ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μελέτη της γεωμετρικής και ηλεκτρονιακής δομής νέων τριπυρηνικών μεταλλικών clusters και των συμπλόκων τύπου sandwich αυτών

Αλέξανδρος Σταλίκας
Χημικός, MSc

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013

«Η έγκριση της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέως» (Ν. 5343/1932, άρθρο 202, παρ.2)

Ημερομηνία **αίτησης** του κ. Αλέξανδρου Σταλίκα: 12-03-2009

Ημερομηνία **ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής** Γ.Σ.Ε.Σ.: 738^{A}/8-04-2009

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Επ. Καθηγητής Αθανάσιος Τσίπης

Μέλη:

Καθηγητής Ιωάννης Πλακατούρας

Επ. Καθηγητής Γεράσιμος Μαλανδρίνος

Ημερομηνία **ορισμού θέματος:** 738^{A}/8-04-2009

Θέμα: « Μελέτη της γεωμετρικής και ηλεκτρονιακής δομής νέων τριπυρηνικών μεταλλικών clusters και των συμπλόκων τύπου sandwich αυτών»

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ Γ.Σ.Ε.Σ. : 858^{A}/12-10-2012

1. Καθηγητής Παρασκευάς Ασλανίδης
2. Καθηγητής Θεμιστοκλής Καμπανός
3. Καθηγητής Ιωάννης Πλακατούρας
4. Αν. Καθηγητής Σωτήριος Χατζηκακού
5. Επ. Καθηγητής Γεράσιμος Μαλανδρίνος
6. Επ. Καθηγητής Αθανάσιος Τσίπης
7. Λέκτορας Θεόδωρος Λαζαρίδης

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «**ΑΡΙΣΤΑ**» στις 6-02-2013

Ο Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Τσίκαρης Βασίλειος, Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος
Ελένη Αδαμαντίου

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΨΗΦΙΟ ΔΙΔΑΚΤΟΡΑ κ. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟ ΣΤΑΛΙΚΑ

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε από τη Γ.Σ.Ε.Σ. του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την κρίση της διδακτορικής διατριβής του υποψήφιου διδάκτορα Αλέξανδρου Σταλίκα συνήλθε σε συνεδρίαση την Τετάρτη 6-02-2013 στην αίθουσα Χ2-097 του τμήματος Χημείας του Π. Ι. και αφού παρακολούθησε την υποστήριξη της διατριβής με τίτλο «***Μελέτη της γεωμετρικής και ηλεκτρονιακής δομής νέων τριπυρηνικών μεταλλικών clusters και των συμπλόκων τύπου sandwich αυτών***» που παρουσίασε ο υποψήφιος, προέβη σε εξέτασή του, τόσο σε θέματα που αφορούσαν την διατριβή, όσο και σε γενικότερα θέματα Ανόργανης Χημείας. Μετά από εισήγηση του επιβλέποντα καθηγητή κ. Αθανασίου Κ. Τσίπη, η οποία επισυνάπτεται, ακολούθησε ψηφοφορία κατά την οποία τα μέλη της επιτροπής ψήφισαν ως εξής:

Καθηγητής Π. Ασλανίδης
Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά

Καθηγητής Θ. Καμπανός
Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά

Καθηγητής Ι. Πλακατούρας
Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά

Αν. Καθηγητής Σ. Χατζηκακού
Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά

Επ. Καθηγητής Γ. Μαλανδρίνος
Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά

Επ. Καθηγητής Α. Τσίπης
Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά

Λέκτορας Θ. Λαζαρίδης
Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά το χρονικό διάστημα 2009-2013 υπό την επίβλεψη του επίκουρου καθηγητή κ. Αθανάσιου Κ. Τσίπη. Μέλη της τριμελής επιτροπής ορίστηκαν ο καθηγητής κ. Ιωάννης Πλακατούρας και ο επίκουρος καθηγητής κ. Γεράσιμος Μαλανδρίνος. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή για την συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και στήριξη χωρίς την οποία δε θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της διατριβής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Ι. Πλακατούρα και τον επίκουρο καθηγητή Γ. Μαλανδρίνο για τις εποικοδομητικές συζητήσεις και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους κατά την εκπόνηση της διατριβής. Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την οικονομική και ηθική υποστήριξη που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής.

ΑΚΡΩΝΥΜΑ & ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ

AOs : Atomic Orbitals

Ar : Arene

BSSE : Basis Set Superposition Error

CASPT2 : Complete Active Space Perturbation Theory 2

CASSCF : Complete Active Space Self-Consistent Field

Cb : Carbeniate

cd : cendroid distance

CDA : Charge Decomposition Analysis

CI : Configuration Interaction

Cp : Cyclopentadienyl

CTCs : Cyclic Trinuclear Clusters

DFT : Density Functional Theory

ECP : Effective Core Potential

EDA : Energy Decomposition Analysis

EDDM : Electron Density Difference Maps

ELF : Electron Localization Function

GIAO : Gauge-Including Atomic Orbitals

hd : horizontal distance

HF : Hartree-Fock

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

Im : Imidazolate

LC : Ligand Centered

LMCT : Ligand to Metal Charge Transfer

LOL : Localized Orbital Locator

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MBO : Mayer Bond Order

MC : Metal Centered

MEP : Molecular Electrostatic Potential

MLCT : Metal to Ligand Charge Transfer

MOs : Molecular Orbitals

NBO : Natural Bond Orbital

nec : natural electron configuration

NICS : Nucleus Independent Chemical Shift
OLEDs : Organic Light Emitting Diodes
osff : offset face-to-face
OTFTs : Thin-Film Transistors
pd : planar distances
PES : Potential Energy Surface
pff : parallel face-to-face
Ph : Phenyl
PPh_3 : Triphenylphosphane
Py : Pyridiniate
Pz : Pyrazolate
RDG : Reduced Density Gradient
SOMO : Singly Occupied Molecular Orbital
SCF : Self-Consistent Field
Tol : Toluene
Tr : Tropyl
Tz : Triazolate
VOCs : Volatile Organic Compounds
WBO : Wiberg Bond Order
ZPE : Zero Point Energy

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ 17

SUMMARY 19

1. Γ Ε Ν Ι Κ Ο Μ Ε Ρ Ο Σ 21

1.1 Αλογονίδια των ευγενών μετάλλων 23

Βιβλιογραφία 27

1.2 Clusters των λανθανιδίων 29

Βιβλιογραφία 35

1.3 Μεταλλοαρωματικότητα 38

1.4 Κριτήρια αρωματικότητας 38

1.5 Αρωματικότητα/αντιαρωματικότητα των τριπυρηνικών δακτυλίων των ατόμων των μετάλλων μετάπτωσης 44

1.6 Αρωματικότητα/αντιαρωματικότητα μεταλλοκυκλικών ενώσεων των στοιχείων του *f* τομέα (αρωματικότητα *f* τροχιακών) 57

Βιβλιογραφία 60

1.7 Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις 64

Βιβλιογραφία 73

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 75

2.1 Βασικές αρχές της υπολογιστικής κβαντικής χημείας 77

2.2 Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) 79

2.3 Οι πιο κοινές συναρτησιακές από το 1964 μέχρι σήμερα 84

2.4 Σύνολα βάσης 89

2.5 Κυριότερα σύνολα βάσης 91

2.6 Πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού, NBO 95

2.7 Ανάλυση διαχωρισμού της ενέργειας (Energy Decomposition Analysis, EDA) 96

2.8 Ανάλυση κατάτμησης του φορτίου (Charge Decomposition Analysis, CDA) 97

Βιβλιογραφία 99

3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 103

3.1 Κβαντοχημικοί υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής των τριπυρηνικών clusters των λανθανιδίων και των νιτριδο-ενώσεών τους 105

Βιβλιογραφία 107

3.2 Κβαντοχημικοί υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής των CTCs *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) και των δυαδικών στηλών $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) 109

Βιβλιογραφία 110

3.3 Κβαντοχημικοί υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής των υπερμοριακών στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = F, Cl, Br, I; L = βενζόλιο, εξαφθοροβενζόλιο, βοραζίνη; n, m ≤ 2) 112

Βιβλιογραφία 113

4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ 115

4.1 Δομικές, ηλεκτρονιακές και μαγνητοτροπικές ιδιότητες των τριπυρηνικών clusters των λανθανιδίων και των νιτριδο-ενώσεών τους 117

4.1.1 Αξιολόγηση της ακρίβειας του εφαρμοζόμενου υπολογιστικού πρωτοκόλλου B3LYP/STRSC:Εφαρμογή του στον υπολογισμό ιδιοτήτων των διατομικών συστημάτωνLa_2, Ce_2, Pr_2, Nd_2, Gd_2 και Lu_2 117

4.1.2 Δομικές, ηλεκτρονιακές, δεσμικές και μαγνητοτροπικές ιδιότητες των ουδέτερων *τριγωνικών clusters [c-Ln_3] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στην αέρια φάση* 119

4.1.3 Δομικές, ηλεκτρονιακές, δεσμικές και μαγνητοτροπικές ιδιότητες των κατιοντικών τριγωνικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^+$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) 126

4.1.4 Δομικές, ηλεκτρονιακές, δεσμικές και μαγνητοτροπικές ιδιότητες των ανιοντικών τριγωνικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^-$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) 131

4.1.5 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των τριπυρηνικών νιτριδίων των λανθανιδίων c-$Ln_3(\mu_3\text{-}N)$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) 137

4.1.6 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των ενώσεων $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 ή 1) 143

4.1.7 Συμπεράσματα 150

Βιβλιογραφία 152

4.2 Μοριακή και ηλεκτρονιακή δομή, μαγνητοτροπικότητα και φάσματα απορρόφησης των τριπυρηνικών και τριαλογονικών δυαδικών στοιβών του Χαλκού(I) και του Άργυρου(I) σε στήλες με βενζόλιο 154

4.2.1 Γεωμετρίες ισορροπίας των clusters c-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των 1:1 adducts τους με βενζόλιο $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]:C_6H_6$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) 154

4.2.2 Γεωμετρίες ισορροπίας των δυαδικών στηλών 1:2 $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]:(C_6H_6)_2$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) 157

4.2.3 Γεωμετρίες ισορροπίας των δυαδικών στηλών 2:1 [c-$M_3(\mu_2\text{-}X_3)]_2$:C_6H_6 (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) 159

4.2.4 Ηλεκτρονικές και δεσμικές ιδιότητες των δυαδικών στοιβών [c-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2) 161

4.2.5 Φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών [c-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2) 172

4.2.6 Μαγνητοτροπικότητα των δυαδικών στηλών [c-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2) 182

4.2.7 Συμπεράσματα 188

Βιβλιογραφία 190

4.3 Υπερμοριακές στήλες κυκλικών τριπυρηνικών clusters του χρυσού(I) με βενζόλιο, εξαφθοροβενζόλιο και βοραζίνη 191

4.3.1 Γεωμετρικές, Ηλεκτρονιακές και Δεσμικές ιδιότητες των κυκλικών μορίων c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των δυαδικών τους στηλών 1:1 [c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) 191

4.3.2 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των δυαδικών στηλών [c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](L)_2$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) 203

4.3.3 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των δυαδικών στηλών [c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2$(L) (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) 209

4.3.4 Μαγνητοτροπικότητα των δυαδικών στηλών [c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) 214

4.3.5 Φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών [c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) 218

4.3.6 Πιθανές εφαρμογές σε οργανικά ηλεκτρονικά 222

4.3.7 Συμπεράσματα 224

Βιβλιογραφία 226

Παράρτημα I 229

Παράρτημα II 235

Παράρτημα III 273

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από:

(i) τη μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής, της σταθερότητας, των δομικών χαρακτηριστικών και των μαγνητοτροπικών ιδιοτήτων τριπυρηνικών κυκλικών clusters των λανθανιδών $[c\text{-}Ln_3]^{+/0/-}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu), καθώς επίσης και των αντίστοιχων νιτριδίων τους Ln_3N και των ετεροκυκλικών ενώσεών τους με γενικό τύπο $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 ή 1) που σχηματίζουν με διάφορα αμέταλλα στοιχεία. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μελέτη των ιδιοτήτων μαγνητικής απόκρισης (μαγνητοτροπικότητα) των συγκεκριμένων clusters η οποία μπορεί να χαρακτηριστεί ως "ερμαφρόδιτη" δεδόμενου ότι τα clusters αυτά εμφανίζουν διαδοχικές διατροπικές (αρωματικές) και παρατροπικές (αντιαρωματικές) ζώνες. Η μαγνητική συμπεριφορά των clusters εκτιμήθηκε με βάση τις καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$. Οι τελευταίες σε συνδυασμό και με τους κανόνες επιλογής που βασίζονται στη συμμετρία, για τις πιο σημαντικές επιτρεπτές μεταπτώσεις μεταφοράς (translationally allowed), $T_{x,y}$ και περιστροφής (rotationally allowed), R_z μας δίνουν τη δυνατότητα αναγνώρισης των τροχιακών που συμμετέχουν στις μεταπτώσεις υπο την επίδραση μαγνητικού πεδίου και συνακόλουθα την εκτίμηση της αρωματικότητας/αντιαρωματικότητας των clusters.

(ii) τη μελέτη των δομικών, δεσμικών και φασματοσκοπικών ιδοτήτων και των ιδιοτήτων μαγνητικής απόκρισης των κυκλικών τριπυρηνικών clusters (Cyclic Trinuclear Clusters, CTCs) $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (M = Cu, Ag; X = F^-, Cl^-, Br^- ή I^-) με τη βοήθεια υπολογισμών ηλεκτρονιακής δομής στα πλαίσια της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT). Παράλληλα, μελετήθηκαν με τη βοήθεια υπολογισμών DFT, οι ενώσεις του γενικού τύπου $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) που σχηματίζονται κατά τη διαμοριακή αλληλεπίδραση των συγκεκριμένων CTCs με βενζόλιο. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη σκιαγράφηση της αμφιλεγόμενης φύσης των δεσμών M-X και M-M στα αλογονούχα αυτά CTCs του χαλκού(I) και του αργύρου(I), καθώς και στην ικανότητά τους να σχηματίζουν υπερμοριακά συστήματα με βενζόλιο δρώντας ως π-οξέα κατά Lewis. Για την πλήρη κατανόηση των αλληλεπιδράσεων $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3\cdots C_6H_6$ εφαρμόσθηκαν διάφορες θεωρητικές τεχνικές, όπως είναι η αναλυση κατάτμησης φορτίου (Charge Decomposition Analysis, CDA) η αναλυση κατάτμησης ενέργειας (Energy Decomposition Analysis, EDA), η

πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού (Natural Bond Orbital, NBO), καθώς και υπολογίστηκε το μοριακό ηλεκτροστατικό δυναμικό (Molecular Electrostatic Potential, MEP). Με σκοπό να μελετηθεί η πιθανή χρήση των αλογονούχων CTCs, *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$, σε αισθητήρες ανίχνευσης πτητικών οργανικών διαλυτών (VOCs) υπολογίστηκαν τα φάσματα απορρόφησης τόσο των "ελεύθερων" CTCs όσο και των adducts τους με βενζόλιο, *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3\cdots C_6H_6$. Η μελέτη αυτή είχε ως στόχο να βρεθεί το κατά πόσο το βενζόλιο προκαλεί αλλαγές στα ηλεκτρονικά φάσματα των αλογονούχων CTCs γεγονός που μπορεί να αποτελέσει τη βάση για χρήση αυτών σε αισθητήρες. Τέλος, δίνεται ερμηνεία της επίδρασης των αλληλεπιδράσεων "πάκτωσης" βενζολίου - CTCs στη μαγνητοτροπικότητα των adducts *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3\cdots C_6H_6$. Η ενδελεχής μελέτη της βιβλιογραφίας έδειξε ότι μέχρι σήμερα αυτή είναι η πρώτη μελέτη της "μεταβολής" της μαγνητοτροπικότητας μιας οργανικής ένωσης εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων "πάκτωσής" της με ένα μεταλλικό cluster.

(iii) τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων των αλογονούχων clusters του Au(I), *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ με βενζόλιο, C_6H_6, υπερφθοριομένο βενζόλιο, C_6F_6 και τη βοραζίνη, $B_3N_3H_6$. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν: α) η ηλεκτρονιακή δομή, η σταθερότητα, οι δεσμικές ιδιότητες, η μαγνητοτροπικότητα και οι φασματοσκοπικές ιδιότητες τόσο των clusters *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ όσο και των adducts τους με γενικό τύπο [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6 ή $B_3N_3H_6$, n, m ≤ 2) και β) η αρωματικότητα των clusters *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ καθώς και η επίδραση που έχει σε αυτήν η αλληλεπίδρασή τους με τα διάφορα υποστρώματα L στις ενώσεις [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$. Για το σκοπό αυτό επιλέχτηκαν τρία διαφορετικά αρωματικά υποστρώματα που παρουσιάζουν διαφορετικά διατροπικά ρεύματα στο δακτύλιο, ηλεκτρονιακές μοριακές τετραπολικές ροπές και πολωσιμότητες. Οι ενώσεις [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως δομικά στοιχεία μονοστρωματικών μεταλλικών φύλλων χρυσού στα οποία προσροφώνται τα αρωματικά μόρια. Η μελέτη των συστημάτων αυτών έγινε με θεωρητικές τεχνικές όπως η CDA, EDA, NBO και MEP που βοήθησαν στην κατανόηση της φύσης του δεσμού M-X στα CTCs του χρυσού(I) καθώς επίσης και του απεντοπισμού των ηλεκτρονίων μεταξύ των πακτωμένων [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$] και L. Να σημειωθεί ότι οι αλληλεπιδράσεις πάκτωσης [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]\cdots$L παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον τομέα της μοριακής ηλεκτρονιακής.

SUMMARY

In this work, first we report quantum chemical calculations on the molecular and electronic structures, stabilities, bonding features and magnetic properties of model three-membered $[c\text{-}Ln_3]^{+/0/-}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu), clusters, the free-standing lanthanide nitride Ln_3N clusters and the heterocyclic six-membered $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 or 1) rings of lanthanide elements. Particular emphasis was given on the "hermaphrodic" magnetotropicity (diatropicity/paratropicity) of the clusters manifested by the coexistence of succesive diatropic (aromatic) and paratropic (antiaromatic) zones. The magnetic response of the clusters was evaluated by the $NICS_{zz}$-scan curves, which in conjunction with symmetry-based selection rules for the most significant translationally ($T_{x,y}$) and rotationally (R_z) allowed transitions help rationalize and predict the orbital-type of aromaticity/antiaromaticity of the clusters.

In a second phase, we studied the structural, bonding, spectroscopic and magnetic response properties of the $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (M = Cu, Ag; X = F^-, Cl^-, Br^- or I^-) CTCs as well as their adducts with benzene formulated as $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) by means of DFT electronic structure calculations. Special emphasis was given in delineating the controversial nature of the M-X and M-M bonds in the copper(I) and silver(I) halide CTCs as well as their ability to form supramolecular assemblies with benzene acting as π-Lewis acids. To fully understand the $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3\cdots C_6H_6$ interactions we applied a multitude of theoretical techniques such as Charge and Energy Decomposition Analysis (CDA and EDA), NBO population analysis as well as Molecular Electrostatic Potential (MEP) calculations. In order to study the possible use of $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ CTCs as volatile organic compounds (VOCs) sensors we have investigated how the $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3\cdots C_6H_6$ interactions could influence their absorption spectra. Finally, we set out to describe what is the effect of the $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3\cdots C_6H_6$ stacking in the magnetotropicity of both the $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ and benzene constituents. To the best of our knowledge this is the first study of perturbing the magnetotropicity of an organic compound upon stacking with a metallic cluster.

Finally, we examined the following issues concerning the aromatic interactions between the $c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ CTCs and the benzene, hexafluorbenzene and borazine aromatics: (a) we computed the molecular and electronic structures, stabilities, bonding features, magnetotropicity and absorption spectra of the columnar

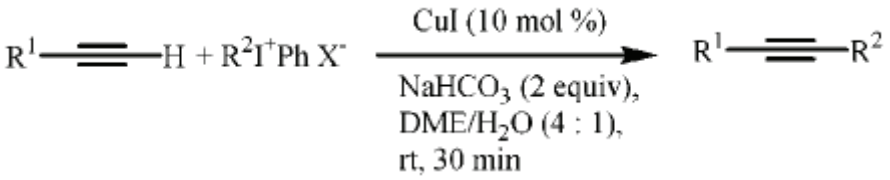
binary stacks with the general formula $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = halide; L = C_6H_6, C_6F_6, or $B_3N_3H_6$, n, m ≤ 2) employing electronic structure calculation methods and (b) we shed some light on the nature of the aromatic interactions in these binary stacks and estimate the impact of aromaticity we selected three diverse aromatics exhibiting different diatropic ring currents, electric molecular quadrupole moments and polarizabilities. To analyze exhaustively the aromatic interactions in the $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]\cdots(L)$ binary stacks, for the $c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ CTCs and their $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ binary stacks could be considered as building blocks of gold monolayer sheets and bulk systems of aromatic molecules adsorbed on metallic surfaces. Accordingly, to fully understand the nature of the aromatic interactions in the $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]\cdots(L)$ binary stacks we applied a multitude of theoretical techniques such as charge and energy decomposition analysis (CDA and EDA), NBO population analysis as well as molecular electrostatic potential (MEP) calculations. These theoretical techniques were also employed to further delineate the nature of the M-X in gold(I) halide CTCs. To understand the through space electron delocalization between the stacked molecules by exploitation of the effect of the $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]\cdots(L)$ stacking on the magnetotropicity of both the $c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ and L constituents, for this phenomenon is of potential interest in the field of molecular electronics.

1

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Αλογονίδια των ευγενών μετάλλων

Τα αλογονίδια των μετάλλων του νομισματοκοπείου (Cu, Ag, Au) του γενικού τύπου *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (M = Cu, Ag ή Au και X = F, Cl, Br ή I) εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο από πειραματική όσο και από θεωρητική σκοπιά, εξαιτίας της σημασίας τους σε εφαρμογές όπως στη φωτογραφία, στην εκτύπωση και στην ξηρογραφία, στη φωτογραφία ακτίνων-Χ, στην ιατρική και στη μελέτη υλικών και στην τυπογραφία.[1] Τα περισσότερα αλογονίδια των μετάλλων του νομισματοκοπείου είναι μοναδικοί ημιαγωγοί και κβαντικές κουκκίδες (quantum dots), ενώ έχουν βρει εφαρμογές και στην ηλεκτροχημεία και στη μεταλλουργία.[2-8] Επίσης ο CuI χρησιμοποιείται ως καταλύτης:[9]



Για παράδειγμα, ο Okuro και οι συνεργάτες του[10] ανέφεραν ότι η ένωση CuI-2PPh_3 καταλύει συζευγμένα ιωδιούχα αρύλια ή και βινυλο-ενώσεις με τερματικά αλκίνια σε υψηλή θερμοκρασία (120°C) σε διαλύτη διμεθυλοφορμαδίο (DMF). Παράλληλα, αλογονίδια του χρυσού χρησιμοποιούνται σε ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις.[11] Ακόμη, πειραματικές έρευνες έδειξαν ότι η ανάπτυξη μικρών clusters του αργύρου με μικροκρυστάλλους AgBr έχει έναν κρίσιμο ρόλο στη διαδικασία της φωτοευαισθητοποίησης (photosensitization).[12] Συνήθως, σε υψηλή θερμοκρασία οι ατμοί των περισσοτέρων αλογονιδίων των μετάλλων αποτελούνται από απλά μόρια δηλαδή μονομερή, διμερή ή/και από τα θραύσματά τους.[13] Ωστόσο, οι ατμοί των αλογονιδίων του χαλκού(I) και του αργύρου(I) αποτελούν αξιοσημείωτες εξαιρέσεις. Μελέτες που έγιναν με μια σειρά από πειραματικές τεχνικές, αποκάλυψε ότι το κύριο συστατικό της αέριας φάσης σε ισορροπία με τα συμπυκνωμένα αλογονίδια των μετάλλων CuX και AgX (X = Cl, Br, I) είναι τα CTCs *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$.[14-20] Έρευνες που έγιναν με φασματομετρία μάζας έδειξαν ότι τα κύρια συστατικά του ατμού όταν βρίσκεται σε ισορροπία με στερεό CuCl είναι το τριμερές και το τετραμερές,[21,22] ενώ το τήγμα AgCl, αποτελείται από το τριμερές και το μονομερές.[23,24] Είναι αξειοσημείωτο ότι, η φύση του χημικού δεσμού M-X που αναπτύσσεται στα αλογονίδια του χαλκού και του αργύρου δεν έχει ακόμη ξεκαθαριστεί πλήρως. Ο CuCl και ο CuBr έχουν δομή παρόμοια με του ορυκτού ZnS, ενώ ο AgCl και ο AgBr

έχουν δομές συμβατές με τη δομή του στερεού αλατιού.[25] Η γνώση των ιδιοτήτων των clusters των αλογονιδίων του Cu και του Ag, και ιδίως η δομή τους, θα μπορούσε να μας βοηθήσει να κατανοήσουμε καλύτερα τη φύση του δεσμού M-X, ο οποίος φαίνεται ότι είναι ενδιάμεσος μεταξύ ετεροπολικού και ομοιοπολικού. Λίγα είναι γνωστά για τη δομή αυτών των clusters δεδομένου ότι είναι δύσκολο να μελετηθεί. Χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία μικροκυμάτων, βρέθηκε ότι οι αποστάσεις μεταξύ των ιόντων στα άλατα CuCl, CuBr, AgCl, και AgBr είναι 2.05, 2.17, 2.28 και 2.39 Å αντίστοιχα.[26,27] Ένας μεγάλος αριθμός πειραμάτων καθώς και θεωρητικές μελέτες έγιναν ώστε να διευκρινιστεί η δομή και οι δεσμικές ιδιότητες των CTCs *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$.[21-33] Ήδη από το 1879, η συμπεριφορά της αέριας φάσης πάνω από στερεό χλωριούχο χαλκό που λιώνει, βρέθηκε ότι είναι ασυνήθιστη.[14] Από μετρήσεις πίεσης προτάθηκε ότι η μέση μοριακή μάζα της αέριας φάσης αντιστοιχούσε σε τιμή που δεν αντιστοιχούσε ούτε σε μονομερή χλωριούχο χαλκό(I) ούτε σε διμερή, ανεξάρτητα από οποιοδήποτε συνδυασμό πίεσης και θερμοκρασίας. Πολύ αργότερα έγινε προσπάθεια να προσδιοριστεί η δομή των μορίων που υπήρχαν στην αέρια φάση με τη χρήση της τεχνικής Gas Electron Diffraction (GED).[19] Αν και η μελέτη αυτή δεν πέτυχε να δώσει μια σαφή περιγραφή της δομής, προέκυψε το συμπέρασμα ότι η ύπαρξη ενός τριμερούς με συμμετρία D_{3h} εξηγεί με τον καλύτερο δυνατό τρόπο τα πειραματικά δεδομένα. Το 1948 οι Brewer και Lofgren[20] μετρώντας θερμοδυναμικές ιδιότητες, ανέφεραν ότι η υψηλής θερμοκρασίας αέρια φάση τήγματος χλωριούχου χαλκού αποτελείται από μονομερή και τριμερή δίχως την ύπαρξη διμερών και μάλιστα εκτίμησαν ότι η σύνθεση των αερίων του χλωριούχου χαλκού στους 1000 K αποτελείται κατά πάνω από 99.99% από τριμερή και λιγότερο από 0.01% από μονομερή μόρια. Δύο ξεχωριστές μελέτες, που έγιναν το 1957, από τον Wong και τους συνεργάτες του[19] και τον Klemperer και τους συνεργάτες του[28] χρησιμοποιώντας φωτογραφία ηλεκρονιακής περίθλασης και υπέρυθρη φασματοσκοπία προέβλεψαν ότι η απόσταση του δεσμού Cu-Cl για ένα πιθανό κυκλικό τριμερές του χλωριούχου χαλκού είναι ίση με 2.160 ± 0.015 Å, ενώ όσον αφορά τις γωνίες των δεσμών <Cl-Cu-Cl και <Cu-Cl-Cu προέβλεψαν ότι θα είναι ίσες με 90 και 150° αντίστοιχα. Αργότερα, ο Guido και οι συνεργάτες του[29], χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία μάζας, παρατήρησαν ότι η εξάχνωση χλωριούχου χαλκού αποδίδει τα μόρια Cu_3Cl_3, Cu_4Cl_4 και Cu_5Cl_5, από τα οποία το τριμερές και το τετραμερές είναι τα μόρια που απαντούν σε μεγαλύτερα ποσοστά. Το ίδιο ισχύει και για την εξάχνωση του βρωμιούχου χαλκού σε ειδικό φούρνο, όπου τεχνικές φασματοσκοπίας μάζας έδειξαν την ύπαρξη

κύριως των μορίων Cu_3Br_3 και Cu_4Br_4 στην άερια φάση πάνω από το στερεό.[30] Τα clusters αυτά σχηματίζονται με παγίδευσή τους σε αέριο He. Τα αλογονίδια του χαλκού και αργύρου μελετήθηκαν επίσης με φασματοσκοπία υπερύθρου μέσα σε μήτρα από τους Martin και Schaber.[31] Η συγκεκριμένη μελέτη κατέληξε στα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με τη δομή αυτών των clusters: (α) η δομή των διμερών αλογονιδίων εμφανίζεται να είναι ρομβοειδής με τη γωνία X-M-X να αποκλίνει σημαντικά από τις 90°, (β) τα τριμερή τόσο των αλογονιδίων του χαλκού όσον και του αργύρου σχηματίζουν εξαμελείς δακτυλίους, (γ) τα τετραμερή των αλογονιδίων του χαλκού σχηματίζουν οκταμελή δακτύλιο, ο οποίος όμως δεν είναι κύβος και (δ) τα μεγαλύτερα clusters $(MX)^{6-8}$ (M = Cu ή Ag και X = Cl ή Br) σχηματίζονται στο εσωτερικό της μήτρας Ar με υψηλές συγκεντρώσεις του αλογονιδίου και φαίνεται ότι έχουν επίπεδες δομές.

Μελέτες ηλεκρονιακής περίθλασης έδειξαν ότι, στα τριμερή Cu_3Cl_3 στην αέρια φάση[32] η απόσταση του δεσμού Cu-Cl είναι 2.166 ± 0.008 Å και η γωνία του δεσμού <Cu-Cl-Cu είναι 73.9° στους 698 K, ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας στους 1333 K η απόσταση του δεσμού Cu-Cl αυξάνεται στα 2.180 ± 0.011 Å, ενώ η γωνία των δεσμών <Cu-Cl-Cu γίνεται ελαφρώς πιο αμβλεία (74.4°). Με τη βοήθεια κβαντοχημικών υπολογισμών που έγιναν σ' αυτήν τη μελέτη, χρησιμοποιώντας τις μεθόδους BPW91, B3LYP και MP2, η απόσταση του δεσμού Cu-Cl στα τριμερή Cu_3Cl_3 (D_{3h}) εκτιμήθηκε ότι είναι μεταξύ 2.174 και 2.219 Å και η γωνία <Cu-Cl-Cu μεταξύ 71.0 και 73.5°. Σε μια συνδυασμένη πειραματική και θεωρητική μελέτη ο Rabilloud και οι συνεργάτες του[33] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η πιο σταθερή δομή για το τριμερές Ag_3F_3 είναι μια επίπεδη, τριγωνική δομή, με συμμετρία D_{3h}. Το τριμερές Ag_3Br_3, του οποίου το μόριο σχηματίζει έναν επίπεδο εξαμελή δακτύλιο, υιοθετεί επίσης την ίδια συμμετρία (D_{3h}), όπως αυτό αποδεικνύεται τόσο από πειραματικές όσο και από θεωρητικές μελέτες.[24-39] Τέλος, το ιωδιούχο τριμερές του αργύρου(I), Ag_3I_3, μελετήθηκε επίσης εκτεταμένα, με περίθλαση ακτίνων-X, με τεχνικές FT-IR καθώς και με DFT/B3LYP κβαντοχημικούς υπολογισμούς.[40,41] Η μελέτη της αέριας φάσης πάνω από τήγμα AgI με φασματοσκοπία FT-IR στην περιοχή των 70 – 375 cm^{-1} έδειξε δύο ταινίες που αποδόθηκαν σε δονήσεις τάσης των δεσμών του μονομερούς (AgI), καθώς και του τριμερούς (Ag_3I_3) ιωδιούχου αργύρου. Η θερμοδυναμική ανάλυση της σύνθεσης της αέριας φάσης πάνω από το τήγμα AgI έδειξε ότι αποτελείται κυρίως από τα κυκλικά τριμερή Ag_3I_3 έως και τους 900 K, ενώ η ποσότητά του δείχνει να μειώνεται σε ακόμη υψηλότερες

θερμοκρασίες. Η τάση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τις σχετικές ταινίες που παρατηρούνται στο φάσμα IR. Παρ όλα αυτά, η φύση των δεσμών M-X (ομοιοπολικός ή ιοντικός) στα CTCs *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ εξακολουθεί να είναι αμφιλεγόμενη. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι οι θεωρητικές μελέτες δείχνουν ότι οι αλληλεπιδράσεις πάκτωσης μεταξύ των δακτυλίων των υδρογονανθράκων είναι ένας τρόπος για να αλλάξει η αρωματικότητα/αντιαρωματικότητα τους.[42,43]

Βιβλιογραφία

1. Wojakowska, A.; Krzyźak, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 2711.
2. Lauque, P.; Laugier, J. M.; Jacolin, C.; Bendahan, M. *Sens. Actuators B: Chem.* **2002**, *87*, 431.
3. Ishii, T. *Solid State Commun.* **1998**, *108*, 513.
4. Wan, S.; Guo, F.; Zhang, Y.; Zheng, W.; Qjan, Y. *Cryst. Growth Des.* (Communication) **2004**, *4*, 413.
5. Janssen, G. J.; Niewpoor, W. C. *Solid State Ionics* **1985**, *16*, 29.
6. Schwerdtfeger, P.; Krawczyk, R. P.; Hammerl, A.; Brown, R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6707.
7. Marcello, V.; Chong, K. R.; William, E. P.; Peter, C. F. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 561.
8. Hargittai, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2233.
9. Kang, S. K.; Yoon, S. K.; Kim, Y. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2697.
10. Okuro, K.; Furuune, M.; Enna, M.; Miura, M.; Nomura, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4716.
11. Jiang, W.; Kroll, P.; Rasika Dias, H. V. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 423.
12. Fayet, P.; Granzer, F.; Hegenbart, G.; Moisar, E.; Pischel, B.; Woste, L. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **1986**, *3*, 299.
13. Rosenstock, H. M.; Sites, J. R.; Walton, J. R.; Baldock, R. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 2442.
14. Meyer, V; Meyer, C. *Berichte* **1879**, *12*, 1112.
15. Guido, M.; Balducci, G.; Gigli, G.; Spoliti, M.; *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 4566.
16. Gräber, P.; Weil, K. G.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 507.
17. Bernauer, O.; Weil, K. G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1339.
18. Pittermann, U.; Weil, K. G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 542.
19. Wong, C.-H.; Schomaker, V. *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 358.
20. Brewer, L.; Lofgren, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3038.
21. Rosenstock H. M.; Sites J. R.; Walton J. R.; Baldock R. *J. Chern. Phys.* **1955**, *23*, 2442.
22. Guido M.; Balducci G.; Gigli G.; Spoliti M. *J. Chern. Phys.* **1971**, *55*, 4566.
23. Rosenstock H. M.; Walton J. R.; Brice L. K. *Jr. ORNL* **1959,** Sept. 30, 2772.
24. Binnewies M. *Diplornarbeit*, *Univ. MUnster*, **1971**.

25. Phillips J. C. *Rev. Mod. Phys.* **1970**, *42*, 317.
26. Manson E. L.; De Lucia F. C.; Gordy W. *J. Chern. Phys.* **1975**, *62*, 1040; **1975**, *63*, 2724.
27. Krisher L. C.; Norris W. G. *J. Chern. Phys.* **1966**, *44*, 391; **1966**, *44*, 924.
28. Klemperer, W.; Rice, S. T.; Berry, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1810.
29. Guido, M.; Balducci, G.; Gigli, G.; Spoliti, M. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 4566.
30. Martin, T. P.; Kakizaki, A. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3956.
31. Martin, T. P.; Schaber, H. *J. Phys. Chem.* **1980**, *73*, 3541.
32. Hargittai, M.; Schwerdtfeger, P.; Réffy, B.; Brown, R. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 327.
33. Rabilloud, F.; Bonhomee, O; L'Hermite, J.-M.; Labastie, P. *Chem. Phys. Let.* **2008**, *454*, 153.
34. Yin, Y.-H.; Chen, H.-S.; Song, Y. *J. Mol. Str.: THEOCHEM* **2010**, *959*, 30.
35. L'Hermite, J.-M.; Rabilloud, F.; Marcou, L.; Labastie, P. *Eur. Phys. J. D* **2001**, *14*, 323.
36. L'Hermite, J.-M.; Rabilloud, F.; Marcou, L.; Labastie, P. *Eur. Phys. J. D* **2001**, *16*, 77.
37. Rabilloud, F.; Spiegelmann, F.; Heully, J. L. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8925.
38. Zhang, H.; Schelly, Z. A.; Marynick, D. S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6287.
39. Rabilloud, F.; Spiegelmann, F.; L'Hermite, J.-M.; Labastie, P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 289.
40. Kodaira, T.; Ikeda, T.; Takeo, H. *Eur. Phys. J. D* **1999**, *9*, 601.
41. Kovács, A.; Konigs, R. J. M. *J. Mol. Struct.* **2002**, *643*, 155.
42. Fowler, P. W.; Bean, D. E. *Org. Let.* **2008**, *10*, 5573.
43. Corminboeuf, C.; Schleyer, P. von R.; Warner, P. *Org. Let.* **2007**, *9*, 3263.

1.2 Clusters των λανθανιδίων

Τα τελευταία χρόνια, αρκετές βασικές παραδοχές της χημείας των στοιχείων του *f* τομέα, η οποία περιλαμβάνει θεμελιώδεις ιδέες και ιδιαίτερες ανακαλύψεις που επεκτείνανε τα όρια που ορίζει η χημεία, έχουν ανατραπεί.[1] Η ακριβής θεωρητική περιγραφή των στοιχείων του *f* τομέα και των ενώσεών τους είναι μία από τις κύριες περιοχές πρόκλησης για τη σύγχρονη υπολογιστική Χημεία. Η θεωρητική μελέτη των στοιχείων του *f* τομέα παρουσιάζει ενδιαφέρον ως θεμελιώδης έρευνα, ενώ ακόμη, καθιστά εύκολη τη μελέτη ενώσεών τους, οι οποίες εξαιτίας της ραδιενέργειας που εκπέμπουν είναι δύσκολο να μελετηθούν πειραματικά.

Ωστόσο, ακόμη και η θεωρητική μελέτη των ενώσεων αυτών είναι πολύ δύσκολη, εξαιτίας της ύπαρξης ηλεκτρονίων στα (n-2)*f*, (n-1)*d*, n*s* and n*p* τροχιακά (n = 6 και 7 για τις λανθανίδες και ακτινίδες, αντίστοιχα) με παρόμοια ενέργεια και έκταση στο χώρο. Τα τροχιακά αυτά συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμών ενώ επιπλέον έχουμε εμφάνιση σχετικιστικών (relativistic) και φαινομένων συσχέτισης (correlation effects) με αποτέλεσμα οι υπολογισμοί να είναι πολύ χρονοβόροι, ενώ σε πολλές περιπτώσεις προκύπτουν προβλήματα στη σύγκλιση του αυτοσυνεπούς πεδίου (Self-Consistent Field, SCF).

Η έρευνα των clusters που σχηματίζονται από στοιχεία του *f* τομέα (διμερή, τριμερή και ακόμη μεγαλύτερα clusters) αποτελούν πρόκληση τόσο για τους πειραματικούς, όσο και για τους θεωρητικούς χημικούς.[2-5] Τα πιο πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα για τα διμερή των λανθανιδίων (La_2, Ce_2, Pr_2, Nd_2, Gd_2 και Lu_2) ελήφθησαν από τον Lombardi και τους συνεργάτες του μέσα σε μήτρες αργού.[6-9] Από την άλλη πλευρά, οι πρώτες θεωρητικές μελέτες στα διμερή των λανθανιδίων δημοσιεύτηκαν το 1992 από τον Dolg και τους συνεργάτες του[10] οι οποίοι εφάρμοσαν για το σκοπό αυτό κβαντοχημικούς υπολογισμούς αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων (configuration interaction, CI) και DFT με χρήση ψευδοδυναμικών (pseudopotentials). Πιο πρόσφατα οι Cao και Dolg[2,11] ανέφεραν θεωρητικά αποτελέσματα για τα διμερή των λανθανιδίων χρησιμοποιώντας τα ψευδοδυναμικά Stuttgart-Bonn σε συνδυασμό με εκτεταμένα σύνολα βάσης. Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν με τις μεθόδους CCSD(T), CASSCF και MRCI.

Από όσο γνωρίζουμε, υπάρχουν λίγα σχετικά θεωρητικά και πειραματικά δεδομένα για τα μικρά "γυμνά" (δίχως ligands) clusters των λανθανιδίων τα οποία είναι μεγαλύτερα από τα διμερή. Η παρασκευή και η απομόνωση clusters των

λανθανιδίων έγινε πρώτα από τον Bréchignam και τους άλλους[12] χρησιμοποιώντας τη μέθοδο συμπύκνωσης αδρανούς αερίου. Ο Koretsky και ο Knickelbein απομόνωσαν και μελέτησαν τα clusters[13] Ce_n και Pr_n με την τεχνική φασματοσκοπίας φωτοιονισμού (Near-Threshold Photoionization Spectroscopy). Έχουν μελετηθεί ακόμη clusters του Yb με τρία έως επτά άτομα με τη βοήθεια υψηλού επιπέδου *ab initio* κβαντοχημικών υπολογισμών χρησιμοποιώντας σχετικιστικά ψευδοδυναμικά μεγάλου και μέτριου πυρήνα (large- and medium-core) σε συνδυασμό με μεγάλα σύνολα βάσης που περιελάμβαναν ακόμη και *g* συναρτήσεις, ενώ η ενέργεια συσχέτισης των ηλεκτρονίων λήφθηκε υπόψη με τη μέθοδο couple cluster (coupled-cluster electron correlation treatment).[14] Ο Klotzbücher και οι συνεργάτες του[15-19] παρουσίασαν πρόσφατα τα αποτελέσματα πειραματικών και θεωρητικών μελετών που έγιναν σε μικρά clusters Ho και σε διμεταλλικά clusters Ho-Ag. Πρόσφατα, οι Chi και Liu[20] έδειξαν ότι τα ανιοντικά μεταλλικά clusters M_3^- (M= Sc, Y, La) εμφανίζουν μεταλοαρωματικότητα *d* τροχιακών. Τα clusters M_3^- έχουν απλή βασική κατάσταση και υιοθετούν τριγωνική δομή με συμμετρία D_{3h}. Η συγκεκριμένη μελέτη έγινε στα επίπεδα θεωρίας B3LYP, B3PW1, MP2 και CCSD(T).

Η διαρκώς αυξανόμενη υπολογιστική ισχύς επέτρεπει την επέκταση των θεωρητικών υπολογισμών σε ακόμη μεγαλύτερα συστήματα λανθανιδίων τα οποία φέρουν σύνθετα και μεγάλα ligands και χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε διάφορους καταλυτικούς κύκλους.[21] Οι ενώσεις αυτές των λανθανιδίων χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση των αδρανών δεσμών C-H ή ως καταλύτες στο σχηματισμό δεσμών C-C και C-X ($X=NR_2$, PR_2, SiR_3).[22-27] Ακόμη, οι αντιδράσεις των ιόντων Ce^+ και Pr^+ με CO_2 σε δύο διαφορετικές καταστάσεις σπιν έχουν μελετηθεί θεωρητικά στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/SDD(Ce,Pr) 6-311+G(2df)(C,O).[28] Επίσης, η ενεργοποίηση του δεσμού C-H του μεθανίου από ουδέτερα άτομα στοιχείων του *f* τομέα, έχει μελετηθεί με υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής DFT/B3LYP και HF/ECPs.[29] Βρέθηκε ότι μεταξύ των λανθανιδίων μόνο τα La, Ce, Gd και Lu δίνουν εξεργονικές αντιδράσεις ($\Delta G^o < 0$) με μεθάνιο, ενώ η χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίστηκε για τα άτομα του La και του Ce ($\Delta G^{\#}$ = 25 kcal·mol^{-1}). Πρόσφατα, ο Zhou και οι συνεργάτες του[30] παρουσίασαν μια συνδυασμένη πειραματική/θεωρητική έρευνα στην οποία χρησιμοποίησαν φασματοσκοπία υπερύθρου σε μήτρα και υπολογισμούς DFT/B3LYP για να μελετήσουν τις αντιδράσεις ατόμων των λανθανιδίων (Gd-Lu) με νερό. Ο Vetere και οι συνεργάτες του[31] έκαναν μια σύγκριση μεταξύ των μεθόδων

B3LYP και PBE0 για μια σειρά συμπλόκων LnX_3 (X = F, Cl, Br, I και Ln = La, Gd, Lu) και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος B3LYP δίνει πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα για τα μήκη δεσμών, τις γωνίες δεσμών, τις σχετικές ενέργειες (relative energies) και τις συχνότητες δόνησης. Πιο πρόσφατα, ο Hermansson και οι συνεργάτες του[32] αξιολόγησαν τις επιδόσεις της DFT με τη μέθοδο B3LYP με υπολογισμούς στα οξείδια του Ce CeO_2 (σέρια) και Ce_2O_3 και έδειξαν ότι η μέθοδος αυτή είναι σε θέση να περιγράψει τα CeO_2 και Ce_2O_3 αρκετά ικανοποιητικά.

Οι Luo και Hou[33] εκτέλεσαν *ab initio* MP2 υπολογισμούς σε διμεταλλικά ύδριδο clusters των λανθανιδίων Ln_3H_9 και Ln_4H_{12} (Ln = La, Gd και Lu) και προέβλεψαν τη σταθερότητα και την πιθανή τους ύπαρξη, καθώς ο σχηματισμός τους βρέθηκε ότι ευνοείται θερμοδυναμικά. Η αρωματικότητα του cluster Ln_3H_9 (D_{3h}) οφείλεται κυρίως στον υψηλό απεντοπισμό των MOs που προκύπτουν από την επικάλυψη των 5*d* τροχιακών του Ln με τα 1*s* τροχιακά του H, πράγμα που υπονοεί ότι οι γεφυρωμένοι ύδριδο υποκαταστάτες παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων στα συστήματα αυτά. Παρόμοια αρωματική/αντιαρωματική συμπεριφορά βρέθηκε ότι εμφανίζουν και τα clusters $[(HfTm)_3(\mu_2\text{-}H)_6]^+$ και $[(HfCe)_3(\mu_2\text{-}H)_6]$.[34]

Πολύ πρόσφατα,[35] διερευνήθηκαν διεξοδικά με τη βοήθεια της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (DFT), οι μοριακές και ηλεκτρονιακές δομές, η σταθερότητα, τα δομικά χαρακτηριστικά και οι μαγνητικές ιδιότητες των πρότυπων επίπεδων ισοκυκλικών *c*-U_nX_n (n = 3,4; X = O, NH) και ετεροκυκλικών *c*-$U_n(\mu_2\text{-}X_n)$ (n = 3,4; X = C, CH, NH) clusters καθώς και τα μόρια $E@[c\text{-}U_4(\mu_2\text{-}C)_4]$, (E = H^+, C, Si, Ge) και $U@[c\text{-}U_5(\mu_2\text{-}C)_5]$ τα οποία περιέχουν από ένα επίπεδο τετρασυναρμοσμένο στοιχείο E (ptE) και πεντασυναρμοσμένο U (ppU) στο κέντρο του δακτυλίου, αντίστοιχα. Αποδείχθηκε ότι τα 5*f* τροχιακά συμβάλουν αποφασιστικά στο κυκλικό απεντοπισμό των ηλεκτρονίων και συνδέονται με την μαγνητοτροπικότητα των clusters αυτών. Η ανάλυση των φυσικών τροχιακών δεσμού (NBO) παρέχει μία σαφή εικόνα για το σχηματισμό του δεσμού (bonding pattern) στα επίπεδα ισοκυκλικά και ετεροκυκλικά clusters του ουρανίου και αποκάλυψε τα χαρακτηριστικά της σταθεροποίησης των ptE_s μέσα στους εξαμελείς και οκταμελείς κυκλικούς δακτυλίους του ουρανίου.

DFT υπολογισμοί, που περιελάμβαναν σχετικιστικά φαινόμενα, έχουν επιτυχώς εφαρμοστεί[36] στη μελέτη των δομικών και των μαγνητικών ιδιοτήτων της

ένωσης $Gd_3@C_{80}$. Πιο πρόσφατα[37] έχει αναφερθεί μία εκτεταμένη μελέτη των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων των νιτριδο μεταλλικών clusters εγκλωβισμένων σε φουλερένια (endohedral fullerenes) $M_3N@C_{2n}$ (M = Sc, Y, La, και Gd; 2n = 80, 84, 88, 92, 96) με τη βοήθεια υπολογιστικών μεθόδων DFT. Κατά τη μελέτη αυτή βρέθηκαν σημαντικές διαφορές στην ηλεκτρονιακή δομή των ανηγμένων $M_3N@C_{2n}$ clusters όταν M = Sc ή όταν το M είναι ένα πιο ηλεκτροθετικό μέταλλο, όπως Y ή Gd. Οι αλληλεπιδράσεις του cluster La_2 καθώς επίσης και του τριγωνικού cluster La_3N, το οποίο θεωρείται ότι αποτελεί μήτρα-κλωβό, με τα ενδοεδρικά φουλλερένια μελετήθηκε διεξοδικά με κβαντοχημικούς υπολογισμούς.[38] Πολύ πρόσφατα[39,40] ο Osuma και οι συνεργάτες του ανέφεραν μία πλήρη σύγκριση της χημικής δραστικότητας ενός μεταλλοφουλερενίου, που περιείχε το cluster Ln_3N, και του "μητρικού" φουλερενίου που δεν περιείχε το μεταλλικό cluster. Συγκεκριμένα, μελέτησαν τα θερμοδυναμικά δεδομένα και την κινητική της κυκλοπροσθήκης Diels-Alder [4 + 2] μεταξύ του 1,3-βουταδιενίου και του ελεύθερου D_{3h}-C_{78} φουλερενίου καθώς και των αντίστοιχων μεταλοφουλερενίων D_{3h}-$Sc_3N@C_{78}$ και D_{3h}-$Y_3N@C_{78}$ στο επίπεδο θεωρίας BP86/TZP//BP86/DZP.

Μία μεγάλη ποικιλία από ενδοεδρικά φουλερένια που περιέχουν τριμεταλλικά νιτρίδια-μήτρες των λανθανιδίων (nitride templates), όπως τα Sc_3N, Y_3N και Ln_3N (Ln = Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu)[41-47] έχουν ερευνηθεί διεξοδικά εξαιτίας των πολύ ενδιαφερόντων δομικών, μαγνητικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, οι οποίες μπορεί να έχουν πιθανές εφαρμογές στο χώρο της ηλεκτρονικής και τη φαρμακευτική τεχνολογία, όπως π.χ. η χρησιμοποίησή τους ως ουσίες αντίθεσης φωτεινότητας (contrast agents) στη μαγνητική τομογραφία.[48,49] Τα "ενθυλακωμένα" clusters Ln_3N, ανάλογα με το λανθανίδιο που περιέχουν, αποκτούν είτε επίπεδη είτε πυραμιδική δομή. Οι εκτεταμένες μελέτες που έγιναν σε μία σειρά από ομογενή φουλερένια που περιείχαν clusters νιτριδίων των λανθανιδίων με γενικό τύπο $M_3N@C_{80}$ (M = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) αποκάλυψαν ότι η ιοντική ακτίνα του "ενθυλακωμένου" μετάλλου, δηλαδή, το μέγεθος του έγκλειστου M_3N cluster, παίζει κυρίαρχο ρόλο στη δομή που υιοθετεί το cluster M_3N (επίπεδη ή πυραμιδική).[41,47-50] Έτσι, τα clusters La_3N, Gd_3N και Tb_3N έχουν πυραμιδική γεωμετρία, ενώ τα clusters Dy_3N, Ho_3N, Er_3N, Tm_3N και Lu_3N υιοθετούν τριγωνικές επίπεδες γεωμετρίες (συμμετρία D_{3h}) με ένα επίπεδο τρισυναρμοσμένο άτομο N στο κέντρο του δακτυλίου.[47,51,52] Ο Lu και οι συνεργάτες του[36] χρησιμοποιώντας relativistic DFT υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής, ερεύνησαν τις δομικές και μαγνητικές ιδιότητες της ένωσης $Gd_3N@C_{80}$.

Βρήκαν ότι η πιο σταθερή διαμόρφωση έχει τα τρία άτομα Gd να κατευθύνονται προς τα κέντρα των εξαγώνων του C_{80} σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα περίθλασης (diffraction experiment) ακτίνων-Χ. Η διάταξη των συνεπίπεδων σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση της ενώσεως αυτής (S = 7/2), γίνεται λοξά με γωνίες 120°. Την ίδια στιγμή, η κατάσταση με την υψηλότερη πολλαπλότητα, όπου όλα τα σπιν ευθυγραμμίζονται παράλληλα, βρέθηκαν μόλις περίπου 4.5 meV υψηλότερα σε ενέργεια. Ως εκ τούτου, σε θερμοκρασία δωματίου, αναμένεται η ένωση $Gd_3@C_{80}$ να είναι παραμαγνητική με το ολικό σπιν να κυμαίνεται μεταξύ διαφορετικών πολλαπλοτήτων. Ως αποτέλεσμα όλων αυτών, η ένωση $Gd_3@C_{80}$ αποτελεί πιθανή υποψήφια για χρήση της ως παράγοντας αντίθεσης της επόμενης γενιάς μαγνητικών τομογράφων απεικόνισης (MRI). Το έγκλειστο cluster Gd_3N παραμένει πυραμιδικό σε όλες τις διαμορφώσεις. Από ότι φαίνεται μερικοί από τους τριγωνικούς δακτυλίους του λανθανιδίου έχουν το σωστό μέγεθος ώστε να φιλοξενούν άνετα ένα επίπεδο κεντρικό άτομο αζώτου στο κέντρο του δακτυλίου. Ο Li και οι συνεργάτες του[53] το 2011 ανέφεραν την ηλεκτροχημική παρασκευή της ενώσεως $Lu_3N@I_h\text{-}C_{80}(CHC_6H_5)$, με υψηλή τοποεκλεκτικότητα, όταν το διανιόν $Lu_3N@I_h\text{-}C_{80}$ αντιδρά με το ηλεκτρονιόφιλο, $PhCHBr_2$. Η ένωση αυτή χαρακτηρίστηκε με μια σειρά τεχνικών όπως MALDI-TOF, NMR, και UV−vis−NIR φασματοσκοπία απορρόφησης. Χρησιμοποιώντας τις ίδιες συνθήκες, διεξήχθη για σύγκριση η αντίδραση μεταξύ του διανιόντος $Sc_3N@I_h\text{-}C_{80}$ και του $PhCHBr_2$. Απροσδόκητα, δεν παρατηρήθηκε πυρηνόφιλη αντίδραση, γεγονός που δείχνει ότι το διανιόν $Sc_3N@I_h\text{-}C_{80}$ δεν αντιδρά με το ηλεκτρονιόφιλο. Θεωρητικές μελέτες που έγιναν και για τις δύο διανιοντικές ενώσεις, $Lu_3N@I_h\text{-}C_{80}$ και $Sc_3N@I_h\text{-}C_{80}$ έδειξαν ότι το HOMO βρίσκεται πιο υψηλά εντοπισμένο στον "κλωβό" του φουλλερενίου για το $[Lu_3N@I_h\text{-}C_{80}]^{2-}$ και πιο εντοπισμένο στο εσωτερικό του cluster για το $[Lu_3N@I_h\text{-}C_{80}]^{2-}$, παρέχοντας μια εξήγηση για τις έντονα διαφορετικές δραστικότητες που παρατηρήθηκαν. Είναι αποδεδειγμένο ότι οι τετραμελείς δακτύλιοι αποτελούνται περιμετρικά από τέσσερα ελεύθερα άτομα μετάλλων μετάπτωσης και μπορούν να σταθεροποιήσουν επίπεδους τετρασυναρμοσμένους άνθρακες (PtCs) στο κέντρο των δακτυλίων.[54] Πρόσφατα, μία σειρά από δακτυλίους βορίου, B που περικλείουν επίπεδα "υπερσυναρμοσμένα" στοιχεία της ομάδας 14 ($AB_n^{(n-8)}$; A = στοιχείο της ομάδας 14; n = 6-10) έχουν σχεδιαστεί συστηματικά με βάση γεωμετρικά και ηλεκτρονικά δεδομένα. Το μέγεθος του δακτυλίου από B πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να φιλοξενεί άνετα το κεντρικό άτομο.[55]

Υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής και NICS έδειξαν ότι, τα τοπικά ελάχιστα των επίπεδων ενώσεων που "ενθυλακώνουν" "υπερσυναρμοσμένα" στοιχεία της ομάδας 14, εμφανίζουν διπλή αρωματικότητα που προκύπτει εξαιτίας της ύπαρξης έξι *π* μοριακών τροχιακών και έξι μοριακών τροχιακών εντός του επιπέδου του μορίου. Τα ακτινικά MOs που αποτελούνται από *p* τροχιακά του B κατευθύνονται προς το κέντρο του δακτυλίου. Είναι φανερό ότι τα τριγωνικά νιτρίδια του λανθανίου (lanthanide nitrides) ειδικά εκείνα με επίπεδη ή πυραμιδική γεωμετρία μπορούν να σχηματιστούν μετά τη δέσμευση του ατόμου του αζώτου από τα τριγωνικά clusters των λανθανιδίων.

Βιβλιογραφία

1. Evans, W. *J. Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3435.
2. Cao, X.; Dolg, M. *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 1967.
3. Lombardi, J. R.; Davis, B. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2431.
4. Dolg, M. In Encyclopedia of Computational Chemistry; Schleyer, P.v.R. Ed.; John Wiley: Chichester, **1998**; p. 1478.
5. Morse, M. D. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1049.
6. Liu, Y.; Fang, L.; Shen, X.; Lombardi, J. R. *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 25.
7. Shen, X.; Fang, L.; Chen, X.; Lombardi, J. R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2233.
8. Chen, X.; Fang, L.; Shen, X.; Lombardi, J. R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9780.
9. Fang, L.; Chen, X.; Shen, X.; Lombardi, J. R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10202.
10. Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1992**, *277*, 239.
11. Cao, X.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 143.
12. Bréchignac, C.; Cahuzac, P.; Carlier, F.; Frutos, M.; Masson, A.; Roux, J. P. *Z .Phys. D* **1991**, *19*, 195.
13. Koretsky, G. M.; Knickelbein, M. B. *Eur. Phys. J D* **1998**, *2*, 273.
14. Wang, Y.; Schautz, F. F.; Flad, H.-J.; Dolg, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5091.
15. Klotzbücher, W. E.; Petrukhina, M. A.; Sergeev, G. B. *Mendeleev. Commun.* **1994**, *5*, 5–7.
16. Petrukhina, M. A.; Klotzbücher, W. E.; Sergeev, G. B.; Mosk, V. *Univ Ser 2 Khimia* **1995**, *36*, 360.
17. Klotzbücher, W. E.; Petrukhina, M. A.; Sergeev, G. B. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4548.
18. Nemukhin, A. V.; Ermilov, A. Yu.; Petrukhina, M. A.; Klotzbücher, W. E.; Smets, J. *Spectrochim Acta* **1997**, *A53*, 1803.
19. Klotzbücher, W. E.; Petrukhina, M. A.; Nemukhin, A. V.; Ermilov, A. Yu.; Grigorenko, B. L. *Spectrochim Acta* **2001**, *A57*, 1093.
20. Chi, X. X.; Liu, Y. *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 1886.
21. Hunt, P. A. *Dalton Trans.* **2007**, 1743.
22. Molander, G. A.; Romero, J. A. C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161.
23. Ασπιvall, H. C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1807.
24. Edelmann, F. T.; Freckmann, D. M. M.; Schumann, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851.

25. Arndt, S.; Okuda, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953.
26. Shibasaki, M.; Yoshikawa, N. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2187.
27. Inanaga, J.; Furuno, H.; Hayano, T. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2211.
28. Wang, Y.-C.; Liu, H.-W.; Geng, Z.-Y.; Lv, L.-L.; Si, Yu- B.; Wang, Q.-Y.; Wanf, Q.; Cui, D.-D. *Int. J. Quantum Chem. (in press)*; DOI: 10.1002/qua.22479.
29. de Almeida, K. J.; Cezar, A. *Organometallics* **2006**, *25*, 3407.
30. Xu, J.; Jin, X.; Zhou, M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 7105.
31. Vetere, V.; Adamo, C.; Maldivi, P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 99.
32. Kullgren, J.; Castleton, C. W. M.; Müller, C.; Ramo, D. M.; Hermansson, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 054110.
33. Luo, Y.; Hou, Z. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 635.
34. Tsipis, A. C.; Depastas, I. G.; Karagiannis, E. E.; Tsipis, C. A. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 431.
35. Tsipis, A. C.; Kefalidis, C. E.; Tsipis, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9144.
36. Lu, J.; Sabirianov, R. F.; Mei, W. N.; Gao, Y.; Duan, C.; Zeng, X. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23637.
37. Valencia, R.; Rodriguez-Fortea, A.; Clotet, A.; Graaf, C.; Chaur, M. N.; Echegoyen, L.; Poblet, J. M. *Chem. Eur. J* .**2009**, *15*, 10997.
38. Popov, A. A.; Dunsch, L. *Chem. Eur. J* .**2009**, *15*, 9707.
39. Osuna, S.; Swart, M.; Campanera, J. M.; Poblet, J. M.; Solá, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6206.
40. Osuna, S.; Swart, M.; Solá, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 129
41. Dunsch, L.; Georgi, P.; Krause, M.; Wang, Ch. R. *Synth. Met.* **2003**, *135–136*, 761.
42. Dunsch, L.; Krause, M.; Noack, J.; Georgi, P. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 309.
43. Krause, M.; Kuzmany, H.; Georgi, P.; Dunsch, L.; Vietze, K.; Seifert, G. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6596.
44. Krause, M.; Dunsch, L. *Angew. Chem. Int Ed* **2005**, *44*, 1557.
45. Krause, M.; Wong, J.; Dunsch, L. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 706.
46. Stevenson, S.; Phillips, J. P.; Reid, J. R.; Olmstead, M. M.; Rath, S. P.; Balch, A. L. *Chem. Commun.* **2004**, 2814.
47. Campanera, J. M.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Angew. Chem. Int Ed* **2005**, *44*, 7230.
48. Dunsch, L.; Yang, S. *Small* **2007**, *8*, 1298.

49. Dunsch, L.; Yang, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3067.

50. Yang, S.; Troyanov, S. I.; Popov, A. A.; Krause, M.; Dunsch, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16733.

51. Popov, A. A.; Dunsch, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11835.

52. Akasaka, T.; Nagase, N. Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters; *Kluwer Academic Publishers*: Dordrecht, **2002**.

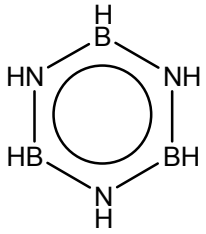
53. Li, F. F.; Rodriguez-Fortea, A.; Poblet, J. M.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011,** *133*, 2760.

54. Merino, G.; Méndez-Rojas, M. A.; Vela, A.; Heine, T. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 362.

55. Islas, R.; Heine, T.; Ito, K.; Schleyer, P. v. R.; Merino, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14767.

1.3 Μεταλλοαρωματικότητα

Μέχρι πρόσφατα, η έννοια της αρωματικότητας εφαρμόστηκε κυρίως στο πεδίο της οργανικής χημείας με το πλέον χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτό του βενζολίου. Αντίθετα στην ανόργανη χημεία, η έννοια της αρωματικότητας έχει εφαρμοστεί μέχρι πρότινως κατ' αποκλειστικότητα στην περίπτωση της βοραζίνης, η οποία θεωρείται ως το "ανόργανο βενζόλιο" με το μόριο να αποτελείται από έναν εξαμελή δακτύλιο από εναλλασσόμενα άτομα B και N.



Βοραζίνη

Η αρωματικότητα αποτελεί μια γενική αλλά ταυτόχρονα και μια αόριστα καθορισμένη χημική έννοια. Για την έννοια της αρωματικότητας, η οποία εισήχθη το 1865-1866 από τον A. Kekulé,[1,2] δεν έχει ακόμη προταθεί κάποιος επακριβής ορισμός. Ως συνέπεια της έλλειψης ενός γενικά αποδεκτού ορισμού της αρωματικότητας, ο όρος αυτός εξακολουθεί να είναι ασαφής. Επιπλέον σημειώνεται ότι η αρωματικότητα δεν είναι μία μετρήσιμη ποσότητα και έτσι πρέπει να καθοριστεί κατά σύμβαση. Μέχρι σήμερα, εκτός από την κλασσική έννοια της αρωματικότητας την οποία συναντούμε στις οργανικές ενώσεις, έχει αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία ένας αριθμός "τύπων" αρωματικότητας οι οποίοι αναφέρονται σε διάφορα συστήματα, όπως ετεροκυκλικές ενώσεις,[3,4] μεταλλοκυκλικούς δακτυλίους στους οποίους η μεταλλο-αρωματικότητα σταθεροποιεί διάφορους χηλικούς δακτυλίους,[5] ανόργανα μόρια[6-9] καθώς και οξείδια των στοιχείων μετάπτωσης.[10]

1.4 Κριτήρια αρωματικότητας

Λόγω της σημασίας της αρωματικότητας στη χημεία, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες προκειμένου να εκτιμηθεί και να παραχθεί ένα καθολικά αποδεκτό μέτρο γι' αυτήν. Ωστόσο, εξαιτίας των πολλών ορισμών της, δεν έχει ακόμα επιτευχθεί κάποιος γενικά αποδεκτός ποσοτικός καθορισμός της. Η εκτίμηση της αρωματικότητας βασίζεται συνήθως στα κλασσικά κριτήρια αρωματικότητας, τα

οποία μπορούν να διαιρεθούν σε τέσσερις κατηγορίες: ενεργειακά, δομικά ή γεωμετρικά, μαγνητικά και χημικής δραστικότητας.[11,12] Επίσης μπορεί να προστεθεί και μία πέμπτη κατηγορία που βασίζεται σε ηλεκτρονιακά κριτήρια και επιτυγχάνεται με μεθόδους υπολογισμού ηλεκτρονιακής δομής (*ab initio* και DFT).[13-16] Παρακάτω περιγράφονται εν συντομία τα κριτήρια αυτά διάγνωσης της αρωματικότητας:

Ενεργειακά κριτήρια αρωματικότητας

Τα ενεργειακά κριτήρια διάγνωσης της αρωματικότητας στηρίζονται στο γεγονός ότι οι ενώσεις με *π*-συζυγιακό σύστημα είναι πιο σταθερές από τα ισομερή τους δίχως *π*-συζυγιακό σύστημα. Με τα ενεργειακά κριτήρια συγκρίνεται η επιπλέον σταθερότητα της δομής, εξαιτίας του κυκλικού απεντοπισμού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, με ορισμένα μόρια αναφοράς που στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ολεφίνες ή συζυγή πολυένια.[12,17-19] Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο από τα ενεργειακά κριτήρια αρωματικότητας είναι η αρωματική ενέργεια σταθεροποίησης (Aromatic Stabilization Energy, ASE), η οποία υπολογίζεται ως το ενεργειακό αποτέλεσμα μιας φανταστικής ομοδεσμικής αντίδρασης.[20-22] Τα ενεργειακά δεδομένα μπορούν να συγκεντρωθούν τόσο από πείραματα, όσο και από κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Η ASE επηρεάζεται πολύ από το είδος της αντίδρασης, καθώς και από το επίπεδο της εφαρμοζόμενης θεωρίας. Επομένως, είναι σημαντικό να χρησιμοποιηθούν ακριβή ενεργειακά δεδομένα (από υψηλής ποιότητας κβαντοχημικούς υπολογισμούς) και να επιλεγεί η κατάλληλη δομή "αναφοράς".

Μαγνητικά κριτήρια αρωματικότητας

Τα μαγνητικά κριτήρια διάγνωσης της αρωματικότητας βασίζονται στα ομοιόμορφα μαγνητικά πεδία που εφαρμόζονται εξωτερικά στις αρωματικές ενώσεις και που είναι κάθετα στο επίπεδο του μορίου τους. Μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα μαγνητικά κριτήρια για τη διάγνωση της αρωματικότητας των μορίων.[11,15,23-27] Η μαγνητική αρωματικότητα μπορεί να ορισθεί ως η ικανότητα μιας ένωσης να διατηρεί ένα ρεύμα στο δακτύλιο. Οι ενώσεις αυτού του είδους ονομάζονται διατροπικές, ενώ αντίθετα, οι αντι-αρωματικές ενώσεις ονομάζονται παρατροπικές. Διάφορες μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να διαπιστωθεί αν μια ένωση μπορεί να διατηρεί ρεύμα στο δακτύλιο. Ιστορικά, η χαρακτηριστική χημική μετατόπιση του πρωτονίου στα φάσματα ^{1}H NMR, η ανισοτροπία διαμαγνητικής επιδεκτικότητας $\Delta\chi^m$ και η μαγνητική ανύψωση (magnetic hexaltation)

Λ είναι τα πιο σημαντικά μαγνητικά κριτήρια για τον προσδιορισμό της αρωματικότητας. Τα πρωτόνια που συνδέονται με τους αρωματικούς δακτυλίους υφίστανται χαρακτηριστική μετατόπιση σε χαμηλότερες τιμές πεδίου σε σχέση με τις αντίστοιχες των ολεφινών. Εντούτοις, όταν τα πρωτόνια είναι πάνω ή μέσα στον αρωματικό δακτύλιο, όπως π.χ. στην περίπτωση των εσωτερικών πρωτονίων των αννουλενίων, παρατηρείται μετατόπιση προς υψηλότερες τιμές πεδίου στο φάσμα ^{1}H NMR. Για τις αντι-αρωματικές ενώσεις οι μετατοπίσεις στο φάσμα ^{1}H NMR είναι αντίθετες σε σχέση με εκείνες των αρωματικών ενώσεων. Πρόσφατα, ο Mitchell πρότεινε τη μέτρηση της αρωματικότητας με βάση τη φασματοσκοπία NMR.[28] Ως προς τις διαμαγνητικές επιδεκτικότητες, δύο παράγοντες είναι σημαντικοί για τη διάγνωση της αρωματικότητας των ενώσεων, η μαγνητική ανισοτροπία[29,30] και η μαγνητική ανύψωση.[31] Αρωματικά μόρια βρέθηκε να έχουν υψηλές ανισοτροπίες διαμαγνητικής επιδεκτικότητας $\Delta\chi^{\mathrm{m}}$, που ορίστηκε ως:

$$\Delta\chi^{\mathrm{m}} = \chi^{\mathrm{m}}_{\mathrm{zz}} - \frac{1}{2}\left\{\chi^{\mathrm{m}}_{\mathrm{xx}} + \chi^{\mathrm{m}}_{\mathrm{yy}}\right\}$$

όπου $\chi^{\mathrm{m}}_{\mathrm{zz}}$, $\chi^{\mathrm{m}}_{\mathrm{xx}}$ και $\chi^{\mathrm{m}}_{\mathrm{yy}}$ είναι οι τρεις κύρια συνιστώσες της διαμαγνητικής επιδεκτικότητας.

Η μαγνητική ανύψωση *Λ* ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της μέσης μοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας $\bar{\chi}^{\mathrm{m}}$ και της επιδεκτικότητας που υπολογίζεται από υποθετικά ατομικά και δεσμικά προσθήματα, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Lambda^{\mathrm{m}} = \bar{\chi}^{\mathrm{m}} - \chi^{\mathrm{m}}_{\mathrm{calc}}$$

Η παράμετρος αυτή είναι αρνητική για τις αρωματικές ενώσεις (διαμαγνητικές) και θετική για τις αντι-αρωματικές ενώσεις (παραμαγνητικές).

Η ένταση του ρεύματος που αναπτύσσεται στους δακτυλίους έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο αρωματικότητας.[27,32] Σε ένα πρόσφατο άρθρο για την αρωματικότητα στο περιοδικό Chemical Reviews, οι Gomes και Mallion[27] ανέφεραν την αρωματικότητα ως ένα μοντέλο του ρεύματος που διαρρέει τους δακτυλίους. Η ιδέα της μοντελοποίησης των μαγνητικών ιδιοτήτων και των χημικών σημάτων των αρωματικών ενώσεων που εμφανίζουν ρεύμα στο δακτύλιο είναι μια πολύ φυσική

"μικρογραφία" των ιδεών της κλασσικής φυσικής που διατυπώθηκαν από τον Kirchhoff.

Οι αρωματικές ενώσεις με π-συζυγιακό σύστημα υποστηρίζουν ένα ρεύμα στο δακτύλιο, το οποίο ασκεί μαγνητική αποπροστασία στα άτομα που βρίσκονται εξωτερικά του δακτυλίου, ενώ αντίθετα μαγνητική προστασία στα άτομα που βρίσκονται μέσα στο δακτύλιο. Ο συντελεστής μαγνητικής προστασίας, $\vec{\vec{\sigma}}$ συσχετίζει το εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, $\vec{B}_{\text{ext}}$ με το επαγόμενο εσωτερικά στο μόριο μαγνητικό πεδίο $\vec{B}_{\text{ind}}$ σύμφωνα με τη ακόλουθη εξίσωση:

$$\vec{B}_{\text{ind}}\left(\vec{R}\right) = -\vec{\vec{\sigma}}\left(\vec{R}\right)\vec{B}_{\text{ext}}$$

Το επαγόμενο μαγνητικό πεδίο σε ένα σημείο $\vec{R}$ μπορεί να υπολογιστεί από την πυκνότητα του ρεύματος η οποία εφαρμόζεται με βάση το νόμο των Biot-Savart:

$$\vec{B}_{\text{ind}}\left(\vec{R}\right) = \frac{\mu_0}{4\pi}\int \frac{\vec{j}(\vec{r}) \times (\vec{r} - \vec{R})}{\left|\vec{r} - \vec{R}\right|^3} \mathrm{d}^3 r$$

Ο συντελεστής προστασίας μπορεί να υπολογιστεί από την πυκνότητα του ρεύματος, η οποία προκαλείται από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\vec{B}_{\text{ext}}$.

Πιο πρόσφατα, ένας νέος και ευρέως χρησιμοποιούμενος σήμερα δείκτης αρωματικότητας είναι ο δείκτης χημικής μετατόπισης ανεξάρτητου πυρήνα (NICS), που προτάθηκε από τον Schleyer και τους συνεργάτες του.[19,33] Ο δείκτης αυτός ορίζεται ως η αρνητική τιμή μαγνητικής προστασίας που προκύπτει από υπολογισμό της αρωματικότητας στο κέντρο του δακτυλίου ή σε κάποια άλλα ενδιαφέροντα σημεία του συστήματος. Οι αρνητικές τιμές NICS αντιστοιχούν στην αρωματικότητα (π.χ. -11,5 ppm για το βενζόλιο), ενώ οι θετικές τιμές συνδέονται με την αντι-αρωματικότητα (π.χ. +28,8 ppm για το κυκλοβουταδιένιο). Όσο πιο αρνητικές είναι οι τιμές του NICS, τόσο πιο αρωματικοί είναι οι δακτύλιοι. Για τον υπολογισμό του NICS υπάρχουν πολλές μέθοδοι (π.χ. IGLO, GIAO κ.ά.), οι οποίες είναι δυνατό να περιλαμβάνουν υπολογισμούς NICS στο κέντρο των δακτυλίων,[33] NICS(0) καθώς επίσης σε απόσταση 1 Å πάνω από αυτούς, NICS(1) ή και 2 Å,[34] NICS(2) κ ο. κ. Το συνολικό NICS σε ένα συγκεκριμένο σημείο μπορεί να αναλυθεί σε παρατροπικές και διατροπικές συνιστώσες, οι οποίες προκύπτουν κυρίως από *σ* και *π* MOs[35] και να

εκτιμηθεί η συνεισφορά των MOs στο NICS.[25,36] Οι τιμές NICS μπορούν επίσης να απεικονιστούν γραφικά στον τρισδιάστατο χώρο.[37,38]

Κριτήρια αρωματικότητας με βάση τη χημική δραστικότητα

Τα κριτήρια αρωματικότητας που βασίζονται στη χημική δραστικότητα του μορίου αναφέρονται στο γεγονός ότι οι αρωματικές ενώσεις τις περισσότερες φορές τείνουν να αντιδράσουν με τέτοιο τρόπο ώστε να διατηρείται το π-ηλεκτρονιακό σύστημα. Έτσι προτιμούν την ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση αντί των αντιδράσεων προσθήκης. Το πρόβλημα με τα κριτήρια χημικής δραστικότητας της αρωματικότητας είναι ότι εξαρτώνται από τη διαφορά της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης του μορίου και της μεταβατικής καταστάσεως της αντίδρασης. Από αυτήν την άποψη, η αρωματικότητα δεν είναι εύκολο να μετρηθεί γιατί δεν εξαρτάται μόνο από τη θεμελιώδη κατάσταση και επιπλέον μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την επιλογή του αντιδραστηρίου.

Ηλεκτρονικά κριτήρια αρωματικότητας

Τα ηλεκτρονικά κριτήρια διάγνωσης της αρωματικότητας βασίζονται στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho(\boldsymbol{r})$ του αρωματικού συστήματος. Η χρήση των ηλεκτρονιακών κριτηρίων για τη διάγνωση της αρωματικότητας είναι λιγότερο κοινή από τα υπόλοιπα κριτήρια. Τα κυριότερα από αυτά είναι το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO, η απόλυτη και η σχετική σκληρότητα, το ηλεκτροστατικό δυναμικό, η πολωσιμότητα, η ανάλυση της συνάρτησης ηλεκτρονιακού εντοπισμού (Electron Localization Function, ELF) ο δείκτης απεντοπισμού (Delocalization Index, DI) και ο δείκτης LOL (Localized Orbital Locator).[15,16,39] Επίσης, για τη διάγνωση της αρωματικότητας χρησιμοποιείται η ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού (NBO)[40,41] καθώς και ένας δείκτης που λαμβάνει υπόψη τις τοπικές ιδιότητες της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε ορισμένα σημεία των εξαμελών δακτυλίων[42] και στηρίζεται στη θεωρία AIM (Atoms in Molecules) του Bader.[43-45]

Η σφαιρική σκληρότητα η ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της ιδιοτιμής του LUMO και του HOMO:

$$\eta = \varepsilon_{\mathrm{LUMO}} - \varepsilon_{\mathrm{HOMO}}$$

και αποτελεί μέτρο της σταθερότητας με βάση την αρχή μέγιστης σκληρότητας η οποία διατυπώθηκε από τον Pearson.[46] Είναι προφανές, ότι η ‘‘σχετική σκληρότητα’’ $\Delta\eta$, που είναι η διαφορά μεταξύ του π-συζυγιακού συστήματος και ενός συστήματος

αναφοράς που επιλέγεται σύμφωνα με τη μέθοδο ισομερισμού, αποτελεί ένα αξιόπιστο μέτρο αρωματικότητας.

Το μοριακό ηλεκτροστατικό δυναμικό έχει επίσης προταθεί ως μέτρο αρωματικότητας για μια σειρά πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων από τους Suresh και Gadre.[47]

Η συνάρτηση ηλεκτρονιακού εντοπισμού (ELF) που ορίζεται ως εξής:

$$\mathrm{ELF} = \frac{1}{1 + \left(D/D_{\mathrm{h}}\right)^2}$$

όπου

$$D = \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i}} \left|\nabla \psi_{\mathrm{i}}(\mathbf{r})\right|^2 - \frac{1}{8}\frac{\left|\nabla \rho(\mathbf{r})\right|^2}{\rho(\mathbf{r})}$$

και

$$D_h = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho(\mathbf{r})^{5/3}$$

βρέθηκε ότι είναι ένα καλό μέτρο αρωματικότητας για τη σειρά των πενταυποκατεστημένων κυκλο-πενταδιενυλικών συστημάτων.[48] Τέλος, ο δείκτης απεντοπισμού δ(A,B) ο οποίος εξάγεται από τη θεωρία AIM προτάθηκε ως άλλος ένας πιθανός ηλεκτρονικός δείκτης της αρωματικότητας.[16,49-54]

Τέλος, ο δείκτης LOL είναι μια ακόμα συνάρτηση εντοπισμού των περιοχών υψηλού ηλεκτρονιακού εντοπισμού, η οποία προτάθηκε από τους Schmider και Becke[55] και δίνεται από τη σχέση:

$$LOL(\mathbf{r}) = \frac{\tau(\mathbf{r})}{1 + \tau(\mathbf{r})}$$

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{D_0(\mathbf{r})}{(1/2)\sum_i \eta_{\mathrm{i}} \left|\nabla \phi_{\mathrm{i}}(\mathbf{r})\right|}$$

όπου $D_0(\mathbf{r})$ είναι η ίδια συνάρτηση που ορίζει και την ELF.

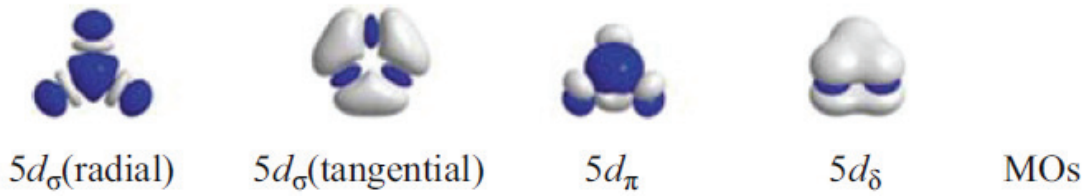
Συνοψίζοντας, για τη διάγνωση της αρωματικότητας είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν διάφοροι δείκτες, δεδομένου ότι κανένας από τους προταθέντες δείκτες δεν έχει ένα άμεσο και σαφές αποτέλεσμα γι' αυτήν. Αυτό αφορά κυρίως τους δείκτες, οι οποίοι υπολογίζουν διαφορετικές ιδιότητες του συστήματος αναφοράς.

Ωστόσο, όσον αναφορά τα μεταλλικά αρωματικά συστήματα συνιστάται ο συνδυασμός των μαγνητικών και ηλεκτρονιακών κριτηρίων.

1.5 Αρωματικότητα/αντιαρωματικότητα των τριπυρηνικών δακτυλίων των ατόμων των μετάλλων μετάπτωσης

Οι έννοιες της αρωματικότητας, αντιαρωματικότητας καθώς επίσης και της πολλαπλής αρωματικότητας (*σ*, *π* και *δ*) στα κυκλικά μεταλλικά συστήματα αναλύθηκε με βάση το είδος των χημικών δεσμών και κανόνων μέτρησης του αριθμού των ηλεκτρονίων που απαρτίζουν το απεντοπισμένο σύστημα.[56]

Σε ένα τριπυρηνικό δακτύλιο από άτομα των μετάλλων μετάπτωσης, εκτός από τα n*s* AOs των ατόμων των μετάλλων μετάπτωσης, τα (n-1)*d* AOs μπορούν επίσης να συμμετάσχουν στο χημικό δεσμό των δακτυλίων σχηματίζοντας απεντοπισμένα *σ*-, *π*- και *δ*-MOs. Τα τρισδιάστατα (3D) διαγράμματα αυτών των συγκεκριμένων MOs, για παράδειγμα, στο cluster [*c*-Pt_3] δίνονται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1 Τρισδιάστατα σχήματα των *σ*-, *π*- και *δ*-MOs που προκύπτουν από την επικάλυψη των 5*d* AOs των ατόμων Pt του cluster [*c*-Pt_3] (D_{3h}).

Γενικά στα τριπυρηνικά clusters των μετάλλων μετάπτωσης, οι διάφορες ενεργειακές καταστάσεις είναι πιθανό να διαφέρουν ελάχιστα εξαιτίας της παρουσίας των ασυμπλήρωτων *d* AO και των εκφυλισμένων διαμορφώσεων $d^{n-2}s^2$ και $d^{n-1}s^1$ όπου η μίξη *s*-*d* μπορεί να είναι σημαντική. Έτσι, τα τριπυρηνικά clusters των μετάλλων μετάπτωσης της πρώτης σειράς παρουσιάζουν εκτεταμένες δεσμικές αλληλεπιδράσεις *d*-*d*, ενώ οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ασθενέστερες στα τριπυρηνικά clusters των μετάλλων μετάπτωσης της δεύτερης και τρίτης σειράς δεδομένου ότι τα *d* AO σε αυτά είναι σημαντικά μικρότερου μεγέθους από ότι στα μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς.

Πολύ πρόσφατα οι Chi και Liu[57] υπολόγισαν τις γεωμετρίες ισορροπίας για τις απλές, τριπλές και πενταπλές καταστάσεις των τριών μεταλλικών ανιόντων [*c*-X_3]$^-$ (X = Sc, Y και La) και για εννέα σχετικά ουδέτερα απλά clusters M[*c*-X_3] (M = Li, Na, K; X = Sc, Y, και La) χρησιμοποιώντας DFT και *ab initio* (MP2, CCSD(T))

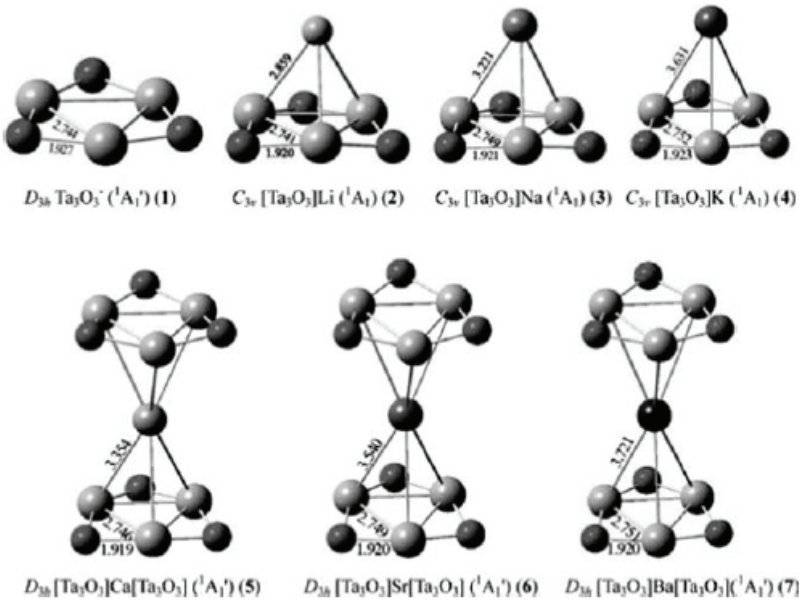
μεθόδους. Ο διπλός αρωματικός χαρακτήρας ($\sigma + \pi$) των clusters $[c\text{-}X_3]^-$ (X = Sc, Y και La) (D_{3h}) αποδεικνύεται με βάση τις τιμές των R_e και NICS. Η διπλή αυτή αρωματικότητα θεωρήθηκε ότι προκύπτει κυρίως από τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις των *d* ΑΟ.

Οι Averkiev και Boldyrev[58] θεώρησαν ότι το cluster $[c\text{-}Hf_3]$ (D_{3h}) εμφανίζει τριπλή αρωματικότητα (σ, π και δ) στη θεμελιώδη απλή του κατάσταση ($^1A_1'$) εξαιτίας των 12 ηλεκτρονίων σθένους του. Ένα παρόμοιο μοτίβο για την αρωματικότητα ($\sigma + \pi + \delta$) έχει προβλεφθεί και από τον Wang και τους συνεργάτες του[59] για τα 12 ηλεκτρόνια σθένους του cluster $[c\text{-}Ta_3]^-$ (D_{3h}) για την πενταπλή θεμελιώδη κατάστασή του ($^5A_1'$) ύστερα από μια λεπτομερή ανάλυση των μοριακών τροχιακών της δομής αυτής υψηλής συμμετρίας. Ωστόσο, είναι επικίνδυνο να εξαχθούν συμπεράσματα για την αρωματικότητα μορίων με βάση αποκλειστικά το σχήμα των μοριακών τροχιακών τους και την υψηλή συμμετρία τους και ιδιαίτερα για τα συστήματα ανοικτής στοιβάδας με υψηλή πολλαπλότητα. Επιπλέον, το ρεύμα που επάγεται στο δακτύλιο (διατροπικό ή παρατροπικό) από οποιοδήποτε κατεχόμενο ΜΟ (δεσμικό, αδεσμικό ή αντιδεσμικό) δεν μπορεί να συσχετιστεί με τον αριθμό κατοχής του. Το επαγώμενο ρεύμα στο δακτύλιο από αντιδεσμικό ΜΟ σε καμία περίπτωση δε σημαίνει ότι αντισταθμίζεται από το ρεύμα που επάγεται από το αντίστοιχο δεσμικό ΜΟ. Πρέπει να τονιστεί ότι, αν και η κατοχή του οποιαδήποτε ζεύγους δεσμικού-αντιδεσμικού ΜΟ οδηγεί σε μια σχεδόν μηδενική τάξη δεσμού, η μαγνητική απόκριση του κατεχόμενου αντιδεσμικού και δεσμικού ΜΟ αντίστοιχα δεν είναι ίση σε μέγεθος και δεν έχει αντίθετο πρόσημο.

Πρόσφατα ο Zhai και οι συνεργάτες του[60] χρησιμοποιώντας φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία (PES) και υπολογισμούς DFT έδειξαν ότι το cluster $[c\text{-}Ta_3(\mu_2\text{-}O)_3]^-$ υιοθετεί μια τέλεια επίπεδη τριγωνική δομή (με συμμετρία D_{3h}) στην απλή θεμελιώδη κατάστασή του ($^1A_1'$). Από μια λεπτομερή ανάλυση των MOs του cluster $[c\text{-}Ta_3(\mu_2\text{-}O)_3]^-$ και των κανόνων μέτρησης του αριθμού των ηλεκτρονίων οι ερευνητές αυτοί κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ένωση $[c\text{-}Ta_3(\mu_2\text{-}O)_3]^-$ διαθέτει δύο νέους τύπους *d*-δεσμικών αλληλεπιδράσεων, οι οποίες οδηγούν σε π και δ αρωματικότητα. Το διπλά ($\pi + \delta$)-αρωματικό μόριο βρέθηκε ότι χρησιμεύει ως ισχυρός ανόργανος υποκαταστάτης που παράγει ενώσεις sandwich των τύπων $[c\text{-}Ta_3(\mu_2\text{-}O)_3]A$ (A = Li, Na, K) (C_{3v}) και $[c\text{-}Ta_3(\mu_2\text{-}O)_3]B[c\text{-}Ta_3(\mu_2\text{-}O)_3]$ (B = Ca, Sr, Ba) (D_{3h}).[61] Τα νέα αυτά σύμπλοκα που φαίνονται στο Σχήμα 1.2 σχηματίζονται εξαιτίας ιοντικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του ανιόντος $[c\text{-}Ta_3(\mu_2\text{-}O)_3]^-$ και των κατιόντων A^+ ή B^{2+}.

Μεταγενέστερα ο Huang και οι συνεργάτες του,[62] χρησιμοποιώντας επίσης φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία σε συνδυασμό με υπολογισμούς DFT, παρατήρησαν αρωματικότητα που θεώρησαν ότι προκύπτι από *d* AO για τα clusters των οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης, $[M_3O_9]^-$ και $[M_3O_9]^{2-}$ (M = Mo, W). Η ανάλυση των μοριακών τροχιακών των υψηλής συμμετρίας clusters $[M_3O_9]^-$ (D_{3h}) και $[M_3O_9]^{2-}$ μαζί με τις εκτιμώμενες αρνητικές τιμές NICS έδειξαν ότι τα clusters αυτά είναι μοναδικά σε ότι αφορά έναν απλό, πλήρως απεντοπισμένο δεσμό μετάλλου-μετάλλου (Σχήμα 1.3) που σχετίζεται με τη *σ*-αρωματικότητα λόγω της ακτινικής (προς τα μέσα) επικάλυψης των 4*d* και 5*d* AOs των μεταλλικών κέντρων.

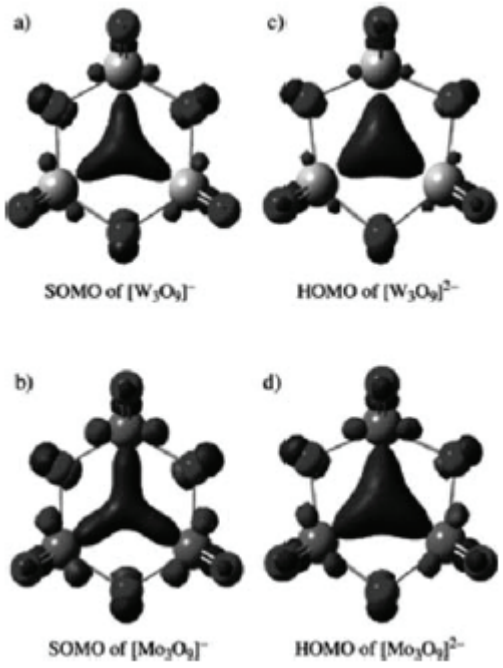
Ένας αριθμός τριπυρηνικών clusters των μετάλλων μετάπτωσης, περιλαμβανομένων των *c*-Sc_3, *c*-Y_3, *c*-Cr_3, *c*-Mn_3, *c*-Fe_3, *c*-Ni_3, *c*-Pd_3 και *c*-Pt_3, έχουν μελετηθεί, χρησιμοποιώντας διάφορες πειραματικές τεχνικές και θεωρητικές μεθόδους.[63-76]



Σχήμα 1.2 Βελτιστοποιημένες δομές των [c-$Ta_3(\mu_2$-$O)_3$]A (A = Li, Na, K) (C_{3v}) και [c-$Ta_3(\mu_2$-$O)_3$]B[c-$Ta_3(\mu_2$-$O)_3$] (B = Ca, Sr, Ba) (D_{3h}) σε σύγκριση με το ελεύθερο [c-$Ta_3(\mu_2$-$O)_3]^-$ (D_{3h}) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο DFT/B3LYP.

Το *c*-Sc_3 και το *c*-Y_3 έχουν απομονωθεί σε μήτρες αερίου σε θερμοκρασίες κοντά στους 4K. Το φάσμα ESR αποδεικνύει ότι η δομή του *c*-Sc_3 είναι ένα ισόπλευρο τρίγωνο με θεμελιώδη κατάσταση $^2A_1'$. Το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο έχει λίγο χαρακτήρα s και είναι απεντοπισμένο στα 3d τροχιακά των τριών ισοδύναμων ατόμων Sc. Από την άλλη πλευρά, το *c*-Y_3 δεν είναι ισόπλευρο με το σπιν να είναι

κατανεμημένο στα 4*d* τροχιακά των ατόμων του Y, στη θεμελιώδη κατάσταση $^2B_2$. Το *c*-La_3 δεν παρατηρήθηκε και ως εκ τούτου κρίνεται ότι πρέπει να αποτελεί γραμμικό μόριο.[63] Υπολογισμοί CASSCF/CI που έγιναν στις χαμηλές ενεργειακές καταστάσεις των *c*-Sc_3 και $[c\text{-}Sc_3]^+$ έδειξαν ότι τα 3*d* δεσμικά τροχιακά είναι συμμετρίας a_2'' που προέρχεται από τα $3d_\pi$ AOs, και συμμετρίας a_1' που προέρχεται από τα $3d_\sigma$ AOs. Επιπλέον, τα $3d_\pi$ AOs από τα οποία προκύπτουν τα e΄ MOs που είναι δεσμικά μεταξύ των ζευγών των ατόμων Sc, ενώ τα $3d_\delta$ AOs παραμένουν μη δεσμικά.[65]



Σχήμα 1.3 Το απλά κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (SOMO) για τα clusters (a) $[W_3O_9]^-$ και (b) $[Mo_3O_9]^{2-}$ και το υψηλότερο διπλά κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) των clusters (c) $[W_3O_9]^-$ και (d) $[Mo_3O_9]^{2-}$.

Το *c*-Cr_3 απομονώνεται σε μήτρες Ar ή Xe σε διάφορες συγκεντρώσεις του μετάλλου και συνθηκών θερμοκρασίας. Το *c*-Cr_3 είναι δυνατό να υιοθετήσει μια σειρά από μοριακές γεωμετρίες που κυμαίνονται από το ισόπλευρο τρίγωνο έως εκείνη της σχεδόν γραμμικής δομής.[67] Φασματοσκοπία Raman καθώς και το φάσμα απορρόφησης στην ορατή περιοχή του απομονωμένου σε μήτρα *c*-Mn_3, έδειξαν ότι η δομή του αντιστοιχεί σε συμμετρία D_{3h} που υπόκειται σε παραμορφώσεις Jahn-Teller.[68] Οι Gutsev και Bauschlicher Jr[77] διερεύνησαν τις ηλεκτρονιακές και γεωμετρικές δομές των θεμελιωδών και διεγερμένων καταστάσεων των clusters Fe_n, $[Fe_n]^-$ και $[Fe_n]^+$ χρησιμοποιώντας υπολογισμούς DFT. Οι μέθοδοι LSDA και B3LYP

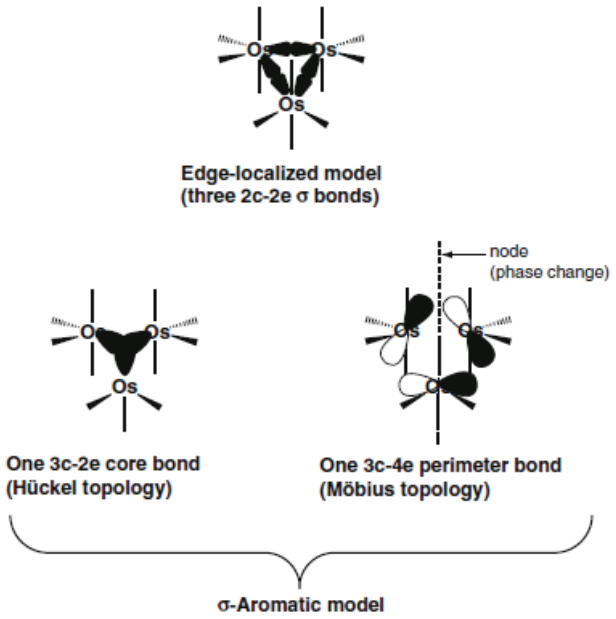
δεν δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για τα clusters του σιδήρου και η χρήση τους θα πρέπει να αποφεύγεται. Η χρήση των μεθόδων BPBE, PBEPBE και BPW91, παρείχαν σχεδόν τις ίδιες τιμές για τα μήκη των δεσμών, τις συχνότητες δόνησης και τις ηλεκτροσυγγένειες.

Ο Walch[70], με τη βοήθεια υπολογισμών SCF/CCI, βρήκε ότι η ένωση *c*-Ni_3 εμφανίζει τέσσερις ενεργειακές καταστάσεις με γεωμετρίες ισόπλευρου τρίγωνου. Οι καταστάσεις αυτές προκύπτουν από τρία άτομα νικελίου με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $4s^1 3d^9$. Τα τριμερή ανιόντα $[c\text{-}Ni_3]^-$, $[c\text{-}Pd_3]^-$ και $[c\text{-}Pt_3]^-$ παρασκευάσθηκαν με την τεχνική της ροής ιόντων με κρύα εκκένωση dc στην κάθοδο.[72]

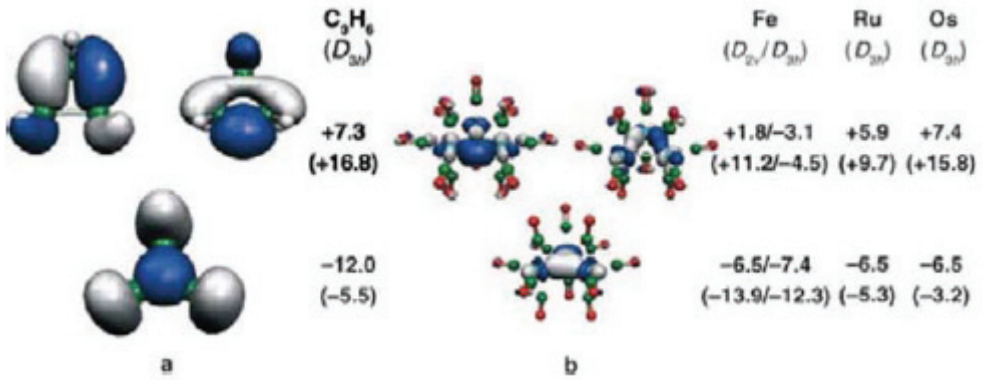
Από όσο είναι γνωστό, η αρωματικότητα/αντιαρωματικότητα των προαναφερθέντων "γυμνών" clusters με τριπυρηνικό δακτύλιο από άτομα των μετάλλων μετάπτωσης δεν έχει μελετηθεί μέχρι σήμερα. Ωστόσο, η αρωματικότητα/αντιαρωματικότητα του υποκαταστάτη που σταθεροποιεί τους τριπυρηνικούς δακτυλίους των ατόμων των μετάλλων μετάπτωσης, δηλαδή τα μεταλλικά τρίγωνα στα μεταλλοκαρβονύλια, όπως π.χ. στα clusters $M_3(CO)_{12}$ (M = Fe, Ru, Os) και $Pt_3(CO)_3(\mu\text{-}CO)_3$, έχει διερευνηθεί με βάση δομικά, ηλεκτρονιακά και μαγνητικά κριτήρια.[73,74] Εκτός από την κλασική περιγραφή των δεσμών στα clusters $M_3(CO)_{12}$ (M = Fe, Ru, Os) με βάση τους δεσμούς 2*c*–2*e* ο King[78] ανέπτυξε ένα εναλλακτικό μοντέλο περιγραφής των δεσμικών ιδιοτήτων σ' αυτά τα συστήματα που βασίζεται στην έννοια της *σ*-αρωματικότητας. Η εφαρμογή αυτού του μοντέλου στο τριγωνικό μεταλλοκαρβονύλιο οδηγεί την κατανομή των έξι τροχιακών και των έξι ηλεκτρονίων που είναι διαθέσιμα για τη δημιουργία του δεσμού στο πλαίσιο του τριγώνου M_3 σε δεσμούς 3*c*–2*e* με τοπολογία Hückel που σχηματίζεται από ακτινωτά υβριδικά τροχιακά και σε περιμετρικούς δεσμούς 3*c*–4*e* με τοπολογία Möbius που σχηματίζεται από εφαπτόμενα περιμετρικά *p*-τροχιακά (Σχήμα 1.4).

Πιο πρόσφατα η Corminboeuf και οι συνεργάτες της[79] μελέτησαν την αρωματικότητα των μεταλλοκαρβονυλικών clusters $M_3(CO)_{12}$ (M = Fe, Ru, Os). βασιζόμενοι στην ανάλυση των τιμών NICS που υπολόγισαν για αυτά τα συστήματα. Τυπικά η ένωση $[Fe_3(CO)_{12}]$ (C_{2v}) παρουσιάζει τον ίδιο τύπο διατροπικής συμπεριφοράς όπως το κυκλοπραπάνιο D_{3h} που προκύπτει από ένα ακτινωτό κατά Hückel τροχιακό 3*c*–2*e* και από τα περιμετρικά κατά Möbius τροχιακά. Τα ακτινωτά τροχιακά παραμένουν επίσης διατροπικά και στα δύο clusters $[Ru_3(CO)_{12}]$ (D_{3h}) και

$[Os_3(CO)_{12}]$ (D_{3h}), ενώ το εκφυλισμένο σύνολο των περιφερειακών MOs συμβάλλουν θετικά στο NICS του cluster $[Os_3(CO)_{12}]$ (Σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.4. Περιγραφή των δεσμικών ιδιοτήτων της ένωσης $Os_3(CO)_{12}$ στο οποίο φαίνονται οι τρεις δεσμοί 2*c*–2*e* καθώς επίσης και το μοντέλο της *σ*-αρωματικότητας με βάση την τοπολογία Hückel και τον περιμετρικό δεσμό 3*c*–4*e* με τοπολογία Möbius.



Σχήμα 1.5 Οι ισοτροπικές συνεισφορές NICS (τα $NICS_{zz}$ δίνονται στις παρενθέσεις) στο κέντρο του δακτυλίου για τα ακτινωτά τροχιακά με τοπολογία Hückel 3c–2e και τα περιφερειακά τροχιακά με τοπολογία Möbius 3c–4e σε α) κυκλοπροπάνιο και β) C_{2v}/D_{3h} $[Fe_3(CO)_{12}]$, D_{3h} $[Ru_3(CO)_{12}]$ και D_{3h} $[Os_3(CO)_{12}]$. Οι τιμές είναι σε ppm και οι συνεισφορές NICS αθροίζονται για το σύνολο των εκφυλισμένων MOs.

Πολύ πρόσφατα[80] μελετήθηκαν οι μοριακές και ηλεκτρονιακές δομές, η σταθερότητα, τα δομικά χαρακτηριστικά και οι φασματοσκοπικές ιδιότητες των

clusters $[cyclo\text{-}Ru_3(\mu_2\text{-}X)_3]^{0,3+}$ (X = H, BH, CH_2, NH_2, OH, Cl, NH, CO, O, PH_2, CF_2, CCl_2, CNH, N_3) με τη βοήθεια μεθόδων υπολογισμού της ηλεκτρονιακής δομής στο επίπεδο θεωρίας DFT. Όπως βρέθηκε, όλα τα clusters $[c\text{-}Ru_3(\mu_2\text{-}X)_3]^{0,3+}$, εκτός από την ένωση $[c\text{-}Ru_3(\mu_2\text{-}H)_3]^{3+}$, παρουσιάζουν αρωματικό χαρακτήρα που επαληθεύτηκε από τις αρνητικές τιμές NICS(0), NICS(1), $NICS_{zz}(0)$, $NICS_{zz}(1)$, $NICS_{zz}(-1)$ και από τα προφίλ σάρωσης NICS των clusters. Αντίθετα, το cluster $[cyclo\text{-}Ru_3(\mu_2\text{-}H)_3]^{3+}$ παρουσιάζει υψηλό αντιαρωματικό χαρακτήρα (NICS(0) = 1032.8 ppm, NICS(1) = 299.8 ppm). Τα clusters $[c\text{-}Ru_3(\mu_2\text{-}X)_3]^{0,3+}$ εμφανίζουν τριπλή αρωματικότητα ($\sigma+\pi+\delta$).

Τα μέταλλα του νομισματοκοπείου, Cu, Ag και Au με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $(n\text{-}1)d^{10}ns^1$, σχηαμτίζουν και αυτά clusters του γενικού τύπου $[M_n]^{0,\pm1}$ (M = Cu, Ag ή Au) με δομικά χαρακτηριστικά τα οποία εξαρτώνται σημαντικά από τη φύση του μετάλλου.[81-84] Η τρισδιάστατη δομή των clusters Cu_6 και Ag_6 καθώς επίσης και εκείνη του cluster Au_7 προσδιορίστηκε με τη βοήθεια υπολογισμών DFT στους οποίους έγινε χρήση των μεθόδων LDA και GGA σε συνδυασμό με μη σχετικιστικά ECPs.[85] Παράλληλα, και με χρήση σχετικιστικών ECPs σε συνδυασμό με τη μέθοδο GGA, βρέθηκαν ως τοπικά ελάχιστα στην PES οι επίπεδες δομές των clusters Au_n για n =1-11. Ο Jellinek και οι συνεργάτες του[86] μελέτησαν τόσο τις πολωσιμότητες όσο και τα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων Ag_n (n = 1-8) και Au_n (n = 1-3) χρησιμοποιώντας υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής DFT και TDDFT.

Τα clusters των μετάλλων του νομισματοκοπείου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον δεδομένου ότι οι ηλεκτρονικές ιδιότητές τους εξαρτώνται από τα *d* ηλεκτρόνια που διαθέτουν. Το cluster $[Ag_3]^+$ κατέστει δυνατό να απομονωθεί με παγίδευσή του σε μήτρα από αργό και στη συνέχεια να καταγραφεί το φάσμα απορρόφησής του.[87] Το φάσμα απορρόφησης που υπολογίστηκε για τη δομή D_{3h} του κατιοντικού τριμερούς[88] χαρακτηρίζεται από τρεις κυρίως ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις τις $1^1E'$, $2^1A'$ και $6^1E'$ οι οποίες βρίσκονται στα ~4, ~6 και ~7 eV, αντίστοιχα. Η έντονη $1^1E'$ ηλεκτρονιακή μετάπτωση που εμφανίζεται στα 4.1 eV οφείλεται κυρίως στην ηλεκτρονιακή διέγερση HOMO (α_1') → LUMO (e') και δευτερευόντως στην ηλεκτρονιακή διέγερση HOMO-1 (α_2') → LUMO (e'). Το HOMO, έχει κυρίως *s* χαρακτήρα, ενώ το HOMO-1 θεωρείται ότι έχει *d* χαρακτήρα. Η χαμηλότερη ενεργειακά, έντονη μετάπτωση στο φάσμα απορρόφησης της ένωσης $[Ag_3]^+$ κοντά στα ~4 eV οφείλεται και στη συμμετοχή των *d* ηλεκτρονίων. Σ' αυτήν

την περίπτωση, ο ρόλος των *d* ηλεκτρονίων φαίνεται να είναι σημαντικός για όλες τις έντονες μεταπτώσεις.

Ο Yong και οι συνεργάτες του[89] χρησιμοποιώντας μεθόδους υπολογισμού της ηλεκτρονιακής δομής (B3LYP, B3PW91, MP2 και CCSD(T)) διερεύνησαν μεταξύ άλλων τη δομή και την αρωματικότητα του cluster $[c\text{-}Cu_3]^+$. Οι ερευνητές αυτοί βρήκαν ότι μόνο η κανονική τριγωνική δομή με συμμετρία D_{3h} είναι σταθερή και σύμφωνα με τα γενικά κριτήρια για την αρωματικότητα, συμπεριλαμβανομένων της ενέργειας συντονισμού (resonance energy, RE) και του NICS, η ένωση $[c\text{-}Cu_3]^+$ (D_{3h}) εμφανίζει ισχυρό *σ*-αρωματικό χαρακτήρα.

Η αρωματικότητα/αντιαρωματικότητα μιας ενδιαφέρουσας κατηγορίας τριπυρηνικών δακτυλίων ατόμων των μετάλλων του νομισματοκοπείου με γενικό τύπο $c\text{-}M_3(\mu\text{-}H)_3$ (M = Cu, Ag, Au) έχουν μελετηθεί με χρήση διαφόρων κριτηρίων αρωματικότητας, όπως δομικά, ενεργειακά, μαγνητικά και χημικά.[90-92] Συγκεκριμένα, η παράμετρος NICS, η σχετική σκληρότητα $\Delta\eta$ και ο δείκτης ηλεκτροφιλικότητας (electrophilicity) ω, η χημική δραστικότητα έναντι ηλεκτρονιόφιλων είναι ενδεικτικά της αρωματικότητας των clusters των μετάλλων του νομισματοκοπείου. Αυτές οι νέες τάξεις ανόργανων ενώσεων μπορούν να θεωρηθούν ως τα αρχέτυπα για την ανάπτυξη ολόκληρων τάξεων νέων ανόργανων αρωματικών μορίων (υποκατεστημένα παράγωγα) που προκύπτουν από την αντικατάσταση των ατόμων Η από άλλες ομάδες, όπως τα αλκύλια (R) και τα αρύλια (Ar), τα αλογονίδια (X), το άμιδο (NR_2), το υδροξείδιο (OH) και τα αλκοξείδια (OR), κ.τ.λ. Η επιλογή του κυκλικού υδριδίου των μετάλλων του νομισματοκοπείου (υδροχαλκός(I), υδροάργυρος(I) και υδροχρυσός(I)) που είναι ανάλογα των αρωματικών υδρογονανθράκων βασίστηκε στη γνωστή ισχυρή τάση των μετάλλων του νομισματοκοπείου να σχηματίζουν clusters με το γενικό τύπο M_nL_n (M = Cu, Ag, ή Au; L = υποκαταστάτες γέφυρας).[90-92] Όλοι οι μεταλλοκυκλικοί τριπυρηνικοί δακτύλιοι των ατόμων των μετάλλων του νομισματοκοπείου υιοθετούν μία τέλεια τριγωνική και επίπεδη γεωμετρία, με ισοδύναμους δεσμούς μετάλλου ─ μετάλλου που σχετίζονται τόσο με *σ*- όσο και με *π*- και *δ* ΜΟ.

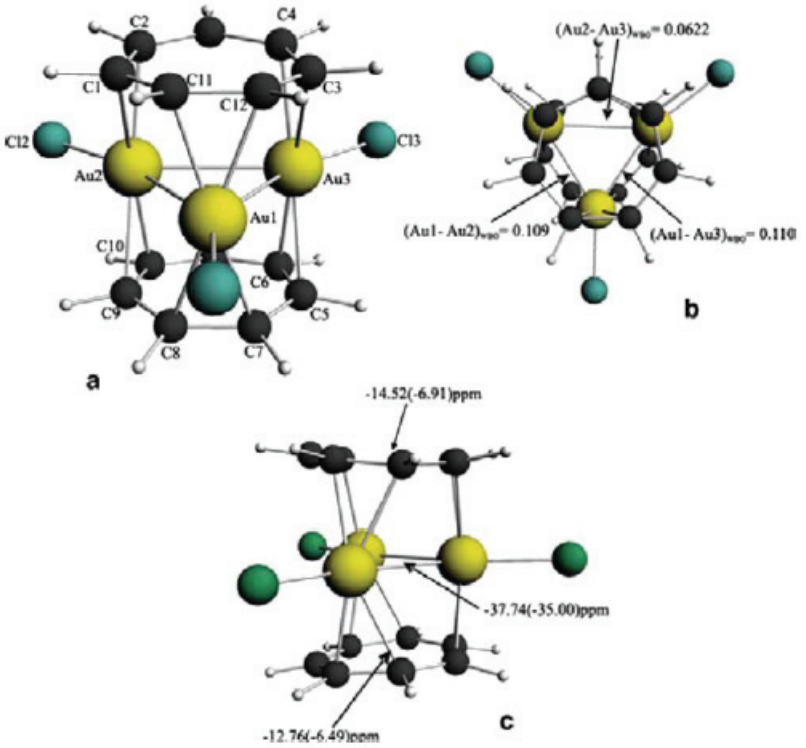
Πρόσφατα μελετήθηκαν επίσης οι ενώσεις του γενικού τύπου $c\text{-}Au_3L_nH_{3-n}$ (L= CH_3, NH_2, OH και Cl; n = 1,2,3) (Σχήμα 3-12), στις οποίες ο τριπυρηνικός δακτύλιος σταθεροποιείται με υποκαταστάτες με υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής DFT και βρέθηκε ότι παρουσιάζουν αξιοσημείωτη αρωματικότητα που οφείλεται κυρίως στον κυκλικό απεντοπισμό των 6*s* και 5*d* ηλεκτρονίων πάνω στο τριγωνικό

σκελετό Au_3 (αρωματικότητα *s*- και *d*-τροχιακού).[92] Η αρωματικότητα των τριγωνικών αυτών ισοκυκλικών clusters του χρυσού(I) ελέγχθηκε με βάση έναν αριθμό κριτηρίων αρωματικότητας, όπως είναι η παράμετρος NICS(0), οι μεταβολές στις χημικές μετατοπίσεις NMR για τα κατιόντα Li^+, Ag^+ και Tl^+ πάνω από το επίπεδο του δακτυλίου Au_3 και η αλληλεπίδρασή τους με ηλεκτρονιόφιλα (π.χ. H^+, Li^+, Ag^+ και Tl^+). Στα τριπυρηνικά αυτά clusters του χρυσού(I) η ηλεκτρονική πυκνότητα εμφανίζει σχήμα δακτυλίου, εντοπισμένου πάνω και κάτω από το μεταλλικό δακτύλιο γεγονός που παρατηρείται συχνότερα σε αρωματικά οργανικά μόρια καθώς επίσης και σε άλλα μεταλλοαρωματικά συστήματα όπως είναι το cluster [*c*-Hg_3].[92]

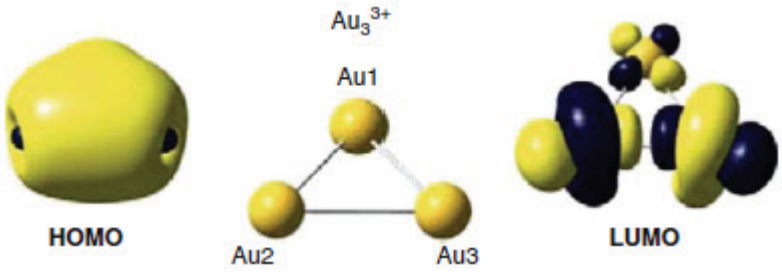
Υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής εφαρμόστηκαν επίσης και για τη μελέτη της επίδρασης του υποκαταστάτη στη σταθερότητα, τις δομικές ιδιότητες και τη διατροπική απόκριση των αρωματικών clusters του τύπου *c*-$Cu_3(\mu\text{-}H)_3L_n$ (L = N_2, CO, CN^-, H_2O, NH_3 και PH_3; n = 1–3).[93] Τα μόρια [*c*-$Cu_3(\mu\text{-}H)_3L_n$] αυτά υιοθετούν επίπεδες δομές, οι οποίες χαρακτηρίζονται από ισοδύναμους δεσμούς μετάλλου-μετάλλου για τους πλήρως υποκατεστημένους δακτυλίους. Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ των "μητρικών" θραυσμάτων [*c*-$Cu_3(\mu\text{-}H)_3$] και του υποκαταστάτη L υπολογίστηκαν με τη βοήθεια της μεθόδου CDA και βρέθηκαν στην περιοχή από –7.2 έως –56.2 kcal/mol. Οι δεσμικές ιδιότητες των μορίων [*c*-$Cu_3(\mu\text{-}H)_3L_n$] χαρακτηρίζονται από υψηλό απεντοπισμό των *σ*-, *π*- και *δ*-MOs, τα οποία υποστηρίζουν μία αξιοσημείωτη σε σχήμα δακτυλίου ηλεκτρονιακή πυκνότητα που θεωρείται υπεύθυνη για την αρωματικότητα των δακτυλίων Cu_3 (αρωματικότητα *s* και *d* τροχιακών).

