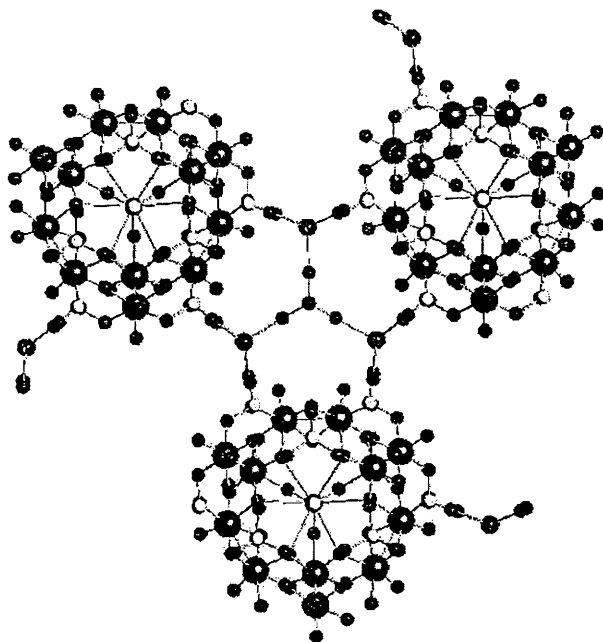


Πολυοξομεταλλικές και πολυοξο(θειο)μεταλλικές
ενώσεις του βαναδίου, μολυβδαινίου και
βολφραμίου με θειώδη ανιόντα



Διδακτορική Διατριβή
Μοίρα Χαράλαμπου



Πανεπιστήμιο

Ιωαννίνων

2005

Π ρ ο ς
το Τμήμα Χημείας
του Παν/μίου Ιωαννίνων


Θέμα: «Απόφαση επταμελούς εξεταστικής επιτροπής ενώπιον της οποίας ο **Χαράλαμπος Μοίρας** υποστήριξε τη διδακτορική του διατριβή»

Σήμερα 22/3/2005 και ώρα 15:00 μ.μ. έγινε δημόσια παρουσίαση της διδακτορικής διατριβής με θέμα: «**Πολυοξομεταλλικές Ενώσεις του Βαναδίου, Μολυβδαινίου και Βολφραμίου με Θειώδη Ανιόντα**», από τον υποψήφιο διδάκτορα Χαράλαμπο Μοίρα. Η παρουσίαση έλαβε χώρα στην αίθουσα σεμιναρίων (Φ2-145) του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, ενώπιον της κατά τον νόμο επταμελούς εξεταστικής επιτροπής.


Ο Χαράλαμπος Μοίρας ανέπτυξε επί μία ώρα τα κυριότερα αποτελέσματα της διατριβής του και στη συνέχεια απάντησε σε σειρά ερωτημάτων της εξεταστικής επιτροπής και του ακροατηρίου. Κατόπιν αποχώρησε ο υποψήφιος και το ακροατήριο και ακολούθησε σύσκεψη μεταξύ των μελών της επταμελούς επιτροπής. Η επιτροπή έκρινε ότι η Διατριβή είναι πρωτότυπη και συμβάλλει στην πρόοδο της επιστήμης. Προχώρησε δε στην έγκριση αυτής με βαθμό «**Αριστα**» και αποφάσισε την απονομή του Τίτλου του Διδάκτορα στον Χαράλαμπο Μοίρα από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής


Θ. Καμπανός, Καθηγητής, Επιβλέπων. 

Μ. Σιγάλας, Αν. Καθηγητής, Μέλος Τριμελούς συμβουλευτικής Επιτροπής 

Ι. Πλακατούρας, Επίκ. Καθηγητής, Μέλος Τριμελούς συμβουλευτικής Επιτροπής

Σ. Περλεπές, Καθηγητής 

Δ. Κόβαλα-Δεμερτζή, Καθηγήτρια 

Α. Γαρούφης, Λέκτορας 

Γ. Μαλανδρίνος, Λέκτορας 

ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων από τον Σεπτέμβριο του 2000 έως τον Σεπτέμβριο του 2004. Το αντικείμενο της έρευνας υποδείχτηκε από τον Καθηγητή της Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Θεμιστοκλή Καμπανό στον οποίο εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες για την υπόδειξη του θέματος, τη συνεχή επίβλεψη και συμπαράσταση, καθώς και το αστείρευτο ενδιαφέρον του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής.

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

Επίσης θερμές ευχαριστίες εκφράζω προς την Δρ. Alexandra Slawin και τον Καθηγητή Δρ. Derek Woolins του Πανεπιστημίου του St. Andrews της Σκωτίας, καθώς επίσης και στους Δρ. Peter Baran και τον καθηγητή Δρ. Ραφαήλ Ράπτη του Πανεπιστημίου του Puerto Rico, για την άψογη συνεργασία μαζί τους όσον αφορά την επίλυση των κρυσταλλικών δομών, οι οποίες αναφέρονται στην παρούσα διατριβή. Ακόμα, ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζω προς τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Μιχαήλ Σιγάλα για την εποικοδομητική συνεργασία μας πάνω στα αντικείμενα των θεωρητικών μελετών. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω την Δρ. Νικολία Λαλιώτη και τον Δρ. Βασίλη Τανγκούλη για την άψογη συνεργασία μας πάνω στα αντικείμενα του μοριακού μαγνητισμού. Ακόμα, ευχαριστώ το Κέντρο Οριζόντιων Δικτύων Θερμικών Αναλύσεων για την θερμική ανάλυση των ενώσεων της παρούσας διατριβής καθώς επίσης και τον Αναπληρωτή καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Δρ. Τιβέριο Βαϊμάκη για τις πολύτιμες συμβουλές του σε θέματα που αφορούσαν την θερμική ανάλυση. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη ΔΕΠ του τομέα Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Επίκουρο Καθηγητή Σωτήρη Χατζηκακού, την Καθηγήτρια Δήμητρα Κόβαλα-Δεμερτζή, τον Επίκουρο Καθηγητή Μαυρουδή Δεμερτζή, τον Λέκτορα Αχιλλέα Γαρούφη, την Επίκουρο Καθηγήτρια Μαρία Λουλούδη και τον Καθηγητή Ν.

Χατζηλιάδη για την ηθική και επιστημονική στήριξη που παρείχαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής, καθώς και την γραμματέα του τομέα ανόργανης και αναλυτικής κ. Φρειδερίκη Μασσαλά. Επίσης ευχαριστώ το πρόγραμμα ΕΠΕΑΕΚ του Γ' ΚΠΣ ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ για την οικονομική ενίσχυση.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους μεταπτυχιακούς του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και ιδιαίτερα τους Βάσω Ντόκορου, Πρέντζα Χρήστο, Χρόνη Κοτόγλου, Δρ. Αγγελική Γαλάνη, Γεώργιο Στάμο, Βασίλη Τουτουντζόγλου, Δρ. Στέλλα Σκλαρή, Γιώτα Δραγάνη και Αλέξη Κατσουλίδη καθώς και τους συνεργάτες μου στο εργαστήριο ανόργανης χημείας Δρ. Μανόλη Μάνο, Γεώργιο Τριανταφύλλου, Δρ. Βαγγέλη Τόλη, Γεώργιο Χειλά και Νικόλαο Καπάκογλου για την ευχάριστη και αρμονική συνεργασία και συνύπαρξη στο χώρο του εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Γενικά στοιχεία	1
1.1 Ορισμοί	1
1.2 Ιστορική αναδρομή	2
1.3 Το πρόβλημα της ονοματολογίας	4
2. Γενικοί τρόποι σύνθεσης POMs	6
2.1 Σύνθεση από υδατικά διαλύματα	6
Α. Από απλές πρώτες ύλες	6
Β. Από άλλα πολυανιόντα	7
2.2 Σύνθεση από μη υδατικά διαλύματα	7
3. Δομικά χαρακτηριστικά των POMs	9
3.1 Γενικές δομικές αρχές	9
3.2 Κοινές δομικές μορφολογίες	12
Α. Η εξαμεταλλική δομή: M_6O_{19}	12
Β. Οκταεδρικά ετεροάτομα: XM_6 δομές	13
Γ. Τετραεδρικά ετεροάτομα: Η Keggin δομή και ισομερή	
Δ. Τετραεδρικά ετεροάτομα: X_2M_5 και X_2M_6 δομές	15
Ε. Εικοσαεδρικά ετεροάτομα: $XM_{12}O_{42}$	17
3.3 Υπολογισμοί δεσμού σθένους	20

4. Χημεία των POMs σε διάλυμα	23
4.1 Ανάλυση ισορροπιών	23
4.2 Ηλεκτροχημικές μελέτες	27
4.3 Ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία	28
4.4 Δονητική Φασματοσκοπία	28
4.4 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)	
Α. NMR πρωτονίου	29
Β. ^{17}O -NMR	29
Γ. NMR μεταλλικών πυρήνων (^{51}V , ^{183}W , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{181}Ta)	31
Δ. NMR άλλων πυρήνων (^{31}P , ^{19}F , ^{11}B , ^{27}Al)	33
5. Ιδιότητες-Εφαρμογές των POMs	35
1. Αναλυτική και κλινική χημεία	36
2. Κατάλυση	39
3. Επιστήμη υλικών	41
4. "Πράσινη" Χημεία	44
5. Άλλες εφαρμογές	45
6. Παράγωγα των POMs	45
6.1 Αλληλεπίδραση POMs και ανόργανων υποκαταστατών	45
6.1.1 Πολυοξομεταλλικές ενώσεις με φωσφορικές ομάδες	46
6.1.2 POMs με άλλους τετραεδρικούς ανόργανους υποκαταστάτες	60
6.1.3 POMs με πυραμιδικούς ανόργανους υποκαταστάτες	63
6.1.4 POMs με ανόργανους υποκαταστάτες επίπεδης τριγωνικής γεωμετρίας	68
6.1.5 POMs με νιτρόζυλο, πέροξο-ομάδες και αλογόνα	69
6.2 POMs με οργανικούς υποκαταστάτες	73

6.2.1 Πολυοξο-αλκοξο-μεταλλικά παράγωγα	75
6.2.2 POMs με οργανοφωσφονικούς και οργανοαρσονικούς υποκαταστάτες	77
6.2.3 POMs με μονο-καρβοξυλικούς υποκαταστάτες, οξαλικά και squarate ανιόντα	78
7. Πολυοξο(θειο)μεταλλικές ενώσεις	81
8. Σκοποί-Στόχοι της παρούσας διατριβής	87

Κεφάλαιο 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΓΕΝΙΚΑ	89
2. ΣΥΝΘΕΣΗ	89
1. $\text{NH}_4[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{SO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 1	89
2. <i>trans</i> -(NH_4) ₂ [$\text{V}^{\text{IV}}(\mu\text{-SO}_3)_2(\text{OH})_2$] _∞ 2	90
3. { $\text{Na}_4(\mu\text{-H}_2\text{O})_8(\text{H}_2\text{O})_6$ }[$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$][$\text{V}_{10}^{\text{V}}(\text{O})_8(\mu_6\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-O})_{14}$]}·3 H_2O 3	90
4. (NH_4) ₂ (Et_4N){[$\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2$]($\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$) ₂ ($\mu_3\text{-SO}_3$) ₄ $\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$]}· $\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4	91
5. (Et_4N) ₅ { $\text{Cl} \subset [(\text{VO})_{15}(\mu_3\text{-O})_{18}(\mu\text{-O})_3]$ }·3 H_2O 5	91
6. $\text{Cs}_2[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 5a	91
7. (NH_4) ₁₉ [$\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}$](SO_3) _{1.5} (SO_4) ₂ $\text{Cl}_4 \cdot 23.5\text{H}_2\text{O}$ 6	92
8. (NH_4) ₁₄ [$\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}$](SO_4) $\text{Cl}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 7	92
9. (NH_4) ₁₁ [$\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}_9^{\text{IV}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{52}(\mu_9\text{-SO}_3)$]}·8 H_2O 8	93
10. $\text{K}_6(\text{NH}_4)_{14}$ {[$\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-S})_2\text{O}_2$] ₆ ($\mu_3\text{-SO}_3$) ₄ ($\mu\text{-SO}_3$) ₁₂ }}·7 H_2O 9	93
11. (Me_4N) ₂ (NH_4) ₂ {[$\text{W}_2^{\text{V}}(\mu\text{-S})_2\text{O}_2$] ₄ ($\mu\text{-OH})_8\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})$]}·8 H_2O 10	94
12. (NH_4) ₃ (4,4'-bipyH)[($\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$) ₆ ($\mu_4\text{-O}$) ₂ ($\mu_3\text{-OH}$) ₂ ($\mu_3\text{-SO}_3$) ₄ ($\mu\text{-SO}_3$)]·7.5 H_2O 11	94
13. (NH_4) ₂ {[$\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4$](dpk) ₂ (SO_3) ₂]}·2 H_2O 12	95

Κεφάλαιο 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1. Σύνθεση	96
2. Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ	105
1. Μελέτη της ένωσης 1	105
2. Μελέτη της ένωσης 2	110
3. Μελέτη της ένωσης 3	114
4. Μελέτη της ένωσης 4	119
5. Μελέτη της ένωσης 5	125
6. Μελέτη της ένωσης 6	130
7. Μελέτη της ένωσης 7	135
8. Μελέτη της ένωσης 8	139
9. Μελέτη της ένωσης 9	145
10. Μελέτη της ένωσης 10	150
11. Μελέτη της ένωσης 11	155
12. Μελέτη της ένωσης 12	161
3. Ξασματοσκοπία υπερύθρου	165
1. Μελέτη των ενώσεων 1, 2 και 4	165
2. Μελέτη των ενώσεων 3 και 5	167
3. Μελέτη των ενώσεων 6 και 7	168
4. Μελέτη της ένωσης 8	169
5. Μελέτη των ενώσεων 9 και 10	170
6. Μελέτη της ένωσης 11	171
7. Μελέτη της ένωσης 12	172

4. Ηλεκτρονιακή Ξασματοσκοπία	176
1. Μελέτη των ενώσεων 1, 2 και 4	176
2. Μελέτη των ενώσεων 3 και 5	177
3. Μελέτη των ενώσεων 6 και 7	178
4. Μελέτη της ένωσης 8	179
5. Μελέτη των ενώσεων 9 και 10	180
6. Μελέτη της ένωσης 11	181
7. Μελέτη της ένωσης 12	182
5. Θερμική ανάλυση	188
1. Μελέτη της ένωσης 1	189
2. Μελέτη της ένωσης 2	189
3. Μελέτη των ενώσεων 3 και 5	189
4. Μελέτη της ένωσης 4	190
5. Μελέτη των ενώσεων 6 και 7	191
6. Μελέτη της ένωσης 8	192
7. Μελέτη των ενώσεων 9 και 10	193
8. Μελέτη των ενώσεων 11 και 12	194
6. Μαγνητικές μετρήσεις	199
1. Μαγνητική ροπή των ενώσεων 1-12 σε θερμοκρασία δωματίου	199
2. Μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων 2, 4 και 11	200
7. Θεωρητική Μελέτη	207

Κεφάλαιο 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ 211

Κεφάλαιο 5. ΠΕΡΙΛΗΨΗ-ABSTRACT

ΠΕΡΙΛΗΨΗ 215

ABSTRACT 217

Κεφάλαιο 6. ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ 219

Κεφάλαιο 7. ΑΝΑΦΟΡΕΣ 220

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

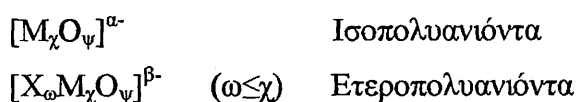
1.1 Γενικά χαρακτηριστικά-ορισμοί

Μεταλλικά ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης (V, Mo, W, Nb, Ta) σε υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες, εμφανίζουν την ικανότητα σχηματισμού ανιονικών συμπλεγμάτων μεταλλικών οξειδίων (cluster), συχνά αναφερόμενα ως πολυοξομεταλλικές ενώσεις (Polyoxometalates-POMs).¹

Γενικά, υδατικά διαλύματα μεταλλικών κατιόντων, οξο-ιόντων και πολυμερών οξειδίων παρουσιάζουν την δυνατότητα μετατροπής από την μια μορφή στην άλλη μέσω μιας ακολουθίας υδρολύσεων συναρτήσεως των συνθηκών θερμοκρασίας και pH που επικρατούν, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:

	<u>Παραδείγματα</u>
Υδατοκατιόντα	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
$\text{OH}^- \begin{array}{c} \updownarrow \\ \updownarrow \end{array} \text{H}^+$	
(Πολυ)Οξο/Υδροξοκατιόντα	$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$
$\text{OH}^- \begin{array}{c} \updownarrow \\ \updownarrow \end{array} \text{H}^+$	
Οξειδία-Υδροξειδία	CrO_3 , $\text{MnO}(\text{OH})$
$\text{OH}^- \begin{array}{c} \updownarrow \\ \updownarrow \end{array} \text{H}^+$	
Πολυόξο/Υδροξοανιόντα	$[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_2]^{6-}$
$\text{OH}^- \begin{array}{c} \updownarrow \\ \updownarrow \end{array} \text{H}^+$	
Όξο/Υδροξοανιόντα	WO_4^{2-} , $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$

Αν και η πλειονότητα των μεταλλικών οξειδίων είναι αδιάλυτα ή δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς σε διάλυμα, η κατηγορία των POMs των στοιχείων μετάπτωσης αποτελεί μια σημαντική εξαίρεση. Οι γενικοί μοριακοί τύποι για αυτές τις σύμπλοκες ενώσεις είναι:



όπου Μ είναι συνήθως μολυβδαίνιο, βολφράμιο, βανάδιο και σπανιότερα νιόβιο ή ταντάλιο ή μίγματα αυτών (addenda atom) στις υψηλές τους οξειδωτικές βαθμίδες (d^0 , d^1 διαμορφώσεις) ενώ Χ είναι ετεροάτομο της p, d ή f στοιβάδας.

Τα κοινά χαρακτηριστικά των παραπάνω μεταπτώτικων στοιχείων τα οποία ευνοούν την τάση σχηματισμού πολυοξομεταλλικών πλειάδων, είναι τα εξής:

- η ύπαρξη υψηλών οξειδωτικών βαθμίδων
- η ιονική τους ακτίνα
- η ικανότητα δημιουργίας π-δεσμών $[M(dπ)-O(pπ)]$ το οποίο προκαλεί μετατόπιση του μεταλλικού κέντρου προς μια πλευρά ή γωνία του οκταέδρου πόλωση του συστήματος και κατ' επέκταση ελεγχόμενος πολυμερισμός
- όχι εύκολη υδρόλυση των παραγόμενων ειδών σε διάλυμα

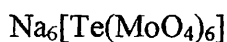
Όσον αφορά τα ετεροάτομα τα οποία μπορεί να εμπλέκονται σε δομές πολυοξομεταλλικών ενώσεων, δεν έχει επισημανθεί κάποιου είδους περιορισμός και γι' αυτό τον λόγο έχουν παρατηρηθεί ήδη πληθώρα ενώσεων οι οποίες ενσωματώνουν στην δομή τους p, d ή f ετεροάτομα.

1.2 Ιστορική αναδρομή

Αν και η πρώτη πολυοξομεταλλική ένωση αναφέρθηκε πριν από 150 χρόνια περίπου,² συνεχίζουν μέχρι σήμερα να παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες δομικές και χημικές ιδιότητες καθώς επίσης και ενδιαφέρουσες εφαρμογές.^{3,4} Το ξεκίνημα έγινε το 1826 όταν ο Berzelius² ανέφερε ότι ένα κίτρινο στερεό καταβυθίζεται όταν μολυβδαινικό αμμώνιο προστίθεται σε φωσφορικό οξύ. Σήμερα πλέον σήμερα είναι γνωστό ότι το στερεό αυτό πρόκειται για το αμμώνιο 12-μολυβδαίνο-φωσφορικό $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$. Αυτή η ένωση εισήχθη στην αναλυτική χημεία από τους Svanberg και Struve⁵ το 1848. Ωστόσο ακριβείς χημικοί τύποι για ετεροπολυ-ενώσεις δεν αποδόθηκαν παρά το 1862 όταν ο Maignac ανέφερε τη σύνθεση των βολφραμο-πυριτικών οξέων και των αντίστοιχων αλάτων τους.⁶ Από εκεί και πέρα, το πεδίο αναπτύχθηκε ταχύτατα, έτσι ώστε στην δεκαετία 1900-1910 περίπου 60 διαφορετικοί τύποι ετεροπολυ-οξέων (από τα οποία προέκυψαν εκατοντάδες άλατα) αναφέρθηκαν. Ένα άρθρο ανασκόπησης για αυτές τις πρώτες ερευνητικές προσπάθειες δημοσίευσαν οι Rosenheim και Jaenicke.⁷ Οι πρώτες προσπάθειες για να κατανοηθεί η σύσταση

των ετεροπολυανιόντων βασίσθηκε στην θεωρία ένταξης του Werner. Μια θεωρία που αναφέρθηκε από τους Miolati και Pizzigheli⁸ το 1908, υιοθετήθηκε και αναπτύχθηκε από τον Rosenheim. Κατά την διάρκεια των επόμενων 25-30 χρόνων, ο Rosenheim ήταν μάλλον ο πιο παραγωγικός και ικανός ερευνητής στο πεδίο της χημείας των πολυανιόντων. Σύμφωνα με την θεωρία Miolati-Rosenheim (MR), όπως ονομάστηκε, τα ετεροπολυ-οξέα βασίζονται σε εξα-ενταγμένα ετερο-άτομα του τύπου MO_4^{2-} ή $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ ως υποκαταστάτες ή ως γεφυρωμένες ομάδες, για παράδειγμα:

Τύπος Miolati-Rosenheim



Τύπος που χρησιμοποιείται σήμερα



Πρέπει να τονισθεί ότι σε μερικές περιπτώσεις οι MR χημικοί τύποι έδειχναν μια διαφορετική βασικότητα για τις ετεροπολυ-ενώσεις σε σχέση με την πειραματικά υπολογιζόμενη. Στην πραγματικότητα, ήταν η φαινομενική απομόνωση αλάτων όπως τα $\text{Cs}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ και $(\text{CN}_3\text{H})_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ που οδήγησε σε μια πρόωρη υποστήριξη της MR θεωρίας. Ωστόσο, τέτοια άλατα μάλλον προέρχονταν από τα ανιόντα $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ και $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$. Η πρώτη σοβαρή κριτική στην MR θεωρία έγινε από τον Pauling το 1929.⁹ Ο Pauling, ενώ αποδεχόταν τις Rosenheim δομές για τα 6:1 σύμπλοκα, επισήμανε ότι το Mo^{6+} και το W^{6+} έχουν ιδανικό μέγεθος για οκταεδρική συναρμογή με οξυγόνο και πρότεινε μια δομή για τα 12:1 σύμπλοκα βασιζόμενη σε 12 MoO_6 ή WO_6 οκτάεδρα που περιβάλλουν ένα κεντρικό XO_4 τετράεδρο. Οι τύποι που προκύπτουν με βάση αυτήν τη θεώρηση ήταν, για παράδειγμα $\text{H}_4[\text{SiO}_4\text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{36}]$ και αυτοί οι τύποι προέβλεπαν τις σωστές (παρατηρούμενες) βασικότητες. Αν και η προτεινόμενη δομή φαινόταν να μην είναι σωστή όσον αφορά βασικές λεπτομέρειες, δεδομένου ότι ο Pauling θεωρούσε μόνο την πιθανότητα διαμοίρασης γωνιών για τα MO_6 οκτάεδρα, η πρόταση του ήταν προς την σωστή κατεύθυνση. Τέσσερα χρόνια μετά την πρόταση του Pauling, ο Keggin¹⁰ έλυσε την δομή του $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X και έδειξε ότι το ανιόν πράγματι βασιζόταν σε WO_6 οκτάεδρα όπως πρότεινε ο Pauling, με την διαφορά ότι αυτά τα οκτάεδρα μοιράζονταν τόσο γωνίες όσο και ακμές. Η δομή του ανιόντος επιβεβαιώθηκε όταν μετά από ένα σύντομο χρονικό διάστημα οι Bradley και

Illingworth ανέφεραν την κρυσταλλική δομή του $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$.¹¹ Ωστόσο η χρήση της κρυσταλλογραφίας ακτίνων-Χ για τον καθορισμό της δομής των POMs, σε εκείνη την χρονική περίοδο, ήταν πολύ περιορισμένη. Μετά από τις μελέτες που αναφέρθηκαν σχετικά με την ένωση $H_3PW_{12}O_{40}$, ακολούθησαν μια σειρά από εργασίες οι οποίες αναφέρονταν σε ισοδομικές πολυοξομεταλλικές ενώσεις. Μια πραγματικά καινούργια δομή για την οικογένεια των πολυανιόντων αναφέρθηκε το 1948 από τον Evans, η οποία ήταν η δομή της ένωσης $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$.¹² Αυτή η δομή στην πραγματικότητα προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Anderson¹³ 12 χρόνια πριν ως μια πιθανότητα για τα 6:1 ετεροπολυανιόντα και το παρα(επτα)μολυβδαινικό ανιόν $[Mo_7O_{24}]^{6-}$. Η δομή αυτού του ανιόντος προσδιορίστηκε τελικά από τον Lindqvist το 1950.¹⁴

Τα επόμενα 20 χρόνια η ανάπτυξη του πεδίου συνέχισε να γίνεται με αργούς ρυθμούς. Ένα άρθρο ανασκόπησης δημοσιευμένο το 1971 περιέγραφε μόνο 25 κρυσταλλοδομές, από τις οποίες οι περισσότερες ήταν κακής ποιότητας.¹⁵ Η μετέπειτα ανάπτυξη των οργάνων κρυσταλλογραφικής ανάλυσης, καθώς και των υπολογιστικών προγραμμάτων, άλλαξε τελείως την εικόνα. Για παράδειγμα, το 1987/88 δημοσιεύτηκαν περίπου 66 δομές. Κατά την διάρκεια των τελευταίων 20 χρόνων, διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές όπως Raman, ¹⁷O-NMR και NMR μεταλλικών πυρήνων μιας και δυο διαστάσεων, σε συνδυασμό με ηλεκτροχημικές μετρήσεις και καινούργιες αναλυτικές τεχνικές όπως ESI-MS και FAB-MS, αναπτύχθηκαν σε σημαντικό βαθμό ώστε επέτρεψαν την συσχέτιση της δομής των POMs σε στερεά κατάσταση με αυτήν που παρουσιάζουν σε διάλυμα.

1.3 Ονοματολογία των POMs και αντιστοιχία ονομασίας-δομικών χαρακτηριστικών

Ο στόχος της ονοματολογίας των POMs, και των χημικών ενώσεων γενικότερα, είναι η εξασφάλιση ενός ονόματος το οποίο θα περιέχει πληροφορίες ικανές να περιγράψουν πλήρως την σύνθεση και την δομή της ένωσης. Στην περίπτωση των πολυοξομεταλλικών ενώσεων όμως παρατηρούνται ιδιαίτερα πολύπλοκες δομές συχνά χαμηλής συμμετρίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός πολύπλοκου και δύσχηστου ονόματος για να περιγραφούν ικανοποιητικά όλα τα χαρακτηριστικά της ένωσης. Απαιτείται λοιπόν π.χ η αρίθμηση των μεταλλικών κέντρων, των ετεροατόμων και η περιγραφή του τρόπου ένταξης αυτών, με

αποτελεσμα την δημιουργία ενός πολύπλοκου ονόματος το οποίο περιέχει μια μεγάλη σειρά αριθμών.

Έτσι λοιπόν σύμφωνα με την συστηματική ονομασία κατά IUPAC¹⁶ της ένωσης $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ είναι: 1.2,1.3,1.4,1.9,2.3,2.5,2.6,3.7,3.8,4.5,4.9,4.10,5.6,5.10,6.7,6.11, 7.8,7.11,8.9, 8.12,9.12,10.11,10.12,11.12-σαρακοντα-μ-οξο-μ₁₂-(τετρα-οξο-πυριτικό- $\text{O}^{1,4,9}, \text{O}^{2,5,6}, \text{O}^{3,7,8}, \text{O}^{10,11,12}$)-δωδεκάκις(οξο-βολφραμικό)(4-), η οποία είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθεί στην πράξη. Γι αυτό τον λόγο λοιπόν συνηθίζεται από τους χημικούς η χρήση απλών ονομασιών οι οποίες παρέχουν μεν μηδαμινές πληροφορίες για την δομή και το περιεχόμενο της ένωσης, αλλά είναι σαφώς πιο εύχρηστες σε συζητήσεις μεταξύ χημικών οι οποίοι είναι γνώστες του αντικειμένου. Ιδιαίτερη σύγχυση επικρατεί ακόμα και για απλές εκφράσεις που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή πολυοξομεταλλικών ενώσεων όπως οι όροι “ισοπολυ” και “ετεροπολυ”. Για παράδειγμα, η ένωση $[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ θεωρείται ισοπολυανιόν, ωστόσο είναι ισοδομική ένωση με την $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ που κατατάσσεται στα ετεροπολυανιόντα. Είναι επίσης πιθανό με την χρήση των όρων ισοπολυ- και ετεροπολυ-ανιόν να προκύψουν αδόκιμοι όροι, όπως μικτό ισοπολυανιόν για την ένωση $[\text{Mo}_6\text{V}_2\text{O}_{26}]^{6-}$ που είναι δομικό ανάλογο του ισοπολυ-μολυβδαινικού $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$.

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ονόματα όπως πολυοξοανιόντα και πολυοξομεταλλικές ενώσεις. Ωστόσο, οι Pore και Müller, ίσως οι πιο αποτελεσματικοί ερευνητές στην κατηγορία των POMs τα τελευταία είκοσι χρόνια, σε άρθρο ανασκόπησης δημοσιευμένο το 1991¹⁷ προτείνουν την χρήση του όρου “metal-oxygen clusters” που μπορεί να περιγράψει το πεδίο ως σύνολο και επιπλέον δίνει έμφαση στην παρουσία των μεταλλικών κέντρων.

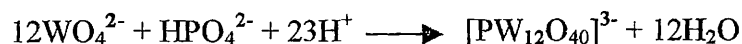
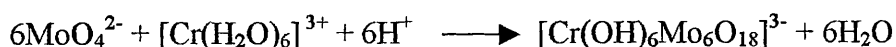
Όσον αφορά την αναγραφή των χημικών τύπων, ο τρόπος που προτάθηκε από τον Pore σε σύγγραμμα του που σχετίζεται με POMs δημοσιευμένο το 1983,¹⁸ περιλαμβάνει την τοποθέτηση των ετεροατόμων πριν από τα μεταλλικά κέντρα (addenda atoms), όπως για παράδειγμα στην ένωση $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$. Αν θεωρηθεί σημαντικό, το περιβάλλον συναρμογής του ετεροατόμου θα πρέπει να αναφέρεται, π.χ $[\text{CoO}_4\text{W}_{12}\text{O}_{36}]^{6-}$. Όξινια πρωτόνια που είναι εύκολο να αντικατασταθούν τοποθετούνται πριν τα ετεροάτομα, για παράδειγμα στην ένωση $[\text{HCoW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$. Πρωτόνια που εντάσσονται ισχυρά σε κάποια άτομα οξυγόνου, τοποθετούνται μετά τα οξυγόνα, π.χ $[\text{PMo}_9\text{O}_{34}\text{H}_6]^{3-}$, εκτός και αν πρέπει να φαίνεται κάποια επιπρόσθετη δομική πληροφορία, οπότε για παράδειγμα έχουμε την αναγραφή $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH}_2)_3]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$. Τέλος, όταν ένα ετεροάτομο αντικαθιστά ένα ή περισσότερα

μεταλλικά κέντρα (addenda atoms) στην “πρόγωνα” δομή του POM, η ένωση αναγράφεται π.χ. $[PW_{11}Co(H_2O)O_{39}]^{5-}$ ως παράγωγο της αρχικής ένωσης από την οποία προήλθε $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$.

2 Μέθοδοι σύνθεσης POMs

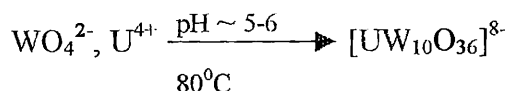
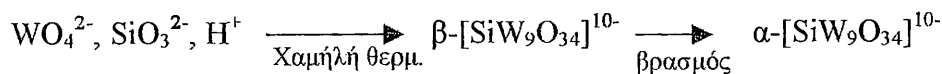
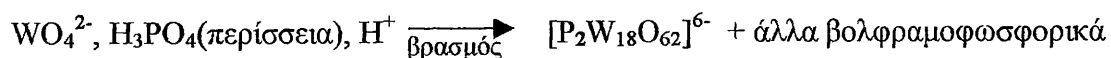
2.1 Σύνθεση σε υδατικά διαλύματα

Η πιο κοινή και συχνά παρατηρούμενη μέθοδος παρασκευής είναι η οξίνιση υδατικών διαλυμάτων απλών οξοανιόντων ή/και κατάλληλων ετεροατόμων.¹⁹

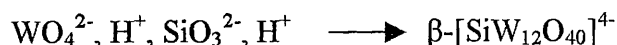
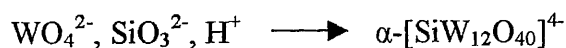


Σε πολλές περιπτώσεις, οι σταθερές ισορροπίας και οι ταχύτητες σχηματισμού των ετεροπολυανιόντων είναι αρκετά μεγάλες, ώστε να διευκολύνεται η κρυστάλλωση τους ως άλατα από στοιχειομετρικά οξινισμένα μίγματα των συστατικών σε θερμοκρασία δωματίου.

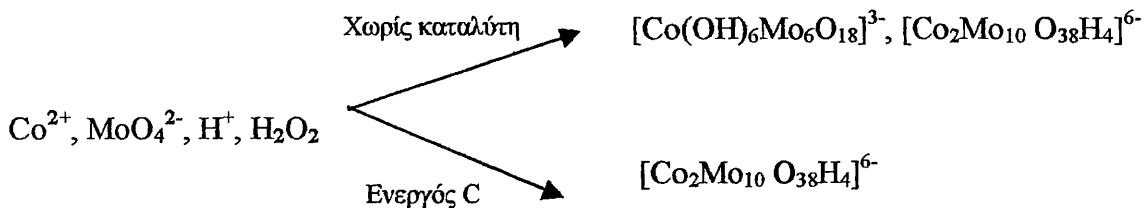
Παρόλο που η στοιχειομετρία που φαίνεται στην χημική εξίσωση είναι συχνά καλός οδηγός για τον σχεδιασμό της σύνθεσης, σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί περίσσεια του ετεροατόμου ή να γίνει προσεκτικός έλεγχος της θερμοκρασίας ή του pH του διαλύματος. Για παράδειγμα:



Η ακολουθία πρόσθεσης των αντιδραστηρίων μπορεί επίσης να είναι σημαντική:



Επίσης καταλυτικά φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί:

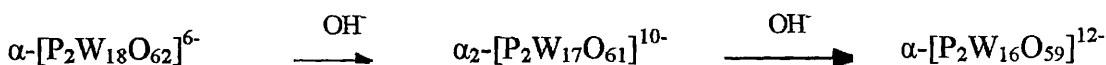


Η οξίνιση των υδατικών διαλυμάτων γίνεται με προσθήκη κοινών οξέων. Αν η προσθήκη του οξέος εισάγει ανεπιθύμητο ανιόν στο μίγμα της αντίδρασης, τότε συνηθίζεται η χρήση του κατάλληλου ανυδρίτη (V_2O_5 , MoO_3 , WO_3).

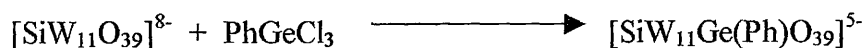
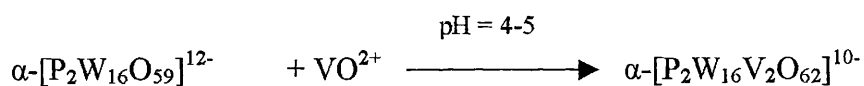
Απομόνωση των ισοπολυανιόντων από υδατικά διαλύματα, γενικά επιτυγχάνεται με προσθήκη του κατάλληλου αντισταθμιστικού κατιόντος, που συνήθως είναι αλκάλι, αμμώνιο ή τετρα-αλκυλαμμώνιο. Άλατα λιθίου και νατρίου είναι κατά βάση περισσότερο υδατοδιαλυτά συγκριτικά με τα αντίστοιχα άλατα των ογκωδέστερων κατιόντων. Άλατα των ογκωδών κατιόντων αλκυλ-αμμωνίου είναι συνήθως αδιάλυτα στο νερό, αλλά ανακρυσταλλώνουν εύκολα από διαλύτες όπως ακετονιτρίλιο, νιτρομεθάνιο και ακετόνη.

Ελεύθερα οξέα ετεροπολυανιόντων είναι συχνά αρκετά σταθερά και μπορούν να απομονωθούν από υδατικά διαλύματα. Σε αυτή την περίπτωση οι ενώσεις μπορούν να απομονωθούν ως εξής: Σε ένα ισχυρά οξινισμένο διάλυμα ετεροπολυανιόντος προστίθεται περίσσεια αιθέρα και ανακινείται ισχυρά μέχρι να γίνει διαχωρισμός τριών στοιβάδων, μιας αιθερικής, μιας υδατικής και χαμηλότερα από όλες μιας ελαιώδους αιθερικής στοιβάδας. Η χαμηλότερη στοιβάδα απομακρύνεται εκχυλίζεται και πάλι με περίσσεια αιθέρα. Η ελαιώδης στοιβάδα διασπάται με την προσθήκη ύδατος, απομονώνεται και εξατμίζεται αργά μέχρι να κρυσταλλωθεί το επιθυμητό προϊόν.

Μια πληθώρα ετεροπολυανιόντων απομονώθηκε με προσθήκη ποσοτήτων βάσης με αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολυανιόντων:



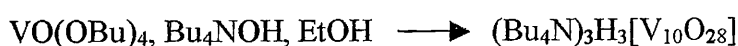
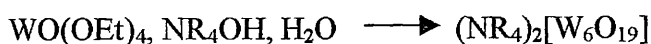
Επίσης τέτοιου είδους POMs μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως αρχικά αντιδραστήρια σε άλλες συνθέσεις:



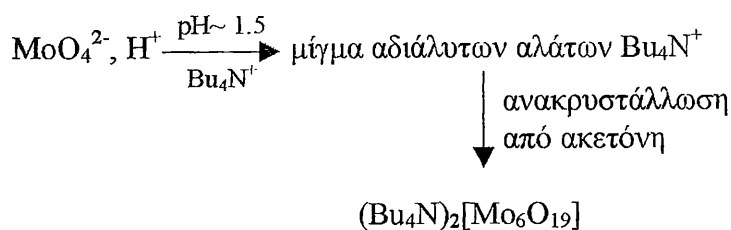
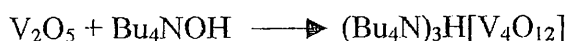
Έχει αναφερθεί επίσης φωτοχημική σύνθεση ισοπολυμολυβδαινικών.¹⁸ Αν και υπάρχουν αμφιβολίες σε ορισμένες περιπτώσεις για την σύνθεση των απομονωμένων προϊόντων, πλέον με την βοήθεια της κρυσταλλογραφίας η οποία γνωρίζει ιδιαίτερη ανάπτυξη τα τελευταία 20 χρόνια, η φωτόλυση αποτελεί μια καινούργια και πολλά υποσχόμενη τεχνική στην σύνθεση πολυοξομεταλλικών ενώσεων.¹⁹

2.2 Σύνθεση σε μη-υδατικά διαλύματα

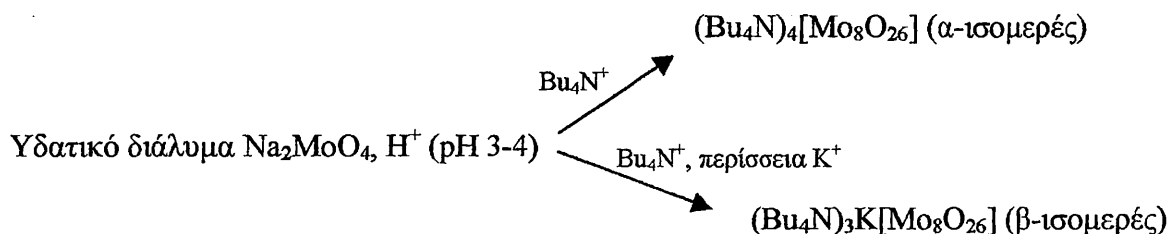
Οι πρώτες προσπάθειες απομόνωσης POMs σε οργανικούς διαλύτες έγινε από τους Jahr και Fuchs οι οποίοι υδρόλυσαν εστέρες μετάλλων παρουσία οργανικών βάσεων.¹⁸



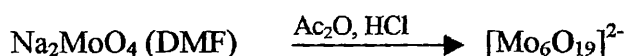
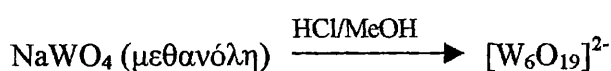
Άλλες τεχνικές οι οποίες αναφέρθηκαν από τους ίδιους ερευνητές περιλαμβάνει διάλυση μεταλλικών οξειδίων σε οργανικές βάσεις και καταβύθιση από το μη υδατικό διάλυμα αλάτων και μιγμάτων που εύκολα ανακρυσταλλώνονται από οργανικούς διαλύτες.



Τα αντισταθμιστικά κατιόντα φαίνεται να επηρεάζουν ιδιαίτερα τέτοιες συνθετικές πορείες, για παράδειγμα:



Συνθέσεις POMs σε μη υδατικά διαλύματα είναι δυνατό να περιλαμβάνουν απευθείας αλληλεπίδραση των οξοανιόντων με οξέα ή βάσεις, για παράδειγμα:



Μια επίσης καινούργια τεχνική την οποία προτιμούν αρκετοί ερευνητές είναι η μέθοδος σύνθεσης σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων (hydrothermal synthesis) κατά την οποία τοποθετούνται τα αρχικά αντιδραστήρια και ο διαλύτης (ύδωρ ή οργανικός διαλύτης, συνήθίζεται μεθανόλη) σε κατάλληλη συσκευή με ανθεκτικά τοιχώματα (autoclave), η οποία θερμαίνεται στην επιθυμητή θερμοκρασία, ρυθμίζοντας με κατάλληλη διάταξη την πίεση η οποία θα αναπτυχθεί σε αυτή.²⁰ Έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνική με την βοήθεια της οποίας μπορούμε όχι μόνο να επεκτείνουμε την οικογένεια των πολυοξομεταλλικών πλειάδων, να απομονώσουμε ενώσεις με ιδιαίτερα δομικά χαρακτηριστικά και χημικές ιδιότητες και μεγέθη,²¹ αλλά και γενικότερα να μεταβούμε από την χημεία ένταξης στην υπερμοριακή χημεία (supramolecular chemistry).

3. Δομικά χαρακτηριστικά των POMs

3.1 Γενικά

Τα δομικά χαρακτηριστικά των πολυοξομεταλλικών πλειάδων, έχει παρατηρηθεί ότι καθορίζονται κυρίως από ηλεκτροστατικά φαινόμενα καθώς επίσης και από τον λόγο της ιονικής ακτίνας των εμπλεκόμενων ατόμων (μεταλλικών κέντρων, ετεροατόμων, οξυγόνων). Έτσι αποτελεί σύνηθες φαινόμενο και συχνά

βολικό, στην προσπάθεια περιγραφής των δομικών μοτίβων να χρησιμοποιείται η προσέγγιση της αλληλεπίδρασης MO_m πολυέδρων, των οποίων το κέντρο καταλαμβάνεται από το μέταλλο-άτομο, τα οποία “μοιράζονται” τις γωνίες, τις πλευρές και πιο σπάνια τις έδρες τους. Στον πίνακα 3.1.1, αναγράφονται οι ιονικές ακτίνες που υπολογίστηκαν από τους Shannon-Prewitt των μεταλλικών κέντρων που οικοδομούν συχνότερα δομές πολυοξομεταλλικών ενώσεων και οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με τον πιο συχνά παρατηρούμενο αριθμό ένταξης των μεταλλικών κέντρων.

Πίνακας 3.1.1 Ιονικές ακτίνες μεταλλοϊόντων σε POMs.

Μεταλλικό ιόν	“Τετραεδρική” ιονική ακτίνα	“Οκταεδρική” ιονική ακτίνα	Παρατηρούμενοι αριθμοί ένταξης σε POMs
V^{5+}	0.49	0.68	4, 5, 6, 7
Nb^{5+}	0.62	0.78	6
Ta^{5+}	0.62	0.78	6
Mo^{6+}	0.55	0.73	4, 6, 7
W^{6+}	0.56	0.74	6

Σε κάθε περίπτωση όμως, το μεταλλικό κέντρο βρίσκεται μετατοπισμένο προς το εξωτερικό της δομής του POM, π.χ. προς μια εξωτερική πλευρά ή γωνία του πολυέδρου στο οποίο ανήκει. Πριν εξηγήσουμε τους λόγους για τους οποίους λαμβάνει χώρα αυτή η μετατόπιση, θα πρέπει να λάβουμε υπ’ όψιν δυο παρατηρήσεις που έχουν γίνει. Αρχικά ο Lipscomb επεσήμανε ότι σε καμία δομή POM δεν έχει παρατηρηθεί μεταλλικό οκταεδρικό κέντρο με περισσότερα από δυο τερματικά οξυγόνα κάτι το οποίο είναι γενικότερο φαινόμενο των πολυοξομεταλλικών ενώσεων. Αυτή η απαγορευτική αρχή του Lipscomb, μπορεί να ερμηνευθεί αν λάβουμε υπόψη ότι σε περίπτωση ύπαρξης μεταλλικών κέντρων με περισσότερα από τρία τερματικά άτομα οξυγόνου, η ισχυρή *trans* επίδραση των τερματικών $M=O$ δεσμών, ευνοεί την αποκοπή της ουδέτερα φορτισμένης ομάδας $\{MO_3\}$ από το cluster¹⁸ και την διάσπαση της ένωσης. Ωστόσο, η σταθερότητα ορισμένων μονομέρων τριοξο-συμπλόκων, όπως $[MoO_3(tacn)]$ και $[WO_3(tacn)]$ (*tacn* = triazocyclononane), σε υδατικό διάλυμα²² δείχνει πως η προαναφερόμενη απαγορευτική αρχή δεν είναι απόλυτη. Αν και έχουν

περάσει αρκετά χρόνια από την παρατήρηση αυτή και έχουν εμφανισθεί στην βιβλιογραφία μεγάλος αριθμός POMs, ελάχιστες εξαιρέσεις anti-Lipscomb παραδειγμάτων έχουν αναφερθεί,²³ έχοντας ως πιο πρόσφατο παράδειγμα την ένωση που απομονώθηκε από τον Muller²⁴ και τους συνεργάτες του όπου κατάφερε να ενσωματώσει στην δομή του POM μεταλλικά κέντρα με τρία τερματικά άτομα οξυγόνου. Αργότερα ο Pore παρατήρησε την αναλογία που υπάρχει στα MO₆ οκτάεδρα που υπάρχουν στα POMs και στα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του τύπου MOL₅ και MO₂L₄. Σε αυτή την περίπτωση δυο είδη μετατοπίσεων παρατηρούνται: Ο τύπος I λόγω του *trans* φαινομένου που αναπτύσσεται εξαιτίας του τερματικού οξυγόνου και ο τύπος II για τον ίδιο λόγο εξ' αιτίας των δυο (συχνότερα εμφανιζόμενων σε *cis* θέση) τερματικών οξο-ομάδων. Ενώ λοιπόν στην πρώτη περίπτωση συναντώνται περιπτώσεις στις οποίες τα μεταλλικά κέντρα εμφανίζονται με d⁰, d¹ και d² ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις, στην δεύτερη περίπτωση παρατηρούνται μόνο μεταλλικά κέντρα με d⁰ ηλεκτρονιακή διαμόρφωση. Παρατηρούμε λοιπόν τελικά ότι υπάρχει ένας δομικός περιορισμός κατά την αναγωγή των μεταλλοϊόντων.

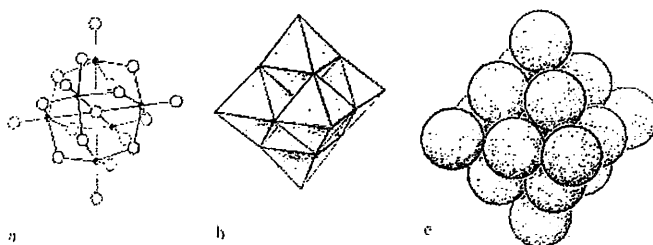
Κατά την προσπάθεια ερμηνείας της παρατηρούμενης μετατόπισης των μετάλλων από το κέντρο του πολυέδρου ένταξης τους με κατεύθυνση προς την εξωτερική επιφάνεια της δομής, ο Kerep²⁵ προσέγγισε το πρόβλημα από την σκοπιά των αναπτυσσόμενων απώσεων Coulomb μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (*addenda*) και των θετικά φορτισμένων ετεροατόμων. Η άλλη άποψη που διατυπώθηκε από τον Baker,²⁶ στηρίχθηκε στην εξ' επαγωγής ισχυρή πόλωση των τερματικών ατόμων οξυγόνου η οποία οδηγεί σε μετατόπιση του μεταλλικού κέντρου. Τα εξωτερικά τερματικά άτομα οξυγόνου πολώνονται από ένα στρώμα μετάλλων κάτω ακριβώς από την εξωτερική επιφάνεια που σχηματίζουν, αφήνοντας τα εσωτερικά άτομα οξυγόνου, τα οποία έχουν θετικά φορτισμένα άτομα κοντά τους σε όλες τις κατευθύνσεις, λιγότερο πολωμένα. Αυτό έχει ως συνέπεια την "προστασία" του επιφανειακού στρώματος των τερματικών οξυγόνων από την πρωτονίωση και επομένως την αναστολή για περαιτέρω πολυμερισμό.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τους παράγοντες που προαναφέραμε, θα συζητήσουμε στην συνέχεια τα συνήθη δομικά χαρακτηριστικά που προσδίδονται στις πολυοξομεταλλικές ενώσεις. Μέχρι αυτή την στιγμή έχουν αναφερθεί στην διεθνή βιβλιογραφία πέντε γενικές κατηγορίες μορφολογικών χαρακτηριστικών οι οποίες υιοθετούνται από τα POMs.

3.2 Κοινές δομικές μορφολογίες

A. Η εξαμεταλλική δομή: M_6O_{19}

Τρεις αναπαραστάσεις αυτής της δομής φαίνονται στο Σχήμα 3.2.1, (a) αναπαράσταση των δεσμών, (b) πολυεδρική αναπαράσταση και (c) αναπαράσταση του καταλαμβανόμενου χώρου από τα άτομα οξυγόνου (space-filling). Στην περιγραφή των δομικών χαρακτηριστικών των POMs χρησιμοποιείται κάθε φορά και αυτή η αναπαράσταση η οποία θα αποδώσει καλύτερα το ιδιαίτερο δομικό χαρακτηριστικό της, αφού κάθε μία από αυτές προσφέρει μια πληροφορία για την δομή της ένωσης που απουσιάζει από τις άλλες δυο. Η αναπαράσταση (α), σε συνδυασμό με τις αποστάσεις των δεσμών που δίνονται στον Πίνακα 1, αποκαλύπτει τις θέσεις των ατόμων μέσα στα MO_6 οκτάεδρα. Η πολυεδρική αναπαράσταση, ιδιαίτερα για περισσότερο πολύπλοκες δομές πολυανιόντων, δίνει τη δυνατότητα για μια περισσότερο άμεση κατανόηση της αρχιτεκτονικής του ανιόντος και τον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν τα πολύεδρα που οικοδομούν την πολυοξομεταλλική ένωση. Από την άλλη, η “space-filling” αναπαράσταση υπενθυμίζει στον αναγνώστη ότι τα πολυανιόντα προσομοιάζουν τμήματα της δομής των μεταλλικών οξειδίων¹⁸ και ότι κατά συνέπεια η επιφάνεια τους μοντελοποιεί την επιφάνεια των οξειδίων.



Σχήμα 3.2.1. Η εξαμεταλλική δομή $M_6O_{19}^{n-}$. (a) αναπαράσταση των δεσμών, (b) πολυεδρική αναπαράσταση και (c) “space filling” αναπαράσταση.

Τρία πολυανιόντα έχουν τη δομή M_6O_{19} : $[Ta_6O_{19}]^{8-}$, $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, $[W_6O_{19}]^{2-}$ και αποστάσεις δεσμών για αυτές τις ενώσεις δίνονται στον Πίνακα 3.2.1. Το κοινό

χαρακτηριστικό όλων των δομών $M_6O_{19}^{n-}$ είναι η οκταεδρική διευθέτηση των μεταλλικών κέντρων (συμμετρία Oh). Η ένωση $Na_7HNb_6O_{19} \cdot 15H_2O$ έχει απομονωθεί αλλά δεν έχει χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά,²⁷ ενώ το ανιόν $[V_6O_{19}]^{8-}$ δεν είχε συντεθεί μέχρι πολύ πρόσφατα,²⁸ παρά τις προσπάθειες ερευνητικών ομάδων. Επίσης παράγωγα των “προγόνων” δομών $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ και $[V_6O_{19}]^{n-}$ έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά, όπως για παράδειγμα $[Nb_{10}O_{28}]^{8-}$,²⁹ $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ ³⁰ και $[(C_5Me_5)M]_4(V_6O_{19})$ (M = Rh, Ir).³¹

Άλλες ενώσεις οι οποίες υιοθετούν τα παραπάνω δομικά χαρακτηριστικά είναι μικτά ισοπολυανιόντα όπως $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$ και $[Nb_3W_3O_{19}]^{5-}$ ³² και ανηγμένες ενώσεις όπως $[Mo^V Mo_5^{VI} O_{19}]^{3-}$.³³

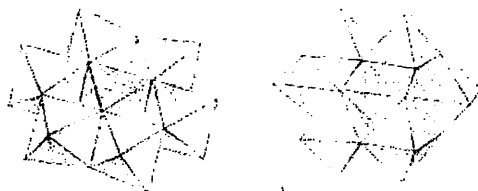
Πίνακας 3.2.1. Μέσες αποστάσεις δεσμών (Å) για $[M_6O_{19}]^{n-}$ ανιόντα.

Ανιόν	M-O _A	M-O _B	M-O _Γ	Αναφορά
$[Mo_6O_{19}]^{2-}$	1.68	1.93	2.32	34
$[W_6O_{19}]^{2-}$	1.69	1.92	2.33	35
$[Ta_6O_{19}]^{8-}$	1.80	1.99	2.38	36
$[V_6O_{13}(OMe)_6]^{2-}$	1.62	1.89	2.03	28α

Όπου: O_A, τερματικά άτομα οξυγόνου, O_B, γεφυρωμένα OM₂ άτομα οξυγόνου και O_Γ, κεντρικά OM₆ οξυγόνα.

B. Οκταεδρικά ετεροάτομα: Δομές του τύπου XM₆

Δυο δομές πολυανιόντων που βασίζονται σε διευθετήσεις επτά οκταέδρων που ανά δυο μοιράζονται μια ακμή, φαίνονται στο Σχήμα 3.2.2. Η επίπεδη δομή (a) προτάθηκε πρωταρχικά από τον Anderson για το επταμολυβδαινικό ανιόν $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ και 6-μολυβδαίνο-ανιόντα όπως $[IMo_6O_{24}]^{5-}$ και είναι γενικά γνωστή ως “Δομή Anderson”.^{13,18} Ο Lindqvist αργότερα προσδιόρισε την πραγματική δομή (b) του $[Mo_7O_{24}]^{6-}$.¹⁴ Η πρώτη ένωση που αναφέρθηκε με αυθεντική “Δομή Anderson” ήταν η $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$.¹² Πολυάριθμα άλλα παραδείγματα ετεροπολυανιόντων με αυτόν το δομικό τύπο έχουν παρατηρηθεί με ετεροάτομα σε οξειδωτικές βαθμίδες +2, +3, +4, +6 και +7. Στην περίπτωση των χαμηλότερων οξειδωτικών βαθμίδων (+2, +3) το ανιόν φέρει έξι μη όξινα πρωτόνια που εντοπίζονται στα οξυγόνα του κεντρικού XO₆ οκταέδρου.³⁷



Σχήμα 3.2.2. (α) Anderson δομή και (β) Μοριακή δομή του $[Mo_7O_{24}]^{6-}$

Κάποια παραδείγματα ανιόντων με “Δομή Anderson”, καθώς και κάποιες χαρακτηριστικές αποστάσεις, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.2. Τα δεδομένα του Πίνακα αποδεικνύουν την “ευελιξία” αυτού του δομικού μοτίβου. Για παράδειγμα η συνολικά ισχυρότερη σύνδεση των μονάδων $Ni^{IV}O_6$ και $Mn^{IV}O_6$ επιδρά σε μείωση των αποστάσεων $W \gg W$ με συνέπεια την αύξηση του μήκους των δεσμών $W-O$ (τερματικό).

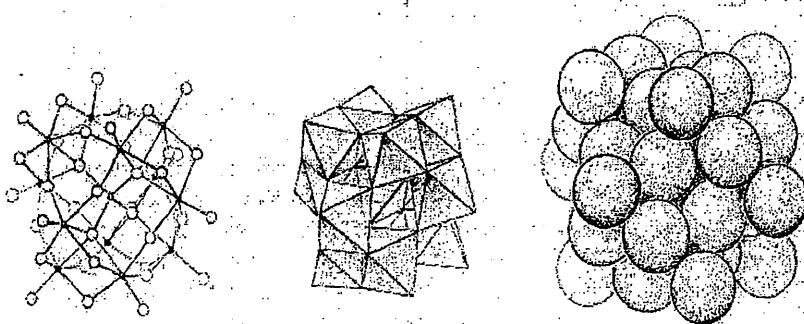
Είναι αξιοσημείωτο ότι οι μόνες γνωστές ενώσεις με την “κυρτή” Anderson δομή που δείχνεται στο Σχήμα 2(b) είναι οι $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ και $[W_7O_{24}]^{6-}$,³⁸ σε αντίθεση με πολλά παραδείγματα ενώσεων τα οποία υιοθετούν αυθεντική “Anderson δομή”.

Πίνακας 3.2.2. Παραδείγματα ανιόντων με “Δομή Anderson” και κάποιες χαρακτηριστικές αποστάσεις.

Ανιόν	M-O _A	M-O _B	M-O _Γ	X-O	M...M	Αναφορά
$[TeO_6Mo_6O_{18}]^{6-}$	1.71	1.94	2.29	1.93	3.29	12
$[IO_6Mo_6O_{18}]^{6-}$	1.71	1.92	2.34	1.89	3.31	39
$[Cr^{III}(OH)_6Mo_6O_{18}]^{6-}$	1.71	1.94	2.29	1.97	3.33	37
$[Ni^{IV}O_6Mo_6O_{18}]^{6-}$	1.78	1.96	2.15	1.98	3.21	40
$[Mn^{IV}O_6Mo_6O_{18}]^{6-}$	1.78	1.96	2.15	1.94	3.18	41

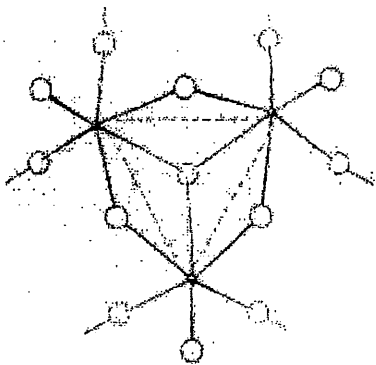
Γ. Τετραεδρικά ετεροάτομα: Η δομή Keggin και τα ισομερή αυτής.

Η δομή που φαίνεται στο Σχήμα 3.2.3 πρωτοαναφέρθηκε από τον Keggin το 1933¹⁰ για το 12-βολφραμο-φωσφορικό οξύ και μετέπειτα επιβεβαιώθηκε σε μια σειρά από άλλους δομικούς προσδιορισμούς.



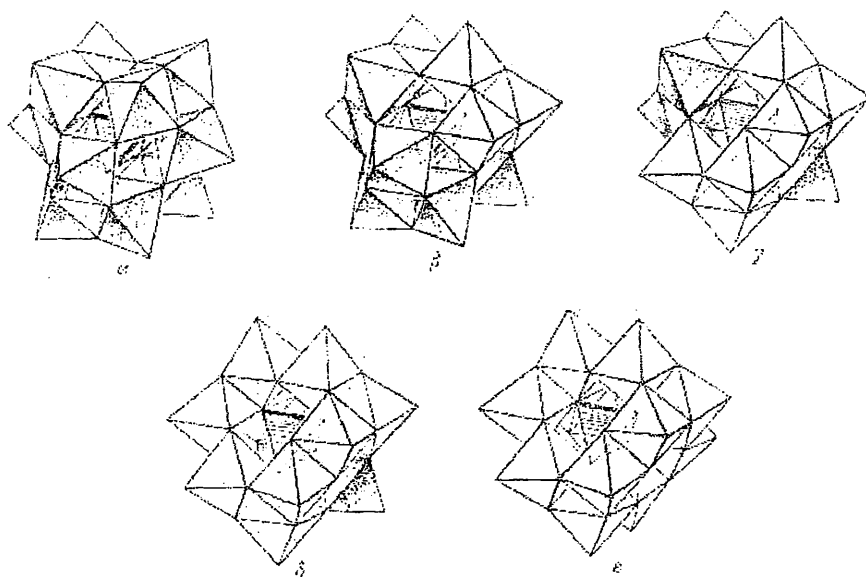
Σχήμα 3.2.3. Δεσμική, πολυεδρική και space-filling αναπαράσταση της δομής Keggin η οποία παρατηρείται σε ενώσεις του τύπου $\alpha\text{-}[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$.

Η δομή εμφανίζει T_d συμμετρία όπου το κεντρικό τμήμα της καταλαμβάνεται από ένα τετραεδρικό μεταλλικό κέντρο MO_4 .



Σχήμα 3.2.4. Η ομάδα M_3O_{13} , που αποτελεί την βασική δομική μονάδα στα POMs με δομή Keggin.

Το τετράεδρο περιστοιχίζεται από 12 MO_6 οκτάεδρα ομαδοποιημένα σε τετράδες των τριών οκταέδρων, M_3O_{13} (σχ. 3.2.4), με κοινές ακμές. Εν' συνεχεία οι τετράδες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και με το κεντρικό μεταλλοϊόν μέσω των ελεύθερων γωνιών των οκταέδρων. Η παραπάνω δομή είναι γνωστή ως α μορφή, ενώ μια σειρά από άλλα ισομερή έχουν παρατηρηθεί. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 3.2.5 φαίνονται όλα τα ισομερή για την Keggin δομή που έχουν προταθεί από τους Baker και Figgis. Όπως φαίνεται σε αυτό το σχήμα, τα β , γ , δ και ε ισομερή προκύπτουν από το α ισομερές με περιστροφή κατά 60° μιας, δυο, τριών και τεσσάρων M_3O_{13} ομάδων αντίστοιχα.



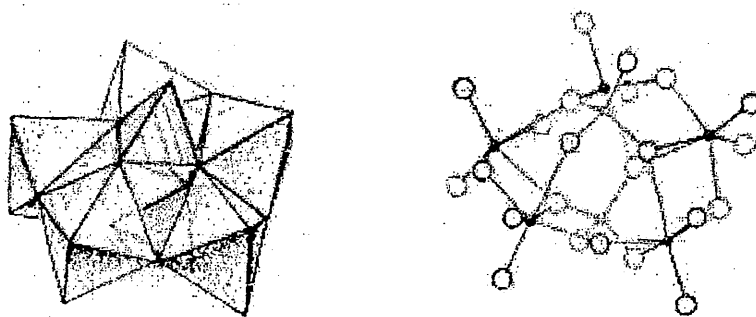
Σχήμα 3.2.5. Πολυεδρικές αναπαραστάσεις των ισομερών Keggin δομών.

Ενώσεις με καθαρά α και β Keggin δομή έχουν απομονωθεί και χαρακτηρισθεί κρυσταλλογραφικά. Για παράδειγμα, εκτός από την αυθεντική Keggin δομή $\alpha\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, μια σειρά από ισοδομικές ενώσεις του τύπου $\alpha\text{-}[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^n$ ($\text{X} = \text{H}, \text{B}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Mn(IV)}, \text{Fe(III)}$ κλπ) και του τύπου $\alpha\text{-}[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{V(V)}, \text{P(V)}$ κλπ) έχουν αναφερθεί.¹⁸ Επίσης, μια σειρά από πολυοξοβολφραμικές ενώσεις φαίνεται να παρουσιάζουν έναν β -Keggin ισομερισμό, για παράδειγμα οι $\beta\text{-K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$,⁴² $\beta\text{-K}_4\text{SiMoW}_{11}\text{O}_{40}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.⁴³ Συνήθως παρατηρείται μια μείωση των αποστάσεων

περιστροφή της ομάδας M_3O_{13} κατά 60° ως προς το υπόλοιπο ανιόν, ώστε να προκύψει το β ισομερές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη απώσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων και λιγότερο αποτελεσματική επικάλυψη των τροχιακών για την δημιουργία σχετικά ισχυρού π -δεσμού. Θα μπορούσε λοιπόν να ισχυρισθεί κάποιος ότι τα υπόλοιπα ισομερή θα πρέπει να υστερούν σε σταθερότητα συγκριτικά με το α ισομερές. Αυτό πράγματι μπορεί να το διαπιστώσει κάποιος από την μετατροπή των ενώσεων του τύπου β - PMo_{12} και β - SiW_{12} στα αντίστοιχα α ισομερή τους σε λίγα δευτερόλεπτα και σε μερικές ώρες αντίστοιχα. Αυτό δεν σημαίνει ότι δεν είναι δυνατή η απομόνωση των υπόλοιπων μορφών. Για παράδειγμα το ισοπολυκατιόν $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ που έχει απομονωθεί, αποδείχθηκε ότι εμφανίζει δομή ϵ -Keggin ισομερούς.

Δ. Τετραεδρικά ετεροάτομα: Χαρακτηριστικά των δομικών τύπων X_2M_5 και X_2M_6 .

Στο σχήμα 3.2.6 αναπαριστάται η δομή του τύπου X_2M_5 η οποία αποτελείται από δύο XO_4 τετράεδρα τα οποία καταλαμβάνουν τις δυο εκατέρωθεν θέσεις μιας παραμορφωμένης κυκλικής διάταξης πέντε MO_6 οκταέδρων που συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας κοινής γωνίας και τεσσάρων κοινών ακμών.



Σχήμα 3.2.6. Μοριακή δομή του ανιόντος $[(PO_3)_2Mo_5O_{15}]^{6-}$.

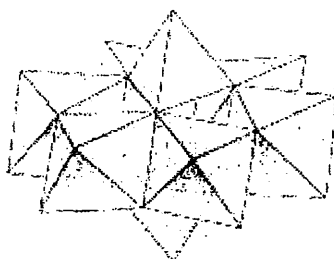
Το πιο σύνηθες ετεροάτομο σε αυτού του τύπου τις δομές είναι ο φωσφόρος, που βρίσκεται με την μορφή φωσφορικού ανιόντος, φωσφονικού ή φωσφορικού μονοεστέρα. Οι ελεύθερες έδρες των τετραέδρων μπορούν να καταληφθούν από άτομα O, OH, H, R ή OR. Ανάλογα δομικά χαρακτηριστικά έχουν παρατηρηθεί για τις ενώσεις $[S_2Mo_5O_{21}]^{4-}$ και $[Se_2Mo_5O_{21}]^{4-}$ στις οποίες οι ελεύθερες έδρες των τετραέδρων έχουν καταληφθεί από το ηλεκτρονιακό ζεύγος του S(IV) και του Se(IV). Διάφορες αποστάσεις δεσμών για τέσσερις ενώσεις αυτού του τύπου δίνονται στον Πίνακα 3.2.3. Όπως φαίνεται από αυτόν τον πίνακα, οι διαστάσεις των πολυέδρων του ετεροατόμου πρακτικά δεν διαφέρουν από αυτές για τα ελεύθερα PO_4^{3-} ή SO_3^{2-} ανιόντα.

Πίνακας 3.2.3. Μέσες αποστάσεις δεσμών (Å) για X_2M_5 ανιόντα.

Ανιόν	M-O ₊	M-O(M)	M-O(X)	X-O(M)	X-O ₊	Αναφορά
$[(PO_3)_2Mo_5O_{15}]^{6-}$	1.72	1.92	2.28	1.55	1.50	37
$[(HOPO_3)_2Mo_5O_{15}]^{4-}$	1.71	1.92	2.31	1.53	1.56	38
$[(SO_3)_2Mo_5O_{15}]^{4-}$	1.72	1.92	2.34	1.54	-	39
$[(PO_3)_2W_5O_{15}]^{6-}$	1.74	1.92	2.26	1.54	1.50	40

Όπου: O₊, τερματικό άτομο οξυγόνου.

Παρόμοια δομή του τύπου X_2M_6 η οποία φαίνεται στο σχήμα 3.2.7, αποτελείται από εξαμελή δακτύλιο οκταέδρων με κοινές ακμές. Η δομή αυτή σχετίζεται άμεσα με την δομή "Anderson" που συζητήθηκε παραπάνω.



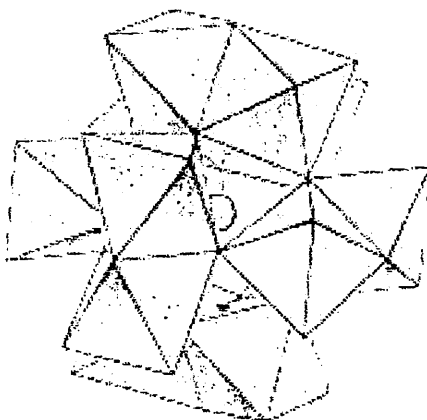
Σχήμα 3.2.7. Δομικό μοτίβο ενώσεων του τύπου X_2M_6 άμεσα σχετιζόμενο με την δομή "Anderson".

Έχουν αναφερθεί μια σειρά από ενώσεις, όπως $[(\text{OAsO}_3)_2\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{6-}$,⁴¹ $[(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_2\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$,⁴² $[(\text{OMoO}_3)_2\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ ⁴³ και $[(\text{OVO}_3)_2\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ ⁴⁴ οι οποίες εμφανίζουν το παραπάνω δομικό μοτίβο. Εδώ θα αξίζει να παρατηρήσουμε ότι μπορούν να ενσωματώνουν AsO_4 , MoO_4 και VO_4 τετράεδρα ($\text{X-O} \sim 1.78 \text{ \AA}$), τα οποία είναι σαφώς ογκωδέστερα από τα PO_4^{3-} και SO_4^{2-} ($\text{X-O} \sim 1.54 \text{ \AA}$) και αυτό ακριβώς εξηγεί το γιατί οι μεγαλύτεροι M_6 δακτύλιοι ευνοούνται για τα πρώτα ετεροάτομα και δεν έχουν απομονωθεί ενώσεις του τύπου $[(\text{OVO}_3)_2\text{M}_5]^{n-}$ ή $[(\text{OMoO}_3)_2\text{M}_5]^{n-}$. Από την άλλη, οι αντίστοιχες M-O αποστάσεις είναι οι ίδιες για τον πενταμελή και τον εξαμελή δακτύλιο.

Ε. Εικοσαεδρικά ετεροάτομα: Χαρακτηριστικά του δομικού τύπου $\text{XM}_{12}\text{O}_{42}$.

Το δομικό μοτίβο το οποίο απεικονίζεται στην εικόνα 3.2.8, παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στο ανιόν $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$.⁴⁴ Παρουσιάζει δυο πρωτόγνωρα δομικά χαρακτηριστικά: Ένα εικοσαεδρικά-ενταγμένο ετεροάτομο και ζεύγη MoO_6 οκταέδρων που μοιράζονται μια πλευρά. Παρόλο που έχει παρατηρηθεί και σε άλλες ενώσεις που απομονώθηκαν στην συνέχεια αυτό το δομικό μοτίβο, δηλαδή οκτάεδρα μεταλλο-κατιόντων με κοινές πλευρές, ωστόσο αυτό το χαρακτηριστικό παραμένει ασυνήθιστο λόγω των απώσεων Coulomb μεταξύ των ατόμων μετάλλου που έρχονται σε κοντινή σχετικά απόσταση. Η δομή της ένωσης $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ αποτελείται από ένα εικοσάεδρο CeO_{12} το οποίο περιβάλλεται από έξι Mo_2O_9 μονάδες, με κοινές έδρες, οι οποίες μοιράζονται τις γωνίες τους. Επιπλέον, κάθε άτομο Mo φέρει δυο *cis* τερματικά άτομα οξυγόνου. Αν λάβει κανείς υπόψη τους ασθενείς δεσμούς $\text{Mo-O}(\text{Ce})$, η δομή θα μπορούσε να περιγραφεί εναλλακτικά ως ένα σύνολο από έξι δι-τετραεδρικά $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ανιόντα που λειτουργούν ως δίδοντικοί υποκαταστάτες γύρω από το κατιόν του Ce . Το δομικό μοτίβο έχει παρατηρηθεί για ενώσεις μολυβδαινίου κυρίως στις οποίες το κεντρικό τμήμα τους καταλαμβάνεται από ένα άτομο Ce(III) , Ce(IV) , Th(IV) , U(IV) , U(V) ή Np(IV) αντίστοιχα. Τα μήκη δεσμών (\AA) για τα ανιόντα με Ce(IV) ⁴⁴ και U(IV) ⁴⁵ είναι συγκρίσιμα και αναμενόμενα: X-O , 2.51, Mo-O_t , 1.68-1.70, $\text{Mo-O}(\text{Mo})$, 1.98-2.04, $\text{Mo-O}(\text{X},\text{Mo})$, 2.27 όταν τα O ανήκουν στην κοινή πλευρά δυο MoO_6 οκταέδρων και 1.94 όταν το οξυγόνο καταλαμβάνει την γωνία που μοιράζονται οι δυο Mo_2O_9 μονάδες.

Δεν έχουν αναφερθεί παρόμοιες δομές πολυοξομεταλλικές ενώσεις βολφραμίου με τα προαναφερθέντα ετεροάτομα. Σε αυτή την περίπτωση, οι ενώσεις βολφραμίου έχουν την τάση να υιοθετούν την εξαμεταλλική δομή ή δομή Keggin.



Σχήμα 3.2.8. Πολυεδρική αναπαράσταση της δομής του $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$.

3.3 Υπολογισμοί δεσμού σθένους.

Το μοντέλο δεσμού σθένους το οποίο συσχετίζει το μήκος δεσμού R με το σθένος αυτού, s , αποτελεί μια χρήσιμη εμπειρική προσέγγιση στην προσπάθεια πρόβλεψης και ερμηνείας των διαμορφώσεων των ατόμων σε μια κρυσταλλική δομή. Η μέθοδος αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Pauling⁴⁶ το 1929, ο οποίος εισήγαγε την έννοια της ηλεκτροστατικής ισχύς ενός δεσμού, $s_{ij} = z_i / v_{ij}$, όπου z_i είναι το φορτίο και v_{ij} είναι ο αριθμός ένταξης του ατόμου i σε σχέση με το άτομο j . Έτσι ο δεύτερος κανόνας του Pauling περιγράφεται από την εξίσωση:

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

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

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

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

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

Στις οργανικές ενώσεις το τυπικό σθένος του ατόμου που προκύπτει είναι ίσο ή μεγαλύτερο από τον αριθμό ένταξης, σε αντίθεση με τις ανόργανες ενώσεις όπου δεν αντιμετωπίζονται συχνά τέτοιου είδους προβλήματα. Γι αυτό τον λόγο οι περισσότεροι χημικοί προτιμούν να χρησιμοποιούν τον όρο ισχύς s δεσμού αντί τάξη n δεσμού. Για τον όρο “ισχύς δεσμού”, s , χρησιμοποιήθηκαν στην συνέχεια και άλλοι όροι όπως “σθένος δεσμού”, “ισχύς δεσμού σθένους” κ.α., ενώ τελικά έχει επικρατήσει η έκφραση “δεσμός σθένους” (Bond Valence) ο οποίος είναι ο πιο αποδεκτός από τους ερευνητές (π.χ. Brown).⁴⁷

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

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

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

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

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

Οι εξισώσεις (3) και (4) δίνουν παρόμοια αποτελέσματα απλά λόγω της ύπαρξης της “παγκόσμιας” σταθεράς, η εξίσωση (3) θεωρείται πιο αξιόπιστη. Κάνοντας χρήση της “βελτιστοποιημένης” σταθεράς b , και την βάση δεδομένων κρυσταλλικών δομών ανόργανων ενώσεων, οι Bergerhoff, Hundt, Sievers, Brown (1983) υπολόγισαν την σταθερά R_l για διάφορα ζεύγη ατόμων σε ένα πλήθος κρυσταλλικών δομών. Οι τιμές αυτές μπορούν να βρεθούν σε σχετικούς πίνακες.⁴⁶ Για τις περισσότερες από αυτές τις τιμές η τυπική απόκλιση είναι μικρότερη από 0.01 Å.

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

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

του μορίου και τα δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης για τον ακριβή προσδιορισμό των αντισταθμιστικών ιόντων.

4. Μέθοδοι μελέτης των POMs σε διάλυμα.

Εξαιτίας της πολυπλοκότητας των πολυοξομεταλλικών συστημάτων κρίνεται αναγκαία η ευρεία χρήση πειραματικών τεχνικών σε συνδυασμό με την προσεκτική ερμηνεία των αποτελεσμάτων αυτών με σκοπό να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα. Σαφέστατα η ανάπτυξη της κρυσταλλογραφίας ακτινών-Χ έπαιξε σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη του πεδίου, αν και μέχρι το 1971 είχαν παρατηρηθεί ελάχιστες κρυσταλλικές δομές ικανοποιητικής ποιότητας. Πάραυτα, σημαντικά προβλήματα ειδοταύτισης και δομικού χαρακτηρισμού σε διαλύματα πολυοξομεταλλικών συστημάτων παραμένουν, εξ' αιτίας της αστάθειας, των γρήγορων ανταλλαγών και μετατροπών από το ένα είδος στο άλλο που συχνά λαμβάνουν χώρα σε ένα διάλυμα. Επίσης από τα διάφορα είδη που μπορούν να υπάρχουν σε ένα διάλυμα δεν σημαίνει αναγκαστικά ότι θα απομονωθεί, σε κρυσταλλική μορφή για να μελετηθεί σε στερεά κατάσταση, αυτό που υπάρχει σε μεγαλύτερο ποσοστό. Ένας συνδυασμός από πειραματικές τεχνικές είναι απαραίτητος για να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την “συμπεριφορά” των POMs σε διάλυμα. Μελέτες POMs με διάφορες τεχνικές και κάποια αποτελέσματα αυτών των μελετών παρουσιάζονται παρακάτω.

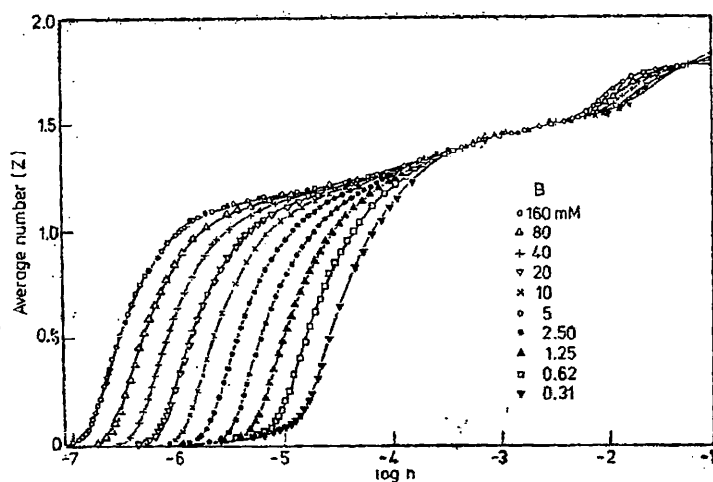
4.1 Ανάλυση ισορροπιών

Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην μέτρηση της συγκέντρωσης των H^+ στο διάλυμα του πολυανιόντος ως συνάρτηση του προστιθέμενου οξέως (ή βάσης) και της συνολικής συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος. Τυπικά πειραματικά δεδομένα για ένα ισοπολυμολυβδαινικό σύστημα απεικονίζονται στο Σχήμα 4.1.1.⁴⁸ Τα δεδομένα αναλύονται αν λάβουμε υπ' όψιν την ισορροπία:



Οι τιμές των p και q και οι σταθερές σχηματισμού (β_{pq}) προσδιορίζονται με την βοήθεια κατάλληλων υπολογιστικών προγραμμάτων.⁴⁹ Πολύ συχνά,

φασματοφωτομετρικές μετρήσεις στα ίδια διαλύματα συνυπολογίζονται στην ανάλυση των δεδομένων.



Σχήμα 4.1.1. Μέσος αριθμός H^+ που ενώνονται ανά ένα MoO_4^{2-} ως συνάρτηση της οξύτητας ($\log h$) και της συγκέντρωσης Mo (B).

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται δεδομένα ισορροπιών για το σύστημα $H^+-MoO_4^{2-}$, τα οποία βρέθηκαν μετά από μελέτες των Sasaki και Sillen.⁴⁸

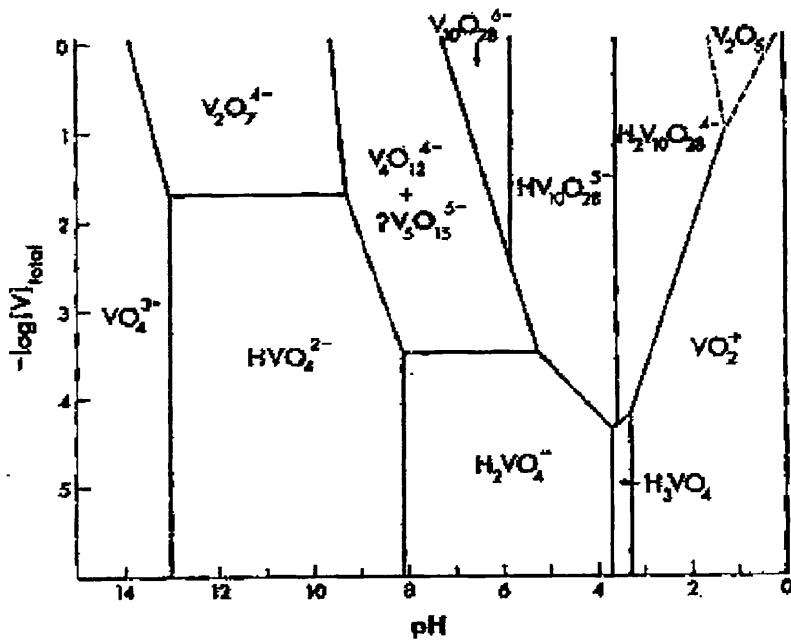
Πίνακας 4.1.1 Δεδομένα ισορροπιών για το σύστημα $H^+-MoO_4^{2-}$.^a

Ισορροπία		$\log K$
$MoO_4^{2-} + H^+$	\rightleftharpoons $HMoO_4^-$	3.89
$HMoO_4^- + H^+$	\rightleftharpoons H_2MoO_4	3.61
$7MoO_4^{2-} + 8H^+$	\rightleftharpoons $Mo_7O_{24}^{6-}$	57.74
$Mo_7O_{24}^{6-} + H^+$	\rightleftharpoons $HMo_7O_{24}^{5-}$	4.40
$HMo_7O_{24}^{5-} + H^+$	\rightleftharpoons $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$	3.54
$H_2Mo_7O_{24}^{4-} + H^+$	\rightleftharpoons $H_3Mo_7O_{24}^{3-}$	2.53

^a 25 °C, 3M $NaClO_4$.

Πίνακας 4.1.2. Δεδομένα ισορροπιών για το σύστημα H^+ - HVO_4^{2-} .

Ισορροπία	$-\log K$
$[VO_2]^+ + 2H_2O \rightleftharpoons H_3VO_4 + H^+$	3.2
$H_3VO_4 \rightleftharpoons H^+ + [H_2VO_4]^-$	3.8
$[H_2VO_4]^- \rightleftharpoons H^+ + [HVO_4]^{2-}$	7.8
$[HVO_4]^{2-} \rightleftharpoons H^+ + VO_4^{3-}$	13.2
$2[HVO_4]^- \rightleftharpoons [HV_2O_7]^{3-} + H^+ + H_2O$	5.12
$2[HVO_4]^- \rightleftharpoons [V_2O_7]^{4-} + H_2O$	-1.68
$3[H_2VO_4]^- \rightleftharpoons [V_3O_9]^{3-} + 3H_2O$	-7.14
$4[H_2VO_4]^- \rightleftharpoons [V_4O_{12}]^{4-} + 4H_2O$	-10.10
$10[H_2VO_4]^- + 6H^+ \rightleftharpoons [H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 12H_2O$	-61.8
$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \rightleftharpoons H^+ + [HV_{10}O_{28}]^{5-}$	3.6
$[HV_{10}O_{28}]^{5-} \rightleftharpoons H^+ + [V_{10}O_{28}]^{6-}$	5.8
$10[VO_2]^+ + 8H_2O \rightleftharpoons [H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 16H^+$	6.75

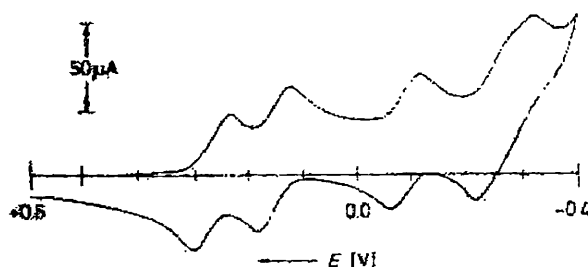


Σχήμα 4.1.2. Διάγραμμα κατανομής ισοπολυβαναδικών.

