

ΜΑΝΘΑ ΤΣΙΟΥΡΗ

Χημικός

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΒΑΣΕΩΝ ΤΟΥ
SCHIFF ΜΕ ΠΙΘΑΝΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΩΣ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ ΑΝΤΙΘΕΣΗΣ ΣΤΗ
ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑ (MRI)**

Διδακτορική διατριβή

Δήμητρα Κόβαλα - Δεβετζή

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Ιωάννινα 2005

*αφιερώνεται στη μνήμη του πατέρα μου
και στην οικογενειά μου*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της διατριβής αυτής αποτελεί μια φυσική συνέχεια του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης που προηγήθηκε. Κίνητρο για μένα αποτέλεσε η επιθυμία μου για περαιτέρω μελέτη και διερεύνηση του παρόντος θέματος πιστεύοντας ότι με αυτόν τον τρόπο θα διαφωτιστούν περισσότερα σημεία του πεδίου της συγκεκριμένης έρευνας.

Σημαντικό ρόλο στην απόφαση αυτή έπαιξε φυσικά η σωστή καθοδήγηση, οι πολύτιμες συμβουλές και η γενικότερη υποστήριξη του επιβλέποντος μου Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ι.Πλακατούρα τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω και να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για το ενδιαφέρον του σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής αυτής της εργασίας.

Ιδιαίτερα σημαντικό γεγονός για την επίτευξη και ολοκλήρωση της διατριβής αυτής αποτέλεσε η χρηματοδότηση της από το πρόγραμμα “ΕΠΕΑΕΚ” ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ το οποίο ευχαριστούμε για την οικονομική υποστήριξη.

Χρήσιμες και πολύτιμες για μένα αποτέλεσαν οι συμβουλές των μελών της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής καθηγητών κ. Ν. Χατζηλιάδη και κ. Σ. Περλεπέ τους οποίους ευχαριστώ για το ενδιαφέρον τους.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Κο Benson Kariuki για την λήψη των κρυσταλλογραφικών δεδομένων και τον κ. Φάνη Σακελλαρίδη για την λήψη των φασμάτων μάζης.

Το πειραματικό μέρος της διατριβής αυτής πραγματοποιήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο Γενικής και Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Θέλω να ευχαριστήσω όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές που πέρασαν από το εργαστήριο αυτό για την ηθική υποστήριξη τους τις εποικοδομητικές συζητήσεις μας και την όμορφη παρέα τους.

Τέλος θα ήθελα να αναφερθώ στην οικογένεια μου. Στον Πατέρα μου που δεν πρόλαβε να πάρει τις χαρές που εγώ θα ήθελα, για την αγάπη του και

την πίστη που είχε πάντα σε μένα. Στην Μητέρα μου, τα αδέρφια μου, και τον άντρα μου για την αγάπη τους, για την συνεχή ηθική τους υποστήριξη και την βοήθειά τους στην επίτευξη της εργασίας αυτής.

Η διατριβή χωρίζεται σε έξι μέρη. Στο πρώτο, Εισαγωγικό μέρος, αναφέρουμε τις θεωρητικές πληροφορίες που θα βοηθήσουν τον αναγνώστη στη καλύτερη κατανόηση του θέματος. Στο δεύτερο μέρος αναφέρουμε τους στόχους της διατριβής ενώ στο τρίτο μέρος, Πειραματικό, δίνονται πληροφορίες για την σύνθεση των συμπλόκων, τα όργανα, και τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Στο τέταρτο και μεγαλύτερο μέρος των Αποτελεσμάτων - Συζήτησης παραθέτουμε και συζητάμε αναλυτικά όλα τα αποτελέσματα, όπως τα αποτελέσματα από τις φασματοσκοπικές και αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση των ενώσεων, συγκρίνουμε τα αποτελέσματα μας με βιβλιογραφικά δεδομένα και τέλος παραθέτουμε και συζητάμε τα αποτελέσματα της αποδιέγερσης των συμπλόκων αυτών.

Στο πέμπτο μέρος αναφερόμαστε στα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων ενώ στο τελευταίο και έκτο μέρος δίνουμε την βιβλιογραφία στην οποία στηρίχθηκε η διατριβή αυτή.

Θα πρέπει να τονίσουμε ότι για κάθε μέρος της διατριβής η αρίθμηση πινάκων και σχημάτων αρχίζει από την αρχή ενώ η αρίθμηση των παραμπομπών είναι ενιαία από την αρχή έως το τέλος για την διευκόλυνση του αναγνώστη. Η διατριβή είναι βιβλιογραφικά ενημερωμένη μέχρι το Μάιο του 2005.

Τέλος θα θέλαμε να ζητήσουμε την κατανόηση και την συνεργασία του αναγνώστη για να μας υποδείξει τυχόν λάθη για να διορθωθούν ελπίζοντας βέβαια να “συναντήσει” όσο το δυνατόν λιγότερα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κατάλογος συμβόλων και συντομογραφιών.....	IV
Κατάλογος πινάκων.....	VII
Κατάλογος σχημάτων.....	XI
1. Εισαγωγικό μέρος.....	1
1.A. Βιοανόργανη χημεία: Η Ανόργανη χημεία με βιολογικές εφαρμογές ή η Βιοχημεία που λαμβάνει υπόψη της τα μεταλλοϊόντα.....	2
1.B. Λανθανιδια ³ : Νέα μέταλλα με σπουδαίες εφαρμογές.....	3
1.Γ.Γενικά για τις βάσεις του Schiff.....	6
1.Γ.1.Άκυκλες βάσεις του Schiff.....	9
1.Γ.1.1.Οι βάσεις του Schiff ως μονο- δι- και τριδοντικοί υποκαταστάτες.....	10
1.Γ.1.2.Οι βάσεις του Schiff ως τετραδοντικοί υποκαταστάτες.....	13
1.Γ.1.3.Οι βάσεις του Schiff ως πολυδοντικοί υποκαταστάτες.....	28
1.Γ.2.Μακροκυκλικές βάσεις του Schiff	39
1.Γ.2.1.Γενικά.....	39
1.Γ.2.2.Ο μηχανισμός της τρανσαμίνωσης	39
1.Γ.2.3.Η ιδιότητα 'Best-fit' κατιόντος κυλότητας.....	43
1.Γ.2.4.Η δυνατότητα των τριθενών λανθανιδίων να δρουν ως template κατιόντα	43
1.Γ.2.5.[2+2] σύμπλοκα με μονάδες πυριδίνης και αλειφατικές παράπλευρες μονάδες.....	44
1.Γ.2.6.[2+2] σύμπλοκα με μονάδες πυριδίνης και αρωματικές παράπλευρες μονάδες.....	46

1.Γ.2.7.[1+1] μακροκυκλικά σύμπλοκα	48
1.Γ.2.8.Διπυρηνικά και τριπυρηνικά σύμπλοκα	48
1.Γ.2.9.Θερμική σταθερότητα μακροκυκλικών συμπλόκων λανθανιδίων κ' κινητική αδράνεια έναντι της απελευθέρωσης του κατιόντος	50
1.Γ.2.10.Δομικά χαρακτηριστικά του υποκαταστάτη που επηρεάζουν την δέσμευση του μεταλλοϊόντος	50
1.Δ.Αντιδραστήρια αντίθεσης στην μαγνητική τομογραφία.....	55
1.Δ.1.Γενικά	55
1.Δ.2.Η Θεωρητική προσέγγιση του MRI	57
1.Δ.3.Σύμπλοκες ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιδραστήρια αντίθεσης.....	60
 2. Στόχοι - αντικείμενα της διατριβής	66
 3. Πειραματικό μέρος	70
3.1. Χημικά αντιδραστήρια και αρχικά υλικά	71
3.2. Φυσικές φασματοσκοπικές και κρυσταλλογραφικές τεχνικές	71
3.3. Η παρασκευή Των Υποκαταστατών και Των Συμπλόκων Τους	74
 4. Αποτελέσματα και συζήτηση	90
4.1. Ο υποκαταστάτης YA ₂ και τα συμπλοκά του	91
4.1.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YA ₂	92
4.1.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων της μορφής [LnYA ₂ (NO ₃) ₃ .MeOH] όπου Ln = La, Pr και της μορφής [LnYA ₂ (NO ₃) ₃].MeOH όπου Ln = Gd, Sm..	98
4.2. Τα σύμπλοκα της μορφής LnYA ₃ (NO ₃) ₃	114
4.3. Ο υποκαταστ άτης YB ₀ και τα συμπλοκά του.....	130
4.4. Ο υποκαταστάτης YB ₁ και τα συμπλοκά του.....	138
4.4.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YB ₁	139

4.4.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων του υποκαταστάτη YB_1	144
4.5. Ο υποκαταστάτης YB_2 και τα συμπλοκά του.....	152
4.5.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YB_2	153
4.5.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων $Cu_2YB_2Cl_4$ (18), $Mn_2YB_2Cl_4$ (19), $[LaYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ (20), $[PrYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ (21), $[SmYB_2(NO_3)_3]H_2O$ (22) και $[GdYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ (23).....	158
4.6. Ο υποκαταστάτης YT_2 και τα συμπλοκά του.....	167
4.6.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YT_2	168
4.6.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων $Cu_2YT_2Cl_4 \cdot H_2O$ (24), $Mn_2YT_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ (25), $LaYT_2(NO_3)_3 \cdot MeOH$ (26), $[PrYT_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (27), $[SmYT_2(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ (28), $[GdYT_2(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ (29).....	171
4.7. Ο υποκαταστάτης YA_5 και τα συμπλοκά του.....	180
4.7.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YA_5	182
4.7.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων του υποκαταστάτη YA_5	184
4.8. Ο υποκαταστάτης YB_5 και τα συμπλοκά του.....	197
4.8.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YB_5	198
4.8.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων του υποκαταστάτη YB_5	201
4.9. Ο υποκαταστάτης YT_5 και τα συμπλοκά του.....	209
4.9.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YT_5	211
4.9.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων του υποκαταστάτη YT_5	213
4.10. Ο υποκαταστάτης YZ_0 και τα συμπλοκά του.....	221
4.10.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YZ_0	222
4.10.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων της μορφής $[LnYZ_0'(NO_3)_2]$ όπου $Ln = La, Pr, Sm, Eu, Dy$	228
4.11. Μετρήσεις της αποδιέγερσης των συμπλόκων του $Gd(III)$	231
 5. Συμπεράσματα	 238
 6. Βιβλιογραφία	 242

Κατάλογος Κυριότερων Συμβόλων και Συντομογραφιών

a, b, c (Å)	διαστάσεις της στοιχειώδους κυψελίδας
acacenH₂	N,N'-(ακετυλακετονάτο)-αιθυλενοδιαμίνη
amb	2-αμινοβενζαλδεύδη
α, β, γ (deg)	γωνίες της στοιχειώδους κυψελίδας
bdpma	δισ(2-πυριδυλμεθυλ)αμίνη
BMA-DTPA	διμεθυλοαμίδιο του διαιθυλενοτριαμινοπενταοξικού οξέος
bpy	διπυριδύλιο
CCl₄	Τετραχλωράνθρακας
CH₂Cl₂	διχλωρομεθάνιο
CDCl₃	δευτεριωμένο χλωροφόρμιο
d	διπλή κορυφή (NMR)
d_{υπλ} (g·cm⁻³)	υπολογισμένη πυκνότητα
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιο
DMSO-d⁶	δευτεριωμένο διμεθυλοσουλφοξείδιο
DOTAH₄	1,4,7,10-τετρααζακυκλοδωδεκάνιο-N,N,N,N-τετραοξικό οξύ
DOTP⁵⁻	τετρααζακυκλοδωδεκάνιο-N,N',N'',N'''-τετρακis μεθυλενοφωσφορικό οξύ
DTPAH₅	διαιθυλενοτριαμινοπενταοξικό οξύ
DTMA	1,4,7,10-τετρακis-[(N-μεθυλκαρβαμυλ)μεθυλ]-1,4,7,10 τετραάζακυκλοδωδεκάνιο.
δ(ppm)	χημική μετατόπιση, (NMR)
δ	δόνηση παραμόρφωσης (IR)
EDTA	αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ
ESI-MS	φασματοσκοπία μάζης ιονισμού σταγόνας
Et₃N	τριαιθυλαμίνη
Et₂O	διαιθυλαιθέρας
EtOH	αιθανόλη
ε	συντελεστής γραμμομοριακής απορρόφησης
[H]	συγκέντρωση πρωτονίων στη μονάδα όγκου
H(v)	παράγοντας κίνησης
HP-DOTAH₃	10-(2-υδροξυπροπυλ)-1,4,7,10-τετρααζακυκλοδωδεκάνιο-N,N,N-τριοξικό οξύ

IR	υπέρυθρη (φασματοσκοπία)
iPrOH	ισοπροπανόλη
LIS	Lanthanide Induced Shift (επαγόμενη μετατόπιση λόγω του λανθανιδίου)
LMCT	μεταφορά φορτίου από το υποκαταστάτη στο μέταλλο
LSRs	Lanthanide Shift Reagents (λανθανιδικά αντιδραστήρια αντίθεσης)
m	μέτρια κορυφή (IR) ή πολλαπλή κορυφή (NMR)
m/z	λόγος μάζας σταγόνας προς φορτίο (φασματοσκοπία μάζας)
MeOH	Μεθανόλη
MeCN	ακετονιτρίλιο
MnDPDP	Mn(II)–N,N–διπυριδοχυλαιθυλενομίνη–N,N–διοξικό–S,S–δισ φωσφορικό
MRI	magnetic resonance imaging (απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού)
μ_{eff}	αποτελεσματική μαγνητική ροπή
μ (mm ⁻¹)	Συντελεστής απορρόφησης
Na₂CO₃	ανθρακικό νάτριο
NCS⁻	Θειοκυανιούχα
NMR	πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (φασματοσκοπία)
ν	δόνηση τάσης (IR)
ν_{as}	αντισυμμετρική, συμμετρική δόνηση τάσης (IR)
phen	φαινανθρολίνη
PPP⁵⁻	τριφωσφορικό
pr	1,3–διαμινοπροπάνιο
Py	πυριδίνη
q	αριθμός των μορίων νερού της εσωτερικής σφαίρας ένταξης
r₁	αποδιέγερση
Ri	ικανότητα αποδιέγερσης, ($R_1 = 1/T_1$ $R_2 = 1/T_2$)
RNA	ριβονουκλεϊνικό οξύ
s	αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονιακών spin
s	ισχυρή κορυφή (IR) ή απλή κορυφή (NMR)
salenH₂	N,N'–(σαλικυλαλδεΰδο)αιθυλενοδιαμίνη
sal	σαλικυλαλδεΰδη
SI	ένταση του σήματος, (Signal Intensity)
Σ.T.	Σημείο τήξης
(1/T_1)obs	παρατηρούμενος ρυθμός αποδιέγερσης
t	τριπλή κορυφή (NMR)

T₁	διαμήκης ή spin-πλέγματος χρόνος αποδιέγερσης
T₂	εγκάρσιος ή spin-spin χρόνος αποδιέγερσης
T_{1e}	διαμήκης χρόνος αποδιέγερσης του ηλεκτρονικού spin
T_D	σχετικός χρόνος διάχυσης της εξωτερικής σφαίρας αποδιέγερσης
T_e	χρόνος υστέρησης ηχούς
T_M	ημίσεως χρόνος παραμονής του δεσμευμένου νερού
T_R	περιστροφικός χρόνος αποδιέγερσης του συμπλόκου
T_R	χρόνος επανάληψης παλμού
TEOF	ορθομυρμηγκικός τριαιθυλαιθέρας
TG-DTA	θερμική-διαφορική θερμική σταθμική ανάλυση
TMS	τετραμεθυλοσιλάνιο
tmhdH	2,2,6,6-τετραμεθυλεπτανιο-3,5-διόνη
Trpip	1,3,3-τρεις(2-πυριδυλ)-3H-ιμιδαζο[1,5,α]πυριδιν4ιούμ
TTHA⁶	τριαιθυλενοτετρααμινοεξαοξικό
UV-Vis	υπεριώδες –ορατό (φασματοσκοπία)
V (Å³)	όγκος της στοιχειώδους κυψελίδας
w	ασθενής κορυφή (IR)
(tren)	τρεις-(2-αμινοαιθυλ)αμίνης

Κατάλογος Πινάκων

Σελ.

Πίνακας 1. Οι ηλεκτρονιακές δομές των λανθανιδίων και οι θεωρητικά προβλεπόμενες μαγνητικές τους ροπές	4
Πίνακας 2. Αποδιεγέρσεις συμπλόκων του Gd(III) και του Mn(II)	62
Πίνακας 3. Αποδιεγέρσεις συμπλόκων του Gd(III)	63
Πίνακας 4.1. Δεδομένα για τον υποκαταστάτη Y _{A2} και τα συμπλοκά του	92
Πίνακας 4.1.1. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας NMR και οι αποδόσεις τους	
Πίνακας 4.1.2. Τα δεδομένα της φασμ/πίας μάζης και η απόδοση των κορυφών	95
Πίνακας 4.1.3. Οι βασικότερες κορυφές της φασματοσκοπίας υπερύθρου και οι αποδόσεις τους	98
Πίνακας 4.1.4. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του Y _{A2} και των συμπλόκων του σε MeOH, [C=5.10 ⁻⁵ M - 10 ⁻³ M]	102
Πίνακας 4.1.5. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα των συμπλόκων [SmY _{A2} (NO ₃) ₃]MeOH και [PrY _{A2} (NO ₃) ₃ (MeOH)]	107
Πίνακας 4.1.6. Τα βασικότερα μήκη και γωνίες δεσμών για τα σύμπλοκα [SmY _{A2} (NO ₃) ₃]MeOH και [PrY _{A2} (NO ₃) ₃ (MeOH)]	109
Πίνακας 4.2.1. Δεδομένα για τον υποκ/άτη Y _{A3} και τα συμπλοκά του	116
Πίνακας 4.2.2. Οι βασικότερες κορυφές της φασματοσκοπίας υπερύθρου και οι αποδόσεις τους	117
Πίνακας 4.2.3. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του συμπλόκου [SmY _{A3} (NO ₃) ₃]	121
Πίνακας 4.2.4. Τα βασικότερα μήκη και γωνίες δεσμού του συμπλόκου [SmY _{A3} (NO ₃) ₃]	122
Πίνακας 4.2.5. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του συμπλόκου [EuY _{A3} (NO ₃) ₃]	125
Πίνακας 4.2.6. Τα βασικότερα μήκη και γωνίες δεσμών του συμπλόκου [EuY _{A3} (NO ₃) ₃]	125

Πίνακας 4.3.1. Δεδομένα για τα σύμπλοκα $[\text{LaYB}_0(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}]$ και $[\text{NdYB}_0(\text{NO}_3)_3]$	130
Πίνακας 4.3.2. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του συμπλόκου $[\text{LaYB}_0(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}]$	131
Πίνακας 4.3.3. Επιλεγμένα μήκη κ' γωνίες δεσμών του συμπλόκου $[\text{LaYB}_0(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}]$	132
Πίνακας 4.3.4. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του συμπλόκου $[\text{NdYB}_0(\text{NO}_3)_3]$	134
Πίνακας 4.3.5. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών του συμπλόκου $[\text{NdYB}_0(\text{NO}_3)_3]$	135
Πίνακας 4.4.1. Δεδομένα για τον υποκ/άτη YB_1 και τα συμπλοκά του	139
Πίνακας 4.4.2. Τα αποτελέσματα της φασ/πίας NMR κ'οι αποδόσεις τους	141
Πίνακας 4.4.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας MS	142
Πίνακας 4.4.4. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας υπερύθρου για τον υποκαταστάτη YB_1 και τα συμπλοκά του	144
Πίνακας 4.4.5. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του YB_1 και των συμπλόκων του σε MeOH, $[\text{C}=5.10^{-5}\text{M} - 10^{-3}\text{M}]$	148
Πίνακας 4.5.1. Δεδομένα για τον υποκ/τη YB_2 και τα συμπλοκά του	153
Πίνακας 4.5.2. Τα αποτελέσματα της φασ/ίας NMR κ'οι αποδόσεις τους	155
Πίνακας 4.5.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας MS	156
Πίνακας 4.5.4. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας υπερύθρου για τον υποκαταστάτη YB_2 και τα συμπλοκά του	159
Πίνακας 4.5.5. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του YB_2 και των συμπλόκων του σε MeOH, $[\text{C}=5.10^{-5}\text{M} - 10^{-3}\text{M}]$	164
Πίνακας 4.6.1. Συνθετικά δεδομένα για τον υποκαταστάτη YT_2 και τα συμπλοκά του	168
Πίνακας 4.6.2. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας MS	169
Πίνακας 4.6.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας IR για τον υποκαταστάτη YT_2 και τα συμπλοκά του	172
Πίνακας 4.6.4. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του YT_2 και των συμπλόκων του σε MeOH, $[\text{C}=5.10^{-5}\text{M} - 10^{-3}\text{M}]$	177

Πίνακας 4.7.1. Συνθετικά δεδομένα για τον υποκαταστάτη $Y A_5$ και τα συμπλοκά του	181
Πίνακας 4.7.2. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας MS	183
Πίνακας 4.7.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας IR για τον υποκαταστάτη και τα συμπλοκά του	185
Πίνακας 4.7.4. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του $Y A_5$ και των συμπλόκων του σε MeOH, $[C=5 \cdot 10^{-5} M - 10^{-3} M]$	190
Πίνακας 4.7.5. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $[YbY A_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$	192
Πίνακας 4.7.6. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών του συμπλόκου $[YbY A_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$	193
Πίνακας 4.8.1. Συνθετικά δεδομένα για τον υποκαταστάτη $Y B_5$ και τα συμπλοκά του	198
Πίνακας 4.8.2. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας ESI-MS	200
Πίνακας 4.8.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας IR για τον υποκαταστάτη $Y B_5$ και τα συμπλοκά του	201
Πίνακας 4.8.4. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του $Y B_5$ και των συμπλόκων του σε MeOH, $[C=5 \cdot 10^{-5} M - 10^{-3} M]$	206
Πίνακας 4.9.1. Συνθετικά δεδομένα για τον υποκαταστάτη $Y T_5$ και τα συμπλοκά του	210
Πίνακας 4.9.2. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας ESI-MS	212
Πίνακας 4.9.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας IR για τον $Y T_5$ και τα συμπλοκά του	214
Πίνακας 4.9.4. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του $Y T_5$ και των συμπλόκων του σε MeOH, $[C=5 \cdot 10^{-5} M - 10^{-3} M]$	218
Πίνακας 4.10.1. Συνθετικά δεδομένα του $Y Z_0$ και των συμπλόκων του	222
Πίνακας 4.10.2. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας NMR και οι αποδόσεις τους	224
Πίνακας 4.10.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας ESI MS	226
Πίνακας 4.10.4. Δεδομένα της φασματοσκοπίας IR για τον υποκαταστάτη $Y Z_0$ και τα συμπλοκά του	229

Πίνακας 4.10.5. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του YZ_0 και των συμπλόκων του σε MeOH, $[C=5 \cdot 10^{-5}M - 10^{-3}M]$	233
Πίνακας 4.11.1. Οι παράμετροι της καλύτερης προσομοίωσης των καμπυλών NMRD για το σύμπλοκο $[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (32)	236
Πίνακας 4.11.2. Καλύτερες τιμές προσομοίωσης των πειραμάτων ^{17}O -NMR για το $[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (32)	238

Κατάλογος Σχημάτων

	Σελ.
Σχήμα 1. Η ORTEP περιγραφή του συμπλόκου $[\text{Pr}(18)(\text{NO}_3)_3]$	15
Σχήμα 2. Οι πιθανές αντιδράσεις μεταξύ της 1,2-φαινυλενοδιαμίνης και της 2-πυριδύλκαρβοξαλδεύδης	16
Σχήμα 3. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Sm}20(\text{NO}_3)_3]$	17
Σχήμα 4. Η δομή του συμπλόκου $[\text{La}(\text{H}_2\text{salen})(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{MeOH})_2]_n$	20
Σχήμα 5. Η σύνθεση των συμπλόκων $[\text{Gd}(\text{hfa})_3\text{M}(35)]$	24
Σχήμα 6. Η πορεία σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Gd}(\text{hfa})_3\text{Ni}(36)]$	24
Σχήμα 7. Τα ταυτομερή της acacenH_2	26
Σχήμα 8. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}_257\text{Cl}_4]$	31
Σχήμα 9. Ο μηχανισμός της τρανσαμίνωσης στη σύνθεση μακροκυκλικών συμπλόκων	41
Σχήμα 10. Ο σχηματισμός συμπλόκων μακροκυκλικών υποκαταστατών λόγω της ιδιότητας "Best-fit" του κατιόντος και της κοιλότητας του υποκαταστάτη	43
Σχήμα 11. Το διαθυλενοτριαμινοπενταοξικό οξύ :DTPAH ₅	56
Σχήμα 12. Παράγοντες που επηρεάζουν την αποδιέγερση συμπλόκων του Gd(III)	58
Σχήμα 13. Οι υποκαταστάτες 1,4,7,10-τετρααζακυκλοδωδεκανιο-N,N,N,N-τετραοξικό οξύ, DOTAΗ ₄ , διμεθυλοαμίδιο του διαθυλενοτριαμινοπενταοξικού οξέος, BMA-DTPA, και 10-(2-υδροξυπροπυλ)-1,4,7,10-τετρααζακυκλοδωδεκάνιο-N,N,N-τριοξικό οξύ, HP-DOTAΗ ₃	61
Σχήμα 14. Το σύμπλοκο $[\text{Mn}(\text{DPDP})]^{3+}$	64
Σχήμα 15. Ο υποκαταστάτης LN_5H_3	64
Σχήμα 2.1. Η πορεία σύνθεσης των υποκαταστατών $\text{YA}_0\text{-YA}_5$	68
Σχήμα 2.2. Οι καρβονυλικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των υποκαταστατών της διατριβής	69
Σχήμα 4.1.1. Το φάσμα υπερόθρου του υποκαταστάτη YA_2	93

Σχήμα 4.1.2. Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του υποκαταστάτη YA_2	94
Σχήμα 4.1.3. Το φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του υποκαταστάτη YA_2	95
Σχήμα 4.1.4. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη YA_2	96
Σχήμα 4.1.5. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη YA_2	96
Σχήμα 4.1.6. Το φάσμα TG-DTA του υποκαταστάτη YA_2	97
Σχήμα 4.1.7. Το φάσμα IR του $[\text{LaYA}_2(\text{NO}_3)_3\cdot\text{MeOH}]$	99
Σχήμα 4.1.8. Το φάσμα IR του $[\text{PrYA}_2(\text{NO}_3)_3\cdot\text{MeOH}]$	100
Σχήμα 4.1.9. Το φάσμα IR του $[\text{SmYA}_2(\text{NO}_3)_3]\text{MeOH}$	100
Σχήμα 4.1.10. Το φάσμα IR του $[\text{GdYA}_2(\text{NO}_3)_3]\text{MeOH}$	101
Σχήμα 4.1.11. Τα φάσματα UV - Vis των συμπλόκων του YA_2 σε MeOH [C=5.10 ⁻⁵ M - 10 ⁻² M]	103
Σχήμα 4.1.12. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου [LaYA ₂ (NO ₃) ₃ MeOH]	104
Σχήμα 4.1.13. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου [PrYA ₂ (NO ₃) ₃ MeOH]	105
Σχήμα 4.1.14. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου [SmYA ₂ (NO ₃) ₃]MeOH	105
Σχήμα 4.1.14. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου [GdYA ₂ (NO ₃) ₃]MeOH	106
Σχήμα 4.1.15. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [SmC ₁₈ H ₂₀ N ₄ (NO ₃) ₃]CH ₃ OH	110
Σχήμα 4.1.16. Το πολύεδρο ένταξης του συμπλόκου [SmC ₁₈ H ₂₀ N ₄ (NO ₃) ₃]CH ₃ OH	110
Σχήμα 4.1.17. Η κρυ/ική δομή του συμπλόκου [PrYA ₂ (NO ₃) ₃ (MeOH)]	111
Σχήμα 4.1.18. Το διμερές του συμπλόκου [PrYA ₂ (NO ₃) ₃ (MeOH)]	111
Σχήμα 4.1.19. Το πολύεδρο ένταξης του συμπ/κου [PrYA ₂ (NO ₃) ₃ (MeOH)]	112
Σχήμα 4.2.1. Τα προϊόντα της συμπύκνωσης της 1,2-φαιτυλενοδιαμίνης και της 2-πυριδυλκαρβοξαλδεύδης	114
Σχήμα 4.2.2. Ο μηχανισμός της συμπύκνωσης της 1,2-φαιτυλενοδιαμίνης και της 2-πυριδύλκαρβοξαλδεύδης λόγω α) της θερμοκρασίας που γίνεται η	

αντίδραση και β) τη γραμμομοριακή αναλογία της καρβονυλικής ένωσης προς την αμίνη	115
Σχήμα 4.2.3. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη $Y A_3$	117
Σχήμα 4.2.4. Το IR φάσμα του $[PrY A_3(NO_3)_3]$	118
Σχήμα 4.2.5. Οι καμπύλες TG-DTA των συμπλόκων (α) $[LaY A_3(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ και (β) $[PrY A_3(NO_3)_3]$ στην περιοχή 30-700°C	119
Σχήμα 4.2.6. Το ORTEP διάγραμμα του συμπλόκου $SmY A_3(NO_3)_3$. Τα άτομα υδρογόνου παραλείπονται για λόγους απλότητας	124
Σχήμα 4.2.7. Το πολύεδρο ένταξης γύρω από το $Sm(III)$ στο σύμπλοκο $[SmY A_3(NO_3)_3]$. Τα άτομα N(5), N(6) και N(7) είναι τα κέντρα των νιτράτο υποκαταστατών	124
Σχήμα 4.2.8. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[EuY A_3(NO_3)_3]$	127
Σχήμα 4.2.9. Το πολύεδρο ένταξης του συμπλόκου $[EuY A_3(NO_3)_3]$	127
Σχήμα 4.2.10. Οι αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς μεταξύ μορίων του συμπλόκου $[EuY A_3(NO_3)_3]$	128
Σχήμα 4.2.11. Τα φύλλα που σχηματίζουν τα μόρια του συμπλόκου $[EuY A_3(NO_3)_3]$	128
Σχήμα 4.3.1. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[LaY B_0(NO_3)_3 \cdot H_2O]$	133
Σχήμα 4.3.2. Το πολύεδρο ένταξης για το σύμπλοκο $[LaY B_0(NO_3)_3 \cdot H_2O]$	133
Σχήμα 4.3.3. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[NdY B_0(NO_3)_3]$	136
Σχήμα 4.3.4. Τα πολύεδρα ένταξης του συμπλόκου $[NdY B_0(NO_3)_3]$	136
Σχήμα 4.4.1. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη $Y B_1$	140
Σχήμα 4.4.2. Το φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη $Y B_1$	141
Σχήμα 4.4.3. Το φάσμα ^{13}C -NMR του υποκαταστάτη $Y B_1$	142
Σχήμα 4.4.4. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη $Y B_1$	143
Σχήμα 4.4.5. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη $Y B_1$	143
Σχήμα 4.4.6. Το φάσμα IR του $Cu_3(Y B_1)_2Cl_6$	145
Σχήμα 4.4.7. Το φάσμα IR του $Mn_2Y B_1Cl_4$	146
Σχήμα 4.4.8. Το φάσμα IR του $[LaY B_1(NO_3)_2]NO_3$	146
Σχήμα 4.4.9. Το φάσμα IR του $[GdY B_1(NO_3)_2]NO_3$	147

Σχήμα 4.4.13. Τα φάσματα UV - Vis των συμπλόκων του YB ₁ σε MeOH [C=5.10 ⁻⁵ M - 10 ⁻³ M]	150
Σχήμα 4.5.1. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YB ₂	154
Σχήμα 4.5.2. Το φάσμα ¹ H-NMR του υποκαταστάτη YB ₂	155
Σχήμα 4.5.3. Το φάσμα ¹³ C-NMR του υποκαταστάτη YB ₂	156
Σχήμα 4.5.4. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη YB ₂	157
Σχήμα 4.5.5. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη YB ₂	157
Σχήμα 4.5.6. Το φάσμα IR του Cu ₂ YB ₂ Cl ₄	160
Σχήμα 4.5.7. Το φάσμα IR του Mn ₂ YB ₂ Cl ₄	160
Σχήμα 4.5.8. Το φάσμα IR του [LaYB ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .H ₂ O	161
Σχήμα 4.5.9. Το φάσμα IR του [PrYB ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .H ₂ O	161
Σχήμα 4.5.10. Το φάσμα IR του [SmYB ₂ (NO ₃) ₃]H ₂ O	162
Σχήμα 4.5.11. Το φάσμα IR του [GdYB ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .H ₂ O	162
Σχήμα 4.5.12. Τα φάσματα UV - Vis των συμπλόκων του YB ₂ σε MeOH [C=5.10 ⁻⁵ M - 10 ⁻² M]	165
Σχήμα 4.6.1. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YT ₂	169
Σχήμα 4.6.2. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη YT ₂	170
Σχήμα 4.6.3. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη YT ₂	170
Σχήμα 4.6.4. Το φάσμα IR του Cu ₂ YT ₂ Cl ₄ .H ₂ O	173
Σχήμα 4.6.5. Το φάσμα IR του Mn ₂ YT ₂ Cl ₄ .2H ₂ O	173
Σχήμα 4.6.6. Το φάσμα IR του LaYT ₂ (NO ₃) ₃ .MeOH	174
Σχήμα 4.6.7. Το φάσμα IR του [PrYT ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .2H ₂ O	174
Σχήμα 4.6.8. Το φάσμα IR του SmYT ₂ (NO ₃) ₃ .H ₂ O	175
Σχήμα 4.6.9. Το φάσμα IR του GdYT ₂ (NO ₃) ₃ .H ₂ O	175
Σχήμα 4.6.10. Τα φάσματα UV - Vis των συμπλόκων του YT ₂ σε MeOH [C=5.10 ⁻⁵ M - 10 ⁻² M]	178
Σχήμα 4.7.1. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YA ₅	182
Σχήμα 4.7.2. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη YA ₅	183
Σχήμα 4.7.3. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη YA ₅	184
Σχήμα 4.7.4. Το φάσμα IR του [PrYA ₅ (NO ₃) ₂]NO ₃	186
Σχήμα 4.7.5. Το φάσμα IR του [SmYA ₅ (NO ₃) ₂]NO ₃	186

Σχήμα 4.7.6. Το φάσμα IR του $[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$	187
Σχήμα 4.7.7. Το φάσμα IR του $[TbYA_5(NO_3)_2]NO_3$	187
Σχήμα 4.7.8. Το φάσμα IR του $[ErYA_5(NO_3)_2]NO_3$	188
Σχήμα 4.7.9. Το φάσμα IR του $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$	188
Σχήμα 4.7.10. Τα φάσματα UV - Vis των συμπλόκων του YA_5 σε MeOH [C= $5 \cdot 10^{-5}M$ - $10^{-2}M$]	191
Σχήμα 4.7.11. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$	194
Σχήμα 4.7.12. Το πολύεδρο ένταξης του συμπλόκου $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$	194
Σχήμα 4.7.13. Οι σχηματιζόμενοι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ μορίων του συμπλόκου $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$	195
Σχήμα 4.8.1. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YB_5	199
Σχήμα 4.8.2. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη YB_5	200
Σχήμα 4.8.3. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη YB_5	200
Σχήμα 4.8.4. Το φάσμα IR του $Cu_2YB_5Cl_4$	202
Σχήμα 4.8.5. Το φάσμα IR του $[LaYB_5(NO_3)_2]NO_3$	203
Σχήμα 4.8.6. Το φάσμα IR του $[PrYB_5(NO_3)_2]NO_3$	203
Σχήμα 4.8.7. Το φάσμα IR του $[SmYB_5(NO_3)_2]NO_3$	204
Σχήμα 4.8.8. Το φάσμα IR του $[GdYB_5(NO_3)_2]NO_3$	204
Σχήμα 4.8.9. Τα φάσματα UV/Vis των συμπλόκων του YB_5 σε MeOH [C= $5 \cdot 10^{-5}M$ - $10^{-2}M$]	207
Σχήμα 4.9.1. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YT_5	211
Σχήμα 4.9.2. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη YT_5	212
Σχήμα 4.9.3. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη YT_5	213
Σχήμα 4.9.4. Το φάσμα IR του $Cu_2YT_5Cl_4$	215
Σχήμα 4.9.5. Το φάσμα IR του $Mn_2YT_5Cl_4 \cdot 2H_2O$	215
Σχήμα 4.9.6. Το φάσμα IR του $[PrYT_5(NO_3)_3]$	216
Σχήμα 4.9.7. Το φάσμα IR του $[SmYT_5(NO_3)_2]NO_3$	216
Σχήμα 4.9.8. Το φάσμα IR του $[GdYT_5(NO_3)_2]NO_3$	217

Σχήμα 4.9.9. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων του Yt_5 σε MeOH [$C=5 \times 10^{-5}M$ - $10^{-2}M$]	219
Σχήμα 4.10.1. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YZ_0	223
Σχήμα 4.10.2. Το φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη YZ_0	225
Σχήμα 4.10.3. Το φάσμα ^{13}C -NMR του υποκαταστάτη YZ_0	225
Σχήμα 4.10.4. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη YZ_0	226
Σχήμα 4.10.5. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη YZ_0	227
Σχήμα 4.10.5. Το φάσμα TG-DTA του υποκαταστάτη YZ_0	228
Σχήμα 4.10.6. Το φάσμα IR του $[LaYZ_0'(NO_3)_2]$	230
Σχήμα 4.10.7. Το φάσμα IR του $[PrYZ_0'(NO_3)_2]$	230
Σχήμα 4.10.8. Το φάσμα IR του $[SmYZ_0'(NO_3)_2]$	231
Σχήμα 4.10.9. Το φάσμα IR του $[EuYZ_0'(NO_3)_2]$	231
Σχήμα 4.10.10. Το φάσμα IR του $[DyYZ_0'(NO_3)_2]$	232
Σχήμα 4.10.11. Τα φάσματα UV - Vis των συμπλόκων του YZ_0 σε MeOH [$C=5 \cdot 10^{-5}M$ - $10^{-2}M$]	234
Σχήμα 4.10.12. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[LaYZ_0'(NO_3)_2]$	235
Σχήμα 4.10.13. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[PrYZ_0'(NO_3)_2]$	235
Σχήμα 4.10.14. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[SmYZ_0'(NO_3)_2]$	236
Σχήμα 4.10.15 Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[EuYZ_0'(NO_3)_2]$	236
Σχήμα 4.10.15. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[DyYZ_0'(NO_3)_2]$	236
Σχήμα 4.11.1. Η αποδιέγερση των συμπλόκων συναρτήσει του pH	239
Σχήμα 4.11.2. Γραφική παράσταση της ικανότητας αποδιέγερσης ^1H ($mM L^{-1} s^{-1}$) στα 20 MHz και στους 25 °C ως προς το pH για το $[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (32)	241

Σχήμα 4.11.3 Ένα πιθανό σωματίδιο που μπορεί να εξηγήσει την αύξηση της ικανότητας αποδιέγερσης του $[\text{GdYA}_5(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (32) σε χαμηλές τιμές pH 242

Σχήμα 4.11.4. Ικανότητα αποδιέγερσης για τα πρωτόνια του νερού συναρτήση της έντασης του μαγνητικού πεδίου (NMRD profiles) στους 15 (τρίγωνα) 25 (μαύροι κύκλοι) και 39 °C (λευκοί κύκλοι) 243

Σχήμα 4.11.5. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της παραμαγνητικής συνεισφοράς (R_{2p}) στην εγκάρσια αποδιέγερση του ^{17}O σε διάλυμα 38 mM L⁻¹ του $[\text{GdYA}_5(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (32) (9.4T, pH = 7.2) 244

1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.Α. Βιοανόργανη χημεία: Η Ανόργανη χημεία με βιολογικές εφαρμογές ή η Βιοχημεία που λαμβάνει υπόψη της τα μεταλλοϊόντα

Εδώ και αρκετά χρόνια η έρευνα σε πολλούς κλάδους της επιστήμης επικεντρώνεται σε θέματα που αφορούν την υγεία και την εξασφάλιση ενός πιο υγιεινού τρόπου ζωής. Έτσι και στο κλάδο της χημείας, μεγάλη εξέλιξη και ενδιαφέρον παρουσιάζει η Βιοανόργανη χημεία.

Μία εφαρμογή της είναι η μελέτη της δομής της λειτουργίας και της δραστηριότητας σημαντικών βιολογικών συστημάτων και το πώς αυτά εξαρτώνται από την παρουσία των ανόργανων μεταλλικών στοιχείων ή ενώσεων που περιέχουν. Τέτοια παραδείγματα είναι οι "χρωστικές της ζωής" η αιμογλοβίνη που περιέχει σίδηρο και η χλωροφύλλη που περιέχει μαγνήσιο.

Πολλά από τα βιολογικά αυτά συστήματα όπως τα ένζυμα καταλύουν κάποια βιολογική αντίδραση απαραίτητη για τη ζωή. Το πόσο σημαντικό ρόλο για τη δράση του ενζύμου παίζει το ανόργανο κομμάτι του αποτελεί ένα θέμα έρευνας της Βιοανόργανης χημείας.

Μια από τις κατευθύνσεις είναι η σύνθεση στο εργαστήριο συγκεκριμένων συμπλόκων ανόργανων στοιχείων τα οποία δομικά προσομοιάζουν το ενεργό κέντρο του μεταλλικού ενζύμου και την μελέτη στην συνέχεια των καταλυτικών ιδιοτήτων τους. Πρόσφατες έρευνες για σύμπλοκα με κλινικές χρήσεις είναι αυτά του $Mn(II)$ ως μιμητές της υπεροξειδικής δυσμουτάσης και σύμπλοκα του βαναδίου ως μιμητές της ινσουλίνης.^{1,2}

Μια ακόμη εφαρμογή της βιοανόργανης χημείας είναι η εν δυνάμει χρήση όχι μόνο των 24 βασικών βιολογικών στοιχείων αλλά ακόμη και των μη βασικών αλλά και των ραδιενεργών για την παρασκευή ενώσεων που θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή στην ιατρική².

Η έρευνα στην σύνθεση φαρμάκων κατευθύνεται σε νέους μηχανισμούς δράσης σε σχέση με παλιότερα που χρησιμοποιούσαν μόνο την παραδοσιακή οργανική χημεία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό του *cis*-διάμινο-δίχλωρολευκοχρύσου(II) που χρησιμοποιείται στην θεραπεία ορισμένων μορφών καρκίνου με σημαντικό όφελος.

Ένας νέος κλάδος της βιοανόργανης χημείας τα τελευταία χρόνια είναι και αυτός της έρευνας πάνω στην σύνθεση φαρμάκων που χρησιμοποιούνται στη μαγνητική τομογραφία. Η έρευνα στον τομέα αυτό κατευθύνεται στην σύνθεση κυρίως παραμαγνητικών συμπλόκων.

Τα σύμπλοκα αυτά είναι συνήθως ενώσεις των τρισθενών λανθανιδίων με οργανικούς υποκαταστάτες. Θα πρέπει όμως να ελέγχεται η τοξικότητα των ενώσεων αυτών ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιδραστήρια αντίθεσης στην μαγνητική τομογραφία. Τέλος, η πρόοδος του αντικειμένου αυτού εξαρτάται τόσο από την κατανόηση της θερμοδυναμικής όσο και της κινητικής των αντιδράσεων του μεταλλικού συμπλόκου εντός του βιολογικού συστήματος.

1.B. Λανθανίδια³: Νέα μέταλλα με σπουδαίες εφαρμογές

Τα λανθανίδια ή όπως αλλιώς ονομάζονται σπάνιες γαίες ανήκουν στην έκτη περίοδο του περιοδικού πίνακα. Πρώτος ο J.Gadolin το 1794 ανακάλυψε την υττρία, από το ορυκτό γαδολινίτη το οποίο επρόκειτο για ακάθαρτο οξείδιο του υττρίου.

Αργότερα το 1803 οι Berzelius και Klaproth απομόνωσαν την πρώτη ένωση του Ce. Μεταγενέστερες μελέτες απέδειξαν ότι η υττρία ήταν ένα μίγμα οξειδίων του υττρίου, του ερβίου και του τερβίου και ότι ο σερίτης αποτελείται από οξείδια του λανθανίου και του σερίου (Mosander, 1839 43).

Οι Cleve και Maignac το 1878-80 απέδειξαν επίσης ότι το οξείδιο του ερβίου περιέχει έρβιο, όλμιο, θάλιο και υττέρβιο ενώ ο Mosander διαχώρισε τα λανθάνιο από το σαμάριο, το ευρώπιο, το νεοδύμιο και το πρασεοδύμιο.

Το πρόβλημα του διαχωρισμού των λανθανιδίων λόγω των χημικών ομοιοτήτων των στοιχείων της σειράς επιλύθηκε βασικά μετά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο. Μέχρι το 1907 με το προμήθειο όλα τα στοιχεία είχαν ανακαλυφθεί ενώ το 1913 ο Moseley τοποθέτησε τα 14 αυτά στοιχεία στον περιοδικό πίνακα αφήνοντας μία θέση κενή για την τοποθέτηση του στοιχείου με ατομικό αριθμό 61 το οποίο και ανακαλύφθηκε αργότερα.

Στον πίνακα 1 φαίνονται οι ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις των λανθανιδίων και των τρισθενών ιόντων τους καθώς και οι θεωρητικά προβλεπόμενες μαγνητικές τους ροπές.

Πίνακας 1. Οι ηλεκτρονιακές δομές των λανθανιδίων και οι θεωρητικά προβλεπόμενες μαγνητικές τους ροπές

Λανθανίδιο	Ηλ. διαμ. Ln	Ηλ.διαμ. Ln ³⁺	Ασύζ. e Ln ³⁺	μ _{eff} (Hund)	μ _{eff} Van Vleck
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰	0	0	0
Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	F ¹	1	2.54	2.56
Pr	f ³ s ²	F ²	2	3.58	3.62
Nd	f ⁴ s ²	F ³	3	3.62	3.68
Pm	f ⁵ s ²	F ⁴	2	2.68	2.83
Sm	f ⁶ s ²	F ⁵	1	0.845	1.55-1.65
Eu	f ⁷ s ²	F ⁶	2	0	3.4-3.5
Gd	f ⁷ d ¹ s ²	F ⁷	7	7.94	7.94
Tb	f ⁹ s ²	F ⁸	6	9.72	9.7
Dy	f ¹⁰ s ²	F ⁹	5	10.6	10.6
Ho	f ¹¹ s ²	f ¹⁰	4	10.61	10.6
Er	f ¹² s ²	f ¹¹	3	9.58	9.6
Tm	f ¹³ s ²	f ¹¹	2	7.56	4.6
Yb	f ¹⁴ s ²	f ¹³	1	4.54	4.50
Lu	f ¹⁴ d ¹ s ²	f ¹⁴	0	0	0

Από το παραπάνω πίνακα παρατηρούμε πως από την αρχή της σειράς με το La το 5d τροχιακό είναι χαμηλότερο σε ενέργεια από το 4f για αυτό και η διαμόρφωση της βασικής κατάστασης είναι [Xe]5d¹6s². Καθώς όμως τα επιπλέον πρωτόνια προστίθενται στον πυρήνα τα 4f τροχιακά συστέλλονται γρήγορα και σταθεροποιούνται σχετικά με τα 5d. Έτσι το Pr έχει διαμόρφωση [Xe]4f³6s². Η τάση αυτή συνεχίζεται ως το Eu [Xe]4f⁷6s².

Όμως στο Gd η σταθερότητα λόγω των ημισυμπληρωμένων 4f τροχιακών είναι τέτοια ώστε το επόμενο ηλεκτρόνιο να προστίθεται σε ένα 5d τροχιακό δίνοντας στο Gd διαμόρφωση [Xe]4f⁷5d¹6s². Στην συνέχεια όμως επαναλαμβάνεται η προηγούμενη τάση με το τέρβιο [Xe]4f⁹6s² όπου να συμπληρωθεί το 4f τροχιακό στο Yb και το Lu το τελευταίο στην σειρά των λανθανιδίων να έχει διαμόρφωση [Xe]4f¹⁴5d¹6s².

Τα πιο σταθερά ιόντα των λανθανιδίων είναι τα τρισθενή με αποχώρηση ηλεκτρονίων κατά προτίμηση από τα 6s και 5d τροχιακά. Οι μαγνητικές ιδιότητες σε

σύμπλοκα των λανθανιδίων καθορίζονται από τα 4f ηλεκτρόνια τα οποία δεν αλληλεπιδρούν με τους υποκαταστάτες και είναι σε μεγάλο βαθμό ανεπηρέαστα από το περιβάλλον τους.

Τα λανθανίδια χρησιμοποιούνται εκτενώς στην παρασκευή συμπλόκων με οργανικούς υποκαταστάτες παρουσιάζοντας τα εξής χαρακτηριστικά. 1. Τάση για ελάττωση του αριθμού ένταξης καθώς η ακτίνα του ιόντος του λανθανιδίου ελαττώνεται. 2. Προτίμηση των λανθανιδικών ιόντων για ένταξη με σκληρούς δότες όπως το O και το N. 3. Εμφάνιση πολύ ασθενών φαινομένων κρυσταλλικού πεδίου. 4. Σε σύμπλοκα που ο υποκαταστάτης δεν απορροφά στο υπεριώδες - ορατό τα ιόντα των λανθανιδίων δίνουν οξεία ηλεκτρονικά φάσματα. 5. Οι μαγνητικές τους ιδιότητες είναι ανεξάρτητες του περιβάλλοντος. 6. Τα ιονικά τους σύμπλοκα μπορούν να ανταλλάζουν γρήγορα τον υποκαταστάτη με άλλους υποκαταστάτες.

Οι χρήσεις των συμπλόκων των λανθανιδίων έχουν αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Μια εφαρμογή τους είναι η χρήση τους ως αντιδραστηρίων μετατόπισης στο NMR. Αυτό στηρίζεται στο ότι όταν σύμπλοκα των λανθανιδίων προστεθούν στο διάλυμα ενός μορίου προκαλούν μετατόπιση του συντονισμού των πρωτονίων. Παράγοντες που συνεισφέρουν στο ότι τα σύμπλοκα αυτά συμπεριφέρονται ως αντιδραστήρια μετατόπισης είναι:

1. Είναι παραμαγνητικά.
2. Δρουν σαν οξέα κατά Lewis.
3. Έχουν κενές θέσεις ένταξης για βάσεις κατά Lewis.
4. Τα λανθανίδια έχουν συνήθως αριθμούς ένταξης πάνω από 6.

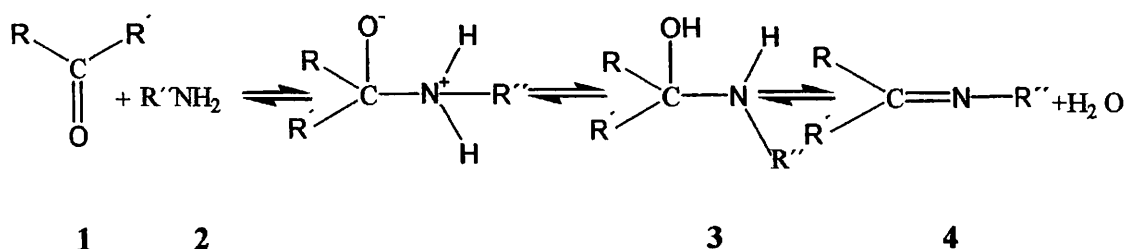
Μια δεύτερη εφαρμογή των συμπλόκων των λανθανιδίων είναι η χρήση τους ως φάρμακα στην διαγνωστική ιατρική. Συγκεκριμένα υδατοδιαλυτά σύμπλοκα του Gd(III) χρησιμοποιούνται ως αντιδραστήρια αντίθεσης στη μαγνητική τομογραφία. Η χρήση τους στηρίζεται στην αύξηση της αντίθεσης της εικόνας των ασθενών ιστών που αυτά προκαλούν.

Η εικόνα που λαμβάνεται με απεικόνιση ^1H -NMR οφείλεται κυρίως στα πρωτόνια του νερού και εξαρτάται από τους χρόνους αποδιέγερσης του πυρηνικού spin. Τα σύμπλοκα των λανθανιδίων είναι παραμαγνητικά και έχουν την ικανότητα να ελαττώνουν τους χρόνους αποδιέγερσης (relaxation time) γειτονικών πυρήνων μέσω διπολικών αλληλεπιδράσεων. Θα αναφερθούμε στο κεφάλαιο της μαγνητικής τομογραφίας και στα αντιδραστήρια αντίθεσης εκτενέστερα παρακάτω.

1.Γ. Γενικά για τις βάσεις του Schiff

Οι βάσεις του Schiff είναι οργανικοί υποκαταστάτες που ονομάστηκαν έτσι διότι η σύνθεσή τους περιγράφηκε αρχικά από τον Schiff. Λέγονται διαφορετικά και ιμίνες διότι περιέχουν τον ιμινικό δεσμό της μορφής $R_1R_2C=NR_3$. Οι ενώσεις αυτές γρήγορα πολυμερίζονται ή αποσυντίθενται, εκτός αν υπάρχει τουλάχιστον μια αρυλομάδα με δεσμό στο άτομο του αζώτου ή του άνθρακα.

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος παρασκευής των βάσεων του Schiff είναι η απ' ευθείας αντίδραση συμπύκνωσης αλδευδών ή κετονών 1 με πρωτοταγείς αμίνες 2 όπως φαίνεται στην παρακάτω **αντίδραση 1**.



Αντίδραση 1

Η αντίδραση αυτή γενικά καταλύεται από οξέα και πραγματοποιείται τις πιο πολλές φορές με θέρμανση της καρβονυλικής ένωσης και της αμίνης. Σε πολλές από τις εργασίες οι οποίες πραγματοποιήθηκαν για την κατανόηση του μηχανισμού αυτής της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκαν υδροξυλαμίνες και υδραζίνες αντί της αμίνης.

Ο Hammett⁴ πρότεινε ότι το οξύ πρωτονιώνει την καρβονυλική ομάδα δίνοντας έτσι ένα ιόν καρβονίου, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά πολύ γρήγορα με την αμίνη. Ακολούθως γίνεται αποπρωτονίωση αυτού του ενδιάμεσου προϊόντος, παρέχοντας έτσι μια καρβινολαμίνη 3, ένα ασταθές ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο γρήγορα αποβάλλει το νερό. Αργότερα ο Jencks⁵ απέδειξε ότι το καρβονύλιο και η αμίνη αντιδρούν γρήγορα και δίνουν το ενδιάμεσο προϊόν 3, το οποίο στη συνέχεια αφυδατώνεται παρέχοντας το τελικό προϊόν, 4.

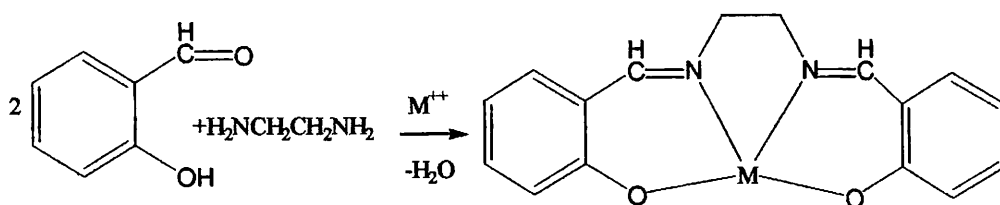
Νεώτερες εκτεταμένες κινητικές μελέτες απέδειξαν ότι ο πραγματικός μηχανισμός είναι αυτός που φαίνεται στην παραπάνω αντίδραση και μάλιστα σε μερικές περιπτώσεις απομονώθηκε το ενδιάμεσο προϊόν 3.

Άλλες μέθοδοι συνθέσεως έχουν περιγραφεί λεπτομερώς από τους Dayagi και Degani.⁶ Οι βάσεις του Schiff μπορούν να χωρισθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με τη μορφή της ανθρακικής αλυσίδας:

- 1) Άκυκλες βάσεις του Schiff.
- 2) Κυκλικές ή μακροκυκλικές βάσεις του Schiff.

Και οι δύο κατηγορίες χρησιμοποιούνται σαν συμπλεκτικά αντιδραστήρια πολλών μετάλλων ιδιαίτερα των μετάλλων μετάπτωσης και των λανθανιδίων παράγοντας σύμπλοκα με ποικίλες δομές και ιδιότητες. Εν' τούτοις πρέπει να τονισθεί και κυρίως για τις μακροκυκλικές βάσεις του Schiff ότι λίγες είναι αυτές που έχουν παρασκευαστεί και χαρακτηρισθεί σε ελεύθερη μορφή.

Τις πιο πολλές φορές συντίθενται απευθείας τα σύμπλοκα χωρίς την απομόνωση των αντιστοιχών ελευθέρων βάσεων (φαινόμενο template). Για παράδειγμα, πολλά μεταλλικά σύμπλοκα που περιέχουν N,N'-(σαλικυλαλδεϋδο)αιθυλενοδιαμίνη, (salenH₂), μπορούν να ληφθούν απ' ευθείας με αντίδραση μεταξύ των μεταλλικών ιόντων, της σαλικυλαλδεύδης και της αιθυλενοδιαμίνης, *αντίδραση 2*.



Αντίδραση 2

Σύμπλοκες ενώσεις των βάσεων Schiff ήταν γνωστές και μελετήθηκαν από τις αρχές του αιώνα. Οι ενώσεις αυτού του είδους που περιγράφονται σε διάφορες παραπομπές, σε αρκετές περιπτώσεις δεν παρασκευάστηκαν με πρόθεση να μελετηθεί η χημεία ένταξής τους. Πολλές τέτοιες ενώσεις παρασκευάστηκαν πολύ συχνά τυχαία. Έτσι πριν το 1960 φαινόταν να υπήρχε μικρό ενδιαφέρον στην ανάπτυξη της χημείας των συμπλόκων των βάσεων Schiff.

Τα πρώτα άρθρα ανασκοπήσεως που κάλυπταν την σύνθεση των συμπλόκων των βάσεων Schiff δημοσιεύτηκαν μετά το 1963 και έδειξαν τη σχέση πολλών από αυτά με διάφορες σημαντικές βιολογικές διεργασίες. Τα πεδία μελέτης των ενώσεων εντάξεως των κυκλικών και άκυκλων βάσεων του Schiff έχουν αυξηθεί πάρα πολύ τα τελευταία χρόνια.

Αυτό το ενδιαφέρον οφείλεται περισσότερο στη σύνθεση μεγάλου αριθμού και ποικιλίας μακροκυκλικών και των αναλόγου δομής άκυκλων βάσεων Schiff που χρησιμοποιούνται σαν υποκαταστάτες για μεταλλικά ιόντα.

Επί πλέον, οι βάσεις Schiff που έχουν πολυλειτουργικές ομάδες δεν δίνουν μόνο σταθερά σύμπλοκα των ιόντων των στοιχείων, αλλά παρουσιάζουν και καθαρά χημικό ενδιαφέρον, αφού έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην κατανόηση της στερεοχημείας, της ισομέρειας, της φασματοσκοπίας, της κινητικής και του μηχανισμού διαφόρων αντιδράσεων κ.λ.π.

Επίσης χρησιμοποιούνται στην αναλυτική χημεία, στην κατάλυση, στην σταθερότητα των πολυμερών, των χρωμάτων και βαφών, στην φωτογραφική τέχνη κ.λ.π.

Στην βιοανόργανη χημεία τέτοιοι υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή μοντέλων ενεργών κέντρων μεταλλοενζύμων. Στον ανθρώπινο οργανισμό υπάρχουν πολλά μέταλλα μεταπτώσεως με μορφή ιόντων (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) πολλά εκ των οποίων βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ίχνη). Η προσπάθεια για την κατανόηση του τρόπου λειτουργίας τους γίνεται με την σύνθεση και την μελέτη πιο απλών συμπλόκων—μοντέλων στο εργαστήριο, δηλαδή συμπλόκων που μιμούνται δομικά το ενεργό κέντρο του ενζύμου. Τα σύμπλοκα των βάσεων του Schiff αποτελούν επιτυχημένα μοντέλα για τους παραπάνω σκοπούς.

Οι μακροκυκλικές βάσεις του Schiff⁷ είναι μια κατηγορία υποκαταστατών που σχηματίζονται λόγω της ικανότητας των μεταλλικών ιόντων να προωθούν την συμπύκνωση της κατάλληλης διαμίνης και του δικαρβοξυλικού προδρόμου μέσω του φαινόμενου template.

Τα μακροκυκλικά σύμπλοκα των λανθανιδίων συχνά προσελκύουν την προσοχή ως ραδιοφάρμακα, σαν αντιδραστήρια αντίθεσης, (contrast agents), στη μαγνητική τομογραφία (magnetic resonance imaging, MRI), σαν αντιδραστήρια μετατόπισης στο NMR, σαν φθορίζοντα μέσα στον ανοσοφθορισμομετρικό προσδιορισμό και σε άλλες κλινικές εφαρμογές. Μία από τις πιο γνωστές εφαρμογές των μακροκυκλικών συμπλόκων των Ln^{3+} είναι η αποτελεσματική καταλυτική

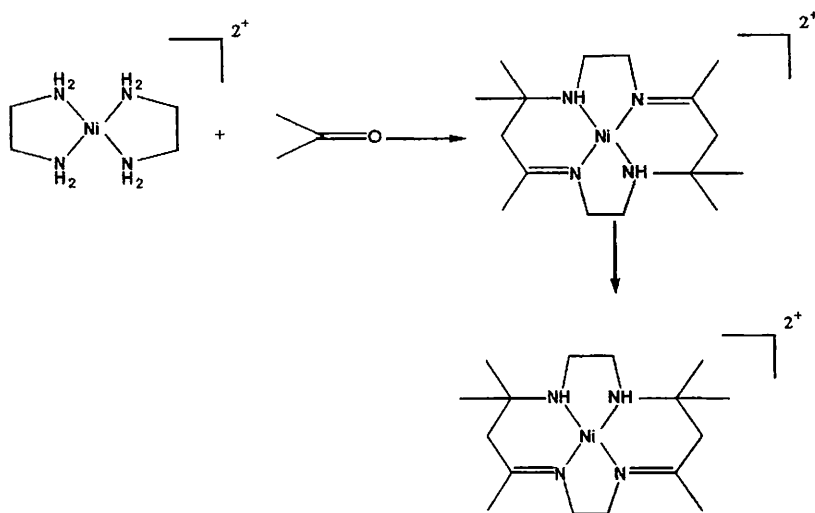
διάσπαση του RNA. Διπυρηνικά σύμπλοκα τρισθενών λανθανιδίων είναι επίσης σημαντικά για την δυνητική εφαρμογή τους στην βιοιατρική διάγνωση.

1.Γ.1. Άκυκλες βάσεις του Schiff

Οι άκυκλες βάσεις του Schiff περιέχουν τους ιμινικούς δεσμούς C=N σε ανοιχτή ανθρακική αλυσίδα. Χαρακτηρίζονται ως μονοδοντικές, διδοντικές, τριδοντικές, τετραδοντικές κ.τ.λ. ανάλογα με το αν έχουν ένα, δύο, τρία, ή τέσσερα άτομα δότες για ένταξη με το μεταλλικό ιόν ενώ με πάνω από τέσσερα άτομα για ένταξη χαρακτηρίζονται ως πολυδοντικές.

Όπως όμως προαναφέραμε πολλές φορές είναι αδύνατον να απομονωθεί η βάση του Schiff απευθείας με την αντίδραση συμπύκνωσης της αλδεύδης ή της κετόνης με την αμίνη. Σε αυτές τις περιπτώσεις το μεταλλικό ιόν είναι δυνατόν να προωθήσει την συμπύκνωση οδηγώντας τελικά στο σχηματισμό του συμπλόκου προϊόντος. Το φαινόμενο αυτό που ονομάζεται template φαινόμενο εισήχθη από τον Busch⁸.

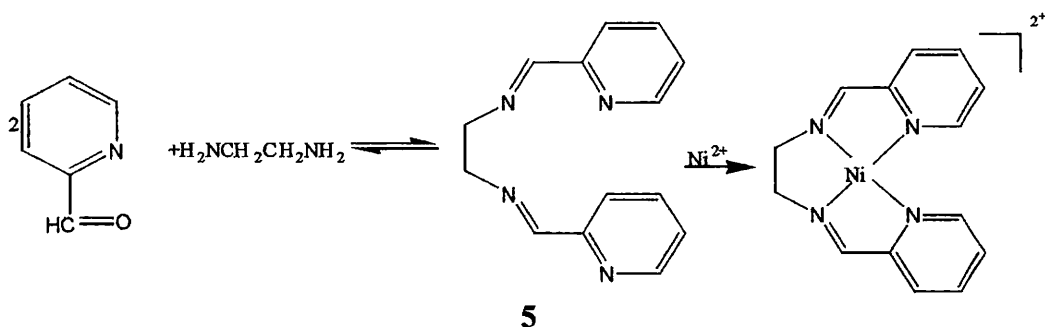
Υπάρχουν δύο διαφορετικά φαινόμενα template. Το πρώτο το κινητικό, στο οποίο το μεταλλικό ιόν προκαλεί ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης η οποία απουσία του μεταλλικού ιόντος είναι αδύνατη. Η ελάττωση αυτή της ενέργειας ενεργοποίησης οφείλεται στο σχηματισμό χηλικών συμπλόκων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αντιδράσεων αυτού του τύπου είναι η *αντίδραση 3*.



Αντίδραση 3

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αυτές οι αντιδράσεις είναι μονόδρομες και δεν γίνονται απουσία του μεταλλικού ιόντος.

Στο δεύτερο φαινόμενο που είναι γνωστό σαν θερμοδυναμικό φαινόμενο template, το μεταλλικό ιόν μετατοπίζει την υπάρχουσα ισορροπία στο σύστημα και οδηγεί στο σχηματισμό του ζητούμενου προϊόντος, συχνά σε υψηλή απόδοση. Η μετατόπιση αυτή της ισορροπίας οφείλεται στο σχηματισμό σταθερού χηλικού συμπλόκου με το προϊόν **5** της *αντίδρασης 4*.

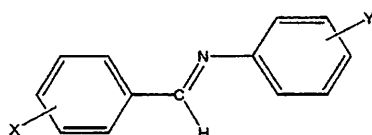


Αντίδραση 4

1.Γ.1.1. Οι βάσεις του Schiff ως μονο- δι- και τριδοντικοί υποκαταστάτες^{9 10 11 12}

Οι μονο- δι- και τριδοντικές βάσεις του Schiff δεν χρησιμοποιούνται ως υποκαταστάτες για την σύνθεση λανθανιδικών συμπλόκων λόγω του μικρού αριθμού εντάξιμων ομάδων που περιέχουν. Παρόλα αυτά είναι αρκετά ενδιαφέρον να αναφέρουμε κάποια παραδείγματα αυτών και τις βασικότερες ίσως από τις ιδιοτητές τους χωρίς να επικεντρωθούμε ιδιαίτερα.

Οι μονοδοντικές βάσεις του Schiff περιέχουν έναν ιμινικό δεσμό. Η σύνθεση τους γίνεται μόνο κάτω από ειδικές συνθήκες. Ένα παράδειγμα ιμίνης του τύπου αυτού είναι η **6**: N-(βενζαλδεύδο)ανιλίνη.

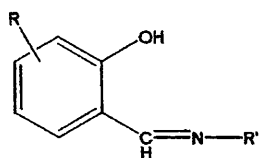


6: *N*-(βενζαλδεύδο)ανιλίνη

Τα παράγωγα της 6, υποκατεστημένα με διάφορες ομάδες στους φαινυλικούς δακτυλίους εμφανίζουν διάφορες διαμορφώσεις. Οι αλλαγές των διαμορφώσεων συνοδεύονται από αποκλίσεις στα μήκη των δεσμών της σχεδόν επίπεδης ομάδας $CN=CC$. Γενικά μικρότερες τιμές του μήκους του παραπάνω δεσμού αντιστοιχούν σε μεγαλύτερες αποστάσεις C-Ph και Ph-N.

Οι διδοντικές βάσεις του Schiff χωρίζονται σε δυο κατηγορίες. Σε αυτές που περιέχουν δότες δύο άτομα αζώτου και σε αυτές που περιέχουν δότες άτομα αζώτου και οξυγόνου. Οι πρώτες παράγονται με συμπύκνωση διαλδευδών και δικετονών με δύο μόρια μιας αμίνης ή από αντίδραση διαμινών με αλδεύδες ή κετόνες. Στις διίμινες μπορεί να σχηματιστούν μονο- και διχηλικά σύμπλοκα με τον σχηματισμό χηλικών δακτυλίων που σταθεροποιούν τον δεσμό M-N.

Στις ιμίνες με άτομα δότες άζωτο και οξυγόνο το οξυγόνο υπάρχει κυρίως με την μορφή OH για αυτό αυτοί δρουν ως χηλικοί μονοανιονικοί υποκαταστάτες. Οι περισσότερες μελέτες αφορούν διάφορα παράγωγα της σαλικυλαλδεύδης επειδή αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς σαν υποκαταστάτες για πολλά στοιχεία μετάπτωσης. Ο γενικός τύπος υποκαταστατών της μορφής αυτής 7 δίνεται παρακάτω.



7

όπου $R=H, CH_3, 3-OCH_3$ και

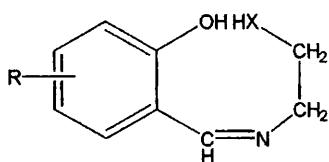
$R'=CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, C_6H_{10}, n-C_7H_{15}, C_6H_5, m-ClC_6H_4, p-IC_6H_4, p-BrC_6H_4, p-NO_2C_6H_4, p-OCH_3C_6H_4, p-C_2H_5C_6H_4, 3,4-Cl_2C_6H_3, p-C_6H_5C_6H_4, OHC_6H_5$

Σύμφωνα με τον Sacconi το οξυγόνο του υδροξυλίου μπορεί κάτω από ειδικές συνθήκες να γεφυρωθεί με δύο άτομα μετάλλου και η βάση του Schiff θεωρείται τριδοντική.

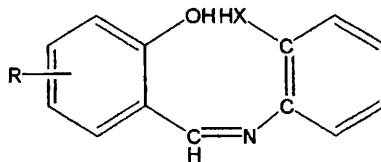
Λίγα παραδείγματα ουδέτερων N, O διδοντικών βάσεων του Schiff έχουν αναφερθεί. Σε αυτές τις περιπτώσεις η δομή σταθεροποιείται από τους σχηματιζόμενους δεσμούς υδρογόνου. Μελέτες NMR των παραπάνω υποκαταστατών έδειξε ότι αυτοί εμφανίζονται σε διάλυμα με την μορφή ενολμινικού ταυτομερούς.

Να παρατηρήσουμε εδώ ότι από μελέτες NMR βρέθηκε ότι όταν η ομάδα R' έχει την ικανότητα να έλκει ηλεκτρόνια μειώνεται η μαγνητική προστασία του πρωτονίου του υδροξυλίου.

Οι τριδοντικές βάσεις του Schiff περιέχουν άτομα δότες N₂O, ή N₂S, ή NO₂ ή NSO και δρουν ως ανιονικοί υποκαταστάτες. Λίγες από αυτές έχουν χαρακτηριστεί σε ελεύθερη κατάσταση. Τα άτομα οξυγόνου μπορούν όπως ξαναείπαμε να δράσουν ως γέφυρες μεταξύ δύο μεταλλικών κέντρων σχηματίζοντας πολυπυρηνικά σύμπλοκα. Αναφέρουμε εδώ μόνο τους υποκαταστάτες 8, 9, 10 και 11 αφού παραδείγματα τέτοιων υποκαταστατών υπάρχουν πάρα πολλοί στην βιβλιογραφία.

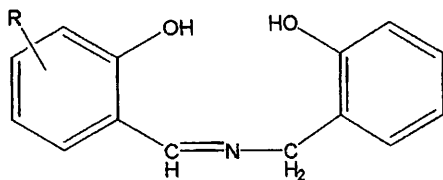


8

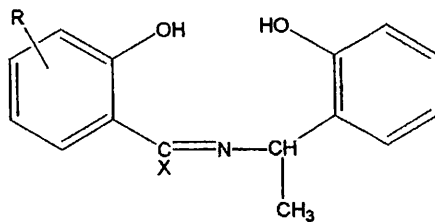


9

όπου X = O, S και R = H, 5-CH₃, 3-C₄H₉, 5,6-C₄H₄, 5-NO₂, 5-Br, 5-Cl, 5-OCH₃



10

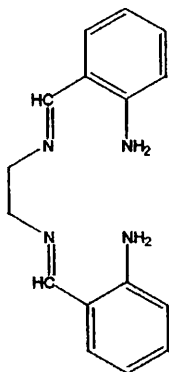


11

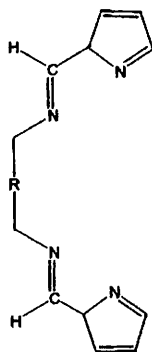
όπου X = H, CH₃ και R = H, 5,6-C₄H₄

1.Γ.1.2. Οι βάσεις του Schiff ως τετραδοντικοί υποκαταστάτες

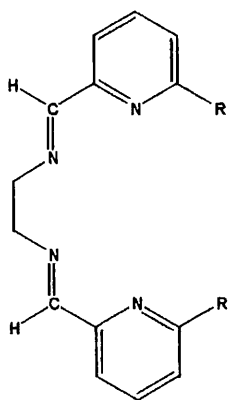
Οι τετραδοντικές βάσεις του Schiff μπορεί να περιέχουν δότες άτομα αζώτου και οξυγόνου. Η πρώτη κατηγορία των ενώσεων αυτών είναι αυτές που περιέχουν δότες τέσσερα άτομα αζώτου. Ένας μεγάλος αριθμός τέτοιων ενώσεων έχει συντεθεί και μελετηθεί σε βάθος. Τέσσερις από αυτές είναι οι 12, 13, 14 και 15.



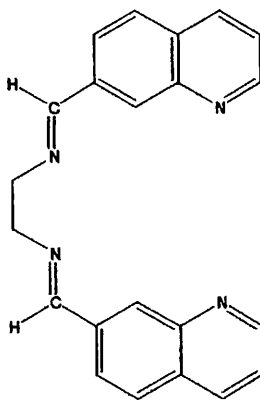
12



13



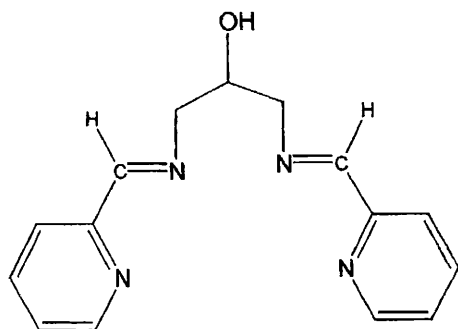
14



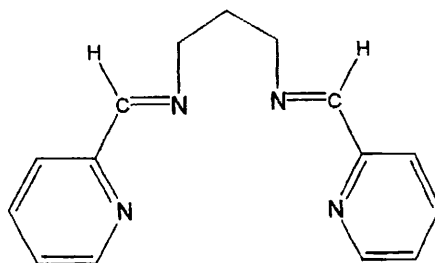
15

Ένας μεγάλος αριθμός συμπλόκων των παραπάνω βάσεων του Schiff έχει συντεθεί με σχεδόν όλα τα μέταλλα δίνοντας ποικίλες γεωμετρίες. Οι υποκαταστάτες 16: N,N'-δισ(2-πυριδύλμεθυλέν)-1,3-διαμινοπροπάνιο-2-όλη και 17: N,N'-δισ(2-πυριδύλμεθυλέν)-1,3-προπανοδιαμίνη¹³ αποδείχτηκαν καινούριοι υποκαταστάτες για την επίτευξη ποικίλων γεωμετριών ένταξης για το ιόν Mn(II) παρουσία και άλλων

υποκαταστατών όπως των NO_3^- , bpy, CH_3OH και NCS^- . Τα άζωτα των πυριδινών και των ιμινικών δεσμών σταθεροποιούν την κατάσταση Mn(II) .



16



17

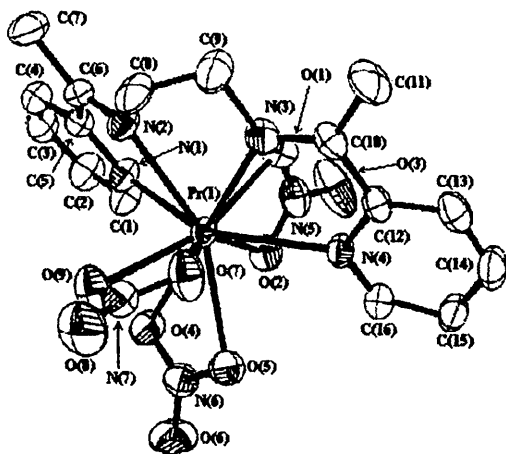
Για τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Mn(II) η γεωμετρία ένταξης ποικίλει και τα τέσσερα βασικά άτομα αζώτου του υποκαταστάτη 16 ή 17 είναι σε σχεδόν επίπεδη διαμόρφωση αφήνοντας χώρο για δύο, τρία, ή τέσσερα ακόμα άτομα-δότες των εξωγενών υποκαταστατών που καθορίζουν τον αριθμό ένταξης του μεταλλοϊόντος. Αντίθετα ο αποπρωτονιωμένος υποκαταστάτης 16 δεν διατηρεί την στερική απαίτηση του βασικού N_4 επιπέδου της βάσης του Schiff αλλά σχηματίζει ένα N_2ON_2 επίπεδο που γεφυρώνει τα δύο οκταεδρικά άτομα Mn(II) .

Οι στερικές και ηλεκτρονιακές επιπτώσεις λόγω του επίδρασης των βάσεων του Schiff με τους εξωγενείς υποκαταστάτες παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των γεωμετριών των συμπλόκων τους σε συνδυασμό με την έλλειψη ενέργειας σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου για την υψηλού spin διαμόρφωση d^5 του Mn(II) .

Η γεωμετρία των συμπλόκων $[\text{Mn(16)(NO}_3)_2]\cdot\text{EtOH}$ και $[\text{Mn(17)(NO}_3)_2]$ είναι τετραγωνική αντιπρισματική με το ιόν του Mn(II) να είναι 8-ενταγμένο, του $[\text{Mn(17)(bpy)(CH}_3\text{OH)}]\cdot(\text{ClO}_4)_2$ είναι καλλυμένη τριγωνική πρισματική με το Mn(II) 7-ενταγμένο ενώ στις ενώσεις $[\text{Mn(16)(NCS)}_2]$ και $[\text{Mn(17)(NCS)}_2]$ το Mn(II) είναι 6-ενταγμένο σε τριγωνική πρισματική γεωμετρία. Η γεωμετρία του $[\text{Mn(16)(phen)}](\text{ClO}_4)_2$ είναι παραμορφωμένη μεταξύ 7- και 8-ενταγμένων γεωμετριών. Τέλος το σύμπλοκο $[\text{Mn}_2(\text{16})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ είναι διπυρηνικό με δύο οκταεδρικά άτομα μαγγανίου.

Ένα νέο λανθανιδικό σύμπλοκο με τετραδοντική άκυκλη βάση του Schiff¹⁴ που έχει περισσότερες θέσεις ένταξης για το νερό (παράδείγματα σπάνια στην

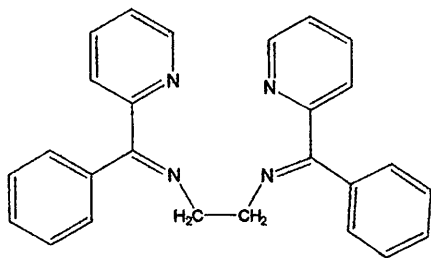
βιβλιογραφία) είναι το σύμπλοκο του Pr^{3+} , $[\text{Pr}(\mathbf{18})(\text{NO}_3)_3]$, που λήφθηκε με αντίδραση της βάσης του Schiff $\mathbf{18}$:N,N'-δισ[1-(πυριδυν-2-υλ)αιθυλιδεν]αιθάνιο-1,2-διαμίνη και του μεταλλικού άλατος. Η κρυσταλλική δομή φαίνεται στο σχήμα 1.



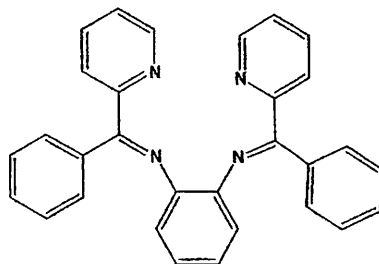
Σχήμα 1. Η ORTEP περιγραφή του συμπλόκου $[\text{Pr}(\mathbf{18})(\text{NO}_3)_3]$

Η κρυσταλλική δομή μοιάζει μ'αυτές που έχουν δημοσιευθεί για τις εξαδοντικές μακροκυκλικές βάσεις Schiff. Το ομόλογο σύμπλοκο του Gd^{3+} έχει επίσης παρασκευασθεί και χαρακτηριστεί μόνο φασματοσκοπικά.

Με την βάση του Schiff $\mathbf{19A}$ έχουν συντεθεί πλήθος συμπλόκων με Fe(II) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Pd(II) και Pt(II) .¹⁵ Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}(\mathbf{19B})\text{Cl}_2]\cdot\text{EtOH}$ του υποκαταστάτη $\mathbf{19B}$:1,2-δισ(2'-πυριδύλβενζυλένιμινο)βενζόλιο¹⁶ δίνει εξαενταγμένο το άτομο του Ni σε παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Ο υποκαταστάτης δρά ως τετραδοντικός με επίπεδη διαμόρφωση γύρω από μέταλλο ενώ οι δύο υπόλοιπες αξονικές θέσεις καταλαμβάνονται από άτομα χλωρίου.



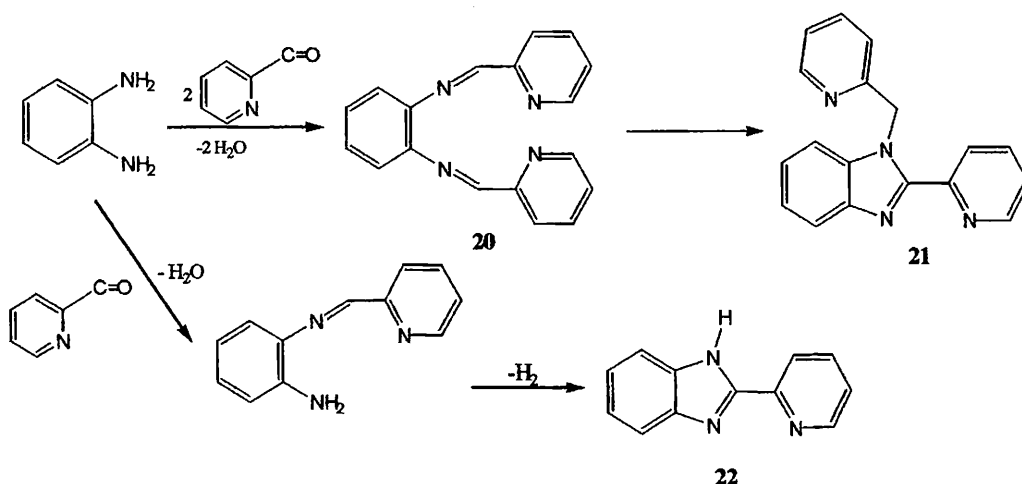
19A



19B

Η γνωστή τετραδοντική βάση του Schiff **20**:N,N'-δις-(πυριδύν-2-υλμεθυλέν)βενζόλιο-1,2-διαμίνη, συντίθεται με συμπύκνωση της 1,2-φαινυλενοδιαμίνης με την 2-πυριδύλκαρβοξαλδεύδη σε γραμμομοριακή αναλογία 1/2 σε μεθανόλη¹⁷. Όπως έχει διαπιστωθεί,¹⁸ η ίδια πορεία μπορεί να οδηγήσει στην σύνθεση του υποκαταστάτη **21**:1-(2-πυριδύλμεθυλ)-2-(2-πυριδύλ)βενζυλμιδαζόλιο, ενώ όταν η συμπύκνωση γίνεται σε αναλογία αμίνης προς αλδεύδη 1/1, παράγεται ο υποκαταστάτης **22**, **σχήμα 2**.

Είναι φανερό ότι δύο είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την πορεία της συγκεκριμένης συμπύκνωσης, α) Η θερμοκρασία που γίνεται η αντίδραση και β) η γραμμομοριακή αναλογία της καρβονυλικής ένωσης προς την αμίνη. Όταν χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες για την σύνθεση οδηγούμαστε από την 1/2 βάση του Schiff σε σχηματισμό διυποκατεστημένου βενζυμιδαζολίου. Η χρήση 1/1 γραμμομοριακής αναλογίας 1,2-φαινυλενοδιαμίνης και 2-πυριδύλκαρβοξαλδεύδης σε αλκοόλες με θέρμανση οδηγεί στο σχηματισμό του μονουποκατεστημένου βενζυμιδαζολίου.



Σχήμα 2. Οι πιθανές αντιδράσεις μεταξύ της 1,2-φαινυλενοδιαμίνης και της 2-πυριδύλκαρβοξαλδεύδης

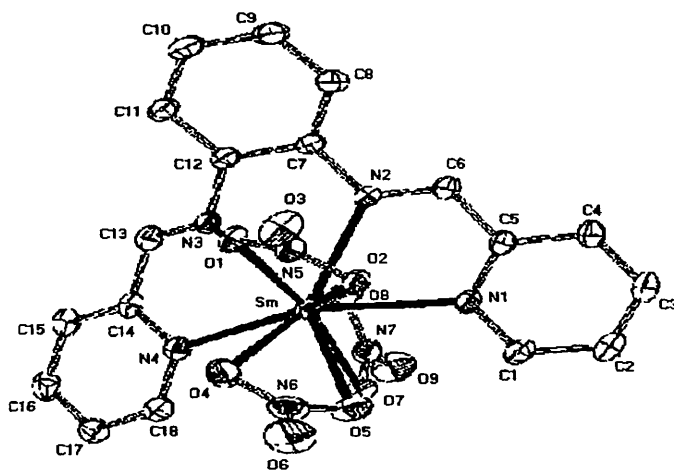
Τα σύμπλοκα της μορφής [Ln**20**(NO₃)₃] συντίθενται με απευθείας αντίδραση του ένυδρου νιτρικού άλατος του λανθανιδίου σε πρόσφατα παρασκευασμένο υποκαταστάτη **20** σε μεθανόλη, σε γραμμομοριακή αναλογία 1/1, παρουσία αφυδατικού αντιδραστήριου, (TEOF). Στην περίπτωση των La(III) και Pr(III)

λαμβάνονται στερεά προϊόντα ενώ στην περίπτωση του Sm(III) λαμβάνονται κρύσταλλοι ικανού μεγέθους για μελέτη της δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X.

Έχουμε δημοσιεύσει την κρυσταλλική δομή της ένωσης που αποτελείται από απομονωμένες δομικές μονάδες $[Sm20(NO_3)_3]^{19}$, **σχήμα 3**. Οι δομικές αυτές μονάδες αλληλεπιδρούν μέσω δυνάμεων Van der Waals. Η σφαίρα ένταξης του Sm(III) αποτελείται από έξι άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε τρεις διδοντικούς χηλικούς νιτράτο υποκαταστάτες και τέσσερα άτομα αζώτου, (δύο ιμινικά και δύο πυριδινικά) που ανήκουν στην τετραδοντική βάση του Schiff.

Το άτομο του σμαμπίου είναι 10-ενταγμένο και η γεωμετρία γύρω από το σμαμπίο δεν μπορεί να περιγραφεί χρησιμοποιώντας κάποιο συμβατό γεωμετρικό σχήμα. Θεωρώντας ότι οι δεσμοί μεταξύ Sm(1) και νιτράτο υποκαταστατών κατευθύνονται προς το κέντρο τους το πολύεδρο ένταξης μπορεί να περιγραφεί καλύτερα ως παραμορφωμένο επιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα.

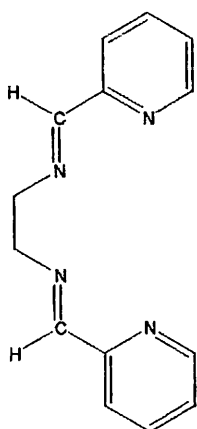
Συγκρίνοντας την συμπεριφορά σύμπλεξης του 20 με τον υποκαταστάτη 18, του **σχήματος 1** βλέπουμε ότι τα τέσσερα άτομα αζώτου δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, σχηματίζοντας διέδρη γωνία N(1)-N(2)-N(3)-N(4) 29.4°. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα περιστροφής που έχει η αιθυλική γέφυρα.



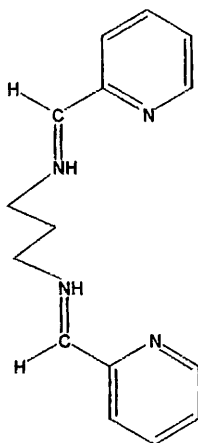
Σχήμα 3. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[Sm20(NO_3)_3]$

Αν και υπάρχουν πολλά παραδείγματα συμπλόκων τετραδοντικών βάσεων του Schiff με μέταλλα μετάπτωσης λίγα είναι τα αντίστοιχα με λανθανίδια. Οι

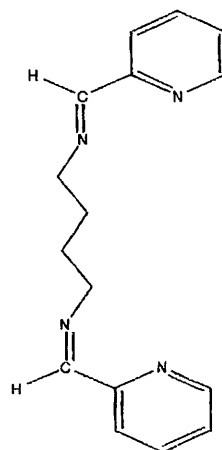
υποκαταστάτες **23** και **24** χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση λανθανιδικών συμπλόκων.²⁰



23



24



25

Τέσσερις δομικοί τύποι βρέθηκαν για τα σύμπλοκα της **23** αλλά μόνο δύο για τα σύμπλοκα της **24** αν και οι δύο υποκαταστάτες δρουν ως τετραδοντικοί. Έτσι ο **23** δίνει πρώτον, το 11-ενταγμένο σύμπλοκο $[\text{La}23(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$, δεύτερον το 10-ενταγμένο $[\text{Ce}23(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ με ένα μονοδοντικό και δύο διδοντικούς νιτράτο υποκαταστάτες, τρίτον τα 10-ενταγμένα $[\text{Ln}23(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ για $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Yb}$ με τρεις διδοντικά ενταγμένους νιτράτο υποκαταστάτες και τέταρτον το 9-ενταγμένο $[\text{Lu}23(\text{NO}_3)_3]$ με ένα μονοδοντικό και δύο διδοντικούς νιτράτο υποκαταστάτες.

Από την άλλη ο υποκαταστάτης **24** δίνει δύο είδη διαμορφώσεων. Το πρώτο είδος με τα $\text{Ln} = \text{La-Pr}$ και το δεύτερο με $\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$ της ίδιας γενικής μορφής $[\text{Ln}24(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}$ διαφοροποίηση εξαρτάται από την σχετική διάταξη του υποκαταστάτη σε σχέση με τα νιτρικά ιόντα.

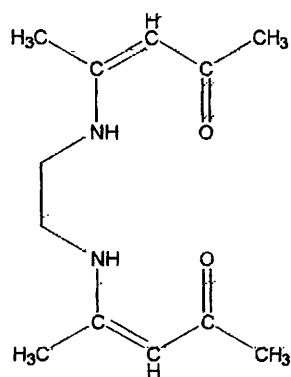
Με τα μεγαλύτερα $\text{Ln} = \text{La-Pr}$ ο υποκαταστάτης βρίσκεται από την μία πλευρά της σφαίρας ένταξης ενώ τα νιτρικά ιόντα από την άλλη. Σε αυτές τις δομές ο υποκαταστάτης είναι παραμορφωμένος ώστε η γωνία μεταξύ των δύο πυριδινικών δακτυλίων να είναι περίπου 90° . Με τα μικρότερα λανθανίδια, Sm-Lu , τα δύο νιτρικά ιόντα βρίσκονται στην ίδια πλευρά με το υποκαταστάτη ενώ το τρίτο από τη άλλη μεριά με αποτέλεσμα ο υποκαταστάτης να βρίσκεται σε επιμήκη διάταξη και οι δύο πυριδινικοί δακτύλιοι να είναι σχεδόν συνεπίπεδοι.

Σε όλα τα σύμπλοκα τα μήκη των δεσμών Ln-N και Ln-O συμφωνούν με την λανθανιδική συστολή αν και τυχόν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ ισοδύναμων δεσμών να οφείλονται σε ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου ή σε στερικές παρεμποδίσεις.

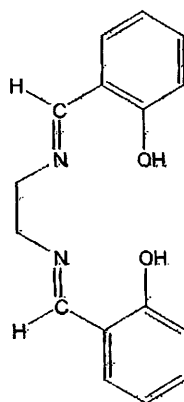
Να αναφέρουμε εδώ ότι με τους υποκαταστάτες **L**: **23** **24** και **25** έχουν συντεθεί και τα σύμπλοκα της γενικής μορφής $\text{trans-[RuLCl}_2\text{]}^{21}$. Σε κάθε μόριο το Ru(II) βρίσκεται σε μια παραμορφωμένη οκταεδρική N_4Cl_2 γεωμετρία. Ο ουδέτερος υποκαταστάτης εντάσσεται με τα δύο άτομα αζώτου της πυριδίνης και τα δύο ιμινικά άτομα αζώτου σχηματίζοντας ένα N_4 τετραγωνικό επίπεδο γύρω από το μεταλλικό ιόν με δύο ιόντα χλωρίου να καταλαμβάνουν τις δύο trans θέσεις.

Οι τετραδοντικές βάσεις του Schiff μπορεί να περιέχουν εκτός από άτομα δότες αζώτου και άτομα οξυγόνου. Ανάλογα με τον αριθμό των εντάξιμων ατόμων διακρίνονται σε βάσεις του Schiff τύπου N_3O ή N_2O_2 ή NO_3 . Αυτές έχουν μελετηθεί εκτεταμένα λόγω της μεγάλης ικανότητάς τους να συμπλοκοποιούνται με διάφορα μεταλλικά ιόντα. Οι ελεύθεροι υποκαταστάτες έχουν μελετηθεί τόσο στην στερεά όσο και σε διαλύματα προκειμένου να διευκρινιστεί η δομή τους και να γίνουν συγκρίσεις με τα αντίστοιχα μεταλλικά τους σύμπλοκα.

Η φασματοσκοπία NMR έχει χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της κετο-ενολικής ισορροπίας και της φύσης των δεσμών υδρογόνου. Οι βάσεις του Schiff της κατηγορίας αυτής που έχουν μελετηθεί περισσότερο είναι αυτές που παράγονται από σαλικυλαλδεύδη και ακετυλακετόνη των οποίων τα προϊόντα συμπύκνωσης με αιθυλενοδιαμίνη **26**:acacenH₂ και **27**:SalenH₂ αντίστοιχα, δίνονται παρακάτω.



26



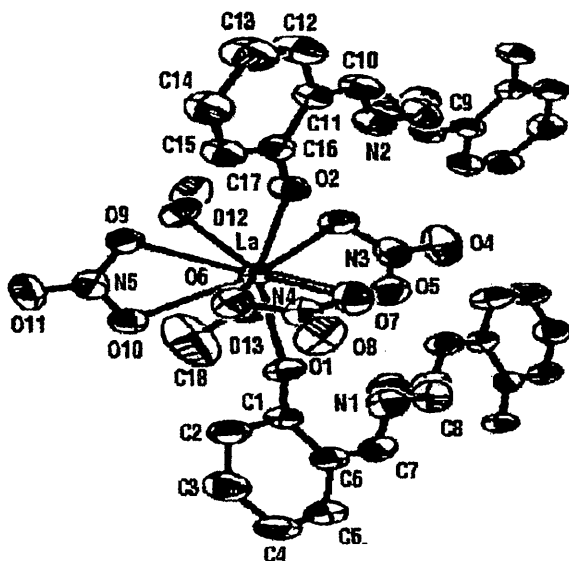
27

Η πολυδοντικότητα των βάσεων του Schiff δεν εγγυάται απαραίτητα και την τοποθέτηση του μεταλλοϊόντος στο κέντρο τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι σύμπλοκες ενώσεις του **27**:SalenH₂ με τα ιόντα των τρισθενών λανθανιδίων.

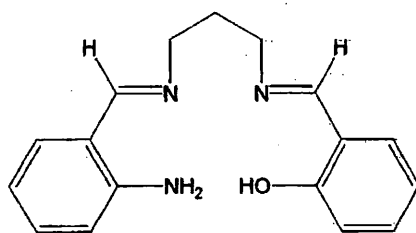
Τέτοια σύμπλοκα είναι τα Ln₂(salen)₃, [Ln₂(H₂salen)₃(NO₃)₄](NO₃)₂·3H₂O, Eu(Hsalen)(salen), Ln(H₂salen)X₃·nH₂O, Ln₂(H₂salen)₃X₆·nH₂O, Ln(H₂salen)₂X₃·nH₂O και Ln(H₂salen)₃X₃·nH₂O όπου X=Cl, Br και n=0-2.²²⁻²⁴

Πρόσφατα δημοσιεύτηκε η κρυσταλλική δομή του πολυμερούς συμπλόκου [La(H₂salen)(NO₃)₃(MeOH)₂]_n²⁵, **σχήμα 4**. Το ιόν του La(III) είναι 10-ενταγμένο με δύο φαινολικά άτομα οξυγόνου, τρία διδοντικά νιτρικά ιόντα και δύο μόρια MeOH. Σε αντίθεση με τα σύμπλοκα των χλωριούχων αλάτων η ένταξη δεν γίνεται στα ιμινικά άτομα αζώτου.

Τα σύμπλοκα του Ni(II) και Cu(II) με την ασύμμετρη τετραδοντική (N₃O) βάση του Schiff **28**:H₂ambprsal²⁶ συντέθηκαν με συμπύκνωση 1/1/1 της 2-αμινοβενζαλδεύδης (amb), του 1,3-διαμινοπροπανίου (pr) και της σαλικυαλδεύδης (sal).



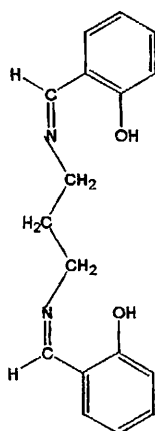
Σχήμα 4. Η δομή του συμπλόκου [La(H₂salen)(NO₃)₃(MeOH)₂]_n



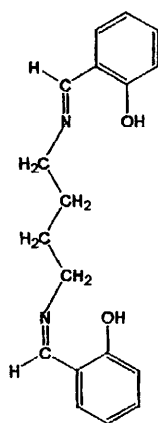
28

Η αντικατάσταση του Ni στο Ni(ambprsal) με Fe έγινε με αντίδραση του Ni(ambprsal) με διμέθυλογλυοξίμη σε βενζόλιο ακολουθούμενη με αντίδραση με FeCl₃. Οι δομές των συμπλόκων του Ni(II) και του Cu(II) βρέθηκαν μονομερείς και γεωμετρίας σχεδόν επίπεδης τετραγωνικής. Η διαμόρφωση του υποκαταστάτη και της δοτικής ομάδας N₃O συνεισφέρει μάλλον στην κατάσταση υψηλού spin για το άτομο του Fe στο Fe(ambprsal)Cl₃.

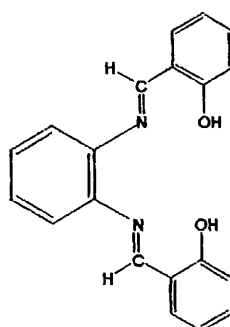
Οι υποκαταστάτες **29** και **30** και **31** προκύπτουν όπως και η **27** με συμπύκνωση της σαλικυλαλδεύδης με 1,2-διάμινοβενζόλιο και 1,2-διάμινοπροπάνιο αντίστοιχα²⁷. Έχουν συντεθεί τα σύμπλοκα της μορφής [Mn(IV)(μ-**29**)(μ-O)], [Mn(μ-**27**)(μ-O)]₂, [Mn(**27**)(μ-O)]₂, [Mn(**30**)(μ-O)]₂, και [Mn(**31**)(μ-O)]₂ τα οποία χαρακτηρίστηκαν φασματοσκοπικά και κρυσταλλογραφικά.



29



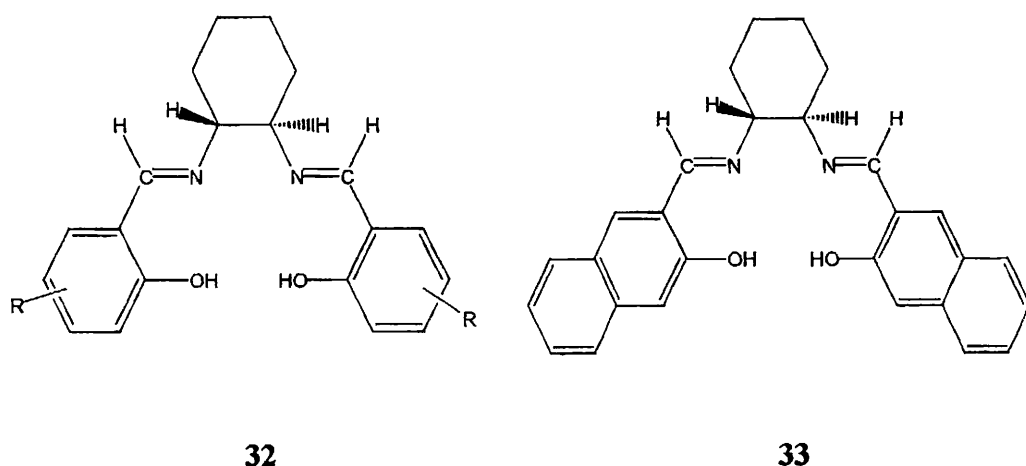
30



31

Τα σύμπλοκα αυτά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα δύο πρώτα σύμπλοκα στα οποία οι υποκαταστάτες **27** και **29** συμπλέκουν δύο ιόντα μαγγανίου δρώντας ως διδοντικοί υποκαταστάτες ενώ στην άλλη κατηγορία στην οποία ανήκουν τα επόμενα τρία σύμπλοκα οι υποκαταστάτες **27**, **30** και **31** δρουν ως τετραδοντικοί για κάθε μεταλλικό ιόν.