Η ύπαρξη της ένωσης τύπου "sandwich" $[Au_3Tr_2Cl_3]^{2+}$ (Tr = Τροπύλιο) με ένα μονοστρωματικό φύλλο Au έχει προβλεφθεί και μελετηθεί με τη βοήθεια *ab initio* υπολογισμών και υπολογισμών διανυσματικής σχετικιστικής DFT.[94] Η πλήρως βελτιστοποιημένη γεωμετρία της ένωσης $[Au_3Tr_2Cl_3]^{2+}$ φαίνεται στο Σχήμα 1.6 και αντιστοιχεί σ' ένα τριγωνικό μονοστρωματικό φύλλο χρυσού(I) που ενώνεται με τερματικά ligands Cl και αλληλεπιδρά εκατέρωθεν με δυο τροπυλικά κατιόντα. Τα κατιόντα Tr^+ ενώνονται με τα μονοστρωματικά φύλλα χρυσού με αλληλεπιδράσεις δότη-δέκτη (donor-acceptor interactions).[94] Τα μήκη των δεσμών Au–Au του κεντρικού φύλλου χρυσού είναι ενδεικτικά της αλληλεπίδρασης μετάλλου-μετάλλου (aurophilic interactions). Αξειοσημείωτο είναι, ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές αναπτύσσονται μεταξύ ατόμων με κλειστή 5*d* στοιβάδα (d^{10}-d^{10}) όπου θεωρείται ότι

γίνεται μετακίνηση και συνακόλουθη μερική κατοχή από ηλεκτρόνια των 6*s* και 6*p* τροχιακών με αποτέλεσμα την ενίσχυση των δεσμών μετάλλου-μετάλλου. Οι υπολογισμοί NICS έδειξαν έναν ισχυρό αρωματικό χαρακτήρα στο μονοστρωματικό φύλλο χρυσού και στους υποκαταστάτες Tr^+. Η μετακίνηση ηλεκτρονίων από τα 5*d* στα 6*s* και 6*p* τροχιακά βρέθηκε ότι γίνεται ακόμα και στο "ελεύθερο" θραύσμα [*c*-Au_3]$^{3+}$ ενισχύοντας έτσι τους δεσμούς Au-Au (Σχήμα 1.7).



Σχήμα 1.6 (a) Η γεωμετρία της θεμελιώδους κατάστασης του συμπλόκου $[Au_3Tr_2Cl_3]^{2+}$; (b) κάτοψη του $[Au_3Tr_2Cl_3]^{2+}$ και δείκτες Wiberg υπολογισμένοι με τη μέθοδο MP2/B1; (c) Πλευρική άποψη της ένωσης $[Au_3Tr_2Cl_3]^{2+}$ και τιμές NICS υπολογισμένες με τη μέθοδο MP2/B1; οι τιμές στις παρενθέσεις ελήφθησαν στο επίπεδο VWN/TZP.



Σχήμα 1.7 Απεικόνιση στο χώρο των μετωπικών MOs για το σύμπλοκο $[Au_3Tr_2Cl_3]^{2+}$; Κάτοψη του θραύσματος [*c*-Au_3]$^{3+}$.

Το HOMO προέρχεται κυρίως από το συνδυασμό των *s* και d_{z2} τροχιακών του χρυσού.[94] Το LUMO αποτελείται από αντιδεσμικά d_{z2} τροχιακά που βρίσκονται στα άτομα Au2 και Au3, με μια μικρότερη συμβολή ενός d_{xz} τροχιακού του ατόμου Au1.

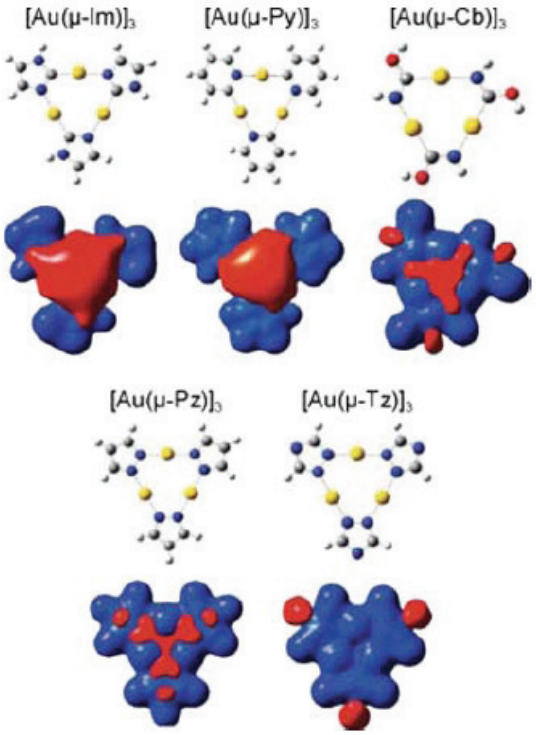
Η έννοια της αναλογίας Au/H είναι ένα γενικό φαινόμενο στα clusters και τα κράματα του Au δίνοντας έτσι μία νέα διάσταση στη χημεία του Au, το ανιόν του οποίου θεωρείται ότι μπορεί να δράσει όπως το υδριδο ανιόν.[95] Με βάση αυτήν την ιδέα, μελετήθηκαν[96] τα διμεταλλικά clusters Cu_3Au_3 στα οποία το ανιόν Au^- θεωρείται ότι αντικαθιστά υδριδο ανιόν, H^-. Η μελέτη έγινε με χρήση τεχνικών υπολογισμού της ηλεκτρονιακής δομής (DFT) με στόχο να διευρενηθούν οι ηλεκτρονιακές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες καθώς και οι γεωμετρικές δομές των ενώσεων αυτών. Αποδεικνύεται ότι το πιο σταθερό ισομερές είναι η επίπεδη μορφή *c*-$[Cu_3(\mu\text{-}Au)_3]$ που αποτελείται από έναν τριγωνικό θετικά φορτισμένο πυρήνα Cu_3 με αρνητικά φορτισμένα άτομα Au που βρίσκονται στις περιφεριακές θέσεις. Είναι σαφές ότι το cluster *c*-$[Cu_3(\mu\text{-}Au)_3]$ είναι ανάλογο με το *c*-$[Cu_3(\mu\text{-}H)_3]$, καταδεικνύοντας έτσι την έννοια της αναλογίας Au/H. Στις ενώσεις αυτές οι δεσμοί σχετίζονται με *σ*-, *π*- και *δ*- MOs, αλλά υπάρχει επίσης και σημαντική συμβολή των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδρασεων λόγω της μεταφοράς φορτίου από το Cu προς το Au. Η παρουσία των *π*-τύπου MOs προκύπτει από τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις των n*d* AOs των ατόμων του Cu και του Au. Τα συγκεκριμένα *π*-MOs διαχέονται σε όλο το μεταλλικό σκελετό επάγοντας διατροπικό ρεύμα στο δακτύλιο καθιστώντας τον έτσι αρωματικό. Η αρωματικότητα των διμεταλλικών clusters επαληθεύτηκε με βάση δομικά, και μαγνητικά (προφίλ σάρωσης NICS) κριτήρια. Οι τριμεταλλικοί κεντρικοί πυρήνες του ομοτόπου *c*-$[Cu_3(\mu\text{-}Au)_3]$ και των clusters *c*-$[Cu_3(\mu\text{-}Cu)_3]$ και *cyclo*-$[Au_3(\mu\text{-}Au)_3]$ εμφανίζουν αρνητικές τιμές NICS(0) στην περιοχή από –19.4 έως –28.0 ppm και επομένως έχουν σημαντικό αρωματικό χαρακτήρα. Εφαρμόζοντας το μαγνητικό κριτήριο της αρωματικότητας, NICS, για τους περιφερειακούς μεταλλικούς δακτυλίους έχει διαγνωστεί ότι παρουσιάζουν επίσης αξιοσημείωτο αρωματικό χαρακτήρα.

Οι δομικές, ενεργειακές, φασματοσκοπικές (IR, NMR, UV–Vis) και ηλεκτρονιακές ιδιότητες μιας σειράς υδριδο-γεφυρωμένων clusters με δύο μέταλλα του νομισματοκοπείου με το γενικό τύπο *c*-$Cu_nAg_{3-n}(\mu_2\text{-}H)_n$ (n = 1–3), *c*-$Cu_nAg_{4-n}(\mu_2\text{-}H)_n$ (n = 1–4) και $Cu_nAg_{5-n}(\mu_2\text{-}H)_n$ (n = 1–5) μελετήθηκαν[97] χρησιμοποιώντας υπολογιστικές μεθόδους της DFT. Η αρωματικότητα των διμεταλλικών αυτών συστημάτων διερευνήθηκε με τη χρήση μιας σειράς καθορισμένων κριτηρίων της

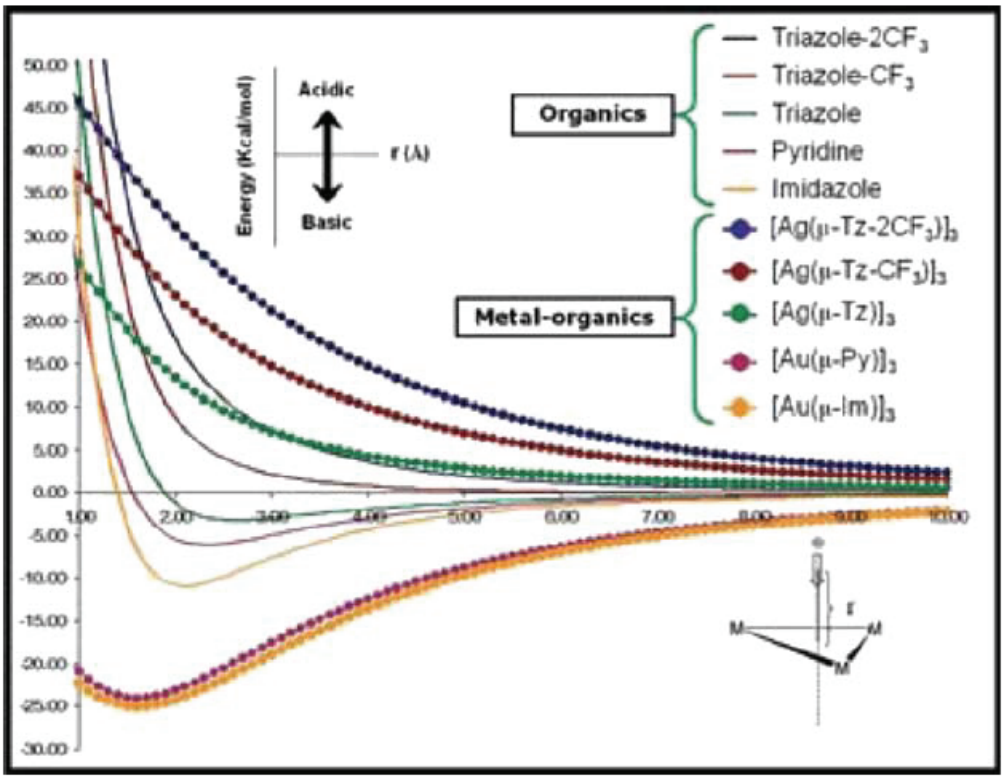
αρωματικότητας, όπως είναι η παράμετρος NICS, η σκληρότητα η και ο δείκτης ηλεκτροφιλικότητας ω. Βρέθηκε ότι όλα τα clusters παρουσιάζουν αρωματικό χαρακτήρα, ενώ η αρωματικότητα μειώνεται με αύξηση του αριθμού των ατόμων Cu στο μεταλλικό δακτύλιο ή από την αύξηση του μεγέθους του δακτυλίου. Τα υδριδο-γεφυρωμένα με δύο μέταλλα του νομισματοκοπείου clusters παρουσιάζουν ένα σύνθετο τρόπο δεσμικότητας με τη συμμετοχή σ-, π- και δ-τύπου MOs. Τα π-τύπου MOs προκύπτουν από τη δεσμική αλληλεπίδραση των nd AOs των ατόμων των μετάλλων και διαχέονται σε όλον το μεταλλικό σκελετό σε αναλογία με τα π-τύπου MOs των αρωματικών υδρογονανθράκων.

Πολύ πρόσφατα ο Cundari και οι συνεργάτες του[98] με τη βοήθεια υπολογιστικών μεθόδων DFT εκτίμησησαν την π-οξύτητα και την π-βασικότητα των μεταλλοργανικών τριμεταλλικών μακρομοριακών συμπλόκων του γενικού τύπου c-[M(μ-L)$_3$] (M = Cu, Ag, Au; L = καρβένιο, Cb, ιμιδαζόλιο, Im, πυριδίνιο, Py, πυραζόλιο, Pz, τριαζόλιο, Tz). Η π-βασικότητα των clusters [M(μ-L)$_3$] εξαρτάται από τη φύση του υποκαταστάτη-γέφυρας και αυξάνεται ακολουθώντας την τάση: [M(μ-Py)$_3$] > [M(μ-Cb)$_3$] > [M(μ-Pz)$_3$] > [M(μ-Tz)$_3$]. Επίσης προβλέπεται ότι η σειρά της βασικότητας είναι Au > Cu > Ag. Επιπλέον οι υποκαταστάτες που είναι δότες ηλεκτρονίων (όπως είναι το CH_3) κατά το γεφύρωμα των υποκαταστατών παράγουν ισχυρά π-βασικά τριμερή, ενώ οι υποκαταστάτες που είναι δέκτες ηλεκτρονίων (όπως είναι το CF_3) παράγουν ισχυρά π-όξινα τριμερή. Οι επιφάνειες του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού (MEP) (Σχήμα 1.8) και οι καμπύλες ενέργειας έλξης πρωτονίου (Σχήμα 1.9) δείχνουν ότι τα οργανομεταλλικά μακρομόρια παρουσιάζουν υψηλή π-οξύτητα και π-βασικότητα σε σχέση με τα οργανικά τους ομόλογα.

Τέλος, οι Yong και Chi[99] εκτελώντας υπολογισμούς DFT (B3LYP, B3PW91 και CCSD(T)) σε μια σειρά από διανιοντικά [c-M_3]$^{2-}$ (M = Zn, Cd, Hg), ανιοντικά Na[M_3]$^-$ και ουδέτερα Na_2[M_3] clusters, που όλα έχουν πυρήνα [c-M_3]$^{2-}$ (D_{3h}), έδειξαν ότι το cluster [c-M_3]$^{2-}$ στη θεμελιώδη κατάσταση $^1A_1'$ είναι π-αρωματικό. Η λεπτομερής ανάλυση των μοριακών τροχιακών αποκαλύπτει ότι ένα υψηλής ενέργειας απεντοπισμένο π-τύπου MO συμμετρίας a_2'' παίζει σημαντικό ρόλο για την απόδοση αρωματικότητας στα clusters [c-M_3]$^{2-}$. Επιπλέον, οι εκτιμώμενες μεγάλες αρνητικές τιμές NICS και η υπολογιζόμενες RE για τα είδη [c-M_3]$^{2-}$ δικαιολογούν περαιτέρω τον π-αρωματικό τους χαρακτήρα.



Σχήμα 1.8 Επιφάνειες MEP που δείχνουν τη σχετική π-βασικότητα των τριμερών *c*-[M(*μ*-L)$_3$] ως συνάρτηση του γεφυρωμένου υποκαταστάτη (τιμή ισοεπιφάνειας = 0.02).

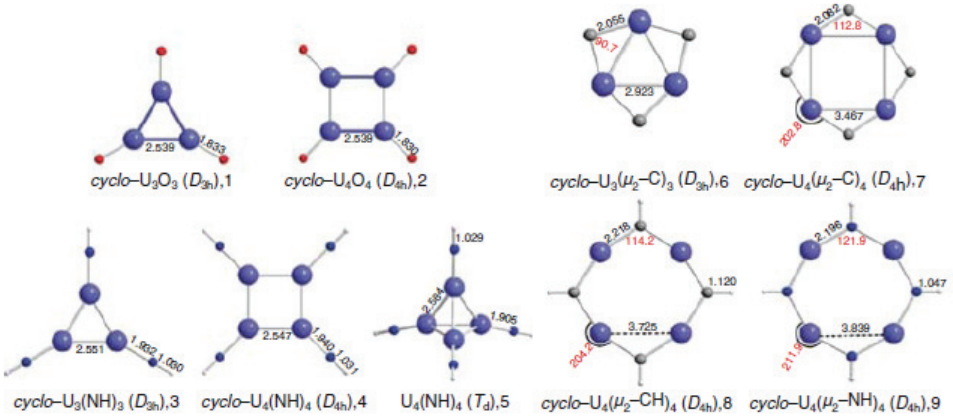


Σχήμα 1.9 Ενέργεια έλξης πρωτονίου που απεικονίζει την π-βασικότητα των οργανικών ενώσεων και των μεταλλοργανικών τριμερών συμπλόκων.

1.6 Αρωματικότητα/αντιαρωματικότητα μεταλλοκυκλικών ενώσεων των στοιχείων του *f* τομέα (αρωματικότητα *f* τροχιακών)

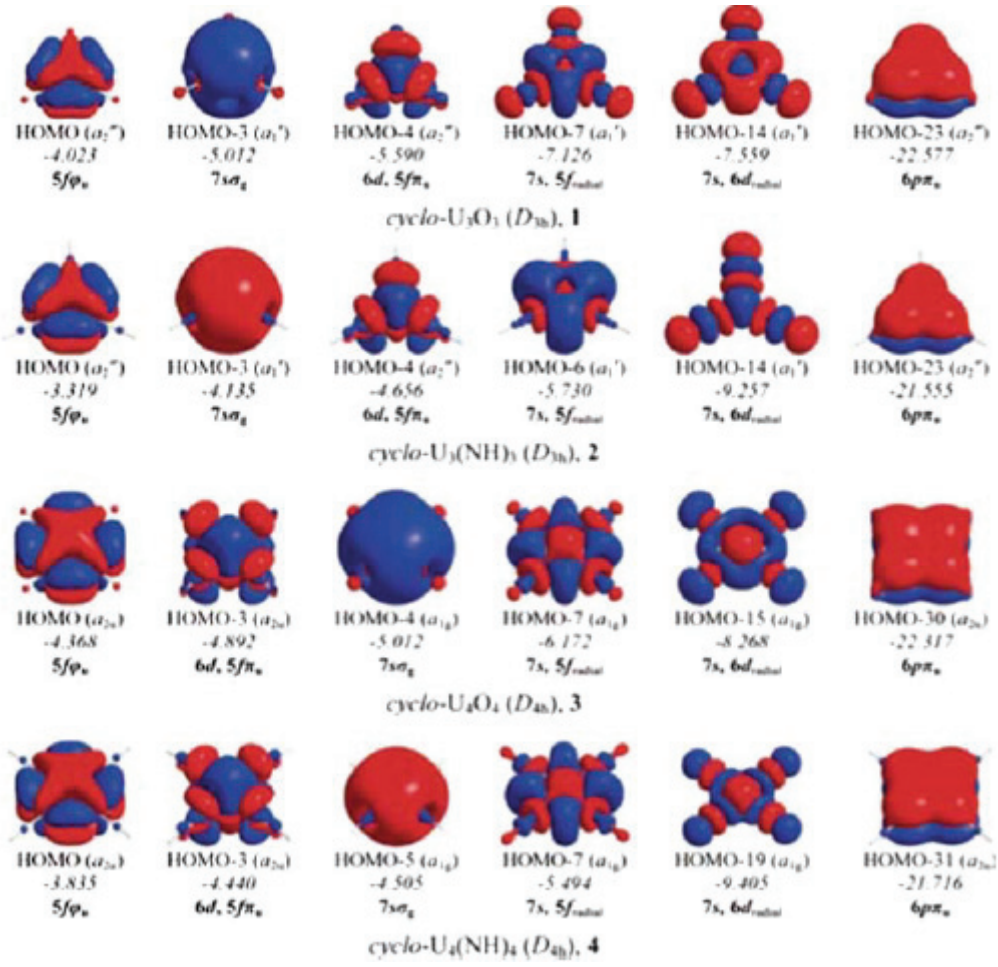
Οι Luo και Hou[100] εκτελώντας *ab initio* υπολογισμούς στο επίπεδο της θεωρίας MP2 μελέτησαν τα δυαδικά ύδριδο clusters των λανθανιδίων Ln_3H_9 και Ln_4H_{12} (Ln = La, Gd και Lu) και προέβλεψαν ότι είναι θερμοδυναμικώς σταθερά. Μεταξύ των δυαδικών κυκλικών πεντασυναρμοσμένων αυτών clusters το Ln_3H_9 βρέθηκε ότι υιοθετεί γεωμετρική δομή συμμετρίας D_{3h} στην $^1A_1'$ θεμελιώδη κατάσταση του και ακόμη ότι παρουσιάζει σημαντική αρωματικότητα. Η εκτιμώμενη τιμή NICS(0) των –8.00 ppm για το cluster Ln_3H_9 (D_{3h}) είναι συγκρίσιμη με εκείνη του βενζολίου (–9.3 ppm). Η αρωματικότητα του cluster Ln_3H_9 (D_{3h}), που προκύπτει κυρίως από υψηλής ενέργειας απεντοπισμένα MOs που σχηματίζονται με αλληλεπικάλυψη των 5*d* AO της Ln με τα 1*s* AO του H, είναι ενδεικτικό του ότι, οι υδριδο υποκαταστάτες-γέφυρα παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων των συστημάτων αυτών.

Ο ρόλος των 5*f* AOs στις δεσμικές ιδιότητες, την αρωματικότητα και την χημική δραστικότητα των επίπεδων ισοκυκλικών και ετεροκυκλικών clusters του ουρανίου διερευνήθηκε διεξοδικά με τη βοήθεια υπολογισμών ηλεκτρονιακής δομής (DFT).[101] Όπως αποδεικνύεται, τα επίπεδα ισοκυκλικά clusters *c*-U_nX_n (n = 3, 4; X = O, NH) καθώς επίσης και τα ετεροκυκλικά *c*-$U_n(\mu_2\text{-}X)_n$ (n = 3, 4; X = C, CH, NH) clusters είναι θερμοδυναμικώς σταθερά μόρια όσον αφορά στην διάσπασή τους είτε σε "ελεύθερα" άτομα U και X είτε στα μονομερή τους UX. Οι γεωμετρίες ισορροπίας των clusters *c*-U_nX_n και *c*-$U_n(\mu_2\text{-}X)_n$ δίνονται στο Σχήμα 1.10.



Σχήμα 1.10 Γεωμετρίες ισορροπίας (τα μήκη των δεσμών σε Å, οι γωνίες σε μοίρες) των clusters *c*-U_nX_n (n = 3, 4; X = O, NH) και *c*-$U_n(\mu_2\text{-}X)_n$ (n = 3, 4; X = C, CH, NH) υπολογισμένες στο επίπεδο BP86/SDD(U)6–31G**(X).

Οι δεσμικές ιδιότητες στα clusters *c*-U_nX_n (n = 3, 4; X = O, NH) και *c*-$U_n(\mu_2\text{-}X)_n$ (n = 3, 4; X = C, CH, NH) χαρακτηρίζονται από ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε σχήμα δακτυλίου. Οι δακτύλιοι U_3 και U_4 παρουσιάζουν σύνθετες δεσμικές ιδιότητες που περιλαμβάνουν πολύ απεντοπισμένα *σ*-, *π*-, *δ*- και *φ*-τύπου MOs που προκύπτουν από τη δεσμική αλληλεπίδραση των 5*f* AOs του κάθε ατόμου U του δακτυλίου. Η τρισδιάστατη απεικόνηση των MOs σθένους που περιγράφουν τον κυκλικό απεντοπισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα clusters *c*-U_nX_n (n = 3, 4; X = O, NH) απεικονίζονται στο Σχήμα 1.11.



Σχήμα 1.11 Τρισδιάστατη απεικόνηση των MOs σθένους που είναι σχετικά με τον κυκλικό απεντοπισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στους δακτυλίους U_3 και U_5 των clusters *c*-U_nX_n (n = 3, 4; X = O, NH) (οι αριθμοί με πλάγια γράμματα είναι οι ενέργειες των τροχιακών, σε eV).

Είναι φανερό ότι τα 5*f* τροχιακά των μεταλλικών κέντρων του ουρανίου παίζουν καθοριστικό ρόλο στη σύνδεση των κυκλικών μεταλλικών συστημάτων του *f* τομέα και έχουν σημαντική συμβολή στον κυκλικό απεντοπισμό των ηλεκτρονίων και στη σχετική μαγνητική διατροπική απόκριση. Η αρωματικότητα των clusters *c*-U_nX_n

(n = 3, 4; X = O, NH) και *c*-$U_n(\mu_2\text{-}X)_n$ (n = 3, 4; X = C, CH, NH) επαληθεύτηκε από τα μαγνητικά κριτήρια αρωματικότητας/αντιαρωματικότητας, NICS(0), NICS(1), $NICS_{zz}(0)$ και $NICS_{zz}(1)$, μαζί με τα προφίλ σάρωσης NICS. Σύμφωνα με το μαγνητικό κριτήριο όλα τα clusters παρουσιάζουν υψηλές αρνητικές τιμές $NICS_{zz}(0)$ και $NICS_{zz}(1)$ που κυμαίνονται από –135.2 έως –359.9 ppm και από –40.1 έως –170.6 ppm, αντίστοιχα και επομένως είναι έντονα αρωματικά. Αυτός ο τύπος της αρωματικότητας που βασίζεται στον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων των 5*f* τροχιακών των μεταλλικών κέντρων του U μπορεί να θεωρηθεί ως το πρώτο παράδειγμα αρωματικότητας *f* AOs.

Το μέγεθος του δακτυλίου του U_4 στο cluster *c*-$U_4(\mu_2\text{-}C)_4$ μπορεί να φιλοξενήσει μέσα στο κέντρο του δακτυλίου ένα τετρασυναρμοσμένο στοιχείο E (E = H, C, Si) παρέχοντας θερμοδυναμικώς σταθερά μόρια E@[*c*-$U_4(\mu_2\text{-}C)_4$]. Οι μεγαλύτεροι σε μέγεθος δεκαμελείς δακτύλιοι *c*-$U_5(\mu_2\text{-}C)_5$ μπορούν να "ενθυλακώσουν" στο κέντρο τους το μεγαλύτερο πεντασυναρμοσμένο άτομο U και να παρέχουν το θερμοδυναμικώς σταθερό cluster U@[*c*-$U_5(\mu_2\text{-}C)_5$]. Τα clusters E@[*c*-$U_4(\mu_2\text{-}C)_4$] και U@[*c*-$U_5(\mu_2\text{-}C)_5$] διατηρούν σε κάποιο βαθμό τον αρωματικό χαρακτήρα των αντίστοιχων δακτυλίων των ατόμων του U. Επιπλέον, οι αναλύσεις NBO αποκαλύπτουν σημαντική μεταφορά ηλεκτρονίων από τα άτομα που βρίσκονται γύρω από το ουράνιο προς τα κεντρικά άτομα E. Έτσι τα άτομα E αποκτούν αρνητικά φυσικά ατομικά φορτία αυξάνοντας σημαντικά την κατοχή των np_z τροχιακών για τα άτομα E.

Βιβλιογραφία

1. Kekulé, A. *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1865**, *3*, 98.
2. Kekulé, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1866**, *137*, 1866.
3. Schleyer, P.v.R.; Jiao, H.; Hommes, N.v.E.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669.
4. Bird, C. W. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4641.
5. Goldfuss, B.; Schleyer, P.v.R. *Organometallics* **1997**, *16*, 1543.
6. King, R. B. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1992**, *32*, 42.
7. Hirsch, A.; Chen, Z.; Jiao, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2834.
8. Tsipis, A. C. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2740.
9. Tsipis, A. C. *Struct. Bond* **2010**, *136*, 217.
10. King, R. B. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, *41*, 517.
11. Katritzky, A. R.; Jug, K. *D.C. Oniciu, Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1421.
12. Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K.; Czarnocki, Z.; Hafelinger, G.; Katritzky, A. R. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1783.
13. De Proft, F.; Geerlings, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 242.
14. Silvi, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 256.
15. De Proft, F.; Geerlings, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1451.
16. Poater, J.; Fradera, X.; Duran, M.; Solá, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 400.
17. Slayden, S. W.; Liebman, J. F. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1541.
18. Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B. Y. *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects, J. Wiley & Sons, New York,* **1994**.
19. Schleyer, P.v.R.; Jiao, H. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209.
20. Glukhovtsev, M. N; Schleyer, P.v.R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 547.
21. Suresh, C. H.; Koga, N. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1965.
22. George, P.; Trachtman, M.; Bock, C. W.; Brett, A. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1977**, *2*, 1036.
23. Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385.
24. Lazzeretti, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 217.
25. Corminboeuf, C.; Heine, T.; Seifert, G.; Schleyer, P.v.R.; Weber, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273.

26. Havenith, R. W. A.; Engelberts, J. J.; Fowler, P. W.; Steiner, E.; van Lenthe, J. H.; Lazzeretti, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 289.
27. Gomes, J. A. N. F.; Mallion, R. B. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1349.
28. Mitchell, R. H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1301.
29. Hutter, D. H.; Flygare, W. H. *Top. Curr. Chem.* **1976**, *63*, 89, and references therein.
30. Flygare, W. H. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 653.
31. Dauben Jr., H. J.; Wilson, J. D.; Laity, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *9*0, 811.
32. P. Lazzeretti, in: Emsley, J. W.; Feeney, J.; Sutcliffe (Eds.), L. H. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam*, **2000**, pp. 1–88.
33. Schleyer, P.v.R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
34. Schleyer, P.v.R.; Manoharan, M.; Wang, Z.; Kiran, X. B.; Jiao, H.; Puchta, R.; Eikema Hommes, N. J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465.
35. Schleyer, P.v.R.; Jiao, H.; Eikema Hommes, N. J.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669.
36. Heine, T.; Schleyer, P.v.R.; Corminboeuf, C.; Seifert, G.; Reviakine, R.; Weber, J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6470.
37. Klod, S.; Kleinpeter, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, *2*, 1893.
38. Klod, S.; Koch, A.; Kleinpeter, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, *2*, 1506.
39. Lepetit, C.; Nielsen, M. B.; Diederich, F.; Chauvin, R. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5056.
40. Bean, G. P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2497.
41. Sadlej-Sosnowska, N. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8737.
42. Howard, S. T.; Krygowski, T. M. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1174.
43. Bader, R. F. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9.
44. Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
45. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford,* **1990**.
46. Pearson, R. G. *Chemical Hardness, Wiley, New York,* **1997**.
47. Sursesh, C. H.; Gadre, S. R. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2505.
48. Chesnut, D. B.; Bartolotti, L. *J. Chem. Phys.* **2000**, *253*, 1.
49. Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304.
50. Chesnut, D. B.; Bartolotti, L. J. *Chem. Phys.* **2000**, *257*, 175.
51. Poater, J.; Solá, M.; Duran, M.; Fradera, X. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2052.

52. Poater, J.; Solá, M.; Duran, M.; Fradera, X. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4794.

53. Fradera, X.; Poater, J.; Simon, S.; Duran, M.; Solá, M. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 214.

54. Poater, J.; Solá, M.; Duran, M.; Fradera, X. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6249.

55. Schmider, H. L.; Becke, A. D. *J Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2000**, *527*, 51.

56. Zubarev, D. Y. U.; Averkiev, B, B.; Zhai, H-J.; Wang, L-S.; Boldyrev, A. I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 257.

57. Chi, X. X.; Liu, Y. *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 1886.

58. Averkiev, B, B.; Boldyrev, A. I. *J Phys Chem A* **2007**, *111*, 12864.

59. Wang, B.; Zhai, H. J.; Huang, X.; Wang, L-S. *J Phys Chem A* **2008**, *112*, 10962.

60. Zhai, H. J.; Averkiev, B, B.; Zubarev, D. Y.; Wang, L-S.; Boldyrev, A. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **200**7, *46*, 1.

61. Li, S-D.; Miao, C-Q.; Guo, J-C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1205.

62. Huang, X.; Zhai, H. J.; Kiran, B.; Wang, L-S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7251.

63. Knight, L. B. Jr.; Woodward, R. W.; van Zee, R. J.; Weltner, W. Jr. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5820.

64. Moskovits, M.; DiLella, D. P.; Limm, W.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 626.

65. Walch, S. P.; Bauschlicher, C. W. Jr. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 5735.

66. DiLella, D. P.; Limm, W.; Lipson, R. H.; Moskovits, M.; Taylor, K. V. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5263.

67. Ozin, G. A.; Baker, M. D.; Mitchell, S. A.; McIntish, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 166.

68. Bier, K. D.; Haslett, T. L.; Kirwood, A. D.; Moskovits, M. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 6.

69. Nour, E. M.; Alfaro-Franco, C.; Gingerich, K. A.; Laane, J.; *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4779.

70. Walch, S. P. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 5082 and references therein.

71. Woodward, J. R.; Cobb, S. H.; Gole, J. L. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1404.

72. Ervin, K. M.; Ho, J.; Lineberger, W. C. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 4514.

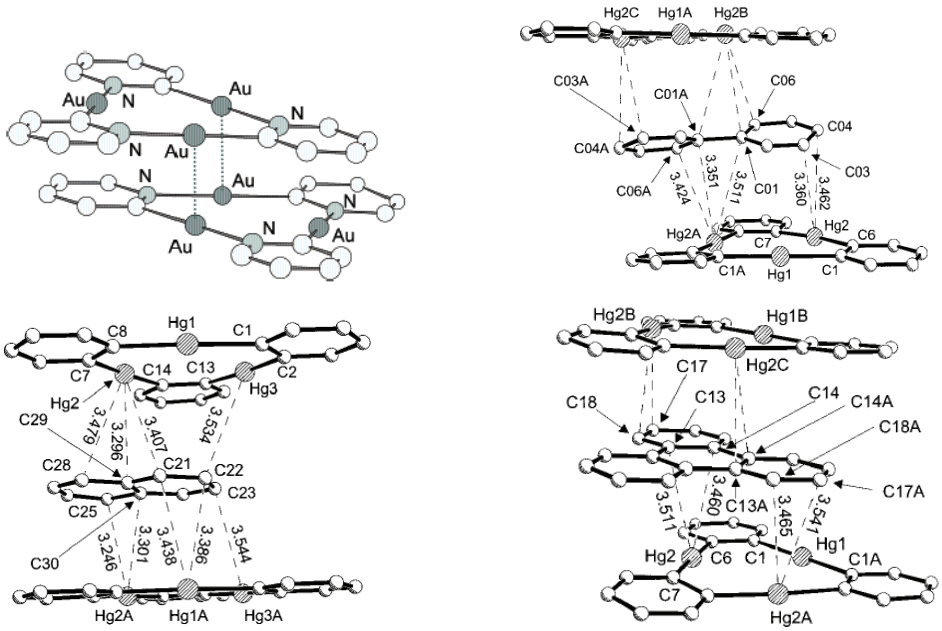
73. Balasubramanian, K. *J. Chem. Phys.* 1989, 91, 307.

74. Eberhardt, W.; Fayet, P.; Cox, D. M.; Fu, Z.; Kaldor, A.; Sherwood, R.; Sondericker, D. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 780.

75. Muller, U.; Sattler, K.; Xhie, J.; Venkataswaran, N.; Raina, G. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 829.
76. Wang, H.; Carter, E. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1197.
77. Gutsev, G. L.; Bauschlicher Jr, C. W. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7013.
78. King, R. B. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *350*, 126.
79. Corminboeuf, C.; Schleyer, P.v.R.; King, R. B. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 978.
80. Tsipis, A. C.; Kefalidis, C. E.; Tsipis, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13905.
81. Pyykkö, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412.
82. Pyykkö, P. *Inorg. Chim. Acta.* **2005**, *358*, 4113.
83. Häkkinen, H.; Moseler, M.; Landman, U. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 033401.
84. Fernández, E. M.; Soler, J. M.; Garzón, I. L.; Balbás, L. C. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 165403.
85. Fernández, E. M.; Soler, J. M.; Garzón, I. L.; Balbás, L. C. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 235433.
86. Öüt, S.; Idrobo, J. C.; Jellinek, J.; Wang, J. *J. Clust. Sci.* **2006**, *17*, 609.
87. Lecoultre, S.; Rydlo, A.; Félix, C. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 204507.
88. Bonai-Koutecký, V.; Pittner, J.; Boiron, M.; Fantucci, P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3876.
89. Yong, L.; Wu, S. D.; Chi, X. X. *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 722.
90. Tsipis, A. C.; Tsipis, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1136.
91. Tsipis, C. A.; Karagiannis, E. E.; Kladou, P. F.; Tsipis, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12916.
92. Tsipis, A. C.; Tsipis, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10623.
93. Tsipis, C. A.; Kefalidis, C. E.; Charistos, N. D. *In: Cartere TW, Verley KS (eds) Coordination chemistry research progress. Nova Science Publishers, New York* **2007**, p 201–215.
94. Muñiz, J.; Sansores, L. E.; Martinez, A.; Salcedo, R. *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 1165.
95. Kiran, B.; Li, X.; Zhai, H-J.; Wang, L-S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 133204.
96. Tsipis C.A.; Depastas, I. G.; Kefalidis, C. E. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 1893.
97. Tsipis, A. C.; Stalikas A. V. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 852.
98. Tekali, S. M.; Cundari, T. R.; Omary, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1669.
99. Yong, L.; Chi, X. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2007**, *81*8, 93.
100. Luo, Y.; Hou, Z.; *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 635.
101. Tsipis, A. C.; Kefalidis, C. E.; Tsipis, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9144.

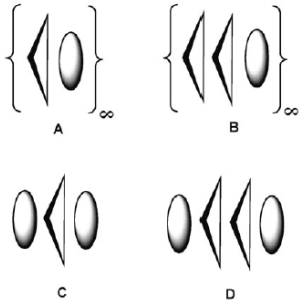
1.7 Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

Η τριγωνική διάταξη ατόμων μετάλλου είναι από τις πιο συχνά εμφανιζόμενες στη χημεία των πολυμεταλλικών συστημάτων,[1,2] (Cyclic Trinuclear Clusters, CTCs) ειδικά για τα στοιχεία της ομάδας 11 (Cu, Ag ή Au) καθώς επίσης του Hg(II), του Pd(II) και του Pt(II). Μερικά από τα σύμπλοκα αυτά είναι δυνατό να δρούν ως π-οξέα ή βάσεις αλληλεπιδρώντας με διάφορα αρένια προς σχηματισμό εκτεταμένων υπερμοριακών συστημάτων.[3-15]



Σχήμα 1.12 Ορισμένες ενώσεις τύπου sandwich που σχηματίζονται με αλληλεπίδραση μεταλλικών clusters και αρενίων.

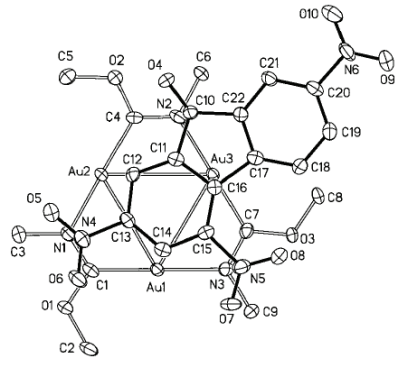
Όπως είναι φανερό στις υπερμοριακές αυτές ενώσεις τριπυρηνικά μεταλλικά clusters M_3L_3 και τα διμερή τους $(M_3L_3)_2$ "ενθυλακώνουν" τα αρένια για να σχηματίσουν τις ενώσεις του γενικού τύπου $[(M_3L_3)Ar]_\infty$ και $[(M_3L_3)_2Ar]_\infty$.[16]



Σχήμα 1.13 Οι τέσσερεις διαφορετικοί τύποι δομών τύπου sandwich που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση *π*-οξέος/ *π*-βάσης των τριπυρηνικών d^{10} μεταλλικών συμπλόκων (τρίγωνα) με αρένια (οβάλ).

Μια μεγάλη ποικιλία κυκλικών ακόρεστων υδρογονανθράκων, όπως είναι τα μονο- και πολυκυκλικά αρένια, το κυκλοεπτατριένιο, το τροπύλιο, το κυκλοοκτατετραένιο, έχει αναφερθεί ότι "ένθυλακώνονται" σε ενώσεις τύπου "sandwich" που σχηματίζουν με τρι-, τετρα- ή πενταπυρηνικά clusters του παλλαδίου, τα οποία θεωρείται ότι αποτελούν τμήματα φύλλων μεταλλικού παλλαδίου.[17] Τα CTCs και τα αντίστοιχα υπερμοριακά συγκροτήματά τους παρουσιάζουν εντυπωσιακές ιδιότητες φωταύγειας που τα καθιστά έτσι ενδυνάμει υποψήφιες ενώσεις για χρήση σε διάφορες οπτοηλεκτρονικές συσκευές, όπως είναι οι συσκευές εκπομπής ακτινοβολίας.[18-20] Επίσης, χρησιμοποιούνται ως διακόπτες φωταύγειας για την επιλεκτική ανίχνευση των επικίνδυνων πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) και των βαρέων μετάλλων, στις οπτικές συσκευές τηλεπικοινωνιών και στις χρωστικές ηλιακές κυψέλες.[21]

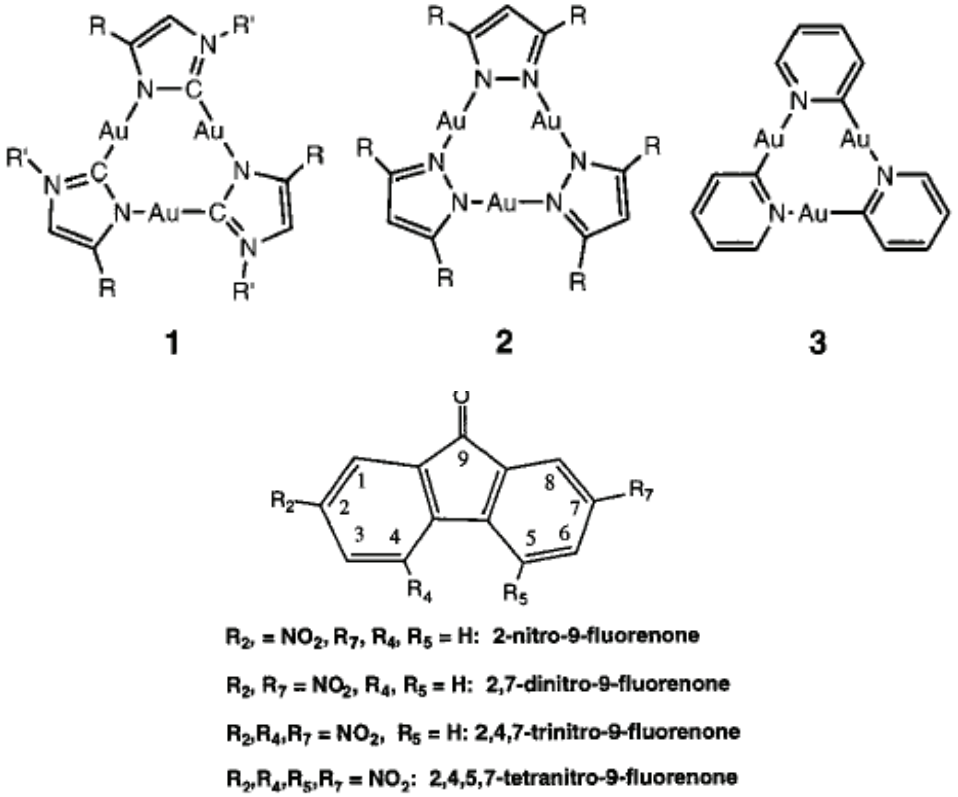
Υπάρχουν πολυάριθμες αναφορές στη σύγχρονη βιβλιογραφία, σχετικά με τις υπερμοριακές ενώσεις που σχηματίζονται από αλληλεπιδράσεις *π*-οξέος/*π*-βάσης που εμφανίζουν ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες. Ο Burini και οι συνεργάτες του[7] ανέφεραν τη σύνθεση και τη μελέτη της δομής υπερμοριακών συστημάτων κυκλικών τριπυρηνικών clusters του χρυσού(I) με αρένια στα οποία τα διάφορα μόρια στοιβάζονται το ένα πάνω από το άλλο σχηματίζοντας μια σχεδόν τελείως κάθετη στήλη. Οι υπερμοριακές ενώσεις των CTCs του χρυσού(I) αναφέρθηκε επίσης ότι "ενθυλακώνουν" μικρά οργανικά μόρια, όπως το C_6F_6, το TCNQ (TetraCyaNoQuinodimethane) ενώ το ίδιο έχει αναφερθεί και για τα CTCs του υδράργυρου(II), όπου τα υπερμόρια εμφανίζουν μια γραμμική αλυσίδα με "άπειρο" αριθμό των επιμέρους μορίων από τα οποία αποτελούνται.[3,4] Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί το CTC του χρυσού(I) με τύπο $\{Au_3(CH_3N{=}COCH_3)_3\}$ (Σχήμα 1.14) το οποίο εμφανίζει έντονο χρώμα που οφείλεται σε μεταφορά φορτίου.



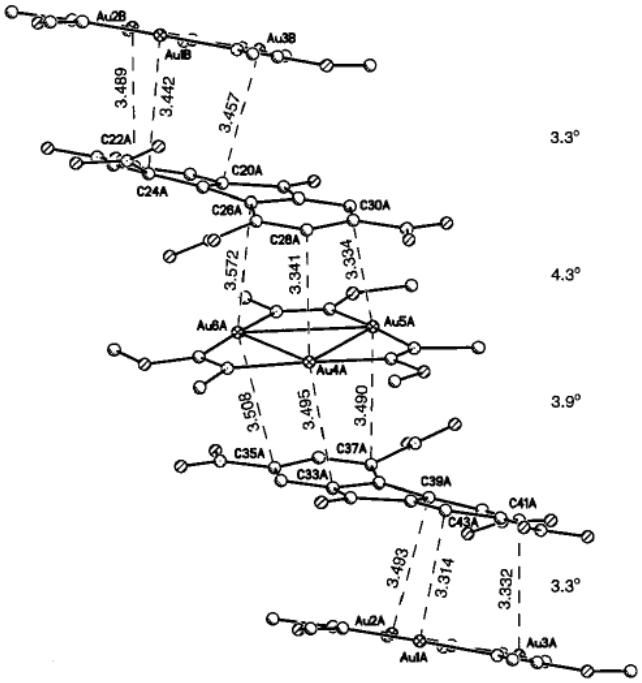
Σχήμα 1.14 Κρυσταλλική δομή του υπερμορίου $\{Au_3(CH_3N{=}COCH_3)_3\}\cdot\{$2,4,7-τρινιτρο-9-φλουορενόνη$\}$.

Σχετικά πρόσφατα, αναφέρονται στη βιβλιογραφία[22] η σύνθεση και η κρυσταλλική δομή τεσσάρων ανάλογων ενώσεων με νιτρο-9-φλουρενόνες. Τα υπερμοριακά αυτά συστήματα είναι το $\{Au_3(CH_3N{=}COCH_3)_3\}\cdot\{$2,4,7-τρινιτρο-9-φλουορενόνη$\}$ με έντονο κίτρινο χρώμα, το $\{Au_3(CH_3N{=}COCH_3)_3\}\cdot\{$2,4,5,7-τετρανιτρο-9-φλουορενόνη$\}$ το $\{Au_3(CH_3N{=}COCH_2CH_3)_3\}_2\cdot\{$2,7-δινιτρο-9-φλουορενόνη$\}$ και το $\{Au_3(CH_3N{=}COCH_2CH_3)_3\}_2\cdot\{$2,4,7-τρινιτρο-9-φλουορενόνη$\}$ τα οποία εμφανίζουν όλα κόκκινο χρώμα (Σχήματα 1.15 και 1.16).

Η κρυσταλλική δομή των $\{Au_3(CH_3N{=}COCH_3)_3\}\{$2,4,7-τρινιτρο-9-φλουορενόνη$\}$ και $\{Au_3(CH_3N{=}COCH_3)_3\}\{$2,4,5,7-τετρανιτρο-9-φλουορενόνη$\}$, αποτελείται από στήλες, στις οποίες τα επίπεδα τριμερή του χρυσού(I) και τα σχεδόν επίπεδα μόρια των νιτρο-9-φλουρενονών είναι διαστρωμένα, με τα CTCs του χρυσού να κάνουν μία πρόσωπο με πρόσωπο (face-to-face) αλληλεπίδραση με το νιτροαρωματικό μέρος του δέκτη ηλεκτρονίων που θεωρείται ότι είναι το αρένιο.

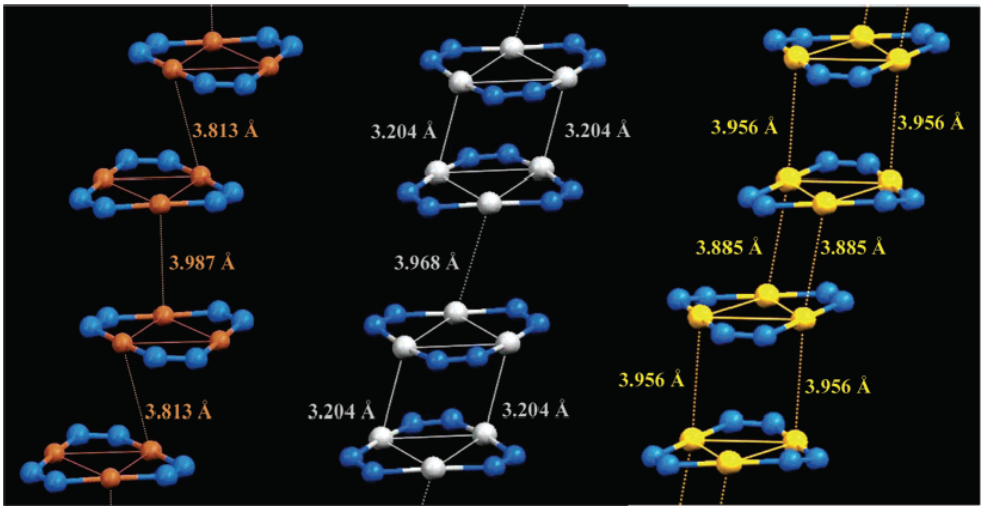


Σχήμα 1.15 Ορισμένα CTCs του Au(I) τα οποία σχηματίζουν υπερμοριακά συστήματα με διάφορα νιτρο-9-φλουρένια.



Σχήμα 1.16 Μια άποψη της στήλης που σχηματίζεται από CTCs του Au(I) και μόρια νιτρο-9-φλουορενόνης.

Η σταθερότητα των προϊόντων που σχηματίζονται σε αυτές τις υπερμοριακές στήλες έχει αποδοθεί κυρίως σε αλληλεπιδράσεις διασποράς και σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Ο Cundari και οι συνεργάτες του[23] περιγράφουν τη δομή, τη φωταύγεια και τις ιδιότητες οξέος-βάσεως των κυκλικών τριπυρηνικών συμπλόκων $\{[3,5\text{-}(CF_3)_2Pz]M\}_3$ (M = Cu^I, Ag^I ή Au^I). Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ αυτών των CTCs αποκάλυψε μια υπερμοριακή σύνδεση στην κρυσταλλική κατάσταση με διάταξη σε στήλες των μεταλλικών δακτυλίων (Σχήμα 1.17).



Σχήμα 1.17 Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων $\{[3,5\text{-}(CF_3)_2Pz]M\}_3$ (M_3) (M = Cu, Ag και Au) από αριστερά προς τα δεξιά, αντίστοιχα.

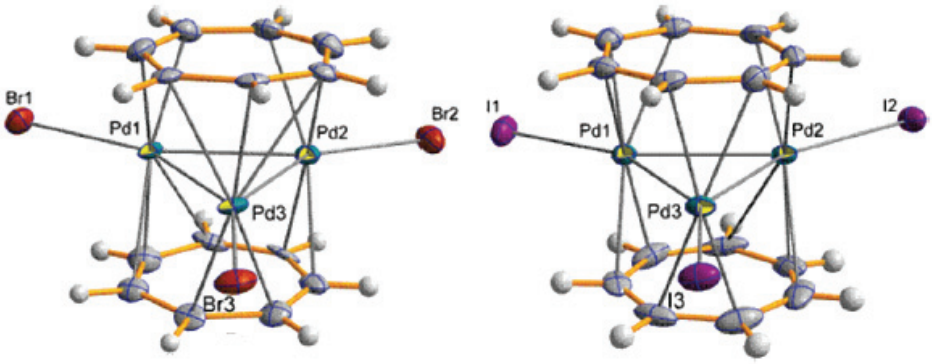
Οι ίδιοι ερευνητές έχουν απομονώσει επίσης μια ένωση στην οποία το τολουόλιο είναι "ενθυλακωμένο" μεταξύ των διμερών και τριμερών clusters του Au και οι ενώσεις που σχηματίζονται αντιστοιχούν σε γενικό τύπο $\{[Au_3]_2$:toluene$\}_\infty$. Η ένωση $\{[Au_3]_2$:toluene$\}_\infty$ είναι η πρώτη ένωση *π*-οξέος/*π*-βάσεως που απομονώθηκε ποτέ και στην οποία το τριπυρηνικό σύμπλοκο του Au(I) δρα ως οξύ. Τα μόρια τύπου "sandwich" και οι υπερμοριακές στήλες που σχηματίζονται μεταξύ του όξινου [{[3,5-(CF_3),5-(R)pz]Ag$\}_3$] (R = CF_3, Ph ή ^{t}Bu) Ag(I) CTC με πυράζολο-ligands (pz) και ενός πλούσιου σε ηλεκτρόνια αρωματικού *π*-συστήματος έχουν επίσης συντεθεί και τα πρώτα αποτελέσματα έδειξαν ότι εμφανίζουν έντονη φωταύγεια.[24,25] Ο Omary και οι συνεργάτες του[26] ανέφεραν τη φωτοευαισθητοποίηση του ναφθαλινίου κατά το σχηματισμό της υπερμοριακής ένωσης ($\{[3,5-(CF_3)_2Pz]Ag\}_3$ του Ag(I). Η υπερμοριακή αυτή δυαδική ένωση εμφανίζει δομή στήλης με το ναφθαλίνιο να βρίσκεται ανάμεσα (sandwiched) σε δυο CTCs του Ag(I) τα οποία λειτουργούν ως π-οξέα. Το υπερμοριακό σύστημα ναφθαλίνιο – CTC του Ag(I) εμφανίζει μείωση τριών τάξεων μεγέθους του χρόνου αποδιέγερσης της τριπλής κατάστασης (Τριπλή lifetime) έναντι του ελεύθερου ναφθαλινίου, γεγονός που το καθιστά ένα υποσχόμενο υλικό για χρήση σε οπτικοηλεκτρονικές συσκευές.

Ο Dias και οι συνεργάτες του[27] δημοσίευσαν τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό υπερμοριακών ενώσεων, οι οποίες σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση των CTCs $[3,5-(C_3F_7)_2TzM]^-$ (M = Cu^I ή Ag^I, Tz = τριαζόλιο) με τολουόλιο (Tol). Τα υπερμοριακά αυτά συστήματα έχουν το γενικό τύπο $\{[Tol][M''_3][Tol]\}_\infty$ (M''_3 = [3,5-$(C_3F_7)_2TzM]^-$) που θεωρείται πολύ ασυνήθιστος σε σχέση με το συνήθη γενικό τύπο $\{[M_3'']$[Ar]$\}_\infty$ (Ar = αρένιο). Διαλύματα της ένωσης $\{[3,5-(CF_3)_2PzCu\}_3$ που είναι ένα CTC του χαλκού(I) εμφανίζουν έντονη φωταύγεια, η οποία εξαρτάται από το διαλύτη, τη συγκέντρωση, τη θερμοκρασίας και το μήκους κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης.[6] Η ύπαρξη των υπερφθοριωμένων υποκαταστατών πυραζολίου σ' αυτά τα CTCs διευκολύνει την παρασκευή λεπτών φιλμ, τα οποία χρησιμοποιούνται στις συσκευές MOLED. Οι δομικές και φωτοφυσικές ιδιότητες του διμερούς $\{[Cu(Pz)]_3\}_2$ που σχηματίζεται από δυο τριμερή $[Cu(Pz)]_3$ μελετήθηκαν με τη βοήθεια υπολογιστικών μεθόδων.[8] Η κρυσταλλική δομή του υπερμοριακού συστήματος που σχηματίζει το CTC $\{[3,5-(CF_3)_2PzCu\}_3$ του χαλκού(I), βρέθηκε ότι είναι τύπου ζιγκ-ζαγκ.[28]

Εκτεταμένα υπερμοριακά συστήματα με ασυνήθιστες ιδιότητες φωταύγειας σχηματίζονται και μεταξύ CTCs του Hg(II) με διάφορα αρένια. Ο Gabbai και οι

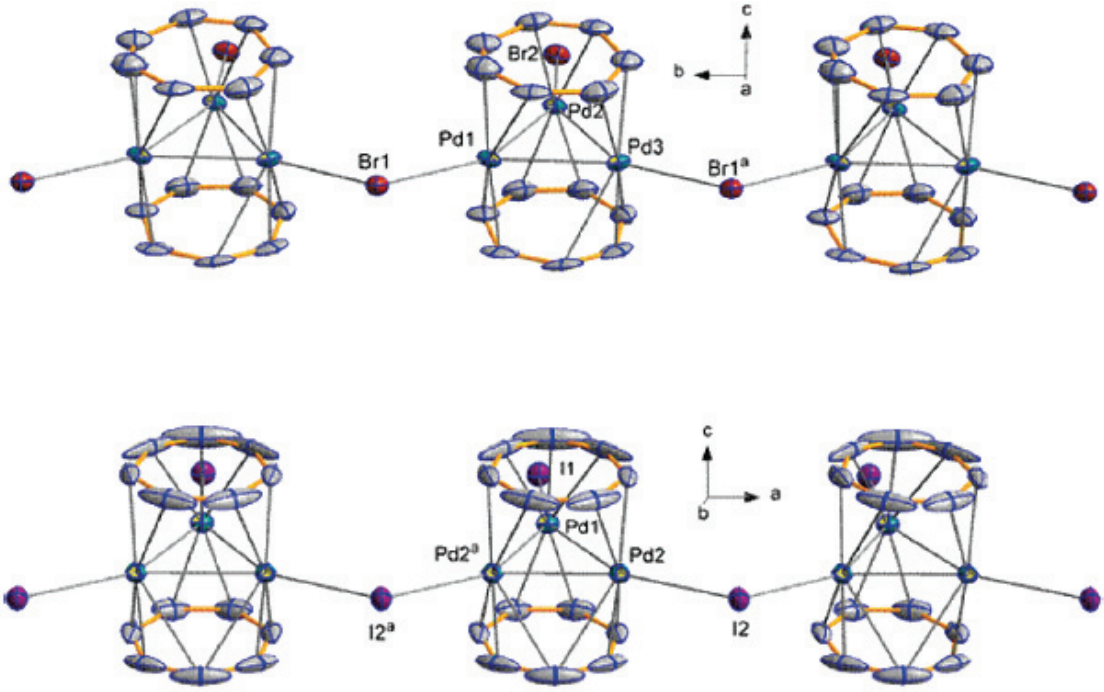
συνεργάτες του[9] ανέφεραν σχετικά ότι το CTC [(o-$C_6F_4Hg)_3$] του Hg(II) με ο-τετραφθοροβενζόλιο σχηματίζει υπερμοριακή στήλη, στην οποία το αρένιο αλληλεπιδρά με το CTC κατά τρόπο μ_6-η^2: η^2: η^2: η^2: η^2: η^2. HF, MP2 και DFT κβαντοχημικοί υπολογισμοί της ηλεκτρονιακής δομής και του φάσματος απορρόφησης της ένωσης [Hg_3(o-$C_6F_4)_3]_n${βενζόλιο} (n = 1, 2) αποκάλυψαν τις π-τύπου διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.[29] Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ένωση ο-τετραφθοροβενζόλιο υδράργυρος(II) σχηματίζει διμερή προϊόντα μέσω αλληλεπιδράσεων Hg-Hg παρουσία ακετόνης.[10] Η ηλεκτρονιακή δομή, το επαγόμενο ρεύμα του δακτυλίου και οι φωτοφυσικές ιδιότητες αυτών των διμερών του Hg(II) μελετήθηκαν με τη βοήθεια υπολογισμών relativistic DFT.[29] Τα CTCs του Hg(II) έχουν μελετηθεί εκτενώς και έχει αναφερθεί μια σειρά υπερμοριακών ενώσεων που προκύπτουν από αλληλεπιδράσεις πάκτωσης $\pi\cdots\pi$ με μια μεγάλη ποικιλία από αρένια, όπως είναι το διφαινύλιο, ναφθαλίνιο, τριφαινυλένιο, πυρένιο, φαινανθρένιο, μεσιτυλένιο, τολουόλιο, ορθο-, μετα- και παρα-ξυλόλιο, Ν-μεθυλο-ινδόλιο και Ν-μεθυλο-καρβαζόλιο.[9-15] Το CTC [(o-$C_6F_4Hg)_3$] που είναι οξύ κατά Lewis σχηματίζει διπλά μόρια τύπου sandwich ακόμη και με μόρια φερροκενίου, [Cp_2Fe] και νικελοκενίου, [Cp_2Ni].[14] Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ο σχηματισμός υπερμορίων μεταξύ του [(o-$C_6F_4Hg)_3$] CTC και Ν-ετεροκυκλικών ενώσεων οδηγεί σε μια θεαματική μεταβολή των ιδιοτήτων φθορισμού τους και συγκεκριμένα του χρόνου αποδιέγερσης (fluorescence lifetime), ο οποίος μειώνεται έως και πέντε τάξεις μεγέθους.[15]

Σύνθεση υπερμοριακών συστημάτων έχει γίνει και με CTCs του Pd. Για παράδειγμα, το 2006 ο Murahashi και οι συνεργάτες του[30] δημοσίευσαν τη σύνθεση ενός τέτοιου συστήματος του τύπου [$Pd_3Tr_2Cl_3$][PPh_4]. Στο υπερμοριακό αυτό σύστημα τα άτομα του μετάλλου υιοθετούν τριγωνική διάταξη με το μεταλλικό δακτύλιο που σχηματίζεται να βρίσκεται σε παράλληλη θέση και ενδιάμεσα από τους δακτυλίους των κατιόντων τροπυλίου, $C_7H_7^+$. Επίσης ο Mulligan και οι συνεργάτες του[31] ανέφεραν το 2009 τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό σειράς πολυμερών ενώσεων που σχηματίζονται από ένα τριπυρηνικό cluster του παλλαδίου και δύο τροπύλια (Tr) [$Pd_3Tr_2X_2$] με διάφορα αλογόνα ως υποκαταστάτες (Σχήμα 1.18).



Σχήμα 1.18 Δομές υπερμορίων των τριπυρηνικών clusters παλλαδίου.

Οι ενώσεις αυτές συντέθηκαν σε καλή απόδοση και χαρακτηρίστηκαν με πολυπυρηνική φασματοσκοπία NMR, φασματοσκοπία μάζας, μικροανάλυση και κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ. Ένα απροσδόκητο προϊόν ήταν ένα ανόργανο πολυμερές, το οποίο αποτελείται από συνδεδεμένες μονάδες ενός τριπυρηνικού cluster του παλλαδίου με δύο τροπύλια $[Pd_3Tr_2X_2]_\infty$ (X = Cl, Br και I) (Σχήμα 1.19).



Σχήμα 1.19 Δομές των πολυμερικών ενώσεων του παλλαδίου.

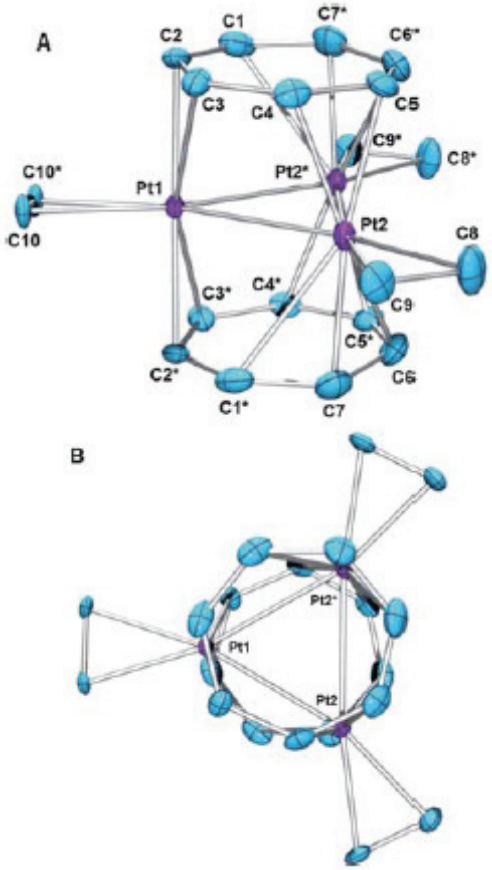
Αυτή είναι και η πρώτη αναφορά παραδείγματος τριπυρηνικών συμπλόκων του παλλαδίου με αλογόνα ως υποκαταστάτες τα οποία χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικά. Τέλος, ο Babbini και οι συνεργάτες του[32] ανέφεραν το 2010 τη σύνθεση μίας νέας σειράς τριπαλλαδικών διτροπυλικών ενώσεων τύπου "sandwich" $[Pd_3Tr_2(E)_3][BF_4]_2$ (E = PPh_3, $AsPh_3$ και $SbPh_3$ και PEt_3), τα οποία τα χαρακτήρησαν

με πολυπυρηνική φασματοσκοπία NMR, φασματοσκοπία UV-vis και κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ. Η υποκατάσταση του ligand οδηγεί σε μια συστηματική μετατόπιση των χημικών μετατοπίσεων στα φάσματα ^{1}H and ^{13}C NMR του τροπυλίου, η οποία σχετίζεται με μετακινήσεις ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

Το μήκος δεσμού Pd-E αυξάνεται κατά τη σειρά P < As < Sb. Ωστόσο, αυτό μεταβάλλει μόνον ελαφρώς τα μήκη των δεσμών Pd-Pd, υποστηρίζοντας την υπόθεση ότι υπάρχουν μόνο ασθενείς δεσμικές αλληλεπιδράσεις Pd-Pd. Αξιοσημείωτη σταθερότητα εμφανίζει ο σκελετός της ένωσης $[Pd_3(\mu_3\text{-}C_7H_7)_2L_3]^z$ (L = Cl; z = –1, L = CH_3CN; z = +2), που σχηματίζεται από την αντίδραση του $Pd_2(dba)_3$ (dba = τρις-διβενζυλιδενο-ακετόνη) με ένα άλας του τροπυλίου $[C_7H_7][BF_4]$ με την παρουσία Cl^- ή CH_3CN.[17] Ωστόσο, είναι πολύ ενδιαφέρον να γνωρίζουμε πώς τρία μεταλλικά άτομα αυτο-συναρμολογούνται μεταξύ δύο επίπεδων τροπυλίων και αν ο σταθερός τριμεταλλικός σκελετός τύπου “sandwich” μπορεί να παρασκευαστεί με τη χρησιμοποίηση και άλλων μετάλλων μετάπτωσης.

Η χρήση του λευκοχρύσου αντί του παλλαδίου έδειξε ότι μπορεί να οδηγήσει, όχι μόνο σε ένα πρώτο βήμα για την επέκταση της χημείας των συμπλόκων με μεταλλικά φύλλα τύπου “sandwich” σε όλον τον πίνακα περιοδικότητας των στοιχείων, αλλά και στην κατανόηση του μηχανισμού με τον οποίο σχηματίζονται οι τριμεταλλικοί σκελετοί τύπου “sandwich”. Σε γενικές γραμμές αναμένεται οι δεσμοί Pt–υποκαταστάτης να είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Pd–υποκαταστάτης, όχι μόνο για την αντιδρώσα ουσία και το προϊόν αλλά και για το ενδιάμεσο. Κατά συνέπεια μεγαλύτερες πιθανότητες ανίχνευσης ενδιαμέσου προϊόντος αναμένεται σε αντίδρασεις τριπυρηνικών clusters Pt παρά Pd. Ο Murahashi και οι συνεργάτες του[17] το 2011 ανέφεραν τη σύνθεση μιας σειράς από δισ-κυκλοεπτατριένυλο τριγωνικά τριπλατινικά σύμπλοκα ως μια νέα κατηγορία οργανοπλατινικών ενώσεων τύπου “sandwich”. Τα τρις-αιθυλενο τριπλατινικά σύμπλοκα τύπου “sandwich” καθώς και τα μονοφαινυλο δις-αιθυλενικά τριγωνικά τριπλατινικά σύμπλοκα τύπου “sandwich” χαρακτηρίστηκαν δομικά με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ (Σχήμα 1.20). Με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας NMR αποδεικνύεται ότι ο σχηματισμός των ενώσεων αυτών γίνεται μέσω ενός μονοπυρηνικού κυκλοεπτατριενυλο Pt(II) ενδιάμεσου, που προκύπτει από τη συμπλοκοποίηση του Pt(II) μ’ έναν υποκαταστάτη τροπυλίου και το οποίο ανιχνεύεται in situ. Η ευκολία του σχηματισμού καθώς και η μετατροπή του μονοπυρηνικού ενδιάμεσου του Pt^{II} εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση των

υποκαταστατών, κάτι που λειτουργεί ως κλειδί για τον αποτελεσματικό σχηματισμό της ένωσης τύπου “sandwich”.



Σχήμα 1.20 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $[Pt_3(\mu_3\text{-}C_7H_7)_2(C_2H_4)_3][B(Ar^F)_4]_2$ (1΄-C_2H_4). Στο σχήμα δίνονται επιλεγμένα μήκη δεσμών (σε Å) και γωνίες (σε μοίρες).

Βιβλιογραφία

1. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murrillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience; 6th edition, **1999**.
2. Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D. *The Chemistry of Metal Clusters Complexes*, VCH Publishers, Inc., New York, **1990**.
3. Burini, A.; Fackler Jr., J. P.; Galassi, R.; Grant, T. A.; Omary, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Pietroni, B. R.; Staples, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11264.
4. Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Fackler Jr., J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9689.
5. Enomoto, M.; Kishimura, A.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5608.
6. Rasika-Dias, H. V.; Diyabalanage, V. K.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Franzman, M. A.; Omary, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12072.
7. Burini, A.; Mohamed, A. A.; Fackler Jr., J. P. *Comments on Inorganic Chemistry* **2003**, *24*, 253.
8. Grimes, T.; Omary, M. A.; Rasika-Dias, H. V.; Cundari, T. A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5823.
9. Tsunoda, M.; Gabbai, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8335.
10. King, J. B.; Haneline, M. R.; Tsunoda, M.; Gabbai, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9350.
11. Haneline, M. R.; Tsunoda, M.; Gabbai, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3737.
12. Omary, M. A.; Kassab, R. M.; Haneline, M. R.; Elbjeirami, O.; Gabbai, F. P. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2176.
13. Haneline, M. R.; King, J. B.; Omary, M. A. *Dalton Transactions* **2003**, 2686.
14. Haneline, M. R.; Gabbai, F. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5471.
15. Burress, C.; Elbjeirami, O.; Omary, M. A.; Gabbai, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12166.
16. Rasika-Dias, H. V.; Palehepitiya Gamage, C. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2192.
17. Murahashi, T.; Nagai, T.; Okuno, T.; Matsutani, T.; Kurosawa, H. *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 117.
18. Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 8049.
19. Grushin, V. V.; Herron, N.; LeCloux, D. D.; Marshall, W. J.; Petrov, V. A.; Wang, Y. *Chem. Commun.* **2001**, *16*, 1494.

20. Zhang, J.; Kan, S.; Ma, Y.; Shen, J.; Chan, W.; Che, C. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1723 and references therein.
21. Omary, M. A.; Mohamad, A. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Fackler Jr., J. P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1372 and references therein.
22. Olmstead, M. M.; Jiang, F.; Attar, S.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *39*, 1851.
23. Omary, M. A.; Mohamad, A. A.; Rawashdeh-Omary, Gonser, M. W. A.; Elbjeirami, O.; Grimes, T.; Cundari, T. A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8200.
24. Rasika-Dias, H. V.; Palehepitiya Gamage, C. S.; Keltner, J.; Diyabalanage, H. V. K.; Omari, I.; Eyobo, Y.; Dias, N. R.; Roehr, N.; McKinney, L.; Poth, T. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2979.
25. Rasika-Dias, H. V.; Singh, S; Campana, C. F. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3943.
26. Rasika-Dias, H. V.; Diyabalanage, H. V. K.; Eldabaja, M. G.; Elbjeirami, O.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7489.
27. Mendizabal, F.; Burgos, D.; Olea-Azar, C. *Chem. Phys. Let.* **2008**, *463*, 272.
28. Muñoz-Castro, A.; MacLeod-Carey, D.; Arratia-Pérez, R. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 646.
29. Fayet, P.; Granzer, F.; Hegenbart, G.; Moisar, E.; Pischel, B.; Wöste, L. *Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters* **1986**, *3*, 299.
30. Murahashi, T.; Fujimoto, M.; Oka, M.-a.; Hashimoto, Y.; Uemura, T.; Tatsumi, Y.; Nakao, Y.; Ikeda, A.; Sakaki, S.; Kurosawa, H. *Science* **2006**, *313*, 1104.
31. Mulligan, F. L.; Babbini, D. C.; Davis, I. R.; Hurst, S. K.; Nichol, G. S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2708.
32. Babbini, D. C.; Mulligan, F. L.; Schulhauser, H. R.; Sweigart, T. C.; Nichol, G. S.; Hurst, S. K. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4307.

2

Θ Ε Ω Ρ Η Τ Ι Κ Ο Μ Ε Ρ Ο Σ

2.1 Βασικές αρχές της υπολογιστικής κβαντικής χημείας

Ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται με τον τρόπο εφαρμογής των θεωρητικών αρχών της κβαντομηχανικής σε διάφορα χημικά συστήματα αποτελεί την Κβαντική Χημεία. Η ανάπτυξη και εφαρμογή κβαντοχημικών υπολογιστικών μεθόδων αποτελεί το αντικείμενο της υπολογιστικής κβαντικής χημείας. Ο ρόλος της υπολογιστικής χημείας στην προώθηση της έρευνας σε μια πληθώρα επιστημονικών κλάδων, όπως πχ της συνθετικής οργανικής, οργανομεταλλικής και ανόργανης χημείας, της μοριακής βιολογίας, της μοριακής ηλεκτρονικής, της ραδιοαστρονομίας, της αστροχημείας, της νανοχημείας, της πυρηνικής φυσικής και της φυσικής στερεής κατάστασης είναι σήμερα αδιαμφισβήτητα ανεκτίμητος. Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι και υπολογιστικές τεχνικές, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων βασίζεται στις αρχές της κβαντομηχανικής και στοχεύουν στην επίλυση της θεμελιώδους εξίσωσης της κβαντομηχανικής, της περίφημης εξίσωσης Schrödinger.

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

Οι υπολογιστικές μέθοδοι μοριακών κβαντοχημικών υπολογισμών μπορούν να καταταγούν σε τρεις κατηγορίες:

1. *ημιεμπειρικές μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών*
2. *ab initio μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών*
3. *DFT μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών*

Ημιεμπειρικές μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών

Σ' αυτήν την κατηγορία κβαντοχημικών υπολογισμών παραμετροποιούνται ορισμένα ολοκληρώματα, οπότε μ' αυτόν τον τρόπο πετυχαίνεται απλοποίηση των υπολογισμών. Από τις πιο γνωστές ημιεμπειρικές μεθόδους είναι η PPP που πήρε το όνομά της από τους Pariser, Parr και Pople και χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη π-ηλεκτρονιακών συστημάτων. Η οικογένεια NDO (Neglect of Differential Overlap), που αποτελεί επέκταση της μεθόδου PPP και περιλαμβάνει τις μεθόδους CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap), MINDO (Modified INDO), NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) και η LEDO (Limited expansion of Diatomic Overlap). Τέλος αξίζει να αναφέρουμε τις μεθόδους PCILO και EHMO που κυρίως χρησιμοποιείται για την κατανόηση πολλών προβλημάτων ιδιαίτερα στην οργανική χημεία, ενώ έχουν αναπτυχθεί και πολλές άλλες.

***Ab initio* μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών**

Οι *ab initio* κβαντοχημικοί υπολογισμοί στηρίζονται στις βασικές αρχές της κβαντομηχανικής και επικεντρώνονται στην επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger αποκλείοντας όμως τη χρησιμοποίηση εμπειρικών δεδομένων. Οι *ab initio* υπολογισμοί δεν παρέχουν ακριβείς λύσεις της εξίσωσης Schrödinger, αλλά στο πλαίσιο μιας μεθόδου διαταραχών ή μεταβολών δε χρησιμοποιούν καμία προσέγγιση, ενώ όλα τα ολοκληρώματα υπολογίζονται με ακρίβεια 8 δεκαδικών ψηφίων. Το βασικό μειονέκτημα των *ab initio* κβαντοχημικών υπολογισμών είναι η πολυπλοκότητά τους. Απαιτούν πολύ χρόνο και τεράστια υπολογιστική ισχύ με αποτέλεσμα το κόστος τους να είναι μεγάλο σε σχέση με τις άλλες μεθόδους και να μην μπορούν να εφαρμοστούν από έναν απλό πειραματικό χημικό, παρά μόνο από κάποιον εξειδικευμένο κβαντικό χημικό.

DFT μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών

Οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί DFT στηρίζονται στη θεωρία της συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) η οποία αναπτύχθηκε από τους Walter Kohn και Pierre Hohenberg. Οι Kohn και Hohenberg διατύπωσαν το 1964 ένα θεώρημα σύμφωνα με το οποίο είναι αρκετό να γνωρίζουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα της βασικής κατάστασης ενός κβαντικού συστήματος για να υπολογίσουμε όλες τις παρατηρίσιμες ιδιότητές του. Ένα χρόνο αργότερα ο Kohn και Sham παρήγαγαν ένα σύστημα εξισώσεων, γνωστών ως εξισώσεις Kohn-Sham, η λύση των οποίων μας δίνει την κυματοσυνάρτηση και την ενέργεια των κβαντικών συστημάτων. Οι υπολογισμοί DFT είναι πολύ ευκολότεροι, λιγότερο χρονοβόροι και με μικρότερες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχή απ’ ότι οι *ab initio* υπολογισμοί.

Επειδή για την εκπόνηση της διατριβής αυτής επιλέξαμε τους DFT κβαντοχημικούς υπολογισμούς εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους των μελετούμενων συστημάτων θα αναφερθούμε στη συνέχεια μόνο στη βασική δομή και τα χακτηριστικά των υπολογιστικών μεθόδων της DFT.

2.2 Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT)

Η Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory) γνωστή με το ακρώνυμο DFT αποτελεί σήμερα το πιο δημοφιλές εργαλείο υπολογισμών ηλεκτρονιακής δομής των ιδιοτήτων των βασικών καταστάσεων μεγάλης ποικιλίας χημικών συστημάτων, όπως ατόμων, μορίων, clusters και στερεών.[1] Προτού αναφέρθούν οι λόγοι για τη δημοτικότητα και τα οφέλη της DFT είναι σκόπιμο να οριστεί καταρχήν η έννοια της λέξης συναρτησιακή (Functional) και να αναπτύχθούν τα θεωρήματα στα οποία βασίζεται η DFT.

Στα μαθηματικά μια συνάρτηση $f(x)$ αποτελεί έναν κανόνα που συνδέει έναν αριθμό με κάθε τιμή της μεταβλητής χ για την οποία ορίζεται η συνάρτηση. Κατά ανάλογο τρόπο μια συναρτησιακή $F(f)$ αποτελεί έναν κανόνα που συνδέει έναν αριθμό με κάθε συνάρτηση f.

Το 1964 οι Pierre Hohenberg και Walter Kohn έδειξαν ότι η εξίσωση Schrödinger που είναι μια εξίσωση της κυματοσυνάρτησης N-ηλεκτρονίων, που περιέχει 3N μεταβλητές, τις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων στο χώρο, ή ακόμη και τέσσερις όταν λαμβάνεται υπόψη και το σπιν των ηλεκτρονίων μπορεί να δοθεί και με τη μορφή μιας εξίσωσης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που περιέχει μόνο τρεις μεταβλητές.[2] Με άλλα λόγια η DFT προσπαθεί να υπολογίσει την E_0 και άλλες μοριακές ιδιότητες από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ_0 της βασικής κατάστασης, χωρίς να είναι απαραίτητο να υπολογίσει τη μοριακή κυματοσυνάρτηση.

Ένα βήμα παραπέρα για την εφαρμογή της DFT σε πραγματικά συστήματα έγινε το 1965 από τους Kohn και Sham με τη διατύπωση των φερώνυμων εξισώσεων[3] (εξισώσεις KS) που προέκυψαν από το θεώρημα των Hohenberg-Kohn.

Οι εξισώσεις KS ανασχεδιάζουν το πρόβλημα της εξίσωσης Schrödinger των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων κινούμενων σε εξωτερικό ιονικό δυναμικό (ion potential) σε πρόβλημα μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων κινούμενων σε «δρών» δυναμικό (effective potential). Οι συνεισφορές στην ολική ενέργεια διαιρούνται σε δύο κύρια μέρη. Το πρώτο μέρος που υπολογίζεται εύκολα περιέχει τις κινητικές ενέργειες, τις δυναμικές ενέργειες και τις κλασσικές ενέργειες Coulomb των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Το δεύτερο μέρος είναι αυτό που παρουσιάζει δυσκολίες στους υπολογισμούς και συνίσταται από τις υπόλοιπες ενέργειες. Οι ενέργειες αυτές ενσωματώνουν κβαντικά φαινόμενα πολλών σωμάτων. Το μέρος

αυτό της εξίσωσης KS ονομάζεται συναρτησιακή ανταλλαγής-ενέργειας συσχέτισης (exchange correlation energy).

$$E_0 = \int \rho(r) v(r) dr + \overline{T_s}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Η συναρτησιακή ανταλλαγής-ενέργειας συσχέτισης διαχωρίζεται συνήθως σε δύο μέρη τη συναρτησιακή ανταλλαγής (exchange functional) και τη συναρτησιακή ενέργειας συσχέτισης (correlation functional). Η συναρτησιακή ανταλλαγής προκύπτει από την αρχή της αντισυμμετρίας, ενώ η συναρτησιακή ενέργειας συσχέτισης περιλαμβάνει την ενέργεια συσχέτισης Coulomb, η οποία συνδέεται με τις διηλεκτρονικές απώσεις, τον όρο της κινητικής συσχέτισης και μιας αυτο-αλληλεπιδρώσας συσχέτισης (Self-Interaction Correlation, SIC). Η SIC προκύπτει από το γεγονός ότι ένα μέρος της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ρ συγκεκριμένου ηλεκτρονίου αλληλεπιδρά λαθεμένα με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ίδιου ηλεκτρονίου δια μέσου του χώρου. Είναι γνωστό ότι ένα ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να αλληλεπιδράσει με τον εαυτό του.

Το δεύτερο μέρος της εξίσωσης KS είναι το μόνο άγνωστο μέρος της εξίσωσης. Αν γνωρίζαμε την ακριβή συναρτησιακή ανταλλαγής – συσχέτισης όλες οι ιδιότητες ενός συστήματος θα μπορούσαν να υπολογιστούν με ακρίβεια κατά το ίδιο τρόπο με τον οποίο υπολογίζονται οι ιδιότητες του μοριακού υδρογόνου με βάση την εξίσωση Schrödinger. Η συναρτησιακή αυτή είναι γνωστή ως «μαντική» συναρτησιακή (Divine Functional).

Το πρώτο βήμα για τη «μαντική» συναρτησιακή ήταν η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation) με το ακρώνυμο LDA, όπου μόνο το ηλεκτρόνιο σε ένα σημείο του συστήματος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συνεισφοράς αυτού του σημείου στην ολική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης του συστήματος. Οι Hohenberg και Kohn έδειξαν ότι, όταν η πυκνότητα μεταβάλλεται αργά ως προς τη θέση στο χώρο, η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης δίνεται από τη σχέση:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr$$

όπου $dr = dxdydz$ και ε_{xc} είναι η ενέργεια ανταλλαγής συν την ενέργεια συσχέτισης για ηλεκτρόνιο σε jellium. Το jellium είναι ένα υποθετικό, ηλεκτρικά ουδέτερο, απείρου όγκου σύστημα που αποτελείται από άπειρο αριθμό αλληλεπιδρώντων

ηλεκτρονίων, τα οποία κινούνται σε χώρο με ομοιόμορφα κατανεμημένα θετικά φορτία. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου έχει μια μη μηδενική σταθερή τιμή. Αυτό σημαίνει ότι η LDA υποθέτει ένα ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων, ωστόσο όμως εφαρμόζεται επιτυχώς και για ανομοιογενή συστήματα. Γι' αυτόν το λόγο η LDA χρησιμοποιείται εκτεταμένα ακόμη και σήμερα.

Η γενίκευση της LDA που επιτρέπει διαφορετικά χωρικά τροχιακά για ηλεκτρόνια με αντίθετο σπιν είναι γνωστή ως προσέγγιση τοπικής πυκνότητας σπιν (Local Σπιν Density Approximation) και φέρει το ακρώνυμο LSDA.[4] Η LSDA δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την LDA για μόρια ανοιχτής στιβάδας και για μοριακές γεωμετρίες κοντά στο σημείο διάστασης αφού χειρίζεται ξεχωριστά την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των *α* σπιν $\rho^{\alpha}(\mathbf{r})$ και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των *β* σπιν $\rho^{\beta}(\mathbf{r})$. Έτσι η συναρτησιακή ανταλλαγής-συσχέτισης γράφεται με τη μορφή:

$$E_{xc}^{LSDA} = E_{xc}\left[\rho^{a}, \rho^{b}\right]$$

Η LSDA κάνει την υπόθεση όπως και η LDA ότι η $\rho(\mathbf{r})$ είναι μια συνάρτηση της θέσης που μεταβάλλεται αργά. Παρά το γεγονός ότι αυτό δεν είναι σωστό η LSDA δουλεύει παρδόξως καλά για τον υπολογισμό μοριακών γεωμετριών, δονητικών συχνοτήτων και διπολικών ροπών ακόμη και για ενώσεις συναρμογής των μεταβατικών μετάλλων. Όμως οι ενέργειες ατομοποίησης που υπολογίζονται με την LSDA δεν είναι πολύ ακριβείς. Για πιο ακριβή αποτελέσματα χρειάζονται συναρτησιακές πέραν της LSDA.

Οι προσπάθειες για τον προσδιορισμό του γιατί η LDA και η LSDA δουλεύουν αρκετά καλά οδήγησαν σε μια βελτιωμένη προσεγγιστική συναρτησιακή, τη συναρτησιακή που ονομάστηκε προσέγγιση γενικευμένης κλίσης (Generalized Gradient Approximation) με το ακρώνυμο GGA. Οι συναρτησιακές LDA και LSDA βασίζονται στο μοντέλο του ομοιογενούς αερίου ηλεκτρονίων που είναι κατάλληλο για ένα σύστημα, όπου η πυκνότητα μεταβάλλεται αργά ως προς τη θέση. Η ολοκληρούμενη ποσότητα E_{xc}^{LDA} είναι μια συναρτησιακή μόνον της πυκνότητας και ολοκληρούμενη ποσότητα της E_{xc}^{LSDA} είναι συνάρτηση των $\rho^{\alpha}(\mathbf{r})$ και $\rho^{\beta}(\mathbf{r})$. Συναρτήσεις που είναι πέραν των LDA και LSDA ικανών να δώσουν ακριβέστερα αποτελέσματα απαιτούν τη διόρθωση της LSDA για τη μεταβολή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ως προς τη θέση. Οι συναρτησιακές GGA το κάνουν αυτό με την εισαγωγή της κλίσης των $\rho^{\alpha}(\mathbf{r})$ και $\rho^{\beta}(\mathbf{r})$ στην ολοκληρούμενη ποσότητα. Αυτό

σημαίνει ότι η *f* είναι κάποια συνάρτηση των πυκνοτήτων σπιν και των κλίσεών τους, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$(E_{xc}^{GGA}\left[\rho^a, \rho^b\right] = \int f\left(\rho^a(r), \rho^b(r), \nabla\rho^a(r), \nabla\rho^b(r)\right)dr$$

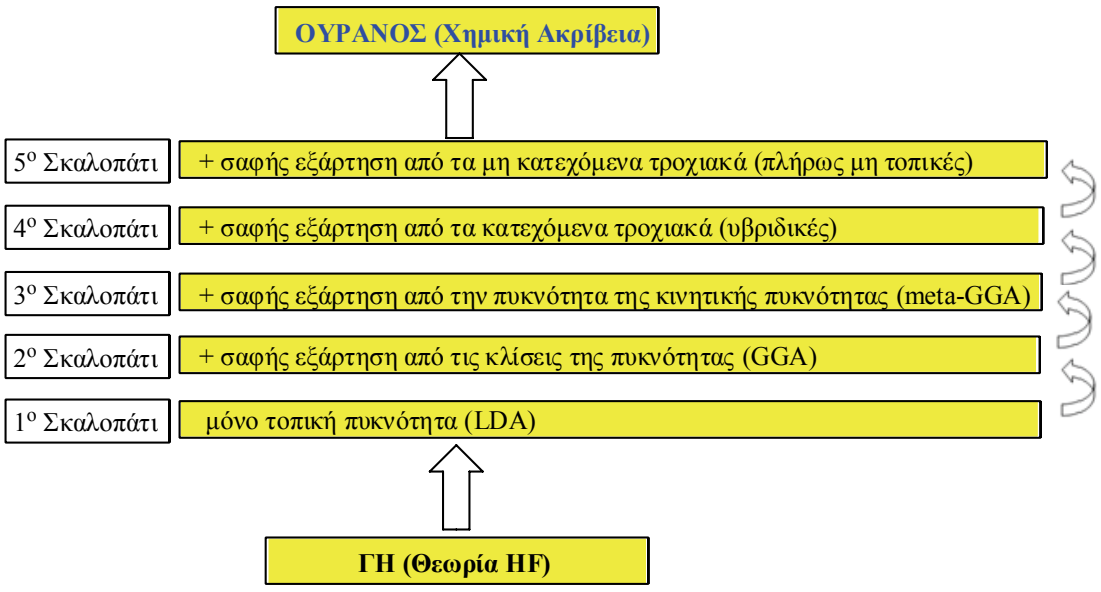
Οι διορθωμένης κλίσης συναρτησιακές ονομάζονται συχνά και «μη τοπικές» συναρτησιακές επειδή εισάγονται κάποια μη τοπικά φαινόμενα κατά τον προσδιορισμό της συνεισφοράς των σημείων στην ολική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης. Η ολική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης στις GGA διαχωρίζεται σε μέρη ανταλλαγής και συσχέτισης τα οποία μοντελοποιούνται ξεχωριστά. Οι διορθωμένης κλίσηςσυναρτησιακές παρέχουν βελτιωμένη ακρίβεια για μοριακά συστήματα, αλλά χρειάζονται παραπέρα βήματα ώστε να δημιουργήσουμε τις «μαντικές» συναρτησιακές.

Το 1993 ο Becke[5] πρότεινε ένα μείγμα συναρτησιακών GGA με ακριβή συναρτησιακή ανταλλαγής προκύπτοντας έτσι μια υβριδική συναρτησιακή. Η ακριβής συναρτησιακή ανταλλαγής συμβολίζεται μερικές φορές ως E_x^{HF} επειδή χρησιμοποιεί έναν ορισμό Hartree Fock για την E_x. Μετά από την πρόταση του Becke προτάθηκαν πολλές υβριδικές συναρτησιακές. Μερικές από αυτές δημιουργούνται από πρώτες αρχές, ενώ μερικές άλλες βασίζονται σε προηγούμενες υβριδικές συναρτησιακές και αποτελούν μάλλον βελτιωμένες υβριδικές συναρτησιακές.

Οι υβριδικές συναρτησιακές δεν δίνουν μόνον καλές γεωμετρικές δομές, δονητικές συχνότητες και διπολικές ροπές, αλλά και ακριβείς ενέργειες ατομοποίησης. Ως εκ τούτου οι περισσότεροι από τους υπολογισμούς DFT που γίνονται σήμερα χρησιμοποιούν υβριδικές συναρτησιακές για τον υπολογισμό της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης. Σήμερα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υβριδικών συναρτησιακών. Αυτό αποτελεί καλό σημάδι για τη χρησιμότητα της DFT, όμως υπάρχει σοβαρή ένδειξη ότι καμιά από τις υβριδκές συναρτησιακές δεν είναι κατάλληλη για όλα τα συστήματα. Ένα άλλο πρόβλημα που προκύπτει από προηγούμενες παρατηρήσεις είναι ότι αυξανόμενης της πολυπλοκότητας των συστημάτων που ερευνώνται με την DFT το ζήτημα της επιλογής της σωστής συναρτησιακής καθίσταται πολύ δύσκολο. Πράγματι ο καλύτερος τρόπος για να εκτιμήσουμε κάθε νέα συναρτησιακή στην DFT είναι να εκτελέσουμε συστηματικές συγκρίσεις των αποτελεσμάτων που υπολογίζονται με διάφορες συναρτησιακές με τα καλύτερα θεωρητικά και πειραματικά αποτελέσματα. Αν και οι υβριδικές

συναρτησιακές δίνουν γενικά ακριβή αποτελέσματα χρειάζονται παραπέρα βελτιώσεις της ακρίβειας των υπολογισμών DFT καθώς επίσης και την ανάπτυξη ακόμη καλύτερων συναρτησιακών. Οι δύο κύριες στρατηγικές που ακολουθούνται στην ανάπτυξη βελτιωμένων συναρτησιακών είναι οι «σκάλα του Ιακώβ» (jacob's ladder) και οι υβριδικές συναρτησιακές.

Τον Ιούνιο του 2000 στο συμπόσιο DFT2000 στο Menton της Γαλλίας ο John Perdiew παρουσίασε το όραμά του για πέντε γενεές συναρτησιακών με τη μορφή της σκάλας του Ιακώβ.[6] Το σχήμα της σκάλας του Ιακώβ είναι η παραδοσιακή στρατηγική στην κοινότητα των φυσικών και είναι μια επέκταση της στρατηγικής που οδηγεί στις GGA. Σύμφωνα με τη Βίβλο ο Ιακώβ είδε σε ένα όνειρο μια σκάλα που κατέβαινε από τον Ουρανό στη γη και άγγελοι να σκαρφαλώνουν και να κατεβαίνουν τη σκάλα. Στο όραμα του Perdew οι άγγελοι είναι οι χρήστες της DFT που ανεβαίνουν τη σκάλα για να κερδίσουν μεγαλύτερη ακρίβεια αλλά και που χρειάζεται να είναι σε θέση να κατεβούν τη σκάλα ανάλογα με τις ανάγκες τους. Η σκάλα στο σχήμα του Perdiew (Σχήμα 2.1) έχει πέντε σκαλοπάτια τα οποία οδηγούν στις «μαντικές» συναρτησιακές, τον Ουρανό που είναι ο τελικός στόχος στην ανάπτυξη των συναρτησιακών.



Σχήμα 2.1 Το σχήμα της σκάλας του Ιακώβ που παρουσιάστηκε σε συνέδριο από τον John Perdew το 2000.

Το πρώτο σκαλοπάτι αποτελεί η LDA που χρησιμοποιεί μόνον την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Το δεύτερο σκαλοπάτι αποτελεί η GGA που λαμβάνει υπόψην και την κλίση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Τα τρίτο σκαλοπάτι περιέχει

τις meta-GGA συναρτησιακές, όπου ειάγεται και η πυκνότητα κινητικής ενέργειας. Το τέταρτο σκαλοπάτι προσεγγίζει τις «μαντικές» συναρτησιακές με τη χρησιμοποίηση της ακριβούς ανταλλαγής. Αυτό πετυχαίνεται με την προσθήκη της πλήρους εξάρτησής της από τα κατεχόμενα τροχιακά. Το πέμπτο και τελικό σκαλοπάτι διατηρεί όλες τις προηγούμενες εξαρτήσεις και προσθέτει και την εξάρτηση από τα κενά τροχιακά καθιστώντας έτσι τη συναρτησιακή ολοκληρωτικά μη τοπική.

Το σχήμα της σκάλας του Ιακώβ υιοθετήθηκε από τους φυσικούς. Στην κοινότητα όμως των χημικών η κύρια στρατηγική είναι ο εξευγενισμός της χρήσης των υβριδικών συναρτησιακών. Η φιλοσοφία της στρατηγικής αυτής είναι η ανάπτυξη νέων υβριδικών συναρτησιακών και η εκτίμησή τους ώστε να έχομε καλύτερη προσέγγιση των «μαντικών» συναρτησιακών ανταλλαγής-συσχέτισης. Είναι βέβαιο ότι το μίγμα συναρτησιακών ακριβούς ανταλλαγής και GGA συνήθως καθορίζεται από το ταίριασμα ορισμένων ιδιοτήτων των μορίων.

2.3 Οι πιο κοινές συναρτησιακές από το 1964 μέχρι σήμερα

Στους Πίνακες 2.1, 2.2 και 2.3 δίνονται οι συναρτησιακές που προτάθηκαν από το 1964 μέχρι το 1989 (Πίνακας 2.1), από το 1990 μέχρι το 1999 (Πίνακας 2.2) και από το 2000 μέχρι σήμερα (Πίνακας 2.3).

Πίνακας 2.1: Οι πιο κοινές συναρτησιακές από το 1964 έως το 1989.

Ακρώνυμο	**Έτος**	**Συγγραφείς**	**Σχόλια**
BR89	1989	Becke and Roussel	xc, meta-GGA
LYP	1988	Lee, Yang and Par	c, GGA
B88	1988	Axel Becke	x, GGA
P86	1986	John Perdew	c, GGA
PW86	1986	Perdew and Yang	x, GGA
LM83	1983	Langreth and Mehl	c, GGA (first)
PZ81	1981	Perdew and Zunger	xc, SIC
Xalpha	1974	Slater	x, local
LDA	1965	many	xc, local

Η πρώτη συναρτησιακή ήταν η LDA που αναπτύχθηκε το 1965. Το 1974 ο Slater για να βελτιώσει την LDA εισήγαγε τη μέθοδο Χα.[7,8] Η Χα είναι μια τοπική συναρτησιακή στην οποία η συνεισφορά της ενέργειας συσχέτισης λαμβάνεται ίση με το μηδέν. Μερικά χρόνια αργότερα, το 1981 οι Perdiew και Zunger[9] ανέπτυξαν μια συναρτησιακή που ονομάστηκε PZ81 στην οποία έλαβαν υπόψη τους και τη

διόρθωση αυτο-αλληλεπίδρασης. Ωστόσο το μεγαλύτερο βήμα έγινε το 1983 με την ανάπτυξη της συναρτησιακής LM83 από τους Langreth και Mehl.[10] Η LM83 θεωρείται ότι είναι η πρώτη συναρτησιακή GGA για την ενέργεια συσχέτισης. Η πρώτη συναρτησιακή GGA για την ενέργεια ανταλλαγής είναι η PW86 που αναπτύχθηκε το 1986 από τους Perdiew και Wang[11] μαζί με την P86 που αποτελεί τη GGA για την ενέργεια συσχέτισης.[12] Οι δύο αυτές συναρτησιακές χρησιμοποιήθηκαν σε μια μεγάλη ποικιλία συστημάτων, αλλά εγκαταλείφθηκαν μερικά χρόνια αργότερα όταν αναπτύχθηκαν νέες πιο ακριβείς συναρτησιακές.

Τον Ιανουάριο του 1988 οι Lee, Yang και Parr[13] εισήγαγαν τη συναρτησιακή συσχέτισης που φέρει το ακρώνυμο LYP από τα αρχικά των ονομάτων τους. Επαναδιατύπωσαν τη σχέση των Colle και Salvetti για την ενέργεια συσχέτισης στην οποία η πυκνότητα της ενέργειας συσχέτισης εκφράζεται με όρους της ηλεκτρονικής πυκνότητας και της Λαπλασιανής της μήτρας πυκνοτήτων δεύτερης τάξης HF, ώστε να συμπεριλάβει την πυκνότητα και την τοπική πυκνότητα κινητικής ενέργειας. Μετά την εισαγωγή της κλίσης της τοπικής πυκνότητας κινητικής ενέργειας, προέκυψε η συναρτησιακή LYP. Η LYP αποτελεί μια από τις πιο κοινές συναρτησιακές της ενέργειας συσχέτισης και χρησιμοποιείται σε πολλές υβριδικές συναρτησιακές, όπως είναι οι BLYP,[14,15] και B3LYP,[16] που δίνουν πολύ ακριβή αποτελέσματα.

Τον Σεπτέμβριο του ίδιου χρόνου, 1988, ο Becke[14] εισήγαγε μια συναρτησιακή ενέργειας ανταλλαγής με σωστή ασυμπτωτική συμπεριφορά. Ονόμασε τη συναρτησιακή αυτή B88. Η B88 περιέχει μια μόνο παράμετρο και σε εκείνη την περίοδο του χρόνου έδωσε σημαντικά ακριβή αποτελέσματα για μια ποικιλία ατομικών συστημάτων ξεπερνώντας προηγούμενες συναρτησιακές που περιείχαν δυο ή περισσότερες παραμέτρους. Τον επόμενο χρόνο οι Becke και Rousel[17] παρουσίασαν μια νέα συναρτησιακή ανταλλαγής meta-GGA, την οποία ονόμασαν BR89. Η συναρτησιακή ανταλλαγής BR89 θεωρείται ως μία από τις πρώτες συναρτησιακές meta-GGA.

Το 1991 οι Perdiew και Wang[18-20] εισήγαγαν την meta-GGA συναρτησιακή που ονομάστηκε PW91. Το 1993 ο Becke[16] πρότεινε τη μίξη της GGA με ακριβείς συναρτησιακές ανταλλαγής που οδήγησε στην υβριδική συναρτησιακή B3P. Η B3P είναι μια υβριδική συναρτησιακή που αναμειγνύει την ακριβή ανταλλαγή Hartree-Fock με τις συναρτησιακές VWN80c[21], B88x[14] και P91C.[19]

$$E_{xc}^{B3P} = E_x(LDA) + E_c(VWN80c) + a_0 E_x(HF) - a_0 E_x(LDA) + a_x E_x(B88_x) + a_c E_c(P91_c)$$

Πίνακας 2.2 Οι πιο κοινές συναρτησιακές από το 1990 έως το 1999.

Ακρώνυμο	**Έτος**	**Συγγραφείς**	**Σχόλια**
PBE0	1999	Adamo and Barone	xc, Hybrid
PKZB	1999	Perdew, Kurth, Zupan and Blaha	meta-GGA
VSXC	1998	Van Voorhis and Scuseria	xc, meta-GGA
mPW1PW91	1998	Adamo and Barone	Hybrid
HCTH-93	1998	Hamprecht, Cohen, Tozer and Handy	xc, GGA
K2-BVWN	1998	Sherif Kafafi	xc, Hybrid
B97	1997	Axel Becke	xc
PBE	1996	Perdew, Burke and Ernzerhof	xc, GGA
B3LYP	1994	Gaussian Inc.	xc, Hybrid
½ & ½	1993	Becke	Original Hybrid
PW91	1991	Perdew and Wang	Xc

Αν και θεωρείται ως η πρώτη υβριδική συναρτησιακή η αρχέτυπη υβριδική συναρτησιακή είναι ½ & ½ ή B93xc19 που εισήγαγε ο Becke νωρίτερα.

$$E_{xc}^{B93} = \frac{1}{2}E_x(HF) + \frac{1}{2}E_{xc}(LDA)$$

Το 1994 η Gaussian Inc.[22] εισήγαγε μια παραλλαγή της συναρτησιακής B3P την B3LYP.[16] Η νέα αυτή υβριδική συναρτησιακή τριών παραμέτρων αναμειγνύει τη συναρτησιακή ανταλλαγής B88 με τη συναρτησιακή συσχέτισης LYP[13] με ακριβή ανταλλαγή.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a_0)E_x(LDA) + a_0E_x(HF) + a_xE_x(B88) + a_cE_c(LYP) + (1-a_c)E_c(VWN)$$

όπου VWN21 είναι η συναρτησιακή συσχέτισης που εισήγαγαν οι Vosko, Wilk and Nusair και a_0, a_x και a_c οι τρείς παράμετροι. Οι τρεις παράμετροι που δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα έχουν τις τιμές 0.20 , 0.73 and 0.81 αντίστοιχα. Η B3LYP είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέχρι σήμερα συναρτησιακή αφού δίνει αποτελέσματα υψηλής ακριβείας για πολλές ιδιότητες ποικίλων συστημάτων.

Το 1996 οι Perdew, Burcke and Ernzerhof προσπάθησαν να βελτιώσουν τη συναρτησιακή PW91.[18-20] με την εισαγωγή μιας συναρτησιακής συσχέτισης GGA και την ονόμασαν συναρτησιακή PBE από τα αρχικά των ονομάτων τους.[23] Η PBE είναι μια απλή παραγωγή της PW91 στην οποία όλες οι παράμετροι είναι θεμελιώδεις σταθερές.

Το 1997 ο Becke ανέπτυξε την αρχική συναρτησιακή ανταλλαγής και τις συναρτησιακές συσχέτισης παράλληλου και αντιπαράλληλου σπιν σε εκθετικές σειρές που περιέχουν την πυκνότητα και την πρώτη παράγωγό τους. Συμπεριέλαβε ένα κλάσμα της ακριβούς τροχιακής ανταλλαγής και βελτιστοποίησε τις παραμέτρους

κατά τρόπο μη αυτοσυνεπή χρησιμοποιώντας μόνο ενεργειακά δεδομένα. Η νέα συναρτησιακή ανταλλαγής συσχέτισης είναι γνωστή ως B97[24-26] και περιέχει δέκα παραμέτρους

Οι Hamprect, Cohen, Tozer and Handy βασιζόμενοι στη συναρτησιακή B97 εισήγαγαν ένα χρόνο αργότερα μια νέα συναρτησιακή ανταλλαγής συσχέτισης που ονομάσανε HCTH.[27]

Στις αρχές του 1998 ο Kafafi πρότεινε την υβριδική συναρτησιακή K2-BVWN[28] η οποία έδωσε ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Την ίδια περίοδο οι Adamo και Baroneπρότειναν την υβριδική συναρτησιακή mPW91PW91[29] η οποία βελτίωσε τη συμπεριφορά μακρυνών αποστάσεων, ενώ οι Van Voorhis και Scuseria εισήγαγαν τη meta-GGA συναρτησιακή VSXC.[30] Η VSXC έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα συγκρίσιμα με αυτά άλλων συναρτησιακών της εποχής εκείνης είχε όμως το μειονέκτημα των πολλών παραμέτρων (συνολικά 21) που περιείχε.

$$E_{xc}^{VSXC} = \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma} e_{x,\sigma}^{LDA} f(x_{\sigma}, z_{\sigma}) dr + \int f(x_{\sigma}, z_{\sigma}) D_{\sigma} e_{c}^{LDA} dr$$

όπου $f(x_\sigma,z_\sigma)$ είναι μια μη τοπική συνάτηση που περιέχει πέντε παραμέτρους και οι αδιάστατες μεταβλητές x, z και D_σ αποτελούν ένα αδιάστατο παράγοντα.

Το 1999 οι Adamo και Barone πρότειναν την υβριδική συναρτησιακή PBE0[31] η οποία δεν περιέχει παραμέτρους. Η απουσία παραμέτρων στην PBE0 την κατέστησαν ευρύτατα διαδεδομένη στην Κβαντική Χημεία. Η PBE0 εφαρμόζεται επίσης με επιτυχία σε TD-DFT υπολογισμούς.

Πίνακας 2.3 Οι πιο κοινές συναρτησιακές από το 2000 έως σήμερα.

Ακρώνυμο	Έτος	Συγγραφείς	Σχόλια
M05-2X	2005	Zhao Schultz Truhlar	Hybrid meta
BMK	2004	Boese and Martin	xc, kinetic
X3LYP	2004	Xin Xu et al.	Hybrid
TPSS &TPSSh	2003	Perdew et al.	xc, meta-GGA& Hybrid
mPBE	2002	Adamo and Barone	xc
OPTX	2001	Handy and Cohen	x
HCTH-402	2001	Boese and Handy	xc, GGA
HCTH-147	2000	Handy et al.	xc, GGA
PCS00	2000	Salahub et al.	xc, meta-GGA
B00	2000	Axel Becke	xc, meta-GGA

Κατά το έτος 2000 προτάθηκαν πολλές νέες συναρτησιακές. Μία από αυτές ήταν η B00[32] που προτάθηκε από τον Becke και είναι μια meta-GGA συναρτησιακή

ανταλλαγής συσχέτισης. Μία άλλη καλά υποσχόμενη συναρτησιακή ήταν η PSC00[33] που δημιουργήθηκε από τους Proynov, Chermette και Salahub και περιείχε στη συσχέτιση την πυκνότητα κινητικής ενέργειας και τη Λαπλασιανή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ως μη τοπικές μεταβλητές. Το μέρος αυτό της συναρτησιακής συνδυάστηκε με τη μη τοπική συναρτησιακή του Becke. Τέλος οι Doltsinis, Handy and Sprik εισήγαγαν μια βελτιωμένη συναρτησιακή HCTH που ονομάσανε HCTH-147[34] λόγω της παραμετροποίησής της ως προς 147 συστήματα.

Το 2001 οι Handy και Cohen πρότειναν μια συναρτησιακή δύο παραμέτρων που ονόμασαν OPTX.[35] Οι συναρτησιακές OPTX συνδυάστηκαν στη συνέχεια με διάφορες συναρτησιακές συσχέτισης όπως π.χ. LYP, P86 και P91 για να δώσουν τις συναρτησιακές OLYP,[35,36] OP86[35,36] και OP91[35,36] αντίστοιχα.

Ένα χρόνο αργότερα οι Adamo και Barone πρότειναν μια τροποποίηση της συναρτησιακής ανταλλαγής PBE και τη δημιουργία της συναρτησιακής mPBE,[37] η οποία θεωρήθηκε την εποχή εκείνη ως η καλύτερη συναρτησιακή.

Το 2003 οι Tao, Perdew, Staroverov και Scuseria εισήγαγαν τη συναρτησιακή TPSS[38,39] που είναι κατάλληλη για υπολογισμό ιδιοτήτων μορίων, στερεών και επιφανειών. Μερικούς μήνες μετά οι Tao, Perdew, Staroverov και Scuseria εισήγαγαν μια υβριδική παραλλαγή της TPSS μιας παραμέτρου που ονόμασαν TPPSh.[40]

$$E_{xc}^{TPSSh} = aE_x^{exact} + (1-a)E_x^{TPSS} + E_c^{TPSS}$$

Η βέλτιστη τιμή της παραμέτρου είναι a = 0.10. Το γεγονός ότι η TPPSh παραμένει ομοιόμορφα ακριβής για μεγάλη ποικιλία συστημάτων πρέπει να θεωρηθεί ως μια από τις καλύτερες συναρτησιακές στη μοντέρνα υπολογιστική και κβαντική χημεία.

Στο τέλος του 2004 ο Xin Xu και οι συνεργάτες του εισήγαγαν μια τροποποιημένη συναρτησιακή B3LYP την X3LYP.[41]

$$E_{xc}^{X3LYP} = a_0 E_x^{Exact} + (1-a_0)E_x^{Slater} + a_x \Delta E_x^{extended} + a_c E_c^{VWN} + (1-a_c)E_c^{LYP}$$

όπου α_0, α_x, α_c είναι παράμετροι και $E_x^{extended}$ είναι η εκτεταμένη συναρτησιακή ανταλλαγής που περιέχει δύο νέες παραμέτρους τις α_{x1} and α_{x2}.

Κατά το τέλος του 2005 παρουσιάστηκαν δύο νέες συναρτησιακές.[42,43] Η πρώτη ονομάστηκε M05 και σχεδιάστηκε για πολύ γενικούς σκοπούς. Η M05 λειτουργεί πολύ καλά για την κινητική, τη θερμοχημεία και τις μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις των ενώσεων τόσο των στοιχείων των κύριων ομάδων του Πίνακα

Περιοδικότητας όσο και αυτών των στοιχείων μεταπτώσεως. Η δεύτερη παρουσιάστηκε από τους Yan Zhao, Nathan Schultz και Donald Truhlar είναι μια meta υβριδική συναρτησιακή ανταλλαγής συσχέτισης και ονομάστηκε M05-2X. Σε αντίθεση με την αρχική M05 η M05-2X είναι συναρτησιακή με υψηλή μη τοπικότητα και με διπλάσια ποσότητα μη τοπικής ανταλλαγής (2X) που παραμετροποιήθηκε μόνο για αμέταλλα. Η μοντέρνα αυτή συναρτησιακή λειτουργεί ακόμη καλύτερα για την κινητική, τη θερμοχημεία και τις μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις.

Τέλος, θα αναφέρουμε μερικές ακόμη συναρτησιακές που χρησιμοποιήθηκαν κατά καιρούς και χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα.[44-48] Αυτές είναι η B1B95, η mPW1PBE, η HSEh1PBE, η HSE1PBE, η O3LYP, η M062X, η BHandHLYP, η LC-wPBE, CAM-B3LYP, wB97XD, η P2BLYP και μια σειρά άλλων διορθωμένων μακρυνής περιοχής (Long-range corrected) κατάλληλων για τη μελέτη μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων (πχ B3LYP-D3, LC-wPBE, TPSS-D3, revPBE-D3, B2PLYP, κ.ά.). Όλες αυτές οι συναρτησιακές περιέχονται στο υπολογιστικό πακέτο Gaussian09.[49]

2.4 Σύνολα βάσης

Σ' έναν υπολογισμό είτε αυτός είναι ab initio είτε είναι στο επίπεδο της DFT ο ερευνητής δεν έχει να επιλέξει μόνον την πιο κατάλληλη συναρτησιακή αλλά και το απαιτούμενο σύνολο βάσης (basis set). Το 1951 οι Hall και Roothaan εισήγαγαν μία νέα θεωρία την LCAO-SCF-MO, σύμφωνα με την οποία το κάθε τροχιακό SCF μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός κάποιων τροχιακών συναρτήσεων βάσης. Με αυτόν τον τρόπο μια κυματοσυνάρτηση ενός πολύπλοκου συστήματος ηλεκτρονίων μπορεί να γραφεί και ως γραμμικός συνδυασμός ενός συνόλου μονοηλεκτρονιακών συναρτήσεων. Το σύνολο αυτό είναι προκαθορισμένο και ονομάζεται σύνολο βάσης. Οι συναρτήσεις βάσης μοιάζουν με τα ατομικά τροχιακά, αλλά ως σύνολο βάσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε άλλο σύνολο συναρτήσεων.

