



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ – ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Γεώργιος Ι. Χειλάς
Χημικός, M.Sc.

**“ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ
ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ, ΒΑΝΑΔΙΟΥ, ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ
ΜΕ ΘΕΙΩΔΗ ΑΝΙΟΝΤΑ”**

Διδακτορική Διατριβή

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2009

Αφιερωμένο στην οικογένειά μου

ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων από τον Σεπτέμβριο του 2005 έως τον Ιούνιο του 2009. Το αντικείμενο της έρευνας υποδείχτηκε από τον Καθηγητή της Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Θεμιστοκλή Καμπανό, στον οποίο εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες για την υπόδειξη του θέματος, τη συνεχή επίβλεψη και συμπαράσταση, καθώς και το αστείρευτο ενδιαφέρον του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστώ επίσης τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς μου επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή της Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Δρ. Ιωάννη Πλακατούρα και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Κβαντικής Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης Δρ. Μιχαήλ Σιγάλα για τις πολύτιμες συμβουλές τους κατά τη διάρκεια εκπόνησης και συγγραφής αυτής της παρούσας διατριβής.

Επίσης θερμές ευχαριστίες εκφράζω προς τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Αναστάσιο Κεραμιδά του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Λευκωσίας της Κύπρου, τον Καθηγητή Maciej Kubicki του Πανεπιστημίου Adam Mickiewicz της Πολωνίας, καθώς επίσης και στους Δρ. Peter Baran και Καθηγητή Δρ. Ραφαήλ Ράπτη του Πανεπιστημίου του Puerto Rico, για την άψογη συνεργασία μαζί τους όσον αφορά την επίλυση των κρυσταλλικών δομών, οι οποίες αναφέρονται στην παρούσα διατριβή. Ακόμα, ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζω προς τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πλακατούρα για τις πολύτιμες συμβουλές του σε θέματα κρυσταλλογραφίας και την ηθική συμπαράσταση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσας διατριβής. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον Prof. Paul Kogerler του Πανεπιστημίου RWTH του Aachen της Γερμανίας, την Δρ. Νικολία Λαλιώτη και τον Λέκτορα Δρ. Βασίλη Τανγκούλη για την άψογη συνεργασία μας πάνω στα αντικείμενα του μοριακού μαγνητισμού. Ακόμα, ευχαριστώ το Κέντρο Οριζόντιων Δικτύων Θερμικών Αναλύσεων για την θερμική ανάλυση των ενώσεων της παρούσας διατριβής, καθώς επίσης και τον Αναπληρωτή καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Δρ. Τιβέριο Βαϊμάκη για τις πολύτιμες συμβουλές και το αστείρευτο ενδιαφέρον του σε θέματα που αφορούσαν την θερμική ανάλυση. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Δρ. Χαράλαμπο Μοίρα και Δρ. Εμμανουήλ Μάνο για τις πολύτιμες συμβουλές τους και την πολύτιμη βοήθεια τους. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη ΔΕΠ του τομέα Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Αναπληρωτή Καθηγητή Σωτήρη Χατζηκακού, την Καθηγήτρια Δήμητρα Κόβαλα-Δεμερτζή, τον Επίκουρο Καθηγητή Μαυρουδή Δεμερτζή, τον Επίκουρο

Καθηγητή Αχιλλέα Γαρούφη, την Αναπληρωτή Καθηγήτρια Μαρία Λουλούδη και τον Καθηγητή Ν. Χατζηλιάδη για την ηθική στήριξη που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής, την γραμματέα του τομέα ανόργανης και αναλυτικής κ. Φρειδερίκη Μασσαλά και τον παρασκευαστή του εργαστηρίου ανόργανης χημείας Χάρη Μπλέτσα. Ακόμη ευχαριστώ το προσωπικό του εργαστηρίου Ενόργανης Ανάλυσης για την βοήθεια τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους μεταπτυχιακούς του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Σταμάτη Άγγελο, Ευσταθοπούλου Δήμητρα, Χριστόπουλο Κων/νο, Λαζάρου Κων/νο, Μπίλη Γεώργιο και Μπαλά Βασίλειο καθώς και τον συνεργάτη μου στο εργαστήριο ανόργανης χημείας Βλαδίμηρο Νικολάκη για την ευχάριστη και αρμονική συνεργασία και συνύπαρξη στο χώρο του εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στους γονείς μου Ιωάννη και Βασιλική και στα αδέρφια μου Θανάση και Νεκτάριο για την συμπαράσταση τους κατά την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σκοπός - Στόχοι της Διδακτορικής Διατριβής	1
<u>Κεφάλαιο 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>	4
1. Γενικά χαρακτηριστικά ενώσεων μετάλλων με το θειώδες ανιόν	4
2. Δομικά χαρακτηριστικά των ενώσεων	7
2.1 Na[(Zn(OH) ₃ (SO ₃) ₂]	7
2.2 (ZnSO ₃) ₂ en	8
2.3 (ZnSO ₃) ₂ pip	10
2.4 (ZnSO ₃) ₂ (TMDPy) ₂	12
2.5 [Zn(C ₁₂ H ₈ N ₂)(SO ₃)]·2H ₂ O	13
2.6 [Zn ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)(SO ₃) ₂ (H ₂ O)]	15
2.7 [Zn ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)(SO ₃) ₂]·H ₂ O	17
2.8 [Zn ₄ (C ₆ H ₁₂ N ₂)(SO ₃) ₄ (H ₂ O) ₄]	18
2.9 [C ₂ H ₁₀ N ₂][Nd(SO ₃)(SO ₄)(H ₂ O)] ₂	21
2.10 (ZnSO ₃) ₂ Py	23
2.11 (ZnSO ₃) ₂ (2,2'-bipy)H ₂ O	23
2.12 (ZnSO ₃) ₂ (TMDPy)	26
2.13 Na ₃ {[Cu ^I (SO ₃) ₄][Zn ^{II} (H ₂ O) ₂] ₂ } H ₂ O	28
2.14 Na ₃ {[Cu(SO ₃) ₄][Co ^{II} (H ₂ O) ₂] ₂ } H ₂ O	28
2.15 [Na ₄ (H ₂ O) ₁₇][Co(H ₂ O) ₆] ₂ {[Cu(SO ₃) ₄] ₂ [Co(H ₂ O) ₂] ₃ }	29
2.16 [Na ₄ (H ₂ O) ₁₇][Ni ^{II} (H ₂ O) ₆] ₂ {[Cu ^I (SO ₃) ₄] ₂ [Ni ^{II} (H ₂ O) ₂] ₃ }	30
2.17 Na(H ₂ O) ₆ {[Cu ^I (SO ₃) ₄][Mn ^{II} (H ₂ O) ₂] ₃ }	31
2.18 {H ₂ pip} {Cu ₃ (CN) ₃ (SO ₃)}	32
2.19 {H ₂ pip} {NaCu ₂ (SO ₃) ₂ Br(H ₂ O)}·2H ₂ O	34
2.20 (NH ₄) ₂₀ [(Mo ^V ₂ O ₄) ₆ (μ ₂ -SO ₃) ₁₂ (μ ₃ -SO ₃) ₄]·4H ₂ O	36
2.21 (NH ₄) ₁₅ {Na[(Mo ^V ₂ O ₄) ₆ (μ ₂ -SO ₃) ₃ (μ ₆ -SO ₃) ₂]}·5H ₂ O	37
2.22 (NH ₄) ₈ [(Mo ^V ₂ O ₄)(SO ₃) ₄ (μ ₂ -SO ₃)]·2H ₂ O	38

2.23	$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	39
2.24	$(\text{NH}_4)_2[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	39
2.25	$(\text{NH}_4)[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{SO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	39
2.26	$(\text{Pn}_4\text{N})_4(\alpha\text{-}[\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2])\text{CH}_3\text{CN}$	40
2.27	$(\text{Pn}_4\text{N})_4(\beta\text{-}[\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2])\text{CH}_3\text{CN}$	41
2.28	$(\text{Pr}_4\text{N})_5\{\alpha\text{-}[\text{W}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	42
2.29	$(\text{Pr}_4\text{N})_4\{\alpha\text{-}[\text{W}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	42

3. Υπολογισμοί δεσμού σθένους	43
--------------------------------------	----

Κεφάλαιο 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Γενικά	46
------------------	----

2. Σύνθεση	47
-------------------	----

1. $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Na}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	47
2. $(\text{NH}_4)_7[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{NH}_3)(\text{SO}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	47
3. $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Li}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}$	47
4. $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{SO}_3)_6(\text{NH}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48
5. $\{\text{Na}[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{SO}_3)_2(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$	49
6. $\{\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{SO}_3)_4]\}_n$	49
7. $\text{Na}_{1.5}(\text{NH}_4)_{1.5}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	49
8. $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-SO}_3)_3\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	50
9. $(\text{NH}_4)_7[\text{Mo}_{11}^{\text{VI}}\text{V}_5^{\text{V}}\text{V}_2^{\text{IV}}\text{O}_{52}(\mu_9\text{-SO}_3)] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	50

Κεφάλαιο 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1. Σύνθεση	52
-------------------	----

2. Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X	65
-------------------------------------	----

1. Μελέτη της ένωσης 1	65
-------------------------------	----

2. Μελέτη της ένωσης 2	71
3. Μελέτη της ένωσης 3	75
4. Μελέτη της ένωσης 4	79
5. Μελέτη της ένωσης 5	85
6. Μελέτη της ένωσης 6	94
7. Μελέτη της ένωσης 7	105
8. Μελέτη της ένωσης 8	111
9. Μελέτη της ένωσης 9	116
3. Φασματοσκοπία Υπερύθρου	121
1. Μελέτη των ενώσεων 1 και 3	121
2. Μελέτη της ένωσης 2	122
3. Μελέτη της ένωσης 4	123
4. Μελέτη της ένωσης 5	123
5. Μελέτη της ένωσης 6	124
6. Μελέτη της ένωσης 7	124
7. Μελέτη της ένωσης 8	125
8. Μελέτη της ένωσης 9	126
4. Θερμική Ανάλυση	131
1. Μελέτη των ενώσεων 1 και 3	131
2. Μελέτη της ένωσης 2	136
3. Μελέτη των ενώσεων 4, 5 και 6	137
4. Μελέτη της ένωσης 7	140
5. Μελέτη της ένωσης 9	141
5. Φασματομετρία Μαζών (ESI-MS / CSI-MS)	142
1. Μελέτη των ενώσεων 1 και 3	142
2. Μελέτη της ένωσης 9	147
6. Μαγνητικές Μετρήσεις	149
1. Μελέτη των ενώσεων 1 και 3	149

2. Μελέτη των ενώσεων 4, 5 και 6	150
----------------------------------	-----

7. Φασματοσκοπία EPR	156
-----------------------------	-----

1. Μελέτη της ένωσης 9	156
------------------------	-----

8. Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία	159
-------------------------------------	-----

1. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης 1	159
--	-----

2. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης 2	160
--	-----

3. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης 3	160
--	-----

4. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης 4	161
--	-----

5. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης 5	161
--	-----

6. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης 6	162
--	-----

7. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης 7	162
--	-----

Κεφάλαιο 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	163
-------------------------	-----

Κεφάλαιο 5. ΠΕΡΙΛΗΨΗ-ABSTRACT

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	169
----------	-----

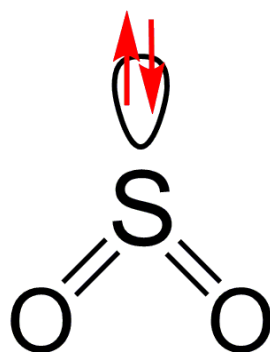
ABSTRACT	171
----------	-----

Κεφάλαιο 6. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

173

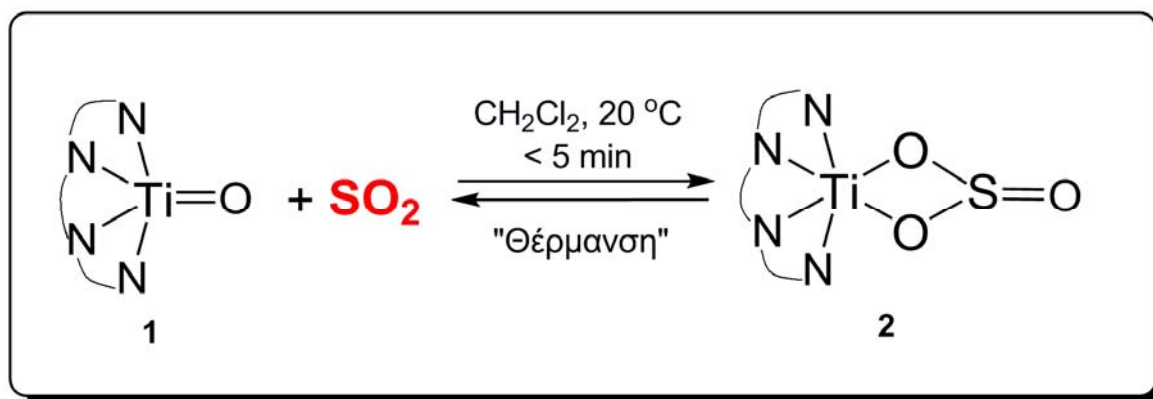
1. ΣΚΟΠΟΣ - ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Το SO_2 είναι ένα τοξικό αέριο που εκλύεται στην ατμόσφαιρα από τη καύση πετρελαίου/βενζίνης και όχι μόνο. Το SO_2 οξειδώνεται καταλυτικά στην ατμόσφαιρα (καταλύτης, Fe_2O_3) ή από διάφορα οξειδωτικά αέρια (όπως π.χ O_3) σε SO_3 , το οποίο με το νερό μετατρέπεται στην όξινη βροχή ¹. Το SO_2/SO_3 προξενεί αναπνευστικά καθώς και άλλα προβλήματα. Είναι λοιπόν ζωτικής σημασίας να μπορεί κανείς να ανιχνεύει το SO_2 τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά.



Σχήμα 1. Η γεωμετρία του SO_2

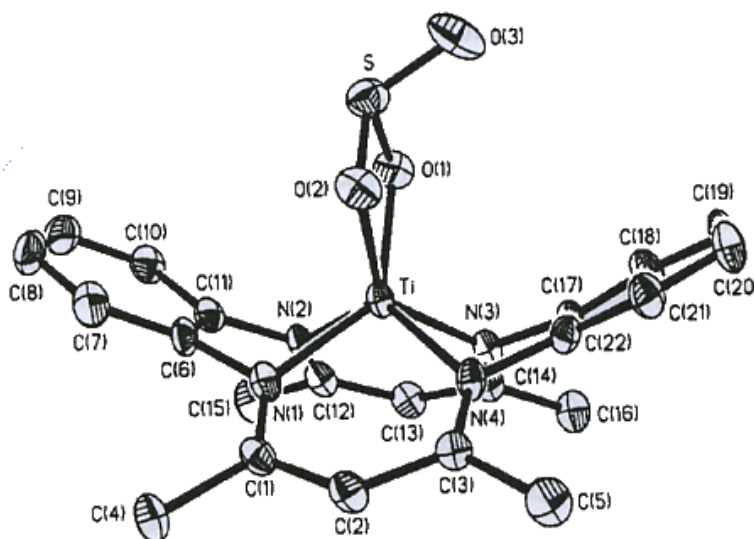
Το SO_2 έχει επίπεδη τριγωνική γεωμετρία με ένα μη δεσμικό ζευγάρι ηλεκτρονίων στο άτομο του θείου (σχήμα 1). Το SO_2 ενώνεται μη αντιστρεπτά μέσω του ατόμου του θείου με μαλακά μέταλλα (π.χ Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ir^+ κ.λ.π.). Μια πολύ ωραία ιδέα για την αντιστρεπτή δέσμευση/αποδέσμευση του SO_2 , θα ήταν η αλληλεπίδρασή του με τους οξο-υποκαταστάτες, όπως π.χ. συμβαίνει με την αντίδραση του SO_2 με την οξο-ένωση του τιτανίου (IV) [$\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tmtaa})$] (όπου tmtaa^{2-} είναι ένας μακροκυκλικός τετραδοντικός υποκαταστάτης με τέσσερα άτομα αζώτου ως δότες) ² (σχήμα 2). Η δομή της ένωσης 2 φαίνεται στο σχήμα 3.



Σχήμα 2. Η αντίδραση του SO_2 με την οξο-ένωση του τιτανίου (IV) [$\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tmtaa})$]

ΣΚΟΠΟΣ – ΣΤΟΧΟΙ

Το SO₂ συμπεριφέρεται ως οξύ και ο οξο-υποκαταστάτης του δίνει ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων, οπότε προκύπτει το προϊόν κυκλοπροσθήκης. Μεταβάλλοντας τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του ατόμων δοτών μεταβάλλουμε ταυτόχρονα τη βασικότητα του οξο-υποκαταστάτη και το βαθμό αλληλεπίδρασής του με το SO₂. Έτσι, όσο αυξάνει η βασικότητα του O²⁻, τόσο πιο ισχυρός θα είναι ο δεσμός O–S στη δομική μονάδα M–O–S.



Σχήμα 3. ORTEP απεικόνιση της δομής της ένωσης **2**, που βρίσκεται στην αντίδραση του σχήματος **2**.

Μία παρόμοια συμπεριφορά μπορεί να έχουν οι οξο-υποκαταστάτες των πολυοξομεταλλικών ενώσεων. Αυτή είναι η κεντρική ιδέα στο να μπορέσουμε να δημιουργήσουμε ανιχνευτές SO₂, όπου το SO₂ θα δεσμεύεται αντιστρεπτά.

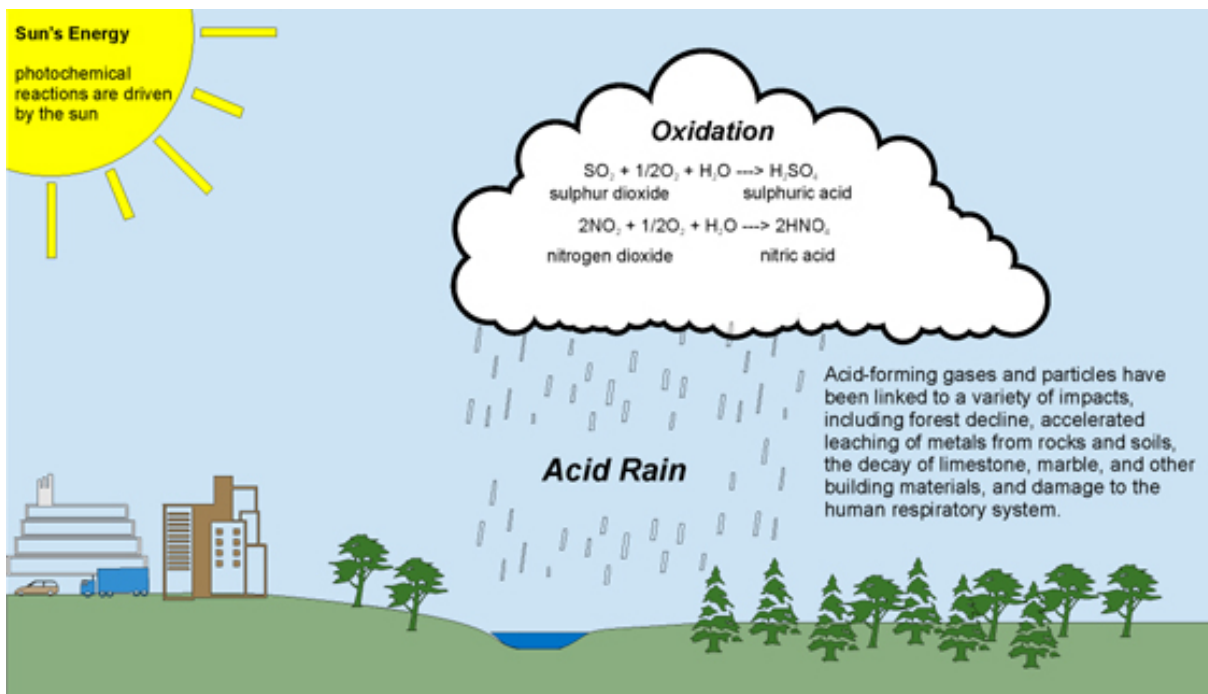
Στην παρούσα διδακτορική διατριβή ασχολούμαστε με την απομόνωση ενώσεων μετάλλων με το θειώδες ανιόν και προσπαθούμε να μελετήσουμε τα δομικά χαρακτηριστικά αυτών και τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Το πυραμδικής γεωμετρίας θειώδες ανιόν παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον στις ενώσεις του με τα μέταλλα μετάπτωσης. Στην παρούσα διατριβή το χρησιμοποιήσαμε σαν υποκαταστάτη και μας οδήγησε σε ένα πλούτο νέων ενώσεων που παρουσιάζουν σημαντικά δομικά χαρακτηριστικά. Η ικανότητα που εμφανίζει το θειώδες ανιόν να σχηματίζει δεσμούς τόσο με τα οξυγόνα του όσο και με το άτομο θείου του, το καθιστούν ένα εξαιρετικό υποκαταστάτη για το σχεδιασμό ενώσεων με καινούργια δομικά χαρακτηριστικά και σημαντικές ιδιότητες. Έτσι εκτός από το να σχεδιάσουμε αισθητήρες διοξειδίου του θείου θα μπορούσαμε να έχουμε διπλό κέρδος από

ΣΚΟΠΟΣ – ΣΤΟΧΟΙ

αυτές τις ενώσεις, δημιουργώντας νέα υλικά. Ειδικά για τις ενώσεις που είναι ανοικτού πλαισίου, οι οποίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για αποθήκευση υδρογόνου. Ακόμη μια σειρά τέτοιων ενώσεων παρουσιάζουν σημαντικές οπτικές ιδιότητες.

Ακόμη, δεδομένου ότι το πολυξομεταλλικό σύστημα V^{IV}/V^V είναι σημαντικό για την κατανόηση της καταλυτικής οξείδωσης του SO_2 από τον καταλύτη " V_2O_5 " μέσω της οποίας γίνεται παραγωγή H_2SO_4 σε βιομηχανική κλίμακα, POMs βαναδίου τα οποία ενσωματώνουν SO_3^{2-} ανιόντα ενδέχεται να μοντελοποιούν ενδιάμεσα προϊόντα της παραπάνω ιδιαίτερα σημαντικής καταλυτικής πορείας, της οποίας ο μηχανισμός δεν έχει διαλευκανθεί και κατανοηθεί πλήρως.

Τέλος, σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι ο σχεδιασμός των ενώσεων γίνεται απουσία οργανικών μορίων, που χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό στην βιβλιογραφία, όπως θα δούμε και στο εισαγωγικό μέρος. Αυτό αναδεικνύει για ακόμη μια φορά την ποικιλομορφία ένταξης του θειώδους ανιόντος ως υποκαταστάτη.



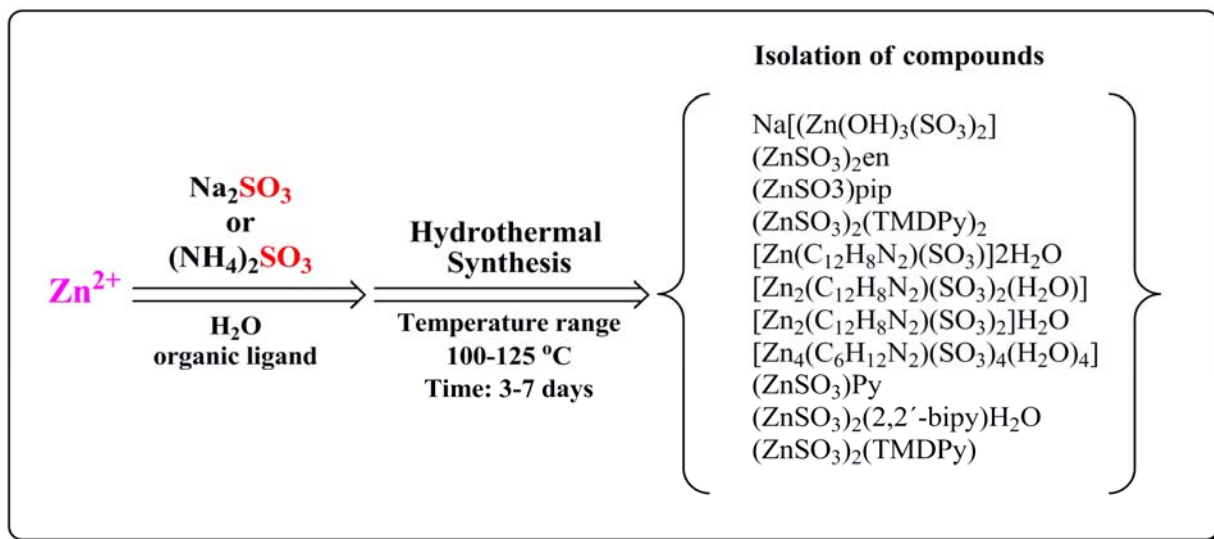
ΕΙΣΑΓΩΓΗ***1. Γενικά χαρακτηριστικά ενώσεων μετάλλων με το θειώδες ανιόν***

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί μεγάλο ενδιαφέρον στην χημεία των μετάλλων μετάπτωσης με το πυραμιδικής γεωμετρίας θειώδες ανιόν. Είναι προφανές ότι το πεδίο αυτό παρουσιάζει σπουδαίο ενδιαφέρον στην ερευνητική κοινότητα εξαιτίας των δομικών καθώς και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν αυτές οι ενώσεις. Συνήθως οι ενώσεις που είχαν αναφερθεί στο παρελθόν³⁻³⁴ ήταν μονοπυρηνικές ενώσεις, όμως πολύ πρόσφατα, όπως θα δούμε και στην συνέχεια, πολλές ενώσεις ανοικτού πλαισίου μετάλλων με το θειώδες ανιόν έκαναν την εμφάνισή τους στην βιβλιογραφία³⁴⁻⁵⁰.

Η σύνθεση των ενώσεων αυτών γίνεται κυρίως με τρεις τρόπους: α) σε ήπιες συνθήκες με χρήση αλάτων των μετάλλων και αλάτων του θειώδους ανιόντος, β) με χρήση υδροθερμικών τεχνικών σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες και γ) με διαβίβαση αέριου SO₂ σε υδατικά διαλύματα των μετάλλων. Εμείς θα αναφερθούμε κυρίως στην περιγραφή των δύο πρώτων μεθόδων σύνθεσης και θα δώσουμε ιδιαίτερη βαρύτητα στην περιγραφή των δομικών χαρακτηριστικών αυτών που παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον, που είναι κυρίως οι τελευταία αναφερόμενες στην βιβλιογραφία ανοικτού πλαισίου ενώσεις⁷⁰⁻⁷⁶. Ακόμη θα αναφέρουμε και κάποιες πολυξομεταλλικές ενώσεις⁵⁴⁻⁵⁵ μετάλλων με το θειώδες ανιόν που παρουσιάζουν ενδιαφέρον

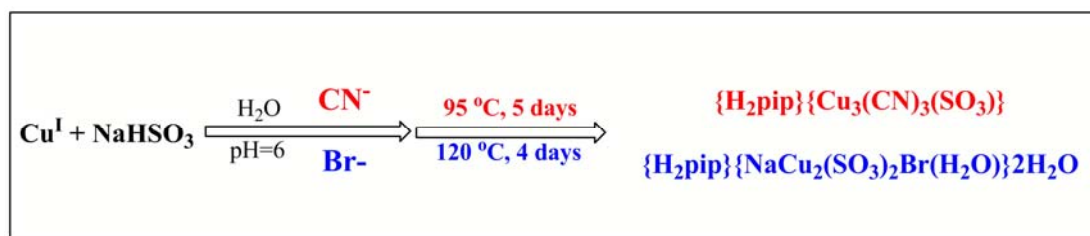
Έτσι αναλυτικά για την απομόνωση των ενώσεων του ψευδαργύρου (1-12)⁷⁰⁻⁷⁶ χρησιμοποιούνται υδροθερμικές τεχνικές. Υδατικά διαλύματα τα οποία περιέχουν το Zn²⁺, χρησιμοποιώντας ως πηγές ψευδαργύρου άλατα αυτού (όπως ZnCO₃, ZnCl₂, κ.α.), Na₂SO₃ ή (NH₄)₂SO₃, ως πηγές θειωδών καθώς και κάποιους οργανικούς υποκαταστάτες (όπως πιπεραζίνη, αιθυλενοδιαμίνη, τριμεθυλενοπυριδίνη) θερμαίνονται σε θερμοκρασίες της κλίμακας 100-125°C σε κλειστά δοχεία (Teflon stainless, PTEE) για τρεις έως επτά ημέρες (σχήμα 1).

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 4. Πορείες σύνθεσης των ενώσεων 1-12.

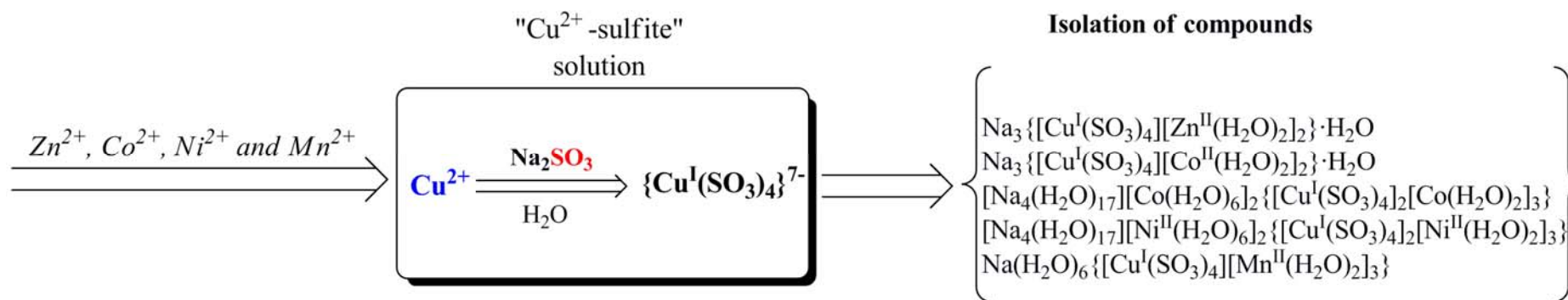
Επίσης υδροθερμικές τεχνικές χρησιμοποιούνται για την απομόνωση των ενώσεων **18** και **19**⁷⁰⁻⁷⁶. Στη περίπτωση αυτή τα υδατικά διαλύματα τα οποία περιέχουν Cu^I, χρησιμοποιώντας ως πηγές χαλκού(I) άλατα αυτού (όπως CuCN, CuBr) και NaHSO₃ (το pH των διαλυμάτων είναι περίπου 6), θερμαίνονται σε θερμοκρασίες της κλίμακας 95-120 °C σε κλειστά δοχεία (PTEE) για τέσσερις με πέντε ημέρες (σχήμα 2).



Σχήμα 5. Πορεία σύνθεσης των ενώσεων **18** και **19**.

Η απομόνωση των ενώσεων **13-17**⁷⁰⁻⁷⁶ πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες. Στη περίπτωση αυτή σε ένα υδατικό διάλυμα το οποίο περιέχει Cu^{II}, χρησιμοποιώντας ως πηγές άλατα αυτού [(Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O)] και Na₂SO₃ προστίθενται υδατικά διαλύματα τα οποία περιέχουν το μεταλλοϊόν M²⁺ (όπου M= Zn, Co, Ni και Mn) {Διάλυμα A}. Στο {Διάλυμα A} πιθανώς σχηματίζεται το ανιόν {Cu^I(SO₃)₄}⁷⁻ όπως αποδεικνύεται από τις δομές που απομονώνονται κατά τη σύνθεση (σχήμα 3).

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

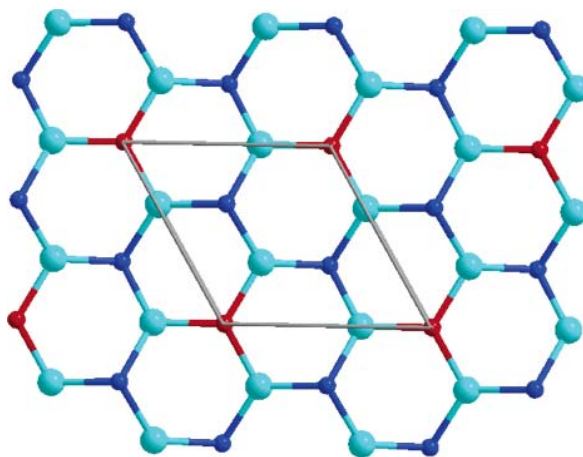


Σχήμα 6: Πορεία σύνθεσης των ενώσεων 13-17

2. Δομικά χαρακτηριστικά των ενώσεων

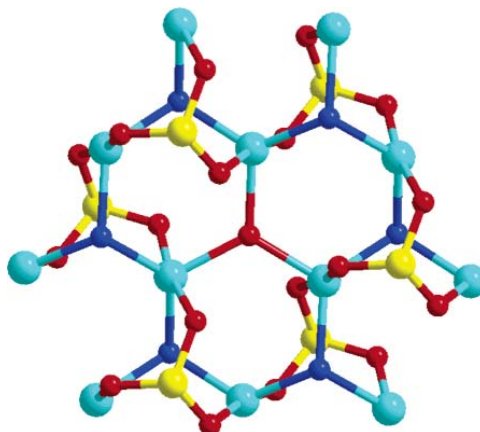
Na[(Zn(OH)₃(SO₃)₂)] (1)

Πρόκειται για μια ένωση με ασυνήθιστα δομικά χαρακτηριστικά. Κάθε άτομο μετάλλου συνδέεται με 5 άτομα οξυγόνου, τα 3 άτομα οξυγόνου είναι από το θειώδες ανιόν (SO₃²⁻), από τρία διαφορετικά ιόντα. Το τέταρτο και πέμπτο οξυγόνο είναι από δύο υδροξύλια. Τα ιόντα Zn²⁺ σχηματίζουν ένα τρίγωνο και ενώνονται με ένα μ₃-OH. Στο χώρο σχηματίζεται ένα 2 D επίπεδο στο οποίο όλα τα άτομα Zn ενώνονται με τα ιόντα OH (εικόνα 1). Το θειώδες ιόν είναι μ₃ γεφυρωμένο και ενώνεται και με τα τρία άτομα Zn, πάνω και κάτω από το επίπεδο που αυτά σχηματίζουν εναλλάξ ανά τριάδα ατόμων Zn (εικόνα 2). Το ιόν του νατρίου είναι το έχει οκταεδρική γεωμετρία που στις κορυφές του έχει οξυγόνα από τα θειώδη του πλέγματος που σχηματίζεται στην ένωση **1** με την απόσταση Na...O να είναι 2,45 Å και της O...H να είναι 0,87 Å (εικόνα 3).

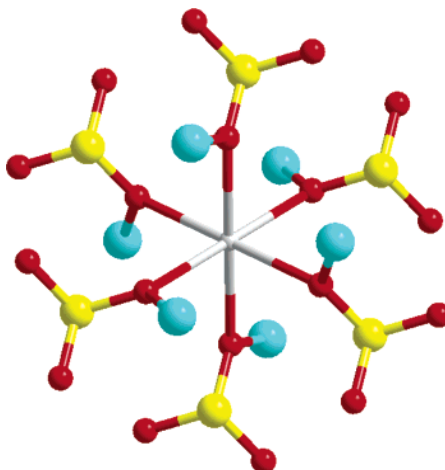


Εικόνα 1 . Το 2D επίπεδο που σχηματίζουν τα άτομα Zn καθώς ενώνονται με το οξυγόνο του υδροξυλίου. (Κυανό: Zn, κόκκινοι και μπλε: οξυγόνο από υδροξύλιο)

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Εικόνα 2 . Τρόπος ένταξης των θειωδών ανιόντων και η διαμόρφωση των ατόμων Zn στο επίπεδο που σχηματίζουν. (Κυανό: Zn, Κίτρινο: S, κόκκινο: O από θειώδη ,και μπλε: οξυγόνο από υδροξύλιο)

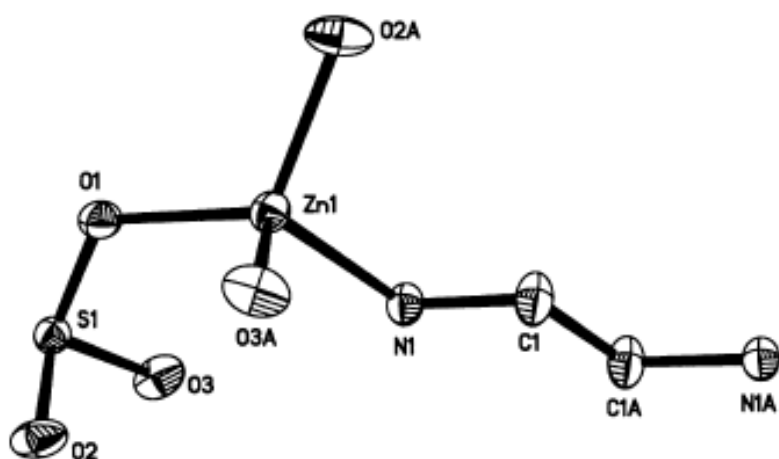


Εικόνα 3 . Οκταεδρική γεωμετρία του κατιόντος Na^+ στην ένωση **1** (Κυανό: Zn, Κίτρινο: S, κόκκινο: O και γκρι: Na)

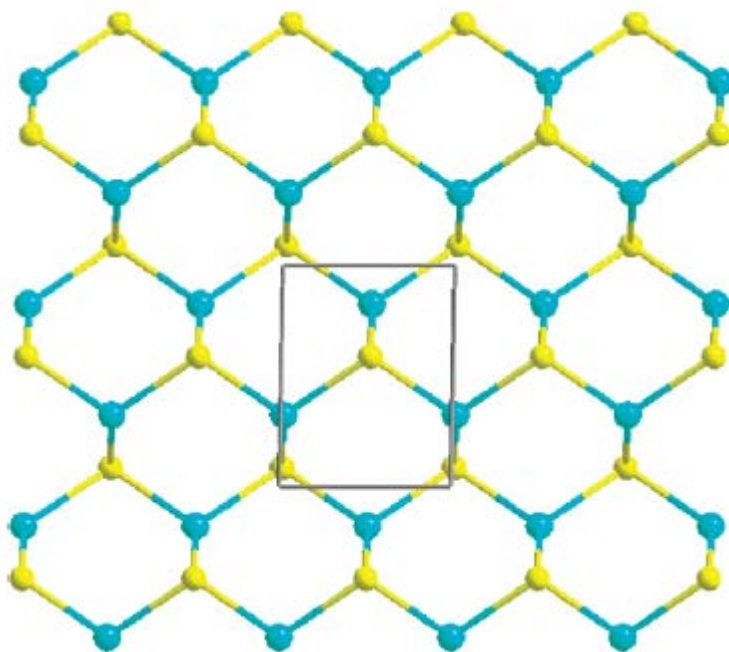
(ZnSO₃)₂en (2)

Κάθε άτομο ψευδαργύρου ενώνεται με τρία άτομα οξυγόνου από τις αντίστοιχες ομάδες των θειωδών ανιόντων και επιπλέον συνδέεται με ένα άτομο αζώτου από το μόριο της αιθυλενοδιαμίνης (εικόνα 4). Το θειώδες ανιόν γεφυρώνεται με ένα τύπο γέφυρας μ_3 ενώ το μόριο της αιθυλενοδιαμίνης γεφυρώνεται με μ_2 τύπο γέφυρας. Η συναρμογή των θειωδών ανιόντων στα ιόντα Zn^{2+} οδηγεί στον σχηματισμό ενός επιπέδου κατά τον άξονα *b* όπως φαίνεται στην εικόνα (5). Η συναρμογή των μορίων αιθυλενοδιαμίνης στα ιόντα Zn^{2+} οδηγεί στον σχηματισμό μιας τρισδιάστατης ανοικτού πλαισίου δομής στο χώρο κατά των άξονα *c* (εικόνα 6).

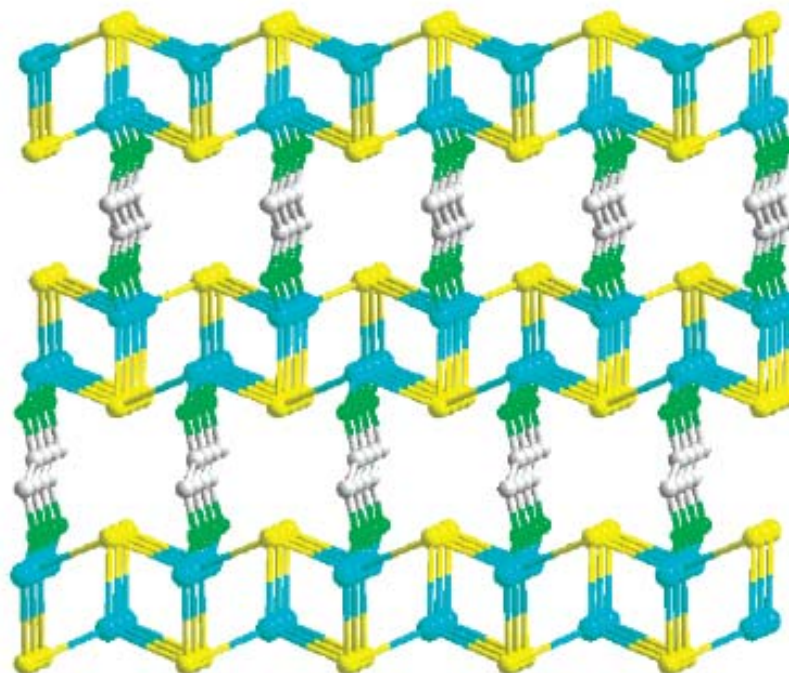
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Εικόνα 4. Η ασύμμετρη κυψελίδα της δομής της ένωσης 2.



Εικόνα 5. (Κυανό: Zn, Κίτρινο: S, τα οξυγόνα παραλείπονται για μεγαλύτερη ευκρίνεια)

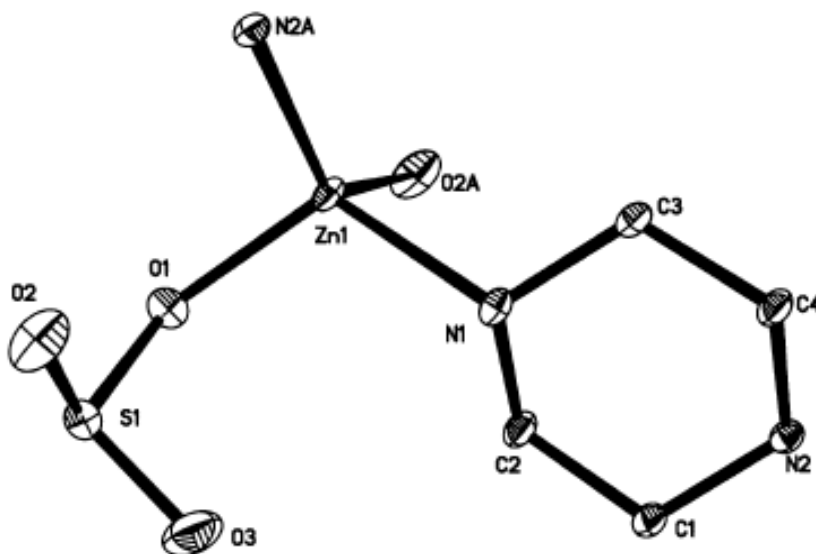


Εικόνα 6. (Κυανό: Zn, Κίτρινο: S, Γκρι: C και Πράσινο: N, τα οξυγόνα παραλείπονται για μεγαλύτερη ευκρίνεια)

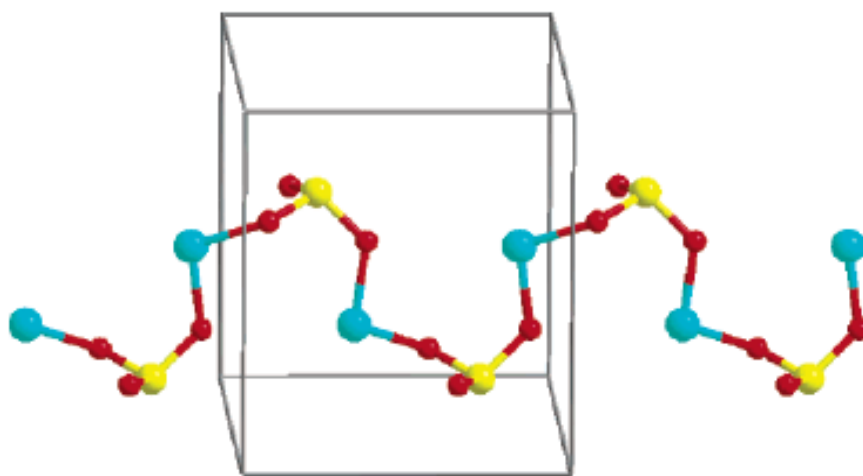
(ZnSO₃)pip (3)

Κάθε άτομο ψευδαργύρου ενώνεται με δύο άτομα οξυγόνου από δύο θειώδη ανιόντα, ένα άτομο αζώτου από το μόριο της πιπεραζίνης και ένα άλλο άτομο αζώτου από το αμμώνιο (εικόνα 7). Στην ένωση **3** τα ιόντα Zn^{2+} και τα θειώδη ανιόντα σχηματίζουν μια αλυσίδα κατά μήκος του άξονα *a* (εικόνα 8). Όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα τα θειώδη ανιόντα δρουν σαν μ_2 γέφυρες και ενώνουν τα ιόντα Zn^{2+} . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα άτομα Zn να έχουν δύο θέσεις ένταξης ελεύθερες να ενωθούν με τα οργανικά μόρια. Αυτό οδηγεί στον σχηματισμό μιας τρισδιάστατης δομής κατά τον άξονα *b* (εικόνα 9).

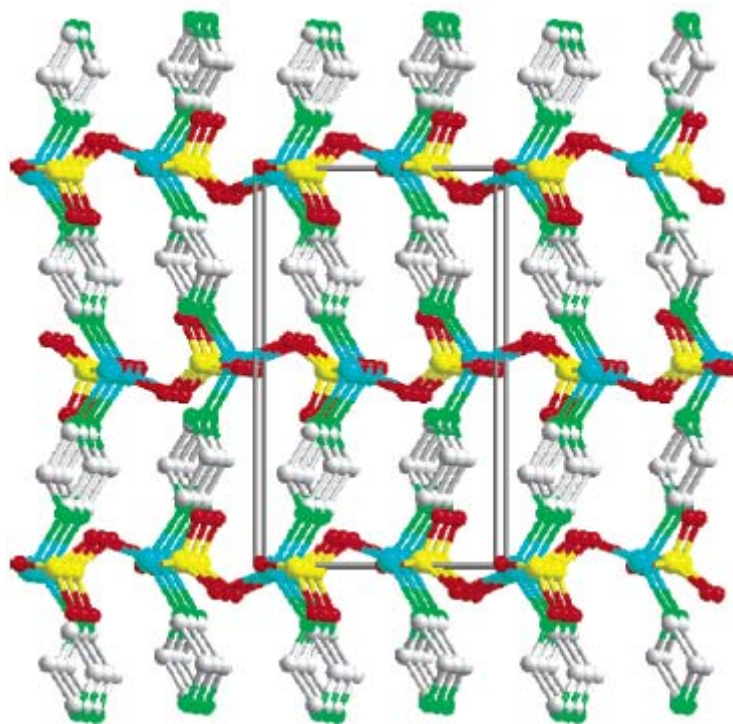
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Εικόνα 7. Η ασύμμετρη κυψελίδα της δομής της ένωσης 3.



Εικόνα 8. (Κυανό: Zn, Κίτρινο: S, Κόκκινο: O)

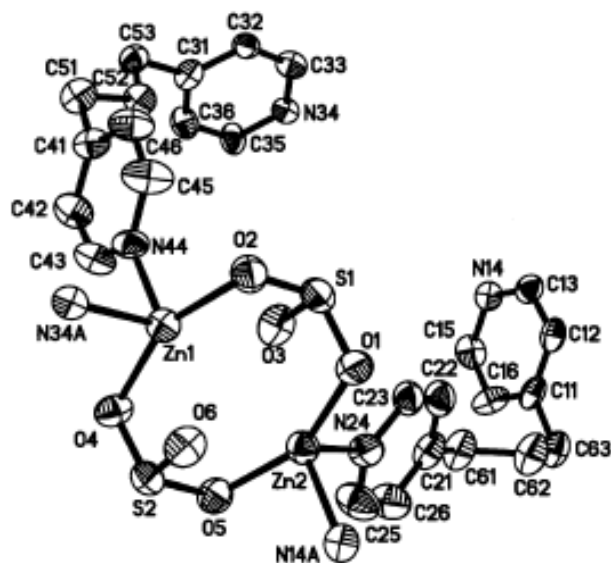


Εικόνα 9. Η 3D δομή της ένωσης **3** κατά των άξονα *b*. (Κυανό: Zn, Κίτρινο: S, Γκρι: C και Πράσινο: N)

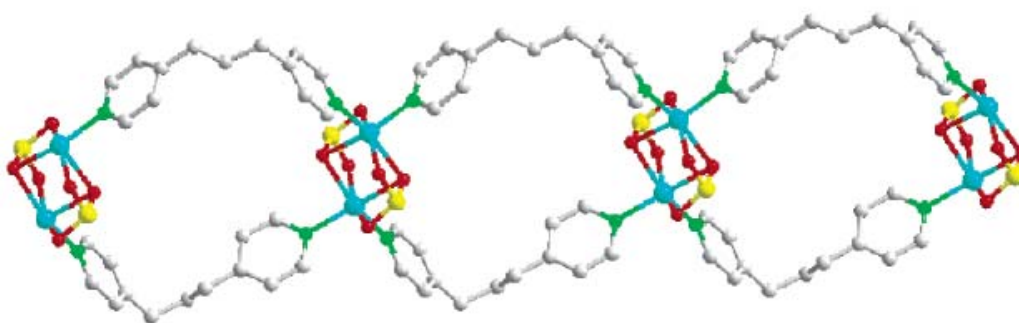
(ZnSO₃)₂(TMDPy)₂ (4)

Κάθε άτομο ψευδαργύρου συνδέεται με δύο άτομα αζώτου και με τα δύο να προέρχονται από το μόριο της τριμεθυλενοδιπυπεριδίνης. Επιπλέον ενώνεται με δύο άτομα οξυγόνου από δύο διαφορετικά μόρια θειωδών ανιόντων τα οποία παρουσιάζουν ένα τύπο γέφυρας μ_2 (εικόνα 10). Στο χώρο σχηματίζεται μια αλυσίδα η οποία εκτείνεται κατά μήκος του (110) άξονα, όπως φαίνεται στην εικόνα 11 .

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Εικόνα 10. Η ασύμμετρη κυψελίδα της δομής της ένωσης 4.



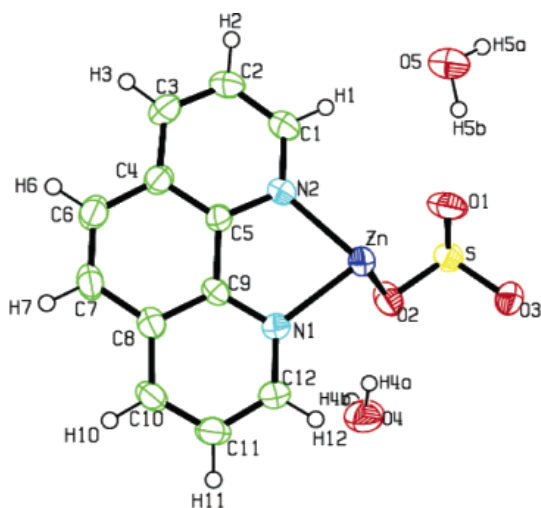
Εικόνα 11. (Κυανό: Zn, Κίτρινο: S, Κόκκινο: O, Γκρι: C και Πράσινο: N)

[Zn(C₁₂H₈N₂)(SO₃)]·2H₂O (5)

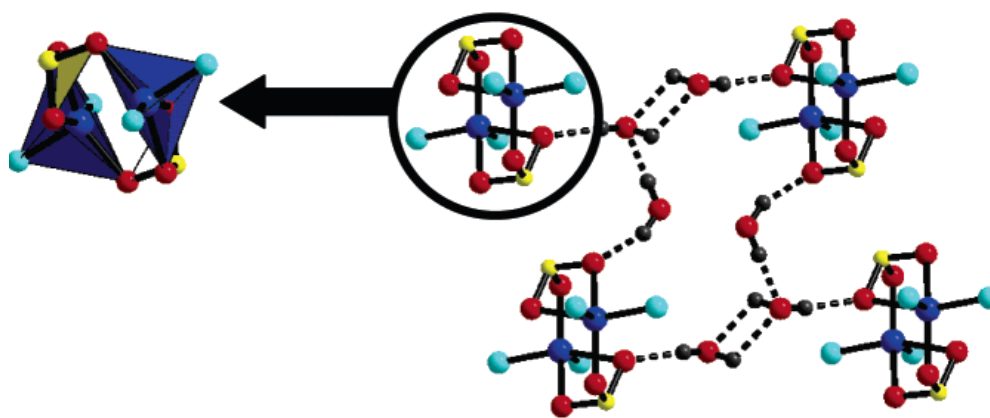
Πρόκειται για μια 0 D ένωση, με την ασύμμετρη ομάδα να περιέχει 21 άτομα και συγκεκριμένα ένα ιόν ψευδαργύρου, ένα θειώδες ανιόν, μια ομάδα φαιναθρολίνης και τα δύο κρυσταλλικά μόρια νερού (εικόνα 12). Το κάθε άτομο ψευδαργύρου ενώνεται με ένα μόριο θειώδους και ένα μόριο 1,10-phenanthroline. Υπάρχουν και δύο κρυσταλλικά μόρια νερού. Το κάθε μόριο θειώδους είναι μ_3 -γεφυρωμένο με το ιόν ψευδαργύρου να είναι πενταενταγμένος με τα τρία άτομα οξυγόνου από το θειώδες ανιόν και με τα δύο άτομα αζώτου από την 1,10-φαιναθρολίνη. Τα μήκη δεσμών Zn-O και Zn-N είναι παρόμοια και της τάξης των 2,028(3)-2,265(3) Å. Το πολύεδρο ZnO₃N₂ μοιράζεται μια άκρη και μια γωνία με δύο διαφορετικά θειώδη ανιόντα σχηματίζοντας τις Zn₂S₂O₆N₄ μονάδες (εικόνα 13) που

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με μόρια νερού κατά μήκος των αξόνων b και c με O–O αποστάσεις της κλίμακας 2,765(6)-2,867(7) Å. Οι μοριακές δομές «πακετάρονται» κατά μήκος του άξονα a με π - π αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μόρια της φαιναθρολίνης (εικόνα14). Η μικρότερη C–C απόσταση είναι 3,433(3) Å.

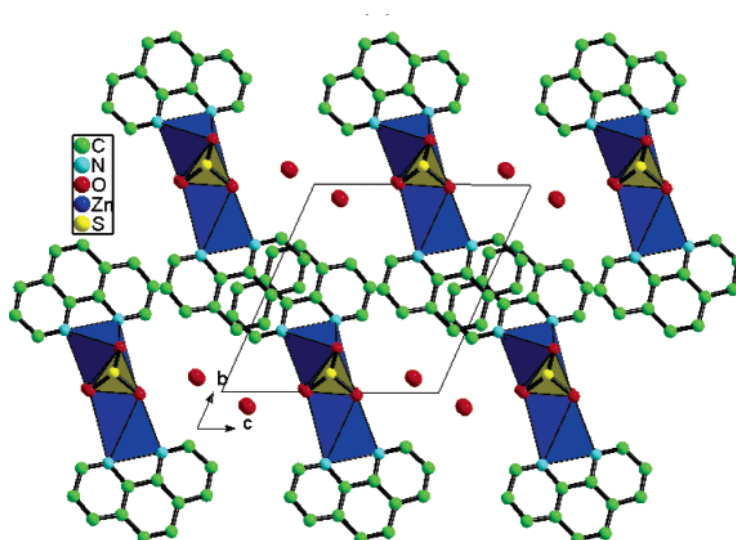


Εικόνα 12. ORTEP εικόνα της δομής της ένωσης **5**.



Εικόνα 13. Τα $Zn_2S_2O_6N_4$ πολύεδρα και το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου της ένωσης **5**

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



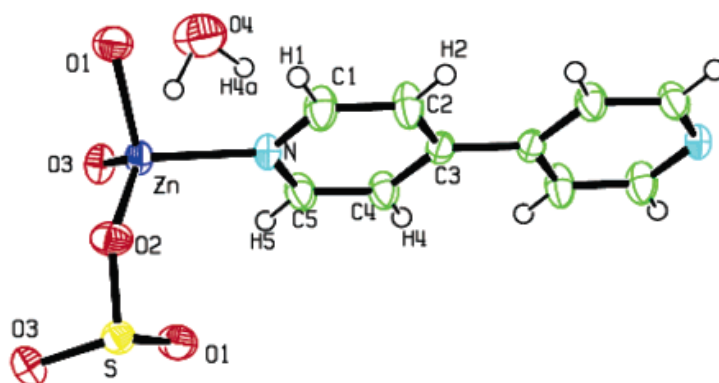
Εικόνα 14. Το «πακετάρισμα» της ένωσης 5 κατά τον άξονα *a*.



Η ένωση 6 είναι μια μιας διαστάσεως ένωση και στην ασύμμετρη κυψελίδα περιέχει δυο κρυσταλλογραφικά ιόντα Zn^{2+} , δύο θειώδη ανιόντα, ένα μόριο φαιναθρολίνης και ένα μόριο νερού (εικόνα 15). Το ιόν Zn1 έχει ένα τετραεδρικό τρόπο ένταξης με τα οξυγόνα από το θειώδες ανιόν ενώ το ιόν Zn2 είναι πεντα-ενταγμένο με τα οξυγόνα από το θειώδες ανιόν, δύο άζωτα από το μόριο της φαιναθρολίνης και τα δύο μόρια νερού. Τα μήκη δεσμών Zn-O και Zn-N είναι παρόμοια και της τάξης περίπου των 1,953(3)-2,156(3) Å. Το τετράεδρο Zn1O_4 και το πολύεδρο $\text{Zn2O}_3\text{N}_2$ μοιράζονται ένα άτομο οξυγόνου από το θειώδες ανιόν και συνδέονται με δύο από τα θειώδη ανιόντα σχηματίζοντας δομές $\text{Zn}_2\text{S}_2\text{O}_9\text{N}_2$, οι οποίες κατά μήκος του άξονα *a* διαμορφώνουν μια μονοδιάστατη αλυσίδα (εικόνα 16). Οι αλυσίδες συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια νερού κατά μήκος του άξονα *b* σχηματίζοντας ένα δισδιάστατο επίπεδο κατά μήκος του *a* άξονα επιτρέποντας τις π-π αλληλεπιδράσεις (με μικρότερη C-C απόσταση να είναι 3,468(3) Å) ανάμεσα στα μόρια της φαιναθρολίνης (εικόνα 17). Υπάρχει επίσης ένας δεσμός υδρογόνου ανάμεσα σε μόρια νερού και σε άτομα οξυγόνου από τα θειώδη ανιόντα στην ίδια αλυσίδα ή στην παρακείμενη αλυσίδα. Οι αποστάσεις είναι της κλίμακας 2,750(4)-2,881(4) Å.

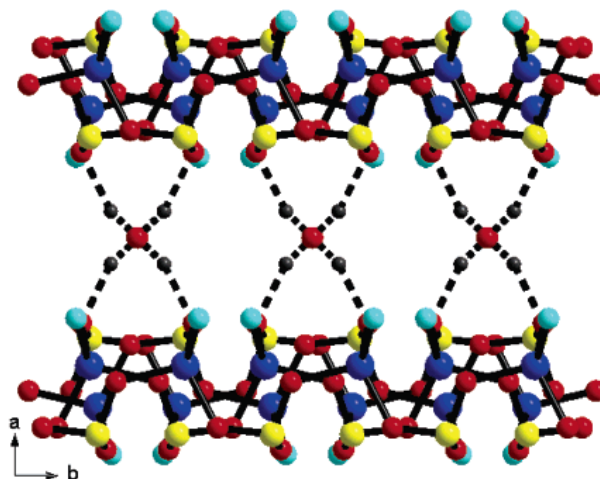
[Zn₂(C₁₂H₈N₂)(SO₃)₂·H₂O (7)

Η ένωση **7** είναι μια δυο διαστάσεων ένωση και στην ασύμμετρη κυψελίδα περιέχει ένα ιόν ψευδαργύρου, ένα θειώδες ανιόν, μισό μόριο 4,4'-διπυριδίνης και μισό μόριο νερού (εικόνα 18). Το κάθε μεταλλικό ιόν ενώνεται με τρία άτομα οξυγόνου διαφορετικού θειώδους ιόντος και με ένα άτομο αζώτου της 4,4'-διπυριδίνης. Το θειώδες ιόν είναι μ_3 -γεφυρωμένο. Ένα μόριο νερού είναι ενταγμένο στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης. Το άτομο του ψευδαργύρου που καταλαμβάνει κρυσταλλογραφικά την 8f θέση εμφανίζει ένα τετραεδρική γεωμετρία με τρία άτομα οξυγόνου από το θειώδες ανιόν και με ένα άτομο αζώτου από το μόριο της 4,4'-διπυριδίνης. Τα μήκη δεσμών Zn–O και Zn–N είναι της τάξης των 1,940(2)-2,037(2) Å. Κάθε τετράεδρο ZnO₃N συνδέεται με τρία διαφορετικά θειώδη ανιόντα σχηματίζοντας μια μονοδιάστατη σκάλα κατά μήκος του άξονα *b*. Οι σκάλες ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια νερού με O–O απόσταση 2,956(4) Å κατά μήκος του άξονα *a* σχηματίζοντας ένα δυο διαστάσεων πλέγμα, το οποίο υποστηρίζεται με δεσμούς υδρογόνου (εικόνα 19). Αυτά τα επίπεδα ενώνονται διαγωνίως με τα μόρια της 4,4'-διπυριδίνης κατά *ac* επίπεδο σχηματίζοντας την δύο διαστάσεων δομή της ένωσης **7** στο χώρο (εικόνα 20).

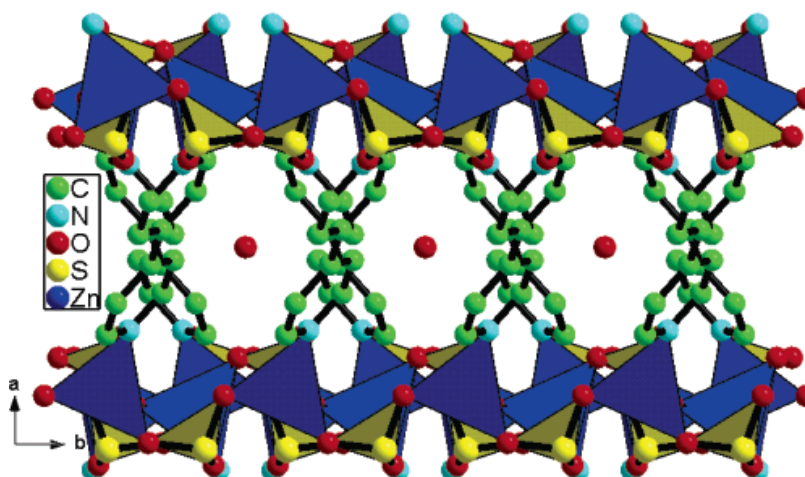


Εικόνα 18. ORTEP εικόνα της δομής της ένωσης **7**

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Εικόνα 19. Αναπαράσταση με δεσμούς και μπάλες του δύο διαστάσεων πλέγματος που σχηματίζεται από τους δεσμούς υδρογόνου της ένωσης 7.



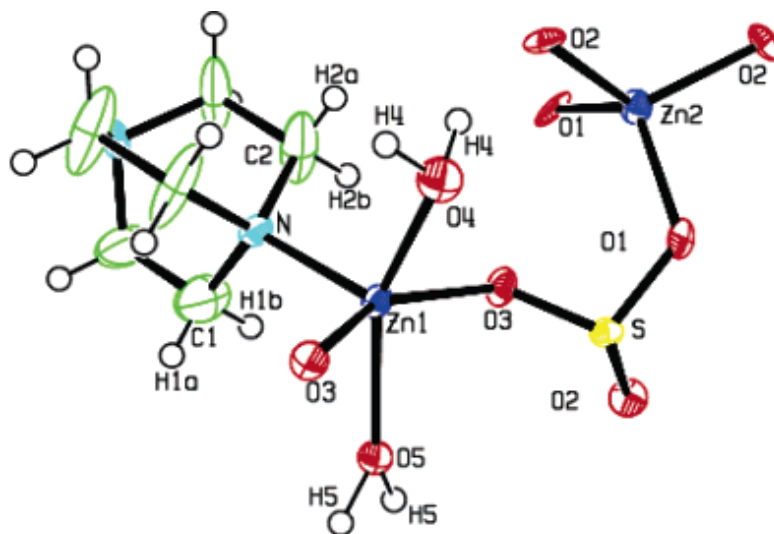
Εικόνα 20. Το «πακετάρισμα» της ένωσης 7 κατά τον άξονα *c*.



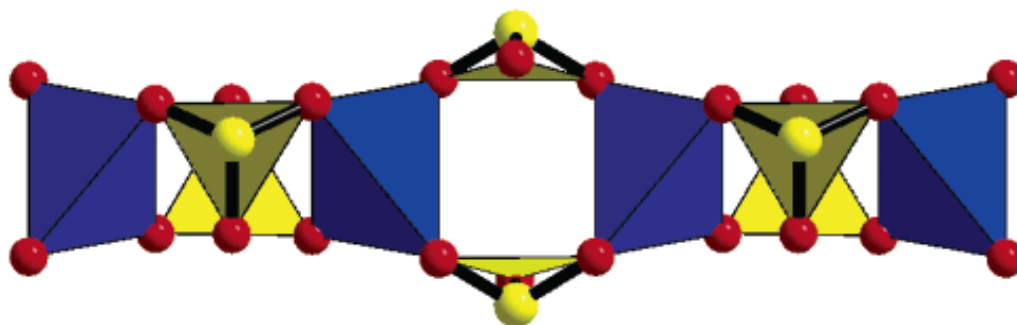
Η ένωση **8** είναι μια τριών διαστάσεων ένωση και στην ασύμμετρη κυψελίδα περιέχει δύο ιόντα ψευδαργύρου με μισή occupancy, ένα θειώδες ανιόν, $\frac{1}{4}$ από το μόριο DABCO και ένα μόριο νερού (εικόνα 21). Κάθε μεταλλικό ιόν ψευδαργύρου ενώνεται με δυο άτομα οξυγόνου από τα θειώδη ανιόντα, με δυο άτομα οξυγόνου από τα μόρια νερού και με ένα άτομο αζώτου από το DABCO. Σπουδαίο ρόλο παίζουν οι δεσμοί υδρογόνου που δημιουργούνται από τα μόρια νερού και τα άτομα οξυγόνου του θειώδους ιόντος. Το άτομο

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

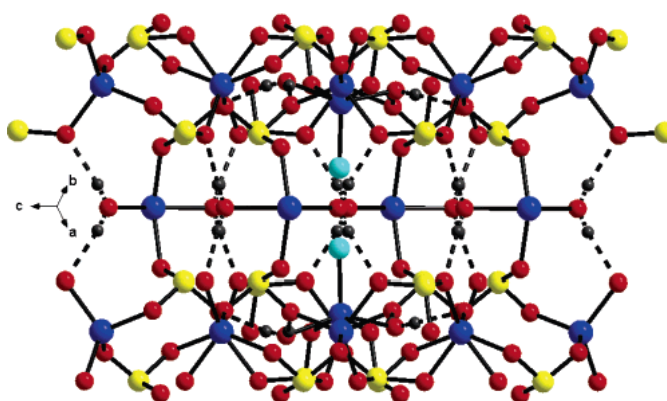
του Zn1 είναι πεντα-ενταγμένο με ένα άτομο οξυγόνου από το θειώδες ανιόν, δύο οξυγόνα από μόρια νερού και ένα άτομο αζώτου. Το άτομο του Zn2 είναι τετραεδρικής γεωμετρίας και εντάσσεται με δύο άτομα οξυγόνου από το θειώδες ανιόν. Τα μήκη δεσμών Zn-O και Zn-N είναι της τάξης των 1,969(7)-2,11(1) Å. Κάθε τετράεδρο Zn₂O₄ μοιράζεται τις γωνίες του με τέσσερα διαφορετικά θειώδη ανιόντα σχηματίζοντας μια μιας διάστασης «σκάλα» κατά μήκος του άξονα *c* (εικόνα 22). Οι «σκάλες» συνδέονται μέσω του πολυέδρου Z₁O₄N μοιραζόμενο τις δύο γωνίες κατά μήκος του επιπέδου *ab* καθώς επίσης και κατά μήκος της διαγωνίου του επιπέδου *ab* δημιουργώντας ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Το τρισδιάστατο πλέγμα σταθεροποιείται από δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στα ενταγμένα μόρια νερού και στα άτομα οξυγόνου από το θειώδες ανιόν με αποστάσεις O–O της τάξεως 2,679(9)-2,715(8) Å προς στις τρεις διαστάσεις (εικόνα 23). Το μόριο DABCO έχει διπλό ρόλο να συμπληρώσει τις θέσεις ένταξης του Zn1 καθώς και να βοηθήσει στην διευθέτηση της τριών διαστάσεων στο χώρο ένωσης (εικόνα 24).



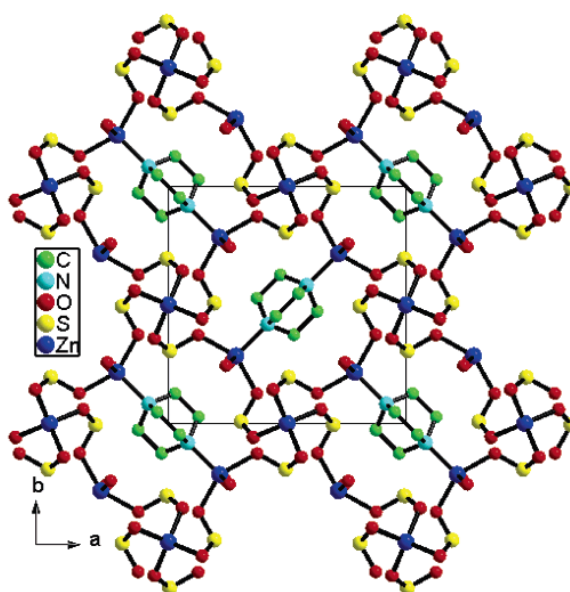
Εικόνα 21. ORTEP εικόνα της δομής της ένωσης **8**



Εικόνα 22. Πολυεδρική απεικόνιση της αλυσίδας της ένωσης **8**.



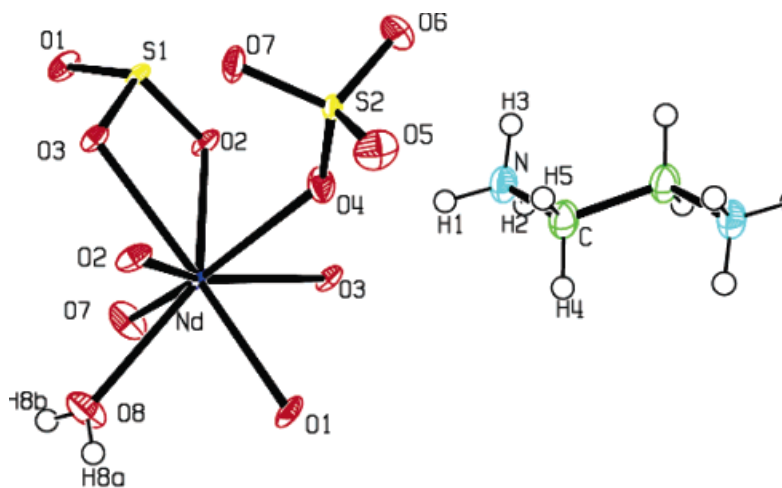
Εικόνα 23. Η αναπαράσταση με δεσμούς και μπάλες του τριών διαστάσεων πλέγματος που σχηματίζεται από τους δεσμούς υδρογόνου της ένωσης **8**.



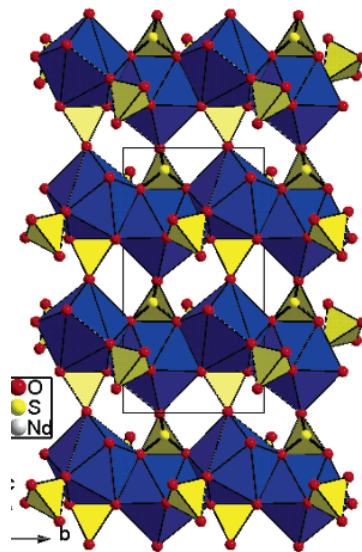
Εικόνα 24. Το τριών διαστάσεων «πακετάρισμα» της ένωσης **8** κατά τον άξονα *c*.

