί η $Ph_2P(S)NH_2$. Ακολουθεί διαδικασία αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη όμως αφενός επειδή το προϊόν είναι καθαρό και αφετέρου επειδή η αποπρωτονιωμένη μορφή του υποκαταστάτη είναι πιο δραστική δεν προχωρήσαμε στο επόμενο στάδιο. Αξίζει να τονιστεί πως στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν τα φασματοσκοπικά δεδομένα του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη αλλά αντιθέτως μόνο της πρωτονιωμένης μορφής, γεγονός που μας επιτρέπει να κάνουμε συγκρίσεις.

Η σύνθεση του συγκεκριμένου υποκαταστάτη με την παραπάνω μέθοδο έχει εξαιρετικά μικρή επαναληψιμότητα. Αυτό οδήγησε στο πλαίσιο αυτής της εργασίας στην τροποποίηση της μεθόδου όπως περιγράφεται παρακάτω.

7.3 Τροποποιημένη σύνθεση του υποκαταστάτη ${}^iPr_2P(S)NKP(S)PPh_2$

- *Θείωση της χλωρο-διφαινυλο-φωσφίνης: σύνθεση $Ph_2P(S)Cl$*

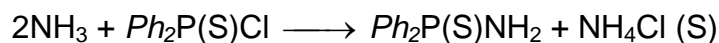
Όλο το πείραμα πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη Schlenk 250 mL εισάγονται 20 mL άνυδρου και αποξυγονωμένου THF και 9 mL χλωρο-διφαινυλο-φωσφίνης Ph_2PCl 95% w/w (10.508 g ή 47.6 mmol).

Το μίγμα αφήνεται να βράσει με αναρροή, προστίθεται στοιχειακό θείο (S_8) (1.52 g ή 47.6 mmol) και συνεχίζουμε το βρασμό μέχρι να προκύψει διαυγές υποκίτρινο διάλυμα (περίπου για 24 h).

- *Αμίνωση της θειωμένης χλωρο-διφαινυλο-φωσφίνης: σύνθεση $Ph_2P(S)NH_2$*

Στο παραπάνω διάλυμα των 20 mL της $Ph_2P(S)Cl$ εισάγουμε 50 mL Et_2O και 30 mL THF (άνυδρα και αποξυγονωμένα) και διαβιβάζουμε αέρια NH_3 για 90 min οπότε πραγματοποιείται η παρακάτω πυρηνόφιλη υποκατάσταση:



Το NH_4Cl που σχηματίζεται καταβυθίζεται αμέσως ως λευκό ίζημα. Ακολουθεί διήθηση σε ηθμό με celite και έκπλυση με 50 mL Et_2O . Απομακρύνουμε το διαλύτη του διηθήματος στη γραμμή κενού (μέχρι ξηρού) και ζυγίζουμε το προϊόν.

- *Θείωση της χλωρο-δισοπροπυλο-φωσφίνης: σύνθεση ${}^i\text{Pr}_2\text{P(S)Cl}$*

Το πείραμα πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη Schlenk 250 mL εισάγονται 20 mL άνυδρου και αποξυγονωμένου THF και 9 mL χλωρο-δισοπροπυλο-φωσφίνης ${}^i\text{Pr}_2\text{P(S)Cl}$ 96% w/w (8.286 g ή 54.3 mmol). Το μίγμα αφήνεται να βράσει με αναρροή, προστίθεται στοιχειακό θείο (S_8) (1.734 g ή 54.3 mmol) και συνεχίζουμε το βρασμό μέχρι να προκύψει διαυγές άχρωμο διάλυμα (τουλάχιστον για 24 h).

- *Σύνθεση του $\text{Ph}_2\text{P(S)NHP(S)}i\text{Pr}_2$*

Σε σφαιρική φιάλη Schlenk των 250 mL φέρονται υπό αδρανείς συνθήκες 20 mL THF και 1.3 g (ή 32.5 mmol) NaH 60% w/w σε παραφίνη. Το μίγμα ψύχεται στους 0 °C. Προσαρμόζουμε σταγονομετρικό χωνί ισοσταθμισμένης πίεσης εντός του οποίου φέρονται 50 mL THF και 5 g (ή 21.5 mmol) $\text{Ph}_2\text{P(S)NH}_2$. Το διάλυμα προστίθεται στάγδην επί 45 min στο παγωμένο μίγμα.

Μετά το τέλος της προσθήκης το προκύπτον μίγμα αφήνεται να επανέλθει με τη συσκευή ανοιχτή, υπό συνεχή ροή Ar και υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Με την άνοδο της θερμοκρασίας ξεκινά η αποπρωτονίωση της $\text{Ph}_2\text{P(S)NH}_2$ η οποία διαρκεί περίπου 2 hrs και συνοδεύεται με έντονη έκλυση H_2 . Δηλαδή πραγματοποιείται η αντίδραση:

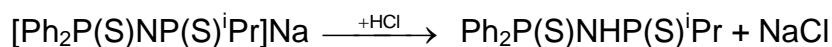


Στη συνέχεια το μίγμα ψύχεται εκ νέου στους 0 °C.

Στο σταγονομετρικό χωνί ισοσταθμισμένης πίεσης διαβιβάζονται 20 mL THF και 3.96 g (21.5 mmol) ${}^i\text{Pr}_2\text{P(S)Cl}$ και το προκύπτον διάλυμα προστίθεται στάγδην στο παγωμένο μίγμα για 30 min. Το μίγμα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθως θερμαίνεται μέχρι να βράσει με αναρροή για 6 h οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:



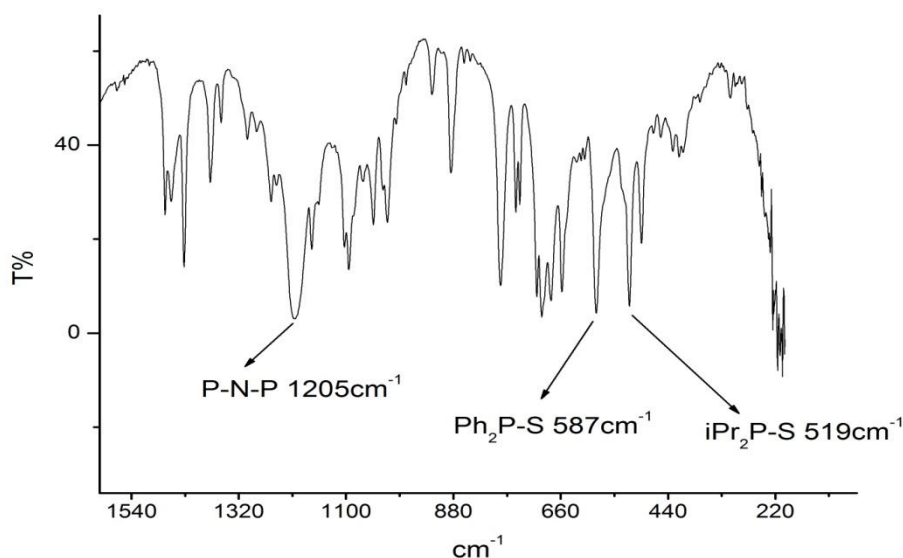
Ακολουθως απομακρύνουμε το διαλύτη στη γραμμή κενού. Απαιτείται χρήση διπλής παγίδας καθώς η ποσότητα του διαλύτη είναι ιδιαίτερα μεγάλη. Τελικά το προϊόν καταβυθίζεται προσθέτοντας στο μίγμα 50 mL HCl 15% w/w.



Το προϊόν εκχυλίζεται με CH_2Cl_2 (3 x 25 mL). Το εκχύλισμα ξηραίνεται με MgSO_4 και διηθείται με ηθμό ανάστροφης ροής (Sinder).

Το διήθημα συμπυκνώνεται στα 2 mL και διαλύεται σε 20 mL CH_3OH . Αποπρωτονίωση πραγματοποιείται με 1.5 g (ή 13.4 mmol) *t*-BuOK, υπό συνεχή ανάδευση για 2 h. Το προϊόν καταβυθίζεται με την προσθήκη 60 mL εξανίου. Ακολουθεί διήθηση του προϊόντος και έκπλυσή του με 30 mL Et_2O .

Απόδοση: 3.3886 g , 8 mmol, A%= 37.56 % ⁽¹²³⁾

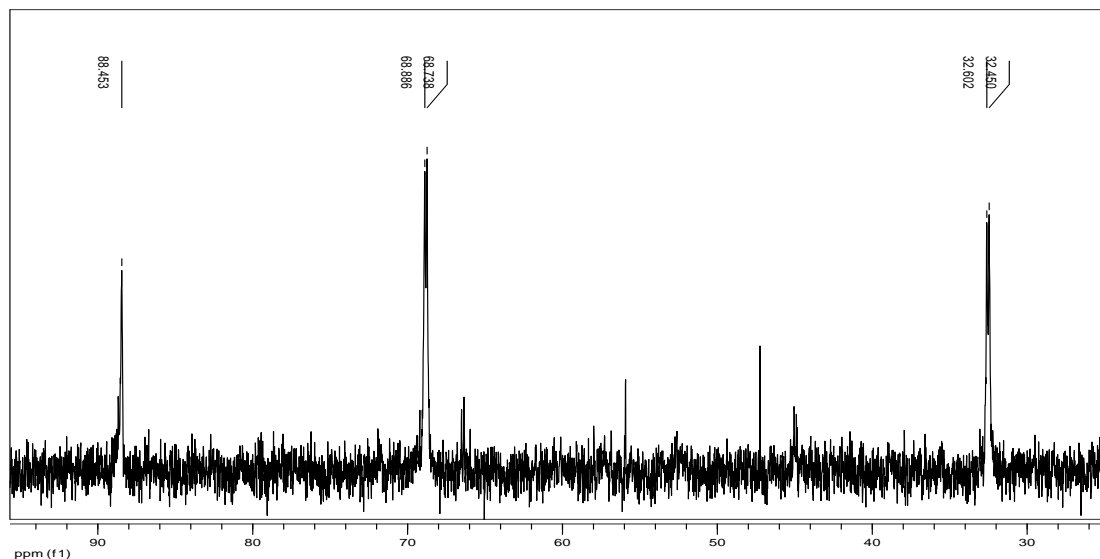


Σχήμα 58. Φάσμα IR του υποκαταστάτη $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NKP}(\text{S})\text{Ph}_2$

Πίνακας 6 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NKP}(\text{S})\text{Ph}_2$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
ν_{asym} (P-N-P)	1205
ν_{asym} ($\text{Ph}_2\text{P-S}$)	587
ν_{asym} ($^i\text{Pr}_2\text{P-S}$)	519

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του υποκαταστάτη. Η ασύμμετρη δόνηση τάσης της P-N-P ομάδας στα 1205 cm^{-1} αλλά και των ομάδων $\text{Ph}_2\text{P-S}$ και $i\text{Pr}_2\text{P-S}$ στα 587 cm^{-1} και 519 cm^{-1} , αντίστοιχα, είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία. ⁽¹⁵⁾



Σχήμα 59. Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(S)NKP(S)}^i\text{Pr}_2$ σε CDCl_3 .

Πίνακας 7 Χαρακτηριστικές κορυφές του ^{31}P NMR φάσματος του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(S)NKP(S)}^i\text{Pr}_2$.

$\text{Ph}_2\text{P(S)NKP(S)}^i\text{Pr}_2$	^{31}P NMR (ppm)
$^i\text{Pr-P}_A$	68,8
Ph-P_X	32,5
J (Hz)	18

Το ^{31}P NMR φάσμα παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές στα 68.8 ppm και 32.5 ppm καθώς ο υποκαταστάτης έχει δύο μη ισοδύναμα άτομα P.

Έστω ότι το άτομο P που είναι συνδεδεμένο με τα **Ph** – είναι ο P_X , ενώ αυτός με τα ισοπροπύλια (^iPr –) ο P_A , δηλαδή $\text{Ph}_2\text{P}_X(\text{S})\text{NKP}_A(\text{S})^i\text{Pr}_2$. Το πυρηνικό spin του ^{31}P είναι $\frac{1}{2}$, οπότε υπό την επίδραση του ισχυρότατου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H_0 του NMR φασματοφωτόμετρου, μπορεί να διαταχθεί με δύο τρόπους, είτε παράλληλα, είτε αντιπαράλληλα σε σχέση με το πεδίο⁽¹⁰⁷⁾. Η παράλληλη διευθέτιση είναι χαμηλότερης ενέργειας σε σχέση με την αντιπαράλληλη. Απορρόφηση θα παρατηρηθεί όταν η ενέργεια της

εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι η απαιτούμενη για τη μετάβαση από την παράλληλη στην αντιπαράλληλη διευθέτηση.

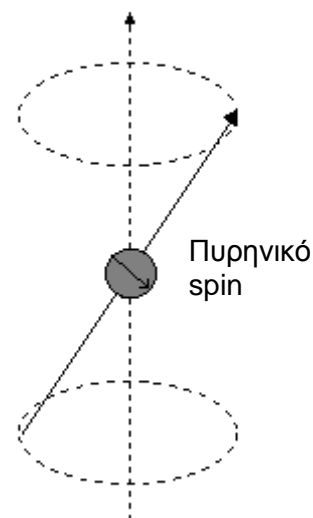
Ο P_X έχει μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τον P_A , άρα και μεγαλύτερη προστασία, καθώς τα τοπικά μαγνητικά πεδία των ηλεκτρονίων αντιτίθενται και ελαττώνουν το H_0 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο P_X να χρειάζεται μεγαλύτερη ενέργεια για να συντονισθεί σε σχέση με τον P_A και έτσι να υφίσταται **μικρότερη** χημική μετατόπιση. Άρα η κορυφή στα 32.5 ppm αποδίδεται στον P_X και η κορυφή των 68,8 ppm στον P_A .

Η κάθε κορυφή διασχίζεται σε διπλέτα με

$J = 18$ Hz, εξαιτίας της σύζευξης του πυρηνικού spin του ^{31}P που συντονίζεται και απορροφά το φωτόνιο rf, με το πυρηνικό spin του γειτονικού ^{31}P , ο οποίος όπως προαναφέρθηκε μπορεί να πάρει δύο πιθανές διευθετήσεις. Όταν για παράδειγμα το πυρηνικό spin του P_A τοποθετηθεί παράλληλα σε σχέση με το εξωτερικό πεδίο H_0 , το ενισχύει και η χημική μετατόπιση του P_X λίγο αυξάνεται, αφού ελαττώνεται η ενέργεια συντονισμού του. Το αντίθετο συμβαίνει όταν το πυρηνικό spin του P_A τοποθετηθεί αντιπαράλληλα σε σχέση με το εξωτερικό πεδίο. Το H_0 εξασθενεί με αποτέλεσμα η χημική μετατόπιση του P_X λίγο να ελαττώνεται. Άρα θα δούμε δύο κορυφές αντί για μία που όμως θα βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους.

Η τρίτη κορυφή στα 88.4 ppm οφείλεται σε φωσφίνη που δεν συμπλέχθηκε, δηλαδή αποτελεί παραπροϊόν, το οποίο όμως δεν αποτέλεσε πρόβλημα καθώς δεν μπορεί να συμπλεχθεί με τα μεταλλικά ιόντα όπως ο υποκαταστάτης και τελικά απομακρύνεται κατά τον καθαρισμό του προϊόντος⁽¹⁰⁸⁾.

Εξωτερικό Μαγνητικό Πεδίο



Εικόνα 4: Παράλληλος προσανατολισμός του πυρηνικού spin υπό την επίδραση εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου

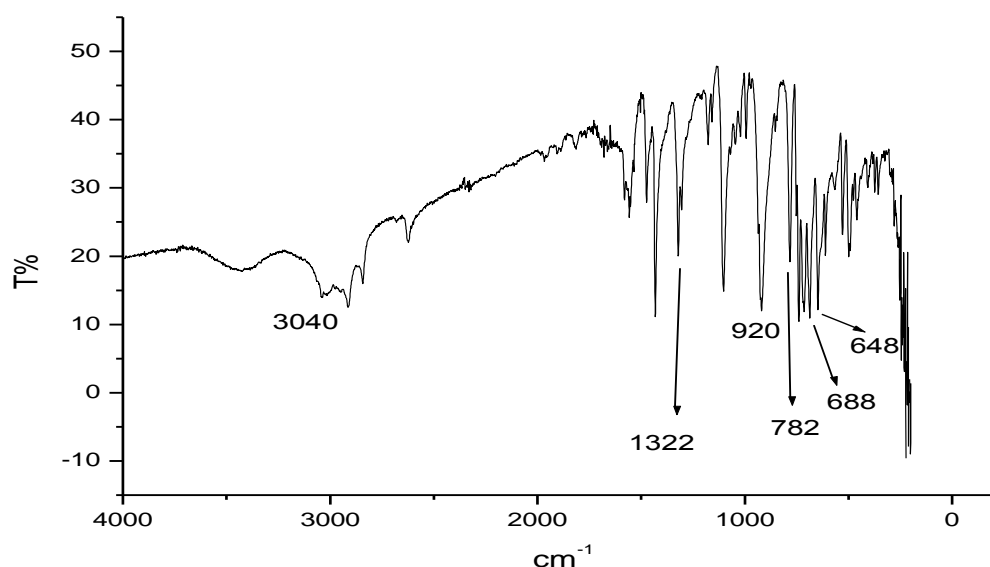
7.4 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $Ph_2P(S)NHPh_2$

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία⁽¹⁰⁹⁾

Όλη η διαδικασία πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (250 mL) προσθέτουμε 150 mL άνυδρου αιθέρα. Αποξυγονώνουμε τον αιθέρα στη γραμμή κενού και προσθέτουμε 2.73 g (7.1 mmol) Ph_2PNHPh_2 και 2.17 g (6.8 mmol) στοιχειακό θείο (S). Το αιώρημα που δημιουργείται αναδεύεται για 6 hrs. Στη συνέχεια απομακρύνεται ο διαλύτης. Για το σκοπό αυτό στήνεται δεύτερη παγίδα υγρού N_2 κατά μήκος της γραμμής καθώς η ποσότητά του (150 mL) είναι μεγάλη. Το παχύρευστο λάδι που μένει στη φιάλη Schlenk εκχυλίζεται με 100 mL THF αποσταγμένο και αποξυγονωμένο και διηθείται σε ηθμό Celie παρουσία Ar. Το διήθημα συμπυκνώνεται στα 10–15 mL και ακολουθεί προσθήκη με αργό ρυθμό 50 mL εξανίου (άνυδρου και αποξυγονωμένου). Μετά την πάροδο τουλάχιστον 24 h στους $-18\text{ }^\circ\text{C}$ σχηματίζονται διαφανείς κρύσταλλοι.

Απόδοση: 2.213 g , 5.3 mmol, A%= 74.64%.

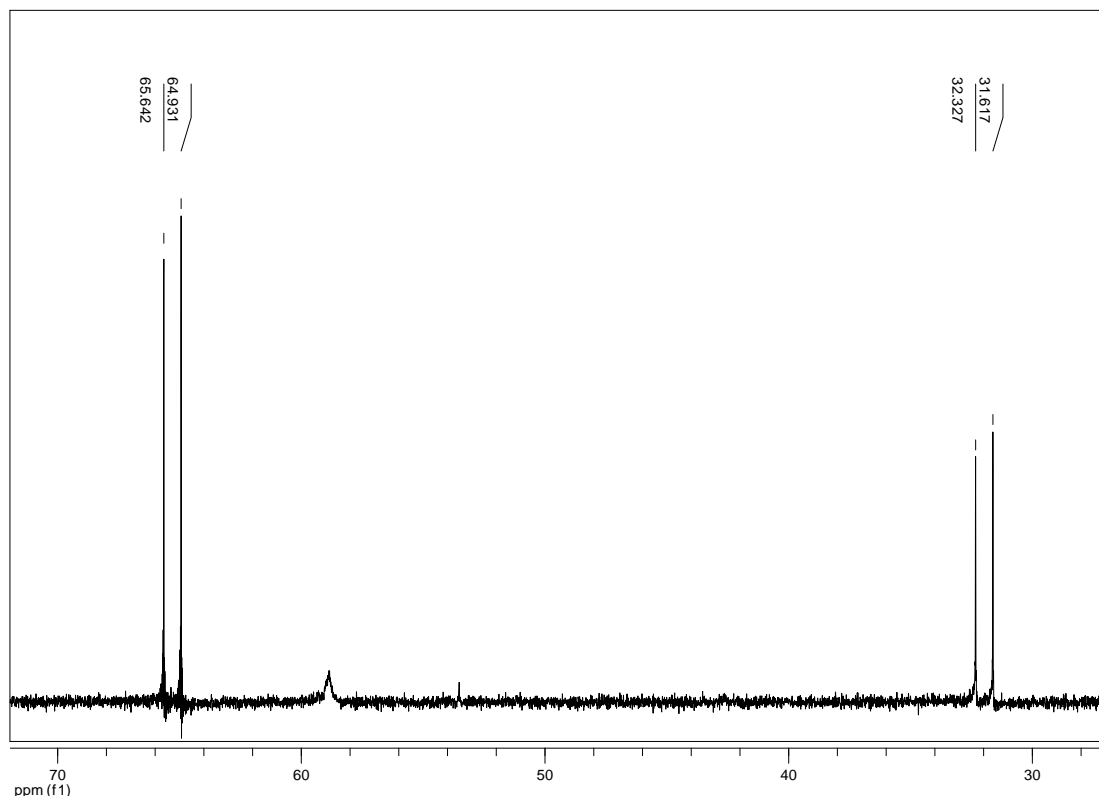


Σχήμα 60. Φάσμα IR του υποκαταστάτη $Ph_2P(S)NHPh_2$.

Πίνακας 8 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη
 $Ph_2P(S)NHPh_2$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu(NH)$	3040
$\delta(NH)$	1322
$\gamma(NH)$	920
$\nu_{asym}(PNP)$	782
$\nu_{sym}(PNP)$	688
$\nu(PS)$	648

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του υποκαταστάτη. Για την ομάδα N-H παρατηρούμε την ευρεία δόνηση τάσης στα 3040 cm^{-1} , την ομοεπίπεδη δόνηση κάμψης στα 1322 cm^{-1} και την εκτός επιπέδου δόνηση κάμψης στα 920 cm^{-1} . Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 782 cm^{-1} και την συμμετρική δόνηση τάσης στα 688 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-S σημειώνεται στα 648 cm^{-1} , τιμές που είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία. ⁽¹⁰⁹⁾



Σχήμα 61. Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $Ph_2PNHP(S)Ph_2$ σε δευτεριωμένο $DMSO-d_6$.

Πίνακας 9 Χαρακτηριστικές κορυφές του ^{31}P NMR με τα J φάσματος του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHPPH}_2$.

$\text{Ph}_2\text{P}_x(\text{S})\text{NHP}_A\text{Ph}_2$	^{31}P NMR (ppm)
$\text{Ph-P}_A\text{-S}$	64.9 – 64.6
Ph-P_X	32.3 – 31.6
J (Hz) ($^{31}\text{P}_A\text{-}^{31}\text{P}_X$)	86

Το ^{31}P NMR φάσμα παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές διπλέτες στα 64.9 – 64.6 ppm και 32.3 – 31.6 ppm καθώς ο υποκαταστάτης έχει δύο μη ισοδύναμα άτομα P.

Έστω ότι ο φωσφόρος που είναι συνδεδεμένος με το S είναι ο P_A , ενώ ο άλλος P_X , δηλαδή $\text{Ph}_2\text{P}_A(\text{S})\text{NKP}_X\text{Ph}_2$. Ο P_A είναι συνδεδεμένος με θείο (S) το οποίο είναι ηλεκτραρνητικότερό του με αποτέλεσμα να ελαττώνει την ηλεκτρονιακή του πυκνότητα. Συνεπώς ο P_X θα έχει μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τον P_A , άρα και μεγαλύτερη προστασία, καθώς τα τοπικά μαγνητικά πεδία των ηλεκτρονίων αντιτίθενται και ελαττώνουν το εξωτερικά εφαρμοζόμενο H_0 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο P_X να χρειάζεται μεγαλύτερη ενέργεια για να συντονισθεί σε σχέση με τον P_A και έτσι να υφίσταται **μικρότερη** χημική μετατόπιση. Άρα η διπλή κορυφή στα 64.9 – 64.6 ppm αποδίδεται στον P_A και η διπλή κορυφή των 32.3 – 31.6 ppm στον P_X .

Η κάθε κορυφή διασχίζεται σε διπλέτα εξαιτίας της σύζευξης του πυρηνικού spin του ^{31}P που συντονίζεται και απορροφά το φωτόνιο rf, με το πυρηνικού spin του γειτονικού ^{31}P , ο οποίος όπως προαναφέρθηκε μπορεί να πάρει δύο πιθανές διευθετήσεις. Συγκεκριμένα όταν το πυρηνικό spin του P_X τοποθετηθεί παράλληλα σε σχέση με το εξωτερικό πεδίο H_0 , το ενισχύει και η χημική μετατόπιση του P_A λίγο αυξάνεται, αφού ελαττώνεται η ενέργεια συντονισμού του. Το αντίθετο συμβαίνει όταν το πυρηνικό spin του P_X τοποθετηθεί αντιπαράλληλα σε σχέση με το εξωτερικό πεδίο. Το H_0 εξασθενεί με αποτέλεσμα η χημική μετατόπιση του P_A λίγο να ελαττώνεται. Άρα θα δούμε δύο κορυφές αντί για μία που όμως θα βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους.

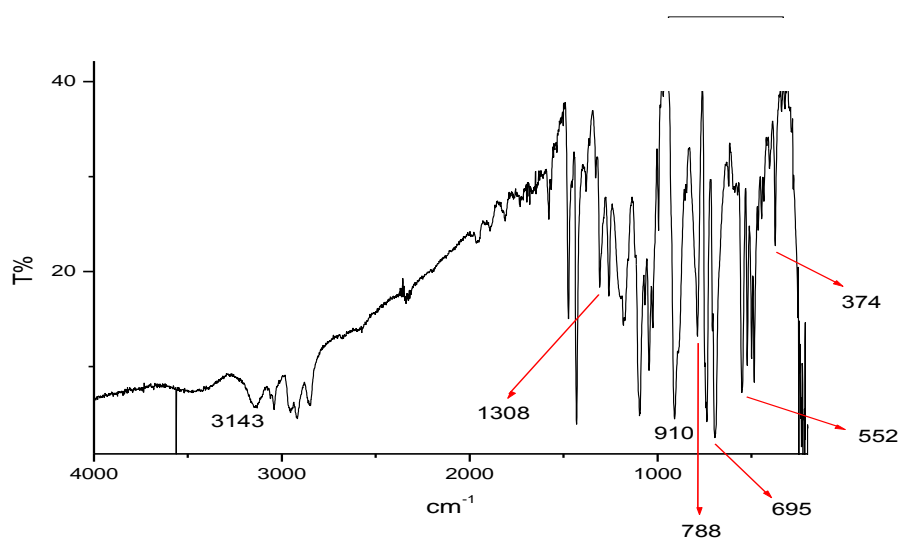
7.5 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)NHPPh_2$

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία⁽¹⁰⁹⁾.

Όλη η διαδικασία πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (250 mL) προσθέτουμε 45 mL άνυδρου αιθέρα. Αποξυγονώνουμε τον αιθέρα στη γραμμή κενού και προσθέτουμε 2.07 g (5.4 mmol) $Ph_2PNHPPh_2$ και 432 mg (5.4 mmol) γκρι σελήνιο (Se). Το αιώρημα που δημιουργείται αναδεύεται για 3 h. Στη συνέχεια απομακρύνεται ο διαλύτης. Για το σκοπό αυτό στήνεται δεύτερη παγίδα υγρού N_2 κατά μήκος της γραμμής καθώς η ποσότητα του (45 mL) είναι μεγάλη. Το παχύρευστο λάδι που μένει στο Schlenk εκχυλίζεται με 150 mL THF απεσταγμένο και αποξυγονωμένο και διηθείται σε ηθμό Celie παρουσία Ar. Το διήθημα συμπυκνώνεται στα 15–20 mL και ακολουθεί αργή προσθήκη 25 mL εξανίου (άνυδρου και αποξυγονωμένου) οπότε μετά την πάροδο τουλάχιστον 24 h στους $-18\text{ }^\circ\text{C}$ σχηματίζονται υπόλευκοι κρύσταλλοι οι οποίοι συλλέγονται με διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner.

Απόδοση: 1.956 g , 4.2 mmol, A%= 77.77%,

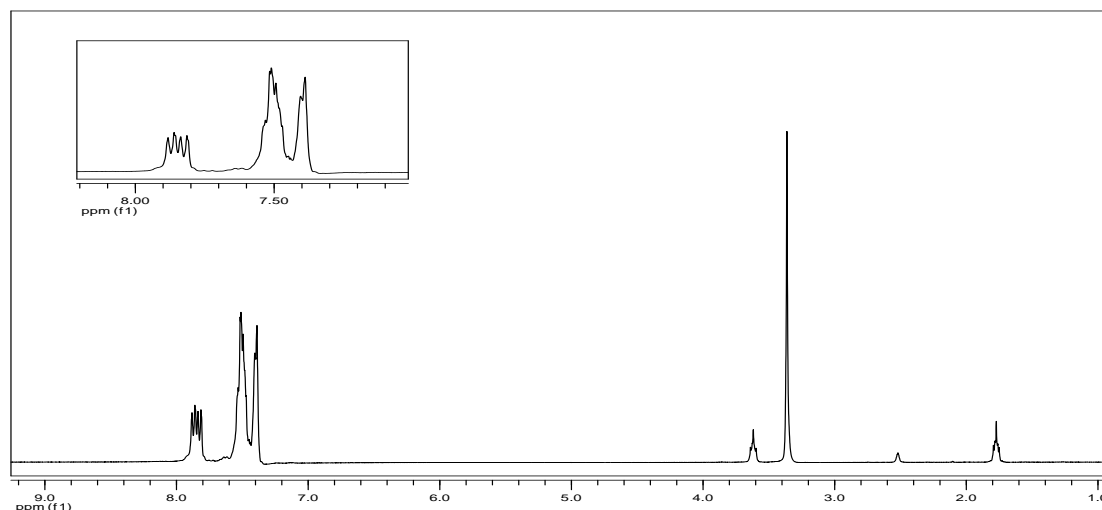


Σχήμα 62. Φάσμα IR του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)NHPPh_2$

Πίνακας 10 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)NHPh_2$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu(NH)$	3143
$\delta(NH)$	1308
$\gamma(NH)$	910
$\nu_{asym}(PNP)$	695
$\nu_{asym}(PSe)$	552
$\nu_{sym}(PSe)$	374

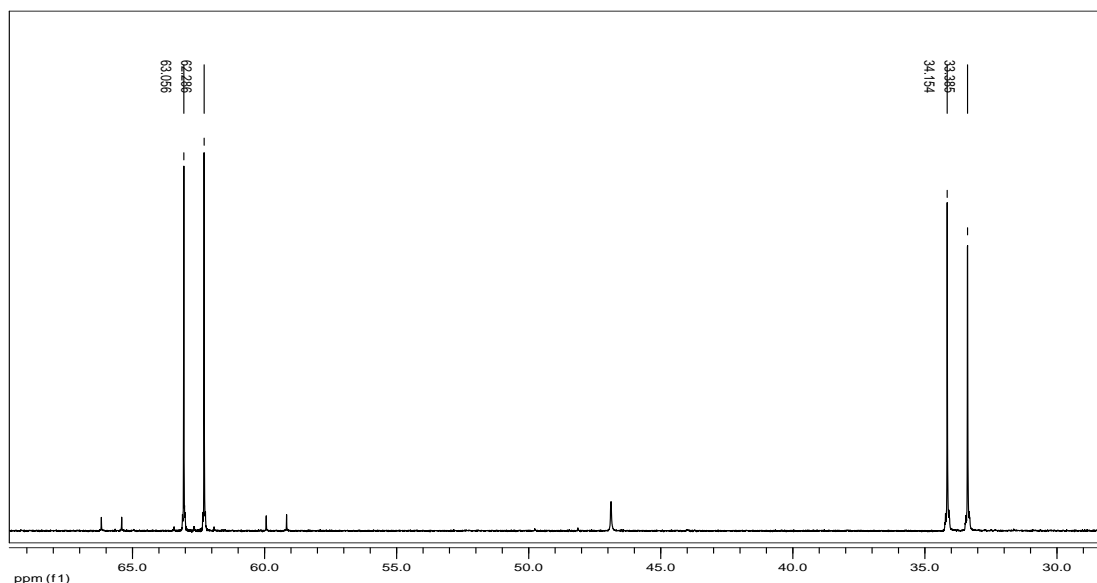
Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του υποκαταστάτη. Για την ομάδα N-H παρατηρούμε την ευρεία δόνηση τάσης στα 3143 cm^{-1} , την ομοεπίπεδη δόνηση κάμψης στα 1308 cm^{-1} και την εκτός επιπέδου δόνηση κάμψης στα 910 cm^{-1} . Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 695 cm^{-1} και την συμμετρική δόνηση τάσης στα 552 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-Se σημειώνεται στα 374 cm^{-1} , τιμές που είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία. ⁽¹⁰⁹⁾



Σχήμα 63. Φάσμα 1H NMR του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)NHPh_2$ σε $DMSO-d_6$

Στο φάσμα 1H NMR του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)NHPh_2$ παρατηρούμε την κορυφή στα 3.28 ppm , που οφείλεται στο πρωτόνιο της N-H ομάδας και τον πολύπλοκο αλληλεπικαλυπτόμενο τύπο σχάσης των πέντε αρωματικών

πρωτονίων των βενζολικών δακτυλίων με χημική μετατόπιση 7.4 – 7.9 ppm.⁽¹¹⁰⁾⁽¹¹¹⁾



Σχήμα 64. Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHPPH}_2$ σε DMSO-d_6

Πίνακας 11 Χαρακτηριστικές κορυφές του ^{31}P NMR με τα J φάσματος του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHPPH}_2$.

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHPPH}_2$	^{31}P NMR (ppm)
$\text{Ph-P}_A\text{-Se}$	62.3 – 63.1
Ph-P_X	33.4 – 34.2
J (Hz) ($^{31}\text{P}_A\text{-}^{31}\text{P}_X$)	0.93

Το ^{31}P NMR φάσμα παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές διπλέτες στα 62.3 – 63.1 ppm και 33.4 – 34.2 ppm καθώς ο υποκαταστάτης έχει δύο μη ισοδύναμα άτομα P που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τη διάσχιση των κορυφών. Επίσης είναι εμφανείς οι δορυφόροι του Se. Οι τιμές είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία.⁽¹¹²⁾

Έστω ότι το άτομο φωσφόρου που είναι συνδεδεμένο με το Se είναι ο P_A , ενώ ο άλλος P_X , δηλαδή $\text{Ph}_2\text{P}_A(\text{Se})\text{NKP}_X\text{Ph}_2$. Ο P_A είναι συνδεδεμένος με σελήνιο (Se) το οποίο είναι ηλεκτραρνητικότερό του, με αποτέλεσμα να ελαττώνει την ηλεκτρονική του πυκνότητα. Συνεπώς ο P_X θα έχει μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα από τον P_A , άρα και μεγαλύτερη προστασία, καθώς τα τοπικά μαγνητικά πεδία των ηλεκτρονίων αντιτίθενται και ελαττώνουν το εξωτερικά εφαρμοζόμενο H_0 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο P_X να χρειάζεται

μεγαλύτερη ενέργεια για να συντονιστεί σε σχέση με τον P_A και έτσι να υφίσταται **μικρότερη** χημική μετατόπιση. Άρα η διπλή κορυφή στα 62.3 – 63.1 ppm αποδίδεται στον P_A και η διπλή κορυφή των 33.4 – 34.2 ppm στον P_X .

Η κάθε κορυφή διασχίζεται σε διπλέτα εξαιτίας της σύζευξης του πυρηνικού spin του ^{31}P που συντονίζεται και απορροφά το φωτόνιο rf, με το πυρηνικού spin του γειτονικού ^{31}P , ο οποίος όπως προαναφέρθηκε μπορεί να πάρει δύο πιθανές διευθετήσεις.

7.6 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Pr}^i_2$

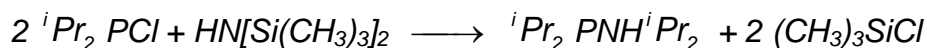
- **Πρώτη προσπάθεια με τη μέθοδο που προτείνει ο Liam Gilby.**

Η πρώτη προσπάθεια για τη σύνθεση του υποκαταστάτη πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία⁽⁵²⁾ όπως προτείνει ο Liam Gilby:

Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα Ar.

Εντός τρίλαιμης σφαιρικής φιάλης των 250mL εισάγουμε 50 mL τολουόλιο και αμινο-τριμεθυλο-σιλάνιο $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (3.4 mL, ή 16.0 mmol). Προσαρμόζουμε εσφυρισμένο θερμόμετρο και κάθετο ψυκτήρα. Παράλληλα προετοιμάζουμε σταγονομετρικό χωνί ισοσταθμισμένης πίεσης, εισάγοντας εντός του 100 mL τολουόλιο και χλωρο-διισοπροπυλο-φωσφίνη 96% w/w (5.3 mL, ή 32.0 mmol). Το σταγονομετρικό χωνί με το περιεχόμενό του τοποθετείται στον τρίτο λαιμό της σφαιρικής φιάλης.

Ενεργοποιούμε τον μανδύα θέρμανσης και όταν η θερμοκρασία φθάσει στους 80–90 °C προσθέτουμε στάγδην τη φωσφίνη για 30 min. Το μίγμα βράζει με αναρροή επί 3 επιπλέον h (με κάθετο ψυκτήρα), οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:



Ακολουθούν 2 επιπλέον h βρασμού με πλάγιο ψυκτήρα. Πριν την ολοκλήρωση της διαδικασίας αυξάνουμε τη θερμοκρασία στους 100-110°C έτσι ώστε να αποστάξουμε συνολικά 10-15 mL τολουόλιο. Με την απόσταξη του τολουολίου επιτυγχάνουμε την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του παραπροϊόντος $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$.

Στη συνέχεια το μίγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και προσθέτουμε σελήνιο σε σκόνη (2.5394 g ή 32.0 mmol). Ακολουθεί βρασμός με αναρροή (στους 100-110°C) επί 4 h, οπότε το διάλυμα θα έπρεπε να χρωματιστεί πορτοκαλί, κάτι που όμως δεν έγινε. Το διάλυμα παρέμεινε υποκίτρινο. Κατόπιν διηθείται σε ηθμό Celie εν θερμώ ώστε να απομακρυνθεί το Se που δεν αντέδρασε καθώς και το παραπροϊόν $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ που έχει απομείνει και τέλος εκπλένεται με τολουόλιο (2x10 mL). Από το διήθημα απομακρύνουμε την μεγαλύτερη ποσότητα του τολουολίου υπό ελαττωμένη πίεση και προσθέτουμε άνυδρο αιθέρα (20 mL). Θα έπρεπε να καταβυθιστεί λευκό στερεό, ωστόσο αν και πραγματοποιήθηκαν αρκετές προσπάθειες δεν καταβυθιζόταν το αναμενόμενο λευκό στερεό, με αποτέλεσμα την αποτυχία του εγχειρήματος.

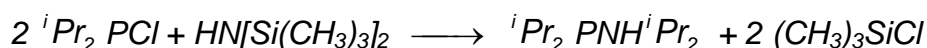
- **Δεύτερη προσπάθεια με τη μέθοδο που προτείνει ο David J. Williams**

Η σύνθεση του υποκαταστάτη πραγματοποιείται με διαφορετικό τρόπο από τον David J. Williams⁽⁴⁴⁾:

Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα Ar.

Εντός τρίλαιμης σφαιρικής φιάλης (250 mL) εισάγουμε 150 mL τουλουόλιο και αμινο-τριμεθυλο-σιλάνιο $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (3.4 mL, ή 16.0 mmol). Προσαρμόζουμε εσφυρισμένο θερμόμετρο και κάθετο ψυκτήρα. Παράλληλα προετοιμάζουμε σταγονομετρικό χωνί ισοσταθμισμένης πίεσης, εισάγοντας εντός του 100 mL τουλουόλιο και χλωρο-δισοπροπυλο-φωσφίνη (5.3 mL, ή 32.0 mmol). Το σταγονομετρικό χωνί με το περιεχόμενό του τοποθετείται στον τρίτο λαιμό της σφαιρικής.

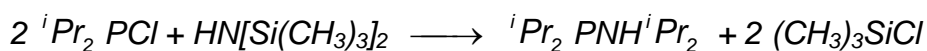
Ενεργοποιούμε τον μανδύα θέρμανσης και όταν η θερμοκρασία φθάσει στους 60–70 °C προσθέτουμε στάγδην τη φωσφίνη για 45 min. Θερμαίνουμε το μίγμα ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία στους 60–70 °C, με αναρροή επί 4 h (με κάθετο ψυκτήρα), οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:



Σύμφωνα με τον Derek Woollins⁽¹³⁾ αποφεύγουμε τις υψηλές θερμοκρασίες σ' αυτό το στάδιο ώστε να μην σχηματιστεί πολυμερές. Κάτι που όπως θα δούμε στην συνέχεια δεν είναι ακριβές.

Το μίγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και προσθέτουμε σελήνιο σε σκόνη (2.5394 g ή 32.0 mmol). Ακολουθεί βρασμός με αναρροή (στους 100-110°C) επί 12 h, οπότε το διάλυμα θα έπρεπε να χρωματιστεί πορτοκαλί, κάτι που όμως δεν έγινε. Το διάλυμα παρέμενε υποκίτρινο. Το ομογενές διάλυμα συμπυκνώνεται στα 100 mL και ψύχεται για 12 hrs στους 0 °C. Καταβυθίζεται λευκό στερεό το οποίο παραλαμβάνεται με διήθηση αφού εκπλυθεί με 100 mL άνυδρο αιθέρα, και 100 mL παγωμένου τολουολίου και αφήνεται στο κενό να ξηρανθεί.

Ούτε η συγκεκριμένη μέθοδος, η οποία ακολουθήθηκε κατά γράμμα, έδωσε αποτέλεσμα. Έτσι στην παρούσα εργασία αποφασίστηκε η τροποποίηση της πρώτης μεθόδου που περιέγραψα, με κύριο σημείο αλλαγής τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση:



Ενώ κατά τον Liam Gilby πρέπει να γίνει στους 80 °C και κατά τον David J. Williams στους 60–70 °C, πραγματοποιήθηκε στους 114 °C. Σ' αυτή μόνο τη θερμοκρασία σχηματίζεται ο σκελετός $\text{}^i\text{Pr}_2\text{PNHP}^i\text{Pr}_2$.

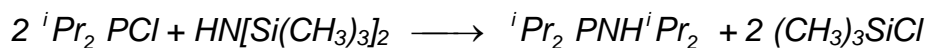
- **Τροποποιημένη μέθοδος η οποία αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας**

Η μέθοδος που τελικά ακολουθήθηκε και έδωσε τον υποκαταστάτη έχει ως εξής:

Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα Ar.

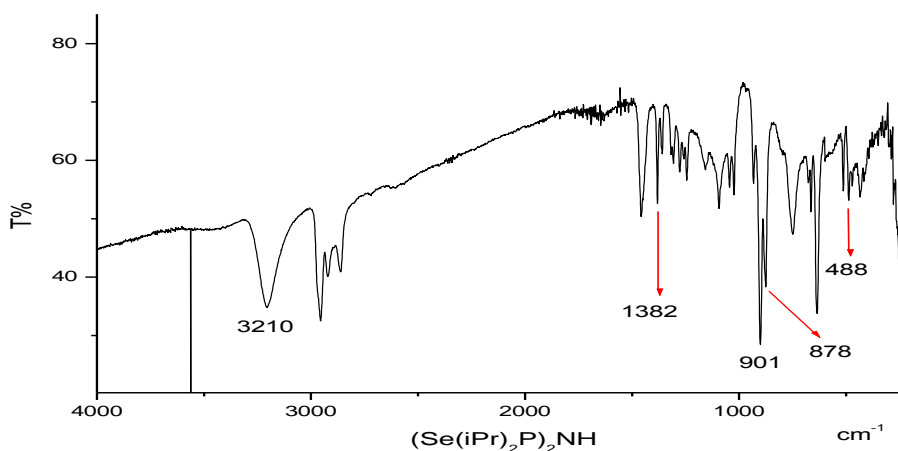
Εντός τρίλαιμης σφαιρικής φιάλης των 250 mL εισάγουμε 50 mL τολουόλιο και αμινο-τριμεθυλο-σιλάνιο $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (3.4 mL, ή 16.0 mmol). Προσαρμόζουμε εσφυρισμένο θερμόμετρο και κάθετο ψυκτήρα. Παράλληλα προετοιμάζουμε σταγονομετρικό χωνί ισοσταθμισμένης πίεσης, εισάγοντας εντός του 100 mL τολουόλιο και χλωρο-δισοπροπυλο-φωσφίνη (5.3 mL, ή 32.0 mmol). Το σταγονομετρικό χωνί με το περιεχόμενό του τοποθετείται στον τρίτο λαιμό της σφαιρικής.

Ενεργοποιούμε τον μανδύα και όταν η θερμοκρασία φθάσει στους 80 °C προσθέτουμε στάγδην τη φωσφίνη για 30 min. Θερμαίνουμε το μίγμα στους 114 °C, ώστε να βράζει με αναρροή επί 5 h (με κάθετο ψυκτήρα), οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:



Ακολουθεί βρασμός με πλάγιο ψυκτήρα για 1 h. Στο στάδιο αυτό αποστάζουμε 50 mL τολουόλιο για να απομακρύνουμε το μεγαλύτερο μέρος του παραπροϊόντος $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Το μίγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και προσθέτουμε Se σε σκόνη (2.5394 g ή 32.0 mmol). Ακολουθεί βρασμός με αναροή (στους 114 °C) επί 6 h, οπότε το διάλυμα χρωματίζεται πορτοκαλί, μπορεί όμως να παραμείνει υποκίτρινο. Κατόπιν διηθείται σε ηθμό Celite εν θερμώ ώστε να απομακρυνθεί το σελήνιο που δεν αντέδρασε καθώς και το παραπροϊόν $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ που έχει απομείνει και εκπλένεται με τολουόλιο (2x10 mL). Από το διήθημα απομακρύνουμε την μεγαλύτερη ποσότητα του τολουολίου υπό ελαττωμένη πίεση και προσθέτουμε άνυδρο αιθέρα (20 mL). Καταβυθίζεται λευκό στερεό το οποίο παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner. Το ίζημα εκπλένεται με άνυδρο αιθέρα (3x10 mL) και αφήνεται στο κενό να ξηρανθεί.

Απόδοση: 2.7388 g , 6.72 mmol, A% = 42 %



Σχήμα 65. Φάσμα IR του υποκαταστάτη $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})^i\text{Pr}_2$

Πίνακας 12 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})^i\text{Pr}_2$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu(\text{NH})$	3210
$\delta(\text{NH})$	1382
$\nu_{\text{asym}}(\text{PNP})$	901
$\nu_{\text{sym}}(\text{PNP})$	877
$\nu(\text{PSe})$	488

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του υποκαταστάτη. Για την ομάδα N-H παρατηρούμε την ευρεία δόνηση τάσης στα 3210 cm^{-1} , και την ψαλιδοειδή ομοεπίπεδη δόνηση κάμψης στα 1382 cm^{-1} . Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 901 cm^{-1} και την συμμετρική δόνηση τάσης στα 877 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-Se σημειώνεται στα 488 cm^{-1} , τιμές που είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία. ⁽¹⁰⁹⁾

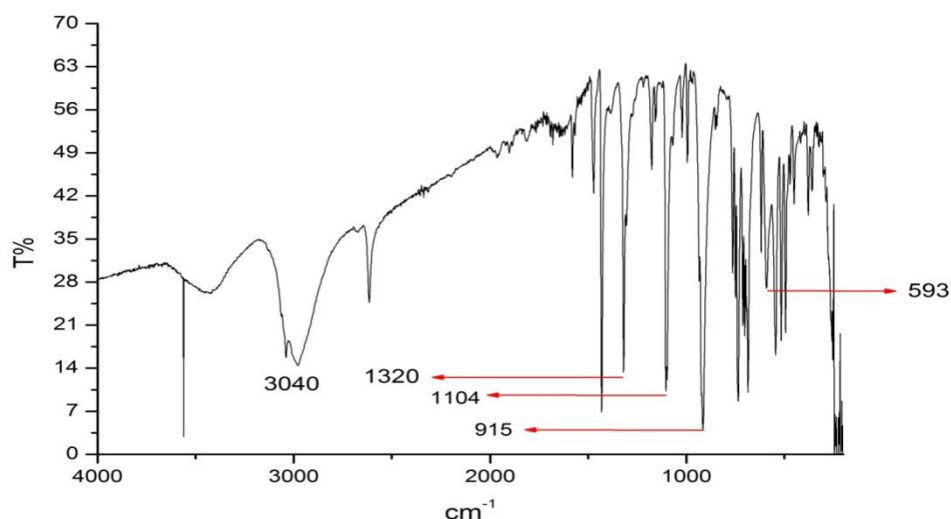
7.7 Σύνθεση του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Ph}_2$

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία⁽⁹⁾.

Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα Ar.

Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (250 mL) προσθέτουμε 150 mL τολουόλιο, $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ (7.70 g ή 20 mmol) και γκρι Se (3.16 g ή 40 mmol). Το μίγμα βράζει με αναρροή επί 4 h. Κατόπιν ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου οπότε καταβυθίζεται $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Ph}_2$, διηθείται υπό κενό σε ηθμό Buchner, εκπλένεται με τολουόλιο (3x15 mL) και διαιθυλαιθέρα (3x15 mL). Το προϊόν ξηραίνεται στη γραμμή κενού και ζυγίζεται.

Απόδοση: 8.8 g , 16.20 mmol, A%= 81 %.