Γενικότερα οι συναρτήσεις βάσης που χρησιμοποιούνται στους καβντοχημικούς υπολογισμούς είναι δύο τύπων:

1 Τα τροχιακά τύπου Slater (STO)

2 Τα τροχιακά τύπου Gauss (GTO)

Τα τροχιακά τύπου Slater αποτελούν εκθετικές συναρτήσεις που για ένα άτομο *α* θα είναι της μορφής:

$$S(\zeta,r) = N_n r_\alpha^{\,n-1} \exp(-\zeta r) \cdot Y_l^m(\theta_\alpha \varphi_a)$$

όπου N_n είναι η σταθερά κανονικοποίησης, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές και ζ ο τροχιακός εκθέτης που η τιμή του καθορίζει την έκταση του τροχιακού στο χώρο. Τα τροχιακά τύπου Slater προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής :

$$V(r) = \frac{\zeta n}{r} + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2}$$

Ο ζ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως παράμετρος μεταβολών για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής των συντελεστών. Για l = n-1 το δυναμικό αυτό είναι ανάλογο του r^{-1}, οπότε τα τροχιακά είναι ίδια με τα ατομικά τροχιακά των υδρογονοειδών ατόμων. Τα τροχιακά τύπου Slater παρέχουν σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης τόσο κοντά όσο και μακριά από το χώρο του πυρήνα και αποτελούν τις καλύτερες συναρτήσεις βάσης για κβαντοχημικούς υπολογισμούς σε ατομικό επίπεδο. Όμως, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μοριακούς υπολογισμούς γιατί ο υπολογισμός είναι αρκετά χρονοβόρος και τα αποτελέσματα όχι και τόσο καλά.

Τα τροχιακά τύπου Gauss είναι και αυτά εκθετικές συναρτήσεις που διαφέρουν από τα τροχιακά τύπου Slater μόνο ως προς τον τροχιακό εκθέτη.

$$G(\zeta,r) = N_n r_\alpha^{\,n-1} \exp(-\zeta r^2) \cdot Y_l^m(\theta_\alpha \varphi_a)$$

όπου N_n είναι η και πάλι η σταθερά κανονικοποίησης , $Y_l^m(\theta, \varphi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές και ζ ο τροχιακός εκθέτης. Τα τροχιακά αυτά στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς χρησιμοποιούνται με την καρτεσιανή τους μορφή:

$$G(\zeta,r) = N_n x^i y^j z^k \exp(-\zeta r^2)$$

όπου i, j και k είναι μη αρνητικοί ακέραιοι αριθμοί. Όταν i + j+ k = 0 το τροχιακό είναι *s* τύπου. Όταν i +j + k = 1 είναι *p* τύπου και όταν i + j + k = 2 το GTO είναι *d* τύπου. Τα τροχιακά τύπου Gauss προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής:

$$V(r) = 2\zeta^2 r^2 + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2}$$

Τέτοιες συναρτήσεις είναι εύκολα ολοκληρώσιμες, γι' αυτό και αποτελούν τις κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμενες συναρτήσεις στους μοριακούς κβαντικούς υπολογισμούς.

Τα τροχιακά τύπου Gauss δεν παρέχουν σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης ούτε κοντά στον πυρήνα ούτε μακριά από αυτόν. Λόγω όμως των υπολογιστικών τους πλεονεκτημάτων αντικαθιστούν τα τροχιακά τύπου Slater στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Για την περιγραφή μιας συνάρτησης STO χρησιμοποιούνται συνήθως περισσότερα από ένα τροχιακά τύπου Gauss. Όσο περισσότερα τροχιακά τύπου Gauss αντικαθιστούν ένα τροχιακό τύπου Slater τόσο το καλύτερο.

2.5 Κυριότερα σύνολα βάσης

Μερικά από τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα σύνολα βάσης είναι τα εξής:

Σύνολα ελάχιστης βάσης (Minimal Basis Sets)

Τα σύνολα ελάχιστης βάσης ή απλού ζήτα όπως αλλιώς ονομάζονται αποτελούν τα πιο απλά σύνολα βάσης. Σε αυτά κάθε κατεχόμενο από ηλεκτρόνια τροχιακό των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο εκφράζεται με μία μόνο συνάρτηση βάσης. Τα σύνολα ελάχιστης βάσης μπορεί να περιέχουν STO ή GTO συναρτήσεις. Όταν έχουν STO κάθε συνάρτηση βάσης εκπροσωπείται από ένα STO. Όταν είναι GTO τότε απαιτούνται περισσότερα GTO για κάθε συνάρτηση βάσης, οπότε η συνάρτηση βάσης θα εκφράζεται ως γραμμικό άθροισμα ενός αριθμού GTO. Τα σύνολα ελάχιστης βάσης ονομάζονται και σύνολα απλού ζήτα γιατί για κάθε μία από τις συναρτήσεις βάσης πρόκειται να βελτιστοποιηθεί μόνο μια παράμετρος ζ. Τα σύνολα ελάχιστης βάσης δε δίνουν ακριβή αποτελέσματα, αλλά χρησιμοποιούνται περισσότερο για ποιοτικούς υπολογισμούς σε μεγάλα συστήματα.

Σύνολα βάσης διπλού ζήτα (Double Zeta Basis Sets)

Στα σύνολα βάσης διπλού ζήτα κάθε κατεχόμενο ατομικό τροχιακό εκφράζεται με δύο συναρτήσεις βάσης που είναι συνήθως STO. Η ονομασία DZ που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τέτοια σύνολα βάσης οφείλεται στο γεγονός ότι για κάθε συνάρτηση βάσης πρόκειται να βελτιστοποιηθούν δύο παράμετροι ζ_1 και ζ_2. Τα σύνολα βάσης διπλού ζήτα παρέχουν ικανοποιητική ακρίβεια στους μοριακούς κβαντικούς υπολογισμούς. Η ακρίβεια αυτή μπορεί να αυξηθεί ακόμα περισσότερο αν στα σύνολα βάσης προστεθούν συναρτήσεις πόλωσης.

Οι συναρτήσεις πόλωσης είναι τροχιακά με κβαντικό αριθμό l μεγαλύτερο από αυτόν των τροχιακών που περιγράφουν τη βασική κατάσταση του ατόμου. Τα τροχιακά αυτά στο ουδέτερο άτομο δεν περιέχουν ηλεκτρόνια. Οι συναρτήσεις

πόλωσης χρησιμοποιούνται για την ακριβή περιγραφή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των μορίων, λόγω της χαμηλότερης συμμετρίας τους με τα άτομα και για περιγραφή της ανταπόκρισης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στην επίδραση κάποιου εξωτερικού πεδίου.

Εκτεταμένα σύνολα βάσης (Extended Basis Sets)

Σαν εκτεταμένα σύνολα βάσης θεωρούνται όλα τα σύνολα βάσης στα οποία το κάθε κατεχόμενο ατομικό τροχιακό εκφράζεται με περισσότερες από δύο συναρτήσεις βάσης. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των συναρτήσεων βάσης η ολική ενέργεια SCF ελαττώνεται και η περιγραφή των ατομικών και των μοριακών τροχιακών είναι όλο και καλύτερη. Εάν το εκτεταμένο σύνολο βάσης είναι απείρων διαστάσεων, που είναι οριακή περίπτωση, τα ατομικά και μοριακά τροχιακά περιγράφονται επακριβώς και η ενέργεια SCF έχει την ελάχιστη τιμή που είναι γνωστή ως όριο Hartree – Fock.

Σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO

Όπως προαναφέρθηκε, η χρησιμοποίηση συναρτήσεων βάσης STO καθιστά τους κβαντικούς υπολογισμούς δύσκολους αν όχι αδύνατους. Γι' αυτόν το λόγο οι συναρτήσεις STO έχουν αντικατασταθεί με GTO, οπότε η κάθε συνάρτηση βάσης STO αντικαθίσταται με γραμμικό συνδυασμό GTO και έτσι δημιουργούνται τα σύνολα βάσης ανάπτυξης STO με GTO που συμβολίζονται ως STO-NG. Στα σύνολα βάσης STO-NG ξεκινάμε με τη βελτιστοποίηση των εκθετών με ατομικούς υπολογισμούς SCF χρησιμοποιώντας σύνολα ελάχιστης βάσης. Στη συνέχεια προσομοιάζουμε το κάθε STO με γραμμικό συνδυασμό GTO. Αυτό μπορούμε να το πετύχουμε με τη βοήθεια της θεωρίας των ελάχιστων τετραγώνων. Το κάθε STO εκπροσωπείται από συγκεκριμένο γραμμικό συνδυασμό GTO. Τα *s* STO εκφράζονται με γραμμικό συνδυασμό *s* GTO, τα *p* STO με *p* GTO κοκ.

Σύνολα βάσης διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους (Split Valence Basis Set)

Στη Χημεία τα ηλεκτρόνια της στιβάδας σθένους είναι αυτά τα οποία λαμβάνουν κυρίως μέρος στη δημιουργία του χημικού δεσμού. Μπορούμε να δώσουμε μεγαλύτερη ευκαμψία σε ένα σύνολο βάσης STO-NG αν διακρίνουμε τα τροχιακά της στοιβάδας σθένους σε εσωτερικά και εξωτερικά τροχιακά και τους επιτρέψουμε να μεταβάλλονται ανεξάρτητα. Αυτά τα σύνολα βάσης ονομάζονται σύνολα βάσης «διαχωρισμένης» στοιβάδας σθένους ή σύνολα βάσης SV. Ο γενικός

τύπος γι' αυτά τα σύνολα βάσης είναι ο STO *l-mn*G, όπου *l*, *m* και *n* μας δίνουν τον αριθμό των GTO που προσομοιάζουν τα τροχιακά. Για παράδειγμα το σύνολο βάσης STO 4-31G στο άτομο του άνθρακα περιέχει 4 GTO που περιγράφουν το 1s τροχιακό (εσωτερική στοιβάδα), 3 GTO που περιγράφουν ένα σύνολο 2*s* και 2*p* «εσωτερικών» ατομικών τροχιακών (στοιβάδα σθένους) και 1 GTO που περιγράφει ένα σύνολο «εξωτερικών» 2*s* και 2*p* ατομικών τροχιακών (στοιβάδα σθένους). Μπορούμε επίσης να προσθέσουμε και συναρτήσεις πόλωσης που συμβολίζονται με έναν αστερίσκο * αν πρόκειται για προσθήκη *d* συναρτήσεων σε βαρύ άτομο ή με δύο αστερίσκους ** αν πρόκειται για προσθήκη *p* συναρτήσεων πόλωσης σε ελαφρύ άτομο.

Επιπροσθέτως για να περιγράψουμε ηλεκτρονιακές πυκνότητες που εκτείνονται σε μεγάλες αποστάσεις, όπως ανιόντα και ενώσεις με μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε συναρτήσεις διάχυσης. Το χαρακτηριστικό αυτών των συναρτήσεων διάχυσης είναι η πολύ χαμηλή τιμή του εκθέτη *ζ*. Αυτά τα σύνολα βάσης εμπεριέχονται στα σύγχρονα πακέτα λογισμικού για ηλεκτρονικούς υπολογιστές όπως το Gaussian 03 και το. Gaussian 09.

Δρώντα Πυρηνικά Δυναμικά (Effective Core Potential)

Τα στοιχεία τα οποία βρίσκονται στην τρίτη και σε υψηλότερες σειρές του περιοδικού πίνακα, όπως για παράδειγμα οι Ακτινίδες και οι Λανθανίδες, έχουν πολύ μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη δυσκολία περιγραφής τους από τα υπάρχοντα σύνολα βάσης, καθώς και την αύξηση στο χρόνο και στην υπολογιστική ισχύ για την ολοκλήρωση των κβαντικών υπολογισμών. Ο Hellman πρότεινε, δίνοντας λύση στο παραπάνω πρόβλημα, την αντικατάσταση των συναρτήσεων βάσης των εσωτερικών ηλεκτρονίων με έναν όρο δυναμικού στη χαμιλτωνιανή, το οποίο ονομάστηκε δρων πυρηνικό δυναμικό (Effective Core Potential, ECP) ή αλλιώς ψευδοδυναμικό (pseudopotential). Η γενική μορφή του είναι η εξής:

$$U_{ECP}(r) = \sum_i \alpha_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2}$$

όπου α_i, n_i και α_i εξαρτώνται από τη στροφορμή (*s-*,*p-*,*d-*,κτλ).

Η διαφορά του δρώντος πυρηνικού δυναμικού από τις ημιεμπειρικές μεθόδους είναι ότι σε αυτές δε λαμβάνονται καθόλου υπόψη τα εσωτερικά ηλεκτρόνια, ενώ στο ECP λαμβάνονται ως δυναμικό. Με τον τρόπο αυτό και τα εσωτερικά ηλεκτρόνια λαμβάνονται λοιπόν υπόψη και ο χρόνος του θεωρητικού

υπολογισμού μειώνεται κατά πολύ. Η ενέργεια η οποία προκύπτει από έναν τέτοιο υπολογισμό, στον οποίο χρησιμοποιείται σύνολο βάσης ECP, ονομάζεται ενέργεια στιβάδας σθένους. Σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι ορισμένες μοριακές ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα κοντά στον πυρήνα, δεν μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια όταν χρησιμοποιείται ένα σύνολο βάσης ECP. Ανάλογα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που θα περιέχει το δυναμικό του πυρήνα τα σύνολα βάσης ECP χωρίζονται σε δύο κατηγορίες.

1. Στα Relativistic Large Core ECP (RLC-ECP) τα οποία περιέχουν όλα τα ηλεκτρόνια, εκτός από αυτά τα οποία ανήκουν στην εξωτερική στιβάδα.
2. Στα Relativistic Small Core ECP (RSC-ECP) τα οποία δεν περιέχουν και την αμέσως προηγούμενη από τη στιβάδα σθένους.

Είναι προφανές ότι τα ECP που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία δίνουν γρηγορότερα αποτελέσματα, καθώς περιέχουν περισσότερα ηλεκτρόνια, ενώ αυτά της δεύτερης κατηγορίας είναι σαφώς πιο ακριβή. Δύο από τα πιο διαδεδομένα σύνολα βάσης ECP είναι το LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory Double Z) και το SDD (Stuttgart Dresden).

Σύνολα βάσης συμπυκνωμένων GTO (Contracted Gaussian Basis Set)

Τα σύνολα βάσης αυτού του τύπου είναι γραμμικοί συνδυασμοί GTO με συγκεκριμένους συντελεστές που είναι σταθεροί και παραμένουν σταθεροί και κατά τη διάρκεια του υπολογισμού. Η χρησιμοποίηση αυτών των συμπυκνωμένων GTO που συμβολίζονται ως CGTO απλοποιεί σημαντικά τον υπολογισμό και έτσι μειώνεται και ο χρόνος που χρειάζεται ο υπολογισμός.

Ο συνδυασμός των συνόλων βάσης συντελεί στο να προσεγγιστεί καλύτερα η κυματοσυνάρτησή του. Η επιλογή λοιπόν του κατάλληλου συνόλου βάσης είναι το κυριότερο στοιχείο ενός κβαντοχημικού υπολογισμού. Τα κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου συνόλου βάσης είναι τα εξής:

- ✓ Όσο μεγαλύτερο είναι το σύνολο βάσης τόσο πιο ακριβές είναι το αποτέλεσμα δηλαδή τα τροχιακά προσεγγίζονται με μεγαλύτερη ακρίβεια.
- ✓ Το σύνολο βάσης όμως δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλο ώστε να μειωθεί ο αριθμός των ολοκληρωμάτων που πρέπει να υπολογισθούν και κατά συνέπεια να μειωθεί και ο χρόνος και το κόστος του υπολογισμού.

- ✓ Οι συναρτήσεις βάσεις πρέπει να οδηγούν και σε ολοκληρώματα που λύνονται εύκολα για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε πιο πάνω.
- ✓ Οι συναρτήσεις που αποτελούν το σύνολο βάσης θα πρέπει να έχουν σωστή συμπεριφορά και κοντά και μακριά από τους πυρήνες.
- ✓ Τέλος όσο πιο χαμηλή είναι η τιμή της συνολικής ενέργειας τόσο καλύτερα. Η τιμή της συνολικής ενέργειας ελαττώνεται όταν έχουμε καλύτερη εκπροσώπηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των εσωτερικών στοιβάδων.

2.6 Πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού, NBO

Η πληθυσμιακή ανάλυση των φυσικών τροχιακών δεσμού (Natural Bond Orbital, NBO) δημιουργήθηκε με σκοπό να δώσει μια καλύτερη ερμηνεία της ηλεκτρονιακής δομής του μορίου που μελετάται με βάση τις δομές Lewis. Οι δομές Lewis μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την ερμηνεία του χημικού δεσμού, για το λόγο αυτό η μέθοδος NBO χρησιμοποιείται και για την ερμηνεία του Χημικού Δεσμού. Πρώτος εισήγαγε την έννοια των φυσικών τροχιακών ο Löwdin το 1955 προσπαθώντας μέσω αυτών να περιγράψει ένα μοναδικό σύνολο ορθοκανονικών συναρτήσεων ενός ηλεκτρονίου, οι οποίες είναι εγγενείς στην κυματοσυνάρτηση *N*-ηλεκτρονίων $\psi(1,2,\ldots,N)$. Με μαθηματικούς όρους οι συναρτήσεις αυτές μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι τα ιδιοτροχιακά της ψ και άρα τα καλύτερα δυνατά για να περιγράψουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητά της.

Η πληθυσμιακή ανάλυση των φυσικών τροχιακών (Natural Population Analysis) δημιουργήθηκε και χρησιμοποιήθηκε από τον Wheinhold και τους συνεργάτες του[50,51] και αποτελεί ένα ενδιάμεσο σε μία αλληλουχία μετασχηματισμών, που ξεκινάει από ένα σύνολο βάσης ατομικών τροχιακών, τα οποία μετασχηματίζονται σε διάφορα εντοπισμένα σύνολα βάσης, όπως τα φυσικά ατομικά τροχιακά (Natural Atomic Orbitals) τα οποία με τη σειρά τους μετασχηματίζονται σε φυσικά υβριδισμένα τροχιακά (Natural Hybrid Orbitals), σε φυσικά τροχιακά δεσμού (Natural Bond Orbitals) και τελικά σε φυσικά ημι-εντοπισμένα μοριακά τροχιακά (NLMOs). Τα τελευταία μπορούν να μετασχηματιστούν σε φυσικά μη-εντοπισμένα τροχιακά (Natural Orbitals) ή σε κανονικά μοριακά τροχιακά (Molecular Orbitals). Παρακάτω δίνεται σχηματικά η πορεία των μετασχηματισμών.

AOs → **NAO**s → **NHO**s → **NBO**s → **NLMO**s → **NO**s ή **MO**s

Όλα αυτά τα εντοπισμένα φυσικά σύνολα είναι πλήρη και ορθοκανονικά και περιγράφουν με μεγάλη ακρίβεια κάθε ιδιότητα της κυματοσυνάρτησης ψ.

2.7 Ανάλυση διαχωρισμού της ενέργειας (Energy Decomposition Analysis, EDA)

Η μέθοδος της ανάλυσης διαχωρισμού της ενέργειας (energy decomposition analysis, EDA) που αναπτύχθηκε από τον Morokuma[52] και τους Ziegler και Rauk[53] αποτελεί μια πανίσχυρη μέθοδο που γεφυρώνει το κενό μεταξύ της στοιχειώδους καβαντομηχανικής και της εννοιολογικά απλής ερμηνείας της φύσης του χημικού δεσμού. Σύμφωνα με την EDA η ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int}, μεταξύ δύο μοριακών θραυσμάτων A και B ενός μορίου A-B διαχωρίζεται σε τρείς καλώς οριζόμενους όρους που μπορούν να ερμηνευτούν με χημικούς όρους. Οι όροι αυτοί είναι: (1) η κλασσική ενέργεια ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων των A και B, ΔE_{elstat}, (2) οι απώσεις ανταλλαγής μεταξύ των A και B που οφείλονται στην απαγορευτική αρχή Pauli, ΔE_{Pauli} και (3) και η ενέργεια που κερδίζεται από τη μείξη των τροχιακών των A και B, ΔE_{orb}.

Σύμφωνα με την EDA ο σχηματισμός ενός μορίου A-B που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση Ψ_{AB} και έχει ενέργεια E_{AB} ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των θραυσμάτων A^0 και B^0 στις ηλεκτρονιακές και γεωμετρικές θεμελιώδεις τους καταστάσεις $\psi_A{}^0$ και $\psi_B{}^0$ με ενέργειες $E_A{}^0$ και $E_B{}^0$ συμβαίνει σε διάφορα στάδια. Στο πρώτο στάδιο τα θραύσματα A^0 και B^0 υφίστανται παραμόρφωση των γεωμετριών ισορροπίας τους και οι κυματοσυναρτήσεις $\psi_A{}^0$ και $\psi_B{}^0$ αποκτώντας τις γεωμετρίες που έχουν στο μόριο A-B και περιγράφονται από τις κυματοσυναρτήσεις ψ_A και ψ_B με ενέργειες E_A και E_B. Η ενέργεια που απαιτείται για τις παραμορφώσεις αυτές ονομάζεται προπαρασκευαστική ενέργεια (preparation energy) ΔE_{prep},

$$\Delta E_{prep} = E_A - E_A{}^0 + E_B - E_B{}^0$$

Η EDA εστιάζεται στην ανάλυση της ΔE_{int}, που δίνεται από τη διαφορά μεταξύ των ενεργειών του μορίου A-B και των προπαρασκευασθέντων θρυσμάτων E_A και E_B,

$$\Delta E_{int} = E_{AB} - E_A - E_B$$

Η ενέργεια διάσπασης δεσμού, D_e, είναι (εξ' ορισμού έχει αρνητικό πρόσημο) το άθροισμα των ΔE_{int} και ΔE_{prep},

$$-D_e = \Delta E_{int} + \Delta E_{prep}$$

Στο πρώτο στάδιο σχηματισμού του δεσμού τα παραμορφωμένα μοριακά θραύσματα Α και Β με «παγωμένες» πυκνότητες φορτίου πλησιάζουν το ένα το άλλο μέχρι τις θέσεις που έχουν στο σχηματιζόμενο δεσμό. Η κατάσταση αυτή αποτελεί το πρ-μόριο που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση $\psi_A\psi_B$ και έχει ενέργεια $E_{AB}{}^0$. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των «παγωμένων» πυκνοτήτων φορτίου των Α και Β στη γεωμετρία ισορροπίας του μορίου ΑΒ δίνει την κλασσική αλληλεπίδραση Coulomb ΔE_{elstat}, που στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ελκτική,

$$\Delta E_{int} = \sum_{a\in A}\sum_{\beta\in B}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \int drV_B(r)\rho_A(r) + \int drV_A(r)\rho_B(r) + \int\int dr_1 dr_2 \frac{\rho_A(r_1)\rho_B(r_2)}{r_{12}}$$

Στο δεύτερο στάδιο της EDA, η κυματοσυνάρτηση $\psi_A\psi_B$ αντισυμμετρικοποιείται για να δώσει μια ενδιάμεση κατάσταση Ψ^0 με ενέργεια E^0. Η διαφορά ενέργειας $E_{AB}{}^0$ - E^0 ονομάζεται άπωση ανταλλαγής (Pauli), ΔE_{Pauli}

$$\Psi^0 = NA\{\ \psi_A\psi_B\ \}$$

$$\Delta E_{Pauli} = E_{AB}{}^0 - E^0$$

Στο τρίτο στάδιο η Ψ^0 χαλαρώνει για να δώσει την τελική κατάσταση Ψ_{AB} που έχει ενέργεια E_{AB}. Η ελάτωση της ενέργειας που συμβαίνει ταυτοποιείται ως η ομοιοπολική συνεισφορά στο χημικό δεσμό. Ονομάζεται ενέργεια τροχιακής αλληλεπίδρασης, ΔE_{orb}

$$\Delta E_{orb} = E_{AB} - E_{AB}{}^0$$

Το άθροισμα των ΔE_{elstat}, ΔE_{Pauli} και ΔE_{orb} δίνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int},

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb}$$

Η ΔE_{orb} είναι πάντοτε ελκτική, η ΔE_{Pauli} είναι πάντα απωστική και η ΔE_{elstat} είναι συνήθως ελκτική.

2.8 Ανάλυση κατάτμησης του φορτίου (Charge Decomposition Analysis, CDA)

Η μέθοδος της ανάλυσης κατάτμησης φορτίου, CDA είναι μια μέθοδος πληθυσμιακής ανάλυσης που βασίζεται στη θεωρία μοριακών τροχιακών. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε[54] έχοντας ως στόχο την ανάλυση του χημικού δεσμού που σχηματίζεται μεταξύ ενός δότη και ενός δέκτη ηλεκτρονίων. Η CDA μπορεί να θεωρηθεί ως μια ποσοτική έκφραση του μοντέλου Dewar-Chatt-Duncanson (DCD)[55] σύμφωνα με το οποίο ο δεσμός μετάλλου - ligand είναι συνεργιστικός που κυρίως προκύπτει από ένα συνδυασμό μεταφοράς ηλεκτρονικής πυκνότητας από το ligand

προς το μέταλλο και το ανάποδο δηλαδή επαναφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από το μέταλλο προς το ligand. Με άλλα λόγια λαμβάνεται υπόψη ότι σε ένα δεσμό μετάλλου - ligand, M-L το μέταλλο και το ligand δρουν ως οξύ και βάση κατά Lewis αντίστοιχα. Η CDA εφαρμόσθηκε κυρίως στη μελέτη των σύμπλοκων ενώσεων των μεταβατικών μετάλλων δεδομένου ότι είναι η πολυπληθέστερη κατηγορία ενώσεων που διαθέτουν δεσμούς δότη-δέκτη e (δεσμοί συναρμογής, M-L). Σύμφωνα με τη βασική θεώρηση της CDA, η κυματοσυνάρτηση μιας σύμπλοκης ένωσης L_nTM-X εκφράζεται ως γραμμικός συνδυασμός των μοριακών τροχιακών των δυο θραυσμάτων κλειστής στοιβάδας (closed shell) L_nTM και X μεταξύ των οποίων σχηματίζεται δεσμός δότη/δέκτη e. Η αλληλεπίδραση L_nTM···X θεωρείται ότι προκύπτει από (α) αλληλεπικάλυψη κατεχόμενων MO του X με τα μη κατεχόμενα MO του L_nTM (μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας X → L_nTM, *d*), (β) αλληλεπικάλυψη μη κατεχόμενων MO του X με κατεχόμενα MO του L_nTM (επαναφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας X ← TML_n, *b*), (γ) αλληλεπικάλυψη κατεχόμενων MO του X με κατεχόμενα MO του L_nTM (απωστικός όρος πόλωσης X ↔ TML_n, *r*) και (δ) αλληλεπικάλυψη μη κατεχόμενων MO του X με μη κατεχόμενα MO του L_nTM (όρος ηρεμίας, Δ). Ο όρος Δ θεωρείται ότι δε συνεισφέρει στην ηλεκτρονιακή δομή του συμπλόκου και έχει βρεθεί ότι μπορεί να μας δώσει μια ένδειξη για το αν ο δεσμός X- TML_n αντιστοιχεί σε αλληλεπίδραση δότη/δέκτη e. Έτσι, όταν η τιμή του Δ αποκλίνει κατά πολύ από το 0 τότε ο δεσμός X-TML_n θεωρείται ότι είναι ομοιοπολικός δεσμός που σχηματίζεται μεταξύ δυο θραυσμάτων ανοικτής στοιβάδας (open shell). Αντίθετα, όταν το Δ είναι 0 ή κοντά στο 0 τότε ο δεσμός X-TML_n θεωρείται ότι αντιστοιχεί σε μια αλληλεπίδραση οξέος-βάσεως κατά Lewis ή με αλλά λόγια αλληλεπίδραση δότη/δέκτη e. Εφόσον η μεταφορά και η επαναφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας υπολογίζεται για κάθε MO χωριστά είναι δυνατό να υπολογισθεί η συνεισφορά της σ μεταφοράς X → TML_n και της π επαναφοράς X ← TML_n στην συνολική μεταφορά φορτίου που λαμβάνει χώρα μεταξύ των δυο θραυσμάτων X και TML_n. Η CDA μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό είτε με τη θεωρία HF, είτε με τη μέθοδο πληθυσμιακής ανάλυσης NBO είτε τέλος και με υπολογισμούς DFT οι οποίοι γίνονται με τροχιακά Kohn-Sham. Οι υπολογισμοί CDA δεν είναι ευαίσθητοι σε σχέση με είδος του συνόλου βάσης αν και έχει βρεθεί ότι για μεγάλα σύνολα βάσης παρουσιάζει κάποια εξάρτηση.

Βιβλιογραφία

1. Levine Ira N. *Quantum Chemistry 5th edition* **2000**.
2. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
3. Kohn, W.; Sham, L. J. Phys. Rev. **1965**, 140, A1133.
4. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
5. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
6. Perdew, J. P.; Schmidt, K. in *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*; Van-Doren, V., Alsenoy, C.V., Geerlings., P., Eds.; American Institute of Physics: New York **2001**.
7. Slater, J. C. *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*, (McGraw-Hill, New York, **1974**).
8. Schwarz, K. *Phys. Rev. B* **1971**, *5*, 2466.
9. Perdew J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
10. Langreth, D. C.; Mel, M. J. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 1809.
11. Perdew J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800.
12. Perdew J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
13. Lee, C.; Yang W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
14. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
15. Becke, A. D. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
16. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
17. Becke, A. D.; Roussel, M. R. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 3761.
18. Perdew J. P. *Phys. Rev. B* **1991,** *44*, 13298.
19. Perdew J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
20. Perdew J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
21. Vosko, S. H.; Wilk L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
22. Gaussian News, v.5, no. 2, summer **1994**, p.2.
23. Perdew J. P.; Burcke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
24. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8554.
25. Schmider, H. L.; Becke, A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8188.
26. Schmider, H. L.; Becke, A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9624.
27. Hamprecht, F. A.; Cohen, A. J.; Tozer, D. J.; Handy, N.C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6264.

28. Kafafi, S. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10404.
29. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
30. Voorhis, T. V.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 400.
31. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
32. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4020.
33. E. Proynov, H. Chermette and D. R. Salahub, J. Chem. Phys. **2000**, 113, 10013.
34. Boese, D. A.; Doltsinis, N. L.; Handy, N. C.; Sprik, M. J. *Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1670
35. Handy, N. C.; Cohen, A. *J. Mol. Phys*. **2001**, *99*, 403.
36. Xu, X.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8495.
37. Adamo, C.; Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5933.
38. Tao, J.; Perdew J. P.; Staroverov, V.N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003,** *91*, 146401.
39. Perdew J. P.; Tao, J.; Staroverov, V.N.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2004,** *120*, 6898.
40. Staroverov, V.N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129.
41. Xu, X.; Zhang, Q.; Muller, R. P.;. Goddard, W. A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014105.
42. Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364-382.
43. Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 121103.
44. Yanai, T.; Tew, D.; Handy, N. "A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)," *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
45. Mguyen, K. A.; Day, P. N.; Pachter, R. *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *110*, 2247.
46. Kobayashi, R.; Amos, R. D. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 106.
47. Li, R.; Zheng, J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12697.
48. Silverstein, D. W.; Jensen, L. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 194302.
49. Frisch, M. J.; Schlegel, H. B.; Scusseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millan, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda. R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao,

O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

50. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
51. Weinhold, F. *In The Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P.v.R. Ed.; John Wiley & Sons: Chichester **1998**, 1792.
52. Morokuma, K. *J Chem Phys* **1971**, *55*,1236.
53. Ziegler, T.; Rauk, A. *Theoretica Chimica Acta* **1977**, *46*,1.
54. Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
55. Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2929.

3

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Κβαντοχημικοί υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής των τριπυρηνικών clusters των λανθανιδίων και των νιτριδο-ενώσεών τους

Γενικά, οι υπολογισμοί που αφορούν clusters των λανθανιδίων είναι πολύ χρονοβόροι ενώ παράλληλα εμφανίζουν συχνά προβλήματα σύγκλισης SCF κατά την επίλυση των κβαντοχημικών εξισώσεων. Αυτά οφείλονται σε μια σειρά από αιτίες με κυριότερες το μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων, τα παρόμοιας ενέργειας και έκτασης στο χώρο 4*f*, 5*d*, 6*s* και 5*p* τροχιακά, τα σχετικιστικά φαινόμενα, η ισχυρή σύζευξη τροχιάς-σπιν (σπιν-orbit coupling) και η ενέργεια συσχέτισης (correlation energy).

Συγκεκριμένα, οι ενώσεις των λανθανιδίων χαμηλού αριθμού οξείδωσης, υιοθετούν συνήθως θεμελιώδη κατάσταση υψηλού σπιν και ως εκ τούτου απαιτείται η χρήση κυματοσυναρτήσεων με καλώς καθορισμένες ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις. Οι υπολογισμοί που αφορούν ενώσεις των λανθανιδίων, οι οποίες περιλαμβάνουν *f* μονήρη ηλεκτρόνια, είναι κυρίως *ab initio* υπολογισμοί στα επίπεδα θεωρίας CASSCF[1-3] και CASPT2.[4,5] Το γεγονός ότι σε αυτού του τύπου τους υπολογισμούς λαμβάνονται υπόψην όλες οι διεγερμένες καταστάσεις σθένους, περιορίζεται η χρήση τους σε μόρια μικρού μεγέθους ή αφορούν υπολογισμούς απλού σημείου (single point) για τον υπολογισνό μόνο της ενέργειας των μορίων των οποίων η γεωμετρία έχει βελτιστοποιηθεί με κάποια άλλη μέθοδο κβαντοχημικών υπολογισμών χαμηλότερου επιπέδου. Για παράδειγμα, το "γυμνό" ιον του ουρανυλίου διαθέτει 12 ενεργά τροχιακά (έξι δεσμικά και έξι αντιδεσμικά U-O_{yl} MOs) που πλησιάζει το όριο των 15 ενεργών τροχιακών, για το οποίο είναι δυνατό να γίνουν πλήρεις και ολοκληρωμένοι υπολογισμοί CASSCF/CASPT2.[6] Από την άλλη μεριά, οι υπολογισμοί DFT είναι πολύ ελκυστικοί για χρήση τους στη μελέτη συστημάτων των λανθανιδίων εξαιτίας της ταχύτητάς τους, αλλά και της σχετικά καλής ακρίβειας αποτελεσμάτων που μας παρέχουν.[7] Η επιλογή της χρήσης υπολογισμών DFT στην παρούσα μελέτη έγινε διότι ο στόχος της μελέτης αυτής είναι η βαθύτερη κατανόηση της φύσης των δεσμών και της μαγνητοτροπικότητας των υπο εξέταση συστημάτων των λανθανιδίων και όχι ο υπολογισμός φασματοκοπικών δεδομένων με εξαιρετικά υψηλή ακρίβεια. Έτσι, η βελτιστοποίηση (optimization) της δομής της θεμελιώδους κατάστασης των clusters $[c\text{-}Ln_3]^{+/0/-}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) έγινε με τη βοήθεια υπολογισμών ηλεκτρονιακής δομής DFT χρησιμοποιώντας το λογισμικό

Gaussian03.[8] Οι υπολογισμοί αυτοί εκτελέστηκαν χρησιμοποιώντας το υβριδικό συναρτησιακό B3LYP[9] σε συνδυασμό με το σύνολο βάσης STRSC (Stuttgart Relativistic Small-Core) το οποίο περιλαμβάνει ψευδοδυναμικά εσωτερικών ηλεκτρονίων (ECPs) για τα άτομα των λανθανιδίων.[10]

Η μελέτη περιελάμβανε μια εκτεταμένη διερεύνηση των υπερεπιφανειών δυναμικής ενέργειας με σκοπό την εύρεση όλων των πιθανών σπινομερών και τοπομερών (δομικά ισομερή είτε τριγωνικού σχήματος με συμμετρία D_{3h} ή και C_{2v}, είτε ανοικτού σχήματος V με συμμετρία C_{2v} ή ακόμη και γραμμικά, συμμετρίας $D_{\infty h}$) που είναι πιθανόν να εμφανίζουν τα clusters $[c\text{-}Ln_3]^{+/0/-}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu). Η πλήρης βελτιστοποίηση της γεωμετρίας πραγματοποιήθηκε για κάθε δομή με τη μέθοδο του Schlegel[11] και η εύρευση των τοπικών ελαχίστων στην PES επαληθεύτηκε με υπολογισμό των αρμονικών συχνοτήτων δόνησης που είχε ως αποτέλεσμα την απουσία φανταστικών ιδιοτιμών (NImag = 0). Αυτό επιτεύχθηκε με σύγκλιση SCF 10^{-9} au για τη μήτρα πυκνοτήτων (density matrix) και λιγότερο από 10^{-4} au για τη δύναμη rms. Η ύπαρξη ημι-εκφυλισμένων τροχιακών με χαρακτήρα κυρίως 4*f*, καθιστά αρκετές φορές προβληματική τη χρήση των μεθόδων DFT που δεν λαμβάνουν υπόψην την αλληλεπίδραση διαμορφώσεων (Configuration Interaction). Τα συνακόλουθα προβλήματα σύγκλισης SCF είναι δυνατό να επιλυθούν σε μεγάλο βαθμό με τη συμμετρικοποίηση της μήτρας πυκνοτήτων έτσι ώστε αυτή να ταυτίζεται με τη συμμετρία του μορίου (αυτό γίνεται με τη χρήση του keyword SCF=DSymm). Ωστόσο, ακόμη και με αυτόν τον τρόπο, οι υπολογισμοί των δομών συμμετρίας C_{2v} καθώς και των γραμμικών δομών $D_{\infty h}$ εμφάνισαν και πάλι προβλήματα σύγκλισης. Αντίθετα, οι υπολογισμοί για τα clusters $[c\text{-}La_3]^{+/0/-}$, $[c\text{-}Gd_3]^{+/0/-}$ και $[c\text{-}Lu_3]^{+/0/-}$ δεν εμφάνισαν προβλήματα, εξαιτίας της έλλειψης των παραπάνω εκφυλισμένων τροχιακών (κάθε ένα από τα 4*f* τροχιακά είναι απλά ή διπλά κατεχόμενο). Έτσι, σπινομερή καθώς επίσης και τοπομερή των συγκεκριμένων ενώσεων των λανθανιδίων βρέθηκαν με πολύ χαμηλή ενέργεια που θεωρείται ότι είναι κοντά προς εκείνη των πραγματικών θεμελιωδών καταστάσεων. Όλα τα μήκη και οι γωνίες δεσμών βελτιστοποιήθηκαν με ακρίβεια έως και 0.001 Å και 0.18° αντίστοιχα ενώ λήφθηκε υπόψην και η διόρθωση ενέργειας μηδενικού σημείου (ZPE).

Η πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού (NBO) έγινε χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία του Weinhold.[12-14] Οι τιμές του δείκτη τάξης δεσμού Wiberg (WBI) υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό AOMix.[15,16] Οι τανυστές μαγνητικής προστασίας υπολογίστηκαν με τη μέθοδο DFT/GIAO (gauge-

including atomic orbitals),[17,18] όπως αυτή συμπεριλαμβάνεται στο λογισμικό Gaussian03[8] χρησιμοποιώντας το επίπεδο θεωρίας B3LYP/STRSC. Οι τιμές της ανεξάρτητης του πυρήνα χημικής μετατόπισης (NICS) υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/STRSC σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται από τον Schleyer και τους συνεργάτες του.[19] Το στοιχείο τανυστή μαγνητικής προστασίας υπολογίστηκε για μια σειρά φανταστικών ατόμων, Bq εντοπισμένων στο κέντρο των δακτυλίων και κατά μήκος του άξονα z. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, αρνητικές τιμές NICS είναι ενδεικτικές διατροπικότητας (αρωματικότητας), ενώ θετικές τιμές δείχνουν παρατροπικότητα (αντιαρωματικότητα). Η μαγνητική απόκριση των συγκεκριμένων συστημάτων των λανθανιδίων μελετήθηκε ακόμη και με τις καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ σε συνδυασμό και με τους κανόνες επιλογής, με βάση τη συμμετρία των τροχιακών, που λαμβάνουν υπόψην τις πιο σημαντικές μεταφορικά ($T_{x,y}$) και περιστροφικά επιτρεπτές (R_z) μεταπτώσεις. Κατ' αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να προβλεφθεί και να εξηγηθεί ο τύπος της αρωματικότητας/αντιαρωματικότητας των μελετούμενων συστημάτων.

Οι τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητας (magnetic susceptibility) των υπο μελέτη clusters των λανθανιδίων υπολογίστηκαν με τη μέθοδο CSGT (Continuous Set of Gauge Transformations),[20-22] όπως αυτή εφαρμόζεται στο λογισμικό Gaussian03[8] χρησιμοποιώντας το επίπεδο θεωρίας B3LYP/STRSC.

Βιβλιογραφία

1. Roos, B. O. In *Advances in Chemical Physics*; Lawley K. P. Ed.; John Wiley & Sons: Chichester **1987**, 399.
2. Malmqvist, P.-Å.; Rendell, A.; Roos, B. O. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5477.
3. Roos, B. O. *Int. J. Quantum Chem.* **1980**, *17*, 175.
4. Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K.. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483.
5. Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
6. Gagliardi, L.; Roos, B. O. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 893.
7. Hunt, P. A. *Dalton Trans.* **2007**, 1743 and references therein.
8. Gaussian 03, Revision E.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Jr. Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji,

H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; C. Peng, Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

9. Becke, D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 648.
10. Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; Pitzer, R. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5852.
11. Schlegel, H. B. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214.
12. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
13. Weinhold, F. *In The Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P.v.R. Ed.; John Wiley & Sons: Chichester **1998**, 1792.
14. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. NBO 5.0 Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2001**.
15. Gorelsky, S. I. AOMixProgram for Molecular Orbital Analysis York University, Toronto, Canada (http://www.sg-chem.net).
16. Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187.
17. Ditchfield, R. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.
18. Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629.
19. Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
20. Keith, T. A.; Bader, R. F. W. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 1.
21. Keith, T. A.; Bader, R. F. W. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *210*, 223.
22. Cheeseman, J. R.; Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Keith, T. A. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497.

3.2 Κβαντοχημικοί υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής των CTCs *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) και των δυαδικών στηλών $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2)

Η γεωμετρία των ενώσεων CTCs *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) και των δυαδικών στηλών $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) βελτιστοποιήθηκε πλήρως, δίχως περιορισμούς συμμετρίας, κάνοντας χρήση της συναρτησιακής B97D, που περιλαμβάνει διορθώσεις αλληλεπιδράσεων διασποράς[1] μεγάλης εμβέλειας, σε συνδυασμό με το σύνολο βάσης[2-5] Def2-TZVP για όλα τα άτομα (το υπολογιστικό αυτό πρωτόκολλο συμβολίζεται ως B97D/Def2-TZVP). Οι γεωμετρίες των ενώσεων αυτών, αντιστοιχούν σε τοπικά ελάχιστα της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας (PES) όπως αυτό επαληθεύτηκε με υπολογισμό των αρμονικών συχνοτήτων δόνησης που είχε ως αποτέλεσμα την απουσία φανταστικών ιδιοτιμών (NImag = 0). Οι υπολογισμένες ηλεκτρονιακές ενέργειες διορθώθηκαν, σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία 298 K, συμπεριλαμβάνοντας έτσι την ενέργεια μηδενικού σημείου (ZPE) καθώς και τις συνεισφορές των μεταφορικών, περιστροφικών και δονητικών συναρτήσεων διαχωρισμού. Το σφάλμα υπέρθεσης συνόλου βάσης (BBSE) υπολογίσθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο counterpoise[6,7] όπως συμπεριλαμβάνεται στο λογισμικό Gaussian09.[8] Οι υπολογισμοί TDDFT πραγματοποιήθηκαν στην αέρια φάση περιλαμβάνοντας τις 50 χαμηλότερες διεγερμένες απλές καταστάσεις (singlet states). Η πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού (NBO) έγινε χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία του Weinhold.[9,10] Οι τανυστές μαγνητικής προστασίας υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο GIAO (gauge-including atomic orbitals)[11,12] η οποία συμπεριλαμβάνεται στο λογισμικό Gaussian09[8] χρησιμοποιώντας το υβριδικό συναρτησιακό B3LYP[13-15] σε συνδυασμό με το σύνολο βάσης[2-5] Def2-TZVP (το υπολογιστικό αυτό πρωτόκολλο συμβολίζεται ως GIAO/B3LYP/Def2-TZVP). Οι τιμές της ανεξάρτητης του πυρήνα χημικής μετατόπισης (NICS) υπολογίστηκαν με το ίδιο υπολογιστικό πρωτόκολλο με βάση και τη μέθοδο που αναπτύχθηκε από τον Schleyer και τους συνεργάτες του.[16] Το στοιχείο τανυστή μαγνητικής προστασίας υπολογίστηκε για άτομο "φάντασμα", Bq, που εντοπίζεται στο κέντρο του δακτυλίου και σε σημεία κατά μήκος του άξονα των z που είναι κάθετος στα επίπεδα των ανόργανων και οργανικών δακτυλίων. Αρνητικές τιμές NICS (διατροπικές) είναι ενδεικτικές αρωματικότητας, ενώ θετικές τιμές

(παρατροπικές) δείχνουν αντιαρωματικότητα. Η μέθοδος CDA που αναπτύχθηκε από τον Frenking και τους συνεργάτες του[17,18] εκτελέστηκε με την εφαρμογή της τελευταίας έκδοσης του λογισμικού AOMix[19-21] χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πρωτόκολλο B97D/Def2-TZVP. Οι υπολογισμοί EDA[22-24] εκτελέστηκαν με το λογισμικό ADF 2010.01[25] με το υπολογιστικό πρωτόκολλο SSB-D/TZP, ενώ παράλληλα λήφθηκαν υπόψην και τα σχετικιστικά φαινόμενα με τη ταυτόχρονη χρήση της μεθόδου ZORA (Zero-Order Pegular Approximation).[26-30] Η συναρτησιακή SSB-D είναι μία μετα GGA μέθοδος η οποία περιλαμβάνει και διορθώσεις για τις αλληλεπιδράσεις διασποράς.[31,32] Το σύνολο βάσης TZP είναι τριπλού ζ το οποίο περιλαμβάνει συναρτήσεις πόλωσης, για τα ηλεκτρόνια σθένους δηλαδή, μια *p* για το υδρογόνο, μια *d* για τον άνθρακα και μια *f* για τα άτομα των μετάλλων μετάπτωσης, ενώ για τα εσωτερικά ηλεκτρόνια χρησιμοποιείται η προσέγγιση του παγωμένου πυρήνα (frozen core).[33]

Βιβλιογραφία

1. Grimme, S. *J. Comp. Chem.*, **2006**, *27*, 1787.
2. Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
3. Schaefer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
4. Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Acc.*, **1997**, *97*, 119.
5. Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta*, **1990**, *77*, 123.
6. Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.***1970**, *19*, 553.
7. Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 11024.
8. Frisch, M. J. et al., Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
9. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
10. Weinhold, F. In *The Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P. v. R., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, **1998**, 1792.
11. Ditchfield, R. *Mol. Phys* **1974**, *27*, 789.
12. Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629.
13. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 215.
14. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
15. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *B 37*, 785.

16. Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
17. Daprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
18. Frenking, G.; Frohlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
19. Gorelsky, S. I.; Ghosh, S.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 278.
20. Gorelsky, S. I. AOMIX; Department of Chemistry, York University, Toronto, ON, **2011**. <http://www.sg-chem.net>.
21. Gorelsky, S.I; Lever, A.B.P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187.
22. Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.
23. Morokuma, K. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294.
24. Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
25. ADF2010.01 SCM, *Theoretical Chemistry*, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands.
26. Chang, C.; Pelissier, M.; Durand, Ph. *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394.
27. Heully, J.-L.; Lindgren, I.; Lindroth, E.; Lundquist, S.; Martensson-Pendrill, A.-M. *J. Phys. B* **1986**, *19*, 2799.
28. Van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
29. Van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505.
30. Van Lenthe, E.; Van Leeuwen, R.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *57*, 281.
31. Swart, M.; Solá, M.; Bickelhaupt, F. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 094103.
32. Swart, M.; Solá, M.; Bickelhaupt, F. M. *J. Comp. Meth. Sci. & Eng.* **2009**, *9*, 69.
33. Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Roos, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.

3.3 Κβαντοχημικοί υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής των υπερμοριακών στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = F, Cl, Br, I; L = βενζόλιο, εξαφθοροβενζόλιο, βοραζίνη; n, m ≤ 2)

Η γεωμετρία των CTCs $c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των υπερμοριακών στηλών τους με γενικό τύπο $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (L = βενζόλιο, εξαφθοροβενζόλιο, βοραζίνη, n, m ≤ 2) βελτιστοποιήθηκε πλήρως (δίχως περιορισμούς συμμετρίας) με τη βοήθεια υπολογισμών ηλεκτρονικής δομής DFT. Οι τελευταίοι έγιναν με χρήση του υβριδικής συναρτησιακής M05-2X του Truhlar[1] η οποία θεωρείται ότι δίνει πολύ καλά αποτελέσματα στη μελέτη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις). Το σύνολο βάσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Def2-TZVPP για όλα τα άτομα,[2] ενώ το ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων έγινε με ένα πλέγμα σημείων εξαιρετικά υψηλής ποιότητας με χρήση του keyword Int(Grid = -96032). Το υπολογιστικό πρωτόκολλο θα συμβολίζεται στο εξής ως M05-2X/Def2-TZVPP.

Όλες οι βελτιστοποιήσεις και οι υπολογισμοί της ενέργειας δεσμών πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό Gaussian09.[3] Η εύρεση των τοπικών ελαχίστων στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας επαληθεύτηκε με υπολογισμό των αρμονικών συχνοτήτων δόνησης που είχε ως αποτέλεσμα την απουσία φανταστικών ιδιοτιμών (NImag = 0). Οι υπολογισμένες ηλεκτρονιακές ενέργειες διορθώθηκαν σε σταθερή πίεση και στους 298 K, λαμβάνοντας υπόψην την ενέργεια μηδενικού σημείου (ZPE) και τις συνεισφορές των μεταφορικών, περιστροφικών και δονητικών συναρτήσεων διαχωρισμού (partition functions). Το σφάλμα της υπέρθεσης συνόλου βάσης, BSSE υπολογίσθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο counterpoise[4,5] όπως αυτή συμπεριλαμβάνεται στο λογισμικό Gaussian09.[3] Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, ανεξάρτητα από τον αρχικό προσανατολισμό της αρχικής γεωμετρίας, οι υπολογισμοί πάντα συγκλίνουν σε μια παράλληλη διάταξη των δακτυλίων των υπερμοριακών στηλών. Ακόμη, τα φάσματα απορρόφησης υπολογίστηκαν με υπολογισμούς TD-DFT που πραγματοποιήθηκαν στην αέρια φάση συμπεριλαμβάνοντας τις χαμηλότερες 50 απλές διεγερμένες καταστάσεις. Η πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού (NBO) έγινε χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία του Weinhold.[6,7] Οι τανυστές μαγνητικής προστασίας υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο DFT/GIAO (gauge-including atomic orbitals)[8,9] όπως αυτή συμπεριλαμβάνεται στο λογισμικό Gaussian09[3] χρησιμοποιώντας την υβριδική συναρτησιακή B3LYP[10-12] σε συνδυασμό

με το σύνολο βάσης[2] Def2-TZVPP (το υπολογιστικό αυτό πρωτόκολλο συμβολίζεται ως GIAO/B3LYP/Def2-TZVPP). Οι τιμές της ανεξάρτητης του πυρήνα χημικής προστασίας, NICS υπολογίστηκαν στο ίδιο επίπεδο σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται από τον Schleyer και τους συνεργάτες του.[13] Το στοιχείο τανυστή μαγνητικής προστασίας υπολογίστηκε για ένα άτομο-φάντασμα, Bq, που εντοπίζεται στο κέντρο του δακτυλίου και σε σημεία κατά μήκος του άξονα των z που είναι κάθετος στα επίπεδα των ανόργανων και οργανικών δακτυλίων. Αρνητικές τιμές NICS (διατροπικές) είναι ενδεικτικές αρωματικότητας, ενώ θετικές τιμές (παρατροπικές) δείχνουν αντιαρωματικότητα. Οι υπολογισμοί με τη μέθοδο CDA που αναπτύχθηκε από τον Frenking και τους συνεργάτες του[14,15] έγιναν με την πιο πρόσφατη έκδοση του λογισμικού AOMix[16-18] στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP. Οι υπολογισμοί EDA[19-21] έγιναν με το λογισμικό ADF 2010.01[22] στο επίπεδο θεωρίας SSB-D/T2P, ενώ τα σχετικιστικά φαινόμενα λήφθηκαν υπόψην με τη μεθοδο ZORA.[23-27] Το σύνολο βάσης SSB-D είναι μια συναρτησιακή που περιλαμβάνει παραμέτρους που την καθιστούν κατάλληλη για μελέτη αλληλεπιδράσεων διασποράς.[28-29] Το σύνολο βάσης TZ2P είναι τριπλού-ζ που περιλαμβάνει συναρτήσεις πόλωσης που είναι *p* για το υδρογόνο, *d* για τον άνθρακα και *f* για τα άτομα των μετάλλων μετάπτωσης, ενώ τα ηλεκτρόνια του πυρήνα για όλα τα άτομα υπολογίστηκαν με την προσέγγιση του παγωμένου πυρήνα (frozen core).[30] Οι γραφικές παραστάσεις LOL (Localized Orbital Locator) και RDG (Reduced Density Gradient) έγιναν με το λογισμικό Multiwfn 2.2.1.[31]

Βιβλιογραφία

1. Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Comput Theor. & Comput.* **2006**, *2*, 364.
2. Weigend, F.; Ahlrichs, R. Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 3297.
3. Frisch, M. J.; et al. Gaussian 09, Revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2009**.
4. Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
5. Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11024.
6. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
7. Weinhold, F. *In The Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P. v. R., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, **1998**, 1792.

8. Ditchfield, R. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.
9. Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629.
10. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 215.
11. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
12. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. Lett. B* **1998**, *37*, 785.
13. Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
14. Daprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
15. Frenking, G.; Frohlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
16. Gorelsky, S. I.; Ghosh, S.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 278.
17. Gorelsky, S. I. AOMIX; Department of Chemistry, York University: Toronto, ON, **2011**. http://www.sg-chem.net.
18. Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187.
19. Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.
20. Morokuma, K. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294.
21. Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
22. ADF2010.01 SCM, *Theoretical Chemistry*; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands.
23. Chang, C.; Pelissier, M.; Durand, Ph. *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394.
24. Heully, J.-L.; Lindgren, I.; Lindroth, E.; Lundquist, S.; Martensson-Pendrill, A.-M. *J. Phys. B* **1986**, *19*, 2799.
25. Van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
26. Van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505.
27. Van Lenthe, E.; Van Leeuwen, R.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *57*, 281.
28. Swart, M.; Solá, M.; Bickelhaupt, F. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 094103.
29. Swart, M.; Solá, M.; Bickelhaupt, F. M. *J. Comput. Methods Sci. Eng.* **2009**, *9*, 69.
30. Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Roos, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.
31. Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580.

4

Α Ν Α Λ Υ Σ Η

Α Π Ο Τ Ε Λ Ε Σ Μ Α Τ Ω Ν

4.1 Δομικές, ηλεκτρονιακές και μαγνητοτροπικές ιδιότητες των τριπυρηνικών clusters των λανθανιδίων και των νιτριδο-ενώσεών τους

4.1.1 Αξιολόγηση της ακρίβειας του εφαρμοζόμενου υπολογιστικού πρωτοκόλλου B3LYP/STRSC: Εφαρμογή του στον υπολογισμό ιδιοτήτων των διατομικών συστημάτων La_2, Ce_2, Pr_2, Nd_2 , Gd_2 και Lu_2

Αρχικά, έγινε προσπάθεια να αξιολογηθεί η ακρίβεια του υπολογιστικού πρωτόκολλου B3LYP/STRSC, το οποίο εφαρμόσαμε στη μελέτη των τριπυρηνικών clusters των λανθανιδίων. Έτσι, έγιναν υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής DFT με χρήση της μεθόδου αυτής έχοντας ως στόχο τη θεωρητική πρόβλεψη διαφόρων ιδιοτήτων των διατομικών μορίων La_2, Ce_2, Pr_2, Nd_2, Gd_2 και Lu_2. Η επιλογή των συγκεκριμένων μορίων έγινε εξαιτίας της ύπαρξης υψηλής ποιότητας θεωρητικών[1-3] και πειραματικών αποτελεσμάτων[4-7] τα οποία συγκρινόμενα με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης θα δώσουν μια εικόνα της ακρίβειας του υπολογιστικού πρωτόκολλου, B3LYP/STRSC.

Στον Πίνακα 4.1 δίνονται οι φασματοσκοπικές σταθερές των διατομικών μορίων La_2, Ce_2, Pr_2, Nd_2, Gd_2 και Lu_2 για μια ποικιλία σπινομερών (spinomers) υπολογισμένων στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/STRSC, ενώ στον ίδιο πίνακα συμπεριλαμβάνονται και τα αντίστοιχα πειραματικά και θεωρητικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα από τη βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το υπολογιστικό πρωτόκολλο B3LYP/STRSC είναι αρκετά αξιόπιστο για τον υπολογισμό των φασματοσκοπικών σταθερών των διατομικών μορίων La_2, Ce_2, Pr_2, Nd_2, Gd_2 και Lu_2. Οι υπολογιζόμενες φασματοσκοπικές σταθερές βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με εκείνες που λαμβάνονται στο επίπεδο MRCI+Q καθώς και με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Το υπολογιστικό πρωτόκολλο B3LYP/STRSC προβλέπει ότι η θεμελιώδης κατάσταση $^5\Sigma_g$ του Pr_2 είναι μη δεσμευμένη (unbound) σε σχέση με τη διάσταση σε "ελεύθερα" άτομα Pr (^{4}I). Ωστόσο, οι εκτιμώμενες τιμές του μήκου δεσμού ισορροπίας R_e και της συχνότητας δόνησης του δεσμού ω_e είναι σε καλή συμφωνία με εκείνες που λαμβάνονται με το υψηλού επιπέδου υπολογιστικό πρωτόκολλο MRCI+Q. Πρέπει να σημειωθεί ότι η θεμελιώδης κατάσταση $^5\Sigma_g$ του Pr_2 υπολογίστηκε ότι είναι μη δεσμευμένη στο επίπεδο CCSD χρησιμοποιώντας ως

σύνολο βάσης Stuttgard-Bonn (14s13p10d8f6g)/[6s6p5d4f3g] που περιλαμβάνει σχετικιστικά ψευδοδυναμικά (relativistic ECPs).[1]

Πίνακας 4.1. Φασματοσκοπικές σταθερές των διατομικών μορίων La_2, Ce_2, Pr_2, Nd_2, Gd_2 και Lu_2.

Διατομικό	2S+1	R_e (Å)	D_e (eV)	ω_e (cm^{-1})	Μέθοδος	Αναφορά
La_2	1	2.661	2.17	198.6	B3LYP/STRSC	παρούσα εργασία
		2.70 ± 0.03	2.31 ± 0.13	186 ± 13	MRCI+Q	3
			2.52 ± 0.22	236 ± 0.8	πειρ.	4
Ce_2	3	2.424	1.58	218.3	B3LYP/STRSC	παρούσα εργασία
		2.62 ± 0.02	1.73 ± 0.41	201 ± 13	MRCI+Q	1, 2
			2.47 ± 0.22	245.4 ± 4.2	πειρ.	4
	1	2.389	1.21	229.3	B3LYP/STRSC	παρούσα εργασία
		2.601	1.41	213	MRCI+Q	3
Pr_2	5	2.571	ασταθές	177.8	B3LYP/STRSC	παρούσα εργασία
		2.555	1.19 ± .0.16	213	MRCI+Q	3
			1.31 ± 0.30	244.9 ± 1.2	πειρ.	5
Nd_2	5	2.416	0.82	148.7	B3LYP/STRSC	παρούσα εργασία
			1.0 ± 0.5	148.0 ± 1.9	πειρ.	5
Gd_2	19	2.701	1.40	161.4	B3LYP/STRSC	παρούσα εργασία
	19	2.88 ± 0.02	1.38 ± 0.18	149 ± 2	MRCI+Q	1, 2
			1.784 ± 0.35	138.7± 0.4	πειρ.	6
Lu_2	3	3.071	1.27	115.7	B3LYP/STRSC	παρούσα εργασία
		3.07± 0.03	1.40 ± 0.12	123 ± 1	MRCI+Q	3
			1.43 ± 0.34	121.6 ± 0.8	πειρ.	7

Η απόδοση του υπολογιστικού πρωτοκόλλου B3LYP/STRSC αξιολογήθηκε επίσης με τον υπολογισμό των δυναμικών ιονισμού των λανθανιδίων. Στην πραγματικότητα το υπολογιστικό πρωτόκολλο προβλέπει τις σωστές θεμελιώδεις καταστάσεις για τα άτομα των λανθανιδίων και τα ιόντα τους με τα εκτιμώμενα δυναμικά ιονισμού (οι πειραματικές τιμές σε παρενθέσεις)[8] να είναι για το La: 5.735 (5.5769), για το Ce: 5.663 (5.5387), για το Pr: 5.556 (5.473), για το Nd: 4.962 (5.5250), για το Gd: 5.956 (6.1498) και για το Lu: 5.552 (5.426) eV. Αξίζει να

τονιστεί η πολύ καλή συμφωνία των θεωρητικώς εκτιμώμενων δυναμικών ιονισμού με τα αντίστοιχα που βρέθηκαν πειραματικά.

4.1.2 Δομικές, ηλεκτρονιακές, δεσμικές και μαγνητοτροπικές ιδιότητες των ουδέτερων τριγωνικών clusters [c-Ln$_3$] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στην αέρια φάση

Οι υπολογισθείσες δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των ουδέτερων και τριγωνικών clusters [*c*-Ln$_3$] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις δίνονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των ουδέτερων τριγωνικών clusters [*c*-Ln$_3$] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις υπολογισμένων στο επίπεδο B3LYP/STRSC.

Cluster	Κατάσταση	R(Ln-Ln) (Å)	$\Delta_{at}H^{\neq\alpha}$ (kJ/mol)	WBO$^{\beta}$	*nec*(Ln)$^{\gamma}$ 4*f* / 5*d* / 6*s* / 6*p*
[*c*-La$_3$]	$^4A_1'$	3.082	396.4	1.562	0.10/2.08/0.83/0.06
[*c*-Ce$_3$]	$^3A_1''$	3.048	494.9	1.669	1.25/1.78/0.90/0.10
[*c*-Pr$_3$]	$^{10}A_2'$	4.406	45.8	0.435	2.99/0.13/1.79/0.08
[*c*-Nd$_3$]	$^{13}A_1''$	2.850	2056.4	1.860	6.00/0.17/0.11
[*c*-Gd$_3$]	$^{21}A_2'$	3.786	633.2	0.452	7.66/0.11/1.83/0.40
[*c*-Lu$_3$]	$^2A_1'$	3.089	311.0	1.062	-/1.07/1.65/0.29

$^{\alpha}\Delta_{at}H^{\neq\alpha}$ είναι η μεταβολή ενθαλπίας ατομοποίησης. $^{\beta}$Τάξεις δεσμού Wiberg (WBOs). $^{\gamma}$Φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση (natural electron configuration, *nec*).

Τα ουδέτερα clusters [*c*-Ln$_3$] (Ln = La, Ce, Pr, No, Gd, Lu) υιοθετούν τριγωνικές γεωμετρίες που αντιστοιχούν σε ισόπλευρα τρίγωνα (συμμετρία D_{3h}). Το τριγωνικό cluster [*c*-La$_3$] υιοθετεί την τετραπλή κατάσταση, $^4A_1'$ ως θεμελιώδη κατάσταση και έχει ισόπλευρη τριγωνική γεωμετρία με συμμετρία D_{3h}. Η αντίστοιχη τετραπλή κατάσταση γραμμικής γεωμετρίας με συμμετρία $D_{\infty h}$ είναι τοπικό ελάχιστο, 34.2 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από τη θεμελιώδη κατάσταση. Η τριγωνική γεωμετρία του cluster [*c*-La$_3$] με συμμετρία C_{2v} ($R_{La\text{-}La}$ = 3.188, 3.315 Å; La-La-La = 62.7°) εντοπίζεται στην PES ως τοπικό ελάχιστο στα 1.1 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από τη θεμελιώδη $^4A_1'$ κατάσταση. Το τριγωνικό cluster [*c*-La$_3$] ($^4A_1'$) προβλέπεται να είναι σταθερό (bound) ως προς τη διάσταση σε άτομα La στη ^2D θεμελιώδη κατάστασή τους, με ενέργεια ατομοποίησης ίση με 396.4 kJ/mol. Η εκτιμώμενη τιμή WBO για το cluster [*c*-La$_3$] ($^4A_1'$) είναι ίση με 1.562 ενδεικτικό του ότι οι δεσμοί La-La αποκτούν εν μέρει χαρακτήρα διπλού δεσμού. Η φυσική

ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων La του δακτυλίου βρέθηκε ότι είναι η $4f^{0.10}5d^{2.08}6s^{0.83}6p^{0.06}$ και απεικονίζει τη συμμετοχή των 4*f*, 5*d*, 6*s* και 6*p* AOs στο δεσμό μετάλλου-μετάλλου.

Για το cluster [*c*-Ce_3] υπολογίστηκε ότι η θεμελιώδης κατάσταση είναι η τριπλή $^3A_1''$ με ενέργεια ατομοποίησης ίση με 494.9 kJ/mol. Η απλή κατάσταση $^1A_1'$ επίσης εντοπίζεται στην PES ως τοπικό ελάχιστο, το οποίο είναι 59.8 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από τη θεμελιώδη κατάσταση $^3A_1''$. Η τριπλή κατάσταση ανοικτού σχήματος-V με συμμετρία C_{2v} και μήκη δεσμών Ce-Ce 3.026 Å και γωνία δεσμών Ce-Ce-Ce 146.2° αντιστοιχεί σε μεταβατική κατάσταση που είναι 13.2 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από τη θεμελιώδη κατάσταση. Η τιμή WBO στα 1.669 για τη τριπλή θεμελιώδη κατάσταση του cluster [*c*-Ce_3] δείχνει σχηματισμό δεσμών Ce-Ce που έχουν αξιοσημείωτο χαρακτήρα μερικώς διπλού δεσμού. Οι *σ* δεσμοί Ce-Ce σχηματίζονται από την επικάλυψη των *sdf* υβριδίων των ατόμων Ce του δακτυλίου, ενώ οι *π* διπλοί δεσμοί Ce=Ce προκύπτουν από την επικάλυψη των *pdf* υβριδίων των ατόμων Ce του δακτυλίου. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων Ce του δακτυλίου είναι η $4f^{1.25}5d^{1.78}6s^{0.90}6p^{0.10}$ για την τριπλή θεμελιώδη κατάσταση του cluster [*c*-Ce_3] και είναι σύμφωνη με τη συμμετοχή των 4*f*, 5*d*, 6*s* και 6*p* AOs στο δεσμό.

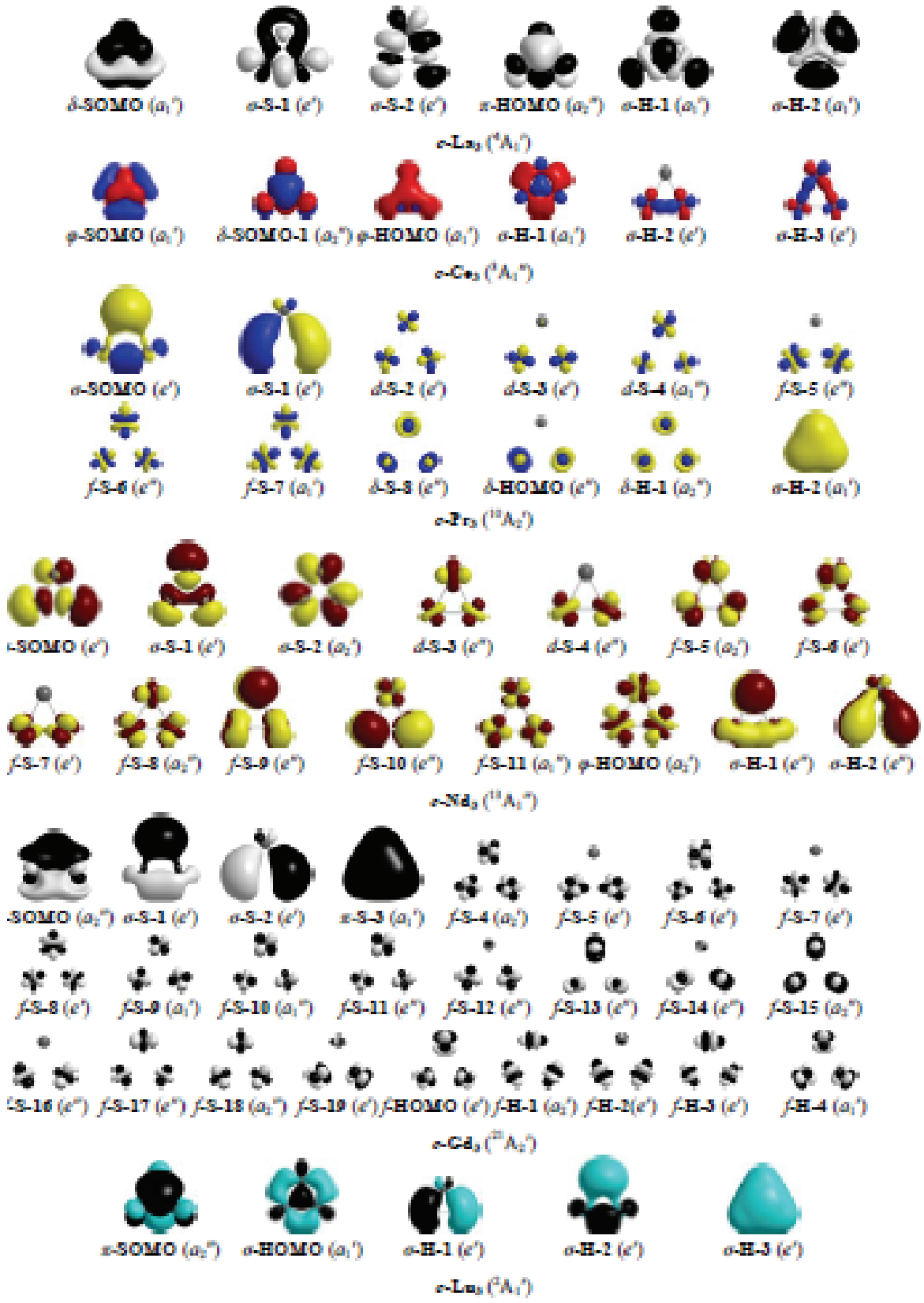
Το τριγωνικό cluster [*c*-Pr_3] υιοθετεί τη δεκαπλή $^{10}A_2'$ ως θεμελιώδη κατάσταση με μικρή ενέργεια ατομοποίησης (45.8 kJ/mol) ενδεικτική της αστάθειας της συγκεκριμένης ένωσης. Η διπλή $^2A_1''$, η τετραπλή $^4A_2'$, η εξαπλή $^6A_1''$ και η οκταπλή $^8A_1'$ καταστάσεις εντοπίζονται επίσης ως τοπικά ελάχιστα στην PES στα 82.2, 56.0, 20.9 και 29.0 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από τη δεκαπλή θεμελιώδη κατάσταση, αλλά όλες αυτές οι καταστάσεις είναι πολύ ασταθείς όσον αφορά στην διάσταση του cluster [*c*-Pr_3] σε άτομα Pr στη θεμελιώδη τους κατάσταση. Η χαμηλή ενέργεια ατομοποίησης του [*c*-Pr_3] ($^{10}A_2'$) μαζί με τη τιμή WBO στα 0.435 αντιστοιχούν σε ένα δεσμό που προκύπτει από ασθενείς αλληλεπιδράσεις Pr···Pr στο δακτύλιο και που είναι δυνατόν να θεωρηθεί ως δεσμός τριών κέντρων - δύο ηλεκτρονίων (3*c*-2*e*). Πρέπει να σημειωθεί ότι η κατοχή του *σ* δεσμικού MO, του δεσμού Pr-Pr είναι περίπου 0.93 και αντιστοιχεί σε γραμμικούς συνδυασμούς $sp^{0.32}d^{0.91}$ υβριδίων των ατόμων Pr του δακτυλίου. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων Pr του δακτυλίου $4f^{2.99}5d^{0.13}6s^{1.79}6p^{0.08}$ απεικονίζει τη συμμετοχή των 5*d*, 6*s* και 6*p* AOs στο δεσμό.

Για το τριγωνικό cluster [*c*-Nd_3] η $^{13}A_1''$ προβλεπέται να είναι η θεμελιώδης κατάσταση με σχετικά υψηλή ενέργεια ατομοποίησης 2056.4 kJ/mol. Η επταπλή $^7A_1'$ και η απλή $^1A_1'$ καταστάσεις αντιστοιχούν σε τοπικά ελάχιστα στην PES στα 186.3 και 244.6 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από τη θεμελιώδη κατάσταση. Οι καταστάσεις $^7A_1'$ και $^1A_1'$ προβλέπεται ότι είναι σταθερές (bound) με υψηλές ενέργειες ατομοποίησης στα 1277.0 και 1033.0 kJ/mol αντίστοιχα. Η τιμή WBO στα 1.860 για τη θεμελιώδη κατάσταση $^{13}A_1''$ του cluster [*c*-Nd_3] δείχνει σχηματισμό σχεδόν διπλών δεσμών Nd=Nd. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων Nd του δακτυλίου $4f^{6.00}5d^{0.17}6s^{0.11}$ υποδεικνύει τη συμμετοχή των 4*f*, 5*d* και 6*s* AOs στο δεσμό (bonding).

Το cluster [*c*-Gd_3] υιοθετεί την $^{21}A_2'$ ως θεμελιώδη κατάσταση με γεωμετρία ισόπλευρου τριγώνου, συμμετρίας D_{3h}. Η αντίστοιχη $^7A_2'$ κατάσταση, επίσης με γεωμετρία ισόπλευρου τριγώνου και συμμετρίας D_{3h} είναι τοπικό ελάχιστο στα 242.9 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από τη θεμελιώδη κατάσταση $^{21}A_2'$. Το cluster [*c*-Gd_3] ($^{21}A_2'$) βρέθηκε ότι είναι δέσμιο (bound) σε σχέση με τη διάσταση σε άτομα Gd στη θεμελιώδη τους κατάσταση ^9D, ενώ η ενέργεια ατομοποίησης εκτιμήθηκε ότι είναι 633.2 kJ/mol. Οι τιμές WBO(Gd-Gd) στα 0.452 αποκαλύπτουν ότι ο δεσμός Gd-Gd μπορεί να περιγραφεί ως δεσμός 3*c*-2*e*. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων Gd του δακτυλίου $4f^{7.66}5d^{0.11}6s^{1.83}$ απεικονίζει τη συμμετοχή των 4*f*, 5*d* και 6*s* AOs στο δεσμό.

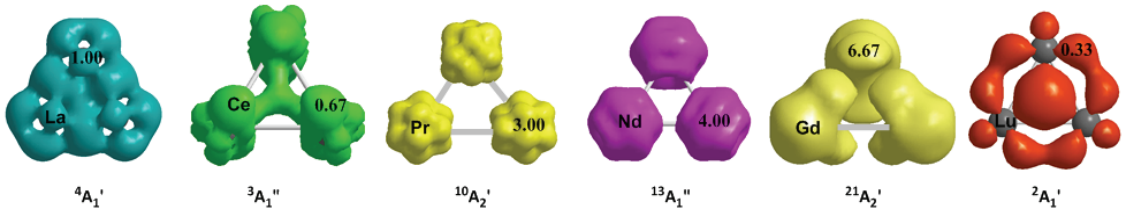
Τέλος, το τριγωνικό cluster [*c*-Lu_3] υιοθετεί τη διπλή $^2A_1'$ ως θεμελιώδη κατάσταση με ενέργεια ατομοποίησης 311.0 kJ/mol. Η τετραπλή κατάσταση $^4A_1'$ αντιστοιχεί σε τοπικό ελάχιστο στα 11.6 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από τη θεμελιώδη κατάσταση. Η τετραπλή κατάσταση $^4A_1'$ είναι επίσης δέσμια κατάσταση (bound) με ενέργεια ατομοποίησης 262.4 kJ/mol. Η τιμή WBO 1.062 για τη θεμελιώδη κατάσταση $^2A_1'$ του cluster [*c*-Lu_3] δείχνει σχηματισμό απλών δεσμών Lu-Lu. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων Lu του δακτυλίου $5d^{1.07}6s^{1.65}6p^{0.29}$ είναι σύμφωνη με τη συμμετοχή των 5*d*, 6*s* και 6*p* AOs στο δεσμό.

Η τρισδιάστατη απεικόνηση των δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των κατιοντικών clusters [*c*-Ln_3]$^+$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους απεικονίζονται στο Σχήμα 4.1. Αξιοσημείωτη είναι η εμφάνιση υψηλού απεντοπισμού των *σ*-, *π*- *δ*- και *φ*-τύπου MOs ανάλογων με εκείνα των αντίστοιχων αρωματικών υδρογονανθράκων (επικάλυψη *pπ*-*pπ*), τα οποία επάγουν ρεύμα στο δακτύλιο. Με άλλα λόγια, τα απεντοπισμένα *σ*, *π*, *δ* και *φ* MOs προκαλούν αντίστοιχο κυκλικό αποεντοπισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στους δακτυλίους, που είναι ένδειξη πολλαπλής αρωματικότητας.



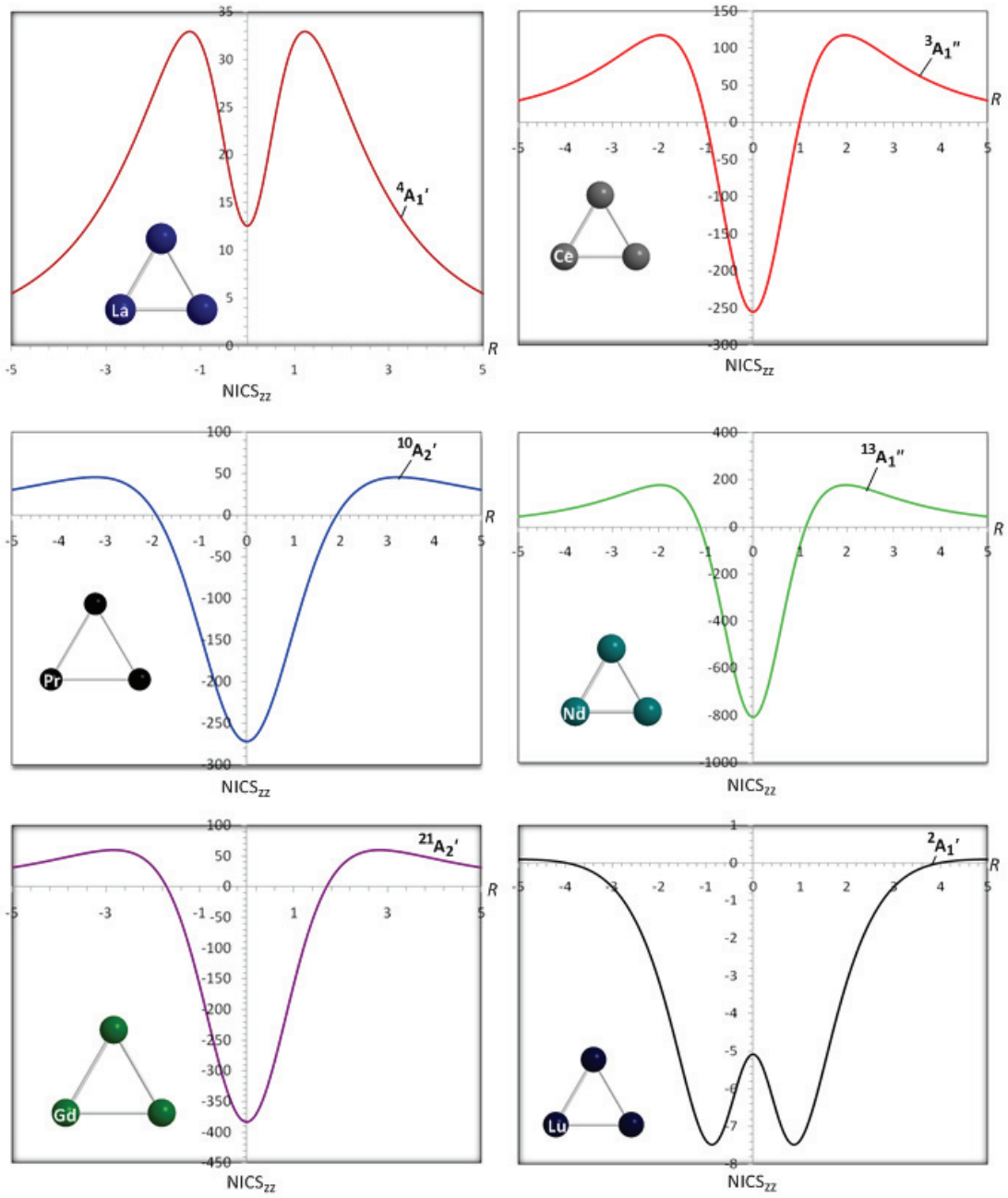
Σχήμα 4.1 Τρισδιάστατα σχήματα των δεσμικών MOs σθένους των clusters [*c*-Ln_3] (Ln = Ce, Pr, Nd, Lu) στη θεμελιώδη τους κατάσταση.

Οι επιφάνειες της πυκνότητας σπιν των τριγωνικών clusters [*c*-Ln_3] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) φαίνονται στο Σχήμα 4.2 και δείχνουν ότι η πυκνότητα σπιν κατανέμεται εξίσου και ομοιόμορφα πάνω σε κάθε άτομο Ln του δακτυλίου καταλαμβάνοντας κυρίως τα 4*f* τροχιακά των clusters [*c*-La_3], [*c*-Ce_3], [*c*-Pr_3], [*c*-Nd_3] και [*c*-Gd_3] και τα 5*d* τροχιακά του cluster [*c*-Lu_3]. Πρέπει να σημειωθεί ότι στα clusters [*c*-La_3], [*c*-Ce_3] και [*c*-Lu_3] ένα μικρό μέρος της πυκνότητας σπιν κατανέμεται στο κέντρο των δακτυλίων.



Σχήμα 4.2. Τρισδιάστατες ισοεπιφάνειες σπιν των τριγωνικών clusters [*c*-Ln_3] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους (ισοεπιφάνεια = 0.002).

Η μαγνητοτροπικότητα των clusters αυτών εκτιμήθηκε με βάση τις καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ οι οποίες σε συνδυασμό με τους κανόνες επιλογής συμμετρίας μπορούν να μας δώσουν μια εικόνα της αρωματικότητας/αντιαρωματικότητας.[8-12] Τα χαρακτηριστικά του καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ των clusters [*c*-Ln_3] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) φαίνονται στο Σχήμα 4.3, ενώ τα πιο βασικά χαρακτηριστικά τους μαζί με την μαγνητική ανισοτροπία, $\Delta\chi^m$ συγκεντρώνονται στον Πίνακα 4.3. Ο χαρακτήρας (προφίλ) της καμπύλης σάρωσης $NICS_{zz}$ του [*c*-La_3] ($^4A_1'$) είναι τυπικός για ένα αντιαρωματικό σύστημα.[12] Αντίθετα το προφίλ της καμπύλης σάρωσης $NICS_{zz}$ του [*c*-Lu_3] ($^2A_1'$) χαρακτηρίζει έναν διπλό (σ + π) ελαφρώς αρωματικό σύστημα ανάλογο με το αρχέτυπο αρωματικό μόριο του βενζολίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι ακόμα και οι ισοτροπικές τιμές NICS(0) και NICS(1) υποστηρίζουν τον αντιαρωματικό και αρωματικό χαρακτήρα των δακτυλίων [*c*-La_3] ($^4A_1'$) και [*c*-Lu_3] ($^2A_1'$) αντίστοιχα. Η μαγνητική απόκριση των δακτυλίων [*c*-Ce_3] ($^3A_1''$), [*c*-Pr_3] ($^{10}A_2'$), [*c*-Nd_3] ($^{13}A_1''$) και [*c*-Gd_3] ($^{21}A_2'$) είναι μακράς εμβέλειας παρατροπική (αντιαρωματική) με μέγιστα στα 2.0 Å (2.8 και 3.2 Å για το [*c*-Gd_3] και το [*c*-Pr_3] αντίστοιχα) πάνω και κάτω από το δακτύλιο και έντονα διατροπική (αρωματική) στο επίπεδο του δακτύλιο έως και 1.0-2.0 Å πάνω και κάτω από το δακτύλιο, όπου βρίσκεται ένα κομβικό επίπεδο που έχει ελάχιστο στο κέντρο του δακτυλίου. Δηλαδή, οι δακτύλιοι [*c*-Ce_3] ($^3A_1''$), [*c*-Pr_3] ($^{10}A_2'$), [*c*-Nd_3] ($^{13}A_1''$) και [*c*-Gd_3] ($^{21}A_2'$)



Σχήμα 4.3. Καμπύλες σάρωσης NICS$_{zz}$ των clusters [*c*-Ln$_3$] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους υπολογισμένες στο επίπεδο GIAO-B3LYP/STRSC.

παρουσιάζουν μια "ερμαφρόδιτη" μαγνητοτροπικότητα που αποτελείται από διαδοχικές διατροπικές (αρωματικές) και παρατροπικές (αντιαρωματικές) περιοχές. Η μαγνητοτροπικότητα των δακτυλίων [*c*-Ln$_3$] (Ln = Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους εκτιμήθηκαν με βάση τις καμπύλες σάρωσης NICS$_{zz}$ και είναι πλήρως σύμφωνες με το μέγεθος της μαγνητικής ανισοτροπίας $\Delta\chi^m$ που

προτάθηκε από τον Flygare[13] ως κριτήριο της αρωματικότητας ή του απεντοπισμού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

Πίνακας 4.3 Τιμές NICS (σε ppm) υπολογισμένες στο κέντρο του δακτυλίου, NICS(0) και 1.0 Å πάνω από το κέντρο του δακτυλίου, NICS(1), η zz-συνιστώσα του τανυστή προστασίας των στοιχείων, $NICS_{zz}(0)$ και $NICS_{zz}(1)$ μαζί με το $NICS_{zz}^{max}$ και τη μαγνητική ανισοτροπία, $\Delta\chi^m$ (σε ppm, cgs) για τους δακτυλίους [*c*-Ln_3] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους υπολογισμένων στο επίπεδο GIAO-B3LYP/STRSC.

Cluster	Κατάσταση	NICS(0)	NICS(1)	$NICS_{zz}(0)$	$NICS_{zz}(1)$	$NICS_{zz}^{max}$	$\Delta\chi^m$
[*c*-La_3]	$^4A_1'$	84.5	54.7	12.5	31.9	33.0	42.1
[*c*-Ce_3]	$^3A_1''$	38.8	18.3	-254.8	1.3	117.8	76.3
[*c*-Pr_3]	$^{10}A_2'$	35.8	24.1	-272.2	-139.6	45.8	55.7
[*c*-Nd_3]	$^{13}A_1''$	-164.3	-21.4	-805.7	-77.9	178.0	455.9
[*c*-Gd_3]	$^{21}A_2'$	-53.5	-44.0	-382.8	-160.7	59.5	331.4
[*c*-Lu_3]	$^2A_1'$	-34.0	-19.5	-5.1	-7.4	-7.5	6.8

Λαμβάνοντας υπόψη τη φύση των MOs που εμπλέκονται στις διατροπικές μεταπτώσεις είναι εύκολο να διαγνωστεί ο τροχιακός τύπος της αρωματικότητας στους δακτυλίους [*c*-Ln_3] (Ln = Ce, Pr, Nd, Gd). Έτσι, τα μαγνητικώς ενεργά MOs, συμμετρίας a_1' και e', είναι *σ*- και *δ*-τύπου δεσμικά MOs που προκύπτουν από την επικάλυψη *sdf* υβριδικών τροχιακών και επομένως οι δακτύλιοι [*c*-Ln_3] (Ln = Ce, Pr, Nd, Gd) παρουσιάζουν διπλή (*σ*+*δ*)-αρωματικότητα. Επιπλέον, τα μαγνητικώς ενεργά MOs συμμετρίας a_2'' και e'', είναι *π*-τύπου δεσμικά MOs που προκύπτουν από την επικάλυψη *df* υβριδικών τροχιακών, προκαλώντας έτσι *π*-τύπου αρωματικότητα στους δακτυλίους αυτούς. Επομένως, εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι δακτύλιοι [*c*-Ln_3] (Ln = Ce, Pr, Nd, Gd) παρουσιάζουν τριπλή (*σ*+*π*+*δ*)-αρωματικότητα, ενώ η αντιαρωματικότητα προκύπτει από τα μαγνητικώς ενεργά *σ*-τύπου MOs (*σ*-τύπου αντιαρωματικότητα). Για το δακτύλιο [*c*-Lu_3] το επαγόμενο ρεύμα του δακτυλίου προκύπτει από *π*-τύπου MOs που δημιουργούνται από την επικάλυψη των $7p_z$ AOs των ατόμων Lu του δακτυλίου.

4.1.3 Δομικές, ηλεκτρονιακές, δεσμικές και μαγνητοτροπικές ιδιότητες των κατιοντικών τριγωνικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^+$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu)

Οι υπολογισθείσες δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των κατιοντικών τριγωνικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^+$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) δίνονται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των κατιοντικών τριγωνικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^+$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις υπολογισμένες στα B3LYP/STRSC.

Cluster	Κατάσταση	ΔE^{α} (kJ/mol)	R(Ln-Ln) (Å)	WBO$^{\beta}$	nec(Ln)$^{\gamma}$ 4*f* / 5*d* / 6*s* / 6*p*	*I.P.* $[c\text{-}Ln_3]$ (eV)
$[c\text{-}La_3]^+$	$^3A_1'$	549.1	3.203	1.449	0.09/1.82/0.74/0.06	4.15
$[c\text{-}Ce_3]^+$	$^6A_1''$	676.0	3.119	1.577	1.50/1.43/0.70/0.06	3.76
$[c\text{-}Pr_3]^+$	$^7A_1''$	90.6	3.976	0.672	2.93/0.64/0.96/0.14	3.99
$[c\text{-}Nd_3]^+$	$^{10}A_2''$	1264.7	2.253	2.330	6.20/0.82/0.09/0.02	13.13
$[c\text{-}Gd_3]^+$	$^{20}A_1''$	461.4	4.212	0.336	7.66/0.04/1.88/0.09	8.53
$[c\text{-}Lu_3]^+$	$^3A_2''$	382.6	3.210	0.885	-/0.86/1.62/0.21	4.81

$^{\alpha}\Delta E$ είναι η ενέργεια διάσπασης για τη διάσπαση $[c\text{-}Ln_3]^+ \rightarrow 2Ln + Ln^+$; $\Delta E = 2E(Ln) + E(Ln^+) - E([c\text{-}Ln_3])$.
$^{\beta}$ Τάξεις δεσμού Wiberg (WBOs). $^{\gamma}$Φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση *nec* (Ln).

Τα κατιοντικά clusters $[c\text{-}Ln_3]^+$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) υιοθετούν επίσης τριγωνικές γεωμετρίες που αντιστοιχούν σε ισόπλευρα τρίγωνα (συμμετρία D_{3h}). Το cluster La_3^+ υιοθετεί την τριπλή $^3A_1'$ ως θεμελιώδη κατάσταση με τριγωνική γεωμετρία, συμμετρίας D_{3h}. Η πενταπλή κατάσταση $^5A_1'$ έχει επίσης τριγωνική γεωμετρία, συμμετρίας D_{3h} και είναι τοπικό ελάχιστο στα 8.1 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από τη θεμελιώδη κατάσταση $^3A_1'$. Στην PES εντοπίστηκαν ακόμη δυο σαγμοειδή σημεία (saddle points) τα οποία αντιστοιχούν σε επίπεδες δομές, την απλή $^1\Sigma_g$ και την τριπλή $^3\Sigma_u$ που είναι 34.1 και 27.6 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από τη θεμελιώδη κατάσταση. Η θεμελιώδης κατάσταση $^3A_1'$ του cluster $[c\text{-}La_3]^+$ προβλέπεται να είναι δέσμια (bound) σε ότι αφορά τη διάσπασή του σε 2 άτομα La και ένα κατιόν La^+ στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις, ενώ η εκτιμώμενη ενέργεια ατομοποίησης είναι ίση με 549.1 kJ/mol. Η εκτιμώμενη τιμή WBO 1.449 για το cluster $[c\text{-}La_3]^+$ ($^3A_1'$) δείχνει ότι οι δεσμοί La-La είναι μερικώς διπλοί. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων La του δακτυλίου $4f^{0.09}5d^{1.82}6s^{0.77}6p^{0.06}$ δείχνει ότι το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από τα MOs που προκύπτουν από την

επικάλυψη των 5*d* και 6*s* AOs των ατόμων La του δακτυλίου. Το αδιαβατικό δυναμικό ιονισμού του cluster [*c*-La_3] ($^4A_1'$) βρέθηκε ότι είναι 4.15 eV στο επίπεδο B3LYP/STRSC.

Για το cluster [*c*-Ce_3]$^+$ η θεμελιώδης κατάσταση προβλέπεται ότι είναι η εξαπλή κατάσταση $^6A_1''$ με εκτιμώμενη ενέργεια δεσμών ίση με 676.0 kJ/mol. Η διπλή κατάσταση $^2A_1'$ αντιστοιχεί σε τοπικό ελάχιστο 10.4 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από ότι είναι η θεμελιώδης κατάσταση $^6A_1''$. Η τιμή WBO 1.577 για το cluster [*c*-Ce_3]$^+$ ($^6A_1''$) δείχνει ότι οι δεσμοί Ce-Ce έχουν χαρακτήρα μερικώς διπλού δεσμού. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι δεσμοί Ce$^{=\!=\!=}$Ce επιμηκύνονται κατά περίπου 0.07 Å κατά τον ιοντισμό του cluster [*c*-Ce_3] ($^3A_1''$). Αξίζει να σημειωθεί ακόμη ότι η τιμή του εκτιμώμενου αδιαβατικού δυναμικού ιονισμού στα 3.76 eV είναι πολύ κοντά με την πειραματικά προσδιοριζόμενη[14] τιμή δυναμικού ιονισμού στα 4.48 eV, γεγονός που στηρίζει περαιτέρω την αξιοπιστία του υπολογιστικού πρωτοκόλλου B3LYP/STRSC.

Το τριγωνικό cluster [*c*-Pr_3]$^+$ υιοθετεί τη επταπλή, $^7A_2'$ ως θεμελιώδη κατάσταση με μικρή ενέργεια ατομοποίησης (90.6 kJ/mol) που υποδεικνύει ένα σχετικά ασταθές σύστημα. Η χαμηλή ενέργεια ατομοποίησης του [*c*-Pr_3]$^+$ ($^7A_1''$) μαζί με την τιμή WBO 0.672 είναι ενδεικτικές ασθενών αλληλεπιδράσεων Pr···Pr στο δακτύλιο οι οποίες μπορούν να περιγραφούν ως δεσμός τριών κέντρων/δύο ηλεκτρονίων (3*c*-2*e*). Το εκτιμώμενο αδιαβατικό δυναμικό ιονισμού του [*c*-Pr_3] ($^{10}A_2'$) βρέθηκε ίσο με 3.99 eV, τιμή πολύ κοντά στο πειραματικά προσδιοριζόμενο.[14] δυναμικό ιονισμού στα 4.48 eV. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων Pr του δακτυλίου $4f^{2.93}5d^{0.64}6s^{0.96}6p^{0.14}$ δείχνει σημαντική συνεισφορά των 5*d*, 6*s* και 6*p* AOs στο δεσμό 3*c*-2*e*.

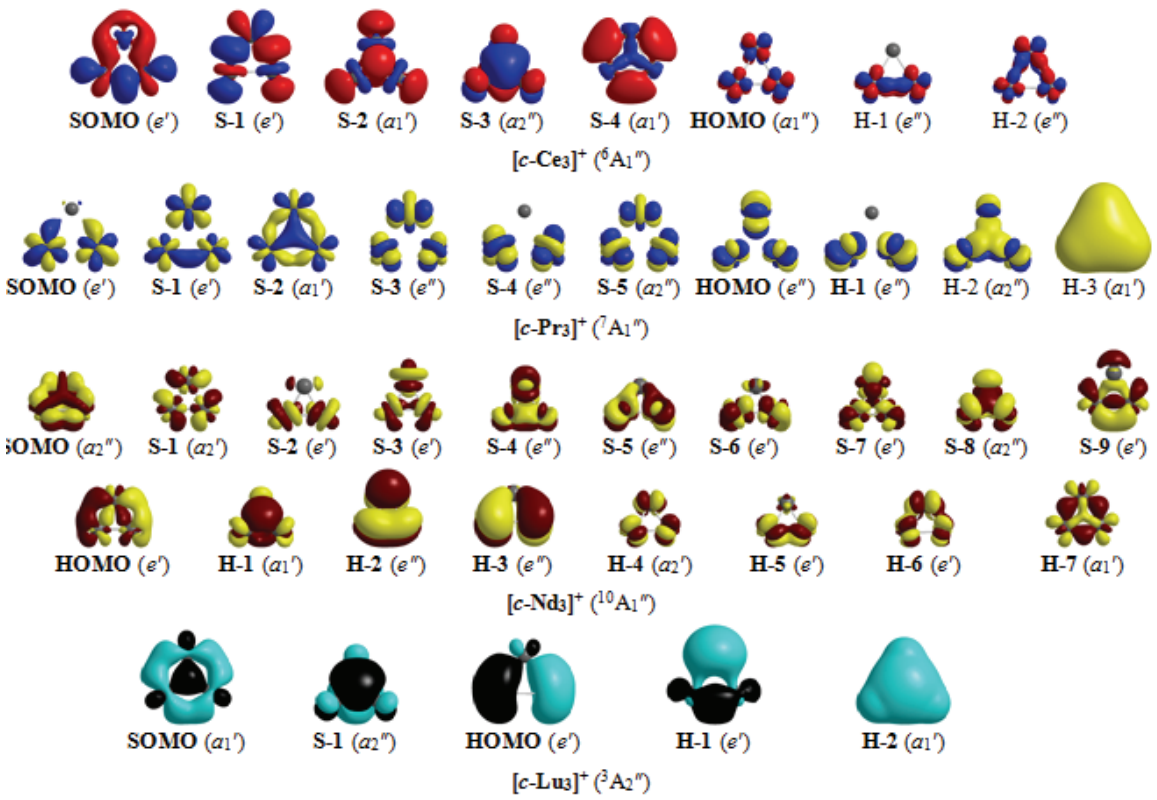
Για το τριγωνικό κατιοντικό cluster [*c*-Nd_3]$^+$ βρέθηκε ότι η θεμελιώδης κατάσταση είναι η δεκαπλή $^{10}A_2''$ και ότι έχει σχετικά υψηλή ενέργεια ατομοποίησης 1264.7 kJ/mol. Η τιμή WBO που είναι 2.330 δείχνει σχηματισμό μερικώς τριπλών δεσμών Nd$^{\equiv\equiv}$Nd στον τριμελή δακτύλιο. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $4f^{6.20}5d^{0.82}6s^{0.09}$ των ατόμων Nd του δακτυλίου υποδεικνύει ότι τα 4*f*, 5*d* και 6*s* AOs συνεισφέρουν στους μερικώς τριπλούς δεσμούς Nd$^{\equiv\equiv}$Nd. Το αδιαβατικό δυναμικό ιονισμού του cluster [*c*-Nd_3]$^+$ ($^{10}A_2''$) βρέθηκε ίσο με 13.13 eV στο επίπεδο B3LYP/STRSC.

Το cluster Gd_3^+ υιοθετεί την εικοσαπλή $^{20}A_1'$ ως θεμελιώδη κατάσταση με τριγωνική γεωμετρία, συμμετρίας D_{3h}. Το cluster [*c*-Gd_3]$^+$ ($^{20}A_1''$) αναμένεται να είναι

σταθερό, ενώ η εκτιμώμενη ενέργεια ατομοποίησης βρέθηκε ότι είναι ίση με 461.4 kJ/mol. Η τιμή WBO ίση με 0.336 δείχνει δεσμούς 3*c*-2*e* στο δακτύλιο. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων Gd του δακτυλίου $4f^{7.66}5d^{0.04}6s^{1.88}6p^{0.09}$ δείχνει ότι το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από τα MOs που προκύπτουν από την επικάλυψη *sdf* υβριδισμένων τροχιακών των ατόμων Gd του δακτυλίου. Το αδιαβατικό δυναμικό ιονισμού του cluster $[c\text{-}Gd_3]^+$ ($^{20}A_1''$) βρέθηκε ότι είναι 8.53 eV στο επίπεδο B3LYP/STRSC.

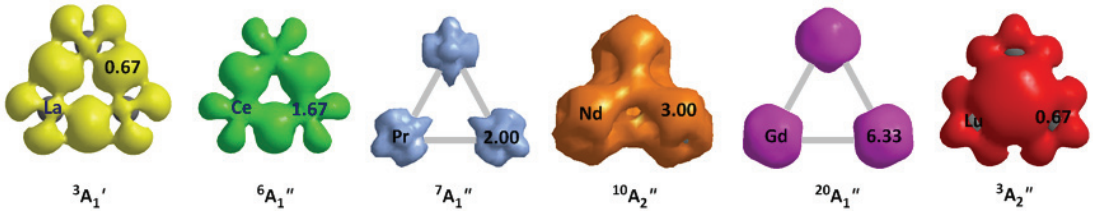
Τέλος, το τριγωνικό cluster $[c\text{-}Lu_3]^+$ υιοθετεί την τριπλή $^3A_2''$ ως θεμελιώδη κατάσταση με ενέργεια ατομοποίησης 382.6 kJ/mol. Η απλή κατάσταση $^1A_1'$ αντιστοιχεί σε τοπικό ελάχιστο στα 6.3 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από ότι είναι η θεμελιώδης κατάσταση. Η απλή κατάσταση $^1A_1'$ είναι επίσης σταθερή κατάσταση με ενέργεια ατομοποίησης 356.4 kJ/mol. Η τιμή WBO που είναι 2.330 για το κατιοντικό cluster $[c\text{-}Lu_3]^+$ δείχνει σχηματισμό σχεδόν απλών δεσμών Lu-Lu. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων Lu του δακτυλίου $5d^{0.86}6s^{1.62}6p^{0.21}$ δείχνει τη συμμετοχή των 5*d*, 6*s* και 6*p* AOs στο δεσμό.

Οι τρισδιάστατες επιφάνειες των δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους που περιγράφουν τις δεσμικές ιδιότητες των δακτυλίων $[c\text{-}Ln_3]^+$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους φαίνονται στο Σχήμα 4.4 και είναι ανάλογες με εκείνες των αντίστοιχων ουδέτερων clusters. Είναι φανερό ότι οι κατιοντικοί δακτύλιοι Ln_3 εμφανίζουν σύνθετες δεσμικές ιδιότητες που περιλαμβάνουν *σ*, *π*, *δ* και σε μερικές περιπτώσεις *φ* MOs.



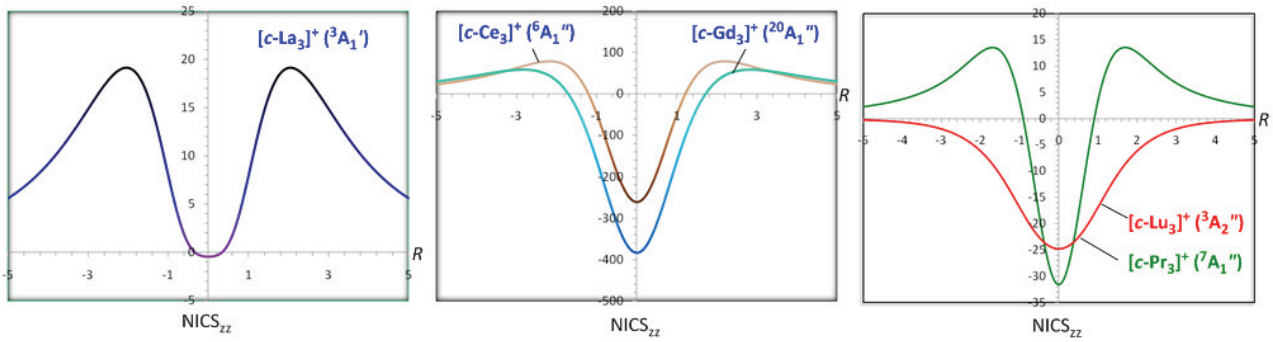
Σχήμα 4.4 Τρισδιάστατα σχήματα των δεσμικών MOs σθένους των κατιοντικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^+$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Lu) στη θεμελιώδη κατάστασή τους.

Οι ισοεπιφάνειες σπιν των τριγωνικών κατιοντικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^+$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) δίνονται στο Σχήμα 4.5, όπου φαίνεται ότι το σπιν κατανέμεται εξίσου σε κάθε άτομο Ln του δακτυλίου καταλαμβάνοντας κυρίως τα 4*f* τροχιακά.



Σχήμα 4.5 Τρισδιάστατες ισοεπιφάνειες σπιν των τριγωνικών κατιονικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^+$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους (ισοεπιφάνεια = 0.002).

Τα χαρακτηριστικά των καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ των κατιοντικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^+$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους δίνονται στο Σχήμα 4.6, ενώ τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους συγκεντρώνονται στον Πίνακα 4.5.



Σχήμα 4.6 Καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ των κατιοντικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^+$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις υπολογισμένες στο επίπεδο GIAO-B3LYP/STRSC.

Πίνακας 4.5 Οι τιμές NICS (σε ppm) υπολογισμένες στο κέντρο του δακτυλίου, NICS(0) και 1.0 Å πάνω από το κέντρο του δακτυλίου, NICS(1), η zz-συνιστώσα του τανυστή ενίσχυσης των στοιχείων, $NICS_{zz}(0)$ και $NICS_{zz}(1)$ μαζί με το $NICS_{zz}^{max}$ και τη μαγνητική ανισοτροπία, $\Delta\chi^m$ (σε ppm) για τους κατιοντικούς δακτυλίους $[c\text{-}Ln_3]^+$ (Ln = La, Ce, Pr, Gd, Lu) υπολογισμένων στο επίπεδο GIAO-B3LYP/STRSC.

Cluster[α]	Κατάσταση	NICS(0)	NICS(1)	$NICS_{zz}(0)$	$NICS_{zz}(1)$	$NICS_{zz}^{max}$	$\Delta\chi^m$
$[c\text{-}La_3]^+$	$^3A_1'$	47.8	30.2	-0.4	7.9	19.1	64.4
$[c\text{-}Ce_3]^+$	$^6A_1''$	107.1	45.2	-260.3	-47.5	79.9	34.9
$[c\text{-}Pr_3]^+$	$^7A_1''$	88.5	56.6	-31.6	-15.8	13.6	13.7
$[c\text{-}Gd_3]^+$	$^{20}A_1''$	-44.4	-37.6	-297.3	-155.8	36.0	218.0
$[c\text{-}Lu_3]^+$	$^3A_2''$	-10.8	-12.8	-24.8	-17.0		9.8

[α]Τα προβλήματα σύγκλισης SCF δεν επέτρεψαν τον υπολογισμό της καμπύλης σάρωσης $NICS_{zz}$ για το δακτύλιο $[c\text{-}Nd_3]^+$ ($^{10}A_1''$).

Όπως και στην περίπτωση του ουδέτερου cluster $[c\text{-}La_3]$ ($^4A_1'$) το προφίλ της καμπύλης σάρωσης $NICS_{zz}$ του κατιοντικού cluster $[c\text{-}La_3]^+$ ($^3A_1'$) είναι τυπικό για ένα ασθενώς αντιαρωματικό σύστημα.[12] Οι χαμηλές τιμές $NICS_{zz}(0)$ και $NICS_{zz}(1)$ δείχνουν ότι ο δακτύλιος $[c\text{-}La_3]^+$ ($^3A_1'$) είναι πρακτικά μη αρωματικός. Η μαγνητική απόκριση των δακτυλίων $[c\text{-}Ce_3]^+$ ($^6A_1''$), $[c\text{-}Pr_3]^+$]$^+$($^7A_1''$) και $[c\text{-}Gd_3]^+$]$^+$($^{20}A_1''$) είναι μακράς εμβέλειας παρατροπική (αντιαρωματική) με μέγιστα στα 2.1, 1.7 και 3.3 Å πάνω και κάτω από το δακτύλιο αντίστοιχα και έντονα διατροπική (αρωματική) στο επίπεδο του δακτυλίου έως και 1.25, 0.95 και 2.1 Å πάνω και κάτω από το δακτύλιο αντίστοιχα και έχει ελάχιστα στο κέντρο του δακτυλίου. Η καμπύλη $NICS_{zz}$-scan του

δακτυλίου $[c\text{-}Lu_3]^+$ ($^3A_2''$) είναι χαρακτηριστική διπλού (σ + π) αρωματικού συστήματος.

Λαμβάνοντας υπόψην τη φύση των MOs που σχετίζονται με τις διατροπικές μεταπτώσεις εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι δακτύλιοι $[c\text{-}Ce_3]^+$ ($^6A_1''$), $[c\text{-}Pr_3]^+$ ($^7A_1''$) και $[c\text{-}Gd_3]^+$ ($^{20}A_1''$) παρουσιάζουν τριπλή (σ + π + δ)-αρωματικότητα, ενώ ο δακτύλιος $[c\text{-}Lu_3]^+$ ($^3A_2''$) παρουσιάζει διπλή (σ + π)-αρωματικότητα ανάλογη με αυτήν της αντίστοιχης οργανικής ένωσης (κατιόν του κυκλοπροπενίου). Το σχήμα της καμπύλης σάρωσης $NICS_{zz}$ του δακτυλίου $[c\text{-}Lu_3]^+$ ($^3A_2''$) αποκαλύπτει ότι ο σ-αρωματικός χαρακτήρας κυριαρχεί έναντι του π-αρωματικού χαρακτήρα. Πρέπει να σημειωθεί ότι η τάση των τιμών της μαγνητικής ανισοτροπίας συμπίπτει με την τάση των τιμών $NICS_{zz}(0)$ των δακτυλίων $[c\text{-}Ce_3]^+$ ($^6A_1''$), $[c\text{-}Pr_3]^+$ ($^7A_1''$), $[c\text{-}Gd_3]^+$ ($^{20}A_1''$) και $[c\text{-}Lu_3]^+$ ($^3A_2''$).

4.1.4 Δομικές, ηλεκτρονιακές, δεσμικές και μαγνητοτροπικές ιδιότητες των ανιοντικών τριγωνικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^-$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu)

Οι υπολογισθείσες δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των τριγωνικών ανιοντικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^-$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους δίνονται στον Πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.6 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των ανιοντικών τριγωνικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^-$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις υπολογισμένες στο επίπεδο B3LYP/STRSC.

Cluster	Κατάσταση	ΔE^{α} (kJ/mol)	R(Ln-Ln) (Å)	WBO$^{\beta}$	nec(Ln)$^{\gamma}$ 4f / 5d / 6s / 6p	$E.A.$ [c-Ln$_3$] (eV)
$[c\text{-}La_3]^-$	$^1A_1'$	446.4	3.282	1.538	0.07/1.62/1.58/0.09	0.86
$[c\text{-}Ce_3]^-$	$^4A_1''$	514.1	3.210	1.332	1.24/1.50/1.38/0.23	1.41
$[c\text{-}Pr_3]^-$	$^9A_2'$	164.6	4.125	0.265	2.99/0.34/1.79/0.22	0.66
$[c\text{-}Nd_3]^-$	$^{14}A_2'$	965.8	2.813	2.457	5.90/0.28/0.47	0.99
$[c\text{-}Gd_3]^-$	$^{22}A_2'$	441.3	3.734	0.402	7.64/0.15/1.88/0.61	0.49
$[c\text{-}Lu_3]^-$	$^1A_1'$	484.2	3.009	1.096	-/1.29/1.72/0.33	0.58

$^{\alpha}\Delta E$ είναι η ενέργεια διάσπασης για τη διάσπασης $[c\text{-}Ln_3]^- \rightarrow 2Ln + Ln^-$; $\Delta E = 2E(Ln) + E(Ln^-) - E([c\text{-}Ln_3]^-)$. $^{\beta}$Τάξεις δεσμού Wiberg (WBOs). $^{\gamma}$Φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση, nec(Ln).

Όλα τα ανιοντικά clusters $[c\text{-}Ln_3]^-$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) έχουν τριγωνική γεωμετρία, συμμετρίας D_{3h}. Το τριγωνικό cluster $[c\text{-}La_3]^-$ υιοθετεί την

απλή $^1A_1'$ ως θεμελιώδη κατάσταση, η οποία είναι σταθερή κατάσταση με ενέργεια σύνδεσης 446.4 kJ/mol. Η τριπλή κατάσταση έχει επίσης τριγωνική δομή με μήκη δεσμών La-La 2.983 Å και αντιστοιχεί σε τοπικό ελάχιστο στην PES 24.8 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από τη θεμελιώδη κατάσταση $^1A_1'$. Η τιμή WBO(La-La) για το cluster $[c\text{-}La_3]^-$ ($^1A_1'$) που βρέθηκε ίση με 1.538 είναι ενδεικτική της ύπαρξης μερικώς διπλών δεσμών μεταξύ των ατόμων La του δακτυλίου. Αξίζει να σημειωθεί η επιμήκυνση των δεσμών La-La κατά περίπου 0.20 Å σε σχέση με τους δεσμούς του ουδέτερου cluster $[c\text{-}La_3]$ ($^4A_1'$). Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $4f^{0.07}5d^{1.62}6s^{1.58}6p^{0.09}$ των ατόμων La του δακτυλίου σε σύγκριση με εκείνη του ουδέτερου cluster $[c\text{-}La_3]$ ($^4A_1'$) αποδεικνύει ότι η επιπλέον ηλεκτρονιακή πυκνότητα βρίσκεται στα MOs με υψηλό 6*s* χαρακτήρα. Η αδιαβατική ηλεκτροσυγγένεια του ουδέτερου cluster $[c\text{-}La_3]$ ($^4A_1'$) υπολογίστηκε ότι είναι 0.86 eV.

Για το cluster $[c\text{-}Ce_3]^-$ η τετραπλή $^4A_1''$ προβλέπεται να είναι η θεμελιώδης κατάσταση με εκτιμώμενη ενέργεια σύνδεσης ίση με 514.1 kJ/mol. Η διπλή κατάσταση $^2A_2'$ αντιστοιχεί σε τοπικό ελάχιστο 30.4 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από τη θεμελιώδη τετραπλή κατάσταση. Η τιμή WBO(Ce-Ce) ίση με 1.332 για το ανιοντικό cluster $[c\text{-}Ce_3]^-$ ($^4A_1''$) δείχνει μερικώς διπλούς δεσμούς Ce$\equiv\!\!-$Ce μεταξύ των ατόμων Ce του δακτυλίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι δεσμοί Ce$\equiv\!\!-$Ce είναι επιμηκυσμένοι κατά περίπου 0.16 Å σε σχέση με εκείνους του ουδέτερου cluster $[c\text{-}Ce_3]$ ($^3A_1''$). Η εκτιμώμενη αδιαβατική ηλεκτροσυγγένεια του ουδέτερου cluster $[c\text{-}Ce_3]$ ($^3A_1''$) βρέθηκε ίση με 1.41 eV.