Συμπύκνωση της σαλικυλικής αλδεύδης με το *trans*-1,2-διάμινοκυκλοεξάνιο οδηγεί στην σύνθεση του υποκαταστάτη **32**.²⁸ Με ανάλογο τρόπο συντίθενται ο υποκαταστάτης **33**.

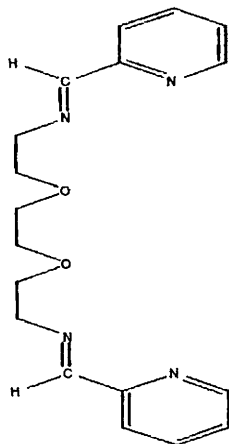


όπου $R = \text{H}$, 3,5-diCl, 3,5-diBr, 5-NO₂, 4,6-diOCH₃

Τα σύμπλοκα των παραπάνω υποκαταστατών με μολυβδαίνιο, χρώμιο και μαγγάνιο^{29,30} έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί μόνο φασματοσκοπικά.

Η νέα βάση του Schiff N,N'-δισ(2-πυριδυλμεθυλεν)-2,2'-(αιθυλενοδιόξυ)δισ(αιθυλαμίνη), **34** συντέθηκε και χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συμπλόκων [Ag**34**](BF₄), [Zn₂**34**Cl₄], [Hg₂**34**Cl₄], [Cd₂**34**I₄][Ni₂**34**](BF₄)₄ και [M₂**34**](ClO₄)₄ με M = Co(II), Fe(II), Zn(II).³¹

Τα σύμπλοκα έχουν χαρακτηριστεί φασματοσκοπικά και κρυσταλλογραφικά. Στο πρώτο σύμπλοκο ο υποκαταστάτης εντάσσεται τετραδοντικά γύρω από το ιόν του αργύρου δίνοντας μια παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία.



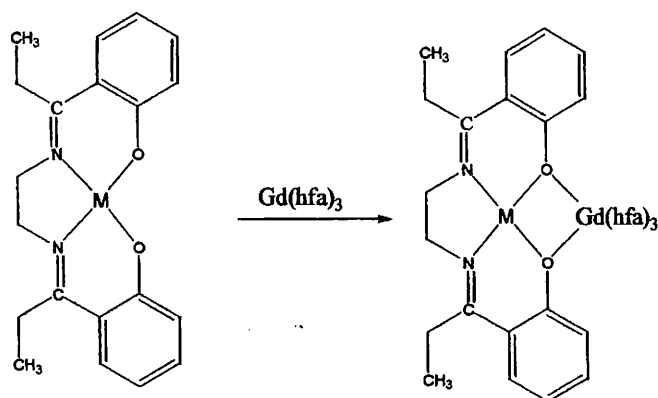
34

Τα επόμενα τρία σύμπλοκα είναι διτυρηνικά με το δεύτερο και τρίτο σύμπλοκο να είναι ισόμορφα. Αυτά περιέχουν ένα μόριο υποκαταστάτη ενταγμένο σε δύο μεταλλικά κέντρα μέσω των ατόμων αζώτου της πυριδίνης και της ιμίνης. Οι δύο εναπομείνοντες θέσεις ένταξης καλύπτονται από άτομα χλωρίου.

Στο τέταρτο σύμπλοκο το κάθε ιόν του καδμίου εντάσσεται με τριδοντικό τρόπο μέσω των ατόμων αζώτου της πυριδίνης και της ιμίνης καθώς και του ατόμου οξυγόνου. Οι θέσεις ένταξης του καδμίου συμπληρώνεται με δύο ιόντα ιωδίου. Τα επόμενα τέσσερα σύμπλοκα είναι διτυρηνικά δίνοντας οκταεδρική γεωμετρία γύρω από τα μεταλλικά ιόντα. Ένα μόριο υποκαταστάτη τυλίγεται γύρω από το μεταλλικό ιόν το οποίο με την περιστροφή ενώνεται και με ένα γειτονικό τρίτο μόριο υποκαταστάτη σχηματίζοντας μονογεφυρωμένα προϊόντα.

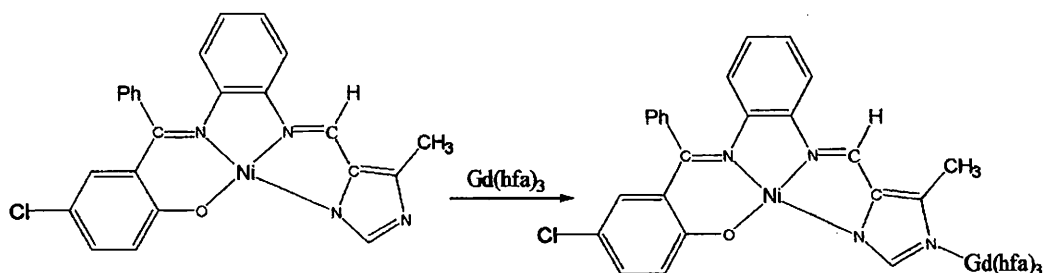
Έχουν αναφερθεί οι κρυσταλλικές δομές των διτυρηνικών συμπλόκων της γενικής μορφής $[Gd(hfa)_3M(35)]$ όπου M: Cu(II), Ni(II).³² Τα σύμπλοκα αυτά σχηματίζονται με αντίδραση του $Gd(hfa)_3$ (hfa: 1,1,1,5,5,5-εξαφθώρο-2,4-πεντανودیονη) με τα σύμπλοκα του Cu(II) και του Ni(II) της βάσης του Schiff 35. Η 35 συντίθεται με συμπύκνωση της 2-υδροξυπροπιόφαινόνης με την αιθυλενοδιαμίνη.

Η γενική μορφή των συμπλόκων δίνεται στο σχήμα 5. Τα διτυρηνικά σύμπλοκα αποτελούνται από το 8-ενταγμένο άτομο του Gd που είναι γεφυρωμένο με το τετραενταγμένο ιόν M(II) μέσω των φαινολικών ατόμων οξυγόνου του υποκαταστάτη 35.



Σχήμα 5. Η σύνθεση των συμπλόκων $[Gd(hfa)_3M(35)]$

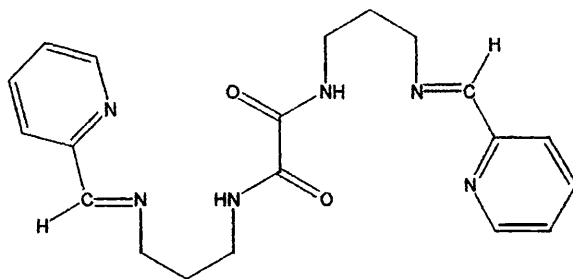
Η αντίδραση του $Gd(hfa)_3$ με το σύμπλοκο $Ni(36)$ δίνει το διτυρηγικό σύμπλοκο $[Gd(hfa)_3Ni(36)]$. Η βάση του Schiff 36 σχηματίζεται με συμπύκνωση του 5-χλώροβενζοφαινό-1,2-διάμινοβενζολίου με την 5-μεθύλ-4-ιμιδαζόλκαρβαλδεύδη. Στο σχήμα 6 δίνεται η πορεία σύνθεσης του συμπλόκου αυτού.



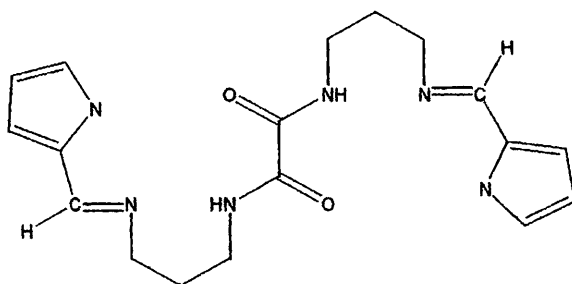
Σχήμα 6. Η πορεία σύνθεσης του συμπλόκου $[Gd(hfa)_3Ni(36)]$

Στο σύμπλοκο αυτό όπως βλέπουμε και στο σχήμα 5 το ιόν του $Gd(III)$ γεφυρώνεται με το ιόν του $Ni(II)$ μέσω του ιμιδαζολικού δακτυλίου.

Δύο νέες τετραδοντικές βάσεις του Schiff που δρουν ως δις τετραδοντικές είναι οι 37 και 38 που συντίθενται με συμπύκνωση της N,N'-δισ(3-αμινοπρόπυλ)οξαμίδης με την πυριδιν-2-καρβαλδεύδη και την πυρρόλ-2-καρβαλδεύδη αντίστοιχα.³³



37



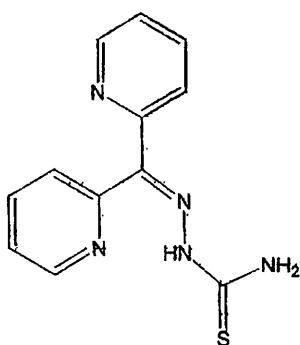
38

Έχουν συντεθεί τα σύμπλοκα $[\text{Cu}_2\mathbf{37}](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Cu}_2\mathbf{38}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Και στα δύο σύμπλοκα οι υποκαταστάτες δρουν ως δις τετραδοντικοί με τα ιόντα του χαλκού να εντάσσονται στα τρία άτομα αζώτου και στο ένα άτομο οξυγόνου.

Ο τετραδοντικός (N_3S) υποκαταστάτης **39**: δι-2-πυριδυλκετονθειοσεμικαρβαζόνη, συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε κρυσταλλογραφικά από τους Duan και Wu.³⁴

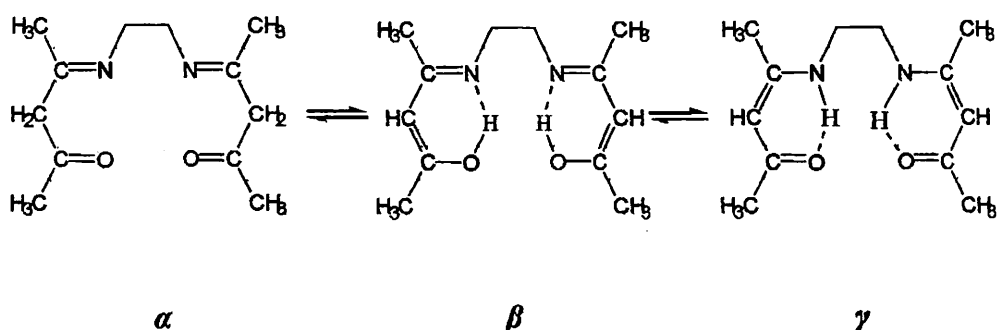
Η χηλική ικανότητα του αποπρωτονιομένου υποκαταστάτη διερευνήθηκε σε δύο διπυρηνικά σύμπλοκα του $\text{Cu}(\text{II})$, το $[\text{Cu}(\mathbf{39})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{DMF}$ και το $[\{\text{Cu}(\mathbf{39})(\text{CN})\}_2] \cdot 2\text{MeOH}$.

Η γεωμετρία γύρω από το ιόν $\text{Cu}(\text{II})$ και στα δύο σύμπλοκα είναι παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμίδα με το ένα άτομο του αζώτου της πυριδίνης, το θείο, τα ιμινικά άτομα αζώτου και μια χλώρο ή κύανο ομάδα στο βασικό επίπεδο ενώ το άλλο πυριδινικό άτομο αζώτου καταλαμβάνει την ακραία θέση συμμετέχοντας ως γέφυρα για τον σχηματισμό κεντροσυμμετρικών διμερικών δομών.



39

Όπως έχουμε αναφέρει προηγουμένως μια άλλη κατηγορία τετραδοντικών βάσεων του Schiff είναι αυτές που προκύπτουν από την ακετυλακετόνη. Επιλέγοντας τον υποκαταστάτη acacenH_2 σαν πρωτότυπο αυτής της κατηγορίας ενώσεων οι τύποι α - γ του παρακάτω σχήματος 7 μπορούν να συνυπάρχουν σε ισορροπία.

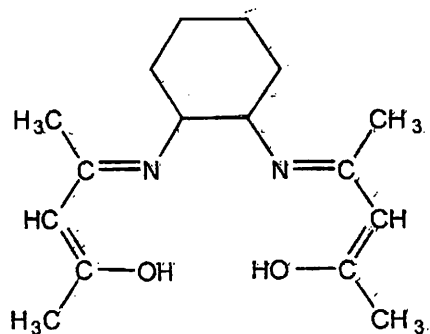


Σχήμα 7. Τα ταυτομερή της acacenH_2

Με συμπύκνωση του $\text{trans-1,2-διάμινοκυκλοεξανίου}$ με την ακετυλακετόνη προκύπτει ο υποκαταστάτης 40.³⁵ Αυτή η βάση του Schiff χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση συμπλόκων με $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

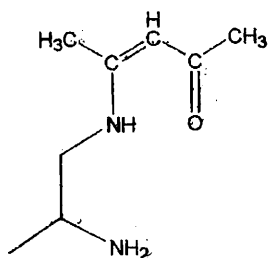
Λαμβάνεται έτσι το σύμπλοκο $[\text{Co40Cl}_2]_n$ το οποίο έχει μελετηθεί κρυσταλλογραφικά. Η διαφορά μεταξύ του $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και του $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ είναι ότι στην περίπτωση των υπερχλωρικών αλάτων σε αντίθεση με τα χλωριούχα, τα προϊόντα που λαμβάνονται δεν είναι σύμπλοκα της βάσης του Schiff 40 αφού στην

περίπτωση αυτή δεν επιτυγχάνει η αντίδραση συμπύκνωσης της κετόνης με την αμίνη.

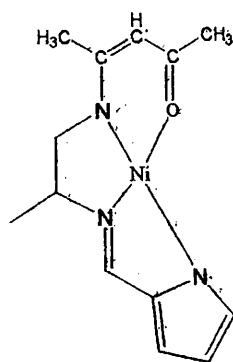


40

Με αντίδραση της ακετυλακετόνης με περίσσεια του 1,2-διάμνοπροπανίου προκύπτει ο υποκαταστάτης 41.³⁶ Με περαιτέρω συμπύκνωση του υποκαταστάτη αυτού με πυρόλ-2-καρβοξαλδεύδη, πυριδίν-2-καρβοξαλδεύδη, 4-μεθύλ-ιμιδαζόλ-5-καρβοξαλδεύδη και ισοκυνολίν-3-καρβοξαλδεύδη δίνει αντίστοιχα τις ασύμμετρες τετραδοντικές βάσεις του Schiff 42, 43, 44 και 45.

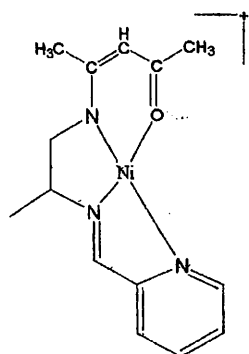


41

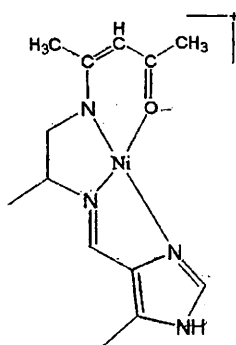


42

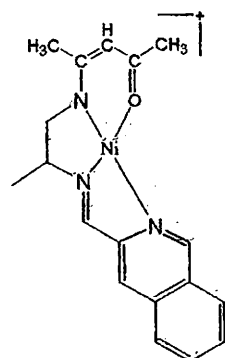
Οι βάσεις του Schiff αλλά και ο υποκαταστάτης 41 αντιδρούν με το Ni(II) δίνοντας τα οπτικά ενεργά σύμπλοκα [Ni41(Mery)]ClO₄, [Ni41(Meim)]ClO₄, [Ni42], [Ni43]ClO₄, [Ni44]ClO₄ και [Ni45]ClO₄ όπου Mery και Meim είναι η 4-μεθυλοπυριδίνη και η 1-μεθυλ-ιμιδαζόλιο αντίστοιχα.



43



44



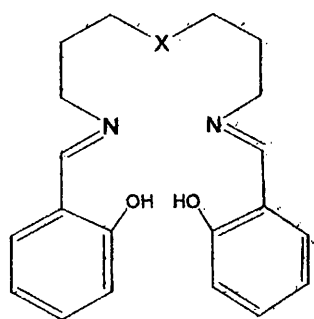
45

Όλα τα σύμπλοκα έχουν χαρακτηριστεί με φασματοσκοπικές μεθόδους ενώ έχει αναλυθεί και η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [Ni42].

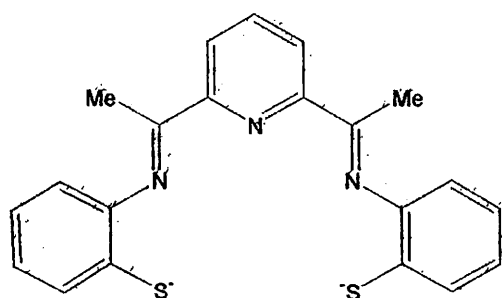
1.Γ.1.3. Οι βάσεις του Schiff ως πολυδοντικοί υποκαταστάτες

Το template φαινόμενο χρησιμοποιείται εκτενώς στην σύνθεση βάσεων του Schiff με πάνω από τέσσερα άτομα δότες. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει ξανά με αυτόν τον τρόπο απομονώνονται απ' ευθείας τα σύμπλοκα.

Έτσι συντίθενται οι πενταδοντικές και εξαδοντικές βάσεις του Schiff 46-56.³⁷⁻³⁸

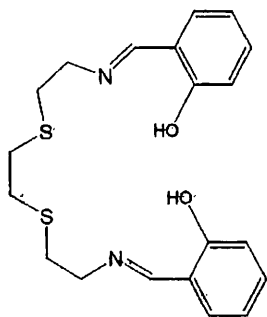


46: X=NMe, 47: X=S

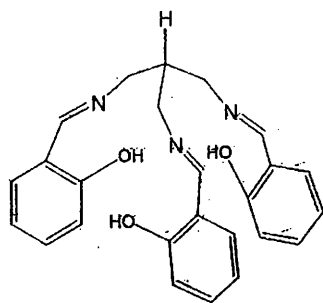


48

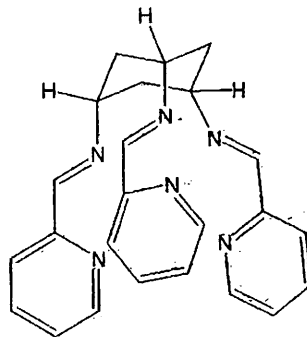
Έτσι όταν στο 46 το X=NMe κρυσταλλογραφικές μελέτες έδειξαν ότι αυτός δρά ως πενταδοντικός με Ni(II) και Zn(II), ενώ αντίθετα ένας ασυνήθως μεγάλος δεσμός βρέθηκε σε μια ένωση του Cu(II) με αποτέλεσμα να είναι αβέβαιη η ύπαρξη πραγματικού δεσμού Cu-N.³⁹



49



50



51

Στα πέντα ενταγμένα σύμπλοκα το πολύεδρο ένταξης μπορεί να περιγραφεί σαν παραμορφωμένη τριγωνική διπυραμίδα με το άτομο N της αμίνης και τα δύο άτομα O στο ισημερινό επίπεδο. Όταν το $X=S$ ο υποκαταστάτης δρά και πάλι ως πενταδοτικός στα σύμπλοκα του $Co(II)$ και του $Ni(II)$.

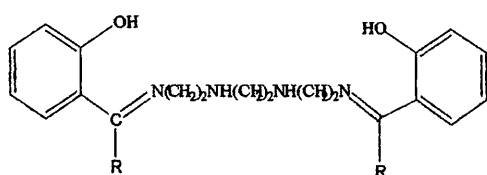
Η πολυδοντικότητα των βάσεων του Schiff δεν εγγυάται απαραίτητα και την τοποθέτηση του μεταλλοϊόντος στο κέντρο τους.

Στην περίπτωση του πέντα-ενταγμένου συμπλόκου του $Zn(II)$ με τον 48 η γεωμετρία ένταξης είναι κατά προσέγγιση ενδιάμεση μεταξύ της τριγωνικής διπυραμίδας και της τετραγωνικής πυραμίδας. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι βάσεις του Schiff με πέντε άτομα δότες μπορούν να δράσουν ως δις τριδοντικοί υποκαταστάτες δίνοντας διπυρηνικά σύμπλοκα.

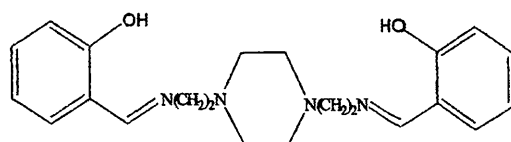
Έτσι για παράδειγμα το διανιόν της 52 με $R=H$ είναι γνωστό ότι δρά σαν ένας εξαδοντικός υποκαταστάτης για πολλά μέταλλα⁴⁰⁻⁴⁵ σχηματίζοντας μια παραμορφωμένη οκταεδρική διευθέτηση γύρω από το μεταλλικό ιόν. Σε αυτά τα σύμπλοκα τα δύο άτομα οξυγόνου κατέχουν τις *cis* θέσεις, ενώ τα τέσσερα άτομα αζώτου (δύο *cis* αμινικά και δύο *trans* ιμινικά) συμπληρώνουν την σφαίρα ένταξης. Στον υποκαταστάτη αυτό όταν $R = Ph$ λαμβάνονται διπυρηνικά σύμπλοκα με $Cu(II)$ στα οποία το κάθε άτομο του χαλκού σχηματίζει δεσμούς με τα δύο *cis* άζωτα και ένα φαινολικό οξυγόνο ενώ η τέταρτη θέση της επίπεδης τετραγωνικής διευθέτησης συμπληρώνεται με ένα οξικό ιόν.

Η δυνητικά επταδοντική βάση Schiff 55, που προέρχεται από την τρις(2-αμινοαιθυλ)αμίνη και τρία ισοδύναμα σαλικυλικής αλδεύδης αντιδρά με τρισθενή

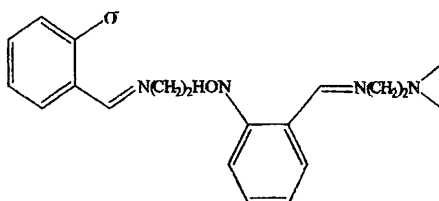
μεταλλικά ιόντα σχηματίζοντας ουδέτερες 1:1 ενώσεις, δρώντας κατά αυτόν τον τρόπο σαν εξαδοντικός υποκαταστάτης.



52

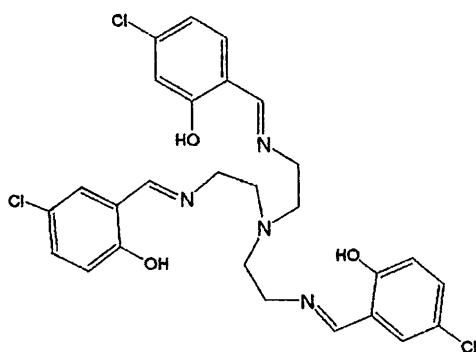


53

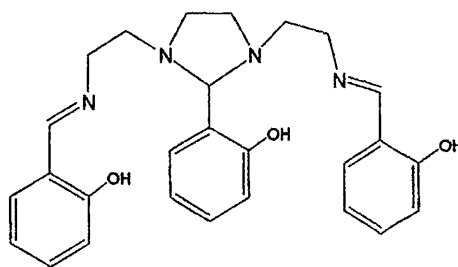


54

Ο υποκαταστάτης 56, που προέρχεται από την συμπύκνωση της τριαιθυλενοτετραμίνης με την σαλικυλική αλδεύδη δίνει μέθοξο και ύδροξο διπυρηνικά σύμπλοκα του Fe(III).



55

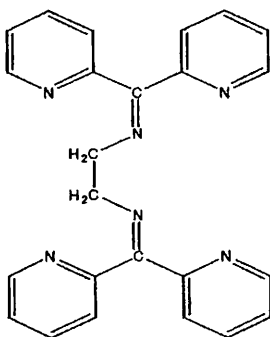


56

Η στρατηγική σύνθεσης βάσεων του Schiff μας επιτρέπει να σχεδιάσουμε και να συνθέσουμε είτε πολύπλοκους υποκαταστάτες από τη σκοπιά των ατόμων δοτών και της ποικιλίας εντάξιμων χαρακτηριστικών ομάδων, είτε υποκαταστάτες με διαφορετικές στεरिकές παρεμποδίσεις κρατώντας ίδια τα άτομα δότες και ομάδες.

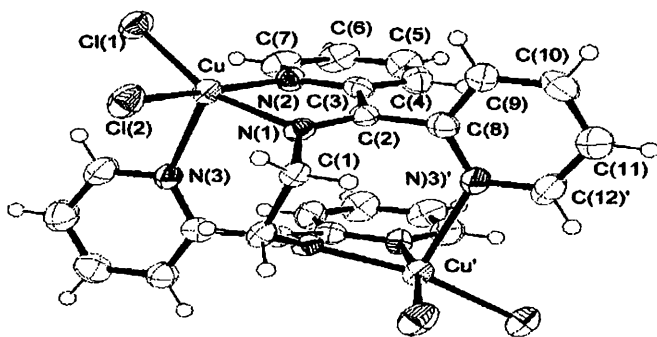
Έχουμε μελετήσει εκτενώς την χημεία ένταξης του υποκαταστάτη 57.⁴⁶ Ο υποκαταστάτης 57 χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συμπλόκων [Cu₂57Cl₄],

$[\text{Cu}_2\mathbf{57}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Mn}_3(\mathbf{57}.2\text{MeOH})\text{Cl}_6]$, $[\text{Fe}_5(\mathbf{57}.2\text{MeOH})_2(\text{OH})_4\text{Cl}_{11}]$, $[\text{Gd}\mathbf{57}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3).\text{CH}_3\text{OH}$ και $[\text{Pr}\mathbf{57}\text{Cl}_3].\text{CHCl}_3$. Το σύμπλοκο $[\text{Cu}_2\mathbf{57}\text{Cl}_4]$ συντέθηκε με απευθείας αντίδραση του χλωριούχου άλατος του μετάλλου με τον υποκαταστάτη **57** σε μεθανόλη σε γραμμομοριακή αναλογία 2/1.



57

Με ανακρυστάλωση του πράσινου στερεού προϊόντος σε ακετονιτρίλιο λαμβάνονται πράσινοι κρύσταλλοι κατάλληλου μεγέθους για μελέτη της δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων - Χ. Η κρυσταλλική δομή αυτών δίνεται στο **σχήμα 8**.

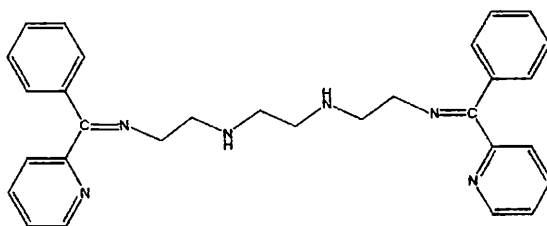


Σχήμα 8. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\mathbf{57}\text{Cl}_4]$

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης αποτελείται από απομονωμένες δομικές μονάδες $[\text{Cu}_2\mathbf{57}\text{Cl}_4]$ που αλληλεπιδρούν μέσω δυνάμεων Van der Waals. Στο σύμπλοκο υπάρχουν και δύο μόρια διαλύτη MeCN ανά διμερές.

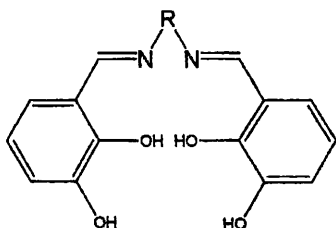
Το κάθε άτομο χαλκού είναι πέντα ενταγμένο. Ενώνεται με δύο χλώρο υποκαταστάτες, Cl(1), [Cu-Cl(1) 2.2783 (15) Å] και Cl(2), [Cu-Cl(2) 2.2666 (15) Å], με το ιμινικό άτομο αζώτου N(1), [Cu-N(1) 2.051 (4) Å], με το πυριδινικό άτομο αζώτου N(2), [Cu-N(2) 2.023 (4) Å] και με το πυριδινικό άτομο αζώτου N(3), [Cu-N(3) 2.358 (4) Å]. Οι αποστάσεις αυτές συμφωνούν με αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας για διτυρηνικά σύμπλοκα του χαλκού.^{47,48,49}

Ο εξαδοντικός υποκαταστάτης **58** συντίθεται με αντίδραση συμπίκνωσης της 2-βενζόυλπυριδίνης με την N,N'-δις-(3-αμινοπρόπυλ)αιθυλενοδιαμίνη σε αναλογία 2/1 σε διαλύτη EtOH.⁵⁰ Ο υποκαταστάτης αυτός παρουσία Ni(NO₃)₂ δίνει το σύμπλοκο [Ni**58**](NO₃)₂·H₂O το οποίο έχει μελετηθεί με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Το ιόν του Ni(II) εντάσσεται με τα έξι άτομα αζώτου του υποκαταστάτη δίνοντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία.



58

Οι υποκαταστάτες **59 α, β, γ** χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση διτυρηνικών συμπλόκων με Co, Ni, και Cu.⁵¹



R=



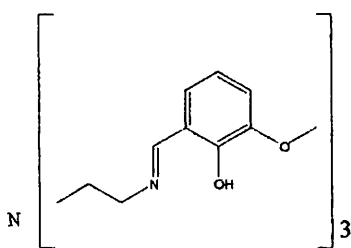
59 α, β, γ

Για τα μόνο και πολυτυρηνικά σύμπλοκα του νικελίου με τους υποκαταστάτες **59 β** και **γ** η διάταξη είναι παραμορφωμένη τετραεδρική ενώ για τον υποκαταστάτη

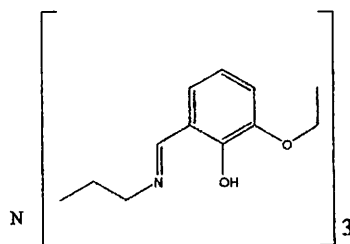
59 α όπου η αλειφατική αλυσίδα είναι μικρότερη η γεωμετρία είναι επίπεδη τετραγωνική.

Οι υποκαταστάτες συμπεριφέρονται ως τετραδοντικοί διανιονικοί (N_2O_2) για τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα και εξαδοντικοί τετραανιονικοί για τα πολυπυρηνικά.

Η σύνθεση διπυρηνικών συμπλόκων ιδίως των τρισθενών λανθανιδίων είναι ένα πεδίο με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους ανόργανους χημικούς. Τα παραδείγματα διπυρηνικών συμπλόκων των λανθανιδίων δεν είναι πολλά στην βιβλιογραφία. Ο Jean Piere Costes παρουσίασε την σύνθεση ετεροπυρηνικών συμπλόκων των λανθανιδίων με τις βάσεις του Schiff 60 και 61.⁵²



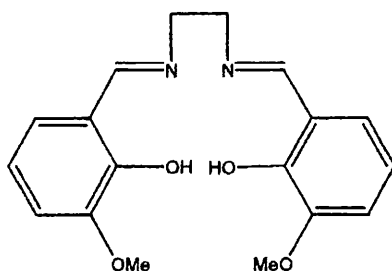
60



61

Ο υποκαταστάτης 61 συντίθεται με συμπύκνωση της 3-αιθόξυ-σαλικυλαλδεϋδης με την τρις(2-αμινοαιθυλ)αμίνη. Τα σύμπλοκα είναι της μορφής $[YbGd61(CF_3COO)_3 \cdot H_2O]$, $[DyGd61(CF_3COO)_3 \cdot H_2O]$ και $[DyGd60Cl_3 \cdot 2H_2O]$. Αρχικά συντίθεται το μονοπυρηνικό λανθανιδικό σύμπλοκο με αντίδραση της βάσης του Schiff με το άλας του λανθανιδίου. Σε αυτό, το ιόν του λανθανιδίου εντάσσεται στις N_4O_3 εσωτερικές θέσεις ένταξης του υποκαταστάτη. Στην συνέχεια με επακόλουθη αντίδραση του συμπλόκου αυτού με το δεύτερο λανθανιδικό άλας λαμβάνεται το διπυρηνικό σύμπλοκο με το δεύτερο λανθανιδικό ιόν να εντάσσεται στις O_3O_3 εξωτερικές θέσεις ένταξης του υποκαταστάτη.

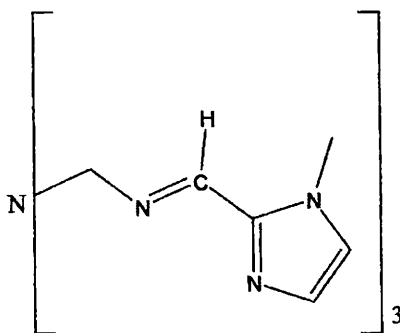
Ο υποκαταστάτης 62 που συντίθεται με συμπύκνωση της αιθυλενοδιαμίνης με την 2-υδρόξυ-3-μεθόξυβενζαλδεϋδη σε αναλογία $1/2$ σε διαλύτη EtOH είναι εν δυνάμει ικανή για την σύνθεση διπυρηνικών συμπλόκων.⁵³ Το σύμπλοκο που συντέθηκε έχει την μορφή $[Cu62(Me_2CO)Dy(NO_3)_3]$ και μελετήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X.



62

Η δομή αποτελείται από διτυρηνικές μονάδες Cu(II) και Dy(III) που γεφυρώνονται μέσω των φαινολικών ατόμων οξυγόνου της βάσης του Schiff. Το ιόν του χαλκού δίνει μια γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας αφού εντάσσεται με τα N_2O_2 άτομα δότες της βάσης του Schiff και με ένα άτομο οξυγόνου της ενταγμένης ακετόνης. Το ιόν του Dy(III) είναι 10-ενταγμένο με τα τέσσερα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη και με έξι άτομα οξυγόνου από τα τρία διδοντικά ενταγμένα νιτρικά ιόντα.

Υποκαταστάτες ικανοί να συμπλέξουν δύο ιόντα μετάλλου είναι αυτοί που προέρχονται από συμπύκνωση της τρις-(2-αμινοαιθύλ)αμίνης (tren), με διάφορες αρωματικές αλδεύδες. Αυτή με την 1-μεθυλμιδαζόλ-2-καρβαλδεύδη δίνει την βάση του Schiff 63.⁵⁴



63

Ο υποκαταστάτης αυτός δίνει με AgX, όπου $X = NO_3^-$, $F_3CSO_3^-$, τα διτυρηνικά σύμπλοκα $[Ag_2(63)]_n(NO_3)_{2n} \cdot nH_2O$ και $[Ag_4(63)_2](CF_3SO_3)_4 \cdot 2H_2O$ τα οποία μελετήθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Η κρυσταλλική δομή του

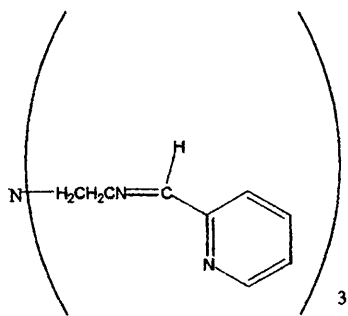
πρώτου συμπλόκου αποτελείται από πολυμερή αλυσίδα των κατιόντων $[Ag_2(63)]_n^{2n+}$, από νιτρικά ανιόντα και από μόρια νερού. Στην πολυμερή αλυσίδα κάθε δομική μονάδα αποτελείται από διπυρηνικά κέντρα $[Ag_2(63)]$.

Ο υποκαταστάτης περιέχει τρεις ισοδύναμους χώρους ένταξης. Ο πρώτος συμπεριφέρεται ως διδοντικός για ένα ιόν αργύρου ενώ οι άλλοι δύο συμπεριφέρονται με έναν ασυνήθιστο διδοντικό τρόπο συμπλοκοποιώντας άλλα δύο ιόντα $Ag(I)$. Έτσι το πρώτο ιόν αργύρου εντάσσεται στο ιμιδαζολικό ή στο ιμινικό άτομο αζώτου του πρώτου υποκαταστάτη δίνοντας μια παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία. Τα υπόλοιπα ιμινικά και ιμιδαζολικά άτομα αζώτου του υποκαταστάτη εντάσσονται με το δεύτερο και τρίτο ιόν αργύρου αντίστοιχα δίνοντας πολυμερικές αλυσίδες.

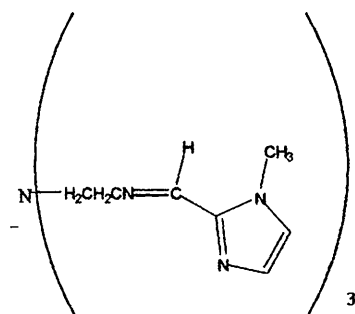
Το δεύτερο σύμπλοκο αποτελείται από κατιόντα $[Ag_4(63)_2]^{4+}$ ανιόντα $CF_3SO_3^-$ και μόρια νερού. Δύο μόρια υποκαταστάτη εντάσσουν τέσσερα ιόντα $Ag(I)$. Στον πρώτο χώρο ένταξης του υποκαταστάτη εντάσσεται το 1^ο ή το 4^ο άτομο Ag μέσω των ιμινικών και των ιμιδαζολικών ατόμων αζώτου. Στον δεύτερο χώρο ένταξης εντάσσονται τα άτομα αργύρου 1 και 2 ή 3 και 4 μέσω των ιμιδαζολικών και ιμινικών ατόμων αζώτου ενώ στο τρίτο χώρο ένταξης του υποκαταστάτη εντάσσονται οι Ag 3 ή 2 μέσω μόνο των ιμιδαζολικών ατόμων αζώτου. Σε αυτήν την περίπτωση το άτομο αζώτου της αμίνης συμμετέχει στην ένταξη του Ag 3 ή 2.

Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για την σύνθεση λανθανιδικών συμπλόκων πολυδοντικών υποκαταστατών της παραπάνω μορφής. Συγκεκριμένα όμως μόνο ένα σύμπλοκο του $La(III)$ υπάρχει στην βιβλιογραφία^{54, 55}. Αυτό εντάσσεται σε μόνο μια από τις τρεις περιοχές ένταξης του υποκαταστάτη που λαμβάνεται με συμπύκνωση της σαλικυλικής αλδεύδης και της *tren*. Το παράδειγμα αυτό μπορεί να θεωρηθεί ιδιαίτερη περίπτωση, ίσως λόγω του μεγέθους και της διαλυτότητας του επιλεγμένου ιόντος αφού γενικότερα οι συνθέσεις αυτές δεν είναι επιτυχείς.

Έχουν μελετηθεί όμως αρκετές από τις βάσεις αυτές με άλλα μεταλλοϊόντα. Έτσι με συμπύκνωση της *tren* με 2-πυριδινκαρβοξυαλδεύδη και 1-μεθύλ-2-ιμιδαζολκαρβοξυαλδεύδη λαμβάνονται οι βάσεις του Schiff 64 και 65.⁵⁵ Αντίδραση αυτών με $Fe(ClO_4)_3$ και $Fe(PF_6)_3$ οδηγεί στην σύνθεση των συμπλόκων $[Fe64]X_2$ όπου $X = ClO_4$ ή PF_6 και $[Fe65](ClO_4)_2$. Η γεωμετρία τους μπορεί να χαρακτηριστεί ως οκταεδρική με ένταξη των πυριδινικών και των ιμινικών ατόμων αζώτου αλλά όχι του κεντρικού ατόμου αζώτου της *tren*.

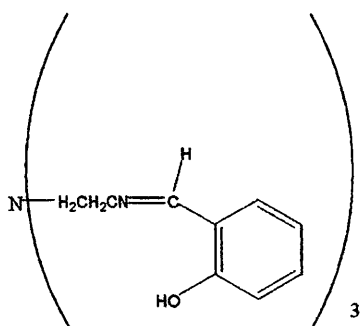


64

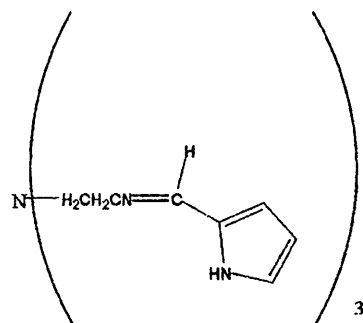


65

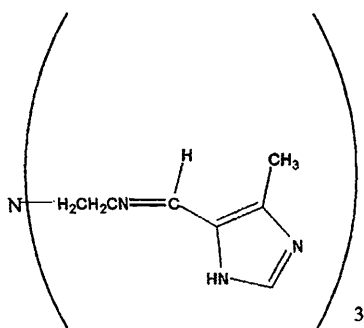
Παρόμοιοι υποκαταστάτες με τους παραπάνω είναι οι 66, 67, 68, 69, 70 και 71.



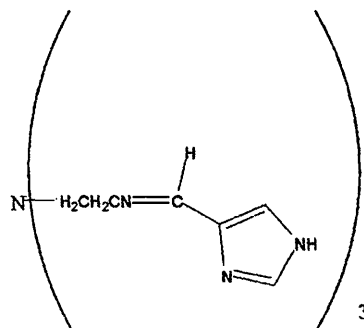
66



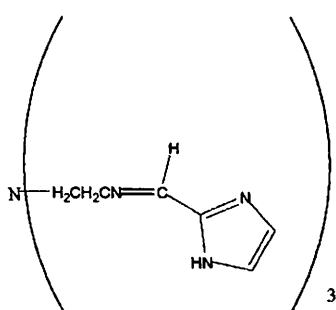
67



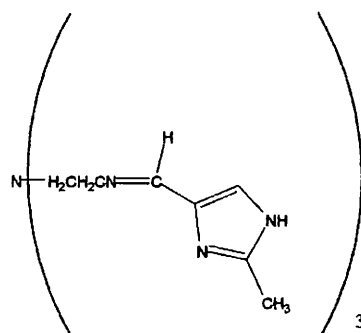
68



69



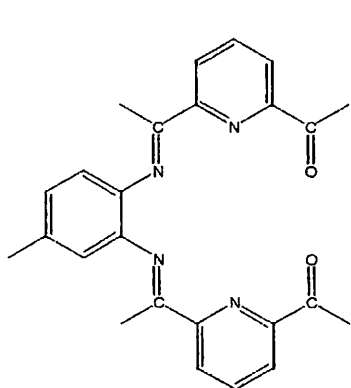
70



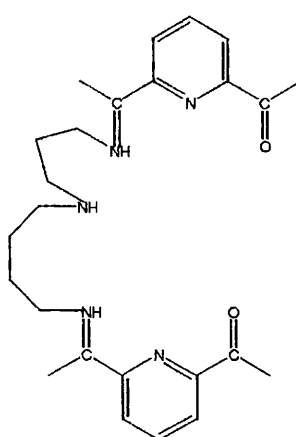
71

Σε συνέχεια της παραπάνω μελέτης οι Brewer και Luckett με συμπύκνωση της tren με μίγμα δύο διαφορετικών αλδευδών συνέθεσαν ασύμετρους πολυδοντικούς υποκαταστάτες⁵⁶ που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση συμπλόκων με σίδηρο. Τα σύμπλοκα έχουν την γενική μορφή $[\text{Fe}(\text{tren})\text{L}_x\text{L}'_y]^z$ όπου $x+y=3$ και L, L' οι δύο διαφορετικές αλδεύδες που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση του υποκαταστάτη. Τα σύμπλοκα αυτά έχουν χαρακτηριστεί όμως μόνο φασματοσκοπικά.

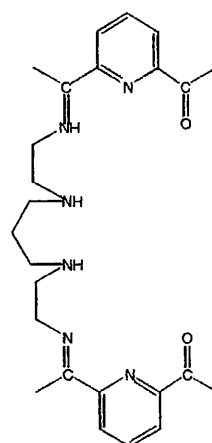
Μια ακόμη κατηγορία άκυκλων πολυδοντικών βάσεων του Schiff είναι αυτές που προέρχονται με συμπύκνωση της 2,6-διακέτυλπυριδίνης με διάφορες πολυαμίνες. Έτσι με συμπύκνωση της 2,6-διακέτυλπυριδίνης με 4-μεθυλ-1,2-φαινυλενοδιαμίνη, 3-αζαοκτάν-1,8-διαμίνη και N,N'-δισ(2-αμινοαιθύλ)-1,3-προπανοδιαμίνη παρουσία λανθανιδικών ιόντων ως templates προκύπτουν σύμπλοκα των βάσεων του Schiff 72 73 και 74 αντίστοιχα.⁵⁷



72



73



74

Όπως αναφέραμε τα λανθανιδικά ιόντα δρούν ως template κατιόντα και προωθούν την συμπύκνωση της αλδεϋδης με την αμίνη που διαφορετικά θα ήταν αδύνατη. Απομονώνονται έτσι διπυρηνικά σύμπλοκα των λανθανιδίων τα οποία συμπλέκονται στις θέσεις N_4O_2 , N_5O_2 και N_6O_2 αντίστοιχα των τριών υποκαταστατών και έχουν χαρακτηριστεί μόνο με φασματοσκοπικές μεθόδους.

Θα αναφέρουμε στο σημείο αυτό μερικές γενικές πληροφορίες που αφορούν τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των βάσεων Schiff. Η συχνότητα δόνησης τάσεως του δεσμού $C=N$ των υποκαταστατών βρίσκεται στην περιοχή μεταξύ 1680 και 1603 cm^{-1} , όταν η ιμινική ομάδα είναι συνδεδεμένη με άτομα υδρογόνου, αλκυλομάδες, ή αρύλομάδες.⁵⁸⁻⁵⁹ Η φύση των διαφόρων υποκατεστημένων ομάδων σ' αυτά τα άτομα προσδιορίζει την θέση της δόνησης τάσεως στην παραπάνω περιοχή, (π.χ. αρύλια στα άτομα C και του N προκαλούν μια μετατόπιση της δόνησης σε χαμηλότερες συχνότητες). Έτσι για ενώσεις του τύπου $ArCH=NR$ η περιοχή $\nu(C=N)$ είναι $1657-1631\text{ cm}^{-1}$ ενώ ενώσεις του τύπου $ArCH=NAr$ με υποκαταστάτες διάφορες αρυλομάδες εμφανίζουν την ταινία $\nu(C=N)$ στην περιοχή $1631-1613\text{ cm}^{-1}$.

Οι μελέτες των φασμάτων NMR^{60-63} έχουν κυρίως χρησιμοποιηθεί για διευκρίνιση των δομικών χαρακτηριστικών των βάσεων Schiff σε διάλυμα. Σε διάφορα είδη διαλυτών με την μελέτη των φασμάτων NMR αυτών των ενώσεων εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με την ισορροπία μεταξύ των κετο-ενόλ μορφών, των *syn* και *anti* ισομερών και των στερεοχημικών παραμορφώσεων.

Τα ηλεκτρονιακά φάσματα των ενώσεων⁶⁴⁻⁶⁶ που περιέχουν μη συζευγμένο χρωμοφόρο, χαρακτηρίζονται από ταινίες οφειλόμενες στις $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις στην περιοχή 235-272 nm. Εν τούτοις σύζευξη με αλκενικές ή αρυλικές ομάδες προκαλεί μεγαλύτερες μεταβολές στα φάσματα, έτσι ώστε οι ισχυρές ταινίες οι οφειλόμενες στις μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ να καλύπτουν τις σχετικά ασθενείς $n \rightarrow \pi^*$ απορροφήσεις. Τα ηλεκτρονιακά φάσματα πολλών αζομεθινών, συμπεριλαμβανομένων και αρκετών βάσεων Schiff, περιγράφηκαν από τον Bonnett.⁶⁷ Βάσεις Schiff που προέρχονται από υποκατεστημένες σαλικυλαλδεύδες και αλκυλαμίνες, εμφανίζουν γενικά 4 ταινίες στο εγγύς υπεριώδες, οι οποίες εξαρτώνται από τον διαλύτη. Η ταινία περί τα 400 nm, που είναι ισχυρή στην αιθανόλη και σχεδόν απουσιάζει στο εξάνιο αποδίδεται στην ταυτομερή ισορροπία των κετο-ενόλ μορφών.

Η ταινία στην περιοχή των 240 nm, που αποδίδεται στην $n \rightarrow \pi^*$ μετάπτωση του χρωμοφόρου $C=N$, είναι οπτικά ενεργή εάν το χρωμοφόρο είναι δισσυμμετρικά διαταραγμένο με κατάλληλη υποκατάσταση στα άτομα του C ή του N.

1.Γ.2. Μακροκυκλικές βάσεις του Schiff

1.Γ.2.1. Γενικά

Τα λανθανίδια όπως έχουμε αναφέρει σχηματίζουν σύμπλοκα υψηλών αριθμών ένταξης από 7 έως 12. Αυτό οφείλεται στο μεγάλο μέγεθος αυτών των μεταλλοϊόντων συγχρόνως με την ιονική φύση του δεσμού μετάλλου – υποκαταστάτη.

Η πρόκληση είναι ο σχεδιασμός μακροκυκλικών υποκαταστατών με τα απαραίτητα δομικά χαρακτηριστικά για την σύνθεση σταθερών συμπλοκών. Οι λογικοί δομικοί σχεδιασμοί για την απόκτηση τέτοιων ενώσεων απαιτούν μια πιο λεπτομερή κατανόηση των παραγόντων σταθερότητας υπογραμμίζοντας την επίδραση της δομής και της δυναμικής του υποκαταστάτη στην σταθερότητα των συμπλόκων.

Ο όρος "μακροκυκλικό φαινόμενο" εισήχθη από τους Cabbiness και Margerum⁶⁸ το 1969 προκειμένου να εξηγήσουν την μεγαλύτερη θερμοδυναμική σταθερότητα των συμπλόκων που περιέχουν μακροκυκλικούς υποκαταστάτες, όταν συγκρίνονται με άκυκλους υποκαταστάτες παρόμοιας δομής.

Αν και η μεγαλύτερη σταθερότητα είναι ένα πειραματικό δεδομένο, δεν είναι σίγουρη η θερμοδυναμική της προέλευση. Έτσι η αυξανόμενη σταθερότητα των μακροκυκλικών συμπλόκων, όταν αυτά συγκρίνονται με τα αναλόγου δομής μη-κυκλικά σύμπλοκα, εξηγείται μάλλον θερμοδυναμικά αλλά και κινητικά.

Τα μακροκυκλικά σύμπλοκα μεταλλοϊόντων συντίθενται με την αντίδραση του απαιτούμενου μεταλλοϊόντος με το μακροκυκλικό υποκαταστάτη, αλλά υπάρχουν σημαντικά μειονεκτήματα στην μέθοδο αυτή. Η σύνθεση των μακροκυκλικών υποκαταστατών στην ελεύθερη μορφή συχνά δίνει χαμηλή απόδοση του προσδοκούμενου προϊόντος με παράπλευρες αντιδράσεις, όπως πολυμερισμό.

Για να ξεπεράσουμε το πρόβλημα του κλεισίματος του δακτυλίου η σύνθεση μπορεί να εκτελεσθεί σε συνθήκες υψηλής αραιώσης ή βάζοντας μια άκαμπτη ομάδα

για να περιορίσει την περιστροφή στους προδρόμους ανοιχτής αλυσίδας και έτσι να βοηθήσει την κυκλοποίηση.

Μια δραστική μέθοδος για την σύνθεση μακροκυκλικών συμπλόκων περιλαμβάνει την *in situ* παρουσία του μεταλλοϊόντος στην αντίδραση κυκλοποίησης που αυξάνει αισθητά την απόδοση του κυκλικού προϊόντος. Το μεταλλοϊόν παίζει σημαντικό ρόλο στην κατεύθυνση της δομικής οδού της αντίδρασης και το φαινόμενο αυτό καθορίζεται (όπως και στην περίπτωση συμπλόκων άκυκλων βάσεων του Schiff) ως «φαινόμενο template».

Το μεταλλικό ιόν μπορεί να οδηγεί την συμπύκνωση σε κυκλικά παρά σε πολυμερικά προϊόντα (κινητικό φαινόμενο template), ή σταθεροποιεί τη μακροκυκλική ένωση όταν αυτή σχηματίζεται (θερμοδυναμικό φαινόμενο template).

Η χημεία ένταξης των πολυαζαμακροκυκλικών ενώσεων έχει σημειώσει μεγάλη άνοδο από το 1960 λόγω της συνεισφοράς των Curtis και Busch.⁶⁹ Η δυνατότητα ενός μεταλλοϊόντος να δρά ως template στον σχηματισμό του μακροκυκλικού υποκαταστάτη εξαρτάται από την προτίμηση των κατιόντων για στερεοχημείες, (οκταεδρική, τετραγωνική, επίπεδη τετραγωνική, ή τετραγωνική πυραμίδα) στην οποία τα δεσμικά d-τροχιακά είναι σε ορθογωνική διεύθυνση.

Κατά την διάρκεια της σύνθεσης μακροκυκλικών βάσεων Schiff με την μέθοδο template, η αντίδραση προχωρά είτε με έναν ενδομοριακό μηχανισμό για να δώσει την [1+1] μακροκυκλική ένωση είτε διαμέσου ενός διαμοριακού μηχανισμού που οδηγεί στον σχηματισμό της [2+2] μακροκυκλικής ένωσης.⁷⁰⁻⁷⁴ Αυτό εξαρτάται από έναν ή περισσότερους από τους κάτωθι παράγοντες.

(i) Αν η διαμίνη δεν έχει επαρκές μήκος αλυσίδας για να συνδέσει τις δύο καρβονυλικές ομάδες τότε η [1+1] μακροκυκλική ένωση δεν μπορεί να σχηματισθεί.

(ii) Αν το ιόν template είναι μεγάλο σε σχέση με το μέγεθος της κοιλότητας του [1+1] δακτυλίου μια [2+2] συμπύκνωση μπορεί να λάβει χώρα.

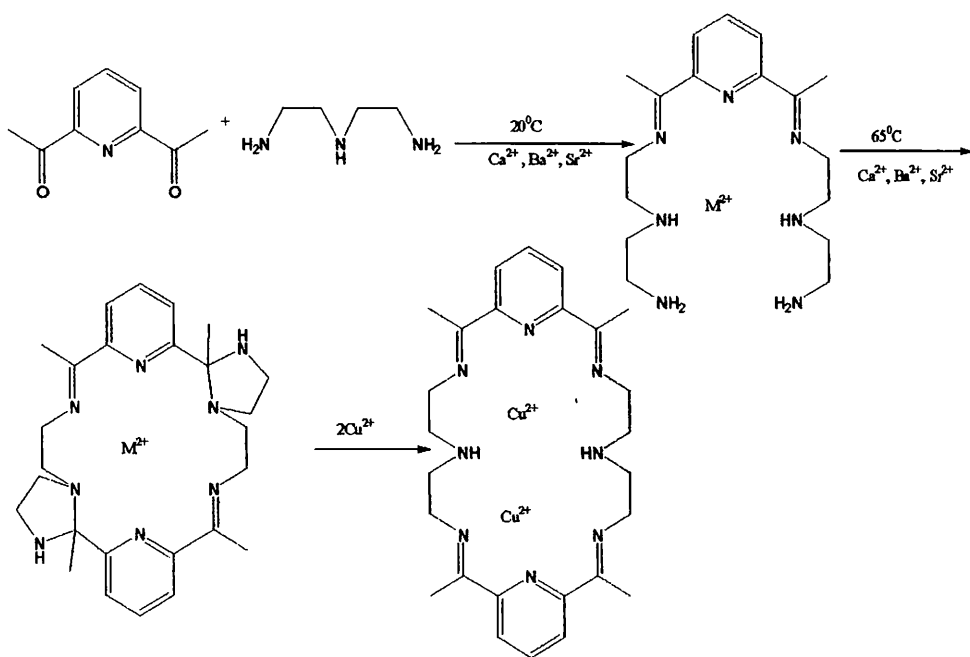
(iii) Την ηλεκτρονιακή φύση του μεταλλοϊόντος και την απαίτηση για μια ορισμένη γεωμετρία του συμπλόκου και

(iv) Την διαμόρφωση της [1+1] ακυκλικής χηλικής ένωσης.

1.Γ.2.2. Ο μηχανισμός της τρανσαμίνωσης στην σύνθεση των μακροκυκλικών υποκαταστατών

Η αντίδραση μεταξύ της 2,6-διακετύλπυριδίνης και της διαιθυλενοτριαμίνης παρουσία υπερχλωρικών ή νιτρικών αλάτων των $Mg(II)$, $Ca(II)$, $Sr(II)$ ή $Ba(II)$ σε 1:1:1 αναλογία moles σε μεθανόλη στους $20^{\circ}C$ έδωσε κρυσταλλικά σύμπλοκα της ανοικτής αλυσίδας βάσης του Schiff του σχήματος 9 που περιέχει δύο τερματικές πρωτοταγείς ομάδες αμίνης.

Τα ίδια προϊόντα λαμβάνονται με χρήση διαφορετικών αναλογιών δικετόνης προς διαμίνη αν και περιστασιακά αυξανόμενες αποδόσεις επιτυγχάνθηκαν με την χρήση περίσσειας της διαμίνης. Όταν η αντίδραση διεξήχθη σε $MeOH$ με θέρμανση στους $65^{\circ}C$ λήφθηκαν σύμπλοκα του 18-μελή μακροκυκλικού υποκαταστάτη (εκτός του $Mg(II)$). Είναι ενδιαφέρον να σημειώσουμε ότι το ίδιο είδος 18-μελών μακροκυκλικών συμπλόκων λαμβάνονται σε 50-70% απόδοση με θέρμανση των συμπλόκων της άκυκλης βάσης του Schiff (εκτός του $Mg(II)$) σε άνυδρη $MeOH$ για περίπου 1h στους $65^{\circ}C$ ή με διατήρηση για 12-24h στους $20^{\circ}C$ όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση.



Σχήμα 9. Ο μηχανισμός της τρανσαμίνωσης στη σύνθεση μακροκυκλικών συμπλόκων

Η εξήγηση της μεσολάβησης της άκυκλης βάσης του Schiff στο σχηματισμό της κυκλικής βάσης του Schiff γίνεται με τον μηχανισμό της τρανσαμίνωσης. Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει την ταυτόχρονη αντίδραση συμπύκνωσης, τόσο των δύο αμινοομάδων της άκυκλης βάσης του Schiff που βρίσκονται δεξιά όσο και των δύο αμινοομάδων που βρίσκονται αριστερά του δακτυλίου με τις ελεύθερες κετονοομάδες της 2,6-διακετύλπυριδίνης.

Η αντίδραση αυτή συνοδεύεται με αποβολή των δύο πενταμερών ιμιδαζολικών δακτυλίων που σχηματίζονται με επαγόμενη σύσπαση του δακτυλίου δίνοντας έτσι την 18-μελή εξαδοντική μακροκυκλική ένωση αντί της αναμενόμενης 24-μελούς οκταδοντικής μακροκυκλικής ένωσης.

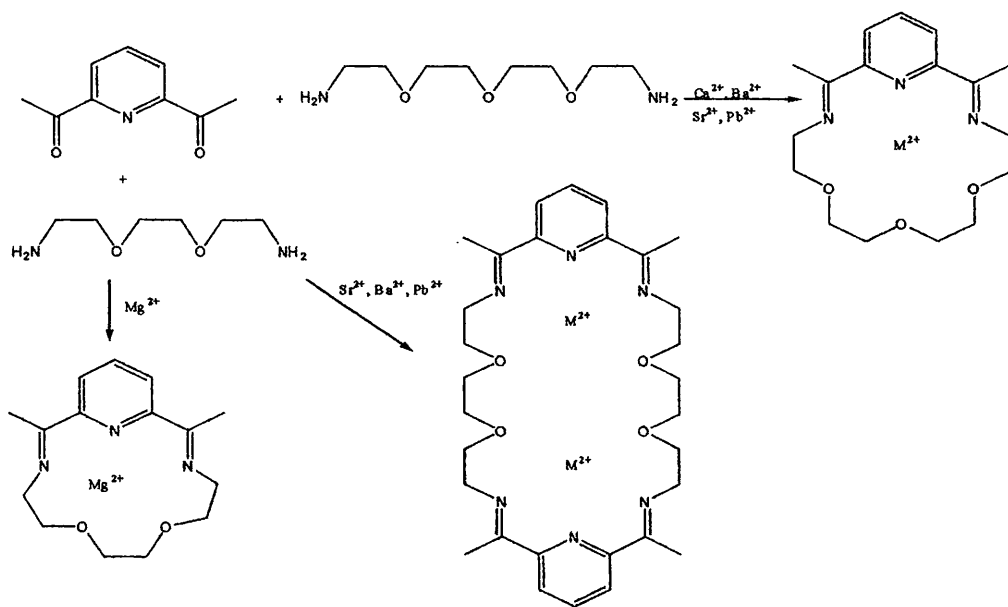
Παρουσία μεγαλύτερων μεταλλοϊόντων όπως του $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ λαμβάνεται το ομοδιπληρικό σύμπλοκο του $\text{Cu}(\text{II})$ με τη 24 μελή μακροκυκλική βάση του Schiff λόγω της συνοδευόμενης διαστολής του δακτυλίου. Η θερμοδυναμική σταθερότητα της σύσπασης του δακτυλίου μπορεί να αποδοθεί στην ασυμφωνία του μεγέθους της μακροκυκλικής κοιλότητας του απαντούμενου με διασταλόμενο δακτύλιο μακρόκυκλικου υποκαταστάτη και της ακτίνας των ιόντων των αλκαλικών γαιών.

1.Γ.2.3. Η ιδιότητα Best-Fit κατιόντος - κοιλότητας στον σχεδιασμό των μακροκυκλικών ενώσεων

Η συμβατότητα μεταξύ της ακτίνας του κατιόντος template και της κοιλότητας του μακροκυκλικού υποκαταστάτη συνεισφέρει στην αποτελεσματικότητα της συνθετικής πορείας και στην γεωμετρία του τελικού συμπλόκου.

Η ιδιότητα "Best-fit" (καλύτερο ταίριασμα) του κατιόντος και της κοιλότητας στην σύνθεση έχει εκτενώς μελετηθεί από τον Fendon⁷⁵ με την σύνθεση οξοάζα-μακροκυκλικών υποκαταστατών χρησιμοποιώντας κατιόντα αλκαλικών γαιών. Η προτίμηση για τον σχηματισμό [1+1] ή [2+2] μακροκυκλικών βάσεων του Schiff με την μεταλλική template συμπύκνωση εξαρτάται από την ακτίνα του κατιόντος. Αν το ιόν είναι αρκετά μεγάλο τότε γίνεται μια [2+2] αντί για μια [1+1] συμπύκνωση.

Η ιδιότητα "Best-fit" του κατιόντος και της κοιλότητας στον σχηματισμό των [1+1] και [2+2] μακροκυκλικών ενώσεων φαίνεται στο **σχήμα 10**.



Σχήμα 10. Ο σχηματισμός συμπλόκων μακροκυκλικών υποκαταστατών λόγω της ιδιότητας "Best-fit" του κατιόντος και της κοιλότητας του υποκαταστάτη

Η φύση του ατόμου δότη είναι σημαντική στον σχηματισμό των [1+1] και [2+2] μακροκυκλικών ενώσεων. Το επιθυμητό μακροκυκλικό σύμπλοκο μπορεί να συντεθεί με επιμήκυνση του μήκους της λειτουργικά υποκατεστημένης α,ω διαμινικής αλυσίδας. Ένα ακόμα φαινόμενο σχετικό με το μέγεθος είναι η μέταλλο-επαγόμενη συστολή του δακτυλίου.

Έτσι αν το μεταλλοϊόν είναι τόσο μικρό για τη μακροκυκλική κοιλότητα και αν υπάρχει μια δραστική ομάδα (=NH ή -OH) διαθέσιμη για προσθήκη στον ιμινικό δεσμό τότε αυτή μπορεί να προστεθεί για την παραγωγή μιας μικρότερης και πιο βολικής κοιλότητας για το διαθέσιμο μεταλλικό ιόν.

1.Γ.2.4. Η δυνατότητα των τρισθενών λανθανιδίων να δρουν ως *template* κατιόντα

Η ομοιότητα στην ιονική ακτίνα μεταξύ των κατιόντων των αλκαλικών γαιών και των λανθανιδίων σημαίνει ότι τα τελευταία μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως αποτελεσματικά κατιόντα templates. Επιπλέον η σταθερή μείωση της ιονικής

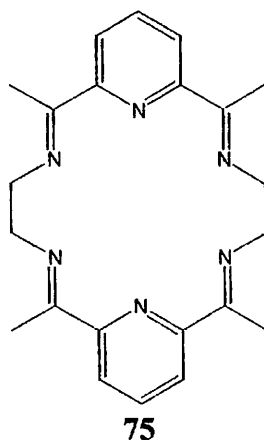
ως αποτελεσματικά κατιόντα templates. Επιπλέον η σταθερή μείωση της ιονικής ακτίνας στη σειρά των λανθανιδίων (III) μπορεί να διευκολύνει τον έλεγχο στον σχεδιασμό των επιθυμητών μακροκυκλικών ενώσεων. Τα λανθανίδια σαν template στερούνται τις ιδιότητες των μετάλλων μετάπτωσης.

Τα λανθανίδια χρησιμοποιούνται για να φέρουν μαζί δύο ισοδύναμα καθενός από τα διαμινικά και δικαρβονυλικά τμήματα για τον σχηματισμό του μακροκυκλικού συμπλόκου σε καλές αποδόσεις. Αν και οι template αντιδράσεις των λανθανιδίων οδηγούν στο σχηματισμό των δεσμών C-N της μακροκυκλικής ένωσης, σε σύγκριση με τα μέταλλα μετάπτωσης τα λανθανίδια σαν templates οδηγούν στο σχηματισμό περισσότερο ευκίνητων συμπλόκων.

1.Γ.2.5. [2+2] μακροκυκλικά σύμπλοκα με μονάδες πυριδίνης και αλειφατικές παράπλευρες μονάδες

Συμπύκνωση δύο ισοδυνάμων της 2,6-διακετύλπυριδίνης με δύο ισοδύναμα αιθυλενοδιαμίνης παρουσία ενός ισοδυνάμου νιτρικού La(III) ή Ce(III) δίνει σύμπλοκες ενώσεις του 18-μελούς εξααζαμακροκυκλικού υποκαταστάτη **75**.

Η δομή του [La(**75**)(NO₃)₃] επιβεβαιώθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Τα βαρύτερα Ln(III) δεν βρέθηκε να είναι αποτελεσματικά template κατιόντα για τον σχηματισμό ανάλογων συμπλόκων κάτω από τις συνθήκες αυτές. Η δυνατότητα όλων των Ln(III) εκτός του ραδιενεργού προμηθείου να δρουν ως templates στην σύνθεση του **75**, με ένα κατάλληλο συνδυασμό αντισταθμιστικών ιόντων και πειραματικών συνθηκών, μελετήθηκε από τον De Cola.⁷⁶



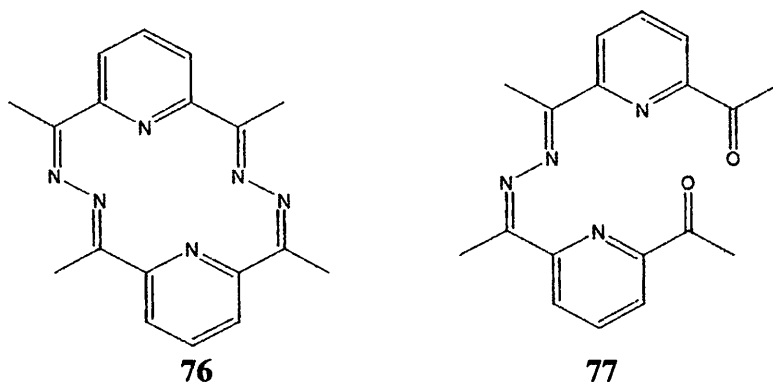
Έχει βρεθεί ότι, στην περίπτωση των λανθανιδίων ως templates, το αντισταθμιστικό ανιόν παίζει σπουδαίο ρόλο στην ταυτότητα και την καθαρότητα του προϊόντος.⁷⁷⁻⁸⁰ Έτσι, συμπίκνωση της 2,6-διακετύλπυριδίνης με το 1,2-διάμινοαιθάνιο παρουσία υπερχλωρικών Ln(III) δίνει τα κρυσταλλικά σύμπλοκα της μορφής $[Ln(75)(ClO_4)_2(OH)nH_2O]$ για Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu και n=0, για Ln = Gd, Tb και n=2 και για Ln = Eu και n=1. Οι αποδόσεις ποικίλουν από 20-40% ανάλογα με το μέταλλο. Κανένα καθαρό προϊόν δεν λήφθηκε με Tm και Dy.

Όταν η αντίδραση γίνει υπό παρόμοιες πειραματικές συνθήκες με χρήση οξικών λανθανιδίων λαμβάνονται σύμπλοκα του τύπου $[Ln(75)(CH_3COO)_2Cl.nH_2O]$ για όλα τα λανθανίδια εκτός του προμηθείου ενώ το n ποικίλει από 3 έως 6 ανάλογα με το μέταλλο.

Τα βαρύτερα κατιόντα (Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) και Lu(III)) βρέθηκαν αποτελεσματικά στη σύνθεση του μικρότερου 14-μερούς εξααζαμακροκυκλικού υποκαταστάτη 76 που προέρχεται από την συμπίκνωση 2,6-διακετύλπυριδίνης με υδραζίνη δίνοντας σύμπλοκα του τύπου $[Ln(76)(H_2O)_2](ClO_4)_3 \cdot 4H_2O$.

Τα ελαφρύτερα λανθανίδια (La(III) και Ce(III)) δίνουν σύμπλοκα του άκυκλου υποκαταστάτη 77. Μελετήθηκε έτσι η επίδραση του μεγέθους του κατιόντος template στον σχηματισμό μακροκυκλικών ενώσεων.

Προσθήκη νερού στα σύμπλοκα του 76 οδηγεί επίσης στο άνοιγμα του δακτυλίου για να δώσει τα άκυκλα σύμπλοκα, $[Ln(77)(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$.



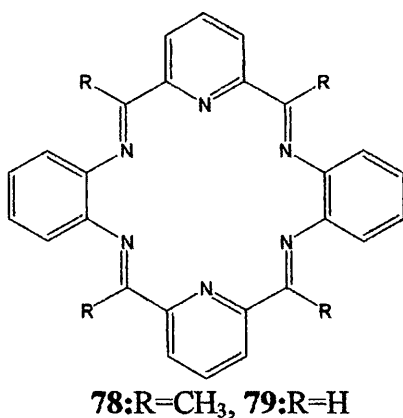
Η ευκολία και η απόδοση της μεταλλικής template σύνθεσης φαίνεται να εξαρτάται περισσότερο από το αντισταθμιστικό ιόν παρά από το μεταλλικό ιόν. Ανιόντα με O-δότες όπως το CH_3COO^- ευνοούν την αντίδραση περισσότερο από τα

ιόντα Cl^- και ClO_4^- . Εφόσον το κατιόν του συμπλόκου σχηματίζεται, προσθήκη ενός κατάλληλου μίγματος εντάξιμων και μη εντάξιμων ανιόντων οδηγεί στην απομόνωση του συμπλόκου σε κρυσταλλική μορφή.

Οι κρυσταλλικές δομές ακτίνων-X των $[\text{La}(\mathbf{75})(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Ce}(\mathbf{75})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Nd}(\mathbf{75})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]\text{NO}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Lu}(\mathbf{75})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$ δείχνουν την ελάττωση στον αριθμό ένταξης για τα ιόντα $\text{Ln}(\text{III})$ από το La στο Lu, (La=12, Ce=11, Nd=10, Sm=10, και Lu=9). Τα στοιχεία αυτά προτείνουν ότι η ελάττωση στην ιονική ακτίνα κατά μήκος της $4f^n$ σειράς μπορεί να συνεισφέρει στην ελάττωση των αριθμών ένταξης.⁸¹⁻⁸³

1.Γ.2.6. [2+2] Μακροκυκλικά σύμπλοκα με μονάδες πυριδίνης και αρωματικές παράπλευρες μονάδες

Η συμπύκνωση της 2,6-διακετύλπυριδίνης με 1,2-διαμινοβενζόλιο μελετήθηκε αρχικά από τους Stotz και Stoufer⁸⁴ που δημοσίευσαν τον σχηματισμό ενός κίτρινου κρυσταλλικού προϊόντος που έχει τη δομή του 18-μερούς μακροκυκλικού υποκαταστάτη **78**.



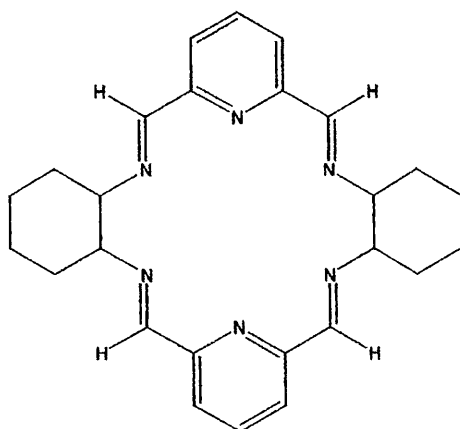
Η συμπύκνωση αυτή παρουσία νιτρικών των μεγαλύτερων λανθανιδίων (La, Ce, Pr και Nd) βρέθηκε ότι δίνει σύμπλοκα της μορφής $[\text{Ln}(\mathbf{78})(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Τα νιτρικά άλατα των $\text{Ln}(\text{III})$ προκαλούν επίσης τον σχηματισμό συμπλόκων του **79**. Οι αποδόσεις είναι αρκετά υψηλές για τα μεγαλύτερα λανθανίδια (60-80% για La-Nd) και σταδιακά ελαττώνονται με ελάττωση του μεγέθους των μεταλλοϊόντων (λιγότερο από 5% για το Lu). Το μέγεθος του μεταλλοϊόντος επίσης επηρεάζει την στοιχειομετρία των συμπλόκων.

Τα μεγαλύτερα Ln (La-Gd) σχηματίζουν τα τρινιτράτο $[\text{Ln}(\mathbf{79})(\text{NO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0-4.5$) ενώ τα μικρότερα ιόντα (Tb-Lu) δίνουν τα νιτράτο-υδροξύ σύμπλοκα $[\text{Ln}(\mathbf{79})(\text{NO}_3)_{3-x}(\text{OH})_x] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.5-1.5$). Αυτή η αλλαγή στην στοιχειομετρία πιθανά οφείλεται στις στερικές απαιτήσεις των νιτρικών υποκαταστατών που δεν μπορούν να ενταχθούν λόγω της αυξανόμενης τάσης των μικρότερων μεταλλοϊόντων για υδρόλυση.

Τα οξικά άλατα των μεγαλύτερων λανθανιδίων επίσης δρουν ως templates, αλλά οι αποδόσεις είναι μικρότερες από τα αντίστοιχα νιτρικά.

Γενικά προτιμούνται αντισταθμιστικά ανιόντα που σχηματίζουν διαλυτά τελικά προϊόντα. Όλα τα λανθανιδικά σύμπλοκα του **79** υφίστανται μερική ή ολική αντικατάσταση ανιόντων όταν αντιδρούν με κατάλληλα ανταγωνιστικά αντισταθμιστικά ιόντα.⁸⁵⁻⁸⁷

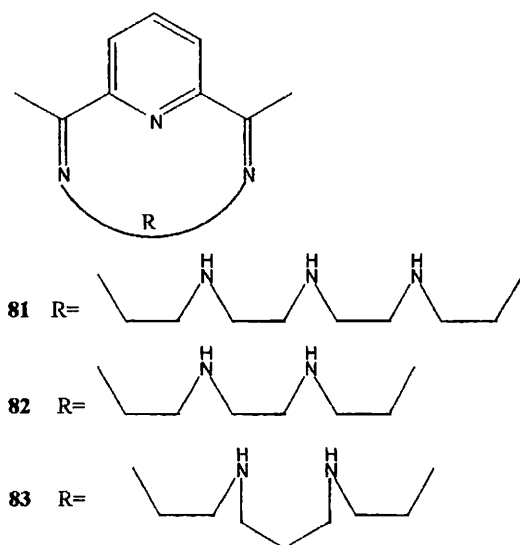
Δημοσιεύθηκε η δομή νέων συμπλόκων τρισθενών λανθανιδίων με την βάση του Schiff **80** που προέρχεται με συμπύκνωση της 2,6-διφόρμυλπυριδίνης με το trans-1,2-διάμινοκυκλοεξάνιο.⁸⁸ Η δομή των συμπλόκων είναι της μορφής $[\text{Ln}\mathbf{80}]\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ όπου Ln = La, Ce, Pr και Eu. Από την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Larac}\mathbf{80}]\text{Cl}_3$ φαίνεται ότι το ιόν του La(III) είναι 9-ενταγμένο με έξι άτομα αζώτου του υποκαταστάτη και με τρία ιόντα χλωρίου.



80

1.Γ.2.7. [1+1] Μακροκυκλικά σύμπλοκα των λανθανιδίων

Η template διαδικασία έδωσε αρκετά λανθανιδικά σύμπλοκα των [1+1] μακροκυκλικών υποκαταστατών **81-83** που περιέχουν πυριδινική κεντρική μονάδα και πολυαμίνες μεγάλης αλυσίδας.

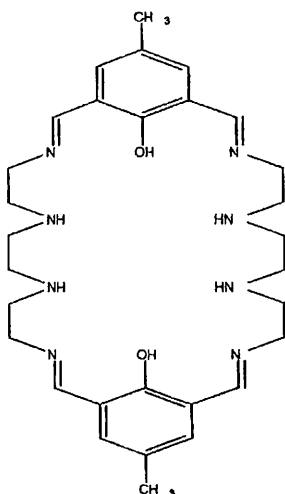


Σύμπλοκα που έχουν αναφερθεί για αυτούς τους υποκαταστάτες είναι τα, $[\text{La}(\mathbf{81})(\text{NO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{La}(\mathbf{82})(\text{NO}_3)_2(\text{OH})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{La}(\mathbf{83})(\text{NO}_3)_2(\text{OH})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Όταν ως template χρησιμοποιείται το $\text{La}(\text{NCS})_3$, λαμβάνονται μικτά σύμπλοκα της μορφής $[\text{La}(\mathbf{81})(\text{NCS})(\text{OH})_2]$, $[\text{La}(\mathbf{82})(\text{NCS})_2(\text{OH})]$ και $[\text{La}(\mathbf{83})(\text{NCS})(\text{OH})_2]$. Ο σχηματισμός του μακροκυκλικού υποκαταστάτη επιβεβαιώνεται με φασματοσκοπικές μελέτες.

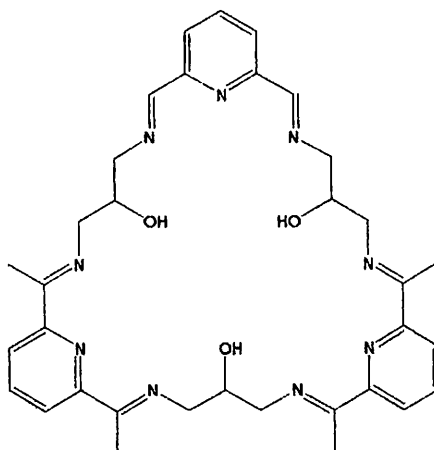
1.Γ.2.8. Διπυρηνικά και τριπυρηνικά μακροκυκλικά σύμπλοκα των λανθανιδίων

Το πρώτο παράδειγμα διπυρηνικών μακροκυκλικών συμπλόκων των λανθανιδίων συντέθηκε με τη συμύκνωση της 2,6-διφορμύλ-4-μεθυλφαινόλης με τριαιθυλενοτετραμίνη παρουσία νιτρικών ή υπερχλωρικών λανθανιδίων, ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Gd}$) και λήφθησαν σύμπλοκα της γενικής μορφής $[\text{Ln}_2(\mathbf{84})(\text{NO}_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0$ ή 2) και $[\text{Ln}_2(\mathbf{84})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{4-x}]$ όπου το $x=2$ ή 3.

Στα τελευταία σύμπλοκα ο αριθμός των υδροξυλίων που δεσμεύονται στο μεταλλοϊόν εξαρτάται από τις συνθήκες της αντίδρασης. Όταν χρησιμοποιούνται ως templates υπερχλωρικά άλατα απομονώνονται σύμπλοκα του τύπου $[\text{Ln}_2(\mathbf{84})(\text{ClO}_4)_x(\text{OH})_{4-x}]$.



84



85

Οι υποκαταστάτες που λαμβάνονται από την συμπύκνωση της 2,6-διακετύλπυριδίνης με 1,3-διάμινο-2-υδροξυπροπάνιο μελετήθηκαν από τον Fendon⁸⁹ με την διεξαγωγή της συμπύκνωσης παρουσία ενός λανθανιδικού template οπότε παράχθηκε το πρώτο γνωστό τριτυρηνικό λανθανιδικό σύμπλοκο του [3+3] μακροκυκλικού υποκαταστάτη **85**. Κίτρινοι κρύσταλλοι του τριτυρηνικού συμπλόκου $[\text{La}_3(\mathbf{85})(\text{NO}_3)_6] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ λαμβάνονται από μεθανόλη στους 50°C.

Το δυνατότητα των $\text{Ln}(\text{III})$ να δρουν ως templates στην σύνθεση του **85** μελετήθηκε από την Aspinall.⁹⁰ Όταν η συμπύκνωση γίνεται με την παρουσία νιτρικών λανθανιδίων λαμβάνονται ομοτριτυρηνικά σύμπλοκα $[\text{Ln}_3(\mathbf{85})(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ όπου $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}$. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου δείχνει ότι αυτό που λαμβάνεται είναι το $[\text{La}_3(\mathbf{85})(\mu_3\text{-OH})(\text{OH})(\text{NO}_3)_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ που είναι το πρώτο δομικά χαρακτηρισμένο παράδειγμα τριτυρηνικού λανθανιδικού συμπλόκου βάσης του Schiff.

Τα τρία λανθανοϊόντα σχηματίζουν ένα ισόπλευρο τρίγωνο πλευράς 4Å. Κάθε μεταλλοϊόν είναι 9-ενταγμένο δεσμευμένο σε τρία άτομα αζώτου και δύο άτομα οξυγόνου του μακροκυκλικού υποκαταστάτη και σε τέσσερα οξυγόνου από OH^- , NO_3^- , και H_2O . Ο 30-ατόμων μακροκυκλικός δακτύλιος δημιουργείται από τρεις

επίπεδες περιοχές επτά ατόμων που περιέχουν τους δακτυλίους της πυριδίνης και τους ιμινικούς δεσμούς.⁹¹⁻⁹⁶

1.Γ.2.9. Θερμική σταθερότητα των μακροκυκλικών συμπλόκων των λανθανιδίων και κινητική αδράνεια έναντι της απελευθέρωσης του κατιόντος

Τα σύμπλοκα των μακροκυκλικών υποκαταστατών με Ln(III) επιδεικνύουν υψηλή θερμική σταθερότητα και αξιοσημείωτη κινητική αδράνεια. Θερμοσταθμική ανάλυση δείχνει ότι τα σύμπλοκα του 75 με Ln(III) έχουν πολύ μεγάλη θερμική σταθερότητα και ότι υφίστανται αντιστρεπτή θερμική αφυδάτωση στην κρυσταλλική κατάσταση και μη αντιστρεπτή απώλεια ανιόντων. Τα εφυδατώμενα σύμπλοκα πράγματι χάνουν νερό σε χαμηλή θερμοκρασία (κάτω από τους 60°C) και τα σχηματισθέντα άνυδρα προϊόντα αμέσως επανυδατώνονται στην ατμόσφαιρα δίνοντας ακριβώς τις αρχικές τους μάζες.

Αυτή η χαμηλής θερμοκρασίας ακολουθία αφυδάτωσης-επανυδάτωσης μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές με επαναλήψιμα προϊόντα. Όποιος διαλύτης υπάρχει στο κρυσταλλικό πλέγμα εξατμίζεται μεταξύ των 80-150°C αλλά το κατιονικό σύμπλοκο παραμένει σταθερό ως τους 250°C. Σε διάλυμα τα μακροκυκλικά κατιόντα είναι ανεπηρέαστα από ισχυρά οξέα.

Αόγω της μοναδικής αδράνειας και της διαλυτοτητάς τους σε νερό και οργανικούς διαλύτες, τα σύμπλοκα των παραμαγνητικών λανθανιδίων και ιδίως αυτά των Pr, Eu και Yb αποδεικνύουν ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιδραστήρια μετατόπισης NMR. Το NMR φάσμα του [La(75)(NO₃)₂] σε D₂O είναι ανεπηρέαστο για 24 ώρες μετά την προσθήκη του Ce(III). Παρόμοια το NMR φάσμα του [Ce(75)(NO₃)₂(H₂O)]⁺ είναι ανεπηρέαστο με την προσθήκη του La(III).

1.Γ.2.10. Δομικά χαρακτηριστικά του υποκαταστάτη που επηρεάζουν την δέσμευση του μεταλλοϊόντος

Ο κύριος στόχος στον σχεδιασμό μακροκυκλικών υποκαταστατών είναι η σύνθεση συστημάτων που είναι ικανά να δεσμεύουν διάφορα μεταλλοϊόντα. Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την εκλεκτικότητα των μακροκυκλικών υποκαταστατών για κατιόντα. Αυτοί περιλαμβάνουν τις διαστάσεις της

μακροκυκλικής κοιλότητας, το σχήμα και την τοπολογία, την ευκινησία/ακίνησία της διάταξης, το είδος των ατόμων δοτών, τον αριθμό τους και την διατάξη τους.

Τα άλλα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν είναι: 1. Η φυσική σειρά των σταθερών σχηματισμού 2. Η συμφωνία μεταλλοϊόντος-υποκαταστάτη οφειλόμενη στο σκληρό και μαλακό όξινο και βασικό χαρακτήρα, και 3. Η συμμετρία που απαιτείται από το μεταλλοϊόν. Η επίδραση του διαλύτη στην μακροκυκλική εκλεκτικότητα είναι επίσης γνωστή και έχει εκτενώς μελετηθεί. Οι παράγοντες που υπογραμμίζουν τέτοια διάκριση έχουν διευκρινιστεί χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό από ισορροπία διαλυμάτων, κινητική, NMR, μοριακή μηχανική και τεχνικές διάθλασης ακτίνων-X.⁹⁷⁻¹⁰⁰

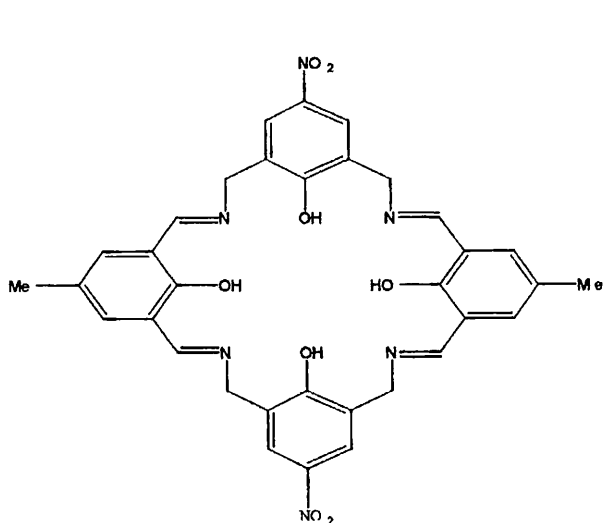
Τα τελευταία χρόνια η έρευνα στη σύνθεση συμπλόκων των τρισθενών λανθανιδίων με πολυδοντικές βάσεις του Schiff έχει προχωρήσει σε μεγάλο βαθμό με την έρευνα να κατευθύνεται στην σύνθεση σταθερών, μη τοξικών συμπλόκων που εμφανίζουν τις κατάλληλες ιδιότητες ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συγκεκριμένες εφαρμογές.

Οι Kumar, Aruna και Alexander¹⁰¹ δημοσίευσαν την σύνθεση των ομοδυπρηνικών λανθανιδικών συμπλόκων $[Ln_2(H_286)(NO_3)_2(CH_3CN)](NO_3)_2 \cdot nH_2O$ όπου $Ln=La, Eu, Gd, Tb, Dy$ και $n=3, 4, 5$ του 24-μερούς τετραμινικού φαινολικού μακροκυκλικού υποκαταστάτη **H₄86** (που προήλθε από την συμπύκνωση της 2,6-διφορμύλ-4-μεθυλοφαινόλης και της 2,6-δισ(αμινομεθύλ)-4-νιτροφαινόλης παρουσία υδατικών νιτρικών $Ln(III)$). Για τον 34-μερή οκταάζα μακροκυκλικό υποκαταστάτη **H₂87** συντέθηκαν τα σύμπλοκα $[Ln_2(H_287)(NO_3)_x(H_2O)_y](NO_3)_z \cdot nH_2O$ όπου $Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$, όπου $x=3, 4, y=0, 1, z=2, 3, n=1-4$ και $[Ln_2(87)(NO_3)_x](NO_3)_y \cdot nH_2O$ όπου $Ln=Tb, Ho, Er, x=2, 3, y=1, 2$ και $n=1, 2$ από την συμπύκνωση της 2,6-διφορμύλ-4-μεθυλοφαινόλης με 1,2-δισ(3-άμινοπροπυλάμινο)αιθάνιο παρουσία υδατικών νιτρικών $Ln(III)$ ως templates.

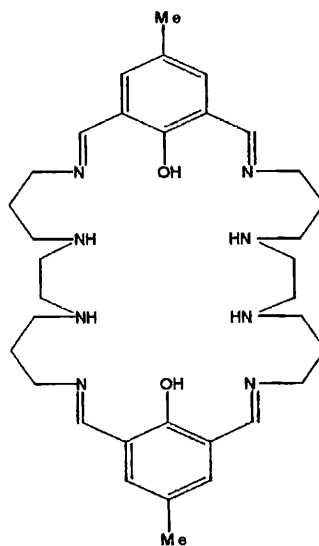
Παράλληλα συντέθηκαν μονοδυπρηνικά λανθανιδικά σύμπλοκα της 20-μερούς οκταάζα μακροκυκλικής βάσης του Schiff¹⁰² (**88**) με συμπύκνωση της 2,6-διακετυλπυριδίνης και της 2,6-διααμινοπυριδίνης παρουσία νιτρικών λανθανιδίων και υπερχλωρικών ή οξικών αλάτων ως templates.

Οπότε συντέθηκαν τα σύμπλοκα $[La(88)(NO_3)(H_2O)_3](NO_3)_2$, $[Ln(88)(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot nH_2O$ όπου $Ln=Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y$ και $n=2$ ή 3 , $[Ln(88)(ClO_4)_2(H_2O)](ClO_4) \cdot 3H_2O$ και $[Ln(88)(CH_3COO)_3(H_2O)] \cdot 3H_2O$ όπου $Ln=Eu$ ή Tb . Τα σύμπλοκα $[Dy(88)(NO_3)(ClO_4)](NO_3) \cdot H_2O$ και

$[\text{Ln}(\mathbf{88})(\text{NO}_3)(\text{NCS})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ όπου $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$ συντέθηκαν με μετάθεση του ανιόντος των αντίστοιχων νιτρικών-υδατικών συμπλόκων από υπερχλωρικά ή θειοκυανιούχα.



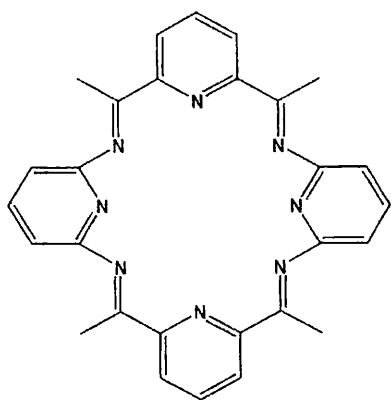
H₄86



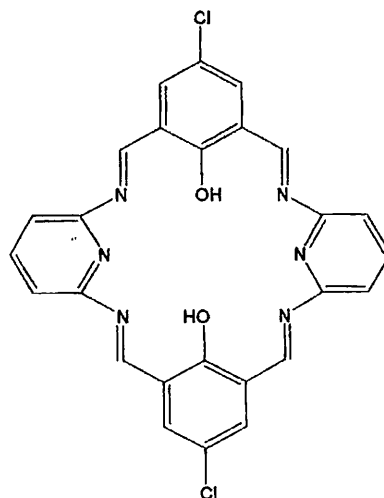
H₂87

Με την 20-μελή εξαάζα μακροκυκλική βάση του Schiff (**H₂89**) συντέθηκαν σύμπλοκα με συμπήκνωση της 4-χλωρο-2,6-διφορμύλοφαινόλης και της 2,6-διαμινοπυριδίνης παρουσία νιτρικών $\text{Ln}(\text{III})$ ως templates δίνοντας $[\text{Ln}(\mathbf{H89})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ όπου $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$ και $n=3$ ή 4 .

Η μελέτη αυτή δείχνει την ικανότητα των $\text{Ln}(\text{III})$ στον σχηματισμό $[2+2]$ μακροκυκλικών βάσεων του Schiff που περιέχουν πυριδινικές πλευρικές και κύριες μονάδες καθώς και φαινολικές κύριες και πυριδινικές πλευρικές μονάδες. Τα διαφορετικά μεγέθη των κατιόντων δεν επηρεάζουν την σύνθεση των συμπλόκων αυτών δείχνοντας την ευελιξία των υποκαταστατών αυτών έναντι των γεωμετρικών απαιτήσεων των $\text{Ln}(\text{III})$.

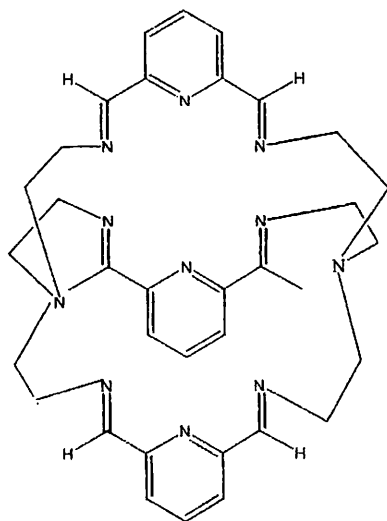


88



H₂89

Μακροκυκλικοί υποκαταστάτες λαμβάνονται και με συμπύκνωση της tren με την 2,6-διφόρμυλπυριδίνη οπότε και λαμβάνεται ο τρίτοδος υποκαταστάτης **90**.¹⁰³

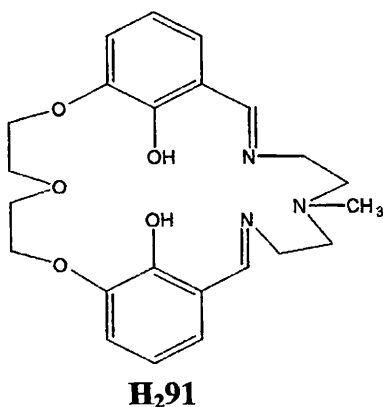


90

Ο υποκαταστάτης αυτός χρησιμοποιείται για την σύνθεση επτά λανθανιδικών συμπλόκων της γενικής μορφής $[Ln90](NO_3)_3 \cdot nH_2O$ όπου $n = 1-3$ και $Ln = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd$ και Tb . Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου του $Eu(III)$ έδειξε ότι το ιόν του $Eu(III)$ είναι τοποθετημένο στο κέντρο του μακροκυκλικού υποκαταστάτη, ενταγμένο με τα τρία πυριδινικά άτομα αζώτου και τα έξι μινικά σχηματίζοντας

γεωμετρία κεκαλυμμένου τριγωνικού πρίσματος. Η τοποθέτηση του ιόντος του Eu(III) στο κέντρο του μακροκύκλου διαφέρει από τις ήδη δημοσιευμένες δομές που θέλουν την τοποθέτηση των ιόντων των λανθανιδίων στην μια μεριά του μακροκυκλικού δακτυλίου.

Ο λειτουργικός υποκαταστάτης **H₂91**¹⁰⁴ που περιέχει μια ομάδα τύπου βάσης του Schiff N₃O₂ και μια ομάδα τύπου αιθέρα O₂O₃ συντέθηκε με αντίδραση της 3,3'-(3-οξοπεντάνιο-1,5-διωλδιόξυ)δισ-2-υδροξυβενζαλδεύδης με 1,5-διάμινο-3-αζαμεθυλπεντάνιο. Ο σχηματισμός του [1+1] μακροκυκλικού υποκαταστάτη πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία IR, NMR και μάζης.



Η αντίδραση του υποκαταστάτη αυτού με LnCl₃.nH₂O όπου Ln=La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y με template αντίδραση αυτών με τους οργανικούς προδρόμους έδωσε τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα [Ln(**H₂91**)(H₂O)₄]Cl₃.nH₂O στα οποία τα ιόντα των λανθανιδίων εντάσσονται στη θέση O₂O₃ τύπου αιθέρα. Έχει λυθεί η κρυσταλλική δομή ακτίνων-X του [Ln(**H₂91**)(H₂O)₄]Cl₃.nH₂O για Ln=Ce, Dy, Lu. Στα τρία αυτά σύμπλοκα το μεταλλικό ιόν εντάσσεται με παρόμοιο τρόπο στα πέντε άτομα οξυγόνου (2 φαινολικά και 3 αιθερικά) του κυκλικού υποκαταστάτη ενώ ο αριθμός ένταξης 9 γύρω από το μεταλλικό ιόν συμπληρώνεται με άτομα οξυγόνου τεσσάρων ενταγμένων μορίων ύδατος. Στην ασύμμετρη μονάδα υπάρχουν τρία ιόντα χλωρίου.

Τα παραμαγνητικά και τα διαμαγνητικά σύμπλοκα της μορφής [Ln(**H₂91**)(H₂O)₄]Cl₃ μελετήθηκαν λεπτομερώς με ¹H-NMR σε δευτεριωμένη μεθανόλη (CD₃OD) για την σύγκριση της δομής σε διάλυμα με αυτή που βρέθηκε σε στερεά κατάσταση. Η ποσοτική ανάλυση των μετατοπίσεων των πρωτονίων για τα παραμαγνητικά σύμπλοκα από το Lu στο Tm δείχνει ότι αυτά είναι ισοδομικά και ότι

διατηρούν σε διάλυμα την ίδια γεωμετρία που βρέθηκε για τα σύμπλοκα που μελετήθηκαν σε στερεά κατάσταση.

Στην περίπτωση του συμπλόκου του Lu η ελλατούμενη συμφύρρηση λόγω της μικρής ιονικής ακτίνας επιτρέπει την παρατήρηση δύο ισομερών μορφών του συμπλόκου στο φάσμα του $^1\text{H-NMR}$ σε χαμηλή θερμοκρασία.

1.4. Αντιδραστήρια αντίθεσης στην μαγνητική τομογραφία

1.4.1. Γενικά

Τα αντιδραστήρια αντίθεσης είναι μια σχετικά νέα κατηγορία φαρμάκων που χρησιμοποιούνται για την διάγνωση όγκων ιστών με την βοήθεια της μαγνητικής τομογραφίας. Η διάγνωση στηρίζεται στην αύξηση της αντίθεσης της εικόνας του ασθενούς ιστού. Η ένταση και ποιότητα της εικόνας που λαμβάνεται με απεικόνιση $^1\text{H-NMR}$ οφειλόμενη κυρίως στα πρωτόνια του νερού, εξαρτάται αποκλειστικά από τους χρόνους αποδιέγερσης του πυρηνικού spin.

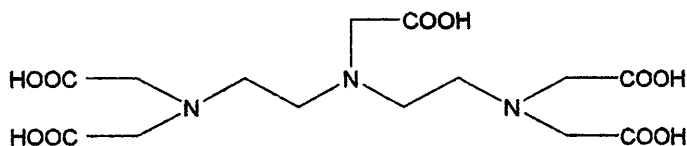
Για τον λόγο αυτό ως αντιδραστήρια αντίθεσης χρησιμοποιούνται κυρίως παραμαγνητικά σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης (ιδίως Mn(II) και Fe(III)), ή των λανθανιδίων (ιδίως του Gd(III)) τα οποία έχουν την ικανότητα να ελαττώνουν τους χρόνους αποδιέγερσης (Relaxation time) γειτονικών πυρήνων H_2 μέσω διπολικών αλληλεπιδράσεων.¹⁰⁵ Όταν τα αντιδραστήρια αυτά βρίσκονται στο κύτταρο δεν είναι άμεσα ορατά στην μαγνητική απεικόνιση αλλά ανιχνεύονται έμμεσα από τις αλλαγές που προκαλούν στην συμπεριφορά αποδιέγερσης των πρωτονίων γειτονικών μορίων νερού.

Η σύνθεση αντιδραστηρίων αντίθεσης σήμερα περιλαμβάνει το σχεδιασμό και τη σύνθεση σταθερών, μη τοξικών, κύτταρο-ειδικών μεταλλικών συμπλόκων ενώσεων και την κατανόηση της επιδράσής τους στους μηχανισμούς της πυρηνικής αποδιέγερσης σε διάλυμα και στα κύτταρα.