Τέλος, έχουν πραγματοποιηθεί και μελέτες ισορροπιών συστημάτων τριών συστατικών (ετεροπολυανιόντων),⁵⁰ αλλά φυσικά τέτοιου είδους συστήματα είναι ιδιαίτερα πολύπλοκα και η συνδυασμένη χρήση διαφόρων τεχνικών είναι επιτακτική.

4.2 Ηλεκτροχημικές μελέτες

Μελέτες με κυκλική βολταμετρία και πολαρογραφία έχουν πραγματοποιηθεί για μια σειρά από POMs, δεδομένου του μεγάλου αριθμού των POMs που παρουσιάζουν μεγάλη τάση για οξειδοαναγωγικές μεταβολές ενός ή και δυο ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, η παρουσία αντιστρεπτών αναγωγών στα βολταρογραφήματα των POMs αποδόθηκε στην παρουσία οκταεδρικά ενταγμένων *addenda* καθένα από τα οποία εντάσσεται με ένα τερματικό άτομο οξυγόνου.^{17, 18} Ένα πλήρως οξειδωμένο πολυανιόν για να υποστεί μια γρήγορη και αντιστρεπτή αναγωγή πρέπει να μην μεταβληθεί σημαντικά η δομή του μετά το πέρας αυτής της οξειδοαναγωγικής διαδικασίας. Όταν το πολυανιόν φέρει μεταλλικά κέντρα (*addenda*) με ένα τερματικό άτομο οξυγόνου (πολυανιόν τύπου I), το ηλεκτρόνιο που θα προστεθεί κατά την αναγωγή, θα καταλάβει ένα τροχιακό το οποίο θα είναι κύρια μη δεσμικό (απουσία π-δεσμού). Κατά συνέπεια, αυτή η προσθήκη δεν προκαλεί ιδιαίτερες μεταβολές στα μήκη δεσμών και άρα ευνοείται. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα POMs τύπου I αποτελούν τα Keggin παράγωγα, τα οποία ανάγονται εύκολα δίνοντας μικτού σθένους είδη (*heteropolyblues*). Το κυκλικό βολταρογράφημα ενός ισομερούς με δομή Keggin δίνεται στο Σχήμα 4.2.1, όπου μια ακολουθία αναγωγών ενός ή δυο e^- είναι εμφανής. Εκτός από τις ενώσεις που εμφανίζουν δομή Keggin, άλλα πολυανιόντα τύπου I, τα οποία σχηματίζουν ανάγονται εύκολα χωρίς σημαντικές δομικές αλλαγές, είναι οι εξαμεταλλικές ενώσεις τύπου M_6O_{19} , τα Dawson ισομερή ($X_2M_{18}O_{62}$),¹⁸ το δεκαβολφραμικό ($W_{10}O_{32}$) και άλλα ισοδομικά παράγωγα.



Σχήμα 4.2.1 Κυκλικό βολταρογράφημα του ανιόντος α - $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$.

Αντίθετα στα λεγόμενα POMs τύπου II με μεταλλικά κέντρα (*addenda*) τα οποία φέρουν δυο τερματικά άτομα οξυγόνου (*cis*-διοξο-μεταλλοϊόντα) το ηλεκτρόνιο που θα προσλάβουν κατά την αναγωγή, θα καταλάβει τροχιακό αντιδεσμικού χαρακτήρα (παρουσία π -δεσμού), με αποτέλεσμα να προκαλέσει σημαντικές δομικές αλλαγές. Έτσι, τέτοιου τύπου πολυανιόντα ανάγονται μη αντιστρεπτά και με μεγαλύτερη δυσκολία δίνοντας σύμπλοκα που δεν έχουν χαρακτηριστεί. Ένας χαρακτηριστικός τύπος POMs τύπου II είναι τα ισομερή τα οποία εμφανίζουν δομή Anderson (XM_6O_{24}) και είτε είναι ηλεκτροχημικά ανενεργά, είτε παρουσιάζουν μη αντιστρεπτές αναγωγικές μεταβολές.

4.3 Ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία

Οι μελέτες με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους των POMs δεν προσφέρουν κάποια σημαντική δομική πληροφορία, δεδομένου ότι κυριαρχούνται από απορροφήσεις μεταφοράς φορτίου (κυρίως από το οξυγόνο στο μέταλλο). Ωστόσο είναι χρήσιμες για αναλυτικούς σκοπούς.

4.4 Δονητική φασματοσκοπία

Εκτεταμένη χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου και Raman λαμβάνει χώρα στην χημεία των πολυοξομεταλλικών συστημάτων για την επιβεβαίωση ένταξης ανόργανων και οργανικών υποκαταστατών, για την επιβεβαίωση απομόνωσης συγκεκριμένης ένωσης (δακτυλικό αποτύπωμα) και σε ορισμένες περιπτώσεις για την διασαφήνιση δομικών χαρακτηριστικών. Χαρακτηριστική περιοχή του φάσματος από όπου μπορούμε να αντλήσουμε τις περισσότερες πληροφορίες εντοπίζεται στα $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ όπου απορροφήσεις εξ' αιτίας των δονήσεων τάσης μετάλλου-οξυγόνου λαμβάνουν χώρα. Ομοιότητες σχετικές με την θέση, το σχήμα και την ένταση της ταινίας απορρόφησης για δυο ενώσεις, αποδεικνύουν την ταύτιση των δομικών χαρακτηριστικών τους. Συμφωνία του φάσματος ένωσης σε στερεά κατάσταση με το αντίστοιχο του εν' διαλύσει πολυανιόντος, επιβεβαιώνει την δομική ακεραιότητα της ένωσης κατά την διάλυση αυτής.

4.5 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) βοήθησε σε μέγιστο βαθμό την ολοκληρωμένη μελέτη του

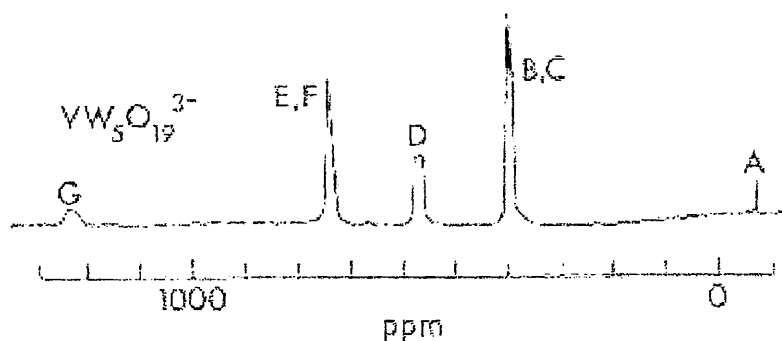
πεδίου της χημείας των πολυοξομεταλλικών συστημάτων. Η φασματοσκοπία NMR, είναι ίσως η πιο χρήσιμη φασματοσκοπική τεχνική για τον προσδιορισμό και μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών, της κινητικής και των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα, σε διάλυμα των διαμαγνητικών, στην πλειονότητα τους, πολυανιόντων. Οι πυρήνες που μελετώνται συνήθως και μπορούν να αντληθούν σημαντικές πληροφορίες για την υπόσταση του πολυανιόντος, μπορούν να διακριθούν σε αυτούς με $I = \frac{1}{2}$ (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , ^{183}W) και σε εκείνους με $I > \frac{1}{2}$ (^{11}B , ^{17}O , ^{25}Al , ^{51}V , ^{59}Co , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{181}Ta). Οι τελευταίοι χαρακτηρίζονται από ευρείες κορυφές στα NMR φάσματα, λόγω της τετραπολικής τους ροπής. Μια σύντομη περιγραφή της χρήσης NMR φασματοσκοπίας για την μελέτη των POMs γίνεται παρακάτω:

A. NMR πρωτονίου

Δεδομένης της γρήγορης ανταλλαγής των πρωτονίων των POMs με τα πρωτόνια των διαλυτών, συνήθως η φασματοσκοπία ^1H -NMR δεν είναι χρήσιμη για την μελέτη πολυανιόντων. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιες περιπτώσεις που η ανταλλαγή αυτή είναι περιορισμένη ή δεν επιτρέπεται και υπάρχει η ικανότητα αν ληφθούν ξεχωριστά σήματα για τα πρωτόνια του διαλύτη και του πολυανιόντος. Μια τέτοια περίπτωση πρωτοπαρουσιάστηκε στο μεταβολφραμικό ανιόν $\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, το φάσμα του οποίου περιείχε ένα σήμα που αποδίδεται στα δυο πρωτόνια, περίπου στα 1.5 ppm ως προς την απορρόφηση του νερού που είναι διαλύτης.⁵¹ Ανάλογα σήματα παρατηρήθηκαν για μια σειρά από άλλα δομικά-σχετιζόμενα πολυβολφραμικά.

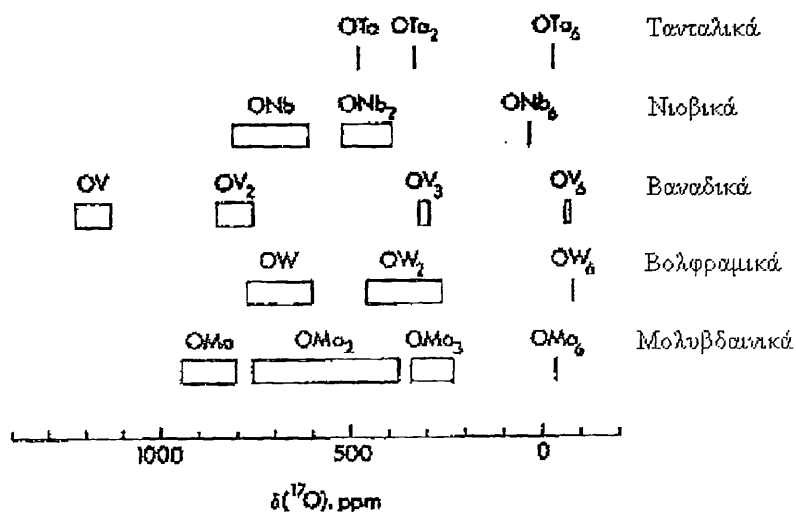
B. ^{17}O -NMR

Αν και το ^{17}O είναι δύσκολο να εντοπιστεί δεδομένης της χαμηλής του φυσικής αφθονίας και της τετραπολικής του ροπής, χαρακτηρίζεται από μια ευρεία περιοχή χημικών μετατοπίσεων. Στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται ο εμπλουτισμός του δείγματος (1-35 %) με το ^{17}O ισότοπο, προκειμένου να προκύψει ένα ^{17}O -NMR φάσμα ικανοποιητικής ευκρίνειας, αν και με την συνεχή εξέλιξη και αύξηση του μαγνητικού πεδίου των διατάξεων, αυτό το ποσοστό εμπλουτισμού φθίνει συνεχώς. Στο Σχήμα 4.5.1 απεικονίζεται το ^{17}O -NMR φάσμα της ένωσης $[\text{VW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$,⁵² όπου οι απορροφήσεις D και G έχουν αποδοθεί στα άτομα οξυγόνου που ενώνονται με τον πυρήνα του βαναδίου (OVW και OV αντίστοιχα) και δείχνουν τα αποτελέσματα της σύζευξης των ατόμων οξυγόνου με τον πυρήνα του ^{51}V ($I = 7/2$).



Σχήμα 4.5.1 ^{17}O -NMR φάσμα του ανιόντος $[\text{VW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$. Οι διευρυμένες κορυφές D και G αποδίδονται στα άτομα O που συνδέονται με το V (OVW και OV αντίστοιχα).

Για τα απλά οξοανιόντα MoO_4^{2-} και VO_4^{3-} spin-spin σύζευξη φαίνεται ξεκάθαρα, ενώ στις περιπτώσεις των πολυανιόντων αυτή η σύζευξη προκαλεί ανώμαλης μορφής κορυφές (δες Σχήμα 4.5.1). Όσον αφορά τις χημικές μετατοπίσεις των πυρήνων ^{17}O , έχει παρατηρηθεί ότι τα περισσότερο γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου έχουν τις μικρότερες (υψηλότερου πεδίου) χημικές μετατοπίσεις (Σχήμα 4.5.2).



Σχήμα 4.5.2 Περιοχή χημικών μετατοπίσεων για πυρήνες ^{17}O σε POMs.

Μέχρι σήμερα, η φασματοσκοπία ^{17}O -NMR έχει χρησιμοποιηθεί για την διαπίστωση χαμηλής ταχύτητας διαδικασιών ανταλλαγής συγκεκριμένων ατόμων οξυγόνου,⁵³ τον προσδιορισμό θέσεων πρωτονίωσης $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, $[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$,^{52,53} καθώς επίσης και για τον προσδιορισμό και την επιβεβαίωση δομικών χαρακτηριστικών των πολυανιόντων.¹⁷ Επίσης έχει αναφερθεί η λήψη φασμάτων ^{17}O -NMR παραμαγνητικών πολυανιόντων.¹⁷

Γ. NMR μεταλλικών πυρήνων (^{51}V , ^{183}W , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{181}Ta)

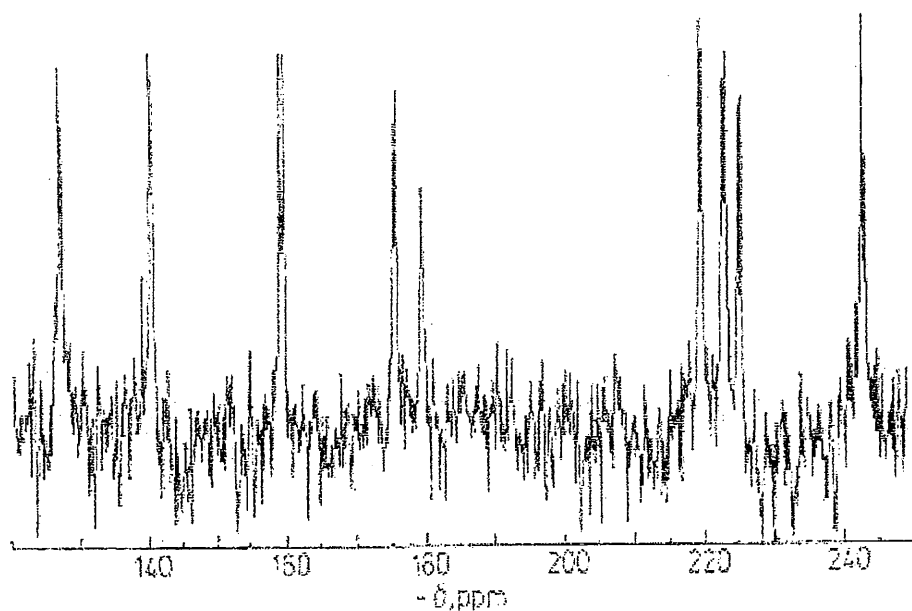
Με την εξαίρεση του ^{183}W , όλοι οι μαγνητικοί πυρήνες των μεταλλικών ατόμων (*addenda*) στα POMs χαρακτηρίζονται από τετραπολική ροπή. Μέχρι στιγμής, ο μεγαλύτερος αριθμός μετρήσεων έχει γίνει για το ^{51}V , έναν πυρήνα που χαρακτηρίζεται από μεγάλη φυσική αφθονία (~ 99.75) και οι διευρύνσεις κορυφών που παρατηρούνται σε φάσματα διαμαγνητικών πολυανιόντων κυμαίνονται από ~ 10 μέχρι ~ 800 Hz. Οι χημικές μετατοπίσεις (ως προς το VOCl_3) των ισοπόλυ- και ετεροπολυβαναδικών κυμαίνονται από -400 ως -600 ppm. Η ^{51}V -NMR φασματοσκοπία έχει χρησιμοποιηθεί, μέχρι σήμερα, στην μελέτη της υδρόλυσης του $\text{V}(\text{V})$ ⁵⁴ και στην μελέτη σε διάλυμα πολυανιόντων με περισσότερα από ένα είδος μεταλλικών κέντρων (*addenda*).⁵⁵ Τελευταίες μελέτες έχουν διευκρινίσει την ύπαρξη ισομερών μορφών στα βαναδο-υποκατεστημένα δομής Keggin-ανιόντα του τύπου $[\text{XV}_n\text{M}_{12-n}\text{O}_{40}]^{n-}$ με χρήση φασματοσκοπίας ^{51}V -NMR.

Αντίθετα, δεν έχουν αναφερθεί σήματα συντονισμού για τους πυρήνες ^{93}Nb και ^{181}Ta σε POMs. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην διεύρυνση των κορυφών λόγω πολύ μεγάλης τετραπολικής ροπής.

Αν και υπάρχουν δυο ειδών πυρήνες για το Mo οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην φασματοσκοπία Mo-NMR, προτιμάται ο ^{95}Mo έναντι του ^{97}Mo , επειδή ο πρώτος έχει μικρότερη τετραπολική ροπή. Σε υψηλές τιμές pH, διαλύματα μολυβδαινικού περιέχουν το τετραεδρικό MoO_4^{2-} ανιόν, το οποίο δίνει μια στενή κορυφή (1Hz) στο ^{95}Mo -NMR φάσμα. Κάτω από pH ~ 9 η κορυφή διευρύνεται σημαντικά (179 Hz σε pH ~ 5.4), ως αποτέλεσμα πρωτονίωσης, πολυμερισμού και χημικής ανταλλαγής.⁵⁶ Σύγκριση των χρόνων αποδιέγερσης των δυο πυρήνων συναρτήσει της τιμής του pH, οδήγησε σε κατ' εκτίμηση υπολογισμό της ταχύτητας πρωτονίωσης του MoO_4^{2-} . Συνήθως οι κορυφές σε ένα ^{95}Mo -NMR φάσμα είναι

διευρυμένες, ωστόσο έχουν αναφερθεί απορροφήσεις για το $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ ($\delta = +121$ από το MoO_4^{2-}) και το $\alpha\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ ($\delta = +15$).

Τα τελευταία χρόνια, η φασματοσκοπία ^{183}W -NMR έχει καταστεί ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για την μελέτη των πολυβολφραμικών σε διάλυμα. Ο πυρήνας ^{183}W αν και εμφανίζει μικρή ευαισθησία, η τιμή $I = \frac{1}{2}$ επιτρέπει την καταγραφή κορυφών ιδιαίτερα μικρού πλάτους (~ 0.2 Hz, Σχήμα 4.5.3), ενώ το αρκετά μεγάλο εύρος χημικών μετατοπίσεων επιτρέπει την διάκριση των κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητων μεταλλικών κέντρων των πολυβολφραμικών (Πίνακας 4.5.1).



Σχήμα 4.5.3 ^{183}W -NMR φάσμα του ανιόντος $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, ένα ανιόν με εννέα μη ισοδύναμα άτομα βολφραμίου.

Πίνακας 4.5.1. ^{183}W -NMR δεδομένα χημικών μετατοπίσεων για μια σειρά από πολυβολφραμικά.

Ανιόν	Διαλύτης	δ (αναλογία εντάσεων κορυφών)
$\alpha\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$	D_2O (1.5)	-89.4
$\alpha\text{-}[\text{ZrW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	D_2O (1.5)	-103.8
$\alpha\text{-}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	dmf	-92.1
$\beta\text{-}[\text{ZrW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	D_2O	-109.7, -114.7, -120.8 (1:2:1)
$\beta\text{-}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	dmf	-103.7, -104.0, -120.5 (1:2:1)
$\alpha\text{-}[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	D_2O (1.5)	-81.9
$\alpha\text{-}[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$	D_2O (1.5)	-130.8
$\alpha\text{-}[\text{ZrW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	D_2O (1.4)	-95.8
$\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$	D_2O (ca. 0)	-113.0
$\beta\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$	D_2O	-107.2, -120.9, -128.6 (1:2:1)
$\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{F}]^{7-}$	D_2O	-94.3, -104.1, -108.0 (1:2:1)
$\alpha\text{-}[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{9-}$	D_2O (1.5)	-88.2 ^b
$\alpha\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{10-}$	D_2O (1.6)	-105.5 ^b
$\alpha\text{-}[\text{PW}_{11}\text{O}_{40}]^{7-}$	D_2O (4.2)	-102.0 (ca. 1:1:1:1:1:1:1:1:1:1:1)
$\alpha\text{-}[\text{PW}_{11}\text{TiCl}_2\text{H}_{12}\text{O}_{40}]^{10-}$	dmf	-76.6 (ca. -115.1 (2:1:2:2:2:2))
$\alpha\text{-}[\text{SiW}_{11}\text{O}_{40}]^{7-}$	D_2O (8.4)	-100.9 (ca. -179.2 (2:1:2:1:2:2:2))
$\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	D_2O (4.0)	-128.0, -173.8 (1:2)
$\beta\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	D_2O (2.3)	-111.6 (ca. -191.2 (1:1:2:2))
$\alpha\text{-}[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	D_2O (2.1)	-121.8, -145.3 (1:2)
$\alpha\text{-}[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	D_2O (2.5)	-110.9, -198.0 (1:2)
$\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}]^{6-}$	D_2O (2.2)	-150.1, -166.5, -179.0 (1:1:1)
$\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}_2\text{O}_{62}]^{6-}$	D_2O (1.5)	-134.1, -179.3, -180.1 (1:2:2)
$\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$	D_2O (2.2)	-127.9 (ca. -242.3 (2:2:2:2:1:2:2:2:2))
$\alpha\text{-}[(\text{PW}_6)_2]^{6-}$	D_2O (2)	-207.6 (ca. -287.8 (3:2:1:1))
$\alpha\text{-}[(\text{PW}_6)_2]^{6-}$ m	D_2O (2)	ca. -33 (ca. ca. -192 (2:1:1:4:4:2:1))
$[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$	dmso	
$[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Zr}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{64}]^{10-}$	D_2O	-90.3 (ca. -134.2 (1:2:2:2:2))
$[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$	tu	-155.9
$[\text{W}_2\text{O}_{14}]^{2-}$	dmf	-58.0

Δ. NMR άλλων πυρήνων (^{31}P , ^{19}F , ^{11}B , ^{27}Al)

Ένα πλήθος ετεροπολυανιόντων περιέχουν φωσφόρο ως ετεροάτομο και επομένως η φασματοσκοπία ^{31}P -NMR τέτοιων ανιόντων έχει προκαλέσει σημαντικό ενδιαφέρον.⁵⁷ Είναι αξιοσημείωτο ότι μέσω της φασματοσκοπίας ^{31}P -NMR διαπιστώθηκε για πρώτη φορά η παρουσία ισομερών για ετεροπολυανιόντα με περισσότερα από ένα είδος μεταλλικών κέντρων (*addenda*).⁵⁸

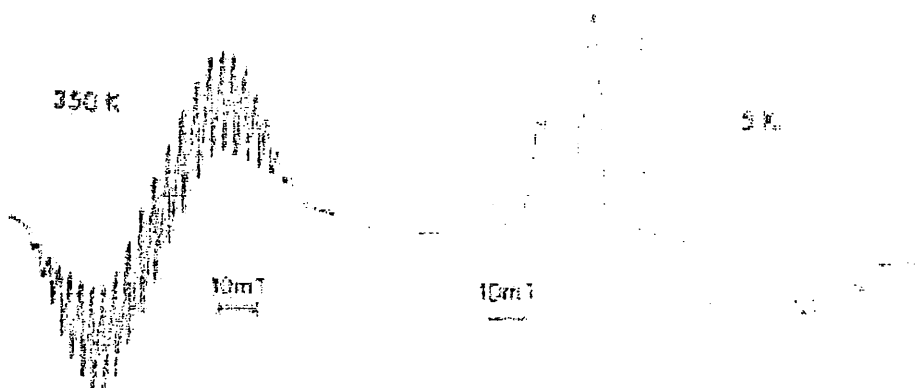
Φάσματα ^{19}F -NMR για μια σειρά από πολυβολφραμικά ανιόντα που περιέχουν φθόριο έχουν επίσης αναφερθεί.⁵⁹ Οι χημικές μετατοπίσεις τους κυμαίνονται από 80 μέχρι 90 ppm σε υψηλότερο πεδίο σε σχέση με το CF_3COOH . Επίσης έχει παρατηρηθεί για την ένωση $[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{39}\text{F}]^{5-}$, spin-spin σύζευξη μεταξύ του πυρήνα του ^{19}F και του ^{183}W με $J = 32$ Hz ενώ για την ένωση $[(\text{H})\text{W}_{12}\text{O}_3\text{F}_3]^{5-}$ με $J = 10$ Hz, αντίστοιχα. Σύζευξη μεταξύ του πυρήνα του ^{19}F και του ^1H παρατηρήθηκε σε όλα τα φάσματα με $J \sim 12$ Hz.

Τέλος έχουν αναφερθεί για τις ισομερείς ενώσεις α - και h - $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ σήματα συντονισμού του Βορίου-11 στα -17.6 και +0.2 ppm αντίστοιχα ως προς το H_3BO_3 ,⁶⁰ καθώς επίσης και δεδομένα φασματοσκοπίας ^{27}Al -NMR.⁶⁰ Αντίθετα δεν είναι γνωστά

NMR δεδομένα για άλλους πυρήνες σε πολυοξοανιόντα παρότι μετρήσεις έχουν γίνει για ^{13}C και ^{29}Si πυρήνες.^{18, 61}

Ε. Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR)

Η EPR φασματοσκοπία δεν έχει χρησιμοποιηθεί στον ίδιο βαθμό με την NMR φασματοσκοπία, δεδομένου ότι η πλειοψηφία των γνωστών πολυανιόντων είναι διαμαγνητικά. Ωστόσο, αυτή η τεχνική, που συνήθως εφαρμόζεται σε παγωμένα διαλύματα, έχει αποδειχτεί πολύτιμη στην μελέτη των “μπλέ” ετεροπολυανιόντων.¹⁸ Συγκεκριμένα, για τα παραμαγνητικά ενός e^- ανηγμένα ανιόντα, η EPR φασματοσκοπία έδειξε ότι το ασύζευκτο e^- είναι “παγιδευμένο” σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά υφίσταται ενδομοριακή μεταφορά σε θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 4.5.4).¹⁷ Επίσης, η παρουσία ισομερών μορφών ετεροπολυανιόντων μικτών μεταλλικών κέντρων (*addenda*) διαπιστώθηκε με EPR διαλύματος της ένωσης $[\text{P}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{V}}\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$ και παρόμοιων ισοδομικών ανιόντων.¹⁸



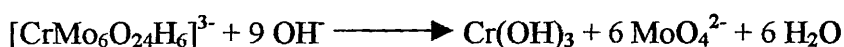
Σχήμα 4.5.4 CW-EPR φάσματα του ανιόντος $a\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}^{\text{IV,V}}\text{O}_{62}]^{10-}$, που περιέχει μια μικτού σθένους μονάδα V_3 . Το ασύζευκτο e^- αλληλεπιδρά με τρεις ισοδύναμους πυρήνες V ($I = 7/2$, 22 υπέρλεπτες γραμμές) στους 350 K, ενώ στους 5 K το ασύζευκτο e^- αλληλεπιδρά με ένα μόνο πυρήνα V (8 υπέρλεπτες κορυφές για κάθε κύρια τιμή του q).

5. Εφαρμογές-Γενικές ιδιότητες των POMs

5.1 Γενικές ιδιότητες

Πριν αναφερθούμε σε συγκεκριμένα παραδείγματα πολυοξομεταλλικών ενώσεων που έχουν παρατηρηθεί, αξίζει να σχολιάσουμε κάποιες γενικές ιδιότητες οι οποίες χαρακτηρίζουν τα POMs. Αυτές αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω:

- ▼ Εμφανίζουν σημαντική σταθερότητα στο ύδωρ και στο οξυγόνο της ατμόσφαιρας και στην θερμοκρασία.
- ▼ Εμφανίζουν μεγάλο μέγεθος (6-25 Å) και μοριακό βάρος (1000 – 10000).
- ▼ Σε υδατικά βασικά διαλύματα υφίστανται διάσπαση όπως π.χ.

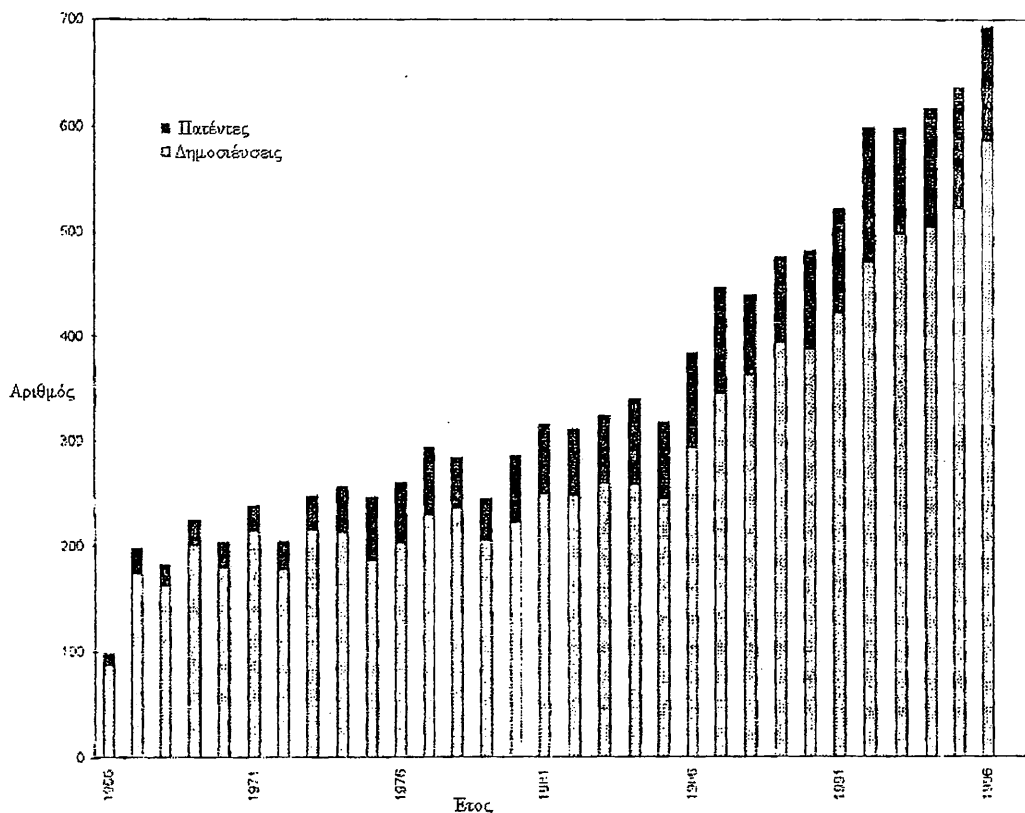


άσχετα αν η τιμή του pH στην οποία αυτές οι αντιδράσεις είναι ποσοτικές και ταχείς μπορεί να κυμαίνεται σε ευρεία περιοχή (pH ~ 1-14). Τα POMs είναι συχνά πολύ πιο σταθερά σε όξινο διάλυμα και έχουν απομονωθεί ένας αρκετά μεγάλος αριθμός πολυοξομεταλλικών οξέων.

- ▼ Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις παρουσιάζουν μεγάλο αριθμό εφυδάτωσης ακόμα και μέχρι 50 μόρια ύδατος ανά πολυανιόν.
- ▼ Ικανότητα σταθεροποίησης ετεροατόμων σε ασυνήθιστες για το τελευταίο οξειδωτικές βαθμίδες και γεωμετρίες π.χ. Ni^{4+} , Re^{4+} , τετραεδρικό Co^{3+} .
- ▼ Πολλά POMs είναι ισχυρά οξειδωτικά μέσα και μπορούν να υποβληθούν σε αντιστρεπτές ενός ή δυο ηλεκτρονίων αναγωγές καταλήγοντας σε έγχρωμα μικτού σθένους είδη γνωστά και στην βιβλιογραφία ως *heteropoly blues*. Έχει παρατηρηθεί ότι τα POMs είναι η μόνη κατηγορία ενώσεων όπου μπορούν να δεχθούν μέχρι 32 ηλεκτρόνια χωρίς σημαντικές δομικές αλλαγές.
- ▼ Την μεγάλη οξύτητα των αντίστοιχων πολυοξομεταλλικών οξέων.

Το τεράστιο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τα POMs, ακριβώς λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων και των πολυάριθμων εφαρμογών τους, απεικονίζεται στο Σχήμα 5.1.1,⁶² όπου φαίνεται η ανάπτυξη της βιβλιογραφίας

δημοσιεύθηκαν περίπου 600 επιστημονικές εργασίες και πάνω από 120 πατέντες σχετιζόμενες με τη χημεία και τεχνολογία των POMs.



Σχήμα 5.1.1 Απεικόνιση του αριθμού δημοσιεύσεων και πατέντων που σχετίζονται με POMs από το 1966 ως το 1996.

5.2 Εφαρμογές των POMs

Οι εφαρμογές των POMs επικεντρώνονται κυρίως στην οξειδοαναγωγική ικανότητά τους, στο υψηλό φορτίο τους και στο υψηλό μοριακό τους βάρος. Παρακάτω παραθέτουμε μερικούς από τους πιο σημαντικούς τομείς εφαρμογών των πολυοξομεταλλικών ενώσεων.

5.2.1 Αναλυτική και κλινική χημεία

Τα POMs έχουν χρησιμοποιηθεί και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται εκτενώς για ποιοτικές αναλύσεις, διαχωρισμούς και ποσοτικούς προσδιορισμούς, δεδομένου ότι παρουσιάζουν υψηλά μοριακά βάρη, είναι ηλεκτροχημικά ενεργά και έχουν ικανότητα να ανάγονται δίνοντας έγχρωμα διαλύματα, ενώ μπορούν να

έχουν ικανότητα να ανάγονται δίνοντας έγχρωμα διαλύματα, ενώ μπορούν να ενσωματώνουν μία μεγάλη ποικιλία από στοιχεία. Κατά συνέπεια, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν POMs σε διάφορους τύπους αναλυτικών μεθόδων. Για παράδειγμα, περίπου 26 στοιχεία είναι δυνατό να προσδιορισθούν μέσω σχηματισμού ετεροπολυμολυβδαινικών.⁶³

Μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες εφαρμογές των POMs στην αναλυτική χημεία αποτελεί ο προσδιορισμός P και Si είτε σταθμικά είτε με φυσικές μεθόδους αφού πρώτα γίνει αναγωγή των POMs σε μπλε ετεροπολυ-ενώσεις. Μάλιστα, με την χρήση POMs μπορεί να γίνει ταυτόχρονος προσδιορισμός P, Si, Ge και As με διάφορες τεχνικές, όπως χρωματογραφία HPLC⁶⁴ ή βολταμετρία.⁶⁵

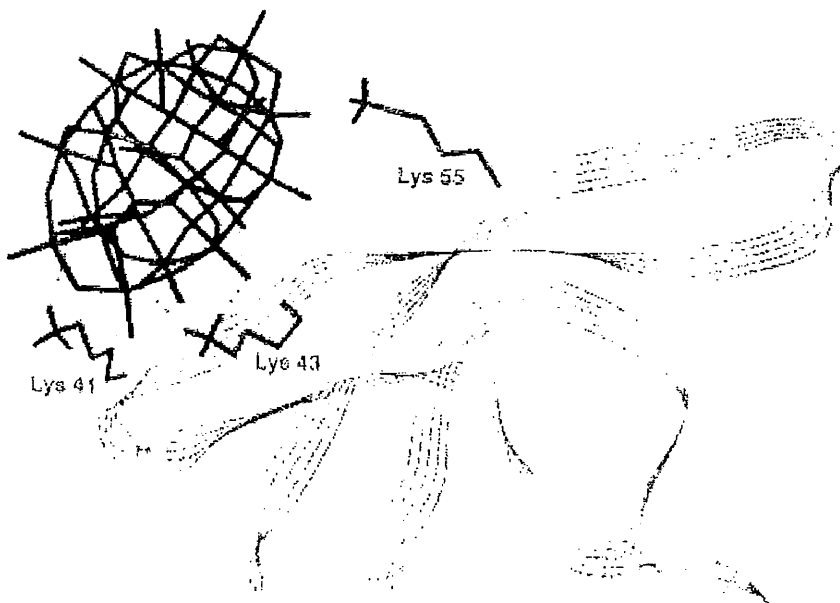
Πολλές αναλύσεις ρουτίνας φαρμακευτικών και βιολογικών δειγμάτων γίνονται με χρήση POMs.⁶⁶ Για δεκαετίες, τα φωσφοβολφραμικά οξέα αποτελούσαν τα κυριότερα αντιδραστήρια στην διαδικασία καταβύθισης πρωτεϊνών και στην ανάλυση πρωτεϊνών, αλκαλοειδών, πουρινών κ.α. Η εν γένει χρήση τους στην κλινική χημεία και στην ανάλυση διαφόρων βιολογικά ενεργών ουσιών η οποία περιγράφεται σε ένα άρθρο ανασκόπησης δημοσιευμένο το 1986,⁶⁶ στηρίζεται στις κολουμπικές αλληλεπιδράσεις των πολυανιόντων με κατιονικά κέντρα των βιολογικών μορίων. Γενικά, οι συγκεκριμένοι μέθοδοι ανάλυσης περιλαμβάνουν αναγωγή των POMs σε μικτούς σθένους “μπλε” είδη (για παράδειγμα προσδιορισμός ουρικού οξέος⁶⁷) ή επιλεκτική καταβύθιση [διαχωρισμός χοληστερόλης, χαμηλής πυκνότητας (LDL) ή υψηλής πυκνότητας λιποπρωτεΐνης (HDL)⁶⁸].

Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι πολυοξομεταλλικά παράγωγα αποτελούν υποψήφιες ενώσεις με αντιβιοτικές και αντικαρκινικές ιδιότητες καθώς επίσης και πιθανά αναστολείς κυτταρικών, βακτηριακών, RNA και DNA πολυμερασών.^{18,69} Σε συνδυασμό με αντιβιοτικά β-λακτάμης, πολυοξοβολφραμικά ανιόντα αυξάνουν την αντιβιοτική δράση έναντι ανθεκτικών βακτηρίων.⁷⁰

Αντίθετα, η αντιϊκή δραστηριότητα των POMs έχει προκαλέσει πολύ μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Έχει μελετηθεί η δράση πολυβολφραμοπυριτικών ανιόντων έναντι διαφόρων ειδών λευκαμίας, εμφανίζοντας υψηλά επίπεδα αναστολής της δράσης των ιών.⁷¹ Ωστόσο, εκεί όπου πραγματικά υπάρχουν πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα είναι η anti-HIV δράση των POMs. Έτσι, η ένωση $[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$ έδειξε εξαιρετικά αποτελέσματα anti-HIV δράσης *in vitro*⁷² και έτσι κρίθηκε λογικό να δοκιμασθεί σε ανθρώπους οι οποίοι πάσχουν από τον ιό. Πραγματικά οι κλινικές δοκιμές ήταν αρκετά ενθαρρυντικές. Σε τέσσερις ασθενείς στους οποίους χορηγήθηκε

άλλες κλινικές δοκιμές έδειξαν μικρότερη μείωση της δράσης του HIV από το HPA-23⁷³ και σε συνδυασμό με την σημαντική τοξικότητα του HPA-23 απέτρεψαν περαιτέρω κλινικές δοκιμές του. Έτσι, διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν ξεκινήσει μια σειρά από προσπάθειες για σύνθεση λιγότερο τοξικών POMs ενώσεων οι οποίες θα εμφανίζουν ικανοποιητική δραστηριότητα έναντι του HIV.

Όσον αφορά τον μηχανισμό δράσης των POMs κατά των ιών, έχουν επικρατήσει δυο απόψεις: Αναστολή της δράσης των ενζύμων των ιών (όπως η πρωτεάση HIV-1P) ή των πρωτεϊνών των ιών. Ιδιαίτερα σημαντική για την κατανόηση της anti-HIV-1P δράσης των POMs, αποτελεί μια πρόσφατη θεωρητική μελέτη του τρόπου αναστολής της HIV-1P πρωτεάσης από Nb-υποκατεστημένα ετεροπολυβόλφραμικά ανιόντα.⁷⁴ Από την μελέτη αυτή αποδεικνύεται ότι η πιο ευνοϊκή ενεργειακά αλληλεπίδραση των παραπάνω POMs με την HIV-1P περιλαμβάνει ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις των τερματικών και γεφυρωμένων ατόμων οξυγόνου του POM με τις τερματικές RNH_3^+ ομάδες λυσίνης, οι οποίες βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια της πρωτεάσης σε πεπτιδικές αλυσίδες που περιβάλλουν το ενεργό κέντρο του ενζύμου και βρίσκονται σε μια “κλειστή” διαμόρφωση (Σχήμα 5.2.1).



Σχήμα 5.2.1 Η χαμηλότερης ενέργειας δομή του POM/HIV-1P συμπλόκου, όπως προέκυψε από θεωρητικές μελέτες στις οποίες λήφθηκε υπόψη ολόκληρο το ένζυμο (επιφάνεια και ενεργό κέντρο).

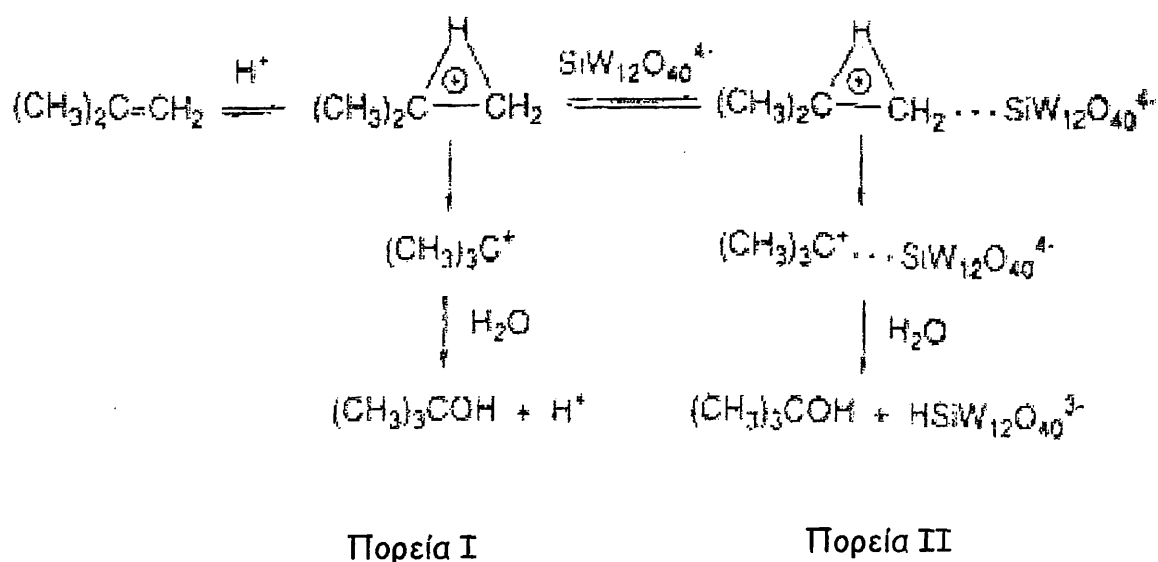
5.2.2 Κατάλυση

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις έχουν βρει εφαρμογή σε μια μεγάλη γκάμα αντιδράσεων ως ετερογενείς καταλύτες. Η χρησιμότητα τους αυτή στηρίζεται στην ιδιότητα των POMs να εμφανίζουν μεγάλη οξύτητα και μεγάλη οξειδωτική ικανότητα. Μερικές σημαντικές καταλυτικές διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν POMs, είναι η οξείδωση του προπυλενίου και ισοβουτυλενίου σε ακρυλικό και μεθακρυλικό οξύ, οξείδωση αρωματικών υδρογονανθράκων, πολυμερισμός ολεφινών, εποξείδωση, συμπύκνωση βενζυλικής αλκοόλης, αλκυλίωση Friedel-Crafts, αλκυλίωση αρωματικών συστημάτων¹⁸ κ.α. Ετερογενείς καταλυτικές οξειδωτικές διεργασίες όπου εμπλέκονται πλήρως χαρακτηρισμένα POMs, έχουν περιγραφεί σε διάφορα άρθρα ανασκόπησης.^{75,76} Ανάμεσα σε αυτές, οι πιο σημαντικές είναι η βιομηχανικά χρησιμοποιούμενη οξείδωση της μεθακρολεΐνης σε μεθακρυλικό οξύ (80.000 τόνους κάθε χρόνο)⁷⁷ και η οξείδωση του μεθανίου.⁷⁸

Ομογενής οξειδωτική καταλυτική δραστηριότητα για POMs έχει παρουσιασθεί τόσο στη περίπτωση θερμικής όσο και φωτοχημικής αφυδρογόνωσης και έκλυσης H₂ από ενώσεις του τύπου R-X (X = CH₂OH, COOH),⁷⁹ καθώς επίσης για διεργασίες διάσπασης H₂O⁸⁰ και για μεταφορά οξυγόνου σε αλκάνια.⁸¹ Επίσης πολυμολυβδαινοβαναδικά (συνήθως υποκατεστημένα τα οποία ενσωματώνουν φωσφορικές ομάδες), έχουν χρησιμοποιηθεί ως επανοξειδωτικά σε διάφορες καταλυτικές διεργασίες (για παράδειγμα οξείδωση αλκανίων, σύζευξη αρωματικών ομάδων) ενώ στη συνέχεια τα ίδια επανέρχονται στην οξειδωμένη τους μορφή με επίδραση μοριακού οξυγόνου.^{50,82}

Το V^{IV}/V^V πολυοξομεταλλικό σύστημα είναι σημαντικό για την κατανόηση της καταλυτικής οξείδωσης του SO₂ σε θειικό οξύ, από το V₂O₅. Έχει διαπιστωθεί ότι το αυτό το καταλυτικό σύστημα περιγράφεται επαρκώς από μίγμα τηγμένων αλάτων M₂S₂O₇-V₂O₅/SO₂-O₂-SO₃-N₂ (M = Na, K, Cs)⁸³ ενώ κατά τη διάρκεια της καταλυτικής πορείας περιέχονται κέντρα V^{IV}, όπως αποδείχθηκε με μελέτες EPR⁸⁴ και κατά συνέπεια είναι πολύ πιθανή η συμμετοχή μικτού σθένους πολυβαναδικών. Ιδιαίτερα σημαντική επίσης είναι η όξινη κατάλυση από ετεροπολύ-οξέα.^{82,85} Είναι χαρακτηριστικό ότι τα ετεροπολύξέα σε διάλυμα εμφανίζονται ισχυρότερα από τα συνήθη οξέα H₂SO₄, HCl, HNO₃ κ.λ.π. (pK₁ ~ 1.6-2 έναντι 6.6, 4.3 και 9.4 για το H₂SO₄, HCl, HNO₃ αντίστοιχα). Αν και είναι ακριβότερα από τα συνήθη “ορυκτά”

Ίσως όμως η πιο σημαντική (ομογενής) καταλυτική εφαρμογή των ετεροπολυοξέων, αποτελεί η βιομηχανική παραγωγή 2-προπανόλης, 2-βουτανόλης και tert-βουτανόλης από την ενυδάτωση στην υγρή φάση των αντίστοιχων ολεφινών. Αυτή η διεργασία καταλύεται από 12-ετεροπολύοξέα διαλυμένα σε υδατικά διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης (0.05-0.8 M) στους 60-80 °C. Στο Σχήμα 5.2.2 απεικονίζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός για την ενυδάτωση του ισοβουτενίου.⁸²



Σχήμα 5.2.2 Προτεινόμενος μηχανισμός για την ενυδάτωση του ισοβουτενίου.

Πορεία I: Μηχανισμός παρουσία ορυκτών οξέων. Πορεία II:

Μηχανισμός παρουσία ετεροπολυοξέος.

Δυο πορείες είναι δυνατό να ακολουθηθούν προκειμένου να περατωθεί η αντίδραση. Η πορεία I είναι ο γενικά αποδεκτός μηχανισμός με τον σχηματισμό του ενδιάμεσου ιόντος καρβενίου. Αυτή η μηχανιστική πορεία ακολουθείται παρουσία των ορυκτών οξέων. Η πορεία II περιλαμβάνει τον σχηματισμό ενός συμπλόκου μεταξύ του ετεροπολυανιόντος και του ιόντος καρβενίου με αποτέλεσμα την σταθεροποίηση αυτού του ενδιάμεσου ιόντος και την “προώθηση” της αντίδρασης. Η πορεία II υποστηρίχθηκε από ορισμένους ερευνητές⁸¹ μετά την διαπίστωση ότι σε αραιά διαλύματα ετεροπολυοξέος η αντίδραση είναι πρώτης τάξης, ενώ σε αντίστοιχα πυκνά διαλύματα η αντίδραση είναι δευτέρας τάξης. Ωστόσο, διάφορες άλλες κινητικές μελέτες δείχνουν ότι πιθανότατα ο μηχανισμός της ενυδάτωσης του ισοβουτενίου ακολουθεί την πορεία I.⁸²

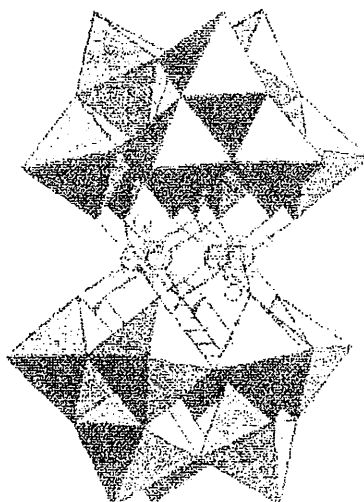
κινητικές μελέτες δείχνουν ότι πιθανότατα ο μηχανισμός της ενυδάτωσης του ισοβουτενίου ακολουθεί την πορεία I.⁸²

5.2.3 Επιστήμη υλικών

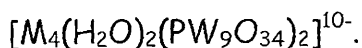
Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον από ερευνητικές ομάδες οι οποίες απόσκοπούν στην μελέτη και ανάπτυξη της χημείας των πολυοξομεταλλικών συστημάτων. Ένας ακόμη τομέας στον οποίο τα POMs κατέχουν περίοπτη θέση, είναι η επιστήμη των υλικών. Η ανάπτυξη μαγνητικών και υπεραγώγιμων υλικών φαίνεται να αποτελεί ιδιαίτερα ελκυστικό θέμα που απασχολεί ερευνητές ανά τον κόσμο. Η ερευνητική ομάδα του Coronado έχει ξεκινήσει μια προσπάθεια σύνθεσης υπεραγώγιμων υλικών που βασίζονται σε POMs.⁸⁷ Πιο συγκεκριμένα, διάφορα POMs, όπως Keggin παράγωγα ή εξαμεταλλικά ανιόντα του τύπου $[M_6O_{19}]^{2-}$ ($M = Mo, W$), έχουν χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με κατιονικές ρίζες, όπως η TTF (tetrathiafulvalene), προκειμένου να παραχθούν υβριδικά υλικά στα οποία γίνεται συνδυασμός της αγωγιμότητας του κατιονικού με την αγωγιμότητα του ανόργανου μέρους. Ένας τέτοιος συνδυασμός μπορεί να έχει πολλά πλεονεκτήματα: Η παρουσία των POMs, δεδομένης της ποικιλίας των φορτίων, μεγεθών και σχημάτων τους, μπορεί να οδηγήσει σε νέες δομικές αλληλεπιδράσεις στο χώρο για τις οργανικές ρίζες και κατά συνέπεια σε αλλαγή των αγωγίων ιδιοτήτων. Ακόμα η δυνατότητα για ρύθμιση του ανιονικού φορτίου των POMs επιτρέπει τον έλεγχο της ηλεκτρονικής κατάστασης του προκύπτοντος άλατος και κατά συνέπεια, των φυσικών τους ιδιοτήτων.

Μια άλλη κατηγορία υλικών βασιζόμενα σε POMs είναι τα μαγνητικά υλικά. Γενικότερα τα τελευταία χρόνια, οι μοριακοί μαγνήτες έχουν προκαλέσει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω των πολλά υποσχόμενων μελλοντικών εφαρμογών τους, που μπορεί να περιλαμβάνουν από την αντικατάσταση των παραδοσιακών ορυκτών μαγνητών (που κοστίζουν ιδιαίτερα ακριβά) μέχρι την χρήση τους για πολλαπλασιασμό της “μνήμης” των υπολογιστών λόγω της τεράστιας δυνατότητας “αποθήκευσης” πληροφοριών από τους λεγόμενους “μαγνήτες απλού μορίου”.⁸⁸ Δύο κατηγορίες μαγνητικών POMs έχουν αναπτυχθεί.⁸⁹ Η μια περιλαμβάνει διαμαγνητικά POMs, τα οποία μπορεί να ενσωματώνουν ή εγκλωβίζουν μια ποικιλία από μαγνητικά clusters 3d-μετάλλων. Τα προκύπτοντα μοριακά συγκροτήματα εμφανίζουν σιδηρομαγνητική ή αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά. Παραδείγματα μαγνητικών POMs αυτής της

αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά,⁸⁹ η σιδηρομαγνητική ένωση $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PW}_{10}\text{O}_{39})\text{H}_2\text{O}]^{7-}$,^{89a} η επίσης σιδηρομαγνητική $\text{Na}_{12}[\text{Co}_3\text{W}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{90}$ και η αντισιδηρομαγνητική $[\text{Mo}_{12}^{\text{V}}\text{O}_{30}(\mu_2\text{-OH})_{10}\text{H}_2\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]^{90}$. Άλλο ένα χαρακτηριστικό των πολυοξομεταλλικών ενώσεων στον προσδιορισμό μαγνητικών ιδιοτήτων, είναι η ιδιότητά τους ότι μπορούν να δράσουν ως υποκαταστάτες έναντι άλλων μαγνητικών μεταλλικών κέντρων τα οποία εγκλωβίζουν. Με αυτό τον τρόπο ενώσεις οι οποίες παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες, δεν αλληλεπιδρούν μαγνητικά η μια με την άλλη, με την επέμβαση ενός μη μαγνητικού POM, την πιο εύκολη παρατήρηση ορισμένων ιδιαίτερων μαγνητικών χαρακτηριστικών, π.χ. ενώσεις του τύπου $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (σχήμα 5.2.3).

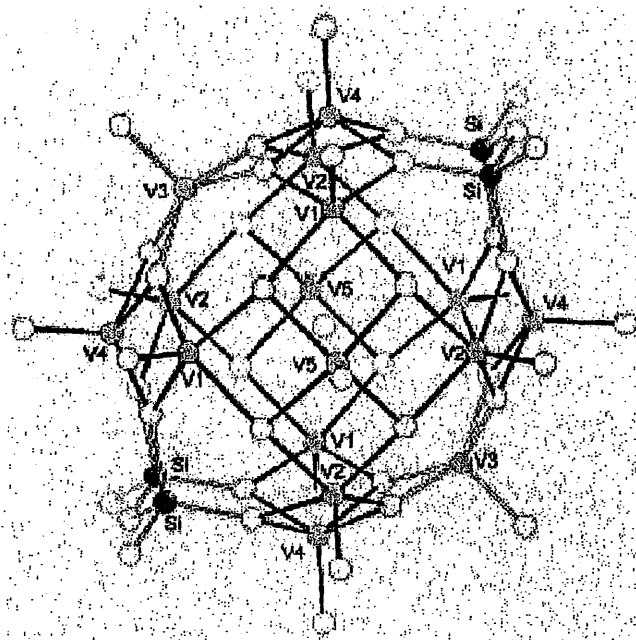


Σχήμα 5.2.3 Πολυεδρική αναπαράσταση της δομής της ένωσης



Η δεύτερη σημαντική κατηγορία μαγνητικών POMs που συναντάμε συχνά είναι αυτά τα οποία ενσωματώνουν μεταλλικά κέντρα d^1 διαμόρφωσης.⁸⁹ Σε αυτή την κατηγορία αντιπροσωπευτική οικογένεια ενώσεων αποτελούν τα πολυοξοβαναδικά(IV) ανιόντα τα οποία αποτελούν μοναδικά μοντέλα για την κατανόηση του φαινομένου απεντοπισμού του ηλεκτρονικού νέφους και των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής σε μεγάλα clusters. Σε αυτήν την περίπτωση, οι αλληλεπιδράσεις μαγνητικής ανταλλαγής συμβαίνουν μεταξύ των μεταλλικών

αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής σε μεγάλα clusters. Σε αυτήν την περίπτωση, οι αλληλεπιδράσεις μαγνητικής ανταλλαγής συμβαίνουν μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (addenda) του βαναδίου. Έτσι τέτοια cluster μπορεί να θεωρηθούν ως καθαρά μαγνητικά μόρια, στα οποία τα κέντρα V(IV) είναι συνήθως αντισιδηρομαγνητικά συζευγμένα. Τα μεγαλύτερα πολυοξοβαναδικά cluster που έχουν μελετηθεί είναι του τύπου “host-guest” $[V_{18}O_{42}(X)]^{n-}$ ($X = Cl, Br, H_2O$ κλπ)⁹¹ και παράγωγα αυτών (σχήμα 5.2.4),⁹² τα οποία μπορεί να περιλαμβάνουν από 10 μέχρι 18 κέντρα V(IV). Η μαγνητική μελέτη τέτοιων clusters αποκάλυψε ισχυρές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες ήταν ισχυρότερες στην περίπτωση των clusters μικτούς σθένους V(IV/V). Αυτό ήταν αναπάντεχο δεδομένου ότι κανείς θα περίμενε μια μείωση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων με την μείωση των παραμαγνητικών κέντρων V(IV). Αυτή η ισχυρότερη σύζευξη στην περίπτωση των μικτού σθένους παραγών αποδόθηκε, διστακτικά, σε φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρονικού νέφους από τα κέντρα V(IV) στα κέντρα V(V).^{89b}



Σχήμα 5.2.4 Αναπαράσταση της δομής της ένωσης $[V_{16}Si_4O_{46}]$.

Τέλος τα POMs χρησιμοποιούνται σε μια πληθώρα άλλων υλικών. Η ερευνητική ομάδα του Nakamoto από τα κεντρικά εργαστήρια της Hitachi περιγράφει μια κατηγορία πολυβόλφραμικών οξέων που περιέχουν περοξο-ομάδες και

διάφορα ηλεκτρόδια, ως χρωστικές ουσίες σε συνδυασμό με κατιονικές ομάδες στο μελάνι εκτυπωτών ink jet, στην παραγωγή φωτογραφιών κ.λ.π.⁶²

5.2.4 "Πράσινη χημεία"

Ένας από τους σημαντικότερους τομείς της χημείας στον οποίο συμβάλλουν οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις είναι η "πράσινη χημεία". Τις τελευταίες δεκαετίες έχει γίνει φανερό ότι η ανάπτυξη σε διάφορους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας γίνεται τις περισσότερες περιπτώσεις εις βάρος της περιβαλλοντικής ισορροπίας έχοντας ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δυσμενών καταστάσεων τελικά για τον ίδιο τον άνθρωπο (τρύπα του όζοντος, όξινη βροχή, φαινόμενο θερμοκηπίου). Ο τομέας της πράσινης χημείας αναλαμβάνει την βελτίωση μεν του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου, αλλά με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον. Προς αυτήν την κατεύθυνση λοιπόν, ενώσεις όπως $H_5PMo_{12}V_2O_{40}$,⁹² έχουν μελετηθεί ως προς την πιθανή χρήση τους για την λεύκανση του πολτού των ξύλων δηλαδή την απομάκρυνση της λιγνίνης (μιας πολυφαινόλης) και διαφόρων χρωμοφόρων ουσιών, που γίνεται μέχρι σήμερα με χρήση χλωρίου. Η χρήση χλωρίου έχει ως αποτέλεσμα την μετατροπή της λιγνίνης και των χρωμοφόρων ουσιών σε ιδιαίτερα επικίνδυνα ρυπογόνα παραπροϊόντα όπως αρωματικοί υδρογονάνθρακες και διοξίνες. Τα POMs ως αντιδραστήρια λεύκανσης (ανάγονται οξειδώνοντας την λιγνίνη και άλλες οργανικές ουσίες του πολτού) προσφέρουν μια φιλική ως προς το περιβάλλον διαδικασία λεύκανσης, ενώ η παράλληλη χρήση και ενός δεύτερου POM καταλύει την οξείδωση προς CO_2 και H_2O των προκυπτόντων διαλυτών οξειδωμένων παραγώγων της λιγνίνης και των άλλων οργανικών ουσιών του πολτού.

Ακόμα με επιτυχία χρησιμοποιούνται POMs σε διαδικασίες κατεργασίας ραδιενεργών αποβλήτων.⁶² Έτσι, ετεροπολυοξέα σε συνδυασμό με αιθέρεις στέμματος έχουν δείξει μια ιδιαίτερη ικανότητα για την απομάκρυνση ιόντων Cs^+ από μεσαίας ενεργότητας ραδιενεργά απόβλητα. Η απομάκρυνση μεταλλικού Cs από τα ραδιενεργά απόβλητα είναι ιδιαίτερα σημαντική δεδομένου ότι αυτά εξατμίζονται ιδιαίτερα εύκολα και κατά συνέπεια η κατεργασία αποβλήτων μολυσμένων με Cs^{134} και Cs^{137} είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Επίσης με την ταυτόχρονη απομάκρυνση και ουσιών Sr^{90} , τα μεσαίας ενεργότητας ραδιενεργά απόβλητα γίνονται χαμηλής ενεργότητας. Προς αυτή την κατεύθυνση φαίνεται να κινείται η ερευνητική ομάδα του Pore η οποία έχει ξεκινήσει μια προσπάθεια μελέτης της χημείας αλληλεπίδρασης του κατιόντος ουρανυλίου UO_2^{2+} με POMs, με σκοπό την

του Pore η οποία έχει ξεκινήσει μια προσπάθεια μελέτης της χημείας αλληλεπίδρασης του κατιόντος ουρανυλίου UO_2^{2+} με POMs, με σκοπό την μελλοντική εφαρμογή των τελευταίων στην απομάκρυνση διαφόρων μορφών ουρανίου από ραδιενεργά απόβλητα.⁹³

5.2.5 Άλλες εφαρμογές

Αδιάλυτα άλατα POMs και ειδικότερα μολυβδαινοφωσφορικά ανιόντα, χρησιμοποιούνται συχνά σε διεργασίες ιονανταλλαγής. Μελέτες σε αυτό τον τομέα περιλαμβάνουν χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας αμινοξέων και ιον-εκλεκτικές μεμβράνες. Άλλες πιθανές εφαρμογές βρίσκουν ως επιβραδυντές πυρός, κατασταλτικά καπνού, αντιδιαβρωτικά και σε επιμεταλλώσεις σε ατσάλι και αλουμίνιο.

6. Παράγωγα των POMs

6.1 Αλληλεπίδραση POMs και ανόργανων υποκαταστατών

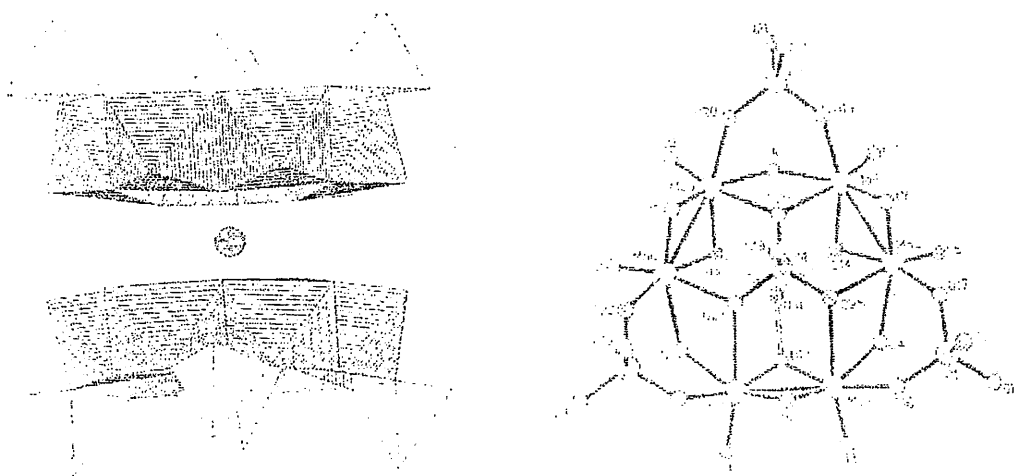
Δεδομένου ότι η παρούσα διατριβή αναφέρεται στη σύνθεση, χαρακτηρισμό και μελέτη της αλληλεπίδρασης πολυοξομεταλλικών ενώσεων με ανόργανους υποκαταστάτες, κρίνεται σκόπιμο να γίνει μια σύντομη ανασκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με αυτήν την σημαντική κατηγορία των POMs. Οι κυριότεροι λόγοι για τους οποίους μελετάται η αλληλεπίδραση των POMs με ανόργανους υποκαταστάτες οφείλεται κυρίως στην πληθώρα εφαρμογών που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο και πιο συγκεκριμένα α) στην συμμετοχή στοιχείων μετάπτωσης σε βιολογικά συστήματα, για παράδειγμα οι ανόργανες ομάδες NO^+ , NO^- και NH_2OH είναι ενδιάμεσα στο βιολογικό κύκλο του αζώτου.⁹⁴ Η μετατροπή αυτών των ενδιάμεσων από τη μια μορφή στην άλλη καταλύεται από μέταλλα μετάπτωσης και έτσι, για παράδειγμα POMs Mo (το οποίο είναι ένα σημαντικό βιολογικό μέταλλο) με νιτρόζυλ-ομάδες μπορούν να διαλευκάνουν τα ακριβή στάδια του μηχανισμού καθώς επίσης να επιβεβαιώσουν την ύπαρξη σημαντικών ενδιάμεσων, β) στην προσπάθεια ανάπτυξης και εφαρμογής της “πράσινης χημείας”, μας δίνεται η δυνατότητα μοντελοποίησης του συστήματος αλληλεπίδρασης π.χ. φωσφορικών ομάδων με στοιχεία μετάπτωσης στην προσπάθεια περιορισμού του προβλήματος του υπερτροφισμού που παρατηρείται σε λίμνες και ποτάμια με συσσωρευμένες

βιομηχανικό επίπεδο (μετατροπή SO_2 σε H_2SO_4 παρουσία ενώσεων βαναδίου), μαγνητισμός, υπεραγωγιότητα και οπτική δραστηριότητα (κορέσιμοι απορροφητές).

6.1.1 Πολυοξομεταλλικές ενώσεις με φωσφορικές ομάδες

Α. Μολυβδαίνο-φωσφορικά ανιόντα

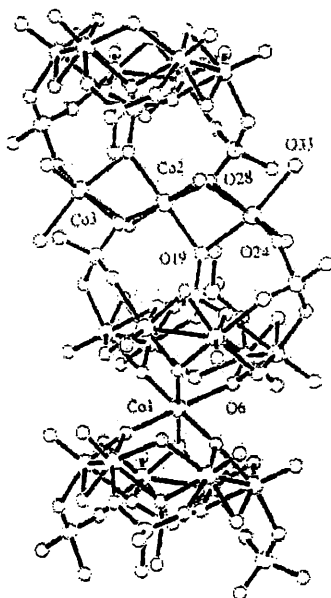
Κοινό δομικό χαρακτηριστικό των ενώσεων του μολυβδαινίου με φωσφορικά ανιόντα, είναι η προτίμηση υιοθέτησης δομή τύπου Keggin με αναλογία Mo:P 12:1 ή διμερούς εξαμερών μονάδων (Σχήμα 6.1.1), ενώ το μολυβδαίνιο απαντάται στην οξειδωτική βαθμίδα 5+. Επίσης στοιχείο το οποίο απαντάται συχνά, είναι η ύπαρξη στο δομικό μοτίβο της ένωσης, της δομικής μονάδας $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ με τα μεταλλικά κέντρα Mo(V) να σχηματίζουν δεσμό μετάλλου-μετάλλου μήκους 2.6 Å περίπου. Σημαντική ομάδα ενώσεων της ίδιας οικογένειας εμφανίζουν μια μικρή διαφοροποίηση στην οξειδωτική βαθμίδα του μεταλλικού κέντρου το οποίο εμφανίζεται μεταξύ 5 και 6. Αυτή η κατηγορία μελετήθηκε αρκετά εκτεταμένα από την ερευνητική ομάδα του Haushalter.⁹⁷



Σχήμα 6.1.1 Αναπαράσταση της δομής των μολυβδαινο-φωσφορικών



Η εξαμερής μονάδα, αποτελείται από τρεις $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ ομάδες οι οποίες μοιράζονται ανά δύο μια ακμή, τρεις $\mu_2\text{-PO}_4^{2-}$ ομάδες στην περιφέρεια του cluster που ενώνουν ανά δύο τις $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ μονάδες, ενώ η κεντρική μ_6 - γεφυρωμένη φωσφορική ομάδα συνδέει ανά δύο όλα τα κέντρα Mo. Τέλος υπάρχει μια $\mu_2\text{-O}^{2-}$ ομάδα (η οποία σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να είναι και πρωτονιωμένη) η οποία συνδέει ανά δύο, γειτονικά κέντρα Mo που ανήκουν σε διαφορετικές $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ μονάδες και τα οποία απέχουν μεταξύ τους $\sim 3.6 \text{ \AA}$. Είναι κοινό χαρακτηριστικό όλων σχεδόν των ενώσεων αυτού του τύπου να εμφανίζονται ως διμερή με τις δύο δομικές μονάδες $[\text{Mo}_6\text{O}_{15}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]^{5-}$ συνδεδεμένες μεταξύ τους είτε με αλκάλι είτε με μέταλλα μετάπτωσης έτσι ώστε να σχηματίζονται δωδεκαμερές cluster του τύπου $\{\text{M}^{n+}[\text{H}_n\text{Mo}_6\text{O}_{15}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]\}^{(10+n+p)}$. Σε αυτά τα clusters το κεντρικό μεταλλοϊόν M^{n+} είναι οκταεδρικά ενταγμένο με τρία άτομα οξυγόνου από κάθε μονάδα Mo_6P_4 . Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων Mo- PO_4 ενώσεων είναι οι $(\text{PPh}_4)_2[(\text{H}_3\text{O})_2\text{NaMo}_6\text{P}_4\text{O}_{24}(\text{OH})_7]$,⁹⁸ $(\text{Et}_4\text{N})_6\text{Na}_2[\text{Na}_{12}(\text{H}_3\text{PO}_4)\{\text{Mo}_6\text{O}_{15}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\}_4]$ ⁹⁹ οι οποίες περιέχουν ένα κεντρικό H_3PO_4 τετράεδρο ενσωματωμένο σε ένα παραμορφωμένο εικοσάεδρο από 12 Na^+ που ενώνεται με τις 16 φωσφορικές ομάδες των τεσσάρων μονάδων $[\text{Mo}_6\text{O}_{15}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ και η ένωση $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Co}_2\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_4(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ ¹⁰⁰ με ένα οκταεδρικά ενταγμένο Co^{2+} να ενώνει ανά δυο τα Mo_6P_4 clusters, ενώ δυο ακόμα κατιόντα Co^{2+} (επίσης οκταεδρικά μέσω O^{2-} ενταγμένα) ενώνουν διμερείς μονάδες Mo_6P_4 clusters έτσι ώστε να σχηματίζεται μια αλυσίδα από ανιόντα κατά μήκος του *b* άξονα (Σχήμα 6.1.2).



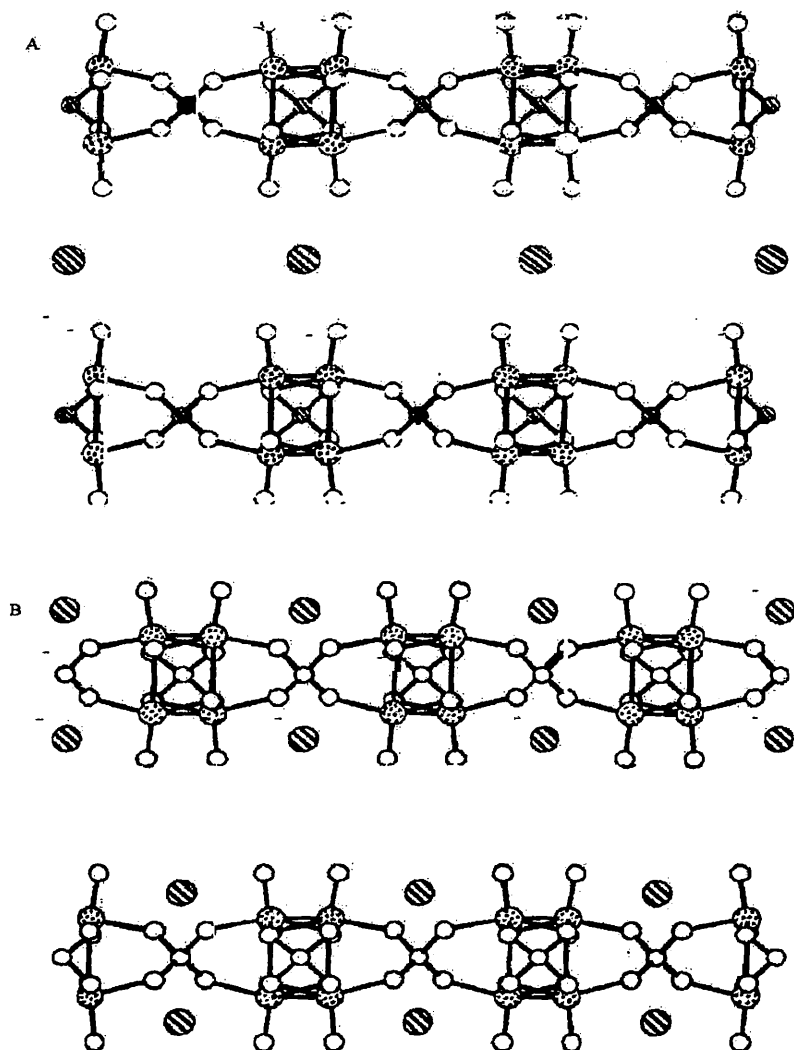
Σχήμα 6.1.2 Η αλυσίδα που σχηματίζουν τα Mo_6P_4 clusters μέσω ενταγμένων κατιόντων Co^{2+} , κατά μήκος του *b* άξονα.

Στην ίδια κατηγορία ανήκουν και τα παρακάτω πιο πρόσφατα παραδείγματα, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{Na}_3(\text{H}_3\text{O})_4\{\text{Na}[\text{Mo}_6\text{O}_{15}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_3]_2\} \cdot 14\text{H}_2\text{O}^{101}$, (TMA)₂(H₃O)₂[Zn₃Mo₁₂O₃₀(HPO₄)₂(H₂PO₄)₆] · 12.5H₂O¹⁰², (Me₄N)₂(NH₄)₂[Fe₂Mo₁₂O₃₀(HPO₄)₂(H₂PO₄)₆] · nH₂O¹⁰³, (NH₄)₅Na₄{Na[Mo₆O₁₂(OH)₃(O₃PC₆H₅)₄]₂} · 6H₂O^{104a}, (C₆H₅CH₂NMe₃)₄K₄{K₂[Mo₆O₁₂(OH)₃(O₃PC₆H₅)₄]₂} · 10H₂O^{104b}, (NH₄)₅Na₄{Na[Mo₆O₁₅(HO₃PC₆H₅)₃(O₃PC₆H₅)₂] · 6H₂O^{105a}, Na₁₅Mn₁₀[(HPO₄)(PO₄)₃Mo₆O₁₂(OH)₃]₄(PO₄) · 48H₂O^{105b} οι οποίες διαφοροποιούνται στην διαμόρφωση τους στον χώρο, ανάλογα με το είδος και τον αριθμό των αντισταθμιστικών ιόντων.

Ανάλογο δομικό μοτίβο με τις παραπάνω ενώσεις έχει παρατηρηθεί πρόσφατα και σε ένα πολυοξο-θείο-φωσφορικό παράγωγο Mo(V), η ένωση [H₇P₄Mo₆S₆O₂₅]⁵⁻,¹⁰⁵ που η διαφορά της από τις αντίστοιχες πολυοξο-ενώσεις εστιάζεται στην παρουσία τριών [Mo₂O₂S₂]²⁺ μονάδων με δυο μ₂-S²⁻ υποκατάστατες και δυο τερματικές οξο-ομάδες αντί των τριών [Mo₂O₄]²⁺ μονάδων με δύο τερματικούς και δύο μ₂-όξο υποκατάστατες.

Μια σειρά ανηγμένων μολυβδαινο-φωσφορικών παρουσιάζουν ως βασική μονάδα κύβους [(MoO)₄O₄] (Σχήμα 6.1.3), τα οποία αποτελούνται από τέσσερα οκτάεδρα Mo^VO₆ που μοιράζονται ανά δύο μια ακμή, με τις τέσσερις ομάδες Mo^VO³⁺ και τα τέσσερα μ₃-O να καταλαμβάνουν εναλλάξ τις κορυφές του κύβου. Επιπλέον ανά δύο τα Mo που βρίσκονται στην ίδια πλευρά του κύβου σχηματίζουν δεσμό Mo-Mo της τάξης των 2.6 Å. Ένα παράδειγμα τέτοιου τύπου αποτελεί η ένωση (Et₄N)₂[Mo₄O₈(PO₄)₂(H_{1.5}PO₄)₂],¹⁰⁶ η οποία μοιράζεται δυο PO₄ ομάδες με άλλους δυο κύβους [(MoO)₄O₄] έτσι ώστε να σχηματίζεται μια αλυσίδα, ενώ σε κάθε κύβο [(MoO)₄O₄] υπάρχουν δυο τερματικές H_{1.5}PO₄ ομάδες. Οι αλυσίδες αυτές αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων H των τερματικών φωσφορικών ομάδων με τα άτομα οξυγόνου των H_{1.5}PO₄ ομάδων των κύβων [(MoO)₄O₄] που ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες, σχηματίζοντας στο χώρο επίπεδες 2D-διαμορφώσεις.

Έχουν αναφερθεί και παραδείγματα “καθαρά” 2D-διαμορφώσεων με βασική μονάδα τον κύβο [Mo₄O₈(PO₄)₂]²⁻, όπου είτε σχηματίζονται επίπεδες αλυσίδες όπως στις ενώσεις Pr₄N(NH₄)[Mo₄O₈(PO₄)₂]¹⁰⁷ (Σχήμα 6.1.4A) και (Et₄NH₂)₂[Mo₄O₈(PO₄)₂]¹⁰⁸ (Σχήμα 6.1.4B) είτε σχηματίζονται παραμορφωμένες αλυσίδες όπως στην ένωση (4-φαίνυλ-πυριδίνη)₂[Mo₄O₈(PO₄)₂]¹⁰⁸.



Σχήμα 6.1.4 Παραδείγματα 2D-διαμορφώσεων με επίπεδες αλυσίδες

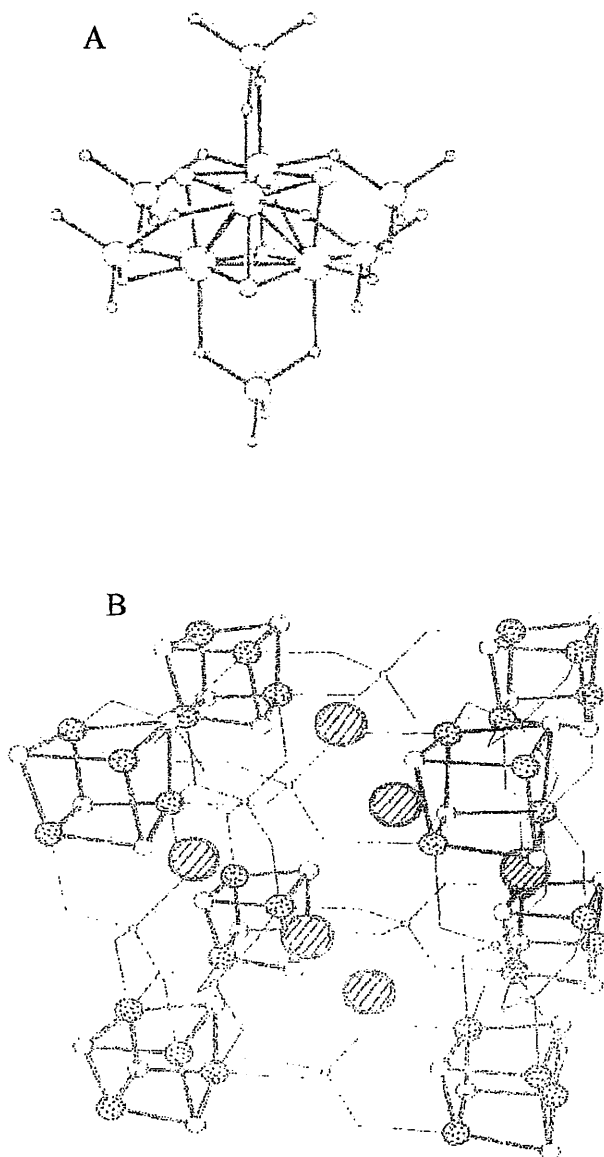
$[Mo_4O_8(PO_4)_2]^{2-}$ κύβων. A: $Pr_4N(NH_4)[Mo_4O_8(PO_4)_2]$;

B: $(Et_4NH_2)_2[Mo_4O_8(PO_4)_2]$.

Άλλες ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από την δομική μονάδα $[Mo_4O_8(PO_4)_2]^{2-}$ αλλά εμφανίζουν 3D διαμόρφωση στο χώρο, έχουν επίσης αναφερθεί με χαρακτηριστικό παράδειγμα την ένωση $(Me_4N)_{1.3}(H_3O)_{0.7}[Mo_4O_8(PO_4)_2]$.¹⁰⁹

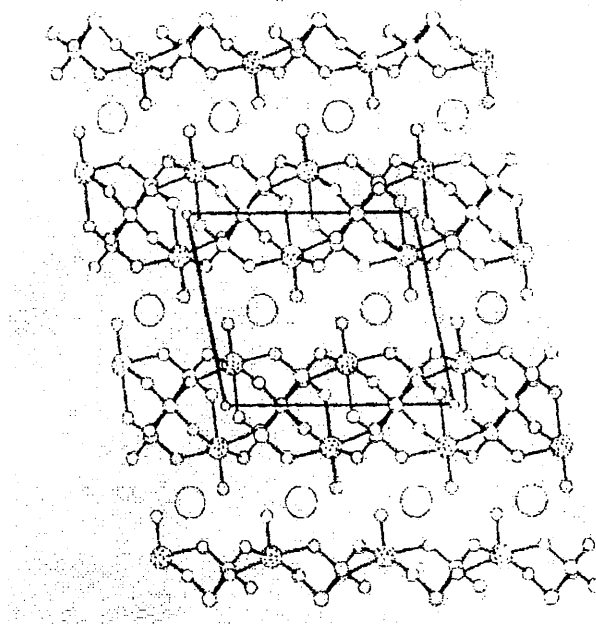
Μία ξεχωριστή περίπτωση ενώσεων Mo-PO₄ με βασική μονάδα τετραμερές με σχήμα κύβου αποτελεί η ένωση $Cs_3Mo_4P_3O_{16}$ ¹¹⁰ (Σχήμα 6.1.5A), η οποία περιέχει τέσσερα κρυσταλλογραφικά ισοδύναμα $Mo^{3.5+}$ μεταλλοϊόντα και τέσσερα μ_3-O^{2-} , καθώς και

έξι ισοδύναμους δεσμούς Mo-Mo σε αντίθεση με τα προαναφερόμενα Mo-PO₄ που περιέχουν δυο δεσμούς Mo-Mo ανά κύβο. Κάθε πλευρά του κύβου καλύπτεται από μια PO₄³⁻ ομάδα η οποία γεφυρώνει δυο κύβους μεταξύ τους. Αν κάποιος θεωρήσει οκτώ από αυτούς τους κύβους σε γειτονικές μοναδιαίες κυψελίδες, τότε παρατηρείται ένας "υπερ-κύβος" με τα ιόντα Cs⁺ να εντοπίζονται στο κέντρο των παραθύρων που σχηματίζουν τα άτομα O των φωσφορικών ομάδων (Σχήμα 6.1.5B).