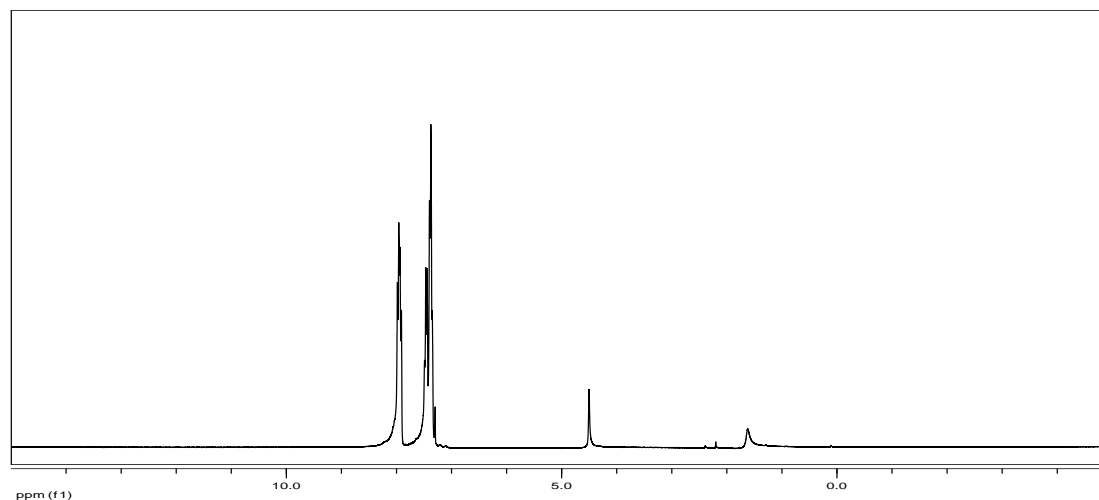


Σχήμα 66. Φάσμα υπερέυθρου του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Ph}_2$

Πίνακας 13 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)HNP(Se)Ph_2$

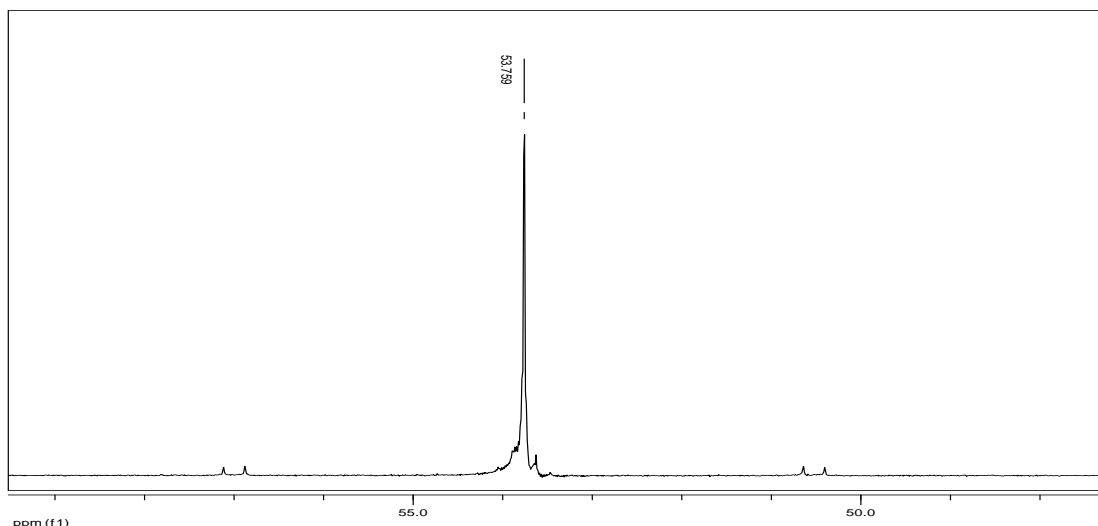
Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu(N-H)$	3040
$\delta(N-H)$	1320
$\nu_{asym}(P-N-P)$	1104
$\nu_{sym}(P-N-P)$	915
$\nu(P-Se)$	593

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του υποκαταστάτη. Για την ομάδα N-H παρατηρούμε την ευρεία δόνηση τάσης στα 3040 cm^{-1} και την ψαλιδοειδή ομοεπίπεδη δόνηση κάμψης στα 1320 cm^{-1} . Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1104 cm^{-1} και την συμμετρική δόνηση τάσης 915 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-Se σημειώνεται στα 545 cm^{-1} , τιμές που είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία⁽⁹⁾.



Σχήμα 67. Φάσμα 1H NMR του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)HNP(Se)Ph_2$ σε $CDCl_3$.

Στο φάσμα 1H NMR του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)HNP(Se)Ph_2$ παρατηρούμε την κορυφή στα 4,5 ppm, που οφείλεται στο πρωτόνιο της N-H ομάδας και τον πολύπλοκο αλληλεπικαλυπτόμενο τύπο σχάσης των πέντε αρωματικών πρωτονίων των βενζολικών δακτυλίων με χημική μετατόπιση 7.4 – 7.9 ppm. (110)(111)



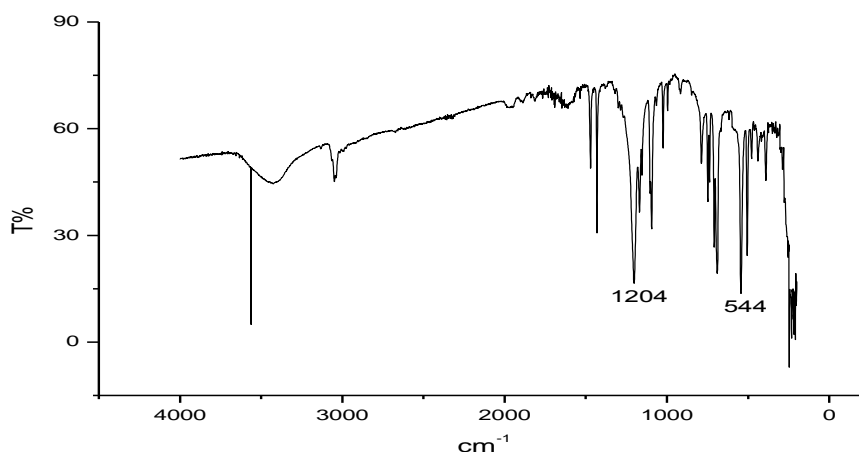
Σχήμα 68. Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ σε CDCl_3 .

Το ^{31}P NMR φάσμα παρουσιάζει μία χαρακτηριστική κορυφή στα 53.7 ppm καθώς ο υποκαταστάτης έχει δύο ισοδύναμα άτομα P και τους δορυφόρους του Se. Οι τιμές είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία ⁽⁹⁾.

7.8 Σύνθεση του υποκαταστάτη $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]\text{K}$

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ⁽⁹⁾. Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (250 mL) εισάγονται 50 mL άνυδρη μεθανόλη και $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (4 g ή 7.4 mmol) υπό ανάδευση. Στο αιώρημα που δημιουργείται προστίθεται *t*-BuOK (1.06 g ή 9.4 mmol). Το άχρωμο ίζημα που σχηματίζεται συλλέγεται με διήθηση υπό κενό σε ηθμ Buchner, το οποίο στη συνέχεια ξηραίνεται και ζυγίζεται.

Απόδοση: 3.5465 g , 6.1 mmol, A%= 82.4 %.



Σχήμα 69. Φάσμα IR του υποκαταστάτη $\text{K}[\text{Ph}_2(\text{Se})\text{PNP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$.

Πίνακας 14 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη
 $K[Ph_2(Se)PNP(Se)Ph_2]$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu_{asym} (P-N-P)$	1204
$\nu(P-Se)$	544

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του υποκαταστάτη.

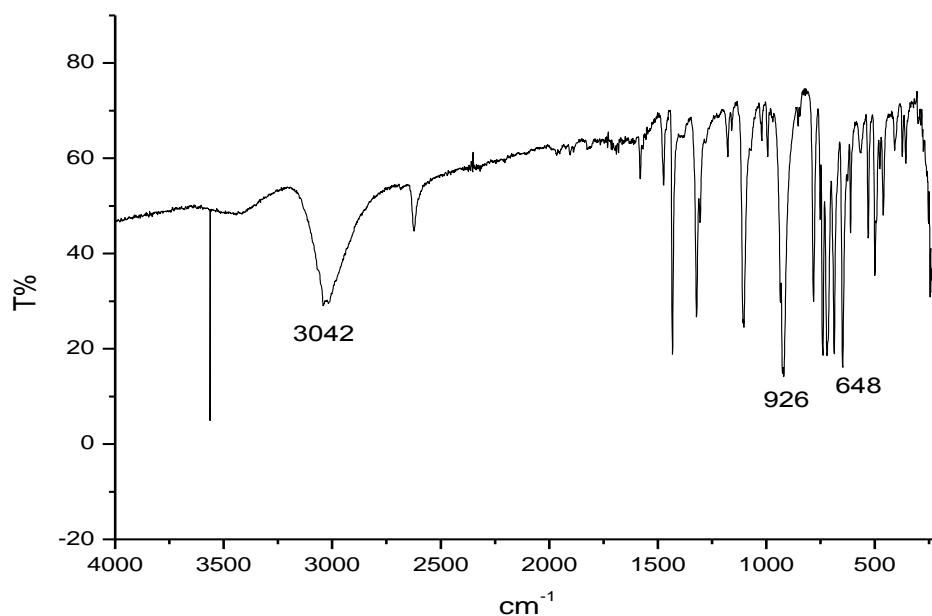
Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1204 cm^{-1} . Στον υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 1104 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-Se σημειώνεται στα 544 cm^{-1} έναντι των 593 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Οι μετατοπίσεις που αναφέρθηκαν είναι αναμενόμενες. Κατά την αποπρωτονίωση ο υποκαταστάτης μετατρέπεται σε αρνητικό ιόν οι δομές συντονισμού του οποίου ενισχύουν την ομάδα P-N-P και εξασθενεί ο διπλός δεσμός P=Se. Εφόσον ο διπλός δεσμός P=Se εξασθενεί συντονίζεται σε μικρότερη συχνότητα, ενώ οι δεσμοί στην P-N-P ομάδα ενισχύονται και συντονίζονται σε υψηλότερη συχνότητα.

7.9 Σύνθεση του υποκαταστάτη $Ph_2P(S)HNP(S)Ph_2$

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία⁽⁵⁾.

Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα Ar. Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (250 mL) προσθέτουμε 150 mL τολουόλιο, $Ph_2PNHPPh_2$ (7.70 g ή 20 mmol) και θείο (1.28 g ή 40 mmol). Το μίγμα βράζει με αναρροή επί 6 h. Κατόπιν ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου οπότε καταβυθίζεται το $Ph_2P(S)HNP(S)Ph_2$, διηθείται υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλένεται με τολουόλιο (3x15 mL) και διαιθυλαιθέρα (3x15 mL). Το προϊόν ξηραίνεται στη γραμμή κενού και ζυγίζεται.

Απόδοση: 6.6529 g , 14.80 mmol, A%= 74 %.

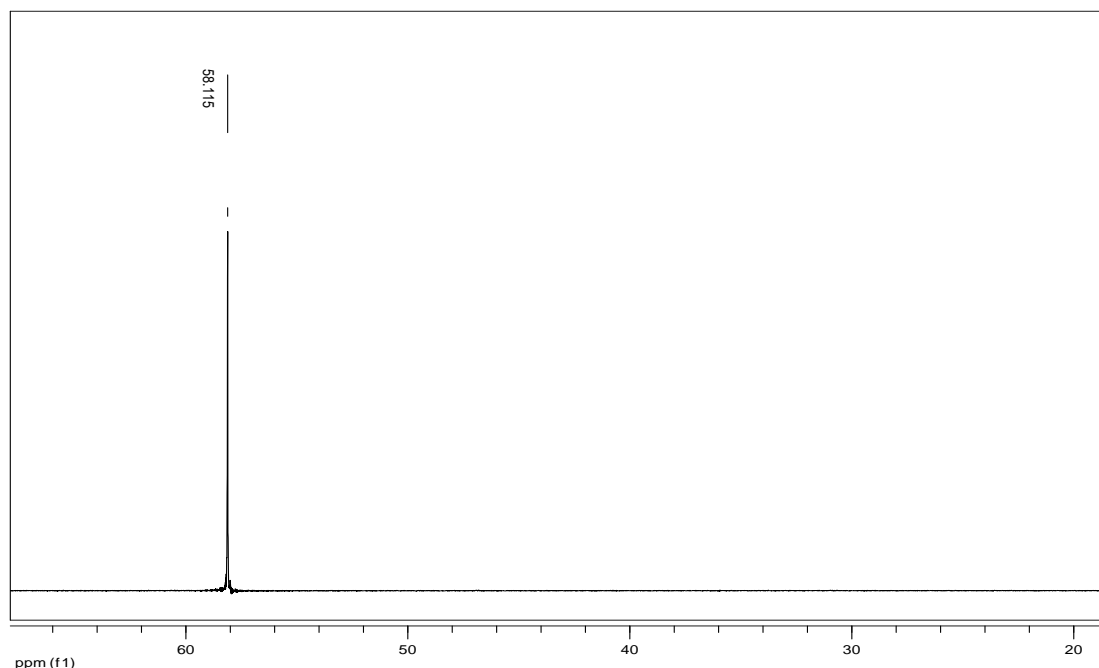


Σχήμα 70. Φάσμα IR του υποκαταστάτη $Ph_2P(S)HNP(S)Ph_2$

Πίνακας 15 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος υποκαταστάτη $Ph_2P(S)HNP(S)Ph_2$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
ν (N-H)	3042
ν_{asym} (P-N-P)	926
ν (P-S)	648

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του υποκαταστάτη. Για την ομάδα N-H παρατηρούμε την ευρεία δόνηση τάσης στα 3042 cm^{-1} . Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 926 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-S σημειώνεται στα 648 cm^{-1} , τιμές που είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία.⁽⁵⁾



Σχήμα 71. Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{HNP}(\text{S})\text{Ph}_2$ σε CDCl_3

Το ^{31}P NMR φάσμα παρουσιάζει μία χαρακτηριστική κορυφή στα 58.1 ppm καθώς ο υποκαταστάτης έχει δύο ισοδύναμα άτομα P. Οι τιμές είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία.⁽⁵⁾

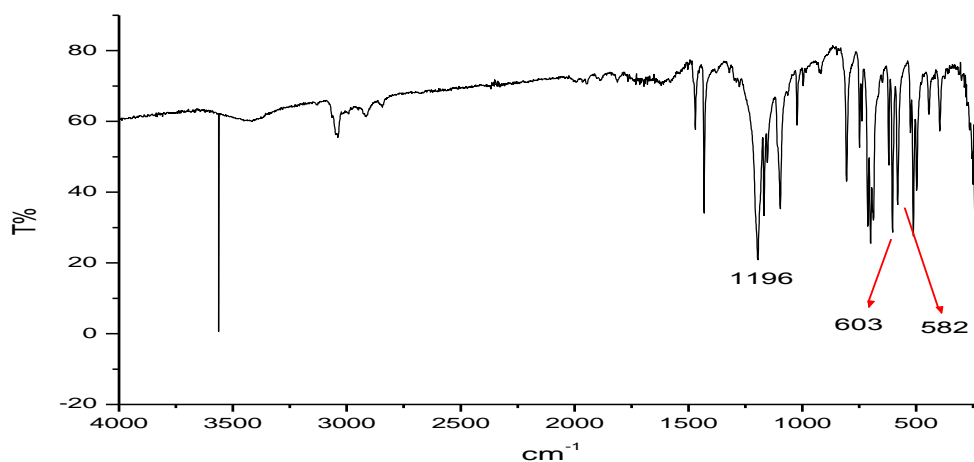
7.10 Σύνθεση του υποκαταστάτη $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]\text{K}$

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία⁽⁵⁾.

Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα Ar.

Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (250 mL) εισάγονται 50 mL μεθανόλης, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{HNP}(\text{S})\text{Ph}_2$ (4.06 g ή 7.4 mmol) και το μίγμα αναδεύεται. Στο αιώρημα που δημιουργείται προστίθεται *t*-BuOK (1.06 g ή 9.4 mmol). Το άχρωμο ίζημα που σχηματίζεται συλλέγεται με διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner, αφού ξηρανθεί και στη συνέχεια ζυγίζεται.

Απόδοση: 3.0476 g , 6.25 mmol, A%= 84.46 %.



Σχήμα 72. Φάσμα IR του υποκαταστάτη $[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]K$.

Πίνακας 16 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη $[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]K$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
ν_{asym} (P-N-P)	1196
ν_{asym} (C-P-S)	603
ν_{sym} (C-P-S)	582

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη.

Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1196 cm^{-1} . Στον πρωτονιωμένο υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 926 cm^{-1} .

Η ασύμμετρη δόνηση τάσης της ομάδας P-S σημειώνεται στα 603 cm^{-1} έναντι των 648 cm^{-1} του πρωτονιωμένου υποκαταστάτη.

Οι μετατοπίσεις που αναφέρθηκαν είναι αναμενόμενες. Κατά την αποπρωτονίωση ο υποκαταστάτης μετατρέπεται σε αρνητικό ιόν οι δομές συντονισμού του οποίου ενισχύουν την ομάδα P-N-P και εξασθενεί ο διπλός δεσμός P=S. Εφόσον ο διπλός δεσμός P=S εξασθενεί συντονίζεται σε μικρότερη συχνότητα, ενώ οι δεσμοί στην P-N-P ομάδα ενισχύονται και συντονίζονται σε υψηλότερη συχνότητα.

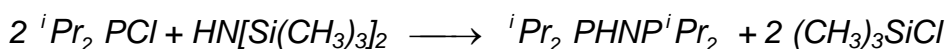
7.11 Σύνθεση του υποκαταστάτη ${}^iPr_2P(S)HNP(S)jPr_2$

Ο υποκαταστάτης $({}^iPr)_2(S)NHP(S)({}^iPr)_2$ παρασκευάζεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία⁽¹¹⁾ :

Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα Ar.

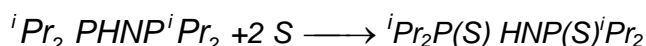
Εντός τρίλαιμης σφαιρικής φιάλης των 250 mL εισάγονται 50 mL τολουόλιο, αμινο-τριμεθυλο-σιλάνιο $HN[Si(CH_3)_3]_2$ 99% w/w (3.4 mL, ή 16.0 mmol και προσαρμόζουμε εσφυρισμένο θερμόμετρο και κάθετο ψυκτήρα. Παράλληλα προετοιμάζουμε σταγονομετρικό χωνί ισοσταθμισμένης πίεσης, εισάγοντας εντός του 100 mL τολουόλιο και χλωρο-δισοπροπυλο-φωσφίνη 96% w/w (5.3 mL, ή 32.0 mmol). Το σταγονομετρικό χωνί με το περιεχόμενό του τοποθετείται στον τρίτο λαιμό της σφαιρικής.

Ενεργοποιούμε τον μανδύα θέρμανσης και όταν η θερμοκρασία φθάσει στους 80–90°C προσθέτουμε στάγδην τη φωσφίνη σε 30 min. Στη συνέχεια το μίγμα θερμαίνεται μέχρι να φθάσει στη θερμοκρασία ζέσεώς του που είναι 114 °C. Διατηρούμε το βρασμό με αναρροή επί 4 h (με κάθετο ψυκτήρα), οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:

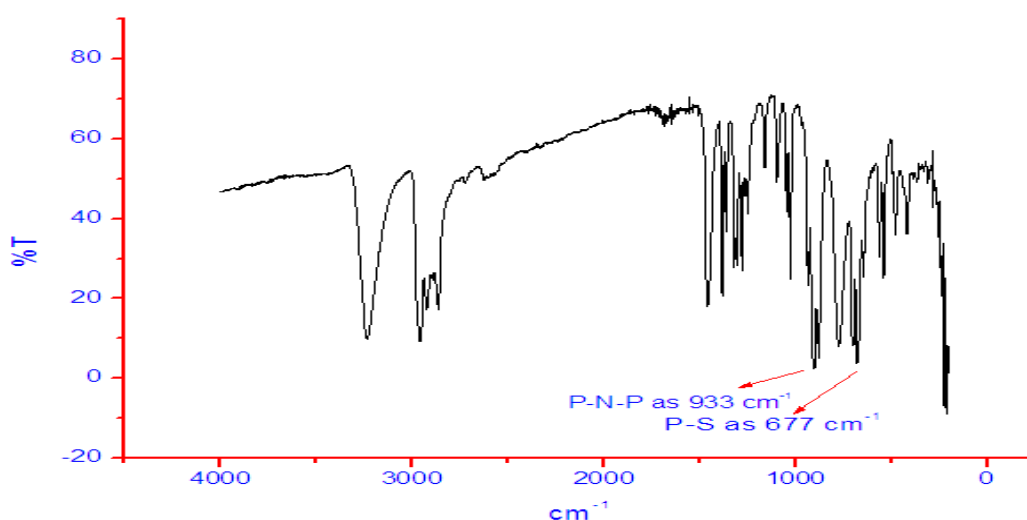


Ακολουθως συνδέεται πλάγια ο ψυκτήρας. Το διάλυμα θερμαίνεται εκ νέου και βράζει για 1 επιπλέον h, ώστε να αποσταχθούν συνολικά 50 mL τολουόλιο. Με την απόσταξη του τολουολίου επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του παραπροϊόντος $(CH_3)_3SiCl$.

Το μίγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και προσθέτουμε θείο σε σκόνη (1.0 g ή 32.0 mmol). Ακολουθεί βρασμός με αναρροή (στους 100-110°C) επί 6 h. Κατόπιν αφήνουμε το μίγμα να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και κλείνουμε τη φιάλη υπό ατμόσφαιρα Ar. Ακολουθως, ψύξη στους 0 °C για 24 h οδηγεί στην καταβύθιση λευκού στερεού. Το προϊόν διηθείται και εκπλένεται διαδοχικά με διθειάνθρακα (CS_2 2x10 mL) και πετρελαϊκό αιθέρα (2x10 mL). Το προϊόν σχηματίζεται βάσει της αντίδρασης:



Απόδοση: 3.52 g , 11.23 mmol, A% = 70.20 %.



Σχήμα 73. Το φάσμα υπερώθρου του υποκαταστάτη ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})^i\text{Pr}_2$

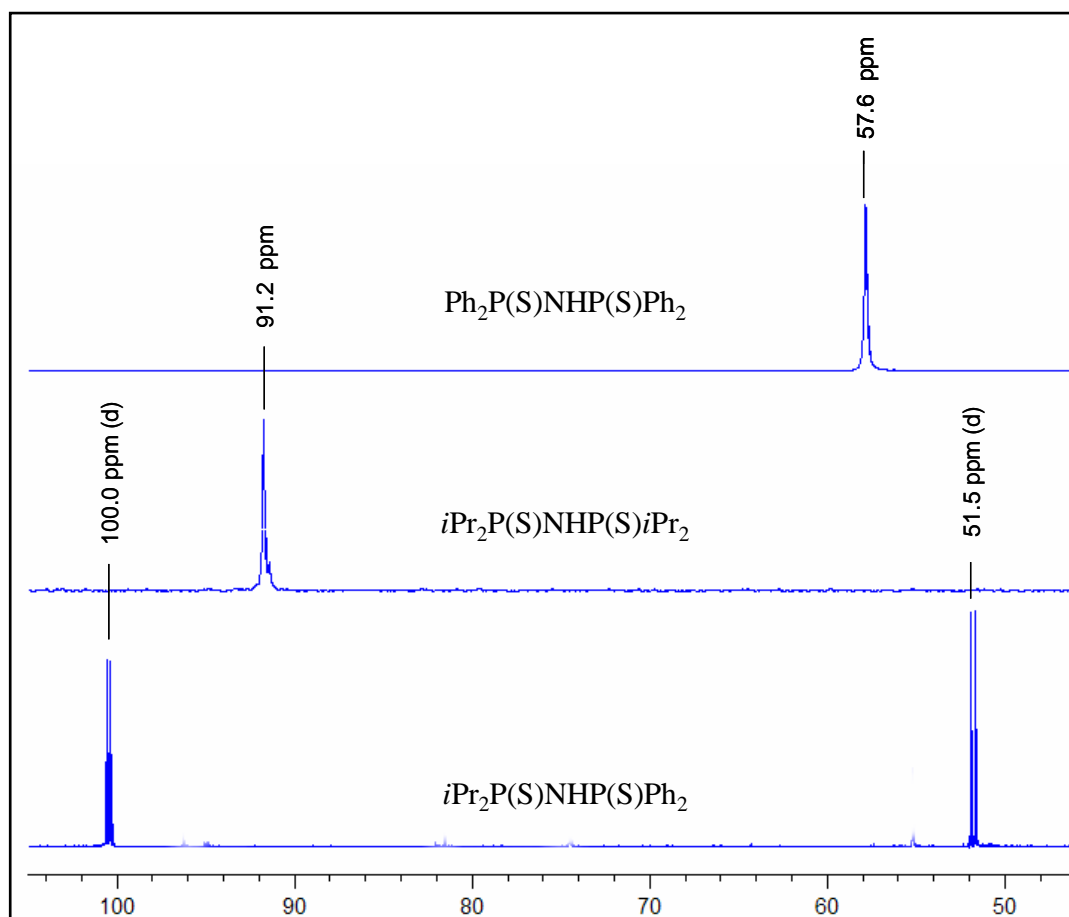
Πίνακας 17 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})^i\text{Pr}_2$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu_{\text{as}}(\text{C-P-S}) \text{ cm}^{-1}$	677
$\nu_{\text{as}}(\text{P-N-P}) \text{ cm}^{-1}$	933
$\nu(\text{N-H}) \text{ cm}^{-1}$	2958-2865

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του υποκαταστάτη. Για την ομάδα N-H παρατηρούμε την ευρεία δόνηση τάσης στα $2958\text{-}2865 \text{ cm}^{-1}$. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 933 cm^{-1} . Η ασύμμετρη δόνηση τάσης της ομάδας C-P-S σημειώνεται στα 677 cm^{-1} , τιμές που είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία.⁽¹¹⁾

Το ${}^{31}\text{P}$ NMR φάσμα τόσο του $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ όσο και του ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})^i\text{Pr}_2$ παρουσιάζει από μία χαρακτηριστική κορυφή στα 57.6 ppm και 91.2 ppm, αντίστοιχα, καθώς οι υποκαταστάτες έχουν δύο ισοδύναμα άτομα P.

Το ${}^{31}\text{P}$ NMR φάσμα του ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές στα 100.0 ppm και 51.5 ppm καθώς ο υποκαταστάτης έχει δύο μη ισοδύναμα άτομα P, που λόγω της μεταξύ τους σύζευξης διασχίζονται σε δύο διπλέτες.



Σχήμα 74. Ταυτόχρονη παρουσίαση των φασμάτων ^{31}P NMR των υποκαταστατών $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})i\text{Pr}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ και $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$. Διαλύτης: CDCl_3 , $\theta = 25^\circ\text{C}$

7.12 Σύνθεση του υποκαταστάτη $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})i\text{Pr}_2$

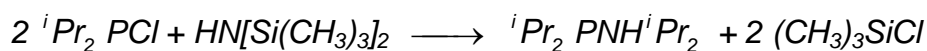
Για τη σύνθεση του συγκεκριμένου υποκαταστάτη καταρχήν εφαρμόστηκε η μέθοδος που περιγράφει ο Derek Woollins στη βιβλιογραφία⁽¹³⁾.

Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα Ar.

Εντός τρίλαιμης σφαιρικής φιάλης των 250 mL εισάγουμε 50 mL τουλουόλιο και αμινο-τριμεθυλο-σιλάνιο $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 99% w/w (3.4 mL, ή 16.0 mmol).

Προσαρμόζουμε εσφυρισμένο θερμόμετρο και κάθετο ψυκτήρα. Παράλληλα προετοιμάζουμε σταγονομετρικό χωνί ισοσταθμισμένης πίεσης, εισάγοντας εντός του 100 mL τουλουόλιο και χλωρο-δισοπροπυλο-φωσφίνη 96% w/w (5.3 mL, ή 32.0 mmol). Το σταγονομετρικό χωνί με το περιεχόμενό του τοποθετείται στον τρίτο λαιμό της σφαιρικής.

Ενεργοποιούμε τον μανδύα και όταν η θερμοκρασία φθάσει στους 80– 90 °C προσθέτουμε στάγδην τη φωσφίνη για 30 min. Το μίγμα θερμαίνεται επί 4 επιπλέον h (με κάθετο ψυκτήρα), οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:



Ακολουθεί 1 επιπλέον ώρα θέρμανσης με πλάγιο ψυκτήρα, έτσι ώστε να αποστάξουμε συνολικά 50 mL τουλουόλιο. Με την απόσταξη του τουλουολίου επιτυγχάνουμε την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του παραπροϊόντος $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$.

Το μίγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και προσθέτουμε H_2O_2 30% w/w (3.8 mL ή 33.5 mmol). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 30 min σε θερμοκρασία 0 °C οπότε καταβυθίζεται λευκό ίζημα. Απομακρύνουμε το διάλυμα στη γραμμή κενού και το ίζημα ανακρυσταλλώνεται με CH_2Cl_2 – εξάνιο.

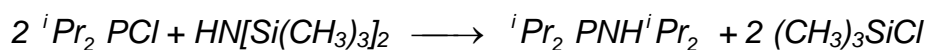
Έγιναν πολλές προσπάθειες όμως η παραπάνω μέθοδος δεν δίνει αποτέλεσμα. Κατόπιν τούτου η μέθοδος εξελίχθηκε στο εργαστήριο στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

- **Τροποποιημένη μέθοδος η οποία αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας**

Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα Ar.

Εντός τρίλαιμης σφαιρικής των 250 mL εισάγουμε 50 mL τουλουόλιο και αμινοτριμεθυλο-σιλάνιο $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (3.4 mL, ή 16.0 mmol). Προσαρμόζουμε εσφυρισμένο θερμόμετρο και κάθετο ψυκτήρα. Παράλληλα προετοιμάζουμε σταγονομετρικό χωνί ισοσταθμισμένης πίεσης, εισάγοντας εντός του 100 mL τουλουόλιο και χλωρο-δισοπροπυλο-φωσφίνη (5.3 mL, ή 32.0 mmol). Το σταγονομετρικό χωνί με το περιεχόμενό του τοποθετείται στον τρίτο λαιμό της σφαιρικής.

Ενεργοποιούμε τον μανδύα και όταν η θερμοκρασία φθάσει στους 80– 90 °C προσθέτουμε στάγδην τη φωσφίνη για 30 min. Το μίγμα βράζει με αναρροή στους 114 °C επί 4 h επιπλέον (με κάθετο ψυκτήρα), οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:

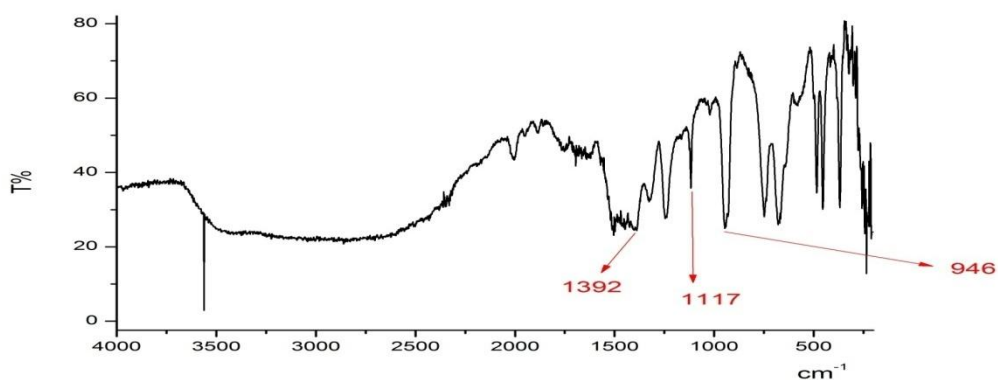


Ακολουθεί 1 h επιπλέον βρασμού με πλάγιο ψυκτήρα, έτσι ώστε να αποστάξουμε συνολικά 50 mL τολουόλιο. Με την απόσταξη του τολουολίου επιτυγχάνουμε την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του παραπροϊόντος $CISi(CH_3)_3$.

Το μίγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και προσθέτουμε $(CH_3)_3NO \cdot (H_2O)_2$ (3.56 g ή 32 mmol). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για τρεις (3) ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου οπότε καταβυθίζεται λευκό ίζημα.

Το ίζημα διηθείται και εκπλένεται με 20 mL τολουόλιο και 20 mL πετρελαϊκού αιθέρα και συλλέγουμε το διήθημα. Το διήθημα συμπυκνώνεται εντός κωνικής στον συμπυκνωτήρα μέχρι ελαχίστου όγκου οπότε παραμένει ο υποκαταστάτης σε παχύρρευστη υγρή μορφή.

Απόδοση: 2.9 g , 10.31 mmol, A%= 64.43 %



Σχήμα 75. Φάσμα IR του υποκαταστάτη ${}^iPr_2P(O)HNP(O)jPr_2$

Πίνακας 18 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του υποκαταστάτη

Χαρακτηριστικές Κορυφές	cm^{-1}
$\nu(NH)$	1392
$\nu_{asym}(PNP)$	946
$\nu(PO)$	671

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του υποκαταστάτη. Για την ομάδα N-H παρατηρούμε την ομοεπίπεδη δόνηση κάμψης στα $1392\ cm^{-1}$. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα $946\ cm^{-1}$. Η δόνηση τάσης της ομάδας P-O σημειώνεται στα $671\ cm^{-1}$, τιμές που είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία.⁽¹³⁾

Σύνθεση των Συμπλόκων

8.1 Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$

Όλη η διαδικασία πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (100 mL) προσθέτουμε 20 mL άνυδρης μεθανόλης (CH_3OH). Αποξυγονώνουμε τη μεθανόλη στη γραμμή κενού και προσθέτουμε $\text{NH}(\text{SePPr}^i_2)_2$ (0.100 g ή 0.18 mmol). Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του υποκαταστάτη και προσθέτουμε t-BuOK (0.02125 g ή 0.18 mmol) για την *in situ* αποπρωτονίωσή του. Ακολούθως εισάγεται $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0214 g ή 0.09 mmol) και το διάλυμα αναδεύεται για 2 h οπότε καταβυθίζεται ίζημα βυσσίני χρώματος. Το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλένεται δύο φορές με 10 mL μεθανόλη έκαστη φορά. Οι προσπάθειες που έγιναν για την κρυστάλλωση του συμπλόκου είναι οι εξής:

- 1) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ στους 25°C .
- 2) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ στους -22°C .
- 3) THF – εξάνιου στους 25°C .
- 4) THF – εξάνιου στους -22°C .
- 5) CH_2Cl_2 - εξάνιου στους 25°C .
- 6) CH_2Cl_2 – εξάνιου στους -22°C .

Ο πρώτος διαλύτης που περιγράφεται διαλυτοποιεί το σύμπλοκο ενώ ο δεύτερος το καταβυθίζει.

Από τις παραπάνω προσπάθειες η (2) έδωσε δύο ειδών κρυστάλλους, κατάλληλους για κρυσταλλογραφία ακτίνων - Χ. Κόκκινους με τετραεδρική δομή και **ισομερείς** πράσινους με τετραγωνική. Αρχικά υπερτερούν οι κόκκινοι. Όμως με την πάροδο του χρόνου και εφόσον το δείγμα μένει υπό σταθερές συνθήκες (-22°C) το πλήθος των κόκκινων κρυστάλλων ελαττώνεται ενώ των πράσινων αυξάνεται μέσω διαλυτοποίησης.

Το (4^ο) από τα παραπάνω δείγματα έδωσε αποκλειστικά πράσινους κρυστάλλους πολύ μεγαλύτερου μεγέθους από αυτούς του δείγματος (2).

Απόδοση: 0.026 g , 0.036 mmol, A%= 40 %

8.2 Σύνθεση του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$

Σε σφαιρική φιάλη (100 mL) προσθέτουμε 20 mL άνυδρης μεθανόλης (CH_3OH) και $[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]K$ (3.1395 g ή 5.4 mmol). Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του υποκαταστάτη. Ακολούθως εισάγεται $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.6145 g (2.70 mmol) και το διάλυμα αναδεύεται για 2 h οπότε καταβυθίζεται σκούρο κίτρινο ίζημα. Το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλένεται δύο φορές με 10 mL μεθανόλη έκαστη φορά.

Απόδοση: 2.4009 g , 2.1 mmol, A%= 78 %.

8.3 Σύνθεση του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$

Σε σφαιρική φιάλη (100 mL) προσθέτουμε 20 mL άνυδρης μεθανόλης (CH_3OH) και $[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]K$ (2.6331 g ή 5.4 mmol). Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του υποκαταστάτη. Ακολούθως εισάγεται $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.6145 g ή 2.70 mmol) και το διάλυμα αναδεύεται για 2 h οπότε καταβυθίζεται σκούρο κίτρινο ίζημα. Το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλένεται δύο φορές με 10 mL μεθανόλη έκαστη φορά.

Απόδοση: 1.9114 g , 2.0 mmol, A%= 74 %

8.4 Σύνθεση του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$

Όλη η διαδικασία πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (100 mL) προσθέτουμε 20 mL άνυδρης μεθανόλης. Αποξυγονώνουμε τη μεθανόλη στη γραμμή κενού και προσθέτουμε $Ph_2P(Se)NHPPH_2$ (0.2322 g ή 0.5 mmol). Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του υποκαταστάτη και προσθέτουμε t-BuOK (0.0591 g ή 0.5 mmol) για την *in situ* αποπρωτονίωσή του. Ακολούθως εισάγεται $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.0594 g ή 0.25 mmol) και το διάλυμα αναδεύεται για 2 h οπότε καταβυθίζεται λαδί ίζημα. Το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλένεται δύο φορές με 10 mL μεθανόλη έκαστη φορά. Κρυστάλλωση: CH_2Cl_2 /εξάνιο, 25 °C.

Απόδοση: 0.1841 g , 0.1868 mmol, A%= 74.73 %,

8.5 Σύνθεση του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(S)NPPh_2]_2$

Όλη η διαδικασία πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (100 mL) προσθέτουμε 20 mL άνυδρης μεθανόλης. Αποξυγονώνουμε τη μεθανόλη στη γραμμή κενού και προσθέτουμε $Ph_2P(S)NHPPPh_2$ (0.2087 g ή 0.5 mmol). Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του υποκαταστάτη και προσθέτουμε t-BuOK (0.0591 g ή 0.5 mmol) για την *in situ* αποπρωτονίωσή του. Ακολούθως εισάγεται $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.0594 g ή 0.25 mmol) και το διάλυμα αναδεύεται για 2 h οπότε καταβυθίζεται κεραμέρυθρο ίζημα. Το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλένεται δύο φορές με 10 mL μεθανόλης τη φορά.

Απόδοση: 0.1501 g , 0.1684 mmol, A%= 67.34%.

8.6 Σύνθεση του συμπλόκου $Fe[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$

Όλο το πείραμα συμπεριλαμβανομένης της κρυστάλλωσης πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες. Η προετοιμασία της κρυστάλλωσης πραγματοποιήθηκε εντός του Glovebox.

Σε σφαιρική φιάλη Schlenk (250 mL) προσθέτουμε 50 mL άνυδρη και αποξυγονωμένη CH_3OH και $(Pr_2P(Se)HNP(Se)Pr_2)$ (0.4072 g ή 1 mmol). Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του υποκαταστάτη και προσθέτουμε t-BuOK (0.1182 g ή 1 mmol) για την *in situ* αποπρωτονίωσή του. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min και στη συνέχεια προστίθενται $FeCl_2$ (0.0824 g ή 0.65 mmol). Σχηματίζεται αμέσως κρέμ ίζημα, ωστόσο η απόδοση αυξάνεται αν αφήσουμε την αντίδραση να πραγματοποιηθεί για 24 h όπως και έγινε.

Ακολουθεί διήθηση με ηθμό ανάστροφης ροής (Sinder). Το ίζημα εκπλένεται με CH_3OH άνυδρη και αποξυγονωμένη (τρεις φορές με 25 mL την κάθε φορά) και ξηραίνεται στη γραμμή κενού. Φύλαξη εντός του Glovebox.

Ακολούθως κρυσταλλώθηκε με τους παρακάτω τρόπους:

α) 4 mL σχεδόν κορεσμένου διαλύματος CH_2Cl_2 – συμπλόκου, αναμιγνύονται με 8 mL εξάνιου στους 25 °C.

β) 4 mL σχεδόν κορεσμένου διαλύματος CH_2Cl_2 – συμπλόκου, αναμιγνύονται με 8 mL εξάνιου στους -20 °C.

γ) 4 mL σχεδόν κορεσμένου διαλύματος CH_2Cl_2 – συμπλόκου, αναμιγνύονται με 8 mL CH_3OH στους 25 °C.

δ) 4 mL σχεδόν κορεσμένου διαλύματος CH_2Cl_2 – συμπλόκου, αναμιγνύονται με 8 mL CH_3OH στους -20 °C.

Από τα παραπάνω, κρυστάλλους κατάλληλους για κρυσταλλογραφία ακτίνων - Χ δείγματα έδωσε το (δ).

8.7 Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{Pr}_2]_2$

Όλο το πείραμα συμπεριλαμβανομένης της κρυστάλλωσης πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες. Η προετοιμασία της κρυστάλλωσης πραγματοποιήθηκε εντός του Glovebox.

Σε σφαιρική φιάλη Schlenk (250 mL) προσθέτουμε 20 mL άνυδρη και αποξυγονωμένη CH_3OH και $(\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{HNP}(\text{S})\text{iPr}_2)$ (0,3134 g ή 1 mmol). Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του υποκαταστάτη και προσθέτουμε t-BuOK (0.1181 g ή 1 mmol) για την *in situ* αποπρωτονίωσή του. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min και στη συνέχεια προστίθενται (0.1648g ή 1.3 mmol) FeCl_2 . Σχηματίζεται αμέσως λευκό ίζημα, ωστόσο η απόδοση αυξάνεται αν αφήσουμε την αντίδραση να πραγματοποιηθεί για 24 h όπως και έγινε.

Ακολουθεί διήθηση με ηθμό ανάστροφης ροής (Sinder). Το ίζημα εκπλένεται με CH_3OH άνυδρη και αποξυγονωμένη (τρεις φορές με 25 mL την κάθε φορά) και ξηραίνεται στη γραμμή κενού. Φύλαξη εντός του Glovebox.

Ακολούθως κρυσταλλώθηκε με τους παρακάτω τρόπους:

α) 4 mL σχεδόν κορεσμένου διαλύματος CH_2Cl_2 – συμπλόκου, αναμιγνύονται με 8 mL εξάνιου στους 25 °C.

β) 4 mL σχεδόν κορεσμένου διαλύματος CH_2Cl_2 – συμπλόκου, αναμιγνύονται με 8 mL εξάνιου στους -20 °C.

γ) 4 mL σχεδόν κορεσμένου διαλύματος CH_2Cl_2 – συμπλόκου, αναμιγνύονται με 8 mL CH_3OH στους 25 °C.

δ) 4 mL σχεδόν κορεσμένου διαλύματος CH_2Cl_2 – συμπλόκου, αναμιγνύονται με 8 mL CH_3OH στους -20 °C.

ε) Κορεσμένο σε σύμπλοκο εξάνιου στους -20 °C

Από τα παραπάνω, κρυστάλλους κατάλληλους για κρυσταλλογραφία ακτίνων - Χ δείγματα έδωσε το (δ).

8.8 Σύνθεση του συμπλόκου $Fe[Ph_2P(S)NP(S)Pr_2]_2$

Όλο το πείραμα πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη Schlenk (250 mL) προσθέτουμε 50 mL CH_3OH και (0.4196 g ή 1 mmol) αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη $K[(Ph_2P(S)NP(S)Pr_2)]_2$. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min και στη συνέχεια προστίθενται (0.1648g ή 1.3 mmol) $FeCl_2$. Σχηματίζεται αμέσως απαλό πράσινο ίζημα, ωστόσο η απόδοση αυξάνεται αν αφήσουμε την αντίδραση να πραγματοποιηθεί για 24 h όπως και κάναμε.

Ακολουθεί διήθηση με ηθμό ανάστροφης ροής (Sinder). Το ίζημα εκπλένεται με CH_3OH άνυδρη και αποξυγονωμένη (3x25 mL) και ξηραίνεται στη γραμμή κενού.

Απόδοση: 0.3460 g, 0.4235 mmol, A%= 84.18 %

8.9 Σύνθεση του συμπλόκου $Fe[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$

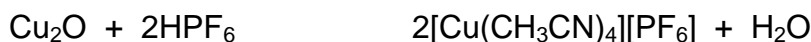
Όλο το πείραμα πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (250 mL) προστίθενται 50 mL άνυδρης CH_3OH . Η CH_3OH αποξυγονώνεται και προστίθενται (0.3652 g ή 0.75 mmol) αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη $K[(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2)]_2$. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min και στη συνέχεια προστίθενται (0.1234 g, 0.97 mmol) $FeCl_2$. Σχηματίζεται αμέσως απαλό πράσινο ίζημα, ωστόσο η απόδοση αυξάνεται αν αφήσουμε την αντίδραση να πραγματοποιηθεί για 24 h όπως και έγινε. Το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλένεται δύο φορές με 10 mL μεθανόλη κάθε φορά.

Απόδοση: 0.2788 g, 0.2925 mmol, A%= 78%

8.10 Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})(\text{Ph})_2]_3\text{PF}_6$

- Σε πρώτο στάδιο συντίθεται το σύμπλοκο του Cu(I), $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ με την εξής αντίδραση:



Προσοχή. Οι πορείες που ακολουθούν πρέπει να πραγματοποιηθούν σε καλά αεριζόμενη εστία εξαιτίας της τοξικότητας του ακετονιτριλίου και των ατμών του HF που αναπτύσσονται από το HPF_6 .

Σε ένα αιώρημα 4.0 g (28 mmol) οξειδίου του χαλκού (I) (Cu_2O) σε 80 mL ακετονιτριλίου εντός φιάλης 125-mL Erlenmeyer που αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα, προστίθενται 10 mL 60-65% HPF_6 (περίπου 113 mmol HPF_6) σε μέρη των 2 mL. Η αντίδραση είναι πολύ εξώθερμη και μπορεί να προκαλέσει βρασμό του διαλύματος. Ωστόσο, η θερμοκρασία της αντίδρασης δεν είναι καθοριστική και η θέρμανση είναι ευεργετική διατηρώντας το προϊόν διαλυτό. Μετά από την προσθήκη και της τελευταίας ποσότητας του HPF_6 , το διάλυμα αναδεύεται για περίπου 3 min και στη συνέχεια διηθείται από προς απομάκρυνση των μικρών ποσοτήτων του αδιάλυτου μαύρου στερεού (μικρή ποσότητα του $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ μπορεί να ξεκινήσει να κρυσταλλώνεται πριν από τη διήθηση, αν παρατηρηθεί κάτι τέτοιο το στερεό εκπλύνεται επί του ηθμού με την ελάχιστη ποσότητα CH_3CN). Το διάλυμα αχνού μπλε χρώματος ψύχεται σε ψυγείο στους $-20\text{ }^\circ\text{C}$ για αρκετές ώρες (προσθήκη ίσου όγκου διαιθυλαιθέρα και ψύξη στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ αποδίδει το ίδιο αποτέλεσμα), οπότε καταβυθίζεται ένα λευκό μικροκρυσταλλικό στερεό του $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ με μπλε χροιά. Το στερεό συλλέγεται με διήθηση, εκπλύνεται με διαιθυλαιθέρα και διαλύεται αμέσως σε 100 mL CH_3CN . Ένα μικρό ποσό μπλε υλικού, πιθανόν ενώσεις Cu^{2+} , παραμένει αδιάλυτο και απομακρύνεται με διήθηση. Στο διήθημα (στο οποίο είναι πιθανό να παραμένει ακόμα μία μπλε χροιά) προστίθενται 100 mL διαιθυλαιθέρα και το μίγμα αφήνεται να σταθεί για αρκετές ώρες στους $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Το σύμπλοκο που καταβυθίζεται είναι πιθανό να περιέχει ένα μπλε παραπροϊόν, οπότε στην περίπτωση αυτή είναι απαραίτητη μία δεύτερη ανακρυστάλλωση αν απαιτείται υψηλή καθαρότητα του αντιδραστήριου. Αυτή η δεύτερη ανακρυστάλλωση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας 80 mL διαιθυλαιθέρα και CH_3CN . Το προϊόν είναι αμιγώς λευκό και ξηραίνεται υπό κενό για περίπου 30 min αμέσως μετά την έκπλυσή

του με διαιθυλαιθέρα. Η απόδοση είναι 12.5 g (60%) και εξαρτάται από τις απώλειες κατά την ανακρυστάλλωση.

- Ακολουθεί η αντίδραση του $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ με τον υποκαταστάτη $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{KNP}(\text{Se})(\text{Ph})_2$.

Όλη η διαδικασία πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (100 mL) προσθέτουμε 5 mL άνυδρου CH_2Cl_2 . Το CH_2Cl_2 αποξυγονώνεται και προσθέτουμε στη φιάλη $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{KNP}(\text{Se})(\text{Ph})_2$ (0.2173 g ή 0.4 mmol).

Σε δεύτερη σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (100 mL) προσθέτουμε 5 mL άνυδρου CH_2Cl_2 . Το CH_2Cl_2 αποξυγονώνεται και προσθέτουμε $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ 0.1966 g (0.53 mmol). Ακολούθως κρυσταλλώθηκε με τους παρακάτω τρόπους:

- α) 2 mL του διαλύματος (Δ) αναμιγνύονται με 4 mL Εξάνιου στους 25 °C .
- β) 2 mL του διαλύματος (Δ) αναμιγνύονται με 4 mL Εξάνιου στους -20 °C.
- γ) 2 mL του διαλύματος (Δ) αναμιγνύονται με 4 mL CH_3OH στους 25 °C.
- δ) 2 mL του διαλύματος (Δ) αναμιγνύονται με 4 mL CH_3OH στους -20 °C.
- ε) 2 mL διάχυση με Εξάνιου.

Από τα παραπάνω, κρυστάλλους κατάλληλους για κρυσταλλογραφία ακτίνων - Χ δείγματα έδωσε το (β).