$[C_2H_{10}N_2][Nd(SO_3)(SO_4)(H_2O)]_2$ (9)

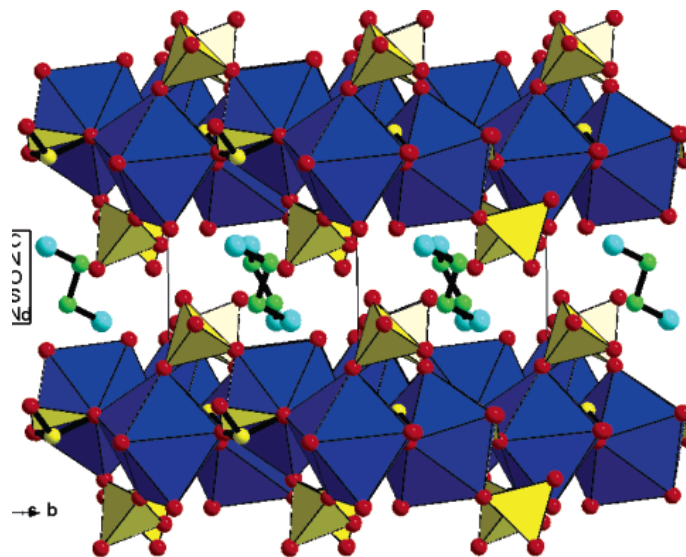
Είναι μια ανοιχτού πλαισίου δύο διαστάσεων ένωση. Η ασύμμετρη κυψελίδα περιέχει ένα ιόν Nd^{3+} , ένα θειώδες ανιόν, ένα θειικό ανιόν, μισό μόριο αιθυλενοδιαμίνης και ένα μόριο νερού (εικόνα 25). Το ιόν Nd^{3+} είναι οκτα-ενταγμένο με τρία οξυγόνα από το θειώδες ανιόν, δύο οξυγόνα από το θειικό ανιόν, και ένα μόριο νερού. Οι αποστάσεις του δεσμού Nd-O είναι της τάξης των 2,367(3)-2,544(2) Å. Κάθε πολύεδρο NdO_8 μοιράζεται την κορυφή του με ένα παρακείμενο πολύεδρο NdO_8 μέσω δύο διαφορετικών θειωδών ανιόντων σχηματίζοντας μια μιας διάστασης ελικοειδή αλυσίδα κατά μήκος του άξονα *b* (εικόνα 26). Αυτές οι ελικοειδείς αλυσίδες συνδέονται μέσω των θειωδών ανιόντων σχηματίζοντας επίπεδα δύο διαστάσεων κατά μήκος του άξονα *c*. Το θειικό ανιόν γεφυρώνει δύο παρακείμενα πολύεδρα NdO_8 μέσω των O4 και O7 που βρίσκονται στην άκρη της άλλης πλευράς της ελικοειδής αλυσίδας. Αυτή η διευθέτηση στο χώρο οδηγεί σε μια δύο διαστάσεων δομή ανιονικών επιπέδων $[Nd(SO_3)(SO_4)(H_2O)]^-$ (εικόνα 27) τα οποία βρίσκονται το ένα πάνω στο άλλο κατά μήκος του άξονα *a* διαχωριζόμενα από πρωτονιομένα μόρια αιθυλενοδιαμίνης.



Εικόνα 25. ORTEP εικόνα της δομής της ένωσης 9



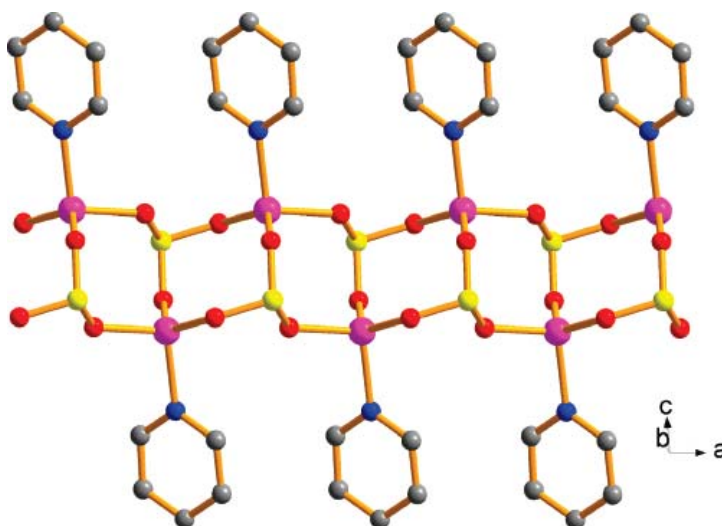
Εικόνα 26. Πολυεδρική αναπαράσταση του ανιονικού επιπέδου $[\text{Nd}(\text{SO}_3)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]^-$ κατά μήκος το άξονα c της ένωσης **9**.



Εικόνα 27. Το δύο διαστάσεων «πακετάρισμα» της ένωσης **9** κατά μήκος του άξονα c .

(ZnSO₃)Py (10)

Το άτομο του Zn²⁺ και το ιόν SO₃²⁻ δημιουργούν αρχικά μια διπλή αλυσίδα κατά μήκος του άξονα *c*. Όλα τα άτομα Zn²⁺, ανήκουν σε δομή διπλής αλυσίδας και είναι ενταγμένα με τρία άτομα οξυγόνου από τρία διαφορετικά SO₃²⁻, τα οποία το καθένα τους ενώνεται με τρία άτομα Zn²⁺. Έτσι στη δομή τα Zn²⁺ και SO₃²⁻ δημιουργούν τρεις δεσμούς το καθένα (εικόνα 28). Οι αποστάσεις μεταξύ των παρακείμενων κέντρων των ιόντων ψευδαργύρου είναι 3,832(1), 4,001(1) και 4,940(1) Å. Κάθε υποκαταστάτης πυριδίνης δεσμεύεται με το Zn²⁺ μέσω του αζώτου συμπληρώνοντας την τετραεδρική γεωμετρία των ιόντων Zn²⁺ ($d_{Zn-N}=2.055(6)$ Å). Έτσι αυτή η διπλή αλυσίδα με δύο άτομα ψευδαργύρου και δύο άτομα θείου σχηματίζουν ένα «τετραμελές δακτύλιο».



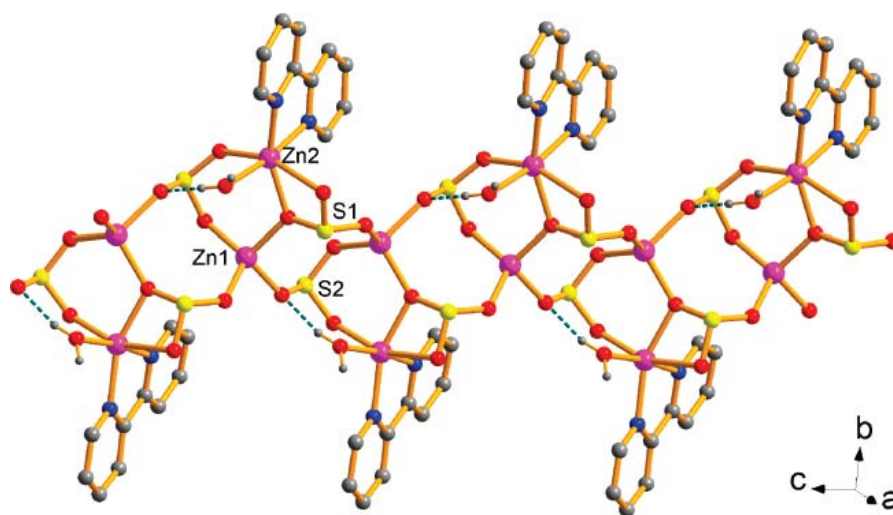
Εικόνα 28: Η αλυσίδα που σχηματίζουν τα ιόντα Zn²⁺ με τα ανιόντα SO₃²⁻ στην ένωση **10** (μωβ: Zn, κίτρινο: θείο, κόκκινο: οξυγόνο, μπλε: άζωτο, γκρι: άνθρακας)

(ZnSO₃)₂(2,2'-bipy)H₂O (11)

Στην ένωση όπως και στην προηγούμενη τα άτομα του Zn²⁺ γεφυρώνονται με SO₃²⁻ ιόντα για να σχηματίσουν διπλή αλυσίδα κατά μήκος του άξονα *c*. Ωστόσο η δομή στο χώρο των δύο ενώσεων είναι τελείως διαφορετική. Τα δύο ανεξάρτητα άτομα Zn²⁺ έχουν διαφορετική γεωμετρία ένταξης. Ο Zn1 είναι ενταγμένος με τέσσερα άτομα οξυγόνου από τέσσερα διαφορετικά θειώδη ανιόντα, ενώ το άτομο του Zn2 έχει οκταεδρική γεωμετρία με τρεις δεσμούς από δύο διαφορετικά SO₃²⁻, ένα άτομο οξυγόνου από το μόριο του νερού και

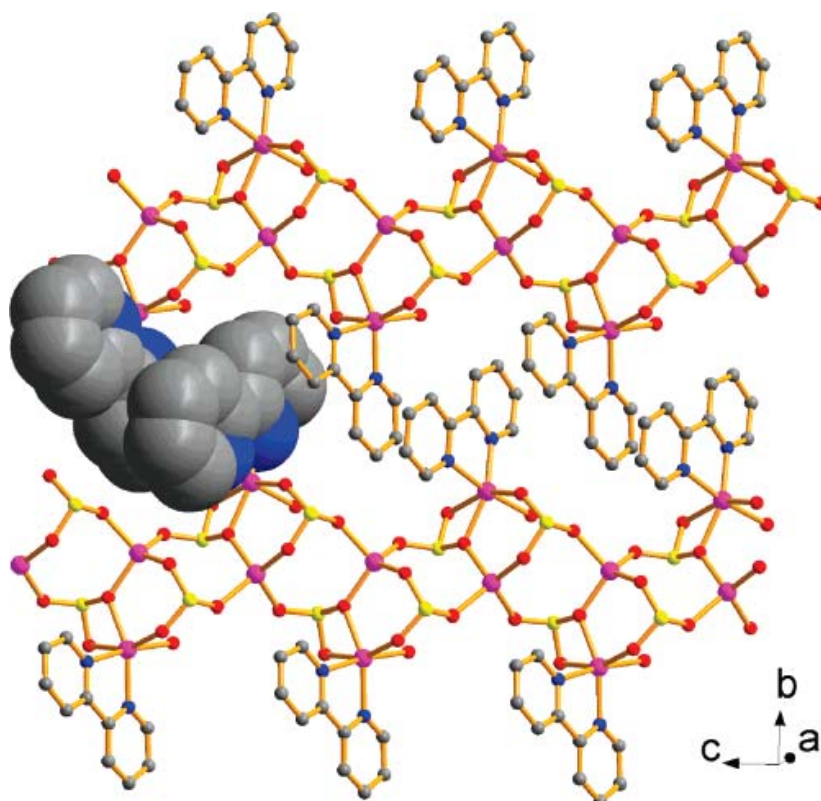
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

δύο άτομα αζώτου από το μόριο 2,2'-διπυριδίνης (εικόνα 29). Αξίζει να σημειωθεί πως τα δύο άτομα ψευδαργύρου μοιράζονται ένα οξυγόνο από το θειώδες ανιόν. Οι υποκαταστάτες της 2,2'-διπυριδίνης, δεσμεύονται χηλικά στο άτομο του Zn2 και βρίσκονται στις δύο πλευρές της διπλής αλυσίδας με τα μοριακά επίπεδα να είναι παράλληλα το ένα στο άλλο. Κατά μήκος της ίδιας πλευράς η απόσταση μεταξύ των δύο παρακείμενων μορίων 2,2'-διπυριδίνης είναι 8,513 Å. Το κενό είναι τόσο μεγάλο που ο υποκαταστάτης από την παρακείμενη αλυσίδα συμπληρώνει το κενό αυτό (εικόνα 30). Ασθενείς π-π αλληλεπιδράσεις εντοπίζονται μεταξύ των δύο δακτυλίων της 2,2'-διπυριδίνης με την απόσταση του ενός κέντρου από το άλλο να είναι 3,638 Å. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις συντελούν στο σχηματισμό ενός επιπέδου παράλληλο με το επίπεδο *bc*. Τα δύο παρακείμενα επίπεδα συνδέονται μέσω ενός δικτύου δεσμών υδρογόνου και ισχυρών van der waals αλληλεπιδράσεων σχηματίζοντας την τριών διαστάσεων δομή στο χώρο της ένωσης **11** (εικόνα 31).

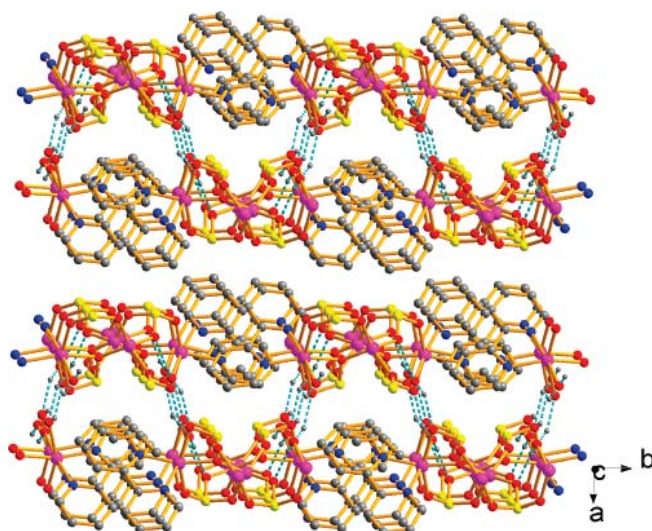


Εικόνα 29. Η αλυσίδα που σχηματίζουν τα ιόντα Zn^{2+} με τα ανιόντα SO_3^{2-} στην ένωση **11** (μωβ: Zn, κίτρινο: θείο, κόκκινο: οξυγόνο, μπλε: άζωτο, γκρι: άνθρακας)

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



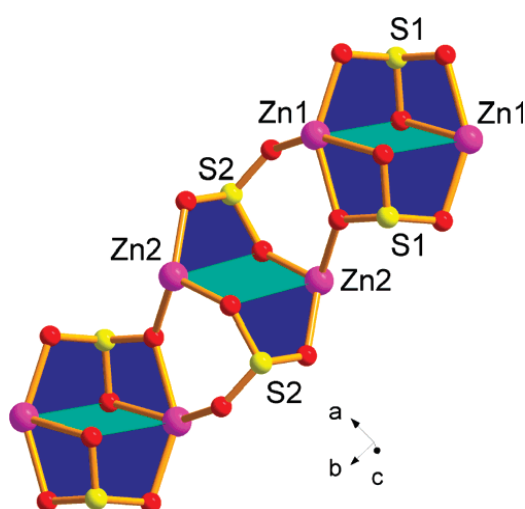
Εικόνα 30. Η επίδραση των μορίων της 2,2'-διπυριδίνης και οι π - π αλληλεπιδράσεις στην ένωση **11** (μωβ: Zn, κίτρινο: θείο, κόκκινο: οξυγόνο, μπλε: άζωτο, γκρι: άνθρακας)



Εικόνα 31. Η τριών διαστάσεων δομή στο χώρο της ένωσης **11** (μωβ: Zn, κίτρινο: θείο, κόκκινο: οξυγόνο, μπλε: άζωτο, γκρι: άνθρακας)

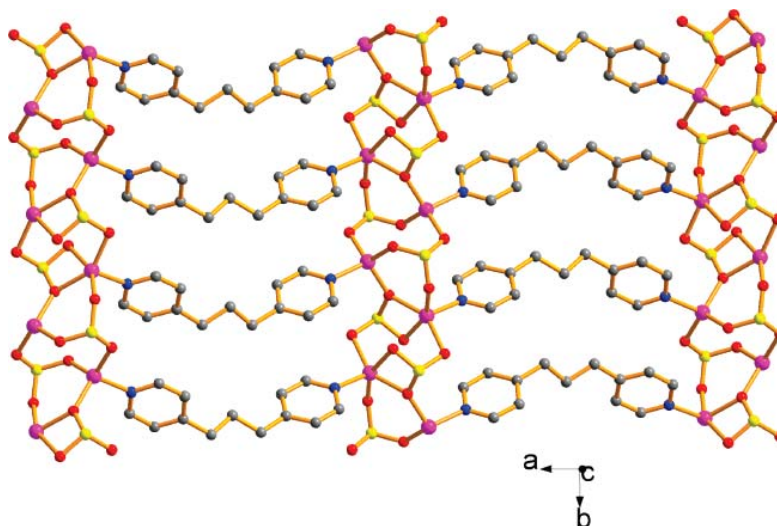
(ZnSO₃)₂(TMDPy) (12)

Όπως είδαμε και στις δύο προηγούμενες ενώσεις έτσι και αυτή δημιουργεί ανόργανες αλυσίδες ZnSO₃ αλλά με πολύ διαφορετικό σχηματισμό από τις προηγούμενες. Δύο ανεξάρτητα ιόντα Zn²⁺ αλληλεπιδρούν με δύο ανεξάρτητα SO₃²⁻ σχηματίζοντας μια αλυσίδα κατά μήκος του άξονα *b* (εικόνα 32). Δύο θειώδη ανιόντα έχουν την ίδια συμπεριφορά όπως και στην προηγούμενη ένωση, με τα δύο από αυτά να δημιουργούν δεσμούς με τρία ιόντα Zn²⁺ με τα οξυγόνα τους σε αναλογία Zn /O 1:1. Τα ιόντα Zn²⁺ έχουν τετραεδρική γεωμετρία (Zn2) και τετραγωνική πυραμίδα (Zn1) αντίστοιχα. Δύο σχετικώς συμμετρικά θειώδη (S1) ανιόντα εντάσσονται στα δύο κέντρα του Zn1 με την απόσταση Zn-Zn να είναι 3,610 Å, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό μιας διμερής ένωσης. Συγκρίνοντας τα σχετικώς συμμετρικά θειώδη (S2) ανιόντα που γεφυρώνουν τα κέντρα του Zn2 οδηγούμαστε στο σχηματισμό μιας διμερής ένωσης εκ νέου ευδιάκριτα όμως πιο διαφορετικής από την διμερή ένωση που αναφέρθηκε πιο πάνω (Zn1,S1). Αυτοί οι δύο τύποι διμερών ενώσεων συνδέονται μέσω μιας μονάδας τριών-δακτυλίων (-S2-O-Zn1-O-Zn2-O) στην ανόργανη αλυσίδα. Κάθε περιοχή Zn έχει μια ελεύθερη θέση ένταξης την οποία καλύπτει το μόριο της τριμεθυλενοδυπιδίνης (TMDPy) και με τη σειρά του το κάθε μόριο οργανικού υποκαταστάτη ενώνει δύο ανεξάρτητες περιοχές Zn από τις δύο παρακείμενες αλυσίδες. Η απόσταση των δύο συνδεδεμένων περιοχών TMDPy -μετάλλου είναι 13.953 Å. Σχηματίζεται μια δομή δύο διαστάσεων που είναι παράλληλη με το επίπεδο *ab* (εικόνα 33)

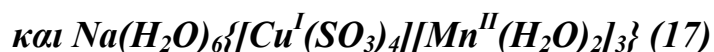
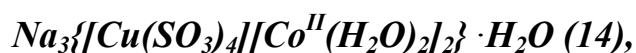
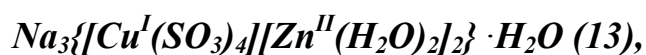


Εικόνα 32: Η αλυσίδα που σχηματίζουν τα διμερή του Zn στην ένωση 12

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

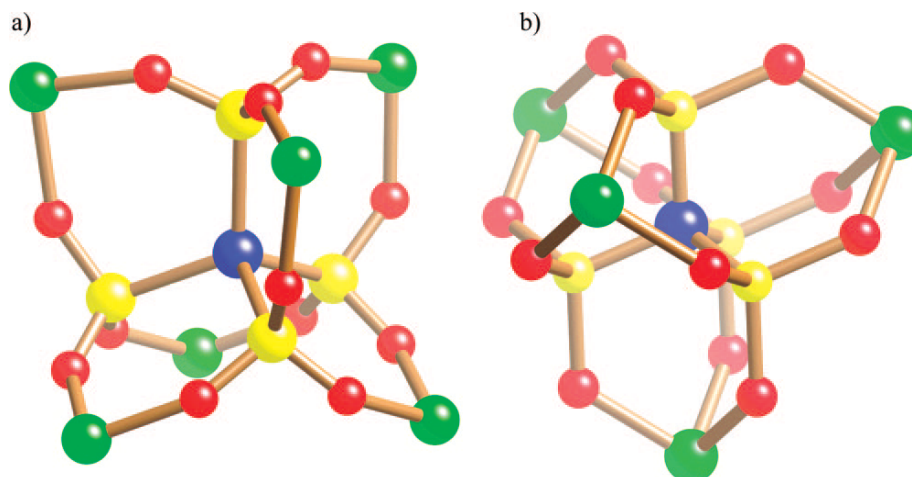


Εικόνα 33: Η δύο διαστάσεων δομή στο χώρο της ένωσης **12** κατά μήκος του άξονα *c*. (μωβ: Zn, κίτρινο: θείο, κόκκινο: οξυγόνο, μπλε: άζωτο, γκρι: άνθρακας)

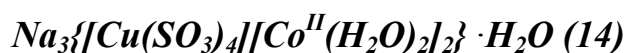
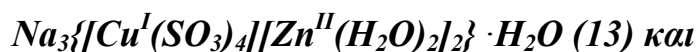


Σε όλες τις δομές των ενώσεων **13-17** εμπεριέχεται η μονάδα , $\{Cu^I(SO_3)_4\}^{7-}$, η οποία πιθανώς σχηματίζεται στο διάλυμα που περιέχει Cu^{II} και υψηλή συγκέντρωση θειωδών. Η δομική αυτή μονάδα ανάλογα με το πώς συναρμόζονται τα θειώδη ανιόντα και τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να δράσουν σαν υποκατάστατες σε συστήματα μικτών μετάλλων όπως φαίνεται στην εικόνα 34α και 34β.

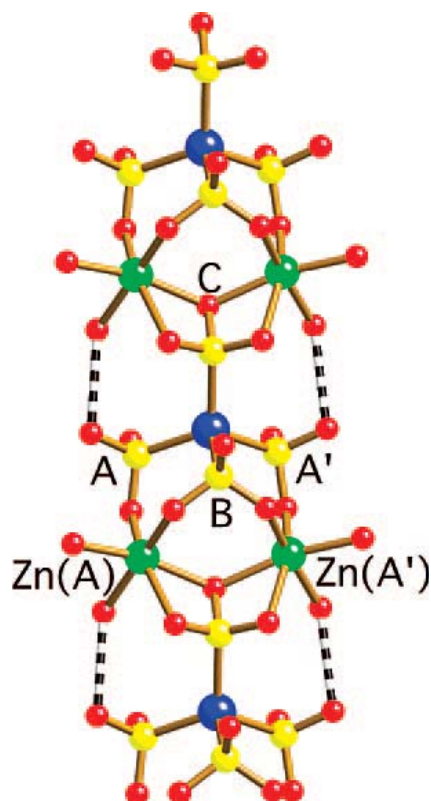
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Εικόνα 34. α) Πιθανή συναρμογή του $\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_4\}^{7-}$ στην περίπτωση που έξι μέταλλα ενώνονται σε έξι θέσεις διδοντικά. **β)** Πιθανή συναρμογή τεσσάρων μετάλλων στην μονάδα $\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_4\}^{7-}$ σε τέσσερις θέσεις τριδοντικά. (Μπλε: Cu, κίτρινο: S, κόκκινο: O και πράσινο: μέταλλο)



Η ένωση αυτή δημιουργεί 1D πολύ-μερικό ανιόν, όπου τα δι-εφυδατωμένα μεταλλικά κέντρα (Zn ή Co) ενώνονται με ένα συγκρότημα $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_4^{7-}$. Το κάθε $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_4^{7-}$ ενώνεται με δύο ισοδύναμα θειώδη ανιόντα (A και A'), που το καθένα δίνει ένα οξυγόνο σε ισάριθμο πλήθος μετάλλου. Ένα τρίτο θειώδες ανιόν, B δημιουργεί δεσμούς με τα μέταλλα δημιουργώντας έτσι μια γέφυρα του τύπου M-O-S-O-M όπου M μπορεί να είναι Zn ή Co. Το τέταρτο θειώδες ανιόν (C) δημιουργεί δεσμούς με το επόμενο μεταλλικό κέντρο κατά μήκος της αλυσίδας δημιουργώντας έτσι τέσσερις χηλικούς δακτυλίους, όπως φαίνεται στην εικόνα 35. Κάθε μεταλλικό κέντρο είναι έχει δύο μόρια νερού σε θέσεις *cis* και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Οι πολυμερικές αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς που δημιουργούνται από τα κατιόντα νατρίου.



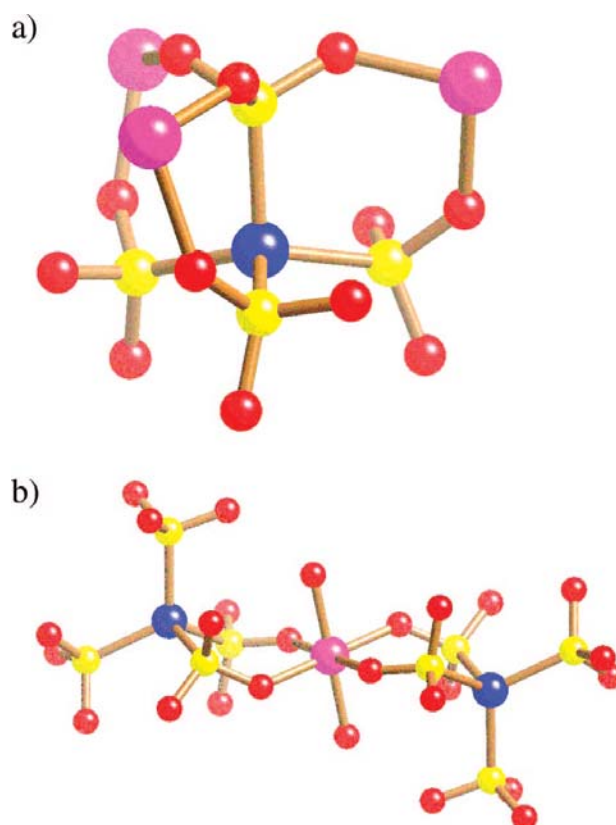
Εικόνα 35. Η δομή του μονοδιάστατου πολυμερικού ανιόντος $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_4][\text{Zn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}^{3-}$ στην ένωση **13**.



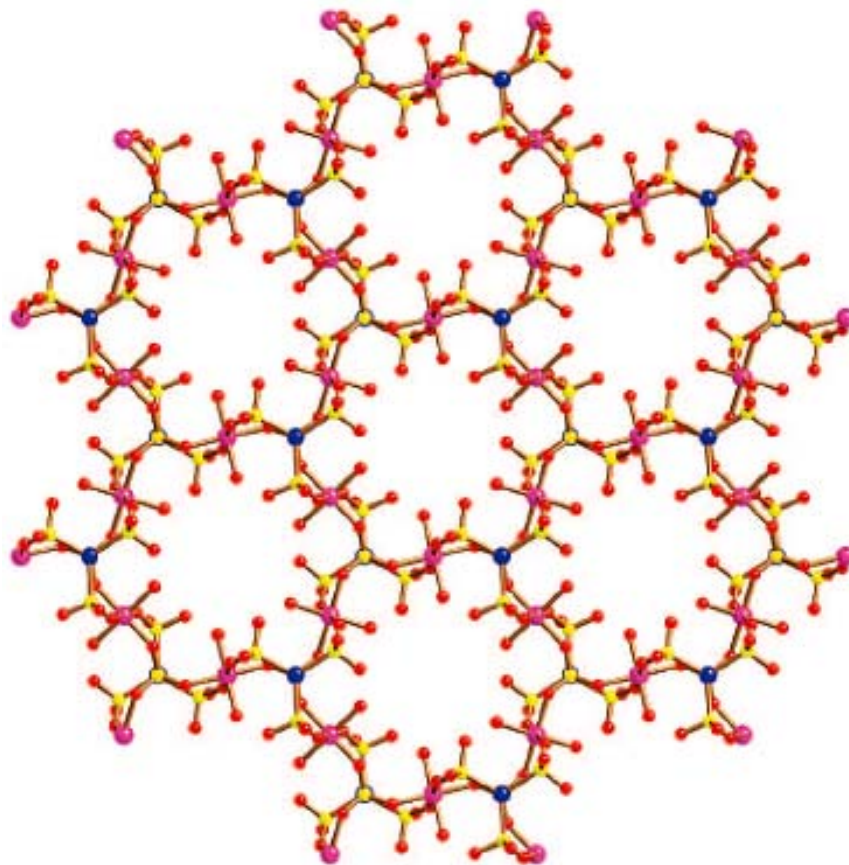
Σε αυτή την ένωση το πολυμερικό ανιόν $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_3\}^{8-}$ έχει κυματοειδή 2D μορφή. Όλες οι μονάδες $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_4^{7-}$ είναι ισοδύναμες και προσφέρουν τρεις διδοντικές θέσεις ένταξης με το Co όπως φαίνεται στην εικόνα 36a, όπου ένα θειώδες ανιόν γεφυρώνει και τα τρία μεταλλικά κέντρα Co ενώ τα άλλα τρία θειώδη ανιόντα ενώνονται το καθένα με ένα άτομο κοβαλτίου. Όλα τα άτομα του κοβαλτίου έχουν δύο μόρια νερού σε θέσεις *trans*, είναι ισοδύναμα και γεφυρώνουν τις δομικές μονάδες $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_4^{7-}$ μεταξύ τους, όπως φαίνεται στην εικόνα 36b. Η γωνία δεσμού που παρατηρείται στο σχηματισμό Co...Cu...Co είναι περίπου 90° .



Η ένωση αυτή έχει παρόμοια δομικά χαρακτηριστικά με την ένωση **15** όπως αναλυτικά αναφέρεται παρακάτω. Σε αυτή την ένωση το πολυμερικό ανιόν $\{[Cu^I(SO_3)_4]_2[Ni^{II}(H_2O)_2]_3\}^{8-}$ έχει κυματοειδή 2D μορφή. Όλες οι μονάδες $Cu^I(SO_3)_4^{7-}$ είναι ισοδύναμες και προσφέρουν διδοντικές θέσεις ένταξης με το Ni, όπου ένα θειώδες ανιόν γεφυρώνει τρία μεταλλικά κέντρα Ni ενώ τα άλλα τρία θειώδη ανιόντα ενώνονται το καθένα με ένα άτομο νικελίου. Όλα τα άτομα του νικελίου έχουν δύο μόρια νερού σε θέσεις *trans*, είναι ισοδύναμα και γεφυρώνουν τις δομικές μονάδες $Cu^I(SO_3)_4^{7-}$ μεταξύ τους. Η πολυμερική αλυσίδα 2D που σχηματίζεται φαίνεται στην εικόνα 37. Η γωνία δεσμού που παρατηρείται στο σχηματισμό Ni...Cu...Ni είναι περίπου 90°. Το εξαγωνικό πλέγμα φαίνεται παρακάτω:



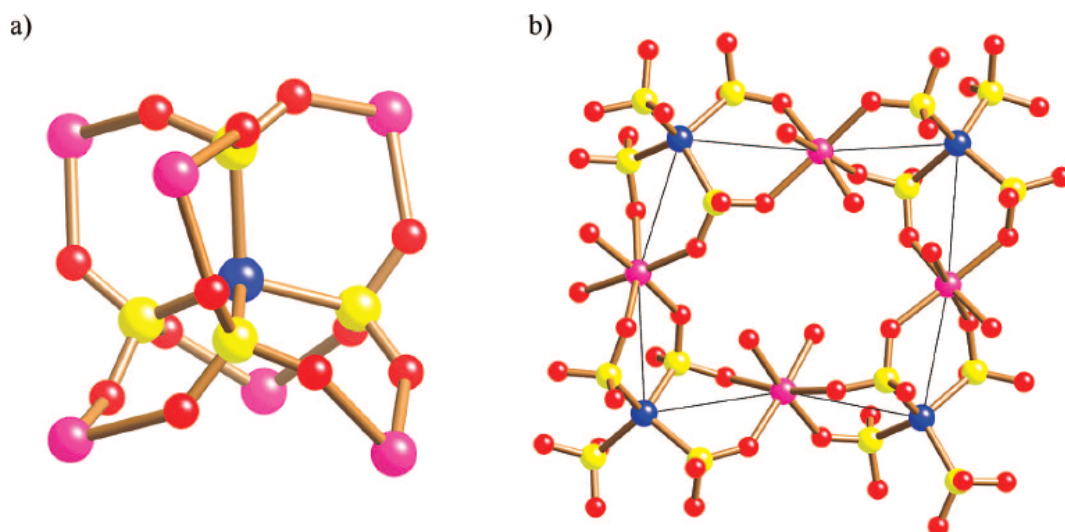
Εικόνα 36. Σφαίρα ένταξης των μεταλλικών ιόντων στο 2D ανιόν $\{[Co(H_2O)_6]_2\{[Cu(SO_3)_4]_2[Co(H_2O)_2]_3\}^{8-}$ της ένωσης **16**. (Μπλε: Cu, κίτρινο: S, κόκκινο: O και ροζ: Co)



Εικόνα 37. Το 2D εξαγωνικό πλέγμα του πολυμερικού ανιόντος $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\{[\text{Cu}(\text{SO}_3)_4]_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_3\}^{8-}$ της ένωσης **16**. (Μπλε: Cu, κίτρινο: S, κόκκινο: O και ροζ: Co)

$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_4][\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_3\}$ (17)

Η προσθήκη ιόντων Mn^{2+} σε μίγμα $\text{Cu}/\text{SO}_3^{2-}$ οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης **17**. Ο σχηματισμός αυτής της ένωσης έχει επιτευχθεί με την προσθήκη μικρής ποσότητας του δισθενούς μεταλλικού ιόντος στο μίγμα της αντίδρασης. Σε αυτή την ένωση η μονάδα $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SO}_3)_4^{7-}$ ενώνεται με τα ιόντα Mn^{2+} , όπως αναφέρθηκε προηγουμένως και φαίνεται στις εικόνες 34α και 38α.. Η δομή στο χώρο της ένωσης **17** φαίνεται στην εικόνα 38b.



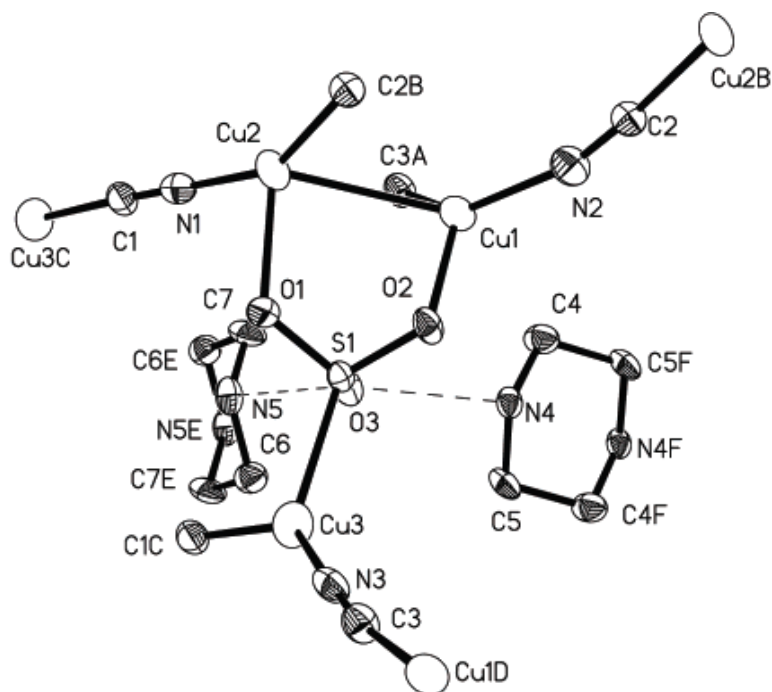
Εικόνα 38. α) Ο τρόπος ένταξης των ιόντων Mn^{2+} στην μονάδα $Cu^I(SO_3)_4^{7-}$. β) Η σύνδεση των δομικών μονάδων που φαίνονται στο 5α στο χώρο.

$\{H_2pip\}\{Cu_3(CN)_3(SO_3)\} (18)$

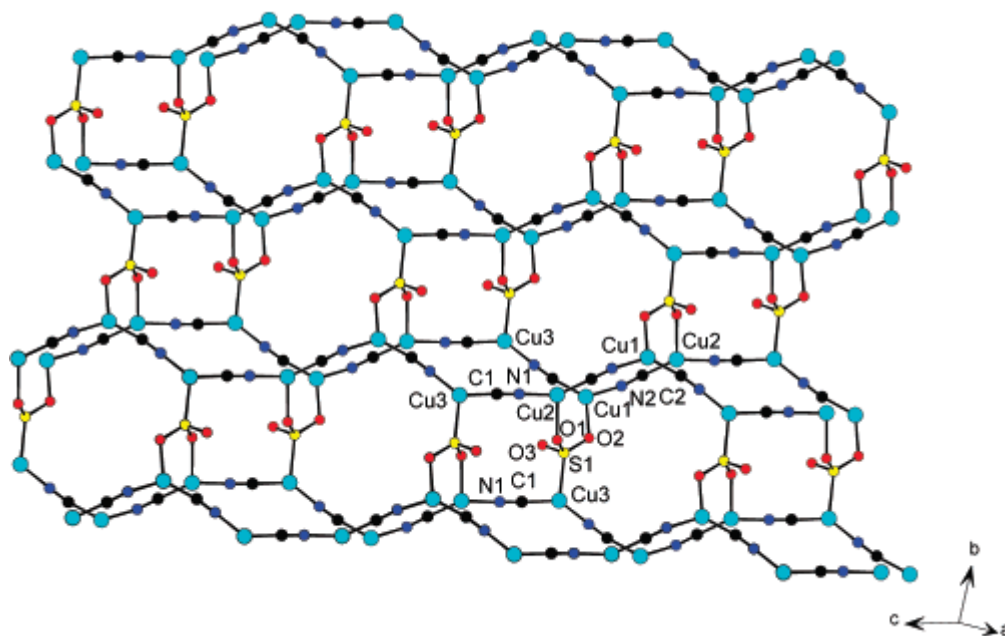
Στην ασύμμετρη μονάδα της ένωσης **18** περιέχονται τρία ανεξάρτητα ιόντα Cu^+ , τρία ανιόντα κυανίου (CN^-), ένα θειώδες ανιόν (SO_3^{2-}) και ένα διπλά πρωτονιομένο κατιόν πιπεραζίνης. Κάθε άτομο χαλκού $Cu(1)$ και $Cu(2)$ έχει τρεις υποκαταστάτες άτομα άνθρακα και ένα άτομο αζώτου από δύο ανιόντα κυανίου, και ένα άτομο οξυγόνο από ένα θειώδες ανιόν. Το τρίτο άτομο χαλκού $Cu(3)$ είναι δεσμευμένο με ένα άτομο άνθρακα, ένα άτομο αζώτου από δύο κυανιούχα ανιόντα και ένα άτομο θείου από το θειώδες ανιόν (εικόνα 39). Οι δεσμοί $Cu-O$, $Cu-N$, $Cu-C$ είναι της τάξης των 2,098(4)-2,266(5), 1,909(6)-1,936(6) και 1,867(7)-1,902(7) Å. Το μήκος δεσμού $Cu-S$ είναι 2,413 Å και αισθητά μεγαλύτερο από τους δεσμούς $Cu-O$, $Cu-N$, $Cu-C$. Αυτά τα μήκη δεσμών είναι συγκρίσιμα με αυτά που αναφέρονται στις ανόργανες ενώσεις θειωδών ανιόντων του $Cu(I)$ ¹⁷, με το θειώδες ανιόν να λειτουργεί σαν τριδοντικός υποκαταστάτης και να γεφυρώνει τρία ιόντα χαλκού χρησιμοποιώντας ένα άτομο θείου(IV) και δύο άτομα οξυγόνου από την τριπυρηνική ένωση $\{Cu_3(SO_3)\}^-$. Τα ιόντα χαλκού κάνουν γέφυρες με τα ιόντα κυανίου με αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας 1D ζικ-ζακ αλυσίδας κατά μήκος του άξονα c . Αυτές οι 1D αλυσίδες συνδέονται με θειώδη ανιόντα που ενώνονται τριδοντικά και σχηματίζουν μια δύο διαστάσεων δομή (εικόνα 40). Ένα τέτοιο 2D επίπεδο μπορεί να θεωρηθεί επίσης ότι

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

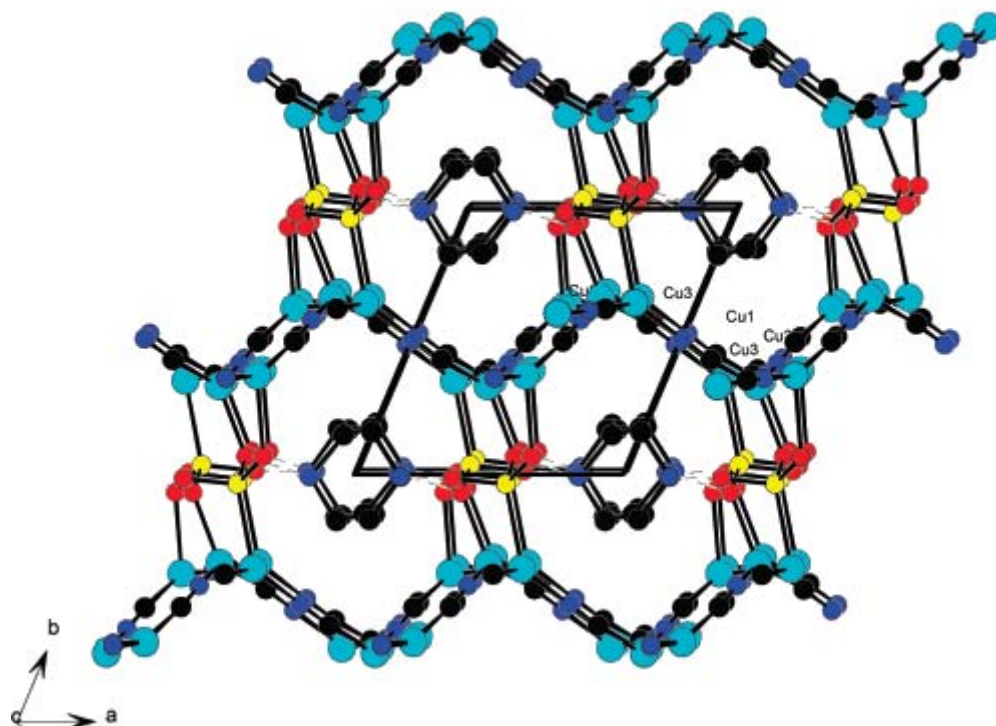
προέρχεται από τριπυρηνικά $\{\text{Cu}_3(\text{SO}_3)\}^-$ τα οποία και γεφυρώνονται από ανιόντα κυανίου. Το πακετάρισμα των 2D επιπέδων του ανιόντος $\text{Cu}_3(\text{CN})_3(\text{SO}_3)\}^{2-}$ κατά μήκος του άξονα c φανερώνει μεγάλα ανοίγματα, τα οποία όμως είναι γεμάτα με διπλά πρωτονιωμένα κατιόντα πιπεραζίνης (εικόνα 41).



Εικόνα 39. ORTEP εικόνα της δομής της ένωσης 18



Εικόνα 40. Το 2D επίπεδο που σχηματίζεται στην ένωση 18



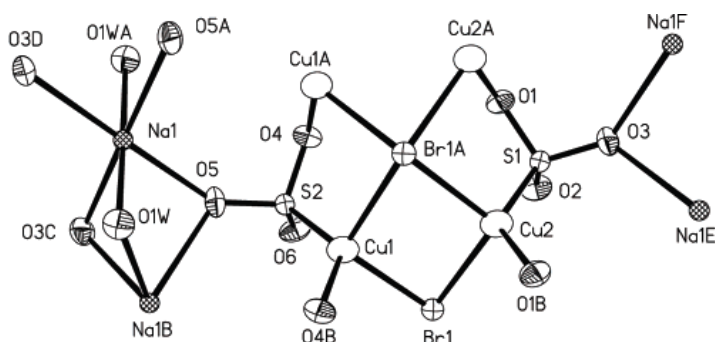
Εικόνα 41. Το πακετάρισμα των 2D επιπέδων του ανιόντος $\{Cu_3(CN)_3(SO_3)\}^{2-}$ κατά μήκος του άξονα c

$\{H_2pip\}\{NaCu_2(SO_3)_2Br(H_2O)\} \cdot 2H_2O$ (**19**)

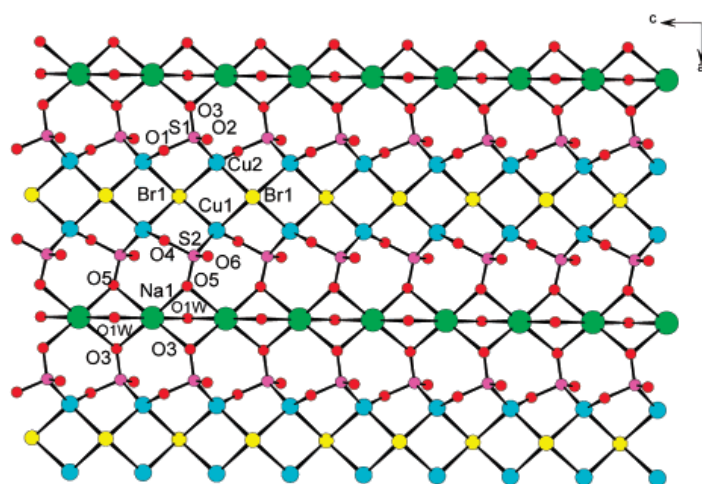
Δύο ιόντα χαλκού (I) στην ασύμμετρη μονάδα της ένωσης **19** έχουν τετραεδρική γεωμετρία και ενώνονται με ένα άτομο οξυγόνου και ένα άτομο θείου από δύο θειώδη ανιόντα και δύο άτομα βρωμίου (εικόνα 42). Το μήκος του δεσμού Cu-Br είναι 2,597(1)-2,626(1) Å και είναι ελάχιστα πιο μεγάλο από τον αντίστοιχο του Cu-S 2,193(2)-2,197(2) Å και ο δεσμός Cu-O έχει μήκος 2,007(5)-2,007(6) Å. Το κατιόν νατρίου(I) υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία και εντάσσεται με έξι άτομα οξυγόνου που προέρχονται από δύο μόρια νερού και τέσσερα θειώδη ανιόντα με τις αποστάσεις Na-O να κυμαίνονται από 2,351(6)-2,597(7) Å. Σε αντίθεση με την ένωση **18** τα θειώδη ανιόντα στην **19** δρουν σαν τετραδοντικοί υποκαταστάτες γεφυρώνοντας δύο ιόντα χαλκού(I) χρησιμοποιώντας ένα άτομο οξυγόνου καθώς και ένα άτομο θείου και δύο κατιόντα νατρίου(I) από ένα άλλο άτομο οξυγόνου. Το τρίτο άτομο οξυγόνου(O(2) ή O(6)) παραμένει μη ενταγμένο. Το ανιόν βρωμίου λειτουργεί σαν τετραδοντικός υποκαταστάτης και γεφυρώνει τέσσερα ιόντα χαλκού(I). Η σύνδεση ιόντων χαλκού και ανιόντων βρωμίου φαίνεται σε μια 1D αλυσίδα από $\{Cu_2Br\}^+$ κατά μήκος του άξονα c . Γειτονικά ιόντα νατρίου γεφυρώνονται από μόρια νερού

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

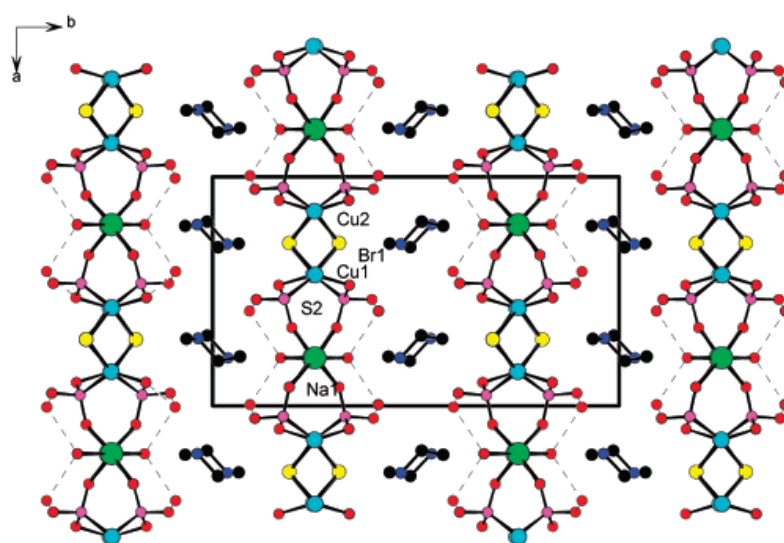
μέσα στην 1D αλυσίδα κατά μήκος του άξονα c (εικόνα 43). Είναι η πρώτη φορά που ένας τέτοιος τύπος επίπεδης δομής παρατηρείται. Τα διπλά πρωτονιομένα κατιόντα πιπεραζίνης και τα μόρια νερού βρίσκονται μεταξύ των αλυσίδων (εικόνα 44).



Εικόνα 42. ORTEP εικόνα της δομής της ένωσης 19



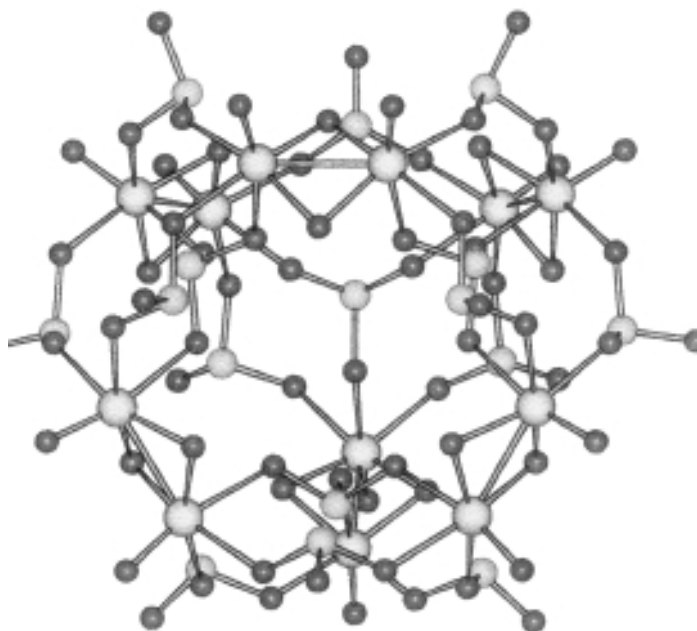
Εικόνα 43. Το 2D επίπεδο που σχηματίζεται στην ένωση 19



Εικόνα 44. Το πακετάρισμα των 2D επιπέδων του ανιόντος $\{\text{NaCu}_2(\text{SO}_3)_2\text{Br}(\text{H}_2\text{O})\}^{2-}$ κατά μήκος του άξονα c

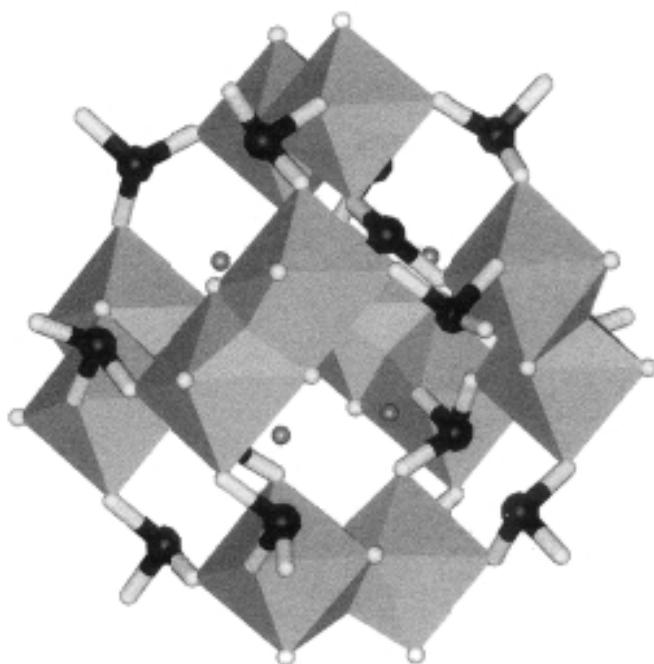


Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης **20** περιέχει το ανιόν $[(Mo^V_2O_4)_6(SO_3)_{16}]^{20-}$ εμπεριέχοντας δώδεκα άτομα μολυβδαινίου. Κάθε μεταλλικό άτομο έχει οκταεδρική γεωμετρία όπου είναι δεσμευμένο με μία οξο-ομάδα, με δύο μ_2-O^{2-} , και τρία άτομα οξυγόνου από τα θειώδη ιόντα, δύο μ_2- και ένα μ_3- αντίστοιχα (εικόνα 45α)

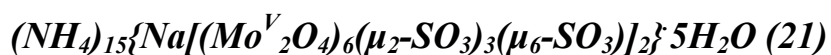


Εικόνα 45. α) Η αναπαράσταση με δεσμούς και μπάλες του ανιόντος $[(Mo^V_2O_4)_6(SO_3)_{16}]^{20-}$ της ένωσης **20**.

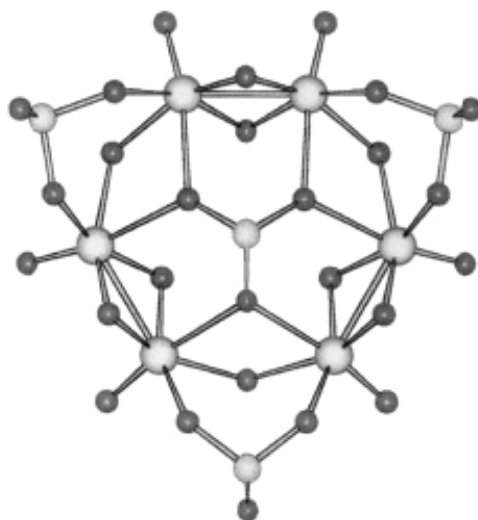
Δώδεκα άτομα Mo^V σχηματίζουν έξι διμερείς μονάδες, $[Mo^V_2O_4]^{2-}$, με δεσμό Mo-Mo με μήκος 2.56 Å. Τα έξι $[Mo^V_2O_4]^{2-}$ είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με δώδεκα θειώδη υποκαταστάτες. Δώδεκα από αυτούς τους υποκαταστάτες έχουν μ_2- (2L,2M) γέφυρες ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα ανιόντα έχουν μ_3- (3L,3M) τρόπο συναρμογής και μπορούν να χαρακτηριστούν σαν εξωτερικές και σαν εσωτερικές ομάδες αντίστοιχα. Τα τελευταία ανιόντα συνδέουν τρία διμερή $Mo^V_2O_{10}$, εικόνα 45β.¹⁶



Εικόνα 45. β) Πολυεδρική αναπαράσταση του ανιόντος $[(\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4)_6(\text{SO}_3)_{16}]^{20-}$.

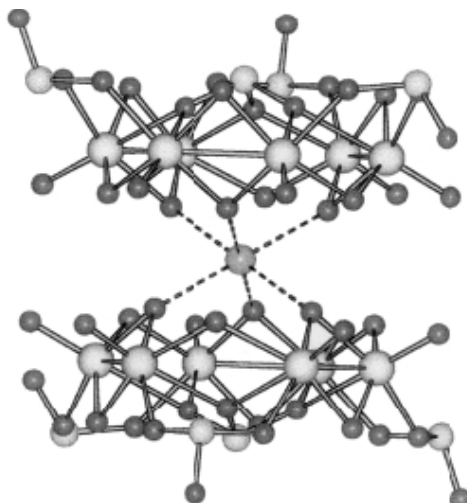


Η ανάλυση με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ της ένωσης **21** εμφανίζει την ύπαρξη του ανιόντος $[\text{Na}\{(\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4)_3(\mu_2\text{-SO}_3)_3(\mu_6\text{-SO}_3)_2\}]^{15-}$, **21a**, εικόνα 46a καθώς και των κατιόντων αμμωνίου και των κρυσταλλικών νερών. Το ανιόν **21a** αποτελείται από δύο εξαπυρηνικά πολύ-οξομολυβδαινικά μόρια με θειώδη ανιόντα, τα οποία συνδέονται με ένα κατιόν νατρίου, εικόνα 46b.



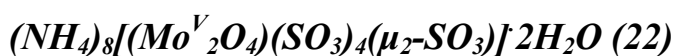
a

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

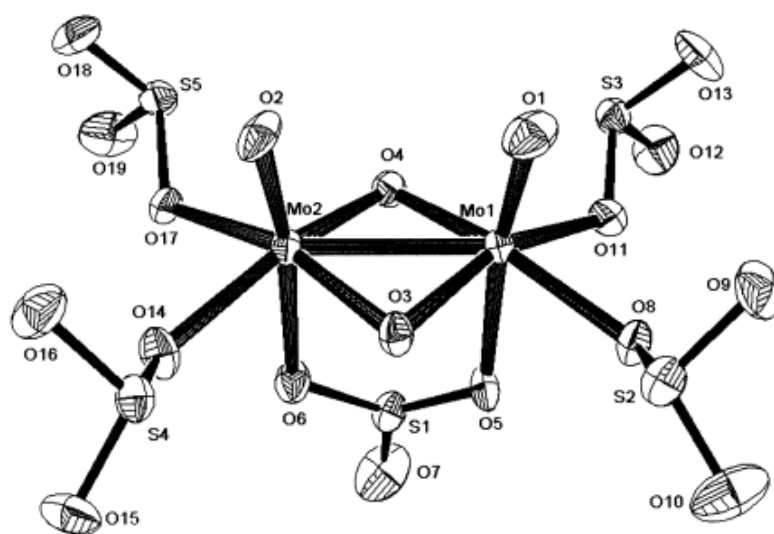


b

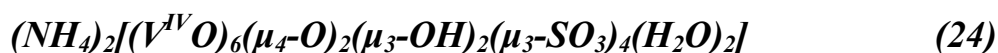
Εικόνα 46.α) Η αναπαράσταση με δεσμούς και μπάλες του ανιόντος $[\text{Na}\{(\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4)_3(\mu_2\text{-SO}_3)_3(\mu_2\text{-SO}_3)_3(\mu_6\text{-SO}_3)\}_2]^{15-}$ **21a**, της ένωσης **21**. **β)** Αναπαράσταση της διμερής ένωσης του ανιόντος $[\text{Na}\{(\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4)_3(\mu_2\text{-SO}_3)_3(\mu_2\text{-SO}_3)_3(\mu_6\text{-SO}_3)\}_2]^{15-}$, **21a**, της ένωσης **21**.



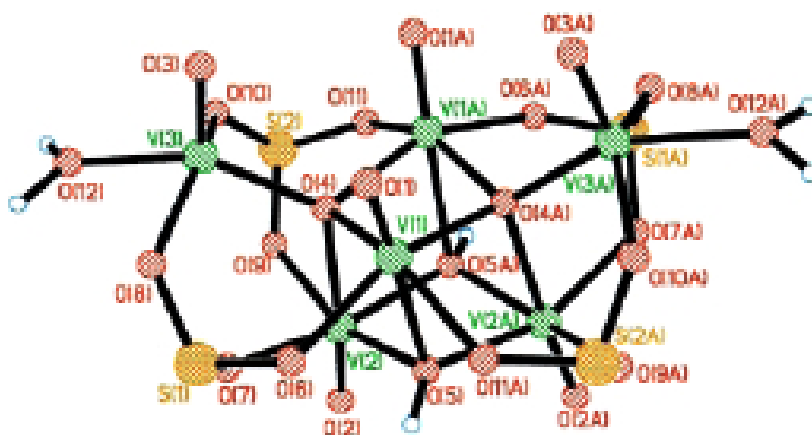
Όπως φαίνεται στην εικόνα 47 το ανιόν της ένωσης **22** είναι ένα κεντροσυμμετρικό διμερές. Κάθε άτομο μολυβδαινίου έχει οκταεδρική γεωμετρία, αγνοώντας τον μεταλλικό δεσμό, με δύο $\mu_2\text{-O}^{2-}$, με τρία θειώδη ιόντα (δύο τερματικά και ένα μ_2 γεφυρωμένο) και μία όξο ομάδα.



Εικόνα 47. ORTEP απεικόνιση της δομής της ένωσης **22**



Η κρυσταλλογραφική ανάλυση της ένωσης **23** φανερώνει την ύπαρξη του ανιόντος **23a** $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, εικόνα 48, με δύο Bu_4N^+ σαν αντισταθμιστικά.



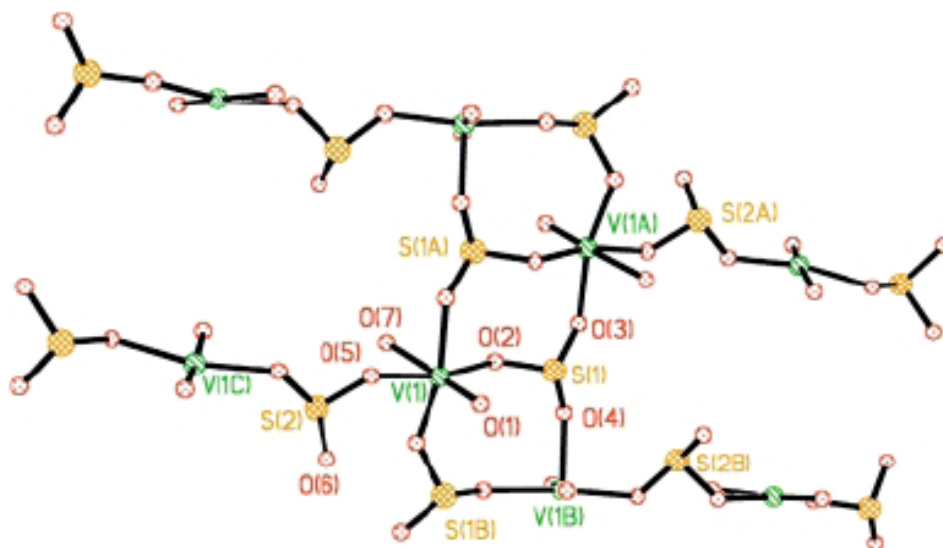
Εικόνα 48. Η Αναπαράσταση με δεσμούς και μπάλες της ένωσης **23**

Ο πυρήνας του εξαπυρηνικού ανιόντος **23a** αποτελείται από ένα κυβάνιο, $\{\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_2(\text{OH})_2\}$, το οποίο αποτελείται από τέσσερα $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6$ τα οποία υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία με το καθένα να έχει μια οξο- ομάδα σε *trans* θέση από το δεσμό V-O (2.02 Å).

Η δομή του συμπλόκου **24** είναι παρόμοια με αυτή του συμπλόκου **23**. Ωστόσο η ένωση **24** κρυσταλλώνει σε μη κεντροσυμμετρική ομάδα $P2_1$, ενώ η **23** στην κεντροσυμμετρική $I2/a$. Αυτό αποδεικνύει την επίδραση του αντισταθμιστικού ιόντος.

Η ένωση **25** κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό σύστημα με ομάδα συμμετρίας $Pbcm$ δισδιάστατου πλέγματος. Τα άτομα βαναδίου της ένωσης **25** υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία με τέσσερα άτομα οξυγόνου από τα θειώδη ιόντα, όπως επίσης και ένα άτομο οξυγόνου από μια οξο ομάδα η οποία βρίσκεται σε αξονική θέση. Η 2D δομή της ένωσης **25** μπορεί να περιγραφεί σαν οκτάεδρα VO_6 τα οποία συνδέονται με τέσσερα θειώδη ιόντα τα οποία με τη σειρά τους σχηματίζουν τριγωνικές πυραμίδες, όπως φαίνεται στην εικόνα 49.

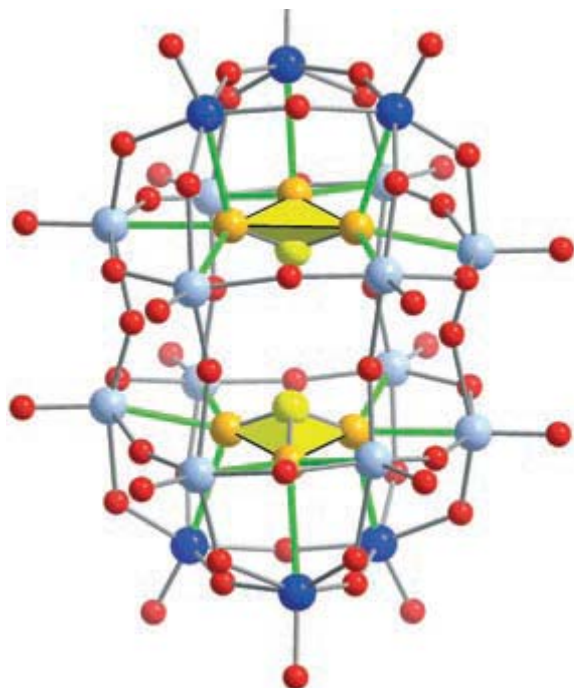
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Εικόνα 49. Η αναπαράσταση με δεσμούς και μπάλες από δύο παρακείμενα ανιόντα του πλέγματος που σχηματίζεται από τους δεσμούς υδρογόνου.

$(Pn_4N)_4(\alpha-[Mo_{18}O_{54}(SO_3)_2])CH_3CN$ (**26**)

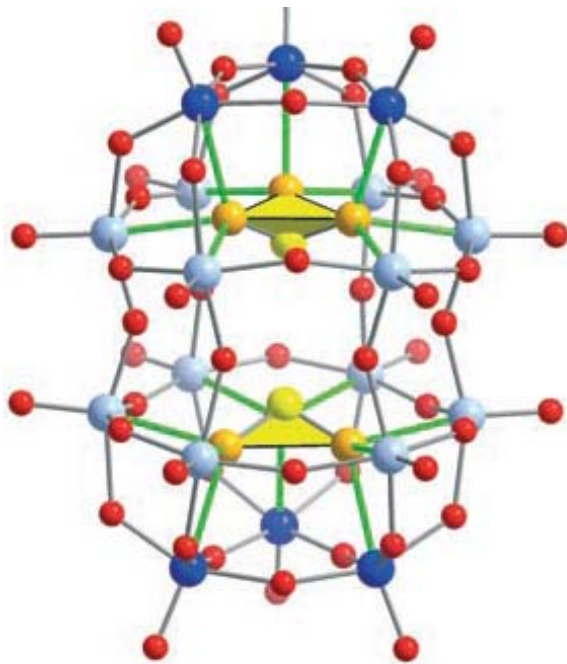
Η ένωση **26** κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα με δύο $\alpha-[Mo_{18}O_{54}(SO_3)_2]^{4-}$ ανιόντα και οκτώ κατιόντα Pn_4N^+ , ενώ μπορεί κάποια μόρια του τελευταίου να αντικατασταθούν με μόρια διαλύτη. Η ένωση **26** (εικόνα 50) περιέχει δύο θειώδη ανιόντα με διαμόρφωση τριγωνικής πυραμίδας, τα οποία βρίσκονται στο κέντρο της κάθε δομής και όπου δύο τέτοια συνδέονται με έξι όξο υποκαταστάτες.



Εικόνα 50. Η αναπαράσταση με δεσμούς και μπάλες της ένωσης **26** και της επίδρασης του θειώδους ανιόντος σύμφωνα με τη δομή Dawson.

$(Pn_4N)_4(\beta-[Mo_{18}O_{54}(SO_3)_2])\cdot CH_3CN$ (27**)**

Η ένωση **27** κρυσταλλώνει στο τρικλινές σύστημα με τα μισά ιόντα $\beta-[Mo_{18}O_{54}(SO_3)_2]^{4-}$ και δύο Pn_4N^+ ιόντα να βρίσκονται στην μη συμμετρική μονάδα με ένα μόριο διαλύτη να είναι σε μία ενεργή θέση. Το άλλο μισό του $\beta-[Mo_{18}O_{54}(SO_3)_2]^{4-}$ είναι συναφές με το κέντρο συμμετρίας. Οι δύο υπομονάδες εσωκλείουν δύο πυραμιδικά θειώδη ανιόντα που αποτελούν το κέντρο σε κάθε υπομονάδα. Επίσης τα δύο θειώδη ανιόντα είναι κεντροσυμμετρικά όπως φαίνεται στην εικόνα 51.

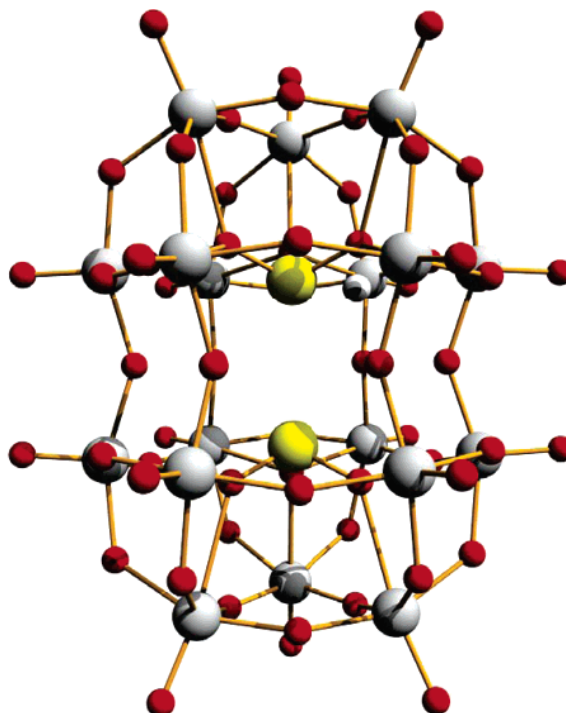


Εικόνα 51. Η Αναπαράσταση με δεσμούς και μπάλες της ένωσης **27** και της επίδρασης του θειώδους ανιόντος σύμφωνα με τη δομή Dawson.



Η ένωση $(Pr_4N)_5\{\alpha-[W_{18}O_{54}(SO_3)_2]\} \cdot 2CH_3CN$ (**28**) κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα με ένα $\alpha-[W_{18}O_{54}(SO_3)_2]^{5-}$ ανιόν και πέντε κατιόντα Pr_4N^+ να βρίσκονται στην ασύμμετρη μονάδα όπου σε κάποιες θέσεις μπορούν να αντικατασταθούν από μόρια διαλύτη (CH_3CN). Η υπομονάδα $\alpha-[W_{18}O_{54}(SO_3)_2]^{5-}$ εσωκλείει δύο πυραμιδικά θειώδη ανιόντα τα οποία αποτελούν το κέντρο της, όπου κάθε υπομονάδα συνδέεται με έξι οξο-ομάδες, όπως φαίνεται στην εικόνα 52.

Η ένωση $(Pr_4N)_4\{\alpha-[W_{18}O_{54}(SO_3)_2]\} \cdot 2CH_3CN$ (**29**) κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα με ένα ανιόν $\alpha-[W_{18}O_{54}(SO_3)_2]^{4-}$ και τέσσερα κατιόντα Pr_4N^+ στην ασύμμετρη κυψελίδα και ένα ή δύο μόρια διαλύτη.



Εικόνα 52: Η δομή της ένωσης α - $[W_{18}O_{54}(SO_3)_2]^{4+}$ με κρυσταλλογραφία ακτίνων X.

3. Υπολογισμοί δεσμού σθένους.

Το μοντέλο δεσμού σθένους το οποίο συσχετίζει το μήκος δεσμού R με το σθένος αυτού, s , αποτελεί μια χρήσιμη εμπειρική προσέγγιση στην προσπάθεια πρόβλεψης και ερμηνείας των διαμορφώσεων των ατόμων σε μια κρυσταλλική δομή. Η μέθοδος αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Pauling⁶⁸ το 1929, ο οποίος εισήγαγε την έννοια της ηλεκτροστατικής ισχύς ενός δεσμού, $s_{ij} = z_i / v_{ij}$, όπου z_i είναι το φορτίο και v_{ij} είναι ο αριθμός ένταξης του ατόμου i σε σχέση με το άτομο j . Έτσι ο δεύτερος κανόνας του Pauling περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\sum s_{ij} = z_j \quad (1)$$

όπου z_i είναι το σθένος του ατόμου j το οποίο αναπτύσσει δεσμό με τα ενταγμένα σε αυτό άτομα i . Η παραπάνω σχέση (1) μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις περιπτώσεις

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

όπου η ένταξη των ατόμων i είναι συνηθισμένη, ο αριθμός οξειδωσής τους είναι γνωστός και γνωρίζουμε το είδος των ατόμων. Η κατάσταση γίνεται σαφώς πολύπλοκη και είναι δύσκολο να γίνουν ασφαλείς προβλέψεις. Μερικά χρόνια αργότερα ο Pauling (1947) στηριζόμενος σε παρατηρήσεις σε μήκη δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα, πρότεινε τον παρακάτω εμπειρικό τύπο:

$$R_{ij} = R_I - b \ln(n_{ij}) \quad (2)$$

όπου R_{ij} το μήκος του δεσμού, n_{ij} η τάξη του δεσμού, R_I το μήκος του δεσμού για μοναδιαία τάξη δεσμού και $b = 0.31 \text{ \AA}$.

