

**ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ**  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΚΑΙ  
ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ

**ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ ΖΩΗ**  
**ΡΑΛΛΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ**

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ**  
**Cu(II), Ni(II) και Mo(V) ΜΕ ΑΝΤΙΦΛΕΓΜΟΝΩΔΗ ΦΑΡΜΑΚΑ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

(που εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης-Οργανικής Χημείας του Τομέα Βασικών Μαθημάτων)

Επιβλέπων καθηγητής:

**Α.ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ**

**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013**

## Πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
1. Σύμπλοκα του μολυβδαινίου με βάσεις του Schiff.....	7
1.1. Γενικά για τη βιολογική δράση των συμπλόκων του μολυβδαινίου με βάσεις του Schiff.....	7
1.2. Σύμπλοκα του Mo(VI) με βάσεις του Schiff.....	7
1.2.1 Σύμπλοκα με διδοτικές βάσεις του Schiff .....	7
1.2.2 Σύμπλοκα με τριδοτικές βάσεις του Schiff.....	9
1.2.3. Σύμπλοκα του Mo(VI) με τετραδοτικές βάσεις του Schiff. ....	14
1.3. Σύμπλοκα του Mo(V) με βάσεις του Schiff.....	17
1.3.1. Σύμπλοκα με διδοτικές βάσεις του Schiff. ....	17
1.3.2. Σύμπλοκα με τριδοτικές βάσεις του Schiff.....	19
1.3.3. Σύμπλοκα με τετραδοτικές βάσεις του Schiff. ....	22
1.4. Σύμπλοκα του Mo(IV) με βάσεις του Schiff.....	24
2. Η χημεία της αλληλεπίδρασης $[\text{MoS}_4]^{2-}$ - Cu .....	26
2.1. Διπυρηνικά σύμπλοκα με την αναλογία Mo:Cu 1:1.....	27
2.2. Τριπυρηνικά σύμπλοκα με την αναλογία Mo:Cu 1:2.....	27
2.3. Τετραπυρηνικά σύμπλοκα με την αναλογία Mo:Cu 2:2, 1:3 και 3:1 .....	28
2.4. Πενταπυρηνικά σύμπλοκα με την αναλογία Mo:Cu 1:4 .....	29
2.5. Εξαπυρηνικά και επταπυρηνικά σύμπλοκα με την αναλογία Mo:Cu 1:5 και 1:6 αντίστοιχα.....	30
2.6. Η χημεία της αλληλεπίδρασης $[\text{MoO}_4]^{2-}$ - Cu .....	30
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	32
3. Σύνθεση των ενώσεων που παρασκευάστηκαν .....	32
3.1. Παρασκευή των ligands .....	32
3.2. Παρασκευή μονοπυρηνικών συμπλόκων Mo, Cu και Ni με βάσεις του Schiff.....	33
3.3. Παρασκευή μικτών συμπλόκων Mo, Cu.....	34
3.4. Αντίδραση των συμπλόκων του Mo με φωσφίνες.....	36

3.5. Παρασκευή πολυπυρηνικών συμπλόκων του Cu και του Ni με ligand αλκοολυμένη ή υδρολυμένη διπυρίδυλο κετόνη .....	37
3.7. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{MoO}_2(\text{HL}^3)(\text{MeOH})$ .....	38
3.8. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{MoO}_2(\text{HL}^4)(\text{MeOH})$ .....	39
3.9. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{MoO}_2(\text{HL}^2)(\text{MeOH})$ .....	39
3.10. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{MoO}_2(\text{HL}^5)(\text{MeOH})$ .....	39
3.12. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L}^3)_2(\text{OMe})_2$ .....	39
3.13. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L}^4)_2(\text{OMe})_2$ .....	40
3.14. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{CuMo}_3\text{O}_8(\text{HL}^3)_2(\text{bpy})_2$ .....	40
3.15. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{CuMo}_3\text{O}_8(\text{HL}^4)_2(\text{bpy})_2$ .....	40
3.16. Παρασκευή του συμπλόκου $[\text{MoO}(\text{L}^1)]_n$ .....	40
3.17. Παρασκευή του συμπλόκου $[\text{MoO}(\text{L}^2)]_n$ .....	41
3.18. Παρασκευή του συμπλόκου $[\text{MoO}(\text{L}^3)]_n$ .....	41
3.19. Παρασκευή του συμπλόκου $[\text{MoO}(\text{L}^4)]_n$ .....	41
3.20. Παρασκευή του συμπλόκου $[\text{MoO}(\text{L}^5)]_n$ .....	41
3.21. Παρασκευή του συμπλόκου $[\text{MoO}(\text{L}^6)]_n$ .....	41
3.22. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})$ .....	42
3.23. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^3)(\text{H}_2\text{O})$ .....	42
3.24. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})$ .....	42
3.25. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})$ .....	42
3.26. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^5)(\text{H}_2\text{O})$ .....	43
3.27. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^6)(\text{H}_2\text{O})$ .....	43
3.28. Παρασκευή του συμπλόκου $[\text{Cu}_4(\text{dprk}^-\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cl}_6]_n$ .....	43
3.29. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .....	43
3.30. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .....	44
3.31. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .....	44
3.32. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .....	44
3.33. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^5)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .....	44
3.34. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^6)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .....	45
4. Φάσματα Υπερύθρου (IR).....	45
4.1. Γενικά .....	45

4.2. Φάσματα υπερύθρου των συμπλόκων του Cu(II) .....	47
4.3. Φάσματα υπερύθρου των συμπλόκων $Ni(H_2L^n)_2 \cdot CH_3CN$ .....	50
4.4. Φάσματα υπερύθρου των συμπλόκων του τύπου $CuMo_3O_8[HL^n]_2(bpy)_2$ . ....	54
4.5. Φάσματα υπερύθρου των συμπλόκων $[MoO(L^n)]_n$ .....	59
4.6. Φάσματα υπερύθρου του συμπλόκου $[Cu_4(dpk \cdot CH_3O)_2Cl_6]_n$ .....	63
4.7. Φάσματα υπερύθρου του συμπλόκου $Ni_4Cl_4[(C_6H_4N)_2C(OH)(O)]_4 \cdot 2H_2O$ .....	65
5. Αντιοξειδωτική Ικανότητα ενώσεων. ....	67
Συμπεράσματα.....	69

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής ικανότητας των συμπλόκων ενώσεων που παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ABTS., μία μέθοδος με ευρεία εφαρμογή στον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας τροφίμων, ενώ τελευταία μόνο χρησιμοποιείται στις σύμπλοκες ενώσεις.

Συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν μονοπυρηνικά σύμπλοκα Cu(II), Ni(II) και Mo(V) με βάσεις του Schiff με απώτερο σκοπό τη μελέτη ενδεχόμενης συνεργιστικής δράσης.

Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων ενώσεων έγινε με στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπία υπερύθρου και φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού. Επιπρόσθετα, επιλύθηκαν οι κρυσταλλικές δομές συμπλόκων με περίθλαση ακτίνων-Χ.

Κλείνοντας τον πρόλογο αυτό θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον αναπληρωτή καθηγητή Α.Ν.Παπαδόπουλο για την καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής εργασίας, καθώς και τη σημαντική προσφορά του όχι μόνο στη διόρθωση της εργασίας αυτής, αλλά και για την ενθάρρυνση, που μας παρείχε μέχρι την ολοκλήρωσή της.

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε ιδιαίτερα τον καθηγητή Δ.Φ.Κεσίσογλου και το επίκουρο καθηγητή Γ. Ψωμά, για την διάθεση των συμπλόκων ενώσεων.

Ακόμα, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τους προπτυχιακούς, μεταπτυχιακούς φοιτητές και υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου Γενικής και Ανόργανης Χημείας για τη βοήθεια τους. Τέλος, ευχαριστούμε πολύ τις οικογένειες μας για την ηθική και υλική υποστήριξη που μας προσέφερε.

**Σεπτέμβριος 2013**

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1. Σύμπλοκα του μολυβδαινίου με βάσεις του Schiff

#### 1.1. Γενικά για τη βιολογική δράση των συμπλόκων του μολυβδαινίου με βάσεις του Schiff

Τα σύμπλοκα των μετάλλων με βάσεις του Schiff αποτελούν έναν σημαντικό και ενδιαφέροντα κλάδο των ενώσεων συναρμογής. Οι βάσεις του Schiff που περιέχουν πολυδραστικές μονάδες παίζουν καθοριστικό ρόλο στη στερεοχημεία των συμπλόκων, στην ισομέρεια, στις μαγνητικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες των συμπλόκων που σχηματίζονται. Με αυτόν τον τρόπο τα σύμπλοκα αυτά καθίστανται χρήσιμα μοντέλα για τη μελέτη συστημάτων βιολογικού ενδιαφέροντος, στην αναλυτική χημεία, στην κατάλυση, στη χημεία πολυμερών, χρωμάτων και βαφών καθώς και αντιδράσεων με ενδιαφέρον στην αγροτική παραγωγή<sup>1</sup>.

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναφερθεί η χημεία ενώσεων συναρμογής των βάσεων του Schiff με Mo(VI), Mo(V) και Mo(IV). Οι οξειδωτικές καταστάσεις 6+, 5+ και 4+ είναι αυτές με τις οποίες το Mo συμμετέχει ως ενεργό μεταλλικό κέντρο σε οξειδοαναγωγικά ένζυμα.

#### 1.2. Σύμπλοκα του Mo(VI) με βάσεις του Schiff

##### 1.2.1 Σύμπλοκα με διδοτικές βάσεις του Schiff

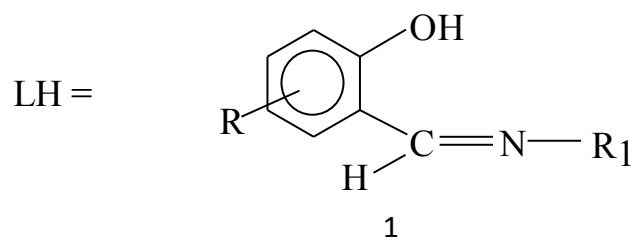
Στην οξειδωτική βαθμίδα 6+ το Mo συμμετέχει στα σύμπλοκα με την ομάδα [Mo(=O)<sub>1,2</sub>]. Τα απλά μονοπυρηνικά σύμπλοκα του Mo(VI) που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα με βάσεις του Schiff περιέχουν την ομάδα *cis*-MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Αρχικά παρασκευάστηκαν σύμπλοκα<sup>2,3,4</sup> του τύπου MoO<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (όπου LH η βάση του Schiff στο σχήμα 1-1) :

<sup>1</sup>R.C.Bray, *Enzymes*, **1975**, 12, 299.

<sup>2</sup>V.V.Zelentsov, I.A.Savich and V.I.Sritsyn, *Naukchm.Dokl.Vyshh.Shk.Khim.Khim.Tekhnol.*, **1958**, 54.

<sup>3</sup>S.O.Oh and B.K.Koo, *Taehan Hwa HakhoeChim.*, **1985**, 29, 226

<sup>4</sup>S.O.Oh and B.K.Koo, *Taehan Hwa HakhoeChim.*, **1985**, 29, 257



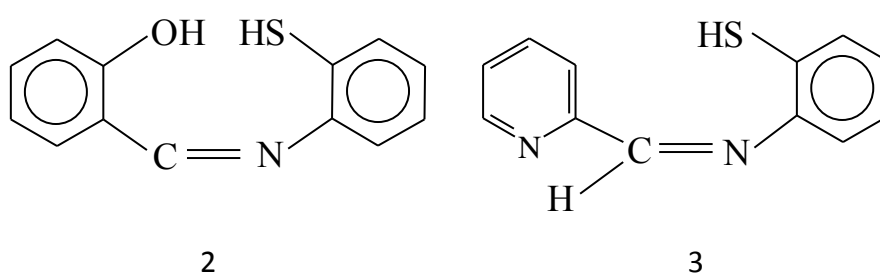
R = H, 3-CH<sub>3</sub>, 3-OCH<sub>3</sub>.

R<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, *n*-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

**Σχήμα 1-I.** Βάση του Schiff (1).

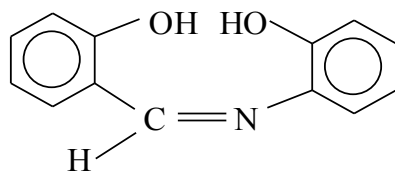
Τα σύμπλοκα αυτά στα φάσματα IR εμφανίζουν δύο απορροφήσεις στις περιοχές 917-925 και 898-909 cm<sup>-1</sup> οι οποίες αποδίδονται στις  $\nu_{\text{asym}}(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$  και  $\nu_{\text{sym}}(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$  αντίστοιχα. Τα φάσματα IR είναι χαρακτηριστικά συμπλόκων που περιέχουν *cis*-MoO<sub>2</sub> ομάδα. Αντιθέτως η *trans*-MoO<sub>2</sub> διαμόρφωση παρουσιάζει μόνο μία απορρόφηση. Ο σχηματισμός της *cis*-MoO<sub>2</sub> διαμόρφωσης προτιμάται γιατί έτσι επιτυγχάνεται η μέγιστη αλληλεπικάλυψη των Mo<sub>*δπ*</sub>-O<sub>*ρπ*</sub> τροχιακών. Η δομή των συμπλόκων όπως διευκρινίστηκε κρυσταλλογραφικά είναι οκταεδρική, ενώ στα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης εμφανίζουν κορυφές περίπου στα 25800 και 32400 cm<sup>-1</sup>.

Επίσης σύμπλοκα MoO<sub>2</sub>L<sub>2</sub> προκύπτουν από την αντίδραση των βάσεων του Schiff 2 και 3, σχήμα 1-II :

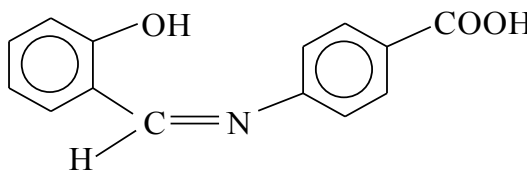


**Σχήμα 1-II.** Βάσεις του Schiff (2) και (3).

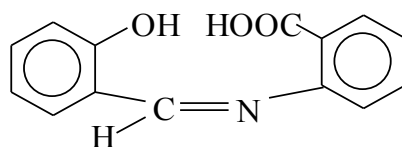
με MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>, ενώ οι βάσεις του Schiff 4, 5 και 6, σχήμα 1-III δίνουν σύμπλοκα του τύπου MoO<sub>2</sub>(acac)L :



4



5

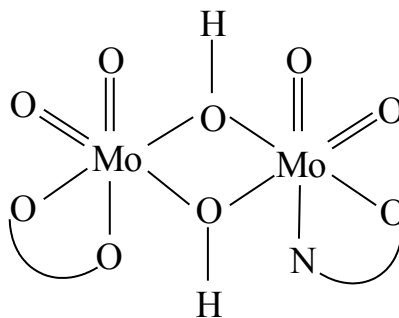


6

**Σχήμα 1-III.** Βάσεις του Schiff (4), (5) και (6).

Παρότι τα ligands αυτά έχουν τη δυνατότητα συναρμογής από τρία άτομα (τριδοτικά), δρουν ως διδοτικά μονοανιόντα με κέντρα συναρμογής είτε N, O είτε N, S στα σύμπλοκα *cis*-MoO<sub>2</sub>L<sub>2</sub>.

Το MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> αντιδρά με ανιλίνη ή βενζιδίνη με αναλογία 1:1 σε μεθανόλη για να δώσει σύμπλοκο του τύπου<sup>5</sup>, σχήμα 1-IV :



**Σχήμα 1-IV.** Σύμπλοκο του Mo(VI) με βενζιδίνη ή ανιλίνη.

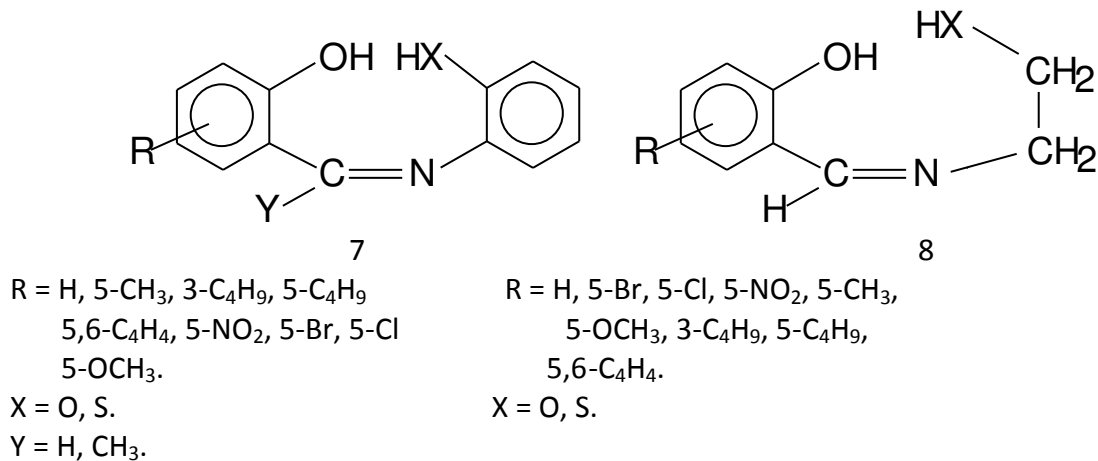
### 1.2.2 Σύμπλοκα με τριδοτικές βάσεις του Schiff

Πάνω στη σύνθεση και το χαρακτηρισμό διοξομολυβδαινικών(VI) συμπλόκων με τριδοτικές βάσεις του Schiff έχουν γίνει εκτεταμένες μελέτες. Έχουν

<sup>5</sup> R.L.Dutta and A.K.Pal, *Indian J.Chem., Part A*, **1983**, 22, 871.



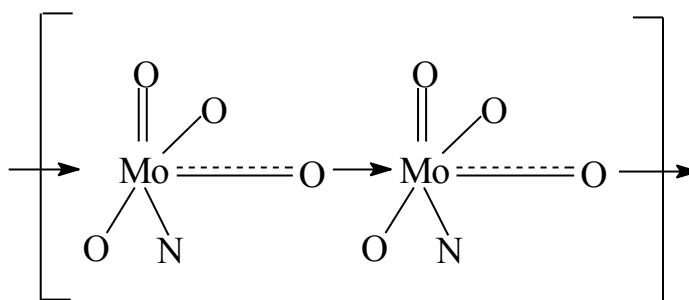
παρασκευαστεί<sup>32,6,7,8,9,10,11</sup> σύμπλοκα των τύπων  $\text{MoO}_2\text{L}_2$  και  $\text{MoO}_2\text{L}'\text{A}$  (όπου  $\text{LH}_2$  τριδοτικές βάσεις του Schiff, και  $\text{A}$  = μονοδοτικά ligands όπως  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) με τις βάσεις του Schiff 7 και 8, σχήμα 1-V ξεκινώντας από  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{sal})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{MoO}_4$ .



**Σχήμα 1-V.** Βάσεις του Schiff (7) και (8).

Τα σύμπλοκα έχουν κίτρινο χρώμα και είναι μονομερή.

Τα σύμπλοκα  $\text{MoO}_2\text{L}'\text{A}$  εμφανίζουν δύο δονήσεις τάσεως στις περιοχές 910-950 ( $\nu_{\text{asym}}$ ) και 890-925 ( $\nu_{\text{sym}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ , που αποδίδονται στην ομάδα  $\nu(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$  πιστοποιώντας έτσι την παρουσία της *cis* διαμόρφωσης. Τα σύμπλοκα του τύπου  $\text{MoO}_2\text{L}$  εμφανίζουν μόνο μία δόνηση τάσης  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  στα 930  $\text{cm}^{-1}$  ενώ μία ισχυρή απορρόφηση στα 800  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  που οφείλεται σε αλληλεπίδραση  $\cdots\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}\cdots$ . Τα δεδομένα του IR μας οδηγούν στο συμπέρασμα μιας ολιγομερούς δομής<sup>56</sup> για τα σύμπλοκα  $\text{MoO}_2\text{L}$  η οποία δίνεται στο σχήμα 1-VI :



<sup>6</sup> O.A.Rajan and A.Chakravorty, *Inorg.Chem.*, **1981**, 20, 660.

<sup>7</sup> J.Topich and J.T.Lyon III, *Polyhedron*, **1984**, 3, 55.

<sup>8</sup> J.Topich, *Inorg.Chim.Acta.*, **1980**, 46, 37

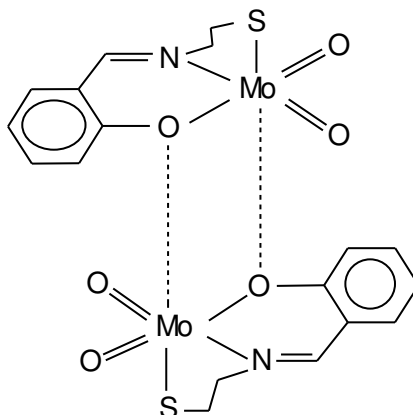
<sup>9</sup> J.Topich and J.T.Lyon III, *Polyhedron*, **1984**, 3, 61.

<sup>10</sup> J.Topich and J.T.Lyon III, *Inorg.Chem.*, **1984**, 23, 3202.

**Σχήμα 1-VI.** Ολιγομερής δομή των συμπλόκων του τύπου  $MoO_2L$ .

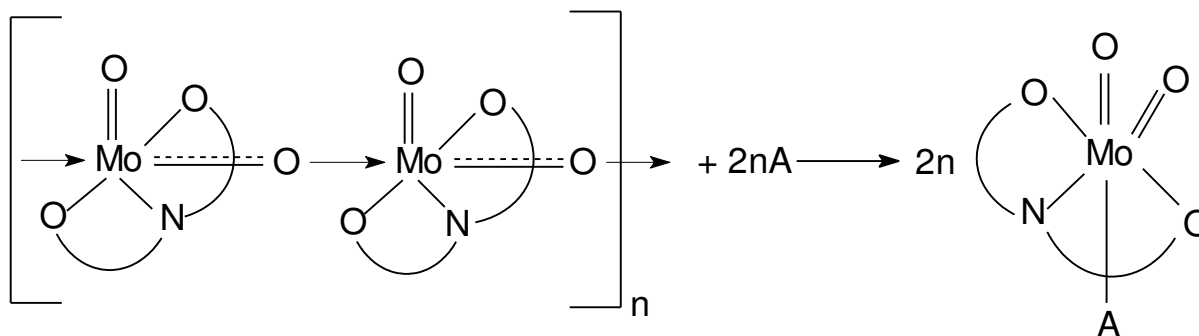
Τα σύμπλοκα  $MoO_2L$ ,  $MoO_2L'A$ ,  $MoO_2L'A'$  είναι μη ηλεκτρολύτες και διαμαγνητικά όπως αναμένεται για  $4d^0$  συστήματα. Τα ηλεκτρονικά φάσματα χαρακτηρίζονται από μία ισχυρή ταινία απορρόφησης στα  $22400-28900\text{ cm}^{-1}$ .

Έχει όμως προταθεί<sup>12</sup> μία διμεταλλική δομή η οποία εμφανίζει φαινορικά οξυγόνα γέφυρας, για το διοξομολυβδαινικό σύμπλοκο με την βάση του Schiff 8, σχήμα 1-VII :



**Σχήμα 1-VII.** Διμεταλλική δομή με φαινορικά οξυγόνα γέφυρας.

Σε ολιγομερή σύμπλοκα έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη ενός μονοδοτικού ligand έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μονομερών συμπλόκων<sup>53</sup>, σχήμα 1-VIII :



**Σχήμα 1-VIII.** Αντίδραση παρασκευής μονομερών συμπλόκων

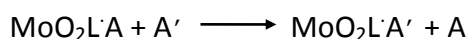
Στα μονομερή σύμπλοκα που προκύπτουν και τα οποία έχουν οκταεδρική δομή η τριδοτική βάση του Schiff καταλαμβάνει τις μεσημβρινές θέσεις συναρμογής, ενώ το A καταλαμβάνει την ασταθή *trans* θέση ως προς ένα οξυγόνο της ομάδας  $MoO_2^{2+}$ . Στα σύμπλοκα  $MoO_2L'A$

<sup>11</sup> C.G.Young, S.A.Roberts, R.B.Ortega and J.H.Enemark, *J.A.C.S.*, **1987**, 109, 2938.

<sup>12</sup> W.K.Goh and M.C.Lim, *Aust.J.Chem.*, **1984**, 37, 2235.

