

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΝΕΕΣ ΟΜΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ  $Mn_x$  ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ  $Mn_xM_y$  ( $M=$   
 $Co, Ni$ ) ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ 1,3-  
ΠΡΟΠΑΝΟΔΙΟΛΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΜΑΡΙΑ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ**

**2014**



Πανεπιστήμιο  
Κύπρου

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΝΕΕΣ ΟΜΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ  $Mn_x$  ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ  $Mn_xM_y$  ( $M=$   
 $Co, Ni$ ) ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ 1,3-  
ΠΡΟΠΑΝΟΔΙΟΛΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ**

**ΜΑΡΙΑ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ**

**Διατριβή η οποία υποβλήθηκε προς απόκτηση διδακτορικού τίτλου  
σπουδών στο Πανεπιστήμιο Κύπρου**

**ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2014**

ΜΑΡΙΑ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ

© *Μαρία Χαραλαμπους, 2014*

# ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ

**Υποψήφιος Διδάκτορας:** Μαρία Χαραλάμπους

**Τίτλος Διατριβής:** Νέες ομομεταλλικές  $Mn_x$  και ετερομεταλλικές  $Mn_xM_y$  ( $M= Co, Ni$ ) πλειάδες από την χρήση του υποκαταστάτη 1,3-προπανοδιόλη και παραγώγων του

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για απόκτηση Διδακτορικού διπλώματος στο **Τμήμα Χημείας** και εγκρίθηκε στις 17 Φεβρουαρίου από τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής.

## **Εξεταστική Επιτροπή:**

**Ερευνητικός Σύμβουλος:** Δρ. Αναστάσιος Ι. Τασιόπουλος Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου

**Μέλος Επιτροπής:** Δρ. Αναστάσιος Κεραμιδάς, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου

**Μέλος Επιτροπής:** Δρ. Κώστας Σ. Πατρίκιος, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου

**Μέλος Επιτροπής:** Δρ. Κωνσταντίνος Μήλιος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κρήτης

**Μέλος Επιτροπής:** Δρ. Ιωάννης Παπαευσταθίου, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

## ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ ΥΠΟΨΗΦΙΟΥ ΔΙΔΑΚΤΟΡΑ

Η παρούσα διατριβή υποβάλλεται προς συμπλήρωση των απαιτήσεων για απονομή Διδακτορικού Τίτλου του Πανεπιστημίου Κύπρου. Είναι προϊόν πρωτότυπης εργασίας αποκλειστικά δικής μου, εκτός των περιπτώσεων που ρητώς αναφέρονται μέσω βιβλιογραφικών αναφορών, σημειώσεων ή και άλλων δηλώσεων.

.....[Όνοματεπώνυμο]

.....[Υπογραφή]

ΜΑΡΙΑ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥ

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η σύνθεση μεταλλικών πλειάδων του Μαγγανίου εξακολουθεί να προσελκύει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς τέτοιες ενώσεις παρουσιάζουν αισθητικά όμορφες κρυσταλλικές δομές και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Πολυμεταλλικές πλειάδες του Mn βρέθηκε ότι παρουσιάζουν συχνά υψηλή τιμή σπιν στη βασική κατάσταση και ιδιότητες Μαγνήτισης Μοναδικού Μορίου (MMM). Οι MMM είναι μόρια τα οποία κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία ( $T_B$ ) εμφανίζουν ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των κλασικών μαγνητών, όπως είναι η ύπαρξη βρόχων υστέρησης σε διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και αργή χαλάρωση της μαγνήτισης.

Μια επιτυχημένη στρατηγική για την απομόνωση νέων μεταλλικών πλειάδων και MMM περιλαμβάνει τη χρήση εύκαμπτων χηλικών υποκαταστατών, όπως για παράδειγμα διάφορες πολυόλες. Στην παρούσα εργασία συντέθηκαν νέες ομομεταλλικές  $Mn_x$  και ετερομεταλλικές  $Mn_xM_y$  ( $M=Co, Ni$ ) πλειάδες από τη χρήση του υποκαταστάτη  $H_2pd$  και διαφόρων παραγώγων του. Απομονώθηκαν τριάντα δύο νέες ενώσεις οι οποίες ταξινομήθηκαν σε έξι κατηγορίες με βάση τα χαρακτηριστικά των δομών τους:

1. *Ετερομεταλλικές πλειάδες με τοπολογία δακτυλίου που αποτελείται από δύο δακτύλιους και δύο υπερτετράεδρα.*
2.  *$Mn_{17}$  πλειάδες με οκταεδρικό δομικό πυρήνα.*
3.  *$Mn_{14}$  πλειάδες με τοπολογία δικυβανίου εγκολλημένου σε παραμορφωμένο δακτύλιο.*
4.  *$Mn_x$  και  $Mn_xM_y$  ( $M= Ni$ ) μοριακοί δακτύλιοι.*
5. *Πολυμεταλλικές πλειάδες Mn και Mn/Ni που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες τριγωνικές υπομονάδες.*
6. *Ομομεταλλικές  $Mn_x$  και ετερομεταλλικές  $Mn_xM_y$  ( $M= Co, Ni$ ) καρβοξυλάτο πλειάδες.*

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή συζητείται η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία υπερύθρου, στοιχειακή μικροανάλυση, και κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων και η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων αυτών των ενώσεων.

Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι η πλειοψηφία των ενώσεων που συντέθηκαν, εμφανίζουν πρωτότυπες δομικές τοπολογίες και μεγάλες πυρηνικότητες. Μάλιστα, οι πλειάδες  $Mn_xM_y-pd$  ( $M=Co, Ni$ ) αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα ετερομεταλλικών ενώσεων που απομονώθηκαν από τη χρήση του υποκαταστάτη  $H_2pd$  και των παραγώγων του. Κάποιες από αυτές τις ενώσεις και συγκεκριμένα οι  $Mn_{36}Ni_4$  και  $Mn_{32}Co_8$  αποτελούν τις μεγαλύτερες σε

πυρηνικότητα ετερομεταλλικές πλειάδες Mn/Ni και Mn/Co, αντίστοιχα και τις δεύτερες μεγαλύτερες σε πυρηνικότητα ετερομεταλλικές πλειάδες που περιέχουν Mn γενικότερα. Επίσης, σημαντικός αριθμός των ενώσεων που απομονώθηκαν παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, πέντε από τις ενώσεις πιθανά να παρουσιάζουν ιδιότητες MMM, ενώ αρκετές από αυτές εμφανίζουν επικρατούσες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και υψηλές τιμές σπιν στη βασική τους κατάσταση. Για παράδειγμα, μέλη της κατηγορίας ενώσεων που περιέχουν τον οκταεδρικό  $Mn_{17}$  δομικό πυρήνα εμφανίζουν αμιγώς σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και τιμή σπιν στη βασική κατάσταση  $S_T = 37$ , τιμή που είναι ίση με τη δεύτερη υψηλότερη τιμή σπιν που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Επίσης, μία ετερομεταλλική πλειάδα Mn/Ni και συγκεκριμένα η  $Mn_{36}Ni_4$  εμφανίζει την υψηλότερη τιμή σπιν στη βασική κατάσταση που έχει αναφερθεί σε ετερομεταλλικές πλειάδες,  $S_T = 26 \pm 1$ . Γενικά, η διατριβή αυτή δείχνει τη χρησιμότητα του υποκαταστάτη  $H_2pd$  για τη σύνθεση νέων ομομεταλλικών  $Mn_x$  και ετερομεταλλικών  $Mn_xM_y$  πλειάδων και την ικανότητά του να οδηγεί σε ενώσεις με πρωτότυπες δομικές τοπολογίες και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

## ABSTRACT

The synthesis and study of polynuclear Mn clusters continues to attract significant research interest for various reasons, including their aesthetically pleasing structures and interesting and often novel magnetic properties. Such molecules usually exhibit high spin ground state values and Single – Molecule Magnetism (SMM) behaviour. SMMs are complexes consisting of paramagnetic metal ions which are linked through inorganic or/and organic bridging ligands and below a critical temperature ( $T_{\text{critical}}$ ) display slow relaxation of the magnetization and hysteresis loops in the magnetization versus external magnetic field response.