Στις οργανικές ενώσεις το τυπικό σθένος του ατόμου που προκύπτει είναι ίσο ή μεγαλύτερο από τον αριθμό ένταξης, σε αντίθεση με τις ανόργανες ενώσεις όπου δεν αντιμετωπίζονται συχνά τέτοιου είδους προβλήματα. Γι αυτό τον λόγο οι περισσότεροι χημικοί προτιμούν να χρησιμοποιούν τον όρο ισχύς s δεσμού αντί τάξη n δεσμού. Για τον όρο “ισχύς δεσμού”, s , χρησιμοποιήθηκαν στην συνέχεια και άλλοι όροι όπως “σθένος δεσμού”, “ισχύς δεσμού σθένους” κ.α., ενώ τελικά έχει επικρατήσει η έκφραση “δεσμός σθένους” (Bond Valence) ο οποίος είναι ο πιο αποδεκτός από τους ερευνητές (π.χ. Brown).⁶⁹

Μετά από μελέτη 1000 κρυσταλλικών δομών ανόργανων ενώσεων (Brown, 1985; O’Keefe, 1991), η τιμή της παραμέτρου b στην τελική μορφή της εξίσωσης (2),

$$R_{ij} = R_I - b \ln(s_{ij}) \quad (3)$$

μπορεί να θεωρηθεί παγκόσμια σταθερά με τιμή 0.37 \AA . Επίσης άλλη μια εμπειρική και κοινά αποδεκτή σχέση η οποία συσχετίζει το σθένος s με το μήκος δεσμού R_{ij} έχει την παρακάτω μορφή:

$$s_{ij} = (R_{ij} / R_I)^{-N} \quad (4)$$

όπου R_I και N είναι παράμετροι των οποίων η τιμή τους καθορίζεται από την ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου, τον αριθμό των ηλεκτρονίων, το μέγεθός του και τον αριθμό ένταξης του κατιόντος.

Οι εξισώσεις (3) και (4) δίνουν παρόμοια αποτελέσματα απλά λόγω της ύπαρξης της “παγκόσμιας” σταθεράς, η εξίσωση (3) θεωρείται πιο αξιόπιστη. Κάνοντας χρήση της

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

“βελτιστοποιημένης” σταθεράς b , και την βάση δεδομένων κρυσταλλικών δομών ανόργανων ενώσεων, οι Bergerhoff, Hundt, Sievers, Brown 1983) υπολόγισαν την σταθερά R_l για διάφορα ζεύγη ατόμων σε ένα πλήθος κρυσταλλικών δομών. Οι τιμές αυτές μπορούν να βρεθούν σε σχετικούς πίνακες.⁶⁸ Για τις περισσότερες από αυτές τις τιμές η τυπική απόκλιση είναι μικρότερη από 0.01 Å.

Οι κρυσταλλογράφοι χρησιμοποίησαν και χρησιμοποιούν τις παραπάνω σχέσεις με μεγάλη επιτυχία, όχι μόνο στην ερμηνεία των παρατηρούμενων μήκων δεσμών αλλά και στην πρόβλεψη αναμενόμενων τιμών στις κρυσταλλικές δομές. Η παραπάνω εμπειρική προσέγγισή μας επιτρέπει τον προσδιορισμό ατόμων με μικρή διαφορά στον ατομικό αριθμό, να προσδιορίσουμε την θέση ατόμων με μικρό ατομικό αριθμό (π.χ. άτομα υδρογόνου και δεσμούς υδρογόνου), τον προσδιορισμό της οξειδωτικής βαθμίδας ενός μετάλλου σε μια ένωση μικτού σθένους και την πρόβλεψη διαταραχών στο κρυσταλλικό πλέγμα (atom disorder).

Στην περίπτωση των πολυοξομεταλλικών ενώσεων όπου στην πλειοψηφία των περιπτώσεων παρατηρούνται ιδιαίτερα πολύπλοκα δομικά μοτίβα στα οποία περιέχονται ένας μεγάλος αριθμός μεταλλικών κέντρων και οξυγόνων, οι υπολογισμοί δεσμού σθένους (Bond Valence Sum Calculations) αποτελούν ένα ισχυρό εργαλείο στον προσδιορισμό της οξειδωτικής βαθμίδας του μεταλλικού κέντρου αλλά και στον προσδιορισμό των θέσεων των πρωτονίων που εντάσσονται σε άτομα οξυγόνου. Κάνοντας χρήση των κατάλληλων παραμέτρων από τους προαναφερθέντες πίνακες, μπορούμε να συμπεράνουμε σε μια ένωση αν η οξειδωτική βαθμίδα π.χ. του βαναδίου είναι III, IV ή V ανάλογα με την τιμή που θα προκύψει κατά το άθροισμα των επιμέρους δεσμών σθένους των ατόμων που είναι ενταγμένα στο μεταλλικό κέντρο. Ο προσδιορισμός των πρωτονιωμένων ατόμων οξυγόνου θα πρέπει να γίνει με μεγαλύτερη προσοχή λαμβάνοντας υπ’ όψιν τα δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης και ουδετερότητας του μορίου. Έτσι μια τιμή BVS μεταξύ 0.2 και 0.55 υποδηλώνει την ύπαρξη μορίου ύδατος ενώ μια τιμή BVS μεγαλύτερη του 1.7 υποδηλώνει τερματικό άτομο οξυγόνου (μη πρωτονιωμένο). Τέλος μια τιμή μεταξύ 0.55 και 1.3 υποδηλώνει κατά πάσα πιθανότητα την ύπαρξη υδροξυλίου (μονοπρωτονίωση) εφ’ όσον αυτή η υπόθεση συμφωνεί αυτό με την ουδετερότητα του μορίου και τα δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης για τον ακριβή προσδιορισμό των αντισταθμιστικών ιόντων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΓΕΝΙΚΑ

Ο υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι το ανόργανο θειώδες ανιόν. Ως πηγές θειωδών χρησιμοποιήθηκαν το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, το Na_2SO_3 , το K_2SO_3 καθώς και αέριο SO_2 , (με διαβίβασή του στα διαλύματα των αντιδράσεων που πραγματοποιήθηκαν). Ως πηγές μολυβδαινίου(VI) χρησιμοποιήθηκαν το $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ καθώς και το $\text{Li}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ενώ ως πηγές βαναδίου χρησιμοποιήθηκαν το $(\text{NH}_4)\text{V}^{\text{V}}\text{O}_3$ και το $\text{NaV}^{\text{V}}\text{O}_3$ και το οργανικό Bu_4NBr , τα οποία λήφθηκαν από το εμπόριο και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς προηγούμενη κατεργασία. Ως πηγή κοβαλτίου(II) χρησιμοποιήθηκαν το $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ καθώς και το $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και ως πηγή κοβαλτίου(III) το $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, το οποίο παρασκευάστηκε με μέθοδο γνωστή από την βιβλιογραφία. Στα πειράματα με τον ψευδάργυρο, χρησιμοποιήθηκε ZnCl_2 καθώς και $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Τα οργανικά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν στις συνθέσεις ήταν τα Bu_4NBr , Et_4NCl , Me_4NCl , Ph_4NCl καθώς και το Pr_4NCl . Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν και τα ανόργανα άλατα των LiCl , KCl , CsCl και RbCl . Όλα τα αντιδραστήρια λήφθηκαν από το εμπόριο και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν υπό ήπιες συνθήκες καθώς και υπό υδροθερμικές τεχνικές υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης σε ερμητικά κλειστά δοχεία (hydrothermal tubes). Οι στοιχειακές αναλύσεις N, H, S και C πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων καθώς και σε Πανεπιστήμιο της Πορτογαλίας. Οι αναλύσεις Co έγιναν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης καθώς και με αναλύσεις XRF στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Τέλος, οι ποσοτικές αναλύσεις Na και Li έγιναν με φλογοφωτομετρία στο Εργαστήριο Ενόργανης Ανάλυσης του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

ΣΥΝΘΕΣΗ

2. ΣΥΝΘΕΣΗ

(α) *Ενώσεις Κοβαλτίου και Μολυβδαινίου με το θειώδες ανιόν*

1. $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Na}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1) και

2. $(\text{NH}_4)_7[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{NH}_3)(\text{SO}_3)_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)

α' μέθοδος. Σε 25 mL $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ 4/1 v/v διαλύονται $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.50 g, 2.1 mmol) και $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.50 g, 2.1 mmol). Προστίθεται $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ (13.0 g, 98 mmol). Το χρώμα του διαλύματος σταδιακά αλλάζει από ροζ σε πορτοκαλί (pH=4), κόκκινο (pH=5) και καταλήγει σε κίτρινο-καφέ σε pH=5.5. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 10 λεπτά, διηθείται και στη συνέχεια θερμαίνεται στους 70-75 °C. Έπειτα από τρεις ώρες σχηματίζονται οι καφέ-κίτρινοι κρύσταλλοι της ένωσης **1**, κατάλληλοι για επίλυση της δομής τους με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και ξηραίνονται στον αέρα. Απόδοση 0.45 g (75%, βάση του κοβαλτίου). Στοιχειακή ανάλυση (%) για $\text{Co}_8\text{H}_{88}\text{NaN}_{19}\text{O}_{58}\text{S}_{16}$: Υπολογίστηκαν N: 11.62, H: 3.87, S: 22.40, Na: 1.00, Co: 20.03. Βρέθηκαν: N: 11.41, H: 3.54, S: 21.89, Na: 1.04, Co: 20.29.

β' μέθοδος. Ακολουθώντας την ίδια πειραματική πορεία με την πρώτη μέθοδο χωρίς θέρμανση του διαλύματος της αντίδρασης αλλά με αργή διάχυση ατμών μεθανόλης, έπειτα από τρεις ημέρες προκύπτουν οι κρύσταλλοι της ένωσης **1**. Απόδοση 0.32 g (53%, βάση του κοβαλτίου). Στο διήθημα του διαλύματος της παραπάνω πειραματικής πορείας σχηματίζονται έπειτα από μια ημέρα οι πορτοκαλο-κίτρινοι κρύσταλλοι της ένωσης **2**, κατάλληλοι για την επίλυση της κρυσταλλικής τους δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και ξηραίνονται στον αέρα. Απόδοση 0.15 g (15%, με βάση το μολυβδαίνιο). Στοιχειακή ανάλυση (%) για $\text{Co}_1\text{Mo}_2\text{H}_{39}\text{N}_8\text{O}_{26}\text{S}_6$: Υπολογίστηκαν N: 11.09, H: 3.89, S: 19.04, Mo: 18.99, Co: 5.83. Βρέθηκαν: N: 11.14, H: 3.71, S: 19.25, Mo: 18.70, Co: 19.25.

*Εάν στην σύνθεση της **1** χρησιμοποιηθεί Na_2SO_3 αντί του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ απομονώνεται κόκκινο ίζημα της ένωσης **1A** (απόδοση 0.50 g). Βρέθηκαν (%): Co: 35.3, Mo: 19.8.*

3. $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Li}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3)

α' μέθοδος. Σε 25 mL $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ 4:1 v/v διαλύονται (0.50 g, 2.1 mmol) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και (0.35 g, 0.28 mmol) $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Προστίθεται $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ (13.0 g, 98 mmol). Το χρώμα του διαλύματος σταδιακά αλλάζει από ροζ σε πορτοκαλί (pH=4), κόκκινο (pH=5) και

ΣΥΝΘΕΣΗ

καταλήγει σε κίτρινο-καφέ σε pH=5.5. Μερικές φορές σε pH περίπου 5, σχηματίζεται καφέ-κόκκινο ίζημα, το οποίο επαναδιαλύεται με ανάδευση και αύξηση του pH σε 5.5. Τέλος, προστίθεται (1.0 g, 24 mmol) LiCl. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 10 λεπτά, διηθείται και στη συνέχεια θερμαίνεται στους 70-75 °C. Έπειτα από τρεις ώρες σχηματίζονται οι καφέ-κίτρινοι κρύσταλλοι της ένωσης **3**, κατάλληλοι για την επίλυση της κρυσταλλικής τους δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και ξηραίνονται στον αέρα. Απόδοση 0.40 g (67%, βάση του κοβαλτίου). Στοιχειακή ανάλυση (%) για $\text{Co}_8\text{H}_{88}\text{LiN}_{19}\text{O}_{58}\text{S}_{16}$: Υπολογίστηκαν N: 11.70, H: 3.90, S: 22.56, Co: 20.74. Βρέθηκαν: N: 11.52, H: 3.58, S: 21.55, Co: 19.94.

β' μέθοδος. Ακολουθώντας την ίδια πειραματική πορεία με την πρώτη μέθοδο, χωρίς θέρμανση του διαλύματος της αντίδρασης αλλά με αργή διάχυση ατμών μεθανόλης, έπειτα από τρεις ημέρες προκύπτουν κρύσταλλοι της ένωσης **3**, κατάλληλοι για την επίλυση της κρυσταλλικής τους δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και ξηραίνονται στον αέρα. Απόδοση 0.25 g (40 %, βάση του κοβαλτίου).

*Απουσία κάποιου κατιόντος από το διάλυμα της αντίδρασης και παρουσία μόνο κατιόντων αμμωνίου οδηγεί στην απομόνωση του πορτοκαλοκίτρινου ιζήματος **3N**.*

*Εάν στην σύνθεση της **3** ένωσης αντικατασταθεί το LiCl με KCl καταλήγουμε στο καφέ-κίτρινο ίζημα της ένωσης **3K** (απόδοση 0.50 g). Βρέθηκαν (%): Co: 27.3, Mo: 2.7, K: 20.4.*

*Εάν στην σύνθεση της **3** ένωσης αντικατασταθεί το LiCl με RbCl καταλήγουμε στο καφέ-κίτρινο ίζημα της ένωσης **3Rb** (απόδοση 0.60 g). Βρέθηκαν (%): Co: 28.5% Mo: 3.9, Rb: 12.6.*

*Εάν στην σύνθεση της **3** ένωσης αντικατασταθεί το LiCl με CsCl καταλήγουμε στο καφέ-κίτρινο ίζημα της ένωσης **3Cs** (απόδοση 0.70 g). Βρέθηκαν (%): Co: 27.5, Mo: 2.9, Cs: 7.3.*

(β) Ενώσεις Κοβαλτίου με το θειώδες ανιόν

4. $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{SO}_3)_6(\text{NH}_3)_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**)

Σε 25 mL H_2O διαλύεται σταδιακά στερεό $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (10.0 g, 82 mmol) και με προσθήκη π. HCl το pH ρυθμίζεται στην τιμή περίπου 7. Στο παραπάνω διάλυμα του θειώδους ανιόντος προστίθεται διάλυμα $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (1.00 g, 3.74 mmol) σε 10 mL $\text{H}_2\text{O}\}$. Το πορτοκαλί διάλυμα που προκύπτει με pH περίπου 7 θερμαίνεται σε κλειστό δοχείο (hydrothermal tube) στους 110 °C για 4 ημέρες. Από την αντίδραση προκύπτουν καφέ-

ΣΥΝΘΕΣΗ

κίτρινοι κρύσταλλοι της ένωσης **4**, κατάλληλοι για την επίλυση της κρυσταλλικής τους δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και ξηραίνονται στον αέρα. Απόδοση 0.25 g (23 %, βάση του κοβαλτίου). Στοιχειακή ανάλυση (%) για $\text{Co}_3\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{O}_{20}\text{S}_6$: Υπολογίστηκαν N: 16.15, H: 4.41, S: 22.18, Co: 20.38. Βρέθηκαν: N: 15.89, H: 4.22, S: 21.81, Co: 20.04.

5. $\{\text{Na}[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{SO}_3)_2(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**5**)

Σε 25 mL H_2O διαλύεται στερεό Na_2SO_3 (5.0 g, 39.5 mmol) και με προσθήκη π.HCl (3 mL) το pH ρυθμίζεται στην τιμή περίπου 5.5. Στο παραπάνω διάλυμα προστίθεται στερεό $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (0.50 g, 1.87 mmol). Το πορτοκαλί διάλυμα που προκύπτει με pH περίπου 5.5 θερμαίνεται σε ερμητικά κλειστό δοχείο (hydrothermal tube, χωρητικότητας περίπου 45 mL) στους 150 °C για 3 ημέρες, από όπου προκύπτουν οι ροζ κρύσταλλοι της ένωσης **6**, κατάλληλοι για την επίλυση της κρυσταλλικής τους δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και ξηραίνονται στον αέρα. Απόδοση 0.18 g (57 %, βάση του κοβαλτίου). Στοιχειακή ανάλυση (%) για $\text{Co}_2\text{H}_3\text{NaO}_8\text{S}_2$: Υπολογίστηκαν Na: 6.84, H: 0.90, S: 19.09, Co: 35.08. Βρέθηκαν: Na: 6.56, H: 1.13, S: 19.26, Co: 34.48.

6. $\{\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{SO}_3)_4]\}_n$ (**6**)

Σε 28 mL H_2O διαλύεται σταδιακά με ταυτόχρονη προσθήκη π.HCl (6 mL) στερεό Na_2SO_3 (11.0 g, 86.9 mmol) και με περαιτέρω προσθήκη π.HCl (2.0 mL) το pH ρυθμίζεται στην τιμή 5.3. Στο παραπάνω διάλυμα προστίθεται στερεό $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (0.50 g, 1.87 mmol). Το πορτοκαλί διάλυμα που προκύπτει με pH περίπου 5.3 θερμαίνεται σε κλειστό δοχείο (hydrothermal tube, χωρητικότητας περίπου 45 mL) στους 150 °C για 1 ημέρα, από όπου προκύπτουν οι βιολετί κρύσταλλοι της ένωσης **5**, κατάλληλοι για την επίλυση της κρυσταλλικής τους δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και ξηραίνονται στον αέρα. Απόδοση 0.25 g (50 %, βάση του κοβαλτίου). Στοιχειακή ανάλυση (%) για $\text{Co}_2\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$: Υπολογίστηκαν Na: 17.35, S: 24.20, Co: 22.24. Βρέθηκαν: Na: 16.98, S: 23.82, Co: 21.95.

7. $\{\text{Na}_{1.5}(\text{NH}_4)_{1.5}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_4(\text{NH}_3)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**)

Σε 25 mL H_2O διαλύεται σταδιακά με ταυτόχρονη προσθήκη π.HCl (6 mL) στερεό Na_2SO_3 (11.0 g, 86.9 mmol) και με περαιτέρω προσθήκη π.HCl (0.5 mL) το pH ρυθμίζεται στην τιμή 5.5. Στο παραπάνω διάλυμα προστίθεται στερεό $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (1.00 g, 3.74 mmol). Το

ΣΥΝΘΕΣΗ

πορτοκαλί μίγμα που προκύπτει με pH περίπου 5.5 θερμαίνεται σε κλειστό δοχείο (hydrothermal tube, χωρητικότητας περίπου 45 mL) στους 130 °C για 3 ημέρες, από όπου προκύπτουν οι κίτρινοι κρύσταλλοι της ένωσης **7**, κατάλληλοι για την επίλυση της κρυσταλλικής τους δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και ξηραίνονται στον αέρα. Απόδοση 0.28 g (25 %, βάση του κοβαλτίου). Στοιχειακή ανάλυση (%) για $\text{Co}_2\text{H}_{18}\text{N}_{3.5}\text{Na}_{1.5}\text{O}_{15}\text{S}_4$: Υπολογίστηκαν H: 3.08, N: 8.34, S: 21.82, Na: 5.87, Co: 20.06. Βρέθηκαν: H: 2.85, N: 7.92, S: 22.21, Na: 6.04, Co: 20.22.

*Αναφέρεται ότι κατά την σύνθεση της ένωσης **7** απομονώνεται και μικρή ποσότητα της ένωσης **6**. Ο διαχωρισμός των κρυστάλλων γίνεται μηχανικά στο μικροσκόπιο.*

(γ) Ενώσεις Ψευδαργύρου με το θειώδες ανιόν

8. $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-SO}_3)_3\text{Cl}_4] \text{H}_2\text{O}$ (**8**)

Σε 20 mL $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ 4:1 v/v διαλύεται στερεός ZnCl_2 (0.50 g, 3.67 mmol) και ακολουθεί προσθήκη στερεού Na_2SO_3 (5.0 g, 39.5 mmol) με το pH του διαλύματος είναι περίπου 5.1. Στο παραπάνω μίγμα προστίθεται υδατικό διάλυμα Bu_4NBr [(2 g, 6.2 mmol) σε 10mL H_2O]. Το διάλυμα διηθείται και αφήνεται σε ανοιχτό ποτήρι ζέσεως (των 50 mL) σε θερμοκρασία δωματίου (20 °C). Μετά από 1 ημέρα σχηματίζονται οι άχρωμοι κρύσταλλοι της ένωσης **8**, κατάλληλοι για την επίλυση της κρυσταλλικής τους δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και ξηραίνονται στον αέρα. Απόδοση 0.33 g (26 %, βάση του ψευδαργύρου). Στοιχειακή ανάλυση (%) για $\text{C}_{48}\text{H}_{109}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3\text{Zn}_4$: Υπολογίστηκαν H: 7.91, C: 41.54, N: 3.03, S: 6.93. Βρέθηκαν: H: 7.14, C: 42.34, N: 3.92, S: 7.38.

(δ) Ενώσεις Μολυβδαινίου-Βαναδίου με το θειώδες ανιόν

9. $(\text{NH}_4)_7[\text{Mo}_{11}^{\text{VI}}\text{V}_5^{\text{V}}\text{V}_2^{\text{IV}}\text{O}_{52}(\mu_9\text{-SO}_3)] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Σε 25 mL $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ 4:1 v/v (pH = 0) διαλύονται $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.60 g, 0.4 mmol) και στη συνέχεια NH_4VO_3 (0.60 g, 5.1 mmol). Καθώς το NH_4VO_3 διαλύεται το χρώμα του διαλύματος από ανοιχτό κόκκινο αλλάζει σε ανοιχτό πράσινο και το pH του διαλύματος είναι 0.7. Στη συνέχεια $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6.20 g, 46.2 mmol) προστίθεται σταδιακά στο διάλυμα της αντίδρασης υπό συνεχή ανάδευση. Μια σειρά από χρωματικές αλλαγές λαμβάνει χώρα: Από ανοιχτό πράσινο σε pH 0.7 σε ανοιχτό μπλε σε pH 1.5 και τελικά σε βιολετί στο pH 3.0. Η ένωση **9** απομονώνεται σε μια κλίμακα pH από 2.5-5, αλλά στην τιμή pH 3.0

ΣΥΝΘΕΣΗ

απομονώνεται στην μέγιστη απόδοση. Το διάλυμα διηθείται και αφήνεται σε ανοιχτό ποτήρι ζέσεως σε θερμοκρασία δωματίου (20 °C). Μετά από 3 ημέρες σχηματίζονται οι σκούροι πράσινοι κρύσταλλοι της ένωσης **9**, κατάλληλοι για επίλυση της κρυσταλλικής δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Οι κρύσταλλοι διηθούνται και ξηραίνονται στον αέρα. Απόδοση 0.95g (21%, βάση του μολυβδαινίου). Στοιχειακή ανάλυση (%) για $H_{52}Mo_{11}N_7O_{67}SV_7$: Υπολογίστηκαν H: 1.97, N: 3.68, S: 1.20, Mo: 39.58, V: 13.37. Βρέθηκαν: H: 1.88, N: 3.82, S: 1.22, Mo: 39.48, V: 13.40.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

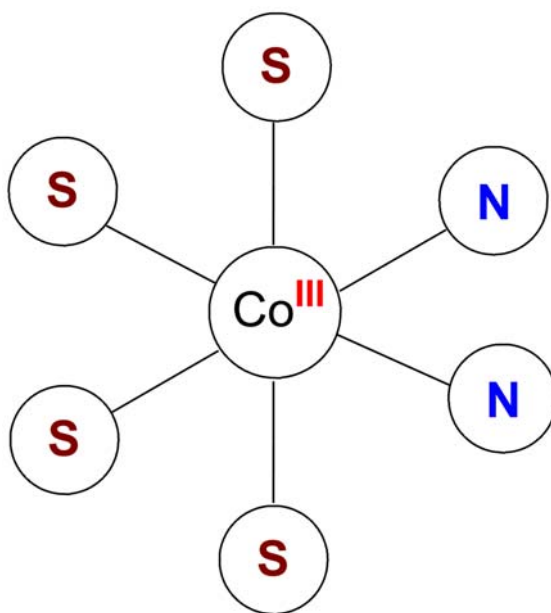
1. ΣΥΝΘΕΣΗ

Έχοντας μια καλή εικόνα στο εργαστήριο της ερευνητικής ομάδας του κ. Θεμιστοκλή Καμπανού⁷⁷⁻⁸³ της αλληλεπίδρασης του θειώδους ανιόντος με μεταλλικά ιόντα και τελευταία την σύνθεση της τριμερούς ένωσης $(\text{NH}_4)_7[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{NH}_3)(\text{SO}_3)_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **2** κοβαλτίου-μολυβδαινίου με το θειώδες ανιόν, στρέψαμε το ενδιαφέρον μας στην αλληλεπίδραση του θειώδους ανιόντος με το κοβάλτιο. Αν και αρχικά η ενασχόληση με το πεδίο αυτό είχε αρκετές δυσκολίες, στην συνέχεια μας οδήγησε στην απομόνωση αρκετών ενώσεων αποδεικνύοντας για ακόμη μια φορά την πλούσια χημεία ένταξης του θειώδους ανιόντος. Αρχικά χρησιμοποιώντας $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ ή Na_2SO_3 δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποια ένωση. Χρησιμοποιώντας όμως στο σύστημά μας $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και ρυθμίζοντας το pH στην περιοχή 5.3-5.5 με $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ με αργή διάχυση ατμών μεθανόλης στο διάλυμα της αντίδρασης απομονώσαμε μετά από τρεις ημέρες καφέ-κόκκινους κρυστάλλους της ένωσης $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Na}[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Co}_4^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ **1** και έπειτα από μια ημέρα στο διήθημα της αντίδρασης από το οποίο απομονώσαμε την ένωση **1** απομονώνουμε και την ένωση **2**. Δυστυχώς, οι κρύσταλλοι της **1** δεν ήταν καλής ποιότητας και η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης δεν ήταν εύκολη. Έτσι, έπρεπε να κάνουμε νέες προσπάθειες απομόνωσης καλύτερης ποιότητας κρυστάλλων της ένωσης αυτής. Δοκιμάσαμε αργή διάχυση κι άλλων διαλυτών, όπως αιθανόλης, ακετόνης, ακετονιτριλίου και νιτρομεθάνιου, αλλά δεν επιτύχαμε να πάρουμε καλύτερης ποιότητας κρυστάλλους της ένωσης. Μετά από αρκετές προσπάθειες, δοκιμάσαμε κάτι που στο παρελθόν είχαμε ξαναδοκιμάσει σε κάποιες αντιδράσεις και είχαμε επιτυχία. Δοκιμάσαμε να θερμάνουμε το διάλυμα της αντίδρασης στους 70-75°C. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα μετά από τρεις ώρες θέρμανσης να απομονώσουμε πάρα πολύ καλής ποιότητας κρυστάλλους της ένωσης **1**. Έτσι καταλήξαμε στην απομόνωση της οκταμερούς ένωσης του κοβαλτίου(II/III) με το θειώδες ανιόν, $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Na}[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Co}_4^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ **1**, η οποία όπως θα δούμε και στο κρυσταλλογραφικό μέρος, στο κέντρο της ενσωματώνει ένα κατιόν νατρίου, το οποίο είναι καθοριστικό για το σχηματισμό της ένωσης.

Η ένωση αυτή περιέχει κοβάλτια στην οξειδωτική βαθμίδα II καθώς και στην οξειδωτική βαθμίδα III που σημαίνει πως κάποια από τα αρχικά κοβάλτια II που είχαμε σαν αρχικό αντιδραστήριο οξειδώθηκαν σε κοβάλτια III. Εδώ είναι που φανερώνεται και ο

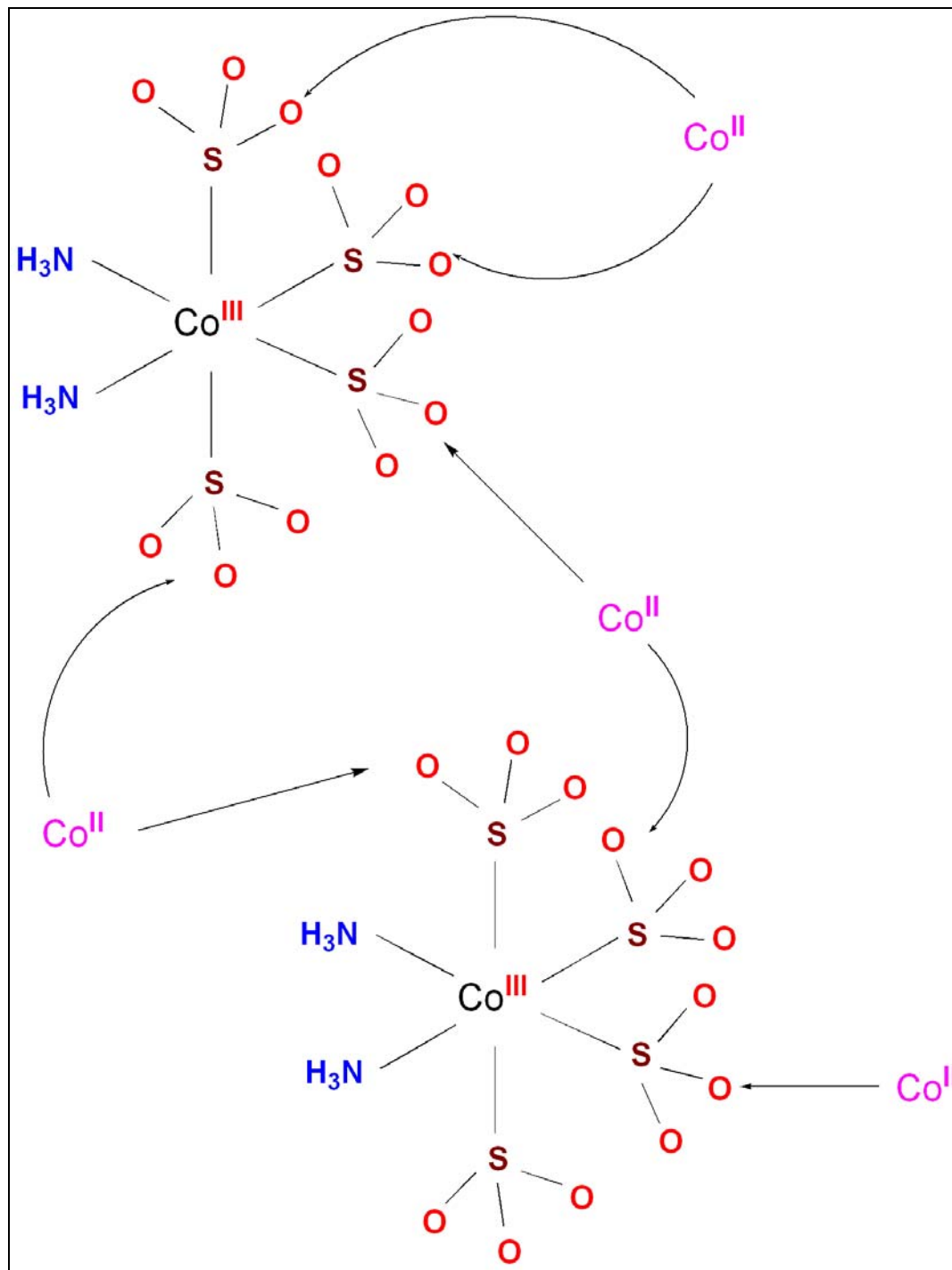
ΣΥΝΘΕΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

σημαντικός ρόλος της προσθήκης του μολυβδαινίου(VI) στο σύστημα της αντίδρασης. Αυτό είναι που δρα σαν οξειδωτικό, οξειδώνοντας μέρος των κοβαλτίων(II) σε κοβάλτια(III), ενώ το ίδιο ανάγεται σε μολυβδαίνιο(V). Αξίζει να αναφερθεί εδώ ότι το θειώδες ανιόν δεν ανάγει το μολυβδαίνιο(VI) σε μολυβδαίνιο(V) ⁸² στα συστήματα $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-SO}_3^{2-}$. Για να ενισχύσουμε αυτή μας την άποψη, διότι θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι τον ρόλο του οξειδωτικού στην αντίδραση τον παίζει το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, πραγματοποιήσαμε το πείραμα υπό ατμόσφαιρα αργού. Το πείραμα αυτό μας οδήγησε και πάλι στην απομόνωση της οκταμερούς ένωσης **1**. Η ύπαρξη τελικά του κοβαλτίου(III) στο διάλυμα παίζει σπουδαίο ρόλο στη σύνθεση της ένωσης αυτής. Όπως θα δούμε και στο κρυσταλλογραφικό μέρος, το κοβάλτιο(III) έχει ισχυρή τάση να ενωθεί με το θείο από το θειώδες ανιόν κάτι πολύ σπουδαίο για την δημιουργία της ένωσης. Πάνω σε αυτή την μονάδα ⁸⁴⁻⁸⁹ $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_4(\text{NH}_3)_2\}^{5-}$ (σχήμα 7) συνδέονται τα κοβάλτια(II) από τα οξυγόνα του θειώδους ανιόντος (σχήμα 8). Βέβαια σε αυτό συμβάλει σημαντικά και η ύπαρξη των κατιόντων νατρίου στο διάλυμα, καθώς και των αμμωνίων, που με δεσμούς υδρογόνου σταθεροποιούν το σύστημα.



Σχήμα 7. Η μονάδα $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_4(\text{NH}_3)_2\}^{5-}$

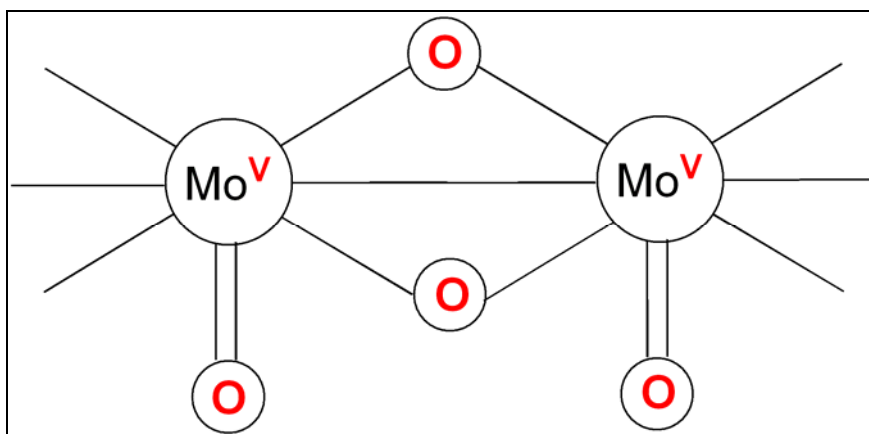
ΣΥΝΘΕΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



Σχήμα 8. Πιθανός μηχανισμός σχηματισμού του ανιόντος της οκταμερούς ένωσης $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Na}[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Co}_4^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\cdot 10\text{H}_2\text{O} \mathbf{1}$

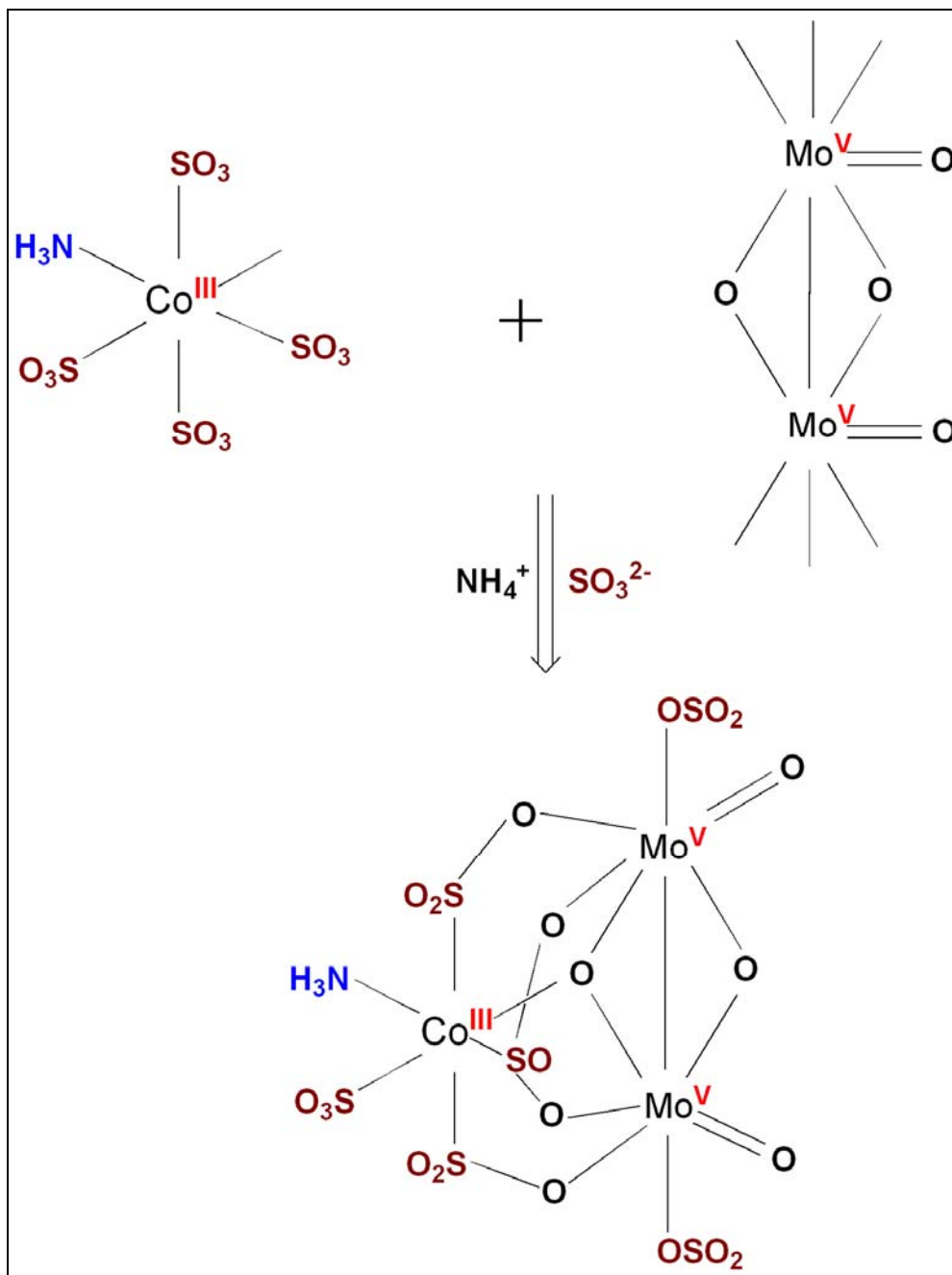
ΣΥΝΘΕΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο διάλυμα από το οποίο απομονώνουμε την οκταμερή ένωση του κοβαλτίου(II/III) με θειώδη και ένα κατιόν νατρίου στο κέντρο αυτής (ένωση **1**), πιθανώς θα υπάρχουν η διμερής μονάδα του μολυβδαινίου $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$ (σχήμα 9) καθώς και το κοβάλτιο (III), όπως περίπου φαίνεται στο σχήμα 7. Η συνύπαρξη αυτών των δύο μονάδων μέσα στο διάλυμα οδηγούν στην απομόνωση της τριμερούς ένωσης $(\text{NH}_4)_7[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{NH}_3)(\text{SO}_3)_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (σχήμα 10).



Σχήμα 9. Η διμερής μονάδα $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$

ΣΥΝΘΕΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



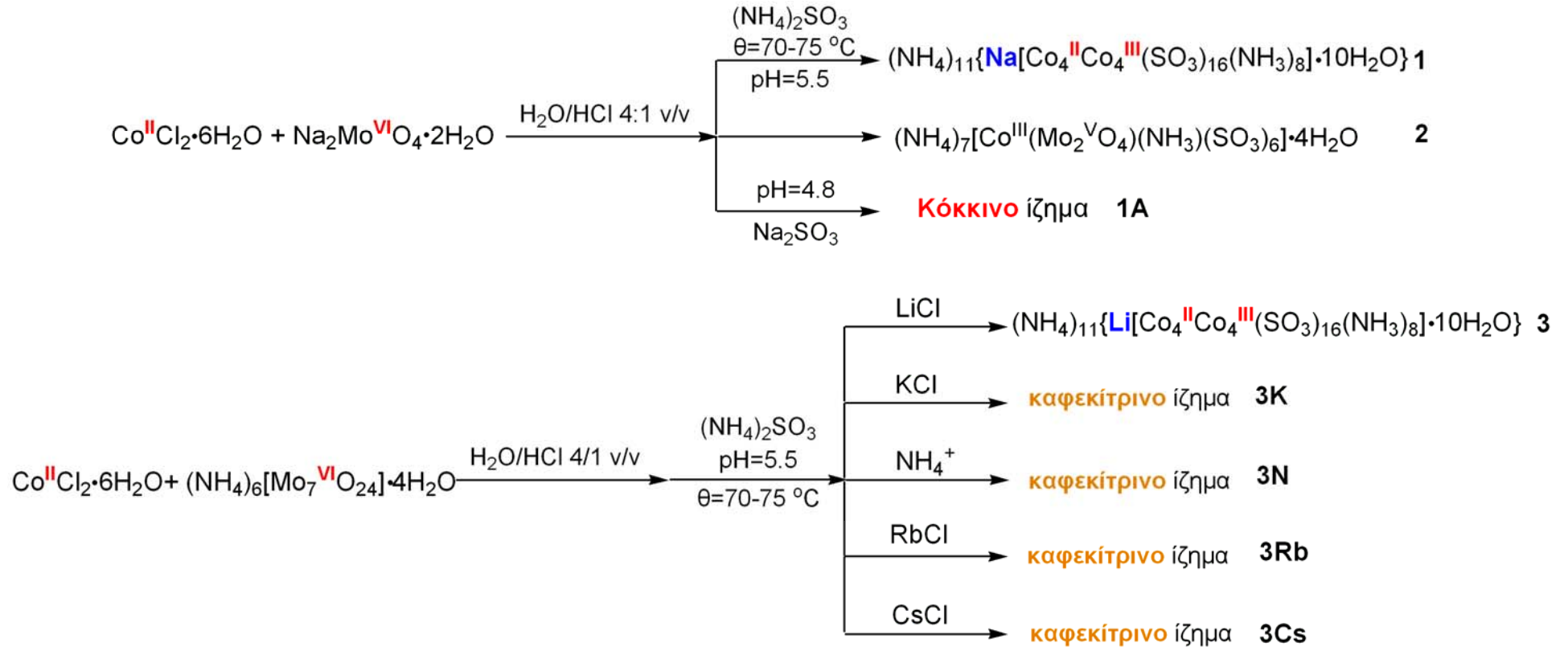
Σχήμα 10. Πιθανός μηχανισμός σχηματισμού του ανιόντος $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{NH}_3)(\text{SO}_3)_6]^{7-}$ (**2**)

Με βάση την σπουδαιότητα που έχει η ύπαρξη κατιόντων νατρίου στο διάλυμα της αντίδρασης στην απομόνωση της ένωσης **1**, δοκιμάσαμε να χρησιμοποιήσουμε και κάποια άλλα κατιόντα, όπως Li^+ , K^+ , Rb^+ και Cs^+ . Στην περίπτωση αυτή οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση υδατικών διαλυμάτων που περιείχαν $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (αντί του $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ που χρησιμοποιείται στην σύνθεση των ενώσεων **1** και **2**) και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ καθώς και το αντίστοιχο κάθε φορά κατιόν. Η χρησιμοποίηση του LiCl και

ΣΥΝΘΕΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

του $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ μας οδήγησε στην απομόνωση μιας οκταμερούς ένωσης κοβαλτίου (II/III), ανάλογη της οκταμερούς ένωσης **1**, μόνο που σε αυτή την περίπτωση ένα κατιόν λιθίου ενσωματώνεται στο κέντρο της ένωσης αντί ενός κατιόντος νατρίου. Έτσι, η χρησιμοποίηση του Li^+ μας οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Li}[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Co}_4^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\}$ **3**. Η χρήση άλλων κατιόντων στο σύστημα αυτό μας οδήγησε στην απομόνωση των ενώσεων **3K**, **3Rb** και **3Cs**, που με βάση την στοιχειακή ανάλυση και τις άλλες αναλύσεις που έγιναν πιθανώς να είναι ενώσεις που περιέχουν το θειώδες ανιόν και κοβάλτιο και μολυβδαίνιο καθώς και το αντίστοιχο κατιόν που κάθε φορά χρησιμοποιήθηκε. Δυστυχώς, δεν καταφέραμε να απομονώσουμε αυτές τις ενώσεις σε κρυσταλλική μορφή έτσι ώστε να γίνει η επίλυση της κρυσταλλικής τους δομής και να μπορέσουμε με σιγουριά να αποδείξουμε το τι ακριβώς είναι. Τέλος, θέλοντας να αποκλείσουμε την ύπαρξη κατιόντων αμμωνίου στο διάλυμα πραγματοποιήσαμε την αντίδραση χρησιμοποιώντας μόνο $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και Na_2SO_3 απομονώνοντας την ένωση **1A**. Δυστυχώς, δεν καταφέραμε να απομονώσουμε και την ένωση αυτή σε κρυσταλλική μορφή, ώστε να καταφέρουμε να παραθέσουμε ακριβή χαρακτηρισμό της. Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν γίνεται φανερός ο σημαντικός ρόλος που έχουν τα κατιόντα στο σχηματισμό διαφόρων ενώσεων στα συστήματα του κοβαλτίου ή κοβαλτίου/μολυβδαίνιου με το θειώδες ανιόν. Στο σχήμα 11 συνοψίζονται τα παραπάνω.

ΣΥΝΘΕΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

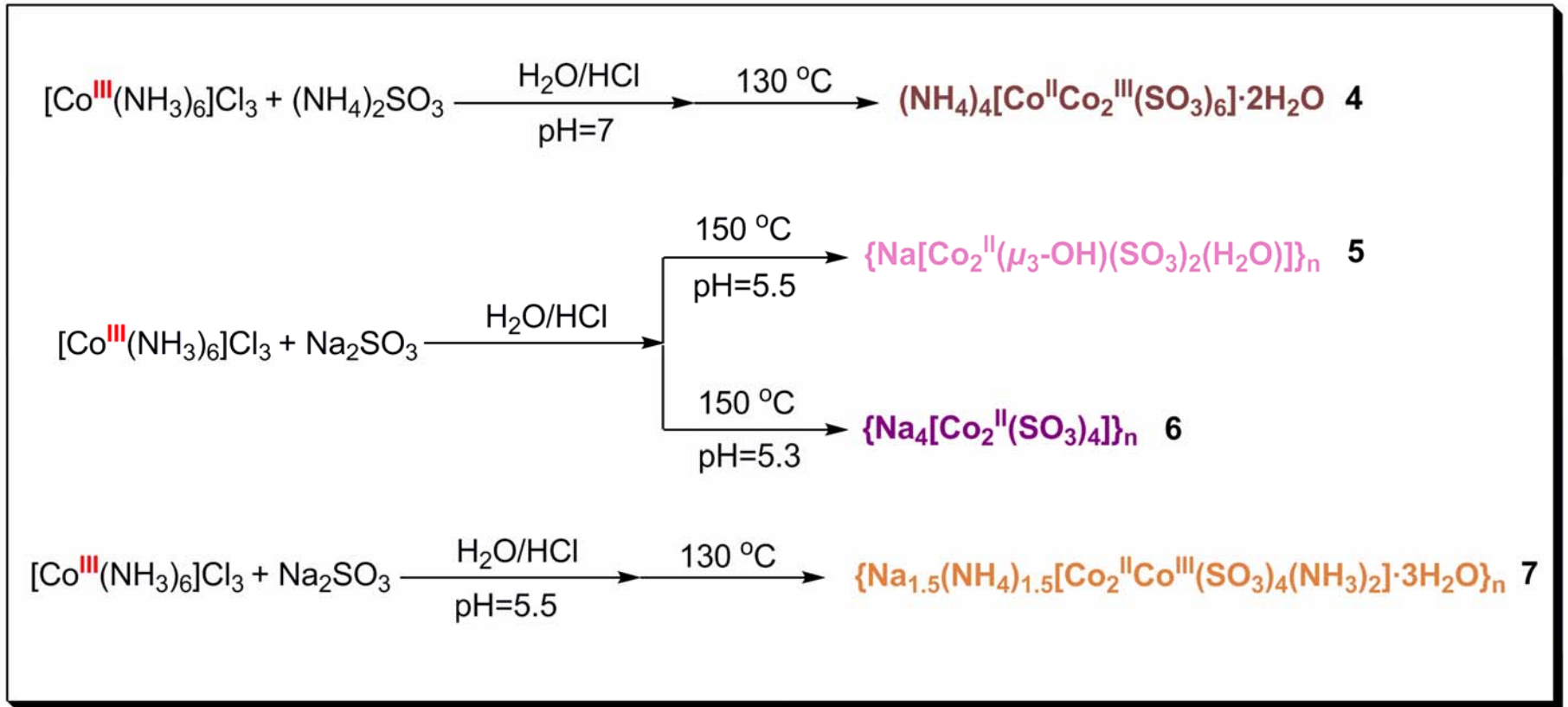


Σχήμα 11. Αλληλεπίδραση κοβαλτίου και μολυβδαινίου με το θειώδες ανιόν

ΣΥΝΘΕΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην συνέχεια, επιθυμώντας να μελετήσουμε την αλληλεπίδραση του κοβαλτίου(III) αυτή τη φορά με το θειώδες ανιόν, χρησιμοποιώντας ως πηγή κοβαλτίου(III) την ένωση $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, και αλληλεπιδρώντας με Na_2SO_3 ή $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, αρχικά δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποια ένωση, εκτός από απλές ενώσεις κοβαλτίου (III) με το θειώδες ανιόν σε κανονικές συνθήκες. Έτσι, αποφασίσαμε να διεξάγουμε τις αντιδράσεις υπό υδροθερμικές συνθήκες, υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων, σε κλειστά δοχεία (hydrothermal tubes) καταλήγοντας στην απομόνωση αρκετών ενώσεων. Θερμαίνοντας υδατικό διάλυμα $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ υπό υδροθερμικές συνθήκες στους $130\text{ }^\circ\text{C}$ για τέσσερις ημέρες απομονώσαμε την ένωση **4**. Χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ και Na_2SO_3 και θερμαίνοντας το μίγμα υπό υδροθερμικές συνθήκες στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ για τρεις ημέρες απομονώσαμε την ένωση **5**. Θερμαίνοντας το ίδιο διάλυμα αλλά χρησιμοποιώντας σχεδόν διπλάσια ποσότητα θειωδών για 24 ώρες στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ απομονώσαμε την ένωση **6**, ενώ εάν το θερμάνουμε στους $130\text{ }^\circ\text{C}$ καταλήγουμε στην ένωση **7**. Στην περίπτωση της σύνθεσης αυτών των ενώσεων σημαντικό ρόλο έχει η αναγωγή του κοβαλτίου(III) σε κοβάλτιο(II) κάτω από τέτοιες δραστικές συνθήκες, καθώς επίσης η ύπαρξη κατιόντων νατρίου ή αμμωνίου και η τιμή του pH. Χρησιμοποιήθηκαν και άλλα κατιόντα αλλά χωρίς επιτυχία στην απομόνωση κάποιων ενώσεων, αναδεικνύοντας όμως για ακόμη μια φορά τον σημαντικό τους ρόλο στον σχηματισμό των ενώσεων. Όλα τα παραπάνω φαίνονται στο σχήμα 12.

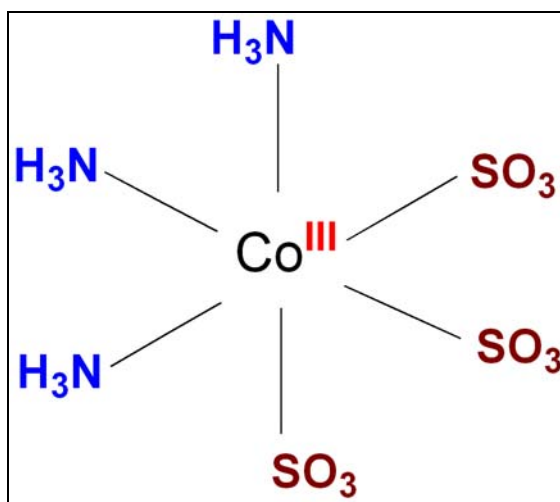
ΣΥΝΘΕΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



Σχήμα 12. Αλληλεπίδραση κοβαλτίου(III) με το θειώδες ανιόν σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (hydrothermal conditions)

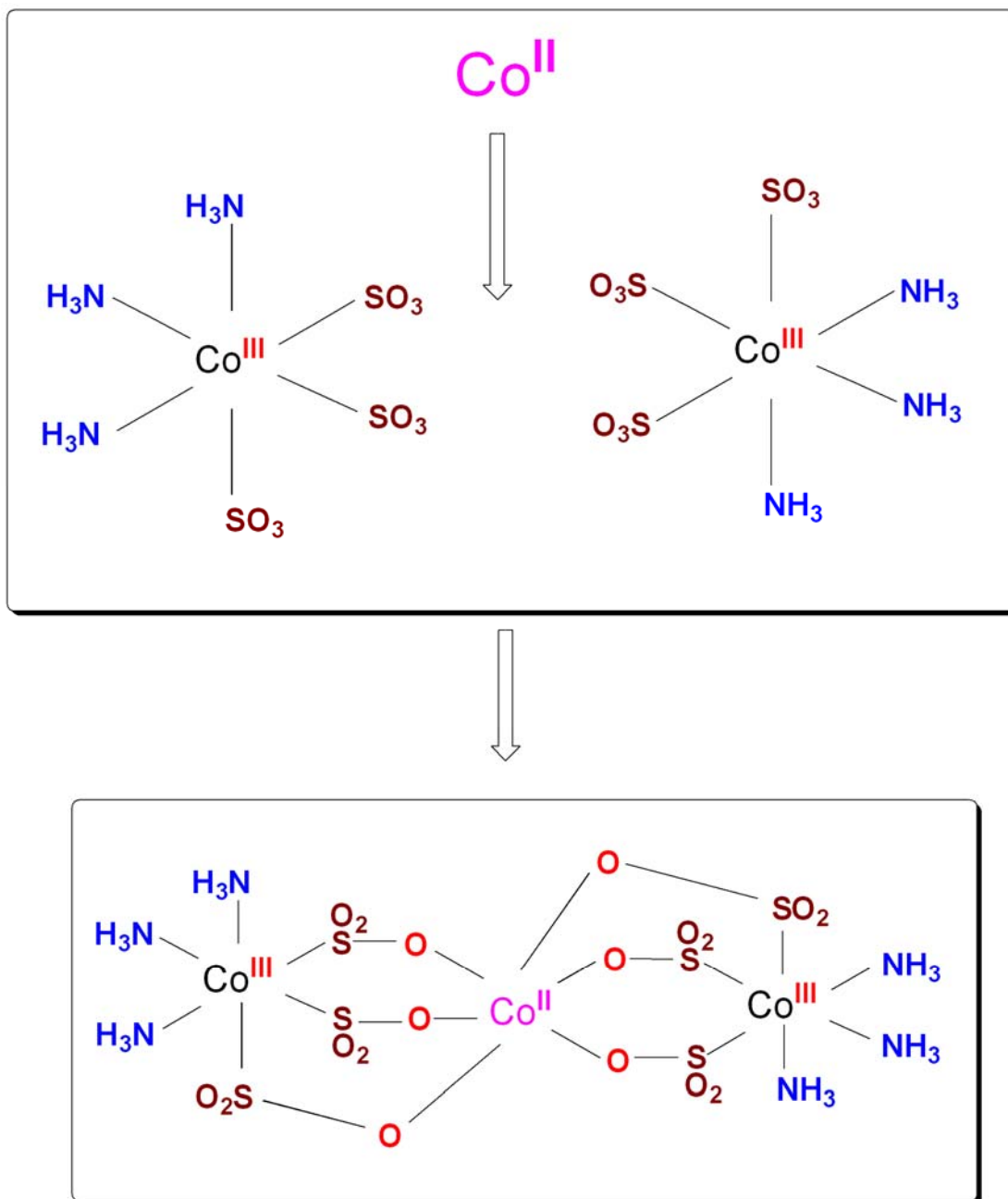
ΣΥΝΘΕΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Γίνεται φανερό ότι ένας σημαντικός λόγος στην απομόνωση της σειράς αυτών των ενώσεων είναι η αναγωγή του κοβαλτίου(III) σε κοβάλτιο(II). Για ακόμη μια φορά έχουμε μια μονάδα του κοβαλτίου (III) $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3\}^{3-}$ (σχήμα 13). Στην περίπτωση αυτή ένας πιθανός μηχανισμός σχηματισμού του ανιόντος της ένωσης **4**, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{SO}_3)_6(\text{NH}_3)_6]^{4-}$, είναι η σύνδεση του κοβαλτίου (II) με δύο μονάδες του κοβαλτίου (III). Το κοβάλτιο (II) ενώνεται στις μονάδες του Co(III) από τα οξυγόνα των θειωδών που έχει η τελευταία (σχήμα 14). Ακόμη, τα ιόντα αμμωνίου φαίνεται πως παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό της ένωσης αυτής καθώς σταθεροποιούν το σύστημα με δεσμούς υδρογόνου. Η άποψη αυτή ενισχύεται από τα πειράματα που έγιναν απουσία αυτών και παρουσία κατιόντων νατρίου, κάτι που οδηγεί στην απομόνωση διαφορετικών ενώσεων, όπως θα δούμε στη συνέχεια.



Σχήμα 13. Η μονάδα $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3\}^{3-}$

ΣΥΝΘΕΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



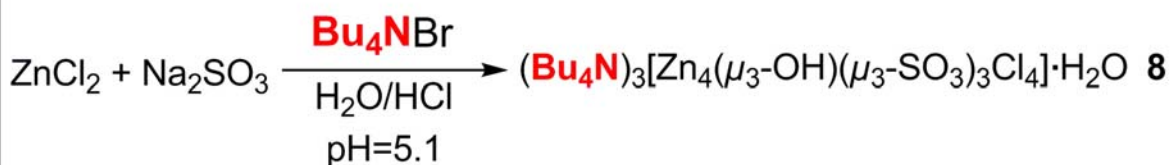
Σχήμα 14. Πιθανός μηχανισμός σχηματισμού του ανιόντος $[Co^{II}Co_2^{III}(SO_3)_6(NH_3)_6]^{4-}$ της ένωσης 4

Για τις ενώσεις 5 και 6 που είναι ενώσεις κοβαλτίου(II) με το θειώδες ανιόν, οι σημαντικοί λόγοι που οδηγούν στο σχηματισμό τους είναι η πλήρης αναγωγή όλου του κοβαλτίου(III) σε κοβάλτιο(II), η τιμή του pH, η ποσότητα του Na_2SO_3 που χρησιμοποιείται κάθε φορά καθώς και οι συνθήκες θερμοκρασίας και ο χρόνος της αντίδρασης. Στην πρώτη περίπτωση της ένωσης 5 χρησιμοποιείται σχεδόν η μισή ποσότητα θειώδους νατρίου σε σχέση με αυτή στην σύνθεση της 6 και η τιμή του pH στην σύνθεση της 5 είναι 5.5, ενώ σε αυτή της 6 είναι 5.3. Χρησιμοποιείται η ίδια συγκέντρωση κοβαλτίου(III) και η ίδια

ΣΥΝΘΕΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

θερμοκρασία αντίδρασης 150 °C, ενώ διαφέρει ο χρόνος της αντίδρασης που είναι μεγαλύτερος κατά δύο ημέρες για την **5**. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε ότι το σημαντικότερο ρόλο έχει η συγκέντρωση των θειωδών στο διάλυμα και η μεγαλύτερη τάση που έχουν αυτά να ενωθούν με το κοβάλτιο(II) σε σχέση με τα θειικά ανιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα. Για την ένωση **7** που είναι μία μικτού σθένους κοβαλτίου(II/III) ένωση με το θειώδες ανιόν, αυτό που διαφέρει κατά την πειραματική πορεία της σύνθεσης του είναι η συγκέντρωση του κοβαλτίου(III) καθώς και η θερμοκρασία. Ο συνδυασμός της χρήσης διπλάσιας συγκέντρωσης κοβαλτίου(III) με την πραγματοποίηση της αντίδρασης σε θερμοκρασία κατά 20 °C μικρότερη σε σχέση με τις προηγούμενες μας οδηγεί στην μερική αναγωγή του κοβαλτίου(III) σε κοβάλτιο(II) και στην απομόνωση της ένωσης **7**.

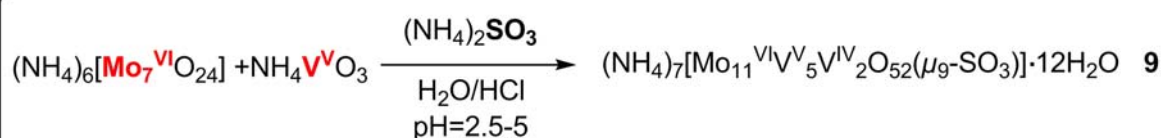
Εξαντλώντας σχεδόν όλα τα πειράματα με το κοβάλτιο στρέψαμε το ενδιαφέρον μας στην αλληλεπίδραση του ψευδαργύρου με το θειώδες ανιόν. Διεξαγάγαμε τα πειράματα τόσο σε κανονικές συνθήκες όσο και σε υδροθερμικές συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Καταφέραμε να απομονώσουμε κάποιες ουσίες αλλά δεν λαμβάναμε καλής ποιότητας κρυστάλλους έτσι ώστε να καταφέρουμε να κάνουμε την ανάλυση τους με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Μόνο σε ένα πείραμα καταφέραμε να απομονώσουμε πολύ καλής ποιότητας κρυστάλλους, το οποίο και μας οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης **8**. Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήσαμε ZnCl₂ σε όξινο υδατικό διάλυμα (H₂O/HCl) και ρυθμίσαμε το pH με θειώδες νάτριο στην τιμή 5.1. Στο παραπάνω διαυγές διάλυμα προσθέσαμε υδατικό διάλυμα Bu₄NBr και αφήσαμε το διαυγές διάλυμα που προκύπτει στο περιβάλλον. Έπειτα από μια ημέρα λάβαμε πολύ καλής ποιότητας κρυστάλλους της ένωσης **8**. Σημαντικό ρόλο στην σύνθεση της ένωσης αυτής έχει η ρύθμιση της τιμής του pH στην τιμή 5.1 και η χρήση του Bu₄NBr, που τα αντισταθμιστικά κατιόντα του (Bu₄N⁺) μειώνουν την διαλυτότητα της ένωσης στο υδατικό διάλυμα και οδηγούν στην απομόνωση αυτής (σχήμα 15).



Σχήμα 15. Αλληλεπίδραση Zn₂⁺ με το θειώδες ανιόν

ΣΥΝΘΕΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τέλος, συνεχίζοντας την προσπάθεια μελέτης POMs-SO₃ συστημάτων, σκεφτήκαμε να μελετήσουμε αλληλεπίδραση και των δύο μετάλλων ταυτόχρονα στο διάλυμα, του βαναδίου και του μολυβδαινίου σε συνδυασμό με τα θειώδη ανιόντα, μιας και υπάρχει χημική συγγένεια ανάμεσα στα δυο μέταλλα εξ' αιτίας της θέσης τους στον περιοδικό πίνακα. Έτσι λοιπόν, με προσθήκη σε όξινο διάλυμα (NH₄)₆[Mo₇^{VI}O₂₄] \cdot 4H₂O και NH₄V^VO₃ και ανεβάζοντας την τιμή του pH σε 3 με στερεό (NH₄)₂SO₃ \cdot H₂O, παρατηρήθηκε μια απότομη αλλαγή του χρώματος του διαλύματος κατά την άνοδο της τιμής του pH, από λαδί σε σκούρο μοβ. Αφήνοντας το σε ποτήρι ζέσεως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε ηρεμία για τρεις ημέρες σχηματίστηκαν κρύσταλλοι σκούρου πράσινου χρώματος (σχήμα 16). Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-X, σε συνδυασμό και με άλλες τεχνικές απέδειξε ότι η ένωση **9** που απομονώθηκε είχε μοριακό τύπο (NH₄)₇[Mo₁₁^{VI}V₅^VV₂^{IV}O₅₂(μ₉-SO₃)] \cdot 12H₂O. Αναφέρεται ότι ένωση **9** απομονώνεται σε μια κλίμακα pH από 2.5-5, αλλά στην τιμή pH 3.0 απομονώνεται στην μέγιστη απόδοση. Στην παραπάνω ένωση αξίζει να αναφέρουμε ότι αποτελεί το πρώτο παράδειγμα μικτού σθένους, μικτού μετάλλου δομής τύπου Dawson που έχει αναφερθεί. Επίσης, είναι η πρώτη δομή τύπου Dawson η οποία ενσωματώνει θειώδη ανιόντα, ενώ παράλληλα παρατηρείται ένας νέος τρόπος συναρμογής για το θειώδες ανιόν (μ₉-) που δεν έχει αναφερθεί νωρίτερα, όπως θα δούμε και στο μέρος της κρυσταλλογραφίας.



Σχήμα 16. Αλληλεπίδραση βαναδίου-μολυβδαινίου με το θειώδες ανιόν

2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

1. Μελέτη της ένωσης $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Na}[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Co}_4^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1)

A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και μέσα μήκη για την ένωση **1** φαίνονται στους πίνακες 1 και 2 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στην εικόνα 53.

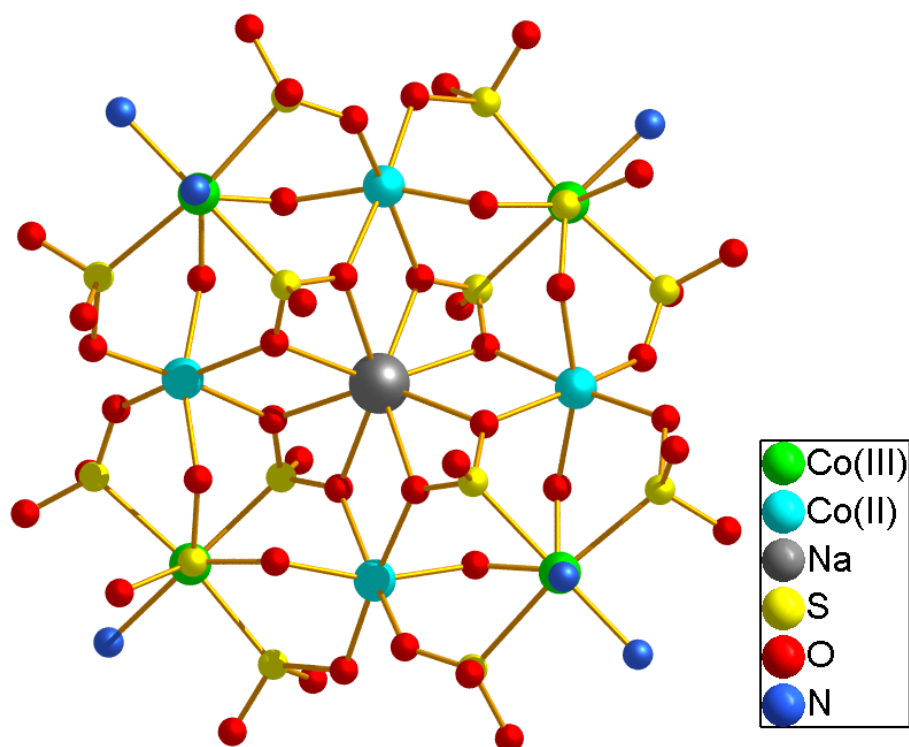
Πίνακας 1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης **1**.

ΕΝΩΣΗ	$(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Na}[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Co}_4^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\}$
Εμπειρικός τύπος	$\text{H}_{88}\text{Co}_8\text{N}_{19}\text{NaO}_{58}\text{S}_{16}$
Μοριακό βάρος	2289.81
Θερμοκρασία (K)	293(2)
Μήκος κύματος (Å)	0.71073
Σύστημα κρυστάλλωσης	Tetragonal
Ομάδα συμμετρίας	<i>I</i> -4 (No. 82)
a (Å)	19.0800(4)
b (Å)	19.0800(4)
c (Å)	10.6690(4)
α (deg)	90.00
β (deg)	90.00
γ (deg)	90.00
V (Å ³)	3884.01(19)
Z	2
$d_{\text{υπολογισμένο}}$ (mg/m ³)	1.852
Συντελεστής απορρόφησης (mm ⁻¹)	2.204
F(000)	2184
θ κλίμακα (για συλλογή δεδομένων)(deg)	3.06 έως 24.98
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	11963
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	3417 [R(int)=0.0387]
Data/restraints/parameters	3417/168/313
Goodness-of-fit on F ² (GOF)	1.235
Final R indices [<i>I</i> >2sigma(<i>I</i>)]	R1=0.0511, wR2=0.1491
R indices (all data)	R1=0.0735, wR2=0.1566

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Πίνακας 2. Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών στην ένωση **1**.