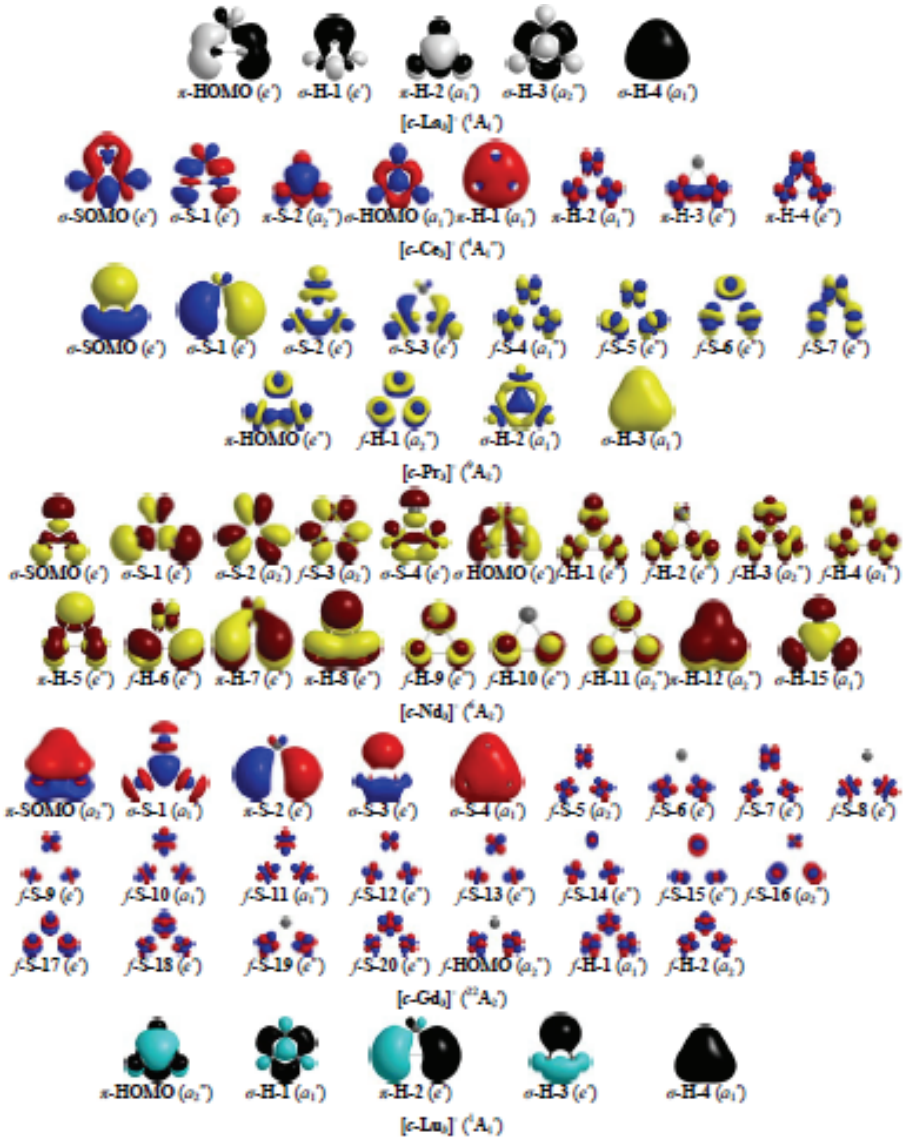
Το τριγωνικό ανιοντικό cluster $[c\text{-}Pr_3]^-$ υιοθετεί την εννεαπλή $^9A_2'$ ως θεμελιώδη κατάσταση με σχετικά χαμηλή ενέργεια ατομοποίησης ίση με 164.6 kJ/mol, που υποδηλώνει ότι το σύστημα αυτό είναι σχετικά ασταθές. Η πενταπλή κατάσταση $^5A_1''$ αντιστοιχεί σε τοπικό ελάχιστο 37.8 kcal/mol υψηλότερα σε ενέργεια από την εννεαπλή $^9A_2'$ θεμελιώδη κατάσταση και είναι ουσιαστικά μία εξαιρετικά ασταθής κατάσταση (η ενέργεια ατομοποίησης υπολογίζεται ότι είναι ίση μόλις με 6.6 kJ/mol). Η χαμηλή ενέργεια ατομοποίησης του cluster $[c\text{-}Pr_3]^-$ ($^9A_2'$) και η τιμή WBO ίση με 0.265 υποδεικνύουν πολύ ασθενείς αλληλεπιδράσεις Pr···Pr στο δακτύλιο, οι οποίες είναι σύμφωνες με τις σχετικά μεγάλες αποστάσεις Pr···Pr που είναι ίσες με 4.125 Å. Η εκτιμώμενη αδιαβατική ηλεκτροσυγγένεια του $[c\text{-}Pr_3]$ ($^{10}A_2'$) βρέθηκε ίση με 0.66 eV. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $4f^{2.99}5d^{0.34}6s^{1.79}6p^{0.22}$ των ατόμων Pr του δακτυλίου απεικονίζει τη σημαντική συνεισφορά των 5*d*, 6*s* και 6*p* AOs στους δεσμούς 3*c*-2*e*.

Για το τριγωνικό ανιοντικό cluster $[c\text{-}Nd_3]^-$ βρέθηκε ότι η θεμελιώδης κατάσταση είναι η δεκατετραπλή $^{14}A_2'$ με ενέργεια ατομοποίησης ίση με 965.8 kJ/mol. Η τιμή WBO(Nd-Nd) στα 2.457 είναι ενδεικτική των δεσμών Nd-Nd με μερικό χαρακτήρα τριπλού δεσμού. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $4f^{5.90}5d^{0.28}s^{0.47}$ των ατόμων Nd του δακτυλίου σε σύγκριση με εκείνη του ουδέτερου cluster $[c\text{-}Nd_3]$ ($^{13}A_1''$) δείχνει ότι η επιπλέον ηλεκτρονιακή πυκνότητα συγκεντρώνεται στα MOs που προκύπτουν από την επικάλυψη των 5*d* και 6*s* AOs των ατόμων Nd του δακτυλίου. Η αδιαβατική ηλεκτροσυγγένεια του ουδέτερου cluster $[c\text{-}Nd_3]$ ($^{13}A_1''$) βρέθηκε ίση με 0.99 eV.

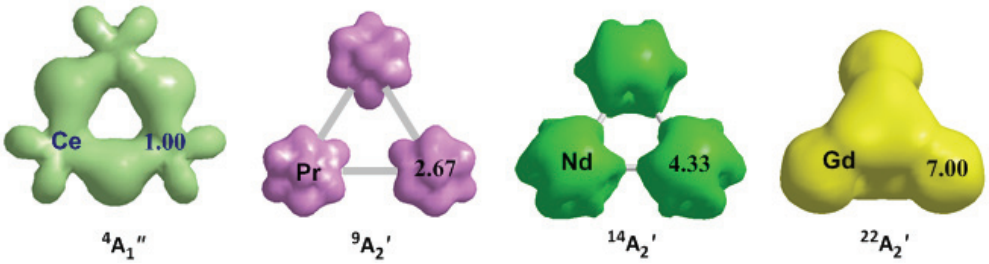
Το ανιοντικό cluster $[c\text{-}Nd_3]^-$ υιοθετεί την $^{22}A_2'$ ως θεμελιώδη κατάσταση με τριγωνική γεωμετρία συμμετρίας D_{3h} και ενέργεια ατομοποίησης 441.3 kJ/mol. Η τιμή WBO(Gd-Gd) στα 0.402 είναι ενδεικτική για το σχηματισμό δεσμών 3*c*-2*e*. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $4f^{7.64}5d^{0.15}6s^{1.88}6p^{0.61}$ των ατόμων Gd του δακτυλίου δείχνει τη συμμετοχή των 4*f*, 5*d*, 6*s* και 6*p* AOs στο σχηματισμό δεσμών 3*c*-2*e*. Η αδιαβατική ηλεκτροσυγγένεια του ουδέτερου cluster $[c\text{-}Gd_3]$ ($^{21}A_2'$) βρέθηκε ότι είναι 0.49 eV.

Τέλος, το τριγωνικό ανιοντικό cluster $[c\text{-}Lu_3]^-$ υιοθετεί την απλή $^1A_1'$ ως θεμελιώδη κατάσταση με ενέργεια ατομοποίησης 484.2 kJ/mol. Η τιμή WBO(Lu-Lu) στα 1.096 υποδεικνύει σχηματισμό απλών δεσμών Lu-Lu στο δακτύλιο Lu_3. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $5d^{1.29}6s^{1.72}6p^{0.33}$ των ατόμων Lu του δακτυλίου σε σύγκριση με εκείνη του ουδέτερου cluster $[c\text{-}Lu_3]$ ($^2A_1'$) δείχνει τις επιπλέον κατοχές ηλεκτρονίων στα MOs που έχουν υψηλό χαρακτήρα 5*d* AOs. Η αδιαβατική ηλεκτροσυγγένεια του ουδέτερου cluster $[c\text{-}Lu_3]$ ($^2A_1'$) βρέθηκε ότι είναι 0.58 eV.

Οι τρισδιάστατες επιφάνειες των δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των clusters $[c\text{-}Ln_3]^-$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) είναι ανάλογες με εκείνες των ουδέτερων (Σχήμα 4.7) και δείχνουν ότι οι ανιοντικοί δακτύλιοι Ln_3 παρουσιάζουν σύνθετες δεσμικές ιδιότητες που περιλαμβάνουν *σ*, *π*, *δ* και σε μερικές περιπτώσεις και *φ* MOs. Οι ισοεπιφάνειες σπιν των ανιοντικών και τριγωνικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^-$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Gd) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους φαίνονται στο Σχήμα 4.8 και δείχνουν ότι στα clusters $[c\text{-}Pr_3]^-$ και $[c\text{-}Nd_3]^-$ είναι εξίσου συσσωρευμένες σε κάθε άτομο Ln του δακτυλίου, ενώ στα clusters $[c\text{-}Ce_3]^-$ και $[c\text{-}Gd_3]^-$ είναι απεντοπισμένες σε όλο τον τριγωνικό σκελετό καταλαμβάνοντας πρωτίστως τα 4*f* AOs των clusters $[c\text{-}Ce_3]^-$ και $[c\text{-}Gd_3]^-$.

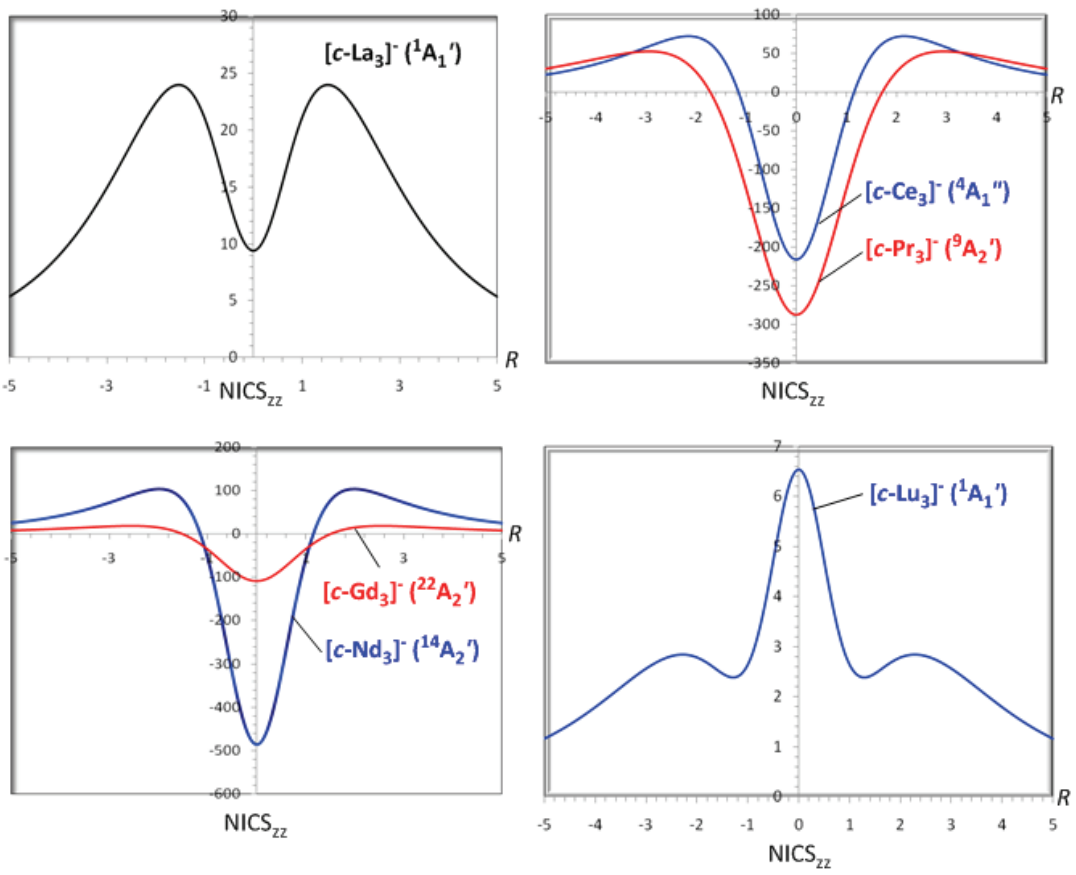


Σχήμα 4.7 Τρισδιάστατα σχήματα των δεσμικών MOs σθένους των κατιοντικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^-$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Lu) στη θεμελιώδη κατάστασή τους.



Σχήμα 4.8 Τρισδιάστατες ισοεπιφάνειες σπιν των τριγωνικών clusters $[c\text{-}Ln_3]$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Gd) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους (ισοεπιφάνεια 0.002).

Τα χαρακτηριστικά των καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ των ανιοντικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^-$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) φαίνονται στο Σχήμα 4.9, ενώ τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους συγκεντρώνονται στον Πίνακα 4.7.



Σχήμα 4.9 Καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ των ανιοντικών clusters $[c\text{-}Ln_3]^-$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) υπολογισμένες στο επίπεδο GIAO-B3LYP/STRSC.

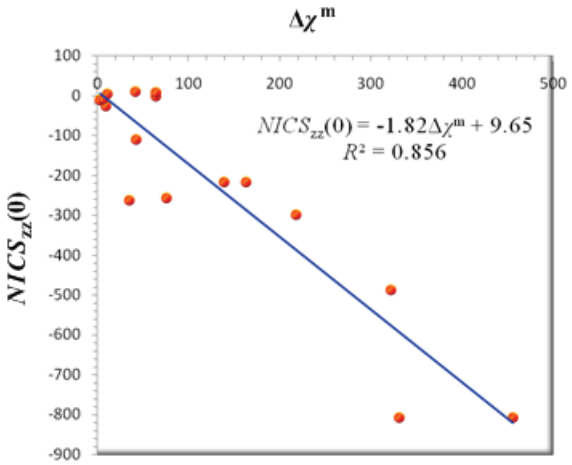
Πίνακας 4.7 Οι τιμές NICS (σε ppm) υπολογισμένες στο κέντρο του δακτυλίου, NICS(0) και 1.0 Å πάνω από το κέντρο του δακτυλίου, NICS(1), η zz-συνιστώσα του τανυστή μαγνητικής προστασίας, $NICS_{zz}(0)$ και $NICS_{zz}(1)$ μαζί με το $NICS_{zz}^{max}$ και τη μαγνητική ανισοτροπία, $\Delta\chi^m$ (σε ppm) για τους ανιονικούς δακτυλίους $[c\text{-}Ln_3]^-$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) υπολογισμένων στο επίπεδο GIAO-B3LYP/STRSC.

Cluster	Κατάσταση	NICS(0)	NICS(1)	$NICS_{zz}(0)$	$NICS_{zz}(1)$	$NICS_{zz}^{max}$	$\Delta\chi^m$
$[c\text{-}La_3]^-$	$^1A_1'$	-7.4	-6.6	9.4	21.1	23.9	64.4
$[c\text{-}Ce_3]^-$	$^4A_1''$	22.3	7.6	-215.8	-30.0	72.4	139.3
$[c\text{-}Pr_3]^-$	$^9A_2'$	-11.7	-4.5	-287.1	-125.0	52.4	1.6
$[c\text{-}Nd_3]^-$	$^{14}A_2'$	-102.5	-44.0	-485.7	-56.4	104.3	321.8
$[c\text{-}Gd_3]^-$	$^{22}A_2'$	-1.6	-0.1	-108.8	-35.3	18.7	42.9
$[c\text{-}Lu_3]^-$	$^1A_1'$	-3.7	-14.6	6.5	2.6	2.84	11.4

Η μαγνητική απόκριση του ανιοντικού cluster $[c\text{-}La_3]^-$ ($^1A_1'$) μοιάζει με εκείνες του ουδέτερου $[c\text{-}La_3]$ ($^4A_1'$) και του κατιοντικού $[c\text{-}La_3]^+$ ($^3A_1'$) cluster Οι

καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ του ανιοντικού cluster $[c\text{-}La_3]^-$ ($^1A_1'$) είναι τυπικές ασθενούς αντιαρωματικού συστήματος,[12] με χαμηλές τιμές $NICS_{zz}(0)$ και $NICS_{zz}(1)$, οι οποίες χαρακτηρίζουν πρακτικά μη αρωματικά συστήματα. Η μαγνητική απόκριση των δακτυλίων $[c\text{-}Ce_3]^-$ ($^4A_1''$), $[c\text{-}Pr_3]^-$ ($^9A_2'$), $[c\text{-}Nd_3]^-$ ($^{14}A_2'$) και $[c\text{-}Gd_3]^-$ ($^{20}A_2'$) είναι μακράς εμβέλειας παρατροπική (αντιαρωματική) με μέγιστα στα 2.2, 2.9, 2.0 και 2.6 Å πάνω και κάτω από το δακτύλιο αντίστοιχα και έντονα διατροπική (αρωματική) στο επίπεδο του δακτυλίου έως και 1.15, 1.75, 1.15 και 1.50 Å πάνω και κάτω από το δακτύλιο αντίστοιχα, ενώ έχει ελάχιστο στο κέντρο του δακτυλίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές τόσο του NICS(0) όσο και του NICS(1) του δακτυλίου $[c\text{-}Ce_3]^-$ ($^4A_1''$) είναι χαρακτηριστικές αντιαρωματικών συστηματάτων σε αντίθεση με τις προβλέψεις που γίνονται με βάση τις τιμές $NICS_{zz}(0)$ και $NICS_{zz}(1)$. Από την άλλη πλευρά, οι τιμές NICS(0) και NICS(1) των δακτυλίων $[c\text{-}Pr_3]^-$ ($^9A_2'$) και $[c\text{-}Nd_3]^-$ ($^{14}A_2'$) υποδεικνύουν αρωματικό χαρακτήρα σύμφωνα με τις προβλέψεις που γίνονται από τον ανώτερο μαγνητική δείκτη της αρωματικότητας $NICS_{zz}(R)$. Οι τιμές NICS(0) και NICS(1) του $[c\text{-}Gd_3]^-$ ($^{20}A_2'$) χαρακτηρίζουν μη αρωματικό σύστημα. Η καμπύλη σάρωσης $NICS_{zz}$ του δακτυλίου $[c\text{-}Lu_3]^-$ ($^1A_1'$) δείχνει πρακτικά μη αρωματικό σύστημα, ενώ οι τιμές NICS(0) και NICS(1) υποδεικνύουν διπλή ($\sigma + \pi$)-αρωματικότητα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η πολύ καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ του μαγνητικού κριτηρίου της αρωματικότητας $NICS_{zz}(0)$ και της μαγνητικής ανισοτροπίας $\Delta\chi^m$ των τριγωνικών δακτυλίων $[c\text{-}Ln_3]^{+/0/-}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) που φαίνεται στη γραφική παράσταση του Σχήματος 4.10.



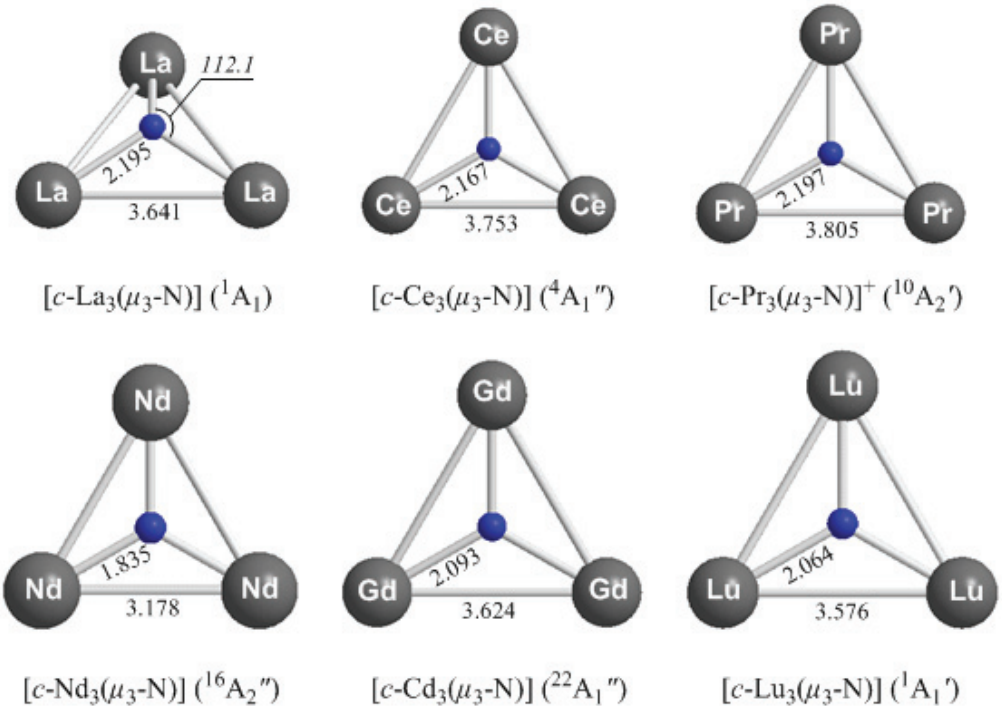
Σχήμα 4.10. Γραμμική συσχέτιση μεταξύ του μαγνητικού κριτηρίου της αρωματικότητας $NICS_{zz}(0)$ και της μαγνητικής ανισοτροπίας $\Delta\chi^m$ για τους τριγωνικούς δακτυλίους $[c\text{-}Ln_3]^{+/0/-}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu).

Μια τέτοια συσχέτιση υποδηλώνει ότι τόσο το $NICS_{zz}$ όσο και το $\Delta\chi^{m}$ είναι πράγματι σημαντικά ποσοτικά κριτήρια της μαγνητικής αρωματικότητας.

Συνοπτικά, η μαγνητική απόκριση των τριγωνικών δακτυλίων $[c\text{-}Ln_3]^{+/0/-}$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Gd) είναι παρόμοια με εκείνη των δακτυλίων M_3 των μετάλλων μετάπτωσης (Ομάδες 3, 4 και 5) που αναφέρθηκαν παραπάνω,[8] δηλαδή είναι μακράς εμβέλειας παρατροπική (αντιαρωματική) και διατροπική (αρωματική) στο επίπεδο του δακτυλίου εμφανίζοντας διαδοχικές αρωματικές και αντιαρωματικές ζώνες που χωρίζονται από ένα κομβικό επίπεδο. Οι δακτύλιοι $[c\text{-}La_3]^{+/0/-}$ είναι ασθενώς αρωματικοί και μπορούν να θεωρηθούν σχεδόν ως μη αρωματικοί δακτύλιοι. Η μαγνητική απόκριση των δακτυλίων $[c\text{-}Lu_3]^{+/0}$ είναι παρόμοια με εκείνη των δακτυλίων M_3 των μετάλλων μετάπτωσης (Ομάδες 11 και 12) που αναφέρθηκαν παραπάνω,[8] που είναι ασθενώς διπλά ($\sigma + \pi$) αρωματικά συστήματα, ενώ ο δακτύλιος $[c\text{-}Lu_3]^{-}$ είναι πρακτικά μη αρωματικός.

4.1.5 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των τριπυρηνικών νιτριδίων των λανθανιδίων c-$Ln_3(\mu_3\text{-}N)$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu)

Νιτρίδια των λανθανιδίων, $c\text{-}Ln_3(\mu_3\text{-}N)$ (Ln = Gd, Tb, Ho Er, Tm, Lu), "ενθυλακωμένων" σε κλωβούς φουλλερενίων, έχουν ερευνηθεί εντατικά.[15-21] Στα συστήματα αυτά το μέγεθος του "ενθυλακωμένου" cluster Ln_3N, παίζει κυρίαρχο ρόλο στη γεωμετρική δομή που υιοθετεί μέσα στα φουλερένια (επίπεδη ή πυραμιδική).[15,21-24] Έτσι, τα clusters La_3N, Gd_3N και Tb_3N έχουν πυραμιδική γεωμετρία, ενώ τα clusters Ho_3N, Er_3N, Tm_3N και Lu_3N υιοθετούν τριγωνικές επίπεδες γεωμετρίες (συμμετρίας D_{3h}) με το τρισυναρμοσμένο άτομο αζώτου να καταλαμβάνει το κέντρο του δακτυλίου.[21,25,26] Στην παρούσα μελέτη, υπολογίστηκαν οι δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των τριγωνικών clusters των νιτριδίων των λανθανιδίων, $c\text{-}Ln_3(\mu_3\text{-}N)$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) που προκύπτουν από τη δέσμευση ενός ατόμου αζώτου από τα τριγωνικά clusters $c\text{-}Ln_3$. Οι γεωμετρίες ισορροπίας και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των clusters $c\text{-}Ln_3(\mu_3\text{-}N)$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/STRSC δίνονται στο Σχήμα 4.11, ενώ επιλεγμένες ηλεκτρονιακές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 4.8. Όλα τα clusters $c\text{-}Ln_3(\mu_3\text{-}N)$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) προβλέπεται ότι είναι σταθερά όσον αφορά τη διάστασή τους στο άτομο N (^4S) και στο cluster $c\text{-}Ln_3$ στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις.



Σχήμα 4.11 Γεωμετρίες ισορροπίας και επιλεγμένες δομικές παράμετροι (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες σε μοίρες) των clusters *c*-$Ln_3(\mu_3\text{-N})$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) υπολογισμένες στο επίπεδο B3LYP/STRSC.

Οι εκτιμώμενες ενέργειες δεσμών, BDEs κυμαίνονται από 53.9 έως 257.9 kcal/mol. Με άλλα λόγια, τα clusters *c*-$Ln_3(\mu_3\text{-N})$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) είναι θερμοδυναμικώς σταθερά μόρια με πολλές πιθανότητες ν' απομονωθούν πειραματικά. Όλα τα clusters *c*-$Ln_3(\mu_3\text{-N})$ που μελετήθηκαν, με εξαίρεση το *c*-$La_3(\mu_3\text{-N})$, παρουσιάζουν τέλεια επίπεδη τριγωνική γεωμετρία συμμετρίας D_{3h} και δεσμεύουν ένα επίπεδο τρισυναρμοσμένο άτομο αζώτου στο κέντρο του δακτυλίου τους. Το cluster *c*-$La_3(\mu_3\text{-N})$ ($^1A_1$) υιοθετεί τριγωνική πυραμιδική γεωμετρία (ομάδα σημείου C_{3v}) μ' ένα πυραμιδικό άτομο αζώτου στην κορυφή της πυραμίδας. Η πυραμιδική δομή του La_3N εγκλωβίζεται μέσα στον κλωβό (I_h) του C_{80}, $La_3N@C_{80}$, το οποίο έχει προβλεφθεί από θεωρητικούς υπολογισμούς.[27] Πρέπει να σημειωθεί ότι το cluster $La_3N@C_{80}$ δεν έχει απομονωθεί μέχρι σήμερα πειραματικά. Στην πυραμιδική δομή του cluster *c*-$La_3(\mu_3\text{-N})$ ($^1A_1$) το μ_3-συναρμοσμένο άτομο N βρίσκεται 0.63 Å πάνω από το κέντρο του δακτυλίου, ενώ στο cluster $La_3N@C_{80}$ βρίσκεται 1.10 Å πάνω από το κέντρο του δακτυλίου εξαιτίας του μεγέθους του κλωβού C_{80}.

Πίνακας 4.8 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές ιδιότητες των clusters *c*-$Ln_3(\mu_3\text{-N})$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) υπολογισμένες στο επίπεδο B3LYP/STRSC.

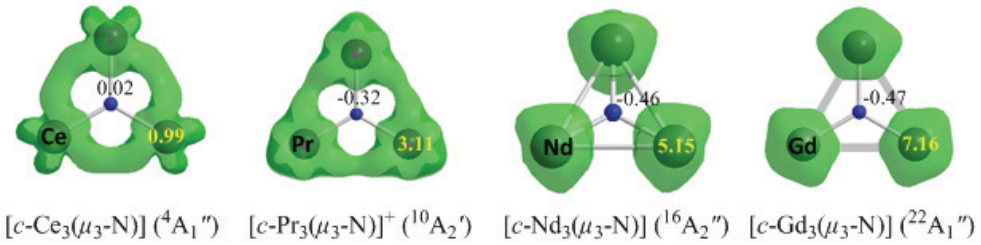
Cluster	ΔE^{α} (kcal/mol)	η (eV)$^{\beta}$	WBO (Ln-Ln)	WBO (Ln-N)	Q(N)	*nec*(Ln) 4*f* / 5*d* / 6*s* / 6*p*
[*c*-$La_3(\mu_3\text{-N})$] ($^1A_1$)	187.9	1.24	0.686	0.990	-1.89	0.07/0.87/1.40/0.06
[*c*-$Ce_3(\mu_3\text{-N})$] ($^4A_1''$)	207.8	1.48	0.325	0.723	-1.94	1.30/0.53/1.44/0.11
[*c*-$Pr_3(\mu_3\text{-N})]^+$ ($^{10}A_2'$)	144.9	0.96	0.861	0.463	-2.08	2.64/0.48/1.01/0.03
[*c*-$Nd_3(\mu_3\text{-N})$] ($^{16}A_2''$)	184.0	2.23	0.378	1.534	-1.55	6.04/0.22/0.08/0.03
[*c*-$Gd_3(\mu_3\text{-N})$] ($^{22}A_1''$)	257.9	2.44	0.318	0.951	-2.24	7.86/0.25/1.27/0.04
[*c*-$Lu_3(\mu_3\text{-N})$] ($^1A_1'$)	211.0	2.65	0.323	0.149	-2.18	- /0.40/1.81/0.08

$^{\alpha}\Delta E = [E(Ln_3) + E(N)] - E[c\text{-}Ln_3(\mu_3\text{-N})]$. $^{\beta}\eta = \varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}$.

Οι υπολογισθείσες τιμές γαι τα μήκη των δεσμών La-La και La-N που είναι 3.641 και 2.195 Å αντίστοιχα, είναι πολύ κοντά σε εκείνες που βρέθηκαν για τα αντίστοιχα μήκη δεσμών (3.355-3.372 και 2.228-2.238 Å αντίστοιχα) για το cluster $La_3N@C_{80}$. Η εκτιμώμενη WBO(La-N) τάξη δεσμού που είναι ίση με 0.990 δείχνει σχηματισμό απλών δεσμών La-N με ενέργεια διάσπασης του δεσμού περίπου ίση με 63 kcal/mol. Σύμφωνα με την πληθυσμιακή ανάλυση NBO (Πίνακας 4.8) υπάρχει μια σημαντική μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τα άτομα La του δακτυλίου προς το κεντρικό άτομο N που αποκτά αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο -1.89 |e| και επομένως ο δεσμός La-N έχει σημαντικό ηλεκτροστατικό χαρακτήρα. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταφέρεται από τα 5*d* και 6*s* AOs του La προς τα 2*p* AOs του N, τα οποία αποκτούν φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $4f^{0.07}5d^{0.87}6s^{1.40}6p^{0.06}$ και $2s^{1.81}2p^{5.07}$αντίστοιχα. Το σ(La-N) NBO αντιστοιχεί στο γραμμικό συνδυασμό $\sigma(\text{La-N}) = 0.337h_{La} + 0.941h_N$ προερχόμενο από την αλληλεπικάλυψη με ίδια φάση, των υβριδίων *df* (83.7% *d*- και 13.5% *f*-χαρακτήρα) ατόμων του Ln με ένα sp^2 υβρίδιο του ατόμου του N.

Το cluster *c*-$Ce_3(\mu_3\text{-N})$ υιοθετεί την τετραπλή $^4A_1''$ ως θεμελιώδη κατάσταση με επίπεδη δομή και μήκη δεσμών Ce-Ce και Ce-N ίσα με 3.753 και 2.167 Å αντίστοιχα. Η εκτιμώμενη τιμή WBO(Ce-N) στα 0.723 υποδεικνύει σχηματισμό απλών δεσμών Ce-N με ενέργεια διάσπασης του δεσμού περίπου στα 69 kcal/mol. Η σημαντική μεταφορά φορτίου από τα άτομα Ce του δακτυλίου προς το επίπεδο κεντρικό άτομο του N εμφανίζει το τελευταίο να αποκτά αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο -1.94 |e|. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταφέρεται από τα 5*d* και 6*s* AOs του

Ce προς τα 2*p* AOs του N τα οποία και αποκτούν φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $4f^{1.30}5d^{0.53}6s^{1.44}6p^{0.11}$ και $2s^{1.83}2p^{5.11}$ αντίστοιχα. Η τιμή WBO(Ce-Ce) στα 0.325 υποδεικνύει ασθενείς διαμεταλλικές αλληλεπιδράσεις Ce···Ce που αντιστοιχούν σε δεσμό 3*c*-2*e* που είναι πολύ ασθενέστερος από ότι οι αλληλεπιδράσεις Ce-Ce στα τριγωνικά clusters $[c\text{-}Ce_3]^{+/0/-}$. Η ολική πυκνότητα σπιν του cluster c-$Ce_3(\mu_3\text{-N})$ ($^4A_1''$) διαχέεται σε όλον τον τριγωνικό σκελετό Ce_3 (Σχήμα 4.12).



Σχήμα 4.12. Τρισδιάστατες ισοεπιφάνειες σπιν των τριγωνικών clusters c-$Ln_3(\mu_3\text{-N})$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Gd) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους (ισοεπιφάνεια 0.002).

Η δεκαπλή κατάσταση $^{10}A_2'$ αναμένεται να είναι η θεμελιώδης κατάσταση του cluster $[c\text{-}Pr_3(\mu_3\text{-N})]^+$ το οποίο έχει επίπεδη γεωμετρία με μήκη δεσμών Pr-Pr και Pr-N 3.805 και 2.197 Å αντίστοιχα. Η τιμή WBO(Pr-N) στα 0.463 υποδεικνύει σχηματισμό ασθενών δεσμών Pr-N με ενέργεια διάσπασης του δεσμού περίπου στα 48 kcal/mol. Το κεντρικό άτομο του αζώτου φέρει αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο -2.08 |e| που προκύπτει από τη μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τα 4*f*, 5*d* και 6*s* AOs του Pr προς τα 2*p* AOs του N. Η φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων Pr και N είναι $4f^{1.30}5d^{0.53}6s^{1.44}6p^{0.11}$ και $2s^{1.87}2p^{5.20}$ αντίστοιχα. Το σ(Pr-N) NBO προκύπτει από την αλληλεπικάλυψη *df* υβριδισμένων τροχιακών (71.8% *d*- και 16.6% *f*-χαρακτήρα) των ατόμων του Pr με το $2p_z$ AO του ατόμου του N, έχοντας έτσι τη μορφή $\sigma(\text{Pr-N}) = 0.259h_{\text{Pr}} + 0.966p_{z\text{N}}$.

Το σ(Pr-N) NBO αντιστοιχεί στο γραμμικό συνδυασμό $\sigma(\text{Pr-N}) = 0.259h_{\text{Pr}} + 0.966p_{z\text{N}}$ προερχόμενο από την αλληλεπικάλυψη των *df* υβριδισμένων τροχιακών (71.8% *d*- και 16.6% *f*-χαρακτήρας) των ατόμων του Ln με το $2p_z$ AO του ατόμου του N. Η τιμή WBO(Pr-Pr) στα 0.861 είναι ενδεικτική απλών δεσμών Pr-Pr, οι οποίοι είναι ισχυρότεροι από ότι οι δεσμοί Pr-Pr στο τριγωνικό cluster $[c\text{-}Pr_3]^+$. Όλες οι προσπάθειες για τον εντοπισμό τοπικών ελαχίστων στην PES του ουδέτερου cluster c-$Pr_3(\mu_3\text{-N})$ δεν ήταν πετυχημένες εξαιτίας προβλημάτων σύγκλισης SCF. Η ολική πυκνότητα σπιν του cluster $[c\text{-}Pr_3(\mu_3\text{-N})]^+$ ($^{10}A_2'$) εντοπίζεται κυρίως στα άτομα Pr του δακτυλίου (Σχήμα 4.12).

Το cluster *c*-Nd_3(μ_3-N) υιοθετεί επίσης τέλεια επίπεδη γεωμετρία με τη δεκαεξαπλή $^{16}A_2''$ ως θεμελιώδη κατάσταση. Τα μήκη των δεσμών Nd-Nd και Nd-N είναι 3.178 and 1.835 Å αντίστοιχα. Η τιμή WBO(Nd-N) στα 1.534 δείχνει το σχηματισμό δεσμών Nd-N με μερικό χαρακτήρα διπλού δεσμού και ενέργεια διάσπασης του δεσμού περίπου στα 61 kcal/mol. Το κεντρικό άτομο αζώτου αποκτά αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο -1.55 |e| ως αποτέλεσμα της μεταφοράς ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τα άτομα Nd του δακτυλίου προς τα 2*p* AOs του N, τα οποία αποκτούν φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $2s^{1.62}2p^{4.85}$. Η τιμή WBO(Nd-Nd) στα 0.378 υποδεικνύει ασθενείς διαμεταλλικές αλληλεπιδράσεις Nd···Nd που αντιστοιχούν σε δεσμό 3*c*-2*e* ο οποίος είναι πολύ ασθενέστερος από ότι οι αλληλεπιδράσεις Nd-Nd στα τριγωνικά clusters $[c\text{-}Nd_3]^{+/0/-}$. Η ολική πυκνότητα σπιν του cluster *c*-Nd_3(μ_3-N) ($^{16}A_2''$) εντοπίζεται αποκλειστικά στα άτομα Nd του δακτυλίου (Σχήμα 4.12).

Το cluster $Gd_3N@C_{80}$ είναι το εκτενέστερα μελετημένο τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά μεταλλικό νιτριδο cluster φουλλερενίου.[17,19,21,28,29] Το cluster Gd_3N βρέθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ ότι είναι πυραμιδικό, με το άτομο N να μετατοπίζεται περίπου 0.5 Å έξω από το επίπεδο Gd_3.[19] Η πυραμιδοποίηση του έγκλειστου Gd_3N ερμηνεύτηκε με βάση τη μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα του Gd^{3+} (0.94 Å), το οποίο είναι το μεγαλύτερο cluster που εγκλωβίστηκε σε κλουβιά φουλλερενίων μέχρι σήμερα.[17] Η πιο σταθερή δομή του cluster $Gd_3N@C_{80}$ έχει τα τρία ιόντα του Gd να δείχνουν προς τα κέντρα των εξαγώνων στο C_{80} και η μαγνητική θεμελιώδης κατάσταση έχει τα τρία συνεπίπεδα σπιν (S = 7/2) λοξά σε γωνίες 120°.[28] Το νιτριδο cluster *c*-Gd_3(μ_3-N) υιοθετεί την επίπεδη γεωμετρία με την $^{22}A_2''$ ως μαγνητική θεμελιώδη κατάσταση. Η οκταπλή μαγνητική κατάσταση του cluster *c*-Gd_3(μ_3-N) αντιστοιχεί σε τοπικό ελάχιστο στην PES σχεδόν εκφυλισμένο με την $^{22}A_2''$ μαγνητική κατάσταση, σύμφωνα με τις προβλέψεις που έγιναν από τους υπολογισμούς DFT στο cluster $Gd_3N@C_{80}$.[28] Ωστόσο, λόγω των προβλημάτων σύγκλισης SCF, όλες οι προσπάθειες για τον εντοπισμό τοπικών ελαχίστων για το πυραμιδικό cluster *c*-Gd_3(μ_3-N) δεν ήταν επιτυχημένες. Τα μήκη των δεσμών Gd-Gd και Gd-N στο cluster *c*-Gd_3(μ_3-N) ($^{22}A_2''$) είναι 3.624 και 2.093 Å αντίστοιχα. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα τρία μήκη των δεσμών Gd-N στο πυραμιδικό cluster $Gd_3N@C_{80}$ είναι 2.038, 2.085 και 2.117 Å.[19] Η τιμή WBO(Gd-N) στα 0.951 δείχνει το σχηματισμό απλών δεσμών Gd-N με σχετικά υψηλή ενέργεια διάσπασης του δεσμού στα 86 kcal/mol. Το κεντρικό άτομο αζώτου αποκτά αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο

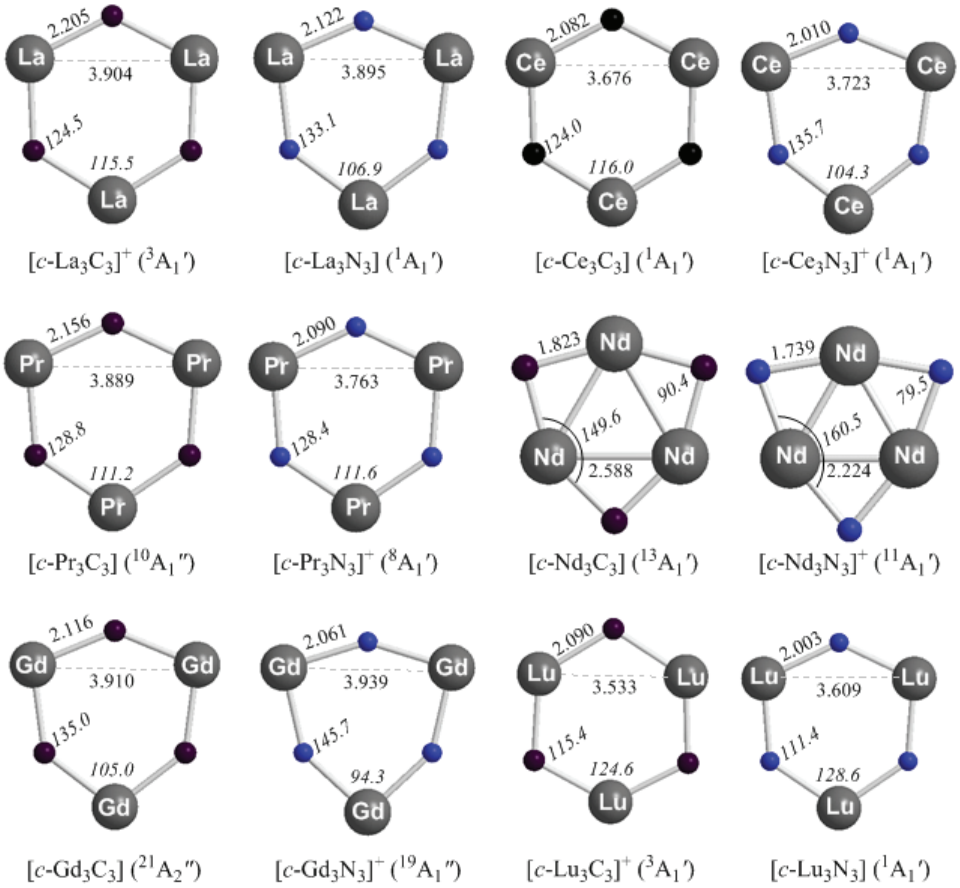
-2.24 |e| ως αποτέλεσμα της μεταφοράς ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τα άτομα Gd του δακτυλίου προς τα 2*p* AOs του N, τα οποία αποκτούν φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $2s^{1.88}2p^{5.16}$.

Το *σ*(Gd-N) NBO προκύπτει από την επικάλυψη ενός πρακτικά καθαρού 5*d* AO των ατόμων Gd του δακτυλίου και των *2p* AOs του ατόμου του N έχοντας έτσι τη μορφή $\sigma(\text{Gd-N}) = 0.191d_{\text{Gd}} + 0.982p_{\text{zN}}$ και $\sigma(\text{Gd-N}) = 0.296d_{\text{Gd}} + 0.955p_{\text{yN}}$. Η τιμή WBO(Gd-Gd) στα 0.318 υποδεικνύει πολύ ασθενείς διαμεταλλικές αλληλεπιδράσεις Gd···Gd που αντιστοιχούν σε δεσμό 3*c*-2*e* οι οποίες είναι πολύ ασθενέστερες από ότι οι αλληλεπιδράσεις Gd-Gd στα τριγωνικά clusters $[c\text{-Gd}_3]^{+/0/-}$. Η ολική πυκνότητα σπιν του cluster $c\text{-Gd}_3(\mu_3\text{-N})$ ($^{22}A_2''$) είναι αποκλειστικά εντοπισμένη στα άτομα Gd του δακτυλίου (Σχήμα 4.12).

Τέλος, το ενδοεδρικό cluster του φουλλερενίου $Lu_3N@C_{80}\cdot 0.5$(ο-ξυλόλιο) έχει παρασκευασθεί και χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά από τον Balch και τους συνεργάτες του.[30] Το ενθυλακωμένο cluster Lu_3N υιοθετεί επίσης επίπεδη δομή με μήκη δεσμών Lu-Lu και Lu-N να κυμαίνονται από 3.469-3.570 Å και 1.980-2.0526 Å αντίστοιχα. Πρέπει να σημειωθεί ότι το Lu^+ έχει μικρότερη ιοντική ακτίνα (0.85 Å) από ότι το Gd^+. Η θεμελιώδης κατάσταση του cluster $c\text{-Lu}_3(\mu_3\text{-N})$ είναι η $^1A_1'$, η οποία έχει τέλεια επίπεδη γεωμετρία με μήκη δεσμών Lu-Lu και Lu-N 3.576 και 2.064 Å αντίστοιχα πολύ κοντά στις πειραματικές τιμές που βρέθηκαν για το cluster $Lu_3N@C_{80}$. Παραδόξως, η χαμηλή τιμή WBO(Lu-N) στα 0.149 δεν είναι συμβατή με τους σχετικά ισχυρούς δεσμούς Lu-N που έχουν ενέργεια διάστασης περίπου στα 70 kcal/mol. Το κεντρικό άτομο αζώτου αποκτά αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο -2.18 |e| λόγω της μεταφοράς φορτίου από τα άτομα Lu του δακτυλίου προς τα 2*p* AOs του N, τα οποία αποκτούν φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $2s^{1.84}2p^{5.32}$. Το *σ*(Lu-N) NBO προκύπτει από την αλληλεπικάλυψη ενός πρακτικά καθαρού 5*d* AO των ατόμων Lu του δακτυλίου με ένα sp^2 υβριδσμένο τροχιακό του ατόμου του N, έχοντας έτσι τη μορφή $\sigma(\text{Lu-N}) = 0.277h_{\text{La}} + 0.961h_{\text{N}}$. Η τιμή WBO(Lu-Lu) στα 0.323 υποδεικνύει ασθενείς διαμεταλλικές αλληλεπιδράσεις Lu···Lu που αντιστοιχούν σε δεσμό 3*c*-2*e*, οι οποίες είναι ασθενέστερες από τις αλληλεπιδράσεις Lu-Lu στα τριγωνικά clusters $[c\text{-Lu}_3]^{+/0/-}$.

4.1.6 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των ενώσεων $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 ή 1)

Οι γεωμετρίες ισορροπίας των clusters $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 ή 1) δίνονται στο Σχήμα 4.13, ενώ επιλεγμένες ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των clusters στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους δίνονται στον Πίνακα 4.9.



$[c\text{-}La_3C_3]^+$ ($^3A_1'$) $[c\text{-}La_3N_3]$ ($^1A_1'$) $[c\text{-}Ce_3C_3]$ ($^1A_1'$) $[c\text{-}Ce_3N_3]^+$ ($^1A_1'$)

$[c\text{-}Pr_3C_3]$ ($^{10}A_1''$) $[c\text{-}Pr_3N_3]^+$ ($^8A_1'$) $[c\text{-}Nd_3C_3]$ ($^{13}A_1'$) $[c\text{-}Nd_3N_3]^+$ ($^{11}A_1'$)

$[c\text{-}Gd_3C_3]$ ($^{21}A_2''$) $[c\text{-}Gd_3N_3]^+$ ($^{19}A_1''$) $[c\text{-}Lu_3C_3]^+$ ($^3A_1'$) $[c\text{-}Lu_3N_3]$ ($^1A_1'$)

Σχήμα 4.13 Γεωμετρίες ισορροπίας, μήκη (σε Å) και γωνίες δεσμών (σε μοίρες) των clusters $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 ή 1) υπολογισμένα στο επίπεδο B3LYP/STRSC.

Η σταθερότητα των εξαμελών μεταλλοκυκλικών δακτυλίων $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ διερευνήθηκε χρησιμοποιώντας τη διάσπασή τους στα μονομερή LnE στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$$[c\text{-}Ln_3E_3] \rightarrow 3LnE$$

$$[c\text{-}Ln_3E_3]^+ \rightarrow 2LnE + LnE^+$$

Πίνακας 4.9 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των clusters $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 ή 1) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους υπολογισμένων στο επίπεδο B3LYP/STRSC.

Cluster	WBO(Ln-Ln)$^{\alpha}$	WBO(Ln-E)	Q(Ln)	nec(Ln)$^{\beta}$ $4f$ / $5d$ / $6s$ / $6p$	ΔE^{γ} (kcal/mol)
$[c\text{-}La_3C_3]^+$	0.344	1.185	1.53	0.17/1.35/0.07/0.06	195.2
$[c\text{-}La_3N_3]^+$	0.223	1.318	1.63	0.18/1.19/0.04/0.07	176.2
$[c\text{-}Ce_3C_3]$	0.686	2.156	1.17	1.11/1.72/0.10/0.11	173.8
$[c\text{-}Ce_3N_3]^+$	0.686	1.385	1.65	1.10/1.15/0.20/0.05	177.8
$[c\text{-}Pr_3C_3]$	0.306	1.714	1.26	2.31/1.42/0.08/0.09	175.1
$[c\text{-}Pr_3N_3]^+$	0.377	1.521	1.65	2.33/0.93/0.14/0.06	206.2
$[c\text{-}Nd_3C_3]$	1.059	1.129	0.59	6.20/0.97/0.17/0.06	318.0
$[c\text{-}Nd_3N_3]^+$	1.340	1.108	1.08	6.30/1.11/0.14/0.10	235.1
$[c\text{-}Gd_3C_3]$	0.079	0.970	1.70	7.07/1.01/0.16/0.15	224.2
$[c\text{-}Gd_3N_3]^+$	0.454	0.652	1.79	7.09/0.76/0.35/0.07	242.6
$[c\text{-}Lu_3C_3]^+$	0.314	1.187	1.56	-/1.14/0.22/0.14	206.5
$[c\text{-}Lu_3N_3]$	0.207	1.411	1.75	-/1.00/0.16/0.13	276.5

$^{\alpha}$Τάξεις δεσμού Wiberg (WBOs). $^{\beta}$Φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση, nec(Ln). $^{\gamma}\Delta E = 3E(\text{LnE}) - E[c\text{-}Ln_3(\mu_2\text{-}E)_3]$ και $\Delta E = 2E(\text{LnE}) + E(\text{LnE})^+ - E[c\text{-}Ln_3(\mu_2\text{-}E)_3]^+$.

Οι υπολογιζόμενες ενέργειες διάσπασης περιλαμβάνονται επίσης στον Πίνακα 4.9. Οι γεωμετρίες ισορροπίας και επιλεγμένες ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μονομερών LnE^q (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 ή 1) για τις διάφορες μαγνητικές καταστάσεις δίνονται στον Πίνακα 4.10.

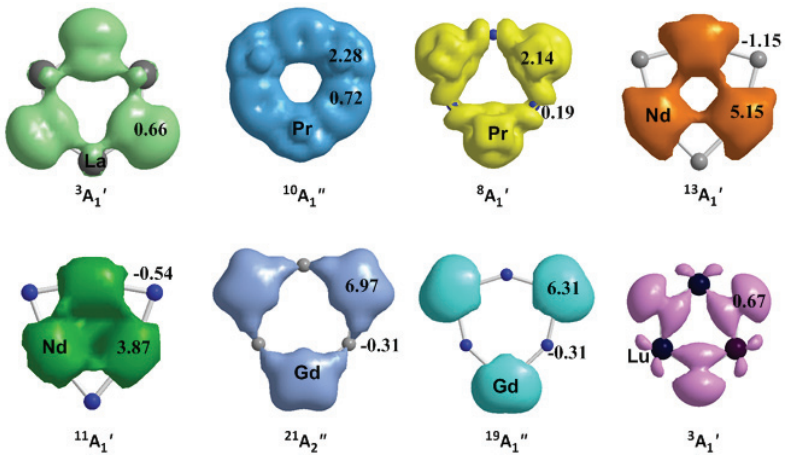
Όλα τα clusters $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 ή 1) προβλέπεται να είναι σταθερά όσον αφορά τη διάσπασή τους σε μονομερή LnE στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις. Οι ενέργειες δεσμού κυμαίνονται από 173.8 έως 318.0 kcal/mol. Με άλλα λόγια, ο τριμερισμός των μονομερών LnE αντιστοιχεί σε έντονα εξεργονικές διαδικασίες, γεγονός που σημαίνει ότι ακόμη και στην αέρια φάση των συστημάτων LnE απαντούν ως θερμοδυναμικά σταθερά τριμερή $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ τα οποία θα μπορούσαν να απομονωθούν πειραματικά.

Πίνακας 4.10 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των διατομικών clusters LnE^q (Ln = Ce, Pr, Nd, Lu; E = C, N; q= 0 or 1) που υπολογίσθηκαν στο επίπεδο B3LYP/STRSC.

Cluster	Κατάσταση	*E* (Hartrees)	ΔE^a (kcal/mol)	*R*(Ln-E) (Å)
CeC	Απλή	-513.005304	10.8	1.746
	Τριπλή	-513.022578	**0.0**	1.886
	Πενταπλή	-513.010722	7.4	2.044
CeN	Διπλή	-529.817734	**0.0**	1.764
	Τετραπλή	-529.781308	22.9	1.858
	Εξαπλή	-529.680733	86.0	2.205
CeN^+	Απλή	-529.590974	**0.0**	1.669
	Τριπλή	-529.578918	7.6	1.815
	Πενταπλή	-529.487429	65.0	2.157
PrC	Διπλή	-554.899735	10.6	2.247
	Τετραπλή	-554.901040	9.8	1.872
	Εξαπλή	-554.914854	1.1	2.085
	Οκταπλή	-554.916683	**0.0**	2.425
PrN	Απλή	-571.656889	24.9	1.747
	Τριπλή	-571.696502	**0.0**	1.753
	Πενταπλή	-571.663885	20.5	1.862
	Επταπλή	-571.598036	61.8	2.238
PrN^+	Διπλή	-571.470802	0.0	1.738
	Τετραπλή	-571.456805	8.8	1.798
	Εξαπλή	-571.401352	4.4	2.173
	Οκταπλή	-571.367181	6.5	3.445
NdC	Απλή	-582.667619	161.4	1.704
	Τριπλή	-582.770003	97.2	1.749
	Πενταπλή	-582.902076	14.3	1.822
	Επταπλή	-582.918754	3.9	1.763
	Εννεαπλή	-582.924891	**0.0**	1.781
	Ενδεκαπλή	-582.844587	50.4	1.784
NdN	Τετραπλή	-599.549715	64.9	1.679
	Εξαπλή	-599.653197	**0.0**	1.656
	Οκταπλή	-599.643924	5.8	1.672
	Δωδεκαπλή	-599.637349	9.9	1.711
NdN^+	Απλή	-599.075748	159.3	1.615
	Τριπλή	-599.223846	66.3	1.685
	Πενταπλή	-599.307499	13.9	1.709
	Επταπλή	-599.322086	4.7	1.660
	Εννεαπλή	-599.329571	**0.0**	1.679
	Ενδεκαπλή	-599.218825	64.8	1.695
LuC	Διπλή	-1274.162810	18.7	2.058
	Τετραπλή	-1274.192620	**0.0**	2.216
	Εξαπλή	-1274.127543	40.8	2.229
LuC^+	Απλή	-1273.881480	32.1	1.829
	Τριπλή	-1273.932623	**0.0**	2.166
	Πενταπλή	-1273.930778	1.2	2.126
LuN	Απλή	-1290.925702	0.8	1.835
	Τριπλή	-1290.927027	**0.0**	1.959
	Πενταπλή	-1290.840872	54.1	2.252

Τα clusters $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 ή 1) εμφανίζουν τέλειες επίπεδες εξαγωνικές γεωμετρίες που αντιστοιχούν σε εξαμελείς μεταλλοκυκλικούς δακτυλίους που ανήκουν στην ομάδα σημείου D_{3h}. Στα clusters $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$, εκτός από αυτά του νεοδυμίου, οι σχετικά μεγάλες αποστάσεις Ln-Ln (3.533 – 3.939 Å) και οι χαμηλές τιμές WBO(Ln-Ln) (0.079 – 0.686) υποδεικνύουν ασθενείς διαμεταλλικές αλληλεπιδράσεις και ως εκ τούτου τα clusters αυτά μπορούν επίσης να περιγράφουν ως τριγωνικά clusters των λανθανιδίων που γεφυρώνονται με το άτομο E σχηματίζοντας τα clusters $[c\text{-}Ln_3(\mu_2\text{-}E)_3]^q$. Στα clusters $[c\text{-}Nd_3(\mu_2\text{-}E)_3]^q$ οι διαμεταλλικές αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρότερες και αντιστοιχούν στο σχηματισμό απλών δεσμών Nd-Nd ή ακόμα και μερικώς διπλών δεσμών (μικρά μήκη δεσμών Nd-Nd στα 2.224-2.662 και τιμές WBO(Nd-Nd) στα 1.059-1.340 Å).

Το cluster $[c\text{-}La_3C_3]^+$ έχει την τριπλή $^3A_1'$ ως μαγνητική θεμελιώδη κατάσταση, ενώ η θεμελιώδης κατάσταση του cluster $[c\text{-}La_3N_3]$ είναι η απλή κατάσταση $^1A_1'$. Οι τιμές WBO(La-C) και WBO(La-N) στα 1.185 και 1.318 αντίστοιχα χαρακτηρίζουν τους απλούς La-C και τους μερικώς διπλούς δεσμούς La-N. Τα άτομα La του δακτυλίου στους εξαμελείς δακτυλίους $[c\text{-}La_3C_3]^+$ και $[c\text{-}La_3N_3]$ αποκτούν θετικό φυσικό ατομικό φορτίο 1.53 και 1.63 |e| αντίστοιχα ως αποτέλεσμα της μεταφοράς φορτίου από τα άτομα La προς τα άτομα C και N. Το φορτίο μεταφέρεται κυρίως από τα 6*s* AOs των ατόμων του La προς τα 2*p* AOs των ατόμων C και N, τα οποία αποκτούν φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $2s^{1.69}2p^{3.50}$ και $2s^{1.80}2p^{4.82}$ αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι το σύνολο της πυκνότητας σπιν του cluster $[c\text{-}La_3C_3]^+$ ($^3A_1'$) εντοπίζεται αποκλειστικά στα άτομα C του δακτυλίου (Σχήμα 4.14).



Σχήμα 4.14 Τρισδιάστατες ισοεπιφάνειες σπιν των clusters $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους (ισοεπιφάνεια 0.002).

Τα clusters [*c*-Ce_3C_3] και [*c*-Ln_3N_3]$^+$ υιοθετούν την απλή $^1A_1'$ ως θεμελιώδη κατάσταση. Οι τιμές WBO(Ce-C) και WBO(Ce-N) στα 2.156 και 1.385 αντίστοιχα χαρακτηρίζουν τους διπλούς Ce-C και τους μερικώς διπλούς δεσμούς Ce-N. Στους εξαμελείς δακτυλίους [*c*-Ce_3C_3] και [*c*-Ce_3N_3]$^+$ τα άτομα Ce του δακτυλίου είναι θετικά φορτισμένα με 1.17 και 1.65 |e| αντίστοιχα ως αποτέλεσμα της μεταφοράς φορτίου από τα άτομα Ce προς τα άτομα C και N, ενώ τα τελευταία αποκτούν φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $2s^{1.58}2p^{3.57}$ και $2s^{1.74}2p^{4.56}$ αντίστοιχα.

Τα clusters [*c*-Pr_3C_3] και [*c*-Pr_3N_3]$^+$ υιοθετούν τη δεκαπλή $^{10}A_1''$ και την οκταπλή $^8A_1'$, ως θεμελιώδεις καταστάσεις αντίστοιχα. Οι τιμές WBO(Pr-C) και WBO(Pr-N) στα 1.714 και 1.521 αντίστοιχα είναι ενδεικτικές των μερικώς διπλών δεσμών Pr-C και Pr-N. Στους εξαμελείς δακτυλίους [*c*-Pr_3C_3] και [*c*-Pr_3N_3]$^+$ τα άτομα Pr του δακτυλίου είναι θετικά φορτισμένα με 1.26 και 1.65 |e| αντίστοιχα εξαιτίας μεταφοράς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τα άτομα Pr προς τα άτομα C και N, τα οποία αποκτούν φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $2s^{1.67}2p^{3.57}$ και $2s^{1.80}2p^{4.50}$ αντίστοιχα. Η ολική πυκνότητα σπιν των clusters [*c*-Pr_3C_3] ($^{10}A_1''$) και [*c*-Pr_3N_3]$^+$ ($^8A_1'$) διαχέεται πάνω στους εξαμελείς δακτυλίους (Σχήμα 4.14).

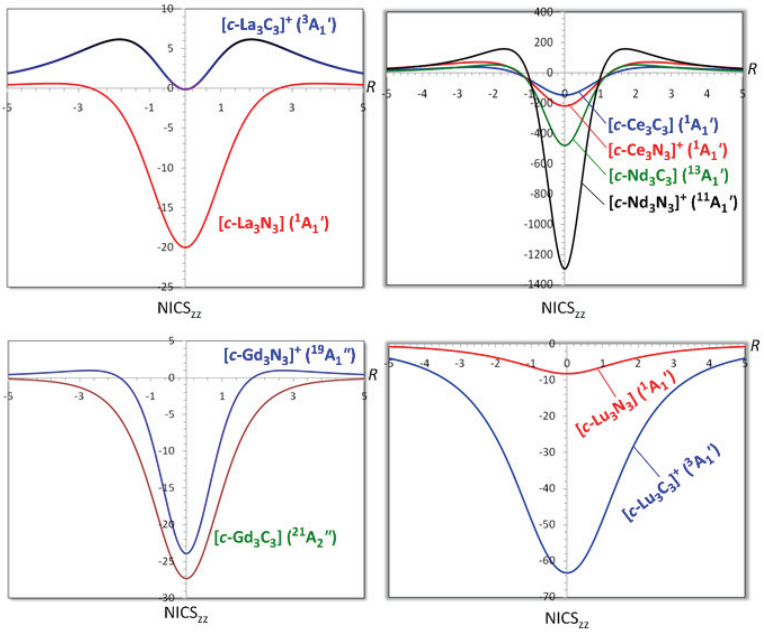
Τα clusters [*c*-Nd_3C_3] και [*c*-Nd_3N_3]$^+$ υιοθετούν τις $^{13}A_1'$ και $^{11}A_1'$ ως θεμελιώδεις καταστάσεις αντίστοιχα. Και τα δύο clusters χαρακτηρίζονται από υψηλές ενέργειες δεσμού ίσες με 318.0 και 235.1 kcal/mol αντίστοιχα. Σύμφωνα με τις τιμές WBO οι δεσμοί Nd-C και Nd-N χαρακτηρίζονται ως μερικώς διπλοί και απλοί δεσμοί αντίστοιχα. Τα άτομα Nd του δακτυλίου αποκτούν θετικό ατομικό φορτίο 0.59 και 1.08 |e| αντίστοιχα ως αποτέλεσμα της μεταφοράς φορτίου από τα άτομα Nd προς τα άτομα C και N, τα οποία αποκτούν φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $2s^{1.38}2p^{3.18}$ και $2s^{1.55}2p^{3.98}$ αντίστοιχα. Η ολική πυκνότητα σπιν των clusters [*c*-Nd_3C_3] ($^{13}A_1'$) και [*c*-Nd_3N_3]$^+$ ($^{11}A_1'$) εντοπίζεται αποκλειστικά στα άτομα Nd του δακτυλίου (Σχήμα 4.14).

Τα clusters [*c*-Gd_3C_3] και [*c*-Gd_3N_3]$^+$ υιοθετούν τις $^{21}A_2''$ και $^{19}A_1''$ ως θεμελιώδεις καταστάσεις αντίστοιχα. Και τα δύο clusters χαρακτηρίζονται από υψηλές ενέργειες δεσμού ίσες με 224.2 και 242.6 kcal/mol αντίστοιχα. Σύμφωνα με τις τιμές WBO οι δεσμοί Gd-C και Gd-N αντιστοιχούν σχεδόν σε απλούς δεσμούς. Τα άτομα Gd του δακτυλίου αποκτούν το υψηλότερο θετικό φυσικό ατομικό φορτίο της σειράς που είναι 1.70 και 1.79 |e| στους εξαμελείς δακτυλίους [*c*-Gd_3C_3] ($^{21}A_2''$) και [*c*-Gd_3N_3]$^+$ ($^{19}A_1''$) αντίστοιχα. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταφέρεται κυρίως από τα 6*s* AOs των ατόμων Gd του δακτυλίου προς τα 2*p* AOs των ατόμων C και N,

τα οποία αποκτούν φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $2s^{1.79}2p^{3.79}$ και $2s^{1.87}2p^{4.58}$ αντίστοιχα.. Η ολική πυκνότητα σπιν των clusters [*c*-Gd_3C_3] ($^{21}A_2''$) και [*c*-Gd_3N_3]$^+$ ($^{19}A_1''$) εντοπίζεται αποκλειστικά στα άτομα Gd του δακτυλίου (Σχήμα 4.14).

Τέλος, τα clusters [*c*-Lu_3C_3]$^+$ και [*c*-Lu_3N_3] υιοθετούν την τριπλή $^3A_1'$ και την απλή $^1A_1'$ ως θεμελιώδεις καταστάσεις με ενέργειες δεσμού ίσες με 206.5 και 276.5 kcal/mol αντίστοιχα. Σύμφωνα με τις τιμές WBO οι δεσμοί Lu-C και Lu-N μπορούν να χαρακτηριστούν ως απλοί και μερικώς διπλοί δεσμοί αντίστοιχα. Τα άτομα Lu του δακτυλίου αποκτούν θετικό φυσικό ατομικό φορτίο 1.56 και 1.70 |e| αντίστοιχα. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταφέρεται επίσης κυρίως από τα 6*s* AOs των ατόμων Lu του δακτυλίου προς τα 2*p* AOs των ατόμων C και N, τα οποία αποκτούν φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $2s^{1.79}2p^{3.79}$ και $2s^{1.87}2p^{4.58}$ αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί η συμμετοχή των 6*p* AOs των ατόμων Lu του δακτυλίου στους δεσμούς και ο εντοπισμός της ολικής πυκνότητας σπιν του cluster [*c*-Lu_3C_3] ($^3A_1'$) στα άτομα C του δακτυλίου (Σχήμα 4.14).

Τα χαρακτηριστικά των καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ των δακτυλίων *c*-$Ln_3E_3]^q$ στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις δίνονται στο Σχήμα 4.15, ενώ τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους έχουν συγκεντρωθεί στον Πίνακα 4.11.



Σχήμα 4.15. Τα χαρακτηριστικά των καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ των δακτυλίων [*c*-$Ln_3E_3]^q$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 ή 1) στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις που υπολογίστηκαν στο επίπεδο GIAO-B3LYP/STRSC.

Η μαγνητική απόκριση του δακτυλίου $[c\text{-}La_3C_3]^+$ ($^3A_1'$) είναι παρόμοια με εκείνη του $[c\text{-}La_3]^+$ ($^3A_1'$), η οποία αντιστοιχεί σε ασθενή αντιαρωματικά συστήματα. Από την άλλη μεριά η καμπύλη σάρωσης $NICS_{zz}$ του εξαμελούς δακτυλίου $[c\text{-}La_3N_3]$ ($^1A_1'$) μοιάζει πολύ με εκείνες των καθαρών *σ*-αρωματικών συστημάτων,[31] τα οποία είναι συμμετρικά γύρω από τον z-άξονα με τιμές $NICS_{zz}(R)$ που μειώνονται γρήγορα και μονοτονικά σε σχέση με το *R*. Παρόμοια το προφίλ των καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ για τους εξαμελείς μεταλλοκυκλικούς δακτυλίους $[c\text{-}Gd_3C_3]^+$ ($^{21}A_2''$) και $[c\text{-}Gd_3N_3]^+$ ($^{19}A_1''$) έδειξε ότι αυτά είναι καθαρά *σ*-αρωματικά συστήματα.

Η μαγνητική απόκριση των δακτυλίων $[c\text{-}Ln_3C_3]$ (Ln = Ce, Nd) και $[c\text{-}Ln_3N_3]^+$ (Ln = Ce, Nd), όπως και στην περίπτωση των αντίστοιχων "γυμνών" τριγωνικών Ln_3 δακτυλίων, είναι μακράς εμβέλειας παρατροπική (αντιαρωματική) με μέγιστα στα 2.4, 2.0 και 1.7 Å πάνω και κάτω από το δακτύλιο αντίστοιχα και έντονα διατροπική (αρωματική) στο επίπεδο του δακτύλιο έως και 1.45, 1.15, 1.25 και 1.05 Å πάνω και κάτω από το δακτύλιο αντίστοιχα, ενώ έχει ελάχιστα στο κέντρο του δακτυλίου.

Πίνακας 4.11 Οι τιμές NICS (σε ppm) υπολογισμένες στο κέντρο του δακτυλίου, NICS(0) και 1.0 Å πάνω από το κέντρο του δακτυλίου, NICS(1), η zz-συνιστώσα του τανυστή ενίσχυσης των στοιχείων, $NICS_{zz}(0)$ και $NICS_{zz}(1)$ μαζί με το $NICS_{zz}^{max}$ και τη μαγνητική ανισοτροπία, $\Delta\chi^m$ (σε ppm) για τους δακτυλίους $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις υπολογισμένων στο επίπεδο GIAO-B3LYP/STRSC.

Cluster[α]	Κατάσταση	NICS(0)	NICS(1)	$NICS_{zz}(0)$	$NICS_{zz}(1)$	$NICS_{zz}^{max}$	$\Delta\chi^m$
$[c\text{-}La_3C_3]^+$	$^3A_1'$	4.6	5.4	-0.1	4.1	6.1	1.8
$[c\text{-}La_3N_3]$	$^1A_1'$	12.1	7.5	-20.0	-11.2	0.6	10.1
$[c\text{-}Ce_3C_3]$	$^1A_1'$	79.4	54.6	-146.9	-44.4	36.5	450.2
$[c\text{-}Ce_3N_3]^+$	$^1A_1'$	6.8	4.5	-218.8	-51.9	70.4	249.0
$[c\text{-}Nd_3C_3]$	$^{13}A_1'$	-34.6	-10.6	-481.8	-66.1	54.5	41.9
$[c\text{-}Nd_3N_3]^+$	$^{11}A_1'$	-369.2	-52.4	-1297.0	-29.8	157.6	825.7
$[c\text{-}Gd_3C_3]$	$^{21}A_2''$	-2.5	0.4	-27.3	-15.6		21.4
$[c\text{-}Gd_3N_3]^+$	$^{19}A_1''$	-11.3	-3.9	-23.7	-8.0	1.0	34.3
$[c\text{-}Lu_3C_3]^+$	$^3A_1'$	-33.2	-20.5	-63.3	-48.6		118.3
$[c\text{-}Lu_3N_3]$	$^1A_1'$	3.1	2.2	-8.3	-6.4		5.2

[α]Προβλήματα σύγκλισης SCF δεν επέτρεψαν τον υπολογισμό των καμπύλων $NICS_{zz}$-σάρωσης για τους δακτυλίους $[c\text{-}Pr_3C_3]$ ($^{10}A_1''$) και $[c\text{-}Pr_3N_3]^+$ ($^8A_1'$).

Τέλος, οι καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ των δακτυλίων $[c\text{-}Lu_3C_3]^+$ ($^3A_1'$) και $[c\text{-}Lu_3N_3]$ ($^1A_1'$) είναι χαρακτηριστικές της διπλής ($\sigma + \pi$)-αρωματικότητας με τον πρώτο δακτύλιο να εμφανίζει υψηλότερη αρωματικότητα από το δεύτερο.

Η μαγνητική ανισοτροπία $\Delta\chi^m$ συμφωνεί επίσης με την προβλεπόμενη διατροπικότητα και παρατροπικότητα των δακτυλίων, όπως αυτή εκφράζεται από τις τιμές $NICS_{zz}(0)$. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι σύνθετες δεσμικές ιδιότητες των clusters, που περιλαμβάνουν σ, π, δ και φ συνιστώσες, συμβάλλουν στον κυκλικό αποεντοπισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στους δακτυλίους $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η μαγνητική απόκριση των εξαμελών μεταλλοκυκλικών δακτυλίων $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 ή 1) διαφέρει σημαντικά από τη μαγνητική απόκριση της βοραζίνης, $[c\text{-}B_3C_3H_6]$, το δακτύλιο που αποτελείται από άτομα βορίου και αζώτου, ο οποίος είναι μακράς εμβέλειας π-αρωματικός ενώ στο επίπεδο είναι σ-αρωματικός.[31,32]

4.1.7 Συμπεράσματα

Οι μοριακές και ηλεκτρονιακές δομές, η σταθερότητα, τα δομικά χαρακτηριστικά και οι μαγνητικές ιδιότητες των τριμελών $[c\text{-}Ln_3]^{+/0/-}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) και εξαμελών $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 ή 1) μεταλλοκυκλικών δακτυλίων των λανθανιδίων διερευνήθηκαν διεξοδικά με τη βοήθεια υπολογισμών ηλεκτρονιακής δομής DFT. Τα τριγωνικά ουδέτερα, κατιοντικά και ανιοντικά clusters $[c\text{-}Ln_3]^{+/0/-}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) είναι σταθερά συστήματα σε σχέση με τη διάσπασή τους στα άτομα από τα οποία αποτελούνται. Παρομοίως, τα clusters $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu; E = C, N; q = 0 ή 1) είναι σταθερά σε σχέση με τη διάσπασή τους στα μονομερή LnE^q στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις. Οι υπολογισθείσες ενέργειες δεσμού βρέθηκαν στην περιοχή από 173.8 έως 318.0 kcal/mol και δείχνουν ότι ο τριμερισμός των μονομερών LnE^q αντιστοιχεί σε έντονες εξεργονικές διεργασίες. Αυτό σημαίνει ότι ακόμη και στην αέρια φάση τα συστήματα LnE μπορούν να απαντούν ως θερμοδυναμικώς σταθερά τριμερή $[c\text{-}Ln_3E_3]^q$, ώστε να είναι δυνατή η απομόνωσή τους πειραματικά.

Οι τριμελείς δακτύλιοι $[c\text{-}Ln_3]$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) δεσμεύουν εύκολα ένα άτομο αζώτου στο κέντρο τους, το οποίο συναρμόζεται στα τρία ατομα των λανθανιδίων, σχηματίζοντας έτσι τα τριγωνικά νιτριδο clusters των λανθανιδίων $[c\text{-}Ln_3(\mu_3\text{-}N)]$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu). Τα clusters αυτά υιοθετούν τελείως

επίπεδες γεωμετρικές δομές, συμμετρίας D_{3h}, με εξαίρεση το cluster [*c*-$La_3(\mu_3$-N)] το οποίο παρουσιάζει πυραμιδική γεωμετρία συμμετρίας C_{3v} αντίστοιχη με τις δομές των νιτριδίων Ln_3N που εγκλωβίζονται μέσα στον κλωβό του C_{80}, του συστήματος $Ln_3N@C_{80}$. Τα ελεύθερα clusters [*c*-$Ln_3(\mu_3$-N)] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu) είναι σταθερά ως προς τη διάσπασή τους στο άτομο N (^{4}S) και στο cluster [*c*-Ln_3] στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις, ενώ οι ενέργειες δεσμού κυμαίνονται από 53.9 έως 257.9 kcal/mol.

Διαπιστώθηκε ότι τα 4*f* τροχιακά διαδραματίζουν ρόλο κλειδί σε σχέση με τις δεσμικές ιδιότητες των μεταλλικών αυτών συστημάτων του *f* τομέα με σημαντική συμβολή στον κυκλικό απεντοπισμό των ηλεκτρονίων και στην επαγόμενη μαγνητική διατροπική (μαγνητική αρωματικότητα) ανταπόκριση. Σε όλους τους τριγωνικούς δακτυλίους Ln_3 οι δομές των πυρήνων εμφανίζουν σύνθετες δεσμικές ιδιότητες που περιλαμβάνουν σ, π, δ και φ MOs με χαρακτηριστικό γνώρισμα τον υψηλό απεντοπισμό τους.

Με τη βοήθεια των καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ προβλέπεται ότι η μαγνητοτροπικότητα (διατροπικότητα/παρατροπικότητα) των δακτυλίων [*c*-$Ln_3]^{+/0/-}$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Gd) και των ετεροκυκλικών εξαμελών δακτυλίων [*c*-$Ln_3E_3]^q$ (Ln = Ce, Pr, Nd; E = C, N; q = 0 ή 1), εκδηλώνεται με τη συνύπαρξη διαδοχικών διατροπικών (αρωματικών) και παρατροπικών (αντιαρωματικών) ζωνών. Οι καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ δείχνουν τον ασθενή αντιαρωματικό χαρακτήρα των δακτυλίων [*c*-$La_3]^{+/0/-}$ και [*c*-$Lu_3]^-$, το διπλό (σ + π) αρωματικό χαρακτήρα των δακτυλίων [*c*-$Lu_3]^{0/+}$, [*c*-$Lu_3C_3]^+$ και [*c*-Lu_3N_3] και τον (σ + δ)-αρωματικό χαρακτήρα των δακτυλίων [*c*-Gd_3C_3] και [*c*-$Gd_3N_3]^+$.

Βιβλιογραφία

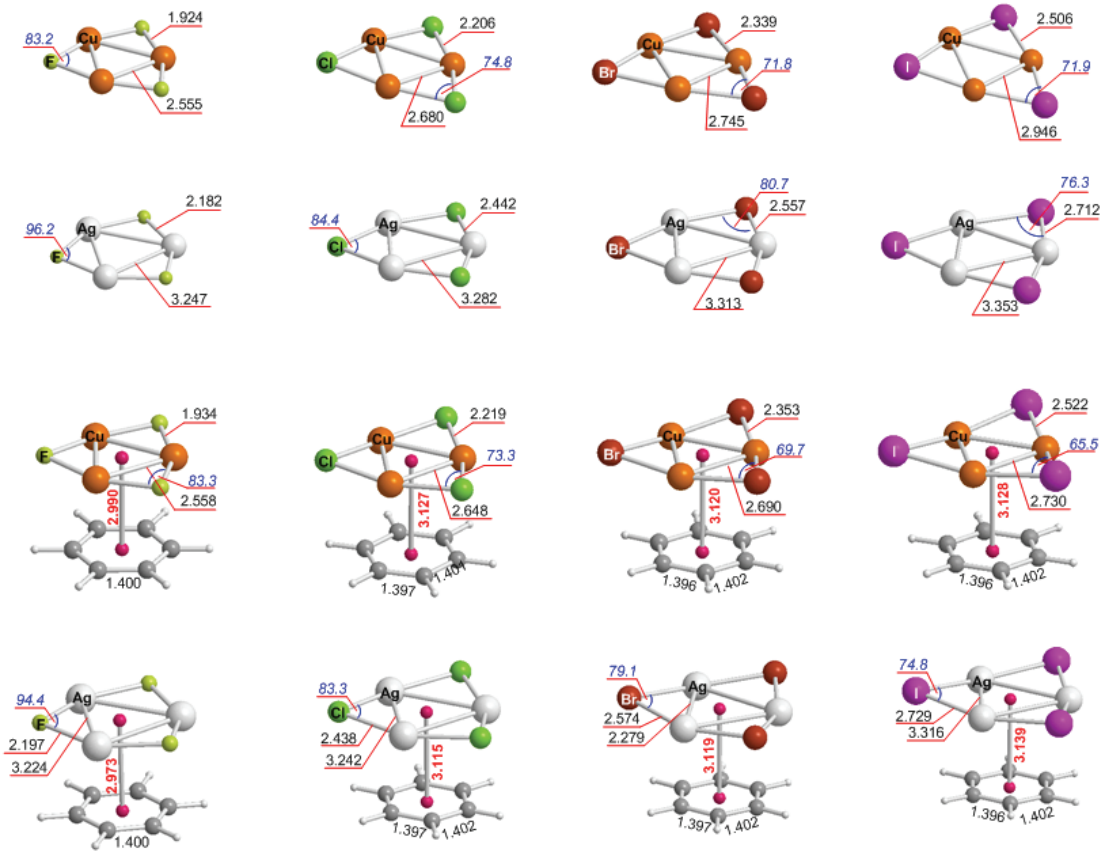
1. Cao, X.; Dolg, M. *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 1967.
2. Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)* **1992**, *277*, 239.
3. Cao, X.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 143.
4. Liu, Y.; Fang, L.; Shen X.; Lombardi, J. R. *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 25.
5. Shen X.; Fang, L.; Chen, X.; Lombardi, J. R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2233.
6. Chen, X.; Fang, L.; Shen X.; Lombardi, J. R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9780.
7. Fang, L.; Chen, X.; Shen X.; Lombardi, J. R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10202.
8. Tsipis, A. C.; Depastas, I. G.; Karagiannis, E. E.; Tsipis, C. A. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 431.
9. Steiner E.; Fowler, P. W. *Chem. Commun.* **2001**, 2220.
10. Steiner E.; Fowler, P. W. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9553.
11. Fowler, P. W.; Steiner E.; Havenith, R. W. A.; Jenneskens, L. W. *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 68.
12. Tsipis, A. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8244.
13. Flygare, W. H. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 653.
14. Koretsky, G. M.; Knickelbein, M. B. *Eur. Phys. J. D* **1998**, *2*, 273.
15. Dunsch, L.; Georgi, P.; Krause, M.; Wang, Ch. R. *Synth. Met.* **2003**, *135-136*, 761.
16. Dunsch, L.; Krause, M.; Noack, J.; Georgi, P. *J. Phys. Chem. Solids.* **2004**, *65*, 309.
17. Krause, M.; Kuzmany, H.; Georgi, P.; Dunsch, L.; Vietze, K.; Seifert, G. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6596.
18. Krause, M.; Dunsch, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1557.
19. Krause, M.; Wong, J.; Dunsch, L. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 706.
20. Stevenson, S.; Phillips, J. P.; Reid, J. R.; Olmstead, M. M.; Rath, S. P.; Balch, A. L. *Chem. Commun.* **2004**, 2814.
21. Campanera, J. M.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7230.
22. Dunsch, L.; Yang, S. *Small* **2007**, *8*, 1298.
23. Dunsch, L.; Yang, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3067.
24. Yang, S. F.; Troyanov, S.; Popov, A. A.; Krause, M.; Dunsch, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16733.
25. Popov, A. A.; Dunsch, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11835.

26. Akasaka, T.; Nagase, N. *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters.* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
27. Kobayashi, K.; Sano, Y.; Nagase, S. *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, *22*, 1353.
28. Tsipis, A. C.; Kefalidis, C. E.; Tsipis, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9144.
29. Lu, J.; Sabirianov, R. F.; Mei, W. N.; Gao, Y.; Duan, C.; Zeng, X. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23637.
30. Stevenson, S.; Lee, H. M.; Olmstead, M. M.; Kozilowskí, C.; Stevenson, P.; Balch, A. L. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4528.
31. Tsipis, A. C.; Depastas, I. G.; Tsipis, C. A. *Symmetry* **2010**, *2*, 284.
32. Islas, R.; Chamorro, E.; Robles, J.; Heine, T.; Santos, J. C.; Merino, G. *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 83.

4.2 Μοριακή και ηλεκτρονιακή δομή, μαγνητοτροπικότητα και φάσματα απορρόφησης των τριπυρηνικών και τριαλογονικών δυαδικών στηλών (binary stacks) του Χαλκού(I) και του Άργυρου(I) με βενζόλιο

4.2.1 Γεωμετρίες ισορροπίας των clusters c-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των 1:1 adducts τους με βενζόλιο [c-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:C_6H_6 (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I)

Οι γεωμετρίες ισορροπίας των κυκλικών μορίων *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ καθώς και των δυαδικών τους στηλών 1:1 με ένα μόριο βενζολίου, *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$:C_6H_6, που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP, δίνονται στο Σχήμα 4.16.



Σχήμα 4.16 Γεωμετρίες ισορροπίας των επίπεδων κυκλικών clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των δυαδικών τους στηλών [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:C_6H_6 υπολογισμένων στην αέρια φάση στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.

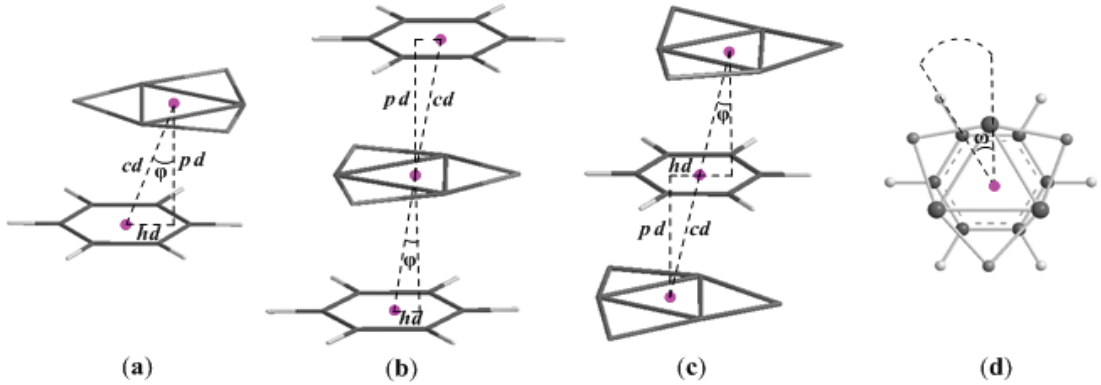
Στα επίπεδα clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ τα τρια μεταλλικά κέντρα σχηματίζουν ισοσκελή τρίγωνα. Τα μέταλλα ενώνονται μεταξύ τους και μέσω των τριων γεφυρωτικών ligands των αλογόνων. Συνολικά τα τρια μέταλλα και τα τρια γεφυρωτικά ligands αλογόνου σχηματίζουν μια εξαγωνική δομή, η οποία όμως

αποκλίνει σημαντικά από την αναμενόμενη για καθαρά ιοντικά συστήματα τέλεια εξαγωνική διάταξη, με συμμετρία D_{6h}. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με προηγούμενες πειραματικές μελέτες,[1,2] καθώς επίσης και με συνδυασμένες θεωρητικές - πειραματικές μελέτες[3-8] ή ακόμη και με καθαρά θεωρητικές μελέτες που έγιναν με *ab initio* και DFT υπολογισμούς.[9-15] Όλες οι παραπάνω μελέτες οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η πιο σταθερή δομή για τα μόρια *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ είναι η σχεδόν τριγωνική με συμμετρία D_{3h}. Τα βελτιστοποιημένα μήκη δεσμών Cu-X (Ag-X) στα clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (M = Cu, Ag) είναι 1.924 (2.182), 2.206 (2.442), 2.339 (2.557) και 2.506 (2.712) Å για τα φθόρο-, χλώρο-, βρώμο- και ίωδο-παράγωγα αντίστοιχα, ενώ οι βελτιστοποιημένες γωνίες των δεσμών <Cu-X-Cu (<Ag-X-Ag) είναι 83.2 (95.6), 74.8 (84.3), 71.8 (80.7) και 71.9 (76.3)° για τα φθόρο-, χλώρο-, βρώμο- και ίωδο-παράγωγα αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι γωνίες των δεσμών <X-Cu-X είναι πιο ανοικτές από τις <X-Ag-X, ενώ το αντίθετο ισχύει για τις γωνίες των δεσμών <Cu-X-Cu που είναι πιο οξείες από τις <Ag-X-Ag. Οι διαμεταλλικές αποστάσεις Cu-Cu (Ag-Ag) βρέθηκαν ίσες με 2.555 (3.234), 2.680 (3.285), 2.745 (3.313) και 2.946 (3.352) Å, για τα F^--, Cl^--, Br^-- and I^--παράγωγα αντίστοιχα γεγονός που αντικατοπτρίζει τις ασθενείς αλληλεπιδράσεις μετάλλου-μετάλλου κλειστής στοιβάδας (κουπροφιλικές και αργυροφιλικές αλληλεπιδράσεις). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι υπολογιζόμενες αποστάσεις Cu-Cu και Ag-Ag είναι μικρότερες από αυτές που αναμένονται με βάση το άθροισμα των ακτίνων van der Waals για το Cu (2.800 Å) και για τον Ag (3.440 Å) με εξαίρεση το cluster *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}I)_3$ όπου η απόσταση Cu-Cu είναι 2.946 Å. Είναι προφανές ότι, οι διαμεταλλικές αποστάσεις M···M και κατά συνέπεια οι αντίστοιχες μεταλλοφιλικές αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από τη φύση των γεφυρωτικών ligands αλογόνου που χρησιμοποιούνται ως υποκαταστάτες, και αυξάνονται κατά τη σειρά $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ για τα CTCs τόσο του χαλκού(I) όσο και του αργύρου(I).

Ο σχηματισμός δυαδικών στηλών των CTCs του Cu(I) και του Ag(I) με ένα μόριο βενζολίου, [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:C_6H_6 έχει ως αποτέλεσμα τη συρίκνωση όλων των δεσμών σε σχέση με τα "ελεύθερα" clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)$. Ως εκ τούτου, οι αποστάσεις των δεσμών Cu-X (Ag-X) βρέθηκαν ίσες με 1.934 (2.197), 2.219 (2.438), 2.353 (2.574) και 2.522 (2.729) Å για τα F^--, Cl^--, Br^-- και τα I^--παράγωγα αντίστοιχα, μειωμένες κατά 0.01 – 0.04 Å σε σύγκριση με τα "ελεύθερα" clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$. Οι μόνες εξαιρέσεις αφορούν τα clusters *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Br)_3$ και *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}I)_3$ στα οποία οι δεσμοί Ag-Br και Ag-I επιμηκύνθηκαν κατά 0.02 Å κατά το σχηματισμό της ένωσης

(adduct) με το βενζόλιο. Το φαινόμενο αυτό της συρίκνωσης παρατηρείται επίσης και στις διαμοριακές αποστάσεις M-M όπου οι υπολογιζόμενες αποστάσεις Cu-Cu (Ag-Ag) είναι 2.558 (3.224), 2.648 (3.242), 2.690 (2.279) και 2.730 (3.316) Å για τα F^--, Cl^--, Br^-- και I^--παράγωγα αντίστοιχα, μειωμένες κατά 0.010 – 0.055 Å σε σύγκριση με τις αντίστοιχες αποστάσεις των "ελεύθερων" CTCs. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στις δυαδικές ενώσεις [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}I)_3$]:C_6H_6, η συρρίκνωση της απόστασης του δεσμού Cu-I είναι ακόμα πιο έντονη και ανέρχεται σε 0.216 Å. Από την άλλη μεριά, κατά το σχηματισμό των ενώσεων αυτών με βενζόλιο, οι γωνίες δεσμών <X-M-X και <M-X-M γίνονται ελαφρώς πιο οξείες κατά περίπου 0.2 – 2.6° και 1.1 – 6.4° αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, οι αποστάσεις των δεσμών M-M των μεταλλικών πυρήνων των δακτυλίων των clusters ακολουθούν την ίδια τάση όπως και στα "ελεύθερα" clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$, αυξανόμενα κατά τη σειρά F^- στο I^- ($F^- > Cl^- > Br^- > I^-$). Το ίδιο ισχύει και για τις γωνίες δεσμών <X-M-X και <M-X-M, οι οποίες μειώνονται κατά μια αντίστροφη σειρά ($F^- > Cl^- > Br^- > I^-$).

Ένα σύνολο σημαντικών γεωμετρικών παραμέτρων, που περιγράφουν τον προσανατολισμό των τριγωνικών μεταλλικών clusters σε σχέση με το γειτονικό μόριο του βενζολίου, δίνεται στο Σχήμα 4.17. Οι γεωμετρικές αυτές παράμετροι, οι οποίες ονομάζονται επίσης και μετρικές παράμετροι, χρησιμοποιήθηκαν σε παλαιότερες μελέτες[16-18] για να περιγράψουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τριμερών υπερφθορο-ο-φαινυλενο-σύμπλοκα του υδραργύρου(I) με βενζόλιο, στα ισομερή του ξυλολίου και του μεσιτυλένιου[16] καθώς και για την ποσοτικοποίηση των σημαντικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τριγωνικών μεταλλικών πυρήνων M_3 στα $\{[M(Pz)]_3\}_2$ (Pz = πυραζόλιο) που είναι διμερή τριμερών.[17]



Σχήμα 4.17 Μετρικές παράμετροι που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις στις δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2).

Οι μετρικές αυτές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν τη δομή των ενώσεων που προκύπτουν από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του τριγωνικού μεταλλικού cluster και του μορίου του βενζολίου στις δυαδικές στήλες 1:1 είναι η απευθείας απόσταση μεταξύ των κέντρων των δακτυλίων (κεντροειδές σημείο), *cd*, η κάθετη απόσταση μεταξύ των επιπέδων του μεταλλικού δακτυλίου και του βενζολίου, *pd*, καθώς και η οριζόντια μετατόπιση (offset) των δύο επιπέδων, *hd*. Δύο ακόμη μετρικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται είναι η γωνία κλίσης, φ, και η γωνία περιστροφής, ω, μεταξύ του μεταλλικού cluster και των μορίων του βενζολίου.

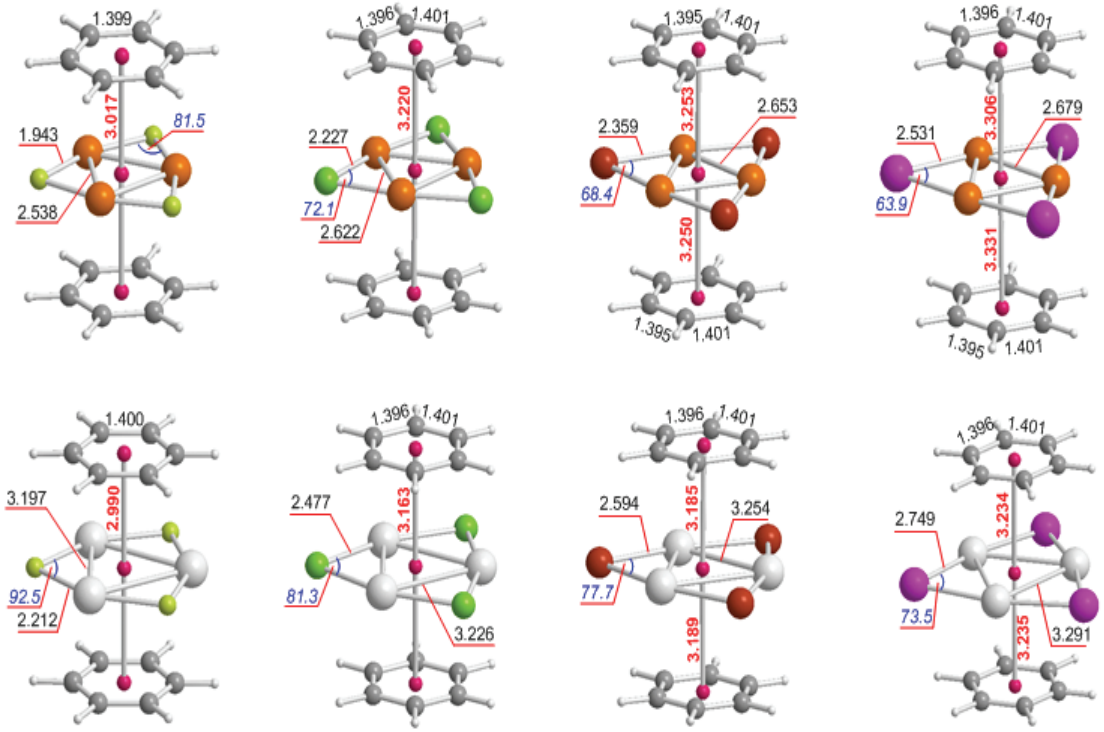
Η απόσταση *cd* στις δυαδικές στήλες [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:C_6H_6 και [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:C_6H_6 κυμαίνεται μεταξύ 2.990 – 3.218 και 2.973 – 3.139 Å αντίστοιχα, γεγονός που αντικατοπτρίζει ασθενείς δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξυ των δακτυλίων. Η *cd* ακολουθεί τη σειρά $F^- < Br^- < Cl^- < I^-$ τόσο στις δυαδικές στήλες του Cu(I), [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:C_6H_6 όσο και σ' εκείνες του Ag(I), [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:C_6H_6. Σε όλες τις περιπτώσεις η απόκλιση από την τελείως παράλληλη διάταξη του μεταλλικού cluster σε σχέση με το μόριο του βενζολίου είναι αρκετά μικρή. Το μόριο του βενζολίου βρίσκεται σχεδόν ακριβώς πάνω από το τριγωνικό μεταλλικό cluster σχηματίζοντας έτσι μία σχεδόν κάθετη στήλη. Αυτό αντικατοπτρίζεται περαιτέρω και στις τιμές των οριζόντιων αποστάσεων, *hd*, οι οποίες κυμαίνονται από 0.0 – 0.03 Å, καθώς και στις πολύ μικρές γωνίες φ που κυμαίνονται μεταξύ 0.0 με 1.8°. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψην τις γωνίες περιστροφής, ω, που κυμαίνονται μεταξύ 19.9 – 57.8°, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η διαμόρφωση των δακτυλίων στο χώρο είναι μεταξύ της διαβαθμισμένης (staggered) και της καλυπτικής (eclipsed). Εξαίρεση αποτελεί η δυαδική στήλη [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$]:C_6H_6 η οποία υιοθετεί ένα σχεδόν καλυπτικό προσανατολισμό με γωνία περιστροφής ω ίση με 0.4°.

4.2.2 Γεωμετρίες ισορροπίας των δυαδικών στηλών 1:2 [c-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:$(C_6H_6)_2$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I)

Οι γεωμετρίες ισορροπίας των δυαδικών στηλών 1:2 του τύπου [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:$(C_6H_6)_2$ οι οποίες υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας B97D/Def2-TZVP, δίνονται στο Σχήμα 4.18.

Τα clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ των δυαδικών στηλών διατηρούν την επίπεδη δομή τους και ο προσανατολισμός τους είναι σχεδόν παράλληλος με τα δύο μόρια βενζολίου. Οι αποστάσεις των δεσμών Cu-X και Ag-X βρίσκονται στην περιοχή 1.943 – 2.531 Å και 2.213 – 2.748 Å αντίστοιχα. Από την άλλη μεριά, οι διαμοριακές

αποστάσεις Cu-Cu και Ag-Ag κυμαίνοντα από 2.538 έως 2.679 Å και 3.195 έως 3.291 Å αντίστοιχα. Οι αποστάσεις M-X και M-M στις δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2$-$X)_3]$:(C_6H_6) είναι μειωμένες κατά περίπου 0.007 με 0.023 Å σε σύγκριση με τις αντίστοιχες αποστάσεις στις 1:1 δυαδικές στήλες. Αντίθετα, οι αποστάσεις των δεσμών M-X βρέθηκαν επιμηκυσμένες κατά περίπου 0.003 – 0.037 Å σε σχέση με τα "ελεύθερα" clusters *c*-$M_3(\mu_2$-$X)_3$. Κατά συνέπεια οι αποστάσεις M-M είναι μικρότερες στις δυαδικές στήλες [*c*-$Cu_3(\mu_2$-$X)_3]$:$(C_6H_6)_2$ (X = Cl^-, Br^- ή I^-) και [*c*-$Ag_3(\mu_2$-$X)_3]$:$(C_6H_6)_2$ (X = Cl^- ή I^-) και επιμηκυσμένες κατά περίπου 0.030 με 0.050 Å. Επιπλέον, οι βελτιστοποιημένες γωνίες δεσμών <X-Cu-X και <X-Ag-X βρέθηκαν στην περιοχή 158.6 – 175.4° και 147.5 – 166.3° αντίστοιχα και σε σχέση με τις αντίστοιχες γωνίες των "ελεύθερων" μεταλλικών clusters είναι πιο αμβλύες κατά περίπου 1.2 – 9.5°. Σε αντίθεση, οι γωνίες δεσμών <Cu-X-Cu και <Ag-X-Ag, βρέθηκαν στην περιοχή 63.9 – 81.5° και 73.5 – 92.5° αντίστοιχα και είναι πιο οξείες κατά περίπου 1 – 8°. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι γωνίες δεσμών <X-M-X αυξάνονται σύμφωνα με τη σειρά F^- < Cl^- < Br^- < I^-, ενώ οι γωνίες <M-X-M ακολουθούν την αντίστροφη σειρά.



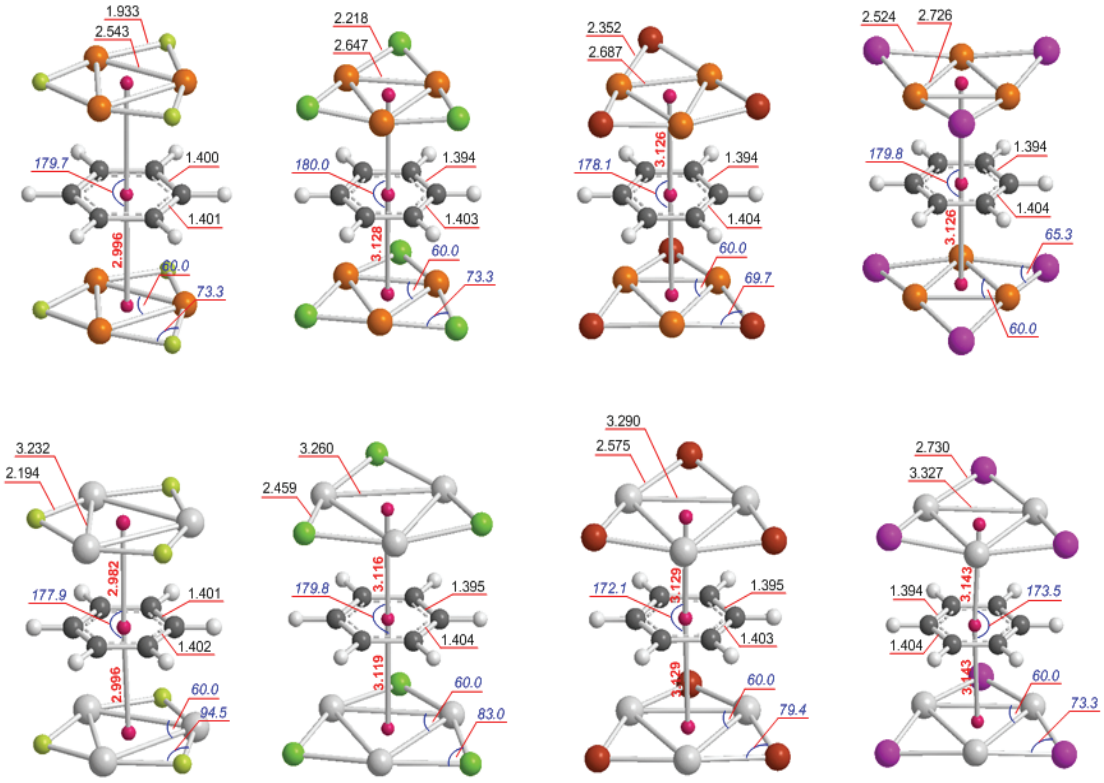
Σχήμα 4.18 Γεωμετρίες ισορροπίας των δυαδικών στηλών [*c*-$M_3(\mu_2$-$X)_3]$:$(C_6H_6)_2$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.

Οι αποστάσεις *cd* στις δυαδικές στήλες [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:$(C_6H_6)_2$ και [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:$(C_6H_6)_2$ είναι 3.017 – 3.331 Å και 2.990 – 3.234 Å αντίστοιχα ακολουθώντας τη σειρά $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Οι αποστάσεις *cd* είναι ενδεικτικές για την ύπαρξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μεταλλικού δακτυλίου των clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των δύο μορίων του βενζολίου. Όπως και στην περίπτωση των δυαδικών στηλών 1:1, η διολίσθηση των δύο μορίων του βενζολίου σε σχέση με το μεταλλικό δακτύλιο των clusters, είναι αμελητέα (*hd* αποστάσεις έως 0.065 Å). Αυτό αντικατοπτρίζεται στις γωνίες κλίσης, φ (0 – 3.8°) και στις επίπεδες αποστάσεις, *pd*, που είναι σχεδόν πανομοιότυπες με τις αντίστοιχες αποστάσεις *cd*. Επιπλέον, οι δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:$(C_6H_6)_2$ υιοθετούν μια διαμόρφωση ενδιάμεση μεταξύ της "καλυπτικής" και της "διαβαθμισμένης" (ω = 29.7 – 35.9°) με εξαίρεση τα φθόρο-παράγωγα που προτιμούν μια σχεδόν "καλυπτική" διαμόρφωση με γωνίες ω σχεδόν μηδενικές.

4.2.3 Γεωμετρίες ισορροπίας των δυαδικών στηλών 2:1 [c-$M_3(\mu_2\text{-}X_3)]_2$:C_6H_6 (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I)

Οι γεωμετρίες ισορροπίας των δυαδικών στηλών 2:1 [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X_3)]_2$:C_6H_6 (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP φαίνονται στο Σχήμα 4. 19. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ στις δυαδικές στήλες 2:1 χάνουν την επιπεδότητά τους. Στα clusters αυτά, τα αλογονίδια που είναι οι υποκαταστάτες-γέφυρες, ωθούνται προς μια κατεύθυνση μακριά από το συνδεδεμένο μόριο του βενζολίου. Οι υπολογιζόμενες δίεδρες γωνίες <Cu-Cu-Cu-X και <Ag-Ag-Ag-X κυμαίνονται από 2.7 έως 6.5 και από 2.8 έως 5.6° αντίστοιχα. Οι πυρήνες του μεταλλικού δακτυλίου βρίσκονται σε ένα σχεδόν παράλληλο προσανατολισμό σε σχέση με το ενδιάμεσο μόριο του βενζολίου. Οι αποστάσεις των δεσμών Cu-X και Ag-X βρέθηκαν στις περιοχές 1.933 – 2.524 Å και 2.193 – 2.730 Å αντίστοιχα. Επιπλέον, οι διαμοριακές αποστάσεις Cu-Cu και Ag-Ag βρίσκονται στις περιοχές 2.543 – 2.726 Å και 3.225 – 3.326 Å αντίστοιχα. Τα μήκη των δεσμών M-M αυξάνονται κατά τη σειρά $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ και είναι ελαφρώς μικρότερα σε σχέση με τα μήκη των δεσμών M-M των "ελεύθερων" clusters. Τέλος, στις δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2$:C_6H_6 οι δεσμοί Cu-X είναι μικρότεροι από ότι στις αντίστοιχες δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:$(C_6H_6)_2$, ενώ το αντίθετο ισχύει για τους δεσμούς Cu-Cu. Επίσης, οι δεσμοί Ag-X είναι επιμηκυμένοι και οι δεσμοί Ag-Ag είναι μικρότεροι σε

σύγκριση με τις δυαδικές στήλες 1:2 (εκτός από το φθόρο-παράγωγο όπου συμβαίνει το αντίθετο).



Σχήμα 4.19 Γεωμετρίες ισορροπίας των δυαδικών στηλών 2:1 [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X_3)]_2$:C_6H_6 (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.

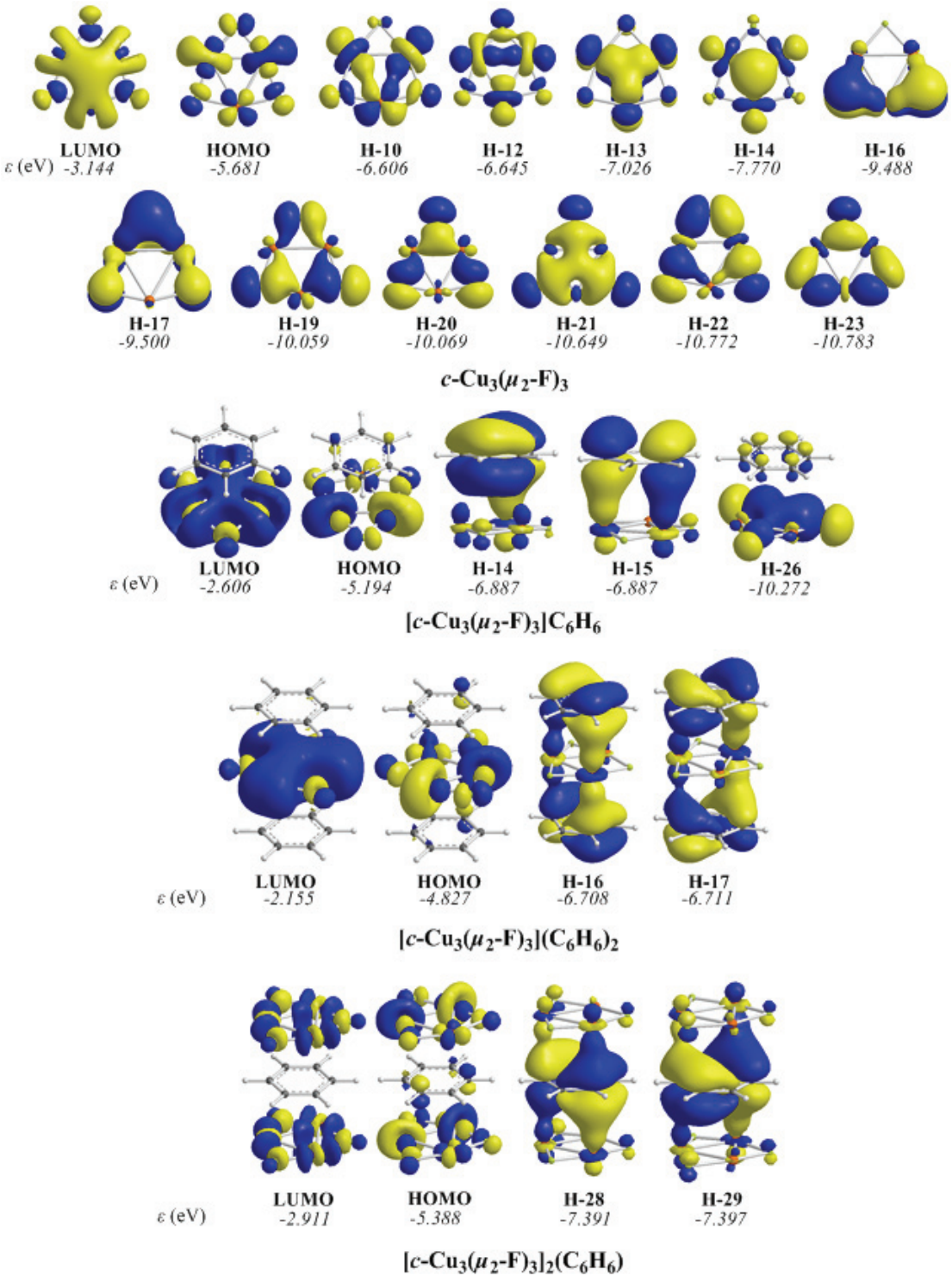
Στις δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2$:C_6H_6 οι γωνίες δεσμών <X-M-X και <M-X-M βρέθηκαν ότι είναι 157.3 – 167.0 και 145.0 – 161.9° αντίστοιχα ακολουθώντας τη σειρά $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Γενικά, οι γωνίες δεσμών <X-M-X γίνονται πιο αμβλείες κατά 0.1 – 4.4° σε σχέση με τις αντίστοιχες γωνίες των "ελεύθερων" τριγωνικών μεταλλικών clusters, καθώς επίσης και των δυαδικών στηλών 1:1 και 1:2. Από την άλλη μεριά, οι γωνίες δεσμών <M-X-M γίνονται επίσης πιο αμβλείες κατά περίπου 0.7 – 2.1° σε σχέση με εκείνες των "ελεύθερων" με clusters, και των δυαδικών στηλών 1:1 και 1:2.

Οι υπολογισθείσες αποστάσεις *cd* στις δυαδικές στήλες [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2$:$(C_6H_6)$ και [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2$:$(C_6H_6)$ βρέθηκαν ότι είναι 2.996 – 3.126 Å και 2.982 – 3.143 Å αντίστοιχα ακολουθώντας τη σειρά $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Οι αποστάσεις *cd* είναι ενδεικτικές των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του κάθε ένα από τα δύο μόρια των μεταλλικών clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ με το δακτύλιο του ενδιάμεσου

μορίου του βενζολίου. Η μετρική παράμετρος *cd* στις δυαδικές στήλες 2:1 είναι οριακά μακρύτερη κατά 0.001 – 0.01 Å σε σχέση με τις αντίστοιχες των δυαδικών στηλών 1:1, ενώ αντίθετα είναι σημαντικά μικρότερες, κατά 0.021 – 0.126 Å, σε σύγκριση με εκείνες που υπολογίσθηκαν για τις δυαδικές στήλες 1:2. Η παράμετρος *hd* υπολογίζεται να είναι πολύ μικρή (έως 0.06 Å) γεγονός που αντικατοπτρίζεται επίσης στις γωνίες κλίσης φ (0 – 3.5°), καθώς και στις αποστάσεις *pd* που σχεδόν ταυτίζονται με τις αντίστοιχες αποστάσεις *cd*. Με άλλα λόγια, οι δακτύλιοι των μεταλλικών clusters και του βενζολίου σχηματίζουν μια σχεδόν κάθετη στήλη. Επιπλέον, οι δυαδικές στήλες $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2{:}(C_6H_6)$ υιοθετούν μια διαμόρφωση που είναι μεταξύ της "καλυπτικής" και της "διαβαθμισμένης" (γωνίες ω = 26.7 – 39.5°) με εξαίρεση τα φθορο-παράγωγα του χαλκού και του αργύρου που προτιμούν ένα σχεδόν "καλυπτικό" προσανατολισμό με γωνίες ω 0.7 και 2.2° αντίστοιχα. Είναι αξιοσημείωτο ότι κατά το σχηματισμό των δυαδικών στηλών τα γεφυρωτικά ligands των αλογονιδίων στα clusters $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ ωθούνται ελαφρώς προς τα πίσω κατά την αλληλεπίδρασή τους με το βενζόλιο, ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων διπόλου - επαγόμενου διπόλου που θεωρείται ότι αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων που αποτελούν τα συστήματα 2:1.

4.2.4 Ηλεκτρονικές και δεσμικές ιδιότητες των δυαδικών στοιβών $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2)

Τα τρισδιάστατα σχήματα των δεσμικών MOs τα οποία σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις των μεταλλικών clusters με το βενζόλιο στις δυαδικές στήλες $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3]_n(C_6H_6)_m$ φαίνονται στο Σχήμα 4.20. Ανάλογα είναι και τα τρισδιάστατα σχήματα των δεσμικών MOs και για όλες τις υπόλοιπες δυαδικές στήλες $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3)]_n(C_6H_6)_m$ τα οποία δίνονται στα Σχήματα Π1 – Π8 του Παραρτήματος ΙΙ. Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές και δεσμικές παράμετροι για τα μόρια $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP δίνονται στους Πίνακες 4.12 και 4.13 αντίστοιχα. Από το Σχήμα 4.20 είναι φανερό ότι ο δεσμός M-X στα μεταλλικά clusters $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ έχει ομοιπολικό χαρακτήρα, εξαιτίας των δεσμικών MOs, όπως είναι λ. χ. τα HOMO-16,-17 και HOMO-19 έως HOMO-23, που προκύπτουν από το γραμμικό συνδυασμό των *d* AOs του μετάλλου με τα *p* AOs των γεφυρωτικών ligands των αλογονιδίων. Ανάλογα δεσμικά MOs απαντούν και στα υπόλοιπα clusters $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (Σχήματα Π1 και Π2 Παράρτημα ΙΙ).



Σχήμα 4.20 Τρισδιάστατα σχήματα των πιο σημαντικών δεσμικών MOs των δυαδικών στηλών $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.

