

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Σύμπλοκων Ενώσεων  
του Ρηγίου**

**ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Α. ΚΑΛΟΦΩΛΙΑΣ**

**Υπεύθυνος Καθηγητής: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ι. ΜΗΛΙΟΣ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2019**

**UNIVERSITY OF CRETE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
LABORATORY OF INORGANIC CHEMISTRY**



**Doctoral Thesis**

**Synthesis, Characterization and Study of Rhenium  
Complexes**

**DIMITRIS A. KALOFOLIAS**

**Thesis Supervisor: CONSTANTINOS J. MILIOS**

**HERAKLION 2019**

*Στους γονείς μου Αχιλλέα και Θεοδώρα*

*και στον αδελφό μου Κώστα*

## **Εξεταστική Επιτροπή**

**Κωνσταντίνος Μήλιος (Επιβλέπων)**

*Αναπληρωτής Καθηγητής*

**Κωνσταντίνος Δημάδης**

*Καθηγητής*

**Παντελής Τρικαλίτης**

*Καθηγητής*

**Αθανάσιος Κουτσολέλος**

*Καθηγητής*

**Απόστολος Σπύρος**

*Αναπληρωτής Καθηγητής*

**Γεράσιμος Αρματάς**

*Αναπληρωτής Καθηγητής*

**Ιωάννης Παπαευσταθίου**

*Αναπληρωτής Καθηγητής*



## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Η παρούσα Διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κατά τα Ακαδημαϊκά Έτη 2014-2019 υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Ι. ΜΗΛΙΟΥ.

«Άγγελε είχες δίκιο δεν έπρεπε να καλέσουμε τον φίλο σου στο τραπέζι, έφαγε τα πάντα», αυτή ήταν η φράση που σφράγισε την πρώτη μου γνωριμία με τον κ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟ. Ι. ΜΗΛΙΟ. Έπειτα από αυτό, ο ίδιος άνθρωπος στάθηκε δίπλα μου ως μέντορας, ως επιστήμονας, ως επιβλέπων, ως καθηγητής, διαδραματίζοντας καθοριστικό ρόλο στην προσωπική και επιστημονική μου εξέλιξη. Μου μετέδωσε την αγάπη του για τη Χημεία, μου έμαθε να είμαι πάντα πρόθυμος να βοηθάω, να μην το βάζω ποτέ κάτω και να προσπαθώ κάθε φορά για το καλύτερο. Ο κ. ΜΗΛΙΟΣ, αποτελεί κατά την γνώμη μου, υπόδειγμα Καθηγητή, και θα ήθελα να του πω ένα μεγάλο «ευχαριστώ» για όλα αυτά που μου προσέφερε απλόχερα, για τις επιστημονικές και μουσικές γνώσεις, αλλά κυρίως για τις γνώσεις ζωής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Ι. Σ. ΠΑΠΑΕΥΣΤΑΘΙΟΥ του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών για την ευκαιρία που μου έδωσε να δουλέψω δίπλα του, για την υποστήριξή του και τις πολύτιμες συμβουλές-συζητήσεις μέσα και έξω από το εργαστήριο.

Ένα ξεχωριστό «ευχαριστώ» οφείλω και στον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Α. ΣΠΥΡΟ για την οικειοθελή βοήθειά του σε θέματα της Διδακτορικής μου Διατριβής και κυρίως για την αμέριστη υποστήριξή του σε επιστημονικό και προσωπικό επίπεδο. Ο κ. ΣΠΥΡΟΣ με υποδεχόταν με χαμόγελο, πάντα πρόθυμος και δοτικός και ανταποκρινόταν άμεσα όποτε ζητούσα την βοήθειά του.

Η παρούσα Διατριβή δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την αμέριστη συμβολή και βοήθεια του Καθηγητή κ. TADEUSZ LIS και του Ερευνητή Dr. MILOSZ SICZEK του Πανεπιστημίου του Wrocław στην Πολωνία, οι οποίοι όχι μόνο με δέχθηκαν στο εργαστήριό τους για το μεγάλο χρονικό διάστημα των δεκαοκτώ μηνών, αλλά φρόντισαν η παραμονή μου να είναι μοναδική. Ο κ. LIS και ο κ. SICZEK, μου δίδαξαν και με εκπαίδευσαν στην Κρυσταλλογραφία Ακτινών-Χ μονοκρυστάλλου, με στήριξαν

σε πολλά επίπεδα, και στάθηκαν δίπλα μου σε πολύ δύσκολες στιγμές. Για όλους αυτούς τους λόγους θα ήθελα να πω ένα πολύ μεγάλο «ευχαριστώ» τόσο στον κ. LIS και κ. SICZEK όσο και στην ερευνητική τους ομάδα, στην μητρική τους γλώσσα:

Pragnę złożyć najserdeczniejsze podziękowania Profesorowi Tadeuszowi Lisowi. Od bardzo dawna staram się znaleźć idealny sposób aby wyrazić moją ogromną wdzięczność za zaszczyt poznania Pana Profesora. W tym wyjątkowym dla mnie dniu, kiedy bronię pracę doktorską chcę Panu serdecznie podziękować za pomoc, cenne rady merytoryczne, okazaną życzliwość i wyrozumiałość. Niemniej jednak żadne piękne słowa nie oddadzą w pełni mojej wdzięczności za te wszystkie dni jakie spędził Pan ze mną próbując wytłumaczyć mi tajniki krystalografii. Wraz z cennymi radami i uwagami i mimo moich protestów przekazał mi Pan również miłości do chemii. Chciałby również przeprosić za moje nieposłuszeństwo i bunt w wielokrotnym wykonywaniu rzeczy „po swojemu”. Nie chciałem Pana w ten sposób obrazić, proszę wiedzieć, iż dołożyłem wszelkich starań aby zrozumieć każde wypowiedziane przez Pana słowo. Wiem jak nie lubi Pan przemówień i podniosłych słów i że najprawdopodobniej nie przeczyta Pan tego ale chciałbym z głębi serca Panu podziękować. Nawet nie wie Pan jak bardzo wpłynął Pan na moje życie i uczynił mnie lepszym naukowcem ale przede wszystkim człowiekiem.

Drogiemu Dr Miłoszowi Siczкови dziękuję za niesamowitą cierpliwość, za cenne wskazówki, za okazany szacunek ale przede wszystkim dziękuję za traktowanie mnie jak swojego przyjaciela. Nasza współpraca zawodowa była najlepszą jaką kiedykolwiek miałem i jeśli odniosę sukces w karierze naukowej z przyjemnością chciałbym kontynuować współpracę z Tobą. Fakt, że byłeś gotów wspierać mnie emocjonalnie jak i finansowo w moich najgorszych chwilach jest czymś czego nigdy nie zapomnę. Proszę, uważaj mnie za swojego szalonego Greckiego a przede wszystkim prawdziwego przyjaciela.

Oczywiście pragnę również ogromnie podziękować pozostałym członkom krystalograficznej rodziny: dr hab. Katarzynie Ślepokurze (również znanej mi jako „The Chestnut”), dr Vasyłowi Kinzhybalo, bliźniaczkom „ET” – dr Marcie i Monice Krawczyk oraz mgr Marcie Ortębie.

Droga Katarzyno, przepraszam, że nabałagałem w Twojej labie i dziękuję Ci za opiekę nade mną. Bardzo Cię podziwiam ponieważ jesteś utożsamieniem Greckiego

wyrażenia 'Ηρεμη Δύναμη', oznaczającego osobę, która nie mówi zbyt wiele, ale pod każdym względem jest silna i można na niej polegać. Z tego względu bardzo przypominasz mi moją matkę i wraz z Vasylem tworzycie moją „Polską rodzinę”. Mam nadzieję, że drzewo które zasadził dla Was Profesor do tego czasu rozrosło się i rozkwitło.

Vasyl, choć nie spędziliśmy razem wiele czasu chciałbym podziękować Ci za niesamowite poczucie humoru i nieschodzący uśmiech z Twojej twarzy. Mam nadzieję że wkrótce będziemy mieli okazję wypić kilka piw.

Bliźniaczki, dziękuję Wam za te wszystkie zabawne chwile i za cierpliwość znoszenia mojego szalonego Greckiego sposobu bycia. Muszę przyznać, że nikomu nie pokazałem filmiku z błyszczącym rowerem.

„Wysoka” Marto dziękuję za długie spacerzy i szczere rozmowy wszystkie one były dla mnie bardzo ważne.

Na koniec chciałbym podziękować Ewie Kasprzyckiej, ponieważ jest drogą przyjaciółką, która był dla mnie wsparciem za każdym razem, karmiła mnie, była moim kumplem, ale także mądrym doradcą, kiedy miałem kłopoty.

Η παρούσα εργασία δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί χωρίς την βοήθεια του Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. ΑΘΑΝΑΣΙΟ ΤΣΙΠΗ, ο οποίος πραγματοποίησε τη Θεωρητική Ανάλυση των συμπλόκων της Διατριβής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας, κ. ΒΑΣΙΛΕΙΟ ΤΑΓΚΟΥΛΗ, του Πανεπιστημίου Πατρών, για την καθοριστική βοήθεια στην ερμηνεία των μαγνητικών μετρήσεων των ενώσεων της παρούσας Διατριβής.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της Εξεταστικής μου Επιτροπής που δέχθηκαν να συμμετάσχουν και να συμβάλουν σε αυτόν τον «αγώνα» μου, καθώς και το πρόγραμμα Erasmus (μέσω του Πανεπιστημίου Κρήτης) για τη χορήγηση εξάμηνης υποτροφίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου, παλιά και νέα, που διαμόρφωσαν το επιστημονικό μου «ξεκίνημα» με πολλές και όμορφες στιγμές.

Ως πράξη φιλίας, οφείλω ένα μεγάλο «ευχαριστώ» στους Dr. ΑΓΓΕΛΟ ΤΣΑΝΑΪ και κ. ΑΡΗ ΜΙΧΟΓΛΟΥ, για το προνόμιο της φιλίας τους όλα αυτά τα χρόνια και τη

συνεχόμενη ψυχολογική, ηθική και επιστημονική τους στήριξη, δίχως την οποία όλα θα ήταν πιο δύσκολα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Dr. ΑΓΓΕΛΙΚΗ ΚΑΡΑΒΑΣΙΛΗ, η οποία ζήτησε να αναφερθεί ξεχωριστά, για την φιλία της, τις αμέτρητες ώρες διαβάσματος σε βιβλιοθήκες και γιατί με τον δικό της ιδιαίτερο τρόπο, πάντα με σήκωνε και μου έδινε κουράγιο να συνεχίζω.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου Αχιλλέα και Θεοδώρα, και τον αδελφό μου Κώστα για όλα όσα μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια και γιατί χωρίς την ηθική και οικονομική στήριξη, την υπομονή και επιμονή τους, τίποτα από όλα αυτά δεν θα ήταν εφικτό. Σε αυτούς αφιερώνεται η Παρούσα Διατριβή.

*ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Α. ΚΑΛΟΦΩΛΙΑΣ*  
*ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2019*

*“Από τότε που κουράστηκα να ψάχνω, έμαθα να βρίσκω.  
Κι από τότε που ο άνεμος μου εναντιώθηκε,  
έμαθα να σαλπάρω με όλους τους ανέμους.”*

*Friedrich Wilhelm Nietzsche*

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

### ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Α. ΚΑΛΟΦΩΛΙΑΣ

---

Ημερομηνία γεννήσεως:	03/08/1990
Μέρος:	Αθήνα, Αττική, Ελλάδα
e-mail:	dimitris.kalo@hotmail.com

---

Research Gate:	<a href="https://www.researchgate.net/profile/Dimitris_Kalofolias">https://www.researchgate.net/profile/Dimitris_Kalofolias</a>
LinkedIn:	<a href="https://www.linkedin.com/in/dimitris-kalofolias-94320a49/">https://www.linkedin.com/in/dimitris-kalofolias-94320a49/</a>
OrcidID:	<a href="https://orcid.org/0000-0002-8636-723">https://orcid.org/0000-0002-8636-723</a>

---

### ΣΠΟΥΔΕΣ

-Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2012-2014.

-Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης 2008-2012.

-Πτυχίο Ξένης Γλώσσας, Certificate of Competency in English, The University of Michigan, English Language Institute.

- Foreign Language, Diplôme d'Etudes en Langue Française, DELF – A1, Certificate of Competency in French Language, The French Ministry of Education.

---

### ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

-Έρευνα στο Εξωτερικό - *Επισκέπτης Ερευνητής* – (Φεβρουάριος 2016 - Μάιος 2017)  
«Synthesis, studies and characterization of polynuclear Rhenium (Re), Re-3d, Re-4f compounds. Full X-rays crystallographic investigation of the metallic complexes».  
Επιβλέπων: Professor Tadeusz Lis, University of Wroclaw, Faculty of Chemistry, Wroclaw, Poland.

---

-Έρευνα στο Εξωτερικό – *Erasmus Placements* – (Αύγουστος 2015 - Ιανουάριος 2016)  
«Synthesis, studies and characterization of polynuclear Rhenium (Re), Re-3d, Re-4f compounds. Full X-rays crystallographic investigation of the metallic complexes».  
Επιβλέπων: Professor Tadeusz Lis, University of Wroclaw, Faculty of Chemistry, Wroclaw, Poland.

---

---

*-Επισκέπτης Ερευνητής, (Μάιος 2014 – Νοέμβριος 2014)*

«Σύνθεση Μεταλλο-Οργανικών Συμπλόκων και Πολυμερών Ένταξης, Κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός με Περίθλαση ακτινών – Χ μονοκρυστάλλου»  
Επιβλέπων: Αναπληρωτής Καθηγητής Ιωάννης Παπαευσταθίου, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα.

---

*-Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, (Οκτώβριος 2012 – Απρίλιος 2014)*

«Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Συμπλόκων του Μαγγανίου (III) με Οξιμάτο Υποκαταστάτες»

Επιβλέπων: Αναπληρωτής Καθηγητής Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, Κρήτη, Ελλάδα.

---

*-Διπλωματική Εργασία, (Σεπτέμβριος 2011 – Σεπτέμβριος 2012)*

«Κινητική μελέτη της αντίδρασης ακετύλο ριζών ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ ) με οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ), στο όριο μηδενικής πίεσης και της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία»

Επιβλέπων: Καθηγητής Παπαγιαννακόπουλος Παναγιώτης, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, Κρήτη, Ελλάδα.

---

*-Ερευνητική Πρακτική Άσκηση, (Ιούλιος 2011 – Σεπτέμβριος 2011)*

«Εκπαίδευση στις σύγχρονες μεθόδους οργανικής σύνθεσης»

Επιβλέπων: Δρ. Εμμανουήλ Πιτσινός, Εργαστήριο Σύνθεσης Φυσικών Προϊόντων και Βιοοργανικής Χημείας, Τομέας Φυτικοχημείας, στο ερευνητικό κέντρο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος», Αγία Παρασκευή, Αθήνα, Ελλάδα.

---

*-Εργασιακή Εμπειρία, (Ιούλιος 2011 – Σεπτέμβριος 2011)*

«From Targets to Leads: Innovative therapeutics for arthritis [TheRAlead]»

Επιβλέπων: Δρ. Αλέξανδρος Στρογγυλός, Προϊστάμενος Τμήματος R&D, Τμήμα Οργανικής Σύνθεσης, *pro-Actina S. A.*, Μαρούσι Αττικής, Αθήνα, Ελλάδα.

---

## **ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

*-Επίβλεψη Μεταπτυχιακών και Προπτυχιακών φοιτητών, Φεβρουάριος 2016 – Μάιος 2017, University of Wroclaw, Faculty of Chemistry, Wroclaw, Poland.*

*-Επίβλεψη Προπτυχιακών φοιτητών, Απρίλιος 2014 – Μάιος 2015, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, Κρήτη, Ελλάδα.*

-Βοηθός προπτυχιακών εργαστηρίων Ανόργανης και Γενικής Χημείας, Ακαδημαϊκά έτη 2013, 2014, 2015, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, Κρήτη, Ελλάδα.

---

## ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

-Υποτροφία Erasmus Placements, (Αύγουστος 2015 - Ιανουάριος 2016), University of Wroclaw, Faculty of Chemistry, Wroclaw, Poland.

-Μεταπτυχιακή Υποτροφία, «Αριστεία II – Πανεπιστήμιο Πατρών», (Οκτώβριος 2012 – Απρίλιος 2014).

---

## ΣΥΜΕΤΟΧΕΣ/ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

5. M. CZARNECKA, MAREK WESELSKI, **D. A. KALOFOLIAS**, L. JERZYKIEWICZ

“Synthesis, Structures and Magnetism of Copper (II) Complex with N, O-Donor Ligand”,  
*The 60<sup>th</sup> Crystallographic Meeting “Advanced applications of CSD base – molecular docking using the Gold program”, original title: 60 Konwersatorium Krystalograficzne, Warsztaty "Zaawansowane zastosowania bazy CSD – dokowanie molekularne przy użyciu programu Gold", Wroclaw, Poland, 27-29 June 2018, Poster with number B-63, p. 260 in the book of abstracts.*

4. **D. A. KALOFOLIAS**, MIŁOSZ SICZEK, CONSTANTINOS J. MILIOS, TADEUSZ LIS.

“Crystal Structures of novel Rhenium (Re<sup>III/IV</sup>) and Rhenium–manganese (Re<sup>VII</sup>-Mn<sup>II</sup>) complexes”,  
*The 58<sup>th</sup> Crystallographic Meeting “Electron Crystallography in Practice”, original title: 58 Konwersatorium Krystalograficzne, Warsztaty "Krystalografia elektronowa w praktyce", Wroclaw, Poland, 22-24 June 2016, Poster with number A-68, p. 141 in the book of abstracts.*

3. N. C. ANASTASIADIS, **D. A. KALOFOLIAS**, S. TZANI, C. P. RAPTOPOYLOY, C. J. MILIOS, A. ESCUER, S. P. PERLEPES

“Emissive Single-Molecule-Magnets from the use of Tridentate Schiff Bases”,  
*The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets, Saint Petersburg, Russia, 5-10 July, 2014, Poster with number P-612, p. 113 in the book of abstracts.*

2. I. M. MARGARITIS, N. C. ANASTASIADIS, **D. A. KALOFOLIAS**, S. TZANI, C. J. MILIOS, C. P. RAPTOPOYLOY V. BEKIARI, S. P. PERLEPES.

“Lanthanide (III) Complexes of N-(2-Pyridylmethyl)-3-Methoxysalicylaldehyde: Synthetic, Structural, Optical and Magnetic Studies”, *The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets*, Saint Petersburg, Russia, 5-10 July, **2014**, Poster with number P-847, p. 297 in the book of abstracts.

1. **D. A. KALOFOLIAS**, S. P. PERLEPES, C. J. MILIOS.

“A new oxime ligand in Mn chemistry. Hexanuclear [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>] clusters from the use of 5-bromo salicyaldoxime”, *Fifth Workshop on Current Trends in Molecular and Nanoscale Magnetism*, Larnaca, Cyprus, 26 – 29 May, **2014**. Talk, p. 17 in the book of abstracts

---

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

(**C**: Communication; **N**: Note; **FP**: Full Paper; **R**: Review)

8. **F. Inorganic Chemistry, 2019, Article in press, American Chemical Society**  
**Dimitris A. Kalofolias**, Marek Weselski, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Athanasios C. Tsipis, Vassilis Tangoulis, Constantinos J. Milios,  
 “Dinuclear and Mononuclear rhenium coordination compounds upon employment of a *Schiff*-base triol ligand: structural, magnetic and computational studies”
7. **C. Dalton Transactions, 2018, 47, 12863 Royal Society of Chemistry**  
 Angelos B. Canaj, Demetrios I. Tzimopoulos, **Dimitris A. Kalofolias**, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Mark Murrie, Constantinos J. Milios,  
 “Heterometallic lanthanide-centered [Ni<sup>II</sup><sub>6</sub>-Ln<sup>III</sup>] rings”
6. **F. Dalton Transactions, 2017, 46, 3449 Royal Society of Chemistry**  
 Angelos B. Canaj, **Dimitris A. Kalofolias**, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Robbie McNab, Giulia Lorusso, Ross Inglis, Marco Evangelisti, Constantinos J. Milios,  
 “Tetradecanuclearity in 3d–4f chemistry: relaxation and magnetocaloric effects in [Ni<sup>II</sup><sub>6</sub>Ln<sup>III</sup><sub>8</sub>] species”
5. **F. Journal of Coordination Chemistry, 2016, 69, 826 Taylor and Francis**  
 Andreas G. Flamourakis, **Dimitris A. Kalofolias**, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Euan K. Brechin, Constantinos J. Milios,  
 “New members of the [Mn<sub>6</sub>/oxime] family and analogues with converging [Mn<sub>3</sub>] planes”
4. **F. Journal of Coordination Chemistry, 2015, 68, 3472. Taylor and Francis.**



**Dimitris A. Kalofolias**, Andreas G. Flamourakis, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Constantinos J. Milios,

“A bulky oxime for the synthesis of Mn(III) clusters”

3. **F. Dalton Transactions.**, 2015, 44, 10200. *Royal Society of Chemistry.*

Nikolaos C. Anastasiadis, **Dimitris A. Kalofolias**, Aggelos Philippidis, Sofia Tzani, Catherine P. Raptopoulou, Vassilis Psycharis, Constantinos J. Milios, Albert Escuer, Spyros P. Perlepes,

“A family of dinuclear lanthanide(III) complexes from the use of a tridentate Schiff base”.

2. **F. Dalton Transactions.**, 2015, 44, 6082. *Royal Society of Chemistry.*

Thomas G. Tziotzi, **Dimitris A. Kalofolias**, Demetrios I. Tzimopoulos, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Ross Inglis, Constantinos J. Milios,

“A family of  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2]$  rod-like clusters”.

1. **C. Inorganic Chemistry Communications 51 (2015) 99–102. Elsevier.**

Nikolaos C. Anastasiadis, Ioannis Mylonas-Margaritis, Vassilis Psycharis, Catherine P. Raptopoulou, **Dimitris A. Kalofolias**, Constantinos J. Milios, Nikolaos Klouras, Spyros P. Perlepes,

“Dinuclear, tetrakis(acetato)-bridged lanthanide(III) complexes from the use of 2-acetylpyridine hydrazine”.

---

## CURRICULUM VITAE

### DIMITRIS A. KALOFOLIAS

---

Date of birth:	03/08/1990
Place:	Athens, Attika, Greece
e-mail:	dimitris.kalo@hotmail.com

---

Research Gate:	<a href="https://www.researchgate.net/profile/Dimitris_Kalofolias">https://www.researchgate.net/profile/Dimitris_Kalofolias</a>
LinkedIn:	<a href="https://www.linkedin.com/in/dimitris-kalofolias-94320a49/">https://www.linkedin.com/in/dimitris-kalofolias-94320a49/</a>
OrcidID:	<a href="https://orcid.org/0000-0002-8636-723">https://orcid.org/0000-0002-8636-723</a>

---

### EDUCATION

- Master of Science*, Department of Chemistry, University of Crete, 2012-2014.
  - Bachelor of Science*, Department of Chemistry, University of Crete, 2008-2012.
  - Foreign Language*, Certificate of Competency in English, The University of Michigan, English Language Institute.
  - Foreign Language*, Diplôme d'Etudes en Langue Française, DELF – A1, Certificate of Competency in French Language, The French Ministry of Education.
- 

### RESEARCH EXPERIENCE

- Research Abroad – Visiting Researcher – (February 2016 - May 2017)  
“Synthesis, studies and characterization of polynuclear Rhenium (Re), Re-3d, Re-4f compounds. Full X-rays crystallographic investigation of the metallic complexes”.  
Supervisor: Professor Tadeusz Lis, University of Wroclaw, Faculty of Chemistry, Wroclaw, Poland.
  - Research Abroad – *Erasmus Placements* – (August 2015 - January 2016)  
“Synthesis, studies and characterization of polynuclear Rhenium (Re), Re-3d, Re-4f compounds. Full X-rays crystallographic investigation of the metallic complexes”.  
Supervisor: Professor Tadeusz Lis, University of Wroclaw, Faculty of Chemistry, Wroclaw, Poland.
  - Visiting Researcher*, (May 2014 – November 2014)
-

---

“Synthesis of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers. Crystallographic characterization with single crystal X-ray diffraction methods”

Supervisor: Associate Professor Giannis S. Papaefstathiou, Department of Chemistry, National and Kapodistrian University of Athens, Athens, Greece.

---

*-Master Research Project, (October 2012 – April 2014)*

“A new bulky oxime ligand at Mn(III) chemistry. Synthesis, Structural and Magnetic investigation”

Supervisor: Associate Professor Constantinos J. Milios, Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion, Crete, Greece.

---

*-Bachelor Thesis Research Project, (September 2011 – September 2012)*

“Kinetic mechanism analysis of acetyl radical ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ ) + oxygen ( $\text{O}_2$ ) reaction, in the zero pressure limit to define the temperature and pressure dependence of the reaction rate coefficient ( $k$ )”

Supervisor: Professor Panos Papagiannakopoulos, Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion, Crete, Greece.

---

*-Academic Internship Research Project, (July 2011 – September 2011)*

“Advanced organic synthesis of natural products”

Supervisor: Δρ. Εμμανουήλ Πιτσινός, Laboratory of Natural Products Synthesis & Bioorganic Chemistry, Institute of Physical Chemistry, NCSR “DEMOKRITOS”, Athens, Greece.

---

*-Industrial Internship Research Project, (July 2011 – September 2011)*

“From Targets to Leads: Innovative therapeutics for arthritis [TheRAlead]”

Supervisor: Dr. Alexandros Stroggilos, Head of R&D sector of Organic Synthesis at *pro-Actina S. A.*, Marousi Attika, Athens, Greece.

---

## TEACHING EXPERIENCE

*-Supervisor of Master and Undergraduate students, February 2016 – May 2017, University of Wroclaw, Faculty of Chemistry, Wroclaw, Poland.*

*-Supervisor of Undergraduate Students, April 2014 – May 2015, Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion, Crete, Greece.*

*-Lab Demonstrator/Assistant of Inorganic and General Chemistry undergraduate laboratory courses. Academic Years: 2013, 2014, 2015, Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion, Crete, Greece.*

---

## RESEARCH GRANTS

-*Erasmus Placements Scholarship*, (August 2015 - January 2016), University of Wrocław, Faculty of Chemistry, Wrocław, Poland.

-*Master Studies Grand*, «Aristeia II – University of Patras», (October 2012 – April 2014).

---

## SCIENTIFIC CONFERENCES

5. M. CZARNECKA, MAREK WESELSKI, **D. A. KALOFOLIAS**, L. JERZYKIEWICZ

“Synthesis, Structures and Magnetism of Copper (II) Complex with N, O-Donor Ligand”,  
*The 60<sup>th</sup> Crystallographic Meeting “Advanced applications of CSD base – molecular docking using the Gold program”, original title: 60 Konwersatorium Krystalograficzne, Warsztaty “Zaawansowane zastosowania bazy CSD – dokowanie molekularne przy użyciu programu Gold”, Wrocław, Poland, 27-29 June 2018*, Poster with number B-63, p. 260 in the book of abstracts.

4. **D. A. KALOFOLIAS**, MIŁOSZ SICZEK, CONSTANTINOS J. MILIOS, TADEUSZ LIS.

“Crystal Structures of novel Rhenium ( $\text{Re}^{\text{III/IV}}$ ) and Rhenium–manganese ( $\text{Re}^{\text{VII}}\text{-Mn}^{\text{II}}$ ) complexes”,  
*The 58<sup>th</sup> Crystallographic Meeting “Electron Crystallography in Practice”, original title: 58 Konwersatorium Krystalograficzne, Warsztaty “Krystalografia elektronowa w praktyce”, Wrocław, Poland, 22-24 June 2016*, Poster with number A-68, p. 141 in the book of abstracts.

3. N. C. ANASTASIADIS, **D. A. KALOFOLIAS**, S. TZANI, C. P. RAPTOPOYLOY, C. J. MILIOS, A. ESCUER, S. P. PERLEPES

“Emissive Single-Molecule-Magnets from the use of Tridentate Schiff Bases”,  
*The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets*, Saint Petersburg, Russia, 5-10 July, **2014**, Poster with number P-612, p. 113 in the book of abstracts.

2. I. M. MARGARITIS, N. C. ANASTASIADIS, **D. A. KALOFOLIAS**, S. TZANI, C. J. MILIOS, C. P. RAPTOPOYLOY V. BEKIARI, S. P. PERLEPES.

“Lanthanide (III) Complexes of N-(2-Pyridylmethyl)-3-Methoxysalicylaldehyde: Synthetic, Structural, Optical and Magnetic Studies”,

*The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets*, Saint Petersburg, Russia, 5-10 July, **2014**, Poster with number P-847, p. 297 in the book of abstracts.

1. **D. A. KALOFOLIAS**, S. P. PERLEPES, C. J. MILIOS.

“A new oxime ligand in Mn chemistry. Hexanuclear [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>] clusters from the use of 5-bromo salicyaldoxime”,

*Fifth Workshop on Current Trends in Molecular and Nanoscale Magnetism*, Larnaca, Cyprus, 26 – 29 May, **2014**. Talk, p. 17 in the book of abstracts

---

## PUBLICATIONS IN PEER REVIEWED JOURNALS

(**C**: Communication; **N**: Note; **FP**: Full Paper; **R**: Review)

8. **F. Inorganic Chemistry**, 2019, Article in press, American Chemical Society  
**Dimitris A. Kalofolias**, Marek Weselski, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Athanasios C. Tsipis, Vassilis Tangoulis, Constantinos J. Milios,  
“Dinuclear and Mononuclear rhenium coordination compounds upon employment of a Schiff-base triol ligand: structural, magnetic and computational studies”
7. **C. Dalton Transactions**, 2018, 47, 12863 Royal Society of Chemistry  
Angelos B. Canaj, Demetrios I. Tzimopoulos, **Dimitris A. Kalofolias**, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Mark Murrie, Constantinos J. Milios,  
“Heterometallic lanthanide-centered [Ni<sup>II</sup><sub>6</sub>-Ln<sup>III</sup>] rings”
6. **F. Dalton Transactions**, 2017, 46, 3449 Royal Society of Chemistry  
Angelos B. Canaj, **Dimitris A. Kalofolias**, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Robbie McNab, Giulia Lorusso, Ross Inglis, Marco Evangelisti, Constantinos J. Milios,  
“Tetradecanuclearity in 3d–4f chemistry: relaxation and magnetocaloric effects in [Ni<sup>II</sup><sub>6</sub>Ln<sup>III</sup><sub>8</sub>] species”
5. **F. Journal of Coordination Chemistry**, 2016, 69, 826 Taylor and Francis  
Andreas G. Flamourakis, **Dimitris A. Kalofolias**, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Euan K. Brechin, Constantinos J. Milios,  
“New members of the [Mn<sub>6</sub>/oxime] family and analogues with converging [Mn<sub>3</sub>] planes”
4. **F. Journal of Coordination Chemistry**, 2015, 68, 3472. Taylor and Francis.

**Dimitris A. Kalofolias**, Andreas G. Flamourakis, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Constantinos J. Milios,

“A bulky oxime for the synthesis of Mn(III) clusters”

3. **F. Dalton Transactions.**, 2015, 44, 10200. *Royal Society of Chemistry.*

Nikolaos C. Anastasiadis, **Dimitris A. Kalofolias**, Aggelos Philippidis, Sofia Tzani, Catherine P. Raptopoulou, Vassilis Psycharis, Constantinos J. Milios, Albert Escuer, Spyros P. Perlepes,

“A family of dinuclear lanthanide(III) complexes from the use of a tridentate Schiff base”.

2. **F. Dalton Transactions.**, 2015, 44, 6082. *Royal Society of Chemistry.*

Thomas G. Tziotzi, **Dimitris A. Kalofolias**, Demetrios I. Tzimopoulos, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Ross Inglis, Constantinos J. Milios,

“A family of  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2]$  rod-like clusters”.

1. **C. Inorganic Chemistry Communications 51 (2015) 99–102. Elsevier.**

Nikolaos C. Anastasiadis, Ioannis Mylonas-Margaritis, Vassilis Psycharis, Catherine P. Raptopoulou, **Dimitris A. Kalofolias**, Constantinos J. Milios, Nikolaos Klouras, Spyros P. Perlepes,

“Dinuclear, tetrakis(acetato)-bridged lanthanide(III) complexes from the use of 2-acetylpyridine hydrazine”.

---

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση των υποκαταστατών 2-υδροξύ-ναφθαλδεϋδη (naphtH), 2-άμινο-2-μέθυλο-1,3-προπανοδιόλη (H<sub>3</sub>L) και 2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ (aibH) στη χημεία του ρηνίου οδήγησε στην απομόνωση δεκατριών νέων ενώσεων με το μεταλλικό κέντρο να υιοθετεί τις +1, +3, +4, +5 και +7 οξειδωτικές βαθμίδες:

1. *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
2. *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
3. [Re<sup>VII</sup>O<sub>4</sub>][OHC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]·EtOH
4. [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>
5. [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]
6. [Re<sup>IV/V</sup><sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>]·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
7. [Re<sup>V</sup>OCl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)]
8. [Re<sup>V</sup>OCl(aib)<sub>2</sub>]
9. [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)Cl<sub>3</sub>(aib)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH
10. [Re<sup>IV</sup><sub>2</sub>OCl<sub>4</sub>(aib)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
11. *cis*-[Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]·2Cl·3DMF
12. [Re<sup>V</sup>Cl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)(NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]
13. *trans*-[Re<sup>I</sup>Cl(CO)<sub>2</sub>(DMF)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·DMF

Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων πραγματοποιήθηκε με Κρυσταλλογραφία Ακτινών-Χ Μονοκρυστάλλου, με διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού – NMR (σύμπλοκα **7**, **8**, **11**·2Cl·3DMF και **12**) και της Φασματοσκοπίας Υπεριώδους-Ορατού - UV-Vis (σύμπλοκα **1**, **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, **5**, **7**, **8**, **9**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH, **11**·2Cl·3DMF και **12**). Επίσης, μελετήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων **1**, **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, **5** και **9**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH μέσω μετρήσεων μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο και μετρήσεις μαγνήτισης σε εύρος εφαρμοζόμενων πεδίων και θερμοκρασιών. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί βάσει της Θεωρίας του Συναρτησιακού της Πυκνότητας (DFT) για την περεταίρω μελέτη των δομικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των ενώσεων **1**, **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, **5** και **11**·2Cl·3DMF.

Ανάμεσα στα σημαντικά αποτελέσματα της παρούσας Διατριβής ξεχωρίζει το σύμπλοκο [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (**4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), το οποίο αποτελεί το πρώτο

παράδειγμα στην βιβλιογραφία, διπυρηνικής ένωσης του ρηνίου όπου αναπτύσσεται τριπλός μεταλλικός δεσμός ανάμεσα σε ιόντα Re(III), 55 χρόνια μετά την ανακάλυψη πολλαπλών μεταλλικών δεσμών σε σύμπλοκες ενώσεις.

Τέλος, στα πλαίσια των προοπτικών της παρούσας εργασίας, παρουσιάζεται η σύνθεση και ο δομικός χαρακτηρισμός τριών νέων ενώσεων,  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{ala})_2]$  (**14**),  $[\text{H}_2\text{O}(\text{OPPh}_3)_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{ORe}^{\text{VII}}\text{O}_3]\cdot[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$  (**15**) και  $[\text{Mn}_7^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}]\cdot 2[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$  (**16**), τα οποία απομονώθηκαν από τα χημικά συστήματα Re με υποκαταστάτες  $\alpha$ -αμινοξέα και Re-Mn με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{L}$ .

**Λέξεις κλειδιά:** σύμπλοκα του Re, πολλαπλοί δεσμοί μετάλλου – μετάλλου, κρυσταλλογραφική δομή, φασματοσκοπία NMR, φασματοσκοπία UV-Vis, DFT υπολογισμοί, μαγνητικές ιδιότητες, Re-naphtH, Re- $\text{H}_3\text{L}$ , Re-aibH.



## Abstract

Employment of 2-hydroxy-naphthaldehyde (naphtH), 2-( $\beta$ -naphthalideneamino)-2-hydroxymethyl-1-propanol (H<sub>3</sub>L) and 2-amino-isobutyric acid (aibH) in rhenium chemistry has led to the isolation of thirteen new Re complexes with the metallic centre found at the +1, +3, +4, +5 and +7 oxidation states:

1. *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
2. *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
3. [Re<sup>VII</sup>O<sub>4</sub>] $\cdot$ [OHC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>] $\cdot$ EtOH
4. [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>
5. [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
6. [Re<sup>IV/V</sup><sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>] $\cdot$ Cl $\cdot$ DMF $\cdot$ 2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
7. [Re<sup>V</sup>OCl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
8. [Re<sup>V</sup>OCl(aib)<sub>2</sub>]
9. [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)Cl<sub>3</sub>(aib)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> $\cdot$ EtOH
10. [Re<sup>IV</sup><sub>2</sub>OCl<sub>4</sub>(aib)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
11. *cis*-[Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2Cl $\cdot$ 3DMF
12. [Re<sup>V</sup>Cl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)(NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]
13. *trans*-[Re<sup>I</sup>Cl(CO)<sub>2</sub>(DMF)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ DMF

The isolated products were structurally characterized by Single Crystal X-Ray Crystallography and further investigated by means of Nuclear Magnetic Resonance – NMR (complexes **7**, **8**, **11** $\cdot$ 2Cl $\cdot$ 3DMF and **12**) and Ultra Violet-Visible – UV-Vis (complexes **1**, **4** $\cdot$ 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, **5**, **7**, **8**, **9** $\cdot$ C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> $\cdot$ EtOH, **11** $\cdot$ 2Cl $\cdot$ 3DMF and **12**) spectroscopy. In addition, dc magnetic susceptibility and various field/ temperature magnetization measurements have been performed in order to investigate the magnetic properties of **1**, **4** $\cdot$ 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, **5** and **9** $\cdot$ C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> $\cdot$ EtOH. Furthermore, DFT calculations were carried out in order to elucidate the structural and electronic properties of compounds **1**, **4** $\cdot$ 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, **5** and **11** $\cdot$ 2Cl $\cdot$ 3DMF.

Among these results, this Thesis reports on the first example of a dinuclear rhenium complex with a triple metal-metal bond between Re(III) centers, complex [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (**4** $\cdot$ 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), almost 55 years since the discovery of multiple metallic bonds in coordination compounds.

Finally, the synthesis and structural characterization of three new compounds,  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{ala})_2]$  (**14**),  $[\text{H}_2\text{O}(\text{OPPh}_3)_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{ORe}^{\text{VII}}\text{O}_3]\cdot[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$  (**15**) and  $[\text{Mn}_7^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}]\cdot 2[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$  (**16**) are reported, as the initial results of Re/alanine and mixed metal Re-Mn/  $\text{H}_3\text{L}$  systems.

**Key words:** Re-complexes, metal-metal bonds, crystallographic structures, NMR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, DFT calculations, magnetic properties, Re-naphtH, Re- $\text{H}_3\text{L}$ , Re-aibH.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1	(Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Σκιαγραφείται η διευθέτηση τύπου κυβανίου των $\text{Mn}(\text{IV})$ ιόντων καθώς και το «δαχτυλίδι» ιόντων $\text{Mn}(\text{III})$ που το πλαισιώνει. Επίσης υποδεικνύονται δύο υπομονάδες $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O}^{2-})_2]^{9+}$ οι οποίες μοιράζονται κοινή κορυφή $\text{Mn}(\text{III})$ . (Δεξιά) Συνολική απεικόνιση της δομής του $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ απουσία συγκρυσταλλωμένων διαλυτών.	Σελ. 4
Εικόνα 2	Σχηματική απεικόνιση της χαλάρωσης της μαγνήτισης σε μόρια Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (SMM).	Σελ. 6
Εικόνα 3	Διάγραμμα μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει πεδίου ( $H$ ) σε διάφορες θερμοκρασίες για το σύμπλοκο $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ . Παρατηρούνται οι βρόχοι υστέρησης και τα «σκαλοπάτια» λόγω του φαινομένου QTM σε συγκεκριμένα πεδία.	Σελ. 7
Εικόνα 4	Εκτός φάσης διαγραμματική απεικόνιση της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας $\chi''_M$ συναρτήσει της θερμοκρασίας $T$ σε εύρος συχνοτήτων για το σύμπλοκο $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ .	Σελ. 8
Εικόνα 5	(Αριστερά πάνω) Κρυσταλλογραφική απεικόνιση της τριπυρηνικής υπομονάδας $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{O}^{2-})(\text{sao}^{2-})_3]^{1+}$ όπου δίνεται έμφαση στην κεντρική όξο γέφυρα, $\mu_3\text{-O}^{2-}$ , και στην οξιμική γεφύρωση των $\text{Mn}(\text{III})$ . (Αριστερά κάτω) Απεικόνιση του τρόπου συναρμογής του καρβοξυλάτο υποκαταστάτη και των τερματικών μορίων διαλύτη. (Δεξιά) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]$ . Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν την γεφύρωση των υπομονάδων από οξιμικά οξυγόνα των $\text{sao}^{2-}$ υποκαταστατών.	Σελ. 13
Εικόνα 6	(Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ . (Δεξιά) Οι βρόχοι υστέρησης σε μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου σε εύρος θερμοκρασιών ως απόδειξη των ιδιοτήτων SMM στο $[\text{Mn}_6\text{-Etsao}]$ .	Σελ. 14
Εικόνα 7	(Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CEt})_3(\text{py})_3]$ . Με διακεκομμένες γραμμές μπλε χρώματος διαγράφονται οι δεσμοί υδρογόνου $\text{C-H}\dots\text{Cl}$ που σχηματίζονται ανάμεσα στα μόρια. (Δεξιά, πάνω) Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας για τα σύμπλοκα τύπου $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3]$ όπου δεν υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου. Το φαινόμενο QTM εμφανίζεται σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο, αντίθετα (δεξιά κάτω) σε σύμπλοκα τύπου $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3]$ όπου εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου, απουσιάζει το φαινόμενο QTM σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο.	Σελ. 16
Εικόνα 8	Η κρυσταλλογραφική δομή του $[\text{Mn}^{\text{III}}_{84}]$ . Παρατίθενται η σχηματική απεικόνιση των διαστάσεων του συμπλόκου, και το επαναλαμβανόμενο δομικό μοτίβο της μονάδας κυβανίου $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{O}_2(\text{OMe})_2]^{6+}$ και της γραμμικής μονάδας $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_4]^+$ .	Σελ. 17
Εικόνα 9	(Πάνω) Η κρυσταλλογραφική δομή του κατιόντος $[\text{Mn}_{19}(\text{O})_8(\text{N}_3)_8(\text{HL})_{12}(\text{MeCN})_6]^{2+}$ . (Αριστερά, κάτω) Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου $[\text{Mn}_{19}]$ . Σκιαγραφούνται ο κύβος $[\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{N}_3)_4]$ καθώς και το εξάγωνο ιόντων $\text{Mn}^{\text{III}}$ που εσωκλείει. (Δεξιά, κάτω) Διαγραμματική απεικόνιση των βρόγχων υστέρησης σε διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου σε εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών.	Σελ. 19

Εικόνα 10	(Αριστερά) Η μοριακή δομή του κατιονικού μέρους του συμπλόκου $[V_4O_2(O_2CEt)_7(bpy)_2](ClO_4)$ . (Δεξιά) Τα εκτός φάσης σήματα στο διάγραμμα $\chi''_M$ συναρτήσει θερμοκρασίας σε εύρος συχνοτήτων, για το σύμπλοκο $[NEt_4][V_4O_2(O_2CEt)_7(pic)_2]$ .	Σελ. 20
Εικόνα 11	Η κρυσταλλογραφική δομή του κατιόντος $[Fe^{III}_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]^{8+}$ και ο βρόχος υστέρησης ως απόδειξη των SMM ιδιοτήτων του συμπλόκου.	Σελ. 21
Εικόνα 12	Σχηματική απεικόνιση της αντικατάστασης $\mu_4-OH^-$ γεφυρών από μόρια $\mu_4-N_3^-$ σε σύμπλοκα τύπου $[M^{II}_9(OH)_2(O_2CMe)_8\{(2-py)_2CO_2\}_4]$ .	Σελ. 22
Εικόνα 13	(Πάνω) Η κρυσταλλογραφική δομή του κατιόντος $[Fe_{19}(methedi)_{10}(OH)_4O_6(H_2O)_{12}]$ . (Αριστερά κάτω) Ο δομικός μεταλλικός δίσκος $[Fe^{III}_7(\mu_3-OH)_4(\mu_2-OH)_4(\mu_3-O)_2]^{9+}$ όπου σκιαγραφείται η γεφύρωση μιας μονάδας Fe/methedi μέσω αλόκοξο και οξο ομάδων. (Δεξιά κάτω) Διαγραμματική απεικόνιση του βρόχου υστέρησης για το σύμπλοκο $[Fe_{19}(methedi)_{10}(OH)_4O_6(H_2O)_{12}]$ .	Σελ. 23
Εικόνα 14	(Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του κατιονικού μέρους $[Dy^{III}_3(OH)_2L_3Cl(H_2O)_5]^{4+}$ . (Δεξιά) Διάγραμμα γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T, όπου παρατηρείται τιμή $\chi_M T = 0 \text{ emu K mol}^{-1}$ στην χαμηλότερη θερμοκρασία, υποδεικνύοντας την διαμαγνητική βασική κατάσταση του συμπλόκου $[Dy_3]$ . Επίσης, παρατίθεται το διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει θερμοκρασίας σε εύρος συχνοτήτων με τα εκτός-φάσεως σήματα που επιβεβαιώνουν την SMM συμπεριφορά.	Σελ. 28
Εικόνα 15	(Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $[Dy^{III}_3O(OiPr)_{13}]$ . Σκιαγραφείται η τετραγωνική πυραμιδική διευθέτηση των μεταλλικών κέντρων. (Δεξιά) Εκτός-φάσης διαγραμματική απεικόνιση της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για εύρος συχνοτήτων.	Σελ. 29
Εικόνα 16	(Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του ανιόντος $[Tb_2(N_2)\{(Me_3Si)_2N\}_4(THF)_2]^{1-}$ . (Δεξιά) Διαγραμματική απεικόνιση των βρόγχων υστέρησης στις μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου σε εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών για το σύμπλοκο $[Tb_2N_2]$ .	Σελ. 30
Εικόνα 17	Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου $[Tb(obPc)_2]Tb(Fused-Pc)Tb[Tb(obPc)_2]$ καθώς και της δομής των υποκαταστατών Fused-Pc = Fused phthalocyanine, συμβολίζεται ως κόκκινου χρώματος δίσκοι, και obPc = pthalocyanine, συμβολίζεται ως πράσινου χρώματος δίσκοι.	Σελ. 31
Εικόνα 18	(Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του ανιόντος $[TbPc_2]^-$ . (Δεξιά) Διαγραμματική απεικόνιση της ενεργειακής κατάταξης των μαγνητικών μικροκαταστάσεων $M_J$ για τα σύμπλοκα $[TbPc_2]TBA$ και $[DyPc_2]TBA$ .	Σελ. 33
Εικόνα 19	(Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του ανιόντος $[Dy(Cp^{III})_2]^-$ . (Δεξιά) Διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου για εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων, όπου παρατηρούνται οι βρόχοι υστέρησης της μαγνήτισης.	Σελ. 34
Εικόνα 20	Οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων α) $[U^{III}(Ph_2BPz_2)_3]$ , β) $U(Bc^{Me})_3$ , γ) $(Np^{VI}O_2Cl_2)[Np^{V}O_2Cl(THF)_3]_2$ και δ) $\{[UO_2(salen)]_2Mn(Py)_3\}_6$ .	Σελ. 36

Εικόνα 21	Οι κρυσταλλογραφικές δομές των συμπλόκων α) $[\text{Mn}^{\text{III}}_9\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Gd}^{\text{III}}\text{O}_8\text{OH}(\text{pin})_{16}(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$ , β) $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_3(\text{sao})_6(\text{CH}_3\text{O})_6\text{Tb}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , γ) $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , δ) $[\text{Mn}^{\text{III}}_9\text{Dy}^{\text{III}}_8\text{O}_8(\text{OH})_8(\text{tea})_2(\text{teaH})_2(\text{teaH}_2)_4(\text{Ac})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , ε) $[\text{Ni}^{\text{II}}_8\text{Dy}^{\text{III}}_8\text{O}(\text{OH})_4(\text{pao})_{28}]$ , και ζ) $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_8\text{OH}_{10}\text{L}_6(\text{aib})_4(\text{naphth})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeO})_2]$ .	Σελ. 41
Εικόνα 22	(Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του κατιόντος $[(\text{Me}_3\text{tacn})_6\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{III}}_6(\text{CN})_{18}]^{+2}$ . (Δεξιά) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}_8\{\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8\}_6]$ .	Σελ. 42
Εικόνα 23	Σχηματική απεικόνιση του συνδυασμού των $d$ τροχιακών των μετάλλων για τον σχηματισμό τετραπλού μεταλλικού δεσμού. Επίσης, παρουσιάζεται η ηλεκτρονιακή κατανομή στα τροχιακά $\sigma$ , $\pi$ και $\delta$ , της ένωσης $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ . Σημείωση: Στα ζεύγη των ατομικών τροχιακών, ο άξονας $z$ του κάθε τροχιακού έχει τοποθετηθεί με κατεύθυνση προς το άλλο μέλος του ζεύγους.	Σελ. 53
Εικόνα 24	Σχηματική απεικόνιση α) της εκλειπτικής διαμόρφωσης του ανιόντος $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ , β) των τροχιακών $d_{xy}$ στην εκλειπτική διαμόρφωση, και γ) της διαβαθμισμένης διαμόρφωσης.	Σελ. 55
Εικόνα 25	Σχεδιάγραμμα με μερικές από τις αντιδράσεις οι οποίες εφαρμόζονται σε ενώσεις με τετραπλό μεταλλικό δεσμό και τα παράγωγά τους.	Σελ. 57
Εικόνα 26	Απεικόνιση α) της κρυσταλλογραφικής δομής του συμπλόκου $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{O})_2(\text{H}_2\text{Nsao})_6(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{O})_2(\text{H}_2\text{Nsao})_6(\text{py})_6(\text{EtOH})_2]\} \cdot (\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_6)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , και των διαγραμμάτων με τα σήματα εκτός φάσης στις μετρήσεις μαγνήτισης υπό εναλλασσόμενο εφαρμοζόμενο πεδίο $ac$ , β) για το σύμπλοκο με $\text{ClO}_4^-$ ως αντισταθμιστικά ιόντα, και γ) για το ίδιο σύμπλοκο στο οποίο τα υπερχλωρικά ιόντα έχουν αντικατασταθεί από $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ . Παρατίθεται η αύξηση κατά 40%, από $28.3\text{ cm}^{-1}$ σε $39.6\text{ cm}^{-1}$ της τιμής $U_{\text{eff}}$ κατά την αντικατάσταση των αντισταθμιστικών ιόντων.	Σελ. 59
Εικόνα 27	Οι κρυσταλλογραφικές δομές των συμπλόκων: α) $[(\text{PY}5\text{Me}_2)_4\text{M}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}(\text{CN})_7](\text{PF}_6)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , β) $\{(\text{DMF})_4\text{M}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{CN})_2\}$ , και γ) $[\{\text{M}^{\text{II}}\text{X}\}_4\{\text{Re}^{\text{II}}(\text{triphos})(\text{CN})_3\}_4]$ .	Σελ. 61
Εικόνα 28	(Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του ανιόντος $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{ox})]^{2-}$ . (Δεξιά) Η κρυσταλλογραφική δομή του ανιονικού μέρους του συμπλόκου $(^{\text{t}}\text{Bu}_4\text{N})_4\{\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{ox})]_3\}$	Σελ. 63
Εικόνα 29	Οι κρυσταλλογραφικές δομές των συμπλόκων: α) $(^{\text{t}}\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Gd}^{\text{III}}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_4(\text{ox})\} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , β) $(^{\text{t}}\text{Bu}_4\text{N})_9\{\text{Dy}^{\text{III}}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{pydc})]_3[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{Hpydc})]_4[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{H}_2\text{pydc})]\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , και γ) $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{triphosRe}^{\text{II}}(\text{CN})_3)_2(\text{Ln}(\text{NO}_3)_3)_3] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ .	Σελ. 64
Εικόνα 30	Σχεδιάγραμμα αντιδράσεων ανταλλαγής υποκαταστατών της μονάδας $\text{fac}-[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{X}(\text{PR}_3)_2]^{3-}$ με διάφορων τύπων υποκαταστάτες.	Σελ. 69
Εικόνα 31	Σχεδιάγραμμα του παραμαγνητικού και διαμαγνητικού χαρακτήρα του $\text{Re}(\text{III})$ εξ αιτίας της σχάσης των τροχιακών σε οκταεδρική γεωμετρία συναρμογής, όπως στις ενώσεις $\text{mer}-[\text{Re}^{\text{III}}\text{X}_3(\text{PR}_3)_3]$ και $[\text{Re}^{\text{III}}\text{X}_3(\text{PR}_3)_2(\text{L} \text{ ή } \text{sol})]$ , σε τριγωνική διπυραμιδική και σε πενταγωνική διπυραμιδική γεωμετρία ένταξης.	Σελ. 70

Εικόνα 32	Σχεδιάγραμμα της αλλαγής της ενεργειακής σχάσης των <i>d</i> τροχιακών όταν παραμορφώνεται η γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου από την παρουσία $\text{Re}=\text{O}$ , $\text{R}=\text{N}$ ή $\text{Re}=\text{NR}$ πολλαπλών δεσμών.	Σελ. 72
Εικόνα 33	Ο προτεινόμενος μηχανισμός της καταλυτικής αναγωγής σουλφοξειδίων από την ένωση $\text{trans-}[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , (όπου $\text{L}_n$ = το μέρος $\text{OCl}_3\text{PPh}_3^{5-}$ του συμπλόκου).	Σελ. 73
Εικόνα 34	Σχεδιάγραμμα της αντίδρασης του υποκαταστάτη $\text{naphthH}$ με την ένωση $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$ προς τον σχηματισμό των συμπλόκων <b>1</b> , <b>2</b> και <b>3</b> $\text{EtOH}$ .	Σελ. 108
Εικόνα 35	Τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης των συμπλόκων <b>1</b> , <b>2</b> και <b>3</b> $\text{EtOH}$ έπειτα από επεξεργασία του τελικού διαλύματος αντίδρασης με χρωματογραφία στήλης.	Σελ. 110
Εικόνα 36	Σχεδιάγραμμα των αντιδράσεων και διαδικασιών που οδήγησαν στα σύμπλοκα <b>4</b> $2\text{C}_7\text{H}_8$ , <b>5</b> και <b>6</b> $\text{ClDMF} \cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ .	Σελ. 114
Εικόνα 37	Σύγκριση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-Χ του μικροκρυσταλλικού προϊόντος των εξισώσεων/αντιδράσεων <b>4.4</b> και <b>4.5</b> , των μονοκρυστάλλων της ένωσης <b>8</b> όπως προκύπτει από την εξίσωση/αντίδραση <b>4.3</b> και του θεωρητικού διαγράμματος PXRD της ένωσης <b>8</b> .	Σελ. 118
Εικόνα 38	Σχεδιάγραμμα των αντιδράσεων και διαδικασιών που οδήγησαν στα σύμπλοκα <b>9</b> $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ , <b>10</b> και <b>11</b> $2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ .	Σελ. 119
Εικόνα 39	Σχεδιάγραμμα των αντιδράσεων και των προϊόντων του συστήματος αναλογίας $\text{M}:\text{Y}$ 1:3 απουσία βάσης (πάνω) και παρουσία βάσης (κάτω).	Σελ. 123
Εικόνα 40	Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{naphth})(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>1</b> ). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας: $\text{Re}^{\text{III}}$ = γαλάζιο χρώμα, $\text{Cl}^-$ = πράσινο χρώμα, $\text{O}$ = κόκκινο χρώμα, $\text{P}$ = πορτοκαλί χρώμα και $\text{C}$ = γκρι χρώμα.	Σελ. 131
Εικόνα 41	(πάνω) Το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης <b>1</b> , όπου αλυσίδες μορίων αναπτύσσονται κατά μήκος του άξονα <i>a</i> της κυψελίδας. Σκιαγραφούνται οι δεσμοί υδρογόνου από το άτομο $\text{Cl2}$ ανάμεσα σε μόρια μιας αλυσίδας και ανάμεσα σε μόρια διαφορετικών αλυσίδων ως διακεκομμένες γραμμές κόκκινου και μπλε χρώματος αντίστοιχα. (κάτω) Απεικόνιση των $\pi$ - $\pi$ αλληλεπιδράσεων των φαινυλικών δακτυλίων ανάμεσα στις αλυσίδες ως διακεκομμένες γραμμές πορτοκαλί χρώματος, καθώς και του κέντρου αναστροφής στο κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας ως πορτοκαλί σφαίρα (βλ. κείμενο). Χρωματικός κώδικας: $\text{Re}^{\text{III}}$ = γαλάζιο χρώμα, $\text{Cl}^-$ = πράσινο χρώμα, $\text{O}$ = κόκκινο χρώμα, $\text{P}$ = πορτοκαλί χρώμα και $\text{C}$ = γκρι χρώμα.	Σελ. 132
Εικόνα 42	(αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης $\text{trans-}[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O})(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>2</b> ). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. (δεξιά) Ο υποκαταστάτης $\text{naphth}^-$ όπως εμφανίζεται στο σύμπλοκο $\text{trans-}[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{naphth})(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>1</b> ) ( $\alpha$ ) και το καρβενικό του ανάλογο όπως εμφανίζεται στο μόριο <b>2</b> ( $\beta$ ). Χρωματικός κώδικας: $\text{Re}^{\text{III}}$ = γαλάζιο χρώμα, $\text{Cl}^-$ = πράσινο χρώμα, $\text{O}$ = κόκκινο χρώμα, $\text{P}$ = πορτοκαλί χρώμα και $\text{C}$ = γκρι χρώμα.	Σελ. 134
Εικόνα 43	Υπέρθωση των συμπλόκων $\text{trans-}[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{naphth})(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>1</b> ) (μπλέ χρώμα) και $\text{trans-}[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O})(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>2</b> ) (κόκκινο χρώμα). Χρωματικός κώδικας: $\text{Re}^{\text{III}}$ = μπλέ χρώμα, $\text{Cl}^-$ = πράσινο χρώμα, $\text{O}$ = κόκκινο χρώμα, $\text{P}$ = μώβ χρώμα και $\text{C}$ = γκρι χρώμα.	Σελ. 136

Εικόνα 44	<p>(Πάνω) Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου <i>trans</i>-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (<b>2</b>) όπου στρώματα μορίων εκτείνονται στο επίπεδο <i>ac</i> και διατάσσονται παράλληλα κατά τον άξονα <i>b</i> της μοναδιαίας κυψελίδας. (Κάτω) Σχηματική απεικόνιση στρώματος μορίων <b>2</b> στο επίπεδο <i>ac</i> τα οποία συγκροτούνται από δεσμούς υδρογόνου από τα άτομα Cl2. Οι δεσμοί υδρογόνου παρουσιάζονται ως διακεκομμένες γραμμές μπλέ χρώματος. Χρωματικός κώδικας: Re<sup>III</sup> = γαλάζιο χρώμα, Cl<sup>-</sup> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.</p>	Σελ. 138
Εικόνα 45	<p>Σχηματική απεικόνιση του γενικού συμβολισμού των καρβενίων (α), της μονής (β) και τριπλής (γ) βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης ανάλογα με ποια τροχιακά καταλαμβάνουν τα μη δεσμικά ηλεκτρόνια, καθώς και του τρόπου σχηματισμού του δεσμού C=M στα τύπου Fischer (δ) και τύπου Schrock (ε) μεταλλο-καρβένια με γενικό τύπο R<sub>2</sub>C=ML<sub>n</sub>, όπου R οι υποκαταστάτες που φέρει το οργανικό καρβένιο, M το μέταλλο μετάπτωσης, L οι υποκαταστάτες του μετάλλου και n το πλήθος των υποκαταστατών L.</p>	Σελ. 139
Εικόνα 46	<p>Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου [Re<sup>VII</sup>O<sub>4</sub>][OHC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]EtOH (<b>3EtOH</b>). Χρωματικός κώδικας: Re<sup>VII</sup> = μπλέ, P = πορτοκαλί, O = κόκκινο και C = γκρι.</p>	Σελ. 141
Εικόνα 47	<p>Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου [Re<sup>VII</sup>O<sub>4</sub>][OHC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]EtOH (<b>3EtOH</b>) αποτελείται από κατιονικές «ταινίες» μορίων [OHC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> οι οποίες αναπτύσσονται κατά μήκος της διαγώνιου του επιπέδου <i>ac</i> της μοναδιαίας κυψελίδας και ανάμεσά τους παρεμβάλλονται ανιονικά μόρια [Re<sup>VII</sup>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Χρωματικός κώδικας: Re<sup>VII</sup> = μπλέ, P = πορτοκαλί, O = κόκκινο και C = γκρι.</p>	Σελ. 143
Εικόνα 48	<p>(αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (<b>4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>). Σκιαγραφείται το περιβάλλον συναρμογής των μεταλλικών κέντρων (βλ. κείμενο). (δεξιά) Ο τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη HL<sup>2-</sup> στο μεταλλικό ιόν. Χρωματικός κώδικας: Re<sup>III</sup> = μπλέ, Cl<sup>-</sup> = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλέ, P = πορτοκαλί και C = γκρι.</p>	Σελ. 145
Εικόνα 49	<p>Η εκλειπτική διάταξη που λαμβάνει το σύμπλοκο [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (<b>4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>) (αριστερά) έχει ως αποτέλεσμα τη διαμόρφωση των γωνιών ∠L-M-L' και ∠L-M-M στις ~86.26 (4)° και ~104.6 (3)° αντίστοιχα (δεξιά). Χρωματικός κώδικας: Re<sup>III</sup> = μπλέ, Cl<sup>-</sup> = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλέ, P = πορτοκαλί και C = γκρι.</p>	Σελ. 146
Εικόνα 50	<p>(πάνω) Η δημιουργία διμερών [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>][Re<sup>III</sup><sub>2</sub>] εξαιτίας της συμμετρίας P-1 (σφαίρες κίτρινου χρώματος) και η ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του διμερούς (διακεκομμένες γραμμές μπλε χρώματος). (κάτω) Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (<b>4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>), το οποίο αποτελείται από στρώματα διμερών ομάδων στο επίπεδο <i>ac</i> και παράλληλη διάταξη των στρωμάτων κατά μήκος του άξονα <i>b</i> της κυψελίδας. Χρωματικός κώδικας: Re<sup>III</sup> = μπλέ, Cl<sup>-</sup> = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλέ, P = πορτοκαλί και C = γκρι.</p>	Σελ. 148
Εικόνα 51	<p>Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)] (<b>5</b>). Σκιαγραφείται το πολύεδρο συναρμογής του μεταλλικού</p>	Σελ. 150

	κέντρου. Χρωματικός κώδικας: $\text{Re}^{\text{III}}$ = μπλέ, $\text{Cl}^-$ = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλέ, P = πορτοκαλί και C = γκρι.	
Εικόνα 52	Τα κέντρα αναστροφής (σφαίρες κίτρινου χρώματος) είναι υπεύθυνα για την <i>zig-zag</i> διευθέτηση των μορίων σε κάθε αλυσίδα (α), ενώ η κυματοειδής παράλληλη διευθέτηση των αλυσίδων είναι απόρροια του στροφοκατοπτρικού άξονα δευτέρας τάξεως (2 fold screw axis). Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ ( <b>5</b> ) όπου ο διαφορετικός χρωματισμός δηλώνει την διαφορετική συμμετρία των αλυσίδων.	Σελ. 152
Εικόνα 53	(αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του κατιόντος $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_4\text{O}_4\text{Cl}_8]^+$ του συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_4\text{O}_4\text{Cl}_8]\text{Cl}\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ( <b>6</b> · $\text{Cl}\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ) και (δεξιά) σχέδιο του τετραπυρηνικού συμπλόκου όπου διευκρινίζονται ο τριπλός και ο απλός μεταλλικός δεσμός ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα καθώς και τα αντίστοιχα δεσμικά μήκη. Χρωματικός κώδικας: $\text{Re}^{\text{III}}$ = μπλε, $\text{Cl}^-$ = πράσινο, O = κόκκινο, και C = γκρι.	Σελ. 154
Εικόνα 54	Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_4\text{O}_4\text{Cl}_8]\text{Cl}\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ( <b>6</b> · $\text{Cl}\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ). Χρωματικός κώδικας: $\text{Re}^{\text{III}}$ = μπλε, $\text{Cl}^-$ = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλέ και C = γκρι.	Σελ. 155
Εικόνα 55	Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$ ( <b>7</b> ). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας: $\text{Re}^{\text{III}}$ = γαλάζιο χρώμα, $\text{Cl}^-$ = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.	Σελ. 157
Εικόνα 56	(πάνω) Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$ ( <b>7</b> ) αποτελείται από παράλληλες <i>zig-zag</i> αλυσίδες μορίων όπου τα μόρια συγκροτούνται με διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου (μπλέ χρώματος διακεκομμένες γραμμές). (κάτω) Οι δεσμοί υδρογόνου σε κάθε αλυσίδα σχηματίζονται ανάμεσα στη μεθυλομάδα και την αμινομάδα του υποκαταστάτη $\text{aib}^-$ του ενός μορίου και το καρβοξυλικό οξυγόνο και το άτομο ClH στο άλλο μόριο (όπου $i = \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$ ). Ο στροφοκατοπτρικός άξονας δευτέρας τάξης που διέπει την κάθε αλυσίδα συμβολίζεται με πράσινο χρώμα και με το συμβολισμό κατά IUPAC στα επίπεδα <i>ac</i> (κάτω αριστερά) και <i>ab</i> (κάτω δεξιά) αντίστοιχα.	Σελ. 159
Εικόνα 57	Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$ ( <b>8</b> ). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας: $\text{Re}^{\text{III}}$ = γαλάζιο χρώμα, $\text{Cl}^-$ = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα και C = γκρι χρώμα.	Σελ. 160
Εικόνα 58	(α) Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$ ( <b>8</b> ) όπου παρουσιάζονται οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα σε αντισυμμετρικά μόρια με διακεκομμένες γραμμές μπλε χρώματος, καθώς επίσης και τα κέντρα αναστροφής με σφαίρες κίτρινου χρώματος. (β) Ανάπτυξη κυψελίδων κατά των άξονα <i>b</i> όπου φαίνεται ο σχηματισμός «σωλήνων» μορίων <b>8</b> και η κεντροσυμμετρία της ομάδας $\text{P2}_1/\text{c}$ . (γ) Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου <b>8</b> όπως σχηματίζεται από την παράλληλη διάταξη των «σωλήνων» κατά τους άξονες <i>a</i> και <i>b</i> της κυψελίδας. Χρωματικός κώδικας: $\text{Re}^{\text{III}}$ = γαλάζιο χρώμα, $\text{Cl}^-$ = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.	Σελ. 162



Εικόνα 59	<p>(πάνω) Περιγραφή των μονάδων <math>[(PPh_3)Cl(aib)Re_2(OH)_{0.5}Cl_{0.5}]</math> και <math>[(OH)_{0.5}Cl_{0.5}ReI(aib)Cl(PPh_3)]</math> οι οποίες συγκροτούνται από δύο ανιονικές γέφυρες <math>OH^-</math> και <math>Cl^-</math> προς το σχηματισμό διπλού μεταλλικού δεσμού ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, με αποτέλεσμα το σύμπλοκο <math>[Re^{III}_2(OH)Cl_3(aib)_2(PPh_3)_2] \cdot C_7H_8EtOH</math> (<b>9</b>·<math>C_7H_8EtOH</math>) (κάτω). Σκιαγραφούνται τα οκτάεδρα συναρμογής με κοινή ακμή. Χρωματικός κώδικας: Re = γαλάζιο χρώμα, <math>Cl^-</math> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.</p>	Σελ. 164
Εικόνα 60	<p>Σπείρες μορίων <b>9</b>·<math>C_7H_8EtOH</math> αναπτύσσονται κατά τον άξονα <i>c</i> της κυψελίδας με βήμα <math>1/3 \text{ } c</math> (α και β). Διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι τόσο για την συγκρότηση των μορίων στην κάθε σπείρα όσο και για την παράλληλη διάταξη των σπειρών (γ) στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης (δ).</p>	Σελ. 167
Εικόνα 61	<p>Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης <math>[Re^{IV}_2OCl_4(aib)_2(PPh_3)_2]</math> (<b>10</b>). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας: <math>Re^{IV}</math> = γαλάζιο χρώμα, <math>Cl^-</math> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.</p>	Σελ. 168
Εικόνα 62	<p>Σύγκριση της διάταξης των ομάδων <math>PPh_3</math> όταν η γεφύρωση των κατιόντων Re πραγματοποιείται μέσω μιας μονοατομικής γέφυρας (σύμπλοκο <b>10</b>) και δύο μονοατομικών γεφυρών (σύμπλοκο <b>9</b>·<math>C_7H_8EtOH</math>).</p>	Σελ. 170
Εικόνα 63	<p>(πάνω) Δύο αντισυμμετρικά μόρια <b>10</b> αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου προς σχηματισμό διμερών μορίων στην κάθε κυψελίδα. Τα διμερή αναπτύσσονται κατά τη διαγώνιο <i>bb'</i> της κυψελίδας σχηματίζοντας αλυσίδες μορίων. Στην κάθε αλυσίδα τα διμερή αναπτύσσουν παράλληλες εκτός-θέσης <i>π-π</i> αλληλεπιδράσεις, ενώ μεταξύ τους οι αλυσίδες συγκροτούνται με δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι παρουσιάζονται με διακεκομμένες γραμμές μπλε χρώματος. (κάτω) Το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης <b>10</b>. Χρωματικός κώδικας: <math>Re^{IV}</math> = γαλάζιο χρώμα, <math>Cl^-</math> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.</p>	Σελ. 172
Εικόνα 64	<p>Ο κατιοντικός πυρήνας του συμπλόκου <i>cis</i>-<math>[Re^{III}_2Cl_4(Haib)_2(DMF)_2] \cdot 2Cl \cdot 3DMF</math> (<b>11</b>·<math>2Cl \cdot 3DMF</math>) μαζί με τα δύο αντισταθμιστικά ιόντα χλωρίου. Χρωματικός κώδικας: <math>Re^{III}</math> = γαλάζιο χρώμα, <math>Cl^-</math> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.</p>	Σελ. 173
Εικόνα 65	<p>Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου <b>11</b>·<math>2Cl \cdot 3DMF</math> αποτελείται από παράλληλες κυματοειδείς αλυσίδες μορίων οι οποίες αναπτύσσονται κατά μήκος του άξονα <i>b</i> της κυψελίδας (πάνω). Τα αντισταθμιστικά ιόντα <math>Cl^-</math> και <math>DMF</math> εξυπηρετούν στη συγκρότηση των μορίων στην κάθε αλυσίδα μέσω δεσμών υδρογόνου με τις πρωτονιωμένες αμινομάδες των υποκαταστατών <i>Haib</i> (κάτω).</p>	Σελ. 176
Εικόνα 66	<p>Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης <math>[Re^VCl_2(aib)(NCH(CH_3)_2)(PPh_3)]</math> (<b>12</b>). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας: <math>Re^V</math> = γαλάζιο χρώμα, <math>Cl^-</math> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.</p>	Σελ. 178
Εικόνα 67	<p>Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου <b>12</b> αποτελείται από παράλληλες <i>zig-zag</i> αλυσίδες οι οποίες αναπτύσσονται κατά την</p>	Σελ. 181

	<p>διεύθυνση του άξονα <math>b</math> της κυψελίδας (<math>a</math>). Η <i>zig-zag</i> διάταξη οφείλεται στον άξονα στροφοκατοπτρισμού <math>2_1</math> (πράσινου χρώματος άξονας). Τόσο στα μόρια στην κάθε αλυσίδα όσο και στην παράλληλη διάταξη των αλυσίδων παρατηρούνται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου (μπλέ χρώματος διακεκομμένες γραμμές) (<math>\beta</math>). Όπου <math>v = 1-x, \frac{1}{2}+y, 1-z</math> και <math>vi = x, 1+y, z</math>.</p>	
Εικόνα 68	<p>Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης <i>trans</i>-[Re<sup>I</sup>Cl(CO)<sub>2</sub>(DMF)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<math>\cdot</math>DMF (<b>13</b><math>\cdot</math>DMF). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας: Re<sup>I</sup> = γαλάζιο χρώμα, Cl<sup>-</sup> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.</p>	Σελ. 182
Εικόνα 69	<p>Το κάθε σύμπλοκο <b>13</b><math>\cdot</math>DMF συμμετέχει σε δύο διαφορετικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις: α) σε δεσμούς υδρογόνου που συγκροτούν τα μόρια σε διάταξη αλυσίδας κατά τον άξονα <math>a</math> της κυψελίδας, β) σε δεσμούς υδρογόνου με τα συγκρυσταλλωμένα μόρια DMF, οι οποίοι τοποθετούν τις αλυσίδες σε παράλληλη διάταξη, σχηματίζοντας το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης <b>13</b><math>\cdot</math>DMF (<math>\gamma</math>). Οι δεσμοί υδρογόνου αναπαρίστανται ως μπλέ χρώματος διακεκομμένες γραμμές.</p>	Σελ. 184
Εικόνα 70	<p>Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης [Re<sup>V</sup>OCl(ala)<sub>2</sub>] (<b>14</b>). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας: Re<sup>V</sup> = γαλάζιο χρώμα, Cl<sup>-</sup> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα και C = γκρι χρώμα.</p>	Σελ. 186
Εικόνα 71	<p>Διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι για τη δημιουργία σωλήνων μορίων <b>14</b> κατά μήκος του άξονα <math>a</math> της κυψελίδας (πάνω), καθώς επίσης και για την παράλληλη διάταξη των σωλήνων, διαμορφώνοντας το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου (κάτω).</p>	Σελ. 188
Εικόνα 72	<p>(α) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου [H<sub>2</sub>O(OPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mn<sup>II</sup>OReO<sub>3</sub>]<math>\cdot</math>[ReO<sub>4</sub>] (<b>15</b>). Ο άξονας περιστροφής 4<sup>ης</sup> τάξης είναι υπεύθυνος για το περιβάλλον συναρμογής του Mn(II) (<math>\beta</math>) και της δομικής παραμόρφωσης που υφίστανται το συναρμοσμένο (<math>\gamma</math>) και το αντισταθμιστικό υπερρηνικό ιόν (<math>\delta</math>) (βλ. κείμενο). Χρωματικός κώδικας: Re<sup>V</sup> = γαλάζιο χρώμα, Mn<sup>II</sup> = μώβ, Cl<sup>-</sup> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.</p>	Σελ. 191
Εικόνα 73	<p>Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε αρωματικά υδρογόνα και τα άτομα οξυγόνου των ομάδων [ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (πάνω) συγκροτούν τα μόρια στο κρυσταλλικό πλέγμα το οποίο διαμορφώνεται από διαδοχικά στρώματα κατιόντων [H<sub>2</sub>O(OPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mn<sup>II</sup>OReO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> και υπερρηνικών ανιόντων (κάτω).</p>	Σελ. 193
Εικόνα 74	<p>α) Ο σχηματισμός των δύο αντισταθμιστικών υπερρηνικών ιόντων προκύπτει έπειτα από εφαρμογή του άξονα συμμετρίας 3<sup>ης</sup> τάξης (<math>\blacktriangle</math>). Το δισθενές μαγγάνιο Mn1 βρίσκεται πάνω σε κέντρο αναστροφής (<math>i</math>) και άξονα περιστροφής 3<sup>ης</sup> τάξης. Η ασύμμετρη μονάδα [Mn1Mn3(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (πορτοκαλί χρώματος μόριο) προβάλλεται αντισυμμετρικά (μπλέ χρώματος μόριο) λόγω του κέντρου αναστροφής (<math>\beta</math>) και έπειτα οι δύο ομάδες περιστρέφονται κατά 120° λόγω του άξονα περιστροφής 3<sup>ης</sup> τάξης (<math>\gamma</math>) διαμορφώνοντας τον κατιοντικό πυρήνα του συμπλόκου <b>16</b>.</p>	Σελ. 194
Εικόνα 75	<p>α) Παρουσίαση του τρόπου γεφύρωσης των επτά Mn(II) μέσω <math>\mu_3</math>-O<sup>-</sup> και <math>\mu_2</math>-O<sup>-</sup> γεφυρών. β) Οι διαφορετικοί τρόποι ένταξης των υποκαταστατών στο σύμπλοκο <b>16</b>. γ) Η παραμορφωμένη</p>	Σελ. 196

οκταεδρική γεωμετρία ένταξης των κατιόντων Mn(II) της ασύμμετρης μονάδας, όπου τονίζονται τα άτομα τα οποία προκαλούν τη μεγαλύτερη παραμόρφωση. Χρωματικός κώδικας: Mn<sup>II</sup>: μώβ, O = κόκκινο και C = γκρι χρώμα.

Εικόνα 76	(αριστερά) Κάθε επταπυρηνικός δίσκος αναπτύσσει διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου με ένα εκ των οξυγόνων του υπερρηνικού ανιόντος [ReO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> . (δεξιά) Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου <b>16</b> αποτελείται από ιοντικές εξαγωνικές διατάξεις οι οποίες διατάσσονται παράλληλα ως προς τον άξονα <i>c</i> της κυψελίδας (βλ. κείμενο).	Σελ. 198
Εικόνα 77	(πάνω) Σχηματική απεικόνιση και ονοματολογία των διαφορετικών πρωτονίων που αναμένεται να δώσουν σήμα σε μετρήσεις <sup>1</sup> H-NMR για το σύμπλοκο <b>12</b> . (κάτω) Το φάσμα <sup>1</sup> H-NMR της ένωσης <b>12</b> σε διαλύτη DCM- <i>d</i> <sub>2</sub> και η ανάθεση των κορυφών στα αντίστοιχα πρωτόνια.	Σελ. 200
Εικόνα 78	Σύγκριση των σημάτων του πυρήνα <sup>31</sup> P σε μετρήσεις <sup>31</sup> P-NMR σε δείγμα της ένωσης <b>12</b> (πάνω) και της ελεύθερης ομάδας PPh <sub>3</sub> (κάτω).	Σελ. 201
Εικόνα 79	Φάσμα <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY NMR του συμπλόκου <b>12</b> σε διαλύτη DCM- <i>d</i> <sub>2</sub> .	Σελ. 202
Εικόνα 80	Δισδιάστατο φάσμα <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C HSQC NMR του συμπλόκου <b>12</b> σε διαλύτη DCM- <i>d</i> <sub>2</sub> .	Σελ. 203
Εικόνα 81	(Πάνω) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου [Re <sup>V</sup> Cl <sub>2</sub> (aib)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>12</b> ) όπου επισημαίνεται η διευθέτηση ανάμεσα στο επίπεδο που ορίζει ο χηλικός δακτύλιος του υποκαταστάτη aib <sup>-</sup> με το μεταλλικό κέντρο και τον “κώνο” που ορίζει η ομάδα PPh <sub>3</sub> . Χρωματικός κώδικας: Re <sup>III</sup> = γαλάζιο χρώμα, Cl <sup>-</sup> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα. (Κάτω) Το φάσμα 2D σύζευξης <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H μέσω χώρου και η ανάθεση των παρατηρούμενων NOESY σημάτων.	Σελ. 206
Εικόνα 82	Συγκριτική παρουσίαση των φασμάτων <sup>1</sup> H-NMR του ίδιου δείγματος συμπλόκου <b>12</b> αμέσως μετά την προετοιμασία του δείγματος ( <i>t</i> = 0), δύο ημέρες μετά ( <i>t</i> = 2 days) και με το πέρας μιας εβδομάδας ( <i>t</i> = 1 week).	Σελ. 208
Εικόνα 83	(Πάνω) Σχηματική απεικόνιση και ονοματολογία των διαφορετικών πρωτονίων που αναμένεται να δώσουν σήμα σε μετρήσεις <sup>1</sup> H-NMR για το σύμπλοκο <b>7</b> . (Κάτω) Το φάσμα <sup>1</sup> H-NMR της ένωσης <b>7</b> σε μείγμα διαλυτών MeOD- <i>d</i> <sub>4</sub> / CDCl <sub>3</sub> και η ανάθεση των κορυφών στα αντίστοιχα πρωτόνια.	Σελ. 210
Εικόνα 84	Δισδιάστατο φάσμα <sup>1</sup> H – <sup>13</sup> C HMQC του συμπλόκου <b>7</b> .	Σελ. 211
Εικόνα 85	Δισδιάστατο φάσμα <sup>1</sup> H – <sup>13</sup> C HMBC του συμπλόκου <b>7</b> .	Σελ. 214
Εικόνα 86	Συγκριτική παρουσίαση των φασμάτων <sup>1</sup> H-NMR του ίδιου δείγματος συμπλόκου <b>7</b> αμέσως μετά την προετοιμασία του δείγματος ( <i>t</i> = 0), με την ολοκλήρωση των πρώτων 5 πειραμάτων ( <i>t</i> = 6h), τρεις ημέρες μετά ( <i>t</i> = 3 days) και με το πέρας μιας εβδομάδας ( <i>t</i> = 1 week).	Σελ. 216
Εικόνα 87	(Πάνω) Σχηματική απεικόνιση και ονοματολογία των διαφορετικών πρωτονίων που αναμένεται να δώσουν σήμα σε μετρήσεις <sup>1</sup> H-NMR για το σύμπλοκο <b>8</b> . (Κάτω) Το φάσμα <sup>1</sup> H-NMR της ένωσης <b>8</b> σε διαλύτη DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> και η ανάθεση των κορυφών στα αντίστοιχα πρωτόνια.	Σελ. 218
Εικόνα 88	Δισδιάστατο φάσμα <sup>1</sup> H – <sup>13</sup> C HMQC του συμπλόκου <b>8</b> .	Σελ. 220
Εικόνα 89	Δισδιάστατο φάσμα <sup>1</sup> H – <sup>13</sup> C HMBC του συμπλόκου <b>8</b> .	Σελ. 221

Εικόνα 90	Συγκριτική παρουσίαση των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ του ίδιου δείγματος συμπλόκου <b>8</b> αμέσως μετά την προετοιμασία του δείγματος ( $t = 0$ ) και με το πέρασμα μιας ημέρας ( $t = 1 \text{ day}$ ).	Σελ. 222
Εικόνα 91	(Πάνω) Σχηματική απεικόνιση και ονοματολογία των διαφορετικών πρωτονίων που αναμένεται να δώσουν σήμα σε μετρήσεις $^1\text{H-NMR}$ για το σύμπλοκο <b>11</b> : $2\text{Cl}:3\text{DMF}$ . (Κάτω) Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης <b>11</b> : $2\text{Cl}:3\text{DMF}$ σε διαλύτη $\text{MeOD-}d_4$ και η ανάθεση των κορυφών στα αντίστοιχα πρωτόνια.	Σελ. 225
Εικόνα 92	Φάσμα $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY του συμπλόκου <b>11</b> : $2\text{Cl}:3\text{DMF}$ σε διαλύτη $\text{MeOD-}d_4$ .	Σελ. 225
Εικόνα 93	Δισδιάστατο φάσμα $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMQC του συμπλόκου <b>11</b> : $2\text{Cl}:3\text{DMF}$ .	Σελ. 226
Εικόνα 94	(Πάνω) Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών τρόπων συναρμογής των αμινοξικών υποκαταστατών $\text{Haib}$ σε διάλυμα $\text{MeOD-}d_4$ του συμπλόκου <b>11</b> : $2\text{Cl}:3\text{DMF}$ και η ονοματολογία των διαφορετικών πυρήνων $^1\text{H}$ και $^{13}\text{C}$ . (Κάτω) Δισδιάστατο φάσμα $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC του συμπλόκου <b>11</b> : $2\text{Cl}:3\text{DMF}$ .	Σελ. 228
Εικόνα 95	Συγκριτική παρουσίαση των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ του ίδιου δείγματος συμπλόκου <b>11</b> : $2\text{Cl}:3\text{DMF}$ αμέσως μετά την προετοιμασία του δείγματος ( $t = 0$ ), με την ολοκλήρωση των πρώτων 4 πειραμάτων ( $t = 6\text{h}$ ), δύο ημέρες μετά ( $t = 2 \text{ days}$ ) και με το πέρασμα μιας εβδομάδας ( $t = 1 \text{ week}$ ).	Σελ. 233
Εικόνα 96	α) Οι βέλτιστες δομές, β) η κατανομή της πυκνότητας του σπιν (spin density surfaces), και γ) τα ατομικά φορτία (Natural Atomic Charges) για τη βασική <b>1</b> <sub>LS</sub> και διεγερμένη <b>1</b> <sub>HS</sub> κατάσταση του συμπλόκου <i>trans</i> -[ $\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{naph}) (\text{PPh}_3)_2$ ] ( <b>1</b> ).	Σελ. 236
Εικόνα 97	α) Οι βέλτιστες δομές, β) η κατανομή της πυκνότητας του σπιν (Spin density surfaces) και γ) τα ατομικά φορτία (Natural Atomic Charges) για τη βασική $S = 1/2$ και διεγερμένη $S = 3/2$ κατάσταση του συμπλόκου [ $\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)$ ] ( <b>5</b> ).	Σελ. 239
Εικόνα 98	α) Οι βέλτιστες δομές (Optimized Geometry), β) τα ατομικά φορτία (Natural Atomic Charges), και γ) η κατανομή της πυκνότητας του σπιν (Spin density surfaces) για τη βασική $S = 1$ και διεγερμένη $S = 0$ κατάσταση του συμπλόκου [ $\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)_2$ ] $\text{C}_7\text{H}_8$ ( <b>4</b> : $2\text{C}_7\text{H}_8$ ).	Σελ. 242
Εικόνα 99	Τα μοριακά τροχιακά, η ενεργειακή τους κατανομή και η ηλεκτρονιακή κατανομή ανάλογα με τις τιμές κατάληψης όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 4.30, για το σύμπλοκο <b>4</b> : $2\text{C}_7\text{H}_8$ στη βασική $S=1$ (α και β) και διεγερμένη $S=0$ (γ και δ) κατάσταση.	Σελ. 246
Εικόνα 100	α) Οι βέλτιστες δομές (Optimized Geometry), β) τα ατομικά φορτία (Natural Atomic Charges), και γ) η κατανομή της πυκνότητας του σπιν (Spin density surfaces) για τη βασική $S = 1/2$ και διεγερμένη $S = 3/2$ κατάσταση του συμπλόκου [ $\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2$ ] $\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ( <b>9</b> : $\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ).	Σελ. 250
Εικόνα 101	Η ενεργειακή κατανομή των $\sigma$ τροχιακών που συμμετέχουν στο μεταλλικό δεσμό και των $n$ αδεσμικών τροχιακών (βλ. κείμενο), καθώς και η ηλεκτρονιακή κατανομή ανάλογα με τις τιμές κατάληψης όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 4.31, για το σύμπλοκο <b>9</b> : $2\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ στη βασική $S=1/2$ (α) και διεγερμένη $S=3/2$ (β) κατάσταση.	Σελ. 252
Εικόνα 102	α) Οι βέλτιστες δομές (Optimized Geometry), β) τα ατομικά φορτία (Natural Atomic Charges), και γ) η κατανομή της πυκνότητας του σπιν (Spin density surfaces) για τη βασική $S = 0$	Σελ. 256

	και διεγερμένη $S = 1$ κατάσταση του συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2]\cdot 2\text{Cl}\cdot 3\text{DMF}$ ( <b>11</b> ·2Cl·3DMF).	
Εικόνα 103	Τα μοριακά τροχιακά, η ενεργειακή τους κατανομή και η ηλεκτρονιακή κατανομή ανάλογα με τις τιμές κατάληψης όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 4.32, για το σύμπλοκο <b>11</b> ·2Cl·3DMF στη βασική $S=0$ (α και β) και διεγερμένη $S=1$ (γ και δ) κατάσταση.	Σελ. 258
Εικόνα 104	(αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου <b>1</b> . (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου <b>1</b> (μαύρο χρώμα) και των υποκαταστατών $\text{naphH}$ (κόκκινο χρώμα) και $\text{PPh}_3$ (μπλε χρώμα) σε διαλύματα DCM.	Σελ. 266
Εικόνα 105	(αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου <b>5</b> . (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου <b>5</b> (μαύρο χρώμα) και των υποκαταστατών $\text{H}_3\text{L}$ (κόκκινο χρώμα) και $\text{PPh}_3$ (μπλε χρώμα) σε διαλύματα DCM.	Σελ. 268
Εικόνα 106	(αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου <b>7</b> . (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου <b>7</b> (μαύρο χρώμα) και των υποκαταστατών $\text{aibH}$ (κόκκινο χρώμα) και $\text{PPh}_3$ (μπλε χρώμα) σε διάλυμα $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ .	Σελ. 269
Εικόνα 107	(αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου <b>8</b> . (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου <b>8</b> (μαύρο χρώμα) και του αμινοξέος $\text{aibH}$ (κόκκινο χρώμα) σε διαλύτη DMSO.	Σελ. 271
Εικόνα 108	(αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου <b>12</b> . (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου <b>12</b> (μαύρο χρώμα) και των υποκαταστατών $\text{aibH}$ (κόκκινο χρώμα) και $\text{PPh}_3$ (μπλε χρώμα) σε διαλύματα DCM.	Σελ. 272
Εικόνα 109	(αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου <b>4</b> · $2\text{C}_7\text{H}_8$ . (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου <b>4</b> · $2\text{C}_7\text{H}_8$ (μαύρο χρώμα) και των υποκαταστατών $\text{H}_3\text{L}$ (κόκκινο χρώμα) και $\text{PPh}_3$ (μπλε χρώμα) σε διαλύματα DCM.	Σελ. 274
Εικόνα 110	(Πάνω) Σύγκριση θεωρητικά προσδιοριζόμενου φάσματος (μαύρο χρώμα) και του πειραματικού UV-Vis φάσματος (κόκκινο χρώμα) του συμπλόκου <b>4</b> · $2\text{C}_7\text{H}_8$ σε διαλύτη DCM. (Κάτω) Τρισδιάστατη αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών που εμπλέκονται στις μεταβάσεις των 331 και 375 nm (βλ. κείμενο).	Σελ. 276
Εικόνα 111	Περιγραφή των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων στα 331 και 375 nm του θεωρητικού φάσματος UV-Vis του συμπλόκου <b>4</b> · $2\text{C}_7\text{H}_8$ , σύμφωνα με τη μέθοδο NTO (βλ. κείμενο).	Σελ. 279
Εικόνα 112	(αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου <b>9</b> · $\text{C}_7\text{H}_8\cdot\text{EtOH}$ . (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου <b>9</b> · $\text{C}_7\text{H}_8\cdot\text{EtOH}$ (μαύρο χρώμα) και των υποκαταστατών $\text{aibH}$ (κόκκινο χρώμα) και $\text{PPh}_3$ (μπλε χρώμα) σε διαλύματα DCM.	Σελ. 280

Εικόνα 113	(αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου <b>11</b> $2\text{Cl}_3\text{DMF}$ . (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου <b>11</b> $2\text{Cl}_3\text{DMF}$ (μαύρο χρώμα) και του υποκαταστάτη <b>aibH</b> (κόκκινο χρώμα) σε διαλύματα $\text{MeOH}$ .	Σελ. 282
Εικόνα 114	(αριστερά) Το διάγραμμα $\chi_M T$ ως προς $T$ σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-300 K και (δεξιά) το διάγραμμα $M$ προς $H/T$ σε εύρος θερμοκρασιών 2-7 K και εύρος πεδίων 100-10000 Oe για το σύμπλοκο <i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{naph})(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>1</b> ). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των θεωρητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα (βλ. κείμενο).	Σελ. 285
Εικόνα 115	Το διάγραμμα $\chi_M T$ ως προς $T$ σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-300 K για το σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ( <b>4</b> $2\text{C}_7\text{H}_8$ ). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των θεωρητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα (βλ. κείμενο).	Σελ. 286
Εικόνα 116	Το διάγραμμα $M$ ως προς $H/T$ σε εύρος θερμοκρασιών 2-7 K και εύρος πεδίων 100-100000 Oe για το σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ( <b>4</b> $2\text{C}_7\text{H}_8$ ). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την βέλτιστη ευθεία όπως προσδιορίστηκε από την εξίσωση Brillouin (βλ. κείμενο).	Σελ. 288
Εικόνα 117	Το διάγραμμα $\chi_M T$ ως προς $T$ σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-300 K για το σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ ( <b>5</b> ). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των θεωρητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα (βλ. κείμενο).	Σελ. 289
Εικόνα 118	Το διάγραμμα $M$ ως προς $H/T$ σε εύρος θερμοκρασιών 2-7 K και εύρος πεδίων 100-10000 Oe για το σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ ( <b>5</b> ). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει τη βέλτιστη ευθεία όπως προσδιορίστηκε από την εξίσωση Brillouin (βλ. κείμενο).	Σελ. 290
Εικόνα 119	(αριστερά) Το διάγραμμα $\chi_M T$ ως προς $T$ σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-300 K και (δεξιά) $M$ προς $H/T$ σε εύρος θερμοκρασιών 2-7 K και εύρος πεδίων 100-10000 Oe για το σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>9</b> $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των θεωρητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα (βλ. κείμενο).	Σελ. 291
Εικόνα 120	Σύγκριση του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης (PXRD) του αδιάλυτου στερεού συμπλόκου <b>7</b> κατά την προετοιμασία NMR δείγματος σε μείγμα διαλυτών $\text{MeOD}-d_4$ και $\text{CDCl}_3$ , με το θεωρητικό διάγραμμα της ένωσης $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$ ( <b>7</b> ).	Σελ. 314
Εικόνα 121	Σύγκριση του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης (PXRD) του δείγματος συμπλόκου <i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{naph})(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>1</b> ) το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις μαγνητικές μετρήσεις, με το θεωρητικό διάγραμμα της ένωσης.	Σελ. 315
Εικόνα 122	Σύγκριση του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης (PXRD) του δείγματος συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ( <b>4</b> $2\text{C}_7\text{H}_8$ ) το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις μαγνητικές μετρήσεις, με το θεωρητικό διάγραμμα της ένωσης.	Σελ. 316
Εικόνα 123	Σύγκριση του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης (PXRD) του δείγματος συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ ( <b>5</b> ) το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις μαγνητικές μετρήσεις, με το θεωρητικό διάγραμμα της ένωσης.	Σελ. 317

Εικόνα 124	Σύγκριση του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης (PXRD) του δείγματος συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ( <b>9</b> · $\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ) το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις μαγνητικές μετρήσεις, με το θεωρητικό διάγραμμα της ένωσης.	Σελ. 318
Εικόνα 125	Φάσμα ομοπυρηνικής συσχέτισης πυρήνων $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY του συμπλόκου <b>7</b> σε διαλύτη $\text{MeOD}-d_4$ . Στο φάσμα δεν παρατηρούνται σήματα εκτός διαγωνίου.	Σελ. 319
Εικόνα 126	(πάνω) Σχηματική απεικόνιση και ονοματολογία των πρωτονίων που αναμένεται να δώσουν σήμα σε μετρήσεις $^1\text{H}$ -NMR για το σύμπλοκο <b>8</b> , το πειραματικό φάσμα της ένωσης <b>8</b> σε διαλύτη $\text{D}_2\text{O}$ και η ανάθεση των κορυφών στα αντίστοιχα πρωτόνια. (κάτω) Τα φάσματα $^1\text{H}$ -NMR και $^{13}\text{C}$ -NMR του μη-συναρμοσμένου 2-άμινο ισοβουτυρικού οξέος (aibH) όπως παρατίθεται από τον εξουσιοδοτημένο προμηθευτή (Sigma Aldrich). πηγή: <a href="https://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR008962.PDF">https://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR008962.PDF</a>	Σελ. 320
Εικόνα 127	Φάσμα $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY NMR του συμπλόκου <b>8</b> σε διαλύτη $\text{D}_2\text{O}$ .	Σελ. 321
Εικόνα 128	Δισδιάστατο φάσμα $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ HMBC NMR του συμπλόκου <b>8</b> . Εσωκλείεται το μοναδικό σήμα που παρατηρείται στο φάσμα $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ HMQC NMR, καθώς και η σχηματική απεικόνιση και ονοματολογία των ενεργών πυρήνων $^1\text{H}$ και $^{13}\text{C}$ της ένωσης <b>8</b> .	Σελ. 322
Εικόνα 129	Συγκριτική παρουσίαση των φασμάτων $^1\text{H}$ -NMR του ίδιου δείγματος συμπλόκου <b>8</b> αμέσως μετά την προετοιμασία του δείγματος ( $t = 0$ ), με την ολοκλήρωση των πρώτων 4 πειραμάτων ( $t = 6\text{h}$ ) και μια μέρα μετά ( $t = 1\text{ day}$ ). Στα δείγματα των 6 ωρών και της μιας ημέρας παρατηρούνται έξι έξτρα κορυφές πέρα του σήματος των μεθυλικών πρωτονίων $\text{H}_\text{A}$ (1.43 ppm).	Σελ. 323
Εικόνα 130	Φάσμα ομοπυρηνικής συσχέτισης πυρήνων $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY του συμπλόκου <b>8</b> σε διαλύτη $\text{DMSO}-d_6$ . Στο φάσμα δεν παρατηρούνται σήματα εκτός διαγωνίου.	Σελ. 324
Εικόνα 131	Διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας εντός ( $\chi_\text{M}'T$ ) και εκτός ( $\chi_\text{M}''$ ) φάσης συναρτήσει $T$ για συχνότητες 100 έως 1500 Hz και θερμοκρασίες 2 έως 8 K για τα σύμπλοκα (α) <i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{napht})(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>1</b> ), (β) $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)]\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ( <b>4</b> · $2\text{C}_7\text{H}_8$ ) και (γ) $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ ( <b>5</b> ).	Σελ. 325
Εικόνα 132	Διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας εντός ( $\chi_\text{M}'$ ) και εκτός ( $\chi_\text{M}''$ ) φάσης συναρτήσει $T$ για συχνότητες 100 έως 1500 Hz και θερμοκρασίες 2 έως 8 K υπό σταθερό εφαρμοζόμενο πεδίο $10^3\text{ G}$ για τα σύμπλοκα (α) <i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{napht})(\text{PPh}_3)_2]$ ( <b>1</b> ), (β) $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)]\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ( <b>4</b> · $2\text{C}_7\text{H}_8$ ) και (γ) $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ ( <b>5</b> ).	Σελ. 326
Εικόνα 133	Φάσμα υπερύθρου ( $1000 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ) του συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ( <b>9</b> · $\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ).	Σελ. 327

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

A. ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ.....	1
1. Μονομοριακός Μαγνητισμός – Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (SMMs).....	3
1.1. Αντιπροσωπευτικά Παραδείγματα Μαγνητών Μοδιαίου Μορίου (SMMs). ....	9
1.1.α. 3d-Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (3d-SMMs).....	10
α1. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του Mn (Mn-SMMs). ....	11
α2. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του V (V-SMMs).....	19
α3. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του Fe (Fe-SMMs). ....	20
1.1.β. 4f και 5f Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (4f & 5f-SMMs). ....	26
β1. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του Dy, (Dy-SMMs).....	27
β2. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του Tb, (Tb-SMMs). ....	29
β3. 4f Μαγνήτες Μοναδικού-Ιόντος (4f-SIMs). ....	31
β4. 5f Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (5f-SMMs).....	34
1.1.γ. 3d-4f Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (3d-4f SMMs).....	38
1.1.δ. 3d-4d/5d Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (3d-4d/5d-SMMs). ....	41
2. Σύγχρονες Τάσεις στον Τομέα των Μαγνητών Μοναδικού Μορίου. ....	46
B. ΧΗΜΕΙΑ ΡΗΝΙΟΥ ( ${}_{75}\text{Re}$ ).....	50
1.Ενώσεις του Re με Δεσμό Μετάλλου-Μετάλλου.....	52
2. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του Re (Re-SMMs).....	57
3. Σύμπλοκα του Re(I), Re(III) και του Re(V). ....	66
Βιβλιογραφία.....	75

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

A. ΣΤΟΧΟΣ .....	88
-----------------	----

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	90
1. Αρχικά Αντιδραστήρια.....	90
2. Όργανα Φυσικοχημικών και Φασματοσκοπικών Μετρήσεων.....	90
2.1. Κρυσταλλογραφία Ακτινών-X σε Μονοκρυστάλλο .....	90
α. Προγράμματα Προσδιορισμού Κρυσταλλικών Δομών.....	90
2.2. Μετρήσεις Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού NMR.....	91
α. Αντιδραστήρια .....	91
β. Προετοιμασία των προς ανάλυση διαλυμάτων .....	91
2.3. Φασματοσκοπία Υπεριώδους/ Ορατού (UV/Vis) .....	91
2.4. Θεωρητικοί Υπολογισμοί.....	92
2.5. Μαγνητικές Μετρήσεις .....	92
α. Προγράμματα Επεξεργασίας Μαγνητικών Μετρήσεων .....	92
2.6. Περίθλαση Ακτινών-X σε Μικροκρυσταλλική Σκόνη (PXRD) .....	92
2.7. Μικροανλύσεις.....	93



2.8. Δονητικά Φάσματα Στερεάς Κατάστασης .....	93
2.9. Συνθήκες Υψηλής Πίεσης και Θερμοκρασίας .....	93
3. Παρασκευή των Σύμπλοκων Ενώσεων .....	93
1. <i>trans</i> -[Re <sup>III</sup> Cl <sub>2</sub> (naph)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ],.....	93
2. <i>trans</i> -[Re <sup>III</sup> Cl <sub>2</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], .....	93
3. [ReO <sub>4</sub> ][OHC <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>3</sub> ]·EtOH. ....	93
4. [Re <sup>III</sup> <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (HL)(PPh <sub>3</sub> )]·2(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ). ....	94
5. [Re <sup>IV</sup> Cl <sub>2</sub> (HL)(PPh <sub>3</sub> )].....	95
6. [Re <sup>IV/V</sup> <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> ]·Cl·DMF·2HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . ....	96
7. [Re <sup>V</sup> OCl <sub>2</sub> (aib)(PPh <sub>3</sub> )] .....	97
8. [Re <sup>V</sup> OCl(aib) <sub>2</sub> ],.....	97
9. [Re <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OH)Cl <sub>3</sub> (aib) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ·EtOH και 10. [Re <sup>IV</sup> <sub>2</sub> OCl <sub>4</sub> (aib) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	98
11. <i>cis</i> -[Re <sup>III</sup> <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (Haib) <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ]·2Cl·3DMF .....	99
12. [Re <sup>V</sup> Cl <sub>2</sub> (aib)(NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> )] .....	100
13. <i>trans</i> -[Re <sup>I</sup> Cl(CO) <sub>2</sub> (DMF)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·DMF .....	101
14. [Re <sup>V</sup> OCl(ala) <sub>2</sub> ].....	101
15. [H <sub>2</sub> O(OPPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Mn <sup>II</sup> OReO <sub>3</sub> ]·[Re <sup>VII</sup> O <sub>4</sub> ].....	102
16. [Mn <sup>II</sup> <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> ]·2[Re <sup>VII</sup> O <sub>4</sub> ] .....	102
3. 1. Απομόνωση των συμπλόκων 7, 8, 12, 9·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ·EtOH, 10, 11 και 13.....	103
Βιβλιογραφία .....	105
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
A. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	107
1. Σύνθεση ναφθαλδεϋδικών συμπλόκων του Re(III) και του άλατος [ReO <sub>4</sub> ][OHC <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>3</sub> ]·EtOH.....	107
2. Σύνθεση συμπλόκων ρηνίου με χρήση βάσης <i>Schiff</i> της 2-υδροξυ-1-ναφθαλδεϋδης....	111
3. Σύνθεση ενώσεων συναρμογής του ρηνίου βασισμένες στο αμινοξύ 2-αμινο-ισοβουτυρικό οξύ. ....	115
4. Σύνθεση ετεροπυρηνικών πλειάδων ρηνίου – μαγγανίου.....	128
B. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ .....	130
1. Σύμπλοκα της 2-υδροξυ-1-ναφθαλδεϋδης.....	130
1.1. <i>trans</i> -[Re <sup>III</sup> Cl <sub>2</sub> (naph)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (1).....	130
1.2. <i>trans</i> -[Re <sup>III</sup> Cl <sub>2</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (2).....	133
1.3. [Re <sup>VII</sup> O <sub>4</sub> ][OHC <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>3</sub> ]·EtOH (3·EtOH).....	141
2. Σύμπλοκα της βάσης <i>Schiff</i> της 2-υδροξυ-1-ναφθαλδεϋδης, H <sub>3</sub> L.....	144
2.1. [Re <sup>III</sup> <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (HL)(PPh <sub>3</sub> )]·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (4·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ).....	144
2.2. [Re <sup>IV</sup> Cl <sub>2</sub> (HL)(PPh <sub>3</sub> )] (5) .....	149
2.3. [Re <sup>IV/V</sup> <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> ]·Cl·DMF·2HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (6·Cl·DMF·2HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ).....	153
3. Σύμπλοκα με υποκαταστάτες τα αμινοξέα aibH και <i>l</i> -alanine .....	156
3.1. [Re <sup>V</sup> OCl <sub>2</sub> (aib)(PPh <sub>3</sub> )] (7).....	156
3.2. [Re <sup>V</sup> OCl(aib) <sub>2</sub> ] (8) .....	160

3.3. $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ( $9 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ) .....	163
3.4. $[\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (10) .....	167
3.5. <i>cis</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ( $11 \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ) .....	172
3.6. $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2)(\text{PPh}_3)]$ (12) .....	177
3.7. <i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{DMF}$ ( $13 \cdot \text{DMF}$ ) .....	182
3.8. $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{ala})_2]$ (14) .....	185
4. Ετεροπυρηνικά σύμπλοκα Re-Mn .....	189
4.1. $[\text{H}_2\text{O}(\text{OPPh}_3)_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{OReO}_3] \cdot [\text{ReO}_4]$ (15) .....	189
4.2. $[\text{Mn}^{\text{II}}_7(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}] 2[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$ (16) .....	193
Γ. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ .....	199
1. Μετρήσεις 1D και 2D-NMR. ....	199
1. 1. $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2)(\text{PPh}_3)]$ (12) .....	199
1. 2. $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$ (7) .....	209
1. 3. $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$ (8) .....	217
1. 4. <i>cis</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ( $11 \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ) .....	223
Δ. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ .....	234
1. Δομικές και ηλεκτρονιακές παράμετροι για τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα <i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{napht})(\text{PPh}_3)_2]$ (1) και $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ (5) .....	234
1.1. Σύμπλοκο <i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{napht})(\text{PPh}_3)_2]$ (1) .....	234
1.2. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ (5) .....	237
2. Δομικές και ηλεκτρονιακές παράμετροι για τα διπυρηνικά σύμπλοκα $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ( $4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ), $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ( $9 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ) και <i>cis</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ( $11 \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ) .....	240
2. 1. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_8$ ( $4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ) .....	240
2. 2. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ( $9 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ) .....	249
2. 3. Σύμπλοκο <i>cis</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ( $11 \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ) .....	255
Ε. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis) .....	261
1. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των μονοπυρηνικών ενώσεων 1, 5, 7, 8, 12 .....	266
1.1. Σύμπλοκο <i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{napht})(\text{PPh}_3)_2]$ (1) .....	266
1.2. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ (5) .....	268
1.3. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$ (7) .....	269
1.4. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$ (8) .....	270
1.5. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2)(\text{PPh}_3)]$ (12) .....	271
2. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των διπυρηνικών ενώσεων $4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ , $9 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ και $11 \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ .....	273
2.1. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ( $4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ) .....	273
2.2. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ( $9 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ) .....	280
2.3. Σύμπλοκο <i>cis</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ( $11 \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ) .....	282
ΣΤ. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ .....	284
1. Σύμπλοκο <i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{napht})(\text{PPh}_3)_2]$ (1) .....	284

2. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ( $4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ) .....	286
3. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ (5) .....	288
4. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ( $9 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ) .....	290
Βιβλιογραφία .....	292
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ/ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	
A. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	299
1. Σύστημα αντιδράσεων $\text{Re}/\text{naphtH}$ .....	299
2. Σύστημα αντιδράσεων $\text{Re}/\text{H}_3\text{L}$ .....	300
3. Σύστημα αντιδράσεων $\text{Re}/\text{aibH}$ .....	302
4. Σύγκριση της χημείας $\text{Re}/\text{naphtH}/\text{H}_3\text{L}/\text{aibH}$ με τη χημεία $3d/4f/3d-4f/\text{naphtH}/\text{H}_3\text{L}/\text{aibH}$ .....	303
B. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ .....	311
Βιβλιογραφία .....	313
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	
A. ΣΥΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ .....	314
1. Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης (PXRD) .....	314
2. Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR) .....	319
2.1. Φάσμα COSY του συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$ (7) .....	319
2.2. Ανάλυση NMR του συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$ (8) .....	319
2.3. Φάσμα COSY του συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$ (8) σε διαλύτη $\text{DMSO}-d_6$ .....	324
3. Μαγνητικές Μετρήσεις .....	324
3.1. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο (ac) για τα σύμπλοκα $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{napht})(\text{PPh}_3)_2]$ (1), $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ( $4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ) και $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ (5) .....	324
3.2. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο (ac) και υπό σταθερό εφαρμοζόμενο πεδίο (dc) για τα σύμπλοκα $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{napht})(\text{PPh}_3)_2]$ (1), $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ( $4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ) και $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ (5) .....	325
4. Δονητικά Φάσματα .....	327
B. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ .....	327
Γ. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ .....	336

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## **A. ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ**

Στην αρχαία ελληνική πόλη της Μαγνησίας στην Μικρά Ασία, ο Θαλής ο Μιλήσιος ανακάλυψε ένα ορυκτό το οποίο είχε την ιδιότητα να έλκει μικρά τεμάχια σιδήρου. Το επιτεταρτοξειδίο του σιδήρου, γνωστό ως Μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), αποτελεί φυσικό μαγνήτη και είναι το πρώτο και πιο γνωστό μαγνητικό υλικό. Κράματα του ορυκτού αυτού χρησιμοποιούνται σήμερα σε διάφορες μορφές και αποτελούν το βασικό κομμάτι των περισσότερων τεχνητών μαγνητικών υλικών στις σύγχρονες ηλεκτρονικές συσκευές. Τα μαγνητικά υλικά αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινής μας ζωής. Βιομηχανίες επενδύουν δισεκατομμύρια στην ανάπτυξη και παραγωγή μαγνητικών υλικών τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε μεγάλο εύρος τομέων, όπως στην ιατρική (σκιαγραφικά υλικά χρήσιμα στην τεχνική της Απεικόνισης Μαγνητικού Συντονισμού, Magnetic Resonance Imaging, MRI), στον τομέα των τηλεπικοινωνιών, (μαγνητικοί δίσκοι, συσκευές αποθήκευσης και αναπαραγωγής ψηφιακών πληροφοριών), στις τεχνολογίες ανάπτυξης κινητήρων, γεννητριών, ηλεκτρικών συσκευών και σε πολλούς ακόμη. Επιπρόσθετα, η μελέτη των μαγνητικών υλικών διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην ερμηνεία και κατανόηση φαινομένων της Μοριακής Χημείας, της Φυσικής, καθώς και στην παρατήρηση και διερεύνηση βιολογικών διεργασιών τόσο του ανθρώπινου οργανισμού, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τον καθοριστικό ρόλο της μαγνητικής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα ιόντα  $\text{Cu(II)}$  και  $\text{Fe(III)}$  στη λειτουργία της οξειδάσης του κυττοχρώματος C, του τελικού ενζύμου της αναπνευστικής αλυσίδας στην κυτταρική αναπνοή, όσο και γενικότερα στους έμβιους οργανισμούς (ποσότητες μαγνητίτη στους εγκεφάλους των πτηνών είναι συνυπεύθυνες για την ικανότητα τους να προσανατολίζονται).

Μολονότι τα μαγνητικά υλικά είναι γνωστά εδώ και πολλούς αιώνες, μόνο κατά τον 20<sup>ο</sup> αιώνα έγινε κατανοητό γιατί η μαγνητική επιδεκτικότητα ενός υλικού, δηλαδή ο τρόπος με τον οποίο το υλικό αποκρίνεται σε ένα εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, επηρεάζεται από τη χημική σύσταση και την κρυσταλλογραφική δομή του υλικού. Το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στράφηκε στη σύνθεση υλικών και στη μελέτη των μαγνητικών τους ιδιοτήτων, εδραιώνοντας τον κλάδο της Μαγνητοχημείας. Μαγνητικά υλικά όπως μεταλλικά κράματα και μεταλλικά οξείδια παρόμοια με τον μαγνητίτη μελετήθηκαν για την εξαγωγή θεωριών που συσχετίζουν τη μαγνητική συμπεριφορά με τη δομή των υλικών. Οι συνθετικοί χημικοί προσέφεραν

και προσφέρουν ολοένα και περισσότερες ενώσεις προς μελέτη, ενώ ο κλάδος της Φυσικής έχει να αντιμετωπίσει την τριπλή πρόκληση αναφορικά με την πηγή του μαγνητισμού, τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε μοριακό/ατομικό επίπεδο, και τέλος την εξαγωγή θεωριών που όχι μόνο θα εξηγούν τις μαγνητικές ιδιότητες ενός υλικού, αλλά θα έχουν και τη δυνατότητα να τις προβλέπουν. Το 1932 οι βραβευμένοι με Νόμπελ φυσικοί John Hasbrouck Van Vleck και Philip Warren Anderson εξήγησαν τη μαγνητική συμπεριφορά πρωτότυπων για την εποχή ενώσεων<sup>1</sup> (οργανικές ρίζες, οργανικές και ανόργανες μοριακές ενώσεις, όπως οι ρίζες NO και τα ανόργανα διοξείδια ClO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>). Οι εργασίες των Van Vleck και Anderson σε συνδυασμό με τη ραγδαία ανάπτυξη της Κβαντομηχανικής επέτρεψαν τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων σε ενώσεις όπου είδη με ασύζευκτα ηλεκτρόνια συνδέονται και αλληλεπιδρούν, επιτρέποντας έτσι τη μετάβαση της Μαγνητοχημείας προς το Μοριακό Μαγνητισμό.

Ο Μοριακός Μαγνητισμός ασχολείται με τη μελέτη και ερμηνεία των μαγνητικών ιδιοτήτων απομονωμένων μορίων ή/και διατάξεων μορίων όπου εμπεριέχονται ένα ή περισσότερα παραμαγνητικά μεταλλικά κέντρα<sup>2</sup>. Τα μόρια μπορούν να συνδυαστούν προς σχηματισμό ενός μοριακού κρυστάλλου, ή να αποτελέσουν τους δομικούς προδρόμους μοριακών διατάξεων, οι οποίες διευθετούνται μέσα σε ένα εκτεταμένο πλέγμα με τέτοιον τρόπο ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ τους, με αποτέλεσμα το σχηματισμού του μαγνητικού υλικού. Η Μαγνητοχημεία παραδοσιακά αφορούσε τη χρήση μαγνητομετρικών τεχνικών για τη διεξαγωγή δομικών συμπερασμάτων σε απλά μαγνητικά συστήματα. Αντιθέτως, ο Μοριακός Μαγνητισμός αποτελεί ένα διεπιστημονικό πεδίο, στο οποίο συνθετικοί χημικοί συνθέτουν ενώσεις (πολύπλοκα οργανικά μόρια και μεταλλικά σύμπλοκα) και θεωρητικοί και πειραματικοί φυσικοί επιστήμονες αναπτύσσουν τεχνικές για την παρατήρηση και ερμηνεία των μοριακών ιδιοτήτων των ενώσεων<sup>3</sup>. Εν συνεχεία, οι πειραματικές παρατηρήσεις χρησιμοποιούνται από τους συνθετικούς χημικούς για τη στοχευμένη σύνθεση νέων ενώσεων με συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά, καθιστώντας το Μοριακό Μαγνητισμό συνεχώς εξελισσόμενο τομέα. Η συνεργασία διαφόρων επιστημονικών κλάδων (όπως επιστήμη υλικών, συνθετική χημεία, πειραματική και θεωρητική φυσική) επέτρεψε τη μοριακή διερεύνηση και την ερμηνεία των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε παραμαγνητικά μόρια, και τη συσχέτιση των δομικών χαρακτηριστικών με τις μαγνητικές ιδιότητες, απαντώντας ταυτόχρονα στο

ερώτημα της προέλευσης των μαγνητικών ιδιοτήτων, και στην πρόκληση της μοριακής παρατήρησης των υλικών και των ενώσεων. Παρόλα αυτά, η ανάπτυξη μιας ενοποιημένης θεωρίας η οποία θα επιτρέπει την πρόβλεψη των μαγνητικών ιδιοτήτων σε οποιοδήποτε υλικό/μόριο, αποτελεί ακόμη τον απώτερο στόχο του Μοριακού Μαγνητισμού.

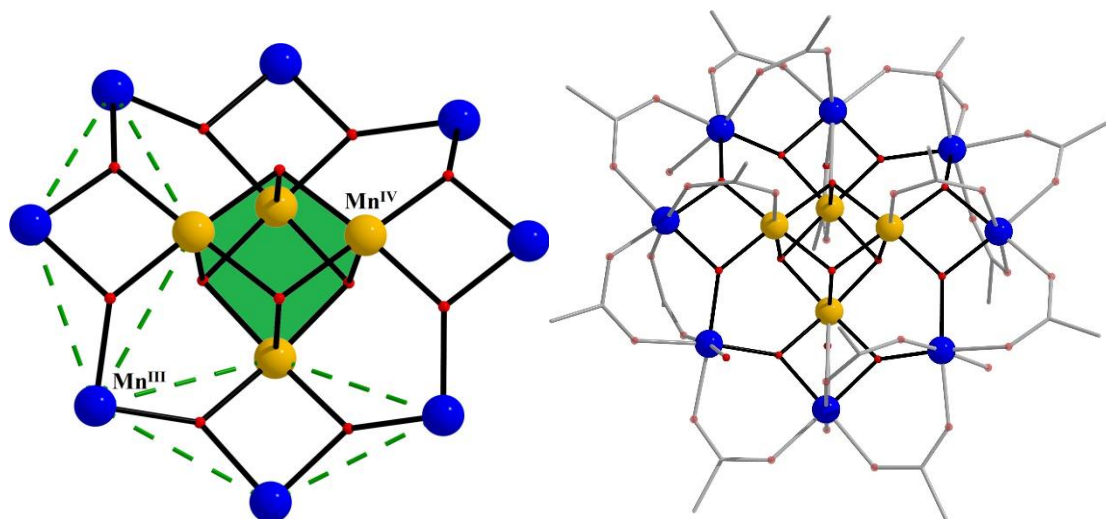
### 1. Μονομοριακός Μαγνητισμός – Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (SMMs)

Η ερμηνεία των μοριακών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων σημαίνει πως πλέον ήταν δυνατή η σύνθεση μεγάλων μαγνητικών υλικών αποτελούμενα από μοριακούς δομικούς «λίθους». Στο μακροσκοπικό όριο, τα σωματίδια περιέχουν τουλάχιστον δισεκατομμύρια ατομικά σπιν τα οποία διατάσσονται και ανταποκρίνονται μαζικά σε ένα εξωτερικό ερέθισμα. Αναλογικά, σε ένα υλικό, περιέχονται τουλάχιστον δισεκατομμύρια μόρια με συγκεκριμένο σπιν τα οποία ανταποκρίνονται μαζικά σε ένα εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Ο στόχος πλέον είναι η σύνθεση διακριτών μορίων και η μελέτη των μαγνητικών τους ιδιοτήτων.

Στη προσπάθεια αυτή συντέθηκαν πληθώρα συμπλόκων ενώσεων καθώς μελετήθηκαν και σύμπλοκα που υπήρχαν ήδη στη βιβλιογραφία. Το 1991 η επιστημονική ομάδα του D. Gatteschi δημοσιεύει τις πειραματικές παρατηρήσεις για την μαγνητική συμπεριφορά ενός δωδεκαπυρηνικού σύμπλοκου του μαγγανίου (Mn), το  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ ), (Εικόνα 1). Το συγκεκριμένο σύμπλοκο έχει την ιδιότητα να διατηρεί τη μαγνήτιση του, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, σε θερμοκρασία μικρότερη των 3 K<sup>4</sup> και αποτελεί την πρώτη φορά όπου διακριτό μόριο παρουσιάζει παρόμοιες ιδιότητες με αυτές των κοινών μαγνητών και των νανοσωματιδίων.

Ο δομικός χαρακτηρισμός του  $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$  πραγματοποιήθηκε το 1980 από τον Πολωνό κρυσταλλογράφο Tadeusz Lis<sup>5</sup>, ενώ οι Γερμανοί Von R. F. Weiland και G. Fischer το 1921 είχαν προβλέψει την ύπαρξη τέτοιων δωδεκαπυρηνικών οντοτήτων χρησιμοποιώντας μεθόδους στοιχειακής ανάλυσης<sup>6</sup>. Το  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$  (Εικόνα 1), αποτελείται από οχτώ ιόντα Mn(III), τέσσερα ιόντα Mn(IV), δώδεκα όξο γέφυρες, δεκαέξι ασετάτο υποκαταστάτες, τέσσερα συναρμοσμένα μόρια νερού, τέσσερα συγκρυσταλλωμένα μόρια οξικού οξέος και τέσσερα συγκρυσταλλωμένα μόρια νερού. Το κάθε ιόν Mn(IV) γεφυρώνεται μέσω τριών μ<sub>3</sub>-O<sup>-2</sup> όξο γεφυρών με τα υπόλοιπα Mn(IV) προς το

σχηματισμό ενός  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu_3\text{-O}^2)_4]^{+8}$  κυβανίου. Εν συνεχεία, κάθε τετρασθενές μαγγάνιο γεφυρώνεται μέσω δύο  $\mu_3\text{-O}^2$  γεφυρών με τρία ιόντα  $\text{Mn}(\text{III})$  σχηματίζοντας τέσσερεις υπομονάδες τύπου  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O}^2)_2]^{9+}$  οι οποίες ανά δύο μοιράζονται μια κοινή κορυφή  $\text{Mn}(\text{III})$ , για να διαμορφώσουν το δωδεκαπυρηνικό «δαχτυλίδι»  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8(\mu_3\text{-O}^2)_8]^{+24}$ . Το «δαχτυλίδι» συμπληρώνουν δεκαέξι διδοντικοί γεφυρωτικοί ασετάτο υποκαταστάτες και τέσσερα τερματικά μόρια νερού.



**Εικόνα 1.** (Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Σκιαγραφείται η διευθέτηση τύπου κυβανίου των  $\text{Mn}(\text{IV})$  ιόντων καθώς και το «δαχτυλίδι» ιόντων  $\text{Mn}(\text{III})$  που το πλαισιώνει. Επίσης υποδεικνύονται δύο υπομονάδες  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O}^2)_2]^{9+}$  οι οποίες μοιράζονται κοινή κορυφή  $\text{Mn}(\text{III})$ . (Δεξιά) Συνολική απεικόνιση της δομής του  $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$  απουσία συγκρυσταλλωμένων διαλυτών.

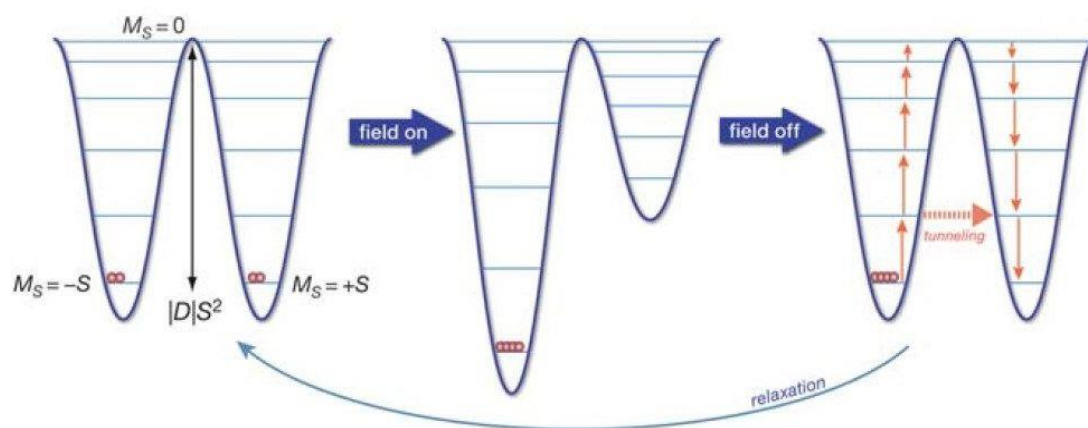
Σύμφωνα με τις μαγνητο-δομικές/θεωρητικές μελέτες των Gatteschi και Christou<sup>7</sup>, σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα περιφερειακά τρισθενή ιόντα οδηγούν σε σπιν  $S_A = 16$  ( $S_A = 8 * \frac{4}{2} = 16$ ). Αντίστοιχα σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ιόντα  $\text{Mn}(\text{IV})$  του κυβανίου οδηγούν σε σπιν  $S_B = 6$  ( $S_B = 4 * \frac{3}{2} = 6$ ). Αντίθετα, ανάμεσα στα τρισθενή και τετρασθενή ιόντα μαγγανίου επικρατούν αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες οδηγούν σε σπιν θεμελειώδους κατάστασης  $S_T = 10$  ( $S_T = S_A - S_B = 10$ ). Επιπλέον, στο σύμπλοκο παρατηρείται ανομοιόμορφη κατανομή των μαγνητικών ιδιοτήτων στο χώρο. Η μαγνητική ανισοτροπία οφείλεται στην αξονική παραμόρφωση λόγω φαινομένου Jahn – Teller στα ιόντα  $\text{Mn}(\text{III})$ . Η τιμή σπιν της θεμελειώδους κατάστασης και η μαγνητική



ανισοτροπία, οδηγούν στην αργή χαλάρωση της μαγνήτισης του  $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$  απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Λόγω του φαινομένου Σχάσης Μηδενικού Πεδίου (Zero-Field Splitting, ZFS) η θεμελιώδης κατάσταση σπιν διαχωρίζεται σε  $m_s = 2S + 1$  μικροκαταστάσεις. Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου οι  $m_s = S$  και  $m_s = -S$  μικροκαταστάσεις είναι ενεργειακά εκφυλισμένες και συνεπώς είναι εξίσου κατειλημμένες. Αντίθετα, με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου αίρεται ο εκφυλισμός των  $m_s$  μικροκαταστάσεων σε  $-m_s$  και  $+m_s$ . Όταν το σύμπλοκο μαγνητίζεται, τα σπιν των μορίων προσανατολίζονται παράλληλα προς το εφαρμοζόμενο πεδίο και καταλαμβάνουν τη μικροκατάσταση  $m_s = +S$  ή  $m_s = -S$  ανάλογα με την κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου. Με την αφαίρεση του εξωτερικού πεδίου οι μικροκαταστάσεις  $m_s$  τείνουν να εκφυλιστούν ενεργειακά και δημιουργείται ένα ενεργειακό φράγμα,  $U$ , για την χαλάρωση της μαγνήτισης. Το ενεργειακό φράγμα  $U$  ορίζεται ως  $U = |D|S^2$  για ακέραιες τιμές  $S$  και ως  $U = |D|(S^2 - 1/4)$  για ημιακέραιες τιμές  $S$ , όπου  $S$  η τιμή σπιν θεμελιώδους κατάστασης και  $D$  η παράμετρος Σχάσης Μηδενικού-Πεδίου (Zero-Field Splitting) η οποία χρησιμοποιείται ως έκφραση της ανισοτροπίας ενός συμπλόκου. Πρακτικά, με την απομάκρυνση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου τα σπιν των μορίων μεταβαίνουν από την  $m_s = -S$  προς την  $m_s = +S$  (ή από την  $m_s = +S$  προς την  $m_s = -S$ ). Για τη μετάβαση αυτή απαιτείται ενέργεια  $U$  (Εικόνα 2). Με τον ενεργειακό εκφυλισμό των μικροκαταστάσεων επιτυγχάνεται η χαλάρωση της μαγνήτισης. Συνεπώς όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του ενεργειακού φράγματος  $U$ , τόσο δυσκολότερο θα είναι για τα σπιν να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση και για περισσότερο χρόνο θα διατηρείται η μαγνήτιση του μορίου απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Για να εμφανίσει ένα μόριο μαγνητικές ιδιότητες ανάλογες του  $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$  θα πρέπει να πληρούνται δύο προϋποθέσεις: i) υψηλή τιμή σπιν θεμελιώδους κατάστασης,  $S$ , και ii) υψηλή και αρνητική τιμή παραμέτρου Σχάσης Μηδενικού-Πεδίου της βασικής κατάστασης,  $D$ . Τα μόρια τα οποία πληρούν αυτές τις δύο προϋποθέσεις χαρακτηρίζονται ως Μαγνήτες

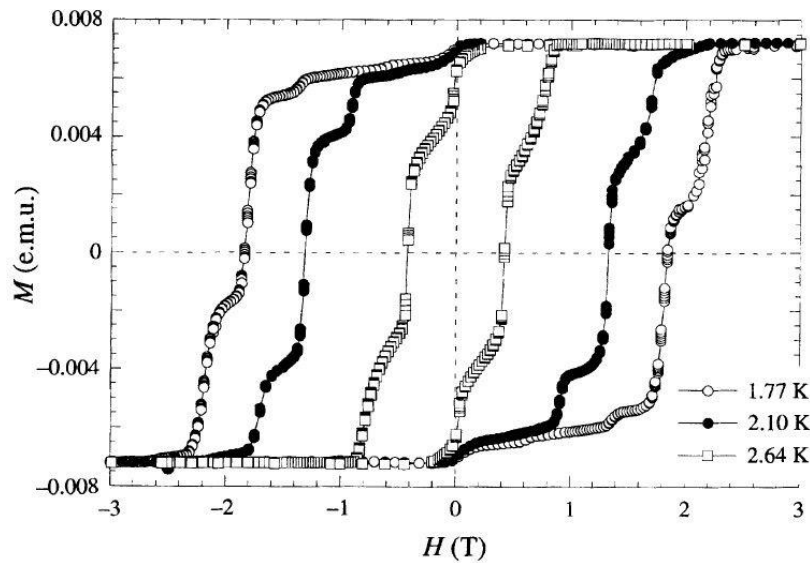
Μοναδικού Μορίου – Single Molecule Magnets (SMMs).



**Εικόνα 2.** Σχηματική απεικόνιση της χαλάρωσης της μαγνήτισης σε μόρια Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (SMM)<sup>8</sup>.

Η πειραματική παρατήρηση των ιδιοτήτων SMM πραγματοποιείται με μετρήσεις μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου ( $H$ ) σε διαφορετικές θερμοκρασίες ( $T$ ). Η παρουσία βρόχων υστέρησης στις μετρήσεις αυτές αποτελεί αδιαμφισβήτητη απόδειξη για τη συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου (Εικόνα 3). Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα της Εικόνας 3 με αύξηση της τιμής του εφαρμοζόμενου πεδίου τα σπιν τείνουν να προσανατολιστούν σύμφωνα με το πεδίο. Διαπιστώνουμε την αργή χαλάρωση της μαγνήτισης όταν σε μηδενικό εφαρμοζόμενο πεδίο ( $H = 0$  T) καταγράφεται μη μηδενική τιμή μαγνήτισης και συγκεκριμένα είναι ελάχιστα μικρότερη από τη μέγιστη τιμή της ( $M_{\max} = 0.007$  e.m.u,  $M_{H_0} = 0.006$  e.m.u). Το ίδιο μοτίβο παρατηρείται όταν αναστρέφεται η φορά του εφαρμοζόμενου πεδίου, ολοκληρώνοντας τον κύκλο και σχηματίζοντας το βρόχο υστέρησης. Το πλάτος των βρόχων υστέρησης αποτελεί χαρακτηριστική ένδειξη της «δύναμης» ενός μορίου SMM. Όσο μεγαλύτερο το πλάτος του βρόχου τόσο πιο ισχυρές είναι οι ιδιότητες SMM του μορίου. Επιπρόσθετα, είναι εμφανής η θερμοκρασιακή εξάρτηση της χαλάρωσης της μαγνήτισης : σε υψηλότερες θερμοκρασίες το μέγεθος του βρόχου στενεύει, ενώ σε μικρότερες μεγαλώνει με την κρίσιμη θερμοκρασία,  $T_B$ , να ορίζεται ως η θερμοκρασία κάτω από την οποία παρατηρείται η εμφάνιση βρόχων υστέρησης (το διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει μαγνητικού πεδίου που παρατίθεται στην Εικόνα 3 αφορά το σύμπλοκο  $[Mn_{12}-OAc]$  με κρίσιμη θερμοκρασία την  $T_B \approx 3$  K). Σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται ταχεία χαλάρωση της μαγνήτισης καθώς η θερμική ενέργεια των σπιν είναι αρκετή ώστε να υπερνικήσουν το ενεργειακό φράγμα  $U$ , ενώ

αντίθετα σε χαμηλές θερμοκρασίες διατηρείται η μαγνήτιση και ο επαναπροσανατολισμός των σπιν είναι αργός. Σε συγκεκριμένες τιμές πεδίου, παρατηρούμε απότομη απώλεια της μαγνήτισης και τη δημιουργία «σκαλοπατιών» στον βρόχο. Η απότομη χαλάρωση της μαγνήτισης είναι αποτέλεσμα του φαινομένου της Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης (Quantum Tunneling of the Magnetization, QTM), κατά το οποίο τα σπιν μεταβαίνουν από μια μικροκατάσταση  $m_s$  στην ισοενεργειακή  $-m_s$  διαπερνώντας το ενεργειακό φράγμα μέσω της Κβαντικής Σήραγγος αντί να διανύσουν την κορυφή του φράγματος.



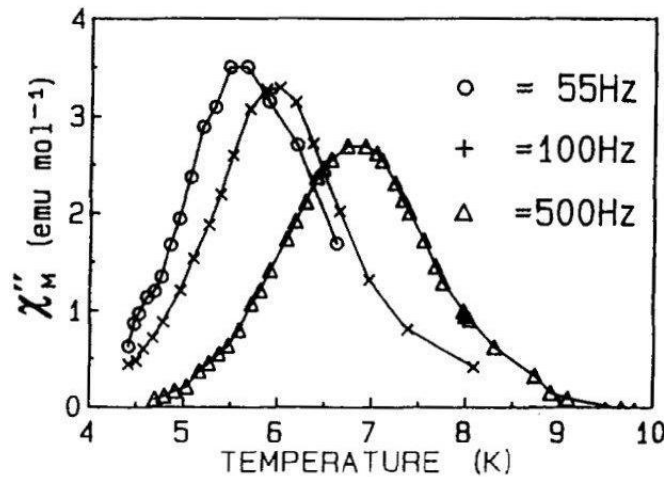
**Εικόνα 3.** Διάγραμμα μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει πεδίου ( $H$ ) σε διάφορες θερμοκρασίες για το σύμπλοκο  $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ . Παρατηρούνται οι βρόχοι υστέρησης και τα «σκαλοπάτια» λόγω του φαινομένου QTM σε συγκεκριμένα πεδία<sup>9</sup>.

Οι μετρήσεις μαγνητικής μοριακής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο (Alternating Current Magnetic Susceptibility measurements, AC), αποτελούν εναλλακτική πειραματική μέθοδος παρατήρησης των SMM ιδιοτήτων μιας ένωσης. Στη συγκεκριμένη πειραματική τεχνική, μικρής έντασης μαγνητικό πεδίο ( $\sim 2.0 - 8.0$  G) εφαρμόζεται στο δείγμα, σε συγκεκριμένο εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών. Το εφαρμοζόμενο πεδίο εναλλάσσει φορά με συγκεκριμένη συχνότητα αναγκάζοντας τη μαγνήτιση του μορίου να αλλάζει και αυτή με τη σειρά της τη φορά της. Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, εάν το μόριο εμφανίζει ιδιότητες SMM σημαίνει πως διατηρεί τη μαγνήτισή του μέχρι να προσανατολιστεί ξανά με αντίστροφη φορά σε σχέση με το αρχικό ερέθισμα. Συνεπώς το μόριο SMM «δυσκολεύεται» να ακολουθήσει την εναλλαγή του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και βρίσκεται

εκτός-φάσης σε σχέση με το πεδίο. Η «αντίσταση» αυτή γίνεται φανερή με την παρατήρηση εκτός-φάσης σημάτων στο διάγραμμα γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει θερμοκρασίας (Εικόνα 4). Η επεξεργασία των δεδομένων της συγκεκριμένης μέτρησης μέσω της εξίσωσης Arrhenius (1.1):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_{eff}}{T}\right) \quad (1.1)$$

όπου “ $\tau_0$ ” ο προεκθετικός παράγοντας (pre-exponential factor) και “ $\tau$ ” ο χρόνος χαλάρωσης του σπιν, επιτρέπει τον υπολογισμό της πειραματικής τιμής του ενεργειακού φράγματος,  $U_{eff}$ , για την χαλάρωση της μαγνήτισης.



**Εικόνα 4.** Εκτός φάσης διαγραμματική απεικόνιση της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας  $\chi''_M$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  σε εύρος συχνοτήτων για το σύμπλοκο  $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]^7$ .

Το  $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$  αποτελεί το «αρχέτυπο» SMM και σηματοδότησε την αρχή για ένα νέο υποκεφάλαιο του Μοριακού Μαγνητισμού, το Μονομοριακό Μαγνητισμό. Η συνεισφορά τομέων της φυσικής, της συνθετικής χημείας, της θεωρητικής χημείας, της φασματοσκοπίας, και άλλων στο Μονομοριακό Μαγνητισμό, έχουν πλέον οδηγήσει στη λεπτομερή περιγραφή της χαλάρωσης της μαγνήτισης σε μόρια με ιδιότητες Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου, (SMM)<sup>10-12</sup> καθώς και στην πειραματική παρατήρηση φαινομένων, όπως το φαινόμενο της Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης (Quantum

Tunnelling of the Magnetization, QTM)<sup>13</sup>, το οποίο παρατηρήθηκε πειραματικά για πρώτη φορά στο σύμπλοκο [Mn<sub>12</sub>-OAc]. Επιπλέον, η παρατήρηση βρόχων υστέρησης σε μετρήσεις μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει πεδίου ( $H$ ) δείχνουν πως σε μηδενικό πεδίο η μαγνήτιση μπορεί να έχει θετική ή αρνητική τιμή ανάλογα με την πρότερη κατάσταση του μορίου. Δηλαδή, το μόριο έχει την ικανότητα να «θυμάται» το ερέθισμα-πληροφορία που του δόθηκε. Η κατανόηση τέτοιων κβαντικών διεργασιών είναι μείζονος σημασίας για την πιθανή χρήση μορίων SMMs σε συσκευές αποθήκευσης πληροφορίας ή/και ως κβαντικά bit (qubits) σε κβαντικούς υπολογιστές<sup>14-16</sup>. Πέραν από τις εμπορικές τους δυνατότητες, τα SMMs αριθμούν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μαγνητών: i) αποτελούν μοριακές ενώσεις και συνεπώς όλα τα μόρια έχουν το ίδιο μέγεθος, ii) είναι κρυσταλλικά, άρα είναι επιτρεπτή η δομική μελέτη των ενώσεων, iii) είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες, καθιστώντας τις ενώσεις αυτές χημικά ευέλικτες ώστε να χρησιμοποιηθούν σε πληθώρα συνθετικών πορειών iv) η αντικατάσταση των περιφερειακών υποκαταστατών είναι ελεγχόμενη, και v) έχουν τη δυνατότητα να φθάσουν σε διαστάσεις νανοκλίμακας. Μια από τις πιο βασικές προκλήσεις παραμένει το γεγονός πως οι ιδιότητες SMM παρατηρούνται σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες.

### 1.1. Αντιπροσωπευτικά Παραδείγματα Μαγνητών Μοδιαίου Μορίου (SMMs).

Τα τελευταία 20 περίπου χρόνια έχουν συντεθεί και μελετηθεί αναρίθμητα σύμπλοκα με ιδιότητες SMM. Ακολουθώντας το παράδειγμα του «αρχέτυπου» [Mn<sub>12</sub>-OAc], τα στοιχεία μετάπτωσης της τρίτης σειράς του Περιοδικού Πίνακα, ήταν οι πρώτοι υποψήφιοι για τη σύνθεση συμπλόκων SMM. Εφόσον το μεταλλικό κέντρο αποτελεί την πηγή των μαγνητικών ιδιοτήτων, σύμπλοκα V, Cr, και Mn, Fe, Co, Ni και Cu, μελετήθηκαν ως προς τις μαγνητικές τους ιδιότητες και τα δομικά τους χαρακτηριστικά<sup>2,3,17,18</sup>. Μελέτες μαγνητοδομικών συσχετίσεων 3d-μεταλλοϊόντων Μαγνητών Μοναδικού Μορίου απέδειξαν πως οι SMM ιδιότητες επηρεάζονται εξίσου από τη φύση του οργανικού υποκαταστάτη, από αλληλεπιδράσεις πέραν των δεσμών συναρμογής και των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα (δεσμοί υδρογόνου, διαμοριακές αλληλεπιδράσεις), καθώς και από το κρυσταλλογραφικό σύστημα και την τοπολογία του συμπλόκου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα δομικά ανάλογα του [Mn<sub>12</sub>-OAc], στα οποία η αλλαγή υποκαταστατών, π. χ. αντικατάσταση των καρβοξυλικών υποκαταστατών από ίδιας ή διαφορετικής φύσης υποκατάστες<sup>19-21</sup>, η απομόνωση του ίδιου [Mn<sub>12</sub>-OAc] αναλόγου σε διαφορετική

ομάδα συμμετρίας<sup>22</sup>, και η αλλαγή του προσανατολισμού των Jahn-Teller αξόνων των Mn(III) του  $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]^{23}$ , οδηγούν σε τροποποιημένες μαγνητικές ιδιότητες συγκριτικά με το πρωτότυπο δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο. Η δοκιμή διαφορετικών 3d μεταλλικών ιόντων για τη σύνθεση συμπλόκων SMMs είχε ως σκοπό και την αύξηση του σπιν θεμελιώδους κατάστασης του μορίου, S. Το συνολικό σπιν του μορίου δρα συνεργατικά με την ανισοτροπία στο μέγεθος του ενεργειακού φράγματος. Προς αναζήτηση μορίων με μεγαλύτερα ενεργειακά φράγματα συντέθηκαν αρκετά 4f και 5f μεταλλικά σύμπλοκα, καθώς τόσο οι λανθανίδες όσο και οι ακτινίδες χαρακτηρίζονται από μεγάλα σπιν και ισχυρή ανισοτροπία λόγω του φαινομένου Σύζευξης Σπιν Τροχιάς (Spin Orbit Coupling, SOC)<sup>24</sup>. Σε σύμπλοκα λανθανιδίων αναφέρεται για πρώτη φορά ο όρος Μαγνήτες Μοναδικού Ιόντος (Single Ion Magnets, SIMs). Ο όρος SIM χρησιμοποιείται για να περιγράψει μονοπυρηνικά σύμπλοκα λανθανιδίων με ιδιότητες SMM οι οποίες καθορίζονται από ένα μόνο μεταλλικό κέντρο και το περιβάλλον συναρμογής του<sup>25,26</sup>. Η πλειοψηφία των μορίων SIMs αφορά οργανομεταλλικά σύμπλοκα λανθανιδίου<sup>27</sup>, ενώ τα τελευταία χρόνια έχουν δημοσιευθεί αρκετά SIMs σύμπλοκα ακτινιδών<sup>28</sup>. Πρόσφατες έρευνες διατυπώνουν πως πέραν της ανισοτροπίας, ισχυρό ρόλο διαδραματίζουν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων<sup>29</sup>. Η ενδιαφέρουσα μαγνητική συμπεριφορά των 4f ιόντων και η εξάρτησή της από την αλληλεπίδρασή τους με ίδιας ή/και διαφορετικής φύσης ιόντα, συντέλεσε στο σχεδιασμό, τη σύνθεση και τη μελέτη όμο- και έτερομεταλλικών 4f συμπλόκων με ιδιότητες SMM, με μεγάλα ενεργειακά φράγματα και κρίσιμες θερμοκρασίες έως ~80 K. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα συζητηθούν συνοπτικά, επιλεγμένα σύμπλοκα, χαρακτηριστικά για τις οικογένειες 3d, 4f/5f, 3d-4f και 3d-4d/5d SMMs τα οποία διαδραμάτισαν καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη του Μονομοριακού Μαγνητισμού.

### 1.1.α. 3d-Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (3d-SMMs).

Οι σημαντικότερες και πιο μελετημένες οικογένειες 3d-SMMs οι οποίες επιλέχθηκαν να αναφερθούν παρακάτω είναι: i) για το Mn, σύμπλοκα παρόμοια με το «αρχέτυπο» SMM,  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n-}$  (όπου  $n = 0, 1, 2$  και  $x = 3, 4$ )<sup>30</sup>, η οικογένεια εξαπυρηνικών οξοκεντρικών σαλισταλδοξιμάτων Mn(III) συμπλόκων<sup>31</sup>, τα σύμπλοκα με τύπο  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3]$  και το σύμπλοκο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{84}]$  το οποίο αποτελεί το μεγαλύτερο σύμπλοκο SMM στη χημεία του Mn με διάμετρο ~2 nm, καθώς και το  $[\text{Mn}_{19}]$  το οποίο διαθέτει την μεγαλύτερη τιμή σπιν κατάστασης  $S = 83/2$  που έχει αναφερθεί για μόριο SMM μέχρις στιγμής. ii) για το V, η οικογένεια των συμπλόκων τύπου

$[V_4O_2(O_2CR)_7(L)_2]^n$ <sup>32</sup> και iii) για το Fe, τα οκταπυρηνικά σύμπλοκα τύπου  $[Fe_8O_2(OH)_{12}(L)_6]^{8+}$ <sup>33</sup>, τα σύμπλοκα του δισθενούς σιδήρου, τύπου  $[Fe_9]$ , με τα μεγαλύτερα ενεργειακά φράγματα ανάμεσα στα SMMs του σιδήρου, και το σύμπλοκο  $[Fe^{III}_{19}(\text{metheidi})_{10}(OH)_{14}(O)_6(H_2O)_{12}]NO_3$  ( $H_3\text{metheidi} = N-(1\text{-hydroxymethylethyl})$  iminodiacetic acid,) το οποίο αποτελεί το μεγαλύτερο σύμπλοκο SMM στη χημεία του Fe.

### **α1. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του Mn (Mn-SMMs).**

Εφόσον το πρώτο σύμπλοκο στο οποίο ανακαλύφθηκαν οι ιδιότητες Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου ήταν το  $[Mn_{12}-OAc]$ , είναι λογικό η οικογένεια του Mn να αποτελεί την πιο διεξοδικά μελετημένη οικογένεια Μαγνητών Μοναδικού Μορίου με 3d μέταλλα μετάπτωσης. Επιπρόσθετα, το στοιχείο του μαγγανίου διαθέτει ιδιαίτερα μαγνητικά και δομικά χαρακτηριστικά στις ενώσεις του καθώς: i) τα σύμπλοκα του μαγγανίου είναι αρκετά σταθερά σε συνθήκες δωματίου, ii) υπάρχει μεγάλη διαθεσιμότητα αλάτων ή/και συμπλόκων του μαγγανίου για να χρησιμοποιηθούν ως αρχικά αντιδραστήρια σε διάφορες συνθετικές προσεγγίσεις, iii) διαθέτει εύρος παραμαγνητικών οξειδωτικών βαθμίδων ( $Mn^{+2}: 3d^5$ ,  $Mn^{+3}: 3d^4$ ,  $Mn^{+4}: 3d^3$ ), iv) το  $Mn^{+3}$  υιοθετεί παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης λόγω φαινομένου Jahn-Teller προσδίδοντας μαγνητική ανισοτροπία στα σύμπλοκα που συμμετέχει, και v) στα περισσότερα σύμπλοκα του Mn, το μεταλλικό ιόν παρατηρείται σε μεικτές οξειδωτικές βαθμίδες.

#### Οικογένεια $[Mn_{12}]$ SMMs.

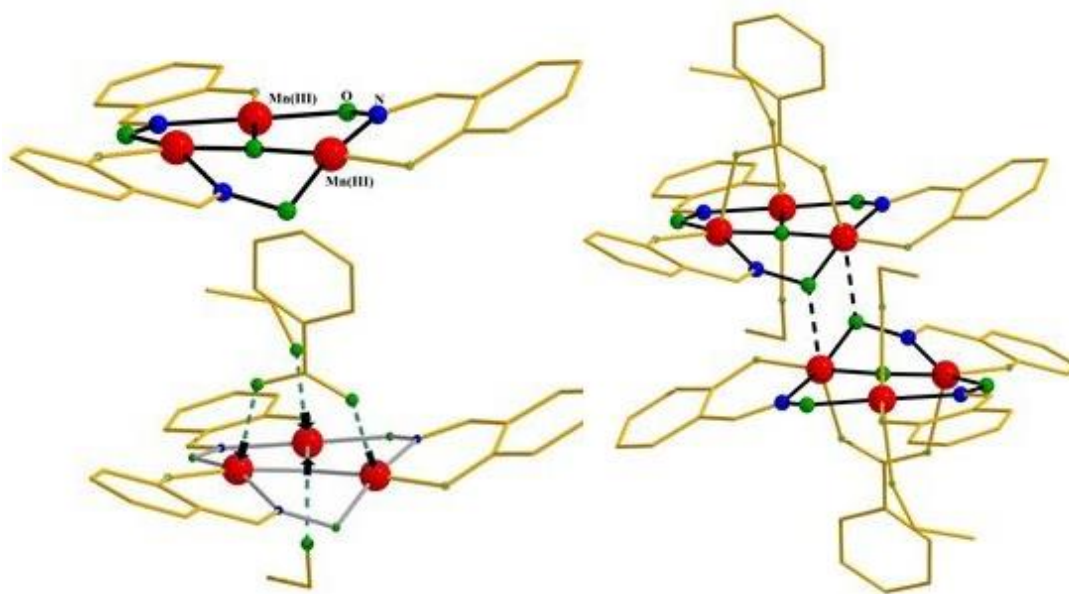
Τα σύμπλοκα τύπου  $[Mn_{12}O_{12}(RCOO)_{16}L_4]$  αποτελούν την πρώτη και μεγαλύτερη οικογένεια 3d SMMs συμπλόκων. Στην βιβλιογραφία έχει παρατεθεί η σύνθεση και μελέτη παραπάνω από εξήντα ανάλογων  $[Mn_{12}-OAc]$ <sup>17</sup>. Η πλειοψηφία των δωδεκαπυρηνικών αναλόγων υιοθετεί σπιν θεμελειώδους κατάστασης  $S = 10$  ως αποτέλεσμα των αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα μεταλλικά ιόντα διαφορετικού σθένους ( $Mn(III)$  και  $Mn(IV)$ ), (βλ.Υποκεφάλαιο 1.). Για τη συγκεκριμένη σπιν κατάσταση, μετρήσεις Ανελαστικής Σχάσης Νετρονίων (Inelastic Neutron Scattering, INS)<sup>34</sup> και Ηλεκτρονιακού Παραμαγνητικού Συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance, EPR)<sup>35</sup> απέδωσαν παράμετρο Σχάσης Μηδενικού-Πεδίου,  $D = -0.50 \text{ cm}^{-1}$  η οποία προκύπτει από την παράλληλη διευθέτηση των αξόνων Jahn-Teller στα εξαενταγμένα ιόντα  $Mn(III)$ . Ο προσανατολισμός των αξόνων Jahn-

Teller επηρεάζει καθοριστικά την εμφάνιση εκτός-φάσης σημάτων στις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο, όπως αποδείχθηκε από την παρατήρηση πως δύο διαφορετικά ισομερή με διαφορετικούς προσανατολισμούς των Jahn-Teller αξόνων, εμφάνισαν διαφορετικά εκτός φάσης σήματα<sup>36</sup>.

#### Οικογένεια [Mn<sub>6</sub>] SMMs.

Τα εξαπυρηνικά οξοκεντρικά οξιμάτο σύμπλοκα του Mn(III), με γενικό τύπο [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(R-sao)<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>CR')<sub>2</sub>(sol)<sub>3-4</sub>], όπου R-sao<sup>2-</sup> η διπλά αποπρωτονιωμένη μορφή των σαλυσυλαδοξιμάτο υποκαταστατών, R'CO<sub>2</sub> η αποπρωτονιωμένη μορφή καρβοξυλικών υποκαταστατών και sol μόρια διαλύτη, αποτελούν τη δεύτερη πολυπληθή οικογένεια συμπλόκων SMM του Mn. Η χρήση των R-saoH<sub>2</sub> υποκαταστατών στη χημεία του Mn οδήγησαν στη σύνθεση, το δομικό και μαγνητικό χαρακτηρισμό πάνω από 60 εξαπυρηνικών συμπλόκων. Το 2004 δημοσιεύεται από την επιστημονική ομάδα του Περλεπέ, το σύμπλοκο [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub>(sao)<sub>6</sub>(EtOH)<sub>4</sub>]·EtOH ([Mn<sub>6</sub>-sao]), όπου sao η διπλά αποπρωτονιωμένη μορφή της σαλικυλικής αλδοξίμης<sup>37</sup>. Το σύμπλοκο αποτελείται από δύο τριπυρηνικές μονάδες τύπου [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CPh)(sao)<sub>3</sub>(EtOH)<sub>2</sub>]. Τρία τρισθενή ιόντα μαγγανίου ενώνονται μεταξύ τους μέσω μιας μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup> γέφυρας, ενώ ανά δύο γεφυρώνονται από τρεις -N-O- γεφυρες των σαλυσυλαδοξιμάτο υποκαταστατών, συντελώντας ένα [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>O<sup>2-</sup>)(sao<sup>-2</sup>)<sub>3</sub>]<sup>1+</sup> «δαχτυλίδι». Ένα τερματικό μόριο διαλύτη, ένα μόριο διδοντικού γεφυρωτικού καρβοξυλάτο υποκαταστάτη πάνω από το επίπεδο που ορίζει το «δαχτυλίδι» και ένα τερματικό μόριο αιθανόλης κάτω από το επίπεδο, ολοκληρώνουν την υποκατάσταση στις τριπυρηνικές υπομονάδες. Το σύμπλοκο λαμβάνει την τελική του διαμόρφωση με τη γεφύρωση των [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>] υπομονάδων μέσω δύο οξιμικών οξυγόνων από τους sao<sup>2-</sup> υποκαταστάτες (Εικόνα 5).

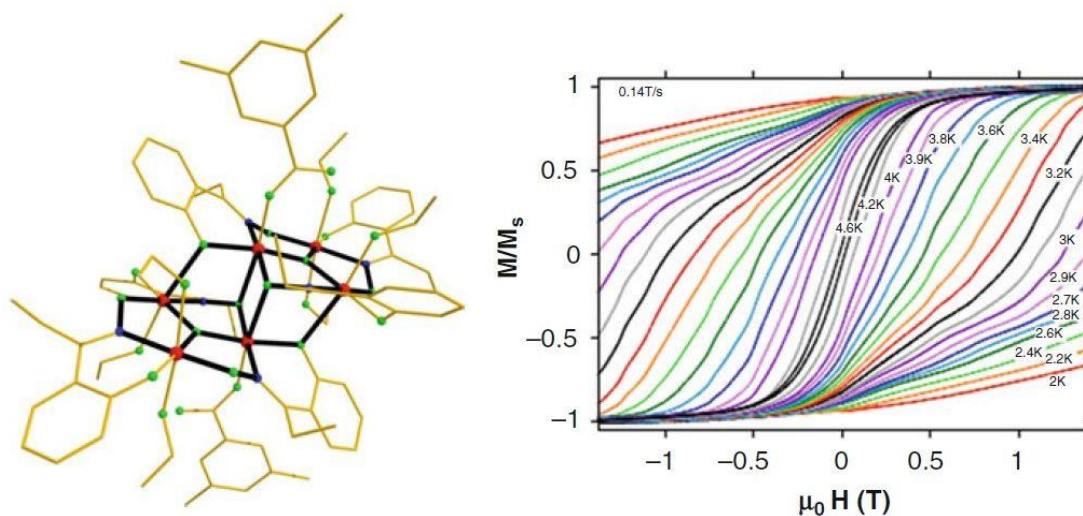




**Εικόνα 5.** (Αριστερά πάνω) Κρυσταλλογραφική απεικόνιση της τριπυρηνικής υπομονάδας  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{O}^{2-})(\text{sao}^{2-})_3]^{1+}$  όπου δίνεται έμφαση στην κεντρική όξο γέφυρα,  $\mu_3\text{-O}^{2-}$ , και στην οξιμική γεφύρωση των  $\text{Mn}(\text{III})$ . (Αριστερά κάτω) Απεικόνιση του τρόπου συναρμογής του καρβοξυλάτο υποκαταστάτη και των τερματικών μορίων διαλύτη. (Δεξιά) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]$ . Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν την γεφύρωση των υπομονάδων από οξιμικά οξυγόνα των  $\text{sao}^{2-}$  υποκαταστατών.

Η παρουσία εκτός φάσης σημάτων στις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο επιβεβαίωσαν τις ιδιότητες SMM τόσο για το  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4] \cdot \text{EtOH}$  όσο και για το οξικό του ανάλογο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4] \cdot 4\text{EtOH}$ . Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Arrhenius υπολογίστηκε το ενεργειακό φράγμα των συμπλόκων,  $U_{\text{eff}} = 19.4 \text{ cm}^{-1}$ , και το φαινόμενο SMM εμφανίζεται σε θερμοκρασία κάτω των 2 K. Μετρήσεις ανηγμένης μαγνήτισης απέδωσαν παράμετρο Σχάσης Μηδενικού-Πεδίου  $D = -1.21 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ επιβεβαίωσαν τιμή σπιν θεμελειώδους κατάστασης  $S = 4$ . Το ενεργειακό φράγμα των εξαπυρηνικών συμπλόκων είναι μικρότερο από το  $U_{\text{eff}} = 44 \text{ cm}^{-1}$  του  $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ . Σύμφωνα με τη δομική διερεύνηση, η υψηλή ανισοτροπία των  $[\text{Mn}_6]$  οφείλεται στο γεγονός της παράλληλης διεύθετησης των αξόνων Jahn-Teller των εξαενταγμένων  $\text{Mn}(\text{III})$ . Το συμπέρασμα αυτό οδήγησε στη σύνθεση και τη μελέτη πολλών αναλόγων συμπλόκων  $[\text{Mn}_6]$  με σκοπό την διερεύνηση της ανισοτροπίας μέσω των δομικών χαρακτηριστικών των μορίων. Ογκώδης υποκαταστάτες, όπως  $\text{Me-saoH}_2$ ,  $\text{Et-saoH}_2$  και

Ph-saoH<sub>2</sub> εξυπηρέτησαν τον σκοπό επηρεάζοντας δομικά χαρακτηριστικά όπως γωνίες και μήκη δεσμών χωρίς να αλλάζουν το μαγνητικό πυρήνα των συμπλόκων. Η χρήση της αίθυλο υποκατεστημένης σαλικυλικής αλδεΐδης, EtsaoH<sub>2</sub>, οδήγησε το 2007 στην απομόνωση του συμπλόκου [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(Et-sao)<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>CPh(Me)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>6</sub>] ([Mn<sub>6</sub>-Etsao]) (Εικόνα 6), το οποίο κατέχει μέχρι και σήμερα το ρεκόρ ενεργειακού φράγματος  $U_{eff} = 60 \text{ cm}^{-1}$ , ανάμεσα σε όλα τα 3d SMMs<sup>38</sup>. Η κρίσιμη θερμοκρασία για αυτό το σύμπλοκο βρέθηκε να είναι  $T_B = 5 \text{ K}$  και η παράμετρος  $D = -0.43 \text{ cm}^{-1}$ , με σπιν θεμελιώδους κατάστασης  $S = 12$  (για το [Mn<sub>12</sub>-OAc],  $U_{eff} = 44 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = -0.50 \text{ cm}^{-1}$ ,  $S = 10$  και  $T_B = 3 \text{ K}$ ).



**Εικόνα 6.** (Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(Et-sao)<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>CPh(Me)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>6</sub>]. (Δεξιά) Οι βρόχοι υστέρησης σε μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου σε εύρος θερμοκρασιών ως απόδειξη των ιδιοτήτων SMM στο [Mn<sub>6</sub>-Etsao]<sup>38</sup>.