Δεσμός	Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών
Co(1)–N(1)	2.002(7)
Co(1)–N(2)	2.023(8)
Co(1)–S(1)	2.307(4)
Co(1)–S(2)	2.308(4)
Co(1)–S(3)	2.229(2)
Co(1)–S(4)	2.202(2)
Co(2)–O(11A)	2.102(15)
Co(2)–O(21A)	1.985(15)
Co(2)–O(31A)	2.096(14)
Co(2)–O(32A)	2.086(14)



Εικόνα 53. Αναπαράσταση με δεσμούς και μπάλες του ανιόντος **1a** της ένωσης **1**

B. Συζήτηση της δομής της ένωσης $(NH_4)_{11}\{Na[Co_4^{II}Co_4^{III}(SO_3)_{16}(NH_3)_8]\} \cdot 10H_2O$.

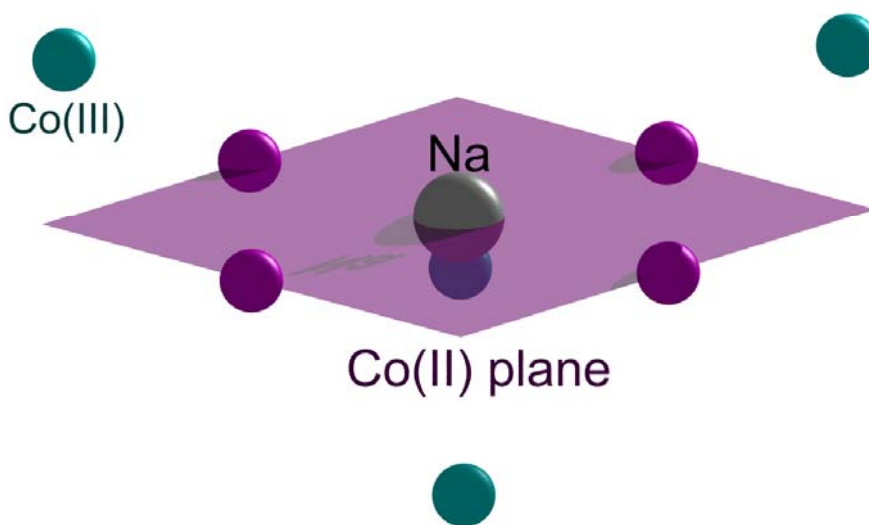
Η ανάλυση της ένωσης **1** με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αποκάλυψε την παρουσία του ανιόντος $\{Na[Co_4^{II}Co_4^{III}(SO_3)_{16}(NH_3)_8]\}^{11-}$ **1a**, (εικόνα 53), ενός κατιόντος νατρίου στο κέντρο της, καθώς επίσης και των αντισταθμιστικών κατιόντων αμμωνίου. Πρόκειται για μια οκταμερή ένωση μικτού σθένους κοβαλτίων στην οξειδωτική βαθμίδα +2 και +3 ($Co_4^{II}Co_4^{III}$), τα οποία συνδέονται με θειώδη ανιόντα, σχηματίζοντας το ανιόν **1a**. Τα κοβάλτια που βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +2 σχηματίζουν ένα τετράγωνο και βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, στο κέντρο του οποίου υπάρχει ένα κατιόν νατρίου (εικόνα 54) και διαφέρει πολύ σε σχέση με τις οκταμερείς ενώσεις που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα στην βιβλιογραφία.⁹³⁻⁹⁹

Πάνω και κάτω από το Co_4^{II} επίπεδο βρίσκονται ανά δύο τα κοβάλτια (III), τα οποία ενώνονται με αυτό με δεσμούς από δεκαέξι θειώδη ανιόντα. Τα άτομα κοβάλτιου (III) έχουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία (CoN_2S_4) και ενώνονται με τέσσερα θειώδη ανιόντα από το άτομο θείου, καθώς και με δύο αμμωνίες σε *cis* διαμόρφωση, από τα άτομα του αζώτου. Στο ισημερινό επίπεδο υπάρχουν δυο *cis* άτομα θείου και δυο *cis* άτομα αζώτου, καθώς στο αξονικό επίπεδο υπάρχουν δύο άτομα θείου. Οι δύο αποστάσεις Co–S του ισημερινού επιπέδου βρέθηκαν να είναι σχεδόν ίδιες [2.229(2) και 2.202(2) Å] και φαίνεται να εξασκούν μια υπολογίσιμη *trans* επίδραση στις απέναντι αποστάσεις των δεσμών Co–N [2.002(7) και 2.023(8) Å], οι οποίες είναι αισθητά μεγαλύτερες από αυτές των δεσμών Co–N [\approx 1.96 Å], που συναντάμε στον δεσμό Co^{III} -NH₃ ή σε ενώσεις του κοβαλτίου (III) με αμίνες.⁸⁸⁻⁹² Οι αποστάσεις των δεσμών των αξονικών ατόμων θείου με το κοβάλτιο (III) βρέθηκαν κι αυτές να είναι παρόμοιες [2.307(4) και 2.308(4) Å], αλλά αρκετά μεγαλύτερες από αυτές των δύο *cis*-Co–S αποστάσεων, πιθανώς εξαιτίας μιας αμοιβαίας *trans* επίδρασης. Οι Co(III)•••Co(III) αποστάσεις βρέθηκαν να είναι 9.268 Å. Τα άτομα κοβάλτιου (II) είναι εξαενταγμένα με έξι άτομα οξυγόνου (των θειωδών ανιόντων) και προσεγγίζουν πολύ την οκταεδρική γεωμετρία. Οι αποστάσεις των δεσμών Co–O είναι παρόμοιες με μια μέση τιμή 2.026 Å. Ο μέσος όρος των γωνιών *cis*-[O–Co–O] και *trans*-[O–Co–O] είναι 88.35° και 162.11° αντίστοιχα (εικόνα 55). Το κατιόν νατρίου περιβάλλεται από οκτώ άτομα οξυγόνου από τα θειώδη ανιόντα, με $d(Na–O)$ της τάξεως 2.296(18) Å και γωνίες [O–Na–O] της κλίμακας 43.1(8)°-145.6(10)°. Τα θειώδη ανιόντα έχουν τρεις διαφορετικούς τρόπους συναρμογής στην ένωση αυτή. Τα θειώδη ανιόντα (S1 και S2) ενώνονται από το άτομο θείου τους με ένα κοβάλτιο(III) και με ένα από τα τρία οξυγόνα τους με ένα κοβάλτιο(II). Το

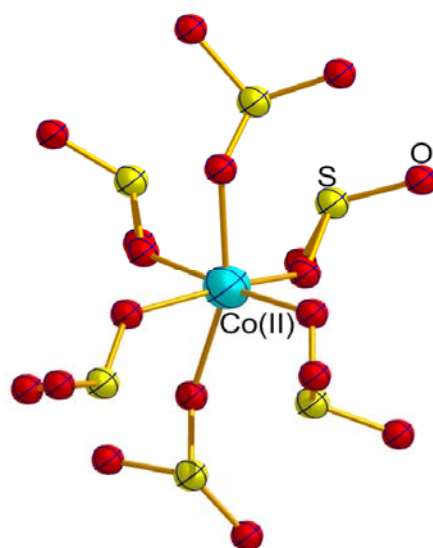
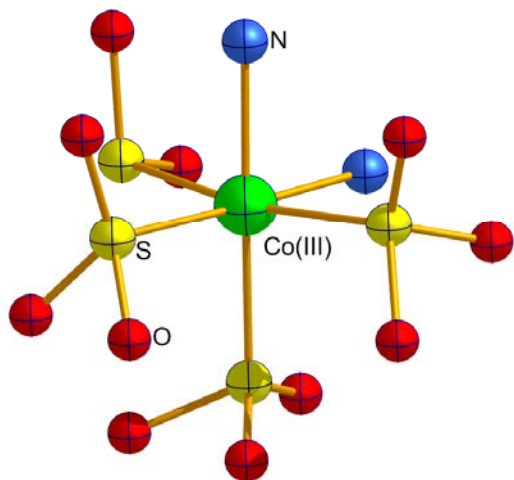
ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

θειώδες ανιόν (S3) ενώνεται κι αυτό από το άτομο θείου του με ένα κοβάλτιο(III) ενώ με δύο από τα οξυγόνα του ενώνεται με δυο διαφορετικά κοβάλτια(II) καθώς και με τα ίδια αυτά οξυγόνα ενώνεται χηλικά με το κατιόν νατρίου. Τέλος, το θειώδες ανιόν (S4) ενώνεται με ένα κοβάλτιο(III) από το θείο του και με δύο διαφορετικά κοβάλτια(II) με δύο από τα οξυγόνα του.(εικόνα 56)

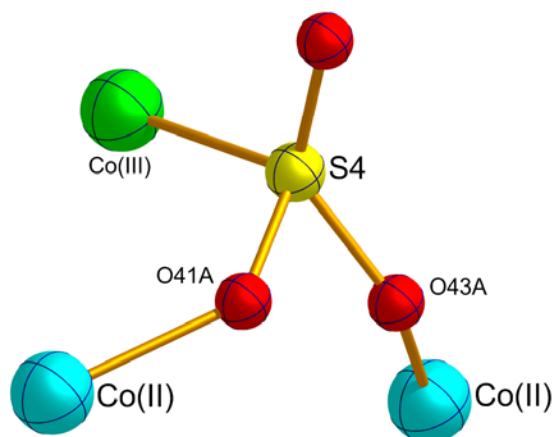
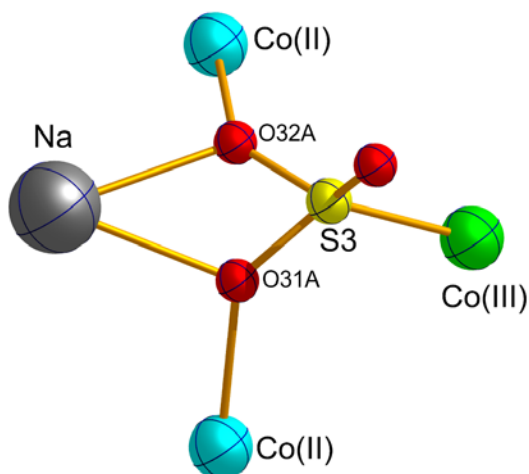
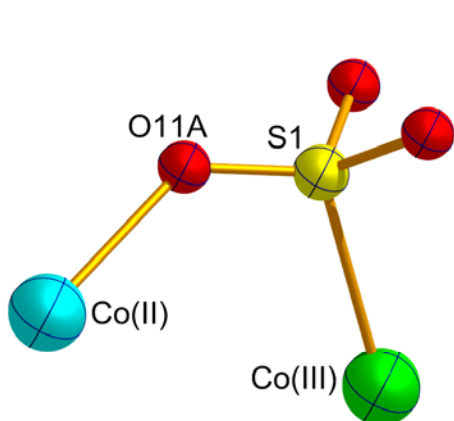
Τα γειτονικά ανιόντα $\{Na\llbracket Co_4^{II}Co_4^{III}(SO_3)_{16}(NH_3)_8\rrbracket\}^{11-}$ της **1** συνδέονται μεταξύ τους με ένα πολύπλοκο δίκτυο δεσμών υδρογόνου από τα υδρογόνα των κατιόντων αμμωνίου με τα οξυγόνα των θειωδών ανιόντων σχηματίζοντας μια τριών διαστάσεων δομή στο χώρο με κανάλια κατά των άξονα *c*, εικόνα 57. Η διάμετρος του «καναλιού» είναι της τάξεως των 3.5 - 4.0 Å. Τέλος, αναφέρεται ότι οι οξειδωτικές βαθμίδες επιβεβαιώθηκαν και με BVS υπολογισμούς.



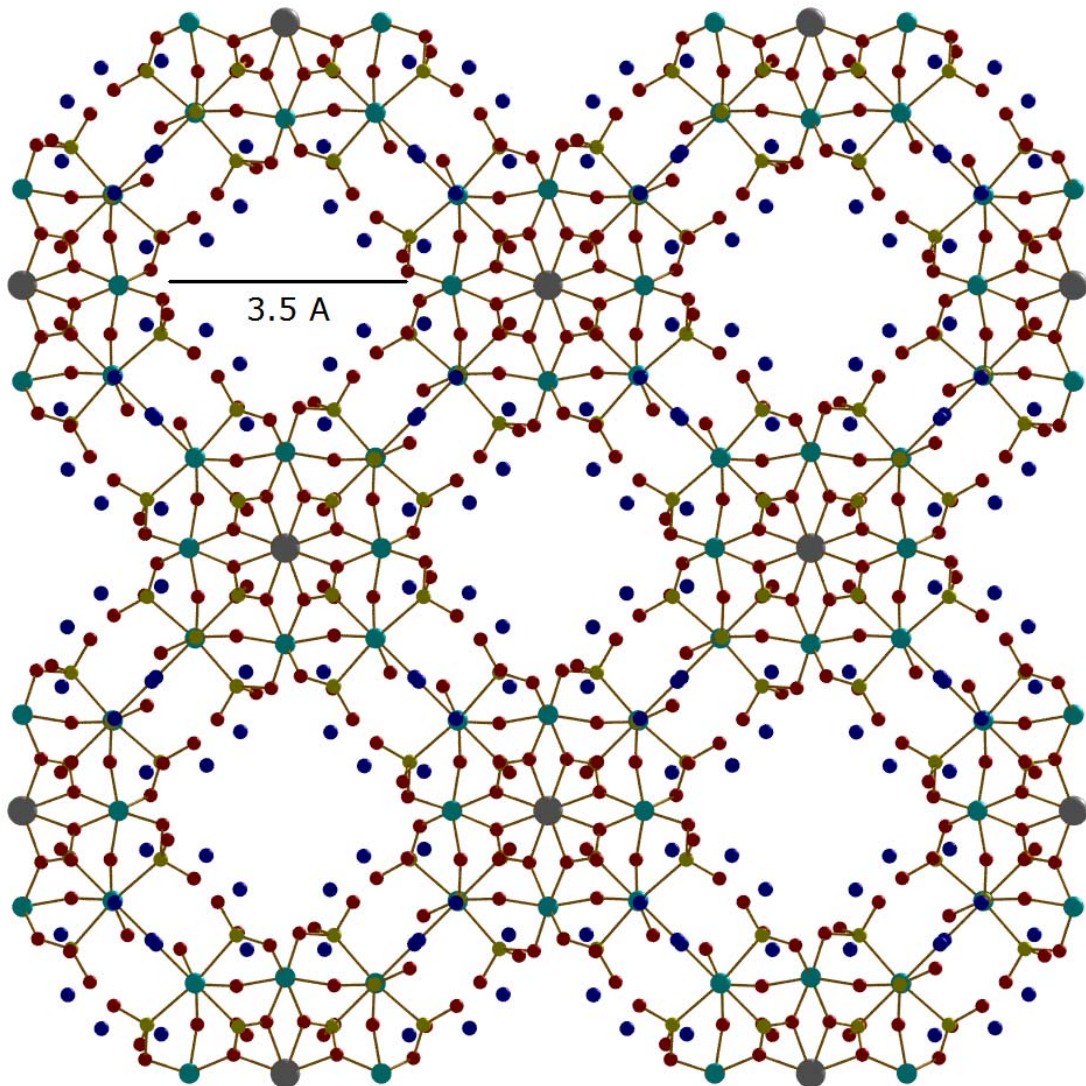
Εικόνα 54. Το επίπεδο στο οποίο βρίσκονται τα Co(II) καθώς με το κατιόν νατρίου στο κέντρο αυτού. Ακόμη φαίνονται τα Co(III) πάνω και κάτω από το επίπεδο αυτό.



Εικόνα 55. Η σφαίρα ένταξης των κοβαλτίων(III) και κοβαλτίων(II) στον ανιόν **1a** της ένωσης **1**.



Εικόνα 56. Οι τρόποι συναρμογής των θειωδών ανιόντων στην ένωση **1**



Εικόνα 57. Η απεικόνιση της δομής στο χώρο και τα «κανάλια» που σχηματίζονται στην ένωση **1**, κατά μήκος του άξονα *c*.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

2. Μελέτη της ένωσης $(\text{NH}_4)_7[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{NH}_3)(\text{SO}_3)_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)

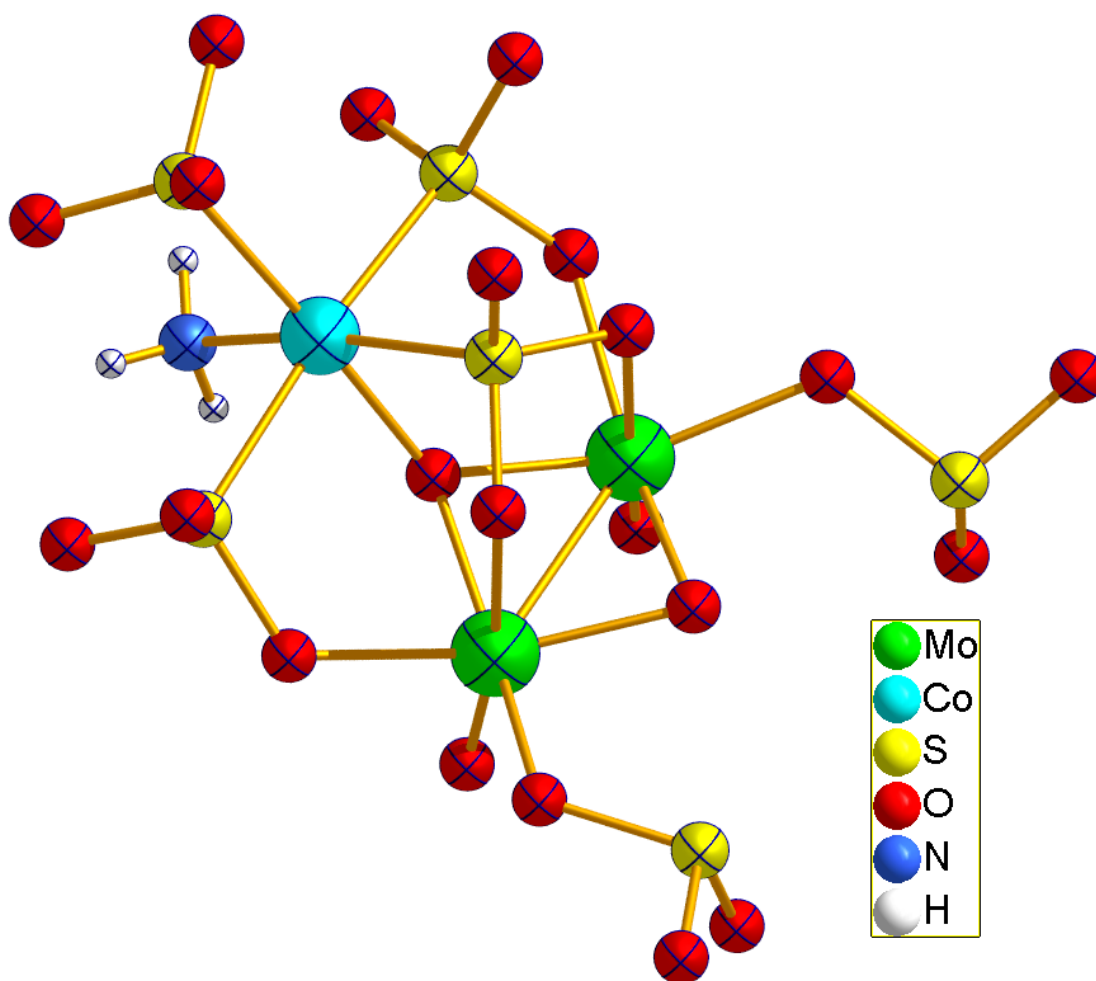
A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και μέσα μήκη δεσμών για την ένωση **2** φαίνονται στους πίνακες 3 και 4 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στην εικόνα 58.

Πίνακας 3. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης **2**.

ΕΝΩΣΗ	$(\text{NH}_4)_7[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{NH}_3)(\text{SO}_3)_6]$
Εμπειρικός τύπος	$\text{H}_{39}\text{N}_8\text{O}_{26}\text{Mo}_2\text{Co}$
Μοριακό βάρος	1010.56
Θερμοκρασία (K)	293(2)
Μήκος κύματος (Å)	0.71073
Σύστημα κρυστάλλωσης	Triclinic
Ομάδα συμμετρίας	<i>P</i> 1
a (Å)	9.2703(7)
b (Å)	12.3786(8)
c (Å)	14.3790(9)
α (deg)	76.130(5)
β (deg)	72.426(6)
γ (deg)	81.135(6)
V (Å ³)	1521.20(18)
Z	2
$d_{\text{υπολογισμένο}}$ (mg/m ³)	2.206
Συντελεστής απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.871
F(000)	1020
θ κλίμακα (για συλλογή δεδομένων)(deg)	3.04 έως 30.80
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	29700
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	8587[R(int)=0.0117]
Data/restraints/parameters	8587/0/544
Goodness-of-fit on F ² (GOF)	1.059
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.0157, wR2=0.0431
R indices (all data)	R1=0.0174, wR2=0.0427

Πίνακας 4. Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών στην ένωση **2**.

Μήκη δεσμών			
Mo(1)–O(1)	1.6869(10)	Mo(2)–O(53)	2.0386(9)
Mo(1)–O(3)	1.9466(9)	Mo(2)–O(31)	2.0768(9)
Mo(1)–O(4)	1.9601(9)	Mo(2)–O(12)	2.3719(9)
Mo(1)–O(43)	2.0461(9)	-----	-----
Mo(1)–O(21)	2.1066(9)	Co(1)–O(4)	1.9288(9)
Mo(1)–O(11)	2.3316(9)	Co(1)–N(1)	1.9597(11)
Mo(1)–Mo(2)	2.5855(3)	Co(1)–S(6)	2.2062(4)
Mo(2)–O(2)	1.6888(10)	Co(1)–S(1)	2.2223(4)
Mo(2)–O(4)	1.9477(9)	Co(1)–S(2)	2.2779(4)
Mo(2)–O(3)	1.9503(9)	Co(1)–S(3)	2.3077(4)

**Εικόνα 58.** Αναπαράσταση με δεσμούς και μπάλες του ανιόντος **2a** της ένωσης **2**

B. Συζήτηση της δομής της ένωσης $(NH_4)_7[Co^{III}(Mo_2^VO_4)(NH_3)(SO_3)_6] \cdot 4H_2O$.

Η ανάλυση της ένωσης **2** με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αποκάλυψε την παρουσία του ανιόντος $[Co^{III}(Mo_2^VO_4)(NH_3)(SO_3)_6]^{7-}$ **2a**, (εικόνα 58), επτά κατιόντων αμμωνίου καθώς και τεσσάρων μορίων νερού. Πρόκειται για μια τριπυρηνική ένωση διαφορετικών μετάλλων, $[Co^{III}Mo_2^V]$.

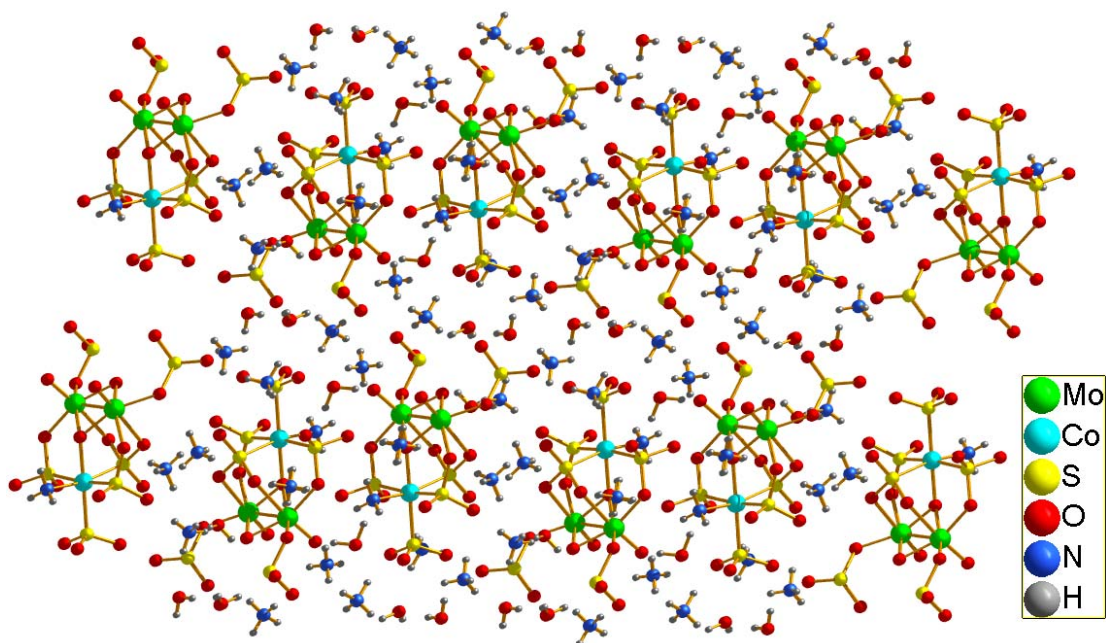
Το οκταεδρικής γεωμετρίας κοβάλτιο(III) ενώνεται στην διμερή μονάδα των μολυβδαινίων(V), $[Mo^VO_4]^{2+}$, με μια μ_3-O^{2-} , δύο $\mu_2-SO_3^{2-}$ (S, O) και μια $\mu_3-SO_3^{2-}$ (S, O, O) γέφυρες. Τα άτομα του μολυβδαινίου υιοθετούν μια παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία (εάν αγνοήσουμε των δεσμό Mo^V-Mo^V) και ενώνονται με ένα μ_2- και ένα μ_3-O^{2-} ανιόντα, με τρία οξυγόνα από τρία διαφορετικά θειώδη ανιόντα (ένα τερματικό, ένα μ_2-S, O και ένα μ_3-S, O, O) και ένα τερματικό οξυγόνο. Το κοβάλτιο(III) έχει κι αυτό μια παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και ενώνεται με τέσσερα θεία από τέσσερα διαφορετικά θειώδη ανιόντα [ένα τερματικό, δύο $\mu_2-SO_3^{2-}$ (S, O) και ένα $\mu_3-SO_3^{2-}$ (S, O, O)], ένα μ_3-O^{2-} ανιόν και ένα μόριο αμμωνίας.

Τα υδρογόνα του μορίου της αμμωνίας που ενώνεται με το κοβάλτιο(III) σχηματίζουν ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου με τα οξυγόνα των θειωδών ανιόντων (πίνακας 5). Επίσης, ένα πολύπλοκο δίκτυο διαμοριακών δεσμών υδρογόνου σχηματίζεται μεταξύ των αμμωνίων και των υδρογόνων των μορίων νερού, καθώς και των οξυγόνων των θειωδών ανιόντων, των οξυγόνων των μορίων νερού και του τερματικού οξυγόνου [των μολυβδαινίων(V)]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα ανιόντα **2a** της ένωσης **2** να «πακετάρονται» και στις τρεις διαστάσεις (εικόνα 59).

Οι BVS υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν την αναμενόμενη οξειδωτική βαθμίδα +5 για το άτομο του μολυβδαινίου καθώς και τις +3 και +4 για τα άτομα κοβαλτίου και θείου αντίστοιχα.

Πίνακας 5. Οι δεσμοί υδρογόνου στην ένωση **2**.

Ένωση		Μήκος δεσμού/ Å			D–H··A γωνία (deg)
		D–H	H··A	D··A	
2	N(1)–H(1)...O(4)	0.89(2)	2.50(2)	2.738(2)	96(2)
	N(1)–H(2)...O(23)	0.82(2)	2.30(2)	2.854(1)	125(2)
	N(1)–H(2)...O(62)	0.82(2)	2.37(2)	2.806(1)	114(2)
	N(1)–H(3)...O(32)	0.88(2)	2.29(2)	2.903(2)	126(2)
	N(1)–H(3)...O(62)	0.88(2)	2.90(2)	2.806(1)	75(1)



Εικόνα 59. Το «πακετάρισμα» των ανιόντων **2a** στο χώρο κοιτώντας κατά μήκος του άξονα

a

3. Μελέτη της ένωσης $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Li}[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Co}_4^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3)

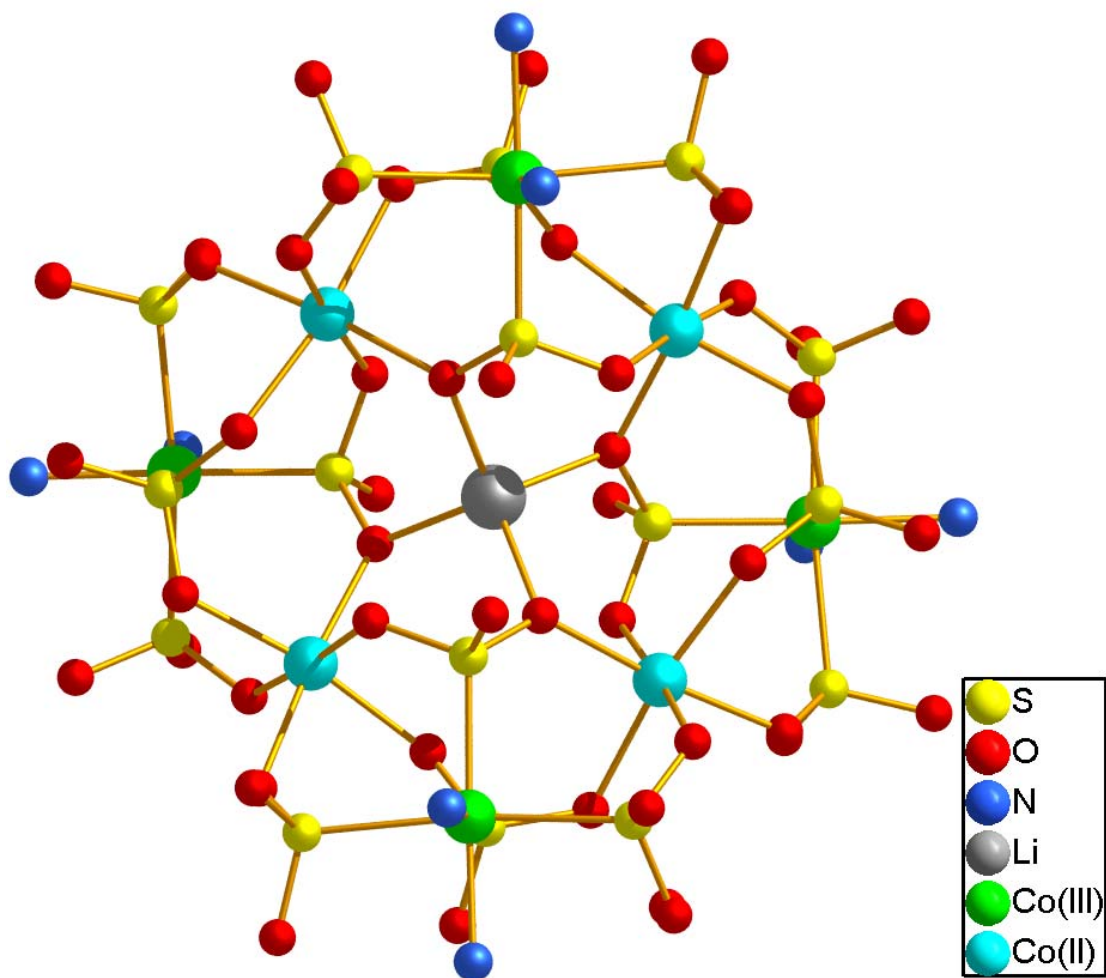
A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και μέσα μήκη δεσμών για την ένωση **3** φαίνονται στους πίνακες 6 και 7 αντίστοιχα.. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στην εικόνα 60.

Πίνακας 6. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης **3**.

ΕΝΩΣΗ	$(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Li}[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Co}_4^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\}$
Εμπειρικός τύπος	$\text{H}_{88}\text{Co}_8\text{N}_{19}\text{LiO}_{58}\text{S}_{16}$
Μοριακό βάρος	2273.76
Θερμοκρασία (K)	100
Μήκος κύματος (Å)	0.71073
Σύστημα κρυστάλλωσης	Tetragonal
Ομάδα συμμετρίας	$I4_1/a$
a (Å)	22.5855(2)
b (Å)	22.5855(2)
c (Å)	17.4516(3)
α (deg)	90.00
β (deg)	90.00
γ (deg)	90.00
V (Å ³)	8902.15(19)
Z	2
$d_{\text{υπολογισμένο}}$ (mg/m ³)	1.832
Συντελεστής απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.944
F(000)	5002
θ κλίμακα (για συλλογή δεδομένων)(deg)	3.46 έως 34.79
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	79019
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	8989 [R(int)=0.0274]
Data/restraints/parameters	8989/0/263
Goodness-of-fit on F ² (GOF)	1.104
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1=0.0490, wR2=0.1466.
R indices (all data)	R1=0.0655, wR2=0.1558

Πίνακας 7. Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών στην ένωση **3**.

Μήκη δεσμών (Å)			
Co(1)–O(4)	2.076(3)	Co(2)–S(1)	2.3037(10)
Co(1)–O(5)	2.081(3)	Co(2)–S(2)	2.1935(9)
Co(1)–O(6)	2.081(3)	Co(2)–S(3)	2.2098(10)
Co(1)–O(7)	2.085(2)	Co(2)–S(4)	2.3142(10)
Co(1)–O(8)	2.074(3)	Co(2)–N(1)	2.003(3)
Co(1)–O(9)	2.093(3)	Co(2)–N(2)	2.002(3)

**Εικόνα 60.** Αναπαράσταση με δεσμούς και μπάλες του ανιόντος **3a** της ένωσης **3**

B. Συζήτηση της δομής της ένωσης $(NH_4)_{11}\{Li[Co_4^{II}Co_4^{III}(SO_3)_{16}(NH_3)_8]\} \cdot 10H_2O$.

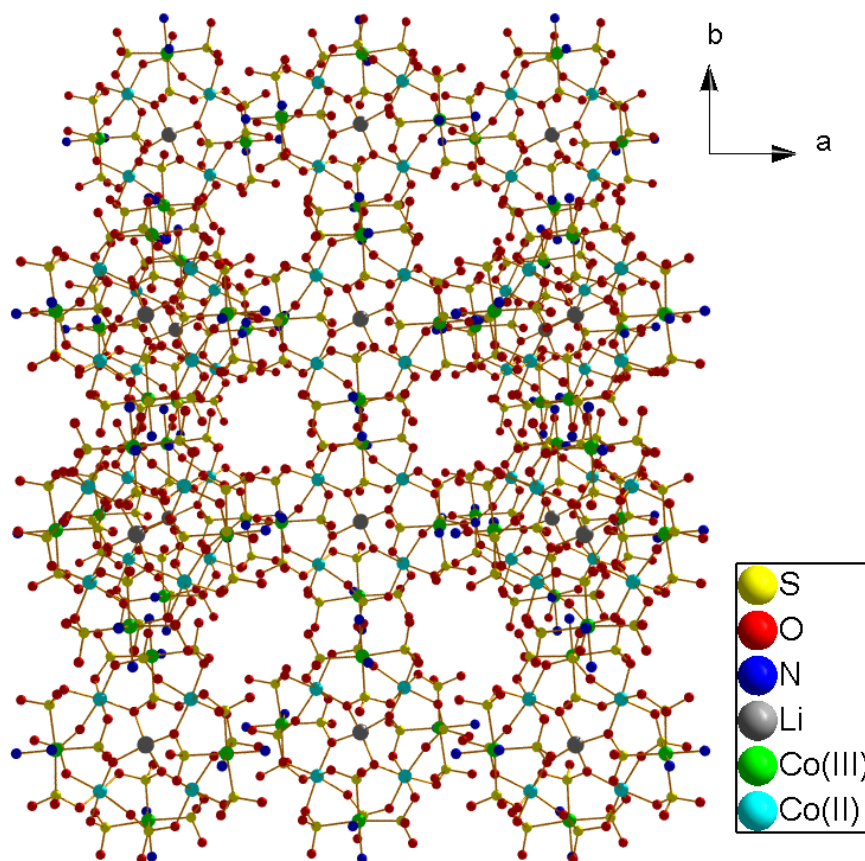
Η ανάλυση της ένωσης **3** με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αποκάλυψε την παρουσία του ανιόντος $\{Li[Co_4^{II}Co_4^{III}(SO_3)_{16}(NH_3)_8]\}^{11-}$ **3a**, (εικόνα 60), ενός κατιόντος λιθίου στο κέντρο της καθώς επίσης και των αντισταθμιστικών κατιόντων αμμωνίου. Πρόκειται για μια οκταμερή ένωση μικτού σθένους κοβαλτίων στην οξειδωτική βαθμίδα +2 και +3 ($Co_4^{II}Co_4^{III}$) τα οποία συνδέονται με θειώδη ανιόντα, σχηματίζοντας το ανιόν **3a**. Όπως φαίνεται το ανιόν **3a** της ένωσης **3** μοιάζει με αυτό της ένωσης **1**, όμως λόγω της ενσωμάτωσης του κατιόντος λιθίου στο κέντρο της παρουσιάζει κάποιες δομικές διαφορές. Τα κοβάλτια που βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +2 σχηματίζουν ένα τετράγωνο και βρίσκονται σχεδόν στο ίδιο επίπεδο, αλλά όχι ακριβώς στο ίδιο επίπεδο, όπως συμβαίνει στο ανιόν της **1** στο κέντρο του οποίου υπάρχει ένα κατιόν λιθίου. Αυτό που αρχικά μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι ότι η ένωση αυτή είναι λιγότερο συμμετρική από ότι η ένωση **1** και ο λόγος αυτής της διαφοροποίησης είναι το κατιόν που ενσωματώνουν στο κέντρο τους.

Όπως και στο ανιόν **1a**, στο ανιόν **3a** υπάρχουν δύο είδη ατόμων κοβαλτίου. Τα κοβάλτια που βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και ενώνονται με τέσσερα άτομα θείου από τέσσερα διαφορετικά θειώδη ανιόντα καθώς και με δύο άτομα αζώτου από δύο διαφορετικά μόρια αμμωνίας. Τα μήκη των δεσμών Co(III)–S και Co(III)–N είναι της κλίμακας 2.1935(9)-2.3142(10) και 2.003(3) Å αντίστοιχα. Οι γωνίες S–Co(III)–S, N–Co(III)–N και S–Co(III)–N είναι της κλίμακας των 90.18(3)°-171.25(4)°, 88.90(17)° και 86.31(11)°-178.05(12)° αντίστοιχα. Την ίδια γεωμετρία υιοθετούν και τα κοβάλτια που βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +2 αλλά ενώνονται με έξι άτομα οξυγόνου από έξι διαφορετικά θειώδη ανιόντα. Τα μήκη των δεσμών Co(II)–O κυμαίνονται από 2.074(3) έως 2.093(3) Å, ενώ οι γωνίες O–Co(II)–O είναι από 86.72(11)° έως 176.06(10)°. Το άτομο λιθίου υιοθετεί μια τετραεδρική γεωμετρία και ενώνεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου από τέσσερα διαφορετικά θειώδη ανιόντα με τα μήκη των δεσμών Li–O να είναι της τάξεως των 2.058(3) Å και τις γωνίες O–Li–O να είναι 109.54(9)°.

Τα κοβάλτια(II) βρίσκονται κι εδώ σχεδόν στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν ένα τετράγωνο με τις αποστάσεις Co(II)···Co(II) να είναι 4.815 Å, μικρότερες από αυτές στο ανιόν της ένωσης **1** (4.932 Å), και γωνίες Co(II)–Co(II)–Co(II) να είναι 89.79° όταν στην ένωση **1** είναι ακριβώς 90.00°. Όπως και στην περίπτωση της ένωσης **1** τα κοβάλτια(III)

βρίσκονται ανά δύο πάνω και κάτω από το επίπεδο που σχηματίζουν τα κοβάλτια(II). Όμως οι αποστάσεις Co(III)⋯Co(III) στην περίπτωση της ένωσης **3** είναι κατά πολύ μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες στη ένωση **1**. Έτσι, στην ένωση **3** τα κοβάλτια(III) απέχουν 8.812 Å, ενώ στην ένωση **1** η απόσταση αυτή είναι 9.268 Å. Μια ακόμη διαφορά είναι και η απόσταση των κοβαλτίων(III) από το επίπεδο των κοβαλτίων(II) με τις αποστάσεις να είναι 2.245 Å για την ένωση **3** και 2.032 Å για την **1**.

Ομοίως με την ένωση **1** γειτονικά ανιόντα $\{Li[C_4^{II}Co_4^{III}(SO_3)_{16}(NH_3)_8]\}^{11-}$ της **3** συνδέονται μεταξύ τους με ένα πολύπλοκο δίκτυο δεσμών υδρογόνου από τα υδρογόνα των κατιόντων αμμωνίου με τα οξυγόνα των θειωδών ανιόντων σχηματίζοντας μια τριών διαστάσεων δομή στο χώρο με κανάλια κατά των άξονα *c*, εικόνα 61. Τα «κανάλια» αυτά στην περίπτωση αυτή όμως είναι γεμάτα με κατιόντα αμμωνίου και μόρια νερού σε αντίθεση με την ένωση **1**. Τέλος, αναφέρεται ότι οι οξειδωτικές βαθμίδες επιβεβαιώθηκαν και με BVS υπολογισμούς.



Εικόνα 61. Η απεικόνιση της δομής στο χώρο και τα «κανάλια» που σχηματίζονται στην ένωση **3**, κατά μήκος του άξονα *c*.

4. Μελέτη της ένωσης $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{SO}_3)_6(\text{NH}_3)_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)

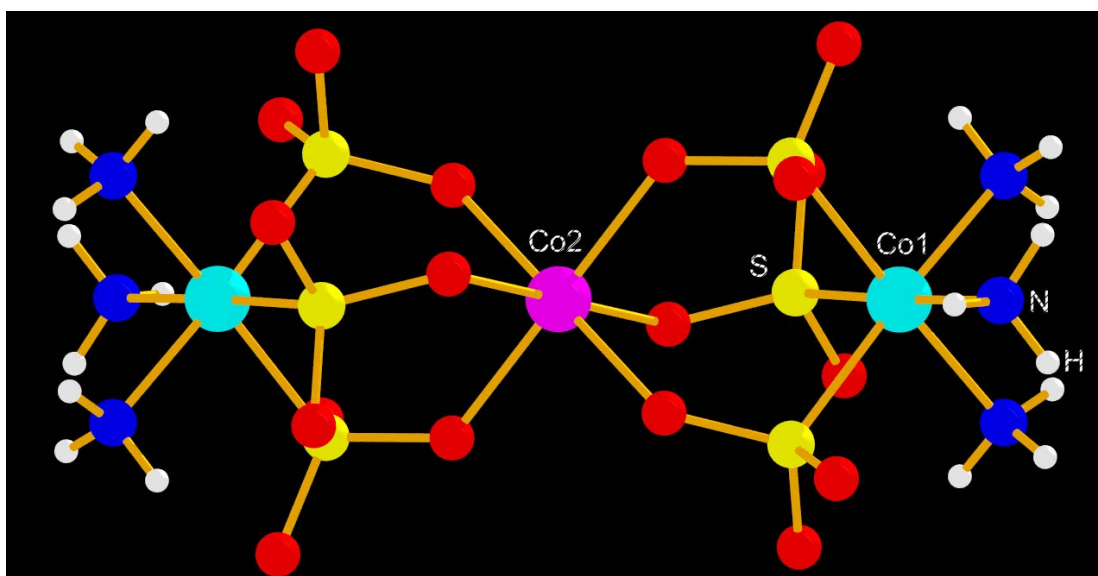
A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και μέσα μήκη δεσμών για την ένωση 4 φαίνονται στους πίνακες 8 και 9 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στην εικόνα 62.

Πίνακας 8. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 4.

ΕΝΩΣΗ	$(\text{NH}_4)_4[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{SO}_3)_6(\text{NH}_3)_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Εμπειρικός τύπος	$\text{Co}_3\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{O}_{20}\text{S}_6$
Μοριακό βάρος	867.55
Θερμοκρασία (K)	295(1)
Μήκος κύματος (Å)	0.71073
Σύστημα κρυστάλλωσης	Trigonal
Ομάδα συμμετρίας	<i>R</i> -3
a (Å)	9.9242(5)
b (Å)	9.9242(5)
c (Å)	30.2127(18)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	120
V (Å ³)	2577.0(2)
Z	3
$d_{\text{υπολογισμένο}}$ (mg/m ³)	1.677
Συντελεστής απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.873
F(000)	1335
θ κλίμακα (για συλλογή δεδομένων)(deg)	2.02 έως 24.98
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	8406
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	1012 [R(int)=0.0201]
Data/restrains/parameters	1012/12/67
Goodness-of-fit on F ² (GOF)	1.229
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1=0.0547, wR2=0.2255
R indices (all data)	R1=0.0607, wR2=0.2307

Πίνακας 9. Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών στην ένωση **4**.

Δεσμός	Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών
Co(1)–N(1)#1	2.000(4)
Co(1)–N(1)#2	2.000(4)
Co(1)–N(1)	2.000(4)
Co(1)–S(1)#1	2.2213(11)
Co(1)–S(1)#2	2.2213(11)
Co(1)–S(1)	2.2213(11)
Co(2)–O(13)#1	2.079(3)
Co(2)–O(13)#2	2.079(3)
Co(2)–O(13)#3	2.079(3)
Co(2)–O(13)#4	2.079(3)
Co(2)–O(13)#5	2.079(3)
Co(2)–O(13)	2.079(3)

**Εικόνα 62.** Το ανιόν $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{SO}_3)_6(\text{NH}_3)_6]^{2-}$, **4a**, της ένωσης **4****B. Συζήτηση της δομής της ένωσης $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{SO}_3)_6(\text{NH}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

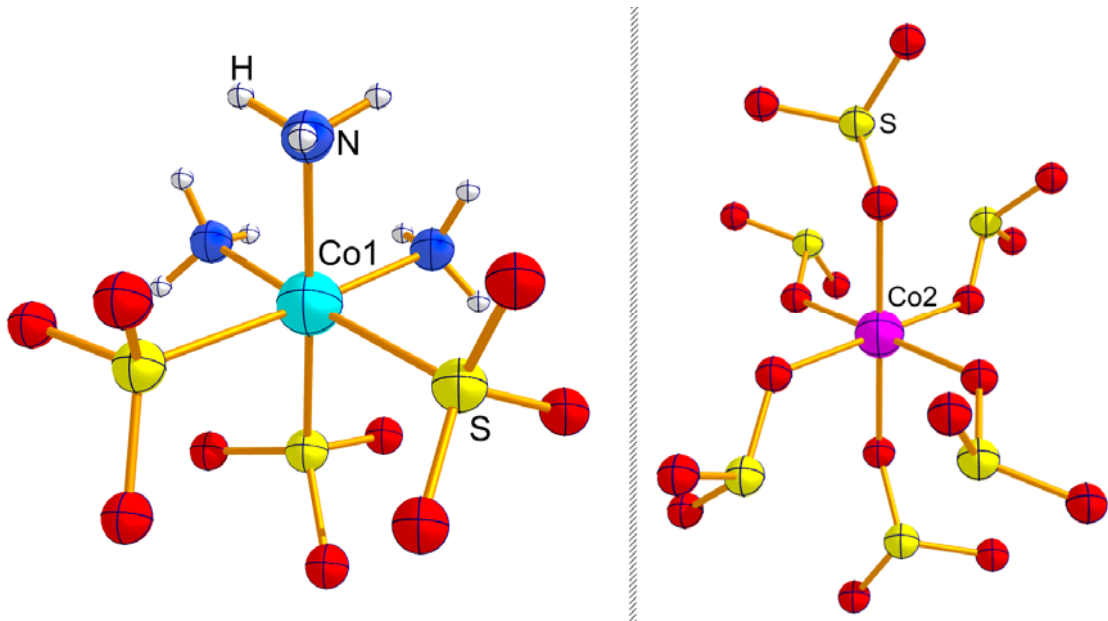
Η ανάλυση της ένωσης **4** με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αποκάλυψε το ανιόν $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{SO}_3)_6(\text{NH}_3)_6]^{2-}$ **4a**, (εικόνα 62). Η ένωση **4** είναι μια μικτού σθένους κοβαλτίων

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

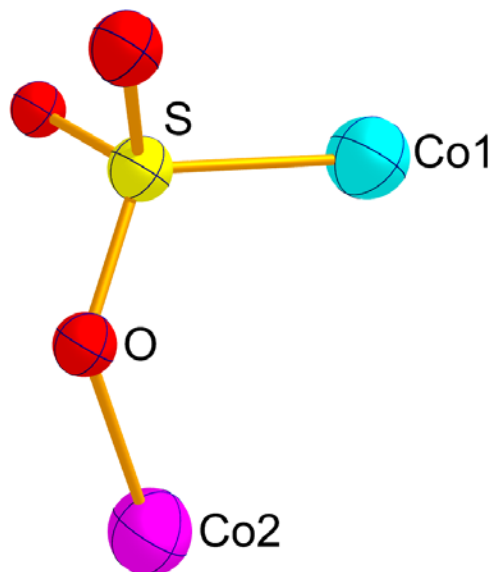
(II/III) με θειώδη ανιόντα ένωση. Στην ένωση **4** υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα κατιόντα κοβαλτίου, το Co1, που βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα τρία και το Co2, που είναι στην οξειδωτική βαθμίδα δύο. Το Co1 είναι οκταεδρικής γεωμετρίας και εντάσσεται με τρία άτομα θείου από τρία διαφορετικά θειώδη ανιόντα και τρία άτομα αζώτου από τρία μόρια αμμωνίας με μήκη δεσμών $d_{(Co1-S)} = 2.2213(11) \text{ \AA}$ και $d_{(Co1-N)} = 2.000(4) \text{ \AA}$ και γωνίες N–Co1–N, N–Co1–S και S–Co1–S της κλίμακας $89.11(17)^\circ$, $87.74(12)-176.78(12)^\circ$ και $92.95(4)^\circ$ αντίστοιχα. Το Co2 είναι επίσης οκταεδρικής γεωμετρίας και εντάσσεται με έξι άτομα οξυγόνου από έξι διαφορετικά θειώδη ανιόντα με το μήκος των δεσμών Co2–O να είναι $2.079(3) \text{ \AA}$, και τις γωνίες O–Co2–O να είναι της τάξεως από $89.04(11)^\circ$ έως $180.00(13)^\circ$ (εικόνα 63). Τα θειώδη ανιόντα στην ένωση αυτή έχουν όλα τον ίδιο τρόπο συναρμογής. Έτσι, το κάθε θειώδες ανιόν ενώνεται από το άτομο θείου του με το Co1 και με ένα από τα τρία άτομα οξυγόνο του με το Co2, όπως φαίνεται στην εικόνα 64.

Πρόκειται για μια τριμερή ένωση με τα άτομα των κοβαλτίων να είναι στην ίδια ευθεία. Το κοβάλτιο στην οξειδωτική βαθμίδα δύο (Co2) βρίσκεται στο μέσο της ευθείας, ανάμεσα στα κοβάλτια που βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα τρία (Co1) και απέχει από το καθένα από αυτά 3.874 \AA . Το Co2(II) ενώνεται με τρία διαφορετικά οξυγόνα από τα τρία θειώδη [που ενώνονται με το άτομο θείου τους στα κοβάλτια (III)] από καθένα από τα Co1(III) συμπληρώνοντας έτσι την σφαίρα ένταξης του και σχηματίζοντας την τριπυρηνική ένωση (εικόνα 65).

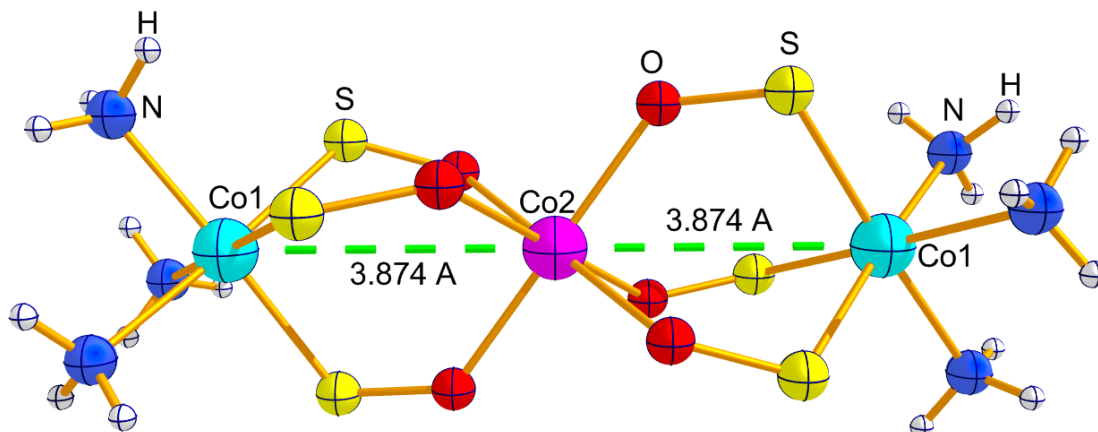
Τα τριμερή ανιόντα «πακετάρονται» στο χώρο μέσω ισχυρών δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται παρουσία των κατιόντων αμμωνίου, των μορίων αμμωνίας και των οξυγόνων των θειωδών ανιόντων, όπως χαρακτηριστικά φαίνονται στην εικόνα 66. Τα υδρογόνα (H13) των μορίων αμμωνίας κάνουν ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου με τα οξυγόνα (O12) των θειωδών ανιόντων με μήκος της τάξεως των 2.084 \AA , καθώς και τα υδρογόνα (H1A και H1B) των κατιόντων αμμωνίου κάνουν δεσμούς με τα οξυγόνα (O11 και O13) των θειωδών ανιόντων με μήκη της τάξεως των 1.931 και 1.957 \AA αντίστοιχα. Τα υδρογόνα των μορίων νερού (H1B και H2B) σχηματίζουν και αυτά δεσμούς υδρογόνου με τα οξυγόνα (O11 και O13) των θειωδών ανιόντων με μήκη της τάξεως των 2.153 και 2.115 \AA αντίστοιχα. Το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου ενώνει τα ανιόντα **4a** της ένωσης **4** και δημιουργεί ένα τρισδιάστατο πλέγμα, όπως φαίνεται στην εικόνα 67, με τα τριμερή ανιόντα **4a** να βρίσκονται σε τέτοια διάταξη που να σχηματίζουν κανάλια, τα οποία να είναι γεμάτα με τα κατιόντα αμμωνίου και τα μόρια του νερού. Τέλος, αναφέρεται ότι οι οξειδωτικές βαθμίδες επιβεβαιώθηκαν και με BVS υπολογισμούς.



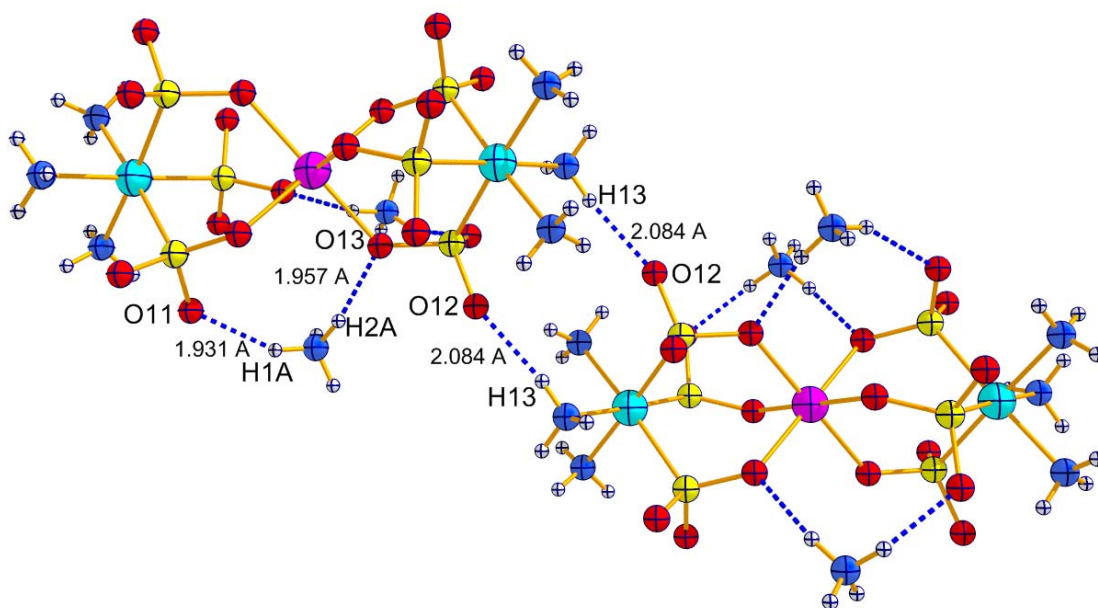
Εικόνα 63. Η σφαίρα ένταξης των κοβαλτίων στην ένωση 4



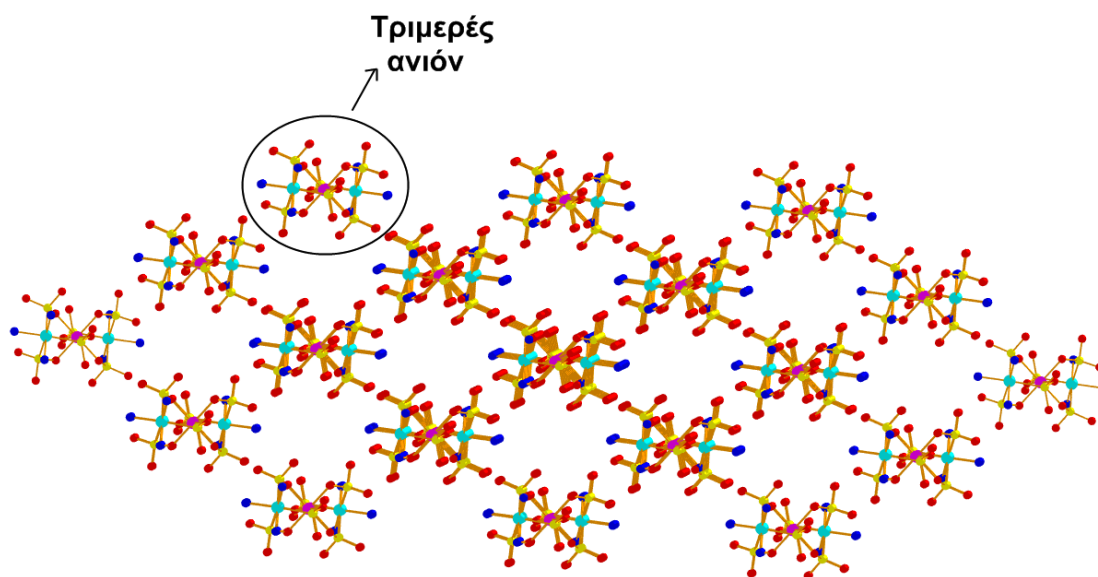
Εικόνα 64. Ο τρόπος συναρμογής του θειώδους ανιόντος στην ένωση 4



Εικόνα 65. Το τριπυρηνικό ανιόν **4a** της ένωσης **4**, καθώς και η γραμμική διάταξη των κοβαλτίων(II/III). [Γαλάζιο: κοβάλτια(III), ροζ: κοβάλτιο(II), κίτρινο: θείο, κόκκινο: οξυγόνο, μπλε: άζωτο και λευκό: υδρογόνο]. Τα οξυγόνα των θειωδών που δεν σχηματίζουν δεσμούς παραλείπονται για καλύτερη ευκρίνεια.



Εικόνα 66. Οι σημαντικότεροι δεσμοί υδρογόνου (μπλε διακεκομμένες γραμμές) στην ένωση **4**. [Γαλάζιο: κοβάλτια(III), ροζ: κοβάλτιο(II), κίτρινο: θείο, κόκκινο: οξυγόνο, μπλε: άζωτο και λευκό: υδρογόνο].



Εικόνα 67. Το «πακετάρισμα» των τριμερών ανιόντων **4a** της ένωσης **4** και το τριών διαστάσεων πλέγμα με τα κανάλια που δημιουργούνται. [Γαλάζιο: κοβάλτια(III), ροζ: κοβάλτιο(II), κίτρινο: θείο, κόκκινο: οξυγόνο και μπλε: άζωτο]. Τα άτομα υδρογόνου καθώς και κατιόντα αμμωνίου και μόρια νερού που γεμίζουν τον κενό χώρο παραλείπονται για ευκρίνεια.

5. Μελέτη της ένωσης $\{\text{Na}[\text{Co}_2(\text{SO}_3)_2(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (5)

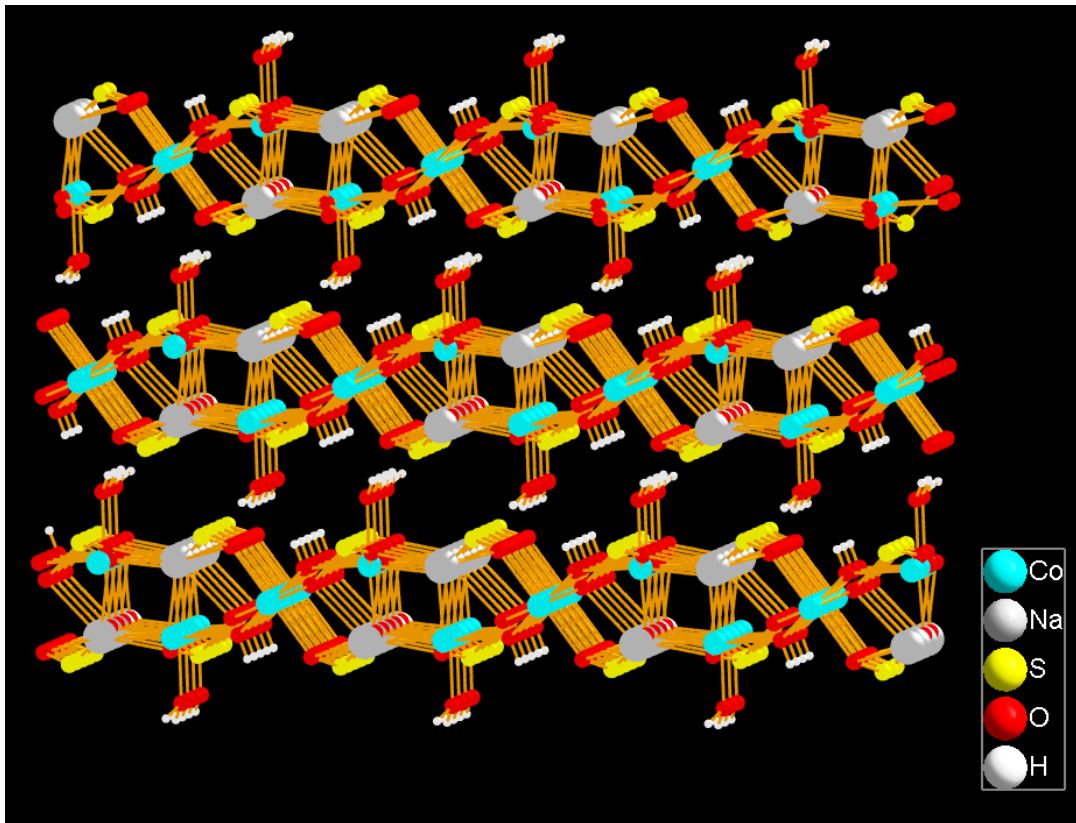
A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και μέσα μήκη δεσμών για την ένωση **5** φαίνονται στους πίνακες 10 και 11 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στην εικόνα 68.

Πίνακας 10. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης **5**.

ΕΝΩΣΗ	$\text{Na}[\text{Co}_2(\text{SO}_3)_2(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})]$
Εμπειρικός τύπος	$\text{Co}_2\text{H}_3\text{NaO}_8\text{S}_2$
Μοριακό βάρος	335.99
Θερμοκρασία (K)	293
Μήκος κύματος (Å)	0.71073
Σύστημα κρυστάλλωσης	Triclinic
Ομάδα συμμετρίας	<i>P</i> -1
a (Å)	6.3214(15)
b (Å)	7.827(2)
c (Å)	8.898(2)
α (deg)	98.91(2)
β (deg)	109.81(2)
γ (deg)	112.61(2)
V (Å ³)	361.17(19)
Z	2
$d_{\text{υπολογισμένο}}$ (mg/m ³)	3.090
Συντελεστής απορρόφησης (mm ⁻¹)	5.240
F(000)	328
θ κλίμακα (για συλλογή δεδομένων)(deg)	2.58 έως 25.00
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	4483
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	1264 [R(int)=0.0780]
Data/restraints/parameters	1263/24/121
Goodness-of-fit on F ² (GOF)	1.397
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1=0.0624, wR2=0.1133
R indices (all data)	R1=0.1580, wR2=0.1434

Πίνακας 11. Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών στην ένωση **5**.

Δεσμός	Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών
Co(1)–O(11)#1	2.037(9)
Co(1)–O(12)#2	2.051(9)
Co(1)–O(2)	2.053(9)
Co(1)–O(23)#2	2.113(9)
Co(1)–O(1)	2.132(10)
Co(1)–O(23)	2.163(9)
Co(2)–O(2)#3	2.105(8)
Co(2)–O(2)#1	2.105(8)
Co(2)–O(13)	2.123(8)
Co(2)–O(13)#4	2.123(8)
Co(2)–O(21)#5	2.168(9)
Co(2)–O(21)#6	2.168(9)
Co(3)–O(13)#6	2.094(8)
Co(3)–O(13)	2.094(8)
Co(3)–O(2)#2	2.130(9)
Co(3)–O(2)#3	2.130(9)
Co(3)–O(22)	2.156(9)
Co(3)–O(22)#6	2.156(9)
Na(1)–O(11)#1	2.389(11)
Na(1)–O(13)	2.470(11)
Na(1)–O(21)#5	2.514(11)
Na(1)–O(12)#1	2.529(11)
Na(1)–O(11)	2.622(11)
Na(1)–O(22)	2.740(11)



Εικόνα 68. Το «πακετάρισμα» της ένωσης **5** στο χώρο κοιτώντας κατά μήκος του άξονα *a*

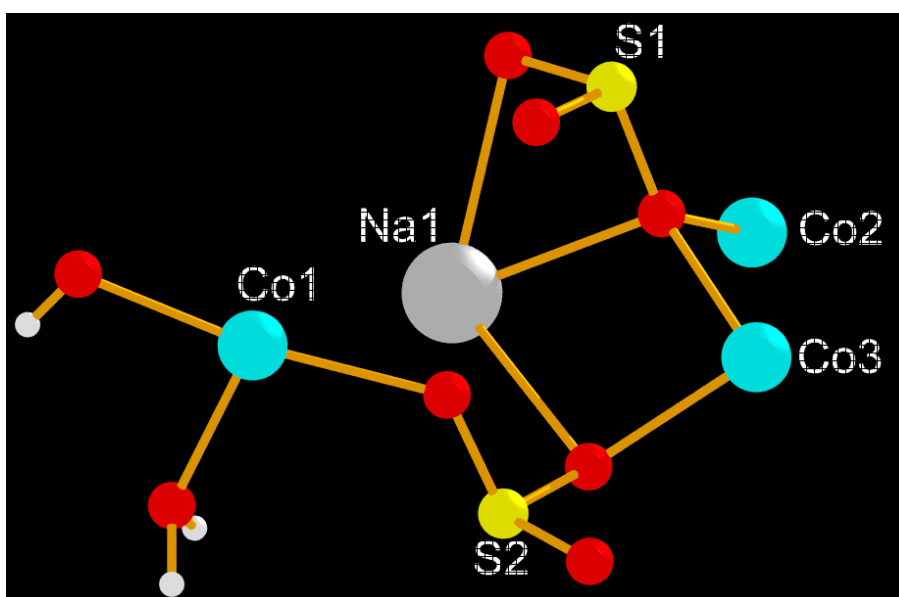
B. Συζήτηση της δομής της ένωσης $\{Na[Co_2(SO_3)_2(\mu_3-OH)(H_2O)]\}_n$.

Η ανάλυση της ένωσης **5** με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αποκάλυψε μια δυο διαστάσεων ένωση, η οποία με δεσμούς υδρογόνου σχηματίζει μια τριών διαστάσεων δομή στο χώρο. Στην ασύμμετρη μονάδα περιέχονται τρία κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα ιόντα Co^{2+} (Co1, Co2 και Co3), δύο SO_3^{2-} ανιόντα, ένα κατιόν Na^+ , ένα OH^- και ένα μόριο νερού (εικόνα 69). Τα Co2 και Co3 κατέχουν από μισή μονάδα την θέση τους εξαιτίας ενός στοιχείου συμμετρίας το οποίο περνά ακριβώς από αυτά.

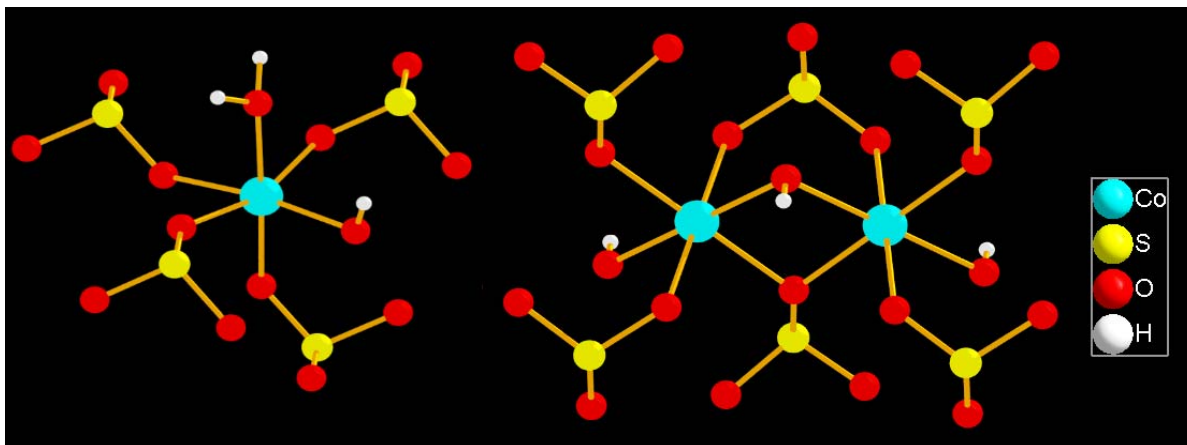
Το Co1 έχει παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και εντάσσεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου από τέσσερα διαφορετικά θειώδη ανιόντα, ένα άτομο οξυγόνου από το υδροξύλιο και ένα άτομο οξυγόνου από το μόριο του νερού με μήκη δεσμών Co–O της κλίμακας 2.037(9)-2.163(9), 2.053(9) και 2.132(10) Å αντίστοιχα. Τα Co2 και Co3 είναι οκταεδρικής γεωμετρίας και εντάσσονται με τέσσερα οξυγόνα από τέσσερα διαφορετικά θειώδη ανιόντα και δύο άτομα οξυγόνου από δύο υδροξύλια με μήκη δεσμών Co–O της κλίμακας 2.123(8)-2.168(9), 2.094(8)-2.156(9), 2.105(8) και 2.130(9) Å για τα Co2 και Co3 αντίστοιχα (εικόνα 70). Το κατιόν νατρίου είναι ενταγμένο με έξι οξυγόνα από τέσσερα

διαφορετικά θειώδη ανιόντα, δύο άτομα οξυγόνου από δύο θειώδη ανιόντα (S2) και τέσσερα άτομα οξυγόνου από δύο θειώδη ανιόντα (S1), με μήκη δεσμών Na–O της κλίμακας 2.389(11)-2.740(11) Å (εικόνα 71). Τα τρία άτομα κοβαλτίου ενώνονται μεταξύ τους με τα θειώδη ανιόντα καθώς και με το οξυγόνο του υδροξυλίου σχηματίζοντας ένα τρίγωνο. Στο κέντρο σχεδόν αυτού του τριγώνου βρίσκεται το μ_3 -OH. Ένα θειώδες ανιόν (S2) είναι πάνω από το επίπεδο του τριγώνου και δρα ως μ_3 γέφυρα ενώνοντας και τα τρία άτομα κοβαλτίου. Τα άλλα δύο θειώδη ανιόντα (S1) δρουν ως μ_2 γέφυρες και ενώνουν το Co1 με τα Co2 και Co3 (εικόνα 72). Οι τρόποι συναρμογής των θειώδη ανιόντων στην ένωση **5** φαίνονται στην εικόνα 73.

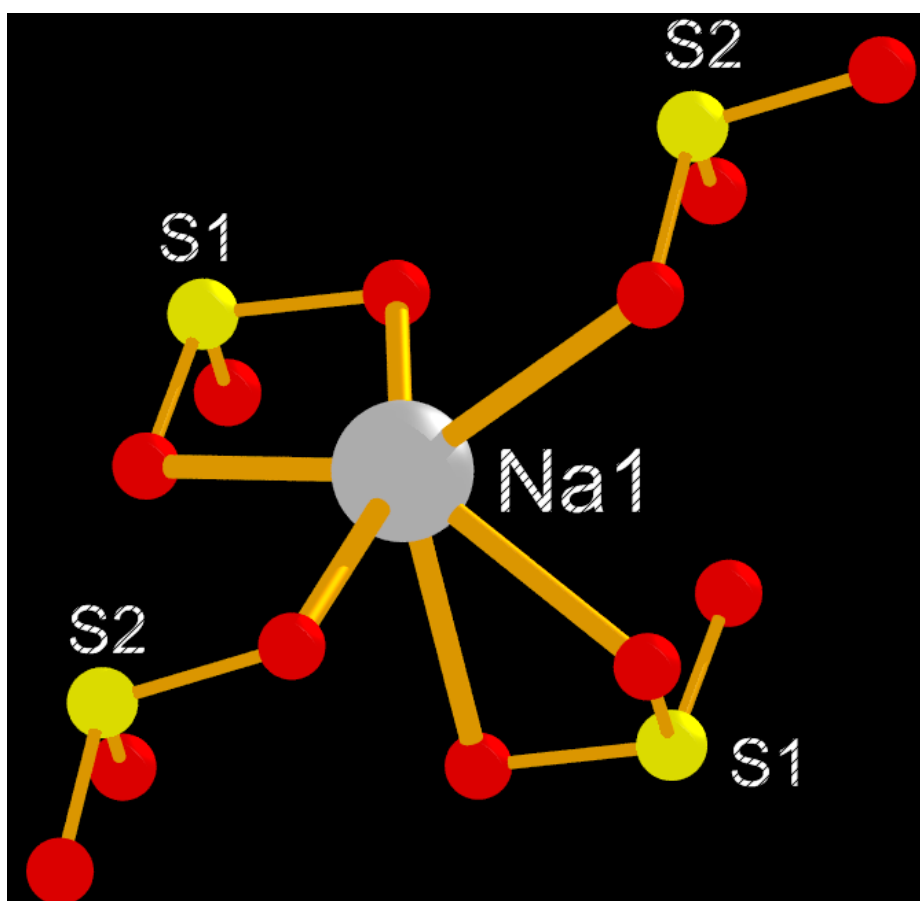
Τα Co2 και Co3 σχηματίζουν μια αλυσίδα κατά τον άξονα *a* έχοντας εναλλάξ το υδροξύλιο αριστερά και δεξιά της αλυσίδας αυτής (εικόνα 74). Τα Co1 σχηματίζουν διμερείς μονάδες με τα θειώδη ανιόντα (S2), (εικόνα 75). Στα υδροξύλια της αλυσίδας που σχηματίζουν τα Co2 και Co3 ενώνονται τα διμερή του Co1 δημιουργώντας μια δύο διατάσεων δομή παράλληλη στο *ac*-επίπεδο που αποτελείται από άπειρες αλυσίδες Co2 και Co3 που ενώνονται με τα διμερή του Co1 (εικόνα 76). Τα Co1 όμως έχουν από ένα μόριο νερού σε αξονική θέση εναλλάξ πάνω και κάτω από το επίπεδο. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό της τριών διαστάσεων δομής της ένωσης στο χώρο μέσω δεσμών υδρογόνου από τα μόρια νερού με οξυγόνα από τα θειώδη ανιόντα. Μέσω δεσμών υδρογόνου πακετάρονται τα επίπεδα το ένα πάνω στον άλλο κατά τον άξονα *b* (εικόνα 77). Τέλος, αναφέρεται ότι οι οξειδωτικές βαθμίδες επιβεβαιώθηκαν και με BVS υπολογισμούς.



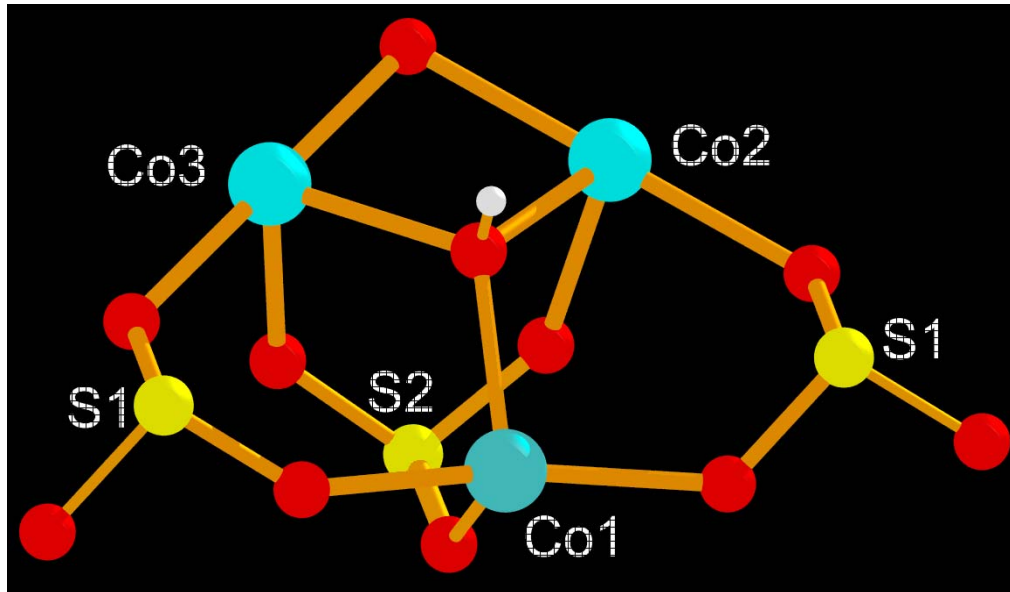
Εικόνα 69. Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης **5**.