Μια ματιά στα δεδομένα των Πινάκων 4.12 και 4.13, δείχνει ότι οι τιμές της τάξης δεσμού κατά Mayer (MBO) που υπολογίσθηκαν για τους δεσμούς M-X των clusters $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ είναι σχετικά χαμηλές ($MBO_{M\text{-}X}$ = 0.43 – 0.72 και $MBO_{M\text{-}M}$ =

0.09 – 0.11) γεγονός ενδεικτικό της ασθενούς ομοιοπολικής φύσης τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλα τα clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$, τα άτομα του μετάλλου αποκτούν θετικά φυσικά ατομικά φορτία, ενώ οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες των αλογονιδίων αποκτούν αρνητικά φυσικά ατομικά φορτία, γεγονός που δείχνει ότι οι δεσμοί M-X έχουν επίσης και σημαντικό ηλεκτροστατικό χαρακτήρα.

Πίνακας 4.12 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές και δεσμικές παράμετροι για τις δυαδικές στήλες $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}X_3)]_n(C_6H_6)_m$ (X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2) υπολογισμένες στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.

Ένωση	Q_M	Q_X	Q_{CT}	MBO		
				M-X	M···M	CTC···C_6H_6
c-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$	0.70	-0.70		0.43	0.10	
c-$Cu_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$	0.46	-0.46		0.63	0.11	
c-$Cu_3(\mu_2\text{-}Br)_3$	0.40	-0.40		0.65	0.11	
c-$Cu_3(\mu_2\text{-}I)_3$	0.33	-0.33		0.72	0.09	
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)$	0.70	-0.70	0.018	0.45	0.10	0.178
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)$	0.46	-0.46	0.023	0.60	0.09	0.176
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)$	0.40	-0.41	0.024	0.60	0.08	0.164
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)$	0.32	-0.32	0.025	0.65	0.09	0.176
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$	0.70	-0.71	0.015	0.42	0.08	0.276
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)_2$	0.47	-0.48	0.017	0.58	0.08	0.226
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)_2$	0.41	-0.42	0.016	0.59	0.07	0.200
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)_2$	0.33	-0.33	0.010	0.63	0.09	0.202
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6H_6)$	0.70	-0.70	0.006	0.45	0.11	0.176
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6H_6)$	0.46	-0.46	0.016	0.61	0.09	0.182
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6H_6)$	0.40	-0.40	0.022	0.61	0.08	0.168
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(C_6H_6)$	0.31	-0.31	0.013	0.66	0.09	0.184

Η αμφιλεγόμενη, για πολλά χρόνια, φύση των δεσμών M-X των αλογονούχων CTCs του Cu(I) και Ag(I), μελετήθηκε επίσης και με τη μέθοδο EDA (Πίνακας 4.14). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών, ο σχηματισμός των δεσμών M-X εκτιμάται ότι οφείλεται κατά 62,2 – 77,7% σε ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις, ενώ η συμβολή των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων είναι σημαντικά χαμηλότερη και ανέρχεται μόνο σε 22,3 – 37,8%. Ως εκ τούτου, οι υπολογισμοί EDA έδειξαν ότι οι δεσμοί M-X στα clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ είναι περισσότερο ομοιοπολικής παρά

ηλεκτροστατικής φύσης. Η ενέργεια δεσμών M-X που υπολογίσθηκε με βάση την EDA κυμαίνεται από -45,9 έως -78,1 kcal /mol, μειούμενη κατά τη σειρά F> Cl> Br>I.

Πίνακας 4.13 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές και δεσμικές παράμετροι των δυαδικών στηλών $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2) υπολογισμένες στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.

Ένωση	Q_M	Q_X	Q_{CT}	MBO		
				M-X	M···M	CTC···C_6H_6
$c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}F)_3$	0.75	-0.75		0.34	0.03	
$c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$	0.55	-0.55		0.55	0.05	
$c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Br)_3$	0.48	-0.48		0.59	0.06	
$c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}I)_3$	0.37	-0.37		0.65	0.07	
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)$	0.75	-0.76	0.038	0.38	0.05	0.364
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)$	0.54	-0.56	0.062	0.57	0.05	0.224
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)$	0.47	-0.49	0.068	0.60	0.07	0.216
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)$	0.35	-0.38	0.073	0.65	0.08	0.214
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$	0.73	-0.78	0.068	0.37	0.04	0.346
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)_2$	0.51	-0.57	0.082	0.55	0.05	0.228
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)_2$	0.44	-0.50	0.083	0.55	0.08	0.224
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)_2$	0.32	-0.38	0.082	0.58	0.10	0.232
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6H_6)$	0.75	-0.76	0.031	0.38	0.05	0.356
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6H_6)$	0.54	-0.55	0.081	0.58	0.06	0.218
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6H_6)$	0.47	-0.49	0.089	0.60	0.07	0.206
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(C_6H_6)$	0.35	-0.37	0.096	0.65	0.09	0.212

Στη συνέχεια θα αναλύσουμε τη φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τριγωνικών clusters $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και του μορίου του βενζολίου στις δυαδικές στήλες $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]\text{:}C_6H_6$. Για παράδειγμα, στη δυαδική στήλη $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3]\text{:}C_6H_6$ τρία δεσμικά MOs είναι υπεύθυνα για την εκδήλωση μιας σχετικά ασθενούς ομοιοπολικής αλληλεπίδρασης δηλαδή τα HOMO-26, HOMO-15 και HOMO-14 (Σχήμα 4.20). Για παράδειγμα, το HOMO-26 προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό ενός *π*-τύπου MO του βενζολίου με ένα MO απεντοπισμένο σε όλον το μεταλλικό σκελετό του cluster, ενώ το HOMO-14 προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό των *π* MOs του βενζολίου

με τα $3d_{z^2}$ AOs του χαλκού του τριγωνικού μεταλλικού cluster. Ανάλογα δεσμικά MOs υπάρχουν και σε όλες τις άλλες δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X_3]$:C_6H_6 (Σχήματα Π2 και Π3 Παράρτημα) με τις εκτιμώμενες τιμές MBO να είναι περίπου της ίδιας τάξης μεγέθους. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις δυαδικές στήλες 1:1 τόσο το HOMO όσο και το LUMO είναι απεντοπισμένα τροχιακά που εντοπίζονται σαφώς στους τριγωνικούς μεταλλικούς δακτυλίους.

Πίνακας 4.14 Αποτελέσματα των υπολογισμών EDA για τους δεσμούς M-X στα clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/TZ2P.

Cluster	ΔE_{int}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{elstat} (%)[a]	ΔE_{orb} (%)
c-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$	-78.1	110.7	-46.9 (24.8)	-141.9 (75.2)
c-$Cu_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$	-62.3	148.9	-68.4 (32.4)	-142.9 (67.6)
c-$Cu_3(\mu_2\text{-}Br)_3$	-56.3	147.4	-72.0 (35.3)	-131.7 (64.7)
c-$Cu_3(\mu_2\text{-}I)_3$	-50.2	152.3	-76.6 (37.8)	-125.8 (62.2)
c-$Ag_3(\mu_2\text{-}F)_3$	-70.2	71.9	-31.7 (22.3)	-110.4 (77.7)
c-$Ag_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$	-56.0	107.4	-50.8 (31.1)	-112.6 (68.9)
c-$Ag_3(\mu_2\text{-}Br)_3$	-51.6	113.8	-56.5 (34.1)	-109.0 (65.9)
c-$Ag_3(\mu_2\text{-}I)_3$	-45.9	124.4	-63.2 (37.1)	-107.1 (62.9)

[α]Οι τιμές στις παρενθέσεις είναι το % ποσοστό συμμετοχής των αντίστοιχων ολικών δεσμικών αλληλεπιδράσεων $\Delta E_{elstat.}$+ $\Delta E_{orb.}$

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα υπολογιζόμενα MBO(M···M) στις δυαδικές στήλες παραμένουν σχεδόν παρόμοια με αυτά των "ελεύθερων" clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και απεικονίζουν τις οριακές δομικές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα κατά το σχηματισμό της δυαδικής στήλης. Από την άλλη μεριά, οι υπολογιζόμενες τιμές MBO(CTC···C_6H_6) που βρίσκονται στις περιοχές 0.164 - 0.276 και 0.206 - 0.364 για τις δυαδικές στήλες του χαλκού(I) και του αργύρου(I) αντίστοιχα είναι ενδεικτικές του ασθενούς ομοιοπολικό χαρακτήρα των αλληλεπιδράσεων CTC···C_6H_6. Οι πολύ ασθενείς αυτές ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μεταλλικού cluster και του βενζολίου στις δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:C_6H_6 επιβεβαιώνονται επίσης και από τους υπολογισμούς EDA (Πίνακας 4.15). Το μέγεθος των ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, ΔE_{orb} εκτιμάται ότι είναι εξαιρετικά μικρό, ενώ η κυρίαρχη συνεισφορά στην ενέργειας αλληλεπίδρασης $\Delta E_{int.}$ προκύπτει από τον όρο της ενέργειας των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, ΔE_{elstat} καθώς και από τον όρο

της ενέργειας διασποράς, ΔE_{disp}, με ίδια σχεδόν ποσοστά. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} στο επίπεδο SSB-D/TZ2P κυμαίνεται από -9,0 έως -12,1 και από -11,1 έως -15,3 kcal/mol για τις δυαδικές στήλες του χαλκού(I) και του αργύρου(I) αντίστοιχα. Γενικά, οι δυαδικές στήλες 1:1 του αργύρου(I) είναι ελαφρώς σταθερότερες από τις αντίστοιχες του χαλκού(I).

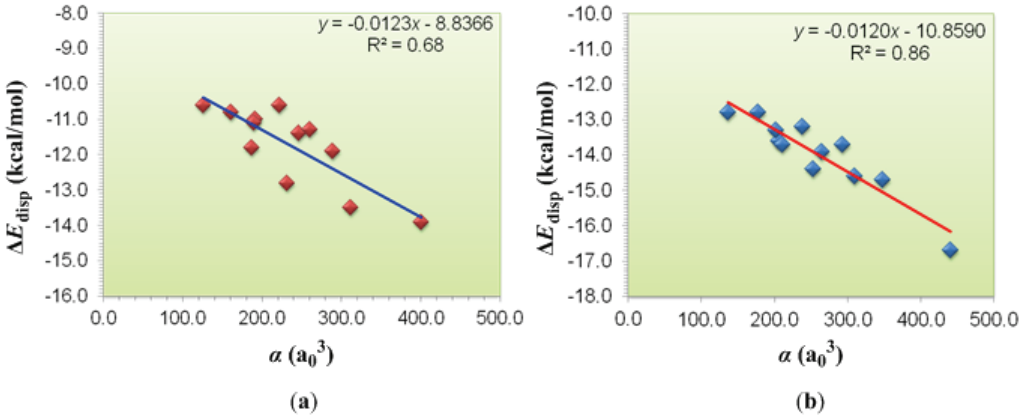
Πίνακας 4.15 Αποτελέσματα EDA για τις αλληλεπιδράσεις *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3\cdots$βενζολίου στις δυαδικές στήλες $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο SSB-D/TZ2P.[α]

Ένωση	ΔE_{int}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{elstat}	ΔE_{orb}	ΔE_{disp}
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)$[b]	-11.02 (-15.53)	15.8 (16.5)	-16.5 (-18.7)	0.2 (-0.5)	-10.6 (-12.8)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)$	-10.91 (-12.81)	13.86 (13.1)	-13.88 (-14.7)	-0.11 (1.6)	-10.8 (-12.8)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)$	-10.99 (-12.06)	15.0 (14.1)	-15.2 (-15.6)	1.0 (3.1)	-11.8 (-13.6)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)$	-10.71 (-11.95)	16.4 (15.2)	-15.5 (-15.5)	1.2 (2.8)	-12.8 (-14.4)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$	-11.04 (-16.44)	17.2 (16.4)	-17.3 (-18.7)	0.1 (-0.8)	-11.0 (-13.3)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)_2$	-9.12 (-12.66)	11.6 (13.30)	-11.8 (-14.7)	1.7 (2.4)	-10.6 (-13.2)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)_2$	-9.72 (-11.67)	20.0 (13.6)	-12.8 (-15.0)	-5.5 (3.6)	-11.4 (-13.9)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)_2$	-8.96 (-11.12)	11.9 (14.8)	-11.7 (-14.8)	2.8 (3.4)	-11.9 (-14.6)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6H_6)$	-12.09 (-14.87)	17.4 (13.9)	-16.3 (-14.6)	-2.0 (-0.5)	-11.1 (-13.7)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6H_6)$	-10.50 (-13.01)	13.7 (13.1)	-12.9 (-13.3)	0.1 (0.9)	-11.3 (-13.7)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6H_6)$	-11.46 (-13.67)	18.5 (14.1)	-16.6 (-14.2)	0.1 (1.2)	-13.5 (-14.7)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(C_6H_6)$	-12.04 (-12.97)	16.9 (13.6)	-15.3 (-12.0)	0.0 (2.1)	-13.9 (-16.7)

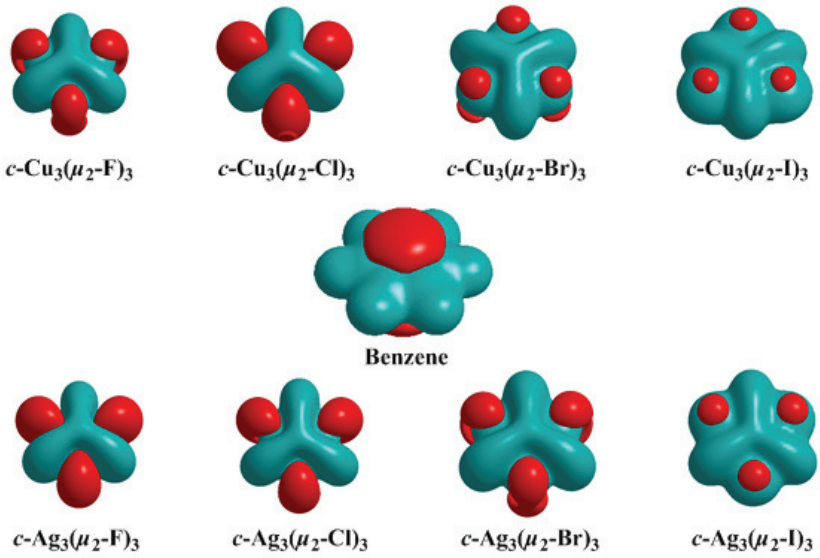
[α] Οι αριθμοί στην παρένθεση αναφέρονται στα clusters του Ag(I).

Παρόλα αυτά, στις δυαδικές στήλες $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3]{:}C_6H_6$ και $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3]{:}C_6H_6$ η ενέργεια αλληλεπίδρασης μειώνεται ακολουθώντας τις σειρές F > Br > Cl > I και F > Cl > Br > I, αντίστοιχα. Αντίθετα, ο όρος της ενέργειας διασποράς ακολουθεί την αντίστροφη σειρά, δηλαδή F ≈ Cl < Br < I για τις δυαδικές στήλες τόσο του χαλκού όσο και του αργύρου. Αξίζει να σημειωθεί η καλή γραμμική σχέση που υπάρχει μεταξύ της ΔE_{disp} και της υπολογιζόμενης πολοσιμώτητας *α* των δυαδικών στηλών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.21. Αυτό δείχνει ότι η πολωσιμότητα αποτελεί καθοριστικό παράγοντα των αλληλεπιδράσεων διασποράς. Η φύση της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του μεταλλικού cluster και του βενζολίου στις δυαδικές στήλες 1:1 $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]{:}C_6H_6$ θα μπορούσε επίσης να αιτιολογηθεί

από το υπολογιζόμενο μοριακό ηλεκτροστατικό δυναμικό, MEP και για τα δύο "ελεύθερα" μεταλλικά clusters και το μόριο του βενζολίου που απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 4.22. Μια ματιά στο Σχήμα 4.22 μας δείχνει ότι σε όλα τα clusters c-$M_3(\mu_2$-$X)_3$ υπάρχει μια περιοχή θετικού ηλεκτροστατικού δυναμικού απεντοπισμένη σε ολόκληρο τον τριγωνικό πυρήνα του μεταλλικού δακτυλίου, ενώ οι περιοχές αρνητικού ηλεκτροστατικού δυναμικού εντοπίζονται στα γεφυρωτικά ligands των αλογονιδίων.



Σχήμα 4-21 Γραμμικές συσχετίσεις του όρου ενέργειας διασποράς, ΔE_{disp}, σε σχέση με τη μέση ισοτροπική πολωσιμότητα, α, για τις δυαδικές στήλες $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (**a**) και $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (**b**) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.



Σχήμα 4.22 Τρισδιάστατα περιγράμματα MEP (οι θετικές και οι αρνητικές περιοχές φαίνονται με γαλάζιο και κόκκινο χρώμα, αντίστοιχα) των clusters c-$M_3(\mu_2$-$X)_3$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) και του μορίου του βενζολίου υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP (τιμή ισοεπιφάνειας = 0.160 a.u.).

Ο Cundari και οι συνεργάτες του[19] χρησιμοποιώντας υπολογισμούς DFT για το MEP αξιολόγησε την *π*-οξύτητα και *π*-βασικότητα των μεταλλοργανικών τριπυρηνικών μακρομοριακών συμπλόκων του τύπου $[M(\mu\text{-}L)]_3$, όπου M = Cu, Ag, ή Au και L = καρβένιο, ιμιδαζόλιο, πυριδίνιο, πυραζόλιο, ή τριαζόλιο και τις σύγκρινε με εκείνες διάφορων οργανικών ενώσεων, όπως π.χ. βενζόλιο, πυραζόλιο, ιμιδαζόλιο, πυριδίνη και τριαζόλιο. Κατά συνέπεια, τα clusters $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ αναμένεται ότι θα συμπεριφέρονται ως *π*-οξέα που αλληλεπιδρούν με την *π*-βάση που είναι το μόριο του βενζολίου.

Είναι φανερό ότι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ευνοούν τον παράλληλο προσανατολισμό των clusters $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ σε σχέση με το ένα μόριο βενζολίου, το οποίο παρουσιάζει αρνητικές περιοχές MEP πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου το οποίο καλύπτει τη θετική περιοχή MEP. Οι αλληλεπιδράσεις *π*-οξέος–*π*-βάσης μεταξύ των clusters $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και του βενζολίου στις δυαδικές στήλες 1:1 αντικατοπτρίζονται ακόμη και στα αποτελέσματα των υπολογισμών CDA στο επίπεδο B97D/Def2-TZVPP (Πίνακας 4.16).

Οι υπολογιζόμενες αρνητικές τιμές των όρων $d(c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3 \rightarrow C_6H_6)$ και $b(c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3 \leftarrow C_6H_6)$ είναι ενδεικτικές της μεταφοράς φορτίου από το μόριο του βενζολίου προς τα μεταλλικά clusters $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ των δυαδικών στηλών 1:1. Ας σημειωθεί, ότι οι δύο όροι *d* και *b* δεν περιλαμβάνουν μόνον τις αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου, αλλά και μια συνολική αναδιοργάνωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (συμπεριλαμβανομένων τόσο της μεταφοράς φορτίου μεταξύ των θραυσμάτων όσο και της ηλεκτρονιακής πόλωσης των θραυσμάτων). Η καθαρή μεταφορά φορτίου από το βενζόλιο προς τα clusters $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ υπολογίζεται ότι είναι περίπου 0,13 - 0,17 | e |. Οι αρνητικές τιμές του όρου πόλωσης φορτίου, *r* σημαίνουν ότι, κατά το σχηματισμό των 1:1 δυαδικών στηλών ηλεκτρονιακό φορτίο της τάξης του 0.10 έως 0.14 |e| απομακρύνεται από το χώρο αλληλεπικάλυψης κατεχόμενων τροχιακών των θραυσμάτων προς το χώρο που δεν εμφανίζει επικάλυψη τροχιακών (με αποτέλεσμα τη μείωση των απώσεων κλειστής στοιβάδας). Τέλος, οι αλληλεπιδράσεις δότη-δέκτη αντικατοπτρίζονται στις πολύ μικρές τιμές του όρου Δ που υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο CDA για τις δυαδικές στήλες 1:1. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης, ΔE_{int} είναι μεταξύ -11.8 έως -14.2 και -15.2 έως -18,5 kcal/mol για τις δυαδικές στήλες του Cu(I) και του Ag(I) αντίστοιχα στο επίπεδο B97D/Def2-TZVPP. Η ενέργεια διάσπασης δεσμού (Bond Dissociation Energy), D_o στην οποία έχει συμπεριληφθεί τόσο το σφάλμα BSSE όσο και η ενέργεια μηδενικού

σημείου, ZPE που υπολογίστηκε στο επίπεδο B97D/Def2-TZVPP είναι ελαφρώς χαμηλότερη από την αντίστοιχη ενέργεια αλληλεπίδρασης, ΔE_{int} που υπολογίστηκε στο επίπεδο SSB-D/TZ2P. Στις δυαδικές στήλες $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3]:(C_6H_6)_2$ αναμένεται να έχουμε ασθενή ομοιοπολική αλληλεπίδραση εξαιτίας της ύπαρξης δύο δεσμικών MOs, του HOMO-16 και HOMO-17 (Σχήμα 4.20). Τα MOs αυτά προκύπτουν από το γραμμικό συνδυασμό *π*-τύπου τροχιακών των δύο μορίων του βενζολίου με τα d_{z^2} AOs των ατόμων του μετάλλου του "ενθυλακωμένου" τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου του cluster.

Οι υπολογιζόμενες τιμές MBO(M···M) που βρίσκονται στην περιοχή 0.01 – 0.03 |e| και 0.01 – 0.05 είναι ενδεικτικές των σχεδόν αμελητέων ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων των 1:2 δυαδικών στηλών. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για τις υπόλοιπες 1:2 δυαδικές στήλες (Σχήματα Π5 και Π6 Παράρτημα ΙΙ). Αξίζει να σημειωθεί ότι το HOMO και το LUMO στις δυαδικές στήλες 1:2 εντοπίζονται αποκλειστικά στο μεταλλικό δακτύλιο των "ενθυλακωμένων" τριγωνικών μεταλλικών clusters.

Οι υπολογισμοί EDA υποστηρίζουν επιπλέον την εξαιρετικά ασθενή ομοιοπολική φύση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των "ενθυλακωμένων" τριγωνικών μεταλλικών clusters και των μορίων του βενζολίου στις δυαδικές στήλες 2:1. Όπως και στην περίπτωση των δυαδικών στηλών 1:1, ο όρος των ομοιπολικών αλληλεπιδράσεων, ΔE_{orb} εκτιμάται ότι είναι αμελητέος, ενώ οι κύριες συνεισφορές στην ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} προκύπτουν από τον όρο της ενέργειας των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, ΔE_{elstat} και από τον όρο της ενέργειας διασποράς, ΔE_{disp}. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης, ΔE_{int}, εκτιμάται ότι είναι -9.12 – -11.04 και -11.12 – -16.44 kcal/mol στο επίπεδο SSB-D/TZ2P για τις δυαδικές στήλες 1:2 του Cu(I) και του Ag(I) αντίστοιχα. Για τις δυαδικές στήλες 1:2 του χαλκού(I) η ενέργεια διάσπασης, D_o υπολογίστηκε στο επίπεδο B97D/Def2-TZVPP και η ενέργεια αλληλεπίδρασης, ΔE_{int}, βρέθηκε ότι είναι -10.0 – -12.5 και -10.0 – -13.0 kcal/mol αντίστοιχα, ενώ για τις δυαδικές στήλες του Ag(I) είναι -13.7 – -17.0 και -13.6 – -18.0 kcal/mol αντίστοιχα. Συνεπώς, τα τριγωνικά μεταλλικά clusters του Ag(I) "παρεμβαλλόμενα" μεταξύ δύο μορίων βενζολίου αναμένεται να είναι πιο σταθερά σε σχέση με τα αντίστοιχα του Cu(I), σε αναλογία και με τις δυαδικές στήλες 1:1. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} μεταλλικού cluster – βενζολίου των δυαδικών στηλών 1:2 υπολογισμένη στο επίπεδο SSB-D/TZ2P, (Πίνακας 4.15)

βρέθηκε ότι είναι ελαφρώς μεγαλύτερη σε σχέση με τις αντίστοιχες δυαδικές στήλες 1:1. Ακόμα, η ΔE_{int} για τις δυαδικές στήλες 1:2 ακολουθεί ακριβώς τον ίδιο τρόπο μεταβολής, όπως και οι δυαδικές στήλες 1:1, δηλαδή αυξάνεται με τη σειρά F > Br > Cl > I για τα clusters του Cu(I) και F > Cl > Br > I για τα clusters του Ag(I), ενώ ο όρος της ενέργειας διασποράς, ΔE_{disp} αυξάνεται ακολουθώντας τις αντίστροφες σειρές. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις αναμένεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στις δυαδικές στήλες 1:2 λόγω της μεγάλης συνεισφοράς του όρου της ενέργειας των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, ΔE_{elst} στη συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} καθώς και οι 3D απεικονίσεις των υπολογιζόμενων MEP (Σχήμα 4.22).

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών CDA υποστηρίζουν τις αλληλεπιδράσεις π-οξέος – π-βάσης μεταξύ των clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των μορίων του βενζολίου στις δυαδικές στήλες 1:2. Οι υπολογιζόμενες αρνητικές τιμές του όρου του δότη, *d*(*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3(C_6H_6) \rightarrow C_6H_6$), καθώς και οι θετικές τιμές του όρου δέκτη, *b*(*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3(C_6H_6) \leftarrow C_6H_6$) δείχνουν μια μεταφορά φορτίου από το μόριο του βενζολίου προς τα clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$. Η καθαρή μεταφορά φορτίου από το βενζόλιο προς τα clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3(C_6H_6)$ βρέθηκε ότι είναι 0.08 – 0.13 |e|. Οι αρνητικές τιμές του όρου πόλωσης του φορτίου, *r* δείχνει μετακίνηση ηλεκτρονιακού φορτίου (0.09 έως 0.12 |e|) από την περιοχή αλληλεπικάλυψης των κατεχόμενων τροχιακών κατά το σχηματισμό των δυαδικών στηλών 1:2. Τέλος, οι πολύ μικρές τιμές του όρου Δ υποδεικνύει ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των τριγωνικών clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και του βενζολίου στις δυαδικές στήλες 1:2 θα μπορούσε να περιγραφεί με όρους αλληλεπίδρασης δότη-δέκτη.

Οι ασθενείς ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών clusters και του μορίου του βενζολίου στις δυαδικές στήλες 2:1 οφείλονται στην ύπαρξη δυο δεσμικών MOs (Σχήμα 4.20). Όπως και στην περίπτωση των δυαδικών στηλών 1:1 και 1:2 τα MOs αυτά (HOMO-29 και HOMO-28) προκύπτουν από τους δεσμικούς συνδυασμούς των d_{z^2} AOs των τριγωνικών μεταλλικών clusters με π-τύπου MOs του "παρεμβαλλόμενου" μορίου του βενζολίου. Οι τιμές MBO(M···M), βρέθηκαν ότι είναι 0.01 – 0.05 |e| και 0.01 – 0.06 αντίστοιχα ενδεικτικές του εξαιρετικά ασθενούς ομοιοπολικού χαρακτήρα των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στις δυαδικές στήλες 2:1. Επιπλέον, τα HOMOs και LUMOs εντοπίζονται εξ ολοκλήρου στους τριγωνικούς μεταλλικούς δακτύλιους.

Πίνακας 4.16 Ενέργεια διάσπασης του δεσμού, D_o και αποτελέσματα των υπολογισμών CDA για την αλληλεπίδραση c-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3\cdots C_6H_6$ των δυαδικών στηλών $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.[α]

Ένωση	D_e[α,β]	ΔE_{int}	d	b	r	Δ	Net Charge Donation
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)$	-13.0 (-17.4)[γ]	-14.2 (-18.5)	-0.118 (-0.096)	0.186 (0.261)	-0.120 (-0.096)	-0.006 (-0.009)	0.168 (0.148)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)$	-11.1 (-14.9)	-11.8 (-15.4)	-0.065 (-0.034)	0.179 (0.196)	-0.108 (-0.101)	-0.003 (-0.005)	0.133 (0.135)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)$	-11.7 (-15.2)	-12.3 (-15.5)	-0.084 (-0.042)	0.181 (0.195)	-0.124 (-0.112)	-0.002 (-0.005)	0.145 (0.137)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)$	-12.2 (-15.0)	-12.5 (-15.2)	-0.075 (-0.039)	0.182 (0.189)	-0.140 (-0.125)	-0.001 (-0.004)	0.140 (0.131)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$	-12.5 (-17.0)	-13.0 (-18.0)[δ]	-0.016 (0.018)	0.224 (0.228)	-0.101 (-0.099)	-0.004 (-0.012)	0.121 (0.131)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)_2$	-9.3 (-13.7)	-9.9 (-14.1)	0.115 (0.000)	0.179 (0.086)	-0.092 (-0.099)	-0.003 (-0.007)	0.084 (0.101)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)_2$	-10.0 (-13.9)	-10.3 (-14.2)	0.001 (0.001)	0.164 (0.168)	-0.105 (-0.109)	-0.003 (-0.007)	0.084 (0.096)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)_2$	-10.0 (-13.5)	-10.0 (-13.6)	0.017 (0.014)	0.147 (-0.007)	-0.115 (-0.121)	-0.003 (-0.007)	0.066 (0.084)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6H_6)$	-12.4 (-16.7)	-14.2 (-18.1)[ε]	0.191 (0.250)	-0.136 (0.013)	-0.111 (-0.093)	-0.011 (-0.011)	0.183 (0.140)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6H_6)$	-10.9 (-14.5)	-11.9 (-15.4)	0.185 (0.182)	-0.071 (-0.028)	-0.107 (-0.099)	-0.006 (-0.006)	0.141 (0.121)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6H_6)$	-11.9 (-15.2)	-12.6 (-15.7)	0.183 (0.090)	-0.086 (-0.019)	-0.122 (-0.111)	-0.004 (-0.005)	0.147 (0.125)
$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(C_6H_6)$	-12.9 (-15.8)	-13.3 (-16.1)	0.186 (0.178)	-0.079 (-0.033)	-0.142 (-0.126)	-0.002 (-0.005)	0.143 (0.118)

[α] Οι τιμές της ενέργειας είναι σε kcal/mol. [β] Συμπεριλαμβάνεται η ενέργεια μηδενικού σημείου (ZPE) και το σφάλμα υπερθεσης συνόλου βάσης (BSSE). [γ] Οι αριθμοί στις παρενθέσεις αναφέρονται στα clusters του Ag(I). [δ] Τα "θραύσματα" που εξετάστηκαν κατά τους υπολογισμούς CDA είναι τα $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)$ και C_6H_6. [ε] Τα "θραύσματα" που εξετάστηκαν κατά τους υπολογισμούς CDA είναι τα $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)$ και $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$.

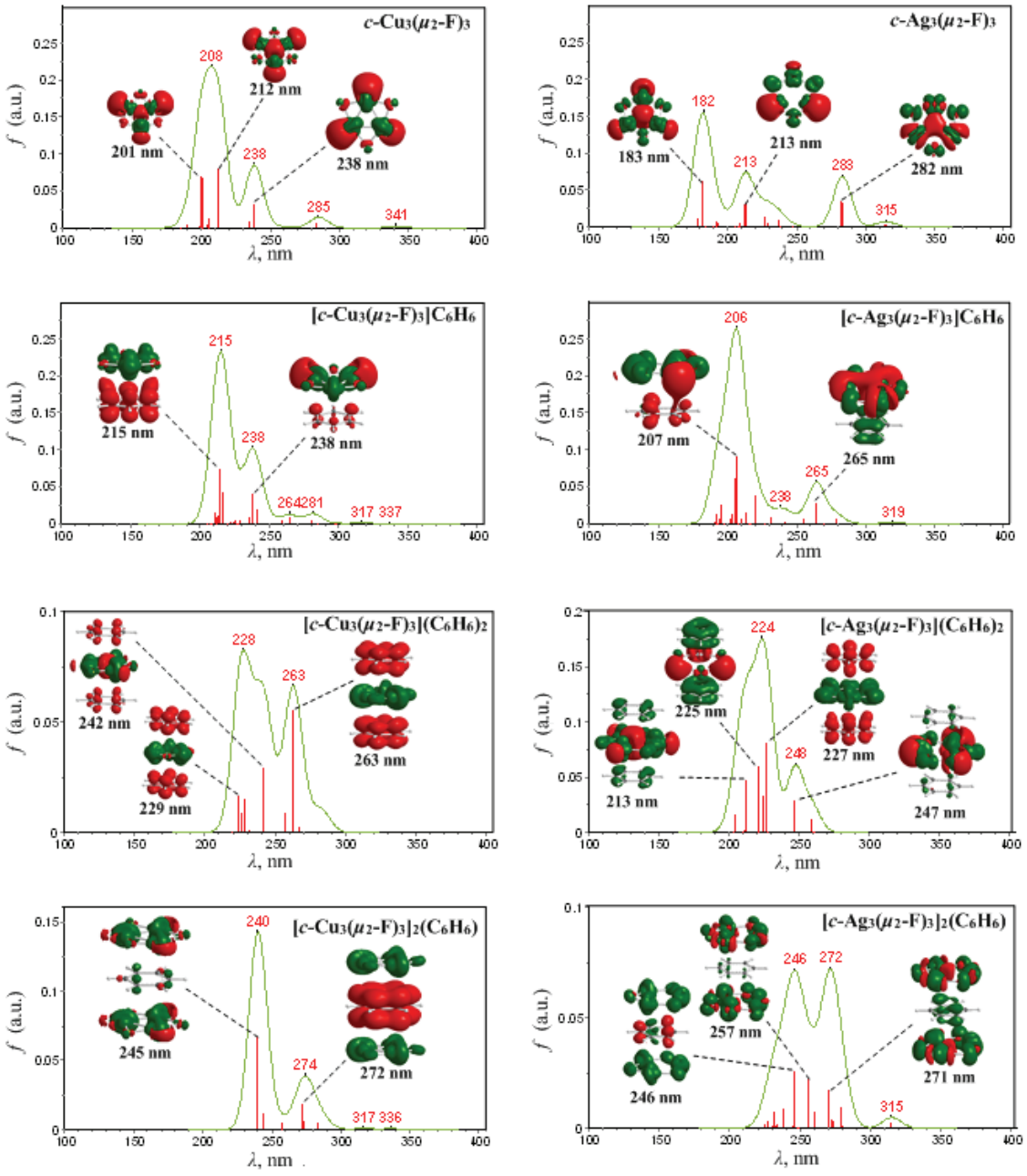
Οι ασθενείς διαμοριακές ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις στις δυαδικές στήλες 2:1 αντικατοπτρίζονται και στο μικρό ποσοστό συνεισφοράς των ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, ΔE_{orb} στην ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο SSB-D/TZ2P (Πίνακας 4.15). Η ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} βρίσκεται στην περιοχή -10.5 – -12.1 για τις δυαδικές στήλες 2:1 του Cu(I) ακολουθώντας τη σειρά F > Br > Cl > I και στην περιοχή -13.0 – -14.9 kcal/mol για τις δυαδικές στήλες 2:1 του Ag(I) ακολουθώντας τη σειρά F > I > Br > Cl. Όπως και στις δυαδικές στήλες 1:1 και 1:2 έτσι και στις 2:1 η ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} είναι μεγαλύτερη στις ενώσεις του Ag(I) σε σχέση με εκείνες του Cu(I). Οι αλληλεπιδράσεις αυτές διέπονται από ηλεκτροστατικές δυνάμεις και δυνάμεις διασποράς, όπως φαίνεται και από τα μεγάλα ποσοστά των όρων ΔE_{elstat} και ΔE_{disp}. Λαμβάνοντας υπόψην τις ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, καθώς επίσης και τα τρισδιάστατα σχήματα των υπολογιζόμενων MEPs είναι δυνατό να εξηγηθεί ο παράλληλος προσανατολισμός του "παρεμβαλόμενου" μορίου του βενζολίου μεταξύ των δύο τριγωνικών μεταλλικών clusters.

Οι αρνητικές τιμές του όρου δότη, $d(c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3(C_6H_6) \rightarrow c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3)$ και οι θετικές τιμές του όρου δέκτη, $b(c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3(C_6H_6) \leftarrow c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3)$ δείχνουν τη μεταφορά φορτίου από τα "θραύσματα" $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3(C_6H_6)$ προς τα clusters $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$. Η καθαρή μεταφορά φορτίου από τα "θραύσματα" $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3(C_6H_6)$ προς τα clusters $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ είναι 0.12 – 0.18 |e|. Ο όρος πόλωσης φορτίου, *r* κυμαίνεται από 0.09 έως 0.12, ενώ ο όρος Δ δείχνει ότι στις δυαδικές στήλες 2:1 λαμβάνει χώρα αλληλεπίδραση δότη-δέκτη.

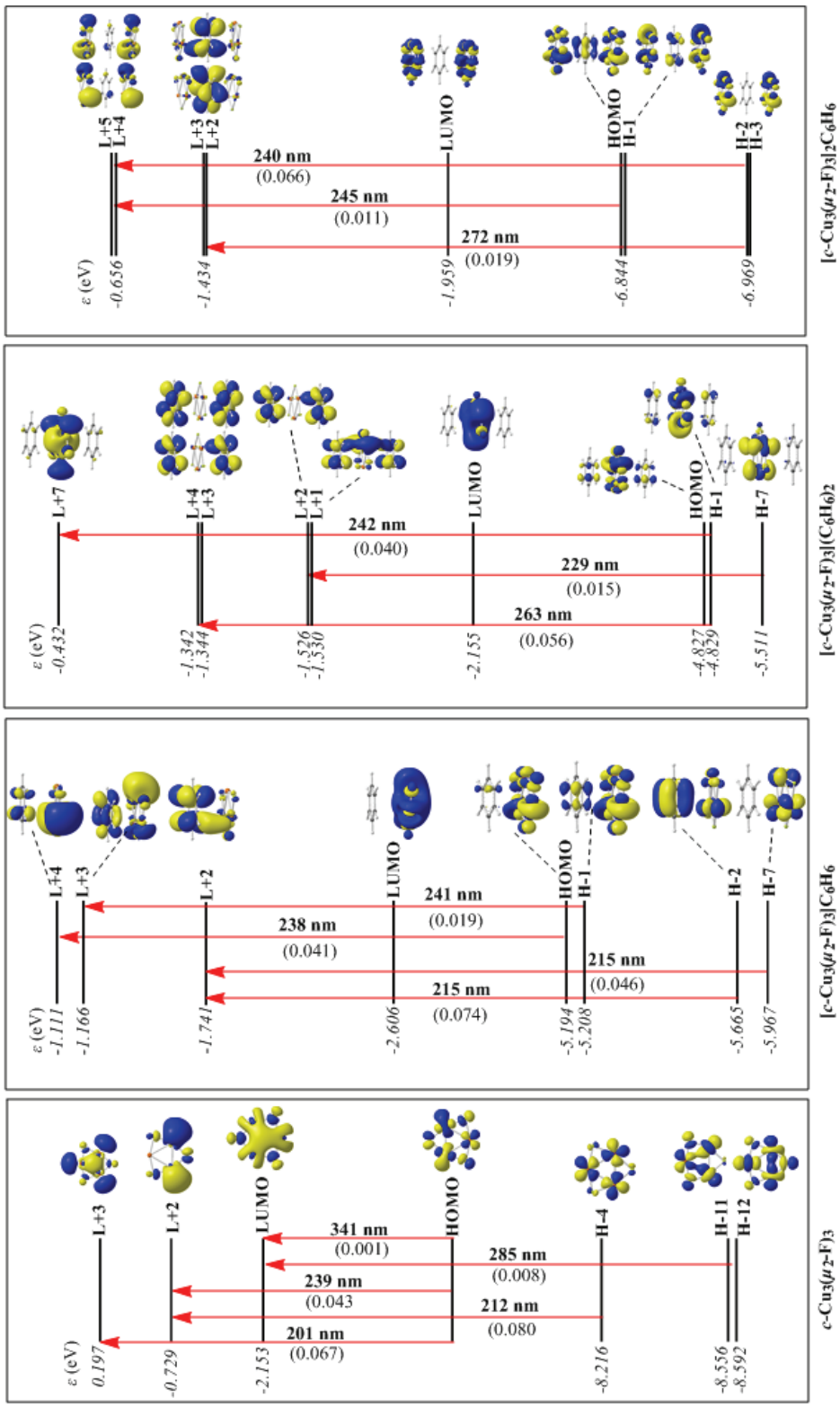
4.2.5 Φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2)

Στο Σχήμα 4.23 δίνονται τα προσομοιωμένα φάσματα ορισμένων αντιπροσωπευτικών δυαδικών στηλών $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}F)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; n, m ≤ 2), όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP στην αέρια φάση. Τα φάσματα απορρόφησης των υπολοίπων δυαδικών στηλών $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag, X = Cl, Br, I; n, m ≤ 2) δίνονται στο Παράρτημα ΙΙ (Σχήματα Π9 – Π11). Στα Σχήματα 4.24 και 4.25 δίνονται τα ενεργειακά διαγράμματα των μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις σπιν-επιτρεπτές μεταπτώσεις με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI για αντιπροσωπευτικές ενώσεις $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag) (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στο επίπεδο

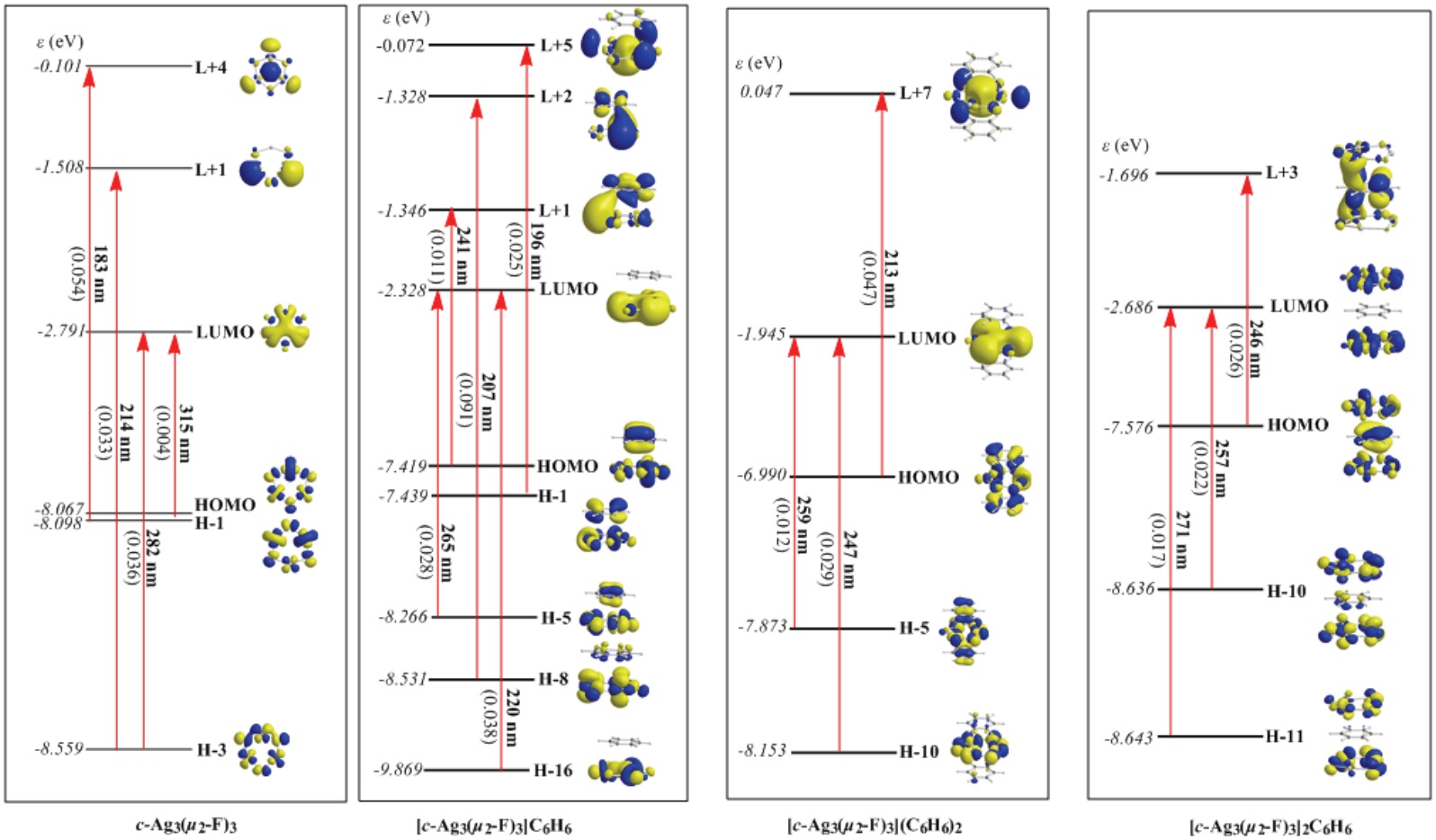
PBE0/Def2-TZVP. Επιλεγμένα αποτελέσματα των υπολογισμών TDDFT για τις δυαδικές στήλες $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) δίνονται στους Πίνακες Π1-Π8 του Παραρτήματος ΙΙ.



Σχήμα 4.23 Φάσματα απορρόφησης (FWHM = 15) των ενώσεων $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}F)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; n, m ≤ 2) στα οποία δίνεται και η τρισδιάστατη απεικόνηση των χαρτών μεταβολής ηλεκτρονιακής πυκνότητας (EDDM) για τις πιο έντονες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις υπολογισμένων στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



Σχήμα 4.24 Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις σπιν επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI αντιπροσωπευτικά για τις ενώσεις [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



Σχήμα 4.25 Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις σπιν επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI αντιπροσωπευτικά για τις ενώσεις $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}F_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Στα φάσματα απορρόφησης των τριγωνικών clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ διακρίνονται δύο έντονες ταινίες στην περιοχή UVC (100-280 nm) και μία πολύ ασθενή ταινία στην περιοχή UVB (280-315 nm) (με εξαίρεση τα ιωδιούχα clusters). Στο φάσμα απορρόφησης του cluster *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$, η πιο έντονη ταινία, με την υψηλότερη ενέργεια, εμφανίζεται στα 208 nm και οφείλεται κυρίως σε δύο ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που απορροφούν στα 201 nm και 212 nm και αποδίδονται στις διεγέρσεις HOMO → L+3 και H-4 → L+2 αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι όλα τα MOs που συμμετέχουν σε αυτές τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις εντοπίζονται κυρίως στα άτομα του Cu(I), καθώς επίσης και τα σχήματα των αντίστοιχων EDDMs, η ταινία στα 208 nm μπορεί να αποδοθεί ως MC.

Η δεύτερη πιο έντονη κορυφή στα 238 nm προκύπτει κυρίως από την ηλεκτρονιακή μετάπτωση HOMO → L+2 και θα μπορούσε επίσης να αποδοθεί ως MC. Τέλος, δύο πολύ ασθενείς ταινίες παρατηρούνται στις περιοχές UVB και UVA (315-400 nm) του προσομοιωμένου φάσματος απορρόφησης του cluster *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$ που απορροφούν στα 285 και 341 nm αντίστοιχα. Η πρώτη οφείλεται στη διέγερση H-11,-12 → LUMO και η δεύτερη στη διέγερση HOMO → LUMO. Οι δύο αυτές ταινίες αποδίδονται ως MC (Σχήμα 4.24).

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του φάσματος απορρόφησης του cluster *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$ διατηρούνται κατά την αντικατάσταση του φθορο-ligand με χλωρο-, βρωμο- ή ιωδο-ligand. Έτσι, τα φάσματα απορρόφησης των CTCs *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = Cl, Br ή I) παρουσιάζουν κυρίως δύο έντονες ταινίες. Η πιο έντονη ταινία εμφανίζεται στα 217, 222 και 229 nm για τα χλωρο-, βρωμο- και ιωδο- CTCs του Cu(I) αντίστοιχα. Οι ταινίες αυτές οφείλονται κυρίως σε ένα ζεύγος ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων, μια ισχυρή και μια ασθενή, που είναι και οι δύο διπλά εκφυλισμένες, απορροφώντας στα 217 και 229 nm για το *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$, στα 222 και 230 nm για το *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Br)_3$ και στα 229 και 235 nm για το cluster *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}I)_3$. Οι ισχυρές και διπλά εκφυλισμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα 217 και 222 nm στο φάσμα των CTCs του χλωρο- και βρωμο-CTC του χαλκού(I) αντίστοιχα προκύπτουν από τις διεγέρσεις H-1, HOMO → L+1, ενώ οι ασθενείς και διπλά εκφυλισμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα 229 και 230 nm προκύπτουν από τις διεγέρσεις H-11,-10 → LUMO. Από την άλλη μεριά, η ισχυρή και διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονιακή μετάπτωση στα 229 nm στο φάσμα του ιωδο-CTC του χαλκού(I) προκύπτει από τη διέγερση H-3,-2 → L+1, ενώ η ασθενής και διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονιακή μετάπτωση στα 235 nm σχετίζεται με τη διέγερση H-7,-6 → LUMO.

Ως εκ τούτου, οι ισχυρές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις θα μπορούσαν να αποδοθούν ως MC, ενώ οι αντίστοιχες ασθενείς ως LMCT λαμβάνοντας υπόψη και τα τρισδιάστατα σχήματα των σχετικών MOs (Σχήματα Π12 – Π14 Παράρτημα ΙΙ) καθώς επίσης και τα αντίστοιχα EDDMs (Σχήματα Π18 – Π20, Παράρτημα ΙΙ). Σε αντίθεση με το CTC *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$, η επόμενη πιο έντονη ταινία στα φάσματα απορρόφησης των CTCs *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = Cl, Br ή I) είναι υψηλότερης ενέργειας σε σύγκριση με την πιο έντονη ταινία. Έτσι, η ταινία αυτή εμφανίζεται στα 194, 200 και 294 nm για τα χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-CTCs αντίστοιχα και αποδίδεται ως LMCT/MC. Τέλος, τα φάσματα απορρόφησης των CTCs *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = Cl, Br ή I) δεν εμφανίζουν ταινίες πέραν από τα 270 nm, αλλά αντίθετα παρουσιάζουν μια εξαιρετικά ασθενή, χαμηλότερης σε ενέργεια ταινία στα 262, 262 και 258 nm για τα χλωρο-, βρωμο- και ιωδο- clusters αντίστοιχα και αποδίδονται ως LMCT (Σχήματα Π18 – Π20 Παράρτημα ΙΙ).

Το φάσμα απορρόφησης του cluster *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}F_3)$ είναι παρόμοιο με εκείνο του αντίστοιχου cluster του χαλκού(Ι), αν και είναι δυνατό να διακρίνουμε κάποιες διαφορές. Έτσι, οι δύο ταινίες απορρόφησης UVC γύρω στα 208 και 238 nm στο φάσμα απορρόφησης του cluster *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$ μετατοπίζονται προς το μπλέ κατά την αντικατάσταση του χαλκού(Ι) από τον άργυρο(Ι), εμφανιζόμενες στα 182 και 213 nm. Οι ταινίες αυτές οφείλονται κυρίως στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις HOMO → L+4 και H-3 → L+1 και χαρακτηρίζονται ως MLCT/MC. Η ταινία στην περιοχή UVB του cluster του χαλκού που απορροφά περίπου στα 285 nm εμφανίζεται στα 283 nm για το αντίστοιχο cluster του αργύρου(Ι) εμφανίζοντας αξιοσημείωτη υψοχρωμικότητα (hypsochromicity). Η ταινία αυτή σχετίζεται με τη διέγερση H-3 → LUMO και αποδίδεται ως MLCT. Τέλος, η εξαιρετικά ασθενής ταινία που εμφανίζουν τα clusters του χαλκού(Ι) στην περιοχή UVA περίπου στα 315 nm μετατοπίζεται προς το μπλε, εμφανιζόμενη στα 341 nm στα αντίστοιχα clusters του αργύρου(Ι).

Τα φάσματα απορρόφησης των clusters *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3$ παρουσιάζουν τρεις έντονες ταινίες (εκτός από το ιωδο-CTC που παρουσιάζει δύο ταινίες και έναν ώμο). Η υψηλότερη ενεργειακά ταινία εμφανίζεται στα 182, 176, 184 και 186 nm για τα φθορο-, χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-CTCs αντίστοιχα (Σχήματα 4.23 και Σχήματα Π9 – Π11, Παράρτημα ΙΙ). Οι ταινίες αυτές οφείλονται στη διέγερση H-1, HOMO → L+1 για τα clusters *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}F)_3$ και $Ag_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$, στη διέγερση H-6,-5 → L+3 για το cluster $Ag_3(\mu_2\text{-}Br)_3$ και στη διέγερση H-1, HOMO → L+4 για το cluster *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}I)_3$. Οι ταινίες αυτές θα μπορούσαν να αποδοθούν ως MLCT/MC με βάση τα κατεχόμενα

MOs που συμμετέχουν στις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές διεγέρσεις και εντοπίζονται τόσο στον άργυρο(I) όσο και στα γεφυρωτικά ligands, ενώ τα μη-κατεχόμενα MOs εντοπίζονται κυρίως στα μεταλλικά άτομα του αργύρου(I) (Σχήματα 4.25 και Σχήματα Π15-Π17, Παράρτημα ΙΙ). Οι αμέσως επόμενες ταινίες με υψηλή ενέργεια εμφανίζονται στα 213, 195, 201 και 200 (sh) nm για τα φθορο-, χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-CTCs αντίστοιχα. Οι ταινίες αυτές προκύπτουν από τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που σχετίζονται με τις διεγέρσεις H-3,-2 → L+1 για το *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}F)_3$, με τις διεγέρσεις H-1, HOMO → L+3 για το *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$ και το *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Br)_3$ και με τις διεγέρσεις H-7,-6 → L+ για το *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}I)_3$ και θα μπορούσαν να αποδοθούν και πάλι ως MLCT/MC. Επιπλέον, οι χαμηλότερες ενεργειακά ταινίες εμφανίζονται στα 283, 230, 230 και 234 nm για τα φθορο-, χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-CTCs αντίστοιχα και αποδίδονται ως MLCT/MC. Τέλος, η χαμηλότερη ενεργειακά ταινία στα φάσματα απορρόφησης των clusters *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3$ είναι εξαιρετικά ασθενής και εμφανίζεται περίπου στα 260 nm, με εξαίρεση το cluster *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}F)_3$ που παρουσιάζει δύο ασθενείς χαμηλής ενέργειας ταινίες στα 283 και 315 nm οι οποίες αποδίδονται στις διεγέρσεις H-3 → LUMO και H-1, HOMO→ LUMO (Σχήμα 4.25) και αποδίδονται ως MLCT/MC.

Κατά το σχηματισμό των δυαδικών στοιβών 1:1 με βενζόλιο, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων του χαλκού(I) (Σχήμα 4.24 και Σχήματα Π9 – Π11, Παράρτημα ΙΙ). Έτσι, τα φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6H_6) είναι ποιοτικά παρόμοια με εκείνα των "ελεύθερων" clusters *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και παρουσιάζουν κυρίως δύο ταινίες. Ωστόσο, μία μικρή μετατόπιση προς το μπλε από 4 έως 24 nm παρατηρείται για τις δυαδικές στήλες [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}I)_3$](C_6H_6). Είναι ενδιαφέρον ότι, οι χαμηλότερες ενεργειακά ταινίες LMCT επικεντρώνονται στα 215, 205, 194 και 200 nm για X = F, Cl, Br και I αντίστοιχα, συνοδευόμενες από μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο βενζόλιο και αύξηση ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο μεταλλικό cluster (Σχήμα 4.24 και Σχήματα Π18-Π20 Παράρτημα ΙΙ). Οι ταινίες χαμηλής ενέργειας που εμφανίζονται στα 229, 217 και 230 nm στα φάσματα των Cl^--, Br^-- και I^- παραγώγων αντίστοιχα, αποδίδονται ως MLCT/MC, παρατηρείται δηλαδή το αντίθετο φαινόμενο, όπου το κέντρο του πυρήνα του μεταλλικού δακτυλίου υφίσταται μείωση ηλεκτρονιακής πυκνότητας, ενώ το βενζόλιο (εκτός από τη δυαδική στήλη του φθορίου) και τα άτομα του μετάλλου αυξάνουν την ηλεκτρονιακή τους πυκνότητα. Πρέπει να σημειωθεί, ότι για τη χαμηλή σε ενέργεια ταινία στα 238 nm στο φάσμα

της δυαδικής στήλης του χαλκού(I) [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6H_6) η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ελαττώνεται στις περιοχές που εντοπίζονται στο μόριο του βενζολίου με ταυτόχρονη αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα μεταλλικά άτομα του χαλκού(I).

Από την άλλη μεριά, σημαντικές μεταβολές παρατηρούνται στα προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών του αργύρου(I), [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6H_6) σε σχέση με εκείνα των "ελεύθερων" clusters, οι οποίες εξαρτώνται από τη φύση του γεφυρωτικού ligand αλογόνου. Συνεπώς, το φάσμα απορρόφησης του cluster [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6H_6) εμφανίζει μία ταινία με ανώτατη τιμή στα 206 nm αντί για τις ταινίες στα 182 και 213 nm που βρέθηκαν για το φάσμα του cluster [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}F)]_3$. Αυτή η ταινία οφείλεται σε μια διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονιακή μετάπτωση που προκύπτει από τις διεγέρσεις H-8,-6 → L+2 και σύμφωνα με τα σχετικά EDDM κατά τη διάρκεια των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταφέρεται από το βενζόλιο προς το μεταλλικό cluster. Επομένως, η ταινία στα 206 nm μπορεί να αποδοθεί ως LMCT. Η χαμηλής ενέργεια ταινία, που είναι και μετατοπισμένη προς το κόκκινο κατά περίπου 18 nm με ανώτατη τιμή στα 265 nm, οφείλεται στις διεγέρσεις H-7,-5 → LUMO και σε αντίθεση με τη ταινία υψηλής ενέργειας, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταφέρεται από το μεταλλικό cluster προς το βενζόλιο. Έτσι, η ταινία στα 265 nm μπορεί να αποδοθεί ως MLCT/MC. Τα φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών του αργύρου(I) [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$](C_6H_6) και [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Br)_3$](C_6H_6) παρουσιάζουν επίσης μια έντονη ταινία στα 207 και 215 nm αντίστοιχα αντί των δύο ταινιών που βρέθηκαν στα φάσματα των αντίστοιχων "ελεύθερων" CTCs. Οι ταινίες αυτές οφείλονται στις διπλά εκφυλισμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις H-1, HOMO →L+5 που αποδίδονται ως MLCT/MC αφού παρατηρείται μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το κέντρο του πυρήνα του μεταλλικού δακτυλίου και αύξηση αυτής στο μόριο του βενζολίου (Σχήματα Π15, Π16, Π18 και Π19, Παράρτημα ΙΙ). Τέλος, το φάσμα απορρόφησης της δυαδικής στήλης [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}I)_3$](C_6H_6) είναι ποιοτικά παρόμοιο με εκείνο που υπολογίζεται για το αντίστοιχο "ελεύθερο" CTC. Θα πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι υπάρχουν μερικές διαφορές, δηλαδή η πιο έντονη ταινία είναι μετατοπισμένη προς το μπλε κατά 20 nm, με ανώτατη τιμή 206 nm, η ταινία στα 234 nm μετατρέπεται σε ώμο με ανώτατη τιμή στα 237 nm και μία νέα ταινία εμφανίζεται στα 260 nm. Οι ταινίες και οι ώμοι που περιλαμβάνονται στο φάσμα απορρόφησης της δυαδικής στήλης [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}I)_3$](C_6H_6) αποδίδονται ως LMCT/MC (Σχήματα Π17 και Π20, Παράρτημα ΙΙ) και σε αντίθεση με τις υπόλοιπες δυαδικές στήλες του αργύρου(I), η

ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταφέρεται από το βενζόλιο προς το τριγωνικό μεταλλικό cluster.

Τα φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2$ παρουσιάζουν κυρίως δύο ταινίες και έναν ώμο, όταν X = F και I και τρεις ταινίες όταν X = Cl και Br. Γενικά, τα φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών 1:2 του χαλκού(I) είναι ποιοτικά πολύ παρόμοια με εκείνα που υπολογίζονται για τις αντίστοιχες δυαδικές στήλες 1:1 παρόλο που οι ταινίες είναι μετατοπισμένες προς το μπλε κατά περίπου 2 - 25 nm. Το φάσμα απορρόφησης της δυαδικής στήλης [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$ εμφανίζει δύο ταινίες στα 228 nm και 263 nm, οι οποίες οφείλονται κυρίως στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που σχετίζονται με τις διεγέρσεις H-7 → L+1,+2 και H-1, HOMO → L+3,+4 και έναν ώμο στα 242 nm που αποδίδεται στη διέγερση H-7,-1 → LUMO. Όλες αυτές οι ταινίες μπορούν να αποδοθούν ως LMCT δεδομένου ότι κατά τη διάρκεια των ηλεκτρονιακών διεγέρσεων στα μόρια του βενζολίου η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μειώνεται, ενώ στα ενθυλακωμένα μεταλλικά clusters αυξάνεται (Σχήμα 4.23). Το φάσμα απορρόφησης της δυαδικής στήλης [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)_2$ παρουσιάζει δύο ταινίες στα 222 και 290 nm, οι οποίες προκύπτουν από ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που αποδίδονται στις διεγέρσεις H-4 → L+2,+3 και H-3,-2 → LUMO αντίστοιχα, ενώ εμφανίζουν και έναν ώμο περίπου στα 240 nm που οφείλεται στη διέγερση H-3,-2→L+3. Τα αντίστοιχα EDDMs δείχνουν ότι κατά τη διάρκεια των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων στις οποίες οφείλονται οι συγκεκριμένες ταινίες, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταφέρεται κυρίως από το κέντρο του πυρήνα του μεταλλικού δακτυλίου προς τα μεταλλικά άτομα του χαλκού(I), ενώ υπάρχει και μία ελάττωση ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο βενζόλιο. Από την άλλη μεριά, τα φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2$ X = Cl ή Br εμφανίζουν τρεις ταινίες στα 211, 239 και 264 nm (χλωρο-παράγωγα) και στα 215, 241 και 273 nm (βρωμο-παράγωγα). Οι υψηλότερες ενεργειακά ταινίες στα 211 και 215 nm οφείλονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που σχετίζονται με τις διεγέρσεις H-5,-4 → L+5 και H-14,-13 → LUMO και μπορούν να αποδοθούν ως MLCT/MC αφού αυξάνεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στα μόρια του βενζολίου, και μειώνεται στα άτομα του μετάλλου, ενώ το ίδιο συμβαίνει και για το κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου. Οι επόμενες ταινίες με υψηλή ενέργεια που εμφανίζονται στα 239 και 241 nm οφείλονται στις διεγέρσεις H-1, HOMO → L+7 και H-1, HOMO → L+4,+5. Οι διεγέρσεις αυτές συνοδεύονται από μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τα μόρια του βενζολίου προς το μεταλλικό δακτύλιο και θα μπορούσαν να

αποδοθούν ως MLCT. Τέλος, οι χαμηλότερες ενεργειακά ταινίες στα 264 και 273 nm οφείλονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που αποδίδονται στις διεγέρσεις H-1, HOMO → L+3,+4 και H-1, HOMO → LUMO και αποδίδονται ως MLCT και περιλαμβάνουν τις ίδιες μεταφορές ηλεκτρονιακής πυκνότητας όπως οι υψηλότερες ενεργειακά ταινίες.

Τα φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2$ παρουσιάζουν δύο ταινίες στα 224 και 248 nm για X = F, τρεις ταινίες στα 202, 239 και 284 nm για X = Cl, τρεις ταινίες στα 208, 243 και 283 nm για X = Br και τρεις ταινίες στα 215, 262 και 280 nm για X = I. Επιπλέον, τα φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2$ (X = Cl, I) παρουσιάζουν έναν ώμο στα 213 και 229 nm, αντίστοιχα. Οι ταινίες αυτές θα μπορούσαν να αποδοθούν ως MLCT/MC δεδομένου ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταφέρεται από το κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου προς τα μόρια του βενζολίου καθώς και στα μεταλλικά άτομα του Ag(I).

Τα φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6H_6)$ παρουσιάζουν δύο έντονες ταινίες στα 240 και 274 nm για την ένωση του χαλκού(I) και στα 246 και 272 nm για την αντίστοιχη ένωση του αργύρου(I). Οι υψηλές ενεργειακά ταινίες οφείλονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που σχετίζονται με τις διεγέρσεις H-3,-2 → L+5 και H-1, HOMO → L+2,+3, ενώ οι χαμηλής ενέργειας ταινίες αποδίδονται στις διεγέρσεις H-2 → L+2 και H-11 → LUMO. Αυτές οι ταινίες μπορούν να αποδοθούν ως LMCT, ενώ το αντίθετο ισχύει για τις ταινίες χαμηλής ενέργειας. Κατά συνέπεια, τα αντίστοιχα EDDMs για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των υψηλότερων ενεργειακά ταινιών δείχνουν μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για το βενζόλιο και αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για τα μεταλλικά clusters, ενώ το αντίθετο ισχύει για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συνεισφέρουν σε όλες τις άλλες ταινίες. Επιπλέον, υπάρχουν εξαιρετικά ασθενείς ταινίες στα 317 και 336 nm για τις δυαδικές στήλες του χαλκού(I) και στα 315 nm για τις ανάλογες του αργύρου(I), οι οποίες αποδίδονται ως MLCT/MC.

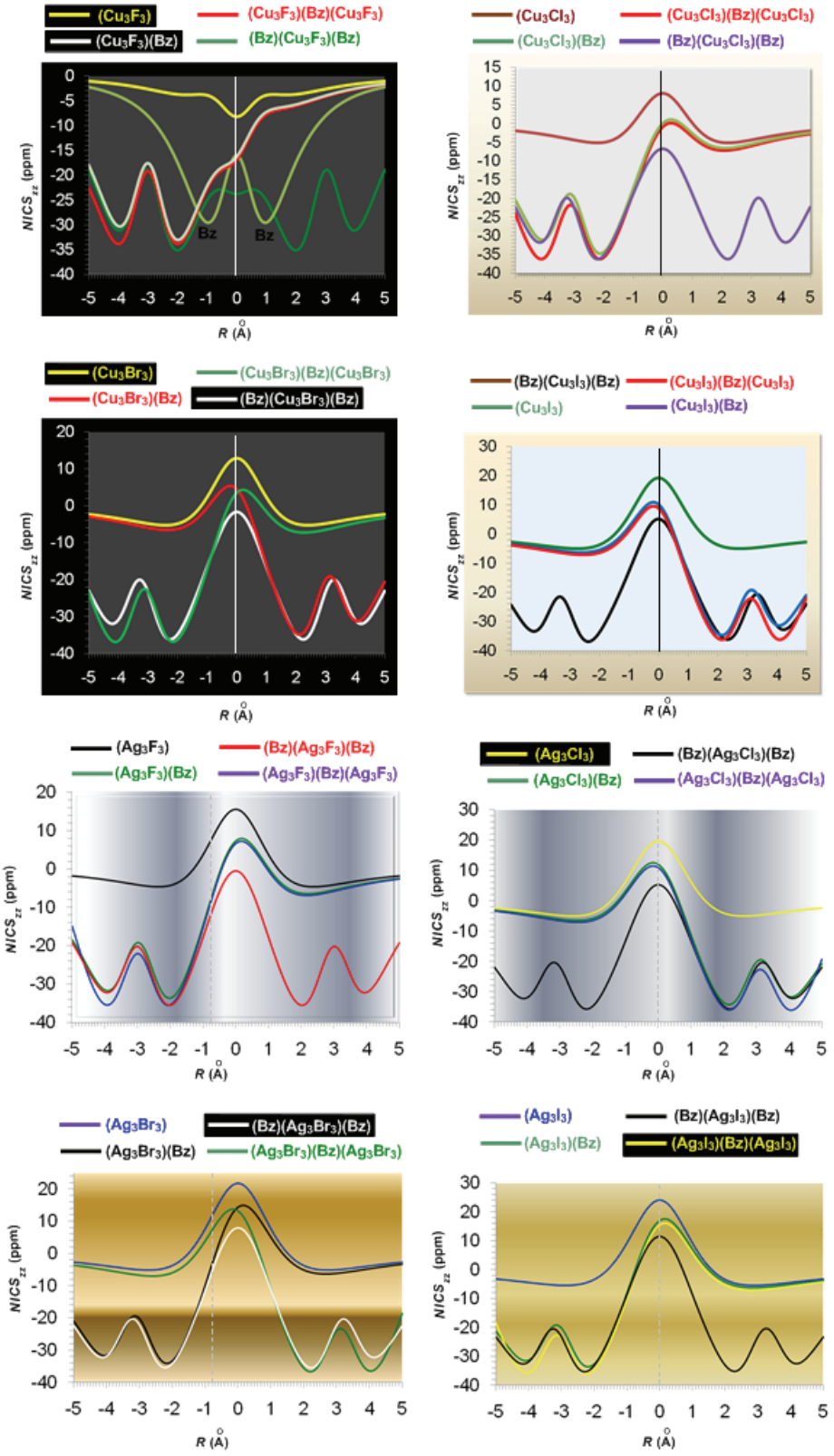
Με αντικατάσταση του φθορο- γεφυρωτικού ligand με χλωρο- οι δύο ταινίες γίνονται μία με τιμή στα 230 και 224 nm για τις δυαδικές στήλες [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6H_6)$ και [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6H_6)$ αντίστοιχα. Οι ταινίες αυτές οφείλονται στις διπλά εκφυλισμένες διεγέρσεις H-3,-2 → L+5 και H-12,-11 → LUMO για τις δυαδικές στήλες του χαλκού(I) και του αργύρου(I) αντίστοιχα, ενώ και οι δύο τους αποδίδονται ως MLCT/MC. Το τελευταίο ισχύει και για τις εξαιρετικά ασθενείς

ταινίες που εμφανίζονται στα 261 και 271 nm στις δυαδικές στήλες του χαλκού(I) και του αργύρου(I).

Παρόμοια με τα φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6H_6)$, τα βρωμιούχα ομόλογά τους εμφανίζουν επίσης δύο ταινίες, δηλαδή στα 233 και 265 nm για τη δυαδική στήλη [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6H_6)$ και στα 225 και 245 nm για την αντίστοιχη στήλη [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6H_6)$. Οι υψηλές ενεργειακά ταινίες οφείλονται στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που αποδίδονται στις διεγέρσεις H-14,-13 → LUMO και H-1, HOMO → LUMO, ενώ οι ταινίες χαμηλής ενέργειας προκύπτουν από τις διεγέρσεις H-10 → LUMO και H-2 → L+1. Οι υψηλές και χαμηλές ενεργειακά ταινίες μπορούν να αποδοθούν ως MLCT και LMCT για τις δυαδικές στήλες του χαλκού(I) και του αργύρου(I) αντίστοιχα. Τέλος, τα φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(C_6H_6)$ παρουσιάζουν τρεις ταινίες στα 245, 260 και 278 nm όταν M = Cu(I) και δύο ταινίες στα 237 και 259 nm όταν M = Ag(I). Η υψηλότερη ενεργειακά ταινία για τη δυαδική στήλη του χαλκού(I) η οποία οφείλεται στη διέγερση H-9 → L+3 μπορεί να αποδοθεί ως MLCT, ενώ η ομόλογη του αργύρου(I) προκύπτει από τη διέγερση H-14 → LUMO και μπορεί να αποδοθεί ως LC. Στη συνέχεια, οι ταινίες στα 260 και 278 nm της δυαδικής στήλης του χαλκού(I), που προκύπτουν από τις διεγέρσεις H-10 → LUMO και H-7,-6 → LUMO αντίστοιχα, καθώς και η χαμηλότερη ενεργειακά ταινία στα 259 nm της ανάλογης στήλης του αργύρου(I) που προκύπτει από τη διέγερση H-6 → LUMO θα μπορούσαν όλες να αποδοθούν ως LC.

4.2.6 Μαγνητοτροπικότητα των δυαδικών στηλών [c-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2)

Η μαγνητοτροπικότητα των ενώσεων [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2) αξιολογήθηκε με τη βοήθεια καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$, σε συνδυασμό με τους κανόνες επιλογής που βασίζονται στη συμμετρία των πιο σημαντικών μεταφορικών, $T_{x,y}$ και περιστροφικών R_z επιτρεπτών μεταπτώσεων.[19] Τα χαρακτηριστικά των καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ των δυαδικών στηλών [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2) δίνονται στο Σχήμα 4.26, ενώ τα πιο βασικά χαρακτηριστικά των καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ δίνονται στον Πίνακα 4.17.



Σχήμα 4.26 Καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ των δυαδικών στηλών $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2) στις θεμελιώδες τους καταστάσεις υπολογισμένες στο επίπεδο GIAO-B3LYP/Def2-TZVP.

Πίνακας 4.17 Τιμές $NICS_{zz}(0)M_3X_3$ (σε ppm) υπολογισμένες στα κέντρα των ανόργανων δακτυλίων, τιμές $NICS_{zz}(R)M_3X_3$ υπολογισμένες σε απόσταση R πάνω και κάτω από τα επίπεδα των ανόργανων δακτυλίων, τιμές $NICS_{zz}(1)Bz$ υπολογισμένες σε απόσταση 1 Å πάνω και κάτω από το επίπεδο του βενζολίου και τιμές $NICS_{zz}^{max}(R)$ για τις δυαδικές στήλες $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I; n, m ≤ 2) υπολογισμένες στο επίπεδο GIAO-B3LYP/Def2-TZVP.

Ένωση	$NICS_{zz}(0)M_3X_3$	$NICS_{zz}(R)M_3X_3$	R (Å)	$NICS_{zz}(1)Bz$	$NICS_{zz}^{max}(R)^{\alpha}$
C_6H_6 (Bz)				-29.5	
c-$Cu_3(\mu_2$-F$)_3$	-8.2	-3.8	1.7		
c-$Cu_3(\mu_2$-Cl$)_3$	8.1	-5.2	2.3		
c-$Cu_3(\mu_2$-Br$)_3$	12.9	-5.3	2.4		
c-$Cu_3(\mu_2$-I$)_3$	19.2	-5.0	2.7		
c-$Ag_3(\mu_2$-F$)_3$	15.5	-4.6	2.4		
c-$Ag_3(\mu_2$-Cl$)_3$	19.6	-5.1	2.6		
c-$Ag_3(\mu_2$-Br$)_3$	21.8	-5.3	2.7		
c-$Ag_3(\mu_2$-I$)_3$	24.2	-5.4	3.0		
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)$	-16.3	-6.2 (-31.5)$^{\beta}$	1.7 (-1.7)	-30.3 (-33.1)	(-33.1)
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)$	0.0	-6.6 (-34.0)	2.3 (-2.3)	-31.1 (-34.8)	(-34.8)
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)$	4.5	-6.6 (-32.8)	2.4 (-2.4)	-30.9 (-34.9)	(-34.9)
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)$	10.2	-6.3 (-26.7)	2.7 (-2.7)	-31.4 (-34.6)	(-34.6)
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)$	7.4	-6.4 (-33.7)	2.2 (-2.2)	-31.7 (-33.7)	(-33.7)
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)$	14.3	-6.4 (-34.2)	2.5 (-2.2)	-31.6 (-34.2)	(-34.2)
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)$	12.1	-6.4 (-34.0)	2.7 (-2.2)	-31.6 (-34.0)	(-34.0)
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)$	17.0	-6.3 (-33.7)	2.9 (-2.2)	-31.6 (-33.7)	(-33.7)
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6H_6)$	-16.9	-6.5 (-32.1)	1.7 (-1.7)	(-33.9)	(-33.9)
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6H_6)$	0.1	-7.1 (-35.6)	2.3 (-2.3)	(-36.2)	(-36.2)
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6H_6)$	4.3	-7.2 (-35.0)	2.4 (-2.4)	(-36.7)	(-36.8)
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(C_6H_6)$	9.6	-7.0 (-28.5)	-2.7 (2.7)	(-36.2)	(-36.2)
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6H_6)$	7.2	-6.9 (-32.5)	2.2 (-2.2)	(-35.5)	(-35.5)
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6H_6)$	11.5	-7.0 (-31.0)	-2.6 (2.6)	(-36.1)	(-36.1)
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6H_6)$	13.6	-7.1 (-29.8)	-2.7 (2.7)	(-36.5)	(-36.5)
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(C_6H_6)$	16.1	-7.1 (-23.6)	3.0 (-3.0)	(-36.0)	(-36.0)
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$	-23.8	(-33.4)	(1.7)	-31.1 (-35.1)	(-35.1)
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)_2$	-6.8	(-36.0)	(2.3)	-31.8 (-36.0)	(-36.0)
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)_2$	-1.7	(-35.6)	(2.4)	-31.8 (-36.2)	(-36.2)
$[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)_2$	5.1	(-32.5)	(2.7)	-32.8 (-36.2)	(-36.2)
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$	-0.6	(-31.5)	(2.4)	-32.2 (-35.6)	(-35.6)
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)_2$	5.3	(-31.0)	(2.6)	-32.2 (-35.7)	(-35.7)
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)_2$	8.0	(-29.2)	(2.7)	-32.2 (-35.5)	(-35.5)
$[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)_2$	11.6	(-23.1)	(3.0)	-32.5 (-35.2)	(-35.2)

$^{\alpha}$ R = 2.0-2.2 Å. $^{\beta}$ Οι αριθμοί στις παρενθέσεις είναι οι τιμές $NICS_{zz}$ σε ένα σημείο προς τα μέσα του επιπέδου του δακτυλίου.

Όπως προκύπτει, η μαγνητική απόκριση των δακτυλίων c-$Cu_3(\mu_2$-X$)_3$ (X = Cl, Br, I) είναι παρατροπική (αντιαρωματική) στο επίπεδο των δακτυλίων, με μέγιστες

τιμές $NICS_{zz}(0)$ στα 8.1, 12.9 και 19.2 ppm για τα χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-παράγωγα αντίστοιχα. Αντίθετα η μαγνητική απόκριση του δακτυλίου *c*-$M_3(\mu_2\text{-}F)_3$ είναι διατροπική (αρωματική) στο επίπεδο του δακτυλίου, με ελάχιστη τιμή $NICS_{zz}(0)$ στα -8,2 ppm. Τα clusters *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = F, Cl, Br, I) εμφανίζουν μια περιοχή με διατροπικότητα (αρωματικότητα) με σχετικά μικρές τιμές $NICS_{zz}(0)$ ίσες με -3.8, -5.2, -5.3 και -5.0 ppm στα 1.7, 2.3, 2.4 και 2.7 Å πάνω και κάτω από τα επίπεδα του δακτυλίου για τα φθορο-, χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-παράγωγα αντίστοιχα. Οι καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ των clusters *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = F, Cl, Br, I) είναι τυπικές *π* αρωματικών συστημάτων ανάλογες με το αρωματικό αρχέτυπο μόριο του βενζολίου και εμφανίζουν ελάχιστη τιμή $NICS_{zz}(0)$ στα -29.5 ppm σε 1.0 Å πάνω και κάτω από το επίπεδο του βενζολίου.

Η μαγνητική απόκριση των δακτυλίων των clusters *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = F, Cl, Br, I) είναι παρόμοια με εκείνη των αντίστοιχων clustes *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$. Έτσι, όλοι οι δακτύλιοι *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = Cl, Br, I) είναι παραμαγνητικοί (αντιαρωματικοί) στο επίπεδο του δακτυλίου, με ανώτατη τιμή $NICS_{zz}(0)$ στα 15.5, 19.6, 21.8 και 24.2 ppm για τα φθορο-, χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-παράγωγα αντίστοιχα και σε μεγάλο εύρος διατροπικοί (αρωματικοί) με σχετικά μικρές ελάχιστες τιμές $NICS_{zz}(0)$ στα -4.6, -5.1 -5.3 και -5.4 ppm σε 2.4, 2.6, 2.7 και 3.0 Å πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου για τα φθορο-, χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-παράγωγα αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη τη μαγνητοτροπικότητα των clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι ανόργανοι αυτοί δακτύλιοι παρουσιάζουν οριακό αρωματικό χαρακτήρα και μπορούν να θεωρηθούν σχεδόν ως μη αρωματικοί δακτύλιοι.

Ας εξετάσουμε τώρα τη μαγνητοτροπικότητα των δυαδικών στηλών [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6H_6) (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) με βάση τις καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ (Σχήμα 4.26). Σε όλες τις δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6H_6) (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) η αλληλεπίδραση του ανόργανου και του βενζολικού δακτυλίου διατηρεί τα κύρια χαρακτηριστικά της μαγνητικής απόκρισης. Έτσι, στη δυαδική στήλη [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6H_6) ο ανόργανος δακτύλιος είναι διατροπικός (αρωματικός) στο κέντρο του δακτυλίου με ελάχιστη τιμή $NICS_{zz}(0)$ στα -16.3 ppm η οποία είναι σχεδόν διπλάσια για το δακτύλιο *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$. Ο δακτύλιος *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$ παρουσιάζει μια περιοχή διατροπικότητας με τιμές $NICS_{zz}$ στα -6.2 και -31.5 ppm σε απόσταση 1.7 και -1.7 Å προς τα πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου αντίστοιχα. Σημειώστε ότι το σημείο στα -1,7 Å είναι ένα σημείο μεταξύ των δακτυλίων του ανόργανου

cluster και του βενζολίου. Η σχετικά υψηλή τιμή $NICS_{zz}$ (-1.7) μπορεί να αποδοθεί στην *υπέρθεση των διαμαγνητικών ρευμάτων του δακτυλίου των ανόργανων clusters και του δακτυλίου του βενζολίου, δεδομένου ότι το άτομο-φάντασμα Bq στα -1.7 Å βρίσκεται εντός των αλληλεπικαλυπτόμενων κώνων προστασίας των δυο μορίων.* Αξιοσημείωτη είναι και η ενίσχυση της διατροπικότητας του ανόργανου δακτυλίου κατά την αλληλεπίδραση με το αρωματικό μόριο του βενζολίου. Ο δακτύλιος του βενζολίου στη δυαδική στήλη $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)$ παρουσιάζει καμπύλη σάρωσης $NICS_{zz}$ με ελάχιστες τιμές $NICS_{zz}(1)$ στα -33.1 και -30.3 ppm προς τα πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου. Αξιοσημείωτη είναι και πάλι η μικρή ενίσχυση της διατροπικότητας του δακτυλίου του βενζολίου, ιδιαίτερα στην περιοχή μεταξύ των αλληλεπιδρώντων δακτυλίων, λόγω της υπέρθεσης των διαμαγνητικών ρευμάτων του δακτυλίου κατά την αλληλεπίδραση των αρωματικών δακτυλίων.

Όλες οι δυαδικές στήλες$[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) εμφανίζουν καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ με τα ακόλουθα κύρια χαρακτηριστικά στοιχεία: Οι ανόργανοι δακτύλιοι είναι ασθενώς παρατροπικοί (αντιαρωματικοί) στα κέντρα των δακτυλίων ή κοντά στους δακτύλιους με μέγιστές τιμές $NICS_{zz}(0)$ στα 0.0, 4.5, 10.2 ppm για τα $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)$ (X = Cl. Br, I) αντίστοιχα και μεγάλη διατροπική περιοχή με τιμές $NICS_{zz}$ στα -34.0, -32.8 και -26.7 ppm σε 2.3, 2.4 και 2.7 Å προς το εσωτερικό του επιπέδου του δακτυλίου και -6.6, -6.6 και -6.3 ppm προς τα έξω του επιπέδου του δακτυλίου αντίστοιχα. Οι ελάχιστες τιμές $NICS_{zz}$ είναι γύρω στα -35 ppm και εμφανίζονται στα 2.1 Å προς τα μέσα του επιπέδου του δακτυλίου σε όλες τις δυαδικές στήλες $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)$ (X = Cl. Br, I). Ο δακτύλιος του βενζολίου στις δυαδικές στήλες $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)$ (X = Cl. Br, I) παρουσιάζει τυπικό χαρακτήρα καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ με τις ελάχιστες τιμές $NICS_{zz}(1)$ περίπου στα -35 ppm επάνω από το επίπεδο του βενζολίου και περίπου στα -31 ppm κάτω από το επίπεδο του βενζολίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενίσχυση της διατροπικότητας στην περιοχή μεταξύ των αλληλεπιδρώντων δακτυλίων συμβαίνει εξαιτίας της *υπέρθεσης των επιμέρους διαμαγνητικών ρευμάτων δακτυλίου των ανόργανων και οργανικών δακτυλίων*. Ανάλογη είναι και η μαγνητική απόκριση στις δυαδικές στήλες $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)$ (X = F, Cl. Br, I). Έτσι, οι ανόργανοι δακτύλιοι είναι ασθενώς παρατροπικοί (αντιαρωματικοί) στα κέντρα των δακτυλίων ή κοντά στα κέντρα των δακτυλίων (περίπου 0.2 Å) με μέγιστες τιμές $NICS_{zz}(0)$ στα 7.4, 14.3, 12.1 και 17.0 ppm για τα φθορο-, χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-παράγωγα αντίστοιχα και μία διατροπική περιοχή με τιμές $NICS_{zz}$ γύρω στα -34.0 ppm σε 2.2 Å

προς το εσωτερικό του επιπέδου του δακτυλίου και γύρω στα -6.4 ppm σε αποστάσεις 2.2, 2.5, 2.7 και 2.9 Å προς τα έξω του επιπέδου του δακτυλίου των ενώσεων [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)$ (X = F, Cl. Br, I) αντίστοιχα. Ο δακτύλιος του βενζολίου στις δυαδικές στήλες παρουσιάζει καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ με ελάχιστες τιμές $NICS_{zz}(1)$ περίπου στα -34 ppm προς τα μέσα του επιπέδου του βενζολίου και γύρω στα -32 ppm προς τα έξω του επιπέδου του βενζολίου.

Η μαγνητική απόκριση στις δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(C_6H_6)$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I), όπως αποτυπώνεται στις καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ μπορεί να αναλυθεί ως εξής: Οι ανόργανοι δακτύλιοι (εκτός από το δακτύλιο *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$) είναι ασθενώς παρατροπικοί (αντιαρωματικοί) στα κέντρα τους ή κοντά σ' αυτά (περίπου 0.2 Å) με μέγιστες τιμές $NICS_{zz}(0)$ στην περιοχή 0.1-16.1 ppm και διατροπικοί (αρωματικοί) με τιμές $NICS_{zz}$ από -23.6 έως -35.6 ppm στα 2.2 Å προς το εσωτερικό του επιπέδου του δακτυλίου και από -6.5 έως -7.2 ppm σε αποστάσεις 1.7, 2.3, 2.4 και 2.7 Å προς τα έξω του επιπέδου δακτυλίου στα clusters του χαλκού και 2.2, 2.6, 2.7 και 3.0 στα clusters του αργύρου αντίστοιχα. Ο δακτύλιος *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$ είναι διατροπικός στο κέντρο του με τιμές $NICS_{zz}(0)$ στα -16.9 ppm. Ο "παρεμβαλόμενος" δακτύλιος του βενζολίου στις δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(C_6H_6)$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl. Br, I) παρουσιάζει καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ με ελάχιστες τιμές $NICS_{zz}(1)$ από -34 έως -37 ppm προς τα μέσα του επιπέδου του βενζολίου.

Τέλος, τα κυριότερα χαρακτηριστικά του καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ στις δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) είναι τα ακόλουθα: Οι δακτύλιοι *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F)_3$, *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$, *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Br)_3$ και *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}F)_3$ στις δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) είναι ασθενώς διατροπικοί (αρωματικοί) στα κέντρα τους ή κοντά στα κέντρα τους (περίπου 0.2 Å) με ελάχιστες τιμές $NICS_{zz}(0)$ στα -23.8, -6.8, -1.7 και -0.6 ppm αντίστοιχα. Οι υπόλοιποι δακτύλιοι *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ είναι ασθενώς παρατροπικοί (αντιαρωματικοί) στα κέντρα τους ή κοντά στα κέντρα τους (περίπου 0.2 Å) με μέγιστες τιμές $NICS_{zz}(0)$ στην περιοχή 5.1 – 11.6 ppm. Οι ανόργανοι δακτύλιοι σε όλες τις δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl, Br, I) παρουσιάζουν μία μεγάλη διατροπική (αρωματική) περιοχή με τιμές $NICS_{zz}$ στην περιοχή από -23.1 έως -36.0 ppm σε 2.2 Å προς τα μέσα και προς τα έξω από τα επίπεδα του δακτυλίου σε αποστάσεις 1.7, 2.3, 2.4 και 2.7 Å για τα clusters του χαλκού και 2.2, 2.6, 2.7 και 3.0 για τα clusters του αργύρου αντίστοιχα. Οι δακτύλιοι του βενζολίου στις δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2$ (M = Cu, Ag; X = F, Cl,

Br, I) παρουσιάζουν καπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ με ελάχιστες τιμές $NICS_{zz}(1)$ στην περιοχή από -31.1 έως -32.8 ppm προς τα έξω από το επίπεδο του βενζολίου και από -35.1 έως -36.2 ppm προς τα μέσα από το επίπεδο του βενζολίου.

Περιληπτικά, οι δακτύλιοι που αλληλεπιδρούν διατηρούν τις μαγνητικές ιδιότητες απόκρισής τους στα clusters, όμως παρουσιάζουν μία αισθητή μεταβολή του διατροπικού (αρωματικού) χαρακτήρα εξαιτίας των *υπερθέσεων των διαμαγνητικών ρευμάτων δακτυλίου των ανόργανων δακτυλίων και των δακτυλίων του βενζολίου, για το στοιχείο Bq σε αυτά τα σημεία που εντοπίζονται εντός των κώνων προστασίας*.

4.2.7 Συμπεράσματα

Η μελέτη αυτή παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη φύση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]\cdots(C_6H_6)$ για νέες κατηγορίες δυαδικών στηλών με το γενικό τύπο $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; X = Αλογόνο; n, m ≤ 2) και για τις φασματοσκοπικές και μαγνητικές ιδιότητες απόκρισής τους. Βρέθηκε ότι κατά την αλληλεπίδραση των clusters $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]$ με ένα και δύο μόρια βενζολίου προκύπτουν δυαδικές στήλες 1:1 και 1:2, οι οποίες μπορούν να θεωρηθούν ως οι δομικές μονάδες εκτεταμένων στηλών υπερμοριακών συστημάτων των γενικών τύπων $\{[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)\}_\infty$, $\{[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(C_6H_6)\}_\infty$ αντίστοιχα. Από την άλλη μεριά, ένα μόριο βενζολίου που παρεμβάλεται μεταξύ δύο clusters $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]$ σχηματίζει δυαδικές στήλες 2:1, που θεωρούνται ως δομικές μονάδες των εκτεταμένων στηλών των υπερμοριακών συστημάτων με γενικό τύπο $\{[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2\}_\infty$. Σε όλες τις δυαδικές στήλες τα επίπεδα των μεταλλικών clusters $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]$ που εναλλάσσονται με το επίπεδο του βενζολίου υιοθετούν ένα σχεδόν παράλληλο προσανατολισμό. Η απόσταση μεταξύ των κέντρων των δακτυλίων του βενζολίου και των μεταλλικών clusters $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]$ βρέθηκε στην περιοχή των 2.97 – 3.33 Å στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP. Οι εν λόγω αποστάσεις είναι ενδεικτικές αλληλεπίδρασεων *π*-βάσης/*π*-οξέος στις δυαδικές αυτές στήλες, όπου η απόσταση των κέντρων των δακτυλίων είναι πολύ κοντά στο άθροισμα των ακτίνων van der Waals του Cu···C (3.10 Å) και του Ag···C (3.44 Å).

Οι υπολογισμοί EDA έδειξαν ότι ο κυρίαρχος ενεργειακός όρος στην αλληλεπίδραση $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]\cdots(C_6H_6)$ προκύπτει κυρίως από τις δυνάμεις διασποράς, καθώς επίσης και από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις, ενώ οι ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις είναι αμελητέες. Επιπλέον, από τους υπολογισμούς CDA προκύπτει

μια πολύ μικρή μεταφορά φορτίου από το C_6H_6 προς τα clusters [*c*-$M_3(\mu_2$-$X)_3$], αντικατοπτρίζοντας έτσι ασθενείς αλληλεπιδράσεις *π*-βάσεως/*π*-οξέος. Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις *π*-βάσεως/*π*-οξέος επιβεβαιώνονται και από τα αντίστοιχα ηλεκτροστατικά δυναμικά, MEP και από το γεγονός ότι η συνισταμένη των διανυσμάτων των διπολικών ροπών κατευθύνεται στο κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου των clusters *c*-$M_3(\mu_2$-$X)_3$. Η καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ΔE_{disp} και της υπολογιζόμενης πολωσιμότητας *α* στις δυαδικές στήλες φανερώνει ότι η πολωσιμότητα είναι ο καθοριστικός παράγοντας των αλληλεπιδράσεων διασποράς.

Τα φάσματα απορρόφησης όλων των δυαδικών στηλών προσομοιώθηκαν με τη βοήθεια υπολογισμών TDDFT και παρουσιάζουν ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή UV. Τα κύρια χαρακτηριστικά των προσομοιωμένων φασμάτων απορρόφησης αναλύονται διεξοδικά και δίνονται οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συμβάλλουν στην εμφάνιση των διάφορων ταινιών. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι ταινίες είναι σύνθετου τύπου MLCT, LMCT και MC με συμμετοχή και του μορίου του βενζολίου. Μία μετατόπιση προς το μπλε εμφανίζεται όταν συνδέονται το πρώτο και το δεύτερο μόριο του βενζολίου με τα μεταλλικά clusters.

Η μαγνητοτροπικότητα στις δυαδικές στήλες όπως αποτυπώνεται στις καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ δείχνει μια ενίσχυση της διατροπικότητας (μαγνητική αρωματικότητας) του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου κατά την αλληλεπίδραση με το αρωματικό μόριο του βενζολίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αλληλεπιδρώντες δακτύλιοι διατηρούν τις μαγνητικές τους ιδιότητες απόκρισης στα clusters, αλλά παρουσιάζουν αισθητή ενίσχυση του διατροπικού (αρωματικού) χαρακτήρα εξαιτίας της *υπέρθεσης των διαμαγνητικών ρευμάτων δακτυλίου των ανόργανων δακτυλίων και των δακτυλίων του βενζολίου, για εκείνα τα σημεία που εντοπίζονται εντός των κώνων προστασίας.*

Βιβλιογραφία

1. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murrillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience; 6th edition, **1999**.
2. Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D. *The Chemistry of Metal Clusters Complexes*, VCH Publishers, Inc., New York, **1990**.
3. Burini, A.; Fackler Jr., J. P.; Galassi, R.; Grant, T. A.; Omary, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Pietroni, B. R.; Staples, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11264.
4. Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Fackler Jr., J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9689.
5. Enomoto, M.; Kishimura, A.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5608.
6. Rasika-Dias, H. V.; Diyabalanage, V. K.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Franzman, M. A.; Omary, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12072.
7. Burini, A.; Mohamed, A. A.; Fackler Jr., J. P. *Comments on Inorganic Chemistry* **2003**, *24*, 253.
8. Grimes, T.; Omary, M. A.; Rasika-Dias, H. V.; Cundari, T. A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5823.
9. Tsunoda, M.; Gabbai, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8335.
10. King, J. B.; Haneline, M. R.; Tsunoda, M.; Gabbai, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9350.
11. Haneline, M. R.; Tsunoda, M.; Gabbai, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3737.
12. Omary, M. A.; Kassab, R. M.; Haneline, M. R.; Elbjeirami, O.; Gabbai, F. P. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2176.
13. Haneline, M. R.; King, J. B.; Omary, M. A. *Dalton Transactions* **2003**, 2686.
14. Haneline, M. R.; Gabbai, F. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5471.
15. Gabbai, F. P.; Elbjeirami, O.; Omary, M. A.; Burress, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12166.
16. Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 8049.
17. Grushin, V. V.; Herron, N.; LeCloux, D. D.; Marshall, W. J.; Petrov, V. A.; Wang, Y. *Chem. Commun.* **2001**, *16*, 1494.
18. Zhang, J.; Kan, S.; Ma, Y.; Shen, J.; Chan, W.; Che, C. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1723 and references therein.
19. Tekarli, S. M.; Cundari, T. R.; Omary, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1669.

4.3 Υπερμοριακές στήλες κυκλικών τριπυρηνικών clusters του χρυσού(Ι) με βενζόλιο, εξαφθοροβενζόλιο και βοραζίνη

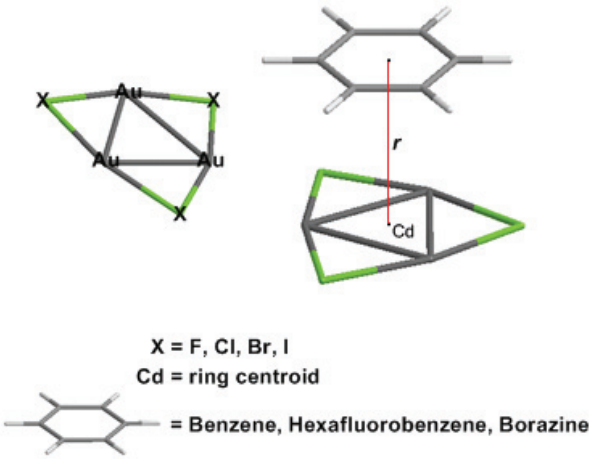
4.3.1 Γεωμετρικές, Ηλεκτρονιακές και Δεσμικές ιδιότητες των κυκλικών μορίων c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των δυαδικών τους στηλών 1:1 [c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$)

Η σχηματική παράσταση των γεωμετριών ισορροπίας των κυκλικών μορίων *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ καθώς και των δυαδικών τους στηλών 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) δίνονται στο Σχήμα 4.27. Επιλεγμένες δομικές παράμετροι των κυκλικών μορίων *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των δυαδικών τους στηλών 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP με τη χρήση του παράγοντα Int(Grid = -96032) δίνονται στον Πίνακα 4.18.

Τα clusters *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ είναι επίπεδα μόρια με συμμετρία D_{3h}, εκτός από το cluster *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$ το οποίο έχει συμμετρία C_{3h}. Η σημαντική απόκλιση της δομής που έχουν τα μόρια αυτά από την τέλεια εξαγωνική διάταξη των ατόμων του χρυσού και του αλογόνου, που αντιστοιχεί σε συμμετρία D_{6h}, δείχνει ότι δεν είναι καθαρά ιοντικά συστήματα. Προηγούμενες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αυτό ισχύει και για τα υπόλοιπα κυκλικά clusters των μετάλλων του νομισματοκοπείου και συγκεκριμένα για τα clusters *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3$.[1-20] Τα γεφυρωτικά αλογονούχα ligands σχηματίζουν ισοσκελή τρίγωνα με τα γεφυρωμένα άτομα του χρυσού(Ι) να αποτελούν τον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο. Τα μήκη των δεσμών Au-X υπολογίστηκαν ότι είναι 2.106, 2.379, 2.496 και 2.633 Å για τα φθορο-, χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-CTCs αντίστοιχα. Οι υπολογιζόμενες γωνίες των δεσμών X−Au−X βρίσκονται στην περιοχή 153.5 - 166.5° και αυξάνονται ακολουθώντας τη φθίνουσα σειρά $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Αντίθετα, οι υπολογιζόμενες γωνίες των δεσμών Au−X−Au βρέθηκαν στην περιοχή 73.5 - 86.5° και αυξάνονται ακολουθώντας την αντίστροφη σειρά, δηλαδή $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

Στις δυαδικές στήλες 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6H_6) οι αποστάσεις Au-Au των clusters *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$, με εξαίρεση το cluster *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$, μειώνονται κατά 0.007, 0.012 και 0.028 Å για τα Cl^--, Br^-- και I^--παράγωγα αντίστοιχα, ενώ αντίθετα στο F^--παράγωγο επιμηκύνονται κατά 0.006 Å. Συνεπώς, οι αποστάσεις των δεσμών Au-X στις parallel-face-to-face (**pff**) στήλες 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6H_6) επιμηκύνονται κατά 0.010 - 0.014 Å. Σε αντίθεση για τις **pff** στήλες 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6F_6) οι αποστάσεις Au-Au των clusters *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ επιμηκύνονται κατά 0.008 - 0.012 Å,

ενώ οι αποστάσεις των δεσμών Au-X παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες. Διαφορετικές δομικές αλλαγές για τους δακτυλίους Au_3 προκαλούνται κατά το σχηματισμό των **pff** στηλών 1:1 με βοραζίνη ($N_3B_3H_6$), ανάλογα με τη φύση του γεφυρωτικού αλογονούχου ligand *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$. Έτσι οι αποστάσεις Au-Au επιμηκύνονται κατά 0.008 Å στα φθορο-, παραμένουν αναλλοίωτες στα χλωρο- και μειώνονται κατά 0.008 και 0.018 Å στα βρωμο- και ιωδο-παράγωγα αντίστοιχα. Από την άλλη μεριά, σε όλες τις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]($N_3B_3H_6$) οι αποστάσεις των δεσμών Au-X επιμηκύνονται κατά περίπου 0.008 Å. Τέλος, οι αλλαγές στις γωνίες των δεσμών M-X-M και X-M-X των **pff** στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) σε σχέση με τις γωνίες των δεσμών M-X-M και X-M-X των "ελεύθερων" CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ είναι οριακές (Πίνακας 4.18). Η παρατηρούμενη "συρρίκνωση" και "μεγέθυνση" του δακτυλίου Au_3 στις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) σε σχέση με το μέγεθος του δακτυλίου Au_3 στα αντίστοιχα "ελεύθερα" CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ θα μπορούσε να είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών αρωματικών αλληλεπιδράσεων που χαρακτηρίζουν τις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L).



Σχήμα 4.27 Σχηματική παράσταση των γεωμετριών ισορροπίας των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ καθώς και των δυαδικών τους στηλών 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP

Οι διαμεταλλικές αποστάσεις Au-Au βρέθηκαν ότι είναι 2.886, 3.011, 3.064 και 3.152 Å για τα φθορο-, χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-CTCs του χρυσού(I), αντίστοιχα. Προφανώς, οι αποστάσεις Au-Au εξαρτώνται από τη φύση του γεφυρωτικού αλογονούχου ligand, X^- και αυξάνονται ακολουθώντας τη φθίνουσα σειρά $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Οι αποστάσεις Au-Au είναι μικρότερες από εκείνες που αναμένονται με βάση το άθροισμα των ατομικών ακτίνων van der Waals για το Au

(3.220 Å) υποδεικνύοντας ασθενείς αεροφιλικές (aurophilic) αλληλεπιδράσεις κλειστής στοιβάδας. Τα υπολογιζόμενα μήκη δεσμών Au-X και οι υπολογιζόμενες αποστάσεις Au-Au είναι σύμφωνα με τα αποτελέσματα προηγούμενων DFT υπολογιστικών μελετών για αλογονούχα CTCs του χρυσού(I).[21,22]

Πίνακας 4.18 Επιλεγμένες δομικές παράμετροι (τα μήκη των δεσμών σε Å, οι γωνίες των δεσμών σε μοίρες) των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των δυαδικών τους στηλών 1:1 με βενζόλιο, C_6H_6, υπερφθοριωμένο βενζόλιο C_6F_6 και βοραζίνη, $B_3N_3H_6$, υπολογισμένες στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP.

Ένωση	r(Au-Au)	r(Au-X)	r(C-C)	<M-X-M	<X-M-X	r
c-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$	2.886	2.106		86.5	153.5	
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6H_6)	2.892	2.120	1.390	86.0	153.9	3.077
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6F_6)	2.898	2.109	1.384	86.8	153.2	3.208
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$]($B_3N_3H_6$)	2.894	2.116	1.429	86.3	153.6	3.060
c-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$	3.011	2.379		78.5	161.5	
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$](C_6H_6)	3.004	2.390	1.388	77.9	161.8	3.280
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$](C_6F_6)	3.020	2.381	1.384	78.7	161.3	3.341
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$]($B_3N_3H_6$)	3.011	2.387	1.428	78.2	161.6	3.292
c-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$	3.064	2.496		75.7	164.3	
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$](C_6H_6)	3.052	2.506	1.389	75.0	164.5	3.322
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$](C_6F_6)	3.072	2.496	1.383	75.9	164.1	3.378
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$]($B_3N_3H_6$)	3.058	2.504	1.428	75.3	164.4	3.334
c-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$	3.152	2.633		73.5	166.5	
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$](C_6H_6)	3.124	2.644	1.388	72.4	166.7	3.394
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$](C_6F_6)	3.161	2.634	1.383	73.7	166.2	3.450
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$]($B_3N_3H_6$)	3.134	2.641	1.428	72.8	166.7	3.414

Όλες οι δυαδικές στήλες 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) (L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) υιοθετούν τις **pff** διαμορφώσεις. Η διαμοριακή απόσταση, *r*, μεταξύ των κεντροειδών σημείων, cd των αλληλεπιδρώντων μορίων (Σχήμα 4.27) κυμαίνονται από 3.060 έως 3.450 Å και εξαρτάται από τη φύση του πακτώματος των μορίων. Σε όλες τις δυαδικές στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L), εκτός από εκείνες με φθόριο [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](L), το *r* αυξάνεται με τη σειρά $C_6H_6 < B_3N_3H_6 < C_6F_6$ (Πίνακας 4.27). Στις δυαδικές στήλες

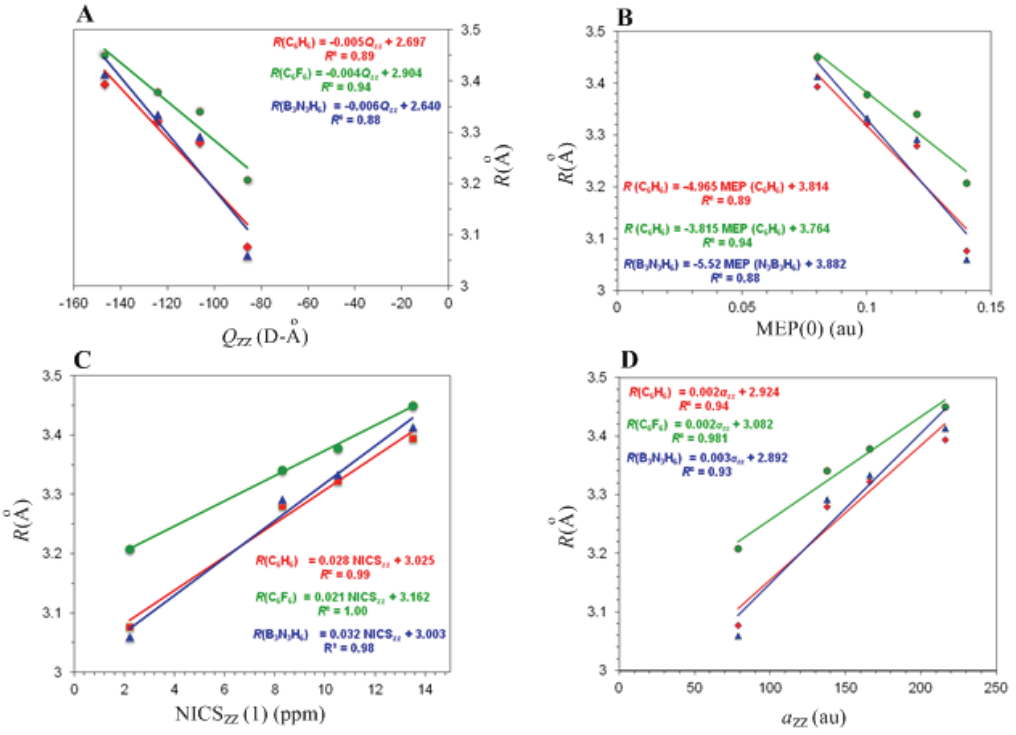
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](L), το *r* αυξάνεται σύμφωνα με τη σειρά $B_3N_3H_6 < C_6H_6 < C_6F_6$. Από την άλλη μεριά, το *r* εξαρτάται και από τη φύση του ligand L και αυξάνεται κατά τη σειρά φθορο- < χλωρο- < βρωμο- < ιωδο-. Οι τάσεις που παρατηρούνται στις διαμοριακές αποστάσεις *r* στις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) θα μπορούσαν να εξηγηθούν με βάση τη φύση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων πάκτωσης από τις οποίες εξαρτώνται. Με τη σειρά τους οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις πάκτωσης εξαρτώνται από τη φύση τόσο των γεφυρωτικών ligands L όσο και των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$. Τα συστήματα αυτά εμφανίζουν μια σειρά από ιδιότητες που καθορίζουν τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις πάκτωσης (που μπορεί να είναι ομοιοπολικές, ηλεκτροστατικές ή και δυνάμεις διασποράς). Οι ιδιότητες αυτές για τα ligands C_6H_6, C_6F_6 και $B_3N_3H_6$ καθώς και για τα "ελεύθερα" clusters *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ συνοψίζονται στον Πίνακα 4.19. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συνιστώσα zz του τανυστή της τετραπολικής ροπής Q_{zz} σχετίζεται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις και δυνάμεις διασποράς, το ηλεκτροστατικό δυναμικό στο κέντρο των δακτυλίων, MEP(0) σχετίζεται με τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις, η συνιστώσα zz του τανυστή πολωσιμότητας α_{zz} σχετίζεται με ομοιοπολικές δυνάμεις και δυνάμεις διασποράς, ενώ το $NICS_{zz}(1)$ είναι πιθανό να σχετίζεται με τη π-βασικότητα/π-οξύτητα των ligands C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$ και των clusters *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και ως εκ τούτου με αλληλεπιδράσεις τύπου δότη-δέκτη (μεταφοράς φορτίου).

Οι γραμμικές συσχετίσεις του *r* με το Q_{zz}, το MEP(0) και το α_{zz} δίνονται στο Σχήμα 4.28. Οι συσχετίσεις αυτές είναι ενδεικτικές της συνεισφοράς των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και των δυνάμεων διασποράς στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις πάκτωσης. Ακόμη, η άριστη συσχέτιση του *r* με το $NICS_{zz}$ μας δείχνει ότι η αρωματικότητα παίζει σημαντικό ρόλο στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L). Προκειμένου να διευρενηθούν σε βάθος οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, που αναπτύσσονται στις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) έγιναν υπολογισμοί EDA και CDA στα επίπεδα θεωρίας revPBE-D3/TZ2P και M05-2X/Def2-TZVPP αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών συνοψίζονται στους Πίνακες 4.20 και 4.21 αντίστοιχα.

Πίνακας 4.19 Τιμές της συνιστώσας zz των τανυστών τετραπολικής ροπής, Q_{zz} και πολωσιμότητας, α_{zz}, τιμές $NICS_{zz}(1)$, μοριακό ηλεκτροστατικό δυναμικό, MEP(0) και εμβαδόν επιφανείας των ενώσεων C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$ και των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$.

Ένωση	Q_{zz} (D-Å)	α_{zz} (au)	MEP(0) (au)	$NICS_{zz}(1)$ (ppm)	Εμβαδόν επιφάνειας (Å^2)
C_6H_6	-28.3±1.2[α]	76.3	0.27	-30.1	31.6
C_6F_6	+34.0[α]	80.2	0.13	-23.2	38.1
	-10.6				33.2
$N_3B_3H_6$	±1.3[β]	41.3	0.12	-6.3	
c-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$	-86.0	78.7	0.14	2.2	20.3
c-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$	-106.4	137.6	0.12	8.3	24.5
c-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$	-124.4	165.7	0.10	10.5	26.2
c-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$	-147.0	215.9	0.08	13.5	28.7

[α] Οι πειραματικές τιμές ελήφθησαν από την αναφορά 23. [β] Οι πειραματικές τιμές ελήφθησαν από την αναφορά 24.



Σχήμα 4.28 Γραμμικές συσχετίσεις της διαμοριακής απόστασης, *R* των **pff** στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) με τη συνιστώσα zz του τανυστή της τετραπολικής ροπής, Q_{zz} (**A**) το μοριακό ηλεκτροστατικό δυναμικό, MEP(0), (**B**) το $NICS_{zz}(1)$ (**C**)και τη συνιστώσα zz του τανυστή της πολωσιμότητας, α_{zz} (**D**) των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ υπολογισμένα στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP.

Πίνακας 4.20 Αποτελέσματα υπολογισμών EDA για τις **pff** δυαδικές στήλες 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) υπολογισμένων στο επίπεδο revPBE-D3/TZ2P.

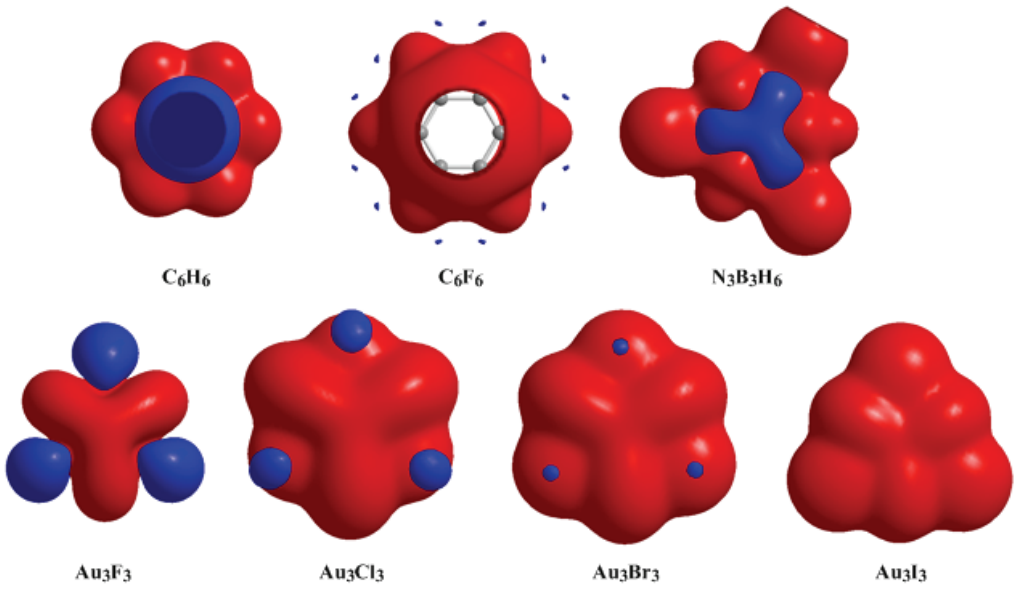
Ένωση	ΔE_{int}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{elstat}	ΔE_{orb}	ΔE_{disp}
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6H_6)	-11.28	36.37	-21.07	-10.50	-16.38
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$](C_6H_6)	-11.22	25.30	-13.18	-6.05	-17.28
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$](C_6H_6)	-11.46	24.13	-12.43	-5.42	-17.75
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$](C_6H_6)	-11.19	22.38	-10.58	-5.03	-17.96
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6F_6)	-9.42	24.26	-10.88	-6.42	-16.38
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$](C_6F_6)	-11.17	20.86	-9.26	-4.88	-17.89
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$](C_6F_6)	-12.00	20.87	-9.59	-4.78	-18.50
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$](C_6F_6)	-12.34	20.27	-9.40	-4.44	-18.78
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$]($B_3N_3H_6$)	-14.95	34.06	-18.23	-11.86	-18.91
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$]($B_3N_3H_6$)	-12.90	22.13	-10.54	-6.01	-18.47
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$]($B_3N_3H_6$)	-12.82	21.30	-9.99	-5.38	-18.74
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$]($B_3N_3H_6$)	-12.15	19.67	-8.56	-4.75	-18.51

Με βάση τα αποτελέσματα που δίνονται στον Πίνακα 4.20 προκύπτει ότι ο όρος των ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, ΔE_{orb} είναι σχετικά μικρός, ενώ οι κυρίαρχες συνεισφορές στην ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} προέρχονται από τον ηλεκτροστατικό όρο (ΔE_{elstat}) και από τον όρο της ενέργειας διασποράς, ΔE_{disp}, ο οποίος έχει πολύ μεγαλύτερη συμβολή στην ΔE_{int} από ότι ο όρος ΔE_{elstat}. Εξαιρέσεις αποτελούν η **pff** στήλη [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6H_6), όπου η ΔE_{elstat} είναι πολύ μεγαλύτερη από την ΔE_{disp} και η **pff** στήλη [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$]($B_3N_3H_6$), όπου οι όροι ΔE_{disp} και ΔE_{elstat} συνεισφέρουν σχεδόν με τα ίδια ποσοστά στην ΔE_{int}. Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης ΔE_{int} των **pff** στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο revPBE-3D/TZ2P κυμαίνονται από -9.4 έως -15.0 kcal/mol και είναι συγκρίσιμες με τις τιμές ΔE_{int} των δυαδικών στηλών [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6H_6) (M = Cu ή Ag).[25] Για τις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6H_6) και [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]($B_3N_3H_6$) η ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} ακολουθεί τη σειρά F > Br > Cl > I, ενώ για τις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6F_6) ακολουθεί την αντίστροφη σειρά I > Br > Cl > F. Από την άλλη μεριά, ο όρος ΔE_{elstat} για τις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6H_6) και [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]($B_3N_3H_6$) ακολουθεί την ίδια τάση με εκείνη που ακολουθείται για την ΔE_{int}, ενώ

για τις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6F_6) ακολουθεί την τάση F > Br > I > Cl. Τέλος, ο όρος ΔE_{disp} ακολουθεί διαφορετική τάση για τις **pff** στήλες του βενζολίου, του υπερφθοριωμένου βενζολίου και της βοραζίνης, δηλαδή I > Br > F > Cl, F > Br > I > Cl και I > Br > Cl > F αντίστοιχα. Από την παραπάνω ανάλυση της ενέργειας αλληλεπίδρασης ΔE_{int} στις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) (L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) γίνεται εμφανές ότι οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις και οι δυνάμεις διασποράς κυριαρχούν στις αρωματικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των L με τις ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις (ΔE_{orb}) να έχουν μικρή μόνο συνεισφορά. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από τις γραμμικές συσχετίσεις της ΔE_{int} και των συνιστωσών της (ΔE_{disp}, ΔE_{elstat}, ΔE_{orb} και ΔE_{Pauli}) με διάφορες υπολογιζόμενες ιδιότητες. Οι γραμμικές σχέσεις που λαμβάνονται δίνονται στο Παράρτημα ΙΙΙ (Πίνακας Π1).