Τα τελευταία 15 χρόνια έχουν δημοσιευθεί πολλά άρθρα που σχετίζονται με τα αντιδραστήρια αντίθεσης για την μαγνητική τομογραφία και ο ρυθμός της παρουσίας αποτελεσμάτων αυξάνει συνεχώς.

Το πρώτο πείραμα απεικόνισης με NMR σε άνθρωπο πραγματοποιήθηκε από τον Young και την ομάδα του. Χρησιμοποιήθηκε πόσιμο διάλυμα χλωριούχου σιδήρου (III) σαν αντιδραστήριο αντίθεσης για την μελέτη στομαχικών και εντερικών περιοχών.

Οι διαγνωστικές δυνατότητες των συμπλόκων ενώσεων ως αντιδραστήρια αντίθεσης παρουσιάστηκαν για πρώτη φορά σε ασθενείς, από τον Carr και τους συνεργάτες του με το σύμπλοκο του γαδολινίου με το διαιθυλενοτριαμινοπενταοξικό οξύ $\{[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}\}$.



Σχήμα 11. Το διαιθυλενοτριαμινοπενταοξικό οξύ :DTPAH₅

Το φάρμακο χρησιμοποιήθηκε ενδοφλέβια σε ασθενείς με όγκους στον εγκέφαλο, παρέχοντας πληροφορίες για την καταστροφή των τριχοειδών αιμοφόρων αγγείων του εγκεφάλου. Το παραπάνω αντιδραστήριο μπήκε σε κλινική εφαρμογή και χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα.

Τα αντιδραστήρια αντίθεσης για NMR απεικόνιση θα πρέπει να έχουν όλες τις φαρμακευτικές ιδιότητες όπως η διαλυτότητα στο νερό και η σταθερότητα αλλά και τις κάτωθι προϋποθέσεις.¹⁰⁶

1. Ικανότητα αποδιέγερσης

Η ικανότητα με την οποία ένα σύμπλοκο αυξάνει την ταχύτητα αποδιέγερσης των πρωτονίων του νερού (relaxivity) είναι ικανοποιητική όταν προκαλεί σημαντική αύξηση στην ταχύτητα αποδιέγερσης του εξεταζόμενου ιστού. Η δόση με την οποία προκαλούνται τα επιθυμητά αποτελέσματα στους χρόνους αποδιέγερσης πρέπει να είναι μη τοξική.

2. Εξειδικευμένη κατανομή in vivo

Πρέπει να αυξάνονται οι ταχύτητες αποδιέγερσης μόνο του εξεταζόμενου ιστού. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί εκτός από τη διαφορά στη συγκέντρωση μέσα στον εξεταζόμενο ιστό και το περιβάλλον του και με την βοήθεια άλλων παραγόντων.

3. Σταθερότητα in vivo. Αποβολή από τον οργανισμό. Απουσία τοξικότητας.

Η οξεία και η χρόνια τοξικότητα των συμπλόκων ενώσεων που χορηγούνται ενδοφλέβια εξαρτάται από τη σταθερότητά τους in vivo και από τη συμπεριφορά απομάκρυνσής τους από τους ιστούς. Τα μέταλλα μετάπτωσης και τα λανθανίδια είναι σχετικά τοξικά στις δόσεις που χρησιμοποιούνται στη μαγνητική τομογραφία. Για να επιτευχθούν έτσι οι επιθυμητοί χρόνοι αποδιέγερσης δεν πρέπει να συμβαίνει διάσπαση του συμπλόκου. Τέλος το αντιδραστήριο διάγνωσης πρέπει να αποβάλλεται από τον οργανισμό μέσα σε μερικές ώρες από την χορήγηση.

1.4.2. Η θεωρητική προσέγγιση του MRI¹⁰⁷

Η εξάρτηση της έντασης της NMR απεικόνισης από τους χρόνους αποδιέγερσης των ιστών συνδέεται άμεσα με τις βασικές αρχές του παλμικού NMR. Συνοπτικά, η καθαρή μικροσκοπική μαγνήτιση των πυρηνικών spin, που είναι ευθυγραμμισμένη παράλληλα με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο κατά μήκος του z άξονα, διαταράσσεται με την εφαρμογή ενός ή περισσότερων παλμών ραδιοσυχνότητας.

Η συνιστώσα της μαγνήτισης που είναι παράλληλη στον z αποκαθίσταται στην τιμή της ισορροπίας της με μια εκθετική σταθερά χρόνου, T_1 , τον διαμήκη (ή spin-πλέγματος) χρόνο αποδιέγερσης. Η εξάρτηση της μαγνήτισης κάθετα στον z χαρακτηρίζεται, T_2 , εγκάρσιος (ή spin-spin) χρόνος αποδιέγερσης και δείχνει τον χρόνο εγκάρσιας αποδιέγερσης στην τιμή ισορροπίας του, που είναι μηδέν.

Όπως αναφέρθηκε πρωτότερα χρησιμοποιούνται κυρίως παραμαγνητικά σύμπλοκα των Gd (III), Mn (II) και Fe (III) λόγω του μεγάλου αριθμού ασύζευκτων ηλεκτρονίων (7, 5 και 5 αντίστοιχα) που διαθέτουν και των μεγάλων χρόνων αποδιέγερσης του ηλεκτρονιακού spin.

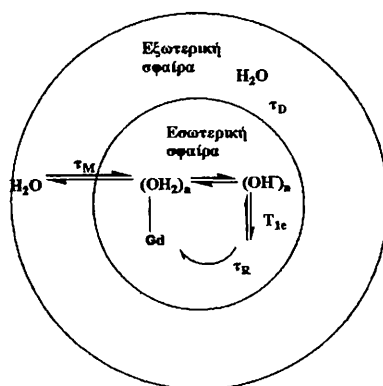
Η αποτελεσματικότητα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μεταλλικού παραμαγνητικού συμπλόκου και του H₂O είναι συνάρτηση πολλών παραμέτρων, εξίσωση 1.

$$R_i=f(T_{1e}, T_M, T_R, T_D)$$

εξίσωση 1

όπου: R_i, η ικανότητα αποδιέγερσης ($R_1=1/T_1$ $R_2=1/T_2$), T_{1e}, ο διαμήκης χρόνος αποδιέγερσης του ηλεκτρονιακού spin, T_M, ο ημίσεως χρόνος παραμονής του δεσμευμένου νερού, T_R, ο περιστροφικός χρόνος αποδιέγερσης του συμπλόκου και T_D, ο σχετικός χρόνος διάχυσης (της εξωτερικής σφαίρας αποδιέγερσης). Οι παράγοντες αυτοί απεικονίζονται στο σχήμα 12.

Σύμπλοκα του Gd (III) που περιέχουν νερό στην εσωτερική σφαίρα ένταξης παρουσιάζουν υψηλές τιμές αποδιέγερσης γιατί στην περίπτωση αυτή τα πρωτόνια βρίσκονται πολύ κοντά στο ιόν του γαδολινίου (3.1Å).



Σχήμα 12. Παράγοντες που επηρεάζουν την αποδιέγερση συμπλόκων του Gd(III)

Δύο είναι οι βασικές ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα σύμπλοκο του Gd³⁺ για την εν δυνάμει χρήση του στο MRI 1) Υψηλή θερμοδυναμική και πιθανή κινητική σταθερότητα και 2) Παρουσία τουλάχιστον ενός μορίου ύδατος στην εσωτερική σφαίρα ένταξης του.

Αποτέλεσμα της μείωσης των T_1 και T_2 είναι η αύξηση της έντασης του σήματος σύμφωνα με την εξίσωση 2.

$$SI=[H]H(\nu)e^{\left(-T_e/T_2\right)}(1-e^{\left(-T_R/T_1\right)})$$

εξίσωση 2

όπου: **SI**, η ένταση του σήματος (Signal Intensity), T_e , χρόνος υστέρησης ηχούς, T_R , χρόνος επανάληψης παλμού, **[H]**, η συγκέντρωση πρωτονίων στη μονάδα όγκου, **H(ν)**, ο παράγοντας κίνησης. Ο διαμαγνητικός και ο παραμαγνητικός ρυθμός αποδιέγερσης προστίθενται και έχουμε

$$(1/T_i)_{obs}=(1/T_i)_d+(1/T_i)_p \quad i=1,2$$

εξίσωση 3

όπου: $(1/T_i)_{obs}$ είναι ο παρατηρούμενος ρυθμός αποδιέγερσης ενώ τα γράμματα d και p αναφέρονται στην διαμαγνητική και στην παραμαγνητική συνεισφορά αντίστοιχα. Η παραμαγνητική συνεισφορά εξαρτάται από την συγκέντρωση του παραμαγνητικού είδους. Η αποδιέγερση r_i καθορίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης του $(1/T_i)_{obs}$ συναρτήσει της συγκέντρωσης, **εξίσωση 4**.

$$(1/T_i)_{obs}=(1/T_i)_d+r_i[Gd] \quad i=1,2$$

εξίσωση 4

Η αποδιέγερση συνήθως εκφράζεται σε μονάδες $mM^{-1}sec^{-1}$, αλλά μοριακές συγκεντρώσεις χρησιμοποιούνται όταν έχουμε να κάνουμε με μη διαλυτά συστήματα. Η ενίσχυση της παραμαγνητικής αποδιέγερσης χωρίζεται σε δύο μέρη αυτή της εσωτερικής και της εξωτερικής σφαίρας ένταξης. Δηλαδή,

$$(1/T_i)_p=(1/T_i)_{εσωτερικής\ σφαίρας}+(1/T_i)_{εξωτερικής\ σφαίρας}$$

εξίσωση 5

όπου, η αποδιέγερση της εσωτερικής σφαίρας ένταξης αναφέρεται στην ενίσχυση της αποδιέγερσης των μορίων του διαλύτη που είναι άμεσα συνδεδεμένα με το παραμαγνητικό ιόν, ενώ αυτή της εξωτερικής σφαίρας ένταξης αναφέρεται στην ενίσχυση της αποδιέγερσης μορίων ύδατος της δεύτερης σφαίρας ένταξης και πάνω.

Η αποδιέγερση που προκαλούν οι σύμπλοκες ενώσεις παραμαγνητικών μετάλλων εξαρτάται σημαντικά από την συχνότητα του υποδοχέα που γίνεται η μέτρηση, τη θερμοκρασία και το ιζώδες. Η ένταση του σήματος εξαρτάται από το αντιδραστήριο αποδιέγερσης, το όργανο που γίνεται η μέτρηση και τις ιδιότητές του. Η μέγιστη ένταση σήματος εξαρτάται από το πηλίκο R_2/R_1 και παρατηρείται όταν αυτό είναι ένα.

Η ικανότητα αποδιέγερσης των παραμαγνητικών συμπλόκων εξαρτάται από το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου μεταξύ των ηλεκτρονιακών spin στο μέταλλο και των πρωτονιακών spin των μορίων του νερού που είναι συνδεδεμένα με το μέταλλο είτε στην εσωτερική είτε στην εξωτερική σφαίρα ένταξης. Η χρονική εξάρτηση της κίνησης των σωματιδίων που οδηγεί στην αποδιέγερση χαρακτηρίζεται από τους χρόνους συσχετισμού (correlation times).

Εκτός από την σημασία του αριθμού των μορίων νερού της εσωτερικής σφαίρας ένταξης (q) και του αριθμού των ασύζευκτων ηλεκτρονιακών spin (s) το περιβάλλον του υποκαταστάτη παίζει σημαντικό ρόλο στην εκτίμηση της αποδιέγερσης της μαγνήτισης των παραμαγνητικών συμπλόκων.

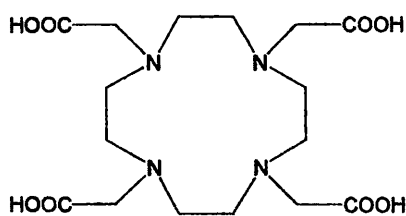
1.4.3. Σύμπλοκες ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιδραστήρια αντίθεσης

Οι χημικοί παράγοντες που συνεισφέρουν στην σταθερότητα ενός αντιδραστηρίου αντίθεσης περιλαμβάνουν την πολυδοντική φύση του υποκαταστάτη, την υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα και σε μερικές περιπτώσεις, την αξιοσημείωτη κινητική αδράνεια. Μια σημαντική πρόκληση για τους χημικούς στο μέλλον είναι η ισορροπία μεταξύ των αναγκών για υψηλή αποδιέγερση και σταθερότητα.

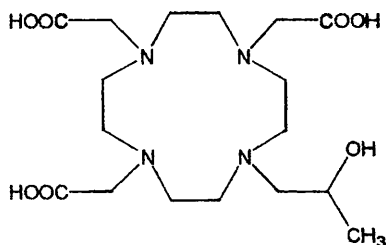
Σήμερα τέσσερα αποδεκτά σύμπλοκα του Gd(III) χρησιμοποιούνται κλινικά. Από αυτά το Magnevist που περιέχει DTPA, **σχήμα 11**, και το Dotarem που περιέχει

τον υποκαταστάτη DOTA είναι ιονικά, ενώ το Omniscan του υποκαταστάτη BMA-DTPA και το Prohance του HP-DOTAH₃, **σχήμα 13**, είναι ουδέτερα.

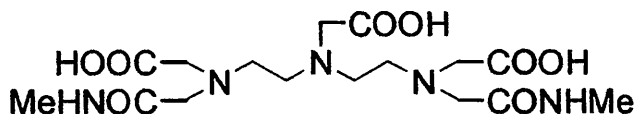
Όλα τα παραπάνω αντιδραστήρια είναι εξωκυτάρια και διαχέονται γρήγορα στη δεικνυόμενη περιοχή. Οι δόσεις είναι συνήθως στην περιοχή του 0,1 mmol kg⁻¹ που σημαίνει ότι η συνολική ενέσιμη δόση είναι περίπου 4gr. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου του Gd(III) με τον DOTAH₄ έχει λυθεί. Το Gd(III) είναι εννέα-ενταγμένο και περιέχει ένα μόριο H₂O ενταγμένο.



DOTAH₄



HP-DOTAH₃



BMA-DTPA

Σχήμα 13. Οι υποκαταστάτες 1,4,7,10-τετρααζακυκλοδωδεκανιο-*N,N,N,N*-τετραοξικό οξύ, DOTAH₄, διμεθυλοαμίδιο του διαιθυλενοτριαμινοπενταοξικού οξέος, BMA-DTPA, και 10-(2-υδροξυπροπυλ)-1,4,7,10-τετρααζακυκλοδωδεκάνιο-*N,N,N*-τριοξικό οξύ, HP-DOTAH₃

Η ανταλλαγή του ύδατος στα σύμπλοκα αυτά λόγω διάστασης ενισχύεται από τις στερικές παρεμποδίσεις στην θέση του H₂O. Έτσι ο ρυθμός ανταλλαγής του H₂O για τον υποκαταστάτη BMA-DTPA για το οποίο η απόσταση Gd-O(αμιδίου) (2.44Å) είναι μεγαλύτερη από ότι για το Gd-DTPA (2.40Å) είναι 10 φορές μικρότερος από ότι στο Gd-DTPA, **πίνακας 2**.

Οι σταθερότητες εξαρτώνται πολύ από το pH. Για παράδειγμα ο logK για το [Gd(DTPA)] πέφτει κατά ένα παράγοντα περίπου 4 όταν το pH πέφτει από 7.4 στο 5. Αυτό μπορεί να είναι σημαντικό σε μερικά βιολογικά συστήματα όπως στα λυσοσομάτια όπου το pH μπορεί να είναι και κάτω του 5.

Ενας παράγοντας που μειώνει την δράση αυτών των φαρμάκων είναι ότι δεν έχουν πολλές ελεύθερες θέσεις ένταξης για την συμπλοκοποίηση μορίων νερού. Η ικανότητα αποδιέγερσης του [Gd(DTPA)]²⁻ είναι 2-4 φορές μικρότερη από αυτήν του ενυδατωμένου συμπλόκου κατιόντος του γαδολινίου.

Στην προσπάθεια παρασκευής σταθερότερων συμπλόκων του Gd(III) που να επιτρέπουν την συμπλοκοποίηση περισσότερων μορίων νερού για να έχουν αυξημένη ικανότητα αποδιέγερσης συντέθηκαν σύμπλοκα των Ln(III) με τον υποκαταστάτη 75.

Πίνακας 2. Αποδιεγέρσεις συμπλόκων του Gd(III) και του Mn(II)

Αποδιεγέρσεις (20 MHz) και άλλες ιδιότητες αντιδραστηρίων αντίθεσης				
Αντιδραστήριο	τ_R	$K_e^{298}(10^6 \text{sec}^{-1})$	$R_1(\text{mM}^{-1} \text{s}^{-1})$	LogK
[Gd(DTPA)] ²⁻	58	3.3	4.5	22.5
[Gd(DOTA)] ⁻	73	4.8	3.4	25.8
[Gd(BMA-DTPA)]	66	0.45	4.4	16.9
[Gd(HP-DOTA)]			3.6	23.8
[Mn(DPDP)]			1.88	15.1

Η διαμήκης ικανότητα αποδιέγερσης του συμπλόκου [Gd(75)(CH₃COO)₂]Cl·4H₂O είναι συγκρίσιμη με αυτή του συμπλόκου του ενυδατωμένου κατιόντος του γαδολινίου. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι μόρια που έχουν αυξημένο αριθμό μορίων ύδατος στην σφαίρα ένταξής τους έχουν μεγάλες ικανότητες αποδιέγερσης, πίνακας 3.

Αυτές όμως δεν είναι συνάρτηση μόνο του q. Η εξάρτηση της ικανότητας αποδιέγερσης με το μοριακό βάρος δείχνει ότι οι χημικές μετατροπές των οξικών ομάδων του DOTA δεν οδηγούν σε αύξηση του αριθμού των ενταγμένων μορίων

νερού στο σύμπλοκο, όπως φαίνεται και από τις μεγάλες τιμές των σταθερών σχηματισμού αυτών των μορίων.

Αποτελέσματα μελετών δείχνουν ότι αυτά έχουν σημαντικά μεγαλύτερες ικανότητες αποδιέγερσης από το $[Gd(DOTA)]^-$. Η εισαγωγή των πλευρικών βενζυλόξυ-μέθυλ αλυσίδων στο DOTA δεν επιδρά στη θερμοδυναμική σταθερότητα των συμπλόκων του $Gd(III)$. Έτσι λοιπόν μειώνεται η τοξικότητα των συμπλόκων, αφού αυξάνεται η ικανότητα αποδιέγερσης του συμπλόκου και μπορούμε να έχουμε καλύτερα αποτελέσματα με μικρότερη δόση φαρμάκου.

Το σύμπλοκο $[Gd(DOTAR)]$ όπου, R η υποκατάσταση της οξικής ομάδας και το $[Gd(DOTA)]^-$ παρουσιάζουν ικανότητες αποδιέγερσης και εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας ένταξης, ενώ για τα αντίστοιχα σύμπλοκα του Fe^{3+} η ικανότητα αποδιέγερσης είναι αποκλειστικά εξωτερικής σφαίρας ένταξης.

Πίνακας 3. Αποδιεγέρσεις συμπλόκων του $Gd(III)$

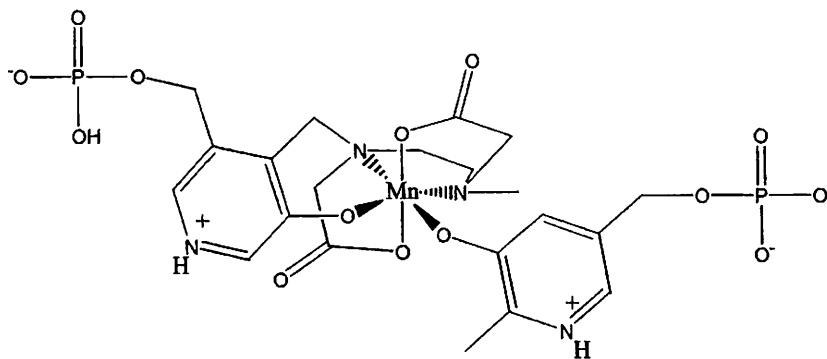
Σύμπλοκο	$R_1(mM^{-1}s^{-1})$	Συχνότητα,MHz	T(°C)
$[Gd(75)(CH_3COO)_2]Cl.4H_2O$	9.7	300	25
$[Gd(H_2O)_9]^{3+}$	9.0	300	25
$[Gd(75)(CH_3COO)_2]Cl.4H_2O$	9.7	20	30
$[Gd(H_2O)_9]^{3+}$	9.1	20	35
$[Gd(DTPA)]^{2-}$	4.1	20	35
$[Gd(EDTA)]^-$	6.6	20	35

Αυτό οφείλεται στον κορεσμό της σφαίρας ένταξης του σιδήρου από τα άτομα δότες των υποκαταστατών με αποτέλεσμα να μην υπάρχει χώρος για ένταξη μορίων νερού. Έτσι, τα σύμπλοκα $[Gd(DOTAR)]$ και $[Gd(DOTA)]^-$ είναι πιο αποτελεσματικά αντιδραστήρια αποδιέγερσης των πρωτονίων του νερού.

Το σύμπλοκο $Mn(II)$ -N,N-διπυριδοχλαιθυλενομίνη-N,N-διοξικό-S,S-δισφωφορικό¹⁰⁸, $[MnDPDP]^{3-}$, **σχήμα 14**, χρησιμοποιείται κλινικά για την ενίσχυση της αντίθεσης στην διάγνωση του υπατοκυτταρικού καρκινώματος στο συκώτι.

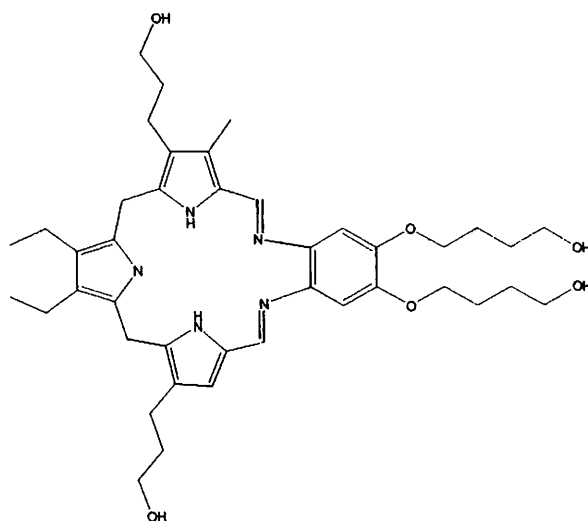
Κάποιο ποσοστό διαχωρισμού του $Mn(II)$ λαμβάνει χώρα στο συκώτι και η ενίσχυση μπορεί να αναπαραστήσει όγκους σε λειτουργικά επινεφριδικά τμήματα.

Επίσης το σύμπλοκο Mn(II) με την τετρασουλφονική φθαλοκυανίνη έχει ιδιότητες διάκρισης όγκων και μάλιστα είναι πιο βολικό αντιδραστήριο αντίθεσης από το ανάλογο του Gd(III).



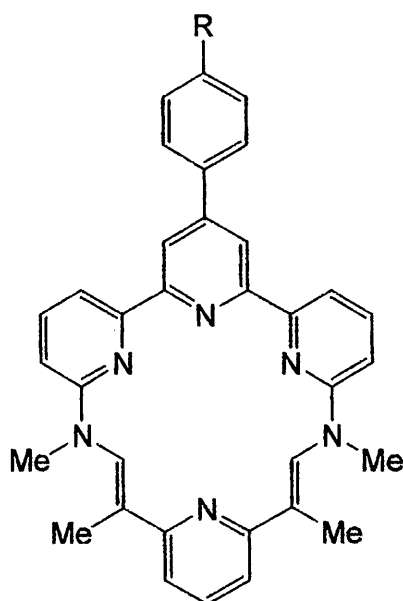
Σχήμα 14. Το σύμπλοκο $[Mn(DPDP)]^{3-}$

Να αναφέρουμε εδώ ότι οι σύγχρονες έρευνες κατευθύνονται στη σύνθεση συμπλόκων ενώσεων με τεξαφωρίνες (π.χ. με τον LN_5H_3 , **σχήμα 15**) με κυριότερους στόχους τη δημιουργία σταθερών ενώσεων με μεγάλο αριθμό ενυδάτωσης.



Σχήμα 15. Ο υποκαταστάτης LN_5H_3

Η ικανότητα αποδιέγερσης του συμπλόκου του Gd^{3+} του μακροκυκλικού υποκαταστάτη ¹⁰⁹ του σχήματος 16 μελετήθηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της ισχύος του μαγνητικού πεδίου. Το σύμπλοκο αυτό εμφανίζει υψηλή αποδιέγερση σε pH=6 ($12,8 \text{mmole}^{-1} \text{sec}^{-1}$) που ελαττώνεται καθώς μόρια νερού αποπρωτονιώνονται οδηγώντας σε είδη συμπλόκων των οποίων η αποδιέγερση είναι τυπική καθαρά συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας.



Σχήμα 16

Μεγάλη σημασία στο MRI τα τελευταία χρόνια δίνεται στον σχεδιασμό και την σύνθεση αντιδραστηρίων που θα αναγνωρίζουν-στοχεύουν σε συγκεκριμένες θέσεις (ειδικούς στόχους) στον οργανισμό. Έτσι σύμπλοκα του $Gd(III)$ που περιέχουν φωσφορικά στοχεύουν στα κόκκαλα. Τέτοια παραδείγματα είναι τα παράγωγα του DOTA και σύμπλοκα αμινοφωσφορικών υποκαταστατών.

2. ΣΤΟΧΟΙ-ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα διατριβή αποτελεί μέρος της συστηματικής μελέτης των αλληλεπιδράσεων των βάσεων του Schiff με μεταλλοϊόντα (μετάπτωσης ή λανθανιδίων) με απώτερο σκοπό τη δημιουργία νέων αντιδραστηρίων αντίθεσης για εφαρμογές MRI.

Η επιλογή των λανθανιδίων για την σύνθεση των συμπλόκων στην παρούσα εργασία, έγινε διότι αυτά είναι ισχυρώς παραμαγνητικά και μπορούν να προκαλέσουν έτσι την ισχυρή αποδιέγερση γειτονικών πυρήνων υδρογόνου μέσω διπολικών αλληλεπιδράσεων που απαιτείται στην μαγνητική τομογραφία.

Είναι φανερό από την βιβλιογραφία ότι τα σύμπλοκα του γαδολινίου έχουν προσελκύσει τη μεγαλύτερη προσοχή για εφαρμογές στο MRI. Επειδή όμως το γαδολίνιο δεν είναι βιολογικό μέταλλο και επειδή έχουν αναφερθεί ανησυχίες για την τύχη του γαδολινίου όταν αυτό συσσωρεύεται στην φύση^{110,111} κρίθηκε απαραίτητη η χρήση και άλλων μεταλλοκατιόντων όπως των Mn(II) και Cu(II), παρόλο που υστερούν του γαδολινίου(III) ως προς την ικανότητα αποδιέγερσης.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στο περιβάλλον και έχει μελετηθεί σε βάθος η βιοχημεία τους. Οπότε το μειονέκτημα της μικρής ικανότητας αποδιέγερσης μπορεί να αντιμετωπισθεί σχεδιάζοντας το αντιδραστήριο αντίθεσης έτσι ώστε να εντοπίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές του σώματος που υπόκειται σε εξέταση.¹¹²

Η επιλογή των οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν έγινε με βάση τα εξής. Ανασκόπηση της τρέχουσας βιβλιογραφίας έχει δείξει ότι όλοι οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή αντιδραστηρίων αντίθεσης (contrast reagents) για το MRI προέρχονται είτε από το DTPA είτε από κυκλάμες με τις καλύτερες ικανότητες αποδιέγερσης των δευτέρων.

Η δυσκολία της σύνθεσης υποκαταστατών που προέρχονται από την κυκλάμη, η μικρή απόδοση και το κόστος των αντιδραστηρίων μας οδήγησε σε απλούστερες πορείες που πιθανώς να οδηγήσουν σε αντιδραστήρια αντίθεσης με καλύτερες ιδιότητες (ικανότητα αποδιέγερσης, σταθερότητα in vivo, κ.λ.π.).

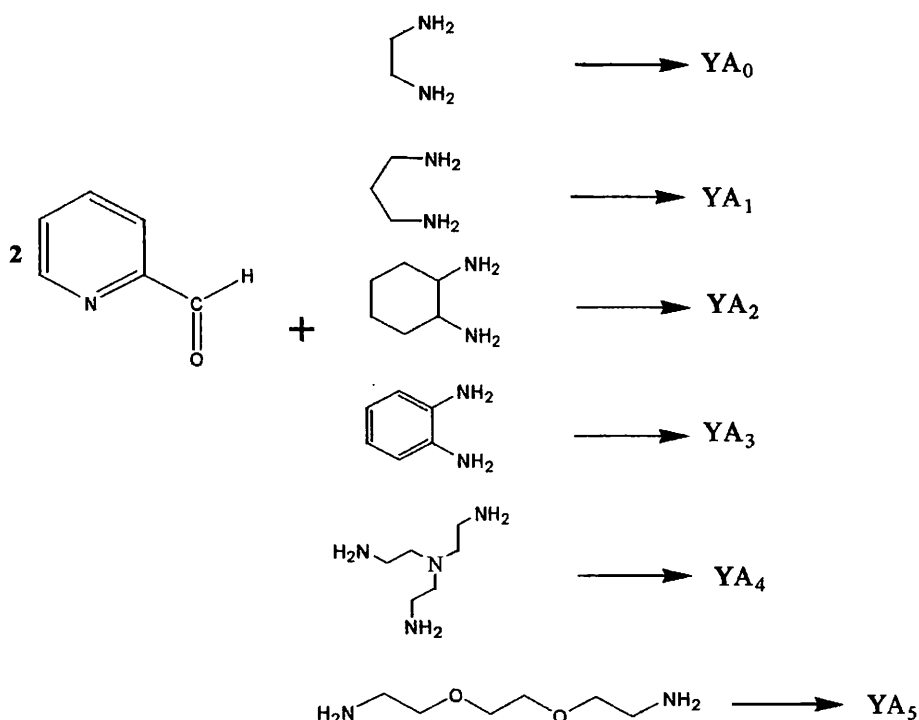
Όπως φάνηκε από την εισαγωγή οι βάσεις του Schiff είναι μια οικογένεια υποκαταστατών με πολύ πλούσιες ιδιότητες ένταξης. Έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα για ποικίλους σκοπούς δίνοντας μια τεράστια ποικιλία δομών με πλήθος μεταλλικών ιόντων. Το πεδίο έρευνας πάνω στις βάσεις του Schiff είναι ένα συνεχώς ενδιαφέρον πεδίο διότι συνεχώς ανανεώνεται και συμπληρώνεται με καινούρια και

ενδιαφέροντα στοιχεία όσον αφορά την σύνθεση και την δομή νέων βάσεων του Schiff με μεγάλη σημασία εκτός από τις συγκεκριμένους σκοπούς που επιτελούν και στην γενικότερη ανόργανη χημεία ένταξης.

Η στρατηγική της σύνθεσης των βάσεων του Schiff της παρούσας εργασίας έγινε λαμβάνοντας υπόψη τα άτομα δότες και την ποικιλία των εντάξιμων χαρακτηριστικών ομάδων που περιέχουν καθώς και τις στεरिकές παρεμποδίσεις που παρουσιάζουν κρατώντας ίδια τα άτομα δότες και κάποιες ομάδες τους.

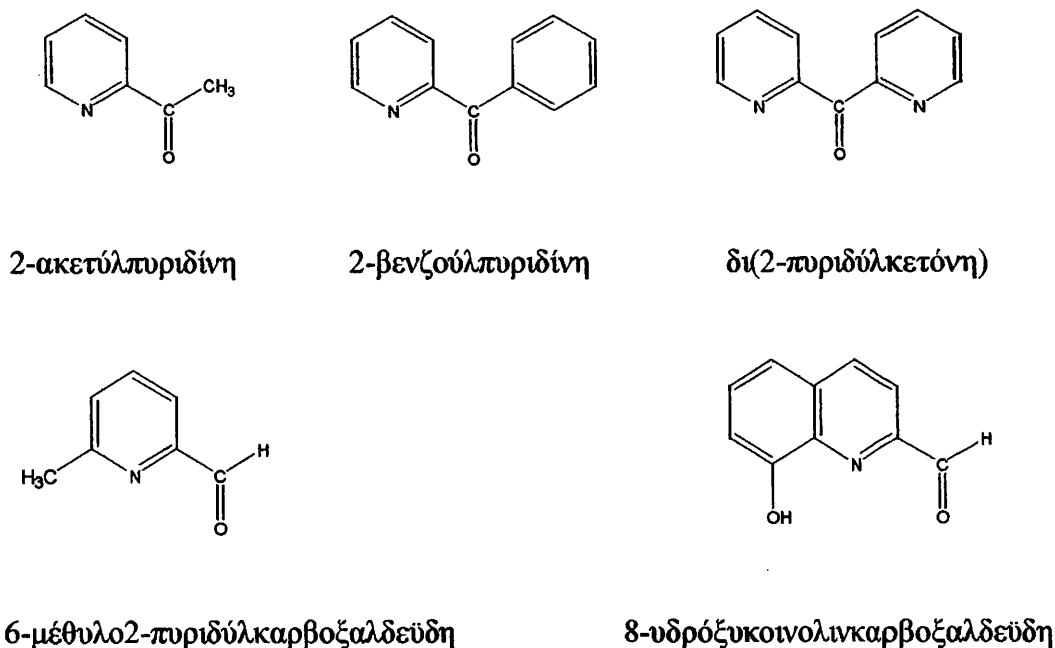
Για τους παραπάνω λόγους επιλέξαμε να συνθέσουμε και να μελετήσουμε βάσεις του Schiff που προέρχονται από συμπύκνωση διαφόρων διαμινών με διάφορες αλδεύδες ή κετόνες. Οι βάσεις του Schiff που μελετήσαμε στην παρούσα διατριβή μπορούν να χωριστούν σε έξι κατηγορίες για την καλύτερη κατανόηση από τον αναγνώστη.

Στην πρώτη κατηγορία, (YA₀–YA₅), ανήκουν οι βάσεις του Schiff που προέρχονται από συμπύκνωση της 2-πυριδύλκαρβοξαλδεύδης με τις αμίνες: 1,2-διαμिनαιθάνιο, 1,2-διαμινοπροπάνιο, trans-1,2-διαμινοκυκλοεξάνιο, 1,2-διαμινοβενζόλιο, τρις(2-αμινοαιθυλ)αμίνη (tren) και 2,2'-(αιθυλενοδιόξυ)δισ(αιθυλαμίνη), **σχήμα 17**.



Σχήμα 2.1. Η πορεία σύνθεσης των υποκαταστατών YA₀-YA₅

Με συμπύκνωση των ίδιων διαμινών με την 2-ακετυλπυριδίνη, 2-βενζουylπυριδίνη, δι(2-πυριδύλκετόνη), 6-μέθυλο2-πυριδύλκαρβοξαλδεϋδη και 8-υδροξυκοινολινκαρβοξαλδεϋδη (σχήμα 18), προκύπτουν η δεύτερη κατηγορία (YB₀-YB₅), η τρίτη κατηγορία (YΓ₀-YΓ₅), η τέταρτη κατηγορία (YΔ₀-YΔ₅), η πέμπτη κατηγορία (YE₀-YE₅) και η έκτη κατηγορία υποκαταστατών (YZ₀-YZ₅) αντίστοιχα.



Σχήμα 2.2. Οι καρβονυλικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των υποκαταστατών της διατριβής

Να σημειώσουμε εδώ ότι μερικοί από τους υποκαταστάτες αυτούς έχουν ήδη συντεθεί και δημοσιευθεί για αυτό και εμείς τους χρησιμοποιήσαμε για την σύνθεση νέων λανθανιδικών συμπλόκων. Επίσης κάποιοι από αυτούς παρόλη την συνεχή προσπάθεια μας κατέστη αδύνατον να συντεθούν σε καθαρή μορφή κάνοντας αδύνατη την περαιτέρω χρήση τους για την σύνθεση συμπλόκων.

Θέλοντας λοιπόν να ανακεφαλαιώσουμε σκοπός και στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η όσο τον δυνατόν πληρέστερη μελέτη των παραπάνω υποκαταστατών και των συμπλόκων τους με παραμαγνητικά μέταλλα και η εν συνέχεια μελέτη τους όσον αφορά κάποιες ιδιότητες τους ως αντιδραστήρια αντίθεσης.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Χημικά Αντιδραστήρια και Αρχικά Υλικά

Τα ανόργανα και οργανικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για συνθετικούς σκοπούς όπως παραλήφθηκαν από το εμπόριο, ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας και η προμήθεια τους έγινε από την εταιρία Aldrich. Η 1,2-φαινυλενοδιαμίνη ανακρυσταλώθηκε από διάλυμα διχλωρομεθανίου που περιείχε ενεργό άνθρακα για αποχρωματισμό.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρότητας, χρησιμοποιήθηκαν χωρίς προηγούμενο καθαρισμό και τους προμηθευθήκαμε από τις εταιρίες Merck και Fluka. Η ξήρανση των διαλυτών έγινε με τη χρήση μοριακών φίλτρων. Όλες οι αντιδράσεις έγιναν υπό αερόβιες συνθήκες. Οι υποκαταστάτες YAl_3 και YB_3 παρασκευάστηκαν με μεθόδους της βιβλιογραφίας.^{109, 14}

3.2. Φυσικές, Φασματοσκοπικές και Κρυσταλλογραφικές Τεχνικές

3.2.1. Στοιχειακή Ανάλυση

Στους οργανικούς υποκαταστάτες και στα ανόργανα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν έγινε ποσοτική ανάλυση για να βρεθεί ο εμπειρικός τύπος. Οι στοιχειακές αναλύσεις, (C, H, N), πραγματοποιήθηκαν στο στοιχειακό αναλυτή CARLO ERBA EA 1108 CHNS-O του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

3.2.2. Σημείο τήξεως

Τα σημεία τήξεως λήφθηκαν με μια συσκευή Stuart Scientific (BIBBY) SMP1.

3.2.3. Φασματοσκοπία Υπερύθρου - (Δονητικά Φάσματα)

Τα IR φάσματα λήφθηκαν σε ένα Perkin Elmer GX FT-IR φασματόμετρο στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Λήφθηκαν με την μορφή δισκίων KBr για τα στερεά προϊόντα και με την βοήθεια nujol για τα ελαιώδη προϊόντα. Τα φάσματα Far-IR λήφθησαν στο ίδιο φασματόμετρο με την τεχνική των διάφανων δισκίων πολυαιθυλενίου στην περιοχή $710-30\text{ cm}^{-1}$.

3.2.4. Ηλεκτρονιακή Φασματοσκοπία

Τα ηλεκτρονιακά φάσματα των ενώσεων λήφθηκαν σε ένα φασματοφωτόμετρο Jasco V250 με την μορφή διαλύματος σε διαλύτη MeOH και οι τιμές του γραμμομοριακού συντελεστή απόσβεσης, ϵ , για τα μέγιστα απορρόφησης υπολογίσθηκαν με εφαρμογή της εξίσωσης Lambert-Beer.

3.2.5. Μαγνητικές Μετρήσεις

Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας των συμπλόκων στη στερεά κατάσταση και σε θερμοκρασία δωματίου, πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο Evans σε έναν ζυγό μαγνητικής επιδεκτικότητας Johnson Matthey. Ως μαγνητοχημικό πρότυπο χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο $[\text{HgCo}(\text{SCN})_4]_n$. Για δεδομένο παραμαγνητικό σύμπλοκο, από την πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας ανά γραμμάριο του συμπλόκου, χ_g , υπολογίστηκε η γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα χ_M από την εξίσωση: $\chi_M = \chi_g \cdot \text{MB}$ όπου MB= μοριακό ή τυπικό βάρος του συμπλόκου.

Η τιμή της χ_M διορθώθηκε για να ληφθεί υπ' όψη η διαμαγνητική συνεισφορά των άλλων ατόμων ή ιόντων, εκτός του μεταλλοϊόντος, και των δεσμών που υπάρχουν στο σύμπλοκο. Οι διορθώσεις έγιναν με τη χρησιμοποίηση των σταθερών Pascal. Ο υπολογισμός της ενεργούς μαγνητικής ροπής, μ_{eff} , ανά μεταλλοϊόν σε BM έγινε από την εξίσωση $\mu_{\text{eff}} = 2.84 \sqrt{\chi'_M \cdot T}$, όπου χ'_M η διορθωμένη τιμή της χ_M και T η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin.

3.2.6. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Τα φάσματα NMR λήφθηκαν σε ένα φασματογράφο Bruker AMX 250 MHz σε δευτεριωμένους διαλύτες με εσωτερικό πρότυπο αναφοράς TMS στο κέντρο NMR του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

3.2.7. Φασματοσκοπία μάζης

Τα φάσματα μάζης λήφθηκαν στο κέντρο φασματοσκοπίας μάζης του Κέντρου Οριζοντίων Δικτύων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με την μέθοδο ιονισμού σταγόνας (electrospray ionization mass spectroscopy).

3.2.8. Θερμικές Μετρήσεις

Οι θερμικές αναλύσεις στην περιοχή 30-700°C πραγματοποιήθηκαν σε ένα θερμοζυγό Shimadzu DTG 60 με ροή ξηρού αζώτου.

3.2.9. Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ

Για την συλλογή των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Bruker SMART 6000 με CCD κάμερα σε θερμοκρασία δωματίου με χρήση μονοχρωμάτορα Cu-K α ($\lambda=1.54178\text{\AA}$). Για την συλλογή των δεδομένων και την εύρεση της κυψελίδας χρησιμοποιήθηκε πρόγραμμα της Bruker ενώ περιβάλλον WINGX χρησιμοποιήθηκε για την επίλυση της δομής. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα SIR-97 και SHELXL-97.

Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από την συλλογή των δεδομένων και την επίλυση των δομών υπάρχουν σε αναλυτικούς πίνακες παρακάτω στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων – συζήτησης για το καθένα σύμπλοκο χωριστά.

3.3. Η Παρασκευή Των Υποκαταστατών και Των Συμπλόκων Τους

3.3.1. Η σύνθεση του υποκαταστάτη YA_2

Σε ένα διάλυμα της 2-πυριδύλκαρβοξαλδεύδης (1ml, 1 mmol) σε 10ml EtOH προστίθεται ένα διάλυμα trans-1,2-διάμινοκυκλοεξάνιο (0.63ml, 5.5mmol) σε 10ml EtOH. Το διάλυμα που προκύπτει θερμαίνεται υπό Reflux στους 70°C για 24h οπότε και προκύπτει ένα πορτοκαλοκίτρινο διάλυμα. Το διάλυμα αυτό εξατμίζεται υπό κενό μέχρι ξηρού οπότε και σχηματίζεται λάδι. Το λάδι αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος οπότε και παρατηρείται μετά από λίγο ο σχηματισμός πορτοκαλοκίτρινου στερεού προϊόντος. Το στερεό απομονώνεται, εκπλένεται με Et₂O και ξηραίνεται.

Απόδοση: 85%, **Σ.Τήξεως:** 138-140°C, **Στοιχ.Ανάλυση:** Βρέθηκε C: 66.33%, H: 6.4%, N: 17.02% ενώ υπολογίστηκε για τύπο C₁₈H₂₀N₄ C: 65.85%, H: 7.3% και N: 17.07%.

Φασματοσκοπία IR: (Δίσκία KBr, 4000-400nm) 3053w, 3007w, 2933m, 2851w, 1645s, 1585s, 1566s, 1467s, 1435s, 1078m, 992s, 935s, 865m, 838m, 770s, 618s, **Σχήμα 4.1.1.**

Φασματοσκοπία ¹H και ¹³C-NMR σε CDCl₃ με !%TMS: 1.5m, 1.8m, 3.5m, 7.2m, 7.63m, 8.3M, 8.53M και 24s, 33s, 77m, 121s, 125s, 137s, 149s, 154s, 162s, **Σχήματα 4.1.2 και 4.1.3.**

Φασματοσκοπία ESI-MS: m/z = 315 → C₁₈H₂₀N₄Na⁺, **Σχήμα 4.1.4.**

Φασματοσκοπία UV (λ_{max}nm): 234nm, 272nm, **Σχήμα 4.1.5.**

3.3.2. Η σύνθεση των συμπλόκων του υποκαταστάτη YA_2 με Ln(III)

Σε ένα διάλυμα υποκαταστάτη YA_2 (0.5mmol, 0.15gr) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα Ln(NO₃)₃·xH₂O (0.5mmol) σε 10ml MeOH, (όπου Ln = La, Pr, Sm, Gd), σιγά σιγά και υπό ανάδευση οπότε και παρατηρείται ο σχηματισμός στερεών προϊόντων τα οποία απομονώνονται, εκπλένονται με MeOH, συλλέγονται και ξηραίνονται υπό κενό πάνω από silica gel.

Ανακρυστάλλωση των στερεών προϊόντων σε MeCN έδωσε κρυστάλλους για τα σύμπλοκα $[PrYA_2(NO_3)_3(MeOH)]$ (2) και $[SmYA_2(NO_3)_3].MeOH$ (3) των οποίων οι δομές επιλύθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X.

Αποδόσεις: $[LaYA_2(NO_3)_3.MeOH]$ (1): 51%, $[PrYA_2(NO_3)_3.MeOH]$ (2): 52%, $[SmYA_2(NO_3)_3].MeOH$ (3): 49%, $[GdYA_2(NO_3)_3].MeOH$ (4): 55%.

Σ.Τήξεως: Αποσύνθεση των προϊόντων σε υψηλή θερμοκρασία πάνω από 200°C.

Μαγνητικές μετρήσεις, : (2) 3.47BM, (3): 1.61BM, (4): 7.92BM.

Στοιχ. αναλύσεις: $[LaYA_2(NO_3)_3MeOH]$ (1): Βρέθηκε C:34.96 H:3.01 N:15.50 υπολογίστηκε C:35.14 H:3.73 N:15.10. $[PrYA_2(NO_3)_3MeOH]$, (2): Βρέθηκε C:34.36 H:3.40 N:15.30 υπολογίστηκε C:35.03 H:3.72 C:15.06, $[SmYA_2(NO_3)_3].MeOH$ (3): Βρέθηκε C:34.87 H:3.71 N:15.00 Υπολογίστηκε C:34.53 H:3.67 N:14.84, $[GdYA_2(NO_3)_3].MeOH$ (4): Βρέθηκε C:34.35 H:3.77 N:14.49 Υπολογίστηκε C:34.17 H:3.63 N:14.69.

Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, 4000-400nm), $[LaYA_2(NO_3)_3MeOH]$ (1): 1648m, 1592s, 1456s, 1305s, 631m, $[PrYA_2(NO_3)_3MeOH]$ (2): 1648m, 1594s, 1480, 1440s, 1303s, 634w, $[SmYA_2(NO_3)_3].MeOH$ (3): 1651m, 1595s, 1479s, 1311s, 634w, $[GdYA_2(NO_3)_3].MeOH$ (4): 1650m, 1595s, 1478s, 1309s, 634m, **Σχήματα 4.1.7 - 4.1.10.**

Φασματοσκοπία UV-Vis: ($\lambda_{max}nm$), $[LaYA_2(NO_3)_3MeOH]$ (1): 238nm, 266nm, $[PrYA_2(NO_3)_3MeOH]$ (2): 230nm, 274nm, 448nm, 466nm, 596nm, 743nm, $[SmYA_2(NO_3)_3].MeOH$ (3): 231nm, 275nm, $[GdYA_2(NO_3)_3].MeOH$ (4): 230nm, 274nm, **Σχήμα 4.1.11.**

3.3.3. Η σύνθεση των συμπλόκων του υποκαταστάτη YA_3 με $Ln(III)$

Η γνωστή τετραδοντική βάση του Schiff $YA_3:N,N'$ -δισ-(πυριδυν-2-υλμεθυλεν)βενζόλιο-1,2-διαμίνη, συντίθεται με συμπύκνωση της 1,2-φατνυλενοδιαμίνης με την 2-πυριδυλκαρβοξαλδεύδη σε γραμμομοριακή αναλογία 1/2 σε μεθανόλη υπό reflux και σε όχι υψηλή θερμοκρασία, (μέχρι 65°C)¹⁷.

Σε ένα διάλυμα υποκαταστάτη YA_3 σε 10ml MeOH (0.5gr, 1.75mmoles) προστίθεται ένα διάλυμα $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($Ln = La, Pr, Sm, Eu$) σε 10ml MeOH (1.75mmoles) οπότε και καταβυθίζονται μετά από λίγο στερεά προϊόντα από τα οποία αυτά των Pr(III) και Sm(III) έδωσαν κρύσταλλους κατάλληλου μεγέθους για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X.

Αποδόσεις: $[LaYA_3(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ (5): 53%, $[PrYA_3(NO_3)_3]$ (6): 56%, $[SmYA_3(NO_3)_3]$ (7): 45%, $[EuYA_3(NO_3)_3]$ (8): 72%.

Σ.Τήξεως: Αποσυνθέσεις των προϊόντων σε θερμοκρασίες πάνω από 190°.

Μαγνητικές μετρήσεις: $[PrYA_3(NO_3)_3]$ (6): 3.50BM, $[SmYA_3(NO_3)_3]$ (7): 1.66, $[EuYA_3(NO_3)_3]$ (8): 3.49.

Στοιχ.Ανάλυση: $[LaYA_3(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ (5): Βρέθηκε C:34.72, H:2.81, N:8.96 υπολογίστηκε για τύπο $[LaYA_3(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ C:34.34, H:2.54, N:8.90, $[PrYA_3(NO_3)_3]$ (6) : Βρέθηκε C:35.20 H:2.32, N:9.03, υπολογίστηκε C:35.29, H:2.29, N:9.15, $[SmYA_3(NO_3)_3]$ (7): Βρέθηκε C:34.78, H:2.23, N:9.06 υπολογίστηκε C: 34.72, H:2.25, N:9.00 και $[EuYA_3(NO_3)_3]$ (8): Βρέθηκε C:35.31%, H:2.28%, N:9.11% και υπολογίστηκε θεωρητικά C:35.38%, H:2.30%, N:9.15%.

Φασματοσκοπία IR: (Δίσκία KBr, 4000-400nm) $[LaYA_3(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ (5): 3072, 1626, 1592, 1452, 1295, 634, $[PrYA_3(NO_3)_3]$ (6): 3068, 1623, 1466, 1591, 1296, 636, $[EuYA_3(NO_3)_3]$ (8): 3415m, 3073w, 1627s, 1593s, 1568w, 1452s, 1318s, 776m, 635w, **Σχήμα 4.2.4.**

3.3.4. Οι συνθέσεις των συμπλόκων του υποκαταστάτη YB_0

Ο υποκαταστάτης YB_0 συντίθεται με ήδη δημοσιευμένη μέθοδο¹⁴ μέσω συμπύκνωσης της 2-ακετύλπυριδίνης με την 1,2-αιθυλένοδιαμίνη σε διαλύτη MeOH υπό reflux σε θερμοκρασία 80°C.

Σε ένα διάλυμα του υποκαταστάτη YB_0 (1.88mmoles) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ όπου $Ln = Nd$ ή La σε 10ml MeOH (1.88moles). Το διαλύματα που προκύπτουν αφήνονται εν ηρεμία οπότε μετά από 2 ημέρες παρατηρείται ο σχηματισμός κρυστάλλων ικανού μεγέθους για ανάλυση της δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X.

Αποδόσεις: $[LaYB_0(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ (9): 54%, $[NdYB_0(NO_3)_3]$ (10): 63%.

Σ.Τήξεως: Παρατηρείται αποσύνθεση των συμπλόκων σε θερμοκρασία πάνω από 180°C.

Μαγνητικές μετρήσεις (μ_{eff}): $[NdYB_0(NO_3)_3]$ (10): 3.48BM.

Στοιχειακή ανάλυση: $[LaYB_0(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ (9): Βρέθηκε C:32.57%, H:3.11%, N:16.49% υπολογίστηκε C:31.5%, H:2.96%, N:16.10%, $[NdYB_0(NO_3)_3]$ (10): Βρέθηκε C:32.9%, H:3.15%, N:16.51%, υπολογίστηκε C:32.2%, H:3.05%, N:16.44%.

3.3.5. Η σύνθεση του υποκαταστάτη YB_1

Σε ένα διάλυμα 2-ακετύλπυριδίνης (2ml, 0.036moles) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα 1,3-διάμινοπροπανίου (0.75ml, 0.018moles) σε 10ml MeOH. Το προκύπτον διάλυμα θερμαίνεται υπό reflux για 24h στους 75°C. Το διάλυμα που λαμβάνεται εξατμίζεται πλήρως οπότε προκύπτει λάδι το οποίο παρά τις προσπάθειές μας δεν στερεοποιήθηκε.

Απόδοση: 72%.

Φασματοσκοπία IR: (λάδι σε *nujol* 4000-400 cm^{-1}), 3278w, 3004w, 2921s, 2880s, 1648s, 1583m, 1563m, 1461m, 1431m, 785s, 619m, **Σχήμα 4.4.1.**

Φασματοσκοπία ^1H και ^{13}C NMR σε $CDCl_3$ με $!%TMS$: 1.55m, 1.86m, 3.52m, 7.2m, 7.61m, 7.9m, 8.3m, 8.54m και 25s, 33s, 66m, 122s, 124s, 136s, 149s, 154s, 162s, **Σχήματα 4.4.2 και 4.4.3.**

Φασματοσκοπία ESI-MS: $m/z = 305 \rightarrow [C_{17}H_{20}N_4Na^+ 2H^+]$, **Σχήμα 4.4.4.**

Φασματοσκοπία UV-Vis: ($\lambda_{max}nm$), 230nm, 263nm, **Σχήμα 4.4.5**

3.3.6. Οι συνθέσεις των συμπλόκων $Cu_3(YB_1)_2Cl_6$ (11) και $Mn_2YB_1Cl_4$ (12)

Σε ένα διάλυμα υποκαταστάτη YB_1 (60mgr, 2.14mmoles) σε 10ml EtOH προστίθεται ένα διάλυμα $CuCl_2$ ή $MnCl_2 \cdot 5H_2O$ (4.28mmoles) σε 10 ml EtOH υπό ανάδευση οπότε προκύπτουν στερεά προϊόντα τα οποία συλλέγονται, εκπλένονται με EtOH και ξηραίνονται.

Αποδόσεις: $Cu_3(YB_1)_2Cl_6$ (11): 83%, $Mn_2YB_1Cl_4$ (12): 50%.

Σ.Τήξεως: $Cu_3(YB_1)_2Cl_6$ (11): 183–185°C και $Mn_2YB_1Cl_4$ (12): αποσύνθεση του συμπλόκου σε θερμοκρασία πάνω από τους 200°C.

Μαγνητικές μετρήσεις (μ_{eff}): $Cu_3(YB_1)_2Cl_6$ (11): 1.63BM και $Mn_2YB_1Cl_4$ (12): 5.31BM.

Στοιχειακή ανάλυση: $Cu_3(YB_1)_2Cl_6$ (11): Βρέθηκε C:43.51%, H:5.41%, N:12.30% υπολογίστηκε C:42.35%, H:4.15%, N:11.62% και $Mn_2YB_1Cl_4$ (12): Βρέθηκε C:39.52%, H:4.76%, N:11.22% υπολογίστηκε C:38.4%, H:3.76%, N:10.5%.

Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, 4000-400nm). $Cu_3(YB_1)_2Cl_6$ (11): 3424m, 3237m, 3073m, 1626m, 1597s, 1567m, 1473m, 1439s, 782s, 652m, $Mn_2YB_1Cl_4$ (12): 3205s, 3065s, 2938m, 1628s, 1592s, 1479m, 1438m, 1311s, 1014m, 791s, 635m, **Σχήματα 4.4.6-4.4.7.**

Φασματοσκοπία UV-Vis: ($\lambda_{max}nm$). $Cu_3(YB_1)_2Cl_6$ (**11**): 222nm, 284nm, 686nm, $Mn_2YB_1Cl_4$ (**12**): 230nm, 264nm, **Σχήμα 4.4.13.**

3.3.7. Η σύνθεση των συμπλόκων του υποκαταστάτη YB_1 με $Ln(III)$

Σε ένα διάλυμα υποκαταστάτη YB_1 (2.14mmoles) σε 10ml EtOH προστίθεται ένα διάλυμα $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ σε 10ml EtOH (2.14mmoles) όπου $Ln = Gd, Pr, Sm, La$ ή Dy το οποίο έχει πρώτα κατεργαστεί με TEOF για την απομάκρυνση των μορίων του νερού. Μετά από λίγη ώρα παρατηρείται ο σχηματισμός στερεών προϊόντων τα οποία συλλέγονται με διήθηση, εκπλένονται με EtOH και ξηραίνονται.

Αποδόσεις: $[LaYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**13**): 53%, $[PrYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**14**): 47%, $[SmYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**15**): 60%, $[GdYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**16**): 51% και $[DyYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**17**): 57%.

Σ.Τήξεως: Τα σύμπλοκα αποσυντίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες πάνω από τους $180^\circ C$.

Μαγνητικές μετρήσεις (μ_{eff}): $[PrYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**14**): 3.61BM, $[SmYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**15**): 1.64BM, $[GdYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**16**): 7.92BM, $[DyYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**17**): 10.2BM.

Στοιχειακή ανάλυση: $[LaYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**13**): Βρέθηκε C:33.9%, H:3.98%, N:15.7%, υπολογίστηκε C:33.7%, H:3.31%, N:16.2%, $[PrYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**14**): Βρέθηκε C:34.2%, H:3.74%, N:16.79% υπολογίστηκε C:33.4%, H:3.28%, N:16.06%, $[SmYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**15**): Βρέθηκε C:34.3%, H:4.12%, N:16.3% υπολογίστηκε C:33.1%, H:3.24%, N:15.9%, $[GdYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**16**): Βρέθηκε C:33.2%, H:3.92%, N:16.4% υπολογίστηκε C:32.74%, H:3.21%, N:15.7%, $[DyYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**17**): Βρέθηκε C:33.7%, H:3.41%, N:16.2%, υπολογίστηκε C:32.5%, H:3.18%, N:15.59%.

Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, 4000-400nm). $[LaYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**13**): 3418s, 3073w, 1628m, 1597s, 1509s, 1460s, 1363s, 1313s, 1275s, 785m, 650w, 633w, $[PrYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**14**): 3415s, 1627s, 1596s, 1508s, 1457s, 1363s, 1309s, 1270s, 785m, 632w, $[SmYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**15**): 3406s, 1626s, 1595s, 1507s, 1457s, 1383s, 1306s, 784w, 649w, 632w, $[GdYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**16**): 3403s, 1627s, 1597s, 1515s, 1462s, 1382s, 1315s, 1277s, 785m, 651w, $[DyYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**17**): 3415s, 1627m, 1597s, 1515s, 1463s, 1383s, 1317s, 1281m, 1012m, 785m, 652w, 633w, **Σχήματα 4.4.8-4.4.12.**

Φασματοσκοπία UV-Vis: ($\lambda_{max}nm$). $[LaYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**13**): 223nm, 264nm, $[PrYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**14**): 226nm, 266nm, 409, 804, 911, $[SmYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**15**):

220nm, 265nm, $[GdYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**16**): 231nm, 266nm, $[DyYB_1(NO_3)_2NO_3]$ (**17**): 220nm, 264nm, **Σχήμα 4.4.13**.

3.3.8. Η σύνθεση του υποκαταστάτη YB_2

Σε ένα διάλυμα 2-ακετύλπυριδίνης (4ml, 0.036moles) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα trans 1,2-διάμινοκυκλοεξάνιο (0.018moles, 2.16ml) σε 10ml MeOH. Το προκύπτον διάλυμα θερμαίνεται με reflux στους 70°C για 48h. Μετά το πέρας της αντίδρασης το διάλυμα εξατμίζεται πλήρως οπότε προκύπτει λάδι το οποίο στερεοποιείται με Et_2O δίνοντας κίτρινο στερεό το οποίο πλένεται με παγωμένη MeOH και Et_2O , διηθείται και ξηραίνεται.

Απόδοση: 83%.

Σ.Τήξεως: 175-178°C.

Στοιχειακή Ανάλυση: Βρέθηκε, C:69.05%, H:7.87%, N:16.56%, υπολογίστηκε για τύπο $C_{20}H_{24}N_4 \cdot 1.5H_2O$ C:69.16%, H:7.78%, N:16.13%.

Φασματοσκοπία IR: (Δίσκία KBr, 4000-400nm). 3080w, 3051w, 3005w, 2943m, 2921m, 2880m, 1648s, 1584s, 1562s, 1463s, 1431m, 788s, 620m, **Σχήμα 4.5.1**.

Φασματοσκοπία ^1H και ^{13}C NMR σε $CDCl_3$ με !%TMS: 1.52d, 1.69m, 1.86d, 3.91m, 7.2m, 7.57m, 7.91m, 8.5m και 14.6s, 24.7s, 31.7s, 65.8s, 121d, 136s, 148s, 158s, 165s, **Σχήμα 4.5.2-4.5.3**.

Φασματοσκοπία ESI-MS: $m/z = 321 \rightarrow [C_{20}H_{24}N_4H^+]$, **Σχήμα 4.5.4**.

Φασματοσκοπία UV-Vis: ($\lambda_{max}nm$), 229nm, 265nm, **Σχήμα 4.5.5**.

3.3.9. Οι συνθέσεις των συμπλόκων $Cu_2YB_2Cl_4$ (**18**) και $Mn_2YB_2Cl_4$ (**19**)

Σε ένα διάλυμα του υποκαταστάτη YB_2 (0.16mmoles, 60mgr) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα $CuCl_2$ ή $MnCl_2$ αντίστοιχα (0.32mmoles) σε 10ml MeOH υπό ανάδευση οπότε και παρατηρείται η καταβύθιση στερεών προϊόντων. Τα προϊόντα εκπλένονται με MeOH, διηθούνται και ξηραίνονται.

Αποδόσεις: $Cu_2YB_2Cl_4$ (**18**): 72% και $Mn_2YB_2Cl_4$ (**19**): 59%.

Σ.Τήξεως: παρατηρήθηκε αποσύνθεση των προϊόντων σε υψηλή θερμοκρασία πάνω από τους 200°C.

Αποδόσεις (μ_{eff}): $Cu_2YB_2Cl_4$ (**18**): 1.55BM και $Mn_2YB_2Cl_4$ (**19**): 5.31BM

Στοιχειακή ανάλυση: $\text{Cu}_2\text{YB}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**18**): Βρέθηκε C:38.5%, H:3.85%, N:9.22% υπολογίστηκε C:38.4%, H:3.84%, N:8.96%. ενώ για το σύμπλοκο $\text{Mn}_2\text{YB}_2\text{Cl}_4$ (**19**): Βρέθηκε C:43.67%, H:5.01%, N:10.9% υπολογίστηκε C:43.07%, H:4.40%, N:11.4%.

Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, 4000-400nm). $\text{Cu}_2\text{YB}_2\text{Cl}_4$ (**18**): 3497w, 3067m, 2940m, 2853m, 1617m, 1591s, 1444s, 1383s, 1025s, 786s, 648m, $\text{Mn}_2\text{YB}_2\text{Cl}_4$ (**19**): 3371s, 3052m, 2935s, 2858m, 1626s, 1590s, 1563m, 1439w, 1385m, 636w, **Σχήματα 4.5.6-4.5.7.**

Φασματοσκοπία UV-Vis: (λ_{max} nm), $\text{Cu}_2\text{YB}_2\text{Cl}_4$ (**18**) 226nm, 278nm, 677nm και $\text{Mn}_2\text{YB}_2\text{Cl}_4$ (**19**): 226nm, 266nm, 428nm, **Σχήμα 4.5.12.**

3.3.11. Η σύνθεση των συμπλόκων του υποκαταστάτη YB_2 με Ln(III)

Σε ένα διάλυμα του υποκαταστάτη YB_2 (50mgr, 0.16mmoles) σε 10ml EtOH προστίθεται ένα διάλυμα $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.16mmoles) σε 10ml EtOH όπου Ln = Gd, Pr, Sm, La. Κατά την ανάμειξη παρατηρείται ο σχηματισμός στερεών προϊόντων τα οποία συλλέγονται, πλένονται με MeOH και ξηραίνονται.

Αποδόσεις: $[\text{LaYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**20**) 69%, $[\text{PrYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**21**): 65%, $[\text{SmYB}_2(\text{NO}_3)_3]\text{H}_2\text{O}$ (**22**): 78%, $[\text{GdYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**23**): 69%.

Σ.Τήξεως: Παρατηρείται αποσύνθεση των προϊόντων σε υψηλή θερμοκρασία πάνω από τους 200°C.

Μαγνητικές μετρήσεις (μ_{eff}): $[\text{PrYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**21**): 3.54BM, $[\text{SmYB}_2(\text{NO}_3)_3]\text{H}_2\text{O}$ (**22**): 1.82B, $[\text{GdYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**23**): 7.94BM.

Στοιχειακή ανάλυση: $[\text{LaYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**20**): Βρέθηκε C:37.7%, H:3.56%, N:16.8% υπολογίστηκε C:36.2%, H:3.62%, N:14.8%, $[\text{PrYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**21**): Βρέθηκε C:37.37%, H:4.02%, N:16.4% υπολογίστηκε C:35.9%, H:3.59%, N:14.7%. $[\text{SmYB}_2(\text{NO}_3)_3]\text{H}_2\text{O}$ (**22**): Βρέθηκε C:37.9%, H:3.77%, N:15.2%, % υπολογίστηκε C:35.6%, H:3.56%, N:14.54%, $[\text{GdYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**23**): Βρέθηκε C:37.5%, H:3.92%, N:15.4% υπολογίστηκε C:35.2%, H:3.52%, N:14.4 %.

Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, 4000-400nm). $[\text{LaYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**20**): 3409m, 3082w, 2939m, 2866w, 1649w, 1630m, 1594s, 1474s, 1379s, 1295s, 1028m, 787m, 435w, $[\text{PrYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**21**): 3440s, 1939m, 1858w, 1649w, 1629m, 1594m, 1462s, 1378s, 1309m, 633w, $[\text{SmYB}_2(\text{NO}_3)_3]\text{H}_2\text{O}$ (**22**): 3420m, 3119w, 3081w, 2937m, 2865m, 1651s, 1632s, 1595s, 1573w, 1473s, 1382w, 1291s, 1009s, 790s, 634m, $[\text{GdYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**23**): 3337m, 3080m, 2937m, 2864m, 1651m,

1632s, 1595s, 1573w, 1473s, 1382s, 1292s, 1027s, 1009s, 790s, 634w, **Σχήματα 4.5.8-4.5.11.**

Φασματοσκοπία UV-Vis: ($\lambda_{max}nm$), $[LaYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ (**20**): 218nm, 263m, $[PrYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ (**21**): 226nm, 266m, 537nm, 606nm, 732nm, 823nm, 892nm, $[SmYB_2(NO_3)_3]H_2O$ (**22**): 227nm, 262nm, 599nm, 648nm, 732nm, 823nm, 892nm, $[GdYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ (**23**): 217nm, 264nm, **Σχήμα 4.5.12.**

3.3.12. Η σύνθεση του υποκαταστάτη YF_2

Σε ένα διάλυμα 2-βενζόυλπυριδίνης (1gr, 5.4mmoles) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα trans-1,2-διάμινοκυκλοεξανίου (0.32ml, 2.7mmoles) σε 10ml MeOH. Το μίγμα θερμαίνεται υπό reflux για 24h στους 80°C και μετά το πέρας της αντίδρασης εξατμίζεται ο διαλύτης οπότε και προκύπτει ελαιώδες προϊόν το οποίο παρόλες τις προσπάθειές μας δεν στερεοποιήθηκε.

Απόδοση: 56%.

Φασματοσκοπία IR: (λάδι σε *nujol* 4000-400 cm^{-1}), 3300m, 2929m, 1650s, 1579m, 1491m, 1460m, 723m, 615m, **Σχήμα 4.6.1.**

Φασματοσκοπία ESI-MS: $m/z = 445 \rightarrow [C_{30}H_{28}N_4H^+]$ και $467 \rightarrow [C_{30}H_{28}N_4Na^+]$, **Σχήμα 4.6.2.**

Φασματοσκοπία UV: (λ_{max} nm), 213nm, 247nm, **Σχήμα 4.6.3.**

3.3.13. Οι συνθέσεις των συμπλόκων $Cu_2YF_2Cl_4$ (**24**) και $Mn_2YF_2Cl_4$ (**25**)

Σε ένα διάλυμα του υποκαταστάτη YF_2 (0.13gr, 0.29mmoles) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα $CuCl_2$ ή $MnCl_2$ (5.9mmoles) σε 10 ml MeOH υπό ανάδευση οπότε παρατηρείται αλλαγή του χρώματος των αντιδρώντων και ο σχηματισμός στερεών προϊόντων τα οποία συλλέγονται εκκλίνονται με MeOH και ξηραίνονται.

Αποδόσεις: $Cu_2YF_2Cl_4$ (**24**): 77% και $Mn_2YF_2Cl_4$ (**25**): 52%.

Σ.Τήξεως: αποσύνθεση των προϊόντων σε θερμοκρασία πάνω από τους 200°C.

Μαγνητικές μετρήσεις: $Cu_2YF_2Cl_4$ (**24**): 1.54BM, $Mn_2YF_2Cl_4$ (**25**): 5.77BM.

Στοιχειακή ανάλυση: $Cu_2YF_2Cl_4$ (**24**): Βρέθηκε C:48.9%, H:3.71%, N:7.50% υπολογίστηκε για τύπο $Cu_2YF_2Cl_4 \cdot H_2O$ C:49.2%, H:3.83%, N:7.66%, $Mn_2YF_2Cl_4$ (**25**): Βρέθηκε C:49.9%, H:3.73%, N:7.81%, υπολογίστηκε για τύπο $Mn_2YF_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ C:49.2%, H:3.82%, N:7.64%.

Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, 4000-400nm), $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{Cl}_4$ (24): 3289s, 2930m, 2858m, 1635s, 1594s, 1467w, 1445s, 1321s, 1028m, 952m, 701s, 682m, 654m, $\text{Mn}_2\text{Y}_2\text{Cl}_4$ (25): 3401s, 2932w, 2858w, 1615m, 1589m, 1563m, 1491m, 1442m, 1015m, 635w, Σχήματα 4.6.4-4.6.5.

Φασματοσκοπία UV: (λ_{max} , nm), $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{Cl}_4$ (24): 209nm, 237nm, 672nm, $\text{Mn}_2\text{Y}_2\text{Cl}_4$ (25): 213nm, 249nm, 445nm, Σχήμα 4.6.10.

3.3.14. Οι συνθέσεις των συμπλόκων $\text{LnY}_2(\text{NO}_3)_3$

Σε ένα διάλυμα του υποκαταστάτη Y_2 (0.13gr, 0.29mmoles) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ όπου $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{La}$ (0.29mmoles) σε 10ml MeOH υπό ανάδευση οπότε και παρατηρείται αλλαγή του χρώματος του διαλύματος και η καταβύθιση των στερεών προϊόντων τα οποία συλλέγονται πλένονται με MeOH και ξηραίνονται.

Αποδόσεις: $[\text{LaY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MeOH}]$ (26): 53%, $[\text{PrY}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27): 47%, $[\text{SmY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (28): 60%, $[\text{GdY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (29): 51%.

Σ.Τήξεως: αποσύνθεση των προϊόντων σε θερμοκρασία πάνω από τους 200⁰C.

Μαγνητικές μετρήσεις: $[\text{PrY}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27): 3.41BM, $[\text{SmY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (28): 1.72BM, $[\text{GdY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (29): 7.99BM.

Στοιχειακή ανάλυση: $[\text{LaY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MeOH}]$ (26): βρέθηκε C:46.92%, H:4.21%, N:12.95%, υπολογίστηκε για τύπο $[\text{LaY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MeOH}]$ C:46.45%, H:4%, N:12.23%, $[\text{PrY}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27): βρέθηκε C:44.79%, H:3.72%, N:12.25% υπολογίστηκε για τύπο $\text{PrY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ C:44.4%, H:3.46%, N:12.1%, $[\text{SmY}_2(\text{NO}_3)_3]$ (28): βρέθηκε C:45.44%, H:3.37%, N:12.42% υπολογίστηκε για τύπο $\text{SmY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ C:45.09%, H:3.5%, N:12.27%, $[\text{GdY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (29): βρέθηκε C:45.12%, H:3.94%, N:13.07% υπολογίστηκε για τύπο $[\text{GdY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ C:44.72%, H:3.48%, N:12.17%.

Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, 4000-400nm), $[\text{LaY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MeOH}]$ (26): 3429s, 2932w, 2865w, 1628m, 1452s, 1329s, 1039m, 817m, 737w, 654w, $[\text{PrY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (27): 3411w, 2940w, 2865w, 1626w, 1455m, 1384m, 1354m, 1035m, 816m, 740m, $[\text{SmY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (28): 3171m, 3048m, 2953m, 2865m, 1625m, 1542m, 1384s, 1362s, 1326s, 1021m, 821w, 517w, $[\text{GdY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (29): 3045m, 2959m, 1625m, 1535m, 1425s, 1368s, 1308s, 1032w, 820w, Σχήματα 4.6.6-4.6.9.

Φασματοσκοπία UV: (λ_{max} , nm), $[LaYf_2(NO_3)_3 \cdot MeOH]$ (26): 214nm, 268nm, $[PrYf_2(NO_3)_3 \cdot 2H_2O]$ (27): 211nm, 266nm, 499nm, 592nm, 739nm, 923nm, $[SmYf_2(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ (28): 216nm, 268nm, 475nm, 500nm, 562nm, 928nm, $[GdYf_2(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ (29): 220nm, 266nm, **Σχήμα 4.6.10.**

3.3.15. Σύνθεση του υποκαταστάτη YA_5

Σε ένα διάλυμα 2-πυριδύλκαρβοξαλδεύδης (2ml, 0.022moles) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα της αιθυλενοδιόξυ-διαιθυλαμίνης (1.62ml, 0.011moles) σε 10ml MeOH. Το διάλυμα που προκύπτει θερμαίνεται υπό reflux στους 70°C για 24h. Το διάλυμα ψύχεται και εξατμίζεται πλήρως στο flash εξατμιστήρα οπότε και προκύπτει ένα παχύρευστο κιτρινωπό λάδι. Παρόλες τις έντονες προσπάθειες για την στερεοποίηση του λαδιού αυτό κατέστη αδύνατον.

Απόδοση: 75%.

Φασματοσκοπία IR: (λάδι σε *nujol* 4000-400 cm^{-1}), 3054m, 3009m, 1650s, 1587s, 1567s, 1468s, 1436s, 617m, **Σχήμα 4.8.1.**

Φασματοσκοπία ESI-MS: $m/z = 349 \rightarrow [C_{18}H_{22}N_4O_2Na^+]$, **Σχήμα 4.8.2.**

Φασματοσκοπία UV: (λ_{max} , nm), 235nm, 272nm, **Σχήμα 4.8.3.**

Να παρατηρήσουμε εδώ ότι αν και ο υποκαταστάτης αυτός που απομονώθηκε σε μορφή λαδιού ήταν ο επιθυμητός, (επειδή ήταν αδύνατη η στερεοποίηση αυτού ώστε να τον έχουμε σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη καθαρότητα) αποφασίσαμε να συνθέσουμε τα λανθανιδικά συμπλοκά με την template μέθοδο δηλαδή με απευθείας αντίδραση των λανθανιδικών αλάτων με την αμίνη και την αλδεύδη χωρίς δηλαδή την απομόνωση του υποκαταστάτη. Όπως όμως παρατηρήσαμε τα ίδια προϊόντα λαμβάνονται και με αντίδραση των λανθανιδικών αλάτων με τον υποκαταστάτη-λάδι.

3.3.16. Η σύνθεση των συμπλόκων του υποκαταστάτη YA_5 με $Ln(III)$ με την template μέθοδο

Σε ένα διάλυμα $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (1.2mole) όπου $Ln = Gd, Pr, Sm, Yb, Er$ και Tb σε 10ml MeOH προστίθεται περίσσεια TEOF ως αφυδατικό, (περίπου 1ml) και το διάλυμα υφίσταται reflux για τουλάχιστον 1h για την απομάκρυνση του νερού. Στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται αρχικά τα 0.23ml της πυριδινκαρβοξαλδεύδης (1.2mole), υπό ανάδευση, και στη συνέχεια τα 0.18ml της αιθυλενοδιόξυ-

διαιθυλαμίνης (1.2mole). Το διάλυμα αυτό υφίσταται reflux για 2h στους 80°C οπότε και παράγονται στερεά προϊόντα τα οποία απομονώνονται με διήθηση, εκπλένονται με MeOH και ξηραίνονται. Ανακρυστάλωση αυτών σε MeCN δίνει για το σύμπλοκο του Yb κρυστάλλους ικανού μεγέθους για ανάλυση της δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

Αποδόσεις: $[PrYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**30**): 60%, $[SmYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**31**): 71%, $[GdYAs(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (**32**): 55%, $[TbYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**33**): 53%, $[ErYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**34**): 63% και $[YbYAs(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (**35**): 55%.

Σ.Τήξεως: Αποσύνθεση των προϊόντων σε υψηλή θερμοκρασία πάνω από τους 200°C.

Μαγνητικές μετρήσεις (μ_{eff}): $[PrYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**30**): 3.42BM, $[SmYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**31**): 1.85BM, $[GdYAs(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (**32**): 7.9BM, $[TbYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**33**): 9.75BM, $[ErYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**34**): 9.43BM, και $[YbYAs(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (**35**): 4.45BM.

Στοιχειακή ανάλυση: $[PrYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**30**): Βρέθηκε C:27.38%, H:3.05%, N:13.84% και υπολογίστηκε C:32.9%, H:3.35%, N:14.9%, $[SmYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**31**): Βρέθηκε C:32.03%, H:3.39%, N:13.78% υπολογίστηκε C:32.6%, H:3.32%, N:14.8%. $[GdYAs(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (**32**): Βρέθηκε C:25.32%, H:2.91%, N:11.17%, Υπολογίστηκε C:30.6%, H:3.68%, N:13.90%, $[TbYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**33**): Βρέθηκε C:33.07%, H:3.5%, N:14.2% υπολογίστηκε C:32.2%, H:3.28% και N:14.2%, $[ErYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**34**): Βρέθηκε C:31.97%, H:3.38%, 13.91% υπολογίστηκε C:31.81%, H:3.24%, N:14.23%, $[YbYAs(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (**35**): Βρέθηκε C:32.98%, H:3.41%, N:14.12% υπολογίστηκε C:31.5%, H:3.21%, N:14.3%.

Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, 4000-400nm), $[PrYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**30**): 3388m, 1662m, 1599m, 1484s, 1280s, 1056s, 635w, $[SmYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**31**): 3452m, 3028w, 2945m, 2884m, 1664s, 1599m, 1472m, 1361m, 1295m, 1058s, 786s, 737s, 634sm, $[GdYAs(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (**32**): 3370s, 1663s, 1627m, 1599s, 1474m, 1386s, 1304m, 636m, $[TbYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**33**): 3379s, 2953m, 2892m, 1663s, 1599s, 1570w, 1476s, 1368s, 1302s, 1224m, 1088m, 1057s, 831m, 777m, 636m, $[ErYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**34**): 3425s, 1666m, 1630w, 1601m, 1571w, 1353w, 1298s, 1305m, 1053s, 825m, 777m, 635m, $[YbYAs(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (**35**): 3195s, 1660m, 1600s, 1571w, 1516m, 1477m, 1395m, 1302m, 1100s, 777m, 636m, **Σχήματα 4.8.4-4.8.9.**

Φασματοσκοπία UV-Vis: (λ_{max} nm), $[PrYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**30**): 232nm, 283nm, 345nm, 446nm, 472nm, 593nm, $[SmYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**31**): 232nm, 274nm, 350nm, 454nm, $[GdYAs(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (**32**): 234nm, 275nm, $[TbYAs(NO_3)_2]NO_3$ (**33**): 235nm,

273nm, 448nm, 635nm, $[ErYA_5(NO_3)_2]NO_3$ (34): 239nm, 266nm, 443nm, 521nm, 652nm, $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (35): 235nm, 266nm, 425nm, 978nm, **Σχήμα 4.8.10.**

3.3.17. Η σύνθεση του υποκαταστάτη YB_5

Σε ένα διάλυμα 2-ακετύλπυριδίνης (1ml, 18mmole) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα της αιθυλενοδιόξυ-διαιθυλαμίνης (0.7ml, 9mmoles) σε 10ml MeOH. Το προκύπτον διάλυμα θερμαίνεται υπό reflux για 24h στους 70°C οπότε προκύπτει ένα καραμελόχρωμο διάλυμα το οποίο εξατμίζεται και προκύπτει λάδι.

Απόδοση: 55%.

Φασματοσκοπία IR: (λάδι σε *nujol* 4000-400 cm^{-1}), 3373w, 3052w, 1643m, 1585m, 1566s, 1463s, 1376m, 1123m, 782m, 619w, **Σχήμα 4.9.1.**

Φασματοσκοπία ESI-MS: $m/z = 379 \rightarrow [C_{20}H_{26}N_4O_2Na^+ 2H^+]$, **Σχήμα 4.9.2.**

Φασματοσκοπία UV: (λ_{max} , nm), 228nm, 266nm, **Σχήμα 4.9.3.**

3.3.18. Η σύνθεση του συμπλόκου $Cu_2YB_5Cl_4$ (36)

Σε ένα διάλυμα 20mgr YB_5 (0.06mmoles) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα 15mgr $CuCl_2$ (0.12mmoles) σε 10ml MeOH υπό ανάδευση οπότε σχηματίζεται πράσινο στερεό προϊόν το οποίο διηθείται πλένεται με MeOH και ξηραίνεται.

Απόδοση: 65%. **Σ. Τήξεως:** 153-155°C. **Μαγνητικές μετρήσεις (μ_{eff}):** 1.85BM.

Στοιχειακή ανάλυση: Βρέθηκε C:39.7%, H:4.32%, N:9.38% υπολογίστηκε C:38.5%, H:4.17%, N:8.99%.

Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, 4000-400nm) 3446s, 3059w, 2910m, 2872m, 1636s, 1598s, 1470m, 1441m, 1100s, 782s, 650w, **Σχήμα 4.9.4.**

Φασματοσκοπία UV: (λ_{max} , nm), 216nm, 277nm, 736nm, **Σχήμα 4.9.9.**

3.3.19. Οι συνθέσεις των συμπλόκων του υποκαταστάτη με Ln(III)

Σε ένα διάλυμα του υποκαταστάτη YB_5 (100mgr, 0.28mmoles) σε 10ml EtOH προστίθεται ένα διάλυμα $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ όπου $Ln = Gd, Pr, Sm, La$ (0.28mmoles) σε

5ml MeOH υπό ανάδευση οπότε σχηματίζονται στερεά προϊόντα τα οποία συλλέγονται με διήθηση πλένονται και ξηραίνονται.

Αποδόσεις: $[LaYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (37): 75%, $[PrYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (38): 68%, $[SmYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (39): 68% και $[GdYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (40): 55%.

Σ.Τήξεως: Αποσύνθεση των προϊόντων σε υψηλή θερμοκρασία πάνω από τους 200°C.

Μαγνητικές μετρήσεις (μ_{eff}): $[PrYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (38): 3.58BM, $[SmYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (39): 1.63BM και $[GdYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (40): 7.92BM.

Στοιχειακή ανάλυση: $[LaYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (37): Βρέθηκε C:36.2%, H:3.97%, N:14.87%, υπολογίστηκε C:35.3%, H:3.83%, N:14.4%, $[PrYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (38): Βρέθηκε C:36.39%, H:4.18%, N:15.23%, υπολογίστηκε C:35.09%, H:3.80%, N:14.32%, $[SmYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (39): Βρέθηκε C:36.72%, H:4.22%, N:16.01% υπολογίστηκε C:34.79%, H:3.77%, N:14.90%, $[GdYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (40): Βρέθηκε C:35.95%, H:4.12%, N:15.11%, υπολογίστηκε C:34.3%, H:3.73%, N:14.06%.

Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, 4000-400nm), $[LaYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (37): 3394s, 2939w, 1638s, 1594s, 1462s, 1355s, 1306s, 1104m, 785m, 631w, $[PrYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (38): 3419m, 3067m, 2944m, 1641s, 1596s, 1568w, 1472s, 1360s, 1298s, 785m, 632w, $[SmYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (39): 3419w, 3074w, 2947w, 1643m, 1596m, 1488s, 1382s, 1309s, 1036m, 737m, 632w, $[GdYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (40): 3447s, 2925w, 2873w, 1638m, 1596w, 1571w, 1474m, 1354m, 1309m, 634w, **Σχήματα 4.9.5-4.9.8.**

Φασματοσκοπία UV: (λ_{max} nm). $[LaYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (37): 218nm, 273nm, $[PrYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (38): 218nm, 277n, 500nm, 595nm, 635nm, 850nm, 934nm, $[SmYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (39): 218nm, 275nm, 500nm, 924nm, $[GdYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (40): 220nm, 270nm, **Σχήμα 4.9.4.**

3.3.20. Η σύνθεση του υποκαταστάτη YI_5

Σε ένα διάλυμα 2-βενζόυλπυριδίνης (2gr, 11mmoles) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα αιθυλενοδιόξυ-διαιθυλαμίνης (0.8ml, 5.5mmoles) σε 10ml MeOH. Το προκύπτον διάλυμα θερμαίνεται με reflux στους 85°C για 24h. Μετά το πέρας της αντίδρασης ο διαλύτης εξατμίζεται οπότε και προκύπτει ελαιώδες προϊόν το οποίο παρά τις επίμονες προσπάθειές μας δεν στερεοποιήθηκε και χρησιμοποιήθηκε ως λάδι για την παρασκευή των συμπλόκων.

Απόδοση: 67%.

Φασματοσκοπία IR: (λάδι σε *nujol* $4000-400\text{cm}^{-1}$), 3365m , 3052m , 1660s , 1627s , 1582s , 1566s , 1462s , 1446s , 1429s , 1317s , 1121s , 795s , 698s , 650m , **Σχήμα 4.10.1.**

Φασματοσκοπία ESI-MS: $m/z=479 \rightarrow [\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{H}^+]$, $501 \rightarrow [\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Na}^+]$, **Σχήμα 4.10.2.**

Φασματοσκοπία UV: (λ_{max} , nm), 214nm , 248nm , **Σχήμα 4.10.3.**

3.3.21. Οι συνθέσεις των συμπλόκων $\text{Cu}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4$ (41) και $\text{Mn}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4$ (42)

Σε ένα διάλυμα του υποκαταστάτη YF_5 (0.16gr, 0.36mmoles) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα XCl_2 , όπου $\text{X} = \text{Cu}$, Mn (0.72mmoles) σε 10ml MeOH υπό ανάδευση οπότε παρατηρείται η καταβύθιση στερεών προϊόντων τα οποία συλλέγονται, εκπλένονται με MeOH και ξηραίνονται.

Αποδόσεις: $\text{Cu}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4$ (41): 64% και $\text{Mn}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4$ (42): 72%.

Σ.Τήξεως: αποσύνθεση των προϊόντων σε θερμοκρασία πάνω από τους 200°C .

Μαγνητικές μετρήσεις: $\text{Cu}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4$ (41): 1.56BM και $\text{Mn}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4$ (42): 5.42BM.

Στοιχειακή ανάλυση: $\text{Cu}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4$ (41): Βρέθηκε C:49.72%, H:4.07%, 7.41% και υπολογίστηκε C:50.2%, H:4.18%, N:7.81% και $\text{Mn}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4$ (42): Βρέθηκε C:48.9%, H:4.12%, N:7.54% και υπολογίστηκε C:49.3%, H:4.11%, N:7.67%.

Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, $4000-400\text{nm}$) $\text{Cu}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4$ (41): 3469w , 3068w , 2939m , 2905m , 2857m , 1619s , 1591s , 1473w , 1443s , 1332s , 1261m , 1092s , 800s , 705s , 682s , 641m και $\text{Mn}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4$ (42): 3452m , 3058w , 2928w , 2865w , 1627s , 1590s , 1493s , 1318s , 1103s , 701s , 685s , 662m , 634m , **Σχήματα 4.10.4-4.10.5.**

Φασματοσκοπία UV: (λ_{max} , nm), $\text{Cu}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4$ (41): 228nm , 270nm , 755nm και $\text{Mn}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4$ (42): 233nm , 277nm , **Σχήμα 4.10.4.**

3.3.22. Οι συνθέσεις των συμπλόκων του υποκαταστάτη YF_5 με Ln(III)

Σε ένα διάλυμα του υποκαταστάτη YF_5 (0.16gr, 0.36mmoles) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ όπου $\text{Ln} = \text{Gd}$, Pr , Sm , (0.36mmoles) σε 10ml MeOH υπό ανάδευση οπότε παρατηρείται ο σχηματισμός μικρής ποσότητας στερεών προϊόντων. Με προσθήκη Et_2O παρατηρείται η καταβύθιση μεγαλύτερης ποσότητας στερεών προϊόντων τα οποία στην συνέχεια συλλέγονται και ξηραίνονται.

Αποδόσεις: $[\text{PrYF}_5(\text{NO}_3)_3]$ (43): 37%, $[\text{SmYF}_5(\text{NO}_3)_2\text{NO}_3]$ (44): 51%, $[\text{GdYF}_5(\text{NO}_3)_2\text{NO}_3]$ (45): 50%.

Σ.Τήξεως: αποσύνθεση των προϊόντων σε θερμοκρασία πάνω από τους 200°C.

Μαγνητικές μετρήσεις: $[PrY_5(NO_3)_3]$ (43): 3.25BM, $[SmY_5(NO_3)_2NO_3]$ (44): 1.71BM, $[GdY_5(NO_3)_2NO_3]$ (45): 7.92BM.

Στοιχειακή ανάλυση: $[PrY_5(NO_3)_3]$ (43): Βρέθηκε C:45.92%, H:3.27%, N:12.85% υπολογίστηκε C:44.6%, 3.71%, N:12.13%, $[SmY_5(NO_3)_2NO_3]$ (44): Βρέθηκε C:47.92%, H:4.02%, N:12.73% υπολογίστηκε C:47.12%, H:3.93%, N:12.8%, $[GdY_5(NO_3)_2NO_3]$ (45): Βρέθηκε C:42.52%, H:3.47%, N:11.99% υπολογίστηκε C:43.8%, H:3.65%, N:11.9%.

Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, 4000-400nm), $[PrY_5(NO_3)_3]$ (43): 3449w, 3059m, 2930m, 1665m, 1633m, 1594m, 1497s, 1462s, 1436s, 1317s, 1279s, 1055m, 1009m, 731m, 702m, 664w, 650w, 632w, $[SmY_5(NO_3)_2NO_3]$ (44): 3447w, 3060w, 2942m, 1665m, 1633m, 1595m, 1497s, 1358s, 1283s, 1246m, 983m, 700m, 665m, 650w, $[GdY_5(NO_3)_2NO_3]$ (45): 3448w, 1637m, 1491s, 1357w, 1318m, 1056w, 978w, 740w, 687w, **Σχήματα 4.10.6-4.10.8.**

Φασματοσκοπία UV: (λ_{max} , nm), $[PrY_5(NO_3)_3]$ (43): 216nm, 267nm, 592nm, 741nm, 924nm, $[SmY_5(NO_3)_2NO_3]$ (44): 221nm, 268nm, 461nm, 500nm, 736nm, $[GdY_5(NO_3)_2NO_3]$ (45): 220nm, 266nm, **Σχήμα 4.10.4.**

3.3.23. Η σύνθεση του υποκαταστάτη YZ_0

Σε ένα διάλυμα της 8-υδροξυ-κοινολίν-καρβοξαλδεύδης (0.1gr, 0.58mmoles) σε 10ml EtOH προστίθεται ένα διάλυμα αιθυλενοδιαμίνης (0.02ml, 0.29mmoles) σε 10ml EtOH υπό ανάδευση. Το μίγμα αυτό θερμαίνεται υπό reflux για 6h στους 80°C οπότε μετά από λίγο παρατηρείται ο σχηματισμός κίτρινου στερεού προϊόντος. Μετά το πέρας της αντίδρασης το στερεό προϊόν συλλέγεται με διήθηση, εκπλένεται δύο φορές με EtOH και ξηραίνεται.

Απόδοση: 64%. **Σ.Τήξεως:** 150-160°C. **Στοιχειακή Ανάλυση:** Βρέθηκε C:68.78%, H:4.25%, N:14.49% υπολογίστηκε για τύπο $C_{22}H_{18}N_4O_2 \cdot H_2O$ C:68.04%, H:5.15%, N:14.43%.

Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, 4000-400nm), 3426m, 3050m, 2922m, 2877m, 1645m, 1626m, 1564s, 1506s, 1469s, 1198m, 853s, 761m, 719m, **Σχήμα 4.11.1.**

Φασματοσκοπία ^1H και ^{13}C NMR σε $CDCl_3$ με 1%TMS (ppm): 2.5m, 4.11s, 7.1m, 7.4m, 8.04m, 8.31m, 8.59d και 54s, 71d, 122s, 123s, 124d, 136d, 149d, 156d, 168s, **Σχήματα 4.11.2-4.11.3.**

Φασματοσκοπία ESI-MS: $m/z = 371 \rightarrow [C_{22}H_{18}N_4O_2H^+]$, Σχήμα 4.11.4.

Φασματοσκοπία UV: (λ_{max} , nm), 244, 265, Σχήμα 4.11.5.

3.3.24. Οι συνθέσεις των συμπλόκων της μορφής $[LnYZ_0'(NO_3)_2]$

Σε ένα διάλυμα του υποκαταστάτη YZ_0 (0.2gr, 0.54mmoles) σε 10ml MeOH προστίθεται ένα διάλυμα $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, όπου $Ln = La, Pr, Sm, Eu, Dy$, (0.54mmoles) σε 10ml MeOH υπό ανάδευση οπότε προκύπτουν στερεά προϊόντα τα οποία απομονώνονται με διήθηση, εκπλένονται με MeOH και ξηραίνονται.

Αποδόσεις: $[LaYZ_0'(NO_3)_2]$ (46): 45%, $[PrYZ_0'(NO_3)_2]$ (47): 38%, $[SmYZ_0'(NO_3)_2]$ (48): 50%, $[EuYZ_0'(NO_3)_2]$ (49): 49%, $[DyYZ_0'(NO_3)_2]$ (50): 48%.

Σ.Τήξεως: αποσύνθεση των προϊόντων σε θερμοκρασία πάνω από τους 200°C.

Μαγνητικές μετρήσεις: $[PrYZ_0'(NO_3)_2]$ (47): 3.55BM, $[SmYZ_0'(NO_3)_2]$ (48): 1.74BM, $[EuYZ_0'(NO_3)_2]$ (49): 3.45BM και $[DyYZ_0'(NO_3)_2]$ (50): 10.3BM.

Στοιχειακή ανάλυση: $[LaYZ_0'(NO_3)_2]$ (46): Βρέθηκε: C:41.92%, H:2.79%, N:13.10%, υπολογίστηκε C:41.71%, H:2.87%, N:13.27%, $[PrYZ_0'(NO_3)_2]$ (47): Βρέθηκε: C:41.74%, H:2.76%, N:13.13%, υπολογίστηκε C:41.6%, H:2.8%, N:13.2%, $[SmYZ_0'(NO_3)_2]$ (48): Βρέθηκε: C:39.95%, H:2.62%, N:12.58%, υπολογίστηκε C:40.9%, H:2.8%, N:13%, $[EuYZ_0'(NO_3)_2]$ (49): Βρέθηκε: C:41.21%, H:2.55%, N:12.71%, υπολογίστηκε C:40.93%, H:2.63%, N:13.02% και $[DyYZ_0'(NO_3)_2]$ (50): Βρέθηκε: C:39.78%, H:2.8%, N:12.26%, υπολογίστηκε C:40.2%, H:2.8%, N:12.7%.

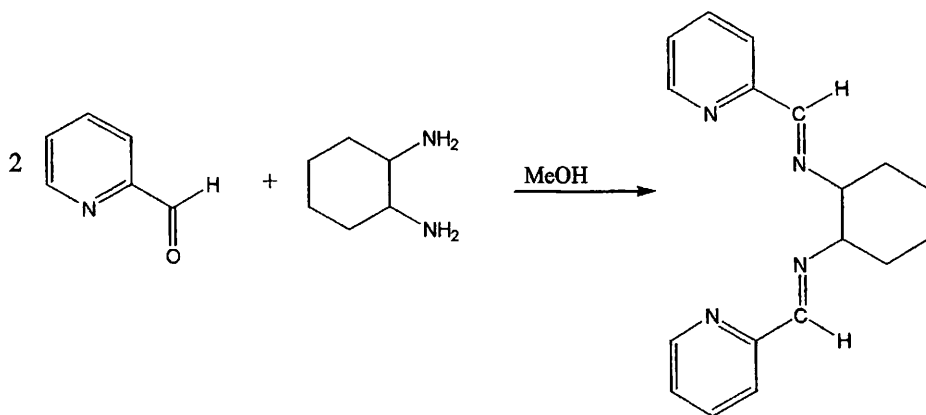
Φασματοσκοπία IR: (Δισκία KBr, 4000-400nm), $[LaYZ_0'(NO_3)_2]$ (46): 3425nm, 1649nm, 1605nm, 1458nm, 1383nm, 1280nm, 989nm, 729nm, $[PrYZ_0'(NO_3)_2]$ (47): 3424nm, 1651nm, 1604nm, 1460nm, 1383nm, 1280nm, 840nm, 762nm, $[SmYZ_0'(NO_3)_2]$ (48): 3423nm, 1651nm, 1600nm, 1462nm, 1384nm, 1282nm, 1097nm, 839nm, 762nm, $[EuYZ_0'(NO_3)_2]$ (49): 3425nm, 2925nm, 2858nm, 1650nm, 1600nm, 1459nm, 1384nm, 1325nm, 1280nm, 840nm, 761nm, $[DyYZ_0'(NO_3)_2]$ (50): 3427nm, 2925nm, 2858nm, 1653nm, 1604nm, 1463nm, 1384nm, 1285nm, 762nm, Σχήματα 4.11.6-4.11.10.

Φασματοσκοπία UV: (λ_{max} , nm), $[LaYZ_0'(NO_3)_2]$ (46): 219nm, 287nm, $[PrYZ_0'(NO_3)_2]$ (47): 218nm, 289nm, 462nm, 741nm, 931nm, 961nm, $[SmYZ_0'(NO_3)_2]$ (48): 220nm, 263nm, 289nm, 454nm, 500nm, $[EuYZ_0'(NO_3)_2]$ (49): 218nm, 239nm, 263nm, 437nm, 500nm, 741nm και $[DyYZ_0'(NO_3)_2]$ (50): 219nm, 262nm, 291nm, 374nm, 499nm, Σχήμα 4.11.5.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. Ο υποκαταστάτης YA_2 και τα συμπλοκά του

Ο υποκαταστάτης YA_2 συντίθεται με αντίδραση συμπύκνωσης της 2-πυριδύλ-καρβοξαλδεύδης με το *trans*-1,2-διάμινοκυκλοεξάνιο σε γραμμομοριακή αναλογία 2/1 σε διαλύτη MeOH όπως φαίνεται παρακάτω.



Αντίδραση 4.1. Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη YA_2

Ο υποκαταστάτης που συντίθεται σε ικανοποιητική απόδοση και καθαρότητα έχει κίτρινο χρώμα και είναι διαλυτός σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες ενώ είναι αδιάλυτος σε αιθέρα. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζει ικανοποιητική σταθερότητα ενώ μετά από εύλογο χρονικό διάστημα αρχίζει να σκουραίνει. Ο υποκαταστάτης χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή και θερμική ανάλυση, φασματοσκοπία υπερύθρου, πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, μάζας και υπεριώδους.

Ο YA_2 χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συμπλόκων **1** - **4** του τύπου $[LnYA_2(NO_3)_3MeOH]$ όπου $Ln = La, Pr$ και $[LnYA_2(NO_3)_3]MeOH$ όπου $Ln = Sm, Gd$ (πίνακας 4.1) σε αναλογία υποκαταστάτη προς μέταλλο 1/1 και διαλύτη MeOH. Παρ' όλες τις προσπάθειές μας (διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες μετάλλου προς υποκαταστάτη) δεν απομονώθηκαν άλλα σύμπλοκα εκτός των 1/1 ενώ οι συνθετικές πορείες που περιγράφουμε οδηγούν στις μεγαλύτερες αποδόσεις.

Τα σύμπλοκα αυτά με θέρμανση διαλύονται σε πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες, το ακετονιτρίλιο και το διμεθυλοφορμαμίδιο ενώ είναι αδιάλυτα στους υπόλοιπους οργανικούς διαλύτες. Είναι σταθερά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ σε υδατικό περιβάλλον είναι ασταθή διότι υδrolώνονται. Τα

σύμπλοκα μελετήθηκαν με στοιχειακή και θερμική ανάλυση, μαγνητικές μετρήσεις, φασματοσκοπία υπερύθρου και υπεριώδους.

Να αναφέρουμε επίσης ότι τα σύμπλοκα $[\text{PrYA}_2(\text{NO}_3)_3\text{MeOH}]$ (2) και $[\text{SmYA}_2(\text{NO}_3)_3]\text{MeOH}$ (3) μελετήθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ.

Στον πίνακα 4.1 βλέπουμε συνθετικά δεδομένα, τις στοιχειακές αναλύσεις και τις ενεργές μαγνητικές ροπές του υποκαταστάτη YA_2 και των συμπλόκων του.