Η οικογένεια των οξιμικών εξαπυρηνικών συμπλόκων [Mn<sub>6</sub>] του μαγγανίου, είχε πολλαπλή συνεισφορά στον τομέα του Μοριακού Μαγνητισμού. Πέρα από τη προσφορά του [Mn<sub>6</sub>-Etsao] ως το σύμπλοκο με το μεγαλύτερο ενεργειακό φράγμα στα 3d SMMs, η μαγνητική και δομική μελέτη περισσότερων από 60 αναλόγων αμφισβήτησε τις υπάρχουσες θεωρίες, συντέλεσε στη βελτίωσή τους και έθεσε καινούργιες θεωρίες στην αναζήτηση ενώσεων με ολοένα και καλύτερες μαγνητικές ιδιότητες:

Α) Το ύψος του ενεργειακού φράγματος για την αναστροφή της μαγνήτισης  $U$ , διέπεται από την συσχέτιση  $U = |D|S^2$ . Αρχικά, τα μεγέθη  $S$  και  $D$  θεωρούνταν πως είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους, όμως οι μαγνητικές παράμετροι όλων των μελετηθέντων

[Mn<sub>6</sub>] απέδειξαν πως όσο μεγαλώνει η τιμή σπιν τόσο μειώνεται η παράμετρος D, δηλαδή τα μεγέθη S και D είναι αντιστρόφως ανάλογα<sup>8,39</sup>. Παρατηρώντας τα δύο παραδείγματα των ενώσεων [Mn<sub>6</sub>-sao] και [Mn<sub>6</sub>-Etsao] τα οποία συζητήθηκαν παραπάνω, το [Mn<sub>6</sub>-sao] έχει ανισοτροπία της τάξης  $D = -1.21 \text{ cm}^{-1}$ , με τιμή σπιν  $S = 4$  και το ενεργειακό του φράγμα ανέρχεται στο  $U_{\text{eff}} = 19.4 \text{ cm}^{-1}$ . Αντίθετα, το [Mn<sub>6</sub>-Etsao] με τιμή σπιν  $S = 12$ , εμφανίζει ενεργειακό φράγμα  $U_{\text{eff}} = 60 \text{ cm}^{-1}$  και ανισοτροπία της τάξης  $D = -0.43 \text{ cm}^{-1}$ .

Β) Όλοι οι μηχανισμοί χαλάρωσης της μαγνήτισης (π. χ. μεταβάσεις ανάμεσα σε μικροκαταστάσεις  $m_s$ , QTM) στα συστήματα SMM, περιγράφονται βασισμένοι αποκλειστικά στο σπιν της βασικής κατάστασης. Η Θεωρία του Γιγαντιαίου Σπιν (Giant Spin Model) αναθεωρήθηκε έπειτα από την παρατήρηση στα συστήματα [Mn<sub>6</sub>] πως σημαντικό ρόλο στην χαλάρωση της μαγνήτισης διαδραματίζουν και οι διεγερμένες καταστάσεις σπιν καθώς και η απόστασή τους από τη βασική κατάσταση<sup>40</sup>.

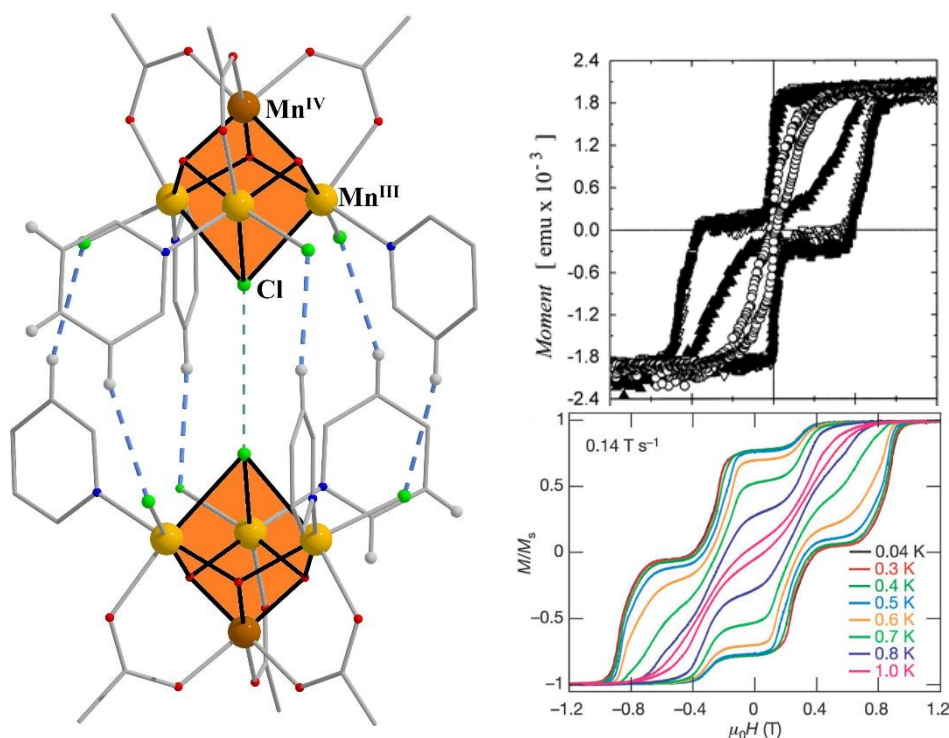
Γ) Ως συνέπεια των προαναφερθέντων, επιτράπηκε η βαθύτερη μελέτη και κατανόηση του φαινομένου της Κβαντικής Σήρραγος της Μαγνήτισης (QTM), και

Δ) Για πρώτη φορά επιτεύχθηκε μαγνητοδομική συσχέτιση, όπου γνωρίζοντας τα γεωμετρικά - δομικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου είναι δυνατή η πρόβλεψη των μαγνητικών ιδιοτήτων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η τιμή της διέδρης γωνίας –Mn-(O-N)<sub>oximate</sub>-Mn καθορίζει το είδος της αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, εάν η διέδρη γωνία  $\alpha$  είναι μεγαλύτερη των  $\approx 31^\circ$  η αλληλεπίδραση ανάμεσα σε ένα ζεύγος Mn αλλάζει από αντισιδηρομαγνητική σε σιδηρομαγνητική και όσο μεγαλύτερη είναι η διέδρη γωνία τόσο πιο ισχυρός είναι ο σιδηρομαγνητικός χαρακτήρας της αλληλεπίδρασης. Το γεγονός αυτό σήμαινε πως είναι πλέον δυνατή η στοχευμένη τροποποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων τροποποιώντας τη συνθετική μέθοδο και το περιβάλλον συναρμογής των μεταλλικών κέντρων<sup>41</sup>.

#### Οικογένεια συμπλόκων [Mn<sup>IV</sup>Mn<sup>III</sup>]<sub>3</sub> SMMs.

Το μαγγάνιο εμπλέκεται σε αρκετές φυσικές διαδικασίες κεντρίζοντας το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας σε σύμπλοκα με πολλαπλές ιδιότητες. Σε μια προσπάθεια για σύνθεση μοντέλων συμπλόκων παρόμοιων με το ενεργό κέντρο του Φωτοσυστήματος II (Oxygen Evolving Center, OEC, of PSII), δημοσιεύεται το 1992, το σύμπλοκο [Mn<sup>IV</sup>Mn<sup>III</sup>]<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CEt)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>·2.5MeCN, όπου py = πυριδίνη<sup>42</sup>. Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου αποτελείται από ένα κυβάνιο τριών Mn(III) και ενός

Mn(IV), τύπου  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O}^{2-})_3(\mu_3\text{-Cl}^-)]^{6+}$ . Το κρυσταλλικό πλέγμα αποτελείται από διακριτά διμερή  $[\text{Mn}_4]\dots[\text{Mn}_4]$  τα οποία συγκροτούνται μεταξύ τους μέσω έξι δεσμών υδρογόνου C-H...Cl (Εικόνα 7). Η μαγνητική διερεύνηση τέτοιων συμπλόκων πραγματοποιήθηκε δέκα περίπου χρόνια αργότερα από την επιστημονική ομάδα του Christou<sup>43</sup>. Μετρήσεις μαγνήτισης απέδωσαν ασθενείς αλλά μετρήσιμες αντισηδιρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα διμερή οδηγώντας σε συνολική κατάσταση σπιν  $S = 0$  (κάθε διμερές έχει  $S_{\text{dimer}} = 9/2$ ). Η παρατήρηση που κατέστησε τη συγκεκριμένη οικογένεια συμπλόκων σημαντική στην ιστορία του Μοριακού Μαγνητισμού, είναι πως η παρουσία ή η απουσία δεσμών υδρογόνου σε αυτά τα συστήματα επηρεάζει καθοριστικά την εμφάνιση QTM στην χαλάρωση της μαγνήτισης σε μηδενικό πεδίο. Για πρώτη φορά τέθηκε το ερώτημα και μελετήθηκε ο τρόπος που επηρεάζουν οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις τη χαλάρωση της μαγνήτισης, και συλλέχθηκαν πληροφορίες καθοριστικές για την τεχνολογική εφαρμογή των μορίων SMMs.

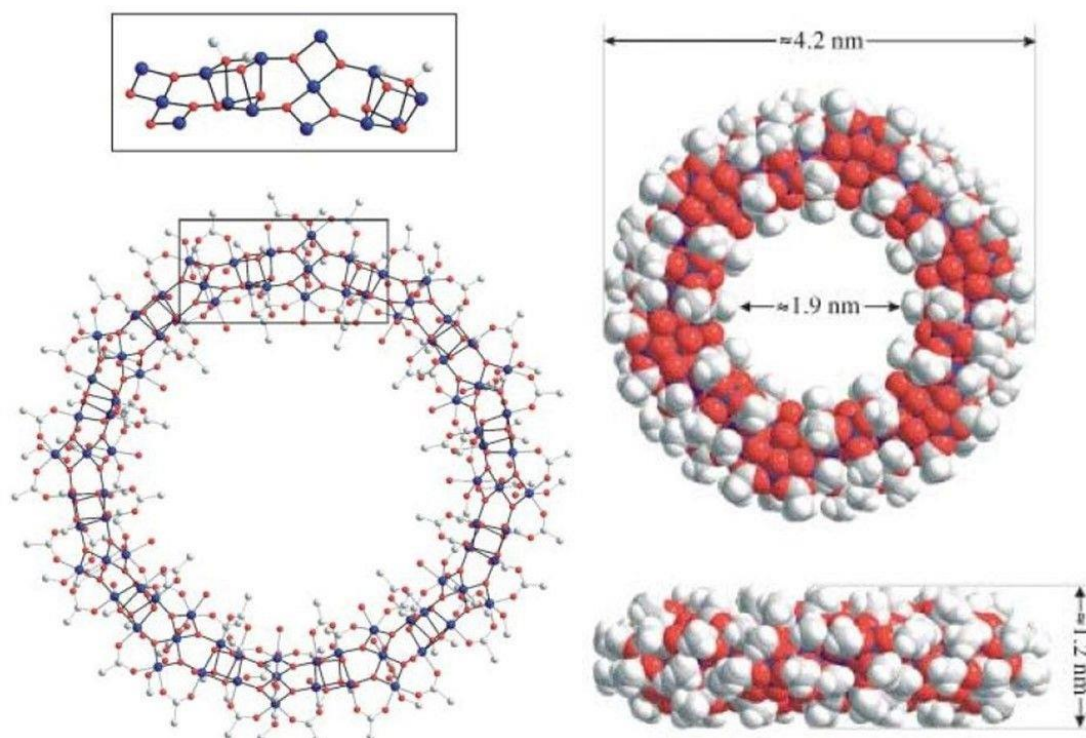


**Εικόνα 7.** (Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CEt})_3(\text{py})_3]$ . Με διακεκομμένες γραμμές μπλε χρώματος διαγράφονται οι δεσμοί υδρογόνου C-H...Cl που σχηματίζονται ανάμεσα στα μόρια. (Δεξιά, πάνω) Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας για τα σύμπλοκα τύπου  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3]$  όπου δεν υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου. Το φαινόμενο QTM εμφανίζεται σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο, αντίθετα (δεξιά κάτω) σε σύμπλοκα τύπου  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3]$

όπου εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου, απουσιάζει το φαινόμενο QTM σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο.

#### [Mn<sub>84</sub>] Το μεγαλύτερο SMM.

Το μεγαλύτερο μέχρι σήμερα SMM, [Mn<sub>84</sub>], συντέθηκε και μελετήθηκε το 2004 και αποτελείται από 84 ιόντα τρισθενούς μαγγανίου<sup>44</sup>. Το σύμπλοκο [Mn<sup>III</sup><sub>84</sub>O<sub>72</sub>(OAc)<sub>78</sub>(OMe)<sub>24</sub>(OH)<sub>6</sub>(MeOH)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>42</sub>], υιοθετεί δομή “τροχού” όπου εναλλάσσονται ομάδες κυβανίου [Mn<sup>III</sup><sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>]<sup>6+</sup> και ευθύγραμμες τριπυρηνικές ομάδες [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. Το σύμπλοκο έχει διάμετρο στο εσωτερικού του τροχού περίπου 1.9 nm, ενώ η πλήρης διάμετρος είναι 4.2 nm με πλάτος 1.2 nm (Εικόνα 8). Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας απέδωσαν σπιν θεμελιώδους κατάστασης  $S = 6$ , ενώ η παρουσία βρόχων υστέρησης εξαρτώμενων από τη θερμοκρασία και συχνότητα εναλλαγής πεδίου επιβεβαίωσαν την SMM συμπεριφορά για το σύμπλοκο. Η επεξεργασία των μαγνητικών δεδομένων κατά Arrhenius οδήγησε σε ενεργειακό φράγμα  $U_{eff} = 12.6 \text{ cm}^{-1}$  και προεκθετικό όρο  $\tau = 5.7 \times 10^{-9} \text{ s}$ .

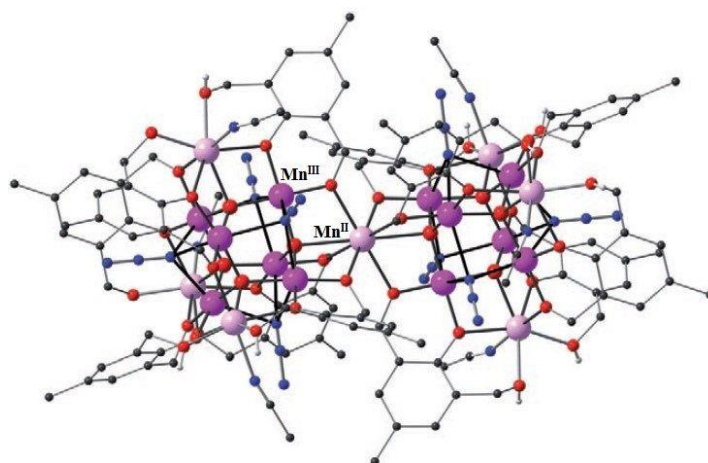


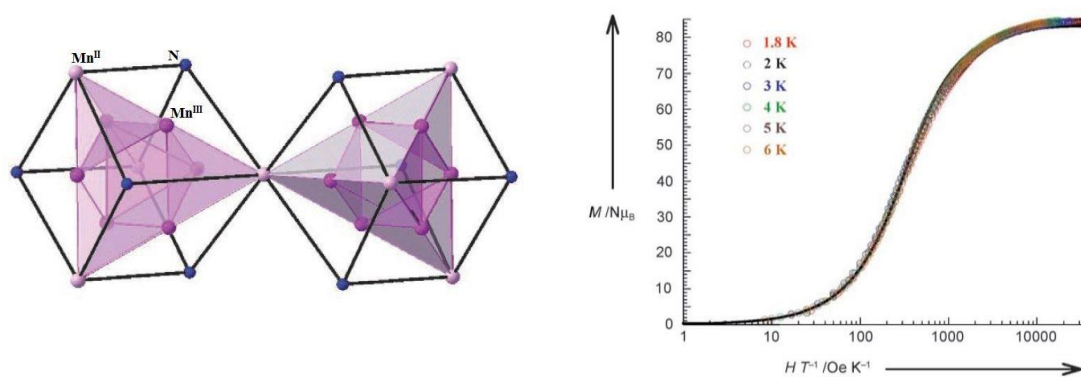
**Εικόνα 8.** Η κρυσταλλογραφική δομή του [Mn<sup>III</sup><sub>84</sub>]. Παρατίθενται η σχηματική απεικόνιση των διαστάσεων του συμπλόκου, και το επαναλαμβανόμενο δομικό μοτίβο της μονάδας κυβανίου [Mn<sup>III</sup><sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>]<sup>6+</sup> και της γραμμικής μονάδας [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup><sup>44</sup>.



[Mn<sub>19</sub>], σύμπλοκο με  $S = 83/2$ .

Το 2006 η επιστημονική ομάδα της Powell δημοσιεύει τη σύνθεση, το δομικό και μαγνητικό χαρακτηρισμό ενός δεκαεννεαπυρηνικού συμπλόκου μικτού σθένους του μαγγανίου,  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_7(\text{O})_8(\text{N}_3)_8(\text{HL})_{12}(\text{MeCN})_6]\cdot\text{Cl}_2\cdot 10\text{MeOH}\cdot\text{MeCN}$ , όπου HL η διπλά αποπρωτονιωμένη μορφή της 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol<sup>45</sup>. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης [Mn<sub>19</sub>] αποτελείται από επτά Mn(II) και δώδεκα Mn(III) μεταλλικά κέντρα. Ο πυρήνας του συμπλόκου αποτελείται από εννεαπυρηνικές [Mn<sub>9</sub>] μεταλλικές μονάδες, οι οποίες μοιράζονται ένα κεντρικό Mn(II) ιόν μέσω  $\mu\text{-O}^{2-}$  και  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  όξο γεφυρών (Εικόνα 9). Τέσσερα Mn(II) ιόντα και τέσσερα άτομα αζώτου από τους  $\text{N}_3^-$  υποκαταστάτες, τοποθετούνται εναλλάξ στις κορυφές ενός κύβου τύπου  $[\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{N}_3)_4]^4$ . Κάθε κύβος περικλείει έξι ιόντα Mn(III) τα οποία καταλαμβάνουν τις κορυφές ενός εξαγώνου, οδηγώντας στη δημιουργία των [Mn<sub>9</sub>] μονάδων. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό συνεχές εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο φανερώνουν κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, σταθεροποιώντας τιμή σπιν θεμελιώδους κατάστασης του συμπλόκου  $S = 83/2$ , όπως επιβεβαίωσαν και οι μετρήσεις ανηγμένης μαγνήτισης ( $12\text{Mn(III)}, S_1 = 12 \times 2 = 24$ ,  $7\text{Mn(II)}, S_2 = 5/2 \times 7 = 35/2$ ,  $S_T = S_1 + S_2 = 83/2$ ). Η παρουσία βρόχων υστέρησης στις μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου επιβεβαιώνουν την SMM συμπεριφορά για το σύμπλοκο. Παρά το γεγονός πως το [Mn<sub>19</sub>] διαθέτει τη μεγαλύτερη τιμή σπιν ανάμεσα στα 3d-SMMs, το ενεργειακό φράγμα για την χαλάρωση της μαγνήτισης είναι ιδιαίτερα μικρό, της τάξης  $\sim 4.0 \text{ cm}^{-1}$ . Η εμφάνιση μαγνητικής υστέρησης αποδίδεται στην ανισοτροπία λόγω των Jahn-Teller αζόνων στα εξαενταγμένα ιόντα Mn(III) και στο μη-σφαιρικό σχήμα του συμπλόκου. Το δεκαεννεαπυρηνικό σύμπλοκο του μαγγανίου συντέλεσε καθοριστικά στην μελέτη της εξάρτησης του SMM φαινομένου από τις ενδο- και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις σε ένα μόριο.



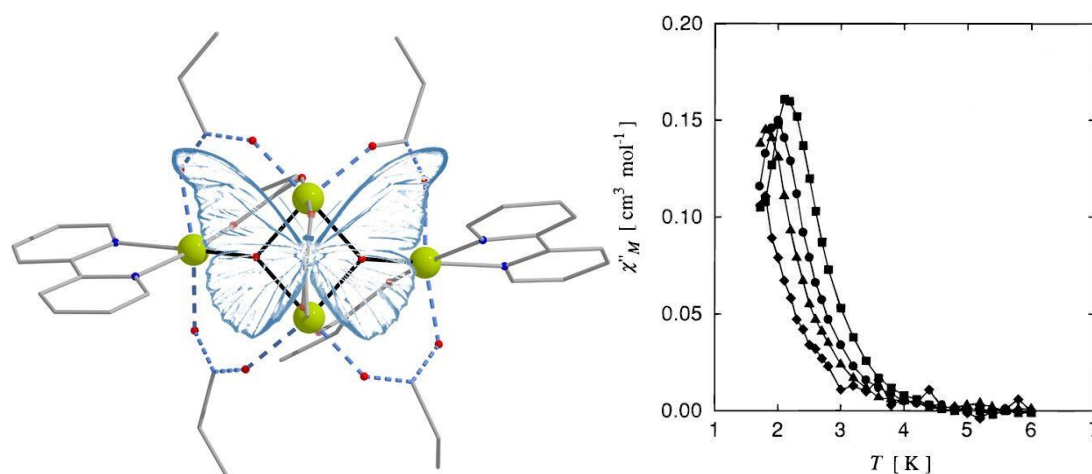


**Εικόνα 9.** (Πάνω) Η κρυσταλλογραφική δομή του κατιόντος  $[\text{Mn}_{19}(\text{O})_8(\text{N}_3)_8(\text{HL})_{12}(\text{MeCN})_6]^{2+}$ . (Αριστερά, κάτω) Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου  $[\text{Mn}_{19}]$ . Σκιαγραφούνται ο κύβος  $[\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{N}_3)_4]$  καθώς και το εξάγωνο ιόντων  $\text{Mn}^{\text{III}}$  που εσωκλείει. (Δεξιά, κάτω) Διαγραμματική απεικόνιση των βρόχων υστέρησης σε διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου σε εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών<sup>45</sup>.

## α2. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του V (V-SMMs).

Τα σύμπλοκα τύπου  $[\text{V}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_7(\text{L})_2]^n$ , L οι υποκαταστάτες biby (2, 2' bipyridine), 4,4'-Me<sub>2</sub>bpy (4,4' dimethyl- 2,2' bipyridine), 5,5' Me<sub>2</sub>bpy (5,5' dimethyl- 2,2' bipyridine) και 2-picolinat<sup>32</sup>, αναφέρθηκαν για πρώτη φορά το 1995 με τη δημοσίευση του υπερχλωρικού άλατος του συμπλόκου  $[\text{V}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)^{46}$  (Εικόνα 10). Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου αποτελείται από τέσσερα ιόντα V(III) ( $3d^2$  -  $S=1$ ) και δύο  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  δημιουργώντας διαμόρφωση «πεταλούδας» τύπου  $[\text{V}^{\text{III}}_4(\mu_3\text{-O}^{2-})_2]^{8+}$ . Τέσσερις προπιονάτο υποκαταστάτες γεφυρώνουν ανά δύο τα μεταλλικά ιόντα κατά μήκος των «φτερών», ενώ τρεις επιπλέον καρβοξυλάτο υποκαταστάτες ενώνουν τα δύο V(III) του «κορμού» πάνω και κάτω από το επίπεδο των «φτερών». Δύο τερματικοί bpy υποκαταστάτες ολοκληρώνουν την υποκατάσταση των V(III) ιόντων στο κατιόν  $[\text{V}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7(\text{bpy})_2]^{1+}$ . Το υπερχλωρικό άλας του τετραπυρηνικού συμπλόκου δεν παρουσίασε ιδιότητες SMM. Αντιθέτως, με αλλαγή του bpy υποκαταστάτη και του αντισταθμιστικού ιόντος το 1998 αναφέρονται τα πρώτα τέσσερα SMM σύμπλοκα της οικογένειας με το καλύτερο να είναι το  $[\text{NEt}_4][\text{V}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7(\text{pic})_2]$  με σπιν θεμελιώδους κατάστασης  $S = 3$ , παράμετρο  $D = -1.5\text{cm}^{-1}$  και  $U_{\text{eff}} \approx 13\text{cm}^{-1}$ . Οι ιδιότητες SMM επιβεβαιώθηκαν με την παρουσία εκτός φάσης σημάτων στις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο (Εικόνα 10, δεξιά). Παρόλο που το ενεργειακό φράγμα των τετραπυρηνικών συμπλόκων του βαναδίου είναι αρκετά

μικρότερο από το αντίστοιχο του  $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$  ( $[\text{V}_4\text{O}_2]$ ,  $U_{\text{eff}} \approx 13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ ,  $U_{\text{eff}} \approx 44 \text{ cm}^{-1}$ ), η συγκεκριμένη οικογένεια αποτέλεσε την αρχή της σύνθεσης μορίων SMM με τη χρήση 3d μετάλλων πέραν του Mn.



**Εικόνα 10.** (Αριστερά) Η μοριακή δομή του κατιονικού μέρους του συμπλόκου  $[\text{V}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)$ . (Δεξιά) Τα εκτός φάσης σήματα στο διάγραμμα  $\chi''_M$  συναρτήσει θερμοκρασίας σε εύρος συχνοτήτων, για το σύμπλοκο  $[\text{NEt}_4][\text{V}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7(\text{pic})_2]$ .

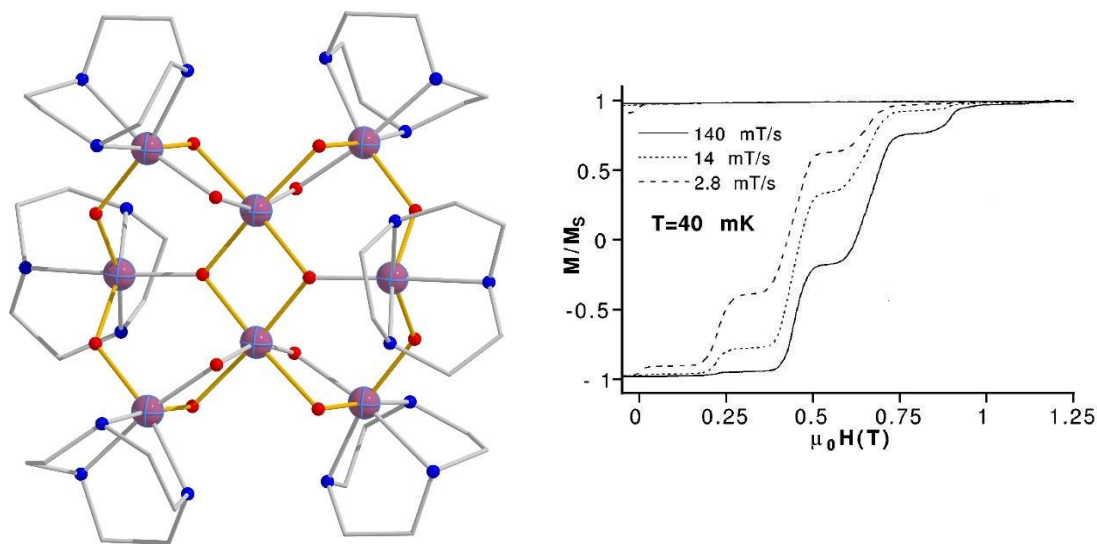
### α3. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του Fe (Fe-SMMs).

Η σύνθεση υψηλού σπιν ενώσεων του σιδήρου, αποτελεί στόχο της επιστημονικής κοινότητας αρκετό καιρό πριν ανακαλυφθούν τα μοριακά μαγνητικά υλικά και οι ιδιότητές τους. Ο σίδηρος υπάρχει και συμμετέχει σε πολλά ένζυμα υπεύθυνα για φυσικές διεργασίες των έμβιων οργανισμών<sup>47</sup>, δικαιολογώντας το ενδιαφέρον για σύνθεση βιομιμητικών ενώσεων Fe. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί η πρωτεΐνη της φερριτίνης, η οποία είναι υπεύθυνη για την αποθήκευση του σιδήρου στα κύτταρα. Το μόριο της φερριτίνης θεωρείται μαγνητικό νανοσωματίδιο<sup>48</sup>. Επιπρόσθετα, στις συνήθεις οξειδωτικές καταστάσεις στις οποίες απαντάται ο σίδηρος, +2 και +3 το μεταλλικό ιόν υιοθετεί τιμή σπιν  $S = 2$  /  $S = 5/2$  (στις υψηλού σπιν διαμορφώσεις) λόγω των τεσσάρων/πέντε ασύζευκτων ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Ακόμα, η παράμετρος  $D$  μπορεί να λάβει τιμή έως και  $-1 \text{ cm}^{-1}$  για το κάθε ιόν, καθιστώντας τις ενώσεις του Fe ιδανικούς υποψηφίους για την σύνθεση μορίων SMMs εκπληρώνοντας και τις δύο βασικές προϋποθέσεις, υψηλού σπιν  $S$  και μεγάλης και αρνητικής παραμέτρου  $D$ . Οι ενώσεις του σιδήρου αποτελούν τη δεύτερη μεγαλύτερη οικογένεια SMM συμπλόκων μετά από αυτή του μαγγανίου.



[Fe<sup>III</sup><sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(tacn)<sub>6</sub>]Br<sub>8</sub> · 9H<sub>2</sub>O το πρώτο Fe-SMM.

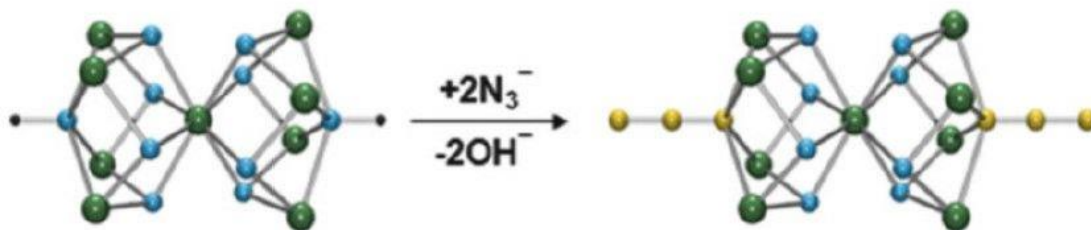
Αντίστοιχα με την περίπτωση του [Mn<sub>12</sub>-OAc], η σύνθεση και ο δομικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου [Fe<sup>III</sup><sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(tacn)<sub>6</sub>]Br<sub>8</sub> · 9H<sub>2</sub>O, όπου tacn = 1,4,7-triazacyclononane, αναφέρθηκε δέκα χρόνια πριν την μαγνητική μελέτη του μορίου<sup>49</sup>. Η δομή αποτελείται από τέσσερα κεντρικά ιόντα Fe(III) τα οποία γεφυρώνονται μέσω δύο  $\mu_3$ -O<sup>2-</sup> ατόμων σε διαμόρφωση «πεταλούδας». Πάνω στο μεταλλικό κορμό ενώνονται μέσω υδροξειδικών γεφυρών τα εναπομένοντα τέσσερα μεταλλικά κέντρα. Περιφερειακά των «φτερών» τα μεταλλικά κέντρα καλύπτονται από τριδοντικούς tacn υποκαταστάτες. Οι ιδιότητες SMM για το [Fe<sub>8</sub>] επιβεβαιώθηκαν από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο, AC, και με την τεχνική Mössbauer<sup>50</sup>. Η τιμή θεμελιώδους κατάστασης  $S = 10$  προσδιορίστηκε με μεθόδους Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού Υψηλής Συχνότητας (High Frequency Electron Paramagnetic Resonance, HF-EPR), Πολωμένης Περίθλασης Νετρονίων (Polarised Neutron Diffraction, PND)<sup>51</sup> και Ανελαστικής Σκέδασης Νετρονίων (Inelastic Neutron Scattering, INS)<sup>52</sup>. Το [Fe<sub>8</sub>] με ενεργειακό φράγμα  $U_{eff} = 15.5 \text{ cm}^{-1}$  και παράμετρο  $D = -0.27 \text{ cm}^{-1}$ , αποτέλεσε μόριο-πρότυπο για τη σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων του σιδήρου με παρόμοιες ιδιότητες.



**Εικόνα 11.** Η κρυσταλλογραφική δομή του κατιόντος [Fe<sup>III</sup><sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(tacn)<sub>6</sub>]<sup>8+</sup> και ο βρόχος υστέρησης ως απόδειξη των SMM ιδιοτήτων του συμπλόκου<sup>53</sup>.

Εννεαπυρηνικά Σύμπλοκα SMM του Fe ([Fe<sub>9</sub>]-SMMs)

Τα σύμπλοκα  $[\text{Fe}^{\text{II}}_9(\text{N}_3)_2(\text{O}_2\text{CMe})_8\{(2\text{-py})_2\text{CO}_2\}_4]$  και  $[\text{Fe}^{\text{II}}_9(\text{NCO})_2(\text{O}_2\text{CMe})_8\{(2\text{-py})_2\text{CO}_2\}_4]$  αποτελούν έως και σήμερα τα καλύτερα SMM της οικογένειας του σιδήρου με ενεργειακά φράγματα  $U_{\text{eff}} = 28.7 \text{ cm}^{-1}$  και  $U_{\text{eff}} = 30.8 \text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα<sup>54,55</sup>. Επίσης, τα συγκεκριμένα εννεαπυρηνικά σύμπλοκα, αποτελούν χαρακτηριστικό παράδειγμα στοχευμένης τροποποίησης μαγνητικών ιδιοτήτων. Η επιστημονική ομάδα του Περλεπέ, συνέθεσε τα δύο [Fe<sub>9</sub>] σύμπλοκα με αντικατάσταση των  $\mu_4\text{-OH}^-$  γεφυρών στα υδρόξειδο ανάλογα των συμπλόκων με  $\mu_4\text{-N}_3^-$  και  $\mu_4\text{-NCO}^-$  μόρια αντίστοιχα (Εικόνα 12). Η δομική αυτή αλλαγή είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής σπιν και των δύο συμπλόκων σε  $S = 14$ . Παρότι ήταν γνωστή η ιδιότητα των γεφυρών τύπου  $\text{N}_3^-$  να ευνοούν τις σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα όταν συναρμόζονται με τρόπο *end-on*, η συγκεκριμένη τεχνική αντικατάστασης των  $\text{OH}^-$  μορίων από  $\text{N}_3^-$  ξεκίνησε να χρησιμοποιείται από ολόένα και περισσότερες επιστημονικές ομάδες μετά τη δημοσίευση των [Fe<sub>9</sub>] SMMs.

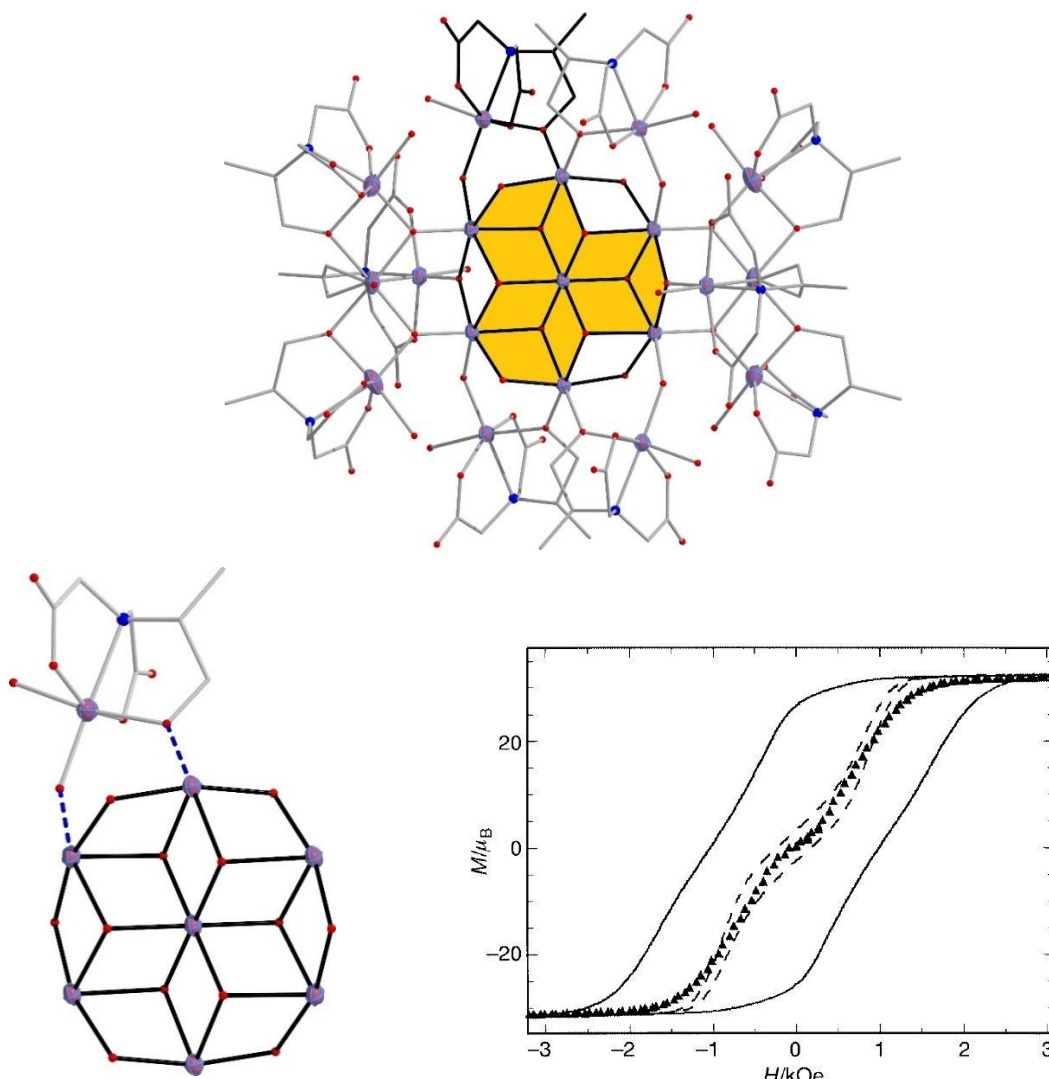


**Εικόνα 12.** Σχηματική απεικόνιση της αντικατάστασης  $\mu_4\text{-OH}^-$  γεφυρών από μόρια  $\mu_4\text{-N}_3^-$  σε σύμπλοκα τύπου  $[\text{M}^{\text{II}}_9(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CMe})_8\{(2\text{-py})_2\text{CO}_2\}_4]$ <sup>54</sup>.

[Fe<sub>19</sub>]- Το μεγαλύτερο Fe-SMM.

Το σύμπλοκο  $[\text{Fe}_{19}(\text{metheidi})_{10}(\text{OH})_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{NO}_3)^{56}$ , όπου metheidi η τριπλά αποπρωτονιομένη μορφή του N-(1-hydroxymethylethyl) iminodiacetic acid, ανήκει στην οικογένεια των [Fe<sup>III</sup><sub>19</sub>] συμπλόκων με το πρώτο παράδειγμα να αναφέρεται το 1999 ως ζεύγος συγκρυσταλλωμένων Fe<sub>17</sub>/Fe<sub>19</sub> μορίων<sup>57</sup>. Το συγκρυσταλλωμένο ζεύγος αποτελούσε το πρώτο παράδειγμα πολυπυρηνικής διάταξης του σιδήρου με υδρόξο και όξο γέφυρες και περιφερειακούς οργανικούς υποκαταστάτες, το οποίο συντέθηκε με σκοπό να αποτελέσει βιομιμητικό μόριο με ιδιότητες παρόμοιες με αυτές της φερριτίνης. Δομικά, το [Fe<sub>19</sub>] μπορεί να περιγραφεί ως ένας επταπυρηνικός κεντρικός δίσκος τύπου  $[\text{Fe}^{\text{III}}_7(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_2]^{9+}$  ο οποίος περιβάλλεται από μονάδες Fe/metheidi μέσω  $\mu_2\text{-OH}^-$ ,  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  και αλκόξο γεφυρών (Εικόνα 13). Οι

μαγνητικές μελέτες σε δείγμα σκόνης και σε μονοκρύσταλλο καθώς και μελέτες με HF-EPR, απέδωσαν τιμή σπιν θεμελιώδους κατάστασης  $S = 33/2$  και παράμετρο  $D = -0.035 \text{ cm}^{-1}$ . Εκτός φάσης σήματα σε AC μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας και η παρουσία βρόχων υστέρησης σε μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου επιβεβαίωσαν τις ιδιότητες SMM για το  $[\text{Fe}_{19}]$  με ενεργειακό φράγμα  $U_{\text{eff}} = 11 \text{ cm}^{-1}$ . Σε πρόσφατες μελέτες παρατηρήθηκε η ύπαρξη ασθενών αντισηδιρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο κρυσταλλικό πλέγμα των μορίων  $[\text{Fe}_{19}]$ . Η μελέτη μιας τόσο πολύπλοκης και υψηλής πυρηνικότητας ένωσης βοήθησε στη κατανόηση του ρόλου των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στη μοριακή μαγνητική συμπεριφορά<sup>43,58</sup>.



**Εικόνα 13.** (Πάνω) Η κρυσταλλογραφική δομή του κατιόντος  $[\text{Fe}_{19}(\text{metheidi})_{10}(\text{OH})_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ . (Αριστερά κάτω) Ο δομικός μεταλλικός δίσκος  $[\text{Fe}^{\text{III}}_7(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-OH})_4((\mu_3\text{-O})_2)]^{9+}$  όπου σκιαγραφείται η γεφύρωση μιας μονάδας Fe/metheidi μέσω αλόκοξο και οξο ομάδων. (Δεξιά κάτω) Διαγραμματική απεικόνιση του βρόχου υστέρησης για το σύμπλοκο  $[\text{Fe}_{19}(\text{metheidi})_{10}(\text{OH})_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ .

Στον Πίνακα 1. 1., παρατίθενται τα σύμπλοκα που συζητήθηκαν στο υποκεφάλαιο 1. 1. α. καθώς και τα μαγνητικά τους χαρακτηριστικά, τιμή σπιν βασικής κατάστασης,  $S$ , παράμετρος Σχάσης Μηδενικού-Πεδίου,  $D$ , ύψος ενεργειακού φράγματος για την αναστροφή της μαγνήτισης,  $U_{eff}$  και προεκθετικός όρος,  $\tau_0$ . Η κατάταξη έχει γίνει σύμφωνα με την τιμή του ενεργειακού φράγματος χαλάρωσης της μαγνήτισης  $U_{eff}$  σε σύγκριση με το «αρχέτυπο» SMM, το σύμπλοκο  $[Mn_{12}-OAc]$ .

**Πίνακας 1.1. :** Κατάταξη των 3d-SMMs συμπλόκων που συζητήθηκαν στο Υποκεφάλαιο 1. 1. α., κατά φθίνουσα σειρά ως προς την τιμή ενεργειακού φράγματος χαλάρωσης της μαγνήτισης,  $U_{eff}$ .

	Μοριακός Τύπος	$S$	$D$ (cm <sup>-1</sup> )	$U_{eff}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (s)	Παραπομπή
<b>1.</b>	[Mn <sup>III</sup> <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh(Me) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> ]	12	-0.43	60	2x10 <sup>-10</sup>	(38)
<b>2.</b>	[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·4H <sub>2</sub> O·4CH <sub>3</sub> COOH	10	-0.50	44	2.1x10 <sup>-7</sup>	(7a)
<b>3.</b>	[Fe <sup>II</sup> <sub>9</sub> (NCO) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>8</sub> {(2-py) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ]	14	/	30.1	2.0x10 <sup>-11</sup>	(55)
<b>4.</b>	[Fe <sup>II</sup> <sub>9</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>8</sub> {(2-py) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ]	14	/	28.7	3.4x10 <sup>-12</sup>	(54)
<b>5.</b>	[Fe <sup>III</sup> <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (tacn) <sub>6</sub> ]·Br <sub>8</sub> ·9H <sub>2</sub> O	10	-0.27	15.5	1.9x10 <sup>-7</sup>	(53)
<b>6.</b>	[NEt <sub>4</sub> ][V <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CET) <sub>7</sub> (pic) <sub>2</sub> ]	3	-1.5	13.0	/	(33)
<b>7.</b>	[Mn <sup>III</sup> <sub>84</sub> O <sub>72</sub> (OAc) <sub>78</sub> (OMe) <sub>24</sub> (OH) <sub>6</sub> (MeOH) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>42</sub> ],	6	/	12.6	5.7x10 <sup>-9</sup>	(44)
<b>8.</b>	[Fe <sub>19</sub> (metheidi) <sub>10</sub> (OH) <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> ](NO <sub>3</sub> )	33/2	-0.035	11.0	/	(56)
<b>9.</b>	[Mn <sub>19</sub> (O) <sub>8</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (HL) <sub>12</sub> (MeCN) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·10MeOH·MeCN	83/2	/	4.0	6x10 <sup>-10</sup>	(45)

### 1.1.β. 4f και 5f Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (4f & 5f-SMMs).

Τα στοιχεία των λανθανιδών διαδραματίζουν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στον τομέα του Μοριακού Μαγνητισμού λόγω της μεγάλης ιδιοστροφορμής και της μεγάλης μαγνητικής ανισοτροπίας που τα χαρακτηρίζει<sup>59</sup>. Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των 4f στοιχείων ακολουθεί τον γενικό τύπο  $[Xe] 4f^n 6s^2$  (εξαιρέσεις αποτελούν τα, La, Ce, Gd και Lu για τα οποία η βασική διαμόρφωση είναι  $[Xe]4f^n 5d^1 6s^2$ ). Για αυτόν το λόγο, η πιο σταθερή οξειδωτική κατάσταση την οποία λαμβάνουν τα λανθανίδια είναι η 3+, με την απώλεια των ηλεκτρονίων από τα 5d και 6s τροχιακά (εξαιρέση αποτελούν τα  $Eu^{2+}$ ,  $Ce^{4+}$  και  $Tb^{4+}$ ) δίνοντας τη δυνατότητα για μεγάλο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων (έως και επτά). Εξαιτίας του διατρητικού χαρακτήρα των f τροχιακών, τα ηλεκτρόνια στα τροχιακά αυτά είναι αρκετά «προστατευμένα» με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται σχετικά ασθενείς μαγνητικές αλληλεπιδράσεις με άλλα μεταλλικά κέντρα. Στο γεγονός αυτό οφείλεται το αρχικά ελάχιστο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τη διερεύνηση χημικών συστημάτων στα οποία συμμετέχουν 4f ιόντα. Η ανακάλυψη των Μαγνητών Μοναδικού Ιόντος, SIMs, και η κατανόηση πως η μαγνητική ανισοτροπία συνιστά έναν από τους δύο καθοριστικούς παράγοντες για την εμφάνιση του φαινομένου, επανάφερε στο ερευνητικό στόχαστρο τα πολυηλεκτρονιακά 4f χημικά στοιχεία.

Τα τελευταία χρόνια, ολοένα και περισσότεροι επιστήμονες δραστηριοποιούνται στην κατανόηση της μαγνητικής συμπεριφοράς των 4f συστημάτων<sup>60</sup>. Περισσότερο από 100 παραδείγματα πολυπυρηνικών/μονοπυρηνικών συμπλόκων λανθανιδίων έχουν δημοσιευτεί<sup>61</sup> υπογράφοντας δύο κύρια επιτεύγματα:

- i) την εκπληκτική αύξηση στα ενεργειακά φράγματα αναστροφής της μαγνήτισης,  $U_{eff}$ , και στην κρίσιμη θερμοκρασία  $T_B$ . Πολυπυρηνικές ενώσεις λανθανιδίων οδηγούν συνεχώς σε ολοένα και μεγαλύτερες τιμές ενεργειακού φράγματος  $U_{eff}$ , κυρίως στα σύμπλοκα Dy, από το δίκτυο διπυρηνικών  $[Dy_2]$  με φράγμα  $U_{eff} = 49.7 \text{ cm}^{-1}$  (2008)<sup>62</sup>, παραμορφωμένα – κυβάνια  $[Dy_4]$  με  $U_{eff} = 118.8 \text{ cm}^{-1}$  (2009)<sup>63</sup>, ζεύγη τριγώνων  $[Dy_3]$ , με  $U_{eff} = 140 \text{ cm}^{-1}$  (2010)<sup>64</sup>, μέχρι πενταπυρηνικές πυραμίδες  $[Dy_5]$ , με  $U_{eff} = 369.2 \text{ cm}^{-1}$  (2011)<sup>65</sup>, με το τελευταίο να διαθέτει έξι φορές μεγαλύτερη τιμή ενεργειακού φράγματος σε σχέση με το ρεκόρ των 3d-SMMs,  $U_{eff} = 60 \text{ cm}^{-1}$  του συμπλόκου  $[Mn_6]$ <sup>31</sup>. Επιπλέον, το ρεκόρ στη θερμοκρασία στην οποία

εμφανίζεται το φαινόμενο SMM, κατείχε μέχρι και το 2017 το δυπυρηνικό σύμπλοκο του τερβίου [Tb<sub>2</sub>], με  $T_B = 14\text{ K}$ <sup>66</sup>, ενώ τον Ιούνιο του 2017 δημοσιεύτηκε ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο του δυσπροσίου με ενεργειακό φράγμα της τάξης  $U_{eff} = 1277\text{ cm}^{-1}$  και ρεκόρ κρίσιμης θερμοκρασίας  $T_B = 60\text{ K}$ <sup>67</sup> (το σύμπλοκο [Mn<sub>6</sub>] διαθέτει κρίσιμη θερμοκρασία την  $T_B = 4.5\text{ K}$ <sup>31</sup>). Είναι ξεκάθαρο πλέον πως τα 4f-SMMs έχουν πλησιάσει όσο ποτέ τον απώτερο τεχνολογικό στόχο της εφαρμογής των μορίων αυτών σε τεχνολογίες αποθήκευσης πληροφορίας και κβαντικών υπολογιστών<sup>68</sup>,

- ii) τη ραγδαία εξέλιξη στην κατανόηση της πολύπλοκης μαγνητικής συμπεριφοράς των 4f ιόντων, με τα πιο αντιπροσωπευτικά παραδείγματα να αποτελούν οι μαγνητικές μετρήσεις σε μονοκρυστάλλο όπως αναπτύχθηκε από την Sessoli<sup>69</sup> και οι *ab initio* θεωρητικοί υπολογισμοί όπως αναπτύχθηκαν από τον Chibotaru<sup>70</sup>.

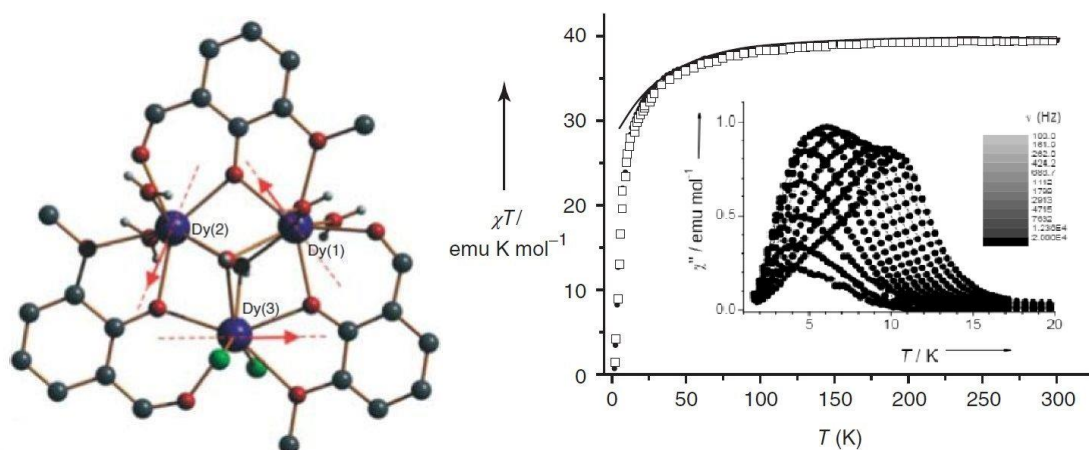
Στο παρόν υποκεφάλαιο αναφέρονται ορισμένα αντιπροσωπευτικά παραδείγματα 4f- και 5f- SMMs/SIMs.

### **β1. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του Dy, (Dy-SMMs).**

Τρίγωνο [Dy<sub>3</sub>], με τοροειδή μαγνητική ροπή.

Το 2006 η επιστημονική ομάδα της Powell αναφέρει το μαγνητικό χαρακτηρισμό του τριγωνικού συμπλόκου του δυσπροσίου, [Dy<sup>III</sup><sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>L<sub>3</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]Cl<sub>3</sub>, όπου L η αποπρωτονιωμένη μορφή της όρθο- βανιλίνης<sup>71</sup>. Δύο υδρόξυ  $\mu_3\text{-OH}^-$  γέφυρες πάνω και κάτω από το επίπεδο που ορίζουν τα τρία ιόντα Dy(III) και τρεις διδοντικές αλκόξο  $\mu\text{-RO}^-$  ομάδες από τον L<sup>-</sup> υποκαταστάτη συγκροτούν το μεταλλικό πυρήνα του συμπλόκου σε τριγωνική διευθέτηση [Dy<sup>III</sup><sub>3</sub>( $\mu_3\text{-OH}^-$ )<sub>2</sub>( $\mu\text{-RO}^-$ )<sub>3</sub>]<sup>4+</sup> (Εικόνα 14). Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας τόσο σε δείγμα σκόνης όσο και μονοκρυστάλλο υποδεικνύουν αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, σταθεροποιώντας μια διαμαγνητική βασική κατάσταση. Παρόλα αυτά, παρατηρούνται εκτός-φάσης σήματα στις AC μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας επιβεβαιώνοντας ιδιότητες SMM. Η ασυνήθιστη μαγνητική συμπεριφορά του [Dy<sub>3</sub>] εξηγήθηκε αν θεωρήσουμε πως το μόριο διαθέτει τρία ισχυρά ανισοτροπικά μεταλλικά ιόντα Dy<sup>3+</sup> με τοροειδή μαγνητική ροπή. Δηλαδή, λόγω των αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται καθώς και της γεωμετρίας του μορίου, τα σπιν των μεταλλικών ιόντων τοποθετούνται στο επίπεδο που ορίζουν

τα τρισθενή ιόντα δυσπροσίου, με  $120^\circ$  γωνία το ένα σε σχέση με το άλλο δημιουργώντας έναν μαγνητικό τόρο. Η προσέγγιση που ακολουθήθηκε στο συγκεκριμένο τριγωνικό σύμπλοκο, έδωσε το έναυσμα για τη διερεύνηση πολλών  $4f$  συστημάτων με ιδιαίτερη μαγνητική συμπεριφορά, εστιάζοντας στην κατανόηση και στην διαχείριση των δομικών χαρακτηριστικών ώστε να αποφέρουν τις επιθυμητές ιδιότητες.



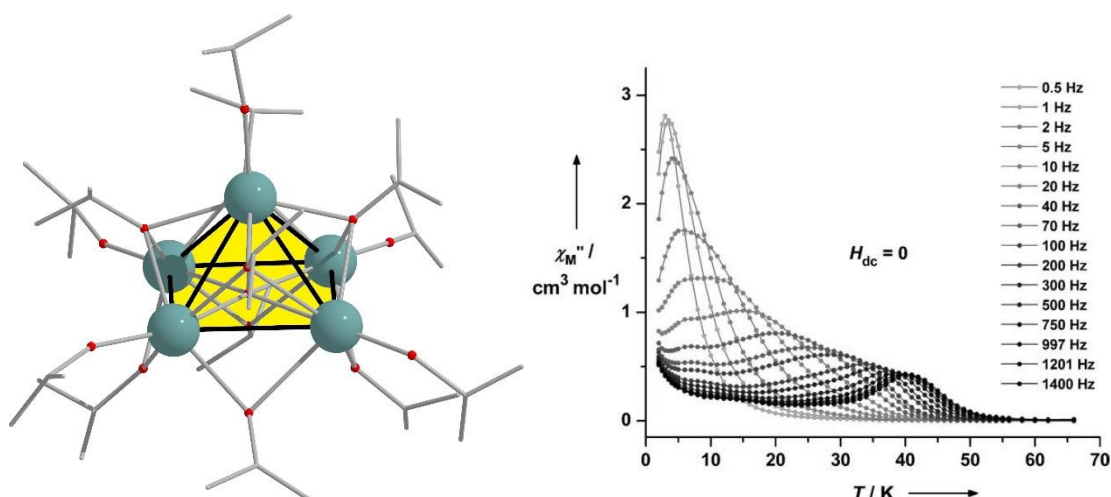
**Εικόνα 14.** (Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του κατιονικού μέρους  $[\text{Dy}^{\text{III}}_3(\text{OH})_2\text{L}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ . (Δεξιά) Διάγραμμα γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_{\text{M}}T$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$ , όπου παρατηρείται τιμή  $\chi_{\text{M}}T = 0 \text{ emu K mol}^{-1}$  στην χαμηλότερη θερμοκρασία, υποδεικνύοντας την διαμαγνητική βασική κατάσταση του συμπλόκου  $[\text{Dy}_3]$ . Επίσης, παρατίθεται το διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει θερμοκρασίας σε εύρος συχνοτήτων με τα εκτός-φάσεως σήματα που επιβεβαιώνουν την SMM συμπεριφορά.

#### Τετραγωνική Πυραμίδα $[\text{Dy}_5]$ με $U_{\text{eff}} = 369 \text{ cm}^{-1}$ .

Το σύμπλοκο  $[\text{Dy}^{\text{III}}_5\text{O}(\text{OiPr})_{13}]$ ,  $[\text{Dy}_5]$ , επιβεβαίωσε τη σημασία της επίδρασης του πεδίου των υποκαταστατών στις μαγνητικές ιδιότητες των  $4f$  συμπλόκων<sup>65</sup>. Η δομή του  $[\text{Dy}_5]$  αποτελείται από μια τετραγωνική πυραμίδα όπου η βάση της είναι ένα οξοκεντρικό τετράγωνο, στις κορυφές του οποίου τοποθετούνται τέσσερα ιόντα  $\text{Dy}(\text{III})$  σχηματίζοντας την μονάδα  $[\text{Dy}^{\text{III}}_4(\mu_5\text{-O}^{2-})]^{10+}$ . Τέσσερις  $\mu_3\text{-OiPr}^-$  υποκαταστάτες μαζί με την όξο γέφυρα της τετραπυρηνικής υπομονάδας, γεφυρώνουν τη βάση της πυραμίδας με το πέμπτο μεταλλικό ιόν το οποίο συνιστά την κορυφή της (Εικόνα 15). Η παρουσία σημάτων εκτός-φάσης στις AC μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας βεβαιώνει τις SMM ιδιότητες για το  $[\text{Dy}_5]$  και η επεξεργασία των



μαγνητικών δεδομένων κατά Arrhenius αποδίδει τιμή ενεργειακού φράγματος χαλάρωσης της μαγνήτισης  $U_{eff} = 369.2 \text{ cm}^{-1}$  με προεκθετικό όρο  $\tau_0 = 4.7 \times 10^{-10} \text{ s}$ . Στο παρελθόν αναφέρεται η μαγνητική διερεύνηση και άλλων πενταπυρηνικών συμπλόκων του δυσπρωσίου με τετραγωνική πυραμιδική διευθέτηση των μεταλλικών κέντρων ανάλογη του  $[\text{Dy}_5]$ . Όμως τα αναφερόμενα ενεργειακά φράγματα δεν ξεπερνούν την τιμή  $U_{eff} = 23 \text{ cm}^{-1}$ <sup>72</sup>. Το  $[\text{Dy}_5]$  εμφανίζει μια όξο γέφυρα η οποία απουσιάζει από τα βιβλιογραφικά δομικά του ανάλογα. Η  $\mu_5\text{-O}^{2-}$  γέφυρα συναρμόζεται και στα πέντε  $\text{Dy}^{3+}$  της τετραγωνικής πυραμίδας και ανήκει στο επίπεδο που ορίζουν τα τέσσερα μεταλλικά κέντρα της βάσης. Επιπρόσθετα, τα μεταλλικά κέντρα του  $[\text{Dy}^{\text{III}}_5\text{O}(\text{OiPr})_{13}]$  είναι εξαενταγμένα, σε αντίθεση με τα οκταενταγμένα ιόντα των βιβλιογραφικών αναλόγων. Οι δομικές αυτές αλλαγές επιφέρουν δραματική αύξηση του ενεργειακού φράγματος επιβεβαιώνοντας τον καθοριστικό ρόλο του πεδίου των υποκαταστατών στις μαγνητικές ιδιότητες των 4f-SMMs.



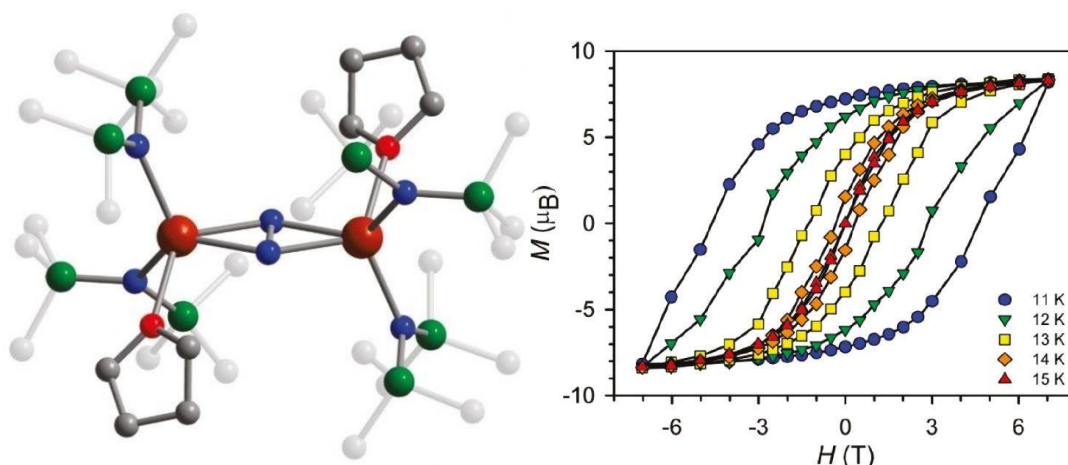
**Εικόνα 15.** (Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου  $[\text{Dy}^{\text{III}}_5\text{O}(\text{OiPr})_{13}]$ . Σκιαγραφείται η τετραγωνική πυραμιδική διευθέτηση των μεταλλικών κέντρων. (Δεξιά) Εκτός-φάσης διαγραμματική απεικόνιση της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για εύρος συχνοτήτων.

## β2. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του Tb, (Tb-SMMs).

$[\text{Tb}_2]$ -SMM, με  $T_B = 14 \text{ K}$ .

Η φύση των  $f$  τροχιακών δεν επιτρέπει ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε 4f μεταλλικά ιόντα. Μια από τις τεχνικές για τη λύση αυτού το προβλήματος είναι η χρήση γεφυρωτικών υποκαταστατών υπό μορφή ρίζας. Το πιο επιτυχημένο παράδειγμα της τεχνικής αυτής αποτελεί το 2011 ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του Tb, το

$[\text{K}(\text{18-crown-6})(\text{THF})_2][\text{Tb}_2(\text{N}_2)\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_4(\text{THF})_2]$ , όπου THF το μόριο του τετραϋδροφουρανίου<sup>66</sup>. Το σύμπλοκο μπορεί να περιγραφεί ως δύο μονάδες  $[\text{Tb}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{THF})]$  οι οποίες γεφυρώνονται από τον υποκαταστάτη ρίζα  $\text{N}_2^{3-}$  (Εικόνα 16). Η συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου για το σύμπλοκο επιβεβαιώθηκε με την παρουσία εκτός φάσης σημάτων στις μετρήσεις AC μαγνητικής επιδεκτικότητας, καθώς και από την εμφάνιση μαγνητικής υστέρησης με την παρουσία βρόχων στο διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου. Το ενεργειακό φράγμα του  $[\text{Tb}_2\text{N}_2]$  ανέρχεται στη τιμή  $U_{\text{eff}} = 227 \text{ cm}^{-1}$  με κρίσιμη θερμοκρασία εμφάνισης του SMM φαινομένου την  $T_B = 14 \text{ K}$  και προεκθετικό όρο  $\tau_0 = 8.2 \times 10^{-9} \text{ s}$ . Αξίζει να σημειωθεί πως η χρήση του υποκαταστάτη  $\text{N}_2^{3-}$  στη χημεία των λαθανιδών επέφερε την απομόνωση συμπλόκων τα οποία είναι δομικά ανάλογα του  $[\text{Tb}_2\text{N}_2]$  με τα στοιχεία των Gd(III), Dy(III), Ho(III) και Er(III), δημιουργώντας μια οικογένεια συμπλόκων τύπου  $[\text{K}(\text{18-crown-6})(\text{THF})_2][\text{LN}_2(\text{N}_2)\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_4(\text{THF})_2]$ , η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλά ενεργειακά φράγματα και κρίσιμη θερμοκρασία την  $T_B = 8.3 \text{ K}$ <sup>73</sup>.

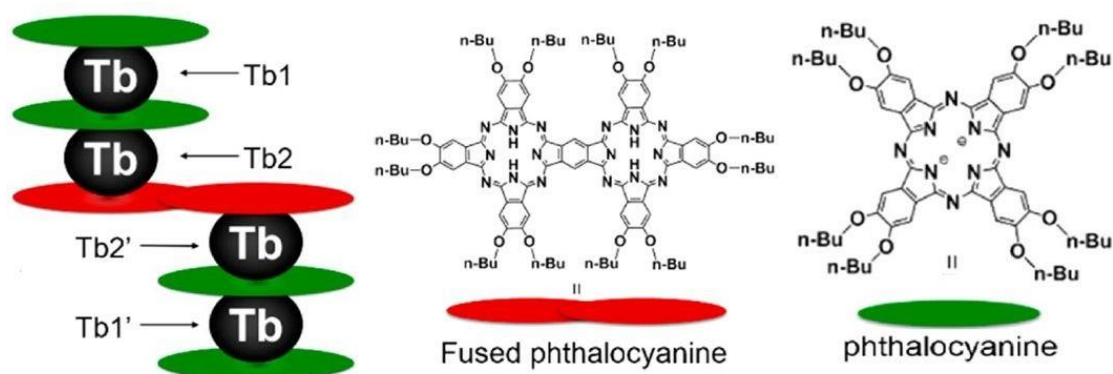


**Εικόνα 16.** (Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του ανιόντος  $[\text{Tb}_2(\text{N}_2)\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_4(\text{THF})_2]^{1-}$ . (Δεξιά) Διαγραμματική απεικόνιση των βρόχων υστέρησης στις μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου σε εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών για το σύμπλοκο  $[\text{Tb}_2\text{N}_2]$ .

#### $[\text{Tb}_4]$ , ένα «τριών-επιπεδων» SMM.

Η χρήση ενός φθαλο-κυανικού υποκαταστάτη στη χημεία των 4f στοιχείων οδήγησε στην απομόνωση ενός τετραπυρηνικού συμπλόκου του Tb(III), του  $[\text{Tb}(\text{obPc})_2]\text{Tb}(\text{Fused-Pc})\text{Tb}[\text{Tb}(\text{obPc})_2]$ , όπου  $\text{obPc} = 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24$ -octabutoxyphthalocyaninato και  $\text{Fused-Pc} = \text{bis}\{7^2, 8^2, 12^2, 13^2, 17^2, 18^2$ -hexabutoxytribenzo [g- l- q]- 5, 10, 15, 20-tetraazaporhitino}[b, e]benzenato<sup>74</sup>. Το

σύμπλοκο αποτελείται από δύο  $\{Tb_2\}$  μονάδες εκατέρωθεν του κέντρου του διπλού φθαλο-κυανάτο υποκαταστάτη (fused-Pc). Η κάθε διπυρηνική μονάδα, αποτελείται εναλλάξ από το μοτίβο : πορφυρινικός υποκαταστάτης (obPc) - μεταλλικό ιόν (Εικόνα 17). Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο υποδεικνύουν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα  $Tb^{3+}$  ιόντα. Στο σύμπλοκο  $[Tb_4]$  λαμβάνουν χώρα δύο ειδών μαγνητικές αλληλεπιδράσεις τύπου διπόλου-διπόλου: i) ισχυρές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις  $\{Tb_4\}$  οντότητες, και ii) ασθενείς αλληλεπιδράσεις διαμέσου του γεφυρωτικού υποκαταστάτη, Fused-Pc, που ενώνει τις διπυρηνικές υπομονάδες. Η SMM συμπεριφορά για το σύμπλοκο, επιβεβαιώθηκε με την εμφάνιση εκτός-φάσης σημάτων στις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο. Το ύψος του ενεργειακού φράγματος υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Arrhenius, ως  $U_{eff} = 149 \text{ cm}^{-1}$ , με προεκθετικό όρο  $\tau_0 = 2.7 \times 10^{-8} \text{ s}$ . Η σημαντική συμβολή της συγκεκριμένης μελέτης στη μαγνητική κατανόηση των 4f ενώσεων, ήταν η απόδειξη πως η χαλάρωση της μαγνήτισης εξαρτάται ισχυρά από τις ενδομοριακές και τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.



**Εικόνα 17.** Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου  $[Tb(obPc)_2]Tb(Fused-Pc)Tb[Tb(obPc)_2]$  καθώς και της δομής των υποκαταστατών Fused-Pc = Fused phthalocyanine, συμβολίζεται ως κόκκινου χρώματος δίσκοι, και obPc = phthalocyanine, συμβολίζεται ως πράσινου χρώματος δίσκοι.

### β3. 4f Μαγνήτες Μοναδικού-Ιόντος (4f-SIMs).

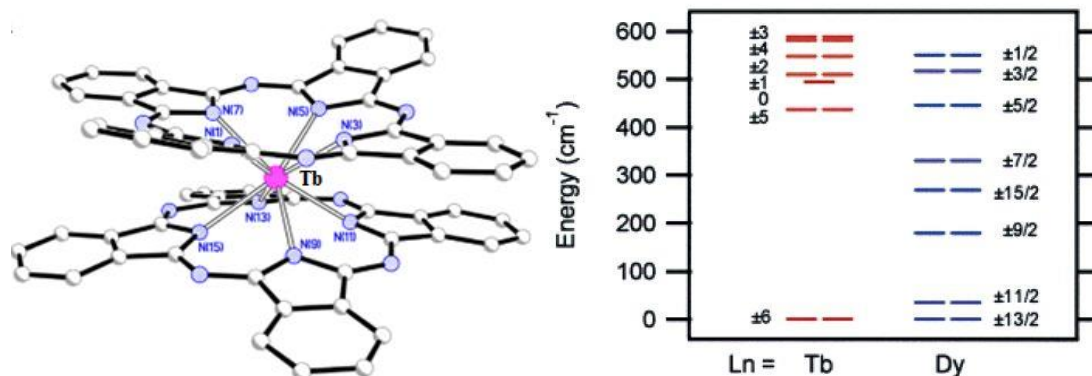
Η ανακάλυψη των Μαγνητών Μοναδικού Μορίου με στοιχεία των λανθανιδών, συνοδεύεται από ένα πολύ εντυπωσιακό επίτευγμα, την παρατήρηση πως αργή χαλάρωση της μαγνήτισης μπορεί να παρατηρηθεί σε σύμπλοκα που διαθέτουν ένα μοναδικό λανθανιδικό ιόν. Εφόσον οι προϋποθέσεις για την εμφάνιση του SMM φαινομένου σε μια ένωση είναι η μεγάλη τιμή σπιν βασικής κατάστασης και η μεγάλη

ανισοτροπία, μια από τις σημαντικότερες συνθετικές προκλήσεις στις ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης, ήταν η επίτευξη παράλληλης διευθέτησης των αξόνων ανισοτροπίας όλων των μεταλλικών κέντρων ενός πολυπυρηνικού συμπλόκου. Οι απλές μονοπυρηνικές δομές των λανθανιδίων έρχονται σε πλήρη αντίθεση με τις συνθετικές στρατηγικές που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση 3d-SMMs. Τα μονοπυρηνικά SMMs λανθανιδίων παρέχουν τη δυνατότητα μελέτης και ανάπτυξης μοριακών συστημάτων στα οποία το κλειδί της μαγνητικής ανισοτροπίας είναι ένα και μόνο ιόν και το πεδίο των υποκαταστατών γύρω του. Λόγω της ισχυρής επίδρασης του φαινομένου SOC, οι μαγνητικές ιδιότητες των 4f στοιχείων περιγράφονται από τον κβαντικό αριθμό  $J$  (ο οποίος έχει μέγιστη τιμή  $|L + S|$  για τα λανθανίδια με περισσότερο από τα μισό συμπληρωμένα τα  $f$  τροχιακά, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu και ελάχιστη τιμή  $|L - S|$  για λανθανίδια με λιγότερο από το μισό συμπληρωμένα τα  $f$  τροχιακά, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu). Το πεδίο των υποκαταστάτων προκαλεί σχάση στη βασική κατάσταση του ιόντος,  $^{2S+1}L_J$ , σε  $M_J$  μικροκαταστάσεις. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός ενεργειακού φράγματος για την χαλάρωση της μαγνήτισης και συνεπώς παρατηρείται η SMM συμπεριφορά. Τα μονοπυρηνικά 4f-SMMs καλούνται Μαγνήτες Μοναδικού-Ιόντος (Single-Ion Magnets, SIMs).

#### [LNPC]TBA SIMs. Τα πρώτα SIMs.

Τα σύμπλοκα της οικογένειας  $[LNPC_2]^n$  TBA, όπου LN = Tb, Dy, Ho, Er, Tm και Yb, Pc = ο υποκαταστάτης phthalocyanine, TBA το κατιονικό μέρος του tetrabutyl ammonium hydroxide ( $(^tBu)_4N^+OH^-$ ) και  $n = 1, 0, +1$ , με δομή τύπου «σάντουιτς» αποτελούν τους πρώτους Μαγνήτες Μοναδικού-Ιόντος που απομονώθηκαν<sup>25</sup>. Η ηλεκτρονιακή δομή των συμπλόκων προσδιορίστηκε με την τεχνική Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού σε παραμαγνητικό πυρήνα (paramagnetic Nuclear Magnetic Resonance, p-NMR) και μετρήσεων μαγνητικής επιδεκτικότητας<sup>75</sup>. Οι τιμές των ενεργειακών φραγμάτων για την αναστροφή της μαγνήτισης των συγκεκριμένων συμπλόκων ανήκουν στα υψηλότερα που έχουν αναφερθεί μέχρι και σήμερα, με το  $U_{eff}$  για το ανάλογο του τερβίου,  $[TbPc_2]^-TBA^+$ , να είναι  $U_{eff} = 230 \text{ cm}^{-1}$ . Τα πρώτα δύο ανάλογα που δημοσιεύτηκαν ήταν τα  $[TbPc_2]^-TBA^+$  και  $[DyPc_2]^-TBA^+$ . Παρά το γεγονός πως το Dy(III) διαθέτει την μεγαλύτερη ανισοτροπία σε σχέση με τα υπόλοιπα λανθανιδικά ιόντα, το ενεργειακό του φράγμα για τη χαλάρωση της μαγνήτισης ανέρχεται μόλις στην τιμή  $U_{eff} = 28 \text{ cm}^{-1}$ . Οι μαγνητικές μελέτες απέδειξαν πως οι

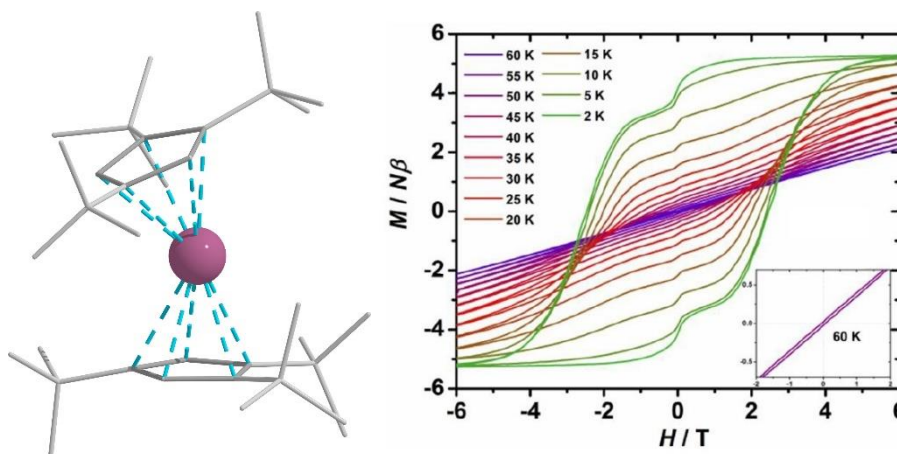
ενεργειακές μικροκαταστάσεις του δυσπροσίου είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες σε σχέση με τις αντίστοιχες στο σύμπλοκο του τερβίου, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται υψηλή ενέργεια για την μετάβαση ανάμεσα στις μικροκαταστάσεις. (Εικόνα 18). Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει την εξάρτηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των 4f-SIMs από το πεδίο των υποκαταστάτων θέτωντας τις βάσεις για τη διεξοδική μελέτη των μονοπυρηνικών 4f συμπλοκών και εγκαινιάζοντας την οικογένεια των Μαγνητών Μοναδικού-Ιόντος, Single-Ion Magnets, SIMs.



**Εικόνα 18.** (Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του ανιόντος  $[\text{TbPc}_2]^\cdot$ . (Δεξιά) Διαγραμματική απεικόνιση της ενεργειακής κατάταξης των μαγνητικών μικροκαταστάσεων  $M_J$  για τα σύμπλοκα  $[\text{TbPc}_2]\text{TBA}$  και  $[\text{DyPc}_2]\text{TBA}$ .

#### $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , το καλύτερο SMM/SIM.

Τον Ιούνιο του 2017 η επιστημονική ομάδα του Layfield δημοσιεύει την επιτυχή απαγωγή ενός τερματικού ανιονικού  $\text{Cl}^-$  υποκαταστάτη από το σύμπλοκο  $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2\text{Cl}]$ , όπου  $\text{Cp}^{\text{ttt}} = 1,2,4\text{-tri(tertbutyl) cyclopentadienide}$ , προς τον σχηματισμό του άλατος  $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ <sup>67</sup>. Το συγκεκριμένο μονοπυρηνικό σύμπλοκο του δυσπροσίου διατηρεί το ρεκόρ στη τιμή του φράγματος δυναμικού  $U_{\text{eff}} = 1277 \text{ cm}^{-1}$ , και το ρεκόρ στη τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας  $T_B = 60 \text{ K}$ , ανάμεσα σε όλα τα SMMs και SIMs. Κρυσταλλογραφικές μελέτες υποδεικνύουν το ιόν  $\text{Dy(III)}$  να τοποθετείται ανάμεσα σε δύο  $\text{Cp}^{\text{ttt}}$  υποκαταστάτες με απόκλιση από την ευθύγραμμη διεύθυνση κατά  $32.41^\circ$  (γωνία  $\text{Cp}^{\text{ttt}}\text{-Dy-Cp}^{\text{ttt}} = 147.59^\circ$ ) (Εικόνα 19). Η παρουσία εκτός-φάσης σημάτων στις AC μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας και η εμφάνιση βρόχων υστέρησης στις μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου, επιβεβαιώνουν την SMM συμπεριφορά του συμπλόκου  $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ . Η επεξεργασία των μαγνητικών δεδομένων κατά Arrhenius οδήγησε σε ενεργειακό φράγμα για την αναστροφή της μαγνήτισης  $U_{\text{eff}} = 1277 \text{ cm}^{-1}$  και προεκθετικό όρο  $\tau_0 = 8.12 \times 10^{-12} \text{ s}$ .



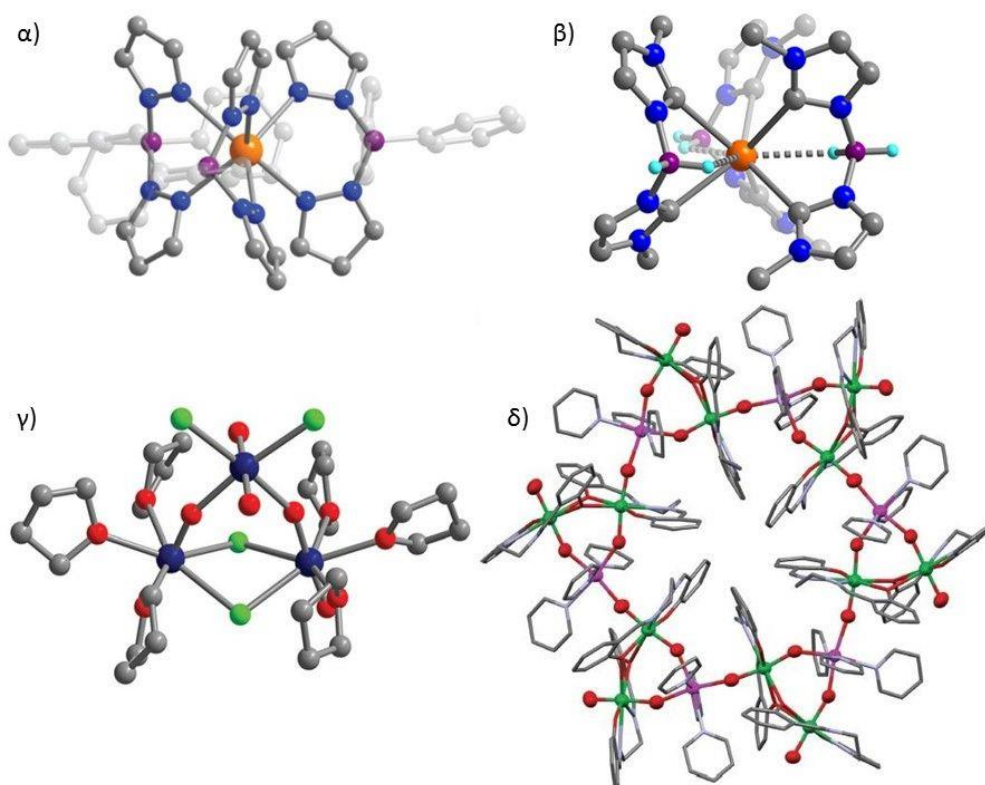
**Εικόνα 19.** (Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του ανιόντος  $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{III}})_2]^-$ . (Δεξιά) Διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου για εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων, όπου παρατηρούνται οι βρόχοι υστέρησης της μαγνήτισης.

#### β4. 5f Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (5f-SMMs).

Η παρατήρηση αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης σε μονο- και πολύ-πυρηνικά σύμπλοκα ακτινιδών δημιούργησε μια νέα κατηγορία Μαγνητών Μοναδικού Μορίου, τα 5f-SMMs. Οι ακτινίδες έχουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των λανθανιδών στην ανάπτυξη καινοτόμων μοριακών μαγνητών. Τα μεγαλύτερα  $f$  τροχιακά των ακτινιδικών στοιχείων, δίνουν τη δυνατότητα για την ανάπτυξη ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων με τα τροχιακά των υποκαταστατών σε σχέση με τα 4f ανάλογα των λανθανιδίων. Για τα τρισθενή 5f ιόντα, οι Coulomb αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου είναι περίπου 60% πιο ισχυρές από τα αντίστοιχης ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης λανθανίδια. Τόσο το φαινόμενο της Σύζευξης Σπιν-Τροχιάς (Spin-Orbit Coupling, SOC) όσο και το πεδίο των υποκαταστατών ασκούν σχεδόν διπλάσια επίδραση στις ακτινίδες<sup>76</sup>. Πράγματι, η επίδραση του κρυσταλλικού πεδίου στο  $\text{U}(3+)$  ιόν είναι αρκετά ισχυρή, ενώ στο  $\text{U}(5+)$  είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους ισχυρότερη σε σύγκριση με τις λανθανίδες<sup>77</sup>. Επιπρόσθετα, η μεγαλύτερη επίδραση του SOC φαινομένου μπορεί δυνητικά να οδηγήσει σε υψηλά ενεργειακά φράγματα για την αναστροφή της μαγνήτισης και ταυτόχρονα, το μέγεθος των 5f τροχιακών μειώνει την συνεισφορά διαδικασιών που επιταχύνουν την μαγνητική χαλάρωση, όπως το φαινόμενο της Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης, QTM. Παρόλα αυτά, μέχρι και σήμερα τα λανθανιδικά SMM σύμπλοκα έχουν υπερκεράσει τις μαγνητικές ιδιότητες των 5f-SMMs με μεγάλα ενεργειακά φράγματα και υψηλές κρίσιμες θερμοκρασίες<sup>78</sup>.



Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως ένα σημείο, από τη συστηματική προσπάθεια σύνθεσης και μελέτης λανθανιδικών συμπλόκων, καθώς και τη δυσκολία στην κρυστάλλωση των αντίστοιχων  $5f$  ανάλογων. Το πρόβλημα της αυξημένης επικινδυνότητας στη διαχείριση των αντιδραστηρίων που περιέχουν ακτινίδες λόγω των ραδιενεργών τους ιδιοτήτων, και η μικρή φυσική διαθεσιμότητα, με μόνο τέσσερα (Ακτίνιο, *Ac*, Θόριο, *Th*, Πρωακτίνιο, *Pa* και Ουράνιο, *U*) από τα δεκαπέντε ακτινιδικά στοιχεία να απαντώνται στη φύση, καθιστούν τα μορία  $5f$ -SMMs να ανέρχονται σε λίγο παραπάνω από δεκαπέντε στο πλήθος, με το πρώτο να αναφέρεται το 2009. Ο μαγνητικός χαρακτηρισμός του σύμπλοκου  $[U^{III}(Ph_2BPz_2)_3]$  (όπου  $Ph_2BPz_2 = 3,5$ -diphenylpyrazolyl)<sup>79</sup> πραγματοποιήθηκε δέκα χρόνια αργότερα από τη δομική του μελέτη<sup>80</sup> και άνοιξε το πεδίο των  $5f$ -SMMs. Οι πολλές παραμαγνητικές οξειδωτικές βαθμίδες του ουρανίου ( $5f^1 - U^{5+}$ ,  $5f^2 - U^{4+}$  και  $5f^3 - U^{3+}$ ) το καθιστούν ως δημοφιλέστερο υποψήφιο από τα ακτινιδικά στοιχεία για την σύνθεση  $5f$ -SMMs και δικαιολογούν το γεγονός πως τα σύμπλοκα ουρανίου αποτελούν τα περισσότερα ακτινιδικά σύμπλοκα με SMM ιδιότητες στη βιβλιογραφία<sup>81,82</sup>. Αντίθετα, το καλύτερο SMM της οικογένειας των  $5f$ -SMMs συμπλόκων, δημοσιεύεται το 2010, και αποτελεί ένα σύμπλοκο του νεπτονίου, το  $(Np^{VI}O_2Cl_2)[Np^{V}O_2Cl(THF)_3]_2$ <sup>83</sup> με ενεργειακό φράγμα για αναστροφή της μαγνήτισης  $U_{eff} = 97 \text{ cm}^{-1}$ , ξεπερνώντας κατά πολύ την τιμή των  $23 \text{ cm}^{-1}$  του μορίου  $U(Bc^{Me})_3$  (όπου  $Bc^{Me} =$  dihydrobis(methypyrazolyl)borate) η οποία αποτελεί την μεγαλύτερη τιμή  $U_{eff}$  που έχει αναφερθεί για τα ομομεταλλικά σύμπλοκα του ουρανίου<sup>84</sup>. Δύο χρόνια αργότερα, το 2012, η επιστημονική ομάδα της Mazzanti συνδυάζει τη χημεία του μαγγανίου και του ουρανίου προς απομόνωση ενός υψηλής πυρηνικότητας συμπλόκου, του δεκαωχταπυρηνικού  $\{[UO_2(salen)]_2Mn(Py)_3\}_6$  με ενεργειακό φράγμα για αναστροφή της μαγνήτισης  $U_{eff}$  της τάξης των  $98.7 \text{ cm}^{-1}$ <sup>85</sup>.



**Εικόνα 20.** Οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων α)  $[\text{U}^{\text{III}}(\text{Ph}_2\text{BPz}_2)_3]^{79}$ , β)  $\text{U}(\text{Bc}^{\text{Me}})_3^{84}$ , γ)  $(\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Cl}_2)[\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2\text{Cl}(\text{THF})_3]_2^{83}$  και δ)  $\{[\text{UO}_2(\text{salen})]_2\text{Mn}(\text{Py})_3\}_6^{85}$ .

Στον Πίνακα 1. 2., παρατίθενται τα σύμπλοκα που συζητήθηκαν στο Κεφάλαιο 1. 1. β. καθώς και τα μαγνητικά τους χαρακτηριστικά, ύψος ενεργειακού φράγματος για την αναστροφή της μαγνήτισης,  $U_{\text{eff}}$ , προεκθετικός όρος,  $\tau_0$  και κρίσιμη θερμοκρασία,  $T_b$ . Η κατάταξη έχει γίνει σύμφωνα με την τιμή του ενεργειακού φράγματος χαλάρωσης της μαγνήτισης  $U_{\text{eff}}$ .



**Πίνακας 1. 2.** Κατάταξη των 4f και 5f-SMMs συμπλόκων που συζητήθηκαν στο Υποκεφάλαιο 1. 1. β., κατά φθίνουσα σειρά ως προς την τιμή ενεργειακού φράγματος χαλάρωσης της μαγνήτισης,  $U_{eff}$ .

	Μοριακός Τύπος	$U_{eff}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (s)	$T_B$ (K)	Παραπομπή
<b>1.</b>	[Dy <sup>III</sup> (Cp <sup>ttt</sup> ) <sub>2</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	1227	8.12 x 10 <sup>-12</sup>	60	(67)
<b>2.</b>	[Dy <sup>III</sup> <sub>5</sub> O(OiPr) <sub>13</sub> ]	369	4.7 x 10 <sup>-10</sup>	/	(65)
<b>3.</b>	[Tb <sup>III</sup> Pc <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ·TBA <sup>+</sup>	230	6.25 x 10 <sup>-8</sup>	11.5	(25)
<b>4.</b>	[K(18-crown-6)(THF) <sub>2</sub> ][Tb <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> ){(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N} <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub> ],	227	8.2 x 10 <sup>-9</sup>	14	(66)
<b>5.</b>	[Tb(obPc) <sub>2</sub> ]Tb(FusedPc)Tb[Tb(obPc) <sub>2</sub> ],	149	2.7 x 10 <sup>-8</sup>	/	(74)
<b>6.</b>	[Dy <sup>III</sup> <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> L <sub>3</sub> Cl(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> ·Cl <sub>3</sub>	140	1.5 x 10 <sup>-9</sup>	/	(64)
<b>7.</b>	{[UO <sub>2</sub> (salen)] <sub>2</sub> Mn(Py) <sub>3</sub> } <sub>6</sub>	98.7	3 x 10 <sup>-12</sup>	4	(85)
<b>8.</b>	(Np <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )[Np <sup>V</sup> O <sub>2</sub> Cl(THF) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	97.0	/	/	(83)
<b>9.</b>	[DyPc <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ·TBA <sup>+</sup>	28	6.25 x 10 <sup>-6</sup>	11	(25)
<b>10.</b>	[U(Bc <sup>Me</sup> ) <sub>3</sub> ]	23	1 x 10 <sup>-7</sup>	/	(84)
<b>11.</b>	[U <sup>III</sup> (Ph <sub>2</sub> BPz <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	20	1.0 x 10 <sup>-9</sup>	/	(79)

### 1.1.γ. 3d-4f Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (3d-4f SMMs).

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, η μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία και η μεγάλη τιμή σπιν θεμελιώδους κατάστασης, αποτελούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις ώστε ένα μόριο να συμπεριφέρεται ως μοριακός νανομαγνήτης. Οι δύο αυτοί παράμετροι συνθέτουν το μέτρο ισχύος του SMM φαινομένου, το ενεργειακό φράγμα αναστροφής της μαγνήτισης  $U_{eff}$ . Οι περισσότερες προσπάθειες σύνθεσης μορίων SMM με μεγάλα ενεργειακά φράγματα  $U_{eff}$ , αρχικά επικεντρώθηκαν στη σύνθεση μεταλλικών συμπλόκων με όξο γέφυρες ώστε να επιτευχθεί μεγάλη τιμή σπιν. Αντίθετα, ελάχιστες προσπάθειες είχαν ως στόχο την αύξηση της μαγνητικής ανισοτροπίας μέσω δομικών αλλαγών. Η μέθοδος της αυθόρμητης αυτοοργάνωσης<sup>86</sup> επέτρεψε τη σύνθεση μεγάλου αριθμού όξο-μεταλλικών συμπλόκων με SMM ιδιότητες, όπως το  $[Mn_{84}]^{44}$ , το  $[Fe_{19}]^{56}$  και  $[Ni_{21}]^{66}$  τα οποία αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Τα σύμπλοκα  $[Mn_{84}]$  και  $[Fe_{19}]$ , αποτελούν χαρακτηριστικό παράδειγμα μορίων με μεγάλη τιμή σπιν ( $S=6$  και  $S=33/2$  αντίστοιχα), αλλά ταυτόχρονα με μικρή μαγνητική ανισοτροπία ( $D=-0.035\text{ cm}^{-1}$  για το  $[Fe_{19}]$ ) και μικρές τιμές  $U_{eff}$  ( $U_{eff}=12.6\text{ cm}^{-1}$  για το  $[Mn_{84}]$  και  $U_{eff}=11.0\text{ cm}^{-1}$  για το  $[Fe_{19}]$ ). Πρόσφατες θεωρητικές μελέτες συνιστούν πως μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία και μεγάλη τιμή σπιν δεν μπορούν να συνυπάρξουν σε μια μοριακή ένωση<sup>87</sup>, αλλάζοντας τον τρόπο μελέτης και κατανόησης των 3d-SMMs μορίων. Η σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων με μεγάλη τιμή σπιν δεν συνεπάγεται απαραίτητα υψηλά ενεργειακά φράγματα, και συνεπώς στις σύγχρονες στρατηγικές σύνθεσης προστέθηκε η μέθοδος των στοχευμένων δομικών αλλαγών για να ενισχυθεί η μαγνητική ανισοτροπία του μορίου<sup>8</sup>.

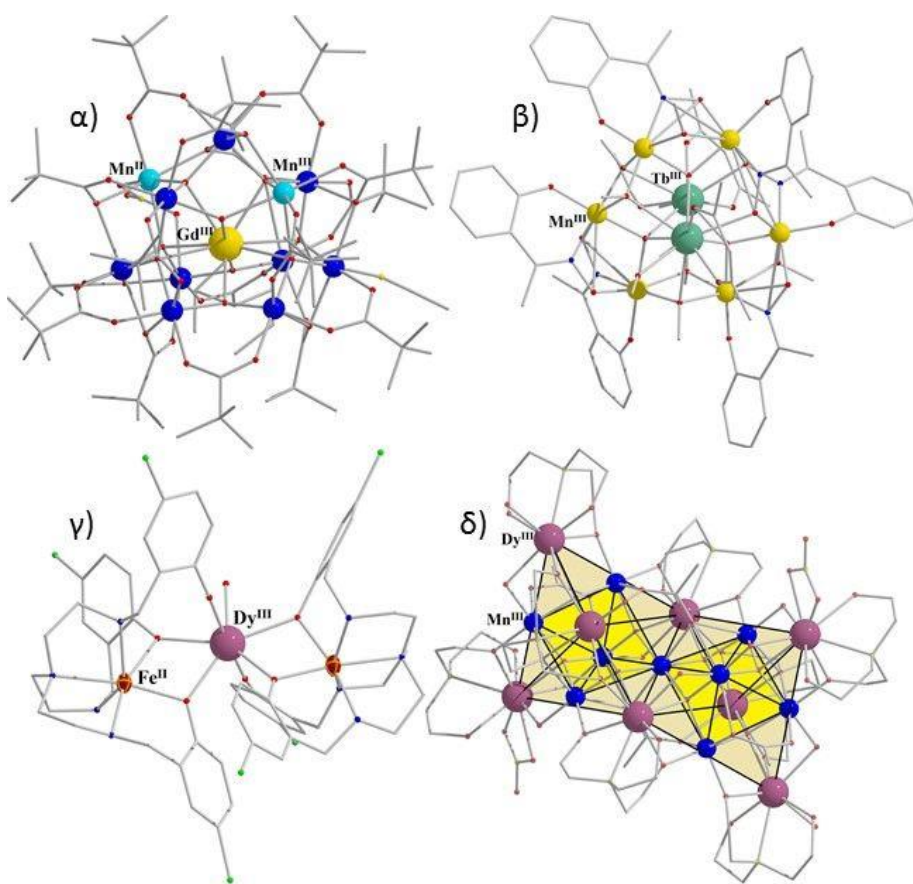
Η μελέτη των λανθανιδικών SMMs (4f-SMMs), συνετέλεσε στη κατανόηση του ρόλου της μαγνητικής ανισοτροπίας στο συγκεκριμένο φαινόμενο. Η μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία των λανθανιδικών ιόντων που προκύπτει από την συνδυαστική επίδραση του SOC φαινομένου (Spin Orbit Coupling) και του πεδίου των υποκαταστατών είχε ως αποτέλεσμα την πρόσφατη εκθετική αύξηση του πλήθους των 4f-SMMs μορίων στην βιβλιογραφία<sup>61</sup>. Παρά το γεγονός πως τα 4f ιόντα χαρακτηρίζονται από μεγάλη στροφορμή ( $J$ ) και ισχυρή ανισοτροπία, είναι αρκετά δύσκολο να αποδώσουν μεγάλη τιμή βασικής κατάστασης σε πολυπυρηνικά σύμπλοκα, καθώς τα 4f τροχιακά οδηγούν σε ασθενείς αλληλεπιδράσεις<sup>88</sup>.

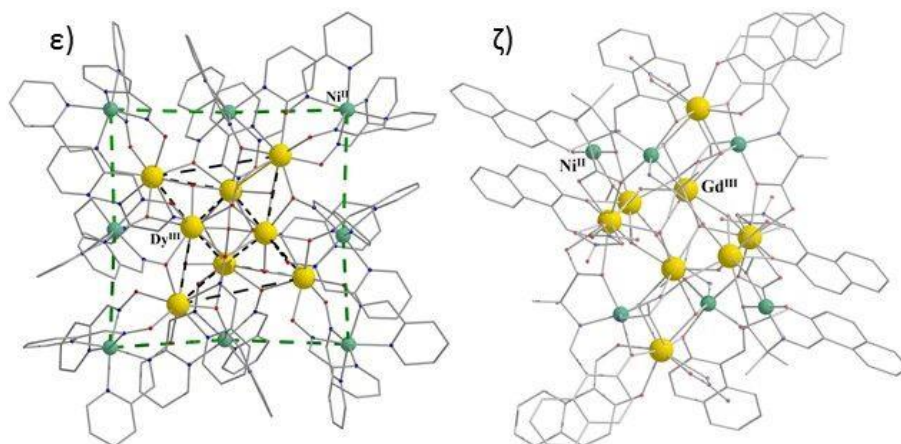
Συνεπώς, ο συνδυασμός των  $3d$  και των  $4f$  ιόντων σε μια μοριακή ένωση, με τη χρήση κατάλληλων γεφυρωτικών υποκαταστατών ξεπερνά εν μέρει τα παραπάνω προβλήματα καθώς: 1) τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των λανθανιδικών στοιχείων οδηγούν σε μεγαλύτερη συνολική μαγνητική ροπή σε σχέση με το αντίστοιχο αποτέλεσμα που προκύπτει από τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις σε ένα πολυπυρηνικό σύμπλοκο, 2) η συνολική μαγνητική ανισοτροπία μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά από τα ισχυρά ανισοτροπικά  $4f$  ιόντα, και 3) οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα  $3d$  και  $4f$  ιόντα μπορούν αποτελεσματικά να μειώσουν την επίδραση των φαινομένων χαλάρωσης της μαγνήτισης και να οδηγήσουν σε υψηλά ενεργειακά φράγματα  $U_{eff}$  <sup>29c,82a</sup>.

Πληθώρα  $3d$ - $4f$  συμπλόκων έχουν συντεθεί και μελετηθεί μέχρι στιγμής, τα περισσότερα εκ των οποίων προέκυψαν από τη χρήση βάσεων Schiff<sup>89</sup> και κυανάτο<sup>90</sup> υποκαταστατών. Σημαντική συνεισφορά της χημείας των  $3d$ - $4f$  SMMs μορίων αποτελούν τα ετεροπυρηνικά ανάλογα του αρχέτυπου SMM  $[Mn_{12}]$  και του καλύτερου  $3d$  SMM  $[Mn_6]$ . Η επιστημονική ομάδα της Powell το 2012 αναφέρει πέντε δωδεκαπυρηνικά σύμπλοκα με μοριακό τύπο  $[Mn^{III}_9Mn^{II}_2Ln^{III}O_8OH(piv)_{16}(NO_3)(CH_3CN)] \cdot xCH_3CN \cdot yC_7H_{16}$  (όπου  $piv$  = πιβαλάτο υποκαταστάτης,  $x = \frac{1}{2}, 2$ ,  $y = \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ ) με τα λανθανιδικά ιόντα Tb, Dy, Ho, Gd και Y<sup>91</sup> ενώ ένα χρόνο νωρίτερα δημοσιεύεται το σύμπλοκο  $[Mn^{III}_6O_3(sao)_6(CH_3O)_6Tb_2(CH_3OH)_4(H_2O)_2]$  (όπου  $sao$  = σαλυσυλαλδοξιμάτο υποκαταστάτης) το οποίο εμφανίζει ένα από τα μεγαλύτερα ενεργειακά φράγματα  $U_{eff}$  ανάμεσα στα  $3d$ - $4f$  SMMs ( $U_{eff} = 72 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>92</sup>. Παρόλα αυτά, το υψηλότερο φράγμα  $U_{eff}$  που έχει αναφερθεί σε μια  $3d$ - $4f$  ένωση, είναι  $319 \text{ cm}^{-1}$  και ανήκει στο σύμπλοκο  $[Fe^{II}_2Dy^{III}(L)_2(H_2O)] \cdot ClO_4 \cdot 2H_2O$  (όπου  $L = 2, 2', 2''$  -(((nitrilotris(ethane-2,1-diyl))tris(azanediyl))tris(methylene))tris(4-chlorophenol))<sup>93</sup>. Επιπρόσθετα, ανάμεσα στις  $3d$ - $4f$  SMM ενώσεις, ξεχωρίζουν σύμπλοκα με πρωτότυπες τοπολογίες, όπως το μόριο  $[Mn^{III}_9Dy^{III}_8O_8(OH)_8(tea)_2(teaH)_2(teaH_2)_4(Ac)_4(NO_3)_2(H_2O)_4] \cdot (NO_3)_7 \cdot 8H_2O$  (όπου  $H_2tea$  = triethanolamine,  $Ac$  = ασετάτο υποκαταστάτης)<sup>94</sup>, το οποίο αποτελείται από τετράεδρα ιόντων Mn(III) με κοινή κορυφή και τετράεδρα ιόντων Dy(III) με κοινή ακμή, και την ένωση  $[Ni^{II}_8Dy^{III}_8O(OH)_4(pao)_{28}](ClO_4)_5(NO_3)$  (όπου  $pao$  = 2-pyridinealdoxime)<sup>95</sup> στην οποία ο μεταλλικός πυρήνας  $[Dy^{III}_8]$  εσωκλείεται σε ένα πλαίσιο 8 Ni(II) (Εικόνα 21δ, ε). Επίσης,  $3d$ - $4f$  σύμπλοκα τα οποία περιέχουν Gd(III) ως λανθανιδικό ιόν, εμφανίζουν ενδιαφέρουσες μαγνητοθερμικές ιδιότητες και

χαρακτηρίζονται ως μοριακοί καταψύκτες<sup>96</sup>, όπως για παράδειγμα το σύμπλοκο  $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_8\text{OH}_{10}\text{L}_6(\text{aib})_4(\text{naphth})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeO})_2] \cdot \text{MeCN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (όπου L = το διανιόν του (E)-2-(((2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene)amino)-2-methylpropanoic οξέος, και naphth = 2-hydroxy naphthaldehyde)<sup>97</sup>.

Τα ετερομεταλλικά 3d-4f σύμπλοκα παρουσιάζουν ποικίλες μοριακές δομές με ενδιαφέρουσες τοπολογίες και ιδιαίτερες μαγνητικές ιδιότητες και προσελκύουν το ενδιαφέρον τόσο για θεωρητική μελέτη όσο και για πιθανές εφαρμογές των ενώσεων αυτών. Ωστόσο, εξακολουθεί να αποτελεί μεγάλη πρόκληση για τους χημικούς να σχεδιάζουν και να συνθέσουν σύμπλοκα 3d-4f λόγω της πολυπλοκότητας του συστήματος αντίδρασης.





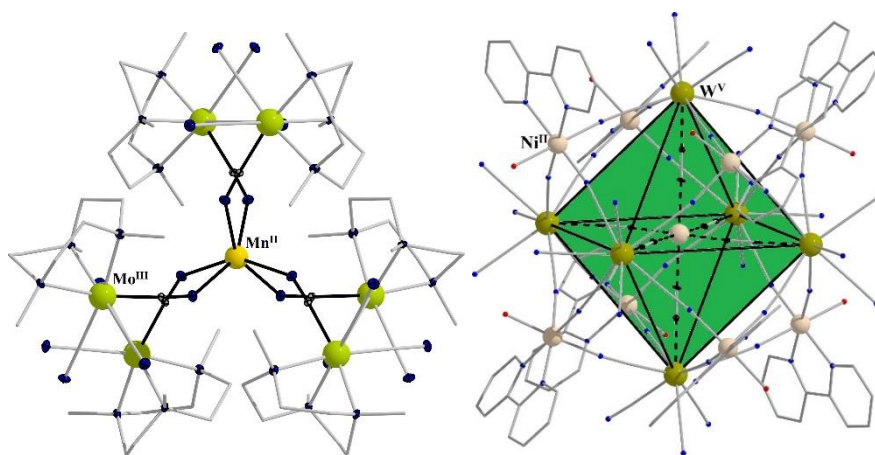
**Εικόνα 21.** Οι κρυσταλλογραφικές δομές των συμπλόκων α)  $[\text{Mn}^{\text{III}}_9\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Gd}^{\text{III}}\text{O}_8\text{OH}(\text{piv})_{16}(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$ , β)  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_3(\text{sao})_6(\text{CH}_3\text{O})_6\text{Tb}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , γ)  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , δ)  $[\text{Mn}^{\text{III}}_9\text{Dy}^{\text{III}}_8\text{O}_8(\text{OH})_8(\text{tea})_2(\text{teaH})_2(\text{teaH}_2)_4(\text{Ac})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , ε)  $[\text{Ni}^{\text{II}}_8\text{Dy}^{\text{III}}_8\text{O}(\text{OH})_4(\text{pao})_{28}]$ , και ζ)  $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_8\text{OH}_{10}\text{L}_6(\text{aib})_4(\text{naphth})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeO})_2]$ .

#### 1.1.δ. 3d-4d/5d Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (3d-4d/5d-SMMs).

Η χημεία συναρμογής των στοιχείων μετάπτωσης της τέταρτης και πέμπτης σειράς του Περιοδικού Πίνακα, είναι πιο πλούσια σε σχέση με τα 3d ιόντα για αρκετούς λόγους: i) λόγω των περισσότερων ηλεκτρονίων που διαθέτουν, τα 4d και 5d μέταλλα μπορούν να φτάσουν σε αριθμούς συναρμογής μεγαλύτερους του έξι που είναι το σύνηθες ανώτατο όριο των στοιχείων της 3d σειράς, ii) στις ενώσεις των βαρέων μετάλλων υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού δεσμών μετάλλου-μέταλλου, συμπεριλαμβανομένων και πολλαπλών δεσμών, iii) το μεγαλύτερο μέγεθος των d τροχιακών στα 4d και 5d στοιχεία ( $5d > 4d \gg 3d$ ) μπορεί να οδηγήσει σε ισχυρότερες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, και iv) η μεγαλύτερη επίδραση του SOC φαινομένου στα βαρύτερα μέταλλα μετάπτωσης είναι υπεύθυνη για την μεγάλη ανισοτροπία που χαρακτηρίζει τα συγκεκριμένα στοιχεία<sup>98</sup>.

Τα περισσότερα παραδείγματα 3d-4d/5d συμπλόκων στη βιβλιογραφία προέρχονται από την χρήση κυανιούχων υποκαταστατών<sup>99</sup>, ενώ το ίδιο επιτυχείς συνθετικές μέθοδοι αποτελούν τόσο η χρήση ενώσεων με μεταλλικό δεσμό ως δομική μονάδα του τελικού συμπλόκου, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τα σύμπλοκα τύπου  $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{RCOO})_4(\text{sol})_2]$  (όπου  $\text{RCOO}^-$  = καρβοξυλάτο υποκαταστάτες, και sol= μόρια διαλύτη)<sup>100</sup>, όσο και η χρήση οξαλάτο υποκαταστατών<sup>101</sup>.

Το 2002, η επιστημονική ομάδα του Long κατάφερε να αντικαταστήσει τα ιόντα Cr(III) με τα βαρύτερα ιόντα Mo(III), απομονώνοντας το κυανιούχο σύμπλοκο  $K[(Me_3tacn)_6Mn^{II}Mo^{III}_6(CN)_{18}](ClO_4)_3$ , (όπου  $Me_3tacn = N,N',N''$ -trimethyl-1,4,7-triaza cyclononane) και εγκαινιάζοντας με αυτόν τον τρόπο τον τομέα των 3d-4d/5d SMMs<sup>102</sup>. Λίγα χρόνια αργότερα, το 2006, παρατηρώντας πλέον αρκετά παραδείγματα στη βιβλιογραφία συμπλόκων με την οκτωκυανιούχα δομική μονάδα  $[M^{IV/V}(CN)_8]^{4-/3-}$  (M = Mo, W), δημοσιεύεται το σύμπλοκο  $[Ni^{II}\{Ni^{II}(bpy)(H_2O)\}_8\{W^V(CN)_8\}_6]\cdot 23H_2O$  (όπου  $bpy = 2, 2'$  bipyridine), το οποίο διαθέτει το υψηλότερο φράγμα δυναμικού ανάμεσα στα 3d-4d/5d-SMMs, με  $U_{eff} = 33.1 \text{ cm}^{-1}$ <sup>103</sup>.



**Εικόνα 22.** (Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του κατιόντος  $[(Me_3tacn)_6Mn^{II}Mo^{III}_6(CN)_{18}]^{+2}$ . (Δεξιά) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου  $[Ni^{II}\{Ni^{II}(bpy)(H_2O)\}_8\{W^V(CN)_8\}_6]$ .

Στον Πίνακα 1. 3., παρατίθενται τα σύμπλοκα που συζητήθηκαν στα υποκεφάλαια 1. 1. γ. και 1. 1. δ. καθώς και τα μαγνητικά τους χαρακτηριστικά, ύψος ενεργειακού φράγματος για την αναστροφή της μαγνήτισης,  $U_{eff}$ , προεκθετικός όρος,  $\tau_0$  και κρίσιμη θερμοκρασία,  $T_B$ . Η κατάταξη έχει γίνει σύμφωνα με την τιμή του ενεργειακού φράγματος χαλάρωσης της μαγνήτισης  $U_{eff}$ .

**Πίνακας 1. 3.** Κατάταξη των 3d-4f και 3d-4d/5d-SMMs συμπλόκων που συζητήθηκαν στα Υποκεφάλαια 1. 1. γ. και 1. 1. δ. κατά φθίνουσα σειρά ως προς την τιμή ενεργειακού φράγματος χαλάρωσης της μαγνήτισης,  $U_{eff}$ .

	Μοριακός Τύπος	$U_{eff}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (s)	$T_B$ (K)	Παραπομπή
<b>1.</b>	[Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> (L) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·ClO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	319	1.1 x 10 <sup>-10</sup>	/	(93)
<b>2.</b>	[Mn <sup>III</sup> <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (sao) <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> O) <sub>6</sub> Tb <sup>III</sup> <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	72	1.6 x 10 <sup>-10</sup>	9	(92)
<b>3.</b>	[Ni <sup>II</sup> {Ni <sup>II</sup> (bpy)(H <sub>2</sub> O)} <sub>8</sub> {W <sup>V</sup> (CN) <sub>8</sub> } <sub>6</sub> ]·23H <sub>2</sub> O	33.1	1.5 x 10 <sup>-13</sup>	/	(102)
<b>4.</b>	[Mn <sup>III</sup> <sub>9</sub> Mn <sup>II</sup> <sub>2</sub> Gd <sup>III</sup> O <sub>8</sub> OH(piv) <sub>16</sub> (NO <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> CN)]	13	2 x 10 <sup>-12</sup>	0.9	(91b)
<b>5.</b>	K[(Me <sub>3</sub> tacn) <sub>6</sub> Mn <sup>II</sup> Mo <sup>III</sup> <sub>6</sub> (CN) <sub>18</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10	7 x 10 <sup>-7</sup>	/	(101)
<b>6.</b>	[Mn <sup>III</sup> <sub>9</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>8</sub> (tea) <sub>2</sub> (teaH) <sub>2</sub> (teaH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (Ac) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·(NO <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> ·8H <sub>2</sub> O	/	/	/	(93)
<b>7.</b>	[Ni <sup>II</sup> <sub>8</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>8</sub> O(OH) <sub>4</sub> (pao) <sub>28</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (NO <sub>3</sub> )	/	/	/	(94)
<b>8.</b>	[Ni <sup>II</sup> <sub>6</sub> Gd <sup>III</sup> <sub>8</sub> OH <sub>10</sub> L <sub>6</sub> (aib) <sub>4</sub> (naphth) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (MeO) <sub>2</sub> ]·MeCN·0.5H <sub>2</sub> O	/	/	/	(96)

Στον Πίνακα 1. 4., παρατίθενται συνολικά τα σύμπλοκα που συζητήθηκαν στο υποκεφάλαιο 1. 1. καθώς και τα μαγνητικά τους χαρακτηριστικά, ύψος ενεργειακού φράγματος για την αναστροφή της μαγνήτισης,  $U_{eff}$ , προεκθετικός όρος,  $\tau_0$  και κρίσιμη θερμοκρασία,  $T_B$ . Η κατάταξη έχει γίνει σύμφωνα με την τιμή του ενεργειακού φράγματος χαλάρωσης της μαγνήτισης  $U_{eff}$ .

**Πίνακας 1. 4.** Κατάταξη των 3d-, 4f-, 5f-, 3d-4f- και 3d-4d/5d-SMMs συμπλόκων που συζητήθηκαν στο Υποκεφάλαιο 1. 1., κατά φθίνουσα σειρά ως προς την τιμή ενεργειακού φράγματος χαλάρωσης της μαγνήτισης,  $U_{eff}$ .

	Μοριακός Τύπος	$U_{eff}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (s)	$T_B$ (K)	Παραπομπή
1.	[Dy <sup>III</sup> (Cp <sup>ttt</sup> ) <sub>2</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	1227	8.12 x 10 <sup>-12</sup>	60	(67)
2.	[Dy <sup>III</sup> <sub>5</sub> O(OiPr) <sub>13</sub> ]	369	4.7 x 10 <sup>-10</sup>	/	(65)
3.	[Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> (L) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·ClO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	319	1.1 x 10 <sup>-10</sup>	/	(93)
4.	[Tb <sup>III</sup> Pc <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ·TBA <sup>+</sup>	230	6.25 x 10 <sup>-8</sup>	11.5	(25)
5.	[K(18-crown-6)(THF) <sub>2</sub> ][Tb <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> ){(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N} <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub> ],	227	8.2 x 10 <sup>-9</sup>	14	(66)
6.	[Tb(obPc) <sub>2</sub> ]Tb(FusedPc)Tb[Tb(obPc) <sub>2</sub> ],	149	2.7 x 10 <sup>-8</sup>	/	(74)
7.	[Dy <sup>III</sup> <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> L <sub>3</sub> Cl(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> ·Cl <sub>3</sub>	140	1.5 x 10 <sup>-9</sup>	/	(64)
8.	{[UO <sub>2</sub> (salen)] <sub>2</sub> Mn(Py) <sub>3</sub> } <sub>6</sub>	98.7	3 x 10 <sup>-12</sup>	4	(85)
9.	(Np <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )[Np <sup>V</sup> O <sub>2</sub> Cl(THF) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	97	/	/	(83)
10.	[Mn <sup>III</sup> <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (sao) <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> O) <sub>6</sub> Tb <sup>III</sup> <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ],	72	1.6 x 10 <sup>-10</sup>	9	(92)
11.	[Mn <sup>III</sup> <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh(Me) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> ]	60	2x10 <sup>-10</sup>	4.5	(38)
12.	[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ·4H <sub>2</sub> O·4CH <sub>3</sub> COOH	44	2.1x10 <sup>-7</sup>	3	(7a)
13.	[Ni <sup>II</sup> {Ni <sup>II</sup> (bpy)(H <sub>2</sub> O)} <sub>8</sub> {W <sup>V</sup> (CN) <sub>8</sub> } <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> ·23H <sub>2</sub> O	33.1	1.5 x 10 <sup>-13</sup>	/	(102)
14.	[Fe <sup>II</sup> <sub>9</sub> (NCO) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>8</sub> {(2-py) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> } <sub>4</sub>	30.1	2.0x10 <sup>-11</sup>	2	(55)
15.	[Fe <sup>II</sup> <sub>9</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>8</sub> {(2-py) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ]	28.7	3.4x10 <sup>-12</sup>	2	(54)



16.	$[\text{DyPc}_2]^- \cdot \text{TBA}^+$	28	$6.25 \times 10^{-6}$	11	(25)
17.	$[\text{U}(\text{Bc}^{\text{Me}})_3]$	23	$1 \times 10^{-7}$	/	(84)
18.	$[\text{U}^{\text{III}}(\text{Ph}_2\text{BPz}_2)_3]$	20	$1.0 \times 10^{-9}$	/	(79)
19.	$[\text{Fe}^{\text{III}}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6] \cdot \text{Br}_8 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	15.5	$1.9 \times 10^{-7}$	1.3	(53)
20.	$[\text{NEt}_4][\text{V}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{Cet})_7(\text{pic})_2]$	13	/	3	(33)
21.	$[\text{Mn}^{\text{III}}_9\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Gd}^{\text{III}}\text{O}_8\text{OH}(\text{piv})_{16}(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$	13	$2 \times 10^{-12}$	0.9	(91b)
22.	$[\text{Mn}^{\text{III}}_{84}\text{O}_{72}(\text{OAc})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{OH})_6(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}]$	12.6	$5.7 \times 10^{-9}$	1.5	(44)
23.	$[\text{Fe}_{19}(\text{metheidi})_{10}(\text{OH})_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{NO}_3)$	11	/	1.1	(56)
24.	$\text{K}[(\text{Me}_3\text{tacn})_6\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{III}}_6(\text{CN})_{18}](\text{ClO}_4)_3$	10	$7.0 \times 10^{-7}$	/	(101)
25.	$[\text{Mn}_{19}(\text{O})_8(\text{N}_3)_8(\text{HL})_{12}(\text{MeCN})_6]\text{Cl}_2 \cdot 10\text{MeOH} \cdot \text{MeCN}$	4	$6 \times 10^{-10}$	6	(45)
26.	$[\text{Mn}^{\text{III}}_9\text{Dy}^{\text{III}}_8\text{O}_8(\text{OH})_8(\text{tea})_2(\text{teaH})_2(\text{teaH}_2)_4(\text{Ac})_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	/	/	/	(93)
27.	$[\text{Ni}^{\text{II}}_8\text{Dy}^{\text{III}}_8\text{O}(\text{OH})_4(\text{pao})_{28}](\text{ClO}_4)_5(\text{NO}_3)$	/	/	/	(94)
28.	$[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_8\text{OH}_{10}\text{L}_6(\text{aib})_4(\text{naphth})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeO})_2]$	/	/	/	(96)

## 2. Σύγχρονες Τάσεις στον Τομέα των Μαγνητών Μοναδικού Μορίου.

Κατά τη διάρκεια των 30 περίπου χρόνων από την ανακάλυψη του SMM φαινομένου, έχουν επιτευχθεί αρκετά αξιοσημείωτα αποτελέσματα τα οποία εξέλιξαν τον τομέα του Μονομοριακού Μαγνητισμού και ταυτόχρονα έθεσαν καινούργια ερωτήματα και ερεθίσματα για περεταίρω έρευνα. Παρατηρώντας την πορεία αυτή, είναι εύκολα αντιληπτό πως η μελέτη, η κατανόηση, η ανάπτυξη και η εφαρμογή των Μαγνητών Μοναδικού Μορίου απαιτεί μια πολυεπίπεδη και διεπιστημονική προσέγγιση.

A) Συνθετική Χημεία: Το 2012, ο Coronado αναφέρει πολυόξο-μεταλλικά σύμπλοκα του Gd(III) ( $\text{GdW}_{10}$  και  $\text{GdW}_{30}$ ) τα οποία εμφανίζουν αργή χαλάρωση της μαγνήτισης σε θερμοκρασίες μικρότερες των  $200 \text{ mK}^{104}$ . Εφόσον το ιόν του Gd(III) υιοθετεί μια ισοτροπική ηλεκτρονική βασική κατάσταση ( $^8S_{7/2}$ ,  $S = 7/2$ ,  $L = 0$ ,  $g = 2.00$ ), αναμένεται τα σύμπλοκα του γαδολινίου να μην εμφανίζουν ιδιότητες SMM. Σε μια προσπάθεια κατανόησης της μαγνητικής συμπεριφοράς και την πηγή της ανισοτροπίας στα συγκεκριμένα σύμπλοκα, το 2015 οι Chibotaru και Murugesu μελέτησαν σύμπλοκα του Gd(III) με τον χηλικό υποκαταστάτη αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ ( $2, 2', 2'', 2'''$ -(ethane-1, 2- diydinitrilo)tetraacetic acid, EDTA)<sup>105</sup>. Οι μαγνητικές μελέτες στα σύμπλοκα  $[\text{Gd-EDTA}]$  απέδειξαν πως η μαγνητική ανισοτροπία προέρχεται από τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις τύπου διπόλου-διπόλου και από ασθενείς συζεύξεις τύπου σπιν-φωτονίου υπό σταθερό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $4500 \text{ Oe}$  σε θερμοκρασίες  $1.8 - 18 \text{ K}$ . Η κυριότερη συνεισφορά των παρατηρήσεων αυτών είναι η απόδειξη πως με κατάλληλη μεταχείριση του πεδίου των υποκαταστατών μπορούν να χρησιμοποιηθούν περισσότερα μεταλλικά ιόντα στην σύνθεση μορίων SMM και επιπλέον οι ενώσεις αυτές έχουν ιδιότητες Μοριακών Καταψυκτών<sup>96</sup>, ανοίγοντας νέους ορίζοντες και προκλήσεις στην χρήση ισοτροπικών μετάλλων σε SMM ενώσεις και στην κατασκευή «υβριδικών» μορίων που συνδυάζουν την SMM ιδιότητα μαζί με άλλα ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά.

Το καλύτερο αποτέλεσμα μέχρι στιγμής στη σύνθεση συμπλόκων με ιδιότητες Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου, είναι το  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{Cp}^{\text{III}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , με ύψος ενεργειακού φράγματος για την χαλάρωση της μαγνήτισης  $U_{\text{eff}} = 1227 \text{ cm}^{-1}$ , προεκθετικό όρο  $\tau_0 = 8.12 \times 10^{-12} \text{ s}$  και κρίσιμη θερμοκρασία  $T_B = 60 \text{ K}^{67}$ . Το σύμπλοκο  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{Cp}^{\text{III}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  παρουσιάζει πρωτοφανής SMM ιδιότητες, κατέχει το ρεκόρ στην τιμή ενεργειακού φράγματος  $U$ , αλλά το πιο σημαντικό είναι η εξαιρετικά υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία. Επίσης, το μονοπυρηνικό σύμπλοκο του δυσπροσίου απέδειξε

πως μια στοχευμένη δομική αλλαγή μπορεί να επιφέρει δραματική αλλαγή στις μαγνητικές ιδιότητες, επιβεβαιώνοντας τις θεωρίες που έχουν αναπτυχθεί μέχρι στιγμής στον Μονομοριακό Μαγνητισμό και ταυτόχρονα αποδεικνύοντας τη μετάβαση και τον απεγκλωβισμό του τομέα από τις «τυχαίες» συνθετικές μεθόδους. Έχοντας πλέον θέσει τον πήχη τόσο κοντά στη θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K), η επόμενη πρόκληση για τους συνθετικούς χημικούς είναι η απομόνωση μορίων με υψηλά ενεργειακά φράγματα και με κρίσιμες θερμοκρασίες μεγαλύτερες από αυτήν της ένωσης [DyCr].

**Β) Επιστήμη των Υλικών:** Η διαχείριση πληροφοριών μέσω του σπιν διακριτών μαγνητικών μορίων ή/και ατόμων αποτελεί μια από τις κυριότερες προκλήσεις στον τομέα της Επιστήμης των Υλικών. Η μεγάλη μαγνητική στροφορμή και οι αργοί χρόνοι χαλάρωσης του σπιν στους Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου τους καθιστούν ιδανικούς υποψηφίους για την δημιουργία «ηλεκτρικών συσκευών» μοριακής/ατομικής κλίμακας. Οι παρατηρήσεις μέσω Μικροσκοπίου Σάρωσης Σήραγγας (Scanning Tunneling Microscope, STM) υπέδειξαν πως αν εναποτεθεί το μόριο SMM σε μια αγωγίμη ηλεκτρική επιφάνεια τότε επιτυγχάνεται μαγνητική και ηλεκτρική σύζευξη ανάμεσα στα δύο υλικά. Η ανακάλυψη αυτή έδωσε ώθηση στην εναπόθεση παραμαγνητικών μορίων σε επιφάνειες μονού- ή πολλών στρωμάτων και στην ανάπτυξη συνθετικών τεχνικών για τον έλεγχο των χαρακτηριστικών της μοριακής εναπόθεσης όπως είναι η αλληλεπίδραση μορίου-επιφάνεια εναπόθεσης και ο προσανατολισμός του μορίου στην επιφάνεια. Επιπλέον, αναπτύχθηκαν αρκετές πειραματικές τεχνικές και θεωρίες για την διατήρηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των μορίων κατά την διαδικασία εναπόθεσης<sup>106-112</sup>.

Η χρήση των φουλερενίων για την δημιουργία νανο-ανθράκων ως επιφάνειες εναπόθεσης αποτελεί ένα καλό παράδειγμα των όσων αναφέρθηκαν παραπάνω. Την περίοδο 2012-2014 ο Geber αναφέρει ενδοφουλερενικά SMMs του Dy(III),  $\text{Dy}^{\text{III}}_n\text{Sc}^{\text{III}}_{3-n}\text{N}@\text{C}_{80}$  ( $n = 1, 2$  και  $3$ ), τα οποία εμφάνισαν ισχυρή μαγνητική ανισοτροπία<sup>113</sup>. Επίσης, παρατηρούνται βρόχοι υστέρησης στις μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου σε θερμοκρασίες κάτω των 6 K. Η ίδια επιστημονική ομάδα το 2014 αναφέρει το ανάλογο του ολμίου,  $\text{Ho}^{\text{III}}\text{Sc}^{\text{III}}_2\text{N}@\text{C}_{80}$  με συμπεριφορά  $\text{SIM}^{113c}$ . Τα συγκεκριμένα SIMs αναμένεται να ανοίξουν καινούργιες πόρτες στον τομέα των Μοριακών Σπιντρονικών Συσκευών. Το πρώτο σημαντικό βήμα στον συγκεκριμένο τομέα έγινε αρκετά πρόσφατα, το 2011 με τη σύνθεση ενώσεων τύπου  $[\text{TbPc}_2]-$

γραφένιο βασισμένα στο πρώτο 4f-SIM, το  $[\text{Tb}^{\text{III}}\text{Pc}_2]^- \cdot \text{TBA}^+$  του Ishikawa<sup>25,114</sup>. Οι μαγνητικές μελέτες των μορίων αυτών αποκάλυψαν μεγάλη μαγνητική αγωγιμότητα και τα υβριδικά υλικά τύπου νανοσωλήνα μονού τοιχώματος με  $[\text{TbPc}_2]$  (Single Wall Carbon Nanotube, SWCN) εμφανίζουν πολύ ισχυρή μαγνητοαντίσταση σε θερμοκρασίες μικρότερες του 1 K<sup>114b</sup>. Οι προκλήσεις που έχουν να αντιμετωπίσουν οι ερευνητές στον τομέα της Επιστήμης των Υλικών είναι η κατασκευή ανθεκτικών υλικών όπου θα διατηρούνται οι SMM ιδιότητες σε συνθήκες υψηλής διαφοράς δυναμικού. Η σύνθεση πιο θερμικά σταθερών SMMs καθώς και ο έλεγχος παραμέτρων όπως η μαγνητική και ηλεκτρική σύζευξη ανάμεσα στην ένωση SMM και την επιφάνεια εναπόθεσης και ο προσανατολισμός των μορίων προς εναπόθεση θα οδηγήσουν στο επιθυμητό τεχνολογικό αποτέλεσμα, δηλαδή την κατασκευή υλικών αποθήκευσης και αναπαραγωγής πληροφορίας βασισμένα σε SMM μόρια.

Γ) Θεωρητική Φυσική/ Θεωρητική Χημεία: Παλαιότερα, συστήματα ισοτροπικών ή ασθενώς ανισοτροπικών μαγνητικών μορίων αποτελούσαν το κύριο αντικείμενο θεωρητικής μελέτης των θεωρητικών φυσικών και χημικών, καθώς σε αυτά τα συστήματα ήταν εφικτή η μοντελοποίηση των μαγνητικών τους ιδιοτήτων<sup>3,115</sup>. Πολυπυρηνικά σύμπλοκα όπου ανισοτροπικά ιόντα επικοινωνούν μαγνητικά μεταξύ τους, ή/και μονοπυρηνικά σύμπλοκα με ισχυρά ανισοτροπικά μεταλλικά κέντρα όπως τα λανθανίδια, διαθέτουν πολύπλοκες μαγνητικές ιδιότητες οι οποίες απαιτούν τον συνδυασμό πολλών θεωρητικών μοντέλων ώστε να εξηγηθούν. Επίσης, σε αυτά τα θεωρητικά μοντέλα θα πρέπει να συμπεριληφθούν παράμετροι που δύσκολα εξάγονται από τα πειραματικά δεδομένα. Σε αυτόν το σκοπό, οι *ab initio* υπολογισμοί είναι ένα απαραίτητο εργαλείο για την περιγραφή των μαγνητικών ιδιοτήτων και την ταχεία εξαγωγή των Χαμιλτονιανών εξισώσεων για την ενεργειακή περιγραφή των μαγνητικών συστημάτων<sup>116</sup>. Οι *ab initio* θεωρητικοί υπολογισμοί όπως αναπτύχθηκαν από τον Chibotaru κατέστησαν τους θεωρητικούς υπολογισμούς αυτού του τύπου αναπόσπαστο κομμάτι στη μελέτη, ερμηνεία και πρόβλεψη της μαγνητικής συμπεριφοράς ακόμα και πολύπλοκων μορίων<sup>70</sup>. Επιπρόσθετα, η ανακάλυψη και η μελέτη των Μαγνητών Μοναδικού Μορίου επέτρεψε για πρώτη φορά την πειραματική παρατήρηση ενός φαινομένου που για πολλά χρόνια απασχολούσε τους θεωρητικούς φυσικούς, του φαινομένου της Κβαντικής Σήραγγας της Μαγνήτισης, QTM<sup>9b</sup> καθώς και άλλων κβαντικών φαινομένων όπως: i) το φαινόμενο του Κβαντικού Συντονισμού του Σπιν (Quantum Spin Coherence, QSC)<sup>117a</sup>, ii) το φαινόμενο της Κβαντικής

Μετάβασης Φάσης (Quantum Phase Transition, QPT)<sup>117b</sup> και iii) της Μετάβασης Berry (Berry Phase Interference)<sup>118</sup>. Η πειραματική παρατήρηση και η κατανόηση τέτοιων πολύπλοκων κβαντικών φαινομένων συντέλεσε στη βελτίωση και ανάπτυξη των θεωρητικών μοντέλων καθώς και στη δημιουργία καινούργιων. Αναπόφευκτα η κυριότερη πρόκληση είναι η δημιουργία θεωριών που θα συμπεριλαμβάνουν ολοένα και περισσότερες παραμέτρους και θα εξάγουν ασφαλή αποτελέσματα τα οποία θα επιβεβαιώνονται από τις πειραματικές παρατηρήσεις.

Όσα παρουσιάστηκαν παραπάνω αποδεικνύουν τη συνεχόμενη ανάπτυξη και τη συνεισφορά του τομέα των Μαγνητών Μοναδικού Μορίου σε επιστημονικό, τεχνολογικό και εμπορικό επίπεδο και δικαιολογούν το διεπιστημονικό ενδιαφέρον, τη χρησιμότητα τέτοιων μορίων καθώς και την αναγκαιότητα σύνθεσης και ανάπτυξης μορίων SMMs με ολοένα και πιο ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

## B. ΧΗΜΕΙΑ ΡΗΝΙΟΥ ( $_{75}\text{Re}$ ).

Το 1869, ο Ρώσος χημικός Dimitri Ivanovich Mendeleev, προέβλεψε την ύπαρξη δύο στοιχείων και άφησε για αυτά δύο κενές θέσεις στην 7<sup>η</sup> ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, ακριβώς κάτω από το μόνο έως τότε γνωστό στοιχείο της ομάδας, το μαγγάνιο. Η πρώτη θέση καλύφθηκε από το στοιχείο 43, το τεχνητίο,  $\text{Tc}^{119}$ , ενώ το ρήνιο,  $\text{Re}$ , με ατομικό αριθμό 75 κατέλαβε το δεύτερο κενό της έβδομης ομάδας. Το ρήνιο ανακαλύφθηκε το 1925, όταν οι Γερμανοί χημικοί Walter Noddack, Ida Tacke (αργότερα Ida Noddack) και Otto Berg, κατάφεραν να απομονώσουν ένα γραμμάριο μεταλλικού  $\text{Re}$ , έπειτα από την επεξεργασία περίπου 660 kg μολυβδαινίτη ( $\text{MoS}_2$ )<sup>120</sup>. Σήμερα, ακολουθούνται αποδοτικότερες τεχνικές απομόνωσης ρηνίου, το οποίο αποτελεί παραπροϊόν της διαδικασίας καθαρισμού των  $\text{Mo}$  και  $\text{Cu}$ . Η επιστημονική ομάδα που ανακάλυψε το στοιχείο 75 εμπνεύστηκε το όνομά του από τη λατινική ονομασία του ποταμού Ρήνου (*Rhenus*), ο οποίος διέσχιζε την πόλη τους. Οι ίδιοι επιστήμονες υποστήριζαν επίσης, πως απομόνωσαν το άλλο στοιχείο που έλειπε από την 7<sup>η</sup> ομάδα, το οποίο τελικά έγινε γνωστό ως τεχνητίο, αλλά ο ισχυρισμός αυτός αμφισβητήθηκε έντονα από αρκετές άλλες επιστημονικές ομάδες. Παρόλα αυτά, στις αρχές του 21<sup>ου</sup> αιώνα, επιστήμονες από το Βέλγιο και τις Ηνωμένες Πολιτείες επανέλαβαν πειράματα ακτινών-Χ και υπερασπίστηκαν τους Noddack και Berg, απέναντι σε αρκετούς ραδιοχημικούς και φυσικούς, με αποτέλεσμα το θέμα να παραμένει ανοιχτό μέχρι και σήμερα<sup>121</sup>.

Το ρήνιο ήταν το τελευταίο χημικό στοιχείο που απομονώθηκε από τη φύση. Αποτελεί ένα από τα σπανιότερα στοιχεία καθώς η μέση περιεκτικότητά του στον στερεό φλοιό της Γης ανέρχεται μόλις σε 1 ppb. Το ρήνιο στην καθαρή του μορφή χαρακτηρίζεται από μεγάλη θερμοκρασία τήξης, 3186 °C (3<sup>η</sup> μεγαλύτερη μετά τον άνθρακα (3527 °C) και το βολφράμιο (3422 °C)) ενώ διαθέτει το μεγαλύτερο σημείο βρασμού από όλα τα χημικά στοιχεία, με σ. β. τους 5596 °C. Το ρήνιο που απομονώνεται από τη φύση αποτελεί μίγμα δύο ισοτόπων: του  $^{185}\text{Re}$  (φυσική αφθονία: 37.07 %) και του  $^{187}\text{Re}$  (φυσική αφθονία: 62.93 %). Το  $^{187}\text{Re}$  είναι ασθενώς ραδιενεργό και εκπέμπει  $\beta^-$ -ακτινοβολία με χρόνο ημιζωής  $5 \times 10^{10}$  χρόνια και χρησιμοποιείται στην γεωλογία και στην κοσμολογία ως μίγμα ισοτόπων  $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$  για τον προσδιορισμό της ηλικίας των ορυκτών και των μετεωριτών. Τα ραδιενεργά ισότοπα  $^{186}\text{Re}$  και  $^{188}\text{Re}$  χρησιμοποιούνται σε θεραπευτικές τεχνικές καθώς χαρακτηρίζονται από σχετικά

μικρούς χρόνους ημιζωής (3.78 ημέρες και 17.0 ώρες αντίστοιχα), εκπέμπουν ακτινοβολία  $\beta$  (1.07 MeV  $\beta$  και 2.12 MeV  $\beta$  αντίστοιχα) και εκπέμπουν μικρό ποσοστό ακτινοβολίας  $\gamma$  [ $^{186}\text{Re}$ : 137keV  $\gamma$  (9%),  $^{188}\text{Re}$ : 155 keV  $\gamma$  (15%)]. Τα συγκεκριμένα ισότοπα παράγονται από μια γεννήτρια ισοτόπων τύπου [ $^{188}\text{WO}_4$ ] $^{2-}$  και χρησιμοποιούνται ως βάση για αρκετά ραδιο-φαρμακευτικά σκευάσματα. Συγκεκριμένα το ισότοπο  $^{188}\text{Re}$  αποτελεί δημοφιλή λύση στη θεραπεία διάφορων τύπων καρκίνου μέσω της τεχνικής των στοχευμένων αντισωμάτων<sup>122</sup>.

Η χημεία του ρηνίου χαρακτηρίζεται ως ποικιλόμορφη. Το Re, εμφανίζει μεγάλο εύρος οξειδωτικών βαθμίδων από +1 έως +7 και συνήθως συναντάται στην +7 οξειδωτική κατάσταση. Ακόμα, διαθέτει τρεις παραμαγνητικές οξειδωτικές βαθμίδες (+2, +3, +4) και χαρακτηρίζεται από υψηλή μαγνητική ανισοτροπία. Επίσης, το μεγάλο μέγεθος των 5d τροχιακών, ευνοεί τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μεταλλικά ιόντα σε ένα σύμπλοκο, με αποτέλεσμα αρκετές ενώσεις του ρηνίου να εμφανίζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Επιπλέον, σε σύμπλοκα του ρηνίου παρατηρήθηκε για πρώτη φορά ο τετραπλός μεταλλικός δεσμός. Συγκεκριμένα, το 1964, ο Albert Cotton και η ερευνητική του ομάδα παρατήρησαν την ύπαρξη τέτοιων τετραπολικών δεσμών Re-Re σε σύμπλοκα τύπου  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{-2}$ <sup>100</sup>. Μεγάλη ποσότητα ρηνίου χρησιμοποιείται σε κράματα τα οποία εφαρμόζονται σε εξαρτήματα για κινητήρες αεριοθούμενων μηχανών. Επιπρόσθετα, όπως αναμένεται για ένα μέταλλο μετάπτωσης, το Re λειτουργεί και ως καταλύτης για πληθώρα αντιδράσεων. Για παράδειγμα, ο συνδυασμός πλατίνας και ρηνίου χρησιμοποιείται ως καταλύτης στην διαδικασία παραγωγής πετρελαίου υψηλών οκτανίων και χωρίς μόλυβδο. Οι καταλύτες ρηνίου είναι ανθεκτικοί απέναντι στο άζωτο, το φώσφορο και το θείο, γεγονός που τους καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμους στις αντιδράσεις υδρογόνωσης σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες. Πρόσφατα, μια σχετικά απλή ένωση του στοιχείου Re, το  $\text{ReB}_2$ , προσέλκυσε το ενδιαφέρον των επιστημόνων, λόγω της σκληρότητάς του. Αποτελεί ένα από τα σκληρότερα υλικά και αντίθετα με το διαμάντι, την πιο σκληρή ένωση, η σύνθεση του  $\text{ReB}_2$  δεν απαιτεί συνθήκες υψηλής πίεσης<sup>123</sup>.

### 1.Ενώσεις του Re με Δεσμό Μετάλλου-Μετάλλου.

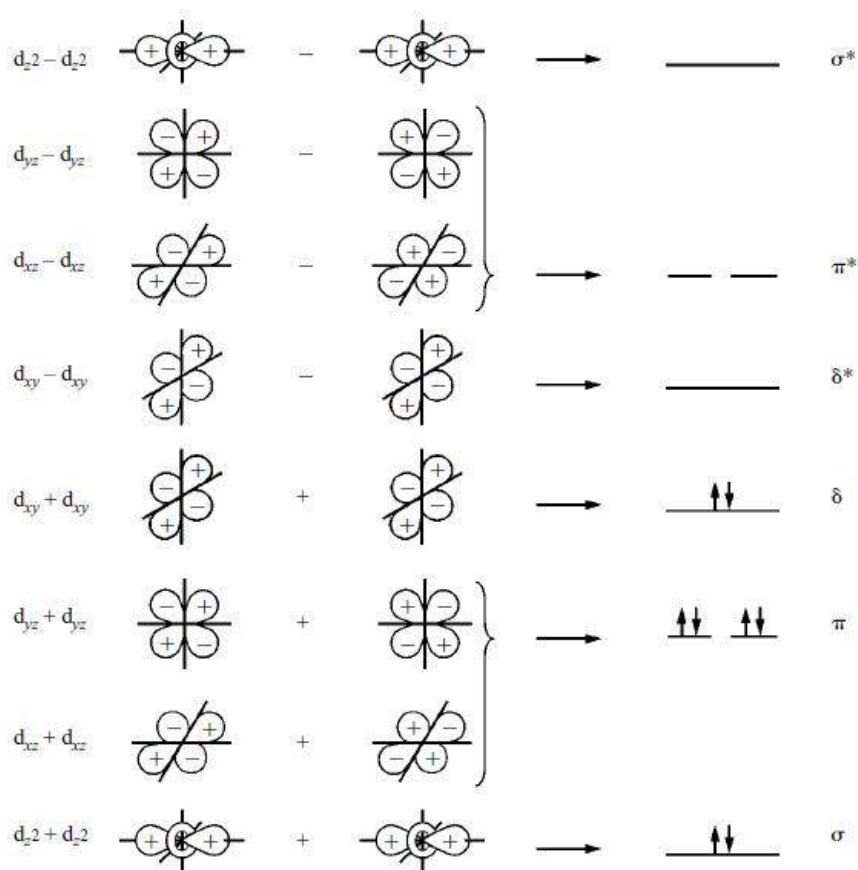
Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός πως η χημεία του ρηνίου οδήγησε στην ανακάλυψη όλων των πολλαπλών δεσμών, διπλού, τριπλού και τετραπλού, ανάμεσα σε μέταλλα μετάπτωσης, περίπου έναν αιώνα μετά την σύνθεση του πρώτου συμπλόκου που περιέχει τετραπλό μεταλλικό δεσμό του  $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ <sup>124</sup>. Το τριχλωρίδιο του ρηνίου και το αντίστοιχο ανάλογο με βρώμιο αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία για πρώτη φορά το 1933<sup>125</sup> και σε σύντομο χρονικό διάστημα η χρήση των μορίων αυτών ως αρχικά αντιδραστήρια οδήγησε στην απομόνωση δύο ενώσεων με εμπειρικό τύπο  $\text{RbReCl}_4$  και  $\text{CsReCl}_4$ <sup>126</sup>. Παρά το γεγονός ότι τα μόρια  $\text{RbReCl}_4$  και  $\text{CsReCl}_4$  ήταν γνωστά από το 1935, η σωστή απόδοση της δομής τους ως  $\text{Rb}_3\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$  και  $\text{Cs}_3\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$  αντίστοιχα, και η διαπίστωση πως εμπεριέχουν την μονάδα  $\text{Re}_3$  όπου τα Re ενώνονται με διπλό μεταλλικό δεσμό πραγματοποιήθηκε σχεδόν τριάντα χρόνια αργότερα<sup>127</sup>. Η ανακάλυψη του πρώτου πολλαπλού μεταλλικού δεσμού στα διαμαγνητικά αυτά σύμπλοκα, είχε ως συνέπεια σύντομα να ακολουθήσει η πρώτη ένωση με τριπλό μεταλλικό δεσμό,  $[\text{Re}_2\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2]$ <sup>128</sup> και η ανακάλυψη του τετραπλού μεταλλικού δεσμού στο διανιόν  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ <sup>129</sup>.

Η ύπαρξη του τετραπλού μεταλλικού δεσμού αναγνωρίστηκε πρώτη φορά το 1964 και αποτέλεσε το εφαλτήριο για τη διεξοδική μελέτη των ενώσεων με πολλαπλούς μεταλλικούς δεσμούς, τόσο υπό το πρίσμα της Χημείας, όσο και της Φυσικής και των Θεωρητικών επιστημόνων<sup>130</sup>. Η κατανόηση του τετραπλού μεταλλικού δεσμού εξηγεί όλα τα βασικά στοιχεία των υπόλοιπων πολλαπλών δεσμών, οπότε κρίνεται αναγκαία η συνοπτική παρουσίασή του. Μεταλλικός δεσμός συναντάται μόνο σε μέταλλα μετάπτωσης, καθώς απαιτεί την ύπαρξη τροχιακών με μαγνητικό κβαντικό αριθμό 2 (*d*- τροχιακά) ή μεγαλύτερο (*f*, *g*... τροχιακά). Όταν δύο μεταλλικά κέντρα πλησιάσουν μεταξύ τους, υπάρχουν πέντε πιθανές αλληλεπικαλύψεις ανάμεσα στα *d* τροχιακά τους, οι οποίες αφορούν τα ζεύγη των  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  και  $d_{x^2-y^2}$  τροχιακών. Το αποτέλεσμα της αλληλοεπικάλυψης των *d* τροχιακών είναι η δημιουργία τριών τύπων μοριακών τροχιακών, των  $\sigma$ ,  $\pi$ , και  $\delta$ . Ο συνδυασμός των  $d_{z^2}$  ( $d_{z^2}^{(1)} + d_{z^2}^{(2)}$ ) τροχιακών οδηγεί στον σχηματισμό ενός  $\sigma$  δεσμικού τροχιακού, καθώς και του αντιδεσμικού  $\sigma^*$ . Οι συνδυασμοί  $d_{xz}^{(1)} + d_{xz}^{(2)}$  και  $d_{yz}^{(1)} + d_{yz}^{(2)}$  αποτελούν τα δύο δεσμικά μοριακά τροχιακά  $\pi$  και τα αντίστοιχα αντιδεσμικά  $\pi^*$ . Τα  $\pi$  μοριακά τροχιακά είναι ισοδύναμα και κάθετα μεταξύ τους, με συνέπεια να είναι ενεργειακά εκφυλισμένα. Τέλος, δημιουργούνται ένα δεσμικό  $\delta$  και ένα αντιδεσμικό  $\delta^*$  τροχιακά από την



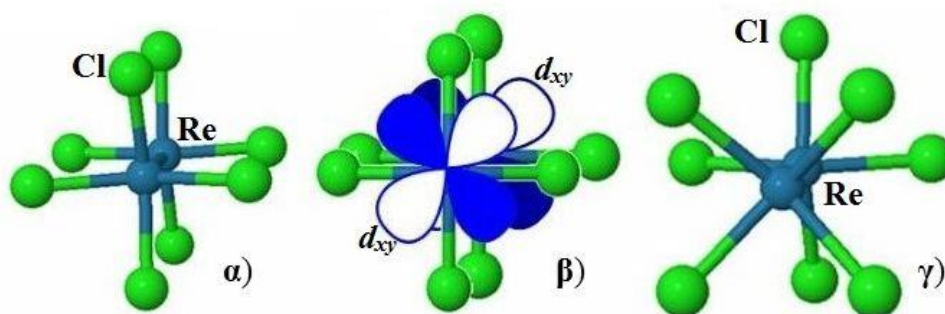
αλληλοεπικάλυψη των  $d_{xz}$  τροχιακών (Εικόνα 23). Τα εναπομείναντα  $d_{x^2-y^2}$  τροχιακά χρησιμοποιούνται στη δεσμική αλληλεπίδραση του κάθε μετάλλου με τους υποκαταστάτες του. Σύμφωνα με την μέθοδο Hückel, η ενεργειακή σταθερότητα των μοριακών τροχιακών είναι ανάλογη της αλληλοεπικάλυψης των ατομικών τροχιακών που τα συνιστούν, και λαμβάνοντας υπόψιν πως η μεγαλύτερη αλληλοεπικάλυψη αφορά το σχηματισμό των  $\sigma$  τροχιακών και η μικρότερη αλληλοεπικάλυψη απαντάται στα  $\delta$  τροχιακά, τότε αναμένεται τα μοριακά τροχιακά του τετραπλού μεταλλικού δεσμού να ακολουθούν την παρακάτω σειρά σύμφωνα με την ενέργειά τους, ξεκινώντας από το τροχιακό με την χαμηλότερη ενέργεια:

$$\sigma < \pi < \delta < \delta^* < \pi^* < \sigma^*$$



**Εικόνα 23.** Σχηματική απεικόνιση του συνδυασμού των  $d$  τροχιακών των μετάλλων για τον σχηματισμό τετραπλού μεταλλικού δεσμού. Επίσης, παρουσιάζεται η ηλεκτρονιακή κατανομή στα τροχιακά  $\sigma$ ,  $\pi$  και  $\delta$ , της ένωσης  $K_2[Re_2Cl_8]^{131}$ . Σημείωση: Στα ζεύγη των ατομικών τροχιακών, ο άξονας  $z$  του κάθε τροχιακού έχει τοποθετηθεί με κατεύθυνση προς το άλλο μέλος του ζεύγους.

Η αναζήτηση για πολλαπλό μεταλλικό δεσμό σε ενώσεις του ρηνίου ξεκίνησε με το δομικό χαρακτηρισμό της ένωσης  $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ <sup>129c</sup>. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση του συγκεκριμένου άλατος οδήγησε στην παρατήρηση δύο ιδιαίτερων δομικών χαρακτηριστικών του ανιονικού μέρους  $[Re^{III}_2Cl_8]^{2-}$ : i) η απόσταση των κατιόντων  $Re^{3+}$  στο συγκεκριμένο άλας (224.1 pm), είναι αρκετά μικρότερη της απόστασης Re-Re στο μεταλλικό ρήνιο (275 pm), και ii) η προτίμηση της εκλειπτικής διαμόρφωσης έναντι της διαβαθμισμένης (Εικόνα 24). Σύμφωνα με τις ηλεκτρονιακές απώσεις των ατόμων χλωρίου, η διαμόρφωση του ανιόντος  $[Re^{III}_2Cl_8]^{2-}$  με την ελάχιστη ενέργεια αναμένεται να είναι η διαβαθμισμένη. Η επικράτηση της εκλειπτικής διαμόρφωσης μπορεί να εξηγηθεί με την λεπτομερή παρατήρηση του πολλαπλού δεσμού ανάμεσα στα δύο μεταλλικά κέντρα. Αρχικά, το κάθε  $Re^{III}$  με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $d^4$ , χρησιμοποιεί τα  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  και  $d_{x^2-y^2}$  τροχιακά για το σχηματισμό των τεσσάρων δεσμών Re-Cl. Τα υπόλοιπα τροχιακά σθένους του κάθε ρηνίου χρησιμοποιούνται όπως περιγράφεται παραπάνω για το σχηματισμό των τροχιακών  $\sigma$ ,  $\pi$  και  $\delta$  του τετραπλού μεταλλικού δεσμού. Τα έξι από τα οχτώ διαθέσιμα ηλεκτρόνια των μετάλλων, καταλαμβάνουν το ένα  $\sigma$  και τα δύο  $\pi$  δεσμικά τροχιακά, αφήνοντας από ένα ηλεκτρόνιο στο κάθε  $d_{xy}$  τροχιακό των  $Re^{III}$ . Η εκλειπτική διαμόρφωση επιτρέπει στα δύο ηλεκτρόνια να κάνουν ζεύγος καθώς είναι δυνατή η αλληλοεπικάλυψη των  $d_{xy}$  ατομικών τροχιακών προς σχηματισμό του  $\delta$  μοριακού τροχιακού. Το συγκεκριμένο δεσμικό μοντέλο επιβεβαιώνεται και από την διαμαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου  $K_2[Re^{III}_2Cl_8]$ . Αντίθετα, στην περίπτωση που επικρατούσε η διαβαθμισμένη διαμόρφωση, η οποία ευνοείται από τις ηλεκτρονιακές απώσεις των  $Cl^-$ , χάνεται το  $\delta$  τροχιακό καθώς η αλληλοεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών  $d_{xy}$  είναι μηδενική. Εφόσον η άπωση μεταξύ των ιόντων  $Cl^-$  είναι της τάξης των μερικών kcal/mol, η ενέργεια του  $\delta$  δεσμού είναι αρκετή να την υπερκεράσει και να σταθεροποιήσει την εκλειπτική διαμόρφωση. Σύμφωνα με πρόσφατα δημοσιευμένες μελέτες, βασισμένες στην τεχνική της Ανάλυσης της Ενέργειας Αποσύνθεσης (Energy Decomposition Analysis, EDA) η συνεισφορά του  $\delta$  τροχιακού στον τετραπλό δεσμό της ένωσης  $K_2[Re_2Cl_8]$  είναι της τάξης των 17.5 kcal/mol<sup>132</sup>.



**Εικόνα 24.** Σχηματική απεικόνιση α) της εκλειπτικής διαμόρφωσης του ανιόντος  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ , β) των τροχιακών  $d_{xy}$  στην εκλειπτική διαμόρφωση, και γ) της διαβαθμισμένης διαμόρφωσης.

Η εφαρμογή ποσοτικών μεθόδων για την περιγραφή δεσμών σε πολύπλοκες ενώσεις όπως τα πολυπυρηνικά σύμπλοκα, είναι εξαιρετικά δύσκολη. Ποιοτικές προσεγγίσεις και κανόνες αποτελούν ιδανικές επιλογές για την περιγραφή τέτοιων συστημάτων και τις περισσότερες φορές τα αποτελέσματα των μεθόδων αυτών επαληθεύονται από θεωρητικούς υπολογισμούς. Στην περίπτωση του άλατος  $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ , η μικρή απόσταση των δύο  $\text{Re}^{\text{III}}$  (224.1 pm) μπορεί να εξηγηθεί μέσω της εύρεσης της τάξης δεσμού της ένωσης. Σύμφωνα με την θεωρία των Μοριακών Τροχιακών, η τάξη δεσμού μιας ένωσης προκύπτει από τον τύπο:

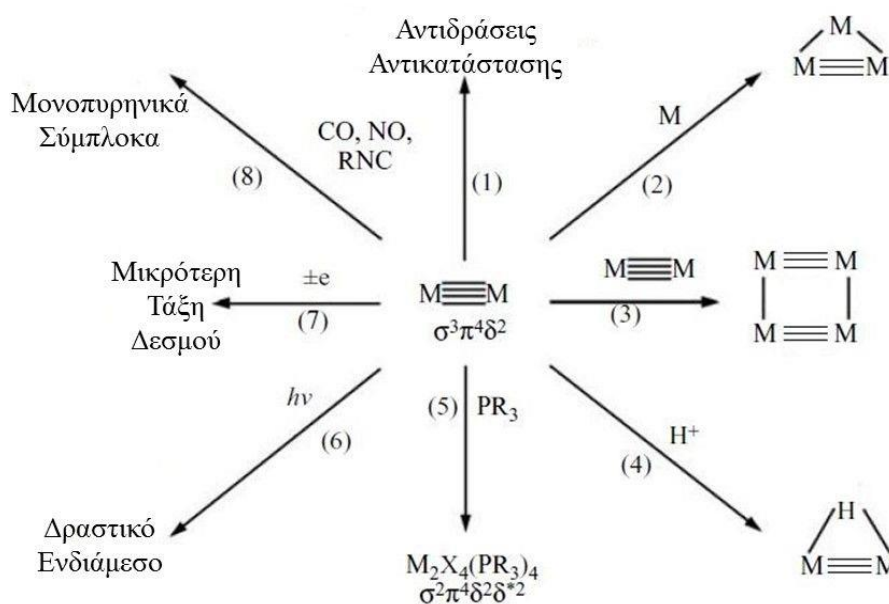
$$\text{τάξη δεσμού} = \frac{n_b - n_a}{2}$$

όπου  $n_b$  το πλήθος των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν δεσμικά τροχιακά και  $n_a$  το πλήθος των ηλεκτρονίων τα οποία καταλαμβάνουν αντιδεσμικά τροχιακά. Στο ανιόν  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  υπάρχουν 8 ηλεκτρόνια τα οποία τοποθετούνται στα μοριακά τροχιακά σύμφωνα με τη διαμόρφωση που περιεγράφηκε παραπάνω, ως  $\sigma^2\pi^4\delta^2$ . Άρα, υπάρχουν οκτώ ηλεκτρόνια σε δεσμικά τροχιακά και κανένα ηλεκτρόνιο σε αντιδεσμικά τροχιακά. Συνεπώς η τάξη δεσμού είναι 4, δηλαδή υπάρχει τετραπλός δεσμός ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η έννοια της *τάξης δεσμού* εξυπηρετεί στην περιγραφή των ηλεκτρονίων τα οποία είναι υπεύθυνα για την σύνδεση των δύο  $\text{Re}^{\text{III}}$  μεταξύ τους, και όχι για να ερμηνεύσει ή να αποτελέσει μέτρο της ισχύος του δεσμού. Πράγματι, τα τέσσερα τροχιακά  $\sigma$ , δύο  $\pi$  και  $\delta$  έχουν διαφορετική συνεισφορά στην ισχύ του δεσμού και συγκεκριμένα η συνεισφορά του  $\delta$  τροχιακού είναι ιδιαίτερα μικρή (περίπου <10%). Η τάξη δεσμού υποδεικνύει υψηλή

πολλαπλότητα (τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων σε δεσμικά τροχιακά) δικαιολογώντας την μικρή απόσταση ανάμεσα στα κατιόντα ρηνίου.

Η ανακάλυψη του τετραπλού δεσμού μεταλλου-μετάλλου και ο προσδιορισμός του υβριδισμού  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  οδήγησε τους συνθετικούς χημικούς στην αναζήτηση ενώσεων με μεταλλικούς δεσμούς μικρότερης τάξης, ξεκινώντας από τον τετραπλό δεσμό. Η πλούσια χημεία που παρουσιάζουν οι ενώσεις με τετραπλό μεταλλικό δεσμό επικεντρώνεται κυρίως στην ελεγχόμενη αναγωγή του μεταλλικού δεσμού<sup>133</sup>. Το πρώτο σύμπλοκο με τριπλό μεταλλικό δεσμό, το  $[\text{Re}_2\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2]$ , παράγεται από την αναγωγή του ανιόντος  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  με 2,5-δυοθειο-εξάνιο<sup>128</sup>. Η χρήση φωσφινών ως αναγωγικών υποκαταστατών αποτελεί έναν εύκολο τρόπο για τη σύνθεση συμπλόκων με τριπλό μεταλλικό δεσμό και διαμόρφωση  $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ , όπως τα σύμπλοκα τύπου  $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_4]$ . Ηλεκτροχημική οξείδωση ή αναγωγή μειώνει την τάξη δεσμού και οδηγεί σε δραστικά ενδιάμεσα. Η φωτο-διέγερση της μετάβασης  $\delta \rightarrow \delta^*$ , οδηγεί επίσης στη δημιουργία δραστικών ενδιάμεσων, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε πληθώρα φωτοευαίσθητων αντιδράσεων. Επιπρόσθετα, ο μεταλλικός δεσμός καταρρέει από υποκαταστάτες οι οποίοι είναι ισχυροί  $\pi$  δέκτες, με αποτέλεσμα να υπάρχουν στη βιβλιογραφία αναρίθμητα σύμπλοκα με πολλαπλό μεταλλικό δεσμό, τα περισσότερα εκ των οποίων προκύπτουν από απλές αντιδράσεις αντικατάστασης. Η χρήση υποκαταστατών τύπου  $\pi$  δέκτες, αποτελεί αποδοτικό τρόπο σύνθεσης μονοπυρηνικών συστημάτων τα οποία είτε απομονώνονται σε χαμηλές αποδόσεις είτε δεν προκύπτουν από άλλες συνθετικές προσεγγίσεις.

Είναι κατανοητό πως τα σύμπλοκα με πολλαπλούς μεταλλικούς δεσμούς εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο στα πλαίσια της συνθετικής χημείας<sup>100</sup> όσο και στις πιθανές εφαρμογές τέτοιων μορίων από υλικά με ιδιαίτερες οπτικές ιδιότητες<sup>134</sup>, μέχρι και ενώσεις με βιολογική δραστηριότητα<sup>135</sup>.



**Εικόνα 25.** Σχεδιάγραμμα με μερικές από τις αντιδράσεις οι οποίες εφαρμόζονται σε ενώσεις με τετραπλό μεταλλικό δεσμό και τα παράγωγά τους.