One successful method for the synthesis of new Mn clusters includes the use of chelating ligands containing alcohol groups because alkoxides are good bridging groups and thus favor the formation of polynuclear products. We have prepared, characterized and discuss in this thesis a series of homometallic  $Mn_x$  and heterometallic  $Mn_xM_y$  ( $M= Co, Ni$ ) clusters from the use of  $H_2pd$  and its derivatives. The 32 new compounds that were isolated are categorized in six groups on the basis of their structural characteristics:

1. *Heterometallic Mn clusters possessing a loop of loops and supertetrahedra structural topology*
2. *Clusters containing the  $Mn_{17}$  octahedral unit*
3.  *$Mn_{14}$  clusters with a 'dicubane in a loop' topology*
4.  *$Mn_x$  and  $Mn_xM_y$  ( $M= Ni$ ) molecular wheels*
5. *Polynuclear Mn and Mn/Ni clusters containing triangular sub-units*
6. *Homometallic  $Mn_x$  and heterometallic  $Mn_xM_y$  ( $M= Co, Ni$ ) carboxylate clusters*

We discuss the syntheses and characterization of these complexes with single crystal X-ray crystallography, FT-IR spectroscopy, elemental microanalysis as well as detailed study of their magnetic properties with direct and alternating current magnetic susceptibility measurements.

These studies revealed that most of these compounds display novel and aesthetically-pleasing structures. In particular, the  $Mn_xM_y$ -pd ( $M=Co, Ni$ ) clusters are the first heterometallic clusters isolated from the use of the 1,3-propanediol and its derivatives. In addition, the  $Mn_{36}Ni_4$  and  $Mn_{32}Co_8$  complexes, reported in this thesis, are the highest nuclearity heterometallic Mn/Ni and Mn/Co aggregates and the second largest mixed metal  $Mn_xM_y$  species, in general. Furthermore, a significant number of these compounds display interesting



magnetic properties. Thus, some of the complexes may display SMM behaviour, whereas several of them possess dominant ferromagnetic exchange interactions resulting in large or even giant spin ground state values. For example, some members of the  $Mn_{17}$  octahedral clusters have been found to display entirely ferromagnetic exchange interactions and a giant spin ground state value  $S_T = 37$ , which is the second highest value that has been reported in the literature. In addition, a  $Mn_{36}Ni_4$  cluster displays a spin ground state value  $S_T = 26 \pm 1$ , the highest one reported for heterometallic clusters. In general, the present thesis demonstrates the usefulness of the ligand 1,3-propanediol and its derivatives for the synthesis of new homometallic  $Mn_x$  and heterometallic  $Mn_xM_y$  clusters and their ability to afford metal clusters possessing large nuclearities, novel structural topologies and interesting magnetic properties.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μετά το πέρας της διδακτορικής μου διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου Δρ. Αναστάσιο Τασιόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε από την πρώτη στιγμή που μου ανάθεσε το θέμα της διδακτορικής μου διατριβής αλλά και για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω αυτή την έρευνα. Ο Δρ. Τασιόπουλος με τις υποδείξεις και τις συμβουλές του με βοήθησε στη διεκπεραίωση της έρευνας αλλά και στην ολοκλήρωση της συγγραφής της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την ευκαιρία που μου έδωσε να συμμετάσχω σε διάφορα τοπικά και διεθνή συνέδρια, δίνοντας μου την δυνατότητα να εμπλουτίσω τις γνώσεις μου γύρω από τον τομέα του μοριακού μαγνητισμού και παράλληλα να επισκεφτώ νέες χώρες που πιθανόν να μην είχα την ευκαιρία να επισκεφτώ υπό άλλες συνθήκες.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Γιώργο Χρίστου του Πανεπιστημίου της Φλόριδας στην Αμερική και την ερευνητική του ομάδα (Δρ. Κωνσταντίνα Παπατριανταφυλλοπούλου, Tu N. Nguyen, Annaliese E. Thuijs και Andrew Mowson), καθώς επίσης και τον Dr. Wolfgang Wernsdorfer στο ερευνητικό κέντρο CNRS της Grenoble, στη Γαλλία για την πραγματοποίηση των μαγνητικών μετρήσεων. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Δρ. Βασίλειο Ναστόπουλο του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών στην Ελλάδα, για τη βοήθεια του στη βελτιστοποίηση των κρυσταλλικών δομών δύο ενώσεων που περιγράφονται στην παρούσα διατριβή.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην Εξεταστική Επιτροπή που αξιολόγησε την παρούσα Διδακτορική Διατριβή αποτελούμενη από τους Δρ. Αναστάσιο Κεραμιδά (Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου), Δρ. Κώστα Σ. Πατρίκιο (Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου), Δρ. Κωνσταντίνο Μήλιο (Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κρήτης), Δρ. Ιωάννη Παπαευσταθίου (Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών) για τις υποδείξεις και τις συμβουλές τους σχετικά με την επιμέλεια του τελικού κειμένου της Διδακτορικής Διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Ελένη Μούσιη η οποία με τις γνώσεις της γύρω από τη χημεία Mn-pd με βοήθησε σε σημαντικό βαθμό στην αποπεράτωση της παρούσας