μπορεί να γίνει η αντικατάσταση του A από ένα άλλο μονοδοτικό ligand<sup>13</sup> όπως φαίνεται στην αντίδραση 1-I :

**Αντίδραση 1-I. Αντίδραση αντικατάστασης από μονοδοτικό ligand**

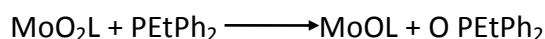


A' = DMSO, DMF, Ph<sub>2</sub>SO, πυριδίνη, μεθυλαμίνη, ανιλίνη κ.α.

Η αντικατάσταση ατόμων οξυγόνου από άτομα θείου στη σφαίρα συναρμογής έχει ως αποτέλεσμα την ευκολότερη αναγωγή των συμπλόκων που περιέχουν θείο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα θείου αυξάνουν το ηλεκτρονικό φορτίο στο μολυβδαίνιο. Επίσης σύμπλοκα του Mo(VI) τα οποία έχουν π εκτεταμένα συστήματα είναι ευκολότερο να αναχθούν σε σχέση με σύμπλοκα του Mo(VI) με π εντοπισμένα συστήματα.

Τα σύμπλοκα του Mo(VI) με τις βάσεις του Schiff 7 και 8 (X = S, R = H, 5-Cl, 5-Br, 5-OCH<sub>3</sub>) ανάγονται με PEtPh<sub>2</sub> σε DMF προς σύμπλοκα του Mo(IV) του τύπου MoOL σύμφωνα με την αντίδραση 1-II<sup>36,37,14</sup> :

**Αντίδραση 1-II. Αντίδραση αναγωγής συμπλόκων Mo(VI) σε Mo(IV).**



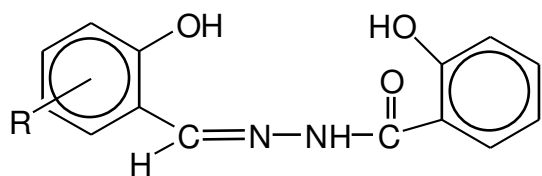
Μια άλλη τάξη βάσεων του Schiff είναι οι 9 και 10, σχήμα 1-IX, που παρασκευάζονται από σαλικυλική αλδεΐδη ή υποκατεστημένη σαλικυλική αλδεΐδη και σαλικυλική υδραζίνη ή βενζοϋλυδραζίνη. Και αυτές είναι τριδοτικές και σχηματίζουν σύμπλοκα<sup>15,16</sup> του τύπου MoO<sub>2</sub>L·X (X = H<sub>2</sub>O, THF). Τα σύμπλοκα με H<sub>2</sub>O είναι τα πρώτα παραδείγματα συμπλόκων του Mo(VI) με βάσεις του Schiff που παρασκευάζονται σε υδατικό περιβάλλον.

<sup>13</sup> P.K.Nath and K.C.Dash, *Trans.Met.Chem.*, **1985**, 10, 262.

<sup>14</sup> J.Topich and J.T.Lyon III, *Inorg.Chim.Acta*, **1983**, 80, 41.

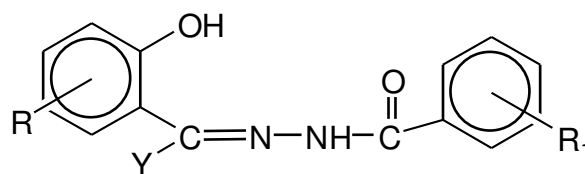
<sup>15</sup> A.Saymal and D.Kumar, *Trans.Met.Chem.*, **1982**, 7, 118

<sup>16</sup> A.Saymal and D.Kumar, *Indian J.Chem., Patr A*, **1982**, 21, 534.



9

R = H, 5-Cl, 5-Br, 5-NO<sub>2</sub>, 3-OCH<sub>3</sub>,  
3-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 3,5-Cl<sub>2</sub>, 5,6-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>.



10

R = H, 5-Cl, 5-Br, 5-NO<sub>2</sub>, 3-OCH<sub>3</sub>,  
3-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 5,6-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>.

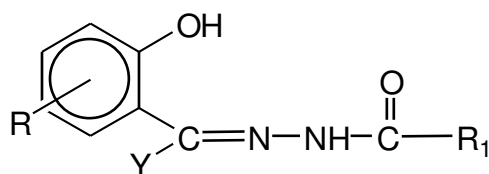
R<sub>1</sub> = H, 2-NH<sub>2</sub>, 4-NH<sub>2</sub>.

Y = H, CH<sub>3</sub>.

**Σχήμα 1-IX.** Βάσεις του Schiff (9) και (10).

Για τη σύνθεση συμπλόκων του MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> με βάσεις του Schiff χρησιμοποιούμε συνήθως μη υδατικό περιβάλλον λόγω της ευαισθησίας των βάσεων του Schiff στην υδρόλυση. Τα σύμπλοκα είναι μη ηλεκτρολύτες, μονομερή, διαμαγνητικά και περιέχουν την ομάδα *cis*-MoO<sub>2</sub>.

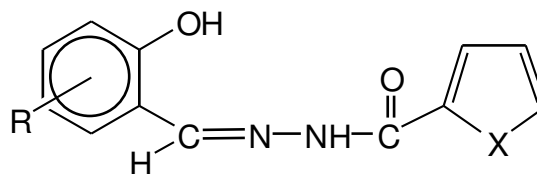
Στην ίδια τάξη ανήκουν και τα τριδοτικά ligands του τύπου 11 και 12, σχήμα 1-X έχουν κίτρινο ή πορτοκαλί χρώμα, είναι μονομερή, διαμαγνητικά και μη ηλεκτρολύτες<sup>17</sup> :



11

R = H, 5,6-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>.

R<sub>1</sub> = *o*-(OH)CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.



12

R = H, 5-Cl, 5-Br, 5-NO<sub>2</sub>, 5-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

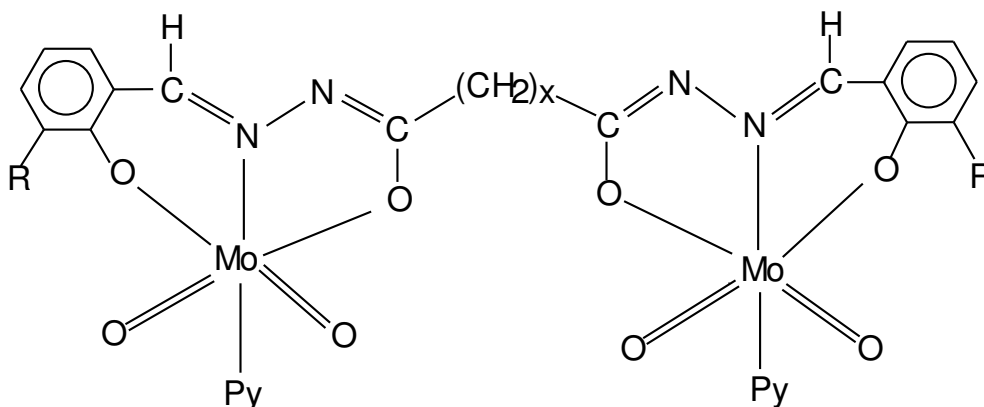
X = O, S.

<sup>17</sup> A.Saymal and M.R.Maurya, *Trans.Met.Chem.*, **1986**, 11, 235.

Y = H, CH<sub>3</sub>.

**Σχήμα 1-Χ.** Βάσεις του Schiff (11) και (12).

Από την συμπύκνωση σαλικυλικής αλδεΐδης ή 3-μεθοξυ-σαλικυλικής αλδεΐδης με διάφορες υδραζίνες προκύπτουν βάσεις του Schiff που δίνουν διμερή σύμπλοκα του Mo(VI). Τα σύμπλοκα έχουν τη δομή (MoO<sub>2</sub>LPy)<sub>2</sub>, σχήμα 1-ΧΙ



**Σχήμα 1-ΧΙ.** Δομή συμπλόκων της μορφής (MoO<sub>2</sub>LPy)<sub>2</sub>.

Κλείνοντας την αναφορά στα σύμπλοκα του Mo(VI) με τριδοτικές βάσεις του Schiff είναι σκόπιμο να αναφερθούμε στα σύμπλοκα του τύπου MoO<sub>2</sub>L (όπου LH<sub>2</sub> = βάση του Schiff) που προκύπτουν από την αντίδραση του MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> με την βάση του Schiff που παίρνουμε όταν η σαλικυλική αλδεΐδη συμπυκνωθεί με ιστιδίνη ή βαλίνη, σε υδατικό διάλυμα μεθανόλης με αναλογία 1:1. Τα σύμπλοκα MoO<sub>2</sub>L δρουν σαν καταλύτες στην σουλφοξείδωση οργανικών σουλφιδίων<sup>18</sup>.

### 1.2.3. Σύμπλοκα του Mo(VI) με τετραδοτικές βάσεις του Schiff.

Σύμπλοκα του τύπου *cis*-MoO<sub>2</sub>L (όπου LH<sub>2</sub> η τετραδοτική βάση του Schiff 13) έχουν παρασκευαστεί με την αντίδραση MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> και της βάσης του Schiff σε μεθανόλη<sup>19</sup>, THF<sup>13</sup> ή σε διάλυμα μεθανόλης - THF 1:1<sup>20</sup>. Έχει επίσης αναφερθεί<sup>21</sup> η σύνθεση συμπλόκων

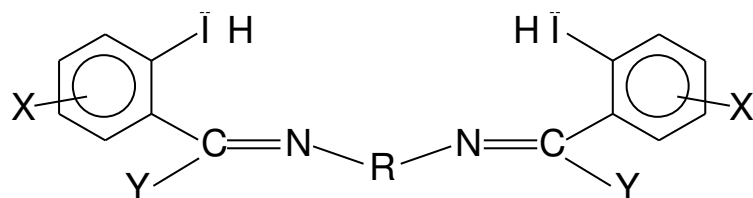
<sup>18</sup> L.Casella, M.Gulloti, A.Pintar, S.Colona and A.Manfredi, *Inorg.Chim.Acta*, **1988**, 144, 890.

<sup>19</sup> K.Yamanouchi and S.Yamada, *Inorg.Chim.Acta*, **1974**, 9, 161.

<sup>20</sup> K.Dey, R.K.Maity and J.K.Bhar, *Trans.Met.Chem.*, **1981**, 6, 346.

<sup>21</sup> J.R.Dilworth, C.A.McAuliffe and B.J.Sayle, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **1977**, 849.

*cis*-MoO<sub>2</sub>L με αντίδραση ενώσεων του Mo(V) [MoOCl<sub>3</sub>(THF)] με την 13 (R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, X = H, 3-OCH<sub>3</sub>, Y = H) σε απόλυτη αιθανόλη με διαβίβαση οξυγόνου, σχήμα 1-XII :



13

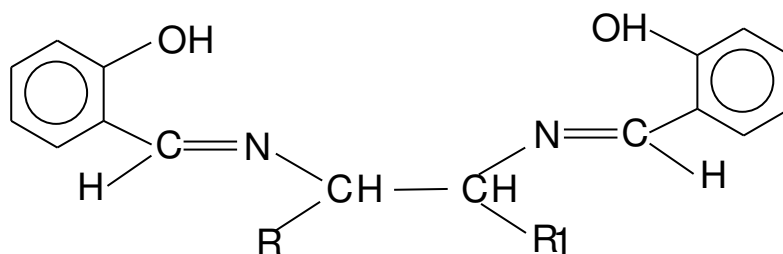
X = H, 3-OCH<sub>3</sub>.

Y = H, CH<sub>3</sub>.

R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1,2-κυκλοεξάνιο, 3-αζωπεντάνιο.

**Σχήμα 1-XII.** Βάση του Schiff 13.

Στα σύμπλοκα MoO<sub>2</sub>L, τα οποία έχουν ως βάση του Schiff την 14, σχήμα 1-XIII, έχει διευκρινιστεί η δομή με ακτίνες X :



14

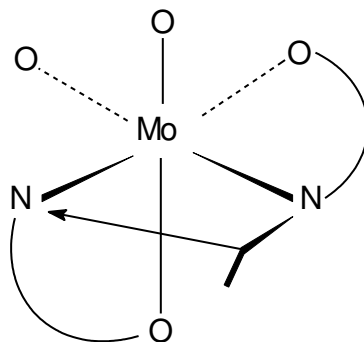
R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

R<sub>1</sub> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

**Σχήμα 1-XIII.** Βάση του Schiff 14.

Τα σύμπλοκα αυτά παρά το ότι είναι σταθερά στον αέρα είναι ασταθή σε διάλυμα μεθανόλης ή THF. Όταν θερμανθούν με κάθετο ψυκτήρα επαναρροής, το χρώμα τους μετατρέπεται από κίτρινο σε κόκκινο, ενώ εξαφανίζεται και η μία από τις δύο χαρακτηριστικές ταινίες της ομάδας *cis*-MoO<sub>2</sub> στο IR, γεγονότα που μας οδηγούν στο

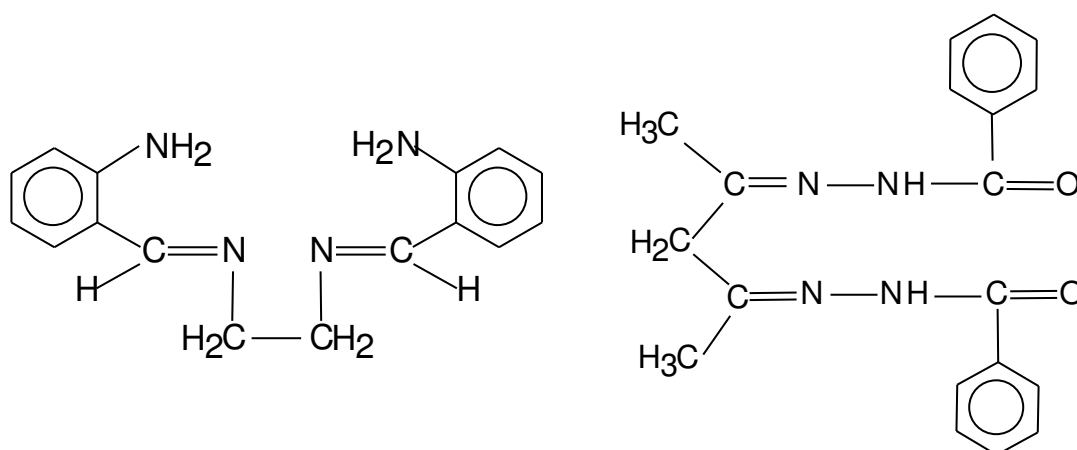
συμπέρασμα ότι σχηματίζονται πολυμερείς δομές με επαναλαμβανόμενη μονάδα <sup>22</sup> την  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-O-Mo}^{\text{V}}$ . Η διαμόρφωση γύρω από το μολυβδαίνιο είναι παραμορφωμένο οκτάεδρο η δε συναρμογή της βάσης του Schiff γίνεται από τα δύο άτομα οξυγόνου και τα δύο άτομα αζώτου, σχήμα 1-XIV



**Σχήμα 1-XIV.** Δομή συμπλόκου του  $\text{Mo(V)}$  με τη βάση του Schiff (14).

Η παραμορφωμένη διαμόρφωση προκύπτει από την τάση που οφείλεται στον πενταμελή χηλικό δακτύλιο του τετραδοτικού ligand και από τις στερεοχημικές απαιτήσεις της ομάδας  $\text{cis-[MoO}_2\text{]}^{2+}$ .

Σύμπλοκα του τύπου  $\text{MoO}_2\text{L}$  έχουν επίσης αναφερθεί<sup>23</sup> με τις βάσεις του Schiff 15 και 16, σχήμα 1-XV. Τα σύμπλοκα αυτά παρασκευάστηκαν από την αντίδραση του  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  με τις αντίστοιχες βάσεις του Schiff, αντίδραση που είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ακετυλακετονικών ομάδων.



<sup>22</sup> M.Gulloti, A.Pasini and G.M.Sanderight, *J. Chem.Soc.Dalton Trans.*, **1981**, 902.

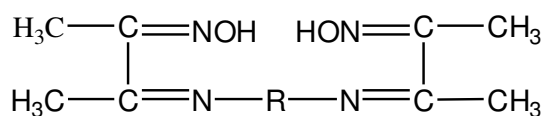
<sup>23</sup> A.S.Kydryavstev, I.A.Savich, *Zh.Obshch.Khim.*, **1963**, 33, 3763.

15

16

**Σχήμα 1-XV.** Βάσεις του Schiff (15) και (16).

Αντιδράσεις ανάμεσα στο  $\text{MoCl}_6$  και την τετραδοτική βάση του Schiff 17, σχήμα 1-XVI, οδηγούν σε σύμπλοκα του τύπου  $\text{MoO}_2\text{L}$  ( $\text{LH}_2 = 17$ ) στα οποία το ligand (L) συναρμόζεται από δύο αζωμεθινικά άτομα αζώτου και από δύο αποπρωτονιωμένα άτομα οξυγόνου<sup>24</sup>.



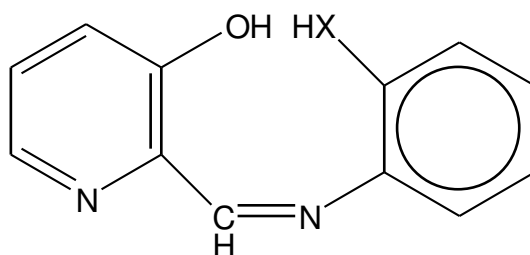
17

**Σχήμα 1-XVI.** Βάση του Schiff (17).

### 1.3. Σύμπλοκα του $\text{Mo(V)}$ με βάσεις του Schiff.

#### 1.3.1. Σύμπλοκα με διδοτικές βάσεις του Schiff.

Το  $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$  με αναλογία 1:2 αντιδρά με τις βάσεις του Schiff 1 ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $o\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) 2, 14 και 18 ( $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{S}$ ) για να δώσει σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής 6, του τύπου  $\text{MoOCl}_3(\text{LH})_2$  (όπου  $\text{LH}_2$  η



βάση του Schiff 18), σχήμα 1-XVII :

18

**Σχήμα 1-XVII.** Βάση του Schiff (18).

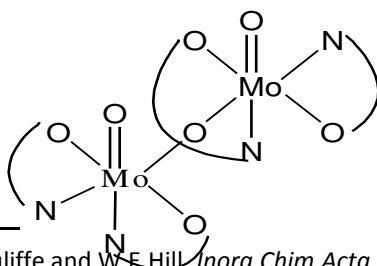
<sup>24</sup> M.G.Felin, Yu.V.Salnikow, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, **1986**, 29, 29.



ενώ με αναλογία 1:1 παρασκευάζονται<sup>25</sup> σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής 5. Παρά το ότι τα ligands είναι μονοβασικά και διδοτικά (1) ή διβασικά και τριδοτικά (2 και 18) αυτά συμπεριφέρονται σαν ουδέτερα μονοδοτικά συναρμοζόμενα από το αζωμεθινικό άτομο αζώτου. Τα σύμπλοκα του τύπου  $\text{MoOCl}_3(\text{LH})_2$  είναι πολύ σταθερά και δεν έχουμε μετατροπή σε μονοβασικά διδοτικά ligands του τύπου  $\text{MoOCl}_2$  ακόμη και μετά από θέρμανση σε αλκοόλη με κάθετο ψυκτήρα επαναρροής. Όλα αυτά τα σύμπλοκα εμφανίζουν  $\mu_{\text{eff}} = 1.61-1.76$  BM κάτι αναμενόμενο για  $d^1$  συστήματα. Τα φάσματα IR χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση μιας ισχυρής ταινίας στην περιοχή  $948-975 \text{ cm}^{-1}$  απορρόφησης οφειλόμενης στην τελική  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  ομάδα. Στα σύμπλοκα του τύπου  $\text{MoOCl}_2$  η κορυφή αυτή εμφανίζεται στα  $940 \text{ cm}^{-1}$  που είναι χαμηλότερα από αυτή που εμφανίζεται σε σύμπλοκα του τύπου  $\text{MoOCl}_3(\text{LH})_2$ , και είναι χαρακτηριστική για ligands που συναρμόζονται ως ανιόντα. Ανάλογα με τη φύση του  $R_1$  επηρεάζεται η συχνότητα εμφάνισης της  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  η οποία αυξάνεται με βάση τη σειρά :  $\text{C}_2\text{H}_5 \sim n\text{-C}_4\text{H}_9 < \text{C}_6\text{H}_{11} < o\text{-ClC}_6\text{H}_4 < o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ . Τα σύμπλοκα εμφανίζουν τρεις μεταπτώσεις στις περιοχές  $12300-14900$ ,  $16900-20000$  και  $22000-24700 \text{ cm}^{-1}$ .

Διοξομολυβδαινικά(V) σύμπλοκα του τύπου  $\text{MoO}_2\text{L}$  παρασκευάστηκαν<sup>26</sup> από την βάση του Schiff 1 (  $R = \text{H}$ ,  $3\text{-OCH}_3$ ,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ ). Χρησιμοποιώντας ως βάση του Schiff και πάλι την 1 ( $R = \text{H}$ ,  $R_1 = \text{CH}_3$ ) αλλά με διαφορετική μέθοδο παρασκευής επιτεύχθηκε ο σχηματισμός συμπλόκων του τύπου  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}$ , τα οποία σε αντίθεση με αυτά του τύπου  $\text{MoO}_2\text{L}$  είναι ευδιάλυτα. Οι διπυρηνικές μονάδες εμφανίζουν δύο κορυφές  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  περίπου στα  $900-910 \text{ cm}^{-1}$  και έχουν τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας κοντά στο μηδέν λόγω της αλληλεπίδρασης Mo-Mo.

Για τα σύμπλοκα του τύπου  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}$  προτάθηκε η πιο κάτω δομή με γέφυρα οξυγόνου, σχήμα 1-XVIII :



<sup>25</sup> C.A.Rice, C.G.Benson, C.A.McAuliffe and W.E.Hill, *Inorg.Chim.Acta*, **1982**, 59, 33.

<sup>26</sup> K.Yamanouchi and S.Yamada, *Inorg.Chim.Acta*, **1974**, 9, 83.

### Σχήμα 1-XVIII. Δομή που έχει προταθεί για τα σύμπλοκα του τύπου $Mo_2O_3L$

Έχουν αναφερθεί<sup>27</sup> οξομολυβδαινικά(V) σύμπλοκα στα οποία η βάση του Schiff 14 ( $X = H, 3-OCH_3, Y = H, CH_3, R = (CH_2)_2, (CH_2)_3, (CH_2)_6, CH(CH_3)CH_2, (CH_2)_2NH(CH_2)_2, o-C_6H_4, o-C_6H_3CH_3-4, o-C_6H_2(CH_3)_2-4,5$ ) συμπεριφέρεται ως ουδέτερο διδοτικό ligand και συναρμόζεται μέσω των αζωμεθινικών ατόμων αζώτου, παρά το ότι είναι τετραδοτικό ligand. Όλα τα σύμπλοκα παρασκευάστηκαν από την αντίδραση του  $MoOCl_3(THF)_2$  με κατάλληλες βάσεις του Schiff σε διάλυμα διχλωρομεθανίου-τολουολίου. Τα σύμπλοκα τα οποία σχηματίζονται έχουν τον τύπο  $MoOCl_3(LH_2)$  και είναι ασταθή τόσο στον αέρα όσο και σε πολικούς διαλύτες. Όλα τα σύμπλοκα εμφανίζουν μια ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή  $945-970\text{ cm}^{-1}$  η οποία αποδίδεται στην  $\nu(Mo=O)$  και εμφανίζεται λίγο ψηλότερα απ'ότι στα σύμπλοκα  $MoOCl$ . Στα ηλεκτρονικά φάσματα εμφανίζεται μια ασθενής, χαμηλής ενέργειας απορρόφηση στα  $12000-14000\text{ cm}^{-1}$  ενώ στο φάσμα EPR εμφανίζουν ένα κύριο σήμα το οποίο αποδίδεται στο  $^{96}Mo$  ( $I = 0$ ) και έξι ασθενή σήματα εκατέρωθεν του κυρίου σήματος που αποδίδονται στο  $^{95}Mo$  και  $^{97}Mo$  ( $I = 5/2$ ).

#### 1.3.2. Σύμπλοκα με τριδοτικές βάσεις του Schiff

Οι αναφορές πάνω στα σύμπλοκα του  $Mo(V)$  με τριδοτικές βάσεις του Schiff είναι λιγότερες συγκριτικά με αυτές για τα αντίστοιχα σύμπλοκα του  $Mo(VI)$ .