## 2. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του Re (Re-SMMs).

Η μαγνητική μελέτη των ενώσεων με  $4d$  και  $5d$  μέταλλα μετάπτωσης αποτελεί σημαντικό κομμάτι στην κατανόηση των μηχανισμών της μαγνητικής χαλάρωσης και των κβαντικών φαινομένων που τη συνοδεύουν. Τα μέταλλα μετάπτωσης της τέταρτης και πέμπτης σειράς του Περιοδικού Πίνακα αποτελούν ιδανικούς υποψηφίους για την σύνθεση ενώσεων οι οποίες παρουσιάζουν την ιδιότητα του Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου (SMM) για δύο κυρίως λόγους: i) στις ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης  $4d$  και  $5d$  παρατηρούνται ισχυρότερες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους των  $4d$  και  $5d$  τροχιακών σε σχέση με τα τροχιακά των  $3d$  μετάλλων, και ii) τα  $4d$  και  $5d$  χαρακτηρίζονται από μεγάλη ανισοτροπία λόγω της ισχυρής επίδρασης του SOC φαινομένου. Επιπρόσθετα, τα συγκεκριμένα στοιχεία διαθέτουν μεγάλο εύρος οξειδωτικών καταστάσεων και έχουν την τάση να σταθεροποιούν υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες στις ενώσεις τους καθώς και να λαμβάνουν αριθμούς συναρμογής μεγαλύτερους του έξι.

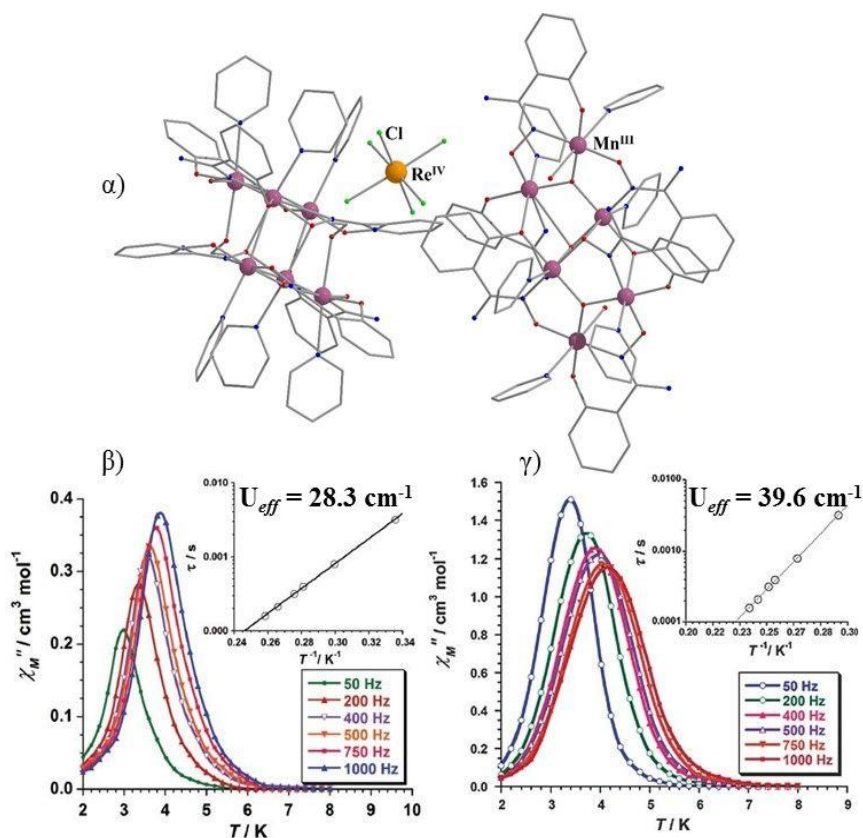
Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των  $4d$  και  $5d$  μετάλλων έχουν οδηγήσει σε αρκετές συνθετικές μεθόδους μοριακών μαγνητικών υλικών εκ των οποίων ξεχωρίζουν δύο. Η πρώτη συνθετική προσέγγιση, συνιστά το συνδυασμό των αρχικών αντιδραστηρίων των μετάλλων με κατάλληλα μόρια-γέφυρες. Η συγκεκριμένη μέθοδος της αυθόρμητης αυτοοργάνωσης (Serendipitous Self-assembly) είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στα  $3d$

συστήματα όπου τα περισσότερα αρχικά αντιδραστήρια είναι υπο την μορφή αλάτων. Αντίθετα, τα περισσότερα αρχικά αντιδραστήρια των  $4d/5d$  μετάλλων είναι υπό τη μορφή πολύ σταθερών συμπλόκων με υποκαταστάτες οι οποίοι αντικαθίστανται με δυσκολία. Στη χημεία συναρμογής των  $4d/5d$  ιόντων, η πιο επιτυχημένη συνθετική μέθοδος είναι η μέθοδος της δομικής μονάδας (Building Block). Η εισαγωγή επιπλέον μεταλλικών ιόντων σε ένα ήδη σχηματισμένο σύμπλοκο, είναι εύκολη όταν το αρχικό αντιδραστήριο/σύμπλοκο φέρει υποκαταστάτες με άτομα δότες έτοιμα να συναρμοστούν και να σχηματίσουν πολυπυρηνικά μόρια. Τα περισσότερα μόρια με  $4d/5d$  μέταλλα μετάπτωσης έχουν συντεθεί με τη δεύτερη συνθετική πορεία και συγκεκριμένα με την χρήση κυανιούχων υποκαταστατών ( $CN^-$ ), λόγω του ελεγχόμενου τρόπου συναρμογής του συγκεκριμένου μορίου όπου ένα μόριο  $CN^-$  αναμένεται να γεφυρώσει μόνο δύο μέταλλα σε σχεδόν γραμμική συμμετρία.

Το ρήνιο πληρεί όλες τις προϋποθέσεις για την σύνθεση  $5d$ -SMMs. Διαθέτει μεγάλο εύρος οξειδωτικών καταστάσεων εκ των οποίων τρεις παραμαγνητικές, τις +2, +3 και +4. Ως μέταλλο μετάπτωσης της  $5^{th}$  σειράς του Περιοδικού Πίνακα διαθέτει μεγαλύτερου μεγέθους  $d$  τροχιακά σε σχέση με τα αντίστοιχα  $4d$  και  $3d$  στοιχεία της ομάδας του και μεγάλη ανισοτροπία. Τα περισσότερα μόρια Re-SMMs περιέχουν ρήνιο στην +4 οξειδωτική βαθμίδα, ενώ τα πιο γνωστά μόρια SMM με  $Re^{II}$  είναι τα παράγωγα του ανιόντος  $fac-[Re^{II}(triphos)(CN)_3]^-$ , όπου  $triphos = 1, 1, 1$ -tris(diphenylphosphinoethyl)methane, της επιστημονικής ομάδας της Dunbar<sup>136</sup>, και μέχρις στιγμής δεν έχουν αναφερθεί ενώσεις του  $Re^{III}$  με την ιδιότητα SMM.

Το κατιόν  $Re^{IV}$ , με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $5d^3$ , χαρακτηρίζεται από μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία εξ αιτίας της επίδρασης του SOC φαινομένου (για το ελεύθερο ιόν  $\lambda \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) με συνέπεια, τις περισσότερες φορές οι ενώσεις του  $Re^{IV}$  να εμφανίζουν μεγάλη τιμή της παραμέτρου Σχάσης Μηδενικού Πεδίου (Zero Field Splitting, ZFS),  $D^{137}$ . Επιπρόσθετα, το μέγεθος των  $5d$  τροχιακών οδηγεί σε μετατόπιση του σπιν προς τα άτομα των υποκαταστατών τα οποία είναι συναρμοσμένα στο μεταλλικό κέντρο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μη-αμελητέων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων τύπου  $Re-X \cdots X-Re$  (όπου  $X = \text{αλογόνο}$ )<sup>138</sup> και  $Re-X \cdots H_2O \cdots X-Re$ <sup>139</sup>. Οι παρατηρήσεις αυτές προήλθαν από την εκτενή μελέτη συμπλόκων τα οποία φέρουν το ανιόν  $[Re^{IV}X_6]^{2-}$  (όπου  $X = F, Cl, Br$  και  $I$ )<sup>140</sup>. Οι διαμοριακές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στο συγκεκριμένο ανιόν επηρεάζονται καθοριστικά από την φύση και το μέγεθος του κατιόντος. Για παράδειγμα, μελέτες στο ανιόν  $[Re^{IV}I_6]^{2-}$  με τα κατιόντα

$\text{Li}^+$  και  $\text{Cs}^+$  έδειξαν πως οι αλληλεπιδράσεις  $\text{Re}-\text{I} \cdots \text{I}-\text{Re}$  ισχυροποιούνται με μείωση του μεγέθους του κατιόντος<sup>140</sup>. Η επιστημονική ομάδα του Brechin, εκμεταλλευόμενη τα παραπάνω ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, συνδύασε τις μονάδες  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{X}_6]^{2-}$  με μόρια  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]\text{-SMMs}$  αντικαθιστώντας τα υπερχλωρικά αντισταθμιστικά ιόντα των συμπλόκων  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{O})_2(\text{H}_2\text{Nsao})_6(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{py} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{O})_2(\text{H}_2\text{Nsao})_6(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{O})_2(\text{H}_2\text{Nsao})_6(\text{py})_6(\text{EtOH})_2]\} \cdot (\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  με το ανιόν  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$  (Εικόνα 26). Η αντικατάσταση αυτή οδήγησε στην αύξηση του ενεργειακού φράγματος για την αναστροφή της μαγνήτισης κατά 25% και 40% αντίστοιχα<sup>141</sup>.



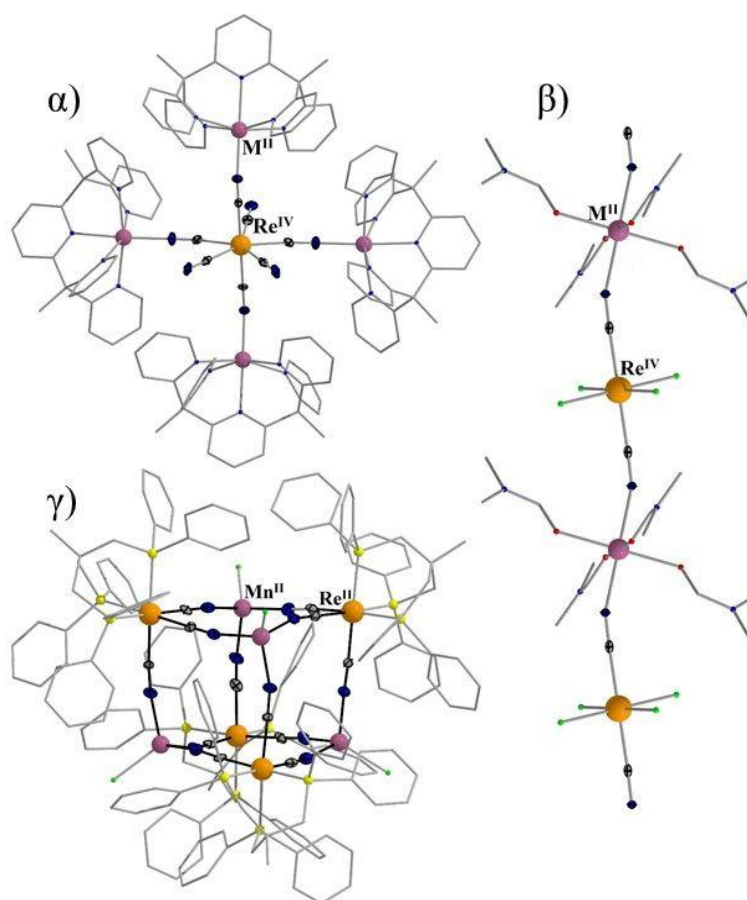
**Εικόνα 26.** Απεικόνιση α) της κρυσταλλογραφικής δομής του συμπλόκου  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{O})_2(\text{H}_2\text{Nsao})_6(\text{py})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{O})_2(\text{H}_2\text{Nsao})_6(\text{py})_6(\text{EtOH})_2]\} \cdot (\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_6)_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , και των διαγραμμάτων με τα σήματα εκτός φάσης στις μετρήσεις μαγνήτισης υπό εναλλασσόμενο εφαρμοζόμενο πεδίο  $ac$ , β) για το σύμπλοκο με  $\text{ClO}_4^-$  ως αντισταθμιστικά ιόντα, και γ) για το ίδιο σύμπλοκο στο οποίο τα υπερχλωρικά ιόντα έχουν αντικατασταθεί από  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ . Παρατίθεται η αύξηση κατά 40%, από  $28.3 \text{ cm}^{-1}$  σε  $39.6 \text{ cm}^{-1}$  της τιμής  $U_{\text{eff}}$  κατά την αντικατάσταση των αντισταθμιστικών ιόντων.

Ο συνδυασμός συμπλόκων της γνωστής οικογένειας των  $[\text{Mn}_6]$ -SMMs με κατιόντα  $\text{Re}^{\text{IV}}$ , αποτελεί το πιο σημαντικό αποτέλεσμα σύνθεσης μοριακών μαγνητικών ενώσεων του  $\text{Re}^{\text{IV}}$  μέσω της δομικής μονάδας  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{X}_6]^{2-}$ . Τα περισσότερα  $\text{Re}(\text{IV})$ -SMMs μόρια, προέρχονται από τη χρήση δομικών μονάδων με κυανιούχους και οξαλάτο υποκαταστάτες.

Οι κυανομεταλλικές μονάδες έχουν αρκετά πλεονεκτήματα στον σχεδιασμό μοριακών μαγνητικών υλικών εφόσον: i) είναι σταθερές σε διάλυμα, ii) η φύση της μαγνητικής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα μεταλλικά ιόντα (σιδηρομαγνητική, αντισιδηρομαγνητική) είναι συνήθως προβλεπόμενη, και iii) καθιστούν δυνατή την πρόβλεψη της δομής των τελικών προϊόντων μέσω της επιλογής των κατάλληλων υποκαταστατών στα αρχικά αντιδραστήρια<sup>142</sup>. Οι ενώσεις με κυανιούχους υποκαταστάτες αποτελούν τις πιο συνήθεις δομικές μονάδες στην χημεία των  $4d$  και  $5d$  μοριακών μαγνητικών μορίων. Συνήθως, ως δομικές μονάδες χρησιμοποιούνται με ένα σύμπλοκο το οποίο φέρει μια ή περισσότερες τερματικές κυανιούχες ομάδες και ένα σύμπλοκο το οποίο φέρει συναρμοσμένα μόρια διαλυτών. Στο διάλυμα της αντίδρασης, το άζωτο των κυανιούχων υποκαταστατών αντικαθιστά τα συναρμοσμένα μόρια διαλυτών στην άλλη μονάδα συνθέτοντας μια πολυπυρηνική ένωση. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η στοχευμένη σύνθεση πληθώρας ενώσεων, στις οποίες αλλάζουν μόνο οι περιφερειακοί υποκαταστάτες των δύο μονάδων. Η πρώτη μονάδα τέτοιου τύπου στην χημεία του ρηνίου αναφέρθηκε το 2003, από την επιστημονική ομάδα του Long και είναι το σύμπλοκο  $(^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Re}^{\text{IV}}(\text{CN})_7]^{143}$ . Η δομική μονάδα  $[\text{Re}^{\text{IV}}(\text{CN})_7]^{3-}$  συνδυάστηκε επιτυχώς με κατιόντα  $3d$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  και  $\text{Cu}$ ) προς την παραγωγή των ενώσεων  $[(\text{PY}5\text{Me}_2)_4\text{M}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}(\text{CN})_7](\text{PF}_6)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{PY}5\text{Me}_2 = 2,6$ -bis(1,1-bis(2-pyridyl)ethyl)pyridine), εκ των οποίων τα σύμπλοκα με  $\text{Mn}^{\text{II}}$  και  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (Εικόνα 27α) εμφανίζουν ιδότητες SMM<sup>144</sup>. Λίγα χρόνια αργότερα, το 2010, η ίδια ομάδα δημοσιεύει την παραμαγνητική δομική μονάδα  $\text{trans-}[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ , καθώς επίσης και τη σύνθεση του συμπλόκου  $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{DMA}$  και της ένωσης συναρμογής 1-D  $\{(\text{DMF})_4\text{M}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{CN})_2\}$  (όπου  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )<sup>145</sup> (Εικόνα 27β). Λόγω της ισχυρής ανισοτροπίας του  $\text{Re}^{\text{IV}}$  κέντρου, όλες οι ενώσεις με τα  $3d$  μέταλλα, εμφανίζουν ιδιότητες Μαγνήτη Μοναδικής Αλυσίδας (Single Chain Magnet, SCM), ενώ το αρχικό αντιδραστήριο  $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{DMA}$  εμφανίζει την μεγαλύτερη, μέχρι στιγμής, τιμή παραμέτρου ZFS, που έχει αναφερθεί για κυανιούχο σύμπλοκο,  $D = 14.4 \text{ cm}^{-1}$ . Την ίδια χρονιά που η επιστημονική ομάδα του Long



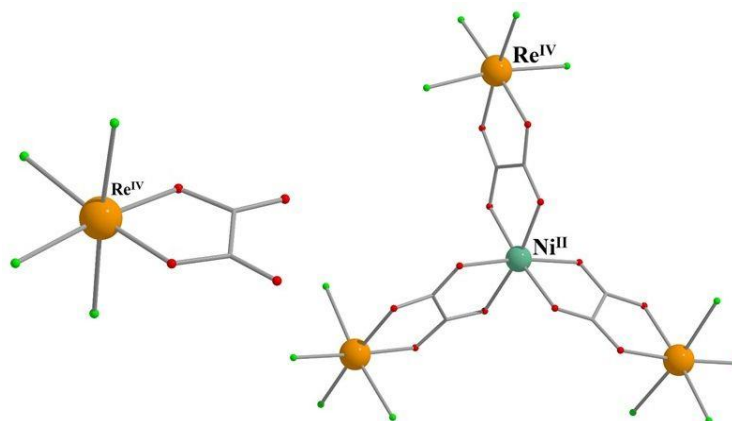
ανέφερε την πρώτη δομική μονάδα του  $\text{Re}^{\text{IV}}$  η οποία περιέχει μόνο κυανικούς υποκαταστάτες ( $(^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Re}^{\text{IV}}(\text{CN})_7]$ ), η επιστημονική ομάδα της Dunbar δημοσιεύει το δομικό και μαγνητικό χαρακτηρισμό της φωσφονικής κυανομεταλλικής δομικής μονάδας του  $\text{Re}^{\text{II}}$ ,  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Re}^{\text{II}}(\text{triphos})(\text{CN})_3]$  (όπου  $\text{triphos} = 1,1,1$ -tris(diphenylphosphinoethyl)methane)<sup>146</sup>. Η αντίδραση της συγκεκριμένης μονάδας με  $3d$  μέταλλα, απέδωσε την οικογένεια συμπλόκων  $[\{\text{M}^{\text{II}}\text{X}\}_4\{\text{Re}^{\text{II}}(\text{triphos})(\text{CN})_3\}_4]$  (όπου  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ , και  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CH}_3\text{O}^-$ )<sup>136</sup>, εκ των οποίων το ανάλογο του μαγγανίου (όταν  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ) εμφάνισε ιδιότητες SMM<sup>147</sup> (Εικόνα 27γ).



**Εικόνα 27.** Οι κρυσταλλογραφικές δομές των συμπλόκων: α)  $[(\text{PY5Me}_2)_4\text{M}^{\text{II}}_4\text{Re}^{\text{IV}}(\text{CN})_7] \cdot (\text{PF}_6)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , β)  $\{(\text{DMF})_4\text{M}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{CN})_2\}$ , και γ)  $[\{\text{M}^{\text{II}}\text{X}\}_4\{\text{Re}^{\text{II}}(\text{triphos})(\text{CN})_3\}_4]$ .

Η υπεροχή των ομολεπτικών (παράδειγμα  $[\text{Re}^{\text{IV}}(\text{CN})_7]^{3-}$ ) και ετερολεπτικών (παράδειγμα  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ ) κυανιούχων δομικών μονάδων, είναι δύσκολο να αμφισβητηθεί στον τομέα του μοριακού μαγνητισμού, πλην ελαχίστων εξαιρέσεων, προερχομένων από το πεδίο των οξαλάτο συμπλόκων του ρηνίου.

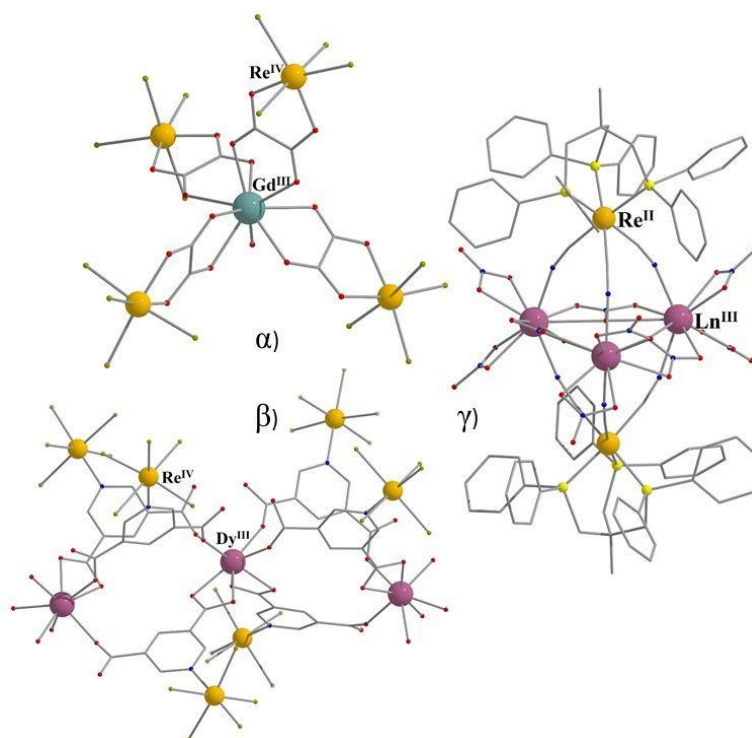
Οι οξαλικοί υποκαταστάτες επιτρέπουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα τα οποία γεφυρώνουν. Τα πιο γνωστά και εκτενώς μελετημένα υλικά είναι τα τρις-οξαλάτο παράγωγα  $3d$  μετάλλων μετάπτωσης  $A[M^{III}M'^{III}(ox)_3]$  (όπου  $A$  = κατιόν,  $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$  και  $M' = Cr, Fe$ ) τα οποία συνδυάζουν αρκετές ενδιαφέρουσες χημικές και φυσικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται στην Επιστήμη των Υλικών ως πολυλειτουργικές μονάδες<sup>148</sup>. Αντίθετα, η χρήση οξαλάτο υποκαταστατών στην χημεία των  $4d$  και  $5d$  μετάλλων είναι ιδιαίτερα περιορισμένη και στο ρήνιο εντοπίζονται μόνο δύο παράγωγα, οι μονο-οξαλάτο  $[Re^{IV}X_4(ox)]^{2-}$  και οι δις-οξαλάτο ενώσεις  $[Re^{IV}X_2(ox)_2]^{2-}$  (όπου  $X = Cl, Br$ ), εκ των οποίων μόνο τα σύμπλοκα με έναν οξαλάτο υποκαταστάτη εμφάνισαν ιδιότητες Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου<sup>159</sup>. Το ανιόν  $[Re^{IV}Cl_4(ox)]^{2-}$  συνετέθη το 1999 με τη μορφή άλατος  $(Ph_4As)_2[Re^{IV}Cl_4(ox)]$ <sup>150</sup> και αργότερα ως  $(^nBu_4N)_2[Re^{IV}Cl_4(ox)]$  (Εικόνα 28) από τους Kremer και Faus<sup>151</sup>. Το κεντρικό κατιόν  $Re^{IV}$  υιοθετεί παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και εμφανίζει μεγάλη τιμή παραμέτρου ZFS,  $D \approx 60 \text{ cm}^{-1}$ . Η μεγάλη ανισοτροπία και η ικανότητα του οξαλάτο υποκαταστάτη να επιτρέπει ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μέταλλα στα οποία συναρμόζεται, καθιστά τη μονάδα  $[Re^{IV}Cl_4(ox)]^{2-}$  ιδανικό υποψήφιο για την σύνθεση ετεροπυρηνικών συμπλόκων με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Πράγματι, στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετά διπυρηνικά  $[M^{II}(dmphen)_2][Re^{IV}Cl_4(ox)]CH_3CN$  (όπου  $M = Mn, Fe, Co, Ni$ , και  $dmphen = 2,9\text{-dimethyl-1,10-phenanthroline}$ )<sup>152</sup>, τριπυρηνικά  $(^nBu_4N)_2\{M^{II}(Him)_2[Re^{IV}Cl_4(ox)]_2\}$  (όπου  $M = Mn, Co, Ni, Cu$ , και  $Him = imidazole$ )<sup>153</sup> και τετραπυρηνικά σύμπλοκα  $(^nBu_4N)_4\{M^{II}[Re^{IV}Cl_4(ox)]_3\}$  (όπου  $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ )<sup>154</sup>. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η παρατήρηση του SMM φαινομένου στο σύμπλοκο  $(^nBu_4N)_4[Ni^{II}[Re^{IV}Cl_4(ox)]_3]$  (Εικόνα 28), του οποίου οι μαγνητικές ιδιότητες αποδίδονται στην ισχυρή ανισοτροπία των κατιόντων ρηνίου<sup>151,155</sup>.



**Εικόνα 28.** (Αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του ανιόντος  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{ox})]^{2-}$ . (Δεξιά) Η κρυσταλλογραφική δομή του ανιονικού μέρους του συμπλόκου  $(^n\text{Bu}_4\text{N})_4\{\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{ox})]_3\}$ .

Η χρήση παραμαγνητικών δομικών μονάδων με οξαλάτο ή κυανικούς υποκαταστάτες για τη σύνθεση όμο- και έτερο- πυρηνικών συμπλόκων, έχει αποφέρει πληθώρα μαγνητικών συστημάτων τα οποία περιέχουν  $3d$ ,  $4d$  ή  $5d$  μέταλλα μετάπτωσης, ή συνδυασμό αυτών. Αναπόφευκτα, το επόμενο βήμα είναι η ένταξη των ισχυρά ανισοτροπικών λανθανιδικών ιόντων στα παραπάνω συστήματα. Στη χημεία του  $\text{Re}^{\text{IV}}$ , ο συνδυασμός της μονάδας  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_4(\text{ox})]^{2-}$  με  $\text{Gd}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , απέφερε το πρώτο σύμπλοκο  $\text{Re}^{\text{IV}}-4f$ , την ένωση  $(^n\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Gd}^{\text{III}}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_4(\text{ox})\}_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}^{156}$  (Εικόνα 29α), ενώ, τρία χρόνια αργότερα, το 2015, ακολούθησε το δεύτερο παράδειγμα  $\text{Re}^{\text{IV}}-4f$  συμπλόκου, το

$(^n\text{Bu}_4\text{N})_9\{\text{Dy}^{\text{III}}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{pydc})]_3[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{Hpydc})]_4[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{H}_2\text{pydc})]\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (όπου 3,5-pyridinedicarboxylic acid)<sup>157</sup> (Εικόνα 29β). Τέλος, η χρήση του συμπλόκου  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Re}^{\text{II}}(\text{triphos})(\text{CN})_3]$  ως δομική μονάδα, απέδωσε την οικογένεια ετεροπυρηνικών μορίων  $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{triphosRe}^{\text{II}}(\text{CN})_3)_2(\text{Ln}(\text{NO}_3)_3)_3] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  (όπου  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Tb}$  και  $\text{Dy}$ )<sup>158</sup>. Τα μόνα από τα παραπάνω σύμπλοκα τα οποία εμφανίζουν συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου είναι τα ανάλογα του  $\text{Tb}$  και  $\text{Dy}$  των ενώσεων  $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{triphosRe}^{\text{II}}(\text{CN})_3)_2(\text{Ln}(\text{NO}_3)_3)_3] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  (Εικόνα 29γ).



**Εικόνα 29.** Οι κρυσταλλογραφικές δομές των συμπλόκων: α)

$(^n\text{Bu}_4\text{N})_5[\text{Gd}^{\text{III}}\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_4(\text{ox})\}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ , β)

$(^n\text{Bu}_4\text{N})_9\{\text{Dy}^{\text{III}}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{pydc})]_3[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{Hpydc})]_4[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{H}_2\text{pydc})]\}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,

και γ)  $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{triphosRe}^{\text{II}}(\text{CN})_3)_2(\text{Ln}(\text{NO}_3)_3)_3]\cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ .

Στον πίνακα 1.5 παρατίθενται τα σύμπλοκα του ρηνίου τα οποία εμφάνισαν το φαινόμενο SMM (ή SCM), καθώς και τα μαγνητικά τους χαρακτηριστικά, ύψος ενεργειακού φράγματος για την αναστροφή της μαγνήτισης,  $U_{\text{eff}}$  ( $\Delta\tau$  για τα SCM), προεκθετικός όρος,  $\tau_0$  και κρίσιμη θερμοκρασία,  $T_B$ . Η κατάταξη έχει γίνει σύμφωνα με την τιμή του ενεργειακού φράγματος χαλάρωσης της μαγνήτισης  $U_{\text{eff}}$  (ή  $\Delta\tau$ ).

**Πίνακας 1.5.** Κατάταξη των συμπλόκων Re-SMMs και Re-SCMs τα οποία συζητήθηκαν στο Υποκεφάλαιο 3. κατά φθίνουσα σειρά ως προς την τιμή ενεργειακού φράγματος χαλάρωσης της μαγνήτισης,  $U_{eff}$  (ή  $\Delta\tau$ ).

	Μοριακός Τύπος	$U_{eff}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\tau$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (s)	T <sub>B</sub> (K)	Παραπομπή
1.	{(DMF) <sub>4</sub> Fe <sup>II</sup> Re <sup>IV</sup> Cl <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> }		56.0	1.0 x 10 <sup>-10</sup>	1.8	(145)
2.	{[Mn <sup>III</sup> <sub>6</sub> (O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> Nsao) <sub>6</sub> (py) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] [Mn <sup>III</sup> <sub>6</sub> (O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> Nsao) <sub>6</sub> (py) <sub>6</sub> (EtOH) <sub>2</sub> ]}·(Re <sup>IV</sup> Cl <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4CH <sub>3</sub> CN·12H <sub>2</sub> O	39.6		2.3 x 10 <sup>-10</sup>	2.6	(141)
3.	[(PY5Me <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Mn <sup>II</sup> Re <sup>IV</sup> (CN) <sub>7</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>5</sub> ·6H <sub>2</sub> O	33.0		2.4 x 10 <sup>-8</sup>	/	(144a)
4.	{(DMF) <sub>4</sub> Mn <sup>II</sup> Re <sup>IV</sup> Cl <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> }		31.0	1.3 x 10 <sup>-10</sup>	1.8	(145)
5.	[Mn <sup>III</sup> <sub>6</sub> (O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> Nsao) <sub>6</sub> (py) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](Re <sup>IV</sup> Cl <sub>6</sub> )·4py·4CH <sub>3</sub> CN·4H <sub>2</sub> O	22.0		4.4 x 10 <sup>-9</sup>	3.0	(141)
6.	{(DMF) <sub>4</sub> Ni <sup>II</sup> Re <sup>IV</sup> Cl <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> }		20.0	1.7 x 10 <sup>-9</sup>	/	(145)
7.	[(PY5Me <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Ni <sup>II</sup> Re <sup>IV</sup> (CN) <sub>7</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>5</sub> ·6H <sub>2</sub> O	17.0		1.4 x 10 <sup>-7</sup>	/	(144b)
8.	{(DMF) <sub>4</sub> Co <sup>II</sup> Re <sup>IV</sup> Cl <sub>4</sub> (CN) <sub>2</sub> }		17.0	2.7 x 10 <sup>-9</sup>	/	(145)
9.	( <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> {Ni <sup>II</sup> [Re <sup>IV</sup> Cl <sub>4</sub> (ox)] <sub>3</sub> }	12.2		3.0 x 10 <sup>-8</sup>	/	(155)
10.	( <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Re <sup>IV</sup> Cl <sub>4</sub> (ox)]	10.0		10 <sup>-6</sup>	/	(149)
11.	[{Mn <sup>II</sup> Cl}] <sub>4</sub> {Re <sup>II</sup> (triphos)(CN) <sub>3</sub> }] <sub>4</sub>	8.8		3.2 x 10 <sup>-7</sup>	0.04	(147)
12.	(Et <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [(triphosRe <sup>II</sup> (CN) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Tb <sup>III</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·4CH <sub>3</sub> CN	8.5		1.5 x 10 <sup>-8</sup>	/	(158)
13.	(Et <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [(triphosRe <sup>II</sup> (CN) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Dy <sup>III</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·4CH <sub>3</sub> CN	2.9		6.0 x 10 <sup>-7</sup>	/	(158)

### 3. Σύμπλοκα του Re(I), Re(III) και του Re(V).

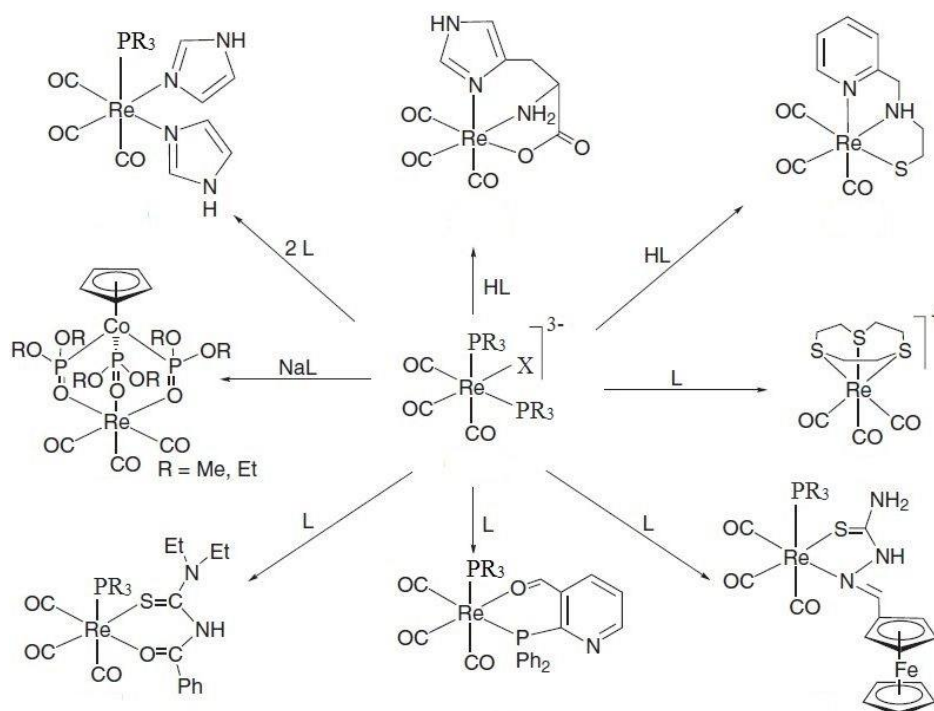
Η χημεία συναρμογής του ρηνίου αποτελεί για τη σύγχρονη επιστημονική κοινότητα ένα πεδίο με ολόένα και αυξανόμενο ενδιαφέρον, καθώς ενώσεις του συγκεκριμένου μετάλλου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη ποικίλων φαινομένων θεμελιώδους γνώσης (δομικές, φυσικοχημικές ιδιότητες και δραστηριότητα του στοιχείου και των ενώσεών του) και σε συνεχώς αναπτυσσόμενους τομείς, όπως του Μοριακού Μαγνητισμού (βλ. Υποκεφάλαιο 2), της σύγχρονης Κατάλυσης, της Κλινικής Χημείας, της Βιοχημείας και των Επιστημών Περιβάλλοντος<sup>159</sup>. Τα σύμπλοκα του ρηνίου λειτουργούν ως καταλύτες για πληθώρα οργανικών αντιδράσεων, όπως αντιδράσεις μετάθεσης και κυκλοπροσθήκης ολεφινών<sup>160,161</sup> και διάσπασης αμινοξέων<sup>162</sup>. Οι πυρηνικές ιδιότητες των ισοτόπων <sup>186</sup>Re και <sup>188</sup>Re καθιστούν τις ραδιενεργές ενώσεις του ρηνίου χρήσιμες ως αντικαρκινικούς ραδιοθεραπευτικούς παράγοντες<sup>163</sup>. Τα δι-αζένιδο και δι-αζωτούχα σύμπλοκα του ρηνίου συμβάλουν καθοριστικά στις διαδικασίες καθήλωσης του αζώτου<sup>164</sup> ενώ η μονάδα Re=O λειτουργεί ως παράγοντας μεταφοράς οξυγόνου<sup>165</sup>. Παρά το γεγονός πως το ρήνιο δεν ανήκει στα βιο-μέταλλα όπως ο σίδηρος και το μολυβδένιο, οι ενώσεις οι οποίες περιέχουν την μονάδα Re=O χρησιμοποιούνται ως μοντέλα μελέτης των αντιδράσεων μεταφοράς οξυγόνου τόσο στον ανθρώπινο οργανισμό όσο και σε άλλες βιολογικές διεργασίες<sup>166</sup>.

Οι συνηθέστερες οξειδωτικές βαθμίδες στις οποίες συναντάται το ρήνιο είναι οι +1, +3, +5 και +7, ενώ αρκετά σπάνια συναντάται το ασταθές Re(VI). Αντίθετα, παρόλο που οι ενώσεις του Re(II) είναι αρκετά σταθερές και η συγκεκριμένη οξειδωτική κατάσταση ευνοείται από μεγάλο φάσμα υποκαταστατών, συναντάται σε μικρότερη συχνότητα σε σχέση με τις +1, +3 και +5 κυρίως εξ αιτίας της δυσκολίας στην οξείδωση και αναγωγή των αρκετά σταθερών +1 και +3 βαθμίδων αντίστοιχα. Εξίσου δύσκολα επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση του Re(IV) καθώς οι περισσότερες ενώσεις είναι ευαίσθητες στην υγρασία με αποτέλεσμα την οξείδωση του μετάλλου προς Re(V). Η +7 οξειδωτική βαθμίδα αποτελεί την κατάσταση στην οποία απομονώνεται το ρήνιο έπειτα από την επεξεργασία του ορυκτού μολυβδαινίτη, και συγκεκριμένα λαμβάνεται υπό την μορφή του υπερρηνικού οξέος, HReO<sub>4</sub> και του άλατος NaReO<sub>4</sub>. Οι συγκεκριμένες δύο ενώσεις του μετάλλου αποτελούν την αφετηρία της σύνθεσης σχεδόν όλων των γνωστών αρχικών αντιδραστηρίων του μετάλλου, με ελάχιστες εξαιρέσεις όπως η ιδιαίτερη χημεία του οξειδίου Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>167</sup>.

Κατά τη βιομηχανική παραγωγή ρηνίου, τα άερια  $\text{Re}_2\text{O}_7$  εκπλένονται με νερό ή με υδροξείδιο του νατρίου προς απομόνωση των  $\text{HReO}_4$  και  $\text{NaReO}_4$  αντίστοιχα. Η κατάσταση και ο πολύ σταθερός δομικός πυρήνας  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , δυσκολεύει τη χρήση του οξειδίου αυτού ως πρώτη ύλη για την διερεύνηση της χημείας του ρηνίου, σε σχέση με τα παράγωγα του ανιόντος  $[\text{ReO}_4]^-$ . Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ένωση  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  η οποία σηματοδοτεί την έναρξη της οργανομεταλλικής χημείας του στοιχείου. Το 1941 οι Γερμανοί Hieber και Fuchs, απομόνωσαν με επιτυχία την πρώτη καρβονυλική ένωση του ρηνίου,  $[\text{Re}^{\text{V}}_2(\text{CO})_{10}]$  κατά την αναγωγή της ένωσης  $\text{Re}_2\text{O}_7$  με ροή αέριου μονοξειδίου του άνθρακα<sup>168</sup>. Μέχρις στιγμής ο αποδοτικότερος τρόπος απομόνωσης του μορίου  $[\text{Re}^{\text{V}}_2(\text{CO})_{10}]$ , είναι η κατεργασία του άλατος  $(\text{NH}_4)[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$  με τον υδρίτη (*i*- $\text{Bu}_2\text{AlH}$ )<sub>2</sub> (Diisobutylaluminium Hydride, DIBAL) υπό πίεση μονοξειδίου του άνθρακα 1 atm<sup>169</sup>. Η οργανομεταλλική χημεία του ρηνίου παρέμεινε ανεξερεύνητη για αρκετές δεκαετίες εξαιτίας του γεγονότος πως το λευκό στερεό  $[\text{Re}^{\text{V}}_2(\text{CO})_{10}]$  αποτελεί δομικό ανάλογο των ήδη γνωστών ενώσεων  $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$  (όπου  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}$ ). Όταν όμως η επιστημονική κοινότητα προσπάθησε να αξιοποιήσει τις γνώσεις της οργανομεταλλικής χημείας του μαγγανίου πάνω στην ένωση  $[\text{Re}^{\text{V}}_2(\text{CO})_{10}]$ , διαπιστώθηκε πως τα αποτελέσματα άνοιγαν νέους ορίζοντες κυρίως στους τομείς της κατάλυσης και της φαρμακευτικής χημείας, με αποκορύφωμα τον πρωταγωνιστικό ρόλο του ρηνίου στον τομέα της Βιοοργανομεταλλικής Χημείας<sup>170</sup>. Ανάμεσα στα αναρίθμητα οργανομεταλλικά σύμπλοκα του ρηνίου, ξεχωρίζει με διαφορά η μεγάλη οικογένεια των *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3]^{2-}$  παραγώγων<sup>171</sup>. Ο πυρήνας  $\text{Re}(\text{CO})_3$  είναι χημικά σταθερός και συμβατός σχεδόν με οποιοδήποτε τύπου υποκαταστάτη επιτρέποντας τον έλεγχο των παραγόμενων προϊόντων καθώς και των ιδιοτήτων τους. Ο κατάλληλος σχεδιασμός των υποκαταστατών έχει ως αποτέλεσμα τα τρικαρβονυλικά παράγωγα να βρίσκουν εφαρμογή τόσο σε τομείς ακαδημαϊκού ενδιαφέροντος-τα συγκεκριμένα σύμπλοκα συντέλεσαν στη διερεύνηση και ανάπτυξη της υδατικής χημείας των καρβονυλικών ενώσεων του ρηνίου<sup>159</sup>, καθώς επίσης αποτελούν ιδανική δομική μονάδα για την ανάπτυξη υπερ-μοριακών δικτύων<sup>172</sup>-όσο και σε τομείς τεχνολογικού ενδιαφέροντος, σε συστήματα φωτοκαταλυτικής μείωσης του  $\text{CO}_2$  της ατμόσφαιρας<sup>173</sup>, ως μονάδες εκπομπής σε οπτικές συσκευές<sup>174</sup> και ως χρωστικές σε φωτοβολταϊκά<sup>175</sup>. Παρόλα αυτά, ίσως η πιο σημαντική εφαρμογή των τρικαρβονυλικών αναλόγων του  $\text{Re}(\text{I})$  είναι η ανάπτυξη καινοτόμων μορίων με αντικαρκινικές ιδιότητες. Οι ενώσεις τύπου *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3]^{2-}$ , χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερες οπτικές ιδιότητες, με υψηλές

κβαντικές αποδόσεις, οι οποίες μπορούν να ελεγχθούν με χρήση κατάλληλων υποκαταστατών, διευκολύνοντας κατά πολύ την παρατήρηση της κυτταρικής κατανομής και του μηχανισμού δράσης τους. Επιπρόσθετα, η αντικατάσταση του μεταλλικού κέντρου με τα ραδιενεργά ισότοπα  $^{186}\text{Re}$  και  $^{188}\text{Re}$ , οδηγεί σε πληθώρα συμπλόκων που φέρουν τα παραπάνω πλεονεκτήματα και επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παράγοντες ραδιο-απεικόνισης και θεραπείας<sup>176</sup>. Η πλειοψηφία των συμπλόκων  $\text{fac-}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3]^{2-}$  εμπεριέχει υποκαταστάτες με άτομα οξυγόνου, αζώτου ή θείου στις θέσεις συναρμογής, προσομοιάζοντας την υποκατάσταση που λαμβάνει χώρα σε βιολογικά συστήματα. Η πιο επιτυχημένη μέθοδος σύνθεσης βιομιμητικών συμπλόκων αποτελεί η χρήση των ενώσεων  $\text{fac-}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{X}(\text{PR}_3)_2]^{3-}$  (όπου  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ή μόρια διαλύτη, και  $\text{PR}_3$  = τριυποκατεστημένες ενώσεις φωσφινών) ως αρχικά αντιδραστήρια. Η ευέλικτη μονάδα  $\text{fac-}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3]^{2-}$  διατηρεί τον καρβονυλικό πυρήνα ανέπαφο και ταυτόχρονα επιτρέπει τη συναρμογή οποιουδήποτε είδους υποκαταστάτη δυσκολεύοντας το σχεδιασμό αντιδράσεων. Οι ενώσεις τύπου  $\text{fac-}[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{X}(\text{PR}_3)_2]^{3-}$  λύνουν το πρόβλημα καθώς το ισχυρό *trans* αποτέλεσμα των CO μορίων σε συνδυασμό με τις στερεοχημικές ιδιότητες των τριυποκατεστημένων φωσφινών οδηγούν σε επιλεκτική αντικατάσταση του αλογόνου από το νέο υποκαταστάτη, ενώ ταυτόχρονα σε περίπτωση που χρειάζεται επιπλέον υποκατάσταση, οι δύο θέσεις των φωσφινών είναι ισοδύναμες<sup>177</sup> (Εικόνα 30).

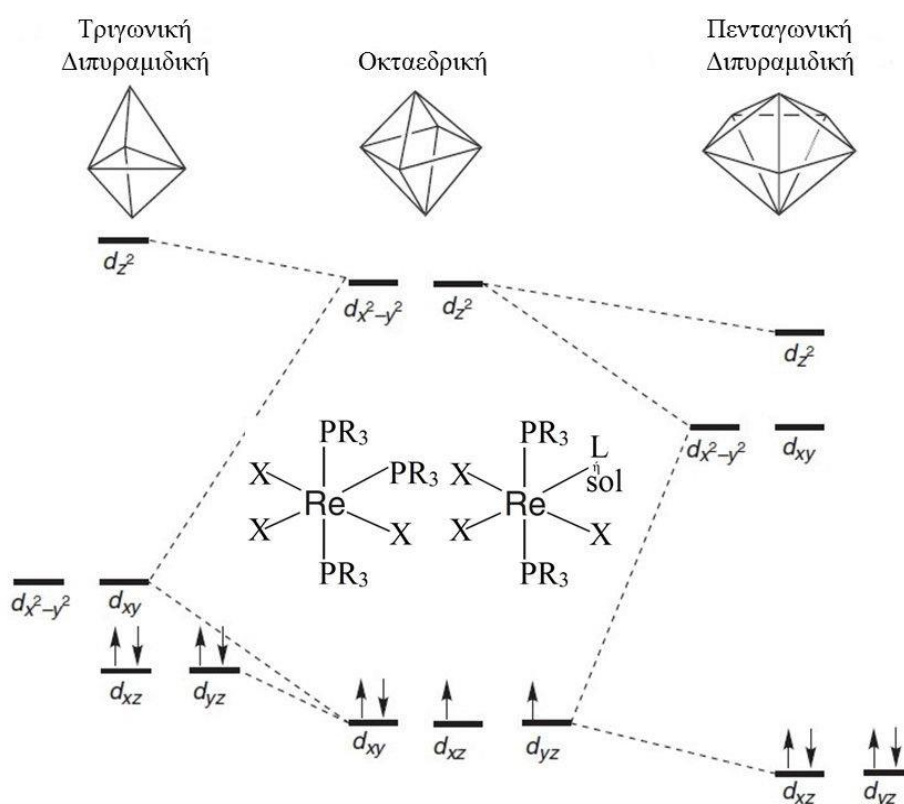




**Εικόνα 30.** Σχεδιάγραμμα αντιδράσεων ανταλλαγής υποκαταστατών της μονάδας *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{X}(\text{PR}_3)_2]^{3-}$  με διάφορων τύπων υποκαταστάτες.

Η χρήση αλογόνων ή μορίων διαλύτη στις ενώσεις *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{X}(\text{PR}_3)_2]^{3-}$  προέκυψε έπειτα από διεξοδική μελέτη του πολύ σταθερού καρβονυλικού πυρήνα και επιτρέπει τον έλεγχο τόσο των ιδιοτήτων των συγκεκριμένων ενώσεων, όπως η διαλυτότητα, όσο και των συνθηκών της αντίδρασης, όπως το pH. Αντίθετα, η χρήση υποκατεστημένων φωσφινών αποτελεί την πιο δοκιμασμένη μέθοδο στη χημεία του ρηνίου και κυρίως στη χημεία του  $\text{Re}(\text{III})$  και  $\text{Re}(\text{V})$ . Παρά το γεγονός πως τα μόρια  $\text{PR}_3$  εμφανίζουν κακή συμβατότητα με διάφορα βιολογικά συστήματα, οι φωσφινικοί υποκαταστάτες αντικαθίστανται από πολικούς διαλύτες, σε ήπιες συνθήκες, πιο γρήγορα σε σχέση με οργανικούς υποκαταστάτες που φέρουν άτομα O, N και S ως ομάδες συναρμογής, με αποτέλεσμα το μέρος του συμπλόκου το οποίο φέρει τη βιολογική δραστηριότητα να παραμένει ανέπαφο. Επίσης, η παρατήρηση πως οι φωσφινικοί υποκαταστάτες αντικαθιστούν εύκολα το οξυγόνο της ομάδας  $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ , επιτρέποντας τον έλεγχο της οξείδωσης και της αναγωγής του μεταλλικού κέντρου, οδήγησε στην σύνθεση και μελέτη πληθώρας ενώσεων του  $\text{Re}(\text{III})$ . Η αναγωγή της μονάδας  $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$  από υποκατεστημένες φωσφίνες σε διαλύματα  $\text{HX}$  ( $\text{X}$  = αλογόνα) οδηγεί στην παραγωγή των συμπλόκων τύπου *mer*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{X}_3(\text{PR}_3)_3]$  και  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{X}_3(\text{PR}_3)_2(\text{L} \text{ ή } \text{sol})]$  (όπου  $\text{L}$  = μόρια υποκαταστάτη, και  $\text{sol}$  = μόρια διαλύτη), τα οποία αποτελούν τις πιο διεξοδικά

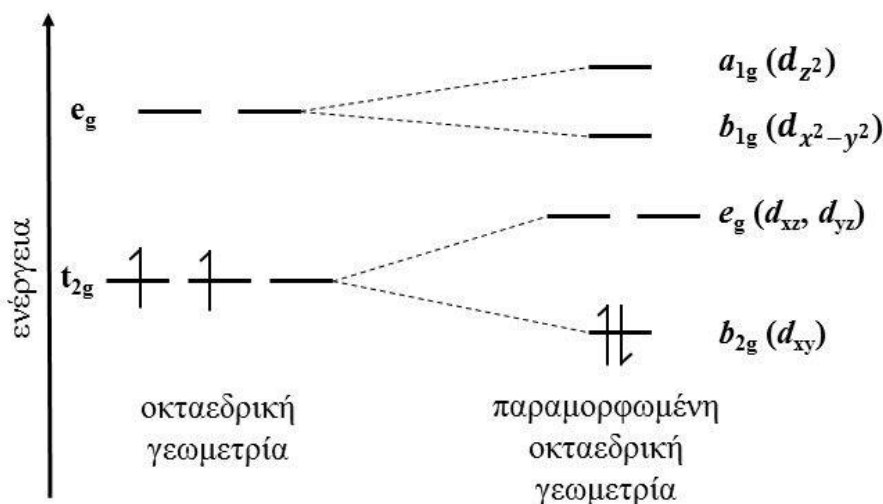
μελετημένες οικογένειες συμπλόκων του  $\text{Re(III)}$ <sup>159</sup>. Η σύσταση του εκάστοτε συμπλόκου καθορίζεται κυρίως από τις στερικές απαιτήσεις των φωσφινικών υποκαταστατών και συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί πως οι ογκώδεις φωσφίνες όπως η τριφαίνυλο φωσφίνη ( $\text{PPh}_3$ ) οδηγούν στον σχηματισμό συμπλόκων τύπου  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{X}_3(\text{PR}_3)_2(\text{L} \text{ ή } \text{sol})]$ , ενώ τα μικρότερα μόρια όπως τα  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PMePh}_2$ ,  $\text{P}(\text{OEt})_3$  οδηγούν στον σχηματισμό ενώσεων  $\text{mer-}[\text{Re}^{\text{III}}\text{X}_3(\text{PR}_3)_3]$ . Ο παραμαγνητικός χαρακτήρας των ενώσεων αυτών προέρχεται από την παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης στην οποία σταθεροποιείται το μεταλλικό ιόν. Το κατιόν  $\text{Re(III)}$  με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $d^4$  έχει διαμαγνητικό χαρακτήρα όταν ο αριθμός συναρμογής είναι 5 ή 7 εξαιτίας της ενεργειακήςσχάσης των τροχιακών στην τριγωνική διπυραμιδική και στην πενταγωνική διπυραμιδική γεωμετρία αντίστοιχα (Εικόνα 31). Τα παραπάνω οκταεδρικά μονοπυρηνικά σύμπλοκα αποτελούν τα αρχικά αντιδραστήρια για σχεδόν όλα τα παραμαγνητικά σύμπλοκα του  $\text{Re(III)}$ . Επιπρόσθετα, η σταθερότητα των ενώσεων αυτών σε θερμοκρασία δωματίου και το γεγονός πως υδρολύονται δύσκολα, τις καθιστά ιδανικούς υποψηφίους για ιατρικές εφαρμογές, όπως σε τεχνικές μοριακής απεικόνισης και ραδιοφαρμακευτικής χημείας<sup>178</sup>.



**Εικόνα 31.** Σχεδιάγραμμα του παραμαγνητικού και διαμαγνητικού χαρακτήρα του  $\text{Re(III)}$  εξ αιτίας της σχάσης των τροχιακών σε οκταεδρική γεωμετρία συναρμογής,

όπως στις ενώσεις  $mer-[Re^{III}X_3(PR_3)_3]$  και  $[Re^{III}X_3(PR_3)_2(L \text{ ή } sol)]$ , σε τριγωνική διπυραμιδική και σε πενταγωνική διπυραμιδική γεωμετρία ένταξης.

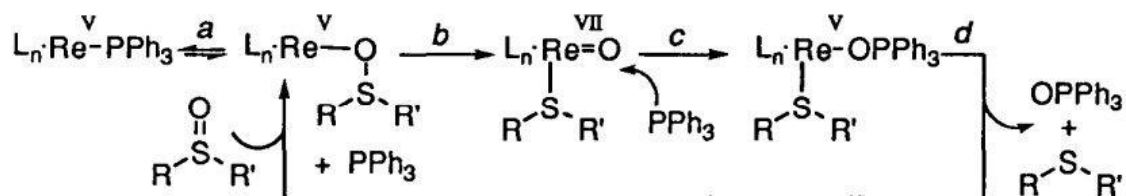
Η +3 βαθμίδα του ρηνίου σταθεροποιείται από ευρύ φάσμα υποκαταστατών και τα περισσότερα σύμπλοκα του  $Re(III)$  προέρχονται από συνθετικές πορείες με ήπιες συνθήκες και υψηλές αποδόσεις. Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής του  $Re(III)$  είναι αρκετά μεγαλύτερα σε σύγκριση με τις υπόλοιπες παραμαγνητικές οξειδωτικές καταστάσεις του στοιχείου, +2 και +4. Αναπόφευκτα, η χημεία του  $Re(III)$  περιλαμβάνει αναρίθμητες ενώσεις συναρμογής και αποτελεί την δεύτερη μεγαλύτερη οικογένεια συμπλόκων του στοιχείου. Μακράν, ο μεγαλύτερος αριθμός δομικά χαρακτηρισμένων συμπλόκων του ρηνίου, εμπεριέχει το μέταλλο στην +5 οξειδωτική κατάσταση. Το γεγονός αυτό οφείλεται αφενός στην υψηλή σταθερότητα των πυρήνων  $Re(V)$  – όξο, -νιρίδο και -ιμίδο από ποικίλα συστήματα υποκαταστατών, αφετέρου στη χρήση των περισσότερων ενώσεων του  $Re(V)$  ως μη-ραδιενεργά μοντέλα για την ανάπτυξη ραδιοφαρμακευτικών μορίων του τεχνητίου. Η επικράτηση των  $O^{2-}$ ,  $N^{3-}$  και  $NR^{2-}$  υποκαταστατών μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός πως οι συγκεκριμένου τύπου υποκαταστάτες είναι ισχυροί  $\pi$  δότες και σταθεροποιούν υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες. Επιπρόσθετα, το *trans* αποτέλεσμα των υποκαταστατών συχνά οδηγεί σε εξα-ενταγμένα σύμπλοκα με ισχυρή τετραγωνική παραμόρφωση. Ανάλυση της ηλεκτρονιακής δομής ενώσεων οι οποίες περιέχουν τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες, έδειξε πως οι δεσμοί  $ReO$ ,  $ReN$  και  $ReNR$  είναι πολλαπλοί<sup>179</sup>. Οι  $\sigma$  και  $\pi$  συνεισφορές είναι πολωμένες προς το οξυγόνο, ενώ συχνά ο λιγότερο πολωμένος δεσμός με το άζωτο θεωρείται ως τριπλός και ο δεσμός με το ιμιδικό άζωτο ως διπλός. Οι πολλαπλοί δεσμοί προκαλούν περαιτέρω παραμόρφωση στην γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου, αλλάζοντας την ενεργειακή κατανομή των τροχιακών, με αποτέλεσμα την σταθεροποίηση του  $b_{2g}$  τροχιακού ( $d_{xy}$  τροχιακό) και τη σύζευξη των δύο ηλεκτρονίων του  $Re(V)$  ( $d^2$  διαμόρφωση), δικαιολογώντας το διαμαγνητικό χαρακτήρα των ενώσεων αυτών<sup>180</sup> (Εικόνα 32).



**Εικόνα 32.** Σχεδιάγραμμα της αλλαγής της ενεργειακής σχάσης των  $d$  τροχιακών όταν παραμορφώνεται η γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου από την παρουσία  $\text{Re}=\text{O}$ ,  $\text{R}\equiv\text{N}$  ή  $\text{Re}=\text{NR}$  πολλαπλών δεσμών.

Τα περισσότερα σύμπλοκα της χημείας του  $\text{Re(V)}$  προέρχονται από αρχικά αντιδραστήρια τα οποία φέρουν τους χαρακτηριστικούς πολλαπλούς δεσμούς –όξο, -νιτρίδο και –ιμίδο ομάδων, όπως τα  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]$ ,  $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_4]_2$ ,  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{NCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{py})_4]$  και  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ . Ξεχωριστή αναφορά αξίζουν οι ενώσεις  $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  και  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ . Παρά το γεγονός ότι τα όξο-σύμπλοκα του  $\text{Re(V)}$  με τεταρτοταγείς φωσφίνες είναι γνωστά εδώ και πολλές δεκατίες, εξακολουθούν να αποτελούν τα καλύτερα αρχικά αντιδραστήρια στην συγκεκριμένη χημεία. Ειδικότερα, το σύμπλοκο  $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  αποτελεί το πρώτο όξο- $\text{Re(V)}$  σύμπλοκο που απομονώθηκε και χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση όλων των υπόλοιπων αρχικών αντιδραστηρίων. Η ένωση  $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  παράγεται με αναγωγή του πυρήνα  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$  σε  $\text{HCl}$  υπό την παρουσία περίσσειας τριφαινυλο-φωσφίνης και αποτελεί μια από τις ελάχιστες ενώσεις του  $\text{Re(V)}$  η οποία απομονώνεται σε πολύ υψηλές αποδόσεις με την συγκεκριμένη μέθοδο. Ο χλώρο υποκαταστάτης σε  $\text{trans}$  θέση ως προς το οξυγόνο αντικαθίσταται πρώτος σε αντιδράσεις ανταλλαγής υποκαταστατών<sup>181</sup>, ενώ η ανάδευση υπό θέρμανση του συμπλόκου σε διαλύματα αλκοολών οδηγεί σε ενώσεις τύπου  $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}-2\text{OR}(\text{PPh}_3)_2]$  με σχεδόν ποσοτικές αποδόσεις<sup>182</sup>. Η μέθοδος αυτή αποτελεί έναν αποδοτικό, ευέλικτο και ελεγχόμενο τρόπο σύνθεσης ενώσεων  $\text{Re(V)}$  με συγκεκριμένη διαλυτότητα. Η αντίδραση του μορίου με διμέθυλο σουλφοξείδιο (dimethyl sulfoxide,

DMSO) προς την παραγωγή συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})]$  και οξειδίου της τριφαινύλο-φωσφίνης,  $\text{OPPh}_3$ <sup>183</sup>, αποτελεί τη σημαντικότερη συμβολή της ένωσης  $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  στην χημεία του  $\text{Re}(\text{V})$ . Στη συγκεκριμένη αντίδραση παρατηρήθηκε πως και τα δύο σύμπλοκα λειτουργούν ως καταλύτης μεταφοράς οξυγόνου από το DMSO στο  $\text{OPPh}_3$ . Η καταλυόμενη αναγωγή σουλφοξειδίων από ενώσεις του ρηνίου ξεκίνησε με αφορμή την παραπάνω αντίδραση και μελετήθηκε σε πληθώρα σουλφοξειδικών αναλόγων συμπεριλαμβανομένων και διάφορων λειτουργικών οργανικών ομάδων με βιολογικό ενδιαφέρον<sup>184</sup> (Εικόνα 33). Επιπρόσθετα, η ένωση  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})]$  αποτελεί εξαιρετικό αρχικό αντιδραστήριο στην χημεία του  $\text{Re}(\text{V})$  με ιδιαίτερη εφαρμογή στη σύνθεση ισοκυανικών αναλόγων, καθώς οι ομάδες  $\text{OPPh}_3$  και  $\text{Me}_2\text{S}$  αντικαθίσταται ευκολότερα σε σχέση με τις ομάδες  $\text{PPh}_3$  του  $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .



**Εικόνα 33.** Ο προτεινόμενος μηχανισμός της καταλυτικής αναγωγής σουλφοξειδίων από την ένωση  $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , (όπου  $\text{L}_n$  = το μέρος  $\text{OCl}_3\text{PPh}_3^{5-}$  του συμπλόκου)<sup>184a</sup>.

Η καταλυτική ιδιότητα του μορίου  $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)]$  στις αντιδράσεις μεταφοράς οξυγόνου οδήγησε στην οικογένεια ιμιδο- συμπλόκων,  $\text{Re}=\text{NR}$ . Τα ανιόντα των ιμιδικών υποκαταστατών,  $\text{NR}^{2-}$  αντικαθιστούν τις ισοηλεκτρονιακές  $\text{O}^{2-}$  ομάδες και σταθεροποιούν υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις. Η κινητήρια δύναμη στις αντιδράσεις με ιμιδικούς υποκαταστάτες είναι η μεταφορά οξυγόνου από το άτομο του ρηνίου σε κατάλληλο μόριο δέκτη όπως  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  ή  $\text{OPPh}_3$ <sup>185</sup>. Η αντικατάσταση της ομάδας  $\text{Re}=\text{O}$  προς την δημιουργία του πυρήνα  $\text{Re}=\text{NR}$  επιτρέπει τον έλεγχο τόσο της δομής όσο και των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Τα ιμιδο- σύμπλοκα του  $\text{Re}(\text{V})$  βρίσκουν εφαρμογή στην πυρηνική ιατρική ως μη-ραδιενεργά μοντέλα του  $\text{Tc}$ , εφόσον με το κατάλληλο οργανικό μέρος του υποκαταστάτη μπορούν να επιτευχθούν οι επιθυμητές βιολογικές ιδιότητες του ραδιο-φαρμακευτικού προϊόντος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι αντιδράσεις του συμπλόκου  $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  με N- υποκατεστημένες ακέτυλο-άρυλο-υδραζίνες, προς

σχηματισμό ενώσεων του ρηνίου τα οποία φέρουν ανάλογα της γλυκίνης και της κυτταροτοξικής ένωσης χλωραμβουκίλη<sup>186</sup> (chlorambucil, συνηθέστερη εμπορική ονομασία : leyperan). Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνικής είναι πως τα βιοδραστικά μόρια της γλυκίνης και της χλωραμβουκίλης αποτελούν λειτουργικές ομάδες των υδραζινών, με αποτέλεσμα οι ιδιότητες του συμπλόκου, όπως η διαλυτότητα, το φορτίο και το μέγεθος, να καθορίζονται από τις λειτουργικές ομάδες χωρίς να επηρεάζεται η συναρμογή στο μεταλλικό κέντρο. Αντίθετα, εφόσον το υδραζινικό μέρος παράσταται σε όλα τα ανάλογα, αναπόφευκτα το ραδιο-φαρμακευτικό προϊόν θα φέρει τις αντενδείξεις των υδραζινικών παραγώγων, όπως η επίδραση τους στο κεντρικό νευρικό σύστημα, στα νεφρά και στο συκώτι. Η σύνθεση συμπλόκων όπου βιοδραστικά μόρια όπως αμινοξέα ή/και μικρά πεπτίδια συναρμόζονται απευθείας στο μεταλλικό κέντρο μπορούν να αποτελέσουν ενώσεις με υψηλή βιοσυμβατότητα και δραστικότητα χωρίς τη χρήση μορίων-φορέων όπως οι υδραζίνες. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ελάχιστες αναφορές στη βιβλιογραφία όξο-Re(V) συμπλόκων με αμινοξέα. Οι αντιδράσεις των περισσότερων αρχικών αντιδραστηρίων του Re(V) οδηγούν σε πολυμερικές προσμίξεις δυσκολεύοντας τόσο το χαρακτηρισμό όσο και την περαιτέρω επεξεργασία των παραγόμενων προϊόντων. Τα σύμπλοκα με φυσικά αμινοξέα τα οποία έχουν αναφερθεί έως σήμερα αφορούν όξο-ενώσεις με ιστιδίνη και μεθειονίνη και προέρχονται από αντιδράσεις ανταλλαγής υποκαταστατών του *trans*-[Re<sup>V</sup>OC<sub>l</sub><sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)]<sup>187</sup>.

## Βιβλιογραφία

- (1) van Vleck J. H. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, **1932** Oxford Press.
- (2) Khan, O. *Molecular Magnetism*, **1993**, Wiley-VCH Publisher, New York.
- (3) Gatteschi D.; Sessoli R.; Villain J.; *Molecular Nanomagnets*, **2006**, Oxford Press.
- (4) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873.
- (5) Lis, T. *Acta Cryst. B*, **1980**, 36, 2042.
- (6) Weinland R. F.; Fischer G.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1921**, 120, 161.
- (7) (a) Sessoli R.; Gatteschi D.; Caneschi A.; Novak M. A.; *Nature*, **1993**, 365, 141. (b) Sessoli R.; Tsai H.-L.; Schake A. R.; Wang S.; Vincent J. B.; Folting K.; Gatteschi D.; Christou G.; Hendrickson D. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993** 115, 1804.
- (8) Neese, F.; Pantazis D. A. *Faraday Discuss.* **2011**, 148, 229.
- (9) (a) Fernandez J. F.; Luis F.; Bartolome J.; *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 5659. (b) Friedman J. R.; Sarachik M. P.; Tejada J.; Ziolo R.; *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 3830.
- (10) Gatteschi D.; *Nature*. **1999**, 401, 13.
- (11) Bokacheva L.; Kent A. D.; Walters M. A.; *Polyhedron*, **2001**, 20, 1717.
- (12) Wernsdorfer W.; Bhaduri S.; Tiron R.; Hendrickson D. N.; Christou G.; *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89.
- (13) Hendrickson D. N.; Christou G.; Ishimoto H.; Yoo J.; Brechin E. K.; Yamaguchi A.; Rumberger E. M.; Aubin S. M. J.; Sun Z. M.; Aromy G.; *Polyhedron*, **2001**, 20, 1479.
- (14) Leuenberger M. N.; Loss D.; *Nature*, **2001**, 410, 789.
- (15) Loth S.; Baumann S.; Lutz C. P.; Eigler D. M.; Heinrich A. J.; *Science*, **2012**, 335, 196.
- (16) Li T.; Patz A.; Mouchliadis L.; Yan J.; Lograsso T. A.; Perakis I. E.; Wang J.; *Nature*, **2013**, 496, 69.
- (17) Milios, C. J.; Winpenny, R. E. P. *Struct. Bonding* (Berlin), **2015**, 164, 1.

- (18) Aromi, G.; Brechin, E. K. *Struct. Bonding* (Berlin, Ger.) **2006**, 122, 1.
- (19) Lampropoulos C.; Murugesu M.; Harter A. G.; Wernsdorfer W.; Hill S.; Dalal N. S.; Reyes A. P.; Kuhns P. L.; Abboud K. A.; Christou G.; *Inorgan. Chem.* **2013**, 52, 258.
- (20) Nakano M.; Oshio H.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3239.
- (21) Bagai R.; Christou G.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 1011.
- (22) Espín J.; Zarzuela R.; Statuto N.; Jordi Juanhuix J.; MasPOCH D.; Imaz I.; Chudnovsky E.; Tejada J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9065.
- (23) Parois P.; Moggach S. A.; Benitez J. S.; Kamenev K. V.; Lennie A. R.; Warren J. E.; Brechin E. K.; Parsons S.; Murrie M.; *Chem. Comm.* **2010**, 46, 1881.
- (24) (a) Accorsi S.; Barra A. L.; Caneschi A.; Chastanet G.; Cornia A.; Fabretti A. C.; Gatteschi D.; Mortalo C.; Olivieri E.; Parenti F.; Rosa P.; Sessoli R.; Sorace L.; Wernsdorfer W.; Zobbi L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4742. (b) Bernot K.; Bogani L.; Caneschi A.; Gatteschi D.; Sessoli R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7947.
- (25) Ishikawa N.; Sugita M.; Ishikawa T.; Koshihara S. Y.; Kaizu Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694.
- (26) Liu J. L.; Yuan K.; Leng J. D.; Ungur L.; Wernsdorfer W.; Guo F. S.; Chibotaru L. F.; Tong M. L.; *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 8538.
- (27) (a) Jiang S. D.; Wang B. W.; Sun H. L.; Wang Z. M.; Gao S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4730. (b) Jiang S. D.; Liu S. S.; Zhou L. N.; Wang B. W.; Wang Z. M.; Gao S.; *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 3079.
- (28) (a) Coutinho J. T.; Antunes M. A.; Pereira L. C. J.; Bolvin H.; Marcalo J.; Mazzanti M.; Almeida M.; *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13568. (b) Moro F.; Mills D. P.; Liddle S. T.; Van Slageren J.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 3430. (c) Rinehart J. D.; Long J. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 12558. (d) Monreal M. J.; Wright R. J.; Morris D. E.; Scott B. L.; Golden J. T.; Power P. P.; Kiplinger J. L.; *Organometallics.*, **2013**, 32, 1423.
- (29) (a) Rinehart J. D.; Bartlett B. M.; Kozimor S. A.; Long J. R.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2008**, 361, 3534. (b) Rinehart J. D.; Fang M.; Evans W. J.; Long J. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 14236. (c) Rinehart J. D.; Fang M.; Evans W. J.; Long J. R.; *Nat. Chem.*, **2011**, 3, 538. (d) Cremades E.; Gomez-Coca S.; Aravena D.;



- Alvarez S.; Ruiz E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 10532. (e) Rajeshkumar T.; Rajaraman G.; *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7856.
- (30) (a) Eppley H. J.; Tsai H.-L.; de Vries N.; Folting K.; Christou G.; Hendrichson D. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 301. (b) Aubin S. M. J.; Spagna S.; Eppley H. J.; Sager R. E.; Christou G.; Hendrichson D. N.; *Chem. Commun.* **1998**, 803. (c) Aubin S. M. J.; Sun Z.; Pardi L.; Krzystek J.; Folting K.; Brunel L.-C.; Rheingold A. L.; Christou G.; Hendrichson D. N.; *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5329. (d) Soler M.; Chandra S. K.; Ruiz D.; Davidson E. R.; Hendrichson D. N.; Christou G. *Chem. Commun.* **2000**, 2417. (e) Boskovic C.; Pink M.; Huffman J. C.; Hendrichson D. N.; Christou G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9914. (f) Christou G.; Gatteschi D.; Hendrichson D. N.; Sessoli R. *MRS Bull.* **2000**, 25, 66.
- (31) Milios C. J.; Vinslava A.; Wernsdorfer W.; Moggach S.; Parsons S.; Perlepes S. P.; Christou G.; Brechin E. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2754.
- (32) Castro S. L.; Sun Z.; Grant C. M.; Bollinger J. C.; Hendrichson D. N.; Christou G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2365.
- (33) Sangregorio C.; Ohm T.; Paulsen C.; Sessoli R.; Gatteschi D.; *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 4645.
- (34) Mirebeau I.; Hennion M.; Casalta H.; Andres H.; Güdel H.U.; Irodova A. V.; Caneschi A.; *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 628.
- (35) Barra A. L.; Gatteschi D.; Sessoli R.; *Phys. Rev. B.* **1997**, 56, 8192.
- (36) Aubin S. M. J.; Sun Z. M.; Eppley H. J.; Rumberger E.; M.; Guzei I. A.; Folting K.; Gantzel P. K.; Rheingold A. L.; Christou G.; Hendrickson D. N.; *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2127.
- (37) Milios C. J.; Raptopoulou C. P.; Terzis A.; Loret F.; Vicente R.; Perlepes S. P.; Escuer A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 210.
- (38) Milios C. J.; Vinslava A.; Wernsdorfer W.; Moggach S.; Parsons S.; Perlepes S. P.; Christou G.; Brechin E. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2754.
- (39) (a) Waldmann O.; *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10035. (b) Ruiz E.; Cirera J.; Cano J.; Alvarez S.; Loose C.; Kortus J.; *Chem. Commun.* **2008**, 52.
- (40) (a) Carretta S.; Guidi T.; Santini P.; Amoretti G.; Pieper O.; Lake B.; Slageren J. van; Hallak F. El.; Wernsdorfer W.; Mutka H.; Russina M.; Milios C. J.; Brechin E. K.; *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 157203. (b) Bahr S.; Milios C. J.; Jones L. F.; Brechin E. K.; Mosser V.; W. Wernsdorfer.; *Phys. Rev. B*, **2008**, 78, 132401. (c)

- del Barco E.; Kent A. D.; Yang E. C.; Hendrickson D. N.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 157202. (d) Carretta S.; Liviotti E.; Magnani N.; Santini P.; Amoretti G.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 207205.
- (41) (a) Milios C. J.; Inglis R.; Vinslava A.; Bagai R.; Wernsdorfer W.; Parsons S.; Perlepes S. P.; Christou G.; Brechin E. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12505. (b) Inglis R.; Jones L. F.; Milios C. J.; Datta S.; Collins A.; Parsons S.; Wernsdorfer W.; Hill S.; Perlepes S. P.; Piligkos S.; Brechin E. K.; *Dalton. Trans.* **2009**, 2009, 3403. (c) Milios C. J.; Vinslava A.; Wernsdorfer W.; Prescimone A.; Wood P. A.; Parsons S.; Perlepes S. P.; Christou G.; Brechin E. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6547. (d) Milios C. J.; Inglis R.; Bagai R.; Wernsdorfer W.; Collins A.; Moggach S.; Parsons S.; Perlepes S. P.; Christou G.; Brechin E. K.; *Chem. Comm.* **2007**, 2007, 3476. (e) Jones L. F.; Inglis R.; Cochrane M. E.; Mason K.; Collins A.; Parsons S.; Inglis R.; Milios C. J.; Jones L. F.; Brechin E. K.; *Chem. Comm.* **2012**, 48, 181.
- (42) Hendrickson D. N.; Christou G.; Schmitt E. A.; Libby E.; Bashkin J. S.; Wang S. Y.; Tsai H. L.; Vincent J. B.; Boyd P. D.W.; Huffman J. C.; Folting K.; Li Q. Y.; Streib W. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2455.
- (43) Wernsdorfer W.; Aliaga-Alcalde N.; Hendrickson D. N.; Christou G.; *Nature*, **1992**, 146, 406.
- (44) Tasiopoulos A. T.; Vinslava A.; Wernsdorfer W.; Abboud K. A.; Christou G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2117.
- (45) Ako A. M.; Hewitt I. J.; Mereacre V.; Clerac R.; Wernsdorfer W.; Anson C. E.; Powell A. K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4926.
- (46) Castro S. L.; Sun Z.; Bollinger J. D.; Hendrickson D. N.; Christou G.; *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1995, 2517.
- (47) Feig A. L.; Lippard S. J.; *Chem. Rev.* **1994**, 94, 759.
- (48) Xu B.; Chasteen N. D.; *J. Biol. Chem.* **1991**, 266, 19965.
- (49) Wieghardt K.; Pohl K.; Jibril I.; Huttner G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 77.
- (50) Barra A. L.; Debrunner P.; Gatteschi D.; Schulz C. E.; Sessoli R.; *Europhys. Lett.* **1996**, 35, 133.
- (51) Pontillon Y.; Caneschi A.; Gatteschi D.; Sessoli R.; Ressouche E.; Schweizer J.; Lelievre-Berna E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5342.

- (52) Caciuffo R.; Amoretti G.; Murani A.; Sessoli R.; Caneschi A.; Gatteschi D.; *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 4744.
- (53) Delfs C.; Gatteschi D.; Pardi L.; Sessoli R.; Wieghardt K.; Hanke D.; *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3099.
- (54) Boudalis A. K.; Donnadieu B.; Nastopoulos V.; Modesto Clemente-Juan J.; Mari A.; Sanakis Y.; Tuchagues J-P.; Perlepes S. P.; *Angew Chem Int Ed* **2004**, 43, 2266.
- (55) Boudalis A. K.; Sanakis Y.; Clemente-Juan J. M.; Donnadieu B.; Nastopoulos V.; Mari A.; Coppel Y.; Tuchagues J-P.; Perlepes S. P.; *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2514.
- (56) Goodwin J. C.; Sessoli R.; Gatteschi D.; Wernsdorfer W.; Powell A. K.; Heath S. L.; *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **2000**, 2000, 1835.
- (57) Price D. J.; Lioni F.; Ballou R.; Wood P. T.; Powell A. K.; *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **1999**, 357, 3099.
- (58) Evangelisti M.; Luis F.; Mettes F. L.; Aliaga N.; Aromv G.; Alonso J. J.; Christou G.; de Jongh L. J.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93.
- (59) Abragam A.; Bleaney B.; *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover, New York, **1986**.
- (60) (a) Dei A.; Gatteschi D.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 11852. (b) Stamp P. C. E.; Gaita-Arino A.; *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 1718. (c) Bogani L.; Wernsdorfer W.; *Nat. Mater.* **2008**, 7, 179. (d) Mannini, M.; Pineider F.; Danieli C.; Totti, F.; Sorace L.; Saintavrit P.; Arrio M. A.; Otero E.; Joly L.; Cezar J. C.; Cornia A.; Sessoli R.; *Nature*, **2010**, 468, 417.
- (61) Zhang P.; Guo Y. N.; Tang J.; *Coord. Chem. Rev.*, **2013** 257, 1728.
- (62) Lin P. H.; Burchell T. J.; Clirac R.; Murugesu M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008** 47, 8848.
- (63) Lin P. H.; Burchell T. J.; Ungur L.; Chibotaru L. F.; Wernsdorfer W.; Murugesu M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 9489.
- (64) Hewitt I. J.; Tang J.; Madhu N. T.; Anson C. E.; Lan Y.; Luzon J.; Etienne M.; Sessoli R.; Powell A. K.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 6352.
- (65) Blagg R. J.; Muryn C. A.; McInnes E. J. L.; Tuna F.; Winpenny R. E. P.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011** , 50, 6530.
- (66) Rinehart J. D.; Fang M.; Evans W. J.; Long J. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011** 133, 14236.

- (67) Guo F. S.; Day B. M.; Chen Y. C.; Tong M. L.; Mansikkamäki A.; Layfield R. A.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 38, 11445.
- (68) Dunbar K. R.; *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 12055.
- (69) (a) Bernot K.; Luzon J.; Bogani L.; Etienne M.; Sangregorio C.; Shanmugam M.; Caneschi A.; Sessoli R.; Gatteschi D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 5573. (b) Cucinotta G.; Perfetti M.; Luzon J.; Etienne M.; Car P. E.; Caneschi A.; Calvez G.; Bernot K.; Sessoli R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 1606. (c) Boulon M. E.; Cucinotta G.; Luzon J.; Degl'Innocenti C.; Perfetti M.; Bernot K.; Calvez G.; Caneschi A.; Sessoli R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013** 52, 350.
- (70) (a) Guo Y- N.; Xu G- F.; Wernsdorfer W.; Ungur L.; Guo Y.; Tang J.; Zhang H.- J.; Chibotaru L. F.; Powell A. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 11948. (b) Ungur L.; Langley S. K.; Hooper T. N.; Moubaraki B.; Brechin E. K.; Murray K. S.; Chibotaru L. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 18554.
- (71) Tang J.; Hewitt I.; Madhu N. T.; Chastanet G.; Wernsdorfer W.; Anson C. E.; Benelli C.; Sessoli R.; Powell A. K.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1729.
- (72) Gamer M. T.; Lan Y.; Roesky P. W.; Powell A. K.; Clerac R.; *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6581.
- (73) Rinehart J. D.; Fang M.; Evans W. J.; Long J. R.; *Nat. Chem.* **2011**, 3, 538.
- (74) Morita T.; Katoh K.; Breedlove B. K.; Yamashita M.; *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 13555.
- (75) Ishikawa N.; Sugita M.; Ishikawa T.; Koshihara S- Y.; Kaizu Y.; *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, 108, 11265.
- (76) Liu G.; Beitz J. V.; *Springer*, Dordrecht, **2006**, 2063.
- (77) Liddle S. T.; Slagereen V. J.; *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 6655.
- (78) Rinehart D.; Long J. R.; *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13572.
- (79) Rinehart J. D.; Long J. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 12558.
- (80) Maria L.; Campello M. P.; Domingos A.; Santos I.; Andersen R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2015.
- (81) Meihäus K. R.; Long J. R.; *Dalton Trans.*, **2015**, **44**, 2517.
- (82) Kindra D. R.; Evans W. J.; *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 8865.
- (83) Magnani N.; Colineau E.; Eloirdi R.; Griveau J. C.; Caciuffo R.; Cornet S. M.; May I.; Sharrad C. A.; Collison D.; Winpenny R. E. P.; *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, 104, 197202.

- (84) Meihaus K. R.; Minasian S. G.; Lukens W. W.; Kozimor S. A.; Shuh D. K.; Tyliczszak T.; Long J. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 6056.
- (85) Mougél V.; Chatelain L.; Pécaut J.; Caciuffo R.; Colineau E.; Griveau J. C.; Mazzanti M.; *Nat. Chem.*, **2012**, 4, 1101.
- (86) Winpenny R. E. P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 1.
- (87) Ruiz E.; Cirera J.; Cano J.; Alvarez S.; Loose C.; Kortus J.; *Chem. Commun.*, **2008**, 44, 52.
- (88) (a) Benelli C.; Gatteschi D.; *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2369. (b) Sessoli R.; Powell A. K.; *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2328.
- (89) (a) Hamamatsu T.; Yabe K.; Towatari M.; Osa S.; Matsumoto N.; Re N.; Pochaba A.; Mrozinski J.; Gallani J. L.; Barla A.; Imperia P.; Paulsen C.; Kappler J. P.; *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4458. (b) Osa S.; Kido T.; Matsumoto N.; Re N.; Pochaba A.; Mrozinski J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 420.
- (90) (a) Andruh M.; Costes J. P.; Diaz C.; Gao S.; *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3342. (b) Yu D. Y.; Li L.; Zhou H.; Yuan A. H.; Li Y. Z.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 21, 3394.
- (91) (a) Mereacre V.; Lan Y.; Wernsdorfer W.; Anson C. E.; Powell A. K.; *C. R. Chim.* **2012**, 15, 639. (b) Mereacre V. M.; Ako A. M.; Clérac R.; Wernsdorfer W.; Filoti G.; Bartolome J.; Anson C. E.; Powell A. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9248.
- (92) Hołynska M.; Premuzic D.; Jeon I. –R.; Wernsdorfer W.; Clerac R.; Dehnen S. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 9605.
- (93) Liu J. L.; Wu J. Y.; Chen Y. C.; Mereacre V.; Powell A. K.; Ungur L.; Chibotaru L. F.; Chen X. M.; Tong M. L.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 47, 12966.
- (94) Langley S. K.; Moubaraki B.; Murray K. S.; *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5066.
- (95) Papatriantafyllopoulou C.; Stamatatos T. C.; Efthymiou C. G.; Cunha-Silva L.; Almeida Paz F. A.; Perlepes S. P.; Christou G.; *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9743.
- (96) Sessoli R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 43.
- (97) Canaj A. B.; Kalofolias D. A.; Siczek M.; Lis T.; McNab R.; Lorusso G.; Inglis R.; Evangelisti M.; Milios C. J.; *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 3449.
- (98) Ruiz E.; Rodriguez-Fortea A.; Alvarez S.; Verdaguer M.; *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 2135.
- (99) Wang X. Y.; Avendano C.; Dunbar K. R.; *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3213.
- (100) Cotton F. A.; Murillo C. A.; Walton R. A.; *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, **2005**, Springer.

- (101) Coronado E.; Day P.; *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5419.
- (102) Sokol J. J.; Hee A. G.; Long J. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7656.
- (103) Lim J. H.; Yoon J. H.; Kim H. C.; Hong C. S.; *Angew Chem Int Ed.*; **2006**, 45, 7424.
- (104) Martinez-Perez M. J.; Cardona-Serra S.; Schlegel C.; Moro F.; Alonso P. J.; Prima-Garcia H.; Clemente-Juan J. M.; Evangelisti M.; Gaita-Arino A.; Sese J.; van Slageren J.; Coronado E.; Luis F.; *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 108, 247213.
- (105) Holmberg R. J.; Ho L. T. A.; Ungur L.; Korobkov I.; Chibotaru L. F.; Murugesu M.; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 20321.
- (106)(a) Lehmann J.; Gaita-Arino A.; Coronado E.; Loss D.; *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 1672. (b) Camarero J.; Coronado E.; *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 1678.
- (107)(a) Gatteschi D.; Cornia A.; Mannini M.; Sessoli R.; *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3408. (b) Cornia A.; Mannini M.; Sainctavit P.; Sessoli R.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3076.
- (108)(a) Schlegel C.; Burzuri E.; Luis F.; Moro F.; Manoli M.; Brechin E.K.; Murrie M.; van Slageren J.; *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10178. (b) Inglis R.; Bendix J.; Brock-Nannestad T.; Weihe H.; Brechin E. K.; Piligkos S.; *Chem. Sci.* **2010**, 1, 631.
- (109) Domingo N.; Bellido E.; Ruiz-Molina D.; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 258.
- (110) Clemente-Leon M.; Soyer H.; Coronado E.; Mingotaud C.; Gomez-Garcia C. J.; Delhaes P.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 2842.
- (111) Coradin T.; Larionova J.; Smith A. A.; Rogez G.; Clerac R.; Guerin C.; Blondin G.; Winpenny R. E. P.; Sanchez C.; Mallah T.; *Adv. Mater.* **2002**, 14, 896.
- (112) Sun H. L.; Wang Z. M.; Gao S.; *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1081.
- (113)(a) Westerstrom R.; Dreiser J.; Piamonteze C.; Muntwiler M.; Weyeneth S.; Brune H.; Rusponi S.; Nolting F.; Popov A.; Yang S.; Dunsch L.; Greber T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 24, 9840. (b) Westerstrom R.; Dreiser J.; Piamonteze, C.; Muntwiler M.; Weyeneth S.; Kromer K.; Liu S. X.; Decurtins S.; Popov A.; Yang S.; Dunsch L.; Greber T.; *Phys. Rev. B*, **2014**, 89, 06406. (c) Westerstrom R.; Zhang Y.; Popov A. A.; Dunsch L.; Kromer K.; Liu S. -X.; Decurtins S.; Greber T.; *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 13536.

- (114)(a) Candini A.; Klyatskaya S.; Ruben M.; Wernsdorfer W.; Affronte M.; *Nano Lett.*, **2011** 11, 2634. (b) Urdampilleta M.; Klyatskaya S.; Cleuziou J. -P.; Ruben M.; Wernsdorfer W.; *Nat. Mater.*, **2011**, 10, 502.
- (115)Bencini A.; Gatteschi D.; *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*, **1990**, Springer.
- (116)Aquilante F.; Vico L. D.; Ferre N.; Ghigo G.; Malmqvist P. A. A.; Neogady P.; Pedersen T. B.; Pitonak M.; Reiher M.; Roos B. O.; Serrano-Andres L.; Urban M.; Veryazov V.; Lindh R.; *J. Comput. Chem.*, **2010**, 31, 224.
- (117)(a) Bertaina S.; Gambarelli S.; Mitra T.; Tsukerblat B.; Muller A.; Barbara B.; *Nature*, **2008**, 453, 203. (b) Burzuri E.; Luis F.; Barbara B.; Ballou R.; Ressouche E.; Montero O.; Campo J.; Maegawa S.; *Phys. Rev. Lett.*, **2011**, 107, 097203.
- (118)Wernsdorfer W.; Sessoli R.; *Science*, **1999**, 284, 133.
- (119)Scerri E.; *Nature Chem.*, **2009**, 1, 332.
- (120)Noddack W.; Tacke I.; Berg O.; *Naturwissenschaften*, **1925**, 13, 567.
- (121)(a) Van Assche P. H. M.; *Nucl. Phys. A.*, **1988**, 480, 205. (b) Kuroda P. K.; *Nucl. Phys. A.*, **1989**, 503, 178. (c) Habashi F.; *J. Chem. Educ.*, **2006**, 83, 213. (d) Zingales R.; *J. Chem. Educ.*, **2006**, 83, 213.
- (122)(a)Fritzberg A. R.; *Rhenium, Rhenium Alloys, Proceedings of the International Symposium 1997*, Bryskin B. D.; Ed.; Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, U.S.A., **1998**. (b)Deutsch E.; Libson K.; Vanderheyden J. L.; Ketring A. R.; Maxon H. R.; *Nucl. Med. Biol.*, **1986**, 13, 465.
- (123)Qin .; He D.; Wang J.; Fang L.; Lei L.; Li Y.; Hu J.; Kou Z.; Bi Y.; *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 4780.
- (124)(a) Peligot E. M.; *C. R. Acad. Sci.*, **1844**, 19, 609. (b) Peligot E. M.; *Ann. Chim. Phys.*, **1844**, 12, 528.
- (125)(a) Geilmann W.; Wrigge F. W.; Blitz W.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1933**, 214, 248. (b) Hagen H.; Sieverts A.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1935**, 215, 111.
- (126)Geilmann W.; Wrigge F. W.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, 233, 144.
- (127)Cotton F. A.; Haas T. E.; *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 10.
- (128)Bennett M. J.; Cotton F. A.; Walton R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 3866.
- (129)(a) Bertrand J. A.; Cotton F. A.; Dollase W. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1349. (b) Cotton F. A.; Haas T. E.; *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 10. (c) Cotton F. A.;

- Curtis N. F.; Harris C. B.; Johnson B. F. G.; Lippard S. G.; Mague J. T.; Robinson W. R.; Wood J. S.; *Science*, **1964**, 145, 1305.
- (130) Falvello L. R.; Foxman B. M.; Murillo C. A.; *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 9441.
- (131) Krapp A.; Lein M.; Frenking G.; *Theor. Chem. Account.*, **2008**, 120, 313.
- (132) Li W. K.; Zhou D. G.; Mak W. C. T.; *Advanced Structural Inorganic Chemistry.*, **2008**, Oxford Univ. Press.
- (133) Walton R. A.; *Metal-Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis*, **1990**, Plenum Press.
- (134) Wysocka M.; Winkler K.; Store J. R.; Balch A. L.; *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 771.
- (135) Dunham S. U.; Chiforides H. T.; Mikulski S.; Burr A. E.; Dunbar K. R.; *Biochemistry.*, **2005**, 44, 996.
- (136) Schelter E. J.; Karadas F.; Avendano C.; Posvirin A. V.; Wernsdorfer W.; Dunbar K. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 8139.
- (137) (a) Martinez-Lillo J.; Faus J.; Lloret F.; Julve M.; *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 289, 215. (b) Singh S. K.; Rajaraman G.; *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 10669.
- (138) Chiozzzone R.; González R.; Kremer C.; De Munno G.; Cano J.; Lloret F.; Julve M.; Faus J.; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4745.
- (139) Martínez-Lillo J.; Armentan D.; De Munno G.; Marino N.; Lloret F.; Julve M.; Faus J.; *Cryst. Eng. Comm.*, **2008**, 10, 1284.
- (140) Gonzalez R.; Chiozzzone R.; Kremer C.; De Munno G.; Nicolo F.; Lloret F.; Julve M.; Faus J.; *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2512.
- (141) Martinez-Lillo J.; Cano J.; Wernsdorfe W.; Brechin E.K ; *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 8790.
- (142) Tanase S.; Reedijk J.; *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2501.
- (143) Bennett, M. V.; Long J. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2394.
- (144) (a) Freedman D. E.; Jenkins D. M.; Iavarone A. T.; Long J. R.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2008**, 130, 2884. (b) Zadrozny J. M.; Freedman D. E.; Jenkins D. M.; Harris D. T.; Iavarone A. T.; Mathonière C.; Clerac R.; Long J. R.; *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8886.
- (145) Harris T. D.; Bennett M. V.; Clérac R.; Long J. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3980.
- (146) Schelter E. J.; Bera J. K.; Basca J.; Galán-Mascarós J. R.; Dunbar K. R.; *Inorg. Chem.*; **2003**, 42, 4256.



- (147) Schelter E. J.; Karadas F.; Avendano C.; Prosvirin A. V.; Wernsdorfer W.; Dunbar K. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 129, 8139.
- (148)(a) Pilkington M.; Decurtins S.; *Magnetism: Molecules to Materials II* Wiley-VCH Weinheim, **2002**, 339. (b) Clemente-León M.; Coronado E.; Martí-Gastaldo C.; Romero F. M.; *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 473.
- (149) Martínez-Lillo J.; Mastropietro T. F.; Lhotel E.; Paulsen C.; Cano J.; De Munno G.; Faus J.; Lloret F.; Julve M.; Nellutla S.; Krzystek J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 13737.
- (150) Chiozzzone R.; González R.; Kremer C.; De Munno G.; Cano J.; Lloret F.; Julve M.; Faus J.; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4745.
- (151) Martínez-Lillo J.; D. Armentano D.; De Munno G.; Wernsdorfer W.; Clemente-Juan J. M.; Krzystek J.; Lloret F.; Julve M.; Faus J.; *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3027.
- (152) Chiozzzone R.; Gonzalez R.; Kremer C.; De Munno G.; Armentano D.; Lloret F.; Julve M.; Faus J.; *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1064.
- (153) Martínez-Lillo J.; Delgado F. S.; Ruiz-Perez C.; Lloret F.; Julve M.; Faus J.; *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 3523.
- (154) Martínez-Lillo J.; Armentano D.; De Munno G.; Wernsdorfer W.; Julve M.; Lloret F.; Faus J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 14218.
- (155) Martínez-Lillo J.; Armentano D.; De Munno G.; Wernsdorfer W.; Julve M.; Lloret F.; Faus J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 14218.
- (156) Martínez-Lillo J.; Cañadillas-Delgado L.; Cano J.; Lloret F.; Julve M.; Faus J.; *Chem. Comm.*, **2012**, 48, 9242.
- (157) Pejo C.; Guedes G. P.; Novak M. A.; Speziali N. L.; Chiozzzone R.; Julve M.; Lloret F.; Vaz M. G. F.; Gonzáles R.; *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 8696.
- (158) Saber M. R.; Dunbar K. R.; *Chem. Comm.*, **2014**, 50, 2177.
- (159) Abram U.; *Comprehensive Coordination Chemistry*, **2003**, Elsevier.
- (160) Kuninobu Y.; Takai K.; *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 1938.
- (161) Hamilton J.G.; Ivin K. J.; Rooney J. J. *Journal of Mol. Catal.*; **1986**, 36, 115.
- (162) Naruto M.; Agrawal S.; Toda K.; Saito S.; *Nature Sci. Rep.*, **2016**, 7, 3425.
- (163) Nicolini M.; Bandoli G.; Mazzi U.; *Technetium, Rhenium and Other Metals in Chemistry and Nuclear Medicine*, **2000**, Raven Press.
- (164) Pombeiro A. J. L.; Da Silva M. F. C. G.; Michelin R. A.; *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 218, 43.

- (165) Luo X. L.; Crabtree R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4813.
- (166) Gangopadhyay J.; Sengupta S.; Bhattacharyya S.; Chakraborty I.; Chakravorty A.; *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 2616.
- (167) Romano C. C.; Kuhn F. E.; Herrmann W. A.; *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 3197.
- (168) Hieber W.; Fuchs H.; *Zeits. Anorg. Allge. Chem.*, **1941**, 248, 256.
- (169) Top S.; Morel P.; Pankowski M.; Jaouen G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 0, 3611.
- (170) (a) Xiao J. L.; Puddephatt R. J.; *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 457. (b) Dilworth J. R.; Parrott S. J.; *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 43.
- (171) Romao C. C.; *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry.*, **2011**, Wiley.
- (172) Dinolfo P. H.; Coropceanu V.; Bredas J. L.; Hupp J. T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12592.
- (173) (a) Takeda H.; Ishitani O.; *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 346. (b) Doherty M. D.; Grills D. C.; Muckerman J. T.; Polyansky D. E.; Fujita E.; *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2472.
- (174) Wong W. Y.; Ho C. L.; *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 1709.
- (175) Polo A. S.; Itokazu M. K.; Iha N. Y. M.; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1343.
- (176) Leonidova A.; Gasser G.; *ACS Chem. Biol.*, **2014**, 9, 2180.
- (177) Schoonover J. R.; Strouse G. F.; *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1335.
- (178) Dilworth J. R.; Pascu S. I.; *The Chemistry of Molecular Imaging*, **2014**, Wiley.
- (179) Neuhaus A.; Veldkamp A.; Frenking G.; *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5278.
- (180) Jezdzwska-Trzebiatowska B.; Danowska J.; *Z. Phys. Chem.*, **1959**, 212, 29.
- (181) Pearson C.; Dartiguenave M.; Beauchamp A. L.; *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7448.
- (182) Abram S.; Abram U.; Schulz-Lang E.; Strähle.; *J. Acta Crystallogr.*, **1995**, 51C, 1078.
- (183) Bryan J. C.; Stenkamp R. E.; Tulip T. H.; Mayer J. M.; *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2283.
- (184) (a) Arterburn J. B.; Perry M. C.; *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 7941. (b) Arterburn J. B.; Perry M. C.; Nelson S. L.; Dible B. R.; Holguin M. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9309. (c) Sousa S. C. A.; Bernardo J. R.; Wolff M.; Machura B.; Fernandes A. C.; *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 9, 1855.

- (185)(a) Nugent W. A.; Haymore B. L.; *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 31, 123. (b) Nolin K. A.; Ahn R. W.; Toste F. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12462.
- (186)Arterburn J. B.; Fogarty I. M.; Hall K. A.; Ott K. C.; Bryan J. C.; *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 3039.
- (187)Tessier C.; Beauchamp A. L.; Rochon F. D.; *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, 85, 77.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

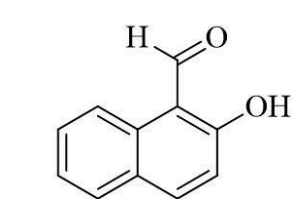
### **ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ**

## A. ΣΤΟΧΟΣ

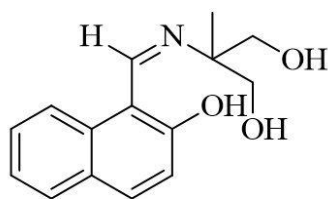
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι σύμπλοκες ενώσεις του ρηνίου βρίσκουν εφαρμογή σε πληθώρα επιστημονικών κλάδων, από την Κλινική Χημεία, τη Βιοχημεία και τις Επιστήμες Περιβάλλοντος έως την Κατάλυση και το Μοριακό Μαγνητισμό. Ειδικότερα στα πλαίσια του Μοριακού Μαγνητισμού τα τελευταία χρόνια έχουν αρχίσει δειλά να παρουσιάζονται ενώσεις ρηνίου που εμφανίζουν ιδιότητες Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου, οι οποίες οφείλουν τις ιδιότητές τους κυρίως στη μεγάλη σύζευξη σπιν-τροχιάς (Spin Orbit Coupling, SCO). Δεδομένου όμως i) των ιδιαίτερων και «δύσκολων» χαρακτηριστικών της χημείας ένταξης του ρηνίου, και ii) των μεγάλων διαφορών μεταξύ των 3d/4f/3d-4f και 5d ενώσεων συναρμογής, τα παραδείγματα ενώσεων του ρηνίου με εφαρμογές στο Μοριακό Μαγνητισμό παραμένουν ελάχιστα, συγκριτικά με τα παραδείγματα των 3d/4f/3d-4f ενώσεων.

Έχοντας ως αφετηρία την εκτεταμένη εμπειρία του Εργαστηρίου μας αναφορικά με τη σύνθεση, χαρακτηρισμό και μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων 3d και 4f ομοπυρηνικών συμπλόκων, αλλά και 3d-4f ετεροπυρηνικών συμπλόκων, ο κύριος στόχος της παρούσας Διατριβής ήταν **η σύνθεση και πλήρης χαρακτηρισμός ενώσεων του Re σε διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες και η μελέτη των μαγνητικών τους ιδιοτήτων**. Για την επίτευξη του παραπάνω στόχου, στραφήκαμε σε υποκαταστάτες οι οποίοι είχαν ήδη χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα από την ομάδα μας, ώστε να έχουμε μέτρο σύγκρισης αναφορικά με τη χημεία ένταξής τους σε συστήματα 3d/4f/3d-4f, και κυρίως για τη σύγκριση της χημείας του μαγγανίου ( $3d^5 4s^2$ ) με την αντίστοιχη χημεία του ρηνίου ( $5d^5 6s^2$ ).

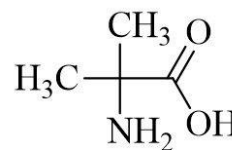
Οι οργανικοί υποκαταστάτες που επιλέχθηκαν για την συγκεκριμένη μελέτη ήταν η 2-υδρόξυ-ναφθαλδεΐδη (naphthH), η 2-άμινο-2-μέθυλο-1,3-προπανοδιόλη ( $H_3L$ ) και το 2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ (aibH), των οποίων η δομή παρουσιάζεται παρακάτω:



2-υδρόξυ-1-ναφθαλδεΐδη



2-(β-ναφθαλενοδενεάμινο)-2-υδροξομέθυλο-1-προπανόλη



2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ

Οι υποκαταστάτες που επιλέχθηκαν παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά: i) φέρουν άτομα-δότες οξυγόνου και αζώτου τα οποία ικανοποιούν τον οξόφιλο χαρακτήρα του παραμαγνητικού  $\text{Re(III)}$  και σταθεροποιούν το παραμαγνητικό ιόν  $\text{Re(IV)}$ , ii) έχουν αρκετές θέσεις συναρμογής, ενώ φέρουν και γεφυρωτικές ομάδες οι οποίες πιθανόν να ευνοήσουν το σχηματισμό πολυπυρηνικών ενώσεων, iii) αναφέρονται για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία του ρηνίου, και γενικότερα της χημείας των «βαρέων» 5d μετάλλων.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **A. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

### **1. Αρχικά Αντιδραστήρια**

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας αερίου αζώτου, N<sub>2</sub>, χρησιμοποιώντας συστοιχία γυάλινων σωλήνων τύπου Schlenk. Οι διαλύτες, αναλυτικής καθαρότητας (96 – 99%), προμηθεύτηκαν από εξουσιοδοτημένους προμηθευτές (Alfa-Aesar και Sigma-Aldrich) και πριν χρησιμοποιηθούν αποστάχτησαν υπό ατμόσφαιρα αερίου αζώτου και χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα ξηραντικά αντιδραστήρια (CaH<sub>2</sub>). Η επεξεργασία των παραγόμενων προϊόντων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της χρωματογραφίας στήλης: σε γυάλινο κύλινδρο χωρητικότητας 100 ml και εξοπλισμένο με γυάλινη στρόφιγγα, προστίθεται πρώτα μικρή ποσότητα άμμου, βαμβάκι, υλικό πλήρωσης (SiO<sub>2</sub>), ξανά μικρή ποσότητα άμμου και φορτώνεται στη στήλη η προς καθαρισμό ουσία στον ελάχιστο δυνατό όγκο διαλύτη. Τα αντιδραστήρια [Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)], [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)](NH<sub>4</sub>), [Re<sup>V</sup>OC<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], και [Re<sup>V</sup>OC<sub>3</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)(OPPh<sub>3</sub>)] παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>1</sup>. Τα εμπορικά διαθέσιμα αντιδραστήρια προμηθεύτηκαν από εξουσιοδοτημένους προμηθευτές (Alfa-Aesar και Sigma-Aldrich) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Οι υποκαταστάτες, όσοι δεν ήταν εμπορικά διαθέσιμοι, παρασκευάστηκαν ακολουθώντας ή τροποποιώντας δημοσιευμένες πορείες<sup>2</sup>.

### **2. Όργανα Φυσικοχημικών και Φασματοσκοπικών Μετρήσεων**

#### **2.1. Κρυσταλλογραφία Ακτινών-X σε Μονοκρύσταλλο**

Τα δεδομένα για όλες τις κρυσταλλικές δομές συλλέχθηκαν σε περιθλασίμετρα Xcalibur PX με κάμερα CCD Ruby, KM4 και Kuma με CCD κάμερα Sapphire και επλύθηκαν στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου του Wrocław υπό την επίβλεψη των Καθηγητή Tadeusz Lis και Δρ. Milosz Siczek.

#### **α. Προγράμματα Προσδιορισμού Κρυσταλλικών Δομών**

Η επεξεργασία των κρυσταλλογραφικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με την τελευταία έκδοση του προγράμματος CrystAlisPro, Rigaku. Η επίλυση των κρυσταλλικών δομών πραγματοποιήθηκε με τα προγράμματα XPREP και το πακέτο προγραμμάτων Shelx (shelxl16, shelxt16, shelxs16)<sup>3</sup> και Olex2 (Version 1.2.9,



OlexSyn LTD)<sup>4</sup>. Η επεξεργασία των κρυσταλλικών δομών, ο έλεγχος και η εξαγωγή των εικόνων έγινε με τη χρήση των προγραμμάτων Mercury, Diamond και Olex2.

## 2.2. Μετρήσεις Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού NMR

### α. Αντιδραστήρια

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των συμπλόκων μέσω φασματοσκοπίας NMR ήταν: δευτεριωμένη μεθανόλη (MeOD-*d*<sub>4</sub>) για τα σύμπλοκα [Re<sup>V</sup>OCl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) και *cis*-[Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]·2Cl·3DMF (**11**·2Cl·3DMF), δευτεριωμένο διμέθυλο-σουλφοξείδιο (DMSO-*d*<sub>6</sub>) για το σύμπλοκο [Re<sup>V</sup>OCl(aib)<sub>2</sub>] (**8**) και δευτεριωμένο δίχλωρο-μεθάνιο (DCM-*d*<sub>2</sub>) για το σύμπλοκο [Re<sup>V</sup>Cl<sub>2</sub>(aib)(NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>))] (**12**). Οι δευτεριωμένοι διαλύτες προμηθεύτηκαν από την Merck, με περιεκτικότητα σε δευτέριο 99.8%, 99.5% και 99.8% για την MeOD-*d*<sub>4</sub>, το DCM-*d*<sub>2</sub> και το DMSO-*d*<sub>6</sub> αντίστοιχα, ενώ και οι τρεις διαλύτες περιείχαν εσωτερικό πρότυπο τριμέθυλοσιλάνιο (TMS) περιεκτικότητας 0.03% (v/v).

### β. Προετοιμασία των προς ανάλυση διαλυμάτων

Για όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν σωληνάκια NMR διαμέτρου 5mm. Για τα σύμπλοκα **8**, **11**·2Cl·3DMF και **12** παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης C = 10 mg/ ml. Για το σύμπλοκο [Re<sup>V</sup>OCl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών MeOD-*d*<sub>4</sub> και CDCl<sub>3</sub> σε αναλογία 3 προς 1 και το δείγμα αφέθηκε για 30 λεπτά στους υπέρηχους. Το διάλυμα, μπλέ χρώματος, είχε μικρή ποσότητα αδιάλυτου στερεού στον πάτο του σωληναρίου NMR. Το στερεό απομακρύνθηκε από το σωληνάριο με την χρήση πιπέτας Pasteur και αμέσως ταυτοποιήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτινών-X σε δείγμα σκόνης (PXRD) ως η ένωση **7**, χωρίς να υποστεί ξήρανση (βλ. Κεφάλαιο 6 - Παράρτημα, Εικόνα 120).

## 2.3. Φασματοσκοπία Υπεριώδους/ Ορατού (Uv/Vis)

Τα φάσματα υπεριώδους/ ορατού καταγράφηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και σε κυψελίδα χαλαζία (1 cm), σε φασματόμετρο διπλής δέσμης Carry 5000. Ως διαλύτης αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το δίχλωρομεθάνιο (DCM).

## 2.4. Θεωρητικοί Υπολογισμοί

Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το πακέτο υπολογιστικών προγραμμάτων Gaussian 09 D.01<sup>5</sup>. Όλες οι μοριακές γεωμετρίες βελτιστοποιήθηκαν με την θεωρία του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (DFT). Το σύνολο των συναρτήσεων βάσης που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς ήταν το Def2-TZVP για τα μεταλλικά κατιόντα ρηνίου (Re) και το 6-31G(d,p) για τα υπόλοιπα άτομα (E)<sup>6</sup>. Όλες οι δομές βελτιστοποιήθηκαν χωρίς κανέναν περιορισμό στην συμμετρία και όλα τα στάσιμα σημεία θεωρήθηκαν ως ελάχιστα στην δυναμική επιφάνεια (αριθμός φανταστικών συχνοτήτων  $N_{\text{imag}} = 0$ ). Οι κρυσταλλογραφικές δομές των συμπλόκων **1**, **3**, **9** και **11** χρησιμοποιήθηκαν ως αφετηρία για την εύρεση της βέλτιστης δομής. Το συναρτησιακό ανταλλαγής – συσχέτισης που επιλέχθηκε ήταν το υβριδικό λειτουργικών των Perdew, Bruke και Ernzerhof<sup>7-9</sup> όπως εφαρμόζεται στο πακέτο προγραμμάτων Gaussian 09 D.01, το οποίο εισάγεται με το ακρωνύμιο PBE0. Η ανάλυση των δεσμικών τροχιακών (Natural Bond Orbital Analysis, NBO Analysis) πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο Weinhold<sup>10,11</sup>.

## 2.5. Μαγνητικές Μετρήσεις

Όλες οι μαγνητικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε σύμπλοκα με τη μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης. Η θερμική εξάρτηση (300-2 K) της μαγνητικής επιδεκτικότητας, οι μετρήσεις μαγνήτισης, καθώς και όλες οι μαγνητικές μετρήσεις υπό εναλλασσόμενο (ac) πεδίο πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS-XL SQUID (Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, Wroclaw, Poland, και Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science, Wroclaw, Poland) εξοπλισμένο με μαγνήτη 7 T. Για τις διαμαγνητικές διορθώσεις στις μετρούμενες τιμές της παραμαγνητικής επιδεκτικότητας χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές του Pascal.

### α. Προγράμματα Επεξεργασίας Μαγνητικών Μετρήσεων

Οι μαγνητικές μετρήσεις επεξεργάστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος PHI<sup>12</sup>.

## 2.6. Περίθλαση Ακτινών-X σε Μικροκρυσταλλική Σκόνη (PXRD)

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτινών-X σε μικροκρυσταλλική σκόνη (Powder X-Ray Diagrams) πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο PANalytical X'Pert Pro MPD στο

Πανεπιστήμιο Κρήτης και σε περιθλασίμετρο Bruker D8 Advance Eco στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου του Wrocław.

## 2.7. Μικροανάλυσεις

Η στοιχειακή ανάλυση (C, H, N) όλων των συμπλόκων πραγματοποιήθηκε από το School of Chemistry, the University of Edinburgh, UK. Οι στοιχειακές αναλύσεις EDS πραγματοποιήθηκαν στο Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław Poland με τη χρήση οργάνου JEOL JSM-6390LV.

## 2.8. Δονητικά Φάσματα Στερεάς Κατάστασης

Τα FTIR-ATR (Fourier-transform infrared attenuated total reflectance) φάσματα λήφθηκαν με τη χρήση φασματόμετρου Perkin Elmer FTIR Spectrum BX στην περιοχή  $4000\text{ cm}^{-1} - 550\text{ cm}^{-1}$ .

## 2.9. Συνθήκες Υψηλής Πίεσης και Θερμοκρασίας

Όλα τα διαλυτοθερμικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση αυτόκλειστων δοχείων (Parr) αποτελούμενα από τεφλόν σε ειδικό φούρνο Memmert GmbH μοντέλο UN30.

## 3. Παρασκευή των Σύμπλοκων Ενώσεων

1. *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(naph)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],

2. *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],

3. [ReO<sub>4</sub>][OHC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]·EtOH.

Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη, προστέθηκαν Hnaph (51.65 mg, 0.3 mmol) και 10 ml άνυδρου τολουολίου C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Το μείγμα θερμάνθηκε στους 150 °C υπό συνεχή ανάδευση και σε συνθήκες θέρμανσης με επαναροή διαλύτη. Στη συνέχεια προστέθηκαν *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)] (257.46 mg, 0.3 mmol) και το μείγμα θερμάνθηκε υπό ανάδευση για 2 ώρες. Η θέρμανση διακόπηκε όταν το χρώμα της αντίδρασης άλλαξε από ανοιχτό πορτοκαλί σε σκούρο πράσινο. Το μείγμα αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και εξατμίστηκε μέχρι ξηρού υπό αδρανή ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> αποδίδοντας ένα πράσινο άμορφο στερεό. Το στερεό υπέστη επεξεργασία με χρωματογραφία στήλης χρησιμοποιώντας διαλύτη DCM και υλικό πλήρωσης SiO<sub>2</sub>. Το πρώτο κλάσμα εκπλύθηκε με DCM. Αέρια διάχυση με Et<sub>2</sub>O (~10 mL) του

προκύπτοντος πράσινου διαλύματος οδήγησε στην απομόνωση μονοκρυστάλλων με χημικό τύπο *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(naph)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) μετά την πάροδο 4 ημερών. Οι μονοκρύσταλλοι συλλέχθηκαν προσεχτικά και εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et<sub>2</sub>O (2 x 5 ml). Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Απόδοση ~40 % (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **1**: C 59.24 (58.97), H 3.91 (3.59) %.

Το δεύτερο κλάσμα εκπλύθηκε με μείγμα διαλυτών DCM/EtOH με αναλογία 9 προς 1. Αργή εξάτμιση του κίτρινου διαλύματος υπό συνεχή ροή αερίου N<sub>2</sub>, οδήγησε στην απομόνωση μονοκρυστάλλων με μοριακό τύπο *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) με την πάροδο μιας εβδομάδας. Οι μονοκρύσταλλοι συλλέχθηκαν και εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et<sub>2</sub>O (10 ml). Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Απόδοση ~30% (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **2**: C 60.25 (59.90), H 3.98 %.

Το τρίτο φράγμα εκπλύθηκε με διαλύτη EtOH και η αέρια διάχυση με Et<sub>2</sub>O (~10 ml) απέδωσε μονοκρυστάλλους με μοριακό τύπο [Re<sup>VII</sup>O<sub>4</sub>][OHC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·EtOH (**3**EtOH) με την πάροδο 18 ημερών. Οι μονοκρύσταλλοι συλλέχθηκαν και εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et<sub>2</sub>O (2 x 5 ml). Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Απόδοση ~10% (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **3**EtOH : C 52.02 (51.90), H 4.22 (3.61) %.

#### 4. [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]·2(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>).

##### Μέθοδος Α:

H<sub>3</sub>L (77.79 mg, 0.3 mmol) προστέθηκε σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη η οποία περιείχε 10 ml άνυδρου τολουολίου. Το μείγμα θερμάνθηκε μέχρι τους 150 °C και έπειτα προστέθηκε *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeCN] (257.46 mg, 0.3 mmol). Το αντιδρών μείγμα αφέθηκε υπό ανάδευση και υπό συνθήκες βρασμού με επαναροή διαλύτη για 4 ώρες μέχρι που το χρώμα του διαλύματος άλλαξε σε σκούρο καφέ. Το διάλυμα διηθήθηκε εν θερμό, υπό κενό μηχανικής αντλίας και το διήθημα αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Μονοκρύσταλλοι με μοριακό τύπο [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]·2(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (**4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) σχηματίστηκαν έπειτα από μια εβδομάδα αργής εξάτμισης του διαλύματος υπό συνεχόμενη ροή αερίου N<sub>2</sub>. Οι μονοκρύσταλλοι

συλλέχθηκαν και εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et<sub>2</sub>O (10 ml), ενώ το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική δομή παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Απόδοση ~37% (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>: C 46.39 (42.88), H 3.81 (2.92), N 1.16 (1.02)%.

#### Μέθοδος Β:

Το σύμπλοκο **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> απομονώνεται έπειτα από επεξεργασία με χρωματογραφία στήλης της ίδιας αντίδρασης *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeCN] (257.46 mg, 0.3 mmol) και H<sub>3</sub>L (155.58 mg, 0.6 mmol) σε διάλυμα 10 ml άνυδρου τολουολίου, με θέρμανση στους 150 °C, σε συνθήκες επαναρροής διαλύτη για 4 ώρες. Από την χρωματογραφία στήλης προκύπτουν 2 κλάσματα. Έπειτα από 2 μέρες αργής εξάτμισης του διαλύτη του δεύτερου κλάσματος (HCCl<sub>3</sub>/MeOH, 2 προς 8) παρατηρείται ο σχηματισμός μονοκρυστάλλων του συμπλόκου **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Απόδοση ~20% (με βάση το μέταλλο).

#### Μέθοδος Γ:

Η προσθήκη βάσης NMe<sub>4</sub>OH (80.82 μl, 0.9 mmol) στην αντίδραση της μεθόδου Β οδηγεί σε μονοκρυστάλλους της ένωσης **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> στο δείγμα αργής εξάτμισης που προκύπτει από την επεξεργασία με χρωματογραφία στήλης. Το σύμπλοκο **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> αποτελεί το δεύτερο κλάσμα που εκλούεται και η απόδοση ανέρχεται στο ~12%.

### **5. [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]**

#### Μέθοδος Α:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 10 ml άνυδρου τολουολίου, *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)] (257.46 mg, 0.3mmol) και H<sub>3</sub>L (155.58 mg, 0.6 mmol). Το μείγμα αφέθηκε υπό ανάδευση και υπό συνθήκες θέρμανσης με επαναρροή διαλύτη σε θερμοκρασία 150 °C για 4 ώρες μέχρι που άλλαξε το χρώμα της αντίδρασης από ανοιχτό πορτοκαλί σε σκούρο καφέ. Το διάλυμα διηθήθηκε εν θερμό, υπό κενό μηχανικής αντλίας και το διήθημα αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από οχτώ μέρες αργής εξάτμισης υπό συνεχή ροή αέριου N<sub>2</sub> απομονώθηκαν μονοκρυστάλλοι με μοριακό τύπο [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)] (**5**). Οι μονοκρυστάλλοι συλλέχθηκαν και εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et<sub>2</sub>O (2 x 5 ml). Το δείγμα που

στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο αρχικό του υγρό. Απόδοση ~24% (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **5**: C 50.90 (50.66), H 4.14 (3.12), N 1.80 (1.64) %.

#### Μέθοδος Β:

Η επεξεργασία της αντίδρασης με χρωματογραφία στήλης οδηγεί σε 2 κλάσματα. Το 1<sup>ο</sup> κλάσμα εκπλένεται με μείγμα διαλυτών HCCl<sub>3</sub>/MeOH με αναλογία 4 προς 6 και οδηγεί στον σχηματισμό μονοκρυστάλλων του συμπλόκου **5**. Έπειτα από 6 μέρες αργής εξάτμισης του διαλύτη παρατηρείται ο σχηματισμός μονοκρυστάλλων του συμπλόκου **5**. Απόδοση ~12% (με βάση το μέταλλο).

#### Μέθοδος Γ:

Το σύμπλοκο **5** αποτελεί το πρώτο κλάσμα που προκύπτει ακολουθώντας την Μέθοδο Γ για την σύνθεση της ένωσης **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Η απόδοση της ένωσης **5** με αυτή τη μέθοδο ανέρχεται στο ~8%.

### **6. [Re<sup>IV/V</sup><sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>]·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.**

#### Μέθοδος Α:

Το σύμπλοκο [Re<sup>IV/V</sup><sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>]·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**6**·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), απομονώθηκε ακολουθώντας παρόμοια συνθετική πορεία με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση του συμπλόκου **5**. Αυτή τη φορά το αντιδρών μείγμα αφέθηκε στους 150 °C για 12 ώρες και εν συνεχεία διηθήθηκε εν θερμό υπό κενό μηχανικής αντλίας. Το καφέ ίζημα εκπλύθηκε MeCN (5 ml) και Et<sub>2</sub>O (3 ml). Το τελικό ίζημα διαλύθηκε σε 3 ml DMF και θερμάνθηκε στους 180 °C για 3 ώρες. Το προκύπτον διάλυμα καφέ/πράσινου χρώματος διηθήθηκε υπό κενό μηχανικής αντλίας. Μονοκρυστάλλοι με μοριακό τύπο [Re<sup>IV/V</sup><sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>]·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**6**·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) σχηματίστηκαν σε δείγμα υγρής διάχυσης με Et<sub>2</sub>O (6 ml) με το πέρας ενός μήνα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Απόδοση ~8%. Αναλυτικά δεδομένα **6**·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: C 6.51 (5.94), H 1.64 (1.03), N 3.25 (2.88) %.

#### Μέθοδος Γ:

Η ένωση **6** Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> αποτελεί το τελευταίο κλάσμα που προκύπτει από την τρίτη συνθετική πορεία του συμπλόκου **5**. Η απόδοση βρέθηκε μικρότερη του 8%.

## 7. [Re<sup>V</sup>OCl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)]

### Μέθοδος Α:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 10 ml τολουολίου και aibH (39.04 mg, 0.3 mmol). Το μείγμα θερμάνθηκε στους 150 °C υπό συνεχή ανάδευση και με επαναρροή διαλύτη. Εν συνεχεία προστέθηκαν *trans*-[Re<sup>V</sup>OCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (249.95 mg, 0.3 mmol) και το αντιδρών διάλυμα αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση και θέρμανση για 2 ώρες. Με το πέρας των 2 ωρών το μείγμα αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα διηθήθηκε υπό κενό μηχανικής αντλίας. Το προκύπτον μπλέ ίζημα εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα τολουολίου (5 ml), μικρή ποσότητα Et<sub>2</sub>O (5 ml) και διαλύθηκε πλήρως σε 3 ml MeOH. Μετά από 3 μέρες αργής εξάτμισης του διαλύτη, σχηματίστηκαν μονοκρύσταλλοι με μοριακό τύπο [Re<sup>V</sup>OCl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)] (**7**), οι οποίοι συλλέχθηκαν και εκπλύθηκαν με Et<sub>2</sub>O (2 x 5 ml). Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Απόδοση ~65% (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **7** : C 41.45 (41.28), H 3.64 (3.44), N 2.20 (2.09) %.

### Μέθοδος Β:

Επαναλαμβάνοντας όλες τα βήματα της παραπάνω μεθόδου, με αντικατάσταση του αρχικού αντιδραστηρίου με το [Re<sup>V</sup>OCl<sub>3</sub>(Me<sub>2</sub>S)(OPPh<sub>3</sub>)] (194.70 mg, 0.3 mmol) και αύξηση του χρόνου αντίδρασης στις 12 ώρες προκύπτουν μονοκρύσταλλοι της ένωσης **7** σε απόδοση 45%.

## 8. [Re<sup>V</sup>OCl(aib)<sub>2</sub>]

### Μέθοδος Α:

51.56 mg aibH (0.5 mmol) διαλύθηκαν με τη χρήση υπερήχων σε 10 ml MeOH σε θερμοκρασία δωματίου. Το μίγμα θερμάνθηκε στους 70 °C σε συνθήκες επαναρροής διαλύτη και προστέθηκαν [Re<sup>V</sup>OCl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) (318.8 mg, 0.5 mmol). Έπειτα από 1 ώρα θέρμανσης το καθαρό διάλυμα μπλέ χρώματος αφέθηκε να επανέλθει σε

θερμοκρασία δωματίου. Η αργή εξάτμιση του διαλύτη οδήγησε στο σχηματισμό μονοκρυστάλλων σχήματος ακίδας της ένωσης  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**) Απόδοση ~76% (με βάση το μέταλλο). Όλες οι διαδικασίες στη συγκεκριμένη συνθετική πορεία πραγματοποιήθηκαν σε αερόβιες συνθήκες. Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **8**: C 14.14 (13.88), H 2.37 (2.06), N 4.12 (4.05) %.

#### Μέθοδος Β:

Σε δίλιαιμη σφαιρική φιάλη η οποία περιείχε 10 ml τολουολίου και  $\text{aibH}$  (103.12 mg, 1.0 mmol) προστέθηκαν  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{Me}_2\text{S})(\text{OPPh}_3)]$  (324.50 mg, 0.5 mmol) και το μείγμα θερμάνθηκε για 12 ώρες στους 150 °C με επαναρροή διαλύτη. Το μπλε ίζημα που είχε σχηματιστεί απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 ml) και διαλύθηκε πλήρως σε διαλύτη  $\text{MeOH}$  (5 ml). Η αέρια διάχυση με  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 ml) απέδωσε μικροκρυσταλλικό στερεό το οποίο ταυτοποιήθηκε με την τεχνική της κρυσταλλογραφίας με ακτίνες-X σε δείγμα σκόνης (PXRD) ως το σύμπλοκο **8**. Η απόδοση της αντίδρασης είναι μικρότερη σε σχέση με τη μέθοδο Α και ανέρχεται στο ~38%.

#### Μέθοδος Γ:

Μικροκρυσταλλικό στερεό της ένωσης **8** απομονώνεται αλλάζοντας στη μέθοδο Β το αρχικό αντιδραστήριο σε *trans*- $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (416.58 mg, 0.5 mmol) και μείωση του χρόνου αντίδρασης στις 5 ώρες. Απόδοση ~45%.

#### **9. $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ και 10. $[\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$**

Σε διάλυμα  $\text{aibH}$  (30.94 mg, 0.3 mmol) και 10 ml τολουολίου, προστέθηκαν  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]$  (257.46 mg, 0.3 mmol) και  $\text{NMe}_4\text{OH}$  (53.88  $\mu\text{l}$ , 0.6 mmol). Το μείγμα θερμάνθηκε στους 150 °C για 5 ώρες. Εν συνεχεία το διάλυμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού και το ίζημα που προέκυψε εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 ml). Το στερεό υπέστη επεξεργασία με χρωματογραφία στήλης χρησιμοποιώντας διαλύτη DCM και υλικό πλήρωσης  $\text{SiO}_2$ . Το κλάσμα από το οποίο απομονώθηκε το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$  (**9**· $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ), εκπλύθηκε με μείγμα διαλυτών DCM/ $\text{EtOH}$  σε αναλογία 2:8. Μονοκρυστάλλοι του συμπλόκου **9**· $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$  σχηματίστηκαν από την αργή εξάτμιση του διαλύτη για 6 ημέρες. Οι κρύσταλλοι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική



ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Απόδοση ~13% (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **9**: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>EtOH: C 46.75 (46.21), H 4.44 (4.09), N 2.06 (1.85) %.

Το επόμενο κλάσμα εκπλύθηκε με διαλύτη DCM/EtOH σε αναλογία 1:9 και η αργή εξάτμιση του διαλύτη απέδωσε μονοκρυστάλλους με μοριακό τύπο [Re<sup>IV</sup>OC<sub>4</sub>(aib)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**10**) έπειτα από 8 μέρες. Οι μονοκρύσταλλοι συλλέχθηκαν και εκπλύθηκαν με Et<sub>2</sub>O (5 ml), ενώ το δείγμα που αναλύθηκε κρυσταλλογραφικά παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Απόδοση ~9% (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **10**: C 41.97 (41.55), H 3.68 (3.27), N 2.23 (2.02) %.

### 11. *cis*-[Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] 2Cl·3DMF

#### Μέθοδος Α:

Επαναλαμβάνοντας την αντίδραση που οδηγεί στα σύμπλοκα **9**: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>EtOH και **10** απομονώνεται άμορφο στερεό. Το στερεό διαλύεται πλήρως σε 3 ml διαλύτη DMF σε θερμοκρασία δωματίου έπειτα από 15 λεπτά ανάδευσης. Υγρή διάχυση με Et<sub>2</sub>O (6 ml) απέδωσε μονοκρυστάλλους με μοριακό τύπο *cis*-[Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] 2Cl·3DMF (**11**·2Cl·3DMF) με το πέρας δύο εβδομάδων. Το μονοκρυσταλλικό προϊόν συλλέχθηκε και εκπλύθηκε με Et<sub>2</sub>O (10 ml). Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Απόδοση ~23% (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **11**·2Cl·3DMF: C 23.88 (22.75), H 4.62 (3.44), N 8.48 (7.95) %.

#### Μέθοδος Β:

Το σύμπλοκο **11**·2Cl·3DMF απομονώνεται κατά την αντίδραση 0.3 mmol [Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)] (257.46 mg) με 0.9 mmol υποκαταστάτη aibH (92.80 mg) σε 10 ml τολουολίου. Το διάλυμα θερμαίνεται για 5 ώρες και εφόσον επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου διηθείται. Το ίζημα που προκύπτει διαλύεται πλήρως σε 3 ml DMF όπως και παραπάνω και η υγρή διάχυση με Et<sub>2</sub>O (6 ml) οδηγεί στο σχηματισμό μονοκρυστάλλων της ένωσης **11**·2Cl·3DMF με το πέρας ενός μηνός. Απόδοση ~9%.

Μέθοδος Γ:

Ακολουθώντας τη μέθοδο Β με την αλλαγή πως η αντίδραση πραγματοποιήθηκε παρουσία βάσης  $\text{NMe}_4\text{OH}$  (80.82  $\mu\text{l}$ , 0.9 mmol), έπειτα από παρόμοια επεξεργασία της αντίδρασης με αυτήν που αναφέρθηκε παραπάνω, απομονώνεται το σύμπλοκο **11**  $2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$  έπειτα από δύο εβδομάδες, με αυξημένη απόδοση από 9% της μεθόδου Β σε ~15%.

**12.  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3)]$** Μέθοδος Α:

Η αντίδραση 0.3 mmol (257.46 mg,) *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]$  και 0.6 mmol (61.87 mg) aibH σε 10 ml άνυδρου τολουολίου, υπό την παρουσία βάσης  $\text{NMe}_4\text{OH}$  (80.82  $\mu\text{l}$  0.9 mmol), στους 150 °C για 22 ώρες, οδήγησε στην απομόνωση κρυστάλλων με μοριακό τύπο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3)]$  (**12**). Ο σχηματισμός των μονοκρυστάλλων παρατηρήθηκε έπειτα από μια μέρα παραμονής του αντιδρώντος διαλύματος σε κλειστό γυάλινο δοχείο και σε θερμοκρασία δωματίου. Οι μονοκρύσταλλοι συλλέχθηκαν και εκπλύθηκαν με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml). Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Απόδοση ~40% (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **12**: C 44.71 (43.97), H 3.45 (3.12), N 4.17 (3.96) %.

Μέθοδος Β:

Διάλυμα μπλέ χρώματος σχηματίζεται έπειτα από 24 ώρες θέρμανσης του μίγματος *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]$  (257.46 mg, 0.3 mmol) και aibH (92.81 mg, 0.9 mmol) σε διαλύτη τολουόλιο (10 ml). Αργή εξάτμιση του διαλύματος (αφού επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου) οδηγεί σε μονοκρυστάλλους του συμπλόκου **12** έπειτα από 4 μέρες και σε απόδοση ~18%.

Μέθοδος Γ:

Η ένωση **12** σχηματίζεται έπειτα από αργή εξάτμιση του διαλύτη της αντίδρασης *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]$  (257.46 mg, 0.3 mmol), aibH (92.81 mg, 0.9 mmol) και  $\text{NMe}_4\text{OH}$  (80.82  $\mu\text{l}$ , 0.9 mmol) σε διαλύτη τολουόλιο (10 ml). Η συγκεκριμένη μέθοδος εμφανίζει τη χαμηλότερη απόδοση ως προς το συγκεκριμένο προϊόν, ~9%.

**13. *trans*-[Re<sup>I</sup>Cl(CO)<sub>2</sub>(DMF)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]*·*DMF**Μέθοδος Α:

Το σύμπλοκο *trans*-[Re<sup>I</sup>Cl(CO)<sub>2</sub>(DMF)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]*·*DMF (**13·DMF**), απομονώθηκε από την αντίδραση aibH (30.94 mg, 0.3 mmol) και [Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)] (257.46 mg, 0.3 mmol) σε 10 ml DMF παρουσία βάσης NMe<sub>4</sub>OH (80.82  $\mu$ l, 0.9 mmol), με θέρμανση στους 180 °C για 3 ώρες. Με το πέρας μιας εβδομάδας παρατηρήθηκε ο σχηματισμός υποκίτρινων μονοκρυστάλλων **13·DMF** στο δείγμα υγρής διάχυσης με Et<sub>2</sub>O (6 ml). Οι μονοκρύσταλλοι συλλέχθηκαν και εκπλύθηκαν με Et<sub>2</sub>O (2 x 5 ml), ενώ το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Απόδοση ~32% (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **13·DMF**: C 45.51 (44.87), H 4.26 (3.93), N 4.08 (3.61) %.

Μέθοδος Β:

Η συνθετική πορεία Β που αναφέρεται για την ένωση **12** οδηγεί στο σχηματισμό άμορφου στερεού καφέ χρώματος. Η διάλυση του στερεού σε 6 ml DMF και η θέρμανση του διαλύματος για 30 λεπτά, οδηγεί σε διαυγές διάλυμα καφέ χρώματος. Το σύμπλοκο **13·DMF** απομονώνεται από την υγρή διάχυση με Et<sub>2</sub>O (12 ml) του μητρικού διαλύματος, σε απόδοση ~18%.

Μέθοδος Γ:

Επαναλαμβάνοντας την συνθετική πορεία Γ που αναφέρεται για την ένωση **12** και διαλύοντας το παραγόμενο στερεό σε 6 ml DMF, λαμβάνεται διαυγές διάλυμα έπειτα από θέρμανση για 30 λεπτά. Η υγρή διάχυση με Et<sub>2</sub>O (12 ml) οδηγεί σε μονοκρυστάλλους του μορίου **13·DMF** έπειτα από δύο εβδομάδες και σε απόδοση ~8%.

**14. [Re<sup>V</sup>OCl(ala)<sub>2</sub>]**Μέθοδος Α:

Σε δίλιαιμη σφαιρική φιάλη η οποία περιείχε 10 ml άνυδρου MeCN και *l*-alanine (53.45 mg, 0.6 mmol) προστέθηκαν [Re<sup>V</sup>OCl<sub>3</sub>(Me<sub>2</sub>S)(OPPh<sub>3</sub>)] (194.70 mg, 0.3 mmol) και το μείγμα θερμάνθηκε για 12 ώρες στους 150 °C με επαναρροή διαλύτη. Το διάλυμα

διηθήθηκε και η αργή εξάτμιση του διηθήματος απέδωσε μονοκρυστάλλους με μοριακό τύπο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{ala})_2]$  (**14**). Οι μονοκρύσταλλοι συλλέχθηκαν και εκπλύθηκαν με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml). Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Απόδοση ~15% (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **14**: C 11.10 (10.58), H 1.55 (1.36), N 4.31 (3.91) %.

#### Μέθοδος B:

Αλλάζοντας το αρχικό αντιδραστήριο σε *trans*- $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (170.25 mg, 0.3 mmol) στην παραπάνω αντίδραση και έπειτα από μια εβδομάδα αργής εξάτμισης του διαλύτη, παρατηρείται ο σχηματισμός μονοκρυστάλλων της ένωσης **14** σε αυξημένη απόδοση ~23%.

#### **15. $[\text{H}_2\text{O}(\text{OPPh}_3)_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{OReO}_3] \cdot [\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$**

Σε 10 ml 2-προπανόλης προστέθηκαν  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]$  (85.82 mg, 0.1 mmol),  $\text{MnOAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (12.25 mg, 0.05 mmol),  $\text{H}_3\text{L}_5$  (129.65 mg, 0.5 mmol) και το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) αποτελούμενο από τεφλόν και τοποθετήθηκε σε ειδικό φούρνο στους 120 °C για 12 ώρες. Ακολουθήθηκε αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου (3 °C/h). Αργή εξάτμιση του διαλύτη οδήγησε στο σχηματισμό μονοκρυστάλλων με μοριακό τύπο  $[\text{H}_2\text{O}(\text{OPPh}_3)_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{OReO}_3] \cdot [\text{ReO}_4]$  (**15**) έπειτα από μια εβδομάδα. Τα κρυσταλλάκια συλλέχθηκαν και εκπλύθηκαν με 2-προπανόλη (2 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 ml). Απόδοση ~15%. Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **15**: C 51.28 (50.82), H 3.71 (3.25) %.

#### **16. $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}] \cdot 2[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$**

Άχρωμοι μονοκρύσταλλοι  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}] \cdot 2[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$  (**16**), ελήφθησαν σε ~25% απόδοση από διάλυμα άνυδρου  $\text{MnCl}_2$  (mg, 0.62 mmol) σε 20 ml τολουολίου και 5 ml 2-methoxy ethanol ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), στο οποίο προστέθηκαν  $\text{ReCl}_3$  (mg, 0.44 mmol) και  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$  (mg, 5.3 mmol). Το αντιδρών μείγμα θερμάνθηκε για 9 ώρες στους 130 °C. Το θερμό διάλυμα διηθήθηκε υπό κενό μηχανικής αντλίας και το διήθημα εξατμίστηκε υπό κενό με ελάττωση του όγκου σε 5 ml. Οι κρύσταλλοι του συμπλόκου **16** προέκυψαν από υγρή διάχυση με 15 ml εξανίου σε θερμοκρασία 3 °C έπειτα από 12 μέρες. Οι κρύσταλλοι είναι υγροσκοπικοί και αποσυντίθεται μέσα σε

λίγα λεπτά μετά την έκθεσή τους στον ατμοσφαιρικό αέρα. Το δείγμα που αναλύθηκε κρυσταλλογραφικά παρέμεινε στο μητρικό του διάλυμα. Αναλυτικά δεδομένα για το σύμπλοκο **16**: C 24.21 (23.78), H 4.74 (4.33)%.

### 3. 1. Απομόνωση των συμπλόκων **7**, **8**, **12**, **9·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH**, **10**, **11** και **13**.

Όλα τα σύμπλοκα τα οποία περιέχουν το αμινοξύ aibH, δύναται να απομονωθούν από μια μόνο αντίδραση. Η αντίδραση ανάμεσα σε  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]$  (257.46 mg, 0.3 mmol) και aibH (92.80 mg, 0.9 mmol) σε 10 ml τολουολίου, παρουσία βάσης  $\text{NMe}_4\text{OH}$  (80.82  $\mu\text{l}$  0.9 mmol) οδηγεί σε διάλυμα πράσινου/καφέ χρώματος και στο σχηματισμό αντίστοιχου χρώματος άμορφου στερεού. Η αργή εξάτμιση του διαλύματος αποδίδει τα σύμπλοκα  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))]$  (**12**) και  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{C}_7\text{H}_8\cdot\text{EtOH}$  (**9·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH**) σε αποδόσεις ~10 και ~8% αντίστοιχα. Η επεξεργασία του στερεού με χρωματογραφία στήλης και διαλύτη πλήρωσης DCM (και πολικό διαλύτη EtOH) απέδωσε τα παρακάτω:

- i) Κλάσμα 1: Το πρώτο κλάσμα εκλούεται με DCM και μετά από 2 ώρες αργής εξάτμισης του διαλύτη σχηματίζονται άχρωμοι ακιδωτοί κρύσταλλοι, οι οποίοι αναλύθηκαν κρυσταλλογραφικά και αντιστοιχούν στην  $\text{PPh}_3$ .
- ii) Κλάσμα 2: Έπειτα από 4 μέρες αργής εξάτμισης διαλύματος DCM/EtOH αναλογίας 1:1 ανοιχτού μπλε χρώματος παρατηρούνται μονοκρύσταλλοι με μοριακό τύπο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (**7**). Απόδοση ~12%.
- iii) Κλάσμα 3: Αλλάζοντας τον διαλύτη πλήρωσης σε DCM/ EtOH (αναλογία 4:6) προκύπτει γαλάζιου χρώματος διάλυμα από το οποίο απομονώνεται το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**). Απόδοση ~7%.
- iv) Κλάσμα 4: Αυξάνοντας την ποσότητα του πολικού διαλύτη ώστε η αναλογία να είναι 3: 7, εκλούεται το τέταρτο φράγμα όπου έπειτα από 8 μέρες αργής εξάτμισης απομονώνεται το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))]$  (**12**).
- v) Κλάσμα 5: Πλήρωση της κολώνας καθαρισμού με μείγμα διαλυτών DCM/ EtOH αναλογίας 2: 8 οδηγεί στην απομόνωση μονοκρυστάλλων με μοριακό

τύπο  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$  (**9**· $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ) κατά την αργή εξάτμιση του διαλύτη για διάστημα 5 ημερών.

- vi) Κλάσμα 6: Αυξάνοντας περεταίρω την ποσότητα της EtOH μέχρι να επιτευχθεί αναλογία DCM/EtOH 1: 9 προέκυψε πορτοκαλί διάλυμα από το οποίο με αέρια διάχυση Et<sub>2</sub>O (5 ml) απομονώθηκε το σύμπλοκο  $[\text{Re}_2^{\text{IV}}\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**10**).
- vii) Κλάσμα 7: Αργή εξάτμιση του ανοιχτού πορτοκαλί διαλύματος οδήγησε στην απομόνωση μονοκρυστάλλων του αρχικού αντιδραστηρίου *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$ . Το συγκεκριμένο κλάσμα προέκυψε από διαλύτη EtOH.
- viii) Κλάσμα 8: Χρησιμοποιώντας ως διαλύτη πλήρωσης μόνο EtOH απομονώνεται έπειτα από 4 μέρες αργής εξάτμισης του διαλύτη το σύμπλοκο *trans*- $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{EtO})(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>13</sup>.
- ix) Κλάσμα 9: Το τελευταίο κλάσμα εκπλύθηκε με διαλύτη EtOH και απέδωσε υγροσκοπικούς μονοκρυστάλλους NMe<sub>4</sub>Cl στο δείγμα αέριας διάχυσης με Et<sub>2</sub>O (10 ml) με το πέρας μιας ημέρας.

Στην περίπτωση που το στερεό δεν υποστεί επεξεργασία με χρωματογραφία στήλης αλλά διαλυθεί σε 3 ml DMF σε θερμοκρασία δωματίου, παρατηρείται ο σχηματισμός του συμπλόκου *cis*- $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$  (**11**·2Cl·3DMF) στο δείγμα υγρής διάχυσης με Et<sub>2</sub>O (6 ml) σε απόδοση ~9%. Αντίθετα, η εν θερμώ διάλυση του στερεού σε 6 ml DMF και έπειτα η υγρή διάχυση με Et<sub>2</sub>O (12 ml) (αφού το διάλυμα έχει επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου) οδηγεί στην απομόνωση της ένωσης *trans*- $[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})_2\text{DMF}(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{DMF}$  (**13**·DMF).

## Βιβλιογραφία

- (1) (a) Rouschias G.; Wilkinson G.; *J. Chem. Soc. A.*, **1967**, 0, 993. (b) Bryan J. C.; Stenkamp E.; Tulip T. H.; Mayer M.; *Inorg. Chem.*; **1987**, 26, 2283. (c) Rouschias G.; Wilkinson G.; *J. Chem. Soc. A.*, **1966**, 0, 465.
- (2) (a) Rao P. V.; Rao C. P.; Wegelius E. K.; Rissanen K. *J. Chem. Crystallogr.* **2003**, 33, 39. (b) Rao C. P.; Sreedhara A.; Rao P. V.; Verghese B. M.; Kolehmainen E.; Lokanath, N. K.; Sridhar M. A.; Prasad J. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2383.
- (3) (a) Sheldrick G. M.; *Comput. Cryst.*; Oxford, **1982**, 506. (b) Sheldrick G. M.; *Acta Cryst. Sec. A.*; **2008**, 64, 112. (c) Sheldrick G. M.; *Acta Cryst. Sec. C.*; **2015**, 71, 3.
- (4) Dolomanov O.V.; Bourhis L.J.; Gildea R.J.; Howard J.A.K.; Puschmann H.; *J. Appl. Cryst.*; **2009**, 42, 339.
- (5) Gaussian 09, Revision **D.01**, Frisch M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E.; Robb M. A.; Cheeseman J. R.; Scalmani G.; Barone V.; Mennucci B.; Petersson G. A.; Nakatsuji H.; Caricato M.; Li X.; Hratchian H. P.; Izmaylov A. F.; Bloino J.; Zheng G.; Sonnenberg J. L.; Hada M.; Ehara M.; Toyota K.; Fukuda R.; Hasegawa J.; Ishida M.; Nakajima T.; Honda Y.; Kitao O.; Nakai H.; Vreven T.; Montgomery J. A., Jr.; Peralta J. E.; Ogliaro F.; Bearpark M.; Heyd J. J.; Brothers E.; Kudin K. N.; Staroverov V. N.; Kobayashi R.; Normand J.; Raghavachari K.; Rendell A.; Burant J. C.; Iyengar S. S.; Tomasi J.; Cossi M.; Rega N.; Millam M. J.; Klene M.; Knox J. E.; Cross J. B.; Bakken V.; Adamo C.; Jaramillo J.; Gomperts R.; Stratmann R. E.; Yazyev O.; Austin A. J.; Cammi R.; Pomelli C.; Ochterski J. W.; Martin R. L.; Morokuma K.; Zakrzewski V. G.; Voth G. A.; Salvador P.; Dannenberg J. J.; Dapprich S.; Daniels A. D.; Farkas Ö.; Foresman J. B.; Ortiz J. V.; Cioslowski J.; Fox D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- (6) Weigend F.; Ahlrichs R.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, 3297s.
- (7) Perdew J. P.; Burke K.; Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865.
- (8) Ernzerhof M.; Scuseria G., *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 5029.
- (9) Adamo C.; Barone V., *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 6158.
- (10) Reed A. E.; Curtiss L. A.; Weinhold F. *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 899.
- (11) Weinhold F.; In The Encyclopedia of Computational Chemistry; Schleyer P. v. R., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., **1998**.

- (12) Chilton N. F.; Anderson R. P.; Turner L. D.; Soncini A.; Murray K. S. *J. Comput. Chem.*, **2013**, 34, 1164.
- (13) (a) Graziani R.; Casellato U.; Rossi R.; Marchi A.; *J. Cryst. Spectr. Reas.*; **1985**, 573, 15. (b) Warner S.; Cheatham K. L.; Tulip H. T.; Williams D. I.; Lippard J. S.; *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 1221. (c) Smith J. K.; Ondracek L. A.; Gruhn E. N.; Lichtenberger L. D.; Fanwick E. P.; Walton A. R.; *Inorg. Chimica Acta.*, **2000**, 300, 23.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

### **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ**

### **ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

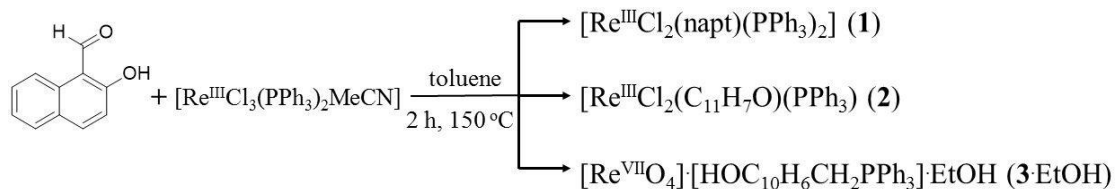
## A. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 1. Σύνθεση ναφθαλδεϋδικών συμπόκων του Re(III) και του άλατος $[\text{ReO}_4][\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{PPh}_3]\cdot\text{EtOH}$

Ο επίπεδος υποκαταστάτης 2-υδρόξυ-1-ναφθαλδεϋδη (2-hydroxy-1-naphthaldehyde, *naphtH*) επιλέχθηκε καθώς φέρει δύο θέσεις συναρμογής, από τις οποίες είναι δυνατός ο σχηματισμός σταθερού εξαμελή χηλικού δακτυλίου, ενώ ταυτόχρονα το αρωματικό μέρος του μορίου ενισχύει περισσότερο τη σταθερότητα στις ενώσεις που συμμετέχει μέσω  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεων. Επίσης, αποφασίσαμε να επικεντρωθούμε στο τρισθενές ρήνιο, Re(III), και να διερευνήσουμε αρχικά το σύστημα  $\text{Re}^{\text{III}}/\text{naphtH}$ . Η επιλογή της συγκεκριμένης οξειδωτικής βαθμίδας βασίζεται στον οξόφιλο χαρακτήρα του τρισθενούς ρηνίου<sup>1</sup>, καθώς ο υποκαταστάτης φέρει ένα αλδεϋδικό οξυγόνο και μια αρωματική υδροξυλομάδα, και στο γεγονός πως η +3 αποτελεί την πιο σταθερή παραμαγνητική οξειδωτική βαθμίδα του στοιχείου. Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 1 – B3 για τα αρχικά αντιδραστήρια του Re(III), επιλέξαμε την ένωση *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$  ως πηγή τρισθενούς ρηνίου.

Κατά την αντίδραση *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$  και *naphtH* σε στοιχειομετρική αναλογία σε διάλυμα τολουολίου υπό συνθήκες θέρμανσης με επαναροή διαλύτη απομονώθηκαν το σύμπλοκο *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{napht})(\text{PPh}_3)_2]$  (**1**) και μονοκρύσταλλοι του αρχικού αντιδραστήριου του μετάλλου. Παρατηρώντας τη δομή του συμπλόκου **1** (βλ. υποκεφάλαιο B. Περιγραφή Δομών, Εικόνα 40), διαπιστώσαμε πως ο υποκαταστάτης βρίσκεται στην αποπρωτονιωμένη του μορφή *napht*<sup>-</sup>. Η πρώτη σκέψη αφορούσε τη χρήση βάσης ώστε να αυξηθεί η απόδοση του προϊόντος και να μειωθεί/εξαφανιστεί η παρουσία του αρχικού αντιδραστήριου του τρισθενούς ρηνίου στα προϊόντα της αντίδρασης. Παρόλα αυτά, η επανάληψη της αντίδρασης παρουσία βάσης ( $\text{NEt}_3$ ,  $\text{NMe}_4\text{OH}$  ή  $\text{NEt}_4\text{OH}$ ) οδήγησε σε σχηματισμό πράσινου άμορφου στερεού και προσέθεσε στις προσμίξεις του τελικού διαλύματος τα χλωριούχα άλατα των βάσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Με διαδοχικές ανακρυσταλλώσεις του άμορφου στερεού σε διχλωρομεθάνιο καταφέραμε να απομονώσουμε μικροκρυσταλλική σκόνη πράσινου χρώματος η οποία αναλύθηκε με περίθλαση ακτινών-X σε δείγμα σκόνης και ταυτοποιήθηκε ως το σύμπλοκο **1**. Στη συνέχεια δοκιμάσαμε να επαναλάβουμε την αντίδραση χωρίς βάση και να επεξεργαστούμε το τελικό αποτέλεσμα με χρωματογραφία στήλης. Ο καθαρισμός της αντίδρασης απέδωσε τρία κλάσματα:

κλάσμα 1<sup>ο</sup>: μονοκρυσταλλοί πράσινου χρώματος σε σχήμα ακίδας οι οποίοι ταυτοποιήθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτινών-X μονοκρυστάλλου ως το σύμπλοκο **1**, κλάσμα 2<sup>ο</sup>: ακιδωτοί κρύσταλλοι καφέ χρώματος με μοριακό τύπο  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O})(\text{PPh}_3)_2]$  (**2**), και κλάσμα 3<sup>ο</sup>: άχρωμοι κυβικοί μονοκρυσταλλοί με μοριακό τύπο  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4][\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{PPh}_3]\cdot\text{EtOH}$  (**3·EtOH**).

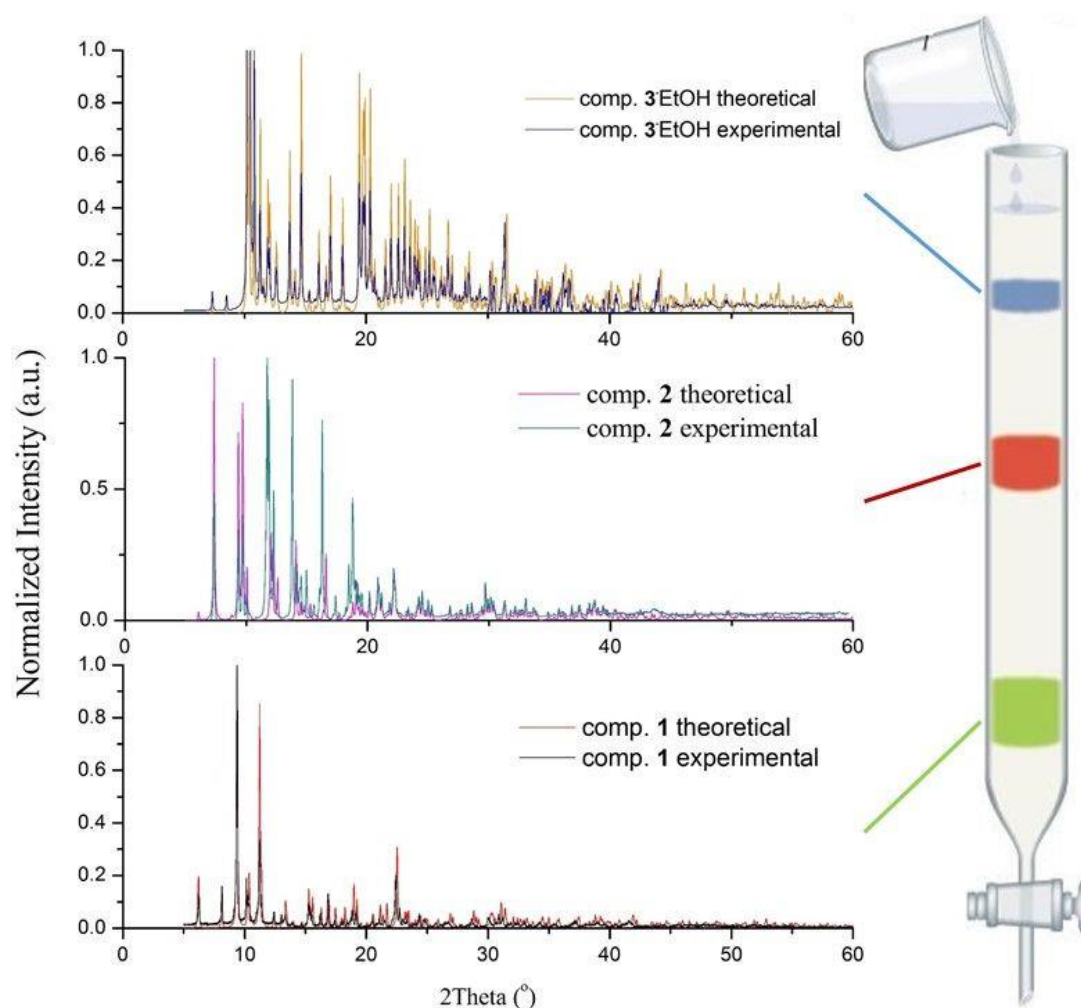


**Εικόνα 34.** Σχεδιάγραμμα της αντίδρασης του υποκαταστάτη naphthH με την ένωση  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$  προς τον σχηματισμό των συμπλόκων **1**, **2** και **3·EtOH**.

Παρά το γεγονός ότι και στα δύο σύμπλοκα **1** και **2** η συναρμογή του υποκαταστάτη έχει επιτευχθεί με την απομάκρυνση ενός τερματικού ιόντος  $\text{Cl}^-$  και του μορίου  $\text{MeCN}$  από το αρχικό αντιδραστήριο και διατηρείται η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου, η naphthH εμφανίζεται σε δύο διαφορετικές μορφές. Στην περίπτωση του συμπλόκου **1** ο υποκαταστάτης έχει υποστεί αποπρωτονίωση προς τη μορφή  $\text{naphth}^-$  και συναρμόζεται διδοντικά μέσω του αλδεϋδικού οξυγόνου και της αρωματικής αλκόξο ομάδας, ενώ στην περίπτωση του συμπλόκου **2** έχει επέλθει **αποξυγόνωση** της αλδεϋδικής ομάδας με αποτέλεσμα η συναρμογή να πραγματοποιείται από τον καρβονυλικό άνθρακα και το αρωματικό οξυγόνο. Προς μεγάλη μας έκπληξη, στη συγκεκριμένη ένωση ο καρβονυλικός άνθρακας έχει μετατραπεί σε καρβένιο. Τα καρβένια αποτελούν πολύ δραστικές και ασταθείς οργανικές ενώσεις οι οποίες παρατηρούνται συνήθως ως ενδιάμεσα και όχι ως απομονώσιμο προϊόν στις οργανικές αντιδράσεις<sup>2</sup> και συνεπώς οι προσπάθειές μας επικεντρώθηκαν στην επιτυχή αποξυγόνωση του υποκαταστάτη ώστε να ωθήσουμε το αντιδρών σύστημα στην παραγωγή μόνο του συμπλόκου **2**. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι Bernardo *et. al* αναφέρουν την καταλυόμενη αποξυγόνωση καρβονυλικών ενώσεων από σύμπλοκα ρηνίου σε διαλύματα πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών<sup>3</sup>. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζεται η επιτυχής αποξυγόνωση άρυλο-κετονών και άρυλο αλδεϋδών προς τα αντίστοιχα αλκένια χρησιμοποιώντας ως καταλύτη διάφορα τριφαίνυλο-φωσφονικά σύμπλοκα του  $\text{Re}^{\text{V}}$  εκ των οποίων ξεχωρίζει η ένωση  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})]$  με την υψηλότερη απόδοση (έως 98%) σε διαλύτη 3-πεντανόλη. Επιδιώξαμε την αποξυγόνωση της 2-υδρόξυ-1-ναφθαλδεΐδης ώστε να

απομονώσουμε καθαρό μόνο το σύμπλοκο **2**, μεταβάλλοντας τις συνθήκες της αντίδρασης σύμφωνα με την εργασία των Bernardo *et. al.* Δοκιμάσαμε το σύστημα  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})]$  και *naphtH* σε διάφορες αναλογίες, σε διαλύτη 3-πεντανόλη, στους 170 °C με χρόνους αντίδρασης από 6 έως 20 ώρες, αλλά δυστυχώς δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν. Η ερευνητική ομάδα του Bernardo μελέτησε το σύστημα 3-πεντανόλη/  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})]$  σε 2, 4-άρυλο και 4-άρυλο υποκατεστημένες βενζαλδεΐδες καταλήγοντας στο συμπέρασμα πως οι αντιδράσεις αρωματικών αλδεϋδών οι οποίες φέρουν ομάδες δέκτες-ηλεκτρονίων χαρακτηρίζονται από υψηλές αποδόσεις. Τόσο η απουσία ναφθαλδεϋδικών μορίων από την μελέτη των Bernardo *et. al.* όσο και το γεγονός ότι δεν λάβαμε τα επιθυμητά αποτελέσματα από την συγκεκριμένη προσέγγιση πιθανά να δικαιολογούνται από την ικανότητα του ναφθαλενικού δακτυλίου να κατανέμει το ηλεκτρονιακό του νέφος μέσω των π-δεσμών. Εν συνεχεία δοκιμάσαμε να αντικαταστήσουμε την πηγή Re στο σύστημα 3-πεντανόλη/  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{Me}_2\text{S})]$  με το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$  εφόσον το σύμπλοκο **2** προήλθε από το συγκεκριμένο αρχικό αντιδραστήριο του ρηνίου. Παρόλα αυτά και πάλι δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν. Εφόσον το βιβλιογραφικό σύστημα αντίδρασης δεν οδήγησε στα επιθυμητά αποτελέσματα, εστιάσαμε ξανά στην αρχική αντίδραση  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$  και *naphtH* σε αναλογία 1 προς 1 σε διαλύτη τολουόλιο, γνωρίζοντας πως το σύμπλοκο **2** εκλύεται με μίγμα διαλυτών DCM/EtOH σε αναλογία 9 προς 1 κατά την επεξεργασία της αντίδρασης με χρωματογραφία στήλης. Συνεπώς πραγματοποιήσαμε την αντίδραση  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$  και *naphtH* σε στοιχειομετρική αναλογία σε διαλύτες DCM, EtOH και μίγμα διαλυτών DCM/EtOH. Παρόλα αυτά δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κρυσταλλικό προϊόν σε καμία από τις τρεις περιπτώσεις, ενώ τα συστήματα στα οποία χρησιμοποιείται η αιθανόλη αποδίδουν το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{EtO})(\text{PPh}_3)]$  σε υψηλές αποδόσεις (70% όταν ο διαλύτης είναι αποκλειστικά EtOH και 30% σε μίγμα DCM/EtOH). Το συγκεκριμένο σύμπλοκο έχει μελετηθεί και αναφέρεται εκτενώς στην βιβλιογραφία (βλ. παραπομπή 6 του Κεφαλαίου 3). Επιπρόσθετα, μελετώντας το σχηματισμό της ένωσης  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4][\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{PPh}_3]\cdot\text{EtOH}$  (**3**·EtOH) διαπιστώσαμε τον καθοριστικό παράγοντα της αποξυγόνωσης του υποκαταστάτη στο σύστημα  $\text{Re}^{\text{III}}/\text{naphtH}$ : το άλας **3**·EtOH προκύπτει έπειτα από τρεις διαφορετικές χημικές διαδικασίες, i) κατάρρευση του αρχικού αντιδραστήριου  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$  και οξείδωση του μεταλλικού

κέντρου προς τα ιόντα  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$ , ii) αποξυγόνωση του υποκαταστάτη προς την ένωση  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{OH}$  και iii) αντίδραση του μορίου  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{OH}$  με  $\text{PPh}_3$  προς τον σχηματισμό του κατιόντος  $\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{PPh}_3^+$ . Στην προσπάθεια μας να απομονώσουμε την ένωση **3**·EtOH με εναλλακτικό τρόπο και πιθανά με υψηλότερη απόδοση χρησιμοποιήσαμε ως πηγή ανιόντων  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$  τα εμπορικά διαθέσιμα αντιδραστήρια  $\text{NH}_4^+[\text{ReO}_4]$  και  $^n\text{Bu}_4\text{N}^+[\text{ReO}_4]^-$ . Παρόλα αυτά η αντίδραση ανάμεσα στα  $\text{NH}_4^+[\text{ReO}_4]$  και  $^n\text{Bu}_4\text{N}^+[\text{ReO}_4]^-$  με τον υποκαταστάτη *naphtH* παρουσία περίσσειας  $\text{PPh}_3$  σε διαλύτες τολουόλιο και EtOH δεν οδήγησε σε κρυσταλλικό προϊόν ακόμα και στην περίπτωση όπου ο χρόνος αντίδρασης ξεπέρασε τις 72 ώρες.