Πίνακας 4.1. Δεδομένα για τον υποκαταστάτη YA_2 και τα συμπλόκά του

No	Σύνπλοκο	άλας μετάλλου προς		Χρώμα	Στοιχ.ανάλυση			μει BM
		υποκαταστάτη	απόδοση %		%			
					C	H	N	
	YA ₂	-	85	κίτρινο	π: 66.33 θ: 65.85	6.4 7.3	17.02 17.07	-
1	[LaYA ₂ (NO ₃) ₃ MeOH]	1/1,1/2	51	Κρέμ	π: 34.96 θ: 35.14	3.01 3.73	15.50 15.10	-
2	[PrYA ₂ (NO ₃) ₃ MeOH]	1/1	52	Ανοιχτό πράσινο	π: 34.36 θ: 35.03	3.40 3.72	15.30 15.06	3.47
3	[SmYA ₂ (NO ₃) ₃]MeOH	1/1	49	Υποκίτρινο	π: 34.87 θ: 34.55	3.71 3.67	15.00 14.84	1.61
4	[GdYA ₂ (NO ₃) ₃]MeOH	2/1, 1/1, 1/2, ¼	55	Κρέμ	π: 34.35 θ: 34.17	3.77 3.63	14.49 14.69	7.92

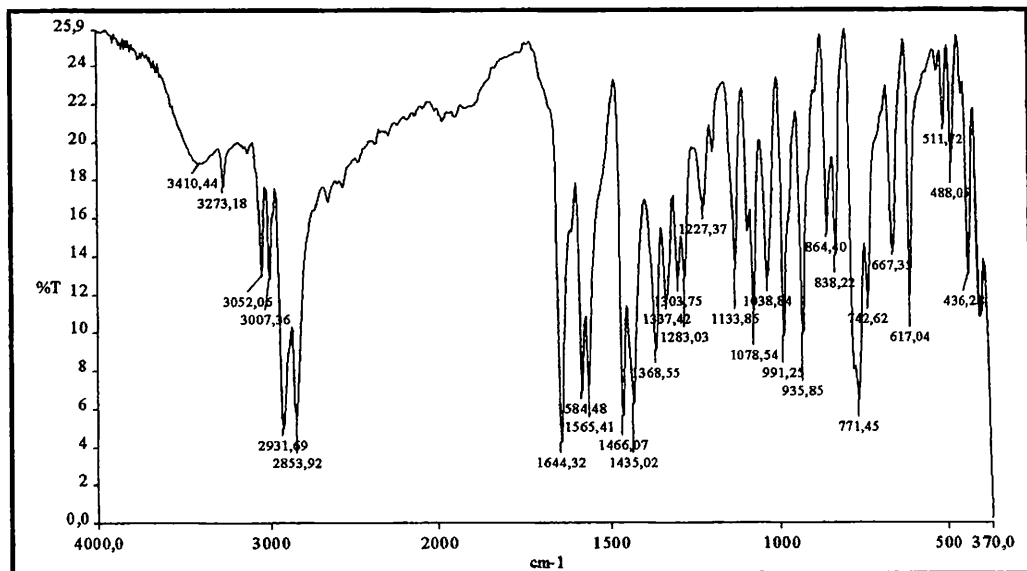
4.1.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YA_2

4.1.1.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YA_2 φαίνεται στο σχήμα 4.1.1. Στον πίνακα 4.1.3 βλέπουμε τις σημαντικότερες κορυφές και τις αποδόσεις τους που στηρίζονται σε βιβλιογραφικά δεδομένα.^{113,114}

Ο σχηματισμός της βάσης του Schiff πιστοποιείται με την εμφάνιση της έντονης κορυφής στα 1644cm^{-1} που αποδίδεται στην δόνηση τάσης του μινικού δεσμού, $-\text{C}=\text{N}-$, χαρακτηριστική για την σύνθεση του υποκαταστάτη στην επιθυμητή μορφή. Εκτός της κορυφής αυτής εμφανίζονται και άλλες σημαντικές κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης ή /και κάμψης εντός και εκτός επιπέδου των

δεσμών, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ του κυκλοεξανίου, CH=N του ιμινικού δεσμού, CH=CHN του πυριδινικού δακτυλίου όπως θα αναφερθούμε αναλυτικά παρακάτω.



Σχήμα 4.1.1. Το φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη YA_2

4.1.1.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Τα φάσματα ^1H και ^{13}C -NMR του υποκαταστάτη YA_2 που λήφθηκαν σε CDCl_3 με 1%TMS φαίνονται στα **σχήματα 4.1.2** και **4.1.3** ενώ οι χαρακτηριστικές κορυφές τους με τις αποδόσεις τους¹¹⁴ δίνονται στον **πίνακα 4.1.1**.

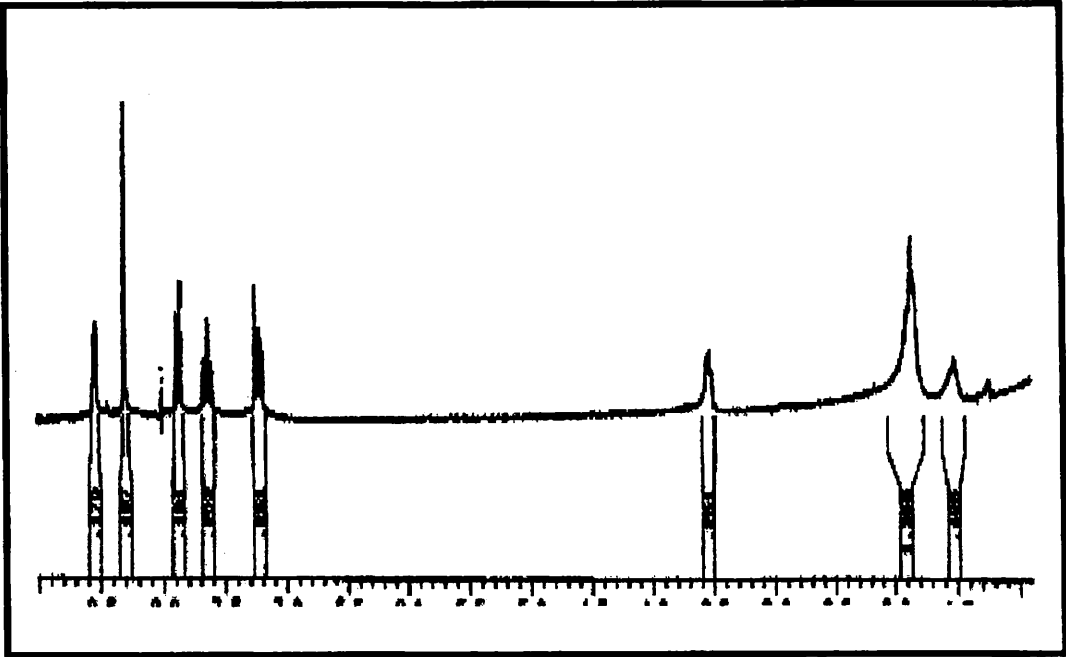
Από τα δεδομένα της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού διαπιστώνουμε και πάλι τον σχηματισμό της βάσης του Schiff από την εμφάνιση της κύριας διαγνωστικής κορυφής στο φάσμα ^{13}C -NMR στα 162ppm που είναι χαρακτηριστική συχνότητας συντονισμού άνθρακα που συμμετέχει στον σχηματισμό ιμινικού δεσμού, C=N .

Εκτός της κορυφής αυτής αναφέρουμε και τις κορυφές στα 24ppm, 33ppm και 77ppm που αντιστοιχούν στις συχνότητες συντονισμού των ανθράκων του κυκλοεξανίου ενώ από τα 121ppm έως τα 155ppm εμφανίζονται οι συχνότητες συντονισμού των ανθράκων του πυριδινικού δακτυλίου ανάλογα με το αν βρίσκονται σε όρθο, μέτα ή πάρα θέση. Αντίστοιχα στο φάσμα πρωτονίου εμφανίζονται οι κορυφές στα 1.5ppm και 1.8ppm στις οποίες συντονίζονται τα α,β,γ πρωτόνια του

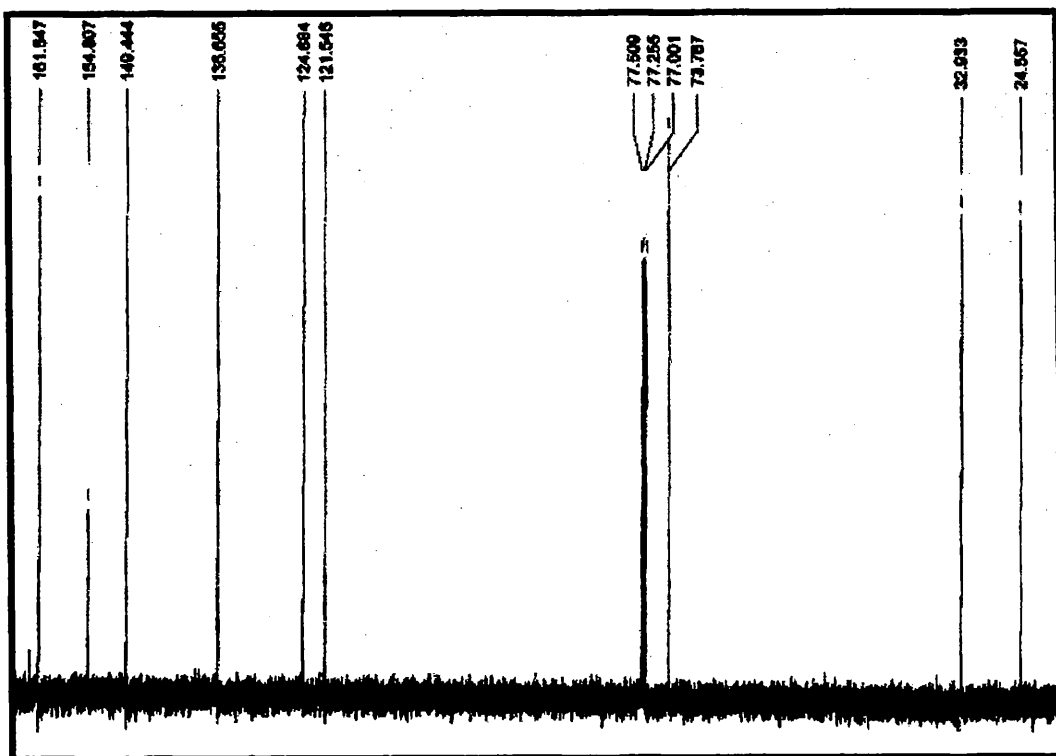
κυκλοεξανίου, στα 3.5ppm που αντιστοιχεί στην συχνότητα συντονισμού του πρωτονίου του δεσμού CH=N και στα 7.1ppm έως τα 8.55ppm που αντιστοιχούν στις συχνότητες συντονισμού των πρωτονίων των πυριδινικών δακτυλίων.

Πίνακας 4.1.1. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας NMR και οι αποδόσεις τους

¹ H-NMR (CDCl ₃ 1%TMS) (δ, ppm)	¹³ C-NMR (CDCl ₃ 1%TMS) (δ, ppm)	Απόδοση
1.5m	24s	αCH ₂ -CH ₂ (cyclohexane)
1.8m	33s, 77m	β,γCH ₂ -CH ₂ (cyclohexane)
3.5m	162s	HC=N
7.2m, 7.63m	121s, 125s	CH _{m,m'} (Py)
8.3m	137s	CH _p (Py)
8.53m	154s	CH _{o,o'} (Py)



Σχήμα 4.1.2. Το φάσμα ¹H-NMR του υποκαταστάτη YA₂



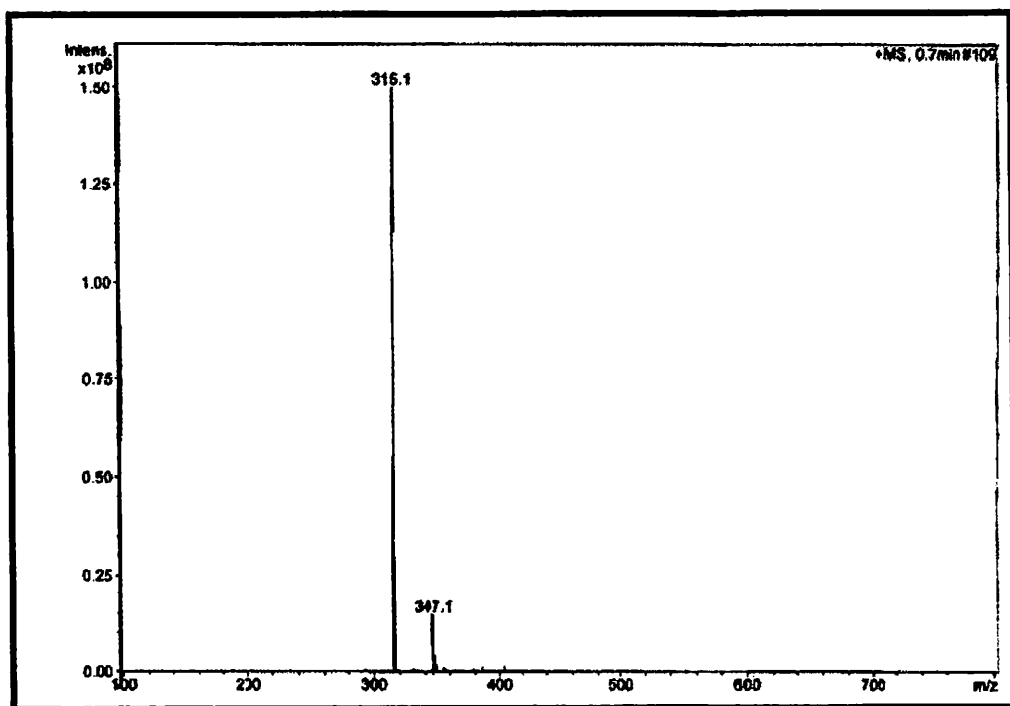
Σχήμα 4.1.3. Το φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του υποκαταστάτη YA_2

4.1.1.3. Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του υποκαταστάτη YA_2 , **σχήμα 4.1.4**, λήφθηκε σε MeOH με την μέθοδο του ιονισμού σταγόνας, (ESI-MS), και δίνει μια κύρια κορυφή σε $m/z=315$ η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη σύν ένα ιόν νατρίου και μία δευτερεύουσα κορυφή σε $m/z=347$ η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη σύν δύο ιόντα νατρίου, δεδομένα που αποδεικνύουν για άλλη μια φορά το σχηματισμό της βάσης του Schiff. Οι αποδόσεις των κορυφών αυτών δίνονται στον **πίνακα 4.1.2**.

Πίνακας 4.1.2. Τα δεδομένα της φασμ/πίας μάζης και η απόδοση των κορυφών

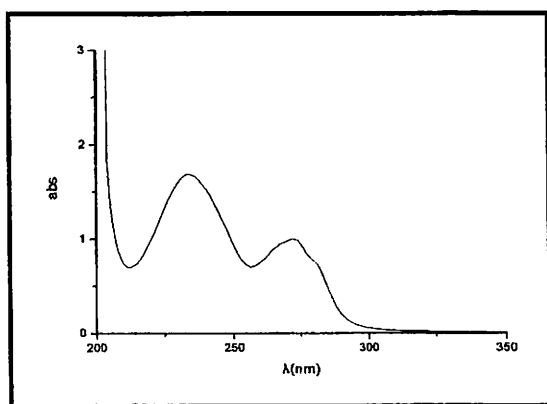
M/z	Απόδοση
315	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Na}^+$
347	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_42\text{Na}^+$



Σχήμα 4.1.4. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη YA₂

4.1.1.4. Φασματοσκοπία υπεριώδους

Στο **σχήμα 4.1.5** βλέπουμε το φάσμα υπεριώδους (UV), του υποκαταστάτη YA₂ το οποίο λήφθηκε σε MeOH σε συγκέντρωση $5 \times 10^{-5} \text{M}$. Οι αποδόσεις των κορυφών δίνονται παρακάτω στον **πίνακα 4.1.3**.

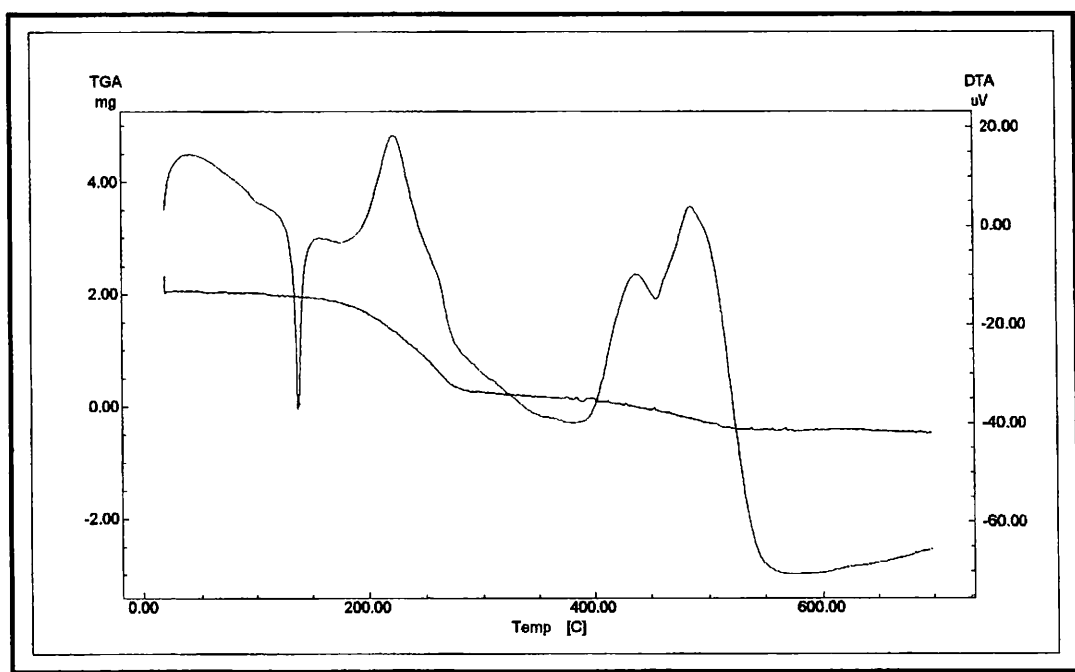


Σχήμα 4.1.5. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη YA₂

Από την μελέτη του φάσματος υπεριώδους διαπιστώνουμε την εμφάνιση της ταινίας στα 234nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ του ιμινικού δεσμού C=N, και της ταινίας στα 272nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των διπλών δεσμών C=C και C=N των πυριδινικών δακτυλίων. Να σημειώσουμε εδώ πως οι αντίστοιχες $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις δεν είναι ορατές γιατί επικαλύπτονται από τις πολύ πιο ισχυρές $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις.

4.1.1.5. Θερμική ανάλυση του υποκαταστάτη YA₂

Το TG-DTA διάγραμμα του υποκαταστάτη φαίνεται στο **σχήμα 4.1.6** και λήφθηκε στην περιοχή 30-700°C με ροή ξηρού αζώτου.



Σχήμα 4.1.6. Το φάσμα TG-DTA του υποκαταστάτη YA₂

Από το TG-DTA διάγραμμα του υποκαταστάτη YA₂ βλέπουμε την εμφάνιση μιας ενδόθερμης κορυφής στους 138°C που αντιστοιχεί στο σημείο τήξης του υποκαταστάτη YA₂. Από την θερμοκρασία αυτή και πάνω αρχίζει η θερμική διάσπαση της ένωσης οπότε έχουμε και την εμφάνιση διαφόρων εξώθερμων κορυφών και την σταδιακή ελάττωση του βάρους της λόγω αποχώρησης οργανικών ομάδων.

4.1.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων της μορφής $[LnYA_2(NO_3)_3.MeOH]$ όπου $Ln = La, Pr$ και της μορφής $[LnYA_2(NO_3)_3].MeOH$ όπου $Ln = Gd, Sm$

4.1.2.1. Φασματοσκοπία υπέρυθρου

Τα IR φάσματα των συμπλόκων $[LaYA_2(NO_3)_3.MeOH]$ (1), $[PrYA_2(NO_3)_3.MeOH]$ (2), $[SmYA_2(NO_3)_3].MeOH$ (3), και $[GdYA_2(NO_3)_3].MeOH$ (4) φαίνονται στα σχήματα 4.1.7, 4.1.8, 4.1.9 και 4.1.10. Οι αποδόσεις των σημαντικότερων κορυφών των φασμάτων^{14,16,59,113} δίνονται στον πίνακα 4.1.3 συγκριτικά με τις διαγνωστικές κορυφές του υποκαταστάτη.

Πίνακας 4.1.3. Οι βασικότερες κορυφές της φασματοσκοπίας υπέρυθρου και οι αποδόσεις τους

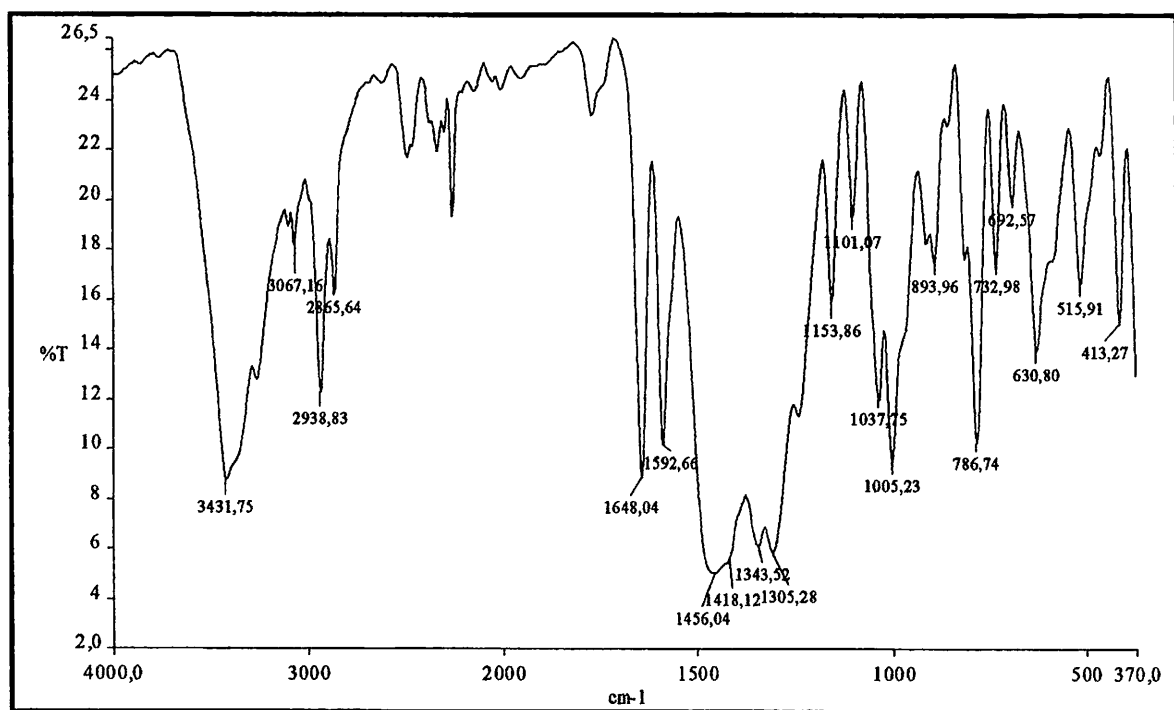
Ένωση	$\nu H-OH$	$\nu_{as,s} CH_2$ (Cyclohexane)	$\nu(C=N)$	νPy	δPy	νNO_3^-	$\Delta\nu$
YA_2	3272	2933	1645	1586	618	—	-
		2852		1435			
1	3432	2939	1648	1592	631	1456	151
		2866		1418		1305	
2	3433	2943	1648	1594	634	1480	177
		2864		1440		1303	
3	3451	2944	1651	1595	634	1479	168
		2863		1444		1311	
4	3478	2943	1650	1595	634	1478	169
		2864		1444		1309	

Από τα φάσματα υπέρυθρου λοιπόν των συμπλόκων διαπιστώνουμε τα εξής. Τα σύμπλοκα δίνουν αισθητά μετατοπισμένες προς μεγαλύτερες συχνότητες τις κορυφές που αντιστοιχούν στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών C-N των πυριδινικών δακτυλίων σε σχέση με τις αντίστοιχες του ελεύθερου υποκαταστάτη. Το γεγονός αυτό δηλώνει την ισχυρή ένταξη των μετάλλων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την

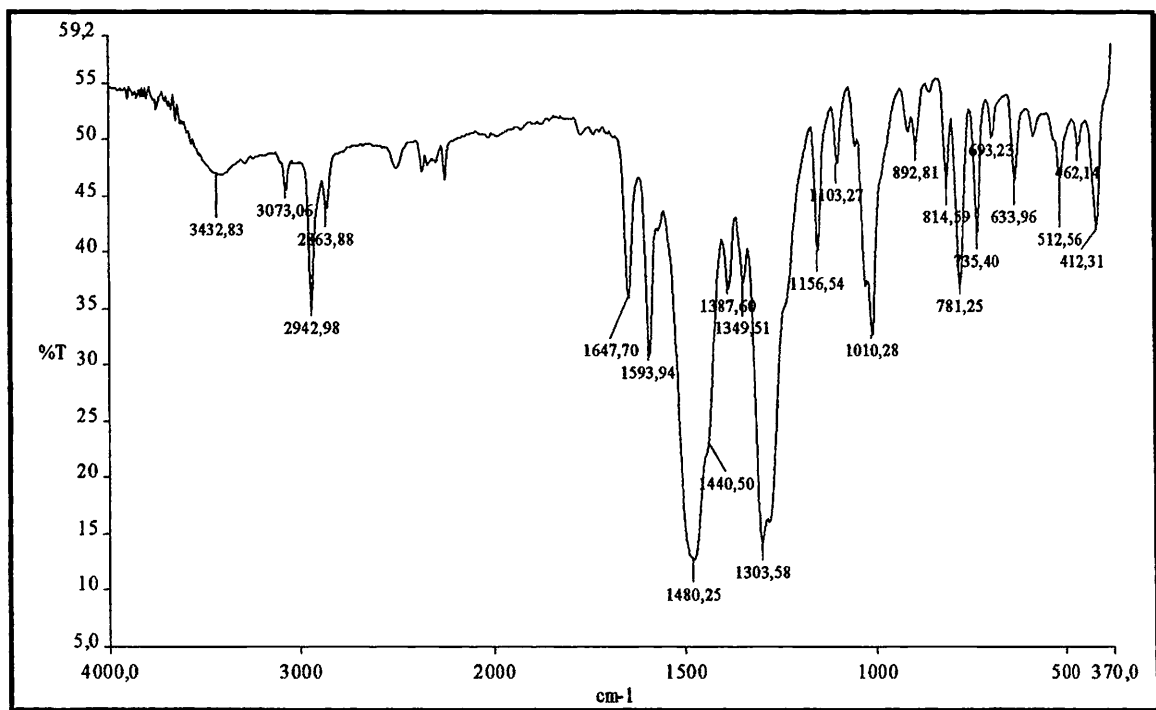
μετατόπιση για όλα τα σύμπλοκα της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση παραμόρφωσης εντός του επιπέδου των πυριδινικών δακτυλίων (618cm^{-1}).

Το σημαντικότερο όμως στοιχείο από την μελέτη των φασμάτων υπερύθρου είναι η μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού -C=N- , προς μεγαλύτερες συχνότερες. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε την ένταξη των μεταλλικών ιόντων στα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff.

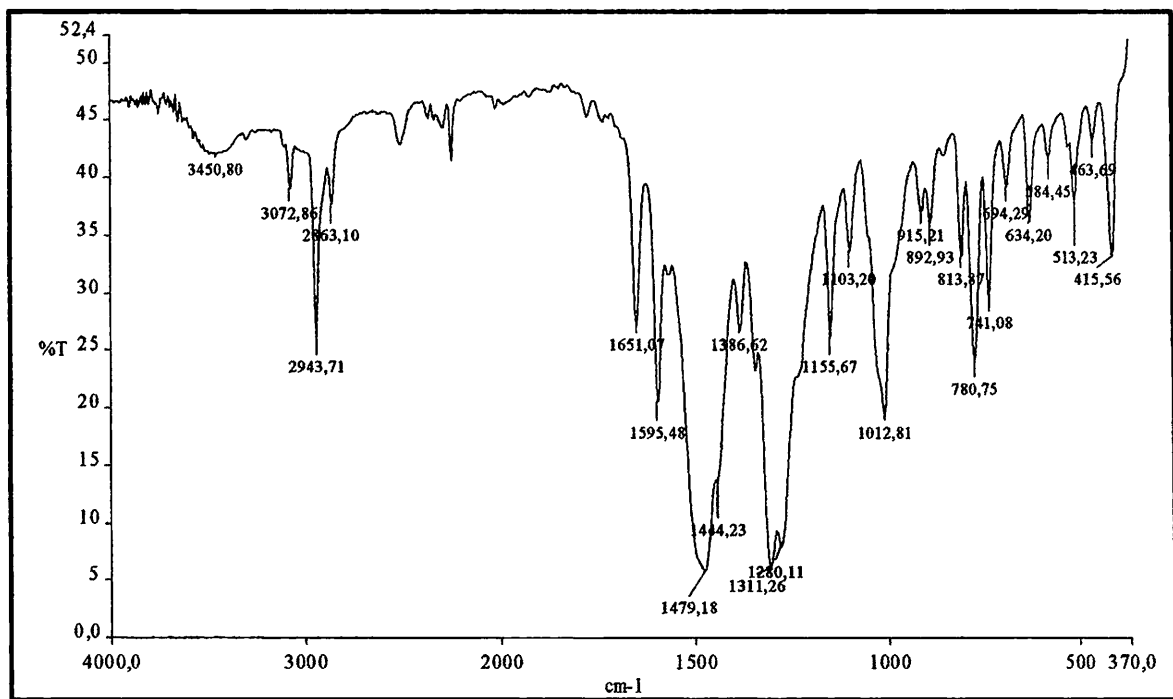
Τέλος, να αναφερθούμε στις δονήσεις τάσης και κάμψης των νιτρικών ιόντων οι οποίες εμφανίζονται στα 1470cm^{-1} και 1300cm^{-1} περίπου, δίνοντας $\Delta\nu > 150\text{ cm}^{-1}$ που σημαίνει διδοντική ένταξη των τριών νιτρικών ιόντων μέσω των ατόμων οξυγόνου και αποτελούν τυπικές δονήσεις $\nu(\text{N-O})$ C_2 συμμετρίας νιτράτο υποκαταστατών.



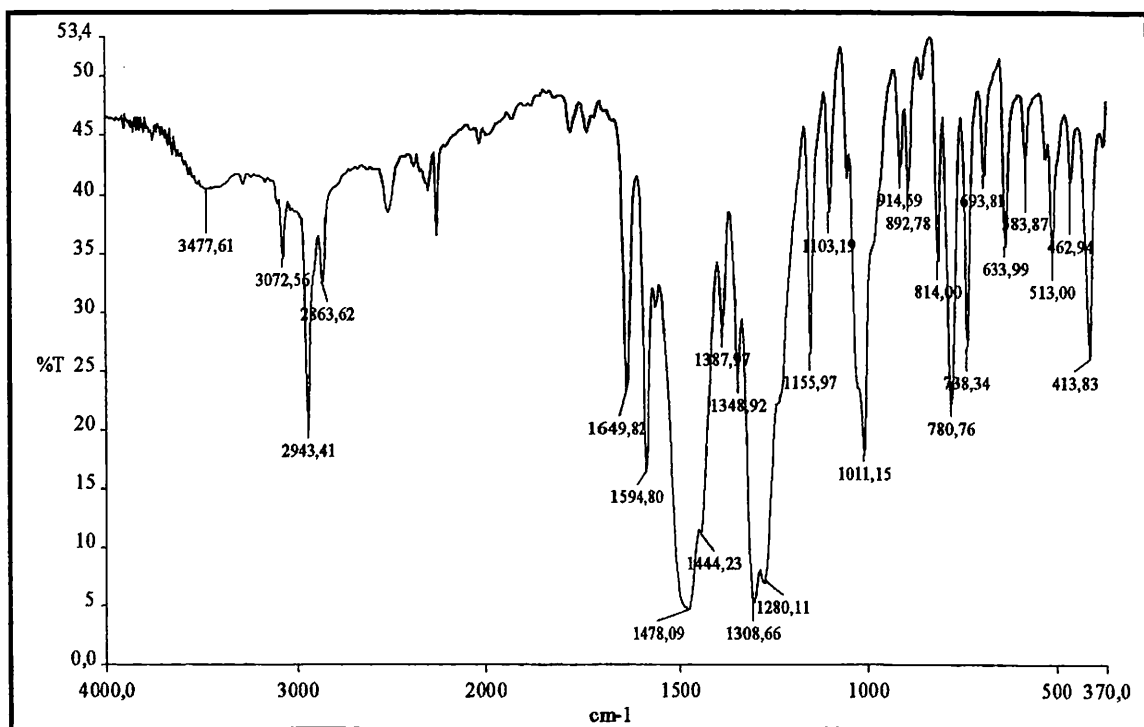
Σχήμα 4.1.7. Το φάσμα IR του $[\text{LaYA}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MeOH}]$ (I)



Σχήμα 4.1.8. Το φάσμα IR του 2.[PrYA₂(NO₃)₃].MeOH (2)



Σχήμα 4.1.9. Το φάσμα IR του 3.[SmYA₂(NO₃)₃].MeOH (3)



Σχήμα 4.1.10. Το φάσμα IR του 4.[GdYA₂(NO₃)₃]MeOH (4)

4.1.2.2. Μαγνητικές μετρήσεις – Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού

Οι τιμές των μαγνητικών ροπών των συμπλόκων μας δίνουν πολύτιμες πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή δομή, την οξειδωτική κατάσταση και την ηλεκτρονιακή κατάσταση των f τροχιακών των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Για τα σύμπλοκα των λανθανιδίων λουπόν οι τιμές της μαγνητικής ροπής δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις από τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές Van Vleck, πίνακας 4.1.

Τα ηλεκτρονιακά φάσματα μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συναντώνται στα μόρια των συμπλόκων στην υπεριώδη (190-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm) του φάσματος. Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων που συντέθηκαν δίνονται στο σχήμα 4.1.11.

Στον πίνακα 4.1.4 δίνονται οι αποδόσεις των ταινιών των φασμάτων UV-Vis του YA₂ και των συμπλόκων του στις αντίστοιχες μεταπτώσεις στηριζόμενοι σε βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹⁷

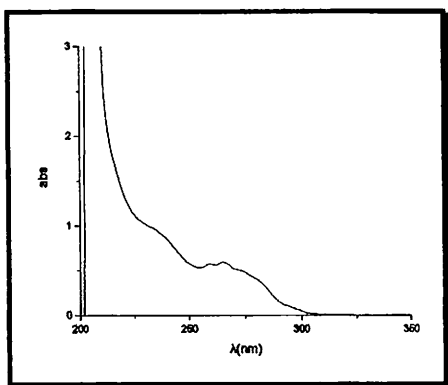
Σε όλα τα φάσματα UV-Vis των συμπλόκων του $Y A_2$ παρατηρούμε την μετατόπιση της κορυφής στα 234 nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ ($C=N$)_{Schiff}) πιθανώς λόγω της ένταξης των μετάλλων στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών της βάσης του Schiff.

Το ίδιο παρατηρείται και για την δεύτερη ταινία στα 272nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των πυριδινικών δακτυλίων), η οποία και μετατοπίζεται στα σύμπλοκα συνοδευόμενη με αισθητή ελάττωση της έντασής της πιθανών λόγω της ένταξης των λανθανιδίων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων.

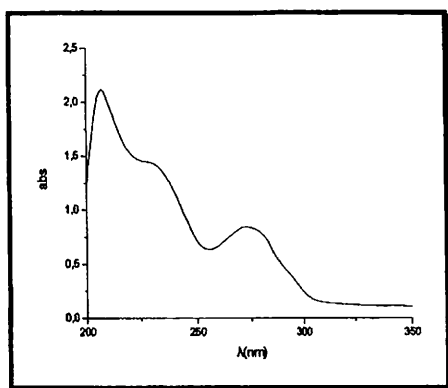
Στην ορατή περιοχή του φάσματος του συμπλόκου **2** εμφανίζονται ταινίες πολύ χαμηλής έντασης που οφείλονται σε f-f μεταπτώσεις του ιόντος του πρασεοδυμίου. Ανάλογες ταινίες δεν εμφανίζονται για το σύμπλοκο του Sm(III) ίσως λόγω της πολύ μικρής έντασής τους στην συγκέντρωση στην οποία μετρήθηκε το σύμπλοκο αυτό.

Πίνακας 4.1.4. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του $Y A_2$ και των συμπλόκων του σε MeOH, $[C=5 \cdot 10^{-5} M - 10^{-3} M]$

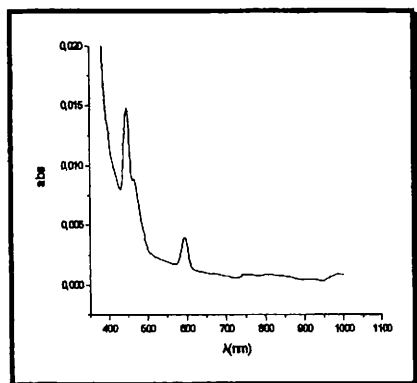
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$, απόδοση
Y A₂	234, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{\text{Schiff}}$ 272, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{Py}$
1	238, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{\text{Schiff}}$ 266, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{Py}$
2	230, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{\text{Schiff}}$ 274, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{Py}$ 448, 463: $^3H_5 \rightarrow ^3P_0$, 595: $^3H_5 \rightarrow ^1D_2$, 746: $^3H_5 \rightarrow ^1G_4$, f-f μεταπτώσεις
3	231, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{\text{Schiff}}$ 275, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{Py}$
4	230, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{\text{Schiff}}$ 274, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{Py}$



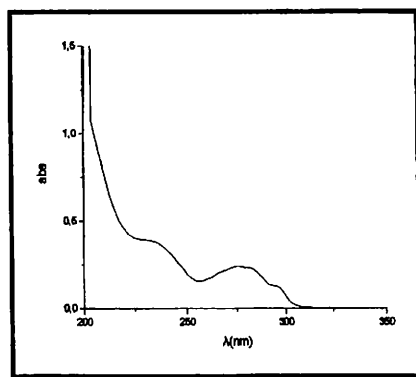
1 UV



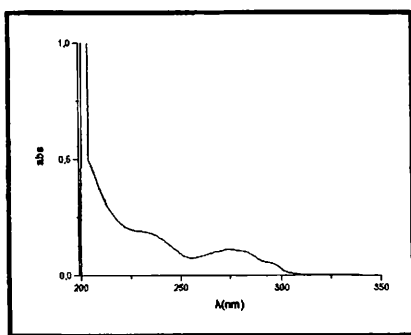
2 UV



2 Vis



3 UV



4 UV

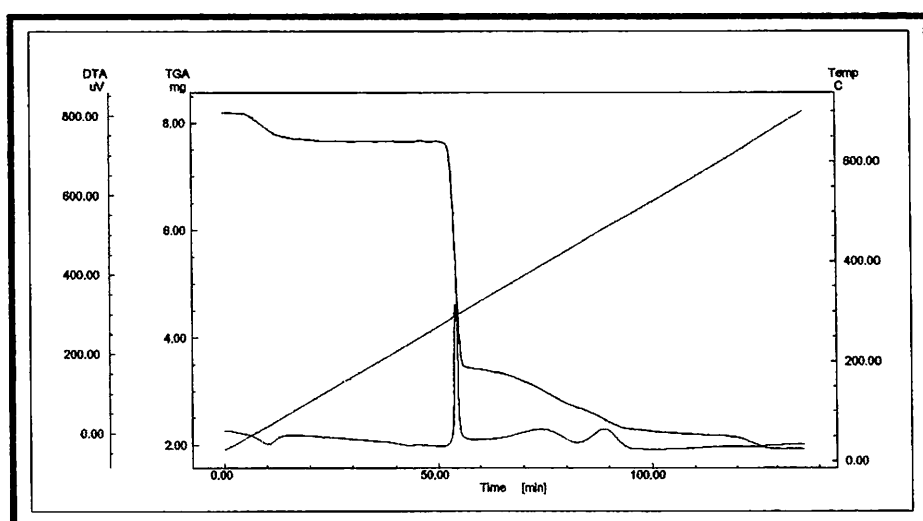
Σχήμα 4.1.11. Τα φάσματα UV – Vis των συμπλόκων του YA_2 σε MeOH [$C=5 \cdot 10^{-5} M - 10^{-2} M$]

4.1.2.3. Χαρακτηρισμός των συμπλόκων με θερμικές μετρήσεις

Τα θερμικά διαγράμματα των συμπλόκων δίνονται στα σχήματα 4.1.12, 4.1.13, 4.1.14 και 4.1.15 και λήφθηκαν στη περιοχή 30-700°C με ροή ξηρού αζώτου. Από τα θερμικά διαγράμματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι ενώσεις που παρασκευάστηκαν μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα σύμπλοκα του La και του Pr. Τα στερεά αυτά είναι σταθερά μέχρι τους 56°C. Η απώλεια βάρους που αρχίζει εκεί συνεχίζεται μέχρι τους 92°C, με την εμφάνιση ενδόθερμης κορυφής και αντιστοιχεί στην απομάκρυνση ενός συμπλοκοποιημένου μορίου μεθανόλης. Συγκεκριμένα για τα σύμπλοκα $[\text{LaYA}_2(\text{NO}_3)_3\text{MeOH}]$ (1) και $[\text{PrYA}_2(\text{NO}_3)_3\text{MeOH}]$ (2) βρέθηκε απώλεια 5.01% ενώ υπολογίστηκε θεωρητικά 4.94%. Το θερμικό ενδιάμεσο που σχηματίζεται είναι σταθερό μέχρι τους ~325°C, οπότε και αρχίζει η εξώθερμη διάσπασή του. Τα τελικά υπολείμματα είναι αντίστοιχα La_2O_3 (βρέθηκε 24.92%, υπολογίστηκε 25.09%) και Pr_6O_{11} (βρέθηκε 25.79% υπολογίστηκε 26.13%).

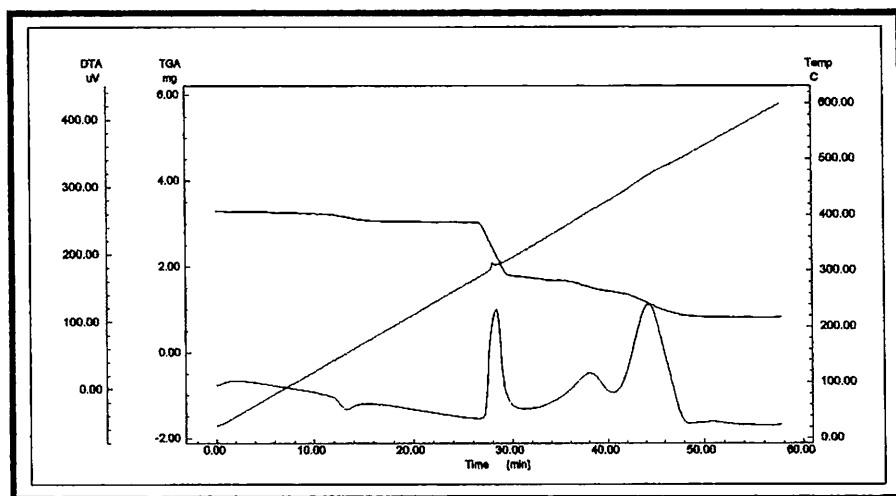
Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα σύμπλοκα του Gd και του Sm. Εδώ η απώλεια ενός μορίου μεθανόλης αρχίζει αρκετά χαμηλότερα (~ 40-70°C), γεγονός που σημαίνει ότι είναι διαλύτης πλέγματος. Η απώλεια αυτή για το σύμπλοκο $[\text{SmYA}_2(\text{NO}_3)_3]\text{MeOH}$ (3) βρέθηκε 4.91% και υπολογίστηκε 4.85% ενώ για το σύμπλοκο $[\text{YA}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)_3]\text{MeOH}$ (4) βρέθηκε 4.9% και υπολογίστηκε 4.8%.



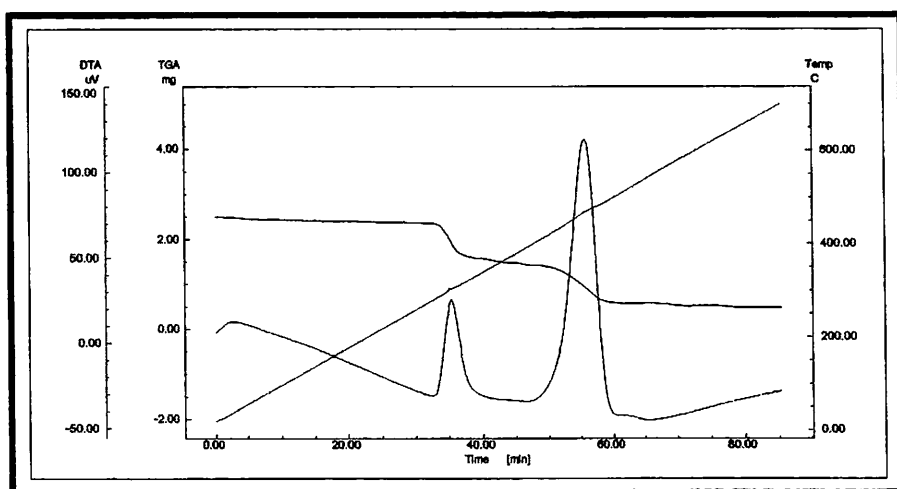
Σχήμα 4.1.12. Το TG-DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[\text{LaYA}_2(\text{NO}_3)_3\text{MeOH}]$ (1)

Το θερμικό ενδιάμεσο παρουσιάζει την ίδια περίπου θερμική σταθερότητα όπως και αυτό της πρώτης κατηγορίας. Και σε αυτά τα σύμπλοκα τα τελικά υπολείμματα αντιστοιχεί σε οξειδία των λανθανιδίων. Συγκεκριμένα για το σύμπλοκο $[\text{SmY}\text{A}_2(\text{NO}_3)_3]\text{MeOH}$ (3) έχουμε τελικό προϊόν Sm_2O_3 (βρέθηκε 26.41%, υπολογίστηκε 26.38%) ενώ για το σύμπλοκο $[\text{GdY}\text{A}_2(\text{NO}_3)_3]\text{MeOH}$ (4) σχηματίζεται Gd_2O_3 (βρέθηκε 26.92% και υπολογίστηκε 27.14%).

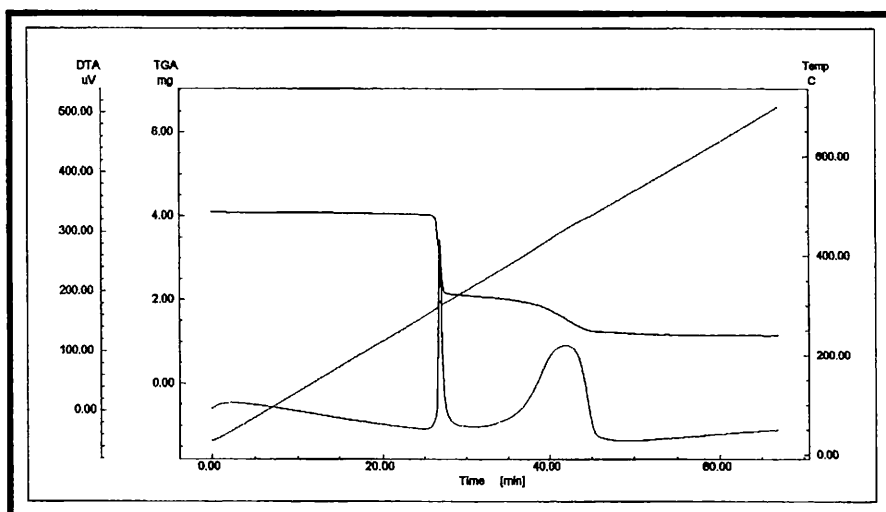
Να αναφέρουμε εδώ πως τα αποτελέσματα των θερμικών μετρήσεων που αναφέραμε ανωτέρω συμφωνούν και με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα που λήφθηκαν για τα σύμπλοκα του Pr και του Sm.



Σχήμα 4.1.13. Το TG-DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[\text{PrY}\text{A}_2(\text{NO}_3)_3]\text{MeOH}$ (2)



Σχήμα 4.1.14. Το TG-DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[\text{SmY}\text{A}_2(\text{NO}_3)_3]\text{MeOH}$ (3)



Σχήμα 4.1.14. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[GdYA_2(NO_3)_3]MeOH$ (4)

4.1.2.4. Οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων $[PrYA_2(NO_3)_3]MeOH$ (2) και $[SmYA_2(NO_3)_3]MeOH$ (3)

Μελετήθηκαν οι κρυσταλλικές και μοριακές δομές των ενώσεων $[PrYA_2(NO_3)_3(MeOH)]$ (2) και $[SmYA_2(NO_3)_3]MeOH$ (3) με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ. Στον πίνακα 4.1.5 φαίνονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ενώσεων.

Στον πίνακα 4.1.6 και στο σχήματα 4.1.15, 4.1.16 δίνουμε τα σημαντικότερα μήκη και γωνίες δεσμών του συμπλόκου $[SmC_{18}H_{20}N_4(NO_3)_3]CH_3OH$ (3), την κρυσταλλική του δομή και το πολύεδρο ένταξης του αντίστοιχα. Τα αντίστοιχα δεδομένα για το σύμπλοκο $[PrYA_2(NO_3)_3(MeOH)]$ (2) δίνονται στον πίνακα 4.1.7 και στα σχήματα 4.1.17, 4.1.18 και 4.1.19.

Να σημειώσουμε εδώ πως πλήρη δομικά χαρακτηριστικά όπως πλήρεις πίνακες αποστάσεων και γωνιών δεσμών, διέδρες γωνίες, συντεταγμένες των ατόμων της δομής και άλλες πληροφορίες είναι διαθέσιμες από τον επιβλέποντα της διατριβής για όποιον τα ζητήσει.

Από τις κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων παρατηρούμε τα εξής. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[SmYA_2(NO_3)_3]CH_3OH$ (2) αποτελείται από δομικές μονάδες $[SmYA_2(NO_3)_3]$ που συγκρατούνται μεταξύ τους με αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς λόγω των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πυριδινικών δακτυλίων και των μορίων της μεθανόλης. Η σφαίρα ένταξης του μετάλλου αποτελείται από τέσσερα άτομα αζώτου (δύο ιμινικά και δύο πυριδινικά) που ανήκουν στη βάση του Schiff και από έξι άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε τρεις διδοντικούς νιτράτο υποκαταστάτες, συμπληρώνοντας αριθμό ένταξης 10.

Πίνακας 4.1.5. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα των συμπλόκων
 $[PrYA_2(NO_3)_3(MeOH)]$ (2) και $[SmYA_2(NO_3)_3]MeOH$ (3)

Τύπος	$[SmC_{18}H_{20}N_4(NO_3)_3]CH_3OH$	$[PrC_{18}H_{20}N_4(NO_3)_3 \cdot CH_3OH]$
Μοριακό βάρος	656,77	651,36
a, Å	9.657(5)	13.4660(9)
b, Å	11.591 (5)	14.4362 (11)
c, Å	11.914 (5)	14.1154 (11)
α , (°)	108.506 (5)	90 (5)
β , (°)	90.678 (5)	115.964 (4)
γ , (°)	91.543 (5)	90 (5)
Μήκος κύματος Å	0.71069	1.54178
Θερμοκρασία K	293 (2)	296 (2)
Ομάδα συμμετρίας	P-1	P21/n
Κρυσταλλικό σύστημα	τρικλινές	μονοκλινές
v , Å ³	1263.9 (10)	2467 (3)
Z	2	4
$\rho_{\text{υπολογισμένο}}$ (Mg/m ³)	1.726	1.754
Συντελεστής απορρόφησης (μ) mm ⁻¹	2.388	15.756
Αριθμός συλλεγμένων ανακλάσεων	7797	15018
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων	4140	4498
R(int)	0,0948	0.0430
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.1062, wR2=0.2725	R1=0.0320, wR2=0.0747
R ενδείξεις για όλα τα δεδομένα	R1=0.1408, wR2=0.2966	R1=0.0414, wR2=0.0790

Το μήκος του δεσμού Sm-O είναι 2.518Å ενώ του δεσμού Sm-N είναι 2.570Å. Και οι δύο είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες για το σύμπλοκο του Pr(III) αντανakλώντας την λανθανιδική συστολή αφού η πυκνότητα φορτίου στο Sm είναι μεγαλύτερη από το Pr. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το άτομο του σαμαρίου να είναι πιο κοντά στο επίπεδο που σχηματίζουν τα τέσσερα άτομα αζώτου. Θεωρώντας ότι οι δεσμοί κατευθύνονται προς το κέντρο των νιτρικών ιόντων το πολύεδρο ένταξης γύρω από το σαμάριο μπορεί να χαρακτηριστεί ως πενταγωνική διπυραμίδα.

Στην περίπτωση του Pr(III) η κρυσταλλική δομή αποτελείται από διμερή δομικές μονάδες $[\text{PrYA}_2(\text{NO}_3)_3\text{MeOH}]_2$ που συγκρατούνται μεταξύ τους με αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυριδινικών δακτυλίων.

Το άτομο του Pr εντάσσεται με έξι άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε τρεις διδοντικά χηλικούς νιτράτο υποκαταστάτες στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff (δύο πυριδινικά και δύο ιμινικά) και σε ένα άτομο οξυγόνου που ανήκει σε ένα ενταγμένο μόριο μεθανόλης, συμπληρώνοντας έτσι αριθμό ένταξης 11.

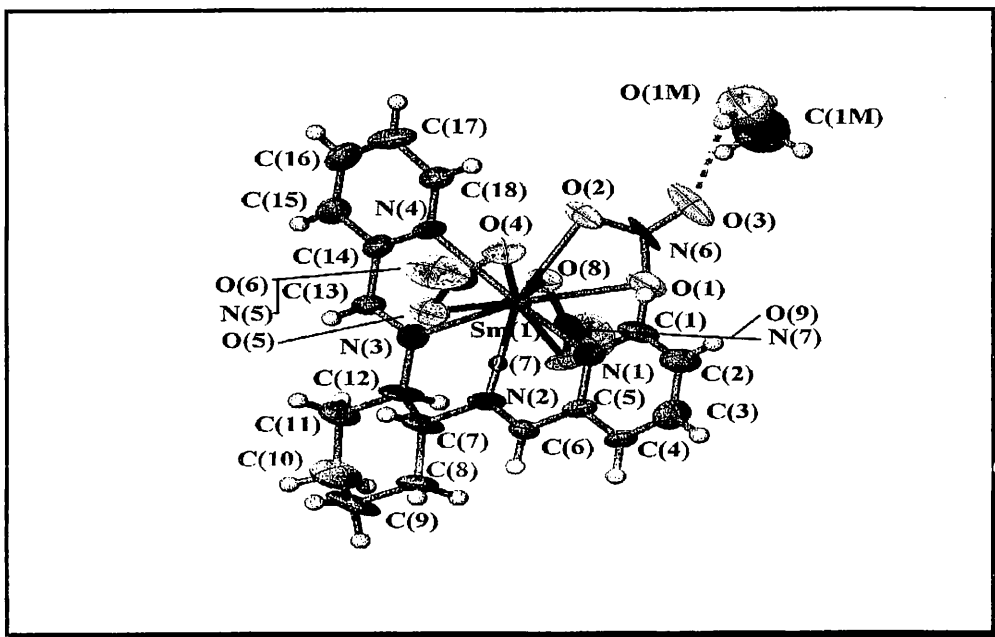
Τα μήκη των δεσμών Pr-O είναι μεταξύ 2.562-2.763Å και είναι σύμφωνα με μήκη δημοσιευμένων δομών^{5,6,19,22,25} λαμβάνοντας υπόψη την λανθανιδική συστολή. Από την δομή βλέπουμε πως η MeOH είναι ενταγμένη στο Pr πιο ισχυρά από τα νιτρικά αφού $\text{Pr-O}_{\text{nitrate}}=2.642$, $\text{Pr-O}_{\text{methanol}}=2.562\text{\AA}$.

Οι νιτράτο υποκαταστάτες εντάσσονται συμμετρικά γύρω από το Pr, το οποίο έτσι είναι συνεπίπεδο με αυτούς, με την γωνία $\text{Pr-O}_{\text{coordinated}}\text{-N-O}_{\text{free}}$ να είναι μεγαλύτερη από 170° . Τα τέσσερα άτομα αζώτου από την άλλη δεν είναι ομοεπίπεδα. Αυτό οφείλεται στην trans γεωμετρία του κυκλοεξανίου που επηρεάζει την διέδρη γωνία περίπου 30° μεταξύ του επιπέδου των πυριδινών.

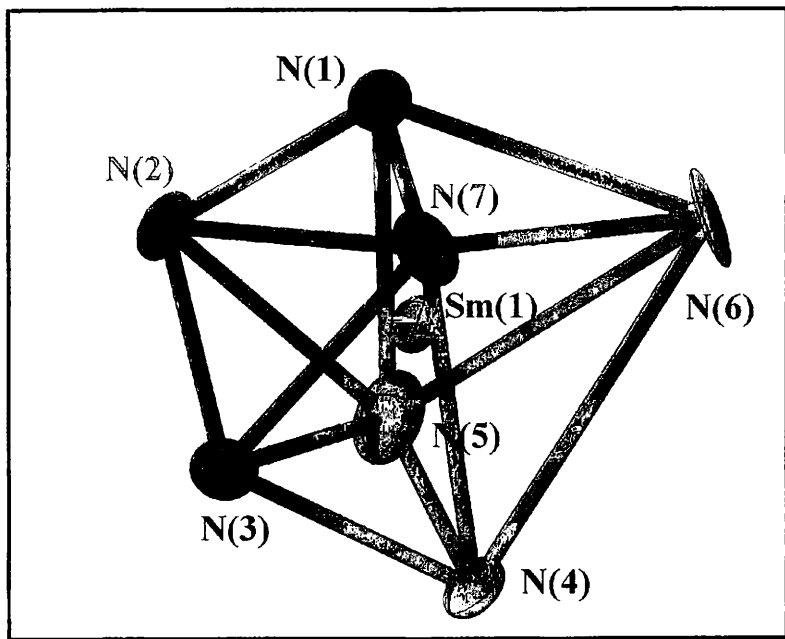
Το πολύεδρο ένταξης γύρω από το Pr μπορεί να χαρακτηριστεί ως διεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα θεωρώντας και πάλι ότι οι δεσμοί κατευθύνονται προς το κέντρο των νιτρικών ιόντων. Λαμβάνοντας υπόψη την λανθανιδική συστολή τα μήκη των δεσμών μετάλλου – δότη βρίσκονται σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα^{24, 25} αλλά και με τις δομές που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή.

Πίνακας 4.1.6. Τα βασικότερα μήκη και γωνίες δεσμών για τα σύμπλοκα
 $[PrYA_2(NO_3)_3(MeOH)]$ (2) και $[SmYA_2(NO_3)_3]MeOH$ (3)

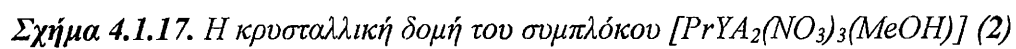
Μήκη και γωνίες δεσμών	(Å, °)	Μήκη και γωνίες δεσμών	
			(Å, °)
Sm(1)-N(1)	2.604 (17)	Pr(1)-N(1)	2.758 (3)
Sm(1)-N(2)	2.558 (18)	Pr(1)-N(2)	2.603 (3)
Sm(1)-N(3)	2.525 (17)	Pr(1)-N(3)	2.677 (3)
Sm(1)-N(4)	2.601 (17)	Pr(1)-N(4)	2.680 (3)
Sm(1)-N(5)	2.920 (3)	Pr(1)-O(1)	2.763 (4)
Sm(1)-N(6)	2.970(2)	Pr(1)-O(2)	2.626 (4)
Sm(1)-O(1)	2.505 (16)	Pr(1)-O(4)	2.643 (3)
Sm(1)-O(2)	2.504 (15)	Pr(1)-O(5)	2.608 (3)
Sm(1)-O(4)	2.501 (16)	Pr(1)-O(7)	2.572 (3)
Sm(1)-O(5)	2.473 (14)	Pr(1)-O(9)	2.641 (3)
Sm(1)-O(7)	2.558 (19)	Pr(1)-O(10)	2.562 (3)
Sm(1)-O(8)	2.524 (17)	O(5)-Pr(1)-O(1)	101.70 (11)
N(1)-Sm(1)-N(2)	62.4 (6)	O(7)-Pr(1)-O(1)	128.66 (10)
N(1)-Sm(1)-N(3)	126.6 (6)	N(4)-Pr(1)-N(1)	132.89 (10)
N(1)-Sm(1)-N(4)	154.7 (5)	O(4)-Pr(1)-N(1)	66.00 (9)
N(1)-Sm(1)-N(5)	74 (7)	O(1)-Pr(1)-N(2)	98.81 (10)
N(1)-Sm(1)-N(6)	109.4 (6)	O(10)-Pr(1)-O(1)	66.34 (11)
O(2)-Sm(1)-N(1)	74.5 (5)	O(9)-Pr(1)-N(1)	66.59 (9)
O(2)-Sm(1)-N(2)	109.6 (6)	N(3)-Pr(1)-N(1)	108.68 (10)
O(2)-Sm(1)-N(3)	121.7 (2)		
O(2)-Sm(1)-N(4)	80.6 (5)		
O(2)-Sm(1)-O(4)	161.7 (6)		

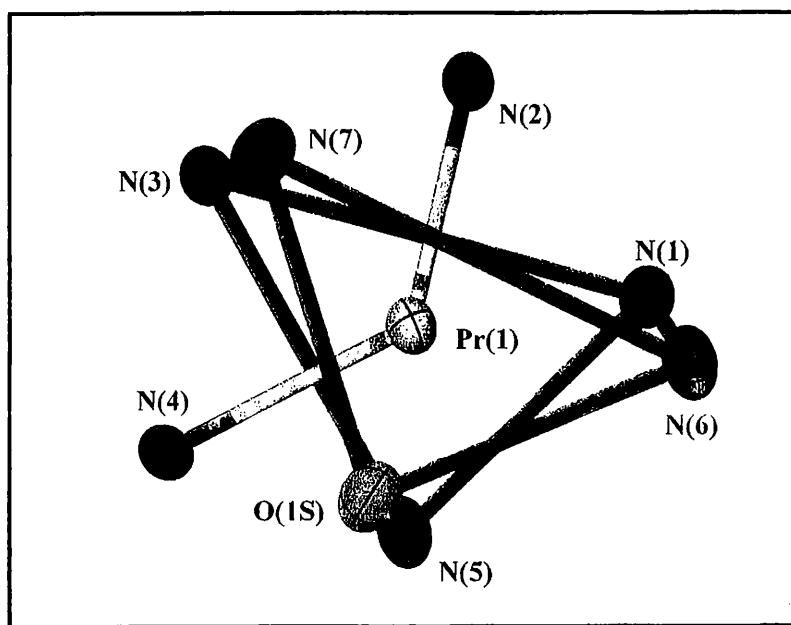


Σχήμα 4.1.15. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[SmC_{18}H_{20}N_4(NO_3)_3]CH_3OH$ (3)



Σχήμα 4.1.16. Το πολύεδρο ένταξης του συμπλόκου $[SmC_{18}H_{20}N_4(NO_3)_3]CH_3OH$ (3)





Σχήμα 4.1.19. Το πολύεδρο ένταξης του συμπλόκου $[PrYA_2(NO_3)_3(MeOH)]$ (2)

Από την μελέτη των αποτελεσμάτων λοιπόν συμπεραίνουμε πως ο υποκαταστάτης YA_2 δίνει με τρισθενή λανθανίδια δύο διαφορετικούς δομικούς τύπους. Με τα μικρότερα λανθανίδια δηλαδή το $La(III)$ και το $Pr(III)$ ο υποκαταστάτης δρά ως τετραδοντικός για τα λανθανιδικά ιόντα. Στην ένταξη συμμετέχουν τρία νιτρικά ιόντα που δρουν διδοντικά μέσω των ατόμων οξυγόνων τους ενώ η σφαίρα ένταξης συμπληρώνεται με την ένταξη ενός μορίου μεθανόλης μέσω του ατόμου οξυγόνου της.

Ο αριθμός ένταξης λοιπόν στα σύμπλοκα αυτά είναι 11 ενώ η ενταγμένη μεθανόλη είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων των συμπλόκων. Το πολύεδρο ένταξης γύρω από το ιόν του $Pr(III)$ συγκεκριμένα μπορεί να χαρακτηριστεί ως διεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα.

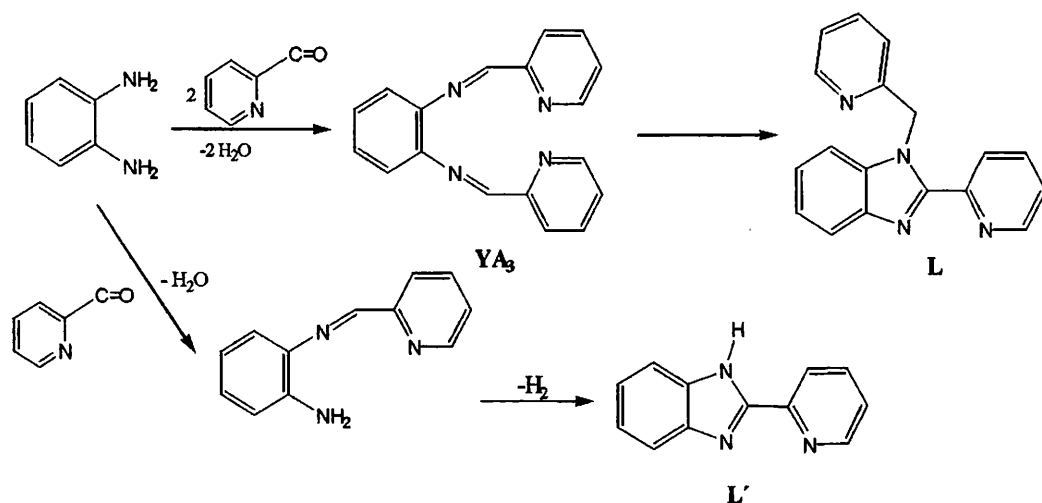
Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα σύμπλοκα του YA_2 με τα μεγαλύτερα λανθανίδια $Sm(III)$ και $Gd(III)$. Στα σύμπλοκα αυτά σε αντιδιαστολή με τα προηγούμενα σύμπλοκα, τα ιόντα των λανθανιδίων είναι 10 ενταγμένα, στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff και σε έξι άτομα οξυγόνου που ανήκουν και πάλι

στους τρεις διδοντικά ενταγμένους νιτράτο υποκαταστάτες. Η γεωμετρία γύρω από το ιόν του Sm(III) μπορεί να χαρακτηριστεί ως πενταγωνική πυραμίδα.

Παρατηρούνται επομένως συστηματικές τάσεις στη γεωμετρία και στους αριθμούς ένταξης των λανθανιδίων σύμφωνα με την λανθανιδική συστολή, συμπέρασμα το οποίο ισχύει για όλα τα σύμπλοκα της εργασίας όπως διαπιστώνουμε από την μελέτη των αποτελεσμάτων τους.

4.2. Τα σύμπλοκα της μορφής $LnYA_3(NO_3)_3$

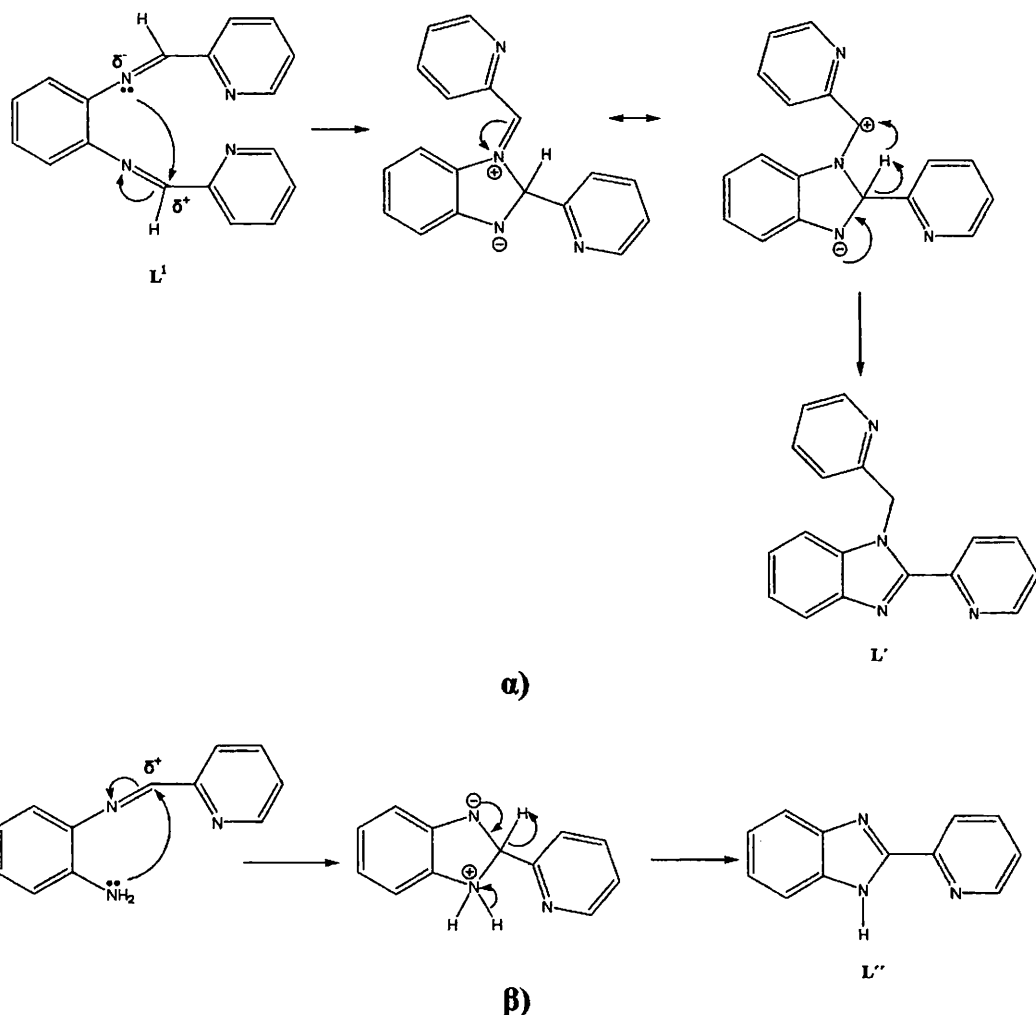
Η γνωστή τετραδοντική βάση του Schiff $YA_3:N,N'$ -δισ-(πυριδύν-2-υλμεθυλέν)βενζόλιο-1,2-διαμίνη, συντίθεται με συμπύκνωση της 1,2-φαινυλενοδιαμίνης με την 2-πυριδύλκαρβοξυαλδεύδη σε γραμμομοριακή αναλογία 1/2 σε μεθανόλη¹⁷. Όπως έχει διαπιστωθεί,¹⁸ η ίδια πορεία μπορεί να οδηγήσει στην σύνθεση του υποκαταστάτη L : 1-(2-πυριδύλμεθύλ)-2-(2-πυριδύλ)βενζυλμιδαζόλιο, ενώ όταν η συμπύκνωση γίνεται σε αναλογία αμίνης προς αλδεύδη 1/1, παράγεται ο υποκαταστάτης L' , **σχήμα 4.2.1**.



Σχήμα 4.2.1. Τα προϊόντα της συμπύκνωσης της 1,2-φαινυλενοδιαμίνης και της 2-πυριδύλκαρβοξυαλδεύδης

Είναι φανερό ότι δύο είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την πορεία της συγκεκριμένης συμπύκνωσης, α) Η θερμοκρασία που γίνεται η αντίδραση και β) η γραμμομοριακή αναλογία της καρβονυλικής ένωσης προς την αμίνη. Όταν χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες για την σύνθεση οδηγούμαστε από την 1/2 βάση του Schiff σε σχηματισμό διυποκατεστημένου βενζυλμιδαζολίου. Η χρήση 1/1 γραμμομοριακής αναλογίας 1,2-φαινυλενοδιαμίνης και 2-πυριδύλκαρβοξυαλδεύδης σε αλκοόλες με θέρμανση οδηγεί στο σχηματισμό του μονουποκατεστημένου βενζυλμιδαζολίου.

Πιστεύουμε ότι για αυτή τη συμπεριφορά υπεύθυνος είναι ο αρωματικός δακτύλιος της 1,2-φαινυλενοδιαμίνης που έλκει ισχυρά ηλεκτρόνια. Ο πιο ρεαλιστικός μηχανισμός αυτής της κυκλοποίησης παρουσιάζεται στο **σχήμα 4.2.2**.



Σχήμα 4.2.2. Ο μηχανισμός της συμπύκνωσης της 1,2-φαινυλενοδιαμίνης και της 2-πυριδύλκαρβοξαλδεύδης λόγω α) της θερμοκρασίας που γίνεται η αντίδραση και β) τη γραμμομοριακή αναλογία της καρβονυλικής ένωσης προς την αμίνη

Ο υποκαταστάτης $Y A_3$ που είναι διαλυτός σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες και αδιάλυτος σε αιθέρα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζει μέτρια σταθερότητα. Μετά από αποθήκευση, απουσία αέρα και υγρασίας αρχίζει να σκουραίνει.

Τα σύμπλοκα της μορφής $LnY A_3(NO_3)_3$ συντίθενται με απευθείας αντίδραση του ένυδρου νιτρικού άλατος του λανθανιδίου σε πρόσφατα παρασκευασμένο

υποκαταστάτη YA_3 σε μεθανόλη, σε γραμμομοριακή αναλογία 1/1, παρουσία αφυδατικού αντιδραστήριου, (TEOF).

Σε καμία περίπτωση, παρ' όλες τις συστηματικές μας προσπάθειες (γραμμομοριακές αναλογίες μετάλλου προς υποκαταστάτη 2/1, 1/2, 1/3, και 1/8 και διαφορετικοί διαλύτες όπως MeCN και iPrOH) δεν μπορέσαμε να απομονώσουμε σύμπλοκα με άλλη γραμμομοριακή αναλογία εκτός την 1/1. Η συνθετική πορεία που περιγράφηκε οδηγεί στην μεγαλύτερη απόδοση.

Στην περίπτωση των La(III) και Pr(III) λαμβάνονται στερεά προϊόντα ενώ στην περίπτωση των Sm(III) και Eu(III) λαμβάνονται κρύσταλλοι ικανού μεγέθους για μελέτη της δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Τα προϊόντα είναι διαλυτά σε νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε πολικούς οργανικούς διαλύτες, σταθερά σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων στηρίχθηκε σε στοιχειακή ανάλυση, μαγνητικές μετρήσεις, πίνακας 4.2.1, φασματοσκοπικά δεδομένα, (IR), θερμικές μετρήσεις, και κρυσταλλογραφία ακτίνων-X.

Πίνακας 4.2.1. Δεδομένα για τον υποκαταστάτη YA_3 και τα συμπλόκά του

No	Σύμπλοκο	άλας	απόδοση	Χρώμα	Στοιχ.ανάλυση			μ_{eff} BM
		μετάλλου προς υποκαταστάτη	η %		%			
					C	H	N	
5	[LaYA ₃ (NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	1/1, 1/2	53	Υποκίτρινο	π: 34.72 θ: 34.34	2.81 2.54	8.96 8.90	-
6	[PrYA ₃ (NO ₃) ₃]	2/1, 1/1, 1/2, 1/8	56	Ανοιχτό πράσινο	π: 35.20 θ: 35.29	2.32 2.29	9.03 9.15	3.50
7	[SmYA ₃ (NO ₃) ₃]	1/1	45	Κρέμ	π: 34.78 θ: 34.72	2.23 2.25	9.06 9.00	1.66
8	[EuYA ₃ (NO ₃) ₃]	1/1	72	κίτρινο	π: 35.31 θ: 35.38	2.28 2.30	9.11 9.15	3.49

4.2.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου

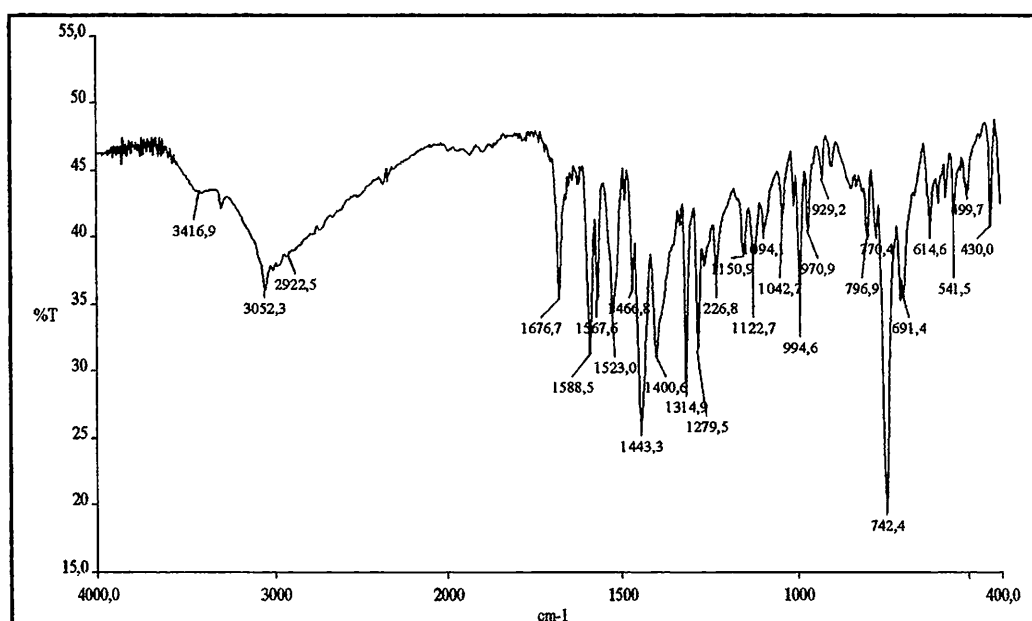
Τα σύμπλοκα μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου. Το φάσμα IR του υποκαταστάτη και αντιπροσωπευτικό φάσμα ενός συμπλόκου από όλα

παρουσιάζονται στα σχήματα 4.2.3 και 4.2.4, τα οποία και λήφθησαν με την μορφή δισκίων KBr. Οι χαρακτηριστικές κορυφές και οι αποδόσεις στις αντίστοιχες δονήσεις δίνονται στον πίνακα 4.2.2 και στηρίζεται σε βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹³

Πίνακας 4.2.2. Οι βασικότερες κορυφές της φασματοσκοπίας υπεράυθρου και οι αποδόσεις τους

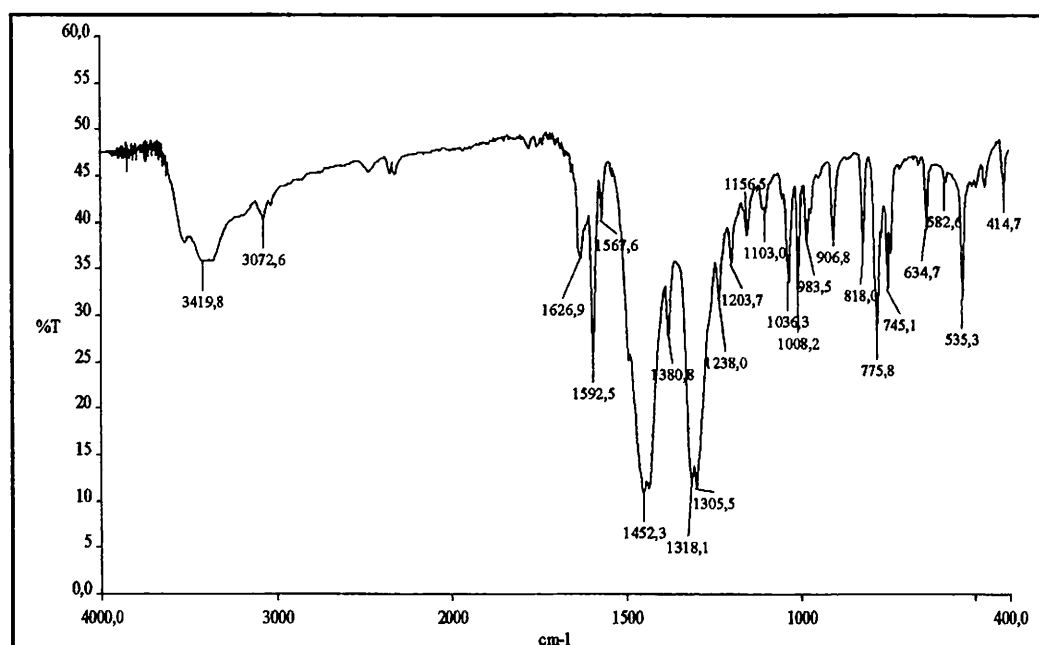
Τύπος	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{Py})$	$\delta(\text{Py})$	$\nu(\text{NO}_3^-)$	$\Delta\nu$
YA ₃	3052	1676	1588	614	-	-
5	3072	1626	1592	634	1452, 1295	157
6	3068	1623	1591	636	1466, 1296	170
7	3065	1622	1591	635	1467, 1298	169
8	3072	1623	1593	635	1468, 1296	172

Τα φάσματα των τεσσάρων αυτών συμπλόκων είναι παρόμοια για αυτό και παρουσιάζουμε μόνο το φάσμα μιας από τις σύμπλοκες ενώσεις. Η κορυφή στα 1676 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού του υποκαταστάτη μετατοπίζεται σε μικρότερα μήκη γεγονός που υποδηλώνει την ένταξη των λανθανιδικών ιόντων στα ιμινικά άτομα αζώτου.



Σχήμα 4.2.3. Το φάσμα υπεράυθρου του υποκαταστάτη YA₃

Παρατηρείται επιπλέον η μετατόπιση προς μεγαλύτερες συχνότητες των κορυφών που αντιστοιχούν σε δόνηση τάσης και δόνηση παραμόρφωσης εντός του επιπέδου του πυριδινικού δακτυλίου που δηλώνει ένταξη των ιόντων Ln(III) στα πυριδινικά άτομα αζώτου. Από την εμφάνιση και για τα τρία σύμπλοκα κορυφών σε συχνότητες 1450cm^{-1} και 1300cm^{-1} περίπου, με $\Delta\nu > 150\text{cm}^{-1}$ διαπιστώνεται η ύπαρξη διδοντικά χηλικά ενταγμένων νιτρικών ιόντων.¹¹³



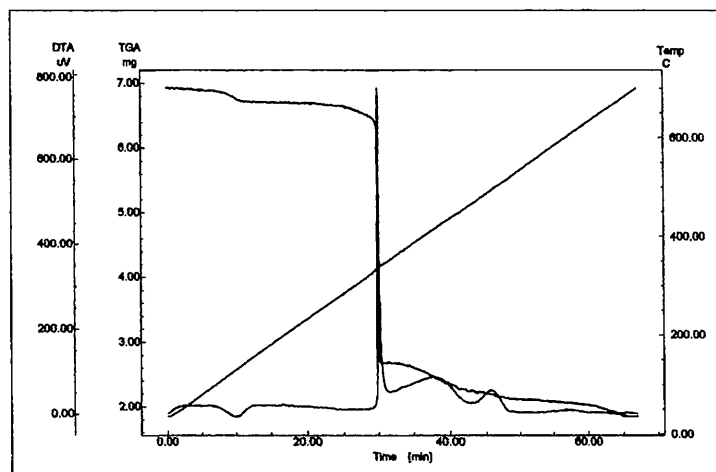
Σχήμα 4.2.4. Το IR φάσμα του $[\text{PrYA}_3(\text{NO}_3)_3]$ (6)

4.2.2. Μαγνητοχημικές μετρήσεις

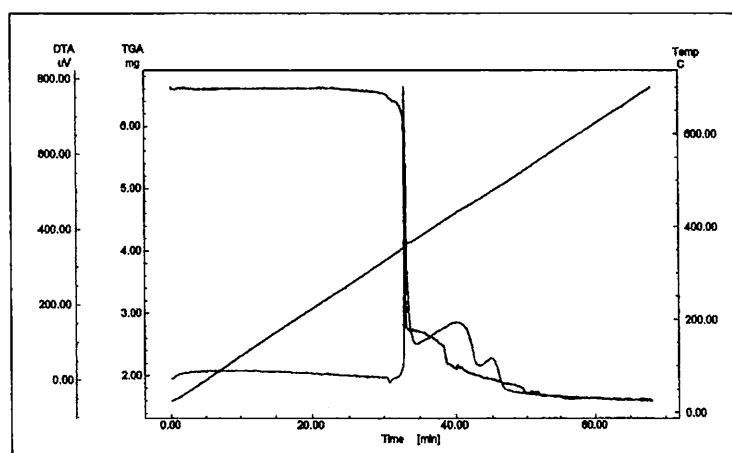
Για τα παραμαγνητικά σύμπλοκα 6, 7 και 8 έγιναν μετρήσεις της ενεργούς μαγνητικής ροπής, μ_{eff} , σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε ένα μαγνητοζυγό Johnson Matthey με την μέθοδο Evans και βρέθηκαν οι τιμές $\mu_{\text{eff}}=3.50$, 1.66 και 3.49BM αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι τυπικές για τρισθενή λανθανίδια και έχουν ελάχιστες αποκλίσεις από τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές Van Vleck.

4.2.4. Χαρακτηρισμός των συμπλόκων με θερμικές μετρήσεις

Η θερμική διάσπαση των συμπλόκων μελετήθηκε με την βοήθεια της τεχνικής TG-DTA. Αντιπροσωπευτικές καμπύλες για κάποια από τα σύμπλοκα δίνονται στο σχήμα 4.2.5.



(α)



(β)

Σχήμα 4.2.5. Οι καμπύλες TG-DTA των συμπλόκων (α) $[LaYA_3(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ (5) και (β) $[PrYA_3(NO_3)_3]$ (6) στην περιοχή 30-700°C

Το σύμπλοκο 5 είναι σταθερό μέχρι περίπου τους 105°C. Σε αυτό το σημείο αρχίζει μια ενδόθερμη απώλεια βάρους που ολοκληρώνεται στους 145°C. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί ακριβώς στην απομάκρυνση ενός ενταγμένου μορίου νερού (πειραματική 2.89%, θεωρητική για τον τύπο $[LaYA_3(NO_3)_3 \cdot (H_2O)]$ 2.86%). Το

θερμικό ενδιάμεσο που σχηματίζεται είναι σταθερό μέχρι τους 300°C οπότε και διασπάται απότομα μέσω μιας ισχυρά εξώθερμης διαδικασίας που θυμίζει έκρηξη. Υπολογισμοί απώλειας δείχνουν ότι το τελικό στερεό υπόλειμμα είναι La_2O_3 , (θεωρητικό υπόλειμμα 26.52%, βρέθηκε 24.6%).

Τα σύμπλοκα 6 και 7 και 8 έχουν την ίδια θερμική συμπεριφορά και η διαφορά τους από το σύμπλοκο 5 είναι ότι δεν υπάρχει η πρώτη απώλεια του ενταγμένου νερού. Και τα δύο σύμπλοκα είναι σταθερά μέχρι τους 300°C όπου και αρχίζει η πολύπλοκη εξώθερμη διασπάση τους. Το τελικό στερεό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο σχηματισμό του οξειδίου του αντίστοιχου λανθανιδίου.

4.2.5. Οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων $[\text{SmYA}_3(\text{NO}_3)_3]$ (7) και $[\text{EuYA}_3(\text{NO}_3)_3]$ (8)

Μελετήθηκαν οι κρυσταλλικές και μοριακές δομές των ενώσεων $[\text{SmYA}_3(\text{NO}_3)_3]$ (7) και $[\text{EuYA}_3(\text{NO}_3)_3]$ (8) με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους πίνακες 4.2.3 και 4.2.4 αντίστοιχα. Πλήρη δομικά χαρακτηριστικά όπως πλήρεις πίνακες αποστάσεων και γωνιών δεσμών, διέδρες γωνίες, συντεταγμένες των ατόμων της δομής κ.λ.π. είναι διαθέσιμα για όποιον τα ζητήσει. Στο σχήμα 4.2.6 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα ORTEP του μορίου ενώ στο σχήμα 4.2.7 φαίνεται το πολύεδρο ένταξης του σμαρίου στο σύμπλοκο.

Για το σύμπλοκο 7 η κρυσταλλική δομή της ένωσης αποτελείται από δομικές μονάδες $[\text{SmYA}_3(\text{NO}_3)_3]$ που αλληλεπιδρούν μέσω αλληλεπιδράσεων τύπου θυμωνιάς. Η σφαίρα ένταξης του Sm(III) αποτελείται από έξι άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε τρεις διδοντικούς χηλικούς νιτράτο υποκαταστάτες και τέσσερα άτομα αζώτου, (δύο ιμινικά και δύο πυριδινικά) που ανήκουν στην τετραδοντική βάση του Schiff. Το άτομο του σμαρίου είναι 10-ενταγμένο και η γεωμετρία γύρω από το σμάριο δεν μπορεί να περιγραφεί χρησιμοποιώντας κάποιο συμβατό γεωμετρικό σχήμα. Θεωρώντας ότι οι δεσμοί μεταξύ Sm(1) και νιτράτο υποκαταστατών κατευθύνονται προς το κέντρο τους το πολύεδρο ένταξης μπορεί να περιγραφεί καλύτερα ως παραμορφωμένο επιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα.

Πίνακας 4.2.3. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του συμπλόκου $[SmYA_3(NO_3)_3]$ (7)

Τύπος	$SmC_{18}H_{14}N_4(NO_3)_3$
Μοριακό βάρος	622
a, Å	12.806 (5)
b, Å	10.540 (5)
c, Å	16.245 (5)
α , (°)	90 (5)
β , (°)	105.444 (5)
γ , (°)	90 (5)
Μήκος κύματος Å	0.71069
Θερμοκρασία K	293 (2)
Ομάδα συμμετρίας	P2(1)/n
v , Å ³	2113.5 (15)
Z	4
$d_{\text{υπολογισμένο}}$ (g.cm ⁻³)	1.951
Συντελεστής απορρόφησης, (μ) mm ⁻¹	2.847
Αριθμός συλλεγμένων ανακλάσεων	8853
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων	8853
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.0270, wR2=0.0661
R ενδείξεις για όλα τα δεδομένα	R1=0.0371, wR2=0.0682

Οι αποστάσεις Sm(1)-O για τα άτομα O(1), O(2), O(4), O(5), O(7) και O(8) των διδοντικά χηλικών νιτράτο υποκαταστατών που είναι ενταγμένα στο σαμάριο βρίσκονται στην περιοχή 2.478-2.549Å και συμφωνούν με αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας.^{28,116}

Οι δεσμοί Sm(1)-O(4) και Sm(1)-O(5) είναι πιο βραχείς, από τους υπόλοιπους δηλώνοντας ότι το σαμάριο εντάσσεται πιο ισχυρά στην νιτρική ομάδα με κεντρικό άτομο, το άζωτο N(6). Το σαμάριο εντάσσεται με τα δύο πυριδινικά άτομα αζώτου N(1), [Sm(1)-N(1) 2.561Å] και N(4), [Sm(1)-N(4) 2.564Å] και με τα ιμινικά άτομα αζώτου N(2), [Sm(1)-N(2) 2.550Å] και N(3), [Sm(1)-N(3) 2.561Å]. Τα μήκη των

δεσμών Sm-N είναι μικρότερα από αυτά συμπλόκων παρόμοιων εξαδοντικών υποκαταστατών λόγω προφανώς της τοποθέτησης του Sm(III) στο κέντρο του τετραδοντικού άκυκλου υποκαταστάτη.^{115,116}

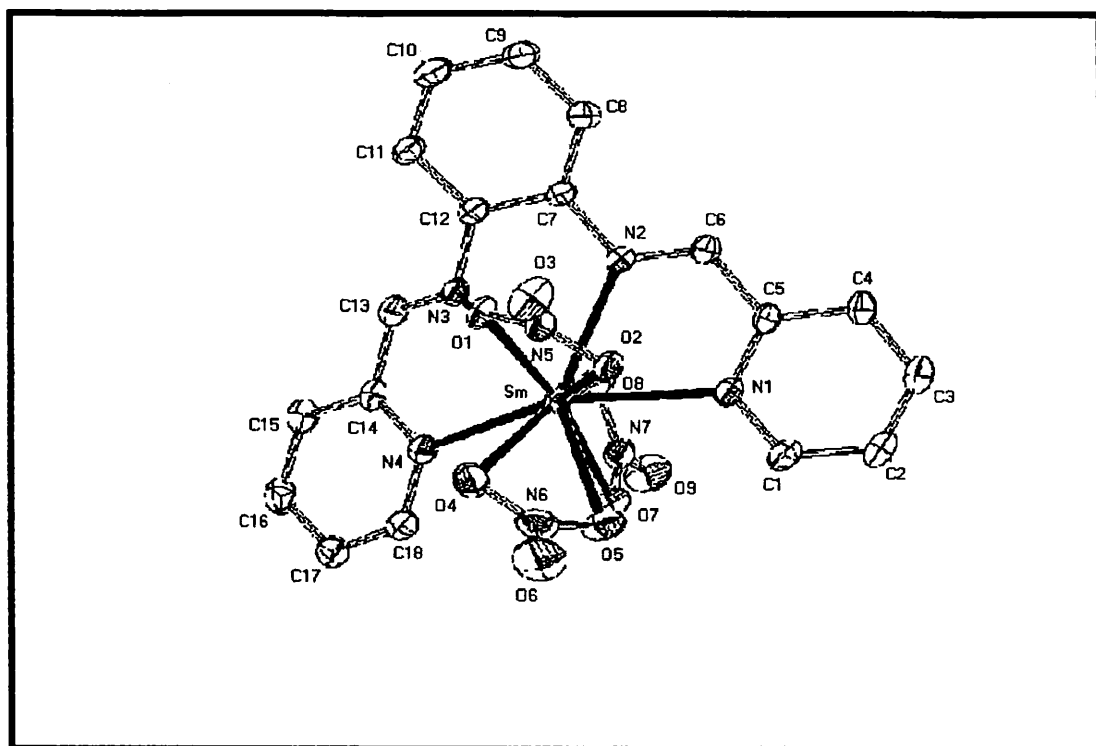
Ο υποκαταστάτης YA_3 φαίνεται ότι διπλώνει γύρω από το Sm(1). Ο πρώτος πυριδινικός δακτύλιος (περιέχει το N(1)) σχηματίζει με το βενζολικό δακτύλιο γωνία 17.94° και αυτός με τη σειρά του σχηματίζει γωνία 25.79° με το δεύτερο πυριδινικό δακτύλιο (περιέχει το N(2)). Τα τέσσερα άτομα αζώτου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (η μεγαλύτερη απόκλιση από το θεωρητικά υπολογισμένο επίπεδο είναι $0.0466 \text{ \AA}$ για το N(3)). Το άτομο του Sm βρίσκεται κάτω από το επίπεδο που ορίζουν τα τέσσερα άτομα αζώτου κατά $0.744 \text{ \AA}$, προς την αντίθετη πλευρά από αυτήν που διπλώνει ο υποκαταστάτης.

Όπως αναφέραμε και στο εισαγωγικό μας μέρος συγκρίνοντας την συμπεριφορά σύμπλεξης του YA_3 με τον υποκαταστάτη 18, του σχήματος 1 της εισαγωγής βλέπουμε ότι τα τέσσερα άτομα αζώτου δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, σχηματίζοντας διέδρη γωνία N(1)-N(2)-N(3)-N(4) 29.4° . Αυτό οφείλεται στην ικανότητα περιστροφής που έχει η αιθυλική γέφυρα. Βλέπουμε επίσης ότι οι νιτράτο υποκαταστάτες εντάσσονται ως εξής, ο ένας (περιέχει το N(5)) στη πλευρά που διπλώνει ο YA_3 ενώ οι άλλοι δύο (περιέχουν τα N(6) και N(7)) από την αντίθετη πλευρά.