διδασκαλικής διατριβής. Ένα μεγάλο ευχαριστώ για την επίλυση και βελτιστοποίηση της πλειοψηφίας των δομών που απομονώθηκαν από την παρούσα εργασία, αλλά και για τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχαμε κατά την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Μέσα από αυτή την συνεργασία μας απέκτησα ακόμη μια πολύτιμη φίλη.

Ευχαριστώ θερμά τους συναδέλφους και φίλους μου στο εργαστήριο Χημείας Μεταλλικών πλειάδων, Δρ. Εμμανουήλ Μάνο, Δρ. Μαρία Μανώλη, Δρ. Κωνσταντίνα Παπατριανταφυλλοπούλου, Δρ. Κωνσταντίνο Ευθυμίου, Δρ. Χρίστο Κίζα, Σωτήρη Ζάρτηλα, Ελένη Κυπριανίδου, Ελένη Ανδρέου, Ανδρέα Κουρτελλάρη, Σοφία Αλεξάνδρου και Μαρία Σάββα για την ευχάριστη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Το όμορφο κλίμα που επικρατεί στο εργαστήριο Χημείας Μεταλλικών πλειάδων είχε σαν αποτέλεσμα όχι μόνο την απόκτηση γνώσεων αλλά και ξεχωριστών φίλων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Ιωάννη Λουτσιά για την στήριξη του κατά την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών και για την μεγάλη υπομονή που είχε κατά την διάρκεια της συγγραφής της διδακτορικής μου διατριβής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου Άνη Αρμοστή, Αλεξάνδρα Ορφανίδου, Πωλίνα Δημητρίου, Φωτεινή Αγγελή και Αλέξη Σημεού που ήταν πάντοτε δίπλα μου όταν χρειαζόμουν τη βοήθεια τους. Επίσης, δεν θα μπορούσα να παραλείψω τα αδέρφια μου Δήμητρα, Γιώργο και Σταύρο που πάντα πίστευαν σε εμένα και με στήριζαν με όποιο μέσο μπορούσαν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον παππού μου Δημητράκη και τους θείους μου Χάρη και Μάριο, που ήταν πάντα δίπλα μου και μου έδιναν απλόχερα την βοήθεια τους όποτε τους χρειαζόμουν. Θα ήθελα να τους πω ένα μεγάλο ευχαριστώ για όσα μου προσέφεραν όλα τα χρόνια που τους έχω/είχα κοντά μου. Η διδακτορική μου διατριβή είναι αφιερωμένη στην μνήμη του θείου μου Χάρη, τον οποίο έχασα πρόσφατα. Επίσης, αυτή η διδακτορική διατριβή δεν θα μπορούσε να μην ήταν αφιερωμένη και στους γονείς μου, Ροδούλα και Ιορδάνη, οι οποίοι είναι πάντοτε δίπλα μου και με στηρίζουν με όλες τους τις δυνάμεις σε ότι αποφασίσω να κάνω στην ζωή μου. Χωρίς αυτούς δεν θα μπορούσα να φτάσω μέχρι εδώ σήμερα. Θα ήθελα λοιπόν να τους πω ένα τεράστιο ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου.