**Εικόνα 35.** Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης των συμπλόκων **1**, **2** και **3**·EtOH έπειτα από επεξεργασία του τελικού διαλύματος αντίδρασης με χρωματογραφία στήλης.

Η διερεύνηση του συστήματος  $\text{Re}^{\text{III}}/\text{naphtH}$  απέφερε τρία νέα σύμπλοκα στη χημεία του ρηνίου,  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{napht})(\text{PPh}_3)_2]$  (**1**),  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O})(\text{PPh}_3)_2]$  (**2**) και

$[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4][\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{PPh}_3]\cdot\text{EtOH}$  (**3**EtOH), εκ των οποίων η ένωση **1** αποτελεί το μοναδικό σύμπλοκο του ρηνίου με τον υποκαταστάτη *naphtH* και το μόριο **3** είναι μόλις το δέκατο παράδειγμα στη βιβλιογραφία όπου το ανιόν  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$  λειτουργεί αντισταθμιστικά σε φωσφορο-οργανική ένωση. Επιπρόσθετα, το σύμπλοκο **2** αποτελεί μόλις την έβδομη μεταλλοκαρβενική ένωση του  $\text{Re(III)}$  στην βιβλιογραφία και την πρώτη εξ αυτών όπου το καρβένιο δεν κυκλοποιείται για να συναρμοστεί στο μεταλλικό κέντρο. Πιο συγκεκριμένα, το 2004 οι Marvelli *et. al.* αναφέρουν πέντε μεταλλοκαρβενικά σύμπλοκα του  $\text{Re(III)}$  όπου  $\omega$ -αλκυνόλες κυκλοποιούνται προς τα αντίστοιχα καρβένια<sup>4</sup> ενώ έξι χρόνια αργότερα οι Seidel *et. al.* αναφέρουν τον κυκλοδιμερισμό του υποκαταστάτη που χρησιμοποιούν προς την παραγωγή του αντίστοιχου καρβενίου και έπειτα τη συναρμογή του στο μεταλλικό κέντρο<sup>5</sup>.

Οι μεταλλοκαρβενικές ενώσεις εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο από την μεριά της Κατάλυσης και της Οργανικής Χημείας<sup>6</sup>, -τα πιο γνωστά μεταλλοκαρβενικά σύμπλοκα με καταλυτικές ιδιότητες είναι οι καταλύτες Grubbs<sup>7</sup>-, όσο και από την μεριά της συνθετικής Ανόργανης Χημείας, όπου η μεγαλύτερη πρόκληση είναι ο προσδιορισμός του μηχανισμού σύμφωνα με τον οποίο δημιουργείται και συναρμόζεται ο υποκαταστάτης-καρβένιο. Από την άλλη μεριά, οι φωσφορο-οργανικές ενώσεις με μέταλλα μετάπτωσης έχουν μελετηθεί εκτενώς και παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα ιδιαίτερων μετασχηματισμών στις αντιδράσεις που συμμετέχουν<sup>8</sup>, ενώ το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί τα τελευταία χρόνια στην εμπλοκή των συμπλόκων αυτών σε περιβαλλοντικές διαδικασίες<sup>9</sup>. Τέλος, η σταθερότητα του παραμαγνητικού συμπλόκου **1** σε αερόβιες συνθήκες και η διαλυτότητά του σε άπολους διαλύτες όπως το DCM και  $\text{CHCl}_3$  αλλά και σε πιο πολικούς όπως η EtOH και το MeCN, το καθιστά ιδανικό αρχικό αντιδραστήριο για την σύνθεση παραμαγνητικών μορίων του ρηνίου. Συνεπώς, η μηχανιστική μελέτη του συμπλόκου **2**, η εύρεση ενός αποδοτικού τρόπου σύνθεσης του άλατος **3**EtOH και η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων του μορίου **1**, αποτελούν ένα μέρος της δυναμικής του συστήματος  $\text{Re(III)}/\text{naphtH}$ .

## 2. Σύνθεση συμπλόκων ρηνίου με χρήση βάσης *Schiff* της 2-υδροξύ-1-ναφθαλδεΐδης.

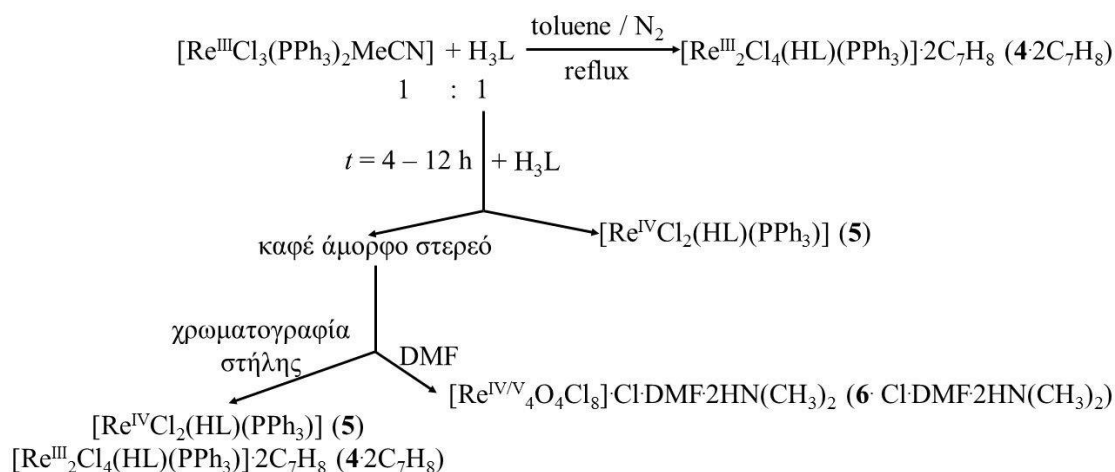
Μελετώντας τη χημεία συναρμογής της *naphtH* με το  $\text{Re}^{\text{III}}$  παρατηρούμε πως καταφέραμε να απομονώσουμε μονοπυρηνικά σύμπλοκα. Θέλοντας να αυξήσουμε την

πυρηνικότητα των παραγόμενων συμπλόκων, σκεφτήκαμε να συνδυάσουμε την 2-υδροξυ ναφθαλδεϋδη με μια αμίνη η οποία φέρει επιπλέον θέσεις συναρμογής. Το προϊόν της αντίδρασης συμπύκνωσης ανάμεσα στην naphthH και στην 2-άμινο-2-μέθυλο-1,3-προπανοδιόλη (2-amino-2-methyl-1,3-propanodiol, H<sub>2</sub>amp) αποτελεί η βάση *Schiff* 2-(β-ναφθαλενοδεναμίνο)-2-υδροξομέθυλο-1-προπανόλη (2-(β-naphthalideneamino)-2-hydroxymethyl-1-propanol, H<sub>3</sub>L), η οποία φέρει συνολικά τέσσερις θέσεις συναρμογής. Πράγματι, οι προσδοκίες μας επιτεύχθηκαν, και κατά την αντίδραση H<sub>3</sub>L με [Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)] σε αναλογία 1 προς 1 καταφέραμε να απομονώσουμε το διπυρηνικό σύμπλοκο [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]·2(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (**4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>). Προς μεγάλη μας έκπληξη, στην ένωση **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> τα μεταλλικά κέντρα εμφανίζουν τετραπλό μεταλλικό δεσμό ανάμεσά τους, ενώ ο υποκαταστάτης H<sub>3</sub>L συναρμόζεται από τρεις θέσεις συναρμογής σε ένα εκ των δύο Re<sup>III</sup> σχηματίζοντας εξαμελή και πενταμελή χηλικό δακτύλιο. Παρατηρούμε πως ο υποκαταστάτης δεν έχει αποπρωτονιωθεί πλήρως, ενώ επιπροσθέτως η αλκοολική ομάδα που φέρει ακόμα το πρωτόνιο της δεν συναρμόζεται. Δοκιμάσαμε να επαναλάβουμε την αντίδραση παρουσία βάσης ώστε όλες οι ομάδες συναρμογής του υποκαταστάτη να είναι αποπρωτονιωμένες και να εκμεταλλευτούμε όλη τη συναρμοστική ικανότητα του υποκαταστάτη, αλλά δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν. Επίσης, ενώ στην αντίδραση που πραγματοποιήσαμε η αναλογία μετάλλου προς υποκαταστάτη είναι 1:1, στο τελικό προϊόν **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> η αναλογία έχει διαμορφωθεί ως 2:1. Συνεπώς, επόμενο βήμα ήταν να αυξήσουμε την ποσότητα του υποκαταστάτη στο αντιδρών μίγμα, και έτσι πραγματοποιήσαμε την αντίδραση [Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)] και H<sub>3</sub>L σε αναλογία 1:2. Έπειτα από 4 ώρες θέρμανση σε συνθήκες επαναροής διαλύτη και υπό ατμόσφαιρα αζώτου, παρατηρήσαμε το σχηματισμό καφέ στερεού και σταματήσαμε την αντίδραση. Αργή εξάτμιση του καθαρού διαλύματος απέδωσε το σύμπλοκο [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (**5**), ενώ το καφέ άμορφο στερεό που απομονώθηκε διαλύθηκε μερικώς σε μίγμα διαλυτών CHCl<sub>3</sub>/MeOH αποδίδοντας μονοκρυστάλλους των συμπλόκων **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> και **5** σε πολύ χαμηλές αποδόσεις < 5%. Επιπλέον, καθαρισμός του καφέ στερεού που απομονώθηκε με χρωματογραφία στήλης και διαλύτη πλήρωσης μίγμα CHCl<sub>3</sub>/MeOH αποδίδει δύο κλάσματα από τα οποία απομονώσαμε το μόριο **5** σε απόδοση ~ 12% (πρώτο κλάσμα) και την ένωση **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> σε απόδοση ~ 20% (δεύτερο κλάσμα). Εν συνεχεία, σκεπτόμενοι ότι ο χρόνος αντίδρασης μπορεί να επηρεάζει την ταυτότητα των προϊόντων και τη συνολική

απόδοση της αντίδρασης, επαναλάβαμε την αντίδραση αυξάνοντας τον χρόνο στις 12 ώρες και παρατηρήσαμε πως η ποσότητα του καφέ στερεού δεν μεταβαλλόταν. Με πλήρη διάλυση του στερεού σε διαλύτη DMF με θέρμανση για περίπου τρεις ώρες και ύστερα από υγρή διάχυση με Et<sub>2</sub>O του ψυχρού διαλύματος, καταφέραμε να απομονώσουμε το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_4\text{O}_4\text{Cl}_8]\cdot\text{Cl}\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  (**6**·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Παρά το γεγονός ότι στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης **6**·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> παρατηρείται η παρουσία μορίων DMF και διμέθυλο-αμίνης η αντίδραση ανάμεσα σε  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  και H<sub>3</sub>L σε διαλύτη DMF δεν οδήγησε στην απομόνωση κάποιου προϊόντος. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης **5** (βλ. υποκεφάλαιο Β. *Περιγραφή Δομών*, Εικόνα 51) αποκάλυψε πως ο υποκαταστάτης έχει συναρμοστεί από το αρωματικό οξυγόνο, το άτομο του αζώτου και μια αλκοόξο ομάδα, ενώ η άλλη αλκοολική ομάδα παραμένει ελεύθερη και διατηρεί το πρωτόνιό της όπως και στην περίπτωση του μορίου **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Η προσθήκη περίσσειας βάσης στο σύστημα αντίδρασης Re<sup>III</sup>/ H<sub>3</sub>L με αναλογία 1:2 οδήγησε σε ελάττωση της ποσότητας του παραγόμενου στερεού. Η επεξεργασία της αντίδρασης με παρόμοιο τρόπο όπως αναφέρθηκε παραπάνω οδήγησε στην απομόνωση των ενώσεων **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, **5** και **6**·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> σε αρκετά μικρότερες αποδόσεις, ~12%, ~8% και <8% αντίστοιχα, σε σχέση με την αντίστοιχη αντίδραση απουσία βάσης (~20% για το σύμπλοκο **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, ~37% για το σύμπλοκο **5** και ~8% για την ένωση **6**·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Ο δομικός πυρήνας του μορίου **6**·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> μπορεί να περιγραφεί ως δύο μονάδες  $[\text{ReCl}_4\text{O}_2]$  οι οποίες συγκροτούνται μεταξύ τους μέσω μεταλλικών δεσμών και σχηματίζουν μια ορθογώνια διάταξη. Τα πρώτα τετραπυρηνικά σύμπλοκα με ορθογώνια διάταξη και την παρουσία πολλαπλών μεταλλικών δεσμών ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, αποτελούνταν αποκλειστικά από μολυβδαίνιο και αναφέρθηκαν για πρώτη φορά το 1978 από την ερευνητική ομάδα του McCarley<sup>10</sup>, ενώ τα ανάλογα σύμπλοκα του ρηνίου συντέθηκαν και μελετήθηκαν από τον F. A. Cotton<sup>11</sup>. Τόσο ο Cotton όσο και ο McCarley αναφέρουν πως τα  $[\text{Re}_4]$  και  $[\text{Mo}_4]$  ορθογώνια σύμπλοκα προκύπτουν από την [2+2] κυκλοπροσθήκη των διμεταλλικών αναλόγων  $[\text{M}_2]$  τα οποία φέρουν τετραπλό μεταλλικό δεσμό. Για παράδειγμα, σύμφωνα με τον Cotton, το σύμπλοκο  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]\cdot 2\text{THF}$ <sup>11b</sup> προκύπτει από το μόριο  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ . Στη δική μας περίπτωση, η ένωση **6**·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> προκύπτει από την επεξεργασία του άμορφου στερεού που παράγει η αντίδραση Re(III)/H<sub>3</sub>L σε αναλογία 1 προς 2. Επίσης, γνωρίζουμε πως το



άμορφο στερεό περιέχει τα σύμπλοκα  $4\cdot 2C_7H_8$  και **5**, όπως έδειξε η επεξεργασία του στερεού με χρωματογραφία στήλης. Συνδυάζοντας τα παραπάνω με το βιβλιογραφικό τρόπο σύνθεσης των  $[M_4]$  ορθογώνιων ενώσεων, δοκιμάσαμε να αντιδράσουμε το μόριο  $[Re^{III}_2Cl_4(HL_5)(PPh_3)]\cdot 2(C_7H_8)$  ( $4\cdot 2C_7H_8$ ) με διαλύτη DMF σε συνθήκες θέρμανσης με επαναρροή διαλύτη, χωρίς όμως να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν.



**Εικόνα 36.** Σχεδιάγραμμα των αντιδράσεων και διαδικασιών που οδήγησαν στα σύμπλοκα  $4\cdot 2C_7H_8$ , **5** και  $6\cdot Cl\cdot DMF\cdot 2HN(CH_3)_2$ .

Παρά το γεγονός ότι ορθογώνια σύμπλοκα  $[Re_4]$  τα οποία εμφανίζουν μεταλλικό δεσμό είναι γνωστά από το 1991, υπάρχουν μόλις τέσσερα παραδείγματα συνολικά στη βιβλιογραφία. Ο περιορισμένος αριθμός των ενώσεων αυτών, αποδίδεται τόσο στις δύσκολες συνθετικές πορείες που απαιτούνται, όσο και στη χαμηλή σταθερότητα των παραγόμενων προϊόντων, τα οποία συνήθως είναι ευαίσθητα στον ατμοσφαιρικό αέρα, χαρακτηρίζονται από κακή διαλυτότητα και κρυσταλλώνουν δύσκολα και με αργό ρυθμό. Τα σύμπλοκα τα οποία παραθέτει ο Cotton, φέρουν έναν ανιονικό πυρήνα  $[Re_4Cl_{10}O_2]^{-2}$  ή  $[Re_4Cl_8O_2(OMe_{1-2}/Cl)]^{-2}$  ο οποίος αντισταθμίζεται από την παρουσία δύο μορίων  $(n-Bu_4N)^+$ , ενώ το 2000 αναφέρθηκε από τους Walton *et. al.* το ουδέτερο σύμπλοκο  $[Re_4O_4Cl_4\{P(C_6H_4OMe-p)_3\}_4]^{12}$ . Η ένωση  $[Re^{IV/V}_4O_4Cl_8]Cl\cdot DMF\cdot 2HN(CH_3)_2$  ( $6\cdot Cl\cdot DMF\cdot 2HN(CH_3)_2$ ) αποτελεί το πρώτο κατιονικό ορθογώνιο  $[Re_4]$  μόριο (με πυρήνα  $[Re_4O_4Cl_8]^+$ ). Το σύστημα  $Re(III)/H_3L$  ενίσχυσε την ολιγομελή οικογένεια ασύμμετρων διπυρηνικών ενώσεων του ρηνίου με τετραπλό μεταλλικό δεσμό, με το σύμπλοκο  $[Re^{III}_2Cl_4(HL_5)(PPh_3)]\cdot 2(C_7H_8)$  ( $4\cdot 2C_7H_8$ ), και απέφερε το παραμαγνητικό σύμπλοκο  $[Re^{IV}Cl_2(HL_5)(PPh_3)]$  (**5**). Οι ενώσεις

$4\text{C}_7\text{H}_8$  και **5** αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα συμπλόκων του ρηνίου με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{L}$  στην βιβλιογραφία.

### 3. Σύνθεση ενώσεων συναρμογής του ρηνίου βασισμένες στο αμινοξύ 2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ.

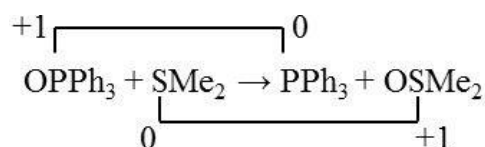
Στα δύο προηγούμενα συστήματα μελετήσαμε τη χημεία ένταξης ενός επίπεδου μορίου με δύο θέσεις συναρμογής, της 2-υδροξύ-ναφθαλδεΐδης και της βάσης *Schiff* που προκύπτει από την *parhtH*, της 2-(β-ναφθαλενοδενεάμινο)-2-υδροξομέθυλο-1-προπανόλης ( $\text{H}_3\text{L}$ ) η οποία φέρει δύο επιπλέον θέσεις συναρμογής. Παρά το γεγονός πως η  $\text{H}_3\text{L}$  απέφερε πολυπυρηνικά σύμπλοκα, δεν λειτούργησε γεφυρωτικά ως προς τους μεταλλικούς πυρήνες, και συναρμόστηκε χηλικά σε ένα μεταλλικό κέντρο. Ο υποκαταστάτης  $\text{H}_3\text{L}$  φέρει κοντά στο ναφθαλενικό μέρος της *parhtH* ένα άτομο αζώτου και σε απόσταση δύο ατόμων άνθρακα από αυτό υπάρχουν δύο άτομα οξυγόνου, ενώ το μόριο συμπληρώνεται από μια μεθυλομάδα. Διατηρώντας το ίδιο δομικό μοτίβο, αλλά αυτή τη φορά χωρίς το ογκώδες αρωματικό σύστημα, εξερευνήσαμε την χημεία συναρμογής του 2-άμινο-ισοβουτυρικού οξέος (2-amino-isobutyric acid, *aibH*). Το τεχνητό α-αμινοξύ *aibH*, φέρει μια αμινομάδα και μια καρβοξυλομάδα με απόσταση δύο ατόμων άνθρακα μεταξύ τους, καθώς επίσης και δυο μεθυλομάδες στην θέση α. Τα α-αμινοξέα είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι υποκαταστάτες καθώς μπορούν να δράσουν γεφυρωτικά ως προς τους μεταλλικούς πυρήνες, αλλά και να δημιουργήσουν σταθερούς χηλικούς δακτυλίους.

Στη χημεία του ρηνίου η πλειοψηφία των συμπλόκων τα οποία φέρουν αμινοξέα ως υποκαταστάτες αφορά το δομικό πυρήνα  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3]^+$  ο οποίος αποτελεί μη-ραδιενεργό ανάλογο του στελέχους των περισσότερων ραδιοφαρμάκων  $[\text{Tc}(\text{CO})_3]^+$ <sup>13-16</sup>. Παρόλα τα αρκετά πλεονεκτήματα που εμφανίζει το τρικαρβονυλικό μοτίβο (βλ. Κεφάλαιο 1 – B3) ο αριθμός των πιθανών δομικών μετατροπών περιορίζεται σημαντικά, καθώς μόνο τρεις θέσεις συναρμογής είναι ελεύθερες στο μεταλλικό κέντρο  $\text{Re}^{\text{I}}$ . Αντίθετα, οι όξο ενώσεις του  $\text{Re}^{\text{V}}$  προσφέρουν πέντε θέσεις συναρμογής, επιτρέποντας περισσότερους συνδυασμούς πολυδοντικών και τερματικών υποκαταστατών. Η πιο αποτελεσματική μέθοδος σύνθεσης συμπλόκων του ρηνίου με αμινοξέα υποδεικνύει τη χρήση των συμπλόκων *trans*- $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  και  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{Me}_2\text{S})(\text{OPPh}_3)]$  ως πυρήνες τύπου  $\text{Re}^{\text{V}}\text{O}$ , όπου τα αμινοξέα λειτουργούν ως πολυδοντικοί υποκαταστάτες<sup>17,18</sup>. Ακολουθώντας τις βιβλιογραφικές αναφορές το

πρώτο σύστημα που δοκιμάσαμε αφορά τις στοιχειομετρικές αντιδράσεις *trans*-[Re<sup>V</sup>OC<sub>l</sub>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] με aibH και [Re<sup>V</sup>OC<sub>l</sub>Cl<sub>3</sub>(Me<sub>2</sub>S)(OPPh<sub>3</sub>)] με aibH. Οι δύο αντιδράσεις εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά κατά την οποία λίγη ώρα μετά την πλήρη διάλυση των αντιδρώντων, καταβυθίζεται ίζημα μπλέ χρώματος. Το ίζημα ανακρυσταλλώθηκε από MeOH και οδήγησε στο σχηματισμό μονοκρυστάλλων του συμπλόκου [Re<sup>V</sup>OC<sub>l</sub>Cl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)] (**7**). Όταν χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο *trans*-[Re<sup>V</sup>OC<sub>l</sub>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ως πηγή ρηνίου η απόδοση της αντίδρασης ανέρχεται στο ~65%, ενώ μειώνεται σημαντικά (~45%) όταν χρησιμοποιήσαμε ως αρχικό αντιδραστήριο την ένωση [Re<sup>V</sup>OC<sub>l</sub>Cl<sub>3</sub>(Me<sub>2</sub>S)(OPPh<sub>3</sub>)]. Επίσης, ο χρόνος ο οποίος απαιτείται για το σχηματισμό του μπλέ ιζήματος αυξάνει από τις δύο ώρες στην περίπτωση του *trans*-[Re<sup>V</sup>OC<sub>l</sub>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] στις δώδεκα ώρες στην αντίδραση του [Re<sup>V</sup>OC<sub>l</sub>Cl<sub>3</sub>(Me<sub>2</sub>S)(OPPh<sub>3</sub>)]. Οι διαφορές αυτές πιθανά να οφείλονται στο πλήθος των χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην εκάστοτε αντίδραση. Παρατηρώντας τις στοιχειομετρικές εξισώσεις **4.1** και **4.2** για το σχηματισμό της ένωσης **7**, διαπιστώνουμε πως στο τελικό προϊόν συναρμόζεται τερματικά ένα μόριο PPh<sub>3</sub> το οποίο εμφανίζεται στο σύμπλοκο [Re<sup>V</sup>OC<sub>l</sub>Cl<sub>3</sub>(Me<sub>2</sub>S)(OPPh<sub>3</sub>)] με την οξειδωμένη του μορφή ως οξείδιο της τριφαινύλοφωσφίνης OPPh<sub>3</sub> :



Σημαντική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι το τελικό διάλυμα της αντίδρασης **4.2** φέρει την χαρακτηριστική οσμή του διμέθυλο σουλφοξειδίου, DMSO, και συνεπώς μπορούμε να υποθέσουμε πως προηγείται η αναγωγή του μορίου OPPh<sub>3</sub> σε PPh<sub>3</sub> παρουσία διμέθυλο σουλφιδίου όταν διαλύεται το μόριο [Re<sup>V</sup>OC<sub>l</sub>Cl<sub>3</sub>(Me<sub>2</sub>S)(OPPh<sub>3</sub>)], σύμφωνα με την αντίδραση :

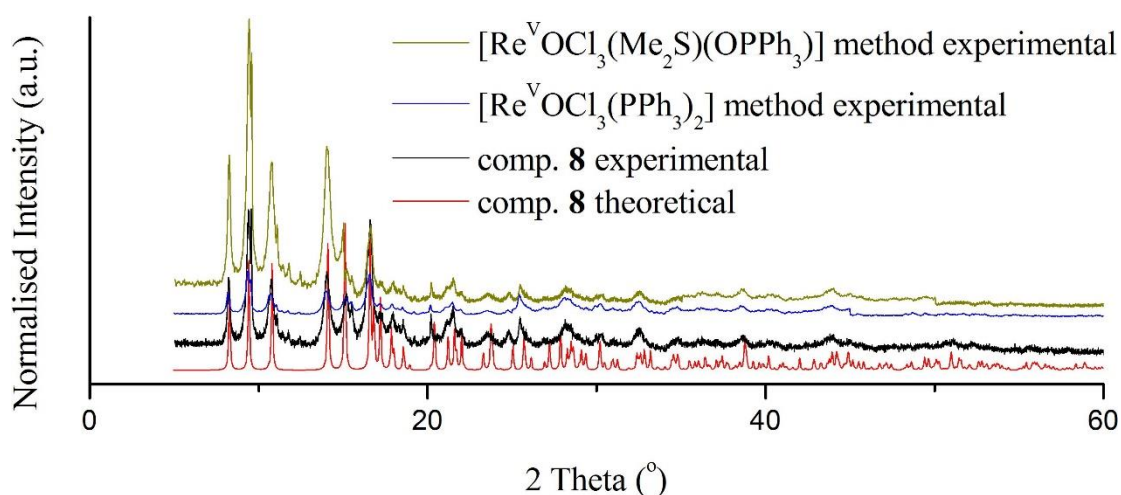


Η συγκεκριμένη οξειδοαναγωγική αντίδραση σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, λαμβάνει χώρα ανάμεσα στα μόρια OPPh<sub>3</sub> και SMe<sub>2</sub> (ή PPh<sub>3</sub> και OSMe<sub>2</sub>) τόσο στην οργανική

σύνθεση απουσία μετάλλου<sup>19</sup>, όσο και στις καταλυτικές αντιδράσεις όπου συμμετέχει το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{Me}_2\text{S})(\text{OPPh}_3)]^{20}$ . Παρά το γεγονός πως οι βιβλιογραφικές αναφορές ενισχύουν τις υποθέσεις μας, δεν καταφέραμε να αυξήσουμε την απόδοση της αντίδρασης **4.2** ακόμα και όταν ο χρόνος αντίδρασης αυξήθηκε σημαντικά στις τρεις ημέρες. Παρατηρώντας περεταίρω την δομή της ένωσης **7** (βλ. υποκεφάλαιο Β. *Περιγραφή Δομών*, Εικόνα 55), διαπιστώνουμε πως υπάρχουν δύο ευκίνητα τερματικά ιόντα  $\text{Cl}^-$  και ένα άτομο οξυγόνου συναρμοσμένα στο μεταλλικό κέντρο. Επίσης, σύμφωνα με την εξίσωση **4.1** ο υποκαταστάτης  $\text{aibH}$  έχει αντικαταστήσει ένα  $\text{Cl}^-$  και ένα μόριο  $\text{PPh}_3$ . Οι παρατηρήσεις αυτές υποδεικνύουν πως υπάρχουν τουλάχιστον δυο διαθέσιμες θέσεις συναρμογής για τη δημιουργία χηλικού δακτυλίου από ένα δεύτερο μόριο υποκαταστάτη, ή να αντικατασταθούν τα τρία τερματικά ιόντα του μορίου **7** καθώς και η μονάδα  $\text{PPh}_3$  από καρβόξυ γέφυρες του  $\text{aibH}$  προς το σχηματισμό πολυπυρηνικού συμπλόκου, ή να γίνει συνδυασμός των δυο παραπάνω περιπτώσεων. Συνεπώς σκεφτήκαμε να χρησιμοποιήσουμε ως αρχικό αντιδραστήριο το σύμπλοκο **7**, και πραγματοποιήσαμε την αντίδραση  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (**7**) με  $\text{aibH}$  σε  $\text{MeOH}$  υπό συνθήκες επαναροής διαλύτη σε αναλογία 1:1. Πράγματι, από την αργή εξάτμιση του τελικού διαλύματος απομονώσαμε το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**) όπου επιτυχώς συναρμόστηκε και δεύτερο μόριο υποκαταστάτη με απομάκρυνση της  $\text{PPh}_3$  και ενός  $\text{Cl}^-$ . Επιπρόσθετα, εφόσον οι αντιδράσεις των *trans*- $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  και  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{Me}_2\text{S})(\text{OPPh}_3)]$  με  $\text{aibH}$  σε στοιχειομετρική αναλογία χαρακτηρίζονται από υψηλές αποδόσεις, ~65 και ~45% αντίστοιχα και διατηρείται η αρχική αναλογία μετάλλου: υποκαταστάτη (M:Y), προσπαθήσαμε να απομονώσουμε την ένωση **8** μεταβάλλοντας την αναλογία M:Y σε 1:2. Με αέρια διάχυση  $\text{Et}_2\text{O}$  στο τελικό ψυχρό διάλυμα απομονώσαμε μικροκρυσταλλικό στερεό και στις δύο περιπτώσεις, το οποίο ταυτοποιήσαμε με PXRD ως την ένωση **8** (Εικόνα 37). Παρακάτω παρουσιάζονται οι στοιχειομετρικές εξισώσεις σύνθεσης του συμπλόκου **8**:



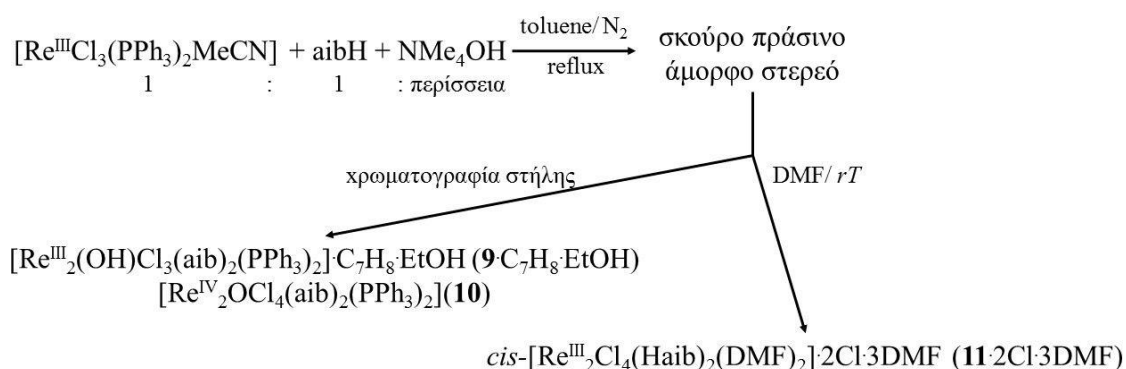
Σε αυτό το σημείο, θεωρούμε χρήσιμο να αναφερθεί πως η παρουσία  $\text{PPh}_3$  και  $\text{OSMe}_2$  στην εξίσωση **4.5** δικαιολογείται από τη χαρακτηριστική οσμή DMSO στο τελικό διάλυμα της αντίδρασης και αποδίδεται στην ίδια υπόθεση που κάναμε στην περίπτωση της εξίσωσης **4.2**.



**Εικόνα 37.** Σύγκριση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X του μικροκρυσταλλικού προϊόντος των εξισώσεων/αντιδράσεων **4.4** και **4.5**, των μονοκρυστάλλων της ένωσης **8** όπως προκύπτει από την εξίσωση/αντίδραση **4.3** και του θεωρητικού διαγράμματος PXRD της ένωσης **8**.

Η μελέτη της χημείας ένταξης του υποκαταστάτη  $\text{aibH}$  στη χημεία του  $\text{Re(V)}$  απέφερε ενθαρρυντικά αποτελέσματα: αφενός οι αντιδράσεις χαρακτηρίζονται από υψηλές αποδόσεις, αφετέρου ήταν επιτρεπτός ο σχεδιασμός αντιδράσεων μέσω αλλαγών στην αναλογία μετάλλου/ υποκαταστάτη. Οπότε, θελήσαμε να δοκιμάσουμε τον υποκαταστάτη  $\text{aibH}$  στην απομόνωση παραμαγνητικών συμπλόκων του ρηνίου. Προς αυτή την κατεύθυνση διαλέξαμε το αρχικό αντιδραστήριο *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$  το οποίο έχουμε ήδη δοκιμάσει στα δύο προηγούμενα συστήματα και αποτελεί το πιο γνωστό παραμαγνητικό δομικό ανάλογο του *trans*- $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Παρά το γεγονός της δομικής συσχέτισης ανάμεσα στα αρχικά αντιδραστήρια του  $\text{Re(III)}$  και  $\text{Re(V)}$ , η αντίδραση *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$  και  $\text{aibH}$  σε αναλογία 1: 1 δεν απέδωσε κρυσταλλικό προϊόν. Παρατηρώντας πως και στα δύο σύμπλοκα που έχουμε απομονώσει,  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (**7**) και  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**), ο υποκαταστάτης βρίσκεται στην αποπρωτονιωμένη του μορφή  $\text{aib}^-$ , πραγματοποιήσαμε την αντίδραση *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$  και  $\text{aibH}$  σε αναλογία 1:1 παρουσία βάσης  $\text{NMe}_4\text{OH}$ . Έπειτα από 5 ώρες θέρμανσης παρατηρήθηκε ο

σχηματισμός άμορφου στερεού πράσινου χρώματος. Το στερεό το επεξεργαστήκαμε με δύο μεθόδους: α) με χρωματογραφία στήλης, από την οποία απομονώσαμε το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$  (**9**· $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ) στο πρώτο κλάσμα και το σύμπλοκο  $[\text{Re}_2^{\text{IV}}\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**10**) στο δεύτερο κλάσμα, β) με πλήρη διάλυση σε διαλύτη DMF, όπου η υγρή διάχυση με  $\text{Et}_2\text{O}$  απέδωσε μονοκρυστάλλους του συμπλόκου  $\text{cis}-[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$  (**11**· $2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ). Τα τρία νέα σύμπλοκα αποτελούν διπυρηνικές ενώσεις του ρηνίου με τον υποκαταστάτη να συναρμόζεται τόσο χηλικά –προσδίδοντας σταθερότητα στις ενώσεις– όσο και γεφυρωτικά οδηγώντας σε διπυρηνικές ενώσεις. Επιπρόσθετα και στις τρεις ενώσεις τα μεταλλικά κέντρα βρίσκονται στις παραμαγνητικές οξειδωτικές βαθμίδες +3 και +4. Η αναλογία μετάλλου υποκαταστάτη στα σύμπλοκα **9**· $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ , **10** και **11**· $2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$  παραμένει ίδια με την αναλογία M:Y που χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση (M/Y = 1:1).



**Εικόνα 38.** Σχεδιάγραμμα των αντιδράσεων και διαδικασιών που οδήγησαν στα σύμπλοκα **9**· $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ , **10** και **11**· $2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ .

Επιπλέον, οι ενώσεις **9**· $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$  και **10** μπορούν να περιγραφούν ως δύο μόρια  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  τα οποία στην περίπτωση του συμπλόκου **9**· $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$  μοιράζονται μια όξο και μια χλώρο γέφυρα, και στην περίπτωση του συμπλόκου **10** μοιράζονται μόνο ένα ανιόν  $\text{Cl}^-$ . Τα «δομικά συστατικά» των ενώσεων **9**· $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$  και **10** είναι παρόμοια με την ένωση **7**. Όταν αντιδράσαμε το μόριο **7** με ίδια ποσότητα  $\text{aibH}$  απομονώσαμε την ένωση **8** με αντικατάσταση ενός μορίου  $\text{PPh}_3$  και  $\text{Cl}^-$  χωρίς να αλλάξει η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου. Η ίδια αντικατάσταση είναι εφικτή και στα μόρια  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$  (**9**· $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ) και  $[\text{Re}_2^{\text{IV}}\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**10**) χωρίς να επέλθει αλλαγή στην οξειδωτική βαθμίδα. Επίσης στην περίπτωση της ένωσης **9**· $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$  οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις

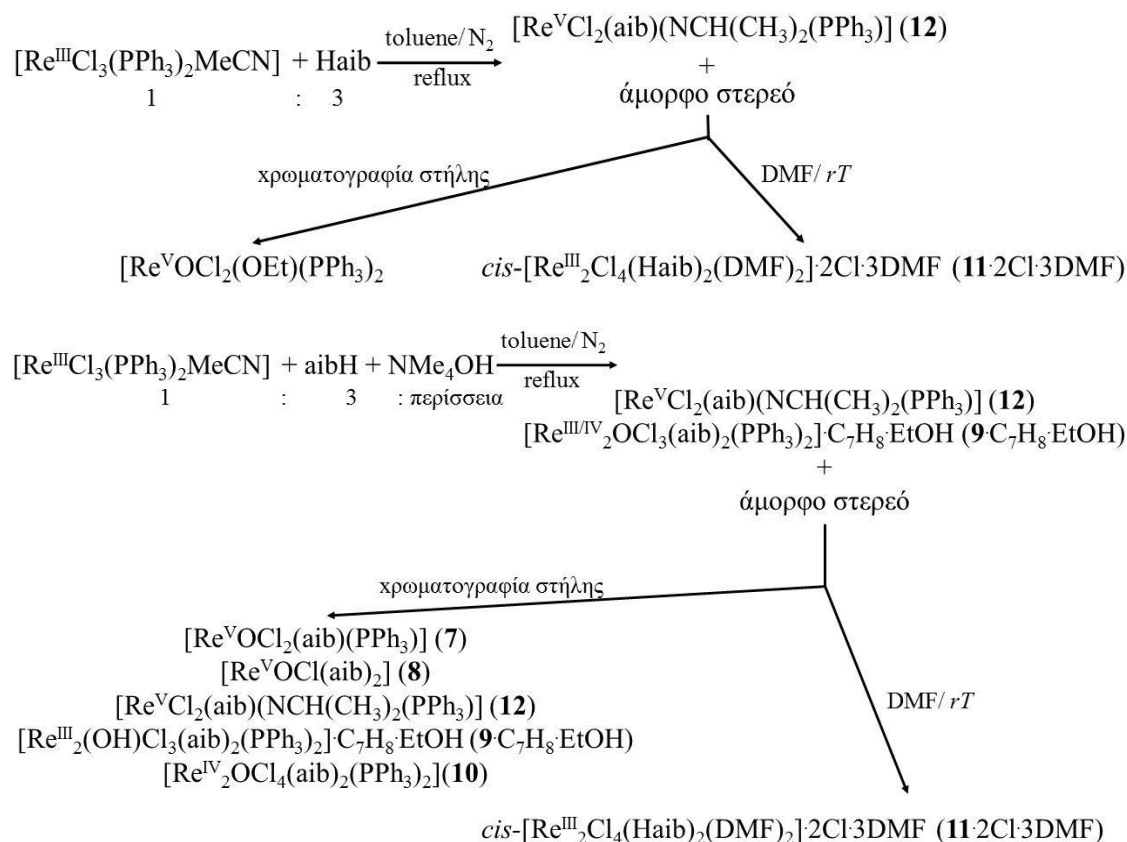
αυξάνουν την πιθανότητα τα νέο-εισερχόμενα μόρια υποκαταστάτη να λειτουργήσουν γεφυρωτικά και να οδηγήσουν σε ένωση με μεγαλύτερη πυρηνικότητα. Συνεπώς πραγματοποιήσαμε την αντίδραση  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  (**9**· $\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ) και  $\text{aibH}$  σε αναλογία 1:1 τόσο απουσία όσο και παρουσία βάσης, αλλά δυστυχώς δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν. Πιθανόν οι στεरिकές παρεμποδίσεις τελικά να λειτουργούν ανασταλτικά και όχι ευεργετικά όπως αρχικά υποθέσαμε. Άλλος ένας παράγοντας που ίσως συντέλεσε στην «αποτυχία» της παραπάνω προσπάθειας να είναι η ύπαρξη απλού μεταλλικού δεσμού ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα (2.563(6) Å), ο οποίος δυσκολεύει τον οποιονδήποτε μετασχηματισμό. Εξ αιτίας της χαμηλής απόδοσης σχηματισμού της ένωσης **10** (~9%) δεν πραγματοποιήσαμε την αντίστοιχη αντίδραση με το σύμπλοκο **10** ως αρχικό αντιδραστήριο και προσεγγίσαμε το σύστημα διαμορφώνοντας την αναλογία M:Y σε 1:2 στην αντίδραση *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$  και  $\text{aibH}$ , η οποία δεν οδήγησε σε κρυσταλλικό προϊόν. Αντίθετα, η ίδια αντίδραση παρουσία περίσσειας βάσης  $\text{NMe}_4\text{OH}$  οδήγησε σε διαυγές διάλυμα μπλε χρώματος από το οποίο απομονώσαμε ίδιου χρώματος μονοκρυστάλλους της ένωσης  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))]$  (**12**). Προς μεγάλη μας έκπληξη ένα μόριο ισοπροπυλαμίνης το οποίο έχει χάσει τα δύο πρωτόνια του έχει συναρμοστεί από το άτομο του αζώτου στο μεταλλικό κέντρο. Το μόριο ισοπροπυλαμίνης προέρχεται από την αποκαρβοξυλίωση του υποκαταστάτη και είναι η πρώτη φορά που παρατηρείται αποκαρβοξυλίωση α-αμινοξέος σε σύστημα Re-αμινοξύ. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται μόνο μια ένωση του ρηνίου, η  $(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Re}(\text{CO}_2)\text{Re}(\text{CO})_4\text{L}$  (όπου  $\text{L} = \text{NH}_2\text{CHMe}_2$ )<sup>21</sup>, όπου η ισοπροπυλαμίνη είχε χρησιμοποιηθεί ως υποκαταστάτης και δεν προέκυψε από κάποια άλλη χημική διεργασία. Το πιο κοντινό παράδειγμα συμπλόκου με την περίπτωση της ένωσης **12**, αναφέρεται από τους Pombeiro *et. al.* όπου ένα μόριο μεθυλεναμιδίου ( $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) προκύπτει από την διάσπαση του δεσμού N-O του οξιμικού υποκαταστάτη  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NO}$ , κατά την συναρμογή του στο μεταλλικό κέντρο  $\text{Re}(\text{I})$ <sup>22</sup>. Στην δική μας περίπτωση, το προκύπτον μόριο ισοπροπυλαμίνης βρίσκεται στην διπλά αποπρωτονιωμένη του μορφή αναπτύσσοντας διπλό δεσμό με το μεταλλικό κέντρο και διαμορφώνοντας την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου ως +5. Η δεσμική απόσταση  $\text{Re}-\text{N}$  1.698(4) Å είναι συνήθης για ιμίδο- σύμπλοκα του ρηνίου,  $\text{Re}=\text{NR}$  (οι αναφορές<sup>23a-d</sup> αφορούν μονοπυρηνικά σύμπλοκα του  $\text{Re}(\text{V})$  με περιβάλλον συναρμογής  $\text{N}_2\text{OPCl}_2$  με ανάλογο δομικό μοτίβο με την ένωση **12** και οι αναφορές<sup>24a-</sup>

<sup>c</sup> αφορούν ενδεικτικά παραδείγματα συμπλόκων του ρηνίου όπου εμφανίζεται η μονάδα Re=NR). Παρατηρούμε πως και πάλι η αναλογία M:Y παραμένει ίδια με αυτή που χρησιμοποιήσαμε στην αντίδραση, ενώ η αύξηση της ποσότητας του υποκαταστάτη στην αρχική μας αντίδραση οδήγησε σε καινούργια ένωση. Συνεπώς δοκιμάσαμε να αυξήσουμε περεταίρω την ποσότητα του aibH στο σύστημά μας διαμορφώνοντας την αναλογία M:Y σε 1:3 στην αντίδραση *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeCN] με aibH. Η αντίδραση οδήγησε στον σχηματισμό άμορφου στερεού πράσινου χρώματος, ενώ το τελικό διάλυμα είχε ανοιχτό μπλε χρώμα. Έπειτα από αργή εξάτμιση του διαλύματος απομονώσαμε την ένωση **12** σε χαμηλότερη απόδοση (~18%) αναφορικά με την προηγούμενη μέθοδο (~40%). Το πράσινο στερεό το επεξεργαστήκαμε με παρόμοιο τρόπο όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις, με χρωματογραφία στήλης και με διάλυση σε DMF. Η χρωματογραφία στήλης απέδωσε μόνο το σύμπλοκο *trans*-[Re<sup>V</sup>OC<sub>2</sub>(EtO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] το οποίο έχει μελετηθεί εκτενώς από άλλες ερευνητικές ομάδες (βλ. παραπομπή 6 του Κεφαλαίου 3), ενώ η υγρή διάχυση Et<sub>2</sub>O του διαλύματος DMF απέδωσε το σύμπλοκο **11**·2Cl·3DMF σε εξίσου χαμηλότερη απόδοση (~9%) σε σχέση με τη μέθοδο που αναφέρεται παραπάνω (~23%). Η ύπαρξη του βιβλιογραφικού συμπλόκου *trans*-[Re<sup>V</sup>OC<sub>2</sub>(EtO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] στα προϊόντα της αντίδρασης υποδηλώνει πως κάποια ποσότητα του αρχικού αντιδραστήριου *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeCN] δεν αντέδρασε με τον υποκαταστάτη aibH. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως αποδοτικός και εύκολος τρόπος σύνθεσης της συγκεκριμένης ένωσης, η διάλυση των *trans*-[Re<sup>V</sup>OC<sub>2</sub>(EtO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] και *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeCN] σε θερμό διάλυμα EtOH. Το ίδιο αποτέλεσμα μπορεί να επιτευχθεί έπειτα από συνεχή ανάδευση για αρκετές μέρες των μεταλλικών πλειάδων σε διαλύτη αιθανόλη σε φυσιολογικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Στην περίπτωση του *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeCN] και οι δύο διαδικασίες χρειάζονται πολύ περισσότερο χρόνο. Στη δική μας περίπτωση κατά την διαδικασία του καθαρισμού με χρωματογραφία στήλης χρησιμοποιήσαμε ως πολικό διαλύτη EtOH και παρατηρήσαμε το σχηματισμό μονοκρυστάλλων *trans*-[Re<sup>V</sup>OC<sub>2</sub>(EtO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] με το πέρασμα σχεδόν ενός μήνα. Συνεπώς η ποσότητα του αρχικού αντιδραστήριου του συστήματός μας, *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeCN], αντιδρά με το διαλύτη πλήρωσης EtOH προς σχηματισμό του συμπλόκου *trans*-[Re<sup>V</sup>OC<sub>2</sub>(EtO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Επιπρόσθετα, παρά το γεγονός πως η αύξηση της ποσότητας του υποκαταστάτη στις προηγούμενες περιπτώσεις οδήγησε σε νέα προϊόντα, στο σύστημα αναλογίας M:Y 1:3 απομονώσαμε ήδη χαρακτηρισμένα σύμπλοκα: τις



ενώσεις **12** (από το σύστημα M:Y 1:2) και **11**·2Cl·3DMF (από το σύστημα M:Y 1:1). Παρόλα αυτά, σε αντίθεση με τα συστήματα 1:1 και 1:2, το σύστημα 1:3 οδήγησε σε κρυσταλλικά προϊόντα χωρίς τη χρήση βάσης. Παρόλα αυτά, πραγματοποιήσαμε την αντίδραση *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeCN] και aibH με αναλογία M:Y 1:3 παρουσία περίσσειας NMe<sub>4</sub>OH με σκοπό να μειωθεί/εξαφανιστεί η παρουσία του αρχικού αντιδραστήριου. Το αποτέλεσμα της αντίδρασης ήταν ο σχηματισμός άμορφου στερεού σκούρου καφέ χρώματος και διαλύματος ανάλογου χρώματος. Στην αργή εξάτμιση του διαλύματος σχηματίστηκαν μονοκρύσταλλοι των ενώσεων [Re<sup>V</sup>Cl<sub>2</sub>(aib)(NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>))] (**12**) και [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)Cl<sub>3</sub>(aib)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH (**9**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH). Η διάλυση του άμορφου στερεού σε DMF και η υγρή διάχυση με αιθέρα, οδήγησε στο σύμπλοκο *cis*-[Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]·2Cl·3DMF (**11**·2Cl·3DMF), όπως σε όλες τις αντίστοιχες περιπτώσεις. Η επεξεργασία του στερεού με χρωματογραφία στήλης απέδωσε πέντε κλάσματα εκ των οποίων απομονώθηκαν με τη σειρά τα μόρια [Re<sup>V</sup>OCl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)] (**7**), [Re<sup>V</sup>OCl(aib)<sub>2</sub>] (**8**), [Re<sup>V</sup>Cl<sub>2</sub>(aib)(NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>))] (**12**), [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)Cl<sub>3</sub>(aib)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH (**9**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH) και [Re<sub>2</sub><sup>IV</sup>OCl<sub>4</sub>(aib)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**10**). Πράγματι η προσθήκη βάσης φαίνεται να συντέλεσε στην πλήρη κατανάλωση του αρχικού αντιδραστήριου όπως επιθυμούσαμε, καθώς δεν παρατηρήσαμε την ένωση *trans*-[Re<sup>V</sup>OCl<sub>2</sub>(EtO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], ενώ επιπλέον αυξήθηκε το πλήθος των παραγόμενων προϊόντων από τρεις ενώσεις απουσία βάσης, σε πέντε. Οι αποδόσεις των προϊόντων είναι μικρότερες σε σχέση με τους τρόπους σύνθεσης που έχουμε αναφέρει προηγουμένως για το καθένα, γεγονός αναμενόμενο ως ένα βαθμό καθώς η αρχική ποσότητα Re(III) «μοιράζεται» σε περισσότερα προϊόντα. Στα συστήματα M:Y 1:1 και 1:2 παρουσία βάσης απομονώσαμε τρία και ένα σύμπλοκα, αντίστοιχα, ενώ στο σύστημα 1:3 με παρουσία βάσης απομονώσαμε συνολικά πέντε διαφορετικές ενώσεις. Το πλήθος των παραγόμενων προϊόντων οδηγεί στο συμπέρασμα πως όσο αυξάνεται η ποσότητα του υποκαταστάτη φαίνεται να αυξάνεται και η πολυπλοκότητα του συστήματος. Η αύξηση της ποσότητας του aibH δεν οδηγεί σε νέες ενώσεις και αποδίδει μίγμα προϊόντων τα οποία μπορούν να απομονωθούν ξεχωριστά και σε μεγαλύτερες αποδόσεις από ελεγχόμενες αντιδράσεις όπου μικρές αλλαγές, όπως η προσθήκη βάσης ή η διαμόρφωση της αναλογίας M:Y, οδηγούν στο εκάστοτε επιθυμητό αποτέλεσμα. Η δοκιμή μεγαλύτερων αναλογιών M:Y όπως 1:4 ή και 1:5, δεν δοκιμάστηκε κατά τη

διάρκεια της παρούσας Διατριβής, καθώς θεωρήσαμε ότι θα αυξήσει αρκετά την πολυπλοκότητα του συστήματος.



**Εικόνα 39.** Σχεδιάγραμμα των αντιδράσεων και των προϊόντων του συστήματος αναλογίας M:Y 1:3 απουσία βάσης (πάνω) και παρουσία βάσης (κάτω).

Τα συστήματα αναλογίας M:Y 1:2 και 1:3 προέκυψαν έπειτα από την απομόνωση και τη δομική μελέτη των ενώσεων **9** C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH και **10** του συστήματος 1:1 παρουσία βάσης. Από το ίδιο σύστημα επίσης, παράγεται η ένωση [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HaibH)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]·2Cl·3DMF (**11**·2Cl·3DMF). Το μόριο **11**·2Cl·3DMF μπορεί να απομονωθεί σε όλες τις περιπτώσεις που το σύστημα Re(III)/aibH οδηγεί στο σχηματισμό άμορφου στερεού, με την απόδοσή του να μεταβάλλεται από ~23% στο σύστημα αναλογίας M:Y 1:1 με βάση, σε ~9% στο σύστημα 1:3 και σε ~15% στο σύστημα 1:3 παρουσία βάσης. Ο καθοριστικός ρόλος του διμέθυλο φορμαδιδίου πέραν από διαλύτης, διαφαίνεται στο γεγονός πως συμμετέχει τόσο στο σχηματισμό της ένωσης ως υποκαταστάτης, όσο και στη σταθερότητα της ένωσης με την μορφή των συγκρυσταλλωμένων μορίων. Εφόσον η μεγαλύτερη απόδοση συναντάται στο σύστημα Re(III)/aibH 1:1 με βάση, πραγματοποιήσαμε την αντίδραση σε διαλύτη DMF και με περίσσεια NMe<sub>4</sub>OH. Έπειτα από θέρμανση για 3 ώρες στους 180 °C σε

συνθήκες επαναρροής διαλύτη αφήσαμε το αντιδρών μίγμα να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και πραγματοποιήσαμε υγρή διάχυση με Et<sub>2</sub>O. Μέσα σε μία εβδομάδα παρατηρήσαμε τον σχηματισμό υποκίτρινων μονοκρυστάλλων ενώ αναμέναμε, σκούρου πράσινου χρώματος, ακιδωτού σχήματος μονοκρυστάλλους της ένωσης **11**·2Cl·3DMF. Ο μοριακός τύπος του νέου προϊόντος προσδιορίστηκε ως *trans*-[Re<sup>I</sup>Cl(CO)<sub>2</sub>DMF(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·DMF (**13**·DMF) μέσω κρυσταλλογραφίας ακτινών-X μονοκρυστάλλου. Η οργανομεταλλική ένωση **13**·DMF περιέχει δύο συναρμοσμένα μόρια μονοξειδίου του άνθρακα τα οποία πιστεύουμε πως προέρχονται από τη θερμική διάσπαση του DMF, όπου λαμβάνει χώρα αποκαρβονυλίωση προς διμεθυλαμίνη σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο βρασμού<sup>25</sup>. Οι κύριες διαφορές στον τρόπο σύνθεσης των συμπλόκων **11**·2Cl·3DMF και **13**·DMF εντοπίζονται: α) στο γεγονός πως για την σύνθεση του μορίου **11**·2Cl·3DMF πρέπει να έχει προηγηθεί η αντίδραση Re(III)/aibH παρουσία βάσης σε διαλύτη τολουόλιο, και β) στο γεγονός πως το ίζημα που παράγεται από την τελευταία αντίδραση διαλύεται σε DMF σε θερμοκρασία δωματίου. Λαμβάνοντας υπόψη τους παράγοντες αυτούς και στην προσπάθειά μας να κατανοήσουμε το σύστημα, επαναλάβουμε όλες τις αντιδράσεις που οδηγούν στον σχηματισμό άμορφου ιζήματος και εν συνεχεία διαλύσαμε το ίζημα σε διαλύτη DMF και το θερμάνουμε για διάφορους χρόνους από 30 λεπτά έως 3 ώρες. Σε όλες τις περιπτώσεις απομονώσαμε την ένωση **13**·DMF σε μικρότερες αποδόσεις σε σχέση με την αντίδραση στην οποία παρατηρήθηκε πρώτη φορά. Το ίδιο αποτέλεσμα είχαμε και όταν κατά τον σχηματισμό άμορφου στερεού στην αντίδραση Re(III)/aibH με βάση σε διαλύτη τολουόλιο, προσθέσαμε DMF ώστε η αναλογία διαλυτών να είναι 1:1 χωρίς να διακόψουμε τη θέρμανση. Παρατηρήσαμε, πως η απόδοση των παραπάνω αντιδράσεων μειώνεται με αύξηση της ποσότητας του υποκαταστάτη aibH. Τα πειράματα αυτά μας οδήγησαν στο συμπέρασμα πως η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι ο παράγοντας που θα ορίσει ποιο από τα δύο σύμπλοκα θα σχηματιστεί. Αν η διάλυση του στερεού σε DMF πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου παράγεται το μόριο **11**·2Cl·3DMF, ενώ αν η διάλυση γίνει υπό θέρμανση παράγεται το μόριο **13**·DMF. Αντίθετα, το ίδιο συμπέρασμα δεν μπορεί να εξαχθεί για την περίπτωση της αντίδρασης *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MeCN] και aibH σε περίσσεια βάσης NMe<sub>4</sub>OH με διαλύτη DMF σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς η αντίδραση αυτή δεν οδηγεί σε κρυσταλλικό προϊόν.

Η εξάρτηση των προϊόντων **11**·2Cl<sub>3</sub>DMF και **13**·DMF από τη θερμοκρασία της αντίδρασης δείχνει πως ακόμα και στην περίπτωση που η πολυπλοκότητα του συστήματος είναι αυξημένη, είναι δυνατός ο σχεδιασμός διαδικασιών απομόνωσης που οδηγούν αποκλειστικά στο επιθυμητό προϊόν. Το ίδιο ισχύει και για το πρωτόκολλο που ακολουθούμε στην διαδικασία καθαρισμού με χρωματογραφία στήλης. Ανεξάρτητα από την αναλογία μετάλλου- υποκαταστάτη, έπειτα από δοκιμή διάφορων πρωτοκόλλων καθαρισμού με χρωματογραφίας στήλης με υλικό πλήρωσης SiO<sub>2</sub>, σε όλες τις περιπτώσεις το καταλληλότερο πρωτόκολλο είναι ο συνδυασμός διαλύτη πλήρωσης DCM και πολικού διαλύτη EtOH. Συνεπώς, στις περιπτώσεις όπου παρατηρείται ο σχηματισμός ιζήματος στο σύστημα Re/aibH, ακολουθούνται τρεις διαδικασίες ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα κάθε φορά: i) διάλυση σε DMF σε φυσιολογικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας οδηγεί αποκλειστικά στο σύμπλοκο **11**·2Cl<sub>3</sub>DMF, ii) διάλυση σε DMF υπό θέρμανση οδηγεί αποκλειστικά στο σύμπλοκο **13**·DMF και iii) χρωματογραφία στήλης με διαλύτες DCM και EtOH για ανάλυση του στερεού στα συστατικά του. Επιπρόσθετα στις αναλογίες M:Y 1:1 και 1:2 είναι επιτρεπτός ο σχεδιασμός αντιδράσεων. Το σύστημα Re(V)/aibH 1:1 οδηγεί αποκλειστικά στο σύμπλοκο [Re<sup>V</sup>OC<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)] (**7**), ενώ με επιπλέον προσθήκη ενός ισοδυνάμου υποκαταστάτη προκύπτει αποκλειστικά το σύμπλοκο [Re<sup>V</sup>OCl(aib)<sub>2</sub>] (**8**). Το ίδιο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με τη διαμόρφωση της αναλογίας M:Y σε 1:2 στην αρχική αντίδραση. Εξίσου, στο σύστημα Re(III)/aibH αν οι επιθυμητές ενώσεις είναι οι [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)Cl<sub>3</sub>(aib)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH (**9**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH) και [Re<sub>2</sub><sup>IV</sup>OCl<sub>4</sub>(aib)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**10**) αρκεί να διαμορφωθεί η αναλογία M/Y της αντίδρασης σε 1:1 με βάση, ενώ αν το επιθυμητό μόριο είναι η ένωση [Re<sup>V</sup>Cl<sub>2</sub>(aib)(NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>))] (**12**) η αναλογία που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να είναι 1:2. Στον πίνακα 4.1 συνοψίζονται τα παραπάνω συμπεράσματα καθώς παρουσιάζονται όλες οι διαδικασίες που ακολουθούνται για την απομόνωση των ενώσεων των συστημάτων Re(V)/aibH και Re(III)/aibH.

**Πίνακας 4. 1.** Συνοπτική παρουσίαση των συστημάτων αντίδρασης Re(V)/aibH, Re(III)/aibH και των διαδικασιών απομόνωσης των συμπλόκων  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (**7**),  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**),  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$  (**9**· $\text{C}_7\text{H}_8$ ·EtOH),  $[\text{Re}_2^{\text{IV}}\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**10**), *cis*- $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$  (**11**· $2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ),  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))]$  (**12**) και *trans*- $[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})_2\text{DMF}(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{DMF}$  (**13**·DMF).

Σύστημα Αντίδρασης				Διαδικασία Απομόνωσης			
Αρχικά Αντιδραστήρια	Αναλογία Re/aibH	Βάση NMe <sub>4</sub> OH	Διαλύτης	Μητρικό Διάλυμα	Χρωματογραφία Στήλης	DMF σε <i>rT</i>	DMF θερμό
<i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{Me}_2\text{S})(\text{OPPh}_3)]$	1:1	-	toluene	<b>7</b>			
<b>7</b>	1:1	-	toluene	<b>8</b>			
<i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$	1:1	√	toluene		<b>9</b> · $\text{C}_7\text{H}_8$ ·EtOH <b>10</b>	<b>11</b> · $2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$	<b>13</b> ·DMF
<i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$	1:2	√	toluene	<b>12</b>			
<i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$	1:3	-	toluene	<b>12</b>	$[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$	<b>11</b> · $2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$	<b>13</b> ·DMF
<i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$	1:3	√	toluene	<b>12</b> <b>9</b> · $\text{C}_7\text{H}_8$ ·EtOH	<b>7</b> <b>8</b> <b>12</b> <b>9</b> · $\text{C}_7\text{H}_8$ ·EtOH <b>10</b>	<b>11</b> · $2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$	<b>13</b> ·DMF
<i>trans</i> - $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$	1:1	√	DMF	<b>13</b> ·DMF			

Η χρήση του 2-άμινο-ισοβουτυρικού οξέος στην χημεία του ρηνίου απέφερε συνολικά επτά νέα σύμπλοκα εμπλουτίζοντας σημαντικά τη μικρή οικογένεια των συμπλόκων ρηνίου με αμινοξέα και ταυτόχρονα επεκτείνοντας την οικογένεια αυτή με ενώσεις όπου το μεταλλικό κέντρο βρίσκεται και σε άλλες οξειδωτικές βαθμίδες πέρα των δημοφιλών +1 και +5. Πιο συγκεκριμένα καταφέραμε να απομονώσουμε τρεις ενώσεις με  $\text{Re(V)}$  ( $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (**7**),  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**) και  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))]$  (**12**)), δυο ενώσεις με  $\text{Re(III)}$  ( $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$  (**9**· $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ) και *cis*- $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$  (**11**· $2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ )), μια ένωση με  $\text{Re(IV)}$  ( $[\text{Re}_2^{\text{IV}}\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**10**)) και μια ένωση με  $\text{Re(I)}$  (*trans*- $[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})_2\text{DMF}(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{DMF}$  (**13**· $\text{DMF}$ )).

Τα παραπάνω ενθαρρυντικά αποτελέσματα δημιουργούν αρκετές και ενδιαφέρουσες προοπτικές τόσο στην κατανόηση και επέκταση της οικογένειας συμπλόκων  $\text{Re/aibH}$ , όσο στη μελέτη των ιδιοτήτων των ενώσεων αυτών. Μια από τις προοπτικές του παραπάνω συστήματος είναι η σύνθεση δομικών αναλόγων των μορίων **7** έως **12** όπου το τεχνητό αμινοξύ  $\text{aibH}$  έχει αντικατασταθεί από φυσικά  $\alpha$ -αμινοξέα. Στα πλαίσια αυτού του σκοπού καταφέραμε να απομονώσουμε το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{ala})_2]$  (**14**) (όπου  $\text{ala}$  η αποπρωτονιομένη μορφή του αμινοξέος *l*-alanine) πραγματοποιώντας την αντίδραση  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{Me}_2\text{S})(\text{OPPh}_3)]$  και *l*-αλανίνη σε αναλογία 1:2 σε διαλύτη  $\text{MeCN}$  σύμφωνα με την στοιχειομετρική εξίσωση **4.6**.



Παρά το γεγονός πως χρειάστηκε να αλλάξουμε το διαλύτη από τολουόλιο σε  $\text{MeCN}$  για λόγους διαλυτότητας, η συμπεριφορά της αντίδρασης **4.6** είναι παρόμοια με την αντίδραση **4.5** όπου παρατηρείται η χαρακτηριστική μυρωδιά  $\text{DMSO}$  στο τελικό διάλυμα, με την αναλογία  $\text{M}:\text{Y}$  να διατηρείται ανάμεσα σε αντιδρώντα και προϊόντα. Επαναλάβαμε την αντίδραση αλλάζοντας το αρχικό αντιδραστήριο ρηνίου με την ένωση *trans*- $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  και απομονώσαμε πάλι μονοκρυστάλλους της ένωσης **14**, σύμφωνα με την στοιχειομετρική εξίσωση **4.7**:



Η αλανίνη έχει μόνο μια μεθυλομάδα λιγότερη από το aibH και για αυτό επιλέχθηκε από τα υπόλοιπα φυσικά αμινοξέα ως αφετηρία. Τα αποτελέσματα αυτής της προσπάθειας είναι αρκετά ενθαρρυντικά, καθώς η ένωση **14** είναι δομικό ανάλογο της ένωσης  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl(aib)}_2]$  (**8**) και οι αντιδράσεις από τις οποίες προκύπτει έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τις αντιδράσεις σύνθεσης της ένωσης **8**.

#### 4. Σύνθεση ετεροπυρηνικών πλειάδων ρηνίου – μαγγανίου.

Τα αποτελέσματα των συνθετικών συστημάτων Re/naphH, Re/H<sub>3</sub>L και Re/aibH ενθαρρύνουν την επέκταση της συγκεκριμένης χημείας. Παρά το γεγονός πως οι προοπτικές των όσων πραγματεύεται η παρούσα Διδακτορική Διατριβή, θα αναλυθούν στο Κεφάλαιο 5, παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις πρώτες προσπάθειες στη σύνθεση ετεροπυρηνικών συμπλόκων του ρηνίου με τη χρήση της 2-(β-ναφθαλενοδενεάμινο)-2-υδροξομεθύλο-1-προπανόλης, H<sub>3</sub>L, ως υποκαταστάτη. Η επιλογή της βάσης *Schiff* βασίζεται τόσο στην προηγούμενη εμπειρία του εργαστηρίου μας, όσο και στα αποτελέσματα που λάβαμε από τη δοκιμή του συγκεκριμένου υποκαταστάτη στην χημεία του ρηνίου. Ο H<sub>3</sub>L φέρει τέσσερεις πιθανές θέσεις συναρμογής και υπερτερεί έναντι των δύο στην περίπτωση της naphH και των τριών θέσεων στη περίπτωση του aibH. Επιπρόσθετα, στα μόρια τα οποία εμπεριέχουν τον υποκαταστάτη H<sub>3</sub>L,  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL}_5)(\text{PPh}_3)] \cdot 2(\text{C}_7\text{H}_8)$  (**4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) και  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL}_5)(\text{PPh}_3)]$  (**5**), ένα αλκοολικό άκρο του υποκαταστάτη είναι μη ενταγμένο. Η συγκεκριμένη βάση *Schiff* έχει τη δυνατότητα να συναρμόζεται τόσο σε μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς του Περιοδικού Πίνακα, όσο και με αρκετά βαρύτερα μέταλλα όπως τα λανθανίδια, οδηγώντας σε σύμπλοκα υψηλής πυρηνικότητας με ενδιαφέρουσες τοπολογίες και ιδιότητες<sup>26</sup>. Επίσης, ο υποκαταστάτης H<sub>3</sub>L έχει δοκιμαστεί στη χημεία του μαγγανίου, το οποίο ανήκει στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα με το ρήνιο, αποφέροντας ιδιαίτερες ενώσεις με αυξημένο ενδιαφέρον<sup>27</sup>.

Μέχρι στιγμής έχουμε απομονώσει δύο ετεροπυρηνικά σύμπλοκα Re-Mn από δύο διαφορετικά αντιδρώντα συστήματα. Κατά το πρώτο σύστημα, πραγματοποιήσαμε την αντίδραση ανάμεσα στα μόρια *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeCN}]$  και  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  με

τον υποκαταστάτη  $H_3L$  σε διαλύτη 2-προπανόλη και υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες. Το αυτόκλειστο δοχείο στο οποίο πραγματοποιήθηκε η αντίδραση αφέθηκε να επανέλθει αργά σε θερμοκρασία δωματίου όπου και παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μονοκρυστάλλων της ένωσης  $[H_2O(OPPh_3)_4Mn^{II}ORe^{VII}O_3] \cdot [Re^{VII}O_4]$  (**15**). Ο υποκαταστάτης  $H_3L$  αν και προστέθηκε σε περίσσεια σε σχέση με το άθροισμα της ποσότητας των μετάλλων στην αντίδραση, δεν εμφανίζεται στο τελικό προϊόν. Κατά το δεύτερο σύστημα, η αντίδραση που έλαβε χώρα αφορά τα μόρια  $ReCl_3$ , άνυδρο  $MnCl_2$  ως πηγές μετάλλων και τον υποκαταστάτη  $H_3L$  σε διαλύτη 2-μεθοξύ-αιθανόλη ( $CH_3OCH_2CH_2OH$ ) παρουσία άλατος  $CH_3COONa$ , σε συνθήκες θέρμανσης με επαναροή διαλύτη. Η υγρή διάχυση με εξάνιο του ψυχρού τελικού διαλύματος οδήγησε στο σχηματισμό άχρωμων μονοκρυστάλλων  $[Mn^{II}(CH_3CH_2CH_2O)_{12}] \cdot 2[Re^{VII}O_4]$  (**16**). Πάλι ο  $H_3L$  δεν εμφανίζεται στο κρυσταλλικό προϊόν, ενώ αυτή την φορά τα  $[Re^{VII}O_4]^-$  λειτουργούν αποκλειστικά ως αντισταθμιστικά ιόντα.

Οι πρώτες προσπάθειες για σύνθεση ετεροπυρηνικών συμπλόκων  $Re-Mn$  στέφθηκαν με επιτυχία και καταφέραμε να απομονώσουμε δύο ενώσεις, **15** και **16**, με την τελευταία να είναι υψηλής πυρηνικότητας. Παρά το γεγονός ότι ο υποκαταστάτης  $H_3L$  δεν εμφανίζεται στα τελικά προϊόντα, τα νέα μόρια φέρουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά: η ένωση **15** αποτελεί μια από τις ελάχιστες περιπτώσεις στην βιβλιογραφία όπου το υπερρηνικό ανιόν συναρμόζεται σε ιόν μαγγανίου, ενώ το σύμπλοκο **16** αποτελεί ένα επταπυρηνικό μόριο στο οποίο τα μεταλλικά κέντρα έχουν υιοθετήσει την ιδιαίτερη τοπολογία τύπου δίσκου. Τα δομικά χαρακτηριστικά των ενώσεων αυτών καθώς και όλων των συμπλόκων που αναφέρθηκαν στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται παρακάτω.



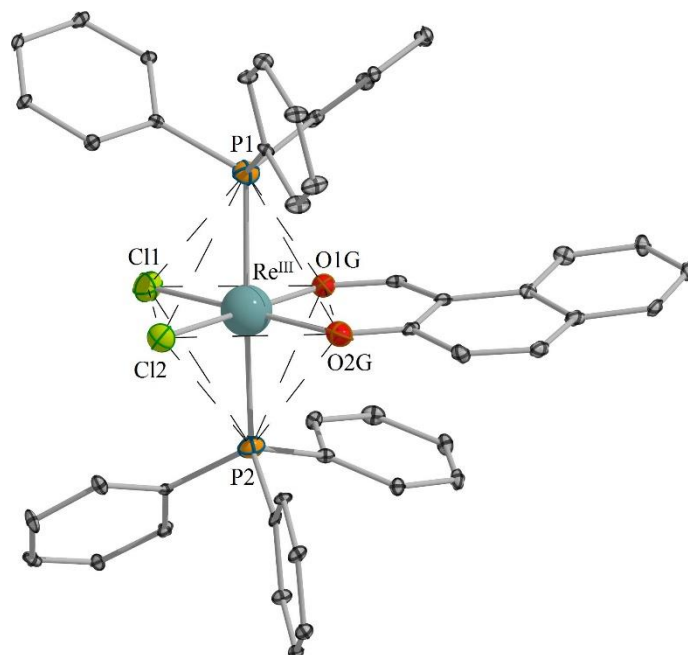
## B. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ

Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των συμπλόκων **1** έως **16** παρατίθενται υπό μορφή πινάκων στο Κεφάλαιο 6. Οι πίνακες περιλαμβάνουν τις βασικές κρυσταλλογραφικές πληροφορίες για κάθε σύμπλοκο, όπως διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας και βασικές παραμέτρους της μέτρησης.

### 1. Σύμπλοκα της 2-υδροξύ-1-ναφθαλδεΐδης

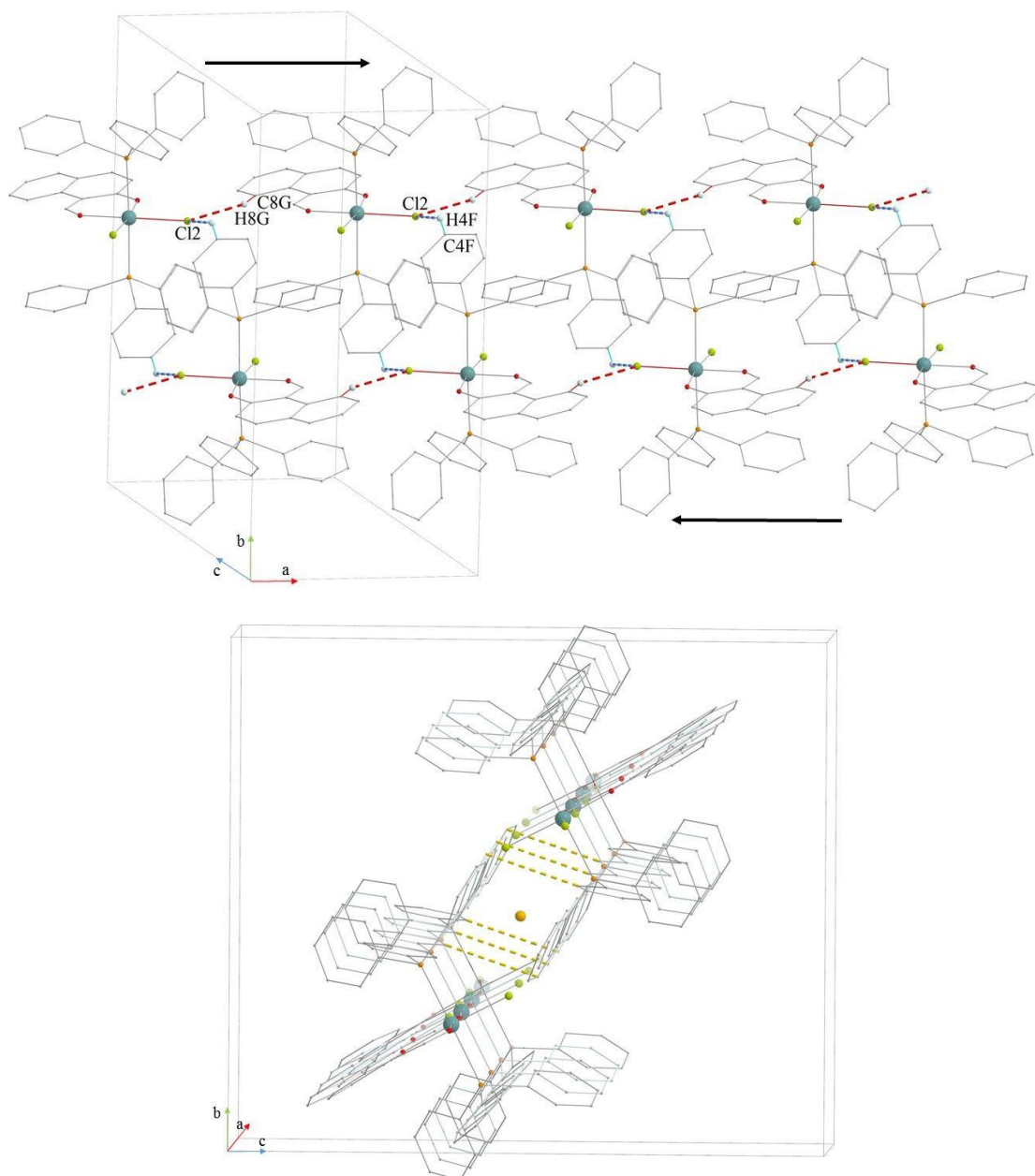
#### 1.1. *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**)

Το μονοπυρηνικό σύμπλοκο *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P2<sub>1</sub>/n (No. 14), με τέσσερα μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Το μεταλλικό κέντρο υιοθετεί ελαφρά παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης, με τις μεσημβρινές θέσεις να καταλαμβάνονται από δύο ιόντα Cl<sup>-</sup>, το καρβονυλικό οξυγόνο και την αρωματική αλκόοξο ομάδα του υποκαταστάτη napht<sup>-</sup> και οι αξονικές θέσεις από τα δύο τριφαίνυλο-φωσφονικά μόρια διαμορφώνοντας P<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> περιβάλλον συναρμογής για το Re(III) (Εικόνα 40). Η παραμόρφωση της γεωμετρίας ένταξης εντοπίζεται στην αξονική επιμήκυνση των φωσφονικών υποκαταστατών (με Re-P1 = 2.466 (4) Å και Re-P2 = 2.474 (5) Å) και στη γωνία που διαμορφώνεται ανάμεσα στο καρβονυλικό οξυγόνο, το Re(III) και το αλκόοξο οξυγόνο στη βάση του οκταέδρου, η οποία αποκλίνει κατά 4.53° από το ιδανικό οκτάεδρο ( $\angle \text{O1G-Re-O2G} = 85.47 (4)^\circ$ ) (Πίνακας 4.2). Ο ναφθαλενικός υποκαταστάτης συναρμόζεται διδοντικά στο μεταλλικό κέντρο, σχηματίζοντας εξαμελή χηλικό δακτύλιο. Οι κοντινές τιμές των δεσμικών αποστάσεων του Re(III) με τα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη O1G και O2G, υποδηλώνουν πως ο υποκαταστάτης βρίσκεται στην αποπρωτονιωμένη του μορφή napht<sup>-</sup> και μαζί με τα δύο ιόντα Cl<sup>-</sup> ισοσταθμίζουν την 3+ οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου (Re-O1G = 2.006 (5) Å και Re-O2G = 2.033 (4) Å).



**Εικόνα 40.** Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{napht})(\text{PPh}_3)_2]$  (**1**). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{III}}$  = γαλάζιο χρώμα,  $\text{Cl}^-$  = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.

Η υπερμοριακή δομή της ένωσης **1** αποτελείται από παράλληλες αλυσίδες μορίων οι οποίες εκτείνονται κατά μήκους του άξονα *a* της μοναδιαίας κυψελίδας (Εικόνα 41, πάνω). Παρατηρώντας την Εικόνα 41 και θεωρώντας ως αφετηρία την αρχή των αξόνων, η «πάνω» αλυσίδα αναπτύσσεται προς τα δεξιά μέσω δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στο άτομο του Cl2 και το αρωματικό υδρογόνο H8G του ναφθαλενικού δακτυλίου ( $\text{C8G-H8G}\cdots\text{Cl2} = 2.799(4)\text{\AA}$ ,  $\text{C8G}\cdots\text{Cl2} = 3.682(3)\text{\AA}$ ,  $\angle\text{C8G-H8G}\cdots\text{Cl2} = 154.92(3)^\circ$ ). Οι αλυσίδες μεταξύ τους συγκροτούνται τόσο από δεσμούς υδρογόνου όσο και από  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε φαινυλικούς δακτυλίους. Οι δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται ανάμεσα στο ιόν Cl2 σε μόριο της μιας αλυσίδας και σε υδρογόνο φαινυλικού δακτυλίου ο οποίος ανήκει σε μόριο της άλλης αλυσίδας ( $\text{C4F-H4F}\cdots\text{Cl2} = 2.869(4)\text{\AA}$ ,  $\text{C4F}\cdots\text{Cl2} = 3.637(3)\text{\AA}$ ,  $\angle\text{C4F-H4F}\cdots\text{Cl2} = 138.71(5)^\circ$ ). Επιπρόσθετα, αναπτύσσονται  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεις τύπου T ( $\sim 3.656(5)\text{\AA}$ ) ανάμεσα στους δακτυλίους των ομάδων  $\text{PPh}_3$  σε μόρια της ένωσης **1** σε διαφορετικές αλυσίδες.



**Εικόνα 41.** (πάνω) Το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης **1**, όπου αλυσίδες μορίων αναπτύσσονται κατά μήκος του άξονα *a* της κυψελίδας. Σκιαγραφούνται οι δεσμοί υδρογόνου από το άτομο Cl2 ανάμεσα σε μόρια μιας αλυσίδας και ανάμεσα σε μόρια διαφορετικών αλυσίδων ως διακεκομμένες γραμμές κόκκινου και μπλε χρώματος αντίστοιχα. (κάτω) Απεικόνιση των  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεων των φαινυλικών δακτυλίων ανάμεσα στις αλυσίδες ως διακεκομμένες γραμμές πορτοκαλί χρώματος, καθώς και του κέντρου αναστροφής στο κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας ως πορτοκαλί σφαίρα (βλ. κείμενο). Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{III}}$  = γαλάζιο χρώμα,  $\text{Cl}^-$  = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.

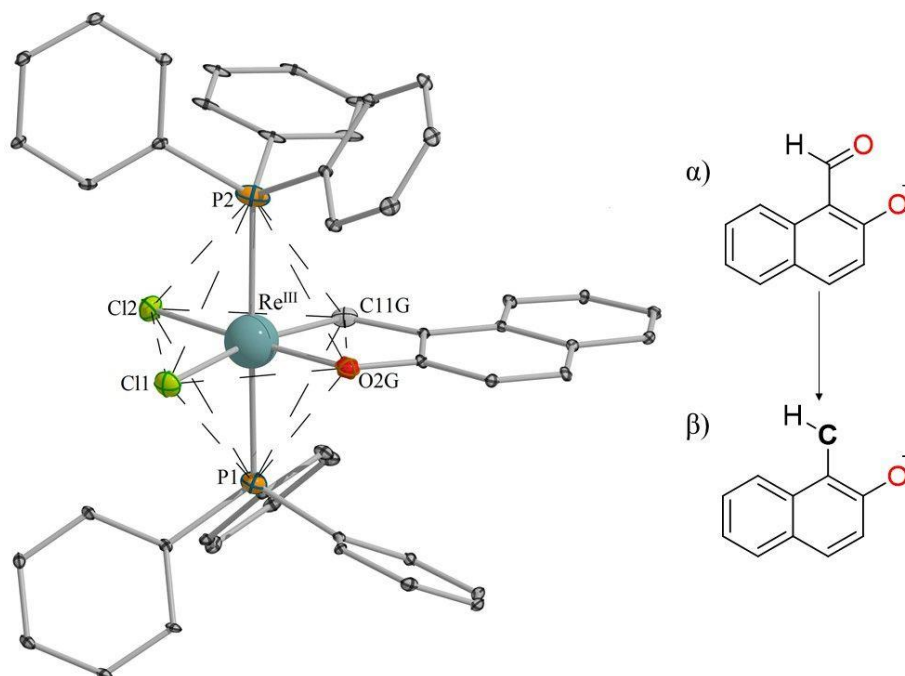
**Πίνακας 4. 2.** Δεσμικές αποστάσεις καθώς και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής του Re(III) στο σύμπλοκο **1**.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
Re-P1 = 2.466 (4)	P2-Re-O2G = 92.86 (3)
Re-P2 = 2.474 (5)	P1-Re-Cl2 = 92.14 (3)
Re-O1G = 2.006 (3)	P1-Re-Cl1 = 90.66 (2)
Re-O2G = 2.033 (3)	P2-Re-Cl1 = 89.92 (4)
Re-Cl1 = 2.361 (6)	P2-Re-Cl2 = 89.90 (3)
Re-Cl2 = 2.376 (6)	P1-Re-O1G = 89.34 (3)
	P2-Re-O1G = 88.54 (4)
	P1-Re-O2G = 86.45 (3)
	O2G-Re-O1G = 85.47 (4)
	O2G-Re-Cl2 = 91.26 (4)
	Cl2-Re-Cl1 = 94.74 (3)
	Cl1-Re-O1G = 88.61 (4)

### 1.2. *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**)

Το σύμπλοκο *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P2<sub>1</sub>/c (No. 14) και αποτελεί τη δεύτερη μονοπυρηνική ένωση του συστήματος Re(III)/naphthH. Στο μόριο **2** ο υποκαταστάτης naphthH έχει μετατραπεί στο υδρόξο-αρωματικό καρβένιο C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sup>-</sup> (Εικόνα 42, δεξιά). Η δομή της ένωσης **2** μπορεί να περιγραφεί ως ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το Re<sup>III</sup> και στις κορυφές του οι υποκαταστάτες (Εικόνα 42, αριστερά). Η βάση του οκταέδρου καταλαμβάνεται από δύο ιόντα Cl<sup>-</sup> και από τις αλκόξο και καρβένο ομάδες του υποκαταστάτη C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sup>-</sup>, ενώ τα δύο μόρια PPh<sub>3</sub> καταλαμβάνουν τις εναπομείναντες *trans* κορυφές. Η γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου είναι αξονικά επιμηκυμένη με τις δεσμικές αποστάσεις Re-P1 και Re-P2 να διαμορφώνονται ως 2.478 (4) Å και 2.483 (5) Å αντίστοιχα (Πίνακας 4. 3.). Επιπρόσθετα, η μεγαλύτερη γωνιακή απόκλιση εντοπίζεται στην βάση του οκταέδρου και αφορά την γωνία που σχηματίζεται ανάμεσα στις θέσεις συναρμογής του υποκαταστάτη C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sup>-</sup> και το μεταλλικό ιόν, ∠C11G-Re-O2G η οποία έχει διαμορφωθεί στις 77.90 (3)°. Η τιμή 2.018 (4) Å της δεσμικής απόστασης ανάμεσα στο αρωματικό οξυγόνο του υποκαταστάτη και

το Re(III) είναι πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή της ίδιας απόστασης στο σύμπλοκο **1** (2.033 (4) Å), υποδηλώνοντας πως ο καρβενικός υποκαταστάτης βρίσκεται στην αποπρωτονιωμένη του μορφή C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sup>-</sup>. Η παρουσία δύο ιόντων Cl<sup>-</sup> και του ανιονικού καρβενίου διαμορφώνουν την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου ως +3.



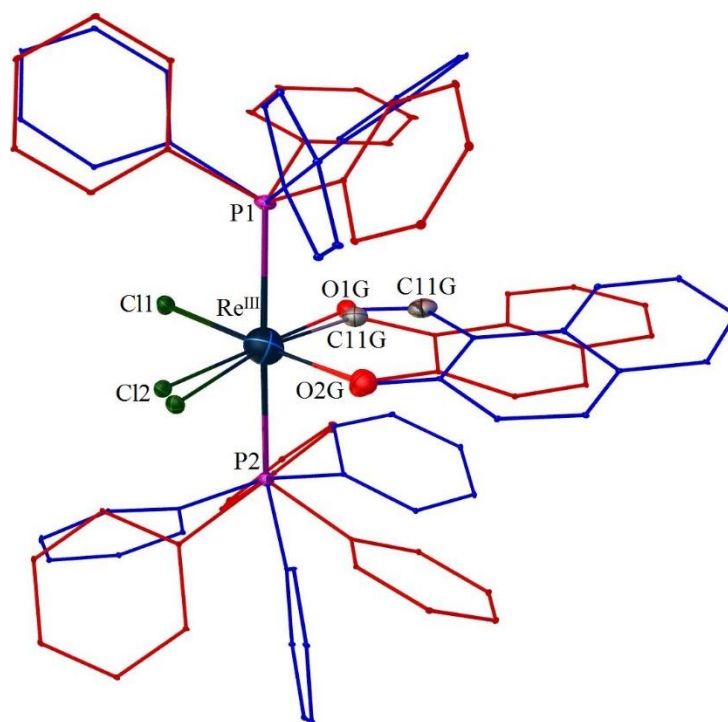
**Εικόνα 42.** (αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. (δεξιά) Ο υποκαταστάτης *napht*<sup>-</sup> όπως εμφανίζεται στο σύμπλοκο *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(*napht*)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) (α) και το καρβενικό του ανάλογο όπως εμφανίζεται στο μόριο **2** (β). Χρωματικός κώδικας: Re<sup>III</sup> = γαλάζιο χρώμα, Cl<sup>-</sup> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.

**Πίνακας 4. 3.** Δεσμικές αποστάσεις καθώς και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής του Re(III) στο σύμπλοκο **2**.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
Re-P1 = 2.478 (4)	Cl1-Re-Cl2 = 100.91 (3)
Re-P2 = 2.483 (5)	C11G-Re-Cl2 = 95.62 (4)
Re-C11G = 1.973 (5)	P2-Re-Cl1 = 93.98 (3)
Re-O2G = 2.018 (4)	P2-Re-O2G = 92.33 (3)
Re-Cl1 = 2.446 (4)	P1-Re-Cl1 = 90.48 (3)
Re-Cl2 = 2.345 (5)	P1-Re-Cl2 = 89.58 (4)

	P1-Re-O2G = 89.38 (3)
	P2-Re-Cl2 = 88.23 (5)
	P2-Re-C11G = 88.09 (3)
	P1-Re-C11G = 88.03 (3)
	Cl1-Re-O2G = 85.54 (4)
	C11G-Re-O2G = 77.90 (3)

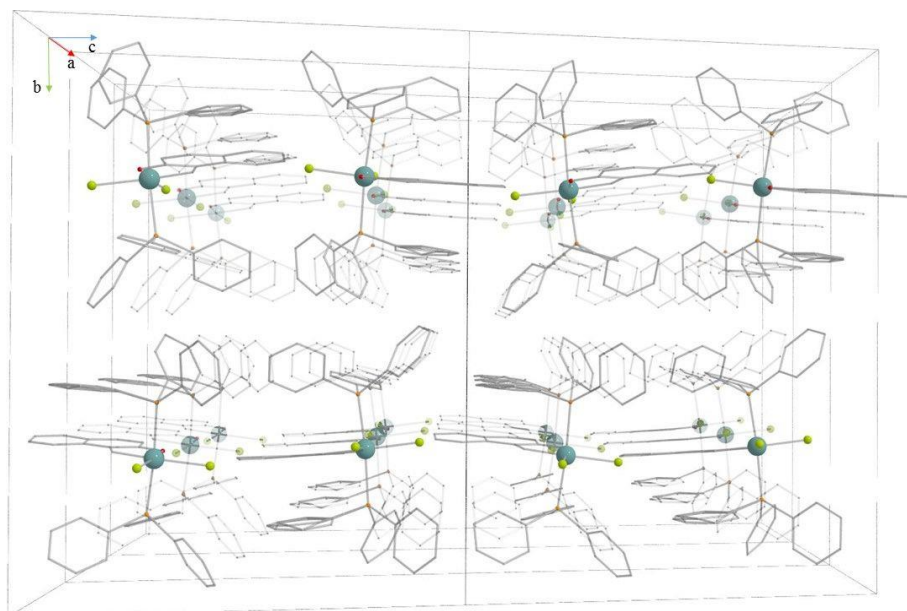
Η ένωση **2** μπορεί να θεωρηθεί ως δομικό ανάλογο του συμπλόκου *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) όπου ο υποκαταστάτης naphtH έχει μετατραπεί στο αντίστοιχο καρβένιο C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sup>-</sup>. Οι ενώσεις **1** και **2** κρυσταλλώνουν σε σχεδόν ίδιες ομάδες συμμετρίας (η ομάδα P2<sub>1</sub>/n στην οποία κρυσταλλώνει η ένωση **1** αποτελεί ειδική περίπτωση της ομάδας P2<sub>1</sub>/c στην οποία κρυσταλλώνει η ένωση **2**) και σχηματίζουν οκταεδρικά σύμπλοκα του Re(III) με παρόμοιο περιβάλλον συναρμογής στα μεταλλικά κέντρα (P<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για το σύμπλοκο **1** και P<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>OC για το σύμπλοκο **2**). Η αντικατάσταση ενός ατόμου οξυγόνου με ένα άτομο άνθρακα στο περιβάλλον ένταξης του Re(III) έχει ως αποτέλεσμα την «στροφή» του υποκαταστάτη κατά 10.42 (3)<sup>ο</sup> από την ένωση **1** στο μόριο **2** με την μετατροπή του καρβονυλικού άνθρακα C11G σε καρβένιο. Επιπρόσθετα, η απόσταση Re-C11G στην napht<sup>-</sup> μειώνεται κατά 1.018 (5)Å ώστε να υπάρξει συναρμογή του καρβενίου στο μεταλλικό κέντρο (Re-C11G = 2.991 (5)Å στο σύμπλοκο **1** και Re-C11G = 1.973 (5)Å στο σύμπλοκο **2**).



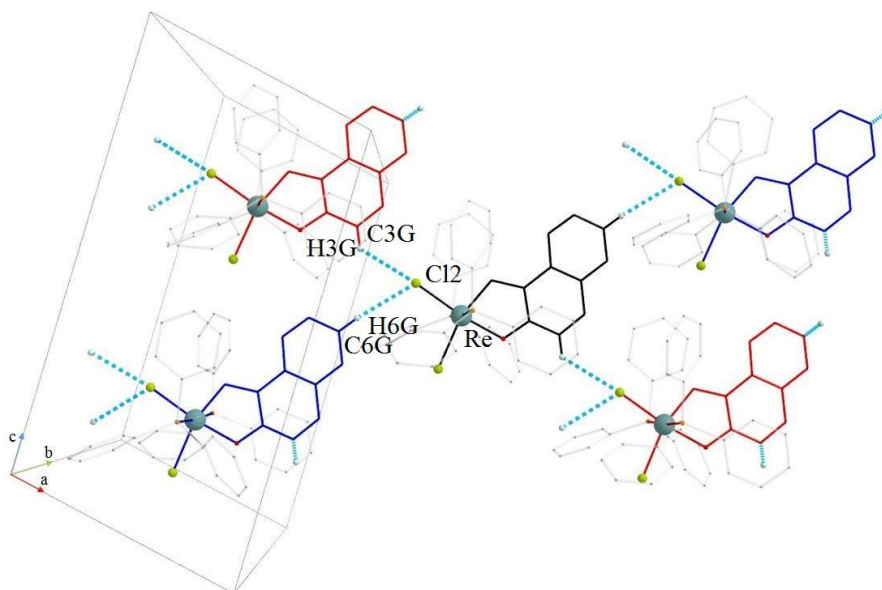
**Εικόνα 43.** Υπέρθηση των συμπλόκων *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) (μπλέ χρώμα) και *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) (κόκκινο χρώμα). Χρωματικός κώδικας: Re<sup>III</sup> = μπλέ χρώμα, Cl<sup>-</sup> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = μώβ χρώμα και C = γκρι χρώμα.

Η αλλαγή θέσης του υποκαταστάτη επηρεάζει τη διαμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος η οποία διαφοροποιείται αρκετά στην ένωση **2** σε σχέση με το μόριο **1**. Στο σύμπλοκο **1** η υπερμοριακή διάταξη αποτελείται από παράλληλες αλυσίδες κατά μήκος του άξονα *a* της κυψελίδας οι οποίες συγκροτούνται ανά ζεύγη μέσω δεσμών υδρογόνου από το άτομο Cl2 και  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεων από τους φαινυλικούς δακτυλίους. Αντίθετα, στο σύμπλοκο **2** το κρυσταλλικό πλέγμα αποτελείται από στρώματα μορίων τα οποία αναπτύσσονται στο επίπεδο *ac* της κυψελίδας και διατάσσονται παράλληλα κατά μήκος του άξονα *b* της κυψελίδας (Εικόνα 44, πάνω). Το κάθε στρώμα συγκροτείται από δεσμούς υδρογόνου του ατόμου Cl2 και  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στους αρωματικούς δακτυλίους, ενώ τα στρώματα μεταξύ τους επικοινωνούν αποκλειστικά μέσω  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεων μόνο των φαινυλικών δακτυλίων (Εικόνα 44, κάτω). Παρατηρώντας το κάτω μέρος της εικόνας 44 και θεωρώντας ως αφετηρία το κεντρικό μόριο (το οποίο φέρει μαύρου χρώματος καρβενικό υποκαταστάτη) η κρυσταλλική διάταξη αναπτύσσεται προς τα αριστερά του επιπέδου *ac* της κυψελίδας μέσω δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στο Cl2 του μορίου και

στα υδρογόνα H3G και H6G των καρβενικών υποκαταστατών δύο άλλων μορίων (οι οποίοι υποδεικνύονται με κόκκινο και μπλέ χρώμα αντίστοιχα) ( $C3G-H3G\cdots Cl2 = 2.866 (4)\text{\AA}$ ,  $C3G\cdots Cl2 = 3.527 (3)\text{\AA}$ ,  $\angle C3G-H3G\cdots Cl2 = 127.58 (3)^\circ$  και  $C6G-H6G\cdots Cl2 = 2.845 (4)\text{\AA}$ ,  $C6G\cdots Cl2 = 3.775 (3)\text{\AA}$ ,  $\angle C6G-H6G\cdots Cl2 = 166.52 (4)^\circ$ ). Το κεντρικό μόριο αναπτύσσεται προς τα δεξιά του επιπέδου αναπτύσσοντας δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στα υδρογόνα H3G και H6G του ναφθαλενικού δακτυλίου και δύο άτομα Cl2 τα οποία ανήκουν σε διαφορετικά μόρια. Επιπρόσθετα, το κάθε στρώμα μορίων συγκροτείται από διαμοριακές  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεις τύπου T ( $\sim 3.620 (5)\text{\AA}$ ) ανάμεσα στον εξωτερικό δακτύλιο των καρβενίων και τους φαινυλικούς υποκαταστάτες των ομάδων PPh<sub>3</sub>. Εξίσου, διαμοριακές κάθετες  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεις ( $\sim 3.708 (4)\text{\AA}$ ) ανάμεσα σε φαινυλικούς δακτυλίους ευθύνονται για την επικοινωνία των στρωμάτων μεταξύ τους.





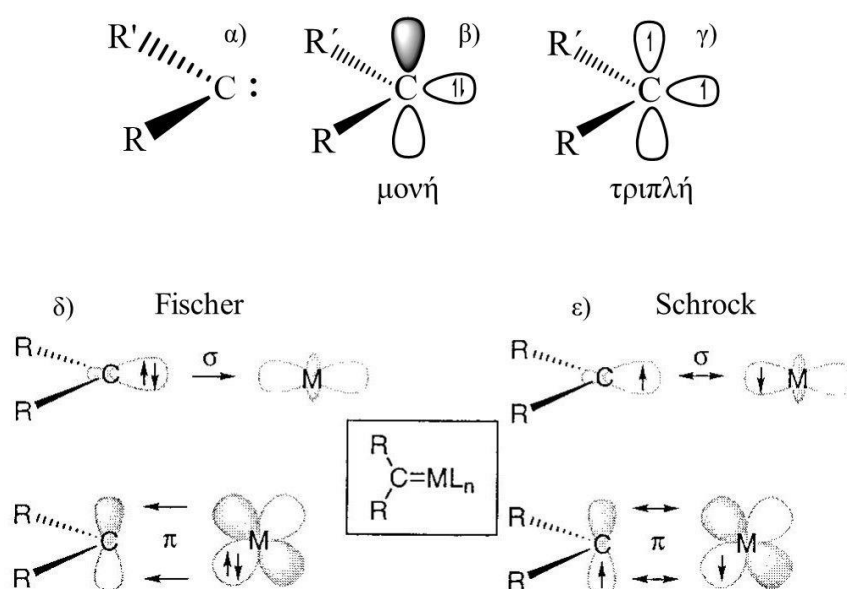


**Εικόνα 44.** (Πάνω) Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) όπου στρώματα μορίων εκτείνονται στο επίπεδο *ac* και διατάσσονται παράλληλα κατά τον άξονα *b* της μοναδιαίας κυψελίδας. (Κάτω) Σχηματική απεικόνιση στρώματος μορίων **2** στο επίπεδο *ac* τα οποία συγκροτούνται από δεσμούς υδρογόνου από τα άτομα Cl2. Οι δεσμοί υδρογόνου παρουσιάζονται ως διακεκομμένες γραμμές μπλέ χρώματος. Χρωματικός κώδικας: Re<sup>III</sup> = γαλάζιο χρώμα, Cl = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.

Το σύμπλοκο **2** αποτελεί καρβеноμεταλλική ένωση και η λεπτομερής παρατήρηση της κρυσταλλικής του δομής επιτρέπει την κατάταξή του ανάμεσα στις δύο μεγάλες κατηγορίες στις οποίες χωρίζονται οι σύμπλοκες ενώσεις των καρβενίων, τα Fischer και Schrock μεταλλο-καρβένια<sup>28</sup>. Η κατάταξη καθορίζεται από την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του καρβενικού άνθρακα για αυτό κρίνεται απαραίτητο να αναφερθούν εν συντομία οι βασικές αρχές των καρβενίων και των ενώσεων συναρμογής που σχηματίζουν.

Το καρβένιο, με συμβολισμό R<sub>2</sub>C:, είναι ένα ουδέτερο μόριο που περιέχει δισθενή άνθρακα με μόνο έξι ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους του<sup>2</sup>. Στο υποθετικό καρβένιο R<sub>2</sub>C:, Ο άνθρακας είναι *sp*<sup>2</sup>-υβριδισμένος, με ένα κενό *p* τροχιακό που εκτείνεται πάνω και κάτω από το επίπεδο που ορίζουν τα τρία *sp*<sup>2</sup> υβριδικά τροχιακά και διαθέτει ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (Εικόνα 45). Η πολλαπλότητα της βασικής κατάστασης εξαρτάται από την κατανομή του ελεύθερου ζεύγους ηλεκτρονίων στα κενά *sp*<sup>2</sup> και *p* τροχιακά. Η κατάληψη μόνο του κενού *sp*<sup>2</sup> υβριδικού τροχιακού, έχει

ως αποτέλεσμα το καρβένιο να υιοθετεί θεμελιώδη κατάσταση μονής πολλαπλότητας ( $S=0$ ), ενώ η κατάληψη του κενού  $sp^2$  και του  $p$  ατομικού τροχιακού από τα μη δεσμικά ηλεκτρόνια οδηγεί σε τριπλά εκφυλισμένη βασική κατάσταση ( $S=1$ ). Συνήθως τα καρβένια με μονή πολλαπλότητα αναπτύσσουν διπλό δεσμό με ένα μέταλλο μετάπτωσης καθώς το κατειλημμένο  $sp^2$  τροχιακό του άνθρακα λειτουργεί ως  $\sigma$  δότης και εν συνεχεία το μέταλλο σχηματίζει  $\pi$  δεσμό επαναφοράς με το κενό  $p$  τροχιακό του άνθρακα. Όταν ο δεσμός  $C=M$  σχηματίζεται κατά αυτόν τον τρόπο, τότε η ένωση χαρακτηρίζεται ως τύπου Fischer. Αντίθετα, στα καρβеноμεταλλικά μόρια τύπου Schrock, ο δεσμός  $C=M$  σχηματίζεται με την αλληλοεπικάλυψη των τροχιακών του μετάλλου με τα κατειλημμένα τροχιακά του τριπλά εκφυλισμένου άνθρακα.



**Εικόνα 45.** Σχηματική απεικόνιση του γενικού συμβολισμού των καρβενίων (α), της μονής (β) και τριπλής (γ) βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης ανάλογα με ποια τροχιακά καταλαμβάνουν τα μη δεσμικά ηλεκτρόνια, καθώς και του τρόπου σχηματισμού του δεσμού  $C=M$  στα τύπου Fischer (δ) και τύπου Schrock (ε) μεταλλο-καρβένια με γενικό τύπο  $R_2C=ML_n$ , όπου R οι υποκαταστάτες που φέρει το οργανικό καρβένιο, M το μέταλλο μετάπτωσης, L οι υποκαταστάτες του μετάλλου και n το πλήθος των υποκαταστατών L.

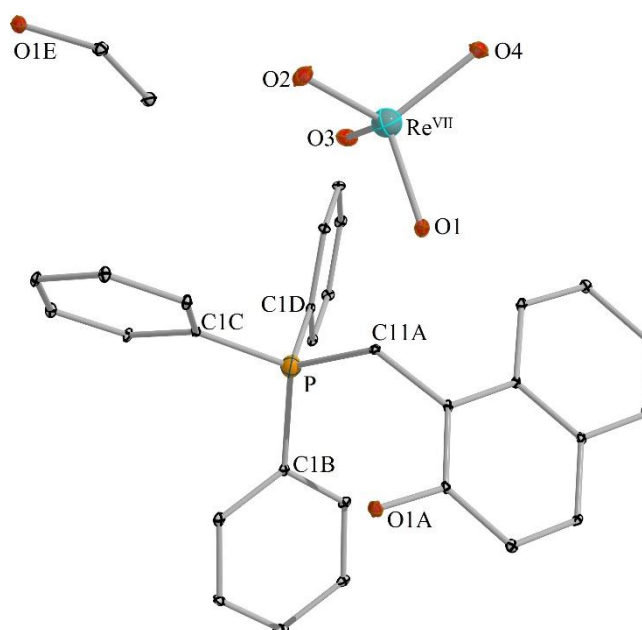
Στην περίπτωση του συμπλόκου  $trans-[Re^{III}Cl_2(C_{11}H_7O)(PPh_3)_2]$  (**2**), ο καρβενικός άνθρακας υιοθετεί επίπεδη τριγωνική γεωμετρία με  $sp^2$  υβριδισμό (με γωνίες  $\angle Re-C11G-H11G = 121.09$  (3) $^\circ$ ,  $\angle H11G-C11G-C1G = 121.20$  (4) $^\circ$  και  $\angle Re-C11G-C1G =$

117.71 (4)<sup>ο</sup>) και σχηματίζει διπλό δεσμό με το μεταλλικό κέντρο με δεσμική απόσταση  $\text{Re}=\text{C11G} = 1.973 (5)\text{\AA}$ . Η τιμή της απόστασης  $\text{Re}=\text{C11G}$ , βρίσκεται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για διπλό δεσμό  $\text{C}=\text{Re}$  σε καρβονομεταλλικές ενώσεις του  $\text{Re(III)}$ <sup>4,5</sup>.

Στις Fischer ενώσεις ο σχηματισμός του διπλού δεσμού εξαρτάται αποκλειστικά από την  $\sigma$  συνεισφορά του άνθρακα προς το μέταλλο, ενώ αντίθετα στα μόρια τύπου Schrock ο διπλός δεσμός  $\text{C}=\text{M}$  προκύπτει από τα μονήρη ηλεκτρόνια των  $p$  και  $sp^2$  τροχιακών. Συνεπώς, για την κατάταξη του συμπλόκου **2** ως Fisher ή Schrock μεταλλοκαρβένιο, αρκεί να προσδιοριστούν τα τροχιακά του άνθρακα τα οποία συνθέτουν τον διπλό δεσμό  $\text{Re}=\text{C11G}$ . Το σύμπλοκο **2** ανήκει στις Fischer ενώσεις ακολουθώντας την μέθοδο της εις άτοπου απαγωγής. Αναλυτικότερα, εάν υποτεθεί πως το σύμπλοκο **2** ανήκει στα τύπου Schrock μεταλλοκαρβένια και σύμφωνα με τα όσα παρουσιάστηκαν παραπάνω, θα πρέπει να υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή των μη δεσμικών ηλεκτρονίων του άνθρακα στο κενό  $p$  τροχιακό ώστε να υπάρξει διπλός δεσμός  $\text{C}=\text{M}$ . Στην ένωση **2**, ο καρβενικός άνθρακας φέρει ένα άτομο υδρογόνου και ένα ναφθαλενικό μόριο ως υποκαταστάτες. Στα περισσότερα καρβενικά σύμπλοκα του ρηνίου όπου οι υποκαταστάτες φέρουν ναφθαλενικό δακτύλιο σε  $\alpha$  θέση ως προς τον καρβενικό άνθρακα, παρατηρείται απλός δεσμός  $\text{C}-\text{M}$  με διακύμανση του μήκους δεσμού από 2.175 έως 2.188 Å (29). Οι τιμές αυτές αιτιολογούνται από το γεγονός ότι ο ναφθαλενικός δακτύλιος μέσω του εκτεταμένου συζυγιακού φαινομένου λειτουργεί ως  $\pi$ -δέκτης ηλεκτρονίων και διαταράσσει την ηλεκτρονιακή κατανομή στο  $p$  τροχιακό του άνθρακα, με αποτέλεσμα την εξασθένηση του διπλού δεσμού με το μεταλλικό κέντρο, προσδίδοντας χαρακτήρα μονού δεσμού  $\text{C}-\text{M}$ . Η τιμή της απόστασης  $\text{Re}=\text{C11G}$  στο σύμπλοκο **2** είναι μικρότερη των 2.175 Å ( $\text{Re}=\text{C11G} = 1.973 (5)\text{\AA}$ ), γεγονός που υποδηλώνει ότι ο διπλός δεσμός  $\text{Re}=\text{C}$  δεν καθορίζεται από την ηλεκτρονιακή κατανομή στο  $p$  τροχιακό του, αλλά εξαρτάται μόνο από την  $\sigma$  συνεισφορά του άνθρακα. Άρα, το σύμπλοκο **2** ανήκει στις τύπου Fisher μεταλλοκαρβενικές ενώσεις. Συνεπώς, εφόσον το σύμπλοκο **2** κατατάσσεται στις Fischer ενώσεις τότε ο υποκαταστάτης καρβένιο  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}^-$  υιοθετεί απλή θεμελειώδη κατάσταση.

### 1.3. $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4][\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{PPh}_3]\cdot\text{EtOH}$ ( $3\cdot\text{EtOH}$ )

Το άλας  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4][\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{PPh}_3]\cdot\text{EtOH}$  ( $3\cdot\text{EtOH}$ ) κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα συμμετρίας  $P2_1/n$  (No. 14). Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης περιλαμβάνει το κατιονικό μόριο  $[\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{PPh}_3]^+$  το οποίο αντισταθμίζεται από ένα υπερρηνικό ανιόν  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$  και φέρει ένα συγκρυσταλλωμένο μόριο αιθανόλης (Εικόνα 46). Η φωσφονική ένωση  $[\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{PPh}_3]^+$  αποτελείται από το προϊόν της αποξυγόνωσης του καρβονυλικού άνθρακα της  $\text{parhtH}$ , το οποίο ενώνεται με το άτομο φωσφόρου της ομάδας  $\text{PPh}_3$ . Τόσο το άτομο του φωσφόρου όσο και το  $\text{Re}(\text{VII})$  υιοθετούν τετραεδρική γεωμετρία (Πίνακας 4.4.).



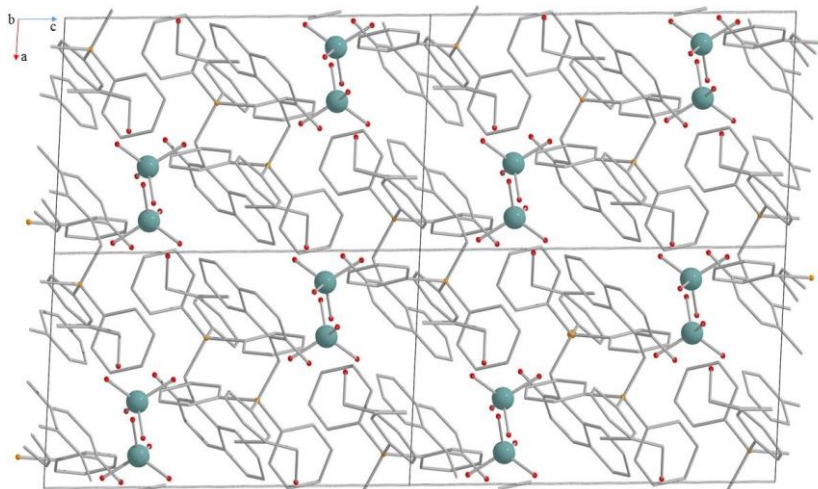
**Εικόνα 46.** Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4][\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{PPh}_3]\cdot\text{EtOH}$  ( $3\cdot\text{EtOH}$ ). Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{VII}}$  = μπλέ, P = πορτοκαλί, O = κόκκινο και C = γκρί.

**Πίνακας 4.4.** Δεσμικές αποστάσεις καθώς και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής του Re(VII) και του δεσμικού περιβάλλοντος του P στο σύμπλοκο **3**EtOH.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
Re(VII)	
Re-O1 = 1.722 (3)	O2-Re-O3 = 110.43 (3)
Re-O2 = 1.718 (4)	O1-Re-O2 = 110.07 (3)
Re-O3 = 1.717 (4)	O3-Re-O4 = 109.88 (4)
Re-O4 = 1.727 (3)	O2-Re-O4 = 109.08 (3)
	O1-Re-O4 = 108.95 (3)
	O1-Re-O3 = 108.41 (4)
P	
P-C11A = 1.826 (3)	C1B-P-C1D = 110.83 (3)
P-C1B = 1.782 (5)	C1B-P-C11A = 110.57 (3)
P-C1C = 1.791 (4)	C1B-P-C1C = 110.35 (3)
P-C1D = 1.799 (4)	C1D-P-C11A = 108.53 (4)
	C1C-P-C1B = 108.37 (3)
	C1C-P-C11A = 108.18 (4)

Το μόριο EtOH, αναπτύσσει δεσμούς υδρογόνου από το αλκοολικό υδρογόνο προς το O4 του ανιόντος και από το αλκοολικό οξυγόνο προς το υδροξειδικό υδρογόνο του κατιόντος ( $O1E-H1E \cdots O4 = 1.959 (3) \text{ \AA}$ ,  $O1E \cdots O4 = 2.710 (5) \text{ \AA}$ ,  $\angle O1E-H1E \cdots O4 = 154.06 (3)^\circ$  και  $O1A-H1A \cdots O1E = 1.796 (4) \text{ \AA}$ ,  $O1A \cdots O1E = 2.586 (3) \text{ \AA}$ ,  $\angle O1A-H1A \cdots O1E = 155.95 (3)^\circ$ ). Η ομάδα  $[Re^{VII}O_4]$  σχηματίζει με τη σειρά της δεσμούς υδρογόνου από όλα τα οξυγόνα προς τα αρωματικά υδρογόνα της φωσφονικής οργανικής ένωσης, των οποίων τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά συνοψίζονται στον πίνακα 4.5. Τέλος διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις τύπου T ανάμεσα στον ναφθαλενικό και τους φαινυλικούς δακτυλίους διαμορφώνουν το κρυσταλλικό πλέγμα της δομής **3**EtOH ( $\sim 3.463 (5) \text{ \AA}$  από τον εσωτερικό δακτύλιο και  $\sim 3.566 (4) \text{ \AA}$  από τον εξωτερικό δακτύλιο) (Εικόνα 47).

Το σύμπλοκο **3EtOH** αποτελεί μόλις τη δέκατη ένωση στη βιβλιογραφία όπου το ανιόν  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$  σταθεροποιεί οργανική ένωση του φωσφόρου<sup>30</sup>.



**Εικόνα 47.** Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$   $[\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{PPh}_3]\cdot\text{EtOH}$  (**3EtOH**) αποτελείται από κατιονικές «ταινίες» μορίων  $[\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{PPh}_3]^+$  οι οποίες αναπτύσσονται κατά μήκος της διαγώνιου του επιπέδου *ac* της μοναδιαίας κυψελίδας και ανάμεσά τους παρεμβάλλονται ανιονικά μόρια  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$ . Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{VII}}$  = μπλέ, P = πορτοκαλί, O = κόκκινο και C = γκρί.

**Πίνακας 4.5.** Παρουσίαση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται ανάμεσα στα άτομα οξυγόνου της ομάδας  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$  και τα αρωματικά υδρογόνα στην ένωση **3EtOH**.

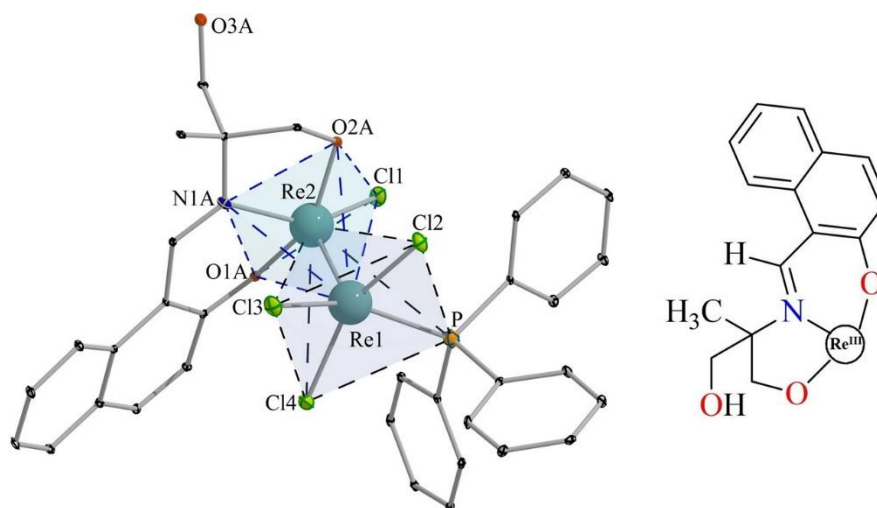
	D-H $\cdots$ A (Å)	D $\cdots$ A (Å)	$\angle\text{D-H}\cdots\text{A}$ (°)
(C5A-H5A) <sup>i</sup> $\cdots$ O1	2.565 (4)	3.192 (3)	123.77(3)
(C4A-H4A) <sup>ii</sup> $\cdots$ O1	2.612 (3)	3.725 (4)	127.20(3)
(C3B-H3B) <sup>iii</sup> $\cdots$ O2	2.476 (3)	3.318 (3)	147.61 (5)
C11A-H11A $\cdots$ O3	2.585 (4)	3.399(3)	139.45 (4)
C6D-H6D $\cdots$ O3	2.382(3)	3.322(4)	170.33(4)
(C5D-H5D) <sup>iv</sup> $\cdots$ O3	2.635(5)	3.509(3)	153.06(3)
(C4C-H4C) <sup>ii</sup> $\cdots$ O4	2.694(3)	3.314(3)	123.45(4)
(O1E-H1E) <sup>ii</sup> $\cdots$ O4	1.959(3)	2.740(4)	154.06(4)
(C3A-H3A) <sup>v</sup> $\cdots$ O4	2.550(3)	3.476(3)	165.22(3)

i =  $-\frac{1}{2}+x$ ,  $1.5-y$ ,  $-\frac{1}{2}+z$ , ii =  $1+x$ ,  $y$ ,  $z$ , iii =  $\frac{1}{2}-x$ ,  $-\frac{1}{2}+y$ ,  $\frac{1}{2}-z$ , iv =  $1-x$ ,  $1-y$ ,  $1-z$  και v =  $1.5-x$ ,  $\frac{1}{2}+y$ ,  $\frac{1}{2}-z$ .

## 2. Σύμπλοκα της βάσης *Schiff* της 2-υδροξύ-1-ναφθαλδεΐδης, H<sub>3</sub>L

### 2.1. [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)

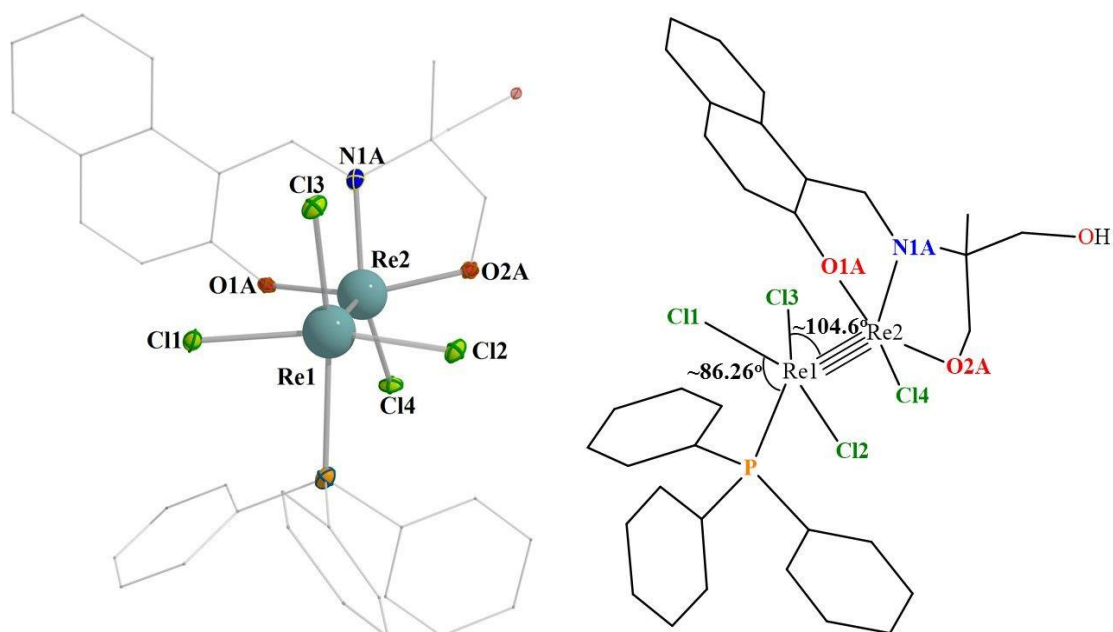
Το διμεταλλικό σύμπλοκο [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1 (No. 2) και αποτελεί το πρώτο σύμπλοκο του ρηνίου με υποκαταστάτη τη βάση *Schiff* 2-(β-ναφθαλενοδενεάμινο)-2-υδροξομέθυλο-1-προπανόλη, H<sub>3</sub>L. Η ένωση 4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> συγκροτείται από δύο ουδέτερες μεταλλικές μονάδες, [Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)] και [Re<sup>III</sup>Cl(HL)], οι οποίες αναπτύσσουν τετραπλό μεταλλικό δεσμό ανάμεσα στα κατιόντα Re<sup>III</sup> (Εικόνα 48, αριστερά). Το φορτίο των υποκαταστατών στην κάθε μονάδα σταθεροποιεί την +3 οξειδωτική κατάσταση στο κάθε μεταλλικό κέντρο. Στην μονάδα [Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)] το περιβάλλον συναρμογής του μετάλλου περιέχει τρία ανιόντα Cl<sup>-</sup> και ένα ουδέτερο μόριο PPh<sub>3</sub>. Το άτομο χλωρίου σε *trans* θέση ως προς την ομάδα PPh<sub>3</sub> εμφανίζει τη μεγαλύτερη δεσμική απόσταση σε σχέση με τα υπόλοιπα ανιόντα εξ αιτίας του ισχυρότερου *trans* αποτελέσματος των τριϋποκατεστημένων φωσφινών έναντι των αλογόνων (Re1-Cl3 = 2.356 (3) Å, Re1-Cl2 = 2.321 (5) Å και Re1-Cl4 = 2.307 (3) Å). Στην μονάδα [Re<sup>III</sup>Cl(HL)], η βάση *Schiff* συναρμόζεται με τρόπο η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup> μέσω του αρωματικού οξυγόνου, του ατόμου αζώτου και μιας αλκόξο ομάδας σχηματίζοντας με το μεταλλικό πυρήνα εξαμελή και πενταμελή χηλικό δακτύλιο (Εικόνα 48, δεξιά). Ένα τερματικό μόριο χλωρίου ολοκληρώνει τη σφαίρα συναρμογής του Re(III). Η δεσμική απόσταση του μεταλλικού κέντρου με το αρωματικό οξυγόνο (Re2-O1A = 1.983 (3) Å) είναι ανάλογη με τις αντίστοιχες αποστάσεις στα σύμπλοκα **1** και **2** του συστήματος Re(III)/naphthH, υποδηλώνοντας την αποπρωτονίωση της υδροξύο ομάδας (Re-O2G = 2.033 (3) Å στο σύμπλοκο **1** και Re-O2G = 2.018 (4) Å στο σύμπλοκο **2**). Αντίστοιχα, η απόσταση Re2-O2A = 1.960 (4) Å συμφωνεί με τις βιβλιογραφικές δεσμικές αποστάσεις που αναφέρονται στην συναρμογή της αποπρωτονιωμένης αλκόξο ομάδας του υποκαταστάτη με βαρέα μέταλλα<sup>26,27</sup>. Επίσης, η απόσταση του αλκοολικού άνθρακα από το άτομο οξυγόνου, C14A-O3A = 1.423 (4) Å υποδηλώνει πως η μη συναρμοσμένη ομάδα διατηρεί το πρωτόνιο της<sup>31</sup>. Τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά οδηγούν στο συμπέρασμα πως ο υποκαταστάτης βρίσκεται στη διπλά αποπρωτονιωμένη του μορφή HL<sup>2-</sup>. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος των Re(III) στις δύο ομάδες παρουσιάζονται στον πίνακα 4.6.



**Εικόνα 48.** (αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (**4**· $2\text{C}_7\text{H}_8$ ). Σκιαγραφείται το περιβάλλον συναρμογής των μεταλλικών κέντρων (βλ. κείμενο). (δεξιά) Ο τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη  $\text{HL}^{2-}$  στο μεταλλικό ιόν. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{III}}$  = μπλέ,  $\text{Cl}^-$  = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλέ, P = πορτοκαλί και C = γκρί.

Η απόσταση 2.229 (4) Å ανάμεσα στα μεταλλικά ιόντα των ομάδων δηλώνει την παρουσία τετραπλού μεταλλικού δεσμού με υβριδισμό  $\sigma^2\pi^4\delta^2$ <sup>32</sup>. Ο σχηματισμός του  $\delta$  μοριακού τροχιακού, το οποίο καθορίζει την παρουσία ή όχι του τετραπλού μεταλλικού δεσμού, δικαιολογεί την εκλειπτική διαμόρφωση που λαμβάνει το σύμπλοκο **4**· $2\text{C}_7\text{H}_8$  (Εικόνα 49, αριστερά). Η μεγαλύτερη απόκλιση από την ιδανική εκλειπτική διαμόρφωση εντοπίζεται στην διεδρική γωνία  $\text{Cl2-Re1-Re2-O2A} = 13.65$  (3)°, ενώ τη μικρότερη απόκλιση εμφανίζει η διεδρική γωνία  $\text{Cl4-Re1-Re2-O1A} = 0.91$  (3)°. Εξ αιτίας της εκλειπτικής διαμόρφωσης, οι υποκαταστάτες σε κάθε μονάδα τείνουν να λάβουν κάθετη διάταξη μεταξύ τους με τον μέσο όρο των γωνιών  $\angle\text{L-M-L'}$  να διαμορφώνεται στις  $\sim 86.26$  (4)°. Αντίθετα, η γωνία των υποκαταστατών σε σχέση με την ευθεία που ορίζουν τα μεταλλικά κέντρα,  $\angle\text{L-M-M'}$  εμφανίζει μέσο όρο τις  $\sim 104.6$  (3)° (Εικόνα 49, δεξιά) (Πίνακας 4.6).





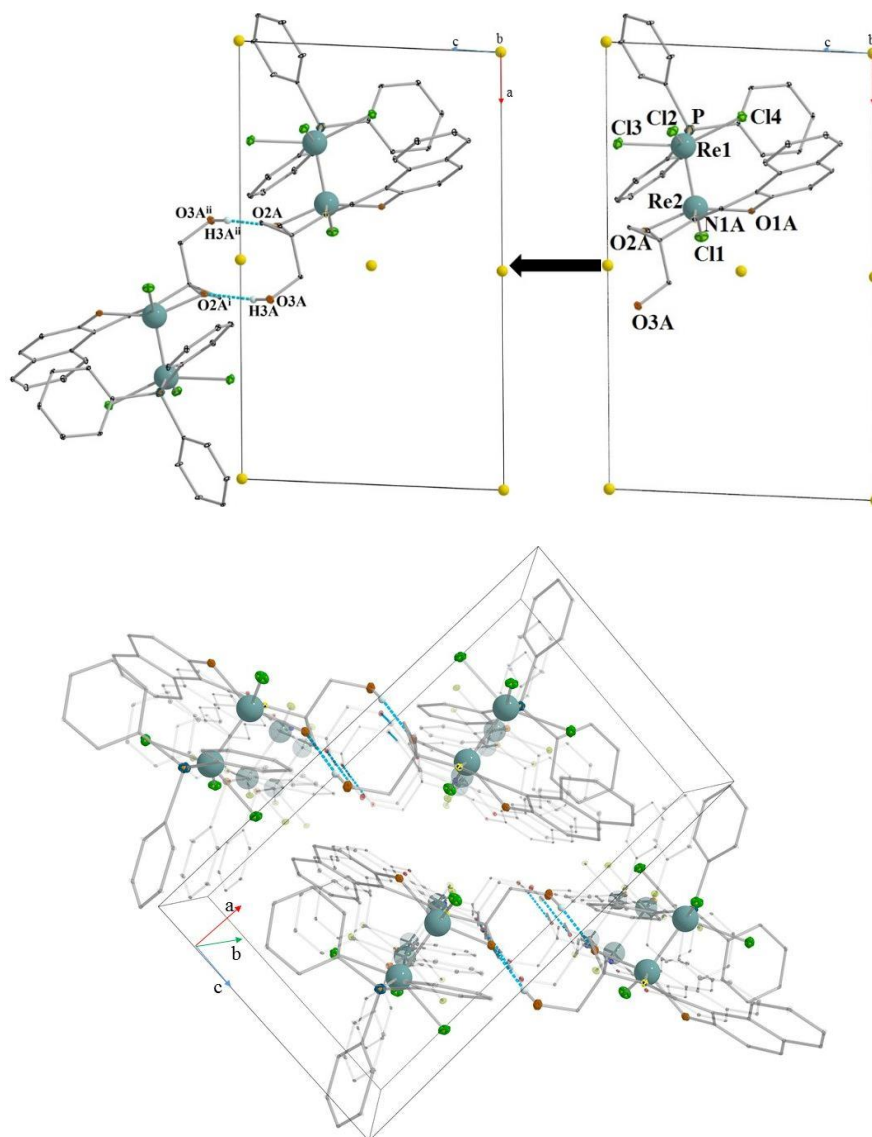
**Εικόνα 49.** Η εκλειπτική διάταξη που λαμβάνει το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (**4**·**2C**<sub>7</sub>**H**<sub>8</sub>) (αριστερά) έχει ως αποτέλεσμα τη διαμόρφωση των γωνιών  $\angle\text{L-M-L}'$  και  $\angle\text{L-M-M}'$  στις  $\sim 86.26$  (4) $^\circ$  και  $\sim 104.6$  (3) $^\circ$  αντίστοιχα (δεξιά). Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{III}}$  = μπλέ,  $\text{Cl}^-$  = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλέ, P = πορτοκαλί και C = γκρί.

**Πίνακας 4.6.** Δεσμικές αποστάσεις καθώς και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής των  $\text{Re}(\text{III})$  στις μονάδες  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]$  και  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{HL})]$  του συμπλόκου **4**·**2C**<sub>7</sub>**H**<sub>8</sub> και κατάταξη των γωνιών  $\angle\text{L-M-L}'$  και  $\angle\text{L-M-M}'$  κατά φθίνουσα σειρά.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών ( $^\circ$ )	
	$\angle\text{L-M-L}'$	$\angle\text{L-M-M}'$
<b><math>[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)]</math></b>		
Re1-Re2 = 2.229 (4)	Cl2-Re1-Cl3 = 88.10 (3)	Cl4-Re1-Re2 = 105.49 (3)
Re1-P = 2.487 (4)	Cl3-Re1-Cl4 = 88.00 (3)	Cl3- Re1-Re2 = 105.00 (3)
Re-Cl2 = 2.321 (3)	P-Re1-Cl2 = 86.83 (3)	Cl2- Re1-Re2 = 102.76 (3)
Re-Cl3 = 2.351 (4)	Cl4-Re1-P = 84.58 (3)	P- Re1-Re2 = 100.71 (3)
Re-Cl4 = 2.307 (3)		
<b><math>[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{HL})]</math></b>		

Re2-Re1 = 2.229 (4)	Cl1-Re2-O1A = 88.93 (3)	Cl1-Re2-Re1 = 117.12 (3)
Re2-Cl1 = 2.306 (4)	O1A-Re2-N1A = 84.91 (3)	O1A- Re2-Re1 = 103.55 (3)
Re2-O1A = 1.983 (3)	N1A-Re2-O2A = 80.25 (3)	O2A- Re2-Re1 = 102.80 (3)
Re2-N1A = 2.043(4)	O2A-Re2-Cl1 = 89.28 (3)	N1A- Re2-Re1 = 99.32 (3)
Re2-O2A = 1.960 (4)		

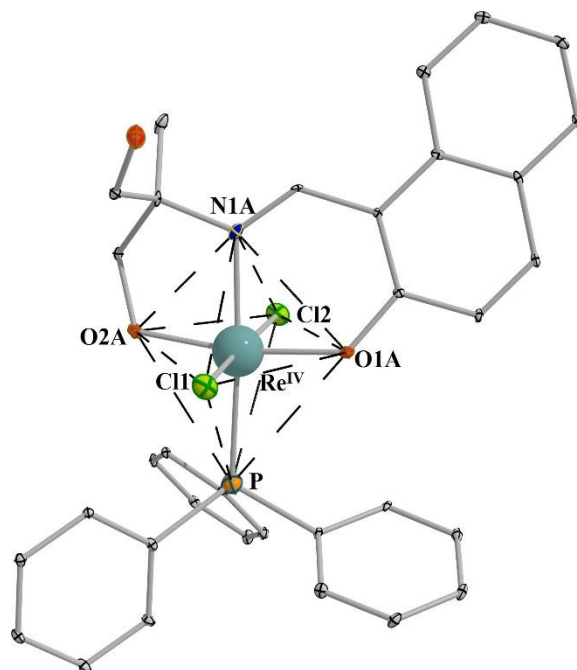
Η ασύμμετρη μονάδα του συμπλόκου  $4\text{C}_7\text{H}_8$  περιλαμβάνει ολοκληρωμένο το διμεταλλικό μέρος της ένωσης και 1.5 μόρια συγκρυσταλλωμένου τολουολίου. Η ομάδα συμμετρίας P-1 εμφανίζει κέντρα αναστροφής στο κέντρο των εδρών της κυψελίδας. Το γεγονός αυτό σημαίνει πως με εφαρμογή της πράξης συμμετρίας, δημιουργείται δεύτερο σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)_2]$  το οποίο είναι αντισυμμετρικό ως προς το πρώτο και βρίσκεται εκτός της κυψελίδας. Τα δύο μόρια αναπτύσσουν δεσμό υδρογόνου ανάμεσα στη μη συναρμοσμένη ομάδα της βάσης *Schiff* του ενός συμπλόκου και το αλκόξο οξυγόνο του υποκαταστάτη στο άλλο σύμπλοκο ( $\text{O3A}\cdots\text{O2A}^i = 2.129$  (4) Å,  $\text{O3A}\cdots\text{O2A}^i = 2.955$  (3) Å και  $\angle\text{O3A-H3A}\cdots\text{O2A}^i = 167.77$  (3)°, όπου  $i = 2-x, 1-y, 1-z$ ) σχηματίζοντας διμερή  $[\text{Re}^{\text{III}}_2][\text{Re}^{\text{III}}_2]$  (Εικόνα 50, πάνω). Στρώματα διμερών τα οποία αναπτύσσονται στο επίπεδο *ac* της κυψελίδας, διατάσσονται παράλληλα κατά μήκος του άξονα *b* και δημιουργούν το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης  $4\text{C}_7\text{H}_8$  (Εικόνα 50, κάτω). Τόσο η συγκρότηση των διμερών στο κάθε στρώμα, όσο και η παράλληλη διάταξη των στρωμάτων επιτυγχάνεται μέσω των συγκρυσταλλωμένων μορίων διαλύτη. Στο κάθε στρώμα τα διμερή αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στα τερματικά άτομα Cl3 και τα αρωματικά υδρογόνα του τολουολίου ( $(\text{C3F-H3F})^{\text{ii}}\cdots\text{Cl3} = 2.787$  (4) Å,  $\text{C3F}^{\text{ii}}\cdots\text{Cl3} = 3.595$  (3) Å,  $\angle(\text{C3F-H3F})^{\text{ii}}\cdots\text{Cl3} = 143.53$  (3)°,  $(\text{C6F-H6F})^{\text{iii}}\cdots\text{Cl3} = 2.859$  (3) Å,  $\text{C6F}^{\text{iii}}\cdots\text{Cl3} = 3.795$  (4) Å,  $(\text{C6F-H6F})^{\text{iii}}\cdots\text{Cl3} = 168.83$  (3)°, όπου  $\text{ii} = x, -1+y, z$  και  $\text{iii} = 1-x, 1-y, -z$ ), ενώ κάθετες ( $\sim 3.352$  (3) Å) και παράλληλες εκτός-θέσης ( $\sim 3.389$  (5) Å) π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δακτυλίων του διαλύτη με τους φαινυλικούς και τους ναφθαλενικούς δακτυλίους αντίστοιχα συγκροτούν τα στρώματα μεταξύ τους.



**Εικόνα 50.** (πάνω) Η δημιουργία διμερών  $[\text{Re}^{\text{III}}_2][\text{Re}^{\text{III}}_2]$  εξαιτίας της συμμετρίας P-1 (σφαίρες κίτρινου χρώματος) και η ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του διμερούς (διακεκομμένες γραμμές μπλε χρώματος). (κάτω) Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (**4**·**2C**<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), το οποίο αποτελείται από στρώματα διμερών ομάδων στο επίπεδο *ac* και παράλληλη διάταξη των στρωμάτων κατά μήκος του άξονα *b* της κυνελίδας. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{III}}$  = μπλέ,  $\text{Cl}$  = πράσινο,  $\text{O}$  = κόκκινο,  $\text{N}$  = μπλέ,  $\text{P}$  = πορτοκαλί και  $\text{C}$  = γκρι.

## 2.2. $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ (5)

Το παραμαγνητικό μονοπυρηνικό σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$  (5) κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας  $P2_1/c$  (No. 14) και περιγράφει έναν εξαενταγμένο πυρήνα  $\text{Re}(\text{IV})$  με τη βάση *Schiff* να συναρμόζεται χηλικά και τριδοντικά, δύο *trans* ανιόντα  $\text{Cl}^-$  κάθετα στο επίπεδο που ορίζει ο υποκαταστάτης  $\text{HL}^{2-}$  και μια τερματική ομάδα  $\text{PPh}_3$  (Εικόνα 51). Η μεγαλύτερη απόκλιση από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία ένταξης εντοπίζεται στις δεσμικές αποστάσεις  $\text{Re}-\text{Cl}2 = 2.400$  (3) Å και  $\text{Re}-\text{P} = 2.445$  (4) Å, οι οποίες είναι σχεδόν κάθετες μεταξύ τους με  $\angle \text{P}-\text{Re}-\text{Cl}2 = 91.05$  (3)°. Επιπρόσθετα η μεγαλύτερη γωνιακή απόκλιση εντοπίζεται στη γωνία που ορίζουν τα άτομα του αζώτου και του αλκόξο οξυγόνου του υποκαταστάτη *Schiff* κατά τη συναρμογή τους στο μεταλλικό πυρήνα,  $\angle \text{N1A}-\text{Re}-\text{O2A} = 81.62$  (3)°, εξαιτίας της συμμετοχής των συγκεκριμένων ατόμων στο σχηματισμό πενταμελή χηλικού δακτυλίου (Πίνακας 4.7.). Ο υποκαταστάτης συναρμόζεται με τρόπο  $\eta^1:\eta^1:\eta^1$  όπως και στην περίπτωση του μορίου  $4\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ , σχηματίζοντας πενταμελή και εξαμελή χηλικούς δακτυλίους με το μεταλλικό κέντρο. Συγκρίνοντας τις δεσμικές αποστάσεις των συναρμοσμένων αλκόξο ομάδων του υποκαταστάτη με τις αντίστοιχες τιμές στο προηγούμενο σύμπλοκο  $4\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  καθώς και τις βιβλιογραφικές τιμές, διαπιστώνουμε πως και πάλι ο υποκαταστάτης βρίσκεται στη διπλά αποπρωτονιωμένη του μορφή  $\text{HL}^{2-}$  και η μη συναρμοσμένη ομάδα διατηρεί το πρωτόνιο της<sup>26,27,31</sup>. Ο διανιονικός υποκαταστάτης και τα δύο τερματικά ιόντα χλωρίου σταθεροποιούν το μεταλλικό κέντρο στην παραμαγνητική κατάσταση +4 ( $d^3$ ).

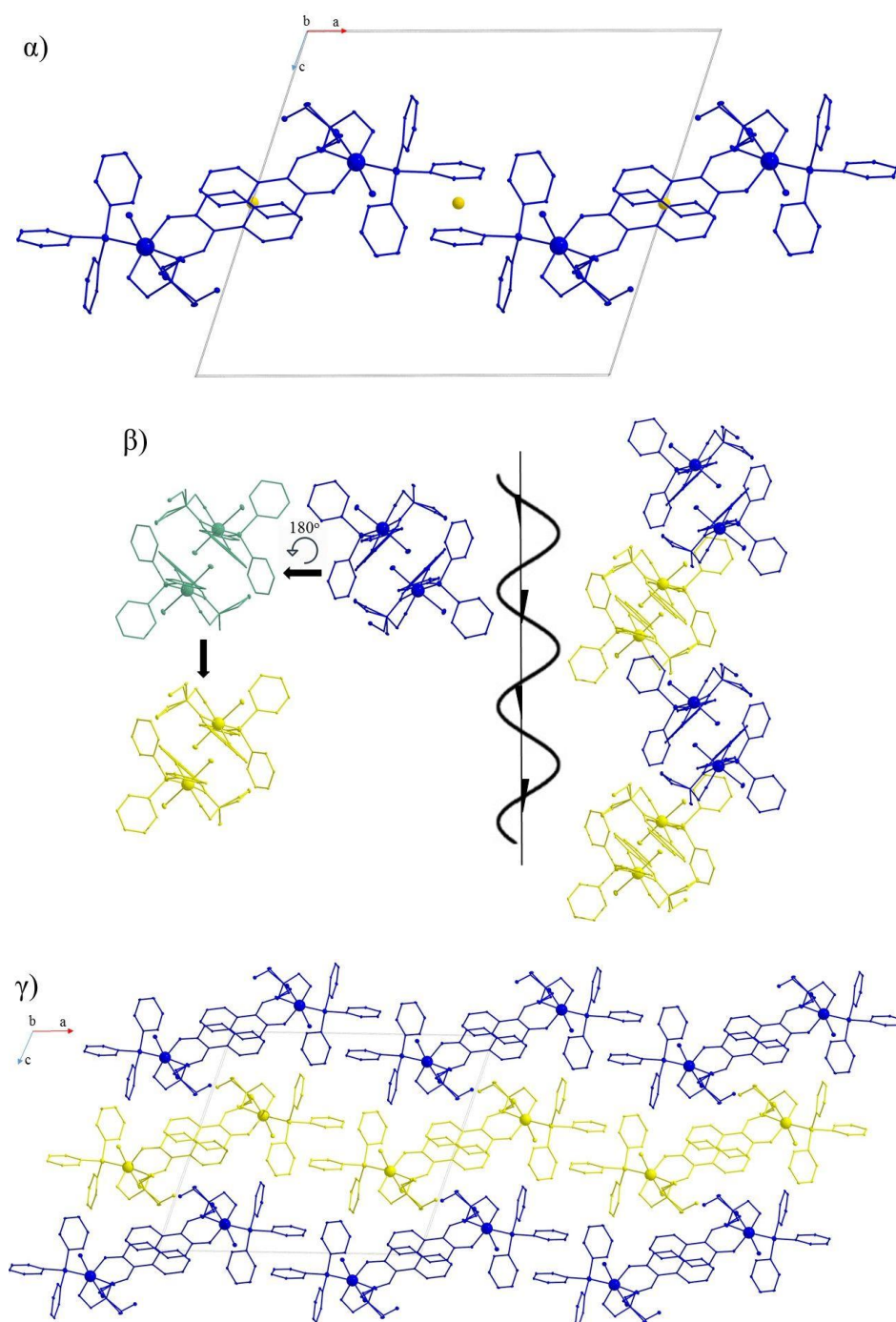


**Εικόνα 51.** Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$  (**5**). Σκιαγραφείται το πολύεδρο συναρμογής του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{III}}$  = μπλέ,  $\text{Cl}^-$  = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλέ, P = πορτοκαλί και C = γκρί.

**Πίνακας 4.7.** Δεσμικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής του  $\text{Re}(\text{IV})$  στο σύμπλοκο **5**.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
Re-O1A = 1.939 (3)	P-Re-O1A = 96.31 (3)
Re-N1A = 2.084 (4)	Cl1-Re-O2A = 93.80 (3)
Re-O2A = 1.896 (4)	P-Re-O2A = 93.49 (3)
Re-Cl1 = 2.367 (3)	N1A-Re-Cl1 = 92.69 (4)
Re-Cl2 = 2.400 (3)	P-Re-Cl1 = 91.69 (3)
Re-P = 2.445 (4)	P-Re-Cl2 = 91.05 (5)
	O2A-Re-Cl2 = 90.50 (5)
	N1A-Re-O1A = 88.46 (3)
	O2A-Re-Cl1 = 87.92 (3)
	O1A-Re-Cl2 = 87.33 (3)
	N1A-Re-Cl2 = 84.85 (4)
	N1A-Re-O2A = 81.62 (3)

Η υπερμοριακή δομή του συμπλόκου **5** μπορεί να περιγραφεί ως παράλληλες zig-zag αλυσίδες μορίων οι οποίες εκτείνονται κατά μήκος του άξονα *a* της μοναδιαίας κυψελίδας (Εικόνα 52γ). Λαμβάνοντας υπόψιν τις πράξεις συμμετρίας στην ομάδα P2<sub>1</sub>/c, εξαιτίας των κέντρων αναστροφής δύο διαδοχικά μόρια στην ίδια αλυσίδα θα είναι αντισυμμετρικά μεταξύ τους (Εικόνα 52α). Επιπρόσθετα εξαιτίας του άξονα στροφοκατοπτρισμού δευτέρας τάξεως η παράλληλη διευθέτηση των αλυσίδων είναι κυματοειδής και όχι επίπεδη (Εικόνα 52β). Η συγκρότηση των μορίων στην κάθε αλυσίδα επιτυγχάνεται μέσω συνδυασμού διαμοριακών δεσμών υδρογόνου από τη μη συναρμοσμένη ομάδα του υποκαταστάτη *Schiff* και το αρωματικό υδρογόνο H5A<sup>i</sup> του φαινυλικού δακτυλίου ((C5A-H5A)<sup>i</sup>...O3A = 2.465 (3) Å, C5A<sup>i</sup>...O3A = 3.231 (3) Å, ∠(C5A-H5A)<sup>i</sup>...O3A = 137.65 (4)°, με i = 1-x, -y, 1-z) και παράλληλων εκτός-θέσης π-π αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στους ναφθαλενικούς (~3.343 (4) Å) και τους φαινυλικούς δακτυλίους (για τους δακτυλίους (C1B-C6B) ... (C1B-C6B)<sup>i</sup> = ~ 3.763 (4) Å, όπου i = 1-x, -y, 1-z). Αντίθετα, η παράλληλη διάταξη των αλυσίδων διαμορφώνεται μέσω π-π αλληλεπιδράσεων τύπου T (~3.654 (4) Å) ανάμεσα στους φαινυλικούς και τους ναφθαλενικούς δακτυλίους.

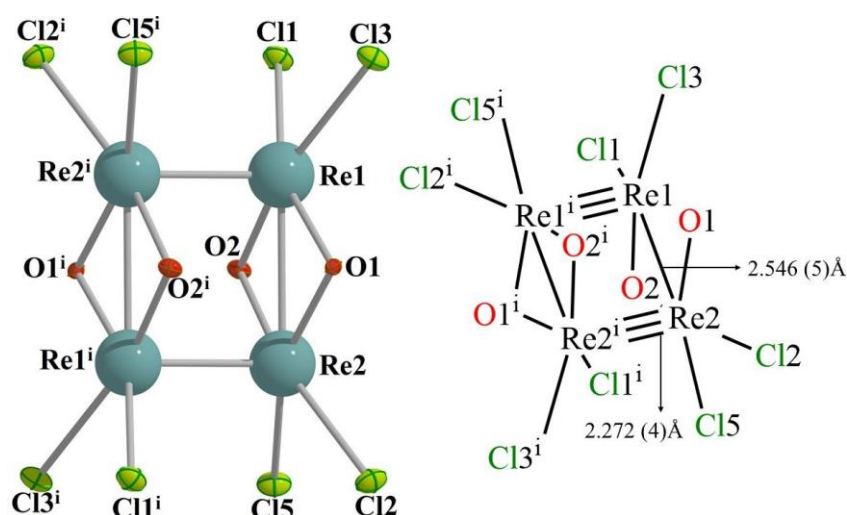


**Εικόνα 52.** Τα κέντρα αναστροφής (σφαίρες κίτρινου χρώματος) είναι υπεύθυνα για την *zig-zag* διευθέτηση των μορίων σε κάθε αλυσίδα (α), ενώ η κυματοειδής παράλληλη διευθέτηση των αλυσίδων είναι απόρροια του στροφοκατοπτρικού άξονα δεύτερης τάξεως (2 fold screw axis). Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$  (**5**) όπου ο διαφορετικός χρωματισμός δηλώνει την διαφορετική συμμετρία των αλυσίδων.

### 2.3. $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_4\text{O}_4\text{Cl}_8]\cdot\text{Cl}\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ( $6\cdot\text{Cl}\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ).

Το τετραπυρηνικό σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_4\text{O}_4\text{Cl}_8]\cdot\text{Cl}\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  ( $6\cdot\text{Cl}\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ) αποτελείται από δύο κατιοντικές μονάδες  $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]^+$  οι οποίες σχηματίζουν έναν ορθογώνιο μεταλλικό πυρήνα (Εικόνα 53). Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας  $P2_1/n$  (No. 14) με δύο κεντροσυμμετρικές μονάδες  $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]^+$  και τέσσερα ανεξάρτητα μεταλλικά κατιόντα προς τις ακμές της μοναδιαίας κυψελίδας. Το εσωτερικό της κυψελίδας καταλαμβάνεται από μόρια DMF,  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  και άτομα  $\text{Cl}^-$ . Η κάθε διμεταλλική ομάδα  $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]^+$  υιοθετεί  $C_{2h}$  συμμετρία με το κατοπτρικό επίπεδο  $\sigma_h$  να ορίζεται από το σύνολο των ατόμων και τον άξονα δευτέρας τάξης  $C_2$  να διέρχεται κάθετα του επιπέδου, με συνέπεια οι δεσμικές αποστάσεις ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα και τα άτομα χλωρίου να διαφέρουν στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο και οι δεσμικές αποστάσεις  $\text{Re}-\text{O}$  να είναι αρκετά κοντινές (Πίνακας 4.8). Δύο κατιοντικές ομάδες σχηματίζουν ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο  $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_4\text{O}_4\text{Cl}_8]^+$  ( $\angle\text{Re1}-\text{Re2}-\text{Re1}^i = 89.45 (3)^\circ$  και  $\angle\text{Re2}-\text{Re1}-\text{Re2}^i = 90.55 (3)^\circ$ , με  $i = 1-x, 1-y, -z$ ), με τις μεγάλες πλευρές  $[\text{Re1}-\text{Re2}]$  να συγκροτούνται από δύο όξο γέφυρες οι οποίες είναι υπεύθυνες και για τον σχηματισμό μεταλλικού δεσμού, ενώ στις μικρές πλευρές  $[\text{Re1}-\text{Re2}^i]$  (με  $i = 1-x, 1-y, -z$ ) η γεφύρωση των μεταλλικών πυρήνων επιτυγχάνεται αποκλειστικά από το μεταλλικό δεσμό ανάμεσά τους. Οι πλευρές  $[\text{Re1}-\text{Re2}]$  ανέρχονται στα  $2.546 (5)\text{\AA}$  και οι πλευρές  $[\text{Re1}-\text{Re2}^i]$  στα  $2.272 (4)\text{\AA}$  και περιγράφουν απλό και τριπλό μεταλλικό δεσμό, αντίστοιχα, σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές<sup>11,12</sup>. Το συνολικό φορτίο των υποκαταστατών είναι  $-16$  ( $4\text{O}^{2-}$  και  $8\text{Cl}^-$ ) στο οποίο προστίθεται και ένα ιόν  $\text{Cl}^-$  του κρυσταλλικού πλέγματος. Το  $-17$  αρνητικό φορτίο αντισταθμίζεται από τους 4 μεταλλικούς πυρήνες με τον συνδυασμό τριών  $\text{Re}(\text{IV})$  και ενός  $\text{Re}(\text{V})$ . Τα τέσσερα μεταλλικά κατιόντα έχουν ίδιο περιβάλλον συναρμογής και συνεπώς δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός της οξειδωτικής βαθμίδας του κάθε μετάλλου. Τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά ξεχωρίζουν το σύμπλοκο  $6\cdot\text{Cl}\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  από τα βιβλιογραφικά του ανάλογα, καθώς αποτελεί το πρώτο κατιοντικό ορθογώνιο σύμπλοκο του ρηνίου με μεικτή οξειδωτική βαθμίδα των μετάλλων. Οι υπόλοιποι πυρήνες που έχουν αναφερθεί έως σήμερα αφορούν τις ανιονικές ενώσεις των Cotton *et. al.*:  $[\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ,  $[\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})\text{Cl}_9]^{2-}$ ,  $[\text{Re}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ <sup>11</sup> και την ουδέτερη ένωση των Walton *et. al.*:  $[\text{Re}_4\text{O}_4\text{Cl}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-p)_3)_4]^{12}$  στα οποία το ρήνιο υιοθετεί την  $+4$  οξειδωτική βαθμίδα.





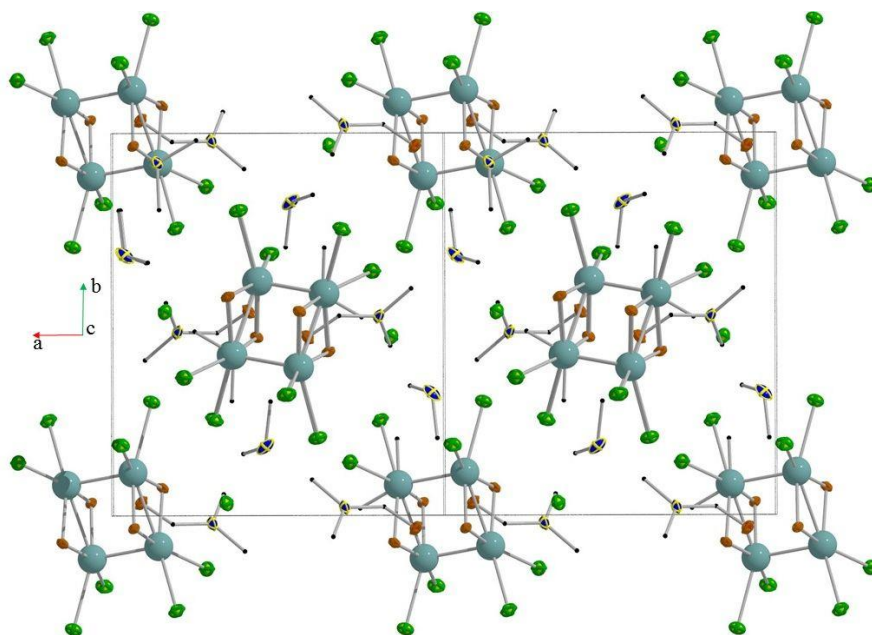
**Εικόνα 53.** (αριστερά) Η κρυσταλλογραφική δομή του κατιόντος  $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_4\text{O}_4\text{Cl}_8]^+$  του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_4\text{O}_4\text{Cl}_8] \cdot \text{Cl} \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  ( $6\text{Cl} \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ) και (δεξιά) σχέδιο του τετραπυρηνικού συμπλόκου όπου διευκρινίζονται ο τριπλός και ο απλός μεταλλικός δεσμός ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα καθώς και τα αντίστοιχα δεσμικά μήκη. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{III}}$  = μπλε,  $\text{Cl}^-$  = πράσινο, O = κόκκινο, και C = γκρι.

**Πίνακας 4.7.** Δεσμικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής των μεταλλικών πυρήνων στην μονάδα  $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]^+$  του συμπλόκου  $6\text{Cl} \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ .

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
Re1-Cl1 = 2.349 (3)	Cl1-Re1-Cl3 = 87.00 (3)
Re1-Cl3 = 2.350 (3)	Cl2-Re2-Cl5 = 86.60 (4)
Re2-Cl2 = 2.350 (3)	Cl2-Re2-O1 = 84.50 (4)
Re2-Cl5 = 2.354 (3)	Cl5-Re2-O2 = 83.93 (4)
Re1-O1 = 1.971 (5)	Cl1-Re1-O2 = 82.90 (3)
Re1-O2 = 2.032 (3)	Cl3-Re1-O1 = 82.80 (2)
Re2-O1 = 2.002 (5)	Re1-O1-Re2 = 79.72 (5)
Re2-O2 = 2.035 (5)	Re1-O2-Re2 = 77.52 (5)

Το κρυσταλλικό πλέγμα της δομής (Εικόνα 54) συγκροτείται από μεγάλο πλήθος δεσμών υδρογόνου τόσο ανάμεσα στα συγκρυσταλλωμένα μόρια διαλυτών, όσο και ανάμεσα στα μόρια διαλυτών με τις τετραμεταλλικές ομάδες. Ενδεικτικά αναφέρονται οι δεσμοί υδρογόνου των μορίων διμέθυλο-αμίνης και DMF της ασύμμετρης μονάδας

με άτομα χλωρίου στην κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητη μονάδα  $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]^+$  και με τις συμμετρικές της μονάδες  $\{[\text{Re}^{\text{IV/V}}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]^+\}^{\text{ii}}$  και  $\{[\text{Re}^{\text{IV/V}}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]^+\}^{\text{iii}}$ , όπου  $\text{ii} = -x+1/2, y+1/2, -z+1/2$  και  $\text{iii} = x+1/2, -y+3/2, z-1/2$  ( $\text{C5-H5A}\cdots\text{Cl1} = 2.842(3)\text{\AA}$ ,  $\text{C5}\cdots\text{Cl1} = 3.637(5)\text{\AA}$ ,  $\angle\text{C5-H5A}\cdots\text{Cl} = 138.75(3)^\circ$ ,  $\text{C1-H1}\cdots\text{Cl3}^{\text{ii}} = 2.792(3)\text{\AA}$ ,  $\text{C1}\cdots\text{Cl3}^{\text{ii}} = 3.611(5)\text{\AA}$ ,  $\angle\text{C1-H1}\cdots\text{Cl3}^{\text{ii}} = 145.13(3)^\circ$  και  $\text{C6-H6C}\cdots\text{Cl3}^{\text{iii}} = 2.761(3)\text{\AA}$ ,  $\text{C6}\cdots\text{Cl3}^{\text{iii}} = 3.697(5)\text{\AA}$ ,  $\angle\text{C6-H6C}\cdots\text{Cl3}^{\text{iii}} = 160.04(4)^\circ$ ).