Έχουν αναφερθεί<sup>47</sup> οξομολυβδαινικά(V) σύμπλοκα της διβασικής και τριδοτικής βάσης του Schiff που συντίθεται από σαλικυλική αλδεΐδη ή ο-υδροξυακετοφαινόνη ή ακετυλακετόνη και ο-αμινοφαινόνη ή 2-άμινο-αιθανοθειόλη. Τα σύμπλοκα αυτά είναι των τύπων  $[MoOCl \cdot H_2O]$  και  $[MoO(SCN)(H_2O)L]$ . Τα σύμπλοκα είναι παραμαγνητικά, με τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας 1.66-1.82 BM.

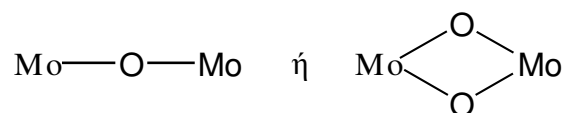
Έχουν επίσης αναφερθεί<sup>28,29</sup> σύμπλοκα του τύπου  $[MoOCl]_2$  (όπου  $LH_2 =$  τριδοτική βάση του Schiff που παρασκευάστηκε από ο-υδροξυβενζυλαμίνη, ο-αμινοβενζυλαλκοόλη, ο-αμινοφαινόλη, 2-αμινοαιθανόλη, S-βενζυλδιθειοκαρβαμίδιο, υδραζίδιο του φουρικού

<sup>27</sup> C.A.McAuliffe, F.P.McCullough, M.J.Parrott, C.A.Rice, B.J.Sayle and W.Levason, *J.Chem.Soc.*, **1977**, 1762.

<sup>28</sup> A.Saymal and M.A.Bari Niazi, *Trans.Met.Chem.*, **1985**, 10, 54.

<sup>29</sup> A.Saymal and M.R.Maurya, *Indian J.Chem., Part A*, **1985**, 24, 836.

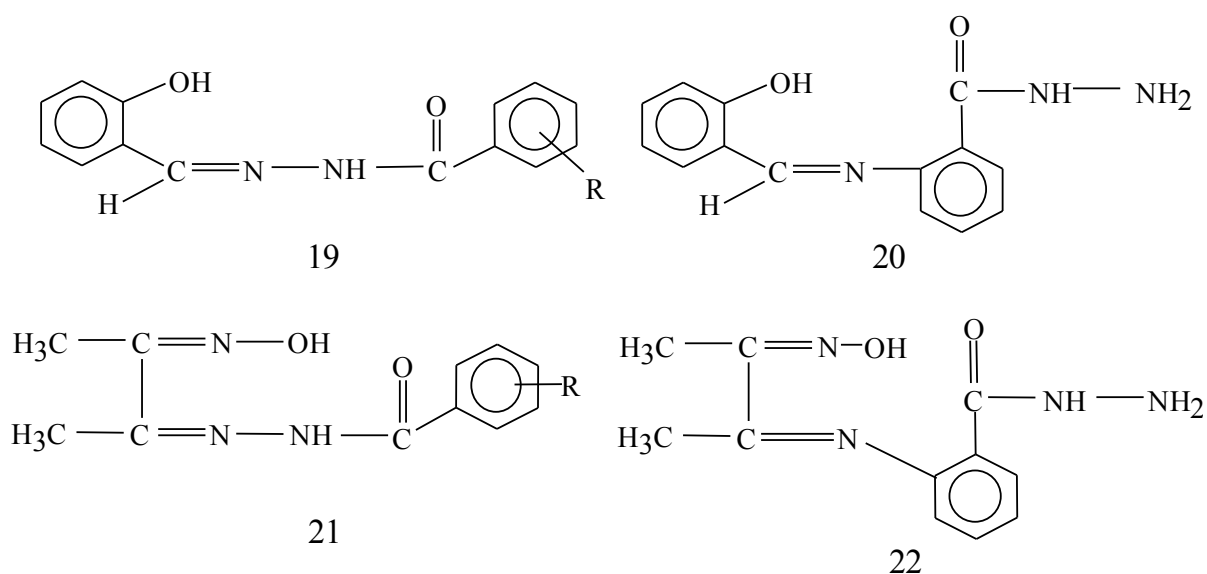
οξέος και σαλικυλική αλδεΐδη, υποκατεστημένη σαλικυλική αλδεΐδη ή πυριδοξάλη) χρησιμοποιώντας ως αρχική ένωση  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$  ή  $(\text{pyH})_2[\text{MoOCl}_5]$ . Τα σύμπλοκα είναι διμερή με αντισιδηρομαγνητική ανταλλαγή ( $\mu_{\text{eff}} = 0.00-1.19 \text{ BM}$ ) και τιμές  $-J$  όπως υπολογίστηκαν από την εξίσωση Bleaney-Bowers από 621 έως  $2193 \text{ cm}^{-1}$ . Τα σύμπλοκα  $\text{MoOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  εμφανίζουν στα ηλεκτρονικά φάσματα τρεις κορυφές απορροφησης στα  $13300-14280$ ,  $19030, 19450$  και στα  $22000-25800 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ τα σύμπλοκα  $[\text{MoOCl}_4]_2$  εμφανίζουν μόνο την πρώτη από τις δύο πρώτες κορυφές στην περιοχή από  $14000$  έως  $18000 \text{ cm}^{-1}$  ενώ η τρίτη καλύπτεται από μία ταινία μεταφοράς φορτίου στην ίδια περιοχή. Η κορυφή στα  $19000 \text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται τόσο σε διμεταλλικά σύμπλοκα τα οποία περιέχουν ένα από τα δύο είδη γέφυρας, σχήμα 1-XIX :



**Σχήμα 1-XIX.** Δύο είδη γέφυρας στα σύμπλοκα του  $\text{Mo(V)}$ .

όσο και σε μονομεταλλικά σύμπλοκα του τύπου  $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$  και  $\text{MoOCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$ .

Ακόμη έχουν αναφερθεί<sup>30</sup> οξομολυβδαινικά(V) σύμπλοκα με τις βάσεις του Schiff 19, 20, 21 και 22, σχήμα 1-XX, οι οποίες παρασκευάζονται από διάφορα υδραζίδια αρωματικών οξέων και σαλικυλικές αλδεΐδες ή διακετυλμονοξίμες.

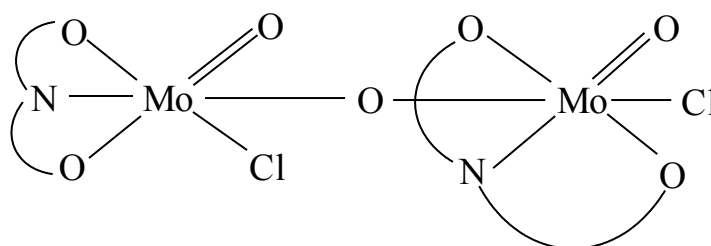


<sup>30</sup> S.N.Poddar, G.C.Samanta, G.Mukherjee and S.Ghosh, *J.Indian Chem.Soc.*, **1985**, 62, 7.

R = H, *p*-NH<sub>2</sub>, *p*-Cl, *p*-NO<sub>2</sub>, *o*-OH, *o*-Cl, *o*-NH<sub>2</sub>.

**Σχήμα 1-XX.** Βάσεις του Schiff (19), (20), (21) και (22).

Αντίδραση της 19 ή και 20 με (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[MoOCl<sub>5</sub>] σε απόλυτη αιθανόλη είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό συμπλόκων του τύπου MoOCl<sub>2</sub>L ενώ οι βάσεις του Schiff 21 και 22 οδηγούν σε σύμπλοκα του τύπου Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>. Τα σύμπλοκα του τύπου MoOCl<sub>2</sub>L είναι διαλυτά στη μεθανόλη, έχουν μαγνητική συμπεριφορά ( $\mu_{\text{eff}} = 1.54-1.70$  BM) αναμενόμενη για μονομερές ενώσεις και εμφανίζουν την  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  στην περιοχή 950-972 cm<sup>-1</sup>. Τα σύμπλοκα του τύπου Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub> είναι αδιάλυτα στη μεθανόλη και παρουσιάζουν τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας μικρότερες από 0.5 BM εμφανίζοντας αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά. Για τα σύμπλοκα αυτά προτείνεται διμερής δομή με γέφυρα οξυγόνου μεταξύ των δύο ατόμων Mo, σχήμα 1-XXI, γεγονός που ενισχύεται και από την παρουσία μιας ισχυρής ταινίας απορρόφησης στα IR στην περιοχή των 750-780 cm<sup>-1</sup> η οποία αποδίδεται στην  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ .



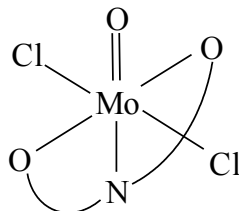
**Σχήμα 1-XXI.** Προτεινόμενη δομή για τα σύμπλοκα του τύπου Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>.

Τα σύμπλοκα MoOCl<sub>2</sub>L εμφανίζουν στα ηλεκτρονικά φάσματα απορροφήσεις στις περιοχές 13100-14700 cm<sup>-1</sup> και 19300-22600 cm<sup>-1</sup>.

Όταν οι πιο πάνω αντιδράσεις γίνουν σε μεθανόλη ή πυριδίνη με (pyH)<sub>2</sub>[MoOCl<sub>5</sub>] προκύπτουν μονομερή ανιονικά σύμπλοκα<sup>31</sup> του τύπου (pyH)[MoOCl<sub>2</sub>(sal-AP)] ή MoOCl(sal-AP)·CH<sub>3</sub>OH. Άλλα σύμπλοκα του τύπου [M][MoOCl<sub>2</sub>(sal-AP)] (όπου M = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Ph<sub>4</sub>As) έχουν παρασκευαστεί από (pyH)[MoOCl<sub>2</sub>(sal-AP)] με μεταθετική αντίδραση. Από την τάξη αυτών των ενώσεων έχει διευκρινιστεί η δομή του Ph<sub>4</sub>As[MoOCl<sub>2</sub>(sal-AP)] και είναι παραμορφωμένη οκταεδρική. Η τριδοτική βάση του Schiff συναρμόζεται μέσω δύο ατόμων οξυγόνου και ενός ατόμου αζώτου (ONO) και καταλαμβάνει τη μεσημβρινή θέση με το

<sup>31</sup> K.Yamanouchi, S.Yamada and J.H.Enemark, *Inorg.Chim.Acta*, **1984**, 85, 129.

άτομο του αζώτου *trans* ως προς την οξο-ομάδα. Οι δύο δεσμοί Mo-Cl έχουν μήκος 2.37 και 2.41 Å και σ'αυτή τη διαφορά αποδίδεται η απόσπαση ενός ατόμου Cl όταν το σύμπλοκο (pyH)[MoOCl<sub>2</sub>(sal-AP)] διαλύεται στη μεθανόλη. Η δομή του Ph<sub>4</sub>As[MoOCl<sub>2</sub>(sal-AP)] δίνεται στο σχήμα 2-XXII :



**Σχήμα 1-XXII.** Δομή του συμπλόκου Ph<sub>4</sub>As[MoOCl<sub>2</sub>(sal-AP)].

Αντίδραση του MoOCl(sal-AP)·CH<sub>3</sub>OH με NO<sub>3</sub><sup>-</sup> σε DMF οδηγεί στην οξείδωση του συμπλόκου προς διοξομολυβδαινικό(VI) σύμπλοκο, MoO<sub>2</sub>(sal-AP)/MoO<sub>2</sub>(sal-AP)·DMF και την αναγωγή του NO<sub>3</sub><sup>-</sup> σε NO<sub>2</sub> σύμφωνα με την αντίδραση 1-III :

**Αντίδραση 1-III.** Αντίδραση οξείδωσης συμπλόκου MoOCl(sal-AP)·CH<sub>3</sub>OH.



Το σύμπλοκο MoOCl(sal-AP)·CH<sub>3</sub>OH ανάγει το NO<sub>3</sub><sup>-</sup> πιο γρήγορα σε σχέση με άλλα σύμπλοκα του Mo(V) και αυτό αποδίδεται στην ασθενώς *cis* συναρμοσμένη CH<sub>3</sub>OH ως προς την οξο-ομάδα (Mo=O) η οποία επιτρέπει το σχηματισμό ενός ενδιάμεσου συμπλόκου<sup>32</sup> MoOCl(NO<sub>3</sub>)(sal-AP), το οποίο διασπάται σε NO<sub>2</sub> και MoO<sub>2</sub>(sal-AP).

### 1.3.3. Σύμπλοκα με τετραδοτικές βάσεις του Schiff.

Σύμπλοκα του Mo(V) με τετραδοτικές βάσεις του Schiff έχουν παρασκευαστεί<sup>48</sup> με αντίδραση MoOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> και του άλατος με λίθιο της βάσης του Schiff 14 [X = H, 5-OCH<sub>3</sub>, Y = H, R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] σε απόλυτη αιθανόλη. Τα σύμπλοκα είναι του τύπου MoOClL. Ανάλογα σύμπλοκα έχουν παρασκευαστεί<sup>30</sup> με βάσεις του Schiff που προκύπτουν από αιθυλενοδιαμίνη ή *o*-φαιθυλενοδιαμίνη και ακετυλακετόνη και MoOCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>, σε ακετονιτρίλιο, παρουσία περίσσειας (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N. Τέλος σύμπλοκα του τύπου MoOCl(saltrien) ή [MoOL(CH<sub>3</sub>OH)]Br (όπου LH<sub>2</sub> = salen, saltrien, salphen) έχουν παρασκευαστεί<sup>33</sup> με αντίδραση (pyH)<sub>2</sub>[MoOCl<sub>5</sub>] ή (pyH)<sub>2</sub>[MoOBr<sub>4</sub>] με την κατάλληλη βάση του Schiff παρουσία

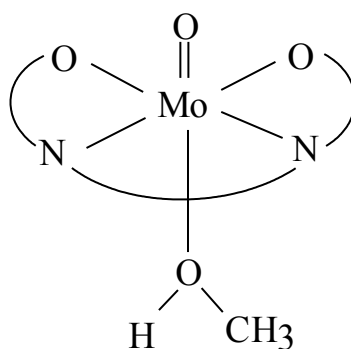
<sup>32</sup> R.D.Taylor, P.G.Todd, N.D.Chasteen and J.T.Spence, *Inorg.Chem.*, **1979**, 18, 44.

<sup>33</sup> S.F.Gheller, J.R.Bradbury, M.F.Mackay and A.G.Wedd, *Inorg.Chem.*, **1981**, 20, 3899.

NaOCH<sub>3</sub>. Στα φάσματα IR εμφανίζεται μία ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή 930-960 cm<sup>-1</sup> η οποία αποδίδεται στην  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ . Τα σύμπλοκα [MoOL(CH<sub>3</sub>OH)]Br εμφανίζουν μία ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 3000-3300 cm<sup>-1</sup> οφειλόμενη στην  $\nu(\text{O}-\text{H})$  της συναρμοσμένης μεθανόλης. Η μεθανόλη δεν απομακρύνεται από τη σφαίρα συναρμογής με ανακρυστάλλωση του συμπλόκου από DMF-ισοπροπυλική αλκοόλη, παρά μόνο με θέρμανση του στους 140-160 °C. Στα ηλεκτρονικά φάσματα των συμπλόκων εμφανίζονται απορροφήσεις στις περιοχές 12100-14290, 15400-20300 και 22600-24400 cm<sup>-1</sup>. Τα σύμπλοκα εμφανίζουν τιμές  $\mu_{\text{eff}} = 1.66-1.81 \text{ BM}$ .

Στο φάσμα EPR των συμπλόκων MoOCl(saltrien) και MoOCl(salphen) σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και DMF σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζονται<sup>31</sup> ένα ισχυρό σήμα που αποδίδεται στο <sup>96</sup>Mo ( $I = 0$ ) και έξι ασθενή σήματα σε κάθε πλευρά του ισχυρού οφειλόμενα στα <sup>95</sup>Mo και <sup>97</sup>Mo ( $I = 5/2$ ).

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [MoO(salen)(CH<sub>3</sub>OH)]Br δείχνει ότι το άτομο του Mo έχει αριθμό συναρμογής 6 και τα τέσσερα άτομα του ligand (ONNO) που συναρμόζονται με αυτό καταλαμβάνουν τις ισημερινές θέσεις στη σφαίρα συναρμογής, ενώ το μεθανολικό οξυγόνο συναρμόζεται *trans* ως προς το οξυγόνο της ομάδας Mo=O, όπως φαίνεται στο σχήμα 1-XXIII



**Σχήμα 1-XXIII.** Δομή του συμπλόκου [MoO(salen)(CH<sub>3</sub>OH)]Br.

Ηλεκτροχημικές μελέτες (κυκλική βολταμογραφία και κουλομετρία) δείχνουν ότι στο σύμπλοκο MoOCl(salphen) το Mo(V) μετατρέπεται με αναγωγή σε Mo(IV), ενώ αντί να οξειδωθεί σε Mo(VI) στην περιοχή +0.50 ως -2.50 V διμερίζεται αργά σε DMF δίνοντας διμερή του Mo(V) με γέφυρες οξυγόνου. Το MoOCl(salphen) λόγω της επίπεδης δομής του στην οποία το Cl συναρμόζεται σε *trans* θέση δεν μπορεί να ανάγει τα NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

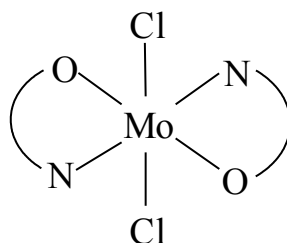
Τέλος η αναγωγή συμπλόκων του Mo(VI) της μορφής MoO<sub>2</sub>L με NaBH<sub>4</sub> οδηγεί σε σύμπλοκα του Mo(V) της μορφής [MoL]<sub>2</sub>O<sup>34</sup>.

#### 1.4. Σύμπλοκα του Mo(IV) με βάσεις του Schiff

Παρά το γεγονός ότι τα σύμπλοκα του Mo(IV) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοντέλα σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής βιολογικού ενδιαφέροντος, πολύ λίγες αναφορές έχουν γίνει σε σχέση με τα σύμπλοκα του Mo(V) και του Mo(VI).

Έχουν αναφερθεί<sup>35</sup> σύμπλοκα των τύπων MoX<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (όπου LH = η βάση του Schiff 1, R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = Cl, Br) και MoCl<sub>2</sub>L (όπου LH<sub>2</sub> = βάση του Schiff παρασκευασμένη από αιθυλενοδιαμίνη και σαλικυλική αλδεΐδη ή ακετυλακετόνη). Τά σύμπλοκα αυτά παρασκευάζονται είτε με οξείδωση των MoCl<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub> ή MoBr<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub> είτε με άμεση αντικατάσταση των Cl<sup>-</sup> του MoCl<sub>4</sub>·2CH<sub>3</sub>CN από τη βάση του Schiff σε ακετονιτρίλιο παρουσία τριαιθυλαμίνης.

Σύμπλοκα του τύπου MoCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub> παρασκευάζονται επίσης με αντίδραση του MoCl<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> με την κατάλληλη βάση του Schiff σε ακετονιτρίλιο<sup>46</sup>. Όλα τα σύμπλοκα σε στερεά κατάσταση είναι σταθερά τόσο στην οξείδωση όσο και στην υδρόλυση. Τα σύμπλοκα της μορφής MoX<sub>2</sub>L<sub>2</sub> είναι διαλυτά στην ακετόνη, ενώ διασπώνται στο ακετονιτρίλιο, αιθανόλη και DMF. Τα σύμπλοκα αυτά είναι μονομερή όπως διευκρινίστηκε είτε με προσδιορισμό μοριακού βάρους είτε με φασματοσκοπία μαζών. Τα σύμπλοκα εμφανίζουν δύο κορυφές στα 310 και 300 cm<sup>-1</sup> οφειλόμενες στην ν(Mo-Cl), ενώ όλα εμφανίζουν μ<sub>eff</sub> = 2.58-2.80 BM αναμενόμενη τιμή για d<sup>2</sup> οκταεδρικά σύμπλοκα. Στα ηλεκτρονικά φάσματα εμφανίζεται<sup>46,36</sup> μία ευρεία κορυφή στα 18000 cm<sup>-1</sup> και ένας «ώμος» στην περιοχή 22000-26000 cm<sup>-1</sup>. Για τα σύμπλοκα αυτά προτείνεται η δομή του σχήματος 2-XXIV :



Σχήμα 1-XXIV. Δομή του συμπλόκου MoX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>.

<sup>34</sup> M.G.Felin, V.Yu, Photkim and A.O.Bubelo, Izv.Vyssh.Uchebn.Zaved., *Khim.Khim.Tekhnol.*, **1986**, 29, 15.

<sup>35</sup> A.Van Den Bergen, K.S.Murray and B.O.West, *Aust.J.Chem.*, **1972**, 25, 705

Η ηλεκτροχημική μελέτη<sup>37</sup> των συμπλόκων  $\text{MoOCl}_2\text{L}_2$  έδειξε ένα τυπικό αντιστρεπτό κύμα το οποίο οφείλεται στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $\text{Mo(IV)/Mo(V)}$ . Περαιτέρω οξείδωση προς  $\text{Mo(VI)}$  δεν παρατηρήθηκε. Τα δυναμικά οξείδωσης ελαττώνονται με την αντικατάσταση μιας ομάδας-δότη ηλεκτρονίων, όπως  $p\text{-OCH}_3$  και  $m\text{-OCH}_3$  και αυξάνονται με υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων, όπως  $p\text{-NO}_2$ .

Επίσης έχουν αναφερθεί<sup>38</sup> σύμπλοκα του  $\text{Mo(IV)}$  των τύπων  $\text{Mo(LH)}_2\text{Cl}_4\text{C}_7\text{H}_7$  και  $\text{Mo(LH}_2\text{)Cl}_4\text{C}_7\text{H}_7$  [(όπου LH οι βάσεις του Schiff 1 και 2,  $\text{R} = o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) και (όπου  $\text{LH}_2$  η βάση του Schiff 13,  $\text{X} = \text{H}$ ,  $5\text{-OCH}_3$ ,  $\text{Y} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R} = (\text{CH}_2)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )] στα οποία τα ligands συμπεριφέρονται ως ουδέτερα μονοδοτικά ή διδοτικά. Τα σύμπλοκα αυτά έχουν τιμή μαγνητικής επιδεκτικότητας 2.60 BM κάτι που όπως προαναφέραμε είναι αναμενόμενο για  $d^2$  συστήματα, στα δε ηλεκτρονικά φάσματα εμφανίζονται δύο ταινίες στα 17000 και 23000  $\text{cm}^{-1}$ .

Ακόμη έχει αναφερθεί<sup>39</sup> μια ενδιαφέρουσα σειρά συμπλόκων του  $\text{Mo(IV)}$  των τύπων  $\text{MoOL}\cdot\text{DMF}$   $\text{MoOL}\cdot\text{AA}$  (όπου  $\text{LH}_2$  η βάση του Schiff  $\text{H}_2\text{sal-AP}$  και  $\text{H}_2\text{sal-ATP}$ ,  $\text{AA} = 2,2'$  διπυριδύλιο,  $o$ -φαινανθρολίνη). Τα σύμπλοκα  $\text{MoOL}\cdot\text{DMF}$  παρασκευάζονται είτε με αναγωγή των  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}$  με  $\text{PEtPh}_2$  είτε με αντίδραση  $\text{MoOCl}_4$ ,  $\text{MoOCl}_2(\text{PMePh}_2)_3$  ή  $\text{MoOCl}_2(\text{bipy})(\text{PMePh}_2)$  με την κατάλληλη βάση του Schiff. Τα σύμπλοκα  $\text{MoOL}\cdot\text{AA}$  παρασκευάζονται με αντίδραση του  $\text{MoO}_2\text{L}$  παρουσία κατάλληλου διδοτικού ligand και  $\text{PEtPh}_2$ . Τα σύμπλοκα του τύπου  $\text{MoO}(\text{sal-ATP})(\text{bipy})$  παρασκευάζονται με αντίδραση του  $\text{MoOCl}_2(\text{bipy})(\text{PMePh}_2)$  με  $\text{H}_2\text{sal-ATP}$  παρουσία τριαιθυλαμίνης σε ακετονιτρίλιο.

Όλα τα σύμπλοκα στα φάσματα IR εμφανίζουν μία ισχυρή κορυφή στην περιοχή 920-960  $\text{cm}^{-1}$  οφειλόμενη στην  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ . Η αντικατάσταση του DMF από διδοτικά ligands έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση της  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  σε χαμηλότερη ενέργεια<sup>64</sup>.