8.11 Σύνθεση του συμπλόκου $\text{CuCl}_2 [{}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O}){}^i\text{Pr}_2]$

Όλη η διαδικασία πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (100 mL) προσθέτουμε 15 mL άνυδρης μεθανόλης. Αποξυγονώνουμε τη CH_3OH στη γραμμή κενού και προσθέτουμε ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O}){}^i\text{Pr}_2$ (0.4412 g ή 1.568 mmol). Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του υποκαταστάτη και προσθέτουμε t-BuOK (0.1760 g ή 1.568 mmol) για την *in situ* αποπρωτονίωσή του. Ακολούθως εισάγεται CuCl_2 98% w/w (0.1076g ή 0.784 mmol) και το διάλυμα (Δ) που προκύπτει αναδεύεται ελαφρά για λίγα min. Καθώς δεν καταβυθίστηκε ίζημα, επιχειρήθηκε η απευθείας κρυστάλλωση του προϊόντος με τους παρακάτω τρόπους:

- α) 3 mL του διαλύματος (Δ) αναμιγνύονται με 6 mL εξάνιο στους 25°C.
- β) 3 mL του διαλύματος (Δ) αναμιγνύονται με 6 mL εξάνιο στους -20°C.
- γ) 3 mL του διαλύματος (Δ) αναμιγνύονται με 6 mL CH_3OH στους 25°C.

δ) 3 mL του διαλύματος (Δ) αναμιγνύονται με 6 mL CH₃OH στους -20°C. Από τα παραπάνω δείγματα, κρυστάλλους πρασίνου χρώματος κατάλληλους για κρυσταλλογραφία ακτίνων - Χ έδωσε το (α).

8.12 Σύνθεση των συμπλόκων ${}^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2]$ CoCl₂ και $Co[{}^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2]_3CoCl_4$

Σε σφαιρική φιάλη (50 mL) προστίθενται 7 mL CH₂Cl₂, 7 mL THF και $({}^iPr)_2P(O)HNP(O)({}^iPr)_2$ (0.174 g ή 0.6 mmol). Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του υποκαταστάτη, προσθέτουμε CoCl₂·6H₂O 98% w/w (0.1502g ή 0.6 mmol) και το διάλυμα (Δ) που προκύπτει αναδεύεται ελαφρά για λίγα min. Καθώς δεν καταβυθίστηκε ίζημα, επιχειρήθηκε η απευθείας κρυστάλλωση του προϊόντος με τους παρακάτω τρόπους:

- α) 3 mL του διαλύματος (Δ) αναμιγνύονται με 6 mL Εξάνιο στους 25°C.
- β) 3 mL του διαλύματος (Δ) αναμιγνύονται με 6 mL Εξάνιο στους -20°C.
- γ) 3 mL του διαλύματος (Δ) αναμιγνύονται με 6 mL CH₃OH στους 25°C.
- δ) 3 mL του διαλύματος (Δ) αναμιγνύονται με 6 mL CH₃OH στους -20°C.

Από τα παραπάνω, κρυστάλλους μπλέ χρώματος κατάλληλους για κρυσταλλογραφία ακτίνων - Χ δείγματα έδωσε το (α).

8.13 Σύνθεση του συμπλόκου $Co(Ph_2P(S)NP(S)iPr_2)_2$

Όλο το πείραμα πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες. Σε σφαιρική φιάλη Schlenk (100 mL) προσθέτουμε 20 mL CH₃OH και 0.21 g (0.5 mmol) αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη $K[(Ph_2P(S)NP(S)iPr_2)_2]$. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min και στη συνέχεια προστίθενται 0.059 g (0,25 mmol) CoCl₂·6H₂O. Το διάλυμα αφήνεται προς ανάδευση για 24 h οπότε καταβυθίζεται μπλε ίζημα, το οποίο συλλέγεται με διήθηση.

Απόδοση: 0.088 g , 0.107mmol, A%= 42.93 %

8.14 Σύνθεση του συμπλόκου $Ru[{}^iPr_2P(Se)NP(Se)^iPr_2]_3$

Όλο το πείραμα πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη Schlenk (100 mL) προσθέτουμε 20 mL άνυδρη και αποξυγονωμένη CH₃OH και $({}^iPr)_2P(Se)HNP(Se)({}^iPr)_2$ (0.590 g ή 1.5 mmol). Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min μέχρι την πλήρη

διαλυτοποίηση του υποκαταστάτη και προσθέτουμε t-BuOK (0.177 g ή 1.5 mmol) για την *in situ* αποπρωτονίωσή του. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min και στη συνέχεια προστίθενται (0.104 g, 0.5 mmol) RuCl₃. Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι που βράζει με αναρροή για 2 h. Απομακρύνεται ο διαλύτης στη γραμμή κενού, το δε υπόλειμμα διαλύεται σε CH₂Cl₂ και καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης.

Η στήλη για τη χρωματογραφία, φτιάχτηκε από ουδέτερη αλουμίνα και ως μέσον έκλουσης χρησιμοποιήσαμε CH₂Cl₂. Το σύμπλοκο σχημάτισε καφέ στιβάδα την οποία και συλλέξαμε. Ακολούθως έγινε προσπάθεια κρυστάλλωσης με τους παρακάτω τρόπους:

Α΄ Πείραμα:

- α) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL Εξάνιο στους 25°C.
- β) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL Εξάνιο στους -20°C.
- γ) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL CH₃CN - Εξάνιο στους 25°C.
- δ) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL CH₃CN - Εξάνιο στους -20°C.

Β΄ Πείραμα:

- ε) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL τολουόλιο στους 25°C.
- στ) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL τολουόλιο στους -20°C
- ζ) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL CH₃OH στους 25°C.
- η) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL CH₃OH στους -20°C.
- θ) Κορεσμένο σε σύμπλοκο Εξάνιο στους -20°C

Το δείγμα δεν κρυσταλλώθηκε.

8.15 Σύνθεση του συμπλόκου $Ru[(Ph)_2P(Se)NP(Se)(Ph)_2]_3$

Όλο το πείραμα πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη Schlenk (100 mL) προσθέτουμε 20 mL άνυδρη και αποξυγονωμένη CH_3OH και (0.815 g, 1.5 mmol) υποκαταστάτη ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Ph}_2$). Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του υποκαταστάτη και προσθέτουμε t-BuOK (0.177 g ή 1.5 mmol) για την *in situ* αποπρωτονίωσή του. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min και στη συνέχεια προστίθενται (0.104 g, 0.5 mmol) RuCl_3 . Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι που βράζει με αναρροή για 2 h. Απομακρύνεται ο διαλύτης στη γραμμή κενού, το δε υπόλειμμα διαλύεται σε CH_2Cl_2 και καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης. Η στήλη για τη χρωματογραφία, φτιάχτηκε από ουδέτερη αλουμίνα και ως μέσον έκλουσης χρησιμοποιήσαμε CH_2Cl_2 . Το σύμπλοκο σχημάτισε πράσινη στιβάδα την οποία και συλλέξαμε. Ακολούθως έγινε προσπάθεια κρυστάλλωσης με τους παρακάτω τρόπους:

Α΄ Πείραμα:

α) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL εξάνιο στους 25°C .

β) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL εξάνιο στους -20°C .

γ) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL CH_3CN - εξάνιο στους 25°C .

δ) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL CH_3CN - εξάνιο στους -20°C .

Β΄ Πείραμα:

ε) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL τολουόλιο στους 25°C .

στ) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL τολουόλιο στους -20°C .

ζ) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL CH_3OH στους 25°C .

η) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL CH_3OH στους -20°C .

θ) Κορεσμένο σε σύμπλοκο εξάνιο στους -20°C

Το δείγμα δεν κρυσταλλώθηκε.

8.16 Σύνθεση του συμπλόκου $Ru[(Ph)_2P(S)NP(S)(iPr)_2]_3$

Όλο το πείραμα πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε σφαιρική φιάλη Schlenk (100 mL) προστίθενται 20 mL άνυδρη και αποξυγονωμένη CH_3OH και (0.604 g, 1.44 mmol) υποκαταστάτη $(Ph)_2P(S)HNP(S)(iPr)_2$. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min μέχρι την πλήρη διαλυτοποίησή του υποκαταστάτη και προσθέτουμε $t-BuOK$ (0.177 g, 1.5 mmol) για την *in situ* αποπρωτονίωσή του. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min και στη συνέχεια προστίθενται (0.104 g, 0.5 mmol) $RuCl_3$. Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι που βράζει με αναρροή για 24 h. Απομακρύνεται ο διαλύτης στη γραμμή κενού, το δε υπόλειμμα διαλύεται σε CH_2Cl_2 και καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης. Η στήλη για τη χρωματογραφία, φτιάχτηκε από ουδέτερη αλουμίνα και ως μέσον έκλουσης χρησιμοποιήσαμε CH_2Cl_2 . Το σύμπλοκο σχημάτισε μπλε στιβάδα την οποία και συλλέξαμε. Ακολούθως έγινε προσπάθεια κρυστάλλωσης με τους παρακάτω τρόπους:

Α' Πείραμα:

- α) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL εξάνιο στους $25^\circ C$.
- β) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL εξάνιο στους $-20^\circ C$.
- γ) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL CH_3CN - εξάνιο στους $25^\circ C$.
- δ) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL CH_3CN - εξάνιο στους $-20^\circ C$.

Β' Πείραμα:

- ε) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL τολουόλιο στους $25^\circ C$.
- στ) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL τολουόλιο στους $-20^\circ C$.
- ζ) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL CH_3OH στους $25^\circ C$.
- η) 4 mL διαλύματος έκλουσης αναμίχθηκαν με 8 mL CH_3OH στους $-20^\circ C$.
- θ) Κορεσμένο σε σύμπλοκο εξάνιο στους $-20^\circ C$

Το δείγμα δεν κρυσταλλώθηκε.

8.17 Σύνθεση του συμπλόκου $Zn(Ph_2P(S)NP(S)iPr_2)_2$

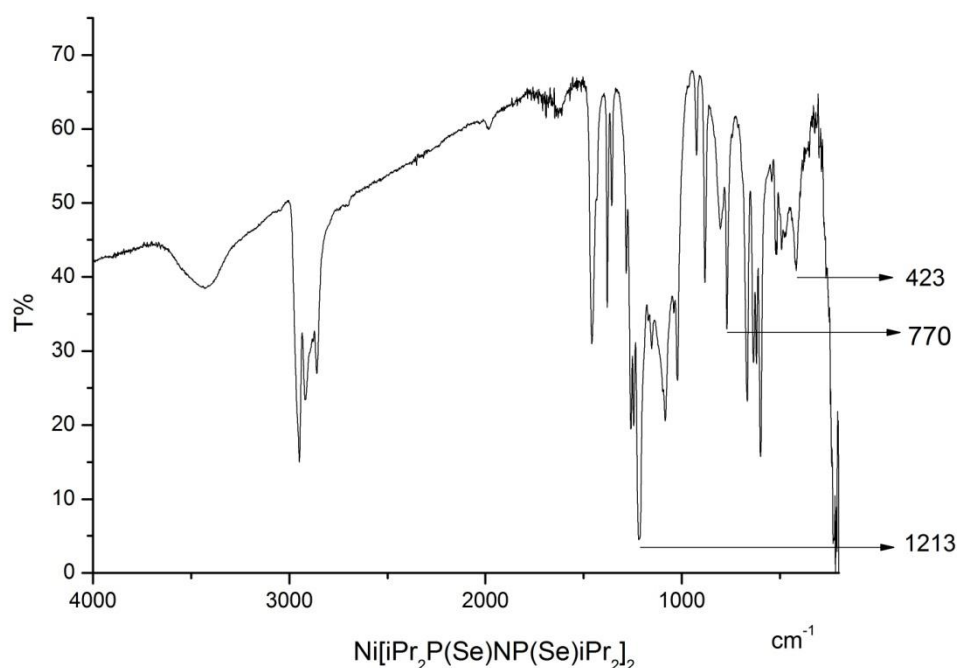
Όλο το πείραμα πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες, καθώς αφενός η αποπρωτονιωμένη μορφή του υποκαταστάτη που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί είναι πιο δραστική από την πρωτονιωμένη, αφετέρου η ύπαρξη ισοπροπυλίων με +I φαινόμενο αυξάνει ιδιαίτερα τη δραστηριότητα, και υπάρχει πιθανότητα αντικατάστασης του θείου (S) από οξυγόνο (O), πριν γίνει η σύμπλεξη.

Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk (100 mL) προσθέτουμε 20 mL CH_3OH και αποπρωτονιωμένο υποκαταστάτη $K[(Ph_2P(S)NP(S)iPr_2)_2]$ (0.21 g, 0.5 mmol). Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min και στη συνέχεια προστίθενται $ZnCl_2$ (0.034 g ή 0.25 mmol). Το διάλυμα αφήνεται προς ανάδευση για 24 h οπότε καταβυθίζεται λευκό ίζημα, το οποίο συλλέγεται με διήθηση και εκπλένεται δύο φορές με 10 mL μεθανόλη έκαστη φορά.

Απόδοση: 0.1855 g, 0.22 mmol, A%= 89.79 %

Φασματοσκοπικός και δομικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων

9.1. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου



Σχήμα 76. Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$

Πίνακας 19 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου



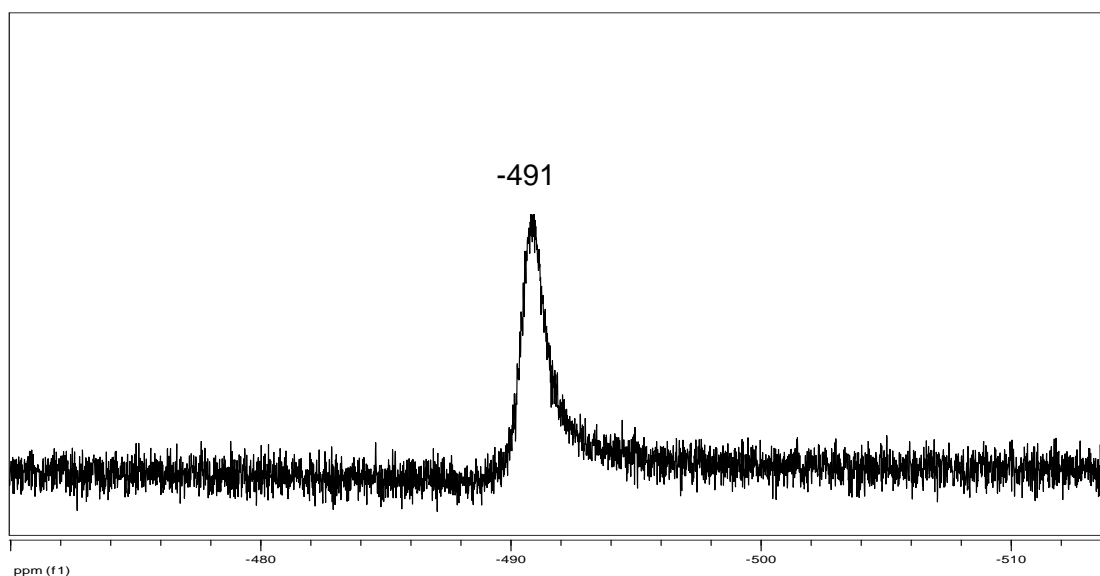
Χαρακτηριστικές Κορυφές	cm^{-1}
$\nu_{\text{asym}}(\text{PNP})$	1213
$\nu_{\text{sym}}(\text{PNP})$	770
$\nu(\text{PSe})$	423

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του συμπλόκου.

Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1218 cm^{-1} . Στον υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 901 cm^{-1} .

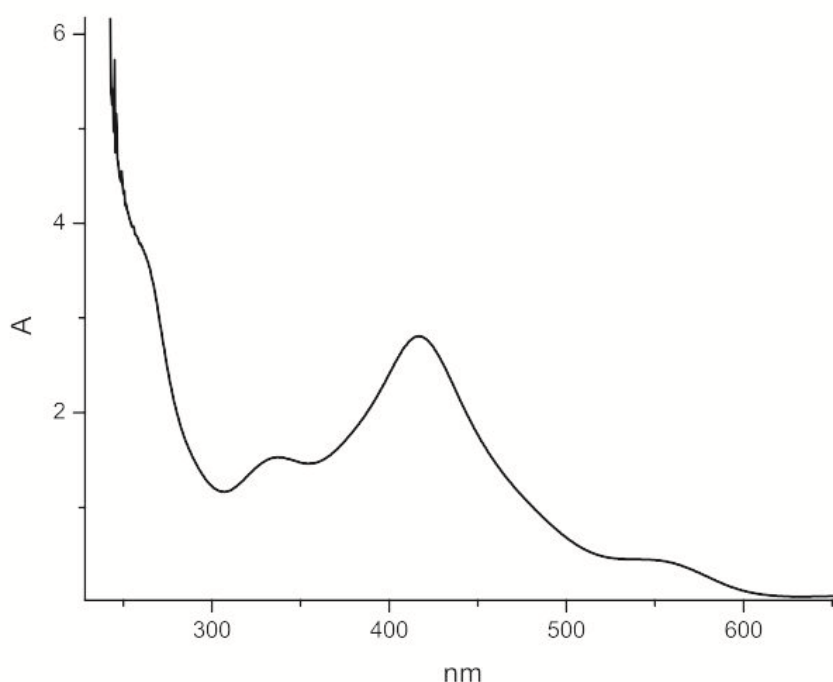
Η δόνηση τάσης της ομάδας P-Se σημειώνεται στα 423 cm^{-1} έναντι των 488 cm^{-1} του υποκαταστάτη.

Οι μετατοπίσεις που αναφέρθηκαν είναι αναμενόμενες. Κατά τη συμπλοκοποίηση σχηματίζεται δεσμός Ni-Se και εξασθενεί ο διπλός δεσμός P=Se του υποκαταστάτη με αποτέλεσμα η ηλεκτρονική πυκνότητα του π δεσμού να διαχέεται κατά μήκος του εξαμελούς δακτυλίου Ni-Se-P-N-P-Se. Εφόσον ο διπλός δεσμός P=Se εξασθενεί συντονίζεται σε μικρότερη συχνότητα, ενώ οι δεσμοί στην P-N-P ομάδα ενισχύονται και συντονίζονται σε υψηλότερη συχνότητα.



Σχήμα 77. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ σε CDCl_3

Το φάσμα ^{31}P NMR παρουσιάζει μία χαρακτηριστική κορυφή στα -491 ppm καθώς το σύμπλοκο έχει δύο ισοδύναμα άτομα φωσφόρου. Η κορυφή βρίσκεται στην παραμαγνητική περιοχή γεγονός που δείχνει ότι στο διάλυμα το σύμπλοκο είναι υψηλού spin και έχει αποκλειστικά τετραεδρική γεωμετρία στον κόρο NiSe_4 .



Σχήμα 78. Φάσμα UV-visible του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$

Πίνακας 20 Χαρακτηριστικές κορυφές και μεγέθη του φάσματος UV-Visible του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$

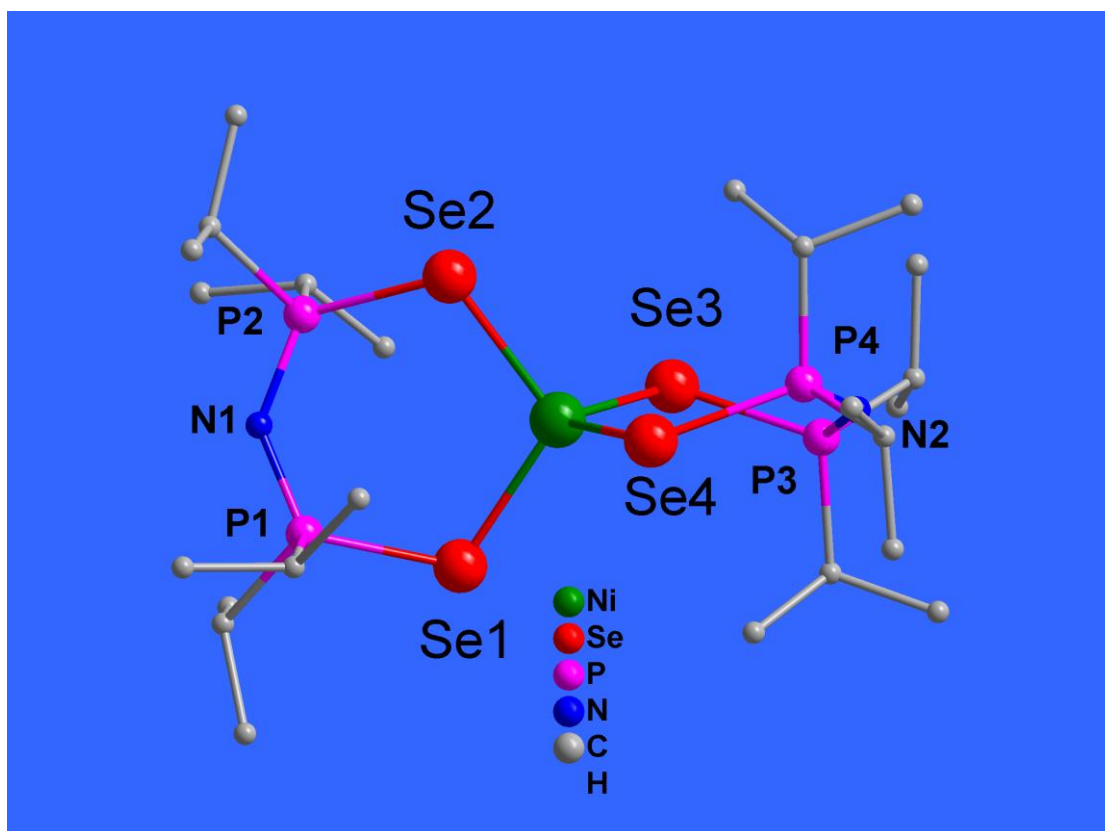
λ (nm)	ϵ ($cm^{-1} M^{-1}$)
549	891.8
416,5	5590.7
336	3035.9
260	7439.4

Στο Σχήμα 78 παρουσιάζεται το φάσμα ορατού-υπεριώδους (UV-visible) του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$. Για τη λήψη του φάσματος διαλυτοποιείται το σύμπλοκο σε CH_2Cl_2 οπότε προκύπτει διάλυμα κόκκινου χρώματος. Στο φάσμα παρατηρείται μια ευρεία κορυφή στα 549 nm η οποία είναι τυπική d-d μετάπτωση με απορροφητικότητα $\epsilon = 891.8 \text{ cm}^{-1} M^{-1}$ και τρεις πολύ ισχυρές κορυφές μεταφοράς φορτίου των οποίων τα (λ) και (ϵ) δίνονται στον πίνακα 20. Οι τιμές είναι τυπικές για σύμπλοκα με τετραεδρική διάταξη.⁽²⁸⁾

9.2. Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου

$\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ (Td)

Στην κρυσταλλική δομή των κόκκινων κρυστάλλων του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ περιέχονται διακριτά μονομερή μόρια τετραεδρικής γεωμετρίας (Td). Η δομή περιγράφεται στο Τρικλινές Κρυσταλλικό Σύστημα (Κ.Σ.) και η Ομάδα Συμμετρίας Χώρου (Ο.Σ.Χ.) είναι P-1. Στον Πίνακα του Παραρτήματος I, δίνονται οι τιμές βασικών κρυσταλλογραφικών παραμέτρων της δομής και στους Πίνακες 21-22 αντιπροσωπευτικές τιμές για τα μήκη και γωνίες δεσμών του συμπλόκου. Η Ο.Σ.Χ. της κρυσταλλικής δομής αυτής της ένωσης διαφέρει από την αντίστοιχη $\text{Ni}[\text{PhP}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$, επίσης τετραεδρικής συμμετρίας, το οποίο κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό χωροκεντρωμένο Κ.Σ., με Ο.Σ.Χ. την $I4_1/a$ ⁽²¹⁾, αλλά είναι ισοδομική με την τρικλινή Ο.Σ.Χ., P-1 του συμπλόκου $\text{Zn}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ ⁽¹¹⁹⁾.



Σχήμα 79. Α΄ Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$

Ο δεσμός P-Se είναι κατά μέσο όρο 2.1820 Å όταν στον ελεύθερο υποκαταστάτη ο αντίστοιχος δεσμός είναι 2.100 Å. Τα μήκη δεσμών P-N είναι 1.593 Å ενώ στον υποκαταστάτη είναι 1.690 Å. Από τις παραπάνω τιμές

γίνεται φανερό ότι ο δεσμός P-Se που θεωρείται διπλός στον ελεύθερο υποκαταστάτη κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί, ενώ οι δεσμοί της ομάδας P-N-P ισχυροποιούνται. Αυτό είναι λογικό αν σκεφτούμε ότι τα Se θα πρέπει να δώσουν ηλεκτρονική πυκνότητα στο κατιόν Ni(II), ενώ συγχρόνως το ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού N-H το οποίο παραμένει στο σύμπλοκο κατά την αποπρωτονίωση, διαχέεται προς τους φωσφόρους.

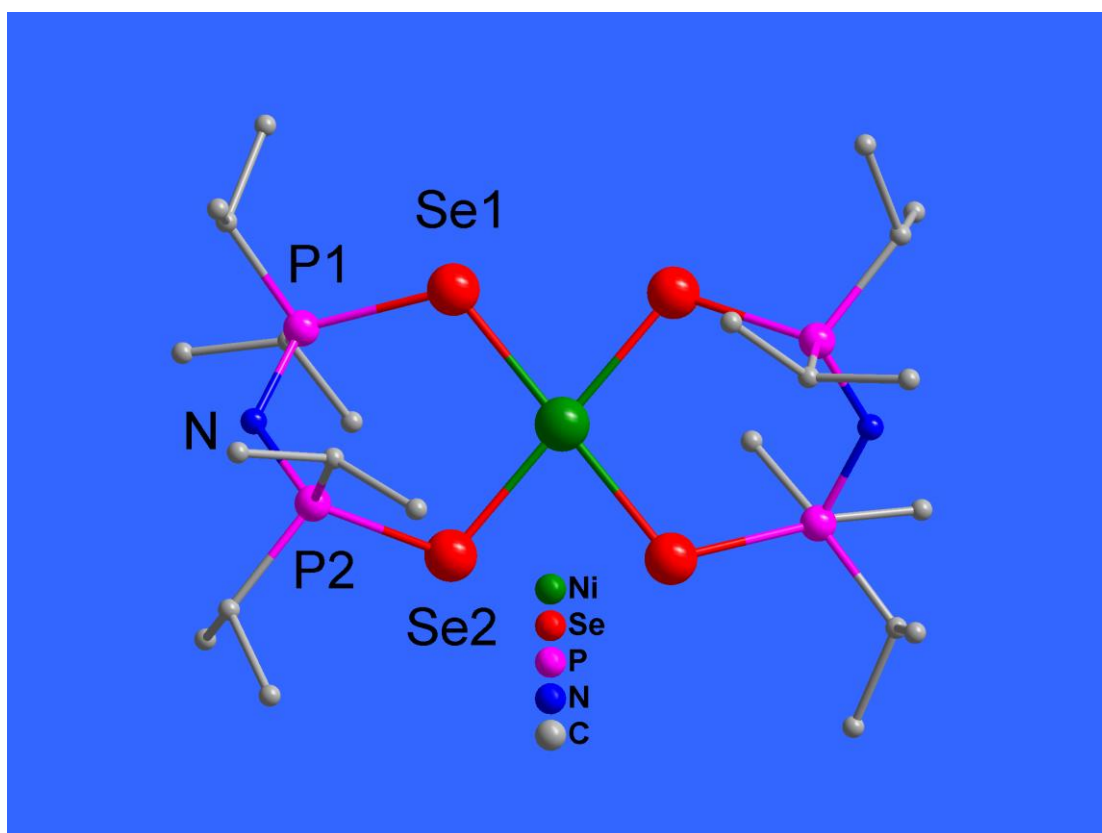
Πίνακας 21 Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$

Ni—Se2	2.3981 (10)	P1—C5	1.835 (5)
Ni—Se3	2.3985 (9)	P2—N1	1.594 (4)
Ni—Se1	2.4007 (10)	P2—C11	1.837 (5)
Ni—Se4	2.4031 (10)	P2—C8	1.845 (5)
Se1—P1	2.1826 (13)	P3—N2	1.592 (3)
Se2—P2	2.1845 (14)	P3—C14	1.835 (4)
Se3—P3	2.1794 (12)	P3—C17	1.838 (4)
Se4—P4	2.1813 (13)	P4—N2	1.594 (3)
P1—N1	1.591 (4)	P4—C23	1.826 (5)
P1—C2	1.834 (5)	P4—C20	1.842 (4)

Πίνακας 22 Χαρακτηριστικά μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$

Se2—Ni—Se3	108.94 (4)	N2—P3—C14	111.5 (2)
Se2—Ni—Se1	110.68 (3)	N2—P3—C17	105.8 (2)
Se3—Ni—Se1	107.70 (3)	C14—P3—C17	105.6 (2)
Se2—Ni—Se4	106.61 (3)	N2—P3—Se3	117.98 (13)
Se3—Ni—Se4	109.97 (3)	C14—P3—Se3	108.30 (16)
Se1—Ni—Se4	112.90 (4)	C17—P3—Se3	106.79 (17)
P1—Se1—Ni	106.35 (4)	N2—P4—C23	106.5 (2)
P2—Se2—Ni	107.30 (4)	N2—P4—C20	111.3 (2)
P3—Se3—Ni	106.84 (4)	C23—P4—C20	104.8 (2)
P4—Se4—Ni	107.12 (4)	N2—P4—Se4	118.54 (13)
N1—P1—C2	111.7 (2)	C23—P4—Se4	106.74 (18)
N1—P1—C5	106.1 (2)	C20—P4—Se4	108.01 (15)
C2—P1—C5	105.5 (2)	P1—N1—P2	137.0 (2)
N1—P1—Se1	118.68 (14)	P3—N2—P4	136.3 (2)
C2—P1—Se1	106.84 (17)	C11—P2—C8	105.9 (2)
C5—P1—Se1	107.13 (17)	N1—P2—Se2	117.91 (14)
N1—P2—C11	106.5 (2)	C11—P2—Se2	106.74 (17)
N1—P2—C8	111.1 (2)	C8—P2—Se2	107.95 (17)

9.3. Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου



Σχήμα 80. Β' Δομή των πράσινων κρυστάλλων του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$.

Στην κρυσταλλική δομή των πράσινων κρυστάλλων του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ περιέχονται διακριτά μονομερή μόρια με το κεντρικό πολυέδρο NiSe_4 να έχει επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία (Sp). Το μόριο έχει άξονα συμμετρίας $2^{\text{ης}}$ τάξης ο οποίος διέρχεται από τη θέση του κατιόντος Ni και είναι κάθετος στο επίπεδο του πολυέδρου NiSe_4 . Το Κ.Σ. είναι μονοκλινές εδροκεντρωμένο και η δομή περιγράφεται στην κεντροσυμμετρική Ο.Σ.Χ. $C_{2/c}$. Στον Πίνακα του παραρτήματος I παρατίθενται οι τιμές κρυσταλλογραφικών παραμέτρων και για τα μήκη και της γωνίες δεσμών της δομής. Το συγκεκριμένο Κ.Σ. διαφέρει τόσο από το αντίστοιχο του επίπεδο τετραγωνικό (Sp) σύμπλοκο με φαινύλια αντί των ισοπροπυλίων, $\text{Ni}[\text{PhP}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$, το οποίο είναι τρικλινές, με Ο.Σ.Χ. $P-1^{(118)}$, όσο και από το Κ.Σ. του συμπλόκου με τελούρια (Te) αντί των σεληνίων, δηλαδή το

$\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{Te})\text{iPr}_2]_2$ το οποίο είναι μονοκλινές, (Ο.Σ.Χ. $P 2_1/n^{(27)}$). Διαφορετικό είναι και το Κ.Σ. της δομής του συμπλόκου $\text{Zn}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ με Sr γεωμετρία, το οποίο είναι μονοκλινές (Ο.Σ.Χ. $P 2_1/c^{(64)}$).

Πίνακας 23 Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$

Ni—Se2	2.3496 (8)	P1—N	1.601 (6)
Ni—Se2 ⁱ	2.3496 (8)	P1—C2	1.831 (7)
Ni—Se1	2.3579 (8)	P1—C5	1.840 (7)
Ni—Se1 ⁱ	2.3579 (8)	P2—N	1.610 (5)
Se1—P1	2.2005 (17)	P2—C8	1.833 (7)
Se2—P2	2.1955 (17)	P2—C11	1.846 (7)

Πίνακας 24 Χαρακτηριστικά μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$

Se2—Ni—Se2 ⁱ	179.58 (6)	C2—P1—C5	105.1 (3)
Se2—Ni—Se1	100.95 (3)	N—P1—Se1	117.2 (2)
Se2 ⁱ —Ni—Se1	79.05 (3)	C2—P1—Se1	105.7 (3)
Se2—Ni—Se1 ⁱ	79.05 (3)	C5—P1—Se1	111.2 (3)
Se2 ⁱ —Ni—Se1 ⁱ	100.95 (3)	N—P2—C8	108.8 (3)
Se1—Ni—Se1 ⁱ	179.76 (6)	N—P2—C11	104.2 (3)
P1—Se1—Ni	113.57 (5)	N—P2—Se2	116.2 (2)
P2—Se2—Ni	108.92 (5)	C8—P2—Se2	111.0 (3)
N—P1—C2	107.1 (3)	C11—P2—Se2	106.1 (2)
N—P1—C5	109.7 (4)	P1—N—P2	125.8 (3)

Ο δεσμός P-Se είναι κατά μέσον όρο 2.198 Å όταν στον ελεύθερο υποκαταστάτη ο αντίστοιχος δεσμός είναι 2.100 Å. Τα μήκη δεσμών P-N είναι 1.605 Å ενώ στον υποκαταστάτη είναι 1.690 Å. Από τις παραπάνω τιμές γίνεται φανερό ότι και σε αυτό το σύμπλοκο ο δεσμός P-Se που θεωρείται διπλός στον υποκαταστάτη κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί, ενώ οι δεσμοί της ομάδας P-N-P ισχυροποιούνται. Αυτό είναι λογικό αν σκεφτούμε ότι τα Se θα πρέπει να δώσουν ηλεκτρονική πυκνότητα στο κατιόν Ni(II), ενώ συγχρόνως το ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού N-H το οποίο παραμένει στο σύμπλοκο κατά την αποπρωτονίωση, διαχέεται προς τους φωσφόρους.

Πίνακας 25 Σημαντικότεροι δεσμοί των συμπλόκων $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ T_d , $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ Sp και του υποκαταστάτη $iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2$

Χημική Ένωση	Ni-Se (Å)	P - Se (Å)	P-N (Å)
$iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2$	-	2.100	1.690
$Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ Sp	2.350	2.198	1.605
$Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ T_d	2.400	2.183	1.593

Το συμπέρασμα που προκύπτει από τη σύγκριση των δύο ισομερών μορφών του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ είναι ότι στο επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο ο δεσμός Ni-Se είναι κατά μέσον όρο 2.35 Å, και είναι μικρότερος από το αντίστοιχο τετραεδρικό με μέσο μήκος δεσμών 2.40 Å, γεγονός που είναι σύμφωνο με τη θεωρία μοριακών τροχιακών κατά την οποία στα συστήματα d^8 με ισχυρούς υποκαταστάτες ευνοείται η Sp γεωμετρία, αφού δίνει καλύτερη επικάλυψη τροχιακών. Αυτή η επιπλέον ηλεκτρονική πυκνότητα που δίνεται στο νικέλιο προέρχεται από τα υπόλοιπα μέλη του εξαμελούς δακτυλίου γεγονός που οδηγεί στην σχετική εξασθένηση του. Έτσι οι υπόλοιποι δεσμοί είναι ισχυρότεροι στο τετραεδρικό ισομερές.

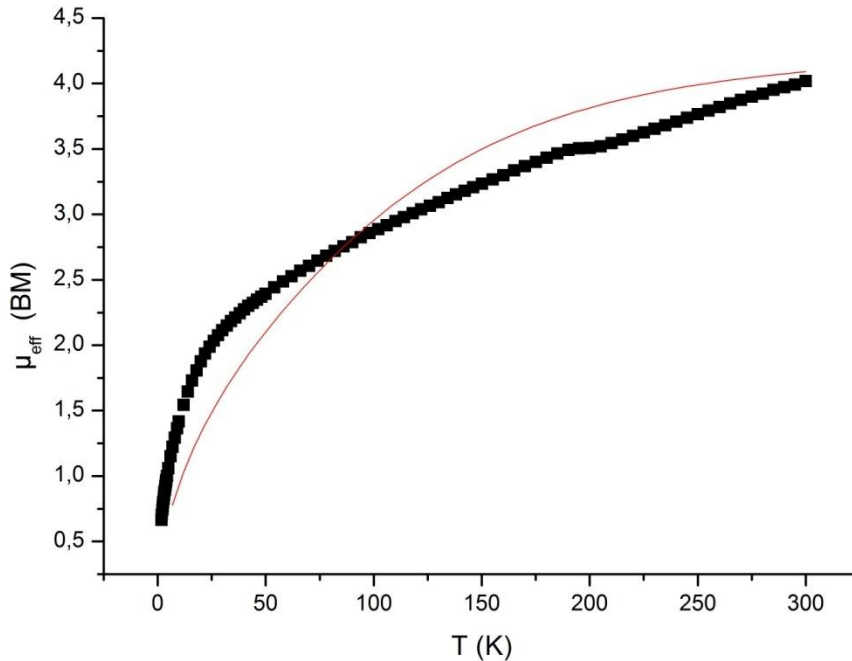
Πίνακας 26 Σημαντικότεροι γωνίες των συμπλόκων $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ T_d , $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ Sp και του υποκαταστάτη $iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2$

Χημική Ένωση	P-N-P (°)	Se-Ni-Se(°) Έσω bite	Se-Ni-Se(°) Έξω bite
$iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2$	131.20	-	-
$Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ Sp	125.77	100.96	79.05
$Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ T_d	137.08	110.67	111.00

Η P-N-P γωνία του υποκαταστάτη είναι στις 131.20°. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στο επίπεδο τετραγωνικό ελαττώνεται ενώ στο τετραεδρικό αυξάνεται. Η διαφοροποίηση αυτή είναι αναμενόμενη καθώς το εσωτερικό bite του Sp είναι κατά 10° μικρότερο του T_d γεγονός που οδηγεί στη συρρίκνωση του δακτυλίου με άμεσο αποτέλεσμα το στένεμα και της απέναντι γωνίας P-N-P.

Οι εξαμελείς δακτύλιοι Ni-Se-P-N-P-Se σχηματίζουν και στις δύο περιπτώσεις των ισομερών μορφών ψευδολουτήρα.

9.4. Μαγνητικές μετρήσεις του τετραεδρικού συμπλόκου



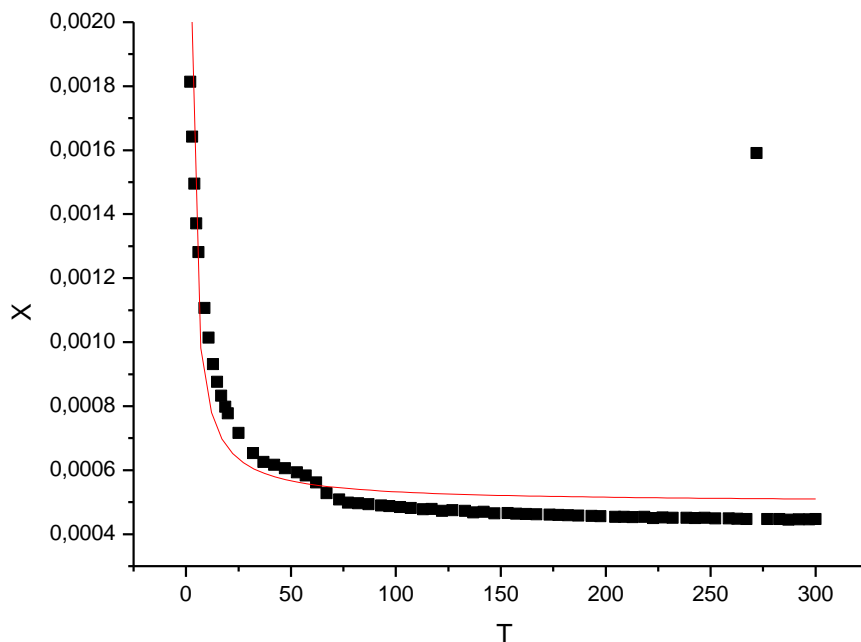
Σχήμα 81. Μαγνητική μέτρηση του τετραεδρικού συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2 (T_d)$

Συμπεράσματα:

Το παραπάνω διάγραμμα επιβεβαιώνει την αναμενόμενη παραμαγνητική συμπεριφορά του τετραεδρικού συμπλόκου. Η πτώση της μαγνητικής ροπής σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες οφείλεται σε Spin – Orbit σύζευξη. Αυτό εξηγείται αν θεωρήσουμε ότι το $S = 1$ και $L = 1$. Τότε θα έχουμε $J = S+L, S+L-1, \dots, |S-L|$. Δηλαδή:

$$J = 2, 1, 0$$

Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες το σύστημα πέφτει στη θεμελιώδη κατάσταση $J = 0$, με αποτέλεσμα να πέφτει και ο παραμαγνητισμός του.



Σχήμα 82. Μαγνητική μέτρηση του τετραγωνικού διαμαγνητικού συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ (Sp).

Συμπεράσματα:

Η μαγνητική μέτρηση επιβεβαίωσε την αναμενόμενη διαμαγνητική συμπεριφορά του επίπεδου τετραγωνικού συμπλόκου. Η άνοδος της καμπύλης σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες οφείλεται σε ένα πολύ μικρό ποσοστό της τάξεως του 0.2% παραμαγνητικών προσμίξεων.

9.5. Μηχανοχημικές ιδιότητες του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί στις παράγραφους 9.2 και 9.3 οι πράσινοι κρύσταλλοι έχουν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία ενώ οι κόκκινοι τετραεδρική. Διαπιστώθηκε ότι οι πράσινοι κρύσταλλοι κάτω από πίεση μπορούν να γίνουν κόκκινοι. Για το σκοπό αυτό εκτελέστηκε το εξής πείραμα:

Αρχικά κρυσταλλώθηκε το σύμπλοκο. Από τους διαλύτες που περιγράφονται ο πρώτος διαλυτοποιεί το σύμπλοκο ενώ ο δεύτερος το καταβυθίζει.

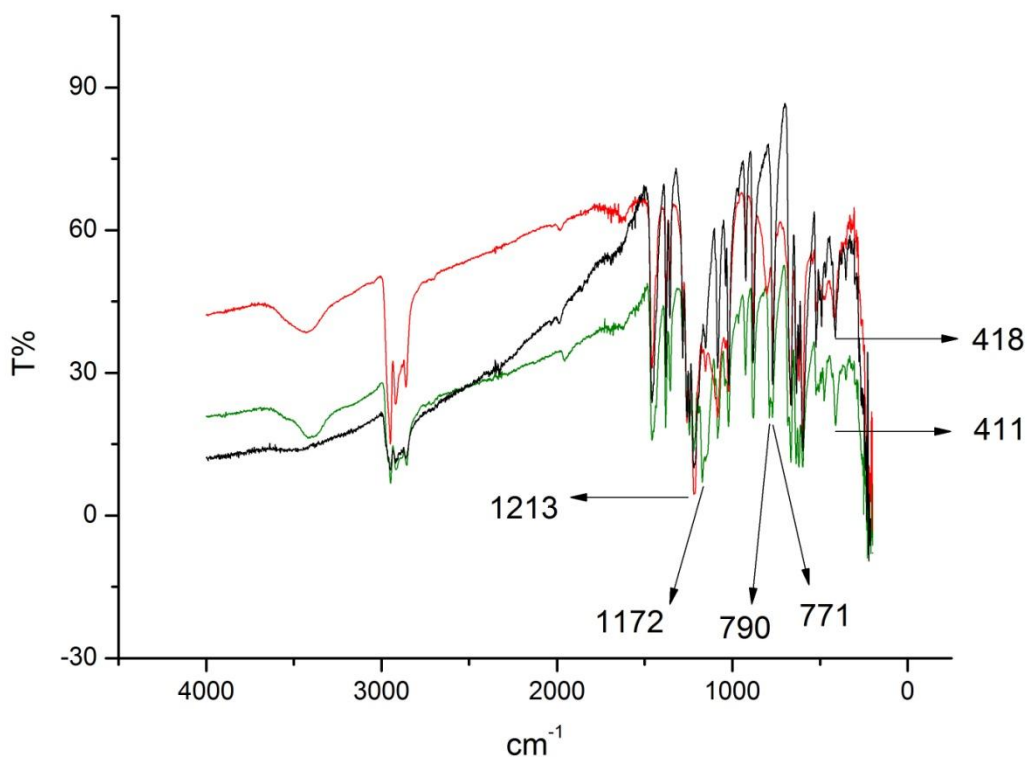
1. $CH_2Cl_2-CH_3OH$ στους $-22^\circ C$.
2. THF – εξάνιο στους $-22^\circ C$.

Από τις παραπάνω προσπάθειες η (1) έδωσε δύο ειδών κρυστάλλους, κατάλληλους για κρυσταλλογραφία ακτίνων - Χ. Κόκκινους με τετραεδρική δομή και πράσινους με τετραγωνική. Το υπερκείμενο υγρό σε αυτή την περίπτωση ήταν άχρωμο πράγμα που υποδηλώνει την πλήρη κρυστάλλωση του δείγματος.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το (2^ο) από τα παραπάνω δείγματα το οποίο έδωσε αποκλειστικά πράσινους κρυστάλλους πολύ μεγαλύτερου μεγέθους από αυτούς του δείγματος (1). Το γεγονός δε ότι το υπερκείμενο υγρό παρέμεινε κόκκινο ενώ είχαν καταβυθιστεί οι πράσινοι κρύσταλλοι φανερώνει την αποκατάσταση δυναμικής ισορροπίας μεταξύ της στερεής τετραγωνικής δομής (πράσινης) και της εν διαλύσει τετραεδρικής (κόκκινης). Η παραπάνω ισορροπία υποδηλώνει ότι η θερμοδυναμικά σταθερότερη κατάσταση στο διάλυμα είναι η τετραεδρική ενώ στο στερεό η τετραγωνική, κάτι που προβλέπει άλλωστε και η θεωρία αφού το Ni(II) είναι σύστημα d^8 και το σύμπλοκο περιέχει ισχυρούς υποκαταστάτες οπότε αναμένεται να είναι χαμηλού spin. Παρόλα αυτά λειοτριβήση των πράσινων κρυστάλλων τους μετατρέπει σε κόκκινους.

Για την απόδειξη της μηχανικής μετατροπής από την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία στην τετραεδρική, εκτελέστηκε το εξής πείραμα.

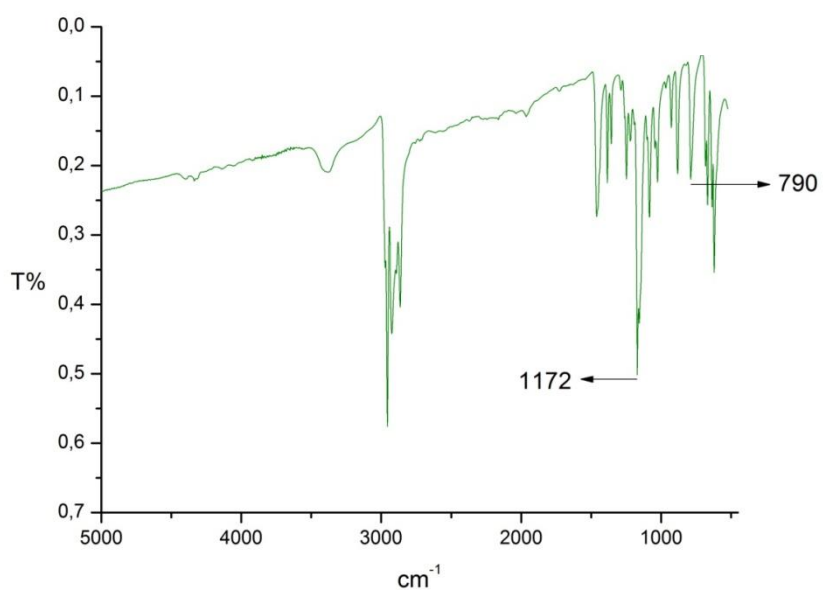
Πράσινοι κρύσταλλοι διασπάστηκαν σε μικρά τεμάχια πολύ προσεκτικά. Ανακατεύτηκαν με λειοτριβηθέν KBr και τοποθετήθηκαν στην ειδική πρέσα προς παρασκευή της παστίλιας IR. Στο μίγμα ασκήθηκε δύναμη 9.5 τόνων, οπότε παρατηρήθηκε μετατροπή από πράσινη σκόνη σε κόκκινη παστίλια. Τα φάσματα IR που ελήφθησαν έδειξαν καταρχήν μερική μετατροπή των επίπεδων τετραγωνικών μορίων σε τετραεδρικά, στα οποία οφείλεται το κόκκινο χρώμα. Η μετατροπή ολοκληρώθηκε μετά την πάροδο 15 min χωρίς επιπλέον πίεση, όπως απεδείχθη από τα IR φάσματα που ελήφθησαν.



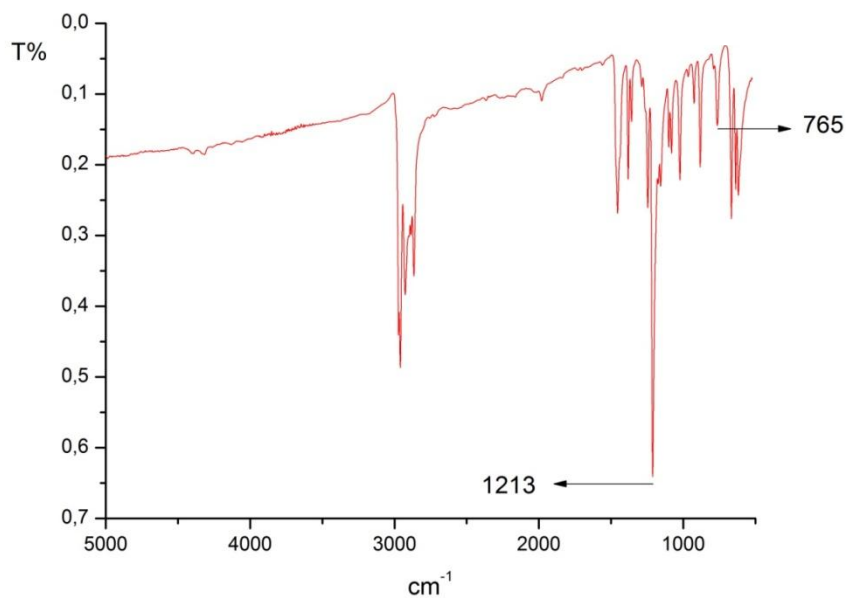
Σχήμα 83. Φάσμα υπερύθρου που δείχνει την καταρχήν μετατροπή των πράσινων κρυστάλλων του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ (Πράσινη καμπίλη) σε κόκκινους (μαύρη καμπίλη). Η πλήρης μετατροπή ολοκληρώνεται σε 15 min. Το σύμπλοκο $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ κατά τη σύνθεση του παραλαμβάνεται ως κόκκινο ίζημα το φάσμα υπερύθρου του οποίου απεικονίζεται με την κόκκινη καμπίλη.