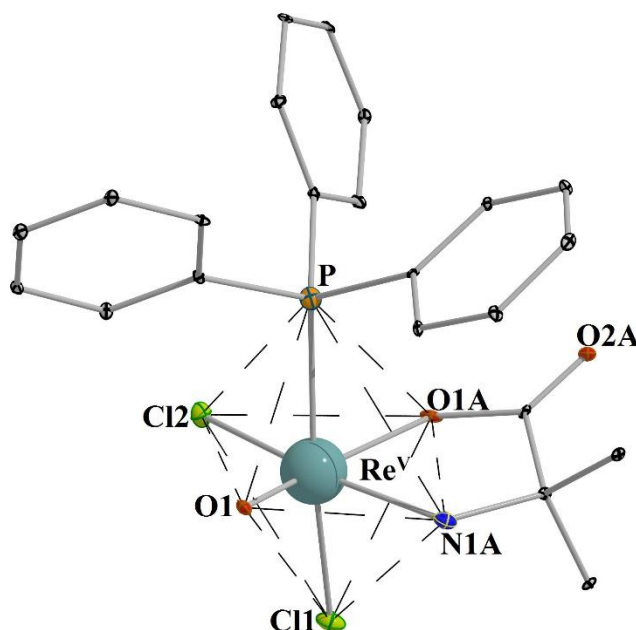


**Εικόνα 54.** Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_4\text{O}_4\text{Cl}_8]\cdot\text{Cl}\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  (**6**·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{III}} = \text{μπλε}$ ,  $\text{Cl}^- = \text{πράσινο}$ ,  $\text{O} = \text{κόκκινο}$ ,  $\text{N} = \text{μπλέ}$  και  $\text{C} = \text{γκρι}$ .

### 3. Σύμπλοκα με υποκαταστάτες τα αμινοξέα aibH και L-alanine

#### 3.1. $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$ (7)

Το οκταεδρικό σύμπλοκο του πεντασθενούς ρηνίου  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (7) κρυσταλλώνει στην ορθορομβική ομάδα χώρου συμμετρίας  $\text{Pna}2_1$  (No. 33) και αποτελεί το πρώτο παράδειγμα συμπλόκου του ρηνίου με το τεχνητό αμινοξύ 2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ, aibH. Το περιβάλλον συναρμογής του μεταλλικού κέντρου ορίζει ένα οκτάεδρο του οποίου η βάση αποτελείται από ένα διδοντικό μόριο αμινοξέος και δύο τερματικά ιόντα  $\text{Cl}^-$  και  $\text{O}^{2-}$ , ενώ μια ομάδα  $\text{PPh}_3$  και ένα ιόν  $\text{Cl}^-$  ολοκληρώνουν τη σφαίρα συναρμογής  $\text{PNO}_2\text{Cl}_2$  (Εικόνα 55). Η παραμόρφωση της γεωμετρίας ένταξης εντοπίζεται ως αξονική επιμήκυνση (με  $\text{Re-P} = 2.473$  (3) Å και  $\text{Re-Cl1} = 2.395$  (4) Å) και η μεγαλύτερη γωνιακή απόκλιση εντοπίζεται στη γωνία της βάσης ανάμεσα στο τερματικό  $\text{O}^{2-}$ , το μεταλλικό κέντρο και το ανιόν  $\text{Cl2}^-$ ,  $\angle \text{O1-Re-Cl2} = 105.98$  (4)°. Η συγκεκριμένη γωνιακή απόκλιση δικαιολογείται από τη μικρή δεσμική απόσταση, η οποία υποδεικνύει το σχηματισμό διπλού δεσμού ανάμεσα στο τερματικό οξυγόνο και το μεταλλικό κέντρο<sup>33</sup>. Ο αμινοξικός υποκαταστάτης συναρμόζεται από το καρβοξυλικό οξύγονο O1A και την αμινομάδα, σχηματίζοντας πενταμελή χηλικό δακτύλιο με το μεταλλικό πυρήνα. Η δεσμική απόσταση  $\text{Re-O1A} = 2.057$  (5) Å είναι ανάλογη των αποστάσεων που αναφέρονται στην αποπρωτονιωμένη καρβοξυλομάδα του υποκαταστάτη σε σύμπλοκα με πολύ-ηλεκτρονιακά μέταλλα (όπως λανθανίδια, Ir και Pt) και με παρόμοιο τρόπο συναρμογής<sup>34</sup>. Ο αποπρωτονιωμένος υποκαταστάτης  $\text{aib}^-$ , το τερματικό άτομο οξυγόνου  $\text{O}^{2-}$  και τα δύο ανιόντα  $\text{Cl}^-$  σταθεροποιούν την +5 οξειδωτική βαθμίδα στο μεταλλικό κέντρο. Οι δεσμικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών στο περιβάλλον ένταξης του  $\text{Re(V)}$  του συμπλόκου **7** παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8.

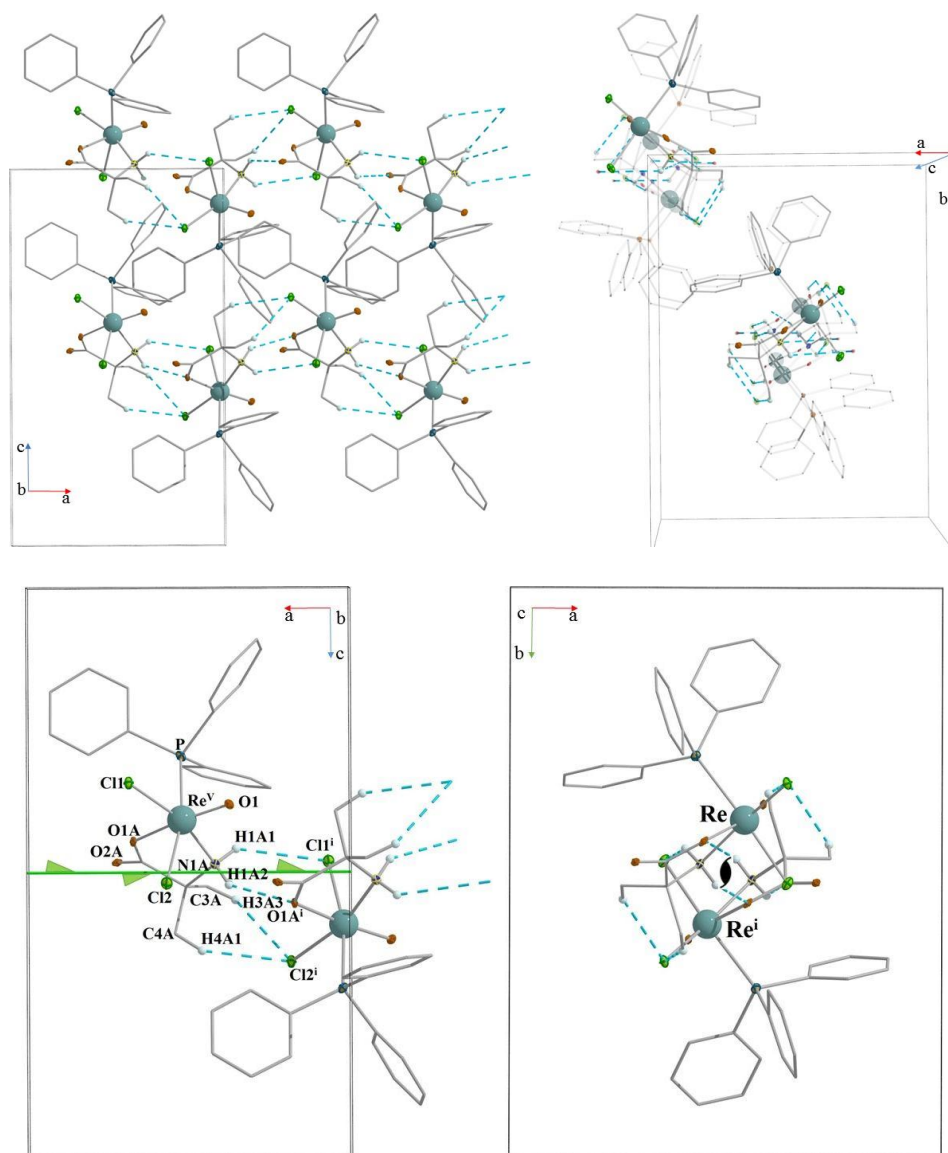


**Εικόνα 55.** Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (**7**). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{III}}$  = γαλάζιο χρώμα,  $\text{Cl}^-$  = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.

**Πίνακας 4.8.** Δεσμικές αποστάσεις καθώς και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής του  $\text{Re}(\text{V})$  στο σύμπλοκο **7**.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
Re-Cl1 = 2.395 (4)	O1-Re-Cl2 = 105.98 (4)
Re-P = 2.473 (3)	O1-Re-Cl1 = 102.35 (4)
Re-Cl2 = 2.374 (4)	P-Re-N1A = 96.76 (3)
Re-O1 = 1.636 (6)	P-Re-Cl1 = 89.60 (3)
Re-N1A = 2.166 (5)	Cl2-Re-O1A = 89.41 (4)
Re-O1A = 2.057 (5)	N1A-Re-O1 = 89.25 (4)
	Cl2-Re-Cl1 = 87.07 (4)
	P-Re-Cl2 = 86.96 (3)
	O1A-Re-Cl1 = 86.48 (4)
	N1A-Re-Cl1 = 86.28 (4)
	P1-Re-O1A = 82.25 (3)
	O1A-Re-N1A = 76.09 (4)

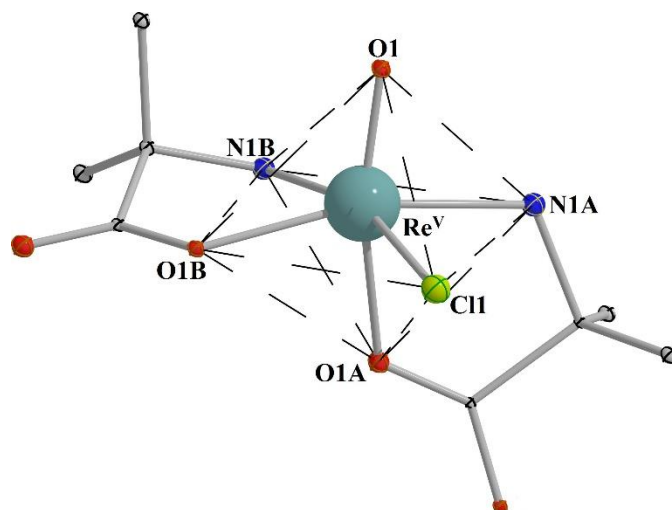
Το σύμπλοκο **7** εμφανίζει τρεις ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου: i) ανάμεσα στη μεθυλομάδα του υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$  και το τερματικό  $\text{Cl1}^-$  ( $\text{C4A-H4A3}\cdots\text{Cl1} = 2.838$  (3) Å,  $\text{C4H}\cdots\text{Cl1} = 3.646$  (3) Å,  $\angle\text{C4A-H4A3}\cdots\text{Cl1} = 136.89$  (4)°), ii) ανάμεσα σε φαινυλικό δακτύλιο της ομάδας  $\text{PPh}_3$  και το συναρμοσμένο καρβοξυλικό οξύγνο ( $\text{C2C-H2C}\cdots\text{O1A} = 2.259$  (4) Å,  $\text{C2C}\cdots\text{O1A} = 3.061$  (3) Å,  $\angle\text{C2C-H2C}\cdots\text{O1A} = 141.61$  (3)°) και iii) ανάμεσα σε φαινυλικό δακτύλιο και το δεύτερο ανιόν  $\text{Cl2}^-$  ( $\text{C2D-H2D}\cdots\text{Cl2} = 2.276$  (4) Å,  $\text{C2D}\cdots\text{Cl2} = 1.614$  (5) Å,  $\angle\text{C2D-H2D}\cdots\text{Cl2} = 147.61$  (3)°). Επιπρόσθετα, διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι για την υπερμοριακή δομή του συμπλόκου **7** καθώς συγκροτούν τα μόρια σε *zig-zag* αλυσίδες, -οι οποίες αναπτύσσονται κατά τον άξονα *c* της μοναδιαίας κυψελίδας-, και τοποθετούν τις αλυσίδες σε παράλληλη διάταξη κατά μήκος της διαγώνιου του επιπέδου *ac* (Εικόνα 56, πάνω). Η παράλληλη διάταξη των αλυσίδων ενισχύεται περεταίρω και από την παρουσία κάθετων  $\pi$ - $\pi$  διαμοριακών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στους αρωματικούς δακτυλίους. Στο κάτω αριστερό τμήμα της εικόνας 56 παρουσιάζεται ο σχηματισμός των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου στα μόρια μιας αλυσίδας, οι οποίοι αφορούν: i) την αμινομάδα του  $\text{aib}^-$  του ενός μορίου και το καρβοξυλικό οξύγνο και το τερματικό  $\text{Cl}^-$  του άλλου μορίου ( $\text{N1A-H1A1}\cdots\text{Cl1}^{\text{i}} = 2.858$  (3) Å,  $\text{N1A}\cdots\text{Cl1}^{\text{i}} = 3.721$  (4) Å,  $\angle\text{N1A-H1A1}\cdots\text{Cl1}^{\text{i}} = 135.94$  (3)° και  $\text{N1A-H1A2}\cdots\text{O1}^{\text{i}} = 2.130$  (4) Å,  $\text{N1A}\cdots\text{O1}^{\text{i}} = 3.092$  (4) Å,  $\angle\text{N1A-H1A2}\cdots\text{O1}^{\text{i}} = 143.35$  (3)°, με  $\text{i} = \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$ ) και ii) τις μεθυλομάδες του υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$  στο ένα μόριο και το άτομο  $\text{Cl2}^-$  στο επόμενο μόριο ( $\text{C3H-H3A3}\cdots\text{Cl2}^{\text{i}} = 2.858$  (4) Å,  $\text{C3H}\cdots\text{Cl2}^{\text{i}} = 3.721$  (3) Å,  $\angle\text{C3H-H3A3}\cdots\text{Cl2}^{\text{i}} = 147.36$  (3)° και  $\text{C4A-H4A1}\cdots\text{Cl2}^{\text{i}} = 2.811$  (4) Å,  $\text{C4A}\cdots\text{Cl2}^{\text{i}} = 3.695$  (4) Å,  $\angle\text{C4A-H4A1}\cdots\text{Cl2}^{\text{i}} = 150.44$  (3)°). Η ομάδα  $\text{PPh}_3$  φαίνεται να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην παράλληλη διεύθυνση των αλυσίδων καθώς σχηματίζει διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου με δύο διαδοχικά μόρια ( $\text{C4C-H4C}\cdots\text{Cl2}^{\text{ii}} = 2.921$  (3) Å,  $\text{C4C}\cdots\text{Cl2}^{\text{i}} = 3.670$  (4) Å,  $\angle\text{C4C-H4C}\cdots\text{Cl2}^{\text{i}} = 136.65$  (3)° και  $\text{C5C-H5C}\cdots\text{O2A}^{\text{iii}} = 2.486$  (5) Å,  $\text{C5C}\cdots\text{O2A}^{\text{iii}} = 3.360$  (4) Å,  $\angle\text{C5C-H5C}\cdots\text{O2A}^{\text{iii}} = 152.92$  (3)°) και  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεις τύπου T όπως αναφέρθηκε παραπάνω.



**Εικόνα 56.** (πάνω) Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (**7**) αποτελείται από παράλληλες *zig-zag* αλυσίδες μορίων όπου τα μόρια συγκροτούνται με διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου (μπλέ χρώματος διακεκομμένες γραμμές). (κάτω) Οι δεσμοί υδρογόνου σε κάθε αλυσίδα σχηματίζονται ανάμεσα στη μεθυλομάδα και την αμινομάδα του υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$  του ενός μορίου και το καρβοξυλικό οξύγόνιο και το άτομο Cl1 στο άλλο μόριο (όπου  $i = \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$ ). Ο στροφοκατοπτρικός άξονας δευτέρας τάξης που διέπει την κάθε αλυσίδα συμβολίζεται με πράσινο χρώμα και με το συμβολισμό κατά IUPAC στα επίπεδα *ac* (κάτω αριστερά) και *ab* (κάτω δεξιά) αντίστοιχα.

### 3.2. $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$ (**8**)

Το οκταεδρικό σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**) αποτελείται από τον εξαενταγμένο πυρήνα  $\text{Re}(\text{V})$  με περιβάλλον συναρμογής  $\text{ClO}_3\text{N}_2$  το οποίο προκύπτει από δύο κάθετα διδοντικά μόρια αμινοξέος  $\text{aib}^-$  και δύο τερματικά ιόντα  $\text{O}^{2-}$  και  $\text{Cl}^-$  (Εικόνα 57). Η μεγαλύτερη δεσμική απόσταση από το μεταλλικό κέντρο αφορά το ιόν  $\text{Cl}^-$  και είναι  $2.359(3)\text{\AA}$ , ενώ η μεγαλύτερη γωνιακή απόκλιση από το ιδανικό οκτάεδρο εντοπίζεται στην γωνία  $\angle \text{O1-Re-O1B} = 106.33(3)^\circ$  (Πίνακας 4.9.). Το μήκος του δεσμού  $\text{Re-O1} = 1.664(5)\text{\AA}$  είναι ανάλογο της αντίστοιχης δεσμικής απόστασης στο σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (**7**) ( $\text{Re-O1} = 2.057(5)\text{\AA}$ ), όπου το τερματικό οξυγόνο σχηματίζει διπλό δεσμό με το κατιόν. Αντίστοιχα, η απόσταση των συναρμοσμένων καρβοξυλικών οξυγόνων  $\text{O1A}$  και  $\text{O1B}$  με το  $\text{Re}(\text{V})$  υποδεικνύει πως οι υποκαταστάτες βρίσκονται στην αποπρωτονιωμένη μορφή  $\text{aib}^-$ , όπως και στην περίπτωση του μορίου **7** ( $\text{Re-O1A} = 2.045(4)\text{\AA}$ ,  $\text{Re-O1B} = 2.119(5)\text{\AA}$  στο σύμπλοκο **8** και  $\text{Re-O1A} = 2.057(5)\text{\AA}$  στο σύμπλοκο **7**). Ο αμινοξικός υποκαταστάτης συναρμόζεται με παρόμοιο τρόπο όπως αναφέρθηκε στην περίπτωση του συμπλόκου **7**, σχηματίζοντας πενταμελή χηλικό δακτύλιο με το κατιόν  $\text{Re}^{\text{V}}$ . Εξ αιτίας των δύο ανιονικών υποκαταστατών  $\text{aib}^-$  και των ατόμων  $\text{O}^{2-}$  και  $\text{Cl}^-$  το μεταλλικό κέντρο υιοθετεί την +5 οξειδωτική βαθμίδα.



**Εικόνα 57.** Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{III}}$  = γαλάζιο χρώμα,  $\text{Cl}^-$  = πράσινο χρώμα,  $\text{O}$  = κόκκινο χρώμα και  $\text{C}$  = γκρι χρώμα.

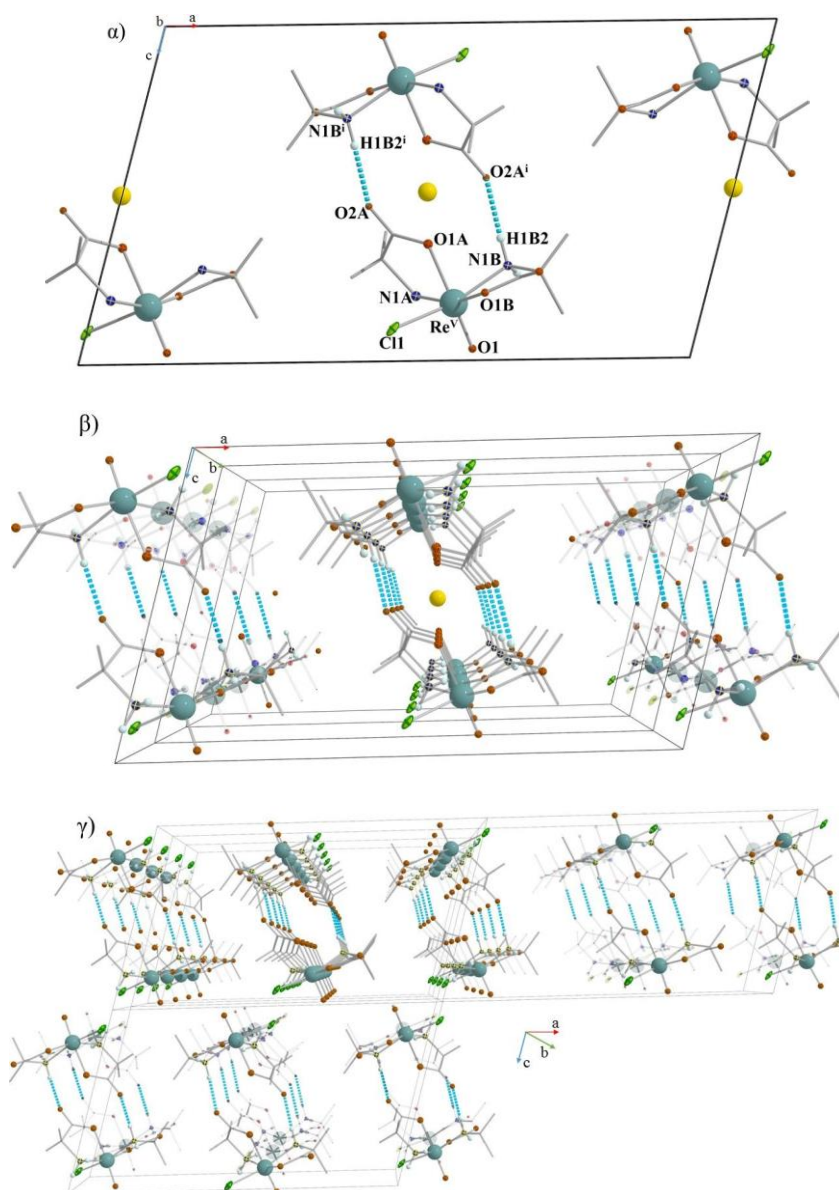
**Πίνακας 4.9.** Δεσμικές αποστάσεις καθώς και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής του  $\text{Re}(\text{V})$  στο σύμπλοκο **8**.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
Re-O1 = 1.664 (5)	O1-Re-O1B = 106.33 (3)
Re-Cl1 = 2.359 (3)	N1B-Re-N1A = 100.88 (3)
Re-O1A = 2.045 (4)	O1-Re-Cl1 = 99.03 (3)
Re-O1B = 2.119 (5)	N1B-Re-O1 = 96.09 (3)
Re-N1A = 2.148 (4)	Cl1-Re-O1B = 92.03 (4)
Re-N1B = 2.149 (4)	N1A-Re-O1 = 89.45 (4)
	Cl1-Re-N1A = 87.80 (4)
	Cl1-Re-N1A = 86.74 (4)
	O1A-Re-O1B = 87.28 (4)
	N1B-Re-O1A = 80.54 (3)
	O1A-Re-N1A = 76.55 (3)
	N1B-Re-O1B = 75.37 (3)

Το σύμπλοκο **8** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας  $P2_1/c$  (No. 14) με τέσσερα μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Εκ των τεσσάρων μορίων τα δύο τα οποία βρίσκονται στο κέντρο της κυψελίδας είναι αντισυμμετρικά μεταξύ τους λόγω της κεντροσυμμετρίας της ομάδας  $P2_1/c$  και αναπτύσσουν διαμοριακό δεσμό υδρογονού ανάμεσα στη μη-συναρμοσμένη καρβόξυ ομάδα και την αμινομάδα των υποκαταστατών  $aib^-$  ( $N1B-H1B2 \cdots O2A^i = 2.037$  (3) Å,  $N1B \cdots O2A^i = 2.907$  (3) Å,  $\angle N1B-H1B2 \cdots O2A^i = 165.64$  (4)°). Το δεύτερο μόριο υποκαταστάτη  $aib^-$  στο κάθε σύμπλοκο είναι υπεύθυνο για την επικοινωνία των μορίων κατά μήκος του άξονα  $b$  της κυψελίδας, καθώς αναπτύσσει διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου από τα υδρογόνα της αμινομαδής προς το μη-συναρμοσμένο άτομο οξυγόνου του επόμενου μορίου ( $N1B-H1B1 \cdots O2B^{ii} = 2.134$  (4) Å,  $N1B \cdots O2B^{ii} = 2.993$  (4) Å,  $\angle N1B-H1B1 \cdots O2B^{ii} = 163.59$  (5)°). Το αποτέλεσμα των συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων είναι ο σχηματισμός διατάξεων τύπου «σωλήνα» οι οποίοι διατάσσονται παράλληλα με τους άξονες  $a$  και  $c$  της κυψελίδας διαμορφώνοντας το κρυσταλλικό πλέγμα (Εικόνα 58γ). Κατά τον άξονα  $c$  δεν παρατηρείται καμιά διαμοριακή αλληλεπίδραση ανάμεσα στους «σωλήνες», ενώ αντίθετα κατά τον άξονα  $a$  παρατηρείται ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στην αμινομάδα των υποκαταστατών και των τερματικών ιόντων χλωρίου ( $N1A-$



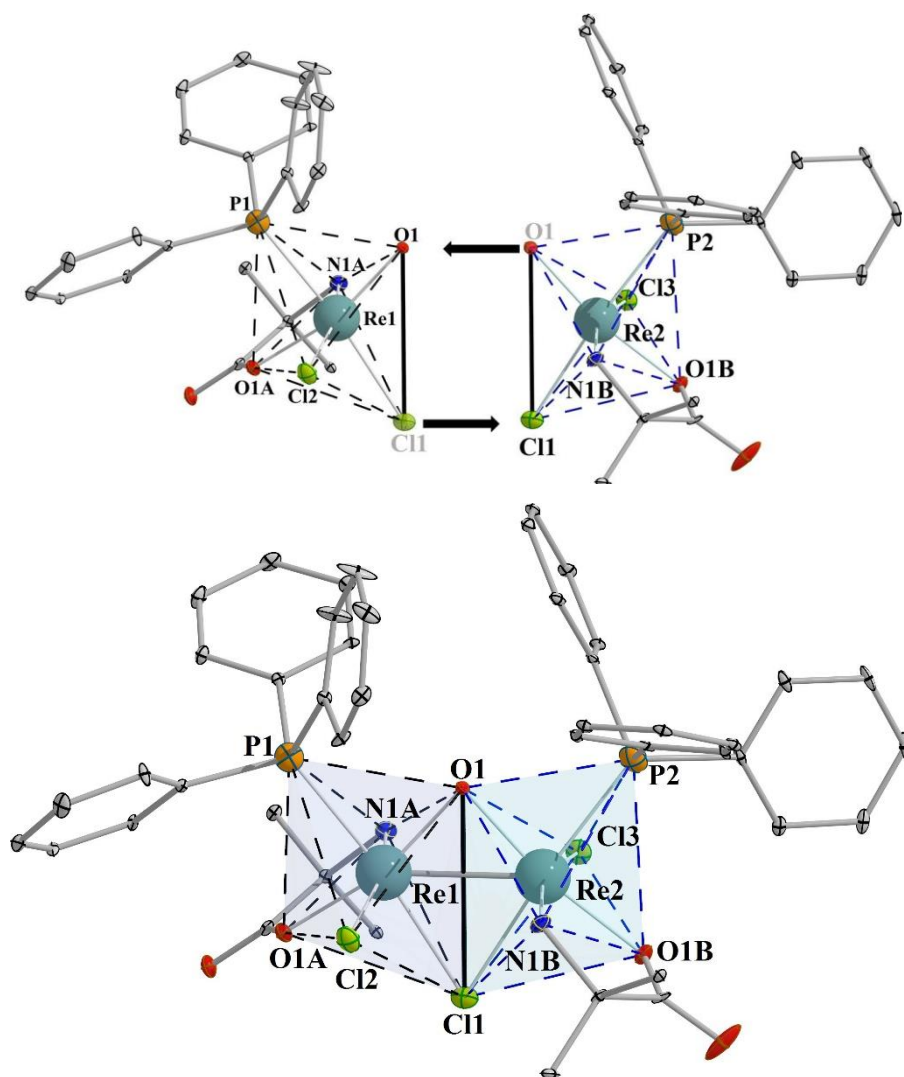
$H1A2 \cdots Cl2^{iii} = 2.513 (4) \text{ \AA}$ ,  $N1A \cdots Cl2^{iii} = 3.396 (4) \text{ \AA}$ ,  $\angle N1A-H1A2 \cdots Cl2^{iii} = 172.15 (3)^\circ$ .



**Εικόνα 58.** (α) Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου  $[Re^V OCl(aib)_2]$  (**8**) όπου παρουσιάζονται οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα σε αντισυμμετρικά μόρια με διακεκομμένες γραμμές μπλε χρώματος, καθώς επίσης και τα κέντρα αναστροφής με σφαίρες κίτρινου χρώματος. (β) Ανάπτυξη κυψελίδων κατά των άξονα  $b$  όπου φαίνεται ο σχηματισμός «σωλήνων» μορίων **8** και η κεντροσυμμετρία της ομάδας  $P2_1/c$ . (γ) Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **8** όπως σχηματίζεται από την παράλληλη διάταξη των «σωλήνων» κατά τους άξονες  $a$  και  $b$  της κυψελίδας. Χρωματικός κώδικας:  $Re^{III}$  = γαλάζιο χρώμα,  $Cl^-$  = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.

### 3.3. $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH} (9 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH})$

Το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH} (9 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH})$  κρυσταλλώνει στην τριγωνική ομάδα χώρου συμμετρίας R-3 (No. 148) και αποτελεί την πρώτη διπυρηνική ένωση που καταφέραμε να απομονώσουμε από το σύστημα Re/ aibH. Το σύμπλοκο μπορεί να περιγραφεί ως δύο οκταεδρικές μονάδες  $[(\text{PPh}_3)\text{Cl}(\text{aib})\text{Re1}(\text{OH})_{0.5}\text{Cl}_{0.5}]$  και  $[(\text{OH})_{0.5}\text{Cl}_{0.5}\text{Re2}(\text{aib})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (Εικόνα 59 πάνω) οι οποίες μοιράζονται μια ακμή. Οι μονάδες συγκροτούνται μεταξύ τους μέσω δύο μονοατομικών γεφυρών  $\text{OH}^-$  και  $\text{Cl}^-$  και αναπτύσσουν απλό μεταλλικό δεσμό ανάμεσα στα κέντρα ρηνίου, διαμορφώνοντας το διπυρηνικό σύμπλοκο (Εικόνα 59 κάτω). Τα μεταλλικά κέντρα στις δύο μονάδες έχουν το ίδιο περιβάλλον συναρμογής  $\text{O}_2\text{NCl}_2\text{P}$ . Στην κάθε μονάδα το εξασεταγμένο μεταλλικό κέντρο φέρει ένα τερματικό μόριο  $\text{PPh}_3$ , δύο τερματικά ιόντα  $\text{Cl}^-$  και ένα  $\text{OH}^-$ , ενώ ο αμινοξικός υποκαταστάτης  $\text{aib}^-$  συναρμόζεται χηλικά μέσω της καρβοξυλάτο ομάδας και του αμινικού άκρου σχηματίζοντας πενταμελή χηλικό δακτύλιο. Τόσο ο σχηματισμός χηλικού δακτυλίου όσο και οι μονοατομικές γέφυρες  $\text{OH}^-$  και  $\text{Cl}^-$  παραμορφώνουν την οκταεδρική γεωμετρία ένταξης των μεταλλικών κέντρων. Συγκεκριμένα, η γωνία που σχηματίζεται κατά τη διδοντική συναρμογή του υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$  στο μεταλλικό κέντρο, αποκλίνει κατά  $\sim 13^\circ$  από την ιδανική οκταεδρική συμμετρία ( $\angle \text{O1A-Re1-N1A} = 77.42 (3)^\circ$  και  $\angle \text{O1B-Re2-N1B} = 75.83 (3)^\circ$ ), ενώ η γωνία που σχηματίζεται ανάμεσα στα γεφυρωτικά ιόντα και το κάθε μεταλλικό κέντρο αποκλίνει κατά  $\sim 16^\circ$  ( $\angle \text{Cl1-Re1-O1} = 105.98 (5)^\circ$  και  $\angle \text{Cl1-Re2-O1} = 106.53 (3)^\circ$ ). Οι δεσμικές αποστάσεις των συναρμοσμένων καρβοξυλάτο ατόμων οξυγόνου με το μεταλλικό κέντρο,  $\text{Re1-O1A} = 2.038 (4)\text{\AA}$  και  $\text{Re2-O1B} = 2.048 (5)\text{\AA}$ , υποδεικνύουν την αποπρωτονίωση των αμινοξικών υποκαταστατών καθώς είναι ανάλογες με τις αντίστοιχες αποστάσεις που αναφέρθηκαν στα σύμπλοκα **7** και **8**, όπου παρατηρείται ο ίδιος τρόπος συναρμογής των υποκαταστατών  $\text{aib}^-$  ( $\text{Re-O1A} = 2.057 (5)\text{\AA}$  για το σύμπλοκο **7** και  $\text{Re-O1A} = 2.045 (4)\text{\AA}$  για το σύμπλοκο **8**). Οι δύο αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες  $\text{aib}^-$ , τα τρία ιόντα  $\text{Cl}^-$  και το γεφυρωτικό ιόν  $\text{OH}^-$ , διαμορφώνουν συνολικό αρνητικό φορτίο -6. Το γεγονός αυτό σημαίνει πως τα δύο μεταλλικά κέντρα βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα. Η γεφύρωση μέσω των δύο ιόντων  $\text{OH}^-$  και  $\text{Cl}^-$  διαμορφώνει την απόσταση  $\text{Re1-Re2}$  στα  $2.585 (5)\text{\AA}$  η οποία δηλώνει την παρουσία διπλού μεταλλικού δεσμού και είναι σύμφωνη με βιβλιογραφικά δεδομένα<sup>35</sup>.



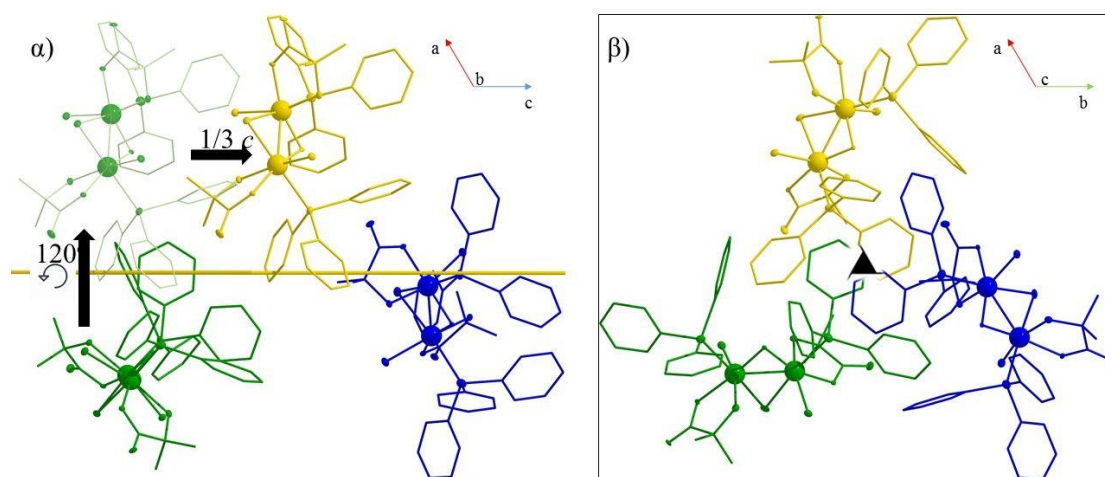
**Εικόνα 59.** (πάνω) Περιγραφή των μονάδων  $[(PPh_3)Cl(aib)Re_2(OH)_{0.5}Cl_{0.5}]$  και  $[(OH)_{0.5}Cl_{0.5}Re_1(aib)Cl(PPh_3)]$  οι οποίες συγκροτούνται από δύο ανιονικές γέφυρες  $OH^-$  και  $Cl^-$  προς το σχηματισμό απλού μεταλλικού δεσμού ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, με αποτέλεσμα το σύμπλοκο  $[Re^{III}_2(OH)Cl_3(aib)_2(PPh_3)_2] \cdot C_7H_8EtOH$  ( $9 \cdot C_7H_8EtOH$ ) (κάτω). Σκιαγραφούνται τα οκτάεδρα συναρμογής με κοινή ακμή. Χρωματικός κώδικας: Re = γαλάζιο χρώμα,  $Cl^-$  = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.

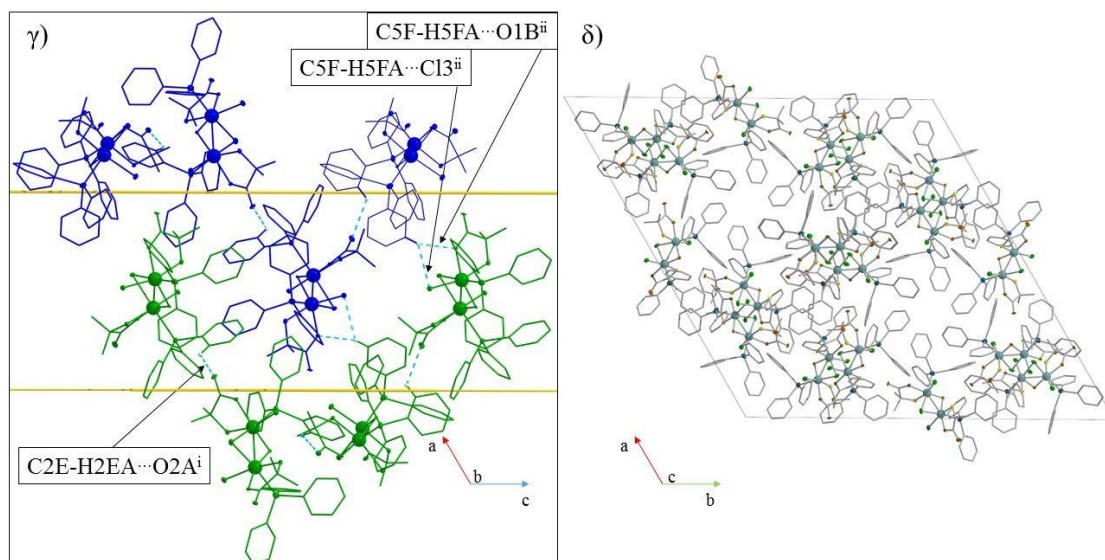
**Πίνακας 4.10.** Δεσμικές αποστάσεις καθώς και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής των Re1 και Re2 στο σύμπλοκο **9**-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>EtOH.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
<b>Μονάδα [(PPh<sub>3</sub>)Cl(aib)Re1(OH)<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>]</b>	
Re1-Re2 = 2.585 (5)	O1A-Re1-N1A = 77.42 (3)
Re1-P1 = 2.455 (4)	P1-Re1-O1 = 78.19 (3)
Re1-Cl1 = 2.447 (5)	O1A-Re1-Cl2 = 86.08 (4)
Re1-N1A = 2.162 (3)	Cl1-Re1-Cl2 = 87.36 (3)
Re1-O1A = 2.038 (4)	P1-Re1-O1A = 87.43 (5)
Re1-O1 = 1.948 (3)	P1-Re1-Cl2 = 87.53 (5)
Re1-Cl2 = 2.413 (3)	Cl1-Re1-O1A = 89.18 (4)
	N1A-Re1-O1 = 93.16 (4)
	P1-Re1-N1A = 93.53 (3)
	O1-Re1-Cl2 = 103.26 (3)
	Cl1-Re1-O1 = 105.98 (5)
<b>Μονάδα [(OH)<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>Re2(aib)Cl(PPh<sub>3</sub>)]</b>	
Re2-Re1 = 2.585 (5)	O1B-Re2-N1B = 75.83 (3)
Re2-P2 = 2.461 (5)	P2-Re2-O1 = 78.15 (4)
Re2-Cl1 = 2.458 (4)	Cl1-Re2-Cl3 = 86.97 (3)
Re2-Cl3 = 2.388 (3)	Cl1-Re2-O1B = 87.26
Re2-O1B = 2.048 (5)	O1B-Re2-Cl3 = 87.78 (5)
Re2-N1B = 2.180 (3)	P2-Re2-Cl3 = 88.52 (5)
Re2-O1 = 1.919 (5)	P2-Re2-O1B = 88.87 (4)
	Cl1-Re2-N1B = 91.47 (3)
	P2-Re2-N1B = 91.82 (5)
	N1B-Re2-O1 = 92.52 (4)
	O1-Re2-Cl3 = 103.59 (3)
	Cl1-Re2-O1 = 106.53 (3)

Σύμφωνα με την κεντροσυμμετρική ομάδα χώρου συμμετρίας R-3, το κάθε μόριο **9**-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>EtOH, μεταφράζεται κατά άξονα στροφοκατοπτρισμού 3<sup>ης</sup> τάξης, 3<sub>1</sub>, παράλληλο στον άξονα *c* της μοναδιαίας κυψελίδας. Το αποτέλεσμα της 3<sub>1</sub> πράξης

συμμετρίας είναι η δημιουργία σπειρών συμπλόκων  $9\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  οι οποίες αναπτύσσονται κατά τον άξονα  $c$  της κυψελίδας, με βήμα  $1/3\ c$  (Εικόνα 60α, β). Στην κάθε σπείρα τα μόρια συγκροτούνται μέσω δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στους φαινυλικούς δακτυλίους των ομάδων  $\text{PPh}_3$  ( $\text{C2E-H2EA}\cdots\text{O2A}^{\text{i}} = 2.665\ (4)\text{\AA}$ ,  $\text{C2E}\cdots\text{O2A}^{\text{i}} = 3.265\ (4)\text{\AA}$ ,  $\angle\text{C2E-H2EA}\cdots\text{O2A}^{\text{i}} = 121.59\ (3)^\circ$ , όπου  $\text{i} = \frac{1}{3}+x, \frac{2}{3}+y, -\frac{1}{3}+z$ ). Επιπρόσθετα, η κεντροσυμμετρία της ομάδας χώρου R-3, έχει ως αποτέλεσμα την παράλληλη διάταξη των σπειρών. Τα σύμπλοκα ανάμεσα σε δύο διαδοχικές σπείρες αναπτύσσουν διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου και  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στους φαινυλικούς δακτυλίους. Κάθε μόριο  $9\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  χρησιμοποιεί το συναρμοσμένο καρβόξυ οξυγόνο και το τερματικό ανιόν  $\text{Cl}^{\text{iii}}$  για το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με το φαινυλικό δακτύλιο ο οποίος ανήκει σε μόριο γειτονικής αλυσίδας ( $\text{C5F-H5FA}\cdots\text{O1B}^{\text{ii}} = 2.506\ (4)\text{\AA}$ ,  $\text{C3F}\cdots\text{O1B}^{\text{ii}} = 3.417\ (3)\text{\AA}$ ,  $\angle\text{C5F-H5FA}\cdots\text{O1B}^{\text{ii}} = 160.68\ (4)^\circ$  και  $\text{C5F-H5FA}\cdots\text{Cl}^{\text{iii}} = 2.880\ (5)\text{\AA}$ ,  $\text{C5F}\cdots\text{Cl}^{\text{iii}} = 3.563\ (4)\text{\AA}$ ,  $\angle\text{C5F-H5FA}\cdots\text{Cl}^{\text{iii}} = 129.72\ (3)^\circ$ , όπου  $\text{ii} = 1-x, 1-y, 2-z$ ) (Εικόνα 60, γ), ενώ οι  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται ανάμεσα σε αντισυμμετρικά μόρια (τύπου T  $\sim 3.650\ (5)\text{\AA}$ ). Σύμφωνα με τα παραπάνω, το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης  $9\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  αποτελείται από παράλληλα διατεταγμένες σπείρες μορίων, οι οποίες διατρέχουν τον άξονα  $c$  της κυψελίδας (Εικόνα 60, δ).





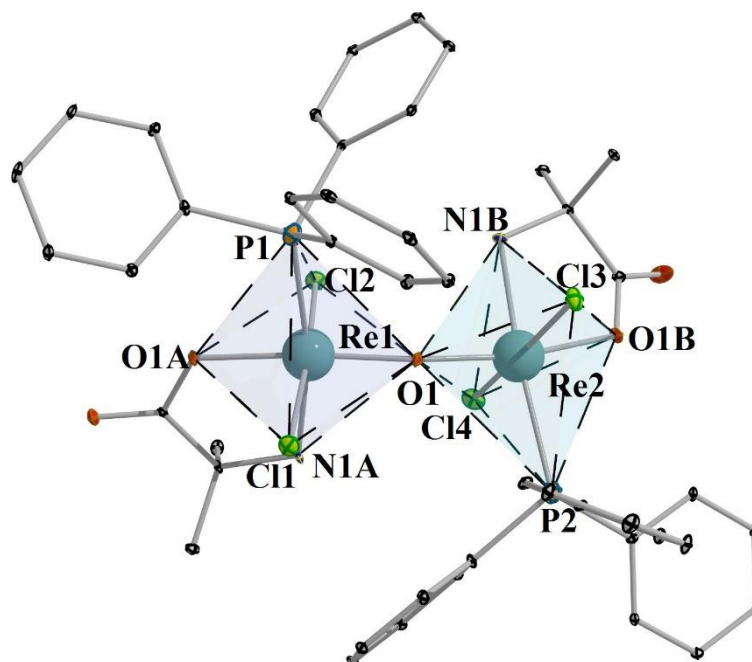
**Εικόνα 60.** Σπείρες μορίων  $9\text{-C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  αναπτύσσονται κατά τον άξονα  $c$  της κυψελίδας με βήμα  $1/3\ c$  ( $a$  και  $b$ ). Διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι τόσο για την συγκρότηση των μορίων στην κάθε σπείρα όσο και για την παράλληλη διάταξη των σπειρών ( $\gamma$ ) στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης ( $\delta$ ).

### 3.4. $[\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**10**)

Η ένωση  $[\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**10**) αποτελεί το «χλωριωμένο παράγωγο» του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  ( $9\text{-C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ). Η ένωση **10** αποτελείται από δύο οκταεδρικές μονάδες τετρασθενούς ρηνίου  $[(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2(\text{aib})\text{Re1O}_{0.5}]$ ,  $[\text{O}_{0.5}\text{Re2}(\text{aib})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)]$  οι οποίες γεφυρώνονται μέσω ενός ατόμου οξυγόνου,  $\text{O}^{2-}$  (Εικόνα 61). Το μεταλλικό κέντρο σε κάθε μονάδα είναι εξαενταγμένο με περιβάλλον συναρμογής  $\text{O}_2\text{Cl}_2\text{NP}$ , με δύο τερματικά ιόντα  $\text{Cl}^-$ , μια όξο γέφυρα, μια τερματική ομάδα  $\text{PPh}_3$  και τον υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$  ο οποίος συναρμόζεται από το καρβόξυ οξυγόνο και την αμινομάδα σχηματίζοντας πενταμελή χηλικό δακτύλιο με το κατιόν  $\text{Re}^{4+}$ . Ο χηλικός δακτύλιος παραμορφώνει την οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου με τη μεγαλύτερη γωνιακή απόκλιση να εντοπίζεται εντός του δακτυλίου της κάθε μονάδας,  $\angle \text{N1A-Re1-O1A} = 78.40\ (2)^\circ$  και  $\angle \text{N1B-Re2-O2B} = 77.91\ (2)^\circ$ . Οι δεσμικές αποστάσεις των συναρμοσμένων καρβόξυ ομάδων του υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$ ,  $\text{Re1-O1A} = 1.987\ (4)\text{\AA}$  και  $\text{Re2-O1B} = 2.026\ (5)\text{\AA}$ , είναι ανάλογες των αντίστοιχων αποστάσεων στα προηγούμενα σύμπλοκα της οικογένειας  $\text{Re}/\text{aibH}$ , υποδηλώνοντας πως και τα δύο



μόρια βρίσκονται στην αποπρωτονιωμένη τους μορφή. Επιπρόσθετα, η παρουσία συνολικά τεσσάρων ανιόντων  $\text{Cl}^-$  και της όξο γέφυρας  $\text{O}^{2-}$ , διαμορφώνουν συνολικό αρνητικό φορτίο -8 και συνεπώς σταθεροποιούν την +4 οξειδωτική βαθμίδα στους δύο μεταλλικούς πυρήνες.



**Εικόνα 61.** Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης  $[\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**10**). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{IV}}$  = γαλάζιο χρώμα,  $\text{Cl}^-$  = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.

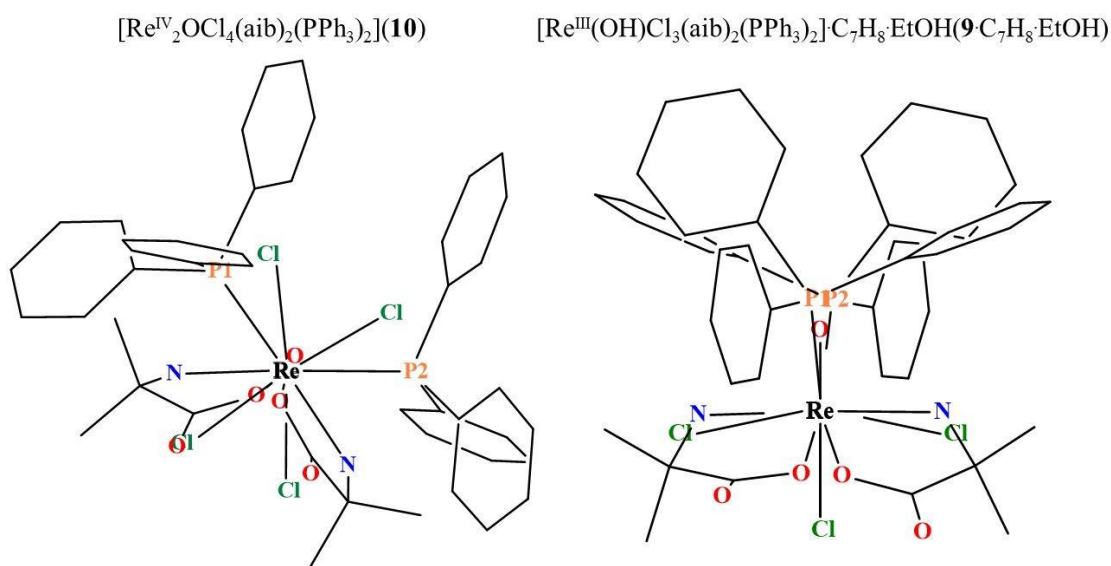
**Πίνακας 4.11.** Δεσμικές αποστάσεις καθώς και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής των Re1 και Re2 στο σύμπλοκο **10**.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
<b>Μονάδα [(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>4</sub>(aib)Re1O<sub>0.5</sub>]</b>	
Re1-P1 = 2.457 (3)	N1A-Re1-O1A = 78.40 (2)
Re1-Cl1 = 2.255 (2)	O1A-Re1-Cl2 = 86.19 (3)
Re1-N1A = 2.176 (6)	N1A-Re1-Cl1 = 86.76 (3)
Re1-O1A = 1.987 (4)	N1A-Re1-Cl2 = 87.12 (3)
Re1-O1 = 1.843 (5)	O1A-Re1-Cl1 = 88.59 (4)
Re1-Cl2 = 2.361 (2)	P1-Re1-O1A = 90.66 (5)
	O1-Re1-Cl2 = 90.80 (4)
	P1-Re1-Cl1 = 92.40 (4)
	P1-Re1-Cl2 = 92.83 (4)
	Cl1-Re1-O1 = 93.74 (5)
	N1A-Re1-O1 = 94.53 (5)
<b>Μονάδα [O<sub>0.5</sub>Re2(aib)Cl<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)]</b>	
Re2-P2 = 2.464 (3)	N1B-Re2-O1B = 77.91 (2)
Re2-Cl1 = 2.358 (3)	Cl3-Re2-O1B = 84.45 (3)
Re2-Cl3 = 2.331 (3)	N1B-Re2-Cl3 = 87.64 (5)
Re2-O1B = 2.026 (5)	N1B-Re2-Cl4 = 87.75 (5)
Re2-N1B = 2.190 (6)	O1-Re2-Cl3 = 90.25 (4)
Re2-O1 = 1.860 (5)	O1B-Re2-Cl4 = 90.57 (5)
	N1B-Re2-O1 = 90.91 (4)
	P2-Re2-Cl3 = 91.42 (3)
	P2-Re2-Cl4 = 92.79 (3)
	Cl4-Re2-O1 = 93.92 (3)
	P2-Re2-O1 = 94.46 (4)
	P2-Re2-O1B = 96.67 (3)

Συγκρίνοντας τις κρυσταλλογραφικές δομές των ενώσεων **9**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH και **10**, η ουσιαστική τους διαφορά είναι η παρουσία ενός επιπλέον ιόντος Cl<sup>-</sup> στο σύμπλοκο **10**. Το επιπλέον ανιόν χλωρίου έχει ως αποτέλεσμα την απουσία μεταλλικού δεσμού



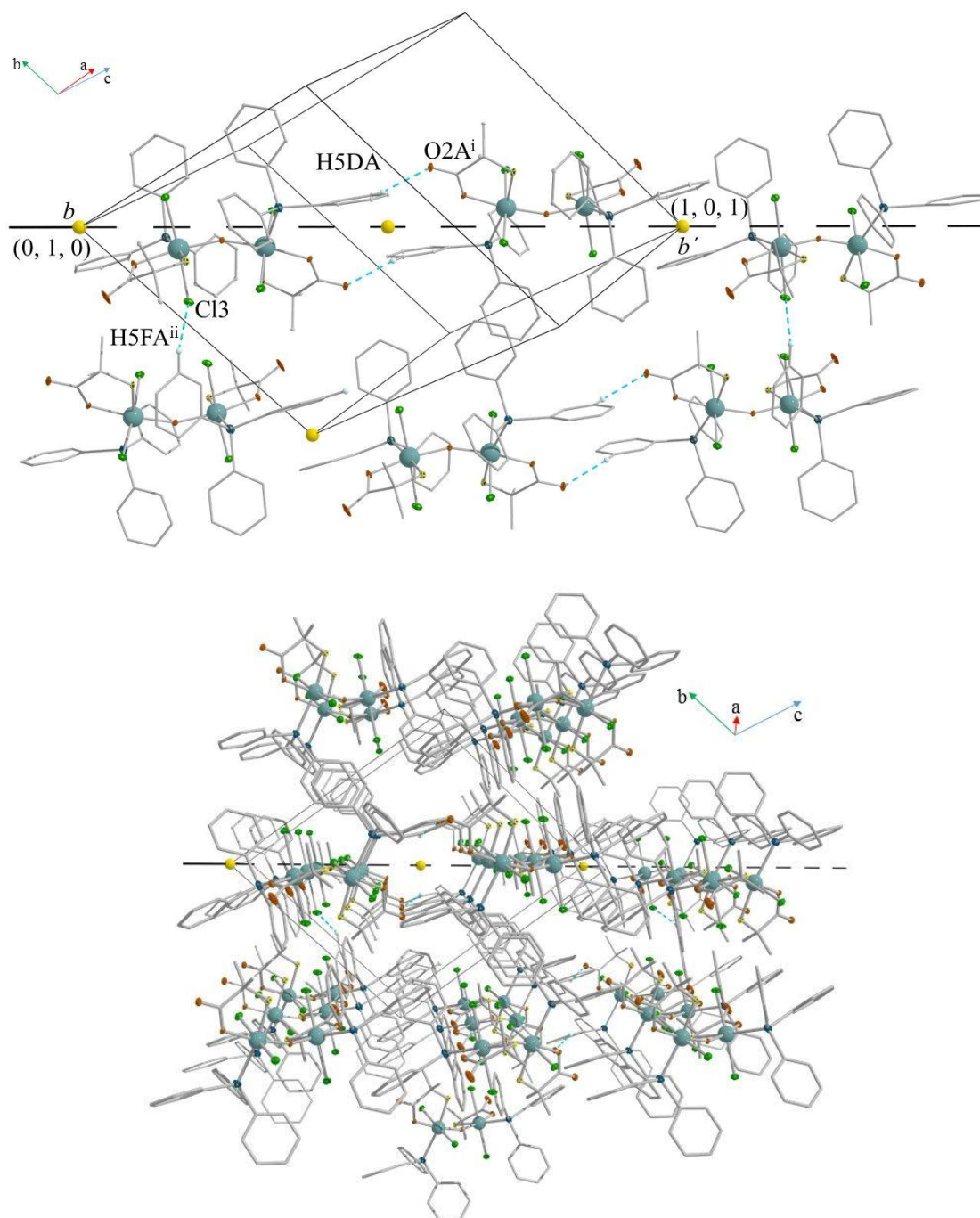
ανάμεσα στα κατιόντα ( $\text{Re1-Re2} = 3.639(5)\text{\AA}$ ), καθώς και διαφορετική διάταξη των μονάδων  $[(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2(\text{aib})\text{Re1O}_{0.5}]$  και  $[\text{O}_{0.5}\text{Re2}(\text{aib})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)]$ . Η μονοατομική όξο γέφυρα επιτρέπει την περιστροφή των δύο μονάδων και η διέδρη γωνία P1-Re1-Re2-P2 διαμορφώνεται στις  $125.61(3)^\circ$ . Η αμβλεία διάταξη δικαιολογείται από τις στερεοχημικές απαιτήσεις της ένωσης **10**, καθώς οι ογκώδεις ομάδες  $\text{PPh}_3$  τοποθετούνται σε σχετική απόσταση τόσο μεταξύ τους όσο και από τους υποκαταστάτες  $\text{aib}^-$ . Αντίθετα, στην περίπτωση του συμπλόκου  $\mathbf{9} \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$  η διέδρη γωνία P1-Re1-Re2-P2 λαμβάνει την τιμή  $9.67(5)^\circ$  λόγω των δύο μονοατομικών γεφυρών  $\text{O}^{2-}$  και  $\text{Cl}^-$  καθώς και του μεταλλικού δεσμού ανάμεσα στους πυρήνες ρηνίου (Εικόνα 62).



**Εικόνα 62.** Σύγκριση της διάταξης των ομάδων  $\text{PPh}_3$  όταν η γεφύρωση των κατιόντων Re πραγματοποιείται μέσω μιας μονοατομικής γέφυρας (σύμπλοκο **10**) και δύο μονοατομικών γεφυρών (σύμπλοκο  $\mathbf{9} \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ).

Το σύμπλοκο **10** κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1 (No. 2) με δύο αντισυμμετρικά μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται μεταξύ των δύο μορίων ανάμεσα στο μη συναρμοσμένο καρβόξυ οξυγόνο  $\text{O2A}^i$  και το αρωματικό υδρογόνο  $\text{H5DA}$  της τριφαινυλοφωσφίνης ( $\text{C5D} \cdots \text{H5DA} \cdots \text{O2A}^i = 2.468(3)\text{\AA}$ ,  $\text{C5D} \cdots \text{O2A}^i = 3.240(5)\text{\AA}$  και  $\angle \text{C5D-H5DA} \cdots \text{O2A}^i = 138.38(4)^\circ$ , όπου  $i = 1-x, 1-y, 1-z$ ) σχηματίζοντας ένα διμερές μορίων **10**. Λόγω των κέντρων αναστροφής στις ακμές της κυψελίδας, το διμερές αναπτύσσεται κατά μήκος της διαγωνίου  $bb'$  (0, 1, 0 και 1, 0, 1), δημιουργώντας μια αλυσίδα μορίων. Τα διμερή μεταξύ τους συγκροτούνται μέσω παράλληλων εκτός-θέσης  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεων

(~3.850 Å), ενώ ανάμεσα στις αλυσίδες αναπτύσσονται διαμοριακοί δεμοί υδρογόνου από το τερματικό ανιόν Cl3 και το αρωματικό υδρογόνο H5FA ((C5F-H5FA)<sup>ii</sup>...Cl3 = 2.809 (4)Å, C5F<sup>ii</sup>...Cl3 = 3.467 (5)Å και  $\angle$ (C5F-H5FA)<sup>ii</sup>...Cl3 = 127.23 (3)°, όπου ii = -x, 1-y, -z) (Εικόνα 63, πάνω). Οι αλυσίδες διατάσσονται παράλληλα ως προς το επίπεδο που ορίζεται από τον άξονα *b* και την διαγώνιο *bb'* και αναπτύσσονται ως προς τον άξονα *a* της κυψελίδας δημιουργώντας το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης **10** (Εικόνα 63, κάτω).

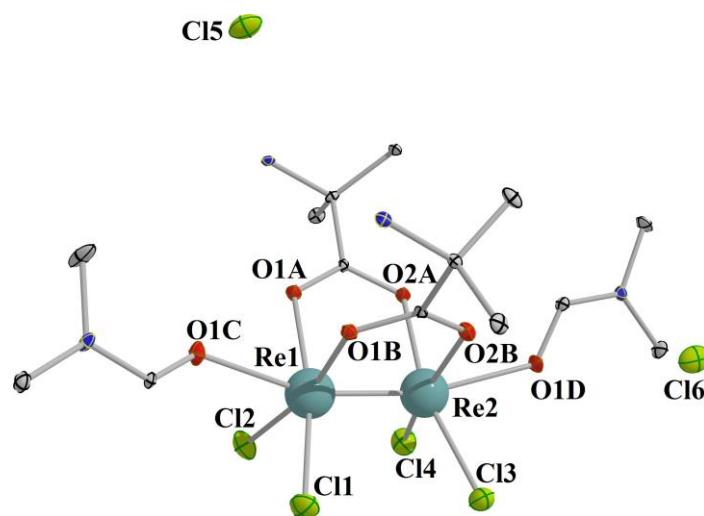


**Εικόνα 63.** (πάνω) Δύο αντισυμμετρικά μόρια **10** αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου προς σχηματισμό διμερών μορίων στην κάθε κυψελίδα. Τα διμερή αναπτύσσονται κατά τη διαγώνιο *bb'* της κυψελίδας σχηματίζοντας αλυσίδες μορίων. Στην κάθε αλυσίδα τα διμερή αναπτύσσουν παράλληλες εκτός-θέσης  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεις, ενώ μεταξύ τους οι αλυσίδες συγκροτούνται με δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι παρουσιάζονται με διακεκομμένες γραμμές μπλε χρώματος. (κάτω) Το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης **10**. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{IV}}$  = γαλάζιο χρώμα,  $\text{Cl}^-$  = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.

### 3.5. *cis*- $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2]\cdot 2\text{Cl}\cdot 3\text{DMF}$ (**11·2Cl·3DMF**)

Η ιοντική ένωση *cis*- $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2]\cdot 2\text{Cl}\cdot 3\text{DMF}$  (**11·2Cl·3DMF**) κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας  $\text{P2}_1/\text{c}$  (No. 14) και αποτελείται από το κατιοντικό μέρος *cis*- $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2]^{2+}$ , τα δύο ανιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος  $\text{Cl}^-$  (Εικόνα 64) και τρία συγκρυσταλλωμένα μόρια διαλύτη DMF. Το κάθε μεταλλικό κέντρο φέρει δύο τερματικά ιόντα  $\text{Cl}^-$  και ένα μόριο DMF, ενώ τα δύο μόρια υποκαταστάτη Haib συναρμόζονται γεφυρωτικά από την καρβόξυ ομάδα με τρόπο *syn*, *syn*-  $\eta^1$ ,  $\eta^1$ ,  $\mu$ . Οι τιμές των δεσμικών αποστάσεων των καρβόξυ οξυγόνων από τα μεταλλικά κέντρα είναι παρόμοιες με τις αντίστοιχες αποστάσεις που έχουν αναφερθεί στα υπόλοιπα σύμπλοκα του συστήματος  $\text{Re}/\text{aibH}$  υποδεικνύοντας την αποπρωτονίωση της καρβοξυλικής ομάδας του αμινοξέος. Επιπρόσθετα, η απώλεια του καρβοξυλικού υδρογόνου ενισχύεται από τις παρόμοιες δεσμικές αποστάσεις των καρβόξυ οξυγόνων από το μεταλλικό κέντρο στο ίδιο μόριο υποκαταστάτη Haib:  $\text{Re1-O1A} = 2.054$  (6)Å,  $\text{Re2-O2A} = 2.063$  (6)Å και  $\text{Re1-O1B} = 2.044$  (6)Å,  $\text{Re2-O2B} = 2.061$  (6)Å. Για τα περισσότερα αμινοξέα, συμπεριλαμβανομένων και των πεπτιδίων, τα οποία κρυσταλλώνουν από διάλυμα είναι σύνηθες να επικρατεί η αμφιτεριονική μορφή στην κρυσταλλική δομή, όπου το καρβοξυλικό πρωτόνιο στις περισσότερες περιπτώσεις μεταφέρεται στην αμινομάδα του  $\alpha$ -άνθρακα<sup>36</sup>. Παρά το γεγονός ότι στα προηγούμενα σύμπλοκα του συστήματος  $\text{Re}/\text{aibH}$  ο υποκαταστάτης εντοπίζεται στην αποπρωτονιωμένη του μορφή  $\text{aib}^-$  και το γεγονός πως τα υδρογόνα της αμινομάδας δεν ήταν δυνατό να εντοπιστούν, υπάρχει ένα πλήθος ατόμων σε κοντινές αποστάσεις από την αμινομάδα, το οποίο είναι ενδεικτικό ενός πυκνού δικτύου δεσμών υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τα δύο αντισταθμιστικά ιόντα χλωρίου, Cl5 και Cl6 βρίσκονται σε απόσταση 3.105 (6)Å και 3.128 (5)Å αντίστοιχα από το αμινικό άζωτο N1A, ενώ το οξυγόνο ενός ελεύθερου

μορίου DMF βρίσκεται σε πιο κοντινή απόσταση, στα 2.687 (5)Å. Αντίστοιχα, κοντά στο αμινικό άζωτο N1B, εντοπίζονται ένα καρβονυλικό οξυγόνο μορίου DMF (2.712 (4)Å) και τα ανιόντα Cl5 και Cl6 (3.109 (6)Å και 3.108 (6)Å αντίστοιχα). Συνεπώς, οι αμινομάδες των αμινοξικών υποκαταστατών είναι πρωτονιωμένες και οι υποκαταστάτες υφίστανται στην αμφιτεριονική τους μορφή Haib. Εφόσον οι υποκαταστάτες Haib βρίσκονται στην ουδέτερη μορφή τους, τότε τα τέσσερα συναρμοσμένα και τα δύο αντισταθμιστικά άτομα Cl<sup>-</sup> σταθεροποιούν την +3 οξειδωτική βαθμίδα στους μεταλλικούς πυρήνες.



**Εικόνα 64.** Ο κατιοντικός πυρήνας του συμπλόκου *cis*-[Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]·2Cl·3DMF (**11**·2Cl·3DMF) μαζί με τα δύο αντισταθμιστικά ιόντα χλωρίου. Χρωματικός κώδικας: Re<sup>III</sup> = γαλάζιο χρώμα, Cl<sup>-</sup> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.

Τα μεταλλικά κέντρα της ένωσης **11**·2Cl·3DMF αναπτύσσουν τετραπλό μεταλλικό δεσμό με μήκος Re1-Re2 = 2.235 (6)Å. Η παρουσία του τετραπλού δεσμού δικαιολογεί την εκλειπτική διαμόρφωση που λαμβάνει ο κατιοντικός πυρήνας του μορίου. Το κατιόν [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> αποκλίνει ελάχιστα από την ιδανική εκλειπτική διάταξη με την μεγαλύτερη απόκλιση να εντοπίζεται στην διέδρη γωνία O1B-Re1-Re2-O2B = 0.80°. Εξίσου, οι γωνίες που σχηματίζονται ανάμεσα σε δύο διαδοχικές θέσεις συναρμογής ισημερινών υποκαταστατών και το μεταλλικό κέντρο στο οποίο συναρμόζονται, ∠L-M-L', αποκλίνουν ελάχιστα από τις 90°, με τη μεγαλύτερη απόκλιση να εντοπίζεται στα αλογόνα Cl3 και Cl4, με ∠Cl3-Re2-Cl4 = 94.14 (6)°. Αντίθετα, απόκλιση κατά 14.06° εντοπίζεται στη γωνία ανάμεσα στον ανιονικό

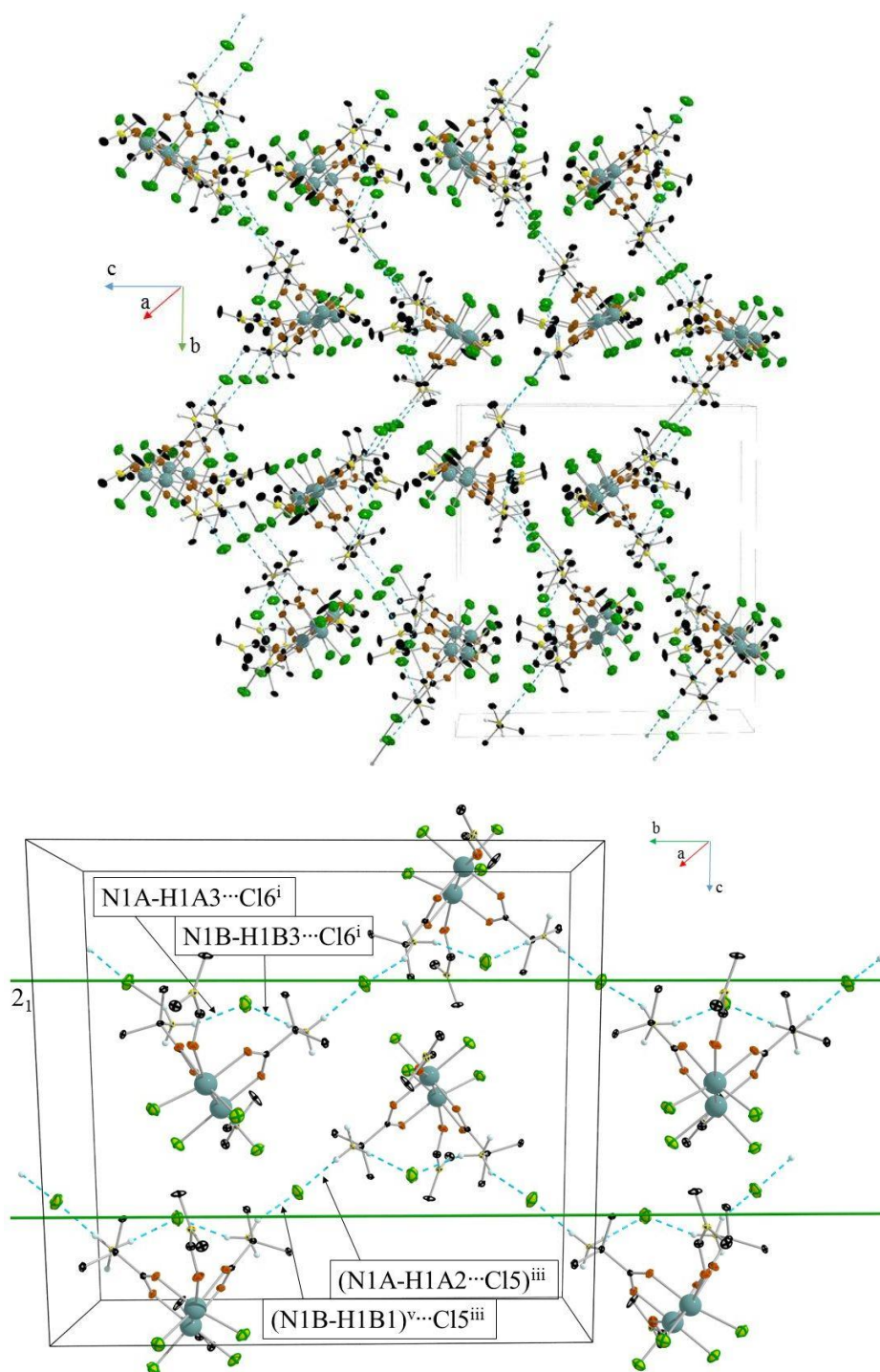
τερματικό υποκαταστάτη Cl3 και την ευθεία που ορίζουν τα μεταλλικά κέντρα ( $\angle \text{Cl3-Re2-Re1} = 104.06 (5)^\circ$ ). Στον πίνακα 4.12 παρουσιάζονται συνοπτικά οι δεσμικές αποστάσεις των μεταλλικών πυρήνων με τους υποκαταστάτες τους και οι γωνίες που περιγράφουν την εκλειπτική διάταξη διμεταλλικών ενώσεων με τετραπλό μεταλλικό δεσμό.

**Πίνακας 4.12.** Δεσμικές αποστάσεις καθώς και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής των Re(III) στο σύμπλοκο **11**·2Cl·3DMF και κατάταξη των γωνιών  $\angle \text{L-M-L'}$  και  $\angle \text{L-M-M'}$  κατά φθίνουσα σειρά.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών ( $^\circ$ )	
	$\angle \text{L-M-L'}$	$\angle \text{L-M-M'}$
Re1-Re2 = 2.235 (6)	O1A-Re1-O1B = 86.60 (3)	O1B-Re1-Re2 = 88.84 (3)
Re1-O1A = 2.054 (6)	O1B-Re1-Cl1 = 88.25 (6)	O1A-Re1-Re2 = 89.14 (2)
Re1-O1B = 2.044 (6)	Cl2-Re1-O1A = 89.17 (5)	Cl1-Re1-Re2 = 103.78 (6)
Re1-O1C = 2.265 (6)	Cl1-Re1-Cl2 = 92.85 (6)	Cl2-Re1-Re2 = 104.02 (5)
Re1-Cl1 = 2.301 (3)		
Re1-Cl2 = 2.286 (3)	O2A-Re2-O2B = 86.09 (3)	O2A-Re2-Re1 = 89.81 (2)
Re2-O2A = 2.063 (6)	Cl4-Re2-O2A = 88.24 (6)	O2B-Re2-Re1 = 90.09 (3)
Re2-O2B = 2.061 (6)	O2B-Re2-Cl3 = 88.33 (5)	Cl4-Re2-Re1 = 102.09 (6)
Re2-O1D = 2.307 (6)	Cl3-Re2-Cl4 = 94.14 (6)	Cl3-Re2-Re1 = 104.06 (5)
Re2-Cl3 = 2.290 (3)		
Re2-Cl4 = 2.279 (3)		

Το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης **11**·2Cl·3DMF αποτελείται από παράλληλες κυματοειδείς αλυσίδες οι οποίες εκτείνονται κατά μήκος του άξονα *b* της κυψελίδας (Εικόνα 65, πάνω). Επιπρόσθετα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης συγκροτείται από ένα πυκνό δίκτυο δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στις πρωτονιωμένες αμινομάδες των υποκαταστατών Haib, τα αντισταθμιστικά ιόντα Cl<sup>-</sup> και τα συγκρυσταλλωμένα μόρια διαλύτη DMF (Εικόνα 65, κάτω) των οποίων τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά συνοψίζονται στον πίνακα 4.13. Πιο συγκεκριμένα, οι κατιοντικοί πυρήνες  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2]^{2+}$  χρησιμοποιούν τις πρωτονιωμένες

αμινομάδες των μορίων  $\text{Haib}$ , για την ανάπτυξη διαμοριακών δεσμών υδρογόνου α) με το αντισταθμιστικό ιόν  $\text{Cl5}$ , για τη διάταξη στην κάθε αλυσίδα και β) με τα συγκρυσταλλωμένα μόρια  $\text{DMF}$  ώστε να επιτευχθεί η παράλληλη διάταξη των αλυσίδων. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ανάπτυξη ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου των αμινομάδων του κατιοντικού πυρήνα με το αντισταθμιστικό ιόν  $\text{Cl6}$ . Από άποψη συμμετρίας, η κυματοειδής διάταξη οφείλεται στον άξονα στροφοκατοπτρισμού  $2^{\text{ας}}$  τάξης,  $2_1$ , ο οποίος είναι παράλληλος στον άξονα  $b$  της κυψελίδας.



**Εικόνα 65.** Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου  $11 \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$  αποτελείται από παράλληλες κυματοειδείς αλυσίδες μορίων οι οποίες αναπτύσσονται κατά μήκος του άξονα  $b$  της κυψελίδας (πάνω). Τα αντισταθμιστικά ιόντα Cl5 και Cl6 εξυπηρετούν στη συγκρότηση των μορίων στην κάθε αλυσίδα μέσω δεσμών υδρογόνου με τις πρωτονιωμένες αμινομάδες των υποκαταστατών  $\text{Haib}$  (κάτω).



**Πίνακας 4.13.** Παράθεση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δεσμών υδρογόνου στην ένωση **11**·2Cl·3DMF.

Ενδομοριακοί Δεσμοί Υδρογόνου			
	D-H $\cdots$ A (Å)	D $\cdots$ A (Å)	$\angle$ D-H $\cdots$ A (°)
N1A-H1A3 $\cdots$ Cl6 <sup>i</sup>	2.229	3.128	169.30
N1B-H1B3 $\cdots$ Cl6 <sup>i</sup>	2.244	3.108	158.48
Διαμοριακοί Δεσμοί Υδρογόνου			
	D-H $\cdots$ A (Å)	D $\cdots$ A (Å)	$\angle$ D-H $\cdots$ A (°)
N1A-H1A1 $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	1.790	2.687	168.10
N1A-H1A2 $\cdots$ Cl5	2.196	3.105	143.35
N1B-H1B1 $\cdots$ Cl5 <sup>ii</sup>	2.265	3.109	153.97
N1B-H1B2 $\cdots$ O3 <sup>i</sup>	1.814	2.712	168.61
(C3C-H3C3) <sup>iii</sup> $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	2.370	3.235	146.88
(C2-H2B) <sup>i</sup> $\cdots$ O2 <sup>iv</sup>	2.563	3.465	152.93
(C3-H3A) <sup>i</sup> $\cdots$ O2 <sup>iv</sup>	2.557	3.375	140.93
(C2D-H2D3) <sup>v</sup> $\cdots$ Cl1	2.811	3.747	159.98
C4-H4 $\cdots$ Cl3	2.801	3.685	155.16
(C2D-H2D2) <sup>v</sup> $\cdots$ Cl4	2.862	3.771	154.50

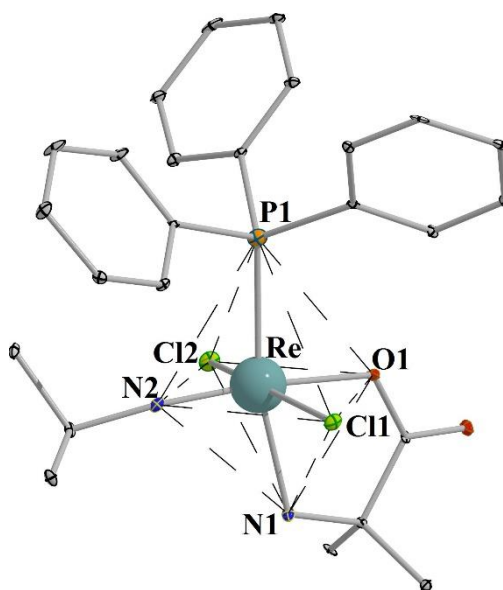
i = -1+x, y, z, ii = -x, 1/2+ y, 1/2- z, iii = -x, 1-y, 1-z, iv = 1-x, -1/2+ y, 1.5-z και v = x, 1.5-y, 1/2+z.

### 3.6. [Re<sup>V</sup>Cl<sub>2</sub>(aib)(NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (**12**)

Το σύμπλοκο [Re<sup>V</sup>Cl<sub>2</sub>(aib)(NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (**12**) κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P2<sub>1</sub> (No. 4) με δύο μόρια στην μοναδιαία κυψελίδα. Η ένωση μπορεί να περιγραφεί ως ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο (Εικόνα 66). Το περιβάλλον συναρμογής του μεταλλικού πυρήνα είναι PCl<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> όπου τα μόρια PPh<sub>3</sub>, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> και τα δύο ανιόντα Cl<sup>-</sup> συναρμόζονται τερματικά, ενώ ο αμινοξικός υποκαταστάτης συναρμόζεται από το καρβοξυλάτο οξυγόνο και την αμινομάδα σχηματίζοντας πενταμελή χηλικό δακτύλιο. Η χηλική συναρμογή του υποκαταστάτη είναι υπεύθυνη για την παραμόρφωση της γεωμετρίας ένταξης, με την μεγαλύτερη γωνιακή απόκλιση από το ιδανικό οκτάεδρο να εντοπίζεται εντός του χηλικού δακτυλίου:  $\angle$ N1-Re-O1 = 76.53 (5)°. Η δεσμική απόσταση του συναρμοσμένου καρβοξυλάτο οξυγόνου από το μεταλλικό κέντρο (Re-O1 = 2.030 (4)Å) είναι ανάλογη των αντίστοιχων αποστάσεων



που αναφέρονται στα υπόλοιπα σύμπλοκα της οικογένειας Re/ aibH και συνεπώς ο υποκαταστάτης βρίσκεται στην αποπρωτονιωμένη του μορφή aib<sup>-</sup>. Στην δομή της ένωσης **12** παρατηρείται ένα συναρμοσμένο μόριο ισοπροπυλαμίνης, {NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sup>2-</sup>. Η δεσμική απόσταση Re-N2 = 1.699 (4) Å είναι σύμφωνη με τη βιβλιογραφία και υποδηλώνει πως το μόριο της ισοπροπυλαμίνης αναπτύσσει διπλό δεσμό με το μεταλλικό κέντρο και συνεπώς βρίσκεται στη διπλά αποπρωτονιωμένη του μορφή (βλ. παραπομπές 23a-d, του Υποκεφαλαίου 4.3). Παρόλο που το συγκεκριμένο αντιδραστήριο δεν χρησιμοποιήθηκε σε κανένα στάδιο σύνθεσης του συμπλόκου **12**, κατά πάσα πιθανότητα το μόριο ισοπροπυλαμίνης προέκυψε από την αποκαρβοξυλίωση του αμινοξικού υποκαταστάτη. Το σύμπλοκο **12** αποτελεί το πρώτο παράδειγμα σε σύστημα Re-αμινοξύ όπου παρατηρείται αποκαρβοξυλίωση α-αμινοξέος. Η διπλά αποπρωτονιωμένη ισοπροπυλαμίνη, το μόριο aib<sup>-</sup> και τα δύο ανιόντα χλωρίου σταθεροποιούν το μεταλλικό κέντρο στην +5 οξειδωτική βαθμίδα.



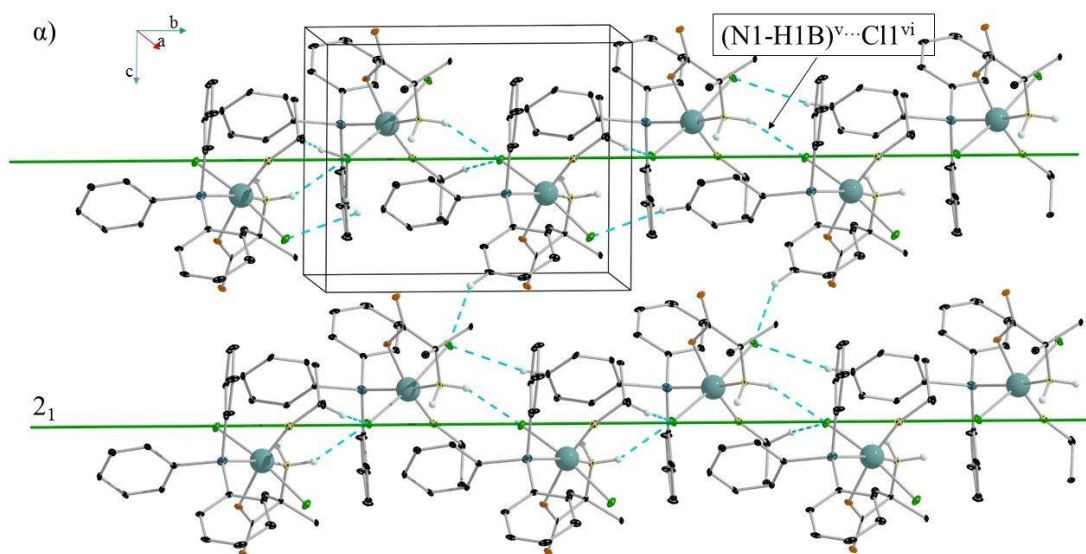
**Εικόνα 66.** Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης [Re<sup>V</sup>Cl<sub>2</sub>(aib)(NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (**12**). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας: Re<sup>V</sup> = γαλάζιο χρώμα, Cl<sup>-</sup> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.

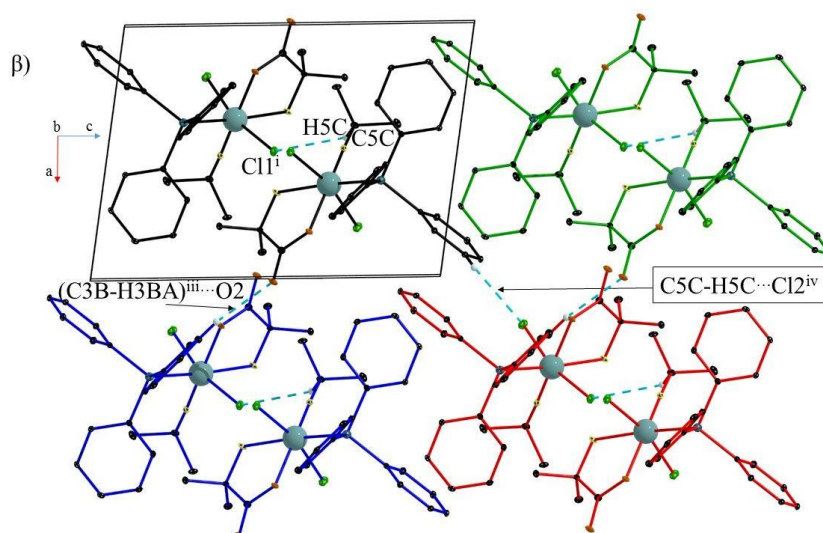
**Πίνακας 4.14.** Δεσμικές αποστάσεις καθώς και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής του Re(V) στο σύμπλοκο **12**.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
Re-P1 = 2.442 (5)	N1-Re-O1 = 76.53 (5)
Re-Cl1 = 2.400 (6)	Cl2-Re-O1 = 82.51 (4)
Re-Cl2 = 2.420 (6)	N1-Re-Cl1 = 82.61 (4)
Re-O1 = 2.030 (4)	Cl1-Re-O1 = 86.37 (6)
Re-N1 = 2.177 (4)	N1-Re-Cl2 = 88.76 (6)
Re-N2 = 1.699 (4)	N2-Re-Cl2 = 89.34 (5)
	P1-Re-Cl1 = 89.61 (5)
	P1-Re-O1 = 93.13 (6)
	P1-Re-N2 = 95.27 (5)
	N1-Re-N2 = 95.95 (5)
	P1-Re-Cl2 = 97.15 (5)
	Cl1-Re-N2 = 100.82 (6)

Στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P2<sub>1</sub> η μοναδική πράξη συμμετρίας αφορά τον άξονα στροφοκατοπτρισμού 2<sup>α</sup>ς τάξης, 2<sub>1</sub>, παράλληλο με τον άξονα *b* της κυψελίδας. Ο άξονας 2<sub>1</sub> μεταφράζει την ασύμμετρη μονάδα κατά 180° και σε ½*b* απόσταση συμπληρώνοντας τη μοναδιαία κυψελίδα. Εν συνεχεία, η επανάληψη της κυψελίδας ως προς τον άξονα *b* έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας αλυσίδας μορίων η οποία λαμβάνει zig- zag διάταξη εξ αιτίας της πράξης συμμετρίας 2<sub>1</sub>. Οι αλυσίδες διατάσσονται παράλληλα μέσω διαμοριακών δεσμών υδρογόνου και σχηματίζουν το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης **12** (Εικόνα 67 α). Το δίκτυο των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μπορεί να περιγραφεί με τη βοήθεια της εικόνας 67 β. Τα μόρια με μαύρου χρώματος υποκαταστάτες αντιπροσωπεύουν τη μοναδιαία κυψελίδα της ένωσης. Τα δύο μαύρα συμμετρικά μόρια **12** αναπτύσσουν διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στο τερματικό ιόν Cl1 και το αρωματικό υδρογόνο H1EA (C1E-H1EA···Cl1<sup>i</sup> = 2.865 (4)Å, C1E···Cl1<sup>i</sup> = 3.621 (5)Å και ∠C1E-H1EA···Cl1<sup>i</sup> = 132.95 (4)°, όπου i = 1-x, -½+y, 1-z). Εν συνεχεία, το κάθε μόριο αναπτύσσει διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου με μόρια σε διαδοχικές κυψελίδες (προς την κατεύθυνση του άξονα *b*) προς το σχηματισμό αλυσίδας μορίων **12**. Οι συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις

αφορούν τα τερματικά ανιόντα Cl1, Cl2 και τα υδρογόνα της αμινομάδας του υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$  καθώς επίσης και το αρωματικό υδρογόνο H4BA ( $(\text{N1-H1B})^{\text{i}} \cdots \text{Cl1} = 2.434 (5) \text{ \AA}$ ,  $\text{N1}^{\text{i}} \cdots \text{Cl1} = 3.337 (6) \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{N1-H1B})^{\text{i}} \cdots \text{Cl1} = 151.30 (4)^\circ$  και  $(\text{C4B-H4BA})^{\text{ii}} \cdots \text{Cl2} = 2.888 (6) \text{ \AA}$ ,  $\text{C4B}^{\text{ii}} \cdots \text{Cl2} = 3.778 (5) \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C4B-H4BA})^{\text{ii}} \cdots \text{Cl2} = 156.43 (5)^\circ$ , όπου  $\text{ii} = x, 1+y, z$ ). Επιπρόσθετα, το κάθε μαύρου χρώματος μόριο, αναπτύσσει διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου με μόρια σε άλλες αλυσίδες: α) μέσω του μη συναρμοσμένου καρβοξυλάτο οξυγόνου O2 με το υδρογόνο του τριτοταγούς άνθρακα της συναρμοσμένης ισοπροπυλαμίνης στο μπλέ χρώματος μόριο,  $((\text{C3B-H3BA})^{\text{iii}} \cdots \text{O2} = 2.638 (5) \text{ \AA}$ ,  $\text{C3B}^{\text{iii}} \cdots \text{O2} = 3.578 (3) \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C3B-H2BA})^{\text{iii}} \cdots \text{O2} = 170.47 (3)^\circ$ , όπου  $\text{iii} = 2-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$ ) και β) μέσω του αρωματικού υδρογόνου H5C και του ατόμου Cl2 στο κόκκινου χρώματος μόριο ( $\text{C5C-H5C} \cdots \text{Cl2}^{\text{iv}} = 2.888 (5) \text{ \AA}$ ,  $\text{C5C} \cdots \text{Cl2}^{\text{iv}} = 3.778 (2) \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{C5C-H5C} \cdots \text{Cl2}^{\text{iv}} = 156.43 (4)^\circ$ , όπου  $\text{iv} = 2-x, -\frac{1}{2}+y, 2-z$ ). Το αποτέλεσμα των παραπάνω αλληλεπιδράσεων είναι η παράλληλη διάταξη των αλυσίδων προς του άξονες  $a$  και  $b$  προς τον σχηματισμό του κρυσταλλικού πλέγματος.

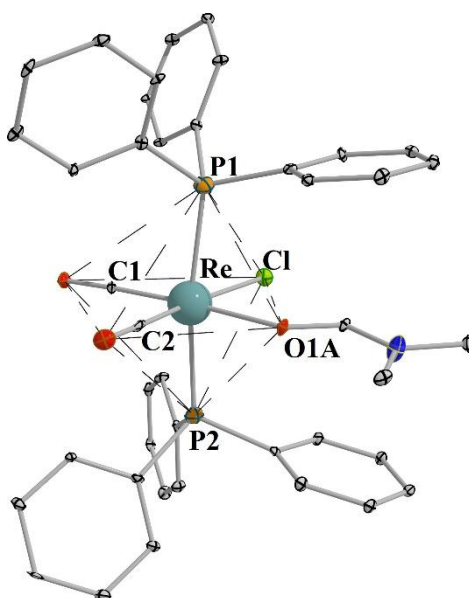




**Εικόνα 67.** Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **12** αποτελείται από παράλληλες *zig-zag* αλυσίδες οι οποίες αναπτύσσονται κατά την διεύθυνση του άξονα *b* της κυψελίδας (*α*). Η *zig-zag* διάταξη οφείλεται στον άξονα στροφοκατοπτρισμού 2<sub>1</sub> (πράσινου χρώματος άξονας). Τόσο στα μόρια στην κάθε αλυσίδα όσο και στην παράλληλη διάταξη των αλυσίδων παρατηρούνται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου (μπλέ χρώματος διακεκομμένες γραμμές) (β). Όπου  $v = 1-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$  και  $vi = x, 1+y, z$ .

### 3.7. *trans*-[Re<sup>I</sup>Cl(CO)<sub>2</sub>(DMF)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ DMF (**13** $\cdot$ DMF)

Η μονοπυρηνική ένωση *trans*-[Re<sup>I</sup>Cl(CO)<sub>2</sub>(DMF)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ DMF (**13** $\cdot$ DMF) κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P2<sub>1</sub> (No. 4) και αφορά παραμορφωμένο οκταεδρικό σύμπλοκο του Re(I) όπου όλοι οι υποκαταστάτες συναρμόζονται τερματικά στο μεταλλικό κέντρο (Εικόνα 68). Το περιβάλλον συναρμογής του μεταλλικού κατιόντος είναι P<sub>2</sub>OCIC<sub>2</sub> με τις ομάδες PPh<sub>3</sub> να καταλαμβάνουν αξονικές θέσεις και τους υποκαταστάτες CO τις ισημερινές *cis* θέσεις. Το αποτέλεσμα της συγκεκριμένης διάταξης είναι η αξονική επιμήκυνση της οκταεδρικής γεωμετρίας ένταξης, με Re-P1 = 2.422 (3)Å και Re-P2 = 2.418 (3)Å, ενώ οι ισημερινές αποστάσεις Re-C1 και Re-C2 είναι αρκετά μικρότερες (1.872 (6)Å και 1.896 (6)Å αντίστοιχα). Επιπρόσθετα το *trans* αποτέλεσμα του μακροβονυλίου διαμορφώνει τη δεσμική απόσταση του ιόντος χλωρίου από το μεταλλικό κέντρο σε 2.493 (3)Å. Το σύνολο των γωνιών της γεωμετρίας ένταξης του ρηνίου αποκλίνει κατά ~3.55° από το ιδανικό οκτάεδρο, με τη μεγαλύτερη απόκλιση να εντοπίζεται στην γωνία P1-Re-Cl = 85.06 (6)° (απόκλιση κατά 4.94°). Τα δομικά χαρακτηριστικά της γεωμετρίας ένταξης του συμπλόκου **13**DMF συνοψίζονται στον Πίνακα 4.15. Ο μοναδικός φορτισμένος υποκαταστάτης είναι το τερματικό ιόν Cl<sup>-</sup>, σταθεροποιώντας την +1 οξειδωτική βαθμίδα στο μεταλλικό κέντρο.



**Εικόνα 68.** Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης *trans*-[Re<sup>I</sup>Cl(CO)<sub>2</sub>(DMF)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ DMF (**13** $\cdot$ DMF). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία

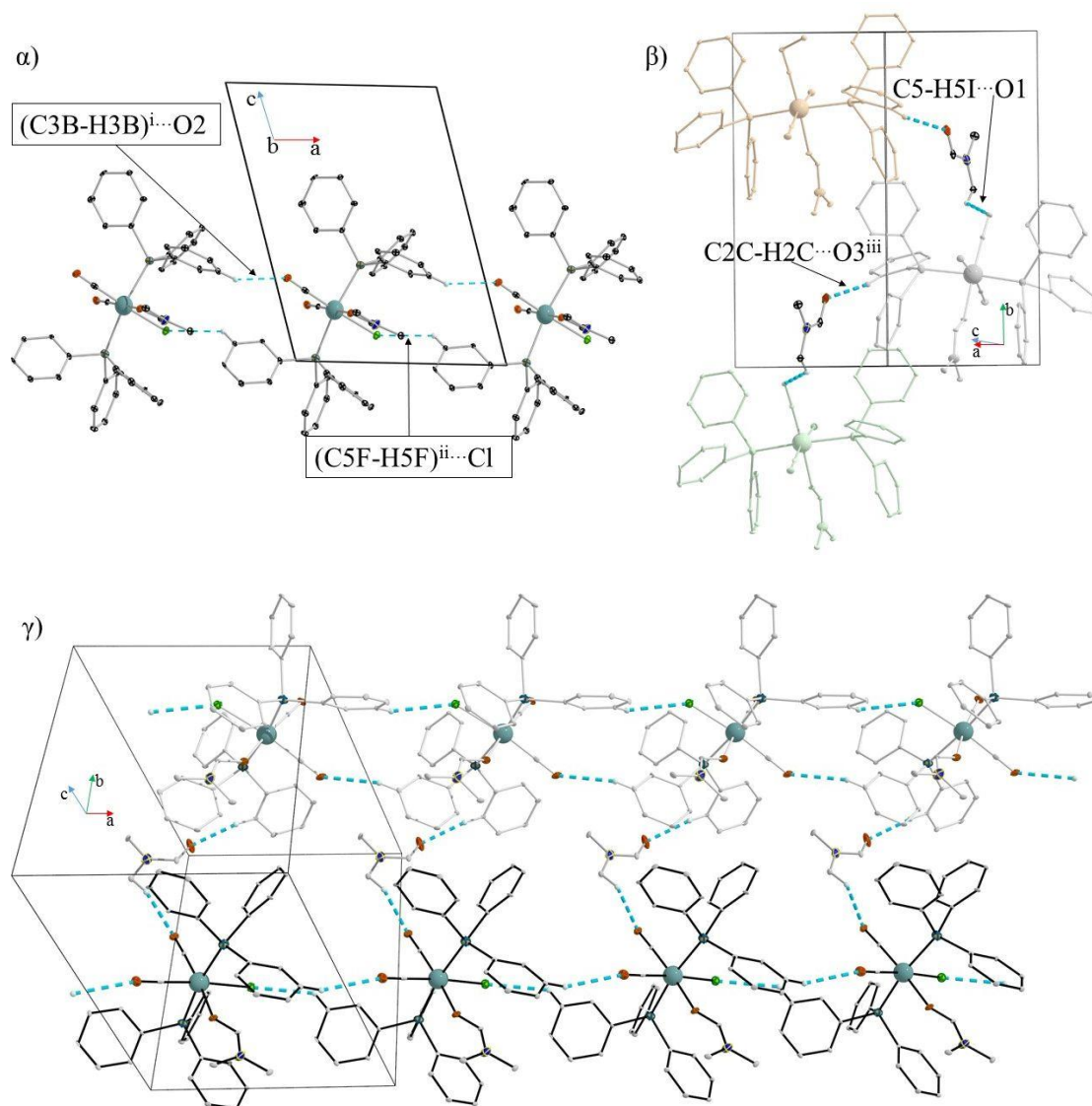
ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας: Re<sup>I</sup> = γαλάζιο χρώμα, Cl<sup>-</sup> = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.

**Πίνακας 4.15.** Δεσμικές αποστάσεις καθώς και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής του Re(I) στο σύμπλοκο **13**.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
Re-P1 = 2.422 (3)	P1-Re-Cl = 85.06 (6)
Re-P2 = 2.418 (3)	O1A-Re-C2 = 85.45 (2)
Re-Cl = 2.493 (3)	P2-Re-O1A = 86.51 (2)
Re-C 1 = 1.872 (6)	Cl-Re-O1A = 86.64 (2)
Re-C2 = 1.896 (6)	P2-Re-Cl = 87.52 (6)
Re-O1A = 2.211 (4)	P1-Re-O1A = 88.00 (2)
	C2-Re-C 1 = 89.28 (5)
	P2-Re-C 1 = 92.41 (4)
	P2-Re-C2 = 93.18 (4)
	P1-Re-C2 = 93.45 (4)
	P1-Re-C 1 = 93.67 (4)
	Cl-Re-C 1 = 98.34 (4)

Το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης **13**DMF αποτελείται από παράλληλες αλυσίδες μορίων κατά μήκος του άξονα *a* της κυψελίδας. Το κάθε μόριο αναπτύσσει διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου με τα γειτονικά του, μέσω του οξυγόνου του CO υποκαταστάτη, του O2 και του τερματικού ιόντος Cl, σχηματίζοντας μια αλυσίδα μορίων η οποία εκτείνεται στον άξονα *a* της κυψελίδας ((C3B-H3B)<sup>i</sup>...O2 = 2.655 (2) Å, C3B<sup>i</sup>...O2 = 3.538 (3) Å, ∠(C3B-H3B)<sup>i</sup>...O2 = 154.70 (4)°) και (C5F-H5F)<sup>ii</sup>...Cl = 2.894 (4) Å, C5F<sup>ii</sup>...Cl = 3.615 (5) Å, ∠(C5F-H5F)<sup>ii</sup>...Cl = 133.56 (4)°, όπου *i* = -1+x, y, z και *ii* = 1+x, y, z) (Εικόνα 69α). Επιπρόσθετα, διαμοριακός δεσμός υδρογόνου αναπτύσσεται ανάμεσα στο καρβονυλικό O1 σε μόριο μιας αλυσίδας και το μεθυλικό υδρογόνο H5I του ελεύθερου μορίου DMF (C5-H5I...O1 = 2.539 (4) Å, C5I...O1 = 3.262 (5) Å, ∠C5-H5I...O1 = 130.47 (5)°). Εν συνεχεία το ίδιο μόριο DMF σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το αρωματικό υδρογόνο H2C σε μόριο **13**DMF διαφορετικής αλυσίδας ((C2C-H2C)<sup>iii</sup>...O3 = 2.286 (3) Å, C2C...O3 = 3.203 (5) Å, ∠(C2C-

$\text{H2C}^{\text{iii}} \cdots \text{O3} = 161.81 (2)^\circ$ , όπου  $\text{iii} = 1-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$  (Εικόνα 69 β). Τα μόρια διαλύτη DMF εξυπηρετούν στην παράλληλη διάταξη των αλυσίδων και τον σχηματισμό του πλέγματος της ένωσης **13**DMF (Εικόνα 69 γ).

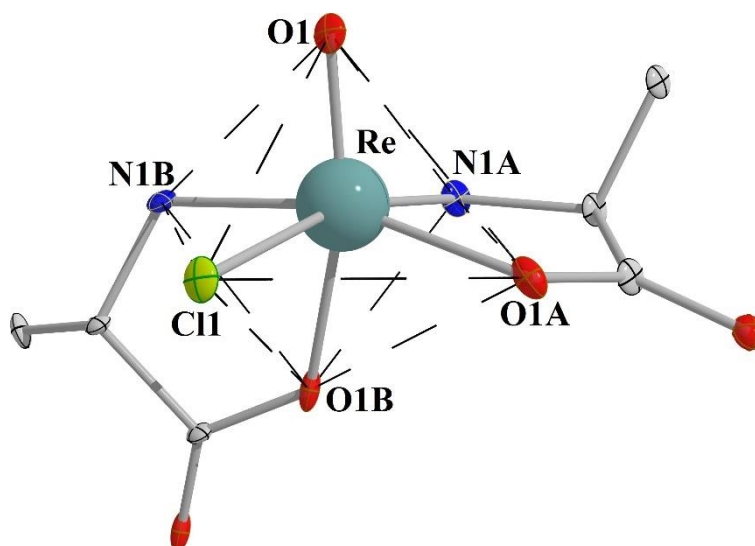


**Εικόνα 69.** Το κάθε σύμπλοκο **13**DMF συμμετέχει σε δύο διαφορετικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις: α) σε δεσμούς υδρογόνου που συγκροτούν τα μόρια σε διάταξη αλυσίδας κατά τον άξονα *a* της κυψελίδας, β) σε δεσμούς υδρογόνου με τα συγκρυσταλλωμένα μόρια DMF, οι οποίοι τοποθετούν τις αλυσίδες σε παράλληλη διάταξη, σχηματίζοντας το κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης **13**DMF (γ). Οι δεσμοί υδρογόνου αναπαρίστανται ως μπλέ χρώματος διακεκομμένες γραμμές.

### 3.8. $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{ala})_2]$ (**14**)

Το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{ala})_2]$  (**14**) αποτελεί το δομικό ανάλογο του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**), με υποκαταστάτη το φυσικό  $\alpha$ -αμινοξύ αλανίνη. Το εξαενταγμένο μεταλλικό κέντρο της ένωσης **14**, φέρει δύο τερματικά ιόντα  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  και δύο μόρια αλανίνης χηλικά συναρμοσμένα (Εικόνα 70). Οι αμινοξικοί υποκαταστάτες συναρμόζονται από ένα καρβοξυλάτο οξυγόνο και την αμινομάδα, σχηματίζοντας πενταμελή χηλικό δακτύλιο με το μεταλλικό πυρήνα. Η παραμόρφωση της γεωμετρίας ένταξης προκαλείται τόσο από την παρουσία των χηλικών δακτυλίων ( $\angle \text{O1A-Re-N1A} = 79.31 (9)^\circ$  και  $\angle \text{O1B-Re-N1B} = 73.32 (7)^\circ$ ), όσο και από τη διαφορά ανάμεσα στις δεσμικές αποστάσεις των τερματικών ιόντων από το μεταλλικό κέντρο:  $\text{Re-O1} = 1.625 (2)\text{\AA}$  και  $\text{Re-Cl} = 2.395 (9)\text{\AA}$ . Η μεγαλύτερη γωνιακή απόκλιση από το ιδανικό οκτάεδρο είναι  $19.09^\circ$  και αφορά τη γωνία που σχηματίζουν το τερματικό ανιόν  $\text{O1}$  και το συναρμοσμένο καρβοξυλάτο οξυγόνο  $\text{O1A}$  με το μεταλλικό κέντρο,  $\angle \text{O1-Re-O1A} = 109.09 (9)^\circ$ . Τα μόρια αλανίνης είναι σχεδόν κάθετα μεταξύ τους με τη γωνία που σχηματίζουν τα συναρμοσμένα καρβοξυλάτο οξυγόνα με το μεταλλικό κέντρο να διαμορφώνεται στις  $86.59 (9)^\circ$ , ενώ τα άτομα αζώτου των αμινομάδων βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Η δεσμική απόσταση  $\text{Re-O1} = 1.625 (2)\text{\AA}$  είναι αναμενόμενη για ομάδες  $\text{Re=O}$ , όπου το άτομο οξυγόνου αναπτύσσει διπλό δεσμό με το μεταλλικό κατιόν<sup>33</sup>. Όσον αφορά τους αμινοξικούς υποκαταστάτες, οι δεσμικές αποστάσεις των συναρμοσμένων ατόμων οξυγόνου από το μεταλλικό κέντρο,  $\text{Re-O1A} = 1.964 (3)\text{\AA}$  και  $\text{Re-O1B} = 1.988 (3)\text{\AA}$ , είναι σύμφωνες με αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας (για σύμπλοκα με βαρέα μέταλλα όπως  $\text{Ir}$ ,  $\text{Pt}$  και  $\text{W}$ )<sup>36</sup> και υποδηλώνουν πως οι υποκαταστάτες βρίσκονται στην αποπρωτονιωμένη τους μορφή,  $\text{ala}^-$ . Οι δύο υποκαταστάτες  $\text{ala}^-$ , τα ανιόντα  $\text{O}^{2-}$  και  $\text{Cl}^-$  διαμορφώνουν την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου ως +5. Το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{ala})_2]$  (**14**) αποτελεί το πρώτο παράδειγμα συμπλόκου του ρηνίου με την  $\alpha$ -αλανίνη ως υποκαταστάτη.



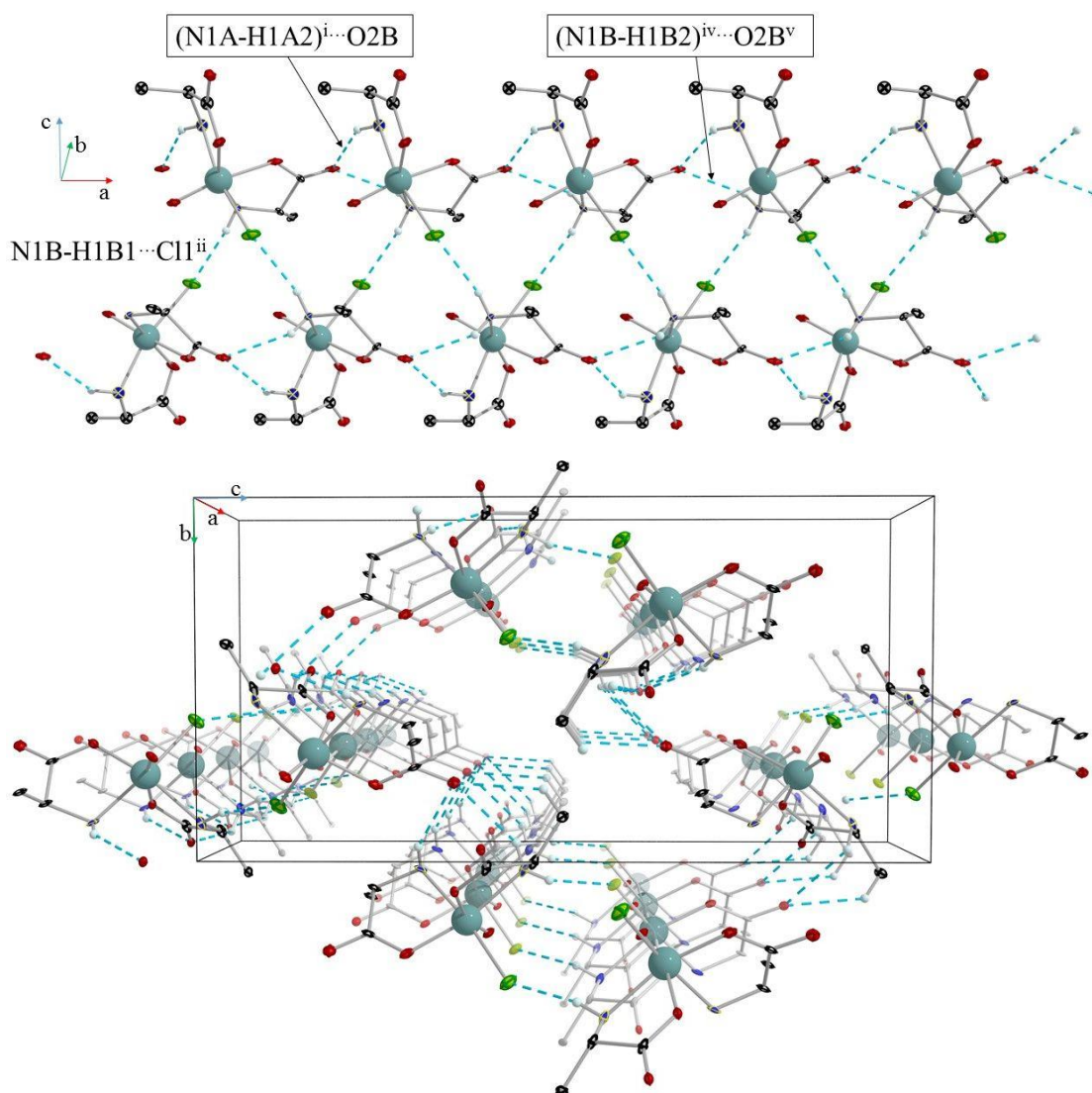


**Εικόνα 70.** Η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{ala})_2]$  (**14**). Σκιαγραφείται η οκταεδρική γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού κέντρου. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{V}}$  = γαλάζιο χρώμα,  $\text{Cl}^-$  = πράσινο χρώμα,  $\text{O}$  = κόκκινο χρώμα και  $\text{C}$  = γκρι χρώμα.

**Πίνακας 4.16.** Δεσμικές αποστάσεις καθώς και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής του  $\text{Re}(\text{V})$  στο σύμπλοκο **14**.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
$\text{Re-O1} = 1.625 (2)$	$\text{O1B-Re-N1B} = 73.32 (7)$
$\text{Re-Cl1} = 2.395 (9)$	$\text{O1A-Re-N1A} = 79.31 (9)$
$\text{Re-O1A} = 1.964 (3)$	$\text{O1B-Re-N1A} = 83.11 (9)$
$\text{Re-O1B} = 1.988 (3)$	$\text{O1B-Re-Cl1} = 86.16 (7)$
$\text{Re-N1A} = 2.097 (3)$	$\text{O1B-Re-O1A} = 86.59 (9)$
$\text{Re-N1B} = 2.200 (3)$	$\text{O1-Re-N1B} = 91.01 (9)$
	$\text{Cl1-Re-O1A} = 91.05 (7)$
	$\text{N1B-Re-Cl1} = 91.65 (7)$
	$\text{O1-Re-Cl1} = 93.65 (8)$
	$\text{N1A-Re-N1B} = 93.92 (8)$
	$\text{O1-Re-N1A} = 99.14 (9)$
	$\text{O1-Re-O1A} = 109.09 (9)$

Το σύμπλοκο **14** κρυσταλλώνει στην ορθορομβική ομάδα χώρου συμμετρίας  $P2_12_12_1$  (No. 19) με τέσσερα μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Το κάθε μόριο, αναπτύσσει διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου με γειτονικά μόρια προς τους άξονες  $a$  και  $b$  της κυψελίδας σχηματίζοντας σωλήνες μορίων (Εικόνα 71, πάνω). Οι σωλήνες μορίων **14**, διατάσσονται παράλληλα μεταξύ τους διαμορφώνοντας την υπερμοριακή δομή της ένωσης (Εικόνα 71, κάτω). Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **14** συγκροτείται από ένα δίκτυο διαμοριακών δεσμών υδρογόνου, των οποίων τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά συνοψίζονται στον Πίνακα 4.17. Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μέσα σε κάθε σωλήνα μορίων αφορούν τα υδρογόνα των αμινομάδων των υποκαταστατών και τα συναρμοσμένα άτομα O2B και C11. Ίδιου τύπου αλληλεπιδράσεις συναντιούνται στους δεσμούς υδρογόνου του πλέγματος, από τα άτομα O2A και C11 με αμινικά υδρογόνα, και από τα άτομα οξυγόνου O2A και O2B με μεθυλικά υδρογόνα.



**Εικόνα 71.** Διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι για τη δημιουργία σωλήνων μορίων **14** κατά μήκος του άξονα  $a$  της κυψελίδας (πάνω), καθώς επίσης και για την παράλληλη διάταξη των σωλήνων, διαμορφώνοντας το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου (κάτω).

**Πίνακας 4.17.** Παράθεση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δεσμών υδρογόνου στην ένωση **14**.

Αλληλεπιδράσεις μέσα στους σωλήνες			
	D-H...A (Å)	D...A (Å)	∠D-H...A (°)
(N1A-H1A2) <sup>i</sup> ...O2B	2.148 (3)	2.911(5)	143.40 (5)
(N1B-H1B2) <sup>i</sup> ...O2B	2.432 (5)	3.063 (5)	128.10 (3)
(N1B-H1B1) <sup>ii</sup> ...Cl1	2.376 (4)	3.237 (4)	162.83 (3)
Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωλήνων			
	D-H...A (Å)	D...A (Å)	∠D-H...A (°)
C3B-H3B3...O2A <sup>iii</sup>	2.631 (5)	3.902 (9)	135.08 (4)
N1B-H1B2...O2A <sup>iii</sup>	2.675 (6)	3.240 (5)	122.31 (5)
N1A-H1A1...O2A <sup>iii</sup>	2.232 (5)	3.120 (5)	147.55 (5)
(C3A-H3A3) <sup>iii</sup> ...O2B	2.472 (6)	3.377 (8)	157.11 (2)

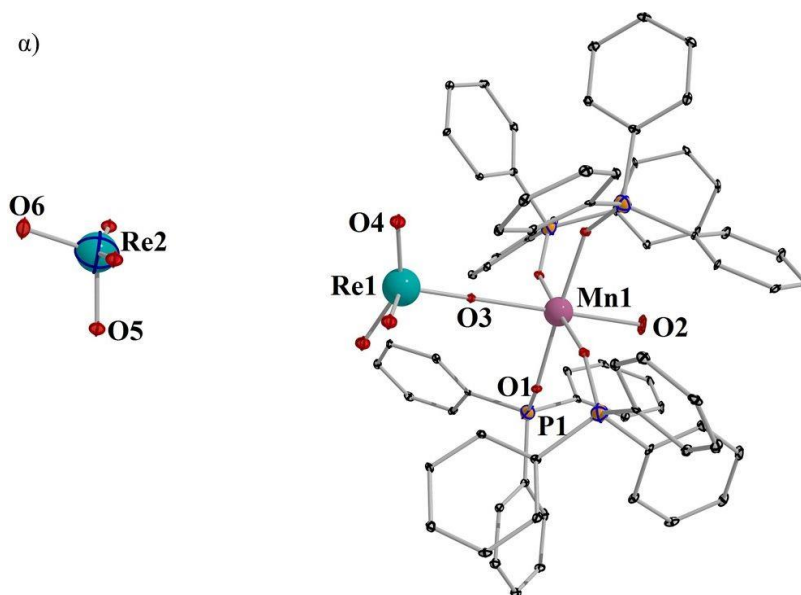
i = -1+x, y, z, ii = ½ +x, 1.5-y, 2-z, iii = 1-x, -½+y, 1.5-z, iv = 2.5+x, 1.5-y, 2-z και v = 3.5+x, 1.5-y, 2-z.

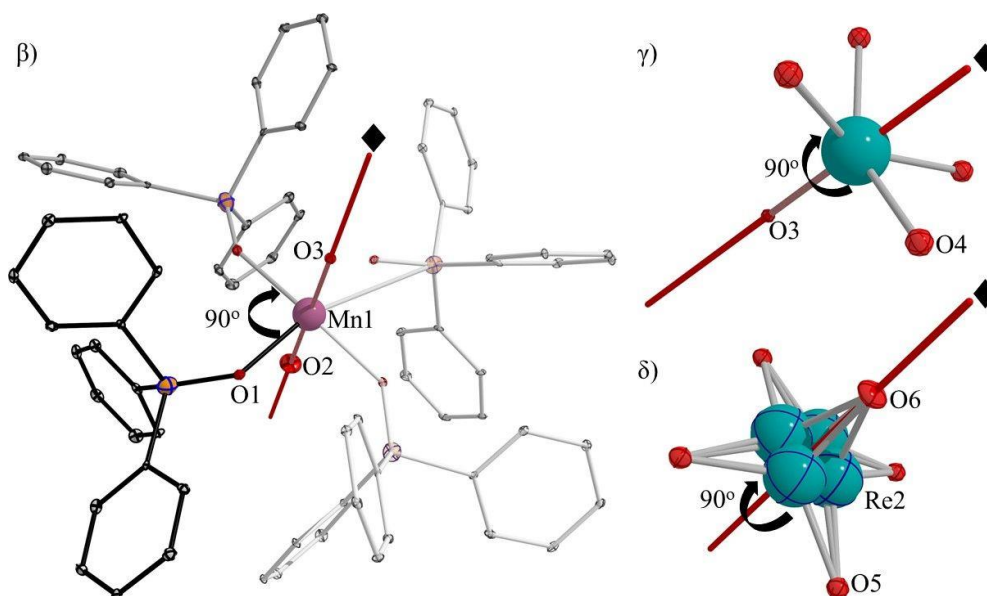
#### 4. Ετεροπυρηνικά σύμπλοκα Re-Mn

##### 4.1. [H<sub>2</sub>O(OPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mn<sup>II</sup>OReO<sub>3</sub>][ReO<sub>4</sub>] (**15**)

Το ετεροπυρηνικό σύμπλοκο [H<sub>2</sub>O(OPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mn<sup>II</sup>OReO<sub>3</sub>][ReO<sub>4</sub>] (**15**) κρυσταλλώνει στην τετραγωνική ομάδα χώρου συμμετρίας P4/n (No. 85) και αποτελείται από τον κατιονικό πυρήνα [H<sub>2</sub>O(OPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mn<sup>II</sup>OReO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, ο οποίος αντισταθμίζεται από το ανιόν [ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (Εικόνα 72). Το εξαενταγμένο κατιόν μαγγανίου φέρει τέσσερις ομάδες OPPh<sub>3</sub>, ένα μόριο νερού και το τερματικό ανιόν [OReO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Οι δεσμικές αποστάσεις Re1-O3 = 1.730 (8)Å, Re1-O4 = 1.751 (7)Å, Re2-O5 = 1.690 (4)Å και Re2-O6 = 1.671 (8)Å είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία τόσο για συναρμοσμένες όσο και για ελεύθερες ομάδες [ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (<sup>37</sup>). Το ιόν μαγγανίου βρίσκεται στην +2 οξειδωτική βαθμίδα όπως προέκυψε από την Θεωρία Δεσμού Σθένους (Bond Valence Theory, Bond Valence Sum, BVS)<sup>38a,b</sup>. Η γεωμετρία ένταξης του Mn(II) είναι ελαφρώς παραμορφωμένη με τους αξονικούς υποκαταστάτες να επιμηκύνονται κατά 0.092 Å σε σχέση με τα ισημερινά μόρια (αξονικές δεσμικές αποστάσεις: Mn1-O2 = 2.245 (9)Å, Mn1-O3 = 2.254 (8)Å και ισημερινές δεσμικές αποστάσεις: Mn1-O1 = 2.157 (8)Å), ενώ η μεγαλύτερη γωνιακή απόκλιση είναι 1.42° και αφορά την γωνία ανάμεσα στα συναρμοσμένα άτομα οξυγόνου της ομάδας OPPh<sub>3</sub> και του μορίου H<sub>2</sub>O με το

μεταλλικό κέντρο ( $\angle \text{O1-Re1-O2} = 88.58 (6)^\circ$ ). Το αντισταθμιστικό ιόν  $[\text{ReO}_4]^-$  και το άτομο οξυγόνου O4 του συναρμοσμένου υπερρηνικού ανιόντος, υφίστανται δομική παραμόρφωση λόγω συμμετρίας. Οι μεταλλικοί πυρήνες Mn1 και Re1, η όξο γέφυρα και το συναρμοσμένο μόριο νερού βρίσκονται πάνω σε περιστροφικό άξονα 4<sup>ης</sup> τάξης, με αποτέλεσμα τα άτομα να καταλαμβάνουν κατά 0.25 τις θέσεις τους, με αριθμό κατάληψης 1.0 να θεωρείται η πλήρης κατάληψη της θέσης από το άτομο (site occupancy factor). Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης αποτελείται από τα παραπάνω άτομα (Mn1, Re1, O3 και O4), από μια ομάδα  $\text{OPPh}_3$  με αριθμό κατάληψης 1, η οποία συναρμόζεται στο δισθενές μαγγάνιο και μέρος του αντισταθμιστικού ιόντος, Re2, O5 και O6 με αριθμούς κατάληψης 0.25, 0.5 και 0.25 αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, άμεση συνέπεια της ειδικής θέσης στην οποία βρίσκονται τα άτομα, είναι η γραμμική διευθέτηση των μεταλλικών κέντρων ( $\angle \text{Mn1-O3-Re1} = 180^\circ$ ). Το σύμπλοκο **15** αποτελεί το πρώτο παράδειγμα συμπλόκου Re/Mn όπου τα ετεροάτομα βρίσκονται σε γραμμική διευθέτηση και μόλις την έβδομη ένωση στην βιβλιογραφία όπου το υπερρηνικό ανιόν συναρμόζεται τερματικά στο άτομο του μαγγανίου.





**Εικόνα 72.** (α) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου  $[\text{H}_2\text{O}(\text{OPPh}_3)_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{OReO}_3][\text{ReO}_4]$  (**15**). Ο άξονας περιστροφής 4<sup>ης</sup> τάξης είναι υπεύθυνος για το περιβάλλον συναρμογής του  $\text{Mn}(\text{II})$  (β) και της δομικής παραμόρφωσης που υφίστανται το συναρμοσμένο (γ) και το αντισταθμιστικό υπερρηνικό ιόν (δ) (βλ. κείμενο). Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{V}}$  = γαλάζιο χρώμα,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  = μώβ,  $\text{Cl}^-$  = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, P = πορτοκαλί χρώμα και C = γκρι χρώμα.

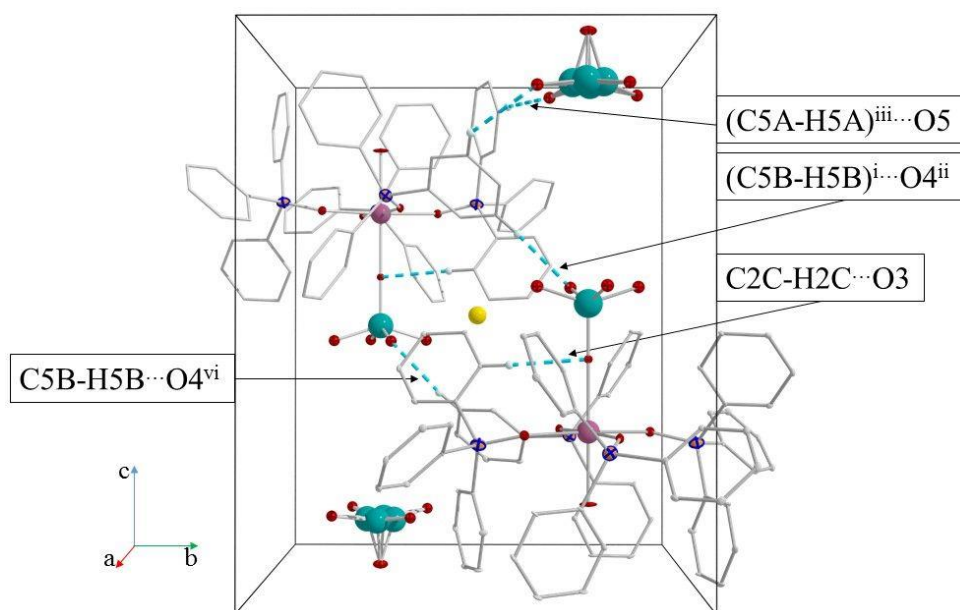
**Πίνακας 4.18.** Δεσμικές αποστάσεις καθώς και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής των  $\text{Mn}(\text{II})$  και  $\text{Re}(\text{VII})$  στην ασύμμετρη μονάδα του συμπλόκου **15**.

Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
Mn1-O1 = 2.157 (8)	O4-Re1-O4 <sup>i</sup> = 84.89 (7)
Mn1-O2 = 2.245 (9)	O1-Mn1-O2 = 88.58 (6)
Mn1-O3 = 2.254 (8)	O1-Mn1-O1 <sup>ii</sup> = 89.96 (9)
Re1-O3 = 1.730 (8)	O1-Mn1-O3 = 91.42 (6)
Re1-O4 = 1.751 (7)	O3-Re1-O4 = 107.37 (7)
Re1-O5 = 1.690 (4)	O5-Re2-O6 = 107.41 (7)
Re1-O6 = 1.671 (8)	O5-Re2-O5 <sup>i</sup> = 111.75 (6)

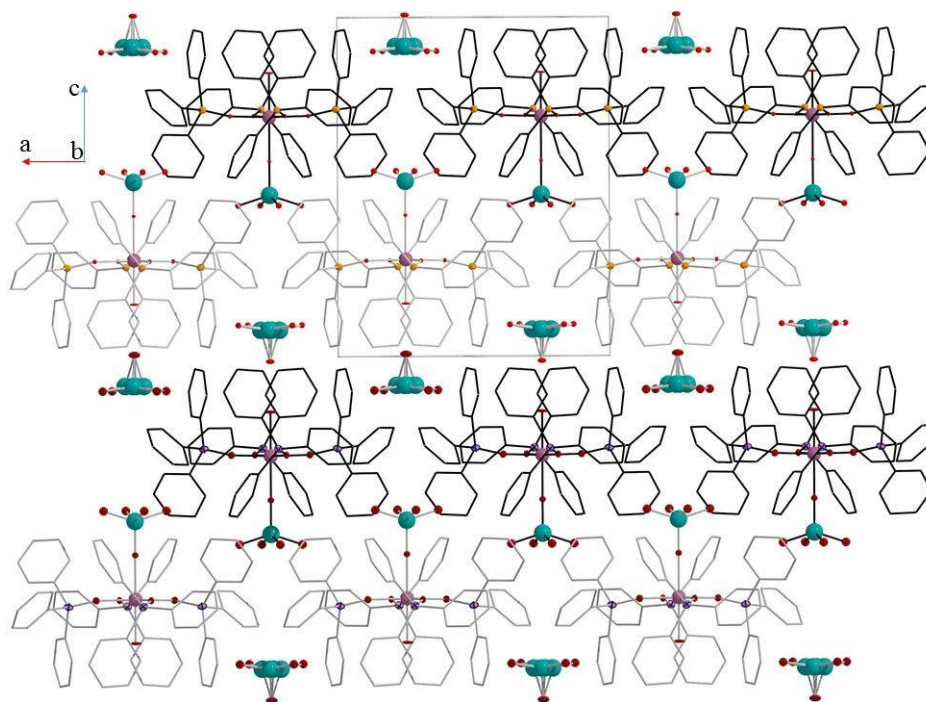
<sup>i</sup> = 1.5-y, x, z και <sup>ii</sup> = y, 1.5-x, z.

Η μοναδιαία κυψελίδα της ένωσης αποτελείται από δύο αντισυμμετρικά μόρια **15**, ανάμεσα στα οποία αναπτύσσονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου μέσω των αρωματικών υδρογόνων των φαινυλικών δακτυλίων και τα άτομα οξυγόνου O4 και O5

των ιόντων  $[\text{ReO}_4]^-$  ( $(\text{C5B-H5B})^{\text{i}} \cdots \text{O4}^{\text{ii}} = 2.486 (5) \text{ \AA}$ ,  $\text{C5B}^{\text{i}} \cdots \text{O4}^{\text{ii}} = 3.376 (7) \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C5B-H5B})^{\text{i}} \cdots \text{O4}^{\text{ii}} = 155.89 (5)^\circ$ ,  $(\text{C5A-H5A})^{\text{iii}} \cdots \text{O5} = 2.423 (5) \text{ \AA}$ ,  $\text{C5A}^{\text{iii}} \cdots \text{O5} = 3.353 (7) \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C5A-H5A})^{\text{iii}} \cdots \text{O5} = 165.98 (4)^\circ$ ,  $(\text{C3B-H3B})^{\text{i}} \cdots \text{O5}^{\text{iv}} = 2.659 (6) \text{ \AA}$ ,  $\text{C3B}^{\text{i}} \cdots \text{O5}^{\text{iv}} = 3.398 (6) \text{ \AA}$ ,  $(\text{C3B-H3B})^{\text{i}} \cdots \text{O5}^{\text{iv}} = 135.09 (2)^\circ$ , όπου  $\text{i} = 1-x, 1-y, 1-z$ ,  $\text{ii} = y, 1.5-x, z$ ,  $\text{iii} = -\frac{1}{2}+y, 1-x, 1-z$  και  $\text{iv} = 1.5-y, x, z$ ) (Εικόνα 73, πάνω). Η επανάληψη της μοναδιαίας κυψελίδας έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία παράλληλων κατιοντικών στρωμάτων ανάμεσα στα οποία παρεμβάλλονται τα ελεύθερα ανιόντα του πλέγματος (Εικόνα 73, κάτω). Ανάμεσα στα μόρια της κάθε κυψελίδας παρατηρείται διαμοριακός δεσμός υδρογόνου από το αρωματικό υδρογόνο H3A και το άτομο οξυγόνου O5 ( $(\text{C3A-H3A})^{\text{v}} \cdots \text{O5} = 2.418 (3) \text{ \AA}$ ,  $\text{C3A}^{\text{v}} \cdots \text{O5} = 3.282 (8) \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C3A-H3A})^{\text{v}} \cdots \text{O5} = 151.12 (4)^\circ$ , όπου  $\text{v} = x, y, 1+z$ ), ενώ η μόνη ενδομοριακή αλληλεπίδραση αφορά το αρωματικό υδρογόνο H2C και το γεφυρωτικό άτομο O3 ( $\text{C2C-H2C} \cdots \text{O3} = 2.530 (4) \text{ \AA}$ ,  $\text{C2C} \cdots \text{O3} = 3.478 (7) \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{C2C-H2C} \cdots \text{O3} = 175.85 (4)^\circ$ ) (Εικόνα 73, πάνω).







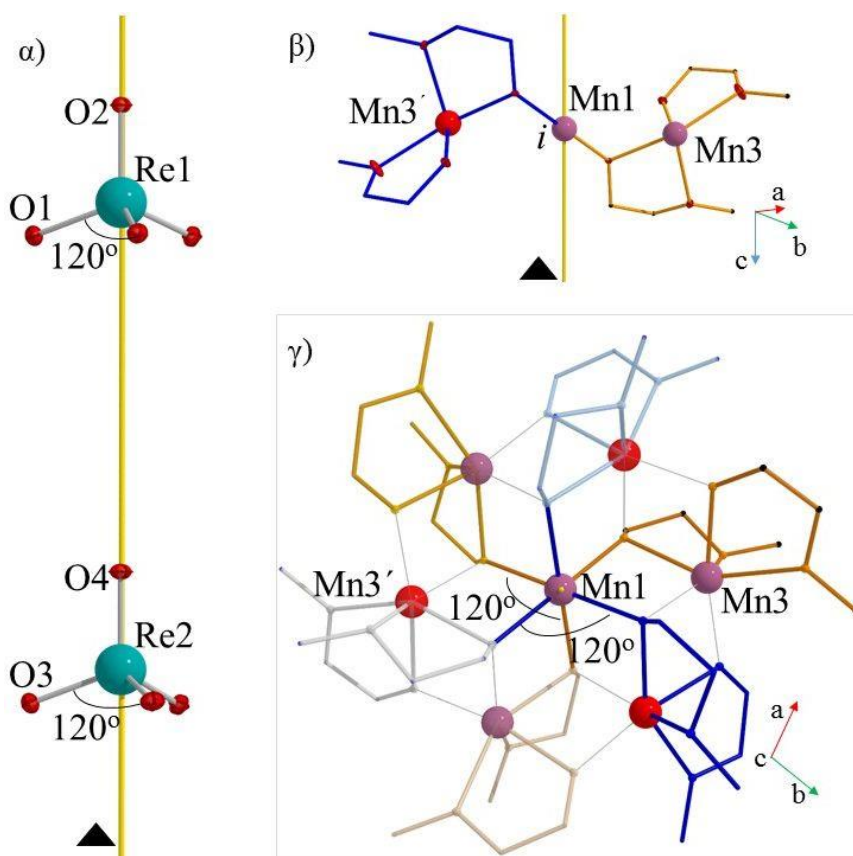
**Εικόνα 73.** Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε αρωματικά υδρογόνα και τα άτομα οξυγόνου των ομάδων  $[\text{ReO}_4]^-$  (πάνω) συγκροτούν τα μόρια στο κρυσταλλικό πλέγμα το οποίο διαμορφώνεται από διαδοχικά στρώματα κατιόντων  $[\text{H}_2\text{O}(\text{OPPh}_3)_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{OReO}_3]^+$  και υπερρηνικών ανιόντων (κάτω).

#### 4.2. $[\text{Mn}^{\text{II}}_7(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}]\cdot 2[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$ (16)

Το σύμπλοκο  $[\text{Mn}^{\text{II}}_7(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}]\cdot 2[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$  (16) κρυσταλλώνει στην εξαγωνική ομάδα χώρου συμμετρίας  $P-3$  (No. 147). Η ένωση, περιγράφεται από έναν επταπυρηνικό κατιοντικό δίσκο μαγγανίων  $[\text{Mn}^{\text{II}}_7(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}]^{2+}$ , ο οποίος αντισταθμίζεται από δύο υπερρηνικά ανιόντα  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^-$ . Η ασύμμετρη μονάδα του συμπλόκου αποτελείται από δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητες ομάδες  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]$  και δύο ομάδες  $[\text{ReO}_2]$ . Τα κατιόντα ρηνίου και ένα εκ των δύο οξυγόνων της κάθε ομάδας βρίσκονται πάνω σε άξονα περιστροφής  $3^{\text{ης}}$  τάξης, όπου με εφαρμογή της συμμετρίας σχηματίζονται δύο υπερρηνικά ανιόντα  $[\text{ReO}_4]^-$  (Εικόνα 74α). Τα κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα ανιόντα, ανήκουν στον ίδιο άξονα περιστροφής και σχηματίζουν διεδρη γωνία  $\text{O1-Re1-Re2-O3}$  της τάξης των  $109.78$  ( $5^\circ$ ). Σε κάθε ομάδα  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]$ , τα δύο μόρια υποκαταστάτη συναρμόζονται από τις μεθόξυ και αλκόξο ομάδες στο ίδιο μεταλλικό κατιόν, σχηματίζοντας πενταμελή χηλικό δακτύλιο, ενώ τα δύο μεταλλικά κέντρα

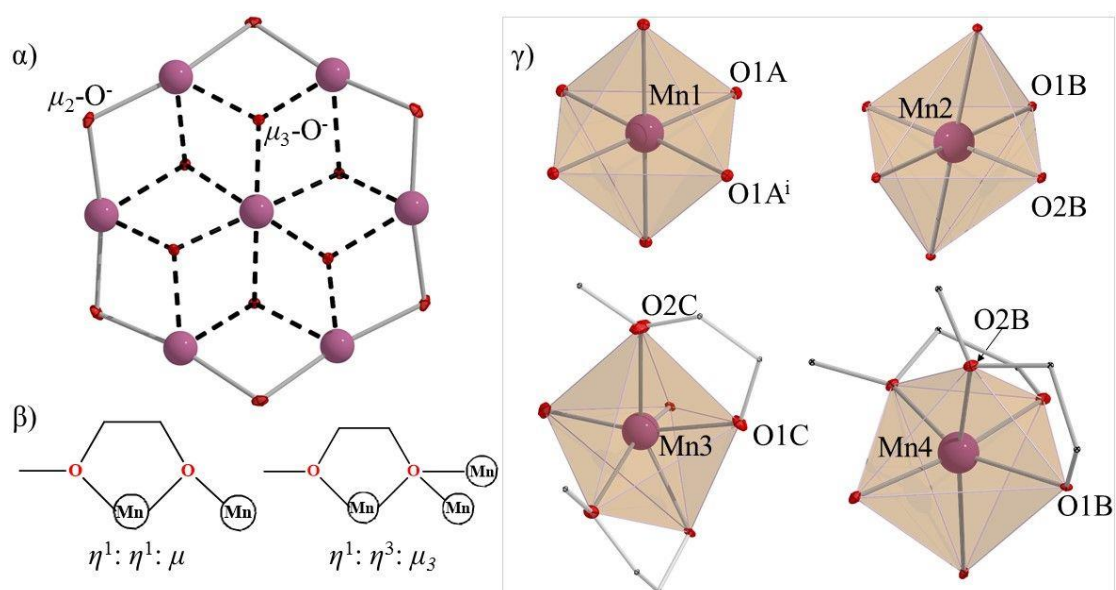


γεφυρώνονται μέσω της αλκόξυ ομάδας ενός εκ των δύο υποκαταστατών. Το ένα εκ των δύο Mn(II), βρίσκεται πάνω σε άξονα περιστροφής  $3^{ης}$  τάξης και σε κέντρο αναστροφής με αποτέλεσμα να μένει σταθερό όταν εφαρμόζεται η συμμετρία. Εξ αιτίας του κέντρου αναστροφής δημιουργείται η αντισυμμετρική διμεταλλική ομάδα (Εικόνα 74β) και εξαιτίας του άξονα περιστροφής  $3^{ης}$  τάξης, οι δύο αντισυμμετρικές ομάδες περιστρέφονται κατά  $120^\circ$  με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός επταπυρηνικού μεταλλικού δίσκου με έξι κατιόντα Mn(II) να τοποθετούνται περιφερειακά ενός κεντρικού δισθενούς μαγγανίου (Εικόνα 74γ).



**Εικόνα 74.** α) Ο σχηματισμός των δύο αντισταθμιστικών υπερηρνικών ιόντων προκύπτει έπειτα από εφαρμογή του άξονα συμμετρίας  $3^{ης}$  τάξης ( $\blacktriangle$ ). Το δισθενές μαγγάνιο Mn1 βρίσκεται πάνω σε κέντρο αναστροφής ( $i$ ) και άξονα περιστροφής  $3^{ης}$  τάξης. Η ασύμμετρη μονάδα  $[Mn1Mn3(CH_3OCH_2CH_2O)_2]$  (πορτοκαλί χρώματος μόριο) προβάλλεται αντισυμμετρικά (μπλέ χρώματος μόριο) λόγω του κέντρου αναστροφής (β) και έπειτα οι δύο ομάδες περιστρέφονται κατά  $120^\circ$  λόγω του άξονα περιστροφής  $3^{ης}$  τάξης (γ) διαμορφώνοντας τον κατιοντικό πυρήνα του συμπλόκου **16**.

Τα επτά δισθενή μαγγάνια σχηματίζουν ένα μεταλλικό δίσκο όπου έξι περιφερειακά Mn(II) τοποθετούνται γύρω από το κεντρικό Mn(II) μέσω έξι αλκόξο γεφυρών  $\mu_3$ -O<sup>-</sup>. Τα περιφερειακά μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται ανά ζεύγη μέσω έξι μεθόξυ  $\mu_2$ -O<sup>-</sup> ατόμων, ενώ η συναρμογή ολοκληρώνεται από δώδεκα τερματικές μεθόξυ ομάδες (Εικόνα 75α). Τα κατιόντα μαγγανίου υιοθετούν την +2 οξειδωτική βαθμίδα όπως προέκυψε από την Θεωρία Δεσμού Σθένους (Bond Valence Theory, Bond Valence Sum, BVS)<sup>38a,c</sup>. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι δεσμικές αποστάσεις των αλκόξο οξυγόνων από τα μεταλλικά κέντρα στα οποία συναρμίζονται υποδεικνύουν πως τα δώδεκα μόρια υποκαταστάτη βρίσκονται στην αποπρωτονιωμένη του μορφή CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup> <sup>39</sup>. Τα δώδεκα μόρια 2-μεθόξυ αιθανόλης, συναρμίζονται με δύο διαφορετικούς τρόπους: 6 μόρια με τρόπο  $\eta^1$ :  $\eta^3$ :  $\mu_3$  και τα εναπομείναντα μόρια με τρόπο  $\eta^1$ :  $\eta^1$ :  $\mu$  (Εικόνα 75β). Η συναρμογή πραγματοποιείται από τις αλκόξο και μεθόξυ ομάδες του υποκαταστάτη με αποτέλεσμα το σχηματισμό δώδεκα πενταμελών χηλικών δακτυλίων. Τα ιόντα μαγγανίων υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης (Εικόνα 75γ). Η μεγαλύτερη παραμόρφωση για το κεντρικό κατιόν Mn(II) του μεταλλικού δίσκου αφορά τη γωνία που σχηματίζεται ανάμεσα σε δύο διαδοχικά αλκόξο οξυγόνα με το μεταλλικό κέντρο  $\angle \text{O1A-Mn1-O1A}^{\text{i}} = 83.51 (5)^\circ$  και  $\angle \text{O1B-Mn2-O1B}^{\text{ii}} = 83.61 (9)^\circ$  (με i = x-y, x, 1-z και ii = x-y, x, -z). Αντίθετα, η παραμόρφωση του πολυέδρου ένταξης των Mn(II) περιφερειακά του μεταλλικού δίσκου, οφείλεται στην παρουσία των χηλικών δακτυλίων, με τις μεγαλύτερες γωνιακές αποκλίσεις να εντοπίζονται μέσα στους δακτυλίους,  $\angle \text{O1C-Mn3-2OC} = 73.31 (5)^\circ$  και  $\angle \text{O1B-Mn4-O2B} = 75.31 (6)^\circ$ .



**Εικόνα 75.** α) Παρουσίαση του τρόπου γεφύρωσης των επτά Mn(II) μέσω  $\mu_3\text{-O}^-$  και  $\mu_2\text{-O}^-$  γεφυρών. β) Οι διαφορετικοί τρόποι ένταξης των υποκαταστατών στο σύμπλοκο 16. γ) Η παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης των κατιόντων Mn(II) της ασύμμετρης μονάδας, όπου τονίζονται τα άτομα τα οποία προκαλούν τη μεγαλύτερη παραμόρφωση. Χρωματικός κώδικας: Mn<sup>II</sup>: μώβ, O = κόκκινο και C = γκρί χρώμα.

**Πίνακας 4.19.** Επιλεγμένες δεσμικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών του περιβάλλοντος συναρμογής των Mn(II) και Re(VII) στο σύμπλοκο **16**.

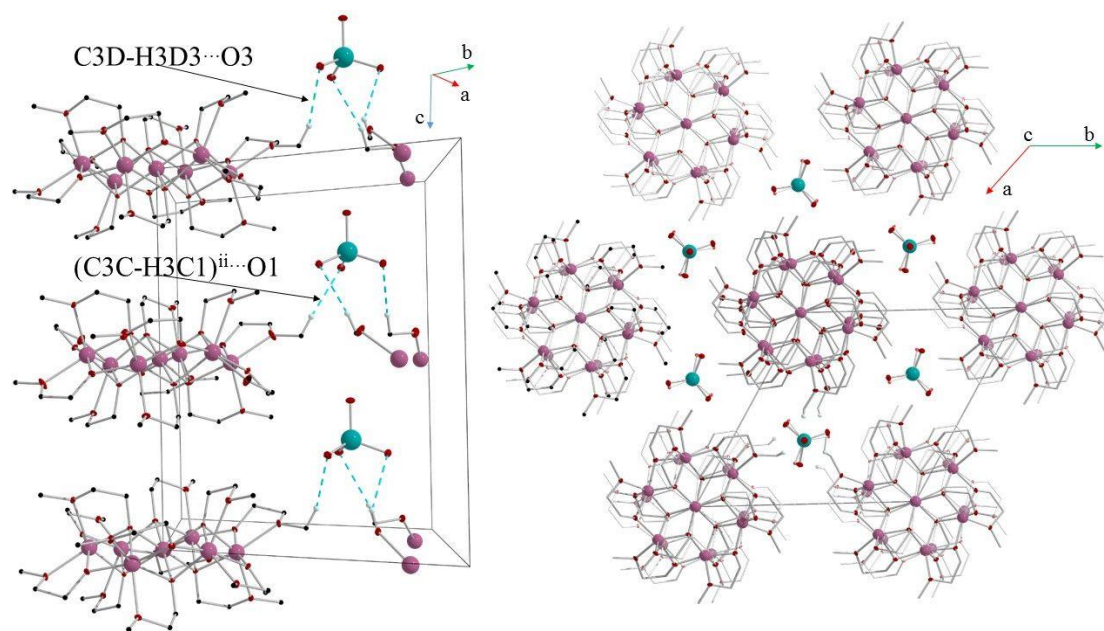
Δεσμικές Αποστάσεις (Å)	Γωνίες Δεσμών (°)
Mn1-O1A = 2.165 (4)	O1C-Mn3-O2C = 73.31 (5)
Mn2-O1B = 2.173 (3)	O1D-Mn4-O2D = 73.96 (4)
Mn3-O1A = 2.198 (4)	O1A-Mn3-O2A = 74.91 (5)
Mn3-O2A = 2.313 (4)	O1B-Mn4-O2B = 75.31 (4)
Mn3-O1C = 2.117 (5)	O1A-Mn1-O1A <sup>i</sup> = 83.51 (6)
Mn3-O2C = 2.303 (5)	O1B-Mn2-O1B <sup>ii</sup> = 83.61 (3)
Mn4-O1B = 2.200 (3)	O1B-Mn2-O1B = 96.39 (5)
Mn4-O2B = 2.308 (4)	O1A-Mn1-O1A <sup>iii</sup> = 96.49 (4)
Mn4-O1D = 2.119 (4)	O1-Re1-O2 = 109.55 (4)
Mn4-O2D = 2.263 (4)	
Re1-O1 = 1.716 (5)	
Re1-O2 = 1.710 (7)	
Re2-O3 = 1.704 (5)	
Re2-O4 = 1.718 (8)	

i = x-y, x, 1-z, ii = x-y, x, -z, iii = -y, x-y, z και iv = y, -x+y, 1-z.

Η υπερμοριακή διάταξη της ένωσης **16** αποτελείται από φύλλα μορίων τα οποία διατάσσονται παράλληλα ως προς τον άξονα *c* της κυψελίδας (Εικόνα 76, δεξιά). Τα φύλλα αποτελούνται από διαδοχικές εξαγωνικές ιοντικές διατάξεις. Ένα κανονικό εξάγωνο το οποίο φέρει στο κέντρο και στις κορυφές κατιοντικούς μεταλλικούς δίσκους, εσωκλείει ένα δεύτερο κανονικό εξάγωνο στο οποίο οι γωνίες καταλαμβάνονται από ανιονικές ομάδες [ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Το κέντρο των επταπυρηνικών δίσκων [Mn<sup>II</sup><sub>7</sub>(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>2+</sup> καταλαμβάνει τις κορυφές και το κέντρο του εξαγώνου με εμβαδό 539.860 (8) Å<sup>2</sup> (5.399 (8) nm<sup>2</sup>) και περίμετρο 86.490 (4) Å (8.649 (8) nm). Η κάθε πλευρά του εξαγώνου ορίζεται από την απόσταση των κεντρών δύο διαδοχικών δίσκων και είναι ίση με 14.415 (4) Å, ενώ η απόσταση των πλευρών (ύψος του εξαγώνου) είναι 24.968 (4) Å. Το εσωκλειόμενο ανιονικό εξάγωνο, έχει εμβαδό 181.761 (8) Å<sup>2</sup> (1.818 (8) nm<sup>2</sup>) και περίμετρο 50.185 (4) Å (5.019 (4) nm). Η πλευρά του υπερπυρηνικού εξαγώνου ορίζεται από την απόσταση δύο διαδοχικών Re(VII) και είναι

ίση με 8.364 (4) Å και η απόσταση των πλευρών (ύψος του εξαγώνου) είναι 14.487 (4) Å.

Λόγω της θέσης των δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητων ομάδων  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]$ , με εφαρμογή της συμμετρίας, τα κέντρα των μεταλλικών δίσκων εμφανίζονται στις κορυφές της μοναδιαίας κυψελίδας καθώς επίσης και στα μισά των πλευρών της (Εικόνα 76, αριστερά). Κάθε μεταλλικός δίσκος αναπτύσσει διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου με τα οξυγόνα των υπερρηνικών ανιόντων, μέσω της μεθυλομάδας ενός μορίου υποκαταστάτη. Συγκεκριμένα, ο μεταλλικός δίσκος που περιέχει τα κατιόντα Mn1 και Mn3 παρουσιάζει την αλληλεπίδραση  $\text{C3D-H3D3}\cdots\text{O3}^{\text{iv}}$  ( $\text{C3D-H3D3}\cdots\text{O3}^{\text{iv}} = 2.701 (5) \text{ Å}$ ,  $\text{H3D3}\cdots\text{O3}^{\text{iv}} = 3.590 (5) \text{ Å}$ ,  $\angle\text{C3D-H3D3}\cdots\text{O3}^{\text{iv}} = 151.00 (4)^\circ$ ), ενώ ο μεταλλικός δίσκος των Mn2 και Mn4 παρουσιάζει την αλληλεπίδραση  $\text{C3C-H3C1}\cdots\text{O1}^{\text{v}}$  ( $\text{C3C-H3C1}\cdots\text{O1}^{\text{v}} = 2.634 (6) \text{ Å}$ ,  $\text{H3C1}\cdots\text{O1}^{\text{v}} = 3.611 (9) \text{ Å}$ ,  $\angle\text{C3C-H3C1}\cdots\text{O1}^{\text{v}} = 174.68 (3)^\circ$ ). Αντίθετα, ανάμεσα στα φύλλα μορίων δεν παρατηρείται καμία διαμοριακή αλληλεπίδραση.



**Εικόνα 76.** (αριστερά) Κάθε επταπυρηνικός δίσκος αναπτύσσει διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου με ένα εκ των οξυγόνων του υπερρηνικού ανιόντος  $[\text{ReO}_4]^-$ . (δεξιά) Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **16** αποτελείται από ιοντικές εξαγωνικές διατάξεις οι οποίες διατάσσονται παράλληλα ως προς τον άξονα  $c$  της κυψελίδας (βλ. κείμενο).

## Γ. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ

### 1. Μετρήσεις 1D και 2D-NMR.

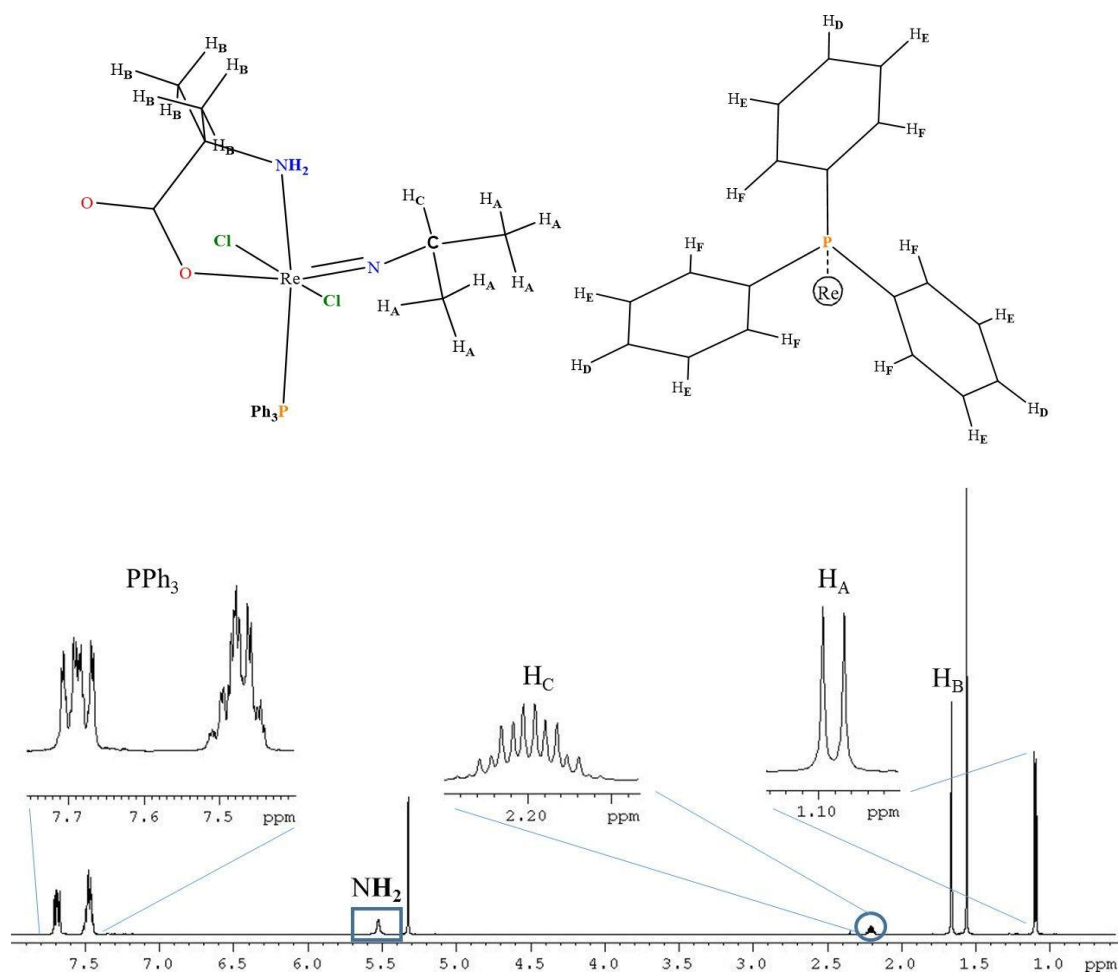
Τα σύμπλοκα  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (**7**),  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**), *cis*- $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$  (**11**· $2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ) και  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))]$  (**12**) μελετήθηκαν με τη μέθοδο του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance – NMR). Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν πειράματα NMR μιας διάστασης σε πυρήνες  $^1\text{H}$  και  $^{31}\text{P}$ , καθώς επίσης και πειράματα δύο διαστάσεων, ομοπυρηνικής συσχέτισης (πρωτονίου – πρωτονίου) Correlated Spectroscopy (COSY), ετεροπυρηνικής συσχέτισης (πρωτονίου – άνθρακα) κοντινής εμβέλειας, Heteronuclear Single and Multiple Quantum Correlation Spectroscopy (HSQC και HMQC), ετεροπυρηνικής συσχέτισης μακρινής εμβέλειας (πρωτονίου – άνθρακα) Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC) και ομοπυρηνικής συσχέτισης (πρωτονίου – πρωτονίου) μέσω χώρου Nuclear Overhouse Effect Spectroscopy (NOESY).

Το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))]$  (**12**) εμφάνισε την υψηλότερη διαλυτότητα από τις τέσσερις προς μελέτη ενώσεις. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη του συμπλόκου με φασματοσκοπία μονοδιάστατου και δισδιάστατου NMR χρησιμοποιήθηκαν ως οδηγός για την ανάλυση των φασμάτων των υπόλοιπων συμπλόκων ενώσεων, και συνεπώς η ανάλυση του μορίου **12** παρουσιάζεται πρώτη.

#### 1. 1. $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))]$ (**12**)

Σύμφωνα με τη δομή του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))]$  (**12**) (Εικόνα 73, πάνω) τα παρατηρούμενα σήματα στο φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR αναμένεται να αντιστοιχούν στα συναρμοσμένα μόρια  $\text{aib}^-$ ,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$  και  $\text{PPh}_3$ . Πιο συγκεκριμένα, ο υποκαστάτης  $\text{aib}^-$  αναμένεται να εμφανίσει δύο απλές κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στα πρωτόνια της αμινομάδας και των μεθυλομάδων  $\text{H}_\text{B}$ . Στο συναρμοσμένο μόριο ισοπροπυλαμίνης αναλογούν μια διπλή και μια επταπλή κορυφή των μεθυλικών πρωτονίων  $\text{H}_\text{A}$  και του πρωτονίου  $\text{H}_\text{C}$  αντίστοιχα, ενώ στην αρωματική περιοχή ~7.0 με 8.0 ppm αναμένονται οι πολλαπλές κορυφές των πρωτονίων ( $\text{H}_{\text{E,F,G}}$  των φαινυλικών δακτυλίων της ομάδας  $\text{PPh}_3$ ). Πράγματι, σύμφωνα με το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR διαλύματος διχλωρομεθανίου  $\text{DCM}-d_2$  του συμπλόκου **12** (Εικόνα 77, κάτω), παρατηρούνται συνολικά οχτώ κορυφές εκ των οποίων οι απλές κορυφές στα 5.32 ppm και 1.55 ppm αντιστοιχούν στο δευτεριωμένο διαλύτη DCM και στα ίχνη υγρασίας του

δείγματος αντίστοιχα<sup>40</sup>. Στα χαμηλότερα ppm, παρατηρείται μια διπλή κορυφή των έξι μεθυλικών πρωτονίων  $H_A$  της συναρμοσμένης ισοπροπυλαμίνης, τα οποία σχάζουν την κορυφή του πρωτονίου  $H_C$  του τριτοταγούς άνθρακα του μορίου, η οποία εντοπίζεται στα 2.20 ppm. Τα μεθυλικά πρωτόνια του υποκαταστάτη  $aiB^-$  ( $H_B$ ) εμφανίζουν μια απλή κορυφή στα 1.65 ppm και τα πρωτόνια της συναρμοσμένης αμινομάδας εμφανίζονται στα 5.52 ppm. Το τελευταίο ζεύγος πολλαπλών κορυφών στα 7.42 και 7.69 ppm αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια της ομάδας  $PPh_3$ . Στον Πίνακα 4.20 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά και η ανάθεση των παρατηρούμενων κορυφών στο φάσμα  $^1H$ -NMR του συμπλόκου **12**.