Τα κυκλικά βολταμογραφήματα του  $\text{MoOL}\cdot\text{DMF}$  έδωσαν τόσο κύματα οξείδωσης [προς  $\text{Mo(V)}$ ] όσο και αναγωγής [προς  $\text{Mo(III)}$ ].

Επίσης τα σύμπλοκα του τύπου  $\text{MoOL}\cdot\text{AA}$  μετασχηματίζονται προς  $[\text{MoOCl}_2\text{L}]$  σύμφωνα με την αντίδραση 1-IV :

<sup>36</sup> J.E.Davis and B.M.Gatehouse, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 184.

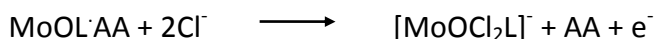
<sup>37</sup> C.T.Kan, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 2309.

<sup>38</sup> C.A.McAuliffe, C.A.Rice and W.E.Hill, *Inorg.Chim.Acta*, **1980**, 45, 115.

<sup>39</sup> I.W.Boyd and J.T.Spence, *Inorg.Chem.*, **1982**, 21, 1602.



### Αντίδραση 1-IV. Αντίδραση μετασχηματισμού των συμπλόκων $MoOL:AA$



Σύμπλοκα του Mo(IV) σχηματίζονται<sup>40</sup> επίσης κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής αναγωγής των οξομολυβδαινικών(V) συμπλόκων  $MoOCl(salphen)$  και  $(C_2H_5)_4NMoOCl_2(sal-AP)$ . Παρά το ότι τέτοια σύμπλοκα δεν έχουν απομονωθεί σε στερεά κατάσταση πιστεύεται ότι είναι οξομολυβδαινικά με αριθμό συναρμογής 5. Τα σύμπλοκα αυτά είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα και ακόμη και με ίχνη νερού ή οξυγόνου οξειδώνονται<sup>68</sup> προς τα αρχικά σύμπλοκα του Mo(V).

## 2. Η χημεία της αλληλεπίδρασης $[MoS_4]^{2-}$ - Cu

Ο επονομαζόμενος ανταγωνισμός Mo-Cu, όπως έχει ήδη αναφερθεί, υποβοηθείται και από τη συνεργιστική δράση του θείου με τη μορφή θεικών ή θείο-αμινοξέων<sup>41</sup>. Οι ενώσεις που έχουν την ομάδα  $[MoO_4]^{2-}$ , η οποία είναι η κύρια πηγή του ελεύθερου μολυβδαινίου για τα βιολογικά συστήματα σε pH=7, αλληλεπιδρώντας με ιόντα  $Cu^{II}$  πιθανόν να προσφέρουν μία νέα άποψη στην κατανόηση των μεταβολικών διαταραχών και ασθενειών στους ανθρώπους και τα ζώα, οι οποίες οφείλονται στην έλλειψη ή στο πλεόνασμα Mo συσχετιζόμενα με την απορρόφηση του  $Cu^{II}$ .

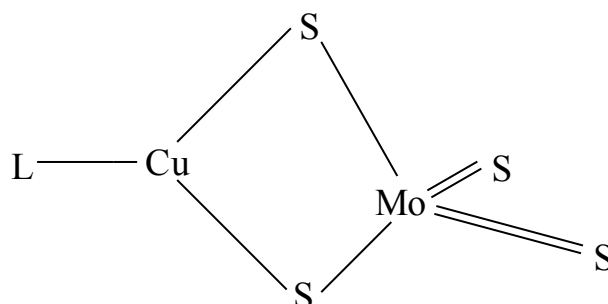
Έχουν γίνει πολλές μελέτες με σκοπό τη διευκρίνιση της αλληλεπίδρασης Mo-Cu και έχουν παρασκευαστεί σειρές ενώσεων με την ομάδα  $[MoS_4]^{2-}$  και ιόντα του χαλκού. Ένας τρόπος κατάταξης αυτών των ενώσεων είναι ανάλογα με την αναλογία Mo : Cu

<sup>40</sup> R.D.Taylor, J.P.Street, M.Minelli and J.T.Spence, *Inorg.Chem.*, **1979**, 17, 3207.

<sup>41</sup> Y.Jeannin, F.Secheresse, S.Bernes and F.Robert, *Inorg.Chim.Acta*, **1992**, 493, 198.

## 2.1. Διπυρηνικά σύμπλοκα με την αναλογία Mo:Cu 1:1

Αυτά τα σύμπλοκα έχουν τον «πυρήνα» του σχήματος 2-I :



**Σχήμα 2-I.** «Πυρήνας» συμπλόκων με αναλογία Mo-Cu 1:1.

Το Mo βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +6 ενώ το ιόν  $\text{Cu}^{+1}$  συναρμόζεται επίσης με ligands που περιέχουν άτομα θείου ή κυανιούχα ανιόντα<sup>42,43,44</sup> (Π.χ.  $\text{CuSR}[\text{MoS}_4]^{2-}$  ή  $\text{CuCN}[\text{MoS}_4]^{2-}$ ). Η διευκρίνιση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου  $(\text{t-BuNC})_4\text{Mo}(\mu\text{-t-BuS})_2\text{CuBr}$  έδειξε ότι η γεωμετρία γύρω από το άτομο του Mo είναι παραμορφωμένη οκταεδρική, ενώ για το άτομο του Cu επίπεδη τριγωνική.

## 2.2. Τριπυρηνικά σύμπλοκα με την αναλογία Mo:Cu 1:2

Γι αυτήν την αναλογία δύο τρόποι διευθέτησης των μεταλλικών ιόντων έχουν παρατηρηθεί, α) σε «ευθεία»<sup>58,45,46,47,48</sup> και β) «κεκαμμένη»<sup>49</sup>. Στην (α) περίπτωση το Mo καταλαμβάνει την κεντρική θέση με τετραεδρική γεωμετρία γύρω από το άτομο του, ενώ τα άτομα του Cu έχουν επίπεδο τριγωνικό ή τετραεδρικό περιβάλλον, σχήμα 2-II :

<sup>42</sup> A.Müller, M.Dartman, C.Romer, W.Cleg and G.M,Sheldrick, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1981**, 20, 1060.

<sup>43</sup> S.F.Gheller, P.A.Gazzana, A.F.Masters, R.T.C.Brownlee, M.J.O'Connor, A.G.Wedd, J.R.Rodgers and M.R.Snow, *Inorg.Chim.Acta*, **1981**, 54, 131.

<sup>44</sup> S.R.Acott, C.D.Garner, J.R.Nicholson and W.Cleg, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 713.

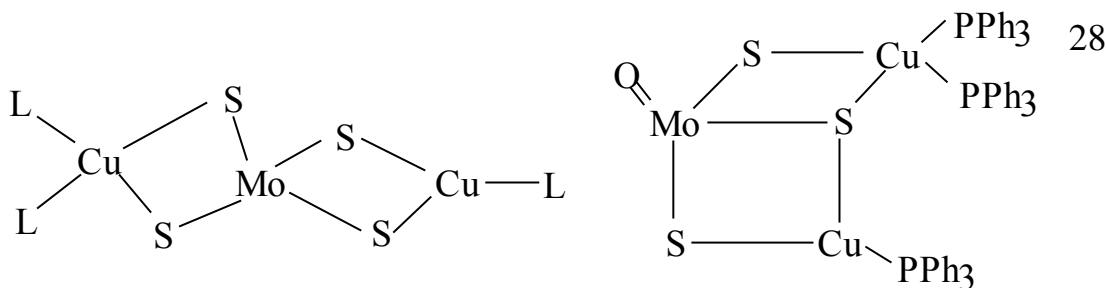
<sup>45</sup> N.C.Payne, N.Okura, S.Otsuka, *J.Am.Chem.Soc.*, **1983**, 105, 245.

<sup>46</sup> F.Secheresse, M.Salis, C.Potvin and J.M.Manoli, *Inorg.Chim.Acta*, **1986**, 114, 19.

<sup>47</sup> C.Potvin, J.M.Manoli, F.Secheresse and S.Marzak, *Inorg.Chim.Acta*, **1988**, 134, 9.

<sup>48</sup> A.Müller, H.Bögge and U.Schimanski, *Inorg.Chim.Acta*, **1980**, 45, L249.

<sup>49</sup> A.Müller, U.Schimanski and J.Schimanski, *Inorg.Chim.Acta*, **1983**, 76, L261.



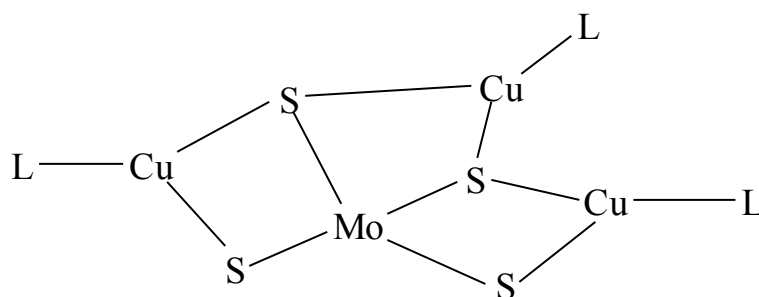
**Σχήμα 2-II.** Δομές συμπλόκων με αναλογία Mo-Cu 1:2.

Στην ένωση  $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{MoS}_4)]^{2-}$  τα δύο άτομα βρωμίου μπορούν να αντικατασταθούν από κυανιούχα ανιόντα σχηματίζοντας πολυμερή με γέφυρες  $\text{Cu}(\mu_2\text{-CN})_2\text{Cu}$  με τη μορφή ζιγκ-ζαγκ. Για την κεκαμμένη διαμόρφωση οι ενώσεις που έχουν αναφερθεί<sup>63</sup> έχουν τον «πυρήνα»  $[\text{MoOS}_3]^{2-}$ .

### 2.3. Τετραπυρηνικά σύμπλοκα με την αναλογία Mo:Cu 2:2, 1:3 και 3:1

Η μοναδική περίπτωση συμπλόκων με την αναλογία Mo:Cu 2:2 έχει γραμμική γεωμετρία και παρατηρείται στο σύμπλοκο<sup>50</sup>  $[\{(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-S})_2\text{Cu}-\mu_2\text{-Cl}\}_2]$ .

Η αναλογία 1:3 είναι αυτή στην οποία εμφανίζονται και οι περισσότερες διαμορφώσεις. Στην «ανοιχτή» διαμόρφωση<sup>51,52,53</sup> η θειομολυβδαινική ομάδα δρα σαν τετραδοτικό ligand με την γωνία Mo-Cu-Cu να προσδιορίζεται στις  $90^\circ$ , σχήμα 2-III :



**Σχήμα 2-III.** Δομή συμπλόκου με αναλογία Mo-Cu 1:3.

Η ένωση  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{MoS}_4)]^{2-}$  είναι η πιο χαρακτηριστική. Μόνο ενώσεις που έχουν την ομάδα  $[\text{MoS}_3\text{O}]^{2-}$  έχουν αναφερθεί<sup>63,54</sup> και μάλιστα σ'αυτές το τελικό οξυγόνο δε συμμετέχει στη σφαίρα συναρμογής, σχήμα 2-IV :

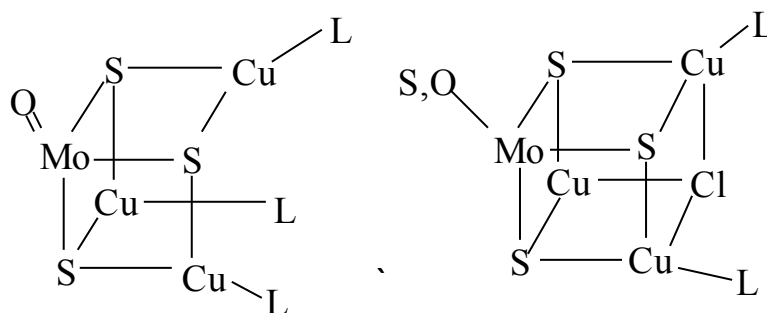
<sup>50</sup> S.Bristow, C.D.Garner and W.Cleg, *Inorg.Chim.Acta*, **1983**, 76, L261.

<sup>51</sup> W.Cleg, C.D.Garner and J.R.Nicholson, *Acta Crystallog., Sect.C*, **1983**, 39, 552.

<sup>52</sup> Z.Huang, X.Lei, H.Liu, B.Kang, Q.Liu, M.Hong and H.Liu, *J.Inorg.Chim.Acta*, **1990**, 169, 25.

<sup>53</sup> H.Liu, R.Cao, X.Lei, D.Wu, G.Weil, Z.Huang, M.Hong and B.Kang, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1023.

<sup>54</sup> W.Cleg, A.Beheshti and C.D.Garner, *Acta Crystallog., Sect.C*, **1988**, 44, 170.



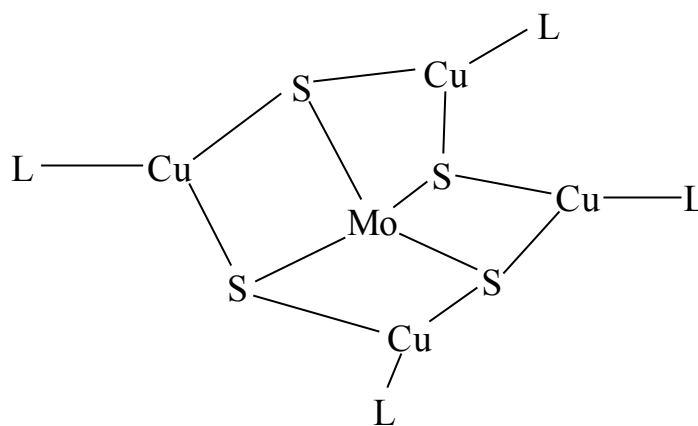
**Σχήμα 2-IV.** Δομή συμπλόκων με αναλογία Mo-Cu 1:3.

Τελικά για την «κλειστή» διαμόρφωση - δομή κουβανίου - η οποία έχει 3 άτομα χαλκού και ένα μολυβδαινίου έχουν αναφερθεί<sup>55,56</sup> και οι δύο ομάδες  $[\text{MoS}_3\text{O}]^{2-}$  και  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  (Π.χ.  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3\text{MoS}_3\text{O}]^{2-}$ ).

Για την αναλογία Cu:Mo 1:3 η μοναδική ένωση που έχει αναφερθεί<sup>57</sup> περιέχει την ομάδα  $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4]$ .

#### 2.4. Πενταπυρηνικά σύμπλοκα με την αναλογία Mo:Cu 1:4

Μόνο «ανοιχτές» διαμορφώσεις έχουν απομονωθεί με θειομολυβδαινικές ομάδες να δρουν ως τετραδοτικά ligands, σχήμα 2-V :



**Σχήμα 2-V.** Δομή συμπλόκου με αναλογία Mo-Cu 1:4.

και στις οποίες η παρουσία ατόμων Cl ή Br ως ligands οδηγεί στο σχηματισμό πολυμερούς γραμμικής αλυσίδας<sup>58</sup> (Π.χ.  $[\text{Cu}_4\text{Br}_4\text{MoS}_4]^{2-}$ ).

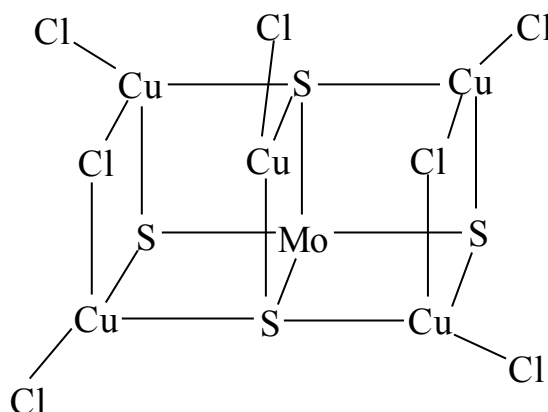
<sup>55</sup> A.Müller, H.Bögge and U.Schimanski, *Inorg.Chim.Acta*, **1983**, 69, 5.

<sup>56</sup> A.Müller, H.Bögge, J.R.Tölle, U.Schimanski and M.Dartmann, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1980**, 19, 654.

<sup>57</sup> W.Xintao, L.Shaofeng, Z.Lianyong, W.Ojangjin and L.Jiaxi, *Inorg.Chim.Acta*, **1987**, 133, 39.

## 2.5. Εξαπυρηνικά και επταπυρηνικά σύμπλοκα με την αναλογία Mo:Cu 1:5 και 1:6 αντίστοιχα.

Ένα παράδειγμα για κάθε μία από τις πιο πάνω αναλογίες έχει αναφερθεί<sup>59,60,61</sup>. Για την αναλογία 1:5 η ένωση  $[\text{Cu}_5\text{Cl}_7\text{MoS}_4]^{4-}$  εμφανίζει διαμόρφωση διπλού κουβανίου, σχήμα 2-VI :



**Σχήμα 2-VI.** Δομή συμπλόκου με αναλογία Mo-Cu 1:5.

ενώ στην ένωση  $[\text{Cu}_6\text{Cl}_9\text{MoS}_4]^{5-}$  η γεωμετρία μπορεί να περιγραφεί ως παραμορφωμένο οκτάεδρο για τα άτομα χαλκού, στο οποίο εμπεριέχονται τα τετραεδρικά θειομολυβδαινικά.

## 2.6. Η χημεία της αλληλεπίδρασης $[\text{MoO}_4]^{2-}$ - Cu

Η ομάδα  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  όπως έχουμε ήδη αναφέρει είναι η πηγή μολυβδαινίου για τους οργανισμούς. Αυτή η ομάδα είναι που εισέρχεται στον οργανισμό μέσω της διατροφής και έχει ως αποτέλεσμα είτε τον άμεσο σχηματισμό συμπλόκων με χαλκό, είτε συνηθέστερα τη μετατροπή της σε  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  η οποία σχηματίζει σύμπλοκα με τον χαλκό. Λόγω αυτού του γεγονότος, η μελέτη του σχηματισμού μικτών συμπλόκων Mo-Cu στα οποία το μολυβδαίνιο

<sup>58</sup> J.R.Nicholson, A.C.Flood, C.D.Garner and W.Cleg, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* **1983**, 1179.

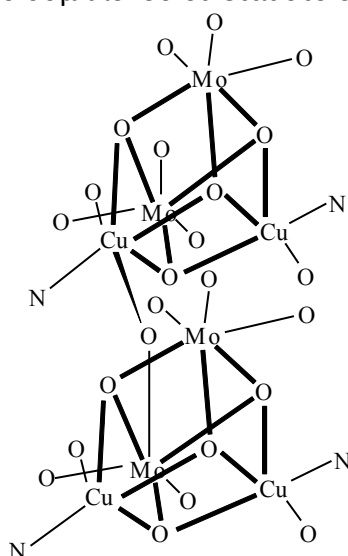
<sup>59</sup> F.Secheresse, F.Robert, S.Marzak, J.M.Manoli and C.Potvin, *Inorg.Chim.Acta*, **1991**, 182, 221.

<sup>60</sup> R.C.Bray, *Enzymes*, **1975**, 12, 299.

<sup>61</sup> E.I.Stiefel, *Prog.Inorg.Chem.*, **1977**, 22, 1.

εμφανίζεται με την ομάδα  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  ή γενικά ως όξο- ή διοξομολυβδαινικό, είναι περιορισμένη διεθνώς και είναι λίγες οι αναφορές στη βιβλιογραφία.

Έχει αναφερθεί<sup>62</sup> η σύνθεση και η μελέτη τετραπυρηνικών συμπλόκων Mo(VI)-Cu(II) με αναλογία 1:1 Τα σύμπλοκα αυτά είναι του τύπου  $[\text{Mo}_2\text{Cu}_2\text{O}_4(\text{βάση Schiff})_2(\text{CH}_3\text{O})_2]$  και έχουν τη δομή έντονα παραμορφωμένου κουβανίου, στο οποίο οι τέσσερις κορυφές καταλαμβάνονται από δύο άτομα μολυβδαινίου και δύο άτομα χαλκού, ενώ οι υπόλοιπες από τέσσερα άτομα οξυγόνου. Τα άτομα του χαλκού ενώνονται μέσω των αλκόξυ- ατόμων οξυγόνου της βάσης του Schiff, ενώ τα άτομα του μολυβδαινίου μέσω των μεθόξυ- ατόμων οξυγόνου. Η δομή αυτού του συμπλόκου δίνεται στο σχήμα 2-VII :



**Σχήμα 2-VII.** Δομή του συμπλόκου  $\text{Mo}_2\text{Cu}_2\text{O}_4(\text{βάση του Schiff})_2(\text{CH}_3\text{O})_2$ .

Ανάλογα σύμπλοκα αλλά με αναλογία Mo(VI)-Cu(II) 3:1 έχουν παρασκευαστεί και χαρακτηριστεί στην παρούσα διατριβή.

<sup>62</sup> D.P.Kessissoglou, C.P.Raptopoulou, E.G.Bakalbasis, A.Terzis and J.Mrozinski, *Inorg.Chem.*, **1992**, 31, 4339.

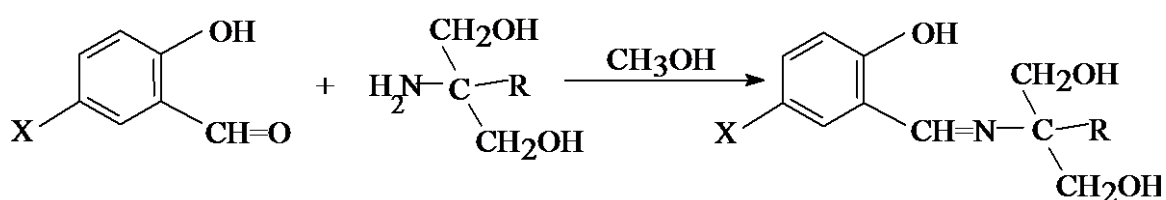
## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3. Σύνθεση των ενώσεων που παρασκευάστηκαν

#### 3.1. Παρασκευή των ligands

Η σύνθεση του ligand  $H_3L^1$  και γενικότερα όλων των ligand βάσεων του Schiff έγινε σύμφωνα με την αντίδραση 3-1 :

Αντίδραση 3-1. Σύνθεση του ligand  $H_3L^1$ .