Πίνακας 27 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$

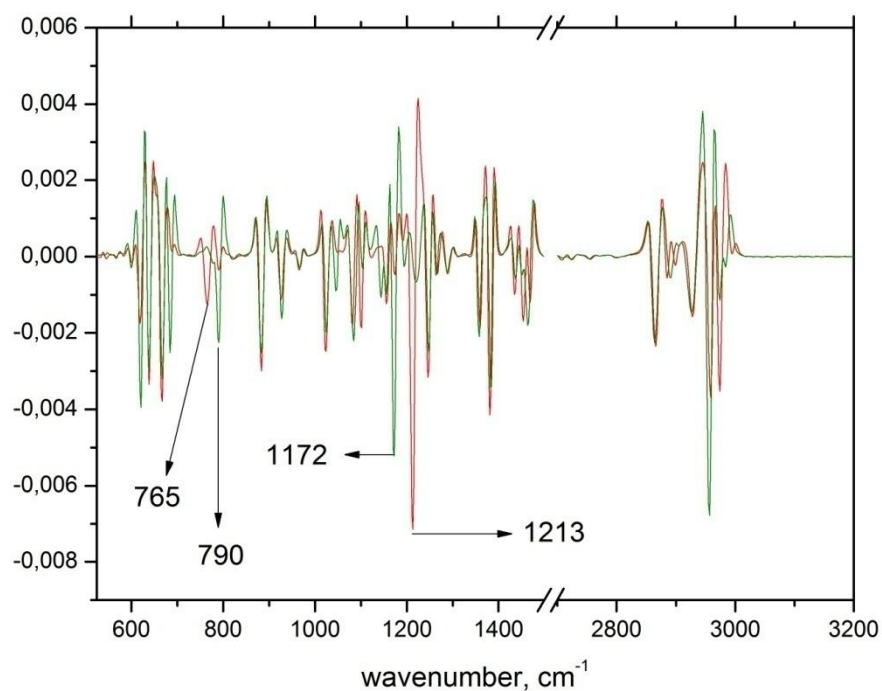
Χαρακτηριστικές κορυφές:	Πράσινοι κρύσταλλοι cm^{-1}	Κόκκινοι Κρύσταλλοι cm^{-1}	Κόκκινη σκόνη cm^{-1}
$\nu_{asym}(PNP)$	1172	1213	1213
$\nu_{sym}(PNP)$	790	771	770
$\nu_{asym}(PSe)$	411	418	423



Σχήμα 84. Μεσαίο υπέρυθρο φάσμα των πράσινων κρυστάλλων του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ που ελήφθηκε με FT-IR φασματοφωτόμετρο εξοπλισμένο με ATR κρύσταλλο



Σχήμα 85. Μεσαίο υπέρυθρο φάσμα των κόκκινων κρυστάλλων του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ που ελήφθηκε με FT-IR φασματοφωτόμετρο εξοπλισμένο με ATR κρύσταλλο



Σχήμα 86. Φάσμα υπέρυθρου δευτέρας παραγώγου του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ που ελήφθη με FT-IR φασματοφωτόμετρο εξοπλισμένο με ATR κρύσταλλο

Με τα συγκεκριμένα IR φάσματα γίνεται φανερή η υπό πίεση μετατροπή του επίπεδου τετραγωνικού συμπλόκου σε τετραεδρικό.

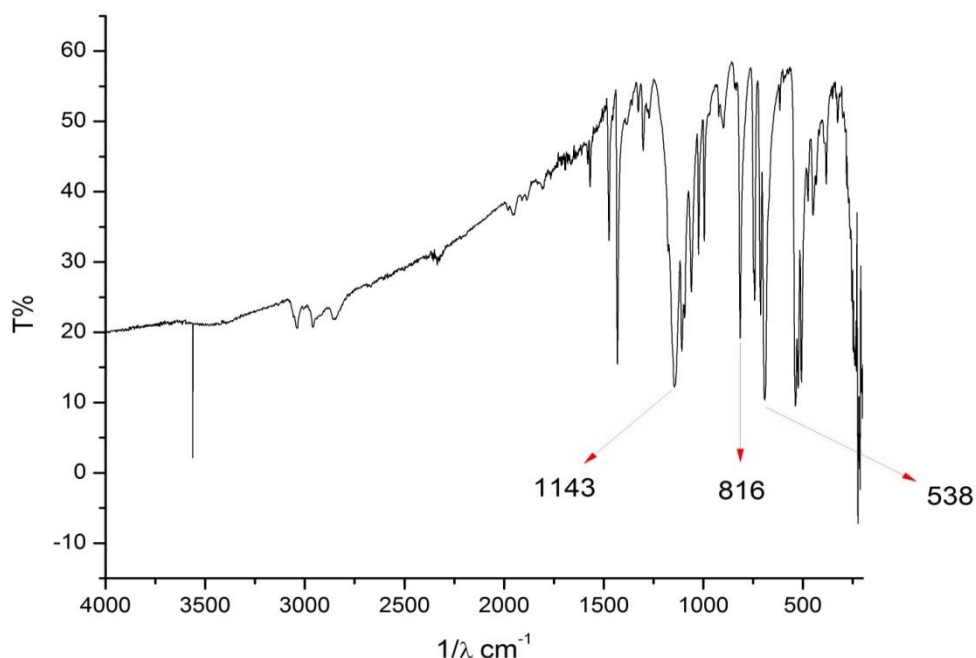
Η κορυφή της ασύμμετρης δόνησης τάσης της P-N-P ομάδας του επίπεδου τετραγωνικού πράσινου συμπλόκου είναι στα 1172 cm^{-1} όπως απεδείχθη από το FT-IR (εξοπλισμένο με ATR) φάσμα που ελήφθη σε αμιγώς πράσινους κρυστάλλους. Η αντίστοιχη κορυφή του τετραεδρικού κόκκινου συμπλόκου βρίσκεται στα 1213 cm^{-1} όπως και εδώ έδειξε το FT-IR φάσμα των αμιγώς κόκκινων κρυστάλλων.

Για το φάσμα του σχήματος 83 παρασκευάστηκε παστίλια από αμιγώς πράσινους κρυστάλλους και KBr η οποία με την πίεση στα 9.5 Bar άλλαξε χρώμα προς κόκκινο. Όμως στο φάσμα που ελήφθη η κορυφή της ασύμμετρης δόνησης τάσης της P-N-P ομάδας βρίσκεται στα 1172 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στο επίπεδο τετραγωνικό πράσινο σύμπλοκο. Με την πάροδο του χρόνου και συγκεκριμένα μετά 15 min, ξαναπαίρνοντας φάσμα στην ίδια παστίλια διαπιστώνεται ότι η κορυφή έχει μετατοπιστεί στα 1213 cm^{-1} που αντιστοιχεί στο τετραεδρικό κόκκινο σύμπλοκο.

Αντίστοιχη μετατόπιση παρατηρείται για την ασύμμετρη δόνηση τάσης της ομάδας P-Se. Από τα 411 cm^{-1} μεταβαίνει στα 418 cm^{-1} και τελικά καταλήγει στα 423 cm^{-1} .

Αξιοσημείωτο είναι το ότι ενώ κατά τις ασύμμετρες δονήσεις τάσης η συχνότητα συντονισμού αυξάνει κατά τη μετάβαση από το επίπεδο τετραγωνικό στο τετραεδρικό σύμπλοκο, η συμμετρική δόνηση τάσης της P-N-P ομάδας ελαττώνεται από τα 790 cm^{-1} στα 770 cm^{-1} .

9.6. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός και κυκλική βολταμετρία-καρβονυλίωση $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$



Σχήμα 87. Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$

Πίνακας 28 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$.

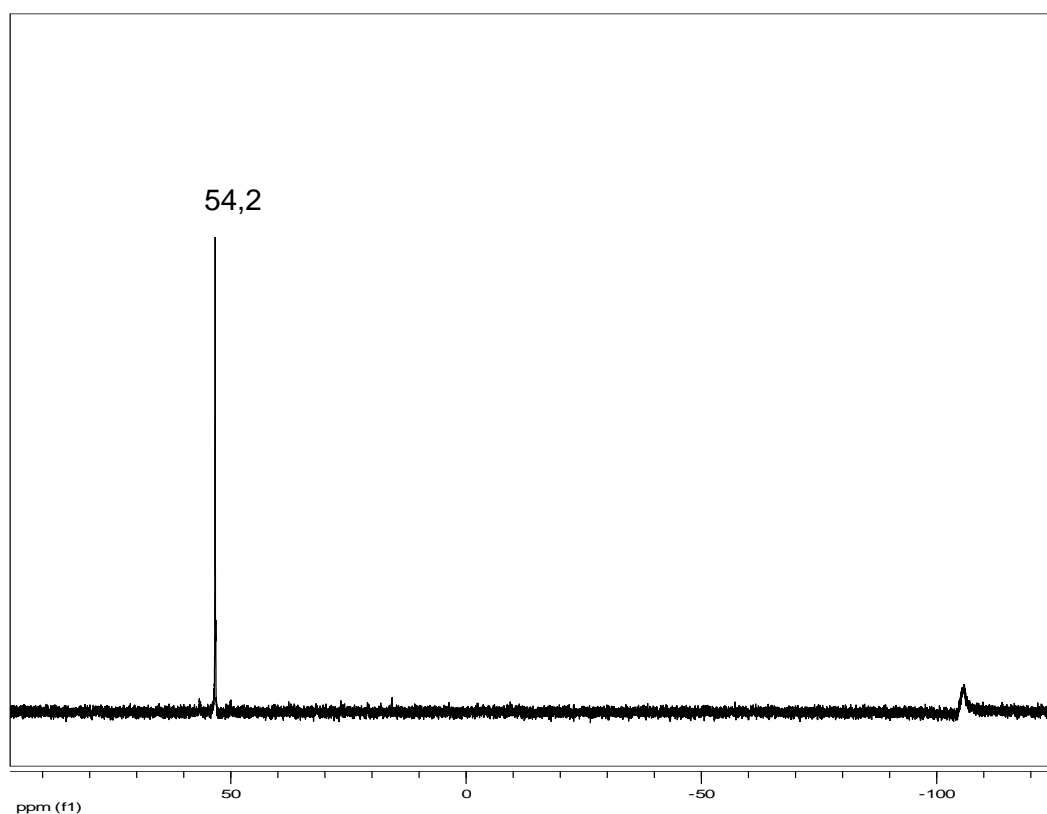
Χαρακτηριστικές Κορυφές	cm^{-1}
$\nu_{\text{asym}}(\text{PNP})$	1143
$\nu_{\text{sym}}(\text{PNP})$	816
$\nu(\text{PSe})$	538

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του συμπλόκου.

Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1218 cm^{-1} . Στον υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 901 cm^{-1} .

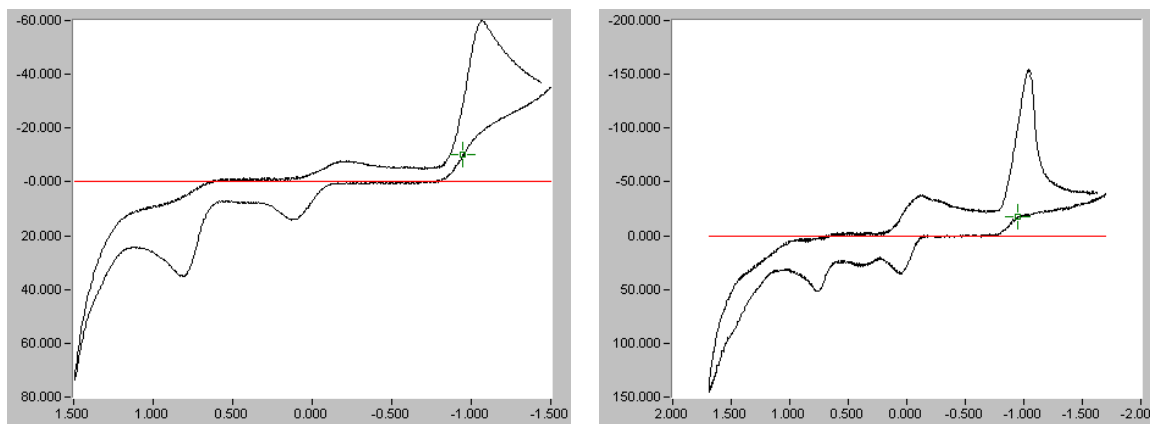
Η δόνηση τάσης της ομάδας P-Se σημειώνεται στα 423 cm^{-1} έναντι των 488 cm^{-1} του υποκαταστάτη.

Οι μετατοπίσεις που αναφέρθηκαν είναι αναμενόμενες. Κατά τη συμπλοκοποίηση σχηματίζεται δεσμός Ni-Se και εξασθενεί ο διπλός δεσμός P=Se του υποκαταστάτη με αποτέλεσμα η ηλεκτρονική πυκνότητα του π δεσμού να διαχέεται κατά μήκος του εξαμελούς δακτυλίου Ni-Se-P-N-P-Se. Εφόσον ο διπλός δεσμός P=Se εξασθενεί συντονίζεται σε μικρότερη συχνότητα, ενώ οι δεσμοί στην P-N-P ομάδα ενισχύονται και συντονίζονται σε υψηλότερη συχνότητα.



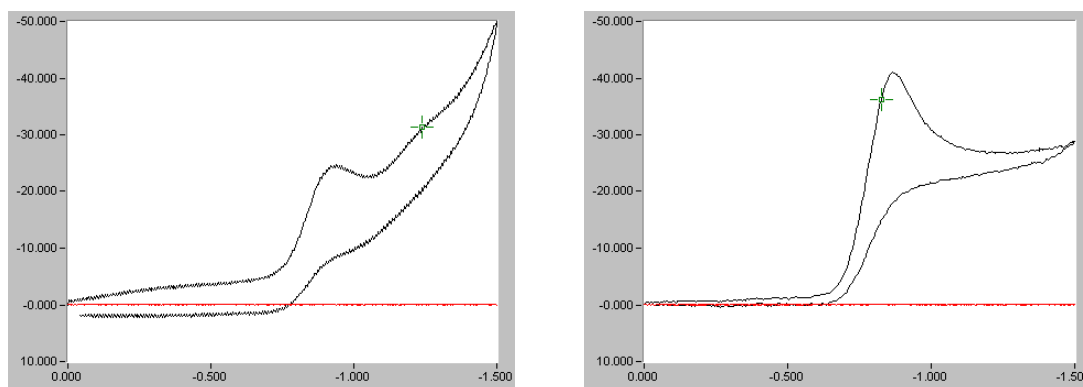
Σχήμα 88. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$

Το ^{31}P NMR φάσμα παρουσιάζει μία χαρακτηριστική κορυφή στα 54.2 ppm καθώς ο υποκαταστάτης έχει δύο ισοδύναμα άτομα φωσφόρου.



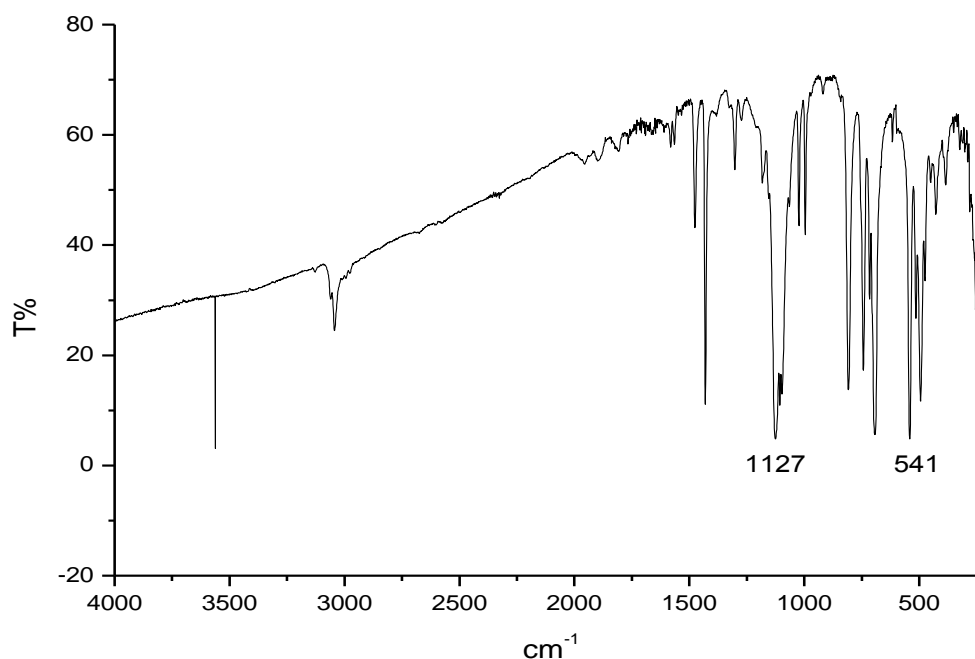
Σχήμα 89. Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$, A) Πριν τη διαβίβαση CO. Παρατηρούνται κορυφές στα $+726 \text{ mV}$, $+140 \text{ mV}$ και -197 mV . B) Διαβίβαση CO για 40 min είχε ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των παραπάνω κορυφών στα $+764 \text{ mV}$, $+50 \text{ mV}$ και -116 mV .

9.7. Κυκλική βολταμετρία - καρβονυλίωση του συμπλόκου



Σχήμα 90. Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$. A) Πριν την επίδραση του CO η κορυφή εμφανίζεται στα -931 mV . B) Διαβίβαση CO για 20 min είχε ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της κορυφής στα -864 mV

9.8. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου

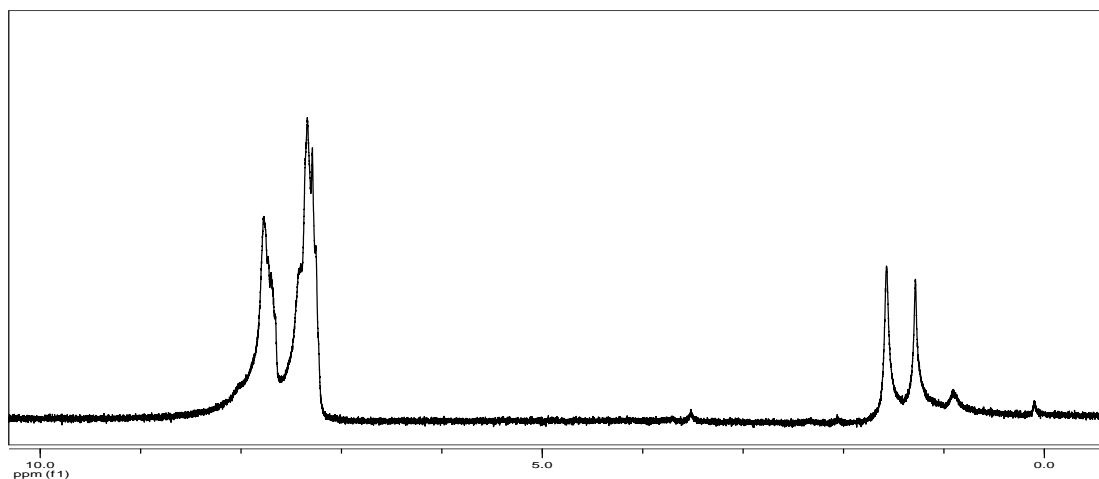


Σχήμα 91. Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NPPh}_2]_2$

Πίνακας 29 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NPPh}_2]_2$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu_{\text{as}}(\text{P-N-P})$	1127
$\nu(\text{P-Se})$	541

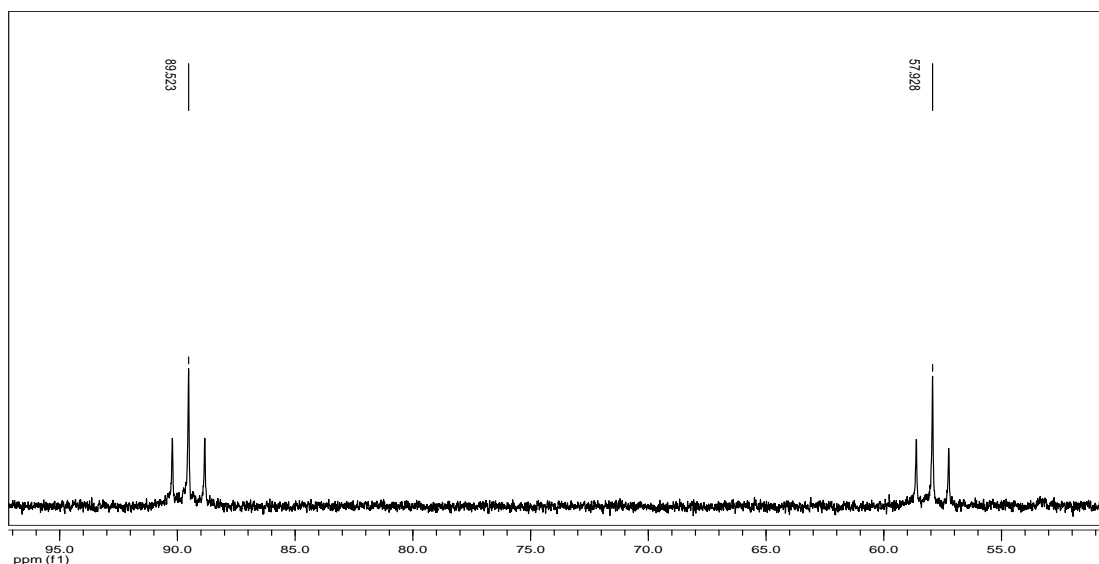
Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του συμπλόκου. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1127 cm^{-1} . Στον υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 695 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-Se σημειώνεται στα 541 cm^{-1} έναντι των 552 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Οι μετατοπίσεις είναι αναμενόμενες καθώς κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί ο διπλός δεσμός P-Se του υποκαταστάτη και ενισχύονται οι δεσμοί στην P-N-P ομάδα καθώς διαχέεται π ηλεκτρονική πυκνότητα κατά μήκος του εξαμελούς δακτυλίου.



Σχήμα 92. Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NPPH}_2]_2$

Στο φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NPPH}_2]_2$ παρατηρούμε την έλλειψη της κορυφής στα 3.28 ppm, που οφείλεται στο πρωτόνιο της N-H ομάδας. Συνεπώς μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η αποπρωτονίωση έγινε με απόλυτη επιτυχία. Επίσης διακρίνεται ο πολύπλοκος αλληλεπικαλυπτόμενος τύπος σχάσης των πέντε αρωματικών πρωτονίων των βενζολικών δακτυλίων με χημική μετατόπιση 7.4 – 7.9 ppm.

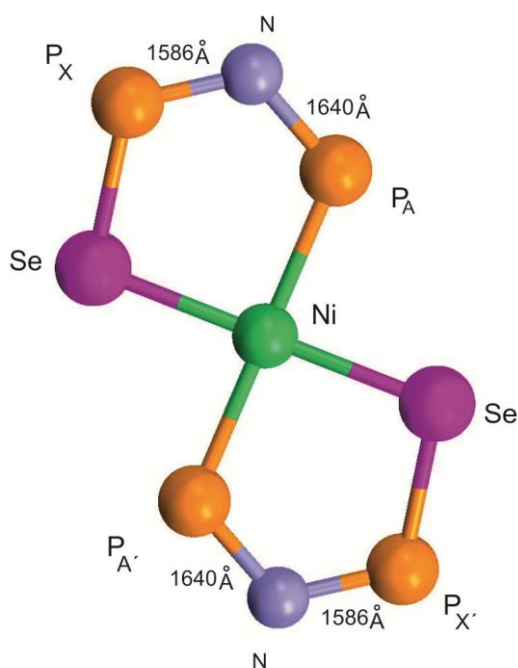
Οι κορυφές μεταξύ 0 και 2 ppm οφείλονται σε παραπροϊόντα. ⁽¹¹⁰⁾⁽¹¹¹⁾



Σχήμα 93. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NPPH}_2]_2$

Το ^{31}P NMR φάσμα παρουσιάζει δύο κορυφές στα 89.5 ppm και στα 57.9 ppm, καθώς το σύμπλοκο έχει δύο μη ισοδύναμα άτομα P.

Έστω P_A , P_X οι δύο διαφορετικού χημικού περιβάλλοντος φωσφόροι του ενός πενταμελούς δακτυλίου και $P_{A'}$ και $P_{X'}$ του δεύτερου όπως φαίνεται στο Σχήμα 94. Ο P_A (ηλεκτραρνητικότητα κατά Pauling $\chi_P = 2.1$) είναι ηλεκτραρνητικότερος του Ni ($\chi_{Ni} = 1.8$) από το οποίο παίρνει ηλεκτρονική πυκνότητα και προασπίζεται. Ο P_X καθώς συνδέεται με το ηλεκτραρνητικότερο του Se ($\chi_{Se} = 2.4$) αποπροασπίζεται. Το άζωτο (N, $\chi_N = 3$) είναι ηλεκτραρνητικότερο των φωσφόρων καθώς όμως συνδέεται και με τους δύο η ηλεκτραρνητικότητα του αζώτου δεν μπορεί να παίξει κάποιο ρόλο. Ως προς την ηλεκτραρνητικότητα θα έπρεπε ο P_A να είναι καλύτερα προασπισμένος σε σχέση με τον P_X . Στην πράξη όμως ο καθοριστικός παράγοντας δεν είναι (τουλάχιστον στη περίπτωση που εξετάζουμε) η ηλεκτραρνητικότητα αλλά η παρεχομένη ηλεκτρονική πυκνότητα μέσω των σ και π δεσμών. Μετά την αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη οι δεσμοί της P-N-P ομάδας ενισχύθηκαν σημαντικά. Η ισχύς των συγκεκριμένων δεσμών είναι μεταξύ απλού και διπλού δεσμού. Συγκεκριμένα ο δεσμός N- P_X είναι 1.586 Å και είναι ισχυρότερος του δεσμού N- P_A 1.640 Å. Έτσι η πλούσια



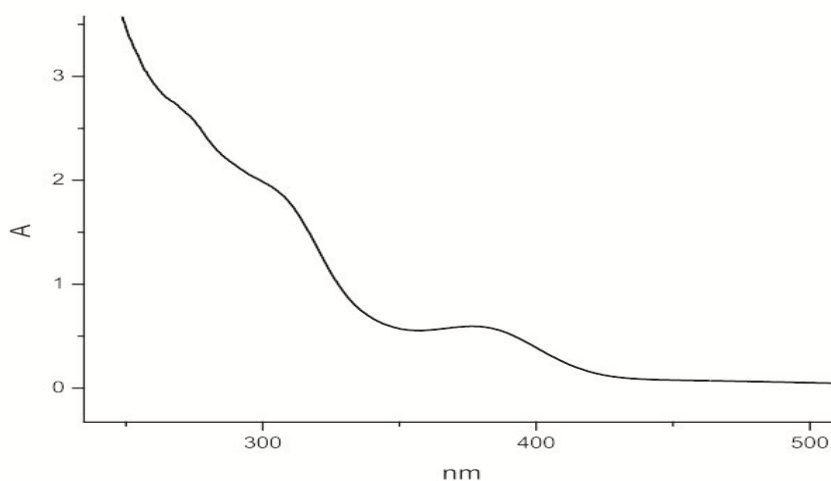
Σχήμα 94. Τα μήκη των δεσμών της P-N-P ομάδας του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2^{(114)}$

ηλεκτρονική πυκνότητα των συγκεκριμένων δεσμών προασπίζει καλύτερα τον P_X σε σχέση με τον P_A και έτσι ο P_X υφίσταται μικρότερη χημική μετατόπιση και η κορυφή του αποδίδεται στα 57.9 ppm, ενώ του P_A στα 89.5 ppm. Ας δούμε όμως γιατί έχουμε δύο τριπλέτες. Ο P_A και ο $P_{A'}$ είναι ισοδύναμοι και δίνουν την ίδια κορυφή. Το μαγνητικό περιβάλλον του P_A θα διαμορφωθεί από τον P_X και $P_{X'}$. Η παράλληλη διεύθυνση των P_X και $P_{X'}$ προς το H_o ενισχύει το πεδίο με αποτέλεσμα την αύξηση κατά τι της χημικής μετατόπισης.

Η αντιπαράλληλη διευθέτηση φέρνει το αντίθετο αποτέλεσμα, δηλαδή την κατά τι ελάττωση της χημικής μετατόπισης. Τέλος η διευθέτηση του P_X παράλληλα στο H_0 και του P_X αντιπαράλληλα ή και αντίστροφα δεν επηρεάζει το πεδίο, και δίνει τη μεσαία κορυφή. Με δεδομένο δε ότι η συγκεκριμένη διευθέτηση έχει διπλάσια πιθανότητα να συμβεί, η μεσαία κορυφή έχει διπλάσιο εμβαδόν σε σχέση με τις άλλες δύο. Έτσι σχηματίζεται η τριπλέτα στα 89.5 ppm για τον P_A ή τον $P_{A'}$. Το J έχει τιμή 167.2 Hz. Αντίστοιχα συμβαίνουν για τον P_X και $P_{X'}$ που δίνουν την δεύτερη τριπλέτα.

Ανάλογες δομές που επιβεβαιώνουν τα εξαχθέντα συμπεράσματα είναι του $\text{trans-[M}\{Ph_2P(Se)CH_2PPh_2\}_2\}^{2+}$, $M=Pt^{(112)}$, $Pd^{(113)}$, $\text{trans-[M}\{Ph_2P(Se)NHPPH_2\}_2\}^{2+}$, $M=Pt$, $Pd^{(10)}$ και $\text{trans-[Ni}\{iPr_2P(Se)NP^iPr_2\}_2\}^{(29)}$.

Εδώ θα πρέπει να τονίσουμε ότι οι δύο τριπλέτες βρίσκονται στη διαμαγνητική περιοχή του φάσματος και συνηγορούν στο ότι το συγκεκριμένο σύμπλοκο είναι χαμηλού spin d^8 σύστημα, που παραμένει επίπεδο τετραγωνικό και στο διάλυμα (σε $CDCl_3$). Γενικά αντίστοιχη συμπεριφορά έχουν τα σύμπλοκα με πενταμελείς δακτυλίους ενώ εκείνα με τους εξαμελείς και κόρο $NiSe_4$ όπως το $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2^{(27)}$ αν και στον κρύσταλλο μπορεί να έχουν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία στο διάλυμα δίνουν ^{31}P NMR φάσματα στην παραμαγνητική περιοχή. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι στο διάλυμα η γεωμετρία του κόρου μετατρέπεται σε τετραεδρική.⁽¹¹⁴⁾



Σχήμα 95. Φάσμα UV-Visible του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$

Πίνακας 30 Χαρακτηριστικές κορυφές και μεγέθη του φάσματος UV-Visible του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPh_2]_2$

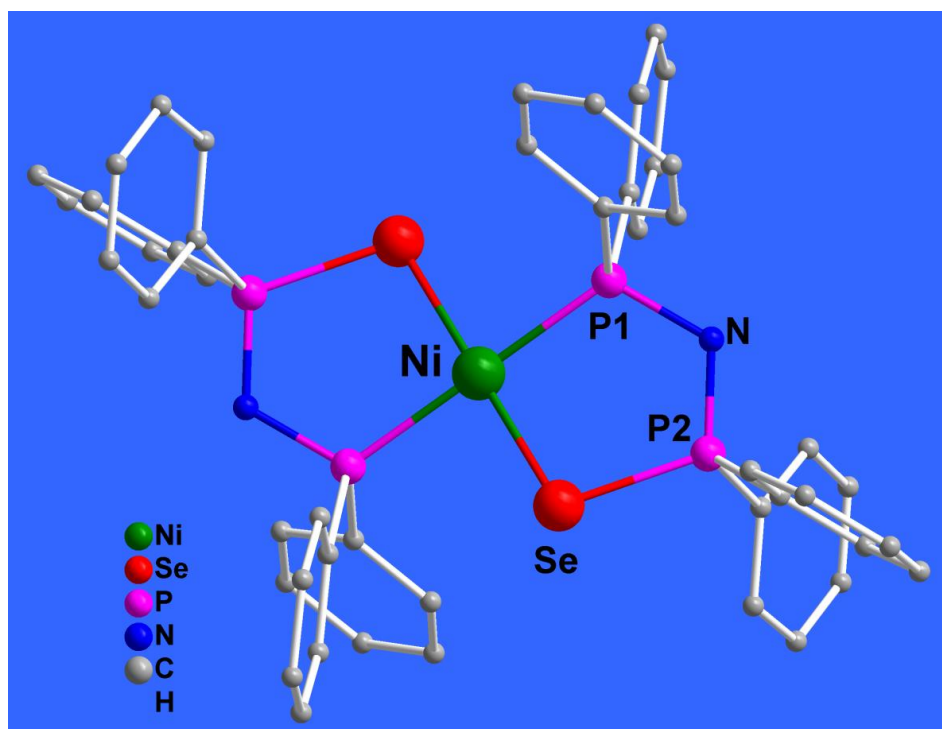
λ (nm)	ϵ ($cm^{-1} M^{-1}$)
486.0	601.7
377.5	5857.9
306.5	1919.1
269.5	2765.9

Στο Σχήμα 95 παρουσιάζεται το φάσμα UV-Visible του συμπλόκου $Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$. Για τη λήψη του φάσματος διαλυτοποιείται το σύμπλοκο σε CH_2Cl_2 οπότε προκύπτει διάλυμα με πορτοκαλί χρώμα. Στο φάσμα παρατηρείται μια ευρεία κορυφή στα 486 nm, η οποία είναι τυπική d-d μετάπτωση με απορροφητικότητα $\epsilon = 601.7 cm^{-1} M^{-1}$ και τρεις πολύ ισχυρές κορυφές μεταφοράς φορτίου των οποίων τα (λ) και (ϵ) δίνονται στον πίνακα 30. Οι τιμές είναι τυπικές για σύμπλοκα με Sr διάταξη.⁽¹¹⁴⁾

9.9. Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου

$Ni[Ph_2P(Se)NPPh_2]_2$

Στην κρυσταλλική δομή των πορτοκαλί κρυστάλλων του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPPh_2]_2$ περιέχονται διακριτά μονομερή κεντροσυμμετρικά μόρια με τον κεντρικό πυρήνα του $NiSe_2P_2$ να έχει επίπεδη διάταξη και το κατιόν Ni καταλαμβάνει τη θέση κέντρου συμμετρίας. Η δομή περιγράφεται στο Μονοκλινές Κρυσταλλικό Σύστημα (Κ.Σ.) και η Ομάδα Συμμετρίας Χώρου (Ο.Σ.Χ.) είναι $P2_1/n$. Στον Πίνακα του Παραρτήματος I, δίνονται οι τιμές βασικών κρυσταλλογραφικών παραμέτρων της δομής και στους Πίνακες 31-32 αντιπροσωπευτικές τιμές για τα μήκη και γωνίες δεσμών του συμπλόκου. Η Ο.Σ.Χ. της κρυσταλλικής δομής της συγκεκριμένης ένωσης είναι ίδια με την αντίστοιχη της $Ni[iPr_2P(Se)NP(iPr)_2]_2$,⁽²⁹⁾ επίσης επίπεδης τετραγωνικής γεωμετρίας (Sp). Όμως δεν μπορεί να θεωρηθεί ισοδομική καθώς ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας της πρώτης είναι πολύ μεγαλύτερος (2194.4 \AA^3) σε σχέση με της δεύτερης (1604.86 \AA^3). Η αντίστοιχη ένωση με Te στη θέση του Se δηλαδή η ένωση $Ni[iPr_2P(Te)NP(iPr)_2]_2$ αν και επίσης επίπεδης τετραγωνικής γεωμετρίας κρυσταλλώνεται στο τρικλινές Κ.Σ. με Ο.Σ.Χ. P-1.



Σχήμα 96. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPh_2]_2$

Πίνακας 31 Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPh_2]_2$

Ni—P1 ⁱ	2.2391 (9)	P1—C7	1.832 (3)
Ni—P1	2.2391 (9)	P1—C1	1.833 (3)
Ni—Se	2.2961 (5)	P2—N	1.586 (3)
Ni—Se ⁱ	2.2961 (5)	P2—C19	1.808 (3)
Se—P2	2.2098 (10)	P2—C13	1.811 (3)
P1—N	1.639 (3)		

Πίνακας 32 Επιλεγμένες γωνίες δεσμών της δομής του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(Se)NPh_2]_2$

P1 ⁱ —Ni—P1	180.00 (3)	C7—P1—C1	104.76 (14)
P1 ⁱ —Ni—Se	88.84 (3)	N—P1—Ni	114.63 (9)
P1—Ni—Se	91.16 (3)	C7—P1—Ni	113.31 (11)
P1 ⁱ —Ni—Se ⁱ	91.16 (3)	C1—P1—Ni	113.91 (10)
P1—Ni—Se ⁱ	88.84 (3)	N—P2—C19	109.61 (16)
Se—Ni—Se ⁱ	180.0	N—P2—C13	111.09 (15)
P2—Se—Ni	98.04 (3)	C19—P2—C13	106.08 (15)
N—P1—C7	105.45 (14)	N—P2—Se	111.33 (10)
N—P1—C1	103.72 (14)	C19—P2—Se	111.29 (11)
P2—N—P1	118.42 (15)	C13—P2—Se	107.31 (11)

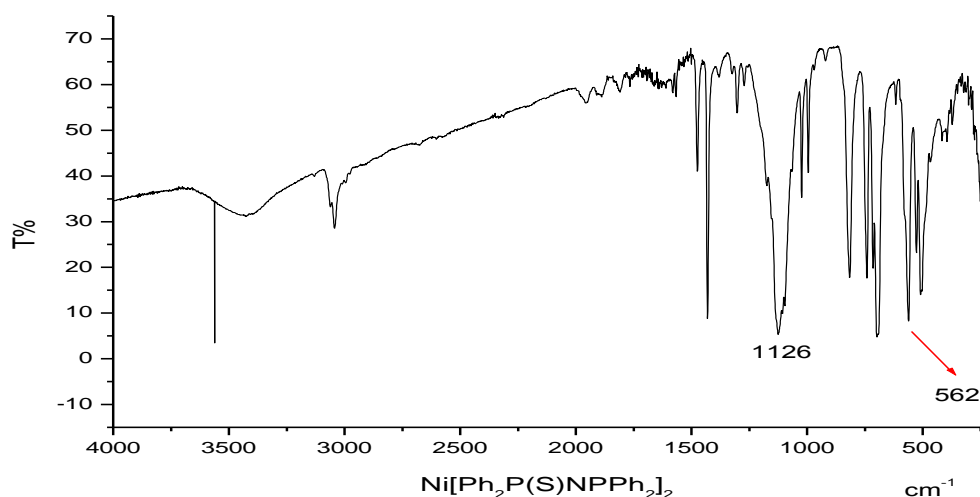
Και οι δύο δεσμοί P-Se είναι 2.296 Å, ενώ οι δεσμοί Ni-P είναι 2.239 Å. Τιμές που βρίσκονται πολύ κοντά στις αντίστοιχες τιμές 2.305 Å και 2.239 Å, του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}^i\text{Pr}_2]_2$,⁽²⁹⁾ το οποίο συνετέθη το 2008. Οι τιμές των γωνιών Se-Ni-P και P-N-P (91.16° και 118.42°) είναι επίσης παρόμοιες με το σύμπλοκο $\text{Ni}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}^i\text{Pr}_2]_2$. Συνεπώς η διαφοροποίηση των περιφερειακών αλκυλίων (Ph ή ⁱPr) δεν επηρεάζει καθόλου τα δομικά χαρακτηριστικά. Η συγκεκριμένη παρατήρηση έρχεται σε αντίθεση με την διαφορά που παρουσιάζουν τα αντίστοιχα συμπλόκα με εξαμελείς δακτυλίους $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$ και $\text{Ni}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})^i\text{Pr}_2]_2$. Ενώ το πρώτο εξ αυτών κρυσταλλώνεται ως τετραεδρικό⁽¹¹⁸⁾ το δεύτερο παρουσιάζει πολυμορφισμό και κρυσταλλώνεται είτε ως τετραεδρικό είτε ως επίπεδο τετραγωνικό (στον κόρο NiSe_4).⁽²⁷⁾

Οι δεσμοί N-P στο σύμπλοκο $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$ ⁽¹¹⁸⁾ είναι σχεδόν ισοδύναμοι (1.600 Å και 1.602 Å), ενώ στο σύμπλοκο που μελετάμε δηλ. το $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}^i\text{Pr}_2]_2$ δεν είναι (P2-N, 1.586 Å και P1-N, 1.639 Å). Εδώ θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι ο εγγύς του Se δεσμός P-N είναι ισχυρότερος ενώ ο άλλος ασθενέστερος σε σχέση με το δεσμό P-N του $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$. Σχετικό με το παραπάνω φαινόμενο είναι και το γεγονός ότι ο δεσμός Ni-Se στο $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}^i\text{Pr}_2]_2$ (2,296 Å) είναι κοντύτερος κατά 0,054 Å σε σχέση με τον αντίστοιχο δεσμό στο $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$ (2.350 Å) ενώ δεσμός Ni-P του $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}^i\text{Pr}_2]_2$ (2.239 Å) είναι κατά 0,02 Å μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο δεσμό στο $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{PNP}^i\text{Pr}_2]_2$ (2.222 Å)⁽¹²²⁾ Οι συγκεκριμένες διαφορές θα πρέπει να αποδοθούν στην ηλεκτραρνητικότητα του Se. Καθώς το Se αντλεί ηλεκτρονική πυκνότητα τόσο από το Ni όσο και από τον P2 ισχυροποιούνται οι δεσμοί Ni-Se, Se-P2 και N-P2 ενώ ελαττώνεται η ηλεκτρονική πυκνότητα των δεσμών Ni-P1 και P1-N οι οποίοι και εξασθενούν.

Ο υποκαταστάτης κρυσταλλώνεται ως πολύκρυσταλλικό στερεό με αποτέλεσμα να μην υπάρχει δομή, όμως μπορούμε να συγκρίνουμε τον P-Se του συμπλόκου με τον αντίστοιχο δεσμό του ελεύθερου υποκαταστάτη $[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})^i\text{Pr}_2]$ ⁽³⁾ στον οποίο ο δεσμός P-Se είναι κατά μέσο όρο 2.093 Å. Τα μήκη δεσμών P-N είναι 1.6125 Å ενώ στον υποκαταστάτη είναι 1.682 Å. Από τις παραπάνω μετρήσεις γίνεται φανερό ότι ο δεσμός P-Se που

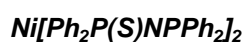
θεωρείται διπλός στον υποκαταστάτη κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί, ενώ οι δεσμοί της ομάδας P-N-P ισχυροποιούνται. Αυτό είναι λογικό αν σκεφτούμε ότι τα Se θα πρέπει να δώσουν ηλεκτρονική πυκνότητα στο κατιόν Ni^{2+} , ενώ συγχρόνως το ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού N-H το οποίο παραμένει στο σύμπλοκο κατά την αποπρωτονίωση, διαχέεται προς τους φωσφόρους.

9.10. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου



Σχήμα 97. Φάσμα IR του συμπλόκου $Ni[Ph_2P(S)NPh_2]_2$

Πίνακας 33 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου

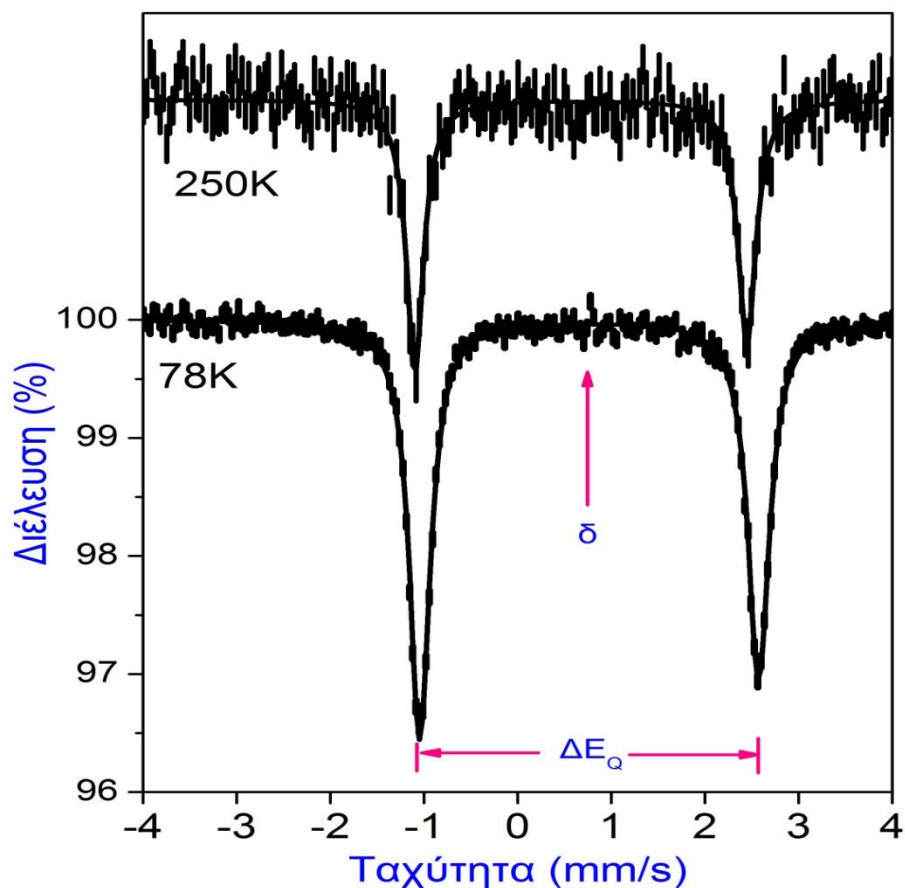


Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu(P-N-P)$	1126
$\nu(P-S)$	562

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του συμπλόκου. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1126 cm^{-1} . Στον υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 782 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-Se σημειώνεται στα 562 cm^{-1} έναντι των 648 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Οι μετατοπίσεις είναι αναμενόμενες καθώς κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί ο διπλός δεσμός P-Se του υποκαταστάτη και

ενισχύονται οι δεσμοί στην P-N-P ομάδα καθώς διαχέεται π ηλεκτρονική πυκνότητα κατά μήκος του εξαμελούς δακτυλίου.

9.11. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου



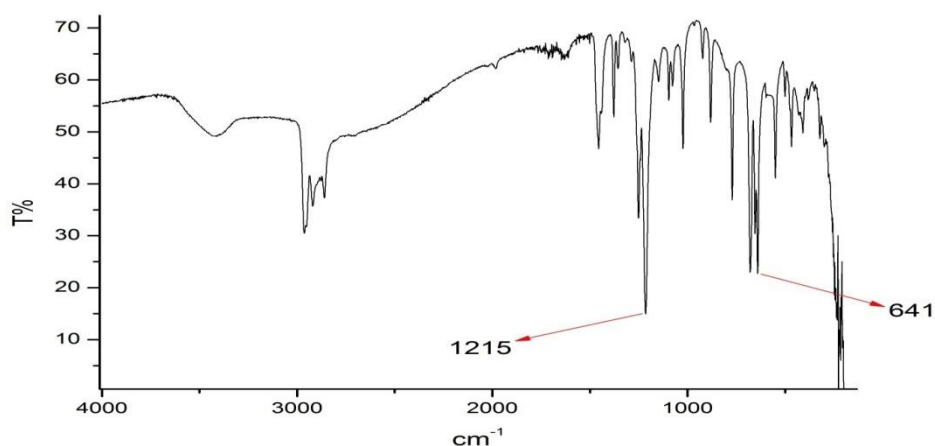
Σχήμα 98. Φάσμα Mössbauer του συμπλόκου $Fe[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$ στους 78K και 250 K.

Πίνακας 34 Παράμετροι Mössbauer του συμπλόκου $Fe[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$

T (K)	δ (isomer shift) (mm/s)	ΔE_Q (quadruple splitting) (mm/s)
78	0.76	3.62
250	0.67	3.55

Τα φάσματα Mössbauer του συμπλόκου $Fe[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$ δείχνουν πως πρόκειται για καθαρό δείγμα που περιέχει αποκλειστικά Fe^{2+} . Το πρώτο φάσμα ελήφθη στους 78 K ενώ το δεύτερο στους 250 K. Οι γραμμές είναι αρκετά στενές, συνεπώς πρόκειται για αρκετά ομοιογενές υλικό. Η ισομερής μετατόπιση δείχνει τετραεδρικό δισθενή σίδηρο υψηλού spin ($S = 2$), σε περιβάλλον με Se. Η άμεση πληροφορία από αυτό το γεγονός είναι ότι έχουμε d_{z^2} βασική τροχιακή κατάσταση η οποία είναι αρκετά απομονωμένη από τις άλλες. Η ΔE_Q δεν παρουσιάζει σοβαρή θερμοκρασιακή εξάρτηση.