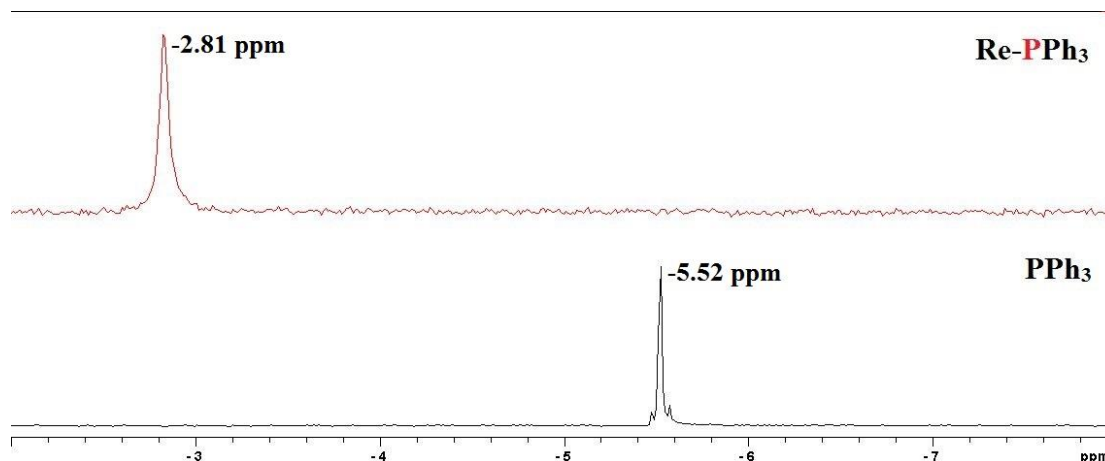


**Εικόνα 77.** (πάνω) Σχηματική απεικόνιση και ονοματολογία των διαφορετικών πρωτονίων που αναμένεται να δώσουν σήμα σε μετρήσεις  $^1H$ -NMR για το σύμπλοκο **12**. (κάτω) Το φάσμα  $^1H$ -NMR της ένωσης **12** σε διαλύτη  $DCM-d_2$  και η ανάθεση των κορυφών στα αντίστοιχα πρωτόνια.

**Πίνακας 4.20.** Χημικές μετατοπίσεις ( $\delta$ ), πολλαπλότητα, ολοκληρώσεις και ανάθεση των κορυφών του φάσματος  $^1\text{H}$ -NMR του συμπλόκου **12**.

$\delta$ (ppm) $^1\text{H}$	Πολλαπλότητα	Ολοκλήρωση	Ανάθεση
1.09	<i>d</i>	5.82	H <sub>A</sub>
1.65	<i>s</i>	5.99	H <sub>B</sub>
2.20	<i>m</i>	0.961	H <sub>C</sub>
5.52	<i>s</i>	1.96	NH <sub>2</sub>
7.42	<i>m</i>	9.03	H <sub>D</sub> /H <sub>E</sub>
7.69	<i>m</i>	6.05	H <sub>F</sub>

Για τη διερεύνηση της διατήρησης της συναρμογής της τριφαίνυλο-φωσφίνης στο μεταλλικό κέντρο κατά την διάλυση του συμπλόκου **12** σε διχλωρομεθάνιο, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις  $^{31}\text{P}$ -NMR τόσο στο σύμπλοκο όσο και στο αρχικό αντιδραστήριο της  $\text{PPh}_3$ . Η απλή κορυφή του φωσφόρου μετακινείται σε χαμηλότερα πεδία στο δείγμα που περιέχει το σύμπλοκο **12** (-2.81 ppm) σε σχέση με την ελεύθερη  $\text{PPh}_3$  (-5.52 ppm) γεγονός που επιβεβαιώνει την συναρμογή της ομάδας  $\text{PPh}_3$  στον μεταλλικό πυρήνα (Εικόνα 78).

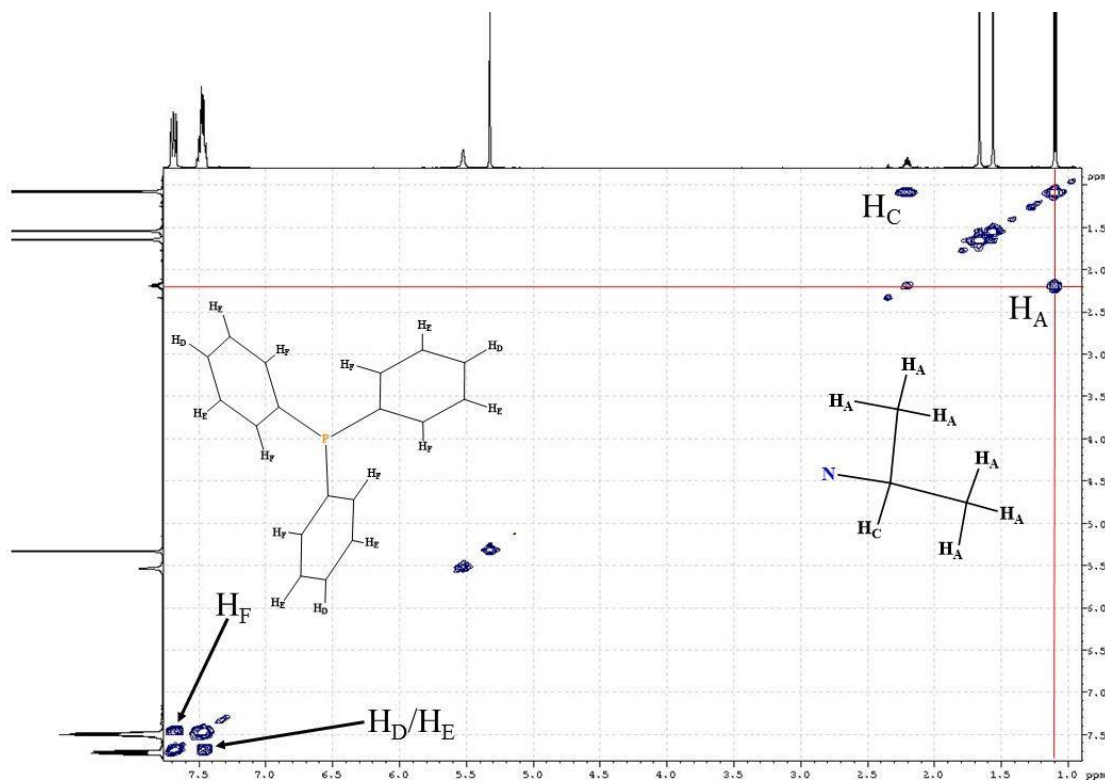


**Εικόνα 78.:** Σύγκριση των σημάτων του πυρήνα  $^{31}\text{P}$  σε μετρήσεις  $^{31}\text{P}$ -NMR σε δείγμα της ένωσης **12** (πάνω) και της ελεύθερης ομάδας  $\text{PPh}_3$  (κάτω).

Στο δισδιάστατο φάσμα ομοπυρηνικής συσχέτισης  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (Εικόνα 79) εμφανίζονται ισχυρά εκτός-διαγωνίου σήματα ανάμεσα στα μεθυλικά πρωτόνια H<sub>A</sub> της ισοπροπυλαμίνης και το πρωτόνιο H<sub>C</sub> του τριτογαγούς άνθρακα του μορίου καθώς



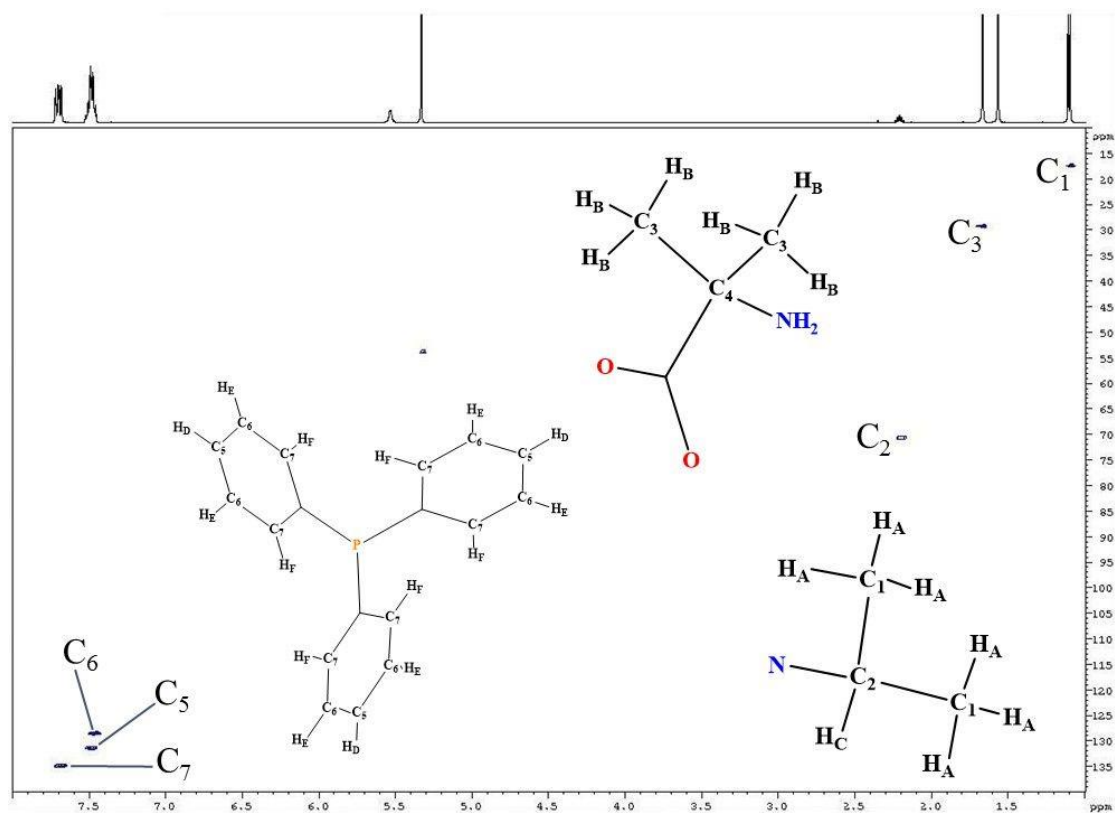
επίσης και σήματα τα οποία οφείλονται στην αλληλεπίδραση των αρωματικών υδρογόνων μεταξύ τους.



**Εικόνα 79.** Φάσμα  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR του συμπλόκου **12** σε διαλύτη  $\text{DCM-}d_2$ .

Η ανάθεση των κορυφών στα φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR και  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NMR επιβεβαιώνεται από τη φασματοσκοπία 2D NMR στους πρωτονιωμένους άνθρακες του συμπλόκου **12**. Στο ετεροπυρηνικό πείραμα HSQC παρατηρούνται όλες οι αναμενόμενες συσχετίσεις των με χημικό δεσμό συνδεδεμένων ζευγών πυρήνων άνθρακα-πρωτονίου. Τα πρωτόνια  $\text{H}_\text{A}$  στα 1.09 ppm της ισοπροπυλαμίνης, δίνουν ισχυρό σήμα HSQC στα 17.7 ppm στον κάθετο άξονα, δηλαδή στην περιοχή όπου αντιστοιχούν οι μεθυλικοί άνθρακες. Στα 71 ppm εμφανίζεται ισχυρό HSQC σήμα από το πρωτόνιο  $\text{H}_\text{C}$  του μορίου (2.20 ppm) με τον αντίστοιχο άνθρακα που είναι ο τριτοταγής άνθρακας  $\text{C}_2$  της ισοπροπυλαμίνης. Τα μεθυλικά πρωτόνια  $\text{H}_\text{B}$  του αμινοξέος  $\text{aib}^-$  (1.65 ppm) παρουσιάζουν συσχέτιση με τον αντίστοιχο μεθυλικό άνθρακα στα 29.5 ppm. Στην αρωματική περιοχή των ~7.00 με 8.00 ppm τα πρωτόνια  $\text{H}_\text{D}$ ,  $\text{H}_\text{E}$  και  $\text{H}_\text{F}$  της ομάδας  $\text{PPh}_3$  εμφανίζουν HSQC σήμα με τον αντίστοιχο πυρήνα άνθρακα. Δηλαδή, τα πρωτόνια  $\text{H}_\text{D}$  σχετίζονται στα 131.5 ppm με τον άνθρακα  $\text{C}_5$ , τα πρωτόνια  $\text{H}_\text{E}$  αποδίδουν HSQC σήμα με τον άνθρακα  $\text{C}_6$ , ενώ τα πρωτόνια  $\text{H}_\text{F}$  αλληλοεπιδρούν με τον άνθρακα  $\text{C}_7$ . Οι παραπάνω παρατηρήσεις καθώς

και η ανάθεση των σημάτων του φάσματος HSQC του συμπλόκου **12** συνοψίζονται στον πίνακα 4.21.



**Εικόνα 80.:** Δισδιάστατο φάσμα  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC NMR του συμπλόκου **12** σε διαλύτη  $\text{DCM-}d_2$ .

**Πίνακας 4.21.** Χημικές μετατοπίσεις  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  καθώς και ανάθεση των παρατηρούμενων σημάτων στο φάσμα ετεροπυρηνικής συσχέτισης 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC NMR του συμπλόκου **12** σε διαλύτη DCM- $d_2$ .

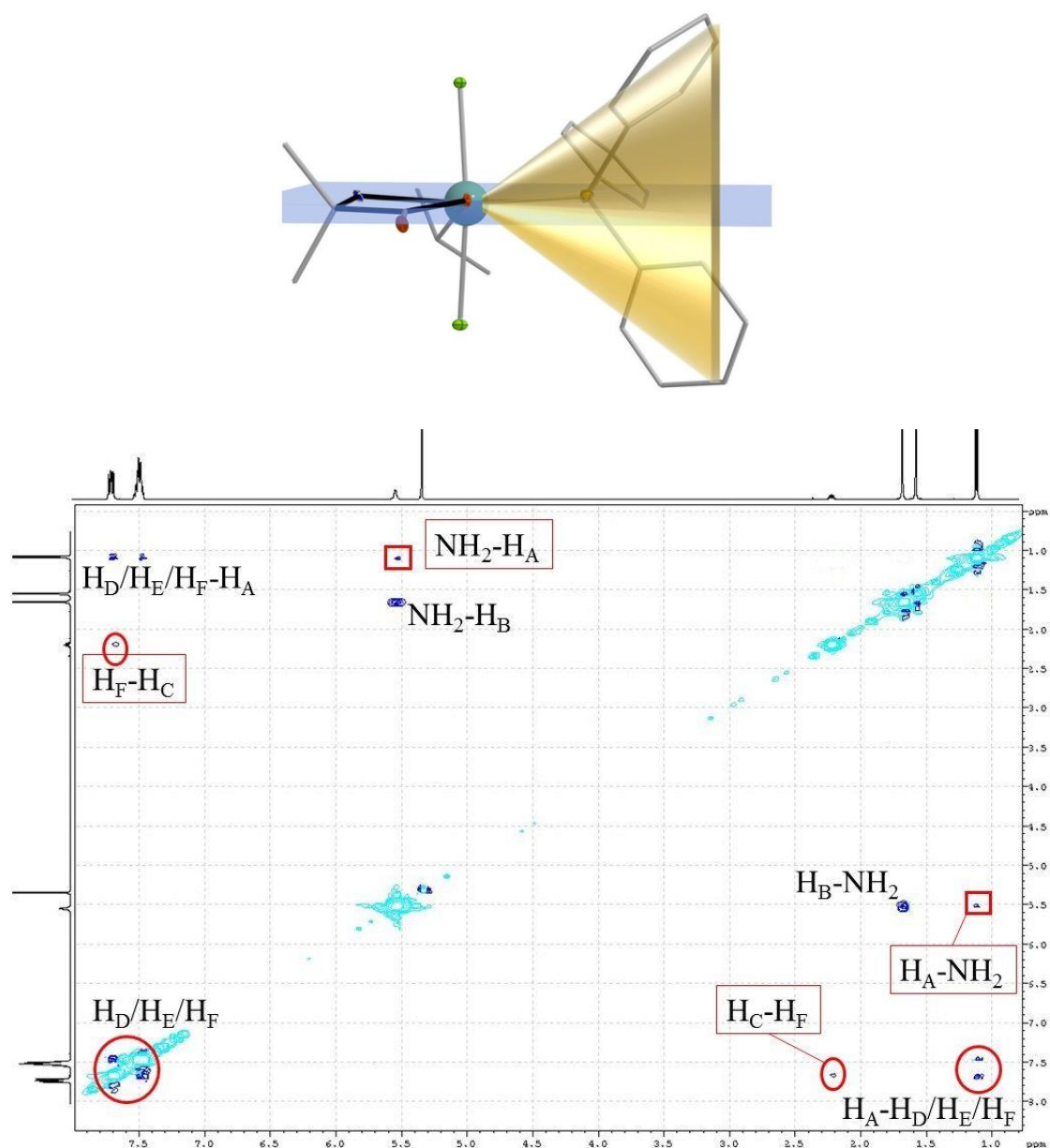
Μόριο	$^1\text{H}$ (ppm)	$^{13}\text{C}$ (ppm)	Ανάθεση
{NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sup>2-</sup>	1.09	17.7	C <sub>1</sub> -H <sub>A</sub>
		71.0	C <sub>2</sub> -H <sub>A</sub>
	2.20	71.0	C <sub>2</sub> -H <sub>C</sub>
aib <sup>-</sup>	1.66	29.5	C <sub>3</sub> -H <sub>B</sub>
PPh <sub>3</sub>	7.46	128.5	C <sub>6</sub> -H <sub>E</sub>
	7.49	131.4	C <sub>5</sub> -H <sub>D</sub>
	7.68	135.2	C <sub>7</sub> -H <sub>F</sub>

Η ανάλυση των μονοδιάστατων φασμάτων  $^1\text{H}$ -NMR και των δισδιάστατων ομοπυρηνικών και ετεροπυρηνικών φασμάτων NMR του συμπλόκου **12** έχουν επιβεβαιώσει πως οι υποκαταστάτες του Re(V) παρίστανται στο διάλυμα του συμπλόκου και επιπλέον πως τα μόρια του αμινοξέος και της ισοπροπυλαμίνης βρίσκονται στην πλήρως αποπρωτονιωμένη τους μορφή. Τα πειράματα  $^{31}\text{P}$ -NMR απέδειξαν πως η ομάδα PPh<sub>3</sub> παραμένει συναρμοσμένη στο μεταλλικό κέντρο έπειτα από τη διάλυση του συμπλόκου. Η διατήρηση της συναρμογής των υπόλοιπων υποκαταστατών και συνεπώς της δομής του συμπλόκου **12** σε διάλυμα, μπορεί να αποδειχθεί και με την ανίχνευση στερεοχημικών αλληλεπιδράσεων. Σύμφωνα με την κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου, ο αμινοξικός υποκαταστάτης συναρμόζεται στο μεταλλικό κέντρο από την αμινομάδα και ένα καρβόξο οξυγόνο με τέτοιο τρόπο ώστε το επίπεδο που ορίζει ο σχηματιζόμενος πενταμελής χηλικός δακτύλιος να

διχοτομεί τον κώνο της περιστρεφόμενης τριφαίνυλο-φωσφίνης (Εικόνα 81, πάνω). Εξ αιτίας της συγκεκριμένης διάταξης, οι μεθυλομάδες του  $\text{aib}^-$  βρίσκονται «κάτω» και «πάνω» από τον χηλικό δακτύλιο, αρκετά μακριά από την ομάδα  $\text{PPh}_3$ . Αντίθετα, οι μεθυλομάδες της ισοπροπυλαμίνης βρίσκονται σε σχεδόν κάθετη διάταξη σε σχέση με τον κώνο και κοντά στην  $\text{PPh}_3$ . Σε όρους NMR, η ανίχνευση διπολικής σύζευξης πυρήνων πρωτονίου μέσω χώρου ανάμεσα στην ισοπροπυλαμίνη και την ομάδα  $\text{PPh}_3$  σε συνδυασμό με την απουσία των αντίστοιχων συζεύξεων από τον αμινοξικό υποκαταστάτη, μπορεί να επιβεβαιώσει εάν διατηρείται η κρυσταλλική δομή μέσα στο διάλυμα. Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα NOESY ομοπυρηνικής σύζευξης πρωτονίων μέσω χώρου.

Σύμφωνα με το φάσμα NOESY του συμπλόκου **12** (Εικόνα 81, κάτω), παρατηρείται ισχυρή διπολική σύζευξη ανάμεσα στα μεθυλικά πρωτόνια  $\text{H}_\text{A}$  και τα αρωματικά πρωτόνια της  $\text{PPh}_3$  (7.42 και 7.68 ppm), ενώ μια ασθενέστερη σύζευξη παρατηρείται ανάμεσα στο μεθινικό πρωτόνιο  $\text{H}_\text{C}$  και το αρωματικό πρωτόνιο  $\text{H}_\text{D}$  (7.68 ppm). Οι συζεύξεις αυτές αποδεικνύουν ότι η  $\text{PPh}_3$  βρίσκεται κοντά στο χώρο με την ομάδα της ισοπροπυλαμίνης, όπως ακριβώς προβλέπεται από την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου. Επιπλέον, τα πρωτόνια της αμινομάδας  $\text{NH}_2$  (5.52 ppm) του υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$  εμφανίζουν ισχυρή NOE σύζευξη με τα μεθυλικά πρωτόνια  $\text{H}_\text{B}$  του αμινοξέος, επιβεβαιώνοντας επίσης την εγγύτητά τους στο χώρο στη δομή του συμπλόκου. Οι παραπάνω παρατηρήσεις καθώς και η ανάθεση των σημάτων του φάσματος NOESY του συμπλόκου **12** συνοψίζονται στον πίνακα 4.22.

Η απουσία συζεύξεων των πρωτονίων του αμινοξέος με τα αρωματικά πρωτόνια δεν συνεπάγεται αναγκαία τη διατήρηση της συναρμογής του  $\text{aib}^-$ . Η διάταξη του συμπλόκου σε υγρή μορφή επιβεβαιώνεται από την ανίχνευση των στερεοχημικών αλληλεπιδράσεων της ισοπροπυλαμίνης. Η σύζευξη μεταξύ των πρωτονίων  $\text{H}_\text{A}$  και  $\text{H}_\text{C}$  με τα φαινυλικά πρωτόνια επιβεβαιώνει τη συναρμογή και τη θέση της ισοπροπυλαμίνης, ενώ η σύζευξη των μεθυλικών πρωτονίων με την αμινομάδα του υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$  βεβαιώνει τη συναρμογή του αμινοξέος.

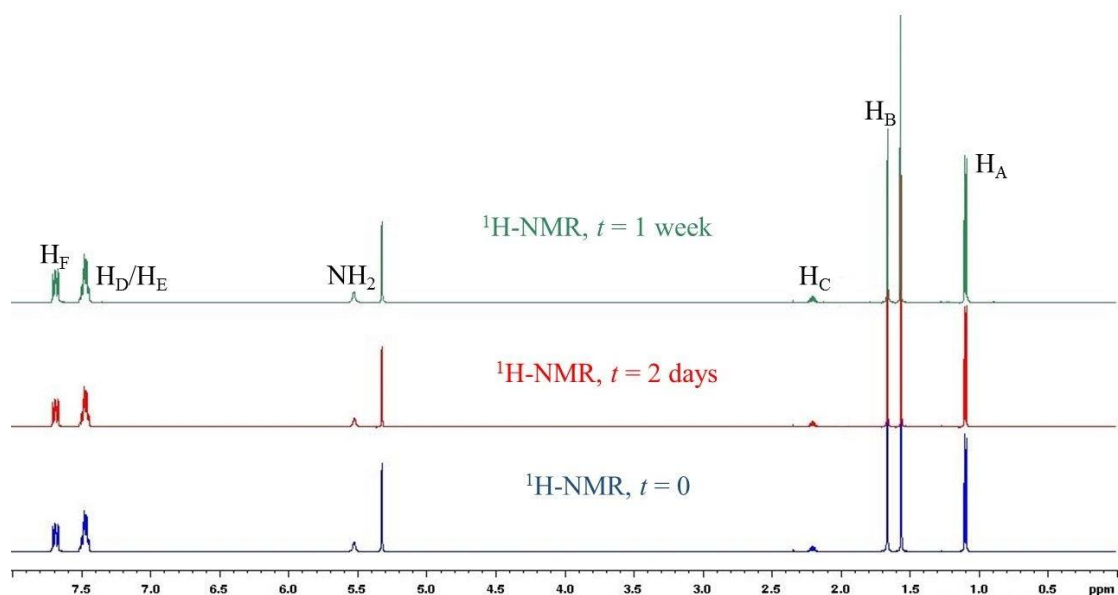


**Εικόνα 81.** (Πάνω) Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (**12**) όπου επισημαίνεται η διεύθυνση ανάμεσα στο επίπεδο που ορίζει ο χηλικός δακτύλιος του υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$  με το μεταλλικό κέντρο και τον “κώνο” που ορίζει η ομάδα  $\text{PPh}_3$ . Χρωματικός κώδικας:  $\text{Re}^{\text{III}}$  = γαλάζιο χρώμα,  $\text{Cl}^-$  = πράσινο χρώμα,  $\text{O}$  = κόκκινο χρώμα,  $\text{P}$  = πορτοκαλί χρώμα και  $\text{C}$  = γκρι χρώμα. (Κάτω) Το φάσμα 2D σύζευξης  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  μέσω χώρου και η ανάθεση των παρατηρούμενων NOESY σημάτων.

**Πίνακας 4.22.** Χημικές μετατοπίσεις  $^1\text{H}$ -NMR καθώς και ανάθεση των παρατηρούμενων σημάτων στο φάσμα ομοπυρηνικής συσχέτισης μέσω χώρου 2D-NOESY NMR του συμπλόκου **12**.

Μόριο	$^1\text{H}$ (ppm)	$^1\text{H}$ (ppm)	Ανάθεση
$\{\text{NCH}(\text{CH}_3)_2\}^{2-}$	1.09	5.52	$\text{H}_\text{A}-\text{NH}_2$
		7.42	$\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{D}/\text{H}_\text{E}$
		7.69	$\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{F}$
	2.20	7.69	$\text{H}_\text{C}-\text{H}_\text{F}$
$\text{aib}^-$	1.65	5.52	$\text{H}_\text{B}-\text{NH}_2$
	5.52	1.09	$\text{NH}_2-\text{H}_\text{A}$
		1.65	$\text{NH}_2-\text{H}_\text{B}$
$\text{PPh}_3$	7.42	1.09	$\text{H}_\text{D}/\text{H}_\text{E}-\text{H}_\text{A}$
	7.69	1.09	$\text{H}_\text{F}-\text{H}_\text{A}$
		2.20	$\text{H}_\text{F}-\text{H}_\text{C}$

Σύμφωνα με την ανάλυση του φάσματος NOESY η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης **12** διατηρείται μέσα σε διάλυμα  $\text{DCM}-d_2$ . Επιπρόσθετα, μετρήσεις  $^1\text{H}$ -NMR στο ίδιο δείγμα, μετά το πέρας δύο ημερών και μιας εβδομάδας αποδεικνύουν πως το σύμπλοκο **12**, παραμένει σταθερό σε διάλυμα DCM και δεν πραγματοποιείται κανένας μετασχηματισμός. Πέρα από την ποιοτική σύγκριση των φασμάτων στην εικόνα 82, παρατίθενται οι ολοκληρώσεις των κορυφών του κάθε φάσματος στον πίνακα 4.23.



**Εικόνα 82.** Συγκριτική παρουσίαση των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$  του ίδιου δείγματος συμπλόκου **12** αμέσως μετά την προετοιμασία του δείγματος ( $t = 0$ ), δύο ημέρες μετά ( $t = 2$  days) και με το πέρας μιας εβδομάδας ( $t = 1$  week).

**Πίνακας 4.23.** Συγκριτική παρουσίαση των ολοκληρώσεων των χαρακτηρισμένων κορυφών των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$  του ίδιου δείγματος συμπλόκου **12** αμέσως μετά την προετοιμασία του δείγματος ( $t = 0$ ), δύο ημέρες μετά ( $t = 2$  days) και με το πέρας μιας εβδομάδας ( $t = 1$  week).

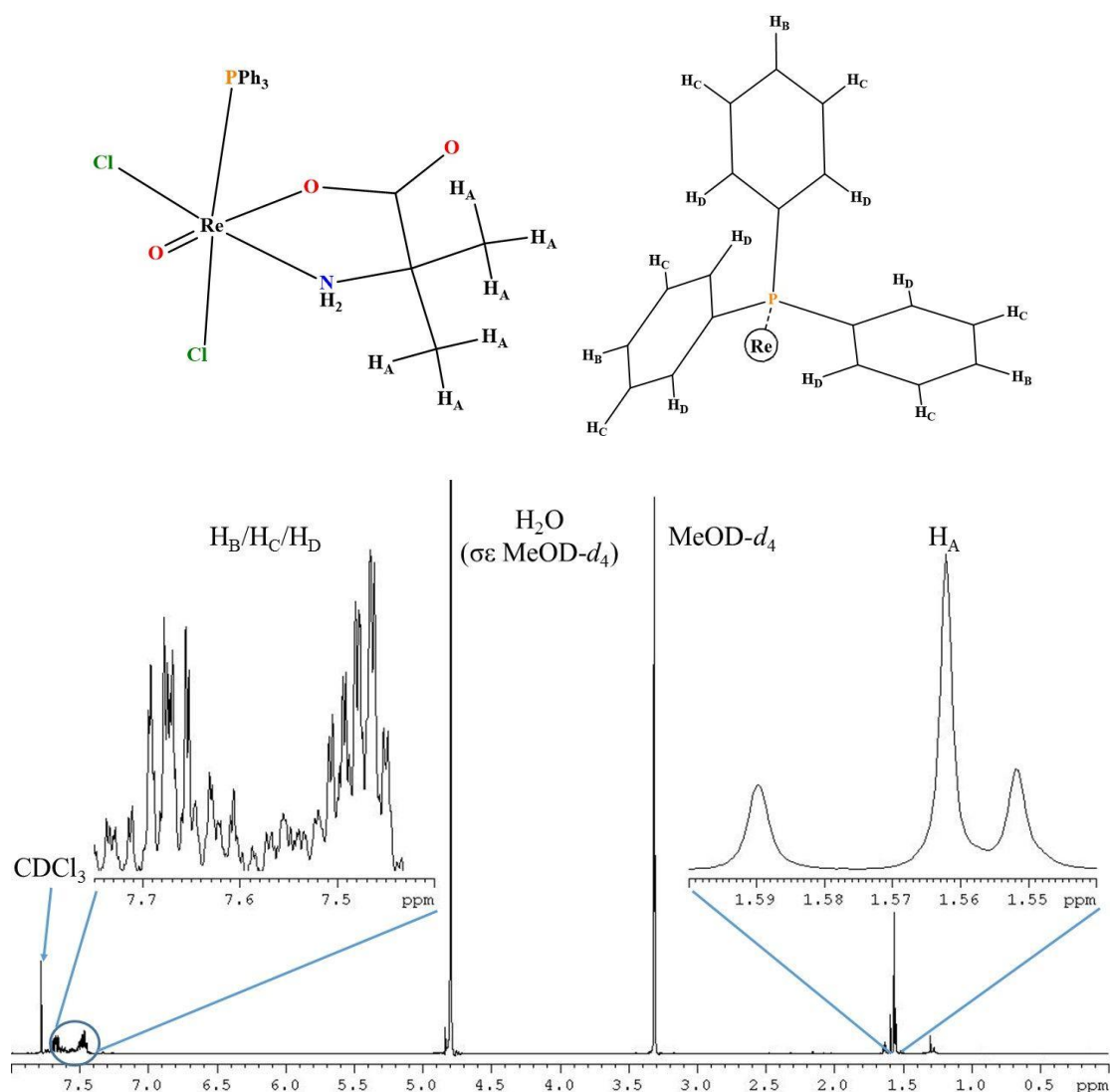
Μόριο	Ανάθεση	Ολοκληρώσεις		
		$t = 0$	$t = 1$ day	$t = 1$ week
$\{\text{NCH}(\text{CH}_3)_2\}^{2-}$	H <sub>A</sub>	5.8	6.0	5.9
	H <sub>C</sub>	0.96	1.0	0.95
aib <sup>-</sup>	H <sub>B</sub>	5.9	6.2	6.0
	NH <sub>2</sub>	1.9	2.1	1.9
PPh <sub>3</sub>	H <sub>D</sub> /H <sub>E</sub>	9.0	9.0	9.1
	H <sub>F</sub>	6.0	5.9	6.0

## 1. 2. $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$ (**7**)

Το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (**7**) παρουσιάζει τη μικρότερη διαλυτότητα σε κοινούς διαλύτες. Για την προετοιμασία του δείγματος NMR χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών  $\text{MeOD-}d_4$  και  $\text{CDCl}_3$  σε αναλογία 3 προς 1.

Σύμφωνα με την κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου **7** (Εικόνα 83, πάνω) αναμένονται τριών ειδών κορυφές πυρήνων  $^1\text{H}$ : i) μια απλή κορυφή από τα μεθυλικά πρωτόνια  $\text{H}_A$  του υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$ , ii) μια απλή κορυφή από τα πρωτόνια  $\text{NH}_2$  του αμινοξικού μορίου και iii) πολλαπλές κορυφές από τα αρωματικά πρωτόνια της τριφαίνυλο-φωσφίνης. Στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της ένωσης **7** (Εικόνα 83, κάτω), παρατηρούνται συνολικά οχτώ κορυφές, εκ των οποίων οι 6 χαρακτηρίστηκαν επιτυχώς. Αρχικά, η υψηλότερη κορυφή στα 4.80 ppm αποτελεί χαρακτηριστική κορυφή της υγρασίας του δείγματος όταν ο διαλύτης είναι δευτεριωμένη μεθανόλη. Η ιδιαίτερα υψηλή ένταση της συγκεκριμένης κορυφής πιθανά να οφείλεται στο γεγονός πως και ο δευτεριωμένος διαλύτης  $\text{MeOD-}d_4$  εμφανίζει κορυφή στα 4.78 ppm. Οι κορυφές στα 3.31 και 7.78 ppm αποτελούν χαρακτηριστικές κορυφές των διαλυτών  $\text{MeOD-}d_4$  και  $\text{CDCl}_3$  αντίστοιχα<sup>40</sup>. Επίσης, στην αρωματική περιοχή εντοπίζονται πολλαπλές κορυφές οι οποίες αποδίδονται στα πρωτόνια της ομάδας  $\text{PPh}_3$  (7.45 – 7.68 ppm). Στη μεθυλική περιοχή, εμφανίζονται αρκετές κορυφές και το πιο έντονο σήμα εντοπίζεται στα ~1.56 ppm. Σύμφωνα με την ανάλυση του συμπλόκου **12**, η κορυφή των μεθυλικών πρωτονίων του αμινοξέος παρουσιάζεται στα 1.65 ppm. Παρά το γεγονός πως ο δευτεριωμένος διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα NMR του συμπλόκου **12** ήταν  $\text{DCM-}d_2$ , η απόδοση της κορυφής στα 1.56 ppm του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  του συμπλόκου **7** στα μεθυλικά πρωτόνια του υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$ , στηρίζεται στο γεγονός πως και τα δύο σύμπλοκα αφορούν οκταεδρικές τριφαίνυλο-φωσφονικές μονοπυρηνικές ενώσεις του  $\text{Re(V)}$  όπου ο αμινοξικός υποκαταστάτης βρίσκεται στην αποπρωτονιωμένη του μορφή και συναρμόζεται με τον ίδιο τρόπο και στα δύο σύμπλοκα.

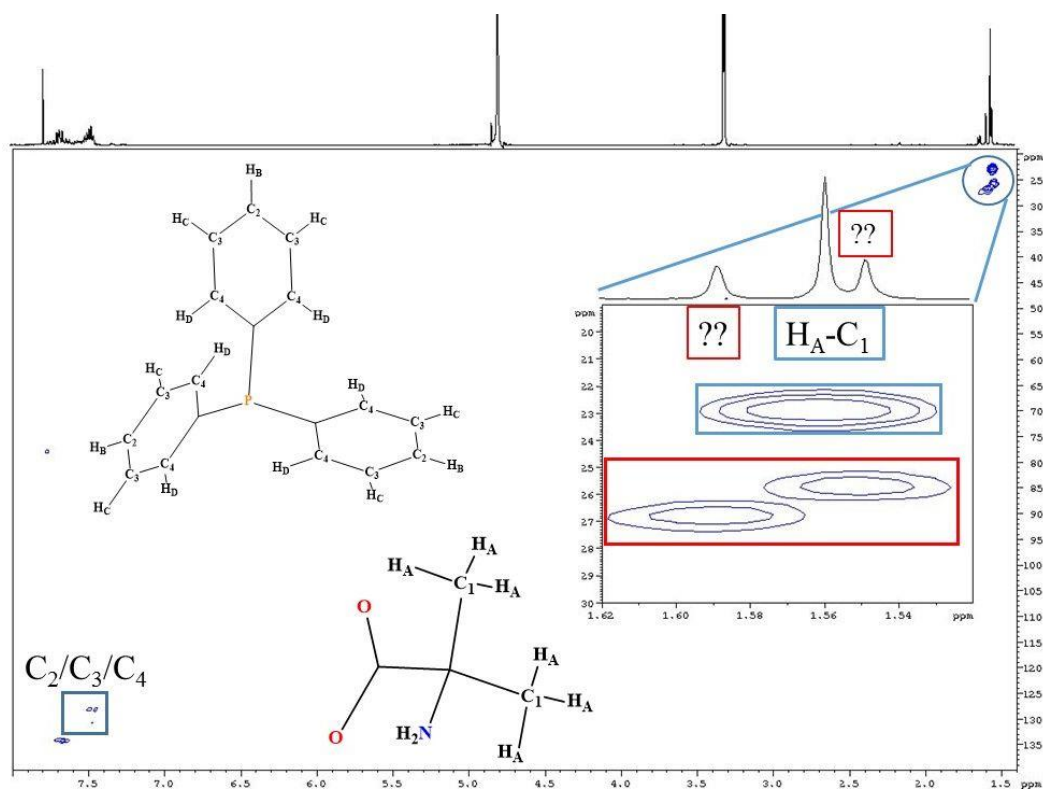




**Εικόνα 83.** (Πάνω) Σχηματική απεικόνιση και ονοματολογία των διαφορετικών πρωτονίων που αναμένεται να δώσουν σήμα σε μετρήσεις  $^1\text{H}$ -NMR για το σύμπλοκο **7**. (Κάτω) Το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR της ένωσης **7** σε μείγμα διαλυτών  $\text{MeOD-}d_4/\text{CDCl}_3$  και η ανάθεση των κορυφών στα αντίστοιχα πρωτόνια.

Ο αμινοξικός υποκαταστάτης λαμβάνει διαφορετική διεύθυνση στα σύμπλοκα **12** και **7**, με αποτέλεσμα στη μια περίπτωση τα μεθυλικά πρωτόνια να βρίσκονται μακριά από την ομάδα  $\text{PPh}_3$ , ενώ στο σύμπλοκο **7** το μόριο  $\text{aib}^-$  να βρίσκεται αρκετά πιο κοντά. Επιπρόσθετα, στο φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR της ένωσης **7** δεν εντοπίζονται τα πρωτόνια της αμινομάδας του υποκαταστάτη. Ως πρώτη προσπάθεια για τον εντοπισμό των αμινικών πρωτονίων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα δισδιάστατου ομοπυρηνικού  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NMR COSY (βλ. Κεφάλαιο 6 – Παράρτημα, Εικόνα 125) ώστε να ανιχνευθούν οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μεθυλικά πρωτόνια και τα πρωτόνια της ομάδας  $\text{NH}_2$ .

Ωστόσο, η αλληλεπίδραση αυτή δεν εμφανίστηκε στο φάσμα 2D COSY NMR, όπως ακριβώς και για το σύμπλοκο 12, με τις μόνες αλληλεπιδράσεις που εντοπίστηκαν στο φάσμα COSY της ένωσης **7** να αφορούν τα αρωματικά πρωτόνια της ομάδας PPh<sub>3</sub>. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ετεροπυρηνικής συσχέτισης κοντινής εμβέλειας HMQC (Εικόνα 84), όπου επιβεβαιώνονται οι συζεύξεις ανάμεσα στα αρωματικά πρωτόνια και τους φαινυλικούς άνθρακες της ομάδας PPh<sub>3</sub> και ανάμεσα στα μεθυλικά πρωτόνια του αμινοξέος στα 1.56 ppm τα οποία εμφανίζουν κορυφή στην μεθυλική περιοχή (22.8 ppm). Επιπρόσθετα, παρατηρούνται μη αναμενόμενες κορυφές ανάμεσα σε πρωτόνια στα 1.59 ppm με άνθρακα στα 26.8 ppm και σε πρωτόνια στα 1.55 ppm με άνθρακα στα 25.6 ppm, οι οποίες υποδηλώνουν την πιθανή παρουσία και μιας δεύτερης μορφής του υποκαταστάτη αϊθ στο σύμπλοκο σε διάλυμα.



**Εικόνα 84.** Δισδιάστατο φάσμα  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  HMQC του συμπλόκου **7**.

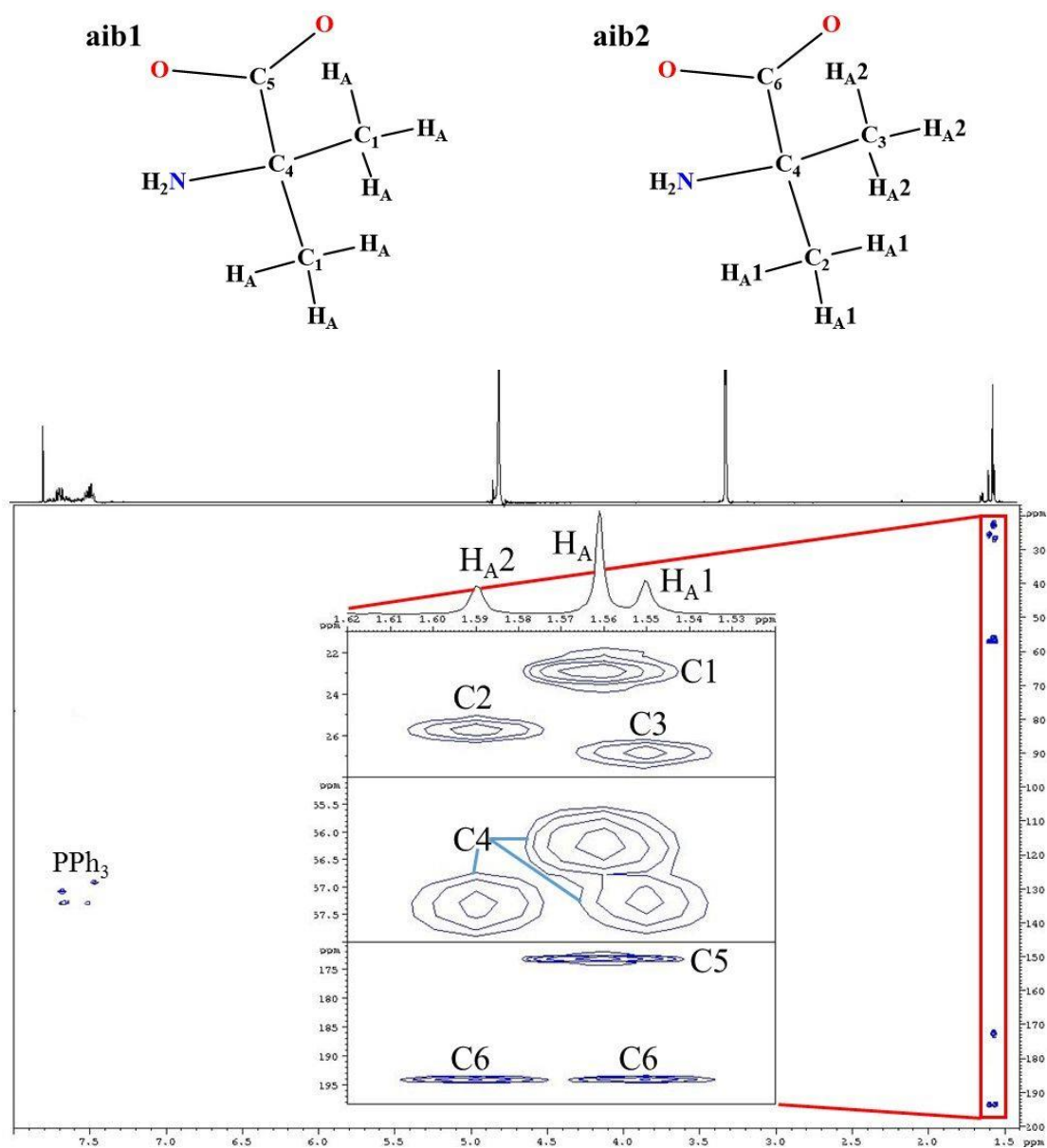
Σύμφωνα με την ανάθεση του  $^1\text{H}$ -NMR φάσματος του συμπλόκου **7**, η κορυφή στα 1.56 ppm ανατέθηκε στα πρωτόνια των μεθυλομάδων του αμινοξέων. Οι δύο συζεύξεις των 1.55 – 25.6 ppm και 1.59 – 26.8 ppm υποδεικνύουν πως τα συγκεκριμένα πρωτόνια ανήκουν σε μεθυλικούς άνθρακες. Για τη διερεύνηση της φύσης των πρωτονίων στα 1.55 και 1.59 ppm πραγματοποιήθηκαν πειράματα ετεροπυρηνικής συσχέτισης πυρήνων  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  μακρινής εμβέλειας.

Στο φάσμα HMBC του συμπλόκου **7** (Εικόνα 85, κάτω), επιβεβαιώνεται πως τα πρωτόνια  $H_A$  είναι τα μεθυλικά πρωτόνια του υποκαταστάτη  $aib^-$  καθώς εμφανίζουν σύζευξη με τεταρτοταγή άνθρακα στα 56.2 ppm και με καρβοξυλικό άνθρακα στα 174 ppm. Από την άλλη μεριά τα «άγνωστα» πρωτόνια στα 1.55 και 1.59 ppm εμφανίζουν κορυφές με μεθυλικούς άνθρακες στα 26.8 και 25.6 ppm αντίστοιχα και παρουσιάζουν αλληλεπίδραση με τεταρτοταγή άνθρακα στα 57 ppm και με καρβονυλικό άνθρακα στα 194 ppm. Η συμπεριφορά αυτή μας οδηγεί στα εξής συμπεράσματα: α) τα «άγνωστα» πρωτόνια ανήκουν στο ίδιο μόριο εφόσον εμφανίζουν τις ίδιες αλληλεπιδράσεις, β) τα «άγνωστα» πρωτόνια δεν είναι ισοδύναμα μεταξύ τους και γ) ο τεταρτοταγής άνθρακας στα 56.2 ppm αποτελεί έμμεση επιβεβαίωση της παρουσίας της αμινομάδας του υποκαταστάτη  $aib^-$  παρά το γεγονός πως δεν ανιχνεύτηκαν τα πρωτόνά της στο φάσμα  $^1H$ -NMR, αφού αυτή είναι η αναμενόμενη χημική μετατόπιση α-άνθρακα ως προς την αμινομάδα σε αμινοξέα<sup>41</sup>.

Το δεύτερο συμπέρασμα βασίζεται αφενός στο γεγονός πως τα «άγνωστα» πρωτόνια εμφανίζονται σε διαφορετικά ppm στο  $^1H$ -NMR φάσμα και αφετέρου στα αποτελέσματα των πειραμάτων HMQC και HMBC. Στο φάσμα HMQC ανιχνεύτηκαν οι μεθυλικοί άνθρακες στους οποίους ανήκουν τα πρωτόνια των 1.55 και 1.59 ppm, εξαιτίας των συζεύξεων 1.55 – 25.6 ppm και 1.59 – 26.8 ppm. Αντίθετα, στο φάσμα HMBC οι συζεύξεις αντιστράφηκαν ως 1.55 – 26.8 ppm και 1.59 – 25.6 ppm. Λαμβάνοντας υπόψη πως σε πειράματα HMBC παρατηρούνται ετεροπυρηνικές συζεύξεις  $^1H$ - $^{13}C$  δύο, τριών και σε ορισμένες περιπτώσεις τεσσάρων δεσμών, ενώ οι αλληλεπιδράσεις απευθείας συνδεδεμένων ετεροπυρήνων εξαλείφονται, τότε τα πρωτόνια των 1.56 και 1.59 ppm ανήκουν στο ίδιο μόριο και το καθένα δίνει HMBC σήμα με τον μεθυλικό άνθρακα του άλλου. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως τα «άγνωστα» πρωτόνια αλληλοεπιδρούν με τεταρτοταγή άνθρακα στα 57.3 ppm, όταν το αντίστοιχο σήμα των πρωτονίων  $H_A$  με τεταρτοταγή άνθρακα του μορίου  $aib^-$  εντοπίζεται στα 56.5 ppm (τα δύο σήματα έχουν διαφορά μόλις 0.8 ppm). Επίσης, τα «άγνωστα» πρωτόνια εμφανίζουν αλληλεπίδραση με καρβονυλικό άνθρακα στα 194 ppm, ενώ τα μεθυλικά  $H_A$  πρωτόνια του  $aib^-$  παρουσιάζουν κορυφή στα 174 ppm. Σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση, προτείνεται ότι τα «άγνωστα» και τα  $H_A$  μεθυλικά πρωτόνια πιθανώς ανήκουν σε δύο διαφορετικά είδη αμινοξικών υποκαταστατών  $aib^-$  (Εικόνα 81, πάνω). Στο είδος  $aib1$ , τα μεθυλικά πρωτόνια είναι ισοδύναμα μεταξύ τους, εμφανίζουν μια απλή κορυφή στα 1.56 ppm στο  $^1H$ -NMR και

αλληλοεπιδρούν με μεθυλικό άνθρακα στα 22.8 ppm σύμφωνα με το φάσμα HMQC. Αντίθετα, στο είδος aib2, τα μεθυλικά πρωτόνια δεν είναι ισοδύναμα μεταξύ τους, εμφανίζουν δύο απλές κορυφές στα 1.55 και 1.59 ppm και η ανάθεση αυτή επιβεβαιώνεται πλήρως από τα φάσματα HMQC και HMBC.

Τα δυο είδη, aib1 και aib2, εμφανίζουν τον  $\alpha$ -άνθρακα ο οποίος φέρει την αμινομάδα στα 56.2 και 57.0 ppm αντίστοιχα. Η διαφορά μόλις 0.8 ppm συνεπάγεται παρόμοια ηλεκτρονιακή πυκνότητα γύρω από τους τεταρτοταγείς άνθρακες κάθε είδους, άρα και παρόμοια φαινόμενα προστασίας-αποπροστασίας, με τον τεταρτοταγή άνθρακα του aib2 να είναι ελάχιστα πιο αποπροστατευμένος. Εφόσον το ηλεκτρονικό περιβάλλον του άνθρακα C4 δεν αλλάζει σημαντικά στα δύο είδη, η συναρμογή της αμινομάδας στο μεταλλικό κέντρο διατηρείται και η μετατόπιση κατά 0.8 ppm προέρχεται από κάποιον πιθανό μετασχηματισμό της καρβοξυλομάδας. Συγκρίνοντας τους καρβοξυλικούς άνθρακες των δύο αμινοξέων διαπιστώνουμε πως στην περίπτωση του aib1 ο καρβοξυλικός άνθρακας C5 εμφανίζεται στα 174 ppm, ενώ ο αντίστοιχος του είδους aib2 εμφανίζεται στα 194 ppm. Η διαφορά 20 ppm δεν συνεπάγεται απαραίτητα τη μη-συναρμογή της καρβοξυλομάδας. Ο υποκαταστάτης aib<sup>-</sup> κατά τη διδοντική συναρμογή του στο Re(V) δημιουργεί πενταμελή χηλικό δακτύλιο ο οποίος προσδίδει σταθερότητα στο σύμπλοκο. Επιπρόσθετα, η απομάκρυνση ενός μορίου αμινοξέος με φορτίο -1 από το σύμπλοκο **7**, θα σταθεροποιήσει το μεταλλικό κέντρο στην παραμαγνητική οξειδωτική βαθμίδα +4 ( $d^3$ ) αλλάζοντας δραστικά την εικόνα των NMR φασμάτων. Ειδικά το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του συμπλόκου, παρουσιάζει οξείες κορυφές. Μια αιτία που πιθανά να οδηγεί στο δεύτερο είδος υποκαταστάτη, aib2, όπου οι μεθυλομάδες είναι μη ισοδύναμες μεταξύ τους, είναι η ελάττωση της ισχύος συναρμογής της καρβοξυλικής ομάδας με το κεντρικό μέταλλο, που μπορεί να επηρεάζεται από το πλήθος των δεσμών υδρογόνου και των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στις οποίες εμπλέκεται η καρβοξυλομάδα, ή και από πιθανή μερική πρωτονίωσή της λόγω της παρουσίας υγρασίας στο διάλυμα. Όταν το πλήθος των αλληλεπιδράσεων της καρβόξυ ομάδας αυξάνεται τότε διαταράσσεται η ηλεκτρονιακή κατανομή στο μόριο και συνεπώς η επίδραση της κατανομής αυτής στους πυρήνες πρωτονίου των μεθυλομάδων. Επίσης, η διαταραχή αυτή σε συνδυασμό με την αποπροστασία που υφίσταται ο καρβοξυλικός άνθρακας λόγω της συναρμογής, δικαιολογεί την μετατόπιση της κορυφής του σε χαμηλότερα πεδία.



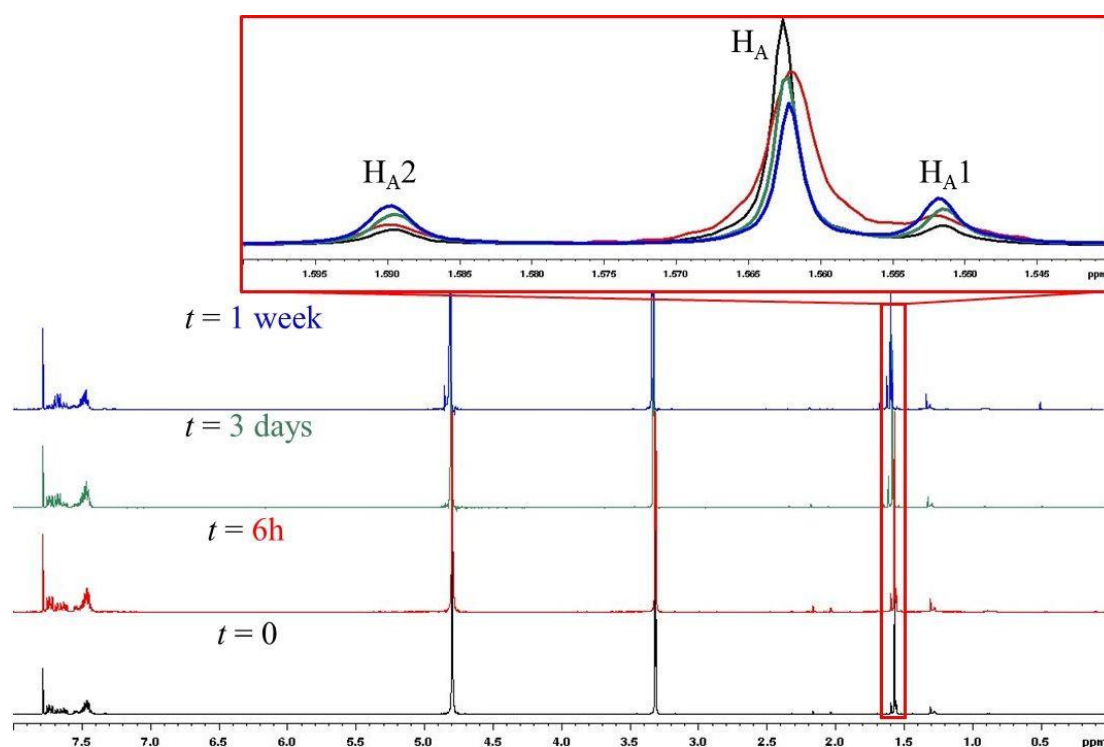
**Εικόνα 85.** Δισδιάστατο φάσμα  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  HMBC του συμπλόκου **7**.

**Πίνακας 4.24.** Ανάθεση των ανθράκων και των μεθυλικών πρωτονίων στα φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR, HMQC και HMBC, για τα δύο είδη του υποκαταστάτη aib<sup>-</sup>, με aib1 το είδος όπου τα μεθυλικά πρωτόνια είναι ισοδύναμα μεταξύ τους και aib2 το είδος με τα μη-ισοδύναμα μεθυλικά πρωτόνια.

<b>aib1</b>		
<b>Πυρήνες <math>^1\text{H}/^{13}\text{C}</math></b>	<b>ppm</b>	<b>Πείραμα</b>
H <sub>A</sub> /C1	1.56/22.8	HMQC
C4	56.2	HMBC
C5	174.0	HMBC
<b>aib2</b>		
H <sub>A1</sub> /C2	1.55/25.6	HMQC
H <sub>A2</sub> /C3	1.59/26.4	HMQC
C4	57.0	HMBC
C6	194.0	HMBC

Τα πειράματα NMR στο σύμπλοκο **7**, απέδειξαν πως κατά τη διάλυση του συμπλόκου, ο αμινοξικός υποκαταστάτης μεταβάλλεται από τη μορφή aib1 στη μορφή aib2. Μέσω πειραμάτων  $^1\text{H}$ -NMR στο ίδιο δείγμα και σε διαφορετικούς χρόνους, έγινε προσπάθεια ποιοτικής και ποσοτικής παρατήρησης της παραπάνω μετατροπής. Αρχικά, σε μόλις παρασκευασμένο δείγμα πραγματοποιήθηκε πείραμα  $^1\text{H}$ -NMR και στη συνέχεια διαδοχικά ανιχνεύτηκαν οι πιθανές αλληλεπιδράσεις τύπου COSY, HMQC και HMBC. Αμέσως μετά το πέρας των τεσσάρων μετρήσεων, πραγματοποιήθηκε άλλο ένα πείραμα  $^1\text{H}$ -NMR. Εν συνεχεία στο ίδιο δείγμα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις  $^1\text{H}$ -NMR τρεις ημέρες και μια εβδομάδα μετά την ολοκλήρωση της πρώτης σειράς πειραμάτων. Στην εικόνα 86 παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR με τη σειρά με την οποία ελήφθησαν και στον πίνακα 4.25 παρουσιάζεται η ποσοστιαία σύγκριση των ειδών aib1 και aib2 του υποκαταστάτη, η οποία προέκυψε από τις ολοκληρώσεις των κορυφών των μεθυλικών πρωτονίων στα 1.59, 1.56 και 1.55 ppm. Στο φρέσκο δείγμα του συμπλόκου φαίνεται να κυριαρχεί η μορφή του αμινοξέος όπου τα μεθυλικά πρωτόνια είναι ισοδύναμα μεταξύ τους (~88 %) η οποία διατηρείται για όσο χρόνο διήρκεσαν τα πρώτα 5 πειράματα μονοδιάστατου και δισδιάστατου NMR (~85 %). Με το πέρας τριών ημερών, έχει αυξηθεί σημαντικά το ποσοστό του δεύτερου

είδους του υποκαταστάτη, aib2, όπου οι μεθυλομάδες είναι μη ισοδύναμες, ενώ σε μια εβδομάδα φαίνεται πως τείνει να υπάρξει μια ισορροπία ανάμεσα στα δύο είδη με ποσοστά ~53 και ~47 % για το aib1 και aib2 αντίστοιχα. Η εικόνα αυτή είναι συμβατή με τη δημιουργία του aib2 μέσω αλληλεπίδρασης του συμπλόκου με κάποιο συστατικό του διαλύματος (πιθανότατα υγρασία) που οδηγεί σε μια δυναμική ισορροπία των δύο μορφών.



**Εικόνα 86.** Συγκριτική παρουσίαση των φασμάτων  $^1\text{H}$ -NMR του ίδιου δείγματος συμπλόκου **7** αμέσως μετά την προετοιμασία του δείγματος ( $t = 0$ ), με την ολοκλήρωση των πρώτων 5 πειραμάτων ( $t = 6\text{h}$ ), τρεις ημέρες μετά ( $t = 3\text{ days}$ ) και με το πέρας μιας εβδομάδας ( $t = 1\text{ week}$ ).

**Πίνακας 4.25.** Ποσοστιαία σύγκριση των ολοκληρώσεων των μεθυλικών πρωτονίων του αμινοξικού υποκαταστάτη στα δύο του είδη, aib1 και aib2, για τα φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR του ίδιου δείγματος συμπλόκου **7** σε διαφορετικούς χρόνους.

	1.59 ppm (H <sub>A2</sub> )	1.56 ppm (H <sub>A</sub> )	1.55 ppm (H <sub>A2</sub> )	aib1 (%)	aib2 (%)
Χρόνος	Ολοκληρώσεις				
$t = 0$	0.54	5.5	0.19	88.19	11.80
$t = 6\text{h}$	0.73	5.1	0.14	85.52	14.47
$t = 3$ μέρες	0.98	3.5	0.64	68.73	31.26
$t = 1$ εβδομάδα	1.5	2.9	1.1	52.64	47.35

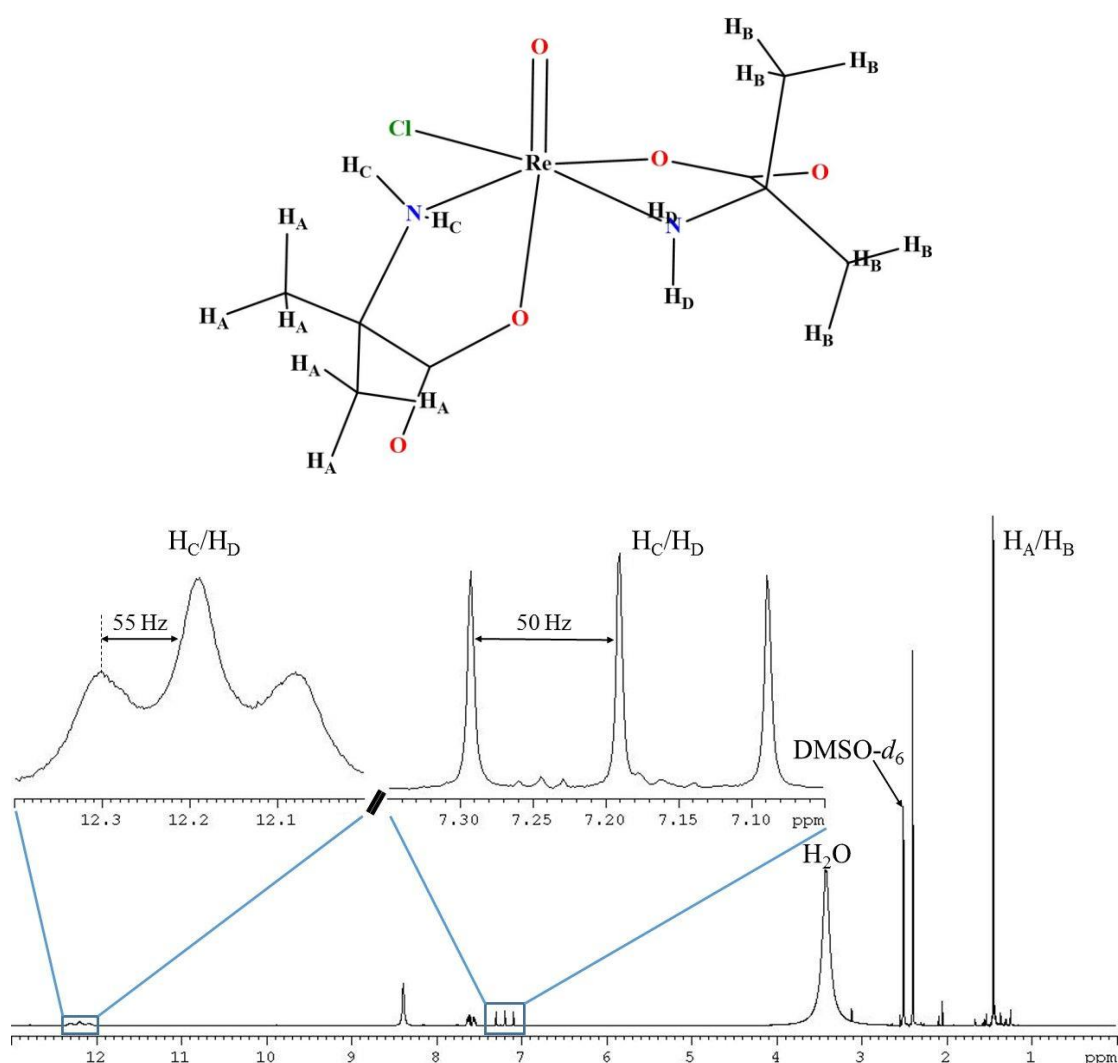
### 1. 3. $[\text{Re}^{\text{VOCl}}(\text{aib})_2]$ (**8**)

Το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{VOCl}}(\text{aib})_2]$  (**8**) εμφανίζει την υψηλότερη διαλυτότητα σε δευτερωμένο νερό  $\text{D}_2\text{O}$ . Παρά το γεγονός πως πραγματοποιήθηκε πλήρης χαρακτηρισμός του συμπλόκου σε διαλύτη  $\text{D}_2\text{O}$  μέσω πειραμάτων  $^1\text{H}$ -NMR, COSY και HMQC, στο πείραμα HMBC παρατηρήθηκαν μη αναμενόμενες κορυφές στην μεθυλική περιοχή. Αμέσως μετά την ολοκλήρωση των τεσσάρων πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε μέτρηση  $^1\text{H}$ -NMR όπου επιβεβαιώθηκε η κατάρρευση του συμπλόκου. Η ανάλυση των φασμάτων του συμπλόκου **8** σε διαλύτη  $\text{D}_2\text{O}$  παρατίθεται στο Κεφάλαιο 6, Παράρτημα – Υποκεφάλαιο A2.2. Όλες οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν σε δείγμα του συμπλόκου **8** σε διαλύτη  $\text{DMSO}-d_6$ .

Η ένωση  $[\text{Re}^{\text{VOCl}}(\text{aib})_2]$  (**8**) αποτελείται από δύο αποπρωτονιωμένους αμινοξικούς υποκαταστάτες,  $\text{aib}^-$ , οι οποίοι συναρμόζονται χηλικά στο μεταλλικό κέντρο και δύο τερματικά ιόντα,  $\text{O}^{2-}$  και  $\text{Cl}^-$  (Εικόνα 87, πάνω). Οι πυρήνες πρωτονίου του συμπλόκου **8** προέρχονται από τις μεθυλομάδες και τις αμινομάδες των υποκαταστατών  $\text{aib}^-$  και συνεπώς αναμένονται δύο σήματα στο μονοδιάστατο NMR πείραμα, με τη μορφή απλών κορυφών. Παρατηρώντας το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR (Εικόνα 87, κάτω) του συμπλόκου **8**, εντοπίζονται συνολικά οκτώ κορυφές εκ των οποίων οι πέντε χαρακτηρίστηκαν επιτυχώς. Στα υψηλότερα πεδία εντοπίζεται μια απλή κορυφή (1.46 ppm) η οποία αποδίδεται στα μεθυλικά πρωτόνια από τους δύο υποκαταστάτες  $\text{aib}^-$ , H<sub>A</sub> και H<sub>B</sub>. Παρά το γεγονός πως σε πιο άπολους διαλύτες, τα μεθυλικά πρωτόνια του αμινοξέος εμφανίζονται σε μεγαλύτερα ppm (1.56 ppm για το σύμπλοκο **7**, σε διαλύτη



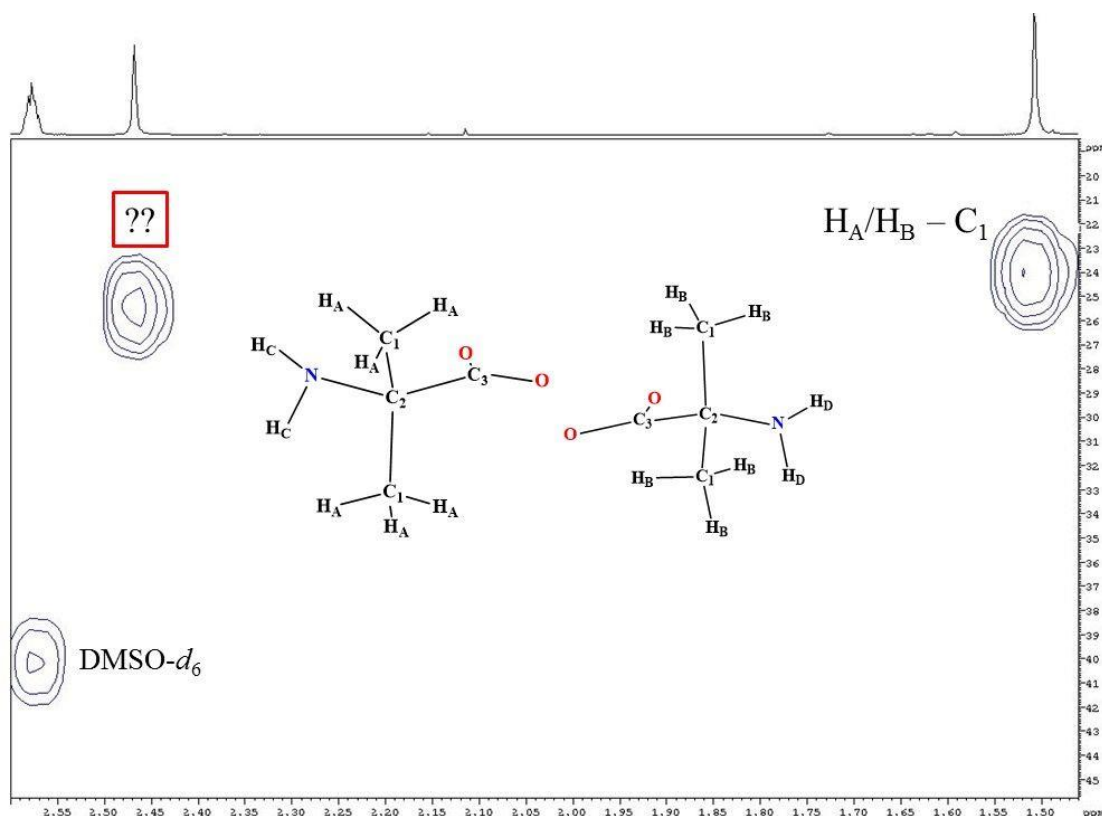
MeOD- $d_4$ / CDCl<sub>3</sub> και 1.65 ppm για το σύμπλοκο **12**, σε διαλύτη DCM- $d_2$ ), η απόδοση της κορυφής των 1.46 ppm στα μεθυλικά πρωτόνια βασίζεται στην παρατήρηση πως αλλάζοντας το δευτεριωμένο διαλύτη στον πολικό D<sub>2</sub>O η κορυφή των πρωτονίων εμφανίζεται στα 1.43 ppm (βλ. Κεφάλαιο 6 – A2). Οι κορυφές στα 2.52 και 3.43 ppm αποτελούν χαρακτηριστικά σήματα του διαλύτη DMSO- $d_6$  και της υγρασίας του δείγματος αντίστοιχα<sup>40</sup>. Οι τριπλές κορυφές στα 7.20 και 12.20 ppm πιθανά να προκύπτουν από τα πρωτόνια της αμινομάδας του υποκαταστάτη aib<sup>-</sup>. Η κορυφή των αμινικών πρωτονίων H<sub>C</sub> και H<sub>D</sub> εμφανίζεται ως τριπλή λόγω της σχάσης που προκαλεί ο πυρήνας <sup>14</sup>N ( $I = 1$ ). Η σχάση των κορυφών στα 7.20 και 12.20 ppm είναι 50 και 55 Hz αντίστοιχα (θεωρητική τιμή  $J(^1\text{H}-^{14}\text{N}) = 52 \text{ Hz}$ )<sup>42</sup> και η ολοκλήρωση των κορυφών δίνει συνολικά 4 πρωτόνια, όσα αρχικά αναμένονταν.



**Εικόνα 87.** (Πάνω) Σχηματική απεικόνιση και ονοματολογία των διαφορετικών πρωτονίων που αναμένεται να δώσουν σήμα σε μετρήσεις <sup>1</sup>H-NMR για το σύμπλοκο

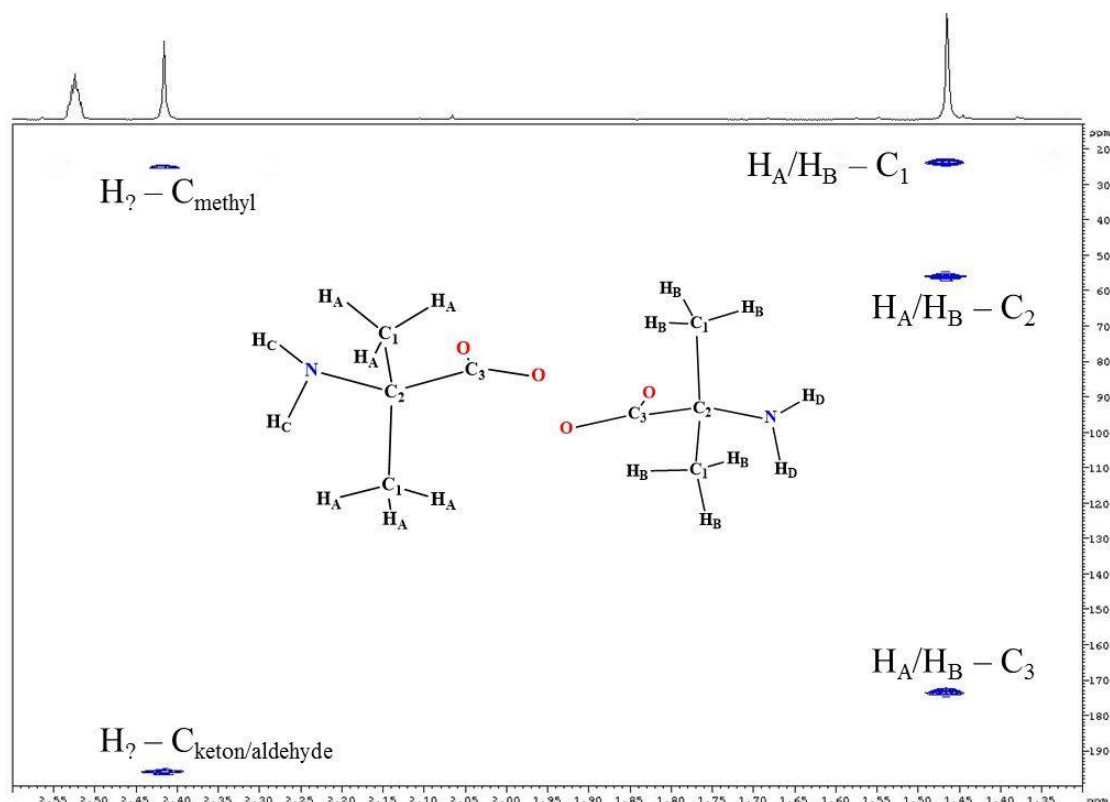
**8.** (Κάτω) Το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR της ένωσης **8** σε διαλύτη  $\text{DMSO}-d_6$  και η ανάθεση των κορυφών στα αντίστοιχα πρωτόνια.

Σύμφωνα με τη δομική ανάλυση του συμπλόκου **8** (βλ. Κεφάλαιο 4 – Υποκεφάλαιο B. 3.2) οι δύο υποκαταστάτες  $\text{aib}^-$  διευθετούνται κάθετα μεταξύ τους και με διαφορετικό περιβάλλον γύρω από τις αμινομάδες τους. Η έλλειψη συμμετρίας στο σύμπλοκο έχει ως αποτέλεσμα την ανομοιόμορφη κατανομή της ηλεκτρονιακής του πυκνότητας και συνεπώς διαφορετικά φαινόμενα προστασίας/ αποπροστασίας πάνω στις δύο αμινομάδες, δικαιολογώντας την απόσταση ανάμεσα στα σήματα των αμινικών πρωτονίων. Παρόλα αυτά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα NMR δύο διαστάσεων για τη διασταύρωση των κορυφών των αμινικών πρωτονίων και των σημάτων του φάσματος  $^1\text{H}$ -NMR. Στο πείραμα ομοπυρηνικής συσχέτισης πυρήνων πρωτονίου COSY, δεν εμφανίζονται σήματα εκτός-διαγωνίου (βλ. Κεφάλαιο 6 – Παράρτημα, Εικόνα 130). Αντίθετα, στο φάσμα ετεροπυρηνικής συσχέτισης  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  τύπου HMQC (Εικόνα 88), επιβεβαιώνεται πως η κορυφή στα 1.46 ppm, ανήκει σε μεθυλικά πρωτόνια, καθώς σχετίζονται με άνθρακα στα 24.1 ppm. Επίσης, εμφανίζονται οι HMQC αλληλεπιδράσεις του διαλύτη  $\text{DMSO}-d_6$ , όπου τα πρωτόνια των 2.52 ppm αλληλοεπιδρούν με άνθρακα στα 39 ppm<sup>40</sup> καθώς και HSQC αλληλεπίδραση από πρωτόνια στα 2.40 ppm με άνθρακα στην μεθυλική περιοχή (25.4 ppm).



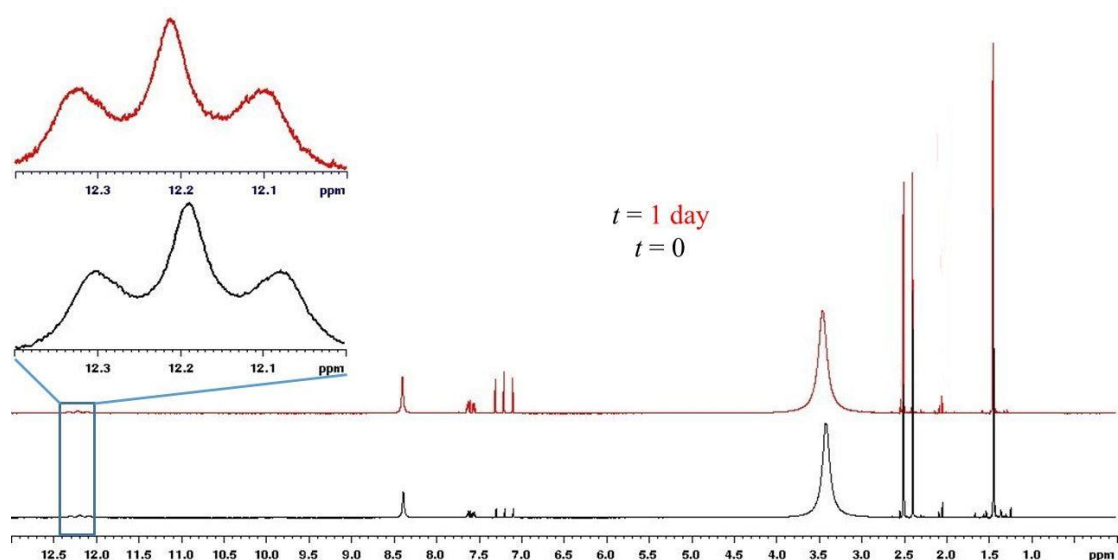
**Εικόνα 88.** Δισδιάστατο φάσμα  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  HMQC του συμπλόκου **8**.

Η ύπαρξη των αμινομάδων επιβεβαιώνεται από πειράματα ετεροπυρηνικής συσχέτισης  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  μακρινής εμβέλειας, όπου τα μεθυλικά πρωτόνια  $\text{H}_\text{A}/\text{H}_\text{B}$  εμφανίζουν τις αναμενόμενες HMBC αλληλεπιδράσεις με τεταρτοταγή άνθρακα ο οποίος φέρει αμινομάδα στα 57.2 ppm, με μεθυλικό άνθρακα στα 24.1 ppm και με καρβοξυλικό άνθρακα στα 174 ppm. Η παρατήρηση αυτή είναι σε πλήρη συμφωνία με τις αλληλεπιδράσεις που ανιχνεύτηκαν και στα προηγούμενα σύμπλοκα, **12** και **7** για τα μόρια υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$ . Τα πρωτόνια των 2.40 ppm, εμφανίζουν αλληλεπίδραση με μεθυλικό άνθρακα στα 24.1 ppm και με καρβονυλικό άνθρακα στα 196.7 ppm (Εικόνα 89). Παρόλο που τα συγκεκριμένα πρωτόνια εμφανίζουν HMBC αλληλεπίδραση με μεθυλικό άνθρακα (24.1 ppm), οι αλληλεπιδράσεις 2.40 – 24.1 ppm και 2.40 – 196.7 ppm δεν είναι δυνατό να ανήκουν σε ένα δεύτερο είδος αμινοξικού υποκαταστάτη, καθώς απουσιάζει πλήρως από το φάσμα HMBC η αλληλεπίδραση με τεταρτοταγή άνθρακα που φέρει αμινομάδα στην περιοχή 55-60 ppm. Η ανάλυση του φάσματος HMBC της ένωσης **8**, επιβεβαίωσε την ύπαρξη του συναρμοσμένου υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$  με τη μορφή που ορίζει η κρυσταλλογραφική δομή, όμως δεν κατέστη δυνατός ο χαρακτηρισμός των πρωτονίων στα 2.40 ppm.



**Εικόνα 89.** Δισδιάστατο φάσμα  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  HMBC του συμπλόκου **8**.

Όπως και στις περιπτώσεις των ενώσεων **12** και **7**, πραγματοποιήθηκε πείραμα μονοδιάστατου  $^1\text{H}$ -NMR σε φρέσκο δείγμα του συμπλόκου **8** και αμέσως μετά πραγματοποιήθηκαν διαδοχικά τα 2D πειράματα COSY, HSQC και HMBC. Το σύμπλοκο **8** είναι σταθερό σε διάλυμα DMSO, καθώς το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR παραμένει αμετάβλητο μια μέρα μετά την ολοκλήρωση των 2D πειραμάτων (Εικόνα 90). Στο πίνακα 4.26 παρατίθενται οι ολοκληρώσεις των χαρακτηρισμένων κορυφών και του σήματος των 2.40 ppm στα φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR φρέσκου δείγματος του συμπλοκου **8** και του ίδιου δείγματος μετά από μια ημέρα.



**Εικόνα 90.** Συγκριτική παρουσίαση των φασμάτων  $^1\text{H}$ -NMR του ίδιου δείγματος συμπλόκου **8** αμέσως μετά την προετοιμασία του δείγματος ( $t = 0$ ) και με το πέρας μιας ημέρας ( $t = 1 \text{ day}$ ).

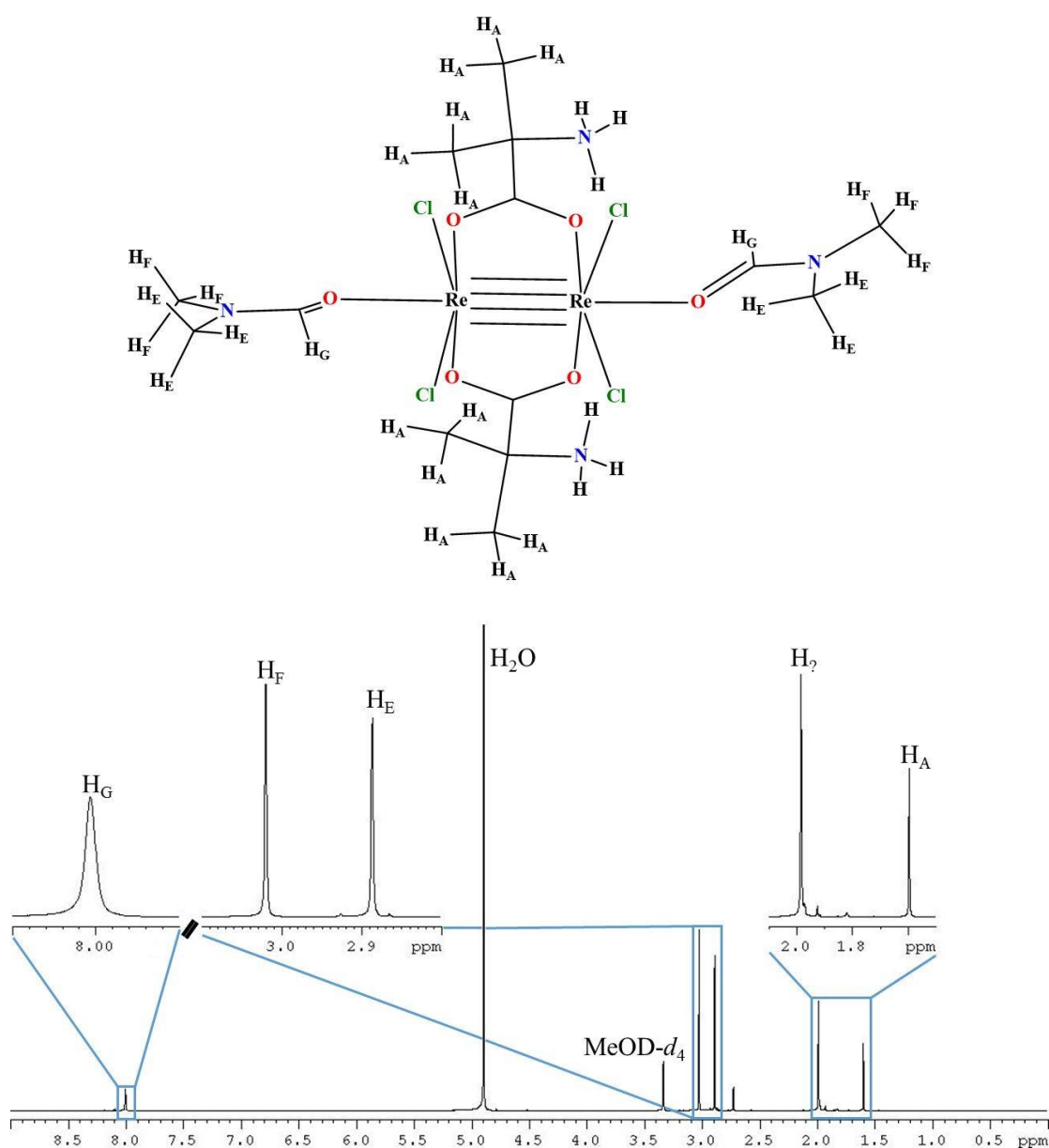
**Πίνακας 4.26.** Συνοπτική παρουσίαση των χημικών μετατοπίσεων και ολοκληρώσεων των σημάτων των υποκαταστατών  $\text{aib}^-$  και των πρωτονίων στα 2.40 ppm στο φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του ίδιου δείγματος συμπλόκου **8** σε διαφορετικούς χρόνους.

Μόριο	Ανάθεση	$\delta \text{ (ppm) } ^1\text{H}$	Ολοκληρώσεις	
			$t = 0$	$t = 1 \text{ day}$
$\text{aib}^-$	$\text{H}_\text{A}/ \text{H}_\text{B}$	1.46	11.9	11.6
	$\text{H}_\text{C}/ \text{H}_\text{D}$	7.20	1.30	3.16
	$\text{H}_\text{C}/ \text{H}_\text{D}$	12.2	2.72	1.21
	$\text{H}_?$	2.40	6.55	5.24

#### 1. 4. *cis*-[Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]·2Cl·3DMF (11·2Cl·3DMF)

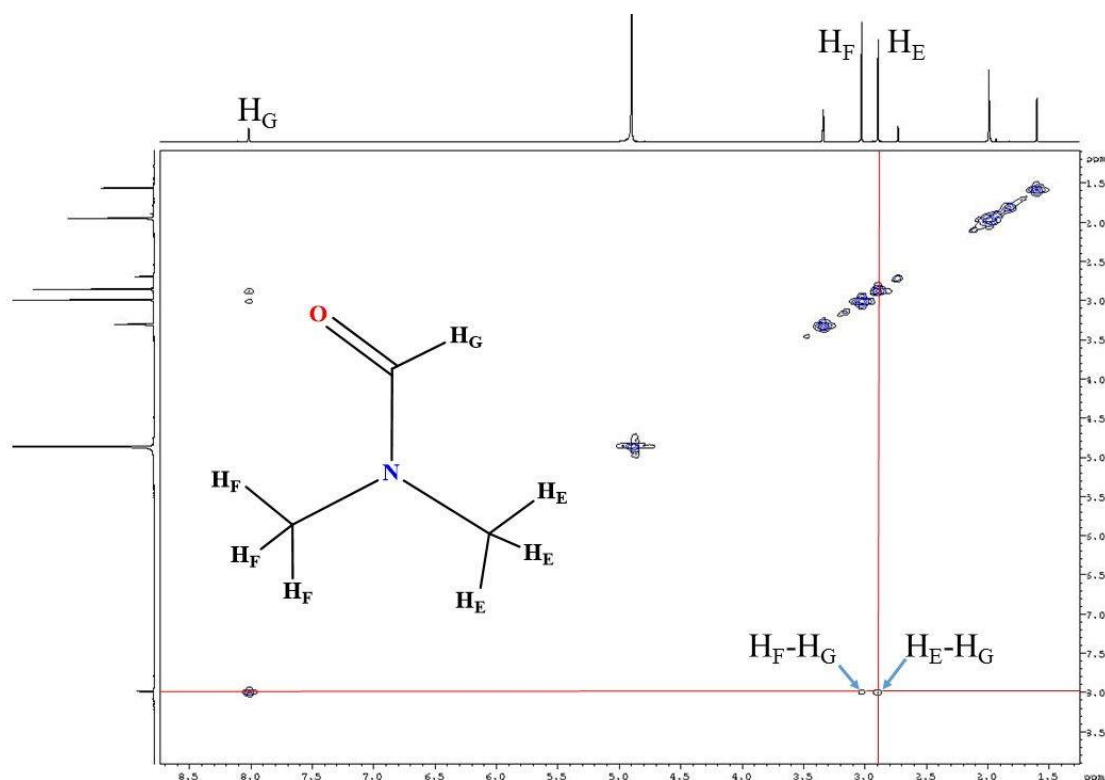
Το σύμπλοκο *cis*-[Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]·2Cl·3DMF (11·2Cl·3DMF) αποτελείται από δύο ιόντα Re(III) τα οποία αναπτύσσουν τετραπλό μεταλλικό δεσμό μεταξύ τους και επιπλέον συγκροτούνται από δύο διδοντικά μόρια αμινοξέος στην αμφιτεριονική μορφή. Τη συναρμογή κάθε μεταλλικού κέντρου συμπληρώνουν δύο τερματικά ιόντα Cl<sup>-</sup> και ένα τερματικό μόριο DMF (Εικόνα 91, πάνω). Σύμφωνα με τη δομή του συμπλόκου 11·2Cl·3DMF, οι αμινοξικοί υποκαταστάτες συναρμίζονται γεφυρωτικά στα δύο Re(III) από την καρβοξυλομάδα και λόγω της συμμετρίας του μορίου (C<sub>2h</sub>) μοιράζονται το ίδιο χημικό περιβάλλον, με αποτέλεσμα να είναι ισοδύναμοι μεταξύ τους. Το ίδιο ισχύει και για τα τερματικά μόρια DMF. Συνεπώς, στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του συμπλόκου, αναμένονται συνολικά πέντε σήματα πυρήνων πρωτονίου από τους υποκαταστάτες: δύο από τα μόρια του αμινοξέος -λόγω των μεθυλομάδων και των αμινομάδων- και τρία από τα μόρια DMF -λόγω των δύο διαφορετικών μεθυλομάδων και των πρωτονίων των τριτοταγών ανθράκων. Επίσης, πρέπει να ληφθούν υπόψιν τα συγκρυσταλλωμένα μόρια DMF τα οποία επίσης φέρουν ενεργούς στο φάσμα NMR πυρήνες <sup>1</sup>H. Τα σήματα των μη-συναρμοσμένων DMF πιθανά να διαφοροποιούνται από τα αντίστοιχα συναρμοσμένα μόρια διαμορφώνοντας το πλήθος των αναμενόμενων κορυφών του συμπλόκου σε 8. Στο πειραματικό φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του συμπλόκου 11·2Cl·3DMF σε διαλύτη MeOD-*d*<sub>4</sub> (Εικόνα 91, κάτω), παρατηρούνται συνολικά εννιά κορυφές και όλες χαρακτηρίστηκαν επιτυχώς έπειτα από τη συνολική ανάλυση των πειραμάτων NMR. Το ισχυρότερο σήμα του φάσματος προέρχεται από ίχνη υγρασίας παρόντα στο δευτεριωμένο διαλύτη (4.89 ppm), ενώ ο διαλύτης MeOD-*d*<sub>4</sub> εμφανίζεται στα 3.34 ppm όπως αναμένεται. Αντίστοιχα, τα σήματα στα 2.88, 3.10 και 8.00 ppm είναι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>40</sup> και αντιστοιχούν στα μεθυλικά πρωτόνια H<sub>E</sub>, H<sub>F</sub> και στο πρωτόνιο του τριτοταγούς άνθρακα, H<sub>G</sub>, των μη συναρμοσμένων μορίων DMF. Οι ολοκληρώσεις των κορυφών των πρωτονίων των ελεύθερων DMF (14.9 για τα H<sub>E</sub>, 13.6 για τα H<sub>F</sub> και 4.98 για τα H<sub>G</sub>) υποδηλώνουν πως τα δύο τερματικά συναρμοσμένα μόρια DMF ελευθερώνονται κατά τη διάλυση του συμπλόκου. Τέτοιου είδους μετασχηματισμοί παρατηρούνται συχνά σε σύμπλοκα τύπου [Re<sub>2</sub>(R-COO)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>(sol)<sub>0-2</sub>] (όπου R-COO = ο καρβοξυλάτο υποκαταστάτης, X = Cl<sup>-</sup> ή Br<sup>-</sup> και sol = μόρια διαλύτη). Ένας αποδοτικός τρόπος σύνθεσης διπυρηνικών συμπλόκων του ρηνίου με τετραπλό μεταλλικό δεσμό είναι η διάλυση ενός συμπλόκου [Re<sub>2</sub>(R-COO)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>(sol)<sub>0-2</sub>] ώστε να αντικατασταθούν τα τερματικά μόρια sol από τα

μόρια του διαλύτη<sup>43</sup>. Στην περίπτωση του συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF, τα συναρμοσμένα μόρια DMF πιθανά να ανταλλάσσονται με μόρια MeOD κατά τη διάλυση της ένωσης. Όσον αφορά τα μεθυλικά πρωτόνια των αμινοξικών υποκαταστατών, στα υψηλότερα πεδία παρατηρούνται δύο ισχυρές κορυφές στα 1.60 και 1.99 ppm. Στις μετρήσεις NMR του συμπλόκου **12**, όπου ο διαλύτης είναι επίσης MeOD-*d*<sub>4</sub>, τα μεθυλικά πρωτόνια του αμινοξέος εμφανίζονται στα 1.65 ppm και συνεπώς η κορυφή της ένωσης **11**·2Cl·3DMF των 1.60 ppm αποδίδεται στα πρωτόνια H<sub>A</sub> των υποκαταστατών Haib. Εφόσον τα δύο μόρια υποκαταστάτη είναι ισοδύναμα μεταξύ τους, δεν είναι δυνατή η ανάθεση του σήματος στα 1.99 ppm με τα μέχρι τώρα δεδομένα από το πείραμα <sup>1</sup>H-NMR. Επιπρόσθετα, απουσιάζουν τα σήματα των πρωτονιωμένων αμινομάδων των υποκαταστατών Haib.



**Εικόνα 91.** (Πάνω) Σχηματική απεικόνιση και ονοματολογία των διαφορετικών πρωτονίων που αναμένεται να δώσουν σήμα σε μετρήσεις  $^1\text{H}$ -NMR για το σύμπλοκο **11**·2Cl·3DMF. (Κάτω) Το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR της ένωσης **11**·2Cl·3DMF σε διαλύτη MeOD- $d_4$  και η ανάθεση των κορυφών στα αντίστοιχα πρωτόνια.

Για την ανάλυση των πρωτονίων στα 1.99 ppm και την ανίχνευση των αμινομάδων των υποκαταστατών Haib, πραγματοποιήθηκαν δισδιάστατα πειράματα ομοπυρηνικής και ετεροπυρηνικής συσχέτισης. Αρχικά, στο φάσμα COSY της ένωσης **11**·2Cl·3DMF, ανιχνεύονται μόνο οι ομοπυρηνικές συσχετίσεις των πρωτονίων των μορίων DMF (Εικόνα 92), όπου τα μεθυλικά πρωτόνια  $\text{H}_\text{E}$  και  $\text{H}_\text{F}$  στα 2.88 και 3.10 ppm αντίστοιχα, σχετίζονται με το πρωτόνιο του τριτοταγούς άνθρακα  $\text{H}_\text{G}$  στα 8.00 ppm.

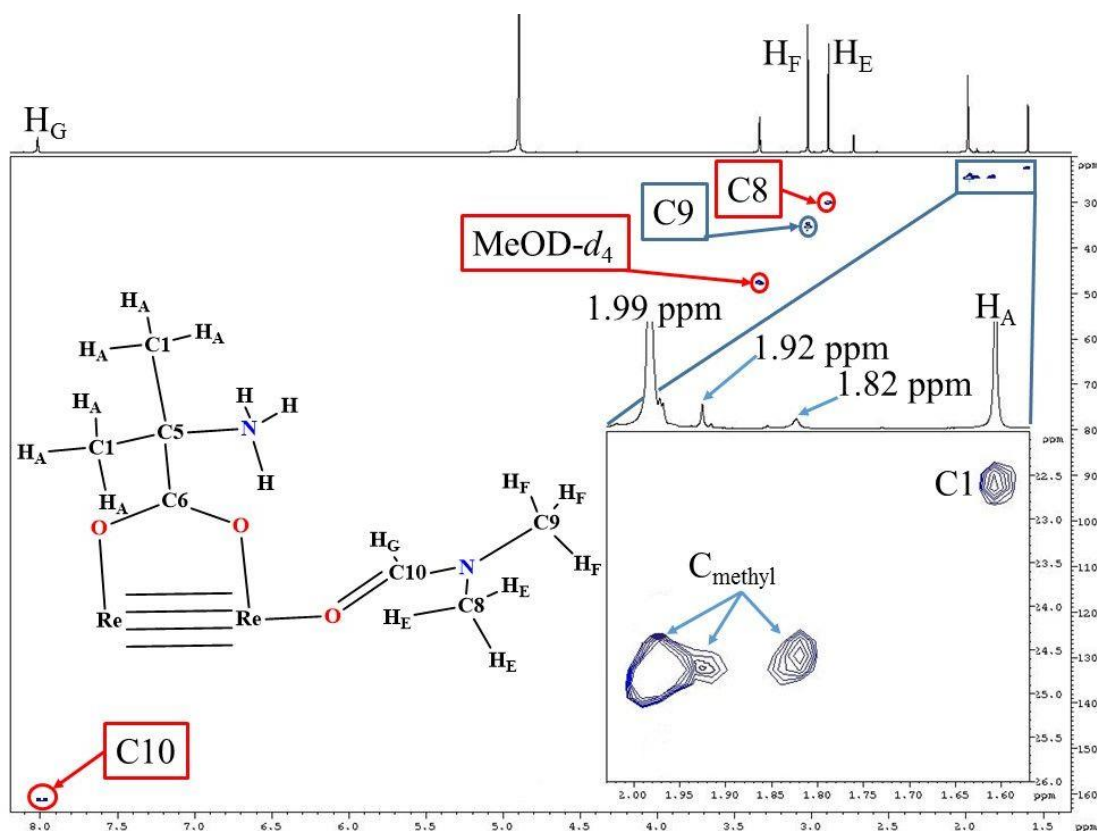


**Εικόνα 92.** Φάσμα  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY του συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF σε διαλύτη MeOD- $d_4$ .

Εφόσον δεν ανιχνεύτηκαν αλληλεπιδράσεις τύπου COSY από τα πρωτόνια των υποκαταστατών Haib, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ετεροπυρηνικής συσχέτισης πυρήνων  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  κοντινής εμβέλειας (Εικόνα 93). Αρχικά, ανιχνεύτηκαν οι αναμενόμενες αλληλεπιδράσεις που αφορούν τα μόρια DMF. Πιο συγκεκριμένα τα πρωτόνια  $\text{H}_\text{E}$  (2.88 ppm) και  $\text{H}_\text{F}$  (3.10 ppm) παρουσιάζουν αλληλεπίδραση με τους μεθυλικούς άνθρακες C8 (30.4 ppm) και C9 (35.7 ppm) αντίστοιχα, ενώ το πρωτόνιο



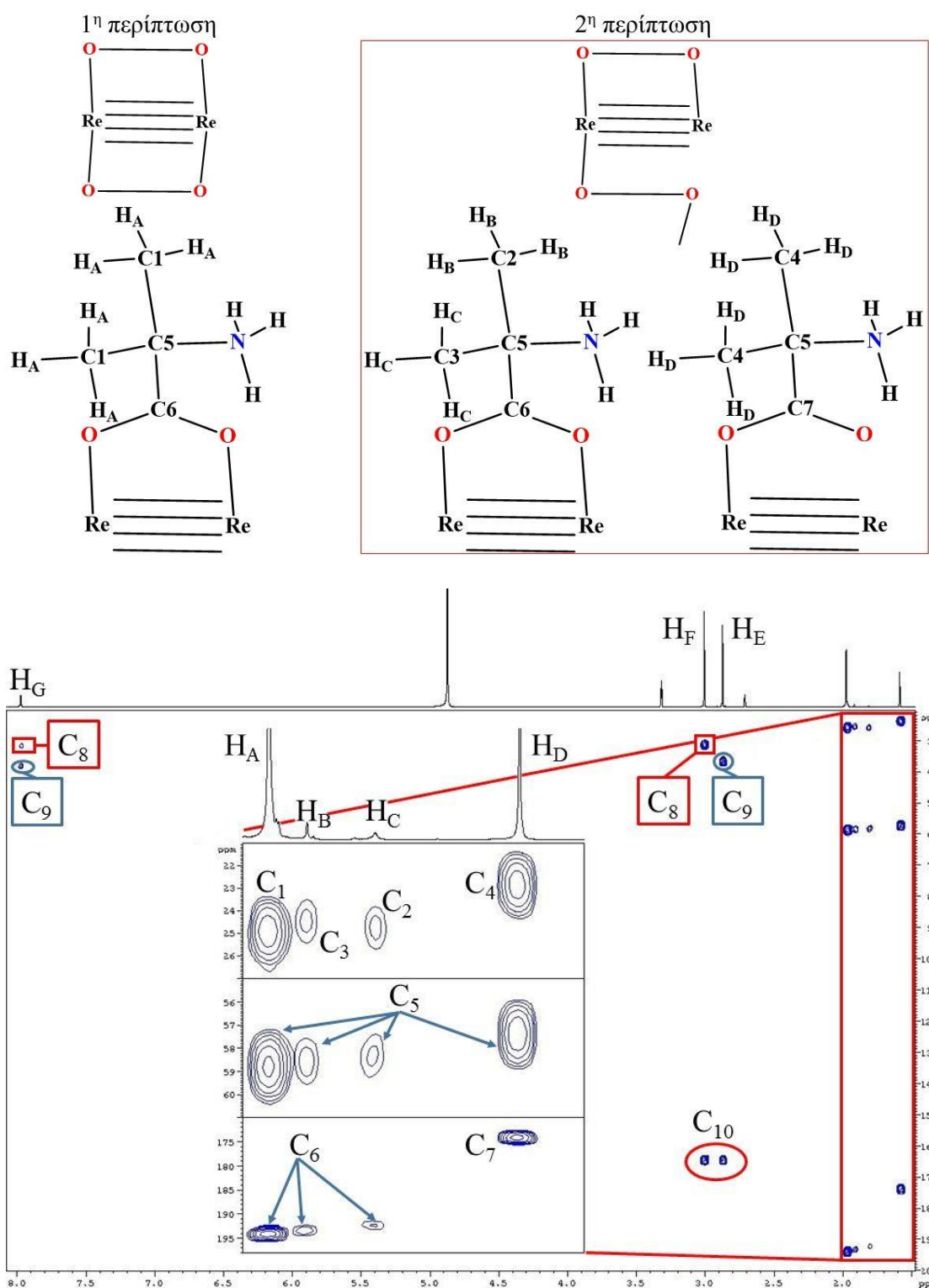
H<sub>G</sub> στα 8.00 ppm σχετίζεται με τον τριτοταγή άνθρακα C10 στα 164 ppm. Επιπλέον, τα πρωτόνια των 1.60 ppm σχετίζονται με άνθρακα στη μεθυλική περιοχή στα 22.7 ppm. Η HMQC αλληλεπίδραση 1.60 – 22.7 ppm αποδίδεται στα μεθυλικά πρωτόνια H<sub>A</sub> με τον άνθρακα στον οποίο ανήκουν, C1, καθώς η αντίστοιχη αλληλεπίδραση στο σύμπλοκο **7** (διαλύτης MeOD-*d*<sub>4</sub>/ CDCl<sub>3</sub>) εμφανίζεται στα 1.56 και 22.8 ppm. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τα πρωτόνια στα 1.99 ppm, τα οποία εμφανίζουν HMQC αλληλεπίδραση με μεθυλικό άνθρακα στα 24.8 ppm. Αξιοσημείωτο είναι πως παρατηρούνται αλληλοεπιδράσεις ανάμεσα σε πρωτόνια στα 1.92 ppm με το μεθυλικό άνθρακα των 24.8 ppm και σε πρωτόνια στα 1.82 ppm με άνθρακα στα 24.5 ppm. Οι κορυφές στα 1.82 και 1.92 αρχικά είχαν διαφύγει της προσοχής λόγω του αρκετά ασθενούς σήματος στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR.



**Εικόνα 93.** Δισδιάστατο φάσμα <sup>1</sup>H – <sup>13</sup>C HMQC του συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF.

Η παρουσία συνολικά τεσσάρων σημάτων από πυρήνες πρωτονίου στη μεθυλική περιοχή στο <sup>1</sup>H-NMR φάσμα της ένωσης **11**·2Cl·3DMF και το γεγονός πως τα τρία εξ αυτών εμφανίζουν παρόμοιες HSQC αλληλοεπιδράσεις, δυσκολεύουν την περαιτέρω ανάθεση. Για τη διερεύνηση της παραπάνω συμπεριφοράς πραγματοποιήθηκαν πειράματα ετεροπυρηνικής συσχέτισης <sup>1</sup>H – <sup>13</sup>C μακρινής εμβέλειας. Στο φάσμα

HMBC (Εικόνα 94, κάτω), παρατηρούνται τα αναμενόμενα σήματα για τα μόρια DMF και αλληλεπιδράσεις από τα 1.60, 1.82, 1.92 και 1.99 ppm με άνθρακα στα ~58 ppm (57.7 – 58.7 ppm). Από την ανάλυση των συμπλόκων **12**, **7** και **8** καθώς και από δεδομένα τις βιβλιογραφίας<sup>42</sup>, στα 57.7 ppm εμφανίζεται ο τεταρτοταγής άνθρακας του αμινοξικού υποκαταστάτη. Εφόσον και τα τέσσερα σήματα μεθυλικών πρωτονίων σχετίζονται με τον τεταρτοταγή άνθρακα του Haib, τότε οι δύο διδοντικοί υποκαταστάτες δεν είναι ισοδύναμοι μεταξύ τους. Επιπρόσθετα, τα διαφορετικά μεθυλικά πρωτόνια στην περιοχή 1.60 – 1.99 ppm εμφανίζουν το ίδιο μοτίβο HMBC αλληλεπιδράσεων: α) με μεθυλικό άνθρακα (1.60 – 22.7 ppm, 1.82 – 24.8 ppm, 1.92 – 24.5 ppm και 1.99 – 24.8 ppm), β) με τεταρτοταγή άνθρακα ο οποίος φέρει αμινομάδα (1.60/ 1.82/ 1.92/ 1.99 – ~57.7 ppm) και γ) με άνθρακα στα χαμηλότερα πεδία (1.60 – 174 ppm, 1.82/ 1.92/ 1.99 – 194 ppm). Οι κοινές HMBC συσχετίσεις, υποδεικνύουν την πιθανή ύπαρξη διαφορετικών ειδών αμινοξικών υποκαταστατών Haib στο δείγμα του συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF. Οποιαδήποτε αλλαγή στον τρόπο συναρμογής των αμινοξέων θα διαταράξει την ηλεκτρονιακή κατανομή στην ένωση, επιδρώντας στα φαινόμενα προστασίας-αποπροστασίας που υφίστανται οι ενεργοί στο NMR πυρήνες, με αποτέλεσμα να αυξάνει το πλήθος των σημάτων σε κάθε φάσμα. Το φάσμα HMBC του συμπλόκου, εξηγείται από ένα μοντέλο δύο περιπτώσεων το οποίο βασίζεται στην διαφορετική συναρμογή των αμινοξικών υποκαταστατών. Η πρώτη περίπτωση περιγράφει τη διδοντική συναρμογή των μορίων Haib όπως προτείνει η κρυσταλλογραφική δομή της ένωσης **11**·2Cl·3DMF, ενώ η δεύτερη περίπτωση περιγράφει την αλλαγή από διδοντική σε μονοδοντική συναρμογή ενός εκ των δύο υποκαταστατών (Εικόνα 94, πάνω).



**Εικόνα 94.** (Πάνω) Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών τρόπων συναρμογής των αμινοξικών υποκαταστατών H<sub>a</sub>ib σε διάλυμα MeOD-*d*<sub>4</sub> του συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF και η ονοματολογία των διαφορετικών πυρήνων <sup>1</sup>H και <sup>13</sup>C. (Κάτω) Δισδιάστατο φάσμα <sup>1</sup>H – <sup>13</sup>C HMBC του συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF.

Στην πρώτη περίπτωση, οι δύο υποκαταστάτες είναι ισοδύναμοι μεταξύ τους καθώς μοιράζονται το ίδιο χημικό περιβάλλον και συνεπώς υφίστανται ίδια φαινόμενα προστασίας-αποπροστασίας. Αναλύοντας τα δεδομένα των NMR πειραμάτων συνολικά, τα ισοδύναμα μεθυλικά πρωτόνια  $H_A$  εμφανίζονται στα 1.99 ppm, οι μεθυλικοί άνθρακες C1 στα 24.8 ppm, ο τεταρτοταγής άνθρακας C5 στα 58.5 ppm και ο καρβοξυλάτο άνθρακας C6 στα 194 ppm. Η συγκεκριμένη ανάθεση των σημάτων ενισχύεται από το γεγονός πως τα πρωτόνια των 1.99 ppm εμφανίζουν μόνο μια HMBC αλληλεπίδραση με μεθυλικό άνθρακα η οποία ταυτίζεται με την HSQC αλληλεπίδραση στα 24.8 ppm.

Στη δεύτερη περίπτωση, από τη στιγμή που ο ένας υποκαταστάτης έχει αλλάξει σε μονοδοντική συναρμογή, τότε διαταράσσεται η ηλεκτρονιακή κατανομή του συμπλόκου και παύουν τα δύο μόρια  $Haib$  να είναι ισοδύναμα. Συνεπώς δημιουργούνται δύο είδη αμινοξέων, τα  $Haib1$  και  $Haib2$ , με το  $Haib1$  να θεωρείται πως διατηρεί τη διδοντική συναρμογή. Στο είδος  $Haib1$  οι μεθυλομάδες δεν είναι ισοδύναμες καθώς πλέον έχει χαθεί η συμμετρία του συμπλόκου και δεν μοιράζονται το ίδιο χημικό περιβάλλον. Συνεπώς τα σήματα πυρήνων  $^1H$  και  $^{13}C$  δεν συμπίπτουν με τα σήματα που περιγράφονται στην πρώτη περίπτωση. Τα μεθυλικά πρωτόνια  $H_B$ ,  $H_C$  του  $Haib1$  εμφανίζονται στα 1.92 και 1.82 ppm αντίστοιχα. Τα  $H_B$  και  $H_C$  εμφανίζουν HMQC συσχέτιση με το μεθυλικό άνθρακα στον οποίο ανήκουν: 1.92 – 24.8 ppm και 1.82 – 24.5 ppm αντίστοιχα. Οι συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις αντιστρέφονται στο φάσμα HMBC (1.92 – 24.5 ppm και 1.82 – 24.8 ppm) και τα πρωτόνια  $H_B$ ,  $H_C$  μοιράζονται τις ίδιες HMBC συσχετίσεις, στα ~58 και ~194 ppm. Οι HMQC και HMBC αλληλεπιδράσεις αποδεικνύουν πως τα  $H_B$  και  $H_C$  πρωτόνια δεν είναι ισοδύναμα μεταξύ τους και ανήκουν στο ίδιο μόριο. Αντίθετα, στο μονοδοντικά συναρμοσμένο αμινοξύ  $Haib2$ , τα μεθυλικά πρωτόνια εμφανίζονται στα 1.60 ppm και είναι ισοδύναμα μεταξύ τους καθώς παρουσιάζουν HSQC και HMBC σήμα στα 22.7 ppm. Επιπλέον, τα πρωτόνια  $H_D$  παρουσιάζουν συσχέτιση τύπου HMBC με τεταρτοταγή άνθρακα στα 57.7 ppm και με καρβοξυλικό άνθρακα στα 174 ppm. Οι HMBC αλληλεπιδράσεις του υποκαταστάτη  $Haib2$  εμφανίζονται στην ίδια περιοχή με τα αντίστοιχα σήματα του συμπλόκου **7** (πρωτόνιο  $H_A$ : 1.56 – 22.8 ppm, 1.56 – 56.2 ppm και 1.56 – 174 ppm), όπου ο αμινοξικός υποκαταστάτης συναρμόζεται χηλικά στο μεταλλικό κέντρο χρησιμοποιώντας μόνον το ένα άτομο οξυγόνου της καρβοξυλάτο ομάδας, ενισχύοντας την παρούσα ανάθεση.

Η ανάλυση των HMBC πειραμάτων στα σύμπλοκα **7** και **8** απέδειξε πως στα 174 ppm εμφανίζεται ο άνθρακας της καρβοξυλάτο ομάδας του αμινοξικού υποκαταστάτη. Επιπρόσθετα, στα σύμπλοκα **7** και **8** η καρβοξυλάτο ομάδα συνεισφέρει στη συναρμογή του υποκαταστάτη μέσω ενός ατόμου οξυγόνου. Είναι εύκολα αντιληπτό, πως όταν η καρβοξυλάτο ομάδα συναρμοστεί στο μεταλλικό κέντρο χρησιμοποιώντας και τα δύο άτομα οξυγόνου, τότε θα επέλθει αποπροστασία του καρβοξυλάτο άνθρακα με αποτέλεσμα τη μετακίνηση του σήματος σε ppm μεγαλύτερα της τιμής 174. Για το λόγο αυτό, το σήμα στα 194 ppm αποδόθηκε στον καρβοξυλάτο άνθρακα C6 των υποκαταστατών Haib (περίπτωση πρώτη) και Haib1 (περίπτωση δεύτερη), όπου η καρβοξυλάτο ομάδα συναρμόζεται διδοντικά στο μεταλλικό κέντρο.

Το μοντέλο των δύο περιπτώσεων που αναπτύχθηκε παραπάνω, περιγράφει επιτυχώς όλα τα σήματα των μονοδιάστατων και δισδιάστατων πειραμάτων NMR του συμπλόκου *cis*-[Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>·2Cl·3DMF (**11**·2Cl·3DMF). Στον Πίνακα 4.27 παρουσιάζεται συνολικά η ανάθεση των σημάτων των διαφορετικών αμινοξικών υποκαταστατών.

**Πίνακας 4.27.** Ανάθεση των συσχετίσεων πυρήνων <sup>1</sup>H και <sup>13</sup>C στα φάσματα HMQC και HMBC, για τα είδη του υποκαταστάτη Haib στο μοντέλο των δύο περιπτώσεων (πρώτη περίπτωση: Haib και δεύτερη περίπτωση: Haib1 και Haib2).

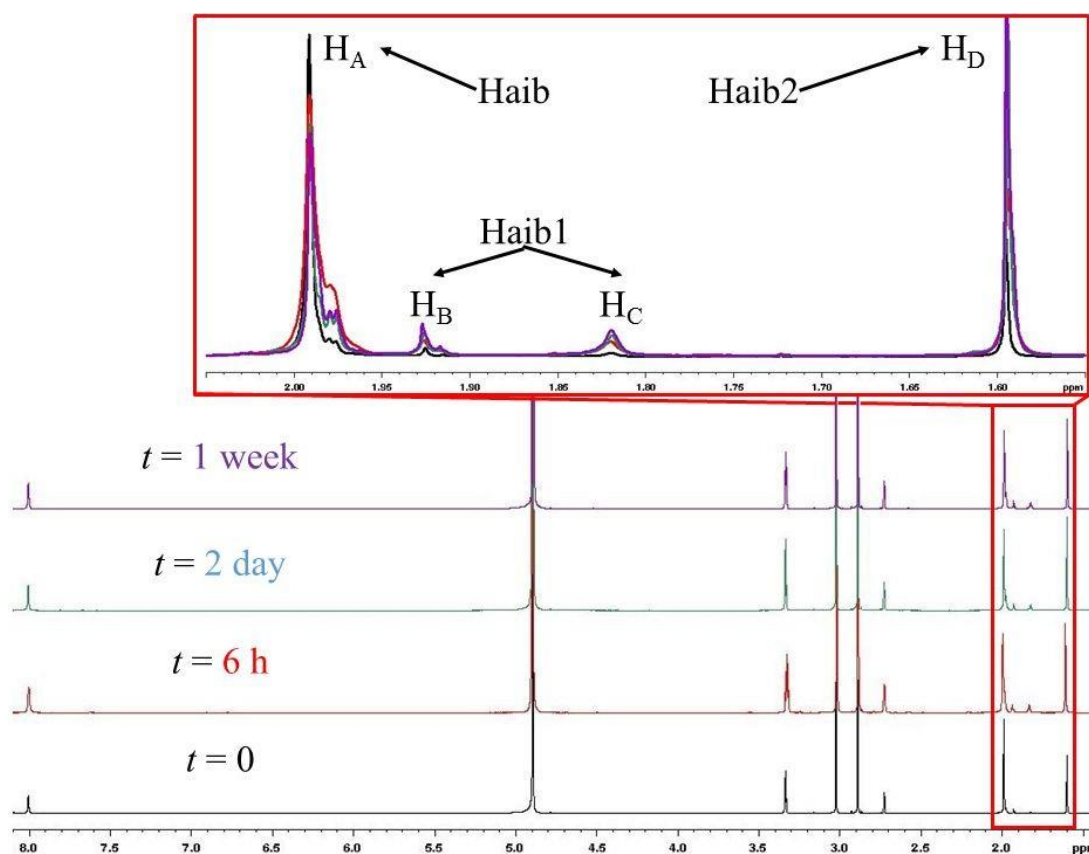
<b>1<sup>η</sup> περίπτωση:</b>		
<b>Haib</b>		
<b>Πυρήνας <sup>1</sup>H/ <sup>13</sup>C</b>	<b>ppm</b>	<b>Πείραμα</b>
H <sub>A</sub> /C1	1.99/24.8	HMQC
H <sub>A</sub> /C1	1.99/24.8	HMBC
H <sub>A</sub> /C5	1.99/58.7	HMBC
H <sub>A</sub> /C6	1.99/194	HMBC
<b>2<sup>η</sup> περίπτωση:</b>		
<b>Haib1</b>		
H <sub>B</sub> /C2	1.92/24.8	HMQC
H <sub>B</sub> /C3	1.92/24.5	HMBC
H <sub>C</sub> /C3	1.82/24.5	HMQC
H <sub>C</sub> /C2	1.82/24.8	HMBC
H <sub>B</sub> /C5	1.90/58.7	HMBC

H <sub>C</sub> /C5	1.82/58.7	HMBC
H <sub>B</sub> /C6	1.90/193.6	HMBC
H <sub>C</sub> /C6	1.82/193.6	HMBC
<b>Haib2</b>		
H <sub>D</sub> /C4	1.60/22.7	HMQC
H <sub>D</sub> /C4	1.60/22.7	HMBC
H <sub>D</sub> /C5	1.60/57.7	HMBC
H <sub>D</sub> /C7	1.60/174	HMBC

Στα πειράματα NMR του συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF, παρατηρείται μετάβαση από τη δομή που ορίζει η κρυσταλλογραφική δομή –με δύο αμφιτεριονικά μόρια αμινοξέος Haib να συναρμόζονται διδοντικά στο μεταλλικό κέντρο από την καρβοξυλάτο ομάδα– σε διάταξη όπου ο ένας υποκαταστάτης συναρμόζεται μονοδοντικά από την καρβοξυλάτο ομάδα, ενώ ο άλλος υποκαταστατάτης διατηρεί τη συναρμογή του αμετάβλητη. Σε μια προσπάθεια ποιοτικής και ποσοτικής παρατήρησης της παραπάνω μετατροπής, πραγματοποιήθηκαν πειράματα <sup>1</sup>H-NMR στο ίδιο δείγμα του συμπλόκου σε διαφορετικούς χρόνους. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με την εξής σειρά: i) <sup>1</sup>H-NMR σε φρέσκο δείγμα του συμπλόκου, ii) όλα τα δισδιάστατα πειράματα (COSY, HMQC, HMBC), iii) <sup>1</sup>H-NMR αμέσως μετά την ολοκλήρωση των 2D μετρήσεων, iv) <sup>1</sup>H-NMR στο ίδιο δείγμα, με το πέρας 2 ημερών και v) <sup>1</sup>H-NMR στο ίδιο δείγμα, με το πέρας μιας εβδομάδας από την ημέρα παρασκευής του δείγματος. Στην εικόνα 95 παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR με τη σειρά με την οποία ελήφθησαν και στον πίνακα 4.28 παρουσιάζεται η ποσοστιαία σύγκριση των ειδών Haib, Haib1 και Haib2 του υποκαταστάτη, η οποία προέκυψε από τις ολοκληρώσεις των κορυφών των μεθυλικών πρωτονίων στα 1.99, 1.92, 1.82 και 1.60 ppm. Παρατηρώντας τα στοιχεία του πίνακα, διαφαίνεται πως ένα εκ των δύο αμινοξέων αλλάζει από διδοντικό σε μονοδοντικό τρόπο συναρμογής κατά τη διάλυση του συμπλόκου και η μετατροπή αυτή εντείνεται με το πέρασμα του χρόνου. Στο φρέσκο δείγμα το είδος Haib όπου οι υποκαταστάτες λαμβάνουν την διάταξη που ορίζει η κρυσταλλογραφική δομή και είναι ισοδύναμοι μεταξύ τους, κυριαρχεί στο διάλυμα, με ποσοστό 66.6 %, ενώ τα μονοδοντικά είδη, Haib2, ανέρχονται σε 28.1 %. Έπειτα από έξι ώρες, περισσότερα μόρια αμινοξικού υποκαταστάτη υιοθετούν μονοδοντικό τρόπο συναρμογής (Haib2 =

33.5%) και το σύστημα δείχνει να παραμένει σταθερό, καθώς δεν παρατηρείται περαιτέρω μεταβολή ακόμα και με το πέρας μιας εβδομάδας ( $H_{aib2} = 34.1 \%$ ).

Τα πειράματα  $^1H$ -NMR στο ίδιο δείγμα του συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF σε διαφορετικούς χρόνους επιτρέπουν την ποιοτική και ποσοτική παρατήρηση των μεταβολών που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάλυση της ένωσης και ταυτόχρονα αποδεικνύουν πως η δομή του συμπλόκου διατηρείται. Η μελέτη του συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF με φασματοσκοπία NMR, είναι εφικτή εξ αιτίας του τετραπλού μεταλλικού δεσμού ανάμεσα στα δύο κατιόντα ρηνίου. Στα δύο παραμαγνητικά μεταλλικά κέντρα τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια ( $Re(III) d^4$ ) συζεύγνυνται ώστε να επιτευχθεί ο υβριδισμός  $\sigma^2\pi^4\delta^2$ . Ο διαμαγνητικός χαρακτήρας του τετραπλού μεταλλικού δεσμού αφενός επιτρέπει την ανάλυση του συμπλόκου μέσω της τεχνικής NMR, αφετέρου αποτελεί έμμεση ένδειξη πως το σύμπλοκο διατηρεί τη δομή του σε διάλυμα. Σε περίπτωση που το σύμπλοκο διασπαστεί σε θραύσματα στο διάλυμα, τότε τα παραμαγνητικά κέντρα  $Re(III)$  θα αναμενόταν να αλλάξουν δραστικά τα φάσματα NMR της ένωσης. Αντίθετα, ακόμα και με το πέρας μιας εβδομάδας το φάσμα  $^1H$ -NMR χαρακτηρίζεται από οξείες κορυφές και είναι δυνατή τόσο η ανάθεση των παρατηρούμενων σημάτων όσο και η σύγκριση των ληφθέντων φασμάτων μεταξύ τους.



**Εικόνα 95.** Συγκριτική παρουσίαση των φασμάτων  $^1\text{H}$ -NMR του ίδιου δείγματος συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF αμέσως μετά την προετοιμασία του δείγματος ( $t = 0$ ), με την ολοκλήρωση των πρώτων 4 πειραμάτων ( $t = 6\text{h}$ ), δύο ημέρες μετά ( $t = 2\text{ days}$ ) και με το πέρας μιας εβδομάδας ( $t = 1\text{ week}$ ).

**Πίνακας 4.28.** Ποσοστιαία σύγκριση των ολοκληρώσεων των μεθυλικών πρωτονίων του αμινοξικού υποκαταστάτη στα δύο του είδη, aib1 και aib2, για τα φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR του ίδιου δείγματος συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF σε διαφορετικούς χρόνους.

	1.99 ppm (H <sub>A</sub> )	1.92, 1.82 ppm (H <sub>B</sub> + H <sub>C</sub> )	1.60 ppm (H <sub>D</sub> )	1 <sup>η</sup> περίπτωση Haib (%)	2 <sup>η</sup> περίπτωση	
					Haib1 (%)	Haib2 (%)
Χρόνος	Ολοκληρώσεις					
<i>t</i> = 0	7.99	0.636	3.37	66.6	5.30	28.1
<i>t</i> = 6h	9.96	1.77	5.92	56.4	10.0	33.5
<i>t</i> = 2 μέρες	12.3	2.36	7.54	55.5	10.6	33.9
<i>t</i> = 1 εβδομάδα	11.1	2.14	6.84	55.3	10.7	34.1



## Δ. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Στα σύμπλοκα  $trans-[Re^{III}Cl_2(napht)(PPh_3)_2]$  (1),  $[Re^{IV}Cl_2(HL)(PPh_3)]$  (5),  $[Re^{III}_2Cl_4(HL)(PPh_3)] \cdot 2C_7H_8$  (4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>),  $[Re^{III}_2(OH)Cl_3(aib)_2(PPh_3)_2] \cdot C_7H_8 \cdot EtOH$  (9·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH) και  $cis-[Re^{III}_2Cl_4(Haib)_2(DMF)_2] \cdot 2Cl \cdot 3DMF$  (11·2Cl·3DMF) πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί με σκοπό τη διερεύνηση τόσο των δομικών όσο και των ηλεκτρονιακών χαρακτηριστικών τους. Σύμφωνα με τη δομική ανάλυση των συμπλόκων  $[Re^{III}_2Cl_4(HL)(PPh_3)] \cdot 2C_7H_8$  (4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) και  $cis-[Re^{III}_2Cl_4(Haib)_2(DMF)_2] \cdot 2Cl \cdot 3DMF$  (11·2Cl·3DMF) και τα βιβλιογραφικά δεδομένα (βλ. Κεφάλαιο 4 – Β 2.1 και Β 3.5) ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα αναπτύσσεται τετραπλός μεταλλικός δεσμός. Επίσης, η δεσμική απόσταση των κατιονικών πυρήνων ρηνίου στο σύμπλοκο  $[Re^{III}_2(OH)Cl_3(aib)_2(PPh_3)_2] \cdot C_7H_8 \cdot EtOH$  (9·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH) υποδεικνύει την ύπαρξη απλού μεταλλικού δεσμού. Η περαιτέρω μελέτη του υβριδισμού, των μοριακών τροχιακών και των ηλεκτρονιακών κατανομών που συνθέτουν τους μεταλλικούς δεσμούς στις συγκεκριμένες ενώσεις, μέσω θεωρητικών υπολογισμών με βάση την Θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) θα μας δώσει πληροφορίες αναφορικά με τις βασικές και διεγερμένες καταστάσεις των συμπλόκων, καθώς υπολογίστηκαν οι δομές ελάχιστης ενέργειας στις καταστάσεις αυτές, και μελετήθηκαν οι πολλαπλοί μεταλλικοί δεσμοί μέσω της μεθόδου Ανάλυσης των Δεσμικών Τροχιακών (Natural Bond Orbital Analysis, NBO Analysis). Επιπλέον, μελετήθηκαν: το σύμπλοκο  $trans-[Re^{III}Cl_2(napht)(PPh_3)_2]$  (1) ώστε να προσδιοριστεί εάν το μεταλλικό κέντρο υιοθετεί διαμόρφωση χαμηλού ή υψηλού σπιν, και το σύμπλοκο  $[Re^{IV}Cl_2(HL)(PPh_3)]$  (5) ώστε να προσδιοριστεί η βασική κατάσταση του συμπλόκου, καθώς είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία πως τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Re(IV) χαρακτηρίζονται από πολύπλοκη μαγνητική συμπεριφορά (παραπομπές 137-157 του κεφαλαίου 1 Β2).

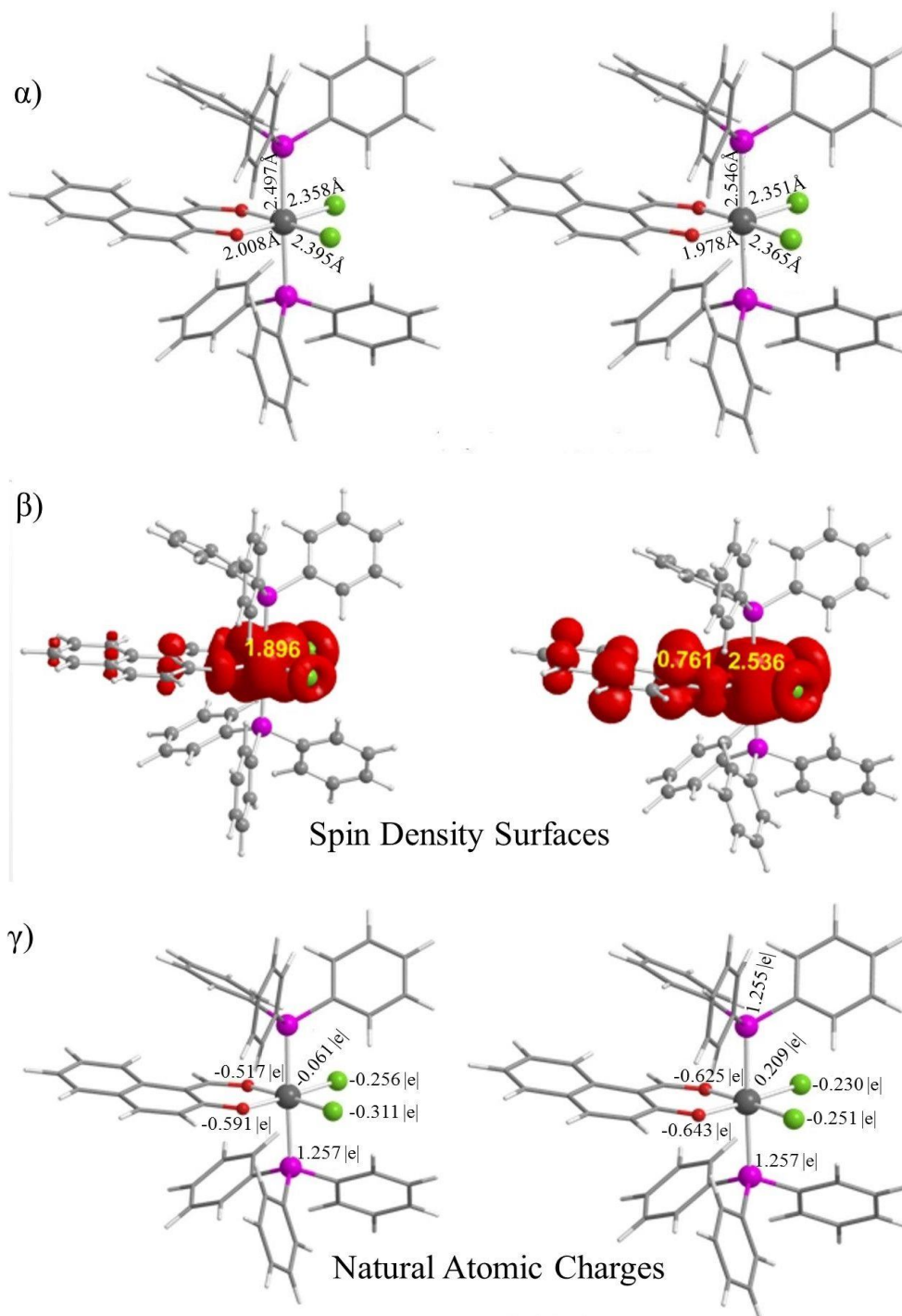
### 1. Δομικές και ηλεκτρονιακές παράμετροι για τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα $trans-[Re^{III}Cl_2(napht)(PPh_3)_2]$ (1) και $[Re^{IV}Cl_2(HL)(PPh_3)]$ (5)

#### 1.1. Σύμπλοκο $trans-[Re^{III}Cl_2(napht)(PPh_3)_2]$ (1)

Το μεταλλικό κατιόν στο σύμπλοκο  $trans-[Re^{III}Cl_2(napht)(PPh_3)_2]$  (1) υιοθετεί την +3 οξειδωτική βαθμίδα, με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $5d^4$ . Ανάλογα με την ισχύ του πεδίου των υποκαταστατών η κατανομή των τεσσάρων ηλεκτρονίων σθένους στα  $5d$  τροχιακά του εξαενταγμένου Re(III) μπορεί να οδηγήσει στη διαμόρφωση χαμηλού

σπίν,  $S = 1$  ή στη διαμόρφωση υψηλού σπιν,  $S = 2$ . Τα ανιόντα χλωρίου ανήκουν στους υποκαταστάτες ασθενούς πεδίου, ενώ αντίθετα οι ογκώδεις ομάδες  $\text{PPh}_3$  είναι υποκαταστάτες ισχυρού πεδίου. Η ισχύς του πεδίου των υποκαταστατών στο σύμπλοκο **1** καθορίζεται κυρίως από την αποπρωτονιωμένη ναφθαλδεΐδη, η οποία θεωρείται ασθενούς πεδίου υποκαταστάτης λόγω των αλκόξο και καρβόνυλο ομάδων που λειτουργούν ως  $\pi$ - δότες. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη τη φύση των υποκαταστατών αναμένεται να επικρατήσει η υψηλού σπίν διαμόρφωση με  $S = 2$ . Παρόλα αυτά, στις σύμπλοκες ενώσεις των μετάλλων μετάπτωσης της τέταρτης και πέμπτης σειράς του Περιοδικού Πίνακα συναντάται η χαμηλού σπιν διαμόρφωση σχεδόν πάντα. Πράγματι, οι θεωρητικοί υπολογισμοί υποδεικνύουν τη χαμηλού σπιν διαμόρφωση, **1<sub>LS</sub>**, ως τη βασική κατάσταση του συμπλόκου, με την υψηλού σπιν διαμόρφωση, **1<sub>HS</sub>**, να εντοπίζεται 24.5 kcal/ mol υψηλότερα. Επιπρόσθετα, οι υπολογισμοί για την εύρεση της βέλτιστης δομής της ένωσης στη βασική κατάσταση επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης. Οι δεσμικές αποστάσεις του μεταλλικού κέντρου με τα τερματικά ιόντα Cl1 και Cl2 υπολογίστηκαν ως 2.358 και 2.395 Å, με τις αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές αποστάσεις να ανέρχονται στα 2.361 και 2.376 Å, αντίστοιχα. Παρόμοια, οι δεσμικές αποστάσεις των συναρμοσμένων όξο ομάδων του υποκαταστάτη  $\text{napht}^-$  από το κεντρικό κατιόν  $\text{Re(III)}$  διαφέρουν κατά  $\sim 0.002$  Å από τις πειραματικά προσδιορισμένες τιμές ( $\text{Re-O1G} = 2.006$  Å,  $\text{Re-O2G} = 2.033$  Å). Οι δεσμικές αποστάσεις  $\text{Re-P1}$  και  $\text{Re-P2}$  είναι μεγαλύτερες στη δομή **1<sub>LS</sub>** σε σχέση με τις αντίστοιχες αποστάσεις της κρυσταλλογραφικής δομής (πειραματικές τιμές:  $\text{Re-P1} = 2.466$  Å και  $\text{Re-P2} = 2.474$  Å (Εικόνα 96). Επίσης, η μεταβολή της ηλεκτρονιακής κατανομής ανάμεσα στη βασική και στη διεγερμένη κατάσταση έχει άμεση επίδραση στις δεσμικές αποστάσεις. Οι δεσμικές αποστάσεις της βάσης του οκταέδρου συναρμογής έχουν μειωθεί κατά  $\sim 0.03$  Å στη διεγερμένη κατάσταση **1<sub>HS</sub>**, ενώ ταυτόχρονα οι αξονικές αποστάσεις έχουν αυξηθεί κατά  $\sim 0.05$  Å. Η συμπεριφορά αυτή είναι σύμφωνη με τη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από τα  $t_{2g}$  τροχιακά στο  $d_{z^2}$  τροχιακό, για να επιτευχθεί η υψηλού σπίν διαμόρφωση. Όπως είναι αναμενόμενο, στη βασική κατάσταση η πυκνότητα σπιν (spin density) επικεντρώνεται γύρω από το μεταλλικό κέντρο (1.896 au) και αυξάνεται αρκετά στην διεγερμένη κατάσταση (2.536 au) (Εικόνα 96β). Στην εικόνα 96γ δίνονται και οι μεταβολές των ατομικών φορτίων, όπου το  $\text{Re(III)}$  κατά τη μετάβαση από τη βασική στη διεγερμένη κατάσταση χάνει

ηλεκτρονιακή πυκνότητα (από  $-0.061 |e|$  στην  $1_{LS}$  σε  $0.209 |e|$  στην  $1_{HS}$ ) και αντίστοιχα αυξάνεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα των υποκαταστατών.



**Εικόνα 96.** α) Οι βέλτιστες δομές, β) η κατανομή της πυκνότητας του σπιν (spin density surfaces), και γ) τα ατομικά φορτία (Natural Atomic Charges) για τη βασική  $1_{LS}$  και διεγερμένη  $1_{HS}$  κατάσταση του συμπλόκου *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**).

## 1.2. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ (**5**)

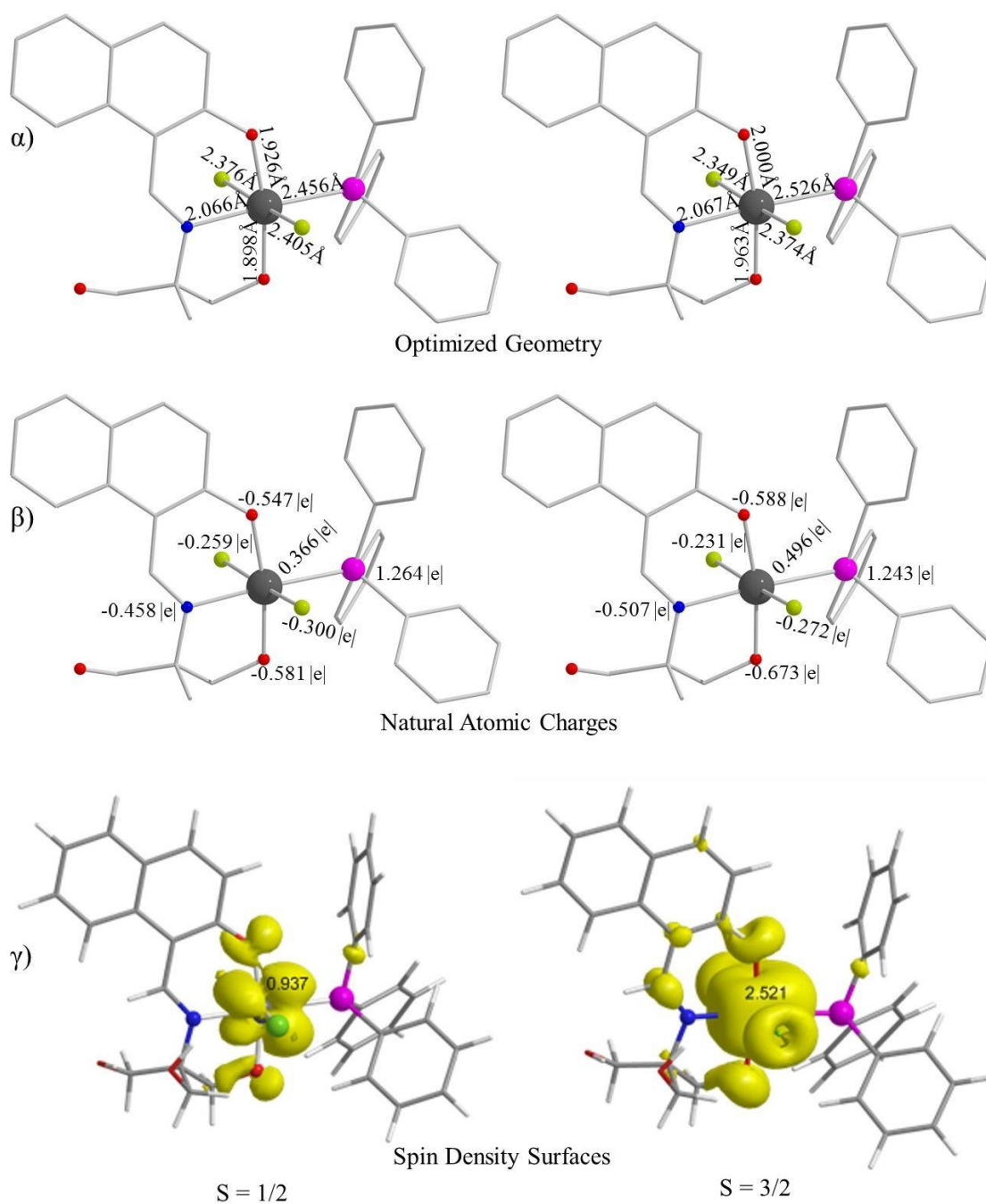
Τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του  $\text{Re}(\text{IV})$  χαρακτηρίζονται από υψηλή μαγνητική ανισοτροπία, η οποία συνήθως εκφράζεται με μεγάλες αρνητικές τιμές παραμέτρου Σχάσης Μηδενικού Πεδίου (Zero Field Splitting, ZFS),  $D$  (παραπομπή 137, κεφαλαίου 1, Β.2.). Λαμβάνοντας υπόψιν το παραπάνω, αναμένεται να υπάρχει σαφής ενεργειακός διαχωρισμός ανάμεσα στη βασική και την πρώτη διεγερμένη κατάσταση σπιν του εκάστοτε συμπλόκου. Παρόλα αυτά, υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις στην βιβλιογραφία όπου αυτό δεν συμβαίνει. Παράδειγμα αποτελούν οι ετερολεπτικές κυανιούχες ενώσεις  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ , με τιμές  $D \approx 16 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>44</sup> ενώ αντίθετα οι μεγαλύτερες τιμές παραμέτρου ZFS που έχουν αναφερθεί, αφορούν τα οξαλάτο σύμπλοκα  $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$ , με  $D$  έως  $-93 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>45</sup>

Το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$  (**5**) πιθανά χαρακτηρίζεται από χαμηλή αρνητική τιμή  $D$ , καθώς η βασική κατάσταση  $S = 3/2$  απέχει μόλις  $3.7 \text{ kcal/mol}$  από την πρώτη διεγερμένη  $S = 1/2$ , σύμφωνα με το σύνολο συναρτήσεων βάσης PBE0/Def2-TZVP(Re) 6-31G(d,p)(E). Λαμβάνοντας υπόψιν τα βιβλιογραφικά δεδομένα για τη θεωρητική μελέτη αντίστοιχων ενώσεων του  $\text{Re}(\text{IV})$ ,<sup>46</sup> δοκιμάστηκαν δύο επιπλέον σύνολα συναρτήσεων βάσης για τον προσδιορισμό της βέλτιστης γεωμετρίας και των καταστάσεων σπιν του συμπλόκου **5**. Η ενεργειακή διαφορά των δύο καταστάσεων,  $S = 3/2$  και  $S = 1/2$ , μειώνεται στα  $1.2 \text{ kcal/mol}$  όταν χρησιμοποιείται το σύνολο βάσης mPW2-PLYP/Def2-TZVP(Re) 6.31G(d,p)(E), ενώ στο σύνολο MP2/Def2-TZVP(Re) 6-31G(d,p)(E) η βασική κατάσταση διαμορφώνεται ως  $S = 1/2$ , με την πρώτη διεγερμένη,  $S = 3/2$  να εντοπίζεται στα  $0.9 \text{ kcal/mol}$  υψηλότερα. Συνεπώς δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η βασική κατάσταση της ένωσης λαμβάνοντας υπόψιν μόνον την ενεργειακή κατανομή των πιθανών καταστάσεων. Συγκρίνοντας τις βέλτιστες δομές και στους τρεις διαφορετικούς υπολογισμούς, η μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα εντοπίζεται στην περίπτωση του συνόλου MP2/Def2-TZVP(Re) 6-31G(d,p)(E) με βασική κατάσταση την  $S = 1/2$ . Πιο συγκεκριμένα, στην προβλεπόμενη δομή με  $S = 1/2$ , οι δεσμικές αποστάσεις του μεταλλικού κέντρου με τα τερματικά ιόντα Cl1 και Cl2 εμφανίζουν μέγιστη απόκλιση από τις πειραματικές τιμές κατά  $0.009 \text{ \AA}$ , ενώ οι αντίστοιχες αποστάσεις στην περίπτωση όπου υιοθετείται η  $S = 3/2$  βασική κατάσταση, αποκλείουν κατά  $0.025 \text{ \AA}$ . Αντίστοιχα, όταν η βασική κατάσταση είναι  $S = 1/2$ , οι θέσεις συναρμογής του υποκαταστάτη  $\text{HL}^{2-}$ , O1A, O2A και N1A εμφανίζονται σε απόσταση  $1.926 \text{ \AA}$ ,  $1.898 \text{ \AA}$  και  $2.066 \text{ \AA}$  από το μεταλλικό πυρήνα

με τις κρυσταλλογραφικές τιμές να ανέρχονται στα 1.939Å, 1.896Å και 2.084Å. Αντίθετα, στην περίπτωση της κατάστασης  $S = 3/2$  οι δεσμικές αποστάσεις που αφορούν την βάση Schiff αποκλείουν κατά 0.061Å, 0.067Å και 0.061Å αντίστοιχα. Η δεσμική απόσταση της PPh<sub>3</sub> ανέρχεται στα 2.456Å στην περίπτωση της  $S = 1/2$  και στα 2.526Å στην περίπτωση της  $S = 3/2$  με την πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή να είναι 2.445Å. Η σύγκριση των δεσμικών αποστάσεων ανάμεσα στην κρυσταλλογραφική δομή και τις προσδιοριζόμενες βέλτιστες γεωμετρίες για τις περιπτώσεις όπου το σύμπλοκο υιοθετεί την  $S = 1/2$  και  $S = 3/2$  ως βασικές καταστάσεις, παρουσιάζεται συνοπτικά στον πίνακα 4.29, ενώ στην εικόνα 97 παρατίθενται οι βέλτιστες γεωμετρίες και τα χαρακτηριστικά τους για την περίπτωση της  $S = 1/2$  βασικής κατάστασης (με την  $S = 3/2$  ως πρώτη διεγερμένη), η οποία επιλέχθηκε σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση.

**Πίνακας 4.29.** Οι δεσμικές αποστάσεις συναρμογής του συμπλόκου [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)] (**5**), όπως προσδιορίστηκαν κρυσταλλογραφικά καθώς και τα αποτελέσματα της θεωρητικής ανάλυσης για τις περιπτώσεις όπου το σύμπλοκο υιοθετεί την  $S = 1/2$  και  $S = 3/2$  ως βασική κατάσταση.

Δεσμός	Δεσμικές Αποστάσεις (Å)		
	Κρυσταλλογραφία	$S = 1/2$	$S = 3/2$
Re-Cl1	2.367	2.376	2.349
Re-Cl2	2.400	2.405	2.375
Re-O1A	1.939	1.926	2.000
Re-O2A	1.896	1.898	1.896
Re-N1A	2.084	2.066	2.067
Re-P	2.445	2.456	2.526



**Εικόνα 97.** α) Οι βέλτιστες δομές, β) η κατανομή της πυκνότητας του σπιν (Spin density surfaces) και γ) τα ατομικά φορτία (Natural Atomic Charges) για τη βασική  $S = 1/2$  και διεγερμένη  $S = 3/2$  κατάσταση του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$  (**5**).

**2. Δομικές και ηλεκτρονιακές παράμετροι για τα διπυρηνικά σύμπλοκα  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)]\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  ( $4\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ),  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]\cdot \text{C}_7\text{H}_8\cdot \text{EtOH}$  ( $9\cdot \text{C}_7\text{H}_8\cdot \text{EtOH}$ ) και *cis*- $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2]\cdot 2\text{Cl}\cdot 3\text{DMF}$  ( $11\cdot 2\text{Cl}\cdot 3\text{DMF}$ ).**

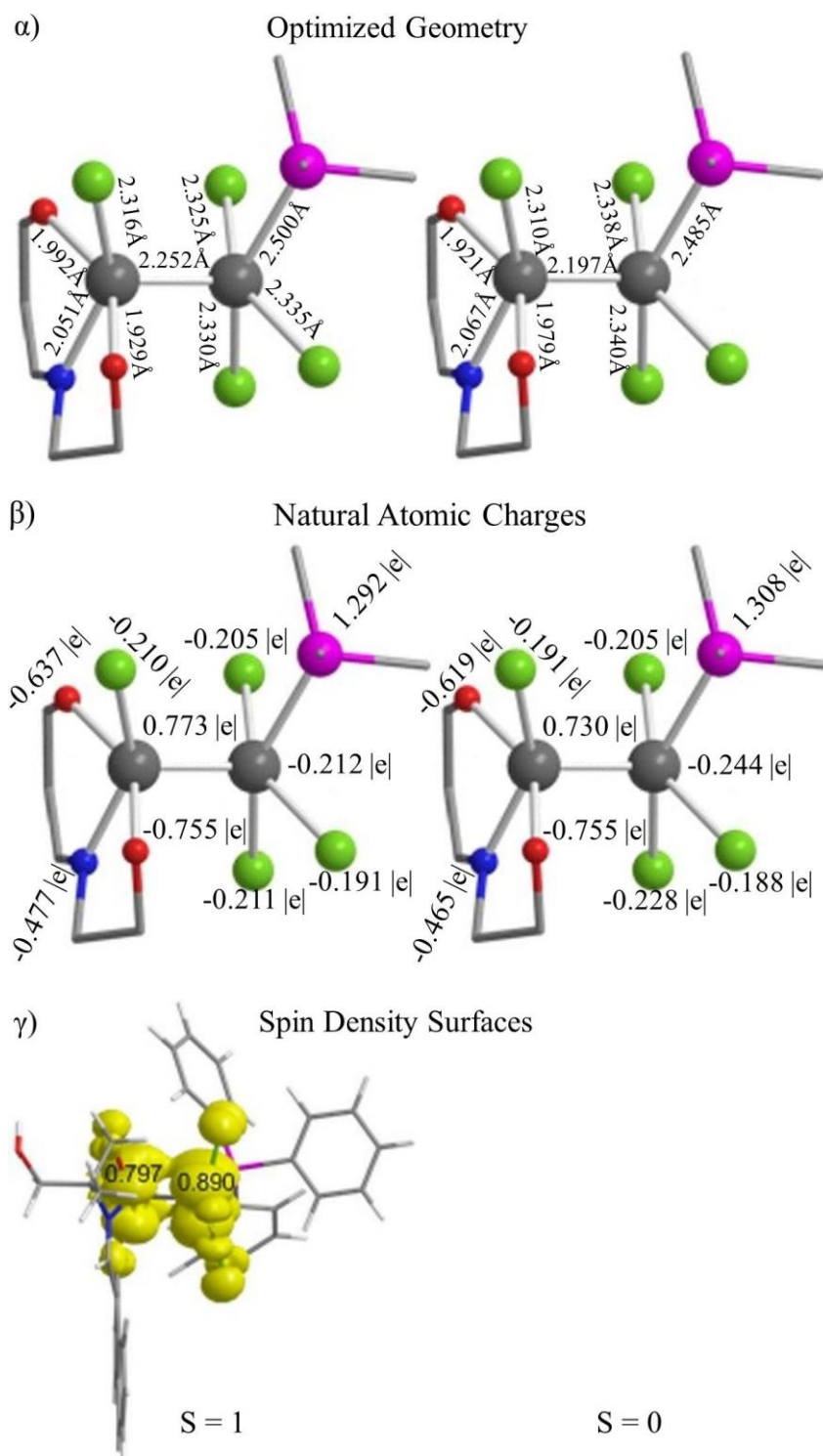
### **2. 1. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)]\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ( $4\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ )**

Η δομή ελάχιστης ενέργειας για το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)]\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  ( $4\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ) (Εικόνα 98) βρίσκεται σε συμφωνία με την πειραματικά προσδιοριζόμενη δομή, με τη μέγιστη απόκλιση να εντοπίζεται στη διαμεταλλική απόσταση και ανέρχεται στα 0.032 Å. Πιο συγκεκριμένα, η δεσμική απόσταση Re1-Re2 προσδιορίστηκε ως 2.252 Å και 2.197 Å, στη βασική και διεγερμένη κατάσταση αντίστοιχα (πειραματική τιμή : 2.229 Å). Επίσης, οι προσδιοριζόμενες δεσμικές αποστάσεις του μεταλλικού κέντρου με τα τερματικά αλογόνα και στις δύο καταστάσεις, βρίσκονται αρκετά κοντά στις αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές τιμές, από 2.316 έως 2.335 Å για τη βασική κατάσταση, και από 2.310 έως 2.340 Å για τη διεγερμένη (πειραματικές τιμές Re-Cl: 2.306 – 2.457 Å, βλ. Πίνακα 4.6 Κεφ. 4 B2.1). Αντίστοιχα, οι αποστάσεις Re1-P στη βασική (2.500 Å) και διεγερμένη (2.485 Å) κατάσταση βρίσκονται κοντά με την πειραματική τιμή των 2.487 Å. Με εξαίρεση τη δεσμική απόσταση των μεταλλικών κέντρων, οι αποκλίσεις στα υπόλοιπα μήκη δεσμών είναι αναμενόμενες καθώς στους θεωρητικούς υπολογισμούς συνήθως αγνοούνται οι συγκρυσταλλωμένοι διαλύτες, οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις με γειτονικά μόρια και γενικότερα οι αλληλεπιδράσεις πλέγματος.

Εφόσον το περιβάλλον συναρμογής και στα δύο ιόντα Re(III) δεν αλλάζει σημαντικά, αναμένεται η απόσταση Re1-Re2 να είναι ανάλογη της πειραματικά προσδιοριζόμενης τιμής. Τα κρυσταλλογραφικώς προσδιορισμένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου  $4\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  και η απόσταση  $\text{Re1-Re2} = 2.229 \text{ Å}$  συνιστούν την παρουσία τετραπλού μεταλλικού δεσμού ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα (βλ. Κεφάλαιο 4 B.2.1). Το συμπέρασμα αυτό, ενισχύεται περαιτέρω από βιβλιογραφικά παραδείγματα διμεταλλικών συμπλόκων του ρηνίου στην +3 οξειδωτική βαθμίδα με τετραπλό μεταλλικό δεσμό.<sup>32</sup> Επιπρόσθετα, όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1 B1, τα οχτώ διαθέσιμα ηλεκτρόνια από τα δύο κέντρα Re(III) ( $5d^4$ ) κατανέμονται με τέτοιο τρόπο στα τροχιακά του μεταλλικού δεσμού με αποτέλεσμα να καταλαμβάνουν πλήρως ένα σ, δύο π και ένα δ δεσμικά τροχιακά. Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  υποδηλώνει το διαμαγνητικό χαρακτήρα της ένωσης. Αντίθετα, οι θεωρητικοί υπολογισμοί για το

σύμπλοκο  $4\text{C}_7\text{H}_8$  αποκαλύπτουν πως υιοθετείται η παραμαγνητική βασική κατάσταση  $S = 1$  και η ένωση αποκτά διαμαγνητικό χαρακτήρα στη διεγερμένη κατάσταση. Σύμφωνα με την εικόνα 23 του κεφαλαίου 1 Β.2 που περιγράφει την ενεργειακή κατανομή των δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών που συνθέτουν τους μεταλλικούς δεσμούς, καθώς επίσης και το μαθηματικό τύπο για τον προσδιορισμό της τάξης δεσμού ( $\text{τάξη δεσμού} = \frac{n_b - n_a}{2}$ ), είναι εύκολα κατανοητό πως δεν μπορεί να υπάρξει παραμαγνητική διμεταλλική ένωση του ρηνίου με τετραπλό μεταλλικό δεσμό. Συνεπώς, εφόσον το σύμπλοκο  $4\text{C}_2\text{H}_7$  υιοθετεί την  $S = 0$  διεγερμένη κατάσταση τότε –σε αυτήν την κατάσταση– εμφανίζεται τετραπλό μεταλλικό δεσμό. Η παρουσία του  $\delta$  δεσμικού τροχιακού δικαιολογεί τη μείωση της απόστασης ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα στα  $2.197 \text{ \AA}$  σε σχέση με τα  $2.229 \text{ \AA}$  που προτείνει η κρυσταλλογραφική ανάλυση. Η μικρότερη δεσμική απόσταση  $\text{Re(III)-Re(III)}$  που έχει καταγραφεί πειραματικά και περιγράφει τετραπλό δεσμό είναι της τάξης των  $2.189 \text{ \AA}$ <sup>47</sup> και συνεπώς η τιμή  $2.197 \text{ \AA}$  είναι ρεαλιστικό αποτέλεσμα. Αντίθετα, η βασική κατάσταση  $S = 1$  προϋποθέτει τάξη δεσμού διάφορη του 4. Ακολουθώντας το εξιδανικευμένο μοτίβο των  $\sigma$ ,  $\pi$  και  $\delta$  τροχιακών όπως παρουσιάζεται από τον Cotton (βλ. Κεφάλαιο 1. Β. 1. Εικόνα 23), οι πιθανές παραμαγνητικές τάξεις δεσμού είναι οι περιπτώσεις των ηλεκτρονιακά πλούσιων και ηλεκτρονιακά ελλειπών τάξεων: 0.5 ( $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}\sigma^{*1}$  και  $\sigma^1$ ), 1.5 ( $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*3}$  και  $\sigma^2\pi^1$ ), 2 ( $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}I\pi^{*1}2\pi^{*1}$  και  $\sigma^2I\pi^12\pi^1$ ), 2.5 ( $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*1}$  και  $\sigma^2\pi^3$ ) και 3.5 ( $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*1}$  και  $\sigma^2\pi^4\delta^1$ ). Από αυτές, μόνο στην περίπτωση της τάξης δεσμού 2 ( $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}I\pi^{*1}2\pi^{*1}$  και  $\sigma^2I\pi^12\pi^1$ ) συναντώνται δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια ώστε να διαμορφωθεί η κατάσταση  $S = 1$  στην ένωση. Επιπρόσθετα, η υπολογισμένη δεσμική απόσταση των  $2.252 \text{ \AA}$  για τη βασική κατάσταση, απαντάται βιβλιογραφικά σε διπυρηνικά σύμπλοκα του ρηνίου με τάξεις δεσμού 2 και 2.5.<sup>48</sup> Άρα, δημιουργείται το ερώτημα αν τελικά το σύμπλοκο  $4\text{C}_7\text{H}_8$  εμφανίζει τετραπλό μεταλλικό δεσμό, όπως προτείνει η κρυσταλλογραφική ανάλυση ή διπλό μεταλλικό δεσμό, όπως προτείνει η προσέγγιση του συστήματος βάσει των δομικών αποτελεσμάτων των θεωρητικών υπολογισμών.