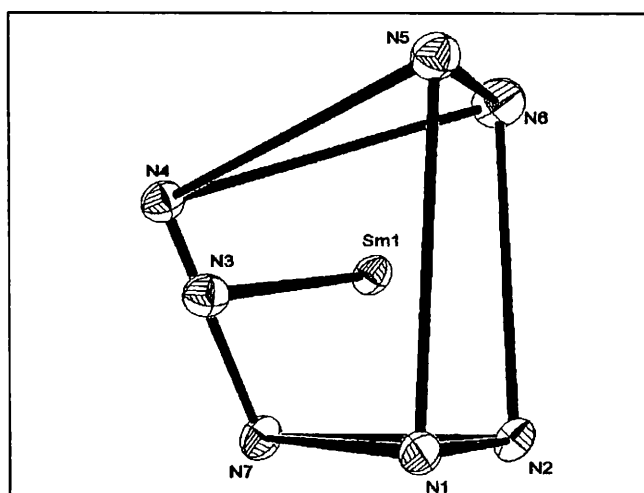
Πίνακας 4.2.4. Τα βασικότερα μήκη-γωνίες δεσμού του συμπλόκου $[SmYA_3(NO_3)_3]$ (7)

Μήκη δεσμών	($\text{\AA}$)
Sm(1)-N(1)	2.5610 (17)
Sm(1)-N(2)	2.5501 (18)
Sm(1)-N(3)	2.5613 (16)
Sm(1)-N(4)	2.5637 (17)
Sm(1)-N(5)	2.884 (2)
Sm(1)-N(6)	2.884 (2)
Sm(1)-N(7)	2.944 (2)
Sm(1)-O(1)	2.5497 (16)
Sm(1)-O(2)	2.5173 (17)
Sm(1)-O(4)	2.4775 (18)
Sm(1)-O(5)	2.5000 (17)

Sm(1)-O(7)		2.5383 (16)	
Sm(1)-O(8)		2.5001 (19)	
Γωνίες δεσμών	(°)	Γωνίες δεσμών	(°)
N(1)-Sm(1)-N(2)	64.64 (5)	O(2)-Sm(1)-N(1)	73.89 (5)
N(1)-Sm(1)-N(3)	122.05 (5)	O(2)-Sm(1)-N(2)	75.85 (5)
N(1)-Sm(1)-N(4)	140.68 (6)	O(2)-Sm(1)-N(3)	112.81 (5)
N(1)-Sm(1)-N(5)	90.56 (2)	O(2)-Sm(1)-N(4)	143.65 (5)
N(1)-Sm(1)-N(6)	99.93 (6)	O(2)-Sm(1)-O(4)	70.43 (6)
N(1)-Sm(1)-N(7)	70.57 (5)	O(2)-Sm(1)-O(5)	70.84 (6)
N(2)-Sm(1)-N(3)	62.32 (5)	O(2)-Sm(1)-O(7)	131.96 (5)
N(2)-Sm(1)-N(4)	123.26 (5)	O(2)-Sm(1)-O(8)	142.96 (5)
N(2)-Sm(1)-N(5)	123.88 (2)	O(4)-Sm(1)-N(1)	138.42 (6)
N(2)-Sm(1)-N(6)	139.41 (6)	O(4)-Sm(1)-N(2)	100.89 (2)
N(2)-Sm(1)-N(7)	95.44 (5)	O(4)-Sm(1)-N(3)	109.87 (5)
N(3)-Sm(1)-N(4)	63.89 (5)	O(4)-Sm(1)-N(4)	76.97 (6)
N(3)-Sm(1)-N(5)	73.23 (2)	O(4)-Sm(1)-O(5)	51.39 (6)
N(3)-Sm(1)-N(6)	135.93 (6)	O(4)-Sm(1)-O(7)	103.79 (6)
N(3)-Sm(1)-N(7)	95.50 (5)	O(4)-Sm(1)-O(8)	145.41 (6)
N(4)-Sm(1)-N(5)	95.42 (2)	O(5)-Sm(1)-N(1)	78.17 (6)
N(4)-Sm(1)-N(6)	93.02 (6)	O(5)-Sm(1)-N(2)	135.50 (5)
N(4)-Sm(1)-N(7)	70.14 (5)	O(5)-Sm(1)-N(3)	159.82 (6)
N(5)-Sm(1)-N(6)	71.07 (2)	O(5)-Sm(1)-N(4)	100.89 (6)
N(5)-Sm(1)-N(7)	165.24 (2)	O(5)-Sm(1)-O(7)	69.78 (6)
N(6)-Sm(1)-N(7)	115.38 (6)	O(5)-Sm(1)-O(8)	119.34 (6)
O(1)-Sm(1)-N(1)	115.55 (5)	O(7)-Sm(1)-N(1)	72.07 (5)
O(1)-Sm(1)-N(2)	71.83 (5)	O(7)-Sm(1)-N(2)	116.85 (5)
O(1)-Sm(1)-N(3)	67.16 (5)	O(7)-Sm(1)-N(3)	113.73 (5)
O(1)-Sm(1)-N(4)	102.59 (5)	O(7)-Sm(1)-N(4)	70.92 (5)
O(1)-Sm(1)-O(2)	50.44 (5)	O(7)-Sm(1)-O(8)	50.72 (5)
O(1)-Sm(1)-O(4)	68.11 (6)	O(8)-Sm(1)-N(1)	74.01 (5)
O(1)-Sm(1)-O(5)	106.18 (6)	O(8)-Sm(1)-N(2)	74.03 (5)
O(1)-Sm(1)-O(7)	170.97 (5)	O(8)-Sm(1)-N(3)	70.60 (5)
O(1)-Sm(1)-O(8)	134.41(5)	O(8)-Sm(1)-N(4)	72.57 (5)



Σχήμα 4.2.6. Το ORTEP διάγραμμα του συμπλόκου $[SmYA_3(NO_3)_3]$ (7). Τα άτομα υδρογόνου παραλείπονται για λόγους απλότητας



Σχήμα 4.2.7. Το πολύεδρο ένταξης γύρω από το Sm(III) στο σύμπλοκο $[SmYA_3(NO_3)_3]$ (7). Τα άτομα N(5), N(6) και N(7) είναι τα κέντρα των νιτράτο υποκαταστατών

Στους πίνακες 4.2.5, 4.2.6 και 4.2.7 δίνονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης και τα σημαντικότερα μήκη και γωνίες δεσμών ενώ στα σχήματα 4.2.8 και 4.2.9 δίνονται η κρυσταλλική δομή και η μοναδιαία κυψελίδα για το σύμπλοκο $[\text{EuY}\text{A}_3(\text{NO}_3)_3]$ (8)

Πίνακας 4.2.5. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του συμπλόκου $[\text{EuY}\text{A}_3(\text{NO}_3)_3]$ (8)

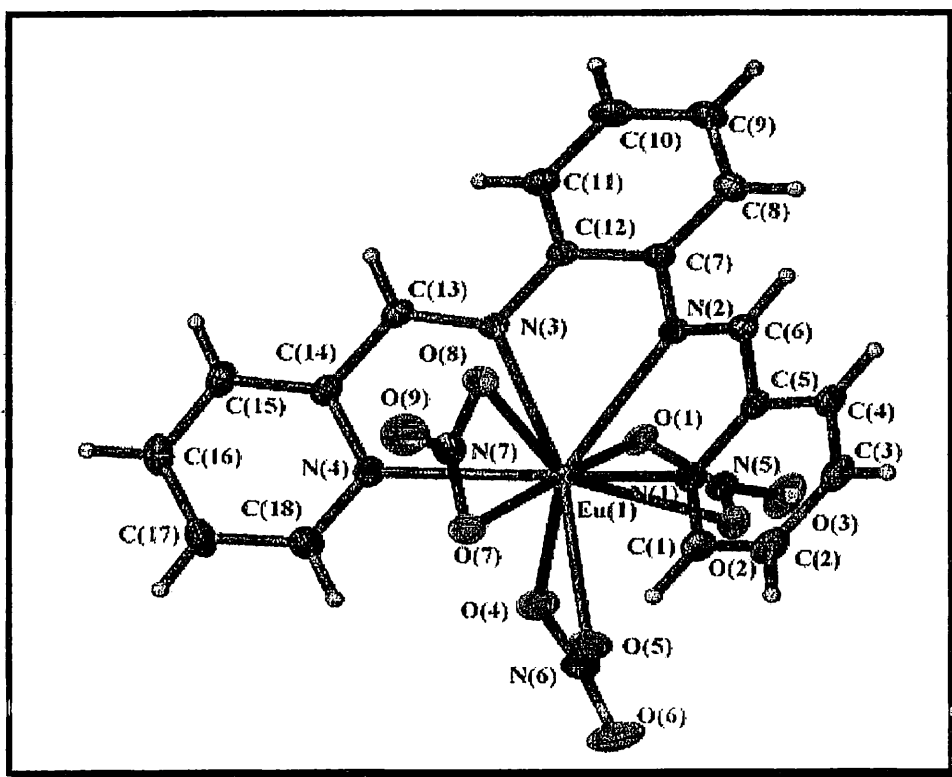
Τύπος	$\text{EuC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4(\text{NO}_3)_3$
Μοριακό βάρος	624.32
a, Å	12.815 (5)
b, Å	10.536 (5)
c, Å	16.239 (5)
α , (°)	90 (5)
β , (°)	105.450 (5)
γ , (°)	90 (5)
Μήκος κύματος Å	0.71069
Θερμοκρασία K	293 (2)
Ομάδα συμμετρίας	P2(1)/n μονοκλινές
v , Å ³	2113.5 (15)
Z	4
$d_{\text{υπολογισμένο}}$ (g.cm ⁻³)	1.951
Συντελεστής απορρόφησης, (μ) mm ⁻¹	3.037
Αριθμός συλλεγμένων ανακλάσεων	8853
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων	8853
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.0274, wR2=0.0667 R1=0.0375, wR2=0.0688

Πίνακας 4.2.6. Τα βασικότερα μήκη-γωνίες δεσμών του συμπλόκου $[\text{EuY}\text{A}_3(\text{NO}_3)_3]$ (8)

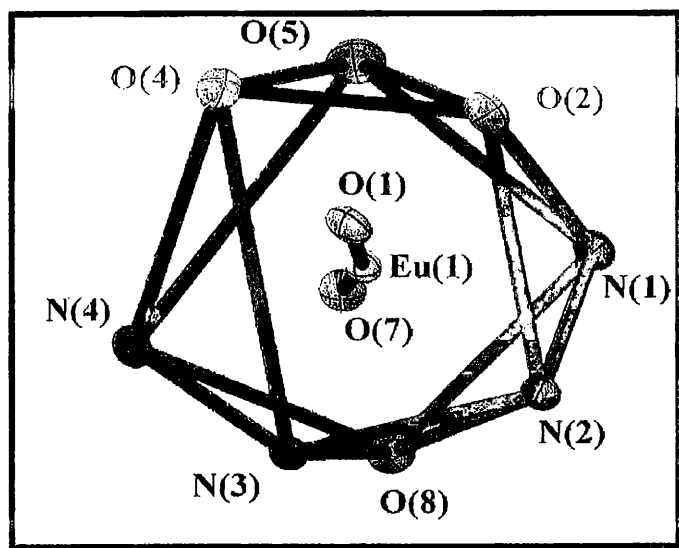
Μήκη δεσμών	(Å)
Eu(1)-N(1)	2.5609 (17)
Eu(1)-N(2)	2.5494 (18)
Eu(1)-N(3)	2.5604 (16)
Eu(1)-N(4)	2.5642 (17)

Eu(1)-N(5)	2.884 (2)		
Eu(1)-N(6)	2.883 (2)		
Eu(1)-N(7)	2.944 (2)		
Eu(1)-O(1)	2.5499 (16)		
Eu(1)-O(2)	2.5175 (17)		
Eu(1)-O(4)	2.4766(18)		
Eu(1)-O(5)	2.4996(17)		
Eu(1)-O(7)	2.5396 (16)		
Eu(1)-O(8)	2.5004 (19)		
Γωνίες δεσμών	(°)	Γωνίες δεσμών	(°)
O(4)-Eu(1)-O(5)	51.44(6)	O(4)-Eu(1)-N(2)	138.35(6)
O(4)-Eu(1)-O(8)	145.43(6)	O(5)-Eu(1)-N(2)	135.49(5)
O(5)-Eu(1)-O(8)	119.36(6)	O(8)-Eu(1)-N(2)	74.05(5)
O(4)-Eu(1)-O(2)	70.39(6)	O(2)-Eu(1)-N(2)	75.87(5)
O(5)-Eu(1)-O(2)	70.80(6)	O(7)-Eu(1)-N(2)	116.86(5)
O(8)-Eu(1)-O(2)	142.99(5)	O(4)-Eu(1)-O(1)	68.08(6)
O(4)-Eu(1)-O(7)	103.86(6)	O(5)-Eu(1)-O(1)	106.19(6)
O(5)-Eu(1)-O(7)	69.81(6)	O(8)-Eu(1)-O(1)	134.38(5)
O(8)-Eu(1)-O(7)	50.71(5)	O(2)-Eu(1)-O(1)	50.46(5)
O(2)-Eu(1)-O(7)	131.94(5)	O(7)-Eu(1)-O(1)	171.00(5)
N(2)-Eu(1)-O(1)	71.79(5)	O(4)-Eu(1)-N(3)	109.85(5)
O(5)-Eu(1)-N(3)	159.85(6)	O(8)-Eu(1)-N(3)	70.58(5)
O(2)-Eu(1)-N(3)	112.82(5)	O(7)-Eu(1)-N(3)	113.73(5)
N(2)-Eu(1)-N(3)	62.28(5)	O(1)-Eu(1)-N(3)	67.14(5)
O(4)-Eu(1)-N(1)	125.09(5)	O(5)-Eu(1)-N(1)	78.16(6)
O(8)-Eu(1)-N(1)	74.04(5)	O(2)-Eu(1)-N(1)	73.89(5)

Από την μελέτη της κρυσταλλικής δομής βλέπουμε ότι το ευρώπιο είναι δέκα ενταγμένο στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff (δύο ιμινικά και δύο πυριδινικά) και στα έξι άτομα οξυγόνου που ανήκουν στα τρία διδοντικά ενταγμένα νιτρικά ιόντα. Το πολύεδρο ένταξης εάν θεωρήσουμε ότι οι δεσμοί κατευθύνονται προς το κέντρο των νιτρικών ιόντων μπορεί να χαρακτηριστεί ως διεπιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα όπως και στην περίπτωση του σαμαρίου.

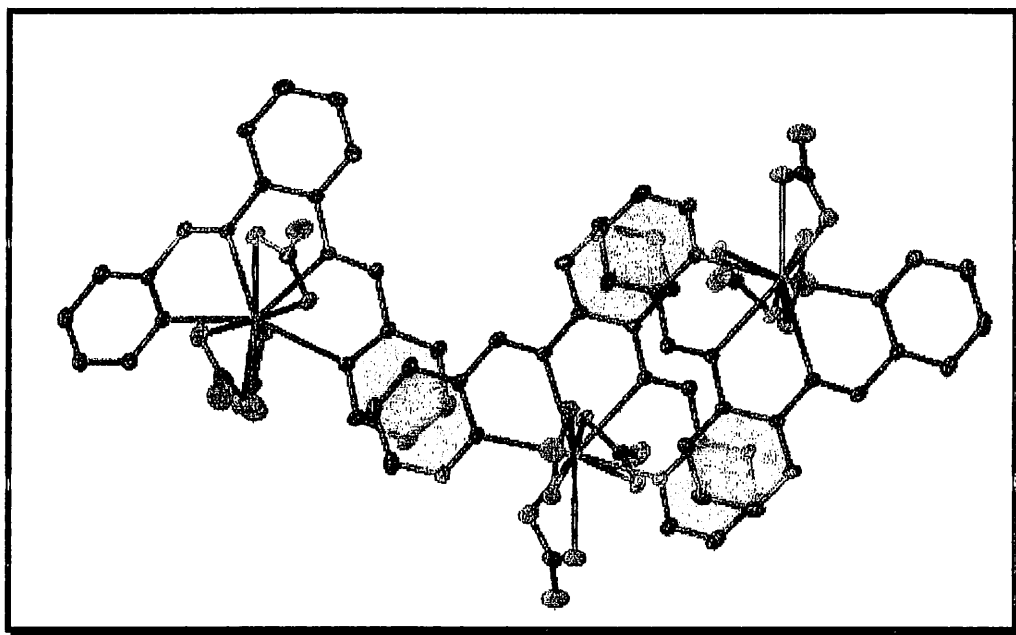


Σχήμα 4.2.8. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[EuYA_3(NO_3)_3]$ (8)

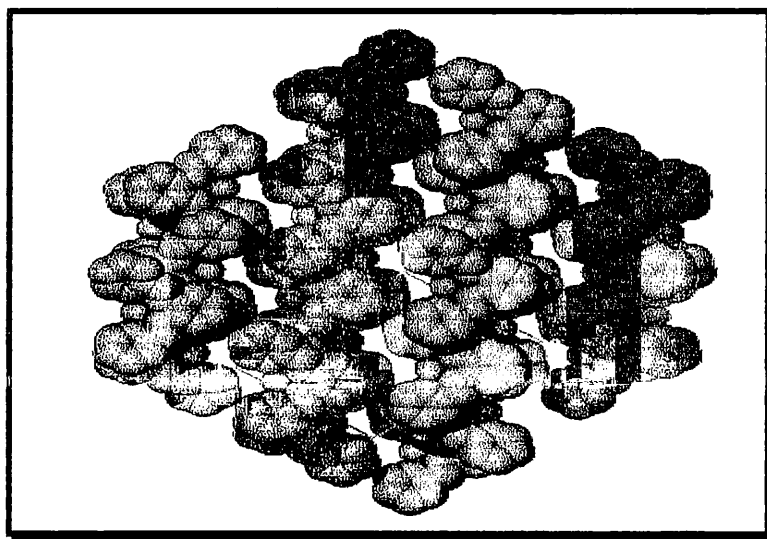


Σχήμα 4.2.9. Το πολύεδρο ένταξης του συμπλόκου $[EuYA_3(NO_3)_3]$ (8)

Γειτονικά μόρια του συμπλόκου αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με αλληλεπιδράσεις μεταξύ των βενζολικών και πυριδινικών δακτυλίων του υποκαταστάτη. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές γνωστές και ως αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς φαίνονται στο σχήμα 4.2.10 και σχηματίζουν τα φύλλα του σχήματος 4.2.11.



Σχήμα 4.2.10. Οι αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς μεταξύ μορίων του συμπλόκου $[EuYA_3(NO_3)_3]$ (8)



Σχήμα 4.2.11. Τα φύλλα που σχηματίζουν τα μόρια του συμπλόκου $[EuYA_3(NO_3)_3]$ (8)

Πλήρη δομικά χαρακτηριστικά όπως πλήρεις πίνακες αποστάσεων και γωνιών δεσμών, διέδρες γωνίες, συντεταγμένες των ατόμων της δομής κ.λ.π. είναι διαθέσιμα για όποιον τα ζητήσει.

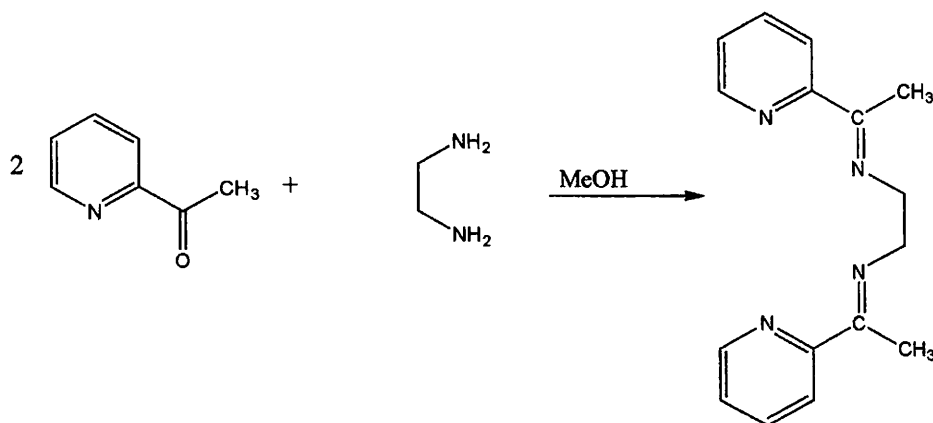
Από τα αποτελέσματα που παραθέσαμε παραπάνω για τον υποκαταστάτη YA_3 και τα συμπλοκά του βγάζουμε τα εξής συμπεράσματα. Αρχικά να αναφέρουμε πως ο υποκαταστάτης αυτός διαφέρει ως προς τον YA_2 μόνο στην διαμίνη που χρησιμοποιούμε, δηλαδή στην παράπλευρη αλυσίδα της διαμίνης που στην περίπτωση του YA_2 είναι κυκλοεξάνιο ενώ στην περίπτωση του YA_3 είναι βενζόλιο.

Η μελέτη των συμπλόκων του με $La(III)$, $Pr(III)$, $Sm(III)$ και $Eu(III)$ έδωσε το σύμπλοκο του λανθανίου 11-ενταγμένο στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff, στα έξι άτομα οξυγόνου των τριών νιτρικών ιόντων και στο άτομο οξυγόνου ενός ενταγμένου μορίου ύδατος ενώ τα συμπλοκα με τα άλλα τρία λανθανίδια 10-ενταγμένα αφού δεν παρατηρείται απλώς η ένταξη μορίου ύδατος.

Το πολύεδρο ένταξης γύρω από το ιόν του σαμαρίου μπορεί να χαρακτηριστεί ως παραμορφωμένο επιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα ενώ γύρω από το μεγαλύτερο ιόν του ευρωπίου ως διεπιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα. Στο τελευταίο σύμπλοκο παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς μεταξύ των βενζολικών και των πυριδινικών δακτυλίων γειτονικών μορίων υποκαταστάτη σχηματίζοντας φύλλα του συμπλόκου αυτού. Παρατηρούνται και στη σειρά αυτή συστηματικές τάσεις στη γεωμετρία και στους αριθμούς ένταξης των λανθανιδίων σύμφωνα με την λανθανιδική συστολή.

4.3. Ο υποκαταστέτης YB_0 και τα συμπλοκά του

Ο υποκαταστέτης YB_0 συντίθεται με ήδη δημοσιευμένη μέθοδο¹⁴ μέσω συμπύκνωσης της 2-ακετύλπυριδίνης με την 1,2-αιθυλενοδιαμίνη σε διαλύτη MeOH σύμφωνα με την αντίδραση 4.3.1.



αντίδραση 4.3.1

Ο υποκαταστέτης χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συμπλόκων του με La(III) και Nd(III). Τα συμπλοκα λήφθησαν σε κρυσταλλική μορφή και μελετήθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Τα φυσικά χαρακτηριστικά των συμπλόκων, οι μαγνητικές τους μετρήσεις και η στοιχειακή τους ανάλυση δίνονται στον πίνακα 4.3.1.

Πίνακας 4.3.1. Δεδομένα για τα συμπλοκα $[LaYB_0(NO_3)_3H_2O](9)$, $[NdYB_0(NO_3)_3](10)$

No	Σύμπλοκο	άλας μετάλλου προς υποκαταστέτη	Απόδοση %	Χρώμα	Στοιχ.ανάλυση %			μ_{eff} BM
					C	H	N	
9	$[LaYB_0(NO_3)_3H_2O]$	2/1, 1/1,	54	λευκό	π: 32.57	3.11	16.49	-
		1/2, 1/8			θ: 31.5	2.96	16.10	
10	$[NdYB_0(NO_3)_3]$	1/1, 1/2	63	μώβ	π: 32.9	3.15	16.51	3.48
					θ: 32.2	3.05	16.44	

Παρ' όλες τις συστηματικές μας προσπάθειες για σύνθεση των συμπλόκων σε άλλη γραμμομοριακή αναλογία εκτός της 1/1 (χρησιμοποίηση διαφορετικών αναλογιών υποκαταστάτη / άλλας μετάλλου) αυτό δεν κατέστη δυνατόν.

Στους πίνακες 4.3.2 και 4.3.3 δίνονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το σύμπλοκο $[LaYB_0(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ και επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών. Να σημειώσουμε εδώ ότι πλήρη δομικά χαρακτηριστικά όπως πλήρεις πίνακες αποστάσεων και γωνιών δεσμών, διέδρες γωνίες, συντεταγμένες των ατόμων της δομής κ.λ.π. είναι διαθέσιμα για όποιον τα ζητήσει.

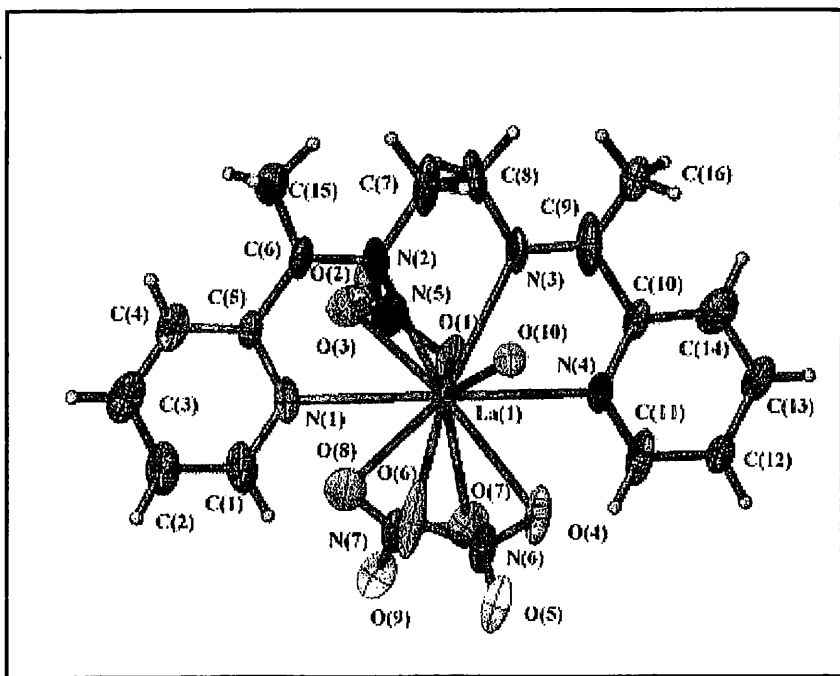
Πίνακας 4.3.2. Τα κρυσταλλικά δεδομένα του συμπλόκου $[LaYB_0(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ (9)

Τύπος	$La_2C_{36}H_{40}N_{14}O_{20}$
	1214.57
Μοριακό βάρος	
a, Å	8.458 (1)
b, Å	10.651 (1)
c, Å	15.341 (1)
α , (°)	76.34 (5)
β , (°)	76.47 (4)
γ , (°)	67.54 (5)
Μήκος κύματος Å	0.71070
Θερμοκρασία K	293 (2)
Ομάδα συμμετρίας	P-1 τρικλινές
v , Å ³	1382 (11)
Z	1
$d_{\text{υπολογισμένο}}$ (g.cm ⁻³)	1.751
Συντελεστής απορρόφησης, (μ) mm ⁻¹	1.073
Αριθμός συλλεγμένων ανακλάσεων	5121
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων	4995
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.0610, wR2=0.1494
R ενδείξεις για όλα τα δεδομένα	R1=0.0780, wR2=0.1781

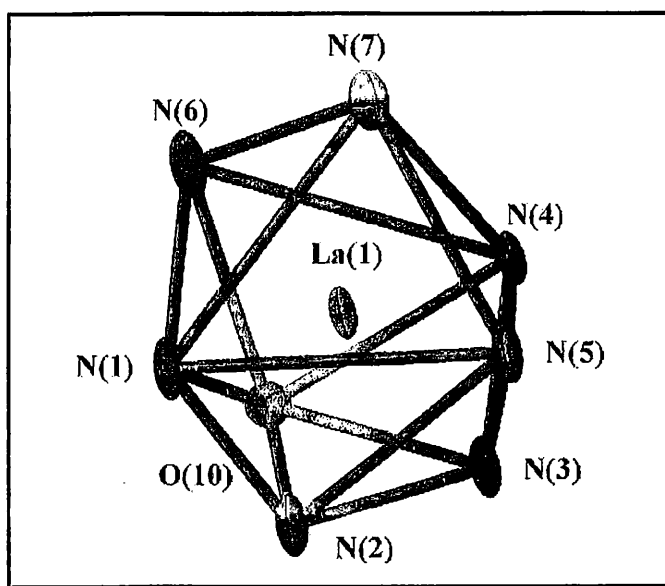
Πίνακας 4.3.3. Επιλεγμένα μήκη - γωνίες δεσμών του $[LaYB_0(NO_3)_3H_2O]$ (9)

Μήκη δεσμών		Μήκη δεσμών	
	(Å)		(Å)
La(1)-O(10)	2.5556(11)	La(1)-O(6)	2.6289(11)
La(1)-O(8)	2.6421(11)	La(1)-O(3)	2.6591(11)
La(1)-O(1)	2.6826(11)	La(1)-N(3)	2.6955(13)
La(1)-O(7)	2.7225(11)	La(1)-O(4)	2.7230(11)
La(1)-N(2)	2.7300(13)	La(1)-N(4)	2.7738(13)
La(1)-N(1)	2.7895(14)		
Γωνίες δεσμών		Γωνίες δεσμών	
	(°)		(°)
O(10)-La(1)-O(6)	74.43(3)	O(10)-La(1)-O(8)	149.31(3)
O(6)-La(1)-O(8)	75.53(3)	O(10)-La(1)-O(3)	129.44(3)
O(6)-La(1)-O(3)	131.87(3)	O(8)-La(1)-O(3)	69.48(3)
O(10)-La(1)-O(1)	141.79(3)	O(6)-La(1)-O(1)	140.04(3)
O(8)-La(1)-O(1)	68.66(3)	O(3)-La(1)-O(1)	48.07(3)
O(10)-La(1)-N(3)	73.91(4)	O(6)-La(1)-N(3)	148.31(4)
O(6)-La(1)-N(3)	148.31(4)	O(8)-La(1)-N(3)	136.06(4)
O(3)-La(1)-N(3)	72.13(4)	O(1)-La(1)-N(3)	70.05(4)
O(10)-La(1)-O(7)	130.56(3)	O(10)-La(1)-O(7)	130.56(3)
O(6)-La(1)-O(7)	78.11(3)	O(8)-La(1)-O(7)	46.64(3)
O(3)-La(1)-O(7)	99.42(3)	O(1)-La(1)-O(7)	64.65(3)
N(3)-La(1)-O(7)	123.05(4)	O(10)-La(1)-O(4)	65.34(3)
O(6)-La(1)-O(4)	47.29(3)	O(8)-La(1)-O(4)	98.03(3)
O(3)-La(1)-O(4)	165.16(4)	O(1)-La(1)-O(4)	120.80(3)
N(3)-La(1)-O(4)	115.72(4)	O(7)-La(1)-O(4)	65.75(3)
O(10)-La(1)-N(2)	68.22(4)	O(6)-La(1)-N(2)	107.45(4)
O(8)-La(1)-N(2)	115.91(4)	O(3)-La(1)-N(2)	62.89(4)
O(1)-La(1)-N(2)	103.77(4)	N(3)-La(1)-N(2)	61.12(4)
O(7)-La(1)-N(2)	160.79(4)	O(4)-La(1)-N(2)	131.67(4)
O(10)-La(1)-N(4)	83.83(4)	O(6)-La(1)-N(4)	113.89(4)
O(8)-La(1)-N(4)	114.35(4)	O(3)-La(1)-N(4)	110.20(4)
O(1)-La(1)-N(4)	68.07(4)	N(3)-La(1)-N(4)	61.19(4)
O(7)-La(1)-N(4)	70.89(4)	O(4)-La(1)-N(4)	66.78(4)
N(2)-La(1)-N(4)	120.65(4)	O(10)-La(1)-N(1)	94.79(4)
O(6)-La(1)-N(1)	65.09(4)	N(3)-La(1)-N(1)	119.00(4)
O(4)-La(1)-N(1)	112.12(4)	N(2)-La(1)-N(1)	59.18(4)
O(7)-La(1)-N(1)	109.72(4)	O(8)-La(1)-N(1)	66.65(4)
O(3)-La(1)-N(1)	71.14(4)	O(1)-La(1)-N(1)	113.42(4)

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[LaYB_0(NO_3)_3H_2O]$ (9) φαίνεται στο σχήμα 4.3.1 και το πολύεδρο ένταξης γύρω από το λανθάνιο στο σχήμα 4.3.2.



Σχήμα 4.3.1. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[LaYB_0(NO_3)_3H_2O]$ (9)



Σχήμα 4.3.2. Το πολύεδρο ένταξης για το σύμπλοκο $[LaYB_0(NO_3)_3H_2O]$ (9)

Από την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου βλέπουμε ότι αυτό αποτελείται από δομικές μονάδες $[\text{LaYB}_0(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}]$ οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals με το λανθάνιο να είναι 11- ενταγμένο στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff (δύο ιμινικά και δύο πυριδινικά), στα έξι άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε τρεις διδοντικά ενταγμένους νιτράτο υποκαταστάτες και επιπλέον σε ένα ακόμη άτομο οξυγόνου που ανήκει σε ένα ενταγμένο μόριο ύδατος.

Το πολύεδρο ένταξης γύρω από το λανθάνιο μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα δωδεκάεδρο αν θεωρήσουμε ότι οι δεσμοί κατευθύνονται προς το κέντρο των νιτρικών ιόντων.

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του συμπλόκου $[\text{NdYB}_0(\text{NO}_3)_3]$ (10) και επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών αυτού δίνονται στους πίνακες 4.3.4 και 4.3.5.

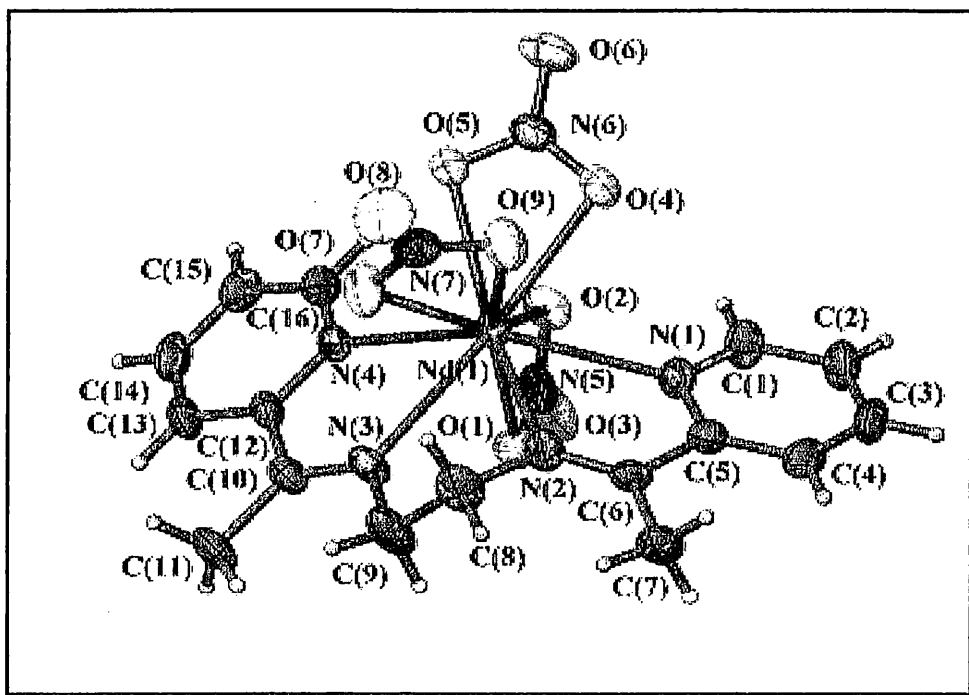
Πίνακας 4.3.4. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του συμπλόκου $[\text{NdYB}_0(\text{NO}_3)_3]$ (10)

Τύπος	$\text{NdC}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_7\text{O}_9$
Μοριακό βάρος	596.61
a, Å	16.62 (1)
b, Å	8.79 (1)
c, Å	15.23 (1)
α , (°)	90 (5)
β , (°)	106.92 (4)
γ , (°)	90 (5)
Μήκος κύματος Å	0.71069
Θερμοκρασία K	293 (2)
Ομάδα συμμετρίας	P2(1)/n
v , Å ³	2224.9 (11)
Z	4
$d_{\text{υπολογισμένο}}$ (g.cm ⁻³)	1.861
Συντελεστής απορρόφησης, (μ) mm ⁻¹	1.780
Αριθμός συλλεγμένων ανακλάσεων	4971
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων	3873
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.0367, wR2=0.0964
R ενδείξεις για όλα τα δεδομένα	R1=0.0419, wR2=0.1017

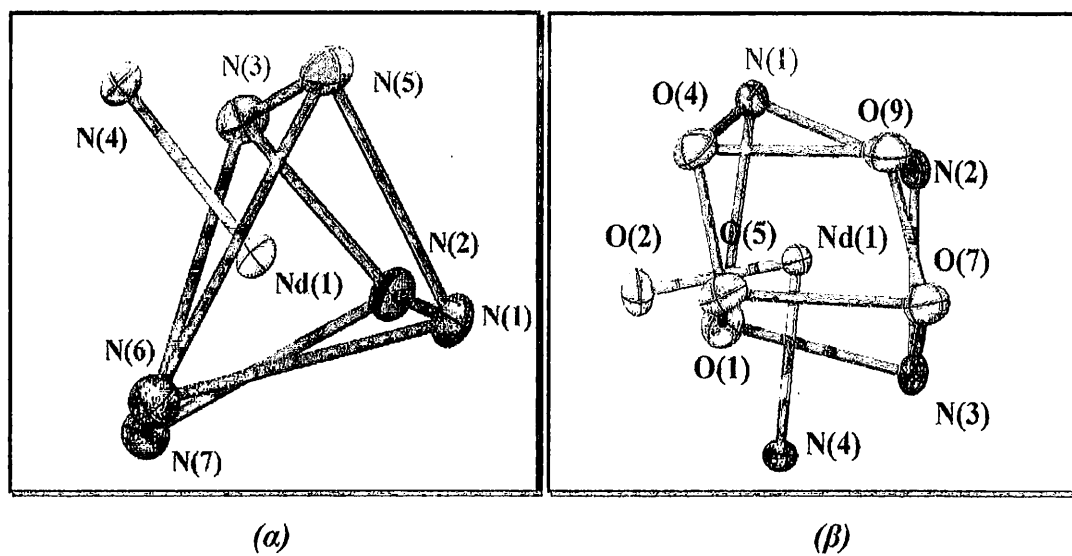
Πίνακας 4.3.5. Επιλεγμένα μήκη - γωνίες δεσμών του συμπλόκου $[NdYB_0(NO_3)_3]$ (10)

Μήκη δεσμών		Μήκη δεσμών	
	(Å)		(Å)
Nd(1)-O(2)	2.504(5)	Nd(1)-O(1)	2.597(5)
Nd(1)-O(7)	2.539(5)	Nd(1)-O(9)	2.598(5)
Nd(1)-O(5)	2.559(5)	Nd(1)-O(4)	2.605(5)
Nd(1)-N(2)	2.569(5)	Nd(1)-N(3)	2.643(5)
Nd(1)-N(4)	2.652(5)	Nd(1)-N(1)	2.663(5)
Nd(1)-N(5)	2.965(6)	d(1)-N(7)	3.008(6)
Γωνίες δεσμών		Γωνίες δεσμών	
	(°)		(°)
O(2)-Nd(1)-O(7)	145.08(17)	O(7)-Nd(1)-O(5)	77.02(19)
O(2)-Nd(1)-O(5)	73.67(17)	O(2)-Nd(1)-O(1)	50.17(17)
O(7)-Nd(1)-O(1)	138.68(17)	O(2)-Nd(1)-N(2)	130.36(17)
O(5)-Nd(1)-O(1)	119.19(17)	O(5)-Nd(1)-N(2)	149.81(18)
O(7)-Nd(1)-N(2)	83.92(18)	O(2)-Nd(1)-O(9)	136.73(18)
O(1)-Nd(1)-N(2)	90.52(18)	O(7)-Nd(1)-O(9)	49.29(16)
O(5)-Nd(1)-O(9)	76.31(18)	O(1)-Nd(1)-O(9)	162.08(18)
N(2)-Nd(1)-O(9)	73.51(18)	O(2)-Nd(1)-O(4)	68.88(17)
O(7)-Nd(1)-O(4)	105.04(18)	O(5)-Nd(1)-O(4)	49.34(15)
O(1)-Nd(1)-O(4)	114.02(17)	N(2)-Nd(1)-O(4)	116.05(17)
O(9)-Nd(1)-O(4)	67.96(18)	O(2)-Nd(1)-N(3)	117.25(17)
O(7)-Nd(1)-N(3)	67.32(18)	O(5)-Nd(1)-N(3)	126.33(16)
O(1)-Nd(1)-N(3)	73.42(17)	N(2)-Nd(1)-N(3)	64.19(17)
O(9)-Nd(1)-N(3)	105.55(18)	O(2)-Nd(1)-N(4)	75.13(16)
O(4)-Nd(1)-N(3)	172.36(18)	O(7)-Nd(1)-N(4)	79.18(16)
O(5)-Nd(1)-N(4)	74.68(16)	O(1)-Nd(1)-N(4)	70.60(16)
N(2)-Nd(1)-N(4)	124.60(16)	O(9)-Nd(1)-N(4)	125.12(17)
O(4)-Nd(1)-N(4)	119.24(16)	N(3)-Nd(1)-N(4)	60.57(17)
O(2)-Nd(1)-N(1)	78.29(16)	O(7)-Nd(1)-N(1)	133.68(17)
O(5)-Nd(1)-N(1)	118.99(16)	O(1)-Nd(1)-N(1)	74.76(17)
N(2)-Nd(1)-N(1)	60.71(17)	O(9)-Nd(1)-N(1)	90.04(17)
O(4)-Nd(1)-N(1)	70.23(16)	N(3)-Nd(1)-N(1)	114.67(17)
N(4)-Nd(1)-N(1)	144.83(17)	O(2)-Nd(1)-N(5)	24.92(17)
O(7)-Nd(1)-N(5)	148.34(16)	O(5)-Nd(1)-N(5)	95.57(19)
O(1)-Nd(1)-N(5)	25.39(17)	N(2)-Nd(1)-N(5)	112.54(18)

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{NdYB}_0(\text{NO}_3)_3]$ (10) και τα δυνατά πολύεδρα ένταξης δίνονται στα σχήματα 4.3.3 και 4.3.4.



Σχήμα 4.3.3. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{NdYB}_0(\text{NO}_3)_3]$ (10).



Σχήμα 4.3.4. Τα πολύεδρα ένταξης του συμπλόκου $[\text{NdYB}_0(\text{NO}_3)_3]$ (10)

Από την μελέτη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου βλέπουμε ότι το μόριο αποτελείται από δομικές μονάδες $[\text{NdYB}_0(\text{NO}_3)_3]$ και οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς Van der Waals. Το άτομο του νεοδυμίου είναι 10 ενταγμένο στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff (δύο πυριδινικά και δύο ιμινικά) και σε έξι άτομα οξυγόνου που ανήκουν στα τρία διδοντικά ενταγμένα νιτρικά ιόντα. Το πολύεδρο ένταξης γύρω από το νεοδύμιο μπορεί να χαρακτηριστεί με δύο τρόπους.

Ο πρώτος, θεωρώντας ότι οι δεσμοί κατευθύνονται στο κέντρο των νιτρικών ιόντων, **σχήμα 4.3.4 (α)** χαρακτηρίζεται ως επιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα και ο δεύτερος **σχήμα 4.3.4 (β)** θεωρώντας ότι οι δεσμοί κατευθύνονται προς τα άτομα οξυγόνου των νιτρικών ως διεπιστεγασμένο κύβο.

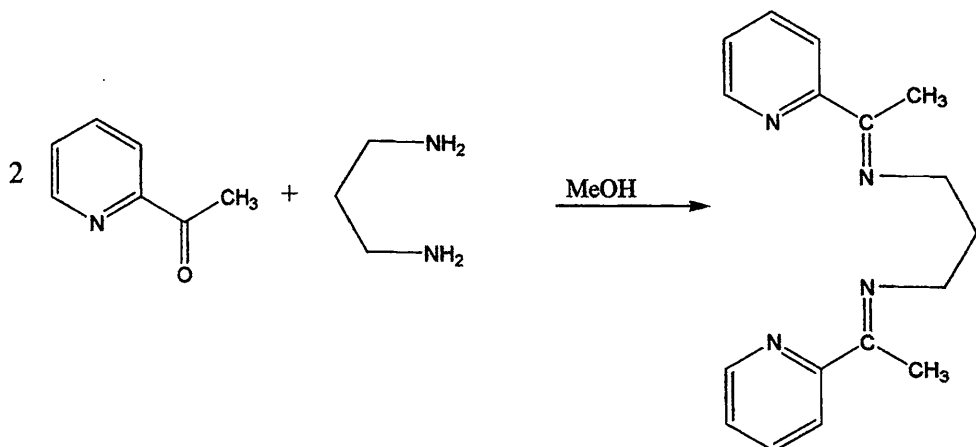
Όλοι οι υποκαταστάτες της σειράς B διαφέρουν από τους αντίστοιχους της σειράς A ως προς την καρβονυλική ένωση που χρησιμοποιείται για την σύνθεσή τους. Σε όλη τη σειρά B η καρβονυλική ένωση που χρησιμοποιείται είναι 2-ακετύλπυριδίνη.

Συμπεραίνοντας λοιπόν για τα σύμπλοκα του YB_0 με La(III) και Nd(III) μπορούμε να πούμε ότι αυτά έδωσαν δύο διαφορετικούς δομικούς τύπους. Έτσι το λανθάνιο είναι 11- ενταγμένο ενώ από την άλλη το ιόν του Nd(III) είναι 10 ενταγμένο με παρόμοιο τρόπο όπως και το ιόν του λανθανίου με την διαφορά ότι δεν υπάρχει ενταγμένο μόριο ύδατος.

Παρατηρούμε συστηματικές τάσεις στη γεωμετρία και στους αριθμούς ένταξης των λανθανιδίων σύμφωνα με την λανθανιδική συστολή και έτσι το πολύεδρο ένταξης γύρω από το λανθάνιο μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα δωδεκάεδρο αν θεωρήσουμε ότι οι δεσμοί κατευθύνονται προς το κέντρο των νιτρικών ιόντων ενώ του νεοδυμίου μπορεί να χαρακτηριστεί με δύο τρόπους, ο πρώτος, θεωρώντας ότι οι δεσμοί κατευθύνονται στο κέντρο των νιτρικών ιόντων, ως επιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα και ο δεύτερος θεωρώντας ότι οι δεσμοί κατευθύνονται προς τα άτομα οξυγόνου των νιτρικών ως διεπιστεγασμένο κύβο.

4.4. Ο υποκαταστάτης YB₁ και τα συμπλοκά του

Ο υποκαταστάτης YB₁ συντίθεται με αντίδραση συμπύκνωσης της 2-ακετύλπυριδίνης με το 1,3-διαμिनoproπάνιο σε γραμμομοριακή αναλογία 2/1 σε διαλύτη MeOH όπως φαίνεται παρακάτω.



Αντίδραση 4.4.1. Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη YB₁

Ο υποκαταστάτης που συντίθεται σε ικανοποιητική απόδοση και καθαρότητα έχει κίτρινο χρώμα και είναι διαλυτός σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες ενώ είναι αδιάλυτος σε αιθέρα. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζει ικανοποιητική σταθερότητα. Ο υποκαταστάτης χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπία υπέρυθρου, πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, μάζης και υπεριώδους.

Ο YB₁ χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συμπλόκων **11** - **17** του τύπου Cu₃(YB₁)₂Cl₆ (**11**), Mn₂YB₁Cl₄ (**12**) και [LnYB₁(NO₃)₂]NO₃ (**13-17**) όπου Ln = La, Pr, Sm, Gd και Dy, **πίνακας 4.4.1**. Παρ' όλες τις προσπάθειές μας (διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες μετάλλου προς υποκαταστάτη) δεν απομονώθηκαν άλλα σύμπλοκα με διαφορετική στοιχειομετρία εκτός των αναφερόμενων στον **πίνακα 4.4.1** ενώ οι συνθετικές πορείες που περιγράφουμε οδηγούν στις μεγαλύτερες αποδόσεις.

Τα σύμπλοκα αυτά με θέρμανση διαλύονται σε πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες, το ακετονιτρίλιο και το διμεθυλοφορμαμίδιο ενώ είναι αδιάλυτα στους υπόλοιπους οργανικούς διαλύτες. Είναι σταθερά σε θερμοκρασία

περιβάλλοντος ενώ σε υδατικό περιβάλλον είναι ασταθή διότι υδρολύονται. Τα σύμπλοκα μελετήθηκαν με στοιχειακή ανάλυση, μαγνητικές μετρήσεις, φασματοσκοπία υπερύθρου και υπεριώδους.

Στον πίνακα 4.4.1 βλέπουμε συνθετικά δεδομένα, τις στοιχειακές αναλύσεις και τις ενεργές μαγνητικές ροπές του υποκαταστάτη YB_1 και των συμπλόκων του.

Πίνακας 4.4.1. Δεδομένα για τον υποκαταστάτη YB_1 και τα συμπλόκα του

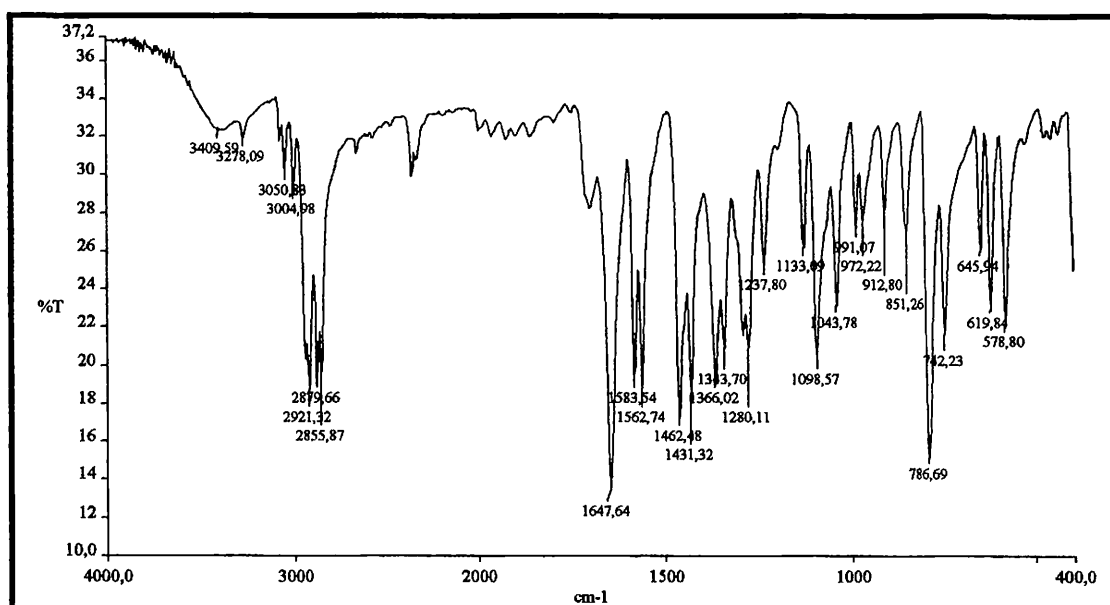
No	Σύμπλοκο	άλας μετ προς υπο/τάτη	από/ η %	Χρώμα	Στοιχ.ανάλυση %			μef f BM
					C	H	N	
	YB_1	-	72	Κίτρινο	π: 73.1 θ: 72.86	7.2 7.1	21.5 20.0	-
11	$Cu_3(YB_1)_2Cl_6$	2/1, 1/1, 1/2	83	πράσινο	π: 43.51 θ: 42.35	5.41 4.15	12.30 11.62	1.63
12	$Mn_2YB_1Cl_4$	2/1	50	Κίτρινο	π: 39.52 Θ: 38.4	4.76 3.76	11.22 10.5	5.31
13	$[LaYB_1(NO_3)_2]NO_3$	1/1	53	Λευκό	π: 33.9 θ: 33.7	3.98 3.31	15.7 16.2	-
14	$[PrYB_1(NO_3)_2]NO_3$	1/1	47	Πρασινωπό	π: 34.2 θ: 33.4	3.74 3.28	16.79 16.06	3.61
15	$[SmYB_1(NO_3)_2]NO_3$	1/1	60	κιτρινωπό	π: 34.3 θ: 33.1	4.12 3.24	16.3 15.9	1.64
16	$[GdYB_1(NO_3)_2]NO_3$	1/1	51	Κιτρινωπό	π: 33.2 Θ: 32.74	3.92 3.21	16.4 15.7	7.92
17	$[DyYB_1(NO_3)_2]NO_3$	1/1	57	λευκοκίτρινο	π: 33.7 θ: 32.5	3.41 3.18	16.2 15.59	10.2

4.4.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YB_1

4.4.1.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YB_1 φαίνεται στο σχήμα 4.4.1. Στον πίνακα 4.4.3 βλέπουμε τις σημαντικότερες κορυφές και τις αποδόσεις τους όπως αυτές στηρίζονται σε βιβλιογραφικά δεδομένα.^{113,114}

Ο σχηματισμός της βάσης του Schiff πιστοποιείται με την εμφάνιση της έντονης κορυφής στα 1648cm^{-1} που αποδίδεται στην δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού, $\text{C}=\text{N}$ -, χαρακτηριστική για την σύνθεση του υποκαταστάτη στην επιθυμητή μορφή. Εκτός της κορυφής αυτής εμφανίζονται και άλλες σημαντικές κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης ή /και κάμψης εντός και εκτός επιπέδου των δεσμών, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ της πρότυλο ομάδας, $\text{CH}=\text{N}$ του ιμινικού δεσμού, $\text{CH}=\text{CHN}$ του πυριδινικού δακτυλίου όπως θα αναφερθούμε και αναλυτικά παρακάτω.



Σχήμα 4.4.1. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YB_1

4.4.1.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Τα φάσματα ^1H και ^{13}C -NMR του υποκαταστάτη YB_1 που λήφθηκαν σε CDCl_3 με 1%TMS φαίνονται στα **σχήματα 4.4.2 και 4.4.3** ενώ οι χαρακτηριστικές κορυφές τους με τις αποδόσεις τους¹¹⁴ δίνονται στον **πίνακα 4.4.2**.

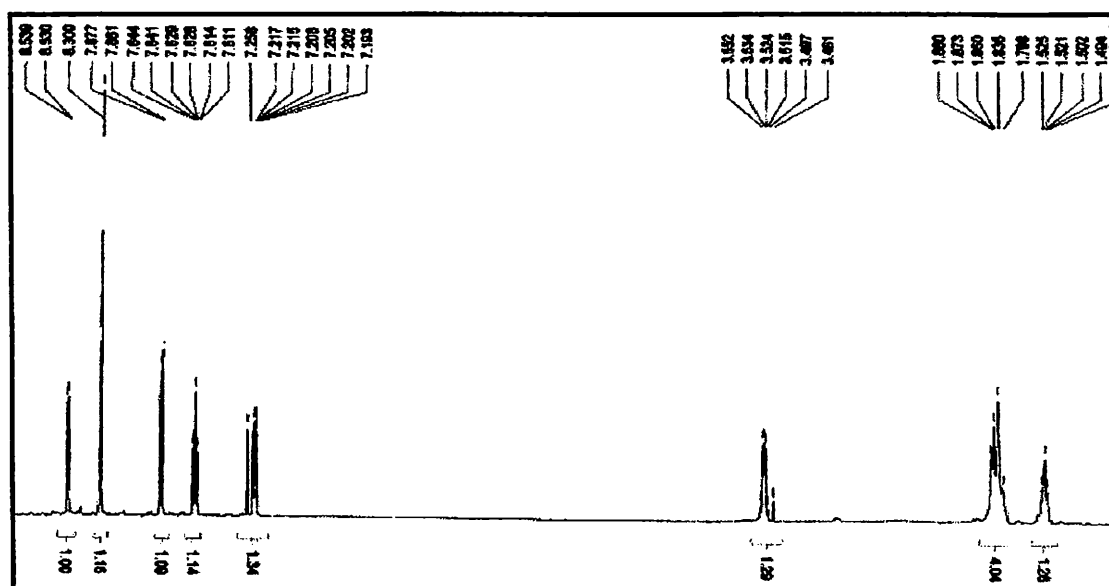
Από τα δεδομένα της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού διαπιστώνουμε και πάλι τον σχηματισμό της βάσης του Schiff από την εμφάνιση της κύριας διαγνωστικής κορυφής στο φάσμα ^{13}C -NMR στα 161ppm που είναι χαρακτηριστική συχνότητας συντονισμού άνθρακα που συμμετέχει στον σχηματισμό ιμινικού δεσμού, $\text{C}=\text{N}$. Εκτός της κορυφής αυτής αναφέρουμε και τις κορυφές στα 25ppm, 32ppm και

που αντιστοιχούν στις συχνότητες συντονισμού των ανθράκων της πρότυλο ομάδας στα 66ppm που αντιστοιχεί στην συχνότητα μετατόπισης της μέθυλο ομάδας που είναι συνδεδεμένη στο άτομο άνθρακα του ιμινικού δεσμού ενώ από τα 122ppm έως τα 154ppm εμφανίζονται οι συχνότητες συντονισμού των ανθράκων του πυριδινικού δακτυλίου ανάλογα με το αν βρίσκονται σε όρθο, μέτα ή πάρα θέση.

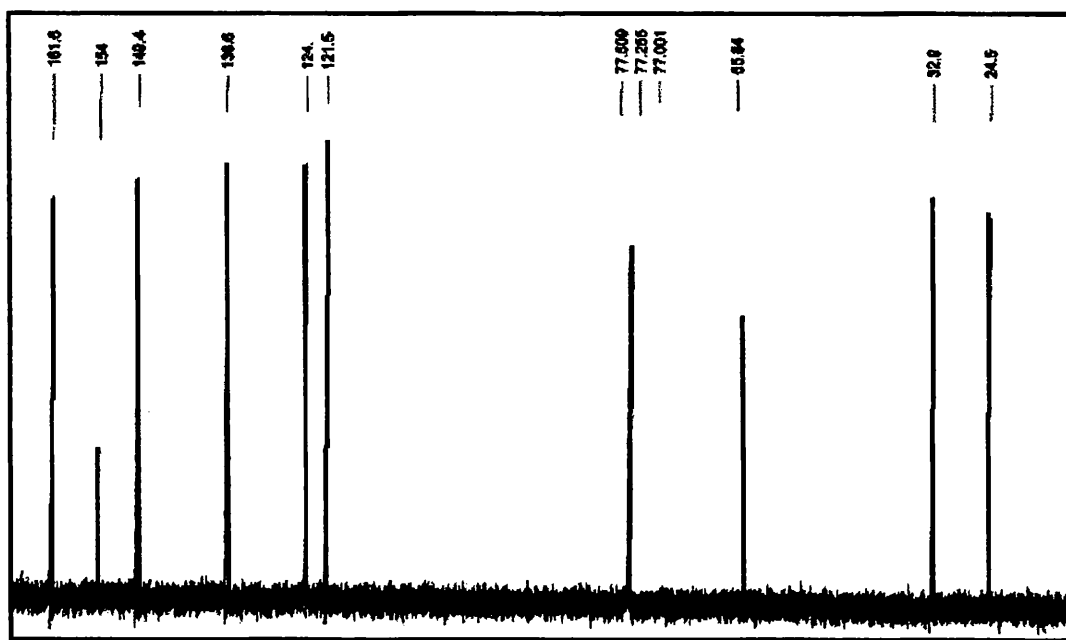
Αντίστοιχα στο φάσμα πρωτονίου εμφανίζονται οι κορυφές στα 1.55ppm και 1.86ppm στις οποίες συντονίζονται τα πρωτόνια $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ της πρότυλο ομάδας, στα 3.52ppm που αντιστοιχεί στην συχνότητα συντονισμού των πρωτονίων της μέθυλο ομάδας του δεσμού $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ενώ στα 7.2ppm έως τα 8.54ppm αντιστοιχούν οι συχνότητες συντονισμού των πρωτονίων των πυριδινικών δακτυλίων.

Πίνακας 4.4.2. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας NMR και οι αποδόσεις τους

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 1%TMS) (δ , ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 1%TMS) (δ , ppm)	Απόδοση
1.55m, 1.86m 3.52m -	25s, 33s, 66m 162s	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\text{propylo})$ $\text{H}_3\text{C-C=N}$ -C=N
7.2m, 7.61m	122s, 124s	$\text{CH}_{m,m'}(\text{Py})$
7.9d	136s	$\text{CH}_p(\text{Py})$
8.3m, 8.54m	149,154s	$\text{CH}_{o,o'}(\text{Py})$



Σχήμα 4.4.2. Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του υποκαταστάτη YB_1



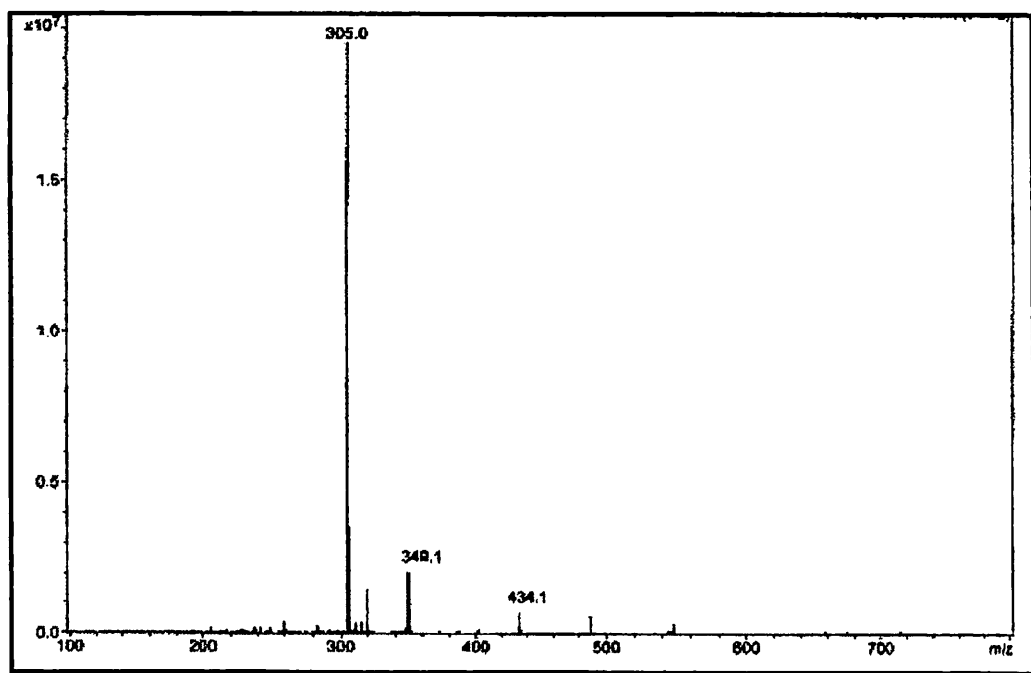
Σχήμα 4.4.3. Το φάσμα ^{13}C -NMR του υποκαταστάτη YB_1

4.4.1.3. Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του υποκαταστάτη YB_1 , σχήμα 4.4.4, λήφθηκε σε MeOH με την μέθοδο του ιονισμού σταγόνας, (ESI-MS), και δίνει μια κύρια κορυφή σε $m/z=305$ η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη σύν δύο πρωτόνια γεγονός που αποδεικνύει για άλλη μια φορά το σχηματισμό της βάσης του Schiff.

Πίνακας 4.4.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας MS

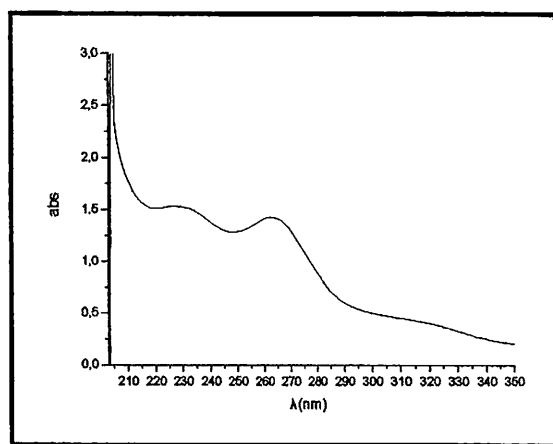
M/z	Απόδοση
305	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Na}2\text{H}^+$



Σχήμα 4.4.4. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη YB₁

4.4.1.4. Φασματοσκοπία υπεριώδους

Στο σχήμα 4.4.5 βλέπουμε το φάσμα υπεριώδους (UV), του υποκαταστάτη YB₁ το οποίο λήφθηκε σε MeOH σε συγκέντρωση 5×10^{-5} M. Οι αποδόσεις των κορυφών δίνονται παρακάτω στον πίνακα 4.4.5.



Σχήμα 4.4.5. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη YB₁

Από την μελέτη του φάσματος υπεριώδους διαπιστώνουμε την εμφάνιση της ταινίας στα 230nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ του ιμινικού δεσμού C=N, και της ταινίας στα 263nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των διπλών δεσμών C=C και C=N των πυριδινικών δακτυλίων. Να σημειώσουμε εδώ πως οι αντίστοιχες $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις δεν είναι ορατές γιατί επικαλύπτονται από τις πολύ πιο ισχυρές $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις.

4.4.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων του υποκαταστάτη YB₁

4.4.2.1. Φασματοσκοπία υπέρυθρου

Αντιπροσωπευτικά IR φάσματα των συμπλόκων 11 - 17, φαίνονται στα σχήματα 4.4.6 – 4.4.9. Οι αποδόσεις των σημαντικότερων κορυφών των φασμάτων¹¹³ δίνονται στον πίνακα 4.4.4 συγκριτικά με τις διαγνωστικές κορυφές του υποκαταστάτη.

Πίνακας 4.4.4. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου για τον υποκαταστάτη YB₁ και τα συμπλοκά του

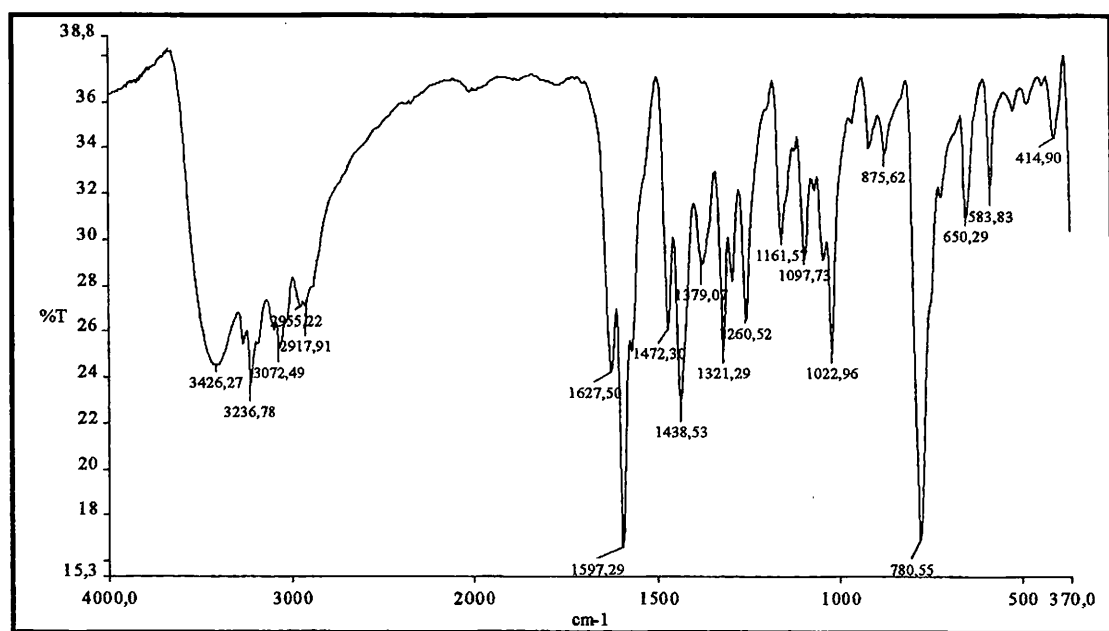
Ένωση	$\nu_{\alpha s s} \text{CH}_2$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	N Py	δPy	νNO_3^-	$\Delta \nu$
YB ₁	3004, 2921 2880	1648s,	1583 1563	620m	-	-
11	3073, 2955 2917	1626	1597 1567	652	-	-
12	3065	1628	1592 1566	635	-	-
13	3073 2933	1628	1597	650	1460, 1275 1363	185
14	3067 2962	1627	1596	632	1457, 1270 1363	187
15	3060 2932	1626	1595	649	1457, 1267 1384	151
16	3060 2935	1627	1597	651	1462, 1277 1383	185
17	3060 2933	1627	1597	652	1463, 1281 1383	182

Από την μελέτη των φασμάτων υπερύθρου βλέπουμε πως τα σύμπλοκα δίνουν αισθητά μετατοπισμένες προς μεγαλύτερες συχνότητες τις κορυφές που αντιστοιχούν στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών C-N των πυριδινικών δακτυλίων σε σχέση με τις αντίστοιχες του ελεύθερου υποκαταστάτη.

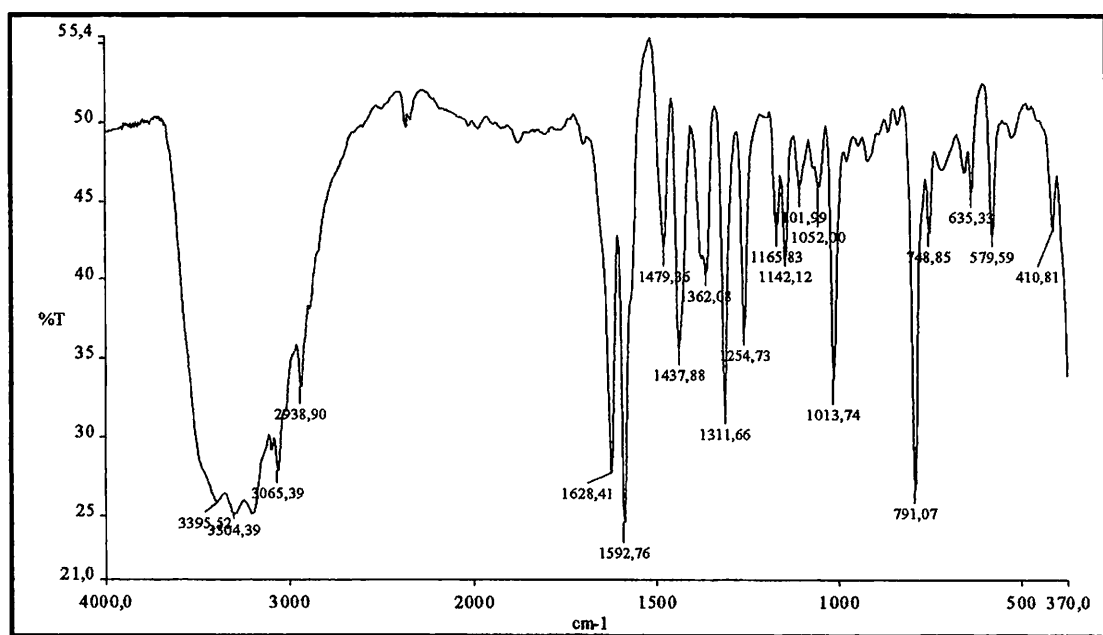
Το γεγονός αυτό δηλώνει την ισχυρή ένταξη των μετάλλων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την μετατόπιση για όλα τα σύμπλοκα της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση παραμόρφωσης εντός του επιπέδου των πυριδινικών δακτυλίων (620cm^{-1}).

Το σημαντικότερο όμως στοιχείο από την μελέτη των φασμάτων υπερύθρου είναι το συμπέρασμα για την ένταξη των μετάλλων στα άτομα αζώτου του ιμινικού δεσμού λόγω της μετατόπισης της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού -C=N- .

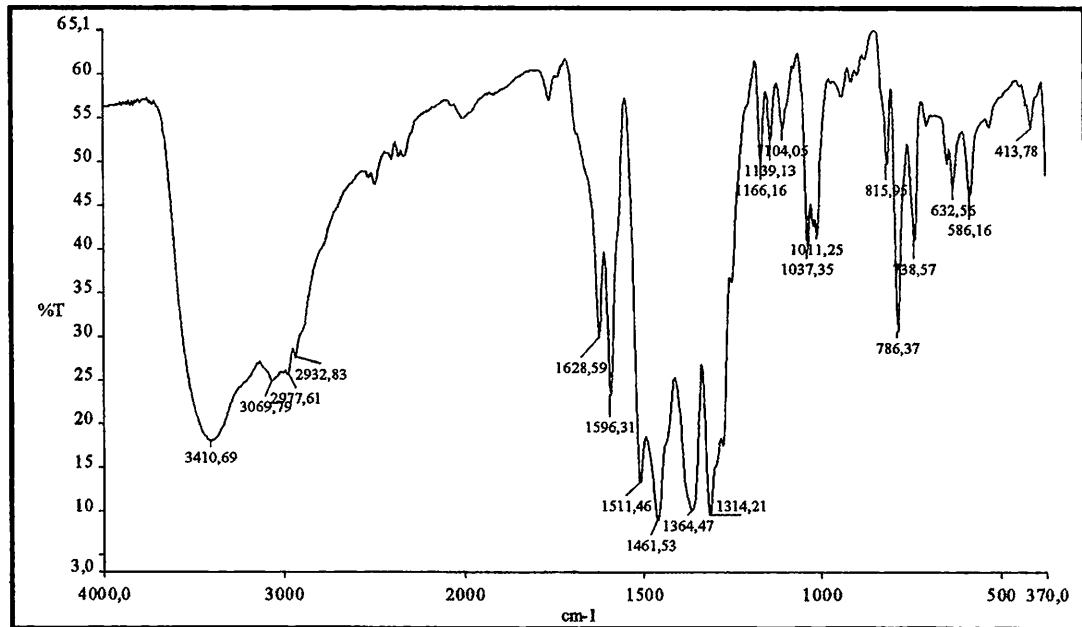
Τέλος, να αναφερθούμε στις δονήσεις τάσης και κάμψης των νιτρικών ιόντων οι οποίες εμφανίζονται στα 1460cm^{-1} και 1280cm^{-1} περίπου, δίνοντας $\Delta\nu > 150\text{cm}^{-1}$ που σημαίνει διδοντική ένταξη των τριών νιτρικών ιόντων μέσω των ατόμων οξυγόνου και αποτελούν τυπικές δονήσεις $\nu(\text{N-O})$ C2 συμμετρίας νιτράτο υποκαταστατών. Παρατηρούμε όμως για τα σύμπλοκα των νιτρικών λανθανιδίων και την ύπαρξη κορυφής περίπου στα 1363 με 1383cm^{-1} γεγονός που δηλώνει την ύπαρξη και ιονικών νιτρικών ιόντων.



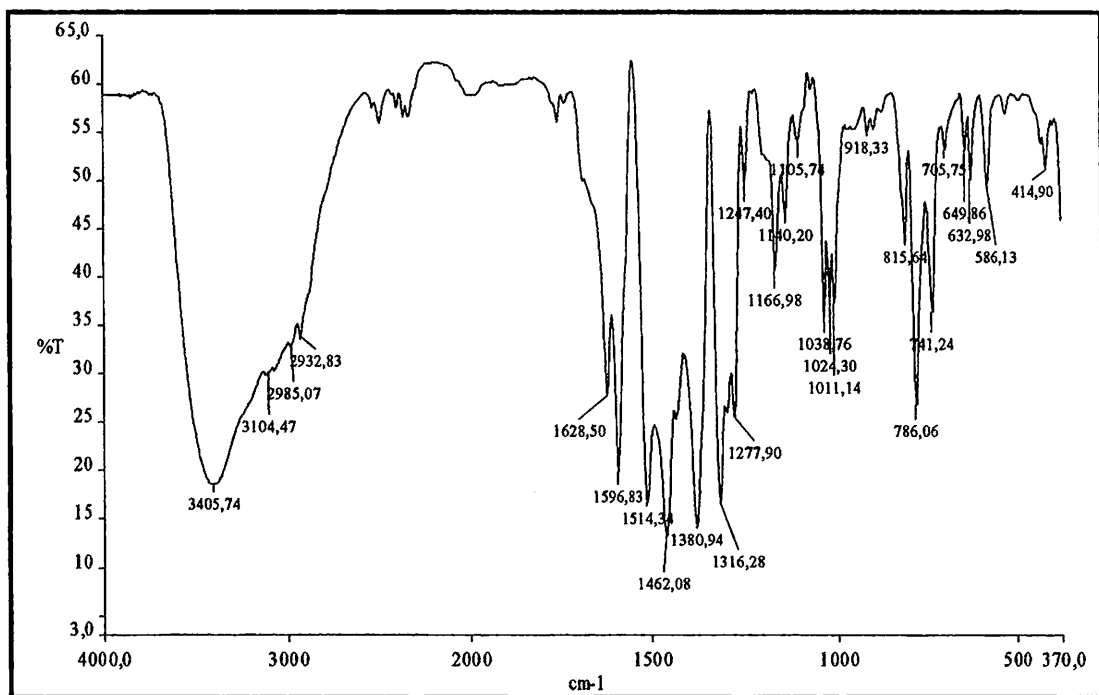
Σχήμα 4.4.6. Το φάσμα IR του $\text{Cu}_3(\text{YB}_1)_2\text{Cl}_6$ (11)



Σχήμα 4.4.7. Το φάσμα IR του $Mn_2YB_1Cl_4$ (12)



Σχήμα 4.4.8. Το φάσμα IR του $[LaYB_1(NO_3)_2]NO_3$ (13)



Σχήμα 4.4.9. Το φάσμα IR του $[GdYB_1(NO_3)_2]NO_3$ (16)

4.4.2.2. Μαγνητικές μετρήσεις – Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού

Τα αποτελέσματα των μαγνητικών μετρήσεων για τα σύμπλοκα του υποκαταστάτη YB_1 δίνονται στον πίνακα 4.4.1. Έτσι για τα σύμπλοκα των λανθανιδίων οι τιμές της μαγνητικής ροπής που πήραμε δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις από τις θεωρητικά προβλεπόμενες Van Vleck τιμές.

Για τα σύμπλοκα του $Cu(II)$ και του $Mn(II)$ οι τιμές της μ_{eff} που βρέθηκαν είναι μικρότερες από τις μαγνητικές ροπές που οφείλονται μόνο στο spin, γεγονός που δηλώνει την ύπαρξη αντισιδιδρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Τα ηλεκτρονιακά φάσματα μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συναντώνται στα μόρια των συμπλόκων στην υπεριώδη (190-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm) του φάσματος. Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων που συντέθηκαν δίνονται στο σχήμα 4.4.10.

Στον **πίνακα 4.4.5** δίνονται οι αποδόσεις των ταινιών των φασμάτων UV-Vis του YB₁ και των συμπλόκων του στις αντίστοιχες μεταπτώσεις στηριζόμενοι σε βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹⁷

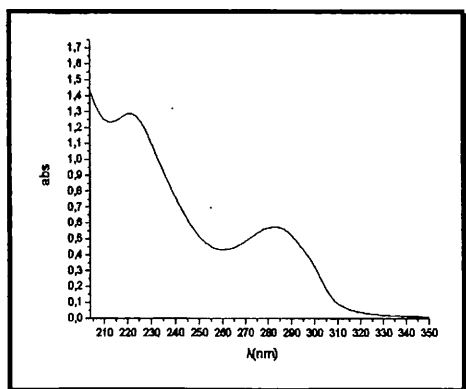
Σε όλα τα φάσματα UV-Vis των συμπλόκων του YB₁ παρατηρούμε την μετατόπιση της κορυφής στα 230 nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)_{Schiff}) λόγω της ένταξης των μετάλλων στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών της βάσης του Schiff.

Το ίδιο παρατηρείται και για την δεύτερη ταινία στα 263nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των πυριδινικών δακτυλίων), η οποία και μετατοπίζεται στα σύμπλοκα συνοδευόμενη με αισθητή ελάττωση της ένταξής της λόγω και πάλι της ένταξης των λανθανιδίων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων.

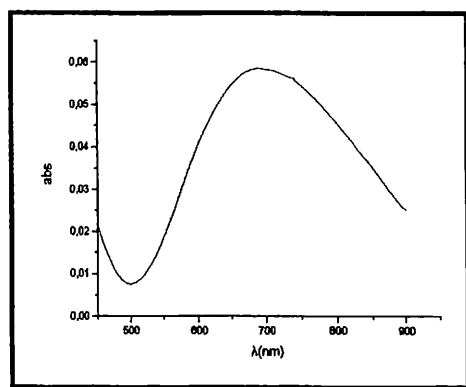
Στην ορατή περιοχή του φάσματος του συμπλόκου 12 εμφανίζονται ταινίες πολύ χαμηλής έντασης που οφείλονται σε f-f μεταπτώσεις του ιόντος του πρασεοδυμίου. Ανάλογες ταινίες δεν εμφανίζονται για το σύμπλοκο του Sm(III) ίσως λόγω της πολύ μικρής ένταξής τους στην συγκέντρωση στην οποία μετρήθηκαν τα σύμπλοκα αυτά.

Πίνακας 4.4.5. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του YB₁ και των συμπλόκων του σε MeOH, $[C=5 \cdot 10^{-5} M - 10^{-3} M]$

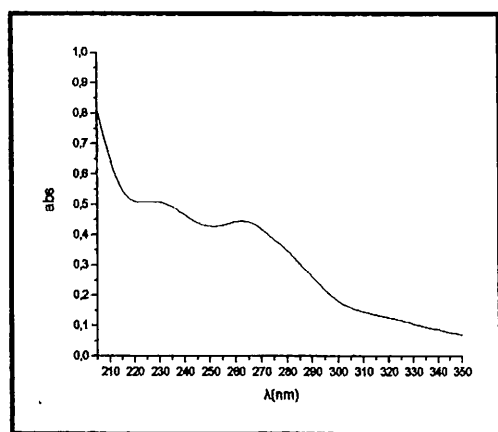
	$\lambda_{max}(nm)$, απόδοση
YB ₁	230, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{Schiff}$ 263, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)Py$
11	222, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{Schiff}$ 284, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)Py$ 686, d-d μετάπτωση
12	230, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{Schiff}$ 264, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)Py$
13	223, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{Schiff}$ 264, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)Py$
14	226, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{Schiff}$ 266, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)Py$ 499: $^3H_5 \rightarrow ^3P_0$, 804: $^3H_5 \rightarrow ^1G_4$, 911: $^3H_5 \rightarrow ^3F_4$, f-f μεταπτώσεις
15	220, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{Schiff}$ 265, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)Py$
16	231, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{Schiff}$ 266, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)Py$
17	220, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)_{Schiff}$ 264, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)Py$



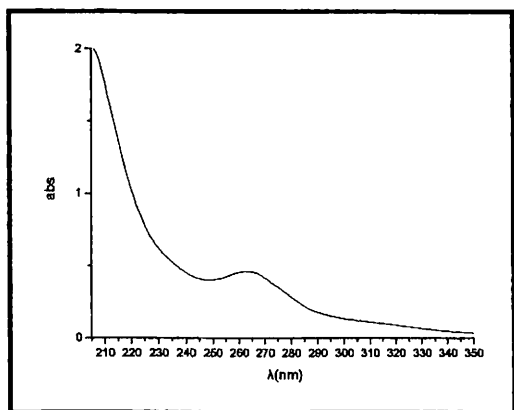
11 UV



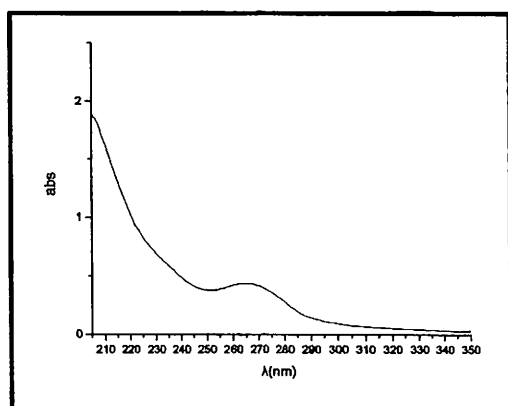
11 Vis



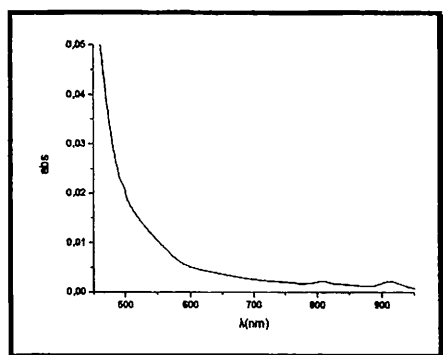
12 UV



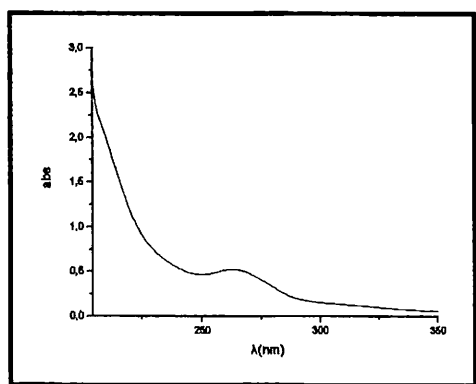
13 UV



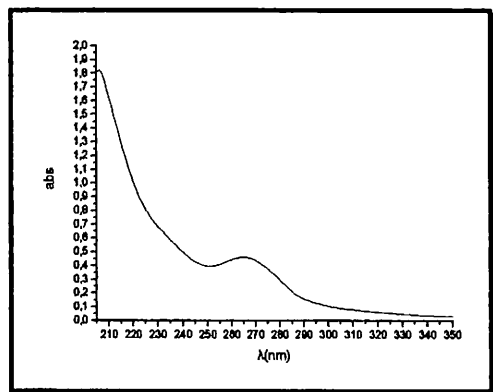
14 UV



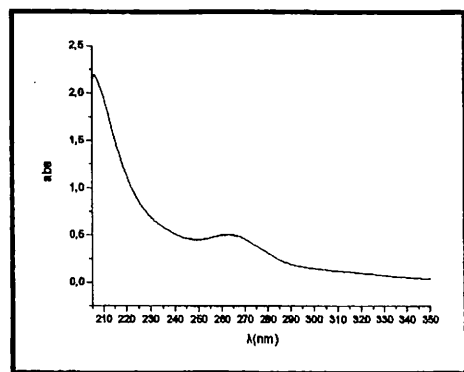
14 VIS



15 UV



16 UV



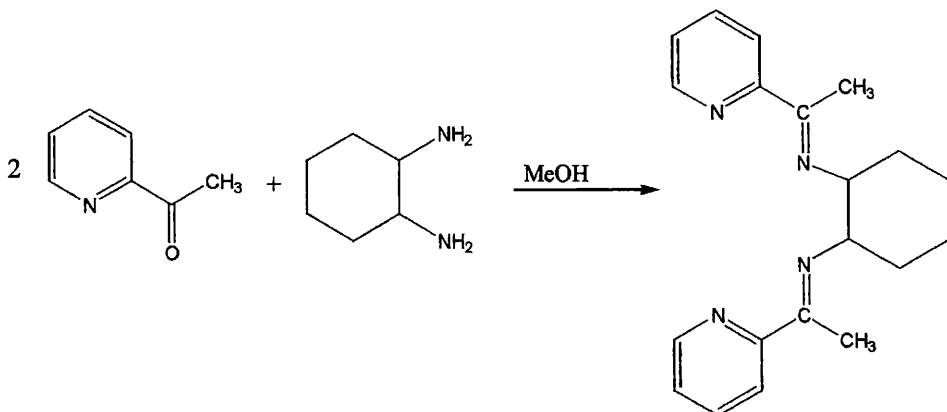
17 UV

Σχήμα 4.4.13. Τα φάσματα UV – Vis των συμπλόκων του YB_1 σε $MeOH$ [$C=5 \cdot 10^{-5} M$ -

Ο υποκαταστάτης YB_1 που διαφέρει από τον YB_0 στην παράπλευρη ομάδα της διαμίνης έδωσε για τα σύμπλοκά του με λανθανίδια έναν πιθανό δομικό τύπο όπως μπορούμε να συμπεράνουμε από τα φασματοσκοπικά και λοιπά δεδομένα λόγω έλλειψης κρυσταλικής δομής στην περίπτωση αυτή. Υποθέτουμε επομένως ότι όλα τα σύμπλοκα είναι 8-ενταγμένα στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff και σε τέσσερα άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε δύο διδοντικά ενταγμένα νιτρικά ιόντα. Το τρίτο νιτρικό ιόν υπάρχει στο σύμπλοκο ως ιονικό.

4.5. Ο υποκαταστάτης YB₂ και τα συμπλοκά του

Ο υποκαταστάτης YB₂ συντίθεται με αντίδραση συμπύκνωσης της 2-ακετύλπυριδίνης με το trans 1,2-διάμινοκυκλοεξάνιο σε γραμμομοριακή αναλογία 2/1 σε διαλύτη MeOH όπως φαίνεται παρακάτω.



Αντίδραση 4.5.1. Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη YB₂

Ο υποκαταστάτης που συντίθεται σε ικανοποιητική απόδοση και καθαρότητα έχει κίτρινο χρώμα και είναι διαλυτός σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες ενώ είναι αδιάλυτος σε αιθέρα. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζει ικανοποιητική σταθερότητα. Ο υποκαταστάτης χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή και θερμική ανάλυση, φασματοσκοπία υπερύθρου, πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, μάζας και υπεριώδους.

Ο YB₂ χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συμπλόκων **18 - 23** του τύπου Cu₂YB₂Cl₄ (**18**), Mn₂YB₂Cl₄ (**19**), [LaYB₂(NO₃)₂]NO₃.H₂O (**20**), [PrYB₂(NO₃)₂]NO₃.H₂O (**21**), [SmYB₂(NO₃)₃]H₂O (**22**), [GdYB₂(NO₃)₂]NO₃.H₂O (**23**), πίνακας 4.5.1, σε διαλύτη MeOH. Παρ' όλες τις προσπάθειές μας (διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες μετάλλου προς υποκαταστάτη, διαφορετικοί διαλύτες) δεν απομονώθηκαν άλλα σύμπλοκα εκτός των παραπάνω ενώ οι συνθετικές πορείες που περιγράφουμε οδηγούν στις μεγαλύτερες αποδόσεις.

Τα σύμπλοκα αυτά με θέρμανση διαλύονται σε πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες, το ακετονιτρίλιο και το διμεθυλοφορμαμίδιο ενώ είναι αδιάλυτα

στους υπόλοιπους οργανικούς διαλύτες. Είναι σταθερά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ σε υδατικό περιβάλλον είναι ασταθή διότι υδρολύονται. Τα σύμπλοκα μελετήθηκαν με στοιχειακή ανάλυση, μαγνητικές μετρήσεις, φασματοσκοπία υπερύθρου και υπεριώδους.

Στον πίνακα 4.5.1 βλέπουμε συνθετικά δεδομένα, τις στοιχειακές αναλύσεις και τις ενεργές μαγνητικές ροπές του υποκαταστάτη YB_2 και των συμπλόκων του.

Πίνακας 4.5.1. Δεδομένα για τον υποκαταστάτη YB_2 και τα συμπλόκά του

No	Σύμπλοκο	άλας μετάλλου	απόδοση %	Χρώμα	Στοιχ.ανάλυση %			μ_{eff} BM
		προς υποκαταστάτη			C	H	N	
	$YB_2 \cdot 1.5H_2O$	-	83	Κίτρινο	π: 69.05 θ: 69.16	7.87 7.78	16.56 16.13	-
18	$Cu_2YB_2Cl_4$	2/1, 1/1, 1/2	72	Ανοιχτό πράσινο	π: 38.5 θ: 38.4	3.85 3.84	9.22 8.96	1.55
19	$Mn_2YB_2Cl_4$	2/1, 1/1, 1/2	59	Κίτρινο	π: 43.67 θ: 43.07	5.01 4.40	10.9 11.4	5.31
20	$[LaYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$	1/1	69	Λευκό	π: 37.7 θ: 36.2	3.56 3.62	16.8 14.8	-
21	$[PrYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$	1/1	65	Πρασινωπό	π: 37.37 θ: 35.9	4.02 3.59	16.4 14.7	3.54
22	$[SmYB_2(NO_3)_3]H_2O$	1/1	78	Κιτρινωπό	π: 37.9 θ: 35.6	3.77 3.56	15.2 14.54	1.82
23	$[GdYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$	1/1	53	κιτρινωπό	π: 37.5 θ: 35.2	3.92 3.52	15.4 14.4	7.94

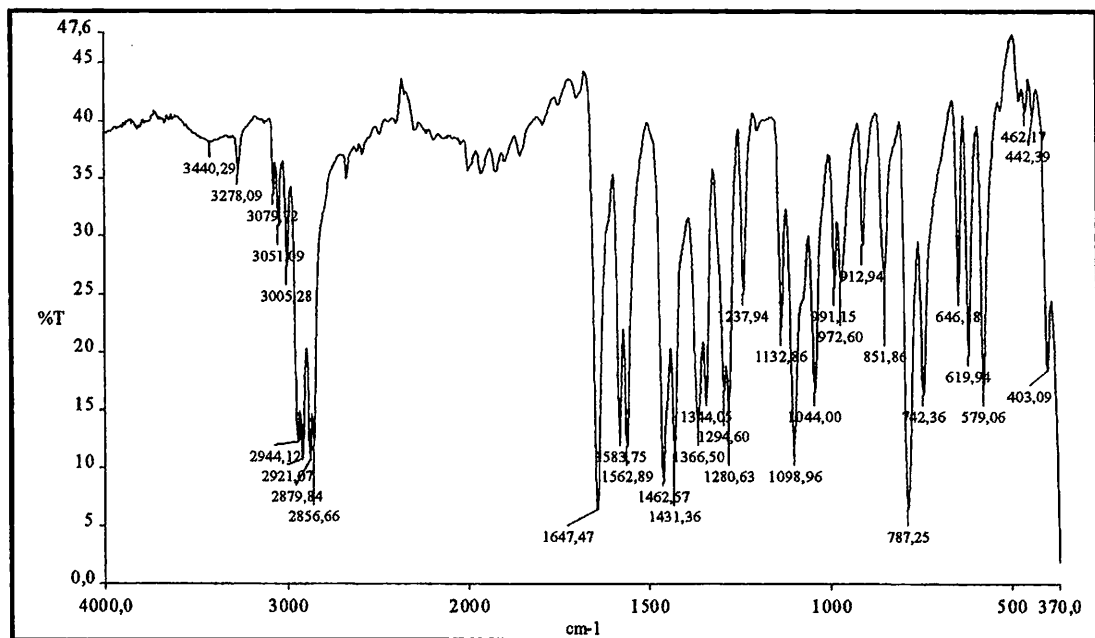
4.5.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YB_2

4.5.1.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YB_2 φαίνεται στο σχήμα 4.5.1. Στον πίνακα 4.5.4 βλέπουμε τις σημαντικότερες κορυφές και τις αποδόσεις τους όπως αυτές στηρίζονται από βιβλιογραφικά δεδομένα.^{113,114}

Από την μελέτη του φάσματος υπερύθρου του υποκαταστάτη βλέπουμε την ύπαρξη της κορυφής στα $1647cm^{-1}$ η οποία αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού $C=N$ επιβεβαιώνοντας έτσι τον σχηματισμό του υποκαταστάτη στην

επιθυμητή μορφή. Εκτός της κορυφής αυτής εμφανίζονται και άλλες σημαντικές κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης ή /και κάμψης εντός και εκτός επιπέδου των δεσμών, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ του κυκλοεξανίου, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$ του μινικού δεσμού, $\text{CH}=\text{CHN}$ του πυριδινικού δακτυλίου όπως θα αναφερθούμε και αναλυτικά παρακάτω.



Σχήμα 4.5.1. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YB_2

4.5.1.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Τα φάσματα ^1H και ^{13}C -NMR του υποκαταστάτη YB_2 που λήφθηκαν σε CDCl_3 με 1%TMS φαίνονται στα σχήματα 4.5.2 και 4.5.3 ενώ οι χαρακτηριστικές κορυφές τους με τις αποδόσεις τους¹⁴ δίνονται στον πίνακα 4.5.2.

Από τα δεδομένα της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού διαπιστώνουμε και πάλι τον σχηματισμό της βάσης του Schiff από την εμφάνιση της κύριας διαγνωστικής κορυφής στο φάσμα ^{13}C -NMR στα 165ppm που είναι χαρακτηριστική συχνότητας συντονισμού άνθρακα που συμμετέχει στον σχηματισμό μινικού δεσμού, $\text{C}=\text{N}$ ενώ ο άνθρακας που είναι ενωμένος με τον άνθρακα του μινικού δεσμού ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$) συντονίζεται 14.6ppm.

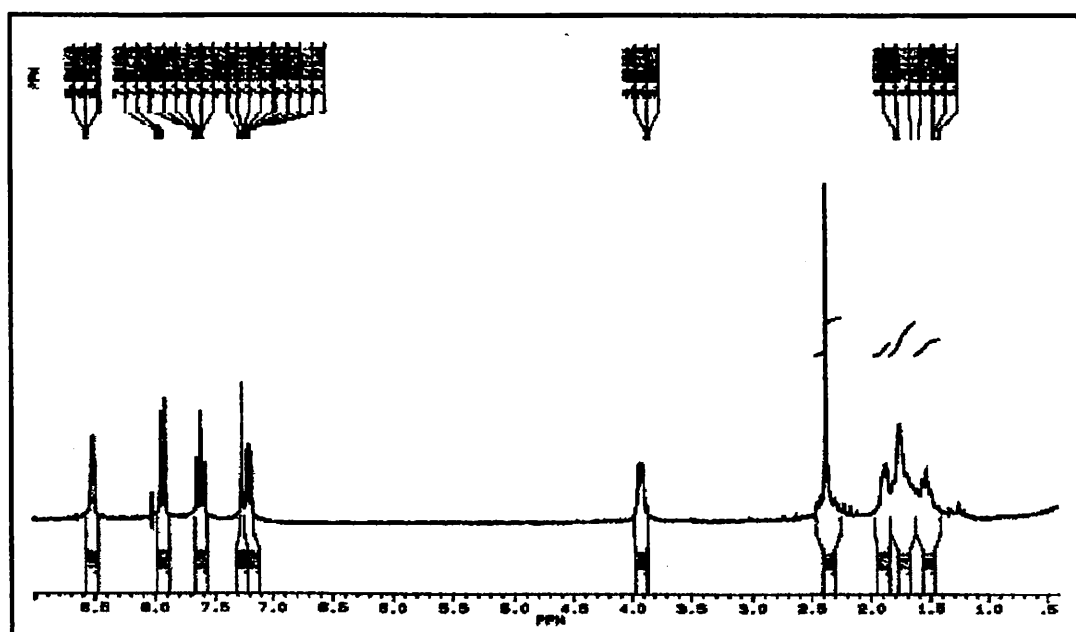
Οι κορυφές στα 24.7, 31.7 και 65.8ppm αντιστοιχούν στις συχνότητες συντονισμού των ανθράκων του κυκλοεξανίου ενώ από τα 121 έως τα 158ppm

εμφανίζονται οι συχνότητες συντονισμού των ανθράκων του πυριδινικού δακτυλίου ανάλογα με το αν βρίσκονται σε όρθο, μέτα ή πάρα θέση.

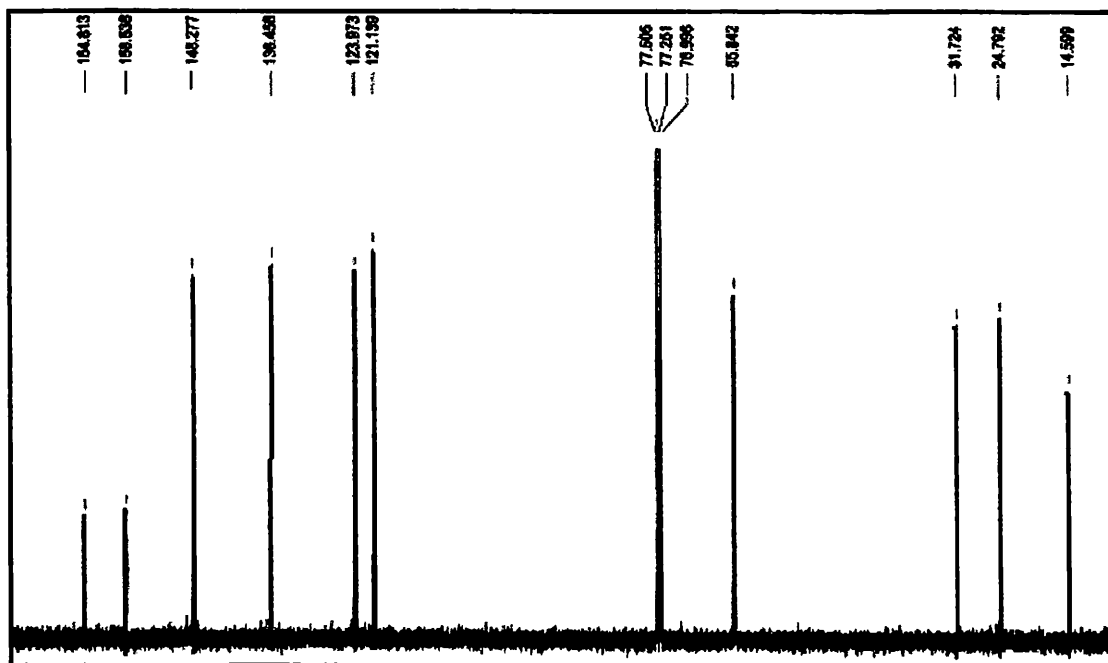
Αντίστοιχα στο φάσμα πρωτονίου εμφανίζονται οι κορυφές στα 1.69, 1.86 και 3.91ppm στις οποίες συντονίζονται τα α, β, γ πρωτόνια του κυκλοεξανίου, στα 1.52ppm που αντιστοιχεί στην συχνότητα συντονισμού των πρωτονίων του δεσμού $\text{CH}_3\text{-C=N}$ και στα 7.2 έως τα 8.5ppm που αντιστοιχούν στις συχνότητες συντονισμού των πρωτονίων των πυριδινικών δακτυλίων.

Πίνακας 4.5.2. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας NMR και οι αποδόσεις τους

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 1%TMS) (δ , ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 1%TMS) (δ , ppm)	Απόδοση
1.52d	14.6s	$\text{CH}_3\text{-C=N}$
1.69m, 1.86d	24.7s, 31.7s	α β, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ (cyclohexane)
3.91	65.8s	γ $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ (cyclohexane)
-	165s	-C=N
7.2m, 7.63m	121s, 136s	$\text{CH}_{m,m'}$ (Py)
7.91m	148s	CH_p (Py)
8.5m	158s	$\text{CH}_{o,o'}$ (Py)



Σχήμα 4.5.2. Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του υποκαταστάτη YB_2



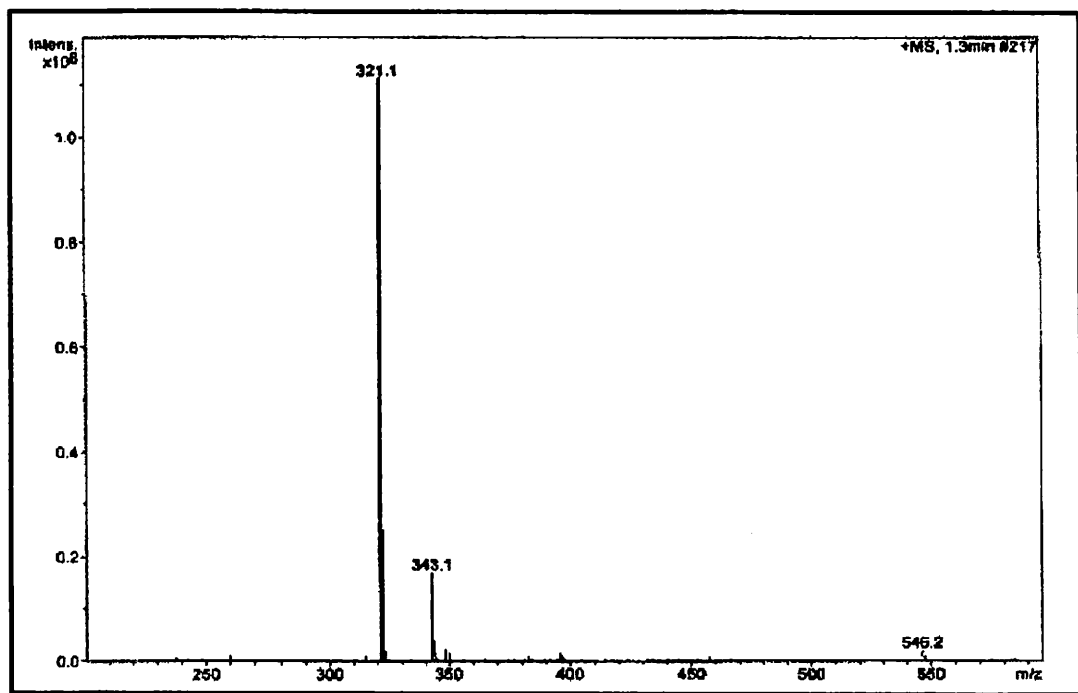
Σχήμα 4.5.3. Το φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του υποκαταστάτη YB_2

4.5.1.3. Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του υποκαταστάτη YB_2 , σχήμα 4.5.4, λήφθηκε σε MeOH με την μέθοδο του ιονισμού σταγόνας, (ESI-MS), και δίνει μια κύρια κορυφή σε $m/z=321$ η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη σύν ένα πρωτόνιο και μία δευτερεύουσα κορυφή σε $m/z=343$ η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη σύν ένα πρωτόνιο και ένα ιόν νατρίου, δεδομένα που αποδεικνύουν για άλλη μια φορά το σχηματισμό της βάσης του Schiff στην επιθυμητή μορφή. Οι αποδόσεις των κορυφών αυτών δίνονται και παρακάτω στον πίνακα 4.5.3.