9.12. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου



Σχήμα 99. Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $Fe[Pr_2P(S)NP(S)Pr_2]_2$

Πίνακας 35 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου



Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu_{as}P-N-P$	1215
ν_{PS}	641

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του συμπλόκου. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1215 cm^{-1} . Στον υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 933 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-S σημειώνεται στα 641 cm^{-1} έναντι των 677 cm^{-1} του

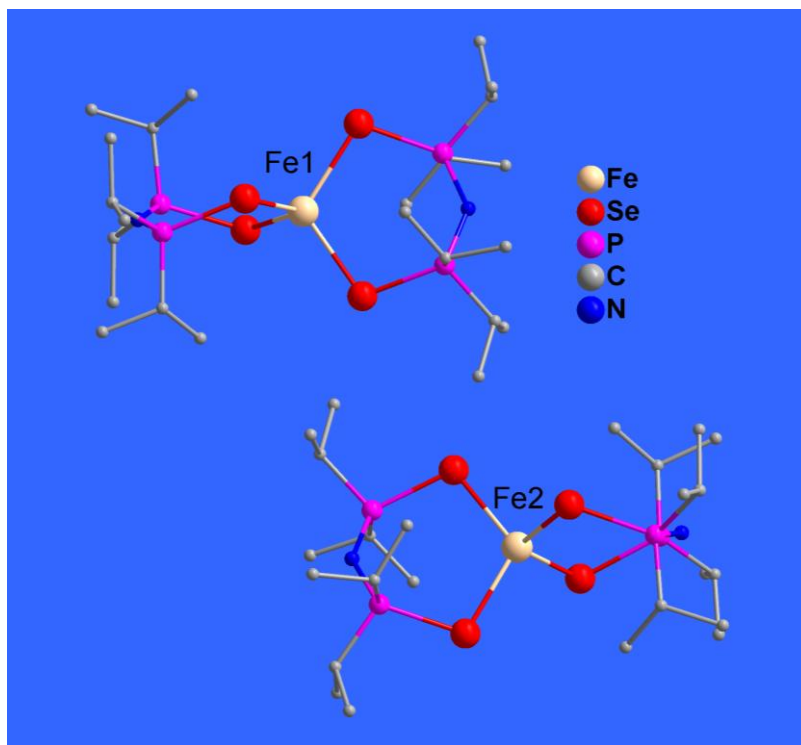
υποκαταστάτη. Οι μετατοπίσεις είναι αναμενόμενες καθώς κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί ο διπλός δεσμός P-S του υποκαταστάτη και ενισχύονται οι δεσμοί στην P-N-P ομάδα καθώς διαχέεται π ηλεκτρονική πυκνότητα κατά μήκος του εξαμελούς δακτυλίου.

9.13. Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής των ισοδομικών συμπλόκων

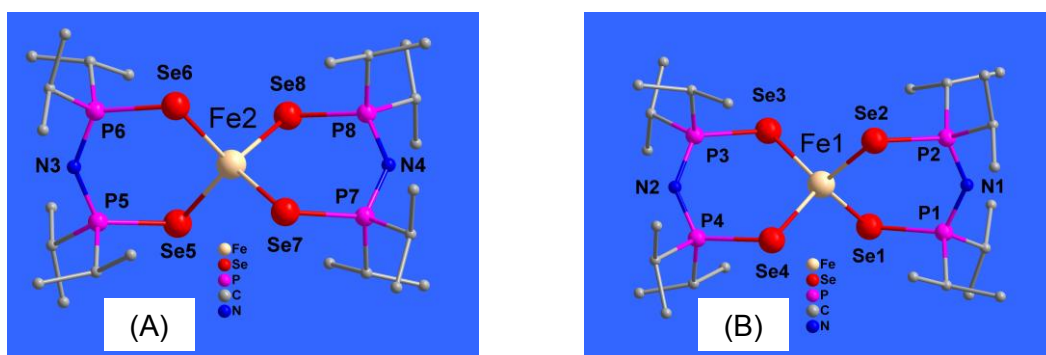


Στην δομή των ραβδοειδών άχρωμων κρυστάλλων του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ περιέχονται διακριτά μονομερή μόρια με τον κεντρικό πυρήνα του FeSe_4 να είναι τετραεδρικής γεωμετρίας (T_d). Η δομή περιγράφεται στο Μονοκλινές Κρυσταλλικό Σύστημα (Κ.Σ.) και η Ομάδα Συμμετρίας Χώρου (Ο.Σ.Χ.) είναι η μη κεντροσυμμετρική $P 2_1$. Στην ασύμμετρη μονάδα της κυψελίδας υπάρχουν δύο συμμετρικά ανεξάρτητα μόρια $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$. Στον Πίνακα του Παραρτήματος I, δίνονται οι τιμές βασικών κρυσταλλογραφικών παραμέτρων της δομής και στους Πίνακες 36-37 παρατίθενται οι τιμές κρυσταλλογραφικών παραμέτρων και για τα μήκη και τις γωνίες δεσμών της δομής. Η κρυσταλλική δομή αυτής της ένωσης είναι ισοδομική με τη δομή του συμπλόκου με θείο ($\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$), η οποία επίσης κρυσταλλώνεται στη μη κεντροσυμμετρική συμμετρία $P2_1$. Στα Σχήματα 100 έως 103 παρουσιάζονται οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ και ($\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$) αντίστοιχα. Η δομή του συμπλόκου με Se, διαφέρει όμως από τις αντίστοιχες ενώσεις τετραεδρικής γεωμετρίας $\text{Fe}[\text{PhP}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$ και $\text{Fe}[\text{PhP}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$, οι οποίες κρυσταλλώνονται στο Τρικλινές Κ.Σ., με Ο.Σ.Χ. την $P-1$, και οι οποίες μεταξύ τους είναι επίσης ισοδομικές. Τέλος θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η πρώτη παρεμφερής χημική ένωση του Fe(II) που συνετέθη το 1971 ήταν η $\text{Fe}[\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Me}_2]_2$ επίσης τετραεδρικής γεωμετρίας με Μονοκλινές Κ.Σ. και Ο.Σ.Χ. $P 21/c$. Δεν μπορεί να θεωρηθεί ισοδομική με τις ενώσεις που μελετάμε ($\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ και $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$) καθώς ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας (2103.09 \AA^3) της είναι κατά πολύ μικρότερος σε σχέση με τον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας τόσο της ένωσης $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ (3554.98 \AA^3) όσο και της ένωσης $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$ (3470.51 \AA^3). Ο κεντρικός πυρήνας FeS_4 και του

συμπλόκου $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$ είναι τετραεδρικής γεωμετρίας (T_d). Στον Πίνακα του Παραρτήματος I, δίνονται οι τιμές των βασικών κρυσταλλογραφικών παραμέτρων της δομής του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$ ενώ στους Πίνακες 36-37 παρατίθενται οι τιμές για τα μήκη και της γωνίες δεσμών του συμπλόκου.



Σχήμα 100. Τα δύο ανεξάρτητα μόρια που συνθέτουν τη μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$



Σχήμα 101. Κρυσταλλική δομή των ανεξάρτητων μορίων (A) και (B) που συγκρυσταλλώνονται στη μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$

Ο δεσμός P-Se είναι κατά μέσον όρο 2.1861 Å όταν στον ελεύθερο υποκαταστάτη ο αντίστοιχος δεσμός είναι 2.100 Å. Τα μήκη δεσμών P-N είναι 1.594 Å ενώ στον υποκαταστάτη είναι 1.690 Å. Από τις παραπάνω τιμές γίνεται φανερό ότι ο δεσμός P-Se που θεωρείται διπλός στον ελεύθερο υποκαταστάτη κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί, ενώ οι δεσμοί της ομάδας P-N-P ισχυροποιούνται. Αυτό είναι λογικό αν σκεφτούμε ότι τα Se θα πρέπει να δώσουν ηλεκτρονική πυκνότητα στο κατιόν Fe^{2+} , ενώ συγχρόνως το ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού N-H το οποίο παραμένει στο σύμπλοκο κατά την αποπρωτονίωση, διαχέεται προς τους φωσφόρους.

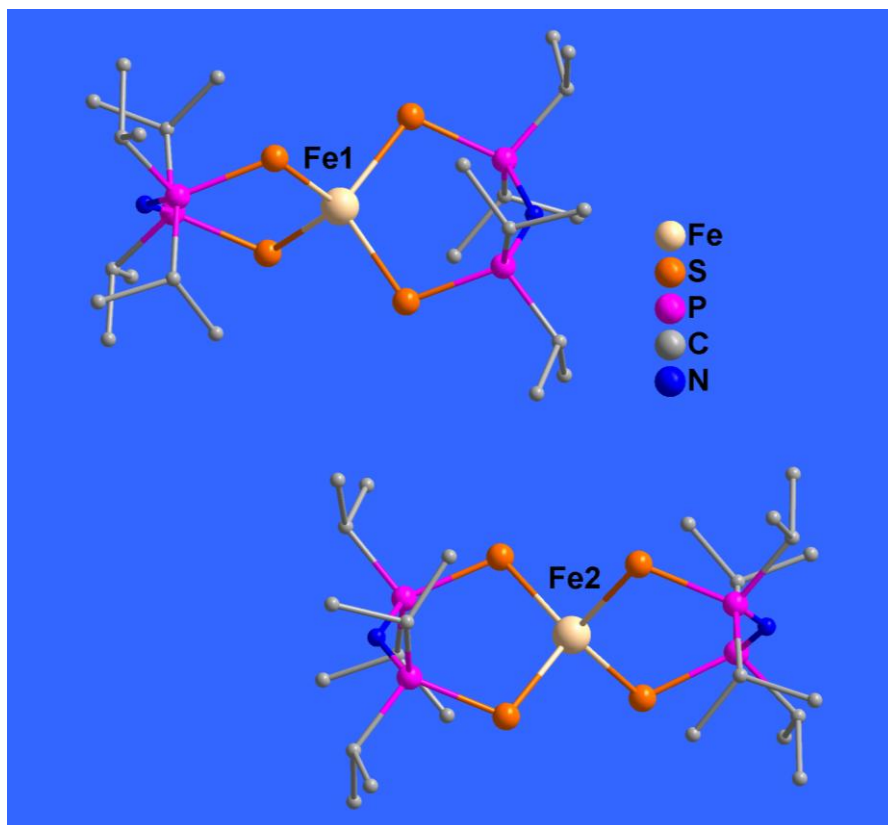
Οι εξαμελείς δακτύλιοι Fe-X-P-N-P-X, με X = Se, S, σχηματίζουν και στις δύο περιπτώσεις ψευδολουτήρα.

Πίνακας 36 Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου $Fe(iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2)_2$

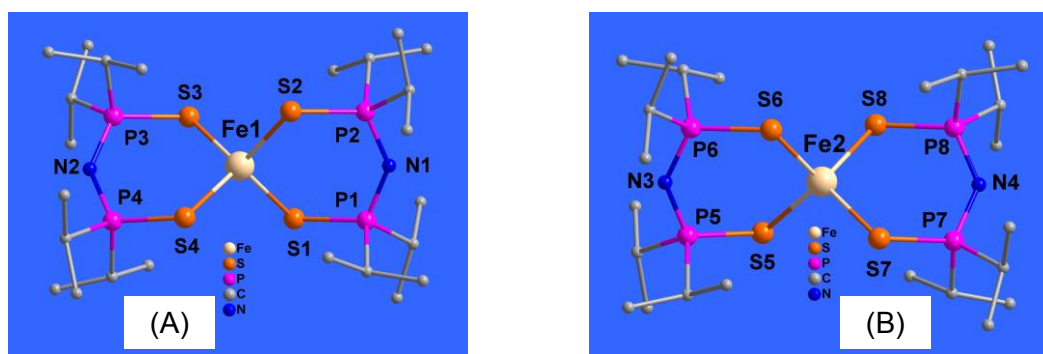
Fe1—Se1	2.4588 (6)	N3—P6	1.591 (3)
Fe1—Se4	2.4721 (6)	P6—C31	1.830 (3)
Fe1—Se2	2.4717 (6)	P6—C34	1.823 (3)
Fe1—Se3	2.4686 (6)	N1—P2	1.595 (3)
Fe2—Se5	2.4660 (6)	P2—C10	1.839 (3)
Fe2—Se6	2.4617 (6)	P2—C7	1.834 (3)
Fe2—Se7	2.4711 (6)	P3—N2	1.592 (3)
Fe2—Se8	2.4748 (6)	P3—C16	1.836 (3)
Se1—P1	2.1819 (9)	P3—C13	1.835 (3)
Se2—P2	2.1920 (9)	P7—N4	1.590 (3)
Se3—P3	2.1862 (9)	P7—C40	1.830 (3)
Se4—P4	2.1844 (9)	P7—C37	1.830 (3)
Se5—P5	2.1874 (9)	N2—P4	1.595 (3)
Se6—P6	2.1872 (9)	P4—C22	1.838 (3)
Se7—P7	2.1819 (9)	P4—C19	1.831 (3)
Se8—P8	2.1881 (9)	N4—P8	1.599 (3)
P1—N1	1.599 (3)	P8—C43	1.838 (3)
P1—C4	1.836 (3)	P8—C46	1.832 (3)
P1—C1	1.827 (3)	P5—C28	1.837 (3)
P5—N3	1.600 (3)	P5—C25	1.827 (3)

Πίνακας 37 Χαρακτηριστικά μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου
 $Fe[jPr_2P(Se)NP(Se)jPr_2]_2$

Se1—Fe1—Se4	114.08 (2)	P3—N2—P4	138.65 (18)
Se1—Fe1—Se2	112.67 (2)	N2—P4—C22	109.55 (16)
Se4—Fe1—Se2	103.02 (2)	N2—P4—C19	106.75 (15)
Se1—Fe1—Se3	100.48 (2)	C22—P4—C19	105.69 (16)
Se4—Fe1—Se3	112.44 (2)	N2—P4—Se4	119.31 (10)
Se2—Fe1—Se3	114.65 (2)	C22—P4—Se4	108.72 (11)
Se5—Fe2—Se6	112.71 (2)	C19—P4—Se4	105.95 (12)
Se5—Fe2—Se7	113.70 (2)	P7—N4—P8	137.87 (17)
Se6—Fe2—Se7	101.97 (2)	N4—P8—C43	110.45 (15)
Se5—Fe2—Se8	103.23 (2)	N4—P8—C46	105.71 (14)
Se6—Fe2—Se8	113.44 (2)	C43—P8—C46	105.95 (15)
Se7—Fe2—Se8	112.20 (2)	N4—P8—Se8	119.48 (10)
P1—Se1—Fe1	103.79 (3)	C43—P8—Se8	108.22 (11)
P2—Se2—Fe1	103.05 (3)	C46—P8—Se8	106.13 (11)
P3—Se3—Fe1	104.09 (3)	C10—P2—C7	105.58 (15)
P4—Se4—Fe1	104.35 (3)	N1—P2—Se2	119.81 (10)
P5—Se5—Fe2	103.78 (3)	C10—P2—Se2	107.90 (10)
P6—Se6—Fe2	104.74 (3)	C7—P2—Se2	105.81 (10)
P7—Se7—Fe2	103.71 (3)	P6—N3—P5	138.64 (17)
P8—Se8—Fe2	103.61 (3)	N3—P6—C31	109.80 (15)
N1—P1—C4	110.23 (15)	N3—P6—C34	106.96 (15)
N1—P1—C1	107.41 (14)	C31—P6—C34	105.82 (15)
C4—P1—C1	105.02 (15)	N3—P6—Se6	119.00 (10)
N1—P1—Se1	118.23 (10)	C31—P6—Se6	108.75 (11)
C4—P1—Se1	109.15 (10)	C34—P6—Se6	105.64 (11)
C1—P1—Se1	105.89 (11)	N2—P3—C16	109.59 (15)
N3—P5—C28	109.94 (15)	N2—P3—C13	107.19 (15)
N3—P5—C25	106.51 (14)	C16—P3—C13	105.54 (16)
C28—P5—C25	105.93 (16)	N2—P3—Se3	119.37 (10)
N3—P5—Se5	119.59 (10)	C16—P3—Se3	109.06 (11)
C28—P5—Se5	108.49 (11)	C13—P3—Se3	105.16 (11)
C25—P5—Se5	105.47 (11)	N4—P7—C40	110.85 (15)
P2—N1—P1	137.45 (17)	N4—P7—C37	106.78 (14)
N1—P2—C10	110.95 (15)	C40—P7—C37	105.46 (15)
N1—P2—C7	105.78 (14)	N4—P7—Se7	118.40 (10)
C37—P7—Se7	105.73 (11)	C40—P7—Se7	108.72 (10)



Σχήμα 102. Τα δύο ανεξάρτητα μόρια που συνθέτουν τη μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου $Fe[iPr_2P(S)NP(S)iPr_2]_2$



Σχήμα 103. Κρυσταλλική δομή των ανεξάρτητων μορίων (A) και (B) που συγκρυσταλλώνονται στη μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου $Fe[iPr_2P(S)NP(S)iPr_2]_2$

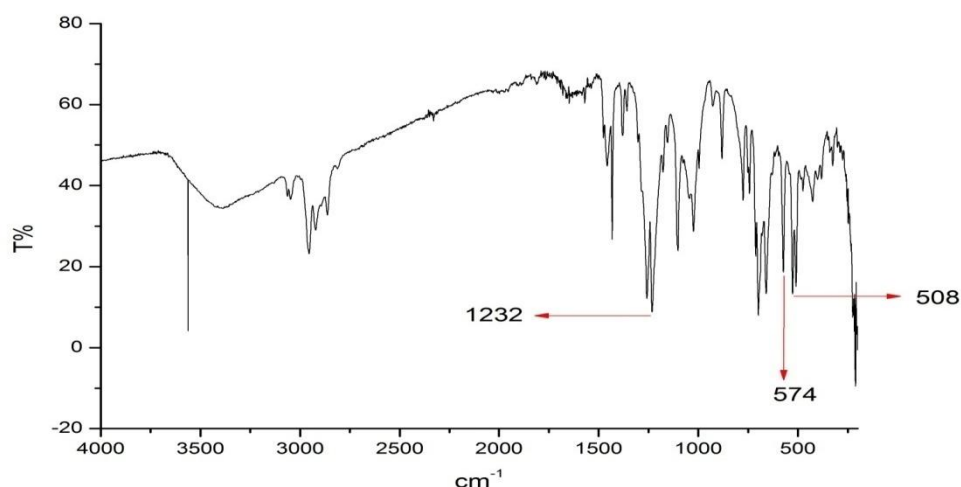
Πίνακας 38 Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου
 $\text{Fe}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$

Fe1—S1	2.3547 (7)	P5—N3	1.593 (2)
Fe1—S3	2.3618 (8)	P5—C25	1.835 (3)
Fe1—S2	2.3651 (7)	P5—C28	1.841 (3)
Fe1—S4	2.3656 (7)	N3—P6	1.595 (2)
Fe2—S6	2.3521 (8)	P6—C31	1.829 (3)
Fe2—S5	2.3592 (7)	P6—C34	1.831 (3)
Fe2—S7	2.3620 (7)	N1—P2	1.591 (2)
Fe2—S8	2.3684 (7)	P2—C7	1.831 (2)
S1—P1	2.0293 (9)	P2—C10	1.838 (3)
S2—P2	2.0374 (9)	P3—N2	1.593 (2)
S3—P3	2.0316 (9)	P3—C13	1.835 (3)
S4—P4	2.0322 (9)	P3—C16	1.836 (3)
S5—P5	2.0350 (9)	P7—N4	1.596 (2)
S6—P6	2.0353 (9)	P7—C37	1.829 (2)
S7—P7	2.0302 (9)	P7—C40	1.834 (3)
S8—P8	2.0334 (9)	N4—P8	1.598 (2)
P1—N1	1.597 (2)	P8—C43	1.835 (3)
P1—C4	1.826 (3)	P8—C46	1.835 (3)
P1—C1	1.832 (3)	P4—C22	1.829 (3)
N2—P4	1.596 (2)	P4—C19	1.830 (3)

Πίνακας 39 Χαρακτηριστικά μεγέθη γωνιών της δομής του συμπλόκου
 $Fe[iPr_2P(S)NP(S)iPr_2]_2$

S1—Fe1—S3	103.14 (3)	N3—P5—C25	107.09 (12)
S1—Fe1—S2	111.21 (3)	N3—P5—C28	109.91 (13)
S3—Fe1—S2	113.02 (3)	C25—P5—C28	105.88 (13)
S1—Fe1—S4	112.74 (3)	N3—P5—S5	119.31 (8)
S3—Fe1—S4	111.04 (3)	C25—P5—S5	105.63 (10)
S2—Fe1—S4	105.88 (3)	C28—P5—S5	108.17 (9)
S6—Fe2—S5	111.21 (3)	P5—N3—P6	136.83 (14)
S6—Fe2—S7	103.97 (3)	N3—P6—C31	109.91 (12)
S5—Fe2—S7	112.60 (3)	N3—P6—C34	107.57 (12)
S6—Fe2—S8	111.86 (3)	P2—N1—P1	136.65 (13)
S5—Fe2—S8	106.54 (3)	N1—P2—C7	106.45 (11)
S7—Fe2—S8	110.78 (3)	N1—P2—C10	110.43 (12)
P1—S1—Fe1	106.39 (3)	C7—P2—C10	105.35 (12)
P2—S2—Fe1	105.79 (3)	N1—P2—S2	119.26 (8)
P3—S3—Fe1	106.50 (3)	C7—P2—S2	106.24 (9)
P4—S4—Fe1	106.81 (3)	C10—P2—S2	108.16 (9)
P5—S5—Fe2	106.62 (3)	C31—P6—C34	105.48 (12)
P6—S6—Fe2	107.06 (3)	N3—P6—S6	118.79 (8)
P7—S7—Fe2	106.12 (3)	C31—P6—S6	108.63 (9)
P8—S8—Fe2	106.25 (3)	C34—P6—S6	105.58 (9)
N1—P1—C4	110.15 (12)	N2—P3—C13	107.38 (12)
N1—P1—C1	107.48 (11)	N2—P3—C16	109.26 (12)
C4—P1—C1	105.04 (12)	C13—P3—C16	105.24 (13)
N1—P1—S1	117.74 (8)	N2—P3—S3	119.13 (9)
C4—P1—S1	109.15 (8)	C13—P3—S3	105.61 (9)
C1—P1—S1	106.45 (9)	C16—P3—S3	109.29 (9)
N4—P7—C37	106.98 (11)	P3—N2—P4	136.80 (14)
N4—P7—C40	110.38 (12)	N2—P4—C22	109.42 (13)
C37—P7—C40	105.03 (12)	N2—P4—C19	106.67 (12)
N4—P7—S7	118.27 (8)	C22—P4—C19	106.08 (13)
C37—P7—S7	106.25 (9)	N2—P4—S4	118.96 (8)
C40—P7—S7	109.04 (8)	C22—P4—S4	108.76 (9)
P7—N4—P8	135.92 (14)	C19—P4—S4	106.18 (9)
N4—P8—C43	110.29 (12)	N4—P8—S8	119.25 (8)
N4—P8—C46	106.03 (12)	C43—P8—S8	108.55 (9)
C43—P8—C46	105.48 (12)	C46—P8—S8	106.30 (9)

9.14. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου



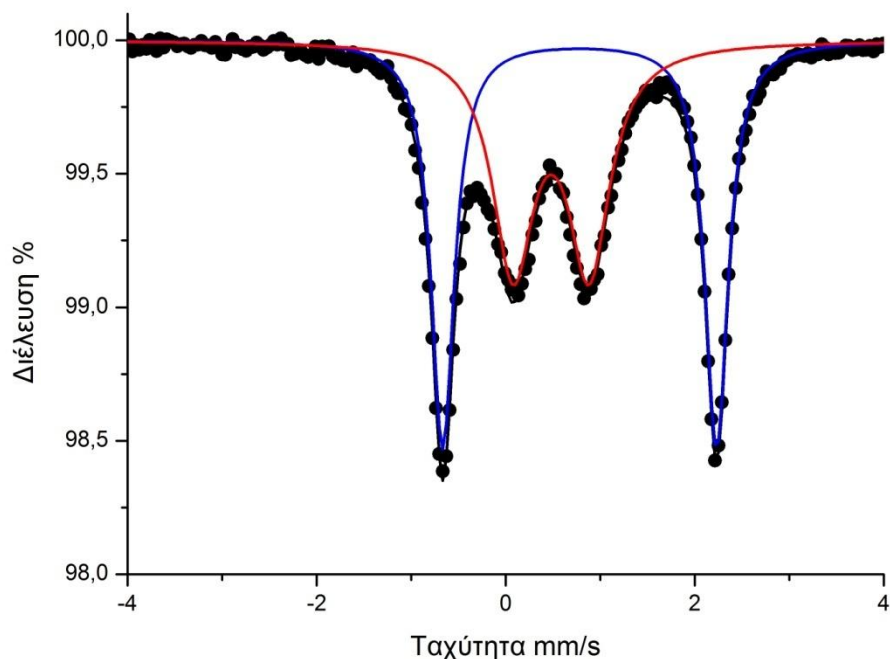
Σχήμα 104. Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})^i\text{Pr}_2]_2$

Πίνακας 40 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου



Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu_{\text{asym}} \text{P-N-P}$	1232
$\nu_{\text{asym}} {}^i\text{Pr-P-S}$	574
$\nu_{\text{asym}} \text{Ph-P-S}$	508

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του συμπλόκου. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1232 cm^{-1} . Στο μετά καλίου άλας του υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 1205 cm^{-1} . Η ασύμμετρη δόνηση τάσης της ομάδας (ν_{asym}) ${}^i\text{Pr-P-S}$ σημειώνεται στα 574 cm^{-1} έναντι των 587 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Η ασύμμετρη δόνηση τάσης της ομάδας (ν_{asym}) Ph-P-S σημειώνεται στα 508 cm^{-1} έναντι των 519 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Οι μετατοπίσεις είναι αναμενόμενες καθώς κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί ο διπλός δεσμός P-S του υποκαταστάτη και ενισχύονται οι δεσμοί στην P-N-P ομάδα καθώς διαχέεται ηλεκτρονική πυκνότητα κατά μήκος του εξαμελούς δακτυλίου.



Σχήμα 105. Φάσμα Mössbauer του συμπλόκου $Fe[Ph_2P(S)NP(S)Pr_2]_2$ στους 78 K.

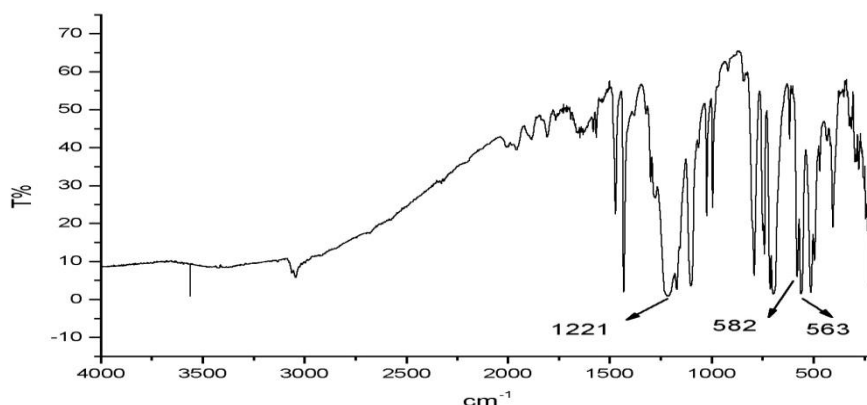
Πίνακας 41 Παράμετροι Mössbauer του συμπλόκου $Fe[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$

	Ποσοστό	T (K)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
Μπλε καμπύλη	(51%)	78	0.78	2.90
Κόκκινη καμπ.	(49%)	78	0.48	0.80

Το φάσματα Mössbauer δείχνουν πως πρόκειται για μίγμα συστημάτων Fe(II) και Fe(III). Ελήφθη στους 78 K. Η μπλέ συνιστώσα αντιστοιχεί σε τετραεδρικό Fe(II) όπως προκύπτει από την ισομερή μετατόπιση, και είναι του συμπλόκου $Fe[Ph_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$.

Η κόκκινη αντιστοιχεί σε οκταεδρικό σύστημα Fe(III) ($S=5/2$) και αποδίδεται σε οξείδωση.

9.15. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου



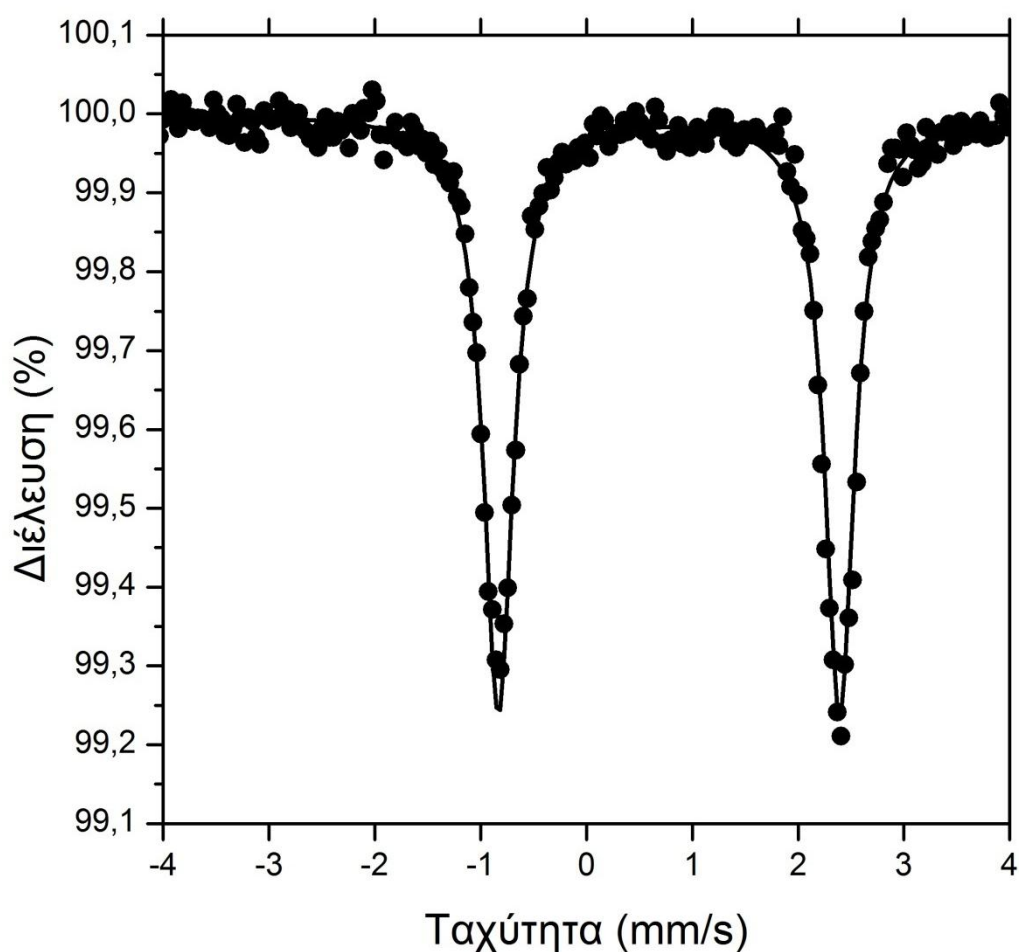
Σχήμα 106. Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$

Πίνακας 42 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu(\text{P-N-P})$	1221
$\nu(\text{P-S})$	563

Το IR φάσμα δείχνει ότι το συμπλόκου έχει σχηματιστεί. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1221 cm^{-1} . Στον υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 926 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-S σημειώνεται στα 563 cm^{-1} έναντι των 648 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Οι μετατοπίσεις είναι αναμενόμενες καθώς κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί ο διπλός δεσμός P-S του υποκαταστάτη και ενισχύονται οι δεσμοί στην P-N-P ομάδα επειδή διαχέεται π ηλεκτρονική πυκνότητα κατά μήκος του εξαμελούς δακτυλίου.

Ελήφθησαν τρία φάσματα Mössbauer στο δείγμα μας, α) στους 4.2 K, β) 77 K, γ) 280 K. Το φάσμα που παρατίθεται είναι των 78 K.



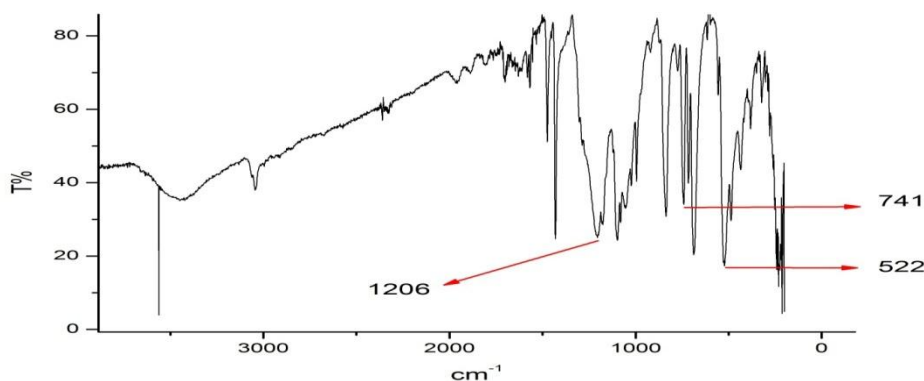
Σχήμα 107. Φάσμα Mössbauer του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ στους 77K

Πίνακας 43 Οι παράμετροι Mössbauer του συμπλόκου $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ στους 4.2 K , 77 K και 280 K.

T (K)	δ (isomer shift)	ΔE_Q (quadruple splitting) mm/s
4.2	0.80	3.24
77	0.78	3.22
280	0.67	3.14

Οι γραμμές στο φάσμα του σχήματος 113 είναι αρκετά στενές που σημαίνει ότι έχουμε αρκετά ομοιογενές υλικό. Το φάσμα δείχνει επίσης ότι ο Fe(II) βρίσκεται σε βασική τροχιακή κατάσταση d_{z^2} η οποία είναι αρκετά απομονωμένη από τις άλλες. Συμπέρασμα: Ο Fe σταθεροποιείται ως Fe(II), και το σύμπλοκο είναι σταθερό ως προς την οξείδωση.

9.16. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου



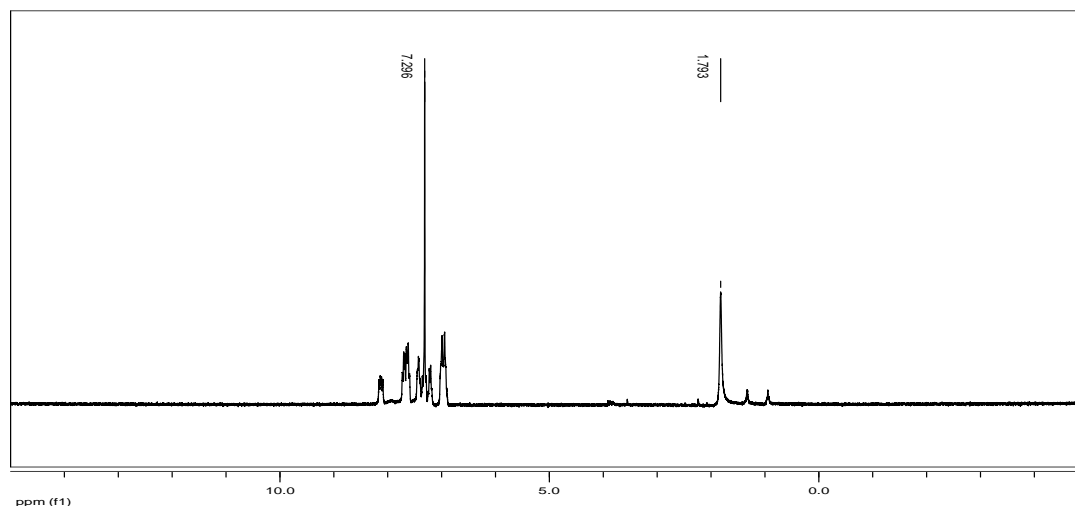
Σχήμα 108. Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})(\text{Ph})_2]_3\text{PF}_6$

Πίνακας 44 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου



Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu_{\text{as}}\text{P-N-P}$	1206
$\nu_{\text{s}}\text{P-N-P}$	741
νPSe	522

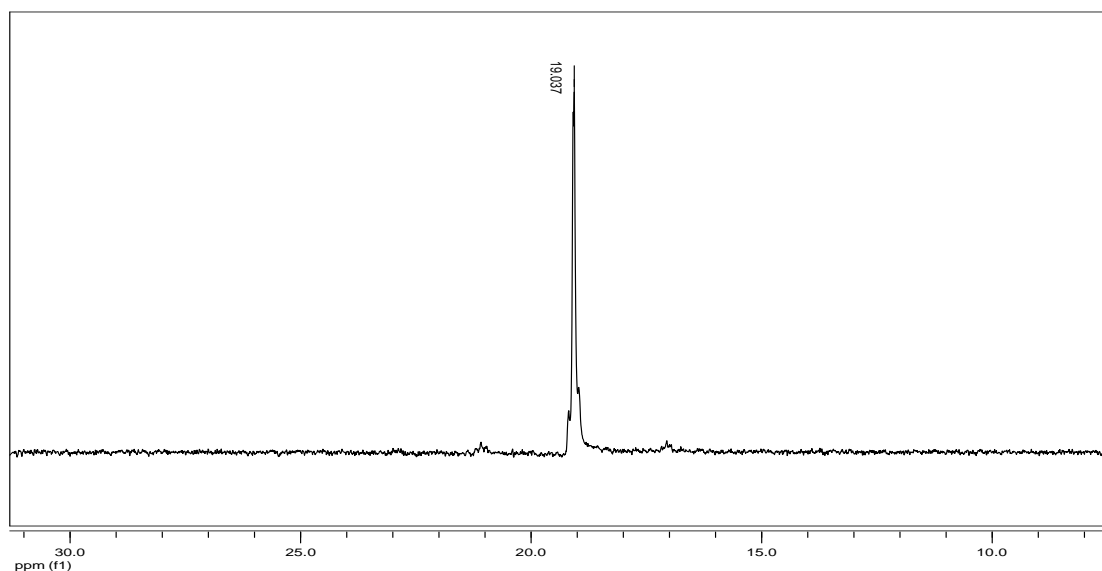
Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του συμπλόκου. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1206 cm^{-1} . Στον υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 1104 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-Se σημειώνεται στα 522 cm^{-1} έναντι των 593 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Οι μετατοπίσεις είναι αναμενόμενες καθώς κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί ο διπλός δεσμός P-Se του υποκαταστάτη και ενισχύονται οι δεσμοί στην P-N-P ομάδα καθώς διαχέεται η ηλεκτρονική πυκνότητα κατά μήκος του εξαμελούς δακτυλίου.



Σχήμα 109. Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})(\text{Ph})_2]_3\text{PF}_6$ σε CDCl_3

Στο φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})(\text{Ph})_2]_3\text{PF}_6$ παρατηρούμε την έλλειψη της κορυφής στα 4.5 ppm, που οφείλεται στο πρωτόνιο της N-H ομάδας. Συνεπώς μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η αποπρωτονίωση έγινε με απόλυτη επιτυχία. Επίσης διακρίνεται ο πολύπλοκος αλληλεπικαλυπτόμενος τύπος σχάσης των πέντε αρωματικών πρωτονίων των βενζολικών δακτυλίων με χημική μετατόπιση 7.4 – 8.2 ppm.

Οι κορυφές μεταξύ 0 και 2 ppm οφείλονται σε παραπροϊόντα. ⁽¹¹⁰⁾⁽¹¹¹⁾



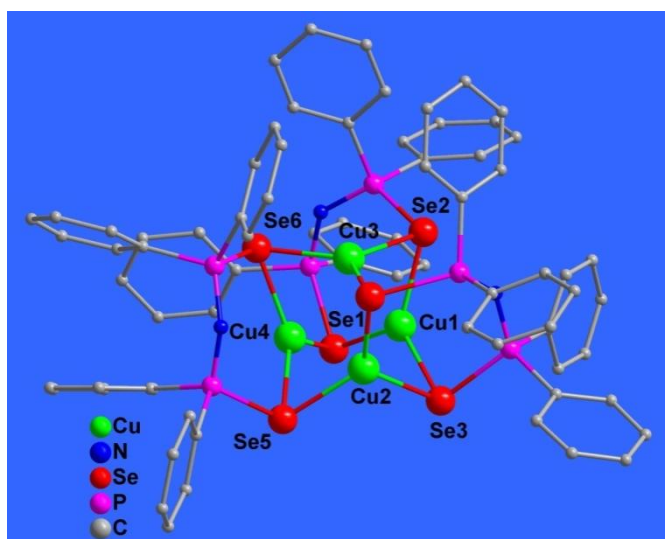
Σχήμα 110. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})(\text{Ph})_2]_3\text{PF}_6$ σε CDCl_3

Το ^{31}P NMR φάσμα παρουσιάζει μία χαρακτηριστική κορυφή στα 19 ppm καθώς το σύμπλοκο έχει δύο ισοδύναμα άτομα φωσφόρου. Επίσης διακρίνονται οι δορυφόροι του Se. Τα σύμπλοκα του Cu(I) είναι συστήματα d^{10} με όλα τα ηλεκτρόνια συζευγμένα άρα αναμένεται να δίνουν κορυφές στη διαμαγνητική περιοχή όπως και έγινε.

9.17. Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του

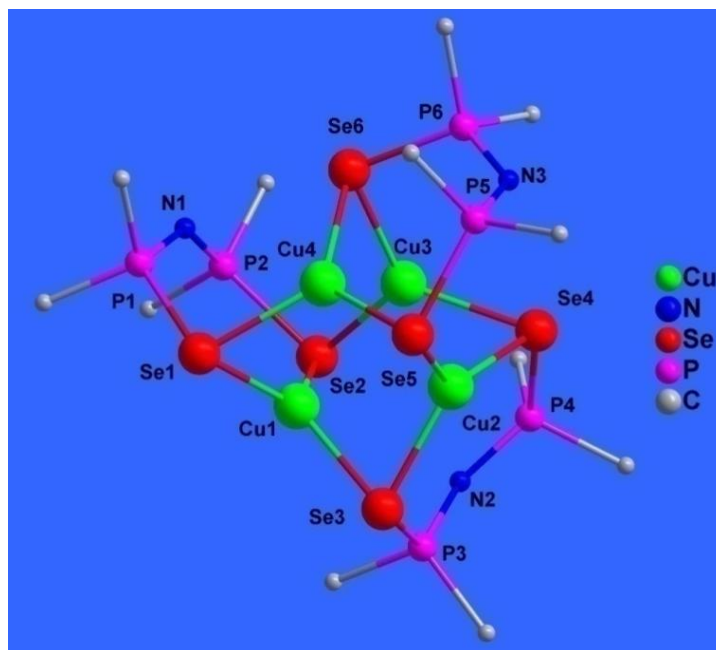


Στην κρυσταλλική δομή των άχρωμων κρυστάλλων του συμπλόκου $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Ph}]_2\text{PF}_6$ περιέχονται διακριτά μονομερή μόρια του συμπλόκου καθώς και αντισταθμιστικά ανιόντα PF_6^- . Η δομή περιγράφεται στο Μονοκλινές Κρυσταλλικό Σύστημα (Κ.Σ.) και η Ομάδα Συμμετρίας Χώρου (Ο.Σ.Χ.) είναι $P2_1/c$. Παρ' όλο που αυτό το σύμπλοκο έχει ξανασυντεθεί⁽⁴⁵⁾, το ενδιαφέρον για την μελέτη αυτού του συμπλόκου έγκειται αφενός μεν σε αυτό καθαυτό το γεγονός της σύνθεσης του λόγω των δυσκολιών που παρουσιάζονται σε όλα τα στάδια σύνθεσης και κρυστάλλωσης του και αφετέρου δε στη μελέτη της επίδρασης του διαφορετικού ανιόντος, PF_6^- , στην παρούσα δομή (BF_4^- , στη δημοσιευμένη δομή), στον τρόπο διάταξης των συμπλόκων στην κυψελίδα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην ίδια εργασία παρουσιάζεται το ανάλογο σύμπλοκο με S αντί για Se, του οποίου η δομή είχε



Σχήμα 111. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Ph}]_2^{2+}$

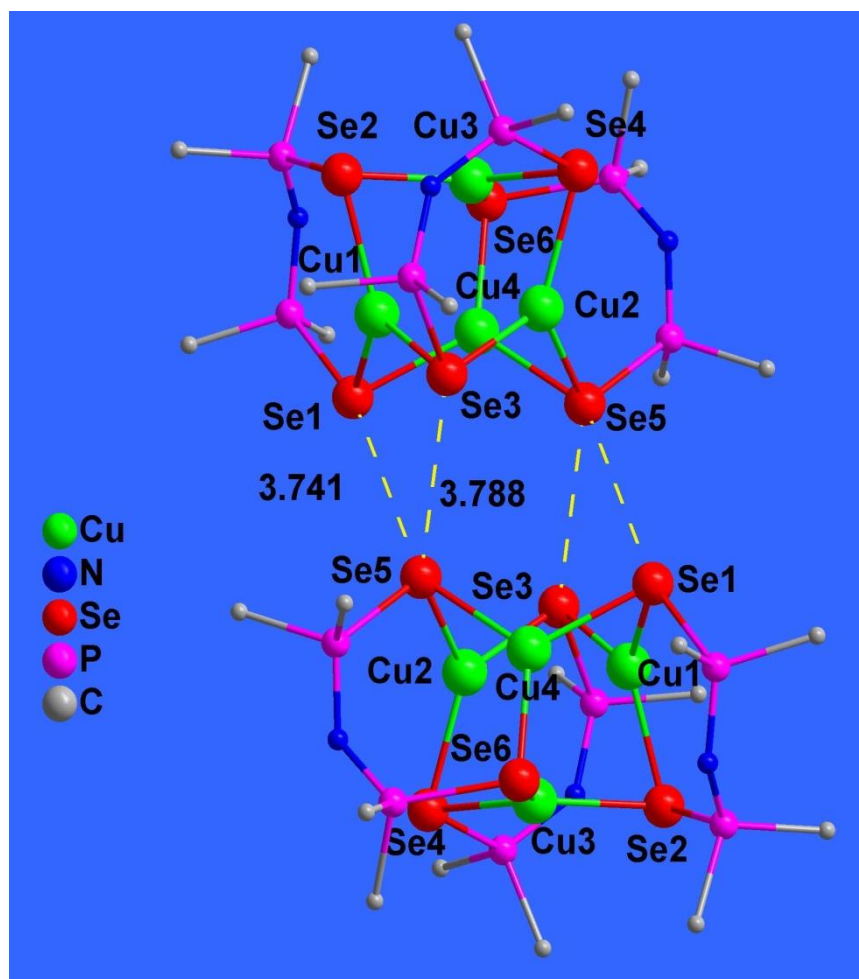
μελετηθεί προγενέστερα με διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα προκειμένου να διερευνηθεί ανάλογα η επίδραση του ανιόντος στη διάταξη των αντίστοιχων συμπλόκων στο κρυσταλλικό πλέγμα της δομής τους⁽¹³¹⁾



Σχήμα 112. Το κεντρικό τμήμα της δομής του συμπλόκου-κατιόντος $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Ph}]_2^{2+}$. Τα φαινύλια των υποκαταστατών έχουν παραληφθεί για να γίνει πιο ευκρινής η εικόνα.

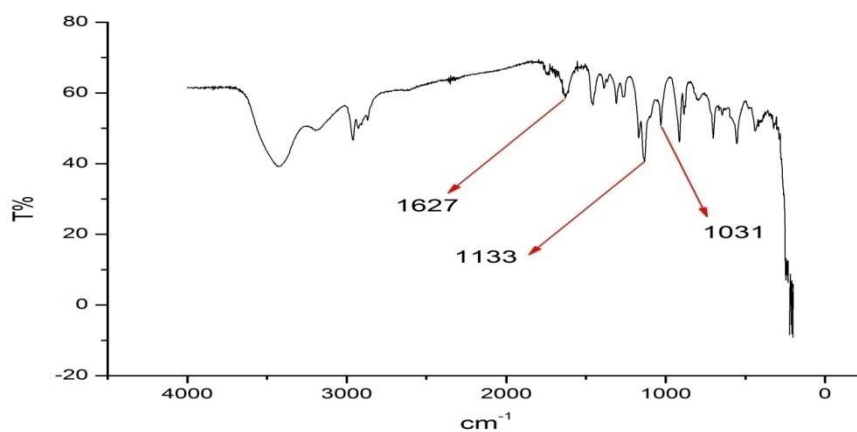
Το σύμπλοκο του κατιόντος αποτελείται από τέσσερα κατιόντα Cu Σχήματα 111-112-113, κάθε ένας από τους οποίους είναι συνδεδεμένος χειλικά με ένα μόριο του υποκαταστάτη μέσω των ατόμων Se. Επίσης κάθε άτομο Se γεφυρώνει δύο κατιόντα Cu.

Οι αποστάσεις Cu–Cu παίρνουν τιμές στην περιοχή 2.703 Å–2.870 Å με το κάτω όριο του εύρους τιμών να είναι μικρότερο από τις αντίστοιχες αποστάσεις Cu–Cu της αναφοράς⁽⁴⁵⁾. Τα 4 κατιόντα Cu βρίσκονται στο κέντρο των ατόμων Se τριγωνικής διάταξης με τους δεσμούς Cu–Se να κυμαίνονται από 2.3618(5) Å έως 2.4079(5) Å και τις γωνίες δεσμών να παίρνουν τιμές στο διάστημα 108.05° (2) έως 128.71° (2). Οι αποστάσεις Se...Se για άτομα Se που ανήκουν στο ίδιο σύμπλοκο κυμαίνονται από 3.858 Å έως 4.292 Å, τιμές που είναι καθαρά μεγαλύτερες από το άθροισμα των ακτίνων van der Waals (3.80 Å, ακτίνα van der Waals Se 1.90 Å)⁽¹³²⁾. Χαρακτηριστικό της δομής αυτού του συμπλόκου είναι ο σχηματισμός διμερών με ανάπτυξη διαμοριακών δεσμών (contacts) μεταξύ κεντροσυμμετρικά συσχετισμένων γειτονικών συμπλόκων, Σχήμα 113. Οι τιμές είναι μικρότερες από το άθροισμα των ακτίνων van der Waals.



Σχήμα 113. Κεντροσυμμετρικά συσχετισμένα σύμπλοκα $\text{Cu}_4[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Se})\text{HNP}(\text{Se})\text{Ph}]_2^{2+}$ που συνδέονται με διαμοριακούς δεσμούς $\text{Se}\cdots\text{Se}$. Τα φαινύλια των υποκαταστατών έχουν παραληφθεί για να γίνει πιο ευκρινής η εικόνα.