Σχήμα 6.1.5 (A) Αναπαράσταση της δομικής μονάδας [Mo₄P₃O₁₆]³⁻. (B) Η διαμόρφωση του "υπερ-κύβου" με τα ιόντα Cs⁺ (μεγάλες σφαίρες) να καταλαμβάνουν τις κοιλότητες μεταξύ των Mo₄O₄ κύβων.

Ένας μεγάλος αριθμός από άλλα Mo-PO_4 έχουν επίσης αναφερθεί. Για παράδειγμα, η ένωση $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{P}_6\text{O}_{26}$ εμφανίζει 2D-διαμόρφωση και σχηματίζεται από πολύεδρα MoO_6 , PO_4 και P_2O_7 τα οποία μοιράζονται τις κορυφές τους και συνδέονται με την ακολουθία $\dots(\text{PO}_4)(\text{MoO}_6)(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{MoO}_6)(\text{PO}_4)\dots$ (Σχήμα 6.1.6).¹¹¹

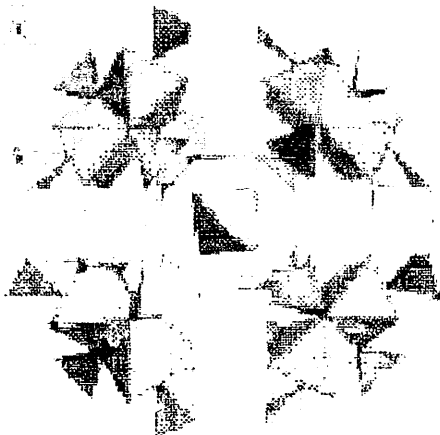


Σχήμα 6.1.6 Η 2D-διαμόρφωση σχηματιζόμενη από μονάδες $[\text{Mo}_4\text{P}_6\text{O}_{26}]^{2-}$.

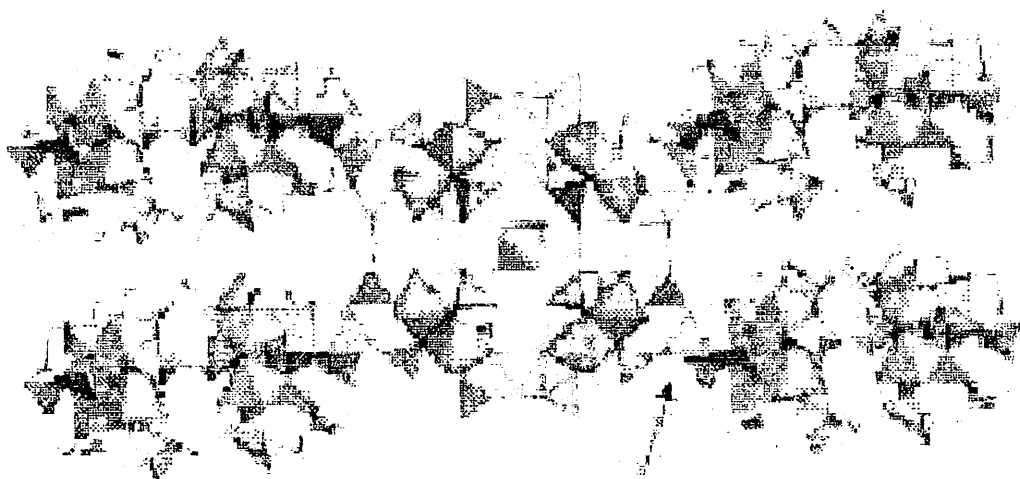
Τα ιόντα Cs^+ αναπαρίστανται από τις λευκές σφαίρες μεταξύ των αλυσίδων.

Πρόσφατα έχουν αναφερθεί και δομικοί τύποι Mo-PO_4 ενώσεων οι οποίες δεν υιοθετούν τα χαρακτηριστικά που συναντάμε συνήθως και συζητήσαμε παραπάνω. Έτσι, μοναδική είναι η περίπτωση των ενώσεων $[(\text{Mo}_2\text{O}_4)_8(\text{HPO}_4)_{14}(\text{PO}_4)_{10}\{\text{Co}_{22}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{42}\}]$ και $[(\text{Mo}_2\text{O}_4)_8(\text{HPO}_4)_{14}(\text{PO}_4)_{10}\{\text{Co}_{19}\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{34}\}]$, που αποτελούνται από τέσσερις τετραμερείς μονάδες Mo^{V} οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με φωσφορικές ομάδες και οκτάεδρα $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_6$, ενώ ένα απομονωμένο $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]$ οκτάεδρο καταλαμβάνει το κέντρο του cluster και συγκρατείται με δεσμούς H μεταξύ των ατόμων H των μορίων H_2O και των $\mu_2\text{-O}$ των φωσφορικών ομάδων που περιβάλλουν το $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]$ οκτάεδρο (Σχήμα 6.1.7).^{113a}

Παρόμοιο δομικό μοτίβο παρουσιάζει και η ένωση $[H_{18}(Mo_2O_4)_8Ni_{16}(PO_4)_{26}(OH)_6(H_2O)_8]^{18-}$ με την διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση οι τετραμερείς μονάδες των Mo^V συνδέονται μεταξύ τους με φωσφορικές ομάδες και οκτάεδρα $Ni^{II}O_6$ (σχήμα 6.1.8).^{113b}

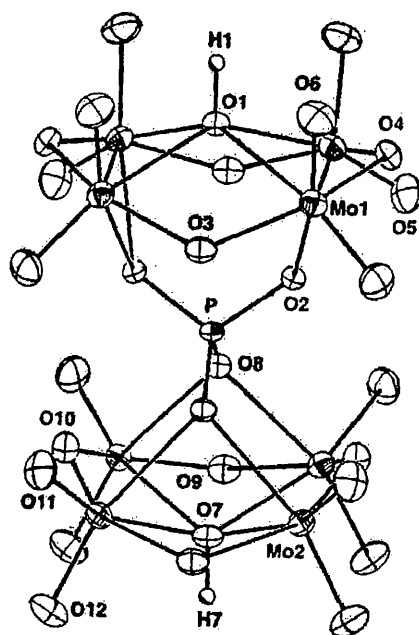


Σχήμα 6.1.7 Πολυεδρική αναπαράσταση της δομικής μονάδας των ενώσεων $[(Mo_2O_4)_8(HPO_4)_{14}(PO_4)_{10}\{Co_{22}Cl_2(H_2O)_{42}\}]$ και $[(Mo_2O_4)_8(HPO_4)_{14}(PO_4)_{10}\{Co_{19}Na_4(H_2O)_{34}\}]$. Τα κόκκινα πολύεδρα αναπαριστούν CoO_6 μονάδες, τα κίτρινα οκτάεδρα MoO_6 μονάδες και τα πράσινα τετράεδρα PO_4 ομάδες.



Σχήμα 6.1.8 Πολυεδρική αναπαράσταση της ένωσης $[H_{18}(Mo_2O_4)_8Ni_{16}(PO_4)_{26}(OH)_6(H_2O)_8]^{18-}$ στο χώρο.

Τέλος, μια ξεχωριστή περίπτωση $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-PO}_4$, πρόσφατα αναφερόμενη, αποτελεί η ένωση $\text{Cs}_5\{\text{P}[\text{Mo}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2]\}$, η οποία περιέχει δυο τετραμερή $[\text{Mo}_4\text{O}_{14}(\text{OH})]^{5-}$ αποτελούμενα από δυο ζεύγη μοιραζόμενων μια πλευρά οκταέδρων MoO_6 , ενώ μια PO_4^{3-} ομάδα γεφυρώνει τα δυο τετραμερή (Σχήμα 6.1.9).¹¹⁴

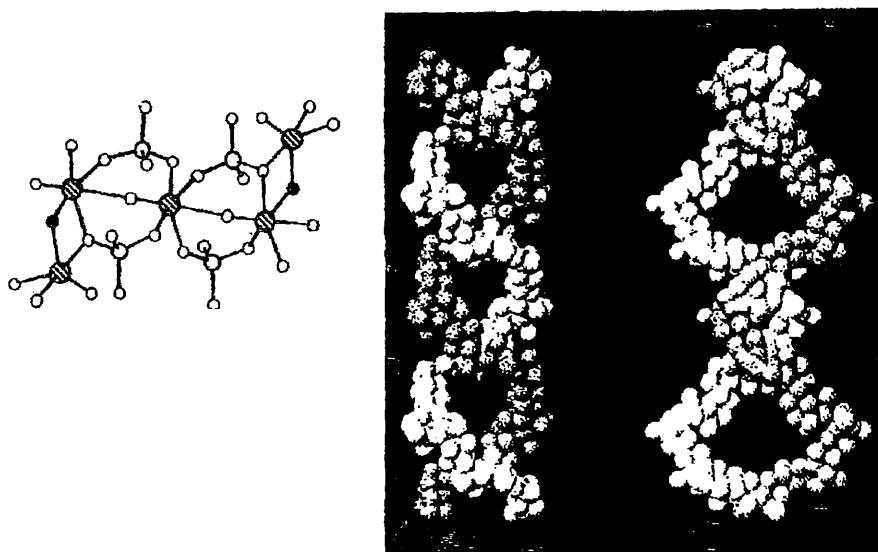


Σχήμα 6.1.9 ORTEP διάγραμμα του ανιόντος $\{\text{P}[\text{Mo}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2]\}^{5-}$.

Β. Πολυοξοβαναδο-φωσφορικά ανιόντα

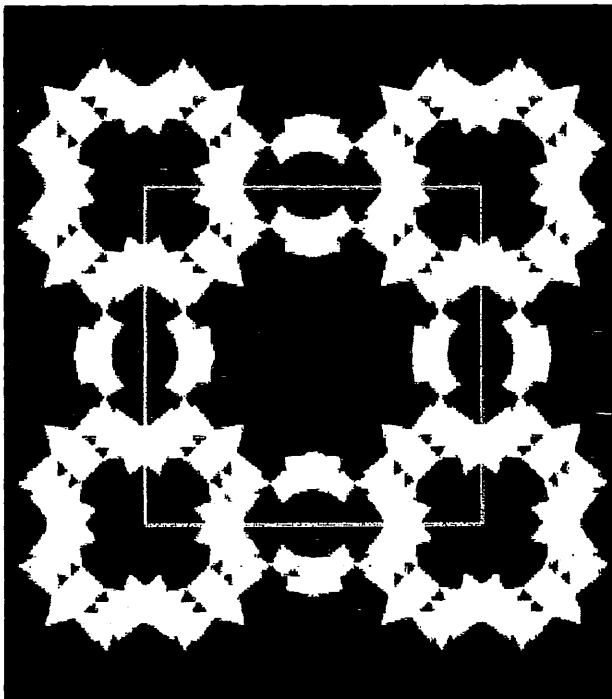
Στην περίπτωση των ενώσεων του βαναδίου έχει απομονωθεί επίσης μια πληθώρα πολυοξοβαναδικών ενώσεων. Σε αντίθεση με την περίπτωση των ενώσεων του μολυβδαινίου οι οποίες εμφανίζουν μια προτίμηση να υιοθετούν συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά, για τις ενώσεις του βαναδίου έχει αναφερθεί μια πληθώρα δομικών μοτίβων. Αυτή η ποικιλομορφία οφείλεται πιθανότατα στην μεγαλύτερη “ευελιξία” της χημείας του βαναδίου εξ’ αιτίας της ικανότητας του να υιοθετεί σχετικά εύκολα μεγαλύτερη γκάμα οξειδωτικών βαθμίδων και γεωμετριών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι ενώσεις $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2]$ και $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_2[(\text{VO})_2(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2]$.¹¹⁵ Η πρώτη ένωση αποτελείται από πολύεδρα VO_5 (τριγωνικές διπυραμίδες) μοιραζόμενα μια γωνία με τετραεδρικής γεωμετρίας PO_4 ανιόντα, ενώ η δεύτερη ένωση αποτελείται από VO_6 οκτάεδρα, VO_5 τετραγωνικές πυραμίδες και PO_4^{3-} και HPO_4^{2-} τετραεδρικής γεωμετρίας ανιόντα.

Άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα της ποικιλομορφίας της χημείας του βαναδίου, αποτελεί η ένωση $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7]$.¹¹⁶ Αποτελεί μια μοναδική περίπτωση ανόργανης διπλής έλικας αποτελούμενη από δυο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα V_5P_4 εννεαμερή (Σχήμα 6.1.10). Αυτά τα ολιγομερή μπορεί να περιγραφούν ως γραμμικά τριμερή από οκτάεδρα μοιράζομενα μια γωνία στα οποία μεγάλου και μικρού μήκους $\text{V}=\text{O}$ δεσμοί εναλλάσσονται κατά μήκος του άξονα της αλυσίδας. Καθένα από τα δυο εξωτερικά οκτάεδρα του τριμερούς μοιράζονται μια ακμή, κάθετα στον άξονα του τριμερούς, με μια τετραγωνική πυραμίδα, έτσι ώστε να σχηματίζονται πενταμερείς δομικές μονάδες (Σχήμα 6.1.10).



Σχήμα 6.1.10 Α. Η βασική πενταμερής δομική μονάδα V_5P_4 της ένωσης $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7]^{5-}$; Β. Δύο από τα κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα spiral βαναδίου που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους για να σχηματίσουν μια από τις δυο διπλές έλικες που απαντούν στην $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7]$. Τα διαφορετικά χρωματισμένα spirals συνδέονται μεταξύ τους μέσω P^{5+} (που δε φαίνονται στο σχήμα).

Μια άλλη ενδιαφέρουσα περίπτωση είναι η ένωση $\text{Cs}_3[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2]$ και των αναλόγων της με κατιόντα K^+ και $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}^{2+}$ (diazabicyclooctane = DABCO),¹¹⁷ η οποία οικοδομείται από μια ασυνήθιστη πενταμερής μονάδα ατόμων βαναδίου συναρμοσμένα σε τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία. Οι πενταμερείς μονάδες αποτελούνται από μια κεντρική τετραγωνική πυραμίδα $[\text{VO}_5]$ οι οποία μοιράζεται τις τέσσερις ακμές της με άλλες τέσσερις περιφερειακές τετραγωνικές πυραμίδες $[\text{VO}_5]$. Τα τέσσερα τετραεδρικής γεωμετρίας PO_4^{3-} ανιόντα, ενώνουν ανά δύο περιφερειακές $[\text{VO}_5]$ τετραγωνικές πυραμίδες, μοιραζόμενα τις γωνίες με αυτές (Σχήμα 6.1.11). Τα πενταμερή σχηματίζουν δακτυλίους με κοιλότητες διαμέτρου της τάξης των 13 Å οι οποίες καταλαμβάνονται από 12 DABCO μόρια, 32 κατιόντα K^+ και μόρια νερού. Αυτές οι κοιλότητες αποτελούν τις μεγαλύτερες που έχουν παρατηρηθεί ποτέ σε υλικά με ανοιχτές διαμορφώσεις (open-framework materials).

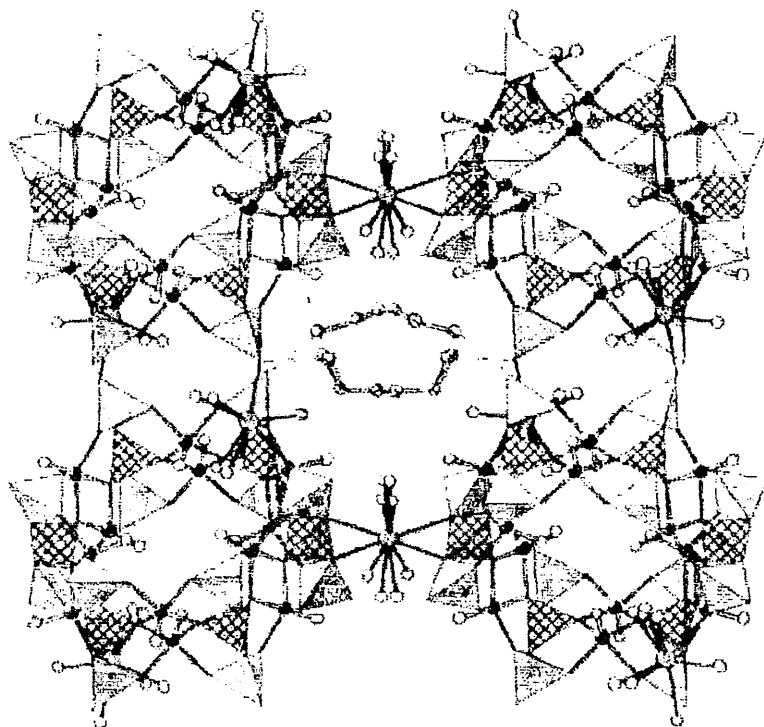


Σχήμα 6.1.11 Μία άποψη της ανοιχτής διαμόρφωσης του $[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, που αποτελεί την ένωση με τις πιο μεγάλες κοιλότητες που έχουν παρατηρηθεί σε "open-framework" υλικά.

Οι μικτού σθένους ενώσεις, $(\text{H}_2\text{en})_3[\text{V}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_8(\text{OH})_4(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{118\text{a}}$ και $\text{N}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}(\text{HPO}_4)_4 \cdot \text{enH} \cdot \text{H}_2\text{O}^{118\text{b}}$ παρουσιάζουν επίσης ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά. Η ένωση $(\text{H}_2\text{en})_3[\text{V}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_8(\text{OH})_4$

$(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2$, μπορεί να περιγραφεί ως κυματοειδή στρώματα αποτελούμενα από $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_5$ τετραγωνικές πυραμίδες μοιραζόμενα γωνίες με PO_4 τετράεδρα. Αυτά τα στρώματα ενώνονται μέσω κέντρων $[\text{V}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2]$ για να σχηματίσουν μια διαμόρφωση που παρουσιάζει ελλειπτικά κανάλια ($7 \times 18 \text{ \AA}$).

Τέλος, δυο πρόσφατα παραδείγματα πολυοξοβαναδικών ανιόντων αποτελούν οι ενώσεις $(\text{NH}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)_{4.5}[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{V}_2\text{P}_2\text{BO}_{12}]_6$ ¹¹⁹ και $\text{Cs}_5(\text{VO})_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_8$ ¹²⁰. Η ένωση $(\text{NH}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)_{4.5}[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{V}_2\text{P}_2\text{BO}_{12}]_6$, αποτελείται από δυο τετραγωνικής πυραμιδικής γεωμετρίας κέντρα βαναδίου(IV) τα οποία μοιράζονται μια ακμή και σχηματίζουν την διμερή μονάδα V_2O_8 . Δυο τετραεδρικής γεωμετρίας PO_4^{3-} ανιόντα και ένα επίσης τετραεδρικής γεωμετρίας BO_4^{3-} ανιόν, ενώνονται μέσω των γωνιών τους σχηματίζοντας τριμερή μονάδα της μορφής BP_2O_{10} . Οι τριμερείς μονάδες αλληλεπιδρώντας με τις διμερείς μονάδες σχηματίζουν την δομική μονάδα $[(\text{VO})_2\text{BP}_2\text{O}_{10}]$. Οι τελευταίες ενώνονται μεταξύ τους σε μια κυκλική διαμόρφωση της οποίας το κεντρικό τμήμα καταλαμβάνεται από ένα κατιόν αμμωνίου NH_4^+ . Εν' συνεχεία οι κυκλικές διαμορφώσεις συνδέονται μεταξύ τους στο χώρο μέσω ατόμων Sr^{2+} (σχήμα 6.1.12).

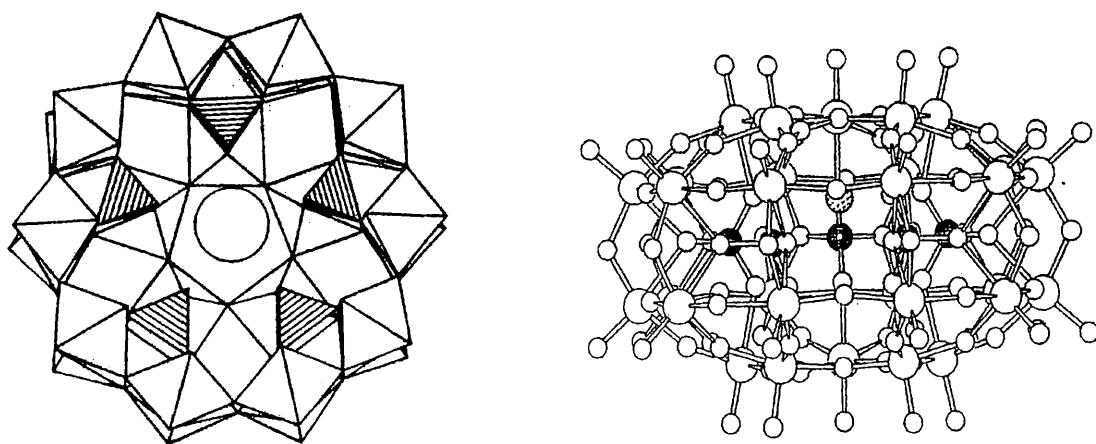


Σχήμα 6.1.12 Πολυεδρική αναπαράσταση του επιπέδου (110) κατά μήκος του άξονα *c*. PO_4^{3-} (ομοιόμορφος χρωματισμός); BO_4^{3-} (καρό χρωματισμός); V (μαύρα); O (λευκά); Sr (γκρι).

Η Δομή της ένωσης $\text{Cs}_5(\text{VO})_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_8$ οικοδομείται από οκταεδρικής, τετραγωνικής πυραμιδικής γεωμετρίας κέντρα βαναδίου(IV) σε συνδυασμό με τετραεδρικής γεωμετρίας φωσφορικά ανιόντα. Αλυσίδες οκταέδρων (τα οποία μοιράζονται μια έδρα) και αλυσίδες τετραεδρικής πυραμιδικής γεωμετρίας (τα οποία επίσης μοιράζονται μια έδρα σε *cis-trans* εναλλάξ διαμόρφωση), συνδέονται μεταξύ τους μέσω κοινών γωνιών με τα τετραεδρικής γεωμετρίας φωσφορικά ανιόντα.

Γ. Πολυοξοβολφραμο-φωσφορικά ανιόντα

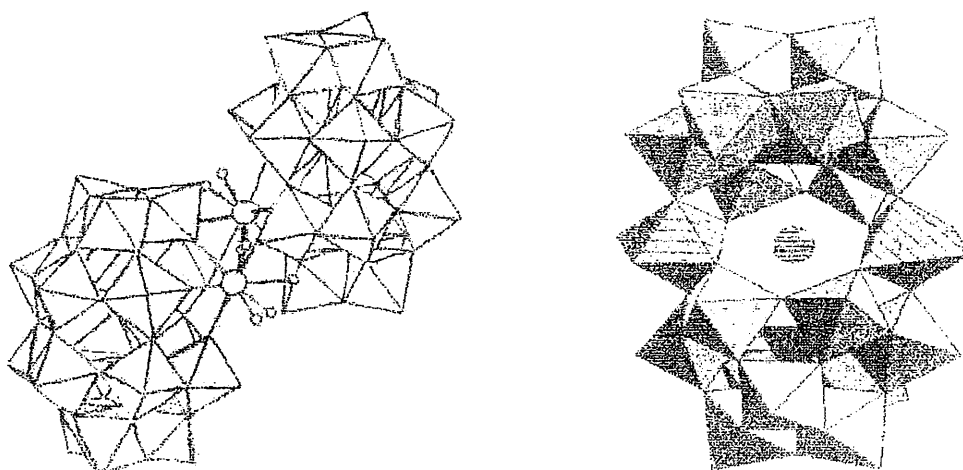
Αν και έχει αναφερθεί μια πληθώρα ενώσεων για το βανάδιο και το μολυβδαίνιο οι οποίες ενσωματώνουν ανόργανους υποκαταστάτες, δεν συμβαίνει το ίδιο και για το βολφράμιο. Η δυσκολία απομόνωσης αντίστοιχων ενώσεων βολφραμίου πιθανότατα οφείλεται στο μεγάλο του μέγεθος ($3^{\text{η}}$ μεταπτωσητική σειρά), με αποτέλεσμα να μην μπορούν να βρεθούν τα μεταλλικά κέντρα σε ενεργειακά ευνοϊκή απόσταση ώστε να δράσουν ως γέφυρες (π.χ. μ_2 - ή μ_3 -) ανόργανοι υποκαταστάτες με άτομα δότες οξυγόνα, όπως το PO_4^{3-} ανιόν. Παρόλα αυτά έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία παραδείγματα ενώσεων βολφραμίου οι οποίες ενσωματώνουν ανόργανους υποκαταστάτες.



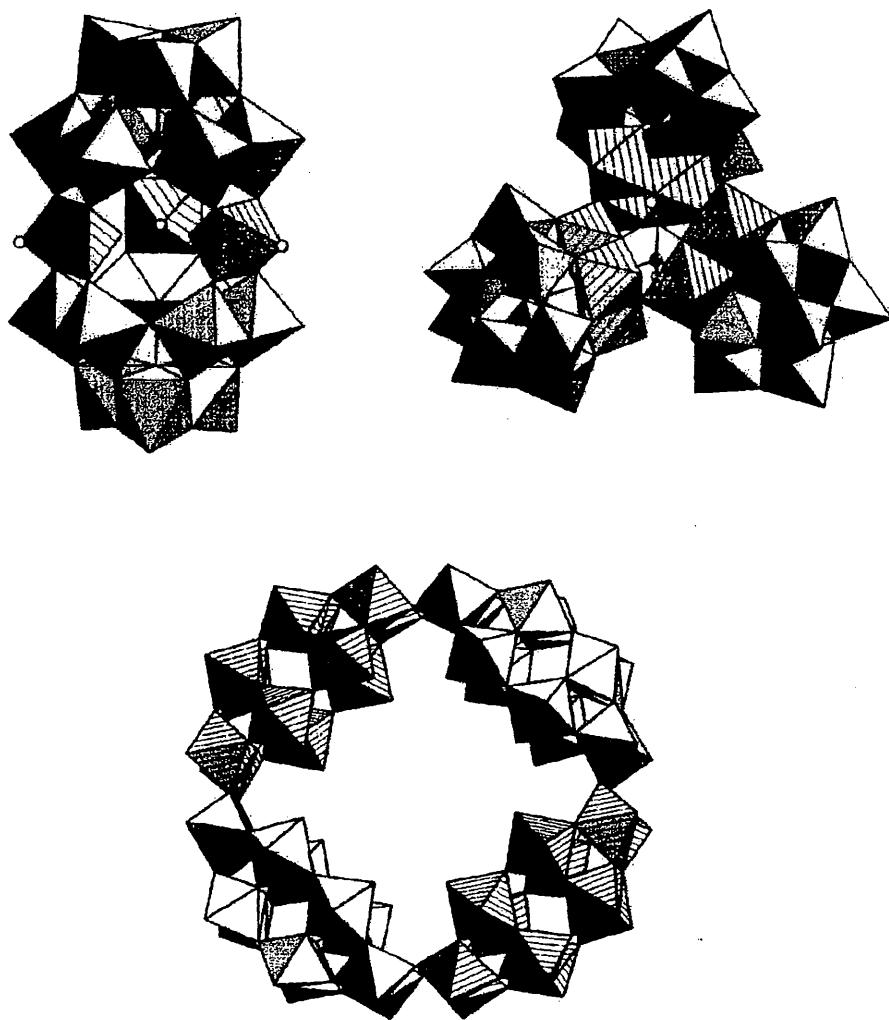
Σχήμα 6.1.13 Α. Πολυεδρική αναπαράσταση της ένωσης $\text{K}_{12.5}\text{Na}_{1.5}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. W (λευκά); PO_4^{3-} (σκιασμένα γκρι); Na (Μεγάλη λευκή σφαίρα). Β. Απεικόνιση της ένωσης κάθετα στον άξονα C_5 . W, O (μεγάλες και μικρές λευκές σφαίρες); PO_4^{3-} (μαύρες σφαίρες); Na (σκιασμένη σφαίρα).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ένωση $K_{12.5}Na_{1.5}[NaP_5W_{30}O_{110}] \cdot 15 H_2O^{121}$. Η Δομή της ένωσης οικοδομείται από πέντε δομικές μονάδες PW_6O_{22} οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους σε μια κυκλική διαμόρφωση σχηματίζοντας παράλληλα μια κυλινδρική κοιλότητα η άκρη της οποίας (και όχι το κέντρο όπως θα περιμέναμε) καταλαμβάνεται από ένα άτομο νατρίου (σχήμα 6.1.13). Το άτομο του νατρίου συναρμόζεται με πέντε άτομα οξυγόνου του εσωτερικού της κοιλότητας.

Επίσης έχουν αναφερθεί αρκετά παραδείγματα στην βιβλιογραφία ενώσεων βολφραμο-φωσφορικών ανιόντων τα οποία ενσωματώνουν μεταλλικά κέντρα της σειράς των λανθανιδίων. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, το λανθανίδιο γεφυρώνει σχηματισμούς βολφραμο-φωσφορικών ανιόντων, τα οποία συνήθως υιοθετούν δομή Keggin ή Dawson, χωρίς αυτό να αποτελεί αυστηρό κανόνα. Η προσφορά του λανθανιδίου επιπλέον θέσεων ένταξης, οδηγεί στον σχηματισμό υπερμοριακών συγκροτημάτων τα οποία εμφανίζουν εντυπωσιακής πολυπλοκότητας δομικά χαρακτηριστικά. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι ενώσεις, $[Ce(\alpha_1-P_2W_{17}O_{61})(H_2O)_4]_2^{14-}$,¹²² $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$,¹²³ $[KP_2W_{20}O_{72}]^{13-}$ (σχήμα 6.1.14),¹²⁴ $Co_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(B-\alpha-PW_9O_{34})_3^{16-}$,¹²⁵ $[P_8W_{48}O_{189}]^{40-}$ (σχήμα 6.1.15).¹²⁶



Σχήμα 6.1.14 Αριστερά: Πολυεδρική αναπαράσταση του ανιόντος $[Ce(\alpha_1-P_2W_{17}O_{61})(H_2O)_4]_2^{14-}$. Τα ιόντα του Ce αναπαρίστανται με άσπρες σφαίρες οι οποίες γεφυρώνουν δυο τύπου Dawson $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ μονάδες. Δεξιά: Πολυεδρική αναπαράσταση του ανιόντος $[KP_2W_{20}O_{72}]^{13-}$. $\{A-\alpha-PW_9\}$ γκρι; $\{WO_6\}$ ριγέ γκρι; K^+ μεγάλη γκρι σφαίρα.



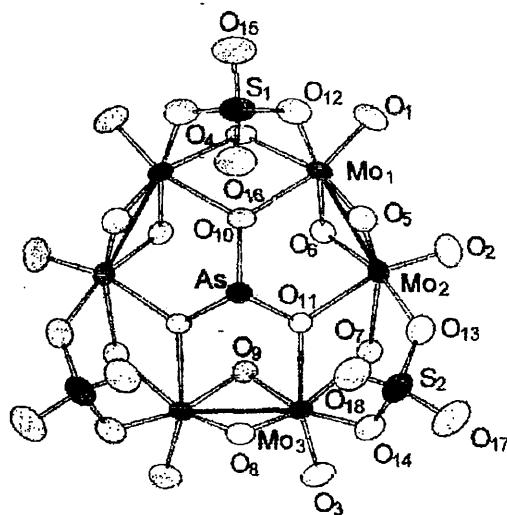
Σχήμα 6.1.15 Επάνω αριστερά: Πολυεδρική αναπαράσταση του ανιόντος $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$. $\{A-\alpha-PW_9\}$ γκρι; $\{WO_5(OH_2)\}$ ριγέ γκρι; Οκτάεδρα με άτομα P, μαύρες σφαίρες.

Επάνω δεξιά: Πολυεδρική αναπαράσταση του ανιόντος $Co_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(B-\alpha-PW_9O_{34})_3]^{16-}$. $\{WO_6\}$ γκρι; $\{Co^{II}O_6\}$ ριγέ γκρι; Οκτάεδρα με άτομα P, μαύρες σφαίρες.

Κάτω: Πολυεδρική αναπαράσταση του ανιόντος $[P_8W_{48}O_{189}]^{40-}$ ως κυκλική διαμόρφωση τεσσάρων $\{P_2W_{12}\}$ δομικών μονάδων.

6.1.2 POMs (V, Mo, W) με άλλους ανόργανους υποκαταστάτες τετραεδρικής γεωμετρίας (SO_4^{2-} , SiO_4^{2-}).

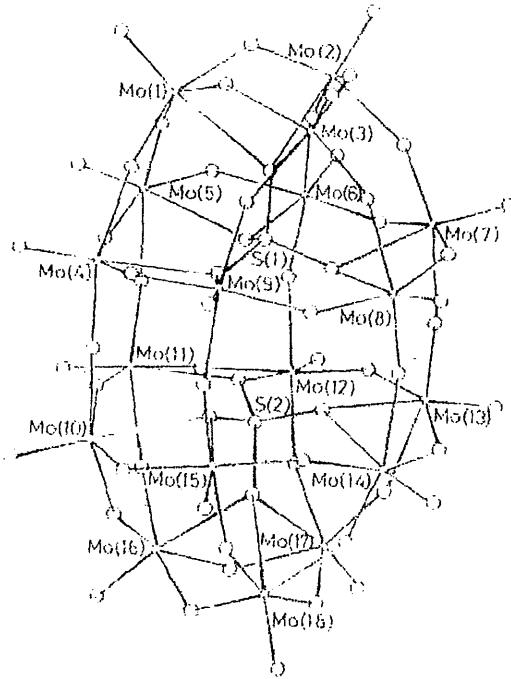
Σε αντίθεση με τις εκτενείς μελέτες της αλληλεπίδρασης POMs ενώσεων με τα PO_4^{3-} ανιόντα που έχουν αναφερθεί, δεν παρατηρείται το ίδιο και στην περίπτωση άλλων υποκαταστατών επίσης τετραεδρικής γεωμετρίας όπως τα SO_4^{2-} και SiO_4^{2-} ανιόντα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα POMs ενώσεων οι οποίες ενσωματώνουν SO_4^{2-} ανιόντα περιορίζονται σε 1D πολυμερή όπου το SO_4^{2-} δρα ως μ_2 -¹²⁷ ή ως μ_3 -¹²⁸ γέφυρα. Ωστόσο έχουν αναφερθεί και άλλου τύπου παράγωγα οι οποίες περιλαμβάνουν θεικές ομάδες, όπως η ένωση $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{AsO}_3)]^{6-}$ (Σχήμα 6.1.16),¹²⁹ που μοιάζει πολύ με τα Mo- PO_4 παράγωγα του τύπου $[\text{H}_n\text{Mo}_6\text{O}_{15}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{(5+n)-}$, όπως έχουμε ήδη αναφέρει.



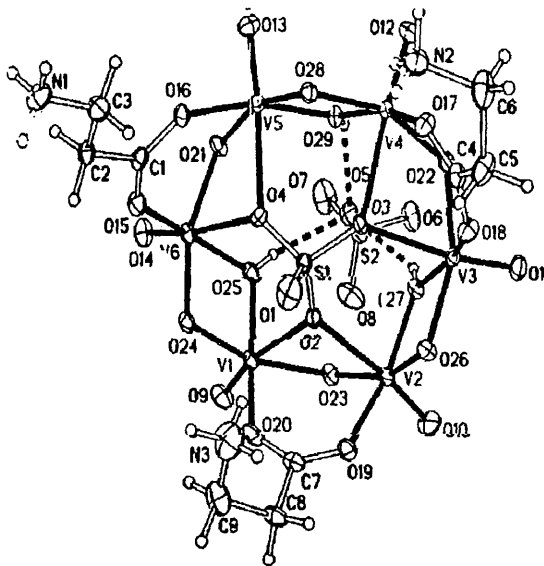
Σχήμα 6.1.16 Αναπαράσταση της μοριακής δομής του ανιόντος $[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_3(\text{AsO}_3)]^{6-}$.

Έχει παρατηρηθεί ότι το θεικό ανιόν έχει την ικανότητα να γεφυρώσει περισσότερα από 2 ή τρία μεταλλικά κέντρα που αναφέραμε παραπάνω. Για παράδειγμα στην ένωση τύπου Dawson $[\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ (Σχήμα 6.1.17), 2 SO_4^{2-} ανιόντα απαντούν ως κεντρικά πολύ-συναρμοσμένα τετράεδρα.¹³⁰ Έχουν αναφερθεί επίσης παραδείγματα ενώσεων στις οποίες το θεικό ανιόν δρα ως μ_5 - και μ_6 - γέφυρα. Δύο τέτοιου είδους πολυμοταλλικά παράγωγα με SO_4 είναι αξιοσημείωτα. Μια από αυτές είναι του

τύπου X_2M_5 με δυο $\mu_5\text{-SO}_4^{2-}$ να συμπληρώνουν την σφαίρα ένταξης των 5 $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_6$ οκταέδρων.¹³¹ Η δεύτερη, πρόσφατα αναφερόμενη, αποτελεί μια ένωση V(V) με δομή τύπου Anderson, στην οποία υπάρχει ένα κεντρικό $\mu_6\text{-SO}_4^{2-}$ ανιόν και ένα ακόμη SO_4^{2-} το οποίο συνδέεται με το cluster μέσω δεσμών υδρογόνου (Σχήμα 6.1.18).¹³²

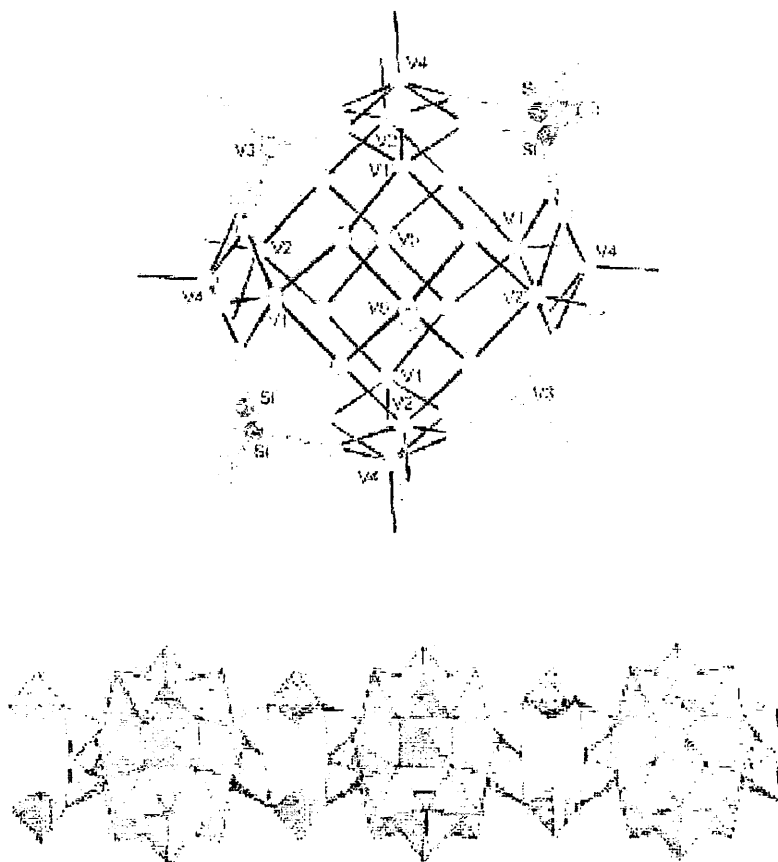


Σχήμα 6.1.17 Αναπαράσταση της δομής της τύπου Dawson ένωσης $[\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$.



Σχήμα 6.1.18 ORTEP διάγραμμα της τύπου Anderson ένωσης $[\text{V}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_3](\beta\text{-alanine})_3(\text{SO}_4)[\text{Na}][\text{SO}_4]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

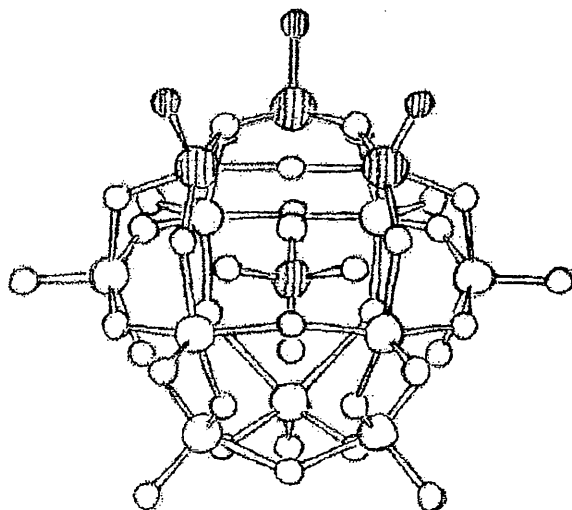
Πολυξομεταλλικές ενώσεις οι οποίες ενσωματώνουν τετραεδρικής γεωμετρίας υποκαταστάτες εκτός από τα SO_4^{2-} (και τις φωσφορικές ομάδες) περιορίζονται σε ορισμένα παραδείγματα όπου το SiO_4^{2-} ανιόν δρα ως υποκαταστάτης. Πρόσφατα δημοσιεύθηκε ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον POM που αποτελείται από μια αλυσίδα από $[\text{V}_{16}\text{O}_{40}]^{16-}$ ανιόντα συνδεδεμένα μέσω SiO_4^{2-} τετραέδρων και επιπλέον VO_5 πυραμίδων (Σχήμα 6.1.19).⁹²



Σχήμα 6.1.19 Α) Το σφαιρικό "κέλυφος" $[\text{V}_{16}\text{Si}_4\text{O}_{40}]$. Β) Πολυεδρική αναπαράσταση της 1D αλυσίδας των $[\text{V}_{16}\text{O}_{40}]^{16-}$ ανιόντων στο χώρο, τα οποία συνδέονται μέσω SiO_4^{2-} τετραέδρων (κόκκινα πολυέδρα) και επιπλέον VO_5 πυραμίδων.

Εκτός από ενώσεις μικτού μετάλλου τύπου Keggin και οι οποίες ενσωματώνουν SiO_4^{2-} ανιόντα, π.χ. $\beta\text{-}[\text{H}_m\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^n$, $[\text{Si}_2\text{Mo}_{28}\text{O}_{84}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ ¹³³ και $\alpha\text{-}[\text{SiMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}]^{8-}$, $\alpha\text{-}[\text{SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{39}]^{(4+x)-}$ ¹³⁴, έχει αναφερθεί και η επίσης μικτού μετάλλου ένωση

βολφραμίου η οποία ενσωματώνει το SiO_4^{2-} ανιόν, $\beta\text{-}[\text{SiW}_9\text{O}_{37}\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})\}_3]^{n-}$, (Fe, Co, Cu, Mn, Cr, Al)¹³⁵ και η οποία φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:

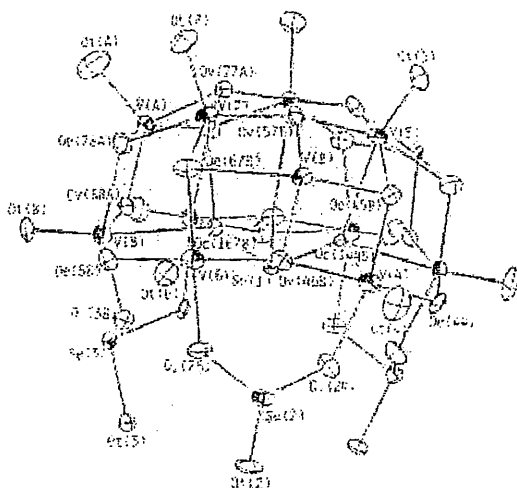


Σχήμα 6.1.20 Αναπαράσταση της δομής του ανιόντος $\beta\text{-}[\text{SiW}_9\text{O}_{37}\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})\}_3]^{n-}$. W: μεγάλες λευκές σφαίρες, O: μικρές λευκές σφαίρες, Si: κεντρική σκιασμένη σφαίρα, M: σκιασμένες σφαίρες στο επάνω τμήμα της δομής.

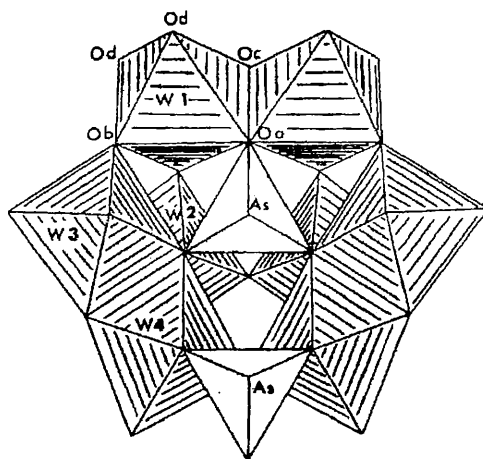
6.1.3 POMs με πυραμιδικούς ανόργανους υποκαταστάτες

Πυραμιδικής γεωμετρίας ανόργανες ομάδες, που έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποκαταστάτες σε POMs, είναι κατά κύριο λόγο τα ανιόντα SeO_3^{2-} και AsO_3^{2-} . Ωστόσο, ο αριθμός των παραδειγμάτων που έχουν αναφερθεί είναι αρκετά περιορισμένος συγκριτικά με παραδείγματα ενώσεων οι οποίες ενσωματώνουν φωσφορικά και πυριτικά ανιόντα. Όσον αφορά το SeO_3^{2-} έχει χρησιμοποιηθεί σε μια σειρά POMs με εκτεταμένες διαμορφώσεις (συνήθως 3D-πολυμερείς δομές),¹³⁶ με την εξαίρεση της ένωσης $[\text{Se}_4\text{V}_{10}\text{O}_{37}]^{8-}$ (Σχήμα 6.1.21),¹³⁷ που θεωρείται παράγωγο της δομής Keggin. Ορισμένες ενώσεις με AsO_3^{2-} έχουν επίσης αναφερθεί, όπως το πολυανιόν $[\text{HAS}_2\text{W}_8\text{O}_{31}]^{7-}$ (Σχήμα 6.1.22),¹³⁸ όπου υπάρχει ένα κεντρικό (εσωτερικό) $\mu_3\text{-AsO}_3^{2-}$ και ένα περιφερειακό (εξωτερικό) $\mu_2\text{-AsO}_3^{2-}$ ανιόν, το πολυανιόν $[(\text{B-}\alpha\text{-AsO}_3\text{W}_9\text{O}_{30})_4(\text{WO}_2)_4]^{78-}$ στην οποία συνδέονται τέσσερις δομικές μονάδες $\{\text{AsO}_3\text{W}_9\text{O}_{30}\}$ μέσω μεταλλικών κέντρων λανθανιδίων (Σχήμα 6.1.23).¹³⁹ Επίσης έχει

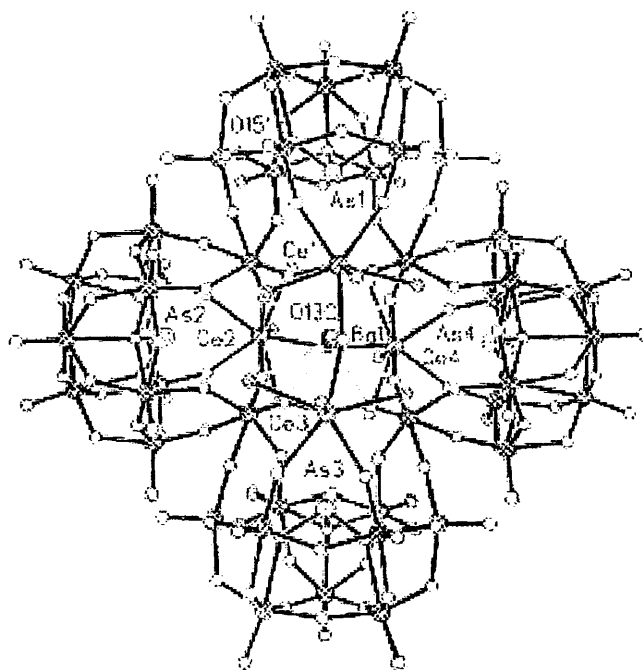
αναφερθεί μια σειρά πολυοξομεταλλικών ενώσεων βαναδίου(IV) της μορφής, $[V_{(18-p)}As_{2p}O_{42}SO_4]^{m-}$ ($p = 3, 4$)¹⁴⁰ η οποία αποτελείται από μια σφαιρική μονάδα ατόμων βαναδίου και αρσενικών η οποία εγκλωβίζει ένα θειικό ανιόν, καθώς και η μικτού σθένους ένωση Mo(V/VI) $[H_6As_{10}Mo_{24}O_{90}]^{8-}$ με ένα μοναδικό δομικό μοτίβο το οποίο χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δυο τμημάτων $AsMo_9$ τύπου Keggin καθένα από τα οποία καλύπτεται από ένα δακτύλιο από τρεις ομάδες AsO_3 και τρία οκτάεδρα $Mo^{VI}O_6$, ενώ δυο ομάδες As_2O_5 συνδέουν τα δυο $As_4Mo_{12}O_{42}$ τμήματα.¹⁴¹



Σχήμα 6.1.21 ORTEP διάγραμμα του τύπου Keggin ανιόντος $[Se_4V_{10}O_{37}]^{8-}$.

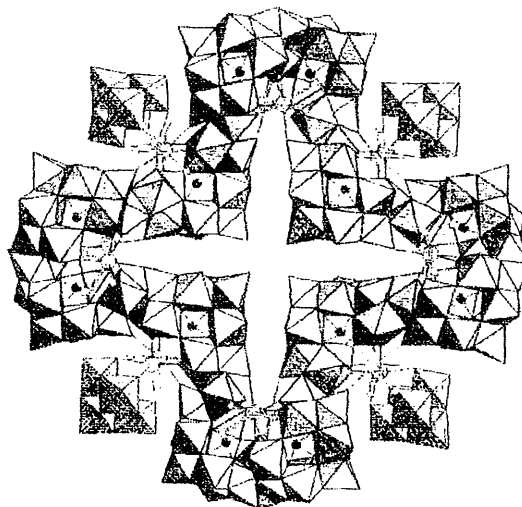


Σχήμα 6.1.22 Πολυεδρική αναπαράσταση του ανιόντος $[HAs_2W_8O_{31}]^{7-}$.



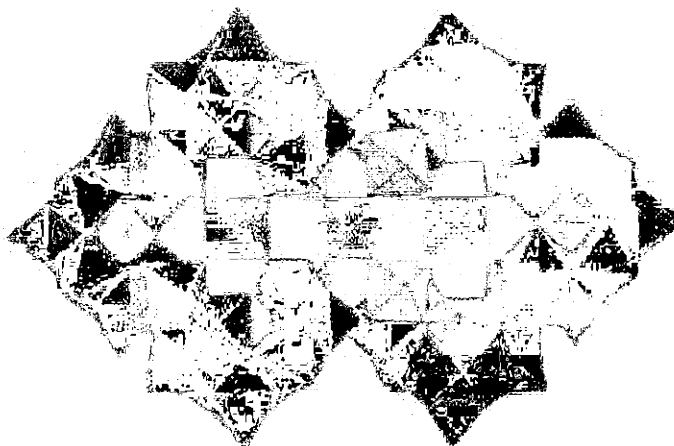
Σχήμα 6.1.23 Αναπαράσταση της μοριακής δομής το $[(B-AsO_3W_9O_{30})_4(WO_2)_4]^{78-}$

Επίσης εντυπωσιακή ένωση η οποία ενσωματώνει AsO_3^{2-} ανιόντα, είναι η ένωση $[Ln_{16}As_{12}W_{148}O_{524}(H_2O)_{36}]^{76-}$, η οποία αναφέρθηκε από την ερευνητική ομάδα του Pore.¹⁴² Από το σχήμα 6.1.24, παρατηρούμε ότι η ένωση σχηματίζεται από 12 $\{AsW_9\}$ μονάδες οι οποίες συνδέονται μέσω κοινών γωνιών με κατιόντα Ln^{III} και WO_6 οκτάεδρα.



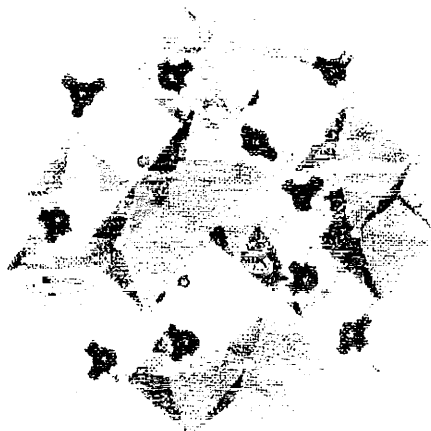
Σχήμα 6.3.24 Πολυεδρική αναπαράσταση του ανιόντος $[Ln_{16}As_{12}W_{148}O_{524}(H_2O)_{36}]^{76-}$. W: γκρι πολύεδρα, As: μικρές μαύρες σφαίρες.

Τέλος το πιο πρόσφατο παράδειγμα ένωσης με μοναδικό δομικό μοτίβο, αναφέρθηκε από την ερευνητική ομάδα του Dickman, $[As_6W_{65}O_{287}(H_2O)_7]^{26-}$,¹⁴³ η οποία οικοδομείται από τέσσερις εσωτερικές και δυο εξωτερικές $\{AsW_9O_{33}\}$ δομικές μονάδες οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω κοινών γωνιών με έντεκα WO_6 οκτάεδρα (Σχήμα 6.1.25).

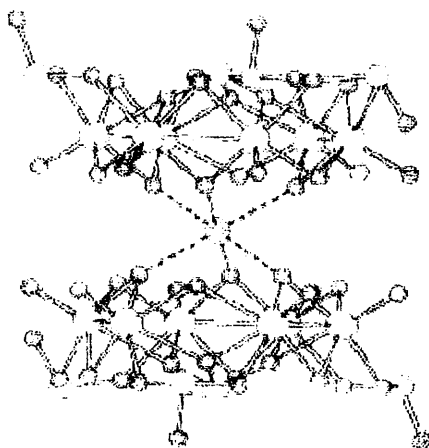


Σχήμα 6.1.25 Πολυεδρική αναπαράσταση της ένωσης $[As_6W_{65}O_{287}(H_2O)_7]^{26-}$. $\{AsW_9O_{33}\}$: κόκκινο οκτάεδρα, WO_6 : κίτρινα και πράσινα οκτάεδρα, As: μπλε σφαίρες.

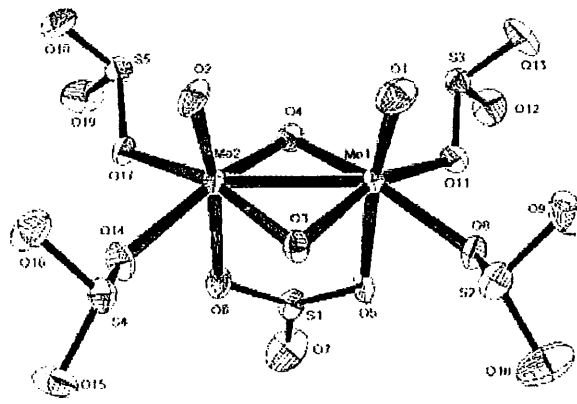
Ένα και μοναδικό παράδειγμα πολυζομεταλλικής ένωσης με το πυραμιδικό SO_3^{2-} είχε αναφερθεί μέχρι πρόσφατα, συγκεκριμένα το πολυανιόν $[(SO_3)_2Mo_5O_{15}]^{4-}$ το οποίο είναι του τύπου X_2M_5 ,¹⁴⁴ όταν από προσπάθειες που έγιναν στο εργαστήριο μας,¹⁴⁵ καταφέραμε να προσθέσουμε τρεις καινούργιες ενώσεις, σε αυτή την οικογένεια πολυζομεταλλικών συστημάτων. Στην εικόνα 6.1.26 αναπαρίσταται η ένωση $[(Mo_2O_4)_6(SO_3)_{16}]^{20-}$ τύπου Keggin στην οποία οκτάεδρα με κοινές ακμές ενώνονται μεταξύ τους μέσω γεφυρών θειωδών ανιόντων. Στην εικόνα 6.1.27 αναπαρίσταται η ένωση $[Na\{(Mo_2O_4)_3(O)_3(SO_3)_4\}_2]^{15-}$ όπου παρατηρούμε το γνωστό δομικό μοτίβο διμερούς εξαμερών, τα οποία εξαμερή συνδέονται μέσω ενός ατόμου Na. Τέλος η τρίτη ένωση αποτελείται από ένα διμερές με μοριακό τύπο, $[(Mo_2O_4)(SO_3)_4(\mu-SO_3)]^{8-}$, (Σχήμα 6.1.28).



Σχήμα 6.1.26 Πολυεδρική αναπαράσταση της δομής του ανιόντος $[(\text{Mo}_2\text{O}_4)_6(\text{SO}_3)_{16}]^{20-}$. Μο: Γκρι πολυέδρα, S: Μαύρες σφαίρες.



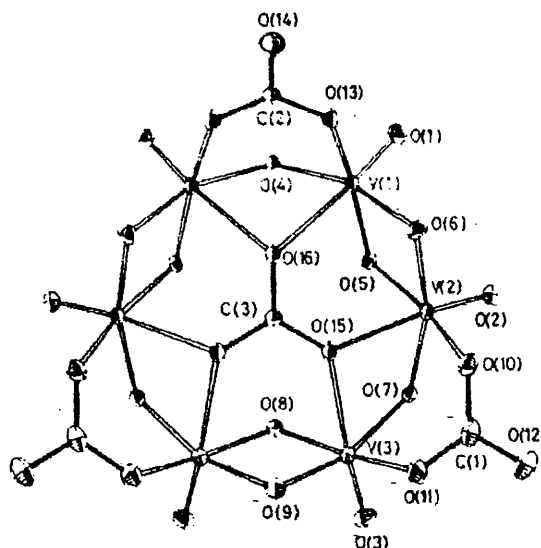
Σχήμα 6.1.27 Πολυεδρική αναπαράσταση της δομής του ανιόντος $[\text{Na}\{(\text{Mo}_2\text{O}_4)_3(\text{O})_3(\text{SO}_3)_4\}_2]^{15-}$. Μο: Λευκές σφαίρες, S: Μικρές γκρι σφαίρες.



Σχήμα 6.1.28 Πολυεδρική αναπαράσταση της δομής του ανιόντος $[(\text{Mo}_2\text{O}_4)(\text{SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)]^{8-}$.

6.1.4 POMs με ανόργανους υποκαταστάτες επίπεδης τριγωνικής γεωμετρίας

Ελάχιστα παραδείγματα POMs με ανόργανες ομάδες επίπεδης τριγωνικής γεωμετρίας είναι γνωστά. Αυτά περιορίζονται σε ορισμένες ενώσεις βαναδίου με το ανθρακικό ανιόν, όπως είναι το μικτού σθένους V(IV/V) $[\text{V}_7^{\text{V}}\text{V}_8^{\text{IV}}(\text{CO}_3)]^{7-}$ το οποίο υιοθετεί δομή κελύφους, το κέντρο του οποίου καταλαμβάνεται από ένα ανιόν CO_3^{2-} ,¹⁴⁶ το $[\text{V}_{18}^{\text{IV}}\text{O}_{42}(\text{CO}_3)]^{14-}$ cluster που εσωκλείει ένα CO_3^{2-} αλληλεπιδρώντας μόνο ασθενώς με αυτό ($\text{V-O}_{\text{ανθρακικό}} = 2.59\text{-}2.75 \text{ \AA}$),¹⁴⁷ καθώς και η ένωση $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9]^{5-}$ με μια δομή παρόμοια με την γνωστή δομή των Mo-PO₄ του τύπου $[\text{H}_n\text{Mo}_6\text{O}_{15}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{(5+n)-}$ (Σχήμα 6.1.29).¹⁴⁸



Σχήμα 6.1.29 ORTEP διάγραμμα του ανιόντος $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9]^{5-}$.

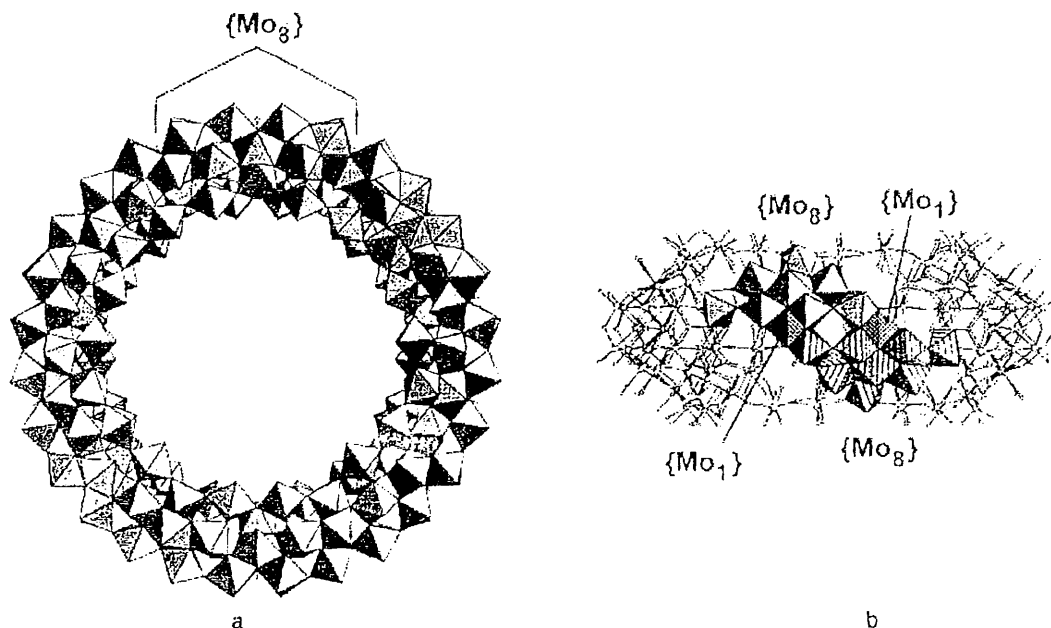
6.1.5 Πολυοξομεταλλικές ενώσεις με νιτρόζυλο, πέροξο-ομάδες και αλογόνα

Άλλες ανόργανες ομάδες που μελετήθηκε η αλληλεπίδρασή τους με POMs είναι οι νιτρόζυλο- και πέροξο ομάδες, καθώς και αλογόνα.

A. Νιτρόζυλο-παράγωγα

Ένας συνηθισμένος τρόπος για την εισαγωγή νιτρόζυλο-ομάδων (NO^+) στο σκελετό των POMs, είναι η αναγωγική νιτροζυλίωση πολυμολυβδαινικών με χρήση NH_2OH , με αποτέλεσμα το σχηματισμό ομάδων $\{\text{Mo}^{\text{II}}(\text{NO})\}^{3+}$. Έτσι, υπάρχουν αρκετά παραδείγματα ενώσεων όπου ομάδες $\{\text{MoO}\}^{4+}$ έχουν αντικατασταθεί από ομάδες $\{\text{Mo}(\text{NO})\}^{3+}$, όπως για παράδειγμα η ένωση $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NO})]^{3-}$ ¹⁴⁹ η οποία είναι ισοδομική με την $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, η ένωση $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{108}(\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ ¹⁵⁰ (ισοδομική με την $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$), καθώς και η $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}(\text{NO})_{14}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{20-}$ ¹⁵¹ (Σχήμα 6.1.30) η οποία είναι ισοδομική με την $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}(\text{H}_2\text{O})_{70}\text{H}_x]^{y-}$

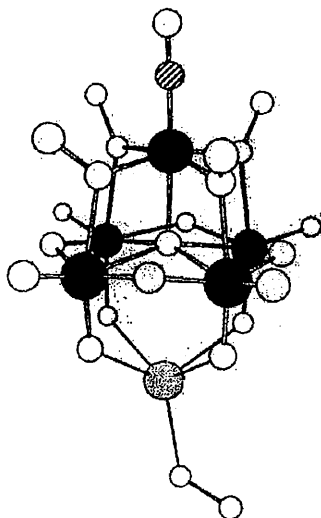
Η αναγωγή οξεισιμένου υδατικού διαλύματος μολυβδαινικών, αποτελεί μοναδικό εργαλείο στην προσπάθεια σύνθεσης πολυοξομεταλλικών ενώσεων μεγάλου μεγέθους και χαρακτηριστικής δομικής πολυπλοκότητας.¹⁵² Οι ισχυρά πυρηνόφιλες ομάδες $\{\text{Mo}_{17}\text{O}_{58}(\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{20-}$ που σχηματίζονται κατά την διάρκεια αναγωγικής νιτροζυλίωσης μολυβδαινικών, έχουν την τάση να προσλαμβάνουν κατιονικές ομάδες του τύπου $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$, $\{\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\}^{2+}$, $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{3+}$ και $\{\text{Mo}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}\}^{9+}$. Αυτή η διαδικασία συσσωμάτωσης έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό clusters μεγάλου μεγέθους, όπως για παράδειγμα $[\{\text{MoO}_2\}_2\{\text{H}_{12}\text{Mo}_{17}\text{O}_{58}(\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]^{12-}$, $[\{\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\}_6\{\text{Mo}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}\}_3\{\text{Mo}_{17}\text{O}_{58}(\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_3]^{21-}$ ¹⁵¹ $[\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Mo}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}\}_3\{\text{Mo}_{17}\text{O}_{58}(\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_3]^{15-}$ ¹⁵³ και $[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{189}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{MoO})_6]^{21-}$ ¹⁵⁴. Ίσως η πιο εντυπωσιακή ένωση από αυτές που προαναφέρθηκαν, είναι η ένωση $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}(\text{NO})_{14}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{20-}$ (Σχήμα 6.1.30). Η άμεσα σχετιζόμενη ένωση $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}(\text{H}_2\text{O})_{70}\text{H}_x]^{y-}$ θεωρείται ότι αποτελεί το βασικό δομικό μοτίβο των “μπλέ” ενώσεων του Mo (Heteropolyblues).¹⁵⁴



Σχήμα 6.1.30 (α) Πολυεδρική αναπαράσταση του ανιόντος $[Mo_{154}O_{462}(NO)_{14}(OH)_{28}(H_2O)_{70}]^{20-}$. (β) Πολυεδρική αναπαράσταση των $\{Mo_8\}$ υπομονάδων αποτελούμενων από μια κεντρική $\{Mo(NO)O_6\}$ πενταγωνική διπυραμίδα και 7 MoO_6 οκτάεδρα, που ενώνονται μεταξύ τους μέσω ενός $\{Mo_1\}$ πολυέδρου.

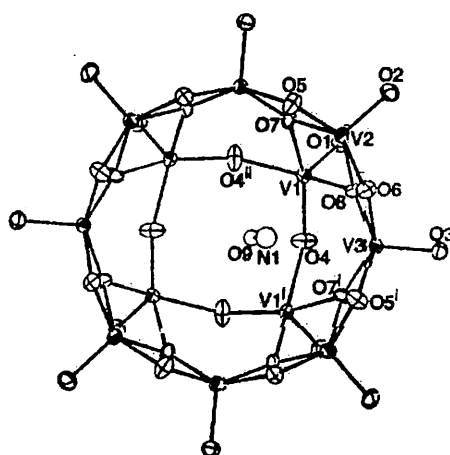
Μια άλλη κατηγορία POMs με νιτροζυλο-ομάδες που έχει αναφερθεί, περιλαμβάνει ενώσεις η οποίες συντίθενται με αλληλεπίδραση υδροξυλαμίνης με ισοπολυξομολυβδαινικά σε MeOH ή EtOH, οπότε προκύπτουν νιτροζυλο-παράγωγα με γενικό τύπο $[Mo_5O_{13}(OR)_4(NO)]^{3-}$ (R = Me, Et). Στο Σχήμα 6.1.31 απεικονίζεται η δομή της ένωσης $[Mo_5O_{13}(OMe)_4(NO)\{Na(MeOH)\}]^{2-}$.^{149a,156} Η ένωση ενσωματώνει το ανιόν $[Mo_5O_{13}(OMe)_4(NO)]^{3-}$, συμμετρίας C_{4v} και περιέχει μια γραμμική ομάδα $\{Mo(NO)\}^{3+}$. Μπορεί να θεωρηθεί ότι παράγεται από το υποθετικό Lindqvist ανιόν $[Mo_5O_{18}]^{6-}$ με την έκτη θέση να καταλαμβάνεται από ένα κατιόν νατρίου. Επιπλέον, το ανιόν $[Mo_5O_{13}(OMe)_4(NO)]^{3-}$ αποτελεί μια άριστη πηγή για σύνθεση διαφόρων ενώσεων με ομάδες $\{Mo(NO)\}^{3+}$, όπως για παράδειγμα φαίνεται από την αυθόρμητη

μετατροπή της $[\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})]^{3-}$ σε $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NO})]^{3-}$ ¹⁴⁹ ή από την απομόνωση των ενώσεων $[\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{NO})_2(\text{acac})_2]^{4-}$ ^{157a} και $\{[\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})]\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}\}$ ^{157b}.



Σχήμα 6.1.31 Απεικόνιση της μοριακής δομής του $[\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\{\text{Na}(\text{MeOH})\}]^{2-}$.

Τέλος, άξια αναφοράς είναι μια ένωση βαναδίου, πρόσφατα δημοσιευμένη, η οποία περιέχει ένα ανιόν NO^- “παγιδευμένο” σε ένα σφαιρικό κελύφος $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$ (Σχήμα 6.1.32), που αποτελεί μοναδική περίπτωση απομόνωσης ανιόντος NO^- , δεδομένου ότι δεν έχει απομονωθεί ποτέ ούτε καν το απλό άλας NaNO .¹⁵⁸



Σχήμα 6.1.32 ORTEP διάγραμμα του σφαιρικού κελύφους του ανιόντος $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$, στο οποίο έχει παγιδευτεί ένα ανιόν NO^- .

B. POMs με πέροξο-ομάδες

Ο O_2^{2-} υποκαταστάτης είναι π -δότης όπως επίσης το ανιόν του O^{2-} και έτσι οι μονάδες $\{MO(O_2)\}$ και $\{MO(O_2)_2\}$ είναι ανάλογες των *cis*-διοξο- και *fac*-τριοξο αντίστοιχα. Προσθήκη H_2O_2 σε υδατικά διαλύματα πολυοξο-μολυβδαινικών και βολφραμικών οδηγεί σε πολυπυρηνικές πέροξο ενώσεις, εφόσον η συγκέντρωση του H_2O_2 διατηρείται χαμηλή. Ενώσεις οι οποίες ενσωματώνουν πέροξο-ομάδες αποτελούνται κυρίως από διμερείς μονάδες του τύπου $[Mo_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$, ενώ ενώσεις “φτωχές” σε πέροξο-υποκαταστάτες είναι άμεσα σχετιζόμενες με γνωστά πολυοξομολυβδαινικά. Έτσι, οι ενώσεις $[Mo_7O_{22}(O_2)_2]^{6-}$ ¹⁵⁹ και $[Mo_8O_{24}(O_2)_2(H_2O)_2]^{4-}$ ¹⁶⁰ βασίζονται σε επτά- και οκτα-πυρηνικούς σκελετούς αντίστοιχα, ενώ η ένωση $[Mo_4O_{12}(O_2)_2]^{4-}$ παρουσιάζει την κοινή κυκλική διαμόρφωση του $\{Mo_4O_{12}\}$.¹⁵⁹

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η χημεία των POMs με O_2^{2-} ομάδες παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον δεδομένου ότι ορισμένες από αυτές τις ενώσεις καταλύουν οξειδώσεις μιας ποικιλίας από οργανικά υποστρώματα με συν-οξειδωτικό H_2O_2 . Κλασικό παράδειγμα τέτοιου είδους καταλυτική διεργασία αποτελεί η εποξείδωση ολεφινών. Έχει παρατηρηθεί ότι οι ενώσεις οι οποίες είναι καταλυτικά δραστικές σε τέτοιου είδους αντιδράσεις, περιλαμβάνουν στον σκελετό τους μία ή δύο ουδέτερες μονάδες του τύπου $\{M_2O_2(\mu-O_2)_2(O_2)_2\}$ στις οποίες βρίσκεται ένα γεφυρωμένο και ένα μη-γεφυρωμένο O_2^{2-} ανιόν ενταγμένο σε κάθε κέντρο Mo ή W.¹⁶¹

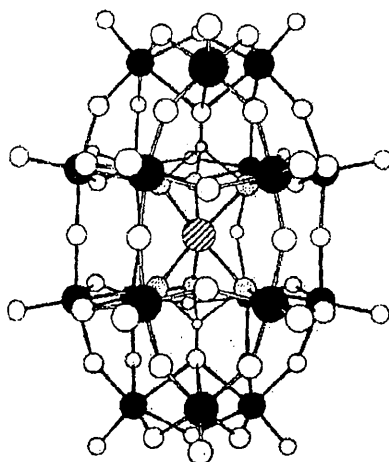
Τέλος, αξιοσημείωτη οικογένεια ενώσεων POMs αποτελούν τα περοξο-νιοβιο-υποκατεστημένα ετεροβολφραμικά ανιόντα, όπως η ένωση $[P_2\{Nb(O_2)\}_6W_{12}O_{56}]^{12-}$,¹⁶² που έχουν μελετηθεί ιδιαίτερα ως προς την αντί-HIV-1 δραστικότητά τους.

Γ. POMs με ιόντα αλογόνων ως υποκαταστάτες

Πέρα από αρκετά POMs που περιλαμβάνουν αλογόνα ως “guests”,^{17, 163} ιόντα αλογόνων (κυρίως ιόντα F^-) έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποκαταστάτες σε αρκετά πολυανιόντα. Για παράδειγμα στην ένωση $[(O_2CHCHO_2)Mo_4O_{11}F]^{3-}$ ένα ανιόν F^- λειτουργεί ως διπλά γεφυρωμένος υποκαταστάτης,¹⁶⁴ ενώ στην ένωση $[Mo_4O_{12}F_3]^{3-}$ υπάρχουν δυο μ_2-F^- και μια μ_4-F^- γέφυρες αντίστοιχα.¹⁶⁵ Άλλα παραδείγματα POMs με ιόντα αλογόνου ως υποκαταστάτες, αποτελούν οι ισοδομικές ενώσεις $[V_3O_4F_4(C_4O_4)_3]^{4-}$ και $[Mo_3O_4F_4(C_4O_4)_2]^{3-}$ οι οποίες περιέχουν μια μονάδα $\{M_3(\mu_3-$

F)} και συντίθενται από υδατικά ή μεθανολικά διαλύματα ενώσεων οξοβαναδίου ή μολυβδαινίου και ιόντων F^- με επίδραση $H_2C_4O_4$.¹⁶⁶

Ένας σημαντικός αριθμός POMs τα οποία ενσωματώνουν αλογόνα, εμφανίζουν την τάση να υιοθετούν το δομικό μοτίβο του μετα-βολφραμικού ανιόντος, όπως για παράδειγμα οι ενώσεις $[H_2W_{12}O_{39}F]^{5-}$ και $[H_2W_{12}O_{39}F_2]^{4-}$. Παρόλα αυτά έχουν αναφερθεί περιπτώσεις στις οποίες οι ενώσεις εμφανίζουν δομικά χαρακτηριστικά τύπου Dawson του $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ ανιόντος, όπως η ένωση $[H_2NaW_{18}O_{56}F_6]^{7-}$ (Σχήμα 6.1.33), τα μεταλλικά κέντρα της οποίας σχηματίζουν ένα τριγωνικό πρίσμα το κέντρο του οποίου καταλαμβάνεται από 6 ανιόντα F^- και ένα κατιόν Na^+ .¹⁶⁷



Σχήμα 6.1.33 Αναπαράσταση της μοριακής δομής του $[H_2NaW_{18}O_{56}F_6]^{7-}$, με το κεντρικό τριγωνικό που αποτελείται από ένα Na^+ (μεγάλη ριγέ μπάλα) και 6 F^- (μικρές γκριζες μπάλες).

6.2 POMs με οργανικούς υποκαταστάτες

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ορισμένων POMs με οργανικούς υποκαταστάτες είναι επίσης στα πλαίσια της παρούσας διατριβής και κατά συνέπεια, είναι αναγκαίο να γίνει μια αναφορά και στη συγκεκριμένη κατηγορία POMs. Πολυοξομεταλλικές ενώσεις οι οποίες ενσωματώνουν οργανικούς υποκαταστάτες παρουσιάζουν ενδιαφέρον για μια σειρά από λόγους: α) Εξ' αιτίας των ομοιοτήτων που παρουσιάζουν με τις επιφάνειες των μεταλλικών οξειδίων,¹⁶⁸ τα POMs μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοντέλα σε μια προσπάθεια ερμηνείας και μελέτης των ιδιοτήτων των οξειδίων. Η δυσκολίες που ανακύπτουν στην προσπάθεια μελέτης των ενδιάμεσων σταδίων σε διεργασίες καταλυτικής μετατροπής¹⁶⁹

οργανικών υποστρωμάτων από οξειδία, μπορεί να ξεπεραστεί μελετώντας την δραστικότητα και τις ιδιότητες επαρκώς χαρακτηρισμένων POMs. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να προσδιορισθούν τα βασικά στάδια μιας ετερογενούς αντίδρασης λαμβάνοντας υπ' όψιν την φύση των ενδιάμεσων προϊόντων τα οποία είναι δυνατό να απομονωθούν στην περίπτωση των POMs. Έτσι ο χαρακτηρισμός και η μελέτη υποκατεστημένων POMs με οργανικές ενώσεις ουσιαστικά μας παρέχει ένα μοντέλο μελέτης των καταλυτικών αντιδράσεων οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των μεταλλικών οξειδίων. Επιπλέον, καταλύτες υποστηριζόμενοι σε πολυοξομεταλλικές ενώσεις αποτελούν μια νέα κατηγορία υλικών τα οποία μπορούν να μελετηθούν σε ατομικό επίπεδο, δομικά και μηχανιστικά,¹⁷⁰ β) αλληλεπίδραση οργανικών μορίων με POMs μπορεί να οδηγήσει σε σταθεροποίηση και τελικά απομόνωση ασταθών δομικών χαρακτηριστικών¹⁷¹ ενώ συγχρόνως μας παρέχονται δομικές μονάδες οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον σχεδιασμό και σύνθεση μεγαλύτερων μορίων, γ) η διαμοριακή αλληλεπίδραση POMs πολυμερών ειδών επιτυγχάνεται με την χρήση κατάλληλου¹⁷² υποκαταστάτη. Αυτό είναι πολύ σημαντικό σε τομείς μελέτης και ανάπτυξης δενδριμερών, δ) αλληλεπίδραση κατάλληλου οργανικού μορίου με POM ενώσεις μπορεί να οδηγήσει σε ενεργοποίηση των ατόμων οξυγόνου της επιφάνειάς τους, ε) τέλος, υποκατάσταση των POMs μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη καταλυτών οι οποίοι εμφανίζουν ιδιότητες μοριακής αναγνώρισης και επομένως υψηλότερης εκλεκτικότητας με πιθανή χρήση σε εφαρμογές χημειοθεραπείας, ζ) Τέλος, POMs με ομοιοπολικά συνδεδεμένα οργανικά υποστρώματα έχουν προκαλέσει τεράστιο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια.¹⁷³ Οργανικοί υποκαταστάτες και POMs είναι και τα δύο ηλεκτρικά ενεργά υλικά ικανά να εμφανίσουν ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες. Ωστόσο, οι μηχανισμοί μέσω των οποίων εμφανίζονται αυτές οι ιδιότητες είναι διαφορετικοί για τα POMs και τα οργανικά μόρια, με $d\pi$ ηλεκτρόνια να καθορίζουν τις ιδιότητες των ανόργανων clusters, ενώ απεντοπισμένα π ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για την δραστικότητα των οργανικών υποστρωμάτων. Αυτό, λοιπόν, που είναι ιδιαίτερα ελκυστικό για τα υβριδικά υλικά, αποτελεί η πολύ στενή αλληλεπίδραση των απεντοπισμένων π ηλεκτρονίων των οργανικών μορίων με τα d ηλεκτρόνια του POM, η οποία μπορεί να επιφέρει μοναδικά συνδυαστικά αποτελέσματα.

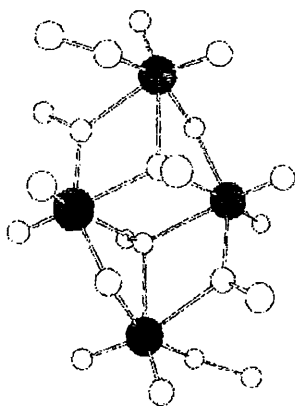
6.2.1. Πολυοξο-αλκοξο-μεταλλικά παράγωγα

Ίσως μια από τις πιο σημαντικές υποκατηγορίες οργανικών παραγώγων των POMs αποτελούν το πολυοξο-αλκοξο-παράγωγα. Αυτά συνδυάζουν τις ιδιότητες των POMs και των μεταλλικών αλκοξειδίων και δεδομένου ότι τα μεταλλικά αλκοξειδία μοιράζονται με τα POMs τον τίτλο των διαλυτών ενώσεων-μοντέλα στις μελέτες των ιδιοτήτων της επιφάνειας των οξειδίων, αξίζει να μελετηθούν. Οι συνηθισμένοι τρόποι σύνθεσης των αλκοξο-παραγώγων των POMs είναι οι εξής: (i) Ο-αλκυλίωση POMs με τριαλκοξοαμμωνιακά άλατα,¹⁷³ διάλυλο-θειικά¹⁷⁴ ή αλκυλ-αλογόνα¹⁷⁵ (ii) εστεροποίηση POMs με αλκοόλες,¹⁷⁴ (iii) ελεγχόμενη υδρόλυση μεταλλικών αλκοξειδίων¹⁷⁶ και (iv) αντιδράσεις οξειδίων με αλκοόλες.¹⁷⁷ Επίσης, αντιδράσεις POMs με οργανικούς υποκαταστάτες σε μεθανόλη συχνά έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή μέθοξυ-παραγώγων.

A. Πολυοξο-αλκοξο-ενώσεις που περιλαμβάνουν μονοδοντικά ενταγμένες αλκοόλες.

Αντίδραση του $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με μεθανόλη δίνει πολυοξο-μεθοξυμολυβδαινικά, ανιόντα όπως $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OMe})_2$, $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{MeOH}$ και $\text{Na}_4[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{OMe})_4] \cdot 8\text{MeOH}$, τα οποία αποτελούν ικανοποιητικά μοντέλα για την εκλεκτική οξείδωση της μεθανόλης σε φορμαλδεΰδη κατά την επίδραση καταλυτών μολυβδαινίου.¹⁷⁷ Η ένωση $(\text{Ph}_3\text{MeP})_2[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OMe})_6]$ έχει απομονωθεί από την αντίδραση του $(\text{Ph}_3\text{MeP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ με μεθανόλη παρουσία μιας οργανικής βάσης.¹⁷⁸ Το ανιόν $[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OMe})_6]^{2-}$ (Σχήμα 6.2.1) υιοθετεί την συμπαγή δομή των τεσσάρων MoO_6 οκταέδρων που μοιράζονται μια πλευρά (δομή δικουβανίου όπου λείπουν δυο κορυφές), η οποία είναι κοινή σε πολλά τετραμολυβδαινικά. Ένας μικρός αριθμός άλλων πολυοξο-αλκοξο-παραγώγων με μονοδοντικά ενταγμένες αλκοόλες έχουν χαρακτηριστεί, όπως η ένωση $[\text{Mg}(\text{MeOH})_6][\text{Mg}_2\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{MeO})_6(\text{MeOH})_4] \cdot 6\text{MeOH}$, η οποία απομονώθηκε από μεθανολικό διάλυμα που περιείχε MoCl_5 και MgCl_2 .¹⁷⁹ Στο μικτού σθένους cluster $[\text{Mg}_2\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{MeO})_6(\text{MeOH})_4]^{2-}$ τα $\{\text{MgO}_6\}$ οκτάεδρα καταλαμβάνουν τον κενό χώρο που δημιουργείται από την διευθέτηση των $\{\text{MoO}_6\}$ οκταέδρων, έτσι ώστε να συμπληρώνεται η δεκαπυρηνική $\{\text{M}_{10}\text{O}_{28}\}$ δομή. Ακόμα, ο σχηματισμός της ένωσης $[\text{V}_6\text{O}_{12}(\text{OMe})_7]^-$ από $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ με reflux σε

MeOH, αντανακλά την σταθεροποίηση της εξαπυρηνικής δομής, που ευνοείται από την μείωση του φορτίου κατά την ενσωμάτωση των αλκοξο-ομάδων.¹⁸⁰



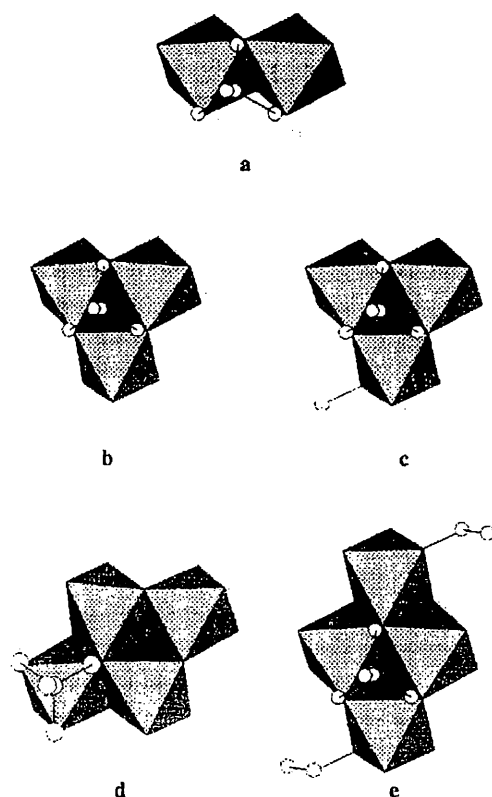
Σχήμα 6.2.1 Μοριακή δομή του τύπου δικουβανίου του ανιόντος $[Mo_4O_{10}(OMe)_6]^{2-}$.