*Στους γονείς μου,  
Ροδούλα και Ιορδάνη  
και στη μνήμη του θείου μου,  
Χάρη.*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<i>Σελίδα</i>
Περιεχόμενα	i
Κατάλογος Σχημάτων	vii
Κατάλογος Πινάκων	xxxii
Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων	xxxv
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ/ ΣΤΟΧΟΣ-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ</b>	<b>1</b>
1.1. Στόχος / Πρωτοτυπία της εργασίας – Οργάνωση της Εισαγωγής	1
1.2. Γενικά για τα Μέταλλα που Χρησιμοποιήθηκαν στην Παρούσα Μελέτη: Mn, Ni και Co	4
1.3. Ενδιαφέρουσες πτυχές της χημείας του Μαγγανίου	7
1.3.1. Η Βιολογική Σημασία του Μαγγανίου	7
1.3.2. Μεταλλικές Πλειάδες με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και εφαρμογές	11
1.3.2.1. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου	11
1.3.2.2. Χρήση Μεταλλικών Πλειάδων στη Μαγνητική Ψύξη	17
1.3.2.3. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ομομεταλλικών πλειάδων του Mn με ενδιαφέρουσες δομές ή/και μαγνητικές ιδιότητες	18
1.3.2.4. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn με ενδιαφέρουσες δομές ή/και μαγνητικές ιδιότητες	23
1.4. Βασικές συνθετικές στρατηγικές για την απομόνωση ομομεταλλικών $Mn_x$ και ετερομεταλλικών $Mn_xM_y$ ( $M = \text{ένα } 3d \text{ μεταλλοΐον μετάπτωσης) πλειάδων$	28
1.4.2. Χημεία ένταξης εύκαμπτων υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται για την απομόνωση πολυμεταλλικών πλειάδων του Mn	36
1.4.2.1. Καρβοξυλικοί υποκαταστάτες	36
1.4.2.2. Αζίδο υποκαταστάτες	39
1.4.2.3. Δικυαναμίδια ( <i>dca</i> )	41
1.4.2.4. Πολυόλες	42
1.4.2.4.1. Τριόλες	43
1.4.2.4.2. Διόλες	46
1.4.2.4.2.1. Διαιθανολαμίνη ( $H_2dea$ )	47

1.4.2.4.2.2.	2,6-δισ-(υδροξυμεθυλο)-πυριδίνη ( $rdmH_2$ )	51
1.4.2.4.2.3.	Διολική μορφή της 2,2'-πυριδυλο-κετονό	53
1.4.2.4.2.4.	1-3-προπανοδιόλη( $H_2pd$ ) και τα παράγωγά της	56
1.5.	<b>Συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων – Οργάνωση του κειμένου της διατριβής</b>	63
2.	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	65
2.1.	<b>Αντιδραστήρια</b>	65
2.2.	<b>Αντιδράσεις που Οδήγησαν στη Σύνθεση Νέων Ενώσεων</b>	66
2.2.1.	Αντιδράσεις που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών πλειάδων με τοπολογία δακτυλίου που αποτελείται από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα	66
2.2.2.	Αντιδράσεις που οδήγησαν στην απομόνωση $Mn_{17}$ πλειάδων με οκταεδρικό δομικό πυρήνα	71
2.2.3.	Αντιδράσεις που οδήγησαν στην απομόνωση $Mn_{14}$ πλειάδων με τοπολογία δικυβανίου εγκλωπωμένου σε παραμορφωμένο δακτύλιο	74
2.2.4.	Αντιδράσεις που οδήγησαν στην απομόνωση $Mn_x$ και $Mn_xM_y$ ( $M= Ni$ ) μοριακών δακτυλίων	75
2.2.5.	Αντιδράσεις που οδήγησαν στην απομόνωση πολυμεταλλικών πλειάδων $Mn$ και $Mn/Ni$ με επαναλαμβανόμενες τριγωνικές υπομονάδες.	79
2.2.6.	Αντιδράσεις που οδήγησαν στην απομόνωση ομομεταλλικών $Mn_x$ και ετερομεταλλικών $Mn_xM_y$ ( $M= Co, Ni$ ) καρβοξυλάτο πλειάδων	80
2.3.	<b>Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία και Λογισμικά που χρησιμοποιήθηκαν</b>	85
2.4.	<b>Κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενώσεων</b>	87
3.	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	103
3.1.	<b>Σύνθεση</b>	103
3.1.1.	Γενικά	103
3.2.1.	Σύνθεση νέων ετερομεταλλικών πλειάδων με τοπολογία δακτυλίου που αποτελείται από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα	106
3.1.3.	Σύνθεση $Mn_{17}$ πλειάδων με οκταεδρικό δομικό πυρήνα	110
3.1.4.	Σύνθεση $Mn_{14}$ πλειάδων με τοπολογία δικυβανίου εγκλωπωμένου σε παραμορφωμένο δακτύλιο	113
3.1.5.	Σύνθεση $Mn_x$ και $Mn_xM_y$ ( $M= Ni$ ) μοριακών δακτυλίων	115