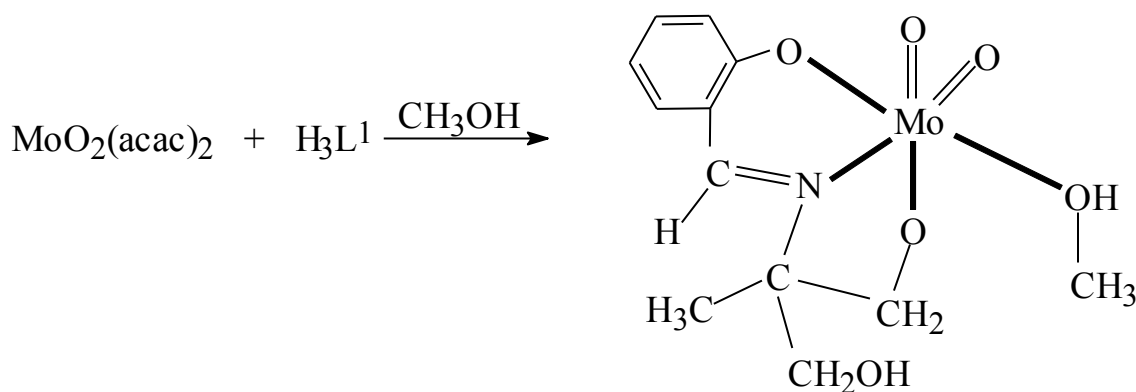


	R	X
$H_3L^1$	Me	H
$H_3L^2$	Et	H
$H_3L^3$	Me	Cl
$H_3L^4$	Me	Br
$H_3L^5$	Et	Cl
$H_3L^6$	Et	Br

### 3.2. Παρασκευή μονοπυρηνικών συμπλόκων Mo, Cu και Ni με βάσεις του Schiff

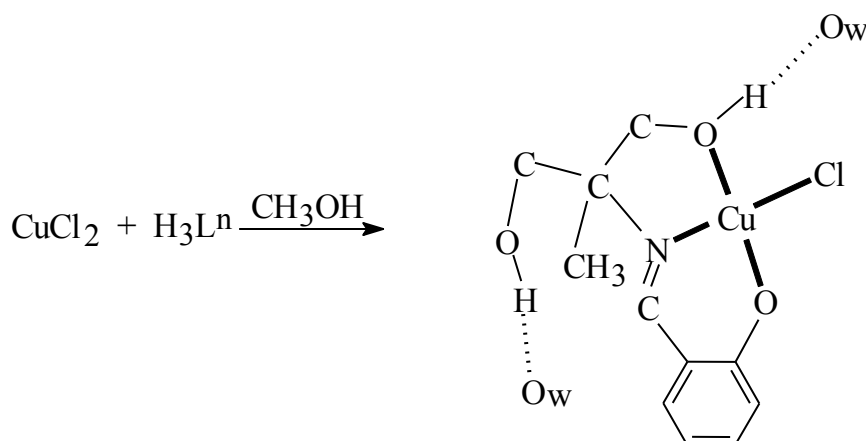
i) Αντίδραση των ligands βάσεων του Schiff με  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  οδηγεί στα μονοπυρηνικά σύμπλοκα της μορφής  $\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})$ :

**Αντίδραση 3-II.** Σύνθεση των συμπλόκων  $\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})$ .



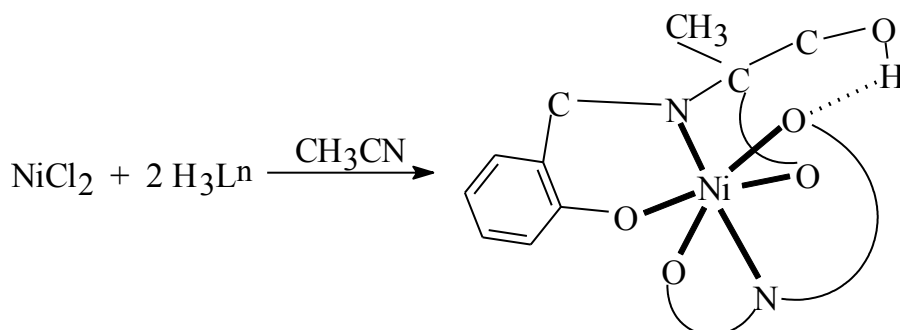
ii) Αντίδραση των ligands ( $\text{H}_3\text{L}^n$ ) με  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  οδηγεί σε σύμπλοκα της μορφής  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^n) \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

**Αντίδραση 3-III.** Σύνθεση των συμπλόκων  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^n) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



iii) Αν στην ανωτέρω αντίδραση αντί  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  προσθέσουμε  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  παίρνουμε σύμπλοκα του τύπου  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^n) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ :

**Αντίδραση 3-IV.** Σύνθεση των συμπλόκων  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^n) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .





Στον πίνακα 3-Ι δίνεται η διαλυτότητα των συμπλόκων του Cu(II) και του Ni(II) :

**Πίνακας 3-Ι. Διαλυτότητες συμπλόκων Cu(II) και Ni(II).**

Σύμπλοκο	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	DMF	DMSO
CuCl(H <sub>2</sub> L <sup>n</sup> )·H <sub>2</sub> O	ss	ss	sθ	s	s
Ni(H <sub>2</sub> L <sup>n</sup> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	ss	ss	ssθ	s	s

s : Διαλυτό

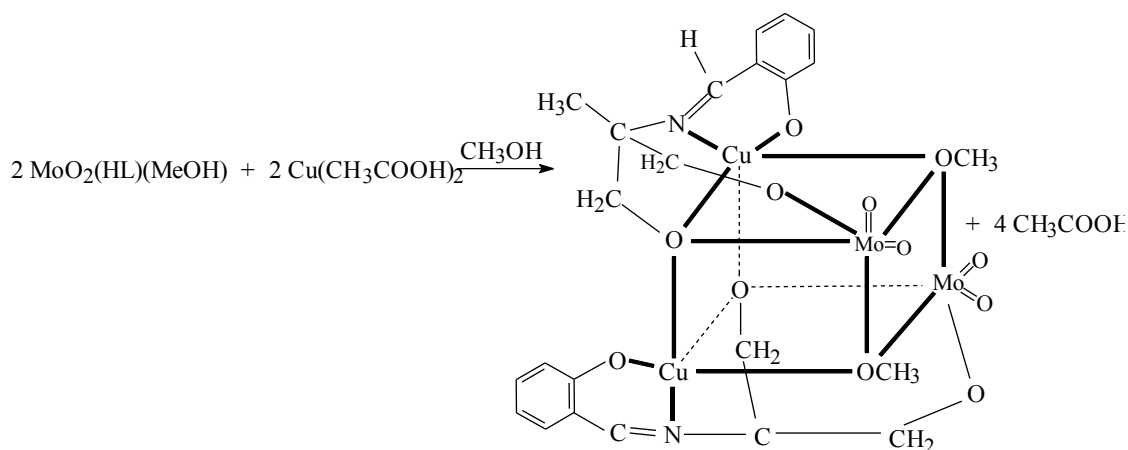
ss : Ελαφρώς διαλυτό

θ : Θέρμανση

### 3.3. Παρασκευή μικτών συμπλόκων Mo, Cu

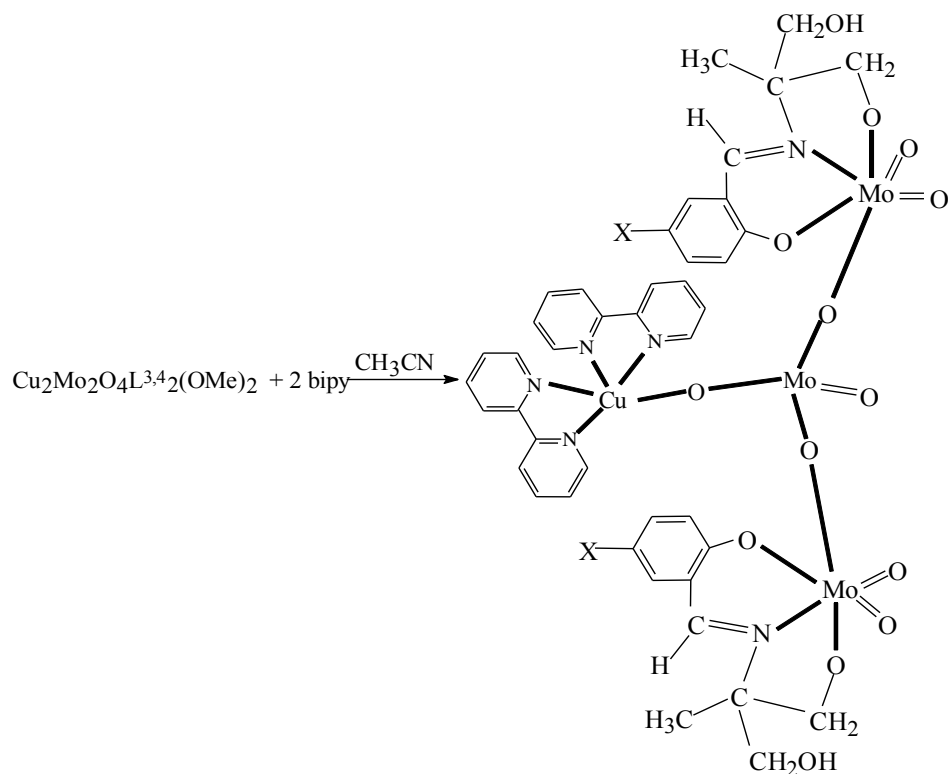
α) Η απομόνωση των συμπλόκων MoO<sub>2</sub>(HL)(MeOH) και η αντίδρασή τους με Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> οδηγεί σε μικτά σύμπλοκα του τύπου Cu<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>L<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub> σύμφωνα με την αντίδραση 3-V :

**Αντίδραση 3-V. Σύνθεση μικτών συμπλόκων Cu<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>L<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>.**



β) τα κουβάνια του τύπου Cu<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>L<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub> που σχηματίζονται όταν αντιδράσουν με 2,2' διπυριδύλιο δίνουν ενώσεις του τύπου CuMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(HL)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub> σύμφωνα με την αντίδραση 3-VI :

**Αντίδραση 3-VI. Σύνθεση των συμπλόκων τύπου CuMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(HL)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>.**



Στον πίνακα 3-II δίνεται η διαλυτότητα των μικτών συμπλόκων Mo-Cu

**Πίνακας 3-II.** Διαλυτότητα συμπλόκων  $\text{CuMo}_3\text{O}_8(\text{HL})_2(\text{bipy})_2$ .

Σύμπλοκο	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	DMF	DMSO
$\text{CuMo}_3\text{O}_8(\text{HL}^3)'(\text{bipy})_2$	i	i	ssθ	ss	s
$\text{CuMo}_3\text{O}_8(\text{HL}^4)'(\text{bipy})_2$	i	i	ssθ	ss	s

s : Διαλυτό

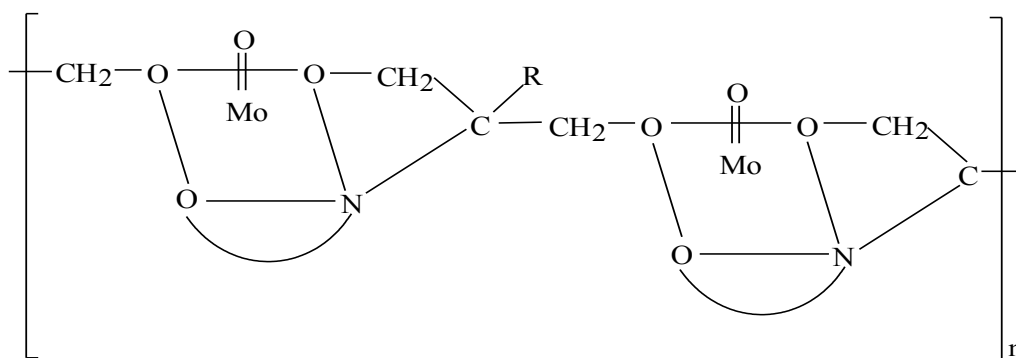
ss : Ελαφρώς διαλυτό

i : Αδιάλυτο

θ : Θέρμανση

### 3.4. Αντίδραση των συμπλόκων του Mo με φωσφίνες

Όταν τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα  $\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})$  αντιδράσουν με περίσσεια δισ(διφαινυλοφώσφινο)μεθανίου δίνουν πολυμερείς ενώσεις του Mo(V) της μορφής  $[\text{MoO}(\text{βάση του Schiff})]$  όπως φαίνεται στο σχήμα 3-1 :



**Σχήμα 3-1.** Πολυμερής ένωση της μορφής  $[\text{MoO}(\text{βάση του Schiff})]$ .

Στον πίνακα 3-III δίνεται η διαλυτότητα των συμπλόκων Mo(V) :

**Πίνακας 3-III.** Διαλυτότητα συμπλόκων  $[\text{MoO}(\text{βάση του Schiff})]$ .

Σύμπλοκο	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	DMF	DMSO
$[\text{MoO}(\text{L}^n)]_n$	i	i	i	ssθ	ss

s : Διαλυτό

ss : Ελαφρώς διαλυτό

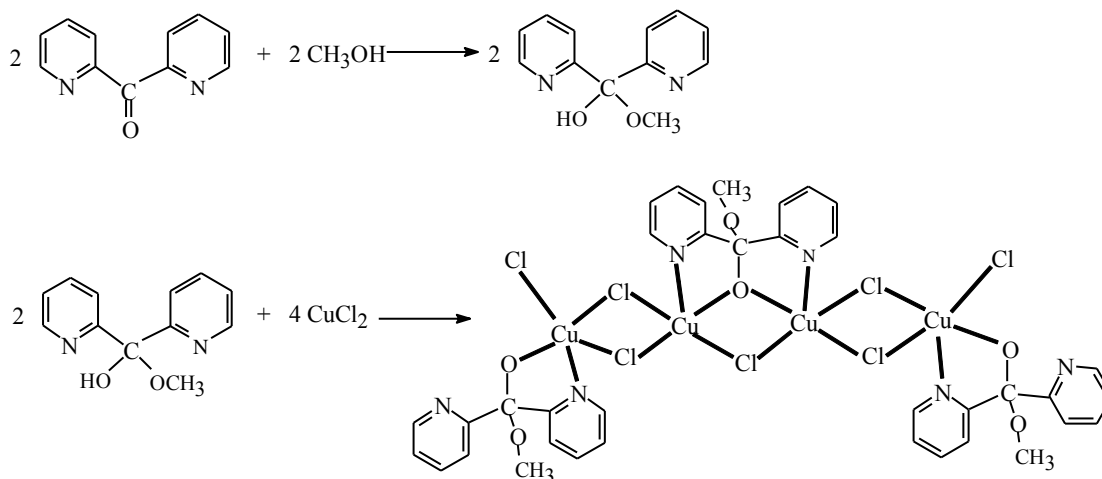
i : Αδιάλυτο

θ : Θέρμανση

### 3.5. Παρασκευή πολυπυρηνικών συμπλόκων του Cu και του Ni με ligand αλκοολυμένη ή υδρολυμένη διπυριδύλο κετόνη

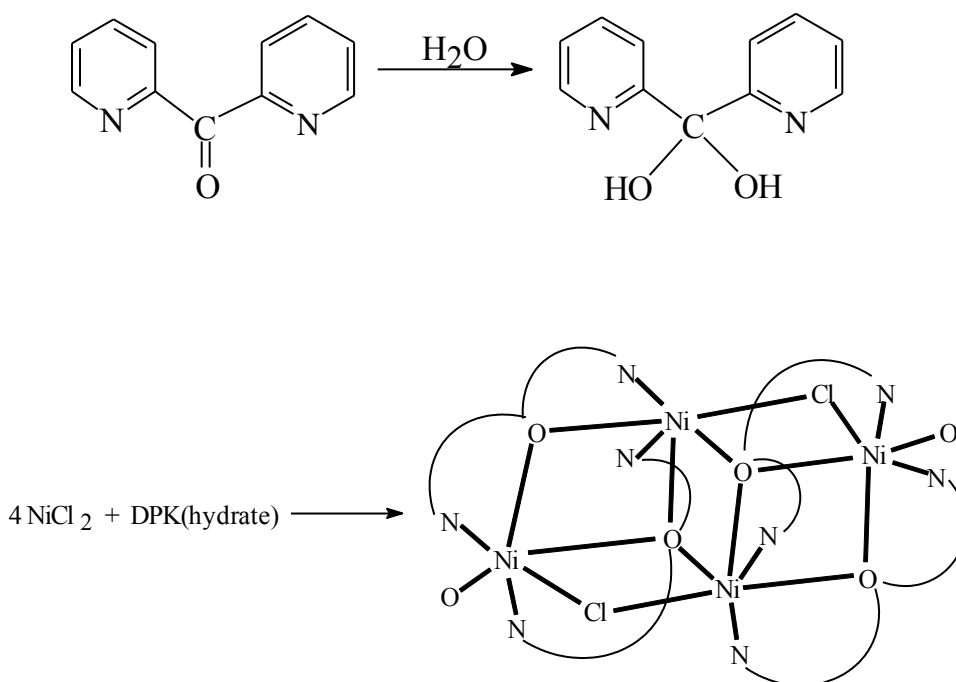
α) Αν σε μεθανολικό διάλυμα  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dpc προσθέσουμε μία αμίνη τότε προκύπτει πολυμερές σύμπλοκο του τύπου  $[\text{Cu}_4(\text{dpc} \cdot \text{CH}_3\text{O})_2\text{Cl}_6]_n$ :

**Αντίδραση 3-VII.** Σύνθεση του συμπλόκου  $[\text{Cu}_4(\text{dpc} \cdot \text{CH}_3\text{O})_2\text{Cl}_6]_n$ .



β) Με ανάλογο τρόπο αλλά με  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  αντί του  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  επιτυγχάνεται η απομόνωση του  $\text{Ni}_4\text{Cl}_4[(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O}))_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ :

**Αντίδραση 3-VIII.** Σύνθεση του συμπλόκου  $\text{Ni}_4\text{Cl}_4[(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O}))_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ .



Στον πίνακα 3-IV δίνεται η διαλυτότητα των πολυπυρηνικών συμπλόκων Cu(II) και Ni(II)

**Πίνακας 3-IV. Διαλυτότητα των συμπλόκων  $[Cu_4(dprk'CH_3O)_2Cl_6]_n$  και  $Ni_4Cl_4[(C_6H_4N)_2C(OH)(O)]_4(H_2O)_2$ .**

Σύμπλοκο	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	DMF	DMSO
$[Cu_4(dprk'CH_3O)_2Cl_6]_n$	ss	i	i	ssθ	ss
$Ni_4Cl_4[(C_6H_4N)_2C(OH)(O)]_4(H_2O)_2$	ssθ	i	i	ssθ	ss

s : Διαλυτό

ss : Ελαφρώς διαλυτό

i : Αδιάλυτο

θ : Θέρμανση

### 3.6. Παρασκευή του συμπλόκου $MoO_2(HL^1)(MeOH)$

Σε σφαιρική φιάλη βάζουμε 100 ml μεθανόλης, προστίθενται 10 mmol σαλικυλικής αλδεΐδης  $C_6H_4(OH)CHO$  (1,1 ml) και 10 mmol 2-αμινο-2-μεθυλο-προπανοδιόλης-1,3  $H_2N-C-(CH_3)(CH_2OH)_2$  (1,05 gr) και ακολουθεί ανάδευση με βρασμό με κάθετο ψυκτήρα που διαρκεί περίπου μία ώρα, ώστε να σχηματιστεί η βάση του Schiff ( $H_3L^1$ ). Το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και κατόπιν προστίθενται 20 mmol  $MoO_2(acac)_2$  (6,52 gr) και η ανάδευση συνεχίζεται για περίπου δύο ώρες μέχρι το διάλυμα να γίνει ανοιχτού κίτρινου χρώματος. Μετά τη μερική εξάτμιση της μεθανόλης αποχωρίζεται με διήθηση κίτρινο κρυσταλλικό προϊόν με απόδοση 70%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{12}H_{17}MoNO_6$ .

### 3.7. Παρασκευή του συμπλόκου $MoO_2(HL^3)(MeOH)$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά, ότι αντί για σαλικυλική αλδεΐδη  $C_6H_4(OH)CHO$ , χρησιμοποιείται 5-χλωρο-σαλικυλική αλδεΐδη  $5-Cl-C_6H_3(OH)CHO$ . Απόδοση 80%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{12}H_{16}ClMoNO_6$ .

### 3.8. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{MoO}_2(\text{HL}^4)(\text{MeOH})$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά, ότι αντί για 5-χλωρο-σαλικυλική αλδεΐδη  $5\text{-Cl-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CHO}$ , χρησιμοποιείται 5-βρωμο-σαλικυλική αλδεΐδη  $5\text{-Br-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CHO}$ . Απόδοση 70%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{BrMoNO}_6$ .

### 3.9. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{MoO}_2(\text{HL}^2)(\text{MeOH})$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με αυτήν της παρασκευής του  $\text{MoO}_2(\text{HL}^1)(\text{MeOH})$  με τη διαφορά, ότι αντί για 2-αμινο-2-μεθυλο-προπανοδιόλης-1,3  $\text{H}_2\text{N-C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2$ , χρησιμοποιείται 2-αμινο-2-αιθυλο-προπανοδιόλης-1,3  $\text{H}_2\text{N-C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OH})_2$ . Απόδοση 80%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{MoNO}_6$ .

### 3.10. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{MoO}_2(\text{HL}^5)(\text{MeOH})$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά, ότι αντί για σαλικυλική αλδεΐδη  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}$ , χρησιμοποιείται 5-χλωρο-σαλικυλική αλδεΐδη  $5\text{-Cl-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CHO}$ . Απόδοση 65%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ClMoNO}_6$ .

### 3.11. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{MoO}_2(\text{HL}^6)(\text{MeOH})$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά, ότι αντί για 5-χλωρο-σαλικυλική αλδεΐδη  $5\text{-Cl-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CHO}$ , χρησιμοποιείται 5-βρωμο-σαλικυλική αλδεΐδη  $5\text{-Br-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CHO}$ . Απόδοση 55%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{BrMoNO}_6$ .

### 3.12. Παρασκευή του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L}^3)_2(\text{OMe})_2$

Σε κωνική φιάλη βάζουμε 50 ml μεθανόλης στην οποία διαλύονται με θέρμανση 20 mmol του συμπλόκου  $\text{MoO}_2(\text{HL}^3)(\text{MeOH})$  (7,34 gr). Σε ποτήρι ζέσεως τοποθετούμε άλλα 20 ml μεθανόλης στα οποία διαλύονται με θέρμανση 20 mmol  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3,99 gr). Το διάλυμα του οξικού χαλκού προστίθεται σιγά-σιγά στο μεθανολικό διάλυμα του

συμπλόκου και αφήνεται σε ηρεμία. Μετά από 24 ώρες απομακρύνεται με διήθηση πράσινο κρυσταλλικό προϊόν με απόδοση 60%

### 3.13. Παρασκευή του συμπλόκου $Cu_2Mo_2O_4(L^4)_2(OMe)_2$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά ότι αντί για  $MoO_2(HL^3)(MeOH)$  χρησιμοποιείται το σύμπλοκο  $MoO_2(HL^4)(MeOH)$ . Απόδοση της αντίδρασης 60%.

### 3.14. Παρασκευή του συμπλόκου $CuMo_3O_8(HL^3)_2(bpy)_2$ .

Σε σφαιρική φιάλη βάζουμε 100 ml ακετονιτριλίου στα οποία διαλύεται 1mmol (0.927 gr)  $Cu_2Mo_2O_4(L^3)_2(OMe)_2$ . Πριν ακόμα επιτευχθεί η πλήρης διάλυση του συμπλόκου προσθέτουμε στο διάλυμα περίσσεια 2,2 διπυριδυλίου και το τελικό μίγμα υποβάλλεται σε θέρμανση με κάθετο ψυκτήρα επαναρροής. Μετά από περίπου 1/2 h το βαθύ πράσινο διάλυμα μετατρέπεται σε ανοιχτό μπλε. Η θέρμανση με κάθετο ψυκτήρα επαναρροής συνεχίζεται για 2h. Το διάλυμα αφήνεται στον αέρα και σε θερμοκρασία δωματίου για αργή συμπύκνωση. Μετά από περίπου μία εβδομάδα απομονώνονται γαλαζοπράσινοι κρύσταλλοι. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{42}H_{40}Cl_2CuMo_3N_6O_{14} \cdot H_2O \cdot 1/2CH_3CN$ . Απόδοση 25%.

### 3.15. Παρασκευή του συμπλόκου $CuMo_3O_8(HL^4)_2(bpy)_2$ .

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά ότι αντί για  $Cu_2Mo_2O_4(L^3)_2(OMe)_2$  χρησιμοποιείται το σύμπλοκο  $Cu_2Mo_2O_4(L^4)_2(OMe)_2$ . Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{42}H_{40}Br_2CuMo_3N_6O_{14} \cdot H_2O \cdot 1/2CH_3CN$ . Απόδοση 30%.

### 3.16. Παρασκευή του συμπλόκου $[MoO(L^1)]_n$

Σε σφαιρική φιάλη βάζουμε 100 ml μεθανόλης ή ακετονιτριλίου στα οποία διαλύονται 5 mmol (0,18 gr) του συμπλόκου  $MoO_2(HL^1)(MeOH)$ . Στο διάλυμα προστίθεται περίσσεια τριβούτυλοφωσφίνης  $PBu_3$  και ακολουθεί ανάδευση με βρασμό με κάθετο ψυκτήρα για μία περίπου ώρα. Το υποκίτρινο διάλυμα μετατρέπεται σιγά-σιγά σε καστανέρυθρο. Με ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου απομονώνεται καστανέρυθρο

κρυσταλλικό προϊόν με απόδοση 60%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{11}H_{12}MoNO_4$ .

### 3.17. Παρασκευή του συμπλόκου $[MoO(L^2)]_n$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά ότι αντί για το  $MoO_2(HL^1)(MeOH)$  χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο  $MoO_2(HL^2)(MeOH)$ . Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{12}H_{14}MoNO_4$ . Απόδοση 50%.

### 3.18. Παρασκευή του συμπλόκου $[MoO(L^3)]_n$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά ότι αντί για το  $MoO_2(HL^2)(MeOH)$  χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο  $MoO_2(HL^3)(MeOH)$ . Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{11}H_{11}ClMoNO_4$ . Απόδοση 50%.

### 3.19. Παρασκευή του συμπλόκου $[MoO(L^4)]_n$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά ότι αντί για το  $MoO_2(HL^3)(MeOH)$  χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο  $MoO_2(HL^4)(MeOH)$ . Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{11}H_{11}BrMoNO_4$ . Απόδοση 50%.