B. Πολυοξο-αλκοξο-ενώσεις που περιλαμβάνουν χηλικά εντασσόμενες τριόλες

Ένας σημαντικός αριθμός πολυοξομεταλλικών παραγώγων περιέχουν τρις-άλκοξο υποκαταστάτες του τύπου $\{RC(CH_2O)_3\}^{3-}$ (tris; R = Me, NO₂, NH₂, CH₂OH, CHNC(O)CH=CH₂), τα οποία έχουν συντεθεί είτε σε ήπιες συνθήκες είτε υδροθερμικά. Οι δομές τους αντανακλούν τις στερικές απαιτήσεις των τρις-άλκοξο ομάδων, οι οποίες γεφυρώνουν κατά προτίμηση τρία μέταλλα σε τριγωνική διευθέτηση ή καλύπτουν τις τριγωνικές πλευρές των τετραεδρικών κοιλοτήτων (cavities) του δομικού σκελετού του POM.

Οι συνήθεις τρόποι παρασκευής, περιλαμβάνουν υδρόλυση και συγκρότηση του POM από πιο απλές δομικές μονάδες. Τρις-άλκοξο υποκαταστάτες είναι αποτελεσματικοί ως προς την σταθεροποίηση διπυρηνικών ενώσεων $[Mo_2O_4(tris)_2]^{2-}$ (Σχήμα 6.2.2a), οι οποίες μπορούν να αποτελέσουν πρόδρομες ενώσεις για την συγκρότηση clusters με μεγαλύτερο αριθμό μεταλλικών κέντρων, για παράδειγμα, $[Mo_3O_7(tris)_2]^{2-}$ (Σχήμα 6.2.2b),¹⁸¹ $[Mo_3O_6(OR)(tris)_2]^-$ (Σχήμα 6.2.2c),¹⁸¹ $[Mo_4O_8(OR)_2(tris)_2]$ (Σχήμα 6.2.2e)^{181c,182} και $[Mo_8O_{20}(OMe)_4(tris)_2]^{2-}$.^{181d} Η σύνθεση κατά σειρά των δι-, τρι- και τετραπυρηνικών συμπλόκων όταν R = NO₂,^{181c} δείχνει

πολύ καλά την δομική σχέση μεταξύ αυτών των συμπλόκων. Αυτή η σειρά των ενώσεων περιλαμβάνει επίσης τις ενώσεις $[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{tris})_2]^{2-}$ (Σχήμα 6.2.2d), $[\text{Mo}_6\text{O}_{10}(\text{NO})_2(\text{tris})_4]^{2-}$,¹⁸³ $[\text{H}_x\text{M}'\text{Mo}_6\text{O}_{18}\{\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2]^{(6-m-x)-}$ ($\text{M}'^{m+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{NO}_2, \text{NH}_2, \text{CH}_2\text{OH}$; $x = 0, 2$), $[\text{Mo}_8\text{O}_{18}\text{Cl}_4(\text{tris})_2]^{2-}$, $[\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{tris})_2]^{4-}$ και $[\text{Mo}_{14}\text{O}_{36}(\text{tris})_6]^{6-}$.¹⁸⁴

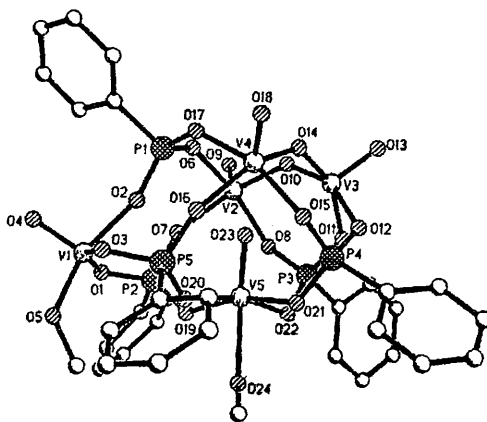


Σχήμα 6.2.2 Απεικόνιση της δομικής συνάφειας μεταξύ των συμπλόκων (a) $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{tris})_2]^{2-}$, (b) $[\text{Mo}_3\text{O}_7(\text{tris})_2]^{2-}$, (c) $[\text{Mo}_3\text{O}_6(\text{OR})(\text{tris})_2]^{2-}$, (d) $[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{tris})_2]^{2-}$ και (e) $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{OR})_2(\text{tris})_2]^{2-}$.

6.2.2. POMs με οργανοφωσφονικούς και οργανοαρσονικούς υποκαταστάτες

Η χρήση οργανο-φωσφονικών και οργανο-αρσονικών ομάδων ως υποκαταστάτες έχει αποδειχθεί πολύ αποτελεσματική ως προς την επέκταση των δομικών χαρακτηριστικών των POMs. Τα παραδείγματα που έχουν αναφερθεί ποικίλουν από ενώσεις με μεγάλο αριθμό κέντρων βαναδίου όπου έχουν “παγιδευτεί” κατιονικές, ανιονικές ή ουδέτερες ομάδες όπως η $[\{(\text{Me}_4)\text{N}^+\}\text{H}_6(\text{VO}_2)_{16}(\text{CH}_3\text{PO}_3)_8]^{7-}$

,¹⁸⁵ $[\{Cl_4\}V_{18}O_{25}(H_2O)_2(PhPO_3)_{20}]^{4-}$,¹⁸⁶ και $[\{(H_2O)_x\}H_{12}(VO_2)_{12}(PhPO_3)_8]$,¹⁸⁷ εξαμερείς ενώσεις με μοναδικά δομικά μοτίβα όπως η $[\{H_2O\}(VO)_6(t-Bupz)_6(C_6H_5OPO_3)_6(H_2O)_3]$ ¹⁸⁸ και η σφαιρικού σχήματος $[\{Cl\}(VO)_6(t-BuPO_3)_8]$,¹⁸⁶ πολυμερείς εκτεταμένες ενώσεις όπως οι $[VO(PhPO_3)]$ ¹⁸⁹ και $[(VO)_2\{(CH_2(PO_3)_2\}_2]$ ¹⁹⁰ και μοναδικές πενταπυρηνικές ενώσεις όπως η $[V_5O_7(OCH_3)_2(PhPO_3)_5]$ (Σχήμα 6.2.3)¹⁹¹ με το πρωτοφανές δομικό χαρακτηριστικό της παρουσίας μιας V=O ομάδας που κατευθύνεται προς το εσωτερικό του cluster, το οποίο αντιβαίνει την βασική δομική αρχή που διέπει όλα τα POMs σύμφωνα με την οποία τα μέταλλα απομακρύνονται από το κέντρο του πολυέδρου ένταξης τους με κατεύθυνση πάντα προς την εξωτερική επιφάνεια της δομής. Επίσης ορισμένα οξοβαναδικά-παράγωγα με οργανο-αρσονικούς υποκαταστάτες έχουν αναφερθεί με χαρακτηριστικά παραδείγματα τα clusters $[\{(MeOH)_2\}V_{12}O_{14}(OH)_4(PhAsO_3)_{10}]^{4-}$, $\{(MeCN)_2\}V_{14}O_{22}(OH)_4(PhAsO_3)_8]^{6-}$ και $[\{(H_2O)_2\}V_{12}O_{12}(OH)_2(PhAsO_3)_{10}(PhAsO_3)_4]^{4-}$, τα οποία “φιλοξενούν” στο εσωτερικό τους ουδέτερα μόρια, όπως MeOH, MeCN και H₂O αντίστοιχα.¹⁹²



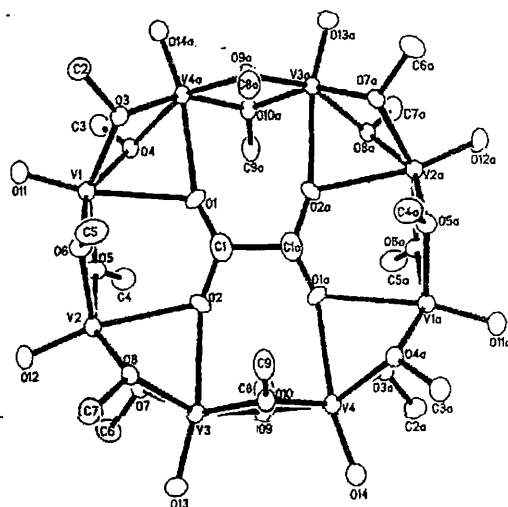
Σχήμα 6.2.3 Μοριακή δομή του ανιόντος $[V_5O_7(OCH_3)_2(PhPO_3)_5]^{4-}$ με το μοναδικό δομικό χαρακτηριστικό μιας V=O ομάδας που κατευθύνεται προς το εσωτερικό του cluster.

6.2.2 POMs με καρβοξυλικούς υποκαταστάτες, οξαλικά και squarate ανιόντα.

Μια μεγάλη ποικιλία από clusters βαναδίου με μονοκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες έχει αναφερθεί τα τελευταία χρόνια. Αυτές οι ενώσεις έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον αφενός λόγω των δομικών και μαγνητικών τους ιδιοτήτων,¹⁹³ αφετέρου λόγω της βιολογικής τους συσχέτισης.⁵⁰ Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων clusters αποτελούν τριπυρηνικές ενώσεις με οξικές και βενζοϊκές ομάδες, που βασίζονται στη δομική μονάδα $\{V_3O\}$ η οποία περιέχει ένα κεντρικό μ_3-O^{2-} .¹⁹⁴ Ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης τετραπυρηνικές ενώσεις όπως η $[V_4O_8(RCO_2)_4(NO_3)]^{2-}$ η οποία μπορεί να περιγραφεί ως ένας δακτύλιος από τετραγωνικές πυραμίδες VO_5 που μοιράζονται μια γωνία,¹⁹³ καθώς επίσης και οι πενταπυρηνικές ενώσεις του τύπου $[V_5O_9(RCO_2)_4(X)]^{2-}$ ($X = Cl^-, Br^-$) όπου μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζονται με προσθήκη μιας ομάδας $\{VO\}$ πάνω από τον $\{V_4O_8\}$ δακτύλιο της παραπάνω τετραπυρηνικής ένωσης.¹⁹³ Είναι αξιοσημείωτο ότι οι πενταπυρηνικές ενώσεις μικτού σθένους $V(IV/V)$ $[V_5O_9(RCO_2)_4(X)]^{2-}$ παρουσιάζουν θεμελιώδη κατάσταση $S = 2$ και σιδηρομαγνητική συμπεριφορά, η οποία είναι εξαιρετικά σπάνια για μικτού σθένους $V(IV/V)$ ενώσεις.

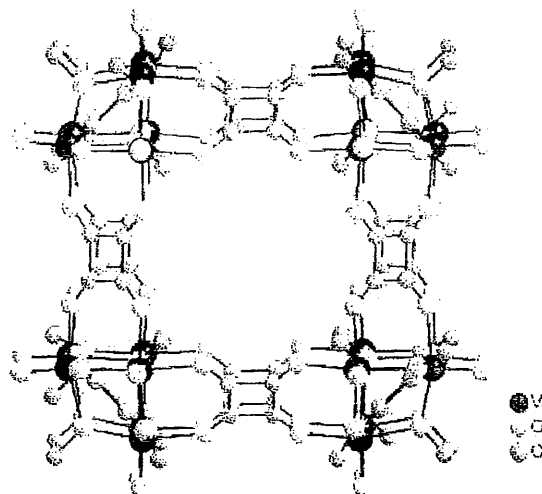
Ενώσεις Mo με καρβοξυλικούς υποκαταστάτες που να περιέχουν περισσότερα από τρία άτομα Mo είναι σπάνια. Τέτοια παραδείγματα είναι οι τετραπυρηνικές ενώσεις $[(HCCO)Mo_4O_{15}(HCO_2)]^{3-}$ και $[(C_{14}H_{10})Mo_4O_{15}(PhCO_2)]^{3-}$,¹⁹⁵ καθώς επίσης και τα οκταπυρηνικά σύμπλοκα $[Mo_8O_{26}(HCO_2)_2]^{6-}$ ¹⁹⁶ και $[Mo_8O_{26}(lysH_2)_2]^{2-}$.¹⁹⁷ Ωστόσο τα τελευταία χρόνια η ερευνητική ομάδα του καθηγητή Achim Müller έχει δημοσιεύσει μια σειρά από γιγαντιαία clusters Mo με καρβοξυλικές ομάδες, όπως τα παράγωγα με οξικές και μυρμιγκικές ομάδες $[\{(H_2O)_n\}Mo_{132}O_{372}(MeCO_2)_{30}(H_2O)_{72}]^{42-}$ ¹⁹⁸ και $[\{(H_2O)_n\}Mo^{VI}_{72}Mo^V_{60}O_{372}(HCO_2)_{30}(H_2O)_{72}]^{42-}$ αντίστοιχα.¹⁹⁹

Οι δυνατότητες γεφύρωσης των οξαλικών και squarate ($C_4O_4^{2-}$) ανιόντων συχνά οδηγούν σε δημιουργία κυκλικών δομών σε αντίθεση με την γενικά παρατηρούμενη τάση των POMs για συμπαγείς δομές. Οι οξαλικοί υποκαταστάτες είναι δυνατό να εμφανίζουν χηλικό τρόπο ένταξης, όπως συμβαίνει στην ένωση $[V_4O_8(H_2O)_2(C_2O_4)_4]^{4-}$ (Σχήμα 6.2.4)²⁰⁰ ή να λειτουργούν ως μ_8 -γεφυρώμενοι υποκαταστάτες, όπως παρατηρείται στις ενώσεις $[(VO)_8(OMe)_{16}(C_2O_4)]^{2-}$ ²⁰¹ και $[Mo_8O_{16}(OMe)_8(C_2O_4)]^{2-}$.²⁰²



Σχήμα 6.2.4 Μοριακή δομή του ανιόντος $[(VO)_8(OMe)_{16}(C_2O_4)]^{2-}$.

Squarate ομάδες απαντούν ως μ_2 -γεφυρωμένοι $C_4O_4^{2-}$ υποκαταστάτες στις ενώσεις $[Mo_3O_8(OMe)(C_4O_4)_2]^{3-}$,²⁰³ $[V_3O_4F_4(C_4O_4)_3]^{4-}$ και $[Mo_3O_8F(C_4O_4)_2]^{3-}$,²⁰⁴ ως τερματικά C_4O_4H και μ_2 -γεφυρωμένοι $C_4O_4^{2-}$ υποκαταστάτες στην ένωση $[Mo_4O_8(OMe)_2(C_4O_4)_2(C_4O_4H)_2]^{4-}$,²⁰⁵ ως μ_4 -γεφυρωμένη $C_4O_4^{2-}$ ομάδα στην ένωση $[Mo_4O_{10}F_4(C_4O_4)]^{4-}$,²⁰⁴ και ως μ_6 -γεφυρωμένα C_4O_4H ανιόντα στο cluster $[Mo_{12}O_{36}(C_4O_4H)_4]^{4-}$.²⁰⁶ Τέλος, πρόσφατα δημοσιεύθηκε ένα πολυξο-βαναδικό παράγωγο με 12 μ_4 -γεφυρωμένες $C_4O_4^{2-}$ ομάδες, συγκεκριμένα η ένωση $[V_{24}O_{24}(C_4O_4)_{12}(OMe)_{32}]^{8-}$ η οποία χαρακτηρίζεται από την παρουσία τεσσάρων ζευγών τριμερών $[(VO)_3(OMe)_4O_6]$ υπομονάδων, που συνδέονται μεταξύ τους μέσω των μ_4 - $C_4O_4^{2-}$ υποκαταστατών, έτσι ώστε να προκύπτει μια μοναδική δομή ενός υπερκύβου (Σχήμα 6.2.5).²⁰⁷



Σχήμα 6.2.5 Μοριακή δομή του ανιόντος $[V_{24}O_{24}(C_4O_4)_{12}(OMe)_{32}]^{8-}$.

7. Πολυοξο(θειο)μεταλλικές ενώσεις

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής αξίζει σε αυτό το σημείο να παραθέσουμε ορισμένα χαρακτηριστικά της χημείας των πολυοξο(θειο)μεταλλικών πλειάδων και ορισμένα παραδείγματα άξια αναφοράς.

Η χημεία των θειομεταλλικών συστημάτων έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητικών ομάδων εξ' αιτίας των εφαρμογών τους σε μοντέρνα ερευνητικά πεδία²⁰⁸ όπως διεργασίες καταλυτικής υδρογόνωσης,²⁰⁹ σχεδιασμό μικροπορωδών και μεσοπορωδών υλικών²¹⁰ και σε διάφορες βιολογικές διαδικασίες²¹¹ όπως δέσμευση N₂. Επιπλέον, οι ενώσεις Mo-S παίζουν καθοριστικό ρόλο σε μεταλλο-ένζυμα²¹² και επομένως οι διαδικασίες σουλφούρωσης στην χημεία του μολυβδαινίου έχουν σημαντικό ενδιαφέρον²¹³ καθώς επίσης και σε βιομηχανικές διεργασίες (HDS, hydrodesulfurization).²¹⁴

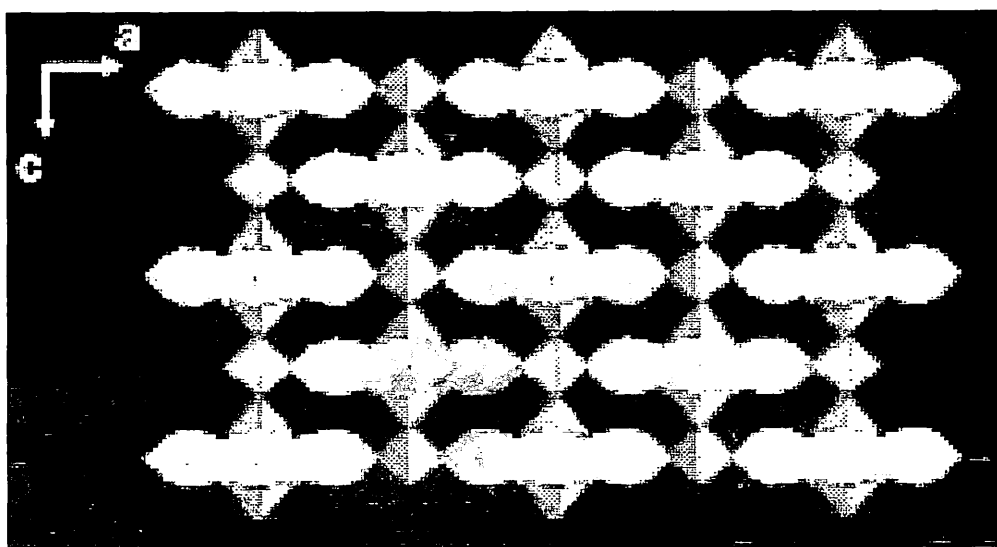
Ωστόσο υπάρχουν μεγάλες διαφορές στην χημεία των πολυοξομεταλλικών και θειομεταλλικών ενώσεων.²¹⁵ Τα χαρακτηριστικά των τελευταίων, αναφέρονται παρακάτω:

- 1 Οι αριθμοί ένταξης στα θειομεταλλικά παράγωγα είναι μικρότεροι εξ' αιτίας του μεγαλύτερου μεγέθους του ατόμου του S.
- 2 Υπάρχει η τάση σχηματισμού μικρότερων συσσωματωμάτων.
- 3 Ευνοούνται χαμηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες των μεταλλικών κέντρων ως αποτέλεσμα διαμοριακών αναγωγικών διαδικασιών.
- 4 Θειομεταλλικά σύμπλοκα εμφανίζονται σχεδόν πάντα ως μονομερείς υποκαταστάτες, αν και υπάρχει η πιθανότητα αντικατάστασης του ατόμου του οξυγόνου σε περιορισμένη έκταση π.χ. [NbW₅O₁₈S]³⁻.

Αν και οι θειομεταλλικές ενώσεις εμφανίζουν ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών, εξ' αιτίας των χαρακτηριστικών που διακρίνουν την χημεία τους δεν είναι σε θέση να εμφανίζουν την ποικιλομορφία σε μεγέθη και πολυπλοκότητα που εμφανίζουν οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις ούτε την σταθερότητα αυτών σε ένα εύρος θερμοκρασιών και οξειδοαναγωγικών συνθηκών (οι θειομεταλλικές ενώσεις ανάγονται σχετικά εύκολα με πρωτονίωση ή θέρμανση).²¹⁵ Για τους παραπάνω λόγους, θα ήταν αρκετά εποικοδομητικό αν μπορούσαμε να συνδυάσουμε τις

ιδιότητες των δυο κατηγοριών. Οι ερευνητικές ομάδες έκαναν προσπάθειες να συνδυάσουν και να απομονώσουν μια υβριδική κατηγορία ενώσεων, τις πολυοξο(θειο)μεταλλικές πλειάδες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των προσπαθειών αποτελούν οι ενώσεις της ερευνητικής ομάδας του Secheresse η οποία κατάφερε να συνδυάσει πολυοξο(θειο)μεταλλικές ενώσεις με ανόργανους και οργανικούς υποκαταστάτες.

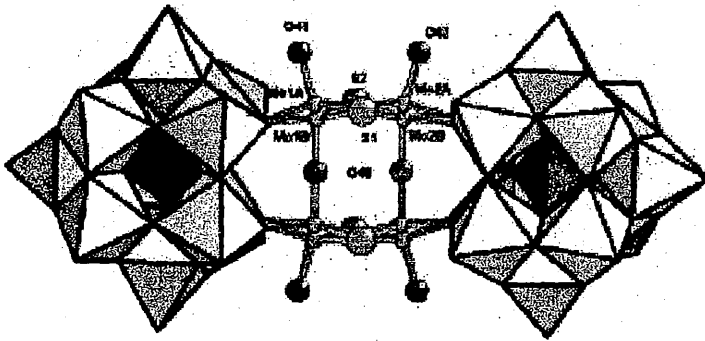
Για παράδειγμα η ένωση $\text{Na}_4[(\text{HPO}_4)_2\text{Mo}_{12}\text{S}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}^{216}$ (σχήμα 7.1), οικοδομείται από έξι διμερείς μονάδες με κοινές έδρες της μορφής $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$, οι οποίες γεφυρώνονται μέσω δυο υδροξυλομάδων υιοθετώντας μια ελλειπτική διαμόρφωση. Δυο τετραεδρικά PO_4^{3-} ανιόντα καταλαμβάνουν συμμετρικές θέσεις στην σχηματιζόμενη κοιλότητα και γεφυρώνουν τέσσερα μεταλλικά κέντρα. Τα κατιόντα Na^+ είναι οκταεδρικά ενταγμένα και γεφυρώνουν δυο ελλειπτικές διαμορφώσεις των μεταλλικών κέντρων που προαναφέραμε.



Σχήμα 7.1 Πολυεδρική αναπαράσταση της ένωσης $\text{Na}_4[(\text{HPO}_4)_2\text{Mo}_{12}\text{S}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ στο χώρο. Mo: κίτρινα οκτάεδρα, PO_4^{3-} : πράσινα οκτάεδρα, Na: μπλε οκτάεδρα.

Άλλο ένα αξιοσημείωτο παράδειγμα πολυοξο(θειο)μεταλλικής ένωσης η οποία ενσωματώνει φωσφορικά ανιόντα, είναι το ανιόν $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2(\text{Mo}_4\text{S}_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2)]^{10-}$ ²¹⁷ (Σχήμα 7.2). Η ένωση αποτελείται από δυο δομικές μονάδες της μορφής $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$

οι οποίες γεφυρώνονται μέσω δυο γεφυρών οξοθειό μονάδων της μορφής $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$. Οι δυο οξοθειό μονάδες μολυβδαινίων εντάσσονται συμμετρικά σε τέσσερα τερματικά άτομα οξυγόνου $[\text{PW}_{11}]$ μονάδων.



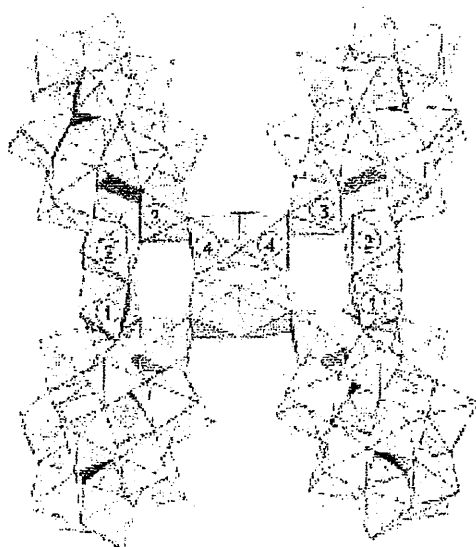
Σχήμα 7.2 Πολυεδρική αναπαράσταση του ανιόντος $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2(\text{Mo}_4\text{S}_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2)]^{10-}$. W: λευκά οκτάεδρα, P: γκρι οκτάεδρα.

Τέλος, ένα πρόσφατο παράδειγμα πολυοξο(θειο)μεταλλικής ένωσης η οποία ενσωματώνει φωσφορικά ανιόντα, είναι το ανιόν $[(\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_4\{(\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2)_2\}_4\{(\text{Mo}_4\text{S}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_2\}]^{28-}$ ²¹⁸ (Σχήμα 7.3). Αρχικά ενώνονται δυο ανιόντα $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, τα οποία υιοθετούν δομή τύπου Dawson, μέσω δυο οξοθειό μονάδων της μορφής $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, στην οποία το ένα άτομο μολυβδαινίου αλληλεπιδρά με το ανιόν μέσω γέφυρας Mo-μO-W, ενώ το δεύτερο άτομο μολυβδαινίου αλληλεπιδρά με το δεύτερο ανιόν μέσω διπλής γέφυρας της μορφής Mo-(μO-W)₂. Τέλος τα δυο ψευδοδιμερή συνδέονται μεταξύ τους μέσω της οξοθειό μονάδας της μορφής $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$.

Από τις προσπάθειες που έχουν γίνει στην χημεία των πολυοξο(θειο)μεταλλικών πλειάδων, μόνο ελάχιστα παραδείγματα ενώσεων οι οποίες ενσωματώνουν AsO_3 ή SiO_4 ανιόντα έχουν αναφερθεί. Μερικές από αυτές είναι οι $[\text{SiW}_{10}\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_{38}]^{6-}$ (M = Mo^V, W^V), ^{219α} $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{As}_2\text{S}_7]^{219β}$ και $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{10-}[\{(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-OH})_2\}]^{219γ}$.

Επίσης αξιόλογες προσπάθειες έχουν γίνει στην προσπάθεια απομόνωσης πολυοξο(θειο)μεταλλικών ενώσεων οι οποίες ενσωματώνουν οργανικά μόρια. Για παράδειγμα οι ενώσεις $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}_8\text{S}_8\text{O}_8(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10-}$

$(\text{OH})_{10}(\text{H}_6\text{C}_5\text{O}_4) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2(\text{H}_6\text{C}_5\text{O}_4)[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_6\text{C}_5\text{O}_4)] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Cs}_2-[\text{Mo}_{12}\text{S}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_{10}\text{C}_7\text{O}_4)] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (Σχήμα 7.4)²²⁰ αναπαριστούν κυκλικές πολυοξο(θειο)ενώσεις μολυβδαινίου, οι οποίες αποτελούνται από τέσσερις, πέντε και έξι οξοθειο δομικές μονάδες του τύπου $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ συνδεδεμένες μεταξύ τους

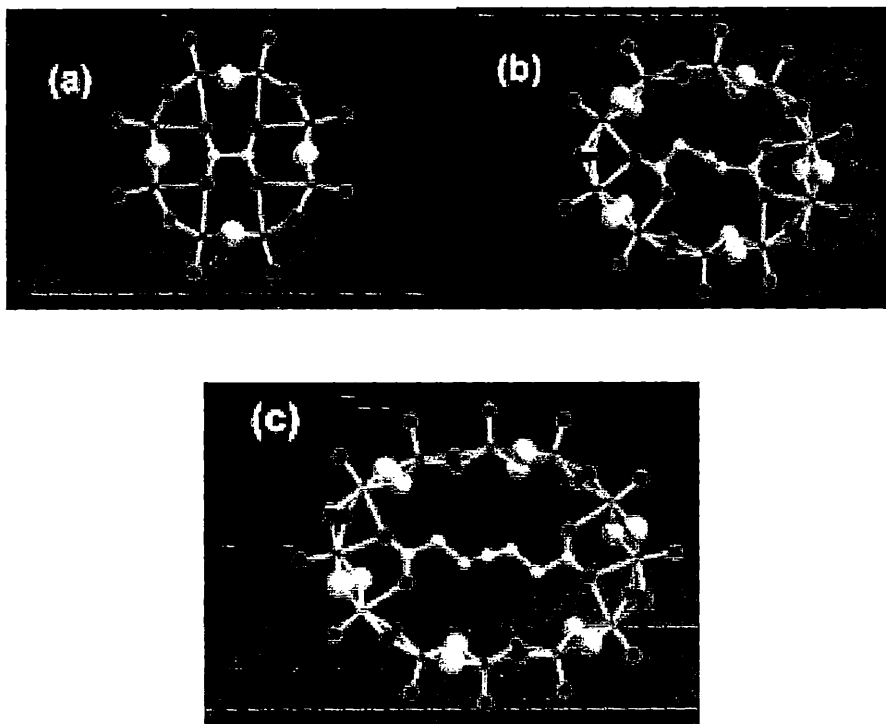


Σχήμα 7.3 Πολυεδρική αναπαράσταση του ανιόντος $[(\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_4\{(\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2)_4\{(\text{Mo}_4\text{S}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2)]^{28-}$. W: Λευκά οκτάεδρα, Mo: γκρι οκτάεδρα, P: μαύρα τετράεδρα. Δομική μονάδα $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$: Ζεύγος οκταέδρων 1-2, Δομική μονάδα $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$: Ζεύγος οκταέδρων 3-4-4-3.

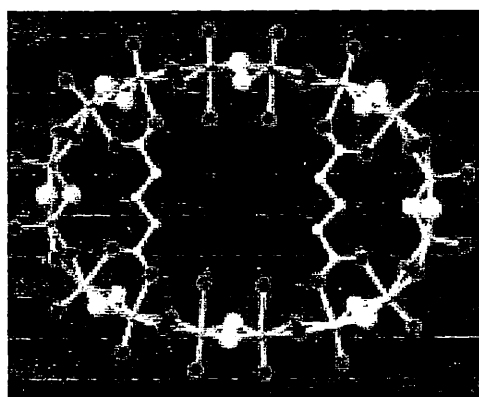
μέσω κοινών ακμών. Το εσωτερικό της κοιλότητας καταλαμβάνεται από ένα μόριο οξαλικών, γλουταρικών και πιμελικών ανιόντων αντίστοιχα, των δικαρβοξυλικών οξέων. Τα ανιόντα των δικαρβοξυλικών οξέων εντάσσονται μέσω των οξυγόνων σε μεταλλικά κέντρα του δακτυλίου (τέσσερις γέφυρες στην περίπτωση των οξαλικών, μια στην περίπτωση του γλουταρικού και δυο στην περίπτωση του πιμελικού). Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνει το μέγεθος του οργανικού μορίου, οι οξοθειο μονάδες εμφανίζουν μια τάση προτίμησης της ελλειπτικής διαμόρφωσης (περίπτωση πιμελικού) παρά της κυκλικής (περίπτωση οξαλικού).

Η ίδια ερευνητική ομάδα προσπάθησε να μεταφέρει την χημεία του μολυβδαινίου στο βολφράμιο, κάτι που έκανε με επιτυχία απομονώνοντας την

μεγαλύτερη πολυοξο(θειο)μεταλλική ένωση του βολφραμίου μέχρι αυτή την στιγμή. Το ανιόν $[W_{16}S_{16}O_{16}(OH)_{16}(H_2O)_4(C_5H_6O_4)_2]^{4-}$ (Σχήμα 7.5)²²¹ αποτελείται από οκτώ οξοθειο μονάδες της μορφής $[W_2O_2S_2]^{2+}$ οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω δυο



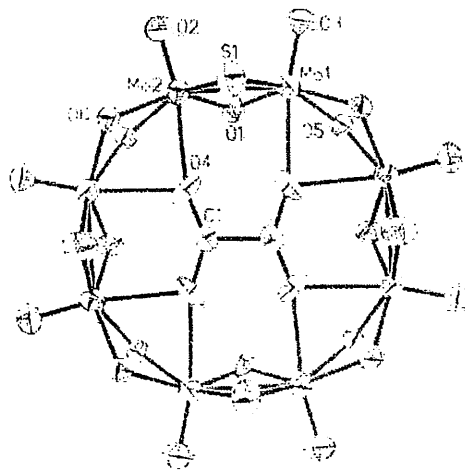
Σχήμα 7.4 Αναπαράσταση των ενώσεων α) $[Mo_8-ox]^{2-}$, β) $[Mo_{10}-glu]^{2-}$, γ) $[Mo_{12}-pim]^{2-}$.



Σχήμα 7.5 Αναπαράσταση της δομής του ανιόντος $[W_{16}S_{16}O_{16}(OH)_{16}(H_2O)_4(C_5H_6O_4)_2]^{4-}$. S: κίτρινο, O: κόκκινο, W: μικρές μπλε σφαίρες, C: μικρές άσπρες σφαίρες.

υδροξυλικών διπλών γεφυρών σε μια ελλειπτική διαμόρφωση. Δυο συμμετρικές θέσεις της σχηματιζόμενης κοιλότητας καταλαμβάνεται από δυο ανιόντα γλουταρικού οξέος, τα οποία εντάσσονται μέσω των ατόμων οξυγόνου σε δυο γειτονικά μεταλλικά κέντρα βολφραμίου.

Τέλος ένα ακόμα πρόσφατο παράδειγμα αποτελεί η ένωση $[\text{Mo}_8\text{S}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]$ (Σχήμα 7.6)²²² η οποία συντέθηκε σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων (hydrothermal synthesis), η οποία είναι ισοδομική της αντίστοιχης κυκλικής οξοθειομεταλλικής ένωσης της ερευνητικής ομάδας του Secheresse (βλ. Σχήμα 7.4α), με την διαφορά ότι σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση οξοθείο μονάδων της μορφής $[\text{Mo}_2(\text{S})\text{O}_3]^{2+}$ και όχι της μορφής $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2]^{2+}$ (τα μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται από ένα άτομο S και ένα άτομο O και όχι από δυο άτομα S).



Σχήμα 7.6 Αναπαράσταση της δομής της ένωσης $[\text{Mo}_8\text{S}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)]$.

Η διπλή γέφυρα $\mu\text{-O}$ έχει αντικατασταθεί από μια διπλή γέφυρα $\mu\text{-O,S}$.

8. Σκοπός-Στόχοι της διδακτορικής διατριβής

Μέχρι αυτό το σημείο μπορεί να αντιληφθεί κανείς ότι ο σχεδιασμός και η απομόνωση πολυοξομεταλλικών ενώσεων των στοιχείων μετάπτωσης αποτελεί έναν ιδιαίτερα ελκυστικό τομέα της ερευνητικής κοινότητας εξ' αιτίας της ποικιλομορφίας και των μοναδικών δομικών χαρακτηριστικών που εμφανίζουν αλλά και λόγω της χρησιμότητάς τους σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών όπως η κατάλυση, η κλινική και αναλυτική χημεία, η ιατρική και επιστήμη υλικών (βλ. κεφάλαιο 5).

Αν και έχει παρατηρηθεί εκτεταμένη ερευνητική προσπάθεια με αξιόλογα όπως παρουσιάσαμε αποτελέσματα στον χαρακτηρισμό πολυοξομεταλλικών ενώσεων οι οποίες ενσωματώνουν ανόργανους (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} κ.α.) και οργανικούς υποκαταστάτες, δεν έχει γίνει ιδιαίτερη προσπάθεια μελέτης της χημείας αλληλεπίδρασης των POMs και των SO_3^{2-} ανιόντων. Πιο συγκεκριμένα έχουν αναφερθεί μόνο πέντε POMs και καμία πολυοξο(θειο)μεταλλική ένωση η οποία ενσωματώνει θειώδη ανιόντα (βλ. κεφάλαιο 6).

Το κύριο μέρος, λοιπόν, της ερευνητικής μας προσπάθειας επικεντρώνεται στην σύνθεση και τον χαρακτηρισμό πολυοξομεταλλικών ενώσεων με το πυραμιδικής γεωμετρίας SO_3^{2-} ανιόν, προκειμένου να μελετήσουμε την επίδραση της ενσωμάτωσης αυτών των υποκαταστατών σε πολυοξομεταλλικά συγκροτήματα, όσον αφορά τα δομικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητές τους.

Ωστόσο, η μελέτη της αλληλεπίδρασης των θειωδών ανιόντων με πολυοξομεταλλικά συστήματα μπορεί να εξετασθεί και από άλλη σκοπιά. Συγκεκριμένα το SO_3^{2-} έχει άμεση σχέση με το SO_2 και δεδομένου ότι το SO_2 κατά την διάλυσή του στο H_2O μετατρέπεται κατά ένα μεγάλο μέρος σε SO_3^{2-} , θα αποκτούσε ιδιαίτερο ενδιαφέρον και χρησιμότητα η γνώση της χημείας αλληλεπίδρασης του θειώδους ανιόντος με POMs διότι θα μπορούσε να βρει εφαρμογή στην εύρεση κατάλληλων συνθηκών που θα ευνοούσαν την προσρόφηση του SO_2 της ατμόσφαιρας και παρασκευή χρήσιμων υλικών, ενώ συγχρόνως προσφέρει νέους τρόπους αντιμετώπισης του ιδιαίτερα σοβαρού περιβαλλοντολογικού προβλήματος του φαινομένου της όξινης βροχής.²²³

Επιπλέον η χημεία αλληλεπίδρασης του SO_3^{2-} ανιόντος με το Mo εμφανίζει άμεσο βιολογικό ενδιαφέρον, λόγω της *in vivo* οξειδωσης του σε SO_4^{2-} από το ένζυμο sulfite oxidase το οποίο περιέχει άτομα Mo στο ενεργό του κέντρο.²²⁴ Η

αλληλεπίδραση πολυοξο(θειο)μολυβδαινικών ενώσεων με τα θειώδη ανιόντα είναι επίσης σημαντική από βιολογική σκοπιά, δεδομένου ότι ενώσεις Mo-S είναι παρούσες σε μεταλλοένζυμα²¹² ενώ παράλληλα ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα αντιδραστήρια σουλφούρωσης στην χημεία του μολυβδαινίου.²¹³

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

Προχωρώντας ένα βήμα παρακάτω προσπαθήσαμε να συνδυάσουμε και να μελετήσουμε την χημεία αλληλεπίδρασης του POM- SO_3^{2-} συστήματος με οργανικούς υποκαταστάτες όπως 4,4'-διπυριδίνη (4,4'-bipy) και δικετοπυριδίνη (dpk), δεδομένου ότι δεν έχουν αναφερθεί ενώσεις στην βιβλιογραφία οι οποίες να συνδυάζουν το θειώδες ανιόν με οργανικούς υποκαταστάτες. Η απομόνωση και μελέτη ενώσεων ακολουθώντας την παραπάνω υβριδική προσέγγιση, είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα διότι ένας οργανικός υποκαταστάτης είναι ικανός να προσδώσει σε ένα πολυοξομεταλλικό σύστημα μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά, να σταθεροποιήσει προϊόντα τα οποία δεν ήταν δυνατόν να απομονωθούν καθώς επίσης να ρυθμίσει/μετατρέψει τις παρατηρούμενες χημικές ιδιότητες τους (μαγνητικές, οπτικές, καταλυτικές), κάτι το οποίο διαπιστώσαμε και πειραματικά όπως θα αναφέρουμε παρακάτω. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην προσπάθεια σχεδιασμού και ανάπτυξης υλικών με τις επιθυμητές ιδιότητες και άμεση εφαρμογή τους σε τομείς όπως η αντικατάσταση των παραδοσιακών ορυκτών μαγνητών (που κοστίζουν ιδιαίτερα ακριβά) από ενώσεις-μοριακούς μαγνήτες χαμηλού κόστους, τον πολλαπλασιασμό της “μνήμης” των υπολογιστών λόγω της τεράστιας δυνατότητας “αποθήκευσης” πληροφοριών από τους λεγόμενους “μαγνήτες απλού μορίου⁸⁸ καθώς επίσης και τον σχεδιασμό προστατευτικών υλικών από επικίνδυνες ακτινοβολίες (κορέσιμοι απορροφητές).

Τέλος, πολυοξομεταλλικά συγκροτήματα τα οποία ενσωματώνουν οργανικούς υποκαταστάτες, έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών, διότι μπορούν να θεωρηθούν ενώσεις μοντέλα στην προσπάθεια μελέτης και ερμηνείας των ετερογενών καταλυτικών διεργασιών μετατροπής οργανικών υποστρωμάτων, που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των μεταλλικών οξειδίων.²²⁵

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΓΕΝΙΚΑ

Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή είναι ανόργανα άλατα, όπως $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, Na_2SO_3 , NH_4Cl , οξείδια μετάλλων όπως το MgO και οργανικά μόρια, Et_4NCl , Bu_4NCl , 4,4'-bipy και dprk τα οποία λήφθηκαν από το εμπόριο και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω κατεργασία. Τα αρχικά αντιδραστήρια του μολυβδαινίου ήταν $\text{Mo}^{\text{V}}\text{Cl}_5$, $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ τα οποία χρησιμοποιήθηκαν επίσης χωρίς περαιτέρω κατεργασία. Οι πηγές βαναδίου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν $\text{V}^{\text{IV}}\text{OSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{OCl}_2)(\text{thf})_2]^{226}$ και ένα υδατικό όξινο διάλυμα $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ συγκέντρωσης 0.9 M ,¹⁴⁸ τα οποία παρασκευάστηκαν με μεθόδους γνωστές από την βιβλιογραφία. Οι αντιδράσεις έλαβαν χώρα σε συνήθεις συνθήκες πίεσεως και θερμοκρασίας, παρουσία οξυγόνου. Οι αναλύσεις C, H, N, S έγιναν στην μονάδα στοιχειακής ανάλυσης του Πανεπιστημίου Λισσαβόνας της Πορτογαλίας. Το περιεχόμενο σε βανάδιο, μολυβδαίνιο και νάτριο προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.

2. ΣΥΝΘΕΣΗ

2.1 Πολυοξομεταλλικές ενώσεις μολυβδαινίου και βαναδίου με το θειώδες ανιόν.

1. $\text{NH}_4[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{SO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

α' μέθοδος: Σε 20 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (37% HCl σε νερό, 1:4 v/v, ~pH = 0), προστίθενται 0.60 g (5.1 mmol) $\text{NH}_4\text{V}^{\text{V}}\text{O}_3$. Ακολουθεί ανάδευση για 15' για να διαλυθεί όλη η ποσότητα $\text{NH}_4\text{V}^{\text{V}}\text{O}_3$. Εν' συνεχεία ακολουθεί αργή προσθήκη (παρατηρείται αφρισμός του διαλύματος) 0.59 g (14.6 mmol) MgO . Το διάλυμα είναι διαυγές κίτρινου χρώματος. Με την προσθήκη 4.50 g (45.9 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ το χρώμα του διαλύματος αλλάζει σε πράσινο-μπλε ενώ η τιμή του pH

του διαλύματος γίνεται 4. Διηθούμε το διάλυμα και το διήθημα αφήνεται σε ηρεμία στους 4 °C για 7 ημέρες, κατά την διάρκεια των οποίων σχηματίστηκαν μπλε εξάγωνοι κρύσταλλοι, κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Απόδοση 2.06 g (60%). Στοιχειακή ανάλυση, θεωρητικές τιμές (%): H 4.13, N 5.22, S 17.94, V 19.00; Πειραματικές τιμές: H 4.20, N 5.10, S 18.05, V 18.80.

β' μέθοδος: Ακολουθούμε την ίδια πορεία με την α' μέθοδο, αλλά στο τελικό διάλυμα που προκύπτει γίνεται reflux χωρίς ανάδευση, οπότε μετά από 3-4 ώρες (!) σχηματίζονται εξάγωνοι μπλε κρύσταλλοι, κατάλληλοι για κρυσταλλογραφική ανάλυση. Απόδοση: 2.47 g (72%).

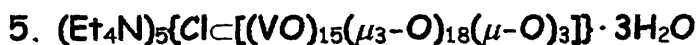
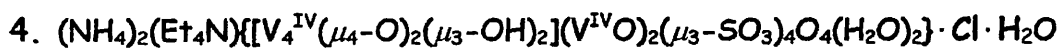
2. *trans*-(NH₄)₂[V^{IV}(μ-SO₃)₂(OH)₂]_∞

Η Ένωση 2 απομονώθηκε ακολουθώντας την παραπάνω πορεία (α' μέθοδος) με απόδοση 55.7% (0.80 g), με την διαφορά ότι προστέθηκαν 6.00 g (61.2 mmol) (NH₄)₂SO₃. Με την προσθήκη της ποσότητας του (NH₄)₂SO₃ το χρώμα του τελικού διαλύματος άλλαξε σε σκούρο πράσινο ενώ η τιμή του pH έγινε 6. Ακολουθεί διήθηση του διαλύματος, και το διήθημα αφήνεται σε ηρεμία, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά την πάροδο τεσσάρων ημερών, απομονώθηκαν πράσινοι τετράγωνοι κρύσταλλοι. Στοιχειακή ανάλυση, θεωρητικές τιμές (%): H 3.58, N 9.96, S 22.81, V 18.12; Πειραματικές τιμές: H 3.63, N 10.21, S 22.66, V 17.81.

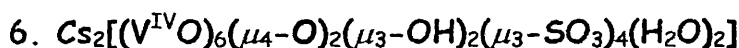
3. {Na₄(μ-H₂O)₈(H₂O)₆}[Mg(H₂O)₆][V₁₀^V(O)₈(μ₆-O)₂(μ₃-O)₄(μ-O)₁₄] · 3H₂O

α' μέθοδος: Σε 20 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (37% HCl σε νερό, 1:4 v/v, ~pH = 0), προστίθενται 0.60 g (5.1 mmol) NH₄V^VO₃. Ακολουθεί ανάδευση για 15' για να διαλυθεί όλη η ποσότητα NH₄V^VO₃. Εν' συνεχεία ακολουθεί αργή προσθήκη (παρατηρείται αφρισμός του διαλύματος) 0.59 g (14.6 mmol) MgO. Με την προσθήκη 2.40 g (60.0 mmol) στερεού NaOH το χρώμα του διαλύματος άλλαξε σε λαδί και η τιμή του pH σε 6. Ορθογώνιοι πορτοκαλί κρύσταλλοι της ένωσης 3 σχηματίστηκαν μετά την πάροδο 1 ημέρας με την μέθοδο της αργής εξάτμισης μεθανόλης (vapor diffusion) και διάχυσή αυτής στο παραπάνω διήθημα. Απόδοση 2.00 g (26.3%). Στοιχειακή ανάλυση, θεωρητικές τιμές (%): H 3.15, Na 6.31, Mg 1.64, V 35.02; Πειραματικές τιμές: H 3.23, Na 5.28, Mg 1.50, V 34.88.

β' μέθοδος: Ακολουθώντας την παραπάνω πορεία αλλά χρησιμοποιώντας 2.00 g (50.0 mmol) NaOH, το pH του διαλύματος γίνεται 4 ενώ το χρώμα σε σκούρο λαδί. Και πάλι με αργή εξάτμιση μεθανόλης και διάχυσή της στο διήθημα του παρασκευαζόμενου διαλύματος, απομονώνουμε και πάλι την παραπάνω ένωση 3.



Σε 20 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (37% HCl σε νερό, 1:4 v/v, ~pH = 0), προστίθενται 0.60 g (5.1 mmol) $\text{NH}_4\text{V}^{\text{V}}\text{O}_3$. Ακολουθεί ανάδευση για 15' για να διαλυθεί όλη η ποσότητα $\text{NH}_4\text{V}^{\text{V}}\text{O}_3$. Η τιμή του pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 8.5 με προσθήκη πυκνής αμμωνίας. Το χρώμα του διαλύματος έγινε σκούρο πορτοκαλί. Στην συνέχεια διαβιβάστηκε αέριο SO_2^* για 15 λεπτά. Το χρώμα του διαλύματος άλλαξε σταδιακά σε πράσινο ενώ η τιμή του pH σε ~ 4.5. Στο τελικό διάλυμα προστέθηκε 1.00 g (6.0 mmol) στερεού Et_4NCl και ακολούθησε ανάδευση για 15'. Στην συνέχεια ακολουθεί διήθηση του διαλύματος για την απομάκρυνση μικρής ποσότητας ιζήματος που δημιουργήθηκε και αφήνουμε το διήθημα σε ηρεμία, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά την πάροδο 4 ημερών, σχηματίζονται μπλε βελονοειδείς κρύσταλλοι της ένωσης 4 καθώς επίσης και σκούροι πράσινοι τετράγωνοι κρύσταλλοι της ένωσης 5. Απόδοση ένωσης 4: 1.19 g (37.5%). Απόδοση ένωσης 5: 0.10 g (13.0%). Στοιχειακή ανάλυση ένωσης 4, υπολογισμένες τιμές (%): C 9.21, H 3.48, N 4.03, S 12.29, V 29.28; Πειραματικές τιμές: C 9.31, H 3.61, N 4.14, S 12.30, V 28.92; Στοιχειακή ανάλυση ένωσης 5, θεωρητικές* τιμές (%): C 23.07, H 5.09, N 3.36, V 36.76; Πειραματικές τιμές: C 23.14, H 5.13, N 3.35, V 36.54.



α' μέθοδος: Σε 16ml μπλε όξινο διάλυμα (pH ~ 1) $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ (5.5 mmol, 6 ml δ/τος 0.9M) προστίθεται διάλυμα Na_2SO_3 (1.5 g, 12.0 mmol, pH = 9) και CsCl (1.00 g, 5.9 mmol), οπότε το χρώμα γίνεται ελαφρά πιο σκούρο μπλε (pH ~ 4). Μετά από 3 ημέρες, μπλε κρύσταλλοι σχηματίζονται, διηθούνται και ξηραίνονται στον αέρα.

* Το SO_2 παρασκευάστηκε με προσθήκη H_2SO_4 σε ποσότητα στερεού Na_2SO_3 .

Απόδοση: 0.48 g (40%). Στοιχειακή ανάλυση, θεωρητικές τιμές(%): Cs 24.38, H 0.5, S 11.74, V, 28.07; Πειραματικές τιμές: Cs 24.31, H 0.7, S 11.68, V 27.84.

β' μέθοδος: Ακολουθούμε την ίδια πορεία με την α' μέθοδο, αλλά στο τελικό διάλυμα που προκύπτει από την ανάμιξη των διαλυμάτων του $V^{IV}O^{2+}$ και του $Na_2SO_3/CsCl$ γίνεται reflux χωρίς ανάδευση, οπότε μετά από 1-2 h (!) σχηματίζονται μπλε κρύσταλλοι, κατάλληλοι για κρυσταλλογραφική ανάλυση. Απόδοση: 0.72 g (60%).

7. $(NH_4)_{19}[Mo_{12}(O)_{12}(\mu-OH)_{12}(SO_3)_{16}](SO_3)_{1.5}(SO_4)_2Cl_4 \cdot 23.5H_2O$

Σε 20 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (37% HCl σε νερό, 1:4 v/v, ~pH = 0), $MoCl_5$ (0.50 g, 1.8 mmol) και $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (0.50 g, 0.4 mmol), προστίθεται στερεό Na_2SO_3 (6.00 g, 61.2 mmol). Μετά από 5 λεπτά ανάδευση, το αρχικά σχηματισθέν πορτοκαλί ίζημα διαλύεται και το χρώμα μεταβάλλεται σε έντονο κόκκινο (pH ~ 6). Το διαυγές διάλυμα μεταφέρεται σε ένα ποτήρι ζέσεως και μετά από δυο ημέρες κόκκινοι παραλληλεπίπεδοι κρύσταλλοι σχηματίζονται, διηθούνται και ξηραίνονται στην ατμόσφαιρα. Απόδοση: 1.44 g (73%) Στοιχειακή ανάλυση, θεωρητικές τιμές (%): H 1.80, Na 2.21, S 19.60, Mo 27.75. Πειραματικές τιμές: H 1.94, Na 2.16, S 19.72, Mo 27.82.

8. $(NH_4)_{14}[Mo_{12}(O)_{12}(\mu-OH)_{12}(SO_3)_{16}](SO_4)Cl_4 \cdot 26H_2O$

Η Ένωση 8 απομονώθηκε ακολουθώντας την παραπάνω πορεία με απόδοση 55.7% (1.09 g), με την διαφορά ότι προστέθηκαν 6.00 g (51.7 mmol) $(NH_4)_2SO_3$. Με την προσθήκη της ποσότητας του $(NH_4)_2SO_3$ το χρώμα του τελικού διαλύματος άλλαξε σε σκούρο Πορτοκαλί ενώ η τιμή του pH έγινε 6. Ακολουθεί διήθηση του διαλύματος, και το διήθημα αφήνεται σε ηρεμία, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά την πάροδο 7 ημερών, απομονώθηκαν κόκκινοι παραλληλεπίπεδοι κρύσταλλοι. Απόδοση: 1.44 g (73%) Στοιχειακή ανάλυση, θεωρητικές τιμές (%): H 2.50, N 1.35, S 14.72, Mo 27.87. Πειραματικές τιμές: H 2.41, N 1.44, S 19.89, Mo 27.82.

9. $(\text{NH}_4)_{11}[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}_9^{\text{IV}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{52}(\mu_9\text{-SO}_3)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Σε 20 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (37% HCl σε νερό, 1:4 v/v, ~pH = 0), προστίθενται 0.60 g (5.1 mmol) $\text{NH}_4\text{V}^{\text{V}}\text{O}_3$ και 0.6 g (2.1 mmol) MoCl_5 . Το αρχικό χρώμα του διαλύματος είναι πράσινο. Ακολουθεί ανάδευση μέχρι πλήρους διάλυσης της ποσότητας $\text{NH}_4\text{V}^{\text{V}}\text{O}_3$ που προστέθηκε. Στην συνέχεια προστίθενται στο αρχικό διάλυμα 6.00 g (51.7 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ενώ ταυτόχρονα θερμαίνουμε το διάλυμα στους 80 °C για 10'. Το χρώμα του τελικού διαλύματος γίνεται σταδιακά σκούρο μοβ, ενώ η τιμή του pH = 5. Ακολουθεί διήθηση και παραμονή του διηθήματος σε ποτήρι ζέσεως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά την πάροδο τριών ημερών σκούροι πράσινοι εξάγωνοι κρύσταλλοι απομονώνονται με διήθηση και ξήρανση στην ατμόσφαιρα. Απόδοση: 0.3 g (60.7%). Στοιχειακή ανάλυση, θεωρητικές τιμές (%): H 2.40, N 6.1, S 1.28, Mo 27.01, V 22.5. Πειραματικές τιμές: H 2.25, N 6.20, S 1.26, Mo 28.5, V 21.7.

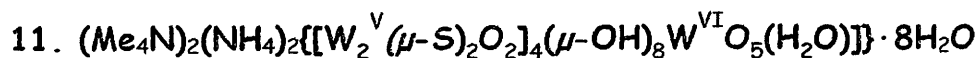
2.2 Πολυξο(θειο)μεταλλικές ενώσεις μολυβδαινίου και βολφραμίου με το θειώδες ανιόν.

10. $\text{K}_6(\text{NH}_4)_{14}[(\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-S})_2\text{O}_2)_6(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)_{12}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Υδατικό διάλυμα KI 0.7 M (30 ml) στο οποίο έχουν προστεθεί 5.1 g (9.0 mmol) $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$,** κατεργάζεται με διάλυμα υδροχλωρίου 1 M (35 ml) στο οποίο έχουν προστεθεί 4.50** g I_2 (18.0 mmol) και 8.00 g KI (48.0 mmol). Το μίγμα θερμαίνεται στους 50 °C για 10' και ψύχεται στους 0 °C. Ακολουθεί διήθηση για την απομάκρυνση του αδιάλυτου στερεού. Το διήθημα είναι έντονου κόκκινου χρώματος (pH ~ 1), το οποίο περιέχει την δομική κατιονική μονάδα $[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Σε 10 ml του παραπάνω διαλύματος προστίθενται 3.72 g (38.0 mmol) στερεού $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. Το έντονο κόκκινο χρώμα του διαλύματος γίνεται σκούρο πορτοκαλί και το pH του διαλύματος 6.4. Μετά την πάροδο 3 ημερών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σχηματίζονται κόκκινοι παραλληλόγραμμοι κρύσταλλοι της ένωσης

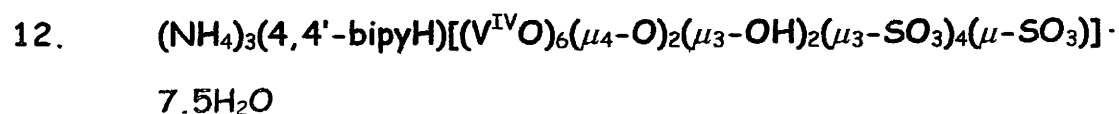
** Η αρχική ένωση $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ παρασκευάστηκε σύμφωνα με την μέθοδο που έχει αναφερθεί.²²⁸

10. Απόδοση: 0.15 g (85%). Στοιχειακή ανάλυση, θεωρητικές τιμές(%): N 5.4, H 1.9, S 24.7, Mo 31.7; Πειραματικές τιμές: N 5.5, H 2.1, S 24.9, Mo 31.9.



Διάλυμα 1 g $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_{10}]^{\text{S}}$ (1.15 mmol) σε DMF (10 ml), κατεργάζεται με διάλυμα I_2 (0.58 g, 2.3 mmol) σε DMF (5 ml). Το μίγμα αναδεύεται για 60' και διηθείται για να απομακρυνθεί η αδιάλυτη ουσία που καταβυθίστηκε. Στην συνέχεια ψύχουμε στους 0 °C για να απομακρυνθεί πλήρως η αδιάλυτη ουσία που καταβυθίζεται (Κυρίως Me_4NI και S). Στο διήθημα, πορτοκαλί χρώματος, προστίθεται αργά υπό ανάδευση, υδατικό (10 ml) διάλυμα $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (2.18 g, 22.3 mmol). Το τελικό διάλυμα διηθείται και κίτρινοι ρομβοειδείς κρύσταλλοι της ένωσης 11 σχηματίζονται μετά την πάροδο 7 ημερών με αργή διάχυση μεθανόλης στο πορτοκαλο-κίτρινο προκύπτον διήθημα. Απόδοση: 0.15 g (85%). Στοιχειακή ανάλυση, θεωρητικές τιμές(%): C 3.69, H 2.41, N 2.15, S 9.86, W 63.60; Πειραματικές τιμές: C 3.73, H 2.48, N 2.19, S 9.89, W 63.69.

2.3 Πολυοξομεταλλικές ενώσεις μολυβδαινίου και βαναδίου με θειώδη ανιόντα και τους οργανικούς υποκαταστάτες 4,4'-διπυριδίνη (4,4'-bipy) και διπυριδυλκετόνη (dprk) .



Σε 20 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (37% HCl σε νερό, 1:4 v/v, ~ pH = 0), προστίθενται 0.60 g (5.1 mmol) $\text{NH}_4\text{V}^{\text{V}}\text{O}_3$. Με την προσθήκη στερεού $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (6.00 g, 61.2 mmol), το χρώμα του διαλύματος αλλάζει σε πράσινο-μπλε, ενώ το pH σε 4. Το διάλυμα αναδεύεται για 15' και διηθείται. Ένα δεύτερο διάλυμα παρασκευάζεται με διάλυση 0.40 g, (2.5 mmol) 4,4'-διπυριδίνης σε 6 ml αιθανόλης. Το αιθανολικό διάλυμα προστίθεται στο υδατικό σχηματίζοντας δυο

αιθανόλης. Το αιθανολικό διάλυμα προστίθεται στο υδατικό σχηματίζοντας δυο στοιβάδες. Αφήνοντας τα δυο αντιδραστήρια να αντιδράσουν αργά (reactant diffusion technique) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σχηματίζονται πράσινοι εξάγωνοι κρύσταλλοι της ένωσης **12** μετά την πάροδο τριών ημερών. Απόδοση: 0.48 g (30.7%). Στοιχειακή ανάλυση, θεωρητικές τιμές(%): C 9.88, H 3.12, N 5.76, S 13.17, V 25.17; Πειραματικές τιμές: C 9.81, H 3.04, N 5.63, S 12.98, V 25.01.

13. $(\text{NH}_4)_2[(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{dpk})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Σε 20 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (37% HCl σε νερό, 1:4 v/v, ~ pH = 0), προστίθενται 0.60 g (2.1 mmol) MoCl_5 . Με την προσθήκη στερεού $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (6.00 g, 61.2 mmol), το χρώμα του διαλύματος αλλάζει σε σκούρο κόκκινο, ενώ το pH σε 5. Ένα δεύτερο διάλυμα παρασκευάζεται με διάλυση 0.50 g, (2.7 mmol) δικετοπυριδίνης σε 6 ml αιθανόλης. Το αιθανολικό διάλυμα προστίθεται στο υδατικό σχηματίζοντας δυο στοιβάδες. Αφήνοντας τα δυο αντιδραστήρια να αντιδράσουν αργά (reactant diffusion technique) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σχηματίζονται κίτρινοι λεπτοί κρύσταλλοι τετράγωνης μορφής της ένωσης **13**, μετά την πάροδο δυο ημερών. Απόδοση: 1.20 g (60.4%). Στοιχειακή ανάλυση, θεωρητικές τιμές(%): C 31.13, H 2.80, N 9.90, S 7.54, Mo 22.62; Πειραματικές τιμές: C 30.90, H 2.98, N 9.78, S 7.63, Mo 22.78.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

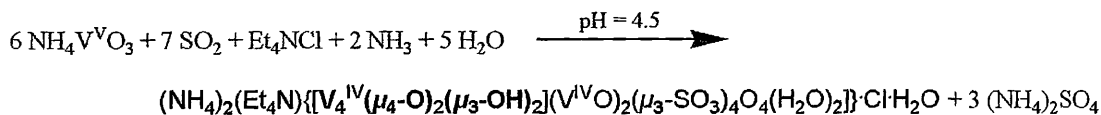
1. Σύνθεση

Όπως προαναφέραμε, έχει παρατηρηθεί στην βιβλιογραφία ένα “κενό” στην μελέτη της χημείας των πολυοξομεταλλικών συστημάτων. Ποιο συγκεκριμένα, αν και έχει γίνει εκτεταμένη προσπάθεια μελέτης της χημείας αλληλεπίδρασης των POMs με ανόργανους υποκαταστάτες διαφόρων γεωμετριών, δεν έχουν αναφερθεί προσπάθειες μελέτης POM ενώσεων με το πυραμιδικής γεωμετρίας θειώδες ανιόν. Έτσι στα πλαίσια της παρούσας διατριβής προσπαθήσαμε να καλύψουμε αυτό το “κενό” μελετώντας την χημεία αλληλεπίδρασης, μετάλλων των μεταπτώτικων σειρών τα οποία εμφανίζουν την εγγενή ιδιότητα σχηματισμού POM ενώσεων, όπως το βανάδιο, το μολυβδαίνιο και το βολφράμιο.

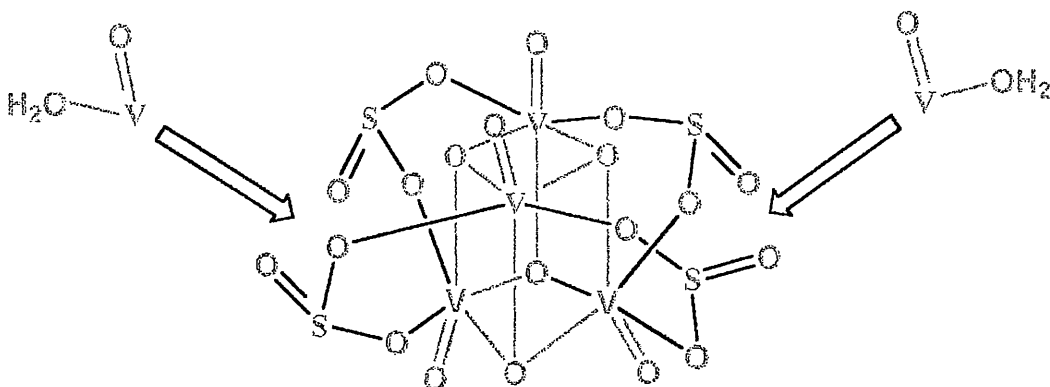
Αρχικά απομονώθηκε η εξαμερής ένωση $(\text{NH}_4)_2(\text{Et}_4\text{N})\{[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2](\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Η απομόνωση της ένωσης αυτής είναι πολύ σημαντική όχι μόνο από την πλευρά της μοναδικότητας των δομικών χαρακτηριστικών που παρουσιάζει και της αλληλεπίδρασης POM ένωσης και του θειώδους ανιόντος, αλλά και στον τρόπο σχηματισμού αυτής. Η ένωση απομονώθηκε διαβιβάζοντας αέριο SO_2 σε βασικό διάλυμα ($\text{pH} = 8.5$) $\text{NH}_4\text{V}^{\text{V}}\text{O}_3$. Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό στοιχείο διότι επιβεβαιώνει κατά ένα μέρος τους ισχυρισμούς μας ότι η χημεία αλληλεπίδρασης πολυοξομεταλλικών ενώσεων και θειωδών ανιόντων, μπορεί να βρει εφαρμογή σε ζητήματα προστασίας του περιβάλλοντος από το φαινόμενο της όξινης βροχής.

Όπως θα συζητήσουμε και θα αναλύσουμε παρακάτω τα δομικά χαρακτηριστικά των ενώσεων που απομονώθηκαν, η παραπάνω ένωση εμφανίζει μοναδικό δομικό μοτίβο κύβου ο οποίος συνδέεται με δυο επιπλέον μεταλλικά κέντρα μέσω δυο γωνιών του.

Η αντίδραση παρασκευής της εξαμερούς ένωσης φαίνεται παρακάτω. Αφού ανεβάσαμε την τιμή του pH στο 8.5 προσθέτοντας πυκνή αμμωνία, διαβιβάσαμε αέριο SO_2 , κατεβάζοντας και πάλι την τιμή του pH στο 4.5. Το τελικό χρώμα του διαλύματος ήταν πράσινο-μπλε. Μετά την διήθηση ακολούθησε προσθήκη ποσότητας του άλατος Et_4NCl έχοντας ως σκοπό να σταθεροποιήσουμε δομικά χαρακτηριστικά και να βοηθήσουμε στην κρυστάλλωση του μορίου.



Όσον αφορά το μηχανισμό σχηματισμού του ανιόντος $[(\text{VO})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, είναι πιθανό ότι καταρχήν σχηματίζεται το τετραπυρηνικό ανιόν $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-SO}_3)_4]^{6-}$, το οποίο όμως είναι αρκετά πυρηνόφιλο και προκειμένου να μειώσει το αρνητικό του φορτίο, αλληλεπιδρά με ηλεκτρόφιλες ομάδες, όπως οι $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ με αποτέλεσμα να προκύψει το ανιόν $[(\text{VO})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, το οποίο, όπως θα δούμε στη συζήτηση της κρυσταλλικής δομής του, αποτελείται από μια κεντρική μονάδα κουβανίου $[\text{V}_4\text{O}_2(\text{OH})_2]$ και δύο άτομα βαναδίου στις δύο άκρες του cluster.

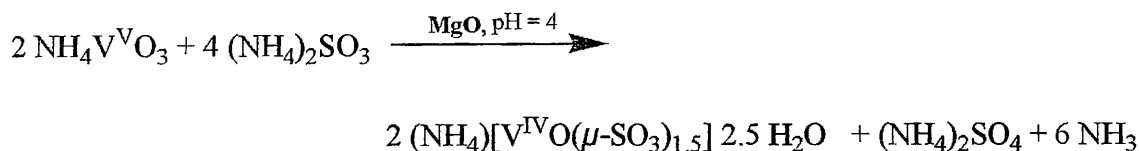


Σχήμα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση συγκρότησης του ανιόντος $[(\text{VO})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, μέσω αλληλεπίδρασης του πυρηνόφιλου ανιόντος $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-SO}_3)_4]^{6-}$ με τις ηλεκτρόφιλες ομάδες $\{(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{H}_2\text{O})\}^{2+}$.

Στην προσπάθεια κρυστάλλωσης της παραπάνω εξαμερούς ένωσης, διαπιστώσαμε ότι συν-κρυσταλλώνουν εξάγωνοι κρύσταλλοι σκούρου πράσινου χρώματος της σφαιρικής δεκαπενταπυρηνικής ένωσης βαναδίου μικτού σθένους, με μοριακό τύπο $(\text{Et}_4\text{N})_5\{\text{Cl}[(\text{VO})_{15}(\mu_3\text{-O})_{18}(\mu\text{-O})_3]\}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Το σφαιρικό cluster αποτελεί παράδειγμα host-guest ένωσης, η οποία εγκλωβίζει στο κεντρικό τμήμα της ένα ανιόν χλωρίου. Η ένωση αυτή είναι άξια σχολιασμού από ηλεκτροστατικής

άποψης, δεδομένου ότι ένα αρνητικά φορτισμένο σφαιρικό κέλυφος εγκλωβίζει ένα αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο.

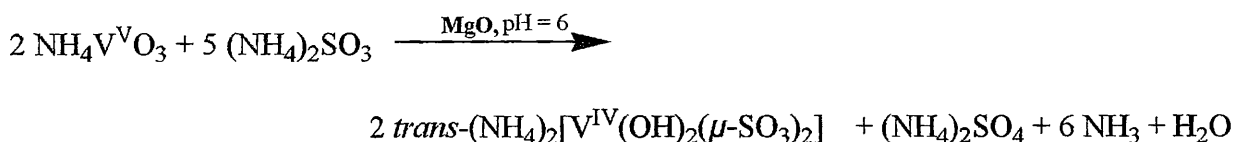
Στην συνέχεια, λαμβάνοντας υπ' όψιν τον παραπάνω πιθανό σχηματισμό του εξαπυρηνικού ανιόντος $[(VO)_6(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2(\mu_3-SO_3)_4(H_2O)_2]^{2-}$, προσπαθήσαμε να αντικαταστήσουμε τα περιφερειακά μεταλλικά κέντρα βαναδίου με άλλα μη αλληλεπιδρώντα μαγνητικά μεταλλικά κέντρα, με σκοπό την αλλαγή των μαγνητικών ιδιοτήτων και περαιτέρω μελέτη του συστήματος. Κατά την προσθήκη, σε όξινο διάλυμα $NH_4V^VO_3$ ποσότητας MgO και ρυθμίζοντας την τιμή του pH του διαλύματος προσθέτοντας ποσότητα $(NH_4)_2SO_3$, καταφέραμε να απομονώσουμε την πολυμερή ένωση $(NH_4)[V^{IV}O(SO_3)_{1.5}H_2O]_{\infty} \cdot 2.5 H_2O$. Η ένωση αυτή αποτελεί το πρώτο παράδειγμα ένωσης τύπου open framework η οποία ενσωματώνει στην δομή της θειώδη ανιόντα και παρασκευάστηκε υπό ήπιες συνθήκες πίεσεως και θερμοκρασίας. Η στοιχειομετρική αντίδραση φαίνεται παρακάτω:



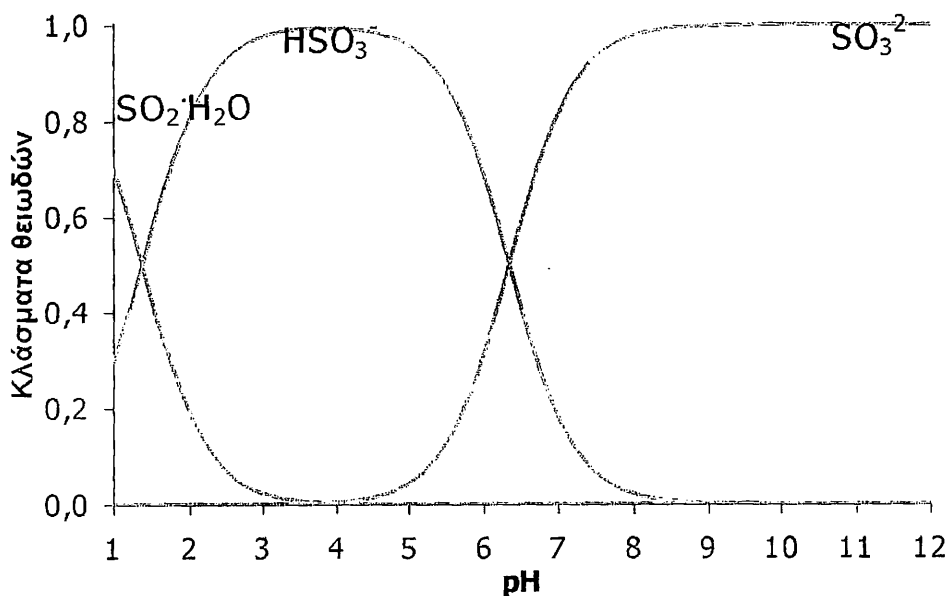
Κατά την προσθήκη του MgO , το χρώμα του διαλύματος δεν μεταβλήθηκε. Προσθέτοντας $(NH_4)_2SO_3$, το χρώμα μεταβάλλεται σταδιακά από κίτρινο σε πράσινο-μπλε σε $pH = 4$. Η ένωση απομονώθηκε αρχικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αφού παρέμεινε το ποτήρι ζέσεως με το τελικό διάλυμα σε ηρεμία για 3 ημέρες. Η ίδια ένωση όμως μπορεί να απομονωθεί σε συντομότερο χρονικό διάστημα και με μεγαλύτερη απόδοση με reflux του τελικού διαλύματος, χωρίς μαγνητική ανάδευση, σε 2 ώρες περίπου. Εναλλακτικά, για την σύνθεση της παραπάνω ένωσης μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε σαν πηγή βαναδίου όξινο υδατικό διάλυμα $V^{IV}O^{2+}$, του οποίου η συνθετική πορεία περιγράφεται αλλού,¹⁴⁸ αντί να ξεκινήσουμε χρησιμοποιώντας βανάδιο(V) και να κάνουμε στην συνέχεια αναγωγή μέσω των θειωδών.

Έχοντας αποκτήσει μια σχετική εμπειρία με το σύστημα V/SO_3 παρατηρήσαμε ότι λαμβάνουν χώρα πολλές χρωματικές αλλαγές με την αλλαγή της τιμής του pH του διαλύματος. Το γεγονός αυτό μας προέδρασε ότι ο λόγος για τον οποίο λαμβάνουν χώρα οι αλλαγές αυτές οφείλεται στην ύπαρξη συγκεκριμένων δομικών μονάδων βαναδίου, τις οποίες θα μπορούσαμε να εκμεταλλευτούμε. Πραγματικά μελετώντας

προσεκτικά και απομονώνοντας διαλύματα σε μια περιοχή τιμών pH από 1 έως 7 επιτύχαμε την απομόνωση άλλης μιας ένωσης σε τιμή pH = 6. Η ένωση η οποία απομονώσαμε σε αυτό το pH αποδείχθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X ότι είναι ένα 2D πολυμερές βαναδίου(IV) με μοριακό τύπο $trans-(NH_4)_2[V^{IV}(OH)_2(\mu-SO_3)_2]_\infty$. Η στοιχειομετρική αντίδραση της πορείας που ακολουθήσαμε φαίνεται παρακάτω:



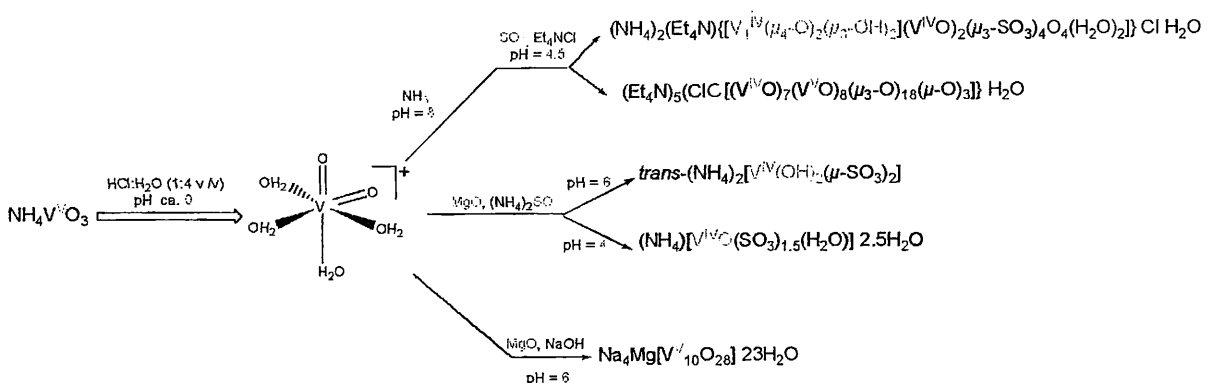
Όπως φαίνεται από την παραπάνω αντίδραση, αυξάνοντας την τιμή του pH από 4 σε 6 το χρώμα του διαλύματος μεταβάλλεται σε σκούρο πράσινο και σχηματίζονται με την πάροδο τριών ημερών τετράγωνοι πράσινοι κρύσταλλοι της παραπάνω ένωσης. Σε τιμές pH μικρότερες του 2 δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποια άλλη ένωση για τον λόγο ίσως ότι το θειώδες ανιόν βρίσκεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό με την μορφή θειώδους οξέος, (Σχήμα 1.2) με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η αλληλεπίδρασή του με τις δομικές μονάδες βαναδίου οι οποίες υφίστανται στο διάλυμα.



Σχήμα 1.2 Διάγραμμα κατανομής θειωδών ανιόντων.

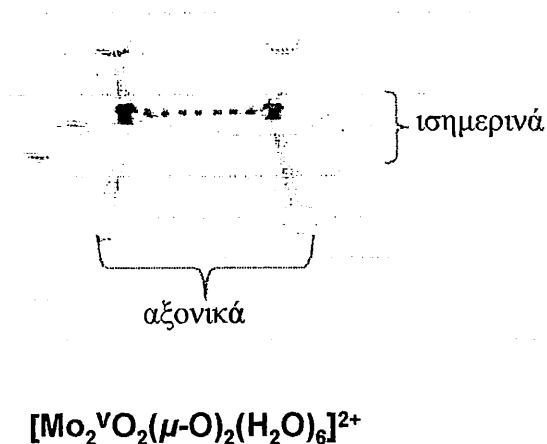
Ένα αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό της ένωσης αυτής είναι το γεγονός ότι αν και το βανάδιο βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα IV, δεν υπάρχει ενταγμένο στο μεταλλικό κέντρο τερματικό άτομο οξυγόνου ($V=O$), αλλά δυο υδροξο-ομάδες σε θέση *trans* μεταξύ τους. Αυτό το γεγονός είναι ιδιαίτερα ασυνήθιστο για την χημεία του βαναδίου. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν ελάχιστα παραδείγματα ενώσεων στις οποίες απουσιάζει η τερματική οξο-ομάδα, ενώ ο ανταγωνισμός των υδροξυλομάδων για την κατάληψη του ίδιου τροχιακού προσδίδει αστάθεια στο σύστημα και θα περίμενε κάποιος ότι δεν θα ήταν εφικτή η απομόνωση μιας τέτοιας ένωσης. Παρόλα αυτά η “ευελιξία” της χημείας του βαναδίου σε συνδυασμό με την αρμονική αλληλεπίδραση με το θειώδες ανιόν, μπορεί από ότι φαίνεται να προσδώσει αναπάντεχη σταθερότητα σε συστήματα και να μας δοθεί η ευκαιρία να τα μελετήσουμε.

Από ότι παρατηρήσαμε μέχρι αυτό το σημείο, είδαμε ότι αν και το κατιόν του Mg^{2+} δεν συμμετέχει στην ανοικοδόμηση των παραπάνω ενώσεων, σίγουρα η παρουσία του στο μίγμα της αντίδρασης καθορίζει το τελικό προϊόν. Έτσι λοιπόν στην προσπάθεια μας να διερευνήσουμε τον ρόλο του μαγνησίου στο μίγμα της αντίδρασης, ακολουθήσαμε την ίδια συνθετική πορεία με την διαφορά ότι σαν βάση δεν χρησιμοποιήσαμε το θειώδες ανιόν αλλά $NaOH$, με αποτέλεσμα την απομόνωση της ένωσης $\{Na_4(\mu-H_2O)_8(H_2O)_6\}[Mg(H_2O)_6][V_{10}^V(O)_8(\mu_6-O)_2(\mu_3-O)_4(\mu-O)_{14}]\cdot 3H_2O$. Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ έδειξε ότι πρόκειται για ένα 2D πολυμερές, το οποίο αποτελείται από μια αλυσίδα ιόντων μαγνησίου-νατρίου πάνω στην οποία εντάσσονται δεκαπυρηνικά σφαιρικά cluster βαναδίου(V). Σε αυτή την περίπτωση δεν λαμβάνει χώρα αναγωγή του βαναδίου(V) σε βανάδιο(IV), εξ αιτίας της απουσίας αναγωγικού μέσου. Στο παρακάτω σχήμα 1.3 αναπαρίστανται οι πορείες που ακολουθήσαμε στην προσπάθεια σύνθεσης των πολυοξομεταλλικών ενώσεων βαναδίου:



Σχήμα 1.3 Σχηματική αναπαράσταση συνθετικών πορειών.

Στην συνέχεια προσπαθήσαμε να μελετήσουμε την χημεία αλληλεπίδρασης πολυοξομεταλλικών ενώσεων του μολυβδαινίου με τα θειώδη ανιόντα. Στην προσπάθεια να απομονώσουμε μικτού σθένους $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$ ένωση, προσθέσαμε σε όξινο υδατικό διάλυμα ποσότητα MoCl_5 και $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ και στην συνέχεια ανεβάσαμε την τιμή του pH σε 6 χρησιμοποιώντας Na_2SO_3 και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ αντίστοιχα για τις δυο περιπτώσεις. Με αυτό τον τρόπο απομονώσαμε τις ενώσεις $(\text{NH}_4)_{19}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_3)_{1.5}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 23.5\text{H}_2\text{O}$ και $(\text{NH}_4)_{14}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_4)\text{Cl}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Παρατηρούμε λοιπόν ότι έλαβε χώρα μια αναπάντεχη αναγωγή όλων των μεταλλικών κέντρων Mo^{VI} σε Mo^{V} με αντίστοιχη οξείδωση των θειωδών σε θειικά ανιόντα. Αν και τα θειώδη ανιόντα είναι αναγωγικό μέσο, το οποίο είναι σε θέση να ανάγει το βανάδιο(V) σε βανάδιο(IV), δεν συμβαίνει το ίδιο και στην περίπτωση του Mo^{VI} (απουσία Mo^{V}). Πιθανότατα η παρουσία μεταλλικών κέντρων Mo^{V} φαίνεται να επιδρά καταλυτικά σε αυτή την περίπτωση. Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-X έδειξε ότι οι ενώσεις ανοικοδομούνται από σφαιρικές δωδεκαπυρηνικές $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{SO}_3$ μονάδες οι οποίες εγκλωβίζουν τέσσερα κατιόντα αμμωνίου και συνδέονται μεταξύ τους μέσω γεφυρών NH_4^+ και SO_4^{2-} ιόντων. Για τον σχηματισμό των σφαιρικών ενώσεων μολυβδαινίου που απομονώσαμε και άλλες που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία, παρατηρούμε ότι σε όξινα διαλύματα μολυβδαινίου υπάρχουν οι διμερείς μονάδες του σχήματος 1.4.

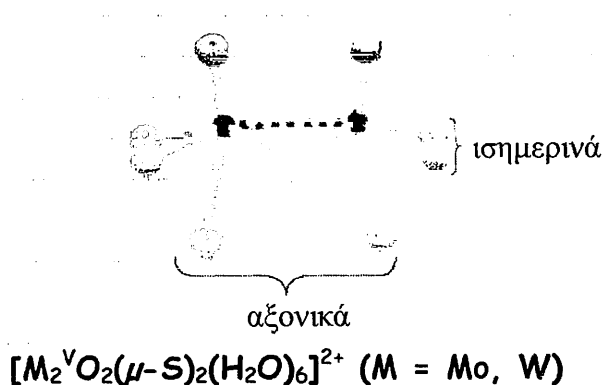


Σχήμα 1.4 Διμερείς μονάδες μολυβδαινίου. Α) H_2O : γαλάζιες σφαίρες, Β) O : κόκκινες σφαίρες Γ) Mo : μπλε σφαίρες

Έτσι κατά την επίδραση μιας βάσης, όπως είναι τα θειώδη ανιόντα, μπορούν πολύ εύκολα να αποπρωτονιώσουν τα ισημερινά και αξονικά μόρια ύδατος με αποτέλεσμα δημιουργία οξο- (οξολέωση) και υδροξο- (ολέωση) γεφυρών οι οποίες θα οδηγήσουν στον σχηματισμό μεγαλύτερων μοριακών συγκροτημάτων, συνήθως σε κυκλικές και σφαιρικές διαμορφώσεις.