Πίνακας 4.5.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας MS

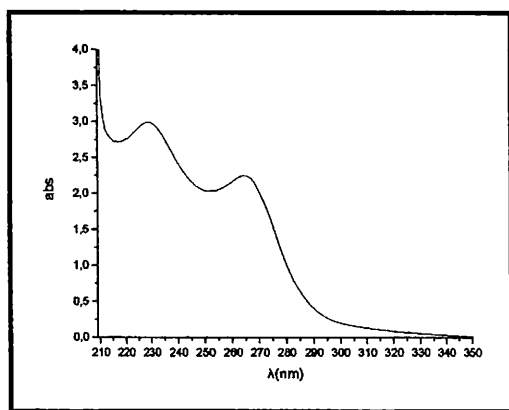
M/z	Απόδοση
321	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{H}^+$
343	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{NaH}^+$



Σχήμα 4.5.4. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη YB₂

4.5.1.4. Φασματοσκοπία υπεριώδους

Στο **σχήμα 4.5.5** βλέπουμε το φάσμα υπεριώδους (UV), του υποκαταστάτη YB₂ το οποίο λήφθηκε σε MeOH σε συγκέντρωση $5 \times 10^{-5} \text{M}$. Οι αποδόσεις των κορυφών δίνονται παρακάτω στον **πίνακα 4.5.5**.



Σχήμα 4.5.5. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη YB₂

Από την μελέτη του φάσματος υπεριώδους¹¹⁷ διαπιστώνουμε την εμφάνιση της ταινίας στα 229nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ του ιμινικού δεσμού C=N, και της ταινίας στα 265nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των διπλών δεσμών C=C και C=N των πυριδινικών δακτυλίων. Να σημειώσουμε εδώ πως οι αντίστοιχες $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις δεν είναι ορατές γιατί επικαλύπτονται από τις πολύ πιο ισχυρές $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις.

4.5.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων $\text{Cu}_2\text{YB}_2\text{Cl}_4$ (18), $\text{Mn}_2\text{YB}_2\text{Cl}_4$ (19), $[\text{LaYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20), $[\text{PrYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (21), $[\text{SmYB}_2(\text{NO}_3)_3]\text{H}_2\text{O}$ (22) και $[\text{GdYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (23)

4.5.2.1. Φασματοσκοπία υπέρυθρου

Τα IR φάσματα των συμπλόκων $\text{Cu}_2\text{YB}_2\text{Cl}_4$ (18), $\text{Mn}_2\text{YB}_2\text{Cl}_4$ (19), $[\text{LaYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20), $[\text{PrYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (21), $[\text{SmYB}_2(\text{NO}_3)_3]\text{H}_2\text{O}$ (22), $[\text{GdYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (23) φαίνονται στα σχήματα 4.5.6 – 4.5.11. Οι αποδόσεις των σημαντικότερων κορυφών των φασμάτων¹¹⁴ δίνονται στον πίνακα 4.5.4 συγκριτικά με τις διαγνωστικές κορυφές του υποκαταστάτη.

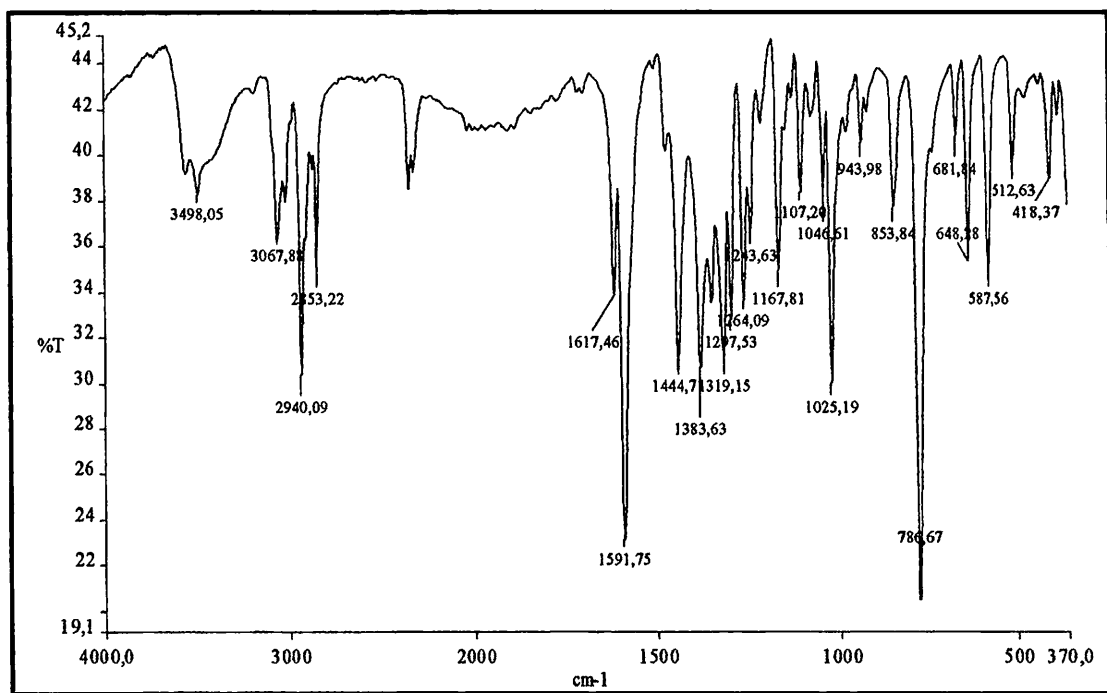
Όπως διαπιστώνουμε από την μελέτη των φασμάτων υπέρυθρου τα σύμπλοκα δίνουν αισθητά μετατοπισμένες τις κορυφές που αντιστοιχούν στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών C-N των πυριδινικών δακτυλίων σε σχέση με τις αντίστοιχες του ελεύθερου υποκαταστάτη γεγονός που δηλώνει την ένταξη των μετάλλων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την μετατόπιση για όλα τα σύμπλοκα της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση παραμόρφωσης εντός του επιπέδου των πυριδινικών δακτυλίων (660cm^{-1}).

Διαπιστώνουμε επίσης τη μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού -C=N-, προς μεγαλύτερες συχνότερες. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε την ένταξη των μεταλλικών ιόντων στα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff.

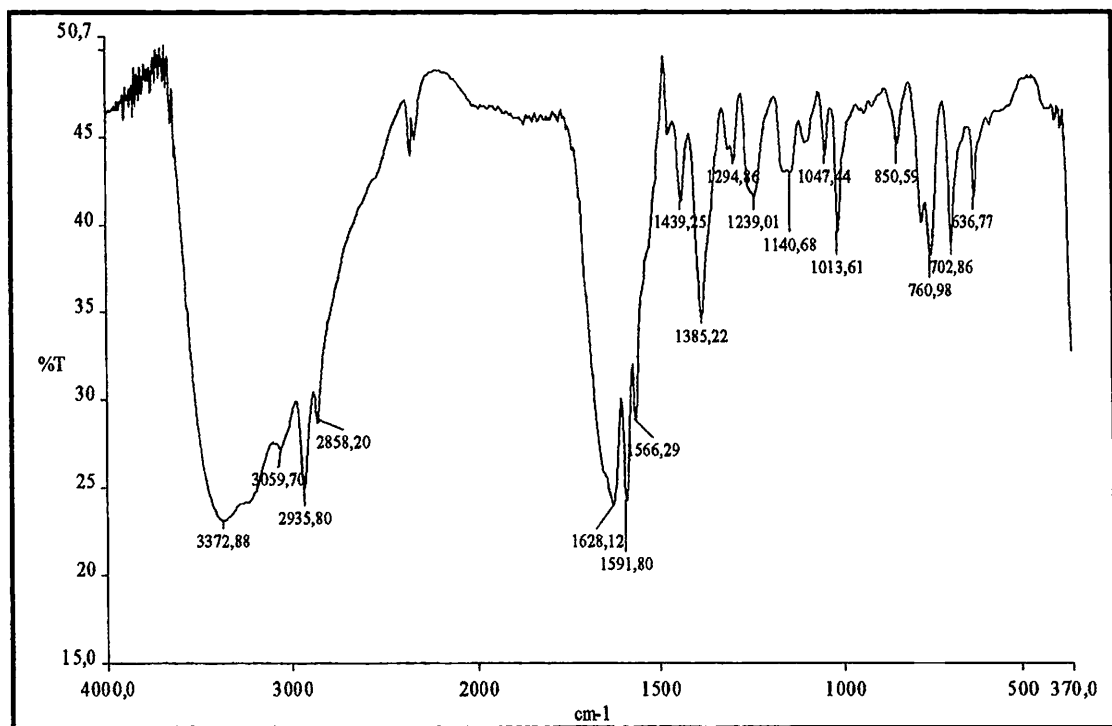
Πίνακας 4.5.4. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας υπερύθρου για τον υποκαταστάτη YB_2 και τα συμπλοκά του

Ένωση	$\nu_{as,o} CH_2$ (Cyclohexane)	$\nu(C=N)$	νPy	ΔPy	νNO_3^-	$\Delta \nu$
YB_2	3051, 2943	1648	1584	660	-	-
	2880		1562			
18	3067, 2853	1617	1591	648	-	-
			1550			
19	3052, 2858	1628	1591	636	-	-
			1566			
20	3082, 2866	1630	1594	632	1474, 1295	179
					1380	
21	2939, 2858	1649	1594	633	1462, 1309	153
					1378	
22	3081, 2865	1651	1595	634	1473, 1291	182
			1573			
23	3080, 2864	1651	1595	634	1473, 1292	181
		1632	1573		1382	

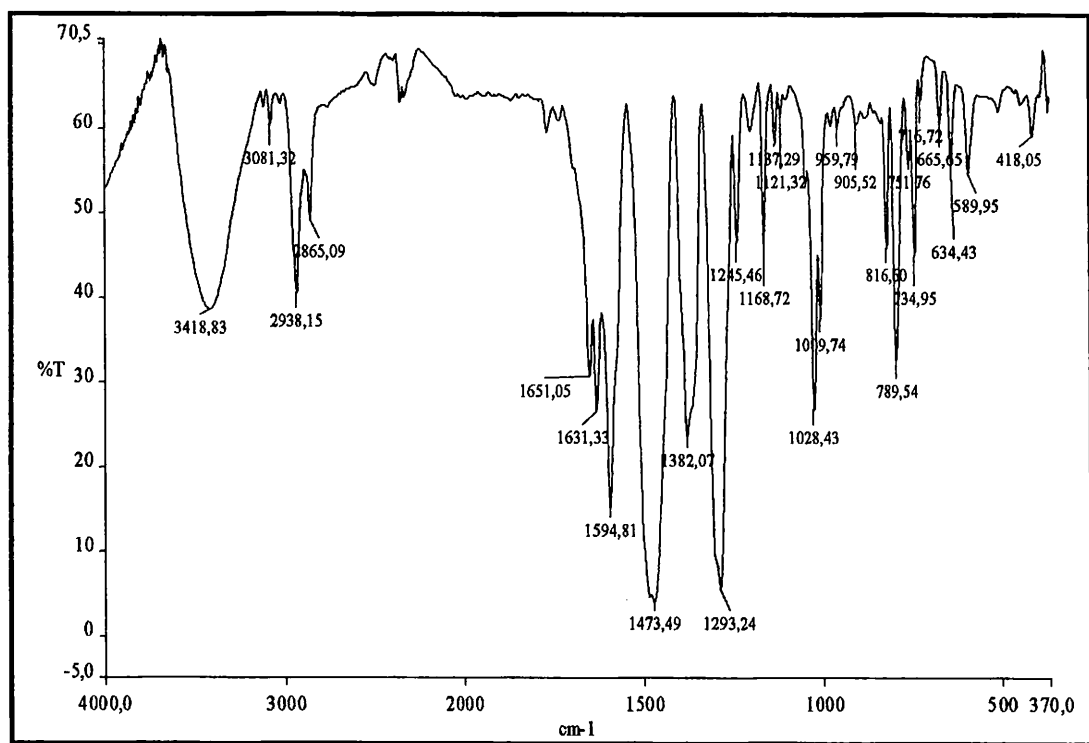
Τέλος, να αναφερθούμε στις δονήσεις των νιτρικών ιόντων για τα σύμπλοκα των τρισθενών λανθανιδίων οι οποίες εμφανίζονται στα 1470cm^{-1} και 1300cm^{-1} περίπου, δίνοντας $\Delta \nu > 150\text{ cm}^{-1}$ που σημαίνει διδοντική ένταξη νιτρικών ιόντων μέσω των ατόμων οξυγόνου και αποτελούν τυπικές δονήσεις $\nu(N-O)$ C_2 συμμετρίας νιτράτο υποκαταστατών. Για τα σύμπλοκα $[LaYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ (20), $[PrYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ (21), και $[GdYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ (23) διαπιστώνουμε και την ύπαρξη ιονικών νιτρικών ιόντων ενώ για το σύμπλοκο $[SmYB_2(NO_3)_3]H_2O$ (22) διαπιστώνουμε μόνο την ύπαρξη διδοντικά ενταγμένων νιτρικών ιόντων.



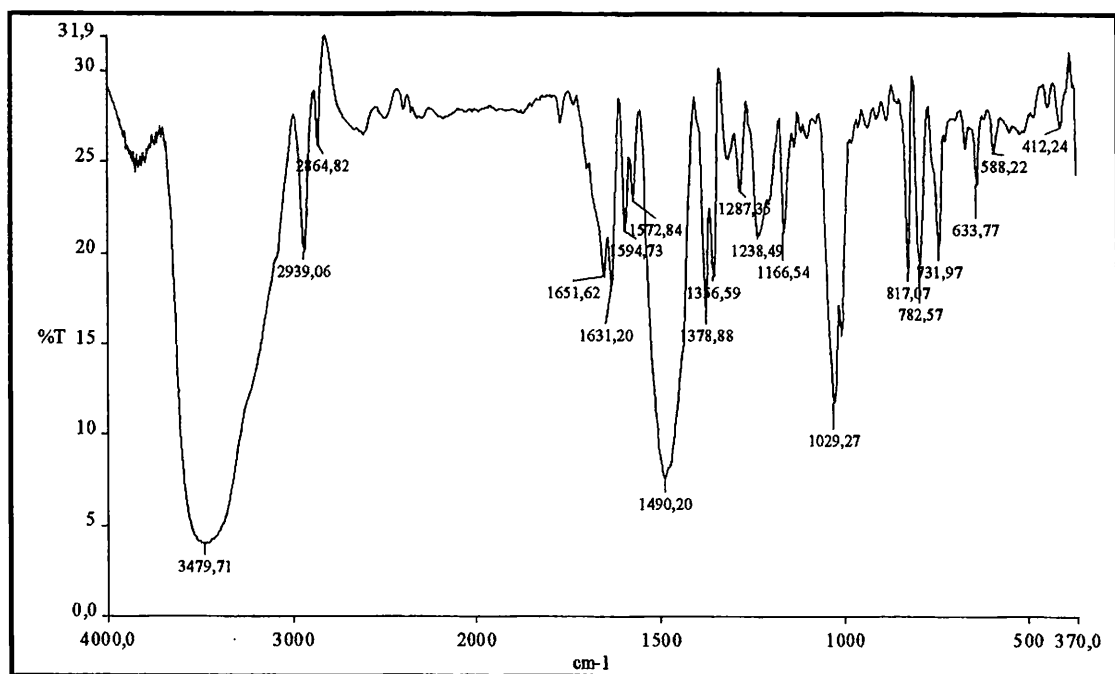
Σχήμα 4.5.6. Το φάσμα IR του $\text{Cu}_2\text{YB}_2\text{Cl}_4$ (18)



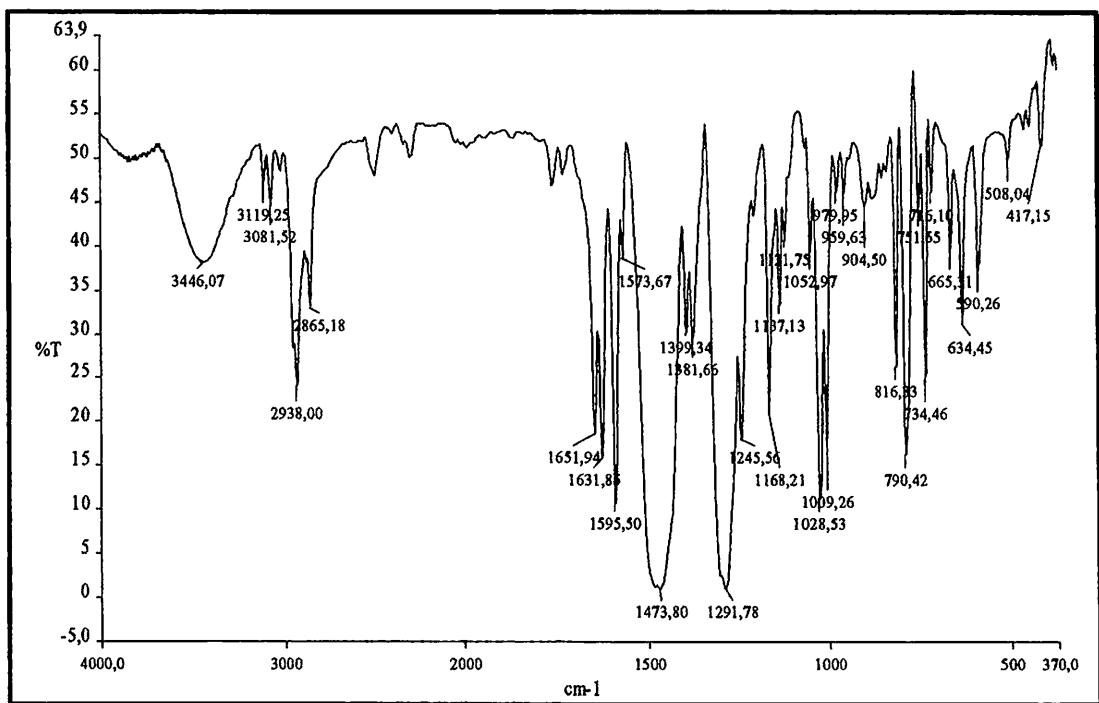
Σχήμα 4.5.7. Το φάσμα IR του $\text{Mn}_2\text{YB}_2\text{Cl}_4$ (19)



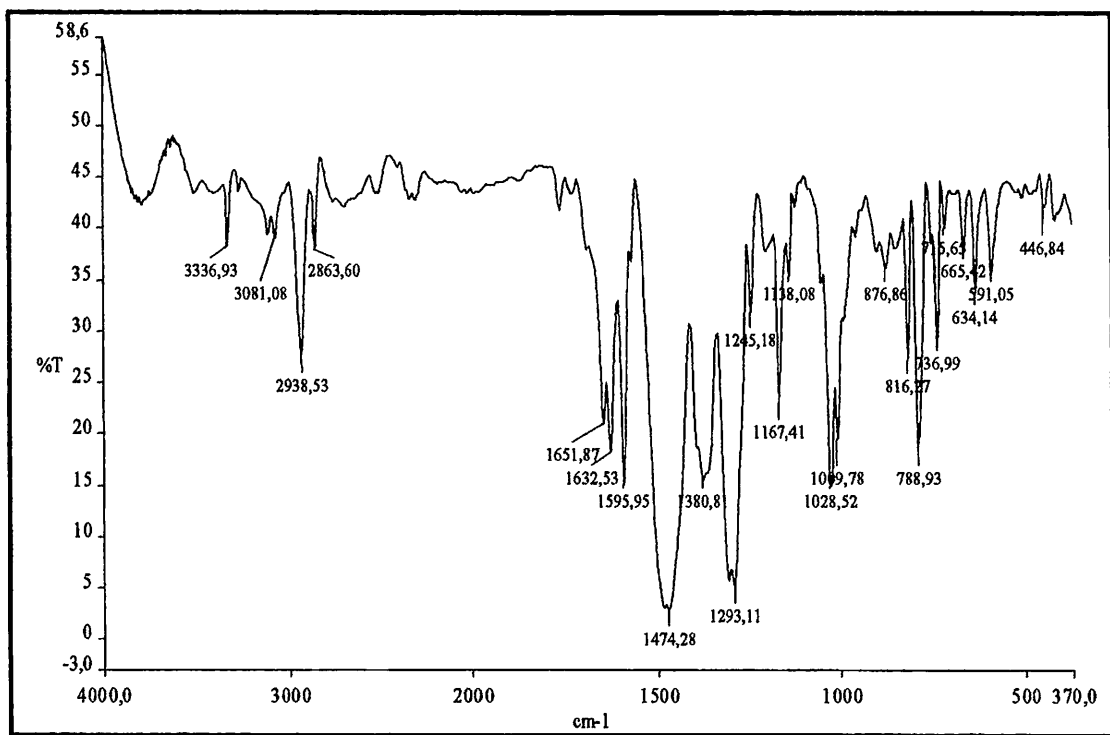
Σχήμα 4.5.8. Το φάσμα IR του $[LaYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ (20)



Σχήμα 4.5.9. Το φάσμα IR του $[PrYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ (21)



Σχήμα 4.5.10. Το φάσμα IR του $[SmYB_2(NO_3)_3] \cdot H_2O$ (22)



Σχήμα 4.5.11. Το φάσμα IR του $[GdYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ (23)

4.1.2.2. Μαγνητικές μετρήσεις – Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού

Οι μαγνητικές ροπές των συμπλόκων εκτός του λανθανίου που είναι διαμαγνητικό μετρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε ένα μαγνητικό ζυγό Johnson-Matthey με την μέθοδο Evans. Οι τιμές που λήφθηκαν δίνονται στον πίνακα 4.5.1. Για τα σύμπλοκα των λανθανιδίων λουπόν όπως μπορούμε να δούμε, οι τιμές της μαγνητικής ροπής δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις από τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές Van Vleck.

Οι τιμές των μαγνητικών ροπών των συμπλόκων του Cu(II) είναι μικρότερες από τις τιμές που οφείλονται μόνο στο spin, γεγονός που υποδηλώνει αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις στα σύμπλοκα.

Τα ηλεκτρονιακά φάσματα μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συναντώνται στα μόρια των συμπλόκων στην υπεριώδη (190-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm) του φάσματος. Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων που συντέθηκαν δίνονται στο σχήμα 4.5.12.

Στον πίνακα 4.5.5 δίνονται οι αποδόσεις των ταινιών των φασμάτων UV-Vis του YB_2 και των συμπλόκων του στις αντίστοιχες μεταπτώσεις στηριζόμενοι σε βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹⁷

Σε όλα τα φάσματα UV-Vis των συμπλόκων του YB_2 παρατηρούμε την μετατόπιση της κορυφής στα 229nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{N}$)_{Schiff}) πιθανώς λόγω της ένταξης των μετάλλων στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών της βάσης του Schiff.

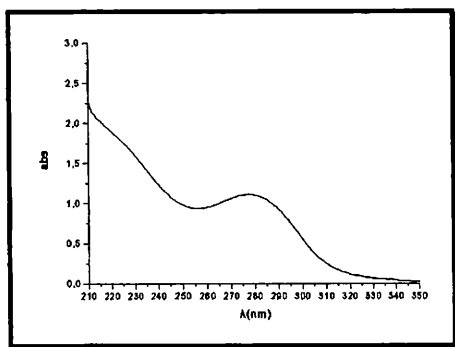
Το ίδιο παρατηρείται και για την δεύτερη ταινία στα 265 (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των πυριδινικών δακτυλίων), η οποία και μετατοπίζεται στα σύμπλοκα συνοδευόμενη με αισθητή ελάττωση της ένταξής της πιθανών λόγω της ένταξης των λανθανιδίων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων.

Στην ορατή περιοχή του φάσματος των συμπλόκων 18 και 19 εμφανίζεται μια ταινία χαμηλής έντασης που οφείλονται σε d-d μετάπτωση του ιόντος του χαλκού και του μαγγανίου αντίστοιχα.

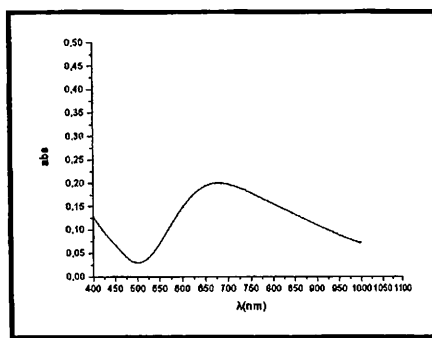
Επίσης για τα σύμπλοκα του Pr(III) και του Sm(III) διαπιστώνουμε την ύπαρξη πολύ ασθενών κορυφών οι οποίες αποδίδονται σε f-f μεταπτώσεις των ιόντων των λανθανιδίων.

Πίνακας 4.5.5. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του YB₂ και των συμπλόκων του σε MeOH, [C=5.10⁻⁵M - 10⁻³M]

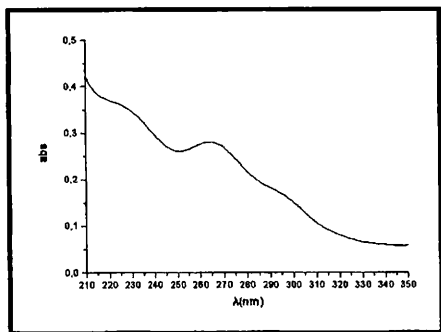
	λ _{max} (nm) , αποδόση	
YB ₂	229, π→π*(C=N)schiff	265, π→π*(C=N)Py
18	226, π→π*(C=N)schiff 677, d-d μετάπτωση	278, π→π*(C=N)Py
19	226, π→π*(C=N)schiff 428, d-d μετάπτωση	266, π→π*(C=N)Py
20	218, π→π*(C=N)schiff	263, π→π*(C=N)Py
21	226, π→π*(C=N)schiff	266, π→π*(C=N)Py
22	537, 606 : ${}^3H^5 \rightarrow {}^1D^2$, 687, 795: ${}^3H^5 \rightarrow {}^1G^4$ 227, π→π*(C=N)Schiff	f-f μεταπτώσεις 262, π→π*(C=N)Py
23	599, 648, 732, 823, 892: f-f μεταπτώσεις 217, π→π*(C=N)schiff	264, π→π*(C=N)Py



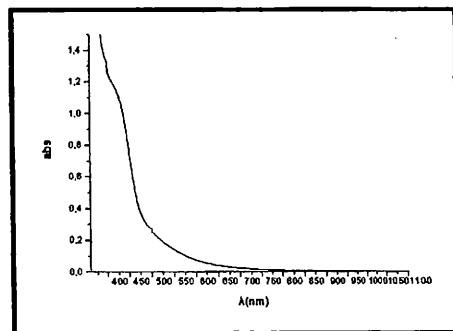
18 UV



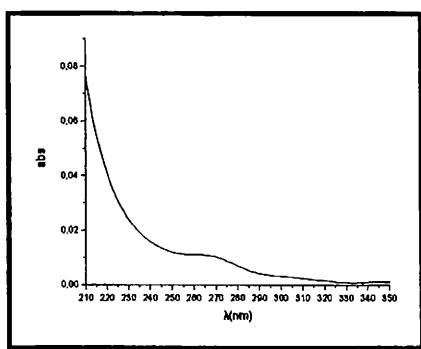
18 VIS



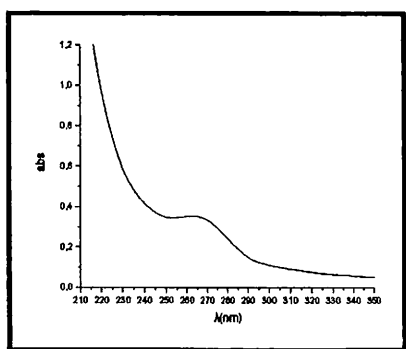
19 UV



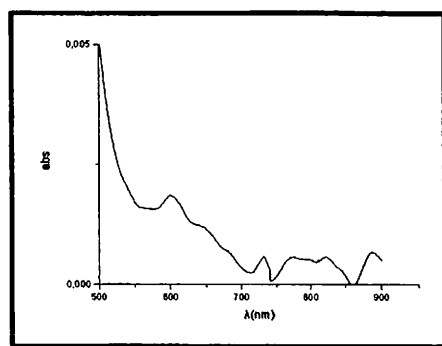
19 VIS



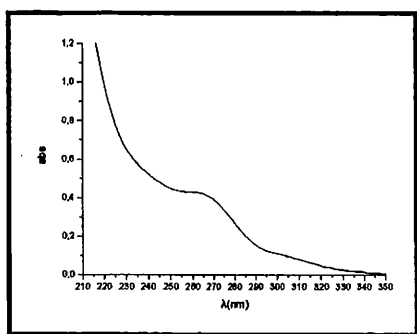
20 UV



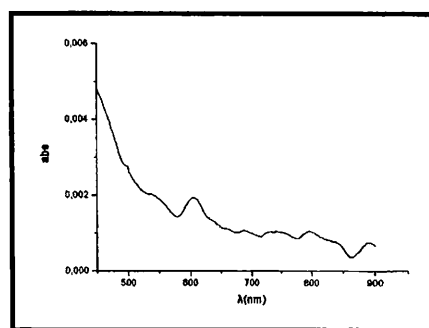
21 UV



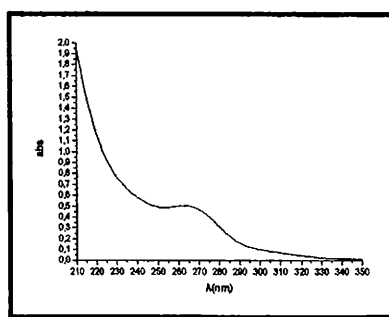
21 VIS



22 UV



22 VIS



23 UV

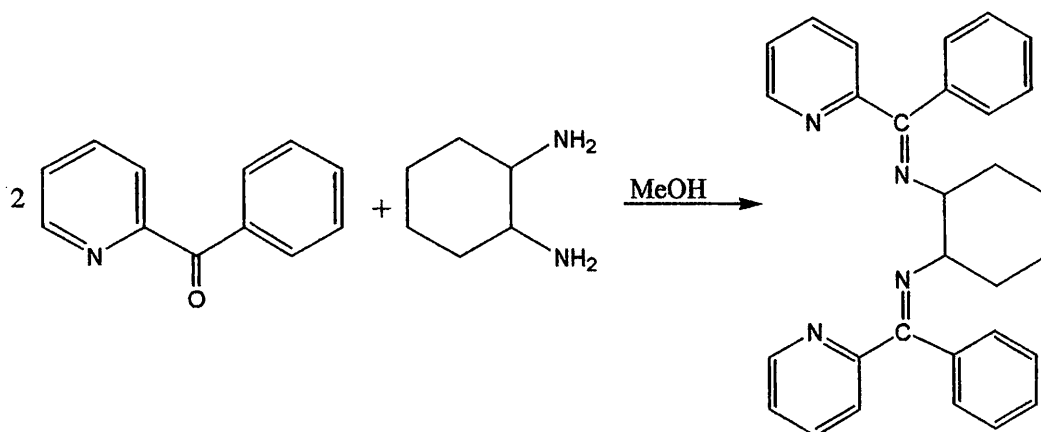
Σχήμα 4.5.12. Τα φάσματα UV – Vis των συμπλόκων του YB_2 σε MeOH [$C=5 \cdot 10^{-5} M - 10^{-2} M$]

Συμπεραίνοντας λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι με μια ακόμη αλλαγή της διαμίνης και χρησιμοποιώντας το 1,2 διάμινοβενζόλιο, πέρνουμε τον υποκαταστάτη YB_2 . Αυτός χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συμπλοκών με πιθανούς τύπους $[LaYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$, $[PrYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$, $[SmYB_2(NO_3)_3]H_2O$ και $[GdYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$. Μόνο υποθέσεις μπορούμε να κάνουμε για τον τύπο των συμπλοκών αυτών λόγω της έλειψης κρυσταλλικής δομής.

Όπως μπορούμε λοιπόν να δούμε από τους πιθανούς τύπους που δίνουμε παραπάνω υποθέτουμε ότι τα σύμπλοκα $[LaYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$, $[PrYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ και $[GdYB_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ είναι ισοδομικά με τα ιόντα των λανθανιδίων να είναι 9-ενταγμένα στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff σε τέσσερα άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε δύο διδοντικούς νιτράτο υποκαταστάτες και σε ένα άτομο οξυγόνου που ανήκει σε ένα ενταγμένο μόριο ύδατος. Από την άλλη στο σύμπλοκο $[SmYB_2(NO_3)_3]H_2O$ το ιόν του σμαμπίου είναι πιθανόν 8-ενταγμένο όπως και τα προηγούμενα σύμπλοκα με την διαφορά ότι εδώ δεν υπάρχει το ενταγμένο μόριο του νερού.

4.6. Ο υποκαταστάτης $Y\Gamma_2$ και τα συμπλοκά του

Ο υποκαταστάτης $Y\Gamma_2$ συντίθεται με αντίδραση συμπύκνωσης της 2-βενζούλπυριδίνης με το trans-1,2-διάμινοκυκλοεξάνιο σε γραμμομοριακή αναλογία 2/1 σε διαλύτη MeOH όπως φαίνεται παρακάτω.



Αντίδραση 4.6.1. Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη $Y\Gamma_2$

Ο υποκαταστάτης που συντίθεται σε ικανοποιητική απόδοση και καθαρότητα έχει κίτρινο χρώμα και είναι διαλυτός σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες ενώ είναι αδιάλυτος σε αιθέρα. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζει ικανοποιητική σταθερότητα. Ο υποκαταστάτης χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή και θερμική ανάλυση, φασματοσκοπία υπερύθρου, πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, μάζης και υπεριώδους.

Ο $Y\Gamma_2$ χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συμπλόκων **24** - **29** του τύπου, $Cu_2Y\Gamma_2Cl_4 \cdot H_2O$ (**24**), $Mn_2Y\Gamma_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ (**25**), $LaY\Gamma_2(NO_3)_3 \cdot MeOH$ (**26**), $[PrY\Gamma_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (**27**), $SmY\Gamma_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (**28**), $GdY\Gamma_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (**29**), **πίνακας 4.6.1**. Παρ' όλες τις προσπάθειές μας (διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες μετάλλου προς υποκαταστάτη) δεν απομονώθηκαν άλλα σύμπλοκα εκτός των παραπάνω ενώ οι συνθετικές πορείες που περιγράφουμε οδηγούν στις μεγαλύτερες αποδόσεις.

Τα σύμπλοκα αυτά με θέρμανση διαλύονται σε πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες, το ακετονιτρίλιο και το διμεθυλοφορμαμίδιο ενώ είναι αδιάλυτα

στους υπόλοιπους οργανικούς διαλύτες. Είναι σταθερά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ σε υδατικό περιβάλλον είναι ασταθή διότι υδρολύονται. Τα σύμπλοκα μελετήθηκαν με στοιχειακή ανάλυση, μαγνητικές μετρήσεις, φασματοσκοπία υπερύθρου και υπεριώδους.

Στον πίνακα 4.6.1 βλέπουμε συνθετικά δεδομένα, τις στοιχειακές αναλύσεις και τις ενεργές μαγνητικές ροπές του υποκαταστάτη $Y\Gamma_2$ και των συμπλόκων του.

Πίνακας 4.6.1. Συνθετικά δεδομένα για τον υποκαταστάτη $Y\Gamma_2$ και τα συμπλόκα του

No	Σύμπλοκο	άλας	απόδοση %	Χρώμα	Στοιχ.ανάλυση %			μ_{eff} BM
		μετάλλου προς οποκ/στάτη			C	H	N	
	$Y\Gamma_2$	-	56	Κίτρινο	π: 81.56 θ: 81.08	6.45 6.31	12.92 12.6	-
24	$Cu_2Y\Gamma_2Cl_4 \cdot H_2O$	2/1, 1/1, 1/2	77	Ανοιχτό πράσινο	π: 48.9 θ: 49.2	3.71 3.83	7.5 7.66	1.54
25	$Mn_2Y\Gamma_2Cl_4 \cdot 2H_2O$	2/1, 1/1, 1/2	52	Κίτρινο	π: 49.9 θ: 49.2	3.73 3.82	7.81 7.64	5.77
26	$[LaY\Gamma_2(NO_3)_3 \cdot MeOH]$	1/1	53	Λευκό	π: 46.92 θ: 46.45	4.21 4.00	12.95 12.23	-
27	$[PrY\Gamma_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$	1/1	47	Πρασινωπό	π: 44.79 θ: 44.40	3.72 3.46	2.25 12.1	3.41
28	$[SmY\Gamma_2(NO_3)_3 \cdot H_2O]$	1/1	60	Κιτρινωπό	π: 45.44 θ: 45.09	3.37 3.5	12.42 12.27	1.72
29	$[GdY\Gamma_2(NO_3)_3 \cdot H_2O]$	1/1	51	κιτρινωπό	π: 45.12 θ: 44.72	3.94 3.48	13.07 11.17	7.99

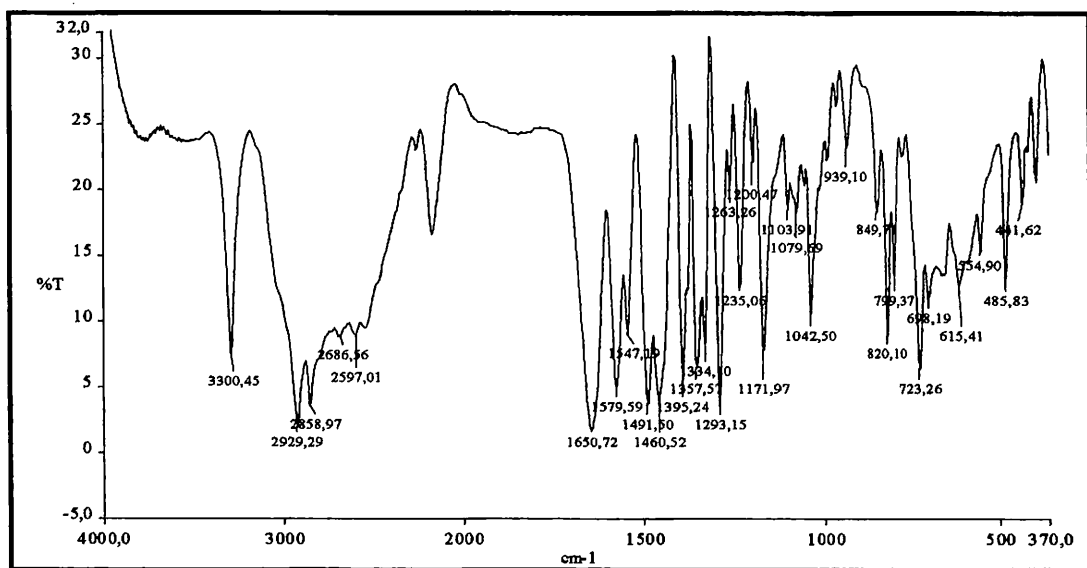
4.6.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $Y\Gamma_2$

4.6.1.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη $Y\Gamma_2$ φαίνεται στο σχήμα 4.6.1. Στον πίνακα 4.6.3 βλέπουμε τις σημαντικότερες κορυφές και τις αποδόσεις τους όπως αυτές στηρίζονται σε βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹³

Από την μελέτη του φάσματος υπερύθρου του υποκαταστάτη βλέπουμε την ύπαρξη της κορυφής στα 1650cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού $C=N$ επιβεβαιώνοντας έτσι τον σχηματισμό του υποκαταστάτη στην

επιθυμητή μορφή. Εκτός της κορυφής αυτής εμφανίζονται και άλλες σημαντικές κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης ή /και κάμψης εντός και εκτός επιπέδου των δεσμών, $-\text{CH}=\text{CH}-$ του βενζολίου, και $\text{CH}=\text{CHN}$ του πυριδινικού δακτυλίου όπως θα αναφερθούμε και αναλυτικά παρακάτω.



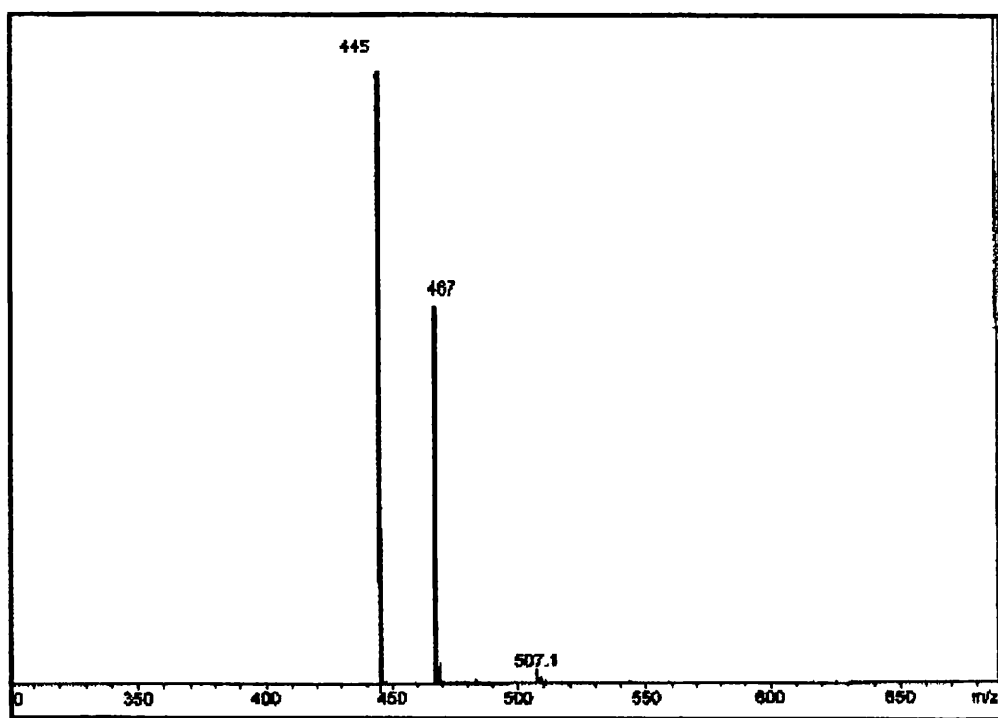
Σχήμα 4.6.1. Το φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη YG_2

4.6.1.2. Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του υποκαταστάτη YG_2 , **σχήμα 4.6.2**, λήφθηκε σε MeOH με την μέθοδο του ιονισμού σταγόνας, (ESI-MS), και δίνει μια κύρια κορυφή σε $m/z=445$ η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη σύν ένα πρωτόνιο και μία δευτερεύουσα κορυφή σε $m/z=467$ η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη σύν ένα ιόν νατρίου, δεδομένα που αποδεικνύουν για άλλη μια φορά το σχηματισμό της βάσης του Schiff στην επιθυμητή μορφή. Οι αποδόσεις των κορυφών αυτών δίνονται και παρακάτω στον **πίνακα 4.6.2**.

Πίνακας 4.6.2. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας MS για τον υποκαταστάτη YG_2

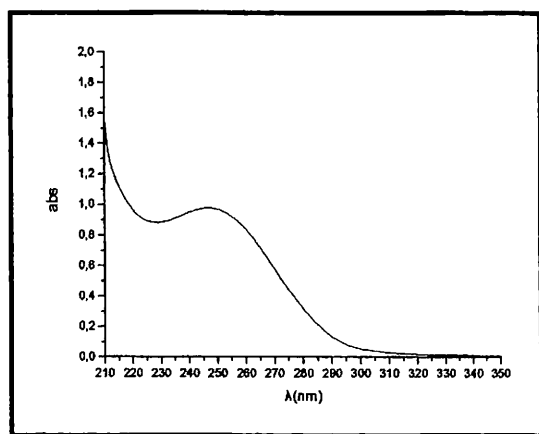
M/z	Απόδοση
445	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{H}^+$
467	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Na}^+$



Σχήμα 4.6.2. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη $Y\Gamma_2$

4.6.1.3. Φασματοσκοπία υπεριώδους

Στο **σχήμα 4.6.3** βλέπουμε το φάσμα υπεριώδους (UV), του υποκαταστάτη $Y\Gamma_2$ το οποίο λήφθηκε σε MeOH σε συγκέντρωση $5 \times 10^{-5} M$. Οι αποδόσεις των κορυφών δίνονται παρακάτω στον **πίνακα 4.6.4**.



Σχήμα 4.6.3. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη $Y\Gamma_2$

Από την μελέτη του φάσματος υπεριώδους διαπιστώνουμε την εμφάνιση της ταινίας στα 213nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ του ιμινικού δεσμού C=N, και της ταινίας στα 247nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των διπλών δεσμών C=C και C=N των πυριδινικών δακτυλίων. Να σημειώσουμε εδώ πως οι αντίστοιχες $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις δεν είναι ορατές γιατί επικαλύπτονται από τις πολύ πιο ισχυρές $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις.

4.6.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων $\text{Cu}_2\text{YF}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (24), $\text{Mn}_2\text{YF}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25), $\text{LaYF}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MeOH}$ (26), $[\text{PrYF}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27), $[\text{SmYF}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (28), $[\text{GdYF}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (29)

4.6.2.1. Φασματοσκοπία υπέρυθρου

Τα IR φάσματα των συμπλόκων $\text{Cu}_2\text{YF}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (24), $\text{Mn}_2\text{YF}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25), $[\text{LaYF}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MeOH}]$ (26), $[\text{PrYF}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27), $[\text{SmYF}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (28), $[\text{GdYF}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (29) φαίνονται στα σχήματα 4.6.4 – 4.6.9. Οι αποδόσεις των σημαντικότερων κορυφών των φασμάτων¹¹³ των συμπλόκων δίνονται στον πίνακα 4.6.3 συγκριτικά με τις διαγνωστικές κορυφές του υποκαταστάτη.

Όπως διαπιστώνουμε από την μελέτη των φασμάτων υπέρυθρου τα σύμπλοκα δίνουν αισθητά μετατοπισμένες τις κορυφές που αντιστοιχούν στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών C-N των πυριδινικών δακτυλίων σε σχέση με τις αντίστοιχες του ελεύθερου υποκαταστάτη γεγονός που δηλώνει την ένταξη των μετάλλων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την μετατόπιση για όλα τα σύμπλοκα της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση παραμόρφωσης εντός του επιπέδου των πυριδινικών δακτυλίων (615cm^{-1})

Διαπιστώνουμε επίσης τη μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού -C=N-, προς μεγαλύτερες συχνότητες. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε την ένταξη των μεταλλικών ιόντων στα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff.

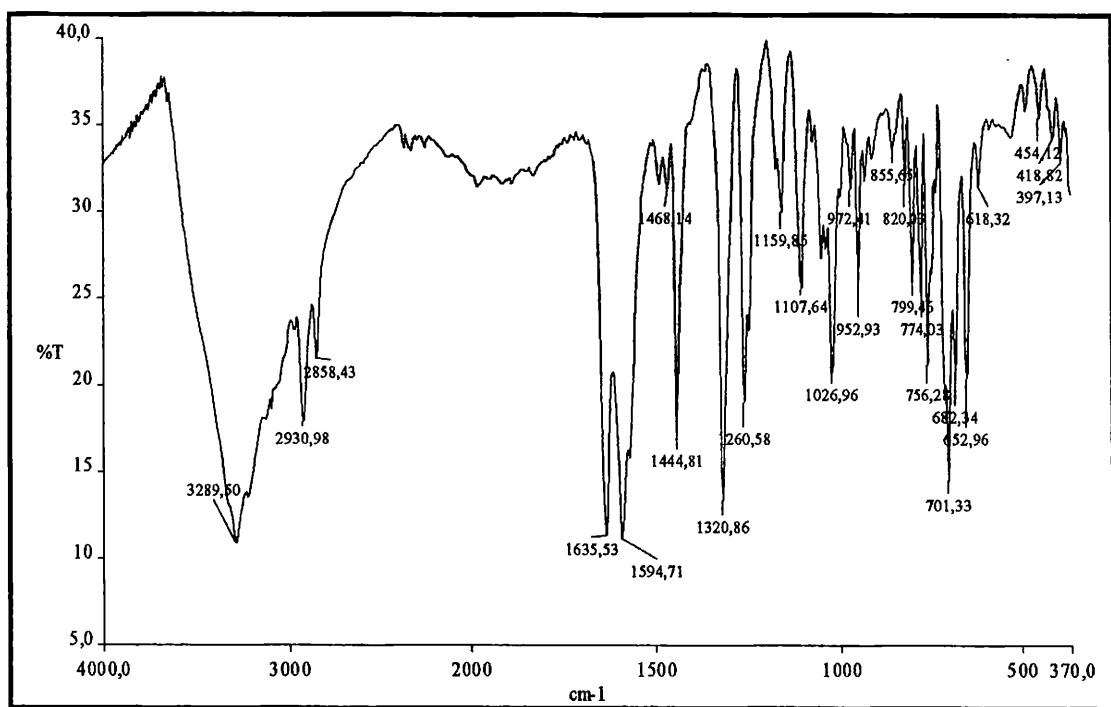
Πίνακας 4.6.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας IR για τον υποκαταστάτη YΓ₂ και τα συμπλοκά του

Ένωση	$\nu_{\text{as},\sigma} \text{CH}_2$ (Cyclohexane)	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu \text{ Py}$	$\delta \text{ Py}$	νNO_3^-	$\Delta\nu$
YΓ ₂	2929	1650	1583	615	-	-
			1567			
24	2930, 2858	1635	1594	653	-	-
25	2932, 2858	1615	1589	634	-	-
			1563			
26	2932	1628	1590	655	1452, 1329	123
27	2940, 2865	1626	1592	654	1455, 1317	138
					1384	
28	3048, 2953	1625	1542	642	1488, 1326	162
					1384	
29	3045, 2959	1625	1535	650	1425, 1309	116
					1368	

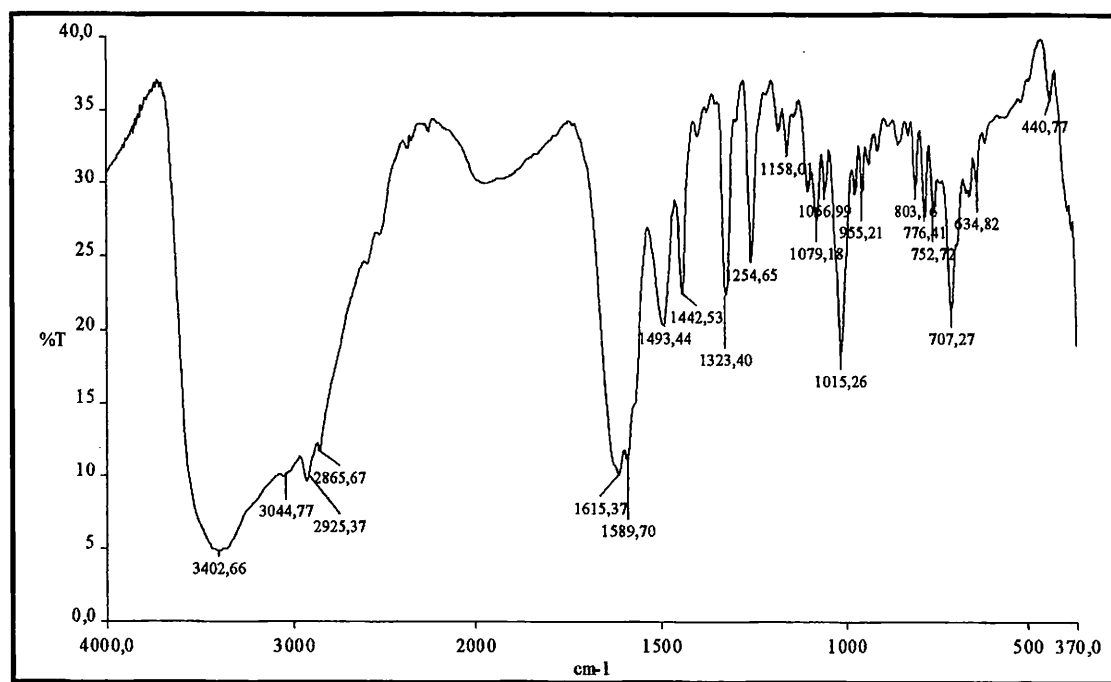
Τέλος, να αναφερθούμε στις δονήσεις των νιτρικών ιόντων για τα σύμπλοκα των τρισθενών λανθανιδίων οι οποίες εμφανίζονται από τα 1425 έως τα 1309cm⁻¹ δίνοντας $\Delta\nu < 150 \text{ cm}^{-1}$ για τα σύμπλοκα του Pr(III) και του Gd(III). Αυτό σημαίνει μονοδοντική ένταξη των νιτρικών ιόντων στα σύμπλοκα αυτά.. Διαπιστώνουμε επίσης την ύπαρξη κορυφής στα 1384cm⁻¹ που υποδηλώνει την ύπαρξη και ιονικών νιτρικών ιόντων.

Από την άλλη, το σύμπλοκο του Sm(III) δίνει κορυφές με $\Delta\nu > 150 \text{ cm}^{-1}$ δηλώνοντας διδοντική ένταξη των νιτρικών ιόντων αλλά και κορυφή που αντιστοιχεί σε ιονικά νιτρικά ιόντα. Τέλος, το σύμπλοκο του La(III) δίνει κορυφές με $\Delta\nu < 150 \text{ cm}^{-1}$ δηλώνοντας την ύπαρξη μόνο μονοδοντικών νιτράτο υποκαταστατών. Η ένταξη των νιτρικών ιόντων γίνεται μέσω των ατόμων οξυγόνου και αποτελούν τυπικές δονήσεις $\nu(\text{N}-\text{O})$ C2 συμμετρίας νιτράτο υποκαταστατών.

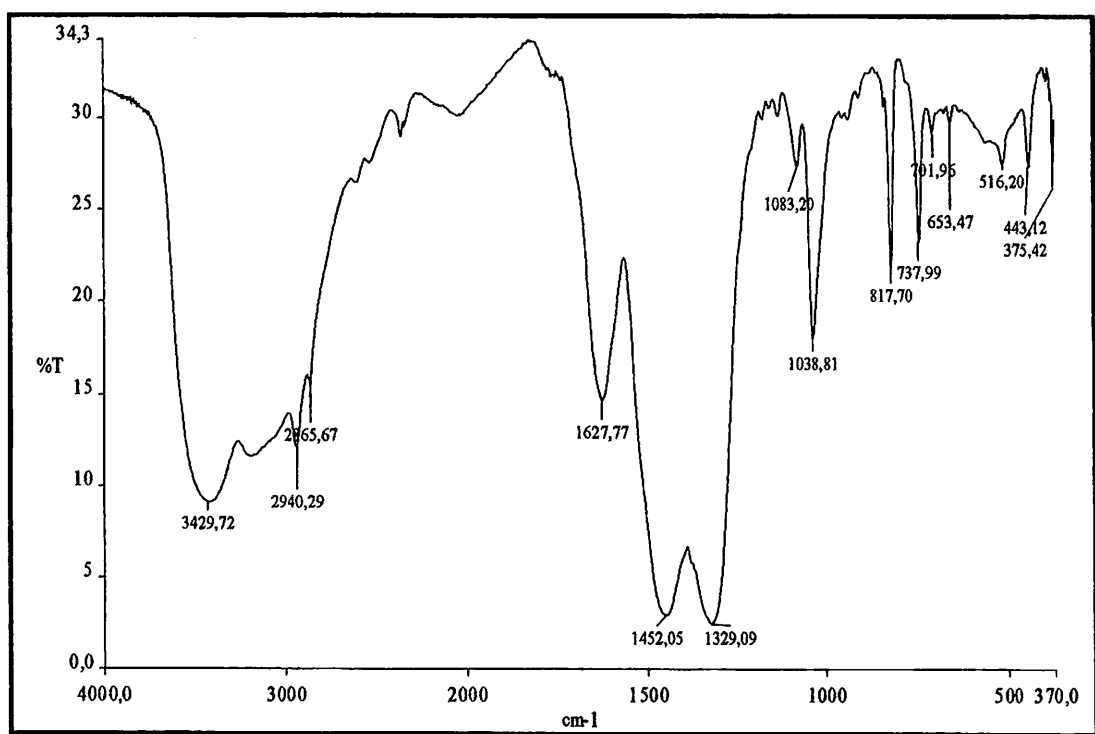
Αυτή η διαφοροποίηση στη συμπεριφορά ένταξης των νιτρικών ιόντων οφείλεται πιθανότατα στο μέγεθος του οργανικού υποκαταστάτη και στην πληθώρα των αρωματικών δακτυλίων γύρω από τα άτομα δότες.



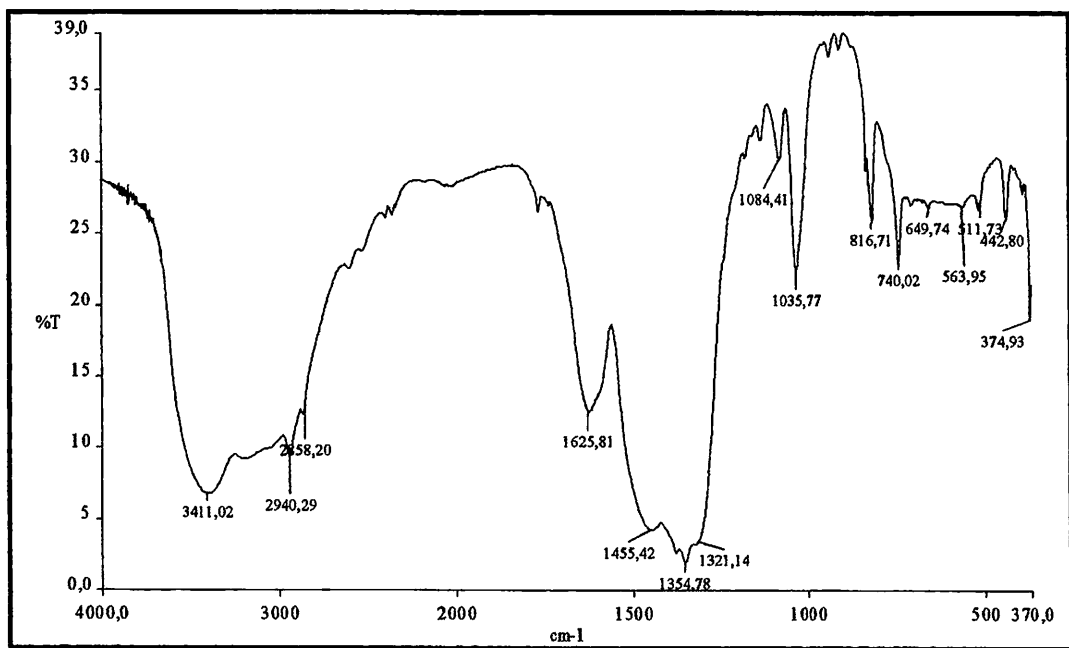
Σχήμα 4.6.4. Το φάσμα IR του $\text{Cu}_2\text{YF}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (24)



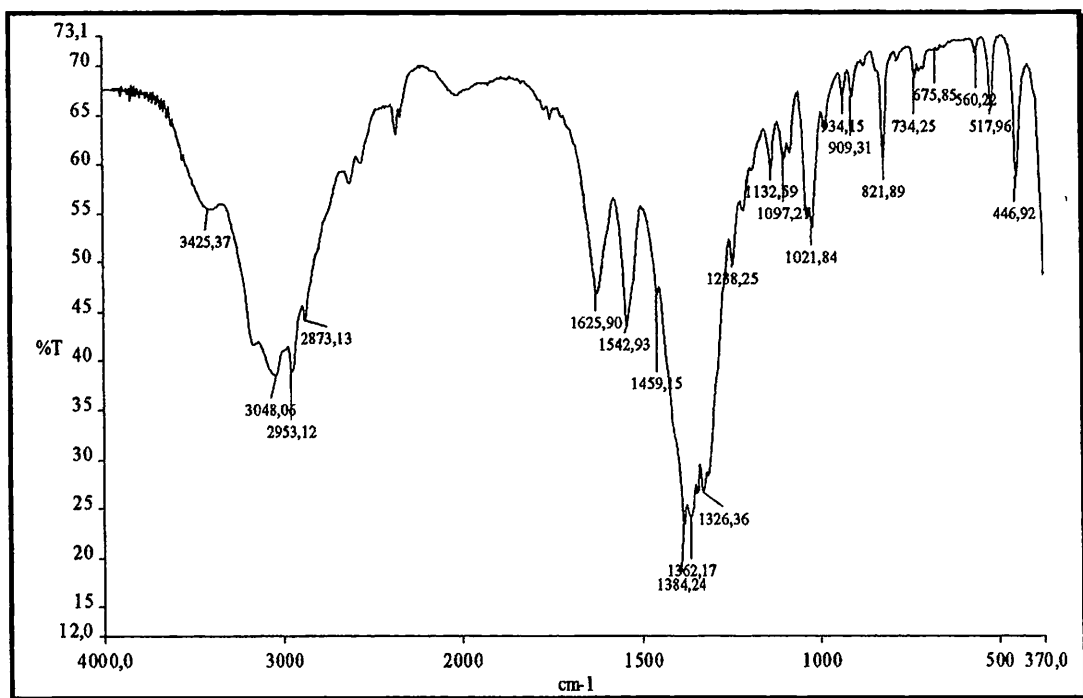
Σχήμα 4.6.5. Το φάσμα IR του $\text{Mn}_2\text{YF}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25)



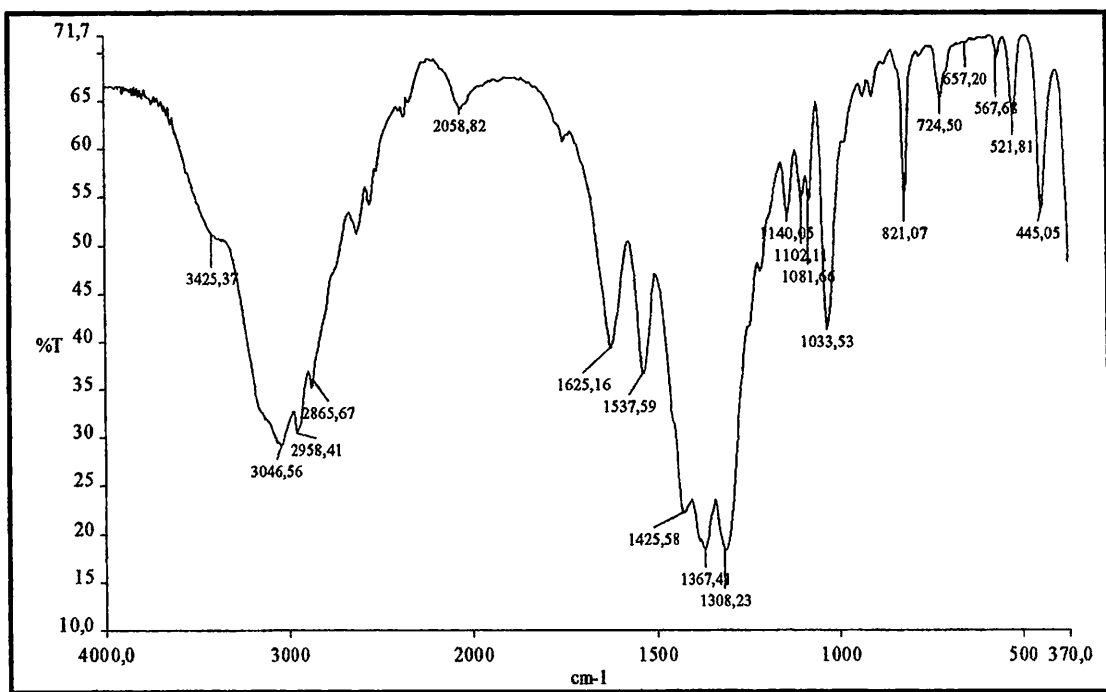
Σχήμα 4.6.6. Το φάσμα IR του $\text{LaY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MeOH}$ (26)



Σχήμα 4.6.7. Το φάσμα IR του $[\text{PrY}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27)



Σχήμα 4.6.8. Το φάσμα IR του $\text{SmY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28)



Σχήμα 4.6.9. Το φάσμα IR του $\text{GdY}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (29)

4.6.2.2. Μαγνητικές μετρήσεις – Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού

Οι μαγνητικές ροπές των συμπλόκων εκτός του λανθανίου που είναι διαμαγνητικό μετρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε έναν μαγνητικό ζυγό Johnson-Matthey με την μέθοδο Evans. Οι τιμές που λήφθηκαν δίνονται στον **πίνακα 4.6.1**. Για τα σύμπλοκα του Cu(II) και του Mn(II) οι τιμές της μ_{eff} που βρέθηκαν είναι μικρότερες από τις μαγνητικές ροπές που οφείλονται μόνο στο spin, γεγονός που δηλώνει την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Για τα σύμπλοκα των λανθανιδίων όμως μπορούμε να πούμε, πως οι τιμές της μαγνητικής ροπής δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις από τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές Van Vleck.

Τα ηλεκτρονιακά φάσματα μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συναντώνται στα μόρια των συμπλόκων στην υπεριώδη (190-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm) του φάσματος. Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων που συντέθηκαν δίνονται στο **σχήμα 4.6.10**.

Στον **πίνακα 4.6.5** δίνονται οι αποδόσεις των ταινιών των φασμάτων UV-Vis του ΥΓ₂ και των συμπλόκων του στις αντίστοιχες μεταπτώσεις στηριζόμενοι σε βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹⁷

Σε όλα τα φάσματα UV-Vis των συμπλόκων του ΥΓ₂ παρατηρούμε την μετατόπιση της κορυφής στα 213nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{N}$)_{Schiff}) πιθανώς λόγω της ένταξης των μετάλλων στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών της βάσης του Schiff.

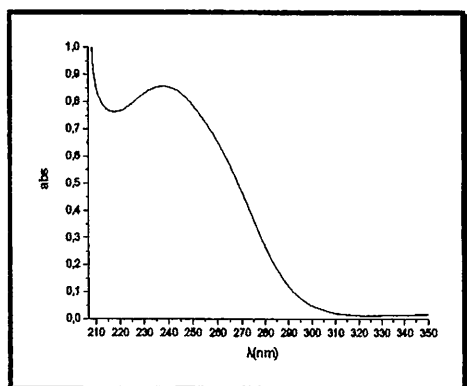
Το ίδιο παρατηρείται και για την δεύτερη ταινία στα 247 (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των πυριδινικών δακτυλίων), η οποία και μετατοπίζεται στα σύμπλοκα συνοδευόμενη με αισθητή ελάττωση της ένταξής της λόγω της ένταξης των λανθανιδίων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων.

Στην ορατή περιοχή του φάσματος των συμπλόκων **24** και **25** εμφανίζεται μια ταινία χαμηλής έντασης που οφείλονται σε d-d μετάπτωση του ιόντος του χαλκού και του μαγγανίου αντίστοιχα.

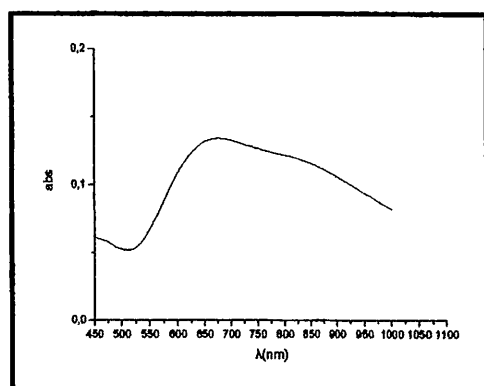
Επίσης για τα σύμπλοκα του Pr(III) και του Sm(III) διαπιστώνουμε την ύπαρξη πολύ ασθενών κορυφών οι οποίες αποδίδονται σε f-f μεταπτώσεις των ιόντων των λανθανιδίων.

Πίνακας 4.6.4. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του ΥΓ₂ και των συμπλόκων του σε MeOH, $[C=5 \cdot 10^{-5} M - 10^{-3} M]$

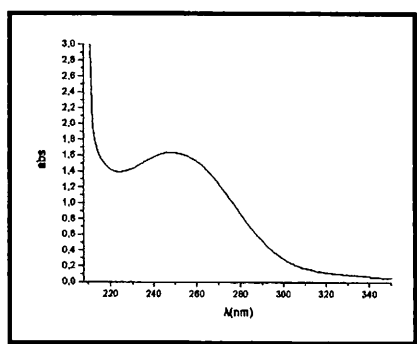
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$, απόδοση	
ΥΓ ₂	213, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ schiff	247, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ Py
24	209, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ schiff 672, d-d μετάπτωση	237, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ Py
25	213 $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ schiff 445, d-d μετάπτωση	249, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ Py
26	214 $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ schiff	268, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ Py
27	211, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ Schiff 499: ${}^3\text{H}^5 \rightarrow {}^3\text{P}^0$, 592 : ${}^3\text{H}^5 \rightarrow {}^1\text{D}^2$, 739 : ${}^3\text{H}^5 \rightarrow {}^1\text{G}^4$, 923 : ${}^3\text{H}^5 \rightarrow {}^3\text{F}^4$, f-f μεταπτώσεις	266, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ Py
28	216, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ Schiff 475, 500, 562, 928 f-f μεταπτώσεις	268, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ Py
29	220, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ schiff	266, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ Py



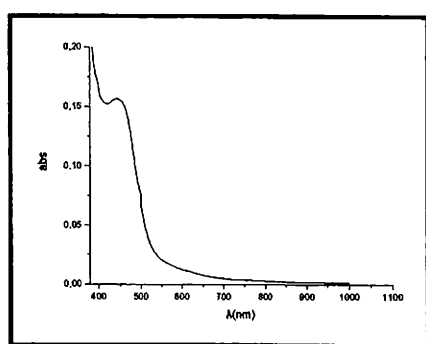
24 UV



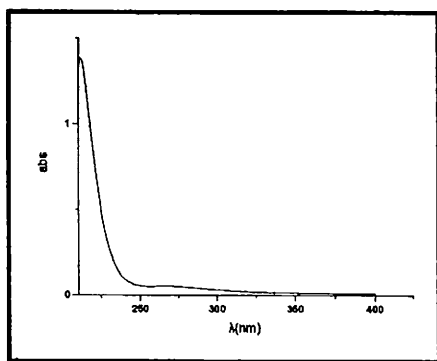
24 VIS



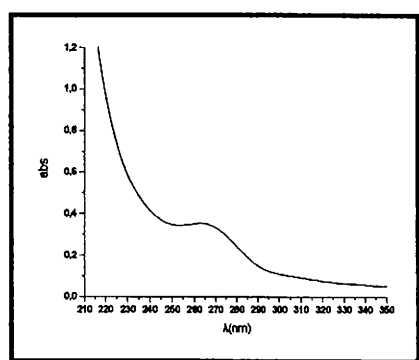
25 UV



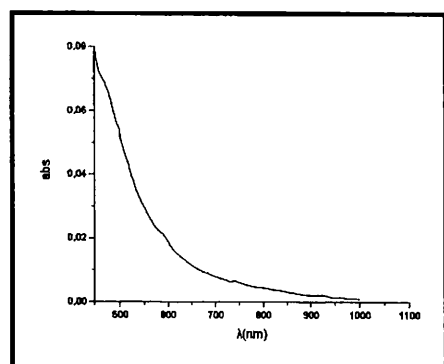
25 VIS



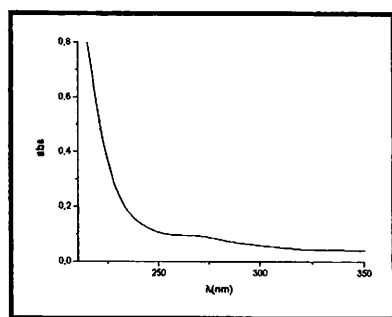
26 UV



27 UV



27 VIS



29 UV

Σχήμα 4.6.10. Τα φάσματα UV – Vis των συμπλόκων του YI_2 σε MeOH [$C=5 \cdot 10^{-5} M - 10^{-2} M$]

Συνοψίζοντας όλα τα αποτελέσματα μπορούμε να οδηγηθούμε στα εξής συμπεράσματα. Ο $Y\Gamma_2$ ο οποίος συντίθεται με αντίδραση συμπύκνωσης της 2-βενζόυλπυριδίνης με το τρανς-1,2-διάμινοκυκλοεξάνιο έδωσε τα σύμπλοκα $LaY\Gamma_2(NO_3)_3 \cdot MeOH$, $[PrY\Gamma_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$, $SmY\Gamma_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$ και $GdY\Gamma_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$ τα οποία χωρίζονται σε τρεις διαφορετικούς δομικούς τύπους.

Ο πρώτος αφορά το σύμπλοκο του $La(III)$ με το ιόν του λανθανίου να είναι 11-ενταγμένο στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff, σε έξι άτομα οξυγόνου που ανήκουν στους τρεις διδοντικά ενταγμένους νιτράτο υποκαταστάτες και σε ένα άτομο οξυγόνου που ανήκει σε ένα ενταγμένο μόριο μεθανόλης.

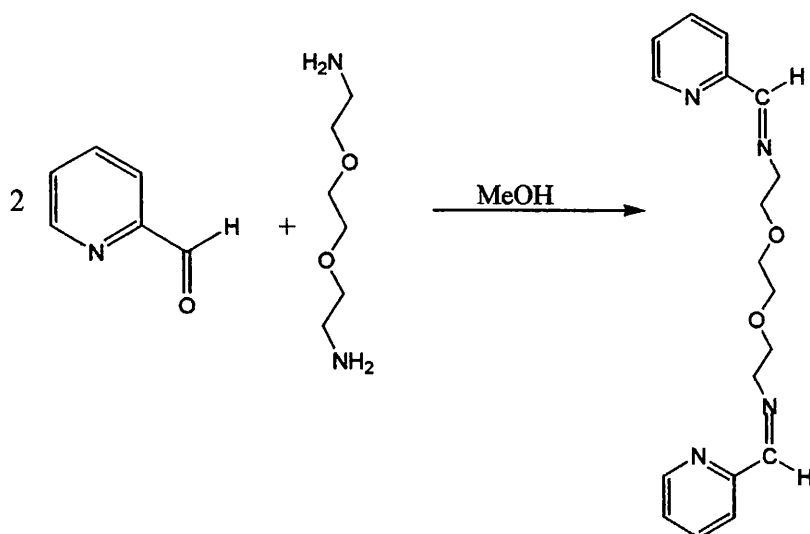
Ο δεύτερος τύπος δίνει το ιόν του πρασεοδυμίου 10-ενταγμένο ξανά στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff, σε τέσσερα άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε δύο διδοντικά ενταγμένους νιτράτο υποκαταστάτες και σε δύο άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε δύο ενταγμένα μόρια ύδατος. Το τρίτο νιτρικό ιόν είναι ιονικό.

Ο τρίτος δομικός τύπος δίνει στα σύμπλοκα $SmY\Gamma_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$ και $GdY\Gamma_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$ τα ιόντα των λανθανιδίων 11-ενταγμένα στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff, σε έξι άτομα οξυγόνου που ανήκουν στους τρεις διδοντικά ενταγμένους νιτράτο υποκαταστάτες και σε ένα άτομο οξυγόνου που ανήκει σε ένα ενταγμένο μόριο ύδατος.

Βλέπουμε επομένως από τα προηγούμενα ότι η γεωμετρία του υποκαταστάτη μπορεί να επηρεάσει τον αριθμό ένταξης του λανθανιδίου και την γεωμετρία του συμπλόκου.

4.7. Ο υποκαταστάτης YA_5 και τα συμπλοκά του

Ο υποκαταστάτης YA_5 συντίθεται με αντίδραση συμπύκνωσης της 2-πυριδίν-καρβοξaldeύδης με την 2,2' αιθυλενοδιόξυδιαιθυλαμίνη σε γραμμομοριακή αναλογία 2/1 σε διαλύτη MeOH όπως φαίνεται παρακάτω.



Αντίδραση 4.7.1. Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη YA_5

Ο υποκαταστάτης που συντίθεται σε ικανοποιητική απόδοση στην μορφή λαδιού έχει κίτρινο χρώμα και είναι διαλυτός σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες ενώ είναι αδιάλυτος σε αιθέρα. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζει ικανοποιητική σταθερότητα ενώ μετά από εύλογο χρονικό διάστημα αρχίζει να σκουραίνει. Ο υποκαταστάτης χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπία υπερύθρου, μάζης και υπεριώδους.

Τα σύμπλοκα **30 - 35** του τύπου $[PrYA_5(NO_3)_2]NO_3$ (**30**) $[SmYA_5(NO_3)_2]NO_3$ (**31**), $[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (**32**), $[TbYA_5(NO_3)_2]NO_3$ (**33**), $[ErYA_5(NO_3)_2]NO_3$ (**34**), $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (**35**), πίνακας 4.7.1, συντέθηκαν με την μέθοδο template δηλαδή με απευθείας αντίδραση των μεταλλικών αλάτων με την alδεύδη και την αμίνη χωρίς να είναι απαραίτητη η προηγούμενη απομόνωση του υποκαταστάτη.

Τα σύμπλοκα τα οποία λήφθησαν είναι 1/1 σύμπλοκα. Παρ' όλες τις προσπάθειές μας (διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες μετάλλου προς alδεύδη

και αμίνη) δεν απομονώθηκαν άλλα σύμπλοκα εκτός των 1/1 ενώ οι συνθετικές πορείες που περιγράφουμε οδηγούν στις μεγαλύτερες αποδόσεις. Να επισημάνουμε εδώ πως η αντίδραση των μεταλλικών αλάτων με τον ελαιώδες υποκαταστάτη YA_5 που απομονώσαμε δίνει τα ίδια σύμπλοκα αλλά σε πολύ μικρότερες αποδόσεις από αυτά της template μεθόδου. Επιλέξαμε επομένως να παρουσιάσουμε εδώ τα τελευταία αποτελέσματα.

Τα σύμπλοκα αυτά με θέρμανση διαλύονται σε πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες, το ακετονιτρίλιο και το διμεθυλοφορμαμίδιο ενώ είναι αδιάλυτα στους υπόλοιπους οργανικούς διαλύτες. Τα σύμπλοκα που είναι σταθερά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μελετήθηκαν με στοιχειακή ανάλυση, μαγνητικές μετρήσεις, φασματοσκοπία υπερύθρου και υπεριώδους.

Το σύμπλοκο $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (35) μελετήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ.

Στον πίνακα 4.7.1 βλέπουμε συνθετικά δεδομένα, τις στοιχειακές αναλύσεις και τις ενεργές μαγνητικές ροπές του υποκαταστάτη YA_5 και των συμπλόκων του.

Πίνακας 4.7.1. Συνθετικά δεδομένα για τον υποκαταστάτη YA_5 και τα συμπλόκά του

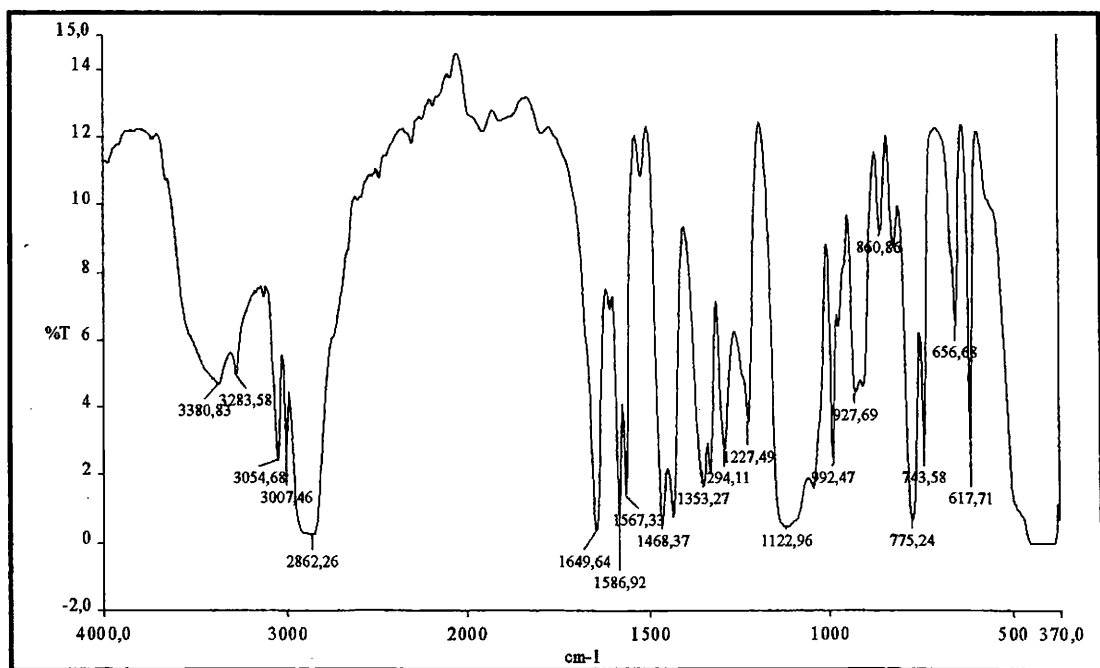
No	Σύμπλοκο	άλας μετάλλο προς υποκ/τη	Απ/η %	Χρώμα	Στοιχ.ανάλυση %			μ _{eff} BM
					C	H	N	
	YA_5	-	75	κίτρινο	π: 66.02 Θ: 66.26	6.62 6.75	16.93 17.18	-
30	$[PrYA_5(NO_3)_2]NO_3$	1/1	60	Πρασινωπό	π: 27.38 Θ: 32.9	3.05 3.35	13.84 14.9	3.42
31	$[SmYA_5(NO_3)_2]NO_3$	1/1	71	Κίτρινο	π: 32.03 θ: 32.6	3.39 3.32	13.78 14.8	1.85
32	$[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$	1/1	55	Υποκίτρινο	π: 25.32 Θ: 30.6	2.91 3.68	11.17 13.90	7.9
33	$[TbYA_5(NO_3)_2]NO_3$	1/1	53	Λευκό	π: 33.07 θ: 32.2	3.5 3.28	14.1 14.2	9.75
34	$[ErYA_5(NO_3)_2]NO_3$	1/1	63	Λευκό-ρόζ	π: 31.97 θ: 31.81	3.38 3.24	13.90 14.23	9.43
35	$[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$	1/1	55	κιτρινωπό	π: 32.98 θ: 31.5	3.41 3.21	14.12 14.3	4.45

4.7.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YA_5

4.7.1.1. Φασματοσκοπία υπερόθρου

Το φάσμα υπερόθρου του υποκαταστάτη YA_5 φαίνεται στο **σχήμα 4.7.1**. Στον **πίνακα 4.7.3** βλέπουμε τις σημαντικότερες κορυφές και τις αποδόσεις τους όπως αυτές στηρίζονται από βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹³

Ο σχηματισμός της βάσης του Schiff πιστοποιείται με την εμφάνιση της έντονης κορυφής στα 1650cm^{-1} που αποδίδεται στην δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού, -C=N- , χαρακτηριστική για την σύνθεση του υποκαταστάτη στην επιθυμητή μορφή. Εκτός της κορυφής αυτής εμφανίζονται και άλλες σημαντικές κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης ή /και κάμψης εντός και εκτός επιπέδου των δεσμών, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ των αιθόξυ ομάδων, CH=N του ιμινικού δεσμού και CH=CHN του πυριδινικού δακτυλίου όπως θα αναφερθούμε και αναλυτικά παρακάτω.



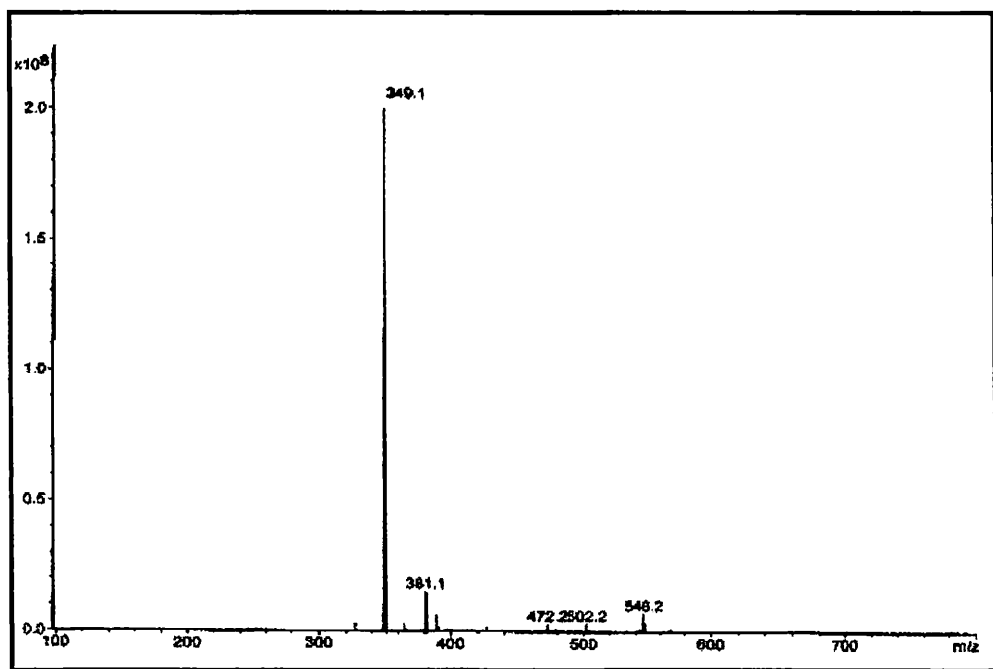
Σχήμα 4.7.1. Το φάσμα υπερόθρου του υποκαταστάτη YA_5

4.7.1.2. Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του υποκαταστάτη YA_5 , **σχήμα 4.7.2**, λήφθηκε σε MeOH με την μέθοδο του ιονισμού σταγόνας, (ESI-MS), και δίνει μια κύρια κορυφή σε $m/z=349$ η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη σύν ένα ιόν νατρίου, γεγονός που αποδεικνύει για άλλη μια φορά το σχηματισμό της βάσης του Schiff. Η απόδοση της κορυφής αυτής δίνεται και στον **πίνακα 4.7.2**.

Πίνακας 4.7.2. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας MS

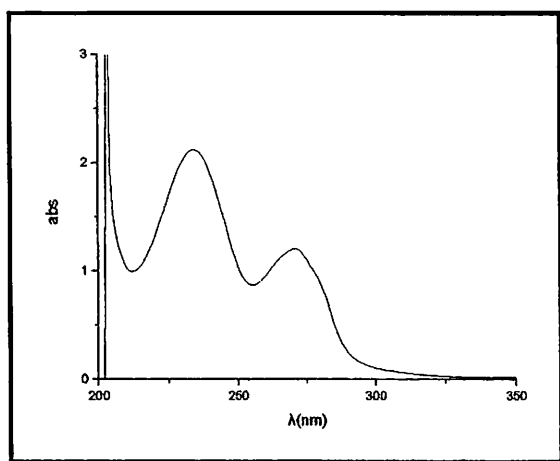
m/z	Απόδοση
349	$C_{18}H_{22}N_4O_2Na^+$



Σχήμα 4.7.2. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη YA_5

4.7.1.4. Φασματοσκοπία υπεριώδους

Στο σχήμα 4.7.3 βλέπουμε το φάσμα υπεριώδους (UV), του υποκαταστάτη YA_5 το οποίο λήφθηκε σε MeOH σε συγκέντρωση $5 \times 10^{-5} M$. Οι αποδόσεις των κορυφών δίνονται παρακάτω στον πίνακα 4.7.4.



Σχήμα 4.7.3. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη YA_5

Από την μελέτη του φάσματος υπεριώδους διαπιστώνουμε την εμφάνιση της ταινίας στα 235nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ του ιμινικού δεσμού $C=N$, και της ταινίας στα 272nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των διπλών δεσμών $C=C$ και $C=N$ των πυριδινικών δακτυλίων. Να σημειώσουμε εδώ πως οι αντίστοιχες $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις δεν είναι ορατές γιατί επικαλύπτονται από τις πολύ πιο ισχυρές $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις.

4.7.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων του υποκαταστάτη YA_5

4.7.2.1. Φασματοσκοπία υπέρυθρου

Τα IR φάσματα των συμπλόκων $[PrYA_5(NO_3)_2]NO_3$ (30), $[SmYA_5(NO_3)_2]NO_3$ (31), $[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (32), $[TbYA_5(NO_3)_2]NO_3$ (33), $[ErYA_5(NO_3)_2]NO_3$ (34) και $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (35) φαίνονται στα

σχήματα 4.7.4 - 4.7.9. Οι αποδόσεις των σημαντικότερων κορυφών των φασμάτων¹¹³ δίνονται στον πίνακα 4.8.3 συγκριτικά με τις διαγνωστικές κορυφές του υποκαταστάτη.

Πίνακας 4.7.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας IR για τον υποκαταστάτη και τα σύμπλοκα του

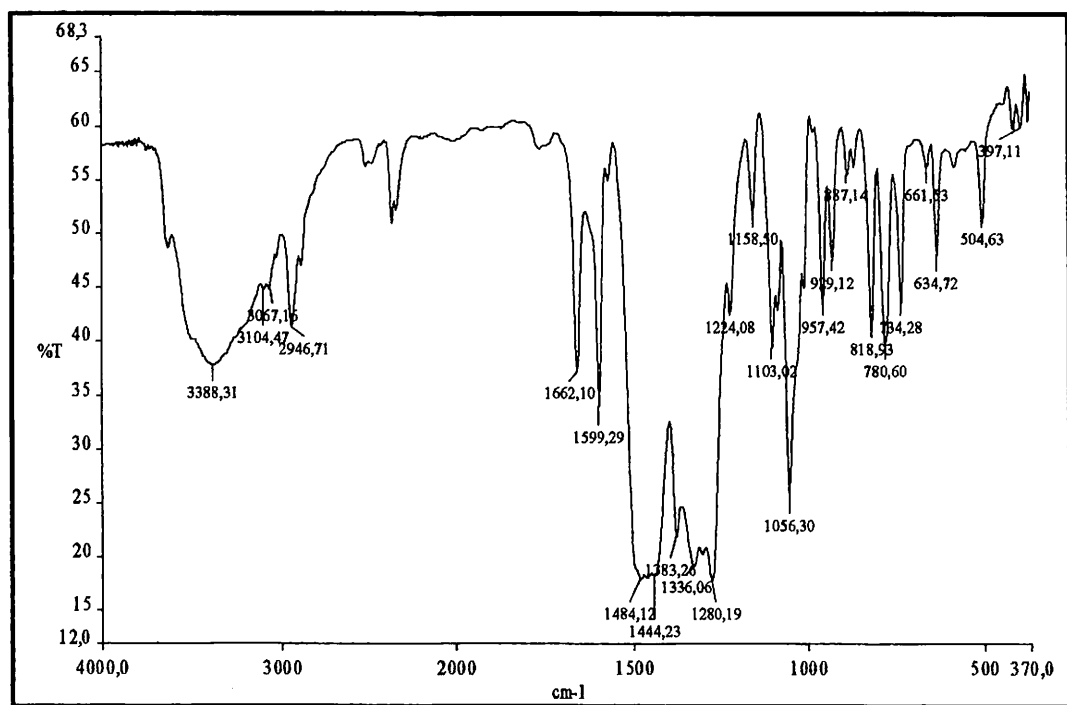
Ένωση	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu \text{ Py}$	$\delta \text{ Py}$	νNO_3^-	$\Delta\nu$
YA_5	1650s	1583	617m	–	–
30	1661	1599	635	1485, 1280 1384	205
31	1664	1599	634	1472, 1295 1361	177
32	1660	1599	635	1470, 1305 1386	165
33	1663	1599	636	1476, 1302 1368	174
34	1661	1599	636	1482, 1305 1395	177
35	1660	1600	636	1477, 1295 1395	182

Από τα φάσματα υπερύθρου λοιπόν των συμπλόκων διαπιστώνουμε τα εξής. Τα σύμπλοκα δίνουν μετατοπισμένες τις κορυφές που αντιστοιχούν στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών C-N των πυριδινικών δακτυλίων σε σχέση με τις αντίστοιχες του ελεύθερου υποκαταστάτη. Το γεγονός αυτό δηλώνει την ισχυρή ένταξη των μετάλλων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την μετατόπιση για όλα τα σύμπλοκα της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση παραμόρφωσης εντός του επιπέδου των πυριδινικών δακτυλίων (617cm^{-1}).

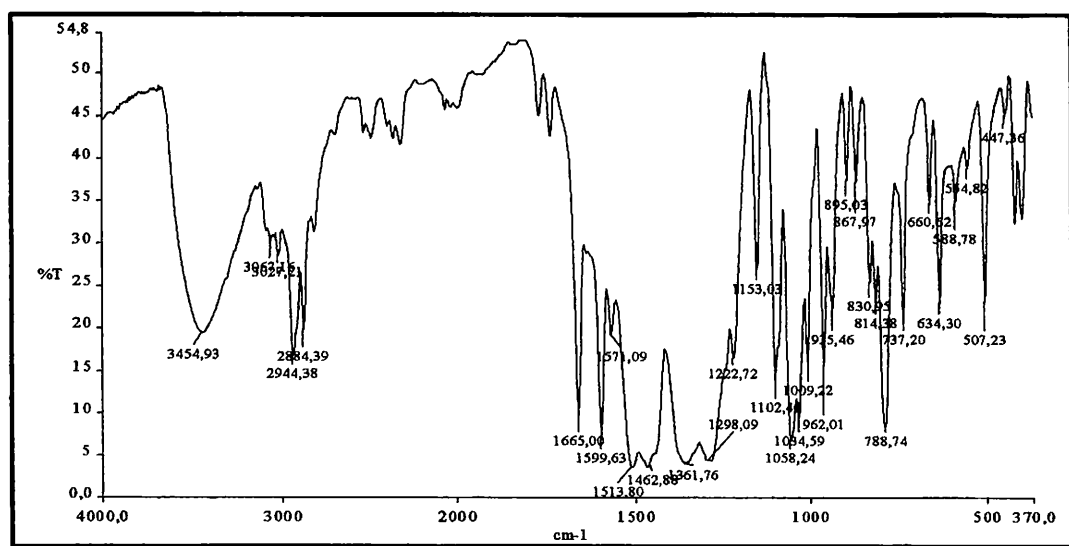
Το σημαντικότερο όμως στοιχείο από την μελέτη των φασμάτων υπερύθρου είναι η μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του μινικού δεσμού $\text{C}=\text{N}$ -, προς μεγαλύτερες συχνότητες. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε την ένταξη των μεταλλικών ιόντων στα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff.

Τέλος, να αναφερθούμε στις δονήσεις τάσης και κάμψης των νιτρικών ιόντων οι οποίες εμφανίζονται στα 1470cm^{-1} και 1300cm^{-1} περίπου, δίνοντας $\Delta\nu > 150 \text{ cm}^{-1}$

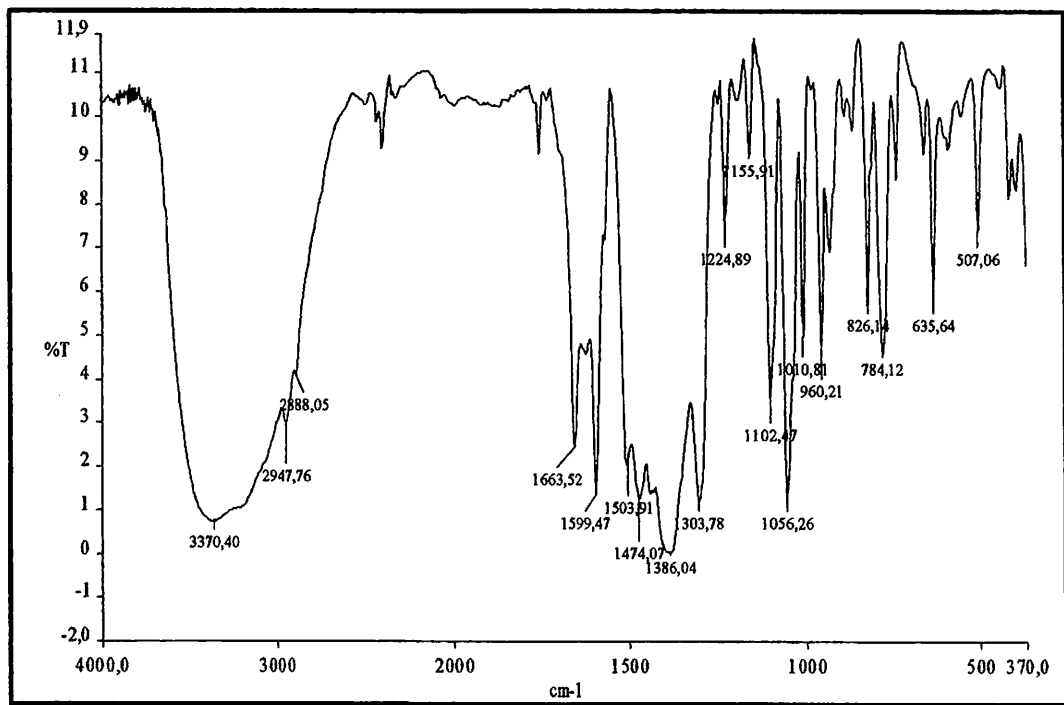
που σημαίνει διδοντική ένταξη νιτρικών ιόντων μέσω των ατόμων οξυγόνου και αποτελούν τυπικές δονήσεις $\nu(\text{N-O})$ C_2 συμμετρίας νιτράτο υποκαταστατών. Επίσης διαπιστώνουμε την εμφάνιση κορυφών περίπου στα 1380cm^{-1} που αντιστοιχεί στην δόνηση ιονικών νιτρικών ιόντων.



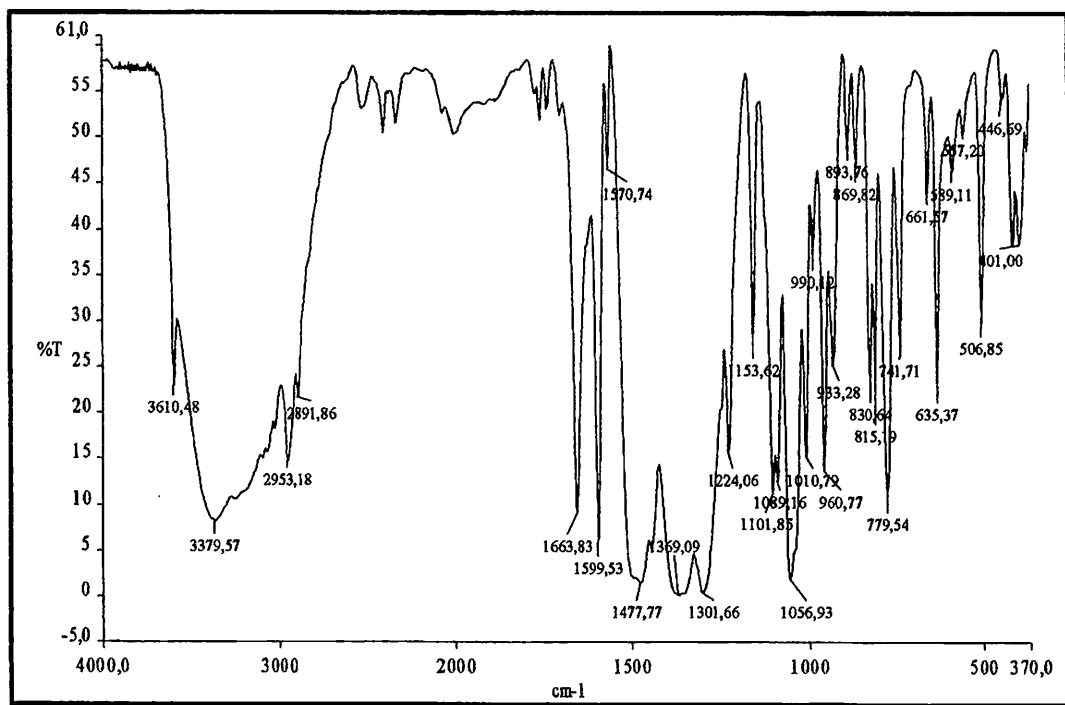
Σχήμα 4.7.4. Το φάσμα IR του $[\text{PrYA}_5(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (30)



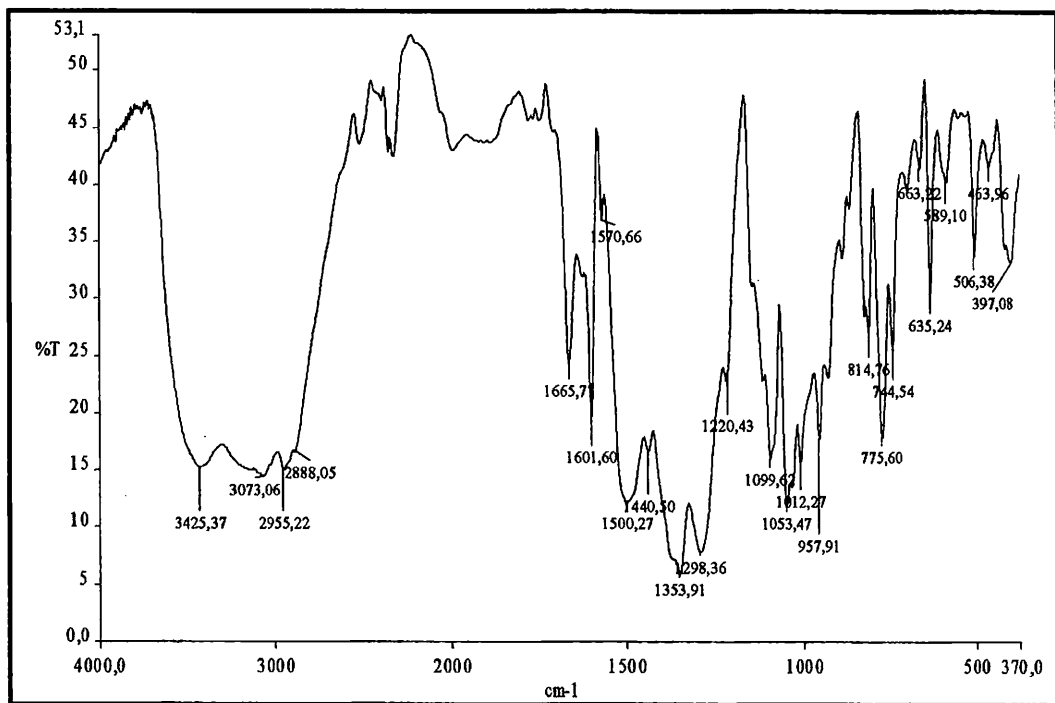
Σχήμα 4.7.5. Το φάσμα IR του $[\text{SmYA}_5(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (31)



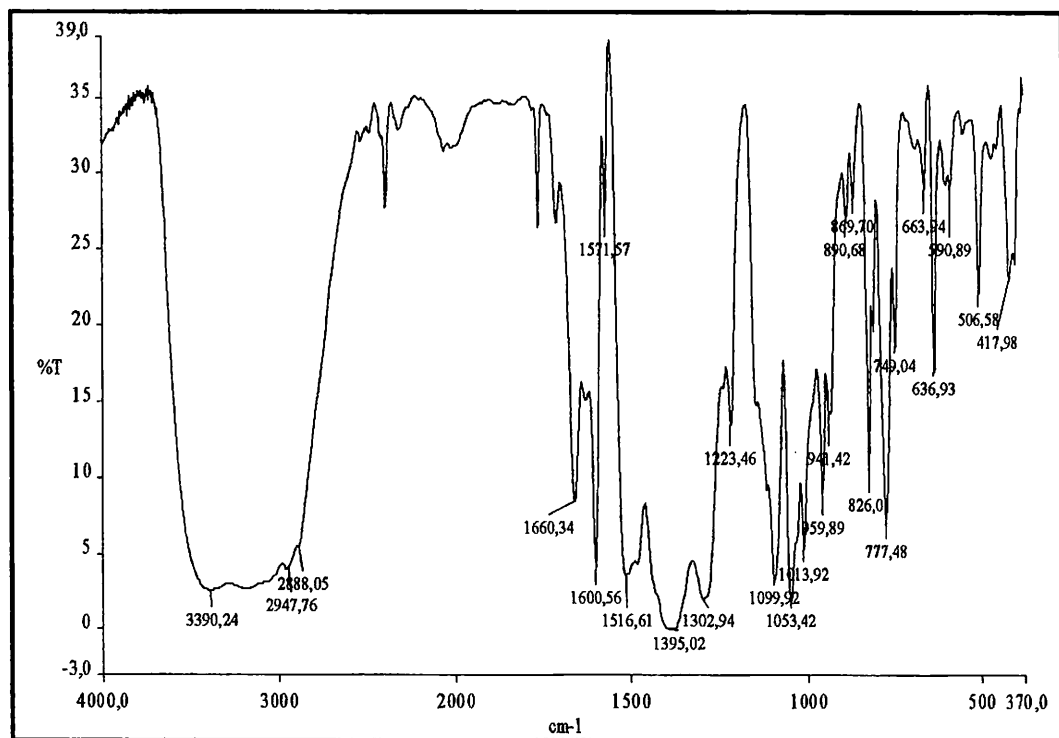
Σχήμα 4.7.6. Το φάσμα IR του $[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (32)



Σχήμα 4.7.7. Το φάσμα IR του $[TbYA_5(NO_3)_2]NO_3$ (33)



Σχήμα 4.7.8. Το φάσμα IR του $[ErYA_5(NO_3)_2]NO_3$ (34)



Σχήμα 4.7.9. Το φάσμα IR του $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (35)

4.7.2.2. Μαγνητικές μετρήσεις – Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού

Οι τιμές των μαγνητικών ροπών των συμπλόκων μας δίνουν πολύτιμες πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή δομή, την οξειδωτική κατάσταση και την ηλεκτρονιακή κατάσταση των f τροχιακών των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Για τα σύμπλοκα των λανθανιδίων λοιπόν οι τιμές της μαγνητικής ροπής δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις από τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές Van Vleck, πίνακας 4.7.1.