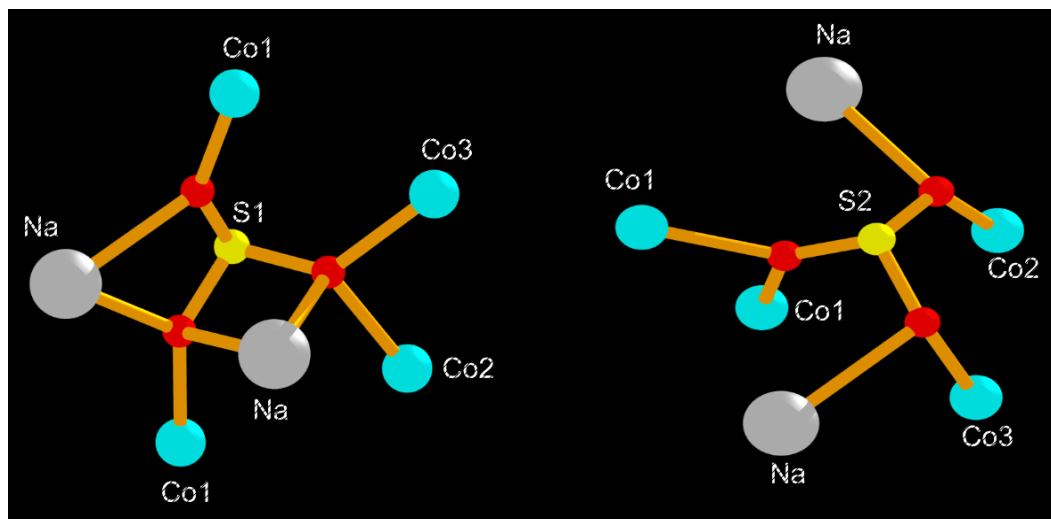
Εικόνα 70. Η σφαίρα ένταξης των κοβαλτίων (Co1, Co2 και Co3) στην ένωση 5.



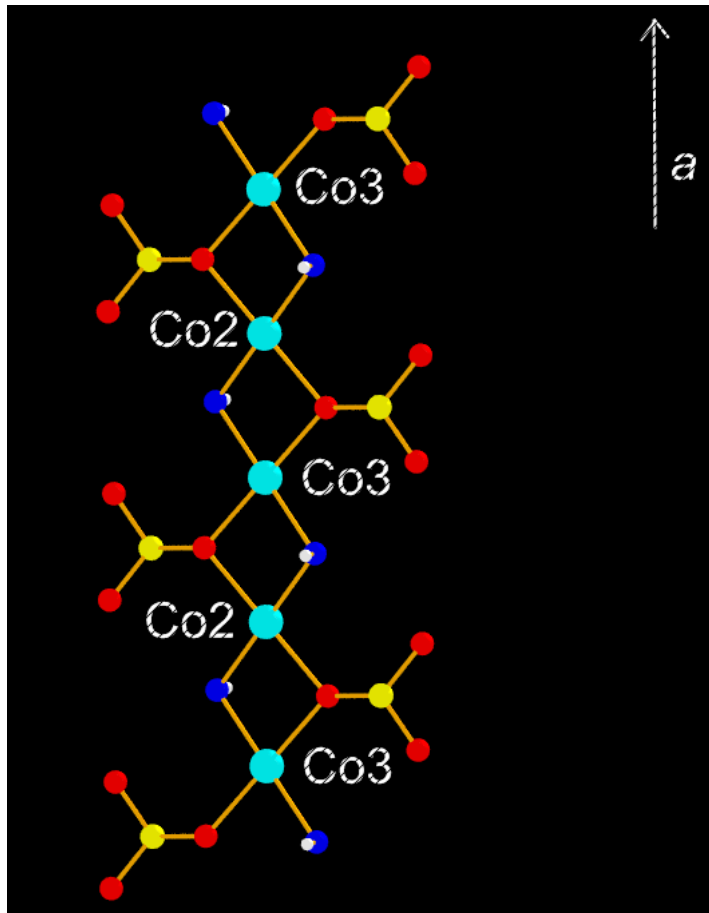
Εικόνα 71. Η σφαίρα ένταξης του κατιόντος νατρίου στην ένωση 5.



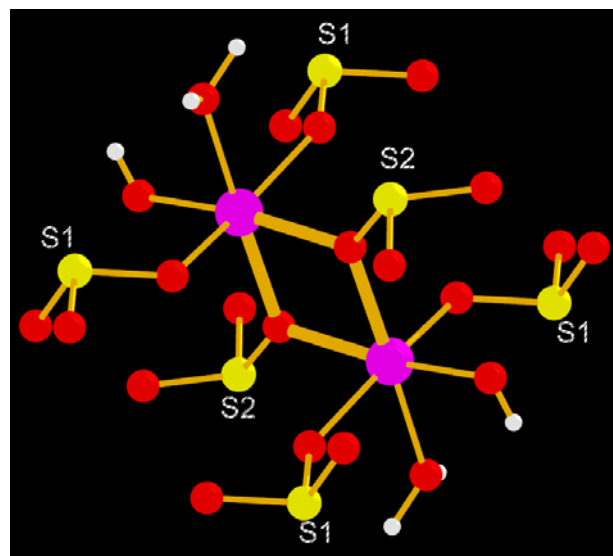
Εικόνα 72. Το τρίγωνο που σχηματίζουν τα άτομα κοβαλτίου στην ένωση 5.



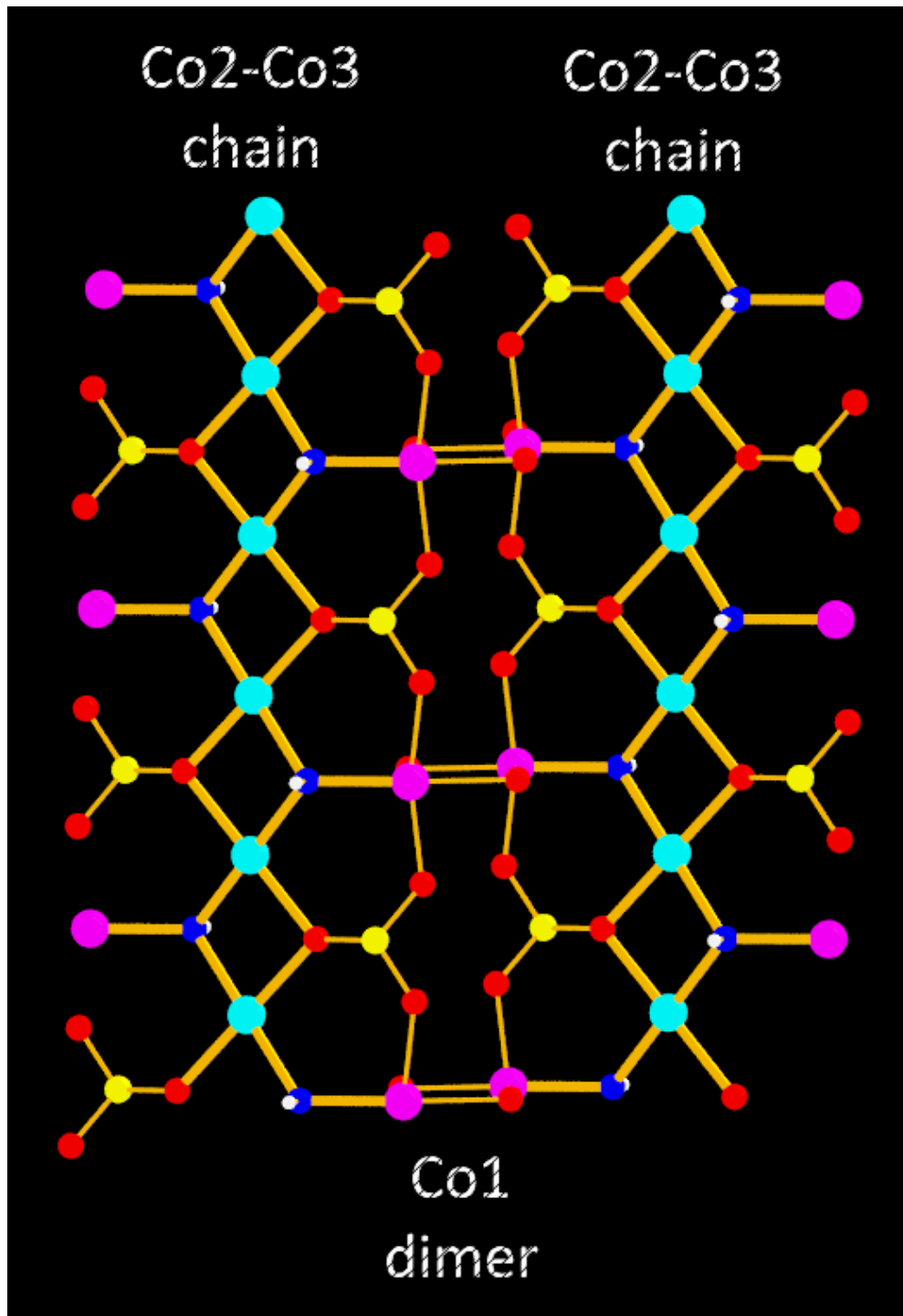
Εικόνα 73. Οι τρόποι συναρμογής των θειωδών ανιόντων στην ένωση 5



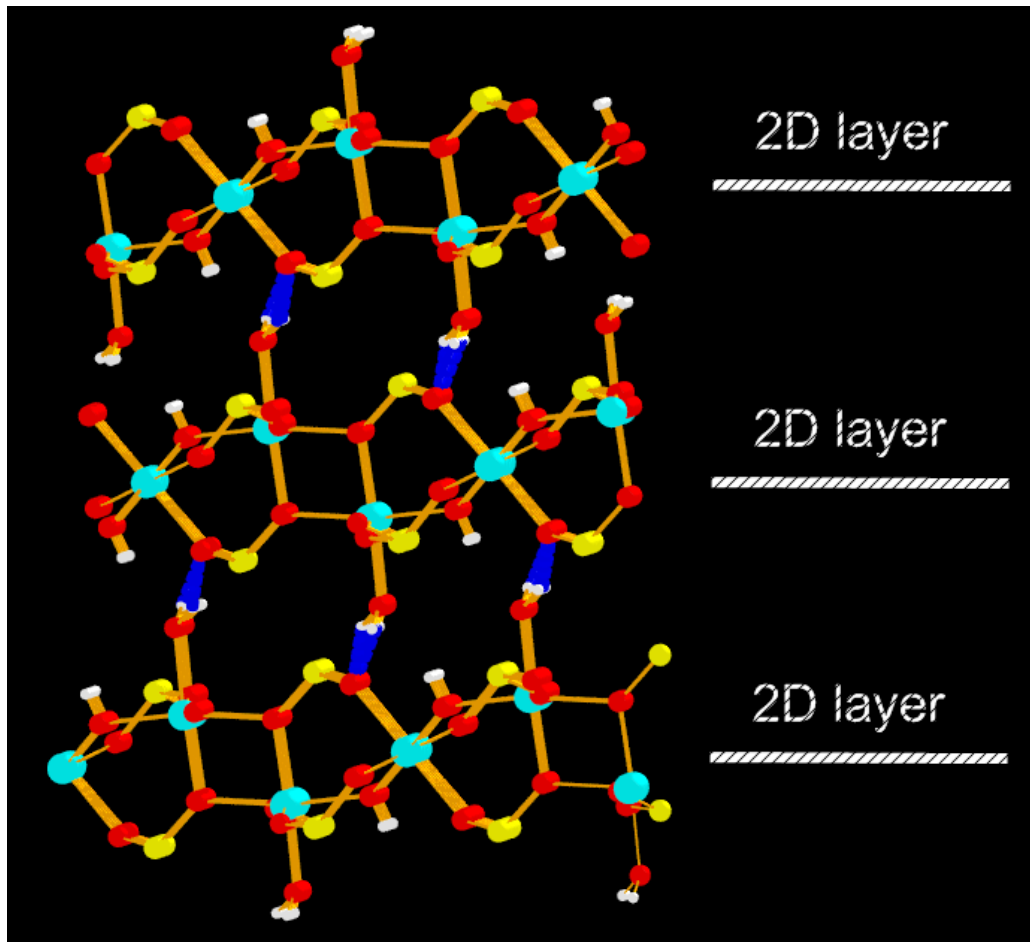
Εικόνα 74. Η αλυσίδα που σχηματίζουν τα Co2 και Co3 κατά των άξονα *a* στην ένωση **5** (γαλάζιο: κοβάλτιο, μπλε: οξυγόνο υδροξυλίου, κόκκινο: οξυγόνο από θειώδη, κίτρινο: S1 και άσπρο: υδρογόνο)



Εικόνα 75. Η διμερής μονάδα που σχηματίζουν τα Co1 στην ένωση **5**



Εικόνα 76. Ο σχηματισμός της δύο διατάσεων δομής στο χώρο της ένωσης 5 κοιτώντας κατά μήκος του άξονα *b*. (γαλάζιο: Co₂ και Co₃, ροζ: Co₁, κόκκινο: οξυγόνο από θειώδη, μπλε: οξυγόνο από υδροξύλιο, κίτρινο: S₁, άσπρο: υδρογόνο). Τα θειώδη ανιόντα (S₂), τα κατιόντα νατρίου καθώς και η ολική σφαίρα ένταξης των κοβαλτίων παραλείπονται για μεγαλύτερη ευκρίνεια.



Εικόνα 77. Η τριών διαστάσεων δομή στο χώρο της ένωσης **5** μέσω δεσμών υδρογόνου (μπλε γραμμές) κοιτώντας κατά μήκος του άξονα *a*. (γαλάζιο: Co, κόκκινο: οξυγόνο, κίτρινο: θείο και άσπρο: υδρογόνο). Τα κατιόντα νατρίου παραλείπονται για μεγαλύτερη ευκρίνεια

6. Μελέτη της ένωσης $\{\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{SO}_3)_4]\}_n$ (6)

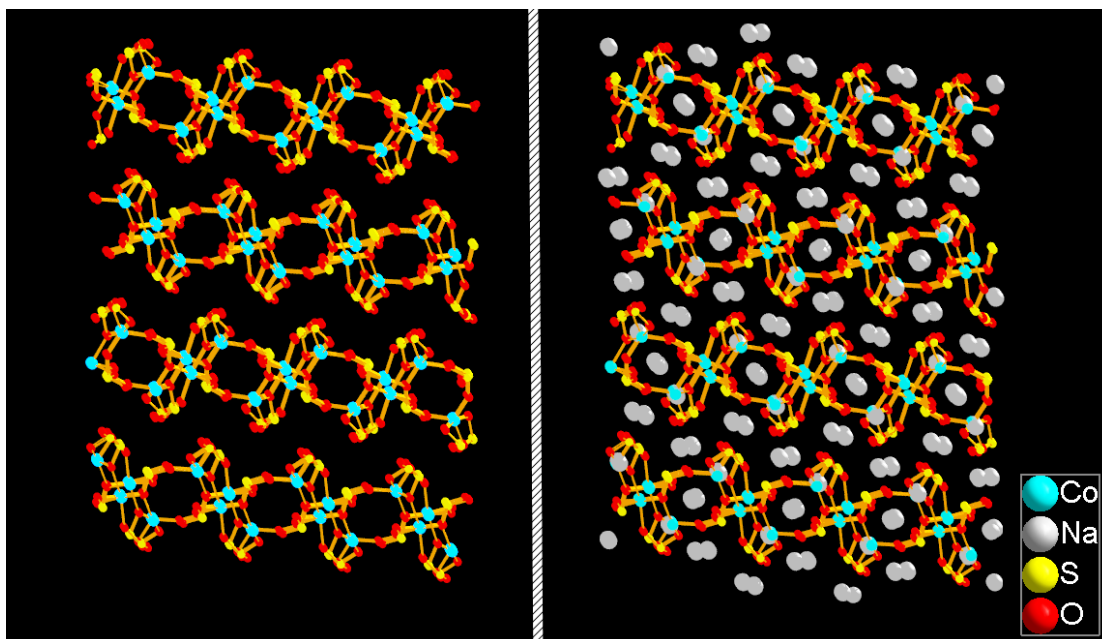
A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και μέσα μήκη δεσμών για την ένωση **6** φαίνονται στους πίνακες 12 και 13 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στην εικόνα 78.

Πίνακας 12. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης **6**.

ΕΝΩΣΗ	$\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{SO}_3)_4]$
Εμπειρικός τύπος	$\text{Co}_2\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$
Μοριακό βάρος	530.06
Θερμοκρασία (K)	293
Μήκος κύματος (Å)	0.71073
Σύστημα κρυστάλλωσης	Orthorhombic
Ομάδα συμμετρίας	$P2_12_12_1$
a (Å)	6.6497(7)
b (Å)	10.2218(12)
c (Å)	17.287(2)
α (deg)	90.00
β (deg)	90.00
γ (deg)	90.00
V (Å ³)	1175.0(2)
Z	4
$d_{\text{υπολογισμένο}}$ (mg/m ³)	2.996
Συντελεστής απορρόφησης (mm ⁻¹)	3.745
F(000)	1032
θ κλίμακα (για συλλογή δεδομένων)(deg)	2.31 έως 27.88
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	3225
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	2124 [R(int)=0.0172]
Data/restraints/parameters	2124/0/199
Goodness-of-fit on F ² (GOF)	0.990
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1=0.0210, wR2=0.0437
R indices (all data)	R1=0.0247, wR2=0.0448

Πίνακας 13. Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών στην ένωση **6**.

Δεσμός	Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών
Co(1)–O(22)	1.989(3)
Co(1)–O(11)#1	2.001(2)
Co(1)–O(32)	2.002(3)
Co(1)–O(43)#1	2.013(3)
Co(2)–O(41)#3	2.054(3)
Co(2)–O(13)#4	2.099(3)
Co(2)–O(21)	2.104(2)
Co(2)–O(12)	2.125(2)
Co(2)–O(31)	2.184(3)
Co(2)–O(32)#5	2.220(3)
Na(1)–O(42)#6	2.355(3)
Na(1)–O(23)#7	2.388(3)
Na(1)–O(43)	2.400(3)
Na(1)–O(41)#3	2.407(3)
Na(1)–O(31)	2.571(3)
Na(1)–O(42)	2.954(4)
Na(2)–O(33)#9	2.355(3)
Na(2)–O(11)#1	2.395(3)
Na(2)–O(23)	2.454(3)
Na(2)–O(22)	3.015(3)
Na(3)–O(12)#9	2.320(3)
Na(3)–O(13)	2.378(3)
Na(3)–O(31)#9	2.388(3)
Na(3)–O(11)	2.490(3)
Na(3)–O(33)#12	2.509(3)
Na(3)–O(43)#9	2.616(3)
Na(3)–O(32)#12	2.616(3)
Na(3)–O(21)#9	2.819(3)
Na(4)–O(42)#9	2.305(3)
Na(4)–O(33)#9	2.310(3)
Na(4)–O(13)	2.342(3)
Na(4)–O(23)	2.364(3)
Na(4)–O(21)	2.739(3)
Na(4)–O(12)	2.738(3)



Εικόνα 78. Η δομή στο χώρο της ένωσης **6**, απουσία κατιόντων νατρίου (αριστερά) και παρουσία αυτών (δεξιά), κοιτώντας κατά μήκος του άξονα *b*

B. Συζήτηση της δομής της ένωσης $\{Na_4[Co_2^{II}(SO_3)_4]\}_n$

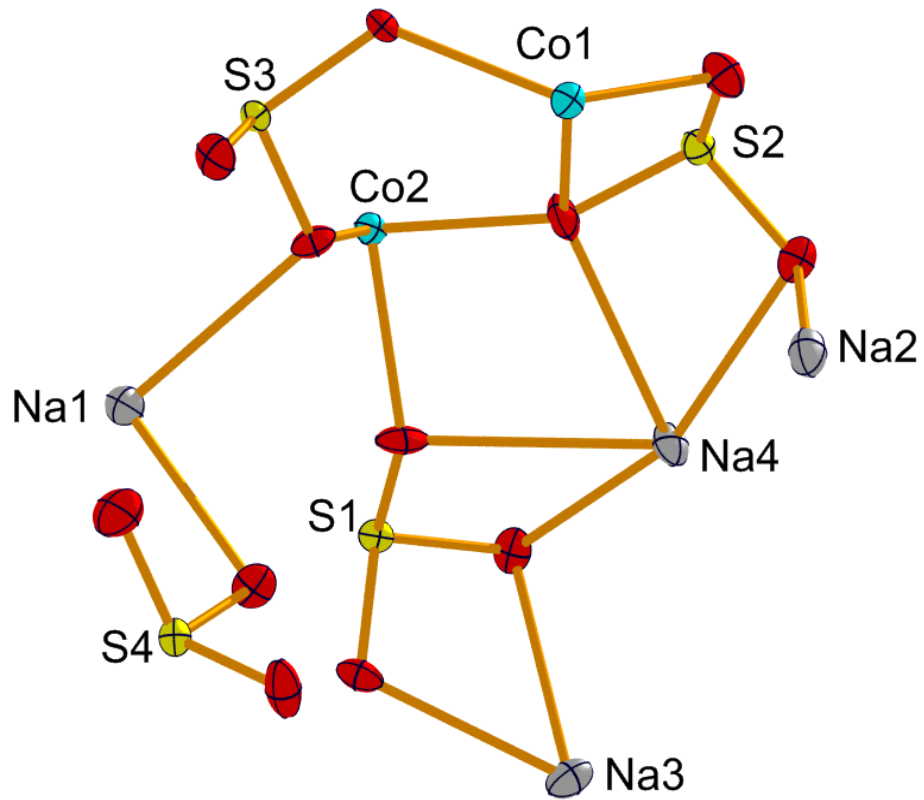
Η ανάλυση της ένωσης **6** με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αποκάλυψε μια ένωση τριών διαστάσεων με μια σειρά από επίπεδα που ενώνονται με δεσμούς από τα κατιόντα νατρίου. Στην ασύμμετρη μονάδα περιέχονται δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα ιόντα Co^{2+} (Co1 και Co2), τέσσερα θειώδη ανιόντα (S1, S2, S3 και S4) και τέσσερα κατιόντα νατρίου (Na1, Na2, Na3 και Na4), όπως φαίνεται στην εικόνα 79.

Το Co1 έχει μια παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία και ενώνεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου από τέσσερα διαφορετικά θειώδη ανιόντα (S1, S2, S3 και S4) με μήκη δεσμών Co1–O της κλίμακας 1.989(3)- 2.013(3) Å και γωνίες O–Co1–O της κλίμακας 90.61(11)-131.94(11)°. Το Co2 υιοθετεί μια παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία με έξι άτομα οξυγόνου από έξι διαφορετικά θειώδη ανιόντα με μήκη δεσμών Co2–O της κλίμακας 2.054(3)-2.220(3) Å και γωνίες O–Co2–O της κλίμακας 82.88(10)-169.76(10)° (εικόνα 80). Τα τέσσερα θειώδη ανιόντα (S1, S2, S3 και S4) έχουν διαφορετικούς τρόπους συναρμογής στην ένωση και σχηματίζουν μια πληθώρα διαφορετικών δεσμών παίζοντας έτσι ένα σπουδαίο ρόλο στο σχηματισμό της πολυμερούς αυτής ένωσης. Αναλυτικότερα, το θειώδες ανιόν (S1) ενώνεται με τέσσερα κατιόντα νατρίου (ένα Na2, δυο Na3 και ένα Na4) καθώς και με τρία άτομα κοβαλτίου (Co1 και δύο Co2). Το θειώδες ανιόν (S2) ενώνεται με πέντε

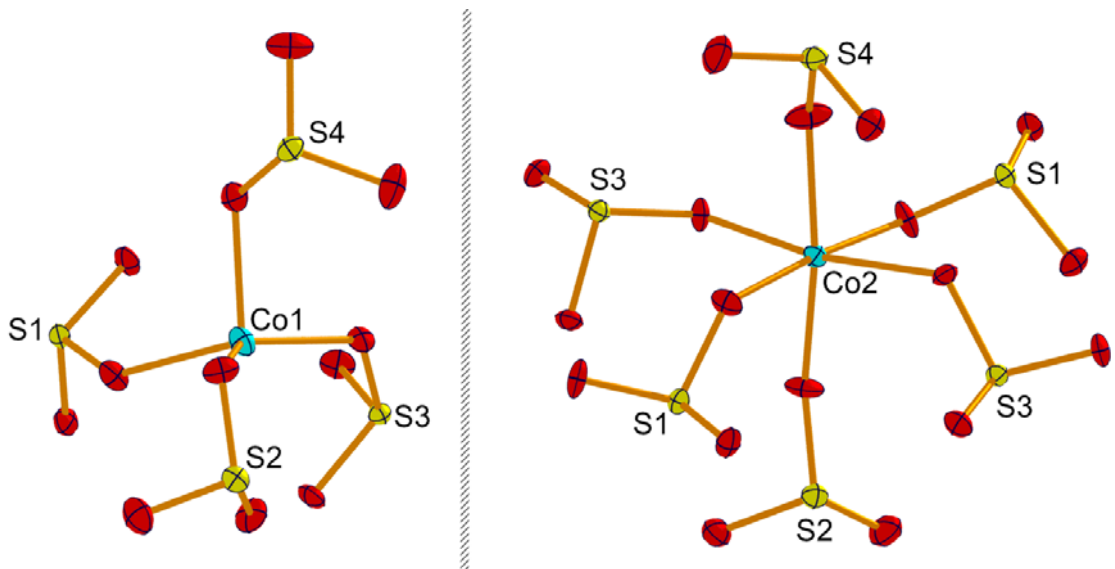
ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

κατιόντα νατρίου (ένα Na1, δυο Na2, ένα Na3 και ένα Na4) και δυο άτομα κοβαλτίου (ένα Co1 ένα Co2). Το θειώδες ανιόν (S3) ενώνεται με πέντε κατιόντα νατρίου (ένα Na1, ένα Na2, δυο Na3 και ένα Na4) και τρία άτομα κοβαλτίου (ένα Co1 και δυο Co2). Το τελευταίο θειώδες ανιόν (S4) ενώνεται με πέντε κατιόντα νατρίου (τρία Na1, ένα Na3 και ένα Na4) καθώς και με δυο άτομα κοβαλτίου (Co1 και Co2), (εικόνα 81). Τα Co2 ενώνονται με δύο μ_2 γέφυρες από δύο θειώδη ανιόντα (S1 και S3), όπως φαίνεται στην εικόνα 82α και σχηματίζουν μια αλυσίδα κατά μήκος του άξονα b (εικόνα 82β). Τα τετραεδρικά Co1 ενώνονται στην αλυσίδα που σχηματίζουν τα Co2 από οξυγόνα των θειωδών που γεφυρώνουν τα τελευταία. Έτσι ένα Co1 ενώνεται στο θειώδες ανιόν (S1) και άλλο ένα στο θειώδες ανιόν (S3) αναπτύσσοντας το πλέγμα της ένωσης κατά τον άξονα a και σχηματίζοντας ένα δυο διαστάσεων επίπεδο παράλληλα στο ab επίπεδο. Το Co1 που ενώνεται με το θειώδες ανιόν (S3), ενώνεται με τα οκταεδρικής γεωμετρίας Co2 με δύο μ_2 γέφυρες από θειώδη ανιόντα (S2 και S4), εικόνα 83, 84 και 85.

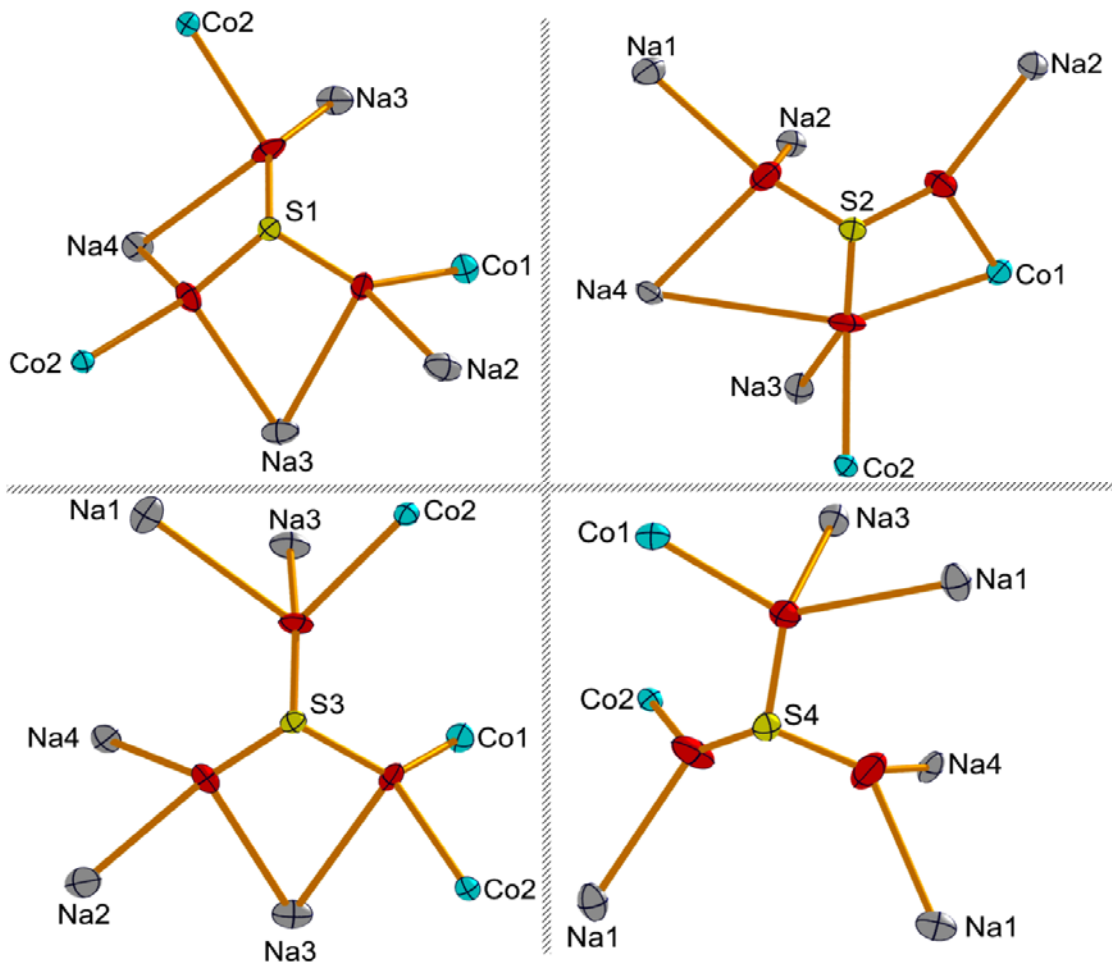
Τα κατιόντα νατρίου παίζουν σπουδαίο ρόλο στο σχηματισμό της τρισδιάστατης δομής της ένωσης **5**. Η σφαίρα ένταξης τους είναι διαφορετική για κάθε κατιόν νατρίου. Το Na1 έχει πέντε άτομα οξυγόνου από πέντε διαφορετικά θειώδη ανιόντα στην σφαίρα ένταξης του, το Na2 έχει τέσσερα άτομα οξυγόνου από τέσσερα διαφορετικά θειώδη ανιόντα, το Na3 έχει οκτώ άτομα οξυγόνου από έξι θειώδη ανιόντα και τέλος το Na4 έχει έξι άτομα οξυγόνου από τέσσερα θειώδη ανιόντα, όπως φαίνεται στην εικόνα 86. Τα μήκη δεσμών Na–O είναι της κλίμακας 2.305(3)-3.015(3) Å. Σπουδαίο ρόλο έχουν τα κατιόντα Na1 και Na2, τα οποία με τους δεσμούς που κάνουν ενώνουν τα επίπεδα που σχηματίζουν τα Co1 και Co2 (παράλληλα στο ab επίπεδο) κατά μήκος του άξονα c και δημιουργούν την τριών διαστάσεων δομή της ένωσης **6** στο χώρο. Από την άλλη τα Na3 και Na4 καλύπτουν τον κενό χώρο που υπάρχει στο επίπεδο που σχηματίζουν τα Co1 και Co2 (εικόνα 87). Τέλος, αναφέρεται ότι οι οξειδωτικές βαθμίδες επιβεβαιώθηκαν και με BVS υπολογισμούς.



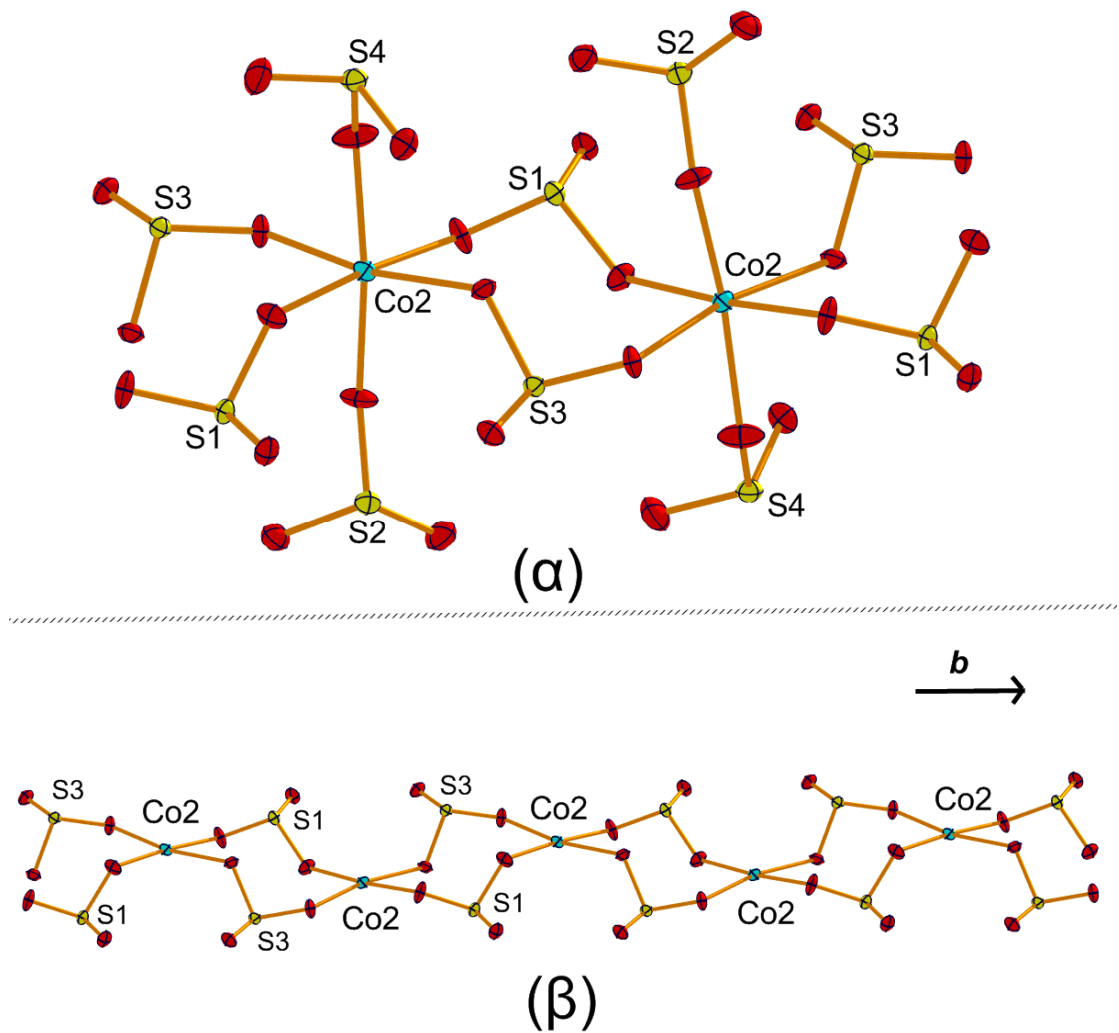
Εικόνα 79. Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης 6



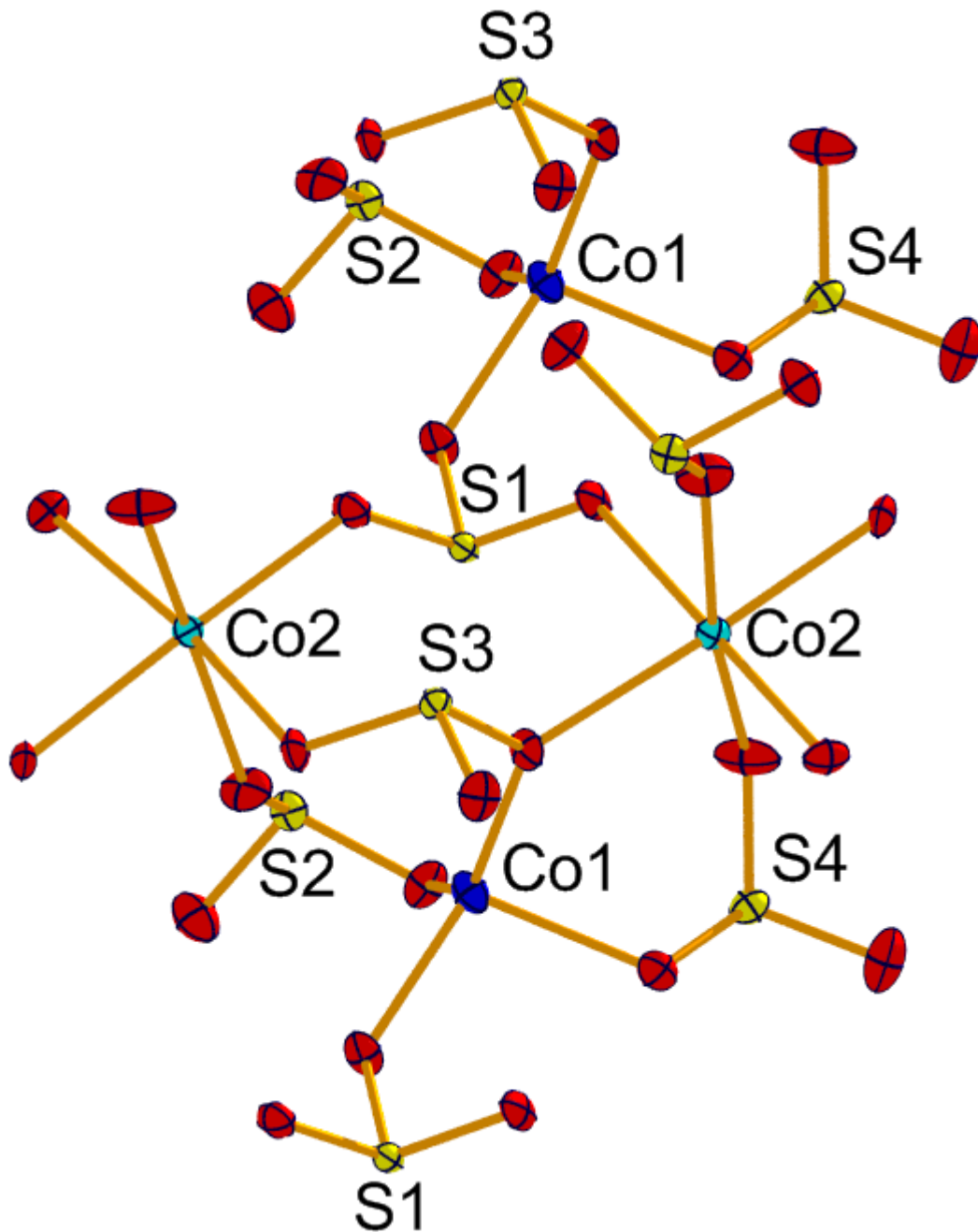
Εικόνα 80. Η σφαίρα ένταξης των κοβαλτίων στην ένωση 6



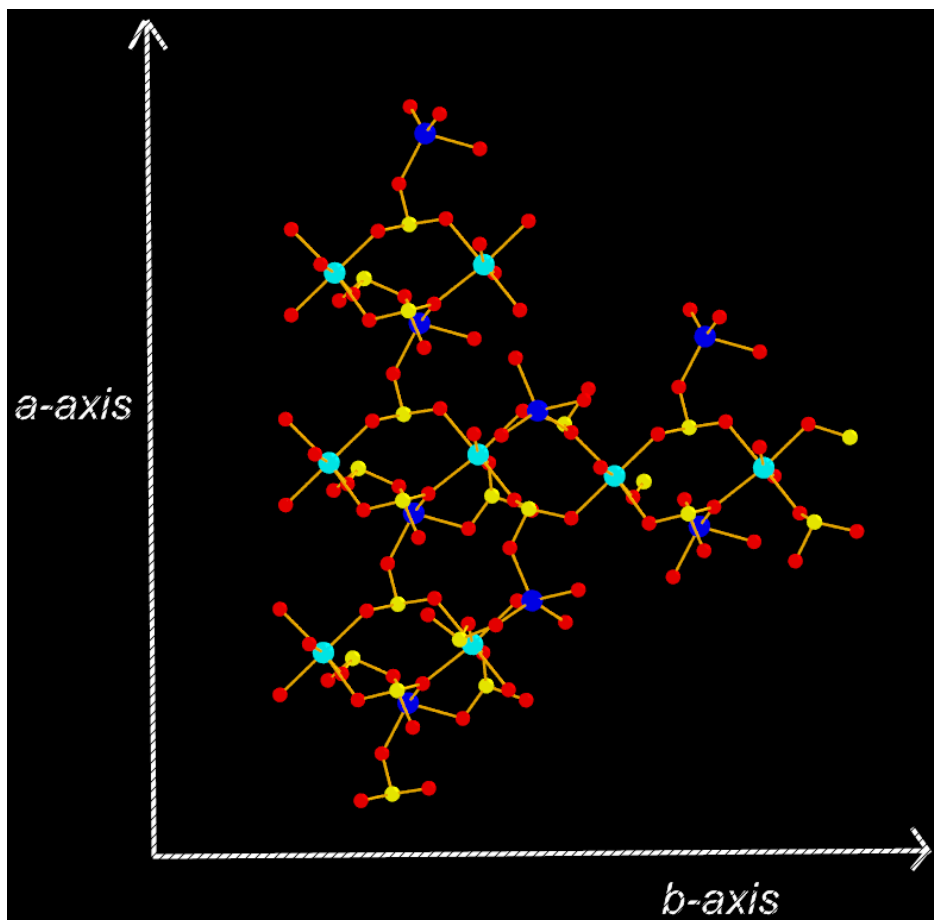
Εικόνα 81. Οι τρόποι συναρμογής του θειώδους ανιόντος στην ένωση 6



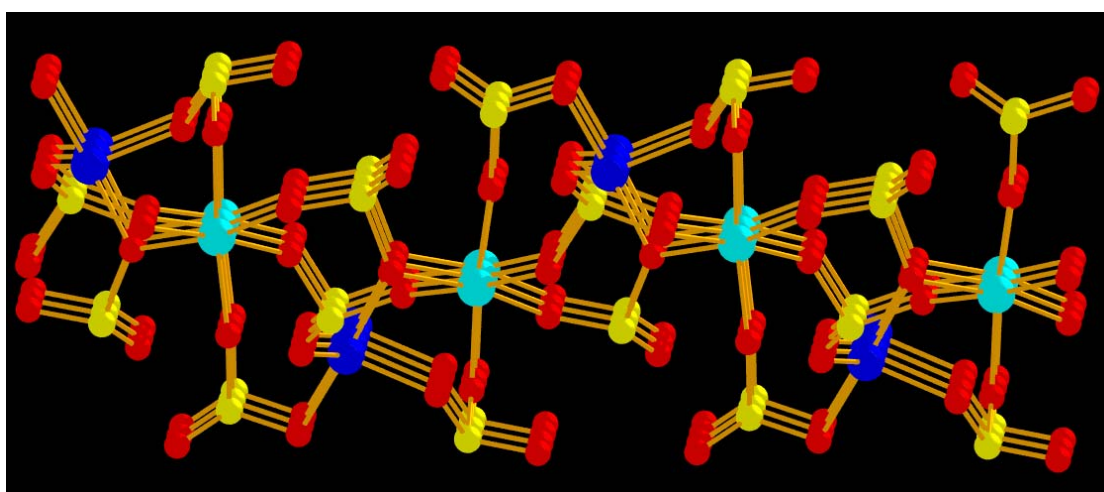
Εικόνα 82. (α) Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται τα παραμορφωμένης οκταεδρικής γεωμετρίας κοβάλτια (Co2) στην ένωση **6**. (β) Η αλυσίδα που σχηματίζουν τα Co2 στην ένωση **6** κατά μήκος του άξονα *b*, κοιτώντας κατά μήκος του άξονα *a*. Τα κατιόντα νατρίου καθώς και η ολική σφαίρα ένταξης των Co2 παραλείπονται για ευκρίνεια.



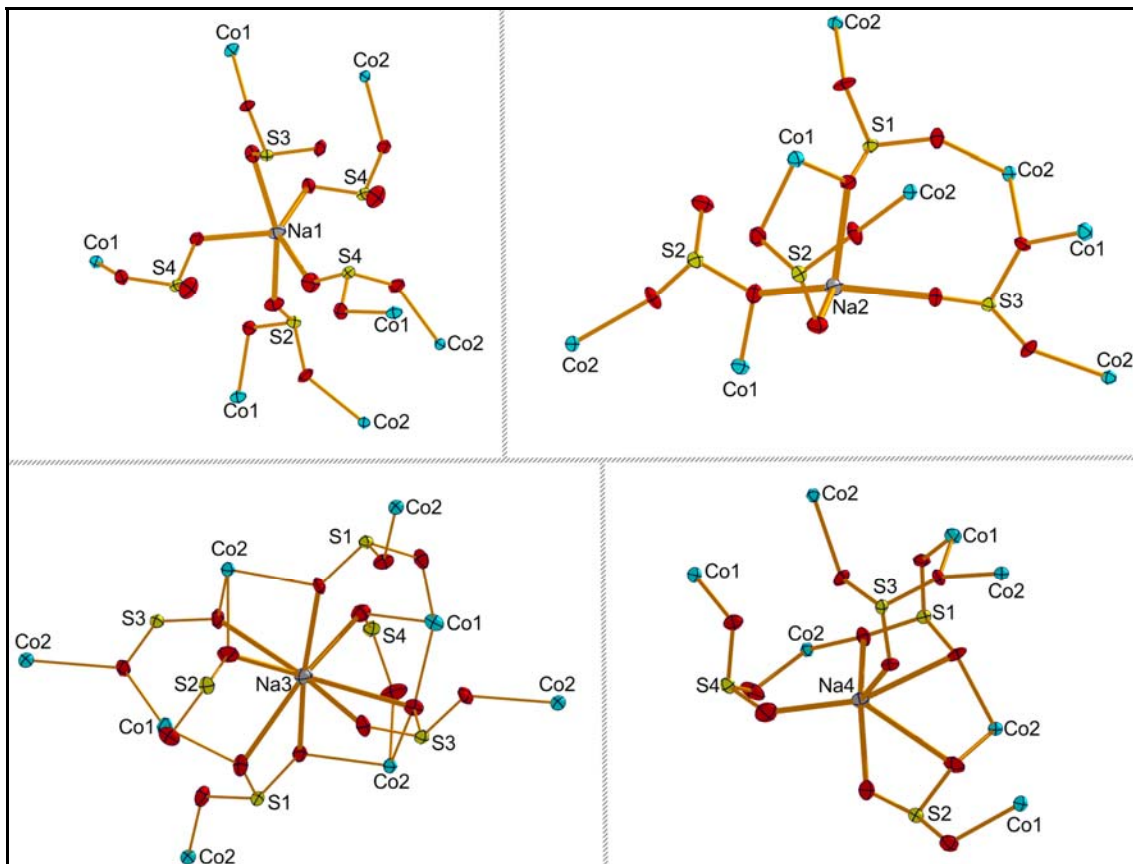
Εικόνα 83. Ο τρόπος με τον οποίον τα παραμορφωμένης τετραεδρικής γεωμετρίας Co1 συνδέονται στην αλυσίδα που σχηματίζουν τα παραμορφωμένης οκταεδρικής γεωμετρίας Co2. Τα κατιόντα νατρίου παραλείπονται για ευκρίνεια.



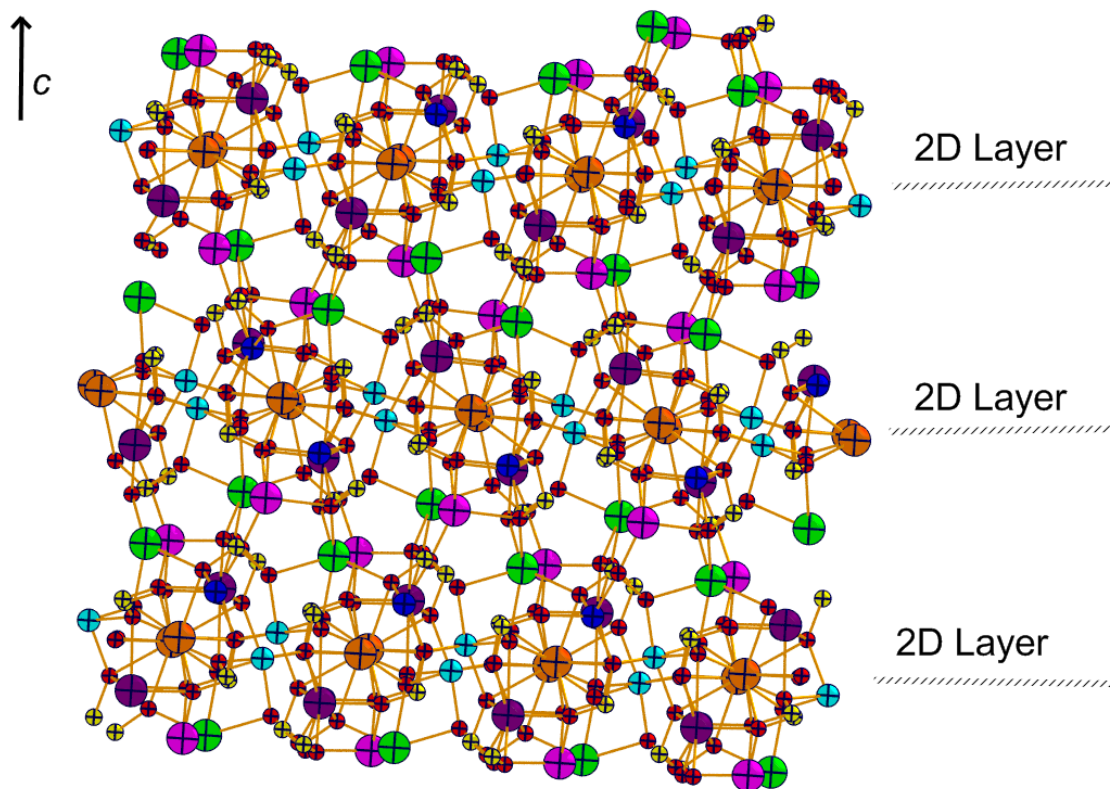
Εικόνα 84. Η ανάπτυξη του 2D πλέγματος της ένωσης **6** κατά μήκος των αξόνων a και b , κοιτώντας κατά μήκος του άξονα c . Τα κατιόντα νατρίου παραλείπονται για μεγαλύτερη ευκρίνεια. (Γαλάζιο: Co2, μπλε: Co1, κίτρινο: S και κόκκινο: O).



Εικόνα 85. Το 2D πλέγμα της ένωσης **6** παράλληλα στο ab -επίπεδο, κοιτώντας κατά μήκος του άξονα a . Τα κατιόντα νατρίου παραλείπονται για μεγαλύτερη ευκρίνεια. (Γαλάζιο: Co2, μπλε: Co1, κίτρινο: S και κόκκινο: O).



Εικόνα 86. Η σφαίρα ένταξης των κατιόντων νατρίου στην ένωση **6**



Εικόνα 87. Ο σχηματισμός της τρισδιάστατης δομής της ένωσης **6** με το «πακετάρισμα» των 2D επιπέδων κατά τον μήκος του άξονα c , κοιτώντας κατά μήκος του άξονα b . ((Γαλάζιο: Co2, μπλε: Co1, κίτρινο: S, κόκκινο: O, πράσινο: Na1, ροζ: Na2, πορτοκαλί: Na3 και βιολετί: Na4)

7. Μελέτη της ένωσης $\{Na_{1.5}(NH_4)_{1.5}[Co^{II}Co^{III}(SO_3)_4(NH_3)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ (7)

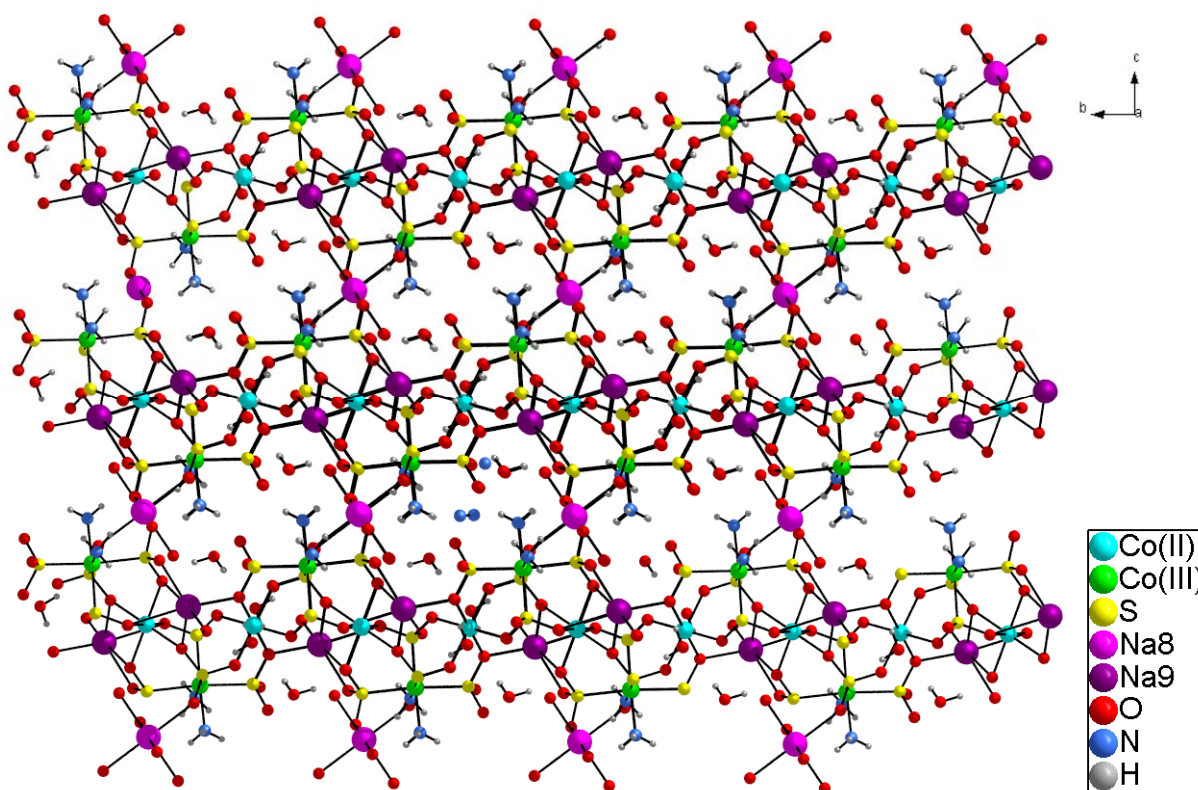
A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα μέσα μήκη δεσμών για την ένωση 7 φαίνονται στους πίνακες 14 και 15 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στην εικόνα 88.

Πίνακας 14. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 7.

ΕΝΩΣΗ	$\{Na_{1.5}(NH_4)_{1.5}[Co^{II}Co^{III}(SO_3)_4(NH_3)_2] \cdot 3H_2O\}_n$
Εμπειρικός τύπος	H ₁₈ Co ₂ N _{3.5} Na _{1.5} O ₁₅ S ₄
Μοριακό βάρος	587.65
Θερμοκρασία (K)	293
Μήκος κύματος (Å)	0.71073
Σύστημα κρυστάλλωσης	Triclinic
Ομάδα συμμετρίας	<i>P</i> -1
a (Å)	7.828(1)
b (Å)	9.318(1)
c (Å)	10.164(1)
α (deg)	87.93(1)
β (deg)	72.84(1)
γ (deg)	89.27(1)
V (Å ³)	707.9
Z	2
d _{υπολογισμένο} (mg/m ³)	2.720
Συντελεστής απορρόφησης (mm ⁻¹)	3.075
F(000)	578
θ κλίμακα (για συλλογή δεδομένων)(deg)	2.10 έως 29.60
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	18029
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	3743[R(int)=0.0428]
Data/restrains/parameters	3743/0/250
Goodness-of-fit on F ² (GOF)	1.113
Final R indices [I>2σ(I)]	R1=0.0356, wR2=0.1182
R indices (all data)	R1=0.0697, wR2=0.1414

Πίνακας 15. Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών στην ένωση **7**.

Μήκη δεσμών (Å)			
Co(1)–O(14)#1	2.056(4)	Co(3)–S(5)#2	2.2078(14)
Co(1)–O(14)	2.056(4)	Co(3)–S(6)	2.3218(15)
Co(1)–O(13)	2.102(3)	Co(3)–S(7)#2	2.2120(13)
Co(1)–O(13)#1	2.102(3)	Na(8)–O(02)#6	2.397(5)
Co(1)–O(01)#1	2.106(4)	Na(8)–O(02)	2.397(5)
Co(1)–O(01)	2.106(4)	Na(8)–O(17)	2.425(4)
Co(2)–O(12)	2.067(4)	Na(8)–O(17)#6	2.425(4)
Co(2)–O(12)#2	2.067(4)	Na(8)–O(18)	2.448(4)
Co(2)–O(19)#2	2.106(4)	Na(8)–O(18)#6	2.448(4)
Co(2)–O(19)	2.106(4)	Na(9)–O(20)	2.275(4)
Co(2)–O(21)#2	2.109(4)	Na(9)–O(01)	2.357(5)
Co(2)–O(21)	2.109(4)	Na(9)–O(15)	2.357(5)
Co(3)–N(1)	1.989(4)	Na(9)–O(12)	2.398(4)
Co(3)–N(2)	1.984(4)	Na(9)–O(14)#1	2.501(4)
Co(3)–S(4)#3	2.3263(14)	Na(9)–O(13)#1	2.784(4)



Εικόνα 88. Η δομή της ένωσης **7** στο χώρο, κοιτώντας κατά μήκος του άξονα *a*.

B. Συζήτηση της δομής της ένωσης $\{Na_{1.5}(NH_4)_{1.5}[Co^{II}Co^{III}(SO_3)_4(NH_3)_2] \cdot 3H_2O\}_n$

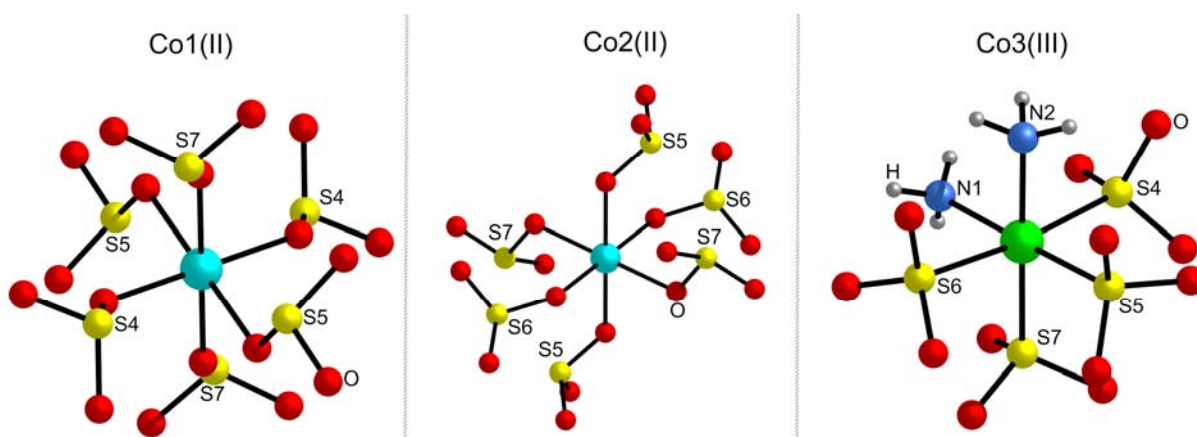
Η ανάλυση της ένωσης **7** με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αποκάλυψε μια ένωση τριών διαστάσεων. Στην ασύμμετρη μονάδα περιέχονται τρία κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα ιόντα κοβαλτίου, δύο Co^{2+} (Co1 και Co2), και ένα Co^{3+} (Co3), τέσσερα θειώδη ανιόντα (S4, S5, S6 και S7), δύο κατιόντα νατρίου (Na8 και Na9), δύο κατιόντα αμμωνίου (NH_4^+), δύο μόρια αμμωνίας και τρία μόρια ύδατος. Εδώ αναφέρεται ότι λόγω στοιχείων συμμετρίας τα Co1 και Co2, το Na8 και το N7 (από NH_4^+) κατέχουν από μισή μονάδα την θέση τους.

Τα άτομα του κοβαλτίου στην ένωση **7** υιοθετούν ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Το Co1 και το Co2 που βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +2 ενώνονται με έξι άτομα οξυγόνου από έξι διαφορετικά θειώδη ανιόντα (δυο S4, δυο S5 και δυο S7 για το Co1 και δυο S5, δυο S6 και δυο S7 για το Co2). Τα μήκη δεσμών Co1–O και Co2–O κυμαίνονται στην κλίμακα 2.056(4)-2.106(4) και 2.067(4)-2.109(4) Å αντίστοιχα και οι γωνίες O–Co1–O και O–Co2–O είναι της τάξεως των $80.62(14)^\circ$ - $180.00(19)^\circ$ και $81.86(14)^\circ$ - $180.00(10)^\circ$ αντίστοιχα. Το Co3 που βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 ενώνεται με τέσσερα άτομα θείου (S4, S5, S6 και S7) από τέσσερα διαφορετικά θειώδη ανιόντα με τις αποστάσεις των δεσμών Co3–S να είναι από 2.2078(14) έως 2.3263(14) Å και συμπληρώνει την σφαίρα ένταξης του με δύο άτομα αζώτου (N1 και N2) από δυο διαφορετικά μόρια αμμωνίας με τις αποστάσεις των δεσμών Co3–N1 και Co3–N2 να είναι 1.989(4) και 1.984(4) Å αντίστοιχα (εικόνα 89). Οι γωνίες S–Co3–S, N–Co3–N και N–Co3–S είναι της τάξεως των $89.42(5)^\circ$ - $94.76(5)^\circ$, $86.0(2)^\circ$ και $86.45(14)^\circ$ - $175.93(14)^\circ$ αντίστοιχα. Τα κατιόντα νατρίου (Na8 και Na9) έχουν διαφορετικό τρόπο ένταξης. Έτσι το Na8 υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία ενώνεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου από τέσσερα διαφορετικά θειώδη ανιόντα (δύο S4, δυο S7) με τις αποστάσεις των δεσμών Na8–O(SO_3^{2-}) να είναι της κλίμακας των 2.425(4)-2.448(4) Å και συμπληρώνει την σφαίρα ένταξης του με δύο άτομα οξυγόνου από δύο διαφορετικά μόρια νερού με το μήκος του δεσμού Na8–O να είναι 2.397(5) Å. Οι γωνίες O–Na8–O είναι της τάξεως από $84.30(12)^\circ$ έως $180.00(1)^\circ$. Από την άλλη το Na9 ενώνεται με έξι άτομα οξυγόνου από πέντε διαφορετικά θειώδη ανιόντα (ένα S4, δυο S5, ένα S6 και ένα S7) με τις αποστάσεις των δεσμών Na9–O και τις γωνίες O–Na9–O να είναι τις κλίμακας 2.275(4)-2.784(4) Å και $59.17(13)^\circ$ - $173.09(18)^\circ$ αντίστοιχα (εικόνα 90). Τα τέσσερα διαφορετικά θειώδη ανιόντα (S4, S5, S6 και S7) έχουν διαφορετικούς τρόπους ένταξης το καθένα στην ένωση **7**, φανερώνοντας για ακόμη μία φορά τον πλούτο των τρόπων συναρμογής αυτού του ανιόντος ως υποκαταστάτη. Όλα τα θειώδη ανιόντα ενώνονται με το

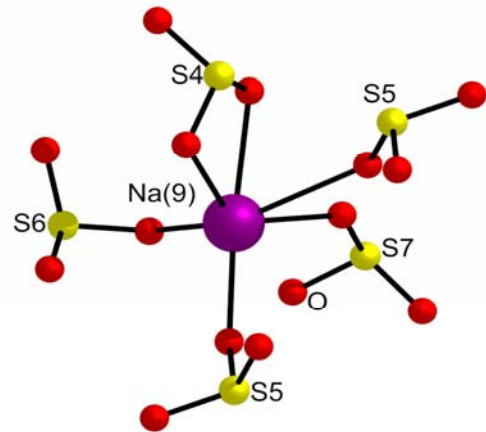
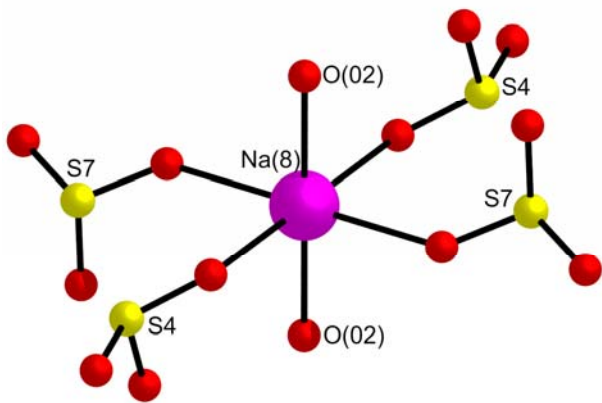
άτομο θείου τους με το κοβάλτιο που βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα +3. Από τα άτομα οξυγόνου τους όμως έχουμε διαφορετικό τρόπο συναρμογής. Έτσι, το θειώδες ανιόν (S4) ενώνεται από τα οξυγόνα του με ένα κατιόν Na8, με ένα άτομο κοβαλτίου (Co1) και εντάσσεται χηλικά με το κατιόν Na9, το θειώδες ανιόν (S5) ενώνεται με δύο κατιόντα Na9 και δύο άτομα κοβαλτίου (ένα Co1 και ένα Co2), το θειώδες ανιόν (S6) ενώνεται με ένα άτομο κοβαλτίου (Co2) και ένα κατιόν Na9, έχοντας ελεύθερα δύο άτομα οξυγόνου και τέλος το θειώδες ανιόν (S7) ενώνεται με δύο κατιόντα νατρίου (ένα Na8 και ένα Na9) καθώς και με δύο άτομα κοβαλτίου (ένα Co1 και ένα Co2), (εικόνα 91).

Στην ένωση 7 τα άτομα κοβαλτίου που ενώνονται με δεσμούς από τα θειώδη ανιόντα σχηματίζουν μια κυματοειδής αλυσίδα κατά μήκος του άξονα *b*, όπως φαίνεται στην εικόνα 92. Τα κατιόντα νατρίου που παίζουν σπουδαίο στον σχηματισμό της τριών διαστάσεων δομής της ένωσης 7, ενώνουν τις κυματοειδείς αλυσίδες κατά μήκος των αξόνων *a* και *c*. Έτσι, όπως φαίνεται στην εικόνα 93, τα κατιόντα Na8 ενώνουν τις κυματοειδείς αλυσίδες κατά των άξονα *c*, ενώ τα κατιόντα Na9 κατά μήκος του άξονα *a* σχηματίζοντας την τριών διαστάσεων δομή της ένωσης 7.

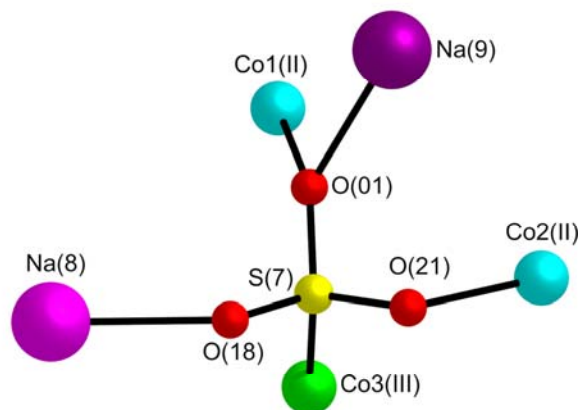
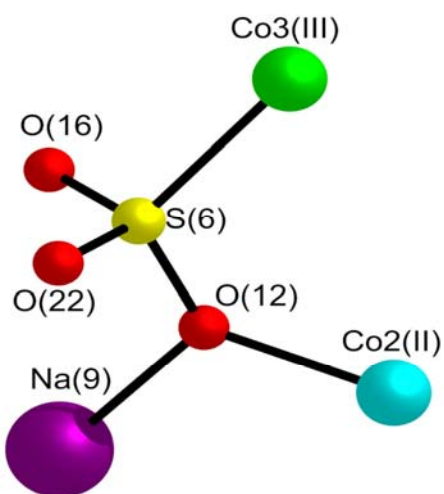
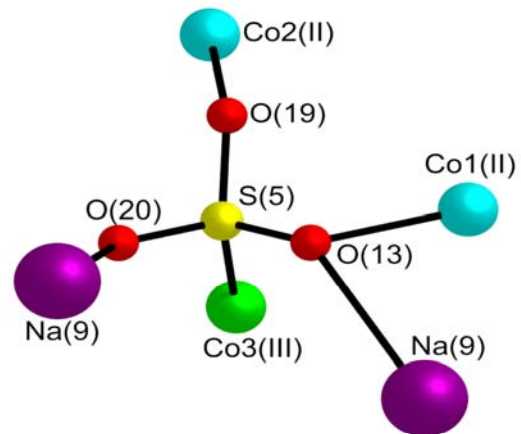
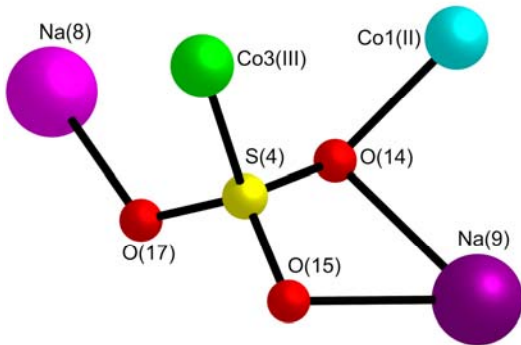
Τα υδρογόνα των μορίων της αμμωνίας που ενώνονται με το κοβάλτιο(III) σχηματίζουν ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου με τα οξυγόνα των θειωδών ανιόντων. Επίσης, ένα πολύπλοκο δίκτυο διαμοριακών δεσμών υδρογόνου σχηματίζεται μεταξύ των κατιόντων αμμωνίου και των υδρογόνων των μορίων νερού καθώς και των οξυγόνων των θειωδών ανιόντων σταθεροποιώντας το σύστημα. Τέλος, αναφέρεται ότι οι οξειδωτικές βαθμίδες επιβεβαιώθηκαν και με BVS υπολογισμούς.