9.18. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $\text{CuCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$



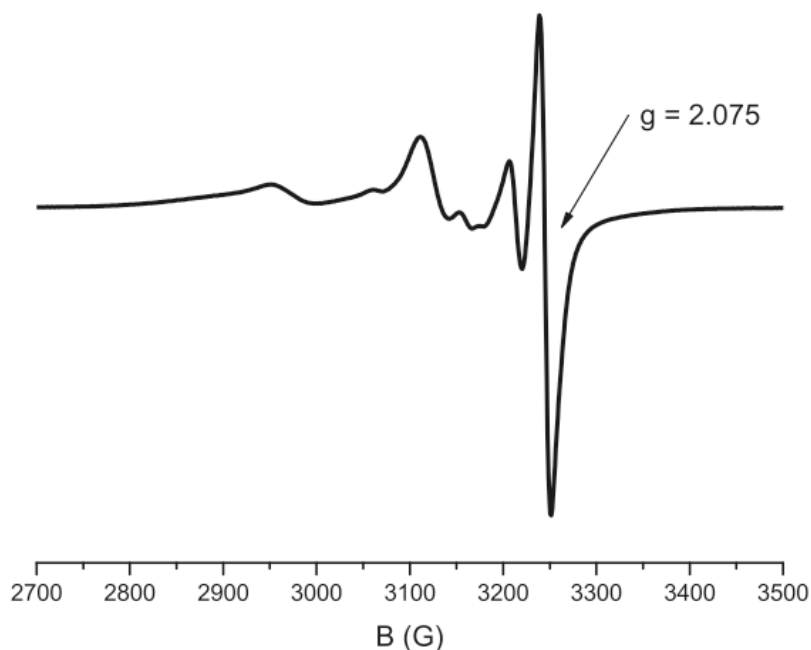
Σχήμα 114. Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $\text{CuCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$

Πίνακας 45 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου



Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\delta\text{N-H}$	1627
$\nu_{\text{as}}\text{P-N-P}$	1133
$\nu\text{P-O}$	1031

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του συμπλόκου. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1133 cm^{-1} . Στον υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 946 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-O σημειώνεται στα 1031 cm^{-1} έναντι των 1117 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Η δόνηση τάσης της ομάδας N-H σημειώνεται στα 1627 cm^{-1} έναντι των 1392 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Οι μετατοπίσεις είναι αναμενόμενες καθώς κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί ο διπλός δεσμός P-O του υποκαταστάτη και ενισχύονται οι δεσμοί στην P-N-P και N-H ομάδα καθώς διαχέεται π ηλεκτρονική πυκνότητα κατά μήκος του εξαμελούς δακτυλίου.



Σχήμα 115. Φάσμα EPR (X-band, 9.42 GHz) σκόνης του συμπλόκου



Πίνακας 46 Παράμετροι Φάσματος EPR του συμπλόκου $\text{CuCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$

Μετρούμενο Μέγεθος	Τιμή
Ισχύς Μικροκυμάτων	20dB – 2,2 mW
Πλάτος Διαμόρφωσης	5 Gpp
Θερμοκρασία	10 K
ν (συχνότητα μικροκυμάτων)	9.42369 GHz

Συμπεράσματα:

Το σήμα είναι αξονικό με $g_{\parallel} < g_{\perp} = 2.075$. Καθώς ο πυρήνας του Cu έχει $I = 3/2$ το φάσμα θα έπρεπε να δείνει τέσσερις κορυφές λόγω υπέρλεπτης υψής όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 5.4. Παρόλα αυτά δε βλέπουμε σε g_{\parallel} αυτές τις τέσσερις κορυφές καθώς ασθενής μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών ιόντων οδηγεί στην εξαφάνιση της υπέρλεπτης υψής του φάσματος. Ανταυτού βλέπουμε πολλές κορυφές οι οποίες οφείλονται σε παγίδευση διαφορετικών διαμορφώσεων του συμπλόκου.

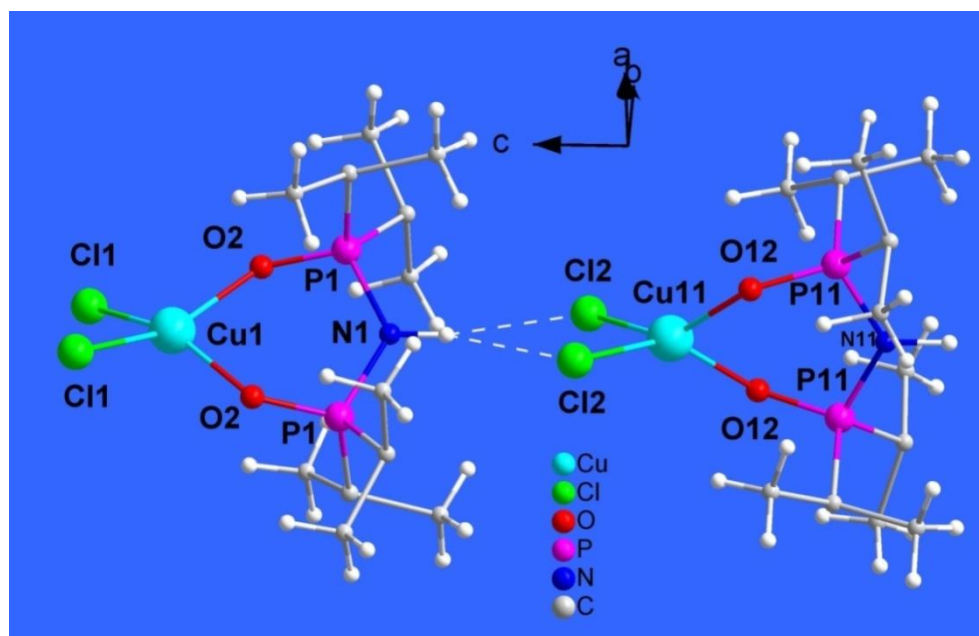
9.19. Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του



Ο υποκαταστάτης $[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$ συμπλέχθηκε και κρυσταλλώθηκε για πρώτη φορά στο εργαστήριό μας στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Στην κρυσταλλική δομή των άχρωμων κρυστάλλων του συμπλόκου $\text{CuCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$ περιέχονται διακριτά μονομερή μόρια παραμορφωμένης τετραεδρικής γεωμετρίας. Στη μοναδιαία κυψελίδα συγκρυσταλλώνονται δύο ελαφρά διαφορετικής γεωμετρίας μονομερή. Η δομή περιγράφεται στο Ορθορομβικό Κρυσταλλικό Σύστημα (Κ.Σ.) και η Ομάδα Συμμετρίας Χώρου (Ο.Σ.Χ.) είναι $Fdd\ 2$. Κάθε σύμπλοκο έχει άξονα συμμετρίας $2^{\text{ης}}$ τάξης ο οποίος είναι παράλληλος προς τον c κρυσταλλογραφικό άξονα και διέρχεται από τις θέσεις των ατόμων $\text{Cu}(1)\dots\text{N}(1)$ του ενός συμπλόκου και από τις θέσεις των ατόμων $\text{Cu}(11)\dots\text{N}(11)$ του δεύτερου συμπλόκου. Οι άξονες συμμετρίας των δύο συμπλόκων ταυτίζονται, Σχήμα 116. Ανάμεσα στο δύο σύμπλοκα αναπτύσσονται $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ υδρογονικοί δεσμοί. Στο Παραρτήματος Α, δίνονται οι τιμές βασικών κρυσταλλογραφικών παραμέτρων της δομής και στους Πίνακες 47-48 παρατίθενται οι τιμές κρυσταλλογραφικών παραμέτρων και για τα μήκη και τις γωνίες δεσμών της δομής. Η Ο.Σ.Χ. της κρυσταλλικής δομής

αυτής της ένωσης διαφέρει από την αντίστοιχη του $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})(\mu\text{-L})]$, η οποία κρυσταλλώνεται στο Μονοκλινές Κ.Σ., με Ο.Σ.Χ. την $P2_1/n$ ⁽¹¹⁹⁾, αλλά και από την $\text{CuCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$ η οποία κρυσταλλώνεται στο Τρικλινές Κ.Σ. με Ο.Σ.Χ., P-1.



Σχήμα 116. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\text{CuCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$

Ο δεσμός P-O είναι κατά μέσον όρο 1.972 Å όταν στον ελεύθερο υποκαταστάτη ο αντίστοιχος δεσμός είναι 1.479 Å. Τα μήκη δεσμών P-N είναι 1.678 Å ενώ στον υποκαταστάτη είναι 1.670 Å. Από τις παραπάνω τιμές γίνεται φανερό ότι ο δεσμός P-O που θεωρείται διπλός στον ελεύθερο υποκαταστάτη κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί, ενώ μια πολύ μικρή εξασθένηση παρατηρείται και στους δεσμούς της P-N-P ομάδας. Αυτό είναι λογικό αν σκεφτούμε ότι το οξυγόνο θα πρέπει να δώσει ηλεκτρονική πυκνότητα στο κατιόν Cu^{2+} , ένα μέρος της οποίας θα αντλήσουν από τον εξαμελή δακτύλιο με αποτέλεσμα την ελαφριά εξασθένηση της P-N-P ομάδας. Εδώ θα πρέπει να επισημάνουμε μία σημαντική διαφορά των συμπλόκων ενώσεων που περιγράψαμε μέχρι τώρα και της συγκεκριμένης. Οι υποκαταστάτες της μορφής $[(\text{Pr})_2\text{P}(\text{X})\text{HNP}(\text{X})(\text{Pr})_2]$, με X = Se, S, Te για να συμπλεχθούν πρέπει να αποπρωτονιωθούν. Ο $[(\text{Pr})_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})(\text{Pr})_2]$ είναι ο πρώτος που συμπλοκοποιείται χωρίς να πρέπει πρωτίστως να αποπρωτονιωθεί. Και μάλιστα ενώ κατά την συμπλοκοποίηση προσετέθη

t-BuOK το σύμπλοκο σχηματίσθηκε με πρωτονιωμένο τον υποκαταστάτη. Έτσι για πρώτη φορά βλέπουμε τους δεσμούς της P-N-P ομάδας να εξασθενούν αντί να ενισχύονται κατά τη συμπλοκοποίηση.

Ο δεσμός Cu-O είναι κατά μέσον όρο 1.973 Å. Τιμή που βρίσκονται πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή 1.970 Å, του συμπλόκου [Cu₂Cl₂(μ-O₂CMe)(μ-L)]⁽¹¹⁹⁾. Οι τιμές της γωνίας O-Cu-O (89.1° και 90.2°) είναι επίσης παρόμοιες με του συμπλόκου [Cu₂Cl₂(μ-O₂CMe)(μ-L)] (90.73°).

Πίνακας 47 Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής του συμπλόκου



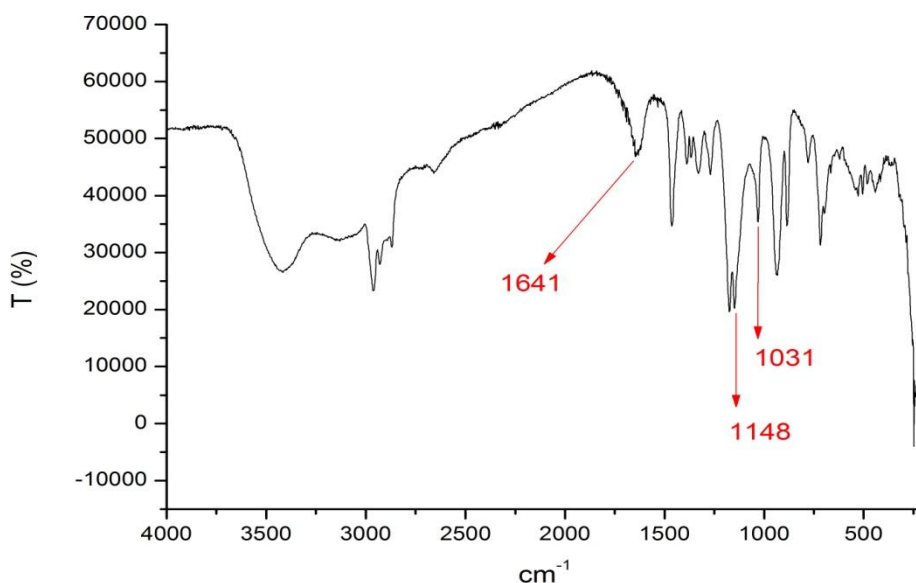
Cu1—O2	1.973 (5)	Cu11—O12 ⁱ	1.972 (4)
Cu1—O2 ⁱ	1.973 (5)	Cu11—O12	1.972 (4)
Cu1—Cl1 ⁱ	2.200 (2)	Cu11—Cl2 ⁱ	2.192 (2)
Cu1—Cl1	2.200 (2)	Cu11—Cl2	2.192 (2)
O2—P1	1.491 (4)	O12—P11	1.497 (4)
P1—N1	1.678 (5)	P11—N11	1.679 (5)
P1—C1	1.769 (7)	P11—C15	1.773 (6)
P1—C5	1.790 (7)	P11—C11	1.787 (7)
N1—P1 ⁱ	1.678 (5)	N11—P11 ⁱ	1.679 (5)

Πίνακας 48 Επιλεγμένες γωνίες δεσμών της δομής του συμπλόκου



O2—Cu1—O2 ⁱ	89.1 (3)	O12 ⁱ —Cu11—O12	90.2 (3)
O2—Cu1—Cl1 ⁱ	153.18 (15)	O12 ⁱ —Cu11—Cl2 ⁱ	97.83 (14)
O2 ⁱ —Cu1—Cl1 ⁱ	94.05 (14)	O12—Cu11—Cl2 ⁱ	143.81 (15)
O2—Cu1—Cl1	94.05 (14)	O12 ⁱ —Cu11—Cl2	143.81 (15)
O2 ⁱ —Cu1—Cl1	153.18 (15)	O12—Cu11—Cl2	97.83 (14)
Cl1 ⁱ —Cu1—Cl1	94.96 (11)	Cl2 ⁱ —Cu11—Cl2	96.18 (14)
P1—O2—Cu1	134.0 (3)	P11—O12—Cu11	129.9 (3)
O2—P1—N1	110.2 (4)	O12—P11—N11	109.2 (4)
O2—P1—C1	110.9 (3)	O12—P11—C15	111.4 (3)
N1—P1—C1	109.2 (3)	N11—P11—C15	109.5 (3)
O2—P1—C5	111.5 (3)	O12—P11—C11	112.1 (3)
N1—P1—C5	107.9 (3)	N11—P11—C11	106.0 (3)
P1 ⁱ —N1—P1	124.5 (6)	P11—N11—P11 ⁱ	123.5 (6)

9.20. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων



Σχήμα 117. Φάσμα υπέρυθρου των συμπλόκων $\text{CoCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$ και $\text{Co}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]_3\text{CoCl}_4$

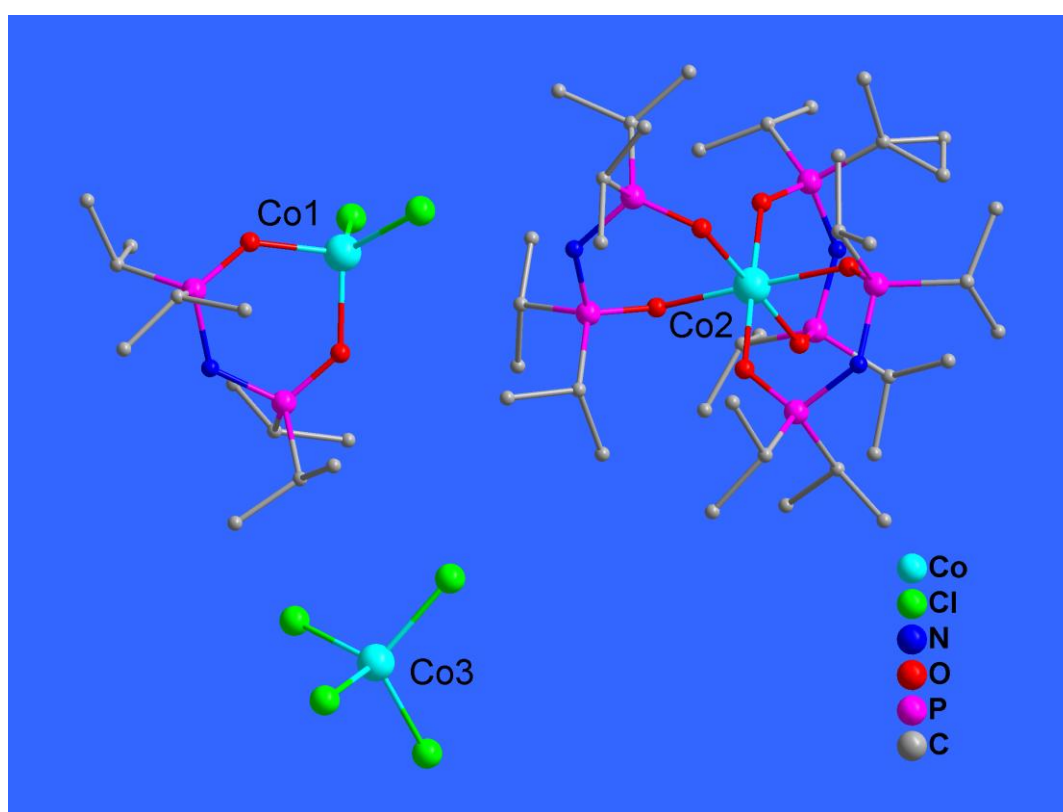
Πίνακας 49 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $\text{CoCl}_2[(\text{Pr})_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})(\text{Pr})_2]$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\delta\text{N-H}$	1641
$\nu_{\text{as}}\text{P-N-P}$	1148
$\nu\text{P-O}$	1031

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του συμπλόκου. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1148 cm^{-1} . Στον υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 946 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-O σημειώνεται στα 1031 cm^{-1} έναντι των 1117 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Η δόνηση τάσης της ομάδας N-H σημειώνεται στα 1641 cm^{-1} έναντι των 1392 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Οι μετατοπίσεις είναι αναμενόμενες καθώς κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί ο διπλός δεσμός P-O του υποκαταστάτη και ενισχύονται οι δεσμοί στην P-N-P και N-H ομάδα καθώς διαχέεται π ηλεκτρονική πυκνότητα κατά μήκος του εξαμελούς δακτυλίου.

9.21. Περιγραφή της δομής των συμπλόκων $\text{CoCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$ και $\text{Co}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]_3\text{CoCl}_4$

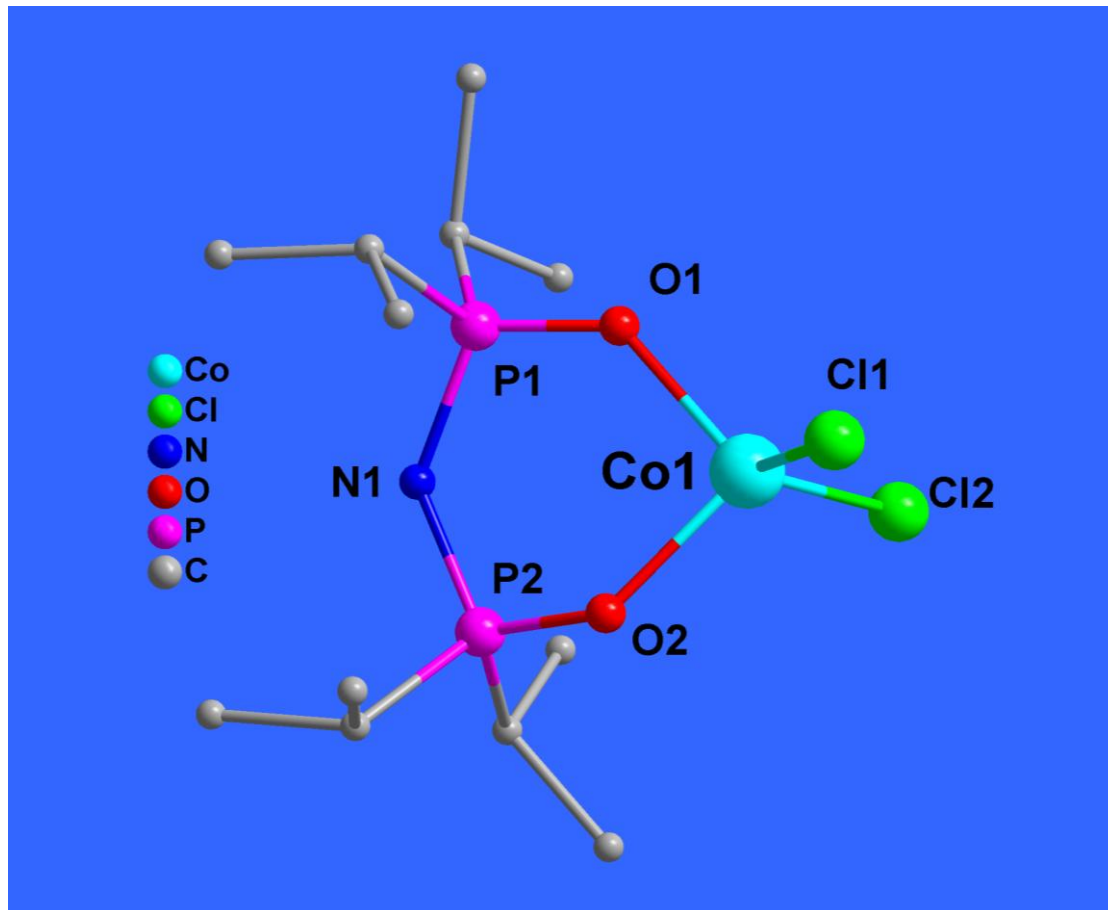
Στην ασύμμετρη μονάδα δόμησης των μπλε κρυστάλλων περιέχονται τρία ανεξάρτητα καθορισμένα σώματα. Ένα μόριο το $\text{CoCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$ και δύο ιόντα το $\text{Co}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]_3^{2+}$ και το CoCl_4^{2-} . Το μόριο $\text{CoCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$ έχει κόρο CoO_2Cl_2 τετραεδρικής γεωμετρίας. Συνδέεται με έναν ουδέτερο χηλικό υποκαταστατή και δύο Cl^- . Στο $\text{Co}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]_3^{2+}$ κατιόν που έχει κόρο CoO_6 με οκταεδρική γεωμετρία, το Co^{2+} ενώνεται με τρεις ουδέτερους χηλικούς υποκαταστάτες.



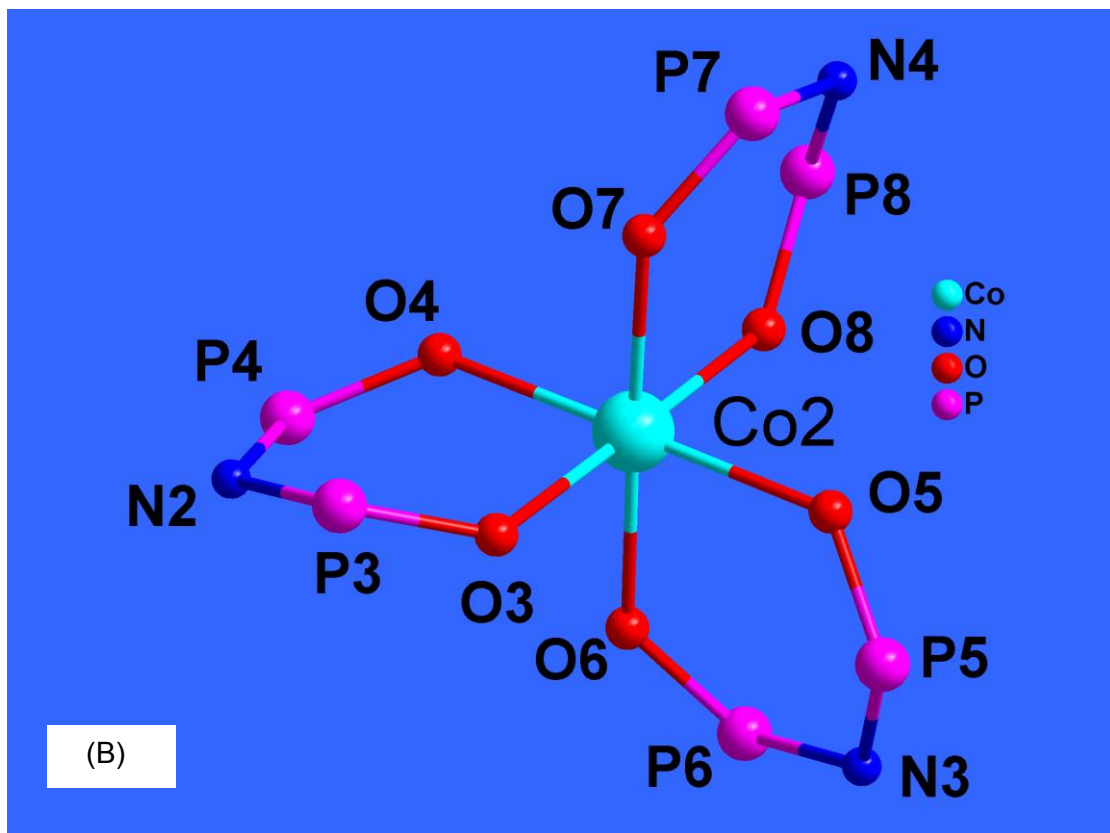
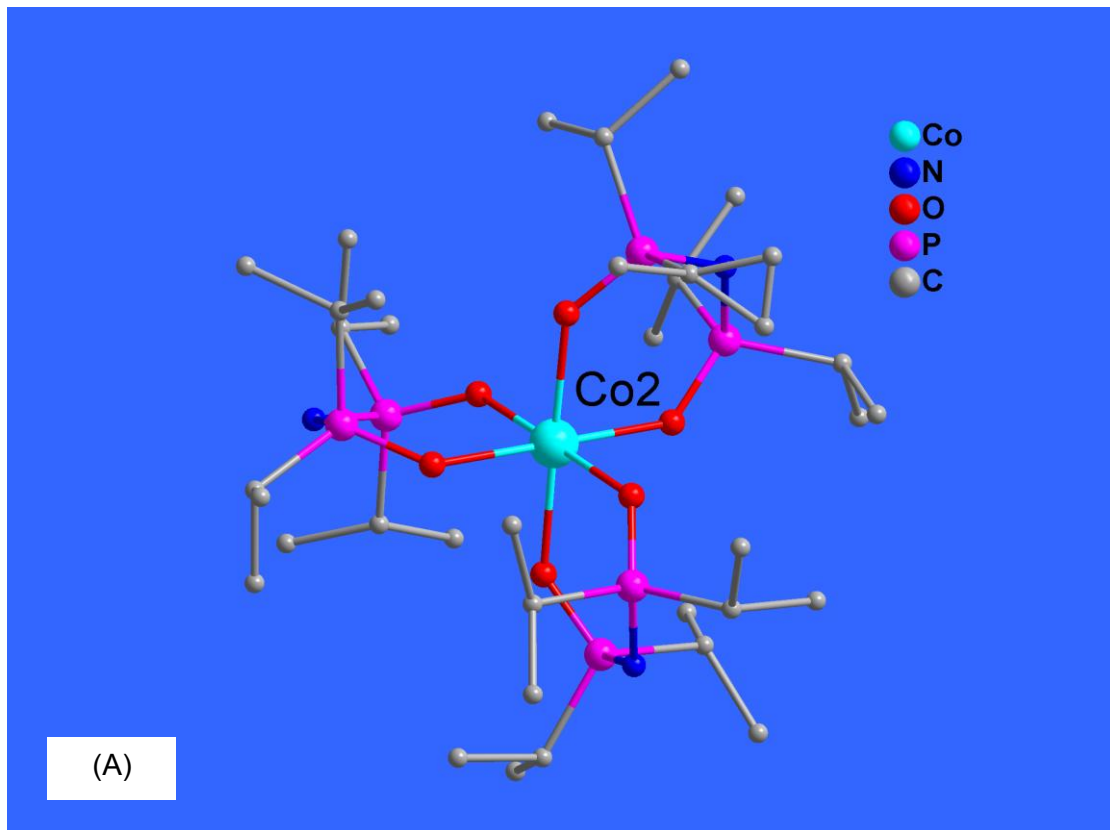
Σχήμα 118. Η ασύμμετρη μονάδα δόμησης των μπλε κρυστάλλων εντός της οποίας περιέχονται τα τρία ανεξάρτητα καθορισμένα σώματα. Το μόριο $\text{CoCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$ και τα δύο ιόντα το $\text{Co}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]_3^{2+}$ και το CoCl_4^{2-} .

Είναι κεντροσυμμετρικό με το Co^{2+} να βρίσκεται στο κέντρο συμμετρία με αποτέλεσμα οι τρεις εξαμελείς δακτύλιοι του να είναι πανομοιότυποι.. Το ανιόν CoCl_4^{2-} δρά αντισταθμιστικά στο κατιόν. Η δομή περιγράφεται στο Τρικλινές Κρυσταλλικό Σύστημα (Κ.Σ.) και η Ομάδα Συμμετρίας Χώρου (Ο.Σ.Χ.) είναι P-1. Στο Παραρτήματος Α, δίνονται οι τιμές βασικών κρυσταλλογραφικών

παραμέτρων της δομής και στους Πίνακες 50-51-52-53 παρατίθενται οι τιμές κρυσταλλογραφικών παραμέτρων και για τα μήκη και της γωνίες δεσμών της δομής.



Σχήμα 119. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\text{CoCl}_2[(\text{Pr})_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})(\text{Pr})_2]$



Σχήμα 120. Κρυσταλλική δομή του σύμπλοκου ιόντος, $\text{Co}[\text{}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{}^i\text{Pr}_2]_3^{2+}$ A) με ισοπροπύλια, B) χωρίς τα ισοπροπύλια

Πίνακας 50 Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής των συμπλόκων



Co1—O1	1.978 (5)	O1—P1	1.486 (5)
Co1—O2	1.979 (4)	O2—P2	1.499 (5)
Co1—Cl2	2.219 (2)	P1—C5	1.797 (9)
Co1—Cl1	2.244 (2)	P1—C2	1.795 (8)
N1—P1	1.679 (5)	P2—C11	1.797 (7)
N1—P2	1.679 (5)	P2—C8	1.809 (7)

Πίνακας 51 Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών της δομής των συμπλόκων



Co2—O8	2.070 (4)	P5—C29	1.809 (7)
Co2—O6	2.099 (4)	P6—C35	1.803 (7)
Co2—O7	2.102 (4)	P6—C32	1.832 (8)
Co2—O3	2.107 (4)	P7—C41	1.786 (10)
Co2—O4	2.111 (4)	P7—C38	1.826 (6)
Co2—O5	2.133 (4)	P8—C44	1.804 (6)
N2—P3	1.667 (6)	P8—C47	1.809 (7)
N2—P4	1.684 (5)	Co3—C113	2.269 (2)
N3—P5	1.666 (5)	Co3—C111	2.2822 (18)
N3—P6	1.671 (5)	Co3—C112	2.2843 (17)
N4—P7	1.676 (5)	Co3—C110	2.2947 (17)
N4—P8	1.680 (5)	A1—A2	1.82 (4)
O3—P3	1.497 (4)	A2—A4	1.27 (4)
O4—P4	1.494 (4)	A4—A5	1.90 (5)
O5—P5	1.479 (4)	A5—A7	1.47 (6)
O6—P6	1.489 (4)	A6—A7	1.37 (6)
O7—P7	1.487 (4)	P4—C20	1.825 (7)
O8—P8	1.497 (4)	P5—C26	1.803 (8)
P3—C17	1.778 (8)	P4—C23	1.821 (6)
P3—C14	1.809 (8)		

Πίνακας 52 Επιλεγμένες γωνίες δεσμών της δομής των συμπλόκων



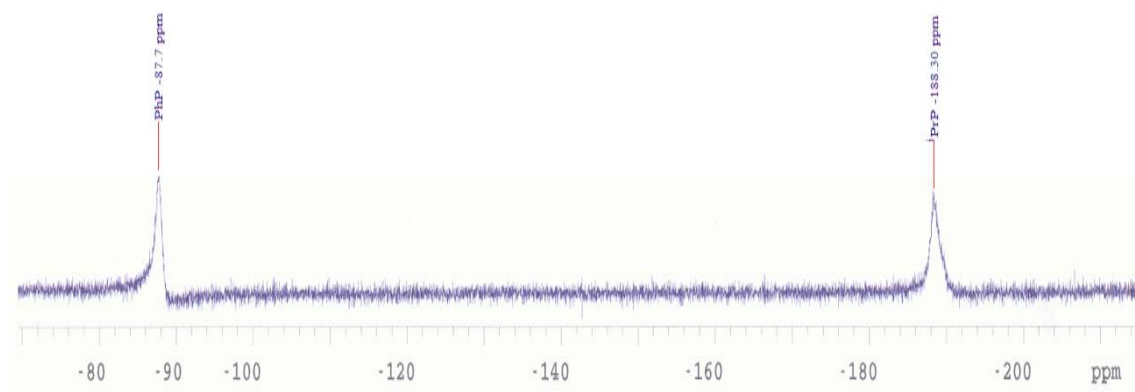
O1—Co1—O2	94.24 (19)	N1—P1—C5	108.7 (3)
O1—Co1—Cl2	112.2 (2)	O1—P1—C2	112.1 (4)
O2—Co1—Cl2	110.55 (17)	N1—P1—C2	105.4 (3)
O1—Co1—Cl1	111.92 (18)	C5—P1—C2	107.9 (5)
O2—Co1—Cl1	110.90 (16)	O2—P2—N1	110.2 (3)
Cl2—Co1—Cl1	115.14 (10)	O2—P2—C11	110.2 (3)
P1—N1—P2	129.7 (3)	N1—P2—C11	110.4 (3)
P1—O1—Co1	133.0 (3)	O2—P2—C8	114.0 (3)
P2—O2—Co1	131.5 (3)	N1—P2—C8	107.6 (3)
O1—P1—N1	112.6 (3)	O1—P1—C5	109.9 (4)

Πίνακας 53 Επιλεγμένες γωνίες δεσμών της δομής των συμπλόκων



O8—Co2—O6	91.93 (15)	O3—P3—N2	112.2 (3)
O8—Co2—O7	87.71 (15)	O3—P3—C17	112.5 (4)
O6—Co2—O7	178.73 (17)	N2—P3—C17	103.3 (4)
O8—Co2—O3	178.74 (17)	O3—P3—C14	110.6 (3)
O6—Co2—O3	87.75 (16)	N2—P3—C14	105.5 (4)
O7—Co2—O3	92.63 (16)	O4—P4—N2	110.9 (3)
O8—Co2—O4	91.14 (16)	O4—P4—C23	112.6 (3)
O6—Co2—O4	91.40 (16)	N2—P4—C23	105.0 (3)
O7—Co2—O4	89.82 (18)	O4—P4—C20	112.2 (3)
O3—Co2—O4	87.65 (16)	N2—P4—C20	103.7 (3)
O8—Co2—O5	88.16 (17)	O5—P5—N3	111.8 (3)
O6—Co2—O5	87.44 (16)	O5—P5—C26	113.4 (3)
O7—Co2—O5	91.33 (18)	N3—P5—C26	103.0 (3)
O3—Co2—O5	93.04 (17)	P5—O5—Co2	130.2 (3)
O4—Co2—O5	178.63 (16)	O6—P6—C32	111.2 (3)
P3—N2—P4	125.6 (3)	N3—P6—C32	105.1 (3)
P5—N3—P6	126.3 (3)	O7—P7—N4	110.3 (2)
P7—N4—P8	125.7 (3)	O7—P7—C41	112.1 (5)
P3—O3—Co2	131.0 (3)	N4—P7—C41	106.1 (4)
P4—O4—Co2	131.6 (2)	O7—P7—C38	109.6 (3)
P8—O8—Co2	132.2 (2)	N4—P7—C38	109.1 (3)
P6—O6—Co2	132.4 (3)	N4—P8—C47	104.4 (3)
P7—O7—Co2	135.7 (2)	O6—P6—C35	113.5 (3)
O5—P5—C29	110.4 (3)	O6—P6—N3	111.1 (2)
N3—P5—C29	106.7 (3)	O8—P8—N4	113.4 (2)

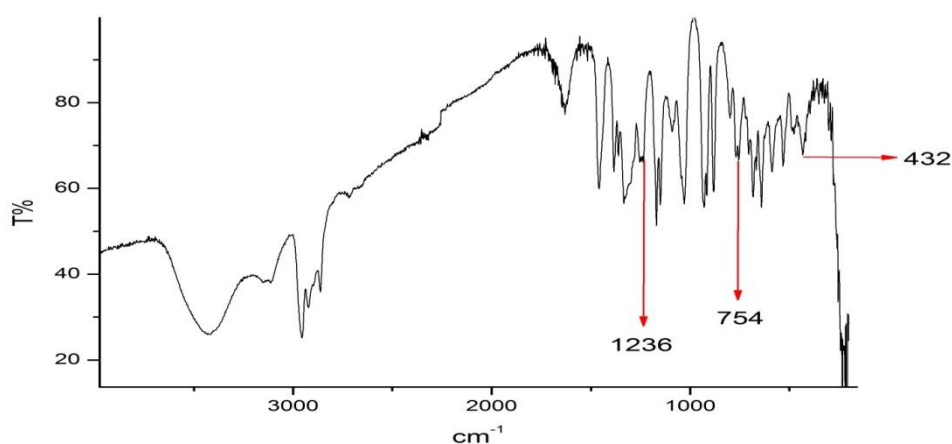
9.22. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $\text{Co}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2)_2$



Σχήμα 121. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $\text{Co}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2)_2$ σε CDCl_3

Το ^{31}P NMR φάσμα παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές καθώς το σύμπλοκο έχει δύο μη ισοδύναμα άτομα P. Και οι δύο κορυφές βρίσκονται στην παραμαγνητική περιοχή και συγκεκριμένα στα -87.7 ppm για το φωσφόρο της Ph-P ομάδας, ενώ η χημική μετατόπιση για τον φωσφόρο τη ομάδας iPr_2P είναι -188.3 ppm. Αυτό αποτελεί στοιχείο για την τετραεδρικότητα του κόρου CoS_4 .

9.23. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου $\text{Ru}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_3$



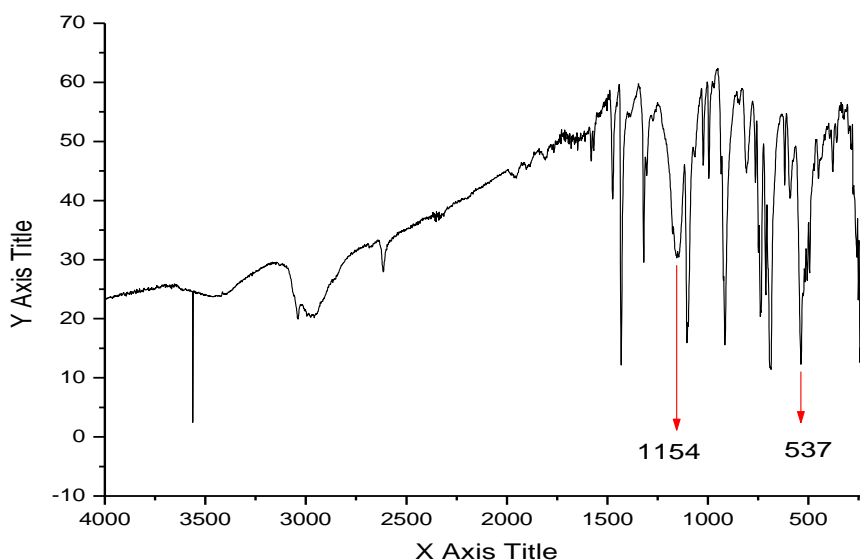
Σχήμα 122. Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $\text{Ru}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_3$

Πίνακας 54 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $Ru[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_3$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu_{as}P-N-P$	1236
$\nu_s P-N-P$	754
νPSe	432

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του συμπλόκου. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1236 cm^{-1} . Στον υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 901 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-Se σημειώνεται στα 432 cm^{-1} έναντι των 488 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Οι μετατοπίσεις είναι αναμενόμενες καθώς κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί ο διπλός δεσμός P-Se του υποκαταστάτη και ενισχύονται οι δεσμοί στην P-N-P ομάδα καθώς διαχέεται π ηλεκτρονική πυκνότητα κατά μήκος του εξαμελούς δακτυλίου.

9.24. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου



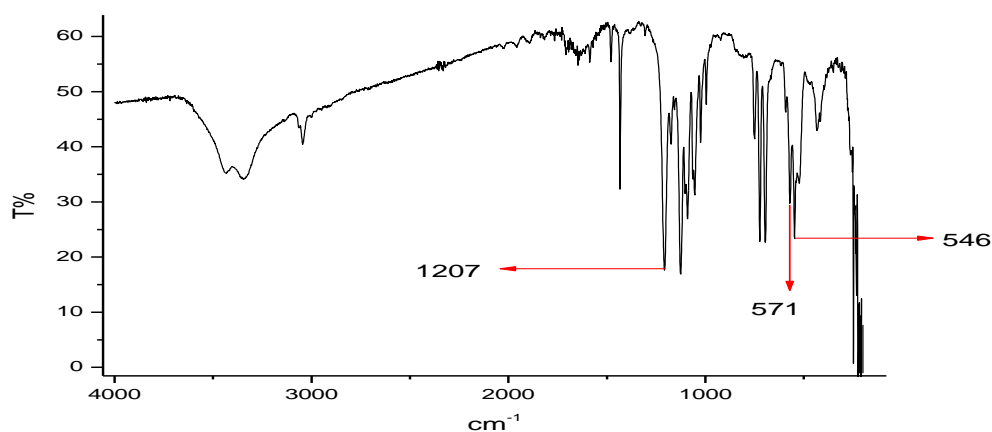
Σχήμα 123. Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $Ru[(Ph)_2P(Se)NP(Se)(Ph)_2]_3$

Πίνακας 55 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $Ru[(Ph)_2P(Se)NP(Se)(Ph)_2]_3$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu_{as}P-N-P$	1154
νPSe	537

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του συμπλόκου. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1236 cm^{-1} . Στον υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 915 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της ομάδας P-Se σημειώνεται στα 537 cm^{-1} έναντι των 593 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Οι μετατοπίσεις είναι αναμενόμενες καθώς κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί ο διπλός δεσμός P-Se του υποκαταστάτη και ενισχύονται οι δεσμοί στην P-N-P ομάδα καθώς διαχέεται ηλεκτρονική πυκνότητα κατά μήκος του εξαμελούς δακτυλίου.

9.25. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου



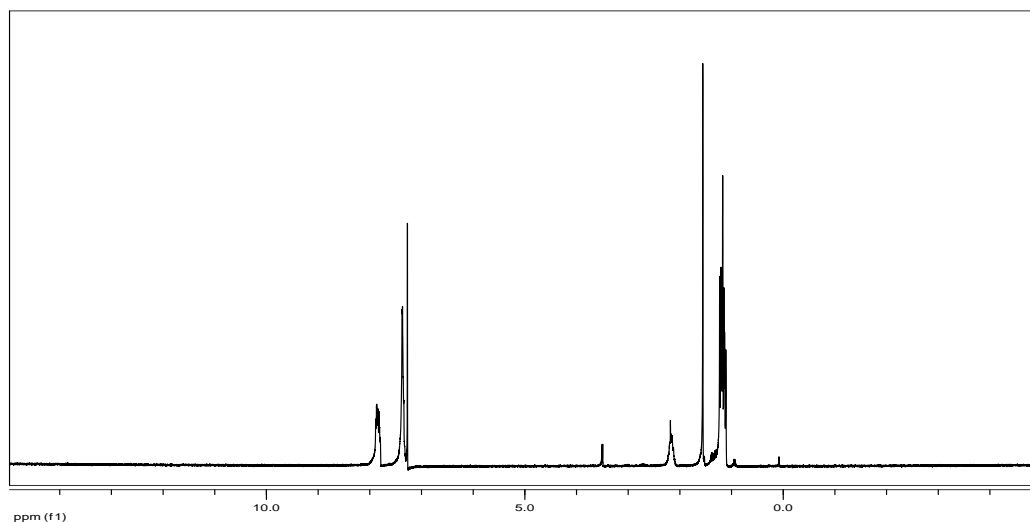
Σχήμα 124. Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου $Ru[(Ph)_2P(S)NP(S)(iPr)_2]_3$

Πίνακας 56 Χαρακτηριστικές κορυφές του IR φάσματος του συμπλόκου $Ru[(Ph)_2P(S)NP(S)(iPr)_2]_3$

Χαρακτηριστικές κορυφές:	cm^{-1}
$\nu_{asym}P-N-P$	1207
$\nu_{asym}iPr-P-S$	571
$\nu_{asym}Ph-P-S$	546

Το IR φάσμα πιστοποιεί την ταυτότητα του συμπλόκου. Για την ομάδα P-N-P παρατηρούμε την ασύμμετρη δόνηση τάσης στα 1207 cm^{-1} . Στο μετά καλίου άλας του υποκαταστάτη η αντίστοιχη δόνηση παρατηρείται στα 1205 cm^{-1} . Η ασύμμετρη δόνηση τάσης της ομάδας (ν_{asym}) $i\text{Pr-P-S}$ σημειώνεται στα 571 cm^{-1} έναντι των 587 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Οι δύο πρώτες μετατοπίσεις είναι αναμενόμενες καθώς κατά τη συμπλοκοποίηση εξασθενεί ο διπλός δεσμός P-S του υποκαταστάτη και ενισχύονται οι δεσμοί στην P-N-P ομάδα καθώς διαχέεται π ηλεκτρονική πυκνότητα κατά μήκος του εξαμελούς δακτυλίου. Η ασύμμετρη δόνηση τάσης της ομάδας (ν_{asym}) Ph-P-S σημειώνεται στα 546 cm^{-1} έναντι των 519 cm^{-1} του υποκαταστάτη. Η συγκεκριμένη μετατόπιση δεν είναι αναμενόμενη, υποδηλώνει πρόβλημα κατά τη συμπλοκοποίηση. Έτσι δεν είναι τυχαίο ότι δεν κρυσταλλώθηκε το συγκεκριμένο σύμπλοκο.

9.26. Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου

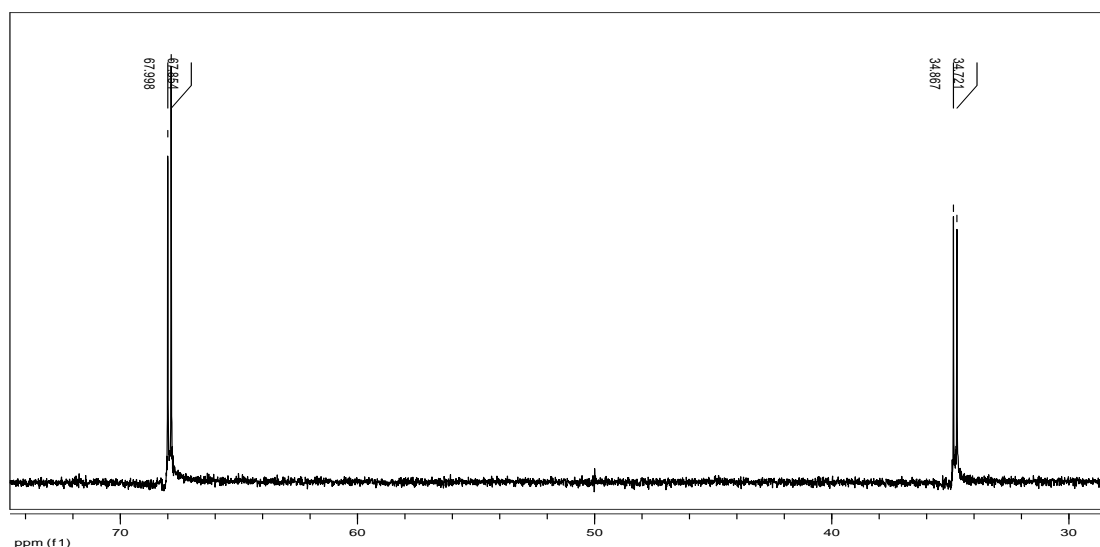


Σχήμα 125. Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $\text{Zn}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})i\text{Pr}_2)_2$ σε CDCl_3

Στο φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $\text{Zn}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})i\text{Pr}_2)_2$ παρατηρούμε την έλλειψη της κορυφής 3-5 ppm, που οφείλεται στο πρωτόνιο της N-H ομάδας. Συνεπώς μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η αποπρωτονίωση έγινε με επιτυχία. Επίσης διακρίνεται ο πολύπλοκος αλληλεπικαλυπτόμενος τύπος

σχάσης των πέντε αρωματικών πρωτονίων των βενζολικών δακτυλίων με χημική μετατόπιση 7.4 – 7.9 ppm.

Η διπλή κορυφή μεταξύ 1 – 2 ppm οφείλεται στα 24 πρωτόνια των μεθυλίων.
(110)(111)



Σχήμα 126. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $\text{Zn}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2)_2$

Πίνακας 57 Χημικές μετατοπίσεις και παράμετροι J για το σύμπλοκο
 $\text{Zn}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2)_2$

^{31}P NMR ppm	$\text{Zn}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2)_2$
<i>iPr</i> -P	68
<i>Ph</i> -P	34,8
J (Hz)	17.5

Το ^{31}P NMR φάσμα παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές στα 68 ppm και 34.8 ppm καθώς ο υποκαταστάτης έχει δύο μη ισοδύναμα άτομα φωσφόρου.

Έστω ότι ο φωσφόρος που είναι συνδεδεμένος με τα **Ph** – είναι ο P_X , ενώ αυτός με τα ισοπροπύλια (**iPr** –) ο P_A , δηλαδή $\text{Ph}_2\text{P}_X(\text{S})\text{NKP}_A(\text{S})\text{iPr}_2$. Το πυρηνικό spin του ^{31}P είναι $\frac{1}{2}$, οπότε υπό την επίδραση του ισχυρότατου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H_0 του NMR φασματοφωτόμετρου, μπορεί να διαταχθεί με δύο τρόπους, είτε παράλληλα, είτε αντιπαράλληλα σε σχέση με το πεδίο⁽¹⁰⁷⁾. Η παράλληλη διευθέτηση είναι χαμηλότερης ενέργειας σε σχέση με την αντιπαράλληλη. Απορρόφηση θα παρατηρηθεί όταν η ενέργεια της

εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι η απαιτούμενη για τη μετάβαση από την παράλληλη στην αντιπαράλληλη διεύθυνση.

Ο P_X έχει μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα από τον P_A , άρα και μεγαλύτερη προστασία, καθώς τα τοπικά μαγνητικά πεδία των ηλεκτρονίων αντιτίθενται και ελαττώνουν το H_o . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο P_X να χρειάζεται μεγαλύτερη ενέργεια για να συντονισθεί σε σχέση με τον P_A και έτσι να υφίσταται **μικρότερη** χημική μετατόπιση. Άρα η κορυφή στα 32.5 ppm αποδίδεται στον P_X και η κορυφή των 68.8 ppm στον P_A .