3.1.6.	Σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων Mn και Mn/Ni με επαναλαμβανόμενες τριγωνικές υπομονάδες	118
3.1.7.	Σύνθεση ομομεταλλικών $Mn_x$ και ετερομεταλλικών $Mn_xM_y$ (M= Co, Ni) καρβοξυλάτο πλειάδων	119
3.2.	<b>Ετερομεταλλικές πλειάδες με τοπολογία δακτυλίου που αποτελείται από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα</b>	125
3.2.1.	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [1][2] και [3][2]·6H <sub>2</sub> O	125
3.2.1.1.	Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [1][2] και [3][2]·6H <sub>2</sub> O	125
3.2.1.2.	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [1][2] και [3][2]·6H <sub>2</sub> O με φασματοσκοπία υπέρυθρου	137
3.2.1.3.	Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [1][2]·4CH <sub>3</sub> CN	139
3.2.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [4]·2CH <sub>3</sub> CN·12.30H <sub>2</sub> O	141
3.2.2.1.	Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [4]·2CH <sub>3</sub> CN·12.30H <sub>2</sub> O	141
3.2.2.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [4]·2CH <sub>3</sub> CN·12.30H <sub>2</sub> O με φασματοσκοπία υπέρυθρου	145
3.2.2.3.	Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [4]·10H <sub>2</sub> O	146
3.2.3	Χαρακτηρισμός της ένωσης [5]	151
3.2.3.1.	Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [5]	151
3.2.3.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [5] με φασματοσκοπία υπέρυθρου	155
3.2.3.3.	Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [5]·2py	156
3.2.4	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [6A]·[6B] και [7]	157
3.2.4.1.	Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [6A]·[6B] και [7]	157
3.2.4.2.	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [6A]·[6B] και [7] με φασματοσκοπία υπέρυθρου	162
3.2.5.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [8]·6H <sub>2</sub> O	163
3.2.5.1.	Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [8]·6H <sub>2</sub> O	163
3.2.5.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [8]·6H <sub>2</sub> O με φασματοσκοπία υπέρυθρου	169
3.2.5.3.	Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [8]·20H <sub>2</sub> O	170
3.3.	<b>Mn<sub>17</sub> πλειάδες με οκταεδρικό δομικό πυρήνα</b>	173
3.3.1.	Περιγραφή του [Mn <sup>III</sup> <sub>11</sub> Mn <sup>II</sup> <sub>6</sub> (μ <sub>4</sub> -O) <sub>8</sub> (μ <sub>3</sub> -L) <sub>4</sub> ] <sup>25+</sup> (L= Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , OCN <sup>-</sup> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) Δομικού Πυρήνα	173
3.3.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [9]	176

3.3.2.1.	<i>Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [9]</i>	176
3.3.2.2.	<i>Χαρακτηρισμός της ένωσης [9] με φασματοσκοπία υπερύθρου</i>	179
3.3.2.3.	<i>Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [9]·3py·3H<sub>2</sub>O</i>	180
3.3.3.	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [10]·1.4CH <sub>3</sub> CN·3H <sub>2</sub> O και [11] <sub>∞</sub>	183
3.3.3.1.	<i>Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [10]·1.4CH<sub>3</sub>CN·3H<sub>2</sub>O και [11]<sub>∞</sub></i>	183
3.3.3.2.	<i>Χαρακτηρισμός των ενώσεων [10]·1.4CH<sub>3</sub>CN·3H<sub>2</sub>O και [11]<sub>∞</sub> με φασματοσκοπία υπερύθρου</i>	190
3.3.3.3.	<i>Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [10]·12H<sub>2</sub>O</i>	191
3.3.3.4.	<i>Μαγνητικές μελέτες για την ένωση {[11]·20H<sub>2</sub>O}<sub>∞</sub></i>	195
3.3.4.	Χαρακτηρισμός της ένωσης {[12]·2py} <sub>∞</sub>	200
3.3.4.1.	<i>Κρυσταλλική Δομή της ένωσης {[12]·2py}<sub>∞</sub></i>	200
3.3.4.2.	<i>Χαρακτηρισμός της ένωσης {[12]·2py}<sub>∞</sub> με φασματοσκοπία υπερύθρου</i>	203
3.3.5.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [13]	204
3.3.5.1.	<i>Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [13]</i>	204
3.3.5.2.	<i>Χαρακτηρισμός της ένωσης [13] με φασματοσκοπία υπερύθρου</i>	208
3.3.5.3.	<i>Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [13]·3CH<sub>3</sub>CN</i>	209
3.4.	<b>Μn<sub>14</sub> πλειάδες με τοπολογία δικυβανίου εγκλωπωμένου σε έναν παραμορφωμένο δακτύλιο</b>	213
3.4.1.	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [14] και [15]	213
3.4.4.1.	<i>Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [14] και [15]</i>	213
3.4.4.2.	<i>Χαρακτηρισμός των ενώσεων [14] και [15] με φασματοσκοπία υπερύθρου</i>	220
3.4.4.3.	<i>Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [14]·2H<sub>2</sub>O</i>	221
3.4.4.4.	<i>Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [15]·3H<sub>2</sub>O</i>	224
3.5.	<b>Μn<sub>x</sub> και Mn<sub>x</sub>M<sub>y</sub> (M= Ni) μοριακοί δακτύλιοι</b>	227
3.5.1.	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [16], [16β], [17] και [18]	227
3.5.1.1.	<i>Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [16], [16β] και [17]</i>	227
3.5.1.2.	<i>Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [18]</i>	232
3.5.1.3.	<i>Χαρακτηρισμός των ενώσεων [16], [16β], [17] και [18] με φασματοσκοπία υπερύθρου</i>	236
3.5.1.4.	<i>Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [16]·4H<sub>2</sub>O</i>	237
3.5.1.5.	<i>Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [18]·8H<sub>2</sub>O</i>	241
3.5.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [19]	243
3.5.2.1.	<i>Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [19]</i>	243