Η ΔE_{int} συσχετίζεται γραμμικά με τη συνιστώσα zz του τανυστή της τετραπολικής ροπής, Q_{zz} (R^2 = 0.8-0.9) για όλες τις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L). Αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι οι τετραπολικές ροπές περιγράφουν συνήθως καλά την πολικότητα καθώς επίσης και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις πάκτωσης μεταξύ αρωματικών ενώσεων που σχηματίζουν **pff** υπερμοριακές στήλες.[26-30] Αξίζει να σημειωθεί ότι η Q_{zz} συσχετίζεται γραμμικά με τη ΔE_{elstat} στις **pff** στήλες του βενζολίου και της βοραζίνης (R^2 = 0.76-0.80) αλλά δεν υπάρχει συσχέτιση για τις **pff** στήλες του υπερφθοριωμένου βενζολίου (R^2 = 0.51). Η Q_{zz} συσχετίζεται επίσης πολύ καλά με την ΔE_{disp} στις **pff** στήλες του βενζολίου και του υπερφθωριομένου βενζολίου (R^2 = 0.87-0.91), αλλά εμφανίζει μικρή συσχέτιση γαι τις **pff** στήλες της βοραζίνης (R^2 = 0.36). Οι συσχετίσεις της Q_{zz} με την ΔE_{orb} και της Q_{zz} με την ΔE_{Pauli} είναι αρκετά καλές (R^2 = 0.72-0.78). Η συνιστώσα zz του τανυστή της πολωσιμότητας, α_{zz} συσχετίζεται πολύ καλά με τις ΔE_{int}, ΔE_{elstat}, ΔE_{orb} και ΔE_{Pauli} για όλες τις **pff** στήλες (R^2 = 0.81-0.93), με εξαίρεση τις όχι καλές συσχετίσεις του α_{zz} με την ΔE_{elstat} για το C_6F_6 (R^2 = 0.61) και του α_{zz} με την ΔE_{disp} για τη βοραζίνη (R^2 = 0.46) αντίστοιχα. Εξαιρετικές γραμμικές συσχετίσεις ελήφθησαν μεταξύ του α_{zz} και της ΔE_{orb} και ΔE_{Pauli} για όλες τις **pff** στήλες. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι καλύτερες γραμμικές συσχετίσεις (R^2 = 0.90-0.98) του μαγνητικού κριτήριου της αρωματικότητας $NICS_{zz}(1)$ και της ΔE_{int}. Όλες οι γραμμικές συσχετίσεις των συνιστωσών ΔE_{elstat}, ΔE_{disp}, ΔE_{orb} και ΔE_{Pauli} στις **pff** στήλες του υπερφθοριωμένου βενζολίου και στις **pff** στήλες της βοραζίνης, δείχνουν τη σημαντική συμβολή των

αρωματικών αλληλεπιδράσεων *π*-*π* οι οποίες προκύπτουν από τη μεταφορά φορτίου μεταξύ των ligands L που δρουν ως δότες e και των clusters *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ που δρουν ως δέκτες e. Καλές γραμμικές σχέσεις (R^2 = 0.87-0.96) ελήφθησαν επίσης για τις συσχετίσεις μεταξύ του εμβαδού της επιφάνειας, *S* και της ΔE_{int} και όλων των συνιστωσών (ΔE_{elstat}, ΔE_{disp}, ΔE_{orb} και ΔE_{Pauli}), με εξαίρεση και πάλι τις μικρές συσχετίσεις μεταξύ του *S* με την ΔE_{elstat} για το C_6F_6 (R^2 = 0.69) και του *S* με την ΔE_{disp} για τη βοραζίνη (R^2 = 0.50). Η διαφορετική φύση των αρωματικών αλληλεπιδράσεων στις **pff** στήλες του υπερφθοριωμένου βενζολίου σε σχέση με εκείνες του βενζολίου και της βοραζίνης θα μπορούσε να εξηγηθεί και με βάση τα διαφορετικά ηλεκτροστατικά δυναμικά των μορίων του υπερφθοριωμένου βενζολίου, του βενζολίου και της βοραζίνης σε σχέση και με τα ηλεκτροστατικά δυναμικά των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.29.



Σχήμα 4.29 Τρισδιάστες επιφάνειες ηλεκτροστατικού δυναμικού, MEP (οι θετικές και οι αρνητικές περιοχές φαίνονται με κόκκινο και μπλέ χρώμα, αντίστοιχα) μεταξύ των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = F, Cl, Br, I) και των μορίων του βενζολίου, του υπερφθοριωμένου βενζολίου και της βοραζίνης υπολογισμένων στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP (τιμή ισοεπιφάνειας = 0.260 a.u.).

Μια προσεκτική ματιά στο Σχήμα 4.29 δείχνει ότι σε όλα τα CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ υπάρχει μια θετική περιοχή απεντοπισμένη πάνω σε ολόκληρο τον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο, ενώ οι αρνητικές περιοχές εντοπίζονται στα γεφυρωτικά ligands των αλογονιδίων. Από την άλλη μεριά, στα μόρια του βενζολίου και της βοραζίνης υπάρχει μία αρνητική περιοχή απεντοπισμένη πάνω από το κέντρο των εξαμελών

δακτυλίων, ενώ οι θετικές περιοχές εντοπίζονται στα περιφερειακά άτομα υδρογόνου. Όσον αναφορά στο υπερφθοριωμένο βενζόλιο υπάρχει μια θετική περιοχή απεντοπισμένη πάνω από ολόκληρο το επίπεδο του δακτυλίου. Πιο απλά, θα μπορούσε κανείς να συμπεράνει ότι ο σχηματισμός στηλών τύπου **pff** πρέπει να ευνοείται όταν το L είναι βενζόλιο ή βοραζίνη, ενώ ο σχηματισμός offset face-to-face (**osff**) στηλών θα ευνοείται όταν το L είναι το υπερφθωριομένο βενζόλιο, όπου έχουμε μείωση των απώσεων Coulomb των δύο περιοχών με παρόμοια MEP. Ωστόσο, οι στήλες του υπερφθοριωμένου βενζολίου με τα CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ προτιμούν επίσης τον προσανατολισμό **pff** ενδεικτικό του ότι η περιγραφή των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων πάκτωσης με όρους μόνον ηλεκτροστατικής φύσης εμπεριέχει πολλές αδυναμίες.[31,32] Ο Cundari και οι συνεργάτες του[33] με τη βοήθεια υπολογισμών DFT/MEP εκτίμησαν την *π*-οξύτητα και την *π*-βασικότητα οργανομεταλλικών και τριμεταλλικών μακρομοριακών συμπλόκων του τύπου [M(*μ*-L)]$_3$, όπου M = Cu, Ag, ή Au και L = καρβένιο, ιμιδαζόλιο, πυριδίνιο, πυραζόλιο, ή τριαζόλιο συγκρίνοντάς τα με διάφορες οργανικές ενώσεις, όπως π.χ. βενζόλιο, πυραζόλη, ιμιδαζόλη, πυριδίνη και τριαζόλη. Βρέθηκε ότι τα clusters *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ αναμένεται να συμπεριφέρονται ως *π*-οξέα και να αλληλεπιδρούν με τις *π*-βάσεις, δηλαδή με τα μόρια του βενζολίου και της βοραζίνης.

Πίνακας 4.21 Αποτελέσματα υπολογισμών CDA για τις ενώσεις [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) υπολογισμένων στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP.

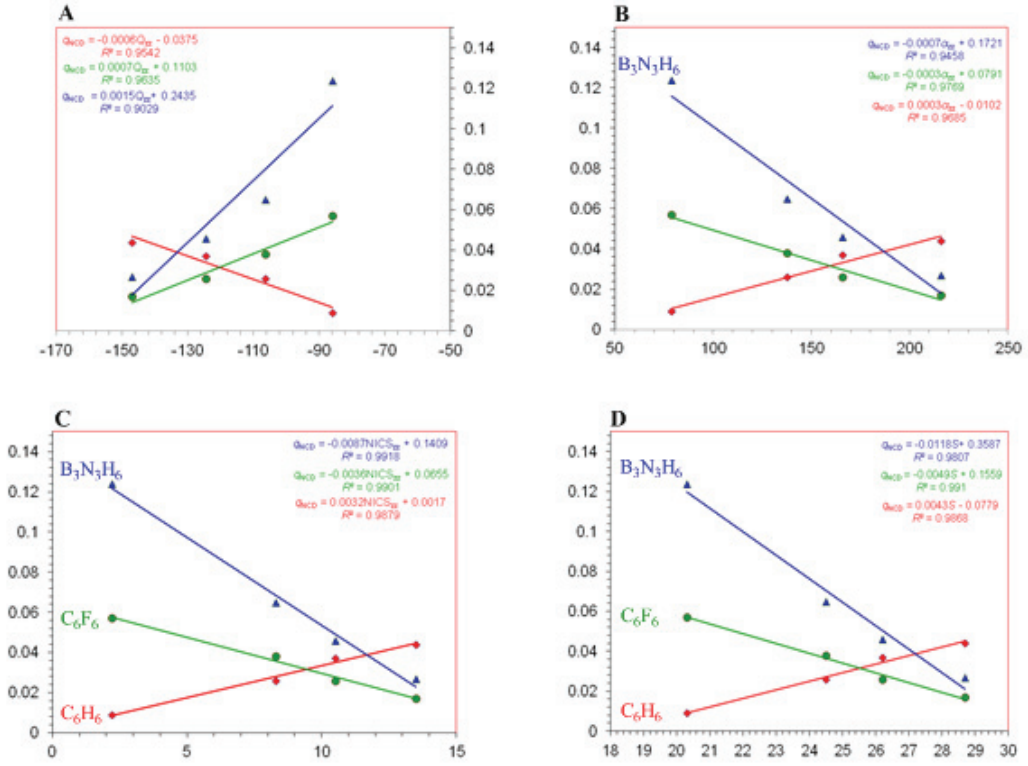
Ένωση	D_e[α]	*d*	*b*	*r*	Δ	q_{NCD}[β]
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6H_6)	-10.2	0.047	0.042	-0.136	0.002	0.009
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$](C_6H_6)	-7.4	0.005	0.050	-0.121	0.001	0.026
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$](C_6H_6)	-7.0	-0.009	0.053	-0.123	0.000	0.037
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$](C_6H_6)	-6.3	-0.016	0.056	-0.122	0.000	0.044
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6F_6)	-7.2	0.104	0.011	-0.083	-0.006	0.057
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$](C_6F_6)	-6.4	0.080	0.013	-0.085	-0.004	0.038
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$](C_6F_6)	-7.8	0.067	0.018	-0.090	-0.004	0.026
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$](C_6F_6)	-6.7	0.056	0.021	-0.091	-0.005	0.017
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$]($N_3B_3H_6$)	-9.6	0.128	-0.051	-0.132	-0.011	0.124
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$]($N_3B_3H_6$)	-6.3	0.072	-0.017	-0.110	-0.008	0.065
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$]($N_3B_3H_6$)	-5.9	0.051	-0.009	-0.112	-0.007	0.046
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$]($N_3B_3H_6$)	-5.2	0.036	0.004	-0.110	-0.008	0.027

[α] Οι ενέργειες διάσπασης, D_e (σε kcal/mol) αφορούν αδιαβατικές μεταβολές και είναι διορθωμένες ως προς την ενέργεια μηδενικού σημείου, ZPE και το σφάλμα υπέρθεσης συνόλου βάσης, BSSE, ενώ τα θραύσματα *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και L αποδίδονται στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους. [β] Το q_{NCD} είναι η καθαρή μεταφορά φορτίου.

Οι υπολογισμοί CDA στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP (Πίνακας 4.21) αποκάλυψαν περαιτέρω την αλληλεπίδραση π-οξέος – π-βάσεως μεταξύ των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των L (L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) στις δυαδικές στήλες 1:1. Συνεπώς, οι υπολογιζόμενες αρνητικές τιμές του όρου $d(c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3 \rightarrow L)$ καθώς και οι θετικές τιμές του όρου, $b(c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3 \leftarrow L)$ υποδεικνύουν μια μεταφορά φορτίου από το μόριο L προς το CTC *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ των δυαδικών στηλών 1:1. Σημειώνουμε και πάλι, ότι οι δύο όροι *d* και *b* της CDA δεν περιλαμβάνουν μόνον αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου, αλλά μάλλον και μια συνολική αναδιοργάνωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (συμπεριλαμβάνουν τόσο τη μεταφορά φορτίου μεταξύ των θραυσμάτων όσο και την ηλεκτρονιακή πόλωση των θραυσμάτων). Παρόλα αυτά, η καθαρή μεταφορά φορτίου από τα L προς τα CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ εκτιμάται ότι είναι περίπου 0.009 – 0.124 |e|. Οι αρνητικές τιμές του όρου της πόλωσης του φορτίου, r σημαίνει ότι ηλεκτρονιακό φορτίο περίπου από 0.08 έως 0.14 |e| μετακινείται από την περιοχή αλληλεπικάλυψης μεταξύ κατεχόμενων MOs των δυο θραυσμάτων που αποτελούν τη δυαδική στήλη προς τις μη-επικαλυπτόμενες περιοχές (μειωμένη άπωση κλειστής-στοιβάδας σε σύγκριση με τα ελεύθερα υπερτιθέμενα θραύσματα). Τέλος, οι πολύ μικρές τιμές του όρου, Δ δείχνουν ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των L στις δυαδικές στήλες 1:1 περιλαμβάνουν επίσης αλληλεπιδράσεις δότη-δέκτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η καθαρή μεταφορά φορτίου από τα L προς τα CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ συσχετίζεται πολύ καλά με όλες τις ιδιότητες που υπολογίζονται για τις ενώσεις αυτές (Σχήμα 4.30). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι καλύτεροι συσχετισμοί βρέθηκαν μεταξύ του q_{NCD} με το $NICS_{zz}(1)$ ($R^2 = 0.99$) γεγονός ενδεικτικό του ότι το μαγνητικό κριτήριο της αρωματικότητας $NICS_{zz}(1)$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο της π-βασικότητας του δότη και της π-οξύτητας του δέκτη στις **ppf** στήλες που σχηματίζονται απο αυτούς.

Υπολογίστηκαν επίσης και οι ενέργειες διάσπασης, D_e για την αδιαβατική διάσπαση όπου τα CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και τα θραύσματα L αποδίδονται στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP. Οι ενέργειες διάσπασης είναι διορθωμένες για την ενέργεια μηδενικού σημείου, ZPE και το σφάλμα υπέρθεσης συνόλου βάσης, BSSE (Πίνακας 4.21). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ενέργειες διάσπασης που βρέθηκαν στην περιοχή από -5.2 έως -10.2 kcal/mol είναι πολύ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες ενέργειες αλληλεπίδρασης, ΔE_{int} που υπολογίστηκαν στο επίπεδο revPBE-D3/TZ2P (Πίνακας 4.20) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο EDA. Προκειμένου να δοκιμαστεί η εφαρμογή της μεθόδου M05-2X στον

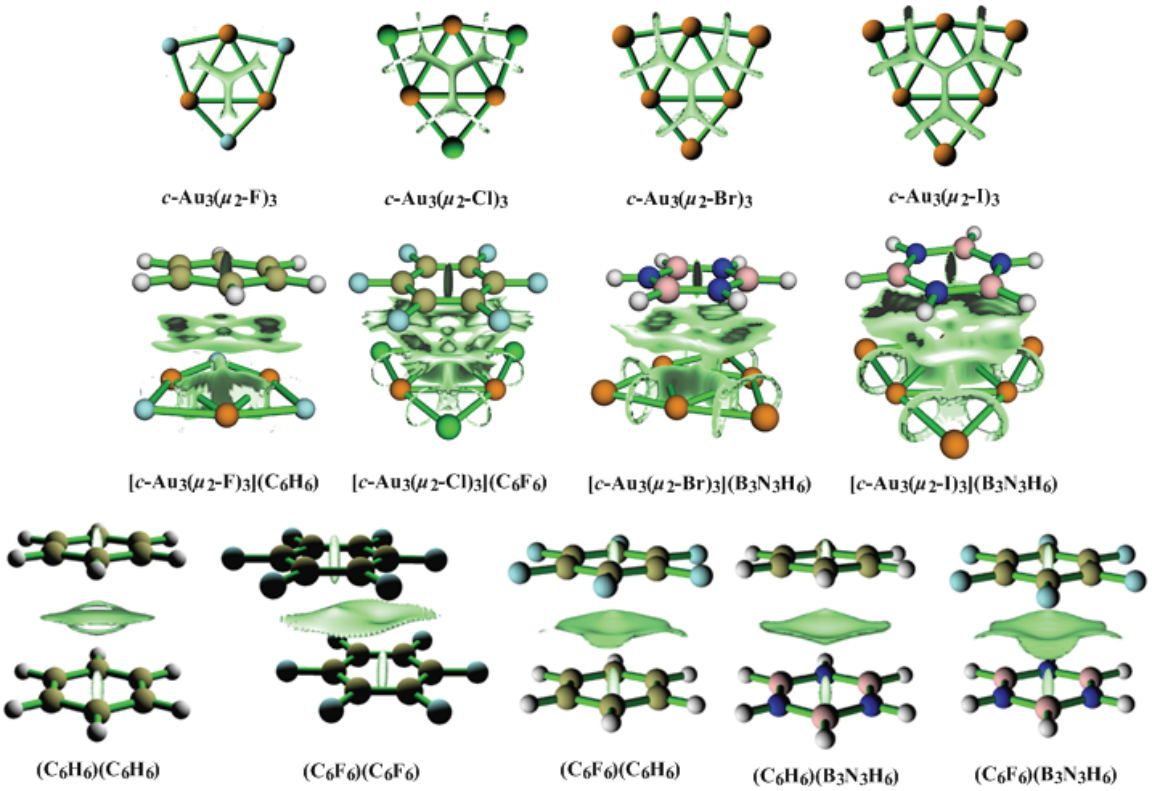
υπολογισμό των ενεργειών διάσπασης, D_e στις **pff** στήλες [*c*-Au$_3$(μ_2-X)$_3$](L) (L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) υπολογίστηκαν οι αδιαβατικές ενέργειες διάσπασης για τις στήλες $(C_6H_6)_2$, $(C_6F_6)_2$ και $(C_6H_6)(C_6F_6)$ οι οποίες βρέθηκαν ότι είναι 1.7, 3.3 και 4.8 kcal/mol αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με την πειραματική τιμή 1.6±0.2 kcal/mol για τις **pff** στήλες[34] $(C_6H_6)_2$ και την εκτιμώμενη τιμή MP2-(full)/6-31+G** των 5.12 kcal/mol για τις **pff** στήλες[35] $(C_6H_6)(C_6F_6)$.



Σχήμα 4.30 Γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ της καθαρής μεταφοράς φορτίου (q_{NCD}) και των διάφορων ιδιοτήτων των CTCs *c*-Au$_3$(μ_2-X)$_3$. (**A**) συνιστώσα zz του τανυστή της τετραπολικής ροπής, Q_{zz}; (**B**) συνιστώσα zz του τανυστή της πολωσιμότητας, α_{zz}; (**C**) συνιστώσα zz του τανυστή της ανεξάρτητης πυρήνα χημικής μετατόπισης $NICS_{zz}(1)$ (**D**) επιφάνεια *S*.

Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις πάκτωσης στις **pff** στήλες [*c*-Au$_3$(μ_2-X)$_3$](L) (L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) είναι σαφώς ορατές ως ευρείες περιοχές στο χώρο με βάση τα τρισδιάστατα γραφήματα της παραγώγου της ανηγμένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας, RDG. Στο Σχήμα 4.31 δίνονται οι τρισδιάστατες επιφάνειες της RDG για ορισμένα αντιπροσωπευτικά CTCs *c*-Au$_3$(μ_2-X)$_3$ των **pff** στηλών. Οι τρισδιάστατες επιφάνειες της RDG για τις υπόλοιπες **pff** στήλες δίνονται στο Παράρτημα ΙΙΙ (Σχήμα Π1). Για λόγους σύγκρισης οι τρισδιάστατες επιφάνειες της RDG των **pff** στηλών $C_6H_6\cdots C_6H_6$,

$C_6F_6\cdots C_6F_6$, $C_6F_6\cdots C_6H_6$, $C_6H_6\cdots B_3N_3H_6$ και $C_6F_6\cdots B_3N_3H_6$ έχουν επίσης συμπεριληφθεί στο Σχήμα 4.31.



Σχήμα 4.31 Αντιπρωσοπευτικές τρισδιάστατες επιφάνειες RDG (ισοεπιφάνεια = 0.500) για τις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L), τα CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και τις **pff** στήλες L···L και L···L′ υπολογισμένα στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP. Οι τρισδιάστατες επιφάνειες RDG (ισοεπιφάνεια = 0.500) για τα υπόλοιπα 1:1 adducts δίνονται στο Σχήμα Π1 του Παραρτήματος ΙΙΙ.

Στα CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ υπάρχει μία περιοχή αδεσμικής αλληλεπικάλυψης (στερεοχημικές απώσεις) που εντοπίζεται στο κέντρο των δακτυλίων Au_3 και περιφερειακά στους δακτυλίους Au_2X. Οι δισκοειδείς ισοεπιφάνειες που βρίσκονται στο μέσον των δεσμών Au-Au και Au-X είναι χαρακτηριστικές των ισχυρών ελκτικών αλληλεπιδράσεων. Στις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) στην περιοχή μεταξύ των πακτωμένων μορίων υπάρχουν ευρείες πολυμορφικές περιοχές της RDG (κοίλες επιφάνειες με οπές) οι οποίες χαρακτηρίζουν τις ασθενείς μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις. Οι ισοεπιφάνειες δείχνουν επίσης αδεσμική αλληλεπικάλυψη (στερεοχημικές απώσεις) εντός των εξαμελών δακτυλίων των ligands L. Το ίδιο

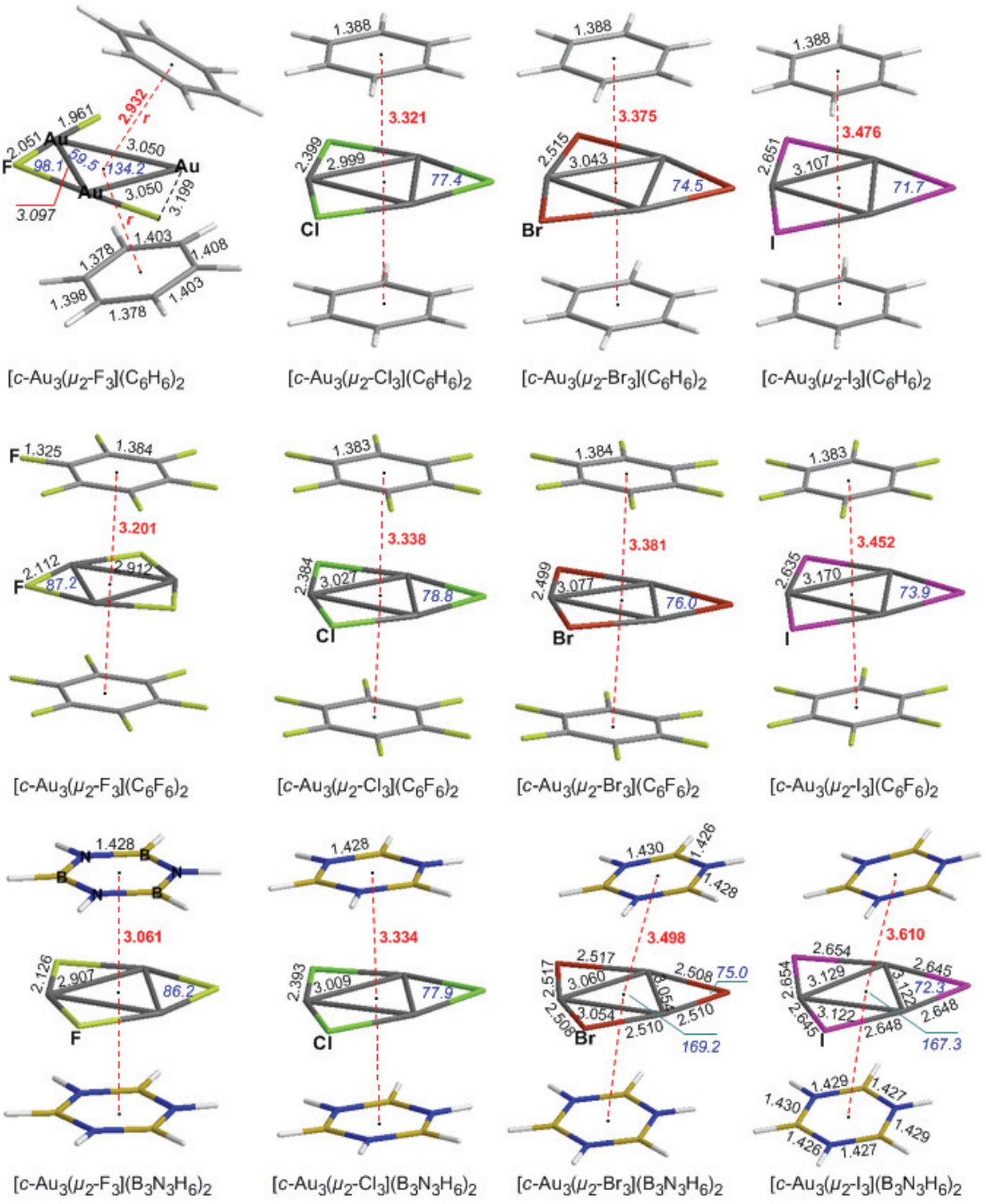
ισχύει και για τις **pff** στήλες $C_6H_6\cdots C_6H_6$, $C_6F_6\cdots C_6F_6$, $C_6F_6\cdots C_6H_6$, $C_6H_6\cdots B_3N_3H_6$ και $C_6F_6\cdots B_3N_3H_6$.

Από τη σύγκριση των ισοεπιφανειών RDG των **pff** στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) με εκείνες των **pff** στηλών L···L και L···L′, αποσαφηνίζει γιατί οι αρωματικές αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρότερες στις πρώτες από ό,τι στις δεύτερες. Επιπλέον, η εμφάνιση δισκοειδούς σχήματος μικρών περιοχών RDG (με βαθύ πράσινο χρώμα) στις ισοεπιφάνειες RDG των **pff** στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) καταδεικνύει τη συμβολή των ασθενών ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων (δότη-δέκτη) στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις πάκτωσης. Τέτοιες αλληλεπιδράσεις δεν είναι ορατές στις ισοεπιφάνειες RDG των **pff** στηλών L···L και L···L′.

4.3.2 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των δυαδικών στηλών [c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L)$_2$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$)

Οι γεωμετρίες ισορροπίας των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L)$_2$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) βελτιστοποιήθηκαν στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP με τη χρήση του παράγοντα Int(Grid = -96032) και δίνονται στο Σχήμα 4.32.

Τα CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ στις δυαδικές στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L)$_2$ διατηρούν την επίπεδη δομή τους και τον παράλληλο πρόσωπο-με-πρόσωπο, προσανατιλισμό, **pff** με τα δύο μόρια βενζολίου, υπερφθοριωμένου βενζολίου και βοραζίνης. Εξαίρεση αποτελούν οι δυαδικές στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]($B_3N_3H_6$)$_2$ (X = Br, I), οι οποίες υιοθετούν τη διαμόρφωση με τον offset face-to-face, **osff**, προσανατολισμό, καθώς και η δυαδική στήλη [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6H_6)$_2$ στην οποία τα επίπεδα των δακτυλίων των μορίων βενζολίου δεν είναι παράλληλα με το επίπεδο του δακτυλίου Au_3, τα ευθύγραμμα τμήματα που ενώνουν τα κεντροειδή σημεία, cd των δακτυλίων σχηματίζουν μια γωνία 134.2° (Σχήμα 4.32). Στις **osff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$]($B_3N_3H_6$)$_2$ και [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$]($B_3N_3H_6$)$_2$ τα ευθύγραμμα τμήματα που ενώνουν τα κεντροειδή σημεία, cd των δακτυλίων σχηματίζουν γωνίες 169.2 και 167.3° αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η δυαδική στήλη [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6H_6)$_2$ καθώς και οι **osff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]($B_3N_3H_6$)$_2$ (X = Br, I) υιοθετούν τη συμμετρία C_{2v} με το τρίγωνο Au_3 να γίνεται ισοσκελές. Η αλληλεπίδραση των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = Cl, Br, I) με τα δύο μόρια βενζολίου ή τα δύο μόρια βοραζίνης προκαλεί συρρίκνωση του δακτυλίου Au_3 σε σχέση με το μέγεθος του δακτυλίου στα "ελεύθερα" CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ με μείωση των μηκών των δεσμών κατά 0.002 - 0.012, 0.008 - 0.021 και 0.014 – 0.045 Å για τις χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-δυαδικές στήλες αντίστοιχα.



Σχήμα 4.32 Γεωμετρίες ισορροπίας (τα μήκη δεσμών σε Å, οι γωνίες των δεσμών σε μοίρες) των δυαδικών στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](L)_2$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) βελτιστοποιημένες στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP.

Οι αποστάσεις των δεσμών Au-Au είναι πιο μικρές στις δυαδικές στήλες 1:2 του βενζολίου από ότι της βοραζίνης. Αντίθετα, η αλληλεπίδραση των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = Cl, Br, I) με δύο μόρια υπερφθοριωμένου βενζολίου προκαλεί τη διεύρυνση του δακτυλίου Au_3 μέσω της επιμήκυνσης των αποστάσεων των δεσμών Au-Au κατά 0.016, 0.013 και 0.018 Å για τις χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-δυαδικές

στήλες αντίστοιχα. Αυτές οι δομικές αλλαγές θα μπορούσαν να εξηγηθούν αν λάβουμε υπόψην τη διαφορετική επίδραση της τετραπολικής ροπής, δεδομένου ότι το βενζόλιο και η βοραζίνη έχουν αρνητικές τετραπολικές ροπές, ενώ το υπερφθοριωμένο βενζόλιο θετική τετραπολική ροπή (Πίνακας 4.19). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι οι δεσμοί Au-X στις δυαδικές στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(L)_2$ (X = Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) επιμηκύνονται κατά 0.002 – 0.020 Å σε σχέση με τους δεσμούς Au-X των "ελεύθερων" CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = Cl, Br, I). Η μεγαλύτερη επιμήκυνση (περίπου 0.020 Å) παρουσιάζεται στις στήλες του βενζολίου, ακολουθούμενη από τις στήλες της βοραζίνης (0.009 – 0.016 Å), ενώ στις στήλες υπερφθοριωμένου βενζολίου η επιμήκυνση των δεσμών Au-X είναι οριακή (0.002 – 0.005 Å). Επιπλέον, στις δυαδικές στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(L)_2$ (X = Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) οι παρατηρούμενες αλλαγές στις γωνίες δεσμών <X-Au-X και <Au-X-Au σε σχέση με τις αντίστοιχες γωνίες δεσμών στα "ελεύθερα" CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ είναι οριακές. Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι δυαδικές στήλες [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$]:$(C_6H_6)_2$ υιοθετούν τη "διαβαθμισμένη" διαμόρφωση.

Οι βελτιστοποιημένες αποστάσεις *r* μεταξύ των κεντροειδών σημείων, cd των δακτυλίων (Σχήμα 4.32) στις δυαδικές στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(L)_2$ (X = Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) βρέθηκαν στην περιοχή 2.932 – 3.610 Å. Αυτό είναι ενδεικτικό της ύπαρξης διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των CTCs *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των ligands C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$. Για τις δυαδικές στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(L)_2$ (X = Cl, Br, I; L = C_6H_6, $B_3N_3H_6$) οι αποστάσεις *r* είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις αποστάσεις *r* των αντίστοιχων δυαδικών στηλών 1:1. Στις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(C_6F_6)_2$ (X = Cl, Br, I) οι αποστάσεις *r* παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες. Το ίδιο ισχύει και για τις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$]$(L)_2$ (L = C_6F_6, $B_3N_3H_6$), ενώ στη **pff** στήλη [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$]$(C_6H_6)_2$, στην οποία οι δακτύλιοι του βενζολίου υιοθετούν κεκαμένη δομή ως προς το επίπεδο του δσκτυλίου Au_3 η απόσταση *r* είναι μικρότερη (κατά 0.145 Å) σε σχέση με την απόσταση *r* της **pff** στήλης [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6H_6). Αξίζει να σημειωθεί ότι η δομή του "παρεμβαλόμενου" cluster *c*-Au_3F_3 επηρεάζεται δραματικά από τις αλληλεπιδράσεις πάκτωσης και μετατρέπεται σε μία τριγωνική δομή (ισοσκελές τρίγωνο) που έχει ένα γεφυρωτικό και δύο φθορο- τερματικά ligands και αντιστοιχεί στον τύπο *c*-$Au_3F_2(\mu_2\text{-}F)$. Στην **pff** στήλη 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6H_6) το μόριο του βενζολίου υφίσταται επίσης σημαντικές δομικές αλλαγές, με τους δεσμούς C-C να γίνονται μη ισοδύναμοι. Η υιοθέτηση μη παράλληλης διάταξης από τη δυαδική αυτή στήλη, εξηγείται με βάση το γεγονός ότι δεν έχουμε πλέον διαμοριακές

αλληλεπιδράσεις, αλλά αντίθετα το ligand του βενζολίου συναρμόζεται μ' ένα από τα μεταλλικά κέντρα Au. Ως αποτέλεσμα συμβαίνει διάσπαση των δεσμών Au-F και η μετατροπή του ligand φθορίου από γεφυρωτικό σε τερματικό (η υπολογιζόμενη απόσταση Au···F είναι ίση με 3.199 Å). Ας σημειωθεί ότι, οι αποστάσεις *r* εξαρτώνται κυρίως από τη φύση του γεφυρωτικού ligand αλογόνου αυξανόμενες κατά τη σειρά F < Cl < Br < I, ανεξάρτητα από το είδος του ligand L που συμμετέχει στο σχηματισμό της δυαδικής στήλης.

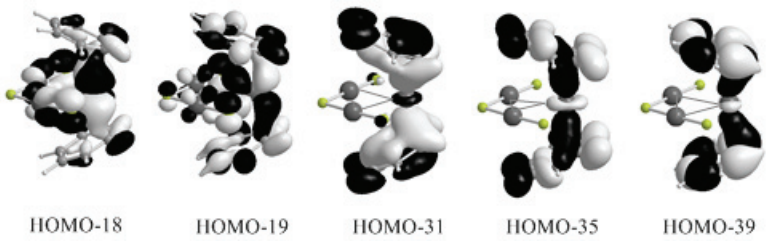
Στους Πίνακες 4.22 και 4.23 δίνονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών EDA και CDA, αντίστοιχα για τις **pff** στήλες $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](L)_2$ (X = αλογόνο; L = C_6F_6, $B_3N_3H_6$). Οι υπολογισμοί αυτοί πραγματοποιήθηκαν στα επίπεδα θεωρίας revPBE-D3/TZ2P και M05-2X/Def2-TZVPP αντίστοιχα. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.22, για την, κεκαμένης δομής, δυαδική στήλη $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$ όπου τα ligands του βενζολίου αλληλεπιδρούν ισχυρά (εμφάνιση δεσμών συναρμογής) με το CTC $c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$, η ενέργεια αλληλεπίδρασης βρέθηκε ίση με 27.63 kcal/mol.

Πίνακας 4.22 Αποτελέσματα υπολογισμών EDA στις **pff** δυαδικές στήλες 1:2 $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](L)_2$ (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) στο επίπεδο θεωρίας revPBE-D3/TZ2P.

Ένωση	ΔE_{int}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{elstat}	ΔE_{orb}	ΔE_{disp}
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$	-27.63	109.84	-73.36	-48.52	-15.59
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)_2$	-10.95	23.50	-12.21	-4.99	-17.26
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)_2$	-11.22	22.18	-11.38	-4.39	-17.63
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)_2$	-10.84	19.75	-9.23	-3.91	-17.46
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6F_6)_2$	-9.62	24.46	-11.01	-6.37	-16.69
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6F_6)_2$	-11.26	20.88	-9.24	-4.76	-18.15
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6F_6)_2$	-12.12	20.73	-9.45	-4.67	-18.73
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6F_6)_2$	-12.42	20.48	-9.45	-4.37	-19.08
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](B_3N_3H_6)_2$	-15.19	34.18	-18.51	-11.58	-19.28
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](B_3N_3H_6)_2$	-12.74	21.02	-10.06	-5.29	-18.41
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3](B_3N_3H_6)_2$	-12.54	22.15	-11.06	-5.12	-18.52
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3](B_3N_3H_6)_2$	-12.13	21.41	-10.14	-4.86	-18.53

Τα αποτελέσματα της EDA δείχνουν μεγάλη συμμετοχή των ενεργειακών όρων ΔE_{elstat} (54%) και ΔE_{orb} (35%) στην ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} της δυαδικής στήλης $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$, ενώ η ΔE_{disp} συμβάλλει λιγότερο (11%). Οι

ισχυρές ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις που χαρακτηρίζουν το δεσμό συναρμογής που αναπτύσσεται μεταξύ των δύο ligands του βενζολίου με το ένα από τα άτομα Au του τριγωνικού δακτυλίου Au_3 συνδεόμενα κατά τρόπο η^3 σε αυτό, φαίνονται και από τα τρισδιάστατα γραφήματα των σχετικών MOs που δίνονται στο Σχήμα 4.33.



Σχήμα 4.33 Τρισδιάστατα γραφήματα των MOs που σχετίζονται με τον η^3 τρόπο συναρμογής του βενζολίου σε άτομο Au της δυαδικής στήλης [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$.

Η συνεισφορά του ενεργειακού όρου ΔE_{orb} στην ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} είναι επίσης σημαντική στις δυαδικές στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6F_6)_2$ (19%) και [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](B_3N_3H_6)_2$ (23%).

Πίνακας 4.23 Υπολογισμοί CDA για τις **pff** δυαδικές στήλες 1:2 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](L)_2$ (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) στο επίπεδο θεωρίας M05-2X/Def2-TZVPP.

Ένωση	D_e[α]	ΔE_{int}	*d*	*b*	*r*	Δ	q_{NCD}[β]
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$	-32.0	-31.8	0.061	0.238	-0.227	-0.003	0.181
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)_2$	-6.4	-7.3	-0.006	0.082	-0.115	0.000	0.053
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)_2$	-7.8	-6.9	-0.016	0.078	-0.116	0.000	0.057
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)_2$	-6.7	-6.2	-0.022	0.070	-0.111	-0.001	0.056
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6F_6)_2$	-6.0	-6.5	0.059	0.026	-0.087	-0.008	0.022
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6F_6)_2$	-6.8	-6.9	0.057	0.024	-0.087	-0.006	0.018
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6F_6)_2$	-6.3	-7.1	0.050	0.030	-0.091	-0.006	0.011
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6F_6)_2$	-5.8	-7.1	0.042	0.028	-0.093	-0.006	0.005
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](N_3B_3H_6)_2$	-8.9	-9.4	0.095	0.019	-0.129	-0.007	0.063
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](N_3B_3H_6)_2$	-6.5	-6.9	0.060	0.041	-0.103	-0.003	0.016
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3](N_3B_3H_6)_2$	-6.3	-6.7	0.089	0.051	-0.108	-0.003	0.023
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3](N_3B_3H_6)_2$	-6.0	-6.4	0.049	0.052	-0.113	-0.004	0.005

[α]Οι ενέργειες διάσπασης, D_e(σε kcal/mol) αφορούν αδιαβατικές μεταβολές, και είναι διορθωμένες για την ενέργεια μηδενικού σημείου, ZPE και το σφάλμα υπέρθεσης συνόλου βάσης, BSSE, ενώ τα θραύσματα [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](L)$ και L βρίσκονται στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους. [β]Το q_{NCD} είναι η καθαρή μεταφορά φορτίου.

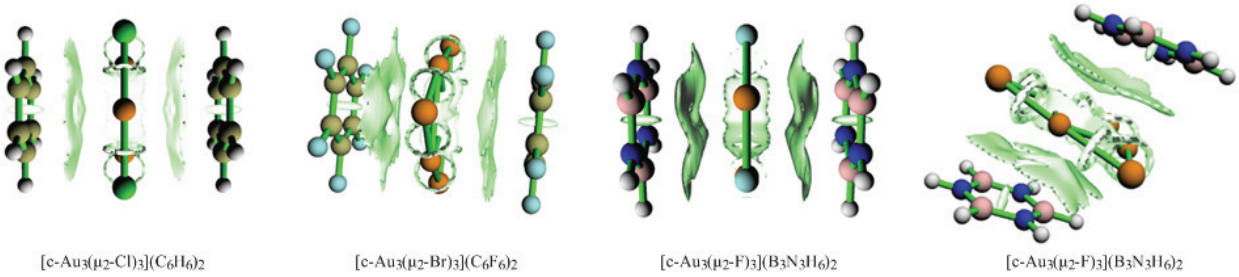
Στις υπόλοιπες **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](L)_2$ (X = Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) η συνεισφορά του ενεργειακού όρου ΔE_{orb} ανέρχεται σε περίπου 13-15%. Σε όλες τις **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](L)_2$ (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$), εκτός από την [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$ και την [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](B_3N_3H_6)_2$, οι κύριες

συνεισφορές στην ΔE_{int} προκύπτουν από τον όρο της ενέργειας διασποράς, ΔE_{disp} (50-67%). Η συμβολή του ενεργειακού όρου ΔE_{disp} στην ΔE_{int} ακολουθεί τη σειρά: I > Br > Cl > F, γεγονός που θα μπορούσε να εξηγηθεί αν ληφθεί υπόψη η τιμή της συνιστώσας zz του τανυστή πολωσιμότητας, α_{zz} και το εμβαδόν επιφανείας, S των CTCs c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ που αυξάνονονται από τα φθορο- προς τα ιωδο- παράγωγα (Πίνακας 4.19). Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης ΔE_{int} των **pff** στηλών [c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L)$_2$ που υπολογίστηκαν στο επίπεδο revPBE-3D/TZ2P βρέθηκαν στην περιοχή από -9.6 έως -15.2 kcal/mol και είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες τιμές ΔE_{int} των **pff** στηλών 1:1 [c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L). Όπως συμβαίνει και στην περίπτωση των **pff** στηλών 1:1 ελήφθησαν εξαιρετικές γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ της ΔE_{int} και των υπολογισμένων ιδιοτήτων, Q_{zz}, α_{zz}, $NICS_{zz}(1)$ και S (Σχήμα Π2 Παράρτημα ΙΙΙ).

Επομένως, οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στις δυαδικές στήλες 1:2 [c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L)$_2$ (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) περιλαμβάνουν τρείς "συνιστώσες": ηλεκτροστατικές, ομοιοπολικές και δυνάμεις διασποράς. Τα αποτελέσματα της CDA (Πίνακας 4.23) είναι ενδεικτικά των αλληλεπίδρασεων π-οξέος – π-βάσεως που λαμβάνει χώρα μεταξύ των CTCs c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των ligands L στις δυαδικές στήλες 1:2 [c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L)$_2$ (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$). Η καθαρή μεταφορά φορτίου από το ligand L προς τα CTCs c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ υπολογίζεται ότι είναι περίπου μεταξύ 0.005 και 0.063 |e|. Αξίζει να σημειωθεί ότι αύξηση της καθαρής μεταφοράς φορτίου (0.181 |e|) εμφανίζεται στην κεκαμένη δομή της δυαδικής στήλης [c-$Au_3F_2(\mu_2\text{-}F)$](C_6H_6)$_2$. Οι αρνητικές τιμές του όρου πόλωσης φορτίου, r σημαίνουν ότι, κατά το σχηματισμό των δυαδικών στηλών 1:2, ηλεκτρονιακό φορτίο περίπου από 0.09 έως 0.23 |e| απομακρύνεται από την περιοχή αλληλεπικάλυψης κατεχόμενων MOs των "θραυσμάτων" L και CTCs προς περιοχές όπου δεν υπάρχει αλληλεπικάλυψη MOs (μείωση των απώσεων κλειστής στοιβάδας σε σχέση με τα υπερτιθέμενα θραύσματα). Τέλος, οι πολύ μικρές τιμές του όρου ηρεμίας (rest), Δ δείχνουν ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των CTCs c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των ligands L στις δυαδικές στήλες 1:2, περιλαμβάνει επίσης αλληλεπιδράσεις δότη-δέκτη. Οι ενέργειες διάσπασης δεσμού, D_e για αδιαβατική διάσπαση του δεσμού στα "θραύσματα" [c-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) και L στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις, όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP δίνονται στον Πίνακα 4.23. Όπως φαίνεται η D_e κυμαίνεται από -5.8 έως -8.9 kcal/mol (συμπεριλαμβανόμενων των ZPE και BSSE). Οι ενέργειες αυτές είναι πολύ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες ενέργειες αλληλεπίδρασης, ΔE_{int} που υπολογίστηκαν στο επίπεδο revPBE-D3/TZ2P

(Πίνακας 4.22) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο EDA. Για τη δυαδική στήλη [*c*-$Au_3F_2(\mu_2$-F)]$(C_6H_6)_2$ η τιμή της D_e στα 30.4 kcal/mol, που υπολογίστηκε στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP, βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τη τιμή ΔE_{int} των 27.63 kcal/mol που υπολογίστηκε στο επίπεδο revPBE-D3/TZ2P.

Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις πάκτωσης στις στήλες 1:2 [*c*-$Au_3(\mu_2$-X)$_3$](L)$_2$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) είναι επίσης σαφώς ορατές ως ευρείες περιοχές στο χώρο με βάση τα τρισδιάστατα γραφήματα της RDG (Σχήμα 4.34).



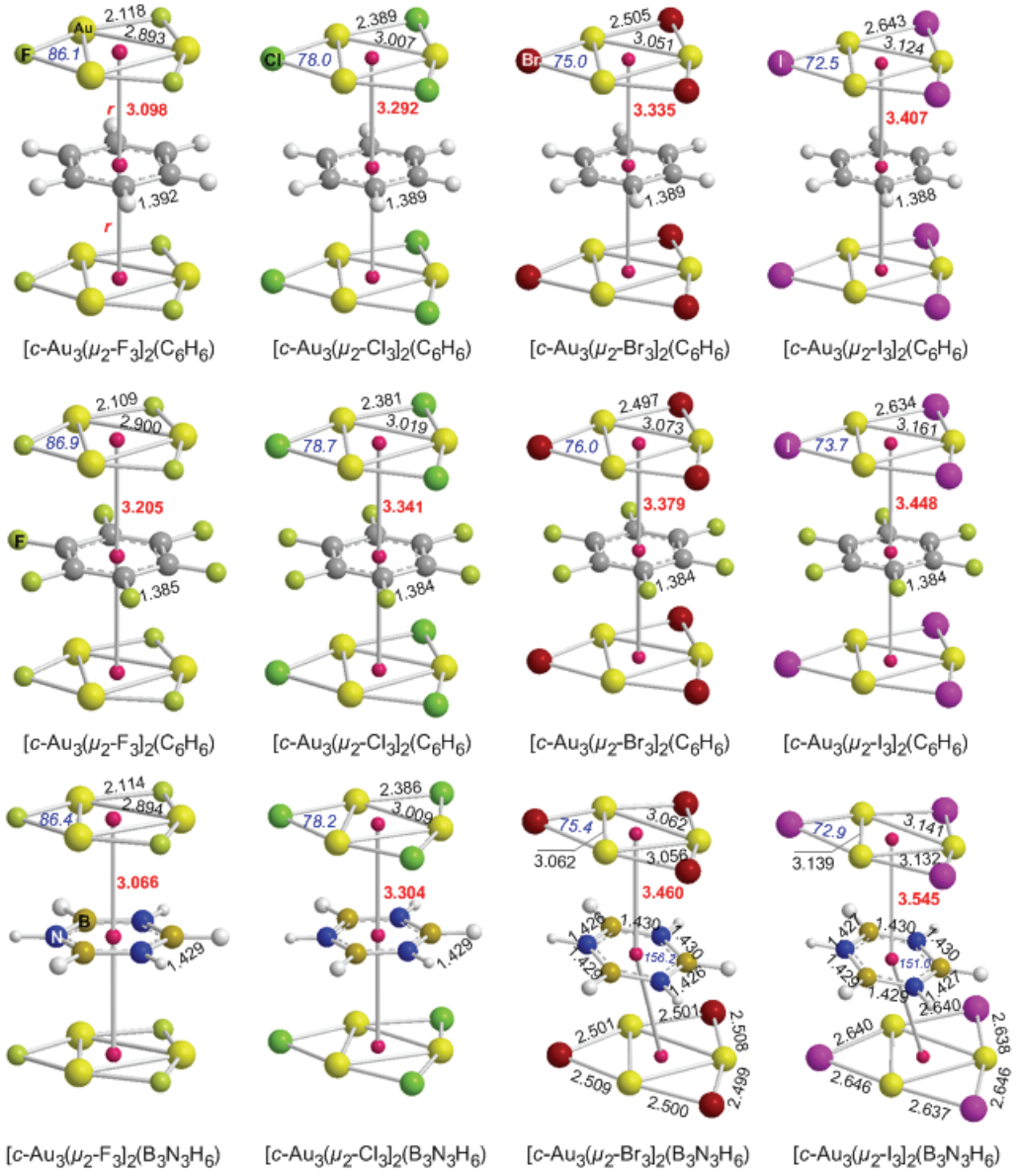
Σχήμα 4.34 Τρισδιάστατα γραφήματα RDG (ισοεπιφάνεια = 0.500) για αντιπροσωπευτικές **pff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2$-X)$_3$](L)$_2$ υπολογισμένα στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP.

Τα τρισδιάστατα γραφήματα της RDG για τα υπόλοιπες δυαδικές στήλες 1:2 δίνονται στο Σχήμα Π3 του Παραρτήματος ΙΙΙ. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα σχήματα RDG των **pff** στηλών 1:2 [*c*-$Au_3(\mu_2$-X)$_3$](L)$_2$ είναι παρόμοια με εκείνα των **pff** στηλών 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2$-X)$_3$](L).

4.3.3 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των δυαδικών στηλών [c-$Au_3(\mu_2$-X)$_3$]$_2$(L) (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$)

Οι γεωμετρίες ισορροπίας των δυαδικών στηλών 2:1 [*c*-$Au_3(\mu_2$-X)$_3$]$_2$(L) (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) που βελτιστοποιήθηκαν στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP δίνονται στο Σχήμα 4.35. Τα CTCs *c*-$Au_3(\mu_2$-X)$_3$ στις δυαδικές στήλες 2:1 [*c*-$Au_3(\mu_2$-X)$_3$]$_2$(L) διατηρούν την επιπεδότητά τους και αποκτούν τον **pff** προσανατολισμό, ως προς τα πακτούμενα μόρια του βενζολίου, του υπερφθοριομένου βενζολίου και της βοραζίνης. Εξαίρεση αποτελούν οι δυαδικές στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2$-X)$_3$]$(B_3N_3H_6)_2$ (X = Br, I), οι οποίες υιοθετούν τον **osff** προσανατολισμό με τα κεντροειδή των δακτυλίων να σχηματίζουν γωνίες 156.2 και 151.0° για τις βρωμο- και ιωδο- στήλες αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις **osff** στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2$-X)$_3$]$_2(B_3N_3H_6)$ (X = Br, I) τα *c*-$Au_3(\mu_2$-X)$_3$ υιοθετούν τη συμμετρία C_{2v} με αποτέλεσμα το τρίγωνο Au_3 να είναι ισοσκελές. Οι δομικές αλλαγές που

προκαλούνται από την αλληλεπίδραση των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = F, Cl, Br, I) με τα μόρια του βενζολίου, του υπερφθοριομένου βενζολίου και της βοραζίνης είναι σχεδόν οριακές.



Σχήμα 4.35 Γεωμετρίες ισορροπίας (τα μήκη δεσμών σε Å, οι γωνίες των δεσμών σε μοίρες) των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) βελτιστοποιημένες στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP.

Στις στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(L)$ (L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) συμβαίνει διεύρυνση του τριγωνικού δακτυλίου Au_3 σε σχέση με το μέγεθος του δακτυλίου του "ελεύθερου" CTC *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$, μέσω της επιμήκυνσης των αποστάσεων των δεσμών Au-Au από 0.007 - 0.014 Å. Οι δεσμοί Au-F επιμηκύνονται επίσης κατά 0.003 - 0.012 Å. Αντίθετα, παρατηρείται συρρίκνωση του δακτυλίου Au_3 στις ενώσεις [*c*-

$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)$ (X = Cl, Br, I; L = C_6H_6, $B_3N_3H_6$) που οφείλεται στην μείωση των αποστάσεων των δεσμών Au-Au κατά 0.002 – 0.028 Å, ενώ διεύρυνση του δακτυλίου Au_3 παρατηρείται στις στήλες του υπερφθοριωμένου βενζολίου που οφείλεται στην επιμήκυνση των δεσμών Au-Au κατά 0.009 Å. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι δομές των "παρεμβαλόμενων" μορίων του βενζολίου, του υπερφθοριωμένου βενζολίου και της βοραζίνης παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες, ενώ η διαμόρφωση των CTCs *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και L είναι "καλυπτική".

Οι βελτιστοποιημένες αποστάσεις *r* μεταξύ των κεντροειδών σημείων, cd των δακτυλίων στις δυαδικές στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](L)_2$ (X = Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) βρέθηκαν στην περιοχή 3.066 – 3.545 Å (Σχήμα 4.35). Οι αποστάσεις *r* είναι ενδεικτικές της ύπαρξης διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των CTCs *c*-$M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και των ligands C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$ στις ενώσεις [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)$ (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$). Στις δυαδικές στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)$ (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, $B_3N_3H_6$) οι αποστάσεις *r* είναι συγκρίσιμες με τις αποστάσεις *r* των αντίστοιχων 1:2 δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](L)_2$.

Η συνεισφορά των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και των δυνάμεων διασποράς στις δυαδικές στήλες 2:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)$ (X = αλογόνο; L = C_6F_6, $B_3N_3H_6$) μελετήθηκε με υπολογισμούς EDA και CDA, τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται στους Πίνακες 4.24 και 4.25 αντίστοιχα.

Από τον Πίνακα 4.24 προκύπτει ότι οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στις ενώσεις [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)$ (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$), εκτός από τη δυαδική στήλη [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6H_6)$, κυριαρχούνται από δυνάμεις διασποράς, ενώ ο ενεργειακός όρος ΔE_{disp} συμβάλλει κατά 40-59% στην ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int}. Στη δυαδική στήλη [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6H_6)$ οι ενεργειακοί όροι ΔE_{disp} και ΔE_{elstat} συμβάλλουν σχεδόν το ίδιο δηλαδή 37% και 41% αντίστοιχα στην ΔE_{int}. Για τα "ενθυλακωμένα" ligands βενζολίου, υπερφθοριομένου βενζολίου και βοραζίνης ο ενεργειακός όρος ΔE_{disp} συμβάλλει στην ΔE_{int} με 50-56%, 49-59% και 40-55% αντίστοίχα, ενώ η συμβολή της ΔE_{elstat} ανέρχεται σε 30-34%, 28-31% και 28-35% αντίστοιχα.

Πίνακας 4.24 Αποτελέσματα EDA για τις ενώσεις [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)$ (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) στο επίπεδο θεωρίας revPBE-D3/TZ2P.

Ένωση	ΔE_{int}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{elstat}	ΔE_{orb}	ΔE_{disp}
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6H_6)$	-11.68	34.28	-18.85	-10.04	-17.07
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6H_6)$	-11.98	24.43	-12.45	-5.89	-18.08
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6H_6)$	-12.49	23.38	-11.90	-5.32	-18.65
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2$ (C_6H_6)	-12.47	21.80	-10.24	-4.96	-19.07
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6F_6)$	-10.15	24.44	-10.85	-6.71	-17.03
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6F_6)$	-12.05	20.90	-9.27	-4.98	-18.71
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6F_6)$	-13.02	20.84	-9.53	-4.85	-19.49
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(C_6F_6)$	-13.45	20.45	-9.38	-4.47	-20.05
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(B_3N_3H_6)$	-15.64	33.23	-17.22	-11.95	-19.69
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(B_3N_3H_6)$	-13.77	21.30	-9.97	-5.97	-19.13
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(B_3N_3H_6)$	-14.01	23.11	-11.51	-5.94	-19.67
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(B_3N_3H_6)$	-14.14	23.08	-11.01	-5.88	-20.34

Πίνακας 4.25 Αποτελέσματα υπολογισμών CDA για τις ενώσεις [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)$ (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) στο επίπεδο θεωρίας M05-2X/Def2-TZVPP.

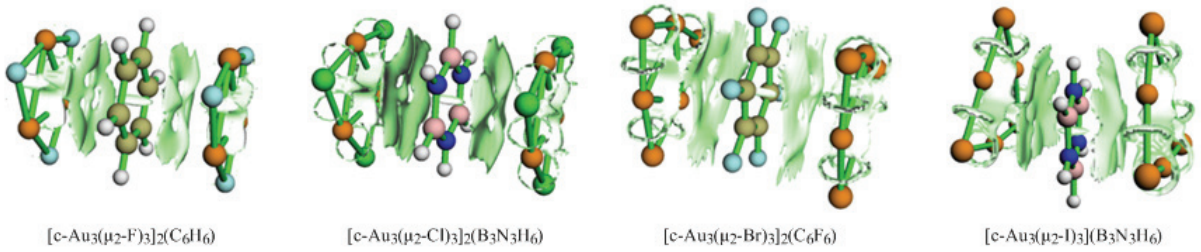
Ένωση	D_e[α]	ΔE_{int}	*d*	*b*	*r*	Δ	q_{NCD}[β]
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6H_6)$	-8.2	-8.9	0.009	0.061	-0.130	0.000	0.038
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6H_6)$	-6.6	-7.2	0.027	0.016	-0.118	0.000	0.005
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6H_6)$	-6.5	-6.9	0.033	0.001	-0.121	0.000	0.019
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(C_6H_6)$	-5.8	-6.5	0.040	-0.007	-0.120	0.000	0.030
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6F_6)$	-4.6	-6.4	0.002	0.112	-0.085	-0.007	0.068
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6F_6)$	-5.8	-6.9	0.008	0.086	-0.087	-0.005	0.045
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6F_6)$	-6.0	-7.1	0.015	0.071	-0.091	-0.005	0.031
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(C_6F_6)$	-6.0	-7.2	0.022	0.060	-0.092	-0.005	0.019
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(N_3B_3H_6)$	-9.0	-9.0	-0.037	0.161	-0.125	-0.012	0.136
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(N_3B_3H_6)$	-5.7	-6.9	-0.002	0.099	-0.103	-0.008	0.070
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(N_3B_3H_6)$	-6.0	-6.8	0.003	0.103	-0.114	-0.008	0.070
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(N_3B_3H_6)$	-5.9	-6.7	0.015	0.087	-0.119	-0.010	0.054

[α] Οι ενέργειες διάσπασης, D_e (σε kcal/mol) αφορούν αδιαβατική μεταβολή και είναι διορθωμένες για την ενέργεια μηδενικού σημείου, ZPE και το σφάλμα υπερθεσης συνόλου βάσης, BSSE, ενώ τα "θραύσματα" [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](L)$ και *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ βρίσκονται στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους. [β] Το q_{NCD} είναι η καθαρή μεταφορά φορτίου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η συμβολή της ΔE_{orb} στην ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} είναι επίσης σημαντική (13-25%), ενώ στις ενώσεις [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](L)_2$ (L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) η συνεισφορά αυτή ανέρχεται σε 22%, 19% και 25% για τα "ενθυλακωμένα" ligands του βενζολίου, του υπερφθοριομένου βενζολίου και της βοραζίνης αντίστοιχα. Η συνεισφορά του ενεργειακού όρου ΔE_{disp} στην ΔE_{int}

ακολουθεί την τάση: I > Br > Cl > F, γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί, όπως και στην περίπτωση των δυαδικών στηλών 1:2, αν ληφθεί υπόψη η αύξηση της τιμής της συνιστώσας zz του τανυστή της πολωσιμότητας, α_{zz} και το εμβαδόν επιφανείας των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ που αυξάνονται από τα φθορο- στα ιωδο-παράγωγα (Πίνακας 4.19). Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης ΔE_{int} των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)_2$ που υπολογίστηκαν στο επίπεδο revPBE-3D/TZ2P βρέθηκαν στην περιοχή από -10.2 έως -15.6 kcal/mol και είναι ελαφρώς υψηλότερες από τις τιμές ΔE_{int} των δυαδικών στηλών 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](L) και 1:2 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L)$_2$. Αξίζει και πάλι να σημειωθεί ότι λαμβάνονται και πάλι εξαιρετικές γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ της ΔE_{int} και των υπολογιζόμενων φυσικών ιδιοτήτων, Q_{zz}, α_{zz}, $NICS_{zz}(1)$ και *S* Παράρτημα ΙΙΙ (Σχήμα Π4).

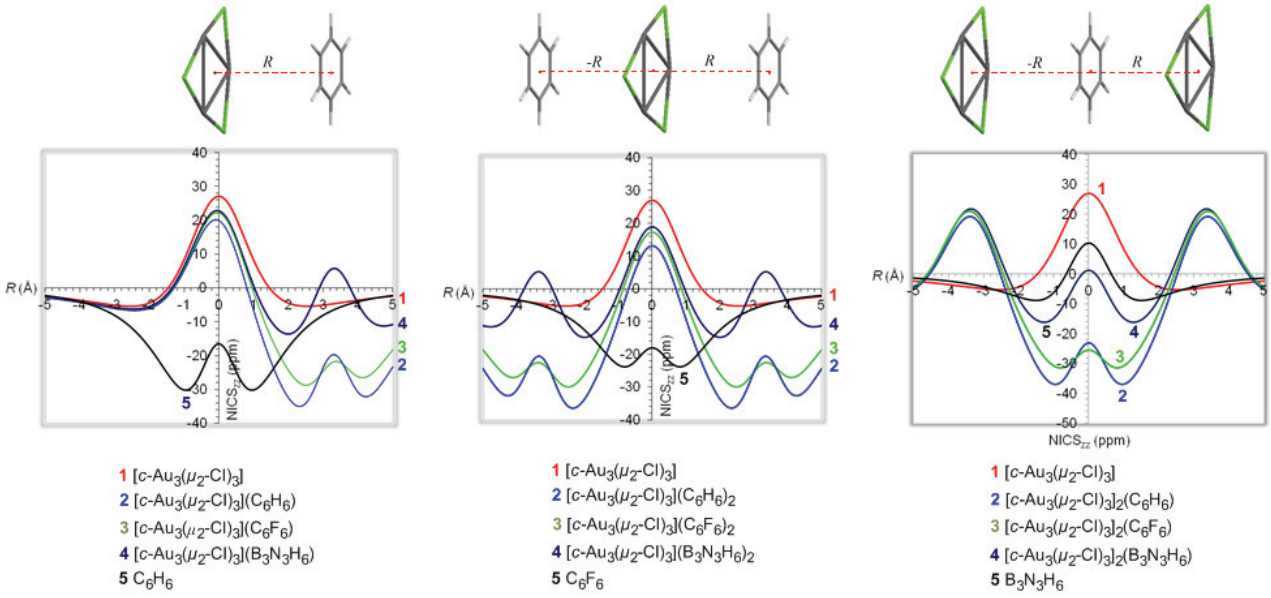
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της CDA (Πίνακας 4.25) η καθαρή μεταφορά φορτίου από το L προς τα *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ CTCs στις 2:1 δυαδικές στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)$ (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) βρέθηκε ότι είναι περίπου 0.005 – 0.136 |e|. Η υψηλότερη καθαρή μεταφορά φορτίου (0.136 |e|) εμφανίζεται στη δυαδική στήλη [*c*-$Au_3F_2(\mu_2\text{-}F)](B_3N_3H_6)_2$. Οι αρνητικές τιμές του όρου πόλωσης του φορτίου, *r* σημαίνουν ότι κατά το σχηματισμό των δυαδικών στηλών 2:1, ηλεκτρονιακό φορτίο της τάξεως των 0.09 με 0.13 |e| μετακινείται από την περιοχή αλληλεπικάλυψης κατεχόμενων MOs των "θραυσμάτων" προς περιοχές δίχως αλληλεπικάλυψη (μείωση απώσεων). Τέλος, οι πολύ μικρές τιμές του όρου ηρεμίας, Δ δείχνουν ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και του L στις δυαδικές στήλες 2:1 περιλαμβάνει επίσης αλληλεπιδράσεις δότη-δέκτη. Οι ενέργειες διάσπασης δεσμού, D_e (σε kcal/mol) που συμπεριλαμβάνουν διορθώσεις ZPE και BSSE (Πίνακας 4.25), βρέθηκαν στην περιοχή από -5.7 έως -9.0 kcal/mol στο επίπεδο θεωρίας M05-2X/Def2-TZVPP. Οι ενέργειες αυτές είναι πολύ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες ενέργειες αλληλεπίδρασης, ΔE_{int} που υπολογίστηκαν στο επίπεδο revPBE-D3/TZ2P (Πίνακας 4.24) με τη χρήση της μεθόδου EDA και είναι συγκρίσιμες με τις τιμές ΔE_{int} των στηλών 1:2 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L)$_2$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$. Οι ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στις ενώσεις [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) αντικατοπτρίζονται και στα τρισδιάστατα γραφήματα RDG (Σχήμα 4.36). Τα τρισδιάστατα γραφήματα RDG (ισοεπιφάνεια = 0.500) για τις υπόλοιπες ενώσεις 2:1 δίνονται στο Σχήμα Π5 του Παραρτήματος ΙΙΙ.



Σχήμα 4.36 Τρισδιάστατα γραφήματα RDG (ισοεπιφάνεια = 0.500) για ορισμένες αντιπροσωπευτικές ενώσεις [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)$ υπολογισμένα στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP.

4.3.4 Μαγνητοτροπικότητα των δυαδικών στηλών [c-$Au_3(\mu_2$-X)$_3]_n(L)_m$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2)

Η μαγνητοτροπικότητα των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, or $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) αξιολογήθηκε με βάση τις καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$, οι οποίες σε συνδυασμό με τους κανόνες επιλογής συμμετρίας για τις επιτρεπτές μεταφορικές $T_{x,y}$- και περιστροφικές R_z μεταπτώσεις, μας επέτρεψαν την πρόβλεψη του τύπου αρωματικότητας/αντιαρωματικότητας των ενώσεων αυτών.[36,37] Αντιπροσωπευτικές καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ οι οποίες αναφέρονται στις δυαδικές στήλες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-Cl})_3]_n(L)_m$ (L = C_6H_6, C_6F_6, ή $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) δίνονται στο Σχήμα 4.37, ενώ οι καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ για όλες τις υπόλοιπες δυαδικές στήλες δίνονται στο Παράρτημα III (Σχήματα Π6-Π8). Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ για όλες τις δυαδικές στήλες και τα "ελεύθερα" *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και L δίνονται στον Πίνακα 4.26. Η μαγνητική ανταπόκριση των δακτυλίων Au_3 στα *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = F, Cl, Br, I) CTCs είναι παρατροπική (αντιαρωματική) στα επίπεδα των δακτυλίων, με μέγιστες τιμές $NICS_{zz}(0)$ στα 11.6, 27.0, 31.1 και 35.6 ppm για τα φθορο-, χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-παράγωγα αντίστοιχα. Όλοι οι δακτύλιοι *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = F, Cl, Br, I) είναι μακράς εμβέλειας διατροπικοί (αρωματικοί) με σχετικά μικρές ελάχιστες τιμές $NICS_{zz}(R)$ στα -4.2, -5.3, -5.6 και -5.7 ppm στα 2.3, 2.5, 2.7 και 2.8 Å πάνω και κάτω από τα επίπεδα των δακτυλίων για τα φθορο-, χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-παράγωγα αντίστοιχα. Οι καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ των δακτυλίων *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = F, Cl, Br, I) είναι τυπικές για αντιαρωματικά συστήματα και υποδεικνύουν ότι οι ανόργανοι αυτοί δακτύλιοι μπορούν να δράσουν ως π-οξέα.



Σχήμα 4.37 Καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ των δυαδικών στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_n(L)_m$ (L = C_6H_6, C_6F_6, ή $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο GIAO-B3LYP/Def2-TZVPP.

Αρχικά εξετάζεται η μαγνητοτροπικότητα των στηλών του βενζολίου. Στις δυαδικές στήλες $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (X = F, Cl, Br, I), εκτός από την $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$, οι αλληλεπιδρώντες ανόργανοι και οργανικοί δακτύλιοι (C_6H_6, C_6F_6, ή $B_3N_3H_6$) διατηρούν τα κύρια χαρακτηριστικά της ατομικής τους συμπεριφοράς για τη μαγνητική απόκριση. Έτσι σε αυτές τις δυαδικές στήλες ο ανόργανος δακτύλιος παραμένει ακόμα παρατροπικός (αντιαρωματικός) στα κέντρα των δακτυλίων, αλλά παρουσιάζει χαμηλότερη παρατροπικότητα σε σχέση με τα "ελεύθερα" CTCs $c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$. Η μείωση της μαγνητικής αντιαρωματικότητας στα κέντρα των ανόργανων δακτυλίων, όπως αυτή εκφράζεται από τις τιμές $NICSS_{zz}(0)$, είναι μεγαλύτερη στις **pff** στήλες 1:2 (μειώνεται κατά 10.4-14.2 ppm) και σχεδόν παρόμοια στις **pff** στήλες 1:1 και 2:1 (μειώνεται κατά 5.6-8.5 ppm). Η μείωση της μαγνητικής αντιαρωματικότητας στα κέντρα των ανόργανων δακτυλίων θα μπορούσε να οφείλεται στο γεγονός ότι τα φανταστικά άτομα Bq βρίσκονται εντός του προστατευτικού κώνου του βενζολίου. Ο δακτύλιος του βενζολίου στις δυαδικές στήλες $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6H_6)_m$ (X = F, Cl, Br, I), εκτός από την $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$, παρουσιάζει το τυπικό προφίλ σάρωσης $NICS_{zz}$ του "ελεύθερου" βενζολίου, αλλά με υψηλότερες ελάχιστες τιμές $NICS_{zz}(0)$ και $NICS_{zz}(1)$ από -19.0 έως -23.7 και από -31.7 έως -37.2 ppm στο κέντρο του δακτυλίου και 1 Å κάτω από

Πίνακας 4.26 Τιμές $NICS_{zz}(0)$ και $NICS_{zz}(\pm1)$ (σε ppm) των ανόργανων και οργανικών δακτυλίων των δυαδικών στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, ή $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) στο επίπεδο GIAO-B3LYP/Def2-TZVPP.

Ένωση	$c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$		L	
	$NICS_{zz}(0)$	$NICS_{zz}(\pm1)$	$NICS_{zz}(0)$	$NICS_{zz}(\pm1)$
C_6H_6			**-16.5**	**-30.1**
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)$	3.7	-1.2 (-14.7)[α]	-19.0	-31.5 (-33.6)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)$	19.9	5.3 (-6.9)	-19.7	-31.9 (-34.9)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)$	24.5	7.7 (-4.2)	-20.0	-32.2 (-34.9)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)$	30.0	11.2 (-0.3)	-20.0	-32.3 (-34.9)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$	-2.5	-15.5	-1.1	1.1 (-3.4)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6H_6)_2$	13.1	-9.4	-20.7	-32.6 (-36.4)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6H_6)_2$	18.4	-6.2	-20.8	-32.7 (-36.4)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6H_6)_2$	25.2	-1.5	-20.8	-32.9 (-36.1)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6H_6)$	3.2	-1.8 (-15.3)	-21.1	-35.1
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6H_6)$	18.9	4.3 (-7.8)	-23.1	-36.9
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6H_6)$	23.0	7.5 (-6.9)	-23.5	-37.2
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(C_6H_6)$	28.5	10.2 (2.3)	-23.7	-37.2
C_6F_6			**-18.0**	**-23.2**
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6F_6)$	6.9	-0.6 (-8.2)	-20.5	-24.7 (-27.1)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6F_6)$	22.2	5.8 (-1.4)	-21.8	-25.4 (-27.9)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6F_6)$	26.5	8.2 (1.2)	-22.0	-25.9 (-28.4)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6F_6)$	31.1	11.4 (4.6)	-22.4	-26.2 (-28.5)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6F_6)_2$	1.9	-11.2	-21.5	-25.4 (-28.8)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](C_6F_6)_2$	17.2	-4.1	-22.6	-26.5 (-29.3)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3](C_6F_6)_2$	21.8	-1.3	-22.8	-26.5 (-29.6)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3](C_6F_6)_2$	26.7	2.4	-23.1	-26.7 (-29.5)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6F_6)$	6.1	-1.1 (-9.4)	-23.0	-28.6
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6F_6)$	20.8	5.8 (-4.4)	-25.4	-30.7
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6F_6)$	25.2	6.7 (-0.1)	-26.1	-31.2
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(C_6F_6)$	29.6	8.9 (4.2)	-26.7	-31.5
$B_3N_3H_6$			**10.3**	**-6.3**
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](B_3N_3H_6)$	7.5	-0.1 (-5.6)	7.1	-8.5 (-10.1)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](B_3N_3H_6)$	22.8	6.4 (0.7)	5.8	-9.1 (-11.9)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3](B_3N_3H_6)$	27.3	8.8 (3.0)	5.3	-9.0 (-12.5)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3](B_3N_3H_6)$	32.5	12.1 (6.4)	5.1	-9.5 (-12.3)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](B_3N_3H_6)_2$	3.6	-7.9	6.1	-9.2 (-11.6)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3](B_3N_3H_6)_2$	18.9	-1.2	2.9	-6.3 (-14.6)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3](B_3N_3H_6)_2$	24.1	2.1	0.0	-9.4 (-12.9)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3](B_3N_3H_6)_2$	29.9	6.0	5.4	-9.6 (-13.3)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(B_3N_3H_6)$	6.8	-1.0 (-6.2)	4.0	-12.3
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(B_3N_3H_6)$	21.7	5.6 (-1.1)	1.2	-14.8
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(B_3N_3H_6)$	26.2	7.9 (1.7)	1.5	-15.3
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(B_3N_3H_6)$	31.1	11.0 (4.7)	1.0	-16.0
$c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$	11.6	2.2		
$c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$	27.0	8.3		
$c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$	31.1	10.5		
$c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$	35.6	13.5		

[α] Οι αριθμοί στις παρενθέσεις είναι οι τιμές $NICS_{zz}(1)$ σε ένα σημείο προς τα μέσα από το αντίστοιχο επίπεδο του δακτυλίου.

το επίπεδο του δακτυλίου αντίστοιχα. Το σημείο 1 Å κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου του βενζολίου εντοπίζεται στο χώρο μεταξύ των επιπέδων του ανόργανου δακτυλίου και του δακτυλίου του βενζολίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ελάχιστες τιμές $NICS_{zz}$ (-33.6 έως -35.0 ppm) εμφανίζονται στα 2.1 - 2.4 Å προς τα μέσα του επιπέδου του δακτυλίου Au_3 σε όλες τις **pff** στήλες $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)$ (X = F, Cl. Br, I). Επομένως οι ελάχιστες τιμές $NICS_{zz}$ (-36.1 έως -36.4 ppm) εμφανίζονται στα 2.3 - 2.5 Å προς τα μέσα του επιπέδου του δακτυλίου Au_3 στις δυαδικές στήλες 1:2 $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2$ (X = Cl. Br, I), ενώ οι ελάχιστες τιμές $NICS_{zz}$ (-31.1 έως -37.2 ppm) εμφανίζονται στο 1 Å προς τα μέσα του επιπέδου του δακτυλίου του βενζολίου για όλες τις δυαδικές στήλες 2:1 $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(C_6H_6)$ (X = F, Cl. Br, I). Η παρατηρούμενη ενίσχυση της διατροπικότητας των δακτυλίων του βενζολίου, ιδίως στην περιοχή μεταξύ των αλληλεπιδρώντων δακτυλίων (η σύγκριση των καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ των **pff** στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)$ και του "ελεύθερου" βενζολίου φαίνεται στο Σχήμα 4.37) θα μπορούσε να αποδοθεί ως *η υπέρθεση των διαμαγνητικών ρευμάτων δακτυλίου των ανόργανων και οργανικών, δεδομένου ότι το φανταστικό άτομο Bq βρίσκεται μέσα στους κώνους προστασίας των ligands του βενζολίου.* Η κεκαμένη δομή της ένωσης $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3](C_6H_6)_2$ με τη δέσμευση κατά η^3 των ligands του βενζολίου σε ένα από τα άτομα του χρυσού(I) διαταράσσει τον απεντοπισμό της ηλεκτρονιακής τους πυκνότητας, καθιστώντας τα μη αρωματικά (βλ. τιμές $NICS_{zz}(0)$ και $NICS_{zz}(\pm1)$ που δίνονται στον Πίνακα 4.26).

Όλες οι δυαδικές στήλες $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6F_6)_m$ (X = F, Cl, Br, I) παρουσιάζουν ανάλογα προφίλ σάρωσης $NICS_{zz}$ με τα ακόλουθα κύρια χαρακτηριστικά: Οι ανόργανοι δακτύλιοι είναι παρατροπικοί (αντιαρωματικοί) στα κέντρα των δακτυλίων με μέγιστες τιμές $NICS_{zz}(0)$ στην περιοχή 1.9 – 31.1 ppm. Σε απόσταση 1 Å προς τα μέσα του δακτυλίου Au_3 οι τιμές $NICS_{zz}(1)$ (-11.4 – 4.6 ppm) είναι ενδεικτικές για πρακτικά μη αρωματικούς δακτυλίους, ενώ οι τιμές $NICS_{zz}(-1)$ (-0.6 – 11.4 ppm) σε απόσταση 1 Å προς τα έξω του επιπέδου του δακτυλίου Au_3 είναι ενδεικτικές για τα παρατροπικά ρεύματα του δακτυλίου προς τα έξω του δακτυλίου Au_3.

Ο υπερφθοριωμένος δακτύλιος σε όλες τις δυαδικές στήλες $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(C_6F_6)_m$ (X = F, Cl, Br, I) παρουσιάζει το τυπικό προφίλ σάρωσης $NICS_{zz}$ του "ελεύθερου" δακτυλίου C_6F_6, αλλά με ενισχυμένη διατροπικότητα ιδιαίτερα στο χώρο μεταξύ των πακτωμένων μορίων (η σύγκριση των καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ των **pff** στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6F_6)_2$ και του "ελεύθερου" C_6F_6 φαίνεται στο Σχήμα

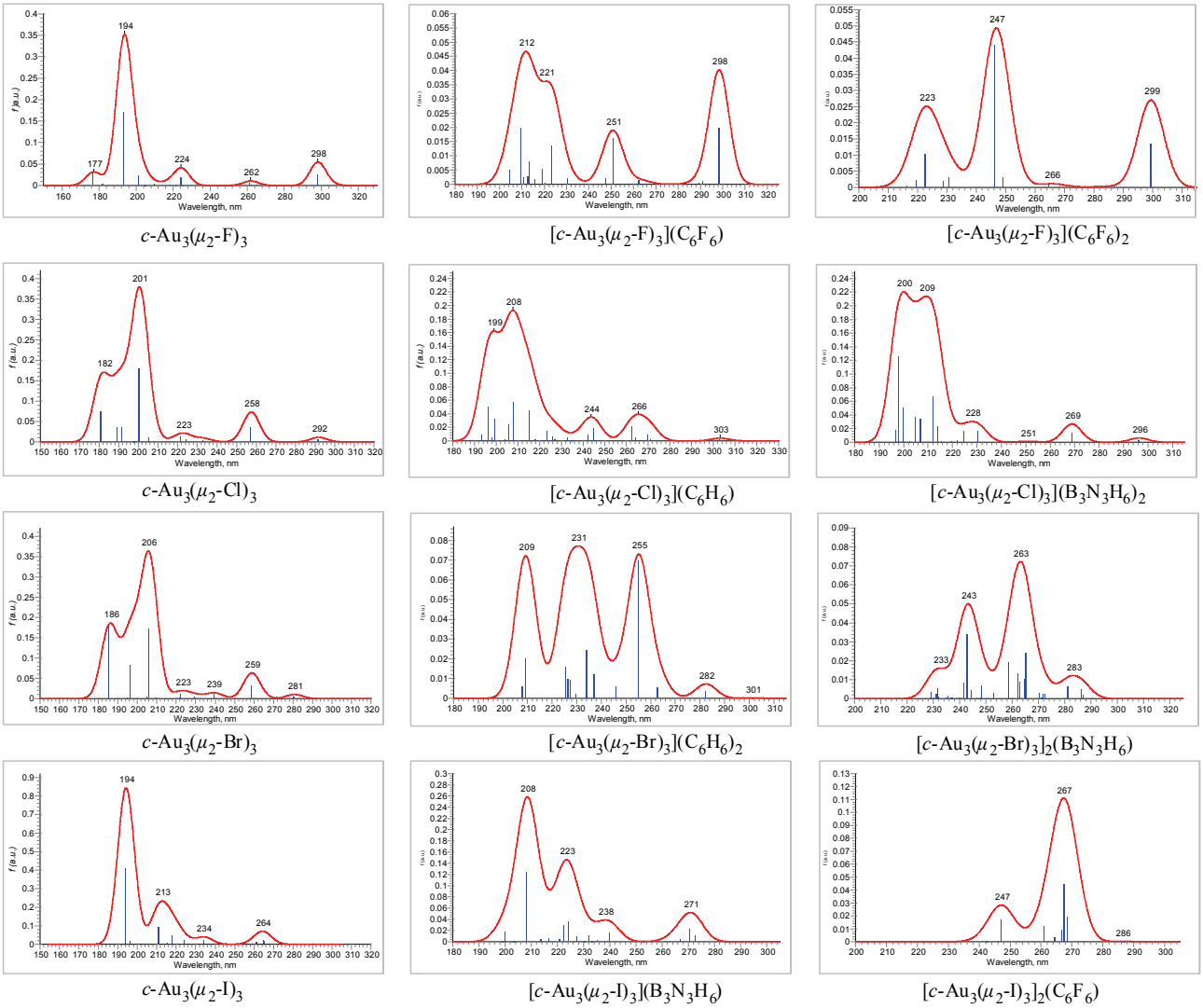
4.37). Οι τιμές $NICS_{zz}(1)$ σε απόσταση 1 Å προς τα μέσα του επίπεδου του δακτυλίου C_6F_6 (-27.1 έως -31.5 ppm) είναι πράγματι υψηλότερες από την τιμή $NICS_{zz}(1)$ των -23.2 ppm του "ελεύθερου" δακτυλίου C_6F_6. Η ενίσχυση της διατροπικότητας στην περιοχή μεταξύ των αλληλεπιδρώντων δακτυλίων μπορεί επίσης να οφείλεται στην *υπέρθεση των μεμονωμένων διαμαγνητικών ρευμάτων του δακτυλίου των ανόργανων και οργανικών κυκλικών συστημάτων*.

Η μαγνητική απόκριση των δυαδικών στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(B_3N_3H_6)_m$ (X = F, Cl, Br, I), όπως αυτή αποτυπώνεται στα προφίλ σάρωσης $NICS_{zz}$, μπορεί να αναλυθεί ως εξής: Οι αλληλεπιδρώντες ανόργανοι δακτύλιοι εμφανίζουν παρόμοια μαγνητοτροπικά μοτίβα με εκείνα των αντίστοιχων στηλών του βενζολίου και υπερφθοριωμένου βενζολίου. Είναι παρατροπικοί (αντιαρωματικοί) στα κέντρα των δακτυλίων με μέγιστες τιμές $NICS_{zz}(0)$ στην περιοχή 3.6 - 31.1 ppm και πρακτικά μη αρωματικοί με τιμές $NICS_{zz}(\pm1)$ στην περιοχή από -0.1 έως 12.1 ppm. Ο δακτύλιος της βοραζίνης σε όλες τις δυαδικές στήλες $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(B_3N_3H_6)_m$ (X = F, Cl, Br, I) παρουσιάζει το τυπικό προφίλ σάρωσης $NICS_{zz}$ του "ελεύθερου" δακτυλίου $B_3N_3H_6$, αλλά και πάλι με ενισχυμένη διατροπικότητα ιδιαίτερα στο χώρο μεταξύ των "θραυσμάτων" (η σύγκριση των καμπύλων σάρωσης $NICS_{zz}$ των **pff** στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2$ $(B_3N_3H_6)$ και της "ελεύθερης" $B_3N_3H_6$ δίνεται στο Σχήμα 4.37). Οι τιμές $NICS_{zz}(1)$ σε απόσταση 1 Å προς τα μέσα του επίπεδου του δακτυλίου (από -10.1 έως -16.0 ppm) είναι υψηλότερες από την τιμή $NICS_{zz}(1)$ των -6.3 ppm του "ελεύθερου" δακτυλίου της $B_3N_3H_6$. Συνοπτικά, οι αλληλεπιδρώντες δακτύλιοι διατηρούν τις ιδιότητες μαγνητικής απόκρισης στις δυαδικές στήλες, αλλά παρουσιάζουν μια αισθητή ενίσχυση της διατροπικότητας (αρωματικότητας) πιθανόν λόγω της *υπερθεσης των διαμαγνητικών ρευμάτων του δακτυλίου των ανόργανων και των L (C_6H_6, C_6F_6, or $B_3N_3H_6$) δακτυλίων, αφού το φανταστικά άτομα Bq εντοπίζονται εντός των κώνων προστασίας των αλληλεπιδρώντων κυκλικών συστημάτων*.

4.3.5 Φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2)

Τα φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP για μερικές αντιπροσωπευτικές δυαδικές στήλες $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, ή $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2), δίνονται στο Σχήμα 4.38. Τα φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση για τις υπόλοιπες δυαδικές στήλες $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, ή

$B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) δίνονται στο Παράρτημα ΙΙΙ (Σχήματα Π9-Π17). Οι κύριες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, οι ενέργειες διέγερσης και η ισχύς ταλαντωτή των φασμάτων απορρόφησης των δυαδικών στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, ή $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) καθώς επίσης και των κυκλικών μορίων $c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ δίνονται στο Παράρτημα ΙΙΙ (Πίνακες Π2-Π11).



Σχήμα 4.38 Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση μερικών αντιπροσωπευτικών δυαδικών στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, ή $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

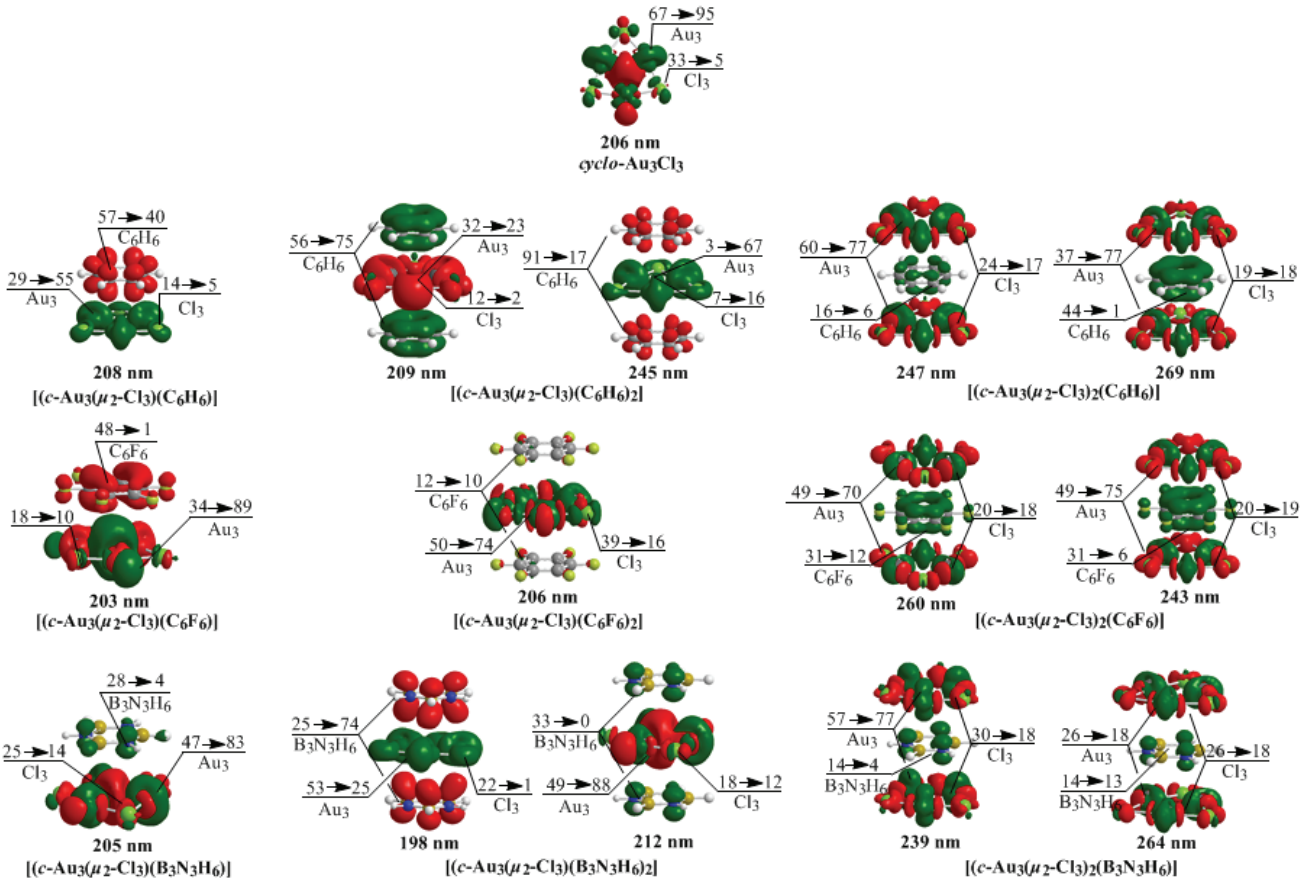
Τα φάσματα απορρόφησης των τριγωνικών CTCs $c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = F, Cl, Br, I) κυριαρχούνται από μία έντονη και τρεις ασθενέστερες ταινίες απορρόφησης στην περιοχή UVC (150-280 nm). Η πιο έντονη ταινία με την υψηλότερη ενέργεια εμφανίζεται στα 194 nm (f = 0.17 a.u.), 201 nm (f = 0.18 a.u.), 206 nm (f = 0.17 a.u.) και 194 nm (f = 0.41 a.u.) στα φάσματα των φθορο-, χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-CTCs

αντίστοιχα. Οι ταινίες στα φάσματα των φθορο- και ιωδο-CTCs αποδίδονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις HOMO,-1→ L+4, ενώ εκείνες στα φάσματα των χλωρο- και βρωμο-CTCs αποδίδονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις HOMO,-1→ L+3. Λαμβάνοντας υπόψην ότι όλα τα MOs που εμπλέκονται σε αυτές τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις εντοπίζονται κυρίως στα άτομα του Au(I) καθώς και τα αντίστοιχα EDDMs, που δίνονται στο Σχήμα 4.39, οι ταινίες αυτές θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως LMCT. Επιπλέον, οι διεγέρσεις HOMO,-1 → LUMO που αντιστοιχούν σε δίπολο-απαγορευμένες μεταπτώσεις απορροφούν στα 420, 292, 281 και 288 nm στα φάσματα των φθορο-, χλωρο-, βρωμο- και ιωδο-CTCs αντίστοιχα. Κατά το σχηματισμό των δυαδικών στηλών 1:1 με βενζόλιο, δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στα υπολογιζόμενα φάσματα απορροφήσεως των **pff** στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) (Σχήμα 4.39 και Παράρτημα ΙΙΙ Σχήματα Π9-Π11). Έτσι, τα φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) είναι ποιοτικά παρόμοια με εκείνα των "ελεύθερων" CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ εμφανίζοντας τις ισχυρές ταινίες στην περιοχή UVC και έχοντας μέγιστες κορυφές στα 211 και 226 nm, 197 και 208 nm, 206 και 222 nm και 209 και 229 nm για τα F^-, Cl^-, Br^- και I^- CTCs αντίστοιχα. Ωστόσο, μπορεί να παρατηρηθεί μια μικρή μετατόπιση προς το κόκκινο σε σχέση με τις ζώνες απορρόφησης των αντίστοιχων "ελεύθερων" CTCs *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$.

Η αντικατάσταση του βενζολίου με υπερφθοριωμένο βενζόλιο ή βοραζίνη δεν προκαλεί σημαντικές αλλαγές στα φάσματα απορρόφησης των **pff** στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L). Είναι ενδιαφέρον ότι τα EDDMs αντιστοιχούν στις πιο έντονες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των **pff** στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L), γεγονός που δείχνει ελάττωση ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο μόριο του βενζολίου και αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα μεταλλικά clusters. Επομένως, οι ταινίες αυτές θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν κυρίως ως LMCT.

Τα φάσματα απορρόφησης των στηλών 1:2 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(L)_2$ διατηρούν τα βασικά ποιοτικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν οι αντίστοιχες στήλες 1:1, ωστόσο, εμφανίζουν μια αύξηση της έντασης στις πιο έντονες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Από την άλλη μεριά, τα φάσματα απορρόφησης των στηλών 2:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(L)_2$ δε διατηρούν τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά και εμφανίζουν μόνο δύο αντί για τρεις έντονες ταινίες απορρόφησης. Παρόλα αυτά, τα EDDMs για τις πιο έντονες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, στα φάσματα απορρόφησης των στηλών 1:2 και 2:1, εμφανίζουν μεταφορά φορτίου από τα ligands, L προς τα μεταλλικά clusters και

αντίστροφα (Σχήμα 4.39). Για παράδειγμα, το EDDM της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης στα 209 nm, που βρέθηκε στο φάσμα απορρόφησης της ένωσης [*c*-$Au_3(\mu_2$-$Cl)_3](C_6H_6)_2$, αποκαλύπτει μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο μεταλλικό cluster και αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα μόρια του βενζολίου. Αντίθετα, το EDDM της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης στα 245 nm εμφανίζει περιοχές μείωσης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που εντοπίζονται στα μόρια του βενζολίου, ενώ οι περιοχές αύξησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας βρέθηκαν στο μεταλλικό cluster.



Σχήμα 4.39 EDDMs που αντιστοιχούν στις πιο σημαντικές ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης ορισμένων αντιπροσωπευτικών δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2$-$X)_3]_n(L)_m$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, ή $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP (τα πράσινα και κόκκινα χρώματα δείχνουν τις περιοχές της αυξημένης και μειωμένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας αντίστοιχα, ενώ οι αριθμοί που χωρίζονται με βέλος είναι τα % ποσοστά της συνολικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας που υπολογίστηκαν πριν και μετά την ηλεκτρονική μετάπτωση).

4.3.6 Πιθανές εφαρμογές σε οργανικά ηλεκτρονικά

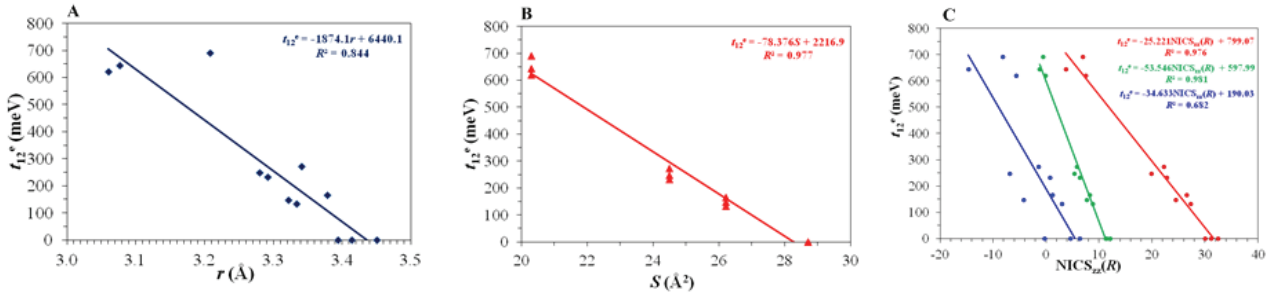
Διάφορα *π*-συζευγμένα ολιγομερή και πολυμερή υλικά όπως το πολυθειοφαίνιο και τα παράγωγά του, όπου μία ή περισσότερες μονάδες θειοφαίνιου αντικαθίστανται από υπερφθοριωμένα αρένια παρουσιάζουν τεράστιο ενδιαφέρον για χρήση στις οργανικές μοριακές συσκευές π.χ. στα τρανσίστορ λεπτού υμενίου (OTFTs), στις οργανικές διόδους εκπομπής ακτινοβολίας (OLEDs) και στα πλαστικά φωτοβολταϊκά στοιχεία. Μια βασική παράμετρος σε όλες αυτές τις συσκευές είναι η κινητικότητα των φορέων φορτίου δηλαδή η μεταφορά θετικής οπής και ηλεκτρονίου. Η μεταφορά αυτή του φορτίου συμβαίνει με τη διαδικασία μεταπήδησης η οποία περιγράφεται από τη θεωρία του Marcus.[38-40] Η σταθερά της ταχύτητας για τη μεταφορά ηλεκτρονίου που συμβαίνει μεταξύ δύο γειτονικών μορίων που είναι πακτωμένα μαζί είναι ανάλογη με το τετράγωνο του λεγόμενου ολοκληρώματος μεταφοράς φορτίου, t_{12}.[41] Δεδομένου ότι δεν υπάρχει καμία ή αμελητέα ομοιοπολική αλληλεπίδραση μεταξύ των πακτωμένων μορίων, το ολοκλήρωμα μεταφοράς φορτίου, t_{12} θα μπορούσε στη συνέχεια να υπολογιστεί με βάση το μοντέλο ESID (Energy-Split in Dimer). Σύμφωνα με τη μέθοδο ESID, το ολοκλήρωμα μεταφοράς φορτίου για τη μεταφορά οπής [ηλεκτρονίου] είναι γενικά ίσο με το μισό της ενεργειακής διαφοράς των ενεργειακών επιπέδων HOMO και HOMO-1 [LUMO και LUMO+1] ενός μοριακού διμερούς. Το ολοκλήρωμα μεταφοράς φορτίου για οπή, t_{12}^{h} και η μεταφορά ηλεκτρονίου, t_{12}^{e} υπολογίστηκαν για τις δυαδικές στήλες 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, ή $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) στο επίπεδο TDDFT-PBE0/Def2-TZVPP και δίνονται στον Πίνακα 4.27.

Από τον Πίνακα 4.27 φαίνεται ότι το t_{12}^{h} είναι μηδέν ή κοντά στο μηδέν υποδεικνύοντας ότι η μεταφορά οπής σ' αυτά τα διμερή αναμένεται να είναι πολύ περιορισμένη. Από την άλλη μεριά, η t_{12}^{e} υπολογίζεται ότι είναι αρκετά μεγάλη, στην περιοχή 130 - 700 meV καθιστώντας τα άριστα υλικά για χρήση σε οργανικούς αγωγούς καναλιού ηλεκτρονίων. Πρέπει να σημειωθεί, ότι μέχρι σήμερα, οι περισσότεροι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν βρεθεί να είναι μεταφορείς φορτίου μέσω καναλιού θετικών οπών (βασίζονται σε υλικά με σχετικά υψηλό t_{12}^{h}).[42-50] Για να πάρουμε μια πληρέστερη εικόνα των παραγόντων που σχετίζονται με τα ολοκληρώματα μεταφοράς φορτίου θέσαμε ως στόχο να διερευνήσουμε αν υπάρχουν συσχετισμοί με άλλες δομικές, ηλεκτρονιακές ή μαγνητικές παραμέτρους που επίσης

υπολογίστηκαν για τις δυαδικές στήλες 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L). Στο Σχήμα 4.40 δίνονται οι καλύτερες γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ του t_{12}^{e} και διάφορων άλλων παραμέτρων.

Πίνακας 4.27 Τα ολοκληρώματα μεταφοράς φορτίου για οπή, t_{12}^{h} και μεταφορά ηλεκτρονίου, t_{12}^{e} για τις δυαδικές στήλες 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) (X = F, Cl, Br, I; L = C_6H_6, C_6F_6, ή $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο TDDFT-PBE0/Def2-TZVPP.

Διμερές	t_{12}^{h} (meV)	t_{12}^{e} (meV)
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6H_6)	0.5	645.0
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$](C_6H_6)	0.0	247.5
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$](C_6H_6)	0.0	147.5
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$](C_6H_6)	0.0	0.0
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$](C_6F_6)	0.5	692.0
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$](C_6F_6)	0.0	273.0
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$](C_6F_6)	0.0	167.0
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$](C_6F_6)	0.0	0.0
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3$]($B_3N_3H_6$)	0.0	621.0
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3$]($B_3N_3H_6$)	0.5	233.0
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3$]($B_3N_3H_6$)	0.5	133.0
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3$]($B_3N_3H_6$)	0.0	0.0



Σχήμα 4.40 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ του t_{12}^{e} και της διαμοριακής απόστασης, *r* (**A**), του εμβαδού επιφανείας του cluster (**B**) και του $NICS_{zz}$ (οι μπλε, πράσινοι και κόκκινοι κύκλοι αναφέρονται προς τα μέσα $NICS_{zz}(1)$, προς τα έξω $NICS_{zz}(-1)$ και $NICS_{zz}(0)$ αντίστοιχα) (**C**) για τις δυαδικές στήλες 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L).

Μια καλή γραμμική συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ της διαμοριακής απόστασης, *r* και του t_{12}^{e}. Το τελευταίο δίνει μια εξαιρετική γραμμική συσχέτιση με την περιοχή επιφάνειας του μεταλλικού cluster. Στη συνέχεια, στο Σχήμα 4.40 δίνεται η γραμμική συσχέτιση του t_{12}^{e} με το μαγνητικό κριτήριο της αρωματικότητας $NICS_{zz}$ σε διάφορα σημεία. Απροσδόκητα, το t_{12}^{e} δίνει εξαιρετική γραμμική συσχέτιση και με τα δύο προς τα έξω $NICS_{zz}(-1)$ και $NICS_{zz}(0)$ των διμερών, αλλά όχι με τις τιμές $NICS_{zz}(1)$.

4.3.7 Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, τα κύρια ευρήματα της μελέτης αυτής μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

(i) Οι μοριακές και ηλεκτρονιακές δομές, οι σταθερότητες, τα δεσμικά χαρακτηριστικά, η μαγνητοτροπικότητα και τα φάσματα απορρόφησης των δυαδικών στηλών του γενικού τύπου $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, ή $B_3N_3H_6$, n, m ≤ 2) μελετήθηκαν με DFT υπολογισμούς στο επίπεδο θεωρίας M05-2X/Def2-TZVPP. Σε όλες τις δυαδικές στήλες, με μερικές μόνο εξαιρέσεις, τα επίπεδα των εναλλασσομένων μορίων $c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3$ και L (C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) στις στήλες υιοθετούν τον **pff** προσανατολισμό. Οι παρατηρούμενες τάσεις των διαμοριακών αποστάσεων *r* στις δυαδικές στήλες $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) εξηγούνται από τις διαφορετικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που χαρακτηρίζουν τις στήλες, αφού τα τρία ligands L και τα CTCs $c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες, όπως είναι η συνιστώσα zz του τανυστή τετραπολικής ροπής, Q_{zz}, η πολωσιμότητα, α_{zz}, η ανεξαρτήτου πυρήνα χημική μετατόπιση, $NICS_{zz}(1)$ μαζί με το μοριακό ηλεκτροστατικό δυναμικό, MEP(0) και το εμβαδόν επιφανείας (*S*) που είναι καθοριστικοί παράγοντες για τις αρωματικές αλληλεπιδράσεις.

(ii) Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, η μεταφορά φορτίου και οι δυνάμεις διασποράς που συνεισφέρουν στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στις δυαδικές στήλες 1:1, 1:2 και 2:1 των clusters $c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = F, Cl, Br, I) με βενζόλιο, υπρφθοριομένο βενζόλιο ή βοραζίνη ερευνήθηκαν με τη χρησιμοποίηση μιας πληθώρας θεωρητικών τεχνικών όπως CDA, EDA, NBO και πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken, καθώς και υπολογισμούς του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού (MEP). Διαπιστώθηκε ότι ο κυρίαρχος όρος στις διαμοριακές

αλληλεπιδράσεις πάκτωσης προκύπτει κυρίως από τις δυνάμεις διασποράς και από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις, ενώ η συμβολή των ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων βρέθηκε να είναι μικρή. Σύμφωνα με τη CDA μια πολύ μικρή μεταφορά φορτίου που λαμβάνει χώρα από τα ligands L προς τα clusters *c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$ λαμβάνει χώρα στις δυαδικές στήλες, αντικατοπτρίζοντας έτσι ασθενείς αλληλεπιδράσεις *π*-βάσεως/*π*-οξέος.

(iii) Διαπιστώθηκαν πολύ καλές γραμμικές συσχετίσεις της ενέργειας αλληλεπίδρασης, ΔE_{int}, και των συνιστωσών της (ΔE_{disp}, ΔE_{elstat}, ΔE_{orb} και ΔE_{Pauli}) με τις προαναφερόμενες ιδιότητες. Το πιο σημαντικό εύρημα είναι η άριστη γραμμική σχέση μεταξύ της ΔE_{int} και του μαγνητικού κριτηρίου της αρωματικότητας $NICS_{zz}(1)$ υποδεικνύοντας ότι η ΔE_{int} *θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της αρωματικότητας/αντιαρωματικότητας των αλληλεπιδρώντων μορίων μιας δυαδικής στήλης. Το μαγνητικό κριτήριο της αρωματικότητας* $NICS_{zz}(1)$ *θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως ένα μέτρο της π-οξύτητας/π-βασικότητας.*

(iv) Η μαγνητοτροπικότητα στις δυαδικές στήλες μελετήθηκε με βάση τις καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αλληλεπιδρώντες ανόργανοι και οργανικοί δακτύλιοι διατηρούν τις μαγνητικές ιδιότητες απόκρισής τους στα clusters, εμφανίζουν όμως αισθητή ενίσχυση του διατροπικού (αρωματικού) χαρακτήρα λόγω της *υπέρθεσης των διαμαγνητικών ρευμάτων του δακτυλίου των ανόργανων δακτυλίων και των δακτυλίων του βενζολίου, υπερφθοριομένου βενζολίου και βοραζίνης.*

(v) Τα φάσματα απορρόφησης σε όλες τις δυαδικές στήλες $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_n(L)_m$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$; n, m ≤ 2) που προσομοιώθηκαν με τη βοήθεια υπολογισμών TDDFT έδειξαν ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή UV. Τα κύρια χαρακτηριστικά των προσομοιωμένων φασμάτων απορρόφησης αναλύονται διεξοδικά και δόθηκαν οι αποδόσεις όλων των κυριότερων ταινιών. Τα αποτελέσματα δείχνουν ένα μείγμα διεγέρσεων του τύπου MLCT, LMCT και MC με τη συμμετοχή των οργανικών μορίων.

Βιβλιογραφία

1. Bertolus, M.; Brenner, V.; Millie, P. *Eur. Phys. J.* **2000**, *D11*, 387.
2. L'Hermite, J.-M.; Rabilloud, F.; Labastie, P.; Spiegelman, F. *Eur. Phys. J.* **2001**, *D16*, 77.
3. L'Hermite, J.-M.; Rabilloud, F.; Marcou, L.; Labastie, P. *Eur. Phys. J.* **2001**, *D14*, 323.
4. Wong, C.-H.; Schomaker, V. *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 358.
5. Klemperer, W.; Rice, S. T.; Berry, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1810.
6. Guido, M.; Balducci, G.; Gigli, G.; Spoliti, M. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 4566.
7. Martin, T. P.; Kakizaki, A. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3956.
8. Martin, T. P.; Schaber, H. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3541.
9. Hargittai, M.; Schwerdtfeger, P.; Réffy, B.; Brown, R. *Chem.: A Eur. J.* **2003**, *9*, 327.
10. Rabilloud, F.; Bonhomee, O; L' Hermite, J. M.; Labastie, P. *Chem. Phys. Let.* **2008**, *454*, 153.
11. Yin, Y.-H.; Chen, H.-S.; Song, Y. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2010**, *959*, 30.
12. Rabilloud, F.; Spiegelmann, F.; Heully, J. L. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8925.
13. Zhang, H.; Schelly, Z. A.; Marynick, D. S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6287.
14. Rabilloud, F.; Spiegelmann, F.; L' Hermite, J. M.; Labastie, P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 289.
15. Kodaira, T.; Ikeda, T.; Takeo, H. *Eur. Phys. J. D* **1999**, *9*, 601.
16. Kovács, A.; Konigs, R. J. M. *J. Mol. Struct.* **2002**, *643*, 155.
17. Rosenstock, H. M.; Sites, J. R.; Walton, J. R.; Baldock, R. J. Chem. Phys. 1955, 23, 2442.
18. Graber, P.; Weil, K. G. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1973, 77, 507.
19. Bernauer, O.; Weil, K. G. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1974, 78, 1339.
20. Pittermann, U.; Weil, K. G. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1980, 84, 542.
21. Rabilloud, F. *J. Comp. Chem* **2012**, *33*, 2083.
22. Rabilloud, F. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 3474.
23. Ruivo, D.; Pereiro, A. B.; Esperança, J. M. S. S.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N. *J. Phys. Chem. B* **2010,** *114,* 12589.
24. Dennis, G. R.; Ritchie, G. L. D. *J. Phys. Chem.* **1993***,97,* 8403.
25. Tsipis, A. C.; Stalikas, A. V. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2541.

26. Hunter, C. A. *J. Mol. Biol.* **1993**, *230*, 1025.
27. Cozi, F.; Cinquini, M.; Annuziata, R.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5330.
28. Hunter, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 101.
29. Jorgensen, W. L.; Severance, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768.
30. Guckian, K. M.; Schweitzer, B. A.; REn, R. X.-F.; Sheils, C. J.; Tahmassebi, D. C. Kool, E. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2213.
31. Wheeler, S. E.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10854.
32. Wheeler, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10262.
33. Tekarli, S. M.; Cundari, T. R.; Omary, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1669.
34. Hobza, P.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994***,116,* 3500-3506.
35. Gung, B. W.; Amicangelo, J. C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9261.
36. Tsipis, A. C.; Depastas, I. G.; Tsipis, C. A. *Symmetry* **2010**, *2*, 284 and references therein.
37. Tsipis, C. A. *Struct. Bonding* (Berlin) **2010**, *136*, 217 and references therein.
38. Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 979.
39. Marcus, R. A. *Can. J. Chem.* **1959**, *37*, 155.
40. Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 853.
41. Koh, S. E.; Risko, C.; Da Silva Filho, D. A.; Kwon, O.; Facchetti, A.; Brédas, J.-L.; Marks, T. J.; and Ratner, M. A. *Adv. Funct. Mat.* **2008**, *18*, 332.
42. Wurthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1037.
43. Mitzi, D. B.; Dimitrakopoulos, C. D.; Kosbar, L. L. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3728.
44. Kraft, A. *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 163.
45. Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99.
46. Afzali, A.; Dimitrakopoulos, C. D.; Breen, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8812.
47. Ponomarenko, S. A.; Kirchmeyer, S.; Elschner, A.; Huisman, B. H.; Karbach, A.; Drechsler, D. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 591.
48. Kunugi, Y.; Takimiya, K.; Yamane, K.; Yamashita, K.; Aso, Y.; Otsubo, T. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 6.
49. Meng, H.; Bendikov, M.; Mitchell, G.; Helgeson, R.; Wudl, F.; Bao, Z.; Siegrist, T.; Kloc, C.; Chen, C. H. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1090.
50. Videlot, C.; Ackermann, J.; Blanchard, P.; Raimundo, J. M.; Frere, P.; Allain, M.; De Bettignies, R.; Roncali, L. E. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 306.

Παράρτημα Ι

Δομικές, ηλεκτρονιακές και μαγνητοτροπικές ιδιότητες των τριπυρηνικών clusters των λανθανιδίων και των νιτριδο- ενώσεών τους

Περιεχόμενα

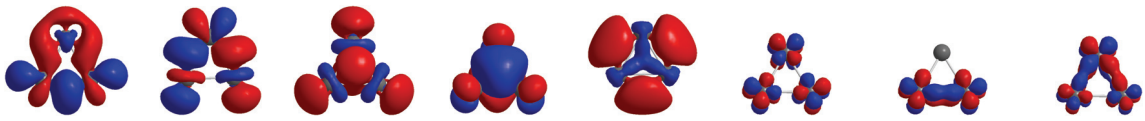
Πίνακας Π1 Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των διατομικών clusters LnE^q (Ln = Ce, Pr, Nd, Lu; E = C, N; q= 0 ή 1) υπολογισμένων στο επίπεδο B3LYP/STRSC 232

Σχήμα Π1 Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους στα κατιονικά τριγωνικά clusters $[c\text{-}Ln_3]^+$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Lu) στις θεμελιώδεις του καταστάσεις 233

Σχήμα Π2 Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους στα κατιονικά τριγωνικά clusters $[c\text{-}Ln_3]^-$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Lu) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους 234

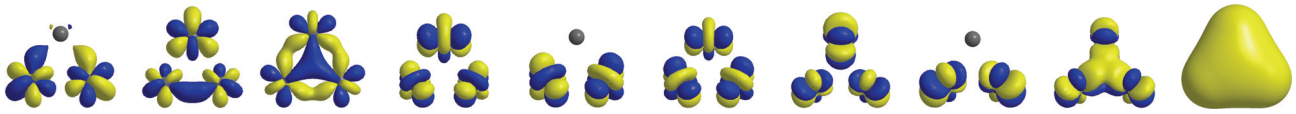
Πίνακας Π1. Δομικές, ηλεκτρονιακές και δεσμικές ιδιότητες των διατομικών clusters LnE^q (Ln = Ce, Pr, Nd, Lu; E = C, N; q= 0 ή 1) υπολογισμένων στο επίπεδο B3LYP/STRSC.