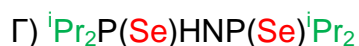
Η κάθε κορυφή διασχίζεται σε διπλέτα με $J = 17.5$ Hz, εξαιτίας της σύζευξης του πυρηνικού spin του ^{31}P που συντονίζεται και απορροφά το φωτόνιο rf, με το πυρηνικό spin του γειτονικού ^{31}P , ο οποίος όπως προαναφέρθηκε μπορεί να πάρει δύο πιθανές διευθετήσεις. Όταν για παράδειγμα το πυρηνικό spin του P_A τοποθετηθεί παράλληλα σε σχέση με το εξωτερικό πεδίο H_o , το ενισχύει και η χημική μετατόπιση του P_X λίγο αυξάνεται, αφού ελαττώνεται η ενέργεια συντονισμού του. Το αντίθετο συμβαίνει όταν το πυρηνικό spin του P_A τοποθετηθεί αντιπαράλληλα σε σχέση με το εξωτερικό πεδίο. Το H_o εξασθενεί με αποτέλεσμα η χημική μετατόπιση του P_X λίγο να ελαττώνεται. Άρα θα δούμε δύο κορυφές αντί για μία που όμως θα βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους. ⁽¹¹⁰⁾⁽¹¹¹⁾

9.27. Σύμπλοκα Λανθανιδών και Ακτινιδών

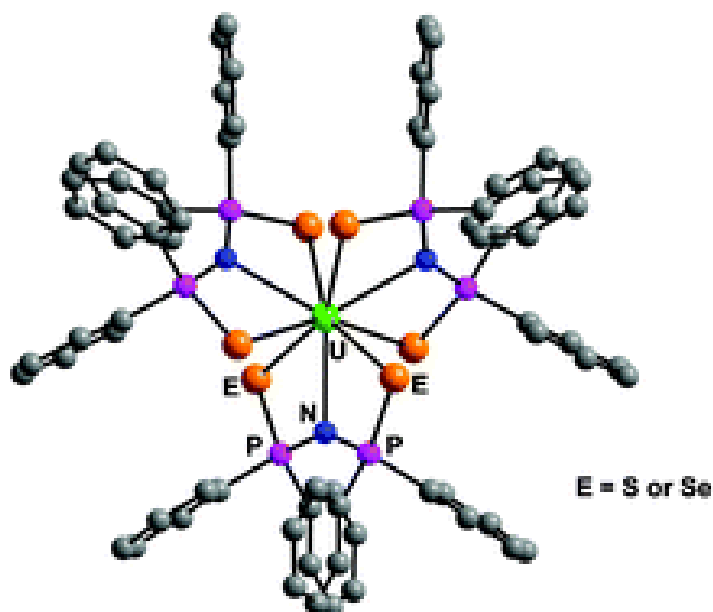
Το εργαστήριο διέθετε ένυδρο χλωριούχο πρασεοδύμιο ($\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), το οποίο χρησιμοποιήθηκε για να αντιδράσει με τους υποκαταστάτες:



Πολλές και υπό διαφορετικές συνθήκες προσπάθειες συμπλοκοποίησης έγιναν με $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ως αρχικό αντιδραστήριο για να συνδεθούν σύμπλοκα του ουρανίου. Οι υποκαταστάτες που επιστρατεύτηκαν για το σκοπό αυτό ήταν:



Η αδυναμία επίτευξης των παραπάνω στόχων οφείλεται στην ακαταλληλότητα προς σύμπλεξη των αντιδραστηρίων τόσο του πρασεοδύμιου ($\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)



όσο και του ουράνιου $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες. Τα σύμπλοκα με λανθανίδες και ακτινίδες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ξεκινούν από $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, όπου $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pu}$ ή U .⁽¹¹⁵⁾⁽¹¹⁶⁾⁽¹¹⁷⁾

Σχήμα 127. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\text{U}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{HNP}(\text{E})\text{Ph}_2]_3$ με $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$. Ιδιαίτερη μνεία θα πρέπει να γίνει στο δεσμο N-U

9.28. Ο υποκαταστάτης $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{C}_2\text{F}_5)_2$

Ένας νέος υποκαταστάτης με τον οποίο υπάρχει μόνο ένα σύμπλοκο του ψευδαργύρου είναι ο $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{C}_2\text{F}_5)_2$. Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης τέθηκε να αντιδράσει με τα παρακάτω αντιδραστήρια πολλές φορές και υπό διαφορετικές συνθήκες:

- A) $\text{Cl}_2\text{Co}(\text{PPh}_3)_2$
- B) FeCl_3
- Γ) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Δ) $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Σε καμία απόπειρα δεν συμπλοκοποιήθηκε ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης. Κατά πάσα πιθανότητα η μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων F τον αδρανοποιούν.

Πιθανόν η σύμπλεξή του με μέταλλα ιδιαίτερα πλούσια σε ηλεκτρονική πυκνότητα όπως το ουράνιο να έδινε αποτελέσματα. Η προσπάθεια με το $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ απέτυχε καθώς τα οξυγόνα του υποκαταστάτη $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ανταγωνίζονταν τα οξυγόνα με τα οποία ήδη ήταν

συνδεδεμένο το ουράνιο στο αρχικό αντιδραστήριο. Τόσο τα οξικά οξυγόνα όσο και τα μοναχικά, του αντιδραστηρίου $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι πλουσιότερα σε ηλεκτρονική πυκνότητα σε σχέση με του υποκαταστάτη. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να μην μπορεί ο υποκαταστάτης να διώξει ούτε τα οξικά ανιόντα ούτε τα ανιόντα οξυγόνου από το ουράνιο. Και εδώ πιθανόν να έδινε αποτελέσματα το $\text{U}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$.⁽¹¹⁵⁾⁽¹¹⁶⁾⁽¹¹⁷⁾

Συμπεράσματα

10.1. Παράγοντες που πιθανόν καθορίζουν την τελική επιλογή της δομής των συμπλόκων των στοιχείων μεταπτώσεως με χηλικούς υποκαταστάτες.

Το εάν ένα σύμπλοκο, θα κρυσταλλωθεί είτε ως επίπεδο τετραγωνικό είτε ως τετραεδρικό είτε με ενδιάμεση γεωμετρία, αποτελεί παλαιό άλυτο πρόβλημα που προσπαθούμε να απαντήσουμε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, τα συμπεράσματα της οποίας μπορούν να συνοψισθούν στο ότι η τελική επιλογή της δομής είναι συνάρτηση πέντε παραγόντων:

1. Το πλήθος των ηλεκτρονίων στη d υποστοιβάδα του μετάλλου.
2. Ηλεκτρικές απώσεις στον κόρο
3. Δυνάμεις van der Waals, μεταξύ των υποκαταστατών.
4. Μέγεθος δακτύλιου.
5. Το επαγωγικό φαινόμενο των αλκυλίων (R-).

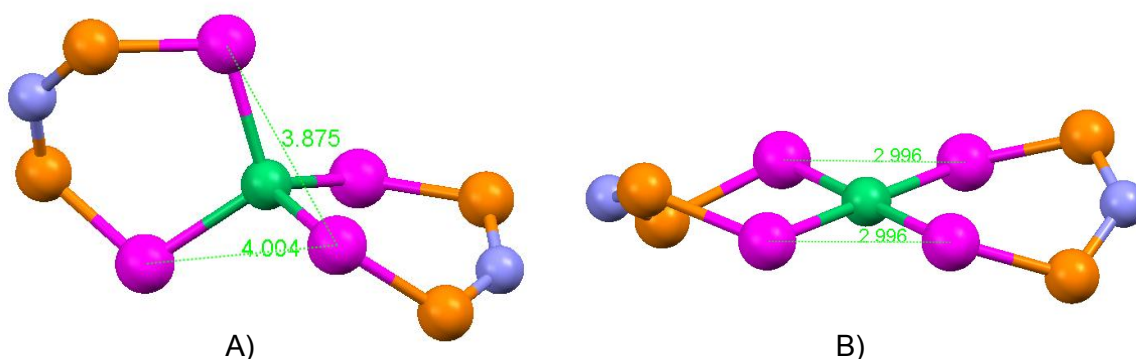
10.2. Γιατί το σύμπλοκο $Ni[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$ μπορεί και κρυσταλλώνεται είτε ως επίπεδο τετραγωνικό είτε ως τετραεδρικό.

Το σύμπλοκο του $Ni[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$ έδωσε δύο ισομερείς δομές. Κρυσταλλώθηκε και ως επίπεδο τετραγωνικό και ως τετραεδρικό. Ο υποκαταστάτης $[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]$ είναι ισχυρός με αποτέλεσμα το e_σ να είναι μεγάλο, γεγονός που ευνοεί το σχηματισμό συμπλόκων χαμηλού spin. Σύμφωνα με τη θεωρία μοριακών τροχιακών για σύστημα d^8 χαμηλού spin όπως είναι το Ni^{2+} , ευνοείται η επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Η θεωρία επιβεβαιώνεται καθώς σχηματίζονται κρύσταλλοι έχοντας τη συγκεκριμένη γεωμετρία και χρώμα πράσινο. Το γεγονός όμως ότι σχηματίζονται συγχρόνως και κρύσταλλοι τετραεδρικής γεωμετρίας αποδεικνύει την ανταγωνιστική δράση ενός δεύτερου φαινομένου, τη στερεοχημική παρεμπόδιση. Η μέχρι τώρα έρευνες είχαν εντοπισθεί στα πλευρικά αλκύλια συνήθως Ph- ή iPr -. Η άποψη που υποστηρίζεται στην παρούσα εργασία είναι ότι οι δεσμοί Ni-Se είναι έντονα πολωμένοι με αποτέλεσμα τα Se να απωθούνται μεταξύ τους εξαιτίας δυνάμεων Coulomb. Το μέγεθος των

απωστικών αυτών δυνάμεων ελαττώνεται δραστικά όταν τα Se απομακρύνονται κατά τη μετάβαση του συστήματος από την τετραγωνική στην τετραεδρική γεωμετρία, καθώς είναι αντιστρόφως ανάλογες του τετραγώνου της μεταξύ των φορτίων απόστασης. Αν υπολογίσουμε το λόγο των απωστικών δυνάμεων στο τετραγωνικό σύμπλοκο F_{D2h} , και στο τετραεδρικό F_{Td} , θα βρούμε:

$$\frac{F_{D2h}}{F_{Td}} = \frac{16}{9} \Rightarrow F_{D2h} = 1,8F_{Td}$$

Δηλαδή οι απωστικές δυνάμεις στο επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο είναι πρακτικά διπλάσιες σε σχέση με το τετραεδρικό με αποτέλεσμα να το αποσταθεροποιούν. Ο συγκεκριμένος στερεοχημικός παράγοντας είναι ιδιαίτερα σημαντικός και συχνά υπερνικά την επικάλυψη των μοριακών τροχιακών, με αποτέλεσμα τα περισσότερα σύμπλοκα με εξαμελή δακτύλιο στο διάλυμα να είναι παραμαγνητικά δηλαδή τετραεδρικά, παρ' ότι μπορεί να κρυσταλλώθηκαν σαν τετραγωνικά.



Σχήμα 128. Οι αποστάσεις Se-Se του σύμπλοκου $Ni[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$ α) στο T_d ισομερές, β) στο Sp ισομερές.

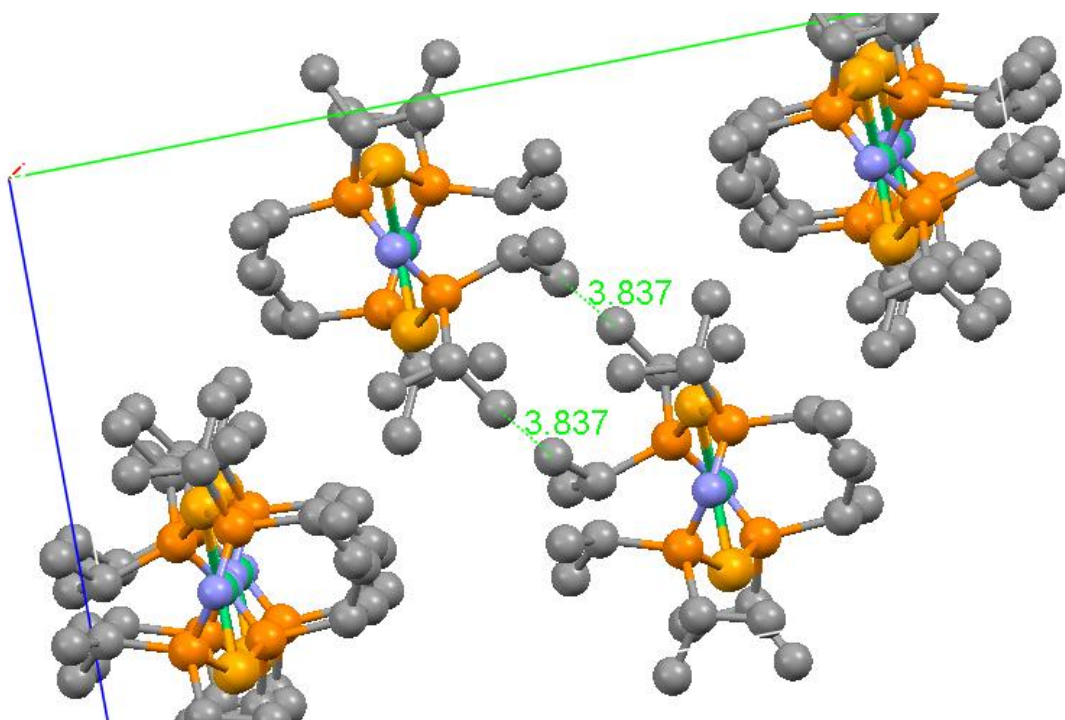
Αν ο συλλογισμός είναι σωστός και οι ηλεκτρικές απώσεις είναι αυτές που καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη γεωμετρία του κόρου MX_4 , με X = χαλκογόνο, ανταγωνιζόμενες την επικάλυψη των μοριακών τροχιακών, θα πρέπει να παίζει σημαντικό ρόλο η ηλεκτραρνητικότητα του χαλκογόνου.

Πράγματι:

A) Τα σύμπλοκα με κόρο NiS_4 προτιμούν την τετραεδρική γεωμετρία καθώς το θείο είναι πολύ ηλεκτραρνητικό, ο δεσμός $Ni - S$ έντονα πολωμένος και οι

απώσεις στον κόρο ισχυρότατες. Έτσι τα σύμπλοκα $Ni[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2^{(21)}$, $Ni[Pr_2P(S)NP(S)Pr_2]_2^{(22)}$, είναι τετραεδρικά.

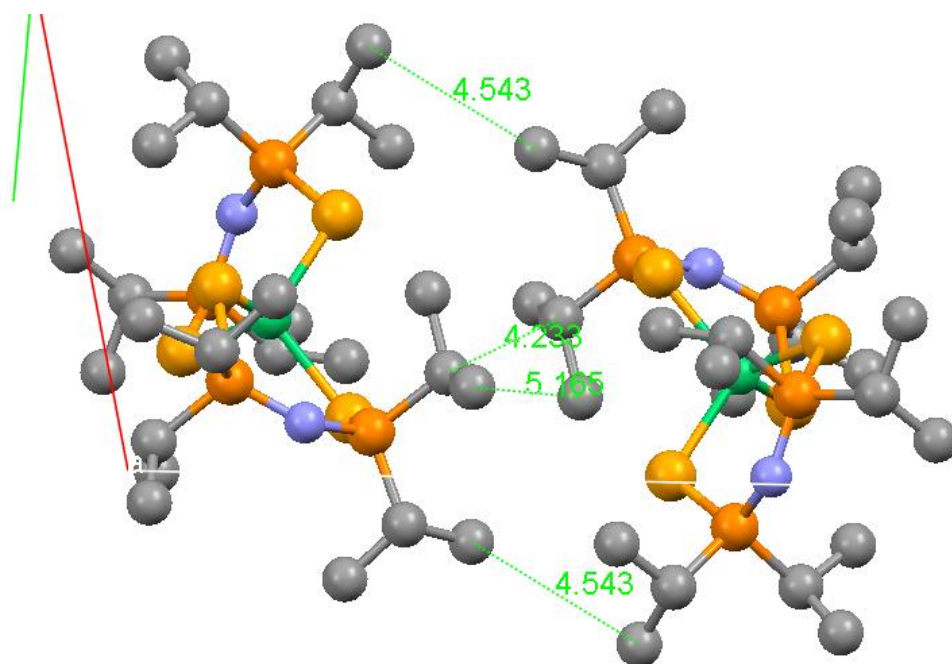
Β) Στα σύμπλοκα με κόρο $NiSe_4$ ο ανταγωνισμός μεταξύ των δύο παραγόντων είναι έντονος καθώς το σελήνιο είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό από το θείο με αποτέλεσμα ο δεσμός $Ni - Se$ να είναι λιγότερο πολωμένος και οι απώσεις μικρότερες. Έτσι βλέπουμε άλλοτε να επικρατεί ο ένας και άλλοτε ο άλλος παράγοντας οδηγούμενοι και σε τετραγωνικά αλλά και σε τετραεδρικά σύμπλοκα. Σε δύο περιπτώσεις μάλιστα μπορούν να κρυσταλλωθούν και οι δύο ισομερείς μορφές. Η πρώτη είναι του συμπλόκου που αναλύουμε $Ni[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$ ενώ η δεύτερη του $Sn[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2^{(63)}$ το οποίο μπορεί να κρυσταλλωθεί είτε ως επίπεδο τετραγωνικό είτε ως πυραμιδικό.



Σχήμα 129. Δυνάμεις van der Waals μεταξύ των επίπεδων τετραγωνικών μορίων του συμπλόκου $Ni[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$

Γ) Το σύμπλοκο με κόρο $NiTe_4$ είναι αποκλειστικά επίπεδο τετραγωνικό⁽²⁷⁾ καθώς είναι το λιγότερο ηλεκτραρνητικό από όλα με αποτέλεσμα ο δεσμός $Ni - Te$ να είναι ο λιγότερο πολωμένος. Αν τώρα αναλογιστούμε και το γεγονός ότι το Te είναι μεταλλοειδές καταλαβαίνουμε το σχηματισμό δεσμού μεταξύ των τελλουρίων.

Ας δούμε όμως ποιος είναι ο ρόλος των δυνάμεων van der Waals στη τελική διαμόρφωση του κρυστάλλου. Οι δυνάμεις αυτές έχουν εμβέλεια $\cong 4 \text{ \AA}^{(120)}$ μεταξύ των ανθράκων και στα σύμπλοκα που μελετάμε είναι ανιχνεύσιμες. Εδώ θα πρέπει να επισημάνουμε ότι στην περίπτωση του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Pr}_2]_2$ παρατηρούνται μόνο στο επίπεδο τετραγωνικό, Σχήμα 129, ενώ η απουσία τους στο τετραεδρικό είναι φανερή, Σχήμα 130. Θα πρέπει επίσης να επισυνάψουμε μια σημαντική παρατήρηση. Κατά την κρυστάλλωση του συμπλόκου σε σύστημα THF – εξάνιο παράγονται αποκλειστικά πράσινοι κρύσταλλοι δηλαδή τετραγωνικού συμπλόκου εντός ενός κατακόκκινου διαλύματος, που υποδηλώνει ότι στο διάλυμα το σύμπλοκο είναι τετραεδρικό και ότι αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο δομών. Η οργανωμένη δόμηση του επίπεδου τετραγωνικού μορίου επιτρέπει την ανάπτυξη διαμοριακών δυνάμεων τύπου van der Waals, οι οποίες



Σχήμα 130. Στον κρύσταλλο του τετραεδρικού συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Pr}_2]_2$ οι αποστάσεις μεταξύ των ανθράκων είναι μεγάλες με αποτέλεσμα οι δυνάμεις van der Waals να είναι αμελητέες.

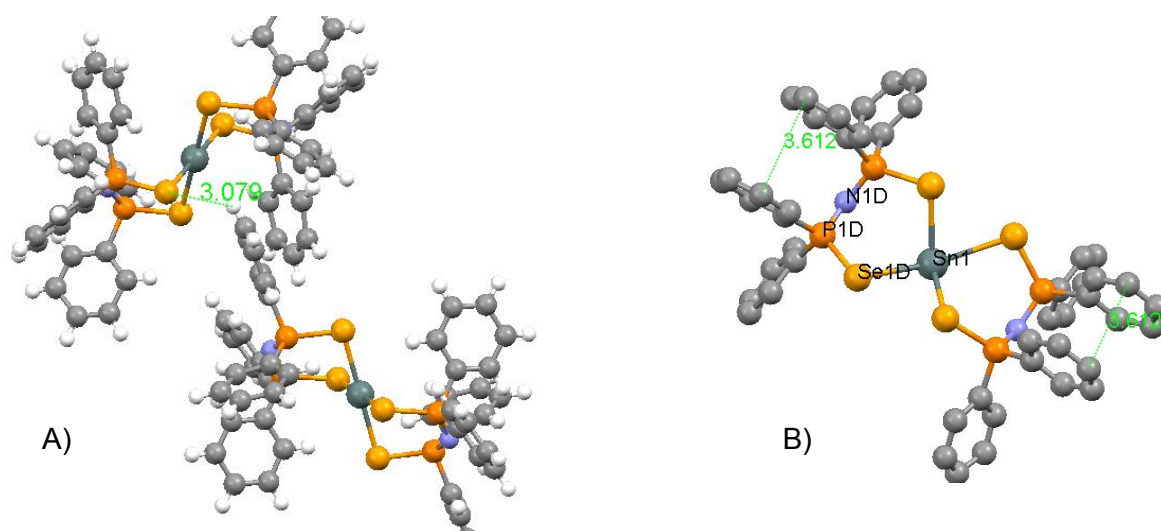
επιφέρουν μία επιπλέον ενεργειακή υποβάθμιση του συστήματος κατά την κρυστάλλωσή του με αποτέλεσμα τα εν διαλύσει τετραεδρικά μόρια να κρυσταλλώνονται ως τετραγωνικά.

Συνοψίζοντας: Το σύστημά μας με βάση την επικάλυψη των μοριακών τροχιακών του θα ήταν θερμοδυναμικά σταθερότερο με την επίπεδη τετραγωνική διευθέτηση. Λόγω ισχυρών απωστικών δυνάμεων μεταξύ των Σεληνίων αποσταθεροποιείται και μετατρέπεται σε τετραεδρικό. Έτσι τόσο όταν το παραλαμβάνουμε ως ίζημα κατά τη σύνθεσή του αλλά και όταν το διαλύουμε σε κάποιο διαλύτη είναι κόκκινο (τετραεδρικό). Δηλαδή ο παράγοντας των ηλεκτρικών απώσεων στη συγκεκριμένη περίπτωση υπερνικά αυτόν της επικάλυψης των τροχιακών.

Κατά την κρυστάλλωση οι διαμοριακές van der Waals δυνάμεις αναπτύσσονται μόνο στο τετραγωνικό σύμπλοκο και μαζί με τον παράγοντα της επικάλυψης των μοριακών τροχιακών υπερνικούν τις ηλεκτρικές απώσεις, εφόσον και οι συνθήκες το επιτρέπουν (σύστημα κρυστάλλωσης THF – εξάνιο -18°C).

Σε διαφορετικές συνθήκες κρυστάλλωσης και συγκεκριμένα σε σύστημα $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ στους -18°C , καταβυθίζονται ταυτόχρονα κόκκινοι κρύσταλλοι τετραεδρικής γεωμετρίας και πράσινοι τετραγωνικής.

Ο ρόλος των δυνάμεων van der Waals, έχει επισημανθεί από τον C. Olivares⁽¹²¹⁾⁽⁶³⁾ κατά την ερμηνεία της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $\text{Sn}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$. Αν κατά την κρυστάλλωση ευνοηθεί ο σχηματισμός γεφυρών υδρογόνου μεταξύ των φαινολυκών υδρογόνων και του σεληνίου το σύμπλοκο κρυσταλλώνεται ως επίπεδο τετραγωνικό με κρυστάλλους κίτρινου χρώματος. Αν αντ' αυτού ευνοηθεί η ανάπτυξη ενδομοριακών δυνάμεων van der Waals μεταξύ γειτονικών φαινολυκών δακτυλίων το σύμπλοκο κρυσταλλώνεται με δομή παραμορφωμένης πυραμίδας με κρυστάλλους κόκκινου χρώματος.

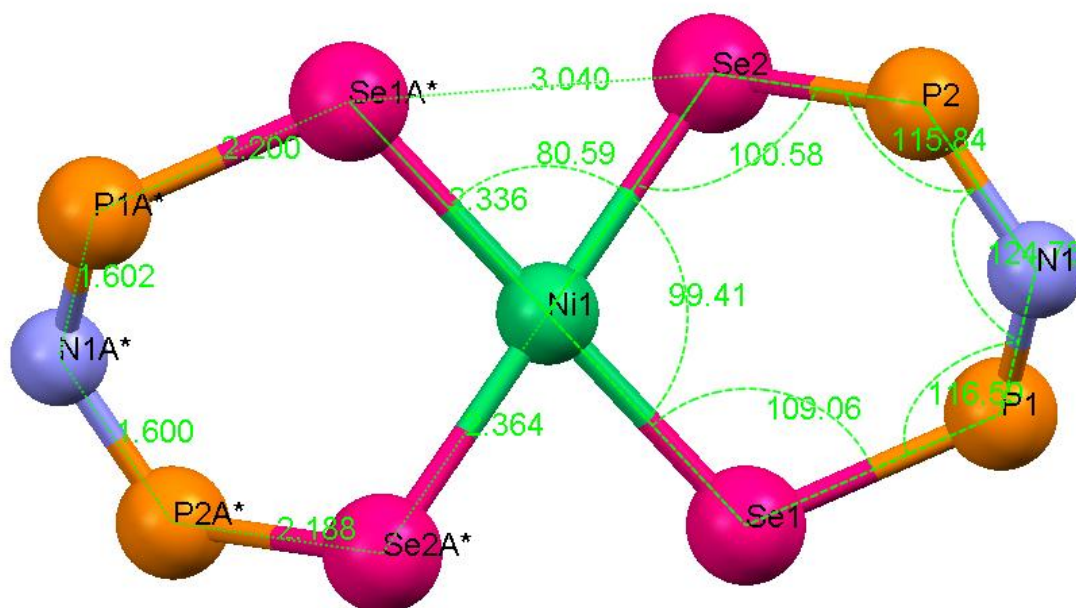


Σχήμα 131. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\text{Sn}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$ A) Επίπεδο τετραγωνικό με εμφανείς τις γέφυρες υδρογόνου. B) Παραμορφωμένη πυραμίδα με εμφανείς τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φαινυλίων.

Πλήρη εφαρμογή των όσων αναπτύξαμε έχουμε και στα σύμπλοκα $\text{Pt}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$ και $\text{Pd}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2^{(16//5)}$, όπου ενώ η κρυσταλλική δομή είναι επίπεδη τετραγωνική όπως αναμένεται από συστήματα d^8 , στο διάλυμα μετατρέπονται σε τετραεδρικά όπως δείχνουν τα ^{31}P NMR φάσματα που βρίσκονται στην παραμαγνητική περιοχή.

10.3. Πώς επηρεάζει το μέγεθος του δακτυλίου την κρυσταλλική δομή και ποιος ο ρόλος των αλκυλίων.

Για να μελετηθεί ο ρόλος του μεγέθους του δακτυλίου στη διαμόρφωση της δομής συνετέθη το μονοσεληνιωμένο σύμπλοκο του $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{PNP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$, το οποίο διαθέτει πενταμελείς δακτυλίους τους οποίους μπορούμε να συγκρίνουμε με τους εξαμελείς του $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$



Σχήμα 132. Χαρακτηριστικές γωνίες και μήκη δεσμών των εξαμελών δακτυλίων του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$. Τα φαινυλικά παραλείπονται για απλότητα.

Το άθροισμα των γωνιών του εξαμελούς δακτυλίου είναι:

$$99.41^\circ + 100.58^\circ + 115.84^\circ + 124.75^\circ + 116.59^\circ + 109.06^\circ = 666^\circ$$

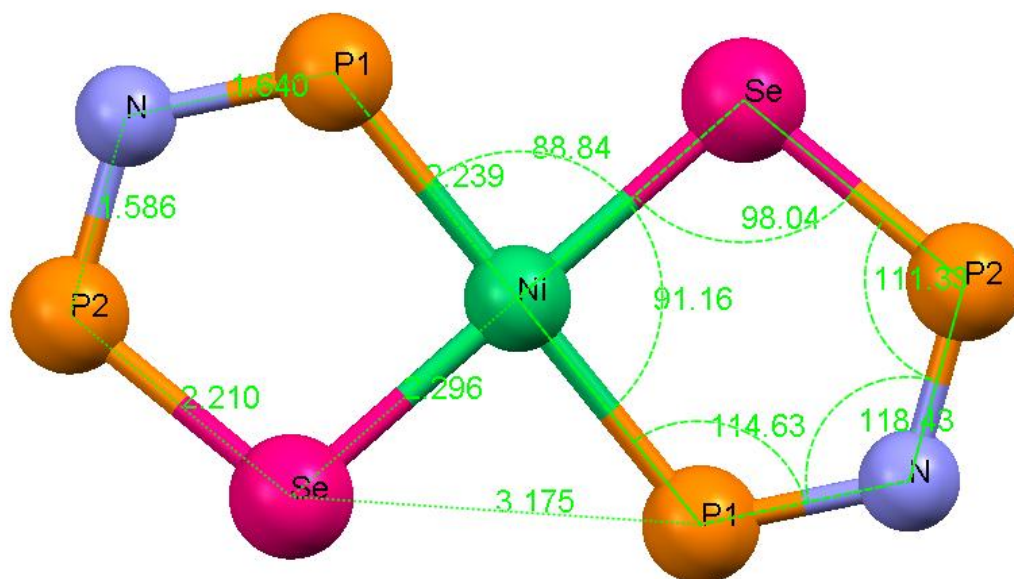
Το άθροισμα των γωνιών ενός επίπεδου κανονικού εξαγώνου είναι:

$$120^\circ \times 6 = 720^\circ$$

Δηλαδή ο δακτύλιός μας βρίσκεται υπό ισχυρή τάση προς άνοιγμα των γωνιών του εφόσον υπολείπεται του επίπεδου κανονικού εξαγώνου κατά $720^\circ - 665.97^\circ = 54.03^\circ$. Σ' αυτό οφείλεται η παραμόρφωσή του σε λουτήρα. Έτσι πιστεύουμε ότι κατά τις ομοεπίπεδες ψαλδοειδείς δονήσεις κάμψης του συστήματος Se – Ni – Se το εσωτερικό bite θα τείνει να ανοίξει προς τις 120° το δε εξωτερικό να κλείσει προς τις 60° . Φυσικά το εξωτερικό bite μπορεί να μην φθάσει ποτέ τις 60° όμως η ήδη μικρή απόσταση Se1A* - Se2 των 3.040 Å θα τείνει σε απόσταση δεσμού με αποτέλεσμα οι ηλεκτρικές απώσεις μεταξύ των Se να φθάνουν στο μέγιστό τους.

Εδώ θα πρέπει να τονίσουμε το ρόλο των αλκυλίων. Οι βενζολικοί δακτύλιοι σταθεροποιούν το σύστημα ως επίπεδο τετραγωνικό καθώς μέσω του $-I$ φαινομένου τους τραβούν μέσω των φωσφόρων ηλεκτρονική πυκνότητα από τα Se. Στο αντίστοιχο σύστημα που μελετήσαμε πριν έχοντας ισοπροπύλια αντί των φαινυλίων έδωσε και τις δύο γεωμετρίες (επίπεδη τετραγωνική – τετραεδρική) καθώς τα ισοπροπύλια έχοντας $+I$ φαινόμενο παρέχουν

ηλεκτρονική πυκνότητα στα Se και αυξάνουν τις ηλεκτρικές απώσεις μεταξύ τους.



Σχήμα 133. Χαρακτηριστικές γωνίες και μήκη δεσμών των πενταμελών δακτυλίων του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NPh}_2]_2$. Τα φαίνυλια παραλείπονται για απλότητα.

Ας δούμε όμως τι συμβαίνει στον πενταμελή δακτύλιο. Το άθροισμα των γωνιών του είναι:

$$91.16^\circ + 98.04^\circ + 111.33^\circ + 118.43^\circ + 114.63^\circ = 533.59^\circ$$

Το άθροισμα των γωνιών ενός επίπεδου κανονικού πενταγώνου είναι:

$$5 \times 108^\circ = 540^\circ$$

Δηλαδή ο πενταμελής δακτύλιος του συμπλόκου διαφέρει σε σχέση με τον επίπεδο κανονικό πενταμελή δακτύλιο μόλις: $540^\circ - 533.59^\circ = 6.41^\circ$. Είναι προφανές ότι οι τάσεις είναι ελάχιστες σε σχέση με τον εξαμελή. Με εξωτερικό bite κατά 8° μεγαλύτερο και την απόσταση Se – P επίσης μεγαλύτερη οι ηλεκτρικές απώσεις μεταξύ Se – P είναι σαφώς μικρότερες. Μικραίνουν δε ακόμα περισσότερο από το γεγονός ότι ο P έχει μικρότερη ηλεκτραρνητικότητα (2.19) σε σχέση με το Se (2.55). Τώρα μπορεί να γίνει κατανοητή και η trans διευθέτηση των Se καθώς με τη cis τα Se θα απωθούντο περισσότερο και θα αποσταθεροποιούσαν το σύστημα.

Πίνακας 58 Σημαντικότεροι δεσμοί των συμπλόκων $Ni[Ph_2PNP(Se)Ph_2]_2$ και $Ni[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$

Χημική Ένωση	Ni-Se (Å)	P - Se (Å)	P-N (Å)
$Ni[Ph_2PNP(Se)Ph_2]_2$	2.296	2.210	1.613
$Ni[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$	2.350	2.194	1.600

Εδώ βέβαια θα πρέπει να επισημάνουμε το ότι ο δεσμός Ni – Se είναι ισχυρότερος 2.296 Å στο σύμπλοκο με τον πενταμελή σε σχέση με τον εξαμελή. Αυτό σημαίνει μεγαλύτερη επικάλυψη τροχιακών άρα μεγαλύτερο e_{σ} και μεγαλύτερη πιθανότητα για διευθέτηση χαμηλού spin στα d ηλεκτρόνια. Η επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία είναι πλέον μονόδρομος για το σύμπλοκο με αποτέλεσμα να τη διατηρεί πάντα ακόμα και στα διαλύματα όπως γίνεται φανερό από το ^{31}P NMR, που δίνει κορυφή στη διαμαγνητική περιοχή. Αντίστοιχα σύμπλοκα με την ίδια γεωμετρία είναι το $Ni[Ph_2PCH_2P(Se)Ph_2]_2^{(30)}$, $Ni[Pr_2PNP(Se)Pr_2]_2$ και $Ni[Pr_2PNP(Te)Pr_2]_2^{(29)}$.

10.4. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ $Ni[Ph_2PNPPh_2]_2$, $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$ ΚΑΙ $Ni[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η σύγκριση των τριών **τετραγωνικών** συμπλόκων του Ni(II) που ακολουθεί, Πίνακας 59. Περιλαμβάνει το σύμπλοκο $Ni[Ph_2PNPPh_2]_2$ με **τετραμελή** δακτύλιο, το $Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$ (βλέπε σελ. 60, παράγραφος 6.2) με **πενταμελή** και το $Ni[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$ (βλέπε σελ. 72, παράγραφος 6.6) με **εξαμελή**. Συγχρόνως παρατίθενται και τα δομικά χαρακτηριστικά των αντίστοιχων υποκαταστατών για να μπορούν να γίνουν οι ανάλογες συγκρίσεις. Χρησιμοποιούνται αντίστοιχες συντομογραφίες για τον τύπο κάθε ένωσης.

Πίνακας 59 Δομικά χαρακτηριστικά συμπλόκων του Ni(II) και υποκαταστατών (P,P), (P,Se) και (Se,Se)

	Γωνία $P\hat{N}P$ (°)	Γωνία $Se\hat{N}iSe$ (°)	Γωνία X-P-N (°)	Έσω bite (Å)	Έξ ω bite (Å)	Ni-P (Å)	Ni-Se (Å)	N-P ₂ (Å)	N-P ₁ (Å)	P-Se (Å)
Ni(P,P,Ph)	96.55	67.43	98	2.469		2.222		1.656	1.656	
Ni(P,Se,Ph)	108.43	91.16	111.33 * 114.63 **	3.240		2.239	2.296	1.586	1.640	2.210
Ni(Se,Se,Ph)	124.75	99.41	115.84	3.585	3.0 40		2.364	1.600	1.600	2.188 2.200
LH (Se,Ph)	132		114.83 116.14					1.681	1.694	2.067 2.034
KL(Se,Ph)	132		121					1.608	1.608	2.127

* SePN

** NiPN

Μελέτη του Πίνακα 59 οδηγεί προς τις εξής παρατηρήσεις και συμπεράσματα:

- Στο τετραγωνικό σύμπλοκο Ni[Ph₂P(Se)NP(Se)Ph₂]₂ με τον **εξαμελή** Ni-Se-P-N-P-Se δακτύλιο, η γωνία P-N-P είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του ελεύθερου υποκαταστάτη.
- Από τα τρία τετραγωνικά σύμπλοκα του Ni(II), μόνο αυτό με τον πενταμελή Ni-Se-P-N-P δακτύλιο δίνει σχεδόν τέλειο τετράγωνο στον κόρο NiSe₄, με γωνία Se-Ni-Se 91.16°.
- Η γωνία **P-N-P** παραμορφώνεται ευκολότερα από την γωνία **X-P-N** η οποία γενικά δείχνει μια **ακαμψία**.
- Το εξωτερικό “bite” στο τετραγωνικό σύμπλοκο Ni[Ph₂P(Se)NP(Se)Ph₂]₂ είναι ιδιαίτερα μικρό (3 Å), γεγονός που ίσως οφείλεται σε ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις Se – Se.
- Τα τετραγωνικά σύμπλοκα του Ni(II) με εξαμελείς δακτυλίους, σε διάλυμα μετατρέπονται σε τετραεδρικά, όπως δείχνουν μελέτες NMR. Αυτά με πενταμελείς και τετραμελείς, παραμένουν τετραγωνικά και στα διαλύματα.

- Η στερεοχημική παρεμπόδιση που ασκούν οι φαινυλικοί δακτύλιοι των ατόμων P που συνδέονται απευθείας στο Ni, αποτελεί κατά τη γνώμη μας και μία από τις αιτίες της διευθέτησης *trans* του συμπλόκου $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NPPh}_2]_2$, όπως φάνηκε στην κρυσταλλογραφική του ανάλυση.
- Στο σύμπλοκο $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NPPh}_2]_2$ οι δεσμοί N-P διαφοροποιούνται τόσο σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη όσο και με το σύμπλοκο $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$. Συγκεκριμένα το άτομο P_2 (ηλεκτραρνητικότητα 2,1 κατά Alfred-Rochow)⁽³³⁾⁽³⁴⁾ καθώς συνδέεται με το ηλεκτραρνητικότερο Se (ηλεκτραρνητικότητα 2,4 κατά Alfred-Rochow) χάνει ηλεκτρονική πυκνότητα, μέρος της οποίας με τη σειρά του αντλείται από το ανιόν αζώτου (N^-) που προκύπτει κατά την αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη. Έτσι ο δεσμός N – P_2 ισχυροποιείται (1.586 Å), σε σχέση με το δεσμό N – P_1 (1.640 Å).
- Συγχρόνως ισχυροποιείται και ο δεσμός Ni-Se στο σύμπλοκο $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NPPh}_2]_2$ σε σχέση με το σύμπλοκο $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$, καθώς το Se μπορεί να διοχετεύσει μέρος της ηλεκτρονικής πυκνότητας που άντλησε από τον P_2 προς το Ni.
- Ο δεσμός Ni-Se στο $\text{Ni}(\text{P},\text{Se})_2$ (2.296 Å) είναι ισχυρότερος από ό,τι στο $\text{Ni}(\text{Se},\text{Se})_2$ (2.364 Å)
- Ο δεσμός Ni-P στο $\text{Ni}(\text{P},\text{P})_2$ (2.222 Å) είναι κατά τι ισχυρότερος από ό,τι στο $\text{Ni}(\text{P},\text{Se})_2$ (2.239 Å).

10.5. Δομικές προτιμήσεις και σταθερότητα των συμπλόκων του Fe(II).

Οι σύμπλοκες ενώσεις του Fe(II) που συνετέθησαν μπορούν να αποτελέσουν δομικά μοντέλα για τις σιδηροπρωτεΐνες ρουβρεδοξίνες (rubredoxin), και πιθανόν και για εκείνες τις φερρεδοξίνες (ferredoxins) που διαθέτουν κέντρο σιδήρου - θείου.

Τα τρία σύμπλοκα του Fe(II) που συνετέθησαν για την παρούσα εργασία ήταν το $\text{Fe}^{\text{I}}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})^{\text{I}}\text{Pr}_2]_2$, το $\text{Fe}^{\text{I}}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})^{\text{I}}\text{Pr}_2]_2$, και $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})^{\text{I}}\text{Pr}_2]_2$. Και τα τρία απεδείχθησαν ιδιαίτερα ευοξειδωτα στην επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας σε αντίθεση με τα σύμπλοκα $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ και $\text{Fe}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$ που συνέθεσαν οι συνάδελφοι Δ. Μαγγανάς και

Ε. Φερεντίνος στο εργαστήριο μας. Τα συγκεκριμένα σύμπλοκα καθώς είναι συστήματα d^6 χαρακτηρίζονται από μικρό e_g , με αποτέλεσμα να ευνοείται ο σχηματισμός τετραεδρικών συμπλόκων υψηλού spin. Πράγματι όλα τα παραπάνω σύμπλοκα είναι τετραεδρικά. (Για το $Fe[Ph_2P(S)NP(S)Pr_2]_2$ δεν έχουμε δομή). Διαπιστώνουμε επίσης ότι τα Ph- σταθεροποιούν τον Fe(II) καθώς έχουν $-I$ επαγωγικό φαινόμενο και ελαττώνουν την ηλεκτρονική πυκνότητα στους χηλικούς δακτυλίους. Αντίθετα τα ισοπροπύλια με $+I$ επαγωγικό φαινόμενο τροφοδοτούν με ηλεκτρονική πυκνότητα μέσω των δακτυλίων το σίδηρο ο οποίος εύκολα πλέον οξειδώνεται προς Fe(III) από τα οξυγόνο της ατμόσφαιρας.

Πίνακας 60 Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών μεγεθών των φασμάτων Mössbauer

	T (K)	δ (somer shift)	ΔE_Q (quadrupole splitting)
$Fe[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$	78	0.76	3.62
	250	0.67	3.55
$Fe[Pr_2P(S)NP(S)Pr_2]_2$	78	0.78	2.90
$Fe[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$	78	0.75	3.24
$Fe[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$	4.2	0.80	3.24
	78	0.78	3.22
	280	0.67	3.14

Πίνακας 61 Συγκριτικός πίνακας για τις μέσες τιμές των μηκών, των δεσμών πέντε συναφών συμπλόκων του Fe(II)

		Fe-Se (Å)	Fe-S (Å)	P-Se (Å)	P-S (Å)	P-N (Å)
A	$Fe[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$	2.468	-	2.186	-	1.595
B	$Fe[Pr_2P(S)NP(S)Pr_2]_2$	-	2.361	-	2.033	1.595
Γ	$Fe[Me_2P(S)NP(S)Me_2]_2$	-	2.360	-	2.020	1.592
Δ	$Fe[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$	2.477	-	2.162	-	1.590
E	$Fe[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$	-	2.368	-	2.019	1.582

Από τον παραπάνω πίνακα μπορούν να προκύψουν ορισμένα συμπεράσματα:

- Οι δεσμοί Fe-Se στο A είναι ισχυρότεροι σε σχέση με το Δ.
- Οι δεσμοί Fe-S είναι ίσης ισχύος στα Β και Γ.
- Οι δεσμοί Fe-S είναι στα Β και Γ είναι ισχυρότεροι σε σχέση με το Ε.

Συνεπώς οι πλευρικές (R-) ομάδες με **+I** επαγωγικό φαινόμενο δηλαδή τα ισοπροπύλια και τα μεθύλια, ισχυροποιούν το δεσμό Fe-X, με X = Se, S, σε σχέση με τα φαινύλια (με **-I** φαινόμενο).

- Οι δεσμοί P-Se στο A είναι ασθενέστεροι σε σχέση με το Δ.
- Οι δεσμοί P-N στο A είναι ασθενέστεροι σε σχέση με το Δ.

Εδώ οι πλευρικές (R-) ομάδες με **-I** επαγωγικό φαινόμενο δηλαδή τα φαινύλια, ισχυροποιούν τόσο τους δεσμούς P-Se όσο και τους δεσμούς P-N σε σχέση με τα ισοπροπύλια (με **+I** φαινόμενο).

- Οι δεσμοί P-S στα Β,Γ και Ε είναι μεταβαλλόμενης ισχύος ελαττούμενοι κατά τη σειρά Ε, Γ, Β.
- Οι δεσμοί P-N στα Β,Γ και Ε είναι μεταβαλλόμενης ισχύος ελαττούμενοι **επίσης** κατά τη σειρά Ε, Γ, Β.

Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η βαθμιαία ελάττωση του **+I** επαγωγικού φαινομένου των πλευρικών αλκυλίων και η αντίστοιχη αύξηση του **-I** σταθεροποιεί τόσο τους δεσμούς P-S όσο και τους P-N.

Πίνακας 62 Συγκριτικός πίνακας των μέσων όρων των γωνιών των πέντε συναφών συμπλόκων του Fe(II)

	Χημική Ένωση	P-N-P (°)	X-Fe-X(°) Έσω bite X = Se, S	X-Fe-X(°) Έξω bite X = Se, S
A	$Fe[Pr_2P(Se)NP(Se)Pr_2]_2$	138.0	112.6	108.1
B	$Fe[Pr_2P(S)NP(S)Pr_2]_2$	136.7	111.1	108.7
Γ	$Fe[Me_2P(S)NP(S)Me_2]_2$	132.3	111.3	108.3
Δ	$Fe[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]_2$	134.0	115.7	106.4
Ε	$Fe[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]_2$	133.4	115.3	106.6

Παρατηρώντας τα A, B και Γ διαπιστώνουμε ότι έχοντας ισχυρότερους δεσμούς στον κόρο FeX_4 , με $X = Se, S$, έχουν και μικρότερες γωνίες σε σχέση με τα Δ και Ε.

Η δεύτερη παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι σε συμφωνία με την πρώτη και αφορά την P-N-P ομάδα. Όσο ελαττώνεται η ισχύς των δεσμών της P-N-P ομάδας πράγμα που συμβαίνει από το Ε προς το Α, τόσο αυξάνεται και η γωνία της.

10.6. Δομικές προτιμήσεις και σταθερότητα των συμπλόκων του $Cu(II)$.

Οι υποκαταστάτες της μορφής $[R_2P(X)HNP(X)R_2]$ που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα έχουν διάφορα αλκύλια με συνηθέστερα τα $R = Ph-, PhO-, ^iPr-, But-, Me-$. Το χαλκογόνο (X) που συνήθως συναντάμε είναι το θείο (S), σπανιότερα το σελήνιο (Se), και ελάχιστα το τελούριο (Te) και το οξυγόνο (O). Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, μας ενδιέφερε να μελετήσουμε τη επίδραση που θα είχε στα σύμπλοκα η χρήση του υποκαταστατη $[^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2]$, ενός υποκαταστάτη δηλαδή που χρησιμοποιεί για $X = O$ που είναι το ηλεκτραρνητικότερο των χαλκογόνων και για $R = ^iPr-$ δηλαδή ένα από τα αλκύλια με ισχυρό $+I$ επαγωγικό φαινόμενο. Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης υπήρχε (Κεφάλαιο 5.12) χωρίς όμως να έχει ποτέ συμπλοκοποιηθεί. Το γιατί έγινε αντιληπτό κατά τη σύνθεση και απομόνωσή του. Το εγχείρημα της σύνθεσης απεδείχθη ιδιαίτερα δύσκολο και χρονοβόρο η δε συμπλοκοποίηση του ήταν ακόμη μεγαλύτερος γρίφος. Ο στόχος τελικά επιτεύχθηκε δίνοντας τρία σύμπλοκα $(CuCl_2[^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2], CoCl_2[^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2]$ και $Co[^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2]_3CoCl_4$) με κάποια χαρακτηριστικά που είναι σπάνια.

Το σημαντικότερο ίσως είναι το γεγονός ότι ενώ η απόσπαση του υδρογόνου της ιμιδο-ομάδας (H-N) γενικά είναι εύκολη στους υποκαταστάτες αυτού του είδους με αποτέλεσμα να θεωρούνται οξέα, ο $[^iPr_2P(O)HNP(O)^iPr_2]$ συμπλοκοποιήθηκε και τις τρεις φορές κρατώντας το υδρογόνο του. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τις πρώτες προσπάθειες συμπλοκοποίησης είχε προστεθεί $t-BuOK$ με στόχο την *in situ* αποπρωτονίωσή του η οποία όμως δεν έγινε.

Πίνακας 63 Συγκριτικός πίνακας για τις μέσες τιμές των μηκών, των δεσμών των συμπλόκων του Cu της παρούσας εργασίας με συναφείς ενώσεις.