3.5.2.2	Χαρακτηρισμός της ένωσης [19] με φασματοσκοπία υπερέθρου	249
3.5.2.3	Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [19]	250
3.5.3.	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [20] και [21]·4CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	253
3.5.3.1	Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [20] και [21]·4CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	253
3.5.3.2.	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [20] και [21]·4CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O με φασματοσκοπία υπερέθρου	257
3.5.4.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [22]	258
3.5.4.1.	Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [22]	258
3.5.4.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [22] με φασματοσκοπία υπερέθρου	261
3.6.	Πολυμεταλλικές πλειάδες Mn και Mn/Ni με επαναλαμβανόμενες τριγωνικές υπομονάδες	263
3.6.1.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [23]	263
3.6.1.1.	Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [23]	263
3.6.1.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [23] με φασματοσκοπία υπερέθρου	268
3.6.1.3.	Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [23]	269
3.6.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [24]	271
3.6.2.1.	Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [24]	271
3.6.2.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [24] με φασματοσκοπία υπερέθρου	276
3.6.2.3.	Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [24]·3H <sub>2</sub> O	277
3.7.	Ομομεταλλικές Mn <sub>x</sub> και ετερομεταλλικές Mn <sub>x</sub> M <sub>y</sub> (M= Co, Ni) καρβοξυλάτο πλειάδες	280
3.7.1.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [25]	280
3.7.1.1.	Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [25]	280
3.7.1.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [25] με φασματοσκοπία υπερέθρου	286
3.7.1.3.	Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [25]·5H <sub>2</sub> O	287
3.7.2.	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [26] και [27]	291
3.7.2.1.	Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [26]	291
3.7.2.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [26] με φασματοσκοπία υπερέθρου	295
3.7.2.3.	Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [26]·2H <sub>2</sub> O	297
3.7.2.4.	Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [27]	300
3.7.3.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [28]·1.5CH <sub>3</sub> OH	308
3.7.3.1.	Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [28]·1.5CH <sub>3</sub> OH	308
3.7.3.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [28]·1.5CH <sub>3</sub> OH με φασματοσκοπία υπερέθρου	312

3.7.3.3.	Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [28]·2H <sub>2</sub> O	313
3.7.4.	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [29], [30], [31]·3CH <sub>3</sub> CN	318
3.7.4.1.	Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [29]	318
3.7.4.2.	Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [30]	319
3.7.4.3.	Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [31]·3CH <sub>3</sub> CN	321
3.7.4.4.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [31]·3CH <sub>3</sub> CN με φασματοσκοπία υπερύθρου	324
3.7.4.5.	Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [31]·4H <sub>2</sub> O	324
3.7.5.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [32]	327
3.7.5.1.	Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [32]	327
3.7.5.2.	Χαρακτηρισμός της ένωσης [32] με φασματοσκοπία υπερύθρου	329
4.	<b>ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ</b>	331
5.	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	341
6.	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>	356