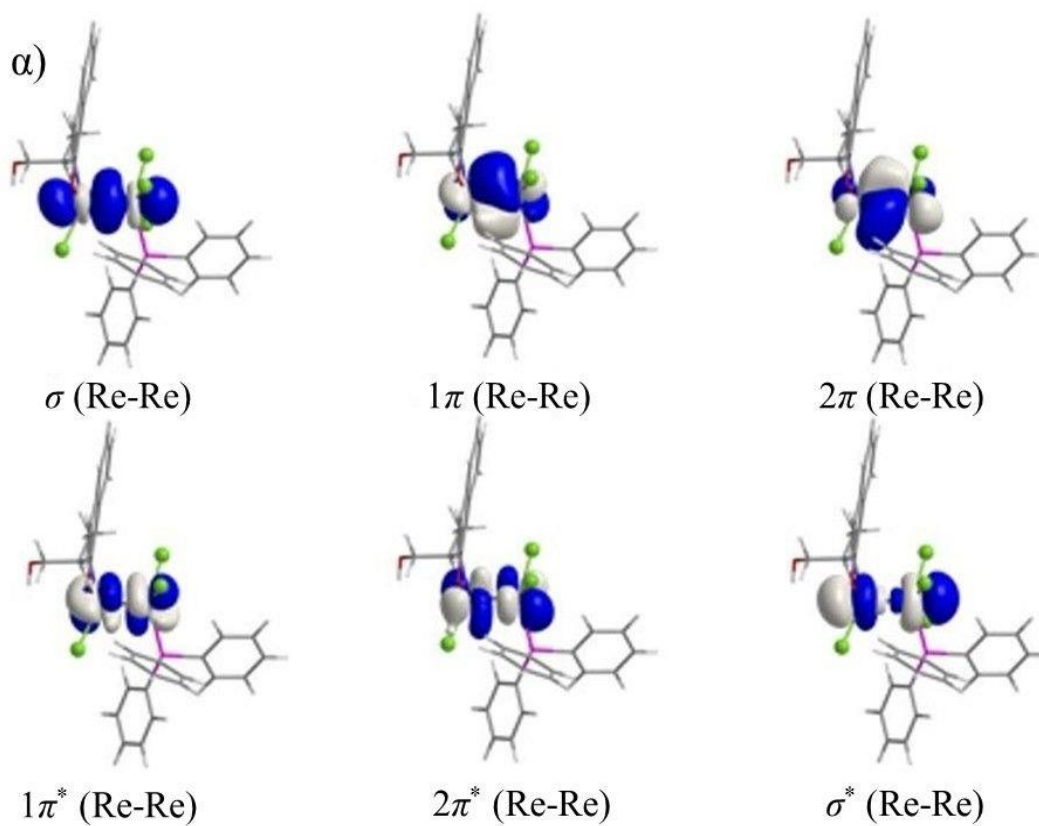
**Εικόνα 98.** α) Οι βέλτιστες δομές (Optimized Geometry), β) τα ατομικά φορτία (Natural Atomic Charges), και γ) η κατανομή της πυκνότητας του σπιν (Spin density surfaces) για τη βασική  $S = 1$  και διεγερμένη  $S = 0$  κατάσταση του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (**42C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>**).

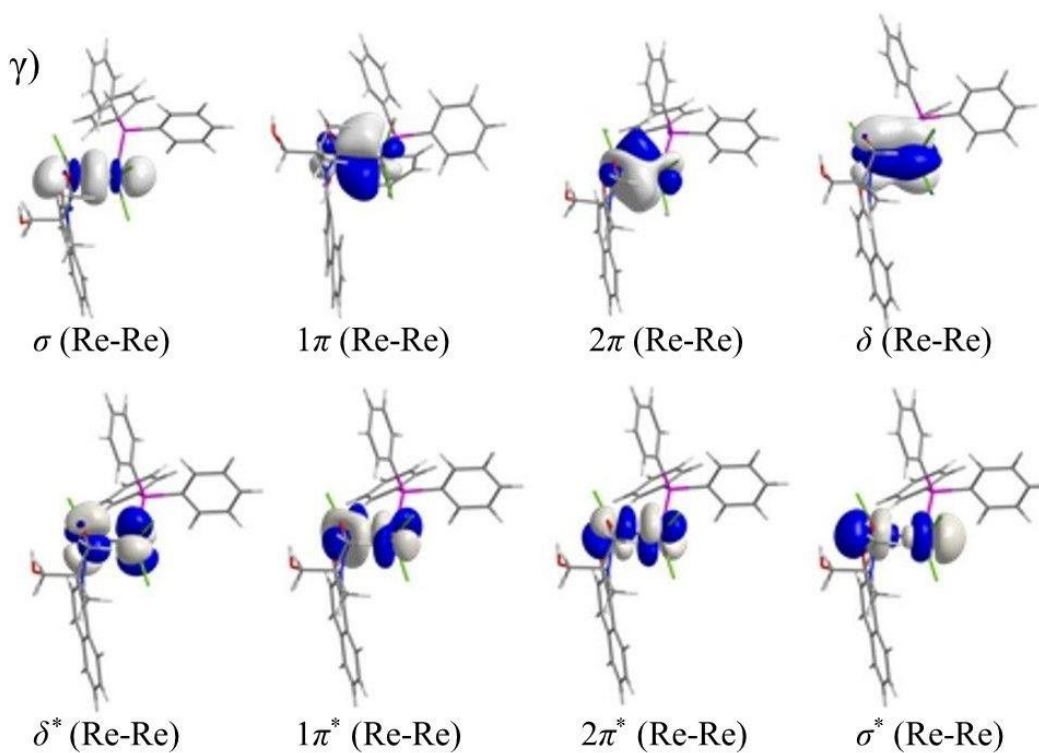
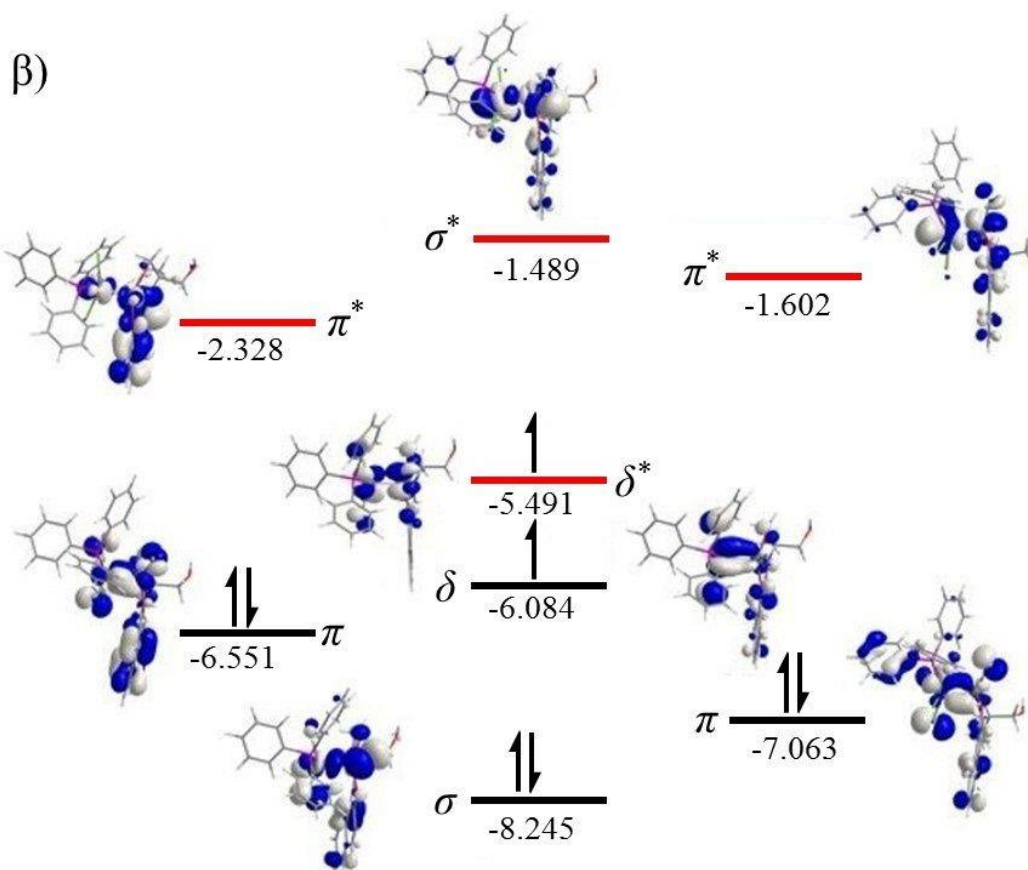
Για τη διερεύνηση του παραπάνω προβλήματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Ανάλυσης των Δεσμικών Τροχιακών (Natural Bond Orbital Analysis, NBO Analysis). Η ανάλυση κατά NBO επιτρέπει τον προσδιορισμό της Αποτελεσματικής Τάξης Δεσμού (Effective Bond Order, EBO), την Τάξη Δεσμού κατά Mayer (Mayer Bond Order, MBO), την Τάξη Δεσμού κατά Wiberg (Wiberg Bond Order, WBO), καθώς επίσης τη σύσταση των τροχιακών που χρησιμοποιούνται στο μεταλλικό δεσμό, το ενεργειακό διάγραμμα των μοριακών τροχιακών την ένωσης, καθώς και το ποσοστό κατάληψής τους από ηλεκτρόνια. Η τιμή EBO προκύπτει από την μαθηματική περιγραφή της τάξης δεσμού ( $\text{τάξη δεσμού} = \frac{n_b - n_a}{2}$ ) όπου τα δεσμικά και αντιδεσμικά ηλεκτρόνια υπολογίζονται ανάλογα με το ποσοστό κατάληψης των δεσμικών και των αντιδεσμικών τροχιακών.<sup>49</sup> Ο προσδιορισμός της τάξης δεσμού σύμφωνα με τις μεθόδους Wiberg και Mayer<sup>50</sup> βασίζεται στην αλληλοεπικάλυψη των μοριακών τροχιακών και τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά με την NBO ανάλυση κατά τη διερεύνηση της φύσης των τροχιακών που συνθέτουν τους δεσμούς.<sup>51</sup>

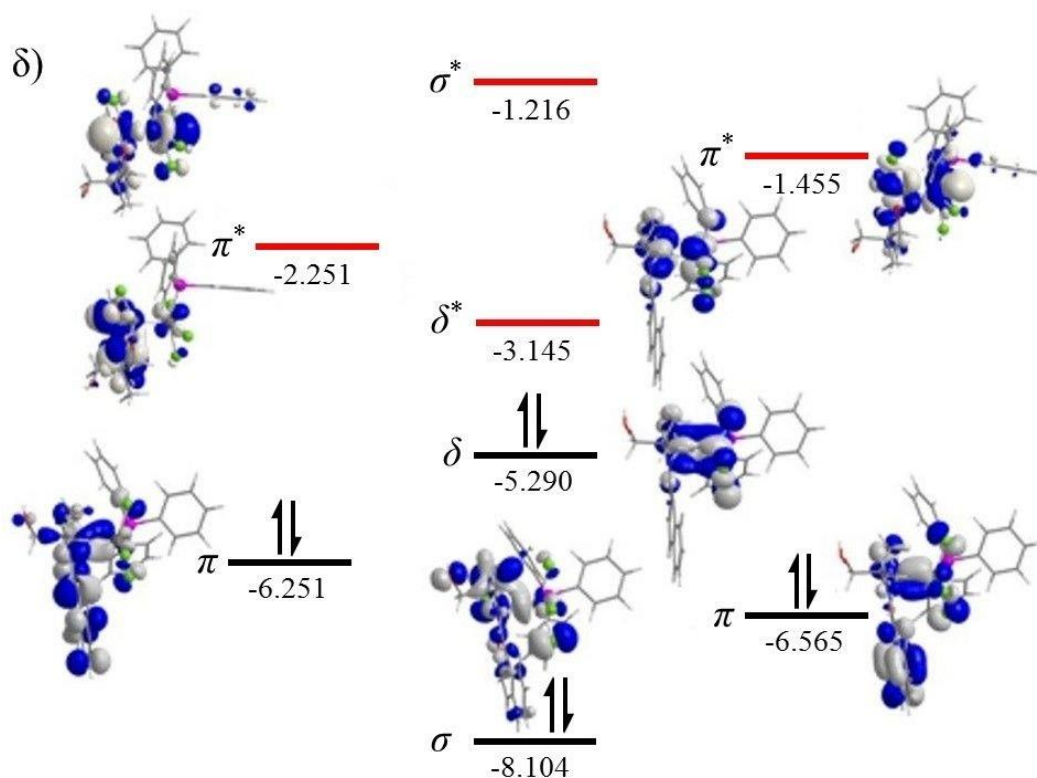
Η μελέτη κατανομής NBO στο σύμπλοκο  $4\text{C}_7\text{H}_8$  για τη βασική κατάσταση  $S = 1$ , απέδωσε τιμές EBO 2.296, MBO 2.182 και WBO 2.156 σύμφωνα με τις οποίες επιβεβαιώνεται ο χαρακτήρας διπλού δεσμού ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, ενώ η κατάληψη των τροχιακών που συνθέτουν το μεταλλικό δεσμό περιγράφεται από την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $\sigma^2 1\pi^2 2\pi^2 \delta^1 \delta^{*1}$  και αντιστοιχεί σε τριπλό δεσμό. Η ενεργειακή κατανομή των μοριακών τροχιακών του συμπλόκου  $4\text{C}_7\text{H}_8$  (Εικόνα 99β) επιβεβαιώνει τόσο τον τριπλό μεταλλικό δεσμό ανάμεσα στα κατιόντα  $\text{Re(III)}$  όσο και τον παραμαγνητικό χαρακτήρα της ένωσης, καθώς τα δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια στα  $\delta$  και  $\delta^*$  τροχιακά διαμορφώνουν την κατάσταση  $S = 1$ . Αντίστοιχα, στη διεγερμένη κατάσταση οι τιμές EBO, MBO και WBO διαμορφώνονται ως 2.892, 2.667 και 2.591 και προϋποθέτουν τριπλό δεσμό ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, ενώ η κατάληψη και η ενεργειακή κατανομή των μοριακών τροχιακών (Εικόνα 99δ) περιγράφονται από την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $\sigma^2 \pi^4 \delta^2$  η οποία είναι χαρακτηριστική για τετραπλό μεταλλικό δεσμό και επιβεβαιώνει την διαμαγνητική κατάσταση  $S = 0$ .

Η πειραματική τιμή των  $2.229\text{\AA}$  και η αντίστοιχη θεωρητική τιμή  $2.252\text{\AA}$  για τη βασική κατάσταση για την διαμεταλλική απόσταση  $\text{Re1-Re2}$  βρίσκονται μέσα στα βιβλιογραφικά όρια για ασύμμετρα διπυρηνικά σύμπλοκα του ρηνίου με τριπλό μεταλλικό δεσμό και χωρίς επιπλέον γεφύρωση ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα ( $2.209$

έως 2.257 Å).<sup>52-54</sup> Η παραπάνω θεωρητική δεσμική ανάλυση θέτει το σύμπλοκο  $4\cdot 2C_7H_8$  ως το πρώτο παράδειγμα στην βιβλιογραφία, διπυρηνικής ένωσης του ρηνίου όπου δύο τρισθενή κατιόντα αναπτύσσουν τριπλό μεταλλικό δεσμό.







**Εικόνα 99.** Τα μοριακά τροχιακά, η ενεργειακή τους κατανομή και η ηλεκτρονιακή κατανομή ανάλογα με τις τιμές κατάληψης όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 4.30, για το σύμπλοκο  $4:2C_7H_8$  στη βασική  $S=1$  (α και β) και διεγερμένη  $S=0$  (γ και δ) κατάσταση.

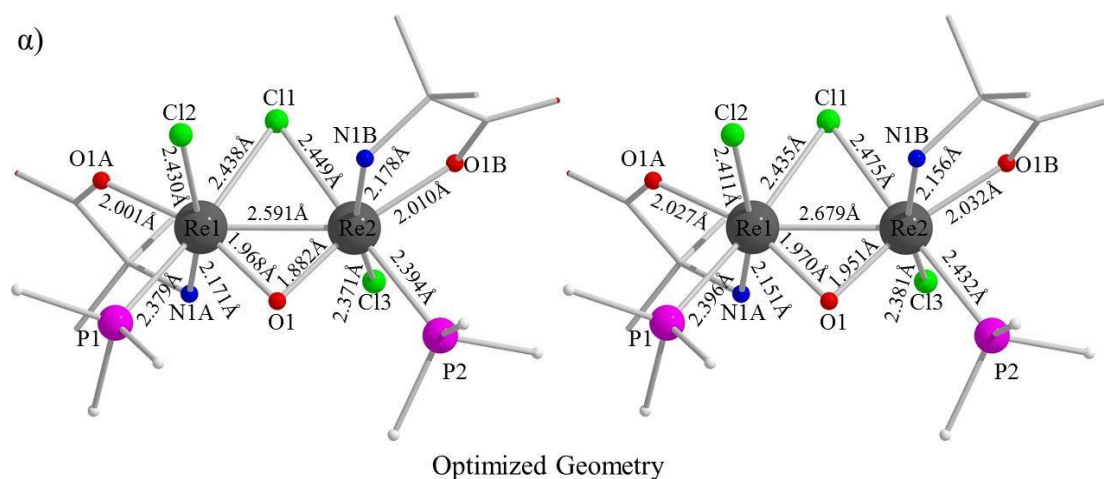
**Πίνακας 4.30.** Τα αποτελέσματα της Ανάλυσης των Δεσμικών Τροχιακών (NBO analysis) του δεσμού Re-Re για το σύμπλοκο  $4\text{C}_7\text{H}_8$  στη βασική  $S = 1$  και διεγερμένη  $S = 0$  κατάσταση.

Κατάσταση	Re-Re (NBO)	Κατάληψη	Σύσταση των NBOs						EBO	MBO	WBO
			NBO <sub>1</sub>			NBO <sub>2</sub>					
			6s%	6p%	5d%	6s%	6p%	5d%			
S = 1	$\sigma^a$	0.94964	19.3	4.8	75.7	11.2	2.9	85.8	2.294	2.182	2.156
	$\sigma^b$	0.93717	19.7	4.6	75.5						
	$1\pi^a$	0.93614		16.3	83.5		3.7	95.9			
	$2\pi^a$	0.89808	2.4	4.7	92.8		22.5	76.7			
	$\delta^a$	0.89540	2.5	5.1	92.7		22.3	77.5			
	$1\pi^{*b}$	0.14444									
	$2\pi^{*b}$	0.14432									
	$\sigma^{*a}$	0.16562									
	$\sigma^{*b}$	0.15171									

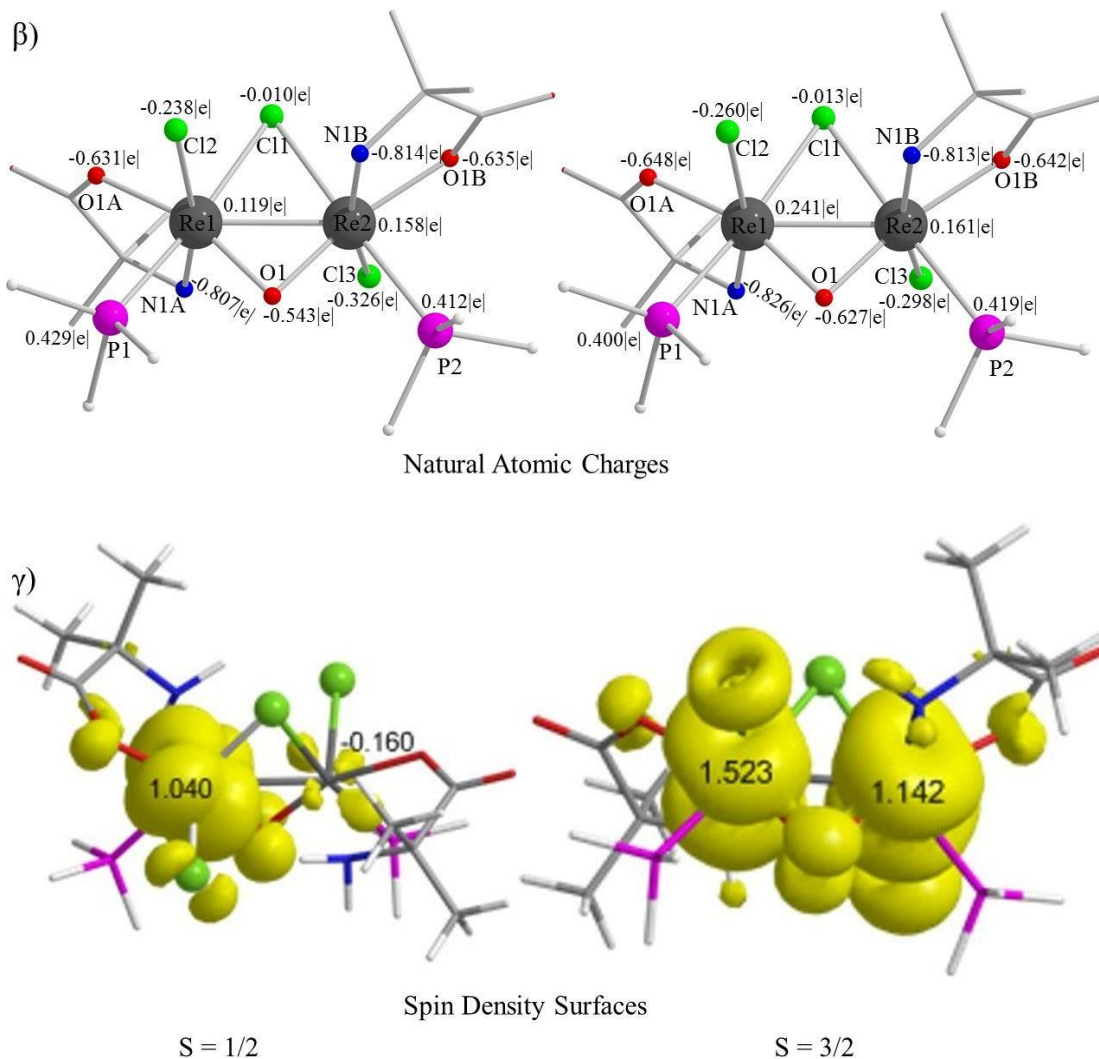
Κατάσταση	Re-Re (NBO)	Κατάληψη	Σύσταση των NHOs						EBO	MBO	WBO
			NHO <sub>1</sub>			NHO <sub>2</sub>					
			6s%	6p%	5d%	6s%	6p%	5d%			
S = 0	$\sigma$	1.83863	24.0		73.3	26.7		74.8	2.892	2.667	2.591
	$\pi$	1.80752		19.8	80.1		6.3	90.1			
	$\pi$	1.74264		16.4	83.4		20.1	79.0			
	$\delta$	1.86663			97.2			95.2			
	$\delta^*$	0.28889									
	$\pi^*$	0.30445									
	$\pi^*$	0.31810									
	$\sigma^*$	0.55976									

## 2. 2. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ( $9 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ )

Το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  ( $9 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ) υιοθετεί τη διπλή βασική κατάσταση  $S = 1/2$  με τη διεγερμένη  $S = 3/2$  να εντοπίζεται 10.8 kcal/mol υψηλότερα. Οι βέλτιστες γεωμετρίες τόσο για τη βασική όσο και για τη διεγερμένη κατάσταση (Εικόνα 100α) εμφανίζουν μέση απόκλιση από την κρυσταλλογραφική δομή κατά μόλις  $\sim 0.021$  και  $\sim 0.026$  Å αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, η διαμεταλλική απόσταση  $\text{Re1-Re2}$  υπολογίζεται ως 2.591 Å και 2.679 Å, στη βασική και στη διεγερμένη κατάσταση αντίστοιχα, με την κρυσταλλογραφική τιμή να ανέρχεται στα 2.585 Å. Οι δεσμικές αποστάσεις ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα και τους τερματικούς υποκαταστάτες  $\text{Cl2}$ ,  $\text{Cl3}$ ,  $\text{P1}$  και  $\text{P2}$  βρίσκονται αρκετά κοντά με τις πειραματικές τιμές, με τη μέγιστη απόκλιση να ανέρχεται στα 0.076 Å και αφορά την απόσταση  $\text{Re1-P1}$  στη βασική κατάσταση. Η υπολογισθείσα απόσταση  $\text{Re1-P1} = 2.379$  Å (πειραματική τιμή 2.455 Å) δεν ξεπερνάει τα βιβλιογραφικά όρια δεσμών ρηνίου με τριύποκατεστημένες φωσφίνες.<sup>32,48</sup> Αντίστοιχα, η μεγαλύτερη δεσμική απόκλιση των συναρμοσμένων αμινοξικών υποκαταστατών αφορά τη βασική κατάσταση της ένωσης και την απόσταση  $\text{Re2-O1B}$ , η οποία είναι ελαττωμένη κατά 0.038 Å σε σχέση με την πειραματική τιμή των 2.048 Å. Επίσης, η μέγιστη μεταβολή των αποστάσεων των γεφυρωτικών ανιόντων  $\text{O1}$  και  $\text{Cl1}$  ανέρχεται στα 0.032 Å και αφορά την απόσταση  $\text{Re2-O1}$  στη βασική κατάσταση.







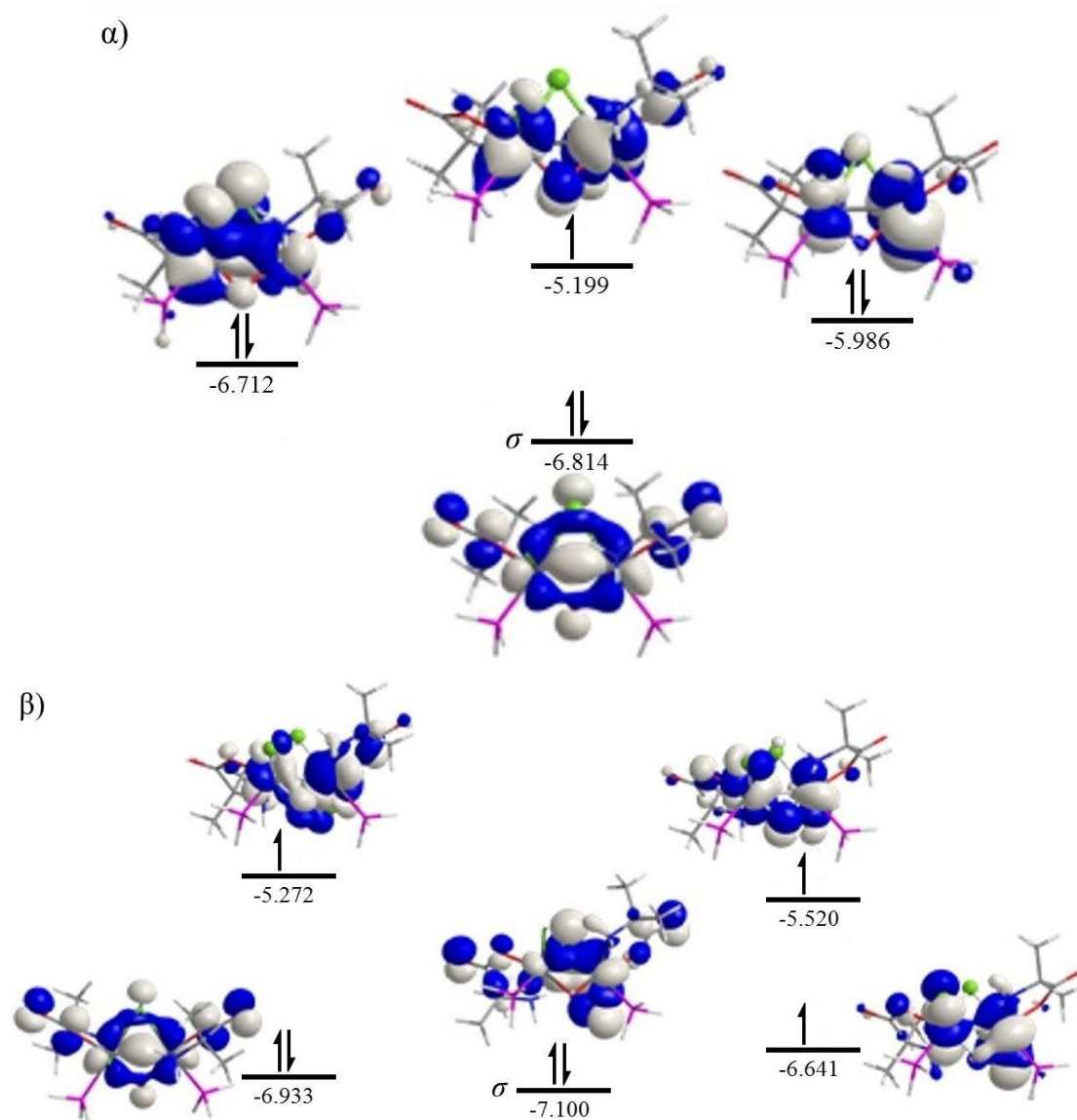
**Εικόνα 100.** α) Οι βέλτιστες δομές (Optimized Geometry), β) τα ατομικά φορτία (Natural Atomic Charges), και γ) η κατανομή της πυκνότητας του σπιν (Spin density surfaces) για τη βασική  $S = 1/2$  και διεγερμένη  $S = 3/2$  κατάσταση του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  (**9**· $\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ).

Η ένωση **9**· $\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  περιγράφει δύο οκτάεδρα συναρμογής τα οποία μοιράζονται μια πλευρά (Edge-Sharing-Bi-Octahedra, ESBO). Στη βιβλιογραφία, η πλειοψηφία των διπυρηνικών ενώσεων του ρηνίου όπου δύο οκτάεδρα συναρμογής έχουν κοινή πλευρά, εμφανίζουν διπλό δεσμό ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα με δεσμικές αποστάσεις από 2.338 Å έως 2.528 Å.<sup>35</sup> Η κατάληψη των τροχιακών του μεταλλικού δεσμού από ηλεκτρόνια μπορεί να οδηγήσει σε ηλεκτρονιακά φτωχό,  $\sigma^2\pi^2$ ,<sup>35b, 35c</sup> ή σε ηλεκτρονιακά πλούσιο,  $\sigma^2\pi^2\delta^2\delta^{*2}$ ,<sup>35a, 35d</sup> διπλό δεσμό. Σύμφωνα με την κρυσταλλογραφική ανάλυση της ένωσης **9**· $\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  (βλ. Κεφάλαιο 4 Β.3.3) και τα

βιβλιογραφικά δεδομένα, η δεσμική απόσταση  $\text{Re1-Re2} = 2.585 \text{ \AA}$  μπορεί να θεωρηθεί ως διπλός μεταλλικός δεσμός. Αντίθετα, για τις υπολογισμένες διαμεταλλικές αποστάσεις για τη διεγερμένη και τη βασική κατάσταση του συμπλόκου, 2.591 και 2.679 $\text{\AA}$ , κρίνεται απαραίτητη η ανάλυση με την μέθοδο NBO καθώς απέχουν αρκετά από τις βιβλιογραφικές τιμές που χαρακτηρίζουν το διπλό μεταλλικό δεσμό στις ενώσεις του ρηνίου.

Για τη βασική κατάσταση του συμπλόκου ( $S = 1/2$ ), οι τιμές EBO, MBO και WBO προσδιορίστηκαν ως 0.998, 0.996 και 0.926 αντίστοιχα και αντιπροσωπεύουν απλό μεταλλικό δεσμό. Η ηλεκτρονιακή κατάληψη των τροχιακών του δεσμού επιβεβαιώνει την παρουσία απλού μεταλλικού δεσμού, με διαμόρφωση  $\sigma^2 1n^2 2n^2 3n^1$  (Πίνακας 4.31), με τον απλό μεταλλικό δεσμό να προκύπτει από το διπλά κατειλημμένο  $\sigma$  δεσμικό τροχιακό. Τα συνολικά οκτώ ηλεκτρόνια των μεταλλικών κέντρων  $\text{Re(III)}$  ( $d^4$ ) καταλαμβάνουν το  $\sigma$  δεσμικό τροχιακό και τρία  $n$  τροχιακά (μη-δεσμικά τροχιακά, non-bonding,  $n$ ) τα οποία εντοπίζονται στα κέντρα ρηνίου χωρίς να λαμβάνουν μέρος στο σχηματισμό του μεταλλικού δεσμού. Επίσης, στην τετραπλή κατάσταση  $S = 3/2$ , οι τιμές EBO, MBO και WBO διαμορφώνονται πάλι ως 0.955, 0.837 και 0.866 αντίστοιχα και τα ποσοστά κατάληψης των τροχιακών που συνθέτουν το δεσμό περιγράφεται από τη διαμόρφωση  $\sigma^2 1n^2 2n^1 3n^1 4n^1$  υποδεικνύοντας πάλι την παρουσία απλού μεταλλικού δεσμού. Η διαφορά ανάμεσα στην κρυσταλλογραφική διαμεταλλική απόσταση (2.585 $\text{\AA}$ ) σε σχέση με την αντίστοιχη υπολογισμένη τιμή για τη βασική (2.591 $\text{\AA}$ ) και διεγερμένη (2.679 $\text{\AA}$ ) κατάσταση του συμπλόκου, δικαιολογείται καθώς στους θεωρητικούς υπολογισμούς το εξεταζόμενο μόριο θεωρείται απομονωμένο στην αέρια κατάσταση με απουσία οποιονδήποτε αλληλεπιδράσεων πλέγματος και άλλων συγκρυσταλλωμένων μορίων. Λαμβάνοντας υπόψιν πως βιβλιογραφικά η απόσταση 2.585 $\text{\AA}$  (πειραματική τιμή) υποδεικνύει διπλό μεταλλικό δεσμό, είναι λογικό με μείωση της τάξης δεσμού να επιμηκύνεται η απόσταση των κέντρων ρηνίου και συνεπώς οι υπολογισμένες αποστάσεις για τάξη δεσμού 1 να ανέρχονται στα 2.591 και 2.679 $\text{\AA}$ . Η ενεργειακή κατανομή των μοριακών τροχιακών της ένωσης  $\mathbf{9}^2\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  (Εικόνα 101) ενισχύει την παρουσία απλού δεσμού με τάξη δεσμού 1, καθώς και την ύπαρξη ενός και τριών ασύζευκτων ηλεκτρονίων στη βασική και στη διεγερμένη κατάσταση αντίστοιχα. Στην βασική κατάσταση το  $\sigma$  δεσμικό τροχιακό εντοπίζεται στα -6.814 hartree (1 hartree (h) = 27.211 eV), με το μονά κατειλημμένο  $n$  τροχιακό να εντοπίζεται 1.615h υψηλότερα (Εικόνα 101β). Αντίστοιχα, στην τετραπλή κατάσταση

$S = 3/2$ , το  $\sigma$  δεσμικό τροχιακό εντοπίζεται στα  $-6.933h$  με τα  $n$  τροχιακά να βρίσκονται υψηλότερα ενεργειακά κατά  $0.167h$  για το διπλά κατειλημμένο  $n$  τροχιακό και  $0.459$ ,  $1.58$  και  $1.828h$  για τα μονά κατειλημμένα  $n$  τροχιακά (Εικόνα 101δ).



**Εικόνα 101.** Η ενεργειακή κατανομή των  $\sigma$  τροχιακών που συμμετέχουν στο μεταλλικό δεσμό και των  $n$  αδεσμικών τροχιακών (βλ. κείμενο), καθώς και η ηλεκτρονιακή κατανομή ανάλογα με τις τιμές κατάληψης όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 4.31, για το σύμπλοκο  $92C_7H_8 \cdot EtOH$  στη βασική  $S=1/2$  (α) και διεγερμένη  $S=3/2$  (β) κατάσταση.

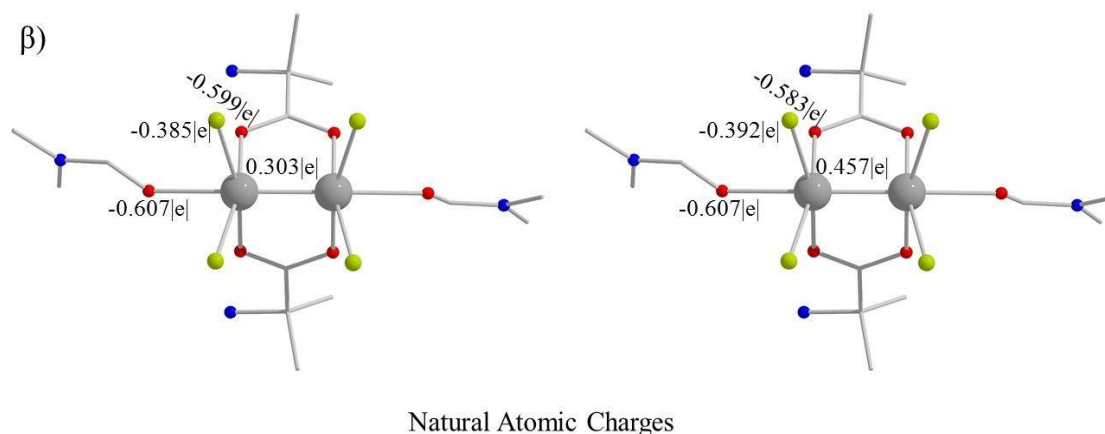
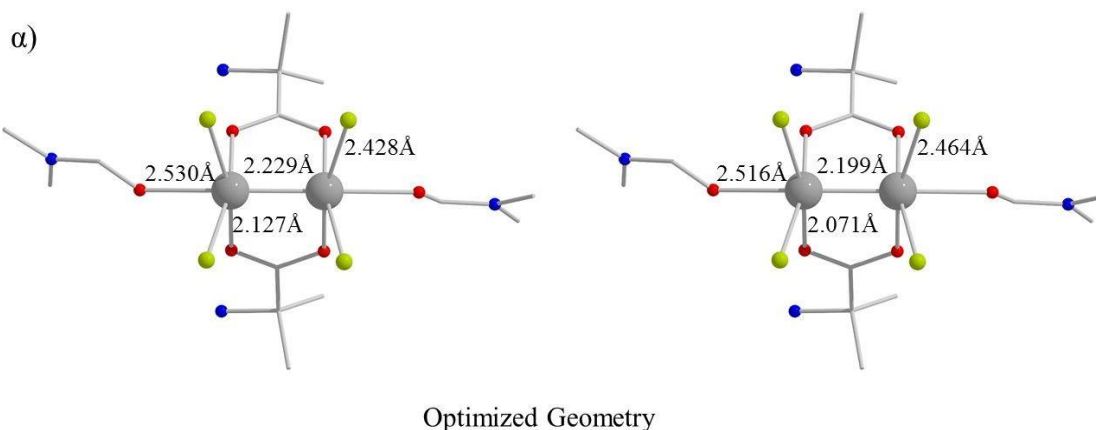
**Πίνακας 4.31.** Τα αποτελέσματα της Ανάλυσης των Δεσμικών Τροχιακών (NBO analysis) του δεσμού Re-Re για το σύμπλοκο  $9\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  στη βασική  $S = 1/2$  και διεγερμένη  $S = 3/2$  κατάσταση.

Κατάσταση	Re-Re (NBO)	Κατάληψη	Σύσταση των NBOs						EBO	MBO	WBO
			NHO <sub>1</sub>			NHO <sub>2</sub>					
			6s%	6p%	5d%	6s%	6p%	5d%			
S = 1/2	$\sigma^a$	0.92872	4.0	3.0	92.9	8.2	4.4	87.3	0.998	0.996	0.926
	$\sigma^b$	0.85001	15.7	15.8	67.4			96.2			
	$n^b$	0.94517			98.8			98.6			
	$n^{*b}$	0.27956									
	$n^{*a}$	0.23898									
	$n^{*b}$	0.21004									

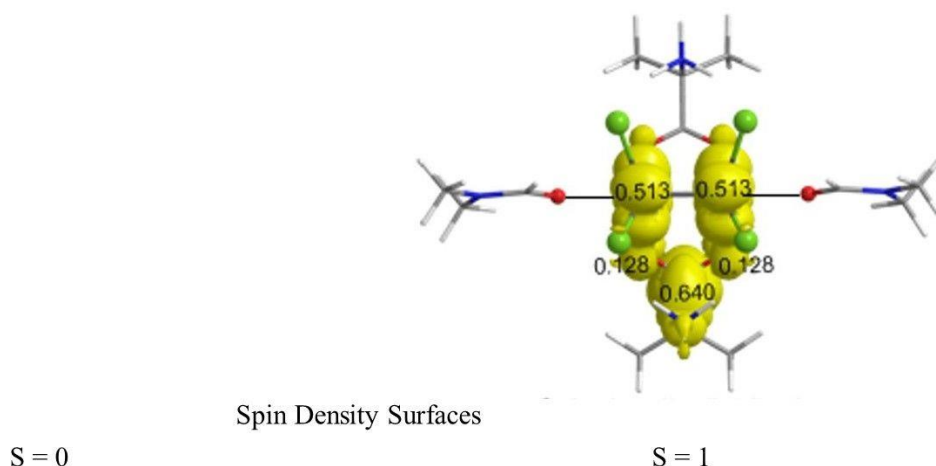
Κατάσταση	Re-Re (NBO)	Κατάληψη	Σύσταση των NHOs						EBO	MBO	WBO
			NHO <sub>1</sub>			NHO <sub>2</sub>					
			6s%	6p%	5d%	6s%	6p%	5d%			
S = 3/2	$n^\beta$	0.89515		8.2	91.2		1.8	98.1	0.955	0.837	0.866
	$\sigma^a$	0.71113	14.1	38.5	46.7	8.2	4.4	87.3			
	$\sigma^\beta$	0.72687	14.9	36.8	47.5	15.4	33.6	50.5			
	$n^{*\beta}$	0.15894									
	$n^{*a}$	0.14063									
	$n^{*\beta}$	0.12710									

### 2. 3. Σύμπλοκο *cis*-[Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>DMF (11·2Cl<sub>3</sub>DMF)

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί για το σύμπλοκο *cis*-[Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>DMF (11·2Cl<sub>3</sub>DMF) αποκάλυψαν πως το μόριο υιοθετεί τη διαμαγνητική  $S=0$  ως βασική κατάσταση, με την  $S=1$  ως πρώτη διεγερμένη να εντοπίζεται 6.5 kcal/mol υψηλότερα. Οι βέλτιστες γεωμετρίες και για τις δύο καταστάσεις βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με την πειραματικά προσδιοριζόμενη δομή. Πιο συγκεκριμένα, τα μήκη δεσμών του μεταλλικού κέντρου με τα καρβοξυλάτο οξυγόνα εμφανίζουν τη μικρότερη απόκλιση τόσο στη βασική ( $\sim 0.07\text{\AA}$ ) όσο και στη διεγερμένη κατάσταση ( $\sim 0.02\text{\AA}$ ), με τη μέση πειραματική τιμή να ανέρχεται στα  $\sim 2.055\text{\AA}$ . Αντίθετα, όσον αφορά τα τερματικά αλογόνα, οι δεσμικές αποστάσεις αυξάνονται και στις δύο καταστάσεις κατά  $\sim 0.13\text{\AA}$ . Παρόμοια, οι αποστάσεις Re-O για τα τερματικά μόρια διαλύτη (DMF) αυξάνονται κατά  $\sim 0.24\text{\AA}$  και στις δύο καταστάσεις. Επίσης, η διαμεταλλική απόσταση υπολογίζεται ως  $2.229\text{\AA}$  στη μονή κατάσταση  $S=0$ , και ως  $2.199\text{\AA}$  στην τριπλή κατάσταση  $S=1$ , με την αντίστοιχη πειραματική τιμή να είναι  $2.235\text{\AA}$ .



γ)

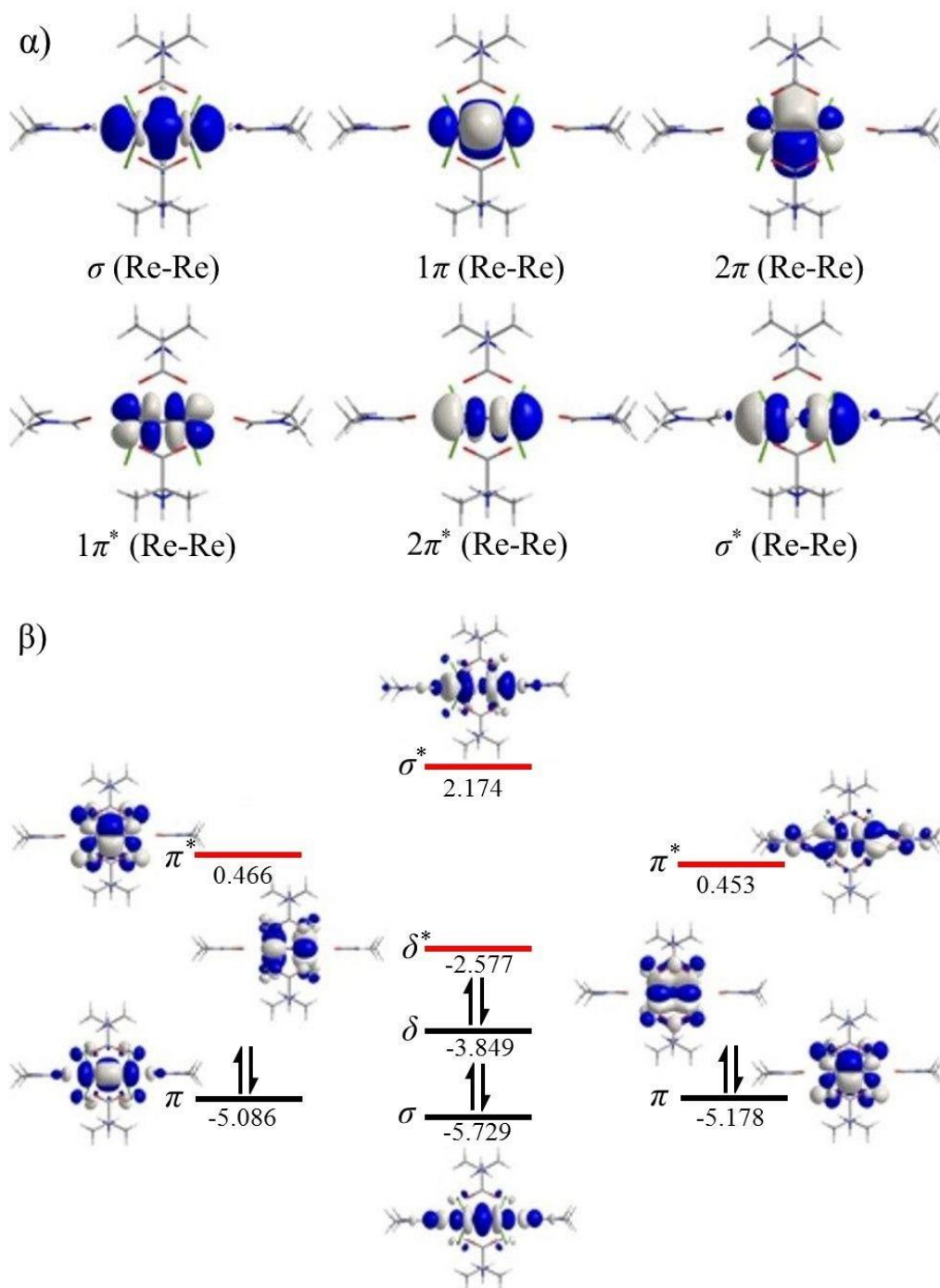


**Εικόνα 102.** α) Οι βέλτιστες δομές (Optimized Geometry), β) τα ατομικά φορτία (Natural Atomic Charges), και γ) η κατανομή της πυκνότητας του σπιν (Spin density surfaces) για τη βασική  $S = 0$  και διεγερμένη  $S = 1$  κατάσταση του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$  (**11**·2Cl·3DMF).

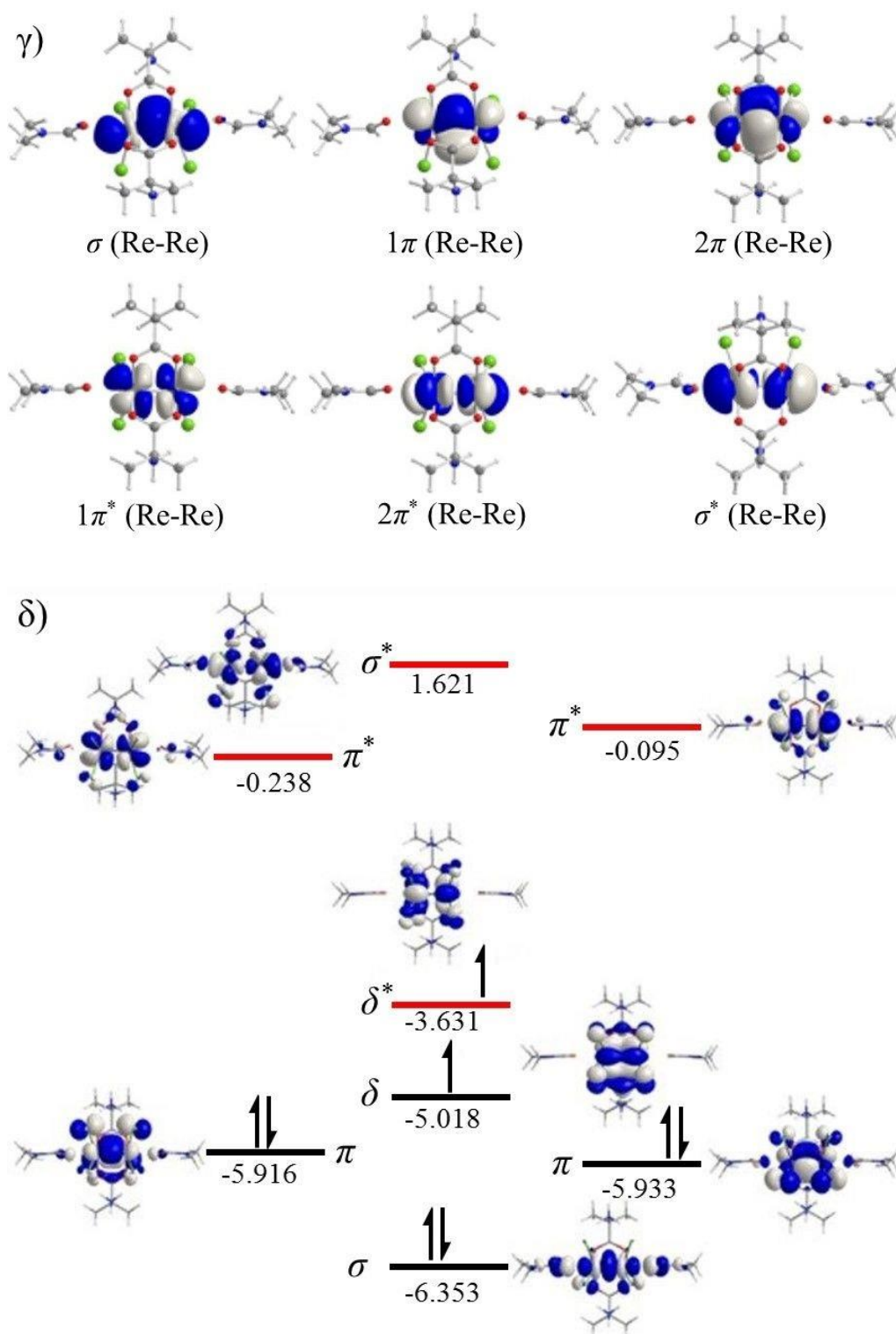
Η κρυσταλλογραφική ανάλυση του συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF (κεφάλαιο 4, Β 3.5) και τα βιβλιογραφικά δεδομένα, υποδεικνύουν την παρουσία τετραπλού μεταλλικού δεσμού, ο οποίος είναι υπεύθυνος για το διαμαγνητικό χαρακτήρα της ένωσης. Ενώ οι θεωρητικοί υπολογισμοί επιβεβαιώνουν  $S=0$ , η προτεινόμενη δεσμική απόσταση  $2.229\text{\AA}$  είναι αντίστοιχη του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (**4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) το οποίο εμφανίζει τριπλό μεταλλικό δεσμό. Η ανάλυση της ένωσης **11**·2Cl·3DMF με την μέθοδο NBO, απέδωσε τιμές EBO, MBO και WBO 2.531, 2.738 και 2.588 αντίστοιχα.

Οι τιμές EBO, MBO και WBO του μορίου **11**·2Cl·3DMF προτείνουν την παρουσία τριπλού δεσμού ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, ενώ αντίθετα τα ποσοστά κατάληψης των τροχιακών που συνθέτουν το δεσμό μετάλλου-μετάλλου υποδεικνύουν τετραπλό μεταλλικό δεσμό με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  επιβεβαιώνοντας τόσο την κρυσταλλογραφική ανάλυση όσο και το διαμαγνητισμό του μορίου (Πίνακας 4.32). Αντίστοιχα, για τη διεγερμένη κατάσταση της ένωσης, οι τιμές EBO, MBO και WBO διαμορφώνονται ως 2.505, 2.786 και 2.618 αντίστοιχα υποδεικνύοντας την παρουσία τριπλού δεσμού ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα. Επίσης, η ηλεκτρονιακή κατάληψη των τροχιακών του μεταλλικού δεσμού οδηγεί στην διαμόρφωση  $\sigma^2\pi^4\delta^1\delta^{*1}$  και σε παραμαγνητική διεγερμένη κατάσταση,  $S = 1$ .

Στην πλειοψηφία των βιβλιογραφικών διπυρηνικών ενώσεων του ρηνίου με καρβοξυλάτο γέφυρες και τριπλό μεταλλικό δεσμό απαντάται η μονάδα  $\{\text{Re}_2^{+4}\}$  με τα μεταλλικά κέντρα στην +2 οξειδωτική βαθμίδα<sup>55</sup> και η μικτού σθένους μονάδα  $\{\text{Re}_2^{+5}\}$  με πυρήνες Re(II) και Re(III),<sup>56</sup> εν αντιθέσει με το σύμπλοκο **11**·2Cl·3DMF όπου δύο κατιόντα Re(III) εμφανίζουν τριπλό μεταλλικό δεσμό στην διεγερμένη κατάσταση.







**Εικόνα 103.** Τα μοριακά τροχιακά, η ενεργειακή τους κατανομή και η ηλεκτρονιακή κατανομή ανάλογα με τις τιμές κατάληψης όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 4.32, για το σύμπλοκο **11**-2Cl-3DMF στη βασική  $S=0$  (α και β) και διεγερμένη  $S=1$  (γ και δ) κατάσταση.

**Πίνακας 4.32.** Τα αποτελέσματα της Ανάλυσης των Δεσμικών Τροχιακών (NBO analysis) του δεσμού Re-Re για το σύμπλοκο **11**·2Cl·3DMF στη βασική  $S = 0$  και διεγερμένη  $S = 1$  κατάσταση.

Κατάσταση	Re-Re (NBO)	Κατάληψη	Σύσταση των NBOs						EBO	MBO	WBO
			NBO <sub>1</sub>			NBO <sub>2</sub>					
			6s%	6p%	5d%	6s%	6p%	5d%			
S = 0	$\sigma$	1.77765	32.8	4.6	62.5	32.8	4.6	62.5	2.531	2.738	2.588
	$\pi^\alpha$	1.87409	2.7	8.3	88.8	2.7	8.3	88.8			
	$\pi^\beta$	1.86357		12.5	87.4		12.5	87.4			
	$\pi^{*\alpha}$	0.12419									
	$\pi^{*\beta}$	0.12642									
	$\sigma^{*\beta}$	0.20366									

Κατάσταση	Re-Re (NBO)	Κατάληψη	Σύσταση των NHOs						EBO	MBO	WBO
			NHO <sub>1</sub>			NHO <sub>2</sub>					
			6s%	6p%	5d%	6s%	6p%	5d%			
S = 1	$\sigma^{\alpha}$	0.91808	17.5	2.6	79.7				2.505	2.786	2.588
	$\sigma^{\beta}$	0.90087	31.4	2.8	65.6						
	$\pi^{\alpha}$	0.95550		2.4	97.4						
	$\pi^{\alpha}$	0.94098	6.3	3.0	90.6						
	$\pi^{\beta}$	0.92450	3.7	11.7	84.5						
	$\pi^{\beta}$	0.93109	1.3	12.6	86.0						
	$\pi^{*\alpha}$	0.09265									
	$\pi^{*\alpha}$	0.08614									
	$\pi^{*\beta}$	0.07796									
	$\pi^{*\beta}$	0.07505									
	$\sigma^{*\alpha}$	0.12453									
	$\sigma^{*\beta}$	0.10402									

## Ε. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis)

Τα σύμπλοκα *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**), [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (**4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)] (**5**), [Re<sup>V</sup>OCl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)] (**7**), [Re<sup>V</sup>OCl(aib)<sub>2</sub>] (**8**), [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)Cl<sub>3</sub>(aib)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH (**9**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH), *cis*-[Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Haib)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]·2Cl·3DMF (**11**·2Cl·3DMF) και [Re<sup>V</sup>Cl<sub>2</sub>(aib)(NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (**12**) μελετήθηκαν με την τεχνική της φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) για την εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με τις ιδιότητες απορρόφησης ακτινοβολίας των συμπλόκων, όπως το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης λ<sub>max</sub>(abs), το συντελεστή γραμμομοριακής απορροφητικότητας ε και όπου ήταν δυνατό, τις ηλεκτρονιακές διεγερμένες καταστάσεις των ενώσεων.

Τα φάσματα UV-Vis των συμπλόκων **1**, **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, **5**, **7**, **8**, **9**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH, **11**·2Cl·3DMF, **12** καθώς και των υποκαταστατών H<sub>3</sub>L, naphtH, aibH και PPh<sub>3</sub> μελετήθηκαν στην υγρή κατάσταση υπό μορφή διαλύματος σε DCM, MeOH, CHCl<sub>3</sub> και DMSO σε συγκεντρώσεις 3.04·10<sup>-4</sup> M, και σε στερεά κατάσταση υπό τη μορφή αιωρήματος σε στερεό μείγμα παραφίνης nujol (nujol mull).

Από την σύγκριση των φασμάτων στην υγρή και τη στερεά κατάσταση διαπιστώθηκε πως όλα τα σύμπλοκα διατηρούν τη δομή τους σε διάλυμα, εκτός των ενώσεων **7** και **8**. Η σταθερότητα των ενώσεων στο διάλυμα στηρίχθηκε και στα συμπεράσματα της μελέτης NMR (σύμπλοκα **7**, **8**, **11**·2Cl·3DMF και **12**, Κεφάλαιο 4 Γ.). Τα οκτώ σύμπλοκα εμφανίζουν παρόμοια ηλεκτρονιακά φάσματα όπου παρατηρείται συνήθως ένας ώμος στην περιοχή των 870 nm έως 400 nm, και κορυφές που αποδίδονται στους υποκαταστάτες. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα σήματα των υποκαταστατών μετατοπίζονται ελάχιστα προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (μικρότερες τιμές ενέργειας) συγκριτικά με τους ελεύθερους υποκαταστάτες (red-shift). Το συγκεκριμένο είδος μετατόπισης, επιβεβαιώνει τη συναρμογή των υποκαταστατών στο μεταλλικό κέντρο, καθώς η ένταξη του μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα τον έντονο απεντοπισμό του ηλεκτρονιακού νέφους των π- ηλεκτρονίων. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται συγκεντρωτικά για τις ενώσεις **1**, **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, **5**, **7**, **8**, **9**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH, **11**·2Cl·3DMF, **12**, τα μήκη κύματος των κορυφών UV-Vis, ο αντίστοιχος συντελεστής μοριακής απόσβεσης, καθώς και η ανάθεση των σημάτων.

**Πίνακας 4.33.** Τα μήκη κύματος  $\lambda$  (nm) των μεγίστων απορρόφησης στα φάσματα υπεριώδους ορατού των συμπλόκων **1**,  $4\text{-C}_7\text{H}_8$ , **5**, **7**, **8**,  $9\text{-C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ,  $11\text{-2Cl-3DMF}$  και **12**, στην υγρή και στερεά κατάσταση, ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης  $\epsilon$  ( $\text{l}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) κάθε σήματος και η ανάθεση των σημάτων στις αντίστοιχες μεταβάσεις.

Σύμπλοκο	Υγρή Κατάσταση		Στερεά Κατάσταση	Ηλεκτρονιακή Μετάβαση
	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{l}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	
<i>trans</i> -[Re <sup>III</sup> Cl <sub>2</sub> (napht)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> )	613	390	634	d – d
	576	267	582	d – d
	480	685	493	MLLCT
	454	1171	465	MLLCT
	425	597	432	MLCT/ LLCT
	380	530	387	MLCT/ LLCT
	350	851	362	Intra/Inter-ligand (naphtH)
	317	1033	337	Intra/Inter-ligand (naphtH)
	296	1244	270	Intra/Inter-ligand (PPh <sub>3</sub> )
[Re <sup>IV</sup> Cl <sub>2</sub> (HL)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>5</b> )	620	353	-	d – d
	560	579	-	d – d
	395	7298	446	LMCT
	320	9608	350	Intra/Inter-ligand (H <sub>3</sub> L)

	260	15323	276	Intra/Inter-ligand (H <sub>3</sub> L/ PPh <sub>3</sub> )
	236	16432	258	Intra/Inter-ligand (H <sub>3</sub> L)
[Re <sup>V</sup> OCl <sub>2</sub> (aib)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>7</b> )	550	55.92	-	d – d/ LMCT
	330	1454	-	Intra/Inter-ligand (aibH)
	264	7539	255	Intra/Inter-ligand (aibH/ PPh <sub>3</sub> )
[Re <sup>V</sup> OCl(aib) <sub>2</sub> ] ( <b>8</b> )	400	12.82	-	d – d, MLLCT, LMCT Intra/Inter-ligand (aibH)
	323	559	334/ 317/ 304	LMLCT
	267	2786	253	Intra/Inter-ligand (aibH)
	-		217	
[Re <sup>V</sup> Cl <sub>2</sub> (aib)(NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>12</b> )	650	464	644	d – d ( <sup>1</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>1</sup> E <sub>g</sub> ), MLLCT, LMCT
	564	346	550	d – d ( <sup>1</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>1</sup> E <sub>g</sub> ), MLLCT, LMCT
	432	191	427	d – d, MLLCT, LMCT
	372	1358	374	Intra/Inter-ligand (aibH)

	288	520	317	Intra/Inter-ligand (isopropylamine)
	264	4878	271	Intra/Inter-ligand (aibH/ PPh <sub>3</sub> )
[Re <sup>III</sup> <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (HL)(PPh <sub>3</sub> )]·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ( <b>4</b> ·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	865	598	848	d – d
	602	684	636	d – d
	511	1148	532	d – d
	383	7980	454	MLLCT/ LMCT/ $\delta^* \rightarrow \pi^*$ / $\delta^* \rightarrow \sigma^*$
	325	13203	346	MLLCT/ LMCT/ $\delta^* \rightarrow \pi^*$
	282	12717	275	Intra/Inter-ligand (H <sub>3</sub> L/ PPh <sub>3</sub> )
	238	13917	217	Intra/Inter-ligand (H <sub>3</sub> L)
[Re <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OH)Cl <sub>3</sub> (aib) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ·EtOH ( <b>9</b> ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ·EtOH)	970	1441	995	$1\pi \rightarrow 2\pi$
	652	1628	675	$2\pi \rightarrow \delta$
	491	1490	505	$1\pi \rightarrow \delta$ / LMCT/ Intra/Inter- ligand (aibH)
	302	9885	330	Intra/Inter-ligand (aibH)
	266	12089	258	Intra/Inter-ligand (PPh <sub>3</sub> )

$cis-[Re^{III}_2Cl_4(Haib)_2(DMF)_2] \cdot 2Cl \cdot 3DMF$ <b>(11·2Cl·3DMF)</b>	654	384	647	$1\pi \rightarrow \delta / 2\pi \rightarrow \delta$
	485	142	444	MLCT ( $\pi_{Re} \rightarrow \pi^*_{Haib}$ )
	358	1907	320	Intra/Inter-ligand (aibH)
	259	6342	246	Intra/Inter-ligand (aibH)
	220	8700	221	Intra/Inter-ligand (aibH)

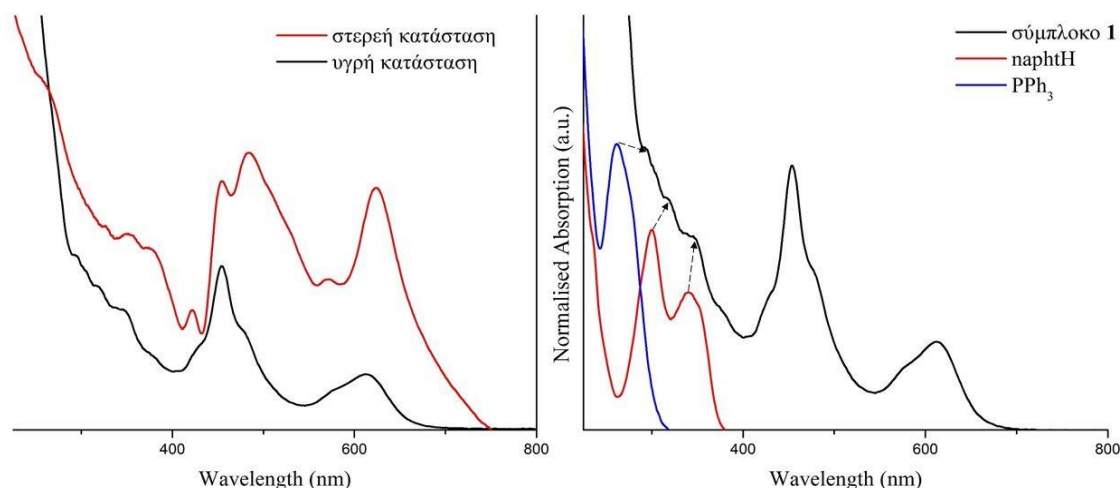
*MLLCT* = Metal-Ligand to Ligand Charge Transfer, *LMLCT* = Ligand-Metal to Ligand Charge Transfer, *MLCT* = Metal to Ligand Charge Transfer, *LMCT* = Ligand to Metal Charge Transfer, *LLCT* = Ligand to Ligand Charge Transfer.



## 1. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των μονοπυρηνικών ενώσεων 1, 5, 7, 8, 12

### 1.1. Σύμπλοκο *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1)

Στο φάσμα UV-Vis του μορίου [Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1) σε υγρή κατάσταση (Εικόνα 104, αριστερά) παρατηρείται φαρδύς ώμος χαμηλής έντασης στα ~600 nm, ο οποίος πιθανά προκύπτει από το συνδυασμό δύο σημάτων στα 613 και 576 nm, τα οποία ξεχωρίζουν στο φάσμα στερεάς κατάστασης (634 και 582 nm). Η υψηλότερη απορρόφηση παρατηρείται στα 455 nm και συνοδεύεται από δύο ταινίες στα 480 και 425 nm. Τα τρία σήματα είναι διακριτά στο φάσμα στερεάς κατάστασης στα 493, 465 και 432 nm αντίστοιχα. Τα δύο φάσματα εμφανίζουν το ίδιο μοτίβο σημάτων στην περιοχή 400-250 nm, όπου όμοι διαδοχικά αυξανόμενης απορρόφησης στα 380, 350, 317 και 296 nm στο φάσμα υγρής κατάστασης εμφανίζονται στα 387, 362, 337 και 270 nm στη στερεά κατάσταση.



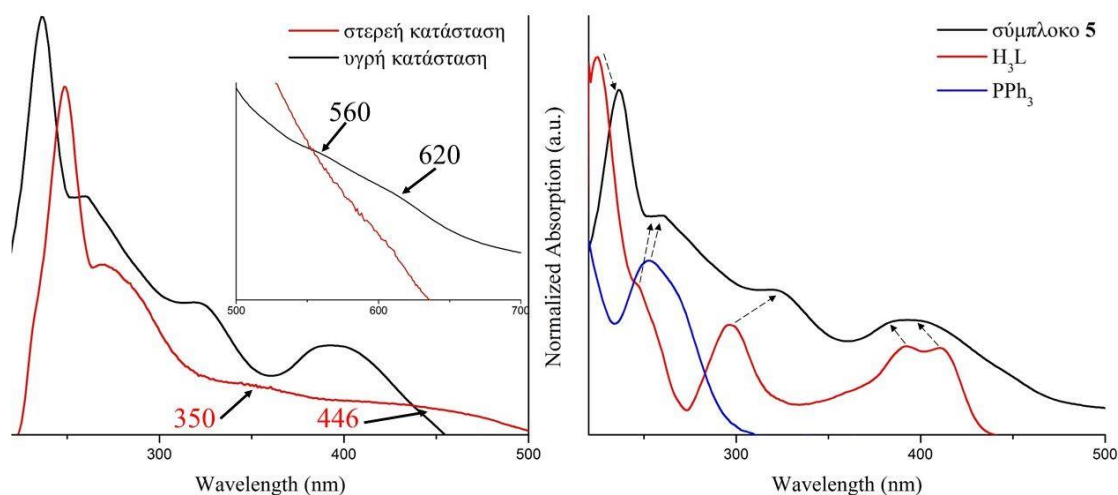
**Εικόνα 104.** (αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου **1**. (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου **1** (μαύρο χρώμα) και των υποκαταστατών naphtH (κόκκινο χρώμα) και PPh<sub>3</sub> (μπλε χρώμα) σε διαλύματα DCM.

Η ένωση **1** υιοθετεί ως βασική κατάσταση τη διαμόρφωση χαμηλού σπιν,  $S=1$ , σύμφωνα με τους θεωρητικούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 4 Δ.1.1. Η πρώτη αναμενόμενη ηλεκτρονιακή μετάβαση είναι η  $t^4_{2g} \rightarrow e_g$  με τη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από τα  $t_{2g}$  στα  $e_g$  τροχιακά. Η συγκεκριμένη μετάβαση είναι απαγορευμένη καθώς προκαλείται μεταβολή στο ολικό σπιν (από τριπλή,  $S=1$ , σε πενταπλή  $S=2$  κατάσταση). Οι φασματοσκοπικοί όροι Russell-Saunders αποτελούν βολικό τρόπο συμβολισμού των όρων των ατόμων, δεν

συνδέονται όμως ικανοποιητικά με τις πραγματικές στροφορμές των ηλεκτρονίων στα βαρέα άτομα λόγω της ισχυρής σύζευξης σπιν τροχιάς. Για αυτό το λόγο, μεταβάσεις μεταξύ μονών και τριπλών καταστάσεων (για τις οποίες  $\Delta S = \pm 1$ ), ενώ απαγορεύονται στα ελαφριά άτομα, επιτρέπονται στα βαριά άτομα. Η ισχυρή σύζευξη σπιν-τροχιάς περιπλέκει αρκετά τα ηλεκτρονικά φάσματα των βαρέων ατόμων και στην περίπτωση της ένωσης **1** παρά το γεγονός πως οι απορροφήσεις στα 613 και 576 nm χαρακτηρίζονται από χαμηλές εντάσεις και άρα μπορούν ενδεχομένως να αποδοθούν σε  $d - d$  μεταπτώσεις, δεν είναι δυνατή η αντιστοίχιση τους με συγκεκριμένες ηλεκτρονικές μεταβάσεις. Συγκρίνοντας με βιβλιογραφικά δεδομένα για οκταεδρικές ενώσεις του Re(III) με παρόμοια δομικά χαρακτηριστικά με το σύμπλοκο **1**, (τύπου *trans*-[Re<sup>III</sup>LCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], με L διδοντικό αρωματικό υποκαταστάτη) τα σήματα στα 480 και 454 nm αντιστοιχούν σε μεταβάσεις μεταφοράς φορτίου τύπου μετάλλου-υποκαταστάτη προς υποκαταστάτη (Metal-Ligand to Ligand Charge Transfer, MLLCT).<sup>57</sup> Στις ενώσεις που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, τα υψηλότερης ενέργειας κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) εντοπίζονται στο κεντρικό ιόν και τους υποκαταστάτες Cl και PPh<sub>3</sub>, ενώ τα χαμηλότερης ενέργειας μη-κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) σχηματίζονται από τα *d* τροχιακά του Re και τα  $\pi^*$  τροχιακά του υποκαταστάτη L. Οι παρατηρήσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ερμηνεία του φάσματος UV-Vis του συμπλόκου **1**, καθώς η ένωση της παραπομπής<sup>57a</sup>, *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(pic)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (όπου pic=πικολινικό οξύ), διαφέρει με το σύμπλοκο *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(naph)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) μόνο στη συναρμογή του πικολινικού οξέος από ένα καρβοξυλάτο οξυγόνο και το άζωτο του δακτυλίου, σε σχέση με τα δύο άτομα οξυγόνου μέσω των οποίων συναρμόζεται η ναφθαλδεΐδη. Επίσης, οι ασθενείς απορροφήσεις στα 425 και 380 nm πιθανά να οφείλονται σε μίγμα μεταβάσεων μεταφοράς φορτίου τύπου μετάλλου προς υποκαταστάτη (Metal to Ligand Charge Transfer, MLCT) και υποκαταστάτη προς υποκαταστάτη  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Ligand to Ligand Charge Transfer, LLCT) κατά αντιστοιχία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Τα σήματα υψηλής ενέργειας στα 350 και 317 nm επιβεβαιώνουν τη συναρμογή της ναφθαλδεΐδης στο μόριο **1**, καθώς στο φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη οι αντίστοιχες απορροφήσεις εμφανίζονται στα 340 και 300 nm αντίστοιχα (Εικόνα 104, δεξιά). Η τελευταία απορρόφηση στα 296 nm εμφανίζεται στα 256 nm στο φάσμα της ελεύθερης τριφαινυλοφωσφίνης.

## 1.2. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ (**5**)

Παρατηρώντας το φάσμα UV-Vis διαλύματος DCM της ένωσης  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$  (**5**) (Εικόνα 105, αριστερά) υπάρχουν δύο όμοι χαμηλής απορρόφησης στα 620 και 560 nm, οι οποίοι απουσιάζουν από το φάσμα στερεάς κατάστασης. Σε υψηλότερες ενέργειες εμφανίζονται τρεις διακριτές ταινίες απορρόφησης, στα 395, 320 και 260 nm, ενώ η μέγιστη απορρόφηση εντοπίζεται στα 236 nm. Αντίθετα, τα αντίστοιχα σήματα παρατηρούνται στα 446 και 350 nm ως φαρδιοί όμοι πολύ χαμηλής απορρόφησης και στα 276 και 258 nm ως διακριτές ταινίες.



**Εικόνα 105.** (αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου **5**. (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου **5** (μαύρο χρώμα) και των υποκαταστατών H<sub>3</sub>L (κόκκινο χρώμα) και PPh<sub>3</sub> (μπλε χρώμα) σε διαλύματα DCM.

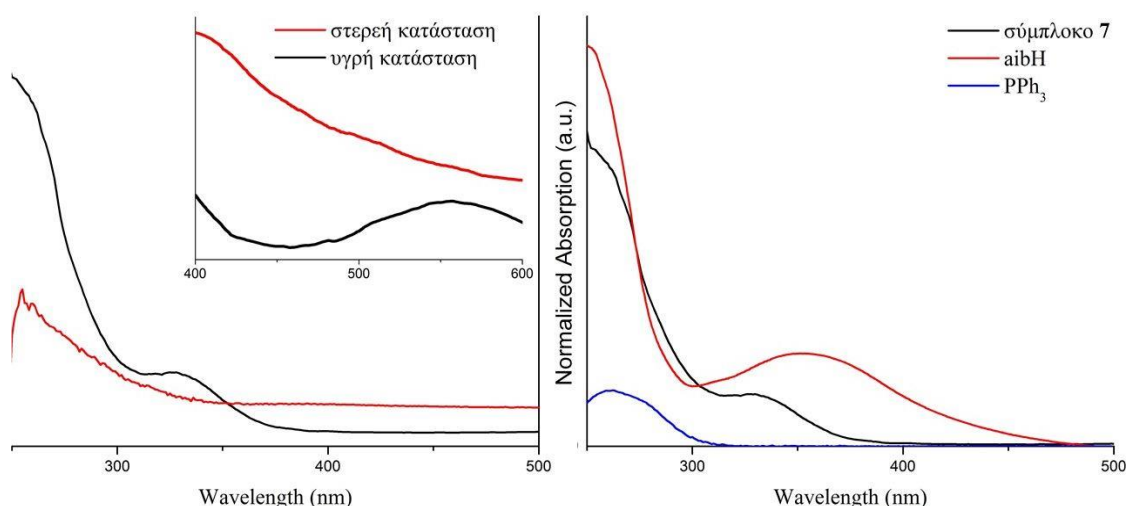
Τα ηλεκτρονιακά φάσματα των οκταεδρικών συμπλόκων του Re(IV) ( $d^3$ ,  $^4F_{3/2}$ ), χαρακτηρίζονται από d – d μεταπτώσεις με πολύ ασθενή σήματα στην περιοχή των 760 με 500 nm.<sup>58</sup> Συνεπώς, τα ασθενή σήματα στα 620 και 560 nm μπορούν να αποδοθούν σε d – d μεταπτώσεις του συμπλόκου **5**. Ο φαρδύς ώμος των 395 nm αρχικά θα μπορούσε να αποδοθεί στον υποκαταστάτη H<sub>3</sub>L καθώς στο φάσμα της ελεύθερης βάσης-*Schiff* παρατηρούνται δύο κοντινοί όμοι στα 424 και 384 nm (Εικόνα 105, δεξιά). Επίσης, σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα<sup>58a</sup> το συγκεκριμένο σήμα στα 395 nm μπορεί να ερμηνευθεί ως μετάπτωση μεταφοράς φορτίου τύπου υποκαταστάτη προς μέταλλο (LMCT). Αυτός ο φαρδύς ώμος του συμπλόκου **5** καταλαμβάνει περίπου την περιοχή των 424 έως 384 nm και πιθανά να είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού των σημάτων του υποκαταστάτη H<sub>3</sub>L και της LMCT μετάβασης δικαιολογώντας το

γεγονός πως δεν παρατηρείται μετακίνηση σε υψηλότερα μήκη κύματος των σημάτων του υποκαταστάτη όπως αναμένεται λόγω της συναρμογής του. Η συναρμογή της βάσης-*Schiff* στο μεταλλικό κέντρο επιβεβαιώνεται κυρίως από τα σήματα του συμπλόκου στα 320 και 236 nm, τα οποία απαντώνται στα 304 και 230 nm στο φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη. Αντίστοιχα, η ταινία στα 260 nm του μορίου **5** μπορεί να αποδοθεί στα σήματα 254 και 256 nm των υποκαταστατών H<sub>3</sub>L και PPh<sub>3</sub> αντίστοιχα.

### 1.3. Σύμπλοκο [Re<sup>V</sup>OCl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)] (**7**)

Όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 4 Γ. 1. 2, η ένωση [Re<sup>V</sup>OCl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) εμφανίζει πολύ χαμηλή διαλυτότητα σε κοινούς διαλύτες. Οι μετρήσεις UV-Vis κατεγράφησαν σε μείγμα διαλυτών MeOH/ CHCl<sub>3</sub> σε αναλογία 3 προς 1.

Στην υγρή κατάσταση (Εικόνα 106, αριστερά) το σύμπλοκο **7** αποδίδει τρεις ταινίες απορρόφησης: i) έναν ασθενή φαρδύ ώμο στα 550 nm, ii) μια ταινία στα 330 nm και iii) το σήμα με την υψηλότερη απορρόφηση στα 264 nm. Αντίθετα, στο φάσμα της στερεάς κατάστασης εμφανίζεται μόνο η τελευταία απορρόφηση στα 255 nm. Συνεπώς δεν μπορούμε να εξάγουμε ασφαλές συμπέρασμα για την σταθερότητα της ένωσης αποκλειστικά από τα πειράματα UV-Vis. Αντίθετα, σύμφωνα με τις μελέτες NMR στη διαλυμένη ένωση (βλ. Κεφάλαιο 4Γ. 1.2.), το μόριο **7** διατηρεί την κρυσταλλογραφική του δομή σε διάλυμα MeOH/ CHCl<sub>3</sub>.



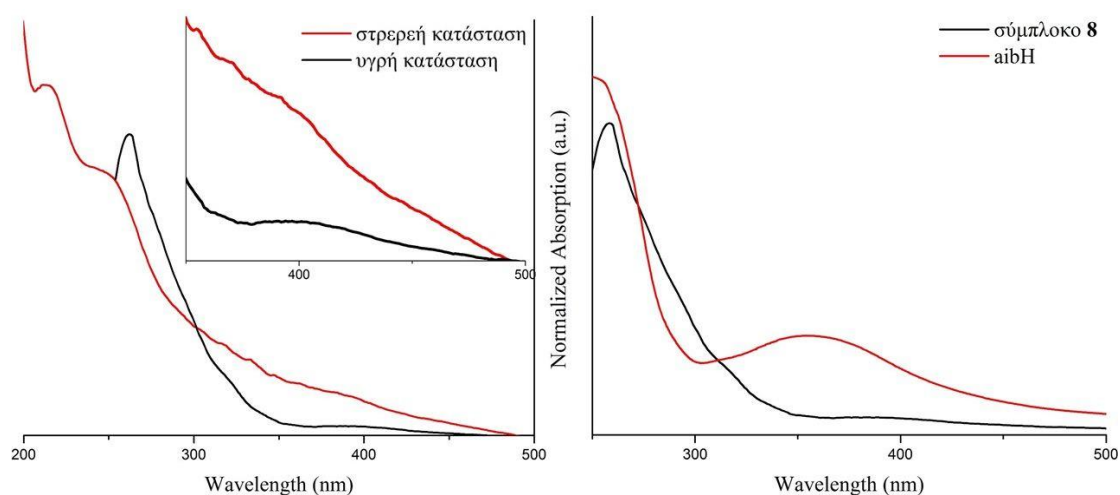
**Εικόνα 106.** (αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου **7**. (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου **7** (μαύρο χρώμα) και των υποκαταστατών aibH (κόκκινο χρώμα) και PPh<sub>3</sub> (μπλε χρώμα) σε διάλυμα MeOH/ CHCl<sub>3</sub>.

Ο φαρδύς ώμος στην περιοχή του ορατού μπορεί να αποδοθεί ως συνδυασμός d – d και LMCT μεταπτώσεων σύμφωνα με παρατηρήσεις σε όξο σύμπλοκα του Re(V) με γενικό τύπο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OX}_{2-3}\text{L}_{0-1}(\text{PY}_3)_{1-2}]$ , όπου L ανιονικοί διδοντικοί υποκαταστάτες με θέσεις συναρμογής N και O και όπου  $\text{PY}_3$  τριϋποκατεστημένες φωσφίνες.<sup>59</sup> Το σήμα στα 330 nm κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται σε μεταπτώσεις μεταφορά φορτίου τύπου LMCT<sup>59b</sup> και στον αμινοξικό υποκαταστάτη, καθώς στο φάσμα του ελεύθερου aibH εμφανίζεται ταινία απορρόφησης στα 354 nm (Εικόνα 106, δεξιά). Επίσης, η υψηλότερη απορρόφηση στα 264 nm πιθανόν να είναι αποτέλεσμα της συναρμογής των υποκαταστατών aibH και  $\text{PPh}_3$ , καθώς τα υψηλής ενέργειας UV σήματα του αμινοξέος και της φωσφίνης εμφανίζονται στα 250 και 260 nm αντίστοιχα. Η παρουσία μεταπτώσεων τύπου LMCT στα 330 nm πιθανά να εξηγεί το γεγονός πως τα σήματα των ελεύθερων υποκαταστατών υπόκειται σε *red-shift* μετακίνηση, εκτός του σήματος των 354 nm του υποκαταστάτη aibH.

#### 1.4. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$ (**8**)

Παρά το γεγονός πως η ένωση  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**) διαλύεται πλήρως σε νερό, επιλέχθηκε ως διαλύτης το DMSO για τις μετρήσεις UV-Vis του συμπλόκου. Η επιλογή του DMSO βασίστηκε στα αποτελέσματα της μελέτης NMR της ένωσης **8** (Κεφάλαιο 4 Γ. 1. 3.) σύμφωνα με τα οποία το σύμπλοκο καταρρέει σε διαλύτη  $\text{D}_2\text{O}$ , ενώ σε διαλύτη  $\text{DMSO}-d_6$  κατέσται δυνατός ο πλήρης δομικός χαρακτηρισμός του μορίου.

Το φάσμα UV-Vis του μορίου **8** στην υγρή κατάσταση (Εικόνα 107, αριστερά) εμφανίζει την υψηλότερη απορρόφηση στα 267 nm, ενώ στην περιοχή του ορατού παρατηρείται ένας πολύ ασθενής ώμος (400 nm). Επίσης, παρατηρείται μια φαρδιά ταινία απορρόφησης στα 323 nm (από 310 έως 330 nm). Αντίθετα, στην στερεά κατάσταση εντοπίζεται ένα επιπλέον σήμα στα 212 nm, ένας ώμος στα 253 nm, ενώ δεν παρατηρείται απορρόφηση στα 400 nm, και στην περιοχή όπου αναμένεται η ταινία των 323 nm παρατηρούνται τρία σήματα στα 334, 317 και 304 nm. Το επιπλέον σήμα της στερεάς κατάστασης δεν παρατηρείται στην υγρή λόγω του ότι το κατώτερο όριο διαπερατότητας του DMSO στην υπεριώδη ακτινοβολία είναι τα 260 nm.



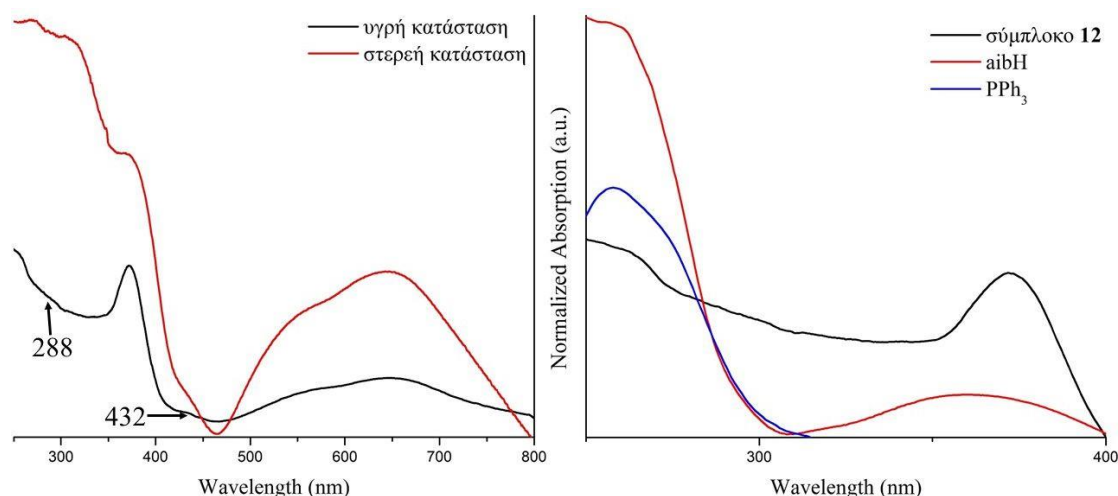
**Εικόνα 107.** (αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου **8**. (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου **8** (μαύρο χρώμα) και του αμινοξέος aibH (κόκκινο χρώμα) σε διαλύτη DMSO.

Σύμφωνα με τα ελάχιστα βιβλιογραφικά αποτελέσματα συμπλόκων του πεντασθενούς ρηνίου με παρόμοια δομικά χαρακτηριστικά με την ένωση **8**, το φάσμα UV-Vis ακολουθεί το μοτίβο τριών ταινιών απορρόφησης στα ~400, ~350 και ~280 nm.<sup>60</sup> Η ασθενής απορρόφηση στα 400 nm αποδίδεται σε συνδυασμό d – d, MLLCT και LMCT μεταπτώσεων καθώς επίσης και στον αμινοξικό υποκαταστάτη aibH. Στο φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη (Εικόνα 107, δεξιά) εμφανίζονται δύο απορροφήσεις, στα 357 και 263 nm, οι οποίες μετακινούνται στα 400 και 267 nm αντίστοιχα στο φάσμα του συμπλόκου **8**. Η φαρδιά ταινία των 323 nm πιθανόν είναι αποτέλεσμα LMLCT μετάπτωσης, όπου το φορτίου μεταπίπτει από μοριακό τροχιακό το οποίο εντοπίζεται στις θέσεις συναρμογής των χηλικών υποκαταστατών προς μοριακό τροχιακό το οποίο είναι μετατοπισμένο προς το μέταλλο.

### 1.5. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))] \text{ (12)}$

Η ένωση  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))] \text{ (12)}$  διατηρεί τη δομή της σε διάλυμα DCM όπως αποδείχθηκε τόσο από ανάλυση της ένωσης μέσω NMR πειραμάτων (Κεφάλαιο 4 Γ. 1. 1.) όσο και από την σύγκριση των φασμάτων UV-Vis υγρής και στερεάς κατάστασης (Εικόνα 108, αριστερά). Το σύμπλοκο **12** χαρακτηρίζεται από συνολικά έξι σήματα, τρία στην ορατή περιοχή, στα 650 nm, 564 nm, 432 nm και τρία στην UV περιοχή, στα 372, 288 και 264 nm. Στη στερεά κατάσταση απαντώνται όλες οι απορροφήσεις της ένωσης, στα 644, 550, 427, 374, 317 και 271 nm αντίστοιχα.

Επιπρόσθετα λόγω των διακριτών σημάτων στα 427 και 317 nm ήταν δυνατή η ανίχνευση των φαρδιών και χαμηλής απορρόφησης ταινιών στα 432 και 288 nm της υγρής κατάστασης.



**Εικόνα 108.** (αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου **12**. (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου **12** (μαύρο χρώμα) και των υποκαταστατών aibH (κόκκινο χρώμα) και PPh<sub>3</sub> (μπλε χρώμα) σε διαλύματα DCM.

Οι ώμοι στα 650 και 564 nm οφείλονται σε d – d μεταπτώσεις. Η παρουσία του διπλού δεσμού ανάμεσα στο μεταλλικό κέντρο και το άζωτο της ισοπροπυλαμίνης οδηγεί σε περαιτέρω παραμόρφωση του οκταέδρου ένταξης σταθεροποιώντας το  $d_{xy}$  τροχιακό. Συνεπώς οι αναμενόμενες μεταβάσεις αφορούν τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το  $b_{2g}$  ( $d_{xy}$ ) στα  $e_g$  ( $d_{xz}$  και  $d_{yz}$ ) εκφυλισμένα τροχιακά:  $^1A_{1g} [(b_{2g})^2] \rightarrow ^1E_g [(b_{2g})^1(e_g \{d_{xz}\})^1]$  και  $^1A_{1g} [(b_{2g})^2] \rightarrow ^1E_g [(b_{2g})^1(e_g \{d_{yz}\})^1]$ . Για τα ιμιδικά σύμπλοκα του Re(V) τα οποία φέρουν ομάδες PPh<sub>3</sub>, οι προαναφερθείσες μεταπτώσεις αναμένονται στην περιοχή των 730 με 550 nm.<sup>61</sup> Λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός πως το σύμπλοκο **12** εμφανίζει τετραγωνική παραμόρφωση λόγω τεσσάρων διαφορετικών υποκαταστατών (ένα μόριο PPh<sub>3</sub> ως π- δέκτης ηλεκτρονίων, ένα μόριο ισοπροπυλαμίνης που λειτουργεί ως π- δότης και ένα χηλικό μόριο aib<sup>3+</sup>) γίνεται αντιληπτό πως τα  $d_{xz}$  και  $d_{yz}$  δεν μπορούν να θεωρηθούν πλήρως εκφυλισμένα. Σύμφωνα με τα παραπάνω καθώς και από βιβλιογραφικά δεδομένα προκύπτει πως οι μεταβάσεις στα 650 και 564 nm οφείλονται σε συνδυασμό MLLCT και d – d μεταπτώσεων. Παρόμοια, σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν και ακολουθώντας τις παρατηρήσεις για τα φάσματα UV-Vis των ενώσεων **7** και **8**, η κορυφή των 432 nm αποτελεί συνδυασμό d – d, MLLCT και LMCT

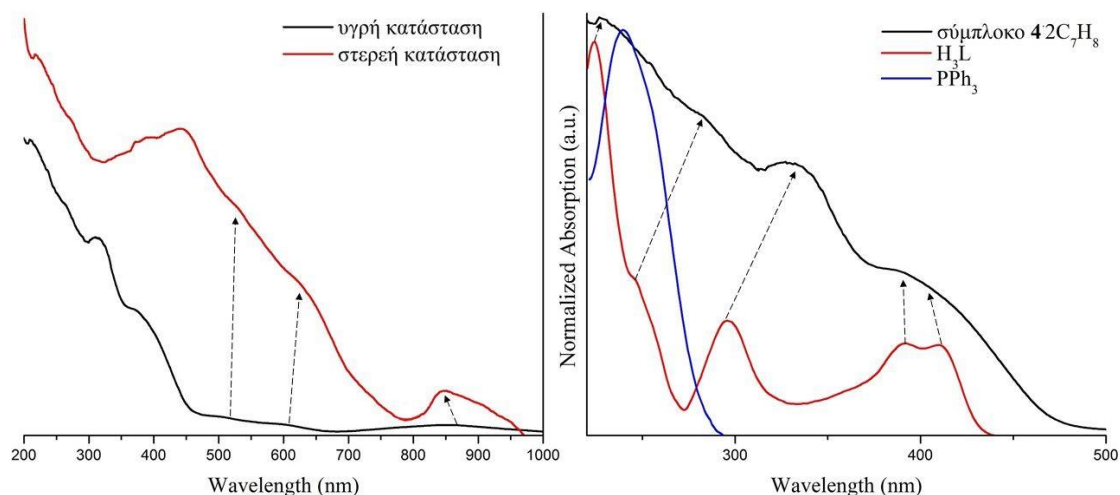
μεταπτώσεων. Η κορυφή στα 374 nm και η υψηλότερη απορρόφηση στα 264 nm αποδεικνύουν τη συναρμογή των υποκαταστατών aibH και PPh<sub>3</sub>. Στο φάσμα του ελεύθερου αμινοξικού υποκαταστάτη παρατηρούνται δυο ταινίες απορρόφησης στα 365 και 258 nm, ενώ η τριφαίνυλο φωσφίνη χαρακτηρίζεται από UV απορρόφηση στα 263 nm (Εικόνα 108, δεξιά). Τέλος, ο ασθενής ώμος των 288 nm πιθανά να οφείλεται στο συναρμοσμένο μόριο ισοπροπυλαμίνης, καθώς στο φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη εμφανίζεται μια αρκετά ασθενής απορρόφηση στα ~280 nm.<sup>62</sup>

## 2. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των διπυρηνικών ενώσεων 4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, 9·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>EtOH και 11·2Cl·3DMF

### 2.1. Σύμπλοκο [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)

Το φάσμα του συμπλόκου 4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> αναμένεται να είναι παρόμοιο με το αντίστοιχο ηλεκτρονικό φάσμα της ένωσης [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)] (**5**), καθώς οι δύο ενώσεις φέρουν τα ίδια χρωμοφόρα μόρια (H<sub>3</sub>L και PPh<sub>3</sub>) συναρμοσμένα με τον ίδιο τρόπο. Επιπρόσθετα, λόγω της διαφορετικής οξειδωτικής βαθμίδας του μετάλλου και της παρουσίας μεταλλικού δεσμού, η διμεταλλική ένωση 4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> αναμένεται να εμφανίσει σήματα σε μεγαλύτερα μήκη κύματος τα οποία απουσιάζουν από το φάσμα του συμπλόκου **5**. Πράγματι, το φάσμα απορρόφησης UV-Vis του διπυρηνικού συμπλόκου [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) τόσο στην υγρή όσο και στη στερεά κατάσταση, χαρακτηρίζεται από τρεις ταινίες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. (Εικόνα 109, αριστερά). Τα σήματα των 865, 602 και 511 nm (848, 636 και 532 nm στην στερεά κατάσταση) μπορούν να αποδοθούν σε d – d μεταπτώσεις, λόγω της χαμηλής απορρόφησης. Συγκρίνοντας τα ηλεκτρονικά φάσματα των ελεύθερων υποκαταστατών H<sub>3</sub>L και PPh<sub>3</sub> με το φάσμα της ένωσης 4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, τα σήματα των 383, 325, 282 και 238 nm του συμπλόκου μπορούν να αποδοθούν στη συναρμογή των υποκαταστατών. Πιο συγκεκριμένα, οι χαμηλής ενέργειας απορροφήσεις της βάσης *Schiff* στα 424 και 384 nm παρουσιάζονται υπό τη μορφή ώμου στο φάσμα του συμπλόκου, στα 383 nm (Εικόνα 109, δεξιά). Επίσης, οι ταινίες απορρόφησης στα 300, 254 και 230 nm του μορίου H<sub>3</sub>L μετατοπίζονται στα 325, 282 και 238 nm κατά τη συναρμογή. Όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου **5**, τα σήματα των 424 και 384 nm του υποκαταστάτη H<sub>3</sub>L δεν μετακινούνται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος στο φάσμα της ένωσης 4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Το γεγονός αυτό, πιθανά να δικαιολογείται από το συνδυασμό μεταπτώσεων μεταφοράς φορτίου τύπου LMCT και μεταβάσεων που οφείλονται στο μόριο της τριόλης, με αποτέλεσμα την φαρδιά ταινία στα 383 nm.



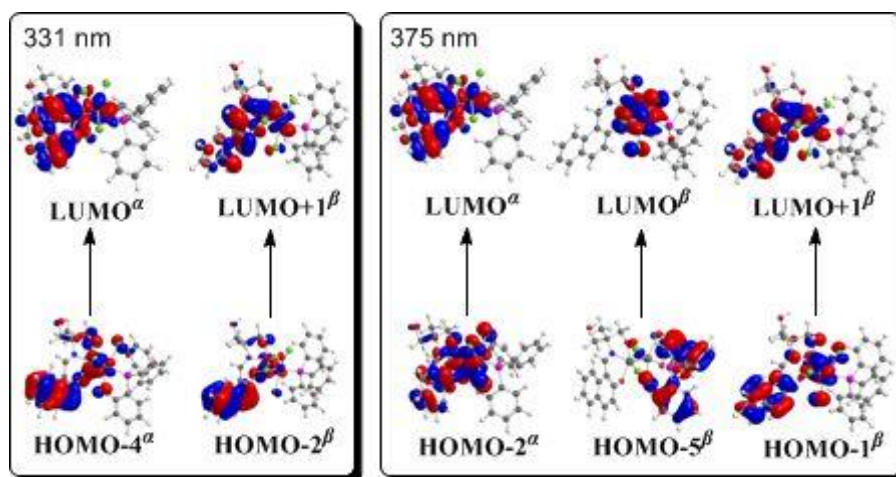
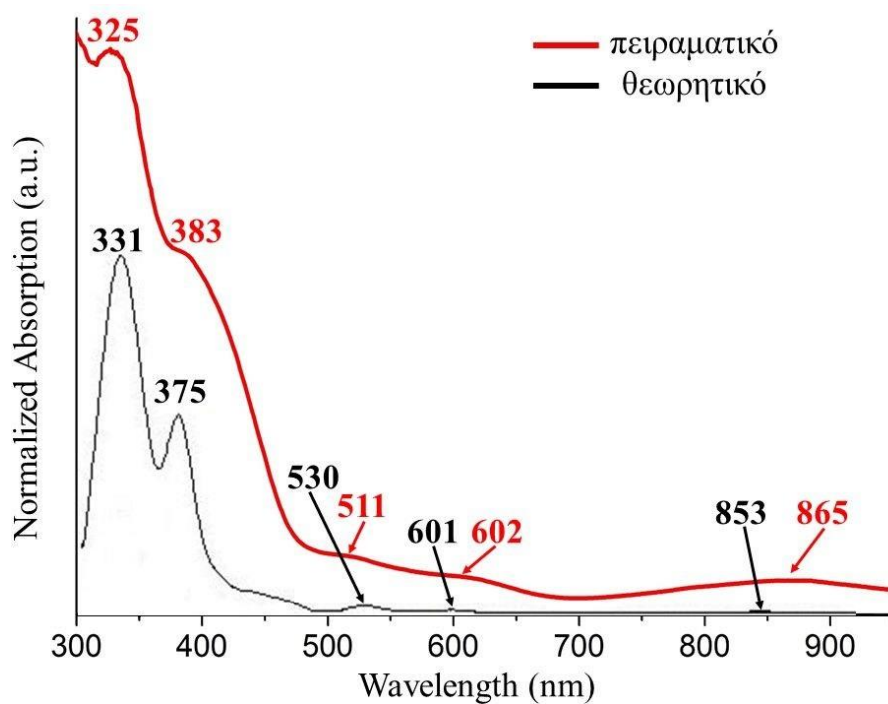


**Εικόνα 109.** (αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου **4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>**. (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου **4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>** (μαύρο χρώμα) και των υποκαταστατών H<sub>3</sub>L (κόκκινο χρώμα) και PPh<sub>3</sub> (μπλε χρώμα) σε διαλύματα DCM.

Η ένωση [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (**4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>**) αποτελεί το μοναδικό παράδειγμα στην βιβλιογραφία διπυρηνικού συμπλόκου του ρηνίου όπου δύο τρισθενή ιόντα αναπτύσσουν τριπλό μεταλλικό δεσμό μεταξύ τους. Η ανάλυση DFT (Κεφάλαιο 4 Δ. 2. 1.). απέδειξε την ύπαρξη του τριπλού μεταλλικού δεσμού με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $\sigma^2\pi^4\delta^1\delta^{*1}$  και τριπλή βασική κατάσταση  $S=1$ . Η παρατήρηση ηλεκτρονιακών μεταβάσεων από το  $\delta^*$  τροχιακό σε ανώτερης ενέργειας τροχιακά (όπως  $\sigma^*$  και  $\pi^*$ ) αποτελεί έμμεση απόδειξη πως το σύμπλοκο **4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>** εμφανίζει τριπλό μεταλλικό δεσμό ανάμεσα στα κέντρα Re(III). Όπως περιγράφεται παραπάνω, οι απορροφήσεις στα 865, 602 και 511 nm αποδίδονται σε d – d μεταπτώσεις. Οι αλογονούχες διμεταλλικές ενώσεις του ρηνίου με ηλεκτρονιακά πλούσιο τριπλό μεταλλικό δεσμό και με τριϋποκατεστημένες φωσφίνες ως υποκαταστάτες χαρακτηρίζονται από δύο UV-Vis σήματα στα ~600 και ~770 nm, τα οποία αντιστοιχούν στις μεταβάσεις  $\delta^* \rightarrow \pi^*$  και  $\delta^* \rightarrow \sigma^*$  αντίστοιχα.<sup>63</sup> Επιπρόσθετα, ανάλογα με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, την οξειδωτική κατάσταση των μεταλλικών κέντρων και τη φύση των υποκαταστατών παρατηρείται ταυτόχρονη συνεισφορά διαφορετικών ειδών ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων, περιπλέκοντας την αντιστοίχιση των UV-Vis σημάτων με συγκεκριμένες μεταπτώσεις. Για τη διεξοδική μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής της ένωσης **4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>** πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί

υπολογισμοί βασισμένοι στην χρονοεξαρτημένη μέθοδο συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT).

Το θεωρητικό ηλεκτρονιακό φάσμα της προς μελέτη ένωσης προέκυψε μέσω TD-DFT υπολογισμών και χρησιμοποιήθηκε το PBE0/Def2-TZVP(Re) 6-31G(d,p)(E)/PCM σύνολο συναρτήσεων βάσης,<sup>64</sup> λαμβάνοντας υπόψιν στους υπολογισμούς διαλύτη DCM. Το προσομοιωμένο UV-Vis φάσμα ανταποκρίνεται πλήρως στα πειραματικά αποτελέσματα. Τα υψηλής απορρόφησης σήματα στα 331 και 375 nm αντιστοιχούν στις πειραματικές ταινίες των 325 και 383 nm (Εικόνα 110, πάνω). Οι συγκεκριμένες απορροφήσεις πιθανά είναι αποτέλεσμα των διεγέρσεων  $\delta^* \rightarrow 1\pi^*$ ,  $\delta^* \rightarrow 2\pi^*$  και  $\delta^* \rightarrow \sigma^*$  (για την μορφή των δεσμικών και αντιδεσμικών  $\sigma$ ,  $\pi$  και  $\delta$  τροχιακών βλ. εικόνα 99α και β κεφαλαίου 4 Δ. 2. 1.) οι οποίες προσδιορίστηκαν στα 392, 318 και 310 nm αντίστοιχα. Επίσης, μεγάλο πλήθος γραμμικών συνδυασμών ανάμεσα σε διεγέρσεις μεταξύ κατειλημμένων και μη κατειλημμένων μοριακών τροχιακών έχουν ως αποτέλεσμα τις υψηλής απορρόφησης ταινίες στα 331 και 375 nm (Εικόνα 110, κάτω). Αντίθετα, τα τρία ασθενή σήματα στα 530, 601 και 853 nm (511, 602 και 865 nm του πειραματικού φάσματος) προκύπτουν από συγκεκριμένες μεταβάσεις ανάμεσα σε μοριακά τροχιακά τα οποία είναι μετατοπισμένα προς το μεταλλικό δεσμό. Επιλεγμένες επιτρεπτές σπιν- μεταβάσεις του θεωρητικού φάσματος του συμπλόκου  $4\text{C}_7\text{H}_8$  παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 4.34.



**Εικόνα 110.** (Πάνω) Σύγκριση θεωρητικά προσδιοριζόμενου φάσματος (μαύρο χρώμα) και του πειραματικού UV-Vis φάσματος (κόκκινο χρώμα) του συμπλόκου  $42C_7H_8$  σε διαλύτη DCM. (Κάτω) Τρισδιάστατη αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών που εμπλέκονται στις μεταβάσεις των 331 και 375 nm (βλ. κείμενο).

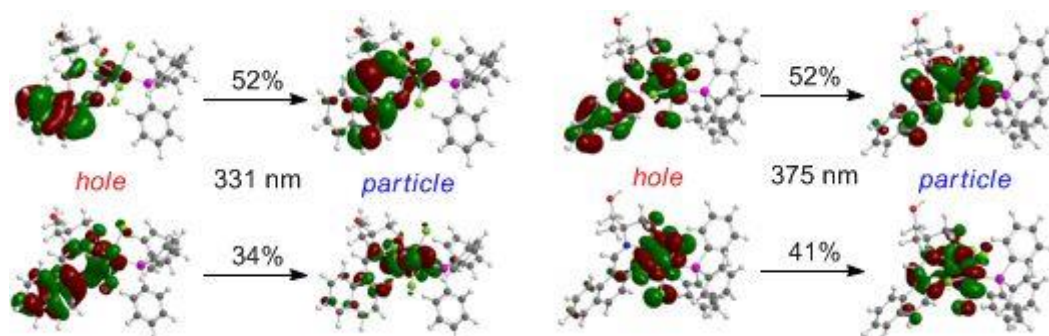
**Πίνακας 4.34.** Επιλεγμένες επιτρεπτές σπιν μεταπτώσεις για το θεωρητικό UV-Vis φάσμα του συμπλόκου  $4\text{-}2\text{C}_7\text{H}_8$  σε διαλύτη DCM.

Ενέργεια ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	Μεταπτώσεις με τη μέγιστη συνεισφορά
11729.0	852.6	H-1(B)→L(B) (21%), H(B)→L(B) (70%)
14210.0	703.7	H(A)→L(A) (59%), H(A)→L+1(A) (19%)
16650.6	600.6	H(A)→L(A) (14%), H-3(B)→L(B) (22%), H-1(B)→L(B) (39%), H(B)→L(B) (10%)
26078.5	383.5	H-3(A)→L(A) (8%), H-3(A)→L+2(A) (4%), H-2(A)→L+1(A) (5%), H-2(A)→L+2(A) (8%), H-2(A)→L+3(A) (5%),
		H-1(A)→L(A) (5%), H-1(A)→L+1(A) (8%), H-1(A)→L+3(A) (3%), HOMO(A)→L+4(A) (3%), HOMO(A)→L+5(A) (2%),
		H-1(B)→L+1(B) (7%), H-1(B)→L+2(B) (3%), H-1(B)→L+4(B) (3%), HOMO(B)→L+2(B) (4%), HOMO(B)→L+4(B) (8%)
26132.5	382.7	H-6(B)→L(B) (17%), H-5(B)→L(B) (18%)
26638.3	375.4	H-2(A)→L(A) (11%), H-5(B)→L(B) (10%), H-1(B)→L+1(B) (10%)
28258.6	353.9	H-10(A)→L+8(A) (2%), H-5(A)→L+4(A) (2%), H-3(A)→L+2(A) (2%), H-2(A)→L+2(A) (2%), H-1(A)→L+1(A) (2%),
		H-1(A)→L+2(A) (2%), H-8(B)→L(B) (2%), H-8(B)→L+10(B) (2%), H-7(B)→L(B) (4%), H-7(B)→L+10(B) (2%),
		H-4(B)→L+5(B) (2%), H-4(B)→L+7(B) (2%), H-1(B)→L+2(B) (3%), H(B)→L+3(B) (4%)
28755.5	347.8	H-6(B)→L(B) (17%)

29253.1	341.8	H(B)→L+4(B) (16%)
29466.9	339.4	H-2(A)→L+3(A) (13%), H-1(A)→L+1(A) (17%), H-1(A)→L+3(A) (10%)
29929.8	334.1	H-6(A)→L+2(A) (12%), H-2(A)→L+2(A) (10%), H-3(B)→L+4(B) (10%)
30055.7	332.7	H-2(A)→L+1(A) (19%)
30304.1	330.0	H-4(A)→L(A) (13%), H-2(B)→L+1(B) (42%)
30667.0	326.1	H-3(B)→L+1(B) (12%)
30935.6	323.3	H(A)→L+4(A) (21%), H-11(B)→L(B) (12%)
30963.0	323.0	H-4(A)→L(A) (17%), H-2(A)→L+3(A) (10%)
31822.8	314.2	H-4(A)→L(A) (10%)
32101.1	311.5	H(A)→L+5(A) (13%)

Σύμφωνα με τις αναπαραστάσεις των μοριακών τροχιακών της εικόνας 105, οι ισχυρές απορροφήσεις του θεωρητικού φάσματος μπορούν να αποδοθούν ως συνδυασμός μεταπτώσεων μεταφοράς φορτίου τύπου MLLCT και LMCT. Για την περεταίρω μελέτη των μεταπτώσεων που λαμβάνουν χώρα, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σύμφωνα με την μέθοδο των Φυσικών Τροχιακών Μετάπτωσης (Natural Transition Orbitals, NTOs).<sup>65</sup> Η μέθοδος NTO προσφέρει μια ποιοτική περιγραφή των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων, απλουστεύοντας τους απαραίτητους υπολογισμούς: για την κάθε διέγερση λαμβάνεται υπόψη μόνο ένα ζευγάρι τροχιακών αντί του μεγάλου αριθμού των μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στην πραγματικότητα. Συνεπώς, η μετάπτωση πραγματοποιείται από ένα κατειλημμένο ζεύγος NTO τροχιακών (*particle*) προς ένα μη κατειλημμένο ζεύγος NTOs (*hole*). Για την περίπτωση του συμπλόκου  $4\text{C}_7\text{H}_8$  οι διεγέρσεις NTO βρίσκονται σε συμφωνία με την ανάλυση μέσω μοριακών τροχιακών, επιβεβαιώνοντας το συνδυασμό μεταπτώσεων MLLCT και LMCT για τα 331 και 375 nm. Η ανάλυση NTO δείχνει πως οι διεγέρσεις MLLCT και LMCT για την ταινία των 331 nm (πειραματικά: 325 nm) αφορούν τον υποκαταστάτη  $\text{HL}^{2-}$  (Εικόνα 111). Επιπρόσθετα, στα 331 nm λαμβάνουν χώρα μεταβάσεις  $\delta^* \rightarrow \pi^*$  και  $\delta^* \rightarrow \sigma^*$ . Παρομοίως, στα 375 nm (πειραματικά: 383 nm) παρατηρείται ο ίδιος συνδυασμός μεταπτώσεων με τη διαφορά πως ανάμεσα στα τροχιακά του μεταλλικού δεσμού λαμβάνουν χώρα μόνο οι μεταπτώσεις  $\delta^* \rightarrow 1\pi^*$  και  $\delta^* \rightarrow 2\pi^*$ .

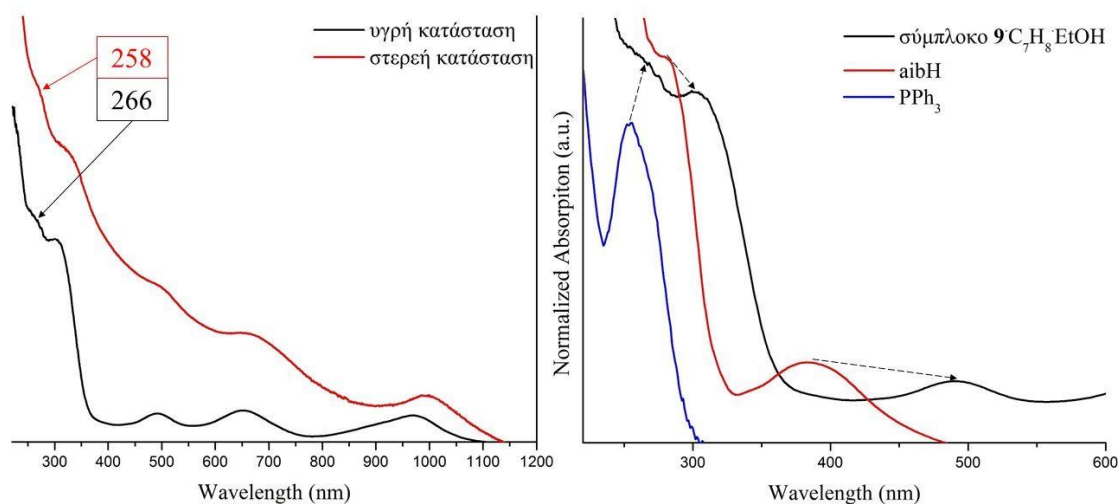
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης NTO αλλά και γενικότερα των TD-DFT υπολογισμών απέδειξαν την παρουσία ηλεκτρονιακών μεταβάσεων από το  $\delta^*$  τροχιακό σε τροχιακά  $\sigma^*$  και  $\pi^*$  στο σύμπλοκο  $4\text{C}_7\text{H}_8$  και επιβεβαίωσαν το σχηματισμό τριπλού μεταλλικού δεσμού ανάμεσα στα τρισθενή ιόντα ρηνίου.



**Εικόνα 111.** Περιγραφή των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων στα 331 και 375 nm του θεωρητικού φάσματος UV-Vis του συμπλόκου  $4\text{C}_7\text{H}_8$ , σύμφωνα με τη μέθοδο NTO (βλ. κείμενο).

## 2.2. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ( $\mathbf{9} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ )

Η ένωση  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  ( $\mathbf{9} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ), εμφανίζει τρεις απορροφήσεις στην περιοχή του ορατού έως το εγγύς υπέρυθρο, στα 491, 652 και 970 nm αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, το μόριο  $\mathbf{9} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  εμφανίζει δύο ταινίες απορρόφησης σε υψηλότερες ενέργειες, στα 302 και 266 nm. Το ίδιο μοτίβο απορροφήσεων παρατηρείται και στις μετρήσεις στερεάς κατάστασης, υποδεικνύοντας πως η δομή της ένωσης διατηρείται στο διάλυμα (Εικόνα 112, αριστερά).



**Εικόνα 112.** (αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου  $\mathbf{9} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ . (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου  $\mathbf{9} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  (μαύρο χρώμα) και των υποκαταστατών aibH (κόκκινο χρώμα) και PPh<sub>3</sub> (μπλε χρώμα) σε διαλύματα DCM.

Όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου  $\mathbf{4} \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ , το οποίο φέρει δεσμό μετάλλου-μετάλλου, οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις ανάμεσα στα τροχιακά του δεσμού Re-Re αναμένεται να εμφανιστούν στην περιοχή του ορατού. Σύμφωνα με την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση που προτείνουν οι θεωρητικοί υπολογισμοί  $\sigma^2 1n^2 2n^2 3n^1$  (βλ. Κεφάλαιο 4. Δ. 2. 2.) οι αναμενόμενες διεγέρσεις αφορούν τις μεταβάσεις από το δεσμικό  $\sigma$  τροχιακό προς τα  $n$  τροχιακά. Το σύμπλοκο  $\mathbf{9} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  φέρει δύο κύρια δομικά χαρακτηριστικά τα οποία επηρεάζουν άμεσα τις ηλεκτρονιακές του ιδιότητες: i) η παρουσία των γεφυρωτικών ανιόντων  $\text{OH}^-$  και  $\text{Cl}^-$  και ii) το γεγονός πως τα οκτάεδρα συναρμογής των μετάλλων μοιράζονται κοινή ακμή. Η ενεργειακή διαφορά των κατειλημμένων  $\sigma$ ,  $1n$  και  $2n$  με το μονά κατειλημμένο  $3n$  τροχιακό αυξάνεται λόγω της τετραγωνικής παραμόρφωσης που προκαλούν οι γέφυρες  $\text{OH}^-$  και  $\text{Cl}^-$ , κατά την οποία τα  $p$  τροχιακά των μονοατομικών ιόντων επιδρούν στο  $3n$  τροχιακό του μεταλλικού

δεσμού. Η παραπάνω ενεργειακή μεταβολή πιθανά να αποτυπωθεί στο ηλεκτρονικό φάσμα με μείωση της έντασης της μετάβασης  $2n \rightarrow 3n$ , με την παρουσία της συγκεκριμένης μετάβασης σε θέση υψηλότερης ενέργειας σε σχέση με την αναμενόμενη ή ακόμα και με την απουσία της. Επιπρόσθετα, το γεγονός πως τα οκτάεδρα συναρμογής μοιράζονται κοινή ακμή ενισχύει την ενεργειακή διαφοροποίηση των τροχιακών του μεταλλικού δεσμού, λόγω των ηλεκτρονικών απώσεων ανάμεσα στα  $d$  τροχιακά των μετάλλων.

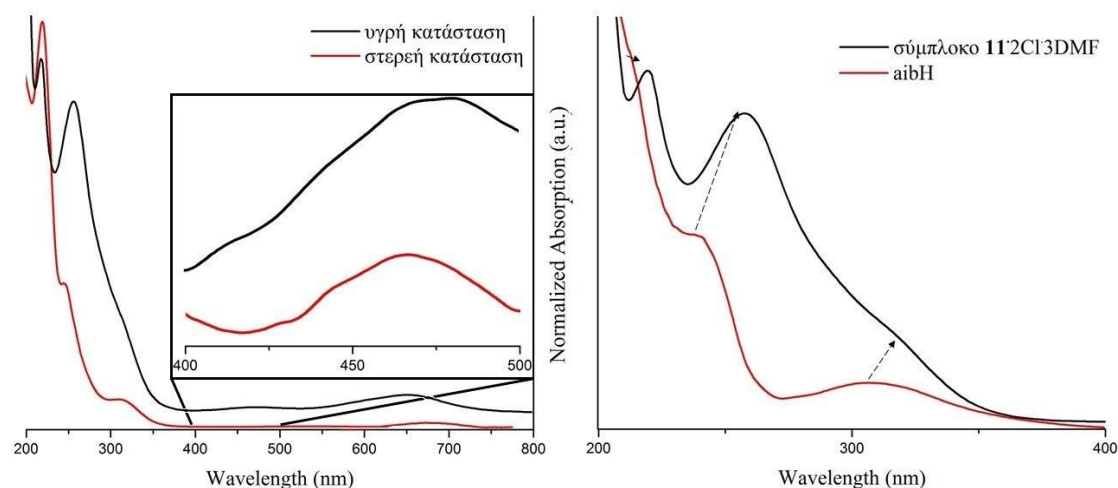
Σύμφωνα με την ηλεκτρονική διαμόρφωση  $\sigma^2 1n^2 2n^2 3n^1$  που προτείνουν οι θεωρητικοί υπολογισμοί στη βασική κατάσταση της ένωσης καθώς επίσης και τους παραπάνω δομικούς παράγοντες, η ενεργειακή κατανομή των τροχιακών του μεταλλικού δεσμού στο μόριο θα ακολουθεί την σειρά,  $\sigma < 1n < 2n < 3n$ . Λόγω της έντονης τετραγωνικής παραμόρφωσης στα οκτάεδρα συναρμογής των μεταλλικών κέντρων, τα  $\sigma$ ,  $1n$  και  $2n$  τροχιακά βρίσκονται κοντά ενεργειακά ενώ αντίθετα το  $3n$  τροχιακό τοποθετείται σε υψηλότερη ενέργεια. Συνεπώς, μπορεί να υποθεθεί πως οι ταινίες στα 972, 652 και 491 nm προκύπτουν από τις μεταβάσεις  $2n \rightarrow 3n$ ,  $1n \rightarrow 3n$  και  $\sigma \rightarrow 3n$  αντίστοιχα. Η συγκεκριμένη ανάθεση, αν και επισφαλής εφόσον δεν είναι αποτέλεσμα TD-DFT υπολογισμών, πιθανότατα προσεγγίζει ορθά το σύστημα καθώς επιβεβαιώνεται στην βιβλιογραφία τόσο σε διπυρηνικά σύμπλοκα εξαενταγμένων  $\text{Re(III)}$  όπου τα οκτάεδρα μοιράζονται κοινή ακμή,<sup>66</sup> όσο και σε εξαενταγμένες ενώσεις  $\{\text{Re}^{\text{IV}}_2\}$  με όξο- γέφυρες και τριπλό μεταλλικό δεσμό.<sup>33c, 67</sup> Η ταινία στα 491 nm είναι αποτέλεσμα συνδυασμού της διέγερσης  $\sigma \rightarrow 3n$ , μεταπτώσεων μεταφοράς φορτίου τύπου LMCT και μεταβάσεων που οφείλονται στον αμινοξικό υποκαταστάτη. Η ένωση  $\mathbf{9C_7H_8EtOH}$  μπορεί να θεωρηθεί ως δύο μόρια συμπλόκου **7** ( $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$ ) τα οποία μοιράζονται ένα τερματικό όξο και έναν χλώρο υποκαταστάτες. Στο ηλεκτρονικό φάσμα του μορίου **7** (σε διαλύτη MeOH/  $\text{CHCl}_3$ ) παρατηρείται ένας ώμος στα 550 nm ο οποίος αποδίδεται σε  $d-d$  και LMCT μεταπτώσεις. Επιπρόσθετα, παρατηρώντας τα φάσματα UV-Vis των ελεύθερων υποκαταστατών (Εικόνα 112, δεξιά), οι απορροφήσεις του αμινοξικού μορίου στα 385 και 282 nm απαντώνται στα 491 και 302 nm στο φάσμα του συμπλόκου, ενώ η ταινία στα 256 nm της τριφαινυλοφωσφίνης απαντάται στα 266 nm κατά τη συναρμογή στο μεταλλικό κέντρο. Συνολικά, οι απορροφήσεις στα 970, 652, 491, 302 και 266 nm πιθανά να οφείλονται στις μεταβάσεις  $2n \rightarrow 3n$ ,  $1n \rightarrow 3n$ , στον συνδυασμό  $\sigma \rightarrow 3n$ / LMCT/  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{aibH}$ ),  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\text{aibH}$ ) και  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\text{PPh}_3$ ) αντίστοιχα.



### 2.3. Σύμπλοκο $cis-[Re^{III}_2Cl_4(Haib)_2(DMF)_2] \cdot 2Cl \cdot 3DMF$ (**11**·2Cl·3DMF)

Η μελέτη της ένωση  $cis-[Re^{III}_2Cl_4(Haib)_2(DMF)_2] \cdot 2Cl \cdot 3DMF$  (**11**·2Cl·3DMF) με φασματοσκοπία NMR (Κεφάλαιο 4. Γ. 1. 3.) απέδειξε πως το ~60% του συμπλόκου διατηρεί τη δομή του, ενώ στο ~40% το ένα μόριο αμινοξικού υποκαταστάτη εναλλάσσεται ανάμεσα σε μονοδοντικό και γεφυρωτικό τρόπο συναρμογής. Παρόλα αυτά, το γεγονός πως τα φάσματα UV-Vis στερεάς και υγρής κατάστασης του συμπλόκου ακολουθούν παρόμοιο μοτίβο (Εικόνα 113, αριστερά), επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων για τις ηλεκτρονιακές του ιδιότητες.

Το φάσμα του συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF παρουσιάζει πέντε ταινίες απορρόφησης, στα 654, 456, 328, 259 και 220 nm, οι οποίες απαντώνται στις μετρήσεις στερεάς κατάστασης στα 667, 444, 320, 246 και 221 nm αντίστοιχα.



**Εικόνα 113.** (αριστερά) Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis για την υγρή (μαύρο χρώμα) και στερεά (κόκκινο χρώμα) κατάσταση του συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF. (Δεξιά) Σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του συμπλόκου **11**·2Cl·3DMF (μαύρο χρώμα) και του υποκαταστάτη aibH (κόκκινο χρώμα) σε διαλύματα MeOH.

Τα μεταλλικά κέντρα στην ένωση **11**·2Cl·3DMF αναπτύσσουν τετραπλό δεσμό με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  (βλ. Κεφάλαιο 4 Δ. 2. 3.). Οι χαμηλής έντασης απορροφήσεις στα 654 και 456 nm πιθανόν να οφείλονται σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις ανάμεσα στα τροχιακά του μεταλλικού δεσμού. Για τις περιπτώσεις ενώσεων του ρηνίου με γεφυρωτικούς καρβοξυλάτο υποκαταστάτες και πολλαπλό μεταλλικό δεσμό οι μεταπτώσεις τύπου  $\pi \rightarrow \delta$  και  $\delta \rightarrow \delta^*$  εμφανίζονται στην περιοχή των ~640 έως ~750 nm.<sup>68</sup> Επιπρόσθετα, τα παρατηρούμενα σήματα στα όρια της ορατής

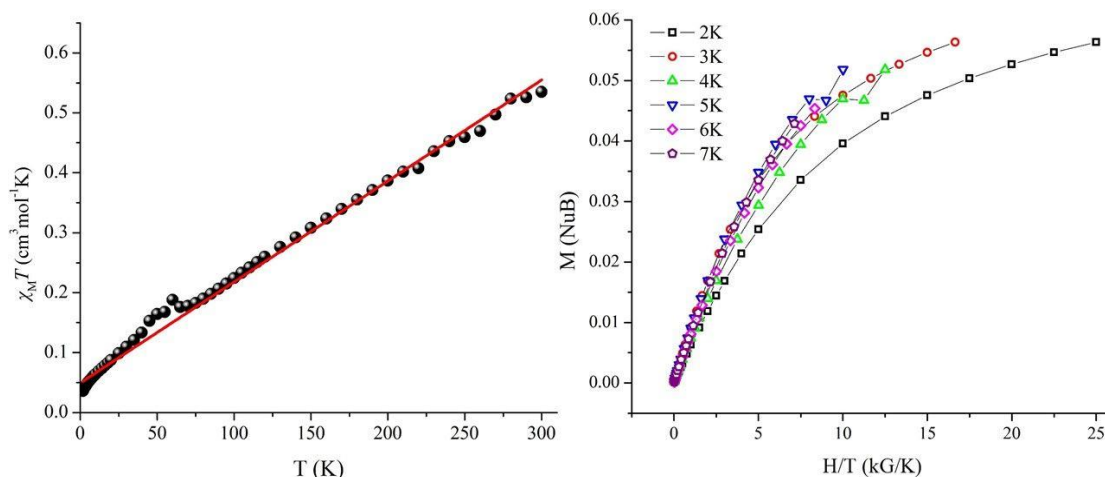
περιοχής αποδίδονται σε μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου τύπου MLCT από τα τροχιακά του διαμεταλλικού δεσμού προς τα  $\pi^*$  τροχιακά των καρβοξυλάτο υποκαταστατών. Συνεπώς, οι ταινίες των 654 και 456 nm του συμπλοκου **11**:2Cl:3DMF μπορούν να αποδοθούν στις μεταπτώσεις  $\delta \rightarrow \delta^*$  και  $\delta \rightarrow \pi_{\text{Haib}}$  (MLCT) αντίστοιχα. Συγκρίνοντας το φάσμα υγρής κατάστασης της ένωσης **11**:2Cl:3DMF και του ελεύθερου υποκαταστάτη aibH, επιβεβαιώνεται η συναρμογή του αμινοξέος. Οι απορροφήσεις του υποκαταστάτη στα 311, 242 και 214 nm εμφανίζονται στα 358, 259 και 220 nm έπειτα από τη συναρμογή στα κατιόντα Re(III). Σύμφωνα με τις μελέτες NMR, τα τερματικά μόρια DMF ελευθερώνονται κατά την διάλυση του συμπλόκου και πιθανότατα αντικαθίστανται από μόρια διαλύτη. Το γεγονός αυτό πιθανά να εξηγεί την απουσία σημάτων UV-Vis του DMF ( $\sim 243$  και  $\sim 280$  nm)<sup>69</sup> από το ηλεκτρονικό φάσμα της ένωσης **11**:2Cl:3DMF.

## ΣΤ. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Στα σύμπλοκα *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**), [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (**4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)] (**5**) και [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)Cl<sub>3</sub>(aib)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH (**9**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·EtOH), πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας,  $\chi_M$ , υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T, σε εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 300 K, καθώς και μετρήσεις ανηγμένης μαγνήτισης σε εύρος θερμοκρασιών και πεδίων 2 - 7 K και 100 - 50000 G αντίστοιχα. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο (ac) 0.3 G σε εύρος συχνοτήτων 100 - 1500 Hz σε θερμοκρασίες 1.8 έως 8 K. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν ac μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία σταθερού εφαρμοζόμενου πεδίου 1000 G. Κανένα από τα τέσσερα σύμπλοκα δεν εμφάνισε εκτός-φάσης σήματα. Τα διαγράμματα  $\chi_M'$  προς  $T$  και  $\chi_M''$  προς  $T$  τόσο παρουσία όσο και απουσία σταθερού πεδίου παρατίθενται στο Παράρτημα της παρούσας Διατριβής, Κεφάλαιο 6 παράγραφος Α. 3. Η καθαρότητα των μικροκρυσταλλικών δειγμάτων των συμπλόκων που χρησιμοποιήθηκαν στις μαγνητικές μετρήσεις επιβεβαιώθηκε με Περίθλαση Ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης. Τα διαγράμματα PXRD και για τα τέσσερα σύμπλοκα παρατίθενται στο Κεφάλαιο 6 παράγραφος Α. 1.

### 1. Σύμπλοκο *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**)

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας για το σύμπλοκο *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) παρουσιάζονται στην Εικόνα 114 με τη μορφή διαγράμματος του γινομένου μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_M T$ , συναρτήσεως της θερμοκρασίας,  $T$ . Σε θερμοκρασία δωματίου, η  $\chi_M T$  λαμβάνει την τιμή 0.53 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K, η οποία είναι αρκετά μικρότερη από την αναμενόμενη, 0.85 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K (για  $S = 1$  και  $g = 1.88$ ). Με μείωση της θερμοκρασίας, η τιμή  $\chi_M T$  μειώνεται μέχρι να λάβει την ελάχιστη τιμή των 0.03 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K.



**Εικόνα 114.** (αριστερά) Το διάγραμμα  $\chi_M T$  ως προς  $T$  σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-300 K και (δεξιά) το διάγραμμα  $M$  προς  $H/T$  σε εύρος θερμοκρασιών 2-7 K και εύρος πεδίων 100-10000 Oe για το σύμπλοκο *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των θεωρητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα (βλ. κείμενο).

Η συγκεκριμένη συμπεριφορά είναι αναμενόμενη για μονοπυρηνικά σύμπλοκα εξαενταγμένου Re(III) ( $d^4$ ) όταν το μεταλλικό κέντρο υιοθετεί χαμηλού σπιν διαμόρφωση (με όρο βασικής κατάστασης  $^3T_{1g}$ )<sup>58b,70</sup> και οφείλεται στην ισχυρή σύζευξη σπιν-τροχιάς (Spin Orbit Coupling, SOC) (με παράμετρο  $\lambda = 2500 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>71</sup>. Επίσης, από τις μετρήσεις ανηγμένης μαγνήτισης παρατηρείται πως η απόκριση του συμπλόκου **1** σε διαφορετικά μαγνητικά πεδία είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα μαγνήτισης,  $M$ , συναρτήσει του πηλίκου πεδίου προς θερμοκρασία,  $H/T$ , (εικόνα 114, δεξιά) είναι εμφανής η υπέρθεση των σημάτων για το εύρος θερμοκρασιών 3 με 7 K, ενώ τα σήματα που αναφέρονται στις μετρήσεις στους 2 K ξεχωρίζουν από τα υπόλοιπα σήματα μόνο σε μεγάλες τιμές εφαρμοζόμενου πεδίου. Εφόσον ο παραμαγνητισμός του συμπλόκου είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας (Temperature Independent Paramagnetism, TIP), τότε η μαγνητική επιδεκτικότητα της ένωσης επαληθεύεται από την παρακάτω εξίσωση **4.8**:

$$\chi_M = \chi_{TIP} + C/T \quad (4.8)$$

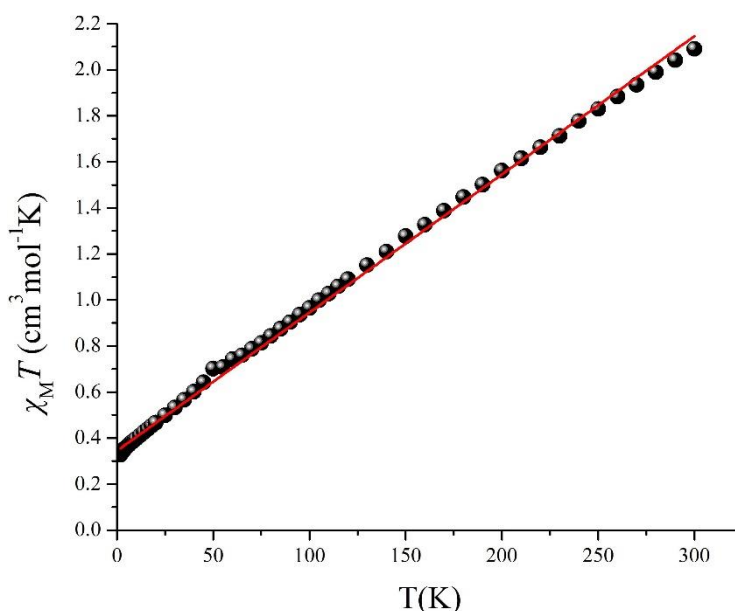
όπου  $\chi_{TIP}$  η ανεξάρτητη της θερμοκρασίας μαγνητική επιδεκτικότητα,  $C$  η σταθερά Currie και  $T$  η θερμοκρασία.

Πράγματι η εξίσωση Currie επαληθεύει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα (εικόνα 114, αριστερά η κόκκινη γραμμή) αποδίδοντας τις παραμέτρους  $\chi_{TIP} = 1.7 \times 10^{-4}$

$^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  και  $C = 0.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Η υψηλή τιμή  $\chi_{\text{M}}T$  που παρουσιάζει το σύμπλοκο **1** κυμαίνεται στα αναμενόμενα όρια για τις οκταεδρικές ενώσεις του  $\text{Re(III)}$ <sup>70</sup>.

## 2. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ (**4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>**)

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί για το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (**4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>**) προτείνουν την παρουσία τριπλού μεταλλικού δεσμού ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $\sigma^2\pi^4\delta^1\delta^{*1}$  και την  $S = 1$  ως βασική κατάσταση (Κεφάλαιο 4. Δ. 2. 1.). Η τιμή του γινομένου  $\chi_{\text{M}}T$  σε θερμοκρασία 300 K για την ένωση **4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>** ανέρχεται στα  $2.09 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (Εικόνα 115, αριστερά), αρκετά κοντά στην αναμενόμενη τιμή των  $1.76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  για δύο μη αλληλοεπιδρώντα χαμηλού σπιν ιόντα  $\text{Re(III)}$ , με  $g = 1.88$  και  $S = 1$ . Η τιμή  $\chi_{\text{M}}T$  φθίνει σχεδόν με γραμμικό τρόπο σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και διαμορφώνεται ως  $0.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 1.8 K.



**Εικόνα 115.** Το διάγραμμα  $\chi_{\text{M}}T$  ως προς  $T$  σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-300 K για το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (**4·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>**). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των θεωρητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα (βλ. κείμενο).

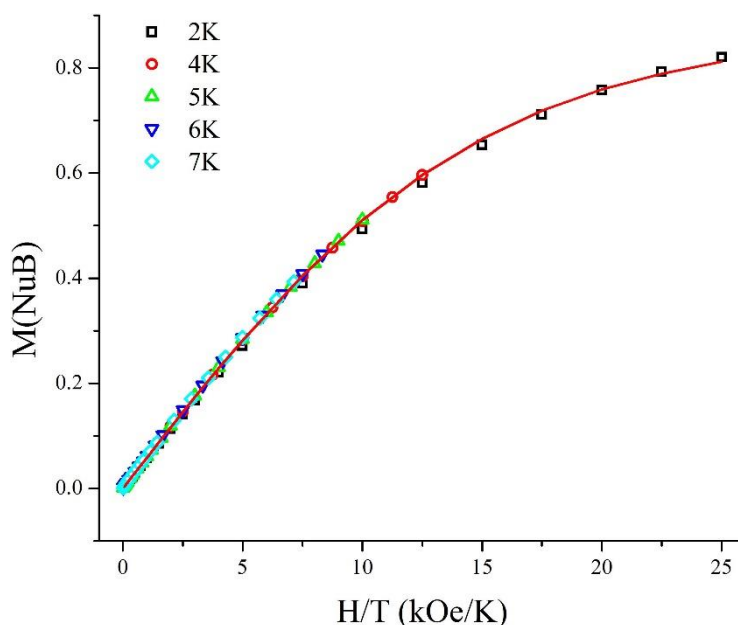
Το σήμα των 1.8 K οφείλεται αποκλειστικά στη βασική κατάσταση της ένωσης, καθώς σε τόσο χαμηλή θερμοκρασία η βασική κατάσταση της ένωσης είναι πλήρως κατειλημμένη. Παρόλα αυτά, η τιμή  $\chi_{\text{M}}T_{(1.8\text{K})} = 0.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  υποδηλώνει βασική κατάσταση  $S = \frac{1}{2}$  για το σύμπλοκο, σε διαφωνία με τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών. Επιπρόσθετα, η σχεδόν γραμμική συμπεριφορά της καμπύλης του γινομένου  $\chi_{\text{M}}T$  προς  $T$ , πιθανά να οφείλεται αφενός στην απουσία μαγνητικής

επικοινωνίας ανάμεσα στα κατιόντα Re(III) και αφετέρου στην παρουσία TIP. Πράγματι, η βέλτιστη ευθεία η οποία προέκυψε από την εξίσωση **4.8** (εικόνα 115 η κόκκινη γραμμή), επαληθεύει τα πειραματικά δεδομένα με σταθερά Currie,  $C = 0.30 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  και  $\chi_{\text{TIP}} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ , προτείνοντας ισχυρή τροχιακή συνεισφορά στην μαγνητική ροπή της ένωσης. Παρά το γεγονός πως η τιμή  $\chi_{\text{TIP}}$  που προσδιορίστηκε για το σύμπλοκο  $4\text{ReCl}_4\text{H}_8$  μπορεί να θεωρηθεί αρκετά υψηλή, βρίσκεται σε αντιστοιχία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για διπυρηνικά σύμπλοκα του ρηνίου τα οποία περιλαμβάνουν το κατιόν Re(III) και εμφανίζουν πολλαπλό μεταλλικό δεσμό. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη τιμή  $\chi_{\text{TIP}}$  που έχει αναφερθεί, αντιστοιχεί στην ένωση  $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{dppm})_2](\mu\text{-TCNQ}) \cdot 10\text{THF}$  (όπου dppm = bis(diphenylphosphino) methane, TCNQ = 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethanido και THF = τετραϋδροφουράνιο) και ανέρχεται στα  $7.29 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  <sup>72</sup>. Η βασική κατάσταση  $S = \frac{1}{2}$  που προκύπτει από τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας και η παρουσία παραμαγνητικής συνεισφοράς ανεξάρτητης της θερμοκρασίας, επιβεβαιώνονται και από τις μετρήσεις ανηγμένης μαγνήτισης (Εικόνα 116). Στο διάγραμμα  $M$  ως προς  $H/T$  της εικόνας 111 παρατηρείται η υπέρθεση των καμπυλών μαγνήτισης σε όλες τις θερμοκρασίες. Επίσης, η χρήση της εξίσωσης Brillouin **4.9**

$$M = N \cdot g \cdot S \cdot \mu_B \cdot B_S(x) \quad (4.9)$$

$$(\text{με } B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{(2S+1)x}{2S}\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right), x = \frac{gS\mu_B B}{k_B T})$$

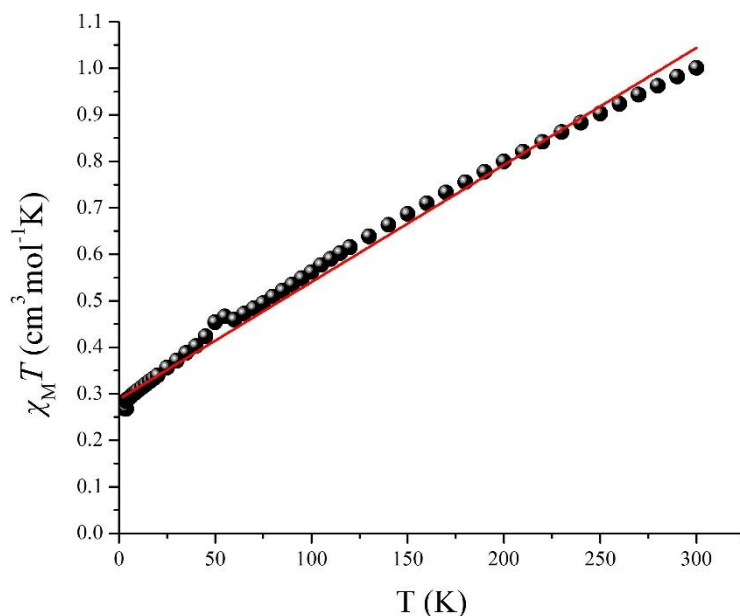
(όπου  $N$  ο αριθμός Avogadro,  $\mu_B$  η μαγνητόνη Bohr και  $B_S$  η σταθερά Brillouin) λαμβάνοντας ως βασική κατάσταση την  $S = \frac{1}{2}$  και  $g = 1.88$ , προσομοιάζει πλήρως τα πειραματικά δεδομένα.



**Εικόνα 116.** Το διάγραμμα  $M$  ως προς  $H/T$  σε εύρος θερμοκρασιών 2-7 K και εύρος πεδίων 100-100000 Oe για το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (**4**·**2C**<sub>7</sub>H<sub>8</sub>). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την βέλτιστη ευθεία όπως προσδιορίστηκε από την εξίσωση Brillouin (βλ. κείμενο).

### 3. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ (**5**)

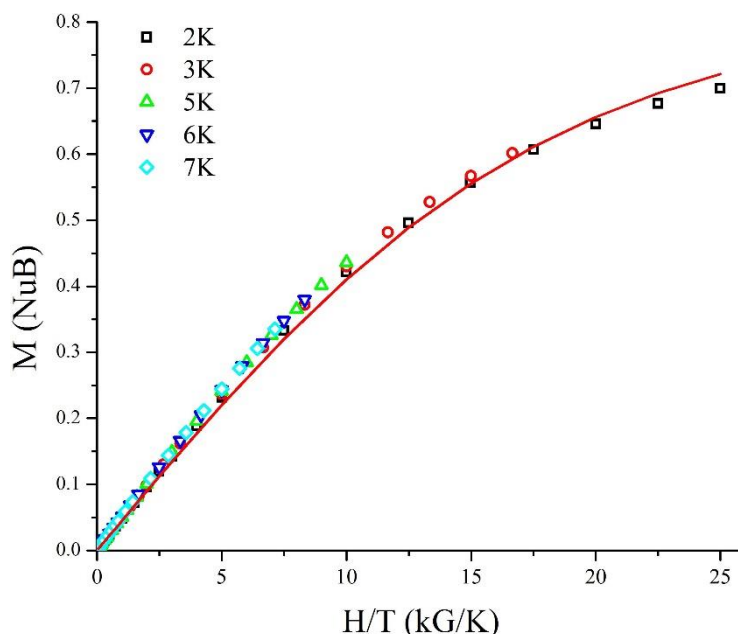
Για το θεωρητικό προσδιορισμό της βασικής κατάστασης του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$  (**5**) χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά σύνολα συναρτήσεων βάσης καθώς η βασική και η πρώτη διεγερμένη κατάσταση είναι ενεργειακά πολύ κοντά. Βρέθηκε πως το μόριο **5** υιοθετεί την  $S = 1/2$  ως βασική κατάσταση, με την πρώτη διεγερμένη  $S = 3/2$  να εντοπίζεται 0.9 kcal/mol υψηλότερα (Κεφάλαιο 4 Δ. 1. 2.). Τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών για το σύμπλοκο **5** φαίνεται να επαληθεύονται από τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας (Εικόνα 117). Σε θερμοκρασία δωματίου η τιμή  $\chi_{\text{MT}}$  διαμορφώνεται ως  $1.0 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , αρκετά κοντά στην θεωρητική τιμή  $1.24 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  που προβλέπεται για το κατιόν  $\text{Re}(\text{IV})$  με  $S = 3/2$  και  $g = 1.63$ <sup>73</sup>. Με μείωση της θερμοκρασίας το γινόμενο  $\chi_{\text{MT}}$  μειώνεται μέχρι να λάβει την ελάχιστη τιμή  $0.27 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ . Η συγκεκριμένη τιμή βρίσκεται αρκετά κοντά με την θεωρητική τιμή  $0.25 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  που αναμένεται για την περίπτωση όπου το σπιν διαμορφώνεται ως  $S = 1/2$ .



**Εικόνα 117.** Το διάγραμμα  $\chi_M T$  ως προς  $T$  σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-300 K για το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$  (**5**). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των θεωρητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα (βλ. κείμενο).

Η βασική κατάσταση των εξαενταγμένων ενώσεων του  $\text{Re}(\text{IV})$ , περιγράφεται από τον όρο  $^4\text{A}_{2g}$ , ο οποίος λόγω της ισχυρής σύζευξης σπιν-τροχιάς ( $\lambda = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) και της τετραγωνικής παραμόρφωσης από το πεδίο των υποκαταστατών, σχάζεται σε δύο διπλέτες τύπου Kramers, τις  $\pm 1/2$  και  $\pm 3/2$ . Στα περισσότερα παραδείγματα της βιβλιογραφίας μονοπυρηνικών συμπλόκων του  $\text{Re}(\text{IV})$ , η βασική με την πρώτη διεγερμένη κατάσταση βρίσκονται πολύ κοντά ενεργειακά, με αποτέλεσμα η βασική κατάσταση να μην είναι πλήρως κατειλημμένη<sup>74</sup>. Συνεπώς, η μαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου **5** πιθανά να εξηγείται από τα παραπάνω. Παρόλα αυτά, η μορφή της καμπύλης  $\chi_M T$  προς  $T$  παραπέμπει σε σχεδόν γραμμική σχέση ανάμεσα στη μαγνητική επιδεκτικότητα και τη θερμοκρασία. Τα πειραματικά δεδομένα επαληθεύονται από την εξίσωση **4.8** αποδίδοντας  $\chi_{\text{TIP}} = 2.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  και  $C = 0.27 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (εικόνα 112, η κόκκινη γραμμή). Η παρουσία παραμαγνητικής συνεισφοράς ανεξάρτητης της θερμοκρασίας επιβεβαιώνεται από την υπέρθεση των καμπυλών μαγνήτισης στο διάγραμμα  $M$  ως προς  $H/T$ . Επιπρόσθετα, η εξίσωση Brillouin προσομοιάζει επιτυχώς τα πειραματικά δεδομένα, επιβεβαιώνοντας τις παραμέτρους  $S = 1/2$  και  $g = 1.63$  (Εικόνα 118).



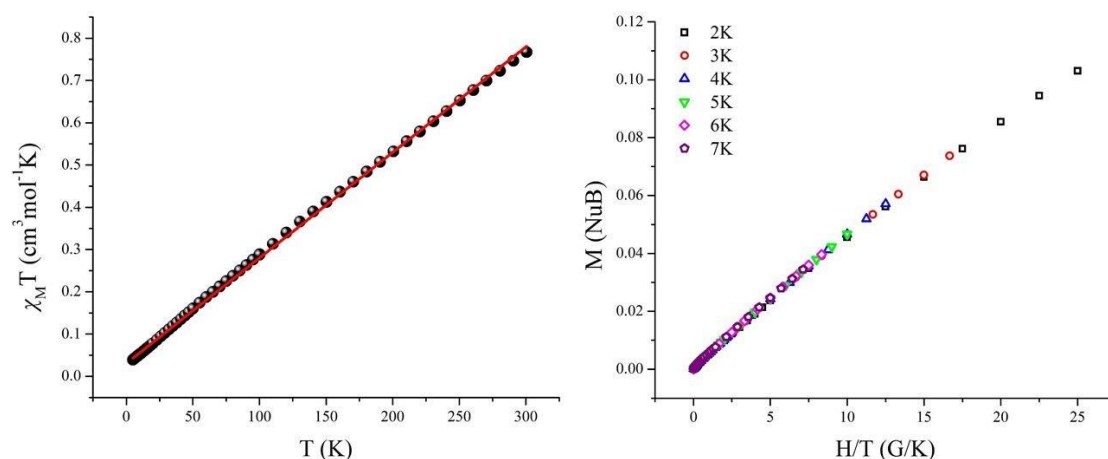


**Εικόνα 118.** Το διάγραμμα  $M$  ως προς  $H/T$  σε εύρος θερμοκρασιών 2-7 K και εύρος πεδίων 100-10000 Oe για το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$  (**5**). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει τη βέλτιστη ευθεία όπως προσδιορίστηκε από την εξίσωση Brillouin (βλ. κείμενο).

#### 4. Σύμπλοκο $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ (**9**· $\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ )

Το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  (**9**· $\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ) περιγράφει δυο οκτάεδρα συναρμογής τα οποία μοιράζονται μια ακμή (ESBO). Τα κατιόντα  $\text{Re}(\text{III})$  γεφυρώνονται από δύο μονοατομικές γέφυρες ( $\text{OH}^-$  και  $\text{Cl}^-$ ) και αναπτύσσουν απλό μεταλλικό δεσμό. Η θεωρητική ανάλυση του μορίου, υποδεικνύει την  $S = \frac{1}{2}$  ως βασική κατάσταση (Κεφάλαιο 4. Δ. 2. 2.). Αντίθετα η μαγνητική μελέτη του συμπλόκου **9**· $\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  προτείνει πως το μόριο υιοθετεί την διαμαγνητική κατάσταση  $S = 0$ .

Το γινόμενο  $\chi_M T$  ανέρχεται στα  $0.79 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ , με την τιμή αυτή να είναι αρκετά μικρότερη της αναμενόμενης ( $1.76 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ) για δύο χαμηλού σπιν, μη-αλληλοεπιδρώντα κατιόντα  $\text{Re}(\text{III})$  ( $d^4$ ) (για  $S = 1$  και  $g = 1.88$ ). Επίσης, η μαγνητική επιδεκτικότητα του συμπλόκου μειώνεται κατά την ψύξη με σχεδόν γραμμικό τρόπο μέχρι να λάβει σχεδόν μηδενική τιμή στους 1.8 K ( $\chi_M T_{(1.8\text{K})} = 0.04 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ) (Εικόνα 119, αριστερά).



**Εικόνα 119.** (αριστερά) Το διάγραμμα  $\chi_M T$  ως προς  $T$  σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-300 K και (δεξιά)  $M$  προς  $H/T$  σε εύρος θερμοκρασιών 2-7 K και εύρος πεδίων 100-10000 Oe για το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**9**- $\text{C}_7\text{H}_8\cdot\text{EtOH}$ ). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των θεωρητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα (βλ. κείμενο).

Όπως στη περίπτωση του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)]\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (**4**- $2\text{C}_7\text{H}_8$ ), το οποίο περιλαμβάνει δύο πυρήνες  $\text{Re}(\text{III})$  με μεταλλικό δεσμό ανάμεσά τους και εμφανίζει παρόμοια μαγνητική συμπεριφορά με την ένωση **9**- $\text{C}_7\text{H}_8\cdot\text{EtOH}$ , η προσομοίωση της εξίσωσης Currie στα πειραματικά δεδομένα, απέδωσε παραμαγνητική συνεισφορά ανεξάρτητης της θερμοκρασίας  $\chi_{\text{TIP}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  και σταθερά Currie,  $C = 0.030 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (Εικόνα 119, αριστερά η κόκκινη γραμμή). Ο διαμαγνητικός χαρακτήρας του συμπλόκου **9**- $\text{C}_7\text{H}_8\cdot\text{EtOH}$  επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις ανηγμένης μαγνήτισης, ενώ η υπέρθεση των καμπυλών  $M$  προς  $H/T$ , επιβεβαιώνει την παρουσία παραμαγνητισμού ανεξάρτητου της θερμοκρασίας.

## Βιβλιογραφία

- (1) (a) Rouschias G.; Wilkinson G.; *J. Chem. Soc. A.*, **1967**, 0, 993. (b) McCleverty J. A.; Meyer T. J.; *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **2004**, Elsevier Science. (c) Chakraborty I.; Panda B. K.; Gangopadhyay J.; Chakravorty A.; *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1054.
- (2) McMurry J.; «Οργανική Χημείας, Τομέας Ι», *Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης*, **2008**, 290-293.
- (3) Bernardo J. R.; Fernandes A. C.; *Green Chem.*, **2016**, 18, 2675.
- (4) Marvelli L.; Mantovani N.; Marchi A.; Rossi R.; Brugnati M.; Peruzzini M.; Barbaro P.; de los Rios I.; Bertolasi V.; *Dalton Trans.*, **2004**, 0, 713.
- (5) Seidel W. W.; Meel M. J.; Schallenberg T. P.; Villinger A.; Michalik D.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 35, 5523.
- (6) (a) Wang W.; Cui L.; Sun P.; Shi L.; Yue C.; Li F.; *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 9843. (b) Braband H.; Kückmann T. I.; Abram U.; *J. Org. Chem.*, **2005**, 690, 5421.
- (7) (a) Schwab P.; France M. B.; Ziller J. W.; Grubbs R. H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 2039. (b) Scholl M.; Ding S.; Lee C. W.; Grubbs R. H.; *Org. Letters.*, **1999**, 1, 953. (c) Love J. A.; Morgan J. P.; Trnka T. M.; Grubbs R. H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 4035.
- (8) Acton A. Q.; *Organophosphorus Compounds – Advances in Research and Application*, **2013**, Scholarly Editors.
- (9) Demchuk O. M.; Jasiński R.; *Phos. Sulf. Silic. Relat. Eleme.*, **2015**, 191, 245.
- (10) (a) McGinnis R. N.; Ryan T. R.; McCarley R. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 7900. (b) Ryan T. R.; McCarley R. E.; *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2072.
- (11) (a) Chen D. J.; Cotton F. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5857. (b) Cotton F. A.; Dikarev E. V.; *J. Cluster Sci.*, **1995**, 6, 411.
- (12) Berra J. K.; Lau S. S.; Fanwick P. E.; Walton R. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 4277.
- (13) Shegani A.; Triantis C.; Nock B. A.; Maina T.; Kiritsis C.; Psycharis V.; Raptopoulou C.; Pirmettis I.; Tisato F.; Papadopoulos M. S.; *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 8175.
- (14) Alberto R.; Schibli R.; Waibel R.; Abram U.; Schubiger A. P.; *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190, 901.

- (15) Helm L.; *Coord. Chem. Rev.*; **2008**, 252, 2346.
- (16) Alberto R.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1, 21.
- (17) (a) Nock B.; Maina T.; Papadopoulos M.; Raptopoulou C. P.; Terzis A.; Chiotellis E.; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4197. (b) Melián C.; Kremer C.; Suescun L.; Mombrú A.; Mariezcurrena R.; Kremer E.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2000**, 306, 70. (c) Porchia M.; Papini G.; Santini C.; Lobbia G. G.; Pellei M.; Tisato F.; Bandoli G.; Dolmella A.; *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4045.
- (18) (a) Faller J. W.; Lavoie A. R.; *Organometallics.*, **2000**, 19, 3957. (b) Mashaly M. M.; El-Shafiy H. F.; El-Maraghy S. B.; Habib H. A.; *Spectrochim. Acta. Part A.*, **2005**, 61, 1853. (c) Grimminger P.; Klüfers P.; *Dalton Trans. Comm.*, **2010**, 39, 715.
- (19) Wu X-F.; Natte K.; *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, 358, 336.
- (20) Abu-Omar M. M.; Khan S. I.; *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4979.
- (21) Yang Y. L.; Chen J. D.; Lin Y. C.; Cheng C. M.; Wang Y.; *J. Organometallic. Chem.*, **1994**, 467, C6.
- (22) Ferreira C. M. P.; Guedes da Silva M. F. C.; Kukushkin V. Y. Fraústo da Silva J. J. R.; Pombeiro A. J. L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 0, 325.
- (23) (a) Machura B.; Wolff M.; Gryca I.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2011**, 370, 7. (b) Majumder S.; Naskar J. P.; Bhattacharya A.; Ganguly R.; Saha P.; Chowdhury S.; *J. Coord. Chem.*, **2015**, 68, 599. (c) Saha P.; Naskar J. P.; Bhattacharya A.; Ganguly R.; Saha B.; Chowdhury S.; *J. Coord. Chem.*, **2016**, 69, 303. (d) Gryca I.; Machura B.; Shul'pina L. S.; Shul'pin G. B.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2017**, 455, 683.
- (24) (a) Booysen I. N.; Ebinumaliseh I. E.; Sithebe S.; Akerman M. P.; Xulu B.; *Polyhedron.*, **2016**, 117, 755. (b) Mukiza J.; Gerber T. L.; Hosten E. C.; *Inorg. Chem. Comm.*, **2016**, 117, 755. (c) Mayer P.; Potgieter K. G.; Geber T. I. A.; *Polyhedron.*, **2010**, 29, 1423.
- (25) Comins D. L.; Joseph S. P.; *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis.*, **2001**, Wiley.
- (26) Canaj, A. B.; Timopoulos D. I.; Siczek M.; Liz T.; Inglis R.; Milios C. J.; *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 7089.
- (27) (a) Tziotzi T. G.; Tzimopoulos D. I.; Lis T.; Inglis R.; Milios C. J.; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 11696. (b) Tziotzi T. G.; Kalofolias D. A.; Tzimopoulos D. I.; Siczek

- M.; Lis T.; Inglis R.; Milios C. J.; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 6082. (c) Tziotzi T. G.; Siczek M.; Lis T.; Inglis R.; Milios C. J.; *RSC Adv.*, **2016**, 6, 45326.
- (28) (a) Fischer E. O.; Maasböl A.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1964**, 3, 580. (b) Schrock R. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6796. (c) Bourissou D.; Guerret O.; Gabbaï F. P.; Bertrand G.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39.
- (29) (a) Poon K. C.; Liu L.; Guo T. I.; Li J.; Sung H. H. Y.; Williams I. D.; Lin Z.; Jia G.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 2759. (b) Lin R.; Lee K. H.; Poon K. C.; Sung H. H. Y.; Williams I. D.; Lin Z.; Jia G.; *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 14885. (c) Lin R.; Lee K. H.; Sung H. H.; Williams I. D.; Lin Z.; Jia G.; *Organometallics.*, **2015**, 34, 167.
- (30) (a) Hesse D.; Roesky H. W.; Noltemeyer M.; *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 833. (b) Miller J. R.; Lu C.; Zheng Y.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Crystal. Struct. Comm.*, **1997**, 53, 1039. (c) Smith K. J.; Ondracek A. L.; Gruhn N. E.; Lichtenberger D. L.; Fanwick P. E.; Walton R. A.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2000**, 300, 23. (d) Neuman D.; Paraskevopoulou P.; Psaroudakis N.; Mertis K.; Staples R. J.; Stavropoulos P.; *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5530. (e) Lang H. F.; Fanwick P. E.; Walton R. A.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2002**, 329, 1. (f) Holynska M.; Lis T.; *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Comm.*, **2004**, 60, m648. (g) Sharutin V. V.; Senchurin V. S.; Fastoverts O. A.; *Bulterov. Comm.*, **2009**, 16, 36. (h) Mukiza J.; Gerber T. I. A.; Hosten E. C.; Betz R.; *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, **2015**, 230, 15.
- (31) Rao P. V.; Rao P. C.; Wegelius E. K.; Rissanen K.; *J. Chem. Cryst.*, **2003**, 33, 139.
- (32) Cotton F. A.; Murillo C. A.; Walton R. A.; *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, **2005**, Springer.
- (33) (a) Saha P.; Naskar J. P.; Bhattacharya A.; Ganguly R.; Saha B.; Chowdhury S.; *J. Coord. Chem.*, **2015**, 69, 303. (b) Bhattacharya A.; Naskar J. P.; Saha P.; Ganguly R.; Saha B.; Choudhury S. T.; Shubhamoy C.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2016**, 447, 168. (c) Mukiza J.; Hosten E. C.; Gerber T. I. A.; *Polyhedron*, **2016**, 110, 106. (d) Jadoo B.; Booyesen I. N.; Akerman M. P.; *Polyhedron*, **2017**, 126, 159.
- (34) (a) Canaj A. B.; Kalofolias D. A.; Siczek M.; Lis T.; McNab R.; Lorusso G.; Inglis R.; Evangelistri M.; Milios C. J.; *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 3449. (b) Rominger F.; *ACS Catal.*, **2014**, 5, 152. (c) Lombardi A.; Maglio O.; Pavone V.; di Blasio B.; Saviano M.; Nastri F.; Pedone C.; Bnedetti E.; *Inorg. Chim. Acta.*, **1993**, 204, 87.