### 3.20. Παρασκευή του συμπλόκου $[MoO(L^5)]_n$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά ότι αντί για το  $MoO_2(HL^4)(MeOH)$  χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο  $MoO_2(HL^5)(MeOH)$ . Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{12}H_{13}ClMoNO_4$ . Απόδοση 55%.

### 3.21. Παρασκευή του συμπλόκου $[MoO(L^6)]_n$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά ότι αντί για το  $MoO_2(HL^5)(MeOH)$  χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο  $MoO_2(HL^6)(MeOH)$ . Η στοιχειακή



ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{12}H_{13}BrMoNO_4$ . Απόδοση 45%.

### 3.22. Παρασκευή του συμπλόκου $CuCl(H_2L^1)(H_2O)$

Σε σφαιρική φιάλη βάζουμε 100 ml μεθανόλης στα οποία προστίθενται 10 mmol σαλικυλικής αλδεΐδης  $C_6H_4(OH)CHO$  (1,1 ml) και 10 mmol 2-αμινο-2-μεθυλοπροπανοδιόλης, 1,3  $H_2N-C-(CH_3)(CH_2OH)_2$  (1,05 gr) και ακολουθεί ανάδευση με βρασμό με κάθετο ψυκτήρα που διαρκεί περίπου μία ώρα, ώστε να σχηματιστεί η βάση του Schiff ( $H_3L^1$ ). Το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και κατόπιν προστίθενται 5 mmol  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (0,85 gr) και η ανάδευση συνεχίζεται για περίπου δύο ώρες. Μετά τη μερική εξάτμιση της μεθανόλης αποχωρίζεται με διήθηση πράσινο κρυσταλλικό προϊόν με απόδοση 70%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{11}H_{15}ClNO_4Cu$ .

### 3.23. Παρασκευή του συμπλόκου $CuCl(H_2L^3)(H_2O)$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά, ότι αντί για σαλικυλική αλδεΐδη  $C_6H_4(OH)CHO$ , χρησιμοποιείται 5-χλωρο-σαλικυλική αλδεΐδη 5-Cl- $C_6H_3(OH)CHO$ . Απόδοση 70%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{11}H_{14}Cl_2NO_4Cu$ .

### 3.24. Παρασκευή του συμπλόκου $CuCl(H_2L^4)(H_2O)$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά, ότι αντί για 5-χλωρο-σαλικυλική αλδεΐδη 5-Cl- $C_6H_3(OH)CHO$ , χρησιμοποιείται 5-βρωμο-σαλικυλική αλδεΐδη 5-Br- $C_6H_3(OH)CHO$ . Απόδοση 70%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{11}H_{14}ClBrNO_4Cu$ .

### 3.25. Παρασκευή του συμπλόκου $CuCl(H_2L^2)(H_2O)$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με αυτήν της παρασκευής του  $CuCl(H_2L^1)(H_2O)$  με τη διαφορά, ότι αντί για 2-αμινο-2-μεθυλοπροπανοδιόλης, 1,3  $H_2N-C-(CH_3)(CH_2OH)_2$ , χρησιμοποιείται 2-αμινο-2-αιθυλοπροπανοδιόλης, 1,3  $H_2N-C-$

$(C_2H_5)(CH_2OH)_2$ . Απόδοση 80%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{12}H_{17}ClNO_4Cu$ .

### 3.26. Παρασκευή του συμπλόκου $CuCl(H_2L^5)(H_2O)$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά, ότι αντί για σαλικυλική αλδεΐδη  $C_6H_4(OH)CHO$ , χρησιμοποιείται 5-χλωρο-σαλικυλική αλδεΐδη 5-Cl- $C_6H_3(OH)CHO$ . Απόδοση 70%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{12}H_{16}Cl_2NO_4Cu$ .

### 3.27. Παρασκευή του συμπλόκου $CuCl(H_2L^6)(H_2O)$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά, ότι αντί για 5-χλωρο-σαλικυλική αλδεΐδη 5-Cl- $C_6H_3(OH)CHO$ , χρησιμοποιείται 5-βρωμο-σαλικυλική αλδεΐδη 5-Br- $C_6H_3(OH)CHO$ . Απόδοση 55%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{12}H_{16}ClBrNO_4Cu$ .

### 3.28. Παρασκευή του συμπλόκου $[Cu_4(dprk'CH_3O)_2Cl_6]_n$

Σε σφαιρική φιάλη βάζουμε 100 ml μεθανόλης και διαλύονται 10.0 mmol (1.70 gr)  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  στο διάλυμα προστίθενται 10.0 mmol (1.84 gr) του dprk και 10.0 mmol (0.61 gr) αιθανολαμίνης. Το διάλυμα που προκύπτει υποβάλλεται σε θέρμανση με κάθετο ψυκτήρα επαναρροής για 1h. Το τελικό διάλυμα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου και αφήνεται για αργή συμπύκνωση. Πράσινο κρυσταλλικό στερεό απομονώνεται σε δύο περίπου ημέρες. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{12}H_{11}N_2O_2Cl_3Cu_2$ . Απόδοση 70%.

### 3.29. Παρασκευή του συμπλόκου $Ni(H_2L^1)_2 \cdot CH_3CN$

Σε σφαιρική φιάλη βάζουμε 100 ml μεθανόλης στα οποία προστίθενται 10 mmol σαλικυλικής αλδεΐδης  $C_6H_4(OH)CHO$  (1,1 ml) και 10 mmol 2-αμινο-2-μεθυλοπροπανοδιόλης, 1,3  $H_2N-C-(CH_3)(CH_2OH)_2$  (1,05 gr) και ακολουθεί ανάδευση με βρασμό με κάθετο ψυκτήρα που διαρκεί περίπου μία ώρα, ώστε να σχηματιστεί η βάση του Schiff ( $H_3L^1$ ). Το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και κατόπιν προστίθενται 5 mmol  $NiCl_2 \cdot 4H_2O$  (1,0 g) και η ανάδευση συνεχίζεται για μία περίπου ώρα. Μετά τη μερική

εξάτμιση της μεθανόλης αποχωρίζεται με διήθηση υποκίτρινο κρυσταλλικό προϊόν με απόδοση 50%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{24}H_{31}N_3O_6Ni$ .

### 3.30. Παρασκευή του συμπλόκου $Ni(H_2L^3)_2 \cdot CH_3CN$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά, ότι αντί για σαλικυλική αλδεΐδη  $C_6H_4(OH)CHO$ , χρησιμοποιείται 5-χλωρο-σαλικυλική αλδεΐδη 5-Cl- $C_6H_3(OH)CHO$ . Απόδοση 65%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{24}H_{29}Cl_2N_3O_6Ni$ .

### 3.31. Παρασκευή του συμπλόκου $Ni(H_2L^4)_2 \cdot CH_3CN$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά, ότι αντί για 5-χλωρο-σαλικυλική αλδεΐδη 5-Cl- $C_6H_3(OH)CHO$ , χρησιμοποιείται 5-βρωμο-σαλικυλική αλδεΐδη 5-Br- $C_6H_3(OH)CHO$ . Απόδοση 65%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{24}H_{29}Br_2N_3O_6Ni$ .

### 3.32. Παρασκευή του συμπλόκου $Ni(H_2L^2)_2 \cdot CH_3CN$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με αυτήν της παρασκευής του  $CuCl(H_2L^1)(H_2O)$  με τη διαφορά, ότι αντί για 2-αμινο-2-μεθυλο-προπανοδιόλης, 1,3  $H_2N-C(CH_3)(CH_2OH)_2$ , χρησιμοποιείται 2-αμινο-2-αιθυλο-προπανοδιόλης, 1,3  $H_2N-C(C_2H_5)(CH_2OH)_2$ . Απόδοση 50%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{26}H_{35}N_3O_6Ni$ .

### 3.33. Παρασκευή του συμπλόκου $Ni(H_2L^5)_2 \cdot CH_3CN$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά, ότι αντί για σαλικυλική αλδεΐδη  $C_6H_4(OH)CHO$ , χρησιμοποιείται 5-χλωρο-σαλικυλική αλδεΐδη 5-Cl- $C_6H_3(OH)CHO$ . Απόδοση 60%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{26}H_{33}Cl_2N_3O_6Ni$ .

### 3.34. Παρασκευή του συμπλόκου $Ni(H_2L^6)_2 \cdot CH_3CN$

Η διαδικασία παρασκευής είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά, ότι αντί για 5-χλωρο-σαλικυλική αλδεΐδη  $5-Cl-C_6H_3(OH)CHO$ , χρησιμοποιείται 5-βρωμο-σαλικυλική αλδεΐδη  $5-Br-C_6H_3(OH)CHO$ . Απόδοση 55%. Η στοιχειακή ανάλυση του κρυσταλλικού προϊόντος έδειξε ότι έχει τον τύπο  $C_{26}H_{33}Br_2N_3O_6Ni$ .

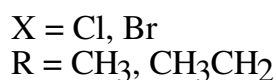
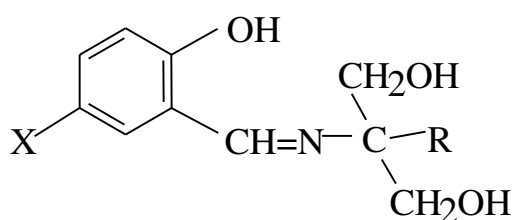
## 4. Φάσματα Υπερύθρου (IR)

### 4.1. Γενικά

Σκοπός της μελέτης των συμπλόκων της παρούσας διατριβής με τη φασματοσκοπία IR είναι η διευκρίνιση του τρόπου συναρμογής των ligand με το μεταλλικό κέντρο. Παράλληλα οι χαρακτηριστικές δονήσεις που εμφανίζουν ορισμένες ομάδες μας επιτρέπουν την γενικότερη εξαγωγή συμπερασμάτων για το σύμπλοκο που εξετάζουμε.

#### 4.1.1. Σχετικά με τα σύμπλοκα Mo, Cu και Ni με βάσεις του Schiff.

Οι βάσεις του Schiff που χρησιμοποιήθηκαν ως ligand στην σύνθεση συμπλόκων του Cu(II), του Ni(II), του Mo(V), καθώς και μικτών συμπλόκων Mo(VI)-Cu(II) έχουν τη γενική μορφή που φαίνεται στο σχήμα 4-1 :

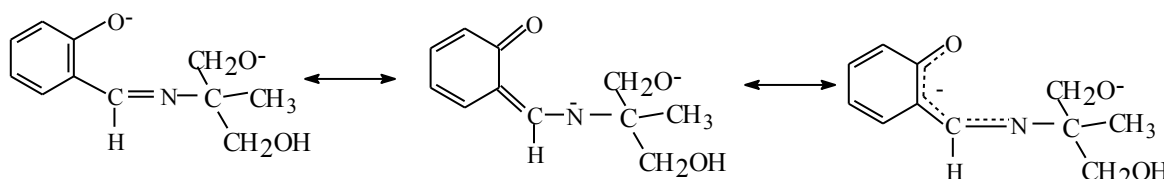


**Σχήμα 4-1.** Γενική μορφή των βάσεων του Schiff.

Η βάση του Schiff έχει τη δυνατότητα να συναρμοστεί είτε από :

α) το φαινολικό οξυγόνο, (β) το αλκόξυ οξυγόνο της πρώτης υδροξυμεθυλο-ομάδας, (γ) το αλκόξυ οξυγόνο της δεύτερης υδροξυμεθυλο-ομάδας, (δ) το ιμινικό άζωτο. Οι πιθανοί τρόποι συναρμογής του ligand είναι πολλοί και η κατάσταση περιπλέκεται ακόμη αν

συνυπολογίσουμε και το πιθανό φορτίο του ligand. Οι δομές συντονισμού του  $H_3L^1$  δίνονται στο σχήμα 4-II



**Σχήμα 4-II.** Δομές συντονισμού της βάσης του Schiff.

Οι περιοχές των φασμάτων IR που χρίζουν εξέτασης στα σύμπλοκα που έχουν ως ligands βάσεις του Schiff φαίνονται στον πίνακα 4-I και είναι οι ακόλουθες :

**Πίνακας 4-I.** Κυριότερες συχνότητες απορρόφησης των συμπλόκων με βάσεις του Schiff.

Περιοχή ( $cm^{-1}$ )	Δόνηση τάσης της ομάδας
3180-3420	$\nu(O-H)$
1620-1635	$\nu(C=N)$
1520-1545	$\nu(C-O)$ (απλού-διπλού)
1050-1250	$\nu(C-N)$ , $\nu(C-O)$ , $\nu(C-C)$
750-770	ο- και π- υποκατεστημένου αρωματικού δακτυλίου
350-570	$\nu(M-N)$ , $\nu(M-O)$ όπου M=μεταλλοίων

Ως ligands όμως δεν χρησιμοποιήθηκαν μόνο βάσεις του Schiff αλλά και 2,2 διπυριδύλιο (που μπορεί να δράσει διδοτικά) και δις(2-πυριδυλο)κετόνη (που έχει τη δυνατότητα ανάλογα με το βαθμό υδρόλυσης να δράσει είτε τρι- είτε τετραδοτικά) με τις μορφές που αναφέρονται στο γενικό μέρος. Οι δονήσεις τάσης όμως που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τα σύμπλοκα με αυτά τα ligands είναι ανάλογες με αυτές για τις βάσεις του Schiff που αναφέρονται στον πίνακα 4-I.

## 4.2. Φάσματα υπερύθρου των συμπλόκων του Cu(II)

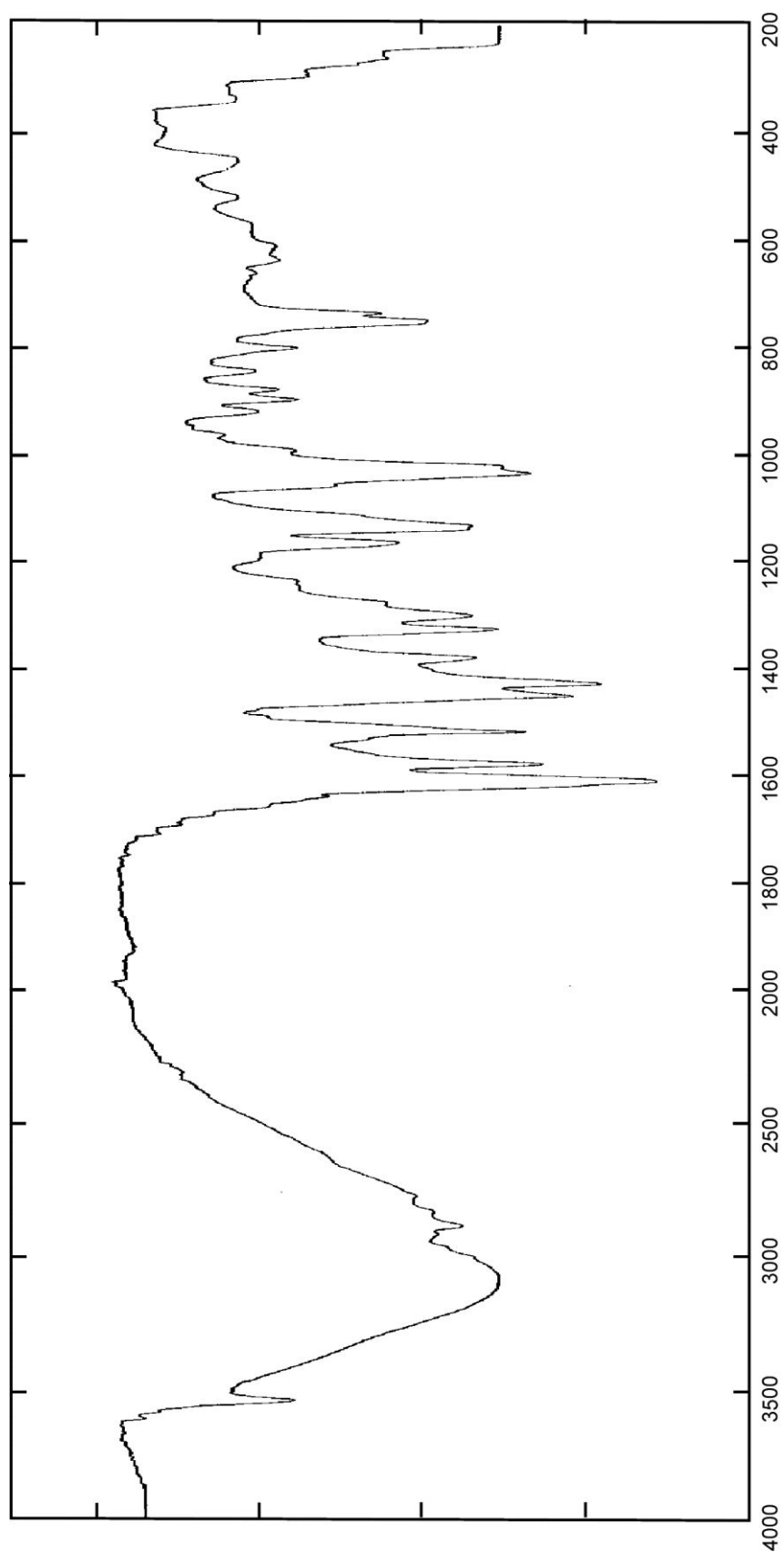
Στον πίνακα 4-II δίνονται τα σύμπλοκα του Cu(II), στο σχήμα 4-III δίνεται το φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου  $\text{CuCl}[\text{Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ενώ στον πίνακα 4-III οι δονήσεις τάσης των χαρακτηριστικών ομάδων των συμπλόκων.

Πίνακας 4-II. Σύντημσεις των συμπλόκων του Cu(II).

Σύμπλοκο	Σύντημση
$\text{CuCl}[\text{Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^1) \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{CuCl}[\text{Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^2) \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{CuCl}[5\text{-Cl-Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^3) \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{CuCl}[5\text{-Br-Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{CuCl}[5\text{-Cl-Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^5) \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{CuCl}[5\text{-Br-Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^6) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Πίνακας 4-III. Κυριότερες συχνότητες απορρόφησης των συμπλόκων του Cu(II), ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Σύμπλοκο	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{Cu-O})$	$\nu(\text{Cu-N})$	$\nu(\text{Cu-Cl})$
$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^1) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3410	1625	1525	525	465	325
	3310			420		
$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3410	1622	1522	525	460	325
	3315			420		
$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3420	1625	1527	520	460	340
	3310			415		
$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3415	1627	1520	520	460	310
	3310			420		
$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^5) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3400	1625	1520	515	465	320
	3310			420		
$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3415	1624	1528	515	460	320
	3310			410		



Σχήμα 4-III. Φάσμα υπεράθρου του συμπλόκου  $\text{CuCl}[\text{H}_2\text{L}^1]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Στα φάσματα των συμπλόκων του τύπου  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^n)$  εμφανίζεται μία ευρεία κορυφή περίπου στα  $3420\text{ cm}^{-1}$ , η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης της ομάδας  $\nu(\text{O-H})$  του διαλύτη  $\text{H}_2\text{O}$  που είναι συναρμοσμένος με το μέταλλο, καθώς και μία κορυφή στα  $3310\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσης της ομάδας  $\nu(\text{O-H})$  του τμήματος  $-\text{CH}_2\text{OH}$  του ligand.

Στα φάσματα υπερύθρου των  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^2)$ ,  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^5)$  και  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^6)$  στα  $3550\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται μία κορυφή, η οποία αποδίδεται σε μόριο νερού, το οποίο βρίσκεται στο κρυσταλλικό πλέγμα, χωρίς όμως να συναρμόζεται.

Όπως φαίνεται και στις δομές συντονισμού στο σχήμα 4-II ο διπλός δεσμός  $\text{C}=\text{N}$  δεν είναι εντοπισμένος και παρουσιάζει χαρακτήρα μερικά διπλού δεσμού. Το ηλεκτρονικό νέφος μεταφέρεται λόγω συντονισμού μέσω του δακτυλίου με αποτέλεσμα την ύπαρξη εκτεταμένου συζυγιακού συστήματος. Έτσι ο απλός δεσμός μεταξύ του ατόμου άνθρακα του δακτυλίου και του φαινολικού οξυγόνου έχει χαρακτήρα μερικά διπλού δεσμού. Οι δονήσεις τάσεις των δεσμών  $\nu(\text{C}=\text{N})$  και  $\nu(\text{C}-\text{O})$  στο ελεύθερο ligand εμφανίζονται σε συχνότητες  $1640\text{ cm}^{-1}$  και  $1310\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα, ενώ στα σύμπλοκα του  $\text{Cu}(\text{II})$  στα  $1620\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  και  $1520\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$  όπως φαίνεται και στον πίνακα 4-III.

Οι μετατοπίσεις αυτές οφείλονται στο ότι κατά τη συναρμογή του χαλκού με το ligand μέσω του ιμινικού ατόμου αζώτου, ελαττώνεται η ηλεκτρονική πυκνότητα στο άτομο του αζώτου λόγω της μετατόπισης του ηλεκτρονικού νέφους προς το άτομο του χαλκού με αποτέλεσμα την ελάττωση της ισχύς του δεσμού άνθρακα-αζώτου και την ελάττωση της συχνότητας της δόνησης τάσης  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .

Το ιόν του  $\text{Cu}(\text{II})$  συναρμόζεται με το φαινολικό οξυγόνο και αυτό έχει ως συνέπεια την μεταφορά του ηλεκτρονικού νέφους προς το άτομο οξυγόνου, λόγω συντονισμού, με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του ατόμου του οξυγόνου, την αύξηση της ισχύος του δεσμού άνθρακα-οξυγόνου και την αύξηση της συχνότητας δόνησης τάσης  $\nu(\text{C}-\text{O})$ .

Οι κορυφές απορρόφησης που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των ομάδων  $\nu(\text{C}-\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{C})$  εμφανίζονται στα σύμπλοκα του τύπου  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^n)$  στις περιοχές  $1240\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ ,  $1170\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$  και  $1020\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα κάτι το οποίο αναμένεται.

Ανάλογα, οι δονήσεις που οφείλονται στον υποκατεστημένο αρωματικό δακτύλιο εμφανίζονται στην αναμενόμενη περιοχή στα  $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  με μοναδικό άξιο σχολιασμού



στοιχείο, την εμφάνιση των δονήσεων τάσης στα 770-800  $\text{cm}^{-1}$  όταν πρόκειται για τα σύμπλοκα  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^5)\cdot\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^6)\cdot\text{H}_2\text{O}$  λόγω της ύπαρξης τριών γειτονικών πρωτονίων, ενώ στα 750-770  $\text{cm}^{-1}$  για τα σύμπλοκα  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^1)\cdot\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^2)\cdot\text{H}_2\text{O}$  λόγω της ύπαρξης τεσσάρων γειτονικών πρωτονίων.

Οι δεσμοί του Cu(II) με τα κέντρα συναρμογής του ligand εμφανίζονται στις περιοχές που αναφέρονται στον πίνακα 4-III. Συνδυάζοντας τα φασματοσκοπικά δεδομένα με τις αποστάσεις δεσμών που προέκυψαν από τη διευκρίνιση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^1)\cdot\text{H}_2\text{O}$  βλέπουμε ότι επιβεβαιώνονται, πίνακας 4-IV.

**Πίνακας 4-IV.** Συχνότητες των δονήσεων τάσης των δεσμών Cu-O.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Μήκος δεσμού ( $\text{\AA}$ )	Είδος οξυγόνου
420	1.968	φαινολικό
525	1.888	αλκόξυ

### 4.3. Φάσματα υπερύθρου των συμπλόκων $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^n)_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

Στον πίνακα 4-V δίνονται τα σύμπλοκα του Ni(II), στον πίνακα 4-VI οι κυριότερες δονήσεις τάσης των δεσμών στα σύμπλοκα του Ni(II), στο σχήμα 4-IV το φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)_2$ .