Τα ηλεκτρονιακά φάσματα μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συναντώνται στα μόρια των συμπλόκων στην υπεριώδη (190-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm) του φάσματος. Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων που συντέθηκαν δίνονται στο **σχήμα 4.7.10**.

Στον **πίνακα 4.7.4** δίνονται οι αποδόσεις των ταινιών των φασμάτων UV-Vis του Yb_5 και των συμπλόκων του στις αντίστοιχες μεταπτώσεις στηριζόμενοι σε βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹⁴

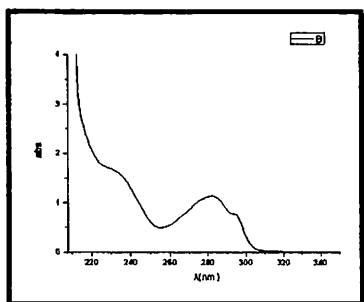
Σε όλα τα φάσματα UV-Vis των συμπλόκων του Yb_5 παρατηρούμε την μετατόπιση της κορυφής στα 235 nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{N}$)_{Schiff}) πιθανώς λόγω της ένταξης των μετάλλων στα άτομα αζώτου των μινικών δεσμών της βάσης του Schiff.

Το ίδιο παρατηρείται και για την δεύτερη ταινία στα 272nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των πυριδινικών δακτυλίων), η οποία και μετατοπίζεται στα σύμπλοκα συνοδευόμενη με αισθητή ελάττωση της έντασής της πιθανών λόγω της ένταξης των λανθανιδίων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων.

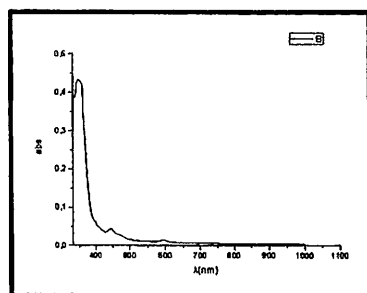
Στην ορατή περιοχή όλων των συμπλόκων εκτός του συμπλόκου του Gd(III) εμφανίζονται ταινίες πολύ χαμηλής έντασης που οφείλονται σε f-f μεταπτώσεις των ιόντων των λανθανιδίων.

Πίνακας 4.7.4. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του YA₅ και των συμπλόκων του σε MeOH, [C=5.10⁻⁵M - 10⁻³M]

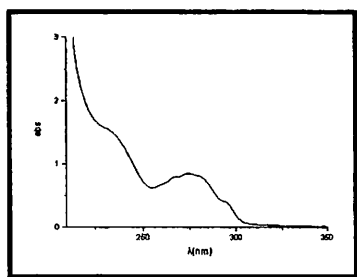
	Απόδοση	
YA ₅	235, π→π*(C=N)Schiff	272, π→π*(C=N)Py
30	232, π→π*(C=N)schiff 345: ³ H ₅ → ³ P ₂ , 446: ³ H ₅ → ³ P ₁ , 472: ³ H ₅ → ³ P ₀ , 593: ³ H ₅ → ¹ D ₂ f-f μεταπτώσεις	283, π→π*(C=N)Py
31	232, π→π*(C=N)schiff 350, 454 f-f μεταπτώσεις	274, π→π*(C=N)Py
32	234, π→π*(C=N)Schiff	275, π→π*(C=N)Py
33	235, π→π*(C=N)schiff 448, 635 f-f μεταπτώσεις	273, π→π*(C=N)Py
34	239, π→π*(C=N)schiff 443 : ⁷ F ₁ → ⁵ D ₂ , 521 : ⁷ F ₁ → ⁵ D ₁ , 652 : ⁷ F ₁ → ⁵ D ₀ f-f μεταπτώσεις	266, π→π*(C=N)Py
35	235, π→π*(C=N)schiff 425, 978 f-f μεταπτώσεις	266, π→π*(C=N)Py



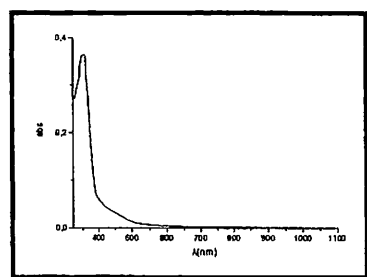
30 UV



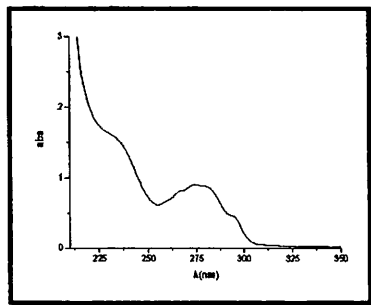
30 VIS



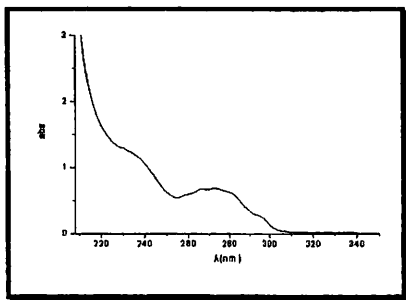
31 UV



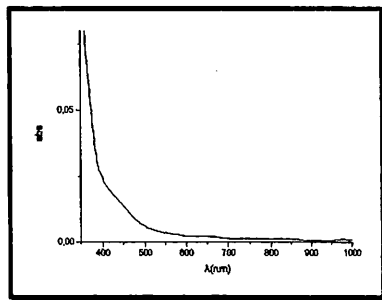
31 VIS



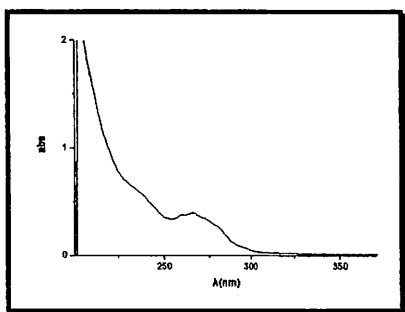
32 UV



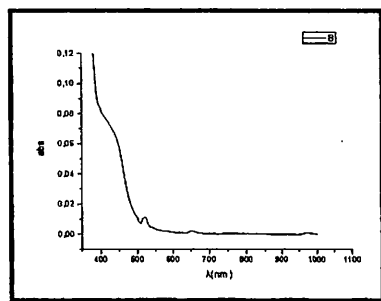
33 UV



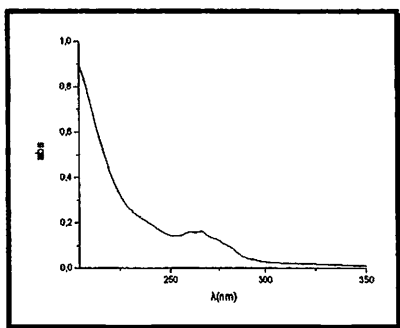
33 VIS



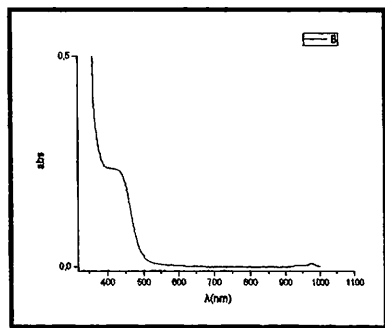
34 UV



34 VIS



35 UV



35 VIS

Σχήμα 4.7.10. Τα φάσματα UV – Vis των συμπλόκων του YA_5 σε MeOH [$C=5 \cdot 10^{-5} M - 10^{-2} M$]

4.7.2.4. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (35)

Μελετήθηκε η κρυσταλλική και μοριακή δομή^{118,119,120} της ένωσης $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (35) με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Στον **πίνακα 4.7.5** φαίνονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης.

Στον **πίνακα 4.7.6** δίνουμε κάποια επιλεκτικά μήκη και γωνίες δεσμών του συμπλόκου $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (35), και στα **σχήματα 4.7.11, 4.7.12 και 4.7.13** την κρυσταλλική δομή το πολύεδρο ένταξης και τους σχηματιζόμενους δεσμούς υδρογόνου του συμπλόκου αντίστοιχα.

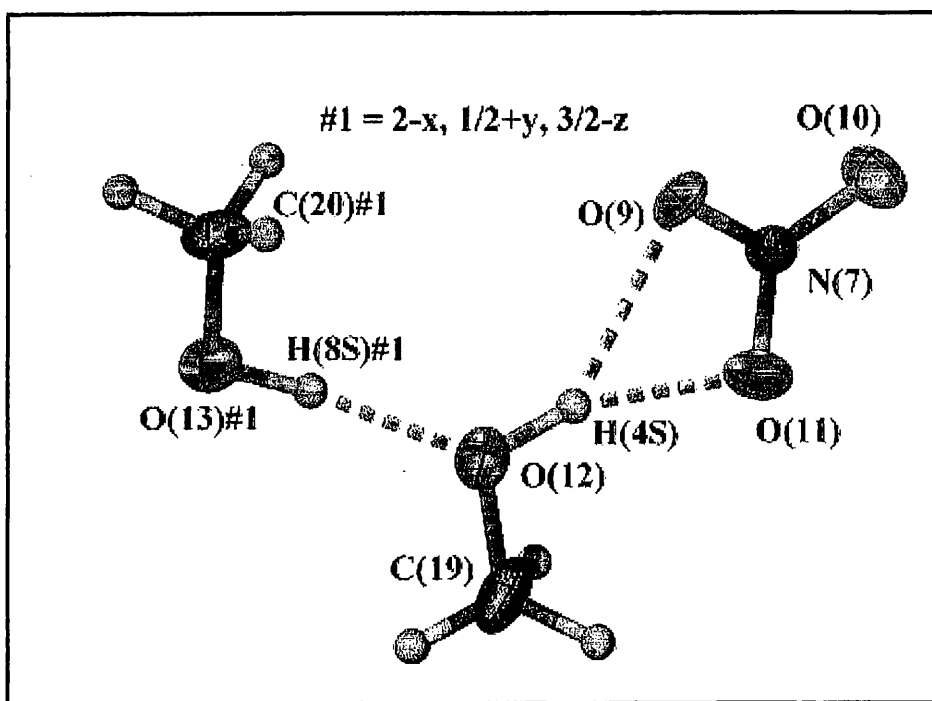
Πίνακας 4.7.5. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης
 $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (35)

Τύπος	$YbC_{20}H_{30}N_7O_{13}$		
Μοριακό βάρος	749.55		
a, Å	10.668(5)		
b, Å	13.475(5)		
c, Å	19.332 (5)		
α , (°)	90.00 (5)		
β , (°)	90.000 (5)		
γ , (°)	90.000(5)		
Μήκος κύματος Å	0.71069		
Θερμοκρασία K	293 (2)		
Ομάδα συμμετρίας / Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό	/	P212121
v , Å ³	2.779 (18)		
Z	4		
$d_{\text{υπολογισμένο}}$ (Mg/m ³)	1.792		
Συντελεστής απορρόφησης, (μ) mm ⁻¹	3.441		
Αριθμός συλλεγμένων ανακλάσεων	18754		
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων	6025		
R(int)	0,0217		
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.0193, wR2=0.0434		
R ενδείξεις για όλα τα δεδομένα	R1=0.0198, wR2=0.0437		

Πίνακας 4.7.6. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών του συμπλόκου



Μήκη κ' γωνίες δεσμών	(Å, ^o)	Μήκη κ' γωνίες δεσμών	(Å, ^o)
Yb(1)-N(2)	2.410(3)	Yb(1)-N(6)	2.878(2)
Yb(1)-O(6)	2.424(2)	Yb(1)-N(5)	2.909(3)
Yb(1)-O(4)	2.425(2)	N(2)-Yb(1)-O(6)	72.51(8)
Yb(1)-O(1)	2.428(2)	N(2)-Yb(1)-O(4)	116.04(8)
Yb(1)-N(3)	2.433(3)	O(6)-Yb(1)-O(4)	140.00(7)
Yb(1)-O(2)	2.439(2)	N(2)-Yb(1)-O(1)	131.78(8)
Yb(1)-O(7)	2.477(2)	O(6)-Yb(1)-O(1)	76.60(8)
Yb(1)-N(1)	2.531(3)	O(4)-Yb(1)-O(1)	69.55(7)
Yb(1)-N(4)	2.538(2)	N(2)-Yb(1)-N(3)	160.59(8)
Yb(1)-O(3)	2.543(2)	O(6)-Yb(1)-N(3)	115.07(8)
Yb(1)-O(3)	2.543(2)	O(4)-Yb(1)-N(3)	70.63(8)
O(1)-Yb(1)-N(3)	67.34(8)	N(2)-Yb(1)-O(7)	113.47(7)
N(2)-Yb(1)-O(2)	67.19(8)	O(6)-Yb(1)-O(7)	52.03(7)
O(6)-Yb(1)-O(2)	69.61(7)	O(4)-Yb(1)-O(7)	129.66 (8)
O(4)-Yb(1)-O(2)	78.14(8)	O(1)-Yb(1)-O(7)	71.37(7)
O(1)-Yb(1)-O(2)	67.75(8)	N(3)-Yb(1)-O(7)	65.75(7)
N(3)-Yb(1)-O(2)	131.79(8)	O(2)-Yb(1)-O(7)	114.18(7)
N(2)-Yb(1)-N(1)	65.39(8)	O(4)-Yb(1)-N(4)	74.70(7)
O(6)-Yb(1)-N(1)	76.95(8)	O(1)-Yb(1)-N(4)	127.32(8)
O(4)-Yb(1)-N(1)	143.01(8)	N(3)-Yb(1)-N(4)	64.96(9)
O(1)-Yb(1)-N(1)	139.88(8)	O(2)-Yb(1)-N(4)	138.96(7)
N(3)-Yb(1)-N(1)	98.00(9)	O(7)-Yb(1)-N(4)	106.83(7)
O(2)-Yb(1)-N(1)	128.01(8)	N(1)-Yb(1)-N(4)	68.74(8)
O(7)-Yb(1)-N(1)	68.60(8)	N(2)-Yb(1)-O(3)	67.07(8)
N(2)-Yb(1)-N(4)	98.28(8)	O(6)-Yb(1)-O(3)	131.84(7)
O(6)-Yb(1)-N(4)	145.03(7)	O(4)-Yb(1)-O(3)	51.21(8)
O(1)-Yb(1)-O(3)	112.70(7)	N(3)-Yb(1)-N(6)	90.01(8)
N(3)-Yb(1)-O(3)	111.73(8)	O(7)-Yb(1)-N(6)	25.97(7)
O(2)-Yb(1)-O(3)	71.32(7)	O(2)-Yb(1)-N(6)	91.46(7)
O(7)-Yb(1)-O(3)	174.40(7)	N(1)-Yb(1)-N(6)	71.87(8)
N(1)-Yb(1)-O(3)	107.42(8)	N(4)-Yb(1)-N(6)	128.73(7)
N(4)-Yb(1)-O(3)	67.71(7)	O(3)-Yb(1)-N(6)	157.89(7)
N(2)-Yb(1)-N(6)	93.83(7)	N(2)-Yb(1)-N(5)	91.86(8)
O(6)-Yb(1)-N(6)	26.11(7)	O(6)-Yb(1)-N(5)	143.58(7)
O(4)-Yb(1)-N(6)	140.30(7)	O(4)-Yb(1)-N(5)	25.61(8)
O(1)-Yb(1)-N(6)	71.05(7)	O(1)-Yb(1)-N(5)	91.67(7)
N(3)-Yb(1)-N(5)	90.64(8)	N(1)-Yb(1)-N(5)	126.83(8)
O(2)-Yb(1)-N(5)	74.03(7)	N(4)-Yb(1)-N(5)	68.13(7)
O(7)-Yb(1)-N(5)	154.67(7)	O(3)-Yb(1)-N(5)	25.63(7)
N(6)-Yb(1)-N(5)	160.92(7)		



Σχήμα 4.7.13. Οι σχηματιζόμενοι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ μορίων του συμπλόκου $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (35)

Να σημειώσουμε εδώ πως πλήρη δομικά χαρακτηριστικά όπως πλήρεις πίνακες αποστάσεων και γωνιών δεσμών, διέδρες γωνίες, συντεταγμένες των ατόμων της δομής και άλλες πληροφορίες είναι διαθέσιμες για όποιον τα ζητήσει.

Από την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου παρατηρούμε τα εξής. Το μεταλλικό ιόν εντάσσεται στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff (δύο ιμινικά και δύο πυριδινικά), στα δύο άτομα οξυγόνου της βάσης του Schiff και σε τέσσερα άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε δύο διδοντικούς χηλικούς νιτράτο υποκαταστάτες συμπληρώνοντας έτσι τον αριθμό ένταξης 10.

Στο μόριο υπάρχει ένα ιονικό νιτρικό ιόν ώστε το μόριο να έχει ουδέτερο φορτίο ενώ τέλος υπάρχουν και δύο μόρια μεθανόλης τα οποία μάλιστα συνδέονται μεταξύ τους όπως και με το ιονικό νιτρικό ιόν με δεσμούς υδρογόνου όπως μπορούμε να δούμε και στο **σχήμα 4.7.13**.

Θεωρώντας ότι οι δεσμοί κατευθύνονται προς το κέντρο των νιτρικών ιόντων το πολύεδρο ένταξης γύρω από το υτέρβιο μπορεί να χαρακτηριστεί ως διεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα. Συγκρίνοντας τα μήκη και τις γωνίες δεσμών με αυτές τις βιβλιογραφίας^{14,19,25} μπορούμε να πούμε ότι βλέπουμε αρκετές ομοιότητες.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής. Ο υποκαταστάτης YA_5 δίνει τα σύμπλοκα της μορφής $[PrYA_5(NO_3)_2]NO_3$, $[SmYA_5(NO_3)_2]NO_3$, $[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$, $[TbYA_5(NO_3)_2]NO_3$, $[ErYA_5(NO_3)_2]NO_3$, $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$. Κρυσταλλική δομή έχουμε μόνο για το σύμπλοκο του Yb(III) οπότε για τα υπόλοιπα μπορούμε να υποθέσουμε για την δομή τους από την σύγκριση των φασματοσκοπικών τους δεδομένων με τα αντίστοιχα του συμπλόκου του Yb(III).

Υποθέτουμε λοιπόν ότι τα σύμπλοκα αυτά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες δομικών τύπων. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα σύμπλοκα $[PrYA_5(NO_3)_2]NO_3$, $[SmYA_5(NO_3)_2]NO_3$, $[TbYA_5(NO_3)_2]NO_3$ και $[ErYA_5(NO_3)_2]NO_3$ στα οποία τα λανθανιδικά ιόντα είναι 10-ενταγμένα στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης βάσης του Schiff, στα δύο άτομα οξυγόνου της βάσης του Schiff και σε τέσσερα άτομα αζώτου που ανήκουν σε δύο διδοντικά ενταγμένα νιτρικά ιόντα. Το τρίτο νιτρικό ιόν είναι ιονικό.

Στην δεύτερη κατηγορία ανήκει το σύμπλοκο $[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ το οποίο είναι 12-ενταγμένο στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης βάσης του Schiff, στα δύο άτομα οξυγόνου της βάσης του Schiff, σε τέσσερα άτομα αζώτου που ανήκουν σε δύο διδοντικά ενταγμένα νιτρικά ιόντα και σε δύο άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε δύο ενταγμένα μόρια ύδατος. Το τρίτο νιτρικό ιόν είναι ιονικό και πάλι.

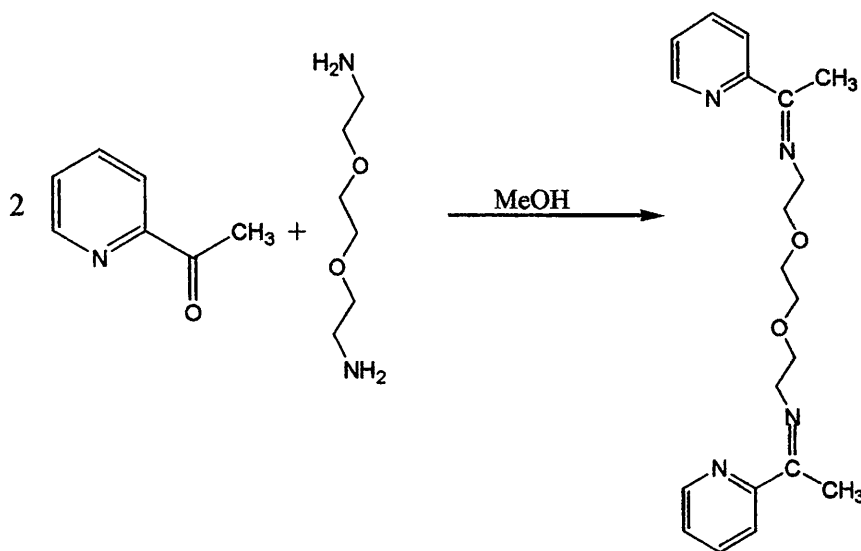
Στην τρίτη κατηγορία ανήκει το σύμπλοκο $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ του οποίου έχει λυθεί η κρυσταλλική δομή. Το μεταλλικό ιόν εντάσσεται στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff (δύο ιμινικά και δύο πυριδινικά), στα δύο άτομα οξυγόνου της βάσης του Schiff και σε τέσσερα άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε δύο διδοντικούς νιτράτο υποκαταστάτες συμπληρώνοντας έτσι τον αριθμό ένταξης 10.

Στο μόριο υπάρχει ένα ιονικό νιτρικό ιόν ώστε το μόριο να έχει ουδέτερο φορτίο ενώ τέλος υπάρχουν και δύο μόρια μεθανόλης τα οποία μάλιστα συνδέονται μεταξύ τους όπως και με το ιονικό νιτρικό ιόν με δεσμούς υδρογόνου.

Θεωρώντας ότι οι δεσμοί κατευθύνονται προς το κέντρο των νιτρικών ιόντων το πολύεδρο ένταξης γύρω από το υτέρβιο μπορεί να χαρακτηριστεί ως διεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα.

4.8. Ο υποκαταστάτης YB₅ και τα συμπλοκά του

Ο υποκαταστάτης YB₅ συντίθεται με αντίδραση συμπύκνωσης της 2-ακετύλπυριδίνης με την 2,2' αιθυλενοδιόξυδιαιθυλαμίνη σε γραμμομοριακή αναλογία 2/1 σε διαλύτη MeOH όπως φαίνεται παρακάτω.



Αντίδραση 4.8.1. Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη YB₅

Ο υποκαταστάτης που συντίθεται σε ικανοποιητική απόδοση στην μορφή λαδιού έχει κίτρινο χρώμα και είναι διαλυτός σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες ενώ είναι αδιάλυτος σε αιθέρα. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζει ικανοποιητική σταθερότητα ενώ μετά από εύλογο χρονικό διάστημα αρχίζει να σκουραίνει. Ο υποκαταστάτης χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπία υπερύθρου, μάζης και υπεριώδους αλλά δεν χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω για την σύνθεση των συμπλόκων αφού για την συνθέσή τους χρησιμοποιήσαμε την template μέθοδο όπως και στην περίπτωση των συμπλόκων του υποκαταστάτη YA₅.

Έτσι λοιπόν συντέθηκαν τα σύμπλοκα **36** - **40** του τύπου Cu₂YB₅Cl₄ (**36**), [LaYB₅(NO₃)₂NO₃] (**37**), [PrYB₅(NO₃)₂NO₃] (**38**), [SmYB₅(NO₃)₂NO₃] (**39**), [GdYB₅(NO₃)₂NO₃] (**40**), **πίνακας 4.8.1**.

Τα σύμπλοκα τα οποία λήφθησαν είναι 1/1 σύμπλοκα. Παρ' όλες τις προσπάθειές μας (διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες μετάλλου προς αλδεύδη και αμίνη) δεν απομονώθηκαν άλλα σύμπλοκα εκτός των 1/1 ενώ οι συνθετικές πορείες που περιγράφουμε οδηγούν στις μεγαλύτερες αποδόσεις.

Τα σύμπλοκα αυτά με θέρμανση διαλύονται σε πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες, το ακετονιτρίλιο και το διμεθυλοφορμαμίδιο ενώ είναι αδιάλυτα στους υπόλοιπους οργανικούς διαλύτες. Είναι σταθερά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα σύμπλοκα μελετήθηκαν με στοιχειακή ανάλυση, μαγνητικές μετρήσεις, φασματοσκοπία υπερύθρου και υπεριώδους.

Στον **πίνακα 4.8.1** βλέπουμε συνθετικά δεδομένα, τις στοιχειακές αναλύσεις και τις ενεργές μαγνητικές ροπές του υποκαταστάτη YB_5 και των συμπλόκων του.

Πίνακας 4.8.1. Συνθετικά δεδομένα για τον υποκαταστάτη YB_5 και τα συμπλόκά του

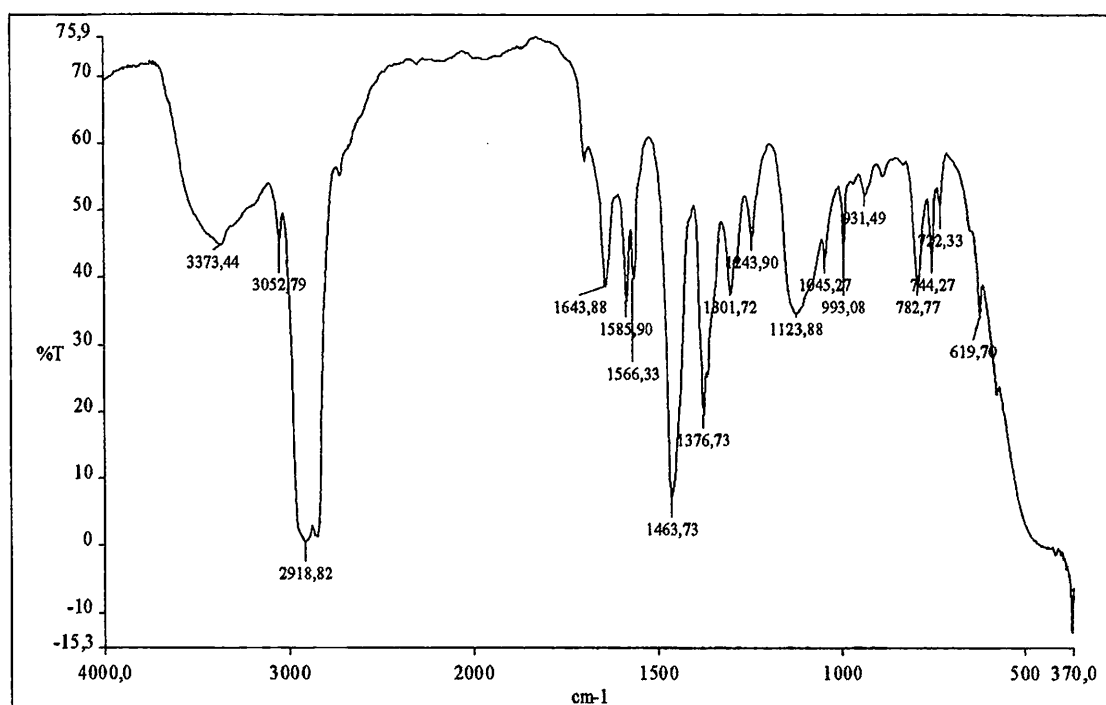
No	Σύμπλοκο	άλας μετάλλο προς οποκ/τη	Απ/η %	Χρώμα	Στοιχ.ανάλυση			μ_{eff} BM
					%			
					C	H	N	
	YB ₅	-	55	κίτρινο	π: 68.2 θ: 67.8	7.42 7.34	9.11 9.04	-
36	Cu ₂ YB ₅ Cl ₄	2/1, 1/1, 1/2, 1/4	65	Πρασινωπό	π: 39.7 θ: 38.5	4.32 4.17	9.38 8.99	1.85
37	[LaYB ₅ (NO ₃) ₂ NO ₃]	1/1, 1/2	75	Κρέμ	π: 36.2 θ: 35.3	3.97 3.83	14.87 14.4	
38	[PrYB ₅ (NO ₃) ₂ NO ₃]	1/1	68	πρασινωπό	π: 36.96 θ: 35.09	4.18 3.80	15.23 14.32	3.58
39	[SmYB ₅ (NO ₃) ₂ NO ₃]	1/1	68	υποκίτρινο	π: 36.72 θ: 34.79	4.22 3.77	16.01 14.90	1.63
40	[GdYB ₅ (NO ₃) ₂ NO ₃]	1/1	55	κιτρινωπό	π: 34.95 θ: 34.3	4.12 3.73	15.1 14.06	7.92

4.8.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YB_5

4.8.1.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YB_5 φαίνεται στο **σχήμα 4.8.1**. Στον **πίνακα 4.9.4** βλέπουμε τις σημαντικότερες κορυφές και τις αποδόσεις τους όπως αυτές στηρίζονται από βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹³

Ο σχηματισμός της βάσης του Schiff πιστοποιείται με την εμφάνιση της έντονης κορυφής στα 1644cm^{-1} που αποδίδεται στην δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού, $-\text{C}=\text{N}-$, χαρακτηριστική για την σύνθεση του υποκαταστάτη στην επιθυμητή μορφή. Εκτός της κορυφής αυτής εμφανίζονται και άλλες σημαντικές κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης ή /και κάμψης εντός και εκτός επιπέδου των δεσμών, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ των αιθοξύ ομάδων, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$ του ιμινικού δεσμού και $\text{CH}=\text{CHN}$ του πυριδινικού δακτυλίου όπως θα αναφερθούμε και αναλυτικά παρακάτω.



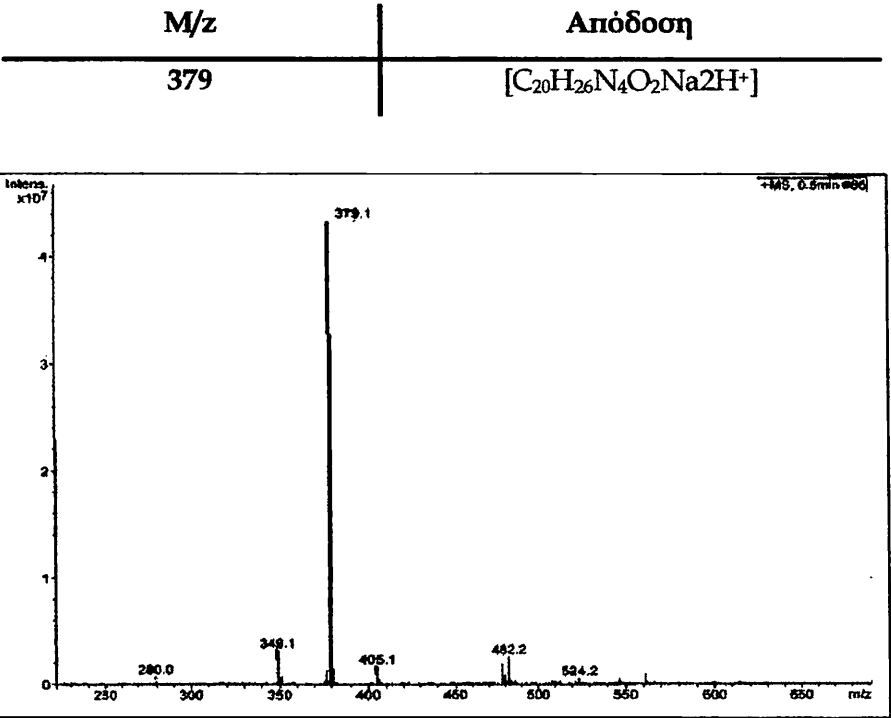
Σχήμα 4.8.1. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YB₅

4.8.1.2. Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του υποκαταστάτη YB₅, **σχήμα 4.8.2**, λήφθηκε σε MeOH με την μέθοδο του ιονισμού σταγόνας, (ESI-MS), και δίνει μια κύρια κορυφή σε $m/z=379$ η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη συν ένα ιόν νατρίου και δύο πρωτόνια, γεγονός που αποδεικνύει για άλλη μια φορά το

σχηματισμό της βάσης του Schiff στην επιθυμητή μορφή. Η απόδοση της κορυφής αυτής δίνεται και στον πίνακα 4.8.2.

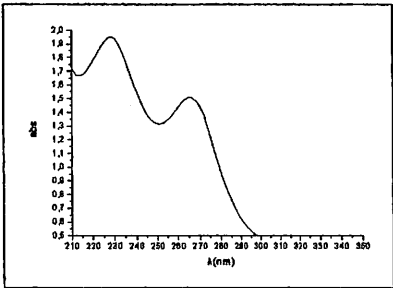
Πίνακας 4.8.2. Τα δεδομένα της φασμα/πίας ESI-MS για τον υποκαταστάτη YB₅



Σχήμα 4.8.2. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη YB₅

4.8.1.4. Φασματοσκοπία υπεριώδους

Στο σχήμα 4.8.3 βλέπουμε το φάσμα υπεριώδους (UV), του υποκαταστάτη YB₅ το οποίο λήφθηκε σε MeOH σε συγκέντρωση 5×10⁻⁵M. Οι αποδόσεις των κορυφών δίνονται παρακάτω στον πίνακα 4.8.3.



Σχήμα 4.8.3. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη YB₅

Από την μελέτη του φάσματος υπεριώδους διαπιστώνουμε την εμφάνιση της ταινίας στα 228nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ του ιμινικού δεσμού C=N, και της ταινίας στα 266nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των διπλών δεσμών C=C και C=N των πυριδινικών δακτυλίων. Να σημειώσουμε εδώ πως οι αντίστοιχες $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις δεν είναι ορατές γιατί επικαλύπτονται από τις πολύ πιο ισχυρές $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις.

4.8.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων του υποκαταστάτη YB₅

4.8.2.1. Φασματοσκοπία υπέρυθρου

Τα IR φάσματα των συμπλόκων Cu₂YB₅Cl₄ (36), [LaYB₅(NO₃)₂NO₃] (37), [PrYB₅(NO₃)₂NO₃] (38), [SmYB₅(NO₃)₂NO₃] (39) και [GdYB₅(NO₃)₂NO₃] (40) φαίνονται στα σχήματα 4.8.4 - 4.8.8. Οι αποδόσεις των σημαντικότερων κορυφών των φασμάτων¹¹³ δίνονται στον πίνακα 4.8.3 συγκριτικά με τις διαγνωστικές κορυφές του υποκαταστάτη.

Πίνακας 4.8.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας IR για τον υποκαταστάτη YB₅ και τα συμπλόκά του

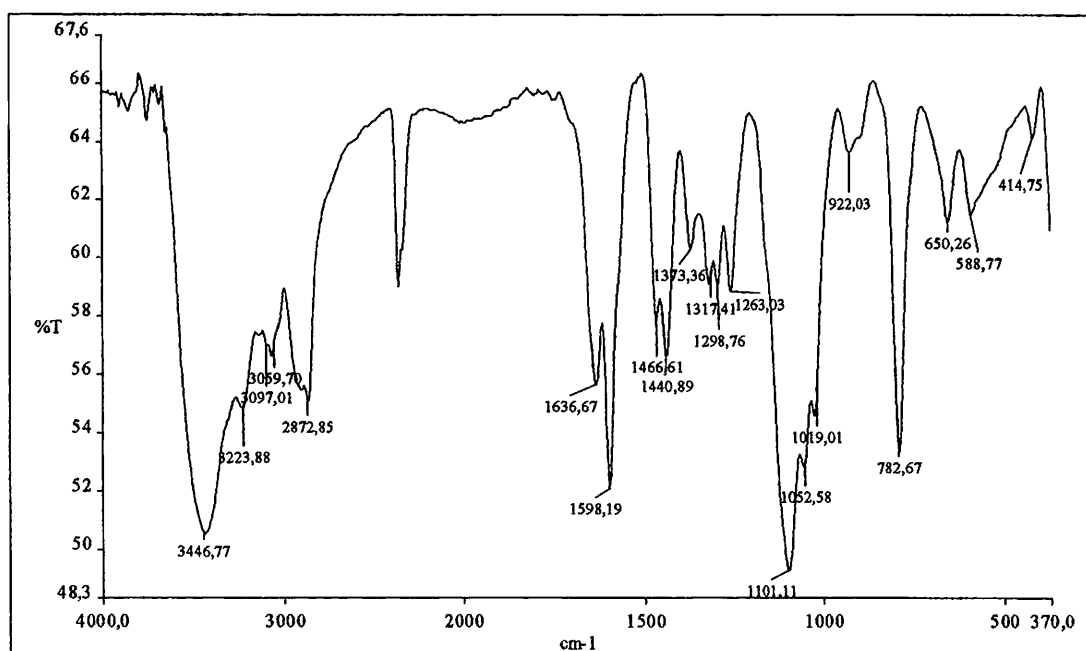
Ένωση	ν _{as} CH ₂	ν(C=N)	ν Py	δ Py	νNO ₃ ⁻	Δν
YB ₅	3052	1643	1585	619	-	
			1566			
36	3059, 2910	1636	1598	650	-	
37	3067, 2939	1638	1594	631	1460, 1309	151
					1355	
38	2943	1640	1595	648	1473, 1302	171
			1570	632	1360	
39	3074, 2947	1643	1596	632	1488, 1309	179
					1383	
40	2925, 2873	1638	1596	634	1474, 1309	165
			1571		1354	

Από τα φάσματα υπερύθρου λοιπόν των συμπλόκων διαπιστώνουμε τα εξής. Τα σύμπλοκα δίνουν μετατοπισμένες τις κορυφές που αντιστοιχούν στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών C-N των πυριδινικών δακτυλίων σε σχέση με τις αντίστοιχες του ελεύθερου υποκαταστάτη.

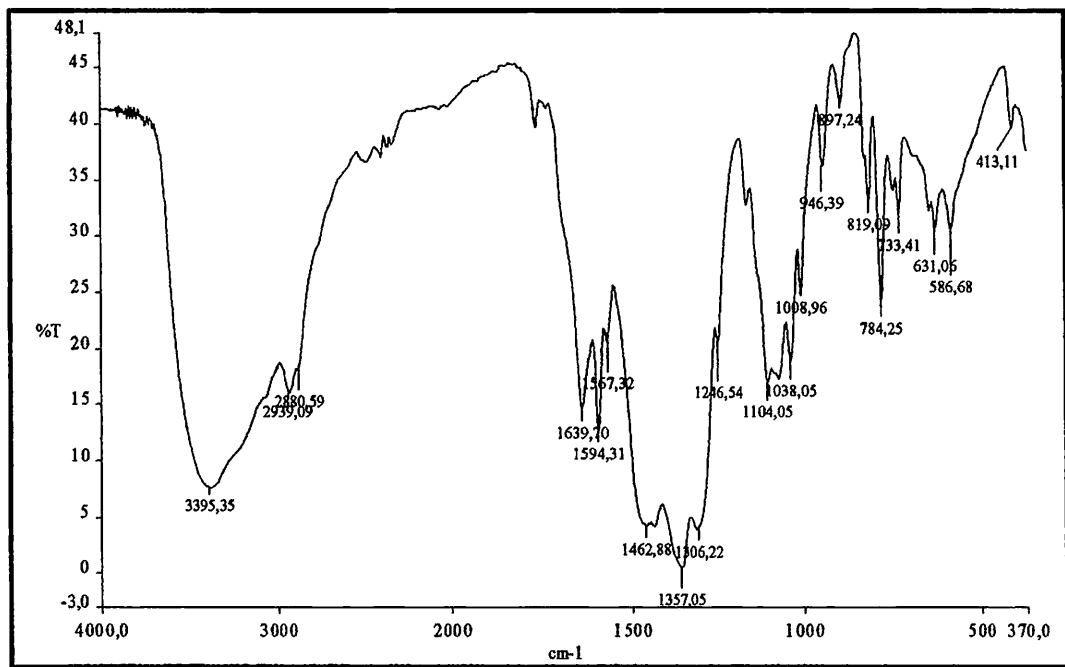
Το γεγονός αυτό δηλώνει την ισχυρή ένταξη των μετάλλων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την μετατόπιση για όλα τα σύμπλοκα της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση παραμόρφωσης εντός του επιπέδου των πυριδινικών δακτυλίων (619cm^{-1}).

Το σημαντικότερο όμως στοιχείο από την μελέτη των φασμάτων υπερύθρου είναι η μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού -C=N- . Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε την ένταξη των μεταλλικών ιόντων στα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff.

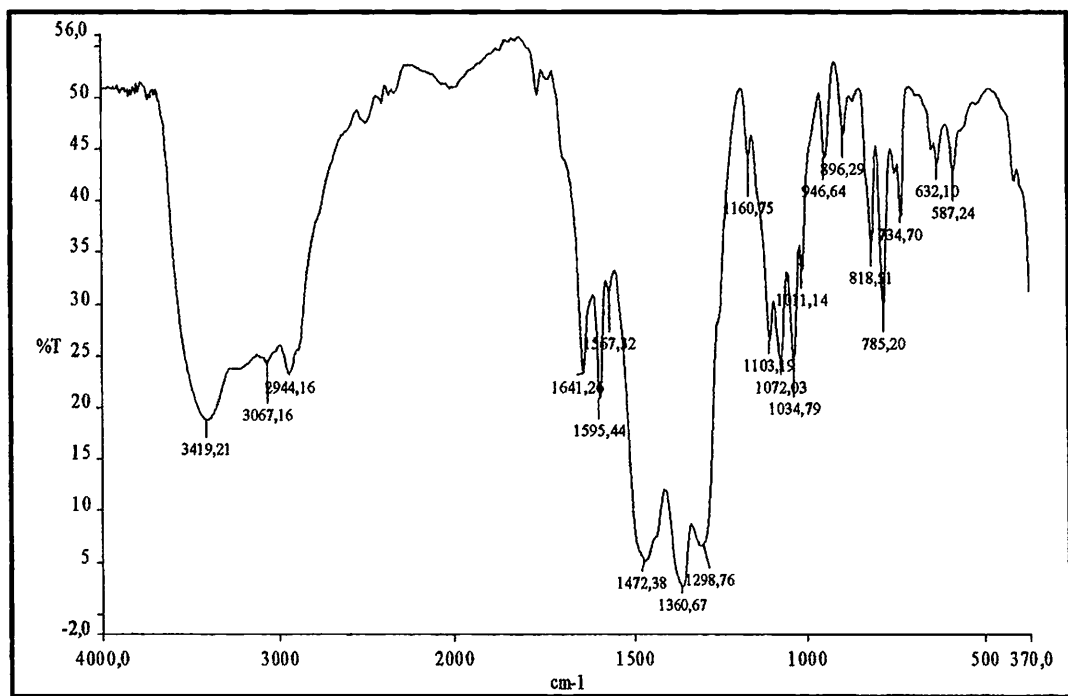
Τέλος, να αναφερθούμε στις δονήσεις τάσης και κάμψης των νιτρικών ιόντων οι οποίες εμφανίζονται στα 1470cm^{-1} και 1300cm^{-1} περίπου, δίνοντας $\Delta\nu > 150\text{cm}^{-1}$ που σημαίνει διδοντική ένταξη νιτρικών ιόντων μέσω των ατόμων οξυγόνου και αποτελούν τυπικές δονήσεις $\nu(\text{N-O})$ C_2 συμμετρίας νιτράτο υποκαταστατών. Επίσης διαπιστώνουμε την εμφάνιση κορυφών περίπου στα 1380cm^{-1} που αντιστοιχεί στην δόνηση ιονικών νιτρικών ιόντων.



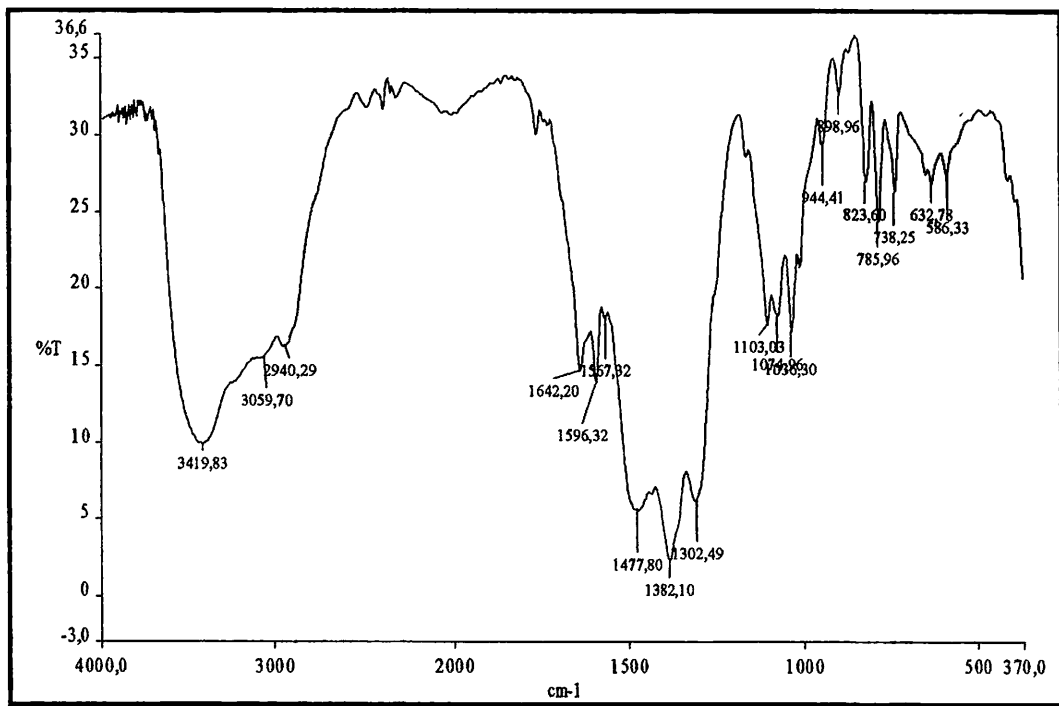
Σχήμα 4.8.4. Το φάσμα IR του $\text{Cu}_2\text{YB}_5\text{Cl}_4$ (36)



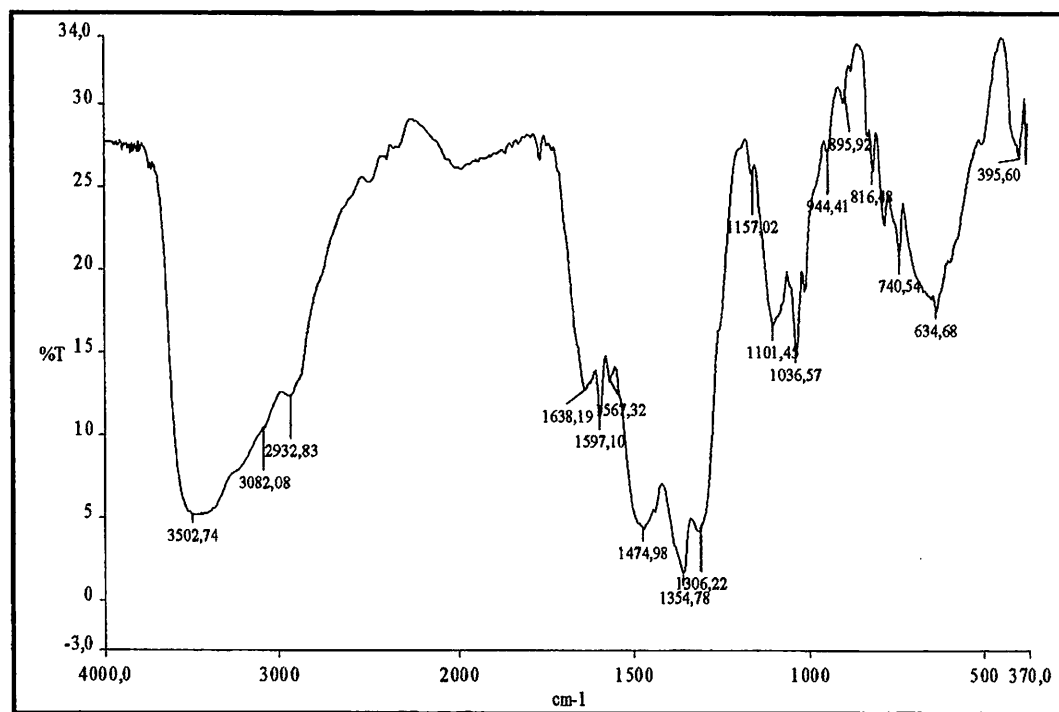
Σχήμα 4.8.5. Το φάσμα IR του $[LaYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (37)



Σχήμα 4.8.6. Το φάσμα IR του $[PrYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (38)



Σχήμα 4.8.7. Το φάσμα IR του $[SmYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (39)



Σχήμα 4.8.8. Το φάσμα IR του $[GdYB_5(NO_3)_2NO_3]$ (40)

4.8.2.2. Μαγνητικές μετρήσεις – Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού

Οι τιμές των μαγνητικών ροπών των συμπλόκων μας δίνουν πολύτιμες πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή δομή, την οξειδωτική κατάσταση και την ηλεκτρονιακή κατάσταση των f τροχιακών των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Για τα σύμπλοκα των λανθανιδίων λοιπόν οι τιμές της μαγνητικής ροπής δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις από τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές Van Vleck, πίνακας 4.8.1.

Τα ηλεκτρονιακά φάσματα μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συναντώνται στα μόρια των συμπλόκων στην υπεριώδη (190-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm) του φάσματος. Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων που συντέθηκαν δίνονται στο **σχήμα 4.8.9**.

Στον **πίνακα 4.8.4** δίνονται οι αποδόσεις των ταινιών των φασμάτων UV-Vis του YB_5 και των συμπλόκων του στις αντίστοιχες μεταπτώσεις στηριζόμενοι σε βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹⁴

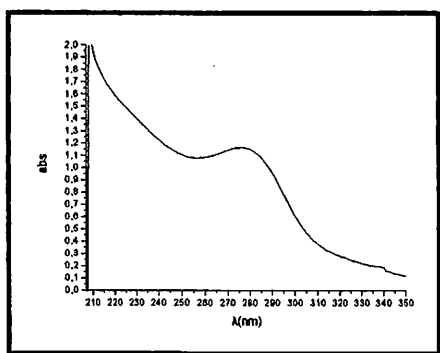
Σε όλα τα φάσματα UV-Vis των συμπλόκων του YB_5 παρατηρούμε την μετατόπιση της κορυφής στα 228 nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{N}$)_{Schiff}) πιθανώς λόγω της ένταξης των μετάλλων στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών της βάσης του Schiff.

Το ίδιο παρατηρείται και για την δεύτερη ταινία στα 266nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των πυριδινικών δακτυλίων), η οποία και μετατοπίζεται στα σύμπλοκα συνοδευόμενη με αισθητή ελάττωση της ένταξής της πιθανών λόγω της ένταξης των λανθανιδίων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων.

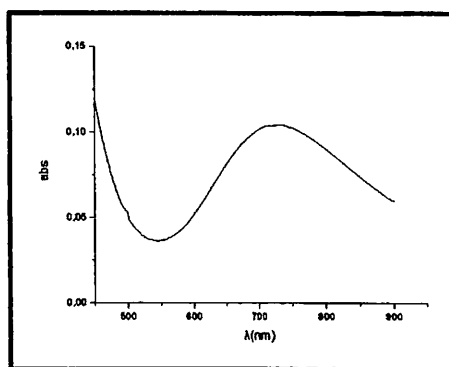
Στην ορατή περιοχή του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{YB}_5\text{Cl}_4$ εμφανίζεται κορυφή χαμηλής ένταξης η οποία αποδίδεται σε d-d μεταπτώσεις του ιόντος Cu(II) . Παρόμοιες κορυφές χαμηλής ένταξης εμφανίζονται και για τα σύμπλοκα του Pr(III) και του Sm(III) που οφείλονται σε f-f μεταπτώσεις των ιόντων των λανθανιδίων.

Πίνακας 4.8.4. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του YB₅ και των συμπλόκων του σε MeOH, $[C=5 \cdot 10^{-5} M - 10^{-3} M]$

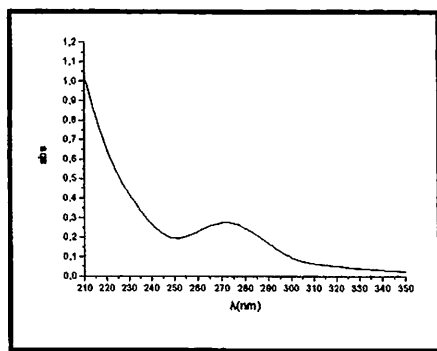
	απόδοση	
YB ₅	228, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)$ Schiff	266, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)$ Py
36	216, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)$ Schiff 736, d-d μετάπτωση	277, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)$ Py
37	218, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)$ Schiff	273, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)$ Py
38	218, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)$ Schiff	277, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)$ Py
39	500 : $^3H_5 \rightarrow ^3P_0$, 595 : $^3H_5 \rightarrow ^1D_2$, 635, 850, 934 : $^3H_5 \rightarrow ^1G_0$ f-f μεταπτώσεις	275, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)$ Py
40	220, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)$ Schiff	270, $\pi \rightarrow \pi^*(C=N)$ Py



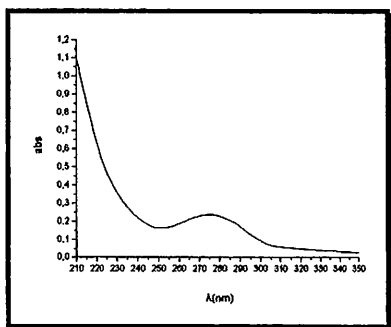
36 UV



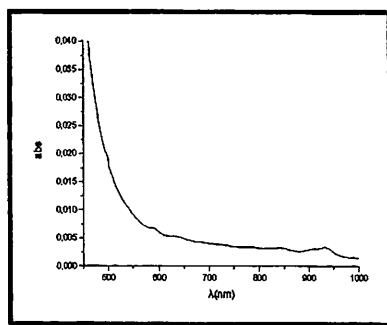
36 VIS



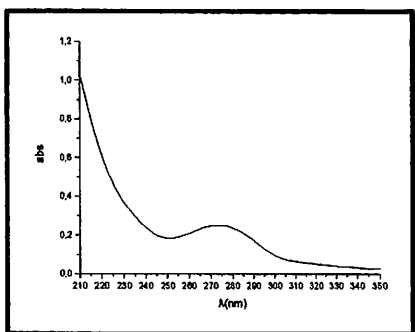
37 UV



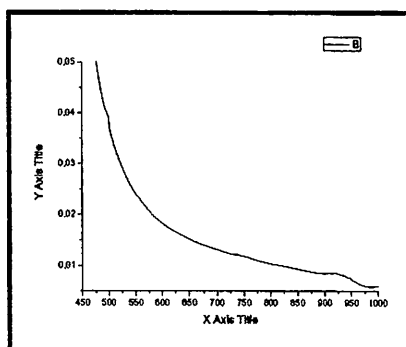
38 UV



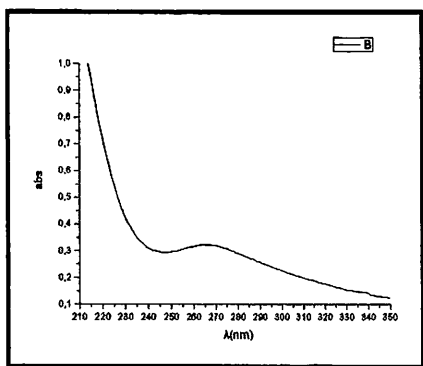
38 VIS



39 UV



39 VIS



40 UV

Σχήμα 4.8.9. Τα φάσματα UV/Vis των συμπλόκων του YB_5 σε $MeOH$ [$C=5 \cdot 10^{-5} M - 10^{-2} M$]

Οι υποκαταστάτες YB_5 και YT_5 διαφέρουν από τον YA_5 στην καρβονυλική ένωση που χρησιμοποιείται. Έτσι ο YA_5 χρησιμοποιεί την 2-πυριδίνκαρβοξαλδεύδη ενώ ο YB_5 την 2-ακετύλπυριδίνη και ο YT_5 την 2-βενζόλπυριδίνη. Ως αμίνη και στους τρεις χρησιμοποιείται η 2,2' αιθυλενοδιόξυδιαιθυλαμίνη.

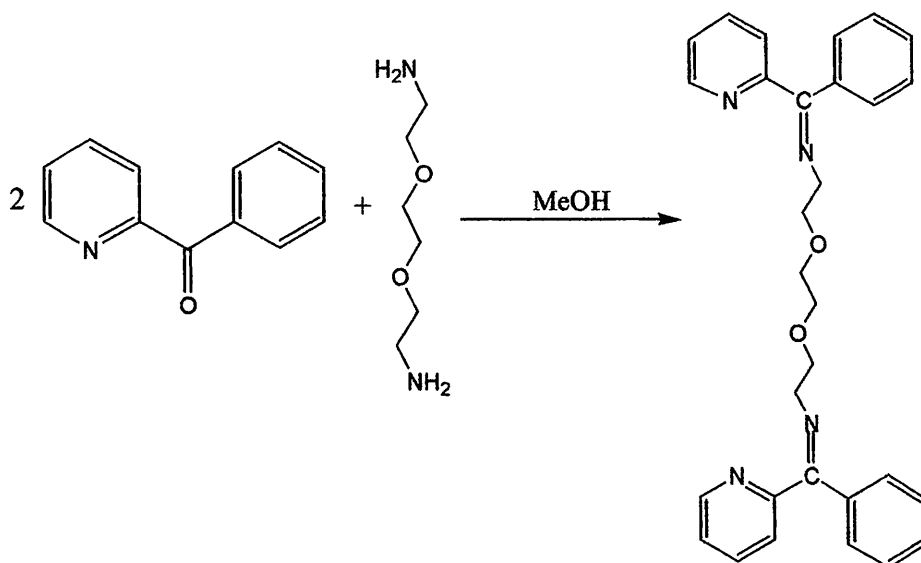
Ο υποκαταστάτης YB_5 έδωσε τα σύμπλοκα με πιθανούς τύπους $[LaYB_5(NO_3)_2NO_3]$, $[PrYB_5(NO_3)_2NO_3]$, $[SmYB_5(NO_3)_2NO_3]$ $[GdYB_5(NO_3)_2NO_3]$.

Λόγω ελλείψεως κρυσταλλικής δομής για τα σύμπλοκα αυτά μπορούμε να δώσουμε μόνο πιθανούς τύπους για τα σύμπλοκα αυτά στηριζόμενοι στα φασματοσκοπικά δεδομένα.

Προτείνουμε λοιπόν και τα τέσσερα αυτά σύμπλοκα να είναι ισοδομικά. Το ιόν του λανθανιδίου προτείνουμε να είναι 10-ενταγμένο, στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff, στα δύο αιθερικά άτομα οξυγόνου και σε τέσσερα άτομα αζώτου που ανήκουν σε δύο διδοντικά ενταγμένους νιτράτο υποκαταστάτες. Το τρίτο νιτρικό ιόν είναι ιονικό δίνοντας στα σύμπλοκα το ουδέτερο φορτίον τους.

4.9. Ο υποκαταστάτης $Y\Gamma_5$ και τα συμπλοκά του

Ο υποκαταστάτης $Y\Gamma_5$ συντίθεται με αντίδραση συμπύκνωσης της 2-βενζόυλπυριδίνης με την 2,2' αιθυλενοδιόξυδιαιθυλαμίνη σε γραμμομοριακή αναλογία 2/1 σε διαλύτη MeOH όπως φαίνεται παρακάτω.



Αντίδραση 4.9.1. Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη $Y\Gamma_5$

Ο υποκαταστάτης που συντίθεται σε ικανοποιητική απόδοση είναι λάδι έχει κίτρινο χρώμα και είναι διαλυτός σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες ενώ είναι αδιάλυτος σε αιθέρα. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζει ικανοποιητική σταθερότητα ενώ μετά από εύλογο χρονικό διάστημα αρχίζει να σκουραίνει. Ο υποκαταστάτης χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπία υπερύθρου, μάζης και υπεριώδους.

Τα σύμπλοκα **41** – **45** του τύπου $Cu_2Y\Gamma_5Cl_4$ (**41**), $Mn_2Y\Gamma_5Cl_4 \cdot 2H_2O$ (**42**) $PrY\Gamma_5(NO_3)_3$, (**43**), $[SmY\Gamma_5(NO_3)_2]NO_3$ (**44**), $[GdY\Gamma_5(NO_3)_2]NO_3$ (**45**) πίνακας **4.9.1**, συντέθηκαν με την μέθοδο template δηλαδή με απευθείας αντίδραση των μεταλλικών αλάτων με την αλδεύδη και την αμίνη χωρίς να είναι απαραίτητη η προηγούμενη απομόνωση του υποκαταστάτη.

Τα σύμπλοκα τα οποία λήφθησαν είναι τα 1/1 σύμπλοκα. Παρ' όλες τις προσπάθειές μας (διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες μετάλλου προς αλδεύδη

και αμίνη) δεν απομονώθηκαν άλλα σύμπλοκα εκτός των 1/1 ενώ οι συνθετικές πορείες που περιγράφουμε οδηγούν στις μεγαλύτερες αποδόσεις. Να επισημάνουμε εδώ πως η αντίδραση των μεταλλικών αλάτων με τον ελαιώδες υποκαταστάτη YF_5 που απομονώσαμε δίνει τα ίδια σύμπλοκα αλλά σε πολύ μικρότερες αποδόσεις από αυτά της template μεθόδου. Επιλέξαμε επομένως να παρουσιάσουμε εδώ τα τελευταία αποτελέσματα.

Τα σύμπλοκα αυτά με θέρμανση διαλύονται σε πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες, το ακετονιτρίλιο και το διμεθυλοφορμαμίδιο ενώ είναι αδιάλυτα στους υπόλοιπους οργανικούς διαλύτες. Τα σύμπλοκα που είναι σταθερά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μελετήθηκαν με στοιχειακή ανάλυση, μαγνητικές μετρήσεις, φασματοσκοπία υπερύθρου και υπεριώδους.

Στον πίνακα 4.9.1 βλέπουμε τα συνθετικά δεδομένα, τις στοιχειακές αναλύσεις και τις ενεργές μαγνητικές ροπές του υποκαταστάτη YF_5 και των συμπλόκων του.

Πίνακας 4.9.1. Συνθετικά δεδομένα για τον υποκαταστάτη YF_5 και τα συμπλόκά του

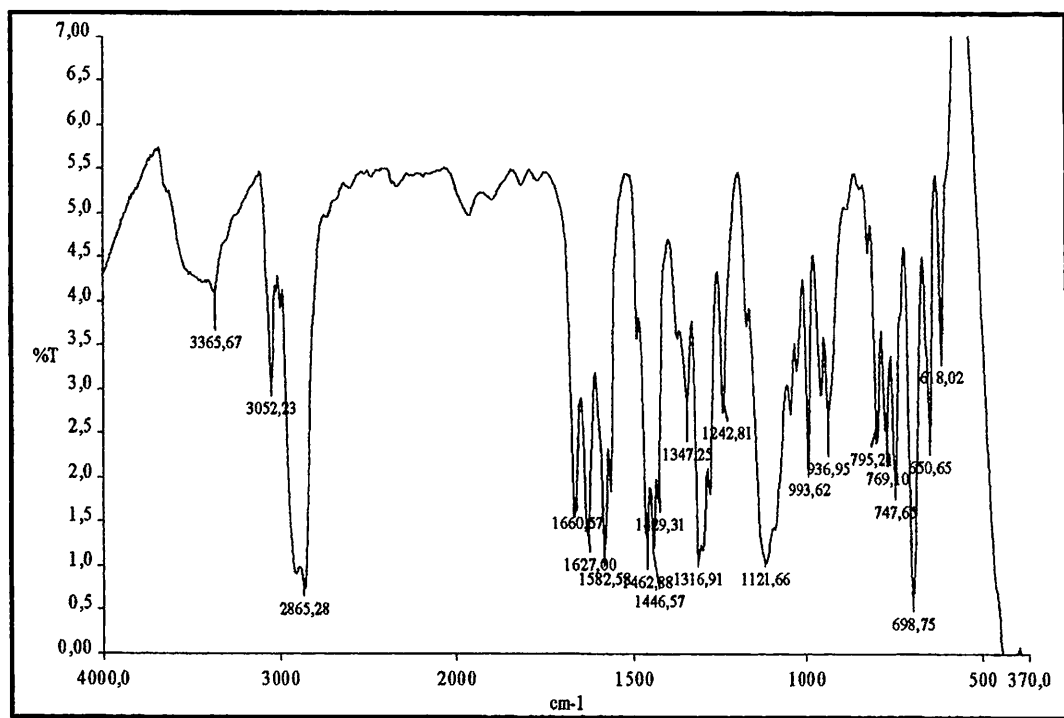
No	Σύμπλοκο	άλας μετάλλου προς οποκ/τη	Απ/η %	Χρώμα	Στοιχ.ανάλυση %			μ_{eff} BM
					C	H	N	
	YF_5	-	67	κίτρινο	π: 76.9 θ: 75.3	6.32 6.28	12.4 11.7	-
41	$Cu_2YF_5Cl_4$	2/1, 1/1, 1/2	64	Πράσινο	π: 49.72 θ: 50.2	4.07 4.18	7.41 7.81	1.56
42	$Mn_2YF_5Cl_4 \cdot 2H_2O$	2/1, 1/1, $\frac{1}{2}$	72	Κίτρινο	π: 48.9 θ: 49.3	4.12 4.11	7.54 7.67	5.42
43	$[PrYF_5(NO_3)_3]$	1/1	37	Υποπράσινο	π: 45.92 θ: 44.6	3.27 3.71	12.85 12.13	3.25
44	$[SmYF_5(NO_3)_2]NO_3$	1/1	51	Υποκίτρινο	π: 47.92 θ: 47.12	4.02 3.93	12.73 12.8	1.71
45	$[GdYF_5(NO_3)_2]NO_3$	1/1	50	οποκίτρινο	π: 42.52 θ: 43.8	3.47 3.65	11.99 11.9	7.92

4.9.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη ΥΤ₅

4.9.1.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη ΥΤ₅ φαίνεται στο **σχήμα 4.9.1**. Στον **πίνακα 4.9.3** βλέπουμε τις σημαντικότερες κορυφές και τις αποδόσεις τους όπως αυτές στηρίζονται σε βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹³

Ο σχηματισμός της βάσης του Schiff πιστοποιείται με την εμφάνιση των έντονων κορυφών στα 1660cm^{-1} και 1627cm^{-1} που αποδίδονται σε δονήσεις τάσης του ιμινικού δεσμού, -C=N- , χαρακτηριστική για την σύνθεση του υποκαταστάτη στην επιθυμητή μορφή. Εκτός της κορυφής αυτής εμφανίζονται και άλλες σημαντικές κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης ή /και κάμψης εντός και εκτός επιπέδου των δεσμών, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ των αιθόξυ ομάδων, CH του βενζολικού δακτυλίου και CH του πυριδινικού δακτυλίου όπως θα αναφερθούμε και αναλυτικά παρακάτω.



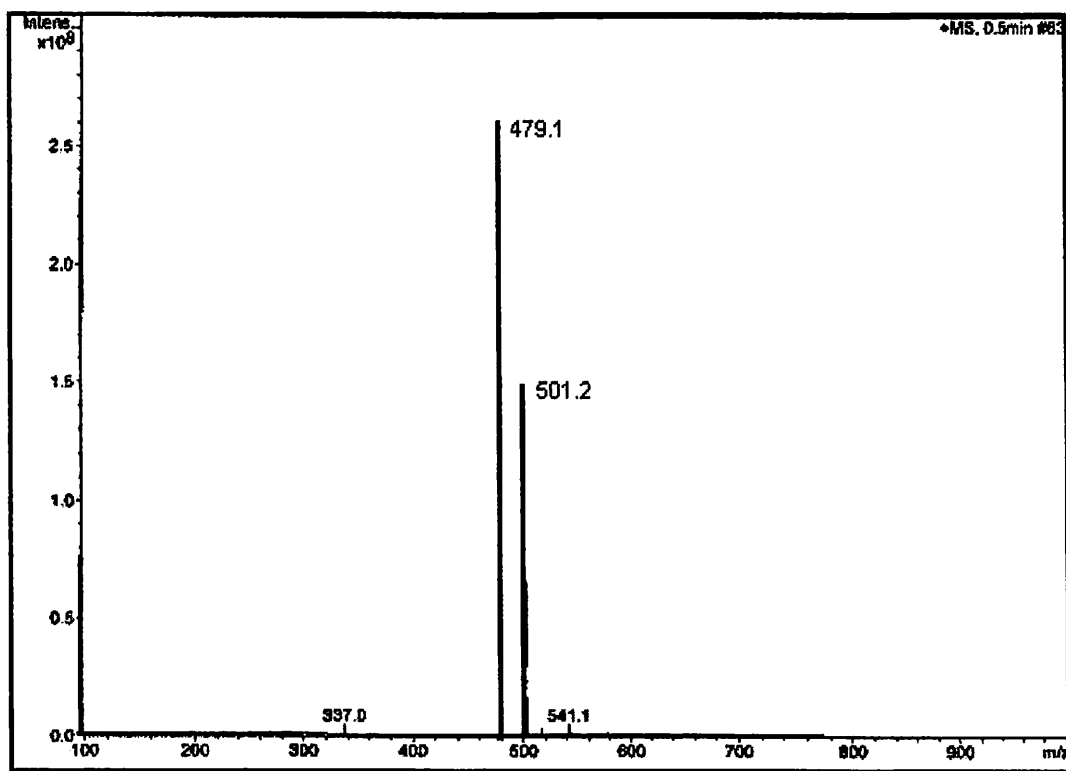
Σχήμα 4.9.1. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη ΥΤ₅

4.9.1.2. Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του υποκαταστάτη ΥΓ₅, σχήμα 4.9.2, λήφθηκε σε MeOH με την μέθοδο του ιονισμού σταγόνας, (ESI-MS), και δίνει μια κύρια κορυφή σε $m/z=479$ η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη σύν ένα ιόν πρωτόνιο και μια δευτερεύουσα κορυφή με $m/z=501$ που αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη σύν ένα ιόν νατρίου, πίνακας 4.9.2.

Πίνακας 4.9.2. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας ESI-MS για τον υποκαταστάτη ΥΓ₅

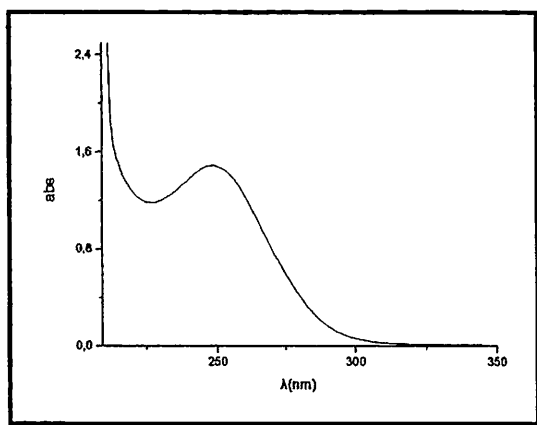
M/z	Απόδοση
479	$C_{30}H_{30}N_4O_2H^+$
501	$C_{30}H_{30}N_4O_2Na^+$



Σχήμα 4.9.2. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη ΥΓ₅

4.9.1.4. Φασματοσκοπία υπεριώδους

Στο σχήμα 4.9.3 βλέπουμε το φάσμα υπεριώδους (UV), του υποκαταστάτη $YΓ_5$ το οποίο λήφθηκε σε MeOH σε συγκέντρωση $5 \times 10^{-5} M$. Οι αποδόσεις των κορυφών δίνονται παρακάτω στον πίνακα 4.9.4.



Σχήμα 4.9.3. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη $YΓ_5$

Από την μελέτη του φάσματος υπεριώδους διαπιστώνουμε την εμφάνιση της ταινίας στα 214nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ του ιμινικού δεσμού $C=N$, και της ταινίας στα 248nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των διπλών δεσμών $C=C$ και $C=N$ των πυριδινικών δακτυλίων. Να σημειώσουμε εδώ πως οι αντίστοιχες $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις δεν είναι ορατές γιατί επικαλύπτονται από τις πολύ πιο ισχυρές $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις.

4.9.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων του υποκαταστάτη $YΓ_5$

4.9.2.1. Φασματοσκοπία υπέρυθρου

Τα IR φάσματα των συμπλόκων $Cu_2YΓ_5Cl_4$ (41), $Mn_2YΓ_5Cl_4 \cdot 2H_2O$ (42), $[PrYΓ_5(NO_3)_3]$ (43), $[SmYΓ_5(NO_3)_2]NO_3$ (44), $[GdYΓ_5(NO_3)_2]NO_3$ (45) φαίνονται

στα σχήματα 4.9.4 - 4.9.8. Οι αποδόσεις των σημαντικότερων κορυφών των φασμάτων¹¹³ δίνονται στον πίνακα 4.9.3 συγκριτικά με τις διαγνωστικές κορυφές του υποκαταστάτη.

Πίνακας 4.9.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας IR για τον ΥΓ₅ και τα συμπλοκά του

Ένωση	$\nu_{\alpha\varsigma\varsigma} \text{CH}_2$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu \text{ Py}$	$\delta \text{ Py}$	νNO_3^-	$\Delta\nu$
ΥΓ ₅	3055	1660, 1627	1582	650	-	-
39	3069, 2939	1619	1591	641	-	-
40	3058, 2928	1621	1590	634	-	-
41	3058, 2931	1631	1593	632	1462, 1279	183
42	3060, 2943	1633	1594	634	1497, 1284 1359	213
43	3052, 2940	1636	1593	635	1491, 1320 1385	172

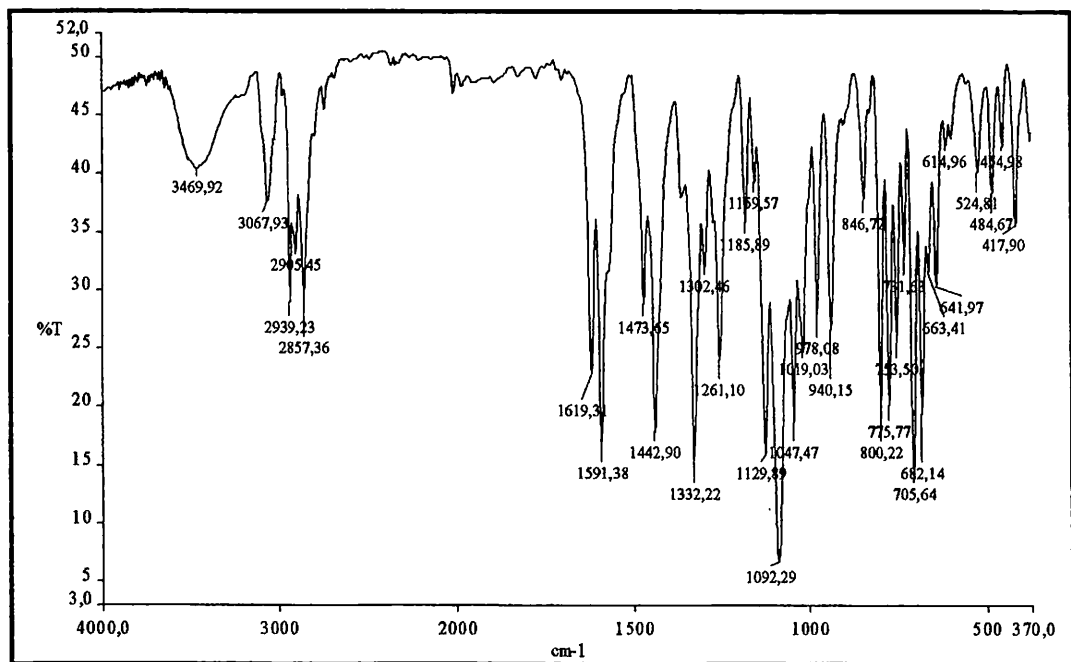
Από τα φάσματα υπερύθρου λοιπόν των συμπλόκων διαπιστώνουμε τα εξής. Τα σύμπλοκα δίνουν μετατοπισμένες τις κορυφές που αντιστοιχούν στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών C-N των πυριδινικών δακτυλίων σε σχέση με τις αντίστοιχες του ελεύθερου υποκαταστάτη. Το γεγονός αυτό δηλώνει την ισχυρή ένταξη των μετάλλων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την μετατόπιση για όλα τα σύμπλοκα της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση παραμόρφωσης εντός του επιπέδου των πυριδινικών δακτυλίων (650cm⁻¹)

Το σημαντικότερο όμως στοιχείο από την μελέτη των φασμάτων υπερύθρου είναι η μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού -C=N-. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε την ένταξη των μεταλλικών ιόντων και στα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff. Επίσης η ύπαρξη στα σύμπλοκα της κορυφής στα 1660cm⁻¹ που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των δεσμών CH₂OCH₂ δηλώνει την ένταξη αυτών και στα αιθερικά άτομα οξυγόνου της βάσης του Schiff.

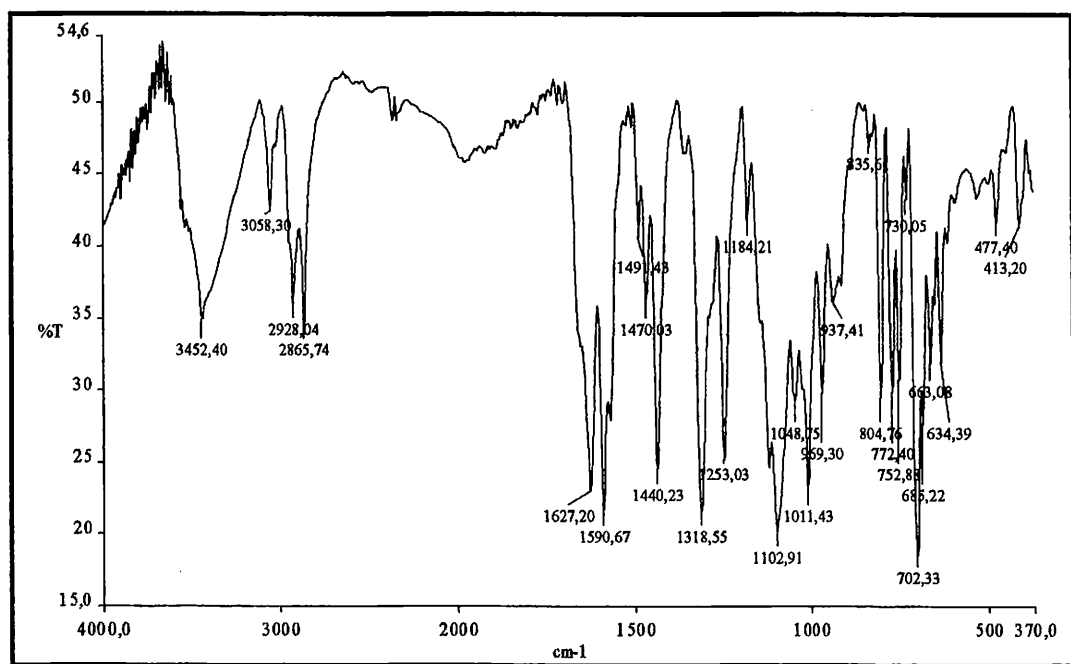
Τέλος, να αναφερθούμε στις δονήσεις τάσης και κάμψης των νιτρικών ιόντων οι οποίες εμφανίζονται στα 1480⁻¹ και 1320⁻¹ περίπου, δίνοντας Δν > 150 cm⁻¹ που

σημαίνει διδοντική ένταξη νιτρικών ιόντων μέσω των ατόμων οξυγόνου και αποτελούν τυπικές δονήσεις $\nu(\text{N-O})$ C2 συμμετρίας νιτράτο υποκαταστατών. Επίσης

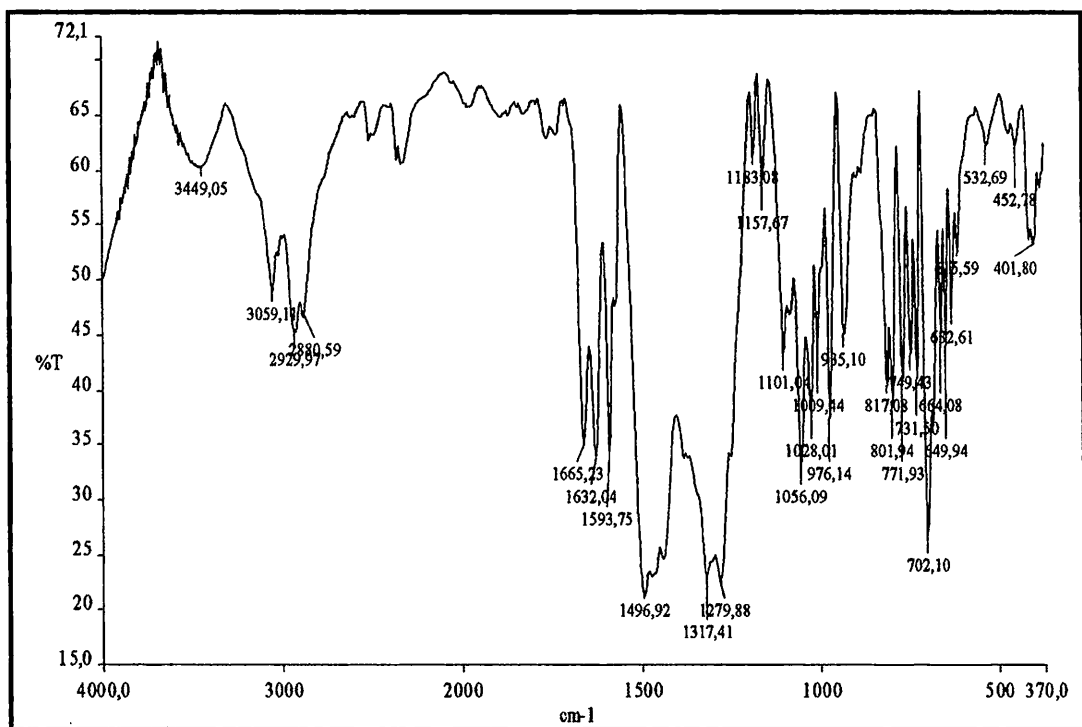
Για τα σύμπλοκα του Gd(III) και του Sm(III) διαπιστώνουμε την εμφάνιση κορυφών περίπου στα 1380cm^{-1} που αντιστοιχούν στην δόνηση ιονικών νιτρικών ιόντων.



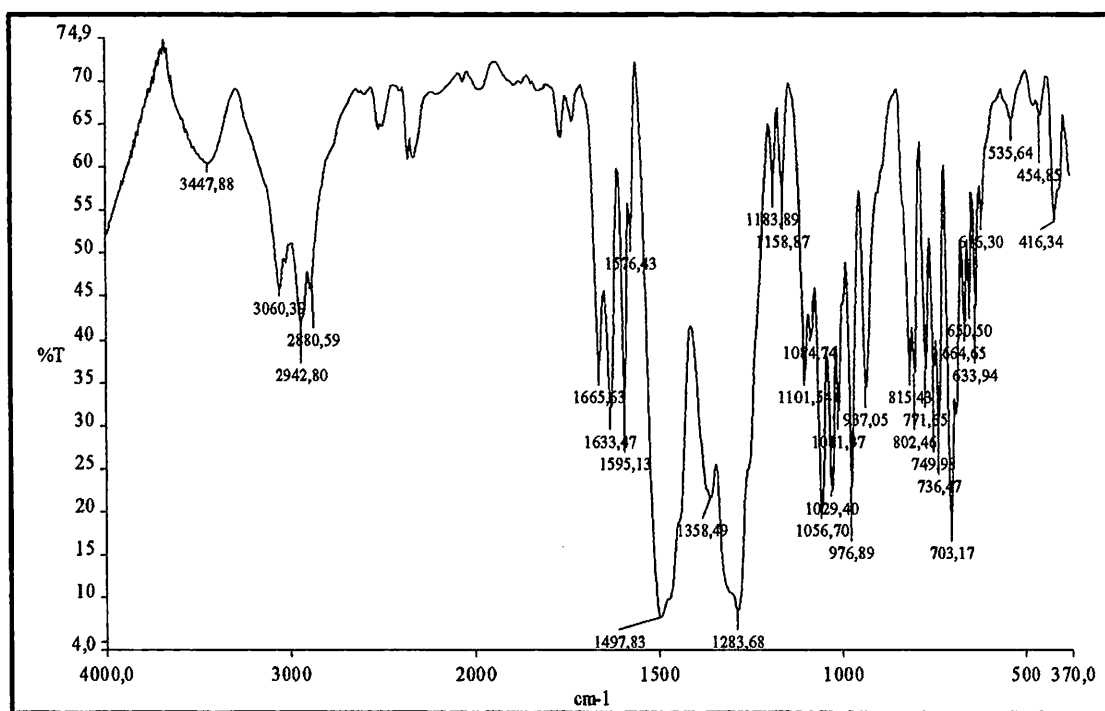
Σχήμα 4.9.4. Το φάσμα IR του $\text{Cu}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4$ (41)



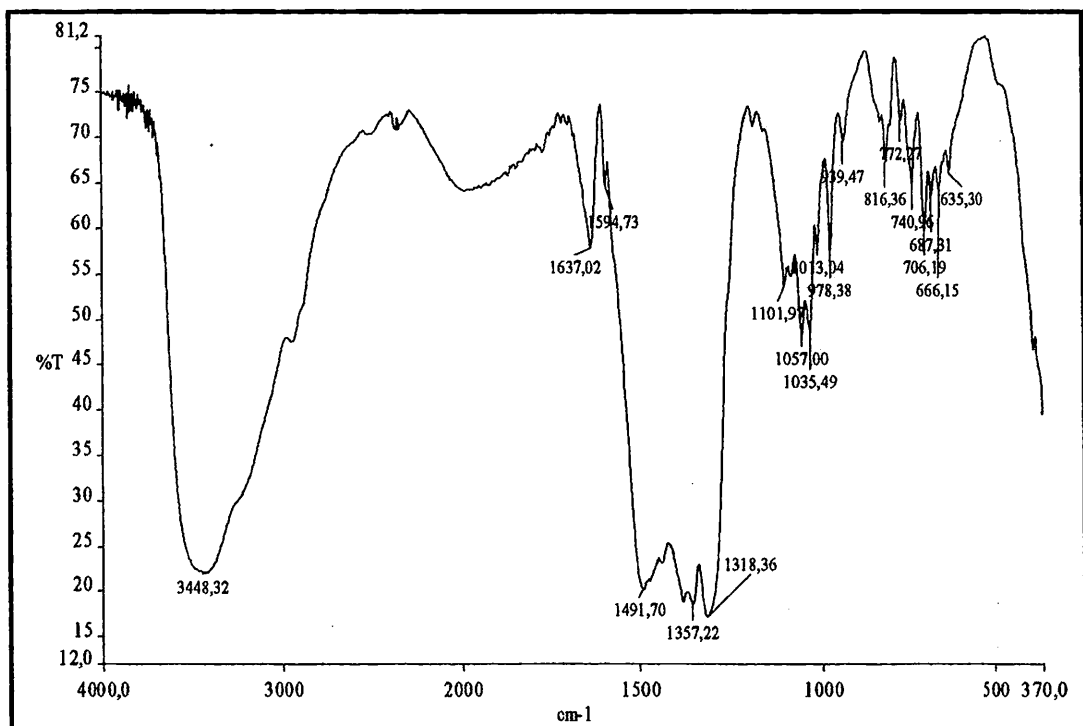
Σχήμα 4.9.5. Το φάσμα IR του $\text{Mn}_2\text{YF}_5\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (42)



Σχήμα 4.9.6. Το φάσμα IR του $[PrYt_5(NO_3)_3]$ (43)



Σχήμα 4.9.7. Το φάσμα IR του $[SmYt_5(NO_3)_2]NO_3$ (44)



Σχήμα 4.9.8. Το φάσμα IR του $[GdYF_5(NO_3)_2]NO_3$ (45)

4.9.2.2. Μαγνητικές μετρήσεις – Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού

Οι τιμές των μαγνητικών ροπών των συμπλόκων μας δίνουν πολύτιμες πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή δομή, την οξειδωτική κατάσταση και την ηλεκτρονιακή κατάσταση των f τροχιακών των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Για τα σύμπλοκα των λανθανιδίων λοιπόν οι τιμές της μαγνητικής ροπής δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις από τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές Van Vleck, πίνακας 4.9.1.

Αντισηδηρομαγνητική σύζευξη προτείνεται για τα σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης που έχουν μαγνητικές ροπές μικρότερες από τις τιμές που οφείλονται μόνο στο spin.

Τα ηλεκτρονιακά φάσματα μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συναντώνται στα μόρια των συμπλόκων στην υπεριώδη (190-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm) του φάσματος. Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων που συντέθηκαν δίνονται στο σχήμα 4.9.9.

Στον πίνακα 4.9.4 δίνονται οι αποδόσεις των ταινιών των φασμάτων UV-Vis του ΥΓ₅ και των συμπλόκων του στις αντίστοιχες μεταπτώσεις στηριζόμενοι σε βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹⁴

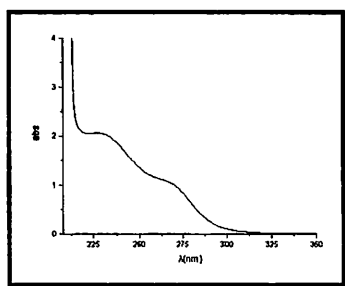
Σε όλα τα φάσματα UV-Vis των συμπλόκων του ΥΓ₅ παρατηρούμε την μετατόπιση της κορυφής στα 214 nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)_{Schiff}) πιθανώς λόγω της ένταξης των μετάλλων στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών της βάσης του Schiff.

Το ίδιο παρατηρείται και για την δεύτερη ταινία στα 248nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των πυριδινικών δακτυλίων), η οποία και μετατοπίζεται στα σύμπλοκα συνοδευόμενη με αισθητή ελάττωση της ένταξής της πιθανών λόγω της ένταξης των λανθανιδίων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων.

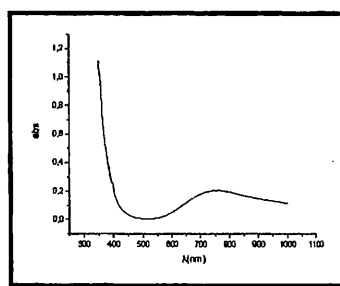
Στην ορατή περιοχή για τα σύμπλοκα του Cu(II) εμφανίζεται μια ταινία ασθενούς εντάσεως η οποία οφείλεται σε d-d μετάπτωση του ιόντος του χαλκού. Τέτοιες ταινίες παίρνουμε και για τα σύμπλοκα του Pr(III) και του Sm(III) οι οποίες οφείλονται σε f-f μεταπτώσεις των ιόντων των λανθανιδίων.

Πίνακας 4.9.4. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του ΥΓ₅ και των συμπλόκων του σε MeOH, [C=5.10⁻⁵M - 10⁻³M]

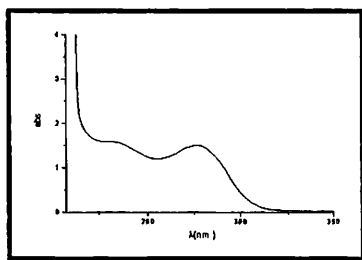
	Απόδοση	
ΥΓ ₅	214, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})_{\text{Schiff}}$	248, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})\text{Py}$
41	228, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})_{\text{Schiff}}$	270, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})\text{Py}$
	755, d-d μετάπτωση	
42	233, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})_{\text{Schiff}}$	277, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})\text{Py}$
43	216, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})_{\text{Schiff}}$	267, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})\text{Py}$
	592 : $^3\text{H}_5 \rightarrow ^1\text{D}_2$, 741, 924 : $^3\text{H}_5 \rightarrow ^1\text{G}_4$, f-f μεταπτώσεις	
44	221, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})_{\text{Schiff}}$	
	268, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})\text{Py}$	461, 500, 736, f-f μεταπτώσεις
45	220, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})_{\text{Schiff}}$	
	266, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})\text{Py}$	



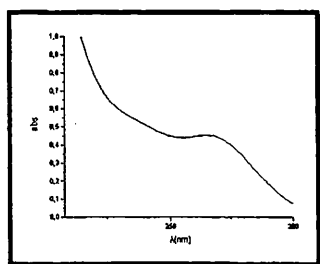
41 UV



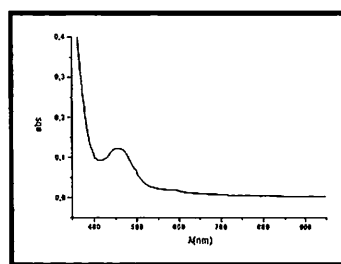
41 VIS



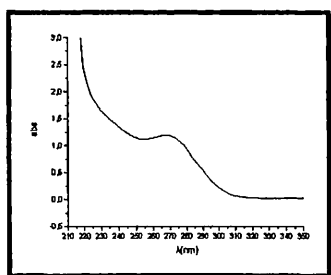
42 UV



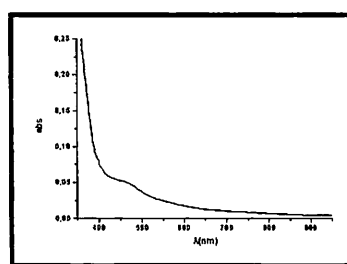
43 UV



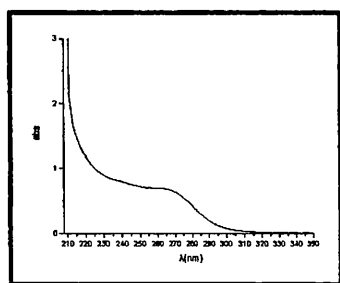
43 VIS



44 UV



44 VIS



45 UV

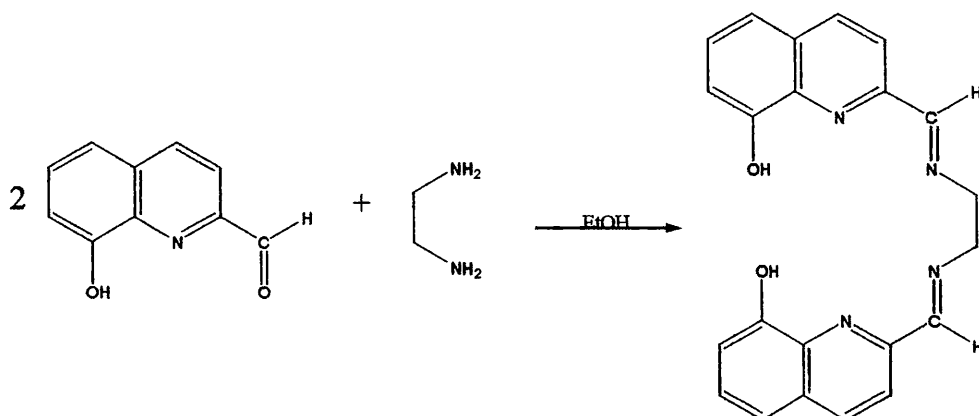
Σχήμα 4.9.9. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων του YI_5 σε $MeOH$ [$C=5 \times 10^{-5} M - 10^{-2} M$]

Ο υποκαταστάτης $Y\Gamma_5$ που δρά όπως οι YA_5 και YB_5 ως ένας εξαδοντικός υποκαταστάτης δίνει τα σύμπλοκα της μορφής $[PrY\Gamma_5(NO_3)_3]$, $[SmY\Gamma_5(NO_3)_2]NO_3$ και $[GdY\Gamma_5(NO_3)_2]NO_3$. Για τα σύμπλοκα αυτά προτείνουμε τις εξής δομές. Στο σύμπλοκο $PrY\Gamma_5(NO_3)_3$ το $Pr(III)$ είναι 12-ενταγμένο στα τέσσερα άτομα αζώτου (δύο πυριδινικά και δύο ιμινικά) της βάσης του Schiff, στα δύο αιθερικά άτομα οξυγόνου της βάσης του Schiff και σε έξι άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε τρία διδοντικά ενταγμένα νιτρικά ιόντα.

Τα σύμπλοκα $[SmY\Gamma_5(NO_3)_2]NO_3$ και $[GdY\Gamma_5(NO_3)_2]NO_3$ είναι ισοδομικά. Τα ιόντα $Sm(III)$ και $Gd(III)$ είναι 10-ενταγμένα στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff, στα δύο αιθερικά άτομα οξυγόνου της βάσης του Schiff και σε τέσσερα άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε δύο διδοντικά ενταγμένα νιτρικά ιόντα. Το τρίτο νιτρικό ιόν είναι ιονικό.

4.10. Ο υποκαταστάτης YZ_0 και τα συμπλοκά του

Ο υποκαταστάτης YZ_0 συντίθεται με αντίδραση συμπύκνωσης της 8-υδροξυ-2-κινολίνκαρβοξυαλδεύδη με την αιθυλενοδιαμίνη σε γραμμομοριακή αναλογία 2/1 σε διαλύτη EtOH όπως φαίνεται παρακάτω.



Αντίδραση 4.10.1. Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη YZ_0

Ο υποκαταστάτης που συντίθεται σε ικανοποιητική απόδοση και καθαρότητα έχει κίτρινο χρώμα είναι αδιάλυτος σε αιθέρα, ελάχιστα διαλυτός σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες, δύσκολα διαλυτός σε χλωροφόρμιο, διχλωρομεθάνιο ενώ διαλύεται αρκετά σε DMSO, και διμεθυλοφορμαμίδιο. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζει ικανοποιητική σταθερότητα. Ο υποκαταστάτης χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή και θερμική ανάλυση, φασματοσκοπία υπερύθρου, πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, μάζης και υπεριώδους.