Συνεχίζοντας την προσπάθεια μελέτης POMs-SO₃ συστημάτων, σκεφτήκαμε να μελετήσουμε την χημεία του βαναδίου και μολυβδαινίου σε συνδυασμό με τα θειώδη ανιόντα, μια και υπάρχει χημική συγγένεια ανάμεσα στα δυο μέταλλα εξ' αιτίας της θέσης τους στον περιοδικό πίνακα. Έτσι λοιπόν με προσθήκη σε όξινο διάλυμα MoCl₅, NH₄V^VO₃ και ανεβάζοντας την τιμή του pH σε 5 ενώ παράλληλα θερμάναμε το διάλυμα, παρατηρήθηκε μια απότομη αλλαγή του χρώματος του διαλύματος κατά την άνοδο της τιμής του pH, από λαδί σε σκούρο μοβ. Αφήνοντας ποτήρι ζέσεως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε ηρεμία για τρεις ημέρες παρατηρήθηκε σχηματισμός κρυστάλλων σκούρου πράσινου χρώματος. Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-X απέδειξε ότι η ένωση που απομονώθηκε είχε μοριακό τύπο (NH₄)₁₁[V₂^{IV}V₉^{IV}Mo₇^{VI}O₅₂(μ₉-SO₃)]·8H₂O. Στην παραπάνω ένωση αξίζει να αναφέρουμε ότι αποτελεί το πρώτο παράδειγμα μικτού σθένους, μικτού μετάλλου δομής τύπου Dawson που έχει αναφερθεί. Επίσης είναι η πρώτη δομή τύπου Dawson η οποία ενσωματώνει θειώδη ανιόντα, ενώ παράλληλα παρατηρείται ένας νέος τρόπος συναρμογής για το θειώδες ανιόν (μ₉-) που δεν έχει αναφερθεί νωρίτερα. Ένα ακόμα σημείο το οποίο αξίζει να σχολιασθεί είναι το γεγονός ότι δεν φαίνεται να έχει οικοδομηθεί η ένωση από διμερείς μονάδες μολυβδαινίου όπως συμβαίνει συνήθως, κάτι το οποίο αρκετά παράξενο στην περίπτωση απομόνωσης ενώσεων από όξινα διαλύματα Mo^V.

Στην συνέχεια δημιουργήθηκε η σκέψη μεταφοράς της εμπειρίας και της γνώσης που είχαμε αποκομίσει, στην περίπτωση των πολυοξο(θειο)μεταλλικών ενώσεων του μολυβδαινίου και βολφραμίου. Όπως ακριβώς συμβαίνει στην περίπτωση των όξινων διαλυμάτων Mo όπου παρατηρείται η ύπαρξη διμερών μονάδων, έτσι λοιπόν και στην περίπτωση όξινων διαλυμάτων των αντίστοιχων θειο-παραγώγων, υπάρχουν οξο-θειο διμερείς μονάδες του μολυβδαινίου και του βολφραμίου αντίστοιχα (Σχήμα 1.5). Έτσι σε όξινο υδατικό διάλυμα που περιείχε την δομική μονάδα [Mo₂^VO₂(μ-S)₂(H₂O)₆]²⁺ προσθέσαμε (NH₄)₂SO₃ μέχρι το pH του διαλύματος να πάρει την τιμή 6.4 και το χρώμα του διαλύματος διαυγές έντονο κόκκινο.



Σχήμα 1.5 Διμερείς μονάδες οξο-θειο παραγώγων μολυβδαινίου και βολφραμίου. Α) H_2O : γαλάζιο Β) O : κόκκινο Γ) S : κίτρινο Δ)

Μο: μπλε.

Κατά την διάρκεια παραμονής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος του παραπάνω διαλύματος, απομονώθηκε η δωδεκαπυρηνική πολυξο(θειο)μεταλλική ένωση του μολυβδαινίου με μοριακό τύπο, $K_6(NH_4)_{14}\{[Mo_2^V(\mu-S)_2O_2]_6(\mu_3-SO_3)_4(\mu-SO_3)_{12}\} \cdot 7H_2O$. Η ένωση αυτή αποτελεί το πρώτο παράδειγμα πολυξο(θειο)μεταλλικής ένωσης η οποία ενσωματώνει θειώδη ανιόντα. Η ένωση υιοθετεί δομή τύπου Keggin και αποτελείται από τις προαναφερθείσες διμερείς δομικές μονάδες (Σχήμα 1.5). Μια αντίστοιχη πορεία ακολουθήσαμε και στην περίπτωση της ένωσης του βολφραμίου, όπου με κατεργασία DMF διαλύματος, το οποίο περιείχε δομικές μονάδες της μορφής $[W_2^V O_2(\mu-S)_2(DMF)_6]^{2+}$, με υδατικό διάλυμα $(NH_4)_2SO_3$, απομονώσαμε την ένωση με μοριακό τύπο $(Me_4N)_2(NH_4)_2\{[W_2^V(\mu-S)_2O_2]_4(\mu-OH)_8W^{VI}O_5(H_2O)]\} \cdot 8H_2O$. Η μικτού σθένους ένωση του βολφραμίου, αποτελείται από 4 διμερείς μονάδες της μορφής $[W_2^V O_2(\mu-S)_2]^{2+}$ οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους σε κυκλική διάταξη, το κέντρο της οποίας καταλαμβάνεται από ένα μεταλλικό κέντρο βολφραμίου(VI).

Τέλος, έγινε μια προσπάθεια απομόνωσης υβριδικών ενώσεων του βαναδίου και του μολυβδαινίου οι οποίες ενσωματώνουν οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες. Έτσι σε όξινο διάλυμα VO^{2+} , με προσθήκη $(NH_4)_2SO_3$ μέχρι $pH = 4$ και στην συνέχεια αργή αντίδραση με αιθανολικό διάλυμα 4,4'-διπυριδίνης (reactant diffusion technique), σχηματίστηκαν εξάγωνοι κρύσταλλοι πράσινου σκούρου

χρώματος της πολυμερούς ένωσης, $(\text{NH}_4)_3(4,4'\text{-bipyH})[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$. Η ένωση αποτελείται από εξαπυρηνικές δομικές μονάδες V/SO_3 οι οποίες δημιουργούν 1D αλυσίδα μέσω γέφυρας $\mu\text{-SO}_3$. Οι αλυσίδες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω μορίων 4,4-διπυριδίνης. Η ένωση αυτή αποτελεί το πρώτο υβριδικό παράγωγο το οποίο ενσωματώνει θειώδη ανιόντα και υποδηλώνει μια ακόμη φορά ότι ο συνδυασμός οργανικών μορίων μπορεί να προσδώσει ιδιαίτερη σταθερότητα σε δομικά χαρακτηριστικά τα οποία δεν ήταν δυνατόν να απομονωθούν διαφορετικά. Απουσία του οργανικού μορίου δεν καταφέραμε να απομονώσουμε το μόριο με μοριακό τύπο $[\text{V}^{\text{IV}}_6(\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4((\mu\text{-SO}_3))]^{4+}$ αλλά την παραπλήσια ένωση $\{[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2](\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ η οποία δεν περιέχει γέφυρες θειωδών ανιόντων.

Αντίστοιχα σε όξινο υδατικό διάλυμα μολυβδαινίου(V) με προσθήκη $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ μέχρι $\text{pH} = 5$ και διπυριδυλκετόνης, απομονώθηκε η διμερής ένωση με μοριακό τύπο $(\text{NH}_4)_2[(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{dprk})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Η ένωση είναι μια ακόμη περίπτωση όπου αποδεικνύει την ύπαρξη διμερών μονάδων μολυβδαινίου(V) σε όξινα διαλύματα αυτών, ενώ παράλληλα αποτελεί ένα δεύτερο παράδειγμα υβριδικής ένωσης η οποία συνδυάζει οργανικό μόριο και θειώδη ανιόντα.

2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

Οι κρύσταλλοι της παρούσας διατριβής τοποθετήθηκαν σε τριχοειδές σωληνάκι με το μητρικό υγρό τους, πριν την συλλογή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων, προς αποφυγήν καταστροφής του κρυστάλλου. Η συλλογή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων έγινε με την χρήση ενός Bruker SMART 1K διαθλασίμετρου, εξοπλισμένου με CCD ανιχνευτή χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Mo K α ($\lambda = 0.71073$ Å). Τα δεδομένα επεξεργάστηκαν κάνοντας χρήση του λογισμικού πακέτου SAINT²²⁹ ενώ η επίλυση των δομών έγινε κάνοντας χρήση των λογισμικών SHELX-90²³⁰ και SHELXTL-93²³¹ v.5.1.

2.1 Μελέτη της ένωσης NH₄[(V^{IV}O)(SO₃)_{1.5}(H₂O)]_∞ · 2.5H₂O

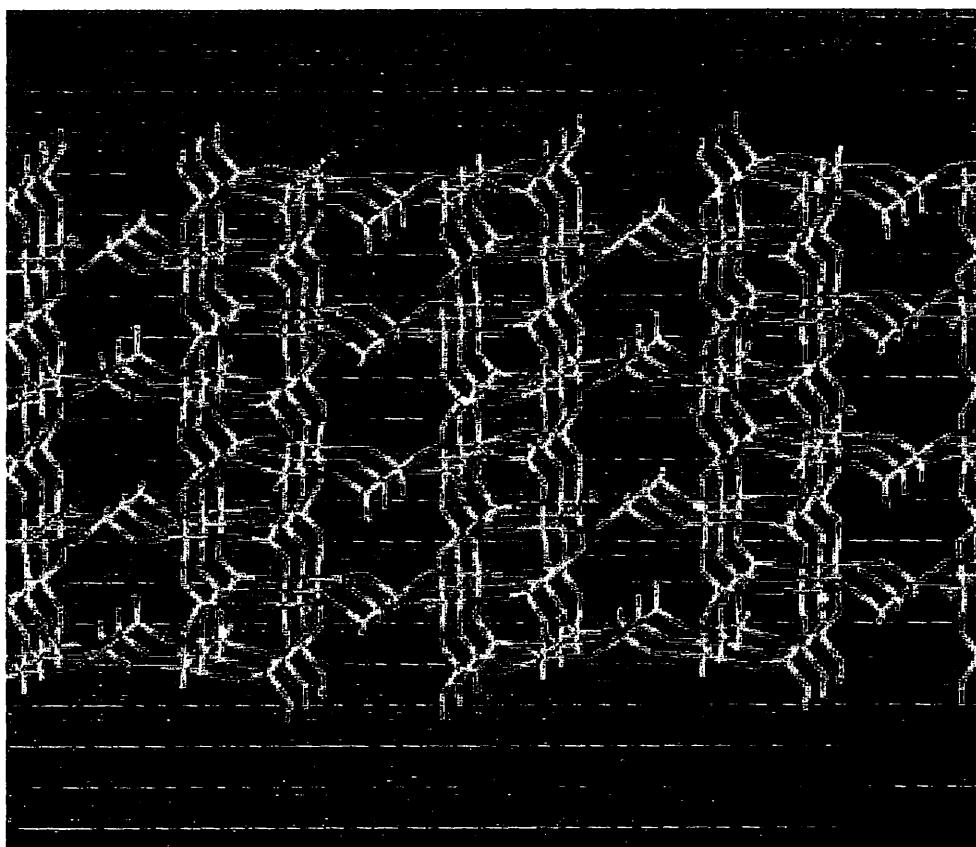
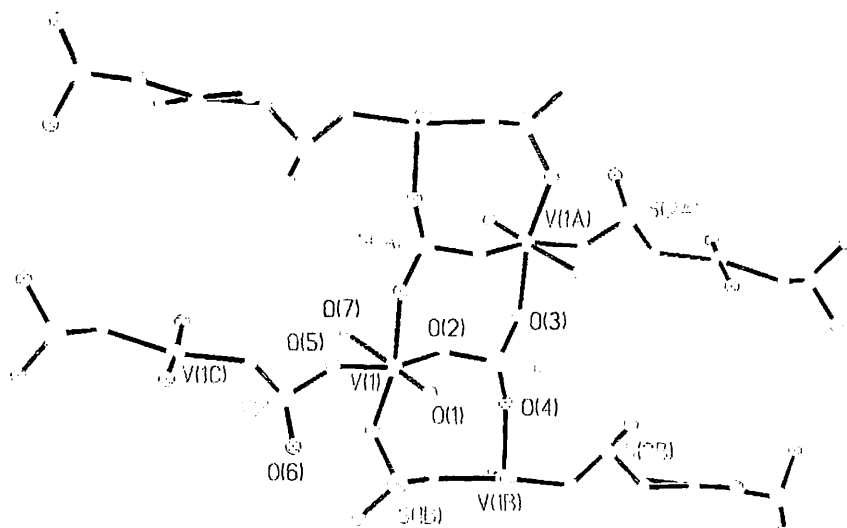
A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης καθώς επίσης και κάποια επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών φαίνονται στους πίνακες 2.1.1 και 2.1.2 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στο σχήμα 2.1.1.

Πίνακας 2.1.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης NH₄[(V^{IV}O)(SO₃)_{1.5}H₂O)]_∞·2.5H₂O.

Μοριακός τύπος	H ₁₁ N O ₉ S _{1.50} V	
Μοριακό βάρος	268.13	
Θερμοκρασία	293(2) K	
Κρυσταλλικό σύστημα	Orthorhombic	
Ομάδα συμμετρίας	Fbcm	
Διαστάσεις κυψελίδας	$a = 7.0680(17)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.536(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 19.968(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
V	1769.2(7) Å ³	
Z	8	
d	2.013 Mg/m ³	
Συντελεστής απορρόφησης	1.500 mm ⁻¹	
Μέγεθος κρυστάλλου	0.1 × 0.03 × 0.03 mm ³	
Αριθμός ανακλάσεων	8263	
Τελικές R ενδείξεις [I>2σ(I)]	R1 = 0.0586, wR2 = 0.1140	
R ενδείξεις (όλα τα δεδομένα)	R1 = 0.1458, wR2 = 0.1402	

Πίνακας 2.1.2 Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών της ένωσης $\text{NH}_4[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{SO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

Μήκη δεσμών Å			
V(1)-O(1)	1.580(7)	S(1)-O(3)	1.548(6)
V(1)-O(5)	1.984(6)	S(1)-O(2)	1.551(7)
V(1)-O(4)#1	2.024(5)	O(3)-V(1)#2	2.057(5)
V(1)-O(2)	2.029(6)	O(4)-V(1)#1	2.024(5)
V(1)-O(3)#2	2.057(5)	S(2)-O(6)	1.506(11)
V(1)-O(7)	2.280(7)	S(2)-O(5)	1.549(6)
S(1)-O(4)	1.548(6)	S(2)-O(5)#3	1.549(6)
Γωνίες δεσμών [°]			
O(1)-V(1)-O(5)	99.2(3)	O(4)#1-V(1)-O(7)	78.4(2)
O(1)-V(1)-O(4)#1	99.1(3)	O(2)-V(1)-O(7)	80.5(3)
O(5)-V(1)-O(4)#1	91.4(3)	O(3)#2-V(1)-O(7)	86.3(2)
O(1)-V(1)-O(2)	97.3(3)	O(4)-S(1)-O(3)	100.0(3)
O(5)-V(1)-O(2)	162.6(3)	O(4)-S(1)-O(2)	103.3(3)
O(4)#1-V(1)-O(2)	91.6(2)	O(3)-S(1)-O(2)	103.6(3)
O(1)-V(1)-O(3)#2	96.4(3)	S(1)-O(2)-V(1)	123.6(4)
O(5)-V(1)-O(3)#2	82.2(2)	S(1)-O(3)-V(1)#2	127.4(4)
O(4)#1-V(1)-O(3)#2	164.0(3)	S(1)-O(4)-V(1)#1	124.2(4)
O(2)-V(1)-O(3)#2	90.4(2)	O(6)-S(2)-O(5)	104.5(4)
O(1)-V(1)-O(7)	176.5(3)	O(5)-S(2)-O(5)#3	99.0(5)
O(5)-V(1)-O(7)	83.3(3)	S(2)-O(5)-V(1)	134.2(4)



Σχήμα 2.1.1 Αναπαράσταση της δομικής μονάδας και της διαμόρφωσης στο χώρο, της ένωσης $\text{NH}_4[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{SO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

B. Συζήτηση των δομικών χαρακτηριστικών της ένωσης $\text{NH}_4[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{SO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ **1**.

Με την βοήθεια της κρυσταλλογραφίας ακτίνων-X, αποδείχθηκε ότι η ένωση **1** υιοθετεί δομή τύπου open framework (Σχήμα 2.1.1). Η δομική μονάδα της διαμόρφωσης αυτής αποτελείται από το ανιόν $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{SO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]^{-}$ του οποίου το αρνητικό φορτίο αντισταθμίζεται από την ύπαρξη ενός κατιόντος NH_4^{+} , ενώ συγχρόνως φροντίζει για την αποτελεσματική αλληλεπίδραση των 2D διαμορφώσεων στο χώρο, μέσω δεσμών υδρογόνου. Το κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητο άτομο βαναδίου εμφανίζει παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, με ένα άτομο οξυγόνου μορίου ύδατος να καταλαμβάνει θέση *trans* ως προς την τερματική οξο-ομάδα. Η σφαίρα ένταξης στο ισημερινό επίπεδο του μεταλλικού κέντρου, συμπληρώνεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου θειωδών ανιόντων. Η 2D δομή μπορεί να περιγραφεί ως δίκτυο διαδοχικών επιπέδων όπου VO_6 οκτάεδρα μοιράζονται τις τέσσερις γωνίες τους με τέσσερα τριγωνικής πυραμιδικής γεωμετρίας SO_3 ανιόντα. Ο τρόπος με τον οποίο αλληλεπιδρούν τα οκτάεδρα των μεταλλικών κέντρων με τις τριγωνικές πυραμίδες των θειωδών, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό οκταμελών και τετραμελών δακτυλίων. Οι οκταμελείς δακτύλιοι σχηματίζονται από την ένωση τεσσάρων VO_6 οκταέδρων και τεσσάρων SO_3 τριγωνικών πυραμίδων. Αντίστοιχα, οι τετραμελείς δακτύλιοι σχηματίζονται από την ένωση δυο VO_6 οκταέδρων και δυο SO_3 τριγωνικών πυραμίδων. Από ότι γνωρίζουμε μέχρι αυτή την στιγμή από την βιβλιογραφία, η ένωση $\text{NH}_4[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{SO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ αποτελεί το πρώτο παράδειγμα ένωσης τύπου open framework η οποία απομονώθηκε υπό ήπιες συνθήκες.

Γ. Υπολογισμοί δεσμού σθένους

Όπως έχει αναφερθεί στο εισαγωγικό μέρος, οι υπολογισμοί δεσμού σθένους⁴⁷ με βάση τον τύπο $s = (\text{R}/\text{R}_0)^{-\text{N}}$ ή $s = \exp[(\text{R}-\text{R}_0)/\text{B}]$ (s = το σθένος του δεσμού, R το μήκος του δεσμού, R_0 , N και B σταθερές που είναι χαρακτηριστικές για το είδος του μετάλλου) είναι ιδιαίτερα πολύτιμοι για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής βαθμίδας των μεταλλοϊόντων, καθώς επίσης για τον προσδιορισμό του βαθμού πρωτονίωσης

των όξο-ομάδων, δεδομένου ότι ένας τέτοιος προσδιορισμός είναι πολύ δύσκολο να γίνει κατά την κρυσταλλογραφική ανάλυση εξ' αιτίας της αμελητέας ηλεκτρονικής πυκνότητας των πρωτονίων.

Έτσι λοιπόν για το κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητο μεταλλικό κέντρο βαναδίου οι BVS υπολογισμοί που έγιναν έδειξαν, όπως ήταν αναμενόμενο, ότι η οξειδωτική βαθμίδα είναι IV, με μια τιμή BVS περίπου 4.18. Τα άτομα οξυγόνου που βρίσκονται σε αξονικές θέσεις του μεταλλικού κέντρου, έδωσαν BVS τιμές της τάξης του 0.23 για το O7 και 1.62 για το O1 αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές υποδηλώνουν ότι το O7 προέρχεται από μόριο ύδατος, ενώ το O1 είναι τερματική οξο-ομάδα, μια παρατήρηση η οποία μπορεί να γίνει αντιληπτή και από τα μήκη δεσμών των αντίστοιχων ατόμων, [$d(V-O7)$ 2.280 Å] και [$d(V-O1)$ 1.580], όπου φαίνεται καθαρά ότι το τερματικό άτομο οξυγόνου έχει πολύ κοντύτερο μήκος δεσμού από το αντίστοιχο άτομο οξυγόνου του ύδατος. Τέλος το κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητο άτομο θείου, έδωσε BVS τιμή της τάξης του 4.06 που σημαίνει ότι το άτομο θείου των θειωδών ανιόντων παρέμεινε στην IV οξειδωτική βαθμίδα.

2.2 Μελέτη της ένωσης *trans*-(NH₄)₂[V^{IV}(μ-SO₃)₂(OH)₂]_∞

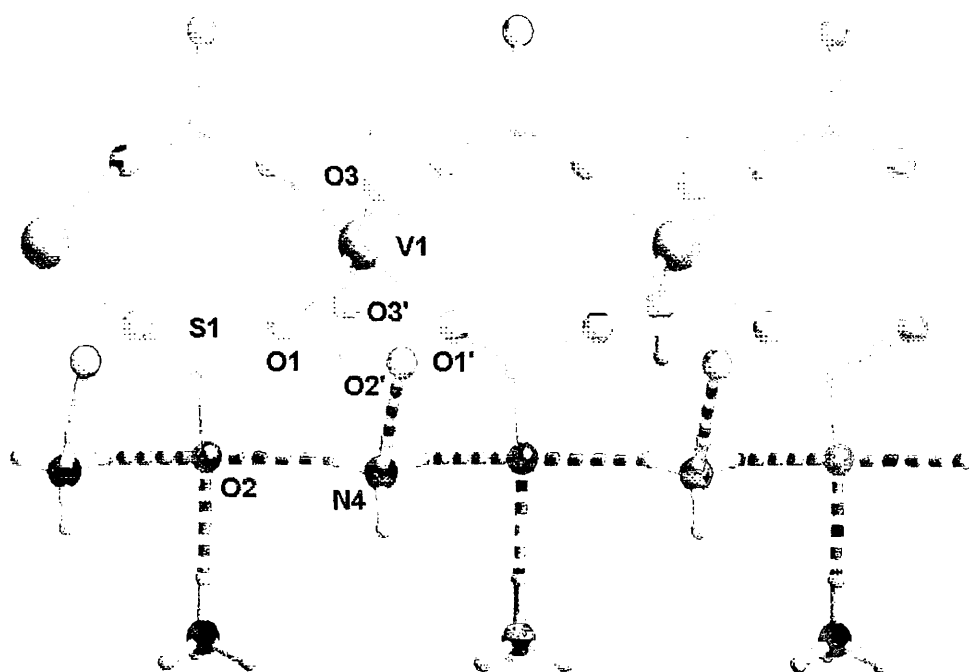
A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης καθώς επίσης και κάποια επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών φαίνονται στους πίνακες 2.2.1 και 2.2.2 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στο σχήμα 2.2.1A.

Πίνακας 2.2.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης *trans*-(NH₄)₂[V^{IV}(μ-SO₃)₂(OH)₂]_∞.

Μοριακός τύπος	H ₁₀ N ₂ O ₈ S ₂ V	
Μοριακό βάρος	281.16	
Θερμοκρασία	301(2)	
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό	
Ομάδα συμμετρίας	Rnm	
Διαστάσεις κυψελίδας	$a = 6,543(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.393(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 5.130(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
V	449,52(10) Å ³	
Z	2	
d	2.077 Mg/m ³	
Μέγεθος κρυστάλλου	0.06 × 0.06 × 0.03 mm ³	
Αριθμός ανακλάσεων	2923	
Τελικές R ενδείξεις [I>2σ(I)]	R1 = 0.0689, wR2 = 0.1487	
R ενδείξεις (όλα τα δεδομένα)	R1 = 0.0863, wR2 = 0.1565	

Πίνακας 2.2.2 Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών της ένωσης $trans\text{-(NH}_4\text{)}_2[V^{IV}(\mu\text{-SO}_3)_2\text{-(OH)}_2]_\infty$.

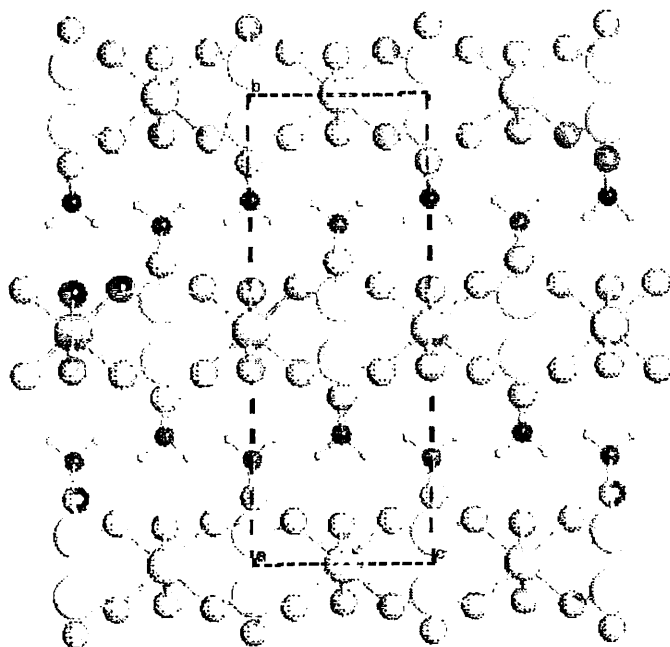
Μήκη δεσμών [\AA]		Γωνίες δεσμών [$^\circ$]	
V1-O1	1.996(4)	O3-V1-O1	91.9(2)
V1-O3	1.988(8)	O1-V1-O1B	91.5(3)
S1-O1	1.522(4)	O1-S1-O1D	100.8(4)
S1-O2	1.523(7)		



Σχήμα 2.2.1A Αναπαράσταση της δομής της ένωσης $trans\text{-(NH}_4\text{)}_2[V^{IV}(\mu\text{-SO}_3)_2\text{(OH)}_2]_\infty$.

Β. Συζήτηση των δομικών χαρακτηριστικών της ένωσης $trans\text{-}(\text{NH}_4)_2[\text{V}^{\text{IV}}(\mu\text{-SO}_3)_2(\text{OH})_2]_\infty$

Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ απέδειξε ότι η ένωση **2** υιοθετεί γραμμική πολυμερής δομή. Τα κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα μεταλλικά κέντρα βαναδίου εμφανίζουν οκταεδρική γεωμετρία η οποία ορίζεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου στο ισημερινό επίπεδο και δυο υδροξυλομάδες να καταλαμβάνουν τις δυο αξονικές θέσεις. Οι τέσσερις ισημερινοί δεσμοί είναι ισοδύναμοι με μήκος ίσο με 1.996 Å, ενώ οι δυο V-O αξονικοί δεσμοί είναι επίσης ισοδύναμοι με μήκος ίσο με 1.988 Å και σαφώς μεγαλύτεροι από το αναμενόμενο. Οι γωνίες O3''-V1-O3 και λόγω συμμετρίας, O1-V1-O1'' είναι 180° ενώ οι γωνίες O1-V1-O1B και O1-V1-O3 είναι 91.9(2)° και 91.5(3)° αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας μια σχεδόν ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Τα VO₆ οκτάεδρα συνδέονται μεταξύ τους μέσω μ-SO₃ γεφυρών σχηματίζοντας μια 1D αλυσίδα κατά μήκος του άξονα *c* (Σχήμα 2.2.1A). Οι μ-SO₃ γέφυρες σχηματίζουν γωνία O1A-S1-O1 της τάξης των 100.8(4)°, συγκρατώντας τα γειτονικά μεταλλικά κέντρα σε κοντινές αποστάσεις. Στην συνέχεια, η ύπαρξη των κατιόντων αμμωνίου μεταξύ των αλυσίδων προάγει το σταθερό πακετάρισμα αυτών σε μια συνολική 2D διαμόρφωση στο χώρο (Σχήμα 2.2.1B).



Σχήμα 2.2.1B Σχηματική αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης των 1D αλυσίδων της ένωσης $trans\text{-}(\text{NH}_4)_2[\text{V}^{\text{IV}}(\mu\text{-SO}_3)_2(\text{OH})_2]_\infty$.

Αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό της παραπάνω ένωσης αποτελεί το γεγονός της απουσίας της τερματικής όξο-ομάδας, κάτι το οποίο είναι ιδιαίτερα ασυνήθιστο στην χημεία του βαναδίου, καθώς επίσης και η κατάληψη των δυο αξονικών θέσεων του οκταέδρου από δυο υδροξύλια, επίσης ασυνήθιστο φαινόμενο αφού δεν ευνοείται ενεργειακά αυτή η διαμόρφωση. Παρά τις ιδιαιτερότητες της παραπάνω ένωσης φαίνεται να είναι ιδιαίτερα σταθερή σε στερεά κατάσταση παρουσία οξυγόνου της ατμόσφαιρας. Επιπλέον για την σύνθεση και απομόνωση της ένωσης δεν χρειάστηκε να ληφθούν ιδιαίτερα μέτρα προστασίας ή να εφαρμόσουμε συγκεκριμένες συνθήκες κατά την διάρκεια της σύνθεσης (π.χ. αδρανείς συνθήκες, υδροθερμικές τεχνικές).

Εξ' αιτίας των παραπάνω ιδιαιτεροτήτων της ένωσης δεν ήταν εφικτό να υπολογιστούν οι τιμές δεσμού σθένους και κατ' επέκταση η οξειδωτική βαθμίδα του μεταλλικού κέντρου με αυτό τον τρόπο, εξ' αιτίας της έλλειψης κατάλληλων παραμέτρων στην βιβλιογραφία για άτομα βαναδίου(IV) χωρίς τερματική οξο-ομάδα. Έτσι λοιπόν, όπως θα δούμε και στην συνέχεια, η οξειδωτική βαθμίδα του μεταλλικού κέντρου αποδείχθηκε με θεωρητικές μελέτες και μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διάφορες θερμοκρασίες ότι πράγματι είναι IV.

2.3 Μελέτη της ένωσης $\{Na_4(\mu-H_2O)_8(H_2O)_6\}[Mg(H_2O)_6][V_{10}^V(O)_8(\mu_6-O)_2(\mu_3-O)_4(\mu-O)_{14}] \cdot 3H_2O$

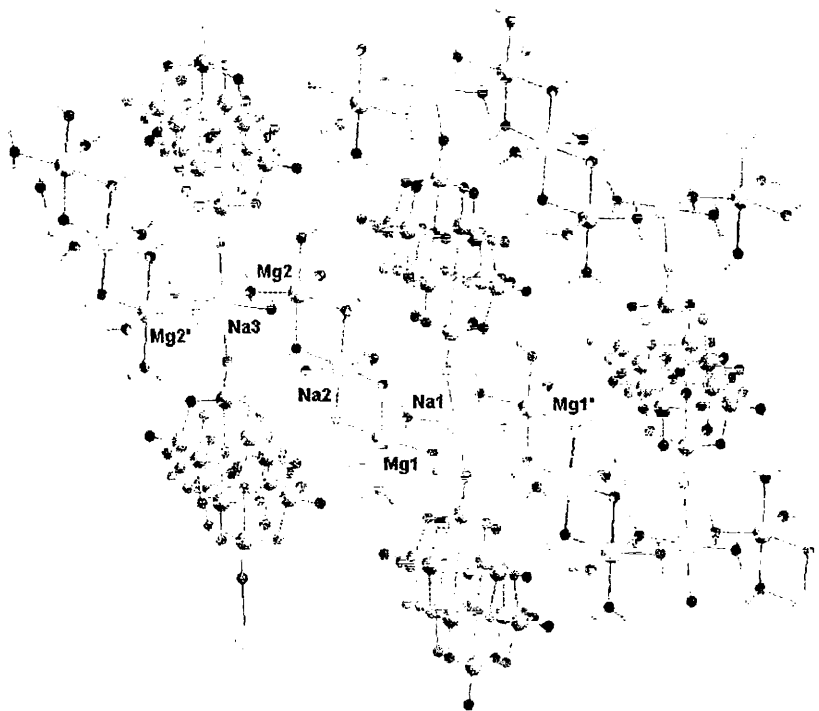
Α. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης καθώς επίσης και επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών, φαίνονται στους πίνακες 2.3.1 και 2.3.2 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 2.3.1.

Πίνακας 2.3.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $\{Na_4(\mu-H_2O)_8(H_2O)_6\}[Mg(H_2O)_6][V_{10}^V(O)_8(\mu_6-O)_2(\mu_3-O)_4(\mu-O)_{14}] \cdot 3H_2O$.

Μοριακός τύπος	$H_{46}MgNa_4O_{51}V_{10}$	
Μοριακό βάρος	1488.04	
Θερμοκρασία	298(2)	
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές	
Ομάδα συμμετρίας	$P-1$	
Διαστάσεις κυψελίδας	$a = 8.954(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 91.643(4)^\circ$
	$b = 13.854(3) \text{ \AA}$	$\beta = 91.815(4)^\circ$
	$c = 18.356(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 104.442(4)^\circ$
V	$2202.6(8) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
d	2.244 Mg/m^3	
Μέγεθος κρυστάλλου	$0.23 \times 0.21 \times 0.15 \text{ mm}^3$	
Αριθμός ανακλάσεων	15180	
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0264, wR2 = 0.0650$	
R ενδείξεις (όλα τα δεδομένα)	$R1 = 0.0364, wR2 = 0.0697$	

Πίνακας 2.3.2 Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών της ένωσης $\{\text{Na}_4(\mu\text{-H}_2\text{O})_8(\text{H}_2\text{O})_6\}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] [\text{V}_{10}\text{O}_8(\mu_6\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-O})_{14}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Μήκη δεσμών [\AA]	
V1-O7A	1.6114(17) V3-V4A Mg1-O34 2.350(3)
V1-V2	3.052(3) V3-V5 Mg1-O33 2.399(2)
V1-V4	3.085(8) V4-O9A Mg1-Na2 3.579(1)
V1-V3A	2.323(1) V4-V5 Mg1-O32 2.408(2)
V2-O5	1.675(1) V5-O13 Mg1-O35 2.409(2)
V2-O6	3.117(1) V5-V1A 2.238(1)
V2-V3	2.123(1) Mg1-Na1 3.525(1)
Γωνίες δεσμών [$^\circ$]	
O34-Mg1-O33	97.31(9) O33-Mg1-O35 93.36(7) O1-V1-O7A 104.05(9)
O34-Mg1-O32	174.26(9) O34-Mg1-O35 93.43(9) O7A-V1-10 92.43(7)
O33-Mg1-O32	88.23(7) Na1-Mg1-Na2 108.77(4) O7A-V1-V3A 33.63(5)
O32-Mg1-O35	87.74(7) Na3-Mg1-Na2 112.69(4) O7A-V1-V2 124.87(5)

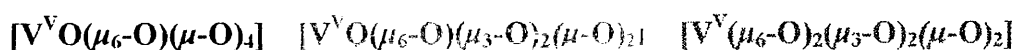
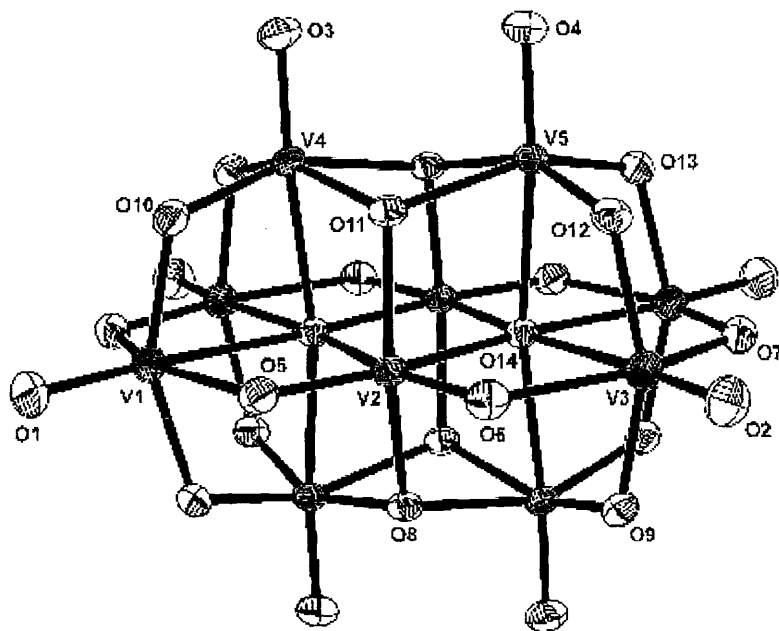


Σχήμα 2.3.1 Σχηματική αναπαράσταση της διαμόρφωσης στο χώρο της πολυμερούς ένωσης $\{Na_4(\mu-H_2O)_8(H_2O)_6\}[Mg(H_2O)_6] [V_{10}^V(O)_8(\mu_6-O)_2(\mu_3-O)_4(\mu-O)_{14}] \cdot 3H_2O$.

B. Συζήτηση των δομικών χαρακτηριστικών της ένωσης $\{Na_4(\mu-H_2O)_8(H_2O)_6\}[Mg(H_2O)_6] [V_{10}^V(O)_8(\mu_6-O)_2(\mu_3-O)_4(\mu-O)_{14}] \cdot 3H_2O$.

Η ένωση **3** αποδείχθηκε ότι είναι ένα 2D πολυμερές και μπορεί να περιγραφεί ως μια αλυσίδα στην οποία εναλλάσσονται ιόντα μαγνησίου και νατρίου, διπλά γεφυρωμένα μεταξύ τους από μόρια ύδατος, σε μια zigzag διαμόρφωση. Εκατέρωθεν της αλυσίδας υπάρχουν δεκαπυρινικά cluster βαναδίου τα οποία φροντίζουν να γεφυρώσουν τις αλυσίδες αυτές μέσω $\mu-O^{2-}$ γεφυρών (Σχήμα 2.3.1). Τα κέντρα βαναδίου υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική διαμόρφωση των οποίων η σφαίρα ένταξης συμπληρώνεται από μια τερματική οξο-ομάδα (εκτός από δυο άτομα βαναδίου των οποίων το τερματικό άτομο οξυγόνου έχει μετατραπεί σε $\mu-O^{2-}$ γέφυρα και συνδέει τις 1D αλυσίδες στον χώρο), και πέντε γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου. Το μήκος δεσμού των τερματικών οξο-ομάδων κυμαίνεται από 1.61 ως 1.67 Å μια τιμή αναμενόμενη σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Παρατηρούμε ότι το μήκος δεσμού V-($\mu-O$)-Na, είναι αυξημένο πιθανότατα λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων, και

κυμαίνεται από 3.05 ως 3.10 Å. Τα δεκαπυρηνικά cluster αποτελούνται από ομάδες οκταέδρων τα οποία μοιράζονται τις ακμές τους, ενώ παρατηρείται τρία διαφορετικά είδη γεφυρωμένων ατόμων οξυγόνου (Σχήμα 2.3.2). Η πρώτη ομάδα εμφανίζει στην σφαίρα ένταξης μια μ_6 - και τέσσερις μ - γέφυρες (μπλε χρώμα), η δεύτερη ομάδα εμφανίζει μια μ_6 -, δυο μ_3 - γέφυρες και δυο μ - γέφυρες (κόκκινο χρώμα) και η τρίτη ομάδα εμφανίζει δυο μ_6 -, δυο μ_3 - γέφυρες και δυο μ - γέφυρες (πράσινο χρώμα).



Σχήμα 2.3.2 ORTEP διάγραμμα του δεκαπυρηνικού cluster όπου αναπαρίστανται οι ομάδες των VO_6 οκταέδρων σύμφωνα με το είδος γέφυρας που υιοθετούν τα άτομα οξυγόνου της σφαίρας ένταξης των οκταέδρων.

Γ. Υπολογισμοί δεσμού σθένους

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς δεσμού σθένους, διαπιστώσαμε ότι τα μεταλλικά κέντρα των δεκαπυρηνικών clusters βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα V δίνοντας μια τιμή BVS η οποία κυμαινόταν από 4.95 ως 5.04. Αντίστοιχα τα άτομα οξυγόνου είτε μας έδωσαν τιμές οι οποίες ήταν αδιαμφισβήτητες για O^{2-} ομάδες (1.5 ως 1.7), είτε μας έδωσαν ενδιάμεσες τιμές 1.2 ως 1.5 αλλά λαμβάνοντας υπ' όψιν την στοιχειακή ανάλυση αλλά και την ηλεκτρική ουδετερότητα του cluster, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι υφίστανται πρωτονίωση. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται

συνοπτικά οι τιμές BVS των μεταλλικών κέντρων και των ατόμων οξυγόνου της δεκαπυρηνικής μονάδας.

Πίνακας 2.3.3 BVS τιμές για τα άτομα του βαναδίου και οξυγόνου των δεκαπυρηνικών μονάδων της ένωσης **3**.

Άτομο	BVS	Άτομο	BVS
V1	5.00	O5	1.83
V2	4.96	O7	1.78
V3	5.04	O8	1.18*
V4	5.03	O10	1.73
V5	5.00	O13	1.72
V6	5.01	O14	1.00*
V7	4.95	O28	1.33*
V8	5.04		
V9	5.02		
V10	5.01		

* Ο βαθμός της πρωτονίωσης σε αυτά τα άτομα οξυγόνου καθορίστηκε από την στοιχειακή ανάλυση και την ηλεκτρική ουδετερότητα του μορίου.

2.4 Μελέτη της ένωσης $(\text{NH}_4)_2(\text{Et}_4\text{N})\{[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2](\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

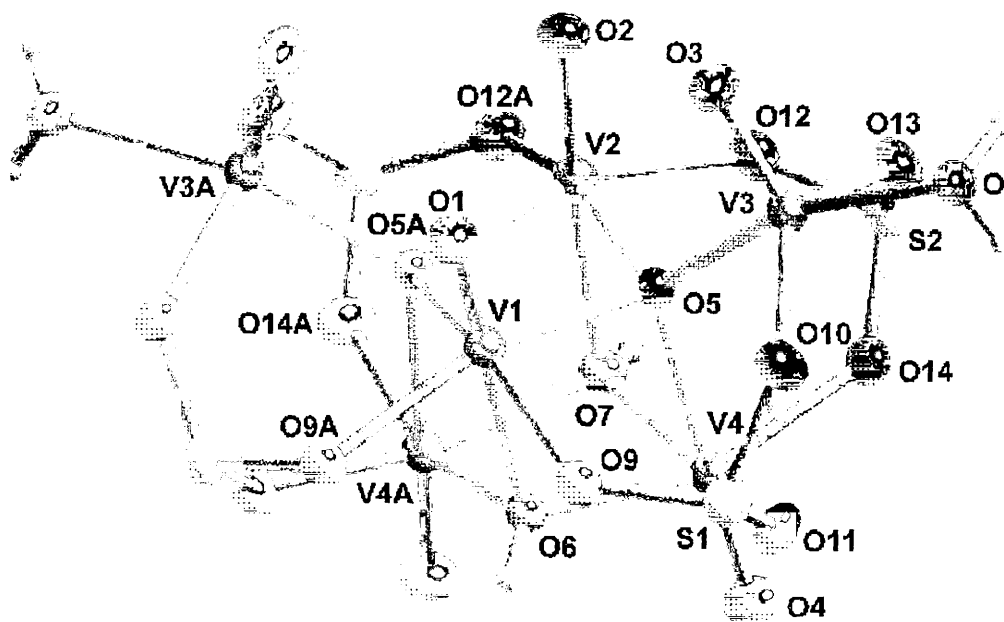
A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης καθώς επίσης και επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών, φαίνονται στους πίνακες 2.4.1 και 2.4.2 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4.1.

Πίνακας 2.4.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $(\text{NH}_4)_2(\text{Et}_4\text{N})\{[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2](\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Μοριακός τύπος	$\text{C}_8\text{H}_{36}\text{ClN}_3\text{O}_{25}\text{S}_4\text{V}_6$	
Μοριακό βάρος	1043.73	
Θερμοκρασία	298(2)	
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές	
Ομάδα συμμετρίας	$P2_1/m$	
Διαστάσεις κυψελίδας	$a = 7.621(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.780(3) \text{ \AA}$	$\beta = 103.550(2)^\circ$
	$c = 11.666(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
V	$1709.7(4) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
d	2.027 Mg/m^3	
Μέγεθος κρυστάλλου	$0.20 \times 0.04 \times 0.04 \text{ mm}^3$	
Αριθμός ανακλάσεων	10000	
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0408, wR2 = 0.1014$	
R ενδείξεις (όλα τα δεδομένα)	$R1 = 0.0605, wR2 = 0.1095$	

Πίνακας 2.4.2 Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών της ένωσης $(\text{NH}_4)_2(\text{Et}_4\text{N})[\text{V}_4^{IV}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Μήκη δεσμών [Å]					
V1-O1	1.607(3)	V2-O12	2.044(3)	V4-O4	1.593(3)
V1-O5	1.995(2)	V3-O3	1.591(3)	V4-O5	2.328(2)
V1-O6	2.299(3)	V3-O5	1.983(2)	V4-O6	2.008(2)
V1-O9	2.044(2)	V3-O8	2.065(3)	V4-O7	2.001(2)
V2-O2	1.603(3)	V3-O10	1.956(3)	V4-O11	2.030(3)
V2-O5	1.990(2)	V3-O13	1.966(3)	V4-O14	2.014(3)
V2-O7	2.317(3)				
Γωνίες δεσμών [°]					
O1-V1-O6	175.56(16)	O10-V3-O13	131.66(12)	O4-V4-O7	103.21(14)
O5-V1-O9A	155.84(10)	O3-V3-O10	114.42(14)	O4-V4-O11	98.23(12)
O5-V1-O9	90.23(9)	O3-V3-O13	112.35(14)	O4-V4-O14	98.03(12)
O5-V1-O5A	83.47(13)	O5-V3-O3	102.69(12)	O5-V4-O6	78.08(10)
O9-V1-O9A	86.05(13)	O5-V3-O10	90.49(10)	O5-V4-O7	78.45(11)
O1-V1-O5	104.23(12)	O5-V3-O13	90.77(10)	O5-V4-O11	80.13(9)
O1-V1-O9	99.93(12)	O8-V3-O3	94.68(12)	O5-V4-O14	81.87(9)
O2-V2-O7	174.12(16)	O8-V3-O10	79.89(10)	V1-O5-V2	94.91(9)
O5-V2-O12A	155.84(10)	O8-V3-O13	84.89(11)	V1-O5-V3	119.10(11)
O5-V2-O12	89.60(9)	O4-V4-O5	178.34(12)	V1-O5-V4	100.41(9)
O5-V2-O5A	83.76(13)	O6-V4-O14	157.52(12)	V2-O5-V3	118.96(11)
O12-V2-O12A	87.03(14)	O7-V4-O11	156.62(11)	V2-O5-V4	100.53(9)
O2-V2-O5	105.33(12)	O4-V4-O6	102.30(13)	V3-O5-V4	118.55(10)
O2-V2-O12	98.83(12)	O4-V4-O7	103.21(14)	V1-O6-V4	101.00(10)
O7-V2-O5	78.94(9)	O4-V4-O11	98.23(12)	V4-O6-V4A	102.79(14)
O5-V3-O8	162.44(10)	O4-V4-O6	102.30(13)	V4-O7-V4A	103.30(15)

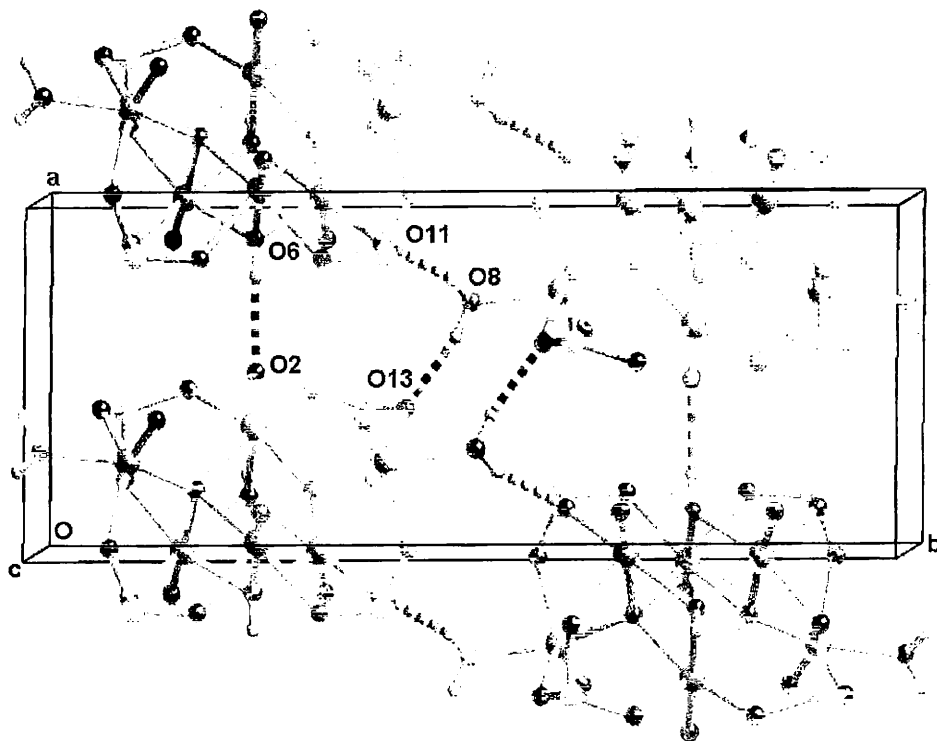


Σχήμα 2.4.1 Αναπαράσταση της δομής της ένωσης $(\text{NH}_4)_2(\text{Et}_4\text{N})\{[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2](\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Β. Συζήτηση των δομικών χαρακτηριστικών της ένωσης $(\text{NH}_4)_2(\text{Et}_4\text{N})\{[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2](\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Η επίλυση της δομής της ένωσης με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ έδειξε ότι αποτελείται από το ανιόν $\{[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2](\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ (Σχήμα 2.4.1) καθώς επίσης από ένα κατιόν EtN^+ , δυο κατιόντα NH_4^+ και ένα ανιόν Cl^- ως αντισταθμιστικά ιόντα. Το κεντρικό τμήμα της εξαπυρηνικής ένωσης αποτελείται από την παραμορφωμένη μονάδα τύπου κουβανίου, $[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2]$, η οποία σχηματίζεται από τέσσερα VO_6 οκτάεδρα με κοινές ακμές, καθένα από τα οποία εμφανίζει μια οξο-ομάδα [$d(\text{V}=\text{O}) = 1.599(3) \text{ \AA}$] σε θέση *trans* ως προς έναν επιμηκνόμενο V-O δεσμό [$d[\text{V}-\text{O}] = 2.318(3) \text{ \AA}$]. Η σφαίρα ένταξης του μεταλλικού κέντρου στο ισημερινό επίπεδο, συμπληρώνεται από τέσσερις δεσμούς V-O των οποίων το μήκος κυμαίνεται μεταξύ $1.990(2) - 2.044(2) \text{ \AA}$. Τα δυο εξωτερικά κέντρα βαναδίου V3/V3A συνδέονται με τον κύβο μέσω δυο $\mu_4\text{-O}^{2-}$ και δυο $\mu_3\text{-(O,O,O)}$ γέφυρες θειωδών, ενώ η γεωμετρία είναι μεταξύ τετραγωνικής πυραμιδικής και τριγωνικής διπυραμιδικής, σύμφωνα με την παράμετρο τριγωνικότητας,²³² τ , η οποία βρέθηκε να είναι της τάξης των 0.51 μονάδων. Στο

χώρο αναπτύσσεται ένα εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου μεταξύ των εξαπυρηνικών μονάδων ως εξής: α) παρατηρείται δημιουργία ισχυρού δεσμού υδρογόνου μεταξύ των υδρογόνων του ατόμου οξυγόνου O8 και των οξυγόνων O11 και O13 του θειώδους ανιόντος (Σχήμα 2.4.2, Πίνακας 2.4.3), δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο ένα 2D επίπεδο εξαπυρηνικών μονάδων το οποίο εκτείνεται στο *ab* επίπεδο, β) το υδρογόνο της υδροξυλικής ομάδας HO(6) σχηματίζει έναν ασθενή δεσμό υδρογόνου με το τερματικό άτομο οξυγόνου O2 μιας εξαπυρηνικής μονάδας έχοντας ως αποτέλεσμα την σταθεροποίηση του 2D πλέγματος μέσω δεσμών υδρογόνου και γ) το άτομο υδρογόνου του υδροξυλίου HO(7) και των κατιόντων αμμωνίου αλληλεπιδρούν με το ανιόν του Cl⁻. Αν και έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία το δομικό μοτίβο $[M_4(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2]$ κουβανίου στην ένωση $\{[Co_4^{III}(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2](O_2CR)_2(bpy)_2\}^{4+}$,²³³ δεν έχει παρατηρηθεί η περαιτέρω σύνδεση του κουβανίου απευθείας με δυο άλλα μεταλλικά κέντρα. Έτσι στην ένωση $V^{IV} \leftarrow [V_4^{IV}(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2] \rightarrow V^{IV}$ παρατηρούμε ένα καινούργιο δομικό χαρακτηριστικό.



Σχήμα 2.4.2 Αναπαράσταση του δικτύου δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσεται και τον τρόπο αλληλεπίδρασης των εξαπυρηνικών μονάδων $\{[V_4^{IV}(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2](V^{IV}O)_2(\mu_3-SO_3)_4O_4(H_2O)_2\}^{2-}$.

Πίνακας 2.4.3 Αναπτυσσόμενοι δεσμοί υδρογόνου της ένωσης $(\text{NH}_4)_2(\text{Et}_4\text{N})\{[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2](\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

D-H	H...A	D...A	<(DHA)	D-H...A
0.80	2.03	2.812(5)	165.6	O6-H6O...O2 (x-1, y, z)
0.82	2.30	3.117(4)	174.2	O7-H7O... Cl1 (x, y, z)
0.80	1.93	2.700(3)	162.4	O8-H1O8...O11 (-x, -y+1, -z+1)
0.81	1.93	2.706(3)	160.1	O8-H2O8...O13 (-x+1, -y+1, -z+1)
0.79	2.07	2.619(4)	127.1	O15-H1O5...O12 (x, y, z)
0.79	2.13	2.723(4)	131.9	O15-H1O5...O4 (x+1, y, z)
0.84	2.36	3.195(10)	173.0	N2-H1N2...Cl1 (x, y, z-1)
0.85	1.78	2.613(12)	170.5	N2-H2N2...O15 (x-1, y, z-1)
0.86	2.30	3.161(4)	177.2	N3-H1N3...Cl1 (x, y, z-1)
0.85	2.27	2.937(4)	134.9	N3-H2N3...O9 (x+1, y, z)
0.86	2.21	3.036(5)	163.3	N3-H3N3...O1 (x, y, z)
0.85	2.37	2.872(4)	118.3	N3-H2N3...O3 (x, y, z)

Γ. Υπολογισμοί δεσμού σθένους

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.4.4, οι BVS τιμές των μεταλλικών κέντρων είναι ίσες με ~ 4.00 και βρίσκονται σε συμφωνία με αυτές που αναμένονται με βάση την στοιχειομετρία. Όσον αφορά τα άτομα O του ανιόντος, παραβλέποντας φυσικά τα τερματικά άτομα O των μονάδων οξοβαναδίου(IV) που έχουν BVS τιμές ~ 1.80 γεγονός το οποίο σημαίνει ότι δεν είναι πρωτονιωμένα, παρατηρούμε ότι η BVS τιμή ~ 1.24 για τα O6 και O7 επιβεβαιώνει την ευρισκόμενη από την κρυσταλλογραφική ανάλυση πρωτονίωση τους, ενώ η τιμή ~ 0.47 για τα O8/8A είναι χαρακτηριστική ατόμων οξυγόνου μορίων ύδατος, σε συμφωνία και πάλι με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Τα $\mu_4\text{-O}(5/5A)$ άτομα οξυγόνου παρουσιάζουν, όπως ήταν αναμενόμενο, BVS τιμές 1.88 και 1.90 αντίστοιχα που σημαίνει ότι δεν είναι πρωτονιωμένα.

Πίνακας 2.4.4 BVS τιμές για τα άτομα V και τα άτομα O (εξαιρώντας τα τερματικά O των μονάδων V=O) του ανιόντος $\{[V_4^{IV}(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2](V^{IV}O)_2(\mu_3-SO_3)_4O_4-(H_2O)_2\}^{2-}$.

Άτομο	BVS
V1	4.02
V2	4.08
V3/3A	4.00
V4	4.03
V4A	4.03
O6/7	1.24
O8/8A	0.47
O5	1.88
O5A	1.90

2.5 Μελέτη της ένωσης $(Et_4N)_5[Cl-[(VO)_{15}(\mu_3-O)_{18}(\mu-O)_3]] \cdot 3H_2O$

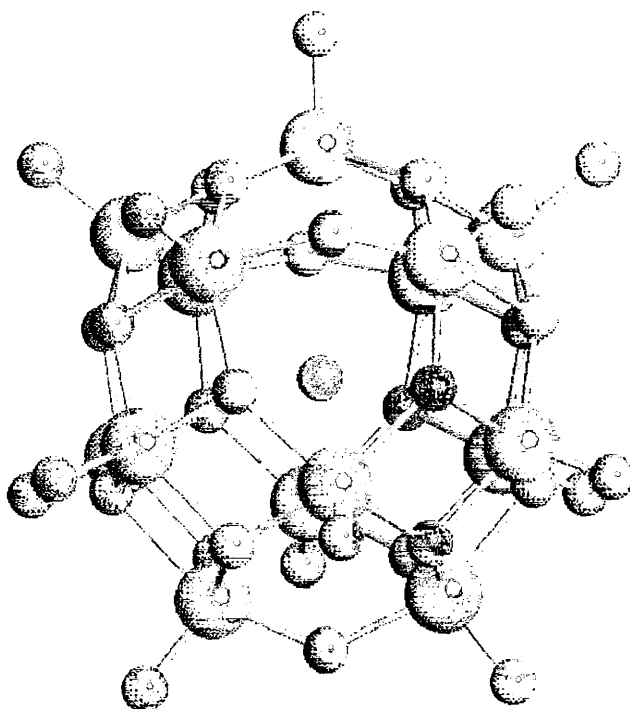
Α. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης καθώς επίσης και επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών, φαίνονται στους πίνακες 2.5.1 και 2.5.2 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 2.5.1.

Πίνακας 2.5.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $(Et_4N)_5[Cl-[(VO)_{15}(\mu_3-O)_{18}(\mu-O)_3]] \cdot 3H_2O$.

Μοριακός τύπος	$C_{40}H_{106}ClN_5O_{39}V_{15}$
Μοριακό βάρος	2080.85
Θερμοκρασία	298(2)
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας	$P2_1/c$
Διαστάσεις κυψελίδας	$a = 19.717(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.487(2) \text{ \AA}$ $\beta = 94.131(2)^\circ$ $c = 29.323(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
V	$7777.6(17) \text{ \AA}^3$
Z	4
d	1.777 Mg/m^3
Μέγεθος κρυστάλλου	$0.15 \times 0.11 \times 0.02 \text{ mm}^3$
Αριθμός ανακλάσεων	50349
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0548$, $wR2 = 0.1336$
R ενδείξεις (όλα τα δεδομένα)	$R1 = 0.1205$, $wR2 = 0.1573$

Πίνακας 2.5.2 Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών της ένωσης $(Et_4N)_5[Cl_2[(VO)_{15}(\mu_3-O)_{18}(\mu-O)_3]] \cdot 3H_2O$.

Μήκη δεσμών [Å]			
V1-O1	1.588(4)	V3-O21	1.895(4)
V1-O34	1.862(4)	V3-O20	1.902(4)
V1-O24	1.897(4)	V3-O17	2.016(4)
V1-O19	1.901(4)	V3-V4	2.9101(14)
V1-O16	2.012(4)	V5-O5	1.604(4)
V1-V6	2.8740(14)	V5-O36	1.741(4)
V1-V2	2.8849(15)	V5-O22	1.893(3)
V2-O2	1.595(4)	V5-O23	1.894(3)
V2-O16	1.886(4)	V5-O18	2.108(4)
V2-O17	1.901(4)	V5-V6	3.0202(14)
V2-O19	1.907(4)	V6-O6	1.598(4)
V2-O20	1.925(4)	V6-O16	1.863(4)
V2-V3	2.9132(14)	V6-O18	1.889(4)
V2-V13	2.9692(14)	V6-O24	1.913(4)
V3-O3	1.595(4)	V6-O23	1.939(4)
V3-O35	1.853(4)	V6-V15	2.9965(14)
Γωνίες δεσμών [°]			
O1-V1-O34	102.9(2)	V6-V1-V2	76.53(4)
O1-V1-O24	111.3(2)	O2-V2-O16	108.09(19)
O34-V1-O24	90.17(17)	O2-V2-O17	107.4(2)
O1-V1-O19	111.1(2)	O2-V2-O19	107.8(2)
O34-V1-O19	88.82(16)	O16-V2-O19	84.59(16)
O24-V1-O19	136.62(16)	O2-V2-O20	106.66(19)
O1-V1-O16	102.5(2)	O16-V2-O20	145.02(16)
O34-V1-O16	154.65(16)	O17-V2-O20	83.59(16)
O24-V1-O16	81.37(16)	O19-V2-O20	81.27(15)
O19-V1-O16	81.37(15)	O2-V2-V1	112.62(17)
O1-V1-V6	110.62(16)	O16-V2-V1	43.98(11)
O34-V1-V6	128.07(13)	O17-V2-V1	125.67(12)



Σχήμα 2.5.1 Αναπαράσταση της δομής του ανιόντος $\{Cl-[(VO)_{15}(\mu_3-O)_{18}(\mu-O)_3]\}^{5-}$.

Β. Συζήτηση των δομικών χαρακτηριστικών της ένωσης $(Et_4N)_5\{Cl-[(VO)_{15}(\mu_3-O)_{18}(\mu-O)_3]\} \cdot 3H_2O$.

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης $(Et_4N)_5\{Cl-[(VO)_{15}(\mu_3-O)_{18}(\mu-O)_3]\} \cdot 3H_2O$ αποτελείται από 8 κέντρα V^V και 7 κέντρα V^{IV} σε σφαιρική διαμόρφωση και σε απόσταση $3.45 \pm 0.1 \text{ \AA}$ από το κεντρικό τμήμα το οποίο κατά λαμβάνεται από ένα ανιόν Cl^- . Οι αποστάσεις των μεταλλικών κέντρων κυμαίνονται μεταξύ $2.816(1)$ - $3.020(1) \text{ \AA}$, κάτι το οποίο επιτρέπει αλληλεπιδράσεις των spin τους. Η μαγνητική ροπή η οποία εμφανίζει η ένωση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι της τάξης των $3.20 \mu_B$, η οποία εμφανίζεται ελαττωμένη συγκριτικά με την θεωρητική τιμή των $4.58 \mu_B$ που αντιστοιχεί σε 7 μη αλληλεπιδρώντα μεταλλικά κέντρα V^{IV} ($S = 1/2$). Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθούμε δυο παρόμοιες ενώσεις οι οποίες έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία, $\{Cl-[(V^VO)_7(V^{IV}O)_8(\mu_3-O)_8(\mu-O)_3]\}^{6-}$,²³⁴ και $\{Cl-[(V^VO)_9(V^{IV}O)_6(\mu_3-O)_8(\mu-O)_3]\}^{4-}$,²³⁵ και εμφανίζουν αποστάσεις $V \cdots V$ οι οποίες κυμαίνονται

μεταξύ 2.93-3.00 και 2.83-3.05 Å, αντίστοιχα. Οι πειραματικές τιμές μαγνητικής ροπής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι 3.90 και 2.35 μ_B , αντίστοιχα ενώ οι θεωρητικές για 8 και 6 μη αλληλεπιδρώντα μεταλλικά κέντρα με $S = \frac{1}{2}$, είναι 4.90 και 4.24 μ_B αντίστοιχα (Πίνακας 2.5.3). Από όλα αυτά τα δεδομένα είναι φανερό ότι οι *spin-spin* αλληλεπιδράσεις των κέντρων V^{IV} αυξάνονται με την μείωση του αρνητικού φορτίου του cluster, ενώ φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση με τις αποστάσεις δεσμών $V \cdots V$.

Πίνακας 2.5.3 Σύγκριση των $\mu_{eff}^{πειρ/θεωρ.}$ τιμών (σε μ_B), $\Delta\mu_{eff}$ τιμές (σε μ_B) και αποστάσεις βαναδίου-βαναδίου σε cluster τις μορφής $\{Cl_{15}[V_{15}]\}$.

Cluster	μ_{eff}^{β}	μ_{eff}^{γ}	$\Delta\mu_{eff}^{\delta}$	$V \cdots V$ [Å]	Αναφ.
$\{Cl_{15}[(VO)_{15}(\mu_3-O)_{18}(\mu-O)_3]\}^{6-}$ ^a	3.90	4.90	1.00	2.93-3.00	234
$\{Cl_{15}[(VO)_{15}(\mu_3-O)_{18}(\mu-O)_3]\}^{5-}$	3.20	4.58	1.38	2.82-3.02	
$\{Cl_{15}[(VO)_{15}(\mu_3-O)_{18}(\mu-O)_3]\}^{4-}$	2.35	4.24	1.89	2.83-3.03	235

[α] Το δεκαπενταπυρηνικό cluster $[(V^VO)_7(V^{IV}O)_8(\mu_3-O)_{18}(\mu-O)_3]^{6-}$, το οποίο δεν εγκλωβίζει ανιόν Cl, εμφανίζει πειραματική τιμή μ_{eff} της τάξης των 2.86 μ_B . [β] Πειραματική τιμή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. [γ] Θεωρητικές τιμές για 8, 7 και 6 μη αλληλεπιδρώντα κέντρα V^{IV} ($S = \frac{1}{2}$) αντίστοιχα. [δ] $\Delta\mu_{eff} = \mu_{eff}^{θεωρ.} - \mu_{eff}^{πειρ.}$.

Γ. Υπολογισμοί δεσμού σθένους

Όπως φαίνεται από τον παρακάτω πίνακα 2.5.4, 8 κέντρα βαναδίου έδωσαν BVS τιμές οι οποίες κυμαίνονταν μεταξύ 4.71-4.89 μονάδων που σημαίνει ότι υπάρχουν 8 άτομα V(V). Από τα υπόλοιπα 7 μεταλλικά κέντρα τρία από αυτά έδωσαν τιμές μεταξύ 3.99-4.01 κάτι που υποδηλώνει ότι έχουμε V(IV) ενώ τα υπόλοιπα 4 κέντρα τα οποία έδωσαν ενδιάμεσες τιμές μεταξύ 4.34-4.42 λαμβάνοντας υπ' όψιν την πειραματική τιμή μαγνητικής ροπής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, συμπεραίνουμε ότι είναι V(IV) επίσης.

Πίνακας 2.5.4 BVS τιμές για τα άτομα V του ανιόντος $(Et_4N)_5\{Cl-[(VO)_{15}(\mu_3-O)_{18}(\mu-O)_3]\}$
 $\cdot 3H_2O$.

Άτομο	BVS
V1	4.42
V2	4.71
V3	4.42
V4	4.73
V5	4.83
V6	4.75
V7	4.82
V8	4.89
V9	4.82
V10	4.73
V11	4.34
V12	4.42
V13	3.99
V14	3.98
V15	4.00

2.6 Μελέτη της ένωσης $(\text{NH}_4)_{19}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_3)_{1.5}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 23.5\text{H}_2\text{O}$

Α. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης καθώς επίσης και επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών, φαίνονται στους πίνακες 2.6.1 και 2.6.2 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 2.6.1.

Πίνακας 2.6.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $(\text{NH}_4)_{19}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_3)_{1.5}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 23.5\text{H}_2\text{O}$.

Μοριακός τύπος	$\text{H}_{135}\text{Cl}_4\text{Mo}_{12}\text{N}_{19}\text{O}_{108}\text{S}_{19.5}$	
Μοριακό βάρος	4048.52	
Θερμοκρασία	299(2)	
Κρυσταλλικό σύστημα	Τριγωνικό	
Ομάδα συμμετρίας	$R\text{-}3m$	
Διαστάσεις κυψελίδας	$a = 16.592(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.592(5) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 78.28(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
V	$18661(11) \text{ \AA}^3$	
Z	6	
d	2.161 Mg/m^3	
Μέγεθος κρυστάλλου	$0.12 \times 0.04 \times 0.04 \text{ mm}^3$	
Αριθμός ανακλάσεων	31388	
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0762, wR2 = 0.1706$	
R ενδείξεις (όλα τα δεδομένα)	$R1 = 0.1172, wR2 = 0.1946$	

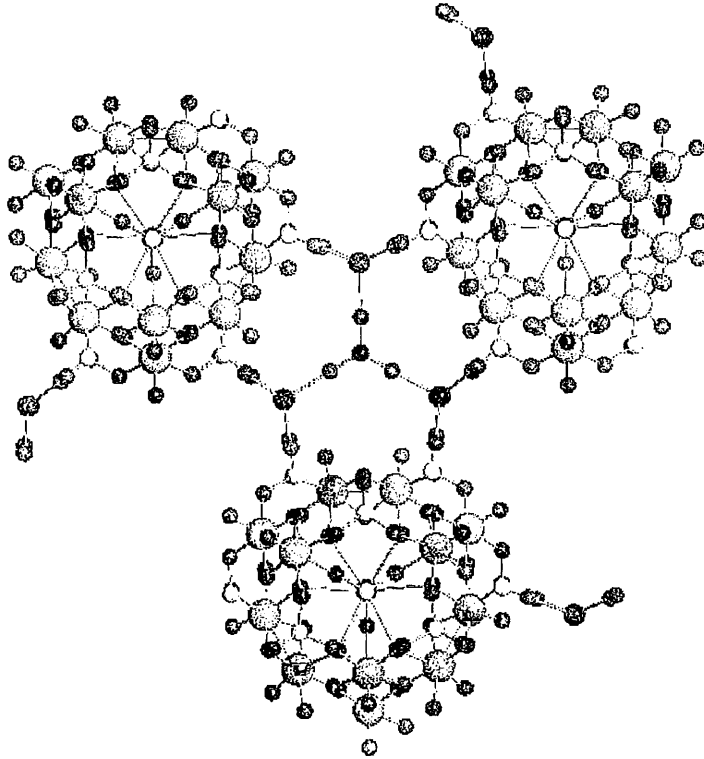
Πίνακας 2.6.2 Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών της ένωσης $(\text{NH}_4)_{19}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_3)_{1.5}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 23.5\text{H}_2\text{O}$.

Μήκη δεσμών [Å]

Mo1-O6	1.934(9)	Na1-O18#2	2.959(12)
Mo1-O1	1.702(9)	Na1-O18	2.959(12)
Mo1-O5	1.947(9)	Na1-O18#1	2.959(12)
Mo1-O10	2.127(9)	Na1-O17	2.969(12)
Mo1-O11	2.136(10)	Na1-O17#1	2.969(12)
Mo1-O9	2.200(9)	Na1-O17#2	2.969(12)
Mo1-Mo2	2.5613(17)	S1-O9	1.542(9)
Mo2-O2	1.670(9)	S1-O9#1	1.542(9)
Mo2-O5	1.935(9)	S1-O9#2	1.542(9)
Mo2-O6	1.950(9)	S8-O30#4	1.378(16)
Mo2-O22	2.156(10)	S8-O30#3	1.378(16)
Mo2-O19	2.156(10)	S8-O30	1.378(16)
Mo2-O16	2.195(8)	S8-O29	1.58(3)

Γωνίες δεσμών [°]

O1-Mo1-O6	104.1(4)	O9-S1-O9#1	103.4(4)
O1-Mo1-O5	104.3(4)	O9-S1-O9#2	103.4(4)
O6-Mo1-O5	94.7(4)	O9#1-S1-O9#2	103.4(4)
O1-Mo1-O10	89.8(4)	O30#4-S8-O30#3	114.0(8)
O6-Mo1-O10	164.2(4)	O30#4-S8-O30	114.0(8)
O5-Mo1-O10	89.0(4)	O30#3-S8-O30	114.0(8)
O1-Mo1-Mo2	97.8(3)	O30#4-S8-O29	104.5(10)
O6-Mo1-Mo2	49.0(3)	O30#3-S8-O29	104.5(10)
O2-Mo2-O6	105.4(4)	O30-S8-O29	104.5(10)
O5-Mo2-O6	94.6(4)	O32-S9-S9#5	80(9)
O2-Mo2-O22	89.0(4)	O32-S9-O33	119(10)
O5-Mo2-O22	87.7(4)	S9#5-S9-O33	70(7)

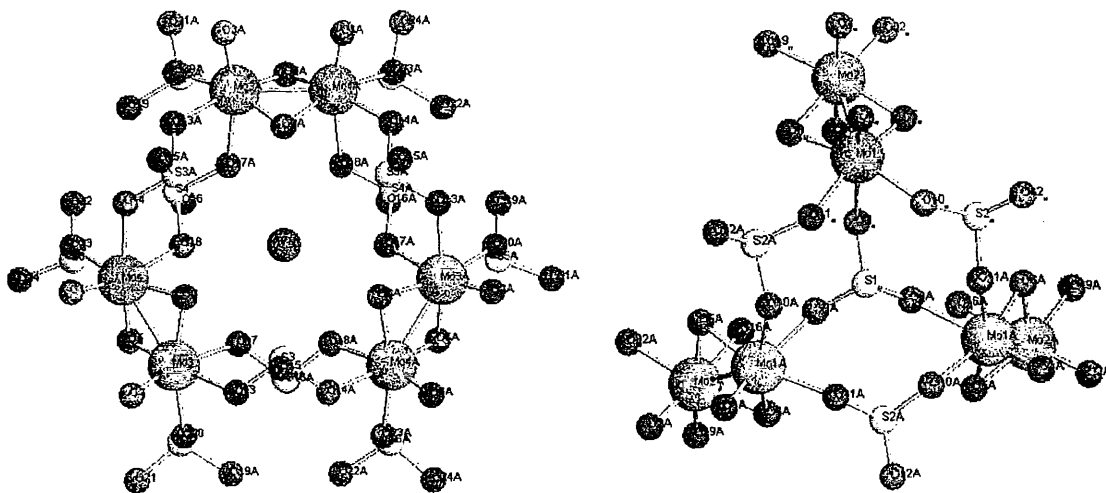


Σχήμα 2.6.1 Σχηματική αναπαράσταση της 2D διαμόρφωσης της ένωσης $(\text{NH}_4)_{19}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_3)_{1.5}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 23.5 \text{H}_2\text{O}$ στο χώρο.

Β. Συζήτηση των δομικών χαρακτηριστικών της ένωσης $(\text{NH}_4)_{19}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_3)_{1.5}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 23.5 \text{H}_2\text{O}$.

Η μελέτη της ένωσης $(\text{NH}_4)_{19}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_3)_{1.5}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 23.5 \text{H}_2\text{O}$, με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ, απέδειξε την ύπαρξη μιας 2D πολυμερούς διαμόρφωσης (Σχήμα 2.6.1). Η διδιάστατη διαμόρφωση αποτελείται από δωδεκαπυρηνικά πολυξομολβδαίνο-θειωδών ανιόντα, $\{\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-O})_{12}(\text{SO}_3)_{16}\}$, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω 6 $\mu\text{-(O-NH}_4\text{-O)}$ γεφυρών. Στην συνέχεια ανά τρία κατιόντα NH_4^+ γεφυρώνονται μεταξύ τους εκ' νέου μέσω μιας $\mu\text{-SO}_4^{2-}$ γέφυρας με αποτέλεσμα τον σχηματισμό 3 οπών (Σχήμα 2.6.1) οι οποίες καταλαμβάνονται από μόρια ύδατος. Κάθε δωδεκαπυρηνικό cluster, αποτελείται από διμερείς μονάδες της μορφής, $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$, οι οποίες γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω

12 μ -SO₃ γεφυρών δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο μια σφαιρική διαμόρφωση τύπου Keggin (βλ. εισαγωγικό μέρος). Το κέντρο της σφαιρικής δομικής μονάδας, καταλαμβάνεται από τέσσερα κατιόντα NH₄⁺. Οι δωδεκαπυρηνικές μονάδες μπορούν να περιγραφούν και ως αποτέλεσμα ένωσης δυο υπομονάδων οι οποίες αναφέρονται στο Σχήμα 2.6.2.



Σχήμα 2.6.2 Αναπαράσταση των δυο μερών από τα οποία ανοικοδομείται η δομική μονάδα $(\text{NH}_4)_{19}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_3)_{1.5}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 23.5\text{H}_2\text{O}$.

Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι αρχικά συνδέονται τρεις διμερείς μονάδες $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ μέσω 6 μ -SO₃ γεφυρών σε μια κυκλική διαμόρφωση. Το δεύτερο μέρος αποτελείται από τρεις επίσης δομικές μονάδες, $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$, οι οποίες γεφυρώνονται μέσω τριών μ -SO₃ γεφυρών σε μια τριγωνική διαμόρφωση. Εν' συνεχεία, οι δύο υπομονάδες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω τριών μ -SO₃ γεφυρών σχηματίζοντας το δωδεκαπυρηνικό ανιόν.

Αξιοσημείωτο δομικό χαρακτηριστικό της παραπάνω ένωσης είναι ότι μετά από μια οξειδοαναγωγική διαδικασία κατά την οποία τα μεταλλικά κέντρα Mo^{VI} ανάχθηκαν σε Mo^V και με την σειρά τους τα SO₃ ανιόντα οξειδώθηκαν σε SO₄, οδήγησαν στην απομόνωση πολυοξομεταλλικής ένωσης η οποία συνδυάζει δυο διαφορετικής γεωμετρίας ανόργανους υποκαταστάτες, το πυραμιδικής γεωμετρίας θειώδες ανιόν και το τετραεδρικής γεωμετρίας θειικό ανιόν, κάτι το οποίο δεν έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία.

Γ. Υπολογισμοί δεσμού σθένους

Οι BVS υπολογισμοί που έγιναν για το ανιόν, έδωσαν τιμές οι οποίες κυμάνθηκαν μεταξύ 4.66-4.80 μονάδων επιβεβαιώνοντας ότι η οξειδωτική βαθμίδα των μεταλλικών κέντρων είναι Mo^V. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο εξ' αιτίας της ύπαρξης των διμερών μονάδων {Mo₂O₄}²⁺ από τις οποίες αποτελείται το ανιόν. Όσον αφορά τα 12 διπλά γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου, οι BVS τιμές που υπολογίστηκαν κυμάνθηκαν μεταξύ 1.59-1.62 μονάδων, οι οποίες υποδηλώνουν ότι οι γέφυρες οξυγόνου δε είναι πρωτονιωμένες (Πίνακας 2.6.3).

Πίνακας 2.6.3 BVS τιμές για τα άτομα Mo και τα άτομα O (εξαιρώντας τα τερματικά O των μονάδων Mo=O) του ανιόντος (NH₄)₁₉[Mo₁₂(O)₁₂(μ-OH)₁₂(SO₃)₁₆](SO₃)_{1.5}(SO₄)₂Cl₄·23.5H₂O.

Άτομο	BVS
Mo1	4.67
Mo2	4.74
Mo3	4.80
Mo4	4.69
Mo5	4.75
Mo6	4.75
O5	1.60
O6	1.61
O7	1.61
O8	1.60

2.7 Μελέτη της ένωσης $(\text{NH}_4)_{14}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_4)\text{Cl}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

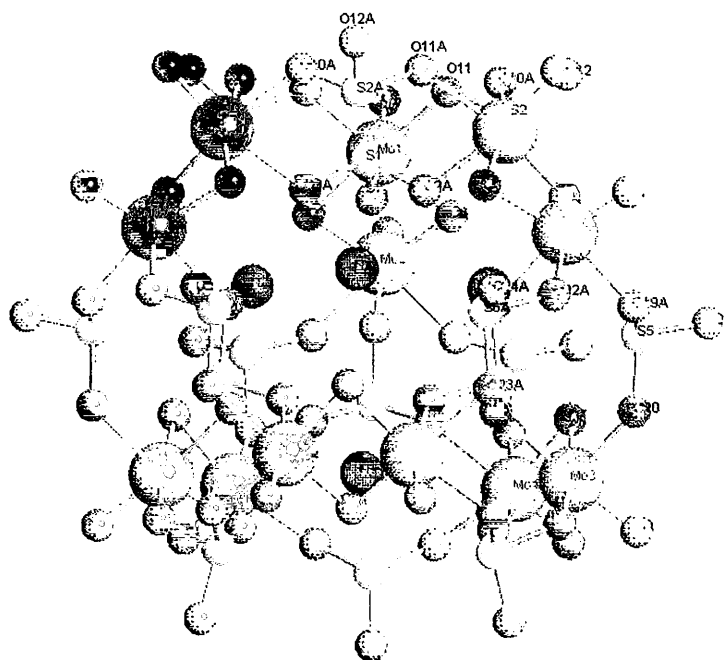
A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης καθώς επίσης και επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών, φαίνονται στους πίνακες 2.7.1 και 2.7.2 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 2.7.1.

Πίνακας 2.7.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της $(\text{NH}_4)_{14}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_4)\text{Cl}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.

Μοριακός τύπος	$\text{H}_{120}\text{Cl}_4\text{Mo}_{12}\text{N}_{14}\text{O}_{102}\text{S}_{17}$	
Μοριακό βάρος	3787.20	
Θερμοκρασία	298(2)	
Κρυσταλλικό σύστημα	Τριγωνικό	
Ομάδα συμμετρίας	<i>R</i> -3m	
Διαστάσεις κυψελίδας	$a = 16.663(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.663(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 77.945(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
V	$18742(3) \text{ \AA}^3$	
Z	6	
d	2.013 Mg/m^3	
Μέγεθος κρυστάλλου	$0.15 \times 0.13 \times 0.11 \text{ mm}^3$	
Αριθμός ανακλάσεων	39511	
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0384, wR2 = 0.1166$	
R ενδείξεις (όλα τα δεδομένα)	$R1 = 0.0526, wR2 = 0.1275$	

Πίνακας 2.7.2 Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών της ένωσης $(\text{NH}_4)_{14}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_4)\text{Cl}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.

Μήκη δεσμών [Å]			
Mo1-O6	1.948(3)	S1-O9	1.544(3)
Mo1-O1	1.689(3)	S1-O9#1	1.544(3)
Mo1-O5	1.947(3)	S1-O9#2	1.544(3)
Mo1-O10	2.125(3)	S2-O12	1.494(4)
Mo1-O11	2.125(3)	S2-O11	1.556(3)
Mo1-O9	2.211(3)	S2-O10#2	1.556(3)
Mo1-Mo2	2.5654(5)	S3-O15	1.476(4)
Mo2-O2	1.687(3)	S3-O13	1.563(3)
Mo2-O5	1.945(3)	S3-O14#2	1.565(3)
Mo2-O6	1.946(3)	S9-O48	1.64(19)
Mo2-O22	2.136(3)	S9-O47	1.56(3)
Mo2-O19	2.135(3)	S9-O46	1.80(4)
Mo2-O16	2.218(3)	S9-O49	2.09(17)
Γωνίες δεσμών [°]			
O1-Mo1-O5	104.23(14)	O9#1-S1-O9#2	102.58(14)
O1-Mo1-O6	104.29(14)	O9#1-S1-O9	102.58(14)
O5-Mo1-O6	94.66(12)	O9#2-S1-O9	102.58(14)
O1-Mo1-O11	90.02(14)	O12-S2-O11	104.00(2)
O5-Mo1-O11	164.03(12)	O12-S2-O10#2	103.80(2)
O6-Mo1-O11	88.62(12)	O11-S2-O10#2	101.38(18)
O1-Mo1-O10	89.98(14)	O15-S3-O13	105.40(2)
O5-Mo1-O10	88.57(12)	O15-S3-O14#2	105.10(2)
O6-Mo1-O10	164.04(12)	O13-S3-O14#2	100.09(17)
O11-Mo1-O10	84.20(12)	O48-S9-O47	88.00(7)
O1-Mo1-O9	166.89(13)	O48-S9-S9#5	150.00(7)
O5-Mo1-O9	84.51(11)	O47-S9-S9#5	66.00(16)



Σχήμα 2.7.1 Αναπαράσταση της δομής του ανιόντος $[Mo_{12}(O)_{12}(\mu-OH)_{12}(SO_3)_{16}]^{8+}$. Mo: πράσινο, S: κίτρινο, O: κόκκινο, N: μπλε.