**Πίνακας 4-V.** Συντμήσεις των συμπλόκων του Ni(II).

Σύμπλοκο	Σύντμηση
$\text{Ni}[\text{Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{CH}_3\text{CN}$
$\text{Ni}[\text{Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2\text{CH}_3\text{CN}$
$\text{Ni}[5-\text{Cl}-\text{Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^3)_2\text{CH}_3\text{CN}$
$\text{Ni}[5-\text{Br}-\text{Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2\text{CH}_3\text{CN}$
$\text{Ni}[5-\text{Cl}-\text{Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^5)_2\text{CH}_3\text{CN}$
$\text{Ni}[5-\text{Br}-\text{Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^6)_2\text{CH}_3\text{CN}$

**Πίνακας 4–VI.** Κυριότερες συχνότητες απορρόφησης των συμπλόκων του Ni(II), ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Σύμπλοκο	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{Ni-O})$	$\nu(\text{Ni-N})$
Ni(H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	3180	1625	1530	390	465
	3200			445	
				480	
				515	
Ni(H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	3210	1625	1540	390	480
	3330			450	
				490	
				540	
Ni(H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	3200	1625	1525	395	460
	3300			445	
				490	
				520	
Ni(H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	3180	1630	1520	390	460
	3300			445	
				490	
				520	
Ni(H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	3210	1635	1530	400	450
	3310			440	
				480	
				510	
Ni(H <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	3180	1635	1535	400	455
	3300			440	
				480	
				515	

Στα σύμπλοκα του Ni(II) που μελετάμε ο σχολιασμός των φασμάτων υπερύθρου είναι ανάλογος με αυτόν που έχει γίνει για τα φάσματα των συμπλόκων του Cu(II), με μικρές διαφορές όπως τη ύπαρξη της κορυφής γύρω στα  $3580 \text{ cm}^{-1}$  στα σύμπλοκα Ni(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>,

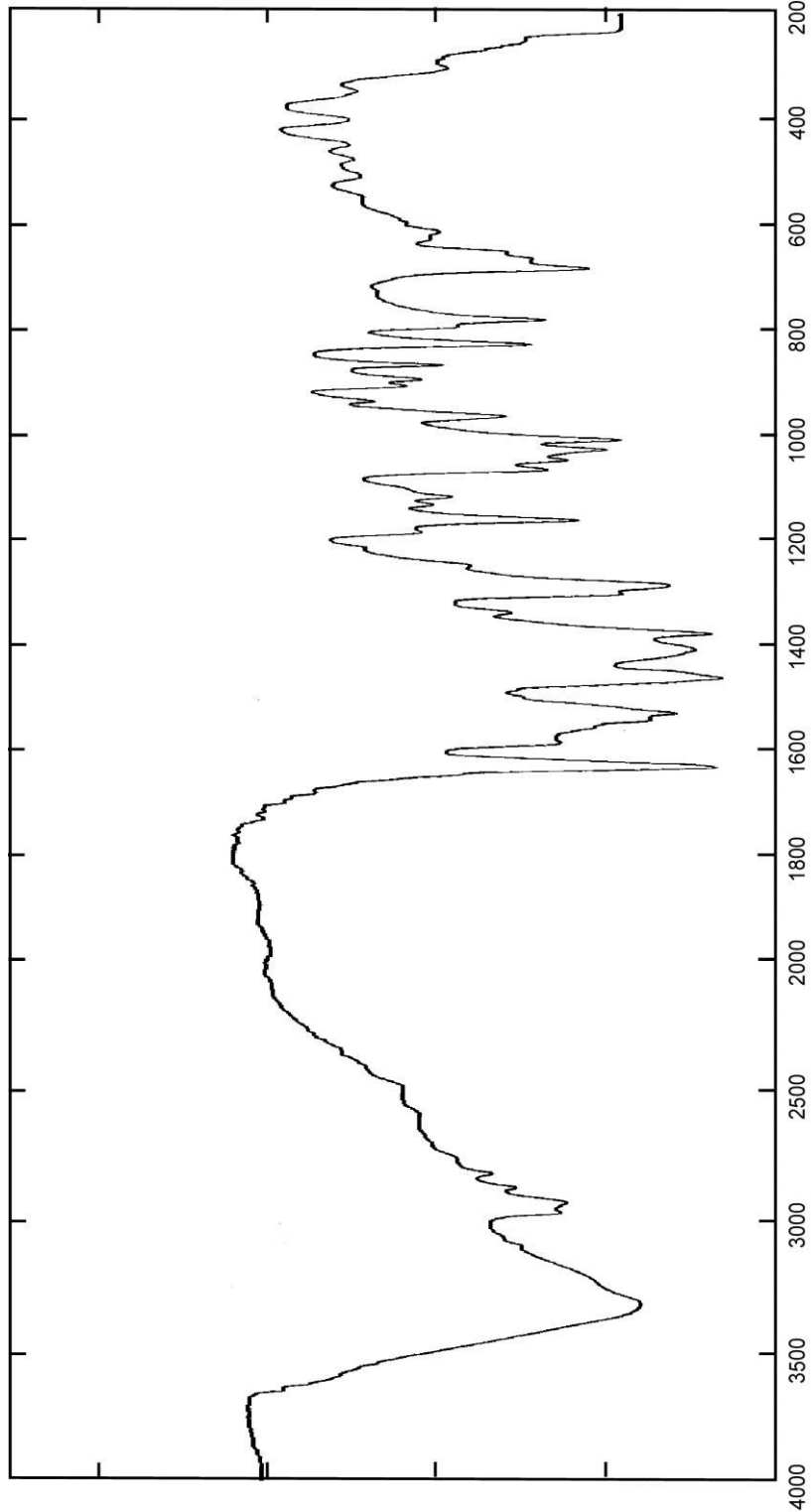
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2$  που όπως αναφέραμε οφείλεται στην ύπαρξη μορίου νερού (μη συναρμοσμένου) στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Η εμφάνιση τεσσάρων κορυφών που αποδίδονται στην δόνηση τάσης του δεσμού  $\nu(\text{Ni-O})$  υποδηλώνει τη συναρμογή του  $\text{Ni(II)}$  με τέσσερα ανισότιμα οξυγόνα κάτι που αρχικά προβληματίζει, αλλά επιβεβαιώνεται από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα (σελ. 90). Η ύπαρξη μίας κορυφής  $\nu(\text{Ni-N})$  δείχνει ή ότι ένα μόνο άτομο αζώτου συναρμόζεται με το μέταλλο ή ότι τα άτομα αζώτου που συναρμόζονται είναι ισότιμα· κρυσταλλογραφικά επιβεβαιώνεται το δεύτερο.

Στον πίνακα 4-VII δίνεται η απόδοση των δονήσεων τάσης των κέντρων συναρμογής των ligands με το μεταλλικό κέντρο

**Πίνακας 4–VII.** Συχνότητες των δονήσεων τάσης των δεσμών  $\text{Ni-O}$ .

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Μήκος δεσμού ( $\text{\AA}$ )	Είδος οξυγόνου
390	2.124	αλκοξυ Ni-O(2)
445	2.107	αλκοξυ Ni-O(5)
480	2.000	φαινολικό Ni-O(1)
515	1.997	φαινολικό Ni-O(4)



Σχήμα 4-IV. Φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου  $Ni(H_2L^1)_2 \cdot CH_3CN$ .

#### 4.4. Φάσματα υπερύθρου των συμπλόκων του τύπου $\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^n]_2(\text{bpy})_2$ .

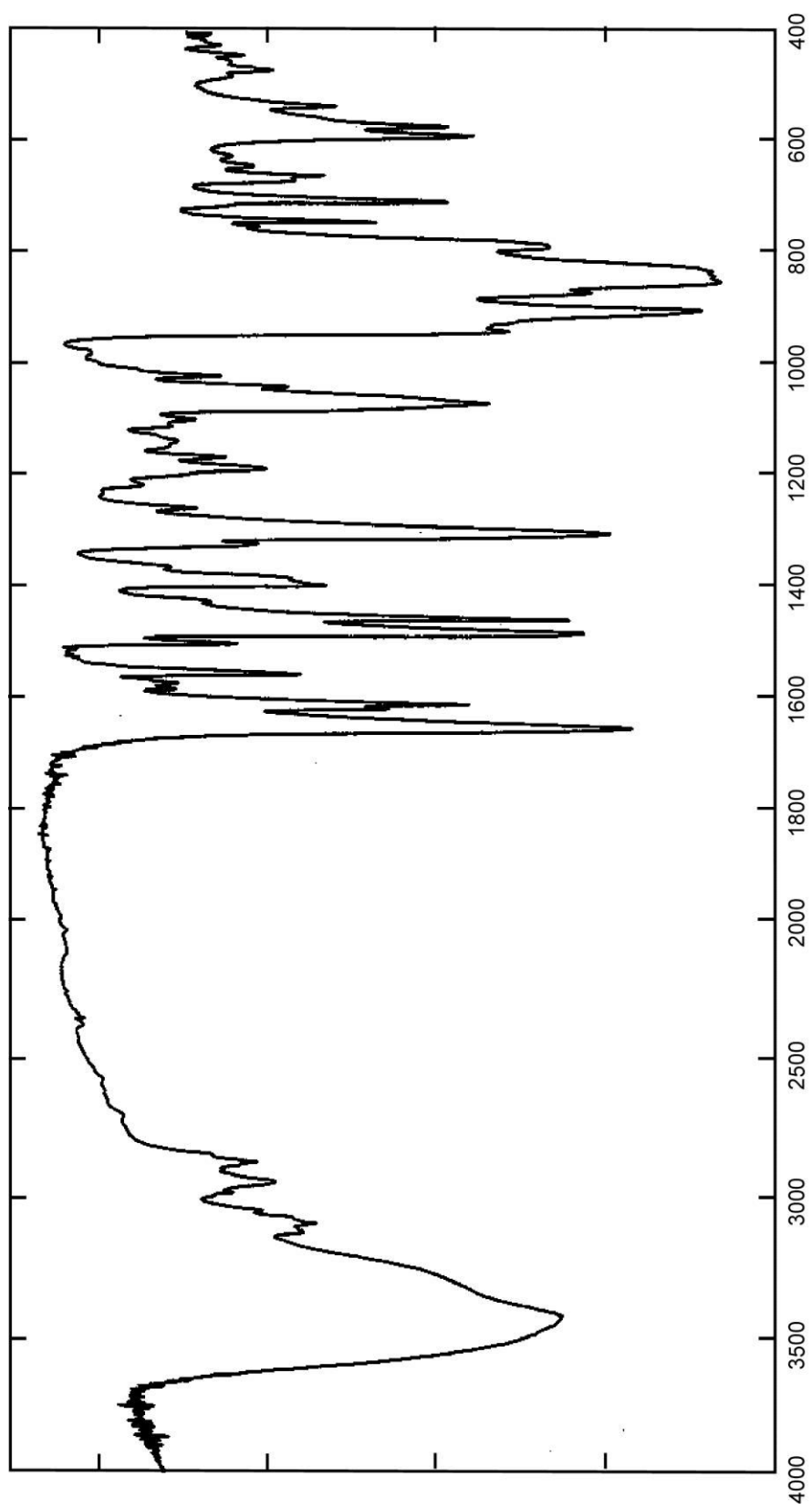
Στον πίνακα 4-VIII δίνονται τα σύμπλοκα του τύπου  $\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^n]_2(\text{bpy})_2$  στον πίνακα 4-IX οι κυριότερες δονήσεις τάσης των δεσμών του  $\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^n]_2(\text{bpy})_2$  ενώ στο σχήμα 4-V δίνεται το φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου  $\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^3]_2(\text{bpy})_2$  :

**Πίνακας 4–VIII.** Σύντημψεις των συμπλόκων του τύπου  $\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^n]_2(\text{bpy})_2$ .

Σύμπλοκο	Σύντημψη
$\text{CuMo}_3\text{O}_8[5\text{-Cl-Ph(O)CH=NC(CH}_3\text{)}(\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{OH})]_2(\text{bpy})_2$	$\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^3]_2(\text{bpy})_2$
$\text{CuMo}_3\text{O}_8[5\text{-Br-Ph(O)CH=NC(CH}_3\text{)}(\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{OH})]_2(\text{bpy})_2$	$\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^4]_2(\text{bpy})_2$

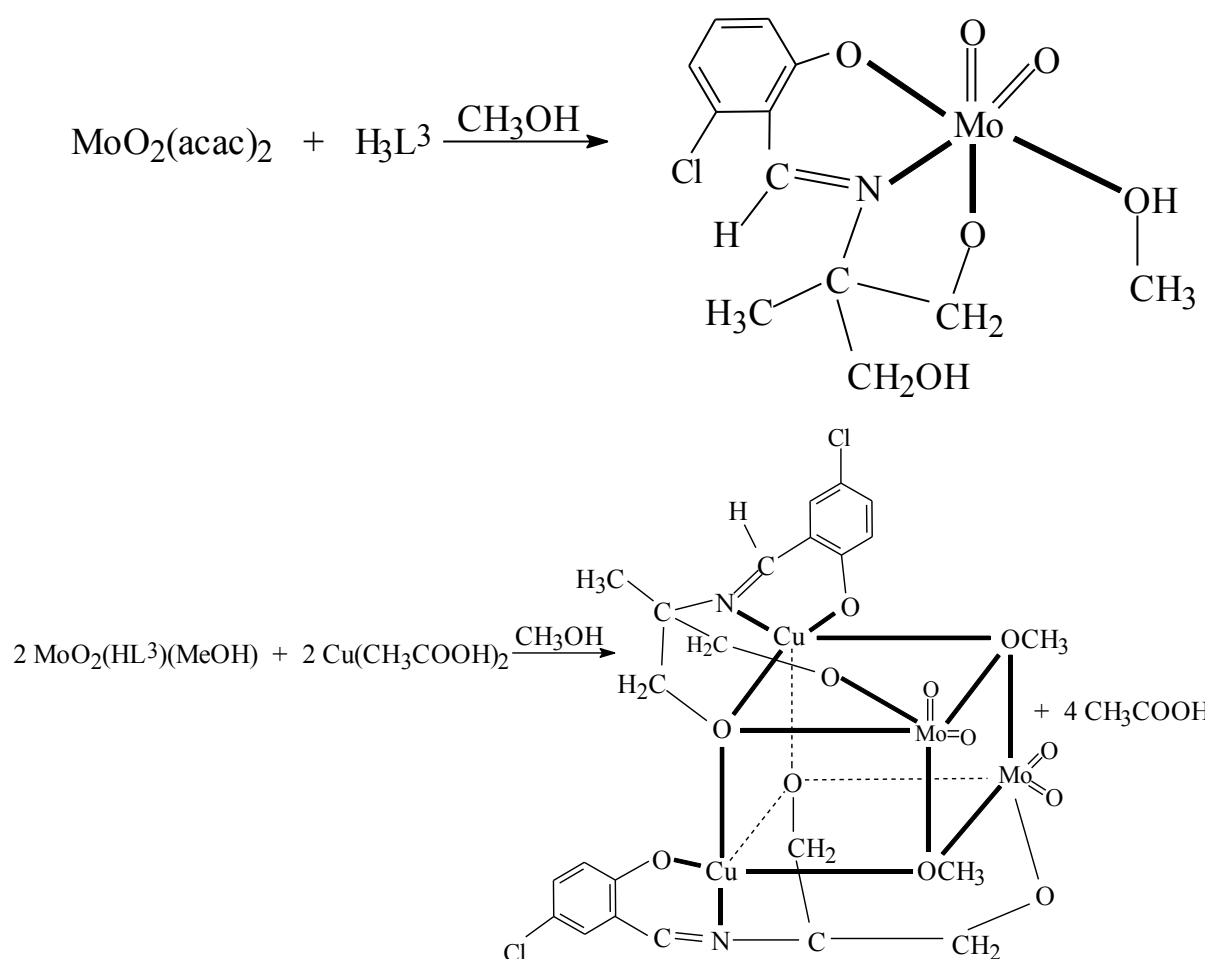
**Πίνακας 4–IX.** Κυριότερες δονήσεις τάσης των δεσμών των συμπλόκων του τύπου  $\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^n]_2(\text{bpy})_2$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ).

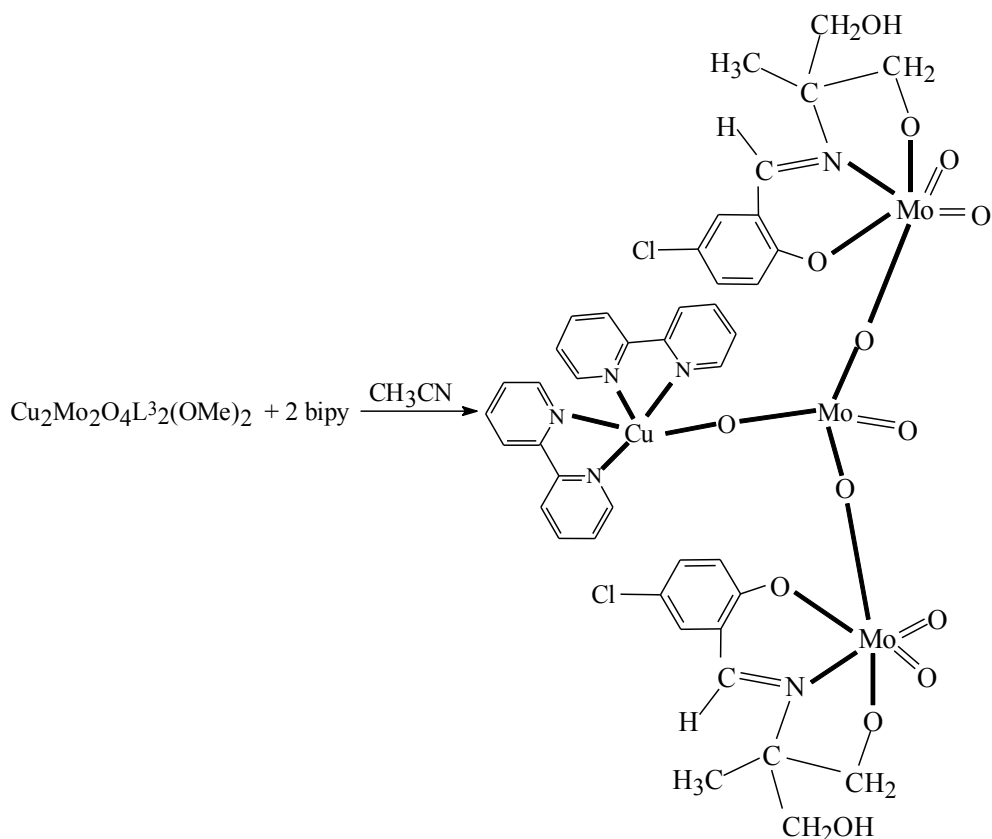
Σύμπλοκο	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{Mo=O})$
$\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^3]_2(\text{bpy})_2$	3310	1630	1545	920
				890
				860
				825
				805
$\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^4]_2(\text{bpy})_2$	3310	1630	1545	775
				920
				890
				860
				825
				805
				775



Σχήμα 4-V. Φάσμα υπεράυθρου του συμπλόκου  $\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^3]_2(\text{bpy})_2$ .

Σ'αυτό το σημείο πρέπει να υπενθυμίσουμε τον τρόπο παρασκευής των συμπλόκων του τύπου  $\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^n]_2(\text{bry})_2$  γιατί παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η παρακολούθηση μέσω των φασμάτων υπερύθρου του τρόπου συναρμογής της βάσης του Schiff με τα μέταλλα.





Στα φάσματα υπέρυθρου των συμπλόκων  $\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^n]_2(\text{bry})_2$  παρατηρούμε ότι ο τρόπος συναρμογής της βάσης του Schiff με το  $\text{Mo(VI)}$  είναι ανάλογος με αυτόν που εμφανίζεται στα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του τύπου  $\text{MoO}_2(\text{HL}^n)(\text{MeOH})$  (σελ. 74).

Οι δονήσεις τάσης των δεσμών των συμπλόκων  $\text{MoO}_2(\text{HL}^n)(\text{MeOH})$  και  $\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}^n_2(\text{CH}_3\text{O})_2$  δίνονται στον πίνακα 4-Χ

**Πίνακας 4-Χ.** Κυριότερες δονήσεις τάσης των δεσμών των συμπλόκων των τύπων  $\text{MoO}_2(\text{HL}^n)(\text{MeOH})$  και  $\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}^n_2(\text{CH}_3\text{O})_2$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Σύμπλοκο	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{Mo=O})$
$\text{MoO}_2(\text{HL}^n)(\text{MeOH})$	3180	1620	1550	887
	3320			928
$\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}^n_2(\text{CH}_3\text{O})_2$	-	1630	1540	888
				915
				942



Η απουσία κορυφής στο φάσμα υπερύθρου των συμπλόκων  $\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}^n_2(\text{CH}_3\text{O})_2$  στην περιοχή όπου εμφανίζεται η δόνηση τάσης της ομάδας  $\nu(\text{O-H})$  οδηγεί στο συμπέρασμα ότι όλες οι υδροξυλικές ομάδες έχουν αποπρωτονιωθεί και συναρμόζονται με μέταλλο. Η μετατόπιση της κορυφής της δόνησης τάσης  $\nu(\text{C=N})$  από τα 1620 στα 1630  $\text{cm}^{-1}$  αποτελεί ένδειξη ότι το ιμινικό άζωτο συναρμόζεται με το  $\text{Cu(II)}$  και όχι με το  $\text{Mo(VI)}$  γιατί ανάλογες τιμές έχουν εμφανιστεί στη βιβλιογραφία κυρίως για διπυρηνικά σύμπλοκα του  $\text{Cu(II)}$ . Αντίστοιχα συμπεράσματα εξάγονται και για το φαινολικό οξυγόνο. Στα σύμπλοκα της μορφής  $\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}^n_2(\text{CH}_3\text{O})_2$  εμφανίζονται τρεις κορυφές στην περιοχή 880-950  $\text{cm}^{-1}$  και αυτό αποδίδεται στην ύπαρξη της ομάδας  $\text{Mo=O-Cu}$ . Τα φασματοσκοπικά δεδομένα εναρμονίζονται απόλυτα με τα κρυσταλλογραφικά που προέκυψαν από τη διευκρίνιση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου  $\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}^n_2(\text{CH}_3\text{O})_2$ .

Στο φάσμα των συμπλόκων  $\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^n]_2(\text{bry})_2$  παρατηρούμε την επανεμφάνιση ταινίας απορρόφησης στην περιοχή που εμφανίζεται η ομάδα  $\nu(\text{O-H})$  και μάλιστα ανάλογη με αυτή του συμπλόκου  $\text{MoO}_2(\text{HL}^n)(\text{MeOH})$ . Η δόνηση τάσης του δεσμού  $\nu(\text{C=N})$  εμφανίζεται σχετικά αυξημένη αλλά στην αναμενόμενη περιοχή (λόγω και της συναρμογής του  $\text{Cu(II)}$  με άτομο αζώτου του  $\text{bry}$ ), ενώ η δόνηση τάσης του δεσμού  $\nu(\text{C=O})$  κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με του μονοπυρηνικού συμπλόκου του  $\text{Mo(VI)}$ . Επιπροσθέτως δεν παρατηρείται κορυφή ανάλογη με αυτές της ομάδας  $\nu(\text{Cu-O})$  που εμφανίζονται τόσο στο σύμπλοκο  $\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}^n_2(\text{CH}_3\text{O})_2$  όσο και στο  $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^1)\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Μπορούμε λοιπόν να θεωρήσουμε ότι, πιθανότατα, η βάση του Schiff έχει επιστρέψει στο  $\text{Mo(VI)}$  και μάλιστα συναρμόζεται με ανάλογο τρόπο όπως και στο σύμπλοκο  $\text{MoO}_2(\text{HL}^n)(\text{MeOH})$ .

Στην περιοχή από 775-920  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζονται έξι ταινίες απορρόφησης η απόδοση των οποίων σε συνδυασμό με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα από τη διευκρίνιση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου  $\text{CuMo}_3\text{O}_8[\text{HL}^n]_2(\text{bry})_2$  φαίνεται στον πίνακα 4-ΧΙ :

**Πίνακας 4–XI.** Συχνότητες των δονήσεων τάσης των δεσμών Mo=O στα σύμπλοκα του τύπου  $CuMo_3O_8[HL^n]_2(bpy)_2$ .

$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Μήκος δεσμού ( $\text{\AA}$ )	Είδος οξυγόνου
920	1.695	Της ομάδας MoO <sub>2</sub> (βάση του Schiff) Mo(2)-O(24)
890	1.704	Της ομάδας MoO <sub>2</sub> (βάση του Schiff) Mo(2)-O(23)
860	1.72	Της ομάδας [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> Mo(1)-O(11)
825	1.742	Της ομάδας [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> Mo(1)-O(13)
805	1.748	Της ομάδας [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> Mo(1)-O(12)
775	1.770	Της ομάδας [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> Mo(1)-O(14)

Οι κορυφές στα 920 και 890  $cm^{-1}$  είναι ανάλογες με αυτές του συμπλόκου MoO<sub>2</sub>(HL<sup>n</sup>)(MeOH). Ενώ οι άλλες τέσσερις κορυφές αποδίδονται στα ανισότιμα οξυγόνα από τα οποία το O(14) ενώνει το Mo(1) με το Cu τα δύο είναι γέφυρες ανάμεσα στα Mo(2)-O(13)-Mo(1)-O(12)-Mo(3) ενώ το τρίτο είναι το τελικό O(11).