Ο YZ_0 χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συμπλόκων 46 – 50 του τύπου $[LnYZ_0'(NO_3)_2]$ όπου $Ln = La, Pr, Sm, Eu, Dy$ και YZ_0' είναι ο υποκαταστάτης που προκύπτει από την μονοαποπρωτονίωση της μιας από τις δύο υδρόξυ ομάδες του υποκαταστάτη YZ_0 , πίνακας 4.10.1.

Για αυτόν τον λόγο ο υποκαταστάτης δρώντας ως μονοανιονικός δίνει με τα λανθανιδικά άλατα 1/1 σύμπλοκα σε διαλύτη MeOH / DMF. Παρ' όλες τις προσπάθειές μας (διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες μετάλλου προς

υποκαταστάτη) δεν απομονώθηκαν άλλα σύμπλοκα εκτός των 1/1 ενώ οι συνθετικές πορείες που περιγράφουμε οδηγούν στις μεγαλύτερες αποδόσεις.

Τα σύμπλοκα αυτά με θέρμανση διαλύονται δύσκολα σε πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως οι αλκοόλες, το ακετονιτρίλιο και το διμεθυλοφορμαμίδιο, αδιάλυτα στους υπόλοιπους οργανικούς διαλύτες ενώ είναι σταθερά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα σύμπλοκα μελετήθηκαν με στοιχειακή και θερμική ανάλυση, μαγνητικές μετρήσεις, φασματοσκοπία υπερύθρου και υπεριώδους.

Στον **πίνακα 4.10.1** βλέπουμε συνθετικά δεδομένα, τις στοιχειακές αναλύσεις και τις ενεργές μαγνητικές ροπές του υποκαταστάτη YZ_0 και των συμπλόκων του.

Πίνακας 4.10.1. Συνθετικά δεδομένα του YZ_0 και των συμπλόκων του

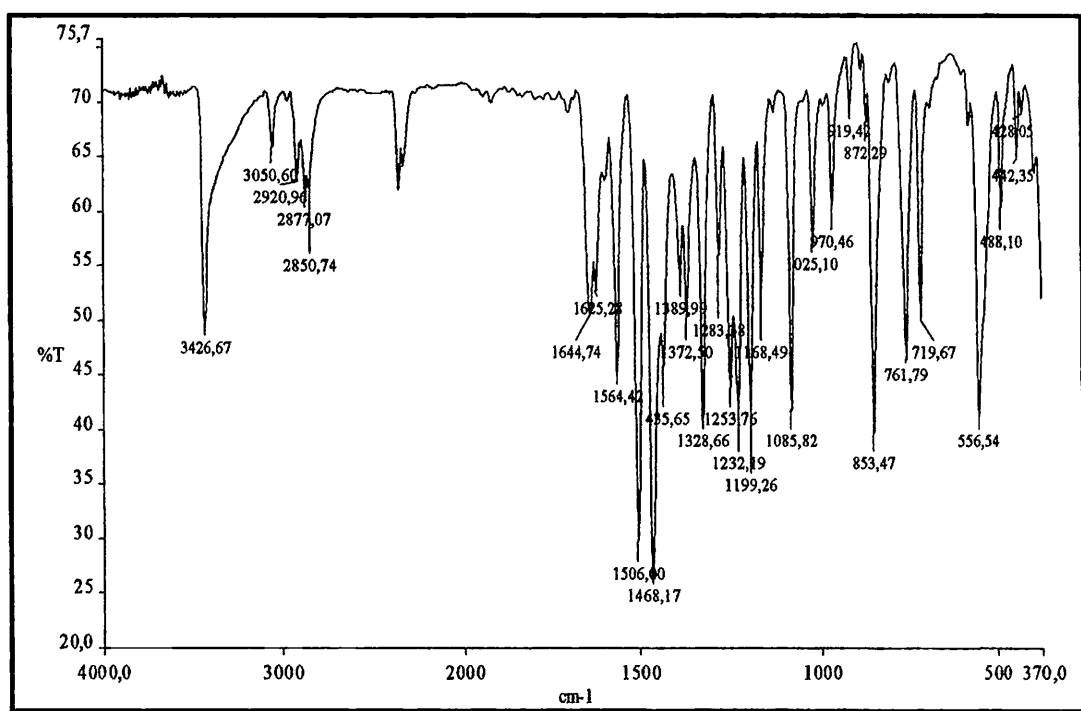
No	Σύμπλοκο	άλας μετάλλου		Χρώμα	Στοιχ.ανάλυση			μ _{eff}
		προς υποκαταστάτ η	απόδοση %		%			BM
						C	H	
	YZ ₀	-	64	κίτρινο	π: 68.78 θ: 68.04	4.25 5.15	14.49 14.43	-
46	[LaYZ ₀ '(NO ₃) ₂]	2/1, 1/1,1/2	45	Κίτρινο	π: 41.92 Θ: 41.71	2.79 2.87	13.10 13.27	-
47	[PrYZ ₀ '(NO ₃) ₂]	2/1, 1/1,1/2	38	Κίτρινο	π: 41.74 θ: 41.6	2.76 2.8	13.13 13.2	3.55
48	[SmYZ ₀ '(NO ₃) ₂]	1/1	50	Κίτρινο	π: 39.95 Θ: 40.9	2.62 2.8	12.58 13.00	1.74
49	[EuYZ ₀ '(NO ₃) ₂]	1/1	49	Κίτρινο	π: 41.21 θ: 40.93	2.55 2.63	12.71 13.02	3.45
50	[DyYZ ₀ '(NO ₃) ₂]	1/1	48	κίτρινο	π: 39.78 θ: 40.2	2.8 2.8	12.26 12.7	10.3

4.10.1. Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη YZ_0

4.10.1.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YZ_0 φαίνεται στο **σχήμα 4.10.1**. Στον **πίνακα 4.10.4** βλέπουμε τις σημαντικότερες κορυφές και τις αποδόσεις τους όπως αυτές στηρίζονται σε βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹³

Ο σχηματισμός της βάσης του Schiff πιστοποιείται με την εμφάνιση της έντονης κορυφής στα 1644cm^{-1} και 1625cm^{-1} που αποδίδονται στην δόνηση τάσης του μινικού δεσμού, -C=N- , χαρακτηριστική για την σύνθεση του υποκαταστάτη στην επιθυμητή μορφή. Εκτός της κορυφής αυτής εμφανίζονται και άλλες σημαντικές κορυφές όπως η κορυφή στα 3426cm^{-1} που αποδίδεται στην δόνηση τάσης της ομάδας της ομάδας O-H , κορυφές στα 1564cm^{-1} έως 1435cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του πυριδινικού και του φαινολικού δακτυλίου, και κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης ή /και κάμψης εντός και εκτός επιπέδου των δεσμών CH_2CH_2 της αιθύλομάδας και CH=N του μινικού δεσμού.



Σχήμα 4.10.1. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη YZ_0

4.10.1.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Τα φάσματα ^1H και ^{13}C -NMR του υποκαταστάτη YZ_0 που λήφθηκαν σε DMSO-d^6 φαίνονται στα σχήματα 4.10.2 και 4.10.3 ενώ οι χαρακτηριστικές κορυφές τους με τις αποδόσεις τους¹¹⁴ δίνονται στον πίνακα 4.10.2.

Από τα δεδομένα της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού διαπιστώνουμε και πάλι τον σχηματισμό της βάσης του Schiff από την εμφάνιση της κύριας διαγνωστικής κορυφής στο φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ στα 168ppm που είναι χαρακτηριστική συχνότητας συντονισμού άνθρακα που συμμετέχει στον σχηματισμό ιμινικού δεσμού, $\text{C}=\text{N}$.

Εκτός της κορυφής αυτής αναφέρουμε και την κορυφή στα 54ppm που αντιστοιχεί στην συχνότητα συντονισμού των ανθράκων της αϊθυλομάδας, στα 122ppm έως τα 136ppm που εμφανίζονται οι συχνότητες συντονισμού των ανθράκων του φαινολικού δακτυλίου, ανάλογα με το αν βρίσκονται σε όρθο, μέτα ή πάρα θέση και στα 71ppm που αντιστοιχεί στην συχνότητα συντονισμού του άνθρακα του φαινολικού δακτυλίου που είναι ενωμένος με το άτομο οξυγόνου της ύδροξυ ομάδας.

Τέλος αναφέρουμε την τις κορυφές στα 149ppm-156ppm που αντιστοιχούν στις συχνότητες συντονισμού των ανθράκων του πυριδινικού δδακτυλίου.

Αντίστοιχα στο φάσμα πρωτονίου εμφανίζεται η κορυφή στα 2.5ppm όπου συντονίζονται τα πρωτόνια του αιθυλομάδας, στα 4.11ppm που αντιστοιχεί στην συχνότητα συντονισμού του πρωτονίου του δεσμού $\text{CH}=\text{N}$, στα 7.1ppm-7.4ppm που συντονίζονται τα πρωτόνια του φαινολικού δακτυλίου, στα 8.04ppm τα πρωτόνια των υδρόξυ ομάδων και από 8.31ppm-8.59ppm που αντιστοιχούν στις συχνότητες συντονισμού των πρωτονίων των πυριδινικών δακτυλίων.

Πίνακας 4.10.2. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας NMR και οι αποδόσεις τους

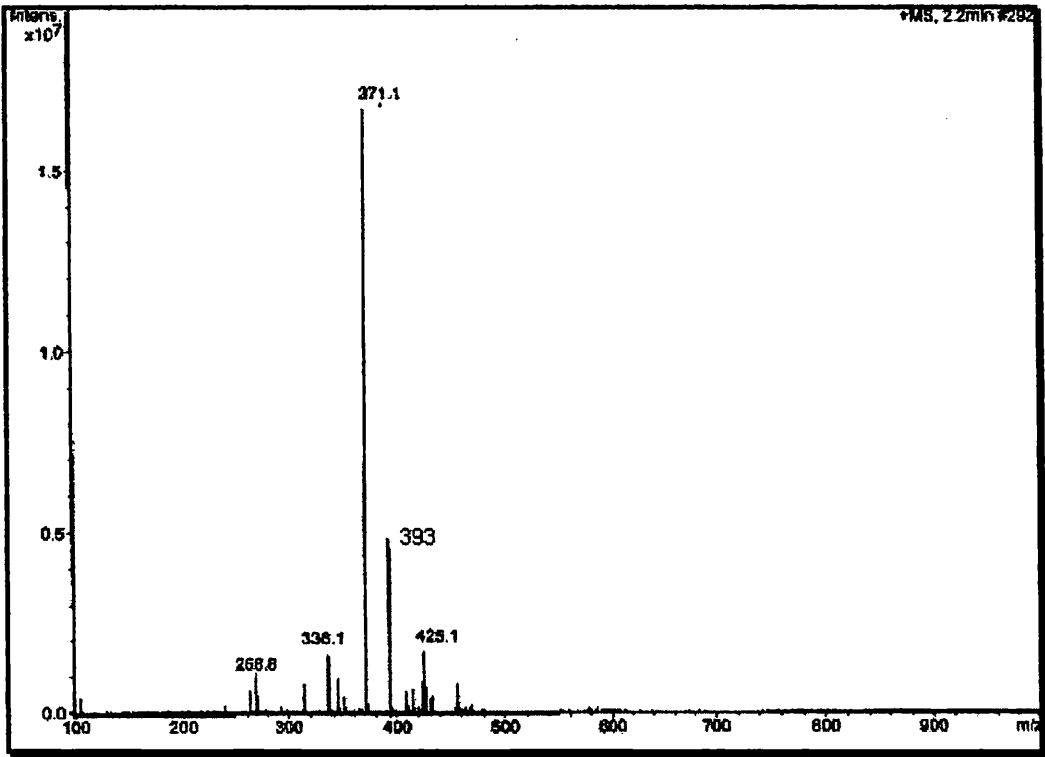
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 1%TMS) (δ , ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 1%TMS) (δ , ppm)	Απόδοση
2.5m	54	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$
4.11s	168	$\text{H-C}=\text{N}$
7.1m, 7.4m	122, 136	CHo,m,p(Ph-OH)
8.04m	71	C(Ph)-OH
8.31m, 8.59d	149, 156	CHm,p(Py)

4.10.1.3. Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του υποκαταστάτη YZ₀, σχήμα 4.10.4, λήφθηκε σε MeOH με την μέθοδο του ιονισμού σταγόνας, (ESI-MS), και δίνει μια κύρια κορυφή σε m/z=371 η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη σύν ένα πρωτόνιο γεγονός που αποδεικνύει για άλλη μια φορά το σχηματισμό της βάσης του Schiff. Η απόδοση της κορυφής αυτής δίνεται στον πίνακα 4.10.3.

Πίνακας 4.10.3. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας ESI MS

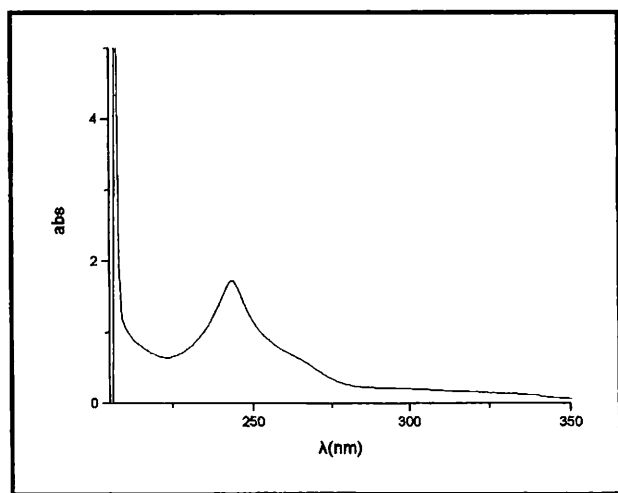
m/z	Απόδοση
371	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₂ H ⁺



Σχήμα 4.10.4. Το φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη YZ₀

4.11.1.4. Φασματοσκοπία υπεριώδους

Στο σχήμα 4.10.5 βλέπουμε το φάσμα υπεριώδους (UV), του υποκαταστάτη YZ_0 το οποίο λήφθηκε σε MeOH σε συγκέντρωση $5 \times 10^{-5} M$. Οι αποδόσεις των κορυφών δίνονται παρακάτω στον πίνακα 4.10.4.

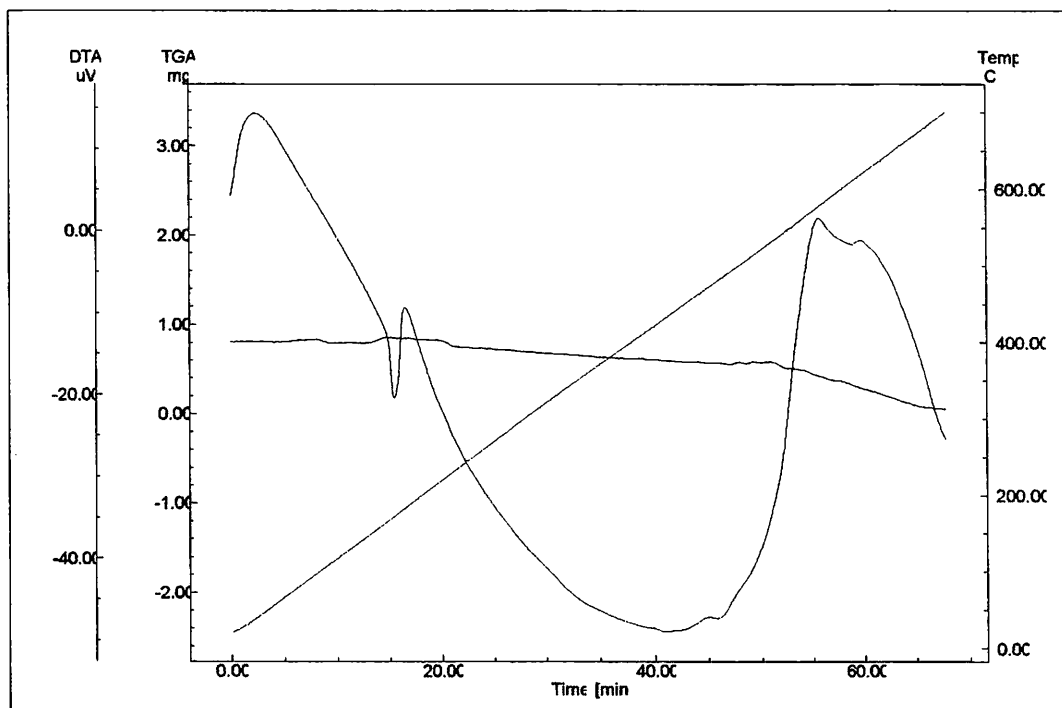


Σχήμα 4.10.5. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη YZ_0

Από την μελέτη του φάσματος υπεριώδους διαπιστώνουμε την εμφάνιση της ταινίας στα 248nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ του ιμινικού δεσμού $C=N$, και της ταινίας στα 265nm που οφείλεται σε μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ των διπλών δεσμών $C=C$ και $C=N$ των πυριδινικών δακτυλίων. Να σημειώσουμε εδώ πως οι αντίστοιχες $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις δεν είναι ορατές γιατί επικαλύπτονται από τις πολύ πιο ισχυρές $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις.

4.10.1.5. Θερμική ανάλυση του υποκαταστάτη YZ_0

Το TG-DTA διάγραμμα του υποκαταστάτη φαίνεται στο σχήμα 4.10.6 και λήφθηκε στην περιοχή 30-700°C με ροή ξηρού αζώτου.



Σχήμα 4.10.5. Το φάσμα TG-DTA του υποκαταστάτη YZ_0

Από το TG-DTA διάγραμμα του υποκαταστάτη YZ_0 βλέπουμε την εμφάνιση μιας ενδόθερμης κορυφής στους 175°C που αντιστοιχεί στο σημείο τήξης του υποκαταστάτη YZ_0 . Από την θερμοκρασία αυτή και πάνω αρχίζει η θερμική διάσπαση της ένωσης οπότε έχουμε και την εμφάνιση διαφόρων εξώθερμων κορυφών και την σταδιακή ελάττωση του βάρους της λόγω αποχώρησης οργανικών ομάδων.

4.10.2. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων της μορφής $[LnYZ_0'(\text{NO}_3)_2]$ όπου $Ln = \text{La, Pr, Sm, Eu, Dy}$

4.10.2.1. Φασματοσκοπία υπέρυθρου

Τα IR φάσματα των συμπλόκων $[\text{LaYZ}_0'(\text{NO}_3)_2]$ (46), $[\text{PrYZ}_0'(\text{NO}_3)_2]$ (47), $[\text{SmYZ}_0'(\text{NO}_3)_2]$ (48), $[\text{EuYZ}_0'(\text{NO}_3)_2]$ (49) και $[\text{DyYZ}_0'(\text{NO}_3)_2]$ (50) φαίνονται στα σχήματα 4.10.6 -4.10.9. Οι αποδόσεις των σημαντικότερων κορυφών των

φασμάτων¹¹³ δίνονται στον πίνακα 4.10.4 συγκριτικά με τις διαγνωστικές κορυφές του υποκαταστάτη.

Πίνακας 4.10.4. Δεδομένα της φασματοσκοπίας IR για τον υποκαταστάτη YZ₀ και τα σύμπλοκά του

Ένωση	ν H-OH	$\nu_{\alpha\sigma,\sigma}$ CH ₂	ν (C=N)	ν Py	ν NO ₃ ⁻	$\Delta\nu$
YZ ₀	3426	3050, 2922	1645	1564	—	-
		2877	1626			
46	3422	3052, 2925	1650	1605	1459, 1280	179
		2850			1384	
47	3424	2925, 2858	1651	1600	1458, 1280	178
					1384	
48	3424	3052, 2940	1652	1605	1460, 1281	179
					1383	
49	3425	3060, 2925	1651	1605	1460, 1281	180
					1382	
50	3424	2925, 2858	1651	1601	1459, 1280	179
					1384	

Από την μελέτη των φασμάτων υπερύθρου των σύμπλοκων βλέπουμε ότι τα σύμπλοκα δίνουν αισθητά μετατοπισμένες τις κορυφές που αντιστοιχούν στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών C-N των πυριδινικών δακτυλίων σε σχέση με τις αντίστοιχες του ελεύθερου υποκαταστάτη. Το γεγονός αυτό δηλώνει την ισχυρή ένταξη των μετάλλων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων.

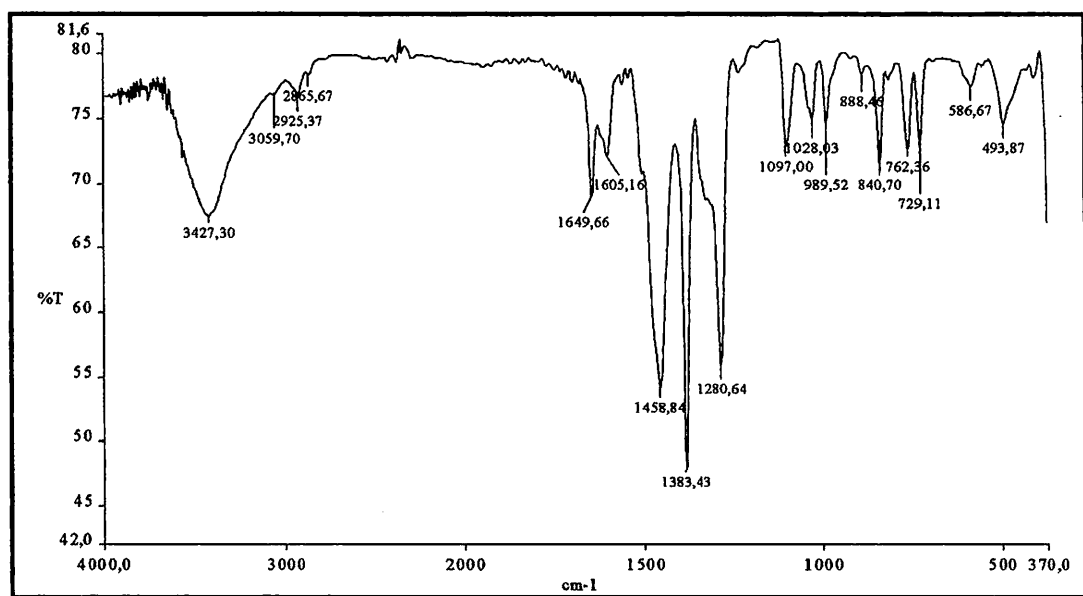
Το σημαντικότερο όμως στοιχείο από την μελέτη των φασμάτων υπερύθρου είναι η μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού -C=N-. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε την ένταξη των μεταλλικών ιόντων στα άτομα αζώτου της βάσης του Schiff.

Αναφέρουμε την δόνηση τάσης του δεσμού -OH των υδρόξυ ομάδων της βάσης του Schiff στα 3420cm⁻¹ και τις κορυφές που αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών CH₂ της αιθυλομάδας στα 3050-2920cm⁻¹.

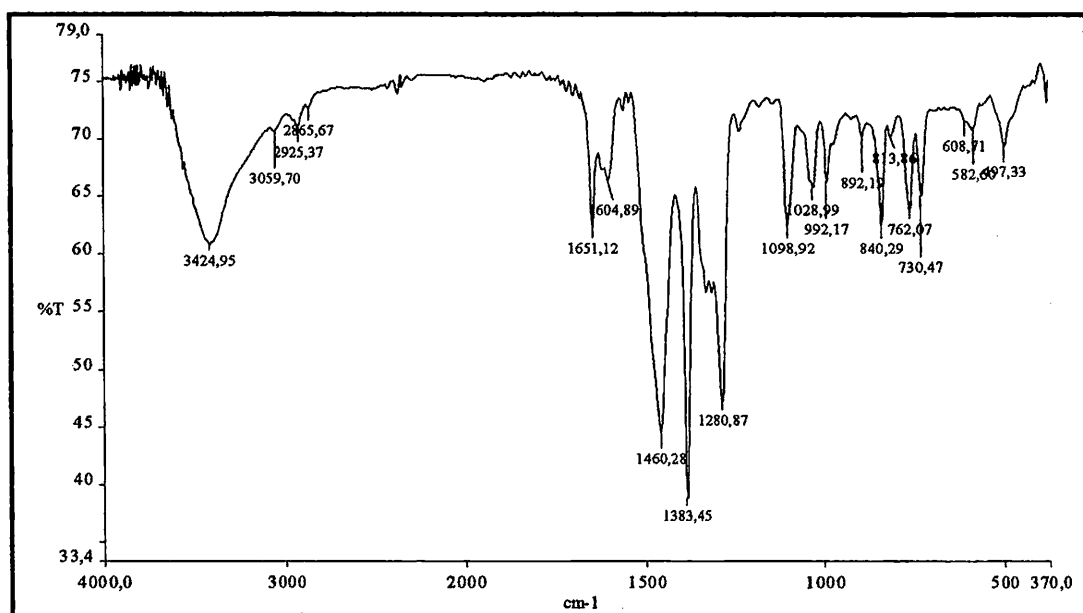
Τέλος, να αναφερθούμε στις δονήσεις τάσης και κάμψης των νιτρικών ιόντων οι οποίες εμφανίζονται στα 1460cm⁻¹ και 1280cm⁻¹ περίπου, δίνοντας $\Delta\nu > 150 \text{ cm}^{-1}$

που σημαίνει διδοντική ένταξη νιτρικών ιόντων μέσω των ατόμων οξυγόνου και αποτελούν τυπικές δονήσεις ν(N-O) C2 συμμετρίας νιτράτο υποκαταστατών.

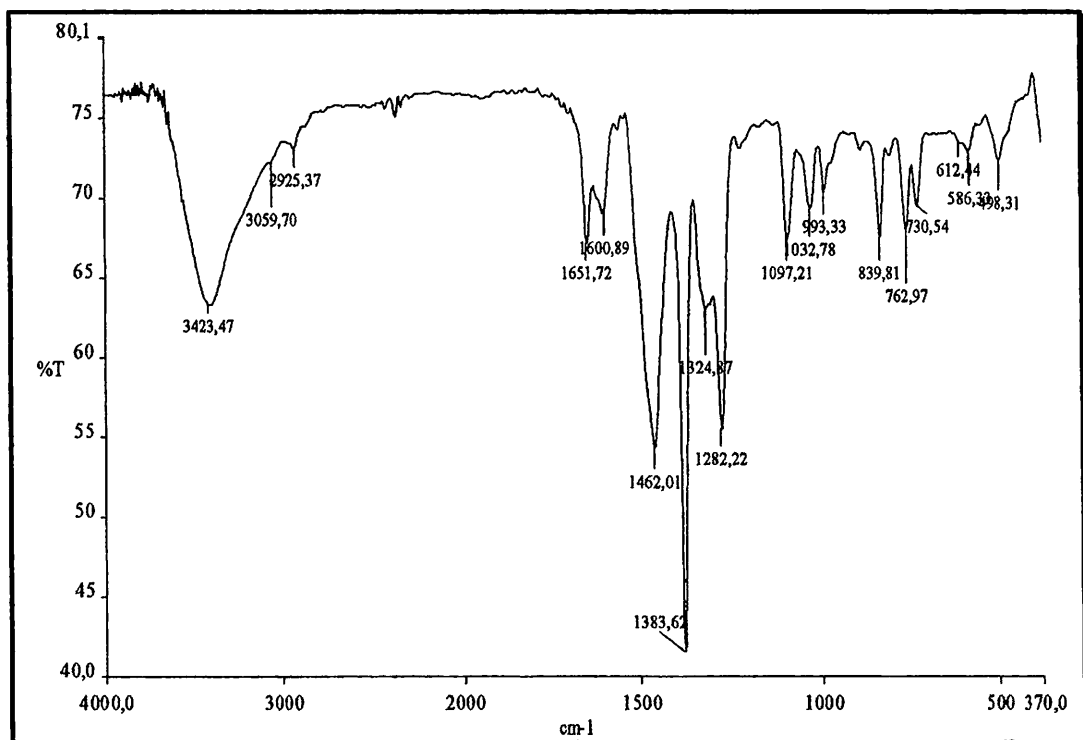
Η μία από τις δύο ομάδες υδροξυλίου της βάσης του Schiff αποπρωτονιώνεται και συμμετέχει ως άτομο δότης στην ένταξη του λανθανιδίου. Την αποπρωτονιωμένη αυτή μορφή του υποκαταστάτη YZ_0 την ονομάζουμε YZ_0' με τον υποκαταστάτη επομένως να μην δρά ως ουδέτερος αλλά ως μονοανιονικός υποκαταστάτης.



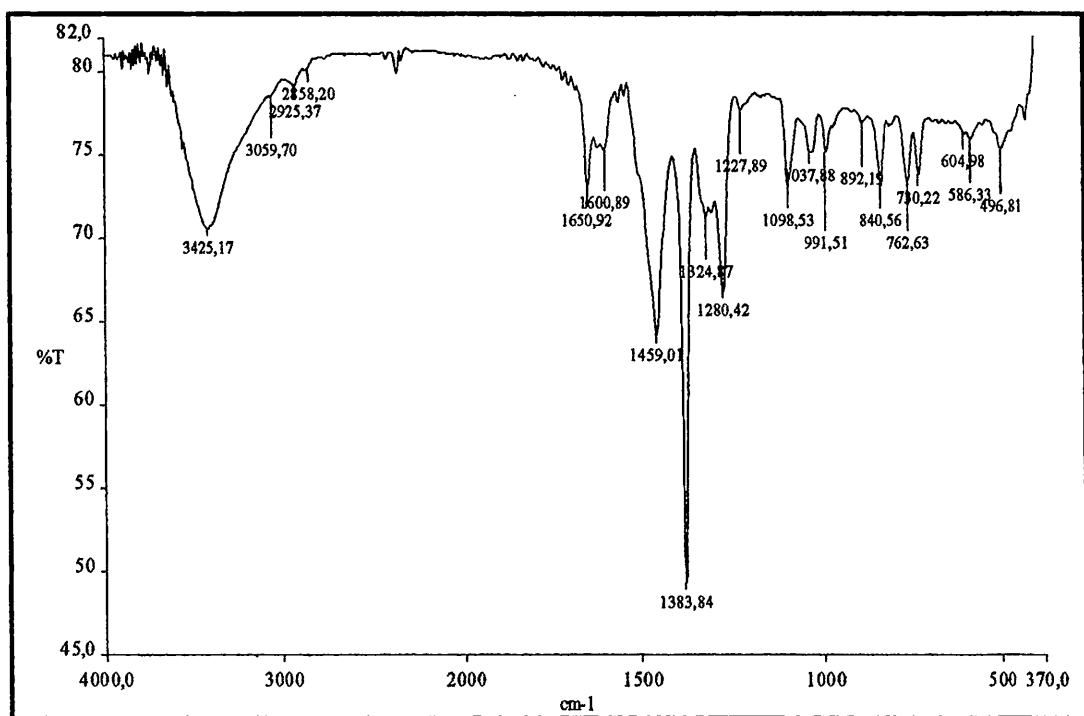
Σχήμα 4.10.6. Το φάσμα IR του $[LaYZ_0'(NO_3)_2]$ (46)



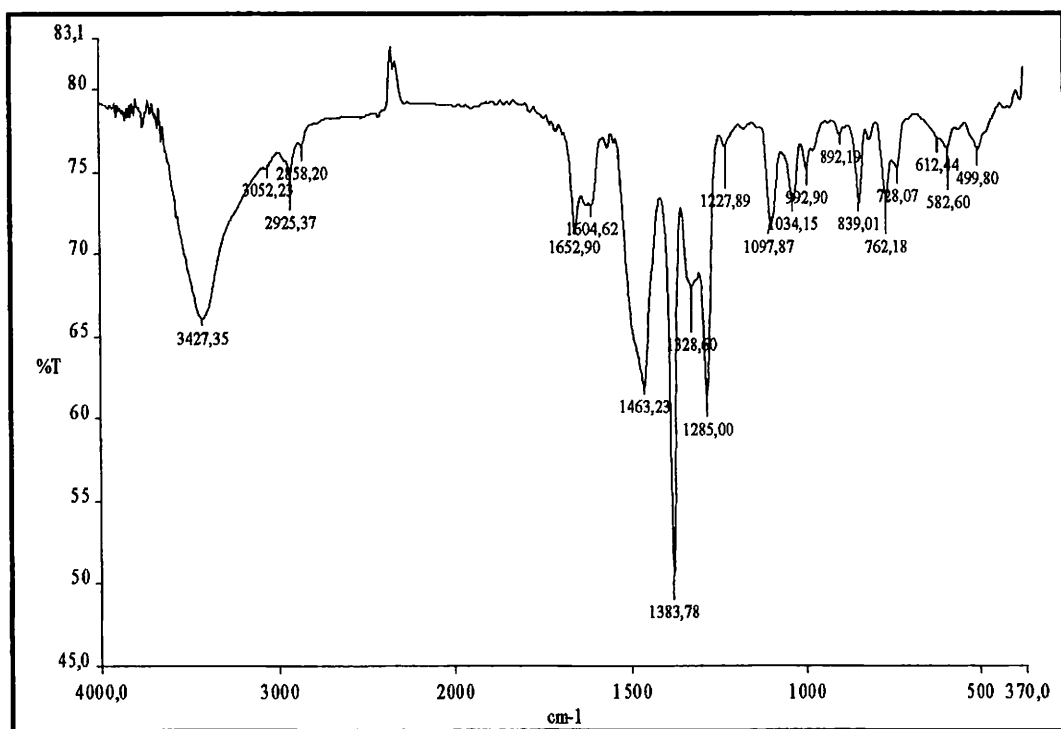
Σχήμα 4.10.7. Το φάσμα IR του $[PrYZ_0'(NO_3)_2]$ (47)



Σχήμα 4.10.8. Το φάσμα IR του $[SmYZo'(NO_3)_2]$ (48)



Σχήμα 4.10.9. Το φάσμα IR του $[EuYZo'(NO_3)_2]$ (49)



Σχήμα 4.10.10. Το φάσμα IR του $[DyYZO'(NO_3)_2]$ (50)

4.10.2.2. Μαγνητικές μετρήσεις – Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού

Οι τιμές των μαγνητικών ροπών των συμπλόκων μας δίνουν πολύτιμες πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή δομή, την οξειδωτική κατάσταση και την ηλεκτρονιακή κατάσταση των f τροχιακών των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Για τα σύμπλοκα των λανθανιδίων λοιπόν οι τιμές της μαγνητικής ροπής δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις από τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές Van Vleck, πίνακας 4.10.1.

Τα ηλεκτρονιακά φάσματα μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συναντώνται στα μόρια των συμπλόκων στην υπεριώδη (190-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm) του φάσματος. Τα

φάσματα υπεριώδους–ορατού των συμπλόκων που συντέθηκαν δίνονται στο σχήμα 4.10.11.

Στον πίνακα 4.10.5 δίνονται οι αποδόσεις των ταινιών των φασμάτων UV-Vis του YZ₀ και των συμπλόκων του στις αντίστοιχες μεταπτώσεις στηριζόμενοι σε βιβλιογραφικά δεδομένα.¹¹⁷

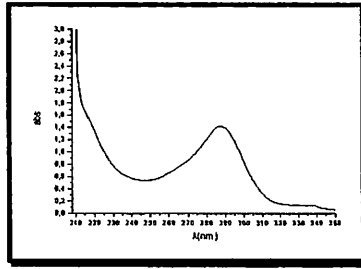
Σε όλα τα φάσματα UV-Vis των συμπλόκων του YZ₀ παρατηρούμε την μετατόπιση της κορυφής στα 244nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση π→π* (C=N)_{schiff}) πιθανώς λόγω της ένταξης των μετάλλων στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών της βάσης του Schiff.

Το ίδιο παρατηρείται και για την δεύτερη ταινία στα 265nm (που αντιστοιχεί στην μετάπτωση π→π* των πυριδινικών δακτυλίων), η οποία και μετατοπίζεται στα σύμπλοκα συνοδευόμενη με αισθητή ελάττωση της έντασής της πιθανών λόγω της ένταξης των λανθανιδίων στα άτομα αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων.

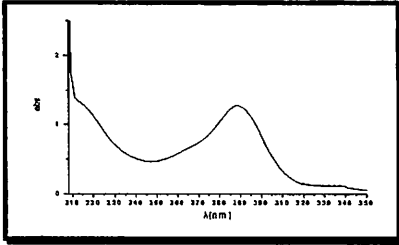
Στην ορατή περιοχή του φάσματος στα σύμπλοκα 46, 47 48 και 49 εμφανίζονται ταινίες πολύ χαμηλής έντασης που οφείλονται σε f-f μεταπτώσεις των ιόντων των λανθανιδίων.

Πίνακας 4.10.5. Φασματικά δεδομένα των UV-Vis φασμάτων του YZ₀ και των συμπλόκων του σε MeOH, [C=5.10⁻⁵M - 10⁻³M]

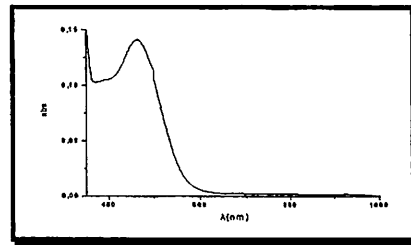
	λ _{max} (nm) , απόδοση			
YZ ₀	244,	π→π*(C=N)schiff	265,	π→π*(C=N)Py
46	219,	π→π*(C=N)Schiff	287,	π→π*(C=N)Py
47	218,	π→π*(C=N)Schiff	289,	π→π*(C=N)Py
	462 : ³ H ₅ → ³ P ₀ , 741 : ³ H ₅ → ⁴ G ₄ , 931, 961 : ³ H ₅ → ³ F ₄ ,	f-f μεταπτώσεις		
48	220,	π→π*(C=N)Schiff	263, 289,	π→π*(C=N)Py
	454, 500:	f-f μεταπτώσεις		
49	218,	π→π*(C=N)Schiff	239, 263,	π→π*(C=N)Py
	437 : ⁷ F ₁ → ⁵ D ₁ , 500 : ⁷ F ₁ → ⁵ D ₀ , 741 : ⁷ F ₁ → ⁷ F ₆ ,	f-f μεταπτώσεις		
50	219,	π→π*(C=N)schiff	262, 291,	π→π*(C=N)Py
	374, 499:	f-f μεταπτώσεις		



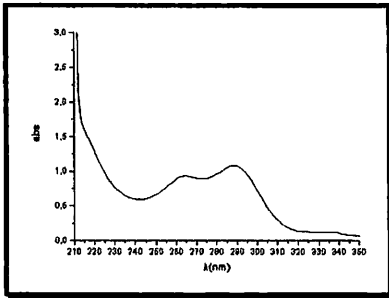
46 UV



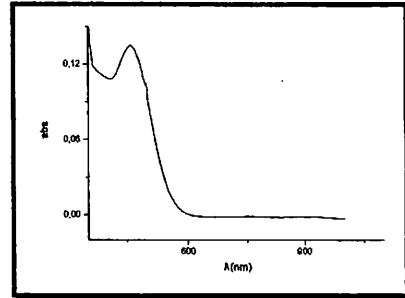
47 UV



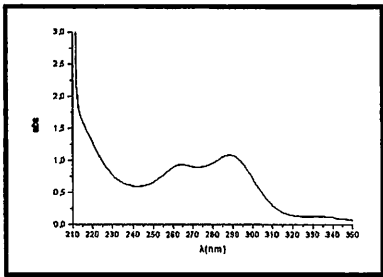
47 VIS



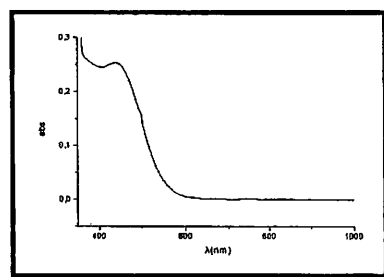
48 UV



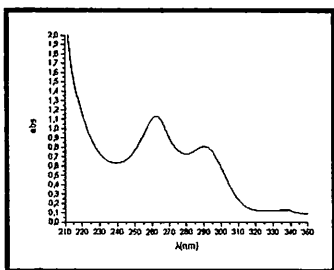
48 VIS



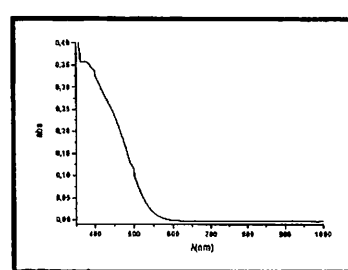
49 UV



49 VIS



50 UV



50 VIS

Σχήμα 4.10.11. Τα φάσματα UV – Vis των συμπλόκων του YZ_0 σε MeOH [$C=5 \cdot 10^{-5} M$ - $10^{-2} M$]

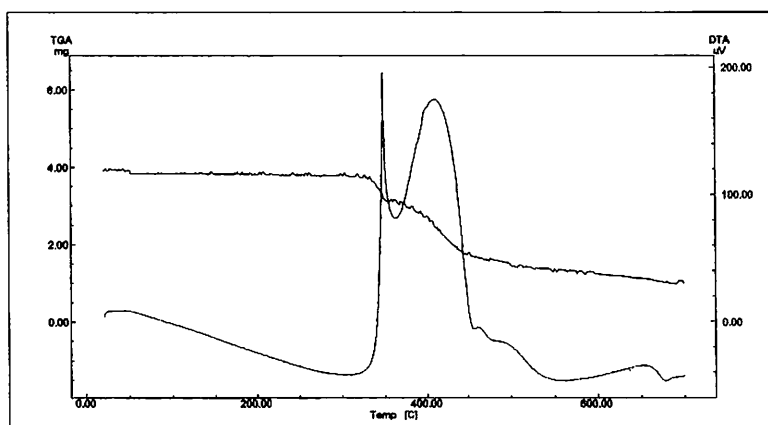
4.10.2.3. Χαρακτηρισμός των συμπλόκων με θερμικές μετρήσεις

Τα θερμικά διαγράμματα των συμπλόκων δίνονται στα σχήματα 4.10.12 - 4.10.16 και λήφθηκαν στη περιοχή 30-700°C με ροή ξηρού αζώτου.

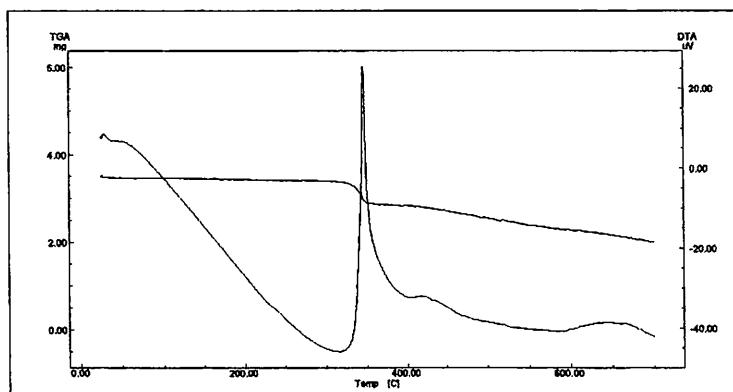
Όπως μπορούμε να δούμε από τα θερμικά διαγράμματα για όλα τα σύμπλοκα του υποκαταστάτη YZ_0 η διαδικασία της θερμικής διάσπασης είναι παρόμοια. Συγκεκριμένα η απώλεια βάρους αρχίζει σε θερμοκρασία πάνω από 150°C με την διάσπαση αρχικά του υποκαταστάτη.

Η θερμική διάσπαση συνεχίζεται με την εμφάνιση αρκετών εξώθερμων κορυφών. Η μεγάλη εξώθερμη κορυφή που παίρνουμε σε θερμοκρασία περίπου 345°C και πάνω αντιστοιχεί στην απώλεια των ενταγμένων νιτρικών ιόντων.

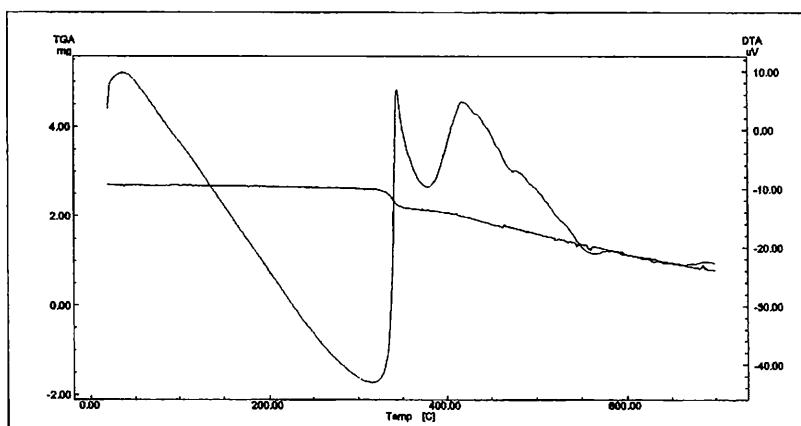
Η θερμική διάσπαση των συμπλόκων συνεχίζεται μέχρι τους 700°C με τα τελικά υπολείμματα να είναι Ln_2O_3 , οξείδια των λανθανιδίων.



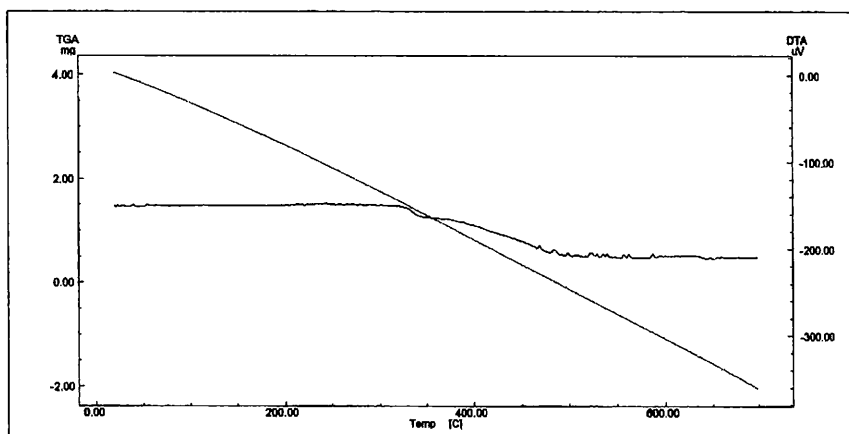
Σχήμα 4.10.12. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[\text{LaYZo}'(\text{NO}_3)_2]$ (46)



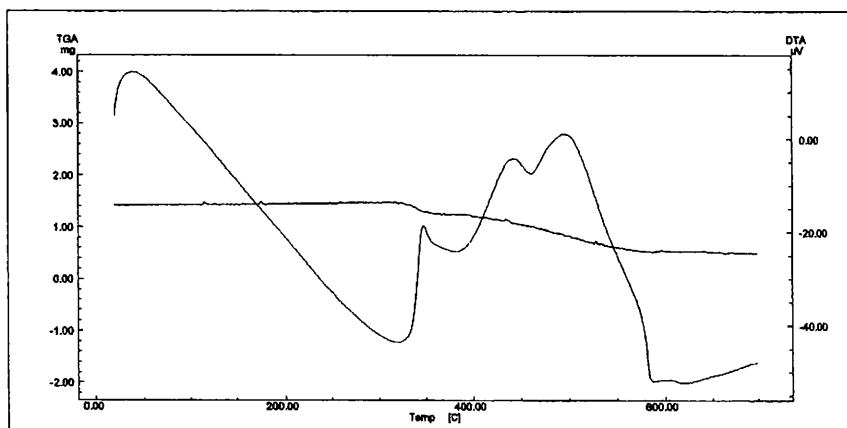
Σχήμα 4.10.13. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[\text{PrYZo}'(\text{NO}_3)_2]$ (47)



Σχήμα 4.10.14. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[SmYZ_0'(NO_3)_2]$ (48)



Σχήμα 4.10.14. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[EuYZ_0'(NO_3)_2]$ (49)



Σχήμα 4.10.15. Το TG- DTA θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου $[DyYZ_0'(NO_3)_2]$ (50)

Τέλος συνθέσαμε τον υποκαταστάτη YZ_0 και τα σύμπλοκά του $[LaYZ_0'(NO_3)_2]$, $[PrYZ_0'(NO_3)_2]$, $[SmYZ_0'(NO_3)_2]$, $[EuYZ_0'(NO_3)_2]$ και $[DyYZ_0'(NO_3)_2]$. Ο υποκαταστάτης YZ_0 που συντίθεται με αντίδραση συμπύκνωσης της 2-κοινολίνκαρβοξαλδεύδης με την αιθυλενοδιαμίνη αν και μπορεί να δράσει ως ένας εξαδοντικός υποκαταστάτης ουσιαστικά δρά ως πενταδοντικός υποκαταστάτης.

Τα σύμπλοκα είναι ισοδομικά. Η προτεινόμενη δομή δίνει 9-ενταγμένα τα ιόντα των λανθανιδίων στα τέσσερα άτομα αζώτου της βάσης (δύο ιμινικά και δύο πυριδινικά), σε ένα άτομο οξυγόνου μιας αποπρωτονιωμένης ομάδας υδροξυλίου της βάσης του Schiff και σε τέσσερα άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε δύο διδοντικά ενταγμένα νιτρικά ιόντα.

Να σημειώσουμε εδώ πως ο μόνο-αποπρωτονιωμένος υποκαταστάτης YZ_0' έχει αρνητικό φορτίο δρώντας επομένως ως ανιονικός υποκαταστάτης και όχι ως ουδέτερος όπως οι όλοι οι υπόλοιποι της εργασίας αυτής. Το αρνητικό φορτίο του υποκαταστάτη μαζί με το αρνητικό φορτίο των δύο νιτρικών ιόντων εξουδετερώνονται από 3+ φορτίο των ιόντων των λανθανιδίων δίνοντας έτσι ουδέτερα σύμπλοκα προϊόντα.

4.11. Μετρήσεις της αποδιέγερσης των συμπλόκων του Gd(III)

Οι μετρήσεις αποδιέγερσης των πρωτονίων του νερού έγιναν στα 20 MHz με φασματόμετρο Stellar Spinmaster (Mede, Pv, Italy) σε διαλύματα του συμπόκου του Gd(III) συγκέντρωσης $0.5 - 2 \text{ mM L}^{-1}$. Οι χρόνοι αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος, T_1 , μετρήθηκαν με την κανονική μέθοδο ανάκτησης αναστροφής με παλμό 90° πλάτους 3.5 ms. Για κάθε μέτρηση έγιναν 16 πειράματα με 4 σκαν το καθένα. Η επαναληψιμότητα των δεδομένων είναι 1%. Η θερμοκρασία ελεγχόταν με θερμαντικό σώμα Stellar VTC-91 εξοπλισμένο με θερμοζεύγος χαλκού-κωσταντανίου (αβεβαιότητα μέτρησης 0.1°C).

Τα προφίλ κατανομής της μαγνητικής αποδιέγερσης ($1/T_1$ NMRD profiles) των πρωτονίων του νερού μετρήθηκαν από τα 0.00024 έως τα 1.2 T (που αντιστοιχούν στην περιοχή 0.01-50 MHz της συχνότητας συντονισμού πρωτονίου) στους 15, 25 και 35°C χρησιμοποιώντας διαλύματα του συμπόκου του Gd(III) συγκέντρωσης 1.5 mM L^{-1} σε ριλαξόμετρο Koenig-Brown του Πανεπιστημίου του Τορίνο (Ιταλία). Η θερμοκρασία ελεγχόταν με θερμοστάτη φρέον και μετριόταν με θερμόμετρο κοντά στο δείγμα.

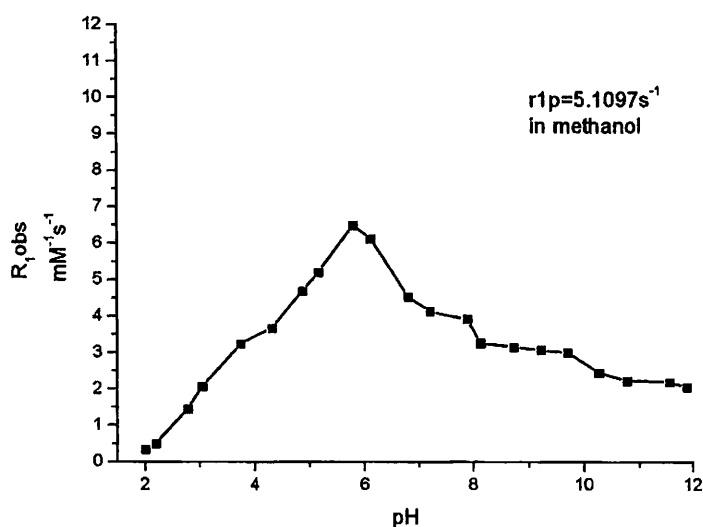
Η επαναληψιμότητα των των μετρήσεων του T_1 ήταν της τάξης του 2%. Τα ^{17}O -NMR φάσματα καταγράφηκαν σε φασματόμετρο JEOL EX-400 (9.4 T) εξοπλισμένο με υποδοχέα δείγματος 5 mm χρησιμοποιώντας D_2O για το εξωτερικό κλειδωμά του μαγνητικού πεδίου. Οι πειραματικές συνθήκες ήταν: φασματικό εύρος 10000 Hz, εύρος παλμού 7 μs , χρόνος συλλογής 10 ms, 1000 σαρώσεις χωρίς περιστροφή του δείγματος. Χρησιμοποιήθηκε νερό εμπλουτισμένο σε ^{17}O . Οι παρατηρούμενες ταχύτητες εγκάρσιας αποδιέγερσης ($R_{2\text{obs}}^{\text{O}}$) υπολογίστηκαν από το εύρος των κορυφών σε μισό ύψος.

Η πιθανότητα χρήσης ενός παραμαγνητικού συμπόκου ως αντιδραστήριο αντίθεσης εξαρτάται από την ικανότητά του να καταλύει την πυρηνική μαγνητική αποδιέγερση των πρωτονίων του διαλύτη.^{107,123,124} Αυτή η ιδιότητα που μετράται ως ικανότητα αποδιέγερσης, r_{1p} , ορίζεται ως η ενίσχυση της ταχύτητας της διαμήκου αποδιέγερσης του πυρηνικού σπιν από διάλυμα 1 mM L^{-1} της παραμαγνητικής ουσίας σε δεδομένη θερμοκρασία και ισχύ μαγνητικού πεδίου.¹²⁵ Πλήρη συζήτηση της

θεωρίας μπορεί να βρεθεί στην εισαγωγή της παρούσας διατριβής και στις αναφορές 125 – 127.

Στα σύμπλοκα $[\text{GdYA}_2(\text{NO}_3)_3]\text{MeOH}$ (**4**), $[\text{GdYB}_1(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (**16**), $[\text{GdYB}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**23**) και $[\text{GdY}\Gamma_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (**29**) έγιναν μετρήσεις της ικανότητας αποδιέγερσης τους.^{121,122} Μετρήθηκε λοιπόν η αποδιέγερση που αυτά προκαλούν αρχικά διαλύοντάς τα σε διαλύτη νερό. Κατά αυτές τις μετρήσεις όλα τα σύμπλοκα δίνουν μια αποδιέγερση της τάξης του $13.5\text{mM}^{-1}\text{sec}^{-1}$ η οποία και αντιστοιχεί στην αποδιέγερση του εννέα-υδατομένου ιόντος $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

Στην συνέχεια, οι μετρήσεις της αποδιέγερσης των συμπλόκων αυτών έγινε σε διαλύτη μεθανόλη με σκοπό να συγκρίνουμε την συμπεριφορά των συμπλόκων σε υδατικό και μη υδατικό περιβάλλον. Οι μετρήσεις της αποδιέγερσης έγιναν σε διάφορες τιμές PH όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα 4.11.1.



Σχήμα 4.11.1. Η αποδιέγερση των συμπλόκων, **4**, **16**, **23** και **29** συναρτήσει του PH

Από το παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε ότι τη μέγιστη τιμή αποδιέγερσης $R_1=6.5\text{mM}^{-1}\text{sec}^{-1}$ την παίρνουμε σε τιμή $\text{PH}=6$, ενώ σε μικρότερα και μεγαλύτερα PH η τιμή της αποδιέγερσης ελαττώνεται.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούμε να βγάλουμε το συμπέρασμα ότι τα συμπλοκά μας είναι ασταθή σε υδατικά διαλύματα ενώ σε μεθανόλη είναι σταθερά και δεν υδρολύονται, αφού υδρολύόμενα θα έπρεπε να δώσουν μόνο μια τιμή

αποδιέγερσης ανεξάρτητη του PH, ίση όπως είπαμε με την αντίστοιχη τιμή του $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα οδηγηθήκαμε στη σκέψη για την σύνθεση συμπλόκων πιο σταθερών σε υδατικό περιβάλλον που θα μπορούν να δίνουν καλές τιμές αποδιέγερσης.

Για το λόγο αυτό σκεφθήκαμε να προχωρήσουμε στην σύνθεση νέων βάσεων του Schiff που θα διαθέτουν για ένταξη όχι μόνο άτομα δότες αζώτου αλλά και οξυγόνου. Με αυτό τον τρόπο τα ιόντα των λανθανιδίων (οπότε και το $\text{Gd}(\text{III})$) πιστεύουμε ότι θα εντάσσονται πιο ισχυρά στον υποκαταστάτη δινοντάς μας τα επιθυμητά πιο σταθερά σύμπλοκα.

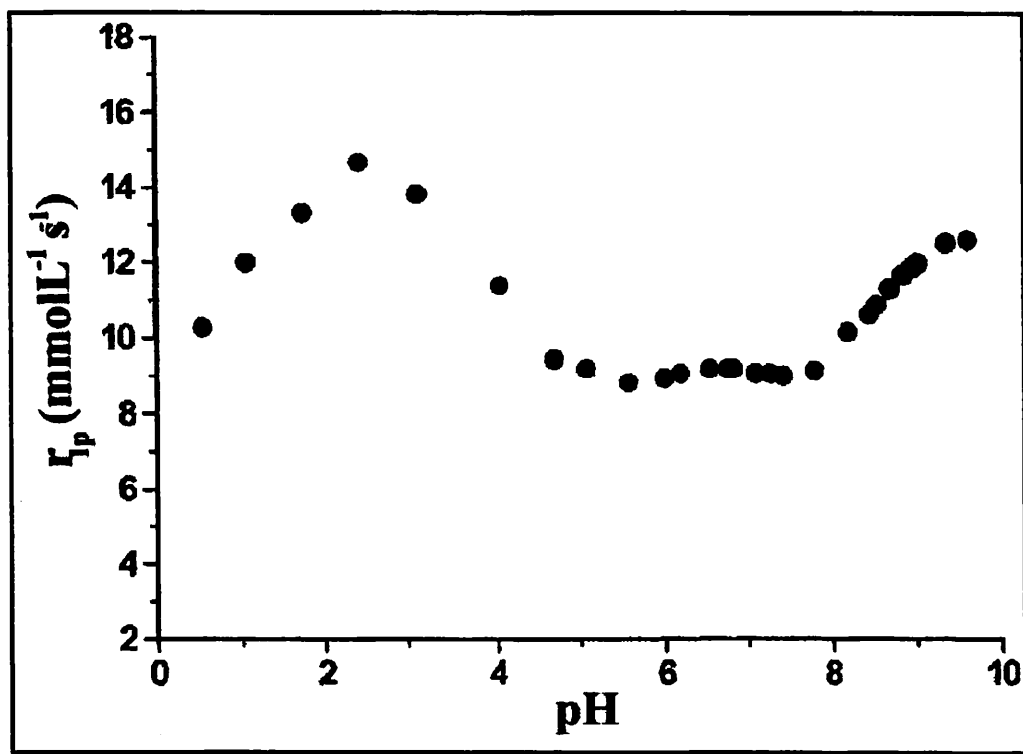
Ενισχυμένη ικανότητα αποδιέγερσης μπορεί αρχικά να επιτευχθεί μειώνοντας την περιστροφική ευκινησία του συμπλόκου μέσω ομοιοπολικής ή μη – ομοιοπολικής σύνδεσης του συμπλόκου σε κάποιο βιολογικό υπόστρωμα.^{128,129} Αυτή η προσέγγιση, είναι ιδιαίτερης σπουδαιότητας όταν σχεδιάζουμε αντιδραστήρια αντίθεσης που στοχεύουν σε συγκεκριμένη κατηγορία κυττάρων, και μέχρι τώρα δεν μπορούμε να πούμε ότι ήταν ιδιαίτερα επιτυχής με αντιδραστήρια αντίθεσης που βασίζονται σε εννεαενταγμένα σύμπλοκα του γαδολινίου με ένα μόριο νερού στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου.^{130,105} Σε αυτά τα συστήματα, το συμπλοκοποιημένο μόριο νερού ανταλλάσσεται με τον κύριο όγκο του διαλύτη μέσω ενός διαστατικού μηχανισμού.

Χρησιμοποιήσαμε λοιπόν τις ίδιες καρβονυλικές ενώσεις όπως και για την σύνθεση των βάσεων του Schiff που ήδη έχουμε συζητήσει, αλλά αυτή τη φορά σαν αμίνη χρησιμοποιήσαμε την 2,2' αιθυλενοδιόξυδιαιθυλαμίνη. Έτσι συνθέσαμε τις βάσεις του Schiff YA_5 , YB_5 , $\text{Y}\Gamma_5$ και τα συμπλοκά τους που θα συζητήσουμε παρακάτω.

Επίσης, κρατώντας σαν αμίνη την αιθυλενοδιαμίνη αλλά χρησιμοποιώντας σαν καρβονυλική ένωση την 2-κινολίνκαρβοξαλδεύδη συνθέσαμε τον υποκαταστάτη YZ_0 και τα συμπλοκά του. Και σε αυτήν την περίπτωση τα άτομα δότες του υποκαταστάτη είναι άτομα δότες αζώτου αλλά και οξυγόνου.

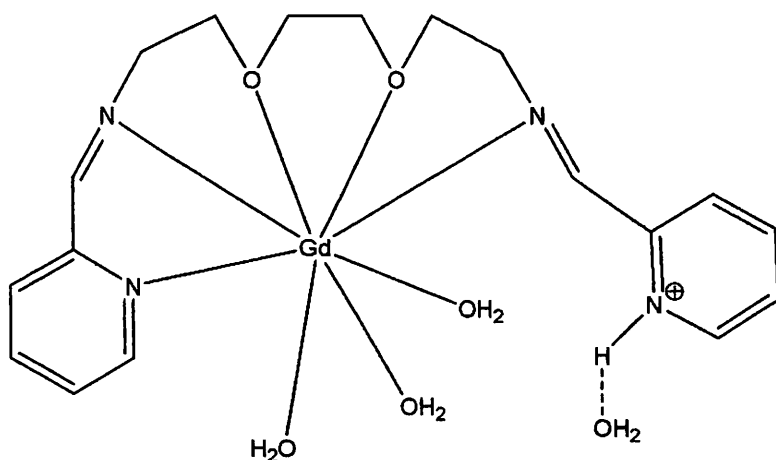
Το σύμπλοκό μας $[\text{GdYA}_5(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (32) έχει περισσότερες από μία θέσεις ένταξης νερού και είναι αρκετά σταθερό. Έτσι αποτελεί καλή προσέγγιση αντιμετώπισης του προβλήματος που περιγράφηκε παραπάνω. Η ικανότητα αποδιέγερσης του $[\text{GdYA}_5(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (32) στα 20 MHz, στους 25 °C, και σε $\text{pH} = 7.2$ είναι $9.0 \text{ mM L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, μια τιμή περίπου διπλάσια από αυτές των αντιδραστηρίων αντίθεσης που χρησιμοποιούνται στο εμπόριο και βασίζονται σε

πολυάμινακαρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Αυτή η αυξημένη ικανότητα αποδιέγερσης, φαίνεται ότι σχετίζεται με την παρουσία δύο μορίων νερού στη σφαίρα ένταξης του γαδολινίου. Η ικανότητα αποδιέγερσης φαίνεται ότι είναι σταθερή στην περιοχή pH 6 – 8, Σχήμα 4.11.2.



Σχήμα 4.11.2. Γραφική παράσταση της ικανότητας αποδιέγερσης ^1H ($\text{mM L}^{-1} \text{s}^{-1}$) στα 20 MHz και στους 25 °C ως προς το pH για το $[\text{GdY}(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (32)

Η αύξηση της ικανότητας αποδιέγερσης πάνω από pH = 8 οφείλεται πιθανότατα στο σχηματισμό ένυδρων οξειδίων του γαδολινίου. Η ικανότητα αποδιέγερσης επίσης αυξάνεται κάτω από pH = 5 και φτάνει μια μέγιστη τιμή των $14.6 \text{ mM L}^{-1} \text{s}^{-1}$ σε pH = 2.5, και κατόπιν μειώνεται σε χαμηλότερα pH. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί αν θεωρήσουμε μικρότερη δοντικότητα του υποκαταστάτη σε χαμηλότερα pH, ταυτόχρονη αύξηση των μορίων νερού στη σφαίρα ένταξης του γαδολινίου και πιθανή συνεισφορά στην ανταλλαγή των πρωτονίων του διαλύτη του μη – ενταγμένου τμήματος του υποκαταστάτη, Σχήμα 4.11.3, χωρίς να μπορούμε να αποκλείσουμε την ύπαρξη του εννεαενταγμένου συμπλόκου εφυδατομένου κατιόντος του γαδολινίου.



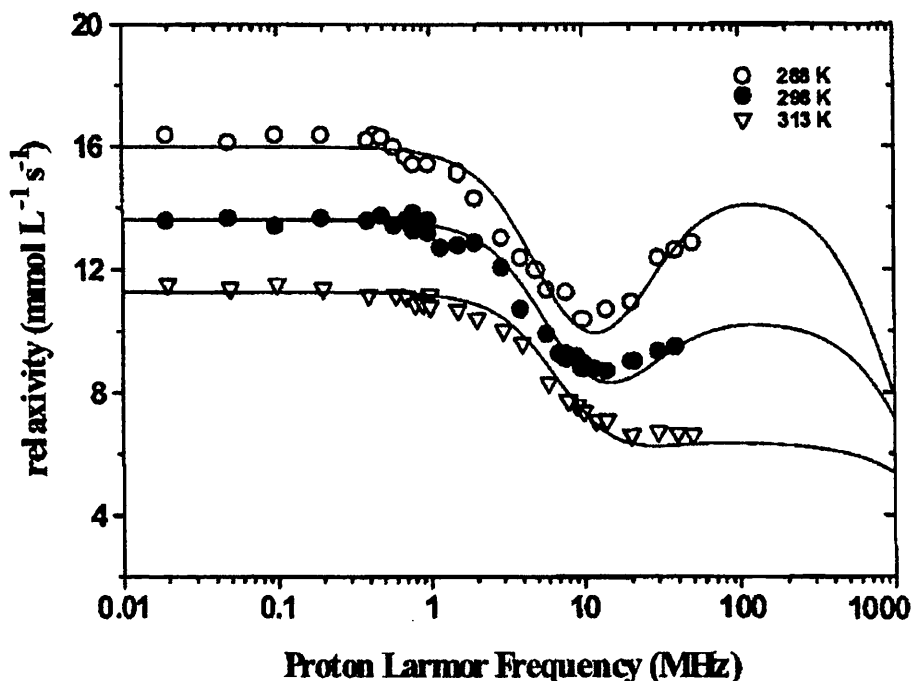
Σχήμα 4.11.3 Ένα πιθανό σωματίδιο που μπορεί να εξηγήσει την αύξηση της ικανότητας αποδιέγερσης του $[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (32) σε χαμηλές τιμές pH

Η ικανότητα αποδιέγερσης για τα πρωτόνια του νερού συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου (NMRD profiles) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζονται στο σχήμα 4.11.4. Τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώθηκαν για την ικανότητα αποδιέγερσης που οφείλεται στην εσωτερική και στην εξωτερική σφαίρα ένταξης. Αυτές οι δύο συνεισφορές προσδιορίστηκαν από αρκετές δυναμικές και δομικές παραμέτρους (Δ^2 , τ_V , τ_M , τ_R , q , r , a , and D).

Για μερικές από αυτές πρέπει να χρησιμοποιηθούν προσεκτικά χημικά κριτήρια για την επιλογή τους. Οι παράμετροι a και D σταθεροποιήθηκαν σε τυπικές τιμές για σύμπλοκα Gd(III) μικρού όγκου ενώ το q θεωρήθηκε 2. Τα προφίλ δεν δείχνουν αζάρτηση από από τον χρόνο ζωής του νερού στη σφαίρα ένταξης του συμπλόκου και έτσι η παράμετρος τ_M παγιοποιήθηκε στα 10 ns.

Η μορφή των προφίλ δείχνει διασπορά των τιμών μεταξύ 3 και 6 MHz και μια 'καμπούρα' μεταξύ 100 και 200 MHz, δείχνοντας σχετικά μεγάλους τ_R και ταχεία ηλεκτρονική αποδιέγερση σε σχέση με τα εμπορικά διαθέσιμα πολυαμινοκαρβοξυλικά αντιδραστήρια αντίθεσης του Gd(III).

Οι παράμετροι που προέκυψαν από την καλύτερη προσομοίωση παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.11.1.



Σχήμα 4.11.4. Ικανότητα αποδιέγερσης για τα πρωτόνια του νερού συναρτήση της έντασης του μαγνητικού πεδίου (NMRD profiles) στους 15 (τρίγωνα) 25 (μαύροι κύκλοι) και 39 °C (λευκοί κύκλοι)

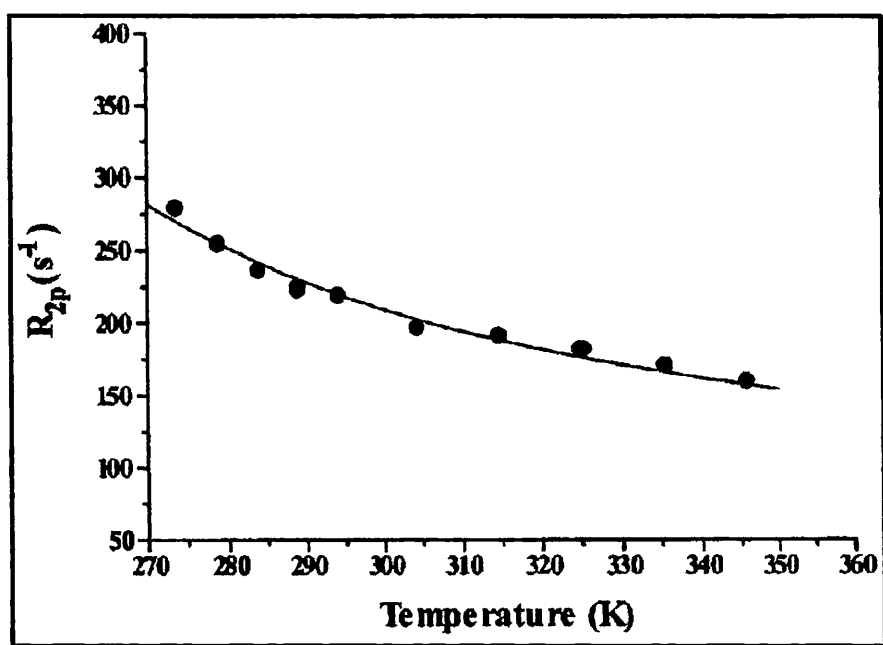
Ο χρόνος συσχέτισης της επαναδιευθέτησης είναι 50% μεγαλύτερος από αυτόν των συμπλόκων του DOTA και του DTPA με το Gd(III),¹²⁹ ενώ ο μέσος όρος της ενέργειας σχάσης μηδενικού πεδίου (Δ^2 , ZFS splitting) είναι αρκετά μεγαλύτερος από το [Gd(DOTA)]⁻ ($1.6 \times 10^{19} \text{ s}^{-2}$) και ελαφρώς μεγαλύτερος από άλλα γραμμικά σύμπλοκα δείχνοντας μια σημαντικά χαμηλότερη συμμετρία του συμπλόκου.¹²⁹

Πίνακας 4.11.1. Οι παράμετροι της καλύτερης προσομοίωσης των καμπυλών NMRD για το σύμπλοκο $[\text{GdYA}_5(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (32)

$\Delta^2 (\text{s}^{-2} \times 10^{20})$	1.0(4)	1.1(2)	1.1(2)
$\tau_V (\text{ps})$	13(2)	12(1)	11(1)
$\tau_R (\text{ps})$	166(4)	114(2)	68(2)
$D (\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \times 10^{-5})$	1.65	2.24	3.15
Σε όλες τις περιπτώσεις, $q = 2$, $r = 3.0 \text{ \AA}$, και α, η κοντινότερη απόσταση προσέγγισης του διαχεόμενου νερού, $3.8 \text{ \AA}$			

Οι σημαντικές ιδιότητες αποδιέγερσης του συμπλόκου $[\text{GdY}(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (32) μπορεί να μη παρατηρούνται σε βιολογικά υγρά, εξαιτίας της παρουσίας και άλλων ανιόντων που μπορεί να συμπλοκοποιηθούν στο γαδολίνιο και να καταλάβουν τις θέσεις ένταξης των μορίων νερού. Τέτοια ανιόντα είναι τα ανθρακικά, τα γαλακτικά, τα μαλονικά, τα κιτρικά κα.. Πειράματα προσδιορισμού των ιδιοτήτων ικανότητας αποδιέγερσης του συμπλόκου παρουσία των παραπάνω ανιόντων βρίσκονται σε εξέλιξη.

Οι καμπύλες NMRD δείχνουν ότι βρίσκονται στην περιοχή ταχείας ανταλλαγής, μια κατάσταση που δεν επιτρέπει την εκτίμηση της ταχύτητας ανταλλαγής νερού από την αποδιέγερση των πρωτονίων. Έτσι η παράμετρος τ_M , μια κρίσιμη παράμετρος για την ποιότητα ενός αντιδραστηρίου αντίθεσης, μπορεί να εκτιμηθεί από πειράματα μέτρησης της ταχύτητας εγκάρσιας αποδιέγερσης του οξυγόνου του νερού (R_2) με ^{17}O -NMR (με αποσύζευξη από πρωτόνια) σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιήθηκε γνωστό πρωτόκολλο¹⁰⁵ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.11.5 και στον Πίνακα 4.11.2.



Σχήμα 4.11.5. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της παραμαγνητικής συνεισφοράς (R_{2p}) στην εγκάρσια αποδιέγερση του ^{17}O σε διάλυμα 38 mM L^{-1} του $[\text{GdY}(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (32) (9.4T, pH = 7.2)

Οι τιμές $R2$ κυριαρχούνται από κλιμακωτό μηχανισμό αποδιέγερσης, ο οποίος εξαρτάται από το k_{ex} (την σταθερά ανταλλαγής του νερού στο υπό μελέτη σύμπλοκο) και την θερμοκρασιακή του εξάρτηση. (ΔH_M), την ταχύτητα της ηλεκτρονικής αποδιέγερσης και τη θερμοκρασιακή της εξάρτηση ($(\Delta^2, \tau_V, \Delta H_V)$) και τη σταθερά υπέρλεπτης σύζευξης A/h .

Πίνακας 4.11.2. Καλύτερες τιμές προσομοίωσης των πειραμάτων ^{17}O -NMR για το $[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (32)

k_{ex}^{298} ($\times 10^8 \text{ s}^{-1}$)	ΔH_M (kJ/mol)	τ_V^{298} (ps)	ΔH_V (kJ/mol)	Δ^2 ($\text{s}^{-2} \times 10^{20}$)*
4.9(2)	1.0(1)	12(1)	1.8(1)	1.1
* Χρησιμοποιήθηκε η τιμή που υπολογίστηκε από τις καμπύλες NMRD				

Από την προσομοίωση των δεδομένων στις εξισώσεις Swift-Connick πήραμε τις παραμέτρους του πίνακα 4.11.2. Η ψηλή τιμή του k_{ex} δείχνει μικρή διαφορά μεταξύ αριθμών ένταξης 8 και 9, και επιβεβαιώνει την στερική παρεμπόδιση των πυριδινικών δακτυλίων στις θέσεις ένταξης.

Η καλή σταθερότητα του συμπλόκου σε υδατικό περιβάλλον και η μεγάλη του διαλυτότητα, η παρουσία δύο συμπλοκοποιημένων μορίων νερού και η μεγάλη ταχύτητα ανταλλαγής τους, είναι χαρακτηριστικά που κάνουν το σύμπλοκο $[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (32) ένα υποσχόμενο υποψήφιο αντιδραστήριο αντίθεσης.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο κύριος στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός συμπλόκων των λανθανιδίων με βάσεις του Schiff και η περαιτέρω μελέτη τους για τη διερεύνηση της πιθανότητας να χρησιμοποιηθούν ως αντιδραστήρια αντίθεσης στη μαγνητική τομογραφία.

Για το σκοπό αυτό δημιουργήσαμε μια ‘βιβλιοθήκη’ υποκαταστατών που προήλθαν από συμπήκνωση αμινών και καρβονυλικών ενώσεων. Έγινε επιτυχώς προσπάθεια σύνθεσης νέων υποκαταστατών. Συντέθηκαν δέκα βάσεις του Schiff από τις οποίες οι επτά είναι καινούργιες ενώ οι τρεις έχουν συντεθεί στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων σε προηγούμενα χρόνια, είτε από εμάς κατά τη διάρκεια εκπόνησης της Διατριβής μου για την απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στη Βιοανόργανη Χημεία είτε από άλλα μέλη του εργαστηρίου.

Οι υποκαταστάτες αυτοί χαρακτηρίστηκαν πλήρως αναλυτικά και φασματοσκοπικά και χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νέων συμπλόκων ενώσεων των λανθανιδίων αλλά και μετάλλων μετάπτωσης.

Το πρώτο συμπέρασμα που βγαίνει αποκλειστικά από τις συνθετικές μας αποτυχίες στο οργανικό κομμάτι της εργασίας μας και δεν περιγράφονται στην παρούσα διατριβή είναι ότι όταν και η αμίνη και η καρβονυλική ένωση είναι υποκατεστημένες με ομάδες που έλκουν ισχυρά ηλεκτρόνια (π.χ. φαινύλια ή/και πυριδίνες) τότε η συμπήκνωσή τους είναι ιδιαίτερα δύσκολη, ενώ τα προϊόντα της δεν είναι πάντα τα αναμενόμενα.

Στην παρούσα διατριβή συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν αναλυτικά, φυσικοχημικά και φασματοσκοπικά πενήντα (50) νέες σύμπλοκες ενώσεις. Αρκετές από αυτές επτά (7) χαρακτηρίστηκαν και δομικά με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήσαμε μας οδηγούν στον χωρισμό των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη ανήκουν τα σύμπλοκα των τετραδοντικών υποκαταστατών που περιέχουν δύο μινικά και δύο πυριδινικά άτομα δότες (YA_2 , YA_3 , YB_0 , YB_1 , YB_2 , YT_2). Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα σύμπλοκα που προέρχονται από εξαδοντικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι περιέχουν εκτός από τα τεσσερα άτομα δότες αζώτου (δύο μινικά και δύο πυριδινικά) και δύο άτομα δότες οξυγόνου· αιθερικά στους (YA_5 , YB_5 , YT_5) και φαινολικά στους (YZ_0).

Σε όλες τις περιπτώσεις των συμπλόκων των λανθανιδίων, οι υποκαταστάτες χρησιμοποιούν όλα τα άτομα δότες που διαθέτουν για ένταξη, δίνοντας μονομερή σύμπλοκα.

Η λανθανιδική συστολή εμφανίζεται συστηματικά σε όλες τις ομάδες των συμπλόκων ενώσεων με μεγάλους αριθμούς ένταξης για τα ελαφρά λανθανίδια (11, 12) και μικρότερους για τα βαρύτερα λανθανίδια (8, 9). Γενικά οι αριθμοί ένταξης είναι μεγαλύτεροι από αυτούς που συναντάμε συνήθως στη χημεία των λανθανιδίων, και αυτό οφείλεται στη μικρή γωνία χήλισης (bite angle) του νιτράτο υποκαταστάτη.

Από τα σύμπλοκα των τετραδοντικών υποκαταστατών μπορούμε να καταλήξουμε σε δύο ακόμη συμπεράσματα. Πρώτον, η ογκώδης υποκατάσταση του οργανικού μορίου (π.χ. φαινύλια) επηρεάζει τον τρόπο ένταξης των συμπλόκων και τη συμπεριφορά ένταξης των νιτράτο υποκαταστατών. Έτσι βλέπουμε μικρότερους αριθμούς ένταξης στα νιτράτο σύμπλοκα των υποκαταστατών που περιέχουν φαινύλια στο τμήμα που προέρχεται από την καρβονυλική ένωση, ενώ τα νιτρικά ιόντα είναι μονοδοντικά ή/και ιονικά. Δεύτερον, η ευκαμψία του οργανικού μέρους που προέρχεται από την αμίνη επηρεάζει την γεωμετρία των συμπλόκων. Έτσι, (α) στα σύμπλοκα των υποκαταστατών που προέρχονται από την αιθυλένοδιαμίνη, τα τέσσερα άτομα δότες είναι ομοεπίπεδα και το μέταλλο βρίσκεται στο επίπεδο που σχηματίζουν, (β) στα σύμπλοκα των υποκαταστατών που προέρχονται από την φαινυλένοδιαμίνη τα τέσσερα άτομα αζώτου είναι ομοεπίπεδα αλλά το λανθανίδιο βρίσκεται ελαφρώς έξω από το επίπεδο, και (γ) στα σύμπλοκα των υποκαταστατών που προέρχονται από την κυκλοεξάνοδιαμίνη τα τέσσερα άτομα αζώτου δεν είναι ομοεπίπεδα αλλά το λανθανίδιο βρίσκεται στο επίπεδο που υπολογίζεται με ελάχιστα τετράγωνα.

Έγιναν προσπάθειες να μετρηθούν ιδιότητες που σχετίζονται με τις ικανότητες αποδιέγερσης των πρωτονίων του νερού στα σύμπλοκα γαδολινίου(III) των τετραδοντικών υποκαταστατών. Ανεξάρτητα από τις διαλυτότητες των συμπλόκων, αυτά διασπούνται σε υδατικό διάλυμα και οι ιδιότητες που μετρήθηκαν ταυτίζονται με αυτές του εννέα ενυδατωμένου συμπλόκου κατιόντος, $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$. Αυτή η αποτυχία, μας οδήγησε στον σχεδιασμό των εξαδοντικών υποκαταστατών και την σύνθεση των συμπλόκων τους με λανθανίδια.

Οι σύμπλοκες ενώσεις που προέρχονται από τους εξαδοντικούς υποκαταστάτες μπορούν να χωριστούν σε δύο υποκατηγορίες επίσης. Τα σύμπλοκα που προέρχονται από τους υποκαταστάτες με αιθερικά άτομα δότες και τα σύμπλοκα

που προέρχονται από τους υποκαταστάτες με φαινολικά άτομα δότες. Και στις δύο περιπτώσεις φαίνεται ότι ο υποκαταστάτης ‘αγκαλιάζει’ το λανθανιδικό κατιόν και δίνει σύμπλοκα πολύ σταθερότερα από αυτά των τετραδοντικών υποκαταστατών.

Στην περίπτωση του YA_5 μάλιστα, αυτό επιβεβαιώνεται και από την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου του υττερβίου $[YbYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2MeOH$ (35). Οι υποκαταστάτες που προέρχονται από την 8-υδρόξυκινολιν-2-καρβοξαλδεύδη συμπλοκοποιούνται στη μονοανιοκή τους μορφή, σχηματίζοντας πιθανότατα έναν μακροχηλικό δακτύλιο μέσω δεσμών υδρογόνου.

Δυστυχώς, η δυσδιαλυτότητα των συμπλόκων της δεύτερης υποκατηγορίας υποκαταστατών δεν μας επέτρεψε να κάνουμε πειράματα εκτίμησης των ιδιοτήτων ικανότητας αποδιέγερσης. Τα σύμπλοκα όμως της πρώτης υποκατηγορίας υποκαταστατών έχουν ικανοποιητική διαλυτότητα σε νερό. Έτσι έγιναν πειράματα ρελαξομετρίας στο σύμπλοκο του $Gd(III)$ με τον υποκαταστάτη YA_5 τα οποία μας έδωσαν εντυπωσιακά αποτελέσματα. Βέβαια η σταθερότητα του συμπλόκου $[GdYA_5(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (32) είναι σαφώς μικρότερη από την σταθερότητα των πολυαμινοκαρβοξυλικών συμπλόκων, αλλά είναι σταθερό σε φυσιολογικό pH και έχει πολύ καλύτερη ικανότητα αποδιέγερσης από τα εμπορικά διαθέσιμα αντιδραστήρια αντίθεσης. Αυτό που μένει να γίνει είναι η μελέτη των ιδιοτήτων αποδιέγερσης του συμπλόκου σε φυσιολογικά υγρά.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *Βιοανόργανη Χημεία Ι*, 'Έκδοση του Μ.Δ.Ε στην Βιοανόργανη Χημεία', Ιωάννινα, (1999), p 9, Επιμέλεια – Έκδοσης Καθ. Ν.ΧΑΤΖΗΛΙΑΔΗΣ.
2. I.S.Buttler, J.F.Harrold, '*Inorganic Chemistry, Principles and Applications*', Benjamin and Cummings ed, (1989), p. 721.
3. S.Cotton, Lanthanides and Actinides.
4. L.P.Hammett, '*Physical Organic Chemistry*', McGraw Hill, Book Co., Inc, New York, N.Y., (1940), p. 333.
5. N.P.Jencks, *J.Am.Chem.Soc.*, **81**, (1959), p. 475.
6. S.Dayagi, Y.Degani, '*The Chemistry of Carbon-Nitrogen double bond*', ed S.Patai, Wiley-Interscience, N.Y., (1970), p. 71.
7. V.Alexander, *Chem.Rev.*, **95**, (1995), p. 272.
8. D.H.Busch, M.C.Thompson, *Chem.Eng.News*, **57**, (1962).
9. L.T.Taylor, W.M.Coleman, *J.Am.Chem.Soc.*, **92**, (1970), p. 1449.
10. W.O.Gillium, R.A.Wentworth, R.P.Childers, *Inorg.Chem.* **9**, (1970), p. 1825.
11. S.O.Wandiga, J.E.Sarneski, F.L.Urbach, *Inorg.Chem.*, **11**, (1972), p. 1349.
12. L.G.Armstrong, L.F.Lindoy, *Inorg.Nucl.Chem.Lett.*, **10**, (1974), p. 349.
13. M.Mikuriya, Y.Hatano, E.Asato, *Bull.Chem.Soc.Jpn*, **70**, (1997), p. 2495.
14. S.Gourbatsis, J.C.Plakatouras, V.Nastopoulos, C.J.Cardin, N.Hadjiliadis, *Inorg.Chem.Comm.*, (1999), p. 468.
15. Σωτήρης Γκουρμπατζής, Διδακτορική διατριβή, Ιωάννινα 1996.
16. A.Garoufis, S.Kasselouri, C.P.Raptopoulou, A.Terzis, *Polyedron*, **V 18**, (1998), p. 585.
17. S.Kasselouri, A.Garoufis, G.Kalkanis, S.P.Perlepes, N.Hadjiliadis, *Transition Met. Chem.*, **18**, (1993), p. 531.
18. A.Knolder, K.Hubler, T.Sixt, *Inorg.Chem.Comm.*, **3**, (2000), p. 182.

19. M.Tsiouri, J.C.Plakatouras, A.Garoufis, V.Nastopoulos, N.Hadjiliadis, *Inorg.Chem.Comm.*, (2002).
20. M.Drew, M.Foreman, M.Hadson, K.Kennedy, *Inor.Chem.Comm.*, **357**, (2004), p. 4102.
21. Sat.Pal, Sam.Pal, *Polyhedron*, **22**, (2003), p. 867.
22. R.D.Archer, H.Chen, *Inorg.Chem.*, **37**, (1998), p. 2089.
23. J.P.Costes, A.Dupuis, J.P.Laurent, *Inorg.Chim.Acta*, **268**, (1998), p. 125.
24. S.Afshar, J.I.Bullock, *Inorg.Chim.Acta*, **38**, (1980), p. 145.
25. W.Xie, M.J.Heeg, P.J.Wang, *Inorg.Chem.*, **38**, (1999), p. 2541.
26. G.Brewer, P.Camaras, L.May, S.Prytcof, M.Rapta, *Inorg.Chim.Acta*, **279**, (1998), p 111.
27. H.Torayamo, T.Nishide, *Polyhedron*, **17**, (1997), p. 105.
28. K.Ambroziak, Z.Rozwadowski, *Journal of Molecular Structure*, **615**, (2002), p. 109.
29. K.Ambroziak, R.Pelechy, E.Milchert, *Journal of Molecular Catalysis, A.Chemical*, **211**, (2004), p.9.
30. M.F.Reneham, H-J.Schanz, E.McGarrigle, *Journal of Molecular Catalysis, A.Chemical*, **231**, (2005), p. 205.
31. A.T.Vallina, H.Evans, *Polyhedron*, **21**, (2002), p. 477.
32. C.Brewer, G.Brewer, W.R.Schedt, *Inorg.Chim.Acta*, **313**, (2001), p.65.
33. J.M.D.Vera, N.Galvez, J.M.Moreno, *Polyhedron*, **17**, (1998), p. 2713.
34. C.Y.Duan, B.M.Wu, T.C.W.Mak, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans*, (1996), p. 3485.
35. M.McCann, S.Townsend, *Polyhedron*, **20**, (2001), p.2749.
36. E.Kwiatkowski, M.Klein, *Inorg.Chim.Acta.*, **293**, (1999), p.115.
37. R.H.Prince, D.A.Stotter, P.R.Wooley, *Inorg.Chim.Acta*, **9**, (1974), p. 51.
38. H.Keypour, D.A.Stotter, *Inorg.Chim.Acta*, **19**, (1976), p. 148.
39. P.C.Healy, G.M.Mockler, D.P.Freyberg, E.Sinn, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, (1975), p. 691.

40. P.J.Lawson, M.G.McCarthy, A.M.Sargeson, *J.Am.Chem.Soc.*, **104**, (1982), p. 6710.
41. J.Spjringdorg, R.J.Geue, A.M.Sargeson, D.Taylor, M.R.Snow, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, (1978), p. 647.
42. S.Joseph, P.K.Padhakrisan, *Polyedron*, **18**, (1999), p. 1881.
43. J.P.Costes, A.Dupuis, J.P.Laurent, *Inorg.Chim.Acta*, **268**, (1998), p. 125.
44. J.Parr, A.T.Ross, A.M.Z.Slawin, *Polyhedron*, **V 16**, (1997), p. 2765.
45. J.P.Costes, F.Dahan, A.Dupuis, J.P.Laurent, *Inorg.Chem.*, **36**, (1997), p. 3429.
46. Μ.Τσιούρη, *Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης*, Ιωάννινα, 2002.
47. J.C.Plakatouras, N.Hadjiliadis, S.P.Perlepes, A.Albinati, G.Kalkanis, *Polyhedron*, **12**, (1993), p. 2069.
48. G.Christou, S.P.Perlepes, E.Libby, K.Folting, J.C.Huffman, R.J.Webb, D.N.Hendrickson, *Inorg.Chem.*, **29** (1990), p. 3657.
49. A.Tosik, W.Manniukewicz, M.Bukowska-Stryzewska, J.Mrozinski, M.P.Sigalas, C.A.Tsipis, *Inorg.Chim.Acta*, **190**, (1990), p. 193.
50. S.Sain, S.Bid, A.Usman, *Inorg.Chim.Acta*, **358**, (2005), p. 3362.
51. J.Sanmartin, M.Bernelo, *Inorg.Chim.Acta*, **318**, (2001), p. 135.
52. J.P.Costes, C.Novitchi, *Journal of Alloys and Compounds*, **374**, (2004), p. 377.
53. A.Elmalı, Y.Elerman, *Journal of Molecular Structure*, **737**, (2005), p. 29.
54. S.P.Yang, H.L.Zhu, *Polyhedron*, **19**, (2000), p. 2237.
55. G.Brewer, C.Luckett, *Inorg.Chim.Acta*, **357**, (2004), p. 2390.
56. G.Brewer, C.Luckett, *Inorg.Chim.Acta*, **358**, (2005), p. 239.
57. W.R.Paryzek, M.T.Kaczmarek, *Inorg.Chem.Comm.*, **6**, (2003), p.26.
58. D.J.Curran, S.Siggia 'The Chemistry of the Carbon-Nitrogen double bond', S.Patai ed, Wiley-Interscience, N.Y., (1970), p. 149.
59. G.Sandorfy, 'The Chemistry of the Carbon-Nitrogen double bond', S.Patai ed, Wiley-Interscience, N.Y., (1970), p. 1.
60. N.Iamoto, K.Kushida, H.Ohta, S.Satoh, Y.Tamura, K.Tokumaru, K.Tori, M.Yoshida, *Tetraedron Lett.*, (1974), p. 3617.

61. J.E.Arrowsmith, M.J.Cook, D.J.Hardstone, *Org.Magn.Reson.*, **11**, (1978), p. 160.
62. L.M.N.Saleem, *Org.Magn.Reson.*, **19**, (1982), p. 176
63. T.Bally, E.Haselbach, S.Lanyiona, M.Rossi, *Helv.Chim.Acta*, **59**, (1976), p. 486.
64. H.A.Goodwin, F.Lions, *J.Am.Chem.Soc.*, **82**, (1960), p. 5013.
65. B.Bosnich, *J.Am.Chem.Soc.*, **90**, (1968), p. 627.
66. R.S.Downing, F.L.Urbach, *J.Am.Chem.Soc.*, **92**, (1970), p. 5861.
67. R.Bonnett, 'The Chemistry of the Carbon-Nitrogen double bond', S.Patai ed, Wiley-Interscience, N.Y., (1970), p. 81.
68. D.K.Cabbiness, D.W.Margerum, *J.Am.Chem.Soc.*, **91**, (1969), p. 6540.
69. N.F.Cutris, *Coord.Chem.Rev*, **3**, (1968), p. 3.
70. D.Sellman, L.Zapf, *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.*, **23**, (1984), p. 807.
71. B.N.Diel, R.C.Haltiwangler, A.D.Norman, *J.Am.Chem.Soc.*, **104**, (1982), p. 4700.
72. D.H.Cook, D.E.Fendon, *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, (1979), p. 266.
73. D.E.Fendon, D.H.Cook, M.G.B.Drew, S.G.McFall, S.M.Nelson, *J.Chem. Soc., Dalton Trans*, (1977), p. 446.
74. D.H.Cook, D.E.Fendon, *J.Chem. Soc., Dalton Trans*, (1979), p. 414.
75. D.E.Fendon, D.H.Cook, I.W.Nowell, P.E.Parker, *J.Chem. Soc., Dalton Trans*, (1979), p. 266.
76. L.De Cola, D.L.Smailes, L.M.Vallarino, *Inorg.Chem.*, **25**, (1986), p. 1729.
77. R.Paryzek, *Inorg.Chim.Acta*, **52**, (1981), p. 261.
78. K.K.Arid, D.E.Fendon, *Inorg.Chim.Acta*, **95**, (1984), p. 119.
79. K.K.Arid, D.E.Fendon, U.Cassellato, P.A.Vigato, R.J.Graziani, *J.Chem.Soc, Dalton Trans*, (1984), p. 351.
80. A.Arif, D.J.Backer, C.J.Gray, F.A.Hart, N.B.Harsthouse, *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, (1987), p. 1665.
81. G.Bombieri, F.Benetollo, A.Polo, L.De Cola, D.L.Smailes, L.M.Vallarino, *Inorg.Chem.*, **25**, (1986), p. 1127.
82. P.H.Smith, J.R.Brounard, D.E.Morris, G.D.Jarvinen, R.R.Ryan, *J.Am.Chem.Soc.*, **111**, (1989), p. 7437.
83. K.K.Fonda, L.M.Vallarino, G.Bombieri, F.Benetollo, A.Polo, *Polyhedron*, **10**, (1991), p. 1385.

84. R.W.Stotz, R.C.Stoufer, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, (1970), p. 1682.
85. F.Benetollo, G.Bombieri, K.K.Fonda, A.Polo, J.R.Qualiano, L.M.Vallarino, *Inorg.Chem.*, **30**, (1991), p. 1345.
86. T.Tsubomura, K.Yasaku, T.Sato, M.Morita, *Inorg.Chem.*, **31**, (1992), p. 447.
87. R.Paryzek, *Inorg.Chim.Acta*, **109**, (1985), p. 121.
88. J.Lisowski, J.mazurek, *Polyhedron*, **21**, (2001), p. 811.
89. D.E.Fendon, S.J.Kitchen, C.M.Spencer, S.Tamburini, P.Vigato, *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, (1988), p. 685.
90. C.H.Aspinalli, J.Black, I.Dodd, M.Harding, S.Winkley, *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, (1993), p. 709.
91. P.Lacroix, O.Kahn, F.Theobald, J.Le.Roy, C.Wakselman, *Inorg.Chim.Acta*, **142**, (1988), p. 129.
92. J.Sessler, A.K.Burrell, *Top.Curr.Chem.*, **161**, (1991), p. 177.
93. J.Sessler, T.D.Mody, R.Ramasany, A.D.Sherry, *New J.Chem*, **60**, (1992), p. 541.
94. A.Burell, G.Hemmi, V.Lyneh, J.Sessler, *J.Am.Chem.Soc.*, **113**, (1991), p. 5690.
95. U.Casellato, P.Guerriero, S.Tamburini, P.Vigato, R.J.Graziani, *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, (1990), p. 1533.
96. L.De.Cola, D.L.Smailes, L.M.Vallarino, *Inorg.Chim.Acta*, **110**, (1985), p. 11.
97. R.Ziessel, M.Maestri, L.Prodi, V.Balzani, M.J.McPartin, *Inorg.Chem.*, **32**, (1993), p. 1237.
98. D.E.Fendon, B.P.Murphy, A.J.Leong, L.F.Lindoy, A.Bouhall, M.J.McPartin, *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, (1987), p. 2543.
99. C.A.Chang, M.E.Rowland, *Inorg.Chem.*, **22**, (1983), p. 3866.
100. R.J.Motekaitis, A.E.Martell, J.M.Lehn, E.Watanaby, *Inorg.Chem.*, **21**, (1982), p. 4253.
101. D.S.Kumar, V.A.J.Aruna, V.Alexander, *Polyhedron*, **18**, (1999), p. 3123.
102. J.Shaji, D.S.Kunar, V.Alexander, *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, (1999), p. 1773.
103. X.L.Hu, Y.Z.Li, Q.H.Ino, *Polyhedron*, **23**, (2004), p. 49.
104. U.Casellato, S.Tamburini, P.Tomasin, P.Vigato, S.Aime, M.Botta, *Inorg.Chem.*, **38**, (1999), p. 2906.

105. S.Aime, M.Botta, M.Fassano, E.Terreno, *Accounts of Chemical Research*, **V** 32, N 11, (1999), p. 941.
106. S.Aime, M.Botta, M.Fassano, S.G.Grich, E.Terreno, *Coord.Chem.Rev.*, **185-186**, (1999), p. 321.
107. R.B.Lauffer, *Chem.Rev.*, **87**, (1987), p. 901.
108. A.Graul, P.A.Leeson, J.Castaner, *Drugs Future*, **22**, (1997), p. 974.
109. J.Hall, R.Haner, S.Aime, M.Botta, S.Pauikner, D.Parker, A.de.Sousa, *New.J.Chem.*, (1998), p. 627.
110. M.Bau, P.Dulski, *Earth Planet Sci.Let*, **143**, (1996), p 245.
111. K.Kummerer, E.Helwers, *Emvirom.Sci.Tech.*, **34**, (2000), p 573.
112. D.D.Schwert, J.A.Davies, R.Nicharolson, *Topics Env.Chem*, **221**, (2002), p 165.
113. K.Nakamoto, '*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*', 4th Edition, Wiley-Interscience, N.Y., (1986).
114. R.T.Morrison, R.N.Boyd, '*Organic Chemistry*', 4th Edition, New York University, Allyn and Bacon, Inc., (1983), p 690.
115. F.Benetollo, G.Bombieri, K.K.Fonda, L.M.Vallarino, *Polyedron* **16**, (1997), p 1907.
116. G.Bombieri, F.Benetollo, A.Polo, K.K.Fonda, L.M.Vallarino, *Polyedron*, **10**, (1991), p 1385.
117. A.B.P Lever, '*Inorganic Electronic Spectroscopy*' (2nd Edition), Elsevier.
118. G.M.Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Cottingen, Germany, (1997).
119. G.M.Sheldrick, *SHELXS-86*, University of Cottingen, Germany, (1986).
120. L.J.Farrugia, *ORTEP 3 for Windows*, *J.Appl.Crystallogr.*, **30**, (1997), p 565.
121. S.Aime, S.Batsanov, M.Botta, J.A.K.Howard, D.Parker, P.K.Senanayake, J.A.G.Williams, *Inorg.Chem.*, **33**, (1994), p 4696.
122. S.Aime, M.Botta, D.Parker, A.S.de.Sousa, *J.Am.Chem.Soc.*, **119**, (1997), p 4767.
123. Tweedle, M. F.; Kumar, K. In *Magnetic Resonance Imaging (MRI) Contrast Agents*; Clarke, M. I., Sadler, P. J., Eds.; Springer: Berlin, Germany, Vol. 2, 1999, p.1.
124. Koenig, S. H.; Brown III, K. D. *Prog. NMR Spectrosc.* **22** (1990), p.487.
125. Aime, S.; Botta, M.; Fasano, M.; Terreno, E. *Chem. Soc. ReV.* **27**, 1998, p.19.
126. Cohen, S. M.; Xu, J.; Radkov, E.; Raymond, K. N.; Botta, M.; Barge, A.; Aime, S. *Inorg. Chem.* **39**, 2000, p.5747.