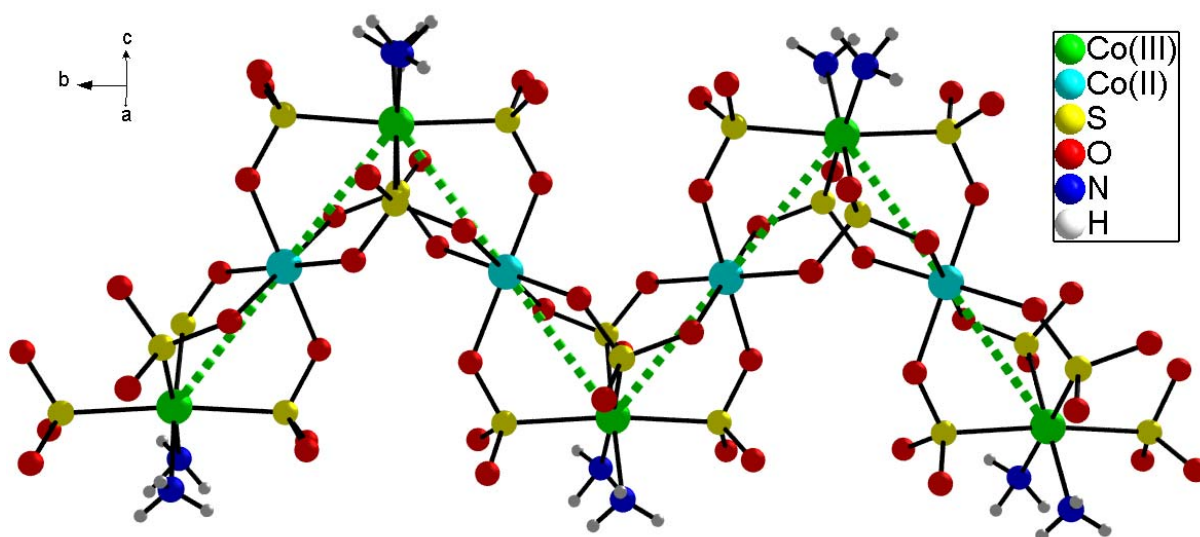
Εικόνα 89. Η σφαίρα ένταξης των ατόμων κοβαλτίου στην ένωση 7



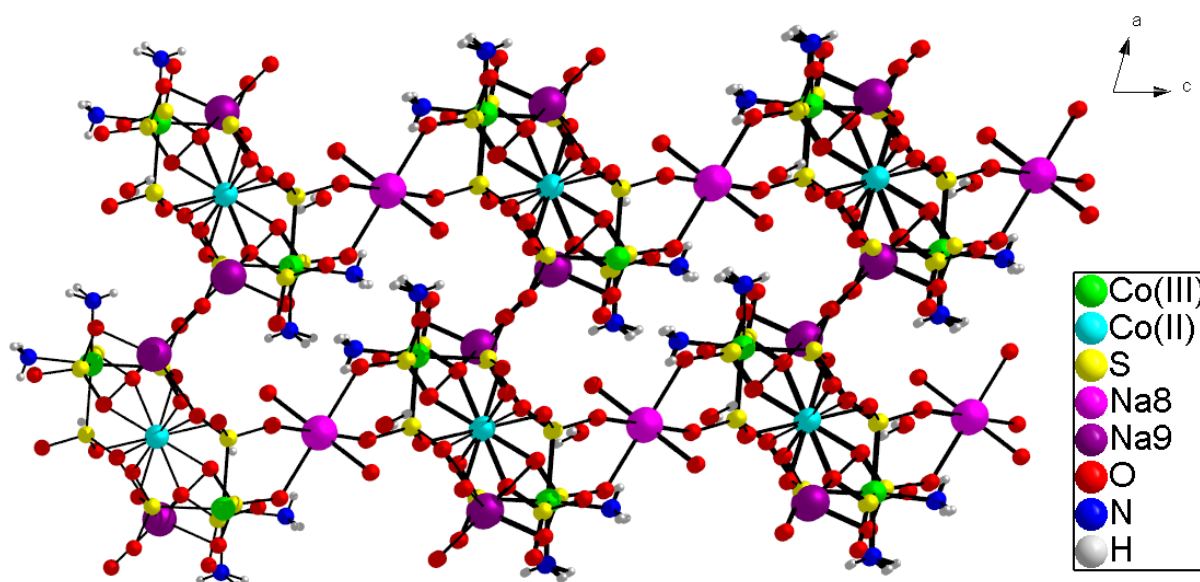
Εικόνα 90. Η σφαίρα ένταξης των κατιόντων νατρίου στην ένωση 7



Εικόνα 91. Οι τρόποι ένταξης των θειωδών ανιόντων στην ένωση 7



Εικόνα 92. Η κυματοειδής αλυσίδα που σχηματίζουν τα άτομα κοβαλτίου στην ένωση 7. Τα κατιόντα νατρίου, κατιόντα αμμωνίου και μόρια νερού παραλείπονται για μεγαλύτερη ευκρίνεια.



Εικόνα 93. Η τριών διαστάσεων δομή της ένωσης 7, κοιτώντας κατά μήκος του άξονα b . Τα κατιόντα αμμωνίου καθώς και τα μόρια νερού παραλείπονται για μεγαλύτερη ευκρίνεια.

8. Μελέτη της ένωσης $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-SO}_3)_3\text{Cl}_4]$ (8)

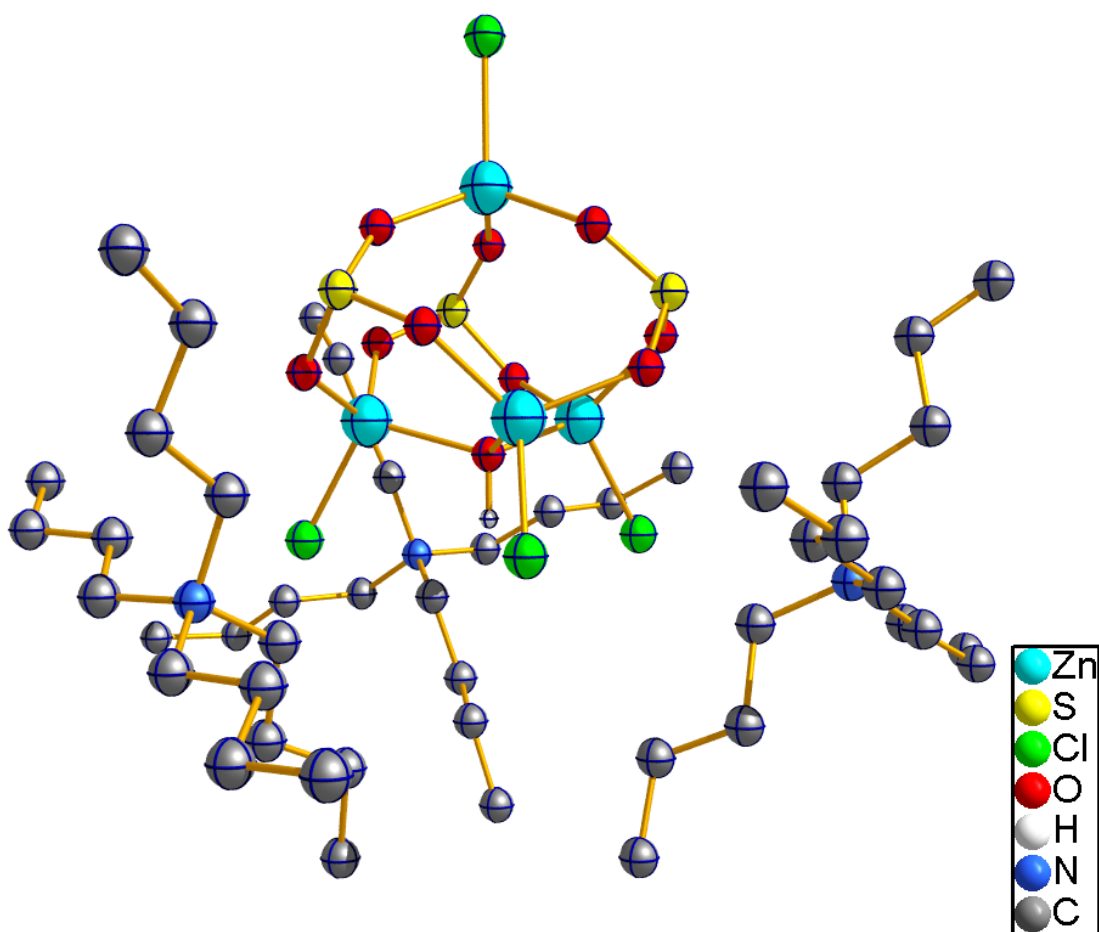
A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και μέσα μήκη δεσμών για την ένωση **8** φαίνονται στους πίνακες 16 και 17 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στην εικόνα 94.

Πίνακας 16. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης **8**.

ΕΝΩΣΗ	$(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-SO}_3)_3\text{Cl}_4]$
Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{48}\text{H}_{109}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3\text{Zn}_4$
Μοριακό βάρος	1387.84
Θερμοκρασία (K)	293(2)
Μήκος κύματος (Å)	0.71073
Σύστημα κρυστάλλωσης	Hexagonal
Ομάδα συμμετρίας	$R\bar{3}c$
a (Å)	17.032(2)
b (Å)	17.032(2)
c (Å)	40.697(8)
α (deg)	90.00
β (deg)	90.00
γ (deg)	120.00
V (Å ³)	10551(3)
Z	6
$d_{\text{υπολογισμένο}}$ (mg/m ³)	1.311
Συντελεστής απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.635
F(000)	4404
θ κλίμακα (για συλλογή δεδομένων)(deg)	1.69 έως 28.34
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	20891
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	4348 [R(int)=0.0834]
Data/restraints/parameters	4348/1/220
Goodness-of-fit on F ² (GOF)	0.951
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1=0.0537, wR2=0.0889
R indices (all data)	R1=0.1041, wR2=0.1005

Πίνακας 17. Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών στην ένωση **8**

Δεσμός	Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών
Zn(1)–O(3)	1.943(4)
Zn(1)–O(3)#1	1.943(4)
Zn(1)–O(3)#2	1.943(4)
Zn(1)–Cl(1)	2.246(3)
Zn2–O(1)#2	1.942(4)
Zn2–O(2)	1.944(4)
Zn2–O(4)	2.046(19)
Zn2–Cl(2)	2.213(19)

**Εικόνα 94.** Η απεικόνιση με δεσμούς και μπάλες της δομής της ένωσης **8**. Τα άτομα υδρογόνου των οργανικών μορίων παραλείπονται για καλύτερη ευκρίνεια.

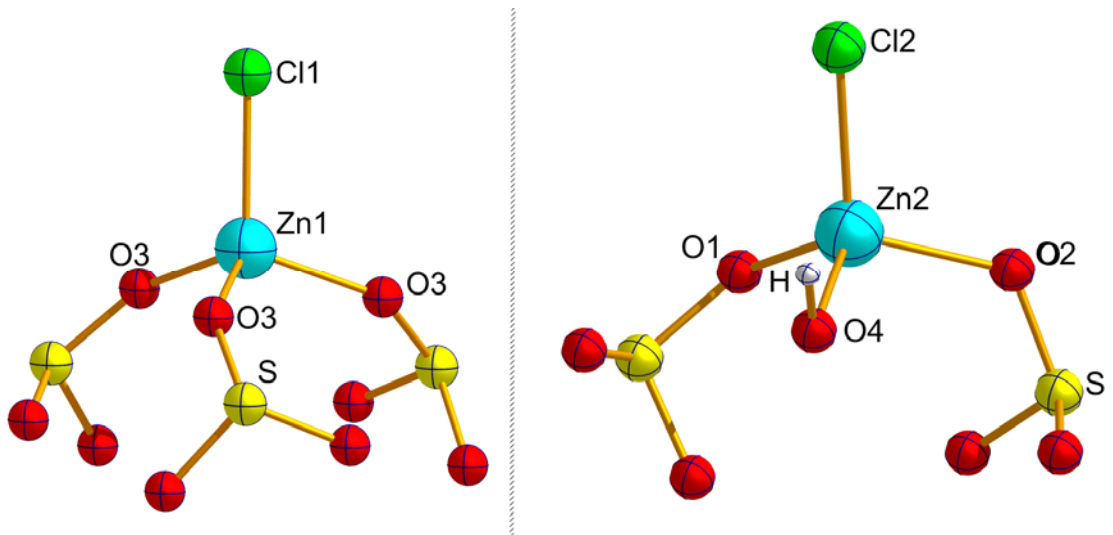
B. Συζήτηση της δομής της ένωσης $(Bu_4N)_3[Zn_4(\mu_3-OH)(\mu_3-SO_3)_3Cl_4]$

Η ανάλυση της ένωσης **8** με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αποκάλυψε το ανιόν $[Zn_4(\mu_3-OH)(\mu_3-SO_3)_3Cl_4]^{3-}$, **8a**, καθώς και τρία κατιόντα του τετραβουτυλ-αμμωνίου (Bu_4N^+), εικόνα 94. Στην ένωση **8** υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα κατιόντα Zn^{2+} (Zn1 και Zn2) και υιοθετούν μια σχεδόν ιδανική τετραεδρική γεωμετρία. Ο Zn1 εντάσσεται με τρία άτομα οξυγόνου από τρία διαφορετικά θειώδη ανιόντα και ένα άτομο χλωρίου με μήκη δεσμών Zn1–O και Zn1–Cl(1) της τάξεως 1.943(4) και 2.246(3) Å αντίστοιχα. Οι γωνίες O–Zn1–O και O–Zn1–Cl(1) είναι της τάξεως των 108.69(16)° και 110.24(15)° αντίστοιχα, πλησιάζοντας πολύ καλά τις γωνίες μιας ιδανικής τετραεδρικής γεωμετρίας. Ο Zn2 εντάσσεται με δύο άτομα οξυγόνου από δύο διαφορετικά θειώδη ανιόντα, ένα άτομο οξυγόνου από ένα υδροξύλιο και ένα άτομο χλωρίου με τα μήκη δεσμών Zn2–O(1,2)(από SO_3^{2-}), Zn2–O(4)(υδροξύλιου) και Zn2–Cl(2) να είναι της τάξεως 1.944(4), 2.0462(19) και 2.2135(19) Å αντίστοιχα. Οι γωνίες O(1)–Zn2–O(2), O(4)–Zn2–O(2), O(1)–Zn2–Cl(2) και O(4)–Zn2–Cl(2) είναι της τάξεως 115.16(19), 103.18(13), 113.07(14) και 106.44(19) αντίστοιχα, φανερώνοντας μια μικρή παρέκκλιση από την ιδανική τετραεδρική γεωμετρία (εικόνα 95). Τα θειώδη ανιόντα δρουν ως μ_3 γέφυρες και ενώνουν και με τα τρία άτομα οξυγόνου τους δύο κατιόντα Zn2 με ένα κατιόν Zn1, καθώς επίσης και το υδροξύλιο δρα κι αυτό ως μ_3 γέφυρα ενώνοντας όμως τρία κατιόντα Zn2 (εικόνα 96).

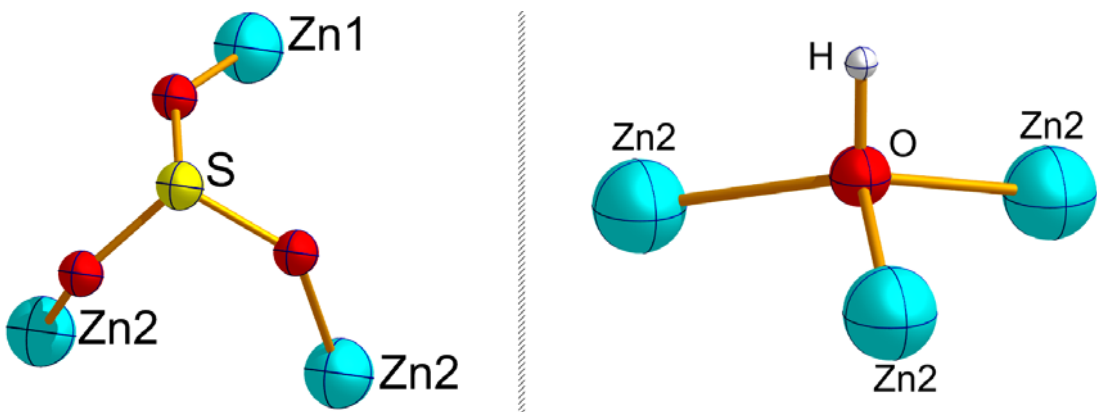
Όπως φαίνεται στην εικόνα 94, στο ανιόν **8a**, έχουμε τέσσερα κατιόντα ψευδαργύρου (ένα Zn1 και τρία Zn2). Τα τρία κατιόντα Zn2 ενώνονται μεταξύ τους με ένα μ_3 -OH σχηματίζοντας ένα τρίγωνο, με το υδροξύλιο να είναι στην μέση του αλλά λίγο πιο κάτω από το επίπεδο αυτού. Ανά δύο οι Zn2 ενώνονται με γέφυρες από τα οξυγόνα των θειωδών με τον Zn1, όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Τέλος, την τελευταία θέση ένταξής τους την συμπληρώνουν τα χλώρια. Το ανιόν της ένωσης **8** θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν μία τριγωνική πυραμίδα, με βάση, το τρίγωνο που σχηματίζουν οι Zn2 και κορυφή τον Zn1. Σε κάθε έδρα της τριγωνικής πυραμίδας θα υπάρχει ένα θειώδες ανιόν, ενώ λίγο πιο κάτω από την τριγωνική βάση θα υπάρχει το υδροξύλιο (εικόνα 97).

Λόγω ενός πολύπλοκου δικτύου δεσμών υδρογόνου από τα υδρογόνα του οργανικού μορίου με τα οξυγόνα των θειωδών ανιόντων καθώς και ισχυρών αλληλεπιδράσεων τα ανιόντα **8a** «πακετάρονται» με ιδιαίτερο τρόπο στο χώρο. Κάθε ανιόν της ένωσης «κυκλώνεται» με κατιόντα Bu_4N^+ , με το ανιόν να είναι στο κέντρο ενός φανταστικού κύβου.

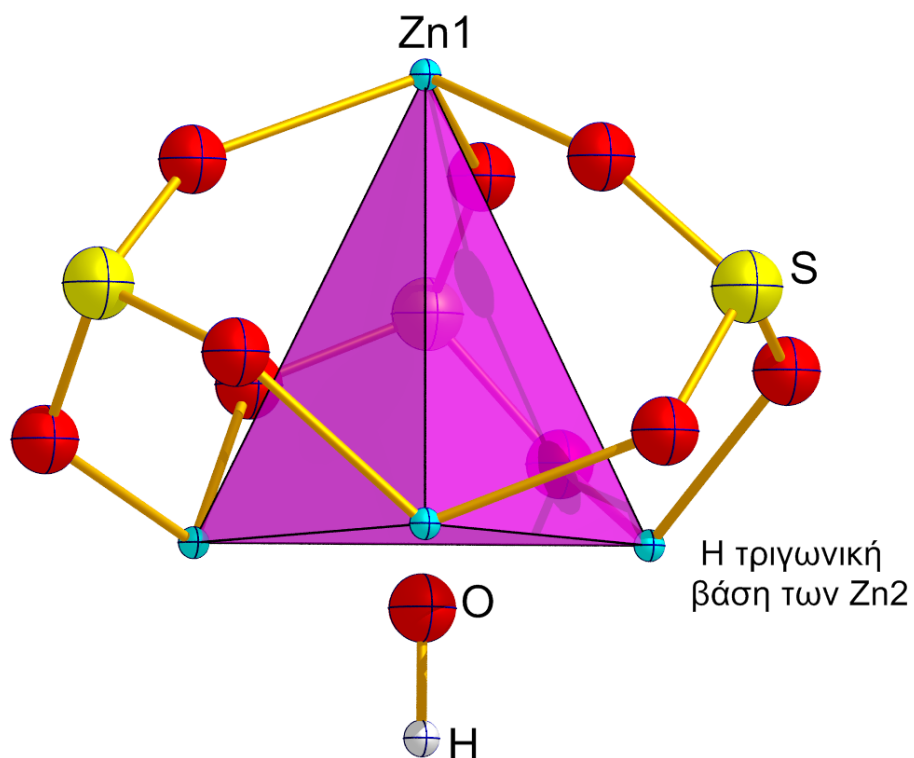
Αυτό επαναλαμβάνεται σε όλες τις διαστάσεις, με αποτέλεσμα να έχουμε μια σειρά από ανιόντα **8a** να είναι κυκλωμένα από τα οργανικά κατιόντα, εικόνα 98.



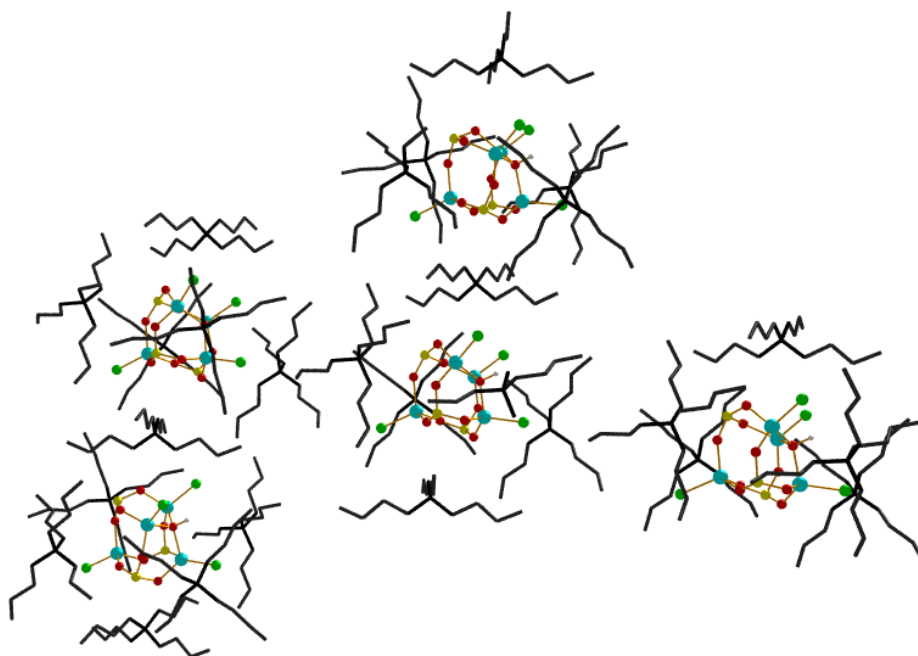
Εικόνα 95. Η σφαίρα ένταξης των ψευδαργύρων στην ένωση **8**



Εικόνα 96. Ο μ_3 τρόπος συναρμογής του θειώδους ανιόντος (αριστερά) και του υδροξυλίου (δεξιά) στην ένωση **8**



Εικόνα 97. Η τριγωνική πυραμίδα που σχηματίζουν οι ψευδάργυροι στο ανιόν **8a**, της ένωσης **8**. Τα άτομα χλωρίου παραλείπονται για καλύτερη ευκρίνεια.



Εικόνα 98. Το «πακετάρισμα» στο χώρο των ανιόντων της ένωσης **8**. Με μαύρες γραμμές τα Bu_4N^+ .

9. Μελέτη της ένωσης $(\text{NH}_4)_7[\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{V}_5^{\text{V}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{52}(\mu_9\text{-SO}_3)]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (9)

A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και μέσα μήκη δεσμών για την ένωση **9** φαίνονται στους πίνακες 18 και 19 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στην εικόνα 99.

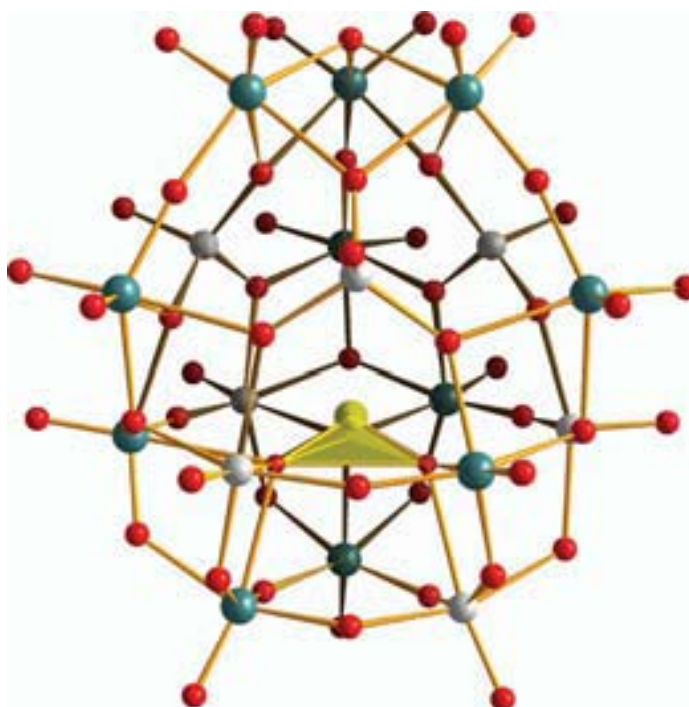
Πίνακας 18. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης **9**.

ΕΝΩΣΗ	$(\text{NH}_4)_7[\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{V}_5^{\text{V}}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{52}(\mu_9\text{-SO}_3)]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Εμπειρικός τύπος	$\text{H}_{52}\text{Mo}_{11}\text{N}_7\text{O}_{67}\text{SV}_7$
Μοριακό βάρος	2666.47
Θερμοκρασία (K)	150(2)
Μήκος κύματος (Å)	0.71073
Σύστημα κρυστάλλωσης	Monoclinic
Ομάδα συμμετρίας	$P2_1/m$
a (Å)	12.1402(2)
b (Å)	19.1486(2)
c (Å)	13.4922(3)
α (deg)	90.00
β (deg)	105.653(2)
γ (deg)	90.00
V (Å ³)	3020.18(10)
Z	2
$d_{\text{υπολογισμένο}}$ (mg/m ³)	2.898
Συντελεστής απορρόφησης (mm ⁻¹)	3.396
F(000)	2552
θ κλίμακα (για συλλογή δεδομένων)(deg)	3.14 έως 25.50
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	21908
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	5765 [R(int)=0.0216]
Data/restraints/parameters	5765/0/446
Goodness-of-fit on F ² (GOF)	1.069
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1=0.0301, wR2=0.0846
R indices (all data)	R1=0.0355 wR2=0.0818

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Πίνακας 19. Μέσα μήκη (Å) επιλεγμένων δεσμών στην ένωση 9.

Μήκη δεσμών (Å)			
Mo(1)–O(23)	1.705(4)	Mo(6)–O(16)	1.796(3)
Mo(1)–O(27)	1.715(3)	Mo(6)–O(14)	1.816(3)
Mo(1)–O(21)	1.867(3)	Mo(6)–O(26)	2.049(3)
Mo(1)–O(24)	2.010(3)	Mo(6)–O(24)	2.065(3)
Mo(1)–O(28)	2.245(3)	Mo(6)–O(31)	2.439(3)
Mo(1)–O(26)	2.263(3)	Mo(7)–O(19)	1.666(3)
Mo(2)–O(22)	1.698(4)	Mo(7)–O(20)	1.8473(15)
Mo(2)–O(4)	1.715(4)	Mo(7)–O(18)	1.874(4)
Mo(2)–O(21)	1.896(3)	Mo(7)–O(25)	1.992(3)
Mo(2)–O(11)	2.033(3)	Mo(7)–O(16)	2.019(4)
Mo(2)–O(17)	2.247(3)	Mo(7)–O(31)	2.391(3)
Mo(2)–O(1)	2.290(3)	Mo(8)–O(30)	1.639(4)
Mo(3)–O(3)	1.706(4)	Mo(8)–O(25)	1.761(3)
Mo(3)–O(3)	1.706(4)	Mo(8)–O(15)	1.8339(10)
Mo(3)–O(13)	1.883(5)	Mo(8)–O(24)	2.029(3)
Mo(3)–O(11)	2.063(5)	Mo(8)–O(28)	2.070(3)
Mo(3)–O(17)	2.256(3)	Mo(8)–O(31)	2.471(3)
Mo(3)–O(17)	2.256(3)	Mo(9)–O(5)	1.622(4)
Mo(4)–O(2)	1.705(4)	Mo(9)–O(9)	1.814(3)
Mo(4)–O(2)	1.705(4)	Mo(9)–O(14)	1.862(3)
Mo(4)–O(13)	1.893(5)	Mo(9)–O(32)	2.018(3)
Mo(4)–O(32)	2.018(5)	Mo(9)–O(29)	2.057(3)
Mo(4)–O(29)	2.271(3)	Mo(9)–O(7)	2.448(3)
Mo(4)–O(29)	2.271(3)	V(10)–O(6)	1.642(5)
Mo(5)–O(8)	1.669(5)	V(10)–O(1)	1.711(5)
Mo(5)–O(18)	1.897(4)	V(10)–O(28)	1.760(3)
Mo(5)–O(18)	1.897(4)	V(10)–O(28)	1.760(3)
Mo(5)–O(9)	1.966(4)	V(11)–O(34)	1.636(4)
Mo(5)–O(9)	1.966(4)	V(11)–O(17)	1.724(3)
Mo(5)–O(7)	2.408(4)	V(11)–O(29)	1.754(3)
Mo(6)–O(33)	1.632(4)	V(11)–O(26)	1.764(3)



Εικόνα 99. Απεικόνιση με δεσμούς και μπάλες του ανιόντος **9a** της ένωσης **9**. Μέσα μήκη δεσμών (Å): Mo=O 1.685(4), Mo–O(μ-O) 1.879(5), Mo–O(μ₃-O) 2.095(3), Mo–O(μ-O–SO₂) 2.394(17), V=O 1.610(5), V–O(μ-O) 1.892(6), V–O(μ₃-O) 1.901(25) και V–O(μ-O–SO₂) 2.477(28). (Πράσινο: Mo, κόκκινο: O, γκρι: V και κίτρινο πολύεδρο: S)

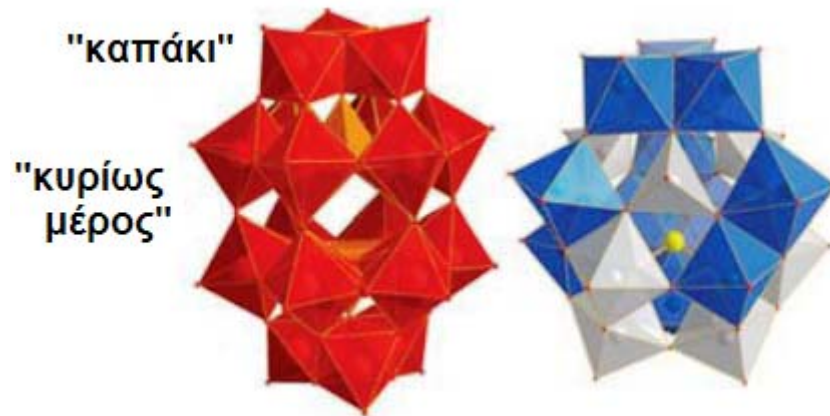
B. Συζήτηση της δομής της ένωσης $(NH_4)_7[Mo^{VI}_{11}V_5^V V^{IV}_2O_{52}(\mu_9-SO_3)] \cdot 12H_2O$

Η ανάλυση με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ της ένωσης **9** αποκάλυψε το ανιόν $[Mo^{VI}_{11}V_5^V V^{IV}_2O_{52}(\mu_9-SO_3)]^{7-}$ **9a**, εικόνα 99, καθώς επίσης και επτά κατιόντα αμμωνίου. Το ανιόν **9a** υιοθετεί μια δομή τύπου Dawson. Η παραμορφωμένη μορφή «αυγού» κάψουλα που δημιουργούν τα άτομα μολυβδαινίου και βαναδίου σχηματίζεται από δύο ημισφαίρια. Στο πάνω ημισφαίριο, τρία MoO_6 οκτάεδρα διαμοιράζονται τις ακμές τους και δημιουργούν κάτι σαν «καπάκι», το οποίο είναι ενωμένο στο κυρίως μέρος μέσω διαμοιραζόμενων γωνιών με εναλλασσόμενα V^VO_4 τετράεδρα και MoO_6 οκτάεδρα, (οι θέσεις τόσο των ατόμων μολυβδαινίου όσο και αυτών του βαναδίου καθορίστηκαν πολύ καλά χωρίς να υπάρχει disorder). Εντούτοις, οι εναπομείναντες θέσεις τεσσάρων ατόμων βαναδίου (δύο V^V και δύο V^{IV} , όπως θα δούμε παρακάτω) κρυσταλλογραφικά βρέθηκε ότι μπορεί να είναι σε εννέα πιθανές θέσεις στο κάτω μέρος της ένωσης. Αυτό σημαίνει ότι στο μεσαίο μέρος που αποτελείται από έξι μεταλλικά κέντρα $\{M_6\}$ στο κάτω μέρος της ένωσης σχηματίζεται από

τρία σετ MoO_6/VO_6 , τα οποία διαμοιράζονται τις ακμές τους και ενώνονται στο πλέγμα της ένωσης δίνοντας τρεις Mo-O-V τύπους κατά μέσω όρο στο δακτυλίδι που σχηματίζεται. Τέλος, το τριπυρηνικό «καπάκι» στο κάτω ημισφαίριο της ένωσης (κάτω από το θειώδες ανιόν, εικόνα 99) περιέχει δύο άτομα μολυβδαινίου και ένα βαναδίου. Ένα σημαντικό στοιχείο στην ένωση αυτή είναι η παρουσία του $\mu_9\text{-SO}_3^{2-}$, το οποίο βρίσκεται στο κέντρο στο κάτω ημισφαίριο. Κάθε ένα από τα τρία οξυγόνα του ενώνεται με άτομα μολυβδαινίου και βαναδίου, ένα από το κάτω «καπάκι» και δύο από την κάτω ζώνη του μορίου.

Η τύπου Dawson ένωση **9**, διαφέρει σε σχέση με τις τυπικές Dawson ενώσεις που έχουν αναφερθεί έως τώρα στην βιβλιογραφία (εικόνα 100). Στις τελευταίες ένα από τα τέσσερα άτομα οξυγόνου των τετραέδρων τύπου XO_4 ενώνεται με τρία μεταλλικά κέντρα που σχηματίζουν το «καπάκι» και τα τρία άτομα οξυγόνου που απομένουν, το καθένα ενώνεται με δύο από τα έξι μεταλλικά κέντρα που υπάρχουν στην ζώνη του αντίστοιχου ημισφαιρίου. Ακόμη, στις τυπικές Dawson ενώσεις ενσωματώνονται δύο ετεροανιόντα ^{100, 101}, ενώ στην παρούσα ένωση, που παρουσιάζει σημαντικές δομικές διαφορές, ένα. Αυτό συμβαίνει λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων που δεν επιτρέπουν σε ένα δεύτερο θειώδες ανιόν να «χωρέσει» στο πάνω ημισφαίριο. Στην ένωσή μας ενώ στο πάνω ημισφαίριο όλα ήταν ξεκάθαρα κρυσταλλογραφικά για την ύπαρξη των ατόμων μολυβδαινίου και βαναδίου, στο κάτω ημισφαίριο υπήρχαν κάποια προβλήματα. Έτσι, ο καθορισμός των μεταλλικών κέντρων έγινε με γνώμονα την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση, συνδυαζόμενη με BVS υπολογισμούς, οξειδοαναγωγική ογκομέτρηση, στοιχειακή ανάλυση, EPR καθώς και υψηλής ανάλυσης (cryospray και electrospray) φασματοσκοπία μάζας. Όλα τα άτομα μολυβδαινίου είναι στην οξειδωτική βαθμίδα VI (BVS=6.07), τα άτομα βαναδίου στα VO_4 τετράεδρα είναι στην οξειδωτική βαθμίδα V (BVS=5.1), ενώ δύο από τα τέσσερα άτομα βαναδίου στο κάτω ημισφαίριο της ένωσης είναι στην οξειδωτική βαθμίδα IV (BVS M7, M7' = 4.2) και τα τελευταία δύο στην οξειδωτική βαθμίδα V (BVS=4.73). Η ύπαρξη των ατόμων βαναδίου στην οξειδωτική βαθμίδα IV αποδείχτηκε με EPR, όπως θα δούμε παρακάτω.

Τα άτομα βαναδίου στα VO_4 τετράεδρα ενώνονται με τρία $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ανιόντα, με μήκη δεσμών V-O της κλίμακας 1.723(3)-1.763(3) Å, και με ένα τερματικό οξυγόνο με τα μήκη δεσμών V=O να είναι 1.636(4) ή 1.642(5) Å. Τα άτομα μολυβδαινίου στα MoO_6 οκτάεδρα του πάνω ημισφαιρίου ενώνονται με δύο τερματικά άτομα οξυγόνου σε *cis* διαμόρφωση με μήκη δεσμών Mo=O της κλίμακας 1.698(3)-1.714(4) Å, ένα $\mu\text{-O}^{2-}$ ανιόν με μήκος δεσμών Mo-O της κλίμακας 1.867(4)-1.892(4) Å, και με τρία $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ανιόντα, με δεσμούς Mo-O της τάξεως 2.018(4)-2.271(3) Å.



Εικόνα 100. Πολυεδρική απεικόνιση του ανιόντος της ένωσης **9** (δεξιά) και της τυπικής Dawson ένωσης $[\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}(\mu_9\text{-XO}_4)_2]^{4-}$ (αριστερά) ^{100, 101}. (κόκκινα/μπλε πολύεδρα: Mo, πορτοκαλί πολύεδρα: P, γκρι πολύεδρα: V και κίτρινη σφαίρα: S)

3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Τα φάσματα υπερέθρου των ενώσεων της παρούσας διατριβής λήφθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR, σε ομογενοποιημένα δισκία KBr στην περιοχή $4000-350\text{ cm}^{-1}$.

ΓΕΝΙΚΑ

Το πυραμιδικής γεωμετρίας (C_{3v}) θειώδες ανιόν εμφανίζει τις τέσσερες βασικές δονήσεις $\nu_1(A_1)=967\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(A_1)=620\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(E)=933\text{ cm}^{-1}$ και $\nu_4(E)=469\text{ cm}^{-1}$.¹⁰² Οι ν_1 και ν_3 είναι δονήσεις τάσης, ενώ οι ν_2 και ν_4 είναι δονήσεις κάμψης. Παρόλα αυτά η ένταξη των θειωδών ανιόντων στις ενώσεις που θα αναφέρουμε, καθώς επίσης και οι αλληλεπιδράσεις με άλλα ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος, αναμένεται να μειώσουν την συμμετρία του θειώδους ανιόντος, την μετατόπιση των βασικών κορυφών των δονήσεων τάσης και την άρση του εκφυλισμού. Παρόλα αυτά οι δονήσεις τάσης των θειωδών ανιόντων είναι χαρακτηριστικές και εύκολα εμφανίζονται στα φάσματα υπερέθρου (IR) κάνοντας την τεχνική αυτή ένα σημαντικό εργαλείο για την μελέτη των ενώσεων των μετάλλων με το θειώδες ανιόν.

1. Μελέτη των ενώσεων 1 και 3

Στα φάσματα υπερέθρου των ενώσεων **1** και **3** παρατηρούμε μια σειρά από κορυφές στην περιοχή από $900-1150\text{ cm}^{-1}$, που οφείλονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού S–O των θειωδών ανιόντων και πιο αναλυτικά έχουμε για την ένωση **1** τις κορυφές στα 956(s), 1010(s), 1040(s), 1077(sh) και 1110(s) cm^{-1} [δονήσεις τάσης των $\mu_2\text{-S,O(SO}_3^{2-})$ και $\mu_3\text{-S,O,O(SO}_3^{2-})$] και για την ένωση **3** αντίστοιχα τις κορυφές 947(s), 1007(s), 1037(sh), 1075(m), 1120(s) [δονήσεις τάσης των $\mu_2\text{-S,O(SO}_3^{2-})$ και $\mu_3\text{-S,O,O(SO}_3^{2-})$] και 1145(sh) cm^{-1} [δονήσεις τάσης των $\mu_2\text{-S,O(SO}_3^{2-})$ και $\mu_3\text{-S,O,O(SO}_3^{2-})$]. Ακόμη, εμφανίζονται και οι κορυφές στα 656(s) και 647(s) cm^{-1} αντίστοιχα για τις ενώσεις **1** και **3** που αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης των θειωδών ανιόντων. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε δονήσεις και τάσης και κάμψης των θειωδών και ο πλούτος των κορυφών δείχνει τους πολλούς τρόπους ένταξης αυτού στις ενώσεις. Στα φάσματα εμφανίζονται και οι κορυφές στα 1248(w) και 1295(w) (**1**) και 1275(w) και 1295(w) (**3**) που αποδίδονται στις αμμωνίες που υπάρχουν στην

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

σφαίρα ένταξης των κοβαλτίων(III). Οι κορυφές στα 1402(s) (**1** και **3**) και 3161(s) (**1**), 3166(s) (**3**) αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης και τάσης αντίστοιχα των κατιόντων αμμωνίου, ενώ οι κορυφές στα 1639(m) (**1**) και 1654(m) (**3**) cm^{-1} αποδίδονται στην δόνηση κάμψης των μορίων νερού τα οποία εγκλωβίζονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των δυο ενώσεων. Στον πίνακα 20 αναφέρονται συγκεντρωτικά οι χαρακτηριστικές κορυφές των δυο ενώσεων.

Πίνακας 20. Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] για τις ενώσεις **1** και **3**.

Ένωση	$\nu(\text{S-O})$	$\nu(\text{NH}_4^+)$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{NH}_3)$
1	656(s), 851(sh), 956(s), 1010(s), 1040(s), 1077(sh), 1110(s)	3161(s), 1402(s)	1639(m)	1248(w), 1295(w)
3	647(s), 947(s), 1007(s), 1037(sh), 1075(m) 1120(s) 1145(sh)	3166(s), 1402(s)	1654(m)	1275(w), 1295(w)

2. Μελέτη της ένωσης 2

Στο φάσμα υπερύθρου της ένωσης **2** εμφανίζεται μια σειρά από κορυφές δίνοντας ένα πολύπλοκο φάσμα. Οι διάφοροι τρόποι ένταξης του θειώδους ανιόντος καθώς και η επικάλυψη κάποιων κορυφών των δονήσεων τάσης και κάμψης των θειωδών ανιόντων με τις δονήσεις τάσης του δεσμού Mo–O κάνουν την ερμηνεία του φάσματος μια δύσκολη διαδικασία. Παρόλα αυτά μπορούμε να αποδώσουμε την κορυφή 948(vs) cm^{-1} στην δόνηση τάσης του Mo=O. Οι κορυφές 619(sh), 634(s), και 659(vs) cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις κάμψης των θειωδών ανιόντων καθώς και σε δονήσεις τάσης του Mo–O, ενώ οι κορυφές στα 752(s), 858(m), 931(s), 968(s), 1009(sh), 1027(vs), 1056(s), 1074(sh), 1116(s) και 1145(s) cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού S–O των θειωδών ανιόντων [$\eta^1\text{-O}(\text{SO}_3^{2-})$, $\eta^1\text{-S}(\text{SO}_3^{2-})$, $\mu_2\text{-S}_2\text{O}(\text{SO}_3^{2-})$ και $\mu_3\text{-S}_2\text{O}_2(\text{SO}_3^{2-})$]. Στο φάσμα της ένωσης εμφανίζονται και οι κορυφές στα 1402(vs), 1440(sh) και 3173(s) cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης και τάσης αντίστοιχα των κατιόντων αμμωνίου, ενώ η κορυφή στα 1275(m) cm^{-1} αποδίδεται στις αμμωνίες που υπάρχουν στην σφαίρα ένταξης των κοβαλτίων(III). Τέλος, η κορυφή στα 1638(m) αποδίδεται στην δόνηση κάμψης των μορίων νερού της ένωσης. Στον πίνακα 21 αναφέρονται συγκεντρωτικά οι χαρακτηριστικές κορυφές των δυο ενώσεων.

Πίνακας 21. Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] για την ένωση **2**.

Ένωση	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{S}-\text{O})$	$\nu(\text{NH}_4^+)$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{NH}_3)$
2	948(vs)	619(sh), 634(s), 659(vs), 752(s), 858(m), 931(s), 968(s), 1009(sh), 1027(vs), 1056(s), 1074(sh), 1116(s), 1145(s)	1402(vs), 1440(sh), 3173(s)	1638(m)	1275(m)

3. Μελέτη της ένωσης 4

Στο φάσμα υπερύθρου της ένωσης **4** εμφανίζονται οι κορυφές στα 645(vs) και 673(w) cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης των θειωδών ανιόντων και οι κορυφές στα 821(m), 868(sh), 957(vs), 999(vs), 1042(vs) και 1107(vs) cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού S–O των θειωδών ανιόντων [$\mu_2\text{-S}_2\text{O}(\text{SO}_3^{2-})$]. Ακόμη εμφανίζεται μια σειρά από τις κορυφές 1239(m), 1270(m), 1299(m) και 1335(m) cm^{-1} που αποδίδονται στις αμμωνίες που υπάρχουν στην σφαίρα ένταξης των κοβαλτίων(III) και οι κορυφές στα 1441(m) και 3187(s) cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης και τάσης αντίστοιχα των κατιόντων αμμωνίου. Τέλος η κορυφή στα 1637(m) cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση κάμψης των μορίων νερού της ένωσης. Στον πίνακα 22 αναφέρονται συγκεντρωτικά οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα της ένωσης **4**.

Πίνακας 22. Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] για την ένωση **4**.

Ένωση	$\nu(\text{S}-\text{O})$	$\nu(\text{NH}_4^+)$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{NH}_3)$
4	673(w), 645(vs), 821(m), 868(sh), 957(vs), 999(vs), 1042(vs), 1107(vs)	1441(m), 3187(s)	1637(m)	1239(m), 1270(m), 1299(m), 1335(m)

4. Μελέτη της ένωσης 5

Στο φάσμα υπερύθρου της ένωσης **5** εμφανίζονται οι κορυφές στα 703(m) cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης των θειωδών ανιόντων και οι κορυφές στα 880(vs), 942(vs) και 1012(m) cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού S–O των

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

θειωδών ανιόντων. Ακόμη εμφανίζεται και η χαρακτηριστική για την ομάδα υδροξυλίου κορυφή στα $3511(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ και η κορυφή στα $1638(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$ που αποδίδεται στην δόνηση κάμψης του μορίου νερού που υπάρχει στην ένωση. Στον πίνακα 23 αναφέρονται συγκεντρωτικά οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα της ένωσης **5**.

Πίνακας 23. Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] για την ένωση **5**.

Ένωση	$\nu(\text{S-O})$	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
5	703(m), 880(vs), 942(vs), 1012(m)	3511(m)	1638(w)

5. Μελέτη της ένωσης **6**

Στο φάσμα υπερύθρου της ένωσης **6** εμφανίζονται μια σειρά από κορυφές στην περιοχή από $800\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ δίνοντας ένα πλούσιο φάσμα αποδεικνύοντας τους πολλούς τρόπους συναρμογής των θειωδών ανιόντων στην ένωση αυτή, όπως παρατηρήθηκε και από την κρυσταλλογραφική ανάλυση της ένωσης. Η κορυφή στα $637(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των θειωδών ανιόντων, ενώ οι κορυφές στα $805(\text{w})$, $874(\text{vs})$, $927(\text{vs})$, $960(\text{vs})$, $1008(\text{w})$, $1033(\text{vs})$, $1060(\text{s})$ και $1078(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού S–O των θειωδών ανιόντων. Ακόμη εμφανίζεται μια μικρή κορυφή στα 1628 cm^{-1} που οφείλεται στην υγρασία του δείγματος. Στον πίνακα 24 αναφέρονται συγκεντρωτικά οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα της ένωσης **6**.

Πίνακας 24. Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] για την ένωση **6**.

Ένωση	$\nu(\text{S-O})$
6	637(s), 805(w), 874(vs), 927(vs), 960(vs), 1008(w), 1033(vs), 1060(s), 1078(s)

6. Μελέτη της ένωσης **7**

Το φάσμα υπερύθρου της ένωσης **7** έδωσε για ακόμη μια φορά μια πληθώρα κορυφών στην περιοχή $900\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ χαρακτηριστικές των δονήσεων τάσης του δεσμού S–O των θειωδών ανιόντων και πιο αναλυτικά τις κορυφές $920(\text{s})$, $975(\text{w})$, $1010(\text{vs})$, $1056(\text{w})$, $1115(\text{s})$ και $1140(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$. Οι κορυφές στις υψηλότερες τιμές $1056\text{-}1140 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

δονήσεις τάσης των θειωδών ανιόντων που δεσμεύονται από το θείο τους με το κοβάλτιο(III). Η κορυφή στα 644(vs) cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των θειωδών. Ακόμη οι κορυφές στα 1288(w) και 1322(w) cm^{-1} οφείλονται στα μόρια αμμωνίας που βρίσκονται στην σφαίρα ένταξης των κοβαλτίων(III) καθώς και οι κορυφές στα 1432(w) και 3218(w) cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης και τάσης αντίστοιχα των κατιόντων αμμωνίου. Τέλος, η κορυφή στα 1638(m) cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση κάμψης των μορίων νερού της ένωσης. Στον πίνακα 25 αναφέρονται συγκεντρωτικά οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα της ένωσης 7.

Πίνακας 25. Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] για την ένωση 7.

Ένωση	$\nu(\text{S-O})$	$\nu(\text{NH}_4^+)$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{NH}_3)$
7	644(vs), 920(s), 975(w), 1010(vs), 1056(w), 1115(s), 1140(s)	1432(w), 3218(w)	1638(m)	1288(w), 1322(w)

7. Μελέτη της ένωσης 8

Στο φάσμα υπερύθρου της ένωσης 8 εμφανίζονται οι κορυφές στα 885(m), 968(vs), 981(vs), 1000(s) και 1025(s) cm^{-1} , που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού S□O των θειωδών ανιόντων [$\mu_3\text{-O}_3\text{SO}_3^{2-}$] και η κορυφή στα 3562(w) cm^{-1} η οποία είναι χαρακτηριστική της ομάδας υδροξυλίου (δονήσεις τάσης του δεσμού O-H) που εμφανίζεται στην ένωση, όπως αποκαλύφθηκε από την ανάλυση αυτής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Επίσης παρατηρούνται κι οι κορυφές στα 1383(m), 1487(s), 2876(s) και 2961(vs) cm^{-1} που αποδίδονται οι δύο πρώτες στις δονήσεις κάμψης (rocking και scissoring) του H-C-H και οι δύο τελευταίες στη συμμετρική καθώς και ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού C-H των Bu_4N^+ αντίστοιχα. Στον πίνακα 26 αναφέρονται συγκεντρωτικά οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα της ένωσης 8.

Πίνακας 26. Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] για την ένωση 8.

Ένωση	$\nu(\text{S-O})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{H-C-H})$	$\nu(\text{OH})$
8	885(m), 968(vs), 981(vs), 1000(s) 1025(s)	2876(s), 2961(vs)	1383(m), 1487(s)	3562(w)

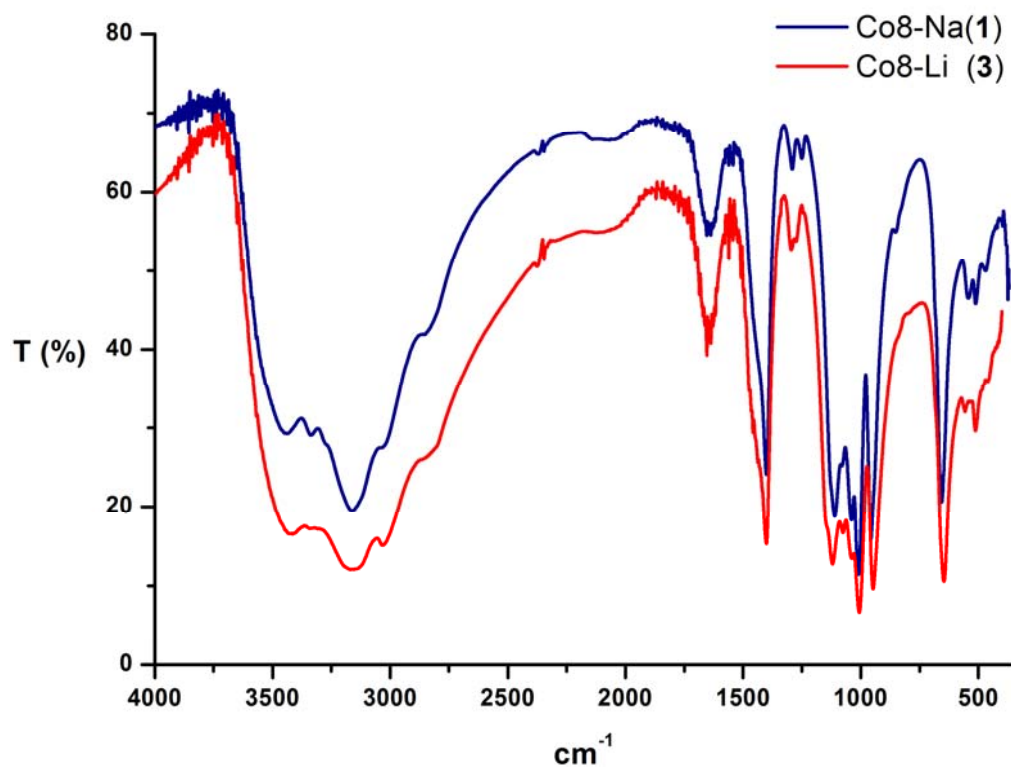
8. Μελέτη της ένωσης 9

Στο φάσμα υπερύθρου της ένωσης **9** εμφανίζονται οι κορυφές οι οποίες αποδίδονται στην δόνηση τάσης των κατιόντων NH_4^+ στα 3140(s) και 1401(vs) cm^{-1} καθώς επίσης και η δόνηση κάμψης των μορίων νερού στα 1625(m) cm^{-1} αντίστοιχα. Επίσης παρατηρούνται ισχυρές αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές στα 970(sh) και 944(s) cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στην ύπαρξη τερματικών ατόμων οξυγόνου και πιο συγκεκριμένα για του δεσμούς V=O και Mo=O αντίστοιχα. Σε χαμηλότερες τιμές κυματαριθμών παρατηρούνται κορυφές οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης Mo-O-Mo και V-O-V στα 713(w), 559(s) και 474(w) cm^{-1} αντίστοιχα. Τέλος, σε συμφωνία με όσα προαναφέρθηκαν για τα θειώδη ανιόντα, παρατηρούνται κορυφές στα 1037(w), 890(sh), 861(s) και 817(sh) cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στην δόνηση τάσης του δεσμού S-O του θειώδους ανιόντος. Στον πίνακα 27 αναφέρονται συγκεντρωτικά οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα της ένωσης **9**.

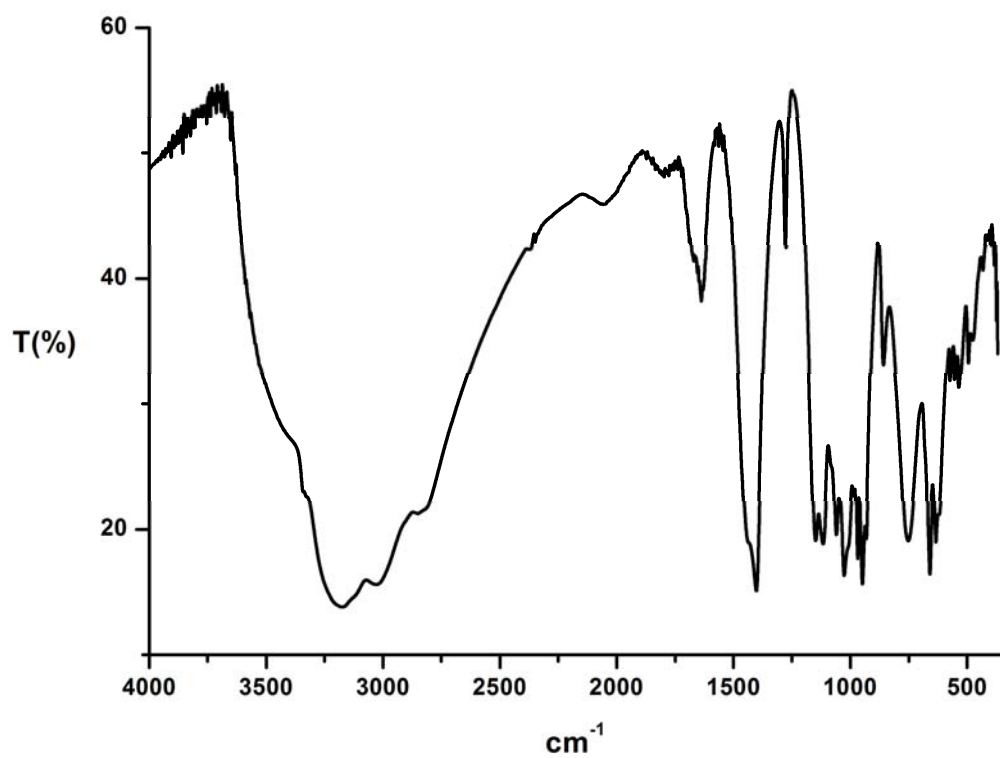
Πίνακας 27. Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] για την ένωση **9**.

Ένωση	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{V}=\text{O})$	$\nu(\text{NH}_4^+)$	$\nu(\text{S}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{O}-\text{M})$
9	944(s)	970(sh)	3140(s), 1401(vs)	1037(w), 890(sh) 861(s), 817(sh)	713(w), 559(s), 474(w)

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

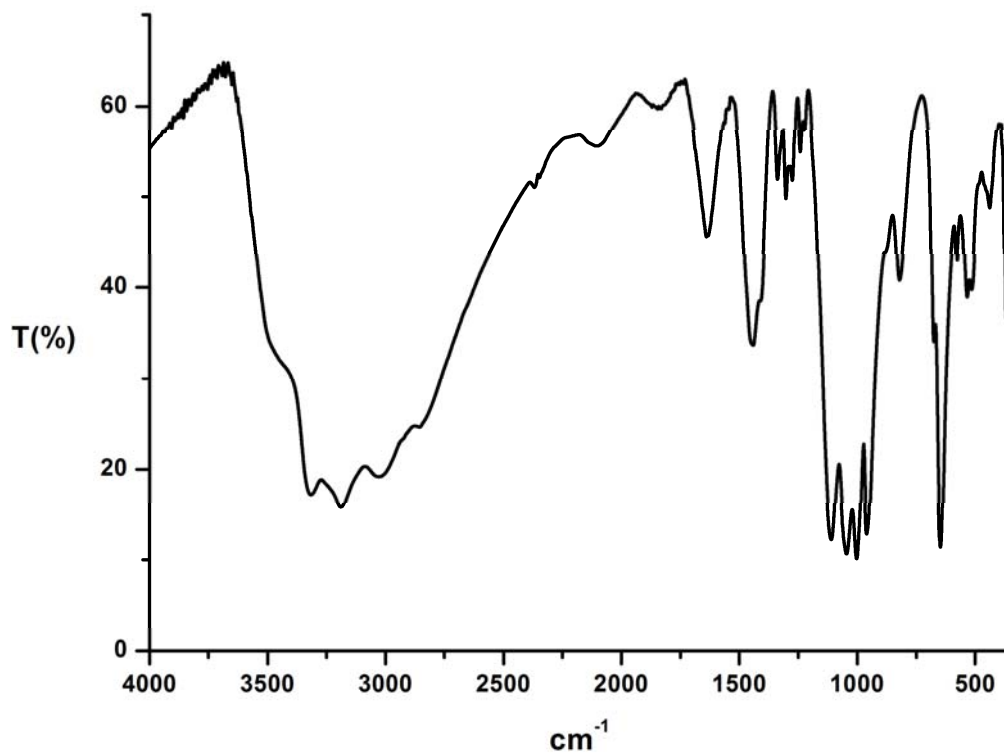


Σχήμα 17. Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων 1 και 3

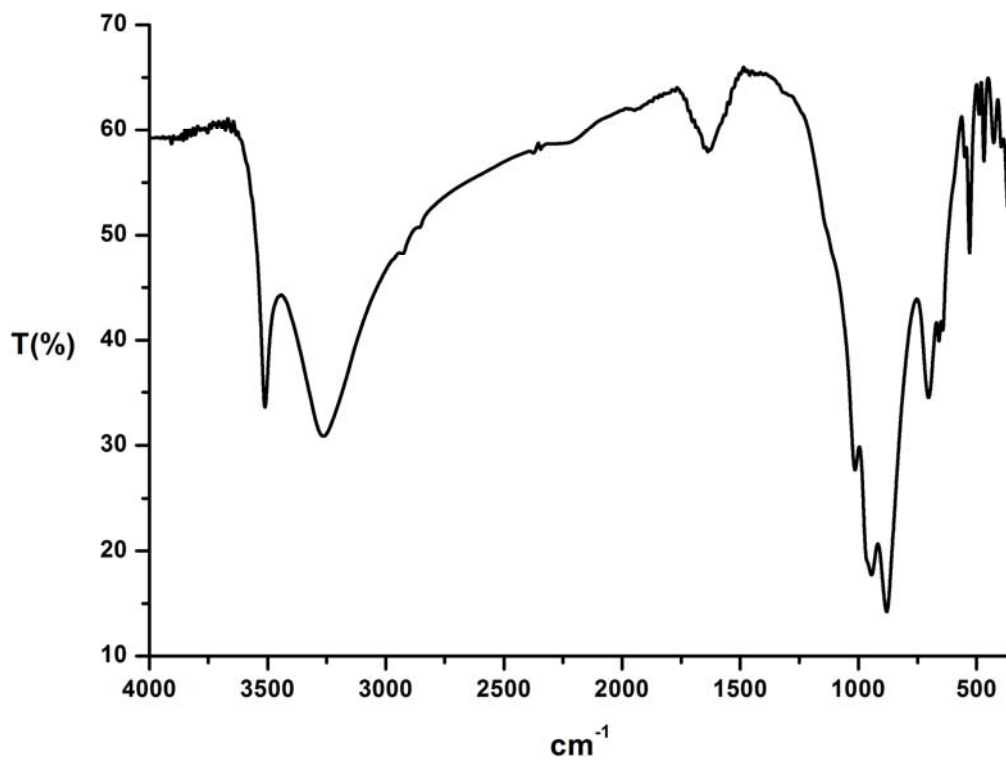


Σχήμα 18. Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης 2

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

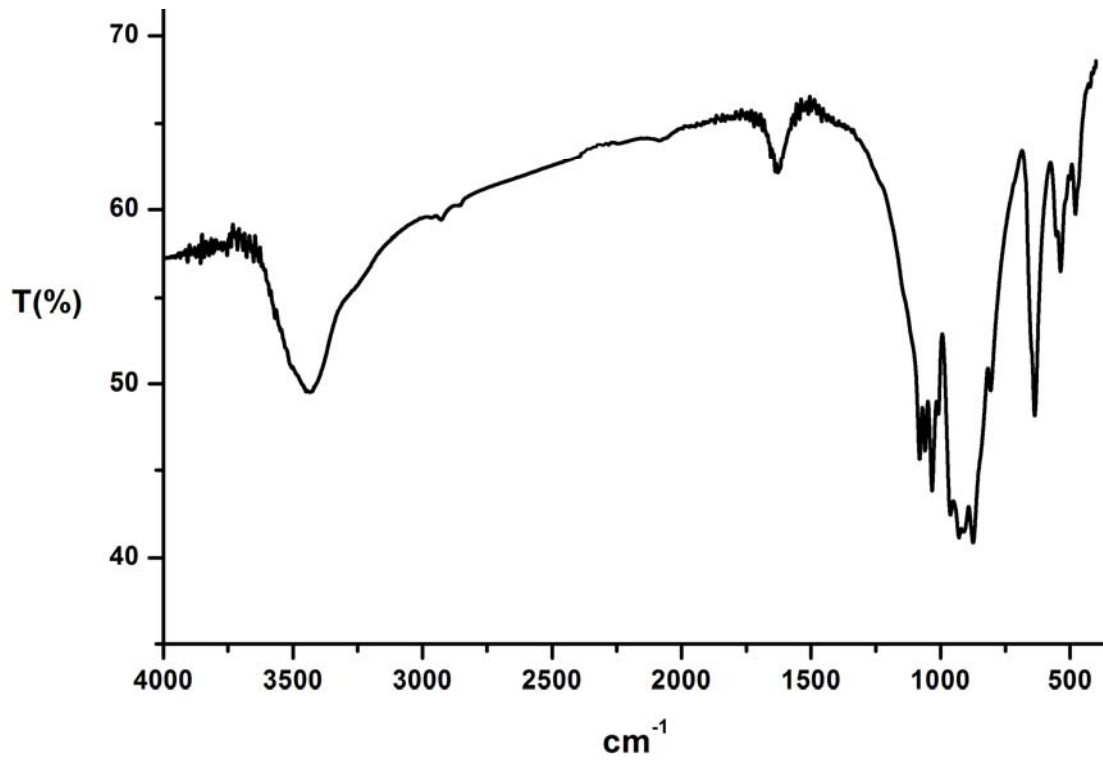


Σχήμα 19. Φάσμα υπερόθρου της ένωσης 4

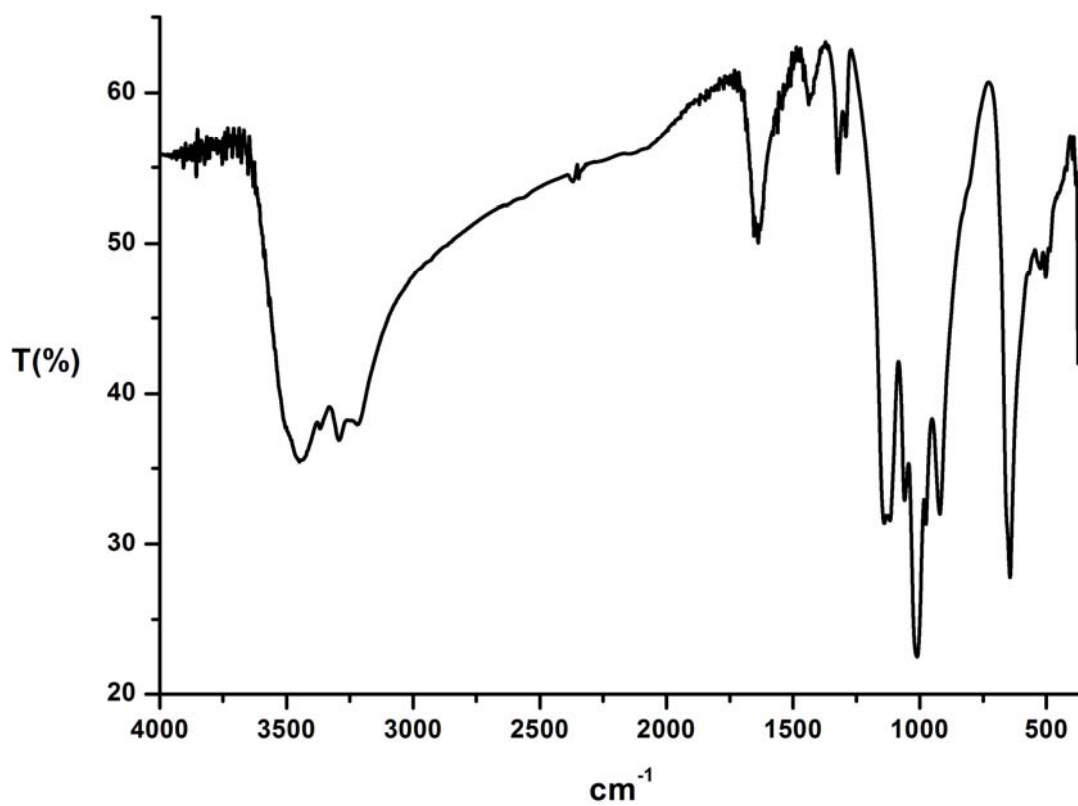


Σχήμα 20. Φάσμα υπερόθρου της ένωσης 5

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

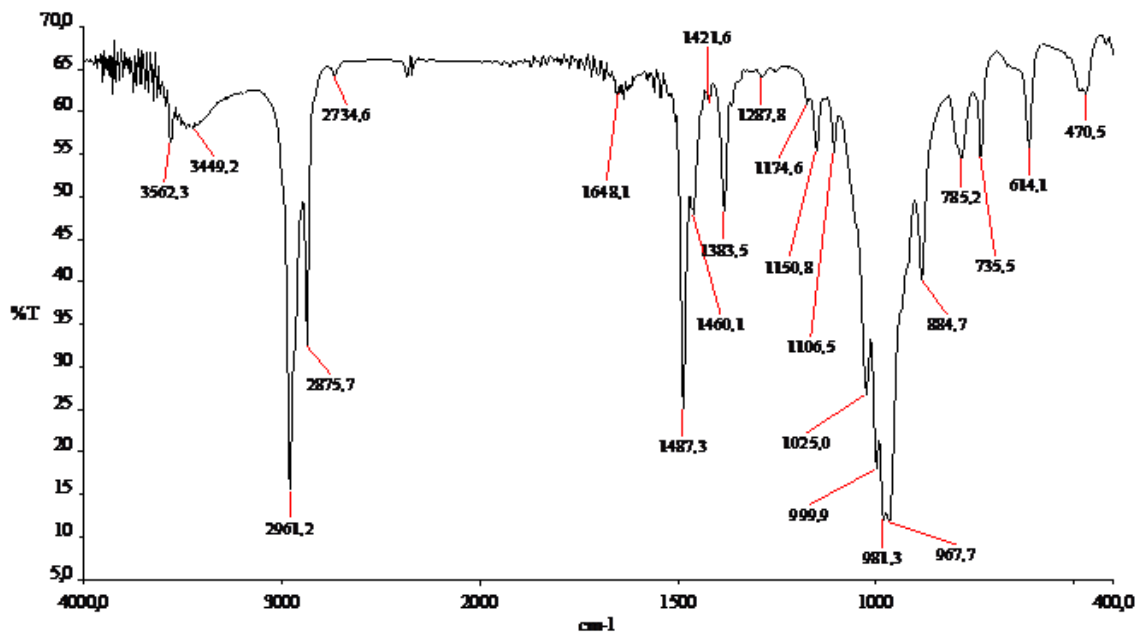


Σχήμα 21. Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης 6

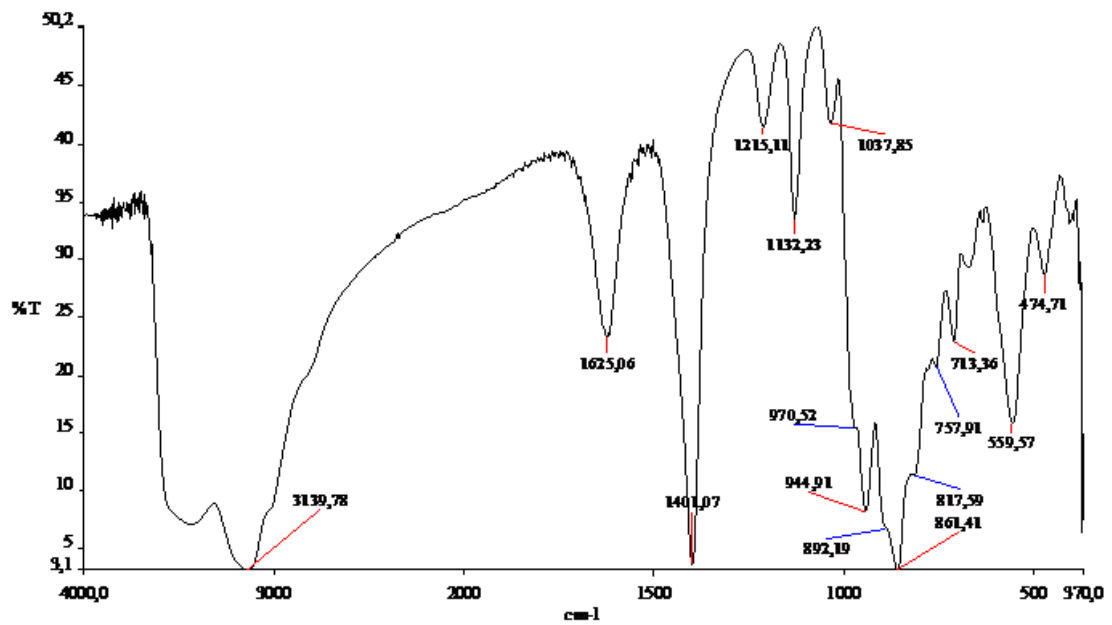


Σχήμα 22. Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης 7

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ



Σχήμα 23. Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης 8



Σχήμα 24. Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης 9

4. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

1. Μελέτη των οκταμερών ενώσεων του κοβαλτίου (II/III) με το θειώδες ανιόν.

Ενώσεις 1 και 3.

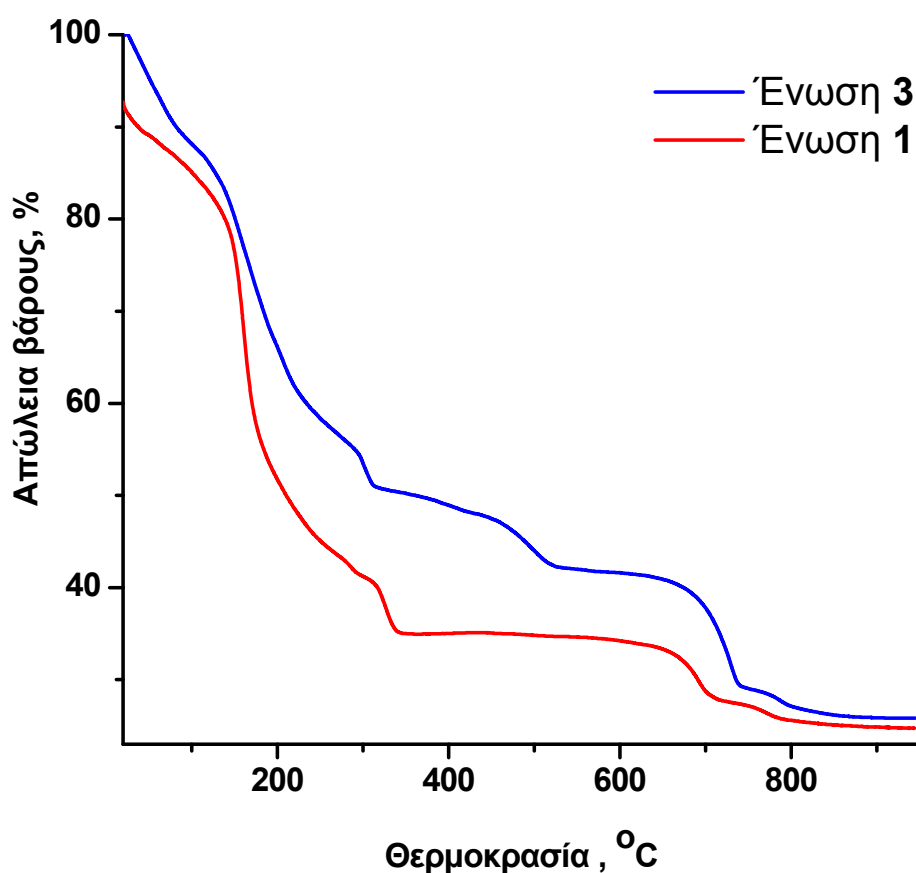
Η θερμική ανάλυση των δειγμάτων έγινε σε συσκευή Model STA 449 C, Jupiter (NETZSCH) από θερμοκρασία περιβάλλοντος (~ 20 °C) έως τους 950 °C σε ατμόσφαιρα αζώτου (ρυθμός ροής ~ 60mL·min⁻¹) με ρυθμό θέρμανσης β = 0.5 °C min⁻¹. Για την θερμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν περίπου 10 mg από την κάθε ένωση. Οι καμπύλες DTG προέκυψαν με παραγωγή των καμπυλών TG με τη χρήση του NETZSCH SOFTWARE FOR THERMAL ANALYSIS. Ο διαχωρισμός των κορυφών (αποσυνέλιξη) από τις καμπύλες DTG πραγματοποιήθηκε με την χρήση του λογισμικού NETZSCH SEPARATION OF PEAKS (SW/PKS/650.01A).