#### 4.5. Φάσματα υπερύθρου των συμπλόκων $[MoO(L^n)]_n$

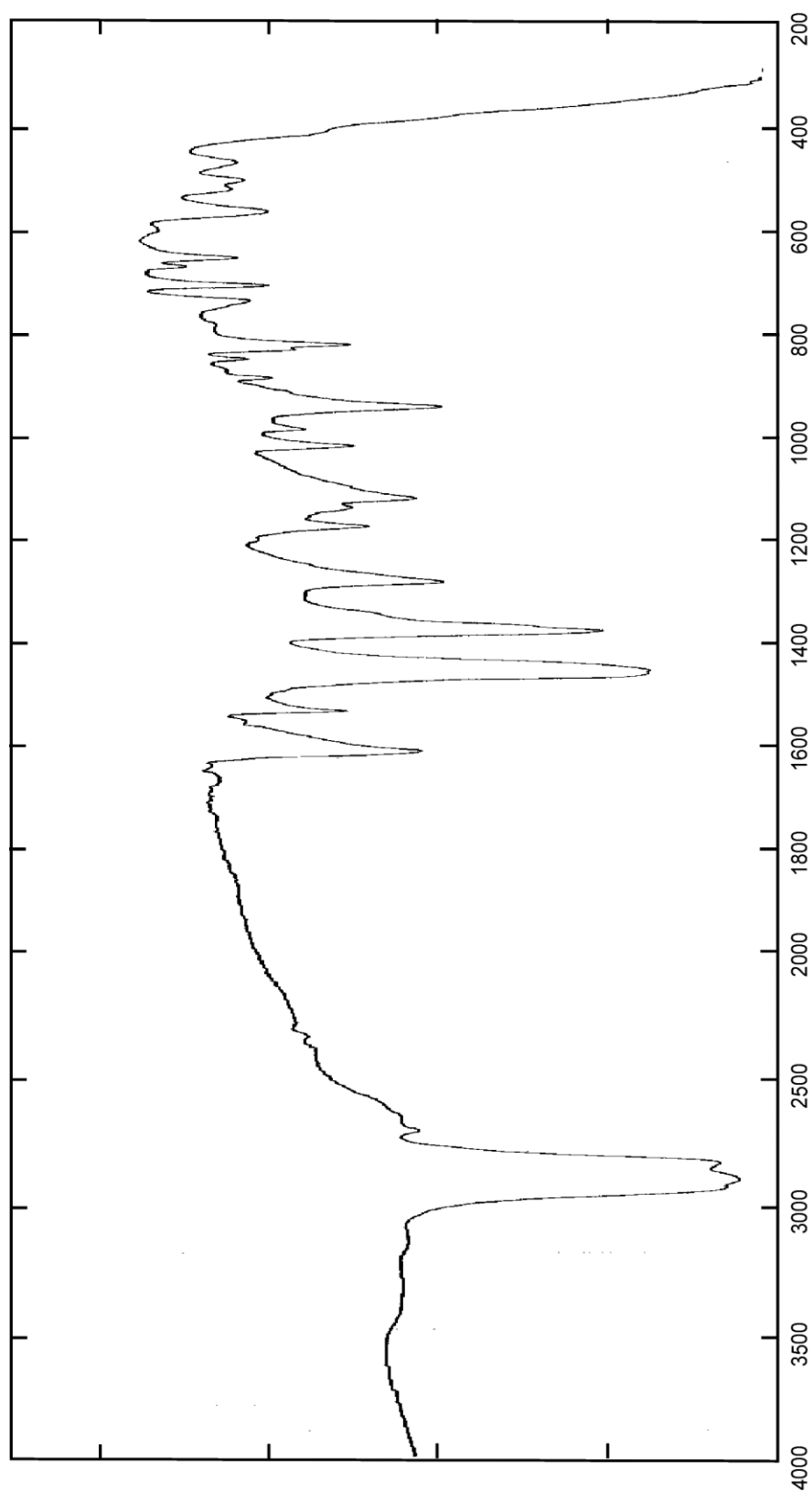
Στον πίνακα 4-XII δίνονται τα σύμπλοκα αυτής της κατηγορίας, στον πίνακα 4-XIII οι κυριότερες δονήσεις τάσης των δεσμών, ενώ στο σχήμα 4-VI δίνεται το φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου  $[MoO(L^1)]_n$

Πίνακας 4–XII. Συντμήσεις των συμπλόκων  $[\text{MoO}(\text{L}^n)]_n$ 

Σύμπλοκο	Σύντμηση
$[\text{MoO}[\text{Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{NC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{O})]]_n$	$[\text{MoO}(\text{L}^1)]_n$
$[\text{MoO}[\text{Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{NC}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{O})]]_n$	$[\text{MoO}(\text{L}^2)]_n$
$[\text{MoO}[5\text{-Cl-Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{NC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{O})]]_n$	$[\text{MoO}(\text{L}^3)]_n$
$[\text{MoO}[5\text{-Br-Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{NC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{O})]]_n$	$[\text{MoO}(\text{L}^4)]_n$
$[\text{MoO}[5\text{-Cl-Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{NC}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{O})]]_n$	$[\text{MoO}(\text{L}^5)]_n$
$[\text{MoO}[5\text{-Br-Ph}(\text{O})\text{CH}=\text{NC}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{O})]]_n$	$[\text{MoO}(\text{L}^6)]_n$

Πίνακας 4–XIII. Κυριότερες δονήσεις τάσης των δεσμών των συμπλόκων  $[\text{MoO}(\text{L}^n)]_n$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Σύμπλοκο	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{Mo=O})$
$[\text{MoO}(\text{L}^1)]_n$	-	1610	1530	1110	935
$[\text{MoO}(\text{L}^2)]_n$	-	1615	1535	1105	940
$[\text{MoO}(\text{L}^3)]_n$	-	1610	1540	1110	940
$[\text{MoO}(\text{L}^4)]_n$	-	1610	1535	1115	945
$[\text{MoO}(\text{L}^5)]_n$	-	1615	1545	1100	945
$[\text{MoO}(\text{L}^6)]_n$	-	1615	1545	1105	940



Σχήμα 4-VI. Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου  $[MoO(L^1)]_n$ .

Το φάσμα IR αυτών των συμπλόκων του μολυβδαινίου εμφανίζει διαφορές από τα φάσματα των συμπλόκων του Cu(II) και του Ni(II) που συναρμόζονται με ανάλογα ligands.

Οι βασικές διαφορές είναι οι εξής :

α) Η απουσία ταινίας απορρόφησης στην περιοχή  $3100-3400\text{ cm}^{-1}$  όπου εμφανίζεται η δόνηση τάσης της ομάδας  $\nu(\text{O-H})$ , κάτι που σημαίνει ότι όλες οι υδροξυλομάδες έχουν αποπρωτονιωθεί. Η απουσία κορυφής σε αυτήν την περιοχή δεν παρατηρείται σε κανένα άλλο σύμπλοκο με το ίδιο ligand. Αυτό σημαίνει όχι μόνο ότι το ligand στο συγκεκριμένο σύμπλοκο συναρμόζεται από όλες τις υδροξυλομάδες αλλά και ότι αυτές αποπρωτονιώνονται. Το ligand λοιπόν συμπεριφέρεται ως τετραδραστικό τριανιόν. Η δύο υδροξυλομάδες (μη φαινολικές) θεωρείται πολύ δύσκολο να συναρμοστούν και οι δύο με το ίδιο μέταλλο (για να συναρμοστούν και οι δύο πρέπει ο δεσμός  $\text{C-CH}_2\text{OH}$  να παρουσιάσει κάμψη μη αποδεκτή). Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι κάθε ligand συναρμόζεται με περισσότερα από ένα μεταλλικά ιόντα.

β) Η απουσία κάποιας κορυφής στη περιοχή των  $880\text{ cm}^{-1}$  όπου εμφανίζεται η δόνηση τάσης του δεσμού  $\text{cis-MoO}_2$ . Στη συγκεκριμένη περιοχή το σύμπλοκό μας παρουσιάζει φάσμα υπερύθρου ανάλογο με αυτά συμπλόκων του Mo(V) που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία, κάτι που άλλωστε είναι αναμενόμενο και επιβεβαιώνεται και από τις άλλες μετρήσεις που έγιναν για το χαρακτηρισμό της δομής του.

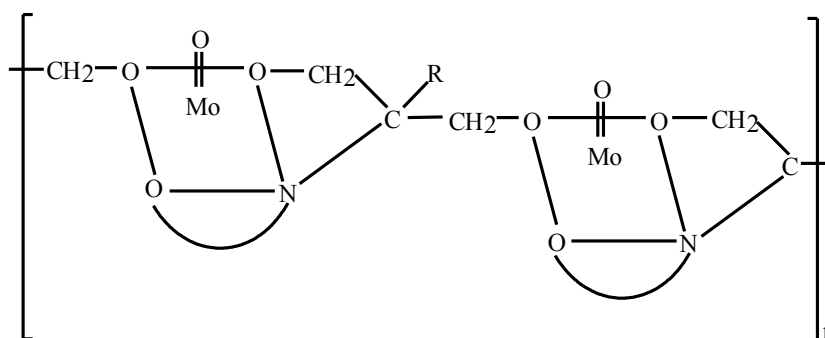
γ) Η εμφάνιση κορυφής περίπου στα  $1100\text{ cm}^{-1}$  η οποία είναι χαρακτηριστική της αλειφατικής ομάδος  $\nu(\text{C-O})$  η οποία συναρμόζεται με το μολυβδαίνιο. Αυτή η κορυφή έρχεται να ισχυροποιήσει την άποψη ότι και οι δύο μη φαινολικές υδροξυλομάδες συναρμόζονται με ιόντα Mo, και παίζουν το ρόλο των ligand γέφυρας.

Οι δονήσεις τάσης των δεσμών Mo-O εμφανίζονται στην περιοχή  $500-600\text{ cm}^{-1}$  και η απόδοσή τους γίνεται με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα στον πίνακα 4-XIV :

**Πίνακας 4–XIV.** Απόδοση των δονήσεων τάσης των δεσμών Mo-O με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα.

Συχνότητες, (cm <sup>-1</sup> )	Είδος Οξυγόνου
585	Αλκόξυ
560	Αλκόξυ
550	Φαινολικό

Η φασματοσκοπία υπερύθρου στη συγκεκριμένη περίπτωση αποτελεί μοναδικό εργαλείο στη διευκρίνιση του τρόπου συναρμογής και σε συνδυασμό με τις μαγνητικές μετρήσεις και τη φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού μας οδηγεί στο να προτείνουμε για αυτήν την κατηγορία συμπλόκων του μολυβδαινίου τη δομή :



#### 4.6. Φάσματα υπερύθρου του συμπλόκου [Cu<sub>4</sub>(dprk CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sub>n</sub>

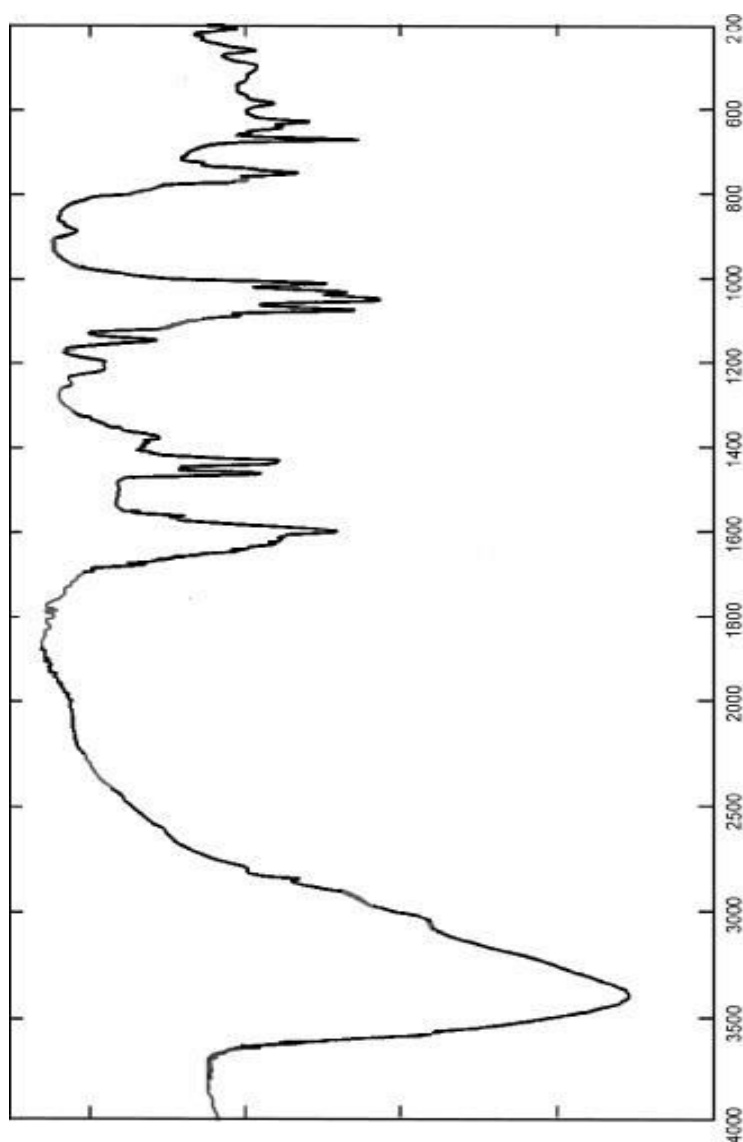
Στον πίνακα 4-XV δίνονται οι κυριότερες δονήσεις τάσης των δεσμών του συμπλόκου [Cu<sub>4</sub>(dprk CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sub>n</sub> ενώ στο σχήμα 4-VII δίνεται το φάσμα υπερύθρου.

**Πίνακας 4–XV.** Κυριότερες δονήσεις τάσης των δεσμών του συμπλόκου

[Cu<sub>4</sub>(dprk CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sub>n</sub>, (cm<sup>-1</sup>).

$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$	$\nu(\text{Cu}-\text{O})$
1590	1035	275	295
			530

Τα συμπεράσματα τα οποία μπορούν να εξαχθούν από τη φασματοσκοπία υπερύθρου είναι η συναρμογή του ατόμου του αζώτου με το κεντρικό μέταλλο καθώς και η ύπαρξη ανισότιμων δεσμών Cu-Cl. Στη συγκεκριμένη περίπτωση συμπλόκου με την πολύπλοκη και πολυμερή δομή η φασματοσκοπία υπερύθρου δεν μπορεί, χωρίς να συνδυαστεί με κάποια άλλη μελέτη, να μας δώσει ασφαλή συμπεράσματα για τον τρόπο συναρμογής γύρω από το άτομο του Cu(II). Με τη διευκρίνηση της κρυσταλλικής δομής μπορούμε με ασφάλεια να πούμε ότι τα συμπεράσματα στα οποία καταλήξαμε με βάση τα φάσματα IR επαληθεύονται.



**Σχήμα 4-VII.** Φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου  $[Cu_4(dpk CH_3O)_2Cl_6]_n$ .

#### 4.7. Φάσματα υπερύθρου του συμπλόκου $Ni_4Cl_4[(C_6H_4N)_2C(OH)(O)]_4 \cdot 2H_2O$

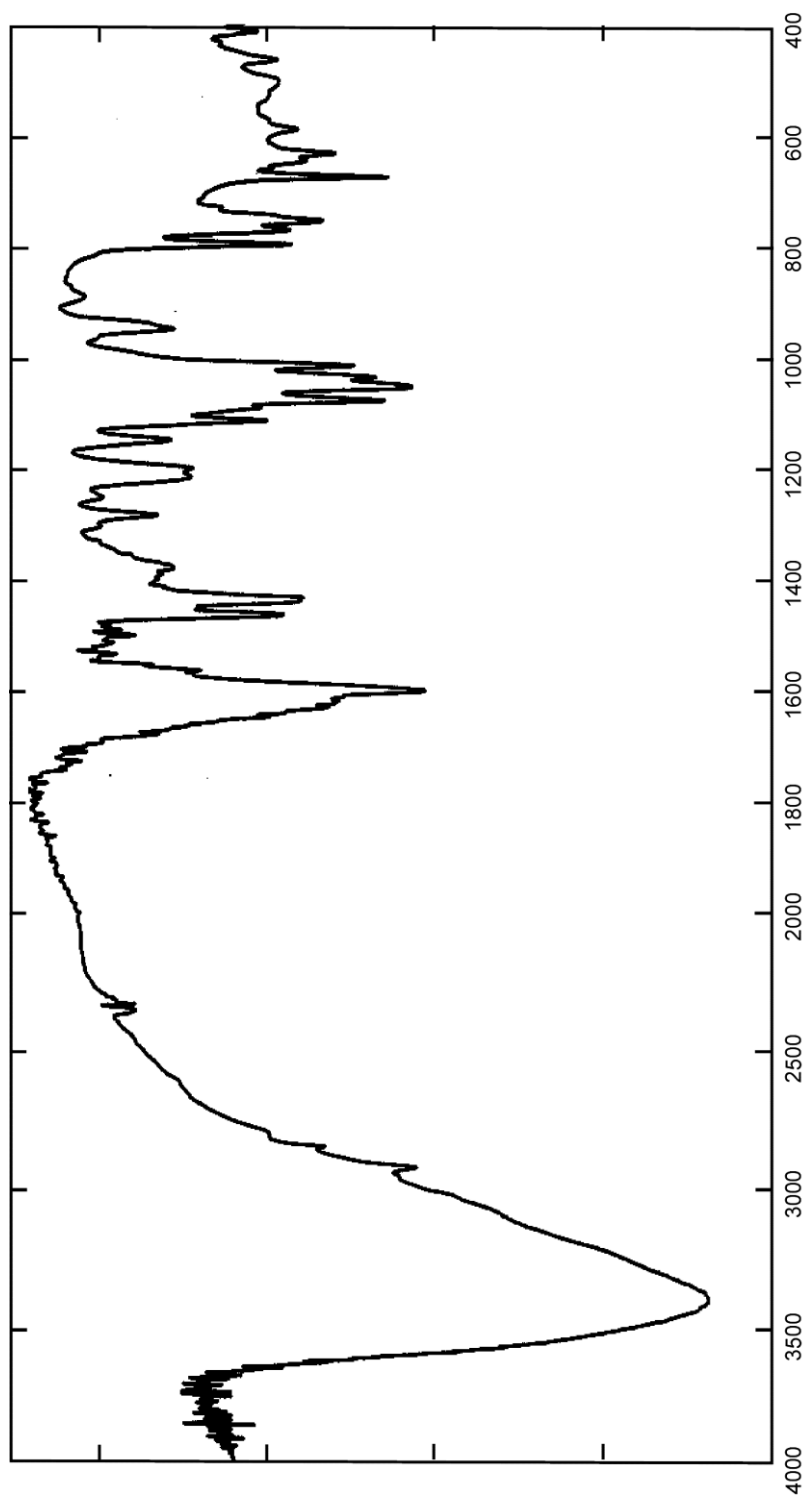
Στον πίνακα 4-XVI δίνονται οι κυριότερες δονήσεις τάσης των δεσμών του συμπλόκου  $Ni_4Cl_4[(C_6H_4N)_2C(OH)(O)]_4 \cdot 2H_2O$ , ενώ στο σχήμα 4-VIII δίνονται το φάσμα IR του συμπλόκου.

**Πίνακας 4-XVI.** Κυριότερες δονήσεις τάσης των δεσμών του συμπλόκου  $Ni_4Cl_4[(C_6H_4N)_2C(OH)(O)]_4 \cdot 2H_2O$ , ( $cm^{-1}$ ).

$\nu(O-H)$	$\nu(C-O)$	$\nu(Ni-O)$	$\nu(Ni-Cl)$
3310	1050	400-530	300
	1030		

Η ευρεία κορυφή στα 3310 όπως φαίνεται και στον πίνακα XVI αποδίδεται στην δόνηση τάσης της ομάδας  $\nu(O-H)$  της μη αποπρωτονιωμένης υδροξυλ-ομάδας η οποία δε συναρμόζεται με το Ni(II). Στα 1050 και 1030  $cm^{-1}$  εμφανίζεται διπλή ταινία που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού  $\nu(C-O)$ . Η σχάση που παρατηρείται οφείλεται στην αποπρωτονίωση και συναρμογή της μίας μόνο υδροξυλ-ομάδας. Στην περιοχή 400-530  $cm^{-1}$  εμφανίζονται πέντε ταινίες μέσης έντασης που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών  $\nu(Ni-O)$  και υποδηλώνουν τη διαφορετική ισχύ των δεσμών Ni-O, κάτι που επιβεβαιώνεται απόλυτα από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα.





Σχήμα 4-VIII. Φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου  $Ni_4Cl_4[(C_6H_4N)_2C(OH)(O)]_4 \cdot 2H_2O$ .

### 5. Αντιοξειδωτική Ικανότητα ενώσεων.

Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής ικανότητας των ενώσεων έγινε με τη μέθοδο ABTS, η οποία βασίζεται στη μείωση της απορρόφησης διαλύματος ABTS μετά την προσθήκη της ένωσης. Η μεθοδολογία που ακολουθείται είναι η ακόλουθη :

Παρασκευάζουμε διαλύματα Α, Β και Γ σύμφωνα με τον πίνακα :

Διάλυμα	A	B	Γ
ABTS	43 μL	000000	43 μL
Ουσία	300 μL	300 μL	00000
Νερό	2657 μL	2700 μL	2957 μL

Μετρούμε την απορρόφηση σε 734 nm και σύμφωνα με τον τύπο υπολογίζουμε την % μείωση.

$$\% \text{ μείωση} = \frac{\Gamma - (A - B)}{\Gamma} \times 100$$

Σύμπλοκο	% Μείωση
H <sub>3</sub> L <sup>1</sup>	23,45(±0,67)
H <sub>3</sub> L <sup>2</sup>	34,97(±0,34)
H <sub>3</sub> L <sup>3</sup>	23,19(±0,65)
H <sub>3</sub> L <sup>4</sup>	32,63(±0,72)
H <sub>3</sub> L <sup>5</sup>	20,35(±0,78)
H <sub>3</sub> L <sup>6</sup>	33,11(±0,12)
CuCl(H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> )(H <sub>2</sub> O)	32,08(±0,42)
CuCl(H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> )(H <sub>2</sub> O)	43,36(±0,53)
CuCl(H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> )(H <sub>2</sub> O)	29,75(±0,07)
CuCl(H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> )(H <sub>2</sub> O)	42,46(±0,41)
CuCl(H <sub>2</sub> L <sup>5</sup> )(H <sub>2</sub> O)	25,23(±0,59)

$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^6)(\text{H}_2\text{O})$	42,05( $\pm 0,78$ )
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	26,03( $\pm 0,43$ )
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	38,82( $\pm 0,60$ )
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	25,74( $\pm 0,21$ )
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	37,22( $\pm 0,23$ )
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^5)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	24,59( $\pm 0,92$ )
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^6)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	37,73( $\pm 0,27$ )
$[\text{MoO}(\text{L}^1)]_n$	25,56( $\pm 0,42$ )
$[\text{MoO}(\text{L}^2)]_n$	38,12( $\pm 0,89$ )
$[\text{MoO}(\text{L}^3)]_n$	25,28( $\pm 0,64$ )
$[\text{MoO}(\text{L}^4)]_n$	35,57( $\pm 0,80$ )
$[\text{MoO}(\text{L}^5)]_n$	23,18( $\pm 0,27$ )
$[\text{MoO}(\text{L}^6)]_n$	36,09( $\pm 0,14$ )

## Συμπεράσματα

Τα κυριότερα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας στον τομέα της αντιοξειδωτικής ικανότητας των συμπλόκων ενώσεων συνοψίζονται στα ακόλουθα :

Όλα τα σύμπλοκα εμφανίζουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα από τα ελεύθερα ligands, άρα η συναρμογή μετάλλων με ligand οδηγεί σε αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας.

Συγκριτικά μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα εμφανίζουν τα σύμπλοκα του Cu(II), ακολουθούν αυτά του Ni(II) και μετά του Mo(V).

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των ελεύθερων ligand αλλά και των συμπλόκων δεν είναι ιδιαίτερη και ακολουθεί αυτή που εμφανίζεται στη βιβλιογραφία σχετικά με βάσεις του Schiff.