Διατομικό	Κατάσταση	*E* (Hartrees)	ΔE^a (kcal/mol)	*R*(Ln-E) (Å)
CeC	Απλή	-513.005304	10.8	1.746
	Τριπλή	-513.022578	**0.0**	1.886
	Πενταπλή	-513.010722	7.4	2.044
CeN	Διπλή	-529.817734	**0.0**	1.764
	Τετραπλή	-529.781308	22.9	1.858
	Εξαπλή	-529.680733	86.0	2.205
CeN^+	Απλή	-529.590974	**0.0**	1.669
	Τριπλή	-529.578918	7.6	1.815
	Πενταπλή	-529.487429	65.0	2.157
PrC	Διπλή	-554.899735	10.6	2.247
	Τετραπλή	-554.901040	9.8	1.872
	Εξαπλή	-554.914854	1.1	2.085
	Οχταπλή	-554.916683	**0.0**	2.425
PrN	Απλή	-571.656889	24.9	1.747
	Τριπλή	-571.696502	**0.0**	1.753
	Πενταπλή	-571.663885	20.5	1.862
	Επταπλή	-571.598036	61.8	2.238
PrN^+	Διπλή	-571.470802	0.0	1.738
	Τετραπλή	-571.456805	8.8	1.798
	Εξαπλή	-571.401352	4.4	2.173
	Οχταπλή	-571.367181	6.5	3.445
NdC	Απλή	-582.667619	161.4	1.704
	Τριπλή	-582.770003	97.2	1.749
	Πενταπλή	-582.902076	14.3	1.822
	Επταπλή	-582.918754	3.9	1.763
	Εννιαπλή	-582.924891	**0.0**	1.781
	Ενδέκατη	-582.844587	50.4	1.784
NdN	Τετραπλή	-599.549715	64.9	1.679
	Εξαπλή	-599.653197	**0.0**	1.656
	Οχταπλή	-599.643924	5.8	1.672
	Δεκαπλή	-599.637349	9.9	1.711
NdN^+	Απλή	-599.075748	159.3	1.615
	Τριπλή	-599.223846	66.3	1.685
	Πενταπλή	-599.307499	13.9	1.709
	Επταπλή	-599.322086	4.7	1.660
	Εννιαπλή	-599.329571	**0.0**	1.679
	Ενδέκατη	-599.218825	64.8	1.695
LuC	Διπλή	-1274.162810	18.7	2.058
	Τετραπλή	-1274.192620	**0.0**	2.216
	Εξαπλή	-1274.127543	40.8	2.229
LuC^+	Απλή	-1273.881480	32.1	1.829
	Τριπλή	-1273.932623	**0.0**	2.166
	Πενταπλή	-1273.930778	1.2	2.126
LuN	Απλή	-1290.925702	0.8	1.835
	Τριπλή	-1290.927027	**0.0**	1.959
	Πενταπλή	-1290.840872	54.1	2.252



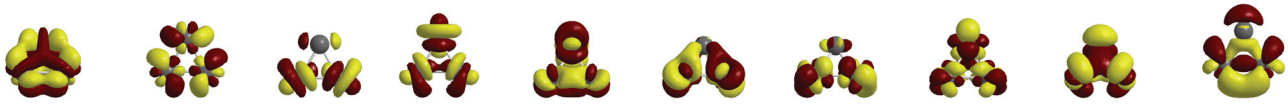
SOMO (e') **S-1** (e') **S-2** (a_1') **S-3** (a_2'') **S-4** (a_1') **HOMO** (a_1'') H-1 (e'') H-2 (e'')

[*c*-Ce$_3$]$^+$ (^{6}A$_1''$)

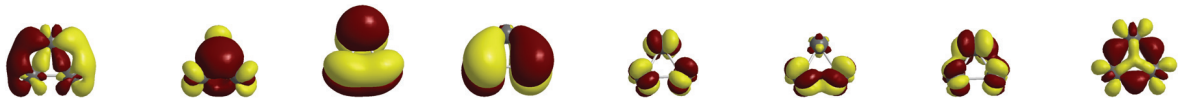


SOMO (e') **S-1** (e') **S-2** (a_1') **S-3** (e'') **S-4** (e'') **S-5** (a_2'') **HOMO** (e'') **H-1** (e'') H-2 (a_2'') H-3 (a_1')

[*c*-Pr$_3$]$^+$ (^{7}A$_1''$)

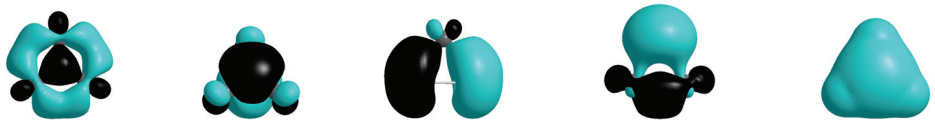


SOMO (a_2'') **S-1** (a_2') **S-2** (e') **S-3** (e') **S-4** (e'') **S-5** (e'') **S-6** (e') **S-7** (e') **S-8** (a_2'') **S-9** (e')



HOMO (e') **H-1** (a_1') **H-2** (e'') **H-3** (e'') **H-4** (a_2') **H-5** (e') **H-6** (e') **H-7** (a_1')

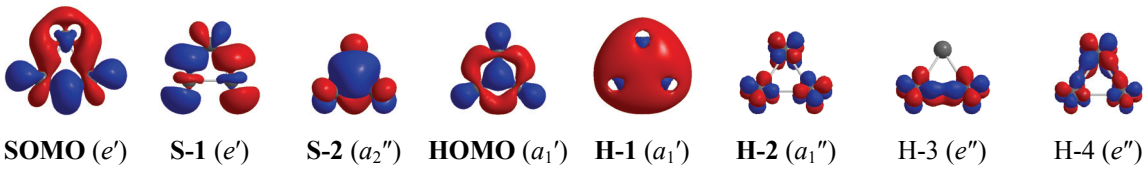
[*c*-Nd$_3$]$^+$ (^{10}A$_1''$)



SOMO (a_1') **S-1** (a_2'') **HOMO** (e') **H-1** (e') **H-2** (a_1')

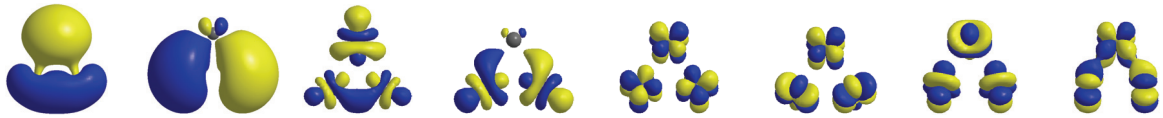
[*c*-Lu$_3$]$^+$ (^{3}A$_2''$)

Σχήμα Π1. Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους στα κατιονικά τριγωνικά clusters [*c*-Ln$_3$]$^+$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Lu) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους.



SOMO (e') **S-1** (e') **S-2** (a_2'') **HOMO** (a_1') **H-1** (a_1') **H-2** (a_1'') H-3 (e'') H-4 (e'')

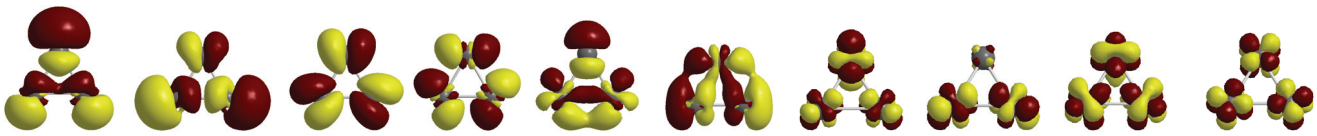
[*c*-Ce$_3$]$^-$ (^{4}A$_1''$)



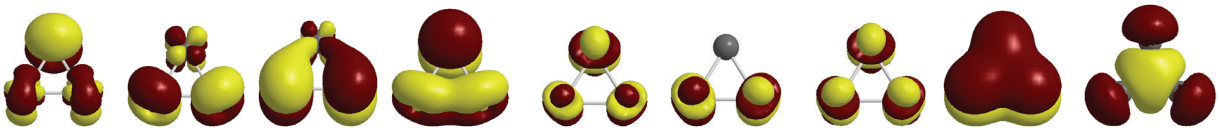
SOMO (e') **S-1** (e') **S-2** (e') **S-3** (e') **S-4** (a_1'') **S-5** (e'') **S-6** (e'') **S-7** (e'')

HOMO (e'') H-1 (a_2'') H-2 (a_1') H-3 (a_1')

[*c*-Pr$_3$]$^-$ (^{9}A$_2'$)

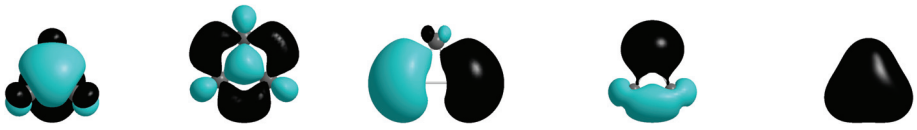


SOMO (e') **S-1** (e') **S-2** (a_2') **S-3** (a_2') **S-4** (e') **HOMO** (e') **H-1** (e'') **H-2** (e'') **H-3** (a_2'') **H-4** (a_1'')



H-5 (e'') **H-6** (e'') **H-7** (e'') **H-8** (e'') **H-9** (e'') **H-10** (e'') **H-11** (a_2'') **H-12** (a_2'') **H-15** (a_1')

[*c*-Nd$_3$]$^-$ (^{6}A$_2'$)



HOMO (a_2'') **H-1** (a_1') **H-2** (e') **H-3** (e') **H-4** (a_1')

[*c*-Lu$_3$]$^-$ (^{1}A$_1'$)

Σχήμα Π2. Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους στα κατιονικά τριγωνικά clusters [*c*-Ln$_3$]$^-$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Lu) στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους.

Παράρτημα ΙΙ

Μοριακή και ηλεκτρονιακή δομή, μαγνητοτροπικότητα και φάσματα απορρόφησης των τριπυρηνικών και τριαλογονικών δυαδικών στοιβών του Χαλκού(Ι) και του Άργυρου(Ι) σε στήλες με βενζόλιο

Περιεχόμενα

Σχήμα Π1 Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους στα τριγωνικά clusters των CTCs *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP 240

Σχήμα Π2 Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους στα τριγωνικά clusters των CTCs *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = F, Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP 241

Σχήμα Π3 Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των ενώσεων [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$]C_6H_6 (X = Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP 242

Σχήμα Π4 Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των ενώσεων [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3$]C_6H_6 (X = F, Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP 243

Σχήμα Π5 Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των ενώσεων [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(C_6H_6)_2$ (X = Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP 244

Σχήμα Π6 Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των ενώσεων [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(C_6H_6)_2$ (X = F, Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP 244

Σχήμα Π7 Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των ενώσεων [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(C_6H_6)$ (X = Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP 246

Σχήμα Π8 Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των ενώσεων [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(C_6H_6)$ (X = F, Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP 247

Σχήμα Π9 Φάσματα απορρόφησης (FWHM = 15) των ενώσεων [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; n, m ≤ 2) υπολογισμένων στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 248

Σχήμα Π10 Φάσματα απορρόφησης (FWHM = 15) των ενώσεων [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; n, m ≤ 2) υπολογισμένων στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 249

Σχήμα Π11 Φάσματα απορρόφησης (FWHM = 15) των ενώσεων [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}I)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; n, m ≤ 2) υπολογισμένων στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 250

Σχήμα Π12 Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις σπιν επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI για τις ενώσεις [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Cl_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 251

Σχήμα Π13 Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις σπιν επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI για τις ενώσεις [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Br_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 252

Σχήμα Π14 Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις σπιν επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI για τις ενώσεις [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}I_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 253

Σχήμα Π15 Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις σπιν επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI για τις ενώσεις [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Cl_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 254

Σχήμα Π16 Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις σπιν επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI για τις ενώσεις [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Br_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 255

Σχήμα Π17 Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις σπιν επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI για τις ενώσεις [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}I_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 256

Σχήμα Π18 EDDMs για τις κύριες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των ενώσεων [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}Cl_3)]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu ή Ag και n, m ≤ 2) υπολογισμένα στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 257

Σχήμα Π19 EDDMs για τις κύριες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των ενώσεων [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}Br_3)]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu ή Ag και n, m ≤ 2) υπολογισμένα στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 258

Σχήμα Π20 EDDMs για τις κύριες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των ενώσεων [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}I_3)]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu ή Ag και n, m ≤ 2) υπολογισμένα στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 259

Πίνακας Π1 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 260

Πίνακας Π2 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Cl_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 261

Πίνακας Π3 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Br_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 262

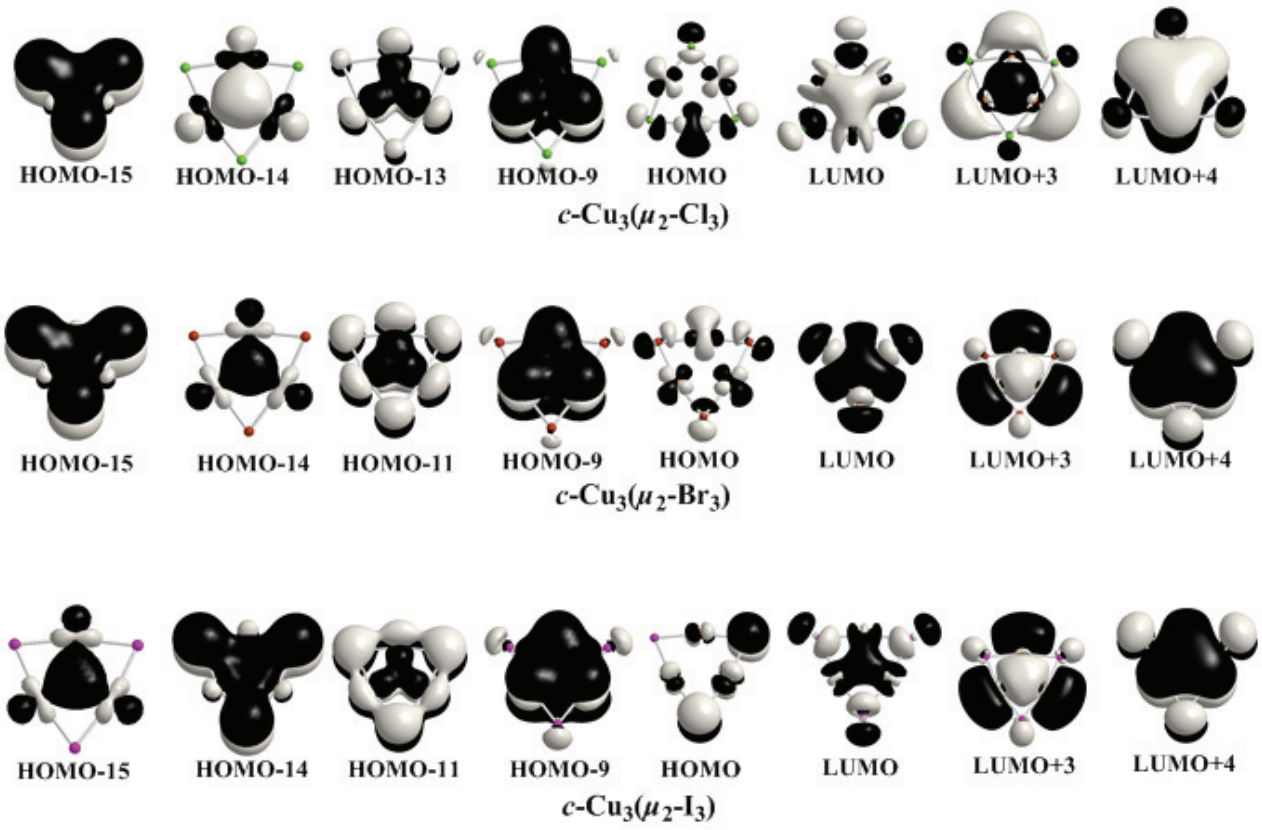
Πίνακας Π4 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}I_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 264

Πίνακας Π5 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}F_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 266

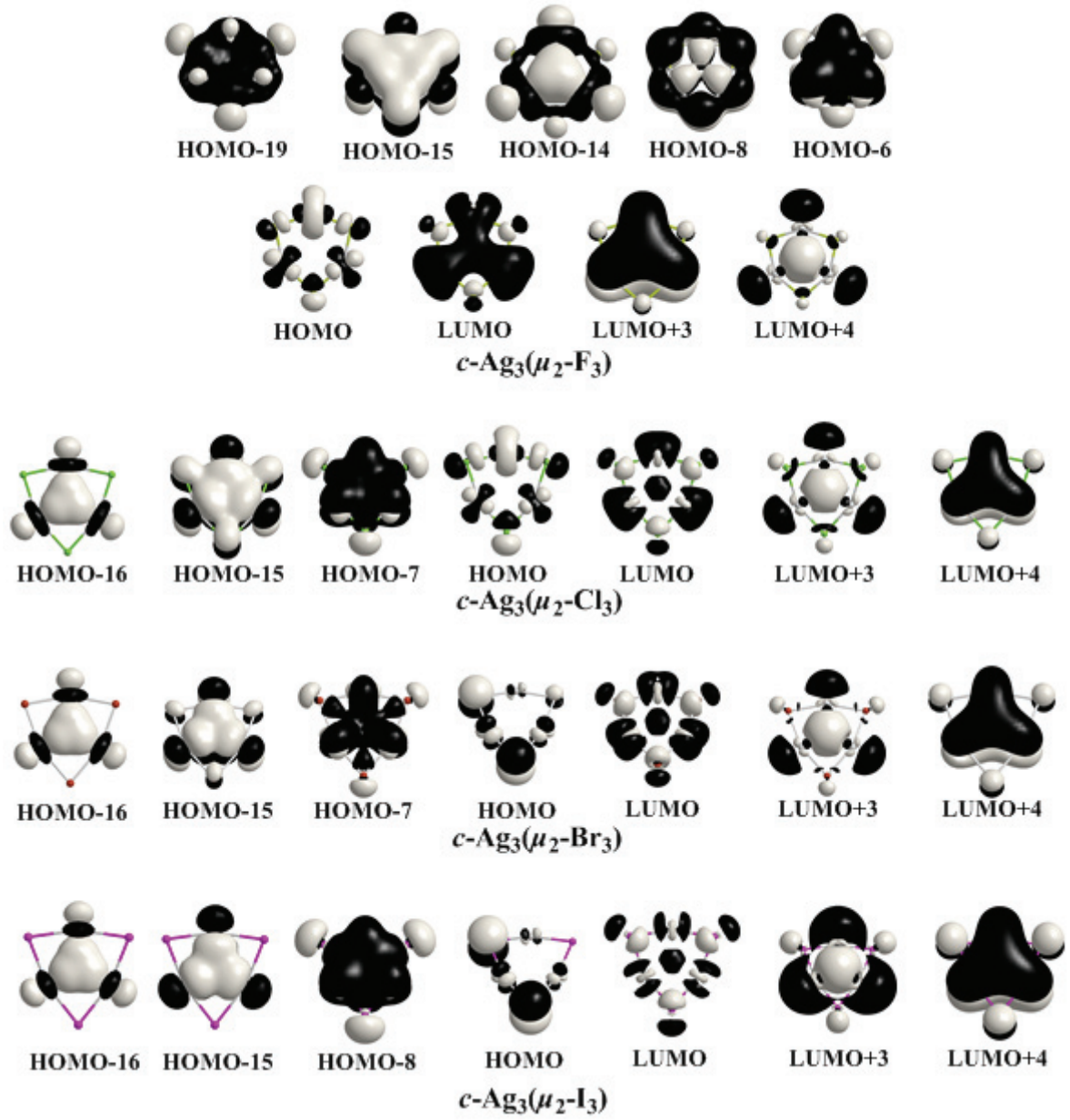
Πίνακας Π6 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Cl_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 267

Πίνακας Π7 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Br_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 269

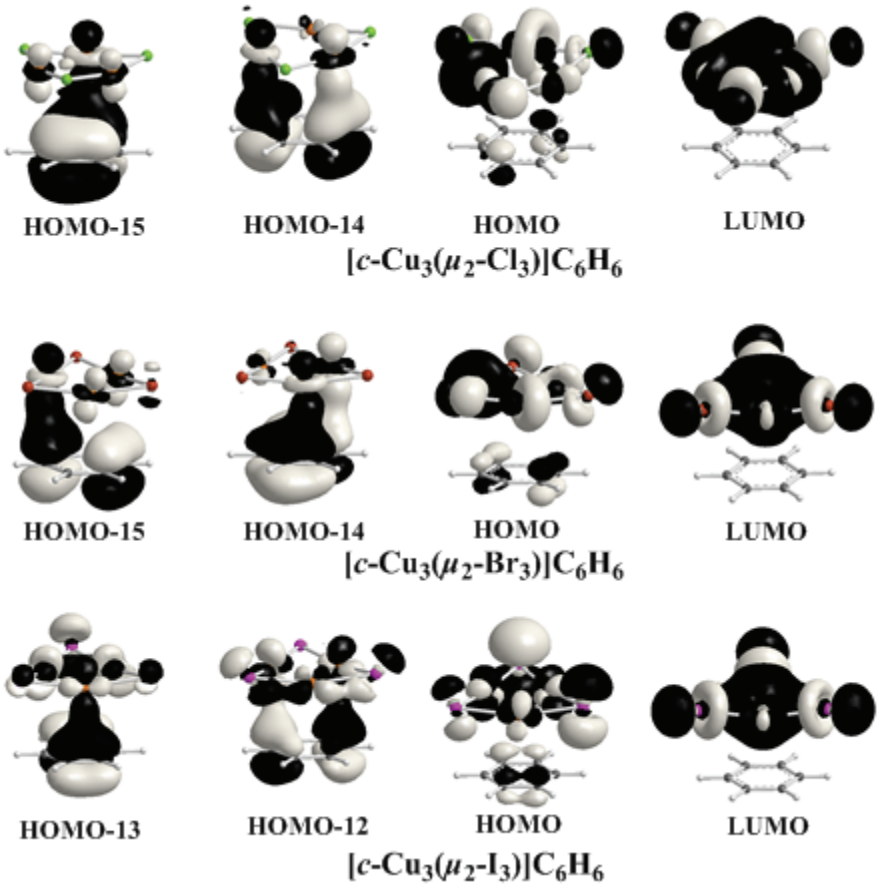
Πίνακας Π8 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων [*c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}I_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP 271



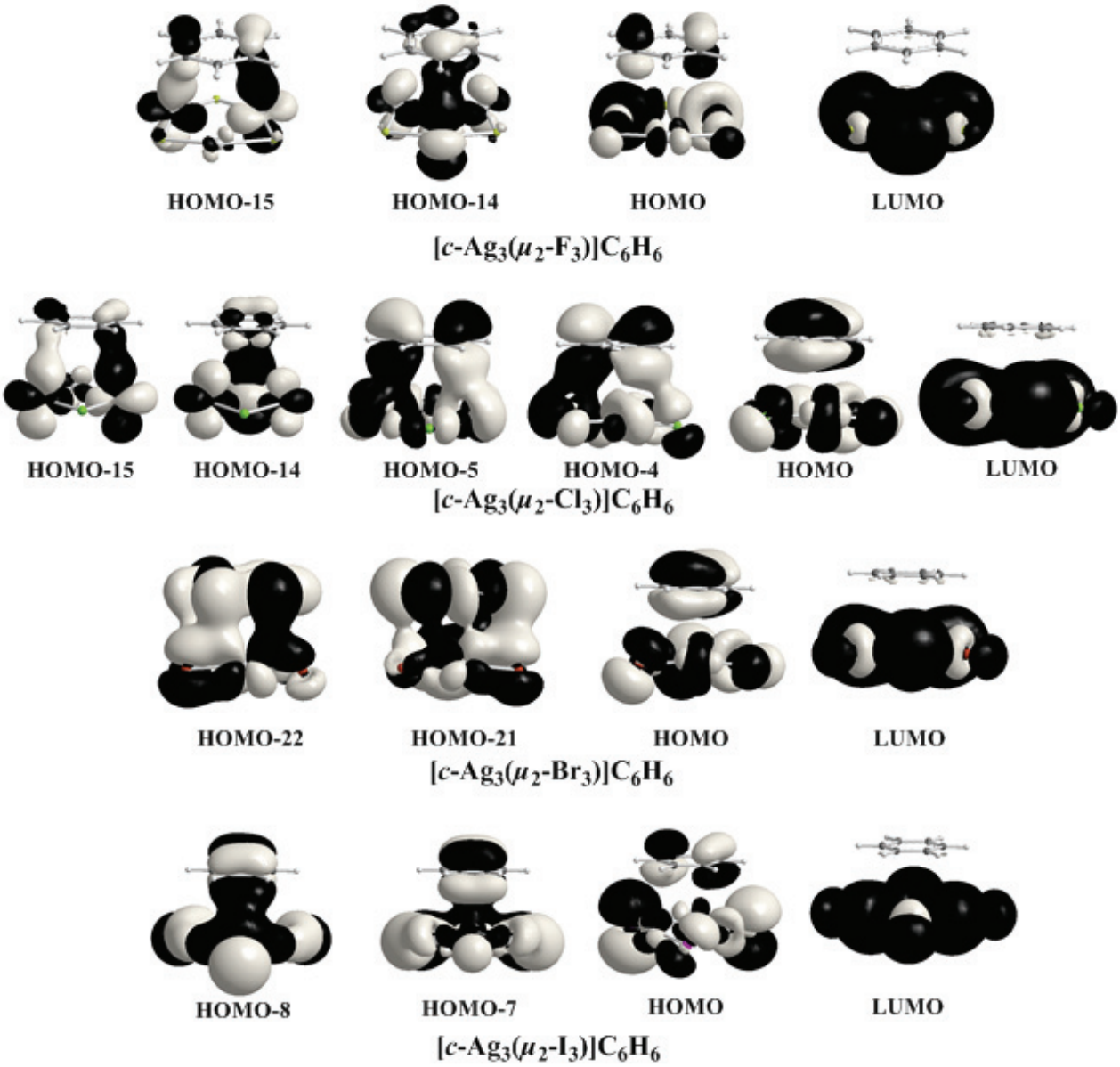
Σχήμα Π1. Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους στα τριγωνικά clusters των CTCs *c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.



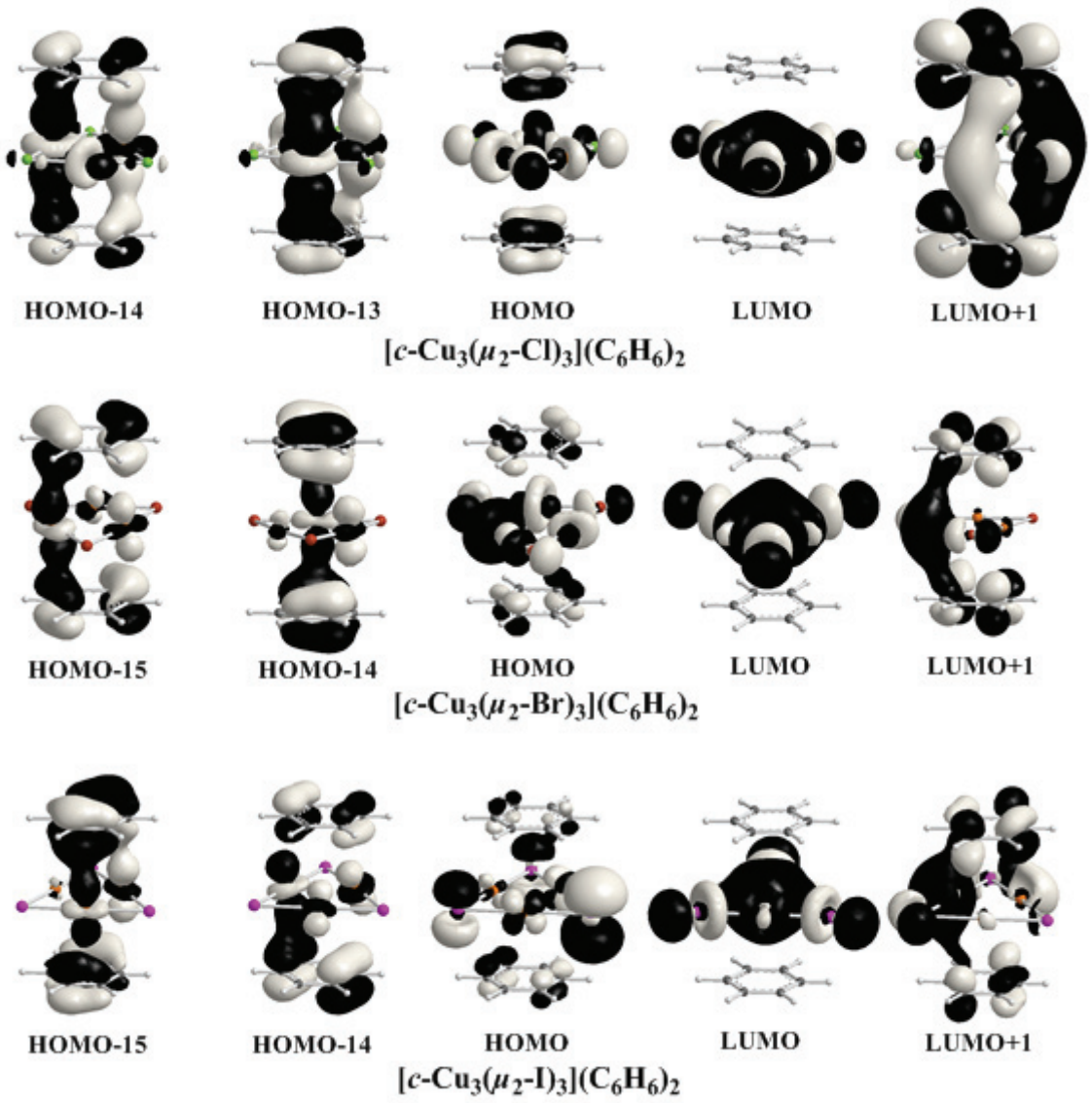
Σχήμα Π2. Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους στα τριγωνικά clusters των CTCs *c*-$Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3$ (X = F, Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.



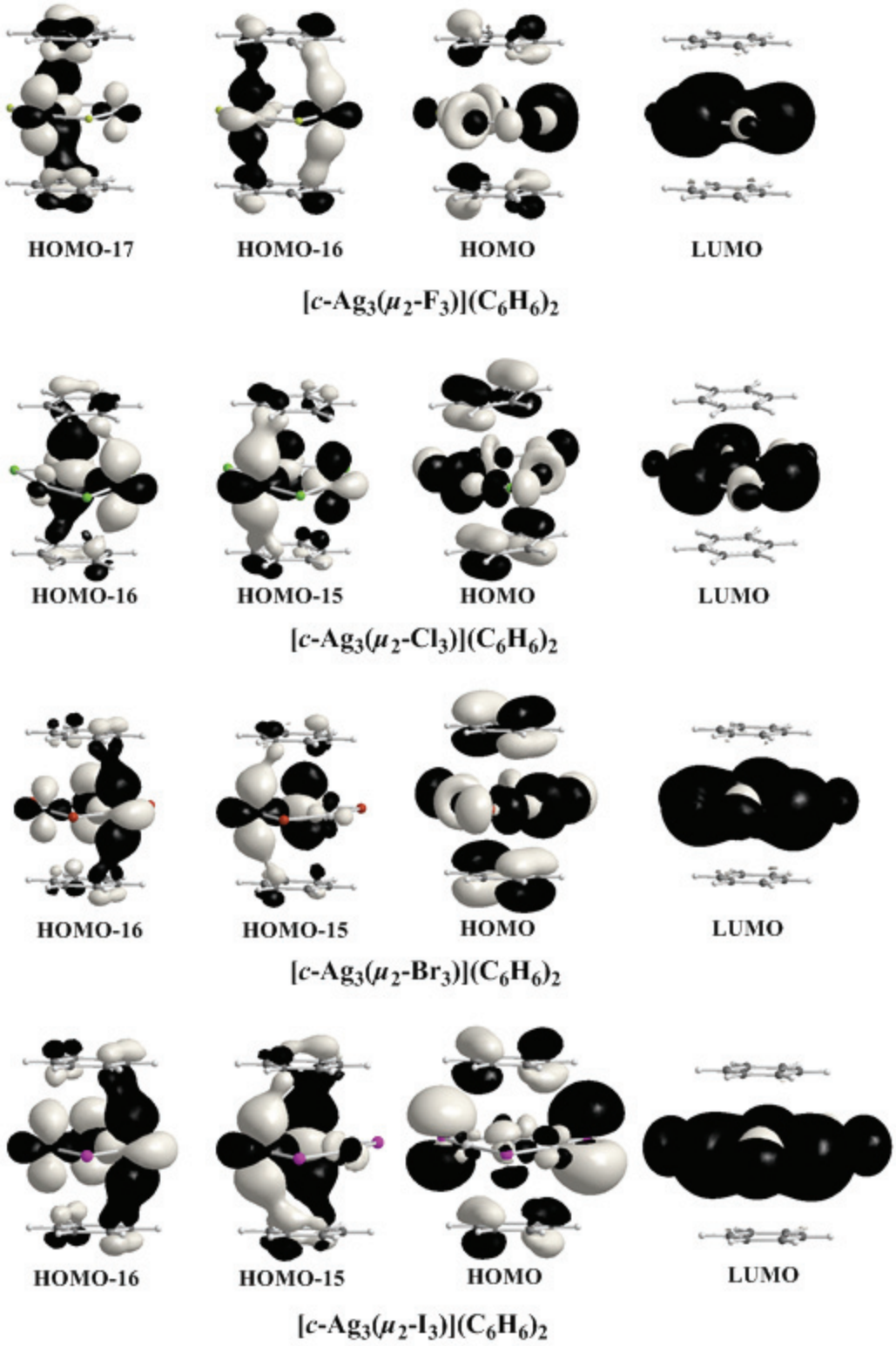
Σχήμα Π3. Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των ενώσεων $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3]C_6H_6$ (X = Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.



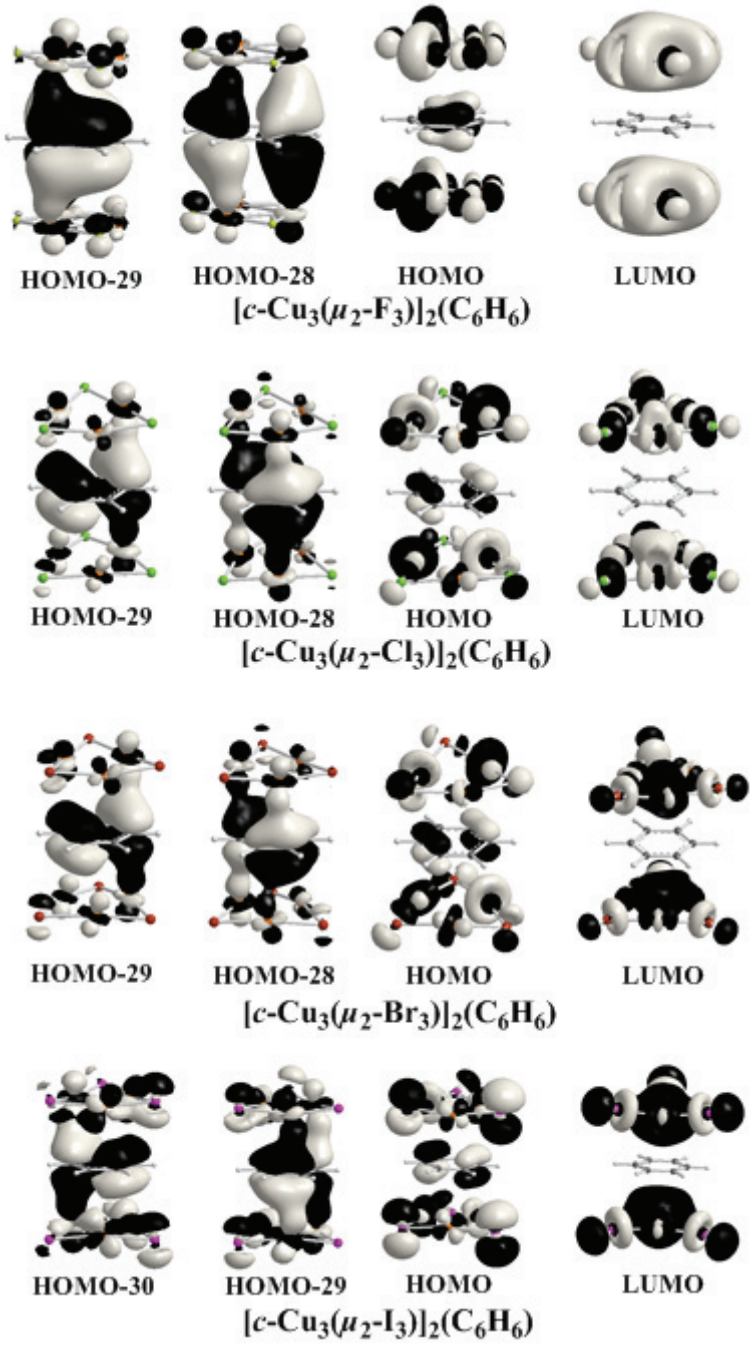
Σχήμα Π4. Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των ενώσεων $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3]C_6H_6$ (X = F, Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.



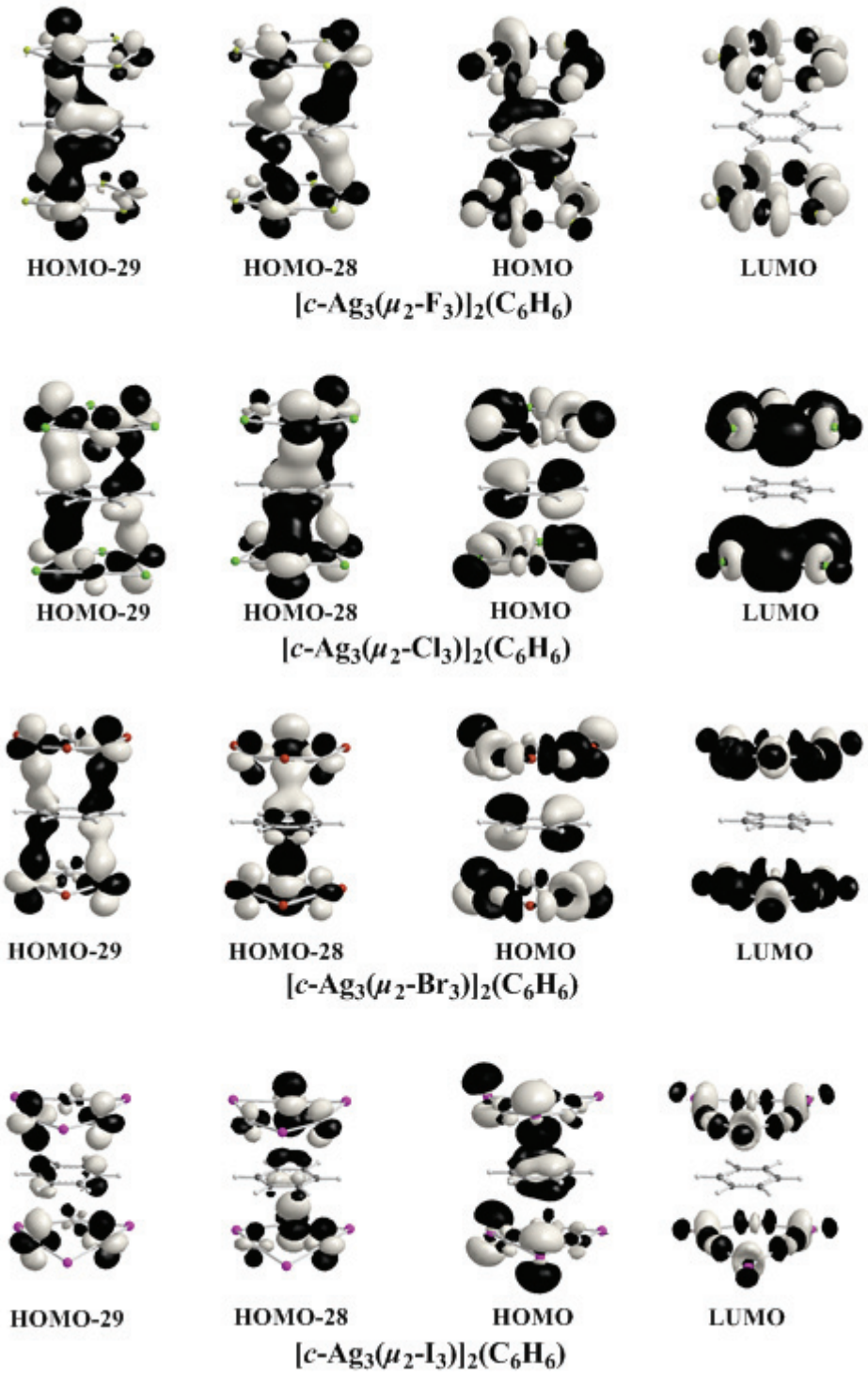
Σχήμα Π5. Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των ενώσεων $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2$ (X = Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.



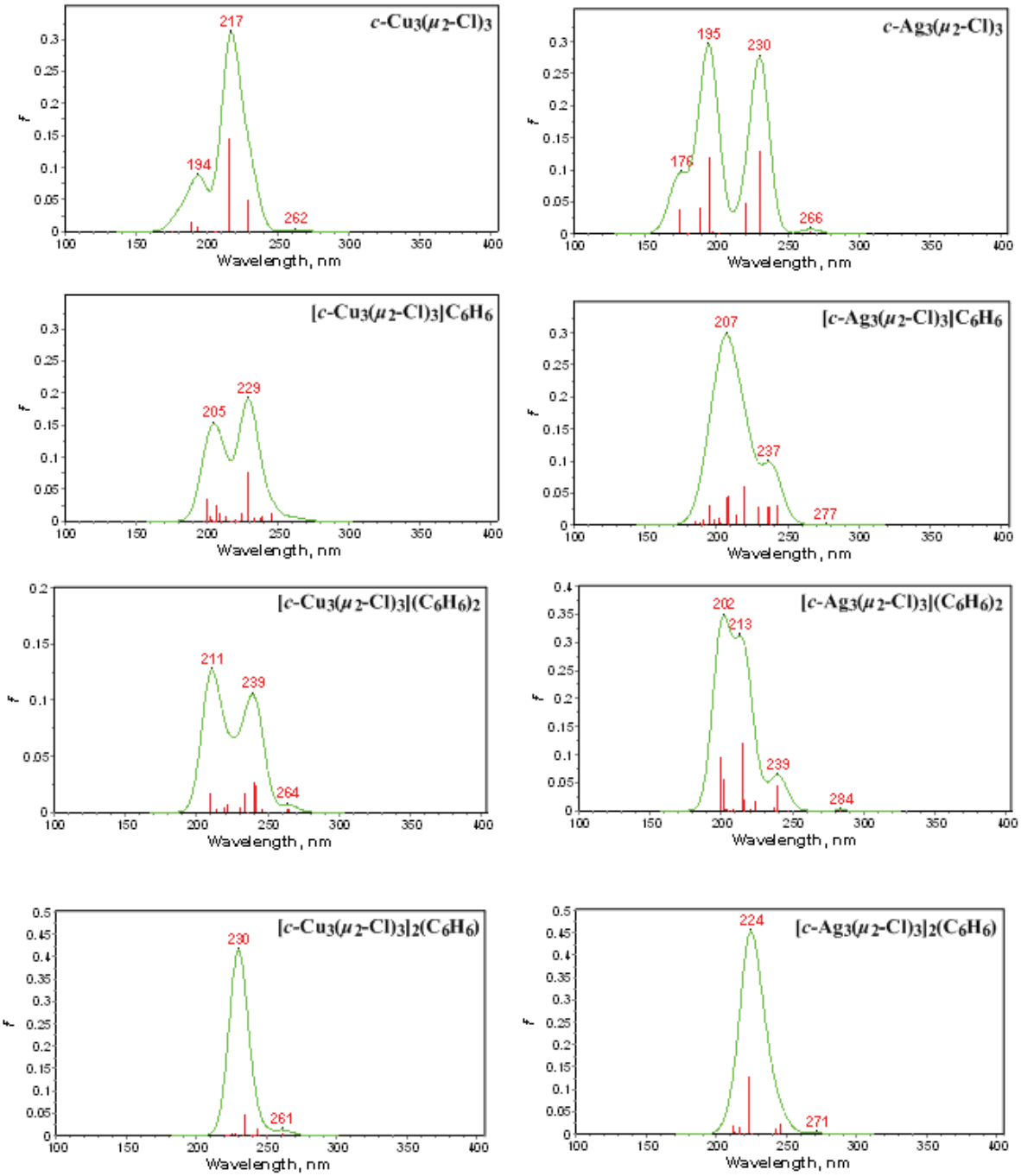
Σχήμα Π6. Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των ενώσεων $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2$ (X = F, Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.



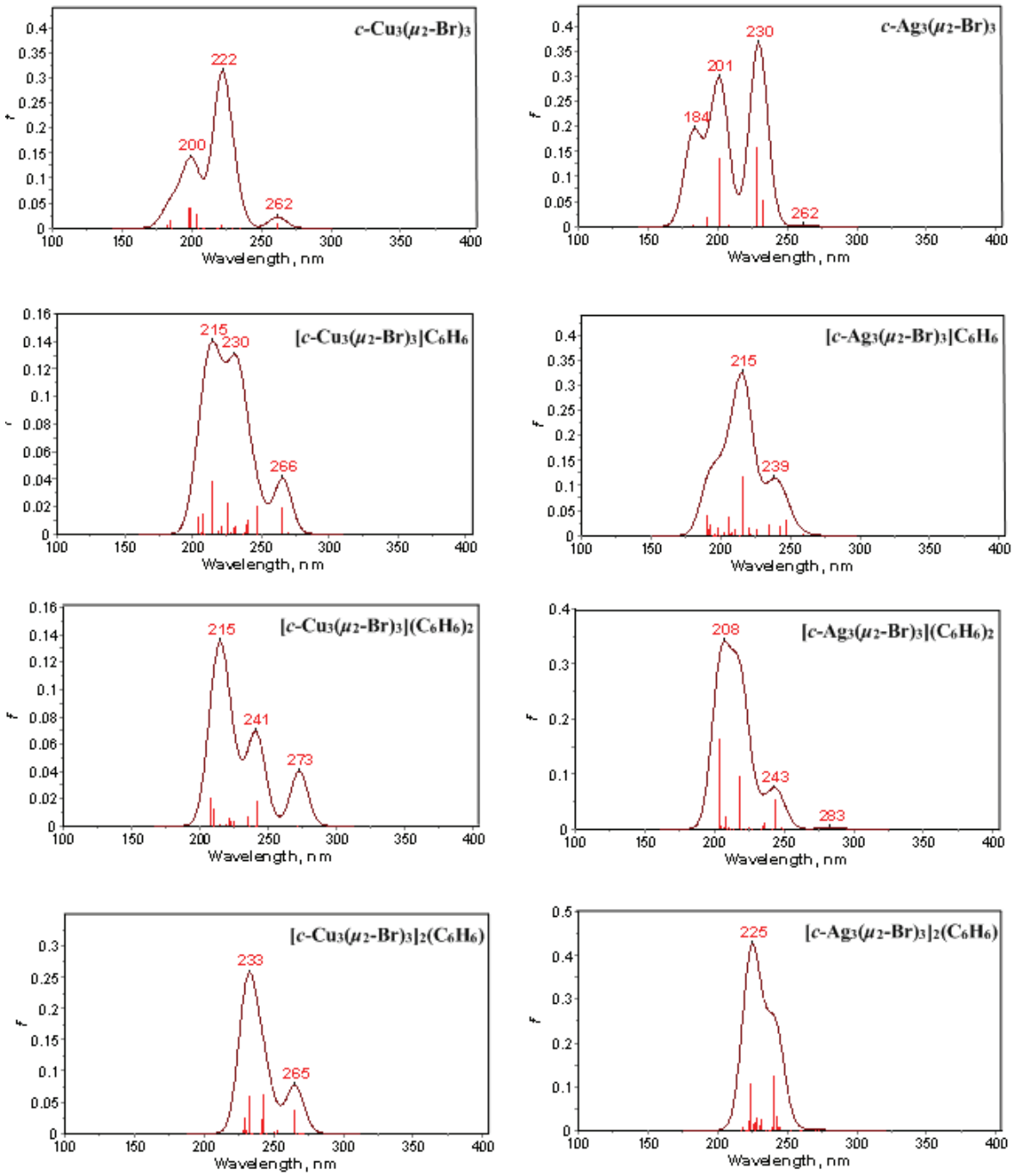
Σχήμα Π7. Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των ενώσεων $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(C_6H_6)$ (X = Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.



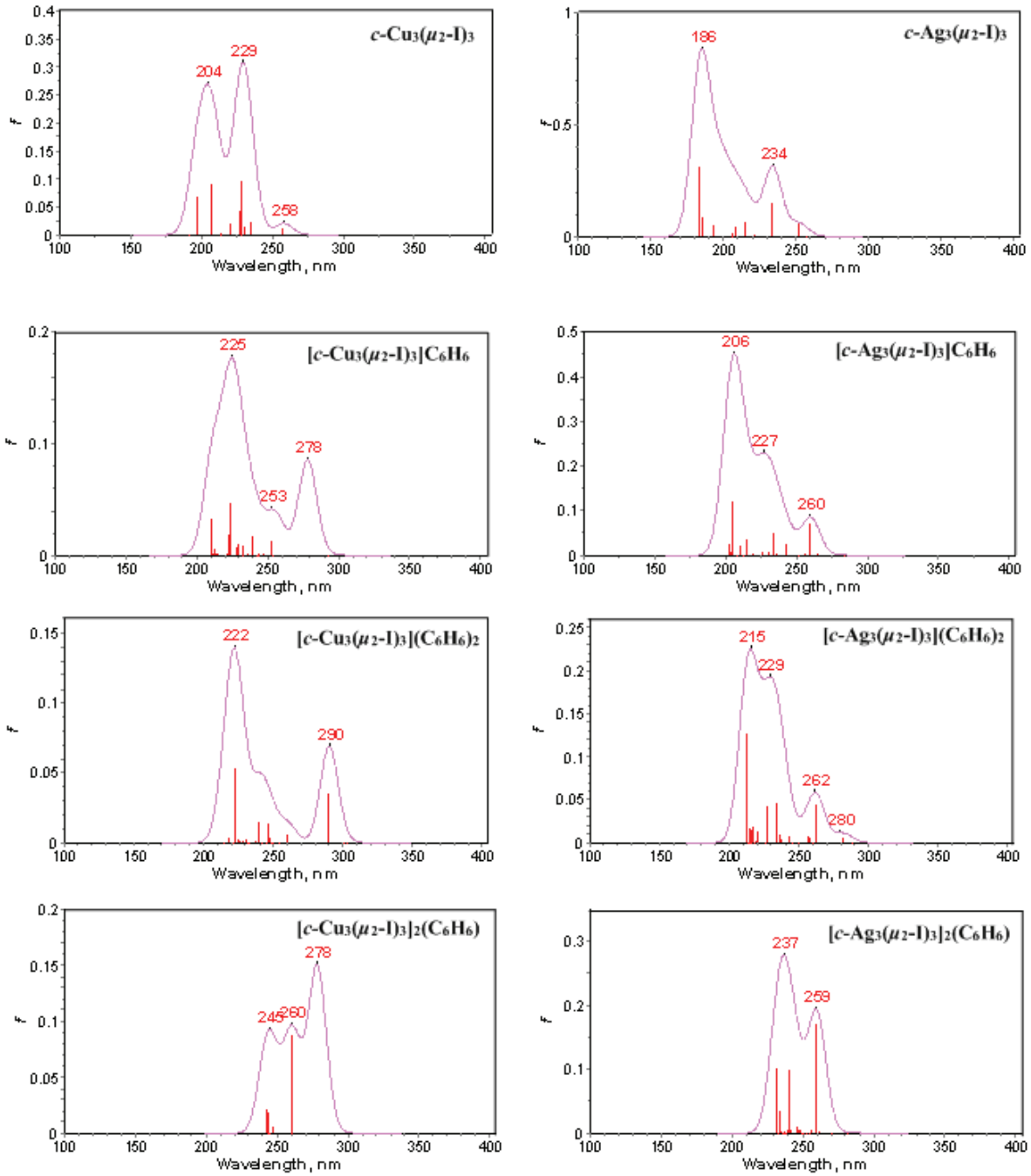
Σχήμα Π8. Τρισδιάστατες επιφάνειες δεσμικών μοριακών τροχιακών σθένους των ενώσεων $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(C_6H_6)$ (X = F, Cl, Br, I) υπολογισμένων στο επίπεδο B97D/Def2-TZVP.



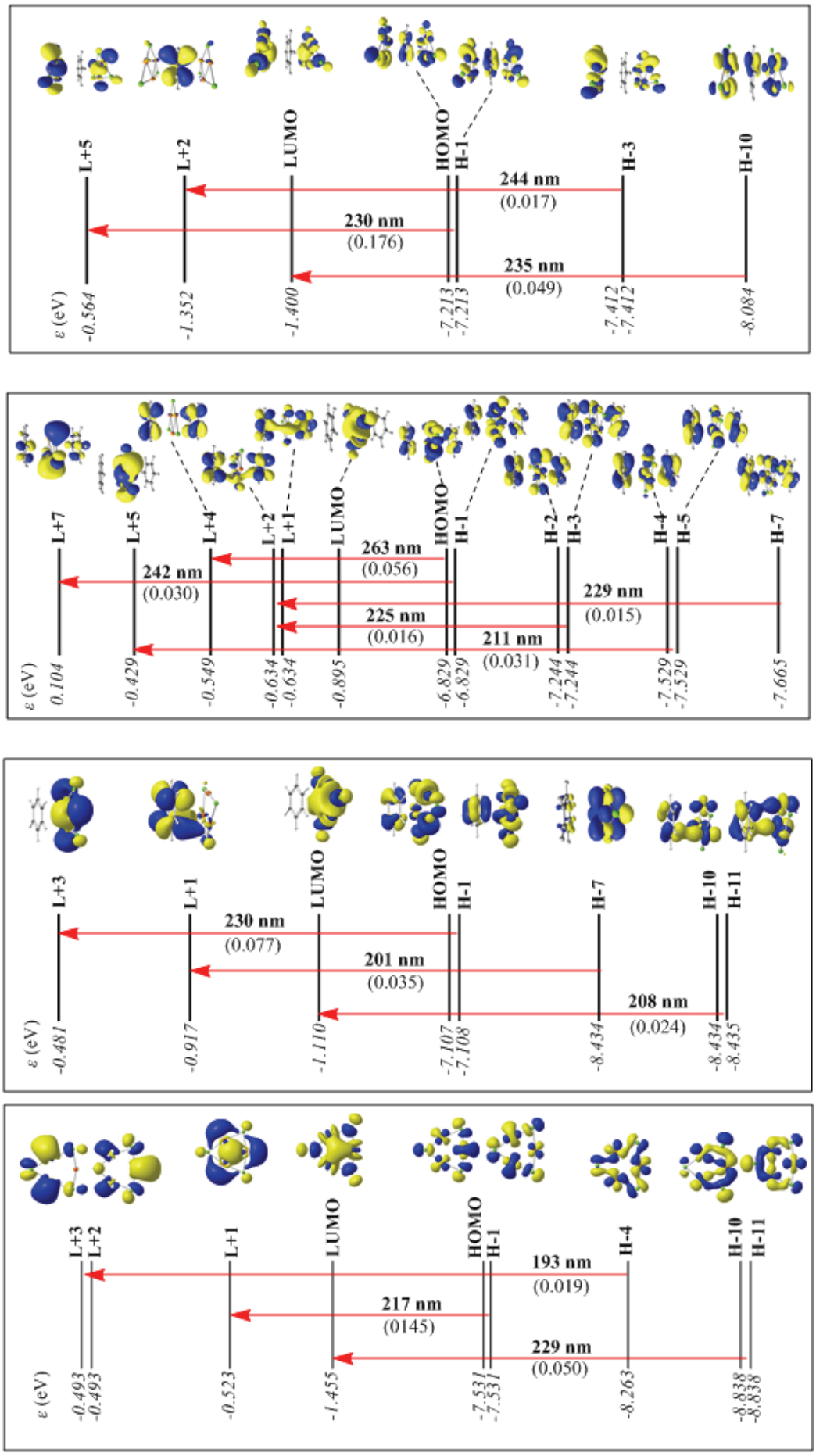
Σχήμα Π9. Φάσματα απορρόφησης (FWHM = 15) των ενώσεων [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; n, m ≤ 2) υπολογισμένων στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



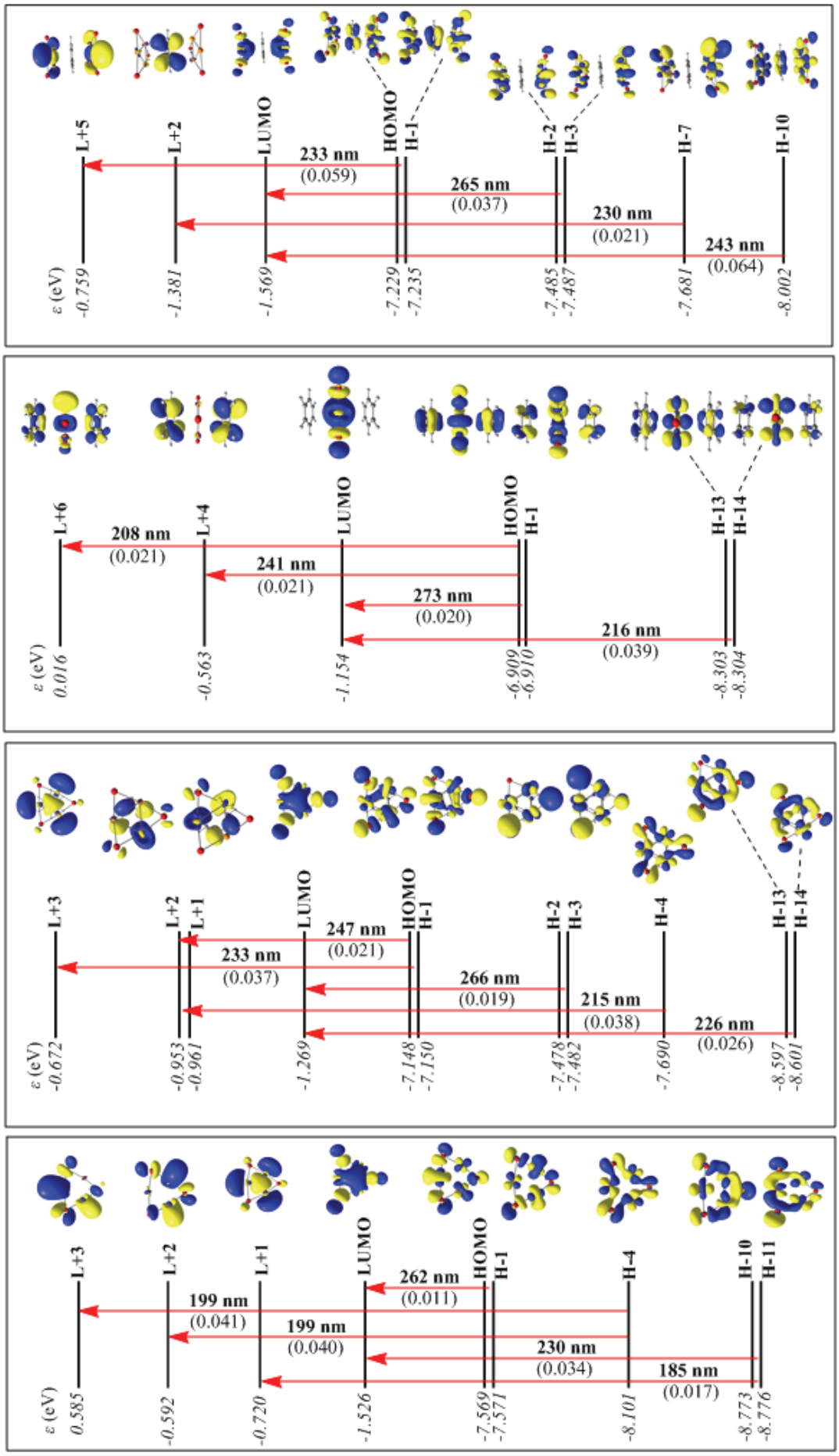
Σχήμα Π10 Φάσματα απορρόφησης (FWHM = 15) των ενώσεων $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; n, m ≤ 2) υπολογισμένων στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



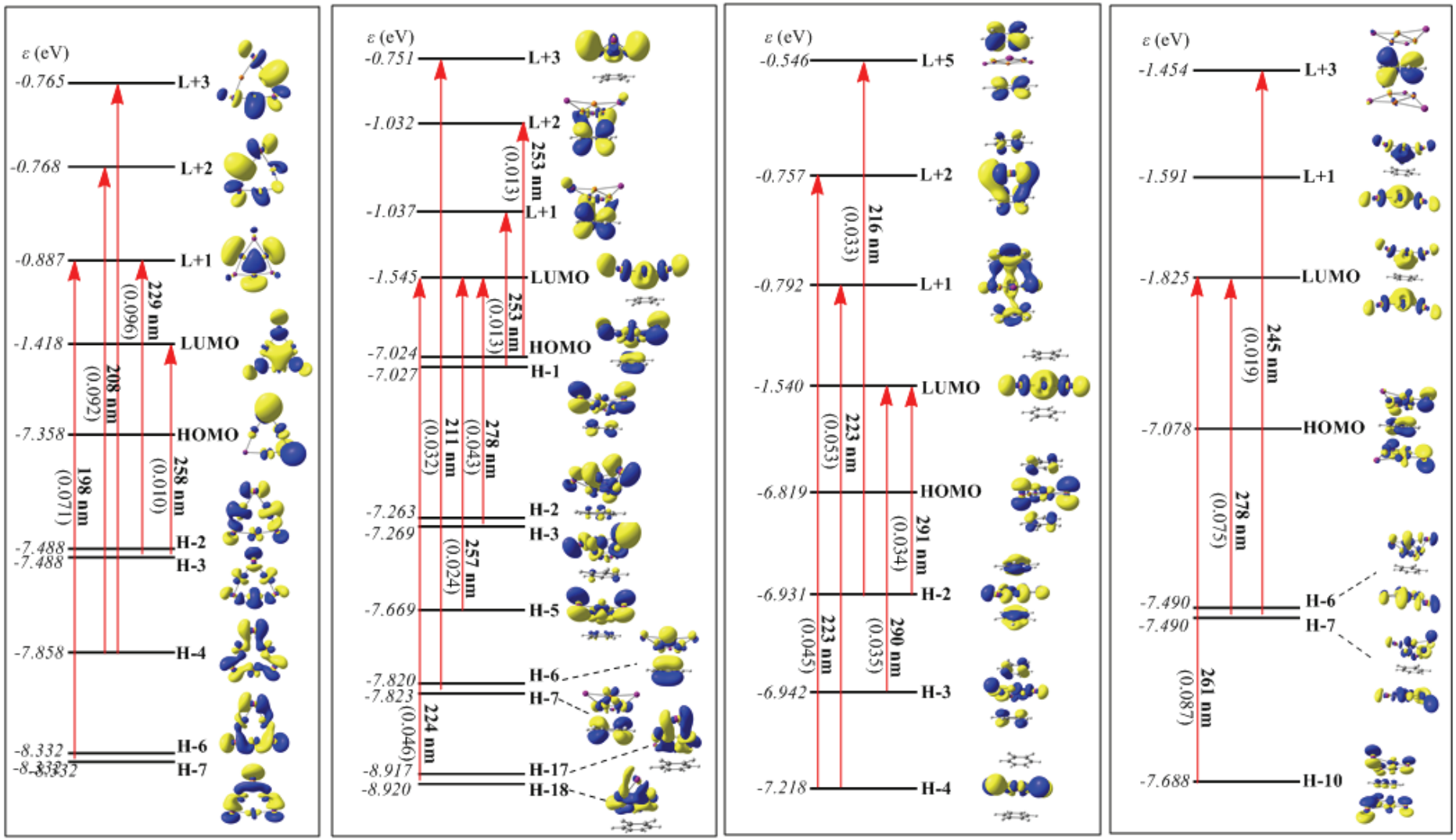
Σχήμα Π11 Φάσματα απορρόφησης (FWHM = 15) των ενώσεων [*c*-$M_3(\mu_2\text{-}I)_3]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu, Ag; n, m ≤ 2) υπολογισμένων στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



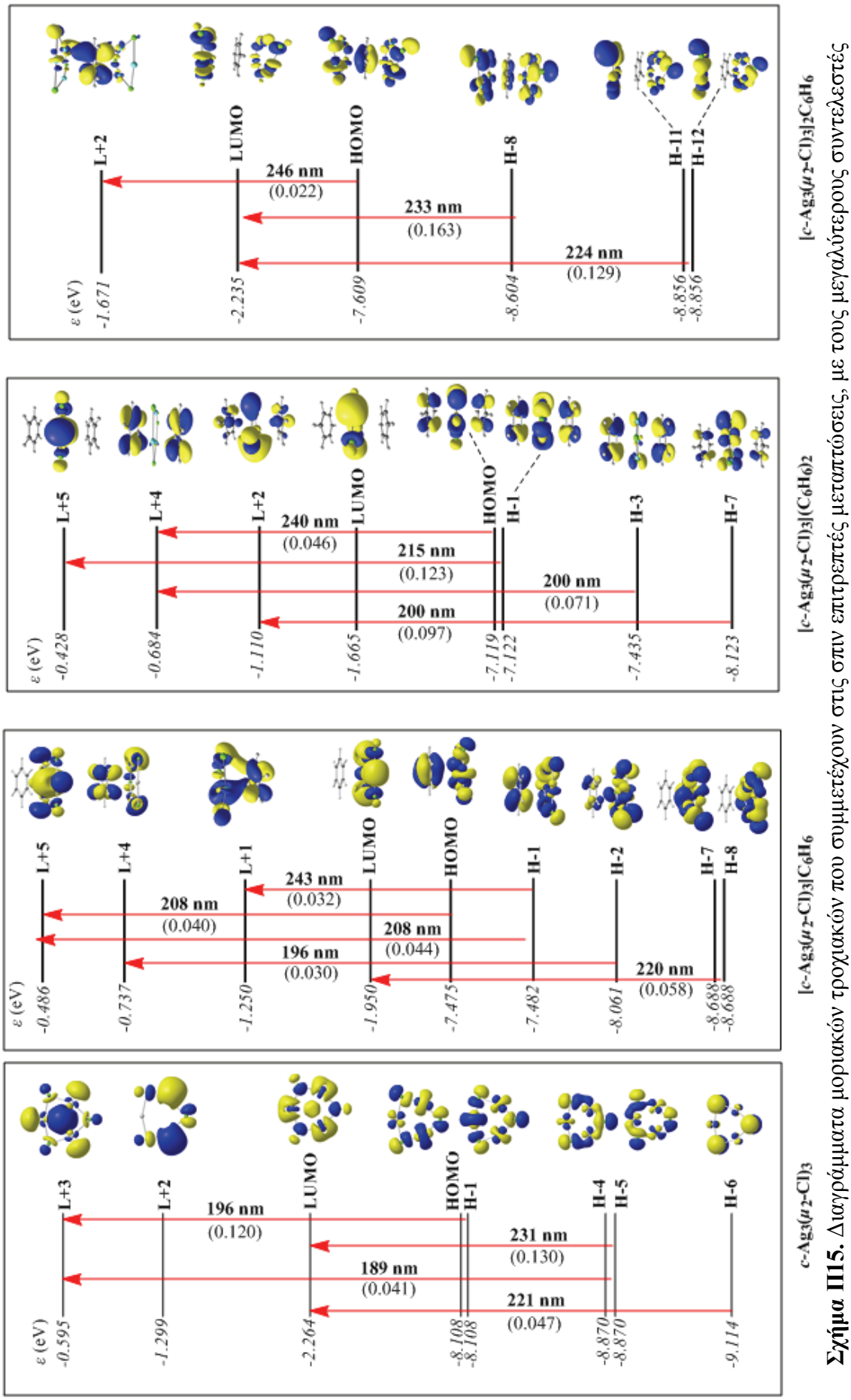
Σχήμα Π12. Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις στην επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI για τις ενώσεις $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Cl_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



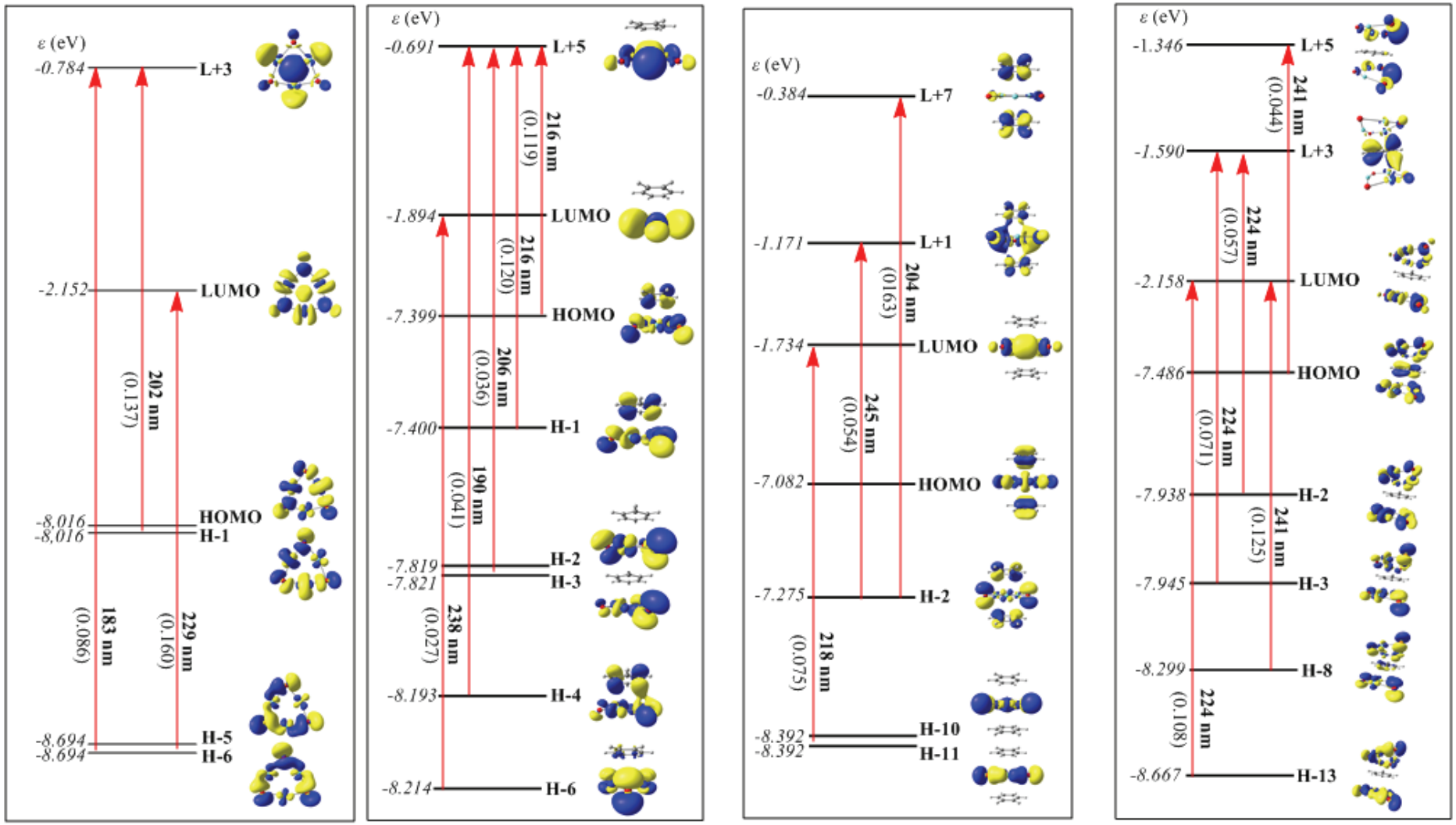
Σχήμα Π13. Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις σπιν επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI για τις ενώσεις [*c*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Br_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



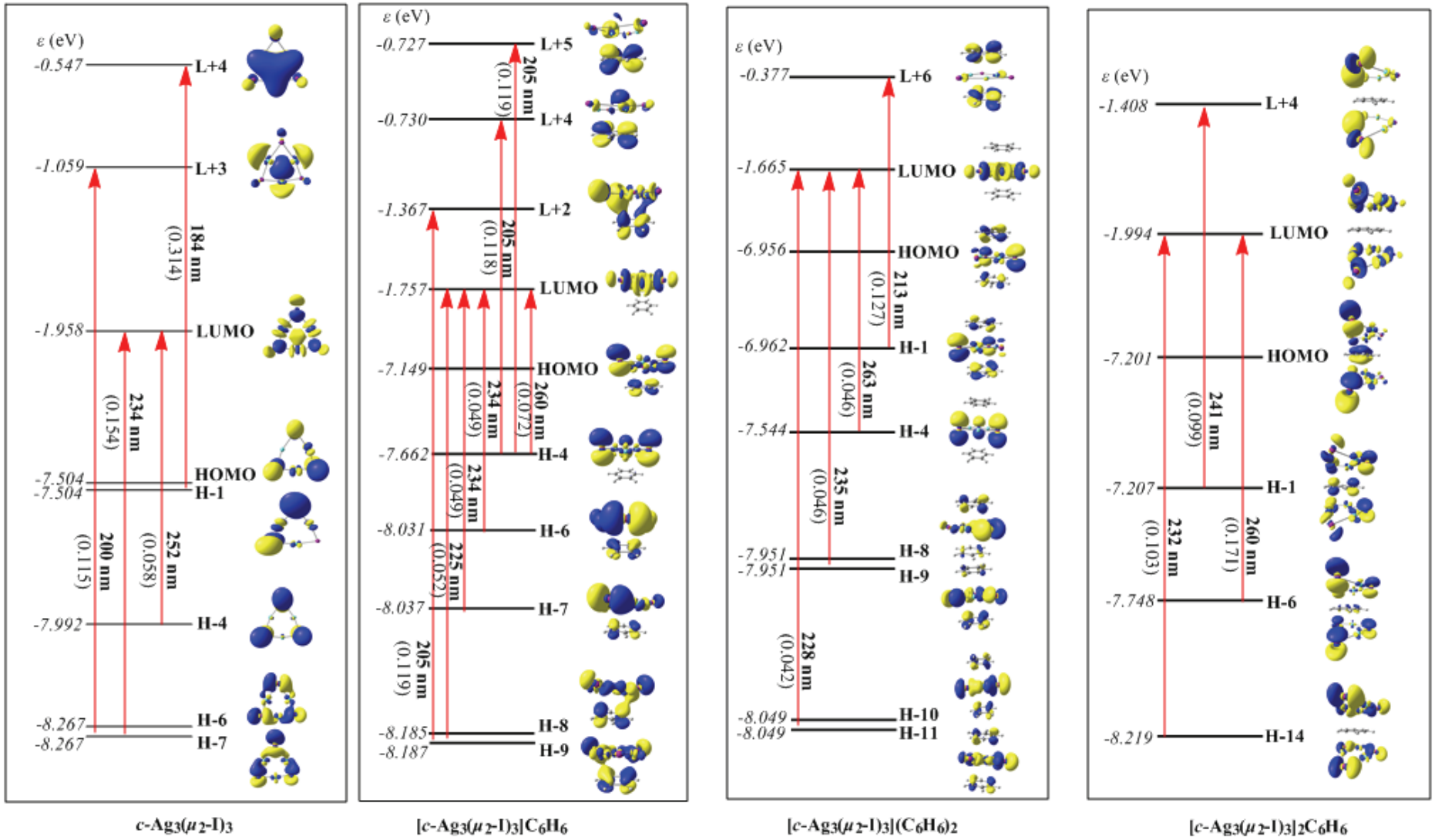
Σχήμα Π14. Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις σπιν επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI για τις ενώσεις $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}I_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



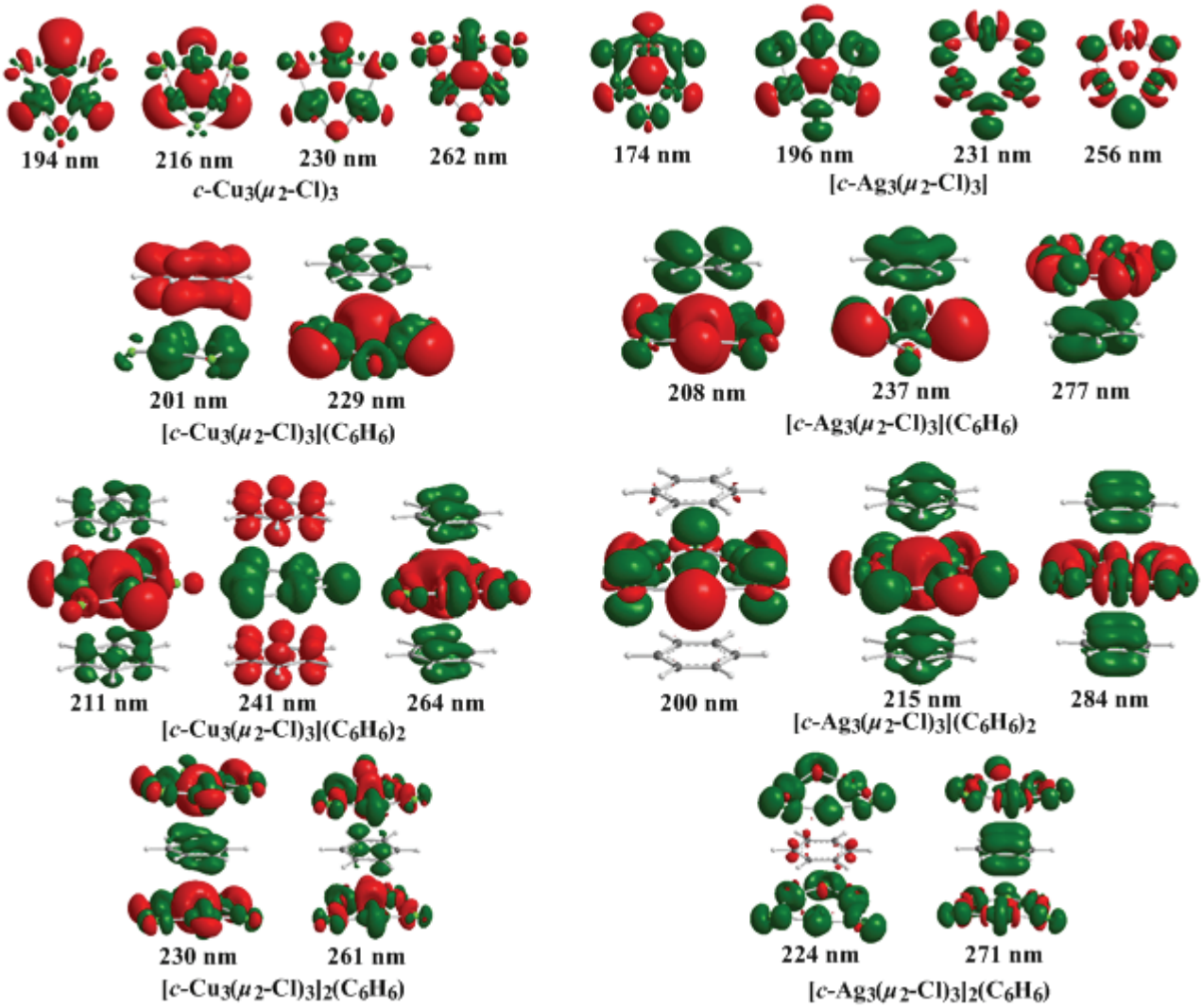
Σχήμα Π15. Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις στην επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI για τις ενώσεις $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Cl_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



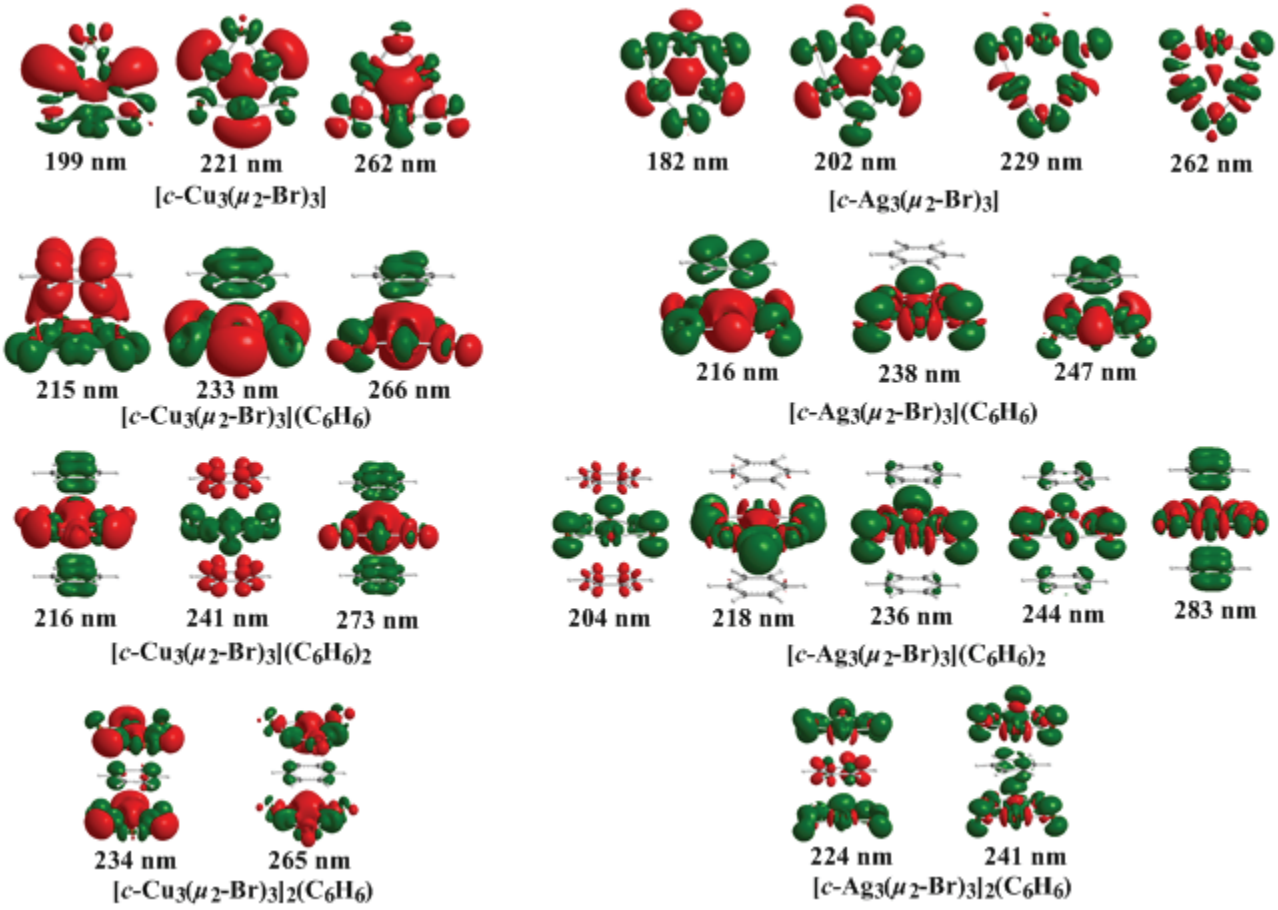
Σχήμα Π16. Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις σπιν επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI για τις ενώσεις $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Br_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



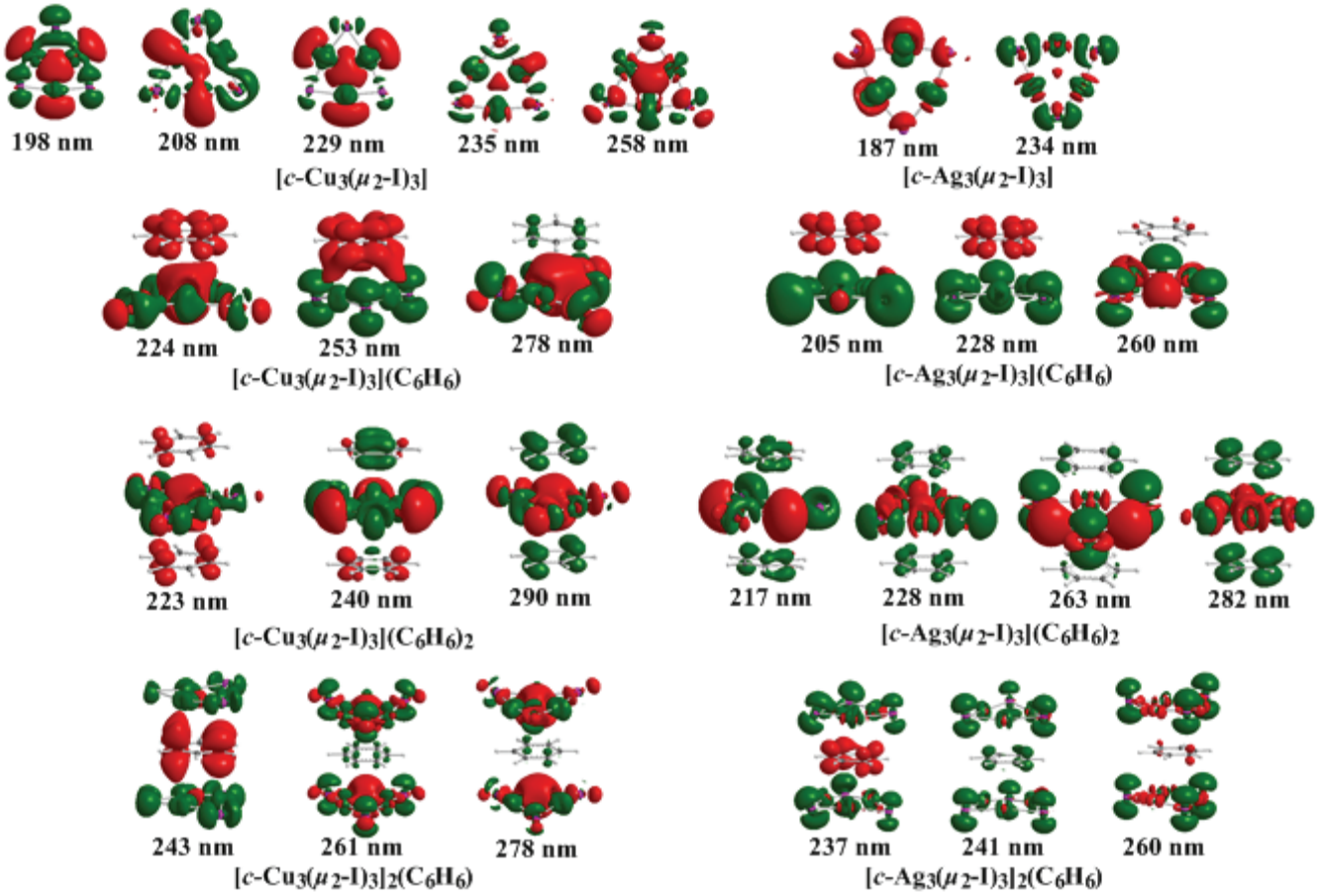
Σχήμα Π17. Διαγράμματα μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στις σπιν επιτρεπτές μεταπτώσεις, με τους μεγαλύτερους συντελεστές CI για τις ενώσεις $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}I_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογιζόμενα στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP



Σχήμα Π18. EDDMs για τις κύριες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των ενώσεων $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Cl_3)]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu ή Ag και n, m ≤ 2) υπολογισμένα στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



Σχήμα Π19. EDDMs για τις κύριες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των ενώσεων $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}Br_3)]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu ή Ag και n, m ≤ 2) υπολογισμένα στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.



Σχήμα Π20. EDDMs για τις κύριες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των ενώσεων $[c\text{-}M_3(\mu_2\text{-}I_3)]_n(C_6H_6)_m$ (M = Cu ή Ag και n, m ≤ 2) υπολογισμένα στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Πίνακας Π1 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}F_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Ηλεκτρονιακή Διέγερση (% ποσοστό)	*E* (eV)	*λ* (nm)	OS, *f*
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F_3)$**			
HOMO→LUMO (73%)	3.630	341.5	0.001
H-11→LUMO (57%)	4.346	285.3	0.005
H-12→LUMO (56%)	4.370	283.7	0.008
HOMO→L+1 (74%)	5.184	239.2	0.033
H-1→L+1 (29%), HOMO→L+2 (50%)	5.199	238.5	0.043
H-4→L+1 (39%), HOMO→L+3 (18%)	5.818	213.1	0.080
H-6→L+1 (17%), H-4→L+2 (30%), H-1→L+3 (20%)	5.841	212.3	0.081
H-7→L+2 (30%), H-4→L+1 (20%), HOMO→L+3 (15%)	6.005	206.5	0.013
H-7→L+2 (13%), HOMO→L+3 (50%)	6.159	201.3	0.067
H-6→L+1 (11%), H-4→L+2 (11%), H-1→L+3 (56%)	6.173	200.9	0.071
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F_3)(C_6H_6)$**			
H-1→L+3 (54%), HOMO→L+4 (23%)	5.144	241.0	0.019
HOMO→L+3 (64%)	5.203	238.3	0.029
H-1→L+3 (18%), HOMO→L+4 (49%)	5.208	238.1	0.041
H-7→L+2 (29%), HOMO→L+5 (29%)	5.722	216.7	0.042
H-7→L+1 (42%), H-1→L+5 (23%)	5.734	216.2	0.014
H-7→L+2 (25%), H-3→L+2 (20%), H-2→L+1 (-23%)	5.766	215.0	0.046
H-3→L+1 (22%), H-2→L+2 (23%), H-1→L+5 (15%)	5.766	215.0	0.074
H-10→L+2 (14%), H-8→L+1 (19%)	5.817	213.2	0.011
H-10→L+2 (11%), H-9→L+1 (25%), H-8→L+1 (15%)	5.865	211.4	0.011
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F_3)(C_6H_6)_2$**			
H-1→L+3 (36%), H-1→L+4 (17%), HOMO→L+4 (36%)	4.714	263.0	0.056
H-4→L+1 (17%), H-1→L+7 (32%), HOMO→L+5 (12%)	5.129	241.8	0.030
H-4→L+2 (17%), H-1→L+5 (13%), HOMO→L+7 (33%)	5.131	241.6	0.029
H-7→L+1 (41%), H-4→L+2 (21%), HOMO→L+6 (10%)	5.425	228.6	0.015
H-7→L+2 (36%), H-4→L+1 (24%), H-1→L+6 (12%)	5.426	228.5	0.015
H-4→L+2 (24%), H-3→L+1 (22%), H-2→L+2 (23%)	5.519	224.7	0.015
H-4→L+1 (22%), H-3→L+2 (23%), H-2→L+1 (23%)	5.519	224.6	0.016
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}F_3)_2(C_6H_6)$**			
H-3→L+2 (19%), H-3→L+3 (24%), H-2→L+2 (27%)	4.551	272.4	0.019
H-1→L+4 (19%), HOMO→L+5 (19%)	5.064	244.8	0.011
H-6→L+2 (13%), H-3→L+5 (20%), H-2→L+4 (14%)	5.169	239.8	0.066
H-6→L+3 (14%), H-3→L+4 (16%), H-2→L+5 (17%)	5.171	239.8	0.067

Πίνακας Π2 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Cl_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Ηλεκτρονιακή Διέγερση (% ποσοστό)	*E* (eV)	*λ* (nm)	OS, *f*
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Cl_3)$**			
HOMO→LUMO (83%)	4.729	262.2	0.002
H-1→LUMO (83%)	4.729	262.2	0.002
H-11→LUMO (38%), H-1→L+3 (18%), HOMO→L+2 (18%)	5.409	229.2	0.050
H-10→LUMO (38%), H-1→L+2 (18%), HOMO→L+3 (18%)	5.409	229.2	0.050
HOMO→L+1 (81%)	5.727	216.5	0.145
H-1→L+1 (81%)	5.727	216.5	0.145
H-11→LUMO (15%), H-11→L+1 (12%), H-4→L+3 (53%)	6.412	193.4	0.019
H-10→LUMO (15%), H-10→L+1 (12%), H-4→L+2 (53%)	6.412	193.4	0.019
H-13→L+1 (25%), H-9→L+2 (16%), H-8→L+3 (16%)	6.553	189.2	0.015
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Cl_3)(C_6H_6)$**			
HOMO→LUMO (71%)	4.715	263.0	0.002
H-1→LUMO (71%)	4.716	262.9	0.002
H-1→L+3 (39%), HOMO→L+3 (41%)	5.403	229.5	0.077
H-1→L+3 (41%), HOMO→L+3 (39%)	5.404	229.4	0.077
H-13→LUMO (31%), H-6→L+1 (13%)	5.523	224.5	0.014
H-14→LUMO (31%), H-6→L+2 (13%)	5.526	224.4	0.014
H-6→L+1 (64%)	5.910	209.8	0.014
H-6→L+2 (64%)	5.913	209.7	0.013
H-10→LUMO (22%), H-10→L+3 (14%), H-5→L+3 (10%)	5.969	207.7	0.024
H-11→LUMO (22%), H-11→L+3 (14%), H-4→L+3 (10%)	5.970	207.7	0.024
H-7→L+2 (18%), H-5→L+2 (12%), H-4→L+1 (11%)	6.175	200.8	0.035
H-7→L+1 (18%), H-5→L+1 (11%), H-4→L+2 (12%)	6.176	200.7	0.035
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Cl_3)(C_6H_6)_2$**			
H-1→L+3 (36%), H-1→L+4 (17%), HOMO→L+4 (36%)	4.714	263.0	0.056
H-4→L+1 (17%), H-1→L+7 (32%), HOMO→L+5 (12%)	5.129	241.8	0.030
H-4→L+2 (17%), H-1→L+5 (13%), HOMO→L+7 (33%)	5.131	241.6	0.029
H-7→L+1 (41%), H-4→L+2 (21%), HOMO→L+6 (10%)	5.425	228.6	0.015
H-7→L+2 (36%), H-4→L+1 (24%), H-1→L+6 (12%)	5.426	228.5	0.015
H-4→L+2 (24%), H-3→L+1 (22%), H-2→L+2 (23%)	5.519	224.7	0.015
H-4→L+1 (22%), H-3→L+2 (23%), H-2→L+1 (23%)	5.519	224.6	0.016
H-14→L+5 (10%), H-5→L+5 (18%), H-4→L+5 (14%)	5.889	210.5	0.031
H-13→L+5 (11%), H-5→L+5 (14%), H-4→L+5 (18%)	5.889	210.5	0.031
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Cl_3)_2(C_6H_6)$**			
H-3→L+2 (19%), H-3→L+3 (24%), H-2→L+2 (27%)	4.551	272.4	0.019
H-1→L+4 (19%), HOMO→L+5 (19%)	5.064	244.8	0.011
H-6→L+2 (13%), H-3→L+5 (20%), H-2→L+4 (14%)	5.169	239.8	0.066
H-6→L+3 (14%), H-3→L+4 (16%), H-2→L+5 (17%)	5.171	239.8	0.067

Πίνακας Π3 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}Br_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Ηλεκτρονιακή Διέγερση (% ποσοστό)	*E* (eV)	λ (nm)	OS, *f*
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Br_3)$**			
HOMO→LUMO (83%)	4.737	261.8	0.011
H-1→LUMO (83%)	4.737	261.7	0.011
H-10→LUMO (35%), H-1→L+2 (17%), HOMO→L+3 (16%)	5.391	230.0	0.032
H-11→LUMO (35%), H-1→L+3 (16%), HOMO→L+2 (17%)	5.391	230.0	0.035
H-1→L+1 (14%), H-1→L+2 (12%), HOMO→L+1 (50%)	5.597	221.5	0.105
H-1→L+1 (63%), HOMO→L+1 (19%)	5.599	221.4	0.137
H-1→L+2 (27%), HOMO→L+1 (13%), HOMO→L+3 (35%)	5.606	221.2	0.034
H-13→LUMO (17%), H-3→L+3 (32%), H-2→L+2 (22%)	6.082	203.9	0.027
H-10→LUMO (13%), H-10→L+1 (10%), H-4→L+2 (54%)	6.224	199.2	0.040
H-11→LUMO (12%), H-4→L+3 (54%)	6.230	199.0	0.041
H-13→L+1 (22%), H-8→L+3 (14%), H-3→L+3 (14%)	6.301	196.8	0.016
H-14→LUMO (58%), H-13→LUMO (14%)	6.484	191.2	0.011
H-10→L+1 (39%), H-6→L+1 (23%)	6.689	185.3	0.017
H-11→L+1 (39%), H-7→L+1 (22%)	6.696	185.2	0.016
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Br_3)(C_6H_6)$**			
H-2→LUMO (45%), H-1→LUMO (43%)	4.670	265.5	0.019
H-3→LUMO (48%), HOMO→LUMO (40%)	4.672	265.4	0.018
H-1→L+1 (41%), HOMO→L+2 (42%)	5.016	247.2	0.021
H-7→LUMO (82%)	5.149	240.8	0.010
H-1→L+3 (37%), HOMO→L+3 (27%)	5.312	233.4	0.037
H-1→L+3 (27%), HOMO→L+3 (37%)	5.312	233.4	0.037
H-13→LUMO (24%), H-4→L+2 (19%), H-1→L+2 (10%)	5.496	225.6	0.023
H-14→LUMO (23%), H-4→L+1 (20%), HOMO→L+2 (10%)	5.497	225.5	0.023
H-14→LUMO (19%), H-4→L+1 (59%)	5.776	214.7	0.038
H-13→LUMO (19%), H-4→L+2 (61%)	5.780	214.5	0.037
H-5→L+3 (21%), HOMO→L+5 (31%)	5.966	207.8	0.013
H-6→L+3 (21%), H-1→L+5 (19%), HOMO→L+4 (14%)	5.967	207.8	0.015
H-7→L+1 (25%)	6.076	204.1	0.013
H-7→L+2 (24%)	6.077	204.0	0.013
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Br_3)(C_6H_6)_2$**			
H-1→LUMO (22%), HOMO→LUMO (62%)	4.548	272.6	0.020
H-1→LUMO (61%), HOMO→LUMO (22%)	4.549	272.6	0.020
H-1→L+2 (13%), H-1→L+3 (56%)	5.113	242.5	0.018
HOMO→L+2 (10%), HOMO→L+3 (60%)	5.116	242.3	0.018
H-3→L+1 (14%), H-1→L+5 (17%), HOMO→L+4 (17%)	5.150	240.8	0.021
H-14→LUMO (29%), H-14→L+3 (12%), H-6→L+3 (23%)	5.743	215.9	0.039
H-13→LUMO (28%), H-13→L+3 (13%), H-5→L+3 (24%)	5.744	215.9	0.039
H-15→LUMO (11%), H-8→L+1 (18%), H-7→L+2 (17%)	5.838	212.4	0.010
H-16→LUMO (29%), H-4→L+1 (33%)	5.875	211.1	0.013
H-17→LUMO (28%), H-4→L+2 (34%)	5.876	211.0	0.013
H-5→L+3 (14%), H-1→L+7 (18%), HOMO→L+6 (22%)	5.961	208.0	0.021

Πίνακας Π3 Συνέχεια

***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}Br_3)_2(C_6H_6)$**			
H-3→LUMO (32%), H-2→LUMO (11%), H-1→L+3 (24%)	4.674	265.3	0.037
H-2→LUMO (29%), HOMO→L+3 (21%)	4.674	265.2	0.036
H-13→L+3 (20%), H-10→LUMO (56%)	5.106	242.8	0.064
H-3→L+2 (54%), H-2→L+2 (23%)	5.125	242.0	0.024
H-2→L+4 (18%), HOMO→L+5 (31%)	5.322	233.0	0.058
H-3→L+4 (16%), H-1→L+5 (29%)	5.331	232.6	0.060
H-7→L+1 (20%), H-6→L+2 (20%)	5.390	230.0	0.020
H-9→L+1 (16%), H-7→L+2 (19%)	5.394	229.9	0.019
H-21→LUMO (7%), H-9→L+2 (7%), H-7→L+2 (9%), H-6→L+1 (8%)	5.398	229.7	0.026
H-7→L+2 (11%)	5.402	229.5	0.018

Πίνακας Π4 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων $[c\text{-}Cu_3(\mu_2\text{-}I_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Ηλεκτρονιακή Διέγερση (% ποσοστό)	*E* (eV)	λ (nm)	OS, *f*
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}I_3)$**			
H-2→LUMO (83%)	4.804	258.1	0.010
H-3→LUMO (83%)	4.805	258.0	0.010
H-6→LUMO (26%), H-3→L+3 (14%), H-2→L+2 (15%)	5.268	235.3	0.020
H-7→LUMO (26%), H-3→L+2 (15%), H-2→L+3 (14%)	5.269	235.3	0.023
H-10→LUMO (14%), H-9→LUMO (52%)	5.362	231.2	0.015
H-10→LUMO (51%), H-9→LUMO (14%)	5.364	231.2	0.016
H-3→L+1 (53%), H-2→L+1 (16%)	5.413	229.0	0.097
H-3→L+1 (13%), H-2→L+1 (53%)	5.413	229.0	0.094
H-4→L+1 (46%), H-3→L+3 (11%), H-2→L+2 (13%)	5.416	228.9	0.011
H-14→LUMO (13%), H-5→LUMO (56%)	5.444	227.8	0.041
H-14→LUMO (21%), H-1→L+3 (25%), HOMO→L+2 (23%)	5.621	220.6	0.020
H-6→LUMO (13%), H-4→L+2 (39%)	5.969	207.7	0.091
H-7→LUMO (13%), H-4→L+3 (39%)	5.973	207.6	0.092
H-14→LUMO (33%), H-14→L+1 (23%), H-5→L+1 (20%)	6.091	203.6	0.016
H-6→L+1 (70%)	6.264	198.0	0.071
H-7→L+1 (70%)	6.267	197.9	0.070
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}I_3)(C_6H_6)$**			
H-2→LUMO (78%), H-1→LUMO (12%)	4.456	278.2	0.043
H-3→LUMO (79%), HOMO→LUMO (11%)	4.458	278.1	0.042
H-5→LUMO (84%)	4.822	257.1	0.024
H-1→L+1 (27%), HOMO→L+1 (13%), HOMO→L+2 (27%)	4.900	253.1	0.013
H-4→L+1 (22%), HOMO→L+3 (27%)	5.177	239.5	0.017
H-4→L+2 (22%), H-1→L+3 (30%)	5.183	239.2	0.018
H-4→L+2 (11%), H-2→L+3 (56%)	5.397	229.7	0.011
H-17→LUMO (19%), H-8→LUMO (12%), H-4→L+2 (15%)	5.536	224.0	0.047
H-18→LUMO (16%), H-4→L+1 (11%)	5.537	223.9	0.045
H-16→LUMO (11%), H-5→L+3 (19%)	5.544	223.6	0.020
H-6→L+3 (22%), H-4→L+4 (19%)	5.881	210.8	0.032
H-7→L+3 (22%), H-4→L+5 (20%)	5.884	210.7	0.032
***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}I_3)(C_6H_6)_2$**			
H-2→LUMO (88%)	4.267	290.6	0.034
H-3→LUMO (87%)	4.277	289.9	0.035
H-9→LUMO (41%), H-1→L+2 (16%)	5.019	247.0	0.013
H-4→L+1 (14%), H-2→L+3 (44%)	5.153	240.6	0.015
H-4→L+2 (13%), H-3→L+3 (42%)	5.169	239.9	0.015
H-20→LUMO (22%), H-13→LUMO (10%), H-4→L+1 (23%)	5.556	223.1	0.053
H-19→LUMO (17%), H-4→L+2 (24%)	5.560	223.0	0.045
H-2→L+5 (11%)	5.740	216.0	0.033

Πίνακας Π4 Συνέχεια

***cyclo*-$Cu_3(\mu_2\text{-}I_3)_2(C_6H_6)$**			
H-6→LUMO (31%), H-4→L+1 (14%), H-1→L+1 (13%)	4.455	278.3	0.074
H-7→LUMO (31%), H-5→L+1 (14%), HOMO→L+1 (13%)	4.455	278.3	0.075
H-11→L+1 (15%), H-10→LUMO (69%)	4.756	260.7	0.087
H-6→L+2 (20%), H-3→L+1 (16%)	5.071	244.5	0.019
H-7→L+3 (10%), H-2→L+1 (27%)	5.071	244.5	0.002
H-7→L+3 (15%), H-6→L+3 (15%), H-3→L+1 (13%)	5.071	244.5	0.019
H-9→L+2 (52%)	5.103	243.0	0.022

Πίνακας Π5 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}F_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Ηλεκτρονιακή Διέγερση (% ποσοστό)	*E* (eV)	λ (nm)	OS, *f*
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}F_3)$**			
HOMO→LUMO (91%)	3.927	315.7	0.003
H-1→LUMO (91%)	3.946	314.2	0.004
H-2→LUMO (84%)	4.364	284.1	0.033
H-3→LUMO (83%)	4.390	282.4	0.036
H-1→L+1 (39%), HOMO→L+2 (44%)	5.449	227.6	0.014
H-3→L+1 (27%), H-2→L+1 (26%), H-2→L+2 (20%)	5.808	213.5	0.033
H-3→L+1 (19%), H-2→L+1 (37%), H-2→L+2 (14%)	5.813	213.3	0.031
H-9→L+2 (10%), HOMO→L+4 (58%)	6.789	182.6	0.063
H-15→LUMO (25%), H-13→L+1 (32%), H-12→L+2 (32%)	6.798	182.4	0.013
H-9→L+1 (-13%), H-1→L+4 (52%)	6.807	182.2	0.054
H-11→L+2 (16%), H-9→L+1 (27%), H-1→L+4 (27%)	6.922	179.1	0.012
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}F_3)(C_6H_6)$**			
H-7→LUMO (27%), H-4→LUMO (25%), H-2→LUMO (21%)	4.677	265.1	0.025
H-6→LUMO (16%), H-5→LUMO (39%), H-3→LUMO (19%)	4.687	264.6	0.028
H-8→LUMO (12%), H-1→L+1 (35%), HOMO→L+2 (36%)	5.154	240.6	0.011
H-16→LUMO (20%), H-3→L+2 (14%), HOMO→L+3 (11%)	5.631	220.2	0.038
H-1→L+4 (41%), HOMO→L+3 (26%)	5.800	213.8	0.015
H-8→L+2 (15%), H-5→L+1 (11%)	6.000	206.6	0.091
H-17→LUMO (14%), H-8→L+1 (13%), H-6→L+2 (15%)	6.006	206.4	0.062
H-8→L+1 (46%)	6.073	204.2	0.014
H-8→L+1 (12%), H-1→L+5 (71%)	6.341	195.5	0.025
H-22→LUMO (22%), H-10→L+1 (18%)	6.457	192.0	0.015
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}F_3)(C_6H_6)_2$**			
H-8→LUMO (19%), H-4→LUMO (36%)	4.779	259.4	0.011
H-10→LUMO (21%), H-5→LUMO (35%), H-1→L+2 (15%)	4.781	259.3	0.012
H-8→LUMO (40%), H-1→L+1 (24%), HOMO→L+2 (12%)	5.017	247.1	0.028
H-10→LUMO (41%), H-1→L+2 (16%), HOMO→L+1 (20%)	5.019	247.0	0.029
H-1→L+3 (12%), H-1→L+4 (28%), HOMO→L+3 (36%)	5.453	227.4	0.081
H-12→LUMO (62%)	5.507	225.2	0.034
H-3→L+1 (45%), H-2→L+2 (44%)	5.588	221.9	0.060
H-16→LUMO (11%), H-6→L+2 (12%), HOMO→L+7 (39%)	5.834	212.5	0.047
H-17→LUMO (11%), H-6→L+1 (11%), H-1→L+7 (40%)	5.835	212.5	0.045
H-10→L+1 (16%), H-8→L+2 (13%), HOMO→L+7 (18%)	6.047	205.0	0.016
H-10→L+2 (13%), H-8→L+1 (16%), H-1→L+7 (17%)	6.049	205.0	0.016
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}F_3)_2(C_6H_6)$**			
H-11→LUMO (16%)	4.570	271.3	0.017
H-14→LUMO (17%), H-14→L+1 (11%)	4.575	271.0	0.015
H-13→LUMO (13%), H-9→LUMO (12%)	4.589	270.2	0.010
H-15→L+1 (16%), H-14→LUMO (16%), H-10→LUMO (34%)	4.832	256.6	0.022
H-8→L+1 (10%), H-1→L+2 (18%), HOMO→L+2 (14%)	5.030	246.5	0.024
H-1→L+3 (11%), HOMO→L+2 (11%), HOMO→L+3 (16%)	5.035	246.2	0.026

Πίνακας Π6 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Cl_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Ηλεκτρονιακή Διέγερση (% ποσοστό)	*E* (eV)	λ (nm)	OS, *f*
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Cl_3)$**			
H-1→LUMO (92%)	4.658	266.2	0.003
HOMO→LUMO (92%)	4.658	266.2	0.003
H-5→LUMO (62%), H-1→L+2 (14%), HOMO→L+1 (14%)	5.371	230.9	0.130
H-4→LUMO (62%), H-1→L+1 (14%), HOMO→L+2 (14%)	5.371	230.9	0.130
H-6→LUMO (81%)	5.601	221.4	0.047
H-5→L+1 (17%), H-4→L+2 (17%), HOMO→L+3 (59%)	6.331	195.8	0.120
H-5→L+2 (17%), H-4→L+1 (17%), H-1→L+3 (59%)	6.331	195.8	0.120
H-5→L+1 (23%), H-4→L+2 (23%), HOMO→L+3 (27%)	6.560	189.0	0.041
H-5→L+2 (23%), H-4→L+1 (23%), H-1→L+3 (27%)	6.560	189.0	0.041
H-8→L+2 (10%), H-4→L+3 (81%)	7.106	174.5	0.038
H-8→L+1 (10%), H-5→L+3 (81%)	7.106	174.5	0.038
H-11→L+2 (34%), H-10→L+2 (13%), H-9→L+1 (13%)	7.359	168.5	0.017
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Cl_3)(C_6H_6)$**			
H-1→L+1 (42%), HOMO→L+2 (37%)	5.097	243.3	0.032
H-4→LUMO (21%), H-1→L+1 (20%), HOMO→L+2 (26%)	5.223	237.4	0.029
H-5→LUMO (30%), H-1→L+2 (35%)	5.232	237.0	0.029
H-6→LUMO (79%)	5.399	229.6	0.028
H-8→LUMO (33%), H-7→LUMO (30%)	5.649	219.5	0.061
H-8→LUMO (28%), H-7→LUMO (31%)	5.652	219.4	0.055
H-9→LUMO (63%), H-3→L+2 (10%)	5.784	214.4	0.016
H-4→L+1 (21%), H-2→L+1 (-13%), H-1→L+4 (31%)	5.934	208.9	0.028
H-5→L+2 (10%), H-1→L+3 (12%), HOMO→L+4 (18%)	5.941	208.7	0.039
H-1→L+3 (11%), HOMO→L+3 (25%), HOMO→L+5 (13%)	5.944	208.6	0.045
HOMO→L+5 (66%)	5.963	207.9	0.040
H-1→L+5 (70%)	5.975	207.5	0.044
H-14→LUMO (15%), H-13→LUMO (12%), H-6→L+1 (30%)	6.118	202.7	0.011
H-12→LUMO (12%)	6.151	201.6	0.029
H-13→LUMO (15%), H-6→L+1 (12%)	6.152	201.5	0.024
H-15→LUMO (14%), H-12→LUMO (40%)	6.207	199.7	0.014
H-4→L+4 (11%), H-3→L+3 (17%), H-2→L+4 (23%)	6.342	195.5	0.030
H-14→LUMO (12%), H-8→L+2 (10%), H-2→L+5 (32%)	6.357	195.0	0.016
H-7→L+2 (13%), H-3→L+4 (-11%), H-3→L+5 (33%)	6.362	194.9	0.014
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Cl_3)(C_6H_6)_2$**			
H-3→L+1 (22%), H-1→L+3 (22%), HOMO→L+4 (22%)	5.160	240.3	0.046
H-10→LUMO (19%), H-2→L+2 (34%), HOMO→L+4 (11%)	5.514	224.8	0.020
H-10→LUMO (32%), H-9→LUMO (16%), HOMO→L+4 (16%)	5.717	216.9	0.020
H-10→LUMO (12%), H-9→LUMO (24%), HOMO→L+5 (39%)	5.758	215.3	0.122
H-11→LUMO (36%), H-1→L+5 (39%)	5.764	215.1	0.124
H-7→L+2 (12%), H-3→L+6 (16%), H-2→L+7 (16%)	6.122	202.5	0.057
H-7→L+2 (30%), H-6→L+1 (28%)	6.190	200.3	0.097
H-3→L+4 (16%), H-2→L+3 (16%)	6.207	199.7	0.071

Πίνακας Π6 Συνέχεια

H-3→L+3 (17%), H-2→L+4 (17%)	6.208	199.7	0.079
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Cl_3)_2(C_6H_6)$**			
H-1→L+3 (40%), HOMO→L+2 (50%)	5.044	245.8	0.022
H-1→L+3 (26%), HOMO→L+1 (14%), HOMO→L+2 (24%)	5.103	243.0	0.011
H-1→L+1 (14%), H-1→L+2 (25%), HOMO→L+3 (25%)	5.103	243.0	0.011
H-8→LUMO (39%), H-1→L+5 (13%), HOMO→L+4 (13%)	5.314	233.3	0.163
H-13→L+1 (10%), H-11→LUMO (20%)	5.545	223.6	0.131
H-12→LUMO (19%)	5.546	223.5	0.127
H-9→LUMO (15%), H-4→LUMO (12%)	5.559	223.1	0.056
H-10→LUMO (15%), H-5→LUMO (12%)	5.559	223.0	0.058
H-16→LUMO (29%), H-7→L+3 (14%), H-6→L+2 (12%)	5.728	216.5	0.015
H-1→L+6 (16%), HOMO→L+7 (17%)	5.835	212.5	0.018
H-1→L+7 (16%), HOMO→L+6 (17%)	5.836	212.4	0.017

Πίνακας Π7 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}Br_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Ηλεκτρονιακή Διέγερση (% ποσοστό)	*E* (eV)	*λ* (nm)	OS, *f*
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Br_3)$**			
HOMO→LUMO (92%)	4.739	261.6	0.002
H-1→LUMO (92%)	4.739	261.6	0.002
H-4→LUMO (81%)	5.324	232.9	0.054
H-5→LUMO (57%), H-1→L+2 (10%), HOMO→L+1 (10%)	5.412	229.1	0.160
H-6→LUMO (57%), H-1→L+1 (10%), HOMO→L+2 (10%)	5.412	229.1	0.160
HOMO→L+3 (76%)	6.145	201.8	0.137
H-1→L+3 (76%)	6.145	201.8	0.137
H-6→L+1 (18%), H-6→L+2 (15%), H-5→L+2 (17%), H-2→L+4 (20%)	6.415	193.3	0.019
H-6→L+2 (29%), H-3→L+4 (20%)	6.415	193.3	0.019
H-8→L+1 (14%), H-7→L+2 (13%), H-5→L+3 (61%)	6.796	182.5	0.086
H-8→L+2 (14%), H-7→L+1 (13%), H-6→L+3 (61%)	6.796	182.5	0.086
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Br_3)(C_6H_6)$**			
H-1→L+1 (38%), HOMO→L+2 (38%)	5.010	247.5	0.032
H-1→L+2 (33%), HOMO→L+1 (39%)	5.095	243.4	0.019
H-6→LUMO (76%)	5.205	238.2	0.027
H-4→LUMO (87%)	5.260	235.7	0.023
H-5→LUMO (87%)	5.262	235.6	0.023
H-3→L+1 (29%), H-3→L+2 (10%), H-2→L+2 (28%)	5.480	226.3	0.014
H-3→L+2 (29%), H-2→L+1 (28%), H-2→L+2 (10%)	5.482	226.2	0.014
H-7→LUMO (43%), HOMO→L+5 (29%)	5.615	220.8	0.016
H-8→LUMO (43%), H-1→L+5 (29%)	5.616	220.8	0.016
H-7→LUMO (18%), HOMO→L+5 (64%)	5.736	216.2	0.119
H-8→LUMO (18%), H-1→L+5 (64%)	5.737	216.1	0.120
H-1→L+3 (29%), HOMO→L+4 (28%)	5.879	210.9	0.012
H-1→L+4 (30%), HOMO→L+3 (28%)	5.880	210.9	0.012
H-2→L+5 (61%)	6.014	206.2	0.036
H-3→L+5 (60%)	6.015	206.1	0.036
H-3→L+4 (34%), H-2→L+3 (38%)	6.186	200.4	0.012
H-3→L+3 (35%), H-2→L+4 (36%)	6.187	200.4	0.012
H-3→L+3 (12%), H-3→L+4 (33%), H-2→L+3 (29%), H-2→L+4 (12%)	6.238	198.8	0.016
H-6→L+5 (29%), H-5→L+4 (22%), H-4→L+3 (22%)	6.431	192.8	0.022
H-9→L+1 (39%), H-4→L+5 (25%)	6.459	192.0	0.014
H-9→L+2 (39%), H-5→L+5 (24%)	6.460	191.9	0.014
H-4→L+5 (38%), H-1→L+6 (18%)	6.511	190.4	0.041
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Br_3)(C_6H_6)_2$**			
H-3→L+2 (21%), H-2→L+1 (35%), H-1→L+3 (13%)	5.071	244.5	0.054
H-8→LUMO (41%), H-6→LUMO (23%)	5.246	236.3	0.011
H-11→LUMO (14%), H-1→L+3 (30%), HOMO→L+4 (32%)	5.679	218.3	0.027
H-10→LUMO (29%), H-1→L+4 (25%), HOMO→L+3 (18%)	5.680	218.3	0.058
H-11→LUMO (50%)	5.682	218.2	0.097
H-10→LUMO (35%), H-1→L+4 (22%), HOMO→L+3 (16%)	5.683	218.2	0.069

Πίνακας Π7 Συνέχεια

H-7→L+2 (29%), H-3→L+4 (13%), H-1→L+7 (13%)	5.959	208.1	0.021
H-6→L+2 (22%), H-1→L+6 (10%)	5.959	208.1	0.022
H-3→L+6 (29%), H-2→L+7 (33%)	6.069	204.3	0.163
H-1→L+7 (11%), HOMO→L+6 (10%)	6.078	204.0	0.036
H-6→L+2 (10%), H-1→L+6 (10%), HOMO→L+7 (10%)	6.079	204.0	0.039
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}Br_3)_2(C_6H_6)$**			
H-10→LUMO (12%), H-8→LUMO (-12%), H-3→L+1 (52%)	5.107	242.8	0.035
H-2→L+1 (14%), H-2→L+2 (16%), HOMO→L+5 (25%)	5.137	241.4	0.044
H-9→L+1 (10%), H-8→LUMO (30%), HOMO→L+4 (16%)	5.143	241.1	0.125
H-8→LUMO (11%), H-3→L+2 (14%), HOMO→L+4 (23%)	5.349	231.8	0.027
H-5→LUMO (13%), H-5→L+1 (16%), H-5→L+2 (31%)	5.370	230.9	0.011
H-6→L+2 (12%), H-4→L+3 (28%), H-4→L+4 (10%)	5.413	229.1	0.028
H-4→LUMO (15%), H-4→L+1 (30%), H-4→L+2 (13%)	5.460	227.1	0.019
H-3→L+2 (33%), H-1→L+5 (29%)	5.464	226.9	0.010
H-5→LUMO (17%), H-5→L+1 (33%), H-5→L+2 (11%)	5.468	226.7	0.014
H-13→LUMO (19%), H-3→L+3 (10%)	5.533	224.1	0.108
H-2→L+3 (33%)	5.536	223.9	0.057
H-12→LUMO (13%), H-3→L+3 (27%), H-1→L+4 (10%)	5.539	223.8	0.071
H-5→L+2 (12%), H-2→L+3 (24%)	5.541	223.8	0.047
H-6→L+3 (44%)	5.564	222.8	0.023

Πίνακας Π8 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων $[c\text{-}Ag_3(\mu_2\text{-}I_3)]_n(C_6H_6)_m$ (n, m ≤ 2) υπολογισμένες στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVP.