Οι TG καμπύλες των ενώσεων (NH₄)₁₁{Li[Co^{II}Co^{III}(SO₃)₁₆(NH₃)₈]·10H₂O} (**3**) και (NH₄)₁₁{Na[Co^{II}Co^{III}(SO₃)₁₆(NH₃)₈]·10H₂O} (**1**) δίνονται στο *σχήμα 25*, από το οποίο φαίνεται ότι η θερμική διάσπαση είναι περίπλοκη με πολλά μη διακριτά στάδια. Με σκοπό να προσδιορίσουμε τα πολλά στάδια της θερμικής διάσπασης των ενώσεων πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός των κορυφών (αποσυνέλιξη) των αντίστοιχων DTG καμπυλών. Ο διαχωρισμός των κορυφών φαίνεται στο *σχήμα 26*. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης του διαχωρισμού των κορυφών, που είναι η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού απώλειας βάρους (position), η onset και η endset θερμοκρασία των κορυφών καθώς και η αντίστοιχη απώλεια βάρους των κορυφών φαίνονται στον *πίνακα 28*.

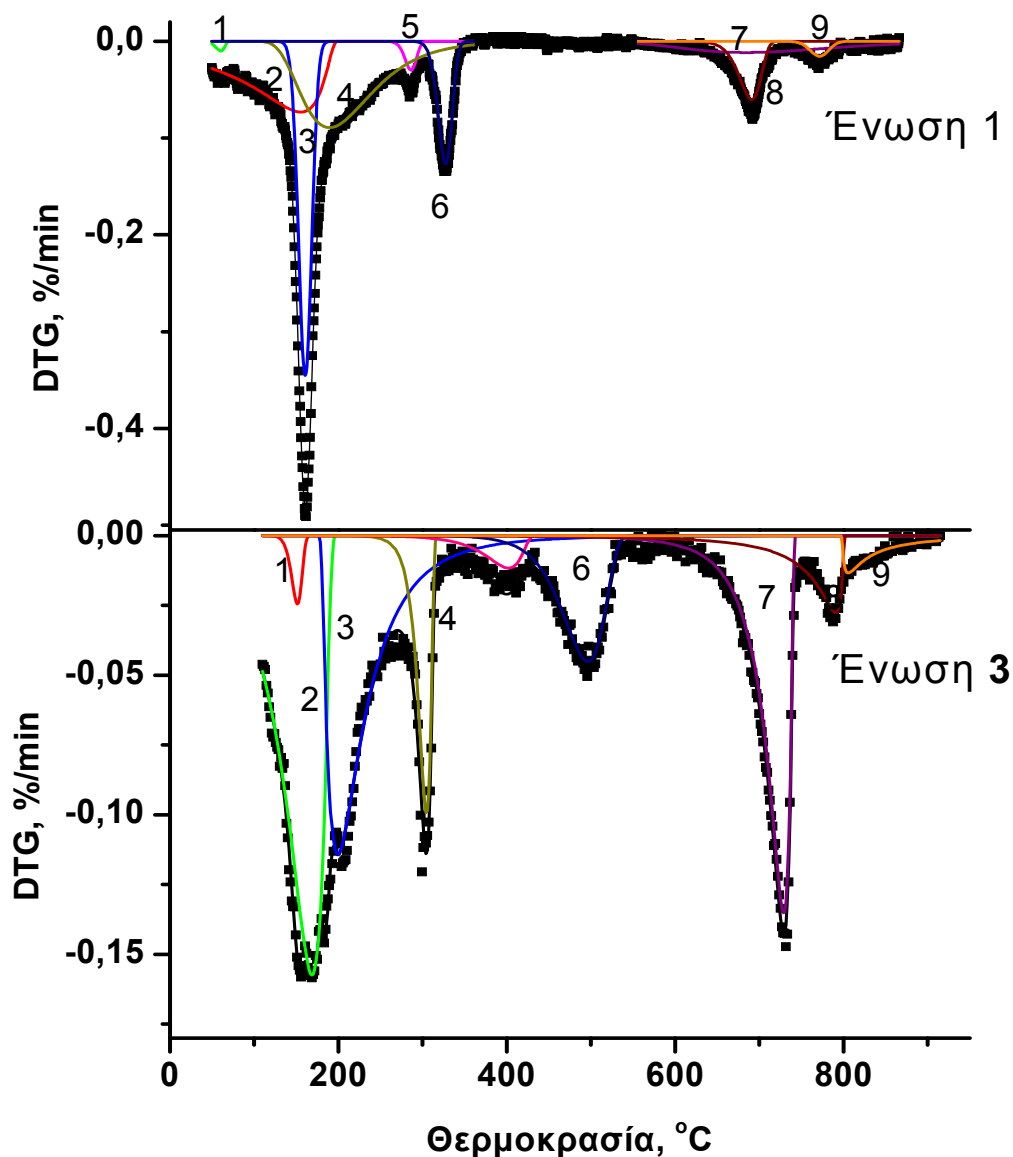
Η αποσυνέλιξη της καμπύλης DTG της ένωσης **3** δείχνει ότι η διάσπαση της στην περιοχή θερμοκρασιών από 100 έως 950 °C μπορεί να διαχωριστεί σε εννέα στάδια. Πριν από τα εννέα στάδια υπάρχει η απομάκρυνση της υγρασίας του δείγματος καθώς και 6.5 μορίων ύδατος από το κρυσταλλικό πλέγμα. Τα τρία πρώτα στάδια με 37.93 % απώλεια βάρους αποδίδεται στην απομάκρυνση των υπολοίπων μορίων ύδατος, των ιόντων αμμωνίου (NH₄⁺), των μορίων αμμωνίας (NH₃) καθώς και 6 μορίων διοξειδίου του θείου (SO₂). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η απομάκρυνση των 2 ιόντων αμμωνίου συνοδεύεται από την απομάκρυνση ενός μορίου ύδατος σε υψηλότερη θερμοκρασία, η θεωρητική απώλεια βάρους για τα τρία αυτά

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

στάδια είναι 38.26 %. Στο τέταρτο στάδιο εμφανίζεται απώλεια βάρους 4.22 % και αποδίδεται στην απομάκρυνση 1.5 μορίων διοξειδίου του θείου (θεωρητική απώλεια βάρους 4.23 %). Τα υπόλοιπα 2.5 μόρια διοξειδίου του θείου απομακρύνονται στο πέμπτο και στο έκτο στάδιο (υπολογισμένη απώλεια βάρους 7.40 %, θεωρητική απώλεια βάρους 7.04 %). Τέλος, η απομάκρυνση των τελευταίων 6 μορίων διοξειδίου του θείου λαμβάνει χώρα στα τρία τελευταία στάδια (υπολογισμένη απώλεια βάρους 16.96 %, θεωρητική απώλεια βάρους 16.90 %).



Σχήμα 25. TG καμπύλες των ενώσεων $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Li}[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Co}_4^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\}$ (**3**) και $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Na}[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Co}_4^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\}$ (**1**)



Σχήμα 26. DTG καμπύλες καθώς και η αποσυνέλιξη των καμπυλών για τις ενώσεις **1** και **3**

Η αντικατάσταση των ιόντων λιθίου (Li^+) με ιόντα νατρίου (Na^+) στην ένωση **1** έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στα στάδια της θερμικής διάσπασης της ένωσης. Στην καμπύλη DTG της ένωσης **1** τα στάδια μπορούν να διαχωριστούν σε δύο ομάδες. Στην πρώτη ομάδα κορυφών φαίνονται έξι στάδια από θερμοκρασία περιβάλλοντος (~ 20 °C) έως ~ 340 °C. Τα πρώτα πέντε στάδια επικαλύπτονται πλήρως μεταξύ τους, ενώ η ολική απώλεια βάρους είναι 52.85 %. Λαμβάνοντας υπόψη ότι εμφανίζεται μια επιπρόσθετη απώλεια βάρους της τάξης

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

περίπου 2.82 % πριν από τα πέντε αυτά στάδια, η ολική απώλεια βάρους που υπολογίσθηκε σε 55.67 %. Αυτή αποδίδεται στην απομάκρυνση των μορίων ύδατος του κρυσταλλικού πλέγματος, των ιόντων αμμωνίου, των μορίων αμμωνίας καθώς και 10.5 μορίων διοξειδίου του θείου, με θεωρητική απώλεια βάρους 55.69 %. Στο επόμενο στάδιο, έχουμε την απομάκρυνση 2 ακόμη μορίων διοξειδίου του θείου (υπολογισμένη απώλεια βάρους 5.32 %, θεωρητική απώλεια βάρους 5.59 %). Η δεύτερη ομάδα κορυφών αποτελεί τα τρία τελευταία στάδια απωλειών στην περιοχή θερμοκρασίας από ~540 έως ~800 °C που αποδίδονται στην απομάκρυνση των τελευταίων 3.5 μορίων διοξειδίου του θείου (υπολογισμένη απώλεια βάρους 10.01 %, θεωρητική απώλεια βάρους 9.79%).

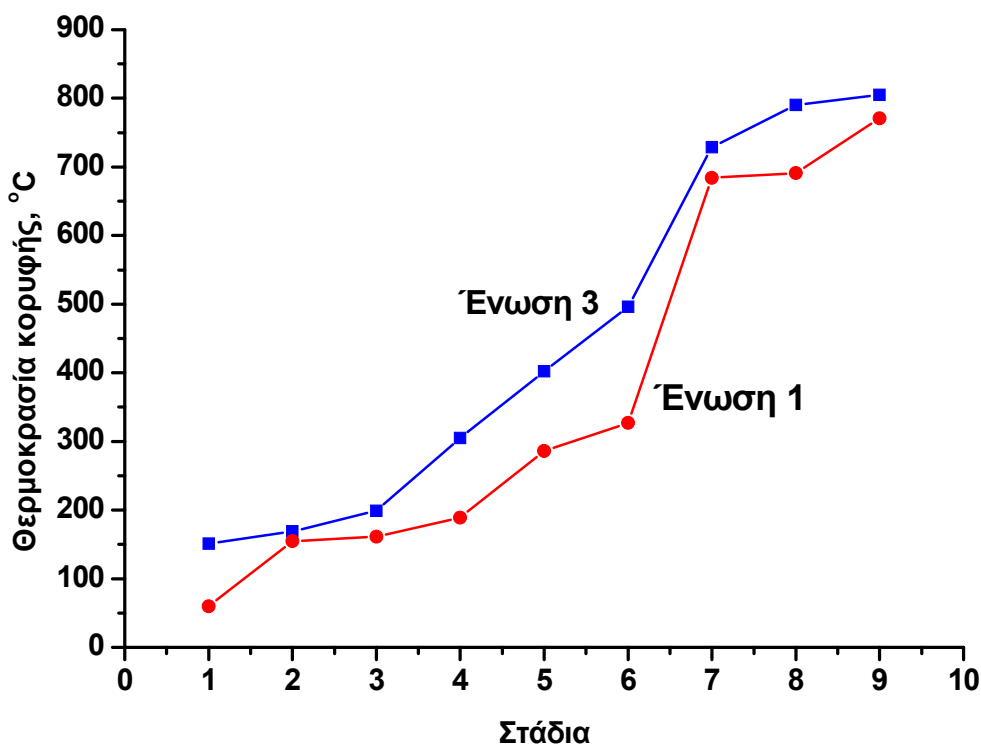
Πίνακας 28. Τα αποτελέσματα της αποσυνέλιξης των καμπυλών DTG.

Ένωση	Κορυφή	Θερμοκρασία, °C	Onset, °C	Endset, °C	Απώλεια μάζας, %
3	1 st	151	137	161	-0.78
	2 nd	169	100	192	-21.62
	3 rd	199	179	266	-15.53
	4 th	305	283	314	-4.22
	5 th	402	341	428	-1.41
	6 th	496	432	533	-5.99
	7 th	729	686	741	-11.72
	8 th	790	737	801	-3.48
	9 th	805	798	854	-1.76
1	1 st	60	48	68	-0.26
	2 nd	155	140	195	-18.40
	3 rd	161	145	176	-13.45
	4 th	189	128	296	-19.74
	5 th	286	271	298	-1.03
	6 th	327	309	342	-5.32
	7 th	684	541	892	-5.22
	8 th	691	660	712	-4.02
	9 th	771	749	793	-0.85

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι η παρουσία του κατιόντος νατρίου στην ένωση **1** διαφοροποιεί την θερμική της διάσπαση σε σχέση με αυτή της ένωσης **3** (παρουσία κατιόντος λιθίου). Η διάσπαση της **3** γίνεται σε 6 στάδια στην περιοχή θερμοκρασίας 430-530 °C, ενώ στην ένωση **1** στην περιοχή αυτή δεν υπάρχει κάποια αντίστοιχη θερμική διάσπαση και η απομάκρυνση των 2.5 αντίστοιχων μορίων διοξειδίου του θείου εμπεριέχεται σε προηγούμενο στάδιο σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Ακόμη, στο τελευταίο στάδιο της θερμικής διάσπασης, η απώλεια βάρους της ένωσης **1** είναι περίπου η μισή σε σχέση με αυτή

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

της ένωσης **3**. Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνονται και από το σχήμα 27, το οποίο δείχνει την θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας των κορυφών. Γενικά, φαίνεται πως οι θερμοκρασίες για την ένωση **3** είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στην ένωση **1**.



Σχήμα 27. Η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού μετασχηματισμού των κορυφών των ενώσεων **1** και **3**

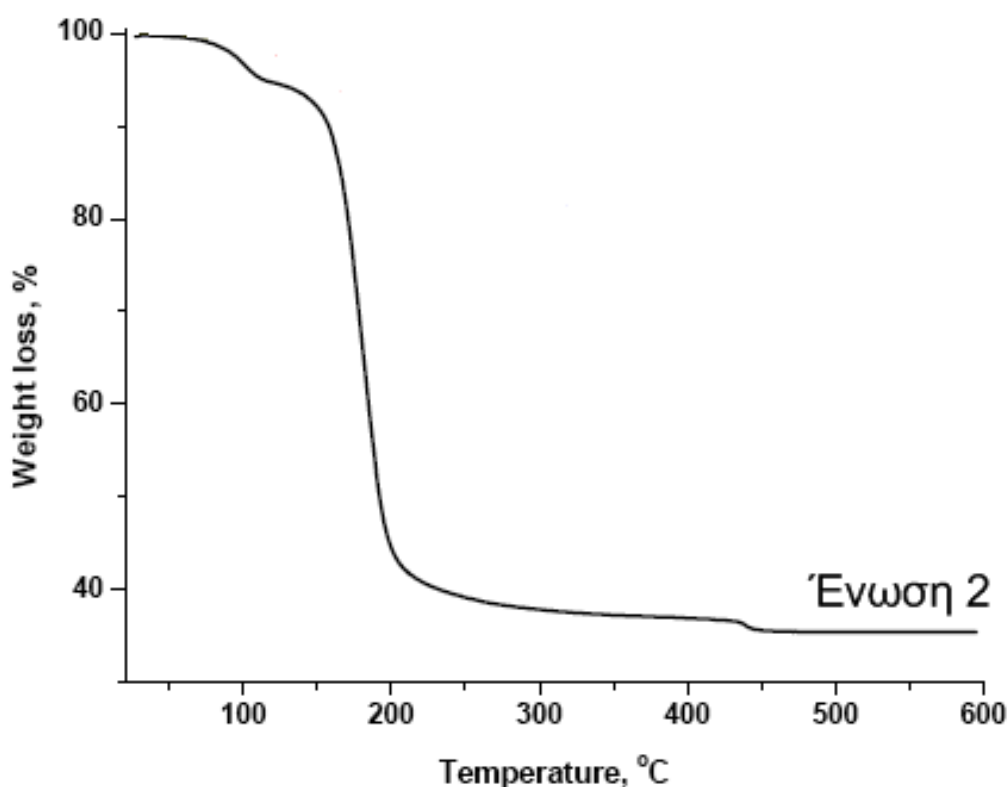
Από τη θερμική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η θερμική διάσπαση των οκταμερών ενώσεων του κοβαλτίου(II/III) με θειώδη ανιόντα είναι ισχυρά εξαρτώμενη από το είδος του κατιόντος που ενσωματώνουν στο κέντρο τους. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των ενώσεων **1** και **3** φανερώνουν ότι η αύξηση της ιοντικής ακτίνας του κατιόντος που αυτές ενσωματώνουν προκαλεί την απομάκρυνση των προϊόντων της θερμικής διάσπασης σε χαμηλότερη θερμοκρασία, εξαιτίας της πιο ασθενούς επίδρασης των κατιόντων με μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα στις ενώσεις. (Ιοντική ακτίνα $\text{Li}^+ = 76 \text{ pm}$ και $\text{Na}^+ = 102 \text{ pm}$).

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

2. Μελέτη της τριμερούς ένωσης του κοβαλτίου(III)-Μολυβδαινίου(V) με το θειώδες ανιόν. Ένωση 2.

Η θερμική ανάλυση της ένωσης **2** πραγματοποιήθηκε σε συσκευή STA 449C, Jupiter (NETZSCH) από θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) έως τους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό θέρμανσης $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου (ρυθμός ροής $45\text{ mL}/\text{min}$).

Η καμπύλη TG της ένωσης **2** δείχνει δύο στάδια απώλειας βάρους στις περιοχές θερμοκρασιών $70\text{-}120$ και $120\text{-}460\text{ }^{\circ}\text{C}$ που αποδίδονται στην απομάκρυνση τριών μορίων νερού ($3\text{ H}_2\text{O}$) του κρυσταλλικού πλέγματος και στην απομάκρυνση του τελευταίου μορίου ύδατος (H_2O), οκτώ μορίων αμμωνίας (8 NH_3) και έξι μορίων διοξειδίου του θείου (6 SO_2) καθώς και τριάμισι μορίων νερού που προέρχονται αφυδροξυλίωση ($3.5\text{ H}_2\text{O}$) αντίστοιχα. Αυτό που απομένει στο τέλος είναι τα οξειδία: $0.5\text{ Co}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ και $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5$. Η υπολογισμένη απώλεια βάρους (%) στο πρώτο στάδιο είναι 5.23 (θεωρητική απώλεια βάρους 5.35) και στο δεύτερο στάδιο είναι 59.29 (θεωρητική απώλεια βάρους 59.53). [Πίνακας 29 και σχήμα 28]



Σχήμα 28. TG καμπύλη της ένωσης **2**

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Πίνακας 29. Οι απώλειες βάρους στην ένωση **2**.

	Απώλεια βάρους ^a (%)	Κλίμακα θερμοκρασίας (°C)	Απόδοση απώλειας
Ένωση 2	5.23 (5.35)	70-120	$3\text{H}_2\text{O}$
	59.29(59.53)	120-460	$3\text{H}_2\text{O} + 8\text{NH}_3$ $+6\text{SO}_2 + 3.5\text{H}_2\text{O}^{\beta}$

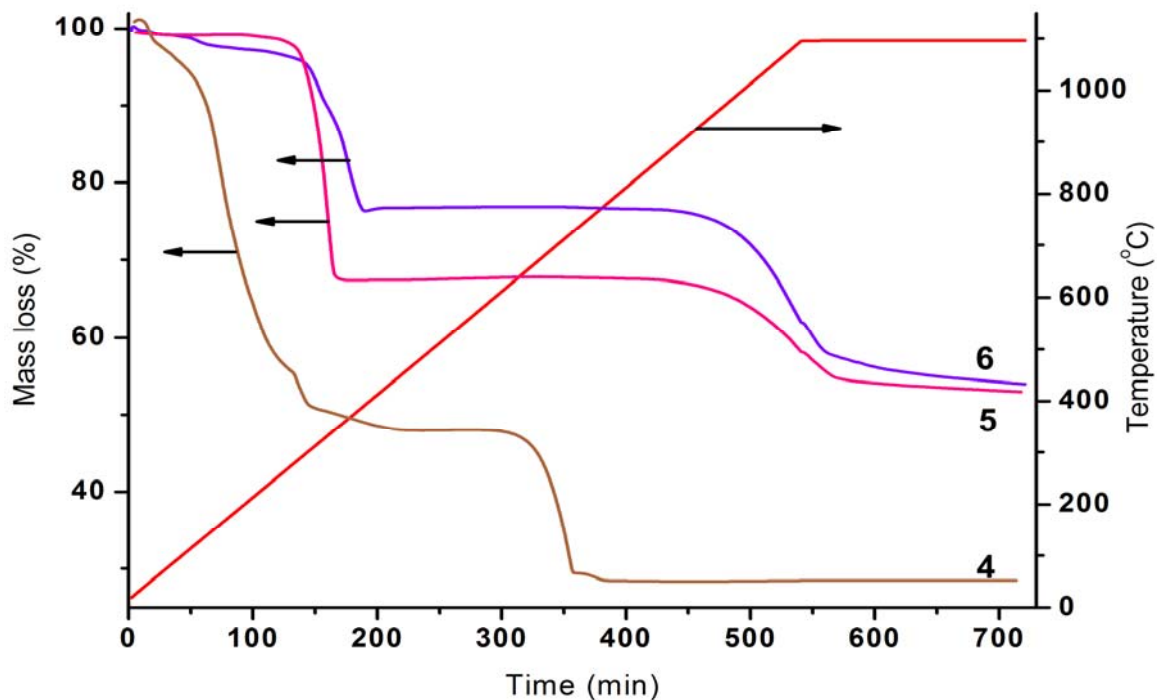
^a Στην παρένθεση αναφέρονται οι υπολογισμένες απώλειες βάρους

^β Μόρια νερού από την αφυδροζύλιωση της ένωσης

3. Μελέτη των ενώσεων **4**, **5** και **6**

Η θερμική ανάλυση των ενώσεων **4**, **5** και **6** πραγματοποιήθηκε σε συσκευή STA 449C, Jupiter (NETZSCH) από θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\approx 20\text{ }^\circ\text{C}$) έως τους $1100\text{ }^\circ\text{C}$ με ρυθμό θέρμανσης $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου (ρυθμός ροής $60\text{ mL}/\text{min}$) και σε ατμόσφαιρα He για την ένωση **4** (ρυθμός ροής $60\text{ mL}/\text{min}$). Για την θερμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν περίπου 10 mg από την κάθε ένωση.

Οι TG καμπύλες των ενώσεων φαίνονται συγκεντρωτικά και για τις τρεις ενώσεις στο παρακάτω σχήμα 29.



Σχήμα 29. TG καμπύλες για τις ενώσεις **4**, **5** και **6**

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η θερμική διάσπαση των ενώσεων ακολουθεί μια παρόμοια συμπεριφορά σε σχέση με τις προαναφερθείσες ενώσεις.

Για την ένωση **4** η απώλεια βάρους λαμβάνει χώρα σε 6 στάδια, με απώλειες μάζας 3.80, 41.44, 5.49, 2.39, 18.58 και 1.05 % με την συνολική απώλεια που παρατηρείται να είναι 72.75%. Το πρώτο στάδιο με απώλεια μάζας 3.80 % οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας του δείγματος, ενώ στα επόμενα στάδια απομακρύνονται 2 μόρια νερού του κρυσταλλικού πλέγματος (θεωρητική απώλεια 4.15 %), 6 SO₂ (θεωρητική απώλεια 44.31 %), 10 NH₃ (θεωρητική απώλεια 19.63%). Η συνολική θεωρητική απώλεια που είναι 68.09 % είναι σε πολύ καλή αντιστοιχία με την παρατηρούμενη που είναι 68.95 %. Στο τέλος πρέπει να παραμένει Co₃O₄ με βάση τις τιμές που παρατηρούνται.

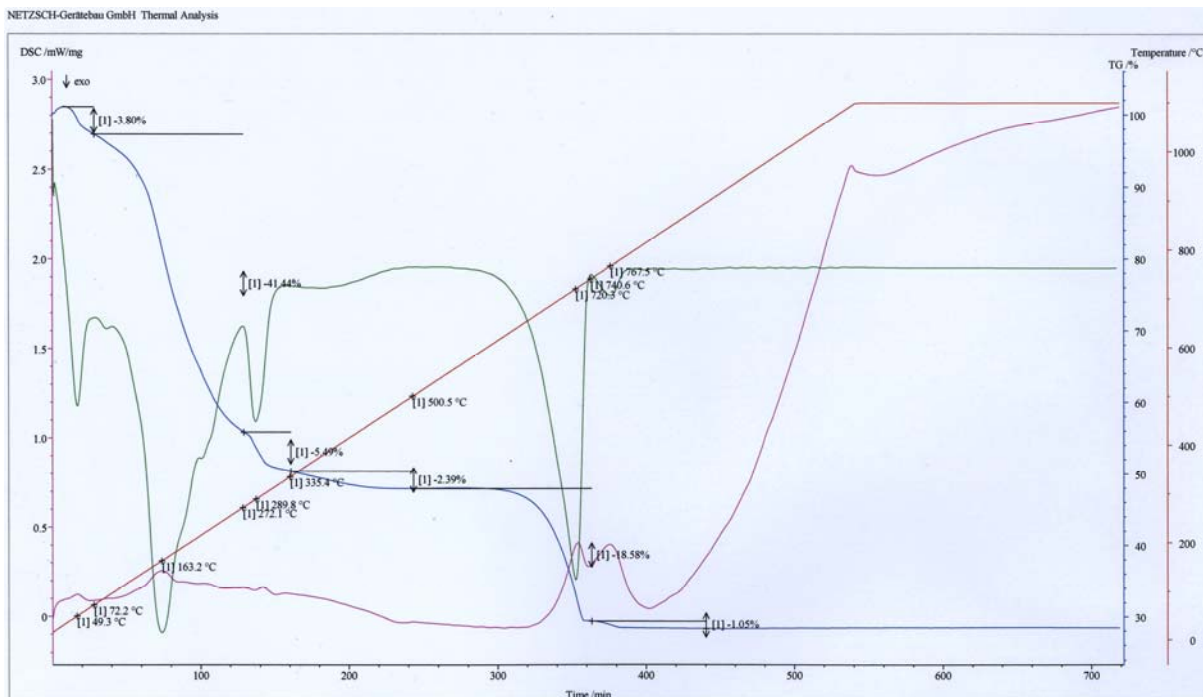
Η θερμική διάσπαση της ένωσης **5** λαμβάνει χώρα σε 3 στάδια, με απώλειες βάρους 1.23, 31.82 και 14.83 % με την συνολική απώλεια που παρατηρείται να είναι 47.88 %. Στα τρία αυτά στάδια απομακρύνονται ένα μόριο H₂O του κρυσταλλικού πλέγματος (θεωρητική απώλεια 5.36 %), 2 SO₂ (θεωρητική απώλεια 38.13%) και η αφυδροξυλίωση (θεωρητική απώλεια 5.06 %). Η συνολική θεωρητική απώλεια που είναι 48.55 % είναι σε πολύ καλή αντιστοιχία με την παρατηρούμενη που είναι 47.88 %.

Η θερμική διάσπαση της ένωσης **6** λαμβάνει σε 5 στάδια, με απώλειες βάρους 0.93, 1.89, 7.65, 12.91 και 22.91% με την συνολική απώλεια που παρατηρείται να είναι 46.29 %. Στα στάδια αυτά απομακρύνονται σταδιακά 4 SO₂ (θεωρητική απώλεια 48.35 %) και η θεωρητική απώλεια βάρους είναι σε καλή αντιστοιχία με την παρατηρούμενη που είναι 46.29%. Τα δεδομένα της θερμικής ανάλυσης για τις ενώσεις **4**, **5** και **6** φαίνονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 30.

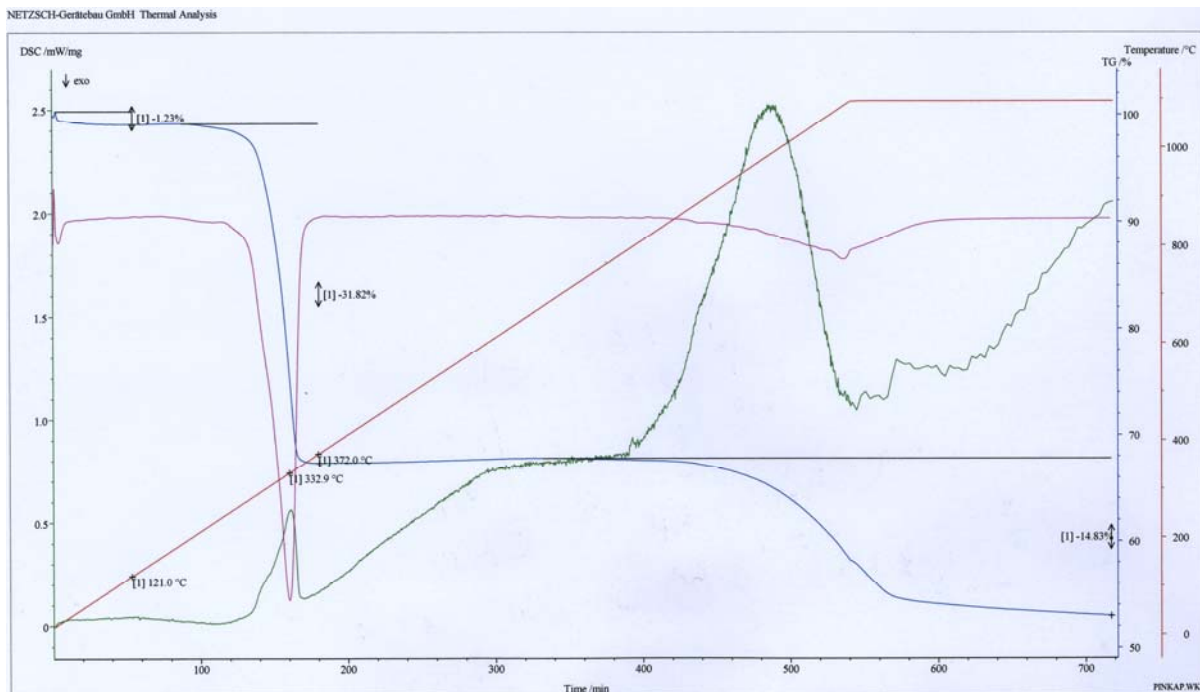
Πίνακας 30. Δεδομένα θερμικής ανάλυσης των ενώσεων **4**, **5** και **6**

Ένωση	Περιοχή θερμοκρασίας (°C) [% απώλεια]	Συνολική απώλεια %
4	49-72[3.80], 72-272[41.44], 272-335[5.49], 335-600[2.39], 600-740[18.58], 740-1100[1.05]	72.75
5	20-121[1.23], 121-370[31.82], 370-1100[14.83]	47.88
6	30-78[0.93], 78-204[1.89], 204-333[7.65], 333- 415[12.91], 415-1100[22.91]	46.29

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

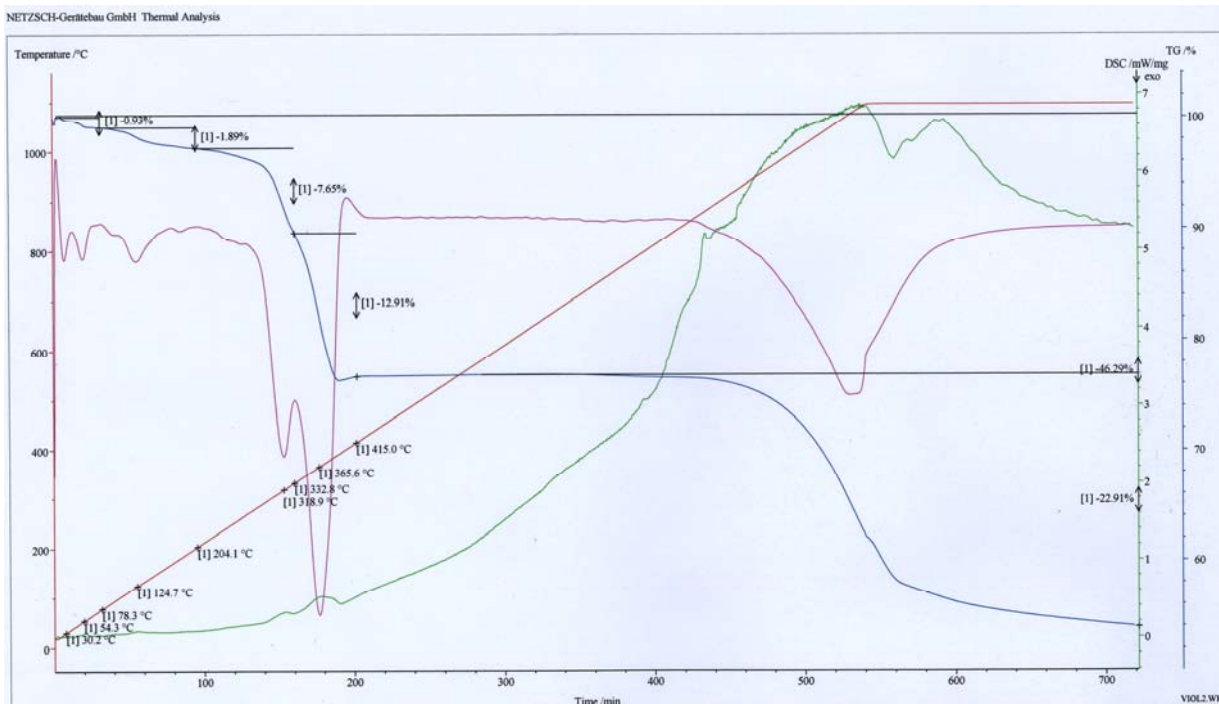


Σχήμα 30. Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 4



Σχήμα 31. Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 5

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ



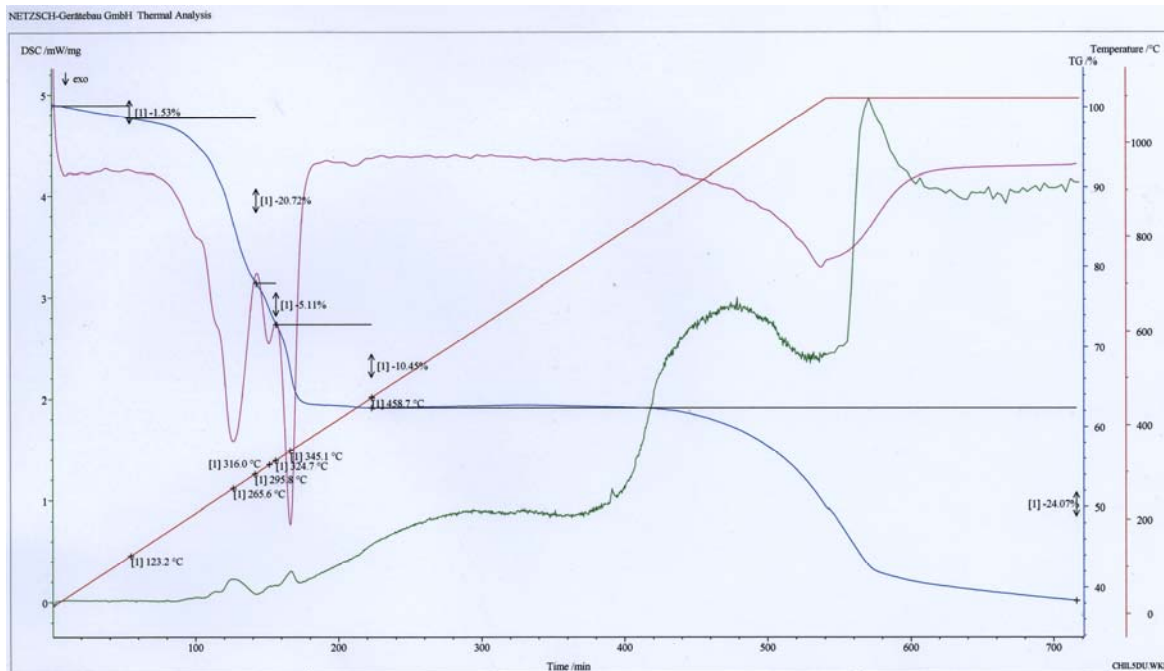
Σχήμα 32. Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 6

4. Μελέτη της ένωσης 7

Η θερμική διάσπαση και αυτής της ένωσης ακολουθεί μια παρόμοια συμπεριφορά σε σχέση με τις προαναφερθείσες ενώσεις.

Η θερμική διάσπαση της ένωσης 7 λαμβάνει χώρα σε 5 στάδια (σχήμα 33), με απώλειες βάρους 1.53, 20.72, 5.11, 10.45 και 24.07 % με την συνολική απώλεια που παρατηρείται να είναι 61.88 %. Στα πέντε αυτά στάδια απομακρύνονται τρία μόρια H₂O του κρυσταλλικού πλέγματος (θεωρητική απώλεια 9.19 %), 3.5 NH₃ (θεωρητική απώλεια 10.14 %) και 4 SO₂ (θεωρητική απώλεια 43.61%). Η συνολική θεωρητική απώλεια που είναι 62.94 % είναι σε πολύ καλή αντιστοιχία με την παρατηρούμενη που είναι 61.88%.

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ



Σχήμα 33. Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 7

5. Μελέτη της ένωσης 9

Η θερμική διάσπαση της ένωσης 9 γίνεται με βάση τα παρακάτω τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο που λαμβάνει χώρα στην περιοχή θερμοκρασιών 25-200 °C με μία απώλεια 8.10 %, η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση των μορίων νερού. Στο δεύτερο στάδιο στην περιοχή θερμοκρασιών 200-420 °C με απώλεια 4.92 %, το οποίο αποδίδεται στην απομάκρυνση των κατιόντων αμμωνίου με την μορφή NH_3 και τέλος στο τελευταίο στάδιο στην περιοχή θερμοκρασιών 420-510 °C με απώλεια βάρους 2.69 % αποδίδουμε την απομάκρυνση του θειώδους ανιόντος ως SO_2 .

5. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (ESI-MS/CSI-MS)

1. Μελέτη των οκταμερών ενώσεων του κοβαλτίου **1** και **3**

Τα MS δεδομένα συλλέχθηκαν κάνοντας χρήση ενός TOF-MS (BRUKER MicrOTOF-Q MS) συνδυαζόμενο με μια πηγή electrospray (ESI) της Bruker Daltonics Ltd. Τα δεδομένα αναλύθηκαν με την χρήση του προγράμματος Bruker Daltonics Analysis 4.0, ενώ η προσομοίωση των καμπυλών των ισοτόπων έγινε με τα προγράμματα Bruker Isotope Pattern και Molecular Weight Calculator 6.45.

Η ετοιμασία των δειγμάτων για τις μετρήσεις έγινε με την παρακάτω διεργασία: 50 mg των ενώσεων **1** και **3** διαλύονται αντίστοιχα σε 5 mL. Στα υδατικά διαλύματα αυτών προστίθενται 2 g PrNBt και το μίγμα αναδεύεται για 24 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (≈ 20 °C). Την επόμενη ημέρα το πορτοκαλί χρώματος αιώρημα φυγοκεντρείται. Η υδατική φάση απομακρύνεται και το στερεό εκπλένεται με νερό (2x2 mL), φυγοκεντρείται και ξηραίνεται υπό κενό για μία ημέρα. Ένα αραιό διάλυμα CH₃CN ετοιμάζεται με την διάλυση 1 mg από την κάθε ουσία σε 5 mL CH₃CN και χρησιμοποιείται για την μελέτη με MS των ενώσεων **1** και **3**.

Στα δύο φάσματα (εικόνες 101, 102, 104) υπάρχουν κορυφές οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε ενώσεις Co-SO₃, όπως φαίνεται στους πίνακες 31 και 32. Οι κορυφές στα 2014.2 και 1993.0 m/z φανερώνουν ότι το δομικό μοτίβο των οκταμερών ενώσεων **1** και **3** του κοβαλτίου (Co₈-SO₃) διατηρούνται, χωρίς να υφίστανται κάποιας μορφής διάσπαση, μέσα στο διάλυμα παρασκευής τους. Ενδιαφέρουσα παρατήρηση αποτελεί ο σχηματισμός διμερών μονάδων των οκταμερών ενώσεων (Co₁₆-SO₃) σύμφωνα με τις κορυφές που παρατηρούνται στην περιοχή 2658.5-3143.0 και 2203.1-2745.8 m/z αντίστοιχα. Αυτές οι διμερές μονάδες (Co₁₆-SO₃) σχηματίζονται πιθανόν ενός δικτύου δεσμών υδρογόνου, που δημιουργούνται από τα κατιόντα NH₄⁺ ή και τα PrN⁺. Μεγάλης σπουδαιότητας κρίζει το ότι καταφέραμε να παρατηρήσουμε μικρότερες δομικές μονάδες από την οκταμερή μονάδα, οι οποίες αποτελούνται από Co₆ και Co₄ είδη, τα οποία θα μπορούσαν δυνητικά να βοηθήσουν στην διαλεύκανση του μηχανισμού σχηματισμού των οκταμερών ενώσεων **1** και **3**. Επιπροσθέτως η ένωση **1** φαίνεται να είναι ελαφρώς πιο ασταθής στο διάλυμα κατά την

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (ESI-MS/CSI-MS)

πειραματική διαδικασία, καθώς παρατηρείται μια επιπλέον κορυφή, σε σχέση με το φάσμα της ένωσης **3**, στην περιοχή 1675.76-1680.76 m/z, η οποία αποδίδεται σε ένα μικρότερο θραύσμα της ένωσης **1** (πίνακας 31). Ένας γενικός τύπος ο οποίος περιγράφει τα ισότοπα της ένωσης **1** προτείνεται (όπως φαίνεται στον πίνακα 31), καθώς μία επικάλυψη από 6 έως 10 ισοτοπικών κατανομών των ενώσεων και/ή θραυσμάτων αυτών με διαφορετικό βαθμό πρωτονίωσης λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια της μελέτης. Από την ανάλυση των προαναφερθέντων ισοτοπικών κατανομών (εικόνα 103) μπορούμε να παρατηρήσουμε όλους σχεδόν τους πιθανούς συνδυασμούς των οξειδωτικών βαθμίδων $[\text{Co}^{\text{II}}_8\text{-Co}^{\text{III}}_8]$, συμπεριλαμβανομένης αυτής που έχει χαρακτηριστεί σε στερεά κατάσταση ($\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_4$). Αυτού του είδους η παρατήρηση των μεταλλικών κέντρων σε ανηγμένες οξειδωτικές καταστάσεις δεν είναι κάτι το ασυνήθιστο εξαιτίας των πειραματικών διαδικασιών που χρησιμοποιούνται στην προαναφερθείσα τεχνική.

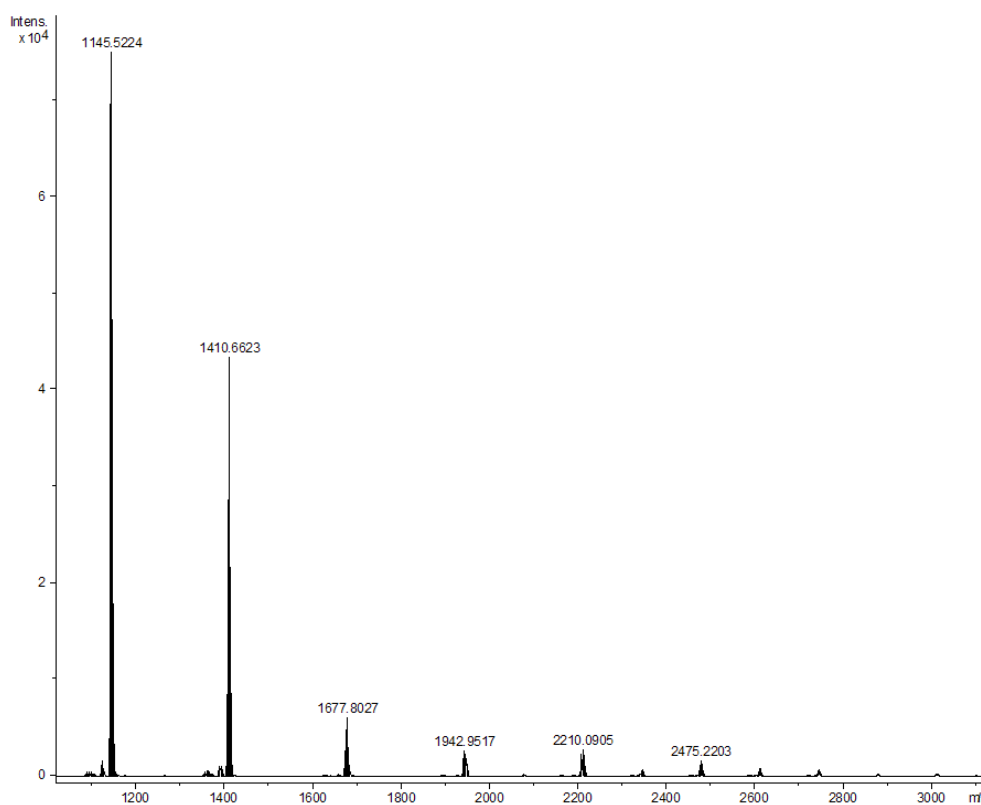
Πίνακας 31. Αποτελέσματα της φασματοσκοπίας μαζών για την ένωση **1** καθώς και η απόδοση των κορυφών.

m/z	φορτίο	Ένωση
1145.52 – 1148.52	-1	$\text{Co}^{\text{II}}_{(1+y)}\text{Co}^{\text{III}}_{(3-y)}(\text{SO}_3)_8(\text{NH}_3)_2\text{Na}_3\text{H}_{(1+y)}(\text{H}_2\text{O})_9$
1410.62 – 1416.62	-1	$\text{Co}^{\text{II}}_y\text{Co}^{\text{III}}_{(5-y)}(\text{SO}_3)_{10}(\text{NH}_3)_4\text{NaH}_y(\text{NH}_4)_2(\text{PrN})$
1675.76 – 1680.76	-1	$\text{Co}^{\text{II}}_{(1+y)}\text{Co}^{\text{III}}_{(5-y)}(\text{SO}_3)_{10}(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2(\text{NH}_4)_2(\text{PrN})_2\text{H}_y$
1939.0 – 1947.0	-1	$\text{Co}^{\text{II}}_{(1+y)}\text{Co}^{\text{III}}_{(7-y)}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8\text{Na}_2\text{H}_{(6+y)}$
2203.10 - 2211.10	-2	$\text{Co}^{\text{II}}_{(1+y)}\text{Co}^{\text{III}}_{(16-y)}(\text{SO}_3)_{32}(\text{NH}_3)_{16}\text{Na}_{13}\text{H}_{(1+y)}(\text{PrN})(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$
2474.22 – 2484.22	-2	$\text{Co}^{\text{II}}_y\text{Co}^{\text{III}}_{(16-y)}(\text{SO}_3)_{32}(\text{NH}_3)_{16}\text{Na}_2(\text{PrN})_5(\text{NH}_4)_{11}\text{H}_y$
2605.80 – 2614.80	-2	$\text{Co}^{\text{II}}_y\text{Co}^{\text{III}}_{(16-y)}(\text{SO}_3)_{32}(\text{NH}_3)_{16}\text{Na}_2(\text{PrN})_6(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_9\text{H}_{(2+y)}$
2737.83 – 2745.83	-2	$\text{Co}^{\text{II}}_{(2+y)}\text{Co}^{\text{III}}_{(14-y)}(\text{SO}_3)_{32}(\text{NH}_3)_{16}\text{Na}_9(\text{PrN})_8\text{H}_{(1+y)}$

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (ESI-MS/CSI-MS)

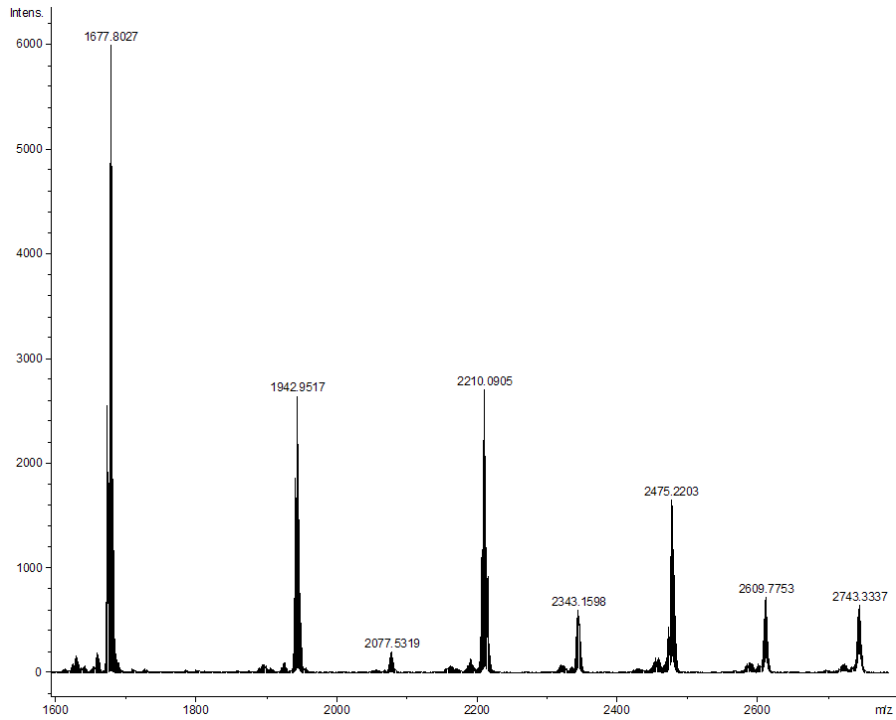
Πίνακας 32. Αποτελέσματα της φασματοσκοπίας μαζών για την ένωση **3** καθώς και η απόδοση των κορυφών.

m/z	φορτίο	Ένωση
1369.79	-1	$\text{Co}^{\text{III}}_4(\text{SO}_3)_{10}(\text{NH}_3)_4\text{LiHPPrN}(\text{NH}_4)_4$
1690.70	-1	$\text{Co}^{\text{II}}_6(\text{SO}_3)_{10}(\text{NH}_3)_6\text{LiH}_2(\text{PrN})_2(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{O}$
2014.20	-1	$\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}_7(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8\text{LiH}_7(\text{PrN})_2(\text{NH}_4)_4\text{CH}_3\text{CN}$
2658.50	-2	$\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Co}^{\text{II}}_{12}(\text{SO}_3)_{32}(\text{NH}_3)_{16}\text{Li}_2\text{H}_5(\text{PrN})_7(\text{NH}_4)_{12}$
2820.197	-2	$\text{Co}^{\text{II}}_{16}(\text{SO}_3)_{32}(\text{NH}_3)_{16}\text{Li}_2\text{H}_{10}(\text{PrN})_9(\text{NH}_4)_9$
2981.80	-2	$\text{Co}^{\text{III}}_{10}\text{Co}^{\text{II}}_6(\text{SO}_3)_{32}(\text{NH}_3)_{16}\text{Li}_2\text{H}_5(\text{PrN})_{11}(\text{NH}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$
3143.00	-2	$\text{Co}^{\text{II}}_{16}(\text{SO}_3)_{32}(\text{NH}_3)_{16}\text{Li}_2\text{H}_{14}(\text{PrN})_{13}(\text{NH}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2$

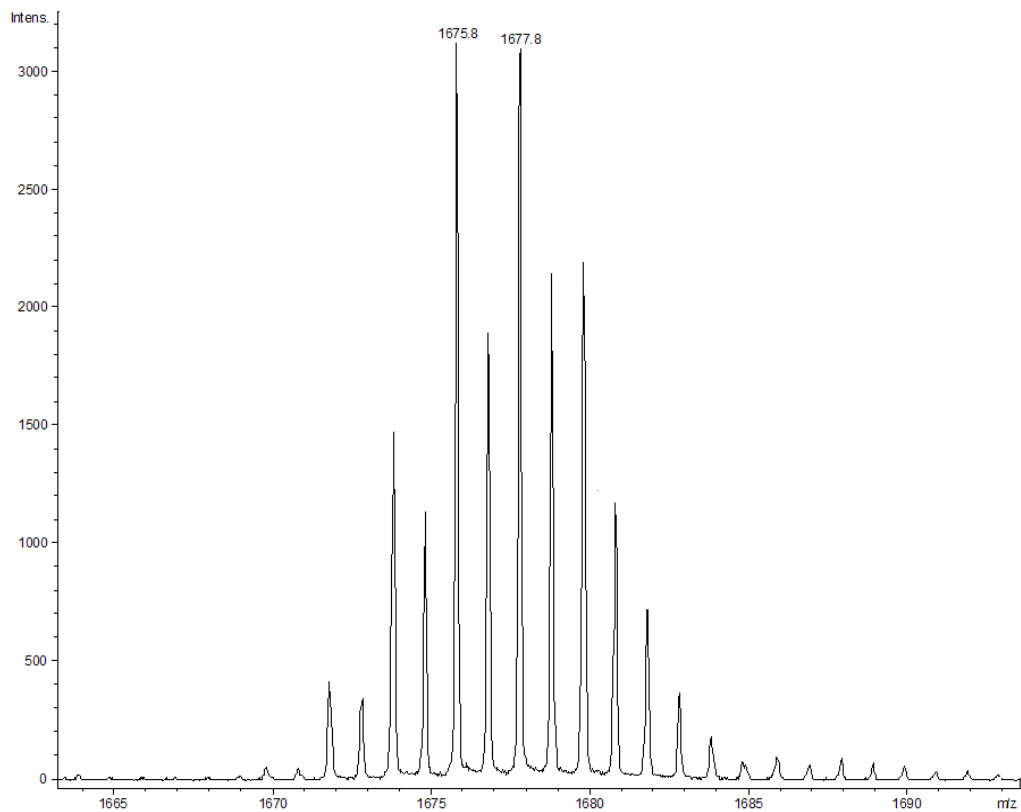


Εικόνα 101. Φάσμα μάζας της ένωσης **1** σε όλη την κλίμακα.

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (ESI-MS/CSI-MS)

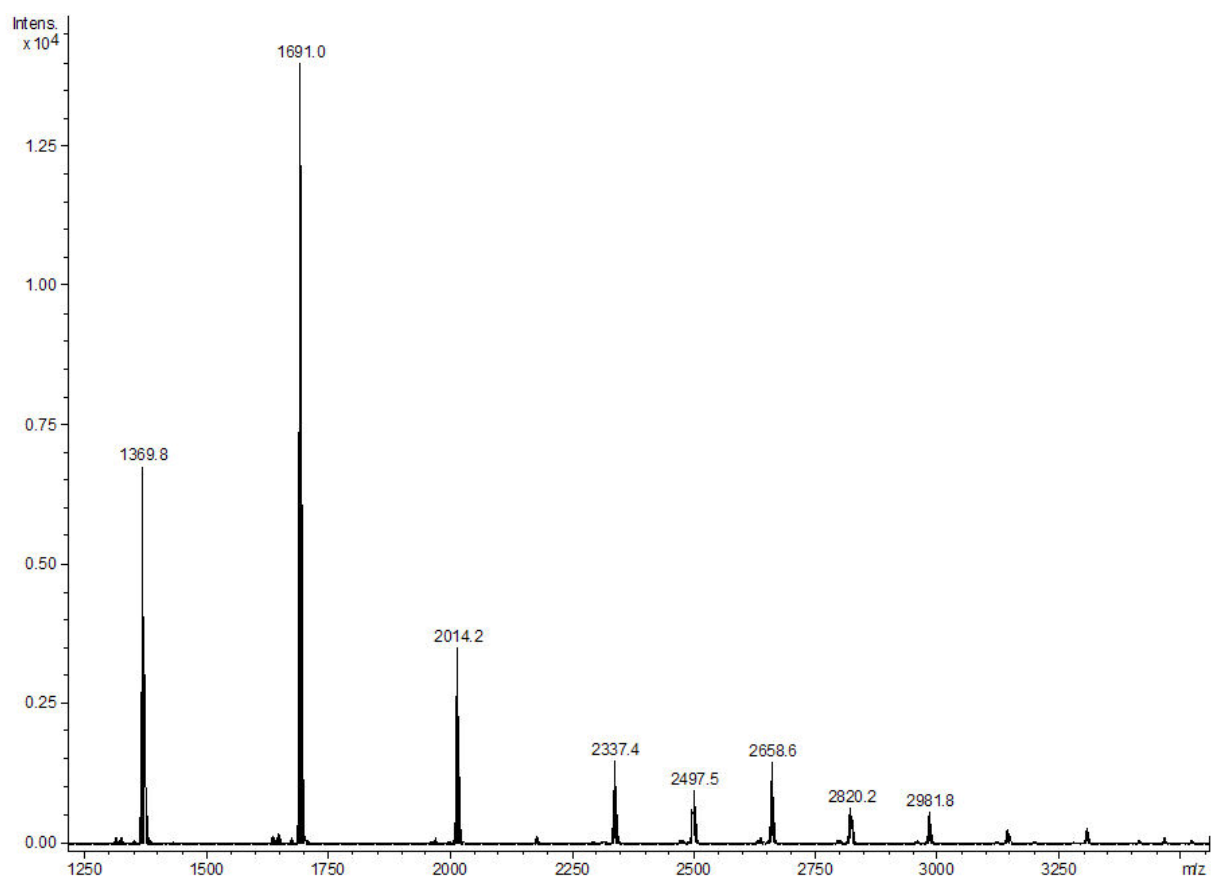


Εικόνα 102. Μεγενθυμένο φάσμα μάζας της ένωσης **1**.



Εικόνα 103. Ισοτοπική κατανομή της ένωσης **3**

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (ESI-MS/CSI-MS)



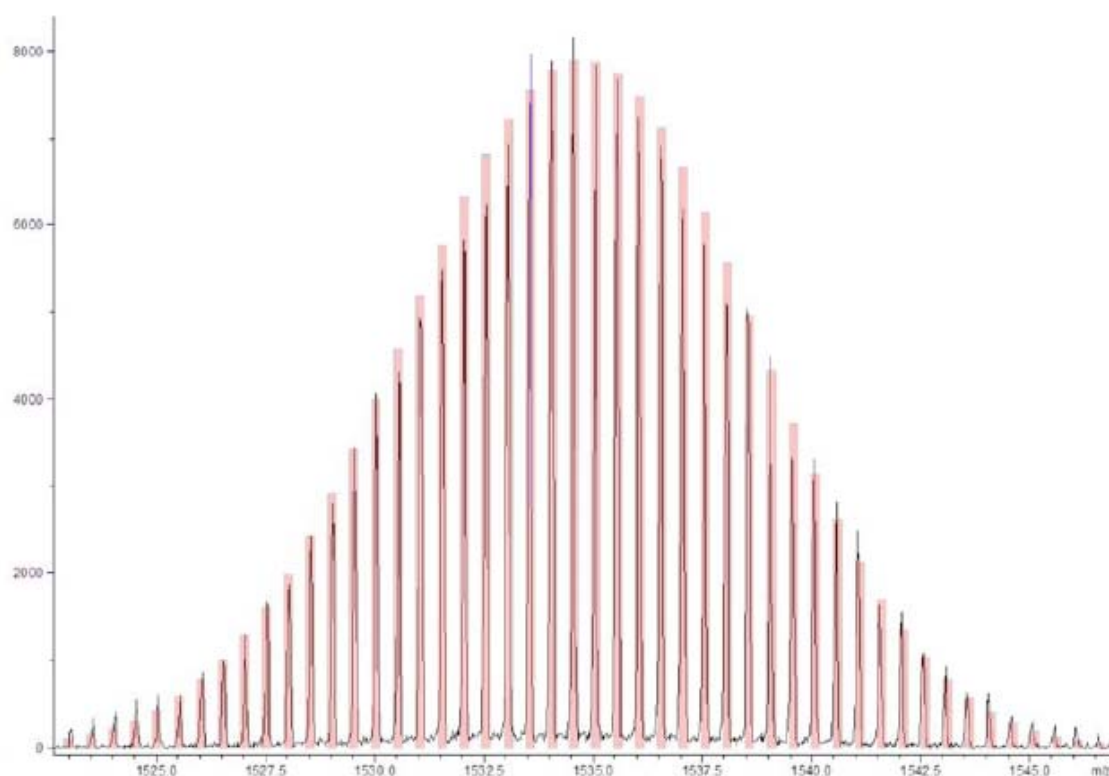
Εικόνα 104. Φάσμα μάζας της ένωσης **3**

2. Μελέτη της ένωσης $(NH_4)_7[Mo_{11}^{VI}V_5^V V_2^{IV}O_{52}(\mu_9-SO_3)] \cdot 12H_2O$ (**9**)

Τα MS δεδομένα συλλέχθηκαν κάνοντας χρήση ενός TOF-MS (BRUKER MicrOTOF-Q MS) συνδυαζόμενο με μια πηγή electrospray (ESI) της Bruker Daltonics Ltd. Τα δεδομένα αναλύθηκαν με την χρήση του προγράμματος Bruker Daltonics Analysis 4.0, ενώ η προσομοίωση των καμπυλών των ισοτόπων έγινε με τα προγράμματα Bruker Isotope Pattern και Molecular Weight Calculator 6.45.

Η ετοιμασία του δείγματος για τη μέτρηση έγινε με την παρακάτω διεργασία: 100 mg της ένωσης **9** διαλύονται αντίστοιχα σε 5 mL ύδατος. Στο υδατικό διάλυμα προστίθενται 4 g $PrNBr$ και το μίγμα αναδεύεται για $\frac{1}{2}$ h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (≈ 20 °C). Το πράσινου χρώματος αιώρημα φυγοκεντρείται για 15 λεπτά. Η υδατική φάση απομακρύνεται και το στερεό εκπλένεται με νερό (2 x 5 mL), φυγοκεντρείται και ξηραίνεται υπό κενό για μία ημέρα. Ένα αραιό διάλυμα CH_3CN ετοιμάζεται με την διάλυση 1 mg από την ουσία σε 5 mL CH_3CN και χρησιμοποιείται για την φασματοσκοπική μελέτη της ένωσης **9**.

Η χρήση της παραπάνω τεχνικής σε χαμηλή θερμοκρασία ($T=0$) CSI-MS αποδείχθηκε πολύτιμο εργαλείο^{103, 104} σε μια προσπάθεια ανακάλυψης της ένωσης **9** τύπου Dawson στο διάλυμα και η εν συνεχεία απομόνωσής της σε στερεά κατάσταση μετά από ανάλογη λεπτή ρύθμιση των πειραματικών συνθηκών και χαρακτηρισμός της με περίθλαση ακτίνων-X. Η CSI-MS μελέτη του Pr_4N^+ άλατος της ένωσης **9** σε CH_3CN επιβεβαίωσε την διατήρηση των δομικών χαρακτηριστικών στο διάλυμα (εικόνα 105), όπου οι παρατηρούμενες κορυφές μπορούν να αποδοθούν στις ισομερείς ενώσεις με τύπο $\{(Pr_4N)_4[H_{1-n}V_{5+n}^{IV}V_{2-n}^{VI}Mo_{11}O_{52}(SO_3)]\}^{2-}$ όπου $n = 1$ (με ένα μεταλλικό κέντρο βαναδίου στην οξειδωτική βαθμίδα IV), δίνοντας μια χαρακτηριστική ισοτοπική κατανομή στις 1534.5 m/z μονάδες, ενώ για $n = 0$ (με δυο κέντρα βαναδίου στην οξειδωτική βαθμίδα IV, μονοπρωτονιωμένο παράγωγο), δίνοντας την αντίστοιχη ισοτοπική κατανομή στις 1535.0 m/z μονάδες. Η χρήση της τεχνικής CSI-MS ($T = 0$ °C) αποδείχθηκε ιδιαίτερα χρήσιμη επίσης στην προσπάθεια επιβεβαίωσης της ύπαρξης του θειώδους ανιόντος στο εσωτερικό της ένωσης καθώς επίσης και της καθαρότητας του προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε η ύπαρξη μόνο του ισομερούς με τύπο $\{Mo_{11}V_7\}$ και αυτό πιθανόν για θερμοδυναμικούς λόγους.



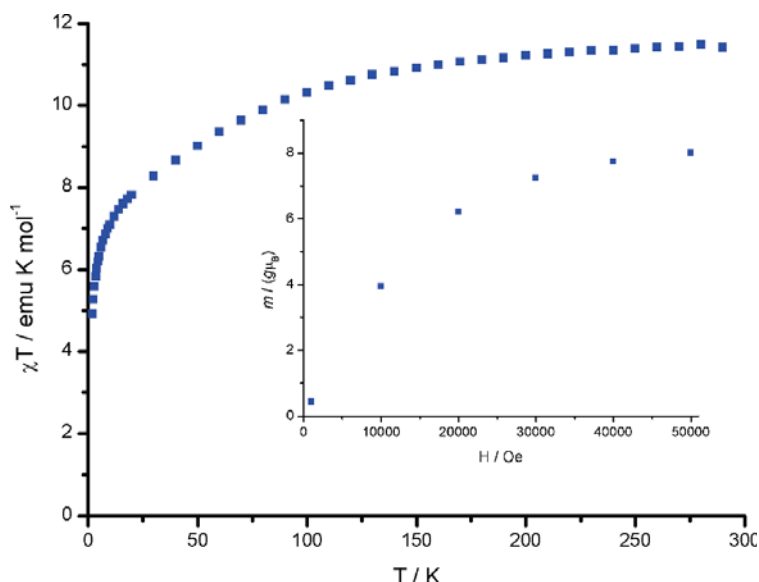
Εικόνα 105. Φάσμα μάζας της ένωσης **9** σε ακετονιτρίλιο. Οι αλληλεπικαλυπτόμενες ισοτοπικές κατανομές μπορούν να περιγραφούν από τον γενικό τύπο $\{(\text{Pr}_4\text{N})_4[\text{H}_{1-n}\text{V}^{\text{V}}_{5+n}\text{V}^{\text{IV}}_{2-n}\text{Mo}_{11}\text{O}_{52}(\text{SO}_3)]\}^{2-}$ όπου $n = 1$ (ένα μεταλλικό κέντρο βαναδίου στην οξειδωτική βαθμίδα IV), στις 1534.5 m/z μονάδες, ενώ για $n=0$ (δυο κέντρα βαναδίου στην οξειδωτική βαθμίδα IV, μονοπρωτονιωμένο παράγωγο), στις 1535.0 m/z μονάδες. Μαύρη γραμμή: Πειραματικά δεδομένα. Κόκκινη γραμμή: Θεωρητική ισοτοπική κατανομή (fitting).

6. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

1. Μελέτη των ενώσεων **1** και **3**

Η μαγνητική συμπεριφορά των δύο αυτών ενώσεων είναι παρόμοια γι' αυτό και θα αναφερθούμε σε μια από αυτές. Θα αναφερθούμε στην μελέτη της ένωσης **3**.

Τα τέσσερα κοβαλτίου(II) κέντρα στην οκταεδρική τους γεωμετρία CoO_6 αντιπροσωπεύουν d^7 υψηλού σπιν (${}^4T_{1g}$, $S=3/2$) κέντρα, τα οποία παρουσιάζουν σημαντική σύζευξη σπιν τροχιακών. Στη βάση της δομής της ένωσης **3**, τα μόνα ασύζευκτα ηλεκτρόνια θα είναι στα κέντρα του κοβάλτια(II), καθώς τα κοβάλτια(III) είναι χαμηλού σπιν (t_{2g}^6 , $S=0$). Έτσι, από μαγνητική σκοπιά, η ένωση **3** είναι δυνητικά τετραμερής. Στερεάς κατάστασης dc μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας πραγματοποιήθηκαν σε μια κλίμακα θερμοκρασιών 2-290 K σε μαγνητικό πεδίο 0.1 T. Η ποσότητα $\chi_M T$ μειώνεται από 11.4 emu mol⁻¹ K στους 290 K σε 4.9 emu mol⁻¹ K στους 2.0 K. Οι μετρήσεις της μαγνήτισης της **3** στους 2.0 K ότι το σύστημα φτάνει σε ένα πλατό στα 5.0 T, φτάνοντας σε μια τιμή $m/(g\mu_B)=7.9$. Η $\chi_M T$ vs T φαίνεται στο σχήμα 34, φανερώνοντας ένα μηδενικού πεδίου διαχωρισμό της τετραπλής βασικής κατάστασης^{105, 106} και διαμορικών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής μεταξύ των τεσσάρων κοβαλτίων(II) διαμέσου των θειωδών ανιόντων.



Σχήμα 34. Διάγραμμα της $\chi_M T$ vs. T σε μαγνητικό πεδίο 0.1 T. (εσωτερικό διάγραμμα): Η μαγνήτιση της ένωσης **3**, στην μορφή $M/N\mu_B$ vs. H/T , στους 2.0 K.

2. Μελέτη των ενώσεων **4**, **5** και **6**

Ένωση 4

Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικά μαγνητικά πεδία και σε κλίμακα θερμοκρασιών από 2 έως 300 K. Στο σχήμα 35 φαίνεται η μεταβολή της $\chi_M T$ συναρτήσει της T για τα δεδομένα που λήφθηκαν στα 0.5 Tα, καθώς και η συνεχόμενη μαύρη γραμμή που αναπαριστά την επεξεργασία (fitting) που έγινε σύμφωνα με την παρακάτω χαμιλτωνιανή εξίσωση:

$$H = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + g\mu_B H \cdot S \quad (1)$$

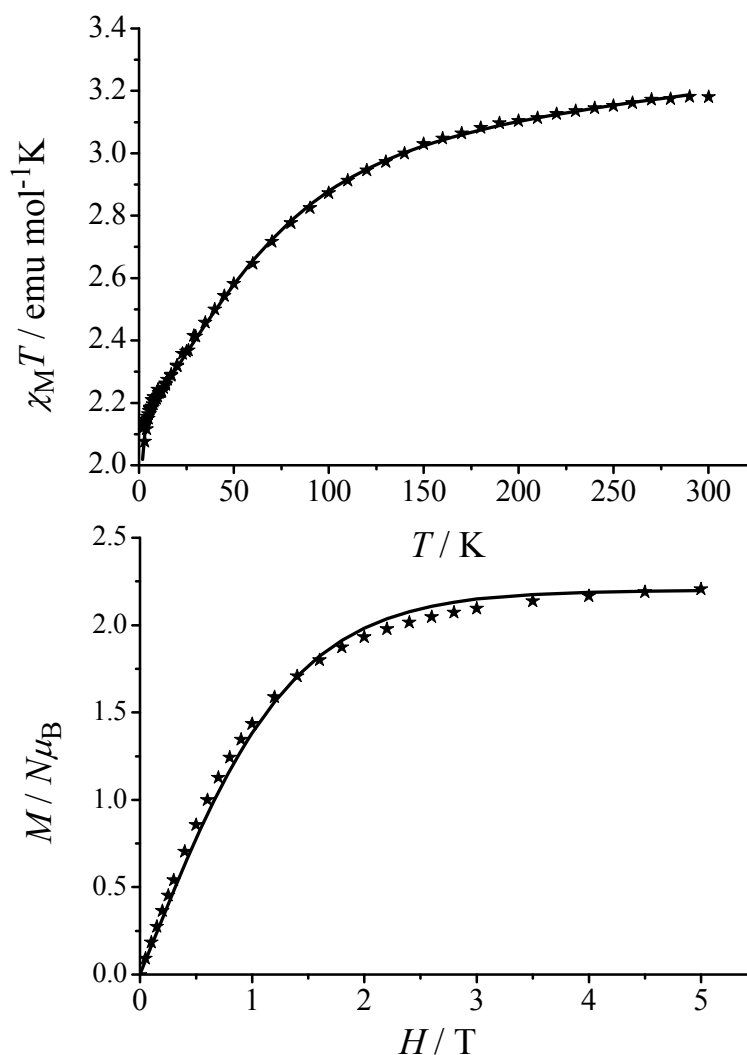
όπου όλοι οι παράμετροι έχουν τις βασικές τους τιμές και $S=3/2$.