B. Συζήτηση των δομικών χαρακτηριστικών της ένωσης $(NH_4)_{14}[Mo_{12}(O)_{12}(\mu-OH)_{12}(SO_3)_{16}](SO_4)Cl_4 \cdot 26H_2O$.

Η μελέτη της ένωσης $(NH_4)_{14}[Mo_{12}(O)_{12}(\mu-OH)_{12}(SO_3)_{16}](SO_4)Cl_4 \cdot 26H_2O$, με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ, απέδειξε την ύπαρξη μιας 2D πολυμερούς διαμόρφωσης. Η δισδιάστατη διαμόρφωση αποτελείται από δωδεκακυρηνικά πολυοξομολβδαίνο-θειωδών ανιόντα, $[(NH_4)_4Mo_{12}(O)_{12}(\mu-O)_{12}(SO_3)_{16}]$, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω τεσσάρων $\mu-SO_4$ γεφυρών. Κάθε δωδεκακυρηνικό cluster, αποτελείται από διμερείς μονάδες της μορφής, $[Mo_2O_4]^{2+}$, οι οποίες γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω 12 $\mu-SO_3$ γεφυρών δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο μια σφαιρική διαμόρφωση τύπου Keggin (βλ. εισαγωγικό μέρος). Το εσωτερικό της κοιλότητας που σχηματίζεται από την σφαιρική διαμόρφωση των διμερών, $[Mo_2O_4]^{2+}$ μονάδων, καταλαμβάνεται από τέσσερα κατιόντα αμμονίου τα οποία φροντίζουν για την σταθεροποίηση του δομικού μοτίβου μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πρωτονίων των κατιόντων NH_4^+ και των ατόμων οξυγόνου

των θειωδών (Σχήμα 2.7.1). Όπως και στην περίπτωση της προηγούμενης ένωσης, αξιοσημείωτο δομικό χαρακτηριστικό αποτελεί το γεγονός ότι μετά από μια οξειδοαναγωγική διαδικασία κατά την οποία έλαβε χώρα αναγωγή των μεταλλικών κέντρων Mo^{VI} σε Mo^{V} και με την σειρά τους τα SO_3 ανιόντα οξειδώθηκαν σε SO_4 , οδήγησαν στην απομόνωση πολυοξομεταλλικής ένωσης η οποία συνδυάζει δυο διαφορετικής γεωμετρίας ανόργανους υποκαταστάτες.

Γ. Υπολογισμοί δεσμού σθένους

Οι BVS υπολογισμοί που έγιναν για το ανιόν, έδωσαν τιμές της τάξης των 4.61 μονάδων επιβεβαιώνοντας ότι η οξειδωτική βαθμίδα των μεταλλικών κέντρων είναι Mo^{V} . Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο εξ' αιτίας της ύπαρξης των διμερών μονάδων $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ από τις οποίες αποτελείται το ανιόν. Όσον αφορά τα 12 διπλά γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου, οι BVS τιμές που υπολογίστηκαν κυμάνθηκαν μεταξύ 1.56-1.60 μονάδων, οι οποίες υποδηλώνουν ότι οι γέφυρες οξυγόνου δε είναι πρωτονιωμένες (Πίνακας 2.7.3).

Πίνακας 2.7.3 BVS τιμές για τα άτομα Mo και τα άτομα O (εξαιρώντας τα τερματικά O των μονάδων $\text{Mo}=\text{O}$) του ανιόντος $(\text{NH}_4)_{14}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_4)\text{Cl}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.

Άτομο	BVS
Mo1	4.60
Mo2	4.62
Mo3	4.61
Mo4	4.61
Mo5	4.62
Mo6	4.60
O5	1.60
O6	1.57
O7	1.56
O8	1.60

2.8 Μελέτη της ένωσης $(\text{NH}_4)_{11}[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}_9^{\text{IV}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{52}(\mu_3\text{-SO}_3)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

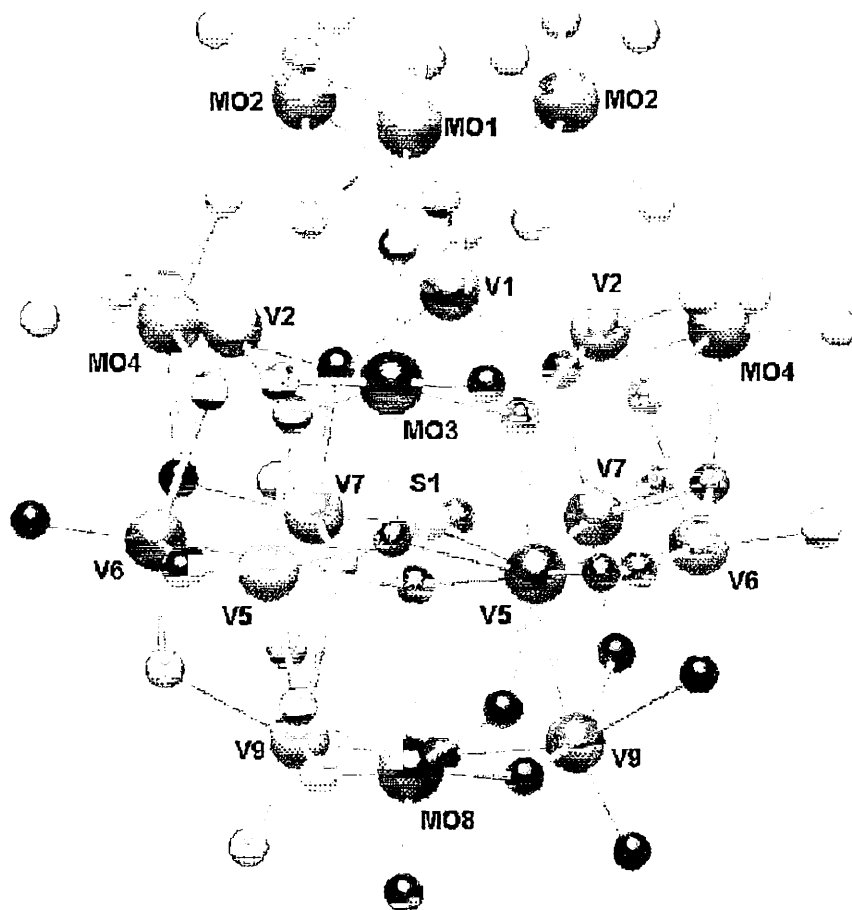
A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης καθώς επίσης και επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών, φαίνονται στους πίνακες 2.8.1 και 2.8.2 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 2.8.1.

Πίνακας 2.8.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $(\text{NH}_4)_{11}[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}_9^{\text{IV}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{52}(\mu_3\text{-SO}_3)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Μοριακός τύπος	$\text{H}_{60}\text{Mo}_7\text{N}_{11}\text{O}_{55}\text{SV}_{11}$	
Μοριακό βάρος	2487	
Θερμοκρασία	298(2)	
Κρυσταλλικό σύστημα	Τριγωνικό	
Ομάδα συμμετρίας	$R\bar{3}$	
Διαστάσεις κυψελίδας	$a = 16.663(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.663(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 77.945(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
V	$16543(3) \text{ \AA}^3$	
Z	6	
d	2.185 Mg/m^3	
Μέγεθος κρυστάλλου	$0.15 \times 0.15 \times 0.21 \text{ mm}^3$	
Αριθμός ανακλάσεων	28565	
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0296, wR2 = 0.0847$	
R ενδείξεις (όλα τα δεδομένα)	$R1 = 0.0457, wR2 = 0.1059$	

Πίνακας 2.8.2 Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών της ένωσης $(\text{NH}_4)_{11}[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}_9^{\text{IV}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{52}(\mu_6\text{-SO}_3)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Μήκη δεσμών [\AA]			
Mo1-O2	1.701(3)	Mo4-O12	1.703(3)
Mo1-O7	1.884(4)	Mo4-O13	1.708(3)
Mo1-O1	2.063(3)	V1-O9	1.637(4)
Mo1-O6	2.261(3)	V1-O5	1.715(4)
Mo2-O3	1.700(3)	V1-O14#1	1.756(2)
Mo2-O4	1.706(3)	V1-O14	1.756(2)
Mo2-O8	1.889(3)	V2-O10	1.635(3)
Mo2-O1	2.040(2)	V2-O6	1.725(3)
Mo2-O6	2.258(3)	V2-O16	1.759(3)
Mo3-O11	1.699(3)	V2-O15	1.760(3)
Mo3-O7	1.892(4)	S1-O24	1.539(4)
Mo3-O17	2.019(4)	S1-O25#1	1.545(3)
Mo3-O16	2.269(3)	S1-O25	1.545(3)
Γωνίες δεσμών [$^\circ$]			
O2#1-Mo1-O2	103.0(2)	O9-V1-O5	109.9(2)
O2#1-Mo1-O7	103.15(12)	O9-V1-O14#1	109.08(12)
O2-Mo1-O7	103.15(12)	O5-V1-O14#1	109.08(12)
O2#1-Mo1-O1	94.89(12)	O9-V1-O14	109.08(12)
O2-Mo1-O1	94.89(12)	O5-V1-O14	109.57(11)
O7-Mo1-O1	150.69(15)	O14#1-V1-O14	109.64(17)
O3-Mo2-O4	103.11(15)	S1-O24-Mo8	131.3(2)
O3-Mo2-O8	102.25(13)	S1-O24-V5	124.47(12)
O4-Mo2-O8	101.13(14)	S1-O24-V5#1	124.47(12)
O3-Mo2-O1	96.30(13)	S1-O25-V3	130.98(14)
O4-Mo2-O1	97.00(14)	S1-O25-V6	123.38(14)
O8-Mo2-O1	150.24(12)	S1-O25-V7	124.52(14)



Σχήμα 2.8.1 Αναπαράσταση της δομής του ανιόντος $[V_2^{IV}V_9^{IV}Mo_7^{VI}O_{52}(\mu_9-SO_3)]^{11-}$.

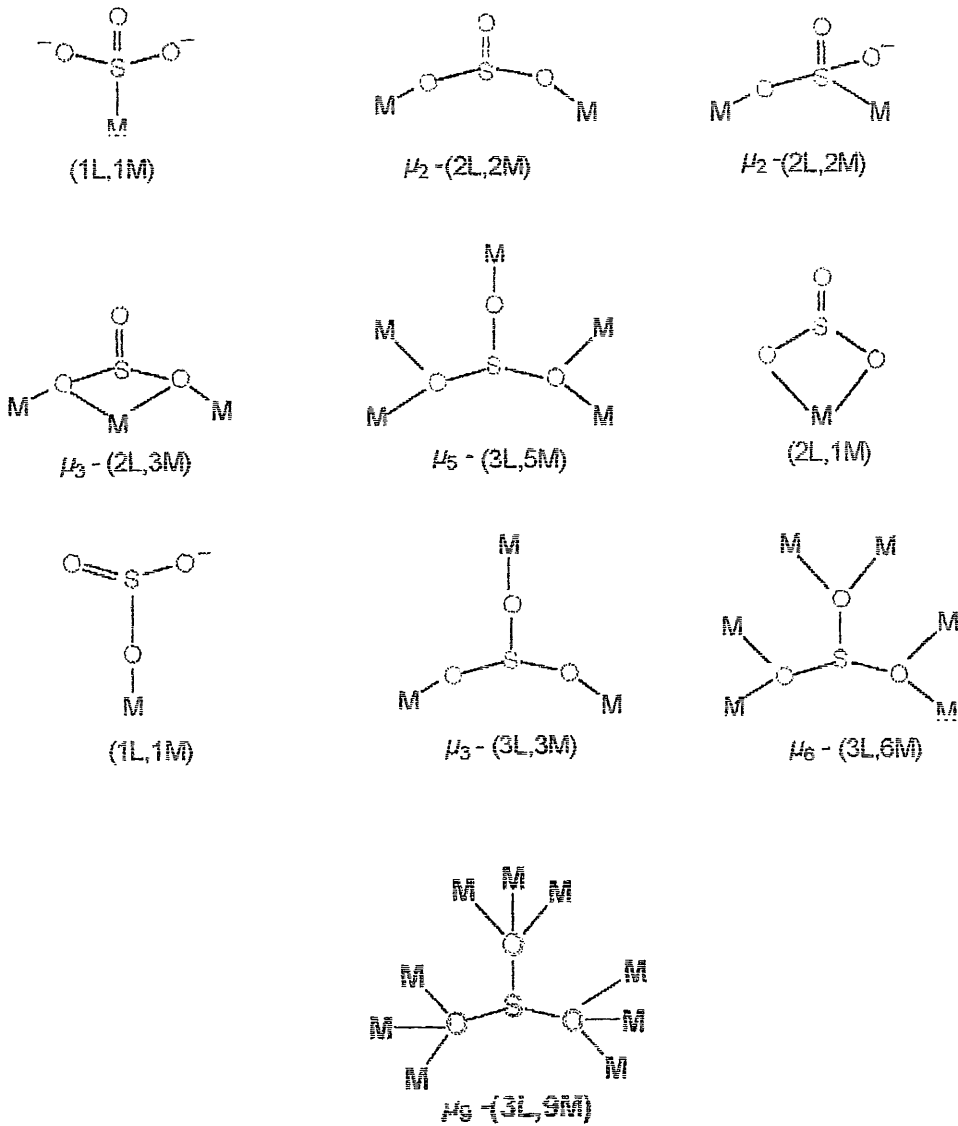
Β. Συζήτηση των δομικών χαρακτηριστικών της ένωσης $(NH_4)_{11}[V_2^{IV}V_9^{IV}Mo_7^{VI}O_{52}(\mu_9-SO_3)] \cdot 8H_2O$.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση της παραπάνω ένωσης απέδειξε την ύπαρξη μιας 18-πυρηνικής μικτού σθένους, μικτού μετάλλου πολυοξομεταλλική ένωση Mo/V η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 2.8.1. Το ανιόν $(NH_4)_{11}[V_2^{IV}V_9^{IV}Mo_7^{VI}O_{52}(\mu_9-SO_3)] \cdot 8H_2O$, υιοθετεί δομή τύπου Dawson. Η δομή μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δυο υπομονάδες, $\{(\mu_3-O)(Mo^{VI}O_2)_3(\mu_3-O)_3(\mu-O)_3(V^VO)_3(Mo^{VI}O_2)_3(\mu_3-O)_3(V^VO)_6\}$ και την $\{(\mu_9-SO_3)(\mu-O)_3(\mu-O)_6(Mo^{VI}O)(V^{IV}O)_2(\mu-O)_3\}$. Η πρώτη υπομονάδα αποτελείται από 6 μεταλλικά κέντρα Mo^{VI} τα οποία εμφανίζουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ενώ τα 3 κέντρα V^V εμφανίζουν παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία. Τα MoO_6 οκτάεδρα μοιράζονται τις ακμές με τρόπο ώστε δυο γωνίες τους να παραμένουν ελεύθερες (ύπαρξη δυο τερματικών

ατόμων οξυγόνου) κατευθυνόμενες προς το εξωτερικό της υπομονάδας. Εν' συνεχεία τα $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_6$ οκτάεδρα συνδέονται με τα τρία $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4$ τετράεδρα μέσω των γωνιών τους.

Η δεύτερη υπομονάδα αποτελείται από έξι μεταλλικά κέντρα V^{V} , δυο κέντρα V^{IV} και ένα κέντρο Mo^{VI} τα οποία εμφανίζουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Τα έξι $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_6$ οκτάεδρα συνδέονται μεταξύ τους μέσω κοινών ακμών σχηματίζοντας μια κυκλική διαμόρφωση, ενώ δυο $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_6$ οκτάεδρα και ένα $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_6$ οκτάεδρο, συνδέονται μέσω κοινών κορυφών, χαμηλότερα από το επίπεδο της κυκλικής διαμόρφωσης. Όλα τα μεταλλικά κέντρα συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας μ_9 - SO_3 γέφυρας, η οποία καταλαμβάνει το κεντρικό τμήμα της κοιλότητας της υπομονάδας. Τέλος, οι δυο υπομονάδες συνδέονται μεταξύ τους μέσω 8 μ_3 - O^{2-} γεφυρών, προς σχηματισμό του 18-πυρηνικού ανιόντος.

Αξιοσημείωτο δομικό χαρακτηριστικό της παραπάνω ένωσης, αποτελεί το γεγονός ότι κατά την οξειδοαναγωγή η οποία έλαβε χώρα οξειδώνοντας τα κέντρα Mo^{V} σε Mo^{VI} και ανάγοντας μερικώς τα μεταλλικά κέντρα V^{V} σε V^{IV} , απομονώσαμε την πρώτη πολυοξομεταλλική μικτού μετάλλου τύπου Dawson ένωση. Επιπλέον, αποτελεί το πρώτο παράδειγμα τύπου Dawson ένωσης η οποία ενσωματώνει θειώδη ανιόντα, ενώ παρατηρήθηκε ένας νέος τρόπος ένταξης των θειωδών ανιόντων ο οποίος δεν είχε αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Στον σχήμα 2.8.3 αναφέρονται οι γνωστοί τρόποι ένταξης των θειωδών και αυτός που αναφέρθηκε για πρώτη φορά στην παρούσα διατριβή.



Σχήμα 2.8.1 Αναπαράσταση των τρόπων ένταξης του θειώδους ανιόντος. Ο τελευταίος τρόπος αναφέρθηκε για πρώτη φορά στην ένωση 8.

Γ. Υπολογισμοί δεσμού σθένους

Οι BVS υπολογισμοί που έγιναν για το ανιόν, αποδείχθηκαν εξαιρετικά χρήσιμοι από την στιγμή που έπρεπε να λάβουμε υπ' όψιν τις οξειδωτικές βαθμίδες δυο διαφορετικών μεταλλικών κέντρων. Οι τιμές τις οποίες έδωσαν τα μεταλλικά κέντρα μολυβδαινίου ήταν αρκετά ξεκάθαρες και κυμάνθηκαν μεταξύ των τιμών

5.80-5.99 επιβεβαιώνοντας ότι η οξειδωτική κατάσταση των κέντρων μολυβδαινίου είναι VI. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο εξ' αιτίας της ύπαρξης δυο τερματικών οξο-ομάδων για τα 6 από τα 7 μεταλλικά κέντρα. Οι BVS τιμές των 9 κέντρων V^V, κυμάνθηκαν στην περιοχή των 4.75-5.04 μονάδων, υποδηλώνοντας ότι η οξειδωτική τους βαθμίδα είναι V, το οποίο ήταν αναμενόμενο για τα τρία μεταλλικά κέντρα του βαναδίου τα οποία εμφανίζουν τετραεδρική γεωμετρία. Τέλος δυο άτομα βαναδίου τα οποία είναι στην IV οξειδωτική βαθμίδα, έδωσαν BVS τιμές τις τάξης των 4.25 μονάδων. Στον παρακάτω πίνακα 2.8.3 φαίνονται αναλυτικότερα οι τιμές BVS που υπολογίστηκαν για όλα τα μεταλλικά κέντρα της ένωσης. Τέλος, τα άτομα οξυγόνου έδωσαν τιμές μεγαλύτερες του 1.60 που σημαίνει ότι δεν έχουν πρωτονιωθεί.

Πίνακας 2.8.3 BVS τιμές για τα άτομα Mo, V του ανιόντος $(\text{NH}_4)_{11}[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}_9^{\text{IV}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{52}(\mu\text{-SO}_3)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Άτομο	BVS
Mo1	5.90
Mo2	5.89
Mo3	5.97
Mo4	5.99
Mo5	5.80
V1	5.04
V2	4.99
V3	4.78
V4	4.75
V5	4.75
V6	4.25
O7	1.97
O8	1.99
O25	1.60

2.9 Μελέτη της ένωσης $K_6(NH_4)_{14}\{[Mo_2^V(\mu-S)_2O_2]_6(\mu_3-SO_3)_4(\mu-SO_3)_{12}\} \cdot 7H_2O$

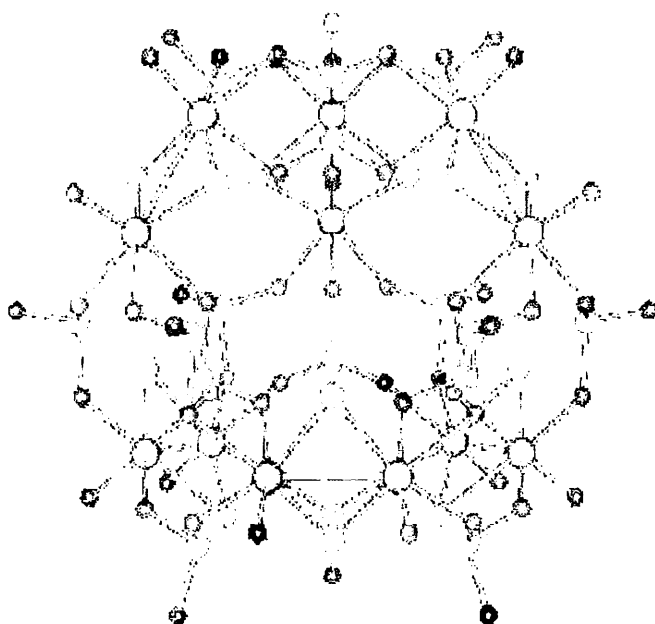
Α. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης καθώς επίσης και επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών, φαίνονται στους πίνακες 2.9.1 και 2.9.2 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 2.9.1.

Πίνακας 2.9.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της $K_6(NH_4)_{14}\{[Mo_2^V(\mu-S)_2O_2]_6(\mu_3-SO_3)_4(\mu-SO_3)_{12}\} \cdot 7H_2O$.

Μοριακός τύπος	$C_2H_{69}K_6Mo_{12}N_{14}O_{67}S_{28}$
Μοριακό βάρος	3605.27
Θερμοκρασία	125(2) Κ
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό
Ομάδα συμμετρίας	<i>Rh</i> ma
Διαστάσεις κυψελίδας	$a = 30.260(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 23.199(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 16.6631(19) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
V	$11697(2) \text{ \AA}^3$
Z	4
d	2.047 Mg/m^3
Μέγεθος κρυστάλλου	$0.1 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}^3$
Αριθμός ανακλάσεων	49929
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0607$, $wR2 = 0.1566$
R ενδείξεις (όλα τα δεδομένα)	$R1 = 0.1263$, $wR2 = 0.1769$

Πίνακας 2.9.2 Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών της ένωσης $K_6(NH_4)_{14}[(Mo_2^V(\mu-S)_2 O_2)_6(\mu_3-SO_3)_4(\mu-SO_3)_{12}] \cdot 7H_2O$.

Μήκη δεσμών [Å]			
Mo1-O1	1.700(9)	Mo7-O7	1.696(9)
Mo1-O16	2.127(9)	Mo7-O33	2.148(9)
Mo1-O19	2.156(10)	Mo7-O17	2.170(9)
Mo1-O9	2.270(9)	Mo7-S8	2.318(5)
Mo1-S1	2.326(4)	S9-O9	1.536(9)
Mo1-S2	2.340(4)	S9-O11	1.541(9)
Mo1-Mo2	2.8246(18)	S9-O10	1.541(9)
S1-K6	2.323(4)	S11-O15#2	1.536(9)
S1-Mo2	3.337(8)	S11-O15	1.536(9)
S2-Mo2	2.330(4)	S11-O14	1.555(14)
S2-K2	3.301(9)	S10-O13	1.537(14)
Mo2-O2	1.685(9)	S10-O12#2	1.538(9)
Mo2-O24	2.127(10)	S10-O12	1.538(9)
Γωνίες δεσμών [°]			
O1-Mo1-O16	92.3(4)	S1-Mo1-S2	103.84(14)
O1-Mo1-O19	91.3(4)	O1-Mo1-Mo2	97.2(3)
O16-Mo1-O19	79.1(4)	S1-Mo1-Mo2	52.54(10)
O1-Mo1-O9	169.5(4)	S2-Mo1-Mo2	52.63(10)
O16-Mo1-O9	80.2(3)	O9-S9-O11	102.8(5)
O1-Mo1-S1	100.2(4)	O9-S9-O10	103.5(5)
O16-Mo1-S1	87.5(3)	O11-S9-O10	103.3(5)
O19-Mo1-S1	162.7(3)	O9-S9-K4	115.1(4)
O9-Mo1-S1	86.9(2)	O13-S10-O12#2	103.0(5)
O1-Mo1-S2	100.7(4)	O13-S10-O12	103.0(5)
O16-Mo1-S2	160.9(3)	O12#2-S10-O12	104.0(7)
O19-Mo1-S2	86.5(3)	O13-S10-K1	116.0(5)



Σχήμα 2.9.1 Αναπαράσταση της δομής τους ανιόντος $\{[Mo_2^V(\mu-S)_2O_2]_6(\mu_3-SO_3)_4(\mu-SO_3)_{12}\}^{20-}$. Mo: γαλάζιο, S: κίτρινο, O: κόκκινο.

B. Συζήτηση των δομικών χαρακτηριστικών της ένωσης $K_6(NH_4)_{14}\{[Mo_2^V(\mu-S)_2O_2]_6(\mu_3-SO_3)_4(\mu-SO_3)_{12}\} \cdot 7H_2O$.

Η επίλυση της δομής της ένωσης απέδειξε την ύπαρξη ενός $\{[Mo_2^V(\mu-S)_2O_2]_6(\mu_3-SO_3)_4(\mu-SO_3)_{12}\}^{20-}$ cluster, το οποίο περιέχει 12 κέντρα Mo^V και υιοθετεί δομή τύπου Keggin. Κάθε άτομο μολυβδαινίου εμφανίζει οκταεδρική γεωμετρία η οποία δημιουργείται από μια τερματική οξο-ομάδα, δυο $\mu-S^{2-}$ γέφυρες και τρία άτομα οξυγόνου θειωδών (δυο $\mu-$ και ένα μ_3-). Τα δώδεκα άτομα μολυβδαινίου σχηματίζουν 6 διμερείς μονάδες $[Mo^V(\mu-S)_2O_2]^{2+}$ στις οποίες τα δυο μέταλλα σχηματίζουν δεσμό μετάλλου της τάξης των 2.828(7) Å. Οι 6 μονάδες συνδέονται μεταξύ τους μέσω 16 θειωδών ανιόντων. Δώδεκα από αυτά εμφανίζουν $\mu-(2L,2M)$ τρόπο ένταξης, ενώ οι υπόλοιπες τέσσερις εμφανίζουν $\mu_3-(3L,3M)$ τρόπο ένταξης (Σχήμα 2.9.1). Οι $\mu-SO_3$ γέφυρες μπορούν να θεωρηθούν ως εξωτερικοί υποκαταστάτες κάθε ένας από τους οποίους γεφυρώνει δυο $[Mo_2^V(\mu-S)_2O_2]$ διμερείς μονάδες οι οποίες δημιουργούνται

από την ένωση δυο οκταέδρων με κοινές ακμές, σε αντίθεση με τις τέσσερις μ_3 -SO₃ γέφυρες οι οποίες μπορούν να θεωρηθούν ότι υπάρχουν στο εσωτερικό του cluster και γεφυρώνουν τρεις [Mo^V(μ-S)₂O₈] διμερείς μονάδες. Στον χώρο δυο μ_6 -K⁺ γέφυρες αναλαμβάνουν να συνδέσουν ανά δυο, τα 12-πυρηνικά cluster.

Αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό της μελέτης είναι η μεταφορά της χημείας αλληλεπίδρασης των POMs ενώσεων οι οποίες ενσωματώνουν θειώδη ανιόντα, στην χημεία των πολυξο(θειο)μεταλλικών ενώσεων. Έτσι απομονώνοντας την πρώτη πολυξο(θειο)μεταλλική ένωση η οποία ενσωματώνει θειώδη ανιόντα θα μπορούσαμε να προχωρήσουμε σε μια πιο ολοκληρωμένη μελέτη της αλληλεπίδρασης Mo/S, απομονώνοντας ενώσεις με πιθανό βιολογικό ενδιαφέρον εξ' αιτίας της άμεσης σχέσης του συστήματος Mo/S με τα βιολογικά συστήματα.

Γ. Υπολογισμοί δεσμού σθένους

Οι BVS τιμές τις οποίες έδωσαν τα μεταλλικά κέντρα μολυβδαινίου ήταν ξεκάθαρες και κυμάνθηκαν μεταξύ των τιμών 4.92-5.12 επιβεβαιώνοντας ότι η οξειδωτική κατάσταση των κέντρων μολυβδαινίου είναι V. Αυτό ήταν κάτι αναμενόμενο εξ' αιτίας της ύπαρξης των διμερών δομικών μονάδων [Mo^VS₂O₂]. Τα κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα άτομα οξυγόνου των θειωδών έδωσαν τιμές αρκετά υψηλές, ~ 1.7, αποκλείοντας έτσι την πιθανότητα κάποιο από αυτά να είναι πρωτονιωμένο και να μας βοηθήσει σημαντικά σε συνδυασμό με την στοιχειακή ανάλυση, στον προσδιορισμό του ακριβή αριθμού των αντισταθμιστικών κατιόντων.

Πίνακας 2.9.3 BVS τιμές για τα άτομα Mo του ανιόντος $K_6(NH_4)_{14}[[Mo_2^V(\mu-S)_2O_2]_6(\mu_3-SO_3)_4(\mu-SO_3)_{12}] \cdot 7H_2O$.

Άτομο	BVS
Mo1	4.93
Mo2	4.89
Mo3	5.07
Mo4	5.10
Mo6	5.03
Mo7	5.12
O9	1.77
O16	1.89
O19	1.85

2.10 Μελέτη της ένωσης $(Me_4N)_2(NH_4)_2\{[W_2^V(\mu-S)_2O_2]_4(\mu-OH)_8W^{VI}O_5(H_2O)\} \cdot 8H_2O$.

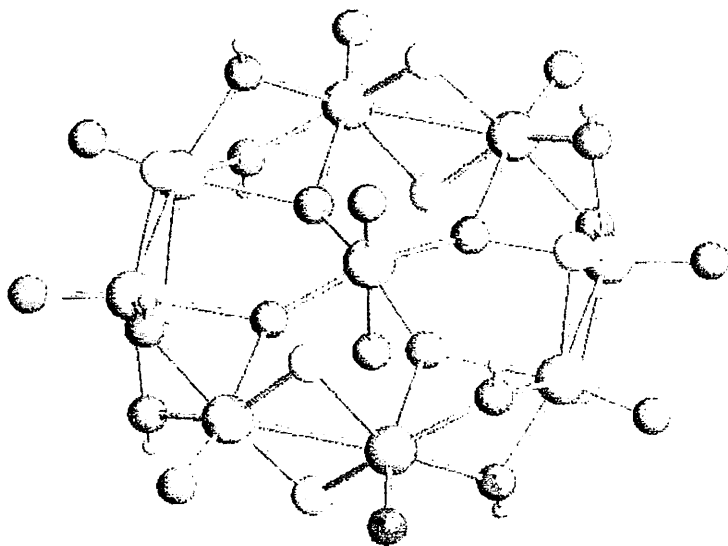
Α. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης καθώς επίσης και επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών, φαίνονται στους πίνακες 2.10.1 και 2.10.2 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 2.10.1.

Πίνακας 2.10.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της $(Me_4N)_2(NH_4)_2\{[W_2^V(\mu-S)_2O_2]_4(\mu-OH)_8W^{VI}O_5(H_2O)\} \cdot 8H_2O$.

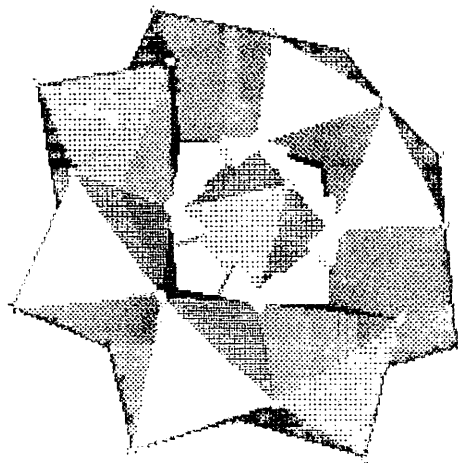
Μοριακός τύπος	$C_8H_{58}N_4O_{30}S_8W_9$
Μοριακό βάρος	2601.78
Θερμοκρασία	299(2) K
Κρυσταλλικό σύστημα	Τετραγωνικό
Ομάδα συμμετρίας	$I4/m$
Διαστάσεις κυψελίδας	$a = 15.762(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.762(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 11.375(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
V	$2825.8(12) \text{ \AA}^3$
Z	2
d	3.058 Mg/m^3
Μέγεθος κρυστάλλου	$0.18 \times 0.16 \times 0.14 \text{ mm}^3$
Αριθμός ανακλάσεων	8523
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0266$, $wR2 = 0.0693$
R ενδείξεις (όλα τα δεδομένα)	$R1 = 0.0309$, $wR2 = 0.0717$

Πίνακας 2.10.2 Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών της ένωσης $(Me_4N)_2(NH_4)_2\{[W_2^V(\mu-S)_2O_2]_4(\mu-OH)_8 W^{VI}O_5(H_2O)]\} \cdot 8H_2O$.

Μήκη δεσμών [Å]			
W1-O3	1.715(6)	W2-O2	2.094(4)
W1-O2	2.091(4)	W2-O1	2.329(6)
W1-O2	2.091(4)	W2-S1	2.3305(17)
W1-S1	2.3287(17)	W3-O5	1.679(9)
W1-S1	2.3287(17)	W3-O1	1.930(5)
W1-O1	2.342(5)	W3-O1	1.930(5)
W1-W2	2.8080(8)	W3-O1	1.930(5)
W1-W2	3.2061(9)	W3-O1	1.930(5)
W2-O4	1.718(6)	W3-O5	2.452(9)
Γωνίες δεσμών [°]			
O3-W1-O2	98.2(2)	O1-W3-O1	87.700(16)
O3-W1-O2	98.2(2)	O5-W3-O5	180.0
O2-W1-O2	69.0(2)	O5-W3-O1	101.56(4)
O3-W1-S1	101.46(14)	O1-W3-O1	156.89(8)
O2-W1-S1	152.44(12)	O3-W1-O1	168.1(3)
O2-W1-S1	89.12(13)	O2-W1-O1	72.16(16)
S1-W1-S1	105.53(8)	S1-W1-O1	85.58(9)

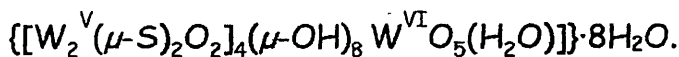


Σχήμα 2.10.1 Αναπαράσταση της δομής του ανιόντος $\{[W_2^V(\mu-S)_2O_2]_4(\mu-OH)_8 W^{VI}O_5(H_2O)]\}^4-$. W: πράσινο, S: κίτρινο, O: κόκκινο, H: λευκό.



Σχήμα 2.10.2 Πολυεδρική αναπαράσταση της δομής του ανιόντος $\{[W_2^V(\mu-S)_2O_2]_4(\mu-OH)_8 W^{VI}O_5(H_2O)]\}^4-$.

Β. Συζήτηση των δομικών χαρακτηριστικών της ένωσης $(Me_4N)_2(NH_4)_2$



Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ απέδειξε την ύπαρξη του $\{[W_2^V(\mu-S)_2O_2]_4(\mu-OH)_8 W^{VI}O_5(H_2O)]\}^{4+}$ ανιόντος καθώς επίσης δυο κατιόντων Me_4N^+ και δυο κατιόντων NH_4^+ . Το πολυοξο(θειο)βολφραμικό ανιόν αποτελείται από τέσσερις $[W_2^V(\mu-S)_2O_2]^{2+}$ δομικές μονάδες οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω γεφυρών υδροξυλίου σε μια κυκλική διαμόρφωση. Η απόσταση του δεσμού των μεταλλικών κέντρων των δομικών μονάδων είναι της τάξης των 2.80 Å, ενώ οι αποστάσεις των μεταλλικών κέντρων μεταξύ των γεφυρωμένων μονάδων κυμαίνεται στα 3.20 Å. Το μέσο μήκος του δεσμού W=O κυμαίνεται στα 1.71 Å το οποίο είναι αναμενόμενο για τις ενώσεις του βολφραμίου. Το κέντρο της κυκλικής διαμόρφωσης καταλαμβάνεται από ένα *trans*- $[W^{VI}O(H_2O)(\mu_3-O)_4]^{4+}$ οκτάεδρο το οποίο συνδέεται με τον δακτύλιο μέσω τεσσάρων $\mu-O^{2-}$ γεφυρών (Σχήμα 2.10.1). Η σφαίρα ένταξης του W^{VI} συμπληρώνεται από μια οξο-ομάδα σε θέση *trans* ως προς ένα μόριο ύδατος. Το μήκος δεσμού $W^{VI}=O$ εμφανίζεται μικρότερο από το αναμενόμενο και ίσο με 1.679 Å.

Εναλλακτικά, η ένωση θα μπορούσε να περιγραφεί ως μια κυκλική διαμόρφωση η οποία αποτελείται από 8 οκτάεδρα με κοινές ακμές, στο κέντρο της οποίας εγκλωβίζεται ένα *trans*- $[W^{VI}O(H_2O)(\mu_3-O)_4]^{4+}$ οκτάεδρο (Σχήμα 2.10.2).

Γ. Υπολογισμοί δεσμού σθένους

Οι υπολογισμοί των τιμών BVS βοήθησαν σημαντικά στην προσπάθεια προσδιορισμού των οξειδωτικών βαθμίδων των μεταλλικών κέντρων αλλά και των πρωτονιωμένων ατόμων οξυγόνου. Τα κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα άτομα βολφραμίου έδωσαν μια τιμή BVS της τάξης των 4.98 μονάδων, υποδηλώνοντας ότι τα μεταλλικά κέντρα του δακτυλίου βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα V. Αυτό ήταν κάτι αναμενόμενο εξ' αιτίας της ύπαρξης των διμερών δομικών μονάδων $[W^VS_2O_2]^{2+}$. Το κεντρικό άτομο βολφραμίου έδωσε μια τιμή ίση με 5.98, που σημαίνει ότι το εγκλωβισμένο μεταλλικό κέντρο βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα VI. Τα κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα άτομα οξυγόνου των 8 $\mu-O^{2-}$ έδωσαν τιμές οι

οποίες κυμάνθηκαν μεταξύ, 1.11-1.17, υποδηλώνοντας ότι είναι μονοπρωτονιωμένα, ενώ οι τέσσερις $\mu_3\text{-O}^{2-}$ γέφυρες έδωσαν τιμές της τάξης των 1.87 μονάδων που σημαίνει ότι δεν είναι πρωτονιωμένες. Τέλος το άτομο οξυγόνου, του κεντρικού ατόμου βολφραμίου, το οποίο είναι σε *trans* θέση ως προς την οξο-ομάδα, έδωσε μια τιμή της τάξης των 0.21 μονάδων που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μορίου ύδατος. Όλοι οι παραπάνω υπολογισμοί μας βοήθησαν σημαντικά σε συνδυασμό με την στοιχειακή ανάλυση, στον προσδιορισμό του ακριβή αριθμού των αντισταθμιστικών κατιόντων.

Πίνακας 2.10.3 BVS τιμές για τα άτομα W και O, του ανιόντος $\{[W_2^V\mu-S)_2O_2]_4(\mu-OH)_8 W^{VI}O_5(H_2O)]\}^{4-}$.

Άτομο	BVS
W1	4.98
W2	4.98
W3	5.90
O2	1.11
O2A	1.17
O3	1.87
O5	2.12
O5A	0.21

2.11 Μελέτη της ένωσης $(\text{NH}_4)_3(4,4'\text{-bipyH})[\text{V}^{\text{IV}}_6(\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$.

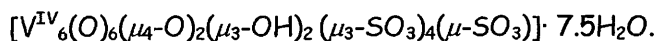
Α. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης καθώς επίσης και επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών, φαίνονται στους πίνακες 2.11.1 και 2.11.2 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 2.11.1.

Πίνακας 2.11.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $(\text{NH}_4)_3(4,4'\text{-bipyH})[\text{V}^{\text{IV}}_6(\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$.

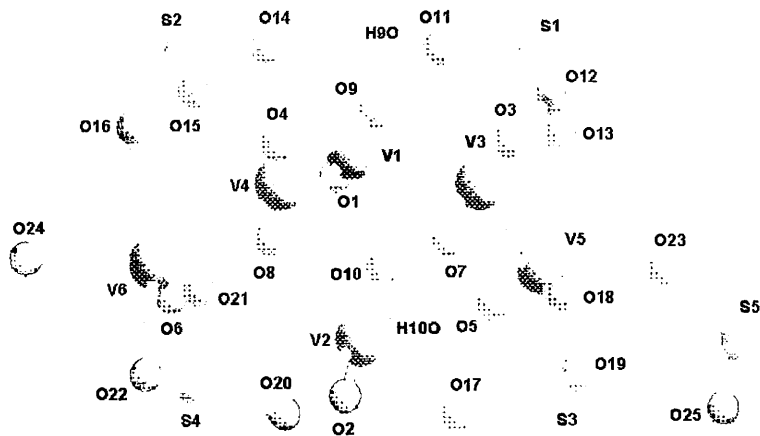
Μοριακός τύπος	$\text{C}_{10}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_{32.5}\text{S}_5\text{V}_6$	
Μοριακό βάρος	1214.39	
Θερμοκρασία	299(2)	
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές	
Ομάδα συμμετρίας	<i>P</i> -1	
Διαστάσεις κυψελίδας	$a = 10.739(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 86.972(4)^\circ$
	$b = 11.002(2) \text{ \AA}$	$\beta = 78.215(4)^\circ$
	$c = 18.028(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 69.160(4)^\circ$
<i>V</i>	$1948.1(7) \text{ \AA}^3$	
<i>Z</i>	2	
<i>d</i>	2.070 Mg/m^3	
Μέγεθος κρυστάλλου	$0.07 \times 0.05 \times 0.03 \text{ mm}^3$	
Αριθμός ανακλάσεων	11495	
Τελικές <i>R</i> ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0481, wR2 = 0.1015$	
<i>R</i> ενδείξεις (όλα τα δεδομένα)	$R1 = 0.0821, wR2 = 0.1142$	

Πίνακας 2.11.2 Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών της ένωσης $(\text{NH}_4)_3(4,4\text{-bipyH})$
 $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$.

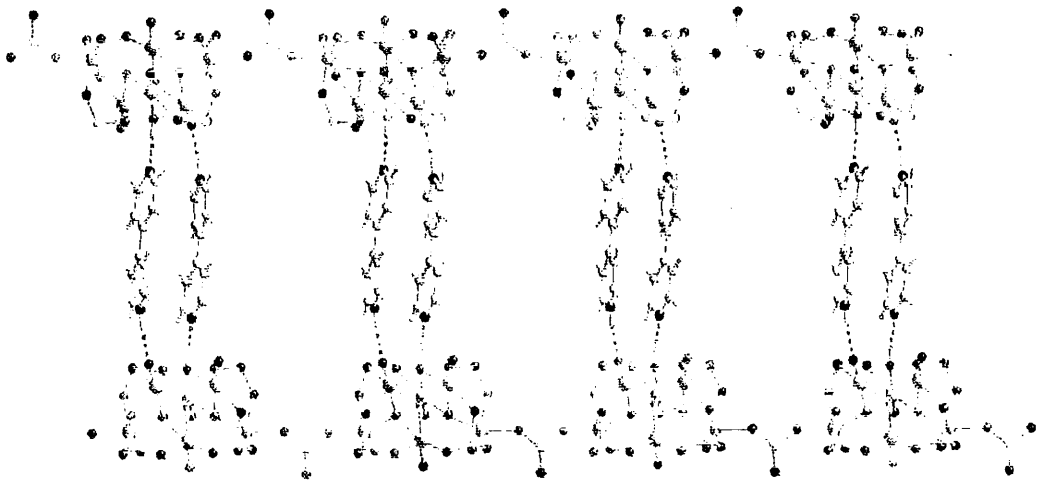
Μήκη δεσμών [Å]			
V1-O1	1.607(3)	V6-O8	2.005(3)
V1-O7	1.989(3)	S1-O11	1.518(3)
V1-O14	2.034(3)	S1-O12	1.532(3)
V1-O9	2.260(3)	S1-O13	1.543(3)
V2-O8	1.996(3)	S2-O14	1.522(3)
V2-O2	1.599(3)	S2-O15	1.534(3)
V2-O7	1.998(3)	S2-O16	1.540(3)
V2-O17	2.025(3)	S3-O17	1.532(3)
V2-O10	2.302(3)	S3-O18	1.533(3)
V5-O5	1.594(3)	S4-O20	1.524(3)
V5-O19	1.971(3)	S4-O22	1.530(4)
V5-O7	2.002(3)	S4-O21	1.535(3)
V6-O6	1.591(4)	S5-O25	1.446(4)
V6-O24	1.972(3)	S5-O24	1.522(3)
V6-O16	1.991(3)	S5-O23	1.546(3)
Γωνίες δεσμών [°]			
O1-V1-O7	103.33(13)	O13-V5-O23	80.56(13)
O7-V1-O8	85.58(11)	O5-V5-O7	102.08(14)
O1-V1-O14	100.00(14)	O23-V5-O7	156.17(15)
O7-V1-O14	156.55(12)	V1-O7-V2	92.89(11)
O8-V1-O14	91.09(11)	V2-O7-V5	120.48(13)
O1-V1-O9	176.56(13)	V2-O7-V3	101.16(11)
O8-V1-O9	78.76(11)	V2-O8-V6	120.96(14)
O2-V2-O8	104.06(14)	V1-O8-V4	100.78(12)
O8-V2-O7	85.17(11)	V6-O8-V4	115.90(12)
O2-V2-O17	100.47(14)	V3-O9-V4	103.85(12)
O8-V2-O17	155.43(12)	S1-O11-V1	125.75(17)
O7-V2-O17	90.16(11)	S1-O12-V3	131.99(18)
O8-V2-O10	78.60(11)	S1-O13-V5	126.59(18)

Πίνακας 2.11.3 Παρατηρούμενα μήκη δεσμών υδρογόνου της ένωσης (NH₄)₃(4,4'-biptyH)

D-H	H...A	D...A	$\angle(DHA)$	D-H...A
0.82	1.84	2.661(4)	179.0	O9-H(9)O...N1
0.81	1.91	2.709(5)	168.2	O10-H(10)O...O56 (x, y-1, z)
0.86	1.88	2.731(6)	174.8	N2-H(2)N...O(4) (-x+1, -y+1, -z+1)
0.85	2.06	2.813(7)	146.5	N91-H91#2...O53
0.86	2.14	2.802(7)	133.9	N91-H91#3...O25 (x, y+1, z+1)
0.85	2.17	2.979(7)	158.2	N92-H92#1...O52 (x, y+1, z)
0.88	2.13	2.832(11)	136.3	N93-H93#1...O57 (-x+2, -y+1, -z+1)
0.87	2.19	2.889(6)	136.5	N93-H93#2...O23 (x, y+1, z)
0.86	2.00	2.821(10)	161.0	N93-H93#3...O55
0.85	2.11	2.944(6)	165.2	N93-H93#4...O16 (x+1, y, z)
0.79	2.13	2.864(5)	154.6	O51-H51#1...O3
0.81	2.19	2.950(5)	154.7	O51-H51#2...O12 (-x+1, -y, -z+1)
0.85	2.07	2.897(11)	164.4	O52-H52#1...O57 (x-1, y, z)
0.83	1.90	2.714(12)	167.0	O53-H53#1...O57
0.85	2.13	2.977(7)	179.0	O53-H53#2...O19 (-x+1, -y, -z+1)
0.83	1.87	2.684(6)	169.8	O54-H54#1...O25 (x, y+1, z)
0.82	1.97	2.791(5)	173.5	O55-H55#2...O17 (x+1, y+1, z)
0.85	2.21	3.057(11)	179.3	O56-H56#1...O56 (-x, -y+2, -z+1)
0.83	2.16	2.977(7)	170.1	O56-H56#2...O51 (-x, -y+1, -z+1)

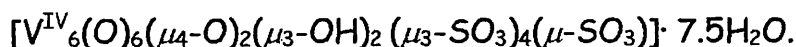


Σχήμα 2.11.1 Αναπαράσταση της δομής του ανιόντος $[V^{IV}_6(O)_6(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2(\mu_3-SO_3)_4(\mu-SO_3)]^{4-}$.



Σχήμα 2.11.2 Αναπαράσταση του δικτύου δεσμών υδρογόνου του ανιόντος $[V^{IV}_6(O)_6(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2(\mu_3-SO_3)_4(\mu-SO_3)]^{4-}$.

B. Συζήτηση των δομικών χαρακτηριστικών της ένωσης $(\text{NH}_4)_3(4,4'\text{-bipyH})$



Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ απέδειξε την ύπαρξη του $[\text{V}^{\text{IV}}_6(\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)]^{4-}$ ανιόντος καθώς επίσης τριών κατιόντων NH_4^+ , ενός κατιόντος 4,4'-bipyH και 7.5 μορίων ύδατος. Η εξαπυρηνική μονάδα $[\text{V}^{\text{IV}}_6(\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)]^{4-}$, αποτελείται από ένα παραμορφωμένο κύβο, $[\text{V}^{\text{IV}}_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2]$, ο οποίος συνδέεται εξωτερικά με δυο παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμιδικής γεωμετρίας μεταλλικά κέντρα V^{IV} μέσω δυο $\mu_4\text{-O}^{2-}$ και τέσσερις $\mu_3\text{-SO}_3^{2-}$ γέφυρες. Τα κέντρα V^{IV} του κύβου συνδέονται μέσω δυο $\mu_4\text{-O}^{2-}$ και δυο $\mu_3\text{-OH}$ γέφυρες. Κάθε άτομο βαναδίου έχει μια οξο-ομάδα ($\text{V}=\text{O}$ 1.59 Å) σε θέση *trans* ως προς έναν επιμηκημένο V-O δεσμό μήκους 2.26(2) Å (Σχήμα 2.11.1). Οι εξαπυρηνικές δομικές μονάδες συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας $\mu\text{-SO}_3$ γέφυρας σχηματίζοντας μια 1D αλυσίδα. Οι αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους μέσω των αναπτυσσόμενων δεσμών υδρογόνου με το κατιόν της 4,4'-bipyH, υιοθετώντας διαμόρφωση τύπου “σκάλας” (Σχήμα 2.11.2). Οι πυριδινικοί δακτύλιοι σχηματίζουν μια μικρή γωνία μεταξύ τους, της τάξης των 11.61(0.39)°. Ένας ισχυρός δεσμός υδρογόνου σχηματίζεται μεταξύ του H(9) ατόμου υδρογόνου [του τριπλά γεφυρωμένου O(9) υδροξο-υποκαταστάτη] και του N(1) ατόμου αζώτου της διπυριδίνης [$\text{O}(9)\text{-H}(9)\text{O}\cdots\text{N}(1)$, 2.661(4) Å, 179.0°]. Ένας δεύτερος δεσμός υδρογόνου σχηματίζεται μεταξύ του H(2) ατόμου υδρογόνου της διπυριδίνης και του O(4) ατόμου οξυγόνου [οξο-ομάδα του εξαπυρηνικού cluster, $\text{O}(10)\text{-H}(10)\text{O}\cdots\text{O}(56)$, 2.709(5) Å, 168.2°] (Πίνακας 2.11.3). Το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου σε συνδυασμό με τα κατιόντα αμμωνίου και των μορίων ύδατος, φροντίζουν για την ισχυρή αλληλεπίδραση των 1D αλυσίδων μεταξύ τους.

Αξιοσημείωτο δομικό χαρακτηριστικό της ένωσης αποτελεί ο εξαιρετικός συνδυασμός οργανικού και ανόργανου υποκαταστάτη με αποτέλεσμα την σταθεροποίηση δομικού μοτίβου το οποίο δεν έχει παρατηρηθεί καθώς επίσης και την απομόνωση της πρώτης υβριδικής ένωσης η οποία ενσωματώνει θειώδη ανιόντα. Επίσης παρατηρήθηκε, όπως θα δούμε παρακάτω, αλλαγή των μαγνητικών ιδιοτήτων της ένωσης κατά την αλληλεπίδραση με το οργανικό μόριο, από σιδηρομαγνητική σε αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά, επιβεβαιώνοντας ότι η σύνθεση υβριδικών ενώσεων μπορεί να μας οδηγήσει στο σχεδιασμό μορίων τα οποία εμφανίζουν τις

επιθυμητές ιδιότητες. Αναγκαία βεβαίως είναι η απομόνωση περισσότερων ενώσεων για την εις βάθος μελέτη τέτοιου είδους συστημάτων και την εξακρίβωση συγκεκριμένων μηχανισμών συσχετισμού δομικών και χημικών ιδιοτήτων.

Γ. Υπολογισμοί δεσμού σθένους

Οι υπολογισμοί δεσμού σθένους για την ένωση $(\text{NH}_4)_3(4,4'\text{-bipyH})[\text{V}^{\text{IV}}_6(\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$, έδωσαν ξεκάθαρα αποτελέσματα για την οξειδωτική βαθμίδα των μεταλλικών κέντρων βαναδίου. Πιο συγκεκριμένα οι BVS τιμές για τα κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα άτομα βαναδίου κυμάνθηκαν στην περιοχή των 3.94-4.04 μονάδων επιβεβαιώνοντας την οξειδωτική τους βαθμίδα η οποία είναι IV. Επίσης, τα κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα άτομα οξυγόνου έδωσαν τιμές μεγαλύτερες από 1.68 επιβεβαιώνοντας ότι δεν υφίστανται πρωτονίωση, εκτός των 2 $\mu\text{-O}^{2-}$ (O9 και O10) τα οποία είναι μονο-πρωτονιωμένα δίνοντας BVS τιμές 1.05 και 1.06 αντίστοιχα. Στον παρακάτω πίνακα 2.11.4, αναφέρονται αναλυτικότερα οι τιμές BVS των μεταλλικών κέντρων και των ατόμων οξυγόνου της ένωσης.

Πίνακας 2.11.4 BVS τιμές για τα άτομα V και O, του ανιόντος $[\text{V}^{\text{IV}}_6(\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)]^{4-}$.

Άτομο	BVS
V1	3.99
V2	4.00
V3	4.03
V4	4.04
V5	3.95
V6	3.94
O9	1.06
O10	1.05

2.12 Μελέτη της ένωσης $(\text{NH}_4)_2[(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{dprk})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

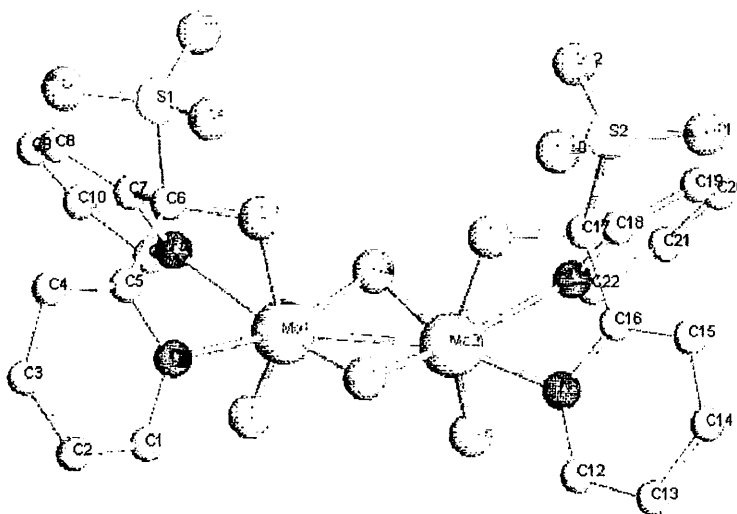
A. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης καθώς επίσης και επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών, φαίνονται στους πίνακες 2.12.1 και 2.12.2 αντίστοιχα. Η μοριακή δομή της ένωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 2.12.1.

Πίνακας 2.12.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $(\text{NH}_4)_2[(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{dprk})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Μοριακός τύπος	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{S}_2\text{Mo}_2$	
Μοριακό βάρος	839.88	
Θερμοκρασία	299(2)	
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές	
Ομάδα συμμετρίας	<i>P</i> -1	
Διαστάσεις κυψελίδας	$a = 8.739(2) \text{ \AA}$	$a = 66.972(4)^\circ$
	$b = 17.002(2) \text{ \AA}$	$\beta = 88.215(4)^\circ$
	$c = 1.228(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 77.160(4)^\circ$
V	2370.1(7) \AA^3	
Z	4	
d	1.948 Mg/m^3	
Μέγεθος κρυστάλλου	0.05 × 0.05 × 0.03 mm^3	
Αριθμός ανακλάσεων	12563	
Τελικές R ενδείξεις [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.06781, wR2 = 0.1215$	
R ενδείξεις (όλα τα δεδομένα)	$R1 = 0.9821, wR2 = 0.1442$	

Πίνακας 2.12.2 Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών της ένωσης $(\text{NH}_4)_2[(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{dpk})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Μήκη δεσμών [\AA]			
Mo-O1	1.705(6)	Mo-N	1.986(5)
Mo-O3	1.944(4)	S-O6	1.488(8)
Mo-O4	1.944(4)	S-O7	1.583(9)
Mo-O5	2.282(17)	S-O8	1.583(6)
Mo-Mo	2.601(17)	S-C	1.5143(4)
Γωνίες δεσμών [$^\circ$]			
O1-Mo-O4	98.2(2)	O5-Mo-O3	105.53(8)
O1-Mo-O3	99.5(2)	O5-Mo-O4	107.70(1)
O4-Mo-O3	93.1(2)	O5-Mo-N1	95.1(2)
O1-Mo-N1	94.1(1)	O5-Mo-N2	97.4(4)
O1-Mo-N2	98.44(12)	S1-C5-O5	88.89(8)
O5-Mo-O1	179.12(13)	O6-S1-C5	96.12(3)



Σχήμα 2.12.1 Αναπαράσταση της δομής του ανιόντος $[(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{dpk})_2(\text{SO}_3)_2]^{2-}$.

B. Συζήτηση των δομικών χαρακτηριστικών της ένωσης $(\text{NH}_4)_2[(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{dpk})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση της παραπάνω ένωσης απέδειξε την ύπαρξη του διμερούς ανιόντος $[(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{dpk})_2(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ καθώς επίσης δυο κατιόντων αμμωνίου και δυο μορίων ύδατος. Η ένωση σχηματίζεται από την διμερή μονάδα $[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4]^{2+}$ στην οποία δυο οκταεδρικής γεωμετρίας μεταλλικά κέντρα Mo^{V} , συγκρατούνται σε απόσταση ίση με 2.601 Å μέσω δεσμό μετάλλου-μετάλλου και δυο γεφυρών $\mu\text{-O}^{2-}$. Σε *trans* θέση ως προς το τερματικό άτομο οξυγόνου, $[(\text{Mo}=\text{O}) = 1.705 \text{ \AA}]$, εντάσσεται άτομο οξυγόνου, $[(\text{Mo}-\text{O}) = 2.282 \text{ \AA}]$, το οποίο προσφέρεται από το οργανικό μόριο της διπυριδυλκετόνης, ενώ η σφαίρα ένταξης του μεταλλικού κέντρου συμπληρώνεται από την ένταξη και δυο πυριδινικών ατόμων αζώτου αυτής, σχηματίζοντας δεσμούς μήκους 1.986 Å. Κατά την ένταξη του οργανικού μορίου μέσω του ατόμου οξυγόνου, παρατηρείται σχάση του διπλού δεσμού της κετονομάδας με αποτέλεσμα να καθίσταται το άτομο του άνθρακα πιο θετικό και ευπρόσβλητο σε πυρηνόφιλη προσβολή από μόρια τα οποία μπορούν να διαθέσουν ζεύγος ηλεκτρονίων όπως το θειώδες ανιόν. Έτσι είχαμε ως αποτέλεσμα την

“προτίμηση” από πλευράς θειωδών ανιόντων την προσβολή του ατόμου του άνθρακα και όχι των μεταλλικών κέντρων μολυβδαινίου, όπως έχουμε παρατηρήσει πειραματικά μέχρι αυτή την στιγμή.

Παρατηρούμε επομένως ότι η αλληλεπίδραση ανόργανων, συγκεκριμένα του θειώδους ανιόντος και οργανικών υποκαταστατών, μπορεί να βοηθήσει στην απομόνωση και χαρακτηρισμό ενώσεων οι οποίες παρουσιάζουν νέα δομικά χαρακτηριστικά και να ανοίξουν νέους δρόμους στον μοριακό σχεδιασμό και ρύθμιση των επιθυμητών ιδιοτήτων.

Γ. Υπολογισμοί δεσμού σθένους

Οι υπολογισμοί δεσμού σθένους για την ένωση $(\text{NH}_4)_2[(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{dprk})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, έδωσαν ξεκάθαρα αποτελέσματα για την οξειδωτική βαθμίδα των μεταλλικών κέντρων μολυβδαινίου. Πιο συγκεκριμένα μας έδωσαν τιμές BVS της τάξης των 4.98 μονάδων επιβεβαιώνοντας την οξειδωτική βαθμίδα των μετάλλων η οποία είναι V. Αυτό ήταν αναμενόμενο εξ’ αιτίας της ύπαρξης της δομικής μονάδας $[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4]^{2+}$ όπου είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι τα μεταλλικά κέντρα Mo βρίσκονται στην V οξειδωτική βαθμίδα. Τα κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα άτομα οξυγόνου έδωσαν τιμές μεγαλύτερες από 1.65, επιβεβαιώνοντας ότι δεν είναι πρωτονιωμένα, ενώ τα άτομα θείου έδωσαν τιμές οι οποίες κυμάνθηκαν σε τιμές της τάξης των 3.98 μονάδων.

3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

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

1. Μελέτη των ενώσεων 1, 2 και 4.

Η απόδοση των παρατηρούμενων κορυφών για τις ενώσεις βαναδίου με θειώδη ανιόντα, **1**, **2** και **4**, καθώς επίσης και ορισμένων ενώσεων που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία, αναφέρονται στον πίνακα 3.1.1. Κάποιος θα περίμενε την εμφάνιση κορυφών των δονήσεων τάσης των θειωδών σε μια περιοχή κυματαριθμών κοντά στις τέσσερις βασικές δονήσεις τάσης ($\nu_1-\nu_4$) που εμφανίζει το πυραμιδικής γεωμετρίας (C_{3v}) θειώδες ανιόν. Οι κυματάριθμοι των τεσσάρων βασικών κορυφών των θειωδών, εμφανίζονται στα 967 , 620 , 933 και 469 cm^{-1} , αντίστοιχα.^{237a} Παρόλα αυτά η ένταξη των θειωδών ανιόντων καθώς επίσης και οι αλληλεπιδράσεις με άλλα ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος, αναμένεται να μειώσουν την συμμετρία του θειώδους ανιόντος, την μετατόπιση των βασικών κορυφών των δονήσεων τάσης και την άρση του εκφυλισμού.

Μια αλληλεπικάλυψη των κορυφών δόνησης τάσεως των δεσμών $V=O$ και $S-O$ αναμένεται για τις ενώσεις **1** και **4** καθώς επίσης και μεταξύ των κορυφών οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης $V-O$ και $S-O$ για τις ενώσεις **1**, **2** και **4**. Η ένωση **2** δεν εμφανίζει τερματική οξο-ομάδα, επομένως η κορυφή η οποία οφείλεται στην δόνηση τάσης του δεσμού $V=O$ δεν υπάρχει, με αποτέλεσμα να είναι εύκολη για εμάς η απόδοση των 6 κορυφών που εμφανίζονται στην περιοχή $1028-875\text{ cm}^{-1}$ στις $S-O$ δονήσεις τάσης. Η ισχυρή κορυφή στα 685 cm^{-1} αποδόθηκε στην δόνηση τάσης του δεσμού $V-OH$ βασιζόμενοι στην απουσία μιας αντίστοιχης κορυφής στα φάσματα IR των ενώσεων **1** και **4**. Οι κορυφές οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις τάσης $V=O$ για τις ενώσεις **1** και **4**, παρατηρήθηκαν στα 952 και 960 cm^{-1} αντίστοιχα. Αν και οι κορυφές οφειλόμενες στον δεσμό $V=O$ εμφανίζονται στην ίδια περιοχή με τις αντίστοιχες των $S-O$ δεσμών, είναι εύκολη σχετικά η ταυτοποίησή τους, εξ' αιτίας της μεγαλύτερης έντασής τους.

Πίνακας 3.1.1 Χαρακτηριστικές απορρόφησης στο φάσμα υπέρυθρου των ενώσεων 1,2 και 4 καθώς επίσης και κάποιων γνωστών ενώσεων.

Ένωση	Τρόπος ένταξης του SO_3^{2-}	ν_3	ν_1	$\Delta \nu_3 - \nu_1 $ (cm^{-1})	$\frac{1}{2} \nu(V-\text{OSO}_2)$ $\nu(V-O-V)$	ν_4	$\nu(V=O)$	$\nu(V-OH)$	Αναφ.
1	$\mu_3-(O, O, O)$	1014s, 978s ^[a] 940s, 910sh, 904s, 839m		176	641w, 585s 561s, 529m 498w, 457w 441w, 408w		967vs, 960vs		Διατριβή
2	$\mu-(O, O)$	1028vs, 1012vs 979vs, 952vs 898vs, 835vs		193	553m, 492w		685s		Διατριβή
4	$\mu_3-(O, O, O)$ και $\mu-(O, O)$	1018s, 993sh, 987s, 966sh, 903s, 841m		177	646w, 591m 563m, 535m 490w, 424w		952vs		Διατριβή
<i>cis</i> - $\text{Na}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2]$	η^1-S	1095s	943vs	152	625s				237b
<i>Trans</i> - $\text{Na}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2]$	η^1-S	1068s	939vs	129	630s				237b
$\text{Ti}_2[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]$	η^1-O	894s, 860s	981s	127	670w	498m, 453m			238
$\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Cu}^{\text{I}}\text{SO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	η^1-O	977s, 912m	1025m	113	636m	499m, 480m			238

[a] Εντάσεις κορυφών: s: ισχυρή, m: μέτρια, w: ασθενής, sh: ύψος.

Από τον πίνακα 3.1.1 είναι φανερό ότι η διαφορά $\Delta|v_3 - v_1|$ μεταξύ της κορυφής που εμφανίζεται υψηλότερα από την αντίστοιχη κορυφή η οποία εμφανίζεται χαμηλότερα στο φάσμα IR στην περιοχή $1028-875 \text{ cm}^{-1}$, είναι της τάξης των 180 cm^{-1} για τις περιπτώσεις των $\mu-(O, O)$ και $\mu_3-(O, O, O)$ τρόπων ένταξης, σε αντίθεση με τους η^1-S και η^1-O τρόπων ένταξης οι οποίοι εμφανίζουν μια διαφορά της τάξης των 130 cm^{-1} .

Επιπλέον η ύπαρξη κατιόντων NH_4^+ στις ενώσεις **1** και **4**, επιβεβαιώνεται από την ύπαρξη κορυφών στα 3215 και 3232 cm^{-1} αντίστοιχα, ενώ οι κορυφές στο φάσμα IR της ένωσης **4** στα 2980 και 2973 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσεις του δεσμού C-H του κατιόντος Et_4N^+ .

2. Μελέτη των ενώσεων **3** και **5**.

Στο φάσμα IR των ενώσεων **3** και **5** παρατηρούμε της χαρακτηριστικές κορυφές της δόνησης τάσης του δεσμού $\text{V}=\text{O}$ στα 978 cm^{-1} για την ένωση **3** και στα $990, 973 \text{ cm}^{-1}$ για την μικτού σθένους ένωση **5**. Επιπλέον η εμφάνιση κορυφών στα $3293, 1481 \text{ cm}^{-1}$ και $3145, 1451 \text{ cm}^{-1}$ στο φάσμα των δυο ενώσεων αποδίδονται στην δόνηση τάσης και κάμψης αντίστοιχα των κατιόντων NH_4^+ , ενώ οι κορυφές στα 1624 και 1637 cm^{-1} αποδίδονται στην δόνηση κάμψης των μορίων ύδατος τα οποία εγκλωβίζονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των δυο ενώσεων. Τέλος, στο φάσμα IR της ένωσης **5**, παρατηρείται μια επιπλέον διπλή κορυφή στα 2982 και 2978 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού C-H των Et_4N^+ κατιόντων. Στον πίνακα 3.2.1 αναφέρονται συγκεντρωτικά οι χαρακτηριστικές κορυφές των δυο ενώσεων.

Πίνακας 3.2.1 Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] για τις ενώσεις **3-5**.

Ένωση	$\nu(\text{V}=\text{O})$	$\nu(\text{NH}_4^+)$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$
3	978	3293, 1481	1624	-
5	990, 973	3145, 1451	1637	2982, 2978

3. Μελέτη των ενώσεων 6 και 7.

Τα φάσματα υπερύθρου των ενώσεων 6 και 7 παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες. Στον πίνακα 3.3.1 αναφέρονται συνοπτικά οι χαρακτηριστικές δονήσεις οι οποίες εμφανίζονται στην περιοχή 4000-350 cm^{-1} . Οι κορυφές στα 981, 962 cm^{-1} αποδίδονται στην ύπαρξη των τερματικών οξο-ομάδων ($\text{Mo}=\text{O}$), για την ένωση 6, ενώ για την ένωση 7 αντίστοιχες κορυφές εμφανίζονται στα 985 και 973 cm^{-1} αντίστοιχα. Επίσης η κορυφή η οποία οφείλεται στην δόνηση κάμψης Mo-O-Mo εμφανίζεται στα 488 και 483 cm^{-1} αντίστοιχα για τις δυο ενώσεις. Όπως αναφέραμε αναλυτικότερα παραπάνω, οι δονήσεις τάσης οι οποίες οφείλονται στον δεσμό S-O των θειωδών και θεικών ανιόντων στην προκειμένη περίπτωση, αποδίδουν κορυφές στα 1084, 875, 867, 816 cm^{-1} και στα 1092, 877, 871, 820 cm^{-1} αντίστοιχα για τις ενώσεις 6 και 7. Τέλος η κορυφή οφειλόμενη στην δόνηση κάμψης των μορίων ύδατος, εμφανίζεται στα 1628 και 1637, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα για την ένωση 7, έχουμε την εμφάνιση επιπλέον κορυφών στα 3198 και 1412 cm^{-1} , εξ' αιτίας της ύπαρξης των τεσσάρων εγκλωβισμένων κατιόντων NH_4^+ στο εσωτερικό της 12-πυρηνικής διαμόρφωσης των μεταλλικών κέντρων μολυβδαινίου.

Πίνακας 3.3.1 Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] για τις ενώσεις 6-7.

Ένωση	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{NH}_4^+)$	$\nu(\text{S-O})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$
6	981, 962	3195, 1405	1084, 867 875, 816	1628	488
7	985, 973	3200, 1412	1090, 877 871, 820	1637	483

4. Μελέτη της ένωσης 8.

Χαρακτηριστικές δονήσεις του φάσματος υπερύθρου της ένωσης **8** αναφέρονται συνοπτικά στον πίνακα 3.4.1. Παρατηρούμε αρχικά τις κορυφές οι οποίες οφείλονται στην δόνηση τάσης των κατιόντων NH_4^+ στα 3140 και 1401 cm^{-1} καθώς επίσης και την δόνηση κάμψης των μορίων ύδατος στα 1625 cm^{-1} αντίστοιχα. Επίσης παρατηρούνται ισχυρές αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές στα 970 και 944 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στην ύπαρξη τερματικών ατόμων οξυγόνου και πιο συγκεκριμένα για του δεσμούς $\text{V}=\text{O}$ και $\text{Mo}=\text{O}$ αντίστοιχα. Σε χαμηλότερες τιμές κυματαριθμών παρατηρούνται κορυφές οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης Mo-O-Mo και V-O-V στα 713, 559 και 474 cm^{-1} αντίστοιχα. Τέλος, σε συμφωνία με όσα προαναφέρθηκαν για τα θειώδη ανιόντα, παρατηρούνται κορυφές στα 1037, 890, 861 και 817 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στην δόνηση τάσης του δεσμού S-O .

Μια μικρή διακύμανση σε κυματάριθμους των κορυφών οι οποίες οφείλονται στην δόνηση κάμψης Mo-O-Mo και V-O-V σε σύγκριση με τα φάσματα υπερύθρου των ενώσεων της παρούσας διατριβής, εξηγείται αν λάβουμε υπ' όψιν τον διαφορετικό τρόπο αλληλεπίδρασης των πολύεδρων μεταξύ τους (πολύεδρα με κοινές πλευρές, με κοινές γωνίες ή με κοινές έδρες, ανάλογα με την περίπτωση).²³⁹

Πίνακας 3.4.1 Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] της ένωσης **8**.

Ένωση	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{V}=\text{O})$	$\nu(\text{NH}_4^+)$	$\nu(\text{S-O})$	$\nu(\text{M-O-M})$
8	944	970	3140, 1401	1037, 890 861, 817	713, 559, 474

5. Μελέτη των ενώσεων 9 και 10.

Χαρακτηριστικές δονήσεις του φάσματος υπερύθρου των ενώσεων 9 και 10 αναφέρονται συνοπτικά στον πίνακα 3.5.1. Παρατηρούμε αρχικά για την ένωση 9, τις κορυφές οι οποίες οφείλονται στην δόνηση τάσης των κατιόντων NH_4^+ στα 3153 και 1401 cm^{-1} καθώς επίσης και την δόνηση κάμψης των μορίων ύδατος στα 1629 cm^{-1} αντίστοιχα. Επίσης παρατηρείται ισχυρή κορυφή στα 946 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη τερματικών ατόμων οξυγόνου και πιο συγκεκριμένα του δεσμού $\text{Mo}=\text{O}$. Σε χαμηλότερες τιμές κυματαριθμών παρατηρούνται κορυφές οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης Mo-S-Mo στα 676 και 456 cm^{-1} αντίστοιχα.^{240, 241} Τέλος, σε συμφωνία με όσα προαναφέρθηκαν για τα θειώδη ανιόντα, παρατηρούνται κορυφές στα 1035, 884, 879 και 827 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στην δόνηση τάσης του δεσμού S-O .

Αντίστοιχες κορυφές παρατηρούνται στα 3188, 1400 και 1632 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των κατιόντων NH_4^+ και την δόνηση κάμψης των μορίων ύδατος, για την ένωση 10. Η ένωση 10 εμφανίζει μια επιπλέον διπλή κορυφή στα 2992 και 2987 cm^{-1} εξαιτίας της ύπαρξης των Et_4N^+ κατιόντων. Η διπλή κορυφή η οποία οφείλεται στην δόνηση τάσης του δεσμού $\text{W}=\text{O}$ παρατηρείται στα 949 και 943 cm^{-1} (ύπαρξη δυο ειδών μεταλλικών κέντρων βολφραμίου). Τέλος σε χαμηλότερες τιμές κυματαριθμών, παρατηρούμε κορυφές στα 796 cm^{-1} και 454 cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις κάμψης W-OH-W και W-S-W , αντίστοιχα.²³⁹⁻²⁴¹

Πίνακας 3.5.1 Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] των ενώσεων 9 και 10.

Ένωση	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{W}=\text{O})$	$\nu(\text{NH}_4^+)$	$\nu(\text{S-O})$	$\nu(\text{M-O-M})$	$\nu(\text{C-H})$
9	946	-	3153, 1401	1037, 890 861, 817	713, 559 474	-
10	-	949, 943	3188, 1400	-	796, 454	2992, 2987

6. Μελέτη της ένωσης 11.

Χαρακτηριστικές δονήσεις του φάσματος υπερύθρου της ένωσης 11 αναφέρονται συνοπτικά στον πίνακα 3.6.1. Εξ' αιτίας της ύπαρξης του οργανικού μορίου, το φάσμα υπερύθρου ήταν πιο πλούσιο σε κορυφές, συγκριτικά με τα υπόλοιπα φάσματα των πολυοξομεταλλικών ενώσεων της διατριβής. Έτσι παρατηρήσαμε κορυφές στα 3127, 1401 και 1637 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των κατιόντων NH_4^+ και τις δονήσεις κάμψης των μορίων ύδατος. Στην ίδια περιοχή, 1600-1200 cm^{-1} , παρατηρούνται και κορυφές στα 1607, 1560 και 1211 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσεις των πυριδινικών δακτυλίων του οργανικού μορίου και είναι μεγαλύτερης έντασης από τις αντίστοιχες των NH_4^+ και H_2O αντίστοιχα. Και σε αυτή την περίπτωση τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά του φάσματος υπερύθρου οφείλονται στις κορυφές οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των θειωδών ανιόντων στα 1028, 922, 874, 834 και 814 cm^{-1} αντίστοιχα. Σύμφωνα με την παρατήρηση που είχαμε κάνει προηγουμένα, η εμφάνιση των μ - και μ_3 - τρόπων ένταξης των θειωδών ανιόντων, οδηγεί σε σχάση των βασικών κορυφών, ενώ η διαφορά σε κυματάριθμους των ακραίων κορυφών είναι της τάξης των 194 μονάδων, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται από την κρυσταλλογραφία ακτίνων-X (ύπαρξη μ - και μ_3 - γεφυρών SO_3^{2-} και όχι τερματικών, $\eta^1\text{-O}$ ή $\eta^1\text{-S}$).

Τέλος, παρατηρείται και η αναμενόμενη σχάση της κορυφής η οποία οφείλεται στην δόνηση τάσης της τερματική οξο-ομάδας (V=O) στα 979 και 971 cm^{-1} , αντίστοιχα εξ' αιτίας του κύβου και των “περιφερειακών” μεταλλικών κέντρων βαναδίου.

Πίνακας 3.6.1 Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] της ένωσης 11.

Ένωση	$\nu(\text{V=O})$	$\nu(\text{NH}_4^+)$	$\nu(\text{S-O})$	$\nu(\text{M-O-M})$	$\nu(4,4'\text{-bipy})$
11	979,	3127, 1401	1028, 922	530, 442	1607, 1560,
	971		874, 834		1211
			814		

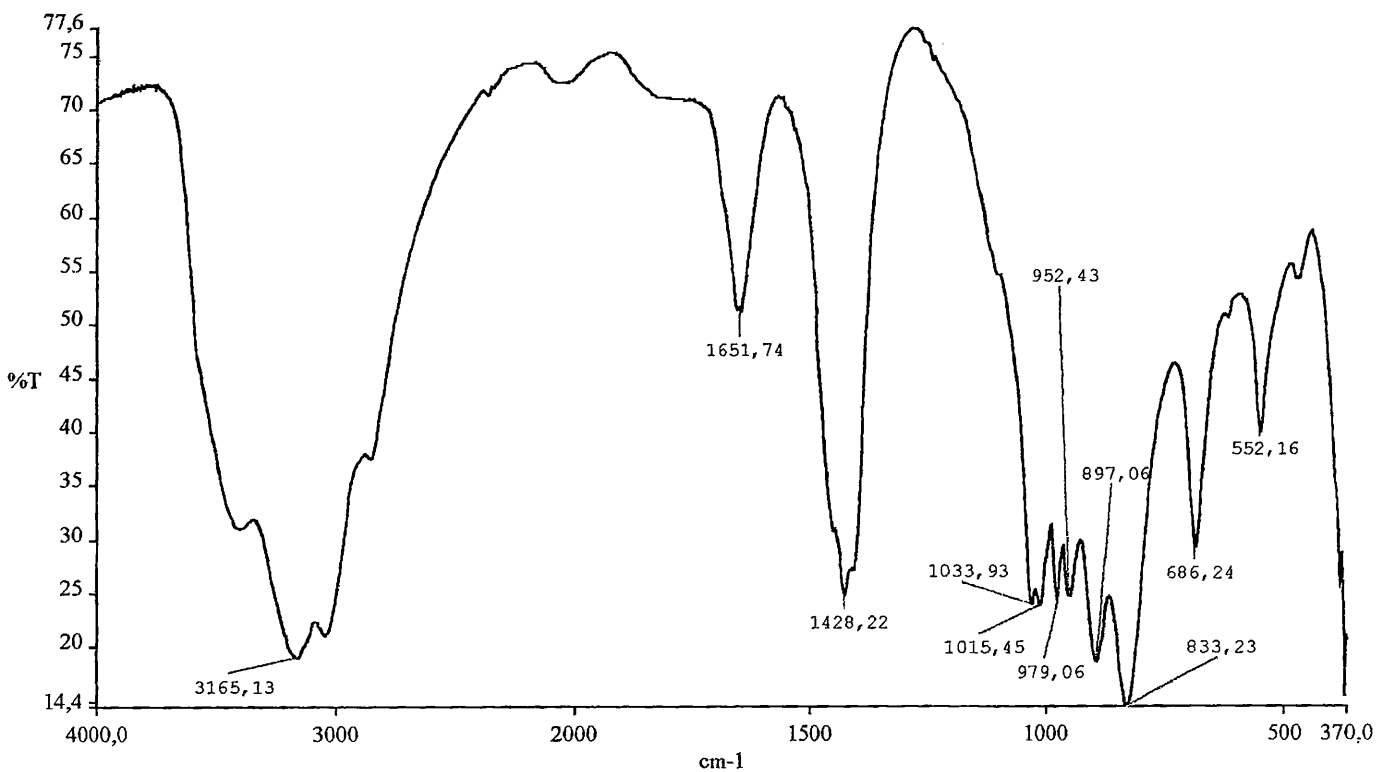
7. Μελέτη της ένωσης 12.

Χαρακτηριστικές δονήσεις του φάσματος υπερύθρου της ένωσης 12 αναφέρονται συνοπτικά στον πίνακα 3.7.1. Αρχικά παρατηρούμε τις κορυφές οι οποίες οφείλονται στην δόνηση τάσης των κατιόντων NH_4^+ στα 3142 και 1404 cm^{-1} καθώς επίσης και την δόνηση κάμψης των μορίων ύδατος στα 1630 cm^{-1} αντίστοιχα. Στην περιοχή στην οποία εμφανίζονται οι δονήσεις τάσης και κάμψης των κατιόντων NH_4^+ και μορίων H_2O , εμφανίζονται κορυφές μεγαλύτερης έντασης οι οποίες αποδίδονται στην δόνηση τάσης των πυριδινικών δακτυλίων του οργανικού υποκαταστάτη και πιο συγκεκριμένα στα 1612, 1566 και 1205 cm^{-1} αντίστοιχα. Επίσης παρατηρούνται ισχυρές κορυφές στα 954 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στην ύπαρξη τερματικών ατόμων οξυγόνου και πιο συγκεκριμένα του δεσμού $\text{Mo}=\text{O}$ ενώ σε χαμηλότερες τιμές κυματαριθμών παρατηρούμε τις κορυφές των δονήσεων κάμψης Mo-O-Mo , στα 458 cm^{-1} .^{240,241}

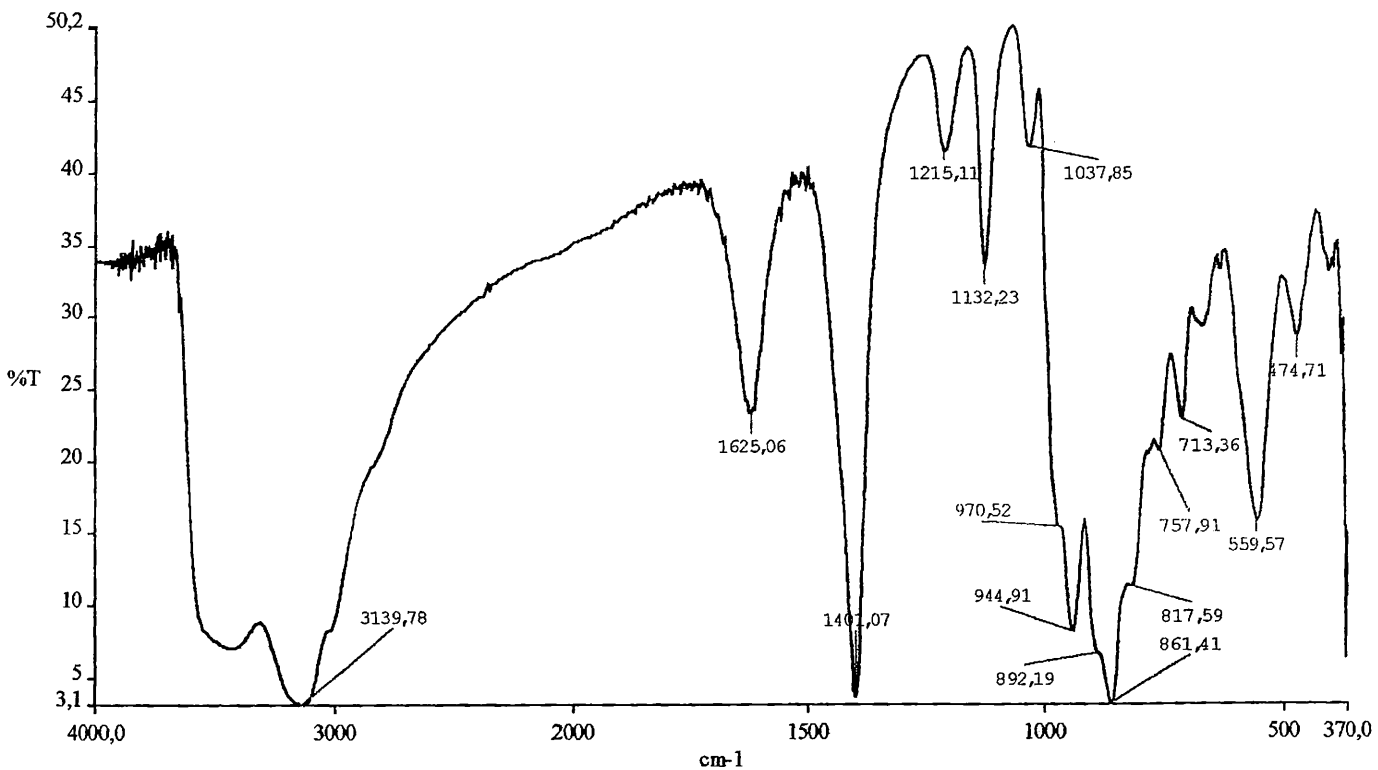
Σε αυτή την περίπτωση η ένταξη του θειώδους ανιόντος γίνεται μέσω του ατόμου του θείου, δηλαδή η^1 -S τρόπος ένταξης, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται σχάση των κορυφών λόγω διατήρησης της συμμετρίας. Αυτό επίσης έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση των κορυφών σε κοντινή περιοχή κυματαριθμών με αυτή του ελεύθερου θειώδους ανιόντος. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήσαμε κορυφές στα 1095, 932 και 625 cm^{-1} .