Ηλεκτρονιακή Διέγερση (% ποσοστό)	*E* (eV)	λ (nm)	OS, *f*
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}I_3)$**			
H-4→LUMO (74%)	4.919	252.0	0.058
H-6→LUMO (52%), H-3→L+1 (17%), H-2→L+2 (17%)	5.297	234.1	0.154
H-7→LUMO (52%), H-3→L+2 (17%), H-2→L+1 (17%)	5.298	234.0	0.154
H-2→L+3 (69%)	5.752	215.5	0.064
H-3→L+3 (69%)	5.753	215.5	0.064
HOMO→L+4 (60%)	5.933	209.0	0.045
H-1→L+4 (60%)	5.934	209.0	0.045
H-7→L+1 (12%), H-6→L+2 (13%), H-5→L+1 (46%)	6.000	206.7	0.020
H-7→L+2 (13%), H-6→L+1 (11%), H-5→L+2 (48%)	6.000	206.6	0.020
H-6→L+3 (79%)	6.210	199.7	0.115
H-7→L+3 (79%)	6.210	199.7	0.114
H-10→LUMO (26%), H-8→L+1 (51%)	6.388	194.1	0.051
H-9→LUMO (26%), H-8→L+2 (50%)	6.389	194.1	0.052
H-10→LUMO (46%), H-8→L+1 (26%)	6.645	186.6	0.082
H-9→LUMO (46%), H-8→L+2 (26%)	6.646	186.6	0.084
H-8→L+2 (11%), H-5→L+1 (12%), HOMO→L+4 (13%)	6.731	184.2	0.313
H-8→L+1 (11%), H-5→L+2 (11%), H-1→L+4 (13%)	6.731	184.2	0.314
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}I_3)(C_6H_6)$**			
H-4→LUMO (44%), H-1→L+2 (21%), HOMO→L+1 (-28%)	4.772	259.8	0.072
H-3→L+1 (15%), H-3→L+2 (21%), H-2→L+1 (29%)	5.105	242.9	0.023
H-3→L+1 (27%), H-2→L+1 (15%), H-2→L+2 (25%)	5.106	242.8	0.024
H-6→LUMO (68%)	5.297	234.1	0.049
H-7→LUMO (67%)	5.303	233.8	0.049
H-1→L+4 (26%), HOMO→L+5 (27%)	5.441	227.9	0.018
H-8→LUMO (42%), H-5→L+1 (16%)	5.515	224.8	0.051
H-9→LUMO (45%), H-5→L+2 (15%)	5.517	224.7	0.053
H-5→L+2 (52%)	5.768	214.9	0.036
H-9→L+2 (29%), H-3→L+4 (32%)	5.879	210.9	0.018
H-9→L+1 (13%), H-7→L+2 (15%), H-3→L+5 (13%)	5.881	210.8	0.023
H-10→LUMO (26%), H-6→L+1 (20%), H-2→L+4 (17%)	5.924	209.3	0.015
H-7→L+1 (15%), H-6→L+2 (16%), H-3→L+4 (11%)	5.929	209.1	0.019
H-8→L+2 (10%), H-7→L+2 (27%), H-3→L+5 (17%)	5.931	209.0	0.018
H-9→L+1 (11%), H-8→L+2 (13%), H-4→L+4 (12%)	6.038	205.3	0.118
H-9→L+2 (12%), H-8→L+1 (11%), H-4→L+5 (12%)	6.040	205.3	0.119
H-10→L+1 (47%), H-6→L+3 (31%)	6.107	203.0	0.025
H-10→L+2 (44%), H-7→L+3 (33%)	6.113	202.8	0.026

Πίνακας Π8 Συνέχεια

***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}I_3)(C_6H_6)_2$**			
H-4→LUMO (38%), H-1→L+2 (14%), HOMO→L+1 (37%)	4.718	262.8	0.046
H-8→LUMO (68%)	5.278	234.9	0.046
H-9→LUMO (68%)	5.280	234.8	0.046
H-10→LUMO (56%)	5.439	228.0	0.041
H-11→LUMO (56%)	5.441	227.9	0.042
H-1→L+5 (41%), HOMO→L+4 (38%)	5.511	225.0	0.013
H-1→L+4 (38%), HOMO→L+5 (40%)	5.511	225.0	0.012
H-4→L+3 (85%)	5.614	220.8	0.013
H-5→L+1 (48%)	5.710	217.1	0.018
H-6→L+1 (14%), H-6→L+2 (10%), H-5→L+2 (33%)	5.726	216.5	0.015
H-7→L+2 (36%)	5.730	216.4	0.011
H-7→L+1 (28%), H-7→L+2 (10%), H-6→L+2 (17%)	5.765	215.1	0.017
HOMO→L+7 (48%)	5.828	212.7	0.018
H-1→L+6 (50%), HOMO→L+7 (16%)	5.831	212.6	0.127
***cyclo*-$Ag_3(\mu_2\text{-}I_3)_2(C_6H_6)$**			
H-9→L+1 (14%), H-6→LUMO (46%), H-2→L+2 (10%)	4.772	259.8	0.171
H-8→LUMO (10%), H-6→L+3 (17%), H-4→L+1 (21%)	5.235	236.8	0.014
H-8→L+3 (10%), H-7→L+2 (12%)	5.300	233.9	0.036
H-7→L+2 (12%)	5.304	233.8	0.036
H-14→LUMO (20%), H-6→L+3 (17%)	5.335	232.4	0.103

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

Υπερμοριακές στήλες κυκλικών τριπυρηνικών clusters του χρυσού(Ι) με βενζόλιο, εξαφθοροβενζόλιο και βοραζίνη

Περιεχόμενα

Σχήμα Π1 Τρισδιάστατες επιφάνειες της RDG (ισοεπιφάνεια = 0.500) για τις **pff** στοίβες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L), υπολογισμένες στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP 278

Σχήμα Π2 Σχέσεις μεταξύ της ενέργειας αλληλεπίδρασης (ΔE_{int}) και των υπολογισμένων φυσικών ιδιοτήτων των ενώσεων [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(L)_2$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) υπολογισμένων στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP 279

Σχήμα Π3 Τρισδιάστατες επιφάνειες της RDG (ισοεπιφάνεια = 0.500) για τις **pff** στοίβες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(L)_2$, υπολογισμένες στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP 280

Σχήμα Π4 Σχέσεις μεταξύ της ενέργειας αλληλεπίδρασης (Δ*E*int) και των υπολογισμένων φυσικών ιδιοτήτων των ενώσεων [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2$(L) (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) υπολογισμένων στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP 281

Σχήμα Π5 Τρισδιάστατες επιφάνειες της RDG (ισοεπιφάνεια = 0.500) για τις **pff** στοίβες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2$(L), υπολογισμένες στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP 282

Σχήμα Π6 Καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ των ενώσεων [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$] (κόκκινη γραμμή) και των δυαδικών στηλών 1:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](L) (C_6H_6 ανοικτή μπλε γραμμή, C_6F_6 πράσινη γραμμή και $B_3N_3H_6$ σκούρα μπλε γραμμή) όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο GIAO-B3LYP/Def2-TZVPP 283

Σχήμα Π7 Καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ των ενώσεων [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$] (κόκκινη γραμμή) και των δυαδικών στηλών 1:2 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(L)_2$ (C_6H_6 ανοικτή μπλε γραμμή, C_6F_6 πράσινη γραμμή και $B_3N_3H_6$ σκούρα μπλε γραμμή) όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο GIAO-B3LYP/Def2-TZVPP 284

Σχήμα Π8 Καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ των ενώσεων [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$] (κόκκινη γραμμή) και των δυαδικών στηλών 2:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2$(L) ($C_6H_6$ ανοικτή μπλε γραμμή, C_6F_6 πράσινη γραμμή και $B_3N_3H_6$ σκούρα μπλε γραμμή) όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο GIAO-B3LYP/Def2-TZVPP 285

Σχήμα Π9 Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6H_6) (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 286

Σχήμα Π10 Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6F_6) (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 287

Σχήμα Π11 Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]($B_3N_3H_6$) (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 288

Σχήμα Π12 Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6H_6)$_2$ (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 289

Σχήμα Π13 Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6F_6)$_2$ (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 290

Σχήμα Π14 Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]($B_3N_3H_6$)$_2$ (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 291

Σχήμα Π15 Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$_2$(C_6H_6) (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 292

Σχήμα Π16 Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$_2$(C_6F_6) (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 293

Σχήμα Π17 Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$_2$($B_3N_3H_6$) (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 294

Πίνακας Π1 Οι γραμμικές σχέσεις της ΔEint και των συνιστωσών της (ΔE_{disp}, ΔE_{elstat}, ΔE_{orb} και ΔE_{Pauli}) με τις υπολογισμένες φυσικές ιδιότητες που σχετίζονται με τις δυνάμεις διασποράς και τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις 295

Πίνακας Π2 Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των CTCs [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$] (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 296

Πίνακας Π3 Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες

απορρόφησης των 1:1 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6H_6) (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 297

Πίνακας Π4 Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 1:1 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6F_6) (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 298

Πίνακας Π5 Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 1:1 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]($B_3N_3H_6$) (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 299

Πίνακας Π6 Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 1:2 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(C_6H_6)_2$ (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 300

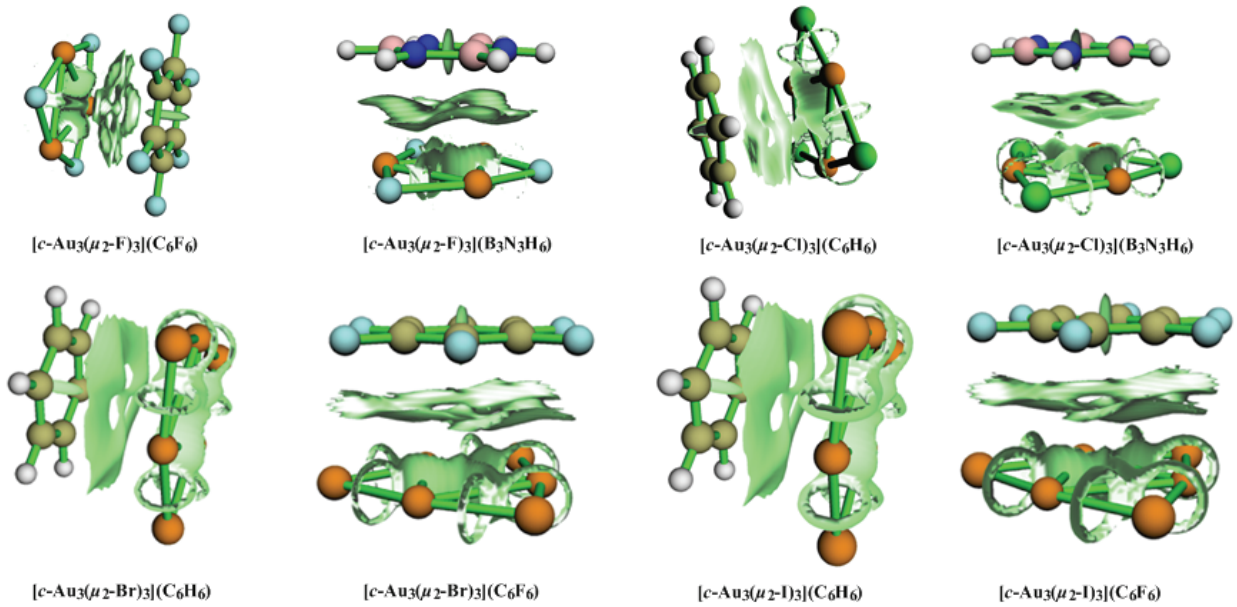
Πίνακας Π7 Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 1:2 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(C_6F_6)_2$ (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 301

Πίνακας Π8 Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 1:2 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(B_3N_3H_6)_2$ (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 302

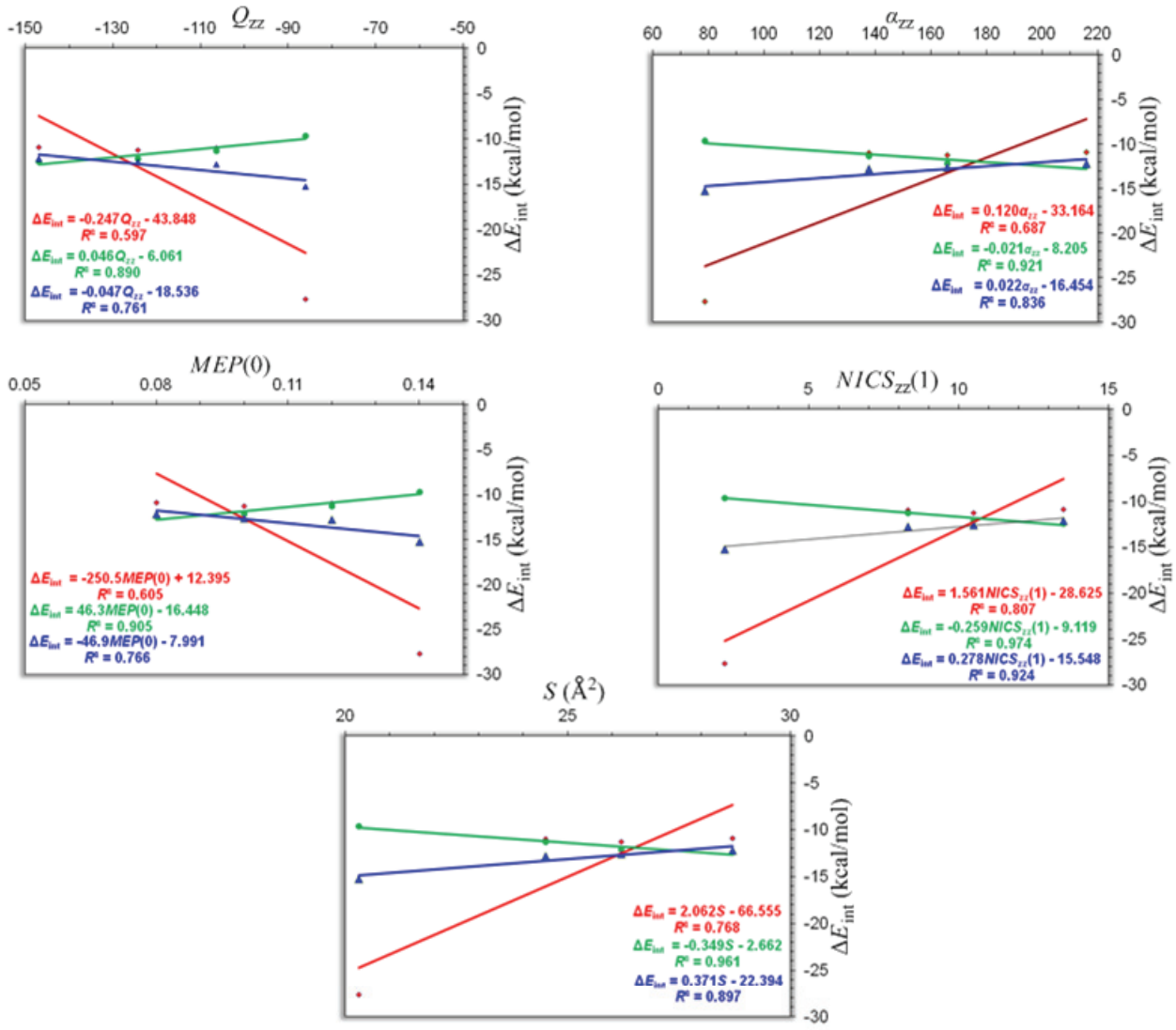
Πίνακας Π9 Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 2:1 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2$($C_6H_6$) (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 303

Πίνακας Π10 Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 2:1 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2$($C_6F_6$) (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 304

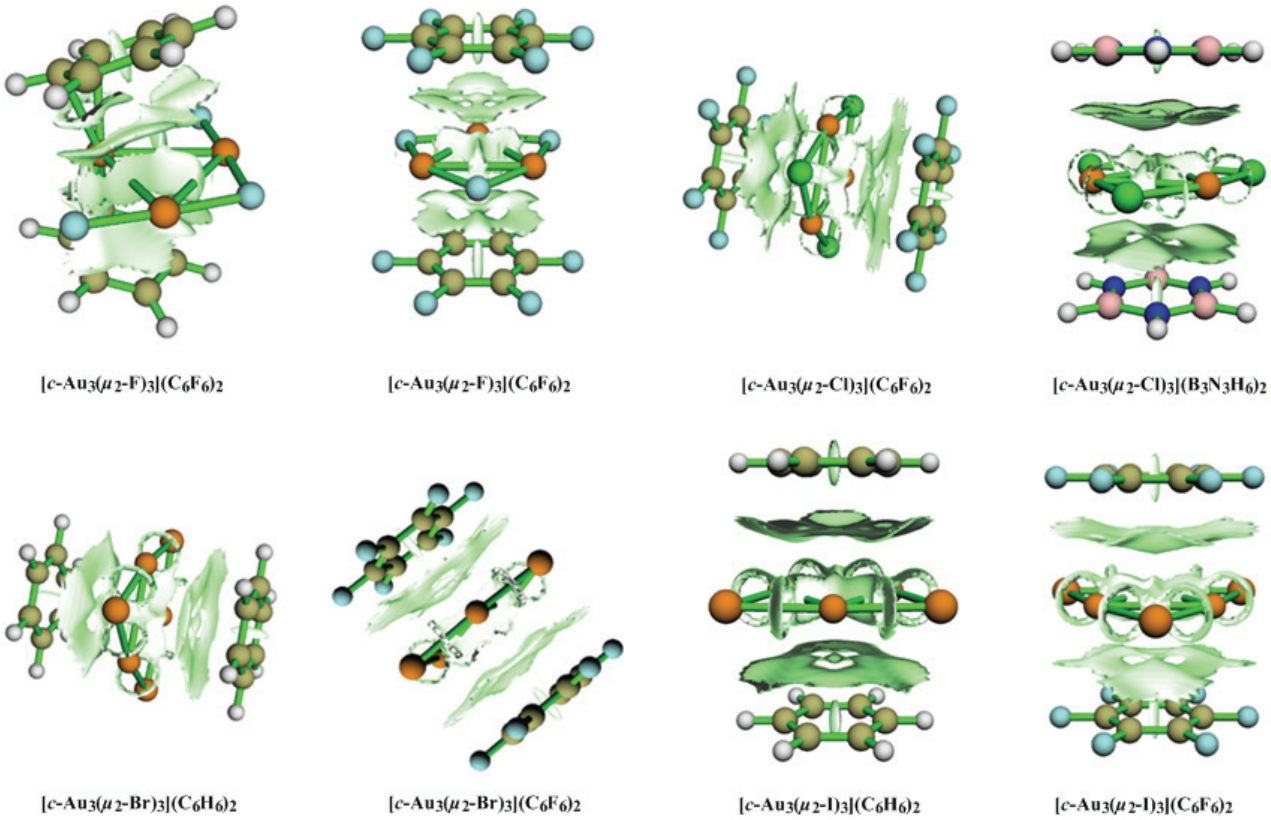
Πίνακας Π11 Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 2:1 adducts [*c* -$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2$($B_3N_3H_6$) (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP 305



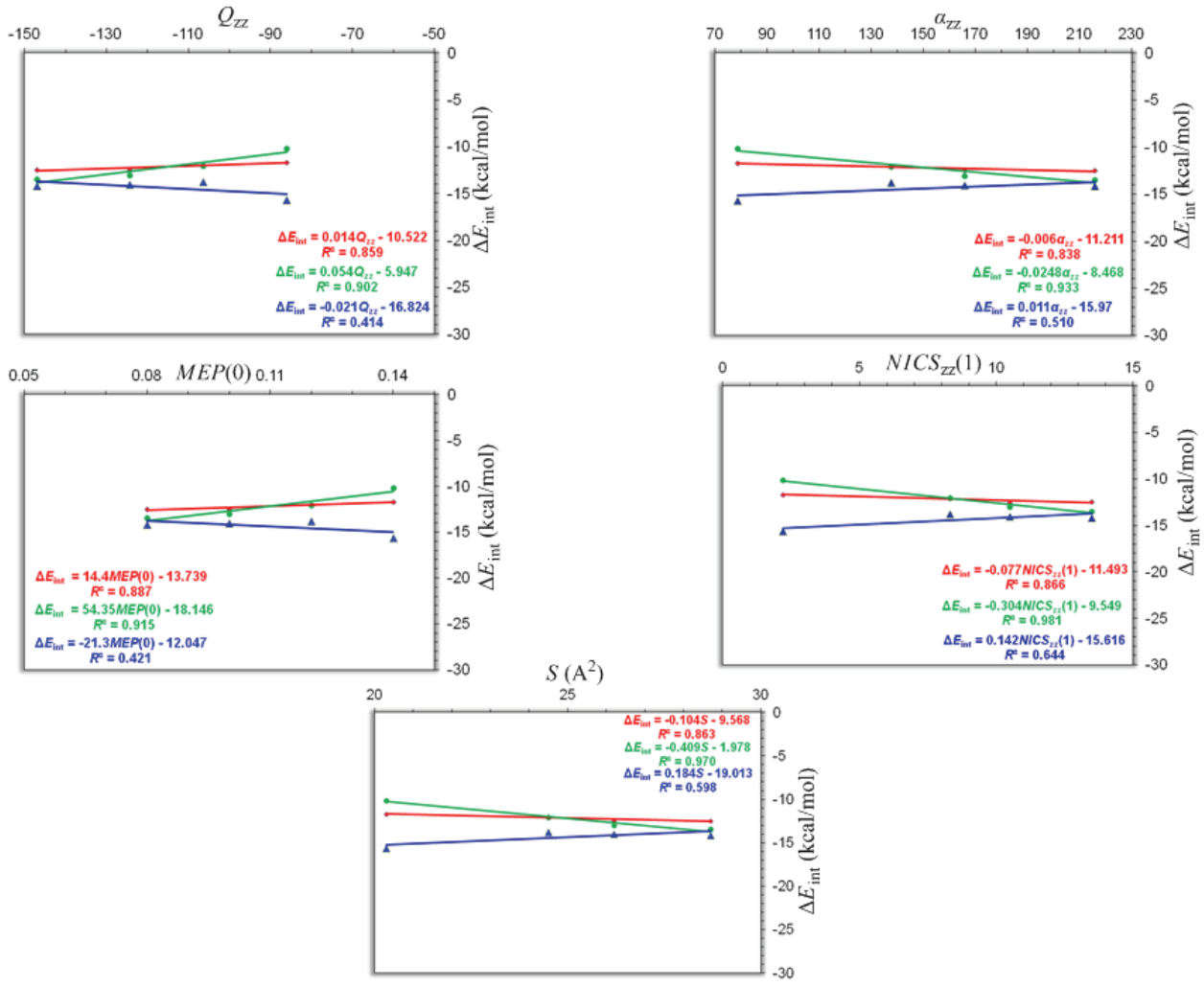
Σχήμα Π1. Τρισδιάστατες επιφάνειες της RDG (ισοεπιφάνεια = 0.500) για τις **pff** στοίβες [*c*-Au$_3$(μ_2-X)$_3$](L), υπολογισμένες στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP.



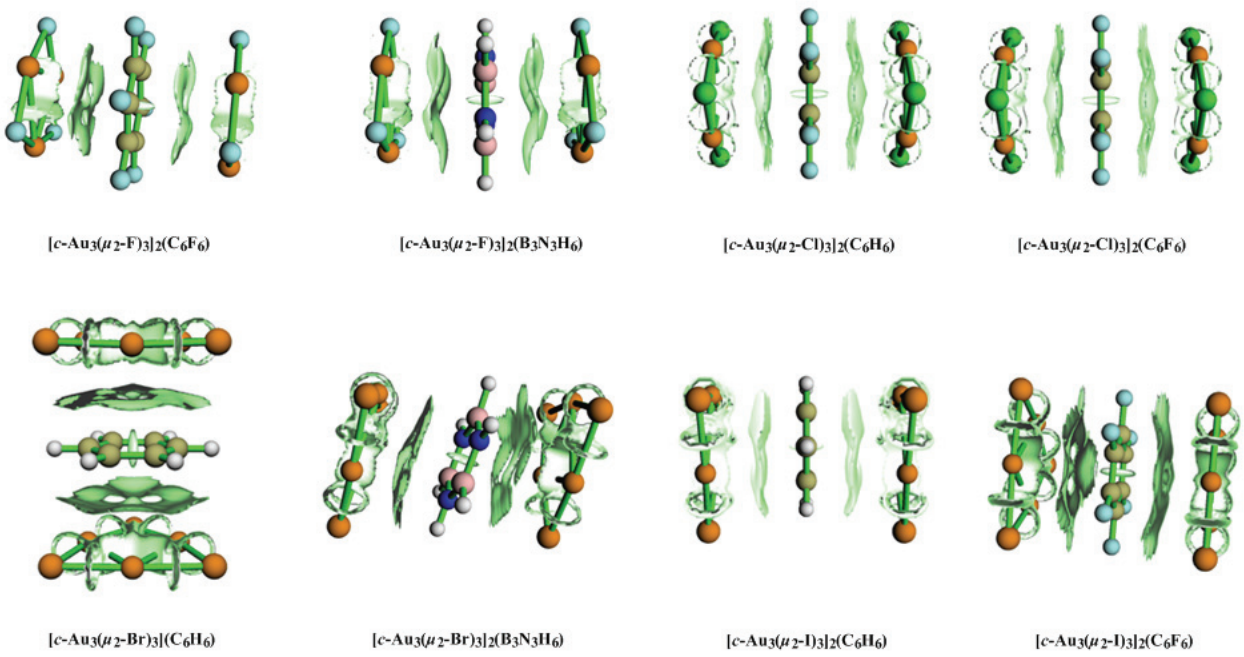
Σχήμα Π2. Σχέσεις μεταξύ της ενέργειας αλληλεπίδρασης (ΔE_{int}) και των υπολογισμένων φυσικών ιδιοτήτων των ενώσεων [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](L)_2$ (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) υπολογισμένων στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP.



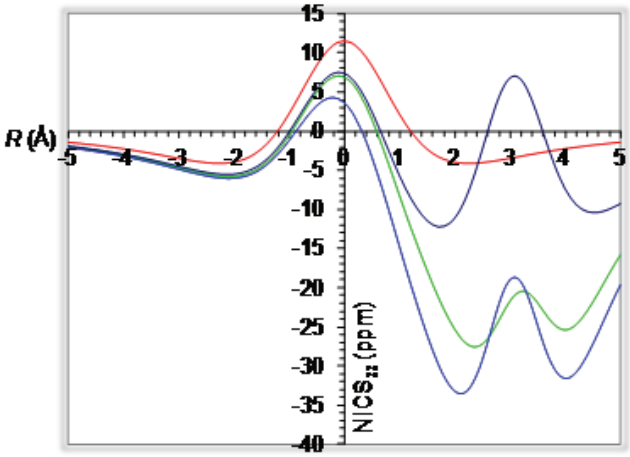
Σχήμα Π3. Τρισδιάστατες επιφάνειες της RDG (ισοεπιφάνεια = 0.500) για τις **pff** στοίβες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](L)_2$, υπολογισμένες στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP.



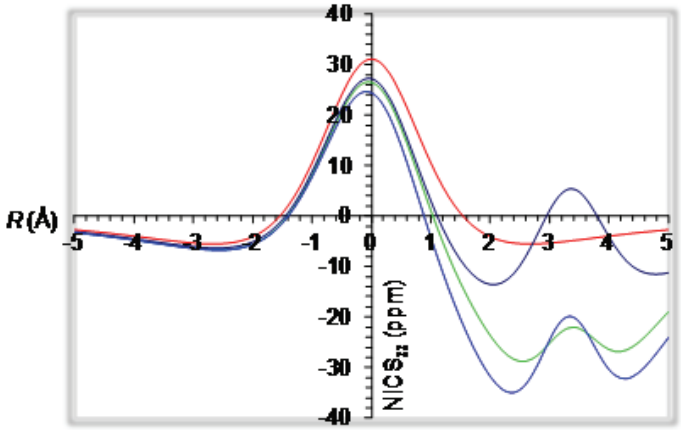
Σχήμα Π4. Σχέσεις μεταξύ της ενέργειας αλληλεπίδρασης (ΔE_{int}) και των υπολογισμένων φυσικών ιδιοτήτων των ενώσεων [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2$(L) (X = αλογόνο; L = C_6H_6, C_6F_6, $B_3N_3H_6$) υπολογισμένων στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP.



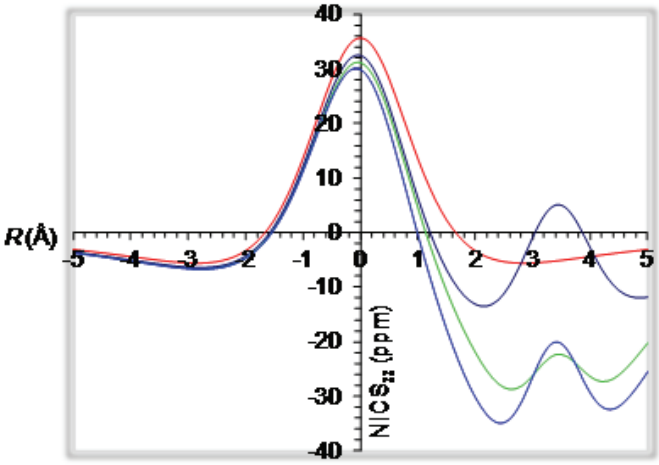
Σχήμα Π5. Τρισδιάστατες επιφάνειες της RDG (ισοεπιφάνεια = 0.500) για τις **pff** στοίβες [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)$, υπολογισμένες στο επίπεδο M05-2X/Def2-TZVPP.



[*c*-Au$_3$(μ_2-F)$_3$](L)

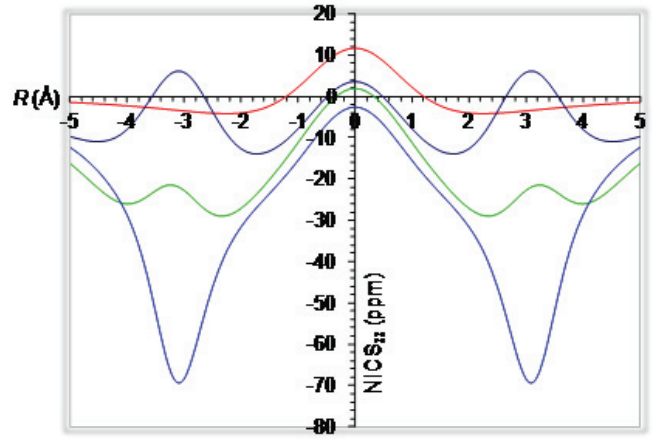


[*c*-Au$_3$(μ_2-Br)$_3$](L)

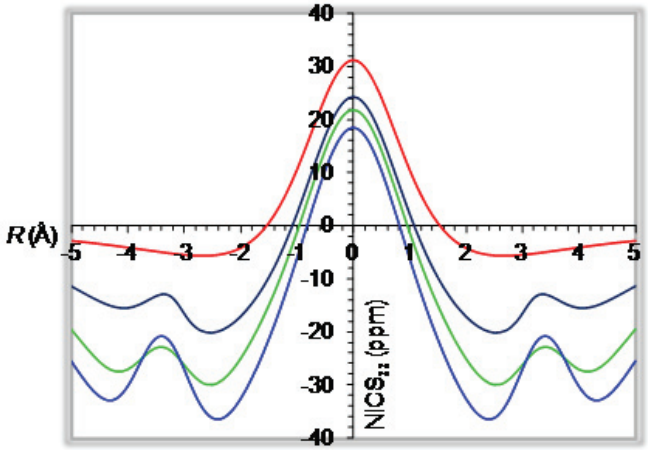


[*c*-Au$_3$(μ_2-I)$_3$](L)

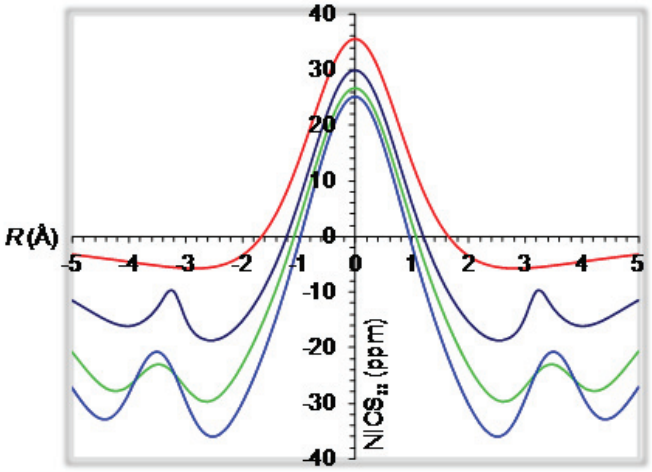
Σχήμα Π6. Καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ των ενώσεων [*c*-Au$_3$(μ_2-X)$_3$] (κόκκινη γραμμή) και των δυαδικών στηλών 1:1 [*c*-Au$_3$(μ_2-X)$_3$](L) (C_6H_6 ανοικτή μπλε γραμμή, C_6F_6 πράσινη γραμμή και $B_3N_3H_6$ σκούρα μπλε γραμμή) όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο GIAO-B3LYP/Def2-TZVPP.



[*c*-Au$_3$(μ_2-F)$_3$](L)$_2$

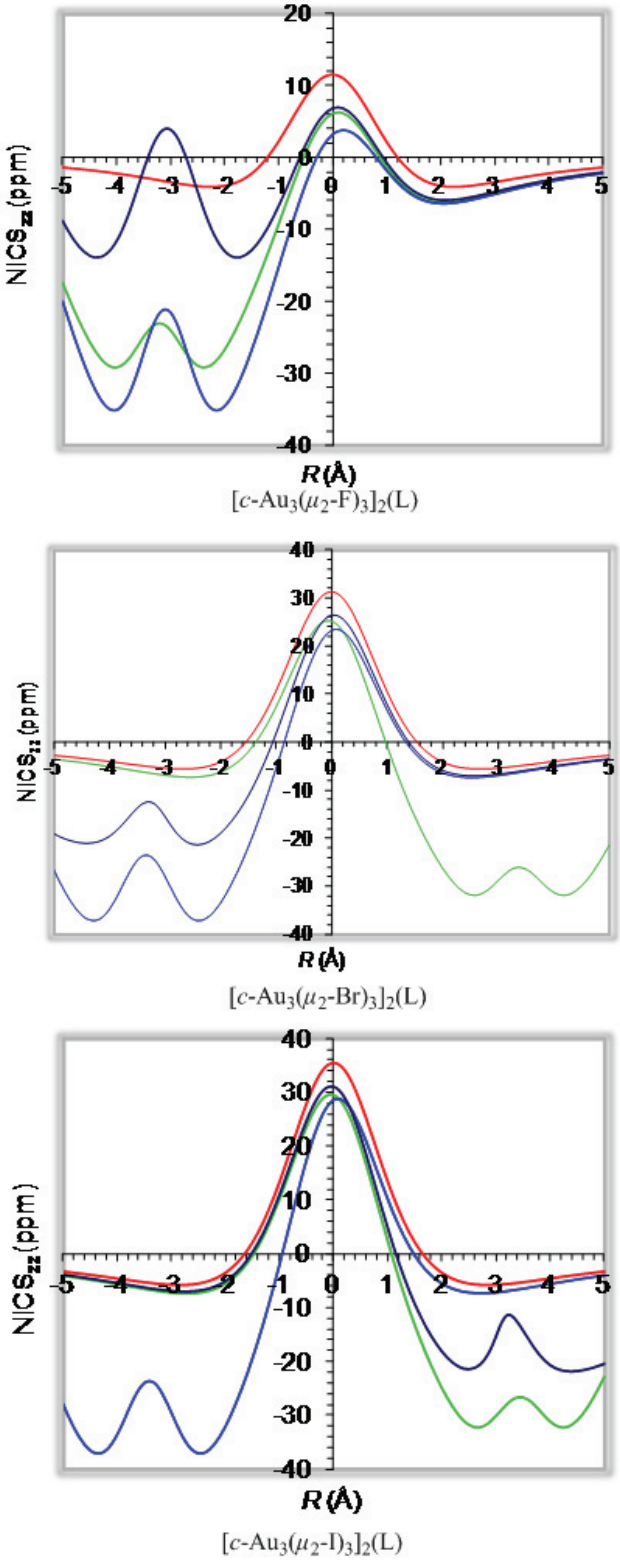


[*c*-Au$_3$(μ_2-Br)$_3$](L)$_2$

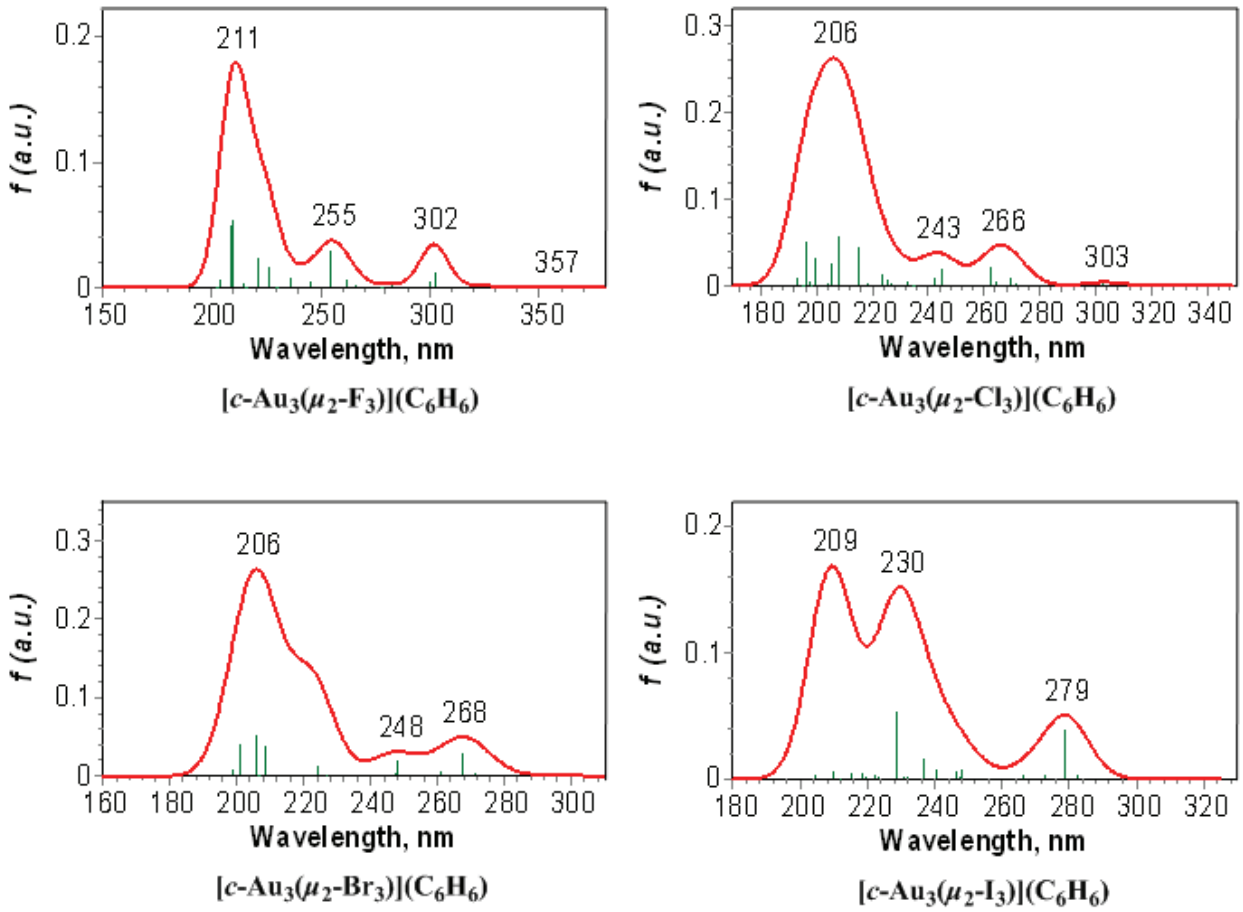


[*c*-Au$_3$(μ_2-I)$_3$](L)$_2$

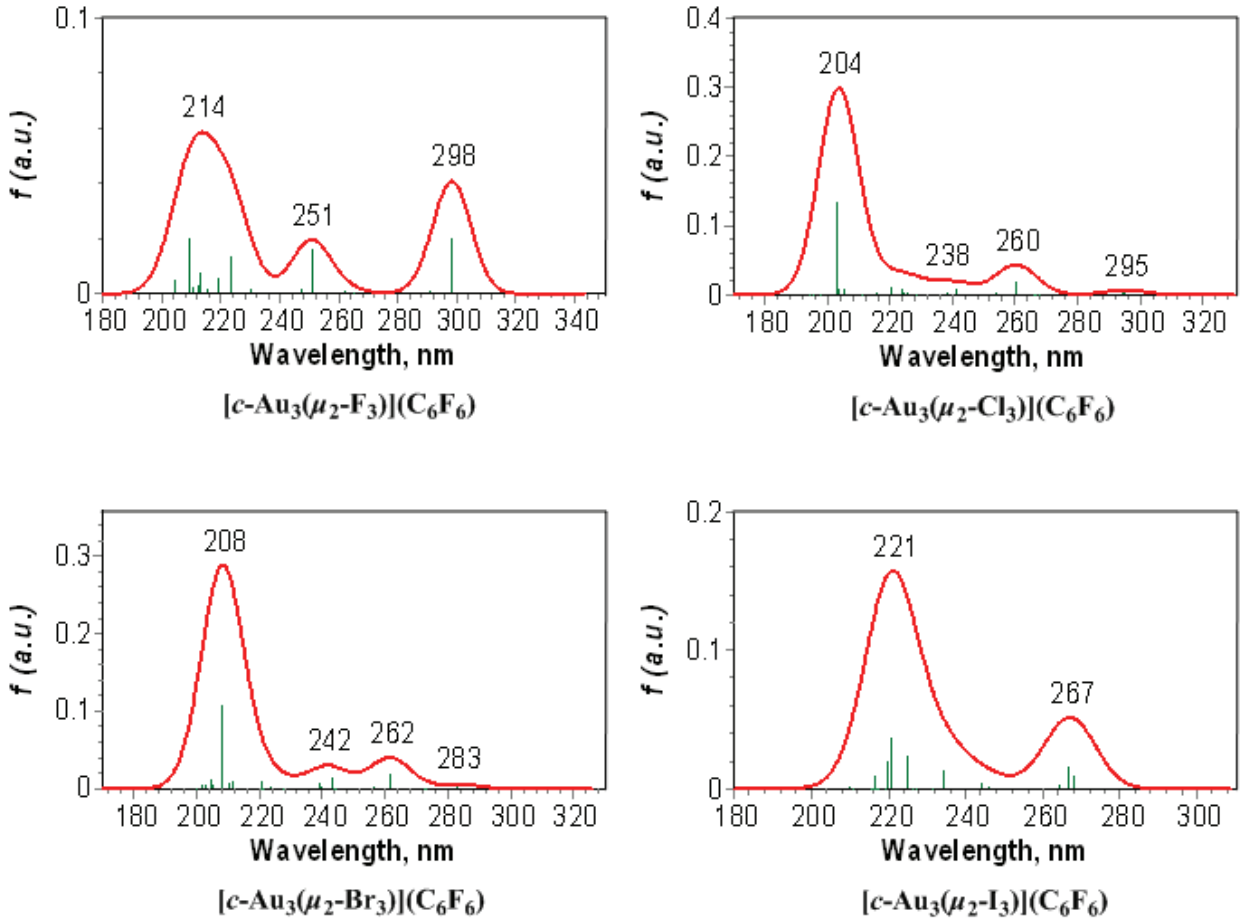
Σχήμα Π7. Καμπύλες σάρωσης NICS$_{zz}$ των ενώσεων [*c*-Au$_3$(μ_2-X)$_3$] (κόκκινη γραμμή) και των δυαδικών στηλών 1:2 [*c*-Au$_3$(μ_2-X)$_3$](L)$_2$ (C_6H_6 ανοικτή μπλε γραμμή, C_6F_6 πράσινη γραμμή και $B_3N_3H_6$ σκούρα μπλε γραμμή) όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο GIAO-B3LYP/Def2-TZVPP.



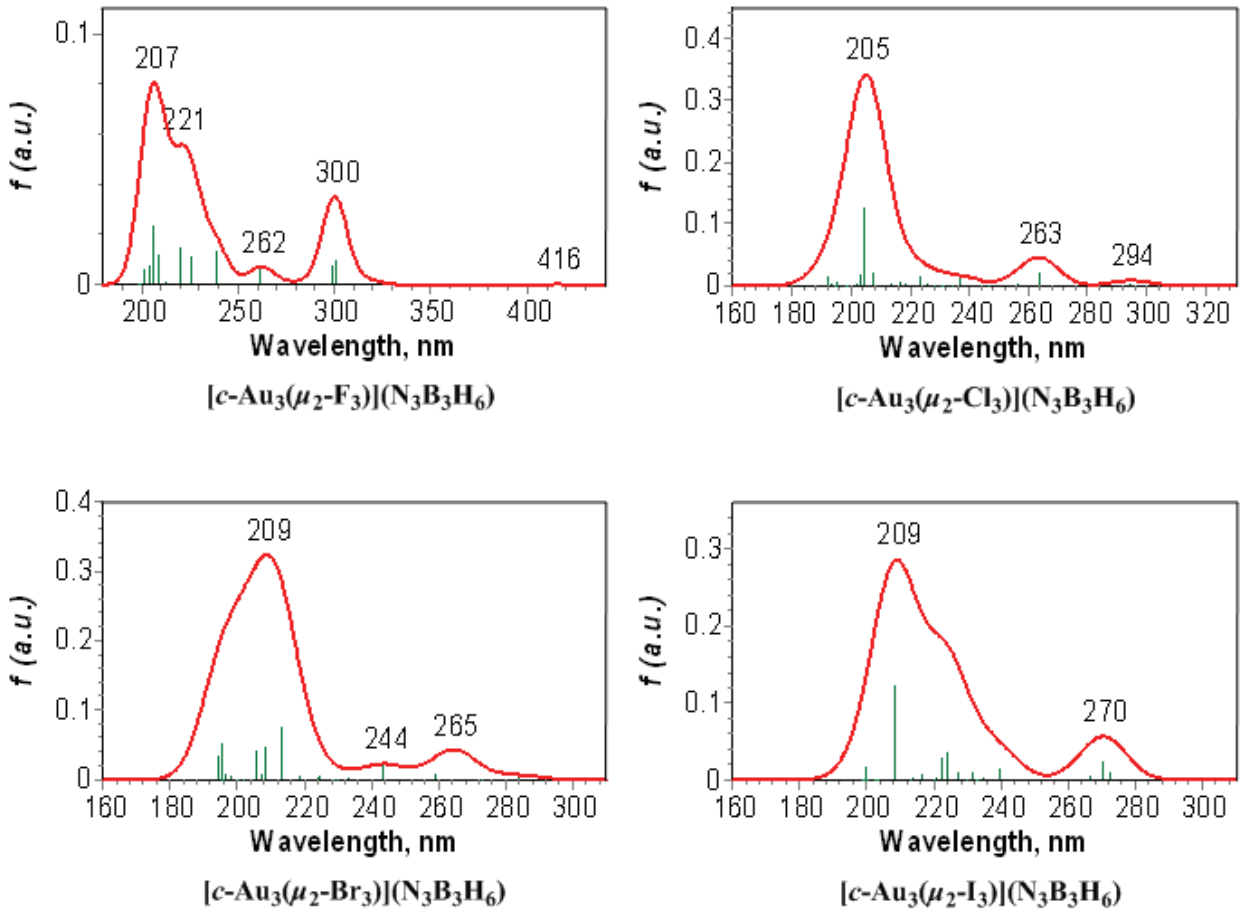
Σχήμα Π8. Καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$ των ενώσεων [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$] (κόκκινη γραμμή) και των δυαδικών στηλών 2:1 [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(L)$ (C_6H_6 ανοικτή μπλε γραμμή, C_6F_6 πράσινη γραμμή και $B_3N_3H_6$ σκούρα μπλε γραμμή) όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο GIAO-B3LYP/Def2-TZVPP.



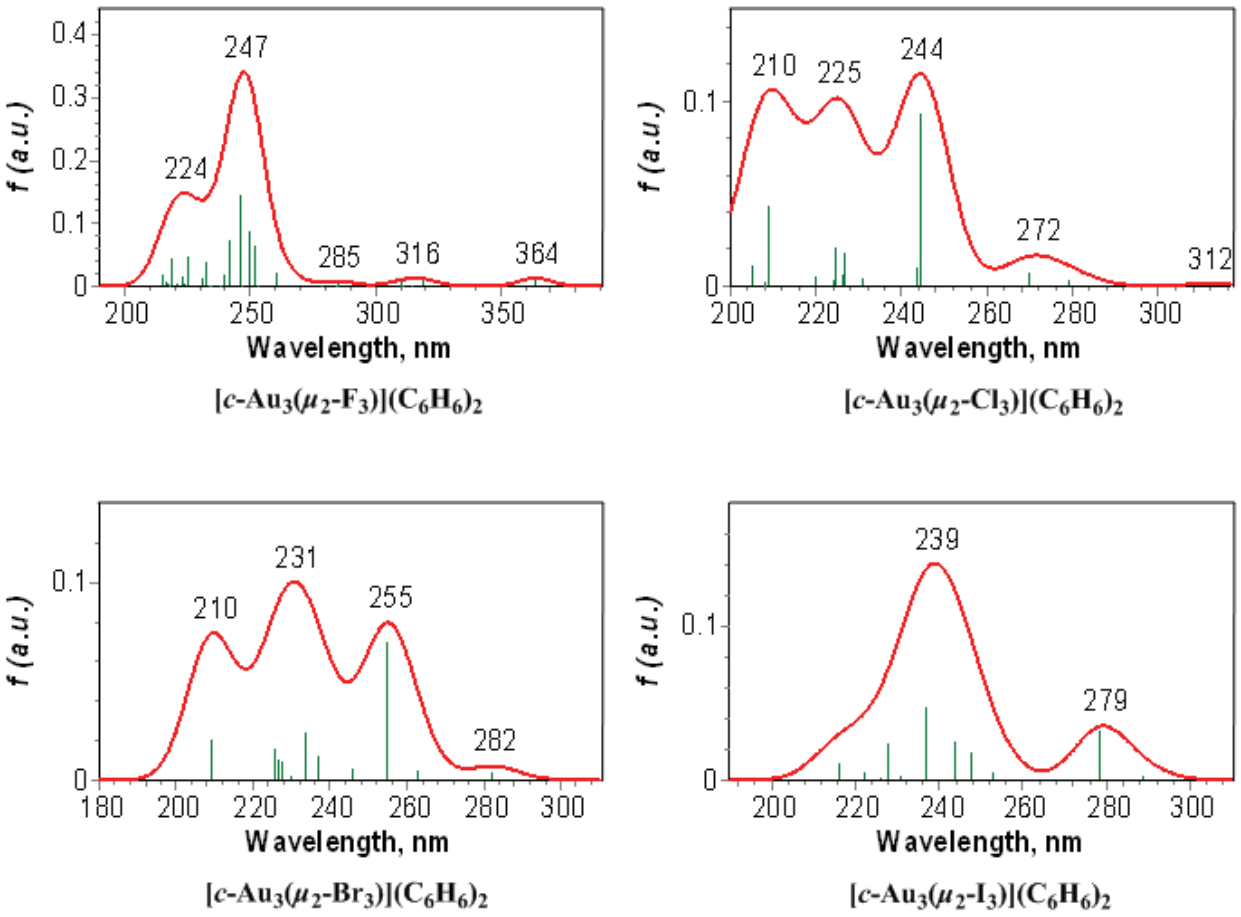
Σχήμα Π9. Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)$ (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.



Σχήμα Π10 Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6F_6) (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

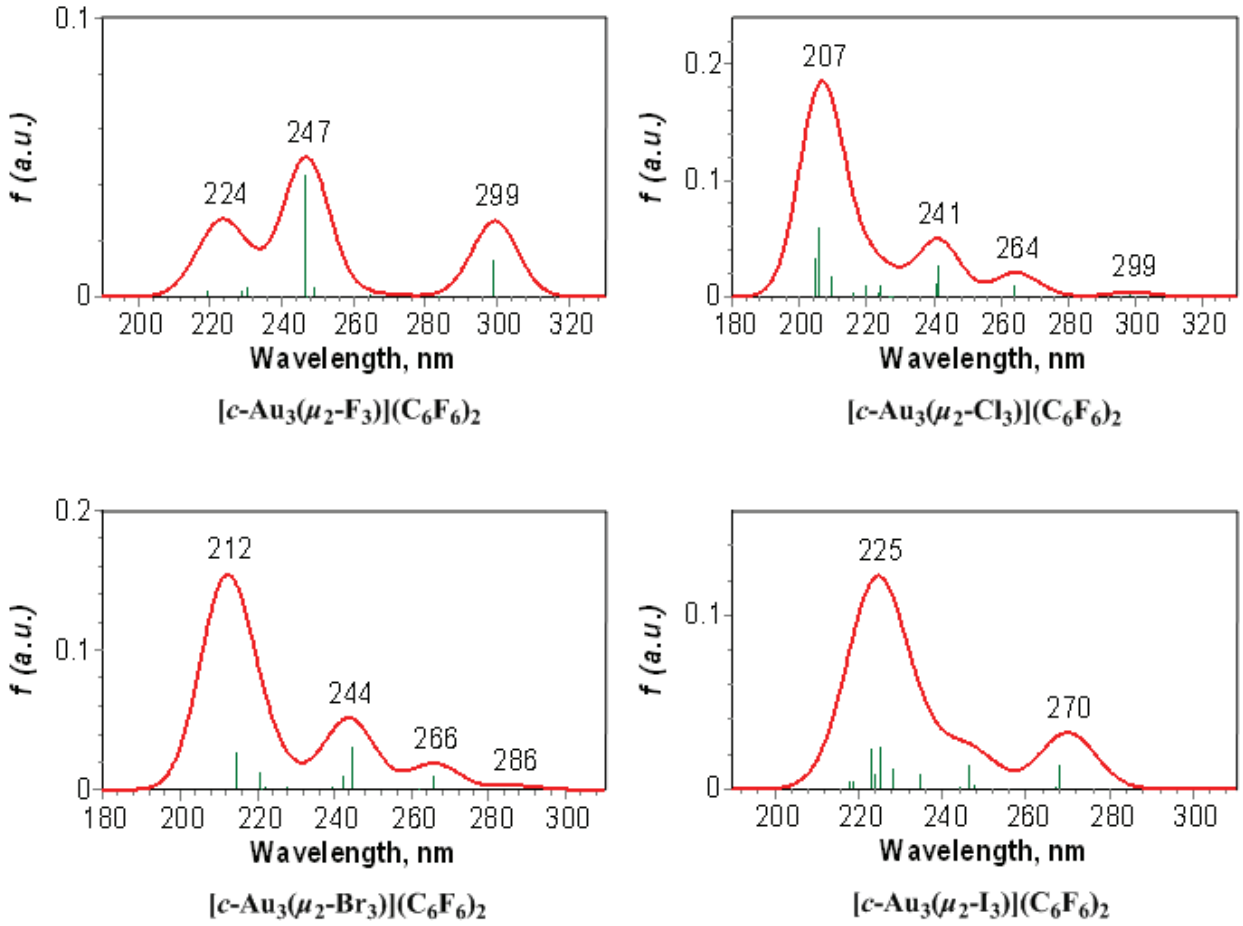


Σχήμα Π11. Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]($B_3N_3H_6$) (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

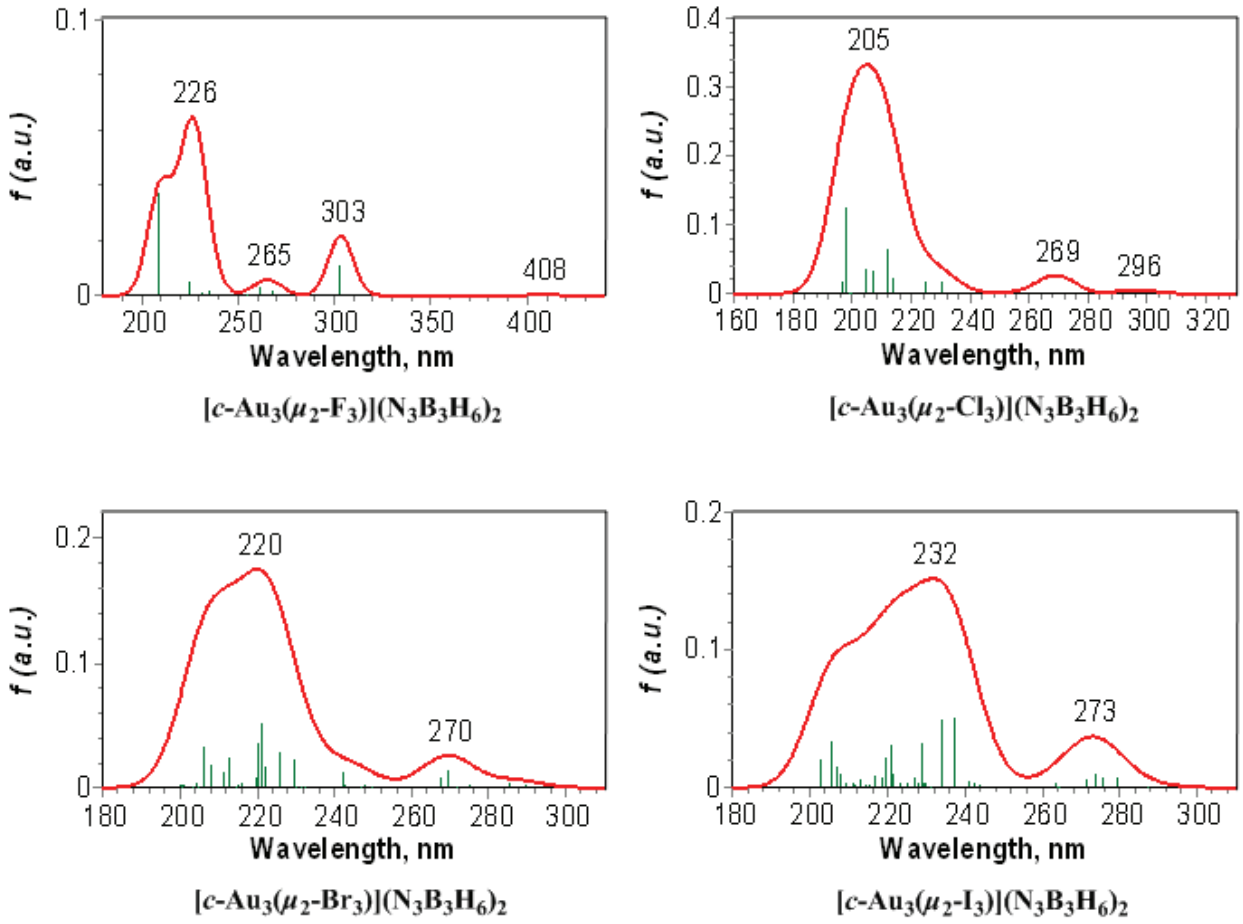


Σχήμα Π12. Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2$ (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

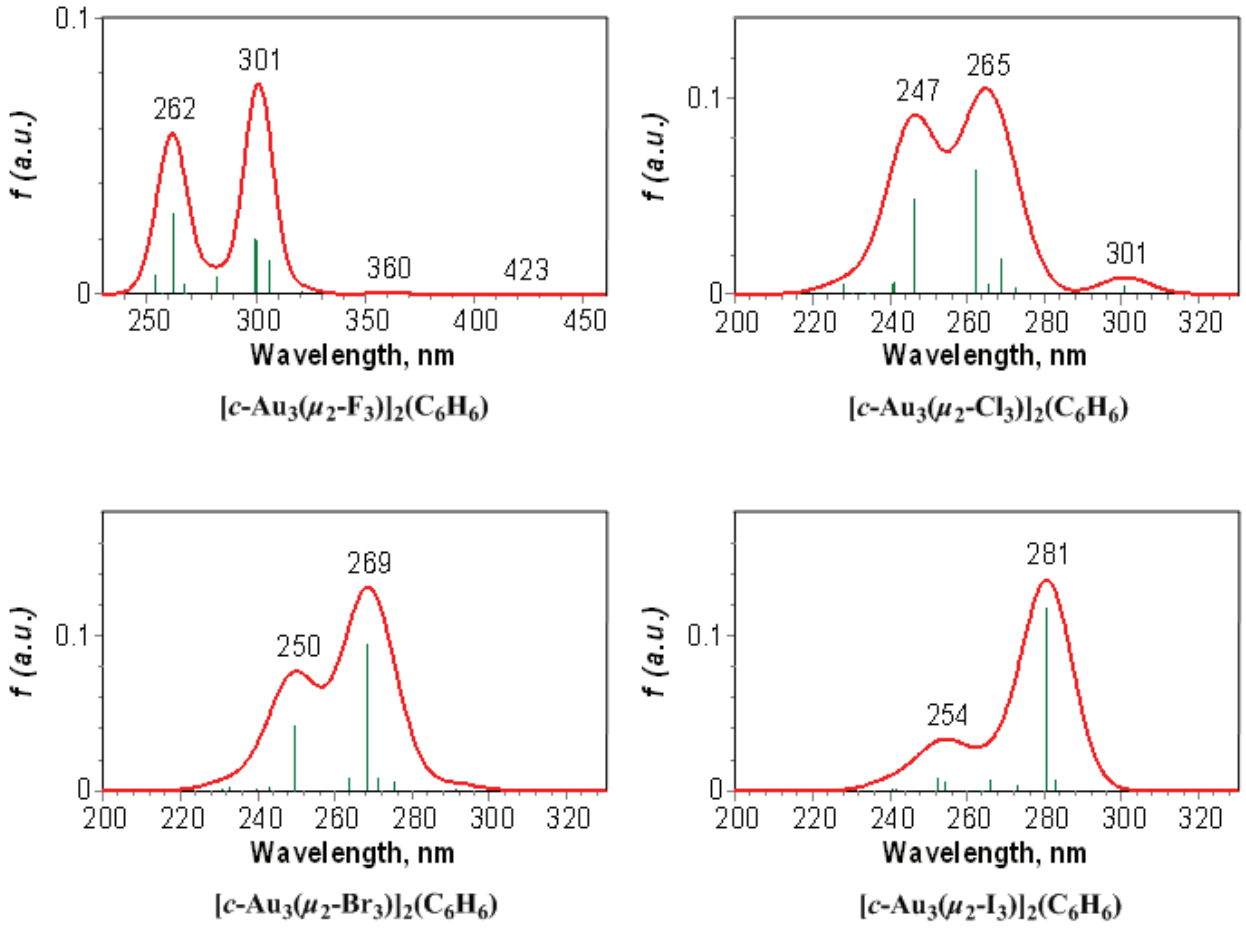
.



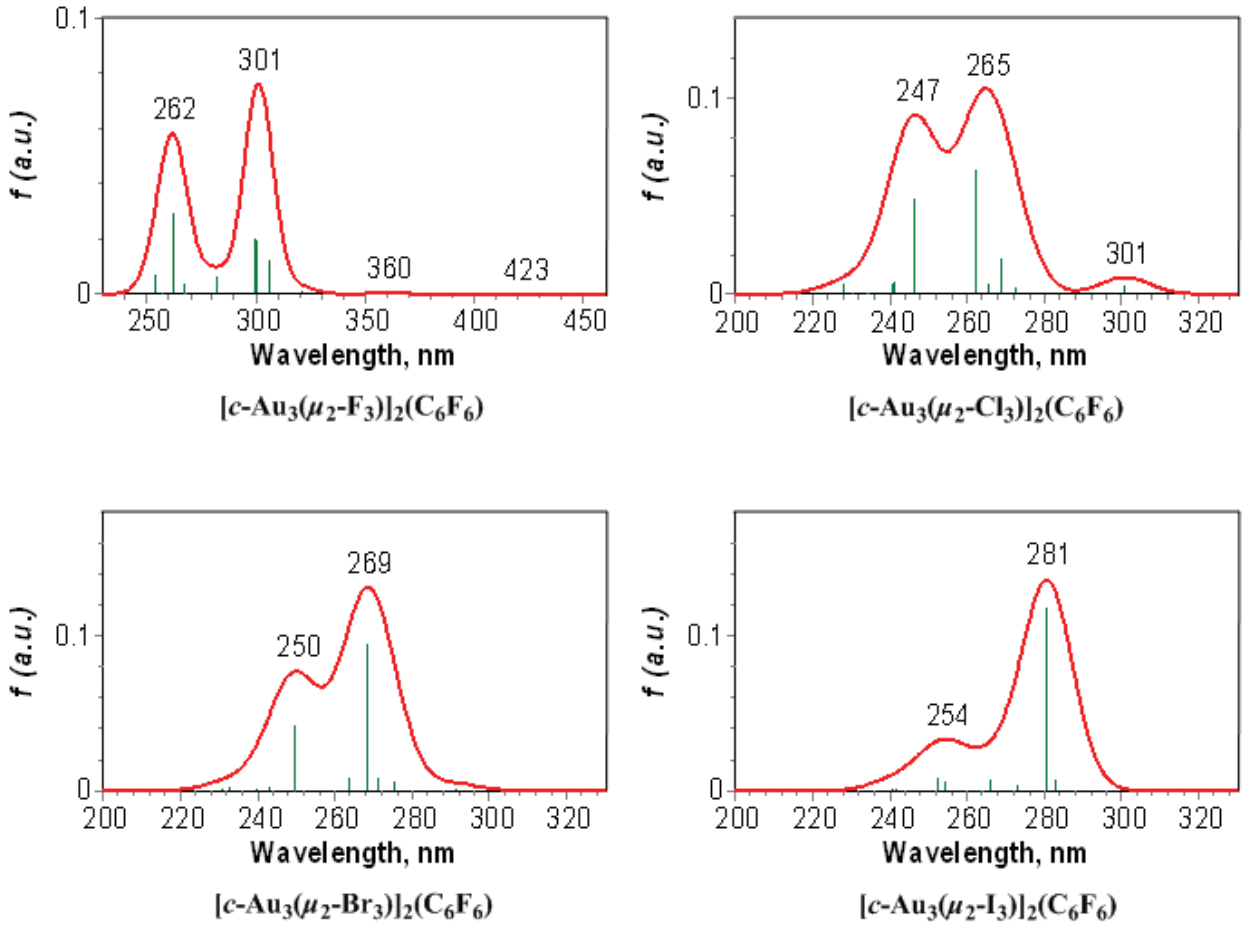
Σχήμα Π13. Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]($C_6F_6)_2$ (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.



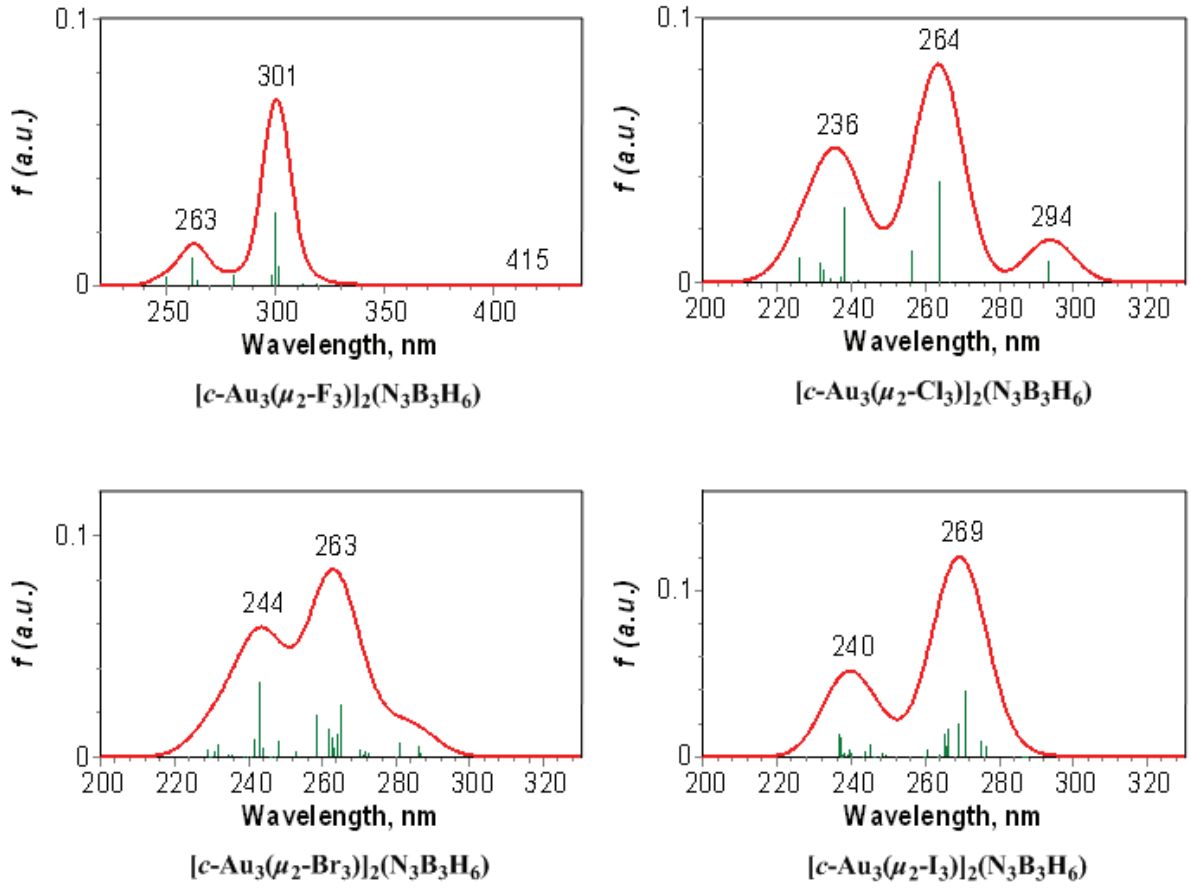
Σχήμα Π14 Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](B_3N_3H_6)_2$ (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.



Σχήμα Π15. Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(C_6H_6)$ (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.



Σχήμα Π16. Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(C_6F_6)$ (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.



Σχήμα Π17. Φάσματα απορρόφησης στην αέρια φάση των δυαδικών στηλών $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(B_3N_3H_6)$ (X = F, Cl, Br ή I) που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

.

Πίνακας Π1. Οι γραμμικές σχέσεις της ΔE_{int} και των συνιστωσών της (ΔE_{disp}, ΔE_{elstat}, ΔE_{orb} και ΔE_{Pauli}) με τις υπολογισμένες φυσικές ιδιότητες που σχετίζονται με τις δυνάμεις διασποράς και τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις.

[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$] (C_6H_6)		[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$] (C_6F_6)		[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$] ($B_3N_3H_6$)	
Σχέση	R^2	Σχέση	R^2	Σχέση	R^2
Καμία σχέση		$\Delta E_{int} = 0.047Q_{zz} - 5.746$	0.8876	$\Delta E_{int} = -0.042Q_{zz} - 18.096$	0.8184
$\Delta E_{elstat} = -0.160Q_{zz} - 32.843$	0.8021	$\Delta E_{elstat} = -0.020Q_{zz} - 12.154$	0.5095	$\Delta E_{elstat} = -0.147Q_{zz} - 28.815$	0.7658
$\Delta E_{disp} = -0.026Q_{zz} - 14.361$	0.9056	$\Delta E_{disp} = 0.039Q_{zz} - 13.418$	0.8732	$\Delta E_{disp} = -0.005Q_{zz} - 19.211$	0.3613
$\Delta E_{orb} = -0.084Q_{zz} - 16.506$	0.7431	$\Delta E_{orb} = -0.030Q_{zz} - 8.604$	0.7812	$\Delta E_{orb} = -0.109Q_{zz} - 19.585$	0.7384
$\Delta E_{Pauli} = 0.214Q_{zz} + 51.802$	0.7672	$\Delta E_{Pauli} = 0.059Q_{zz} + 28.444$	0.7181	$\Delta E_{Pauli} = 0.218Q_{zz} + 49.540$	0.7360
Καμία σχέση		$\Delta E_{int} = -0.022\alpha_{zz} - 7.961$	0.9220	$\Delta E_{int} = 0.020\alpha_{zz} - 16.190$	0.8906
$\Delta E_{elstat} = 0.076\alpha_{zz} - 25.622$	0.8728	$\Delta E_{elstat} = 0.010\alpha_{zz} - 11.304$	0.6128	$\Delta E_{elstat} = 0.070\alpha_{zz} - 22.246$	0.8415
$\Delta E_{disp} = -0.012\alpha_{zz} - 15.570$	0.9347	$\Delta E_{disp} = -0.018\alpha_{zz} - 15.212$	0.9141	$\Delta E_{disp} = 0.003\alpha_{zz} - 19.024$	0.4638
$\Delta E_{orb} = 0.040\alpha_{zz} - 12.727$	0.8150	$\Delta E_{orb} = 0.014\alpha_{zz} - 7.257$	0.8560	$\Delta E_{orb} = 0.052\alpha_{zz} - 14.727$	0.8133
$\Delta E_{Pauli} = -0.101\alpha_{zz} + 42.203$	0.8402	$\Delta E_{Pauli} = -0.029\alpha_{zz} + 25.819$	0.8024	$\Delta E_{Pauli} = -0.104\alpha_{zz} + 39.826$	0.8139
Καμία σχέση		$\Delta E_{int} = -0.270NICS_{zz} - 8.908$	0.9767	$\Delta E_{int} = 0.247NICS_{zz} - 15.337$	0.9541
$\Delta E_{elstat} = 0.943NICS_{zz} - 22.451$	0.9485	$\Delta E_{elstat} = 0.133NICS_{zz} - 10.926$	0.7273	$\Delta E_{elstat} = 0.875NICS_{zz} - 19.378$	0.9274
$\Delta E_{disp} = -0.145NICS_{zz} - 16.089$	0.9813	$\Delta E_{disp} = -0.221NICS_{zz} - 15.980$	0.9748	$\Delta E_{disp} = 0.031NICS_{zz} - 18.925$	0.5162
$\Delta E_{orb} = 0.506NICS_{zz} - 11.114$	0.9119	$\Delta E_{orb} = 0.178NICS_{zz} - 6.666$	0.9363	$\Delta E_{orb} = 0.654NICS_{zz} - 12.641$	0.9097
$\Delta E_{Pauli} = -1.275NICS_{zz} + 38.042$	0.9283	$\Delta E_{Pauli} = -0.360NICS_{zz} + 24.668$	0.8958	$\Delta E_{Pauli} = -1.314NICS_{zz} + 35.619$	0.9086
Καμία σχέση		$\Delta E_{int} = -0.362S - 2.201$	0.9631	$\Delta E_{int} = 0.332S - 21.468$	0.9355
$\Delta E_{elstat} = 1.262S - 45.773$	0.9259	$\Delta E_{elstat} = 0.175S - 14.138$	0.6884	$\Delta E_{elstat} = 1.168S - 40.945$	0.9011
$\Delta E_{disp} = -0.196S - 12.464$	0.9706	$\Delta E_{disp} = -0.297S - 10.485$	0.9589	$\Delta E_{disp} = 0.041S - 19.682$	0.4967
$\Delta E_{orb} = 0.674S - 23.546$	0.8820	$\Delta E_{orb} = -0.238S - 11.061$	0.9119	$\Delta E_{orb} = 0.871S - 28.709$	0.8799
$\Delta E_{Pauli} = -1.701S + 69.453$	0.9014	$\Delta E_{Pauli} = -0.479S + 33.506$	0.8663	$\Delta E_{Pauli} = -1.750S + 67.901$	0.8791

Πίνακας Π2. Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των CTCs [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$] (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

Ένωση	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονιακή Μετάπτωση (% ποσοστό)	% CT (Au_3)	% CT (X_3)
c-Au_3F_3	420.2	0.000	H→L (88%)	85→95 (10)	15→5 (-10)
	298.0	0.027	H-10→L (28%), H-1→L+1 (27%), H→L+2 (28%)	84→93 (9)	16→7 (-9)
	298.0	0.027	H-11→L (28%), H-1→L+2 (28%), H→L+1 (28%)	84→93 (9)	16→7 (-9)
	193.6	0.172	H→L+4 (86%)	83→98 (15)	17→2 (-15)
	193.6	0.172	H-1→L+4 (86%)	83→98 (15)	17→2 (-15)
c-Au_3Cl_3	292.0	0.006	H→L (88%)	72→82 (10)	28→18 (-10)
	257.5	0.036	H-1→L+2 (39%), H→L+1 (39%)	73→81 (8)	27→19 (-8)
	257.5	0.037	H-1→L+1 (39%), H→L+2 (39%)	73→81 (8)	27→19 (-8)
	200.6	0.179	H→L+3 (71%)	67→95 (28)	33→5 (-28)
	200.6	0.179	H-1→L+3 (71%)	67→95 (28)	33→5 (-28)
	181.1	0.077	H-2→L+4 (62%)	47→89 (42)	53→11 (-42)
	181.1	0.076	H-3→L+4 (62%)	47→89 (42)	53→11 (-42)
c-Au_3Br_3	280.8	0.005	H→L (88%)	67→78 (11)	33→22 (-11)
	258.9	0.032	H-1→L+1 (43%), H→L+2 (43%)	66→77 (11)	34→23 (-11)
	258.9	0.032	H-1→L+2 (43%), H→L+1 (43%)	66→77 (11)	34→23 (-11)
	206.1	0.171	H-6→L (20%), H-6→L+1 (11%), H-5→L+2 (11%), H→L+3 (46%)	48→84 (36)	52→16 (-36)
	206.1	0.171	H-6→L+2 (11%), H-5→L (-20%), H-5→L+1 (11%), H-1→L+3 (46%)	48→84 (36)	52→16 (-36)
	196.7	0.082	H-6→L+2 (17%), H-5→L+1 (17%), H-3→L+4 (41%)	35→87 (52)	65→13 (-52)
	196.7	0.082	H-6→L+1 (17%), H-5→L+2 (17%), H-2→L+4 (41%)	35→87 (52)	65→13 (-52)
	185.7	0.179	H-3→L+4 (40%)	38→88 (50)	62→12 (-50)
c-Au_3I_3	265.5	0.015	H-1→L (47%), H→L+1 (46%)	17→71 (54)	83→29 (-54)
	194.1	0.408	H-6→L+2 (13%), H-6→L+3 (25%), H→L+4 (17%)	27→82 (55)	73→18 (-55)
	194.1	0.408	H-7→L+2 (13%), H-7→L+3 (25%), H-1→L+4 (17%)	27→82 (55)	73→18 (-55)

Πίνακας Π3. Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 1:1 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6H_6) (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

Ένωση	λ (nm)	*f* (a.u.)	Ηλεκτρονιακή Μετάπτωση (% ποσοστό)	% CT (Au_3)	% CT (X_3)	% CT (C_6H_6)
c-$Au_3F_3(C_6H_6)$	426.5	0.000	H→L (84%)	31→95 (64)	7→5 (-2)	62→0 (-62)
	302.4	0.012	H-8→L (26%), H-1→L+1 (13%), H→L+2 (13%)	54→89 (35)	9→6 (-3)	37→4 (-33)
	255.1	0.030	H-3→L+1 (11%), H-3→L+2 (24%), H-2→L+1 (24%)	66→86 (20)	8→7 (-1)	26→7 (-19)
	221.7	0.024	H-7→L+1 (-14%), H-7→L+2 (29%)	68→51 (-17)	4→4 (0)	28→46 (18)
	221.7	0.024	H-7→L+1 (29%), H-7→L+2 (14%)	68→51 (-17)	4→4 (0)	28→46 (18)
	210.6	0.055	H→L+5 (74%)	34→94 (60)	7→2 (-5)	59→4 (-55)
	210.6	0.055	H-1→L+5 (74%)	34→94 (60)	7→2 (-5)	59→4 (-55)
c-$Au_3Cl_3(C_6H_6)$	303.1	0.002	H→L (85%)	23→82 (59)	12→17 (5)	65→1 (-64)
	215.3	0.044	H→L+5 (82%)	20→18 (-2)	13→1 (-12)	66→81 (15)
	215.3	0.044	H-1→L+5 (82%)	22→18 (-4)	11→1 (-10)	66→81 (15)
	208.1	0.058	H-1→L+4 (32%), H→L+3 (32%)	29→55 (26)	14→5 (-9)	57→40 (-17)
	208.1	0.058	H-1→L+3 (32%), H→L+4 (32%)	29→55 (26)	14→5 (-9)	57→40 (-17)
	196.7	0.051	H-2→L+5 (37%), H→L+6 (31%)	44→59 (15)	23→4 (-19)	33→37 (4)
	196.7	0.051	H-3→L+5 (37%), H-1→L+6 (31%)	44→59 (15)	22→4 (-18)	33→37 (4)
c-$Au_3Br_3(C_6H_6)$	293.6	0.001	H→L (85%)	18→79 (61)	17→20 (3)	65→1 (-64)
	267.7	0.031	H-1→L+2 (44%), H→L+1 (44%)	17→73 (56)	15→21 (6)	68→5 (-63)
	248.1	0.019	H-3→L+2 (39%), H-2→L+1 (39%)	47→74 (27)	47→21 (-26)	6→5 (-1)
	222.2	0.054	H-6→L+2 (13%), H→L+3 (62%)	24→85 (61)	25→14 (-11)	51→1 (-50)
	222.2	0.054	H-6→L+1 (13%), H-1→L+3 (62%)	24→85 (61)	25→14 (-11)	51→1 (-50)
	206.0	0.053	H-13→L (17%), H-9→L (16%), H-7→L+1 (20%)	42→71 (29)	42→16 (-26)	15→13 (-2)
	206.0	0.053	H-14→L (17%), H-8→L (16%), H-7→L+2 (20%)	42→71 (29)	42→16 (-26)	15→13 (-2)
c-$Au_3I_3(C_6H_6)$	295.3	0.000	H-1→L+1 (35%), H→L (35%)	17→70 (53)	39→27 (-12)	44→4 (-40)
	278.9	0.039	H-1→L (46%), H→L+1 (46%)	14→70 (56)	29→27 (-2)	57→4 (-53)
	228.9	0.053	H-2→L+3 (70%)	24→81 (57)	67→18 (-49)	9→0 (-9)
	228.9	0.053	H-3→L+3 (70%)	24→81 (57)	67→18 (-49)	9→0 (-9)
	208.9	0.070	H-8→L+2 (10%), H-4→L+3 (10%), H→L+6 (46%)	20→85 (65)	46→7 (-39)	34→8 (-26)
	208.9	0.070	H-9→L+2 (10%), H-5→L+3 (10%), H-1→L+6 (46%)	20→85 (65)	46→7 (-39)	34→8 (-26)
	295.3	0.000	H-1→L+1 (35%), H→L (35%)	17→70 (53)	39→27 (-12)	44→4 (-40)

Πίνακας Π4. Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των ΜΟ των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 1:1 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$](C_6F_6) (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

Ένωση	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονιακή Μετάπτωση (% ποσοστό)	% CT (Au_3)	% CT (X_3)	% CT (C_6F_6)
c-$Au_3F_3(C_6F_6)$	421.8	0.000	H-3→L (10%), H→L (76%)	29→92 (63)	6→6 (0)	66→3 (-63)
	421.8	0.000	H-2→L (10%), H-1→L (76%)	29→92 (63)	6→6 (0)	66→3 (-63)
	298.5	0.020	H-12→L (14%), H-1→L+2 (23%), H→L+1 (24%)	51→89 (38)	9→7 (-2)	40→4 (-36)
	298.4	0.020	H-13→L (14%), H-1→L+1 (24%), H→L+2 (24%)	51→89 (38)	9→7 (-2)	40→4 (-36)
	251.3	0.016	H-3→L+2 (-33%), H-2→L+1 (34%)	62→88 (26)	9→7 (-2)	29→4 (-25)
	223.5	0.014	H-6→L+1 (12%), H-6→L+2 (60%)	84→88 (4)	7→8 (1)	10→5 (-5)
	223.5	0.014	H-6→L+1 (59%), H-6→L+2 (12%)	84→88 (4)	7→8 (1)	10→5 (-5)
c-$Au_3Cl_3(C_6F_6)$	295.1	0.004	H-1→L (58%), H→L (18%)	30→78 (48)	12→18 (6)	58→5 (-53)
	295.1	0.004	H-1→L (18%), H→L (58%)	30→78 (48)	12→18 (6)	58→5 (-53)
	260.4	0.021	H-1→L+1 (32%), H→L+2 (31%)	31→73 (42)	12→19 (7)	57→8 (-49)
	241.6	0.010	H-3→L+1 (33%), H-2→L+2 (33%)	49→74 (25)	18→19 (1)	33→8 (-25)
	220.8	0.011	H-14→L (21%), H-11→L+1 (23%), H-10→L+2 (23%)	65→75 (10)	32→18 (-14)	2→6 (4)
	203.5	0.133	H-1→L+6 (61%)	34→89 (55)	18→10 (-8)	48→1 (-47)
	203.5	0.133	H→L+6 (61%)	36→89 (53)	16→10 (-6)	48→1 (-47)
c-$Au_3Br_3(C_6F_6)$	283.5	0.003	H-1→L (16%), H→L (60%)	28→74 (46)	19→21 (2)	53→4 (-49)
	283.5	0.003	H-1→L (60%), H→L (16%)	28→74 (46)	19→21 (2)	53→4 (-49)
	262.1	0.018	H-1→L+1 (14%), H-1→L+2 (23%), H→L+1 (23%)	28→72 (44)	19→22 (3)	53→6 (-47)
	262.1	0.018	H-1→L+1 (23%), H-1→L+2 (14%), H→L+2 (23%)	28→72 (44)	19→22 (3)	53→6 (-47)
	243.4	0.013	H-3→L+2 (29%), H-2→L+1 (28%), H-2→L+2 (10%)	40→72 (32)	40→23 (-17)	19→6 (-13)
	208.5	0.109	H-7→L (40%), H-1→L+6 (19%)	28→56 (28)	55→14 (-41)	18→31 (13)
	208.5	0.109	H-8→L (40%), H→L+6 (19%)	28→56 (28)	55→14 (-41)	18→31 (13)
c-$Au_3I_3(C_6F_6)$	289.8	0.000	H-1→L+1 (45%), H→L (46%)	17→67 (50)	73→29 (-44)	9→5 (-4)
	286.9	0.000	H-1→L (20%), H→L+1 (-21%), H→L+2 (38%)	17→70 (53)	73→26 (-47)	9→4 (-5)
	268.5	0.011	H-3→L+2 (22%), H-1→L+2 (18%)	30→71 (41)	46→25 (-21)	24→4 (-20)
	267.0	0.016	H-1→L (47%), H→L+1 (45%)	17→67 (50)	74→28 (-46)	9→5 (-4)
	234.6	0.013	H-6→L (60%)	24→69 (45)	67→25 (-42)	9→6 (-3)
	221.2	0.038	H-3→L+3 (12%), H-2→L+3 (48%)	32→82 (50)	43→17 (-26)	25→1 (-24)
	221.2	0.038	H-3→L+3 (48%), H-2→L+3 (12%)	32→82 (50)	44→17 (-27)	24→1 (-23)

Πίνακας Π5. Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 1:1 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]($B_3N_3H_6$) (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

Ένωση	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονιακή Μετάπτωση (% ποσοστό)	% CT (Au_3)	% CT (X_3)	% CT ($B_3N_3H_6$)
c-$Au_3F_3(B_3N_3H_6)$	415.5	0.000	H→L (87%)	68→92 (24)	14→5 (-9)	18→2 (-16)
	301.1	0.010	H-9→L (29%), H-1→L+1 (17%), H→L+2 (17%)	59→86 (27)	11→6 (-5)	30→8 (-22)
	239.2	0.013	H-3→L+2 (30%), H-2→L+1 (30%)	40→80 (40)	5→7 (2)	56→13 (-43)
	226.0	0.011	H-16→L (12%), H-7→L+2 (56%)	93→81 (-12)	4→7 (3)	3→12 (9)
	220.6	0.015	H-6→L+1 (63%)	63→78 (15)	13→8 (-5)	25→14 (-11)
	206.3	0.024	H-11→L+1 (21%), H-10→L+2 (22%), H-7→L+1 (13%)	73→80 (7)	15→7 (-8)	11→14 (3)
	206.3	0.024	H-11→L+2 (20%), H-10→L+1 (23%), H-7→L+2 (13%)	73→80 (7)	15→7 (-8)	11→14 (3)
c-$Au_3Cl_3(B_3N_3H_6)$	294.5	0.004	H→L (87%)	57→79 (22)	24→17 (-7)	18→4 (-14)
	263.8	0.022	H-1→L+2 (37%), H→L+1 (37%)	57→72 (15)	24→19 (-5)	18→9 (-9)
	263.8	0.022	H-1→L+1 (37%), H→L+2 (37%)	57→72 (15)	24→19 (-5)	18→9 (-9)
	207.8	0.022	H-10→L (13%), H→L+3 (44%)	49→85 (36)	28→12 (-16)	23→3 (-20)
	207.8	0.022	H-11→L (13%), H-1→L+3 (44%)	54→85 (31)	23→12 (-11)	24→3 (-21)
	205.0	0.125	H-10→L (12%), H→L+3 (30%)	47→83 (36)	25→14 (-11)	28→4 (-24)
	205.0	0.125	H-11→L (12%), H-1→L+3 (30%)	47→83 (36)	25→14 (-11)	28→4 (-24)
c-$Au_3Br_3(B_3N_3H_6)$	284.1	0.003	H-1→L (11%), H→L (74%)	50→75 (25)	31→21 (-10)	19→3 (-16)
	284.1	0.004	H-1→L (74%), H→L (11%)	50→75 (25)	31→21 (-10)	19→3 (-16)
	265.5	0.019	H-1→L+2 (36%), H→L+1 (36%)	49→71 (22)	32→22 (-10)	19→6 (-13)
	243.7	0.020	H-3→L+2 (24%), H-2→L+1 (24%), H-2→L+2 (18%)	30→72 (42)	66→22 (-44)	4→6 (2)
	213.4	0.075	H→L+3 (62%)	42→84 (42)	32→14 (-18)	26→1 (-25)
	208.7	0.047	H-9→L (30%), H-7→L+2 (34%)	30→74 (44)	65→21 (-44)	6→5 (-1)
	195.9	0.052	H-12→L+2 (17%), H-1→L+4 (15%), H→L+4 (16%)	37→80 (43)	36→11 (-25)	27→9 (-18)
c-$Au_3I_3(B_3N_3H_6)$	270.5	0.023	H-1→L+1 (43%), H→L (43%)	19→69 (50)	67→28 (-39)	14→3 (-11)
	224.3	0.036	H-6→L+2 (11%), H-2→L+3 (54%)	41→80 (39)	42→19 (-23)	17→0 (-17)
	224.3	0.036	H-5→L+2 (-11%), H-3→L+3 (54%)	39→80 (41)	53→19 (-34)	8→0 (-8)
	208.5	0.124	H-9→L+2 (12%), H→L+4 (41%)	20→84 (64)	70→11 (-59)	10→5 (-5)
	208.5	0.124	H-8→L+2 (12%), H-1→L+4 (41%)	20→84 (64)	70→11 (-59)	10→5 (-5)
	200.1	0.018	H-3→L+4 (60%), H-1→L+4 (12%)	44→90 (46)	49→1 (-48)	7→9 (2)
	200.1	0.017	H-2→L+4 (60%), H→L+4 (12%)	43→89 (46)	50→2 (-48)	7→10 (3)

Πίνακας Π6. Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 1:2 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6H_6)_2$ (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

Ένωση	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονιακή Μετάπτωση (% ποσοστό)	% CT (Au_3)	% CT (X_3)	% CT (C_6H_6)
c-$Au_3F_3(C_6H_6)_2$	363.7	0.013	H→L (91%)	71→62 (-9)	13→1 (-12)	16→37 (21)
	252.5	0.064	H→L+2 (10%), H→L+5 (73%)	70→84 (14)	13→2 (-11)	17→14 (-3)
	250.3	0.086	H-11→L (52%), H-3→L+1 (17%), H→L+3 (14%)	71→43 (-28)	5→1 (-4)	23→56 (33)
	246.7	0.144	H-11→L (26%), H-8→L (20%), H-3→L+1 (22%)	63→39 (-24)	13→1 (-12)	23→60 (37)
	242.4	0.073	H-5→L+1 (80%)	62→14 (-48)	17→0 (-17)	21→86 (65)
	232.6	0.039	H-12→L (28%), H-7→L+1 (26%), H-6→L+1 (11%)	65→37 (-28)	13→1 (-12)	22→62 (40)
	225.7	0.047	H-1→L+5 (55%), H→L+7 (17%)	32→86 (54)	7→3 (-4)	62→11 (-51)
c-$Au_3Cl_3(C_6H_6)_2$	311.7	0.001	H→L (89%)	24→83 (59)	12→16 (4)	64→1 (-63)
	244.8	0.093	H-3→L+1 (42%), H-2→L+2 (44%)	3→67 (64)	7→16 (9)	91→17 (-74)
	243.8	0.010	H-5→L+1 (33%), H-4→L+2 (33%)	60→74 (14)	16→17 (1)	24→9 (-15)
	243.8	0.010	H-5→L+2 (33%), H-4→L+1 (33%)	61→74 (13)	16→17 (1)	24→9 (-15)
	224.8	0.021	H-12→L (13%), H-9→L+2 (27%), H→L+3 (18%)	54→79 (25)	27→15 (-12)	19→6 (-13)
	224.8	0.021	H-13→L (13%), H-9→L+1 (27%), H-1→L+3 (18%)	67→79 (12)	15→15 (0)	17→6 (-11)
	209.2	0.044	H-1→L+6 (37%), H→L+7 (37%)	27→23 (-4)	17→2 (-15)	56→75 (19)
c-$Au_3Br_3(C_6H_6)_2$	301.5	0.000	H→L (87%)	21→80 (59)	13→19 (6)	65→1 (-64)
	234.1	0.025	H→L+3 (86%)	23→86 (63)	17→14 (-3)	60→0 (-60)
	234.1	0.025	H-1→L+3 (86%)	23→86 (63)	17→14 (-3)	60→0 (-60)
	225.7	0.016	H-15→L (15%), H-9→L+1 (39%), H-8→L+2 (10%)	68→74 (6)	17→20 (3)	15→6 (-9)
	225.7	0.016	H-16→L (16%), H-9→L+2 (39%), H-8→L+1 (10%)	69→74 (5)	17→20 (3)	15→6 (-9)
	209.6	0.020	H-16→L (25%), H-11→L (27%), H-9→L+2 (33%)	61→76 (15)	32→20 (-12)	7→4 (-3)
	209.4	0.020	H-10→L (78%)	15→78 (63)	81→20 (-61)	4→2 (-2)
c-$Au_3I_3(C_6H_6)_2$	278.6	0.033	H-3→L (17%), H-3→L+1 (31%), H-2→L (31%)	5→70 (65)	43→26 (-17)	52→5 (-47)
	244.1	0.025	H-6→L+2 (15%), H→L+3 (71%)	26→82 (56)	17→18 (1)	57→0 (-57)
	244.1	0.025	H-7→L+2 (15%), H-1→L+3 (71%)	26→82 (56)	17→18 (1)	57→0 (-57)
	237.0	0.047	H-8→L (30%), H-6→L+2 (29%)	37→74 (37)	38→24 (-14)	24→3 (-21)
	237.0	0.047	H-8→L+1 (30%), H-7→L+2 (29%)	37→74 (37)	38→24 (-14)	24→3 (-21)
	228.0	0.024	H-14→L (15%), H-13→L+1 (15%), H-9→L+2 (58%)	35→75 (40)	59→23 (-36)	5→2 (-3)
	216.2	0.011	H-11→L+1 (20%), H-11→L+2 (18%), H-10→L (20%)	22→74 (52)	73→23 (-50)	5→3 (-2)

Πίνακας Π7. Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 1:2 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3](C_6F_6)_2$ (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

Ένωση	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονιακή Μετάπτωση (% ποσοστό)	% CT (Au_3)	% CT (X_3)	% CT (C_6F_6)
c-$Au_3F_3(C_6F_6)_2$	424.7	0.000	H-5→L (13%), H→L (76%)	30→91 (61)	6→5 (-1)	64→4 (-60)
	299.5	0.014	H-10→L (30%), H-1→L+1 (22%), H→L+2 (21%)	49→87 (38)	13→7 (-6)	38→7 (-31)
	299.4	0.014	H-11→L (30%), H-1→L+2 (21%), H→L+1 (22%)	49→87 (38)	13→7 (-6)	39→6 (-33)
	246.5	0.044	H-3→L+2 (45%), H-2→L+1 (38%)	6→85 (79)	0→7 (7)	93→8 (-85)
c-$Au_3Cl_3(C_6F_6)_2$	299.0	0.002	H-4→L (12%), H→L (79%)	28→75 (47)	12→18 (6)	60→7 (-53)
	241.5	0.027	H-3→L+1 (43%), H-2→L+2 (42%)	2→64 (62)	2→17 (15)	96→18 (-78)
	209.7	0.018	H-10→L (11%), H→L+8 (61%)	30→83 (53)	18→10 (-8)	52→7 (-45)
	209.7	0.018	H-11→L (10%), H-1→L+8 (61%)	31→83 (52)	15→10 (-5)	53→7 (-46)
	206.1	0.059	H-10→L (28%), H-8→L+1 (28%), H→L+8 (14%)	50→74 (24)	39→16 (-23)	12→10 (-2)
	206.1	0.059	H-11→L (28%), H-8→L+2 (28%), H-1→L+8 (14%)	52→73 (21)	31→15 (-16)	17→12 (-5)
	204.7	0.034	H-5→L+4 (23%), H-4→L+5 (23%), H→L+5 (18%)	32→3 (-29)	12→0 (-12)	56→96 (40)
c-$Au_3Br_3(C_6F_6)_2$	287.0	0.002	H-5→L (11%), H→L (79%)	25→72 (47)	20→22 (2)	55→6 (-49)
	244.8	0.032	H-3→L+2 (44%), H-2→L+1 (44%)	1→68 (67)	8→23 (15)	91→9 (-82)
	220.9	0.013	H-14→L+1 (27%), H-13→L+2 (27%), H-12→L (21%)	89→70 (-19)	8→22 (14)	3→8 (5)
	215.1	0.027	H-9→L (12%), H→L+4 (66%)	24→83 (59)	23→12 (-11)	53→5 (-48)
	215.1	0.027	H-10→L (12%), H-1→L+4 (66%)	24→83 (59)	23→12 (-11)	53→5 (-48)
	210.4	0.052	H-9→L (48%), H-6→L+3 (29%)	33→70 (37)	52→14 (-38)	15→15 (0)
	210.4	0.052	H-10→L (49%), H-7→L+3 (29%)	33→70 (37)	52→14 (-38)	15→15 (0)
c-$Au_3I_3(C_6F_6)_2$	291.3	0.000	H-1→L+1 (46%), H→L (48%)	15→65 (50)	77→28 (-49)	8→7 (-1)
	268.3	0.014	H-1→L (46%), H→L+1 (47%)	14→65 (51)	78→28 (-50)	8→7 (-1)
	228.6	0.011	H-4→L+3 (13%), H-2→L+4 (15%), H→L+3 (21%)	21→63 (42)	32→7 (-25)	47→30 (-17)
	228.6	0.012	H-5→L+3 (13%), H-3→L+4 (15%), H-1→L+3 (21%)	21→63 (42)	31→7 (-24)	47→30 (-17)
	225.5	0.024	H-9→L+2 (71%)	17→68 (51)	80→22 (-58)	3→11 (8)
	223.4	0.023	H-4→L+3 (27%), H-2→L+4 (27%)	20→67 (47)	22→7 (-15)	59→26 (-33)
	223.4	0.023	H-5→L+3 (27%), H-3→L+4 (27%)	20→67 (47)	22→7 (-15)	59→26 (-33)

Πίνακας Π8. Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 1:2 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3$]$(B_3N_3H_6)_2$ (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

Ένωση	λ (nm)	*f* (a.u.)	Ηλεκτρονιακή Μετάπτωση (% ποσοστό)	% CT (Au_3)	% CT (X_3)	% CT ($B_3N_3H_6$)
c-$Au_3F_3(B_3N_3H_6)_2$	408.0	0.000	H→L (87%)	61→89 (28)	13→4 (-9)	26→6 (-20)
	303.3	0.011	H-12→L (13%), H-1→L+1 (37%), H→L+2 (37%)	59→74 (15)	13→7 (-6)	28→19 (-9)
	303.3	0.011	H-13→L (13%), H-1→L+2 (36%), H→L+1 (37%)	59→74 (15)	13→7 (-6)	28→19 (-9)
	227.7	0.023	H-9→L+1 (63%)	78→72 (-6)	3→7 (4)	20→21 (1)
	227.7	0.023	H-9→L+2 (63%)	78→72 (-6)	3→7 (4)	20→21 (1)
	220.9	0.015	H-21→L (16%), H-5→L+2 (32%), H-4→L+1 (31%)	49→74 (25)	4→7 (3)	47→19 (-28)
	209.5	0.037	H-13→L+1 (24%), H-12→L+2 (24%), H→L+5 (31%)	58→50 (-8)	12→5 (-7)	30→46 (16)
c-$Au_3Cl_3(B_3N_3H_6)_2$	296.4	0.003	H→L (88%)	52→78 (26)	23→17 (-6)	25→5 (-20)
	268.9	0.013	H-1→L+1 (37%), H→L+2 (37%)	52→70 (18)	23→18 (-5)	25→12 (-13)
	268.9	0.013	H-1→L+2 (38%), H→L+1 (37%)	52→70 (18)	23→18 (-5)	25→12 (-13)
	212.3	0.066	H-8→L+2 (11%), H→L+3 (63%)	49→88 (39)	18→12 (-6)	33→0 (-33)
	212.3	0.066	H-8→L+1 (11%), H-1→L+3 (63%)	49→88 (39)	18→12 (-6)	33→0 (-33)
	205.0	0.037	H-15→L (35%), H-14→L (21%)	27→76 (49)	12→17 (5)	61→6 (-55)
	198.1	0.125	H-1→L+4 (29%), H→L+4 (16%), H→L+5 (29%)	53→25 (-28)	22→1 (-21)	25→74 (49)
c-$Au_3Br_3(B_3N_3H_6)_2$	289.8	0.002	H→L (86%)	49→75 (26)	28→20 (-8)	23→5 (-18)
	226.2	0.030	H-5→L+1 (19%), H-1→L+3 (58%)	41→72 (31)	25→15 (-10)	34→13 (-21)
	221.3	0.052	H-7→L+2 (26%), H-5→L+1 (30%), H-1→L+3 (26%)	26→73 (47)	16→18 (2)	57→9 (-48)
	220.7	0.035	H-7→L+1 (40%), H-5→L (12%), H-5→L+2 (15%)	20→73 (53)	14→20 (6)	66→6 (-60)
	213.0	0.025	H-10→L (18%), H-7→L+2 (13%)	24→74 (50)	32→20 (-12)	44→6 (-38)
	207.1	0.042	H-12→L (72%)	36→75 (39)	35→20 (-15)	29→5 (-24)
	206.2	0.033	H-14→L (19%), H-13→L (24%), H-11→L (30%)	23→75 (52)	33→20 (-13)	44→5 (-39)
c-$Au_3I_3(B_3N_3H_6)_2$	237.9	0.051	H-4→L (11%), H-2→L+3 (56%)	34→73 (39)	48→19 (-29)	18→8 (-10)
	234.4	0.050	H-7→L (16%), H-5→L (14%), H-3→L+3 (51%)	35→72 (37)	38→21 (-17)	28→7 (-21)
	221.4	0.031	H-9→L (28%), H-7→L+1 (-19%), H-7→L+2 (29%)	8→73 (65)	28→25 (-3)	64→3 (-61)
	219.6	0.022	H-9→L+1 (15%), H-9→L+2 (31%), H-8→L+2 (13%)	10→74 (64)	26→23 (-3)	64→3 (-61)
	205.6	0.034	H-11→L+2 (15%), H-9→L+3 (30%), H-6→L+3 (36%)	10→73 (63)	52→18 (-34)	38→8 (-30)
	203.2	0.020	H-13→L+1 (17%), H-13→L+2 (18%), H-12→L (36%)	32→72 (40)	10→25 (15)	59→3 (-56)

Πίνακας Π9. Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των ΜΟ των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 2:1 adducts [*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(C_6H_6)$ (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

Ένωση	λ (nm)	f(a.u.)	Ηλεκτρονιακή Μετάπτωση (% ποσοστό)	% CT (Au_3)	% CT (X_3)	% CT (C_6H_6)
(*c*-$Au_3F_3)_2(C_6H_6)$	429.2	0.000	H-2→L+1 (22%), H→L (65%)	51→94 (43)	11→5 (-6)	38→0 (-38)
	301.0	0.020	H-17→L+1 (15%), H-15→L (16%), H-1→L+4 (11%)	76→88 (12)	10→6 (-4)	13→7 (-6)
	301.0	0.014	H-18→L+1 (22%), H-16→L (26%)	79→90 (11)	11→6 (-5)	10→5 (-5)
	300.2	0.020	H-18→L+1 (13%), H-16→L (21%), H→L+4 (10%)	75→88 (13)	13→6 (-7)	12→6 (-6)
	300.1	0.014	H-17→L+1 (20%), H-15→L (29%)	83→90 (7)	9→6 (-3)	8→4 (-4)
	262.6	0.029	H-29→L+1 (17%), H-28→L (24%)	84→87 (3)	8→6 (-2)	8→7 (-1)
	260.7	0.022	H-3→L+4 (13%), H-2→L+5 (12%)	72→82 (10)	10→7 (-3)	18→11 (-7)
(*c*-$Au_3Cl_3)_2(C_6H_6)$	304.3	0.000	H-2→L+1 (17%), H→L (74%)	36→82 (46)	18→17 (-1)	46→1 (-45)
	262.6	0.064	H-1→L+2 (39%), H→L+3 (39%)	33→64 (31)	18→16 (-2)	49→19 (-30)
	246.7	0.049	H-5→L+2 (14%), H-4→L+3 (14%), H-3→L+4 (-19%), H-2→L+5 (19%)	59→74 (15)	26→17 (-9)	14→9 (-5)
(*c*-$Au_3Br_3)_2(C_6H_6)$	295.2	0.000	H-3→L+1 (12%), H→L (77%)	29→78 (49)	22→21 (-1)	49→1 (-48)
	268.4	0.095	H-1→L+2 (40%), H→L+3 (41%)	26→66 (40)	22→20 (-2)	52→14 (-38)
	249.6	0.042	H-5→L+3 (14%), H-4→L+2 (13%), H-3→L+5 (18%), H-2→L+4 (18%)	53→72 (19)	40→21 (-19)	7→7 (0)
(*c*-$Au_3I_3)_2(C_6H_6)$	295.6	0.000	H-3→L+2 (16%), H-2→L+3 (16%), H-1→L+1 (26%), H→L (26%)	19→67 (48)	54→27 (-27)	27→6 (-21)
	280.7	0.118	H-1→L (42%), H→L+1 (42%)	17→65 (48)	38→26 (-12)	45→9 (-36)
	254.5	0.005	H-7→L (17%), H-6→L+1 (17%), H-3→L+1 (12%), H-2→L (12%)	38→67 (29)	49→27 (-22)	13→6 (-7)
	254.5	0.005	H-7→L+1 (17%), H-6→L (17%), H-3→L (12%), H-2→L+1 (12%)	38→67 (29)	49→27 (-22)	13→6 (-7)

Πίνακας Π10. Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των ΜΟ των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 2:1 adducts $[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(C_6F_6)$ (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

Ένωση	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονιακή Μετάπτωση (% ποσοστό)	% CT (Au_3)	% CT (X_3)	% CT (C_6F_6)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(C_6F_6)$	424.7	0.000	H-2→L+1 (25%), H-1→L (15%), H→L (42%)	51→91 (40)	10→6 (-4)	39→3 (-36)
	298.6	0.038	H-21→L (12%), H-1→L+4 (-11%), H→L+5 (11%)	73→88 (15)	12→7 (-5)	15→5 (-10)
	298.5	0.038	H-22→L (12%), H-1→L+5 (11%), H→L+4 (11%)	72→88 (16)	13→7 (-6)	16→5 (-11)
	295.0	0.011	H-23→L+1 (20%), H-12→L (58%)	96→91 (-5)	3→6 (3)	0→3 (3)
	255.8	0.035	H-4→L+2 (10%), H-1→L+2 (15%), H→L+3 (15%)	58→88 (30)	8→7 (-1)	33→4 (-29)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(C_6F_6)$	297.3	0.000	H-2→L+1 (24%), H→L (65%)	43→77 (34)	18→17 (-1)	39→6 (-33)
	260.3	0.040	H-2→L+3 (18%), H-1→L+4 (24%), H→L+5 (24%)	49→70 (21)	20→18 (-2)	31→12 (-19)
	260.3	0.040	H-2→L+2 (18%), H-1→L+5 (25%), H→L+4 (23%)	49→70 (21)	20→18 (-2)	31→12 (-19)
	254.7	0.012	H-2→L+5 (13%), H-1→L+2 (31%), H→L+3 (31%)	44→74 (30)	19→19 (0)	38→7 (-31)
	242.7	0.037	H-5→L+2 (21%), H-4→L+3 (20%), H-1→L+2 (11%)	49→75 (26)	20→19 (-1)	31→6 (-25)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(C_6F_6)$	286.0	0.000	H-3→L+1 (22%), H→L (66%)	39→74 (35)	23→21 (-2)	38→5 (-33)
	262.2	0.034	H-2→L+3 (17%), H-1→L+5 (25%), H→L+4 (25%)	44→70 (26)	25→22 (-3)	31→8 (-23)
	262.2	0.034	H-2→L+2 (17%), H-1→L+4 (25%), H→L+5 (25%)	45→70 (25)	24→22 (-2)	32→8 (-24)
	257.7	0.020	H-2→L+4 (12%), H-1→L+2 (33%), H→L+3 (33%)	40→73 (33)	22→23 (1)	38→4 (-34)
	244.9	0.042	H-5→L+3 (19%), H-4→L+2 (19%), H-3→L+5 (13%)	42→73 (31)	43→23 (-20)	15→5 (-10)
$[c\text{-}Au_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(C_6F_6)$	268.6	0.020	H-6→L (12%), H→L+4 (12%), H→L+5 (18%)	35→71 (36)	50→26 (-24)	16→4 (-12)
	268.6	0.020	H-1→L+4 (12%), H-1→L+5 (18%), H→L+3 (12%)	35→71 (36)	50→26 (-24)	16→4 (-12)
	267.4	0.045	H-2→L+4 (20%), H-1→L+1 (25%), H→L+2 (25%)	20→67 (47)	65→28 (-37)	15→4 (-11)
	247.3	0.017	H-9→L+1 (18%), H-8→L+2 (18%)	40→67 (27)	34→29 (-5)	26→4 (-22)

Πίνακας Π11. Μήκος κύματος, ισχύς ταλαντωτή, ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και % συμμετοχή των MO των μεταλλικών κέντρων για επιλεγμένες ταινίες απορρόφησης των 2:1 adducts [*c* -$Au_3(\mu_2\text{-}X)_3]_2(B_3N_3H_6)$ (X = F, Cl, Br ή I), όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο PBE0/Def2-TZVPP.

Ένωση	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονιακή Μετάπτωση (% ποσοστό)	% CT (Au_3)	% CT (X_3)	% CT ($B_3N_3H_6$)
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}F)_3]_2(B_3N_3H_6)$	415.0	0.000	H-2→L+1 (34%), H→L (49%)	73→92 (19)	14→5 (-9)	12→3 (-9)
	300.6	0.028	H-2→L+4 (10%), H-1→L+3 (18%), H→L+2 (18%)	76→79 (3)	15→7 (-8)	10→14 (4)
	300.6	0.028	H-23→L (11%), H-1→L+2 (18%), H→L+3 (18%)	76→79 (3)	15→7 (-8)	10→14 (4)
	262.4	0.011	H-31→L+1 (21%), H-30→L (27%)	89→86 (-3)	8→6 (-2)	3→8 (5)
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Cl)_3]_2(B_3N_3H_6)$	294.3	0.000	H-2→L+1 (37%), H→L (50%)	62→78 (16)	26→18 (-8)	13→4 (-9)
	264.2	0.038	H-1→L+2 (21%), H→L+3 (21%)	60→69 (9)	26→18 (-8)	14→13 (-1)
	264.2	0.038	H-1→L+3 (21%), H→L+2 (21%)	60→69 (9)	26→18 (-8)	14→13 (-1)
	256.5	0.012	H-3→L+2 (24%), H-2→L+3 (24%), H-1→L+4 (18%), H→L+5 (18%)	64→70 (6)	26→18 (-8)	10→11 (1)
	238.5	0.028	H-15→L+1 (12%), H-10→L (28%)	57→77 (20)	30→18 (-12)	14→4 (-10)
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}Br)_3]_2(B_3N_3H_6)$	287.2	0.002	H-1→L+1 (30%), H→L (55%)	47→76 (29)	31→21 (-10)	22→3 (-19)
	265.1	0.024	H-2→L+2 (18%), H-1→L+3 (12%), H→L+4 (29%)	55→73 (18)	32→22 (-10)	13→5 (-8)
	243.1	0.034	H-6→L+4 (11%)	39→75 (36)	47→22 (-25)	14→4 (-10)
[*c*-$Au_3(\mu_2\text{-}I)_3]_2(B_3N_3H_6)$	271.4	0.040	H-2→L+2 (11%), H→L+2 (23%)	33→73 (40)	59→26 (-33)	7→1 (-6)
	269.5	0.020	H-2→L (13%), H-1→L+1 (25%)	21→71 (50)	71→26 (-45)	9→3 (-6)
	266.3	0.017	H-7→L+1 (10%), H-6→L+4 (14%)	45→73 (28)	51→26 (-25)	3→2 (-1)
	265.7	0.014	H-7→L+2 (-19%), H-6→L+3 (30%)	56→73 (17)	42→25 (-17)	2→2 (0)
	237.7	0.012	H-2→L+6 (17%), H→L+6 (12%)	24→73 (49)	72→20 (-52)	5→7 (2)
	236.9	0.013	H-3→L+6 (35%), H→L+7 (19%)	25→74 (49)	70→18 (-52)	5→8 (3)