Οι τιμές $\chi_M T$ μειώνονται ομαλά από 3.2 emu mol⁻¹ K στους 300 K στην τιμή 3.0 emu mol⁻¹ K στους 150 K και στη συνέχεια πιο απότομα στην ελάχιστη τιμή 2.2 emu mol⁻¹ K στους 9 K. Έπειτα από αυτό μια απότομη μείωση λαμβάνει χώρα στην τιμή 2.04 emu mol⁻¹ K στους 2 K. Η τιμή της $\chi_M T$ στην υψηλή θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από την τιμή 1.875 emu mol⁻¹ K, η οποία είναι και η αναμενόμενη για συστήματα κοβαλτίου(II) με $S=3/2$. Αυτή η συμπεριφορά είναι σε συμφωνία με την παρουσία μια σημαντικής τροχιακής συνεισφοράς στην ανισοτροπική φύση των κοβαλτίων(II) που μελετούνται. Το μοντέλο που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των δεδομένων της μαγνητικής επιδεκτικότητας φαίνεται στην εξίσωση 1 που αναφέρεται παραπάνω. Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη α) και την αξονική καθώς και την ρομβική παραμόρφωση του κρυσταλλικού πεδίου (D , E), β) την ισοτροπική g -τιμή, καθώς και γ) το μέσο όρο της διόρθωσης εξαιτίας των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων με τα αποτελέσματα της επεξεργασίας να αποδίδουν τις ακόλουθες παραμέτρους: $D=84(1)$ cm⁻¹, $E=6(1)$ cm⁻¹ $g=2.56(1)$. Η θεωρητική καμπύλη φαίνεται με την συνεχόμενη μαύρη γραμμή στο ίδιο σχήμα 35. Πρέπει να διευκρινιστεί ότι ο καθορισμός της παραμέτρου D και της E δεν βρέθηκαν από τις μαγνητικές μετρήσεις, καθώς η εισαγωγή της αξονικής συμμετρίας στην παράμετρο g (g_{\perp} , g_{\parallel}) δεν οδηγεί σε βελτίωση της επεξεργασίας (fit). Η υψηλή τιμή της παραμέτρου D (ή/και η μικρή τιμή της E) είναι αποδεκτή για οκταεδρικής γεωμετρίας κοβάλτια(II), όπου η διπλή βασική κατάσταση είναι καλά απομονωμένη από την διεγερμένη.¹⁰⁷

Τα αποτελέσματα των μαγνητικών μετρήσεων για την ένωση 4 στην μορφή $M/N\mu_B$ συναρτήσει της H/T , φαίνονται στο σχήμα 35, στους 2 K και με ένταση πεδίου από 0 έως 5 T. Η συνεχόμενη μαύρη γραμμή αναπαριστά την θεωρητική μαγνητική συμπεριφορά του

ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

συστήματος σε βασική κατάσταση με σπιν $S=1/2$ και την τιμή g 4.4 σε θερμοκρασία 2 K. Η βασική κατάσταση του ελεύθερου υψηλού σπιν κοβαλτίου(II) κατιόντος σε οκταεδρική γεωμετρία είναι η 4F , αλλά η εκφύλιση των τροχιακών οδηγεί σε μια οκταεδρική γεωμετρία με ένα 4A και δύο 4T επίπεδα, με την χαμηλότερη κατειλημμένη κατάσταση να είναι μία $^4T_{1g}$. Ο εκφυλισμός της $^4T_{1g}$ εμφανίζεται εξαιτίας της αξονικής και της ρομβικής παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πεδίου καθώς και την σπιν σύζευξης των τροχιακών. Η ολική επίδραση της χαμηλής συμμετρίας του κρυσταλλικού πεδίου και της σπιν σύζευξης των τροχιακών παράγει έξι Kramers doublets και το αποτέλεσμα είναι μια διπλή βασική κατάσταση. Καθώς, α) οι ίδιες διπλής ενέργειας καταστάσεις παραμένουν χαμηλότερα από όλες τις τιμές του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και β) η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δυο χαμηλότερων κατειλημμένων doublets είναι κατά αναλογία σε αξιосέβαστο βαθμό της θερμικής ενέργειας σε χαμηλές θερμοκρασίες (<30 K), το σύστημα του κοβαλτίου(II) μπορεί να περιγραφεί σαν να έχει μια βασική κατάσταση με $S=1/2$.

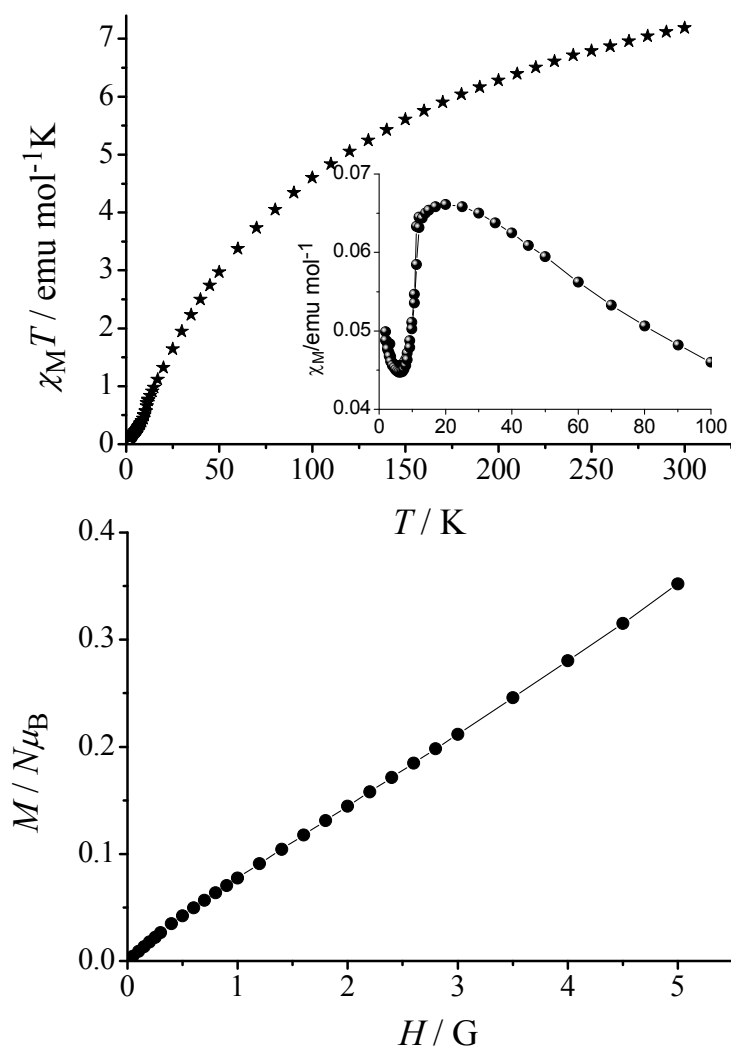


Σχήμα 35. (πάνω): Διάγραμμα μεταβολής της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για την ένωση **4**, στην μορφή $\chi_M T$ vs. T , στην περιοχή θερμοκρασιών 2.0-300 K, χρησιμοποιώντας ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο 0.5 T. Η συνεχόμενη μαύρη γραμμή αναπαριστά τα αποτελέσματα της επεξεργασίας (fitting). (κάτω): Διάγραμμα μεταβολής της μαγνήτισης της ένωσης **4**, στην μορφή $M/N\mu_B$ vs. H/T , στους 2 K και σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο 0-5 T. Η συνεχόμενη μαύρη γραμμή αναπαριστά την θεωρητική Brillouin συνάρτηση για ένα απομονωμένο $S=1/2$ σύστημα με $g_{\text{eff}}=4.4$.

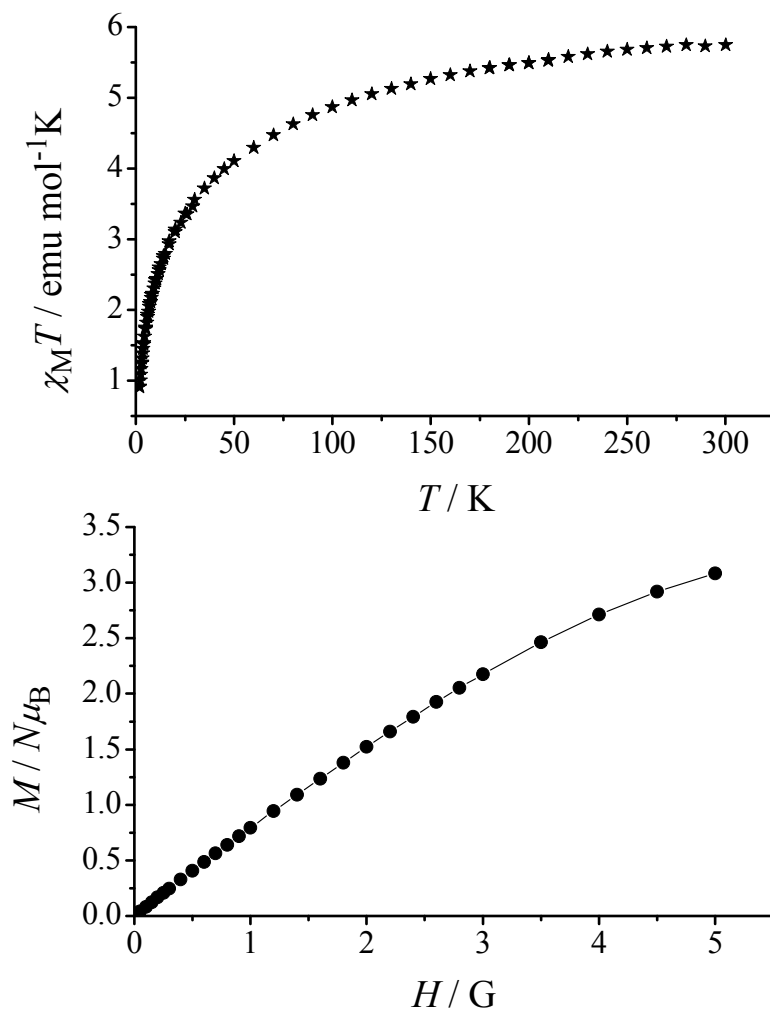
Ενώσεις 5 και 6

Και οι δύο ενώσεις, **5** και **6**, αντιπροσωπεύουν 2 D μαγνητικά συστήματα που έχουν μια διμερή επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα. Οι τιμές της $\chi_M T$ μειώνονται από 7.4/6.0 emu mol⁻¹ K στους 300 K αντίστοιχα σε μια τιμή κοντά στο μηδέν (0) emu mol⁻¹ K στους 2 K για την ένωση **5** καθώς η αντίστοιχη τιμή για την ένωση **6** είναι 0.9 emu mol⁻¹ K (πάνω καμπύλη στα σχήματα 36 και 37 αντίστοιχα). Η διαφορά στην μαγνητική συμπεριφορά αυτών των συστημάτων είναι αποτέλεσμα δύο κυρίως λόγων: α) το γεγονός ότι το περιβάλλον του κρυσταλλικού πεδίου είναι διαφορετικό στα συστήματα αυτά. Στην περίπτωση της ένωσης **5** υπάρχουν δύο οκταεδρικής γεωμετρίας κοβάλτια(II), ενώ στην ένωση **6** υπάρχει ένα οκταεδρικής και ένα τετραεδρικής γεωμετρίας. β) Υπάρχει ισχυρή αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση η οποία οδηγεί σε μια S=0 βασική κατάσταση για την **5**, ενώ στην **6** αυτή η αλληλεπίδραση είναι σχεδόν μηδενική οδηγώντας σε μια μη μηδενική βασική κατάσταση (προσθήκη από δύο μη αλληλεπιδρώντα μονομερή). Επίσης στην εσωτερική καμπύλη του σχήματος 37 φαίνεται ότι η χ_M vs T για την ένωση **5**, στην οποία υπάρχει μια έντονη κορυφή η οποία υποδηλώνει τον 2 D χαρακτήρα του συστήματος, καθώς σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (< 4 K) υπάρχει μια «ουρά» Curie εξαιτίας μιας παραμαγνητικής ακαθαρσίας.

Τα παραπάνω ευρήματα εξακριβώνονται περαιτέρω από τα δεδομένα μαγνήτισης των ενώσεων (οι καμπύλες στο κάτω μέρος των σχημάτων 36 και 37), όπου η βασική κατάσταση της ένωσης **5** είναι μηδέν (οι μικρές μη μηδενικές τιμές προέρχονται από την παραμαγνητική ακαθαρσία που ανακαλύφθηκε στα δεδομένα της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες), καθώς στην ένωση **6** τα δύο κατιόντα κοβαλτίου δεν αλληλεπιδρούν καθόλου (ή έχουν μια πολύ μικρή αλληλεπίδραση) οδηγώντας σε μια καμπύλη μαγνήτισης, η οποία είναι ουσιαστικά μια πρόσθεση δύο σχεδόν διαφορετικών μη αλληλεπιδρώντων κατιόντων κοβαλτίου(II) με διαφορετικό κρυσταλλικό πεδίο.



Σχήμα 36. (πάνω): Διάγραμμα μεταβολής της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για την ένωση **5**, στην μορφή $\chi_M T$ vs. T στην περιοχή θερμοκρασιών 2.0-300 K, χρησιμοποιώντας ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο 0.5 T. Στην ενσωματωμένη καμπύλη φαίνεται η $\chi_M T$ vs. T στην περιοχή θερμοκρασιών 2.0-100 K, όπου φαίνεται η Curie «ουρά» καθώς και η κορυφή της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε χαμηλή θερμοκρασία εξαιτίας του χαμηλής διάστασης χαρακτήρα του συστήματος. (κάτω): Διάγραμμα μεταβολής της μαγνήτισης της ένωσης **5**, στην μορφή $M/N\mu_B$ vs. H/T , στους 2 K και σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο 0-5 T.



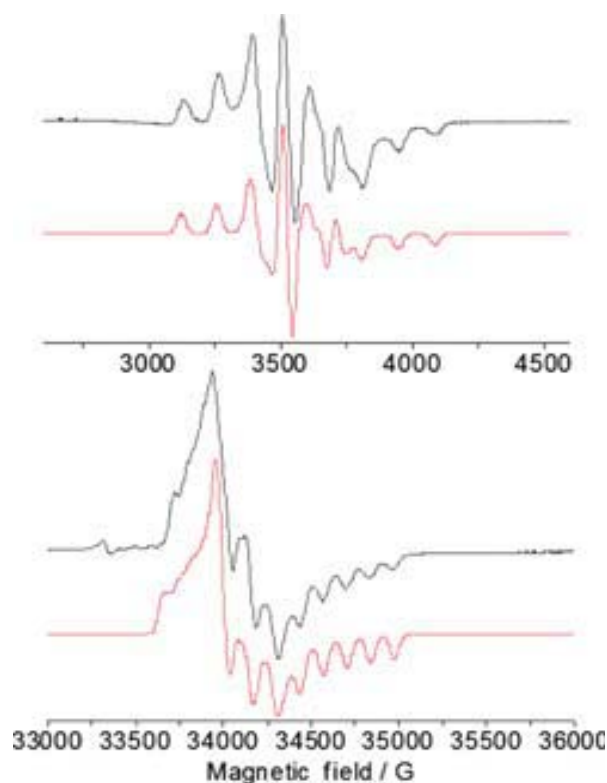
Σχήμα 37. (πάνω): Διάγραμμα μεταβολής της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για την ένωση **6**, στην μορφή $\chi_M T$ vs. T στην περιοχή θερμοκρασιών 2.0-300 K, χρησιμοποιώντας ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο 0.5 T. (κάτω): Διάγραμμα μεταβολής της μαγνήτισης της ένωσης **6**, στην μορφή $M/N\mu_B$ vs. H/T , στους 2 K και σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο 0-5 T.

7. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ EPR

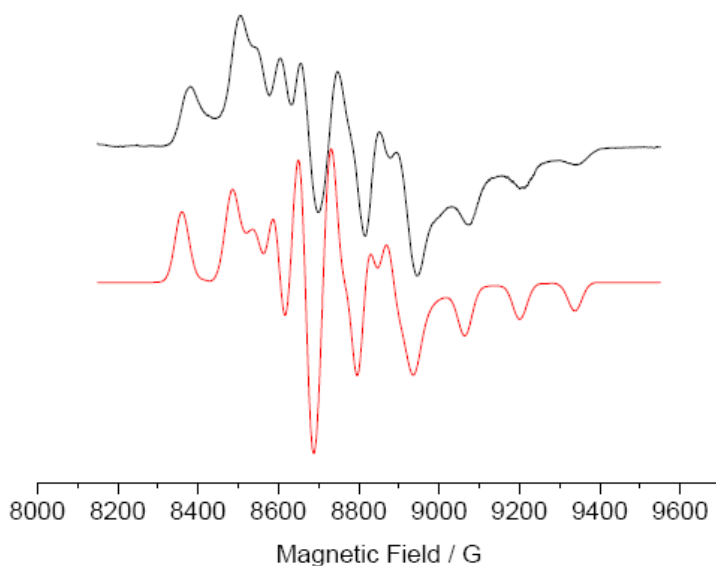
1. Μελέτη της ένωσης 9

Η ύπαρξη των V^{IV} για την ένωση 9 επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία EPR, δίνοντας μια χαρακτηριστική πυρηνική σταθερά «hyperfine coupling» για ^{51}V σε στερεά κατάσταση ($I = 7/2$, 100%, (σχήμα 38 και σχήμα 39). Χαμηλής θερμοκρασίας φάσματα μπορούν να προσομοιωθούν ως ένα απλό κέντρο V^{IV} , δίνοντας $g_x = 1.981$, $g_y = 1.965$, $g_z = 1.946$, $A_x = A_y = 45$ και $A_z = 137 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Οι ρομβικοί παράμετροι είναι σε συμφωνία με την συμμετρία των μεταλλοίωντων. Ωστόσο, η A_z hyperfine συνιστώσα είναι ασυνήθιστα μικρή για oxidovanadium(IV) είδη (η τυπική τιμή είναι $180 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Τόσο μικρές τιμές σύζευξης έχουν παρατηρηθεί για μη οξο V^{IV} , αλλά αυτό δεν είναι σε συμφωνία με την κρυσταλλική δομή της ένωσης 9. Μια άλλη εξήγηση για το φαινόμενο αυτό μπορεί να ένας σημαντικός απεντοπισμός του ασύζευκτου ηλεκτρονίου από το βαναδικό ανιόν. Μειωμένες τιμές A_z ($150 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) έχουν επίσης παρατηρηθεί στο $[W_{15}V^{IV}V^V_2O_{54}(PO_4)_2]^{10-}$ τύπου Dawson ιόν.¹⁰⁸ Στη ένωση αυτή, τα ιόντα βαναδίου σχηματίζουν ένα από τα M_3 caps και ο απεντοπισμός επιβεβαιώνεται με την παρατήρηση μιας ασθενούς σύζευξης με ένα δεύτερο πυρήνα ^{51}V . Εμείς στο ανιόν 9a δεν παρατηρήσαμε μια δεύτερη σύζευξη, κάτι που ίσως καταδεικνύει ότι τα ιόντα βαναδίου δεν είναι γειτονικά. Αυτό είναι σε συμφωνία με την έλλειψη κάθε χαρακτηριστικής μαγνητικής αλληλεπίδρασης. Τελικά, η μεταβολή των linewidths συναρτήσει της θερμοκρασίας, αλλάζουν από 70 σε 20 G καθώς ψύχουμε από τους 300 στους 100 K, αλλά δεν αλλάζουν πιο κάτω από αυτή (σχήμα 40), που είναι χαρακτηριστικό για τις μετακινήσεις του ηλεκτρονίου μεταξύ V^{IV} και V^V σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ EPR

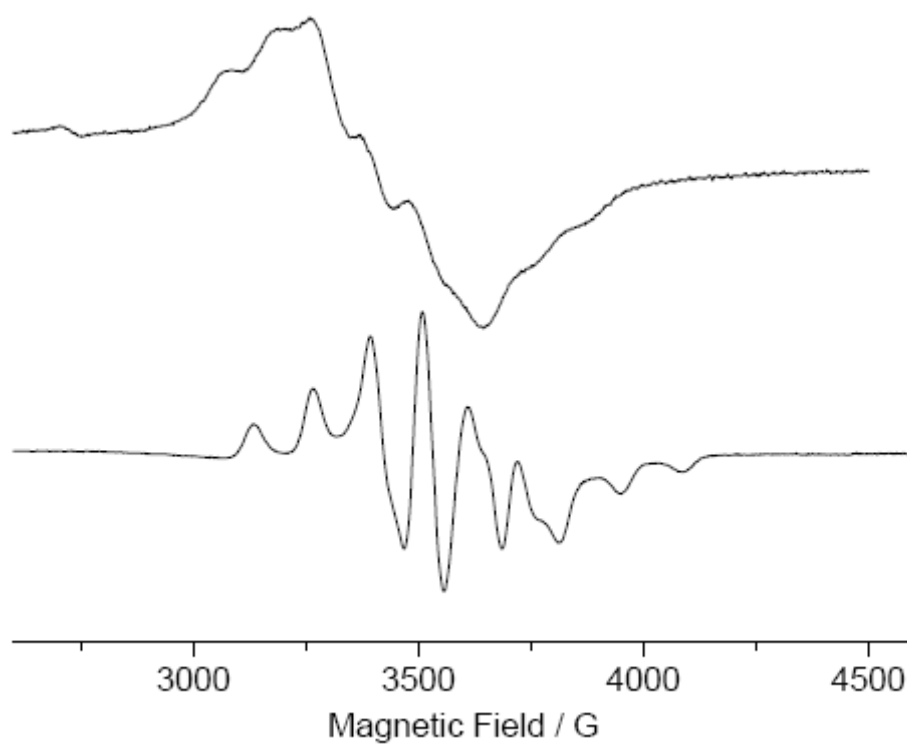


Σχήμα 38. Φάσμα EPR σε στερεά κατάσταση X-(πάνω) και W-band (κάτω) για την ένωση **9** στους 10 K (μαύρη γραμμή) και οι προσομοιώσεις (κόκκινη γραμμή).



Σχήμα 39. Στερεάς κατάστασης K-band φάσμα EPR για την ένωση **9** στους 10 K (μαύρη γραμμή) και η προσομοίωση (κόκκινη γραμμή).

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ EPR



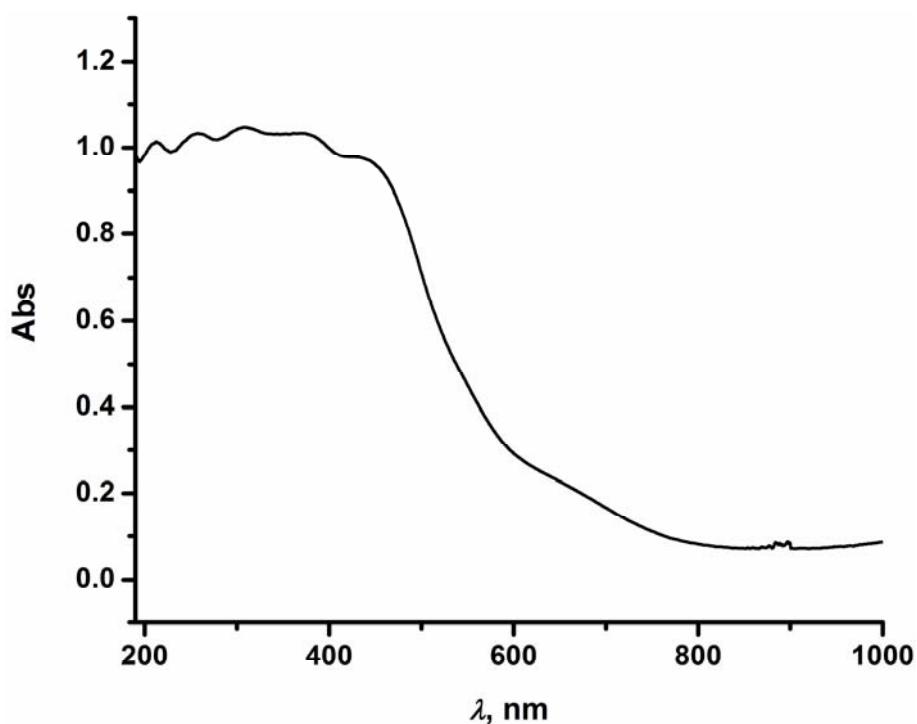
Σχήμα 40. Στερεάς κατάστασης φάσμα EPR για την ένωση **9** στους 300 K (πάνω) και στους 100 K (κάτω).

8. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Για το οκταεδρικό Co^{3+} χαμηλού σπιν $[t_{2g}^6 e_g^0]$ αναμένουμε δυο ταινίες στο ορατό μέρος του φάσματος που οφείλονται στις μεταπτώσεις ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ και ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$. Για το οκταεδρικό Co^{2+} υψηλού σπιν $[t_{2g}^5 e_g^2]$ αναμένουμε τρεις ταινίες στο ορατό μέρος του φάσματος που οφείλονται στις μεταπτώσεις ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ και ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ και το τετραεδρικό Co^{2+} αναμένουμε επίσης τρεις ταινίες που οφείλονται στις μεταπτώσεις $A_2 \rightarrow T_2$, $A_2 \rightarrow T_1(F)$ και $A_2 \rightarrow T_1(P)$.¹⁰⁹ Τα φάσματα των ενώσεων του κοβαλτίου στη στερεά κατάσταση είναι πολύπλοκα και έτσι δεν επιχειρήθηκε η απόδοση των ταινιών.

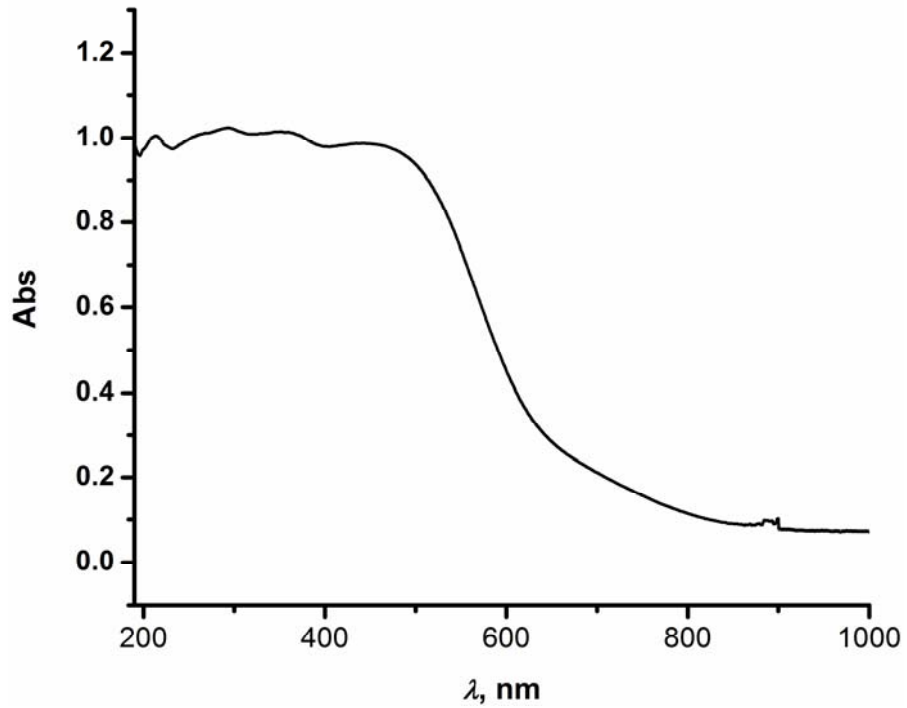
Αξίζει να επισημάνουμε τα UV-Vis φάσματα των ενώσεων **1**, **3**, **4** και **7**, δηλαδή των ενώσεων μικτού σθένους (οκταεδρικά $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) μοιάζουν αρκετά.

Τα φάσματα UV-Vis των ενώσεων **1** έως **7** φαίνονται στα παρακάτω σχήματα:

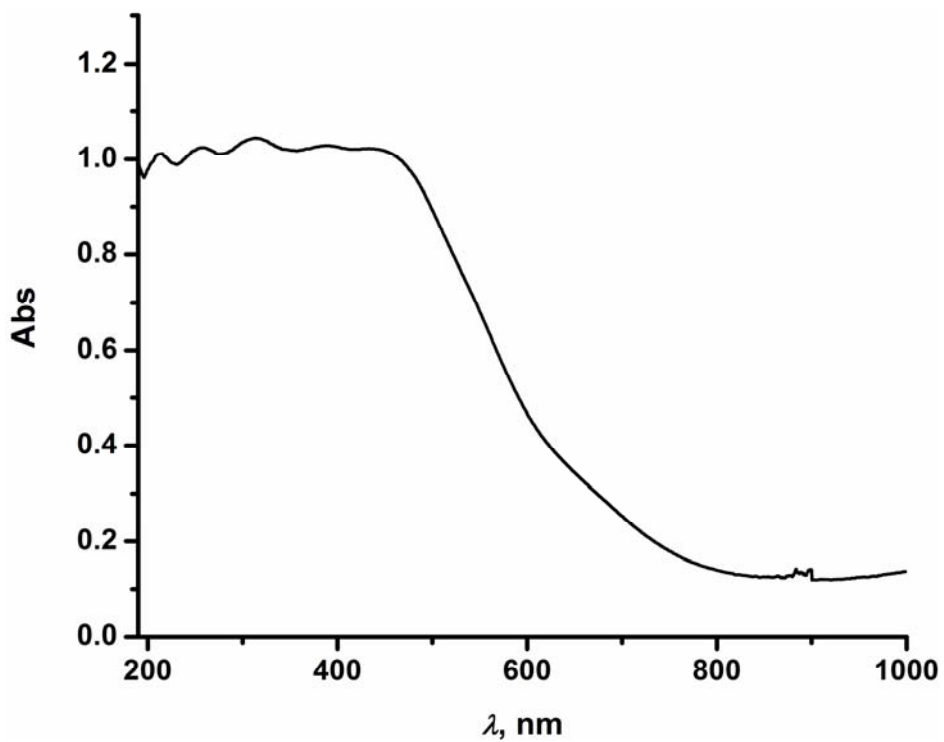


Σχήμα 41. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης **1**

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

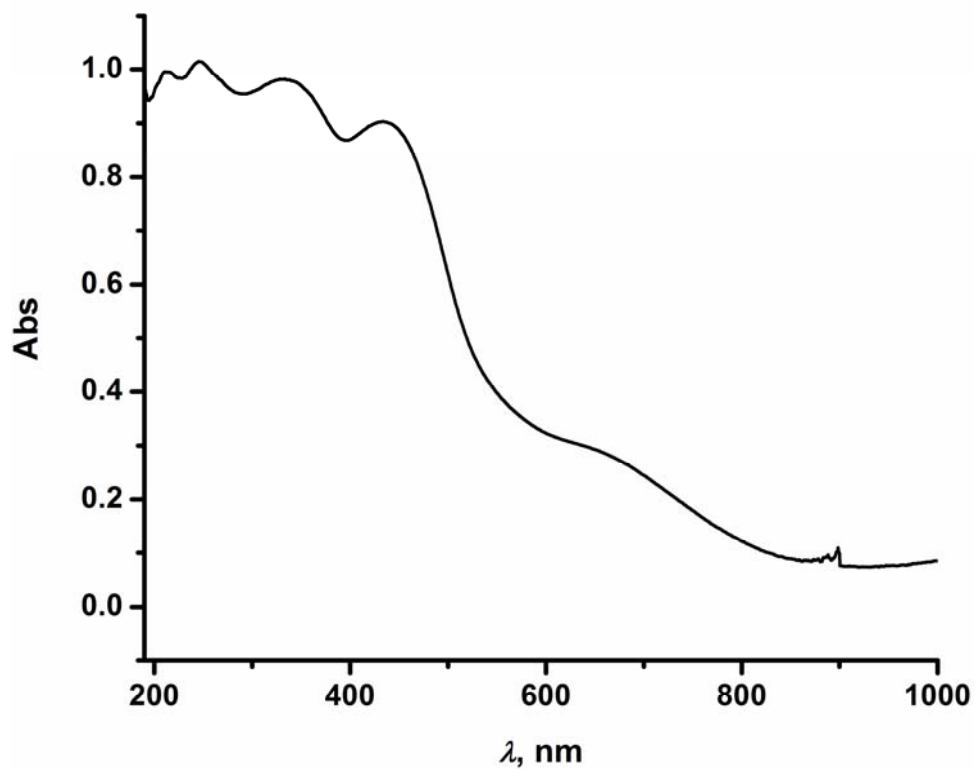


Σχήμα 42. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης 2

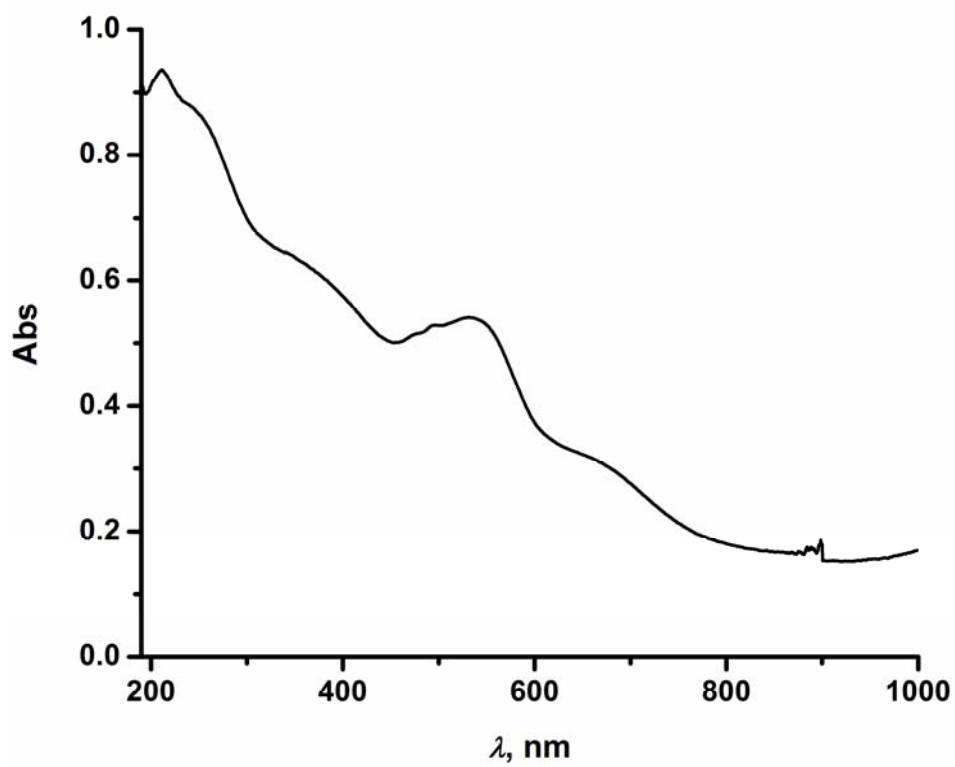


Σχήμα 43. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης 3

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

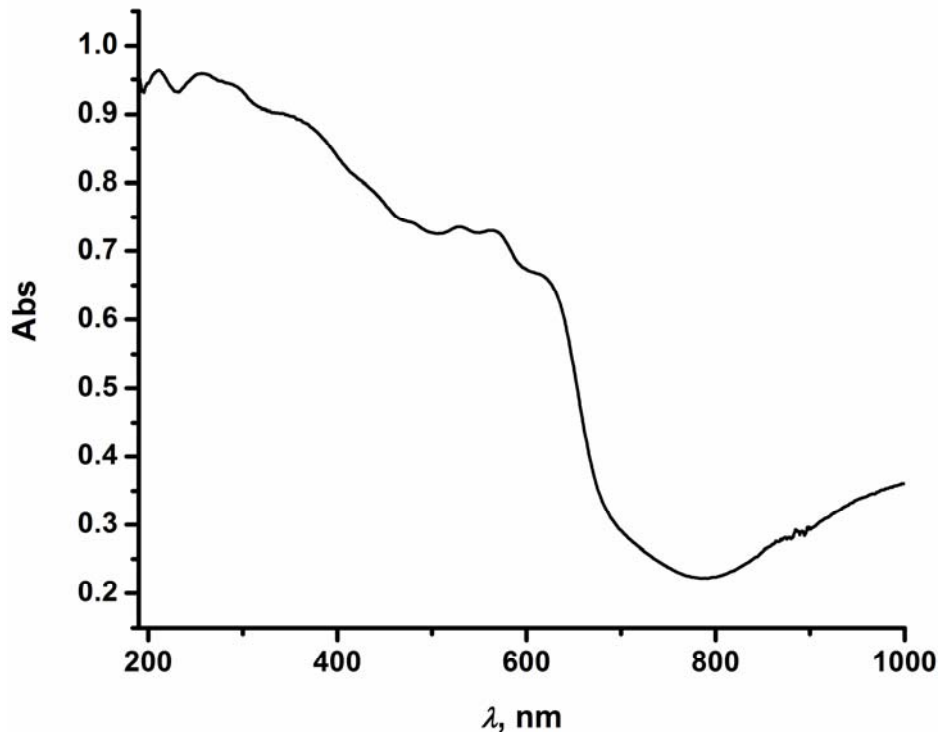


Σχήμα 44. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης 4

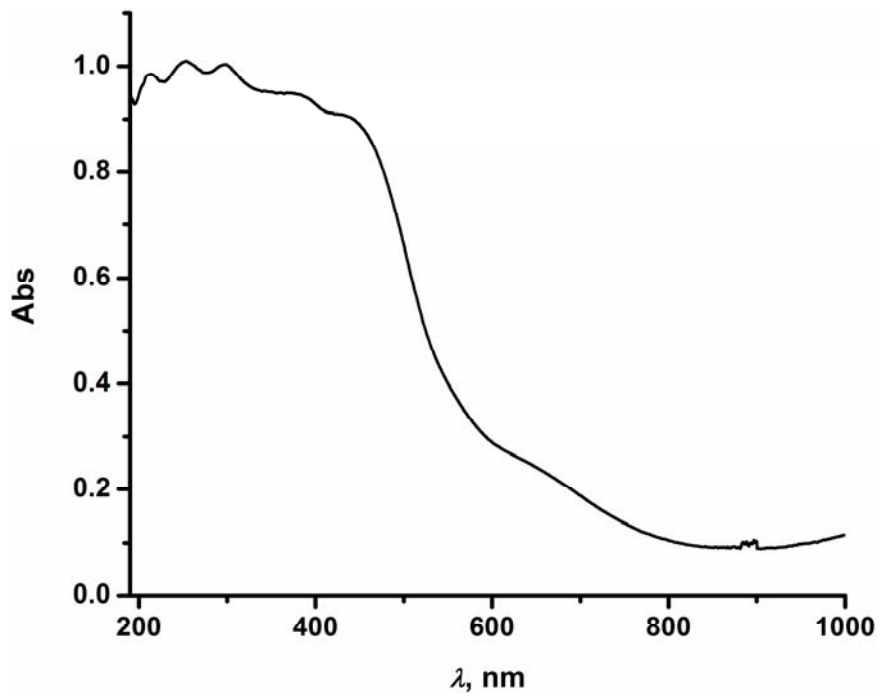


Σχήμα 45. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης 5

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ




Σχήμα 46. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης 6



Σχήμα 47. Φάσμα UV-Vis σε στερεά κατάσταση της ένωσης

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Τα κυριότερα συμπεράσματα αυτής της ερευνητικής προσπάθειας είναι:

-  Για ακόμη μια φορά το θειώδες ανιόν (SO_3^{2-}) φανέρωσε την μεγάλη ικανότητα συναρμογής του με μέταλλα, οδηγώντας μας στην απομόνωση των πρώτων αμιγώς ανόργανων οκταμερών ενώσεων μικτού σθένους κοβαλτίου (II/III) $(\text{NH}_4)_{11}\{X\text{C}[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Co}_4^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, όπου $X = \text{Na}^+$ (ένωση **1**) ή Li^+ (ένωση **2**). Σπουδαίος είναι ο ρόλος που έχει και το μολυβδαίνιο(VI) στην απομόνωση αυτών των ενώσεων. Αυτός, όπως αποδείχτηκε από τα πειράματά μας ανάγεται σε μολυβδαίνιο(V), οξειδώνοντας μερικώς το κοβάλτιο(II) σε κοβάλτιο(III), κάτι που όπως είδαμε είναι εξαιρετικής σημασίας για τον σχηματισμό των ενώσεων. Ο ρόλος του SO_3^{2-} ως ένας εξαιρετικός υποκαταστάτης αναδεικνύεται, επειδή αυτές οι οκταμερείς ενώσεις απομονώθηκαν απουσία οργανικών υποκαταστατών σε αντίθεση με ότι αναφέρεται μέχρι σήμερα στην βιβλιογραφία. Σημαντικός είναι και ο ρόλος του κατιόντος που θα χρησιμοποιηθεί κάθε φορά παρόλο που αρχικά φαίνεται ότι μας οδηγεί στην απομόνωση παρόμοιων οκταμερών ενώσεων. Όπως είδαμε η χρήση κι άλλων κατιόντων, όπως K^+ , Cs^+ , Rb^+ κ.α., μας οδηγεί σε νέες ενώσεις μικτών μετάλλων μολυβδαινίου/κοβαλτίου και είναι ένα ενδιαφέρον αντικείμενο για μελέτη. Παρόλα αυτά ακόμη και οι ενώσεις **1** και **3** που αρχικά μας φαίνονται παρόμοιες, η παρουσία του διαφορετικού κατιόντος, που ενσωματώνεται στο κέντρο αυτών, προσδίδει διαφορετικές ιδιότητες σε αυτές. Όπως παρατηρήσαμε και στην κρυσταλλογραφική ανάλυση των ενώσεων αυτών, η ένωση **1**, που ενσωματώνει το

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

κατιόν νατρίου, παρουσιάζει διαφορετική τοπολογία στο χώρο και είναι μια ένωση που στις τρεις διαστάσεις εμφανίζει κανάλια διαμέτρου περίπου 4 Å, που είναι ιδανική για προσρόφηση και αποθήκευση υδρογόνου. Τα πειράματα αυτά είναι υπό διερεύνηση και παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον. Η ένωση **3**, που ενσωματώνει το κατιόν λιθίου στο κέντρο της, έχει κι αυτή κανάλια, αλλά είναι γεμάτα από κατιόντα αμμωνίου και μόρια νερού. Παρόλα αυτά γίνονται προσπάθειες και σε αυτή την ένωση και αξίζει να συνεχιστούν. Ακόμη για αυτές τις ενώσεις πραγματοποιήθηκε θερμική μελέτη, η οποία απέδειξε, κάτι που αναμέναμε, ότι η θερμική διάσπαση των οκταμερών ενώσεων του κοβαλτίου(II/III) με θειώδη ανιόντα είναι ισχυρά εξαρτώμενη από το είδος του κατιόντος που ενσωματώνουν στο κέντρο τους. Ακόμη για τις ενώσεις αυτές εξετάσθηκε η σταθερότητά τους στο διάλυμα με φασματοσκοπία μαζών, η οποία απέδειξε ότι οι ενώσεις αυτές διατηρούν το οκταμερές δομικό μοτίβο τους στο διάλυμα καθώς επίσης και ότι σχηματίζουν και δεκαεξαμερείς μονάδες. Περαιτέρω μελέτη των ενώσεων αυτών θα μπορούσε να δώσει φως στο μηχανισμό της αντίδρασης σχηματισμού αυτών. Όπως γίνεται φανερό από τα προαναφερθέντα η μελέτη αυτού του είδους των συστημάτων είναι εξαιρετικής σπουδαιότητας τόσο προς την κατεύθυνση της ενσωμάτωσης του θειώδους ανιόντος και την ανίχνευση του διοξειδίου του θείου, όσο και στον σχεδιασμό νέων υλικών με διάφορες πρωτότυπες και καινοτόμες ιδιότητες.

- ◆ Κατά την πειραματική πορεία σύνθεσης της **1**, απομονώνεται κι η ένωση **2**, η οποία είναι μια τριμερής ένωση μικτών μετάλλων $[Co^{III}-Mo_2^V-SO_3]$, η οποία είναι η πρώτη μικτών μετάλλων ένωση με το θειώδες ανιόν και χαράζει ένα νέο δρόμο στη χημεία αλληλεπίδρασης του θειώδους ανιόντος σε συστήματα μικτών μετάλλων. Στην

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

παρούσα ερευνητική εργασία έγινε βελτιστοποίηση της μεθόδου παρασκευής της ένωσης αυτής. Τέλος στην ένωση αυτή εμφανίζεται ο καινούργιος τρόπος ένταξης του θειώδους ανιόντος $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-O}_3\text{S}$.

- ◆ Η χρήση υδροθερμικών τεχνικών υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης για την μελέτη συστημάτων του θειώδους ανιόντος με μεταλλικά ιόντα παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον και ανοίγει ένα νέο πεδίο στο σχεδιασμό ενώσεων των μετάλλων με το θειώδες ανιόν. Στην παρούσα ερευνητική προσπάθεια χρησιμοποιήσαμε διάφορα μέταλλα, αλλά τα αποτελέσματα επετεύχθησαν με την χρήση κοβαλτίου(III). Σε αντίθεση με την βιβλιογραφία, δεν χρησιμοποιήσαμε κανένα οργανικό υποκαταστάτη, παρά μόνον το SO_3^{2-} , το οποίο με την πληθώρα των δεσμών που μπορεί να σχηματίσει μας οδήγησε στην απομόνωση των ενώσεων κοβαλτίου(II) καθώς και μικτών κοβαλτίου(II/III) $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_6(\text{NH}_3)_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4), $\{\text{Na}[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{SO}_3)_2(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (5), $\{\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{SO}_3)_4]\}_n$ (6) και $\{\text{Na}_{1.5}(\text{NH}_4)_{1.5}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_4(\text{NH}_3)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7). Εκτός από την πρώτη τριμερή ένωση μικτού σθένους κοβαλτίων(II/III) με το θειώδες ανιόν, οι υπόλοιπες είναι «ανόργανα πολυμερή» με πολύ ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά. Στην ένωση 5 έχουμε 2D επίπεδα τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου και τοποθετούνται το ένα πάνω στο άλλο σχηματίζοντας ένα πολύ ενδιαφέρον 3D πλέγμα. Η ένωση 6 έχει μια 3D δομή συνδυάζοντας δύο ειδών κοβάλτια, ένα οκταεδρικής και ένα τετραεδρικής γεωμετρίας, κάτι που είναι σπάνιο στην βιβλιογραφία, όταν από τις 8000 ενώσεις κοβαλτίου που υπάρχουν μόνο οι 45 συνδυάζουν δυο ειδών διαφορετικής γεωμετρίας κοβάλτια. Στο τετραεδρικής γεωμετρίας κοβάλτιο οφείλεται και η διαφορά στο χρώμα της ένωσης 6 με την ένωση

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

5, μιας και προσδίδει στην πρώτη ένα έντονο βιολετί χρώμα, σε αντίθεση με την δεύτερη που έχει ροζ χρώμα εξαιτίας των οκταεδρικών κοβαλτίων. Εξαιτίας του ότι οι ενώσεις αυτές είναι αδιάλυτες στο νερό προσπαθήσαμε τις μελετήσουμε με UV-Vis σε στερεά κατάσταση, αλλά λόγω της πολυπλοκότητας των συστημάτων δεν μπορέσαμε να εξάγουμε κάποια συμπεράσματα. Αξίζει να αναφερθεί ότι η ένωση **6** επειδή κρυσταλλώνει σε μη κεντροσυμμετρική ομάδα συμμετρίας ($P2_12_12_1$), έχει δείξει σημαντικές οπτικές ιδιότητες, οι οποίες είναι υπό διερεύνηση. Τέλος η ένωση **7** είναι κι αυτή μια $3D$ ένωση στο χώρο με κυματοειδείς αλυσίδες να ενώνονται με δεσμούς από τα κατιόντα νατρίου που υπάρχουν με οξυγόνα των θειωδών ανιόντων αναπτύσσοντας την δομή της ένωσης και στις τρεις διαστάσεις. Οι παραπάνω ενώσεις μελετήθηκαν επιπροσθέτως με θερμική ανάλυση καθώς και με μαγνητικές μετρήσεις (εκτός από την **7**, της οποίας είναι υπό διερεύνηση).

❖ Αξίζει να αναφερθεί ότι για τις ενώσεις **4**, **5**, **6** και **7** καταφέραμε να κάνουμε σχεδιασμό, μόνο με την χρήση της ποσότητας του SO_3^{2-} ανιόντος, το οποίο κάνει δεσμούς και με τα άτομα οξυγόνου του καθώς και με το άτομο του θείου του, δρώντας σαν πολυδοντικός υποκαταστάτης. Ένας σημαντικός παράγοντας απομόνωσης των ενώσεων **4** και **7** ήταν η μερική αναγωγή του κοβαλτίου(III) σε κοβάλτιο(II) με ρύθμιση της συγκέντρωσής του πρώτου καθώς και των συνθηκών της πειραματικής διεργασίας καθώς και η τάση του SO_3^{2-} να δεσμεύεται με το άτομο θείου του. Αντιθέτως, για την απομόνωση των ενώσεων **5** και **6** χρησιμοποιήσαμε πιο υψηλές θερμοκρασίες και μειώσαμε την συγκέντρωση του κοβαλτίου(III), έτσι ώστε να επιτύχουμε την πλήρη αναγωγή του κοβαλτίου(III) σε κοβάλτιο(II). Με ρύθμιση της συγκέντρωσης του SO_3^{2-} καταλήγουμε στις δύο διαφορετικές ενώσεις **5** και **6**. Πρέπει

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

να αναφέρουμε κι εδώ ότι σπουδαίο ρόλο παίζουν και τα αντισταθμιστικά κατιόντα που χρησιμοποιούνται κάθε φορά. Αποδεικνύεται λοιπόν ότι και προς αυτή την κατεύθυνση υπάρχει προοπτική για την μελέτη τέτοιου είδους συστημάτων, καθώς θα μπορούσε να μελετηθεί η αλληλεπίδραση του SO_3^{2-} τόσο με άλλα μέταλλα, όσο και με συνδυασμό μετάλλων υπό υδροθερμικές συνθήκες για σχεδιασμό νέων ενώσεων είτε ανοικτού πλαισίου, είτε άλλων διαφορετικών δομικών χαρακτηριστικών με σημαντικές φυσικοχημικές ιδιότητες.

◆ Η ενασχόληση μας με την αλληλεπίδραση του Zn^{2+} με το θειώδες ανιόν υπό ήπιες συνθήκες μας οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-SO}_3)_3\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) με ενδιαφέρουσα δομικά χαρακτηριστικά. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιήσαμε δείχνουν πως η μελέτη αυτού του συστήματος έχει σημαντικές προοπτικές τόσο στην διεξαγωγή πειραμάτων σε ήπιες συνθήκες, όσο και σε υδροθερμικές υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων.

◆ Μια μικτών μετάλλων βαναδίου/μολυβδαινίου- SO_3^{2-} πολυξομεταλλική τύπου Dawson ένωση ανιχνεύτηκε στο διάλυμα με την βοήθεια της φασματοσκοπίας μαζών και στην συνέχεια απομονώθηκε σε κρυσταλλική μορφή. Η ένωση **9** μελετήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, φασματοσκοπία EPR, στοιχειακή ανάλυση, υπολογισμούς BVS καθώς και με ογκομέτρηση οξειδοαναγωγής. Ο συνδυασμός του μολυβδαινίου και του βαναδίου με το πυραμιδικής γεωμετρίας θειώδες ανιόν είχε ως αποτέλεσμα την απομόνωση της M_{18} ένωσης με μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά. Έτσι, η επίδραση του θειώδους ανιόντος σε συστήματα μετάλλων Mo/V θα μπορούσε να μας οδηγήσει σε νέες ενώσεις με ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά και εν

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

δυνάμει σημαντικές ιδιότητες. Επιπλέον το θειώδες ανιόν παρουσιάζει σε αυτή την ένωση έναν καινοφανή τρόπο ένταξης (μ_9^-), ο οποίος δεν έχει παρατηρηθεί ξανά, δημιουργώντας έτσι νέες προοπτικές στην χημεία των πολυοξομεταλλικών ενώσεων.

- ◆ Για μια ακόμη φορά γίνεται φανερό ότι το θειώδες ανιόν είναι ένας καταπληκτικός υποκαταστάτης στην αλληλεπίδραση του με μεταλλικά ιόντα δίνοντας έναν πλούτο ενώσεων με καινούργια δομικά μοτίβα και χαρακτηριστικά. Στην παρούσα διατριβή εμφανίζει μια σειρά από διαφορετικούς τρόπους συναρμογής που έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενώσεων με διαφορετικές γεωμετρίες.

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή ασχολούμαστε με την αλληλεπίδραση των μεταλλικών ιόντων με το θειώδες ανιόν σε μια προσπάθεια να απομονώσουμε ενώσεις, οι οποίες θα έχουν ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά και φυσικοχημικές ιδιότητες.

Έτσι, αλληλεπιδρώντας $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ παρουσία $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και ρυθμίζοντας το pH του διαλύματος στην τιμή 5.5 καταλήγουμε στην μικτού σθένους οκταμερή ένωση κοβαλτίου(II/III): $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Na}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**). Από το διήθημα του διαλύματος απομόνωσης της ένωσης **1**, λαμβάνουμε την ένωση $(\text{NH}_4)_7[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{NH}_3)(\text{SO}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **2** μετά από μία ημέρα. Εάν αντικαταστήσουμε το $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και προσθέτοντας LiCl οδηγούμαστε στο σχηματισμό της ανάλογης με την **1**, ένωσης **3**, η οποία ενσωματώνει το κατιόν Li^+ , $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Li}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Οι ενώσεις χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπία υπερύθρου και θερμική ανάλυση. Ακόμη για τις ενώσεις **1** και **3**, πραγματοποιήθηκαν μαγνητικές μετρήσεις, καθώς και έγινε μελέτη τους με φασματοσκοπία μαζών σε μια προσπάθεια να ερευνήσουμε την σταθερότητα στο διάλυμα και να κάνουμε ένα πρώτο βήμα στην μελέτη του μηχανισμού που ακολουθείται για το σχηματισμό τους. Οι ενώσεις έχουν μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά και είναι οι πρώτες οκταμερείς ενώσεις κοβαλτίου με το θειώδες ανιόν. Ακόμη η ένωση **2** είναι το πρώτο παράδειγμα ένωσης μικτών μετάλλων με το θειώδες ανιόν του τύπου $[\text{Co}^{\text{III}}-\text{Mo}_2^{\text{V}}-\text{SO}_3]$.

Στην συνέχεια, η ενασχόληση μας με την αλληλεπίδραση του Co(III) με το θειώδες ανιόν με διεξαγωγή των πειραμάτων σε υδροθερμικές συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων οδηγήθηκαν σε μια σειρά από νέες ενώσεις. Έτσι, θερμαίνοντας στους 110°C για 4 ημέρες, σε κλειστό δοχείο (hydrothermal tube), ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH=7) καταλήγουμε στην απομόνωση της τριμερούς μικτού σθένους κοβαλτίου(II/III) ένωσης $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{SO}_3)_6(\text{NH}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Αντικαθιστώντας το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με Na_2SO_3 , μειώνοντας στο μισό την ποσότητα του Co(III) , αυξάνοντας την θερμοκρασία των πειραμάτων κατά 20°C και χρησιμοποιώντας την ανάλογη κάθε φορά ποσότητα Na_2SO_3 απομονώνουμε τις ενώσεις $\{\text{Na}[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{SO}_3)_2(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**5**) (pH=5.5, διάρκεια θέρμανσης 3 ημέρες), $\{\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{SO}_3)_4]\}_n$ (**6**) (pH=5.3,

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

διάρκεια θέρμανσης 1 ημέρα). Τέλος, εάν χρησιμοποιήσουμε την διπλάσια ποσότητα Co(III) και διεξαγάγουμε την αντίδραση σε χαμηλότερη θερμοκρασία (130 °C) για τρεις ημέρες καταλήγουμε στην ένωση $\{Na_{1.5}(NH_4)_{1.5}[Co^{II}Co^{III}(SO_3)_4(NH_3)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ (**7**). Όλες οι ενώσεις έχουν χαρακτηριστεί με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, φασματοσκοπία υπερύθρου, θερμική μελέτη και μαγνητικές μετρήσεις. Πρόκειται για ενώσεις με εξαιρετικά δομικά χαρακτηριστικά. Οι ενώσεις **5**, **6** και **7** είναι ενώσεις θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν και ως ανόργανα πολυμερή, μιας κι έχουν 2D, καθώς και 3D διαμορφώσεις στο χώρο παρά την απουσία οργανικών υποκαταστατών. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι οπτικές ιδιότητες της ένωσης **6**, όπως και το ότι σε αυτή έχουμε την συνύπαρξη δυο διαφορετικής γεωμετρίας κοβάλτια(II), ένα οκταεδρικής και ένα τετραεδρικής γεωμετρίας.

Στην μελέτη της αλληλεπίδρασης του Zn^{2+} με το θειώδες ανιόν υπό ήπιες συνθήκες μας οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης $(Bu_4N)_3[Zn_4(\mu_3-OH)(\mu_3-SO_3)_3Cl_4] \cdot H_2O$ (**8**). Η ένωση αυτή μελετήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, στοιχειακή ανάλυση και φασματοσκοπία υπερύθρου.

Τέλος, στην παρούσα ερευνητική εργασία συνθέσαμε τη νέα τύπου Dawson ένωση $(NH_4)_7[Mo_{11}^{VI}V_5^{IV}V_2^{IV}O_{52}(\mu_9-SO_3)] \cdot 12H_2O$ (**9**). Η ένωση **9** μελετήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, φασματοσκοπία EPR, στοιχειακή ανάλυση, υπολογισμούς BVS καθώς και με ογκομέτρηση οξειδοαναγωγής. Ο συνδυασμός του μολυβδαινίου και του βαναδίου με το πυραμιδικής γεωμετρίας θειώδες ανιόν είχε ως αποτέλεσμα την απομόνωση της M_{18} ένωσης με μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά.

ABSTRACT

ABSTRACT

Herein, we report a series of new metal-sulfite compounds, which exhibit a wide variety of compositions and structural versatility, as well as important physicochemical properties.

Partial oxidation of an aqueous solution of $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the presence of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} \approx 5.3\text{-}5.5$), leads to isolation of the novel octanuclear cluster $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Na}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**). In the filtrate of the reaction solution of **1** compound $(\text{NH}_4)_7[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{NH}_3)(\text{SO}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **2** is formed, after one day. When $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is substituted for $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and LiCl , compound $(\text{NH}_4)_{11}\{\text{Li}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_{16}(\text{NH}_3)_8]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**3**) is isolated. The X-ray crystal structures of compounds **1**, **2**, and **3** were determined. The IR, UV-Vis spectra, elemental analysis and thermogravimetric analyses of compounds **1-3**, as well as magnetic measurements and mass spectroscopy of compounds **1, 2** are also reported.

Reaction of $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH}=7$) under hydrothermal conditions, leads to the isolation of the trinuclear mixed-valence compound $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_6(\text{NH}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**). When $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is substituted for Na_2SO_3 , compounds $\{\text{Na}[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{SO}_3)_2(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**5**) ($\text{pH}=5.5$, $150^\circ\text{C}/3$ days), $\{\text{Na}_4[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{SO}_3)_4]\}_n$ (**6**) ($\text{pH}=5.3$, $150^\circ\text{C}/1$ day), $\{\text{Na}_{1.5}(\text{NH}_4)_{1.5}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**) are isolated. The X-ray crystal structures of compounds **4-7** were determined. Also, the IR, UV-Vis spectra, elemental analysis, thermogravimetric analysis, as well as magnetic measurements of compounds **4-7** are also reported.

Furthermore, reaction of Zn_2Cl with Na_2SO_3 ($\text{pH}=5.1$) in the presence of Bu_4NBr , leads to the isolation of compound $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-SO}_3)_3\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**). X-ray crystal structure of this compound was determined.

Finally, we report a new structure type that is related in terms of cage geometry to the Dawson archetype, but where seven of the metal centres have been changed for hetero-metals, in this case $\text{V}^{\text{VI/IV}}$ to give $(\text{NH}_4)_7[\text{Mo}_{11}^{\text{VI}}\text{V}_5^{\text{V}}\text{V}_2^{\text{IV}}\text{O}_{52}(\mu_9\text{-SO}_3)] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**9**), which we have identified using ESI mass spectrometry. Furthermore, this new structural archetype differs from normal Dawson-like structures since it only includes one templating heteroanion. The

ABSTRACT

mixed valent nature of this compound is explored by structural methods and EPR spectroscopy, along with electrospray mass spectrometry, which was used to discover the new cluster type. This technique also demonstrates that the cluster is stable in solution.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. C. Brandt, R. V. Eldik, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 119.
2. C. E. Housmekerides, D. L. Ramage, C. M. Kretz, J. T. Shontz, R. S. Pilato, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Inorg. Chem.* , **1992**, *31*, 4453.
3. Miller, C. A., Lake, C. H.; Churchill, M. R.; Atwood, J. D. *Organometallics* **1995**, *14*, 5442.
4. Miller, C. A.; Lake, C. H.; Churchill, R. ; Atwood. J. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 354.
5. Maragh, P. T.; Dasgupta, T. P.; Williams, D. J. *J. Chem.Soc., Dalton Trans.* **1995**, *1*, xxv.
6. Randall, S. L.; Miller, C. A.; Janik, T. S.; Churchill, M. R.; Atwood, J. D. *Organometallics* **1994**, *13*, 141.
7. Eduok, E. E.; Kashyap, R. P.; Nagl, A.; Bourne, S. A.; Watson, W. H. *Journal of Chemical Crystallography* **1994**, *24*, 9.
8. Arunasalam, V-Cumaran, Baxter, I.; Hursthouse, M. B.; Abdul Malik, K.M.; Mingos, D. M. P.; Plakatouras, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2695.
9. Bernal, I.; Cetrullo, J.; Jackson, W. G. *Structural Chemistry* **1993**, *4*, 4.
10. Kim, C. G.; Coucouvanis, D. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1881.
11. Housmekerides, C. E.; Ramage, D. L.; Kretz, C. M.; Shontz, J. T.; Pilato, R. S.; Geoffroy, G. L.; Rheingold, A. L.; Haggerty, B. S. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4453.
12. Burrows, A. D.; Mingos, D. M. P.; Powell, H. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, *1*.
13. Housmekerides, C. E.; Pilato, R. S.; Geoffroy, G. L.; Rheingold, A. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 563.

14. Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Kubat-Martin, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7823.
15. Reynolds, M. S.; Holm, R. H. *Inorganica Chimica Acta* **1989**, *155*, 113.
16. Kastner, M. E.; Smith, D. A.; Kuzmission, A. G.; Cooper, J. N.; Tyree, T.; Yearick, M. *Inorganica Chimica Acta* **1989**, *158*, 185.
17. Ferrar, D. H.; Gukathasan, R. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, *1*, xvii.
18. Allen, L. R.; Jeter, D. Y.; Cordes, A. W.; Durham, B. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3880.
19. Cecconi, F.; Ghilardi, C. A.; Midollini, S.; Moneti, S.; Orlandini, A. *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *323*, C5-C9.
20. Fukuhara, C.; Asato, E.; Shimoji, T.; Katsura, K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, *1*, xvii.
21. Schneider, K. J.; Eldik, R. Van *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *122*, 1.
22. Petrikowski, G.; Breitingner, D. K. *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 522.
23. Bottomley, F.; Brooks, W. V. F.; Paéz, D. E.; White, P. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2465.
24. Fronczek, F. R.; Marsh, R. E.; Schaefer, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3382.
25. Raston, C. L.; White, A. H.; Yandell, J. K. *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1123.
26. Fallon, G. D.; Raston, C. L.; White, A. H.; Yandell, J. K. *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 665.
27. Raston, C. L.; White, A. H.; Yandell, J. H. *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 419.
28. Hughes, G. R.; Minshall, P. C.; Mingos, D. M. P. *Transition Met. Chem.* **1979**, *4*, 147.
29. Raston, C. L.; White, A. H.; Yandell, J. K. *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 291.
30. Raston, C. L.; White, A. H.; Yandell, J. K. *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 993.
31. Ghilardi, C. A.; Midollini, S.; Sacconi, L. *Inorganic Chemistry* **1977**, Vol. 16, No 9.
32. Maslen, E. N.; Raston, C. L.; White, A. H.; Yandell, J. K. *Aust. J. Chem.* **1975**, 327.
33. Maslen, E. N.; Raston, C. L.; White, A. H. *Aust. J. Chem.* **1975**, 323.
34. Dunand, A.; Gerdil, R. *Acta, Cryst.* **1975**, *B31*, 370.

35. Dan-Tam Nguyen, Emily Chew, Qichun Zhang, Alice Choi, and Xianhui Bu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10722.
36. Dan-Tam Nguyen and Xianhui Bu*, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10410.
37. K. Prabhakara Rao and C. N. R. Rao*, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 2511.
38. Cristina Austria, Jian Zhang, , Henry Valle, Qichun Zhang, Emily Chew, Dan-Tam Nguyen, J. Y. Gu, Pingyun Feng, and Xianhui Bu, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 6283.
39. Pei-Xin Li, Hai-Long Jiang, Mei-Ling Feng, and Jiang-Gao Mao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8302.
40. Brendan F. Abrahams, Marissa G. Haywood, and Richard Robson, *Crystal Growth & Design*, **2008**, *8*, 1288
41. Arumuganathan, T.; Das, S. K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 496.
42. Li, P.-X.; Hu, C.-L.; Lin, Q.-P.; Zhao, Z.; Mao, J.-G. *Inorg. Chem.* **XXXX**, *XXX*, 000.
43. Fay, N.; Bond, A. M.; Baffert, C.; Boas, J. F.; Pilbrow, J. R.; Long, D.-L.; Cronin, L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3502.
44. Austria, C.; Zhang, J.; Valle, H.; Zhang, Q.; Chew, E.; Nguyen, D.-T.; Gu, J. Y.; Feng, P.; Bu, X. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6283.
45. Li, P.-X.; Jiang, H.-L.; Feng, M.-L.; Mao, J.-G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8302.
46. Yang, E.; Song, X.-C.; Shen, S.-Z.; Lin, Y.-D. *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m2101.
47. Enriqueta Diaz de Vivar, M.; Baggio, S.; Garland, M. T.; Baggio, R. *Acta Cryst.* **2007**, *C63*, m158.
48. Nguyen, D.-T.; Chew, E.; Zhang, Q.; Choi, A.; Bu, X.; *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10722.
49. Dolbecq, A.; Lisnard, L.; Mialane, P.; Marrot, J.; Benard, M.; Rohmer, M.-M.; Sécheresse, F. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5998.
50. Rao, C. N. R.; Behera, J. N.; Dan, M. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 375.

- 51 Enriqueta Diaz de Vivar, M.; Baggio, S.; Garland, M. T.; Baggio, R. *Acta Cryst.* **2006**, C62, m195.
- 52 Enriqueta Diaz de Vivar, M.; Baggio, S.; Munoz, J. C.; Baggio, R. *Acta Cryst.* **2005**, C61, m30.
- 53 Ruiz, J.; Martinez, M. T.; Florenciano, F.; Rodriguez, V.; Lopez, G.; Perez, J.; Chaloner, P. A.; Hitchcock, P. B. *Dalton Trans* **2004**, 929.
- 54 Long, D.-L.; Abbas, H.; Kögerler, P.; Cronin, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3415.
- 55 Long, D.-L.; Kögerler, P.; Cronin, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1817.
- 56 Chivers, T.; Clark, T. J.; Parvez, M.; Schatte, G. *Dalton Trans.* **2003**, 2107.
- 57 Randaccio, L.; Geremia, S.; Stener, M.; Toffoli, D.; Zangrando, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 93.
- 58 MacLean, E. J.; Robinson, R. I.; Teat, S. J.; Wilson, C.; Woodward, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3518.
- 59 Clegg, W.; Eastham, G. R.; Elsegood, M. R. J.; Heaton, B. T.; Iggo, J. A.; Tooze, R. P.; Whyman, R.; Zacchini, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3300.
- 60 Shiomi, K.; Breedlove, B. K.; Kitayama, H.; Nishioka, Takanori.; Kinoshita, I.; Koga, N.; Isobe, K. *Chem. Commun.* **2002**, 1756.
- 61 Krieglstein, R.; Breitingner, D. K.; Liehr, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3067.
- 62 Schmidt, S.; Heinemann, F. W.; Grohmann, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1657.
- 63 Brasj, J. K.; Chivers, T.; Parvez, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, No. 5.
- 64 Randaccio, L.; Geremia, S.; Nardin, G.; Šlouf, M.; Srnova, I. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4087.
- 65 Gibney, S. C.; Ferraudi, G.; Shang, M. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2898.
- 66 Harvey, M.; Baggio, S.; Baggio, R.; Pardo, H. *Acta Cryst.* **1999**, C55, 1278.
- 67 Hong, K.-P.; Park, H. S.; Kwon, Y.-U. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1999**, Vol. 20, No. 2.

68. a) I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr., Sect B*, **1976**, *32*, 1950; b) Brown, I. D. In *Structure and Bonding in Crystals* (eds. O'Keefe, M.; Navrotsky, A.) Academic Press, New York, **1981**, vol. II, p. 1-30. c) Brese, N. E.; O'Keefe, M. *Acta Cryst.* **1991**, *B47*, 192-197; d) D. M. P. Mingos, volume editor, *Struct. Bonding*, **1999**, *93*, 1-340.
69. I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1985**, *41*, 244.
70. Rao, K. R.; Rao, C. N. R. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2511.
71. Nguyen, D. T.; Bu, X. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10410.
72. Nguyen, D. T.; Chew, E.; Zhang, Q.; Choi, A.; Bu, X. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10722.
73. Austria, C.; Zhang, J.; Valle, H.; Zhang, Q.; Chew, E.; Nguyen, D. T.; Gu, J. Y.; Feng, P.; Bu, X. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6283.
74. Li, P. X.; Jiang, H. L.; Feng, M. L.; Mao, J. G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8302.
75. Rao, K. P.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 3571.
76. Abrahams, B. F.; Haywood, M. G.; Robson, R. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1288.
77. Manos, M. J.; Derek Woollins, J.; Slawin, A. M. Z.; Kabanos, T. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 15.
78. Manos, M. J.; Miras, H. N.; Tangoulis, V.; Derek Woollins, J.; Slawin, A. M. Z.; Kabanos, T. A., *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4.
79. Chilas, G. I.; Miras, H. N.; Manos, M. J.; Derek Woollins, J.; Slawin, A. M. Z.; Stylianou, M.; Keramidis, A. D.; Kabanos, T. A. *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1529.
80. Miras, H. N.; Raptis, R.; Baran, P.; Lalioti, N.; Harrison, A.; Kabanos, T. A., *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 957.
81. Miras, H. N.; Raptis, R.; Lalioti, N.; Sigalas, M. P.; Baran, P.; Kabanos, T. A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2295.
82. Miras, H. N.; Woolins, J. D.; Slawin, A. M.; Raptis, R.; Baran, Kabanos, T. A. *Dalton Trans.* **2003**, 3668.

83. Kapakoglou, N. I.; Betsios, P. I.; Kazianis, S. E.; Kosmidis, C. E.; Drouza, C.; Manos, M. J.; Sigalas, M. P.; Keramidas, A. D.; Kabanos, T. A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6002.
84. Gibney, S. C.; Ferraudi, G.; Shang, M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2898.
85. Schmidt, S.; Heinemann, F. W.; Grohmann, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1657.
86. Elder, R. C.; Heeg, M. J.; Payne, M. D.; Trkula, M.; Deutsch, E. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 431.
87. Broderick, W. E.; Kanamori, K.; Willett, R. D.; Legg, J. I. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3875.
88. Raston, C. L.; White, A. H.; Yandell, J. K. *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 291.
89. Raston, C. L.; White, A. H.; Yandell, J. K. *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 999.
90. Raston, C. L.; White, A. H.; Yandell, J. K. *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 419.
91. Fairlie, D. P.; Jackson, G. W.; Skelton, B. W.; Wen, H.;
92. White, A. H.; Wickramasinghe, W. A.; Woon, T. C.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1020.
93. Langley, S.; Helliwell, M.; Sessoli, R.; Teat, S. J.; Winpenny, R. E. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 497.
94. Zou, W. Q.; Wang, M.-S.; Li, Y.; Wu, A. Q.; Zheng, F.-K.; Chen, Q. Y.; Guo, G.-C.; Huang, J.-S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6852.
95. Langley, S. J.; Helliwell, M.; Sessoli, R.; Rosa, P.; Wernsdorfer, W.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Commun.* **2005**, 5029.
96. Beattie, J. K.; Hambley, T. W.; Klepetko, J. A.; Masters, A. F.; Turner, P. *Chem. Commun.* **1998**, 45.
97. Akine, S.; Dong, W.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4677.
98. Dimitrou, K.; Sun, J.-S.; Folting, K.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4160.
99. Dimitrou, K.; Folting, K.; Streib, W. E.; Christou, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1385.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

100. D. L. Long, P. Kogerler and L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1817;
101. D. L. Long, H. Abbas, P. Kogerler and L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3415.
102. P. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Edn. Wiley, New York, **1986**;
103. D. L. Long, P. Kogerler, A. D. C. Parenty, J. Fielden and L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4798;
104. H. N. Miras, D.-L. Long, P. Kogerler and L. Cronin, *Dalton Trans.*, **2008**, 214.
105. Hitchman, M. A. *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, *26*, 237.
106. Hitchman, M. A. *Inorg. Chem.*, **1985**, *16*, 1977.
107. Boca, R. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 757-815.
108. S. P. Harmalker, M. A. Leparulo and M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 4286.
109. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY*, 6th edition, John Wiley & Sons, INC, **1988**, p. 820.