Πίνακας 3.7.1 Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR [cm^{-1}] της ένωσης 12.

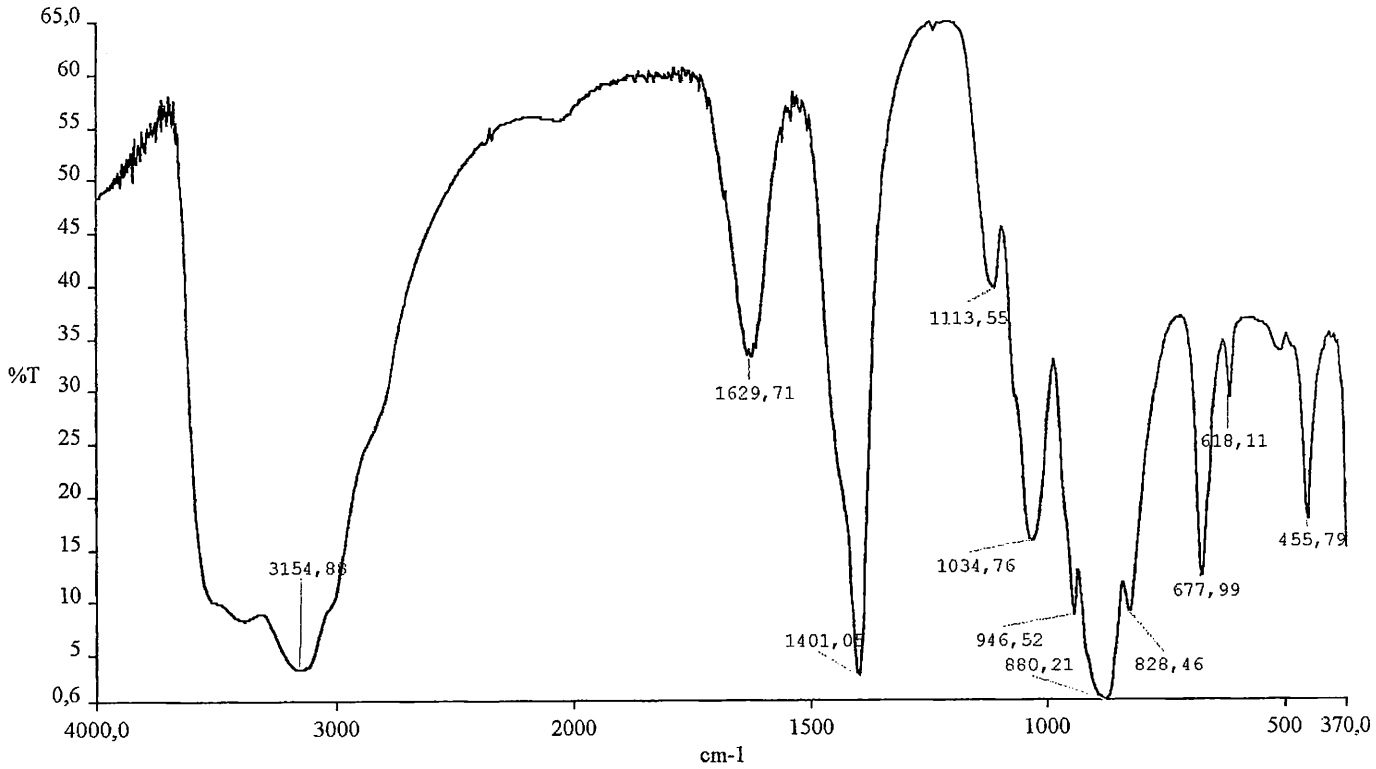
Ένωση	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu[\text{C}-\text{O}(\text{S})]$	$\nu(\text{S}-\text{O})$	$\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$	$\nu(\text{dpk})$
12	954	1115, 815	1095, 932 625	458	1612, 1566, 1205



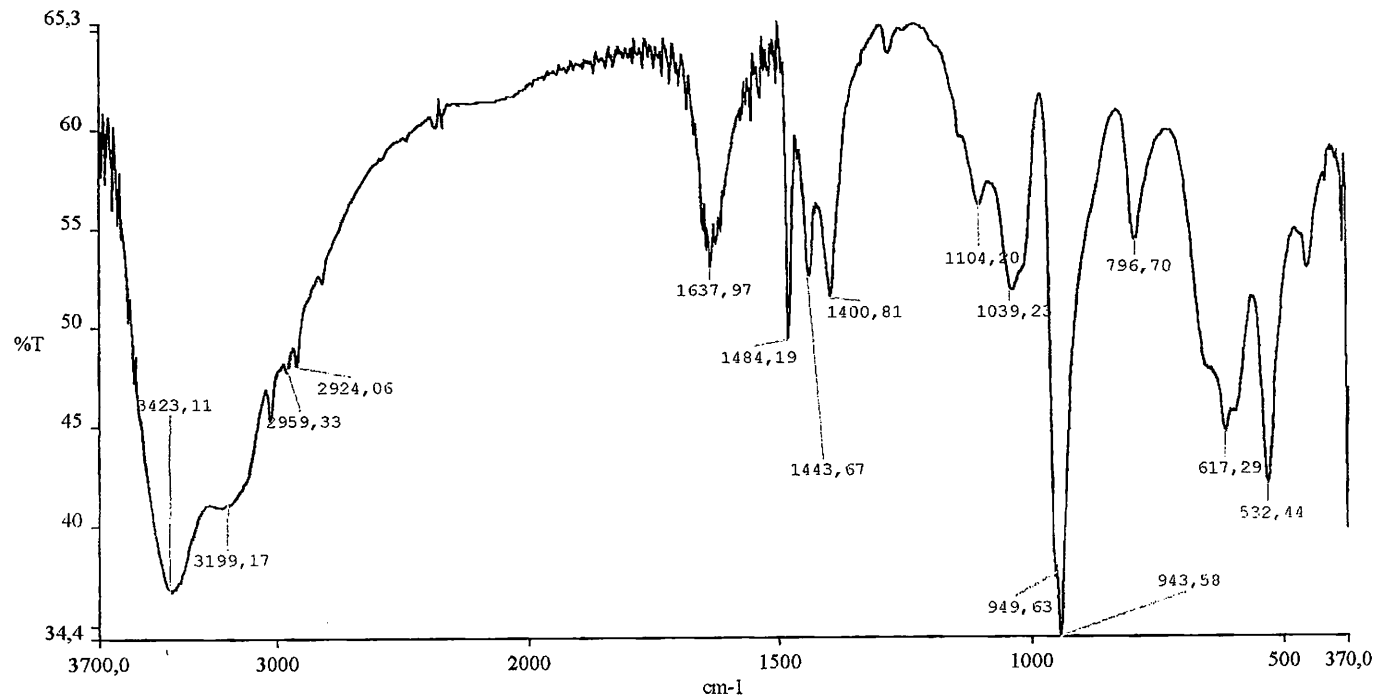
Σχήμα 3.1 Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης $trans-(NH_4)_2-[V^{IV}(\mu-SO_3)_2(OH)_2]_{\infty}$



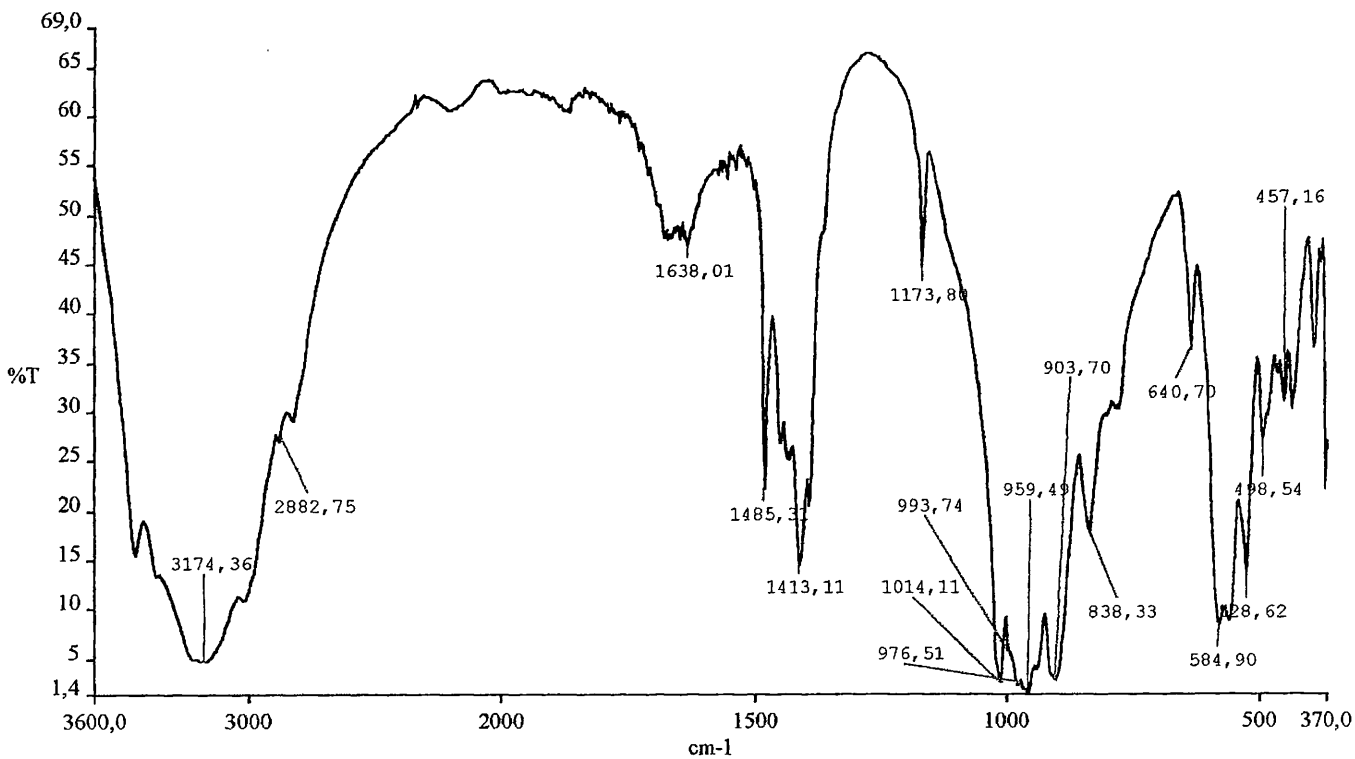
Σχήμα 3.2 Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης $(NH_4)_{11}[V_2^{IV}V_9^{IV}Mo_7^{VI}O_{52}(\mu_9-SO_3)] \cdot 8H_2O$.



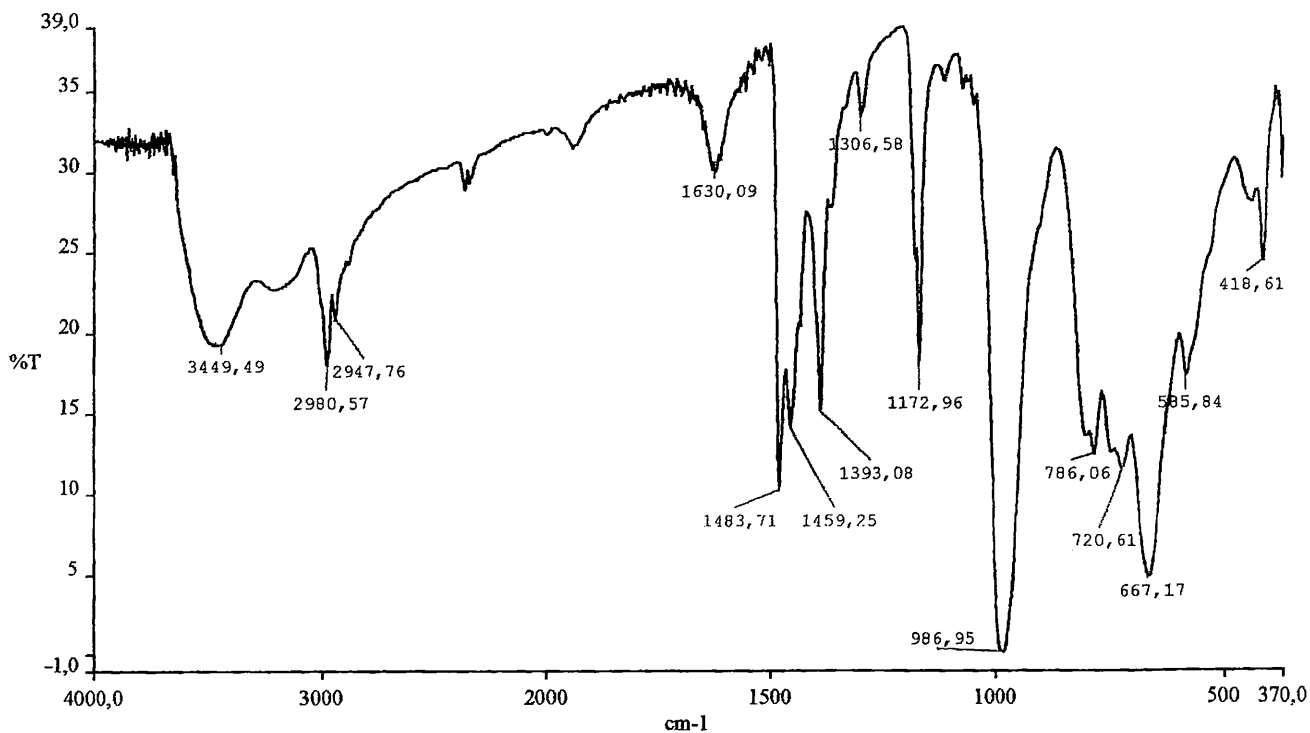
Σχήμα 3.3 Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης $K_6(NH_4)_{14}[Mo_2^V(\mu-S)_2O_2]_6(\mu_3-SO_3)_4(\mu-SO_3)_{12} \cdot 7H_2O$.



Σχήμα 3.4 Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης $(Me_4N)_2(NH_4)_2[W_2^V(\mu-S)_2O_2]_4(\mu-OH)_8W^{VI}O_5(H_2O)] \cdot 8H_2O$.



Σχήμα 3.5 Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης $(\text{NH}_4)_2(\text{Et}_4\text{N})\{[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2](\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.



Σχήμα 3.6 Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης $(\text{Et}_4\text{N})_5[\text{Cl}^-\{(\text{VO})_{15}(\mu_3\text{-O})_{18}(\mu\text{-O})_3\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

4. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Τα φάσματα διαλύματος υπεριώδους-ορατού των ενώσεων της παρούσας διατριβής λήφθηκαν σε φασματοφωτόμετρο JASCO V-570 σε κυψελίδες χαλαζία διαμέτρου 1 mm και 1 cm αντίστοιχα.

1. Μελέτη των ενώσεων 1, 2 και 4.

Κοινό χαρακτηριστικό των ηλεκτρονιακών φασμάτων των ενώσεων 1, 2 και 4 (Σχήμα 4.1.1) σε διαλύτη H₂O είναι η παρουσία ισχυρής έντασης κορυφών που ουσιαστικά εντοπίζονται στην περιοχή του κοντινού υπερύθρου. Συγκεκριμένα η ένωση 1 παρουσιάζει μια έντονη κορυφή στα 896 nm με τιμή $\epsilon = 2230 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Από την άλλη, οι 2 και 4 παρουσιάζουν επίσης ευρείες και ισχυρές κορυφές με μέγιστα απορρόφησης στα 892 ($\epsilon = 3933 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) και 868 ($\epsilon = 2836 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) nm αντίστοιχα. Επιπλέον η ένωση 2 παρουσιάζει δυο ώμους εκατέρωθεν του μεγίστου στα 1063 ($\epsilon = 1813 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) και 728 nm ($\epsilon = 2118 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Οι κορυφές, τις οποίες εμφανίζουν οι ενώσεις, στην περιοχή του κοντινού υπερύθρου με τιμές ϵ να κυμαίνονται στην περιοχή $2981\text{-}3933 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, οφείλονται σε μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου από τα άτομα οξυγόνου στο μεταλλικό κέντρο.

Οι ενώσεις περιέχουν μεταλλικά κέντρα d^1 διαμόρφωσης και άρα κανονικά θα πρέπει στην περιοχή του υπεριώδους να δούμε d-d μεταπτώσεις ($T_{2g} \rightarrow E_g$) για την περίπτωση ενταγμένων σε μη παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία d^1 μεταλλικών κέντρων ή περισσότερων d-d μεταπτώσεων εφόσον υπάρχει παραμόρφωση των d τροχιακών του μεταλλοϊόντος, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των ενώσεων του VO^{2+} , εξ' αιτίας της ύπαρξης του ισχυρού δεσμού $\text{V}=\text{O}$ (για τις ενώσεις 1 και 4) κατά μήκος του z άξονα, το d_z^2 τροχιακό αποσταθεροποιείται σε σχέση με το $d_{x^2-y^2}$ και ανάλογα τα d_{xz} , d_{yz} σε σχέση με το d_{xy} με αποτέλεσμα η ενεργειακή κατάταξη των 4d τροχιακών να μεταβάλλεται από $t_{2g} < e_g$ σε $d_{xy} < d_{xz} = d_{yz} < d_{x^2-y^2} < d_z^2$, και οι αναμενόμενες d-d μεταπτώσεις να είναι τρεις $d_{xy} \rightarrow d_{xz,yz}$, $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ και $d_{xy} \rightarrow d_z^2$. Παρόλα αυτά δεν παρατηρούνται μεταπτώσεις, λόγω αλληλεπικάλυψης των κορυφών από ώμους οι οποίοι οφείλονται σε μεταφορές φορτίου. Έτσι στην ένωση 1 παρατηρούμε έναν ώμο στα 232 nm, στην ένωση 2 δυο ώμους στα 232 και 275 nm, ενώ στην ένωση 4 παρατηρούμε επίσης έναν ώμο στα 235 nm. Στον πίνακα 4.1.1

Πίνακας 4.1.1 UV-vis δεδομένα για τις ενώσεις 1, 2 και 4.

Ένωση	Διαλύτης	λ_{\max} (ϵ $M^{-1}cm^{-1}$)
1	H ₂ O	896(2230), 232(sh)(28353),
2	H ₂ O	1063(ϵ = 1813), 728(ϵ = 2118), 892(3933), 275(11769), 232(27974)
4	H ₂ O	868(2896), 235(28039)

2. Μελέτη των ενώσεων 3 και 5.

Η ένωση 3 αποτελείται από μεταλλικά κέντρα V(V) επομένως έχουμε ένα d^0 σύστημα και δεν έχουμε d-d μεταπτώσεις, όπως επιβεβαιώθηκε και πειραματικά. Στην περιοχή 400-1000 nm, παρατηρήθηκε μια ταινία μεταφοράς φορτίου στα 848 nm (ϵ = 3100). Στην περίπτωση της ένωσης 5, έχουμε ένα μικτού σθένους σφαιρικό κέλυφος μεταλλικών κέντρων βαναδίου. Στα ανηγμένα POMs η ένταση της χαμηλότερης ενεργειακά ταινίας μεταφοράς φορτίου (lowest energy charge transfer bands, LCT) μειώνεται και την ίδια στιγμή καινούργιες κορυφές αποδιδόμενες σε μεταφορά του ηλεκτρονιακού νέφους από τα ανηγμένα στα πλήρως οξειδωμένα μεταλλικά κέντρα (intervalence charge transfer, IVCT), εμφανίζονται στην περιοχή του ορατού και κοντινού υπερύθρου.¹⁸ Κατά συνέπεια είναι πιθανό ότι οι ταινίες μεταφοράς φορτίου που εμφανίζει η ένωση 5 στην περιοχή του κοντινού υπερύθρου οφείλονται σε μεταπτώσεις του ασύζευκτου ηλεκτρονιακού νέφους από τα κέντρα V^{IV} στα κέντρα V^V . Με άλλα λόγια παρατηρείται απεντοπισμός του d ηλεκτρονιακού νέφους στα κέντρα V της 5, πράγμα το οποίο αντικατοπτρίζεται και στις ενδιάμεσες μεταξύ 4 και 5 BVS τιμές που εμφανίζουν τα άτομα βαναδίου σε αυτές τις περιπτώσεις. Έτσι λοιπόν στο φάσμα ορατού της ένωσης 5, έχουμε την εμφάνιση δυο ώμων στα 825 και 590 nm οι οποίες αποδίδονται σε ταινίες μεταφοράς φορτίου αλλά και μεταφορά ηλεκτρονιακού νέφους μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Στο φάσμα υπεριώδους της ένωσης, παρατηρήθηκε ένας ώμος στα 245 nm (ϵ = 125) ο οποίος αποδίδεται σε d-d μεταπτώσεις.

Πίνακας 4.2.1 UV-vis δεδομένα για τις ενώσεις 3 και 5.

Ένωση	Διαλύτης	λ_{\max} ($\epsilon \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
3	H ₂ O	848(3100),
5	H ₂ O	825(23933), 590(11769), 245(125)

3. Μελέτη των ενώσεων 6 και 7.

Οι ενώσεις 6 και 7 έδωσαν παρόμοια φάσματα UV-vis εξ' αιτίας της ισοδομικότητας που παρουσιάζουν, όπως ήταν αναμενόμενο. Χαρακτηριστικές ταινίες ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων για τις δυο ενώσεις, αναφέρονται στον πίνακα 4.3.1. Για την ένωση 6, παρατηρήθηκε ένας ώμος στα 620 nm ($\epsilon = 1250$), ενώ στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος παρατηρήθηκε ένας ώμος στα 281 nm ($\epsilon = 26700$) ο οποίος οφείλεται σε μεταφορά φορτίου.

Πίνακας 4.3.1 UV-vis δεδομένα για τις ενώσεις 6 και 7.

Ένωση	Διαλύτης	λ_{\max} ($\epsilon \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
6	H ₂ O	620(1250), 281(26700)
7	H ₂ O	631(1190), 285(25500)

4. Μελέτη της ένωσης 8.

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού της μικτού σθένους, μικτού μετάλλου ένωσης $(\text{NH}_4)_{11}[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}_9^{\text{IV}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{52}(\mu_9\text{-SO}_3)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, είναι αρκετά πολύπλοκο όσον αφορά στην απόδοση των εμφανιζόμενων ταινιών απορρόφησης, εξ' αιτίας της εμφάνισης ταινιών στην ίδια περιοχή του φάσματος από διαφορετικές διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα. Πιο συγκεκριμένα στην περιοχή του ορατού παρατηρούμε δυο ώμους στα 1017 ($\epsilon = 3351$), 830 nm ($\epsilon = 2498$) και μια κορυφή στα 578 nm ($\epsilon = 1994$) αντίστοιχα. Αυτές οι ταινίες απορρόφησης πιθανόν οφείλονται στην μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο, καθώς επίσης και στην μεταφορά ηλεκτρονιακού νέφους από τα μεταλλικά κέντρα $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{V}^{\text{V}}$ και $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$. Έτσι λοιπόν παρατηρείται ως ένα βαθμό απεντοπισμός του ηλεκτρονιακού νέφους του συστήματος μας. Στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος της ένωσης, παρατηρούμε την εμφάνιση τριών ώμων στα 311 ($\epsilon = 5500$), 237 ($\epsilon = 26250$) και 209.5 nm ($\epsilon = 36350$), αντίστοιχα. Οι παραπάνω ταινίες οφείλονται σε d-d ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του μονήρους ηλεκτρονίου των μεταλλικών κέντρων βαναδίου(IV) από το d_{xy} τροχιακό στα $d_{xz,yz}$, $d_x^2-y^2$ και d_z^2 , αντίστοιχα. Στον παρακάτω πίνακα 4.4.1 αναφέρονται συνοπτικά οι ταινίες απορρόφησης της ένωσης 8.

Πίνακας 4.4.1 UV-vis δεδομένα για την ένωση 8.

Ένωση	Διαλύτης	λ_{max} ($\epsilon \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
8	H_2O	1017(3351), 830(2498),
		578(1994), 311(5500), 237(26250), 209(36350)

5. Μελέτη των ενώσεων 9 και 10.

Στα φάσματα υπεριώδους-ορατού των πολυξο(θειο)μεταλλικών ενώσεων, **9** και **10** εμφάνισαν αρκετές ομοιότητες όπως ήταν αναμενόμενο. Η ένωση **9** εμφάνισε έναν ώμο στην περιοχή ορατού, στα 500 nm ($\epsilon = 48$), με αρκετά μικρό συντελεστή ϵ , δικαιολογώντας το ασθενές κόκκινο χρώμα του διαλύματος. Η ταινία απορρόφησης αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο. Στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος της ένωσης, παρατηρήθηκαν δυο ώμοι στα 284 ($\epsilon = 8490$) και 249 nm ($\epsilon = 11250$), αντίστοιχα. Οι παρατηρούμενες ταινίες απορρόφησης οφείλονται σε μεταφορά φορτίου και βρίσκονται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία.²⁴²

Στην περίπτωση της πολυξο(θειο)μεταλλικής ένωσης του βολφραμίου **10**, παρατηρήθηκε στην περιοχή του ορατού ένας ώμος επιπλέον. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ένας ώμος στα 1062 ($\epsilon = 1250$) και ένας στα 436 nm ($\epsilon = 3750$), αντίστοιχα. Ο ώμος στα 1062 nm αποδίδεται στην μεταφορά ηλεκτρονιακού νέφους από τα μεταλλικά κέντρα του δακτυλίου στο εγκλωβισμένο μεταλλικό κέντρο $W^V \rightarrow W^{VI}$, με αποτέλεσμα τον απεντοπισμό ως ένα βαθμό του ηλεκτρονιακού νέφους. Ο δεύτερος ώμος αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο. Στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος παρατηρούνται επίσης δυο ώμοι στα 323 ($\epsilon = 12500$) και 266 nm ($\epsilon = 22100$), αντίστοιχα. Η διαφορά στα φάσματα τις υπεριώδους περιοχής των δυο ενώσεων είναι η παρατηρούμενη μετατόπιση των δυο ώμων της ένωσης του βολφραμίου σε ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές nm. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην μεγαλύτερη ικανότητα του μεταλλικού κέντρου του βολφραμίου δημιουργίας π-δεσμού με το άτομο του θείου συγκριτικά με αυτή του μολυβδαινίου.^{242a} Στον παρακάτω πίνακα 4.5.1 αναφέρονται συνοπτικά οι ταινίες απορρόφησης των δυο ενώσεων.

Πίνακας 4.5.1 UV-vis δεδομένα για τις ενώσεις 9 και 10.

Ένωση	Διαλύτης	λ_{max} ($\epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
9	H ₂ O	500(48), 284(8490), 249(11250)
10	H ₂ O	1062(1250), 436(3750), 323 (12500), 266(22100)

6. Μελέτη της ένωσης 11.

Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος στην ορατή και υπεριώδη περιοχή, αναφέρονται συνοπτικά στον πίνακα 4.6.1. Πιο συγκεκριμένα στην ορατή περιοχή του φάσματος παρατηρήθηκε ένας ώμος στα 892 nm ($\epsilon = 1261$). Η ταινία απορρόφησης αποδίδεται στην μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο, ενώ συγχρόνως παρατηρούνται αρκετές ομοιότητες όπως είναι αναμενόμενο, με τις αντίστοιχες ταινίες των πολυξομεταλλικών ενώσεων βαναδίου της παρούσας διατριβής. Στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος της ένωσης 11, παρατηρήθηκε επίσης ένας ώμος στα 249 nm ($\epsilon = 19250$), η οποία αποδίδεται σε d-d ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των μεταλλικών κέντρων του βαναδίου.

Πίνακας 4.6.1 UV-vis δεδομένα για την ένωση 11.

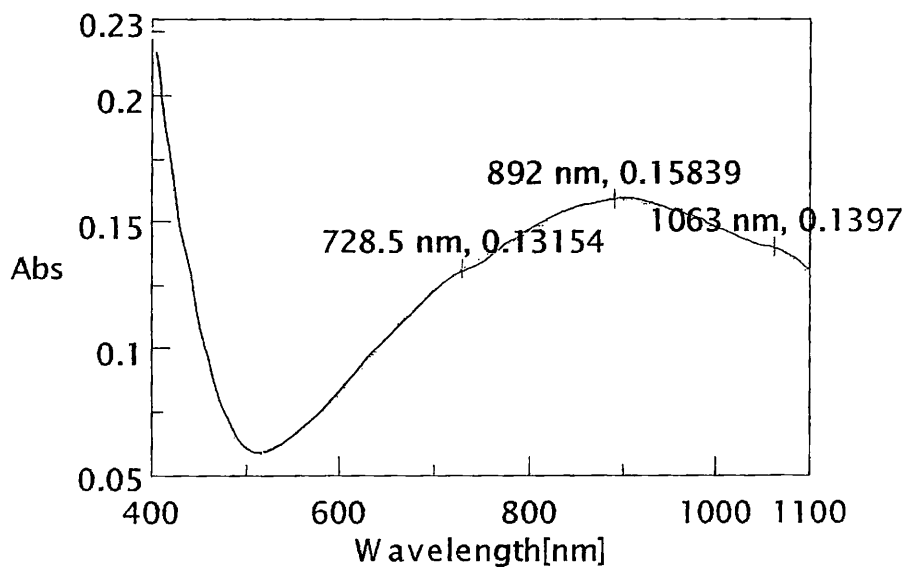
Ένωση	Διαλύτης	λ_{max} ($\epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
11	H ₂ O	892(1261), 249(19250)

7. Μελέτη της ένωσης 12.

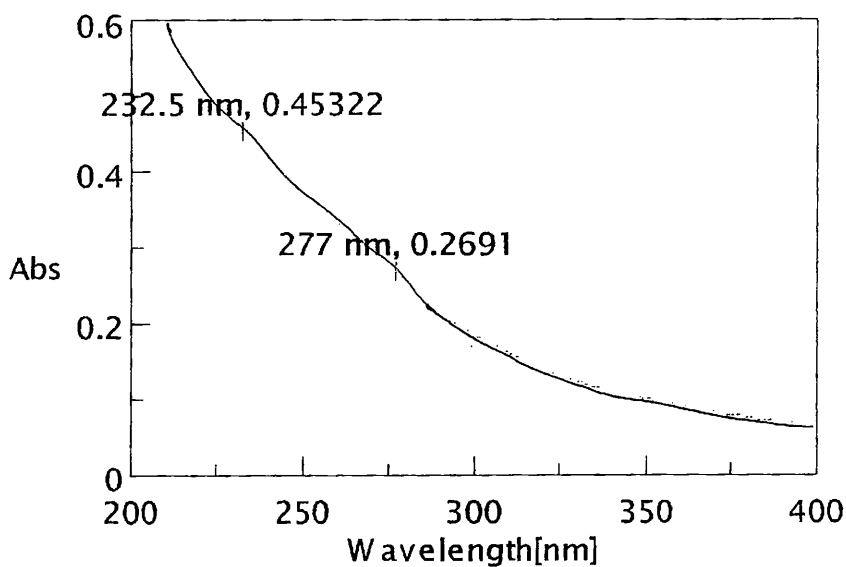
Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος στην ορατή και υπεριώδη περιοχή, αναφέρονται συνοπτικά στον πίνακα 4.7.1. Πιο συγκεκριμένα στην ορατή περιοχή του φάσματος παρατηρήθηκε ένας ώμος στα 489 nm ($\epsilon = 321$). Η ταινία απορρόφησης οφείλεται σε μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο του μολυβδαινίου. Στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος της ένωσης 12, παρατηρήσαμε την εμφάνιση δυο κορυφών στα 318 (16500) και 249 nm (29500), αντίστοιχα. Οι ταινίες απορρόφησης που παρατηρήθηκαν, βρίσκονται σε συμφωνία με άλλα πολυξομεταλλικά παράγωγα του μολυβδαινίου που έχουν αναφερθεί.²⁴³

Πίνακας 4.7.1 UV-vis δεδομένα για την ένωση 12.

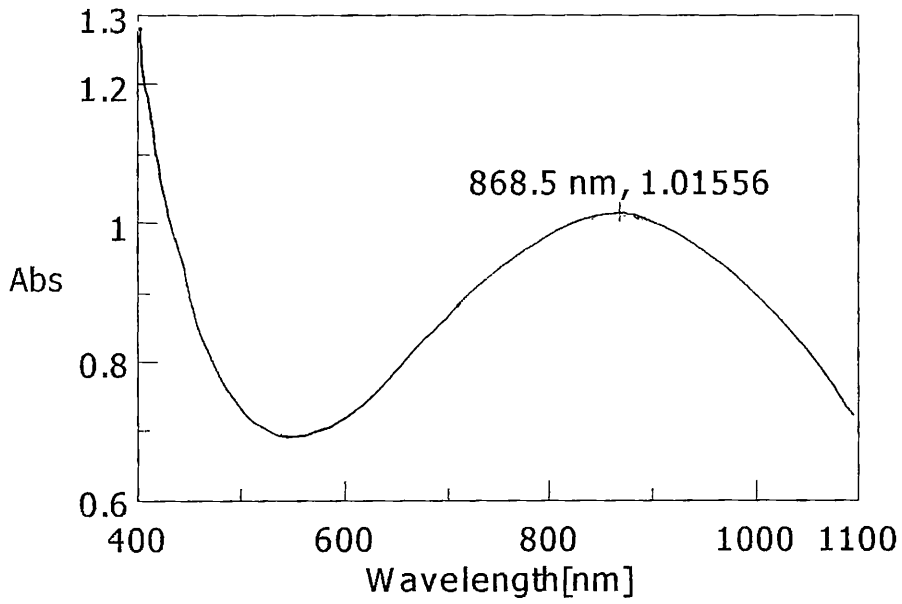
Ένωση	Διαλύτης	λ_{\max} ($\epsilon \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
12	H ₂ O	489(321), 318(16500), 249(29500)



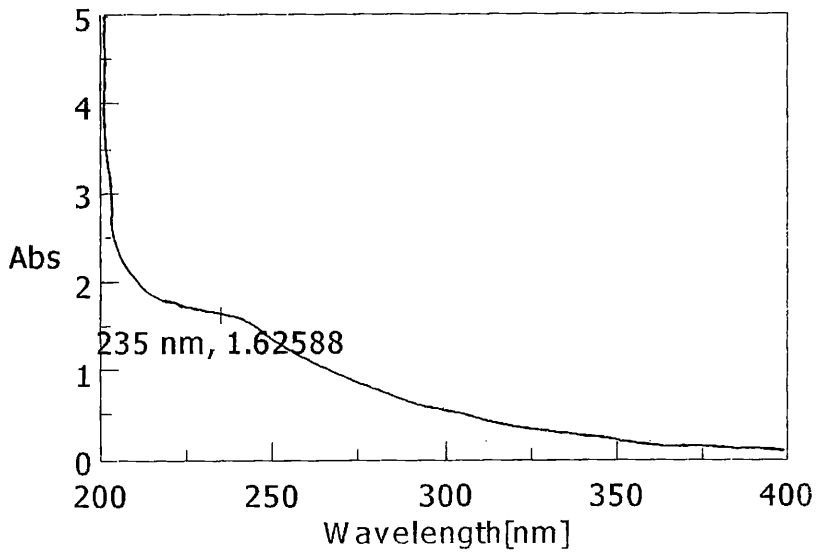
Σχήμα 4.1.1 Φάσμα ορατού της ένωσης 2.



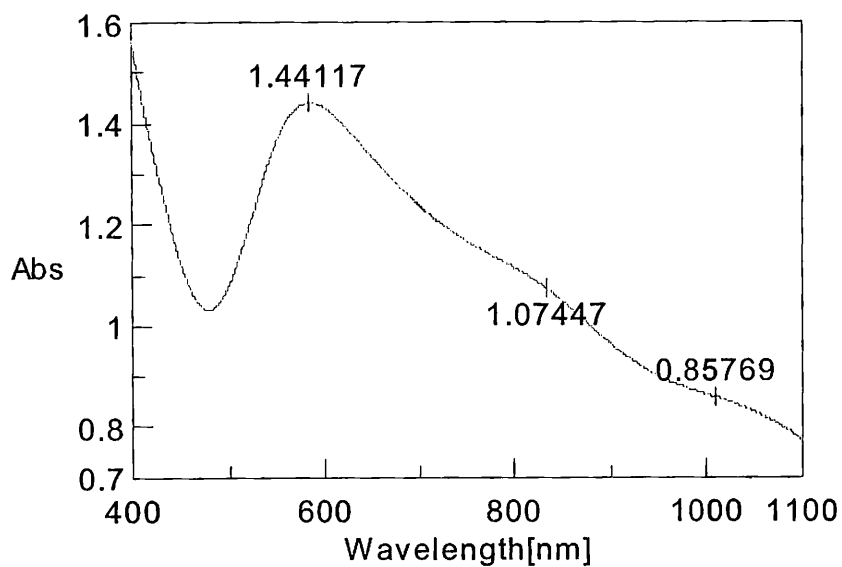
Σχήμα 4.1.1 Φάσμα υπεριώδους της ένωσης 2.



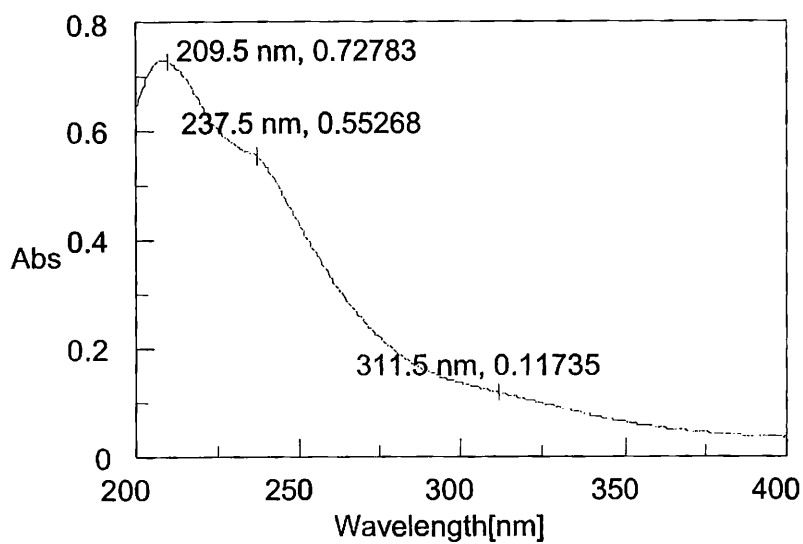
Σχήμα 4.1.2 Φάσμα ορατού της ένωσης 4.



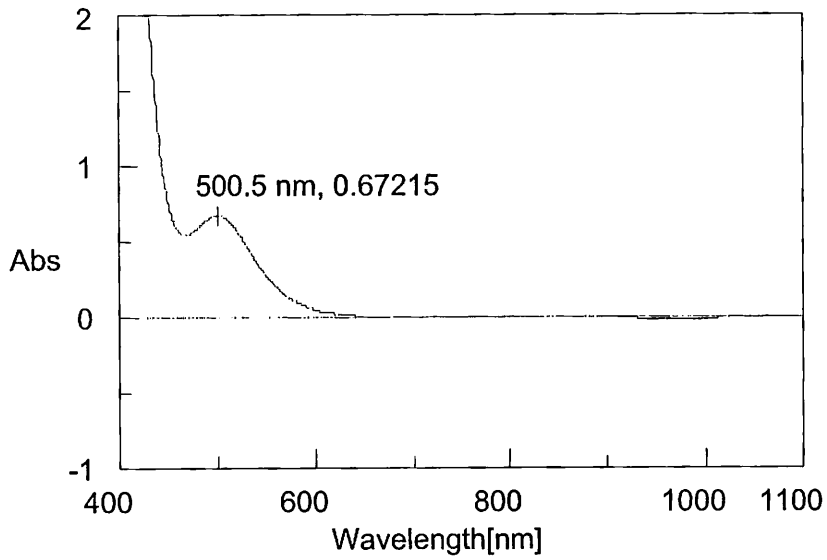
Σχήμα 4.1.2 Φάσμα υπεριώδους της ένωσης 4.



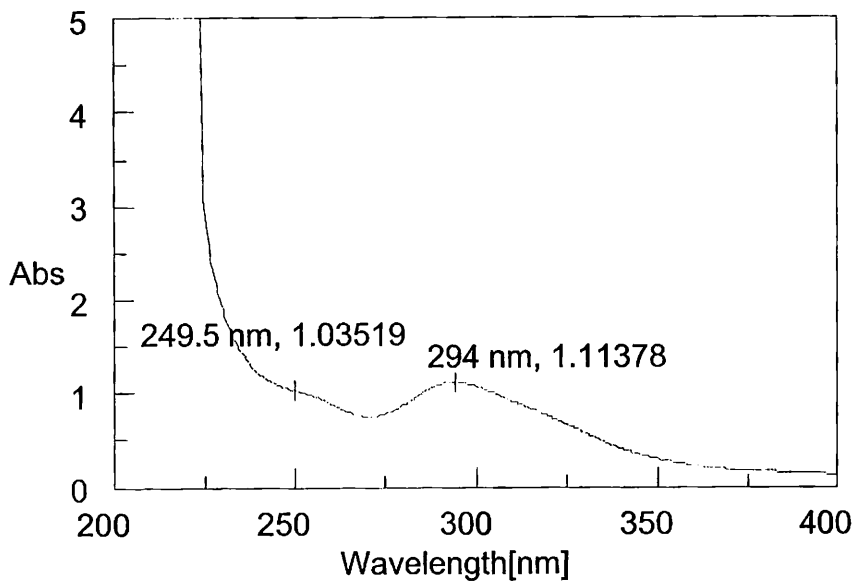
Σχήμα 4.4.1 Φάσμα ορατού της ένωσης 8.



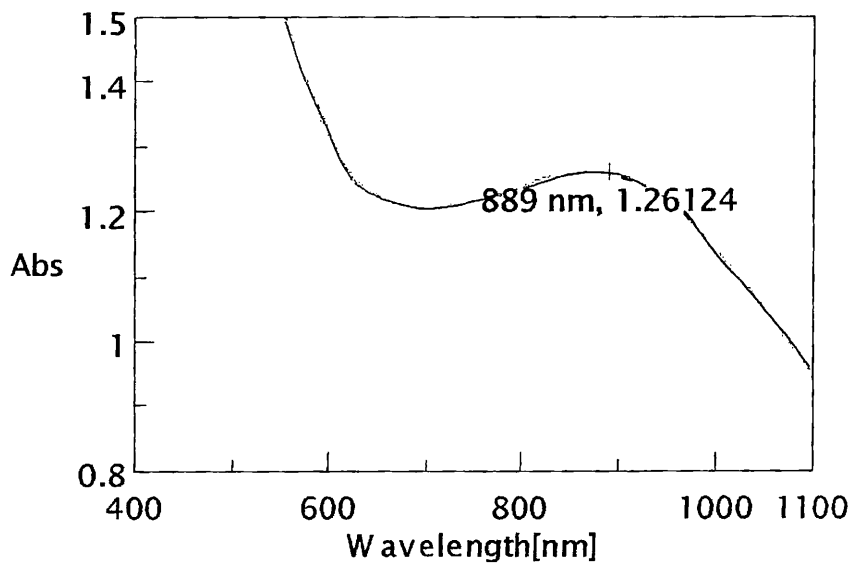
Σχήμα 4.4.1 Φάσμα υπεριώδους της ένωσης 8.



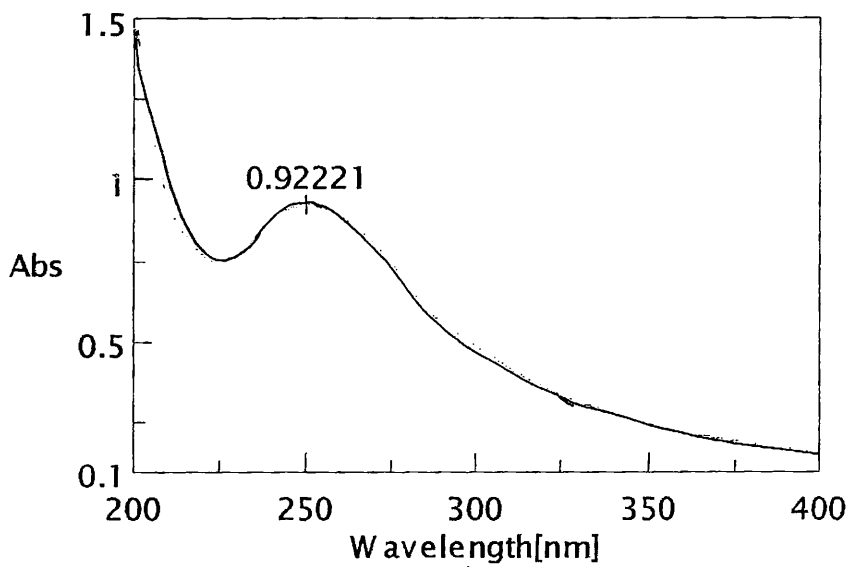
Σχήμα 4.5.1 Φάσμα ορατού της ένωσης 9.



Σχήμα 4.5.1 Φάσμα ορατού της ένωσης 9.



Σχήμα 4.6.1 Φάσμα ορατού της ένωσης 11.



Σχήμα 4.6.1 Φάσμα ορατού της ένωσης 11.

5. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη θερμική ανάλυση των ενώσεων της παρούσας διατριβής ήταν TGA (DTG) και DTA ή DSC σε θερμοζυγό Shimadzu STA 449C. Τα δείγματα μετρήθηκαν σε ατμόσφαιρα N₂ σε περιοχή θερμοκρασιών 25-600 °C χρησιμοποιώντας θερμοκρασιακό πρόγραμμα 5.0 C/min και υλικό αναφοράς Al₂O₃.

1. Μελέτη της ένωσης 1.

Η θερμική ανάλυση της open-framework ένωσης 1, έδειξε μια συνολική απώλεια βάρους της τάξης του 65.49% (υπολ. 65.90%) σε τρία ενδόθερμα στάδια. Στο πρώτο στάδιο και μέχρι τους 120.0 °C, παρατηρείται μια απώλεια βάρους 17.10% (υπολ. 16.70%) η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση 2.5 μορίων ύδατος του κρυσταλλικού πλέγματος, ενώ μέχρι τους 271.0 °C παρατηρείται ενδόθερμη απομάκρυνση του κατιόντος NH₄⁺ ως μόρια NH₃, η οποία προκαλεί μια απώλεια βάρους ίση με το 6.99% (υπολ. 6.70%) του συνολικού βάρους της ένωσης. Στην συνέχεια και κατά την διάρκεια του ίδιου σταδίου, παρατηρείται απομάκρυνση του ενταγμένου μορίου ύδατος μέχρι τους 365 °C προκαλώντας μια μεταβολή του βάρους κατά 6.30% (υπολ. 6.70%). Τέλος μια απώλεια βάρους της τάξης του 36.10% (υπολ. 35.80%) η οποία παρατηρείται μέχρι τους 600 °C, οφείλεται στην απομάκρυνση των δυο θειωδών ανιόντων με την μορφή αερίου SO₂. Το υπόλοιπο 34.51% το οποίο αντιστοιχεί σε 0.49 μόρια V₂O₅ βρίσκεται σε συμφωνία με την θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή των 34.10 ποσοστιαίων μονάδων η οποία αντιστοιχεί σε 0.5 μόρια V₂O₅ ανά δομική μονάδα.

Πίνακας 5.1.1. Δεδομένα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 1.

Ένωση	Περιοχή Θερμοκρασίας (°C) [% απώλεια]	Συνολική απώλεια %
1	25-120[17.10], 120-271[6.99], 271-365[6.30], 365-600[36.10]	65.49[25-600°C]

2. Μελέτη της ένωσης 2.

Το διάγραμμα της θερμικής διάσπασης της ένωσης 2, έδειξε μια συνολική απώλεια βάρους της τάξης των 65.16% (υπολ. 64.00%), η οποία έλαβε χώρα σε ένα ενδόθερμο στάδιο. Μέχρι τους 150.0 °C παρατηρείται μια απώλεια των 11.90 (υπολ. 12.10%) μονάδων η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση δυο κατιόντων NH_4^+ με την μορφή αέριας αμμωνίας. Μια ενδόθερμη διαδικασία απομάκρυνσης των υδροξυλίων με την μορφή μορίων ύδατος, έλαβε χώρα μέχρι τους 230 °C προκαλώντας μια απώλεια βάρους ίση με 6.99% (υπολ. 6.40%). Τέλος μέχρι τους 600 °C η απώλεια βάρους της τάξης των 46.27 (υπολ. 45.50%) μονάδων αποδίδεται στην ενδόθερμη απομάκρυνση των θειωδών ανιόντων με την μορφή αερίων μορίων SO_2 . Το υπόλοιπο του αρχικού βάρους της ένωσης, 34.84% (υπολ. 34.00%), αντιστοιχεί σε 0.53 μόρια του τελικού προϊόντος της διάσπασης (V_2O_5).

Πίνακας 5.2.1. Δεδομένα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 2.

Ένωση	Περιοχή Θερμοκρασίας (°C) [% απώλεια]	Συνολική απώλεια %
2	25-150[11.90], 150-230[6.99], 230-600[46.27]	65.16[25-600°C]

3. Μελέτη των ενώσεων 3 και 5.

Οι θερμικές αναλύσεις των ενώσεων 3 και 5 έδειξαν συνολικές απώλειες βάρους 35.92% (υπολ. 33.85%) και 26.79% (υπολ. 27.67%) σε μια στενή περιοχή θερμοκρασιών. Πιο συγκεκριμένα η ένωση 3 παρουσίασε την απώλεια αυτή σε 4 αλληλεπικαλυπτόμενα στάδια στους 76.0 °C, 98.0 °C, 109.3 °C, και 283.4 °C. Μέχρι τους 76.0 °C η παρατηρούμενη απώλεια βάρους 3.36 % (υπολ. 3.60 %) αποδίδεται στην απομάκρυνση τριών μορίων ύδατος του κρυσταλλικού πλέγματος. Δυο ενδόθερμα στάδια στους 98.0 °C και 109.3 °C αντιπροσωπεύουν την απομάκρυνση έξι επιπλέον μορίων ύδατος του κρυσταλλικού πλέγματος και έξι ενταγμένων μορίων ύδατος, προκαλώντας απώλειες βάρους της τάξης του 6.97% (υπολ. 7.20%) και

6.98% (υπολ. 7.20%), αντίστοιχα. Τελικά, μέχρι τους 283.4 °C απομάκρυνση οκτώ επιπλέον μορίων ύδατος προκαλούν μια ελάττωση του αρχικού βάρους κατά 9.48% (υπολ. 9.67%).

Αντίστοιχα, η ένωση 5, στο πρώτο στάδιο εμφανίζει μια απώλεια βάρους της τάξης των 2.93 (υπολ. 2.60%) μονάδων η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση τριών μορίων ύδατος. Η διάσπαση των 5 κατιόντων Et_4N^+ λαμβάνει χώρα σε δυο αλληλεπικαλυπτόμενα εξώθερμα στάδια, προκαλώντας μια απώλεια του 32.99% (υπολ. 31.25%) του αρχικού βάρους, μέχρι τους 595 °C. Το υπόλειμμα του 64.08 %, του αρχικού βάρους αντιστοιχεί σε 7.3 μόρια V_2O_5 το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με το θεωρητικά υπολογιζόμενο (65.82% για 7.5 μόρια V_2O_5 ανά μόριο ένωσης).

Πίνακας 5.3.1. Δεδομένα θερμικής ανάλυσης των ενώσεων 3 και 5.

Ένωση	Περιοχή Θερμοκρασίας (°C) [% απώλεια]	Συνολική απώλεια %
3	25-76[3.36], 76-98[6.97], 98-109[6.98], 109-283[9.48]	26.79[25-600°C]
5	25-150[2.93], 150-600[32.99]	35.92[25-600°C]

4. Μελέτη της ένωσης 4.

Η θερμική ανάλυση της ένωσης 4 παρουσίασε μια συνολική απώλεια βάρους της τάξης των 50.83 (υπολ. 47.07%) ποσοστιαίων μονάδων μέχρι τους 580.0 °C, σε τρία στάδια. Μια απώλεια βάρους του 5.82% (υπολ. 5.00%) του αρχικού βάρους στην περιοχή θερμοκρασιών 25.0-195.0 °C, αντιστοιχεί στην απομάκρυνση ενός μορίου ύδατος και δυο κατιόντων NH_4^+ με την μορφή αέριας αμμωνίας. Το δεύτερο στάδιο απώλειας βάρους στην περιοχή θερμοκρασιών 195.0 °C – 330.0 °C, μπορεί να αποδοθεί στην απομάκρυνση 3 ενταγμένων μορίων ύδατος, 5.79% (υπολ. 5.17%), εξώθερμη διάσπαση του κατιόντος Et_4N^+ , 13.12% (υπολ. 12.40%), καθώς επίσης και την ενδόθερμη διάσπαση δυο θειωδών ανιόντων και απομάκρυνση του σχηματιζόμενου αερίου SO_2 , 13.08% (υπολ. 12.26%). Τέλος, μια ενδόθερμη διάσπαση δυο επιπλέον θειωδών ανιόντων και απομάκρυνση αυτών ως αέρια μόρια

SO₂, παρατηρείται μέχρι τους 578 °C, προκαλώντας μεταβολή του αρχικού βάρους κατά 12.98% (υπολ. 12.26%). Το υπολειπόμενο 49.16% του αρχικού βάρους αντιστοιχεί σε 2.8 (υπολ. 3) μόρια του τελικού προϊόντος (V₂O₅).

Πίνακας 5.4.1. Δεδομένα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 4.

Ένωση	Περιοχή Θερμοκρασίας (°C) [% απώλεια]	Συνολική απώλεια %
4	25-195 [5.82], 195-330[31.99], 330-578[12.98]	50.83[25-600°C]

5. Μελέτη των ενώσεων 6 και 7.

Η θερμική ανάλυση των ενώσεων 6 και 7 έδειξε παρόμοιες απώλειες του αρχικού βάρους των ενώσεων, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο εξ' αιτίας της ισοδομικότητάς τους. Πιο συγκεκριμένα η ένωση 6 εμφάνισε μια συνολική απώλεια του αρχικού βάρους κατά 49.79% (υπολ. 49.24%) σε τρία ενδόθερμα στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρατηρήθηκε μια απώλεια 10.64% (υπολ. 10.44%) η οποία αντιστοιχεί σε απομάκρυνση 23.5 μορίων ύδατος. Στην συνέχεια, στο δεύτερο στάδιο, παρατηρούμε μια απώλεια 8.17% (υπολ. 7.97%) κατά την διάσπαση 19 κατιόντων NH₄⁺ και απομάκρυνσή τους με την μορφή αέριας αμμωνίας. Τέλος και μέχρι τους 595 °C, παρατηρείται μια επιπλέον απώλεια βάρους της τάξης των 30.98% μονάδων (υπολ. 30.83%) η οποία αποδίδεται στην διάσπαση 19.5 ανιόντων SO₃²⁻ και SO₄²⁻ και απομάκρυνσή τους ως αέρια μόρια SO₂.

Η ένωση 7 εμφάνισε μια συνολική απώλεια βάρους της τάξης των 49.79% μονάδων (υπολ. 50.68%) σε τρία ενδόθερμα στάδια. Στο πρώτο στάδιο και μέχρι τους 158 °C παρατηρήθηκε απώλεια 11.99% (υπολ. 12.35%) του αρχικού βάρους της ένωσης, η οποία αντιστοιχεί στην απομάκρυνση 26 μορίων ύδατος. Στο δεύτερο ενδόθερμο στάδιο παρατηρείται απομάκρυνση των 14 κατιόντων NH₄⁺ με την μορφή αέριας αμμωνίας, παρουσιάζοντας μια συνολική μεταβολή του βάρους κατά 5.92% (υπολ. 6.28%) μέχρι τους 298 °C. Τέλος η διάσπαση των θειωδών ανιόντων και

απομάκρυνση 17 μορίων αερίου SO₂, προκαλεί περαιτέρω απώλεια βάρους κατά 28.36% (υπολ. 28.72%) στην περιοχή θερμοκρασιών 300-600 °C ($T_{\max} = 486$ °C).

Πίνακας 5.5.1. Δεδομένα θερμικής ανάλυσης των ενώσεων 6 και 7.

Ένωση	Περιοχή Θερμοκρασίας (°C) [% απώλεια]	Συνολική απώλεια %
6	25-102[10.64], 102-140[8.17], 140-600[30.98]	49.79[25-600°C]
7	25-158[11.99], 158-298[5.92], 298-600[28.36]	49.79[25-600°C]

6. Μελέτη της ένωσης 8.

Η θερμική ανάλυση της ένωσης 8 έδειξε μια απώλεια του αρχικού βάρους της ένωσης κατά 18.55% (υπολ. 19.25%) σε τρία ενδόθερμα στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρατηρήθηκε απώλεια κατά 7.50% (υπολ. 7.85%) μέχρι τους 104.0 °C η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση 10 μορίων ύδατος. Στο δεύτερο ενδόθερμο στάδιο λαμβάνει χώρα διάσπαση 11 κατιόντων NH₄⁺ και απομάκρυνση αυτών με την μορφή αέριας αμμωνίας, προκαλώντας απώλεια του αρχικού βάρους κατά 7.65% (υπολ. 8.00%). Τέλος, η διάσπαση ενός θειώδους ανιόντος και απομάκρυνση με την μορφή αερίου SO₂ προκαλεί επιπλέον μεταβολή του βάρους κατά 3.40 μονάδες (υπολ. 3.40%) σε μια περιοχή θερμοκρασιών 285-490 ($T_{\max} = 440$ °C).

Πίνακας 5.6.1. Δεδομένα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 8.

Ένωση	Περιοχή Θερμοκρασίας (°C) [% απώλεια]	Συνολική απώλεια %
8	25-104 [7.50], 104-285[7.65], 285-600[3.40]	18.55[25-600°C]

7. Μελέτη των ενώσεων 9 και 10.

Η διάσπαση της ένωσης **9** έλαβε χώρα σε τέσσερα αλληλεπικαλυπτόμενα στάδια σε μια περιοχή θερμοκρασιών 25-600 °C. Η συνολική απώλεια βάρους η οποία παρατηρήθηκε ήταν της τάξης των 49.00 ποσοστιαίων μονάδων (υπολ. 48.64%). Στο πρώτο στάδιο έλαβε χώρα ενδόθερμη απομάκρυνση 7 μορίων ύδατος και 14 κατιόντων NH₄⁺ με την μορφή αέριας αμμωνίας, προκαλώντας απώλεια βάρους κατά 10.30 % (υπολ. 10.04%). Το δεύτερο στάδιο έλαβε χώρα σε μια περιοχή θερμοκρασιών 125-355 °C κατά το οποίο παρατηρήθηκε ενδόθερμη διάσπαση 16 θειωδών ανιόντων και απομάκρυνση αυτών ως αέριο SO₂ καθώς επίσης και επιπλέον 7 μορίων ύδατος, προκαλώντας μια συνολική απώλεια του αρχικού βάρους της ένωσης κατά 31.20% (υπολ. 31.70%). Στο τελευταίο στάδιο παρατηρήθηκε εξώθερμη μερική αποσουλφούρωση της ένωσης στους 413 °C, προκαλώντας απώλεια βάρους 5.30% (υπολ. 5.00%), ενώ μέχρι τους 600 °C παρατηρείται μια επιπλέον απώλεια βάρους κατά 2.20%.

Το διάγραμμα θερμικής διάσπασης εμφάνισε απλούστερη μορφή, όπου παρατηρήθηκε μια συνολική απώλεια βάρους 14.77% (υπολ. 15.88%). Στο πρώτο ενδόθερμο στάδιο έλαβε χώρα απομάκρυνση 8 μορίων ύδατος προκαλώντας μια απώλεια του αρχικού βάρους της ένωσης κατά 5.5 ποσοστιαίες μονάδες (υπολ. 5.1%). Η παρατηρούμενη απώλεια βάρους στο δεύτερο ενδόθερμο στάδιο αποδόθηκε στην απομάκρυνση δυο κατιόντων αμμωνίου με την μορφή αέριας αμμωνίας, καθώς επίσης και πέντε επιπλέον μορίων ύδατος (διάσπαση 8 υδροξυλομάδων) προκαλώντας συνολική απώλεια βάρους κατά 4.32% (υπολ. 4.7%). Στο τρίτο στάδιο

Πίνακας 5.7.1. Δεδομένα θερμικής ανάλυσης των ενώσεων 9 και 10.

Ένωση	Περιοχή Θερμοκρασίας (°C) [% απώλεια]	Συνολική απώλεια %
9	25-125[10.30], 125-355[31.20], 355-600[7.5]	49.00[25-600°C]
10	25-104[5.10], 104-298[4.32], 298-600[5.35]	14.77[25-600°C]

παρατηρείται εξώθερμη διάσπαση δυο κατιόντων Me_4N^+ και απομάκρυνση αυτών, ενώ η παρατηρούμενη απώλεια βάρους είναι 5.35% (υπολ. 5.68%).

8. Μελέτη των ενώσεων 11 και 12.

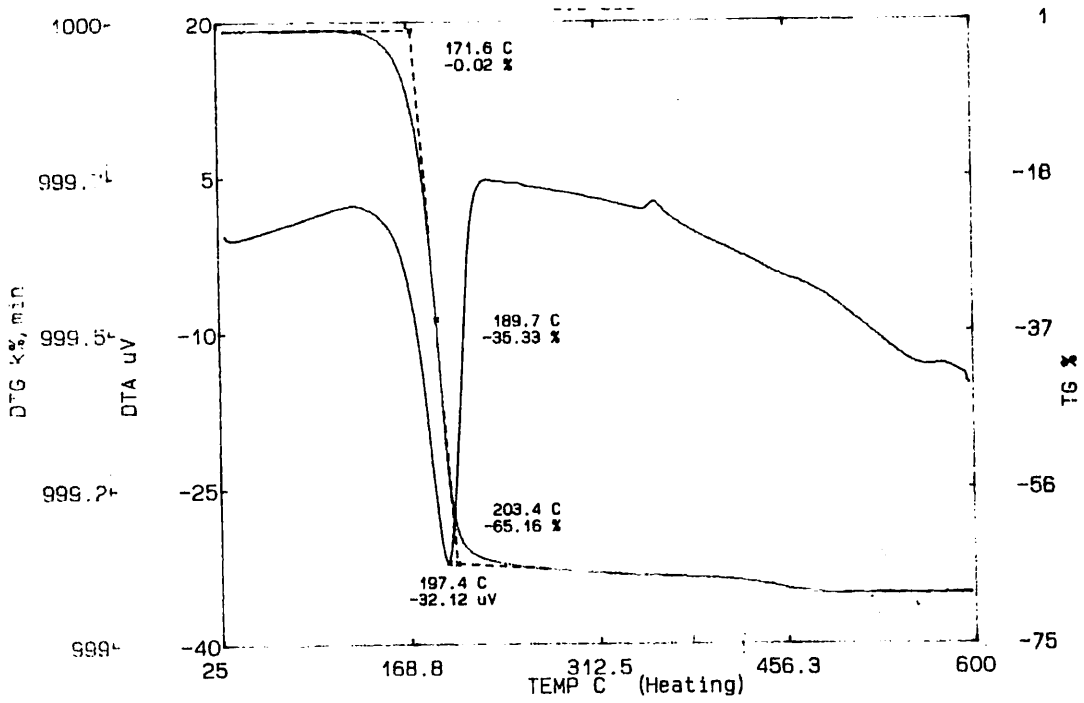
Η θερμική ανάλυση της ένωσης **11** έδειξε μια συνολική απώλεια του αρχικού βάρους κατά 53.81% (υπολ. 55.98%) μέχρι τους 600 °C σε τρία αλληλεπικαλυπτόμενα στάδια. Μια απώλεια βάρους κατά 7.62% (υπολ. 8.10%) του πρώτου ενδόθερμου σταδίου, αποδίδεται στην απομάκρυνση 5.5 μορίων ύδατος του κρυσταλλικού πλέγματος στους 100 °C ($T_{\text{max}} = 84.0$ °C). Στην περιοχή θερμοκρασιών 100-150 °C, η ένωση παραμένει σταθερή χωρίς να εμφανίζει κάποια απώλεια βάρους. Το δεύτερο στάδιο ($T_{\text{max}} = 246.0$ °C) αποδίδεται στην ενδόθερμη απομάκρυνση μορίων ύδατος (δυο μόρια ύδατος και μιας υδροξυλομάδας), 4.16% (υπολ. 4.44%), στην ενδόθερμη απομάκρυνση κατιόντων NH_4^+ (ως αέρια αμμωνία), 3.67% (υπολ. 4.19%) καθώς επίσης και εξώθερμη διάσπαση ($T_{\text{max}} = 443.1$ °C) του οργανικού μορίου 4,4'-bipy, 12.52% (υπολ. 12.90%). Τελικά, παρατηρείται ενδόθερμη διάσπαση 5 θειωδών ανιόντων και απομάκρυνση αυτών με την μορφή αερίου SO_2 μέχρι τους 600 °C προκαλώντας μια απώλεια βάρους κατά 25.82% (υπολ. 26.35%). Το υπολειπόμενο 46.19% του αρχικού βάρους βρίσκεται σε συμφωνία με το θεωρητικά υπολογιζόμενο, 44.02%, και αντιστοιχεί σε 3 (υπολ. 2.9) μόρια του τελικού προϊόντος (V_2O_5).

Η θερμική ανάλυση της ένωσης **12** έδειξε μια συνολική απώλεια του αρχικού βάρους κατά 64.70% (υπολ. 66.30%) μέχρι τους 600 °C σε τέσσερα στάδια. Στο πρώτο ενδόθερμο στάδιο λαμβάνει χώρα απομάκρυνση δυο μορίων ύδατος του κρυσταλλικού πλέγματος με αντίστοιχη απώλεια βάρους 3.95% (υπολ. 4.20%). Το δεύτερο στάδιο εμφανίζει μια απώλεια βάρους κατά 4.20% (4.04%) η οποία αποδίδεται στην διάσπαση δυο κατιόντων NH_4^+ και απομάκρυνση αυτών με την μορφή αέριας αμμωνίας. Η διάσπαση δυο οργανικών μορίων διπυριδυλκετόνης είναι μια εξώθερμη διαδικασία η οποία προκαλεί επιπλέον απώλεια βάρους της τάξης των 41.10 μονάδων (υπολ. 42.86%) και λαμβάνει χώρα μέχρι τους 380 °C. Τέλος η ενδόθερμη διάσπαση δυο θειωδών ανιόντων και απομάκρυνση αυτών με την μορφή αερίου SO_2 , προκαλεί απώλεια του αρχικού βάρους της ένωσης κατά 15.45% (υπολ.

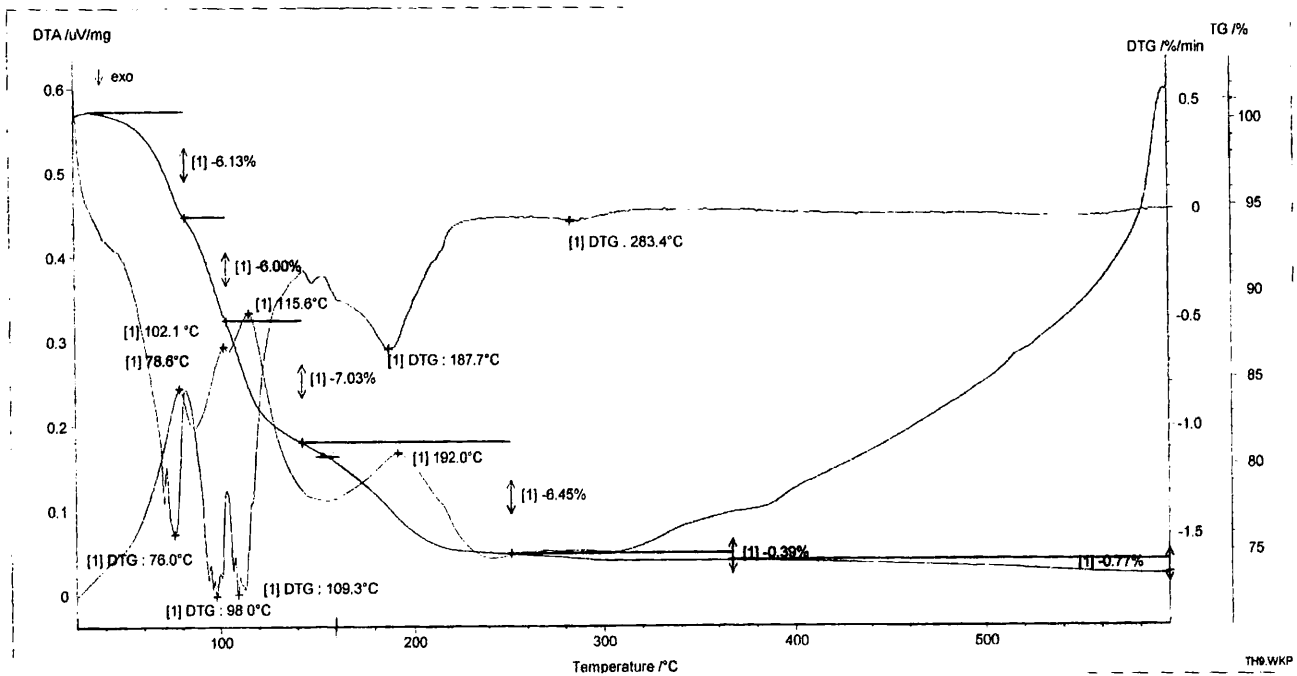
15.26%). Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται συνοπτικά οι παρατηρούμενες απώλειες βάρους για τις δυο ενώσεις.

Πίνακας 5.8.1. Δεδομένα θερμικής ανάλυσης των ενώσεων **11** και **12**.

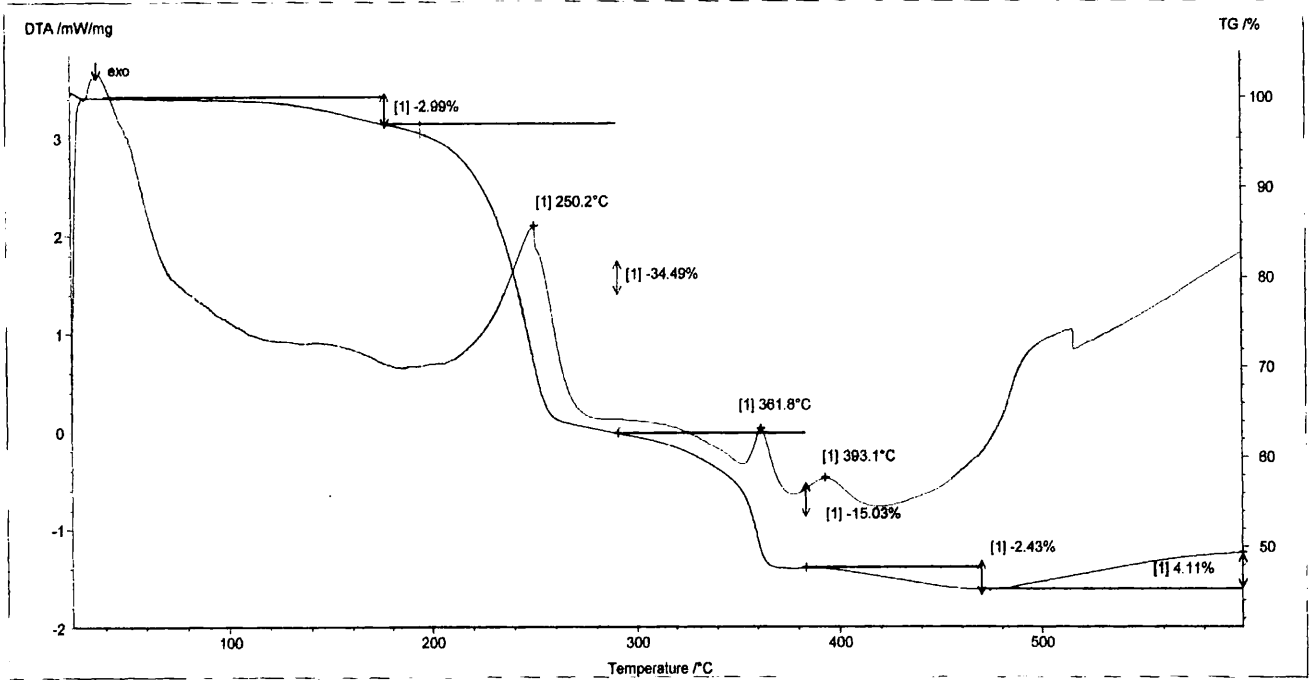
Ένωση	Περιοχή Θερμοκρασίας (°C) [% απώλεια]	Συνολική απώλεια %
11	25-105[7.62], 150-280[20.35], 280-600[25.82]	53.81[25-600°C]
12	25-98[3.95], 98-175[4.20], 175-350[41.10], 350-600[15.45]	64.70[25-600°C]



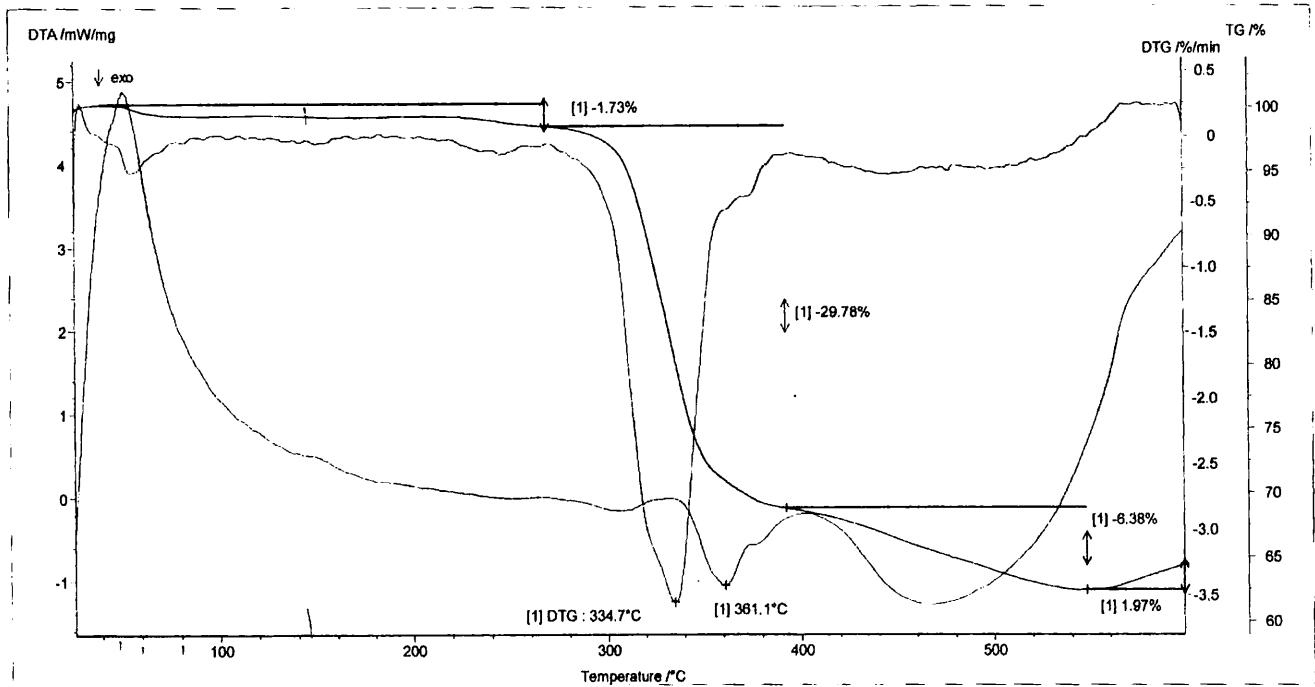
Σχήμα 5.2.1 Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 2.



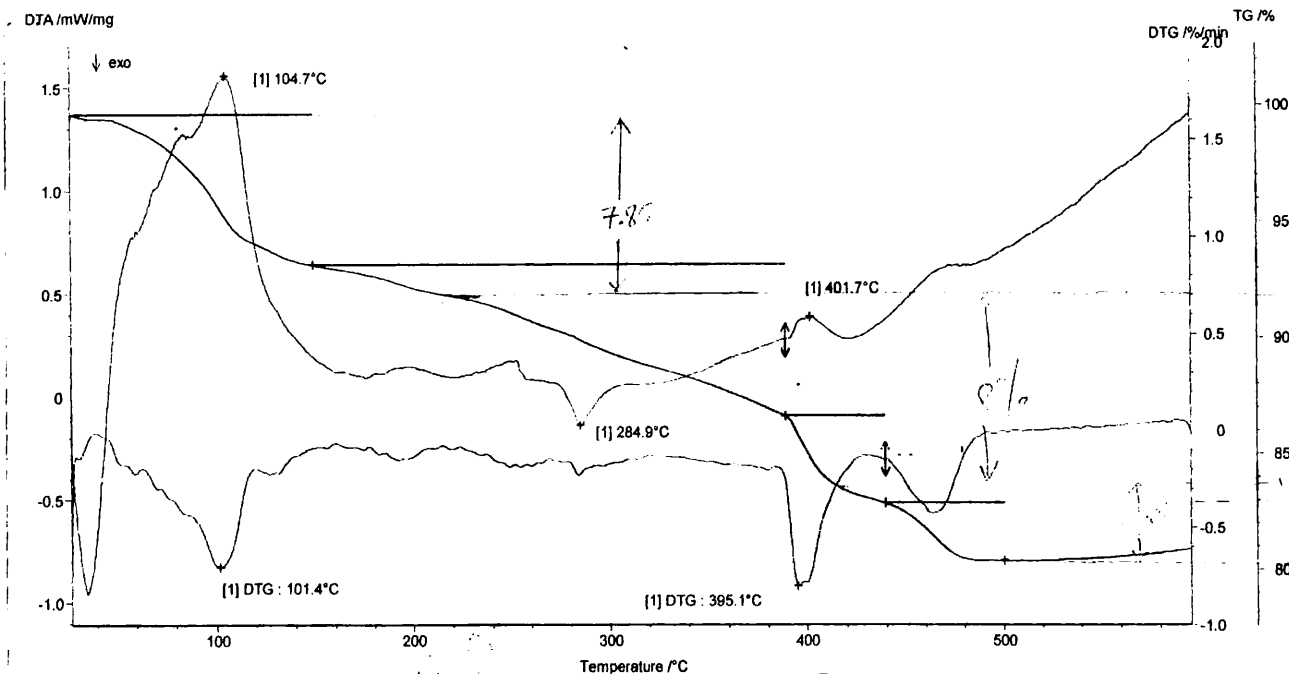
Σχήμα 5.3.1 Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 3.



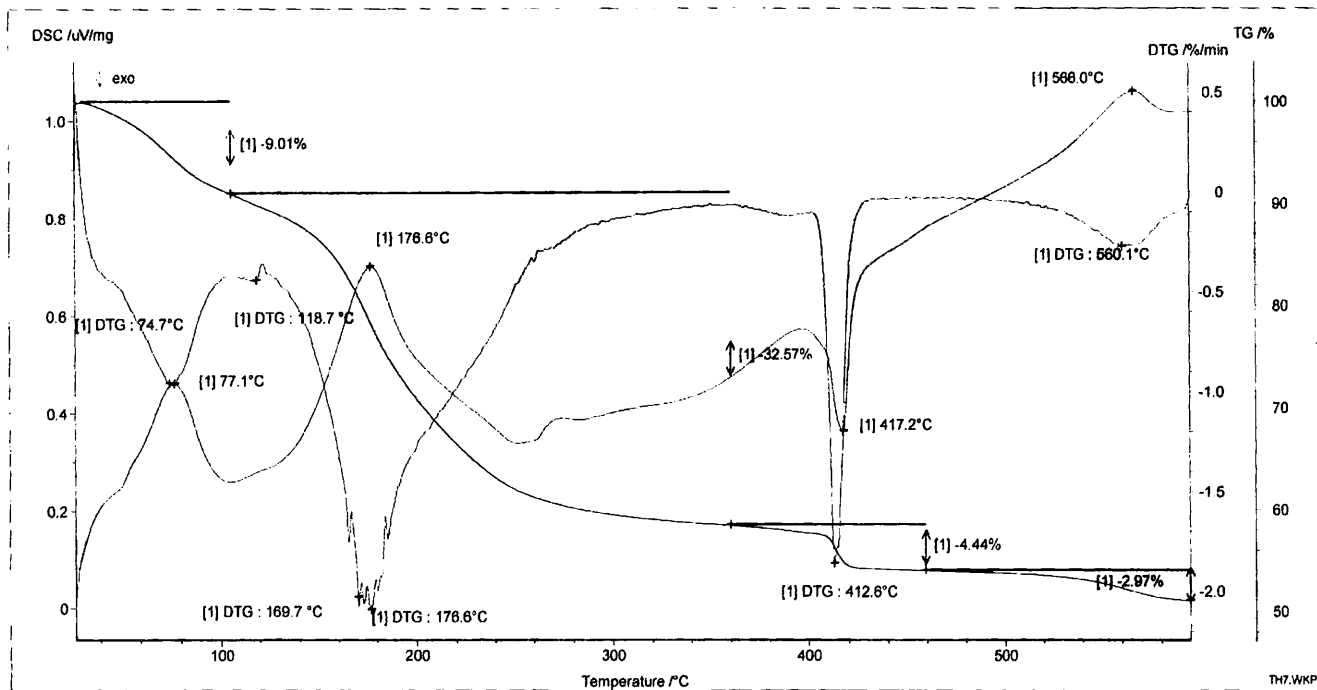
Σχήμα 5.4.1 Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 4.



Σχήμα 5.5.1 Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 5.



Σχήμα 5.8.1 Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 8.



Σχήμα 5.9.1 Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της ένωσης 9.

6. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε θερμοκρασία δωματίου πραγματοποιήθηκαν με χρήση μαγνητοζυγού Johnson Mathey Alfa Products. Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας στην περιοχή θερμοκρασιών 2-300 K, έγιναν σε κρυσταλλικά δείγματα χρησιμοποιώντας ένα Cryogenics S600 SQUID Magnetometer εφαρμόζοντας μαγνητικό πεδίο 0.1 T.

1. Μαγνητική ροπή των ενώσεων 1-12 σε θερμοκρασία δωματίου

Οι τιμές της μαγνητικής ροπής σε θερμοκρασία δωματίου των ενώσεων της παρούσας διατριβής φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8.1.1. Τιμές μαγνητικών ροπών των ενώσεων 1-12 σε θερμοκρασία δωματίου.