		Cu-O (Å)	P-O (Å)	P-N (Å)
A	CuCl₂[ⁱPr₂P(O)HNP(O)ⁱPr₂]	1.973	1.494	1.679
B	Cu[Ph₂P(O)NP(O)Ph₂]₂	1.918	1.511	1.578

Από τον παραπάνω πίνακα μπορούν να προκύψουν τα παρακάτω συμπεράσματα για τις ενώσεις A και B:

- Οι δεσμοί Cu-O στο A είναι ασθενέστεροι σε σχέση με το B, διότι ο υποκαταστάτης στο A συνδέεται ως ουδέτερο μόριο, ενώ στο B είναι αποπρωτονιωμένος και συνδέεται ως ανιόν.
- Οι δεσμοί P-O στο A είναι ισχυρότεροι σε σχέση με το B. Ο ουδέτερος υποκαταστάτης στο A συνδέεται χαλαρότερα με το χαλκό σε σχέση με τον ανιοντικό υποκαταστάτη στο B. Έτσι χρειάζεται να προσφέρει λιγότερη ηλεκτρονική πυκνότητα προς το χαλκό. Καθώς η ηλεκτρονική αυτή πυκνότητα θα πρέπει να αντληθεί κυρίως από το διπλό δεσμό P=O, όσο ασθενέστερος γίνεται ο δεσμός Cu-O τόσο ισχυρότερος θα παραμείνει ο δεσμός P-O. Συγχρόνως ο υποκαταστάτης στο B είναι αποπρωτονιωμένος με αποτέλεσμα να ευνοείται λόγω συζυγιακού φαινομένου η διάσπαση του διπλού δεσμού P=O.
- Οι δεσμοί P-N στο A είναι ασθενέστεροι σε σχέση με το B. Κατά τη συμπλοκοποίηση του B ο υποκαταστάτης αποπρωτονιώνεται. Το ζευγάρι των ηλεκτρονίων της N-H ομάδας παραμένει στο σύμπλοκο ενισχύοντας μέσω συζυγιακού φαινομένου τους δεσμούς της P-N-P ομάδας, γεγονός που δε συμβαίνει στο A καθώς ο υποκαταστάτης συμπλέκεται πρωτονιωμένος.

Πίνακας 64 Σημαντικότερες γωνίες των συμπλόκων $\text{CuCl}_2 [\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$ και $\text{Cu}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$

		O-M-O (°) M = Co, Cu Έσω bite	P-N-P (°)	Cl-M-Cl (°) M = Co, Cu
A	$\text{CuCl}_2 [\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$	89.7	124.0	95.57
B	$\text{Cu}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2]_2$	94.6	125.5	-

Από τον παραπάνω πίνακα μπορούν να προκύψουν τα παρακάτω συμπεράσματα για τις ενώσεις A και B:

- Το εσωτερικό bite του A είναι σχεδόν 90°, δηλαδή πολύ κοντά σ' αυτό του B. Η γωνία είναι ιδανική για επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Το εσωτερικό bite και στα δύο σύμπλοκα είναι ιδιαίτερα στενό για σύμπλοκα αυτού του είδους. Τα αντίστοιχα του Fe(II) που μελετήσαμε στην προηγούμενη ενότητα (8.2) έχουν εσωτερικά bite που κυμαίνονται μεταξύ 111° και 115°.
- Ασυνήθιστο είναι και το μέγεθος της P-N-P γωνίας που και στα δύο σύμπλοκα είναι κοντά στις 125°. Στα αντίστοιχα σύμπλοκα του Fe(II) η αντίστοιχη γωνία κυμαίνεται από 133°-138°.

Το σύμπλοκο B είναι σύστημα d^9 με ισχυρούς υποκαταστάτες και συνεπώς μεγάλο e_σ . Σύμφωνα με τη Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (Πρότυπο Γωνιακής Επικάλυψης) ευνοείται ενεργειακά η επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία και πράγματι εστί κρυσταλλώθηκε το σύμπλοκο (Sp).

Στο σύμπλοκο A ο υποκαταστάτης $[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]$ κρατώντας το πρωτόνιο στο άζωτο (**H-N**) συνδέεται ασθενέστερα με τον Cu (όπως φαίνεται και από τα μήκη δεσμών Cu-O στον πίνακα 63). Αλλά και τα Cl είναι ασθενείς υποκαταστάτες με αποτέλεσμα το e_σ να είναι μικρό. Έτσι το σύμπλοκο A είναι σύστημα d^9 στο οποίο ευνοείται η τετραεδρική (T_d) διευθέτηση του κόρου. Όμως λόγω ηλεκτρονικού εκφυλισμού το σύστημα υφίσταται παραμόρφωση **Jahn-Teller** με αποτέλεσμα να καταλήγει σε μια έντονα παραμορφωμένη τετραεδρική διευθέτηση.

10.7. Δομικές προτιμήσεις και σταθερότητα των συμπλόκων του Co(II).

Πίνακας 65 Σημαντικότεροι δεσμοί των συμπλόκων $\text{CoCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Pr}_2]$, $\text{Co}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]_3\text{CoCl}_4$, $\text{Co}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2]_4$ και $\text{Co}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2]_3$

		Co-O (\AA)	P-O (\AA)	P-N (\AA)
A	$\text{CoCl}_2[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Pr}_2]$	1.979	1.493	1.679
B	$\text{Co}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{HNP}(\text{O})\text{Pr}_2]_3\text{CoCl}_4$	2.104	1.491	1.674
Γ	$\text{Co}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2]_4$	1.996*	1,498**	1.580
Δ	$\text{Co}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2]_3$	2.056	1.530	1.618

Σημειώσεις:

*Στον προσδιορισμό του μέσου όρου δεν ελήφθησαν υπόψη οι δεσμοί CoO στους οποίους το οξυγόνο δρά ως γέφυρα μεταξύ των κοβαλτίων, δηλ. Co-O7-Co και Co-O4-Co.

** Στον προσδιορισμό του μέσου όρου δεν ελήφθησαν υπόψη οι δεσμοί P-O7 και P-O4 καθώς δεν είναι ισοδύναμοι με τους υπόλοιπους P-O.

Από τον παραπάνω πίνακα μπορούν να προκύψουν ορισμένα συμπεράσματα για τις ενώσεις A και B:

- Οι δεσμοί Co-O στο A είναι οι ισχυρότεροι της τετράδας. Ακολουθούν οι ενώσεις Γ και Δ, ενώ τους ασθενέστερους δεσμούς έχει η ένωση B. Το γεγονός μπορεί να ερμηνευθεί αν σκεφθούμε ότι το Co(II) στην A πρέπει να μοιράσει την ηλεκτρονική του πυκνότητα σε τέσσερα γειτονικά άτομα (κόρος CoO_2Cl_2), ενώ στην ένωση Γ σε πέντε (κόρος CoO_5). Στο κάθε άτομο της Γ αναλογεί λιγότερη ηλεκτρονική πυκνότητα με αποτέλεσμα ο δεσμός να εξασθενεί. Στην ένωση Δ ναί μεν έχουμε και πάλι πέντε άτομα στον κόρο CoO_5 , όμως το κοβάλτιο είναι τρισθενές Co(III) και μειωμένη η ηλεκτρονική του πυκνότητα σε σχέση με την Γ όπου έχουμε Co(II) με αποτέλεσμα οι δεσμοί στη Δ να είναι ασθενέστεροι σε σχέση με τη Γ. Τέλος στην ένωση B το Co(II) πρέπει να μοιράσει την ηλεκτρονική του πυκνότητα σε έξη άτομα οξυγόνου (κόρος CoO_6) και οι δεσμοί στον κόρο είναι οι πιο ασθενείς.
- Οι δεσμοί P-O στα A και B είναι πρακτικά της ίδιας ισχύος ενώ του Γ λίγο ασθενέστερος και του Δ σημαντικά ασθενέστερος.

Οι υποκαταστάτες στα Γ και Δ είναι αποπρωτονιωμένοι. Κατά τη αποπρωτονίωση το ζευγάρι των ηλεκτρονίων της N-H ομάδας παραμένει στο σύμπλοκο ενισχύοντας τους δεσμούς της P-N-P ομάδας μέσω του συζυγιακού φαινομένου αλλά συγχρόνως ευνοείται η διάσπαση του διπλού δεσμού P=O. Συνεπώς οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες έχουν τη δυνατότητα να παρέχουν μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα προς το Co. Καθώς οι απαιτήσεις του Co(III) είναι μεγαλύτερες σε φορτίο σε σχέση με το Co(II) ο δεσμός στο Δ εξασθενεί περισσότερο σε σχέση με το Γ. Στα Α και Β οι υποκαταστάτες είναι ουδέτεροι με αποτέλεσμα να μην λειτουργεί το συζυγιακό φαινόμενο και οι δεσμοί P-O να παραμένουν ισχυροί.

- Οι δεσμοί P-N στα Α και Β είναι πρακτικά της ίδιας ισχύος ενώ του Δ ισχυρότερος και του Γ σημαντικά ισχυρότερος.

Στην προηγούμενη παράγραφο εξηγήθηκε γιατί οι δεσμοί P-N στα Γ και Δ είναι ισχυρότεροι σε σχέση με τα Α και Β. Τώρα το γιατί ο δεσμός P-N είναι ασθενέστερος στο Δ σε σχέση με το Γ εξηγείται αν σκεφθούμε ότι το κοβάλτιο στο Δ είναι Co(III), ενώ στο Γ Co(II). Το Co(III) αντλεί μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα από τους υποκαταστάτες με αποτέλεσμα να εξασθενεί το σύνολο των δεσμών του εξαμελούς δακτυλίου.

Πίνακας 66 Συγκριτικός πίνακας των μέσων όρων των γωνιών των συμπλόκων του Co και του Cu της παρούσας εργασίας με συναφείς ενώσεις.

		O-M-O (°) M = Co, Cu Έσω bite	P-N-P (°)	Cl-M-Cl (°) M = Co, Cu
A	CoCl₂[Pr₂P(O)NHP(O)Pr₂]	94.24	129.7	115.14
B	Co[Pr₂P(O)HNP(O)Pr₂]₃CoCl₄	87.6	125.9	-
Γ	Co₂[Ph₂P(O)NP(O)Ph₂]₄	93.9	125.0	-
Δ	Co[Ph₂P(O)NP(O)Ph₂]₃	93.7	123.45	-
E	[Pr₂P(O)HNP(O)Pr₂]	-	130	-

Από τον παραπάνω πίνακα 65 μπορούν να προκύψουν τα παρακάτω συμπεράσματα για τις ενώσεις Α, Β, Γ και Δ:

- Τα εσωτερικά bite των συμπλόκων Α, Γ και Δ είναι σχεδόν 94° ενώ και του Β δε διαφέρει σημαντικά. Το μέγεθος των συγκεκριμένων γωνιών είναι παραπλήσιο με των αντίστοιχων γωνιών των συμπλόκων του Cu(II) της προηγούμενης ενότητας (8.3).
- Για την P-N-P γωνία έχουμε να πούμε ότι στο Α σύμπλοκο είναι κοντά στις 130° που είναι η γωνία του ελεύθερου υποκαταστάτη Ε.
- Η P-N-P γωνία του Β είναι πολύ κοντά σε αυτές των Γ και Δ. Το μέγεθος των συγκεκριμένων γωνιών επίσης είναι παραπλήσιο με των αντίστοιχων γωνιών των συμπλόκων του Cu(II) της προηγούμενης ενότητας (8.3).

Πίνακας Ορολογίας

DPPA	Δις (διφαινυλοφώσφινο) ιμίνη
DPPM	Δις (διφαινυλοφώσφινο) μεθυλένιο
EPR	Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός
IR	Υπέρυθρο
NMR	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
THF	Τετραϋδροφουράνιο
DMF	Διμέθυλο φορμαμίδιο
DMSO	Διμέθυλο σουλφοξειδίο
UV-Vis	Υπεριώδες – Ορατό
<i>t</i> -BuOK	Τεταρτοταγές βουτοξειδίο του καλίου
FT-IR	Υπέρυθρη φασματοσκοπία με δυνατότητα εφαρμογής μετασχηματισμών Fourier
ATR	Εξασθενημένη ολική ανάκλαση
DME	Αιθυλενογλυκός διμεθυλαιθέρας
rf	Ραδιοσυχνότητα
Sp	Επίπεδο τετραγωνικό
Έσω bite	Γωνία μεταξύ των ατόμων δοτών δισχιδούς υποκαταστάτη και του μεταλλικού κέντρου
Έξω bite	Γωνία μεταξύ των ατόμων δοτών διαφορετικών δισχιδών υποκαταστατών και του μεταλλικού κέντρου
CSM	Μέθοδος της συνεχούς μεταβολής του δείκτη συμμετρίας

Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια

DPPA	Bis (diphenyl phosphine) imino
DPPM	Bis (difainylofosfino) methylene
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
IR	Infrared
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
THF	Tetrahydrofuran
DMF	Dimethyl formamide
DMSO	Dimethyl sulphoxide
UV-Vis	Ultra violet – Visible
<i>t</i> - BuOK	tert Butoxide, potassium
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
ATR	Attenuated total reflectance
DME	Ethylene glycol dimethyl ether
rf	Radiofrequency
Sp	Square planar
CSM	Continuous Symmetry Measure methodology
ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Κρυσταλλογραφικοί πίνακες των συμπλόκων που παρουσιάζονται στην διδακτορική διατριβή.

	$Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ (κόκκινοι κρύσταλλοι)	$Ni[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]_2$ (πράσινοι κρύσταλλοι)	$Ni[Ph_2P(Se)NPPH_2]_2$
Τύπος	$C_{24}H_{56}N_2NiP_4Se_4$	$C_{24}H_{56}N_2NiP_4Se_4$	$C_{48}H_{40}N_2NiP_4Se_2$
M.B	871.14	871.14	985.34
T(K)	298	298	298
Μήκος κύματος (Å)	0.71073 (Mo Kα)	0.71073 (Mo Kα)	0.71073 (Mo Kα)
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ο.Σ.Χ.	P-1	C2/c	P2 ₁ /n
a (Å)	9.403 (3)	13.278(3)	9.345 (3)
b (Å)	13.041 (5)	21.471 (5)	21.908 (8)
c (Å)	16.507 (5)	13.815 (4)	10.994 (3)
α (°)	78.75 (1)		90.0
β (°)	77.87 (1)	113.058 (9)	102.85 (1)
γ (°)	69.76 (1)		90.0
V (Å ³)	1840.2 (11)	3623.9 (16)	2194.4 (12)
Z	2	4	2
Dc (g/cm ³)	1.572	1.597	1.491
μ (mm ⁻¹)	4.67	4.75	2.28
2θ _{max}	48.52	50.02	49.06°
Συλλεχθείσες ανακλ./Ανεξάρτητες	6073/5848 [R _{int} = 0.012]	3298/3155 [R _{int} = 0.024]	3904/3664 [R _{int} = 0.019]
Χρησιμοποιούμενες ανακλ./Παράμετροι	5848/461	3155/269	3664/340
R1, wR2 ^a (all)	R1 = 0.0505 wR2 = 0.0981	R1 = 0.0713 wR2 = 0.169	R1 = 0.033 wR2 = 0.084
R1, wR2 ^a (obs.)	R1 = 0.0367 wR2 = 0.0909	R1 = 0.0545 wR2 = 0.1546	R1 = 0.0372 wR2 = 0.0775
(Δρ) _{max} /(Δρ) _{min} (e/Å ³)	0.863/-0.476	1.865/-1.168	0.664/-0.306

	Fe[iPr ₂ P(Se)NP(Se)iPr ₂] ₂	Fe[iPr ₂ P(S)NP(S)iPr ₂] ₂	Cu ₄ [(Ph) ₂ P(Se)NP(Se)(Ph) ₂] ₃ PF ₆
Τύπος	C ₂₄ H ₅₆ FeN ₂ P ₄ Se ₄	C ₂₄ H ₅₆ FeN ₂ P ₄ S ₄	C ₁₄₆ H ₁₂₀ Cu ₈ F ₁₂ N ₆ O ₂ P ₁₄ Se ₁₂
M.B	868.28	680.68	4107.90
T(K)	130	150	180
Μήκος κύματος (Å)	0.71073 (Mo Kα)	0.71073 (Mo Kα)	1.54178 (Cu, Kα)
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ο.Σ.Χ.	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	9.2751 (8)	9.2340 (11)	14.0773 (2)
<i>b</i> (Å)	31.200 (3)	31.175 (4)	16.1919 (3)
<i>c</i> (Å)	12.9802 (12)	12.6553 (15)	33.6234 (6)
α (°)			90 (1)
β (°)	108.841 (1)	107.706 (1)	98.654 (1)
γ (°)			90
<i>V</i> (Å ³)	3555.0 (6)	3470.5 (7)	7576.8 (2)
<i>Z</i>	4	4	2
<i>D</i> _c (g/cm ³)	1.622	1.303	1.801
μ (mm ⁻¹)	4.72	0.88	6.47
2 θ _{max}	54.0	57.2	130.0 ^o
Συλλεχθείσες ανακλ./Ανεξάρτητες	30089 /14809	31595 /15842	84147/12850
Χρησιμοποιούμενες ανακλ./Παράμετροι	[<i>R</i> _{int} = 0.022]	[<i>R</i> _{int} = 0.022]	[<i>R</i> _{int} = 0.048]
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ^a (all)	14809 /631	15842 /632	12850 /1195
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ^a (obs.)	<i>R</i> 1 = 0.024 <i>wR</i> 2 = 0.054	<i>R</i> 1 = 0.031 <i>wR</i> 2 = 0.089	<i>R</i> 1 = 0.0299 <i>wR</i> 2 = 0.0666
($\Delta\rho$) _{max} /($\Delta\rho$) _{min} (e/Å ³)	1.04/-0.53	0.72/-0.35	<i>R</i> 1 = 0.028 <i>wR</i> 2 = 0.068
			0.440/-0.386

	$Cu_4[(Ph)_2P(Se)NP(Se)(Ph)_2]_3PF_6$	$CuCl_2 [(Pr)_2P(O)HNP(O)(Pr)_2]$	$[(Pr)_2P(O)HNP(O)(Pr)_2]CoCl_2$ $Co[Pr_2P(O)HNP(O)Pr_2]_3CoCl_4$
Τύπος	$C_{146}H_{120}Cu_8F_{12}N_6O_2P_{14}Se_{12}$	$C_{24}H_{50}Cl_4Cu_2N_2O_4P_4$	$C_{12}H_{10}Cl_{1.50}Co_{0.75}NO_2P_2$
M.B	4107.90	823.42	359.52
T(K)	180	293	160
Μήκος κύματος (Å)	1.54178 (Cu, $K\alpha$)	1.54178 (Cu $K\alpha$)	1.54178 (Cu $K\alpha$)
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Ορθορομβικό	Τρικλινές
Ο.Σ.Χ.	$P 2_1/c$	$F d d 2$	P-1
a (Å)	14.0773 (2)	22.8135 (3)	13.4347 (2)
b (Å)	16.1919 (3)	20.0746 (1)	17.5080 (3)
c (Å)	33.6234 (6)	16.5335 (2)	19.8154 (3)
α (°)	90 (1)	90°	107.235 (1)
β (°)	98.654 (1)	90°	105.958 (1)
γ (°)	90	90°	90.597 (1)
V (Å ³)	7576.8 (2)	7571.88 (14)	4258.56 (12)
Z	2	8	8
Dc (g/cm ³)	1.801	1.445	1.122
μ (mm ⁻¹)	6.47	5.83	7.99
$2\theta_{max}$	130.0 ^o	130.0 ^o	130.0 ^o
Συλλεχθείσες ανακλ./Ανεξάρτητες	84147/12850 [$R_{int} = 0.048$]	14092/3134 [$R_{int} = 0.074$]	51085/13914 [$R_{int} = 0.057$]
Χρησιμοποιούμενες ανακλ./Παράμετροι	12850 /1195	3134/195	13914/727
R1, wR2 ^a (all)	R1 = 0.0299 wR2 = 0.0666	R1 = 0.0765 wR2 = 0.1653	R1 = 0.0955 wR2 = 0.2521
R1, wR2 ^a (obs.)	R1 = 0.028 wR2 = 0.068	R1 = 0.061 wR2 = 0.165	R1 = 0.079 wR2 = 0.252
($\Delta\rho$) _{max} /($\Delta\rho$) _{min} (e/Å ³)	0.440/-0.386	0.819/-0.949	1.135/-0.525

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. C. Silvestru, J.E. Drake, Tetraorganodichalcogenoimidodiphosphorus acids and their main group metal derivatives, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 223, Jan. 2001, pp. 117-216.
2. C. G. Pernin and J. A. Ibers, Syntheses, Structures, and Properties of the Bis(cyclopentadienyl) Rare-Earth Imidodiphosphinochalcogenido Compounds $Cp_2Ln[N(QPPh_2)_2]$ (Ln = La, Gd, Er, or Yb for Q = Se; Ln = Yb for Q = S), *Inorg. Chem.*, 2000, vol. 39 (6), p. 1216
3. P. Bhattacharyya, J. Novosad, J. Phillips, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, Bis(bidentate) complexes of iminobis (diphenylphosphinechalcogenides) $[M(N(XPPh_2)_2-X,X')]_2$ (X= S or Se; M= Ni, Pd or Pt), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, May 1995, pp. 1607-1609
4. A. Schmidpeter, J. Ebeling, Über Phosphazene, XV Methyl-imidodiphosphinsäuren, ihre Trichloride und Diamidchloride, *Chem. Ber.* 1968, vol. 101, p. 815.
5. H.Noth, Z. Naturforsch, Crystal and Molecular-Structure of "Imido-Tetraphenyl-Dithio-Phosphinic Acid and Imido-Tetraphenyl-Diphosphinic Acid, *Teil B*, 1982, Vol. 37, pp. 1491-1498
6. C. Silvestru, J.E. Drake, Tetraorganodichalcogenoimidodiphosphorus acids and their main group metal derivatives, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, Vol. 223, pp. 117–216
7. A.M.Z. Slawin, J. Ward, D.J. Williams and J.D. Woollins X-Ray Structure of a Potassium-Sulfur Ladder Polymer with Strong K...Aryl Interactions, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, pp. 421-422.
8. C. Silvestru, R. Rosler, I. Haiduc, R. Cea-Olivares, G. Espinosa-Perez, Crystal and Molecular Structure of Tetramethyldithioimidodiphosphinic Acid, $(SPMe_2)_2NH$, and Its Cobalt(II) Complex, $Co[(SPMe_2)_2N]_2$, Containing a Tetrahedral CoS_4 Core, *Inorg. Chem.*, vol. 34, 1995, pp. 3352 -3354
9. P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, Preparation and characterization of $[Pt(N(SePPh_2)_2-Se,Se')(PPh_3)_2]Cl$ (R=alkyl or Aryl)-Crystal-structure of $[Pd(Ph_2PNPSePh_2-P,Se)(N(SePPh_2)_2-Se,Se')]$ center $\cdot 0.5EtOH$ -center $\cdot 0.5 CH_2Cl_2$, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, Aug.1995, pp. 2489-2495
10. P. Bhattacharyya, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams and J.D. Woollins, Monoxidised Sulfur and Selenium Derivatives of Bis(diphenylphosphino),amine: Synthesis and Co-ordination Chemistry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, pp. 3189-3194.

11. P. Cupertino, R. Keyte, A. M. Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, Preparation and Single-Crystal Characterization of $iPr_2P(S)NHP(S)iPr_2$ and Homoleptic $[iPr_2P(S)NP(S)iPr_2]$ -Complexes of Zinc, Cadmium, and Nickel, *Inorg. Chem.*, vol. 35, 1996, pp. 2695 -2697
12. C. Silvestru, R. Rösler, J. E. Drake, J. Yang, G. Espinosa-Pérez, I. Haiduc, "Tetraorganodithioimidodiphosphinic acids and their neutral Co(II) complexes, containing stable tetrahedral CoS_4 cores. Crystal structures of $(SPMe_2)(SPPH_2)NH$ and $Co[(SPMe_2)(SPPH_2)N]_2$ ", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, pp. 73-78.
13. P. Cupertino, D.J. Birdsall, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, The preparation and coordination chemistry of $iPr_2P(E)NHP(E')iPr_2$ ($E, E'=Se; E=Se, E'=S; E=S, E'=O; E, E'=O$), *Inorg. Chim. Acta*, vol. 290, Jan. 1999, pp.1-7
14. Cupertino D. C., Keyte R. W., Slawin A. M. Z. & Woollins J. D., Synthesis and coordination chemistry of tetrabutylidithioimidodiphosphinates, *Polyhedron* 1999, Vol. 18, pp. 707-716.
15. D. J. Birdsall, A. M. Z. Slawin and J. D. Woollins, The Preparation and Coordination Chemistry of $R_2P(S)NHP(S)R'_2$ (R and $R' = iPr, Ph, Et, OEt$ or OPh), *Polyhedron*, 2001, Vol. 20, pp. 125-131.
16. R. St. J. Foreman, J. Marek, J. D. Woollins and J. Novosad, New Mixed donor unsymmetrical P-N-P ligands and palladium(II) complexes, M Necas, *New J Chem*, 2001, Vol. 25, pp. 1256-1263.
17. P. Sekar, J. A. Ibers, Synthesis And Characterization Of $HN(SPPr)(SePPh)$ And $[Te\{N(SPPr)(SePPh)\}]_2$, *Inorg. Chem.*, 2003, Vol. 42, pp. 6294-6299
18. T. Chivers Prof., D. J. Eisler Dr., J. S. Ritch, H. M. Tuononen, An Unusual Ditelluride: Synthesis and Molecular and Electronic Structures of the Dimer of the Tellurium-Centered Radical $[TeP^iPr_2Ni^iPr_2PTe]$, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, Vol. 44, pp. 4953–4956.
19. P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, M. B. Smith & J. D. Woollins, Palladium(II) and platinum(II) complexes of the heterodifunctional ligand $Ph(2)PNHP(O)Ph(2)$, *Inorg. Chem.*, Jun 1996, Vol. 35, pp. 3675-3682.
20. E. Simón-Manso, J. Valderrama, D. Boys, Synthesis and single-crystal characterization of the Square Planar Complex $[Ni\{(SPPH_2)_2N-S,S'\}_2]_2 \cdot 2THF$, *Inorg. Chem.*, 2001, Vol. 40, pp. 3647 - 3649.
21. P. Bhattacharyya, J. Novosad, J. Phillips, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, Bis(bidentate) complexes of iminobis (diphenylphosphinechalcogenides) $[M(N(XPPh_2)_2-X,X')_2]$ ($X = S$ or Se ; $M = Ni, Pd$ or Pt), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, May 1995, pp. 1611-1613
22. D. Cupertino, R. Keyte, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams and J.D. Woollins, Preparation and Single-Crystal Characterization of $iPr_2P(S)NHP(S)iPr_2$ and Homoleptic

- [iPr₂P(S)NP(S)iPr₂]- Complexes of Zinc, Cadmium and Nickel., *Inorg. Chem.*, 1996, Vol. 35, pp. 2695-2697.
23. 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*, 2000, Vol. 305, pp. 106-110
 24. Sushev V.V.; Kornev A.N.; Fedotova Y.V.; Kursky Y.A.; Mushtina T.G.; Abakumov G.A.; Zakharov L.N.; Rheingold A.L., Nickel(II) and nickel(0) derivatives of bis(diphenylphosphino)amine: [N(PPh₂)₂]₂Ni, (Ph₃P)₂Ni[(Ph₂P)₂NH]. Synthesis, characterization, and some properties, *J. Organom. Chem.*, Jun 2003, Vol. 676, pp. 89-91
 25. E. S. Manso, M. Valderrama, D. Boys, Synthesis and Single-crystal Characterization of the Square Planar Complex [Ni{(SPPH₂)₂N-S, Sϕ}₂]-2THF, *Inorg. Chem.* 2001, Vol. 40, pp. 3647-3649
 26. Sushev V.V.; Kornev A.N.; Fedotova Y.V.; Kursky Y.A.; Mushtina T.G.; Abakumov G.A.; Zakharov L.N.; Rheingold A.L., *J. Organom. Chem.*, June 2003, Vol. 676, p. 92
 27. N. Levesanos, S. D. Robertson, D. Maganas, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, P. Kyritsis, T. Chivers, Ni[(EPIPr₂)₂N]₂ complexes: stereoisomers (E = Se) and square-planar coordination (E = Te), *Inorg. Chem.*, Apr 2008, Vol. 47, pp. 2949-2951
 28. D. Maganas, A. Grigoropoulos, S. S. Staniland, S. D. Chatziefthimiou, A. Harrison, N. Robertson, P. Kyritsis, F. Neese, Tetrahedral and square planar Ni[(SPR(2))(2)N]₂ complexes, R = Ph & (i)Pr revisited: experimental and theoretical analysis of interconversion pathways, structural preferences, and spin delocalization, *Inorg. Chem.*, 2010, vol. 49, pp. 5079-93.
 29. S. D. Robertson, T. Chivers, J. Akhtar, M. Afzaal and P. O'Brien, Nickel(II) complexes of heterodichalcogenido and monochalcogenido imidodiphosphinate ligands: AACVD synthesis of nickel ditelluride, *Dalton Trans.*, 2008, Vol. 48, pp. 7004-7011
 30. D. Cauzzi, C. Graiff, M. Lanfranchi, G. Predieri, A. Tiripicchio, Metal complexes of P(Ph₂)CH₂(Ph₂)PSe. Crystal structure of [Ni{P(Ph₂)CH₂(Ph₂)PSe}₂]₂Cl₂·2EtOH, *Inorg. Chim. Acta*, May 1998, Vol. 273, pp. 320-325
 31. M. R. Churchill, J. Cooke, J. P. Fennessey, J. Wormald, Crystal structure of bis(imidotetramethyldithiodiphosphino-S,S)nickel(II), a tetrahedral complex with an NiS₄ core, *Inorg. Chem.*, 1971, Vol. 10, pp. 1031-1035
 32. T.Q. Ly, J.D. Woollins, Bidentate organophosphorus ligands formed via P-N bond formation: synthesis and coordination chemistry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* Vol. 176, Sept. 1998, pp. 451-481
 33. Γ. Πνευματικάκης, Χ. Μητσοπούλου, Κ. Μεθενίτης, *Βασικές Αρχές Ανόργανης Χημείας*, Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα 2006, σελ. 86

34. J. McMurry, *Οργανική Χημεία*, Τόμος Ι, Πανεπιστ. Εκδ. Κρήτης, σελ. 49
35. Δ. Μαγγανάς, *Ομοιοπολικότητα του δεσμού M-S σε σύμπλοκα με κέντρο MS₄*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2007
36. M. Jormakka, S. Törnroth, B. Byrne, S. Iwata, Molecular Basis of Proton Motive Force Generation: Structure of Formate Dehydrogenase-N, *Science*, March 2002, Vol. 295, pp. 1863-1868
37. J. Boyington, V. Gladyshev, A. Khangulov, T. Stadtman, P. Sun, Crystal structure of formate Dehydrogenase H: Catalysis involving Mo, Molybdopterin, Selenocysteine and an Fe₄S₄ Cluster, *Science*, 1997, Vol. 275, pp. 1305-1307
38. S. Shima, O. Pilak, S. Vogt, M. Schick, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, E. Warkentin, R. K. Thauer and U. Ermler, The Crystal Structure of [Fe]-Hydrogenase Reveals the Geometry of the Active Site, *Science*, July 2008, Vol. 321, pp. 572-575
39. 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*, May 1999, Vol. 7, pp. 557-566
40. J. W. Peters, Structure and mechanism of iron-only hydrogenases, *Current Opinion in Structural Biology*, Dec. 1999, Vol. 9, pp. 670-676
41. Μαυρουδή Ειρήνη, *Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου Fe[Ph₂P(Se)NP(Se)Ph₂]₂*, Πτυχιακή εργασία, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2007
42. J. D. Woollins, D. J. Birdshall & A. M. Z. Slawin, Synthesis and X-ray Crystal Structure of [CuN(R₂PS)₂]₃, *Inorg. Chem.*, Sep-1999, Vol. 38, pp. 4152-4154
43. H. Liu, Maria J. Calhorda, M. G. B. Drew, V. Félix, J. Novosad, L. F. Veiros, F. Fabrizi de Biani and P. Zanello, New Cu(I) and Ag(I) binuclear complexes containing the dppa ligand, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, Oct 2002, pp. 4365-4374
44. 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
45. H. Liu, N. A. G. Bandeira, M. J. Calhorda, M. G. B. Drew, V. Félix, J. Novosad, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, Cu(I) and Ag(I) complexes of chalcogenide derivatives of the organometallic ligand dppf and the dppa analogue, *J. Organom. Chem.*, July 2004, Vol. 689, Sep. 2004, pp. 2808-2819.
46. P. Moore, W. Errington, S. P. Sangha, Formation and Dissociation of Tetrahedral Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes of 'Dithioimidodiphosphato' Ligands, Measurement of Kinetically Determined Stability Constants, and Kinetic Investigations of the Rapid Formation of Tetrahedral Bis(ligand)copper(II) Complexes and Their Rates of Reduction

- to Trinuclear Copper(I) Species, *Helvetica Chimica Acta*, Apr. 2005, Vol. 88, pp. 782–795.
47. J. S. Ritch and T. Chivers, Group 11 Complexes of the *P,Te*-Centered Ligand $[\text{TeP}^i\text{Pr}_2\text{NP}^i\text{Pr}_2]^-$: Synthesis, Structures, and Insertion Reactions of the Copper(I) Complex with Chalcogens, *Inorg. Chem.*, 2009, Vol 48, pp. 3857–3865
48. G. Wei, M. Hong, Z. Huang and H. Liu, Stereochemistry of mixed thiolate and ditertiary phosphine cobalt(II) complexes. Crystal structures of $[\text{Co}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}(\text{SPh})_2]$ and $[\text{Co}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}(\text{SPh})_2]$, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, pp. 3145-3148
49. J. Ellermann, J. Sutter, F. Knoch, M. Moll, Ringerweiterungsreaktionen an einem neuartigen spirocyclischen Cobaltphosphazen mit Sauerstoff, Schwefel und Selen, *Chem. Ber.*, 1994, Vol. 127, pp. 1015-1020.
50. Γ. Πνευματικάκης, *Μαθήματα χημείας στοιχείων μεταπτώσεως*, Οργανισμός Εκδόσεως Διδακτικών Βιβλίων, Αθήνα, 1987, σελ. 3-14
51. Δ. Κατάκης, Γ. Πνευματικάκης, *Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία Α'*, Οργανισμός Εκδόσεως Διδακτικών Βιβλίων, Αθήνα, 1983, pp. 204-209
52. L. M Gilby, B. Piggott, The synthesis and X-ray structure of cobalt(II) complexes of iminobis(phosphinechalcogenides), $[\text{Co}\{\text{N}(\text{XPR}_2)_2-\text{X},\text{X}'\}_2]$ (X=S or Se; R=Ph or Prⁱ), *Polyhedron*, Vol. 18, Feb. 1999, pp. 1077-1082
53. J. Novosad, M. Necas, J. Marek, P. Veltsistas, C. Papadimitriou, I. Haiduc, M. Watanabe, J. D. Woollins, Displacement of triphenylphosphine from $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ and $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ by a diselenoimidodiphosphinato ligand. X-ray crystal structure of $(\text{PPh}_3)\text{Cu}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$ and $\text{Co}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]_2$ containing the novel $\text{CuSe}_2\text{P}_2\text{N}$ and $\text{CoSe}_2\text{P}_2\text{N}$ inorganic metallocycles, *Inorg. Chim. Acta*, Jul 1999, Vol. 290, pp. 256-260
54. 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
55. W. H. Leung, H. Zheng, J.L.C. Chim, J. Cham, W.T. Wong, I.D. Williams, Ruthenium complexes with $\text{N}(\text{SPR}_2)(2)(-)$ (R = Ph or Pr-*i*), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, pp. 423-430
56. K. Raghuraman, S. S. Krishnamurthy, M. Nethaji, Late transition metal complexes derived from diphosphazane monosulfide ligands: X-ray crystal structures of $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})\{\text{Ph}_2\text{PN}((\text{S})\text{-*CHMePh})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{P},\text{P})]$ and $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{\text{Ph}_2\text{PN}((\text{S})\text{-*CHMePh})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}\text{-}$

- κ^2P,S]: Part 16. Organometallic chemistry of diphosphazanes, *J. Organom. Chem.*, Mar. 2003, Vol. 669, pp. 79-86
57. E. Y. Y. Chan, Q. F. Zhang, Y. K. Sau, S. M. F. Lo, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, R. K. Haynes, and W. H. Leung, Chiral Bisphosphinite Metalloligands Derived from a P-Chiral Secondary Phosphine Oxide, *Inorg. Chem.*, 2004, Vol. 43, pp. 4921–4926
 58. W. M. Cheung, Q. F. Zhang, C. Y. Lai, I. D. Williams, W. H. Leung, Ruthenium and rhodium nitrosyl complexes containing dichalcogenoimido diphosphinate ligands, *Polyhedron*, Vol. 26, Oct. 2007, pp. 4631-4637
 59. M. Afzaal, D. Crouch, 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, Vol 20, pp. 171-176
 60. R. O. Day, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, K. Stoll, L. Howe, Bis(tetraphenylimidodiphosphinato)tin(II) and -tin(IV) Dihalides. Conversion of Pseudo Trigonal Bipyramidal to Octahedral Geometry, *Chem. Ber.*, Nov. 1991, Vol. 124, pp. 2443–2448
 61. D. L. Reger, S. J. Knox, L. Lebioda, Polyphosphinoylemethanide complexes of tin(II). Crystal and molecular structure of $\{[(C_6H_5)_2PO]_3C\}_2Sn$, *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 178, Dec. 1990, pp. 89-92
 62. P. Sekar, J. A. Ibers, Improved synthesis of $HN(SPPH_2)(SePPh_2)$ and some coordination chemistry of $[N(SPPH_2)(SePPh_2)]^-$, *Inorg. Chim. Acta*, Jul. 2001, pp. 117-122
 63. R. Cea-Olivares, J. Novosad, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, V. García-Montalvo, G. Espinosa-Pérez and P. García y García, A true square-planar tin(II) spiro complex: molecular structure of bis(imidotetraphenyldiselenodiphosphino-Se,Se')tin(II) and its distorted tetragonal-pyramidal isomer, *Chem. Commun.*, 1996, pp. 519-520
 64. R. Cea-Olivares, M. Moya-Cabrera, V. García-Montalvo, R. Castro-Blanco, R. A. Toscano and S. Hernández-Ortega, True square planar $[M\{N(SeP^iPr_2)_2-Se,Se'\}_2]$ [M = Sn, Se] complexes. An extraordinary geometrical arrangement for well known centers [Sn(II), Se(II)], *Dalton Trans.*, 2005, pp.1017-1018
 65. 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 structure of $[Ni(SPR_2)(SPR_2)N]_2$, (R = Ph, Me)", *Inorg. Chim. Acta* (1996), Vol. 241, pp. 47
 66. M. Churchill, J. Wormald, The Crystal Structure of Bis(imidotetramethyldithiodiphosphino-S,S)iron(II), a Complex with a Tetrahedral FeS_4 Core, *Inorg Chem*, 1971, Vol 10, pp. 1778 – 1782

67. M. R. Churchill, J. Cooke, J. P. Fennessey, J. Wormald, bis(Imido-tetramethyl-dithiodiphosphino-S,S) nickel(ii), *Inorg.Chem.*, 1971, pp. 1031
68. R. Rosler, C. Silvestru, G. Espinosa-Perez, I. Haiduc, R. Cea-Olivares, bis(Dimethyldiphenyl-dithioimidodiphosphinato)-nickel(ii), *Inorg. Chim. Acta* 1996, Vol 241, p. 47
69. M. Pinsky, D. Avnir, Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra, *Inorg. Chem.*, 1998, Vol. 37, pp. 5575–5582
70. L. P. Battaglia, A. Bonamartini Corradi, G. Marcotrigiano, L. Menabue and G. C. Pellacani, Halocuprates(II) of the N-phenylpiperazinium mono- and dications: crystal and molecular structure of N-phenylpiperazinium tetrachloro cuprate(II). Correlation of the electronic spectrum vs. distortion of the $CuCl_4^{2-}$ anions from tetrahedral symmetry, *Inorg. Chem.*, 1979, Vol 18, pp. 148-152
71. S. Keinan, D. Avnir, Continuous Symmetry Analysis of Tetrahedral/Planar Distortions. Copper Chlorides and Other AB_4 Species, *Inorg. Chem.*, 2001, Vol. 40, p. 318
72. S. Alvarez, D. Avnir, Continuous chirality measures of tetracoordinatebis(chelate) metal complexes, *Dalton Trans*, 2003, pp. 562-569
73. G.J. Long, F. Grandjean, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier Ltd 2003, p. 269.
74. Yi – Long Chem, De-Ping Yang, *Mössbauer effect in Lattice Dynamics*, Wiley – VCH 2007, pp. 8-9
75. P. Gütllich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978, pp. 4-5
76. W. N. Cottingham, D. A. Greenwood, *An Introduction to Nuclear Physics*, Cambridge University Press, pp. 8-9
77. P. Gütllich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978, pp. 5-6
78. Y. – L. Chem, D.-P. Yang, *Mössbauer effect in Lattice Dynamics*, Wiley – VCH 2007, pp. 1-2
79. Δ. Σαμψωνίδης, *Εργαστηριακές ασκήσεις πυρηνικής φυσικής*, Σύγχρονη παιδεία, Θεσσαλονίκη 2009, pp. 5-23
80. P. Gütllich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978 pp. 6-8
81. Σαμψωνίδης Δ., *Εργαστηριακές ασκήσεις πυρηνικής φυσικής*, Σύγχρονη παιδεία, Θεσσαλονίκη 2009, pp. 24-26
82. E. Berkowitz, *Mössbauer Spectroscopy*, MIT Department of Physics 2007, <http://eberkowitz.com/work/mossbauer.pdf>

83. Y. - L. Chem, D.-P. Yang, *Mössbauer effect in Lattice Dynamics*, Wiley – VCH 2007, pp. 3-4
84. Σαμψωνίδης Δ., *Εργαστηριακές ασκήσεις πυρηνικής φυσικής*, Σύγχρονη παιδεία, Θεσσαλονίκη 2009, pp. 27-28
85. Y. - L. Chem, D.-P. Yang, *Mössbauer effect in Lattice Dynamics*, Wiley – VCH 2007, pp. 5-8 και pp. 14-26
86. P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978, pp. 10-12
87. N.G. Belozerski, *Mössbauer Spectroscopy, Theory*, Academic Press, 1999, pp. 1335-1337
88. D. Manchester, J. Pitre, J. Vise, J. Harlow, *The Mössbauer effect*, pp. 5-6, www.physics.utoronto.ca/~phy326/mos/mos.pdf
89. N.G. Belozerski, *Mössbauer Spectroscopy, Theory*, Academic Press, 1999, pp.1337-1338
90. N.G. Belozerski, *Mössbauer Spectrometers*, Academic Press, 1999, pp. 1315-1323
91. P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978 1978, pp. 13-20
92. P.E. Wang, MIT Department of Physics, *Mössbauer Spectrometers*, <http://web.mit.edu/wangfire/pub8.14/mslides.pdf>
93. G.J. Long, F. Grandjean, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier Ltd 2003, pp. 272.
94. http://www.physics.usyd.edu.au/pdfs/current/sphys/3yr_lab/Expt_18.pdf , pp. 4-6
95. P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978, pp. 20-26
96. D. J. Bland, *Electric Quadrupole Splitting* <http://www.cmp.liv.ac.uk/frink/thesis/thesis/node18.html>
97. N.G. Belozerski, *Mössbauer Spectroscopy, Theory*, Academic Press, 1999, pp. 1339-1343
98. D. Manchester, J. Pitre, J. Vise, J. Harlow, *The Mössbauer effect*, pp. 3-4, www.physics.utoronto.ca/~phy326/mos/mos.pdf
99. http://www.physics.usyd.edu.au/pdfs/current/sphys/3yr_lab/Expt_18.pdf , pp. 5-7
100. P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978, pp. 26-28
101. D. J. Bland, *Magnetic Hyperfine Splitting* <http://www.cmp.liv.ac.uk/frink/thesis/thesis/node19.html>
102. D. J. Bland, *Combined Magnetic and Quadrupole Interactions* <http://www.cmp.liv.ac.uk/frink/thesis/thesis/node20.html>

103. <http://www.physics.ucsb.edu/~phys128/experiments/mossbauer/MossbauerRev2010.pdf>, p. 4
104. J. A. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance*, WILEY-INTERSCIENCE A JOHN & SONS, INC., PUBLICATION, 2007, pp. 1-27
105. J. A. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance*, WILEY-INTERSCIENCE A JOHN & SONS, INC., PUBLICATION, 2007, pp. 36-54
106. J. A. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance*, WILEY-INTERSCIENCE A JOHN & SONS, INC., PUBLICATION, 2007, pp. 85-111
107. <http://www.physics4u.gr/articles/2002/nuclearspin.html>
108. John Mc Murry, *Οργανική Χημεία*, Τόμος 1, pp. 559-608
109. P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams and J. D. Woollins, Monoxidised sulfur and selenium derivatives of bis(diphenyl-phosphino)amine, synthesis and coordination chemistry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, pp. 3189-3194
110. <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/nmr/nmr1.htm>
111. R. Morrison, R. Boyd, *Οργανική Χημεία*, Τόμος 2, pp. 691-732
112. P. Peringer, J. Schwald, "Selenium Extrusion from a Pt-Se-P Bond Sequence and Selenium Insertion into a Pt-P-Bond", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, pp. 1625
113. D. Cauzzi, C. Graiff, M. Lanfranchi, G. Predieri, A. Tiripicchio, Metal complexes of P(Ph₂)CH₂(Ph₂)PSe. Crystal structure of [Ni{P(Ph₂)CH₂(Ph₂)PSe}₂]Cl₂·2EtOH, *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 273, May 1998, pp. 320-325
114. N. Levesanos, I. Stamatopoulos, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, P. Kyritsis, Structural effects of the chelating rings in *trans*-[Ni{Ph₂P(Se)NPPH₂-Se,P₂}] and *trans*-[Ni{Ph₂P(Se)NPPH₂-Se,P₁}{Ph₂P(Se)N(H)PPH₂-Se,P₁}]Cl·CH₂Cl₂·H₂O complexes, *Polyhedron*, Vol. 28, Oct 2009, pp. 3305-3309
115. A. J. Gaunt, S. D. Reilly, A. E. Enriquez, B. L. Scott, J. A. Ibers, P. Sekar, K. I. M. Ingram, N. Kaltsoyannis, M. P. Neu, Experimental and Theoretical Comparison of Actinide and Lanthanide Bonding in M[N(EPR₂)₂]₃ Complexes (M = U, Pu, La, Ce; E = S, Se, Te; R = Ph, iPr, H), *Inorg. Chem.*, 2008, Vol 47, pp. 29-41.
116. A. J. Gaunt, B. L. Scott and M. P. Neu, Homoleptic uranium(III) imidodiphosphinochalcogenides including the first structurally characterised molecular trivalent actinide–Se bond, *Chem. Commun.*, 2005, pp. 3215-3217.
117. R. Cea-Olivares, G. Canseco-Melchor, M. M. Moya-Cabrera, V. García-Montalvo, J. G. Alvarado-Rodríguez, R. A. Toscano, Complexation of the uranyl ion (UO₂)²⁺ with a tetraphenylimidodiphosphinate ligand: the first trinuclear uranyl complex comprising a double μ₂-oxo (UO₂) bridge, *Inorg. Chem. Commun.*, Vol. 8, Feb 2005, pp. 205-207

118. C.Papadimitriou, P.Veltsistas, J.Novosad, R.Cea-Olivares, A.Toscano, P.Garcia y Garcia, M.Lopez-Cardosa, A.M.Z.Slawin, J.D.Woollins, The preparation and X-ray structure of $[M\{SePPh_2\}_2N]_2$, M = Ni, Pd, Pt, *Polyhedron*, 1997, Vol. 16, pp. 2727-2729
119. Q. F.Mokuolu, C. A. Kilner, P. C. McGowan, M. A. Halcrow, Mononuclear and unsymmetric dinuclear complexes of the tripodal ligand 2-hydroxyethyl-bis(2-(pyrid-2-yl)ethyl)amine, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, Vol. 360, pp. 4025–4030
120. http://chemwiki.ucdavis.edu/Wikitexts/UCD_Chem_124A%3A_Kauzlarich/ChemWiki_Module_Topics/Covalent_Bond_Distance,_Radius_and_van_der_Waals_Radius#van_der_Waals_Radius
121. V. García-Montalvo, J. Novosad, P. Kilian, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, P. García y García, M. López-Cardoso, G. Espinosa-Pérez and R. Cea-Olivares, Structural diversity of four-co-ordinated metal(II) compounds with the bidentate bis(diphenylselenophosphoryl)amide ligand, $[M\{N(PPh_2Se)_2-Se, Se\}_2]$ (M = Sn, Pb, Zn, Cd or Hg), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, pp. 1025-1030
122. V.V. Sushev, A.N. Kornev, Y.V. Fedotova, Y.A. Kursky, T.G. Mushtina, G.A. Abakumov, L.N. Zakharov, A.L. Rheingold, Nickel(II) and nickel(0) derivatives of bis(diphenylphosphino)amine: $[N(PPh_2)_2]_2Ni$, $(Ph_3P)_2Ni[(Ph_2P)_2NH]$. Synthesis, characterization, and some properties, *J. Organomet. Chem.*, Vol. 676, Jun 2003, pp. 89-93
123. D. Maganas, S. Milikisyants, J.M. Rijnbeek, S. Sottini, N. Levesanos, P. Kyritsis, E. J. Groenen, A multifrequency high-field electron paramagnetic resonance study of Co(II)S(4) coordination, *Inorg Chem.* 2010, Jan 18, Vol. 49, pp. 595-605.
124. E. Ferentinos, S.D.Chatziefthimiou, N. Robertson, P. Kyritsis, Structural and magnetic properties of the dinuclear $[Co_2\{(OPPh_2)_2N\}_4]$ complex: ferromagnetic coupling between the two $S=3/2$ Co(II) ions, *Inorg. Chem. Commun.*, 2009, vol. 12, pp. 615-618
125. Rigaku/MS (2005), *CrystalClear*. Rigaku/MS Inc., The Woodlands, Texas, USA
126. Brüker SAINT, Brüker, 2008
127. G. M. Sheldrick, *SHELXS-86: Structure Solving Program*, University of Göttingen, Germany, 1986
128. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Structure Refinement Program*, University of Göttingen, Germany, 1997
129. L. J. Farrugia, *Version 1.80.05*, An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 32, (1999), pp. 837-838
130. *Crystal and Molecular Structure Visualization, Ver. 3.1*, Crystal Impact, Rathausgasse 30, 53111, Bonn, Germany

131. C. P. Huber, M. L. Post and O. Siiman,
Tris(imidotetraphenyldithiodiphosphino-S,S)tetracopper(I) dichlorocuprate(I)
carbon tetrachloride solvate, *Acta Cryst.*, 1978, Vol 34, pp. 2629-2632
132. A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.*, 1964, Vol 68,
pp. 441–451