- (35) (a) Cotton F. A.; Daniels L. M.; Dunbar K. R.; Falvello L. R.; Tetrack S. M.; Walton R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3524. (b) Cotton F. A.; Dunbar K. R.; Price A. C.; Schwotzer W.; Walton R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4843. (c) Fanwick P. E.; Price A. C.; Walton R. A.; *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3920. (d) Bohm G.; Wieghardt K.; Nuber I. B.; Weiss J.; *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3464. (e) Powell C.; Burrell A. K.; *Acta Cryst. Sec. C*, **1999**, C55, IUC9900171.
- (36) (a) Zhang W. Q.; Whitwood A. C.; Fairlamb I. J. S.; Lynam J. M.; *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8941. (b) Graf M.; Sunkel K.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2011**, 42, 371. (c) Sokolov M. N.; Adomin S. A.; Virovets A. V.; Abramov P. A.; Vicent C.; Liusar R.; Fedin V. P.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2013**, 11, 395. (d) Ohno K.; Yamaguchi S.; Nagasawa A.; Fujihara T.; *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 5492.
- (37) (a) Brown D. A.; Kimari D. M.; Duzs-Moore A. M.; Budzichowski T. A.; Ho D. M.; Mandal S. K.; *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 658, 88. (b) Miyasaka H.; Clerac R.; Wernsdorfer W.; Lecren L.; Bonhomme C.; Sugiura K.; Yamashita M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2801. (c) Terajima C. K.; Ishii R.; Tojo Y.; Fukuda M.; Kitagawa Y.; Asaoka M.; Miyasaka H.; *J Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 12454.
- (38) (a) Brown D. I.; *Struct. Bond.*, **2014**, 158, 11. (b) Για το Mn1: για την +2 βαθμίδα 2.086, για την +3 βαθμίδα 1.923, για την +4 βαθμίδα 1.887. (c) Για το Mn1: για την +2 βαθμίδα 2.177, για την +3 βαθμίδα 2.008, για την +4 βαθμίδα 1.970. Για το Mn2: για την +2 βαθμίδα 2.131, για την +3 βαθμίδα 1.965, για την +4 βαθμίδα 1.928. Για το Mn3: για την +2 βαθμίδα 2.257, για την +3 βαθμίδα 2.081, για την +4 βαθμίδα 2.042. Για το Mn4: για την +2 βαθμίδα 2.041, για την +3 βαθμίδα 1.882, για την +4 βαθμίδα 1.847.
- (39) (a) Pohl L. A. M.; Westin L. G.; Kritikos M.; *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 3438. (b) Jerzykiewicz L. B.; Utko J.; Sobota P.; *Organometallics.*, **2006**, 25, 4924. (c) Jerzykiewicz L. B.; Utko J.; John L.; Duczmal M.; Sobota P.; *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9024. (d) Jerzykiewicz L. B.; Utko J.; Duczmal M.; Strarynowicz P.; Sobota P.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 4492. (e) Sobocinska M.; Antkowiak M.; Wojciechowski M.; Kamieniarz G.; Utko J.; Lis T.; *Dalton. Trans.*, **2016**, 25, 7303.
- (40) Gottlieb H. E.; Kotlyar V.; Nudelman A.; *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7512.
- (41) Prabhu V.; Chatson B.; Abrams G.; King J.; *J. Plant Phys.*, **1996**, 149, 246.

- (42) (a) Chen D. M.; Glickson J. D.; *J. Magnet. Res.*, **1977**, 28, 9. (b) Webb G. A.; “*Annual Reports on NMR Spectroscopy, V. 87*”, **2006**, Elsevier.
- (43) (a) Hursthouse M. B.; Malik K. M. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 0, 409. (b) Cotton F. A.; DeCanio E. C.; Kibala P. A.; Vidyasagar K.; *Inorg. Chimi. Acta.*, **1991**, 184, 221. (c) Shtemenko N. I.; Chifotides H. T.; Domasevitch K. D.; Golichenko A. A.; Babily S. A.; Li Z.; Paramonova K. V.; Shtemenko A. V.; Dunbar K. R.; *J. Inorg. Biochem.*, **2013**, 129, 127. (d) Golichenko A. A.; Shtemenko A. V.; *Acta. Cryst. Sec. E.*, **2015**, 71, 1219.
- (44) Harris T. D.; Bennet M. V.; Clerac R.; Long J. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3980.
- (45) Martinez-Lillo J. Mastropietro T. F.; Lhotel E.; Paulsen C.; Cano J.; Munno G. D.; Faust J.; Lloret F.; Julve M.; Nelluta S.; Krzystek J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 13737.
- (46) Tsipis S. A.; *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 345, 229.
- (47) Cotton F. A.; Gu J.; Murillo C. A.; Timmons D. J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 0, 3741.
- (48) Poineau F.; Sattelberger A. P.; Lu E.; Liddle S. T.; *Metal-Metal Bonds: Compounds, Synthesis, Properties*, **2015**, Willey.
- (49) Holt A.; Karlström G.; Roos B. O.; *Quantum Chem.*, **2009**, 109, 618.
- (50) (a) Wiberg K. B.; *Tetrahedron*, **1968**, 24, 1083. (b) Mayer I.; *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 97, 210; **1985**, 117, 396 (addendum).
- (51) Bridgeman A. J.; Cavigliasso G.; Ireland L. R.; Rothery J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 0, 2095.
- (52) Για ασύμμετρα διπυρηνικά σύμπλοκα χωρίς γεφύρωση ανάμεσα στα κατιόντα, με εκλειπτική διαμόρφωση και τάξη δεσμού 3.5: (a) Angaridis P. A.; Cotton F. A.; Dikarev E. V.; Petrukhina M. A.; *Inorg. Chimi. Acta.*, **2002**, 332, 47. (b) Horne K. T.; Powell G. L.; Daniels L. M.; *Acta Cryst.*, **2002**, C58, m302.
- (53) Για ασύμμετρα διπυρηνικά σύμπλοκα χωρίς γεφύρωση ανάμεσα στα κατιόντα με διαβαθμισμένη διαμόρφωση και τάξη δεσμού 3.5: Cotton F. A.; Dikarev E. V.; Petrukhina M. A.; *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1949.
- (54) Για συμμετρικά σύμπλοκα με τάξεις δεσμού 3 και 3.5 χωρίς γεφύρωση ανάμεσα στα κατιόντα, τα οποία περιέχουν Re(III): (a) Cotton F. A.; Dikarev E. V.;

- Petrukhina M. A.; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3889. (b) Angaridis P. A.; Cotton F. A.; Dikarev E. V.; Petrukina M. A.; *Polyhedron*, **2001**, 20, 755.
- (55) (a) Kuang S. M.; Fanwick P. E.; Walton R. A.; *Inorg. Chem. Acta.*, **2000**, 300, 434. (b) Kuang S. M.; Fanwick P. E.; Walton R. A.; *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1036. (c) Kuang S. M.; Fanwick P. E.; Walton R. A.; *Inorg. Chem. Acta.*, **2002**, 338, 219. (d) Chattopadhyay S.; Fanwick P. E.; Walton R. A.; *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5924. (e) Alberding B. G.; Chisholm M. H.; Gallucci J. C.; Gustafson T. L.; Reed C. R.; Turro C.; *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 11587.
- (56) (a) Culter A. R.; Derringer D. R.; Fanwick P. E.; Walton R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 5024. (b) Bera J. K.; Angaridis P.; Cotton F. A.; Petrukina M. A.; Fanwick P. E.; Walton R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1515. (c) Bera J. K.; Clerac R.; Fanwick P. E.; Walton R. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 0, 2168.
- (57) (a) Machura B.; Wolff M.; Kruszynski R.; Mroziński J.; Kusz J.; *Polyhedron*, **2009**, 28, 2377. (b) Machura B.; Mroziński J.; Kusz J.; *Inorg. Chem. Comm.*, **2010**, 13, 231.
- (58) (a) Day P.; Cox P. A.; Denning R. G.; Hammet A.; Orchard A. F.; Sanders N.; *Electronic Structure and Magnetism of Inorganic Compounds – Volume 1*, **1972**, RSC-SPR, Royal Society of Chemistry. (b) Machura B.; Jankowska A.; Kruszynski R.; Kłak J.; Mroziński J.; *Polyhedron*, **2006**, 25, 1348. (c) Machura B.; Wolff M.; Gryca I.; Mroziński J.; *Polyhedron*, **2011**, 30, 354.
- (59) (a) Yam V. W. W.; Pui K. M. C.; Wong K. K.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2000**, 721, 300. (b) Bhattacharya A.; Majumder S.; Naskar J. P.; Mitra P.; Chowdhury S.; *J. Coord. Chem.*, **2014**, 67, 1413. (c) Bhattacharya A.; Naskar J. P.; Majumder S.; Ganguly R.; Mitra P.; Chowdhury S.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2015**, 425, 124.
- (60) (a) Clegg W.; *Acta Cryst. C44.*, **1988**, C44, 172. (b) Gancheff J. S.; Denis P. A.; Hahn F. E.; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2010**, 941, 1. (c) Gancheff J. S.; Denis P. A.; Hahn F. E.; *Spec. Acta Part A.*, **2010**, 76, 348.
- (61) (a) Day P.; Cox P. A.; Denning R. G.; Hammet A.; Orchard A. F.; Sanders N.; *Electronic Structure and Magnetism of Inorganic Compounds – Volume 6*, **1972**, RSC-SPR, Royal Society of Chemistry. (b) Machura B.; Gryca I.; Małecki J. G.; Alonso F.; Moglie Y.; *Dalton Trans.*, **2013**, 43, 2596. (c) Saha P.; Naskar J. P.;



- Bhaattacharya A.; Ganguly R.; Saha B.; Chowdhury S.; *J. Coord. Chem.*, **2015**, 69, 303.
- (62) (a) Nagaraju C.; Gorla R.; Ray U. K.; Kanteti N.; Kumar S. H.; Vidavalur S.; *Inter. J. Pharma. Sci. Resear.*, **2016**, 7, 834. (b) ChemSpider database, Royal Society of Chemistry, doi: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.6123.html>.
- (63) (a) Bursten B. E.; Cotton F. A.; Fanwick P. E.; Stanley G. G.; Walton R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2606. (b) Johnstone E. V.; Poineau F.; Todorova T. K.; Forster P. M.; Sorensen L. K.; Galvan I. F.; Lindh R.; Czerwinski K. R.; Sattelberger A. P.; *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 7111.
- (64) (a) Van Gisbergen S. J. A.; Kootstra F.; Schipper P. R. T.; Gritsenko O. V.; Snijders J. G.; Baerends E.; *Phys. Rev. A.*, **1998**, 57, 2556. (b) Bauernschmitt R.; Ahlrichs R.; *Chem. Phys. Lett.*; **1996**, 256, 454. (c) Jamorski C.; Casida M. E.; Salahub D. R.; *J. Chem. Phys.*; **1996**, 104, 5134.
- (65) Martin R. L.; *J. Chem. Phys.*; **2003**, 118, 4775.
- (66) (a) Sugimoto H.; Kamei M.; Umakoshi K.; Sasaki Y.; Suzuki M.; *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7082. (b) Saito K.; Naka Y.; Sato H.; Sakaki S.; *J. Phys. Chem. A.*, **2006**, 110, 9710.
- (67) (a) Böhm G.; Wieghardt K.; Nuber B.; Weiss J.; *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3464.
- (68) (a) Alberding B. G.; Chisholm M. H.; Gallucci J. C.; Gustafson T. L.; Reed C. R.; Turro C.; *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 11587. (b) Malick S.; Ghosh M. K.; Mandal S.; Rane V.; Kadam R.; Chatterjee A.; Bhattecharrya A.; Chattopadhyay S.; *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 5670.
- (69) Hunt H. D.; Simpson W. T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 4540.
- (70) (a) McConnachie C. A.; Stiefel E. I.; *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 6144. (b) Pearson C.; Beauchamp A. L.; *Can. J. Chem.*, **1997**, 75, 220.
- (71) Earnshaw A.; Figgis B. N.; Lewis J.; Peacock R. D.; *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3132.
- (72) (a) Bartley S. L.; Bazile M. J., Jr.; Cleřac J. R.; Zhao H.; Ouyang X. X.; Dunbar K. R.; *Dalton Trans.*, **2003**, 0, 2937.
- (73) (a) Gunz H. P.; Leigh G. J.; *J. Chem. Soc. A.*, **1971**, 0, 2229. (b) Machura B.; Wolff M.; Gryca I.; Mroziński J.; *Polyhedron* **2011**, 30, 354.
- (74) Singh S. K.; Rajaraman G.; *Nat. Comm.*, **2016**, 7, 10669.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

### **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ/ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ**

## A. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή πραγματεύεται τη σύνθεση, το δομικό και φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό, τη θεωρητική μελέτη των δομικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων και τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων, δεκατριών (13) νέων ενώσεων του Re. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν οχτώ μονοπυρηνικά, τέσσερα διπυρηνικά και ένα τετραπυρηνικό σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες 2-υδρόξυ-1-ναφθαλδεΐδη (naphtH), 2-άμινο-2-μέθυλο-1,3-προπανοδιόλη (H<sub>3</sub>L) και 2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ (aibH), όπου τα μεταλλικά κέντρα υιοθετούν πληθώρα οξειδωτικών βαθμίδων (+1, +3, +4, +5 και +7).

Από τα συμπεράσματα της δομικής, φασματοσκοπικής, ηλεκτρονιακής και μαγνητικής μελέτης των μορίων που απομονώθηκαν, πιστεύουμε πως επιτεύχθηκαν πλήρως οι στόχοι που τέθηκαν στην έναρξη της διατριβής. Η χρήση των υποκαταστατών naphtH, H<sub>3</sub>L και aibH, στη χημεία των 5d «βαρέων» μετάλλων και συγκεκριμένα του ρηνίου, απέφερε πρωτότυπα σύμπλοκα με ιδιαίτερες τοπολογίες και ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά. Απομονώθηκαν σύμπλοκα με πολλαπλούς μεταλλικούς δεσμούς ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, ενώσεις όπου τα μόρια των υποκαταστατών υπόκεινται σε μετασχηματισμούς, όπως αποκαρβοξυλίωση προς σχηματισμό αμίνης και αποξυγόνωση προς σχηματισμό καρβενίου, σχηματισμός δεσμού C-P. Αναφορικά με τις μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων, παρά το γεγονός ότι κανένα από τα σύμπλοκα που απομονώθηκαν δεν εμφανίζει ιδιότητες Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου, η μαγνητική μελέτη των συμπλόκων που απομονώθηκαν απέδειξε πως η μαγνητική τους συμπεριφορά καθορίζεται από μεγάλη σύζευξη σπιν-τροχιάς (Spin Orbit Coupling, SOC) και παραμαγνητισμό ανεξάρτητο της θερμοκρασίας σε πλήρη συμφωνία με τις βιβλιογραφικές παρατηρήσεις.

### 1. Σύστημα αντίδρασεων Re/ naphtH

Η 2-υδρόξυ-1-ναφθαλδεΐδη (naphtH) ικανοποίησε τον οξοφιλικό χαρακτήρα του κατιόντος Re(III) και με επιλεκτική αντικατάσταση δύο τερματικών υποκαταστατών στο σύμπλοκο *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)] οδήγησε στο σχηματισμό δύο παραμαγνητικών ενώσεων, *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**), *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) και του άλατος [Re<sup>VII</sup>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[OHC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>·EtOH (**3**·EtOH).

Το μόριο *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(naphth)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) αποτελεί το πρώτο παράδειγμα συμπλόκου του ρηνίου με την αρωματική αλδεϋδη naphthH. Θεωρητικοί υπολογισμοί με τη μέθοδο DFT, υποδεικνύουν πως η ένωση **1** υιοθετεί την χαμηλού σπιν διαμόρφωση, S = 1, στη βασική κατάσταση. Η χαμηλού σπιν διαμόρφωση επιβεβαιώνεται από τα σήματα στα 613 και 576 nm στις μετρήσεις UV-Vis έπειτα από σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα μονοπυρηνικών ενώσεων του Re(III) με παρόμοια δομικά χαρακτηριστικά με το σύμπλοκο **1**. Οι μετρήσεις της θερμοκρασιακής εξάρτησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας, επιβεβαιώνουν τον παραμαγνητισμό του μορίου **1** σε θερμοκρασία δωματίου και υποδεικνύουν πως σε θερμοκρασίες κάτω των 20 K το σύμπλοκο αποκτά διαμαγνητικό χαρακτήρα. Επιπρόσθετα, μετρήσεις μαγνήτισης σε εύρος πεδίων (10<sup>2</sup> έως 5\*10<sup>4</sup> Oe) και θερμοκρασιών (2 έως 7 K) δικαιολογούν τη διαμαγνητική κατάσταση για την ένωση, ως αποτέλεσμα της ισχυρής επίδρασης από την σύζευξη σπιν-τροχιάς (SOC) στο οκταεδρικό κατιόν Re(III) (*d*<sup>4</sup>, ζ = 2500 cm<sup>-1</sup>).

Στο σύμπλοκο *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) παρατηρείται πως ο υποκαταστάτης naphthH έχει υποστεί αποξυγόνωση στον καρβονυλικό άνθρακα προς σχηματισμό του αντίστοιχου καρβενίου (OHC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub><sup>-</sup>). Το μόριο **2** αποτελεί μόλις το έβδομο παράδειγμα μεταλλοκαρβενικής ένωσης του Re(III), ενώ ταυτόχρονα είναι το πρώτο παράδειγμα όπου το καρβένιο δεν υπόκειται σε κυκλοποίηση για να συναρμοστεί στο μεταλλικό κέντρο.

Στο μόριο [Re<sup>VII</sup>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[OHC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>·EtOH (**3**·EtOH) ο ναφθαλδεϋδικός υποκαταστάτης σχηματίζει δεσμό ανάμεσα στον αποξυγονωμένο καρβονυλικό άνθρακα και το άτομο του φωσφόρου μιας ομάδας PPh<sub>3</sub> δημιουργώντας το κατιόν OHC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>. Το σύμπλοκο **3**·EtOH αποτελεί μόλις το δέκατο παράδειγμα της βιβλιογραφίας όπου το ανιόν [Re<sup>VII</sup>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup> λειτουργεί αντισταθμιστικά σε φώσφορο-οργανική ένωση.

## 2. Σύστημα αντιδράσεων Re/ H<sub>3</sub>L

Η βάση *Schiff* 2-άμινο-2-μέθυλο-1,3-προπανοδιόλη, H<sub>3</sub>L, είναι το αποτέλεσμα της αντίδρασης συμπύκνωσης ανάμεσα στην naphthH και στην 2-άμινο-2-μέθυλο-1,3-προπανοδιόλη. Τα άτομα-δότες οξυγόνου και αζώτου του μορίου H<sub>3</sub>L σταθεροποιεί τις +3 και +4 οξειδωτικές βαθμίδες του ρηνίου, καθώς ο συνδυασμός του υποκαταστάτη με το παραμαγνητικό Re(III) απέφερε τα σύμπλοκα [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)

(**4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (**5**) και [Re<sup>IV/V</sup><sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>]·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**6**·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση του συμπλόκου [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]·2(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (**4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) υποδεικνύει την παρουσία πολλαπλού δεσμού μετάλλου-μέταλλου ανάμεσα στα κατιόντα ρηνίου, καθώς η διαμεταλλική απόσταση ανέρχεται στα 2.229(1) Å. Η θεωρητική δομική και ηλεκτρονιακή μελέτη της ένωσης σύμφωνα με τη μέθοδο DFT προτείνει την παρουσία ηλεκτρονιακά πλούσιου τριπλού μεταλλικού δεσμού με διαμόρφωση  $\sigma^2 1\pi^2 2\pi^2 \delta^1 \delta^{*1}$ . Η παρουσία του τριπλού μεταλλικού δεσμού επιβεβαιώνεται τόσο μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis όσο και μέσω μετρήσεων μαγνητικής επιδεκτικότητας και μαγνήτισης. Τα UV-Vis σήματα της ένωσης στα 383 και 325 nm αποδόθηκαν σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από το  $\delta^*$  τροχιακό προς τα  $\sigma^*$  και  $\pi^*$  τροχιακά, έπειτα από ανάλυση του φάσματος μέσω της χρονοεξαρτημένης μεθόδου του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, TD-DFT. Ο παραμαγνητικός χαρακτήρας της ένωσης **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> μελετήθηκε με μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας. Τόσο η γραφική παράσταση του γινομένου μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία προς τη θερμοκρασία ( $\chi_M T$  vs  $T$ ) όσο και η υπέρθεση των καμπυλών μαγνήτισης σε διάφορες θερμοκρασίες υποδεικνύουν την παρουσία παραμαγνητισμού ανεξαρτήτου της θερμοκρασίας, TIP, με  $\chi_{TIP} = 2.7 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> (σταθερά Curie,  $C = 0.27$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K και  $g = 1.63$ ). Το σύμπλοκο **4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> αποτελεί το πρώτο παράδειγμα στην βιβλιογραφία, διπυρηνικής ένωσης του Re(III) με τριπλό μεταλλικό δεσμό.

Η δομή του συμπλόκου [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)] (**5**) περιγράφει ένα κέντρο Re(IV) σε παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Η βασική κατάσταση του ιόντος Re(IV) ( $d^3$ ) συνήθως σχάζεται σε δύο Kramers καταστάσεις ( $\pm 1/2$ ,  $\pm 3/2$ ) λόγω της επίδρασης της ισχυρής σύζευξης σπιν-τροχιάς και της παραμόρφωσης του πεδίου υποκαταστατών. Η ανάλυση κατά DFT προτείνει τη διπλή βασική κατάσταση  $S = 1/2$  η οποία επιβεβαιώνεται από την μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων της ένωσης. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας και μετρήσεις μαγνήτισης υποδεικνύουν σαφή διαχωρισμό της βασικής  $S = 1/2$  από την διεγερμένη  $S = 3/2$  κατάσταση και εμφάνιση παραμαγνητικής συμπεριφορά κατά Currie, με  $\chi_{TIP} = 2.7 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> (σταθερά Currie,  $C = 0.27$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K και  $g = 1.63$ ). Το ηλεκτρονιακό φάσμα του μορίου **5**

αντιστοιχεί στα μέχρι τώρα βιβλιογραφικά δεδομένα μονοπυρηνικών ενώσεων του Re(IV) με παρόμοια δομικά χαρακτηριστικά.

Το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_4\text{O}_4\text{Cl}_8]\cdot\text{Cl}\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  ( $6\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ) περιλαμβάνει τέσσερα μικτού σθένους κατιόντα  $\text{Re}^{\text{IV/V}}$  στον πυρήνα  $[\text{Re}_4\text{O}_4\text{Cl}_8]^+$  τα οποία συγκροτούνται από δύο απλούς και δύο τριπλούς μεταλλικούς δεσμούς. Η ένωση  $6\cdot\text{Cl}\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  αποτελεί μόλις το πέμπτο μέλος της οικογένειας των ορθογώνιων συμπλόκων  $[\text{Re}_4]$  και είναι το πρώτο από αυτά, το οποίο φέρει κατιοντικό πυρήνα και το πρώτο το οποίο δεν αποτελείται εξολοκλήρου από ρήνιο στην +4 οξειδωτική βαθμίδα.

### 3. Σύστημα αντιδράσεων Re/ aibH

Η χρήση του τεχνητού αμινοξέος, 2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ (aibH) στη χημεία του ρηνίου, απέφερε συνολικά έξι νέα μέλη στην μικρή οικογένεια ενώσεων του ρηνίου με αμινοξέα:  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (7),  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (8),  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{C}_7\text{H}_8\cdot\text{EtOH}$  ( $9\cdot\text{C}_7\text{H}_8\cdot\text{EtOH}$ ),  $[\text{Re}_2^{\text{IV}}\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (10), *cis*- $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2]\cdot 2\text{Cl}\cdot 3\text{DMF}$  ( $11\cdot 2\text{Cl}\cdot 3\text{DMF}$ ) και  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))]$  (12) καθώς επίσης και το μόριο *trans*- $[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})_2\text{DMF}(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{DMF}$  ( $13\cdot\text{DMF}$ ).

Η στοιχειομετρική αντίδραση ανάμεσα στο Re(V) και τον υποκαταστάτη aibH οδηγεί στο σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (7), ενώ με την προσθήκη ενός επιπλέον ισοδύναμου αμινοξέος προκύπτει η ένωση  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (8). Μετρήσεις 1D και 2D NMR απέδειξαν τη σταθερότητα των συμπλόκων 7 και 8 σε διαλύματα MeOH/  $\text{CHCl}_3$  και DMSO αντίστοιχα. Εν συνεχεία τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis των ενώσεων ανταποκρίνονται στα βιβλιογραφικά δεδομένα ενώσεων του Re(V) με παρόμοια δομικά χαρακτηριστικά.

Το σύμπλοκο  $[\text{Re}_2^{\text{IV}}\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (10) αποτελεί το χλωριωμένο ανάλογο της ένωσης  $9\cdot\text{C}_7\text{H}_8\cdot\text{EtOH}$ , όπου πλέον τα δύο μεταλλικά κέντρα συγκροτούνται αποκλειστικά από μια όξο γέφυρα. Το μόριο 10 ανήκει στα ελάχιστα παραδείγματα διπυρηνικών ενώσεων του Re(IV) με μια όξο γέφυρα.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση του συμπλόκου *cis*- $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2]\cdot 2\text{Cl}\cdot 3\text{DMF}$  ( $11\cdot 2\text{Cl}\cdot 3\text{DMF}$ ) υποδεικνύει την παρουσία πολλαπλού μεταλλικού δεσμού ανάμεσα στα κατιόντα Re(III) με τη διαμεταλλική

απόσταση να ανέρχεται στα 2.235(6) Å. Η δομική ανάλυση κατά DFT επιβεβαίωσε την παρουσία τετραπλού δεσμού  $\text{Re}\equiv\text{Re}$  με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  και διαμαγνητική βασική κατάσταση  $S = 0$ . Ο πλήρης δομικός χαρακτηρισμός της ένωσης με φασματοσκοπία NMR, έδειξε πως σε διάλυμα MeOH το ~60% του συμπλόκου διατηρεί τη δομή του, ενώ στο ~40% το ένα μόριο αμινοξικού υποκαστάτη εναλλάσσεται ανάμεσα σε μονοδοντικό και γεφυρωτικό τρόπο συναρμογής. Επίσης, η ταύτιση των φασμάτων UV-Vis σε στερεά και υγρή κατάσταση επιτρέπει τη μελέτη των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του μορίου.

Το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))]$  (**12**) αποτελεί το πρώτο παράδειγμα σε σύστημα αντιδράσεων Re-αμινοξύ όπου παρατηρείται αποκαρβοξυλίωση  $\alpha$ -αμινοξέος. Το προϊόν της αποκαρβοξυλίωσης, συναρμόζεται τερματικά αναπτύσσοντας διπλό δεσμό με το μεταλλικό κέντρο. Η διπλά αποπρωτονιωμένη μορφή της ισοπροπυλαμίνης επιβεβαιώνεται από την ανάλυση NMR του μορίου **12**, καθώς κατέστη δυνατός ο πλήρης χαρακτηρισμός του συμπλόκου, το οποίο διατηρεί την κρυσταλλογραφική του δομή σε διάλυμα DCM ακόμα και με το πέρας μιας εβδομάδας. Στο φάσμα UV-Vis της ένωσης ήταν δυνατή η παρατήρηση της μετάβασης  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$  η οποία είναι χαρακτηριστική για το ιόν  $\text{Re}(\text{V})$ .

Το μόριο *trans*- $[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})_2\text{DMF}(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{DMF}$  (**13**·DMF) που προκύπτει από το σύστημα αντίδρασης Re/ aibH δεν περιλαμβάνει τον αμινοξικό υποκαταστάτη. Το σύμπλοκο **13**·DMF πλησιάζει το γνωστό βιοσυμβατό πυρήνα *fac*- $\{\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\}$  αποδεικνύοντας τις προοπτικές που παρουσιάζει το συγκεκριμένο χημικό σύστημα.

#### 4. Σύγκριση της χημείας Re/ *naphtH*/ $\text{H}_3\text{L}$ / *aibH* με τη χημεία *3d/4f/3d-4f/ naphtH/ H<sub>3</sub>L/ aibH*

Η επιλογή των οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διατριβή, βασίστηκε αφενός στο γεγονός πως ικανοποιούν συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά, όπως το ογκώδες αρωματικό σύστημα, την ικανότητα χηλικής ένταξης και την ύπαρξη ατόμων O, N σε θέσεις συναρμογής, και αφετέρου έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα από την ερευνητική μας ομάδα σε συστήματα *3d*, *4f* και *3d-4f*.

Η χρήση των υποκαταστατών *naphtH*,  $\text{H}_3\text{L}$  και *aibH*, έχει αποφέρει συνολικά εξήντα ένα σύμπλοκα, στα οποία συμπεριλαμβάνονται *3d* και *4f* ομοπυρηνικές ενώσεις αλλά και *3d-4f* ετεροπυρηνικά μόρια, με πυρηνικότητες από ένα έως τριάντα<sup>1-3</sup>. Πιο

συγκεκριμένα, η βάση *Schiff* H<sub>3</sub>L έχει αποφέρει σύμπλοκα πυρηνικότητας 1, 4, 8, 9, 10 και 12, ο αμινοξικός υποκαταστάτης 4, 7 και 8, ενώ οι πολύ υψηλές πυρηνικότητες με 14, 21 και 30 μεταλλικά κέντρα έχουν επιτευχθεί με συνδυασμό υποκαταστατών, όπου το aibH συνδυάζεται με τις αλδεΐδες naphtH και sal (σαλικυλαλδεΐδη, salicylaldehyde, sal) προς την *in situ* παραγωγή της αντίστοιχης βάσης *Schiff*. Εξίσου μόρια με μεγάλες πυρηνικότητες, 8 και 14, έχει αποφέρει ο συνδυασμός του οξιμικού υποκαταστάτη 11H-indeno[1,2-b]quinoxalin-11-one oxime και του aibH, όπου το αμινοξύ εξυπηρετεί ως γεφυρωτικός συν-υποκαταστάτης στο αντιδρών σύστημα.

Αντιθέτως, η χρήση των naphtH, H<sub>3</sub>L και aibH, στη χημεία του ρηνίου, οδήγησε στο σχηματισμό μονοπυρηνικών και διπυρηνικών ενώσεων. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται λαμβάνοντας υπόψη τα ιδιαίτερα και «δύσκολα» χαρακτηριστικά της χημείας ένταξης του ρηνίου σε σχέση με τα πιο «ευέλικτα» 3d ιόντα και τα 4f στοιχεία με τους μεγάλους αριθμούς ένταξης. Τα βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται από «αργή» χημεία με μεγάλους χρόνους αντίδρασης και συνήθως απαιτούν συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Επίσης, σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν τα αρχικά αντιδραστήρια των μετάλλων. Για τα μέταλλα μετάπτωσης της 3<sup>ης</sup> σειράς του Περιοδικού Πίνακα υπάρχουν διαθέσιμα πληθώρα αντιδραστηρίων υπό την μορφή αλάτων. Κατά την διάλυση αλάτων τύπου M<sup>a</sup>X<sup>-</sup><sub>a</sub> (με M = μεταλλικό κατιόν, a = αριθμός οξείδωσης μετάλλου, X = μονο-ανιόν όπως αλογόνα, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), το αντιδρών σύστημα τροφοδοτείται με ελεύθερα κατιόντα του μετάλλου τα οποία συναρμόζονται γρήγορα με τους υποκαταστάτες. Το ίδιο ισχύει και για τα μεγάλου μεγέθους λανθανιδικά ιόντα, με τα πιο συνηθισμένα αντιδραστήρια να είναι τα υπερλχωρικά, νιτρικά και χλωριούχα άλατα των στοιχείων. Αντίθετα, τα συνήθη αρχικά αντιδραστήρια του ρηνίου, περιλαμβάνουν ήδη σχηματισμένες σύμπλοκες ενώσεις του στοιχείου. Τα μεγάλου μεγέθους 5d τροχιακά και η μεγάλη οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου (συνήθως +7, +5 και +3) οδηγεί σε ισχυρούς δεσμούς ένταξης με τους υποκαταστάτες και συνεπώς σε υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις κατά τις αντιδράσεις υποκατάστασης, προσθήκης, θερμικής διάστασης, καθώς και σε υψηλά δυναμικά οξειδοαναγωγής. Επίσης, τα αντιδραστήρια του ρηνίου είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην υγρασία και στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο καθώς έχουν την τάση να οξειδώνονται προς σχηματισμό του υπερρηνικού ανιόντος Re<sup>VII</sup>O<sub>4</sub><sup>-</sup>. Συνεπώς, τόσο οι συνθήκες των αντιδράσεων στις οποίες εμπλέκεται το ρήνιο, όσο και οι διαδικασίες κρυστάλλωσης των παραγόμενων προϊόντων απαιτούν άνυδρους διαλύτες, ξηρά



αντιδραστήρια και αδρανή ατμόσφαιρα. Οι άνυδρες συνθήκες αντίδρασης, έχουν ως αποτέλεσμα την απουσία από το σύστημα μορίων τα οποία μπορούν να λειτουργήσουν ως γεφυρωτικοί υποκαταστάτες και να οδηγήσουν σε προϊόντα υψηλής πυρηνικότητας. Στις σύμπλοκες ενώσεις των υποκαταστατών  $\text{naphthH}$ ,  $\text{H}_3\text{L}$  και  $\text{aibH}$ , με  $3d$  και  $4f$  μεταλλοϊόντα, παρατηρούνται πολλές όξο και υδρόξο γέφυρες οι οποίες πιθανά προέρχονται από την υγρασία και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας ή το νερό που περιέχεται στους οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται. Επιπλέον, τα ανιόντα των αρχικών αντιδραστηρίων των μετάλλων πολλές φορές εμφανίζονται να δρουν είτε γεφυρωτικά, είτε χηλικά προσδίδοντας σταθερότητα στο παραγόμενο προϊόν. Για παράδειγμα τα υψηλής πυρηνικότητας σύμπλοκα  $[\text{Ce}_{13}\text{Ce}_8\text{O}_8(\text{OH})_{27}(\text{L}')_{12}(\text{NO}_3)_9(\text{H}_2\text{O})_{4.6}(\text{MeOH})_3]^{1b}$  και  $[\text{Zn}_{12}\text{Dy}_{18}(\text{OH})_{30}(\text{L}^\#)_{12}(\text{sal})_6(\text{OAc})_6(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+ 3g}$  εμφανίζουν σχεδόν τετραπλάσιο αριθμό γεφυρωτικών απλών ιόντων,  $\text{OH}^-$  ή/και  $\text{NO}_3^-$ , σε σχέση με το πλήθος των κύριων υποκαταστατών. Αντίθετα, στις περιπτώσεις ενώσεων όπου τα μόνα συναρμοσμένα μόρια είναι οι κύριοι υποκαταστάτες, η πυρηνικότητα των προϊόντων περιορίζεται σημαντικά. Στα σύμπλοκα στα οποία συναρμολογούνται μόνο μόρια  $\text{H}_3\text{L}$  ή  $\text{aibH}$ , η μέγιστη πυρηνικότητα ανέρχεται σε τέσσερα, όπως φαίνεται από τα αντίστοιχα σύμπλοκα  $[\text{Ni}_4(\text{HL})_3(\text{OMe})(\text{MeOH})_3]$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{HL})_4]^{2a}$ ,  $[\text{Ni}_4(\text{aib})_3(\text{aibH})_3(\text{NO}_3)]^{4+, 3b}$  και  $[\text{Co}_4(\text{aib})_3(\text{aibH})_3(\text{NO}_3)]^{4+ 3c}$ , με μοναδική εξαίρεση το επταπυρηνικό σύμπλοκο  $[\text{Ni}_6\text{Ln}(\text{aib})_{12}]^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ )<sup>3b</sup>. Αξίζει να αναφερθεί πως σε όλες τις περιπτώσεις η 2-υδρόξυ-1-ναφθαλδεΐδη χρησιμοποιούταν ως συν-υποκαταστάτης ή προέκυπτε έπειτα από διάσπαση του υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{L}$ . Επίσης, στα συστήματα  $3d$ ,  $4f$  και  $3d/4f$  η κρυστάλλωση των προϊόντων πραγματοποιήθηκε είτε μέσω αργής εξάτμισης του διαλύτη σε θερμοκρασία και ατμόσφαιρα δωματίου, είτε μέσω ελεγχόμενης αργής μείωσης της θερμοκρασίας μέσα στο αυτόκλειστο δοχείο στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι διαλυτοθερμικές αντιδράσεις, εν αντιθέσει με όλες τις μεθόδους κρυστάλλωσης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διατριβή όπου πραγματοποιήθηκαν σε αδρανή ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$ .

Οι διαφορές μεταξύ των εξεταζόμενων  $3d/4f/3d-4f$  και  $5d$  ενώσεων συναρμογής με τους υποκαταστάτες  $\text{naphthH}$ ,  $\text{H}_3\text{L}$  και  $\text{aibH}$ , επιτρέπουν την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την συμπεριφορά των υποκαταστατών στα εκάστοτε χημικά συστήματα:

α) Ο 2-υδρόξυ-ναφθαλδεΐδικός υποκαταστάτης στην αποπρωτονιωμένη του μορφή, συναρμόζεται χηλικά τόσο στην περίπτωση ενός  $3d$  ιόντος ( $\text{Ni}^{\text{II}}$ ), όσο και στην περίπτωση του  $\text{Re}(\text{III})$ , ενώ αντίθετα δρα γεφυρωτικά ως προς τα λανθανιδικά ιόντα  $\text{Gd}(\text{III})$  και  $\text{Dy}(\text{III})$ .

β) Η βάση *Schiff* συναρμόζεται χηλικά στα ιόντα  $\text{Re}(\text{IV})$  και  $\text{Re}(\text{III})$  και εμφανίζεται στην διπλά αποπρωτονιωμένη του μορφή. Συγκρίνοντας την χημεία του  $\text{Re}(\text{III})$  ( $5d^4$ ) με του  $\text{Mn}(\text{III})$  ( $3d^4$ ) παρατηρείται πως ο υποκαταστάτης  $\text{H}_3\text{L}$  συναρμόζεται με τον ίδιο τρόπο και στα δύο ιόντα. Παρά το γεγονός πως τα σύμπλοκα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_6]$  και  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_3(\text{O}_2\text{CPh})_{11}(\text{L})_3(\text{HL})_4(\text{NO}_3)]$  δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα με τις ενώσεις  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (**4**· $2\text{C}_7\text{H}_8$ ) και  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$  (**5**), παρατηρείται πως η βάση *Schiff* συναρμόζεται χηλικά μέσω του αρωματικού οξυγόνου, του ατόμου αζώτου και μιας αλκόξο ομάδας τόσο στα κέντρα  $\text{Mn}(\text{III})$  όσο και  $\text{Re}(\text{III})$  όταν βρίσκεται στην διπλά αποπρωτονιωμένη μορφή  $\text{HL}^{2-}$ . Στα οκταπυρηνικά σύμπλοκα  $\{\text{Mn}_6\text{Ln}_2\}$  και τα έξι μόρια υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{L}$  ακολουθούν τον παραπάνω τρόπο συναρμογής κατά την ένταξή τους στα ιόντα  $\text{Mn}(\text{III})$ . Επίσης, στα δωδεκαπυρηνικά σύμπλοκα  $\{\text{Mn}_6\text{Ln}_6\}$  τα τέσσερα από τα συνολικά επτά μόρια βρίσκονται μορφή,  $\text{HL}^{2-}$  και συναρμόζονται με τον ίδιο τρόπο, όπως στις περιπτώσεις των ενώσεων **4**· $2\text{C}_7\text{H}_8$  και **5**. Αντίθετα, παρουσία  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II/III})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  με  $4f$  μεταλλοϊόντα ο υποκαταστάτης συναρμόζεται αποκλειστικά χηλικά μόνο στην περίπτωση της ένωσης  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2a}$  όπου βρίσκεται στην μορφή  $\text{H}_2\text{L}^-$ .

γ) Ο αμινοξικός υποκαταστάτης λειτουργεί γεφυρωτικά μόνο στην *zwitterionic* μορφή του, τόσο ως προς τα κατιόντα  $\text{Re}(\text{III})$  όσο και ως προς  $3d$  μεταλλικά κέντρα ( $\text{Ni}^{\text{II}}$  και  $\text{Co}^{\text{II}}$ ). Όταν το αμινοξύ βρίσκεται στην ανιονική του μορφή,  $\text{aib}^-$ , συναρμόζεται χηλικά παρουσία  $\text{Re}(\text{III})$ ,  $\text{Re}(\text{IV})$  και  $\text{Re}(\text{V})$ , ενώ σε συνδυασμό με  $3d$  και  $4f$  ιόντα εμφανίζεται να γεφυρώνει τρεις μεταλλικούς πυρήνες, πάντα με τρόπο  $\mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^1$ .

Όσα αναφέρονται παραπάνω συνοψίζονται στον Πίνακα 5. 1, όπου παρουσιάζονται τα σύμπλοκα της παρούσας Διατριβής και τα σύμπλοκα που έχουν απομονωθεί προηγουμένως από την ερευνητική μας ομάδα, μαζί με δομικές πληροφορίες για τη μορφή και τον τρόπο συναρμογής των υποκαταστατών  $\text{narhtH}$ ,  $\text{H}_3\text{L}$  και  $\text{aibH}$  στην εκάστοτε ένωση.

**Πίνακας 5. 1.** Συνοπτική παρουσίαση/σύγκριση των συμπλόκων που πραγματεύεται η παρούσα εργασία και ενώσεων της ερευνητικής μας ομάδας με τους υποκαταστάτες naphtH, H<sub>3</sub>L και aibH.

	Μοριακός Τύπος	Ανιονική Μορφή Υποκαταστάτη	Τρόπος Συναρμογής Υποκαταστάτη	Παραπομπή
1.	<i>trans</i> -[Re <sup>III</sup> Cl <sub>2</sub> (napht)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	napht <sup>-</sup>	$\eta^1:\eta^1$	
2.	<i>trans</i> -[Re <sup>III</sup> Cl <sub>2</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	καρβένιο της naphtH	$\eta^1:\eta^1$	
3.	[Re <sup>VII</sup> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ·[OHC <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ·EtOH	φώσφορο-οργανικό παράγωγο naphtH & PPh <sub>3</sub>	-	
4.	[Re <sup>III</sup> <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (HL)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> ·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	HL <sup>2-</sup>	$\eta^1:\eta^1:\eta^1$	(2h)
5.	[Re <sup>IV</sup> Cl <sub>2</sub> (HL)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	HL <sup>2-</sup>	$\eta^1:\eta^1:\eta^1$	(2h)
6.	[Re <sup>IV/V</sup> <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup> ·Cl <sup>-</sup> ·DMF·2HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-		
7.	[Re <sup>V</sup> OCl <sub>2</sub> (aib)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	aib <sup>-</sup>	$\eta^1:\eta^1$	
8.	[Re <sup>V</sup> OCl(aib) <sub>2</sub> ]	aib <sup>-</sup>	$\eta^1:\eta^1$	
9.	[Re <sup>III/IV</sup> <sub>2</sub> OCl <sub>3</sub> (aib) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ·EtOH	aib <sup>-</sup>	$\eta^1:\eta^1$	
10.	[Re <sup>IV</sup> <sub>2</sub> OCl <sub>4</sub> (aib) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	aib <sup>-</sup>	$\eta^1:\eta^1$	
11.	<i>cis</i> -[Re <sup>III</sup> <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (Haib) <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> ·2Cl <sup>-</sup> ·3DMF	Haib	<i>syn,syn</i> - $\eta^1:\eta^1:\mu$	
12.	[Re <sup>V</sup> Cl <sub>2</sub> (aib)(PPh <sub>3</sub> )(NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	aib <sup>-</sup>	$\eta^1:\eta^1$	
13.	<i>trans</i> -[Re <sup>I</sup> Cl(CO) <sub>2</sub> (DMF)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ·DMF	-	-	

14.	$[\text{Ni}_6\text{Ln}_8(\text{OH})_{10}(\text{L}')_6(\text{aib})_4(\text{napht})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeO})_2]$ (Ln = Gd, Dy)	L' = η βάση <i>Schiff</i> ανάμεσα σε aibH και naphtH, aib <sup>-</sup> , napht <sup>-</sup>	L': $\mu_3:\eta^2:\eta^1:\eta^2:\eta^1$ και $\mu:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ , aib <sup>-</sup> : $\mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^1$ napht <sup>-</sup> : $\mu:\eta^2:\eta^1$ και $\eta^1:\eta^1$	(1a)
15.	$[\text{Ce}_{13}\text{Ce}_8\text{O}_8(\text{OH})_{27}(\text{L}')_{12}(\text{NO}_3)_9(\text{H}_2\text{O})_{4.6}(\text{MeOH})_3]$	L' = η βάση <i>Schiff</i> ανάμεσα σε aibH και naphtH	$\mu_3:\eta^1:\eta^1:\eta^1$	(1b)
16.	$\{[\text{Cr}_2\text{Ni}(\text{L}')_4(\text{MeOH})_2]\}_n$	L' = η βάση <i>Schiff</i> ανάμεσα σε aibH και naphtH	$\mu:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1$	(1c)
17.	$[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{L})_2(\text{HL})_2(\text{napht})(\text{OAc})]$ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2]$ $[\text{Ni}_4(\text{HL})_3(\text{OMe})(\text{MeOH})_3]$ $[\text{Cu}_4(\text{HL})_4]$	$\text{H}_2\text{L}^-$ , $\text{HL}^{2-}$ , $\text{L}^{3-}$ napht <sup>-</sup>	$\text{H}_2\text{L}^- : \eta^1:\eta^1:\eta^1$ $\text{HL}^{2-} : \mu:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ $\text{L}^{3-} : \mu_4:\eta^1:\eta^1:\eta^3:\eta^2$ napht <sup>-</sup> : $\eta^1:\eta^1$	(2a)
18.	$[\text{Mn}_6\text{Ln}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_6]$ (Ln=Gd, Tb, Dy, Er) $[\text{Mn}_6\text{Y}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_6]$	$\text{HL}^{2-}$	$\mu_4:\eta^1:\eta^2:\eta^2$ $\mu:\eta^1:\eta^1:\eta^2$	(2b)
19.	$[\text{Mn}_6\text{Ln}_6(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_3(\text{O}_2\text{CPh})_{11}(\text{L})_3(\text{HL})_4(\text{NO}_3)]$ (Ln = Gd, Dy)	$\text{HL}^{2-}$ , $\text{L}^{3-}$	$\text{HL}^{2-} : \mu:\eta^1:\eta^1:\eta^2$ , $\text{L}^{3-} : \mu_4:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^3$ , $\mu_3:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2$ , $\mu_3:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2$	(2c)
20.	$[\text{Cu}_7\text{Ln}_2(\text{L})_4(\text{HL})_2(\text{OAc})_4]$ (Ln = Gd, Tb, Dy)	$\text{HL}^{2-}$ , $\text{L}^{3-}$	$\text{HL}^{2-} : \mu:\eta^1:\eta^1:\eta^2$	(2d)

	$[\text{Cu}_7\text{Y}_2(\text{L})_4(\text{HL})_2(\text{OAc})_4]$		$\text{L}^{3-} : \mu_5:\eta^1:\eta^1:\eta^3:\eta^3,$ $\mu_4:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^3$	
21.	$[\text{Ni}_6\text{Ln}_3(\text{OH})_6(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_3]$ (Ln = Gd, Er, Dy)	$\text{HL}^{2-}$	$\mu_3:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^3$	(2e)
22.	$[\text{Dy}_6\text{Zn}_4\text{O}_2(\text{L})_2(\text{HL})_2(\text{OAc})_8(\text{CH}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{HL}^{2-}, \text{L}^{3-}$	$\text{HL}^{2-} : \mu_3:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^3$ $\text{L}^{3-} : \mu_4:\eta^1:\eta^1:\eta^3:\eta^3$	(2f)
23.	$[\text{Dy}_7(\text{OH})_2(\text{L}')_9(\text{aib})]$	$\text{aib}^-$ , $\text{L}' = \eta$ βάση <i>Schiff</i> ανάμεσα σε $\text{aibH}$ και $\text{naphthH}$	$\text{aib}^- : \mu:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ $\text{L}' : \mu:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1, \mu_3:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^1$	(2g)
24.	$[\text{Co}_6\text{Ln}(\text{aib})_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{OH})_{4.87}(\text{H}_2\text{O})_{1.13}]^{3+}$ (Ln = Er, Dy)	$\text{aib}^-$	$\text{aib}^- : \mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^1$	(3a)
25.	$[\text{Ni}_4(\text{aib})_3(\text{aibH})_3(\text{NO}_3)]^{4+}$ $[\text{Ni}_5(\text{OH})_2(\text{L-aba})_4(\text{OAc})_4]$ $[\text{Ni}_6\text{Ln}(\text{aib})_{12}]^{3+}$ (Ln = La, Pr) $[\text{Ni}_6\text{La}(\text{L-aba})_{12}]^{3+}$	$\text{Haib}$ , $\text{aib}^-$ , $\text{L-aba} = \text{L-2-aminobutyric acid}$	$\text{Haib} : \text{syn}, \text{syn-}\eta^1:\eta^1:\mu$ $\text{aib}^- : \mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^1$ $\text{L-aba} : \mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^1, \mu:\eta^2:\eta^1$	(3b)
26.	$[\text{Co}_4(\text{aib})_3(\text{aibH})_3(\text{NO}_3)]^{4+}$ $\{\text{Na}_2[\text{Co}_2(\text{aib})_2(\text{N}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_4]\}_n$ $[\text{Co}_6\text{Ln}(\text{aib})_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)	$\text{Haib}$ , $\text{aib}^-$	$\text{Haib} : \text{syn}, \text{syn-}\eta^1:\eta^1:\mu$ $\text{aib}^- : \mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^1$	(3c)
27.	$[\text{Cu}_6\text{Ln}(\text{aib})_6(\text{OH})_3(\text{OAc})_3(\text{NO}_3)_3]$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb)	$\text{aib}^-$	$\text{aib}^- : \mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^1$	(3d)

<b>28.</b>	$[\text{Ni}_7(\text{L}^*)_7(\text{aib})_4(\text{OH})(\text{MeCN})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]^+$ $[\text{Ni}_8(\text{L}^*)_8(\text{aib})_3(\text{OMe})_3]^{2+}$	$\text{L}^* = 11\text{H-indeno}[1,2\text{-b}]\text{quinoxalin-}$ $11\text{-one oxime}$ $\text{aib}^-$	$\text{aib}^- : \mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^1$ $\text{L}^* : \mu_3:\eta^1:\eta^1:\eta^2, \mu:\eta^1:\eta^1:\eta^1,$ $\mu:\eta^1:\eta^2, \mu_3:\eta^1:\eta^2, \eta^1:\eta^1,$ $\mu_3:\eta^1:\eta^3$	(3e)
<b>29.</b>	$[\text{Co}(\text{L}^*)(\text{aib})_2]$ $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^*)_4(\text{aib})_2(\text{OH})_2]$ $[\text{Co}_8(\text{L}^*)_{10}(\text{aib})_2(\text{MeO})_2]^+$	$\text{L}^* = 11\text{H-indeno}[1,2\text{-b}]\text{quinoxalin-}$ $11\text{-one oxime}$ $\text{aib}^-$	$\text{aib}^- : \mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^1$ $\text{L}^* : \mu_3:\eta^1:\eta^1:\eta^2, \mu:\eta^1:\eta^1:\eta^1,$ $\mu:\eta^1:\eta^2, \mu_3:\eta^1:\eta^2, \eta^1:\eta^1,$ $\mu_3:\eta^1:\eta^3, \mu:\eta^1:\eta^1, \mu:\eta^2$	(3f)
<b>30.</b>	$[\text{Zn}_{12}\text{Dy}_{18}(\text{OH})_{30}(\text{L}^\#)_{12}(\text{sal})_6(\text{OAc})_6(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\text{sal} = \text{salicylaldehyde}$ $\text{L}^\# = \eta \text{ βάση } \textit{Schiff} \text{ ανάμεσα στην}$ $\text{sal} \text{ και το } \text{aibH}$	$\text{sal} = \mu_4:\eta^1:\eta^2:\eta^2$ $\text{L}^\# : \mu_4:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2,$ $\mu_3:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2$	(3g)

## B. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Τα αποτελέσματα της χημείας που πραγματεύεται η παρούσα Διατριβή, πιστεύουμε πως δημιουργούν αρκετές και ενδιαφέρουσες προοπτικές τόσο στην επέκταση και περαιτέρω μελέτη των συστημάτων Re/ naphthH/ H<sub>3</sub>L/ aibH, όσο και στη διερεύνηση νέων συστημάτων στην ιδιαίτερη χημεία του ρηνίου.

Τα τρία χημικά συστήματα που μελετήθηκαν, Re/ naphthH/ H<sub>3</sub>L/ aibH, παρουσιάζουν ιδιαίτερη ευαισθησία στις συνθήκες αντίδρασης και μεγάλη πολυπλοκότητα. Μικρές αλλαγές στην αναλογία μετάλλου-υποκαταστάτη, στο χρόνο αντίδρασης και στο διαλύτη οδηγούν σε αρκετά διαφορετικά αποτελέσματα. Στα πλαίσια της επέκτασης και περαιτέρω μελέτης των παραπάνω συστημάτων, τα επόμενα βήματα θα μπορούσαν να είναι τα κάτωθι:

- Σύστημα Re/ naphthH: Η συνθετική διερεύνηση του καρβενικού συμπλόκου [Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**), η θεωρητική μελέτη των δομικών και των ηλεκτρονιακών του ιδιοτήτων καθώς και η μελέτη των μαγνητικών του ιδιοτήτων. Εξίσου αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζει η προσέγγιση του μηχανισμού και των συνθηκών υπό τις οποίες σχηματίζεται το φώσφορο-οργανικό άλας [Re<sup>VII</sup>O<sub>4</sub>][OHC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]·EtOH (**3**·EtOH).
- Σύστημα Re/ H<sub>3</sub>L: Το συγκεκριμένο σύστημα απέφερε το πρώτο παράδειγμα διπυρηνικής ένωσης του ρηνίου όπου αναπτύσσεται τριπλός δεσμός μετάλλου-μετάλλου ανάμεσα στα Re(III), το σύμπλοκο [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]·2(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (**4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>). Με αύξηση της συγκέντρωσης του υποκαταστάτη απομονώνεται το μόριο [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (**5**). Ο ενδεδειγμένος έλεγχος των διαλυμάτων των δύο αντιδράσεων με Φασματοσκοπία Μάζας θα μπορούσε να μας δώσει πληροφορίες για τον μηχανισμό σύμφωνα με τον οποίο παράγονται τα δύο σύμπλοκα και πιθανά για το οξειδωτικό μέσο προς τον σχηματισμό του μορίου **5**. Επίσης, προσεκτική μελέτη του τρόπου σύνθεσης του μορίου [Re<sup>IV/V</sup><sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>]·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**6**·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) θα επέτρεπε την αύξηση της απόδοσης ώστε να είναι εφικτή η περαιτέρω μελέτη του συμπλόκου.
- Σύστημα Re/ aibH: Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προσελκύει ο μηχανισμός αποκαρβοξυλίωσης του αμινοξικού υποκαταστάτη προς τον σχηματισμό του συμπλόκου [Re<sup>V</sup>Cl<sub>2</sub>(aib)(NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>)] (**12**) και ο μηχανισμός παραγωγής

της ένωσης  $[\text{Re}_2^{\text{IV}}\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**10**) καθώς και η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων του τελευταίου.

Η σύγκριση της χημείας του μαγγανίου ( $3d^5 4s^2$ ) με την αντίστοιχη χημεία του ρηνίου ( $5d^5 6s^2$ ) που έδειξε πως ο υποκαταστάτης  $\text{H}_3\text{L}$  συμπεριφέρεται με παρόμοιο τρόπο στα δύο μεταλλικά στοιχεία, και το ιδιαίτερα αποδοτικό σύστημα  $\text{Re/aibH}$  αποδεικνύουν πως η παρούσα Διατριβή θέτει τα θεμέλια για την διερεύνηση νέων συστημάτων γύρω από την ενδιαφέρουσα χημεία του ρηνίου και γενικότερα των  $5d$  στοιχείων μετάπτωσης:

- Στο κεφάλαιο 4 αναφέρονται τα πρώτα αποτελέσματα δύο νέων συστημάτων, που αφορούν την χρήση  $\alpha$ -αμινοξέων ως υποκαταστάτες στη χημεία του ρηνίου και τον συνδυασμό  $\text{Re-Mn}$  με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{L}$ . α) Η χρήση του φυσικού  $\alpha$ -αμινοξέος αλανίνη απέφερε την ένωση  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{ala})_2]$  (**14**). Η αντίδραση απομόνωσης της ένωσης **14** έχει παρόμοια συμπεριφορά με την αντίδραση από την οποία προκύπτει το ισοδομικό μόριο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**). β) Η προσθήκη μαγγανίου στο σύστημα  $\text{Re/ H}_3\text{L}$  απέφερε τις δύο νέες ετερομεταλλικές ενώσεις,  $[\text{H}_2\text{O}(\text{OPPh}_3)_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{ORE}^{\text{VII}}\text{O}_3] \cdot [\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$  (**15**) και  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}] \cdot 2[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$  (**16**). Παρά το γεγονός πως ο υποκαταστάτης  $\text{H}_3\text{L}$  απουσιάζει από τα προϊόντα, καταφέραμε να απομονώσουμε πολυπυρηνικά σύμπλοκα με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, καθώς το σύμπλοκο **15** αποτελεί ένα από τα ελάχιστα παραδείγματα όπου το υπερρηνικό ανιόν συναρμόζεται σε ιόν μαγγανίου και το σύμπλοκο **16** υιοθετεί την ιδιαίτερη τοπολογία τύπου δίσκου.
- Ενδιαφέρον επίσης θα είχε η δοκιμή των τριών υποκαταστατών  $\text{narhtH}$ ,  $\text{H}_3\text{L}$  και  $\text{aibH}$  με άλλα  $5d$  μέταλλα μετάπτωσης προς τον σχηματισμό  $5d$  αναλόγων των συμπλόκων **1** έως **13**. Εξίσου σημαντική είναι η δοκιμή του συνδυασμού  $5d$  μετάλλων και ρηνίου με τους παραπάνω υποκαταστάτες.
- Ο συνδυασμός των ισχυρά ανισοτροπικών  $4f$  λανθανιδικών στοιχείων με το ρήνιο μπορεί να οδηγήσει σε μόρια με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και ιδιαίτερα φαινόμενα μαγνητικής χαλάρωσης.



## Βιβλιογραφία

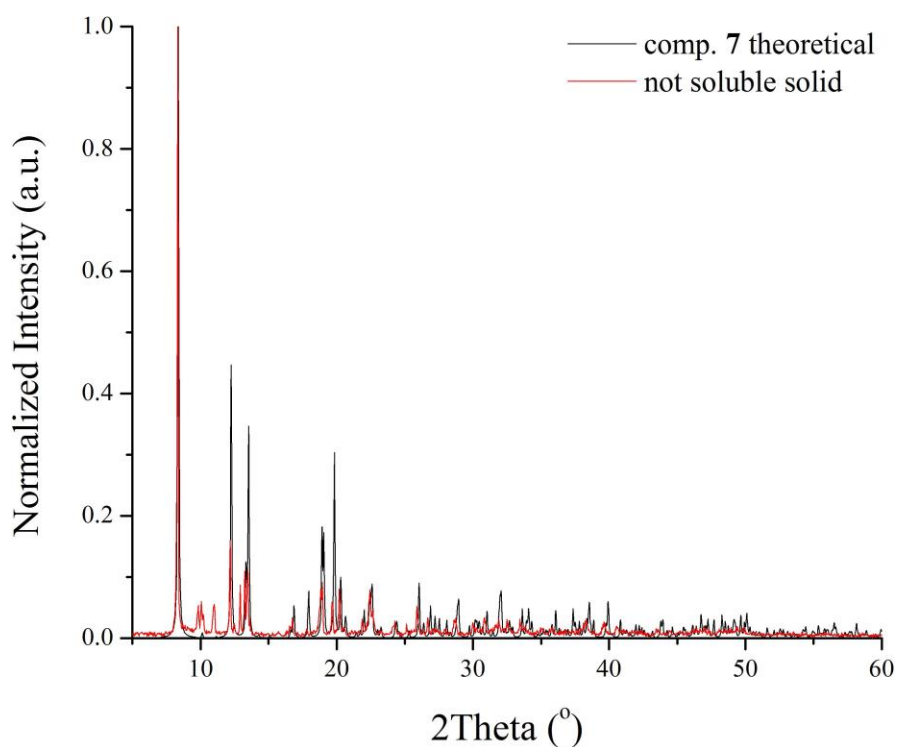
- (1) (a) Canaj A. B.; Kalofolias D. A.; Siczek M.; Lis T.; McNab R.; Lorusso G.; Inglis R.; Evangelisti M.; Milios C. J.; *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 3449. (b) Canaj A. B.; Siczek M.; Lis T.; Murrie M.; Brechin E.; Milios C. J.; *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 7677. (c) Fotopoulou E.; Martinez-Lillo J.; Siczek M.; Lis T.; Tangloulis V.; Evangelistri M.; Brechin E. K.; Milios C. J.; *Chem. Comm.*, **2018**, 54, 6153.
- (2) (a) Canaj A. B.; Tzimopoulos D. I.; Philippidis A.; Kostakis G. E.; Milios C. J.; *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 10461. (b) Tziotzi T. G.; Kalofolias D. A.; Tzimopoulos D. I.; Siczek M.; Lis T.; Inglis R.; Milios C. J.; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 6082. (c) Tziotzi T. G.; Tzimopoulos D. I.; Lis T.; Inglis R.; Milios C. J.; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 11696. (d) Canaj A. B.; Tzimopoulos D. I.; Otreba M.; Lis T.; Inglis R.; Milios C. J.; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 19880. (e) Canaj A. B.; Tzimopoulos D. I.; Siczek M.; Lis T.; Inglis R.; Milios C. J.; *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 7089. (f) Stavgianoudaki N.; Siczek M.; Lis T.; Lorusso G.; Evangelisti M.; Milios C. J.; *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 3566. (g) Canaj A. B.; Tzimopoulos D. I.; Philippidis A.; Kostakis G. E.; Milios C. J.; *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 7451. (h) Kalofolias D. A.; Weselski M.; Siczek M.; Lis T.; Tsipis A. C.; Tangoulis V.; Milios C. J.; *Inorg. Chem.*, **2019**, article in press.
- (3) (a) Orfanoudaki M.; Tamiolakis I.; Siczek M.; Lis T.; Armatas G. S.; Pergantis S. A.; Milios C. J.; *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 4793. (b) Peristeraki T.; Samios M.; Siczek M.; Lis T.; Milios C. J.; *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5175. (c) Sopasis G. J.; Orfanoudaki M.; Zampas R.; Philippidis A.; Siczek M.; Lis T.; O'Brien J. R.; Milios C. J.; *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 1170. (d) Sopasis G. J.; Canaj A. B.; Philippidis A.; Siczek M.; Lis T.; O'Brien J. R.; Antonakis M. M.; Pergantis S. A.; Milios C. J.; *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 5911. (e) Canaj A. B.; Nodarakis L. E.; Philippidis A.; Tzimopoulos D. I.; Fotopoulou E.; Siczek M.; Lis T.; Milios C. J.; *RSC Advances*, **2013**, 3, 13214. (f) Canaj A. B.; Nodarakis L. E.; Slepokura K.; Siczek M.; Tzimopoulos D. I.; Lis T.; Milios C. J.; *RSC Advances*, **2014**, 4, 23068. (g) Stavgianoudaki N.; Siczek M.; Lis T.; Inglis R.; Milios C. J.; *Chem. Comm.*, **2016**, 52, 343.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

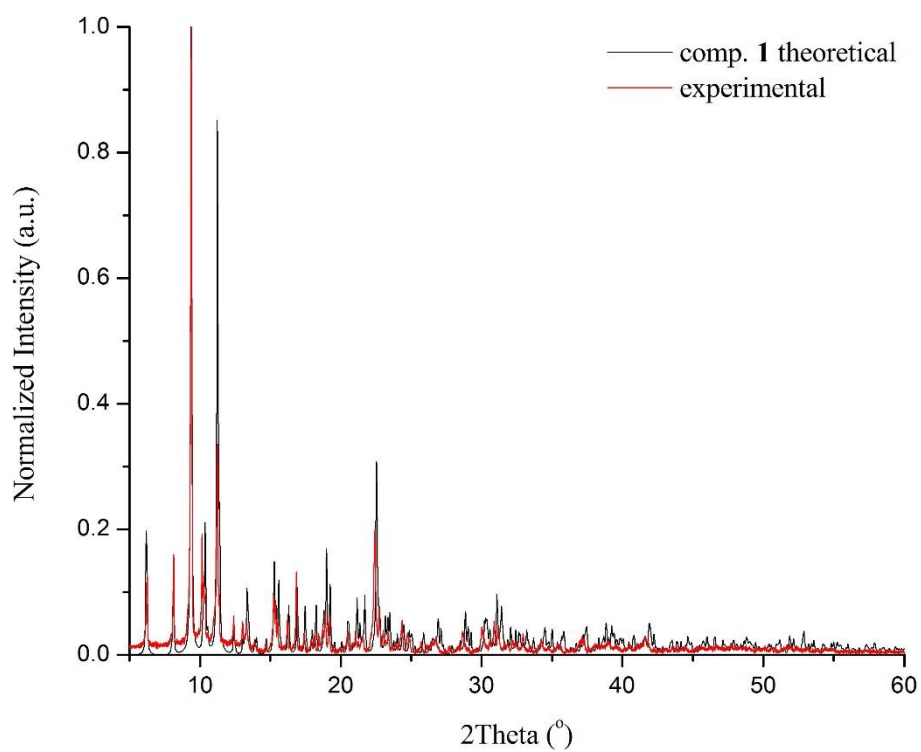
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

## Α. ΣΥΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

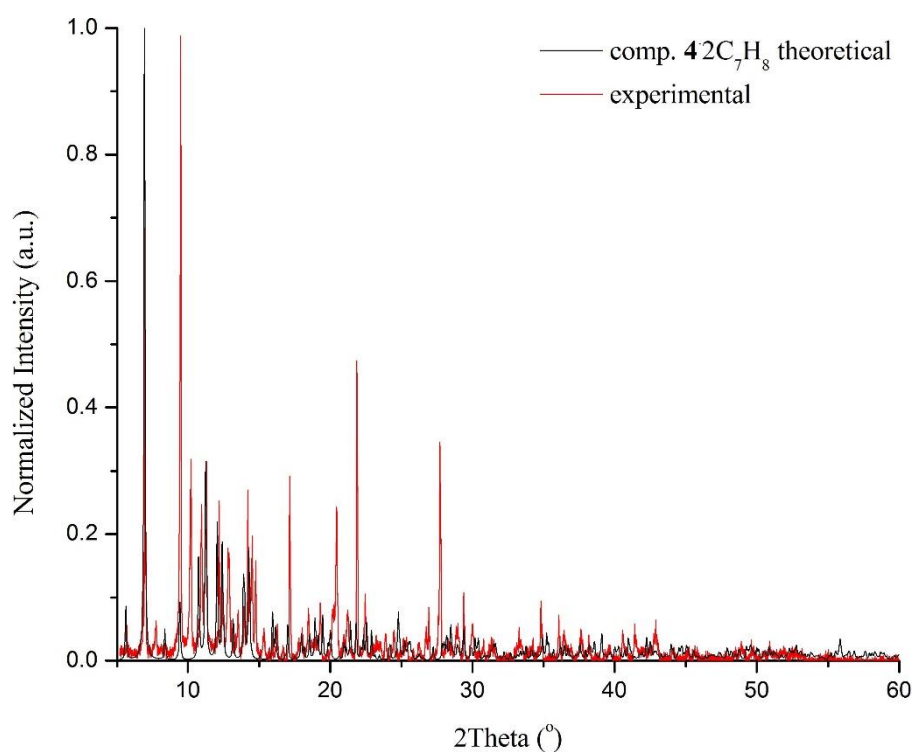
### 1. Κρυσταλλογραφία ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης (PXRD)



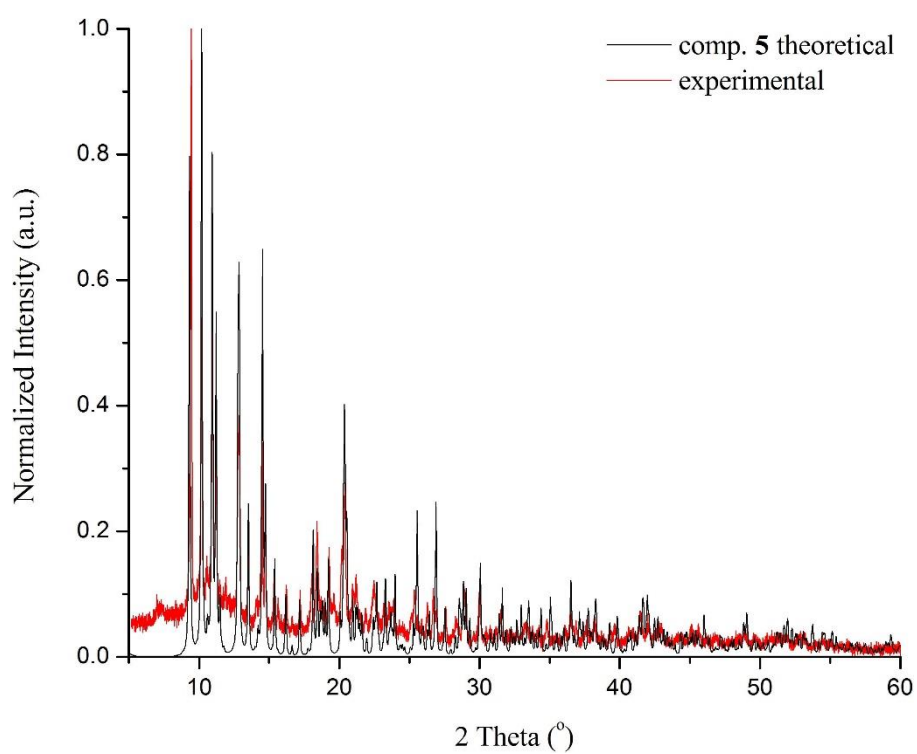
**Εικόνα 120.** Σύγκριση του διαγράμματος περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης (PXRD) του αδιάλυτου στερεού συμπλόκου **7** κατά την προετοιμασία NMR δείγματος σε μείγμα διαλυτών MeOD-*d*<sub>4</sub> και CDCl<sub>3</sub>, με το θεωρητικό διάγραμμα της ένωσης [Re<sup>V</sup>OCl<sub>2</sub>(aib)(PPh<sub>3</sub>)](**7**).



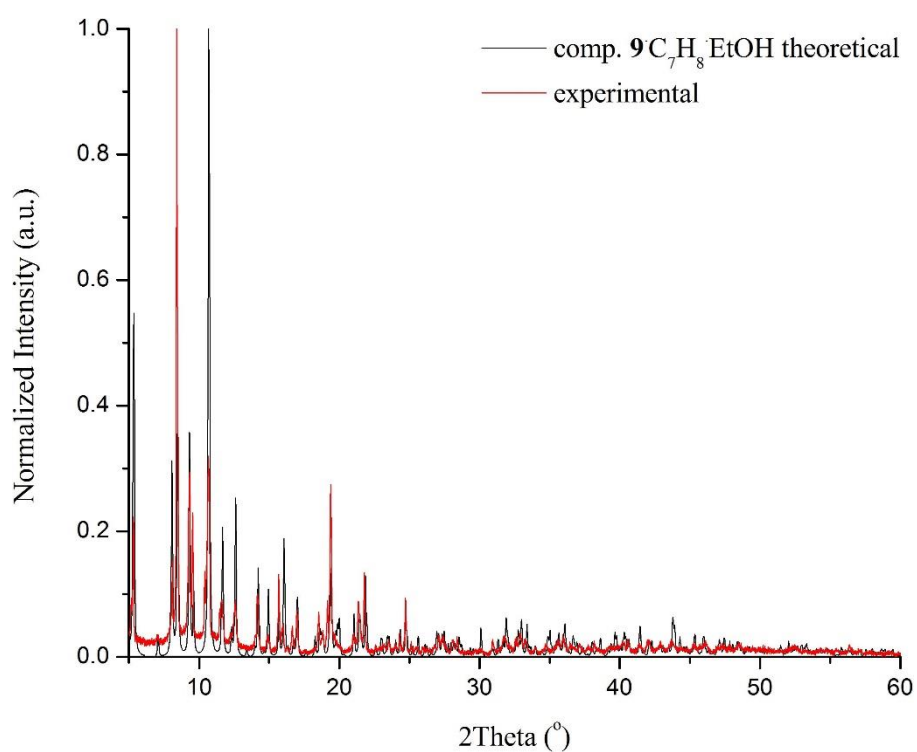
**Εικόνα 121.** Σύγκριση του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης (PXRD) του δείγματος συμπλόκου *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(napht)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις μαγνητικές μετρήσεις, με το θεωρητικό διάγραμμα της ένωσης.



**Εικόνα 122.** Σύγκριση του διαγράμματος περίθλασης ακτινών-X σε δείγμα σκόνης (PXRD) του δείγματος συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (**4**· $2\text{C}_7\text{H}_8$ ) το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις μαγνητικές μετρήσεις, με το θεωρητικό διάγραμμα της ένωσης.



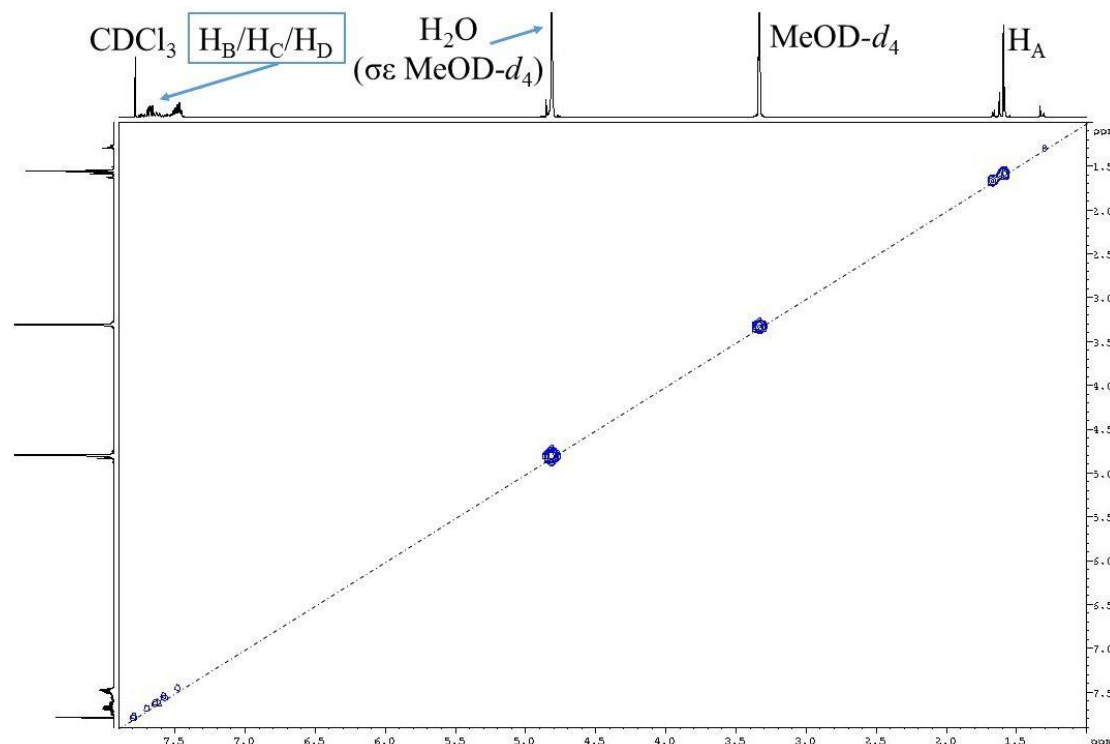
**Εικόνα 123.** Σύγκριση του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης (PXRD) του δείγματος συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$  (**5**) το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις μαγνητικές μετρήσεις, με το θεωρητικό διάγραμμα της ένωσης.



**Εικόνα 124.** Σύγκριση του διαγράμματος περίθλασης ακτινών-X σε δείγμα σκόνης (PXRD) του δείγματος συμπλόκου  $[Re^{III}_2(OH)Cl_3(aib)_2(PPh_3)_2] \cdot C_7H_8EtOH$  ( $9C_7H_8EtOH$ ) το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις μαγνητικές μετρήσεις, με το θεωρητικό διάγραμμα της ένωσης.

## 2. Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)

### 2.1. Φάσμα COSY του συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$ (7)



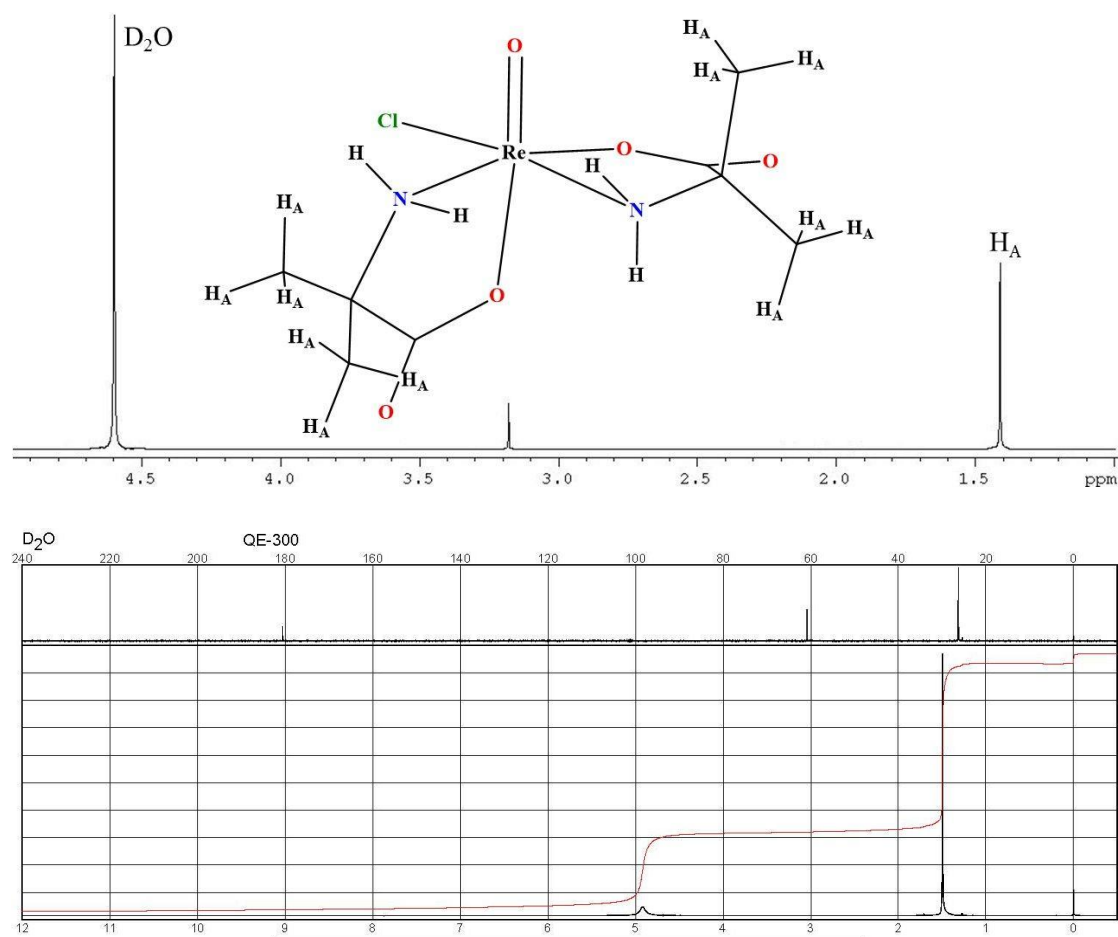
**Εικόνα 125.** Φάσμα ομοπυρηνικής συσχέτισης πυρήνων  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY του συμπλόκου **7** σε διαλύτη  $\text{MeOD}-d_4$ . Στο φάσμα δεν παρατηρούνται σήματα εκτός διαγωνίου.

### 2.2. Ανάλυση NMR του συμπλόκου $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$ (8)

Το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**) διαλύεται πλήρως σε δευτεριωμένο νερό ( $\text{D}_2\text{O}$ ), αποδίδοντας διαυγές διάλυμα μπλε χρώματος, χωρίς την χρήση υπερήχων. Η δομή της ένωσης αποτελείται από το μεταλλικό κατιόν  $\text{Re}(\text{V})$  στο οποίο συναρμόζονται δύο χηλικά συναρμοσμένα μόρια υποκαταστάτη  $\text{aib}^-$  και τα τερματικά ιόντα  $\text{O}^{2-}$  και  $\text{Cl}^-$  (Εικόνα 126, πάνω). Οι μεθυλομάδες και οι αμινομάδες των υποκαταστατών αναμένεται να εμφανιστούν ως δύο απλές κορυφές στο φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR της ένωσης. Συγκεκριμένα, η κορυφή των μεθυλικών πρωτονίων,  $\text{H}_\text{A}$  αναμένεται να εμφανιστεί σε υψηλά πεδία, ενώ η κορυφή των αμινικών πρωτονίων αναμένεται να εμφανιστεί σε μεγαλύτερα ppm. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με το φάσμα του μη- συναρμοσμένου υποκαταστάτη  $\text{aibH}$ , όπως παρέχεται από εξουσιοδοτημένο προμηθευτή (Sigma Aldrich), σε διαλύτη  $\text{D}_2\text{O}$ , τα μεθυλικά πρωτόνια αποδίδουν μια απλή κορυφή στα 1.49 ppm και τα αμινικά πρωτόνια εμφανίζονται στα 4.91 ppm (Εικόνα 126, κάτω). Στο πειραματικό φάσμα του συμπλόκου **8** παρατηρούνται τρεις κορυφές στα 1.43, 3.20 και



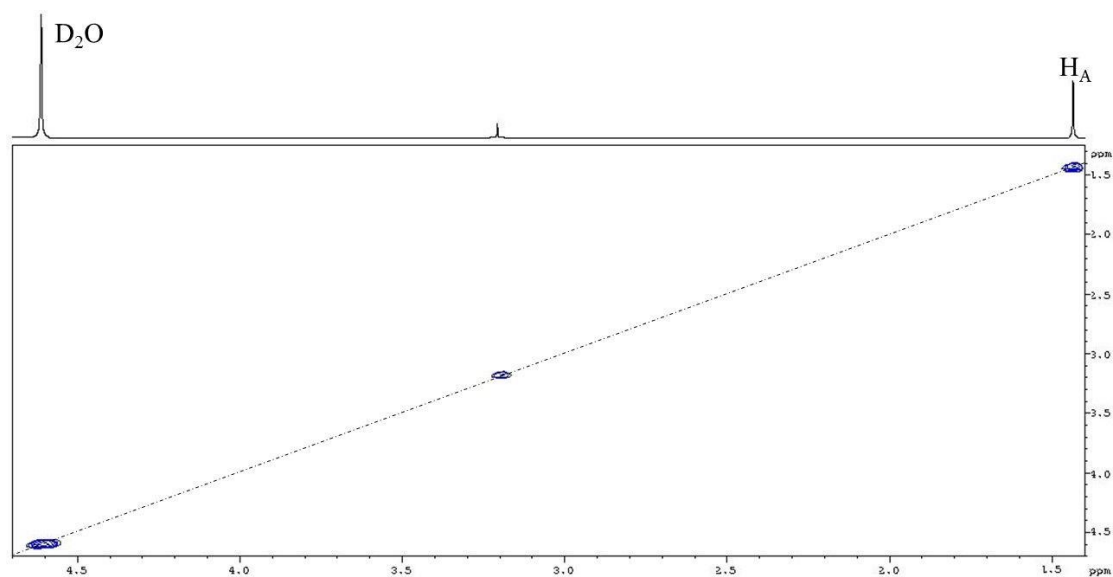
4.61 ppm (Εικόνα 126, πάνω). Η κορυφή στα 4.61 ppm είναι χαρακτηριστική κορυφή του διαλύτη D<sub>2</sub>O (βλ. παραπομπή 40 του Κεφαλαίου 4) και η κορυφή στα 1.43 ppm αποδίδεται στα μεθυλικά πρωτόνια H<sub>A</sub>. Τα αμινικά πρωτόνια δεν ήταν δυνατό να εντοπιστούν στο πειραματικό φάσμα του συμπλόκου.



**Εικόνα 126.** (Πάνω) Σχηματική απεικόνιση και ονοματολογία των πρωτονίων που αναμένεται να δώσουν σήμα σε μετρήσεις <sup>1</sup>H-NMR για το σύμπλοκο **8**, το πειραματικό φάσμα της ένωσης **8** σε διαλύτη D<sub>2</sub>O και η ανάθεση των κορυφών στα αντίστοιχα πρωτόνια. (Κάτω) Τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR και <sup>13</sup>C-NMR του μη-συναρμοσμένου 2-άμινο ισοβουτυρικού οξέος (aibH) όπως παρατίθεται από τον εξουσιοδοτημένο προμηθευτή (Sigma Aldrich). πηγή: <https://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR008962.PDF>.

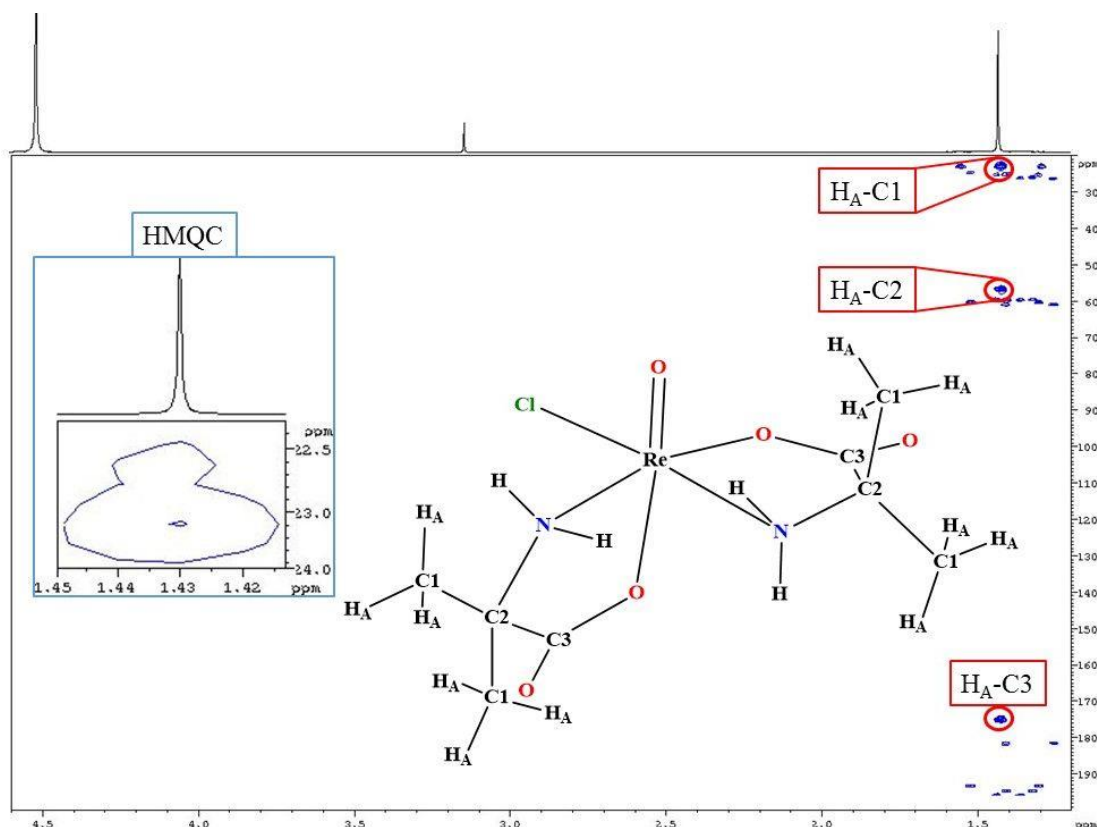
Για τον πιθανό εντοπισμό των αμινικών πρωτονίων καθώς και την επιβεβαίωση του σήματος των μεθυλικών πρωτονίων πραγματοποιήθηκαν πειράματα NMR δύο διαστάσεων ομοπυρηνικής και ετεροπυρηνικής συσχέτισης. Αρχικά, στο πείραμα

ομοπυρηνικής συσχέτισης πυρήνων πρωτονίου COSY, δεν εμφανίζονται σήματα εκτός-διαγωνίου (Εικόνα 127, πάνω).



**Εικόνα 127.** Φάσμα  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR του συμπλόκου **8** σε διαλύτη  $\text{D}_2\text{O}$ .

Αντίθετα, στα πειράματα ετεροπυρηνικής συσχέτισης κοντινής εμβέλειας, HMQC, παρατηρείται πως τα πρωτόνια  $\text{H}_\text{A}$ , αλληλοεπιδρούν με άνθρακα στην μεθυλική περιοχή (23.2 ppm) (Εικόνα 128). Επίσης, η ανάθεση του σήματος στα 1.43 ppm στο φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR ως τα μεθυλικά πρωτόνια  $\text{H}_\text{A}$  επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις HMBC, όπου παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις με τον μεθυλικό άνθρακα C1 στα 23.2 ppm και με τεταρτοταγή άνθρακα, C4, ο οποίος φέρει αμινομάδα (56.9 ppm)(βλ. παραπομπή 41 του Κεφαλαίου 4) (Εικόνα 128). Επιπρόσθετα, τα μεθυλικά πρωτόνια  $\text{H}_\text{A}$  αλληλεπιδρούν με άνθρακα στην καρβοξυλική περιοχή (174.5 ppm).

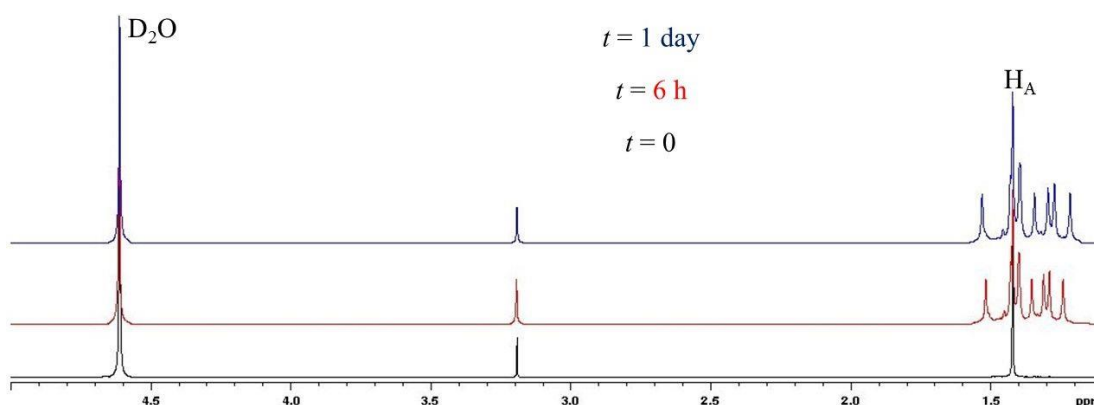


**Εικόνα 128.** Δισδιάστατο φάσμα  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC NMR του συμπλόκου **8**. Εσωκλείεται το μοναδικό σήμα που παρατηρείται στο φάσμα  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC NMR, καθώς και η σχηματική απεικόνιση και ονοματολογία των ενεργών πυρήνων  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  της ένωσης **8**.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως στο πείραμα ετεροπυρηνικής συσχέτισης πυρήνων  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  μακρινής εμβέλειας, παρατηρούνται μη αναμενόμενες κορυφές στην μεθυλική περιοχή (από ~1.35 έως ~1.65 ppm), οι οποίες δεν υπάρχουν στο φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR της ένωσης. Τα «άγνωστα» μεθυλικά πρωτόνια εμφανίζουν τεσσάρων ειδών HMBC αλληλεπιδράσεις: i) με μεθυλικούς άνθρακες, από ~23.0 έως 26.5 ppm, ii) με τεταρτοταγής άνθρακες, από ~57.0 έως ~61.3 ppm, iii) με καρβοξυλικό άνθρακα στα ~181.8 ppm και iv) με καρβονυλικούς άνθρακες, από ~193.4 έως ~196.0 ppm.

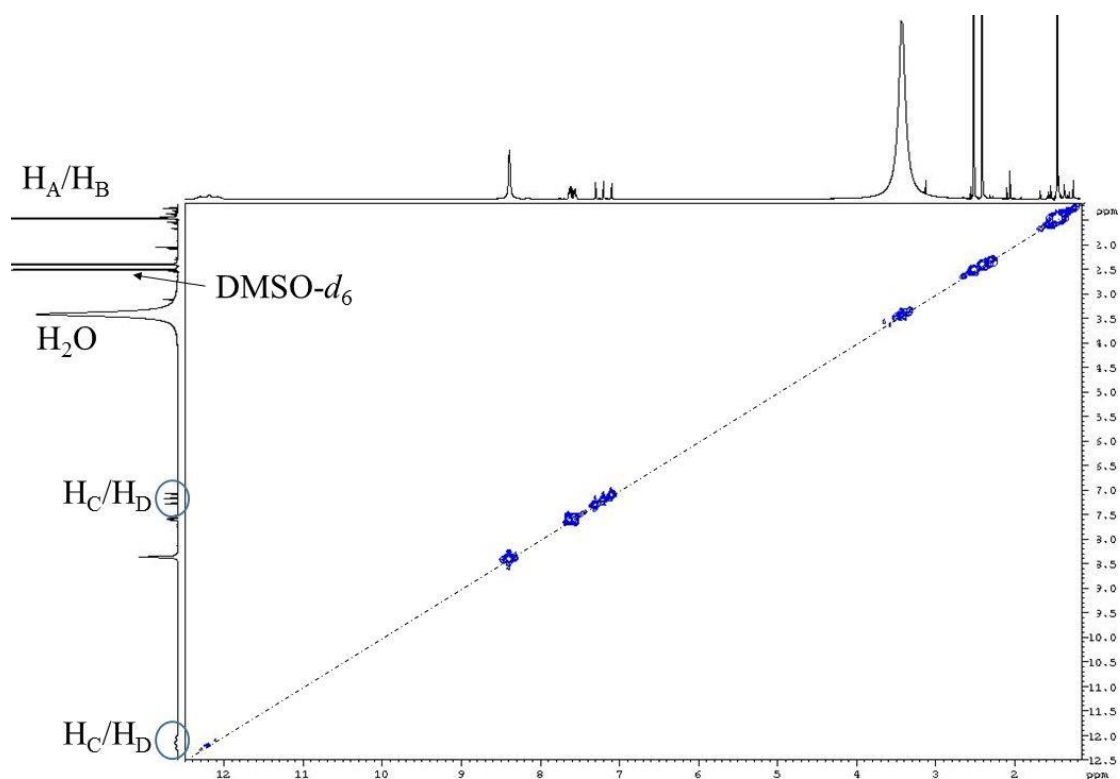
Η έλλειψη συμμετρίας στο σύμπλοκο θα είχε ως αποτέλεσμα την ανομοιόμορφη κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, επιδρώντας στα φαινόμενα προστασίας-αποπροστασίας στα οποία υπόκεινται οι ενεργοί στο NMR πυρήνες, με αποτέλεσμα οι μεθυλομάδες των υποκαταστατών να παύσουν να είναι ισοδύναμες. Η παρουσία μη ισοδύναμων μεθυλομάδων αιτιολογεί το γεγονός πως οι παρατηρούμενες HMBC αλληλεπιδράσεις διαφέρουν ελάχιστα ppm σε σχέση με τις ήδη χαρακτηρισμένες

συσχετίσεις  $H_A-C1$  (1.43-23.2 ppm),  $H_A-C2$  (1.43-56.9 ppm) και  $H_A-C3$  (1.43-174.5 ppm). Παρόλα αυτά, η έλλειψη συμμετρίας δεν αρκεί για να ερμηνεύσει το HMBC φάσμα, καθώς τα έξτρα μεθυλικά πρωτόνια δεν παρατηρούνται στο φάσμα  $^1H$ -NMR της ένωσης. Η ηλεκτρονιακή κατανομή στο σύμπλοκο μπορεί να διαταραχθεί από οποιονδήποτε πιθανό μετασχηματισμό (αλλαγή του τρόπου συναρμογής των υποκαταστατών από διδοντικό σε μονοδοντικό, ή/και διαφορετικό πλήθος των δεσμών υδρογόνου στους οποίους μετέχουν οι αμινοξικοί υποκαταστάτες) με αποτέλεσμα τη διαφορετική συμπεριφορά των μεθυλικών ομάδων. Επιπρόσθετα, η εμφάνιση σημάτων στα  $\sim 181.8$  ppm και από  $\sim 193.4$  έως 196.0 ppm υποδηλώνει πιθανούς μετασχηματισμούς και στο καρβοξυλικό μέρος των υποκαταστατών αιθ<sup>-</sup>, δυσχεραίνοντας την ερμηνεία των παρατηρούμενων σημάτων. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά υποδεικνύει πως το σύμπλοκο **8** έχασε την κρυσταλλική του δομή με την παραμονή του στο διάλυμα. Πράγματι, με το πέρας των πειραμάτων HMBC NMR, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις  $^1H$ -NMR όπου πλέον παρατηρούνται τα επιπλέον μεθυλικά σήματα (Εικόνα 129). Συγκεκριμένα, παρατηρούνται έξι σήματα στα 1.26, 1.30, 1.33, 1.37, 1.41 και 1.53 ppm. Επιπρόσθετα, τα έξι επιπλέον σήματα παρατηρούνται και στις μετρήσεις  $^1H$ -NMR του ίδιου δείγματος μετά το πέρας μιας ημέρας (Εικόνα 129).



**Εικόνα 129.** Συγκριτική παρουσίαση των φασμάτων  $^1H$ -NMR του ίδιου δείγματος συμπλόκου **8** αμέσως μετά την προετοιμασία του δείγματος ( $t = 0$ ), με την ολοκλήρωση των πρώτων 4 πειραμάτων ( $t = 6h$ ) και μια μέρα μετά ( $t = 1$  day). Στα δείγματα των 6 ωρών και της μιας ημέρας παρατηρούνται έξι έξτρα κορυφές πέρα του σήματος των μεθυλικών πρωτονίων  $H_A$  (1.43 ppm).

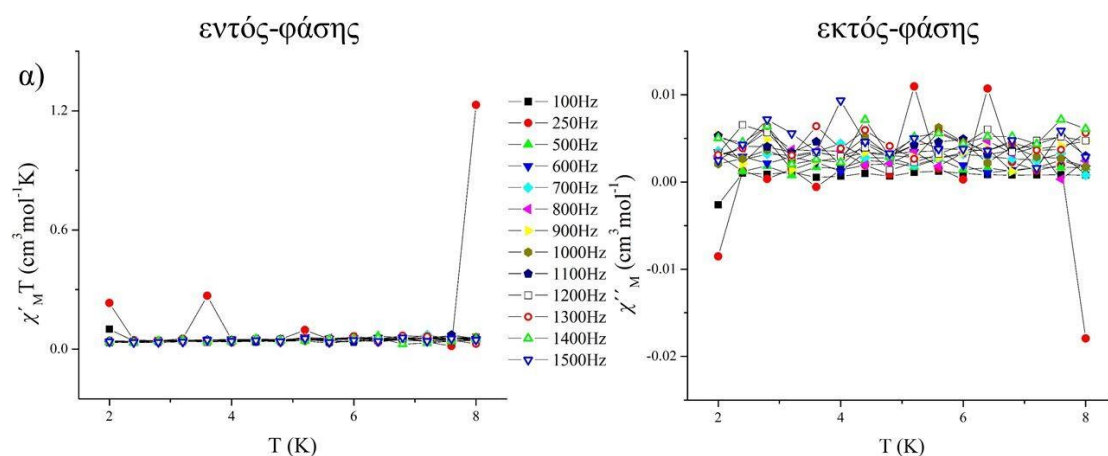
### 2.3. Φάσμα COSY του συμπλοκου $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$ (8) σε διαλύτη $\text{DMSO-}d_6$

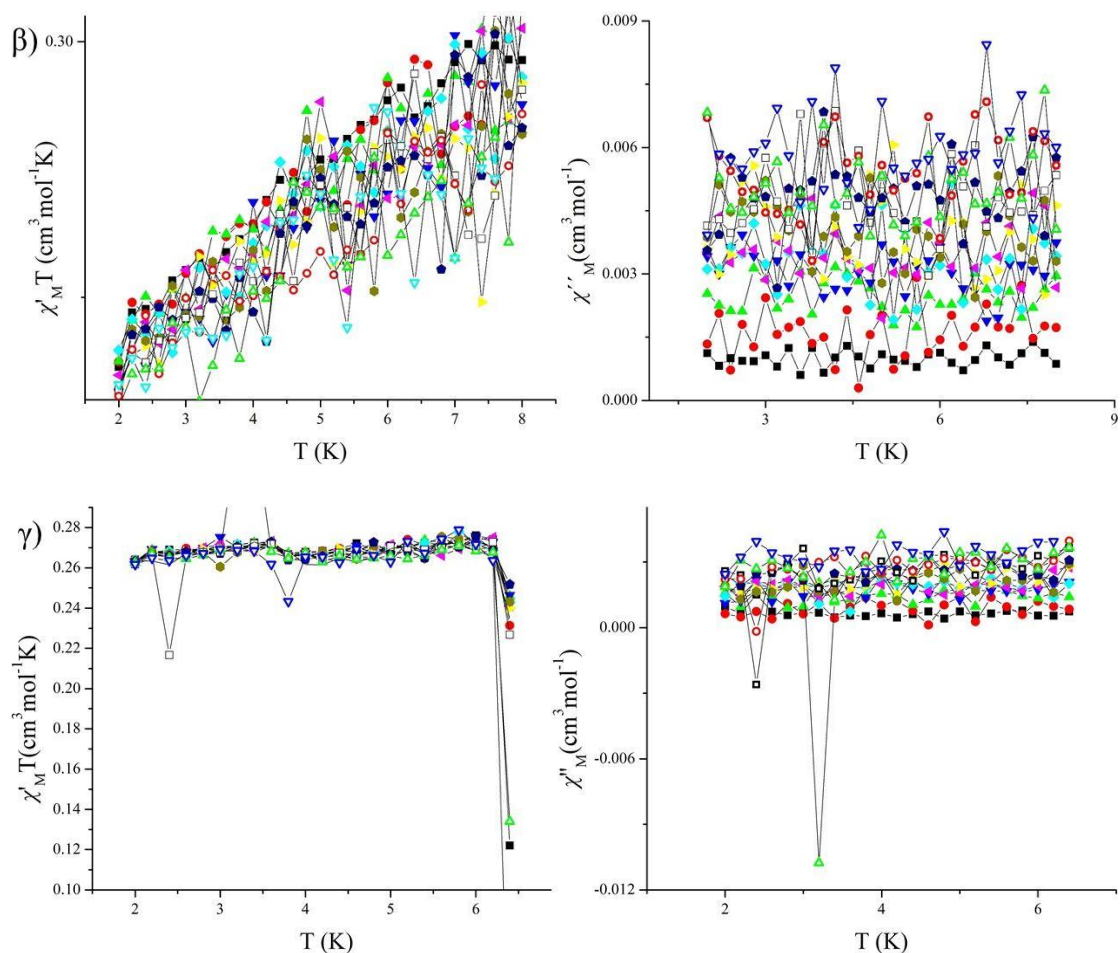


**Εικόνα 130.** Φάσμα ομοπυρηνικής συσχέτισης πυρήνων  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY του συμπλόκου 8 σε διαλύτη  $\text{DMSO-}d_6$ . Στο φάσμα δεν παρατηρούνται σήματα εκτός διαγωνίου.

## 3. Μαγνητικές Μετρήσεις

### 3.1. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο (ac) για τα σύμπλοκα $\text{trans-}[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{naph})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (1), $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ( $4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ) και $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$ (5)

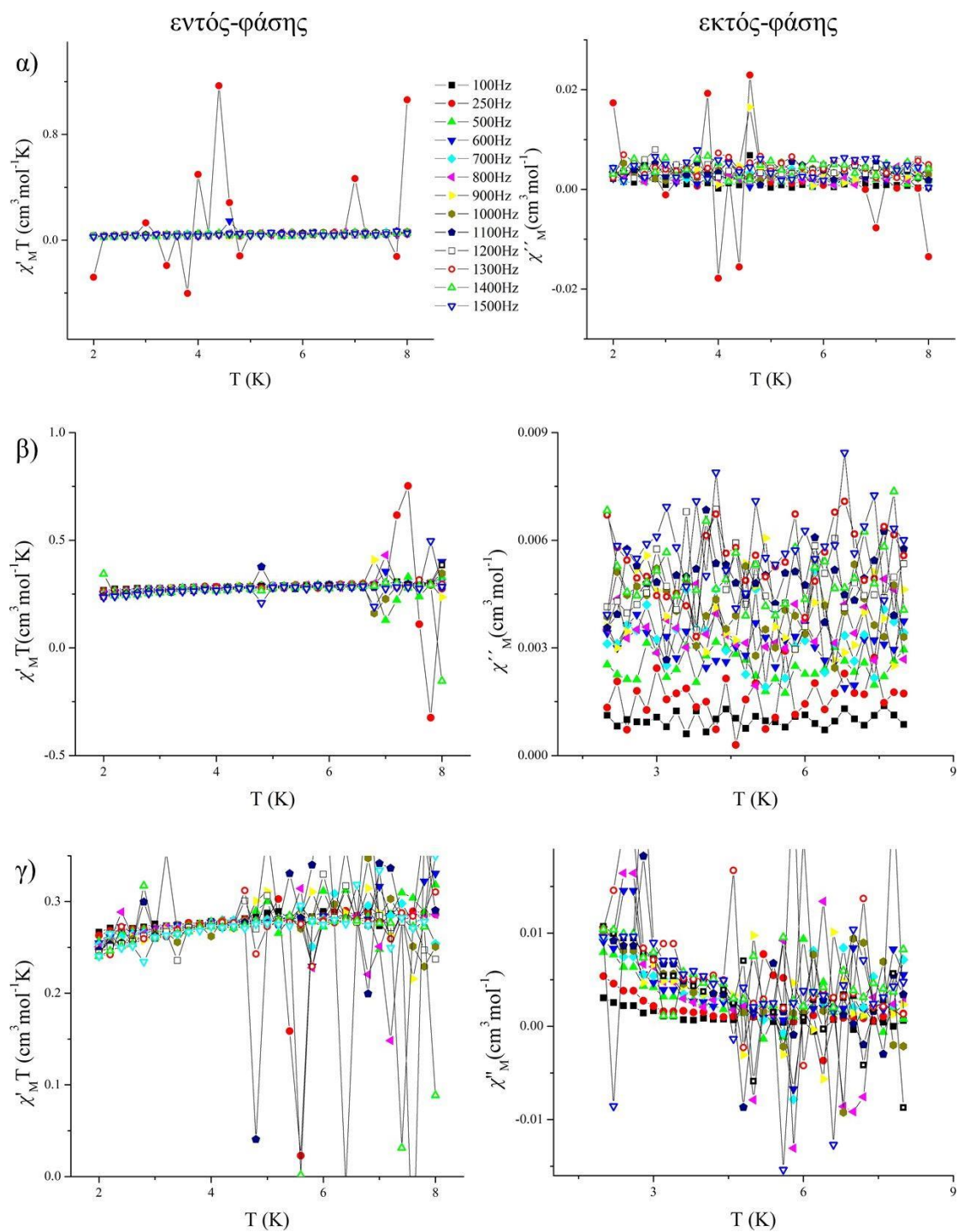




**Εικόνα 131.** Διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας εντός ( $\chi'_M T$ ) και εκτός ( $\chi''_M$ ) φάσης συναρτήσει  $T$  για συχνότητες 100 έως 1500 Hz και θερμοκρασίες 2 έως 8 K για τα σύμπλοκα (α)  $trans-[Re^{III}Cl_2(napht)(PPh_3)_2]$  (**1**), (β)  $[Re^{III}_2Cl_4(HL)(PPh_3)] \cdot 2C_7H_8$  (**4**· $2C_7H_8$ ) και (γ)  $[Re^{IV}Cl_2(HL)(PPh_3)]$  (**5**).

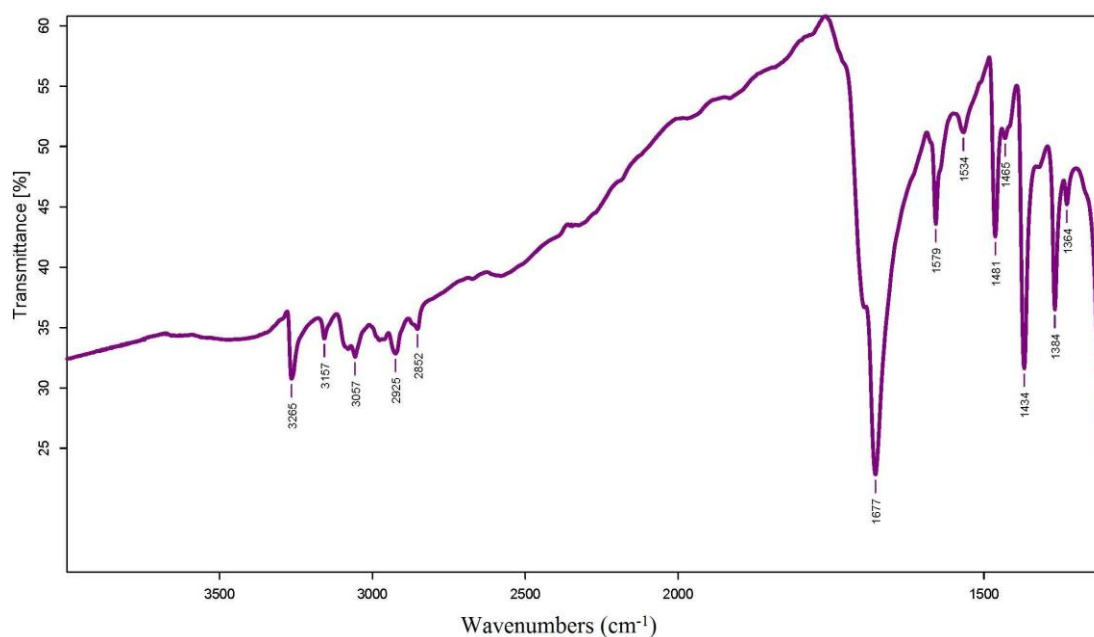
**3.2. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο (ac) και υπό σταθερό εφαρμοζόμενο πεδίο (dc) για τα σύμπλοκα  $trans-[Re^{III}Cl_2(napht)(PPh_3)_2]$  (**1**),  $[Re^{III}_2Cl_4(HL)(PPh_3)] \cdot 2C_7H_8$  (**4**· $2C_7H_8$ ) και  $[Re^{IV}Cl_2(HL)(PPh_3)]$  (**5**)**





**Εικόνα 132.** Διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας εντός ( $\chi'_M$ ) και εκτός ( $\chi''_M$ ) φάσης συναρτήσει  $T$  για συχνότητες 100 έως 1500 Hz και θερμοκρασίες 2 έως 8 K υπό σταθερό εφαρμοζόμενο πεδίο  $10^3$  G για τα σύμπλοκα (α) *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(naph)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**), (β) [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)]·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (**4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) και (γ) [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)] (**5**).

#### 4. Δονητικά Φάσματα



**Εικόνα 133.** Φάσμα υπερύθρου ( $1000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) του συμπλόκου  $[\text{Re}^{\text{III}}_2(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$  (**9**· $\text{C}_7\text{H}_8\text{EtOH}$ ).

#### B. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ

**Πίνακας 6. 1.** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{napht})(\text{PPh}_3)_2]$  (**1**), *trans*- $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O})(\text{PPh}_3)_2]$  (**2**) και  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4][\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{PPh}_3] \cdot \text{EtOH}$  (**3**· $\text{EtOH}$ ), του συστήματος Re/ naphtH.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b> · $\text{EtOH}$
Formula <sup>a</sup>	$\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Re}$	$\text{C}_{47}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Re}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{PRe}$
M <sub>w</sub>	952.80	931.78	729.76
Crystal System	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	9.343 (3)	9.646 (12)	9.521 (2)
$b/\text{\AA}$	18.780 (5)	24.025 (16)	20.763 (5)



$c/\text{\AA}$	21.806 (6)	18.584 (6)	14.815 (3)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	91.27 (3)	101.86 (6)	93.10 (2)
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00	90.00
$V/\text{\AA}^3$	3825.17 (19)	4214.7 (6)	2924.4 (11)
$Z$	4	4	4
$T/\text{K}$	100	100	100
$\lambda^b/\text{\AA}$	0.71073	0.71073	0.71073
$D_c/\text{g m}^{-3}$	1.654	1.478	1.657
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	3.44	3.12	4.25
Meas./indep. ( $R_{\text{int}}$ ) refl.	27090, 9287, 6401	23586, 10012, 8215	18561, 7073, 5679
Obs. refl. [ $I > 2\sigma(I)$ ]	6401	8215	5679
$wR2^{c,d}$	0.139	0.203	0.116
$R1^{d,e}$	0.061	0.063	0.043
Goodness of fit on $F^2$	1.01	1.06	1.00
$\Delta\rho_{\text{max,min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.67, -1.62	4.03, -2.46	1.51, -1.99

<sup>a</sup>Including solvate molecules Mo-K $\alpha$  radiation, <sup>b</sup>graphite monochromator, <sup>c</sup> $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ , <sup>d</sup>For observed data, <sup>e</sup> $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .

**Πίνακας 6. 2.** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα  $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{HL})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  (**4**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>),  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{HL})(\text{PPh}_3)]$  (**5**) και  $[\text{Re}^{\text{IV/V}}_4\text{O}_4\text{Cl}_8] \cdot \text{Cl} \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  (**6**·Cl·DMF·2HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), του συστήματος Re/ H<sub>3</sub>L.

	<b>4</b> ·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	<b>5</b>	<b>6</b> ·Cl·DMF·2HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Formula <sup>a</sup>	C <sub>40</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> PRe <sub>2</sub>	C <sub>66</sub> H <sub>60</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Re <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Re <sub>4</sub>

$M_w$	1125.88	1553.30	1489.88
Crystal System	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P-1$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	9.483 (3)	19.938 (8)	10.300 (3)
$b/\text{\AA}$	12.958 (4)	8.943 (2)	11.821 (3)
$c/\text{\AA}$	15.783 (5)	17.518 (5)	16.099 (5)
$\alpha/^\circ$	96.74 (3)	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	91.83 (3)	108.01 (4)	93.54 (3)
$\gamma/^\circ$	98.31 (3)	90.00	90.00
$V/\text{\AA}^3$	1903.4 (11)	2970.5 (17)	1956.4 (10)
$Z$	2	2	2
$T/\text{K}$	80	80	100
$\lambda^b/\text{\AA}$	0.71073	0.71073	0.71073
$D_c/\text{g m}^{-3}$	1.964	1.737	2.529
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	6.72	4.36	13.06
Meas./indep. ( $R_{\text{int}}$ ) refl.	20779, 10671, 8319	27673, 9587, 6161	16975, 4841, 3706
Obs. refl. [ $I > 2\sigma(I)$ ]	8319	6161	3706
$wR2^{c,d}$	0.071	0.156	0.151
$R1^{d,e}$	0.037	0.093	0.086
Goodness of fit on $F^2$	1.01	1.03	1.01

$\Delta\rho_{\text{max,min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	2.01, −1.18	2.66, −2.36	3.66, −3.18
---	-------------	-------------	-------------

<sup>a</sup>Including solvate molecules Mo-K $\alpha$  radiation, <sup>b</sup>graphite monochromator, <sup>c</sup> $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)]^{1/2}$ , <sup>d</sup>For observed data, <sup>e</sup> $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ .

**Πίνακας 6. 3.** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{aib})(\text{PPh}_3)]$  (**7**),  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{aib})_2]$  (**8**),  $[\text{Re}^{\text{III/IV}}_2\text{OCl}_3(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$  (**9**· $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$ ),  $[\text{Re}_2^{\text{IV}}\text{OCl}_4(\text{aib})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**10**) και *cis*- $[\text{Re}^{\text{III}}_2\text{Cl}_4(\text{Haib})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$  (**11**· $2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$ ) του συστήματος Re/ aibH.

	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b> · $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{EtOH}$	<b>10</b>	<b>11</b> · $2\text{Cl} \cdot 3\text{DMF}$
Formula <sup>a</sup>	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{PRe}$	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{Re}$	$\text{C}_{104}\text{H}_{111}\text{Cl}_6\text{N}_5\text{O}_{10}\text{P}_4\text{Re}_4$	$\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{Re}_2$	$\text{C}_{23}\text{H}_{53}\text{Cl}_6\text{N}_7\text{O}_9\text{Re}_2$
M <sub>w</sub>	637.48	441.89	2672.40	1258.97	1896.80
Crystal System	Orthorhombic	Monoclinic	Trigonal	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>R</i> -3	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	17.452 (5)	11.034 (2)	37.967 (11)	12.120 (5)	11.7190 (13)
<i>b</i> /Å	13.255 (5)	6.1562 (6)	37.967 (11)	13.518 (5)	19.850 (6)
<i>c</i> /Å	9.884 (2)	19.378 (8)	19.128 (6)	14.711 (6)	18.408 (13)
<i>α</i> /°	90.00	90.00	90.00	99.79 (8)	90.00
<i>β</i> /°	90.00	105.24 (3)	90.00	90.99 (8)	100.75 (3)
<i>γ</i> /°	90.00	90.00	120.0	104.97 (7)	90.00

$V/\text{\AA}^3$	2286.4 (12)	1270.0 (6)	23878.8 (16)	2289.8 (18)	4207 (3)
$Z$	4	4	9	2	4
$T/\text{K}$	100	100	80	100	100
$\lambda^b/\text{\AA}$	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
$D_s/\text{g m}^{-3}$	1.852	2.311	1.673	1.826	1.826
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	5.64	4.33	4.82	5.63	6.18
Meas./indep. ( $R_{\text{int}}$ ) refl.	8860, 4935, 4058	1457, 1242, 974	18384, 11974, 7613	25450, 12946, 8651	22221, 10182, 6718
Obs. refl. [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4058	974	7613	8651	6718
$wR2^{c,d}$	0.133	0.477	0.148	0.123	0.193
$R1^{d,e}$	0.040	0.086	0.068	0.058	0.066
Goodness of fit on $F^2$	1.04	1.19	1.10	0.92	1.00
$\Delta\rho_{\text{max,min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.59, -1.17	5.71, -3.11	5.69, -1.68	1.67, -2.49	4.73, -2.06

<sup>a</sup>Including solvate molecules Mo-K $\alpha$  radiation, <sup>b</sup>graphite monochromator, <sup>c</sup> $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$ , <sup>d</sup>For observed data, <sup>e</sup> $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ .

**Πίνακας 6. 4.** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{Cl}_2(\text{aib})(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3))] \quad (\mathbf{12})$  και  $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})_2\text{DMF}(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{DMF} \quad (\mathbf{13DMF})$ , του συστήματος  $\text{Re}/\text{aibH}$ , καθώς και το σύμπλοκο  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}(\text{ala})_2] \quad (\mathbf{14})$ , του συστήματος  $\text{Re}/l\text{-alanine}$ .

	<b>12</b>	<b>13DMF</b>	<b>14</b>
Formula <sup>a</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PRe	C <sub>41</sub> H <sub>44</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Re	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Re
M <sub>w</sub>	678.58	948.41	413.84
Crystal System	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> /Å	9.227 (3)	10.5023 (6)	5.978 (7)
<i>b</i> /Å	11.176 (4)	15.2724 (8)	9.644 (2)
<i>c</i> /Å	12.613 (5)	13.1399 (6)	19.516 (2)
<i>α</i> /°	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> /°	98.39 (2)	106.541 (6)	90.00
<i>γ</i> /°	90.00	90.00	120.00
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1286.7 (8)	2020.36 (19)	1125.1 (13)
<i>Z</i>	2	2	4
<i>T</i> /K	80	100	100
<i>λ</i> <sup>b</sup> /Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>D</i> <sub>c</sub> /g m <sup>-3</sup>	1.751	1.559	2.443
<i>μ</i> (Mo-Kα)/ mm <sup>-1</sup>	5.02	3.20	4.88
Meas./indep. ( <i>R</i> <sub>int</sub> ) refl.	5872, 4840, 4667	36297, 17290, 14860	917, 780, 682
Obs. refl. [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	4667	14860	682

$wR2^{c,d}$	0.039	0.222	0.157
$R1^{d,e}$	0.020	0.069	0.064
Goodness of fit on $F^2$	0.85	1.30	1.05
$\Delta\rho_{\max,\min}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.26, -0.72	10.36, -3.71	1.94, -1.54

<sup>a</sup>Including solvate molecules Mo-K $\alpha$  radiation, <sup>b</sup>graphite monochromator, <sup>c</sup> $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$ , <sup>d</sup>For observed data, <sup>e</sup> $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ .

**Πίνακας 6. 5.** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα  $[\text{H}_2\text{O}(\text{OPPh}_3)_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{OReO}_3] \cdot [\text{ReO}_4]$  (**15**) και  $[\text{Mn}^{\text{II}}_7(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}] \cdot 2[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]$  (**16**), του συστήματος Re/ Mn.

	<b>15</b>	<b>16</b>
Formula <sup>a</sup>	$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{O}_{10}\text{P}_4\text{MnRe}_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{O}_{32}\text{Mn}_7\text{Re}_2$
Mw	1636.44	1786.03
Crystal System	Tetragonal	Trigonal
Space group	$P4/n$	$P-3$
$a/\text{\AA}$	13.8517 (8)	14.415 (4)
$b/\text{\AA}$	13.8517 (8)	14.415 (4)
$c/\text{\AA}$	17.2685 (8)	16.715 (7)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	90.00	90.00
$\gamma/^\circ$	90.00	120.00
$V/\text{\AA}^3$	3313.3 (4)	3008 (2)
$Z$	2	2
$T/\text{K}$	100	90
$\lambda^b/\text{\AA}$	0.71073	0.71073

$D_c/\text{g m}^{-3}$	1.630	1.972
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	3.99	5.51
Meas./indep. ( $R_{\text{int}}$ ) refl.	7982, 3465, 1578	12201, 5629, 4135
Obs. refl. [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1578	4135
$wR2^{c,d}$	0.217	0.120
$R1^{d,e}$	0.087	0.054
Goodness of fit on $F^2$	1.00	1.03
$\Delta\rho_{\text{max,min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.73, -0.66	2.08, -0.99

<sup>a</sup>Including solvate molecules Mo-K $\alpha$  radiation, <sup>b</sup>graphite monochromator, <sup>c</sup> $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ , <sup>d</sup>For observed data, <sup>e</sup> $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ .



# Dinuclear and Mononuclear Rhenium Coordination Compounds upon Employment of a Schiff-Base Triol Ligand: Structural, Magnetic, and Computational Studies

Dimitris A. Kalofolias,<sup>†</sup> Marek Weselski,<sup>‡</sup> Milosz Siczek,<sup>‡</sup> Tadeusz Lis,<sup>\*,‡</sup> Athanassios C. Tsipis,<sup>\*,§</sup> Vassilis Tangoulis,<sup>\*,||</sup> and Constantinos J. Milios<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Department of Chemistry, University of Crete, Voutes 71003, Heraklion, Greece

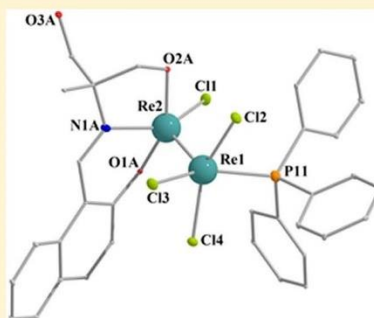
<sup>‡</sup>Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, Wrocław 50-383, Poland

<sup>§</sup>Department of Chemistry, University of Ioannina, 45110 Ioannina, Greece

<sup>||</sup>Department of Chemistry, University of Patras, 26504 Patras, Greece

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The 1:1 reaction of *trans*-[Re<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)] with 2-( $\beta$ -naphthalideneamino)-2-hydroxymethyl-1-propanol, H<sub>3</sub>L, in toluene gave the dinuclear complex [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>] (1·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), while the 1:2 reaction led to the formation of complex [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2). In both species, the Schiff-base ligand exists in its doubly deprotonated form, HL<sup>2-</sup>, forming chelate rings around the metallic centers. In addition, 1·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> displays a unique triple metal-to-metal bond between the two trivalent rhenium ions separated at a 2.229(1) Å bond distance, while in complex [Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(HL)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2) the two aromatic ligands, HL<sup>2-</sup> and PPh<sub>3</sub>, occupy axial positions, with the terminal Cl<sup>-</sup> ions in the *trans* position. Investigation of the magnetic properties revealed a Curie paramagnetic behavior (*S* = 1/2) with a pronounced temperature independent paramagnetism (TIP) for 1·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> and 2. Both the geometry and the electronic structure of both compounds have been studied by means of density functional theory (DFT) calculations, confirming the triplet and doublet spin ground state of the complexes and furthermore establishing an electron-rich  $\sigma^2\pi^4\delta^1\delta^{*1}$  bond order of 3 for 1·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. In addition, the absorption spectrum of 1·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was simulated by means of DFT calculations and is in excellent agreement with both the crystallographic and theoretical studies. Complex 1·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> is the first dinuclear rhenium complex with a triple metal–metal bond between trivalent rhenium centers.



## INTRODUCTION

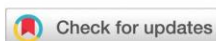
The ground-breaking discovery of the quadruple metal-to-metal bond in salts of [M<sup>+</sup>]<sub>2</sub>[Re<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> and [M<sup>+</sup>]<sub>2</sub>[Re<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> (M<sup>+</sup> = various cations) in 1964 was a landmark for the synthesis and study of coordination compounds featuring multiple metal–metal bonds.<sup>1</sup> Since then, the versatile {Re<sup>III</sup><sub>2</sub>X<sub>8</sub>}<sup>2-</sup> (X = Cl, Br) core has been extensively used as a scaffold for the preparation of numerous rhenium species,<sup>2</sup> either as analogues of the parent compound or as complexes with smaller bond orders within the metallic core, as in the case of [Re<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>(DTH)<sub>2</sub>] (DTH = 2,5-dithiahexane), which is the first rhenium compound reported to feature a triple Re≡Re bond within the {Re<sup>III</sup>Re<sup>III</sup>} metallic core.<sup>3</sup> The latter asymmetric complex adopts a staggered conformation and an  $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*$  electronic configuration, with the Re–Re bond slightly elongated by 0.04 Å, while the parent molecule [Re<sup>III</sup><sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> exhibits an  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  electronic configuration and an eclipsed conformation, with the two metals separated at a ~2.25 Å distance. Furthermore, the initial Re<sub>2</sub><sup>6+</sup> core is now

reduced by one electron to deliver Re(II) and Re(III) metal sites.

As in the previous case, most dinuclear rhenium complexes containing a triple metal–metal bond form upon chemical modification of the [Re<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> and [Re<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> precursors. The quadruple metal bonded Re<sub>2</sub><sup>6+</sup> units may often undergo (i) substitution reactions, in which ligands are exchanged, while the metal core is retained, (ii) redox reactions, in which the bond order between the rhenium atoms is decreased, and (iii) total breakdown of the metal–metal bond.<sup>4</sup> Although there are more than 100 Cambridge Structural Database (CSD)<sup>5</sup> records of dinuclear rhenium complexes with bond orders of 3–3.5, only a handful of them originate from a mononuclear rhenium source.<sup>6</sup>

As we continue our efforts to explore and expand the coordination chemistry of the H<sub>3</sub>L ligand (Scheme 1), we herein report our initial results upon employment of the 2-( $\beta$ -

Received: March 29, 2019



Cite this: *Dalton Trans.*, 2018, 47, 12863

Received 12th July 2018,  
Accepted 24th August 2018

DOI: 10.1039/c8dt02855a

rsc.li/dalton

## Heterometallic lanthanide-centred $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}]$ rings†

Angelos B. Canaj,<sup>a</sup> Demetrios I. Tzimopoulos,<sup>b</sup> Dimitris A. Kalofolias,<sup>a</sup>  
Milosz Siczek,<sup>c</sup> Tadeusz Lis,<sup>c</sup> Mark Murrie<sup>ib</sup> \*<sup>d</sup> and Constantinos J. Milios<sup>ib</sup> \*<sup>a</sup>

**A  $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}]$  heptanuclear complex featuring a rare six-membered  $\{\text{Ni}_6^{\text{II}}\}$  metal ring surrounding the central  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ion is reported. Magnetic studies reveal single-molecule magnet behaviour for the complex under zero external dc field, while replacing the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ion with  $\text{Y}^{\text{III}}$  or  $\text{Gd}^{\text{III}}$  ions allows for a comprehensive understanding of the magnetic behaviour.**

Since the prototype  $[\text{Mn}_{12}]$  single molecule magnet (SMM) was reported in the early 1990s,<sup>1</sup> the synthesis and magnetic study of 3d, 3d–4f and 4f complexes has become one of the most active areas in the field of coordination chemistry, with scientific groups worldwide trying to understand and improve the interesting magnetic properties displayed by such species.<sup>2</sup> While this task has been more than challenging, very recently species with extremely high energy barriers for the re-orientation of the magnetization, *i.e.* over 1000 K, and blocking temperatures as high as 60 K have been reported.<sup>3</sup>

Cyclic metal complexes, often mentioned as “metallocrowns” or “metallocoronates”, have been studied mainly for their selective ion-binding properties, but also for their intrinsic magnetic behaviour.<sup>4</sup> Several examples have been reported with 3d, 3d–4f and 4f-ions, but only a handful of centred cyclic complexes have been reported.<sup>5</sup> Most of the documented molecules contain Mn/Ln, Fe/Ln and Cu/Ln ions,<sup>6</sup> while  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ln}^{\text{III}}$  complexes with a centred cyclic topology are surprisingly uncommon; a CSD search revealed only three examples,<sup>7</sup> none of which adopts the  $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}]$  formula.

Herein, we report the first examples of centred cyclic  $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}]$  (Ln = Dy, 1; Gd, 2; Y, 3) complexes, with the  $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}]$  analogue showing slow relaxation of magnetisation. Solvothermal reaction of  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , triethanolamine ( $\text{H}_3\text{tea}$ ),  $\text{NEt}_3$ , and the 11*H*-indenol[1,2-*b*]quinoxalin-11-one ligand, HL (Fig. S1†),<sup>8</sup> in MeCN for 12 h, followed by slow cooling to room temperature, led to the formation of brown plate-like crystals of  $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L})_4(\text{Htea})_4](\text{ClO}_4)_{2.5}(\text{NO}_3)_{0.5} \cdot 5.5\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $1 \cdot 5.5\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) in ~20% yield, while upon using  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as the starting lanthanide salts, we were able to isolate the analogous  $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Gd}^{\text{III}}(\text{L})_4(\text{Htea})_2(\text{tea})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $2 \cdot 4\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) and  $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Y}^{\text{III}}(\text{L})_4(\text{Htea})_2(\text{tea})_2](\text{ClO}_4)_{0.5}(\text{NO}_3)_{0.5} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \cdot 1.4\text{MeCN}$  ( $3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \cdot 1.4\text{MeCN}$ ) complexes (Fig. 1 and Fig. S2†). All three complexes display the same  $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}]$  metallic core, so we will only discuss the structure of 1.

Compound 1 crystallises in the monoclinic  $P2_1/n$  space group; the metallic skeleton contains six peripheral  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ions forming a non-planar ring encapsulating the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ion located at its cavity.

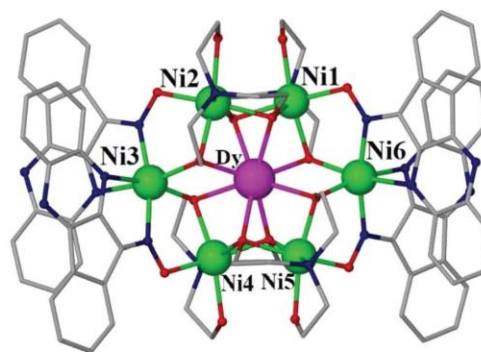


Fig. 1 Molecular structure of 1. Solvent molecules, H atoms and counterions are omitted for clarity. Colour code: Ni = green, Dy = purple, O = red, N = blue, and C = grey.

<sup>a</sup>Department of Chemistry, The University of Crete, Voutes 71003, Herakleion, Greece. E-mail: komil@uoc.gr

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece

<sup>c</sup>Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, Wrocław 50-383, Poland

<sup>d</sup>WestCHEM, School of Chemistry, University of Glasgow, University Avenue, Glasgow, G12 8QQ, UK. E-mail: Mark.Murrie@glasgow.ac.uk

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1849654 (for 1), 1849655 (for 2) and 1849653 (for 3). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c8dt02855a





Cite this: *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 3449

Received 11th January 2017,  
Accepted 8th February 2017

DOI: 10.1039/c7dt00102a

rsc.li/dalton

## Tetradecanuclearity in 3d–4f chemistry: relaxation and magnetocaloric effects in $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Ln}_8^{\text{III}}]$ species†

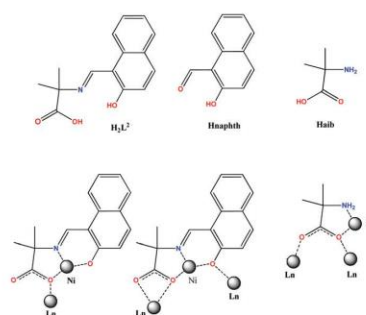
Angelos B. Canaj,<sup>a</sup> Dimitris A. Kalofolias,<sup>a</sup> Milosz Siczek,<sup>b</sup> Tadeusz Lis,<sup>b</sup> Robbie McNab,<sup>c</sup> Giulia Lorusso,<sup>d</sup> Ross Inglis,<sup>\*c</sup> Marco Evangelisti<sup>\*d</sup> and Constantinos J. Milios<sup>\*a</sup>

The employment of 2-amino-isobutyric acid, Haib, and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, Hnaphth, in  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ln}^{\text{III}}$  chemistry has led to the isolation and characterization of two new isostructural 3d–4f tetradecanuclear  $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Ln}_8^{\text{III}}]$  clusters ( $\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}, \text{Dy}^{\text{III}}$ ), with the Dy analogue displaying temperature and frequency dependent out-of-phase signals, and the Gd analogue showing interesting magnetocaloric properties.

Synthesizing and studying the magnetic properties of metallic 3d–4f and/or 4f-clusters has become one of the major research avenues of many scientific groups worldwide, since such species are rightfully considered as pioneers in multi-dynamic fields of science and technology. The main reason behind this intense and renewed interest is the properties that such species present; in the field of molecular magnetism, the impressive structures that such clusters usually adopt combined with the large magnetic anisotropy of the 4f-centres have opened new directions in the field of single molecule magnetism.<sup>1</sup> Very recently, species with extremely high energy barriers for the re-orientation of magnetization, *i.e.* over 1000 K,<sup>2</sup> and blocking temperatures of  $T_b = 20$  K,<sup>3</sup> were characterized and reported, extending the boundaries of single molecule magnetism to unprecedented levels. Furthermore, metallic complexes containing lanthanide ions (especially  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ) have been found to display rich magnetocaloric properties and are excellent candidates as molecular magnetic coolants at low and even very low temperatures.<sup>4</sup>

With this in mind, and following our initial work upon the employment of the artificial amino acid 2-amino-isobutyric acid, Haib, and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, Hnaphth (Scheme 1), in 4f chemistry leading to a family of heptanuclear  $[\text{Ln}_7^{\text{III}}]$  complexes,<sup>5</sup> we herein report our efforts upon employment of the same ligand mixture in Ni/Ln chemistry, leading to the synthesis of two new tetradecanuclear  $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Ln}_8^{\text{III}}]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}, \text{Dy}^{\text{III}}$ ) clusters. Both complexes were synthesized following the same synthetic procedure; equimolar amounts of the corresponding  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  salt,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, 2-aminoisobutyric acid and  $\text{NET}_3$  were dissolved in a mixture of solvents MeOH/MeCN (1 : 1) in an autoclave, and left to react under solvothermal conditions (120 °C) for ~12 h. Light-green crystals of general formulae  $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Ln}_8^{\text{III}}(\text{OH})_{10}(\text{L})_6(\text{aib})_4(\text{naphth})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeO})_2] \cdot \text{MeCN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$ , 1; Dy, 2; L = the dianion of the Schiff-base between 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and 2-amino-isobutyric acid, (*E*)-2-((2-hydroxy-naphthalen-1-yl)methylene)amino)-2-methylpropanoic acid were obtained upon slow cooling at ~25–30% yield.

The crystal structure of both complexes was determined by means of single-crystal crystallography; both clusters are isostructural, and thus for the sake of brevity we will only discuss the crystal structure of complex  $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Gd}_8^{\text{III}}(\text{OH})_{10}(\text{L})_6]$



Scheme 1 The structure of ligands discussed in the text and their coordination modes in 1–2.

<sup>a</sup>Department of Chemistry, University of Crete, Voutes 71003, Herakleion, Greece. E-mail: komil@uoc.gr; Fax: +30-2810-545001; Tel: +30-2810-545099

<sup>b</sup>Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, Wrocław 50-383, Poland

<sup>c</sup>EaStCHEM School of Chemistry, The University of Edinburgh, David Brewster Road, EH9 3FJ, Edinburgh, UK

<sup>d</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC – Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthetic details, crystallographic information and magnetic data. CCDC 1520380 and 1520381. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c7dt00102a

## New members of the $[\text{Mn}_6/\text{oxime}]$ family and analogues with converging $[\text{Mn}_3]$ planes

Andreas G. Flamourakis<sup>a</sup>, Dimitris A. Kalofolias<sup>a</sup>, Milosz Siczek<sup>b</sup>, Tadeusz Lis<sup>b</sup>, Euan K. Brechin<sup>c</sup> and Constantinos J. Milios<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, University of Crete, Herakleion, Greece; <sup>b</sup>Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław, Poland; <sup>c</sup>EaStCHEM School of Chemistry, The University of Edinburgh, Edinburgh, UK

### ABSTRACT

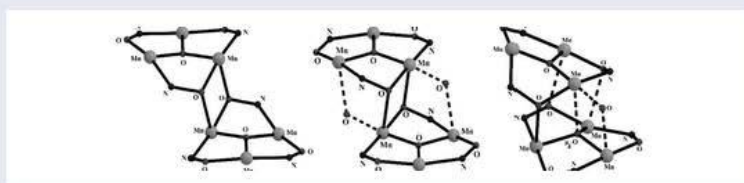
The synthesis, structural, and magnetic characterization of five new members of the hexanuclear oximate  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$  family are reported. All five clusters can be described with the general formula  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{R-sao})_6(\text{R}'\text{-CO}_2)_2(\text{sol})_x(\text{H}_2\text{O})_y]$  (where  $\text{R-saoH}_2$  = salicylaldoxime substituted at the oxime carbon with  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{Me}$  and  $\text{Et}$ ;  $\text{R}' = 1\text{-naphthalene}$ ,  $2\text{-naphthalene}$ , and  $1\text{-pyrene}$ ;  $\text{sol} = \text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ , or  $\text{MeCN}$ ;  $x = 0\text{--}4$  and  $y = 0\text{--}4$ ). More specifically, the reaction of  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  with salicylaldoxime-like ligands and the appropriate carboxylic acid in alcoholic or MeCN solutions in the presence of base afforded complexes **1–5**:  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(1\text{-naphth-CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})] \cdot 4\text{MeCN}$  (**1**·4MeCN);  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(2\text{-naphth-CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$  (**2**·3MeCN·0.1H<sub>2</sub>O);  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(2\text{-naphth-CO}_2)_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**3**);  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(2\text{-naphth-CO}_2)_2(\text{MeOH})_6]$  (**4**) and  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(1\text{-pyrene-CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 6\text{EtOH}$  (**5**·6EtOH). Clusters **3**, **4**, and **5** display the usual  $[\text{Mn}_6/\text{oximate}]$  structural motif consisting of two  $[\text{Mn}_3\text{O}]$  subunits bridged by two  $\text{O}_{\text{oximate}}$  atoms from two  $\text{R-sao}^{2-}$  ligands to form the hexanuclear complex in which the two triangular  $[\text{Mn}_3]$  units are parallel to each other. On the contrary, clusters **1** and **2** display a highly distorted stacking arrangement of the two  $[\text{Mn}_3]$  subunits resulting in two converging planes, forming a novel motif in the  $[\text{Mn}_6]$  family. Investigation of the magnetic properties for all complexes reveal dominant antiferromagnetic interactions for **1**, **2**, and **5**, while **3** and **4** display dominant ferromagnetic interactions with a ground state of  $S = 12$  for both clusters. Finally, **3** and **4** display single-molecule magnet behavior with  $U_{\text{eff}} = 63$  and  $36$  K, respectively.

### ARTICLE HISTORY

Received 11 September 2015  
Accepted 25 January 2016



### KEYWORDS


$\text{Mn}(\text{III})$  oximate complexes;  
converging  $[\text{Mn}_3]$  planes;  
magnetic properties; single-  
molecule magnets



### 1. Introduction

Since the discovery of single molecule magnetism (SMM) in the mixed-valence dodecanuclear manganese cluster  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$  [1–5], numerous paramagnetic polynuclear

**CONTACT** Euan K. Brechin  ebrechin@ed.ac.uk; Constantinos J. Milios  komil@chemistry.uoc.gr

 Supplemental data for this article can be accessed at <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2016.1152359>.

© 2016 Taylor & Francis



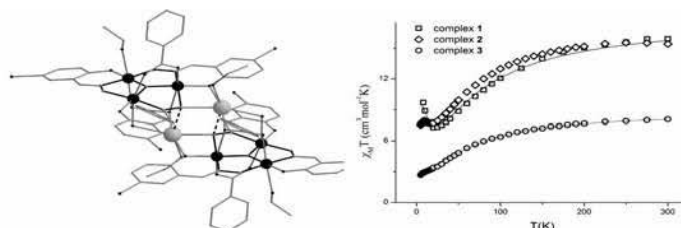
## A bulky oxime for the synthesis of Mn(III) clusters

DIMITRIS A. KALOFOLIAS<sup>†</sup>, ANDREAS G. FLAMOURAKIS<sup>†</sup>, MIŁOSZ SICZEK<sup>‡</sup>,  
TADEUSZ LIS<sup>‡</sup> and CONSTANTINOS J. MILIOS<sup>\*†</sup>

<sup>†</sup>Department of Chemistry, University of Crete, Herakleion, Greece

<sup>‡</sup>Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław, Poland

(Received 3 April 2015; accepted 30 June 2015)



The reaction between  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Br-saoH}_2$  (=5-Br-salicylaldoxime) in EtOH in the presence of  $\text{NMe}_4\text{OH}$  led to the formation of the hexanuclear cluster  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Br-sao})_6(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.8\text{H}_2\text{O} \cdot 2.2\text{EtOH}$  (**1**). Switching from  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , the same reaction upon addition of pivH (= trimethyl acetic acid) yielded  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Br-sao})_6(\text{piv})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 6\text{EtOH}$  (**2** 6EtOH), and finally upon changing pivH to  $\text{NaO}_2\text{CPh}$ , we were able to isolate  $[\text{Mn}_6\text{Na}_2\text{O}_2(\text{Br-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_4] \cdot 6\text{EtOH}$  (**3** 6EtOH). Clusters **1** and **2** 6EtOH describe “typical”  $[\text{Mn}_6/\text{oximate}]$  complexes consisting of two  $\{\text{Mn}_3\}$  oxo-centered triangular units bridged by oximate groups, while in **3** 6EtOH these triangular motifs are separated by two sodium cations. An investigation into the magnetic properties of all three clusters revealed the presence of dominant antiferromagnetic interactions, leading to ground states of  $S = 4$  and 2 for **1** and **3**, respectively. Finally, cluster **2** 6EtOH functions as a single-molecule magnet with  $U_{\text{eff}} = 27.54$  K.

**Keywords:** Mn(III) oximate complexes; Crystal structures; Magnetic properties; Single-molecule magnets

### 1. Introduction

Manganese oximate cluster chemistry has witnessed an enormous growth during the last decade; initially started in 1998 by Chaudhuri reporting on the synthesis of the hexanuclear Mn(III) cluster  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{sao})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})_2]$  ( $\text{saoH}_2$  = salicylaldoxime) [1], and was followed by the same group reporting the synthesis of the dinuclear complex  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{sao})_3(\text{tmtacn})]$  ( $\text{tmtacn}$  = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane) [2]. It expanded exponentially upon the synthesis and characterization of a series of polymetallic  $[\text{Mn}_x^{\text{III}}]$  clusters, especially for  $x = 6$  [3–36] and  $x = 3$  [37–50]. Furthermore, for the former family

\*Corresponding author. Email: [kamil@chemistry.uoc.gr](mailto:kamil@chemistry.uoc.gr)



Cite this: *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 10200

## A family of dinuclear lanthanide(III) complexes from the use of a tridentate Schiff base†

Nikolaos C. Anastasiadis,<sup>a</sup> Dimitris A. Kalofolias,<sup>b</sup> Aggelos Philippidis,<sup>c</sup> Sofia Tzani,<sup>d</sup> Catherine P. Raptopoulou,<sup>d</sup> Vassilis Psycharis,<sup>d</sup> Constantinos J. Milios,<sup>\*b</sup> Albert Escuer<sup>\*e</sup> and Spyros P. Perlepes<sup>\*a,f</sup>

The use of *N*-salicylidene-*o*-aminophenol (H<sub>2</sub>saph) in 4f-metal chemistry has led to the isolation of seven new isostructural lanthanide(III) [Ln<sup>III</sup>] complexes. More specifically the Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>saph/Et<sub>3</sub>N (1 : 1 : 1) reaction mixtures in DMF/MeCN gave complexes [Ln<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(saph)<sub>2</sub>(DMF)<sub>4</sub>] (Ln = Sm (**1**); Eu (**2**); Gd (**3**); Tb (**4**); Dy (**5**); Ho (**6**); Er (**7**)) in good yields (~65%). The structures of the isomorphous complexes **3** and **5** were solved by single-crystal X-ray crystallography; the other complexes are proposed to be isostructural with **3** and **5** based on elemental analyses, IR spectra and powder XRD patterns. The two Ln<sup>III</sup> atoms in the centrosymmetric molecules of **3** and **5** are doubly bridged by the deprotonated iminophenolato oxygen atoms of two nearly planar η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>:μ saph<sup>2-</sup> ligands. The imino nitrogen and five terminal oxygen atoms (the salicylaldiminate, two from one bidentate chelating nitrate group and two from two DMF ligands) complete square antiprismatic coordination at each metal centre. The IR spectra of the complexes are discussed in terms of the coordination modes of the ligands present in the complexes. Solid-state emission studies for all **1**–**7** display identical ligand-based photoluminescence. Dc magnetic susceptibility studies in the 2–300 K range reveal the presence of a weak, intramolecular antiferromagnetic exchange interaction ( $J = -0.19(1) \text{ cm}^{-1}$  based on the spin Hamiltonian  $H = -J(\hat{S}_{\text{Gd}} \cdot \hat{S}_{\text{Gd}})$ ) for **3** and probably ferromagnetic exchange interaction within the molecules of **4** and **5**. Ac magnetic susceptibility measurements in zero dc field show temperature- and frequency-dependent out-of-phase signals with two well defined, thermally-activated processes for **5**, suggesting potential single-molecule magnetism character. The  $U_{\text{eff}}$  value is  $17.4 \text{ cm}^{-1}$  for the higher temperature process and  $16.2 \text{ cm}^{-1}$  for the lower temperature one. The combination of photoluminescence and single-molecule behaviour in the Dy<sup>III</sup> complex **5** is critically discussed.

Received 27th March 2015,

Accepted 22nd April 2015

DOI: 10.1039/c5dt01218j

www.rsc.org/dalton

<sup>a</sup>Department of Chemistry, University of Patras, 265 04 Patras, Greece.

E-mail: perlepes@patras.upatras.gr; Tel: +30 2610 996730

<sup>b</sup>Department of Chemistry, University of Crete, Voutes, 710 03 Herakleion, Greece.

E-mail: komil@chemistry.uoc.gr; Tel: +30 2810 545099

<sup>c</sup>Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology-Hellas (IESL-FORTH), P.O. Box 1385, 711 10 Herakleion, Greece

<sup>d</sup>Institute of Nanoscience and Nanotechnology, NCSR "Demokritos", 153 10 Aghia Paraskevi Attikis, Greece

<sup>e</sup>Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Diagonal 645, 08028 Barcelona, Spain. E-mail: albert.escuer@ub.edu; Tel: +34 93 4039138

<sup>f</sup>Institute of Chemical Engineering Sciences, Foundation for Research and Technology-Hellas (FORTH/ICE-HT), Platani, P.O. Box 1414, 265 04 Patras, Greece

†Electronic supplementary information (ESI) available: Powder XRD patterns (Fig. S1), additional structural (Fig. S2–S6), optical (Fig. S7–S9) and magnetic (Fig. S10) plots, as well as a table with important crystallographic data for complexes **3** and **5** (Table S1) and a table with Continuous Shape Measures (CSHM) values for the possible coordination polyhedra of the 8-coordinate Ln<sup>III</sup> atoms in the molecular structures of **3** and **5** (Table S2). CCDC 1039917 (complex **1**) and 1039918 (complex **2**). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c5dt01218j

## Introduction

Molecular mononuclear, dinuclear, polynuclear (coordination clusters<sup>1</sup>) and polymeric (coordination polymers<sup>2</sup>) lanthanide(III) (Ln<sup>III</sup>) complexes are a central research theme in inorganic chemistry. Such complexes currently attract the intense interest of synthetic, physical and theoretical chemists due to their involvement in diverse scientific fields/areas, for example, single-molecule<sup>3</sup> and single-ion<sup>4</sup> magnetism, magnetic refrigeration,<sup>5</sup> quantum computing,<sup>6</sup> homogeneous<sup>7</sup> and heterogeneous<sup>8</sup> catalysis, optics,<sup>9</sup> and organic transformations,<sup>10</sup> and in the chemistry of multifunctional (or 'hybrid') molecular materials.<sup>11</sup> A broad range of applications has been envisioned for Ln<sup>III</sup>-containing molecules, including their use as qubits for quantum information processing,<sup>6</sup> and prototype devices such as molecular spin valves<sup>12</sup> and transistors.<sup>13</sup>





Cite this: *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 6082

## A family of $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2]$ rod-like clusters†

Thomas G. Tziotzi,<sup>a</sup> Dimitris A. Kalofolias,<sup>a</sup> Demetrios I. Tzimopoulos,<sup>b</sup> Milosz Siczek,<sup>c</sup> Tadeusz Lis,<sup>c</sup> Ross Inglis<sup>\*d</sup> and Constantinos J. Milios<sup>\*a</sup>

Employment of  $\text{H}_3\text{L}$  (= 2-( $\beta$ -naphthalideneamino)-2-hydroxymethyl-1-propanol) in mixed-metal manganese-lanthanide cluster chemistry has led to the isolation of five new octametallic heteronuclear isostructural  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2]$  complexes. More specifically, the reaction of  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  with  $\text{H}_3\text{L}$  and the corresponding lanthanide nitrate in MeCN in the presence of a base,  $\text{NEt}_3$ , yielded four complexes with the general formula  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_6] \cdot 6\text{MeCN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (Ln: Gd, **1**·6MeCN·0.5H<sub>2</sub>O; Tb, **2**·6MeCN·0.5H<sub>2</sub>O; Dy, **3**·6MeCN·0.5H<sub>2</sub>O; Er, **4**·6MeCN·0.5H<sub>2</sub>O). Furthermore, the  $\text{Y}^{\text{III}}$  analogue,  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Y}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_6] \cdot 6\text{MeCN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (**5**·6MeCN·0.5H<sub>2</sub>O), was also synthesized in the same manner. All five clusters describe a central rod-like topology consisting of four face-sharing defective cubane metallic units, forming a planar hexametallic  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2]$  core, which is further capped by two  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ions. Dc magnetic susceptibility studies in the 5–300 K range for complexes **1–5** reveal the presence of dominant antiferromagnetic exchange interactions within the metallic clusters, while ac magnetic susceptibility measurements show temperature and frequency dependent out-of-phase signals for the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  analogue (**3**·6MeCN·0.5H<sub>2</sub>O), suggesting potential single molecule magnetism character. Furthermore, the  $\text{Y}^{\text{III}}$  analogue yielded a diamagnetic ground-state for the  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$  core, thus proving that the SMM character displayed by **3**·6MeCN·0.5H<sub>2</sub>O is due to the presence of the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  centres.

Received 21st January 2015,  
Accepted 13th February 2015

DOI: 10.1039/c5dt00300h

www.rsc.org/dalton

## Introduction

Over the last few years the field of molecular magnetism has been expanding and evolving rapidly into an independent, multi-dynamic field of science and technology; initially involved with the study of the magnetic interactions between the metallic centers within dimeric<sup>1</sup> and oligonuclear complexes,<sup>2</sup> it witnessed a major boost in the last two decades upon: (i) the discovery of polynuclear species that can function as molecular nano-magnets at very low temperatures retaining their magnetization once magnetized in the absence of an external magnetic field, termed as Single Molecule Magnets, SMMs,<sup>3</sup> and (ii) the appearance of analogous behavior in 1D coordination polymers, termed as Single Chain Magnets, SCMs.<sup>4</sup> Especially in the former case, the compounds that

have been found to function as SMMs have grown exponentially; a phenomenon firstly observed for “traditional” transition metal centers like Mn, Fe, Co and Ni<sup>3</sup> has now expanded to include 3d–4d/5d, 3d–4f, as well as 4f- and 5f-compounds;<sup>5</sup> most importantly, the properties of these “new” candidates seem to be very promising towards technological applications, and species with extremely large energy barriers for the re-orientation of the magnetization have been isolated,<sup>6</sup> given that an Arrhenius analysis is valid for such systems.<sup>7</sup>

We recently reported the use of the naphthalene-based triol ligand  $\text{H}_3\text{L}$  (= 2-( $\beta$ -naphthalideneamino)-2-hydroxymethyl-1-propanol, Scheme 1) in Co(II/III), Ni(II) and Cu(II) chemistry leading to the formation of a  $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_3]$ ,  $[\text{Ni}_4]$  and two  $[\text{Cu}_4]$  clusters,<sup>8</sup> and we have now expanded our studies to mixed-metal Mn–Ln chemistry, and herein we report the use of this triol ligand for the synthesis of a family of octanuclear  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2]$  complexes.

<sup>a</sup>Department Of Chemistry, University of Crete, Voutes 71003, Herakleion, Greece. E-mail: komil@chemistry.uoc.gr; Fax: +30-2810-545001; Tel: +30-2810-545099

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece

<sup>c</sup>Faculty Of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, Wrocław 50-383, Poland

<sup>d</sup>School of Chemistry, The University of Edinburgh, David Brewster Road, EH9 3FJ Edinburgh, UK. E-mail: ringlis@staffmail.ed.ac.uk; Tel: +44 (0)131-6507545

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1044737 and 1044738. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/C5DT00300H

## Experimental section

### Materials and physical measurements

All manipulations were performed under aerobic conditions, using materials as received. Elemental analyses (C, H, N) were performed by the University of Ioannina microanalysis service. Variable-temperature, solid-state direct current (dc) magnetic



Contents lists available at ScienceDirect

## Inorganic Chemistry Communications

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/inoche](http://www.elsevier.com/locate/inoche)Dinuclear, tetrakis(acetato)-bridged lanthanide(III) complexes from the use of 2-acetylpyridine hydrazone<sup>☆</sup>Nikolaos C. Anastasiadis<sup>a</sup>, Ioannis Mylonas-Margaritis<sup>a</sup>, Vassilis Psycharis<sup>b</sup>, Catherine P. Raptopoulou<sup>b</sup>, Dimitris A. Kalofolias<sup>c</sup>, Constantinos J. Milios<sup>c</sup>, Nikolaos Klouras<sup>a,\*</sup>, Spyros P. Perlepes<sup>a,d,\*\*</sup><sup>a</sup> Department of Chemistry, University of Patras, 265 04 Patras, Greece<sup>b</sup> Department of Materials Science, Institute of Advanced Materials, Physicochemical Processes, Nanotechnology and Microsystems, NCSR "Demokritos", 153 10 Aghia Paraskevi Attikis, Greece<sup>c</sup> Department of Chemistry, University of Crete, Voutes, 71003 Heraklion, Greece<sup>d</sup> Institute of Chemical Engineering Sciences, Foundation for Research and Technology-Hellas (Forth/ICE-HT), Platani, P.O. Box 1414, 26504 Patras, Greece

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 22 September 2014

Received in revised form 4 November 2014

Accepted 5 November 2014

Available online 7 November 2014

## Keywords:

2-Acetylpyridine hydrazone

Dinuclear lanthanide(III) complexes

Magnetic properties

Tetrakis(acetato)-bridged dilanthanide(III) complexes

## ABSTRACT

The first employment of 2-acetylpyridine hydrazone in lanthanide(III) chemistry has led to dinuclear complexes with four bridging acetate groups of two different types and chelating 2-acetylpyridine hydrazone ligands.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Dinuclear lanthanide(III)[Ln<sup>III</sup>] complexes represent the simplest molecular units which allow the study of magnetic interactions between two 4f-metal spin carriers [1,2]. In the areas of Single-Molecule Magnets (SMMs) and Single-Ion Magnets (SIMs), for example, molecular Ln<sub>2</sub> SMMs/SIMs are valuable model systems which can be used to answer fundamental questions concerning single-ion relaxation versus slow relaxation arising from the molecule as an entity [1,3–5]. In addition, Ln<sub>2</sub> complexes play a key role in other scientific fields/areas, such as quantum computing [6], magnetic refrigeration [7], optics [8] and catalysis [9].

From the synthetic inorganic viewpoint, the combination of simple bidentate, bridging groups (e.g. carboxylates) and chelating organic ligands (e.g. bpy, phen and terpy) is an often successful strategy for the preparation of dinuclear Ln<sup>III</sup> complexes [10]. 2-Pyridyl ketone hydrazones (Scheme 1), i.e. compounds derived from the 1:1 condensation of 2-pyridyl ketones and hydrazine, have never been used as ligands in Ln<sup>III</sup> chemistry. With all these in mind and given the long-

standing interest of our groups in the chemistry of Ln<sup>III</sup><sub>2</sub> complexes [8–10], we have decided to use 2-acetylpyridine hydrazone (other names: 2-(1-hydrazonoethyl)pyridine, [1-(pyridin-2-yl)ethylidene]hydrazine; R = Me in Scheme 1), abbreviated hereafter as aphz, in lanthanide(III) acetate chemistry, with our goal being the isolation of Ln<sup>III</sup><sub>2</sub> species with interesting structural and physical features. We report here our preliminary results on representative members of a new family of dinuclear Ln<sup>III</sup>/MeCO<sub>2</sub><sup>−</sup>/aphz complexes.

The reactions of Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (x = 5 or 6; Ln = Eu, Tb, Dy), aphz [11,12] and NaO<sub>2</sub>CMe·3H<sub>2</sub>O in a 1:1:3 molar ratio in MeOH/EtOH (2:1 v/v) gave clear, almost colorless solutions that upon layering with Et<sub>2</sub>O gave complexes [Ln<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCMe)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(aphz)<sub>2</sub>] [Ln = Eu (1), Tb (2), Dy (3)] in moderate yields (40–55%) [13]. Somewhat to our surprise, the Gd<sup>III</sup> analogue of 1–3 could not be prepared in pure form; analytical data, IR spectroscopy and its X-ray powder pattern indicate contamination with a minor quantity of a yet unidentified byproduct.

Complex 1 crystallizes in the triclinic space group *P*-1 [14]. Its structure consists of dinuclear [Eu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(aphz)<sub>2</sub>] molecules (Fig. 1); the two halves of the complex are related by a crystallographic inversion center at the midpoint of the Eu–Eu vector. The Eu<sup>III</sup> atoms are each chelated by a N,N'-bidentate aphz ligand and an almost symmetrical bidentate nitrate group; the donor atoms of aphz are the nitrogens of the 2-pyridyl ring (N3) and the imine (C=N) functionality, thus forming a 5-membered chelating ring. The metal centers are then bridged by two pairs of acetato ligands. One of them forms a

<sup>☆</sup> Dedicated to Professor Dimitra Kovala-Demertzi for her great contributions to the development of Inorganic Chemistry in Greece and on the occasion of her retirement.

\* Corresponding author.

\*\* Correspondence to: S.P. Perlepes, Institute of Chemical Engineering Sciences, Foundation for Research and Technology-Hellas (Forth/ICE-HT), Platani, P.O. Box 1414, 26504 Patras, Greece.

E-mail addresses: [klouras@upatras.gr](mailto:klouras@upatras.gr) (N. Klouras), [perlepes@patras.upatras.gr](mailto:perlepes@patras.upatras.gr) (S.P. Perlepes).