Ένωση	$\mu_{\text{eff}} (25^{\circ}\text{C})$
1	1.42
2	1.56
3	0
4	4.18
5	3.20
6	0
7	0
8	2.30
9	0
10	0
11	1.44
12	0

Οι μετρήσεις μαγνητικής ροπής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C) για τις ενώσεις **1** και **2** βρέθηκαν ίσες με 1.42 και 1.56 οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με τις θεωρητικά υπολογιζόμενες για μεταλλικό κέντρο με ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο ($S = 1/2$). Οι ενώσεις του μολυβδαινίου(V) (**6**, **7**, **9**, **10** και **12**) εμφανίζουν μηδενική μαγνητική ροπή, αν και έχουν ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο ($S = 1/2$). Ο λόγος για τον οποίο εμφανίζονται διαμαγνητικές αυτές οι ενώσεις είναι η ύπαρξη δεσμού μετάλλου-μετάλλου κατά την δημιουργία του οποίου τα μονήρη ηλεκτρόνια συζευγνύονται με αποτέλεσμα την εμφάνιση μηδενικής μαγνητικής ροπής. Στην συνέχεια η ένωση **4** εμφάνισε μια τιμή μαγνητικής ροπής της τάξης των $4.18 \mu_B$ η οποία είναι αρκετά κοντά στην θεωρητική τιμή για 6 μη αλληλεπιδρώντα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Η μικτού σθένους ένωση **5** εμφάνισε μια μαγνητική ροπή ίση με $3.20 \mu_B$ η οποία είναι μειωμένη συγκριτικά με την θεωρητική τιμή για 7 μη αλληλεπιδρώντα ασύζευκτα ηλεκτρόνια (4.60). Αυτή η παρατήρηση, υποδηλώνει την ύπαρξη ισχυρών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων, ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου (μαγνητικές μελέτες σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι σε εξέλιξη). Η 18-πυρηνική τύπου Dawson ένωση **8**, έδωσε μια τιμή ίση με $2.30 \mu_B$ η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με την θεωρητική τιμή για δυο ασύζευκτα, μη αλληλεπιδρώντα ηλεκτρόνια. Τέλος, η ένωση **11**, εμφάνισε μια τιμή μαγνητικής ροπής της τάξης των $1.44 \mu_B$ η οποία είναι αρκετά χαμηλότερη από την θεωρητική τιμή για 6 μη αλληλεπιδρώντα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Αυτό υποδηλώνει ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων με αποτέλεσμα την μείωση της παρατηρούμενης τιμής μαγνητικής ροπής.

2. Μελέτη μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων **2**, **4** και **11** στην περιοχή θερμοκρασιών 2-300 K

Στο σχήμα 6.2.1 αναπαρίσταται το διάγραμμα μεταβολής των $\chi_M T$ και χ_M συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την ένωση **2**. Η τιμή $\chi_M T$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρέθηκε ίση με $0.33 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$, η οποία είναι σε συμφωνία με την θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή των 0.375 για ένα μεταλλικό κέντρο V^{IV} ($S = 1/2$), ενώ μειώνεται σταδιακά μέχρι τους $T = 75 \text{ K}$ σε μια τιμή $0.28 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ και απότομα σε μια τιμή κοντά στο μηδέν στους 2 K. Αυτή η συμπεριφορά είναι χαρακτηριστική

στην περίπτωση ύπαρξης αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων βαναδίου της ένωσης 2. Το δομικό χαρακτηριστικό της 1D αλυσίδα εμφανίζεται στο διάγραμμα μεταβολής του χ_M συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπου η τιμή χ_M αυξάνει, με την μείωση της θερμοκρασίας μέχρι τους $T = 14$ K ($\chi_{M(\max)} = 0.008 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$), ενώ στην συνέχεια μειώνεται μέχρι τους 6 K. Στην περιοχή θερμοκρασίας όπου έλαβε χώρα η μελέτη της συμπεριφοράς της τιμής $\chi_M T$, επεξεργάστηκαν με βάση το μοντέλο Bonner-Fischer^{244, 245} για 1D αλυσίδα με μεταλλικά κέντρα $S = 1/2$ με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$\chi = (1 - \rho) \frac{Ng^2 \beta^2}{kT} \frac{0.25 + 0.07497x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} + \rho \frac{Ng^2 \beta^2 S(S+1)}{3kT}$$

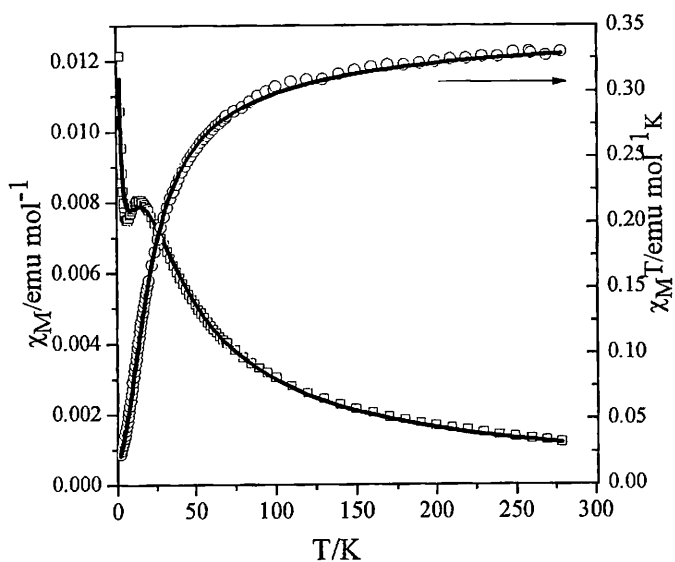
όπου, $x = \frac{|J|}{kT}$, g : γυρομαγνητικός λόγος, N : αριθμός Avogadro, β , ρ : σταθερές

Η επεξεργασία (fitting), η οποία φαίνεται στο σχήμα 6.2.1 με την συνεχόμενη μαύρη γραμμή, έδωσε τιμές $|J| = 9.65 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 1.93$. Τα πειραματικά μαγνητικά δεδομένα καθώς και η περαιτέρω επεξεργασία (fitting), βρίσκονται τελικά σε συμφωνία με τις αναμενόμενες τιμές για ένωση με ένα κέντρο βαναδίου(IV), ενώ αποδεικνύουν την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικής συμπεριφοράς μεταξύ των μεταλλικών κέντρων τις πολυμερούς αλυσίδα επιβεβαιώνοντας συνάμα την οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου η οποία είναι IV. Στο σχήμα 6.2.2, φαίνεται το διάγραμμα στο οποίο αναπαρίσταται η μεταβολή της μαγνήτισης M συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου H , στους $T = 2$ K και στην περιοχή μαγνητικού πεδίου 0-12 T. Παρατηρούμε ότι δεν εμφανίζεται κορεσμός της μαγνήτισης σε $H = 12$ T το οποίο είναι χαρακτηριστικό στην περίπτωση όπου έχουμε εμφάνιση αντισιδηρομαγνητικής συμπεριφοράς.

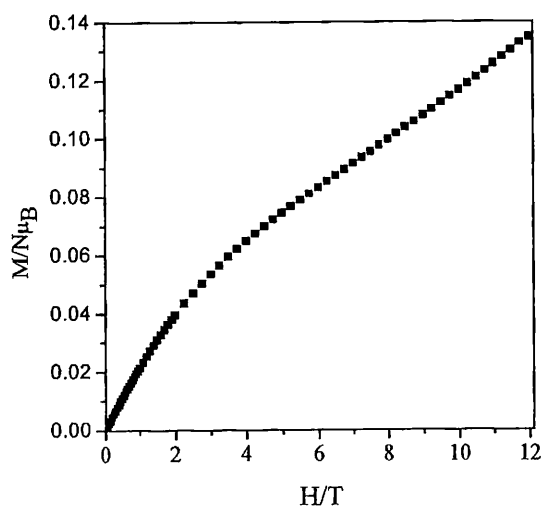
Στο σχήμα 6.2.3 αναπαρίσταται το διάγραμμα μεταβολής των $\chi_M T$ και χ_M συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την ένωση 4. Η τιμή $\chi_M T$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρέθηκε ίση με $2.24 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$, η οποία είναι σε συμφωνία με την θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή των 2.25 για έξι μη αλληλεπιδρώντα μεταλλικά κέντρα V^{IV} ($S = 1/2$), ενώ αυξάνεται μέχρι την τιμή $3.1 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$, σε θερμοκρασία 2 K. Η αύξηση της ποσότητας $\chi_M T$ με μείωση της θερμοκρασίας, υποδηλώνει σιδηρομαγνητική συμπεριφορά του μορίου. Η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων (fitting) έγινε με την χρήση της παρακάτω εξίσωσης :

$$H = J_1 (S_1 S_2) + J_2 (S_3 S_4) + J_3 [S_1 (S_3 + S_4) + S_2 (S_3 + S_4)] + J_4 [S_5 (S_3 + S_4) + S_6 (S_3 + S_4)]$$

Όπου, J_i : σταθερά αλληλεπίδρασης των μεταλλικών κέντρων, S_i : η κατάσταση spin των μεταλλικών κέντρων.



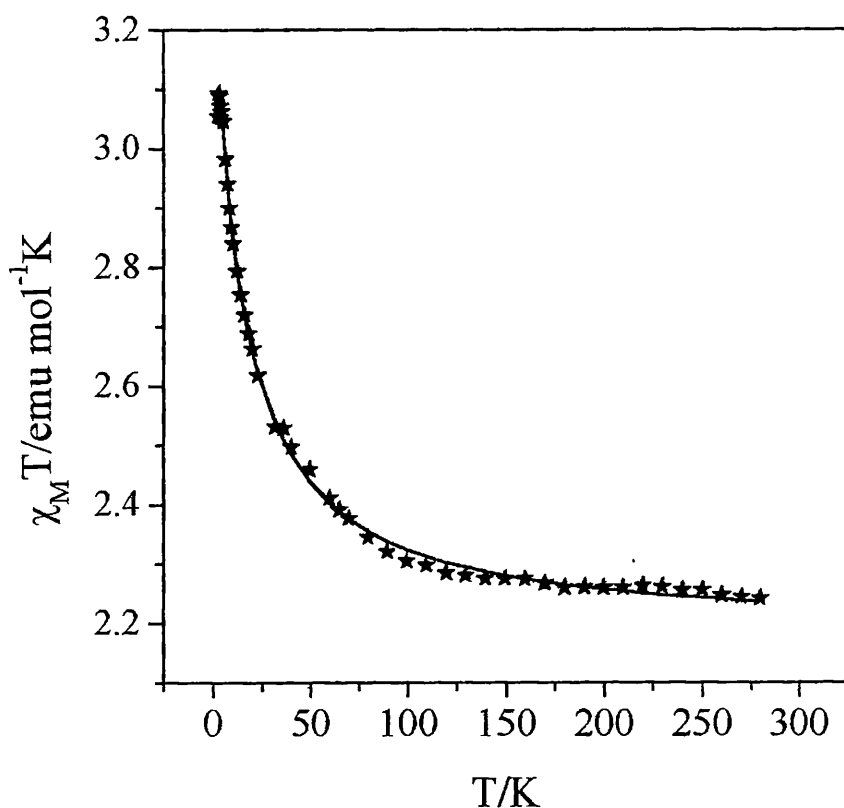
Σχήμα 6.2.1 Διάγραμμα μεταβολής των $\chi_M T$ και χ_M συναρτήσει της θερμοκρασίας.



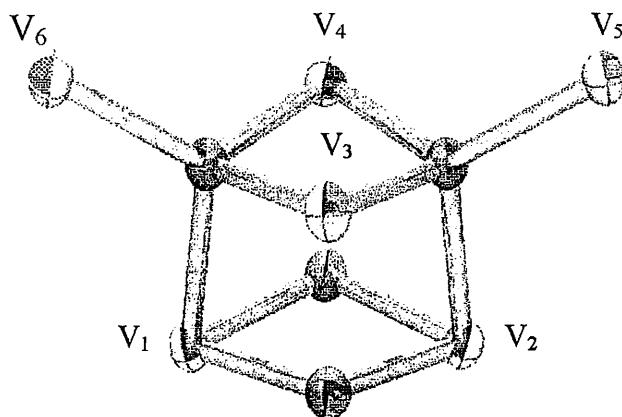
Σχήμα 6.2.2 Διάγραμμα μεταβολής μαγνήτισης M συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου H , σε $T = 2$ K.

όπου προέκυψαν οι τιμές $J_1 = 2.0 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -47.0 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -5.0 \text{ cm}^{-1}$, $J_4 = 0.4 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.97$. Η επεξεργασία αποδεικνύει την ύπαρξη δυο σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στην εξαπυρηνική ένωση 4. Η μια αλληλεπίδραση εμφανίζεται μεταξύ των μεταλλικών κέντρων V3 και V4 (Σχήμα 6.2.4) ενώ η άλλη μεταξύ του μεταλλικού κέντρου V1 (και λόγω συμμετρίας μεταξύ του κέντρου V2) με τα μεταλλικά κέντρα V3 και V4.

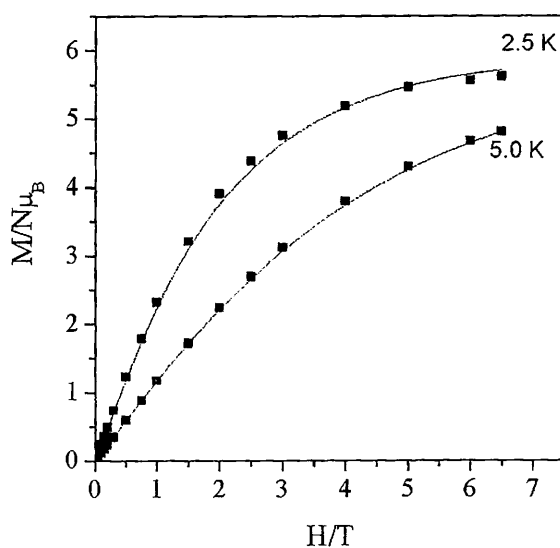
Στο σχήμα 6.2.5 εμφανίζεται το διάγραμμα μεταβολής της ποσότητας $M/N\mu_B$, συναρτήσε του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου H/T σε θερμοκρασίες 2.5 και 5.0 K αντίστοιχα. Τα δεδομένα που προέκυψαν από την επεξεργασία (fitting) βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά .



Σχήμα 6.2.3 Διάγραμμα μεταβολής των $\chi_M T$ και χ_M συναρτήσε της θερμοκρασίας.



Σχήμα 6.2.4 Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου μελέτης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων V(IV).



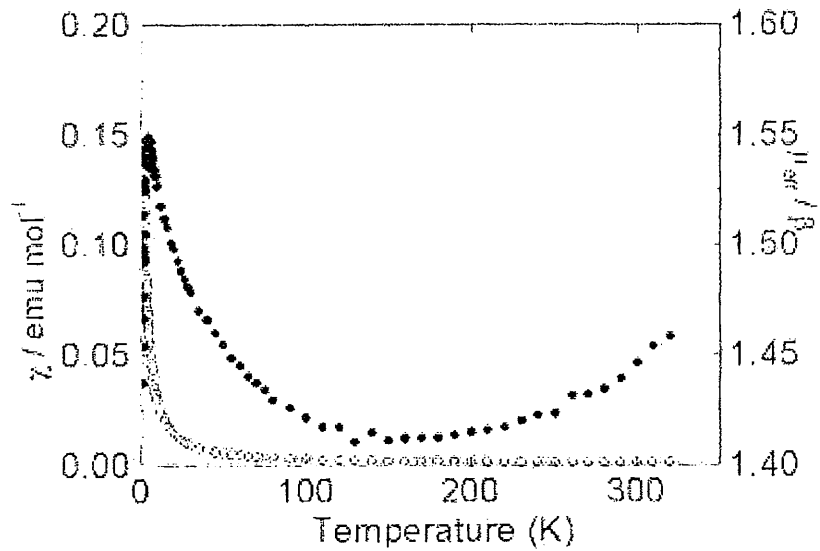
Σχήμα 6.2.5 Διάγραμμα μεταβολής μαγνήτισης M συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου H , σε $T = 2.5$ και 5.0 K.

Στο σχήμα 6.2.6 αναπαρίσταται το διάγραμμα μεταβολής των χ_M και μ_{eff} συναρτήσει της θερμοκρασίας. Για ένα παραμαγνητικό σύστημα με $S = 1/2$, η τιμή της μαγνητικής ροπής αναμένεται να είναι για κάθε ασύζευκτο ηλεκτρόνιο ίση με $1.732 \mu_B$, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η τιμή της κυμαίνεται ανάλογα με την ενέργεια σύζευξης. Κατά την ψύξη του δείγματος η τιμή μειώθηκε σταδιακά σε $1.41 \mu_B$, αυξάνοντας ξανά στην τιμή $1.55 \mu_B$ στους 5 K, ενώ μειώθηκε απότομα μέχρι τους 2 K. Η συμπεριφορά της ένωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες φαίνεται στο σχήμα 6.2.7.

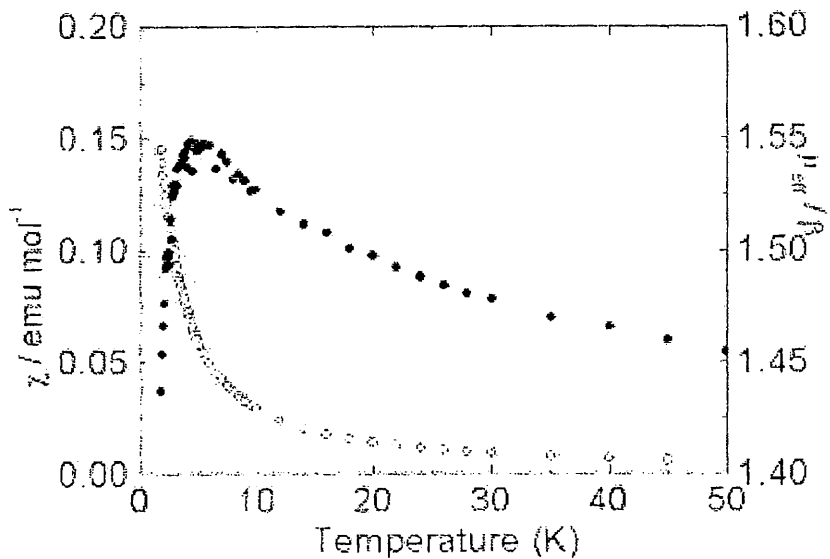
Βάση των δομικών χαρακτηριστικών της ένωσης **11**, έχουμε την εμφάνιση μιας ισχυρής αντισιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεταλλικών κέντρων βαναδίου V1-V2 [$d(2.889 \text{ \AA})$], ενώ η παρατηρούμενη ροπή σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες οφείλεται στην συνεισφορά των δυο από τα έξι spin της δομικής μονάδας του πολυμερούς. Τα υπόλοιπα μεταλλικά κέντρα συζευγνύονται ασθενέστερα μεταξύ τους και μεταξύ του ζεύγους V1-V2.

Η επεξεργασία των δεδομένων (fitting) έγινε με χρήση της εξίσωσης Bleaney-Bowers για το ζεύγος μεταλλικών κέντρων τα οποία παρουσιάζουν ισχυρή αλληλεπίδραση, ενώ για τα υπόλοιπα μεταλλικά κέντρα έγινε χρήση της εξίσωσης Curie-Weiss. Η συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και της περαιτέρω επεξεργασίας που έλαβε χώρα, βρίσκονται σε συμφωνία μεταξύ τους.

Έτσι η συνολικά παρατηρούμενη μαγνητική συμπεριφορά είναι αντισιδηρομαγνητική. Η παρατηρούμενη απότομη μείωση της μαγνητικής ροπής σε χαμηλές θερμοκρασίες οφείλεται σε αυτήν την αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά της ένωσης, καθώς επίσης και στην αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση των δομικών μονάδων της 1D πολυμερούς αλυσίδα, μεταξύ τους. Στην περίπτωση της ένωσης **4** όπου δεν παρατηρείται αλληλεπίδραση μεταξύ των δομικών μονάδων, παρατηρήθηκε μια συνολικά σιδηρομαγνητική συμπεριφορά. Επομένως μπορούμε να υποθέσουμε ότι η γεφύρωση των δομικών μονάδων μέσω μιας $\mu\text{-SO}_3$ γέφυρας, είχε επιπτώσεις στις μαγνητικές ιδιότητες της ένωσης.



Σχήμα 6.2.6 Διάγραμμα μεταβολής των χ_M και μ_{eff} συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή 2-300 K.



Σχήμα 6.2.7 Διάγραμμα μεταβολής των χ_M και μ_{eff} συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή 2-50 K.

7. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Η μελέτη της ηλεκτρονικής δομής και γεωμετρίας των μοντέλων, έγινε με χρήση της open shell density θεωρίας. Για τον υπολογισμό του αποτελεσματικού πυρηνικού δυναμικού (ECP) των ατόμων βαναδίου και θείου, έγινε χρήση η προσέγγιση των Hay και Wadt χρησιμοποιώντας τα ηλεκτρόνια των 1s, 2s και 2p τροχιακών του ατόμου του βαναδίου.²⁴⁶ Για τα άτομα του οξυγόνου και υδρογόνου, χρησιμοποιήθηκε ως βασικό σετ σθένους διπλού-ζ των Dunning και Huzinaga.²⁴⁷ Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν με βάση το πακέτο λογισμικού Gaussian98.²⁴⁸

1. Θεωρητική μελέτη της ένωσης 2.

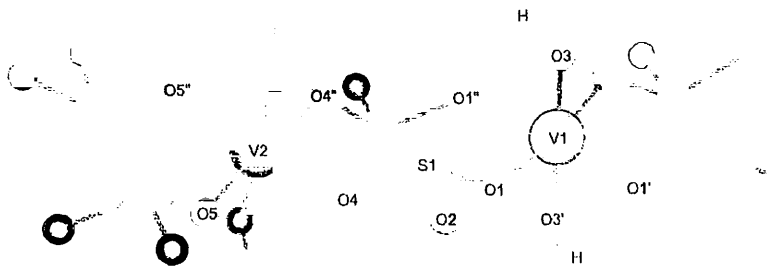
Η γεωμετρία και η συμπεριφορά της ένωσης 2, μελετήθηκε και από θεωρητική σκοπιά. Εξ' αιτίας της δυσκολίας εκτέλεσης τέτοιου είδους υπολογισμών σε πολυμερείς δομές, για την θεωρητική μελέτη της ένωσης 2, λήφθηκαν υπ' όψιν δυο μοντέλα $[(\text{SO}_3)_2\text{V}^{\text{IV}}(\text{OH})_2(\mu\text{-SO}_3)_2\text{V}^{\text{IV}}(\text{OH})_2(\text{SO}_3)_2]^{8-}$ (**2a**) and $[(\text{SO}_3)_2\text{V}^{\text{IV}}(\text{OH})_2(\mu\text{-SO}_3)_2\text{V}^{\text{IV}}(\text{OH})_2(\text{SO}_3)_2]^{10-}$ (**2b**) όπου δύο ή τρεις *trans*- $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{OH})_2]^{2+}$ μονάδες γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω δυο $\mu_2\text{-SO}_3^{2-}$ γεφυρών, αντίστοιχα (Σχήμα 7.1.1). Για τα μοντέλα **2a** και **2b** η πολλαπλότητα ήταν 3 και 4 αντίστοιχα. Επίσης βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των δυο μοντέλων έλαβε χώρα, κατά την οποία οι πυρήνες $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{OH})_2(\mu\text{-SO}_3)_2\text{V}^{\text{IV}}(\text{OH})_2]$ ή $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{OH})_2(\mu\text{-SO}_3)_2\text{V}^{\text{IV}}(\text{OH})_2(\mu\text{-SO}_3)_2\text{V}^{\text{IV}}(\text{OH})_2]^{2-}$ βελτιστοποιήθη-καν πλήρως (Σχήμα 7.1.1). Τα μήκη δεσμών των τεσσάρων τερματικών SO_3^{2-} υποκαταστατών επίσης βελτιστοποιήθηκαν πλήρως, ενώ οι γωνίες δεσμών και οι διέδρες γωνίες διατηρήθηκαν σταθερές. Έτσι, ενώ οι πυρήνες των μοντέλων μπορούν να κινηθούν ελεύθερα, ο προσανατολισμός των τερματικών SO_3^{2-} υποκαταστατών παράμεινε σταθερός στην πολυμερή δομή της ένωσης 2. Στον πίνακα 4.1.1 αναφέρονται τα μήκη και οι γωνίες δεσμών οι οποίες προέκυψαν από την θεωρητική μελέτη των δυο μοντέλων.

Ο συντελεστής spin $\langle S^2 \rangle$ στις βελτιστοποιημένες δομές βρέθηκε ίσος με 2.005 για το μοντέλο **2a** και 3.751 για το μοντέλο **2b**. Οι υπολογισμένες ατομικές πυκνότητες Mulliken για τα άτομα βαναδίου του μοντέλου **2a** βρέθηκαν 1.085, 1.089 και 1.104 για το άτομο V1 και V2/V2' αντίστοιχα για το μοντέλο **2b**. Βασίζόμενοι

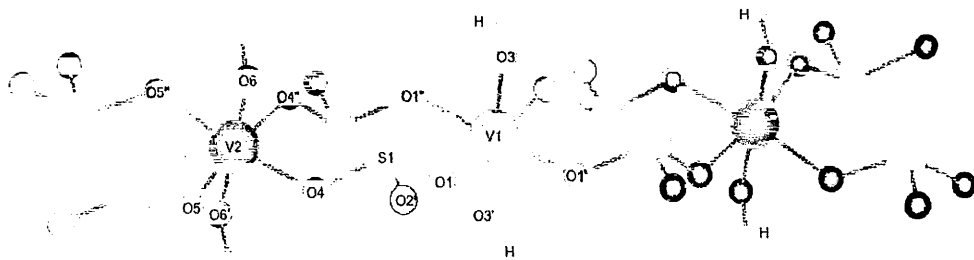
απλοποίηση που υπεισέρχεται στα μοντέλα, η συμφωνία μεταξύ των υπολογιζόμενων και πειραματικών τιμών των δομικών παραμέτρων είναι αρκετά ικανοποιητική. Έτσι, τα μήκη δεσμών διαφέρουν λιγότερο από 0.06 Å, ενώ οι γωνίες δεσμών λιγότερο από 8°. Η μεγαλύτερη απόκλιση αφορά τη μη δεσμική απόσταση V...V, που υπολογίστηκε ίση με 5.379 Å και 5.261 Å για τα **2a** και **2b** αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, λαμβάνοντας υπόψη ότι η απόσταση αυτή μειώνεται στο τριπυρηνικό σύστημα, μπορεί ασφαλώς να προβλεφθεί ότι σε υπολογισμούς σε μεγαλύτερα συστήματα η απόσταση αυτή θα προσεγγίσει την πειραματική των 5.13 Å. Συμπερασματικά, τα πεπερασμένα μοντέλα **2a** και **2b** μοντελοποιούν ικανοποιητικά την πολυμερή δομή.

Οι υπολογισμένες ατομικές πυκνότητες spin κατά Mulliken για τα άτομα βαναδίου του μοντέλου **2a** βρέθηκαν 1.085, 1.089 και 1.104 για το άτομο V1 και V2/V2' αντίστοιχα για το μοντέλο **2b**. Βασιζόμενοι στην ανάλυση των πληθυσμών των spin, τα δυο μοντέλα μπορούν να θεωρηθούν ως $d^1 - d^1$ διπυρηνικά ή $d^1 - d^1 - d^1$ τριπυρηνικά συστήματα, αντίστοιχα.

Με βάση το μοντέλο Hoffmann για αλληλεπιδράσεις υπερανταλλαγής σε πολυπυρηνικά συστήματα γεφυρωμένα με πολυατομικούς υποκαταστάτες, η αλληλεπίδραση των εκφυλισμένων d-τροχιακών με κατάλληλης συμμετρίας τροχιακά του υποκαταστάτη έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία των SOMOs του συστήματος. Η έκταση των αλληλεπιδράσεων υπερανταλλαγής εξαρτάται από τον βαθμό διαχυτότητας των SOMOs κατά μήκος των ατόμων ή ομάδων γεφυρών, αλλά και στην ενεργειακή διαφορά των SOMOs. Η ενεργειακή αυτή διαφορά σχετίζεται άμεσα με τον παράγοντα αντισιδηρομαγνητισμού J_{AF} , της αλληλεπίδρασης υπερανταλλαγής.²⁴⁹ Τα σχήματα των δυο υψηλότερων απλά κατειλημμένων μοριακών τροχιακών (SOMOs) του μοντέλου **2a** και των τριών του μοντέλου **2b**, φαίνονται στο σχήμα 7.1.2. Κάθε ένα από τα SOMO τροχιακά, εντοπίζεται στα d τροχιακά των μεταλλικών κέντρων με σημαντική συνεισφορά των τροχιακών των θειωδών ομάδων γεφυρών. Παρόλα αυτά τα τροχιακά των υποκαταστατών είναι πάντα ορθογωνικά με τα d-τροχιακά των μετάλλων. Έτσι, διαπιστώνεται το φαινόμενο της τυχαίας ορθογωνικότητας, που ερμηνεύει την ευρεθείσα πειραματική τιμή αποτελεσματικής ροπής της ένωσης, η οποία είναι τυπική ενός συστήματος μεταλλικών κέντρων βαναδίου(IV) ($S = 1/2$) ασθενώς συζευγμένων.

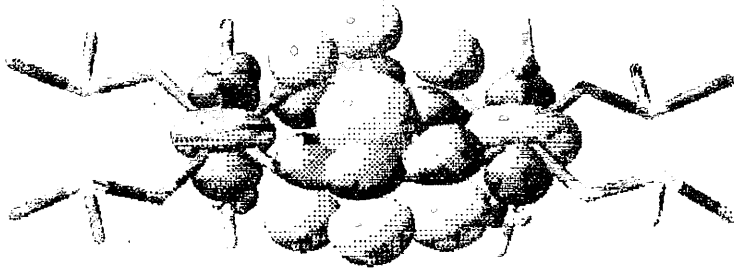
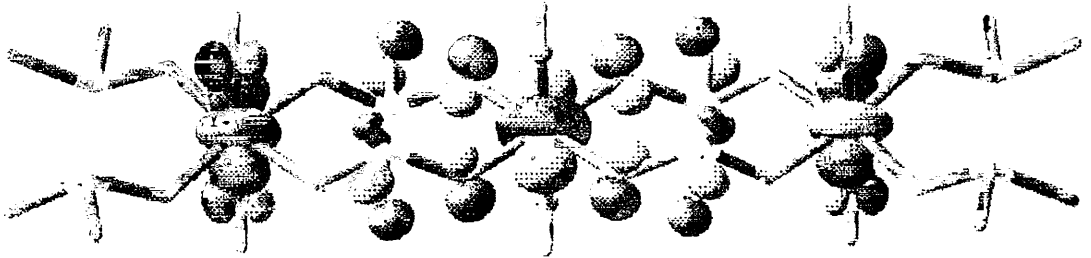
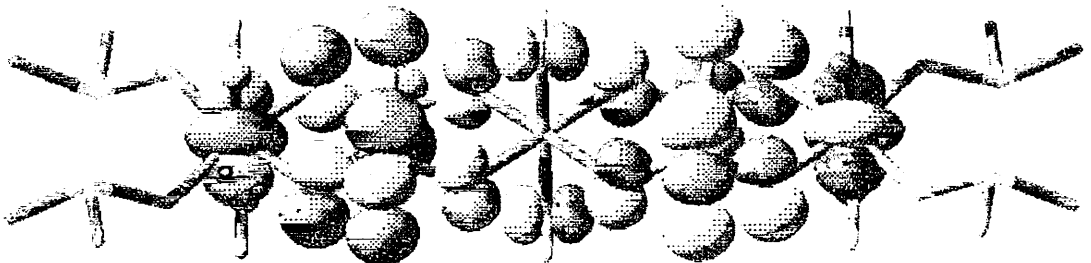
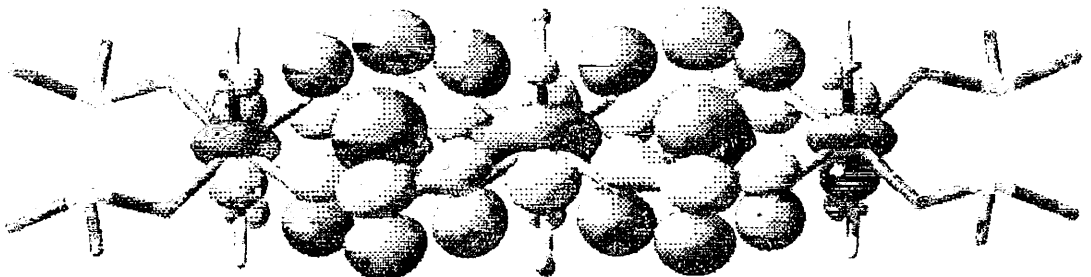


2a



2b

Σχήμα 7.1.1 Βελτιστοποιημένα μοντέλα της ένωσης 2 που χρησιμοποιήθηκαν στην θεωρητική μελέτη.

2a: Φ_1 2a: Φ_2 2b: Φ_1 2b: Φ_2 2b: Φ_3

Σχήμα 7.1.2 Αναπαράσταση των SOMO τροχιακών των μοντέλων ενώσεων 3a και 3b.

Πίνακας 7.1.2. Επιλεγμένα μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) υπολογισμένα για τις ενώσεις μοντέλα 2a και 2b.^[a]

	2a		2b
Μήκη δεσμών			
V-O1	2.018	V2-O4	2.054
V-O4	2.042	V1-O5	1.985
V-O5	1.985	V2-O6	1.988
V-V	5.379	V1-V2	5.261
S-O1	1.570	S-O1	1.581
S-O2	1.561	S-O2	1.559
S-O3	1.570	S-O3	1.574
O5-H	0.985	O5-H	0.982
V1-O1	2.015	O6-H	0.983
V2-O3	1.996		
Γωνίες δεσμών			
O1-V-O1'	85.7	O4-V2-O4'	100.3
O4-V-O4'	101.4	O5-V1-O5'	180.0
O5-V-O5'	179.6	O6-V2-O6'	179.6
O1-S-O2	103.8	O1-S-O2	103.2
O2-S-O3	103.9	O2-S-O3	104.3
O1-S-O3	102.3	O1-S-O3	103.0
V-O5-H	104.0	V1-O5-H	105.2
O1-V1-O1'	86.5	V2-O6-H	103.8
O3-V2-O3'	82.3		

[a] Αρίθμηση σύμφωνα με το σχήμα 2.11.1.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

- ☞ Το θειώδες ανιόν αποτελεί έναν ιδιαίτερα ενδιαφέρον υποκαταστάτη για την χημεία των πολυοξομεταλλικών ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα το θειώδες ανιόν, απέδειξε την ικανότητα του να παίζει τριπλό ρόλο στο μίγμα της αντίδρασης, αφού μπορεί να δρα α) ως βάση, β) ως ήπιο αναγωγικό μέσο και γ) ως υποκαταστάτης. Εξ' αιτίας της δυνατότητάς του να παραμένει “δραστικό” σε μια ευρεία περιοχή τιμών pH, μας έδωσε την ευκαιρία απομόνωσης μιας ποικιλίας ενώσεων Mo, V και W με ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά, όπως οι ενώσεις $(\text{NH}_4)_2(\text{Et}_4\text{N})\{[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2](\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{19}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_3)_{1.5}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4\cdot 23.5\text{H}_2\text{O}$ και $(\text{NH}_4)_{14}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_4)\text{Cl}_4\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ όπου το SO_3^{2-} δρα αναγωγικά, ρυθμίζει το pH στην επιθυμητή τιμή ενώ δρα συγχρόνως ως υποκαταστάτης. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το παράδειγμα απομόνωσης της πρώτης μικτού-μετάλλου, μικτού-σθένους Mo/V τύπου Dawson ένωσης η οποία ενσωματώνει θειώδη ανιόντα. Επιπλέον το θειώδες ανιόν παρουσιάζει σε αυτή την ένωση έναν νέο τρόπο ένταξης (μ_9 -) ο οποίος δεν έχει παρατηρηθεί ξανά, δημιουργώντας έτσι νέες προοπτικές στην χημεία των πολυοξομεταλλικών ενώσεων. Επίσης η απομόνωση της ένωσης *trans*- $(\text{NH}_4)_2[\text{V}^{\text{IV}}(\mu\text{-SO}_3)_2(\text{OH})_2]_{\infty}$, αποτελεί σπάνιο παράδειγμα ένωσης V^{IV} χωρίς τερματική οξο' ομάδα παρουσία αναγωγικού μέσου.
- ☞ Κατά κύριο λόγο, μέχρι σήμερα μόνο τετραεδρικής γεωμετρίας υποκαταστάτες (κυρίως PO_4^{3-}) έχουν εμπλακεί σε διαμορφώσεις μεταλλικών οξειδίων δίνοντας ένα μεγάλο αριθμό ενώσεων με ποικίλα δομικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες μικροπορωδών υλικών, όπως είναι POMs Mo/V- PO_4^{3-} με 1D, 2D και 3D ανοιχτές διαμορφώσεις τα οποία κατατάσσονται στην καινούργια κατηγορία των open-framework υλικών και θεωρούνται υποψήφια για την εμφάνιση νέου τύπου καταλυτικής δράσης συνδυάζοντας ιδιότητες ζεόλιθων (πορωσιμότητα και θερμική σταθερότητα) με τις ιδιότητες των στοιχείων μετάπτωσης (οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, δυνατότητες συναρμογής του μετάλλου με τα υποστρώματα κ.λ.π). Με την χρήση του πυραμιδικής γεωμετρίας θειώδους ανιόντος, μας δόθηκε η ευκαιρία απομόνωσης της πρώτης open framework

ένωσης βαναδίου, $\text{NH}_4[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{SO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, η οποία ενσωματώνει θειώδη ανιόντα. Η απομόνωση της ένωσης έγινε υπό ήπιες συνθήκες, σε αντίθεση με τις περιπτώσεις open framework ενώσεων τα οποία ενσωματώνουν PO_4^{3-} ανιόντα και συντίθενται σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων. Επιπλέον, παρουσιάζει εξαιρετική θερμική σταθερότητα μέχρι τους 520 °C. Κατά συνέπεια η ενσωμάτωση σε διαμορφώσεις μεταλλικών οξειδίων ομάδων όπως είναι το πυραμιδικής γεωμετρίας SO_3^{2-} φαίνεται να είναι αποτελεσματική για τη συγκρότηση συστημάτων με πρωτοεμφανιζόμενα δομικά χαρακτηριστικά και πιθανά καινούργιες ιδιότητες σε σχέση με τις αντίστοιχες των γνωστών μεταλλικών οξειδίων με τετραεδρικούς φωσφορικούς υποκαταστάτες.

Ένα ακόμα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό το οποίο προκύπτει από την παρούσα διατριβή αποτελεί το γεγονός ότι η απομόνωση ποικιλίας ενώσεων οι οποίες ενσωματώνουν στην δομή τους θειώδη ανιόντα, προωθεί την διευκρίνιση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης αυτών με μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης. Η γνώση του μηχανισμού αυτού θα μπορούσε να μελετηθεί προς την κατεύθυνση εύρεσης εναλλακτικών τρόπων δέσμευσης του αερίου SO_2 , το οποίο είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο της όξινης βροχής, ενώ συγχρόνως παρασκευάζονται ενώσεις με επιθυμητές ιδιότητες οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή σε άλλους τομείς (κατάλυση, ιατρική, υλικά). Το αέριο SO_2 καθώς προσροφάται σε υδατικά διαλύματα, απαντάται ως SO_3^{2-} και επομένως η γνώση της σημαντικής τάσης του Mo(V) και του V(IV/V) να το δεσμεύει θα μπορούσε να αξιοποιηθεί προς την κατεύθυνση του λεγόμενου sulfur dioxide fixation. Εξαιρετικό παράδειγμα αποτελεί η ένωση του βαναδίου $(\text{NH}_4)_2(\text{Et}_4\text{N})\{[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2](\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, η οποία απομονώθηκε από διάλυμα V(V) αφού διαβιβάσαμε για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα αέριο SO_2 .

Ένας άλλος σημαντικός τομέας στον οποίο είναι απαραίτητη η γνώση της χημείας αλληλεπίδρασης του βαναδίου με το θειώδες ανιόν είναι η βιομηχανική παρασκευή H_2SO_4 . Γνωρίζοντας ότι το καταλυτικό σύστημα το οποίο χρησιμοποιείται είναι στην ουσία το V_2O_5 προσροφημένο σε κατάλληλο υπόστρωμα (συνήθως οξείδια μετάλλων), θα μπορούσε να δώσει συγκεκριμένες

πληροφορίες για τον τρόπο αλληλεπίδρασης με σκοπό τον σχεδιασμό αποτελεσματικότερων καταλυτών. Έτσι οι ενώσεις $\text{NH}_4[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{SO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, *trans*-(NH_4)₂[$\text{V}^{\text{IV}}(\mu\text{-SO}_3)_2(\text{OH})_2$]_∞ και $\{\text{Na}_4(\mu\text{-H}_2\text{O})_8(\text{H}_2\text{O})_6\}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{V}_{10}^{\text{V}}(\text{O})_8(\mu_6\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-O})_{14}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, απομονώθηκαν κατά την αλληλεπίδραση βαναδίου(V) και θειωδών ανιόντων παρουσία MgO. Στις ίδιες συνθήκες και απουσία MgO, απομονώσαμε διαφορετικές ενώσεις. Με το σκεπτικό ότι δεν έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί ενδιάμεσα του καταλυτικού συστήματος, θα μπορούσε να αποτελέσει ένα νέο πεδίο έρευνας στην κατεύθυνση βελτιστοποίησης των καταλυτικών συνθηκών ή στον σχεδιασμό νέων αποτελεσματικότερων καταλυτών.

- ☞ Επίσης σημαντικό βιολογικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη του συστήματος Mo/S/SO₃, γνωρίζοντας ότι το ενεργό κέντρο του ενζύμου sulfite oxidase, περιέχει κέντρα μολυβδαινίου τα οποία συμμετέχουν στην *in vivo* οξείδωση του θειώδους ανιόντος σε θειικά. Επίσης είναι γνωστή η συμμετοχή POM ενώσεων σε υδροθερμικές διεργασίες αποσουλφούρωσης (HDS, hydrosulfurization). Έτσι λοιπόν απομονώσαμε την πρώτη πολυοξο(θειο)μεταλλική ένωση, $\text{K}_6(\text{NH}_4)_{14}\{[\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-S})_2\text{O}_2]_6(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)_{12}\}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, η οποία περιέχει μονάδες Mo-S οι οποίες αλληλεπιδρούν με το θειώδες ανιόν, δημιουργώντας νέες προοπτικές στην μελέτη των παραπάνω συστημάτων.
- ☞ Τέλος μια άλλη κατεύθυνση η οποία αναπτύχθηκε στην παρούσα διατριβή είναι η απομόνωση υβριδικών πολυοξομεταλλικών ενώσεων οι οποίες ενσωματώνουν θειώδη και οργανικούς υποκαταστάτες. Έτσι απομονώθηκαν οι ενώσεις $(\text{NH}_4)_3(4,4'\text{-bipyH})[\text{V}^{\text{IV}}_6(\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)]\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ και $(\text{NH}_4)_2[(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{dpk})_2(\text{SO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, στις οποίες μελετήθηκε η αυτοσυγκρότηση μονάδων V/SO₃ και Mo/SO₃ με τους οργανικούς υποκαταστάτες 4,4'-bipy και dpk, αντίστοιχα. Οι ενώσεις αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα υβριδικών πολυοξομεταλλικών ενώσεων στις οποίες συμμετέχει το πυραμιδικής γεωμετρίας θειώδες ανιόν. Παρατηρήθηκε ότι ο οργανικός υποκαταστάτης μπορεί να προσδώσει ιδιαίτερη σταθερότητα σε δομικά χαρακτηριστικά τα οποία δεν ήταν εφικτό να απομονωθούν (στο ίδιο μίγμα αντιδρώντων δεν ήταν εφικτό να απομονώσουμε κάποια από τις παραπάνω

ενώσεις απουσία του οργανικού μορίου). Επίσης παρατηρήθηκε η αλλαγή των μαγνητικών ιδιοτήτων της ένωσης **11** σε σχέση με αυτές που παρουσιάζει η ένωση **4**, αν και περιέχουν παρόμοια δομική μονάδα. Έτσι η ένωση **4** εμφανίζεται σιδηρομαγνητική σε αντίθεση με την ένωση **11** η οποία εμφανίζει αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά. Έτσι λοιπόν είναι αρκετά ενδιαφέρουσα η προσπάθεια επέκτασης και μελέτης της οικογένειας των υβριδικών πολυζομεταλλικών υλικών, με σκοπό τον σχεδιασμό του τελικού προϊόντος με βάση τις επιθυμητές ιδιότητες για μια συγκεκριμένη διεργασία.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

1. Περίληψη

Το θέμα της παρούσας διατριβής περιλαμβάνει την σύνθεση και τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό πολυξο- και πολυξο(θειο)-μεταλλικών ενώσεων βαναδίου, μολυβδαινίου και βολφραμίου οι οποίες ενσωματώνουν στην δομή τους θειώδη ανιόντα καθώς και την αλληλεπίδραση τους με οργανικούς υποκαταστάτες όπως 4,4'-bipy και dpk.

Για τον χαρακτηρισμό των πολυξομεταλλικών ενώσεων, η πιο αξιόπιστη και χρήσιμη μέθοδος αποδείχθηκε η κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ, εξ' αιτίας της δομικής πολυπλοκότητας που παρουσιάζουν τα παραπάνω συστήματα. Επίσης μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά των ενώσεων με θερμική ανάλυση, καθώς και οι μαγνητικές τους ιδιότητες με μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητάς τους στην περιοχή θερμοκρασιών 2-300 K. Επιπλέον, όπου ήταν απαραίτητο για την ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων, έγινε θεωρητική μελέτη του συστήματος. Τέλος οι ενώσεις χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία ορατού, υπεριώδους, υπερύθρου και στοιχειακή ανάλυση.

Αρχικά συντέθηκαν πολυξομεταλλικές ενώσεις βαναδίου και μολυβδαινίου με θειώδη ανιόντα. Η αρχική σκέψη μας ότι το θειώδες ανιόν μπορεί να δράσει ως βάση, ως ήπιο αναγωγικό μέσο και ως υποκαταστάτης, σε συνδυασμό με την απουσία χαρακτηρισμένων ενώσεων στην βιβλιογραφία, σε αντίθεση με τα φωσφορικά, πυριτικά και αρσενικά, επιβεβαιώθηκε με την απομόνωση μιας πληθώρας ενώσεων οι οποίες εμφανίζουν νέα δομικά χαρακτηριστικά και ενδιαφέρουσες χημικές ιδιότητες. Ο συνδυασμός του πυραμιδικής γεωμετρίας θειώδους ανιόντος με την πληθώρα οξειδωτικών βαθμίδων και γεωμετριών που είναι ικανό να υιοθετήσει το άτομο του βαναδίου, μας οδήγησε στην απομόνωση της πρώτης open framework, $\text{NH}_4[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{SO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ένωσης με θειώδη ανιόντα η οποία παρουσιάζει εξαιρετική θερμική σταθερότητα. Επιπλέον η απομόνωση της εξαμερούς ένωσης $(\text{NH}_4)_2(\text{Et}_4\text{N})\{[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2](\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, η οποία παρουσιάζει μοναδικό δομικό μοτίβο κουβανίου, καθώς και η σταθεροποίηση της 1D πολυμερούς ένωσης $\text{trans}-(\text{NH}_4)_2[\text{V}^{\text{IV}}(\mu\text{-SO}_3)_2(\text{OH})_2]_{\infty}$, η οποία αποτελεί ένα σπάνιο παράδειγμα ένωσης βαναδίου(IV) χωρίς τερματική οξο-ομάδα παρουσία αναγωγικού

μέσου, αποδεικνύει την χρησιμότητα του θειώδους ανιόντος ως ανόργανου υποκαταστάτη στην χημεία των πολυοξομεταλλικών ενώσεων.

Στην περίπτωση του μολυβδαινίου, πιθανότατα εξ' αιτίας της ύπαρξης των διμερών μονάδων $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ στο διάλυμα οι ενώσεις ενσωματώνουν μεγαλύτερο αριθμό μεταλλικών κέντρων. Έτσι απομονώσαμε τις 12-πυρηνικές ενώσεις $(\text{NH}_4)_{19}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_3)_{1.5}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 23.5\text{H}_2\text{O}$ και $(\text{NH}_4)_{14}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_4)\text{Cl}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, αποδεικνύοντας τον τριπλό ρόλο του θειώδους ανιόντος στο μίγμα της αντίδρασης. Επίσης απομονώθηκε και η πρώτη μικτού-μετάλλου, μικτού-σθένους ένωση Mo/V τύπου Dawson, $(\text{NH}_4)_{11}[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}_9^{\text{IV}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{52}(\mu_9\text{-SO}_3)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, όπου το θειώδες υιοθετεί έναν καινοφανή τρόπο ένταξης (μ_9 -) που αναφέρεται για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία.

Στην περίπτωση των πολυοξο(θειο)μεταλλικών ενώσεων, απομονώθηκε η ένωση του βολφραμίου $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{NH}_4)_2\{[\text{W}_2^{\text{V}}(\mu\text{-S})_2\text{O}_2]_4(\mu\text{-OH})_8\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ και την πρώτη πολυοξο(θειο)μεταλλική ένωση που έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία η οποία ενσωματώνει θειώδη ανιόντα, $\text{K}_6(\text{NH}_4)_{14}\{[\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-S})_2\text{O}_2]_6(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)_{12}\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Η μελέτη της χημείας των συστημάτων Mo/S/SO₃ παρουσιάζει κατ' αρχήν ενδιαφέρον από βιολογική σκοπιά, δεδομένου της ύπαρξης του ενζύμου *sulfite oxidase* το οποίο ενσωματώνει στο ενεργό του κέντρο άτομα μολυβδαινίου και είναι υπεύθυνο για την οξείδωση του SO_3^{2-} σε SO_4^{2-} , ενώ σχετίζεται άμεσα το σύστημα Mo/S με *hydrodesulfurization* (HDS) διεργασίες.

Τέλος, η μελέτη της αλληλεπίδρασης POMs ενώσεων οι οποίες ενσωματώνουν θειώδη ανιόντα και οργανικούς υποκαταστάτες, μας οδήγησε στην απομόνωση των ενώσεων $(\text{NH}_4)_3(4,4'\text{-bipyH})[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4(\mu\text{-SO}_3)] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ και $(\text{NH}_4)_2[(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{dphk})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, αποδεικνύοντας τον εποικοδομητικό συνδυασμό ανόργανου και οργανικού υποκαταστάτη με σκοπό την σταθεροποίηση κατά τ' άλλα ασταθών δομικών χαρακτηριστικών και ρύθμιση των μαγνητικών ιδιοτήτων της ένωσης.

2. Abstract

The present thesis is dealing with the syntheses and physicochemical characterization of oxo- and thiometallates of vanadium, molybdenum and tungsten compounds incorporating the pyramidal sulfite anion as well as the interaction of the latter with organic molecules such as 4,4'-bipy and dpk.

The most reliable and useful method in our effort to characterize structurally complicated systems, such as polyoxometallates, proved to be X-ray crystallography. Furthermore, magnetic susceptibility measurements and thermal analyses studies took place, while quantum chemical calculations were carried out in order to interpret experimental data. Finally, Uv-Vis, IR spectroscopy and elemental analyses confirmed the substance of the isolated compounds.

First of all, polyoxovanadates and polyoxomolybdates incorporating the sulfite anion were isolated. We envisaged, that the versatility of vanadium in terms of its variable oxidation state (III, IV and V) and coordination geometry (tetrahedral, square pyramidal and octahedral), combined with the pyramidal sulfite anion, which could act as base, as reducing agent and as ligand as well, could give us advantage on isolating compounds representing novel structural motifs and intriguing chemical properties. Our first thoughts were confirmed by the isolation of the first open framework vanadium-sulfite compound synthesized in mild conditions, $\text{NH}_4[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})(\text{SO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, the hexanuclear $(\text{NH}_4)_2(\text{Et}_4\text{N})\{[\text{V}_4^{\text{IV}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2](\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\mu_3\text{-SO}_3)_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, vanadium sulfite compound which revealed a novel structural motif, as well as the 1D polymer vanadium-sulfite compound, *trans*- $(\text{NH}_4)_2[\text{V}^{\text{IV}}(\mu\text{-SO}_3)_2(\text{OH})_2]_{\infty}$, which represents a rare example of isolation of a non-oxo vanadium species in the presence of a reducing agent.

The existence of the dimeric unit $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ in acidified molybdenum solutions, might be responsible in isolating compounds of higher nuclearity. The isolated compounds $(\text{NH}_4)_{19}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_3)_{1.5}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 23.5\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_{14}[\text{Mo}_{12}(\text{O})_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\text{SO}_3)_{16}](\text{SO}_4)\text{Cl}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, prove the triple role of the sulfite anion in the reaction mixture. Moreover, the first mixed-metal, mixed-valence polyoxometal-sulfite Dawson compound, $(\text{NH}_4)_{11}[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}_9^{\text{IV}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{52}(\mu_9\text{-SO}_3)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, was synthesized in mild conditions. The X-ray structure analysis revealed a unique coordination mode, (μ_9 -), of the sulfite anion.

Furthermore, the first polyoxothiometallate compound incorporating sulfite anions was isolated, $K_6(NH_4)_{14}\{[Mo_2^V(\mu-S)_2O_2]_6(\mu_3-SO_3)_4(\mu-SO_3)_{12}\} \cdot 7H_2O$, as well as a cyclic mixed-valence polyoxothiotungstate compound, $(Me_4N)_2(NH_4)_2\{[W_2^V(\mu-S)_2O_2]_4(\mu-OH)_8W^{VI}O_5(H_2O)]\} \cdot 8H_2O$. Studies of the Mo/S/SO₃ system are of biological interest, in view of apprehension of the *in vivo* oxidation of SO₃²⁻ to SO₄²⁻, by the *sulfite oxidase* enzyme. The active center of the above mentioned enzyme incorporates molybdenum atoms.

Finally, the isolation the first hybrid organic/inorganic polyoxometal-sulfite compounds, $(NH_4)_3(4,4'-bipyH)[(V^{IV}O)_6(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2(\mu_3-SO_3)_4(\mu-SO_3)] \cdot 7.5H_2O$ and $(NH_4)_2[(Mo_2^VO_4)(dpk)_2(SO_3)_2] \cdot 2H_2O$, revealed a constructive cooperation of the pyramidal sulfite anion with 4,4'-bipy and dpk in order to design compounds representing desirable structural motifs and chemical properties.

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

4,4'-bpy	4,4'-bipyridine, 4,4'-διπυριδίνη
Bu	t-Butyl
BVS	Bond valence sums, υπολογισμοί δεσμού σθένους
DTA	διαφορική θερμική ανάλυση
ECP	Effective Core Potential, αποτελεσματικό πυρηνικό δυναμικό
EPR	ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός
Et	αιθύλιο
FT	μετασχηματισμός Fourier
IR	Infrared, υπέρυθο
Me	Μεθύλιο
NMR	πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός
POMs	Polyoxometalates, Πολυόξο-μεταλλικές ενώσεις
Pr	πρόπυλο
sh	Shoulder, ώμος
SOMOs	Single Occupied Molecular Orbitals, απλά κατειλημμένα μοριακά τροχιακά
TGA	Θερμική ανάλυση
THF	Τετραϋδροφουράνιο
TTF	Tetrathiafulvalene
UV	Ultraviolet, υπεριώδες
Vis	Visible, ορατό
χ_M	Γραμμομοριακή επιδεκτικότητα

ANAΦΟΡΕΣ

1. a) M. Souchay, *Polyanions et Polycations*, Gauthier-Villars: Paris, 1963; b) M. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer-Verlag: New York, 1983.
2. J. Berzelius, *Pogg. Ann.*, **1826**, 369, 380.
3. *Polyoxometalates: From Platonic Acids to Antiretroviral Activity*, M. Pope, A. Muller, Eds: Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1994**.
4. M. Pope, A. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34.
5. L. Svanberg, H. Sturve, *J. Prakt. Chem.*, **1848**, 44, 257.
6. C. Marignae, *C. R. Acad. Sci.*, **1862**, 55, 888.
7. A. Rosenheim, H. Jaenicke, *Z. anorg. Chem.*, **1917**, 100, 304.
8. A. Miolati, R. Fizzighelli, *J. Prakt. Chem.*, **1908**, 77, 439.
9. C. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51, 2868.
10. J. F. Keggin, *Nature*, **1933**, 131, 908.
11. A. J. Bradley, J. W. Illingworth, *Proc. Roy. Soc.*, **1936**, 157, 113.
12. H. T. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 1291.
13. J. S. Anderson, *Nature*, **1937**, 140, 850.
14. I. Lindqvist, *Arkiv Kemi*, **1950**, 3, 349.
15. H. T. Evans, *Perspect. Struct. Chem.*, **1971**, 4, 1.
16. Y. Jeannin, M. Fournier, *Pure Appl. Chem.*, **1987**, 59, 1529.
17. M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 34.
18. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: New York, **1983**.
19. T. Yamase, P. Prokop, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 466.
20. a) L. Mundi, R. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1579; b) D. Zhang, Z. Shi, W. Dong, W. Fu, L. Wang, G. Li, S. Feng, *J. Solid State Chem.* **2003**, 00; c) J. Spandl, I. Brudgam, H. Hartl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 4018; d) B. Lin, Z. Li, X. Pei, P. Liu, *J. Mol. Struct.* **2003**, 181; e) M. Eanes, J. Imers, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6910; f) X. Wang, L. Liu, A. Jacobson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 2174; g) F. Huang, J. Ibers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 2515.
21. J. Spandl, I. Brudgam, H. Hartl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 4018.
22. P. Schreiber, K. Weighardt, B. Nuber, J. Weiss, *Polyhedron*, **1989**, 8, 1675.

23. a) L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 175; b) A. Müller, E. Krickenmeyer, M. Penk, V. Wittneben, J. Döring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 88.
24. a) M. Khan, A. Muller, S. Dillinger, H. Bogge, Q. Chen, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1780; b) A. Muller, S. Dillinger, E. Kriekenmeyer, H. Bogge, W. Plass, A. Stammler, R. Haushalter, *Z. Naturforsch, Teil B*, **1997**, *52*, 1301; c) M. Kahn, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10058; d) M. Kahn, Q. Chen, J. Salta, C. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1880.
25. D. L. Kepert, *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 1556.
26. L. C. W. Baker, L. Lebioda, J. Grochowski, H. G. Mukherjee, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 3274.
27. I. Lindqvist, *Arkiv Kemi*, **1952**, *5*, 247.
28. a) M. Piepenbrink, M. Triller, N. Gorman, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2523; b) K. Chae, G. Klemperer, W. Day, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1423; c) Y. Hayashi, Y. Ozawa, K. Isobe, *Chem. Lett.* **1989**, 425; d) Y. Hayashi, Y. Ozawa, K. Isobe, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1025.
29. E. J. Graeber, B. Morrison, *Acta. Cryst.*, **1977**, *B33*, 2136.
30. H. T. Evans, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 967.
31. Y. Hayashi, Y. Ozawa, K. Isobe, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1025.
32. a) $[V_2W_4O_{19}]^{4+}$: H. So, C. M. Flynn, M. T. Pope, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1974**, *36*, 329; b) $[Nb_3W_3O_{19}]^{5-}$: C. Rocchiccolli-Delttcheff, R. Thouvenot, M. Dabbabi, *Spectrochim. Acta*, **1977**, *33A*, 143.
33. M. Che, M. Fournier, J. P. Launay, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 1954.
34. O. Nagano, Y. Sasaki, *Acta. Cryst.*, **1979**, *B35*, 2387.
35. J. Fuchs, W. Freinwald, H. Hartl, *Acta. Cryst.*, **1978**, *B34*, 1764.
36. A. Thiele, J. Fuchs, *Private Communication*, **1979**.
37. A. Perloff, *Inorg. Chem.*, **1970**, *9*, 2228.
38. R. Acerate, S. P. Harmalker, C. F. Hammer, M. T. Pope, L. C. W. Baker, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1979**, 77.
39. H. Kondo, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Acta. Cryst.*, **1980**, *B36*, 661.
40. H. H. K. Hau, Ph. D. Thesis, Boston University, **1970**.
41. V. S. Sergienko, V. N. Molchanov, M. A. Porai-Koshits, *Sov. J. Coord. Chem.*, **1979**, *5*, 740.

42. K. Y. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1975**, *48*, 3146.
43. F. Robert, A. Tézé, G. Hervé, Y. Jeannin, *Acta Cryst.*, **1980**, *B36*, 11.
44. D. D. Dexter, J. V. Silverton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 3589.
45. I. V. Tat'yanina, T. S. Chernaya, E. A. Torchenkova, V. I. Simonov, V. I. Spitsyn, *Dokl. Chem.*, **1979**, *247*, 387.
46. a) I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr., Sect B*, **1976**, *32*, 1950; b) Brown, I. D. In *Structure and Bonding in Crystals* (eds. O'Keefe, M.; Navrotdsky, A.) Academic Press, New York, **1981**, vol. II, p. 1-30. c) Brese, N. E.; O'Keefe, M. *Acta Cryst.* **1991**, *B47*, 192-197; d) D. M. P. Mingos, volume editor, *Struct. Bonding*, **1999**, *93*, 1-340.
47. I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1985**, *41*, 244.
48. Y. Sasaki, L. G. Sillén, *Arkiv Kemi*, **1968**, *29*, 253.
49. L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, **1962**, *16*, 159.
50. M. T. Pope, A. Müller, Eds., *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1994**.
51. M. T. Pope, G. M. Varga, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1966**, 653.
52. W. G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 4891.
53. W. G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 3544.
54. J. V. Hatton, Y. Saito, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, **1965**, *43*, 47
55. L. P. Kazanskii, M. A. Fedotov, M. N. Ptushkina, V. I. Spitsyn, *Dokl. Phys. Chem.*, **1975**, *224*, 1029.
56. R. R. Vold, R. L. Vold, *J. Magn. Res.*, **1975**, *19*, 365.
57. E. Cadot, A. Dolbecq, B. Salignae, F. Secheresse, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2396.
58. M. T. Pope, S. E. O'Donnell, R. A. Prados, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1975**, 22.
59. F. Chauveau, P. Doppelt, J. Lefebvre, *J. Chem. Res.*, **1978**, 130.
60. L. P. Kazanskii, M. A. Fedotov, V. I. Spitsyn, *Dokl. Phys. Chem.*, **1977**, *234*, 617.
61. M. J. Manos, A. D. Keramidas, J. D. Woolins, A. M. Z. Slawin, T. A. Kabanos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 3419.
62. D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 359.

63. G. A. Parker, *Analytical Chemistry of Molybdenum*, Springer, New York, **1983**.
64. M. Braungart, H. Rüssel, *Chromatographia*, **1984**, *19*, 185.
65. A. G. Fogg, N. K. Bsebsu, B. J. Birch, *Talanta*, **1981**, *28*, 473.
66. E. N. Semenovskaya, *Zh. Anal. Khim.*, **1986**, *41*, 1925.
67. M. L. Matheke, G. Kessier, K. M. Chan, *Clin. Chem.*, **1987**, *33*, 2109.
68. G. R. Warniek, C. Mayfield, J. Benderson, J. S. Chen, J. J. Albers, *Am. J. Clin. Pathol.*, **1982**, *78*, 718.
69. X. Wang, J. Lin, M. Pope, *Dalton Trans.* **2003**, 957.
70. T. Yamase, N. Fukuda, Y. Tajima, *Biol. Pharm. Bull.*, **1996**, *19*, 459.
71. M. Raynaud, J. C. Chermann, F. Plata, C. Jasmin, G. Mathé, *C. R. Acad. Sci., Ser. D*, **1971**, 272, 347.
72. W. Rosenbaum, D. Dormont, B. Spire, E. Vilmer, M. Gentilini, C. Griscelli, L. Montagnier, F. Barre-Sinnoussi, J.-C. Chermann, *Lancet*, **1985**, 450.
73. B. L. Moskovitz, *AAC*, **1988**, *32*, 1300
74. D. A. Judd, J. H. Nettles, N. Nevins, J. P. Snyder, D. C. Liotta, J. Tang, J. Ermolieff, R. F. Schinazi, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 886.
75. a) M. Misono, T. Okuhara, N. Mizuno, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1989**, *44*, 267; b) N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 199.
76. M. Banchio, G. Scorrano, P. Toniolo, A. Proust, V. Artero, V. Conte, *Advanced Synthesis and Catalysis*, **2002**, *344*, 841.
77. E. M. Serwicka, J. B. Black, J. B. Goodenough, *J. Catal.*, **1987**, *106*, 23.
78. S. Ahmed, J. B. Moffat, *Appl. Catal.*, **1988**, *40*, 101.
79. a) R. Neumann, M. Lissel, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 4607; b) A. Kheykin, L. Shimon, R. Newmann, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3331.
80. C. L. Hill, D. A. Bouchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 5148.
81. M. Faraj, C. L. Hill, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1987**, 1487.
82. I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 171.
83. a) N. Hansen, R. Fehrmann, N. Bjerrum, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 744; b) R. Fehrmann, M. Escard, N. Bjerrum, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1132; c) G. Folkmann, G. Hatem, R. Fehrmann, M. Eseard, N. Bjerrum, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1559; d) D. Karydis, K. Eriksen, R. Fehrmann, S. Boghosian, *Dalton Trans.* **1994**, 2151; e) J. Dunn, P. Koppula, H. Stenger, I. Wachs, *Applied Catal B.* **1998**, *19*, 103.

84. C. N. Kenney, *Catalysis (London)*, **1980**, 3, 123.
85. M. Misono, *Chem. Commun.*, **2001**, 1141.
86. K. Urabe, K. Futsita, Y. Izumi, *Shokubai*, **1980**, 22, 223.
87. E. Coronado, C. J. Gomez-Garsia, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 273.
88. a) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Science*, **1988**, 240, 40; b) J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. Mclean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science*, **1991**, 252, 1415; c) D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science*, **1994**, 265, 1054; d) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature*, **1996**, 383, 145; e) R. Sessoli, H. L. Chai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1804; f) H. J. Eppley, H. L. Tsai, N. de Vries, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 301.
89. a) J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193-195, 361; b) A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 239.
90. H. Andres, J. M. Clemente-Juan, R. Basler, M. Aebersold, H.-U. Güdel, J. J. Borrás-Almenar, A. Gaita, E. Coronado, H. Büttner, S. Jannsen, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1943.
91. a) A. Muller, E. Krickenmeyer, M. Penk, H. J. Wallberg, H. Bogge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 1045; b) K. Dimitrou, K. Folting, W. E. Streib, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1385; c) A. Müller, R. Sessoli, E. Krickenmeyer, H. Bögge, J. Meyer, D. Gatteschi, L. Pardi, J. Westphal, K. Hovenmeiyer, R. Rohlfing, J. Döring, F. Hellweg, C. Beugholt, M. Schmidtman, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5239; d) K. Dimitrou, A. D. Brown, K. Folting, W. E. Streib, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1834; e) B. Gail Karet, Z. Sun, E. W. Streib, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **1999**, 2249; f) Y. Hayashi, N. Miyakoshi, T. Shinguchi, A. Uehara, *Chem. Lett.* **2001**, 170.
92. I. A. Weinstock, R. H. Attala, U. P. Agarwal, J. L. Minor, C. Petty, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1993**, 49A, 819.
93. K.-C. Kim, M. T. Pope, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 986.
94. M. N. Hughes: *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, Wiley, New York, **1981**, 188.

95. Τ. Αλμπάνης, *Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1996.
96. L. I. Kuznetsova, M. A. Fedotov, L. G. Detusheva, E. N. Yurchenko, *Proceedings of the XXVIII Int. Conf. Coord. Chem., Gera*, 1990, 3.
97. R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* 1992, 4, 31.
98. R. C. Haushalter, F. W. Lai, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2905.
99. R. C. Haushalter, F. W. Lai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 743.
100. P. Lightfoot, D. Masson. *Acta Cryst.*, 1996, C52, 1077.
101. G. Cao, R. Haushalter, K. Strohmaier, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 127.
102. L. Mundi, R. Haushalter, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 3050.
103. L. Myer, R. Haushalter, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 1579.
104. a) M. Kahn, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, 206, 131; b) M. Kahn, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, 235, 135.
105. a) E. Cadot, A. Dolbecq, B. Salignac, F. Secheresse, *Chem. Eur. J.*, 1999, 5, 2396; b) C. Peloux, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, E. Riviere, F. Secheresse, *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 3392.
106. L. Mundi, K. G. Strohmaier, D. P. Goshorn, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 8182.
107. E. W. Corcoran, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 157.
108. L. A. Mundi, R. C. Haushalter, In *Synthesis, Characterization and Novel Applications of Molecular Sieve Materials*, V. Maroni, Ed.; Materials Research Society: Pittsburgh, PA, 1991.
109. R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai, *Science*, 1989, 246, 1289.
110. R. C. Haushalter, *Chem. Commun.*, 1987, 1566.
111. K. H. Lii, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.*, 1987, 69, 320.
112. K. H. Lii, D. P. Goshorn, D. J. Johnston, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.*, 1987, 71, 131.
113. a) C. du Peloux, A. Dolbecq, P. Mialane, J. Marrot, E. Riviere, F. Secheresse, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, 40, 2455; b) C. Peloux, A. Dolbecq, P. Mialane, J. Marrot, E. Riviere, F. Secheresse, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 7100.
114. E. Dumas, S. C. Senov, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 144.
115. V. Soghomonian, R. C. Haushalter, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 1700.

116. V. Soghomonian, R. C. Haushalter, Q. Chen, J. Zubieta, J. O' Connor, *Science*, **1993**, *259*, 1596.
117. M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweitzer, J. Zubieta, J. L. Dye, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 43.
118. a) V. Soghomonian, R. C. Haushalter, Q. Chen, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 610; b) N. Calin, C. Serre, S. Sorrov, *J. Mater. Chem.* **2003**, *15*, 531.
119. J. Do, R. Bontchov, A. Jakobson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4305.
120. E. Fur, B. Villars, J. Tortelier, J. Pivan, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 272.
121. I. Creaser, M. Heckel, R. Neitz, M. Pope, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1573.
122. M. Sabakane, M. Dickman, M. Pope, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2715.
123. M. Tourne. F. Tourne, J. Weakley, *Dalton Trans.* **1986**, 2237.
124. F. Tourne, M. Tourne, *In Polyoxometalates: From Platonic Acids to Antiretroviral Activity*, M. Pope, A. Muller, Eds. Kluwer: Dordrecht, **1994**, 5.
125. R. Weakley, *Chem. Commun.* **1984**, 1406.
126. Y. Jeannin, *J. Clust. Sci.* **1992**, *3*, 55.
127. K. M. Ericksen, K. Nielsen, R. Fehrmann, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 480.
128. a) M. I. Khan, S. Cevic, R. J. Doedens, *Chem. Commun.*, **2001**, 1930; b) D. Karydis, S. Boghosian, K. Nielsen, K. Eriksen, R. Fehrmann, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2417.
129. C. Livage, E. Dumas, C. Marchal-Roch, G. Herve, *C. R. Acad. Sci. Paris, Serie IIC, Chimie/Chemistry*, **2000**, *3*, 95.
130. T. Hori, O. Tamada, S. Himeno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 1491.
131. T. Hori, S. Himeno, O. Tamada, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 275.
132. C. H. Ng, C. W. Lim, S. G. Teoh, H.-K. Fun, A. Usman, S. W. Ng, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2.
133. A. Dolbecq, E. Cadot, D. Eisner, F. Secheresse, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4217.
134. E. Cadot, R. Thouvenot, A. Teze, G. herre, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4128.
135. J. Liu, F. Ortege, P. Sethuraman, D. Katsoulis, C. Costello, M. Pope, *Dalton trnas.* **1992**, 1901.
136. J. T. Vaughey, W. T. A. Harrison, L. L. Dussack, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4370.
137. T. Ozeki, H. Ichida, Y. Sasaki, *Acta Crystallograph.*, **1987**, *C43(9)*, 1662.
138. P. S. Halasyamani, D. O'Hare, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6409.

139. K. Wassermann, M. Pope, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2763.
140. A. Muller, J. Doring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 251.
141. A. Müller, E. Krickenmeyer, M. Penk, V. Wittneben, J. Döring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 88.
142. K. Wassermann, M. Dickman, M. Pope, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1445.
143. U. Kortz, M. Savelieff, B. Bassil, M. Dickman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3384.
144. K. Y. Matsumoto, M. Kato, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1976**, *49*, 106.
145. M. Manos, D. Woolins, A. Slawin, T. Kabanos, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2801.
146. A. Müller, M. Penk, E. Krickenmeyer, R. Rohlfing, J. Döring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 926.
147. M. J. Janse, V. Vuuren, A. Roodt, S. S. Basson, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 1481.
148. T. C. W. Mak, P.-J. Li, C.-M. Zheng, K.-Y. Huang, *Chem. Commun.*, **1986**, 1597.
149. a) P. Gouzerh, Y. Jeannin, F. Robert, A. Proust, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 1363; b) A. Proust, R. Thouvenot, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 5299.
150. A. Müller, E. Krickenmeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Proust, W. Plass, R. Rohlfing, *Naturwissenschaften*, **1993**, *80*, 560.
151. A. Müller, E. Krickenmeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemman, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2122.
152. a) A. Müller, P. Kögeler, C. Kuhlman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1999**, 1347 ; b) A. Müller, H. Bögge, P. Kögeler, *Struct. Bonding*, **2000**, *96*, 203; c) A. Müller, C. Kuhlmann, H. Bögge, M. Schmidtman, M. Baumann and E. Krickenmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2271.
153. a) A. Müller, W. Plass, E. Krickenmeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Armatage, A. Proust, C. Beugholt, U. Bergmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 849; b) A. Müller, H. Bögge, E. Krickenmeyer, S. Dillinger, *Bull. Pol. Acad. Sc.*, **1994**, *42*, 291; c) A. Müller, W. Plass, E. Krickenmeyer, S.

- Dillinger, H. Bögge, A. Armatage, C. Beugholt, U. Bergmann, *Monatsh. Chem.*, **1994**, *125*, 525; d) A. Müller, W. Plass, *J. Mol. Struct.*, **1994**, *321*, 215.
154. A. Muller, J. Meyer, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bogge, F. Peters, M. Schmidtman, P. Kogerler, M. Koop, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1000.
155. A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, E. Dieman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1206.
156. A. Proust, P. Gouzerh, F. Robert, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 5291.
157. a) A. Proust, O. Horner, R. Villaneau, P. Gouzerh, *New J. Chem.*, **1996**, *20*, 643; b) R. Villaneau, A. Proust, F. Robert, P. Gouzerh, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1982.
158. N. Kawanami, T. Ozeki, A. Yagasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1239.
159. R. Stromberg, L. Trysberg, I. Larking, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **1970**, *24*, 2678.
160. L. Trysberg, R. Stromberg, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **1981**, *35*, 823.
161. G. Gelbard, F. Raison, E. Roditi-Lachter, R. Thouvenot, L. Quahab, D. Grandjean, *J. Mol. Catal.*, **1996**, *114*, 77.
162. G.-S. Kim, D. A. Judd, C. L. Hill, K. F. Schinazi, *J. Med. Chem.*, **1994**, *37*, 816.
163. P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 77.
164. V. W. Day, M. R. Thompson, C. S. Day, W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5971.
165. N. Buchholz, R. Mattes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 1104.
166. M. Hilbers, M. Meiwald, R. Mattes, *Z. Naturforsch.*, **1996**, *51b*, 57.
167. T. L. Jorris, M. Kozik, L. C. W. Baker, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4584.
168. a) M. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates: Springer-Verlag: New York*, **1983**; b) W. Day, G. Klemperer, *Science*, **1985**, *225*, 533.
169. K. Grasselli, D. Berrigton, *Adv. Catal.* **1981**, *30*, 133.
170. M. Pohl, K. Lyon, N. Mizuno, K. Nomiya, G. Finke, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1413.
171. a) P. Gouzerh, Y. Jeannin, F. Robert, A. Proust, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1363; b) A. Proust, P. Gouzerh, F. Robert, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5291.

172. a) W. Klegg, R. Trington, K. Fraser, S. Holmes, A. Schater, *Chem. Commun.* **1995**, 455; b) B. Strong, R. Ostrander, L. Rheingold, A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3601.
173. W. H. Knoth, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 4265.
174. V. W. Day, W. G. Klemperer, C. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6030.
175. L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 420.
176. W. Clegg, M. R. J. Elsegood, R. J. Errington, J. Havelock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 681.
177. a) E. M. McCarron, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6179; b) E. M. McCarron, R. H. Staley, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 1043; c) E. M. McCarron, A. W. Sleight, *Polyhedron*, **1986**, *5*, 129.
178. H. Kang, S. Liu, S. N. Shaikh, T. Nicholson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 920.
179. M. Y. Antipin, L. P. Didenko, L. M. Kachapina, A. E. Shilov, A. K. Shilova, Y. T. Struchkov, *Chem. Commun.*, **1989**, 1467.
180. D. Hou, G. -S. Kim, K. S. Hagen, C. L. Hill, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *211*, 127.
181. a) L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, **1989**, *28*, 175; b) L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 420; c) L. Ma, S. Liu, D. McGowty, J. Zubieta, *Polyhedron*, **1990**, *13*, 1541; d) L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *Chem. Commun.*, **1989**, 440.
182. A. J. Wilson, W. T. Robinson, C. J. Wilkins, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1983**, *39*, 54.
183. A. Proust, O. Horner, R. Villanneau, P. Gouzerh, *New J. Chem.*, **1996**, *20*, 643.
184. R. Delmont, Doctoral Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, Paris, **1997**.
185. G. H. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 422.
186. J. Salta, Q. Chen, Y.-D. Chang, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 757.
187. G. H. Huan, V. W. Day, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3188.

188. M. R. Bond, L. M. Mokry, T. Otieno, J. Thompson, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 1894.
189. G. H. Huan, A. J. Jacobson, J. W. Johnson, E. W. Corcoran, *Chem. Mater.*, **1990**, *2*, 2.
190. G. H. Huan, J. W. Johnson, A. J. Jacobson, J. S. Merola, *J. Solid State Chem.*, **1990**, *89*, 220.
191. Q. Chen, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 261.
192. M. I. Khan, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 760.
193. G. B. Karet, Z. Sun, D. D. Heinrich, J. K. McCusker, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6450.
194. a) D. Rehder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 148; b) F. A. Cotton, M. W. Extine, L. R. Falvello, D. B. Lewis, G. E. Lewis, G. E. Lewis, C. A. Murillo, W. Schwotzer, M. Tomas, J. M. Troup, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3505.
195. a) S. Liu, S. N. Shaikh, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 3064; b) Q. Chen, S. Liu, H. Zhu, J. Zubieta, *Polyhedron*, **1989**, *8*, 2915.
196. R. D. Adams, W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *Chem. Commun.*, **1979**, 256.
197. M. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, *68*, 3055.
198. D. Volkamer, A. D. Chesne, D. G. Kurth, H. Schnablegger, P. Lehmann, M. J. Koop, A. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1995.
199. A. Müller, V. P. Feddin, C. Kublmann, H. Bögge, M. Schmidtman, *Chem. Commun.*, **1999**, 927.
200. H. Keiskamp, P. Gietz, R. Mattes, *Chem. Ber.*, **1976**, *109*, 2090.
201. Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4434.
202. Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 1724.
203. Q. Chen, L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5944.
204. M. Hilbers, M. Meiwald, R. Mattes, *Z. Naturforsch.*, **1996**, *51b*, 57.
205. Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *164*, 115.
206. Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 70.
207. J. Spandl, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 4018.
208. a) I. Kozevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171; b) J. Rhule, C. Hill, D. Judd, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 327; c) H. Yeang, E. Sunderasan, A. Bahri, *J. Nat. Rubber Res.* **1994**, *9*, 70; d) E. Coronado, C. Garcia, *Chem. Rev.* **1998**, *98*,

224. a) R. Hille, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2757; b) J. L. Johnson, in *Molybdenum and Molybdenum Containing Enzymes*, ed. M. P. Coughlan, Pergamon Press, Oxford, 1980.
225. a) M. Pope, A. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34; b) M. Misono, *Chem. Commun.* **2001**, 1141.
226. R. Kern, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1962**, *24*, 1105.
227. T. C. W. Mak, P.-J. Li, C.-M. Zheng, K.-Y. Huang, *Chem. Commun.*, **1986**, 1597.
228. a) V. Berau, E. Cadot, H. Bogge, A. Muller, F. Secheresse, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5803; b) E. Cadot, J. Marrot, F. Secheresse, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 774; c) A. Dolbecq, C. Peloux, A. Auberty, S. Manson, P. Barboux, J. Marrot, E. Cadot, F. Secheresse, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 350.
229. *SAINT+ Software Reference Manual*, version 6.02; Bruker AXS, Inc.: Madison, WI, 1999.
230. G.M. Sheldrick, *SHELXS-90, Program for the Solution of Crystal Structure*; University of Göttingen: Germany, **1986**.
231. G.M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structure*; University of Göttingen: Germany, **1997**.
232. A. Anson, J. Rao, J. Reedijk, J. Rijn, Verschoor, *Dalton Trans.* **1989**, 1349.
233. K. Dimitrou, K. Folting, W. Streib, G. Christou, *Chem. Commun.* **1994**, 1385.
234. A. Muller, E. Krickemeyer, M. Penk, H. Wallberg, H. Bogge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1045.
235. Y. Hatashi, N. Miyakoshi, T. Shinguchi, A. Uehara, *Chem. Lett.* **2001**, 170.
236. B. Karet, Z. Sun, E. Streib, J. Bolinger, D. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **1999**, 2249.
237. a) P. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Edn. Wiley, New York, **1986**; b) M. Baldwin, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3123.
238. G. Newman, D. Pirell, *Spectrochim. Acta*, **1963**, *19*, 213.
239. R. Bhattacharyya, P. Chakrabarty, P. Ghosh, K. Mukherjee, P. Podder, M. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3948; b) H. Clegg, M. Mahan, A. Muller, W. Rittner, M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2066; c) P. Chakrabarty, P. Ghosh, R. Bhattacharyya, K. Mukherjee, M. Helliwell, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 1443; d) M. Ansari, Chanarasekaral, S. Sonkar, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 471.

- 273; e) D. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359; f) W. Klemperer, C. Wall, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 297.
209. D. Weisser, S. Landa, *Sulfide Catalysts, Their Principles and Applications*, Pergamon, New York, **1973**.
210. G. Frey, K. Teneu, M. Mathew, N. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *J. Matr. Rev.* **1998**, *13*, 2412.
211. a) A. Muller, E. Diemann, R. Josters, H. Bogge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *20*, 434; b) B. Smith, R. Eady, D. Lovre, C. Gormal, *Biochem. J.* **1988**, *25*, 299.
212. a) G. Spiro, Ed. *Molybdenum Enzymes* Wiley: New York, **1985**; b) I. Stiefel, D. Coucouvanis, E. Newton, Rds. *Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems*, ACS Symposium Series 535; American Chemical Society: Washington, DC, **1993**.
213. D. Coucouvanis, *Adv. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 1.
214. a) H. Topsoe, B. Clausen, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1984**, *98*, 395; b) R. Prins, V. De Beer, G. Samorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1989**, *31*, 1; c) M. Dubois, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1; d) A. Muller, E. Diemann, A. Branding, F. Baumann, *Appl. Catal.* **1990**, *L13*, 62.
215. M. Pope, A. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
216. E. Cadot, B. Salignac, T. Loiseau, A. Dolbecq, F. Secheresse, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3390.
217. J. Marrot, M. Pillette, F. Secheresse, E. Cadot, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3609.
218. E. Cadot, M. Pilette, F. Secheresse, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 2173.
219. a) A. Muller, V. Fedin, C. Kuhlmann, H. Fenske, G. Baum, H. Bogge, B. Hauptfleisen, *Chem. Commun.* **1999**, 1189; b) J. Chou, J. Hanko, M. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4; c) E. Cadot, V. Bereau, B. Marg, S. Halut, F. Secheresse, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3099.
220. B. Salignac, S. Riedel, A. Dolbecq, F. Secheresse, E. Cadot, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10381.
221. E. Cadot, J. Marrot, F. Secheresse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 774.
222. X. Zahn, C. Lu, W. Yang, H. Ma, C. Wu, Q. Zhang, *Dalton Trans.* **2003**, 1457.
223. C. Brandt, R. V. Eldik, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 119.

240. C. Deltehelf, R. Thouvenot, R. Franck, *Spectrochim. Acta*, **1976**, *32A*, 587.
241. C. Deltehelf, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 207.
242. a) A. Muller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bogge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 934; b) J. McDonald, G. Friesen, L. Rosenheim, W. Newton, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 205; c) A. Muller, *Polyhedron*, **1986**, 323; d) T. Shibahara, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 73.
243. M. J. Manos, A. D. Keramidas, J. D. Woolins, A. M. Z. Slawin, T. A. Kabanos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 3419.
244. J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **1964**, *A135*, 640.
245. W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, D. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 1415.
246. P. Hay, W. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
247. T. Dunning, P. Hay, *In Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer, Plenum, New York, **1976**, vol. 3, 1.
248. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, Komaromi, I. R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.7, *Gaussian Inc.*, Pittsburgh PA, **1998**.
249. P. J. Hay, J. C. Thibeault and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 4884.