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα		Σελ.
1.2-1	Η θέση των μετάλλων μετάπτωσης, που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων	4
1.2-2	(α) Ροδονίτης, (β) Ροδοχρυσίτης, (γ) ψιλομέλας, (δ) πυρολουσίτης (τα μαύρα στίγματα πάνω στο ορυκτό)	5
1.2-3	(α) Μεταλλική μορφή του Κοβαλτίου, (β) Μεταλλική μορφή του Νικελίου, (γ) Μεταλλική μορφή του Μαγγανίου.	6
1.3-1	Η κρυσταλλική δομή του PSII με διακριτική ικανότητα 1.9 Å <sup>[15]</sup>	8
1.3-2	Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου Mn <sub>4</sub> CaO <sub>5</sub> με διακριτική ικανότητα 1.9 Å. (α) Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του συμπλόκου, (β) αποστάσεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των όξο- ομάδων, (γ) Αναπαράσταση του συμπλοκου και του περιβάλλοντος ένταξης των μεταλλοϊόντων.	9
1.3-3	Ο κύκλος του Κοκ κατά τον οποίο γίνεται οξείδωση του νερού σε μοριακό οξυγόνο. Σε κάθε ένα από τα πέντα στάδια (S <sub>0</sub> -S <sub>4</sub> ) της αντιδρασης παρουσιάζονται οι οξειδωτικές καταστάσεις των ιόντων Mn.	10
1.3-4	Πιθανός μηχανισμός της οξείδωσης του νερού σε μοριακό οξυγόνο. <sup>[19]</sup>	10
1.3-5	<b>Αριστερά:</b> Η κρυσταλλική δομή του [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ], <b>Δεξιά:</b> Ο δομικός πυρήνας του [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] και η εκλογίκευση της S <sub>T</sub> = 10 τιμής σπιν στη βασική κατάσταση με χρήση βελών που συμβολίζουν τις «spin-up» και «spin-down» καταστάσεις. Χρωματικοί συμβολισμοί: Mn <sup>IV</sup> : Πράσινο, Mn <sup>III</sup> : Μπλε, O: Κόκκινο, C: Γκρίζο.	12
1.3-6	<b>Πάνω:</b> Αναπαράσταση του ενεργειακού πηγαδιού για την αναστροφή της μαγνήτισης. Για να είναι επιτρεπτή η αναστροφή την μαγνήτισης, απαιτείται ενέργεια ίση με την διαφορά ενέργειας των καταστάσεων m <sub>s</sub> = 0 και m <sub>s</sub> = 10. <b>Κάτω:</b> Αναπαράσταση του προσανατολισμού των επιτρεπτών, κβαντικών m <sub>s</sub> καταστάσεων για το μόριο του [Mn <sub>12</sub> OAc]	13

- 1.3-7** Αναπαράσταση του ενεργειακού φράγματος ενός MMM με  $S=10$ :  
**(α)** υπό την επίδραση του φαινομένου σχάσης μηδενικού πεδίου,  
**(β)** Κατά την μαγνήτιση του συμπλόκου υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου- Φαινόμενο Zeemann,  
**(γ)** Εγκλωβισμός των μοριακών σπιν στην μικροκατάσταση  $m_s=-10$ , μετά τον μηδενισμό του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου  
**(δ)** Φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης, όπου η αναστροφή της μαγνήτισης γίνεται μεταξύ δύο  $m_s$  καταστάσεων ίδιας ενέργειας. 14
- 1.3-8** Βρόγχος υστέρησης στο διάγραμμα της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για το  $Mn_{12}OAc$  16
- 1.3-9** Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_2Br)_{16}(H_2O)_4]$ , όπου  $Mn^{IV}$ : πράσινο,  $Mn^{III}$ : μπλε, O: κόκκινο,  $H_2O$ : κίτρινο, Br: ροζ, C: γκρίζο.<sup>[48]</sup> 19
- 1.3-10** **Αριστερά:** Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn^III_6O_2(Et-sao)_6(O_2CC_6H_5(CH_3)_2)_2(CH_3CH_2OH)_6]$   
**Δεξιά:** Ο δομικός πυρήνας του  $[Mn^III_6O_2(Et-sao)_6(O_2CC_6H_5(CH_3)_2)_2(CH_3CH_2OH)_6]$ , όπου  $Mn^{III}$ : Κόκκινο, O: Πράσινο, N: μπλε.. 20
- 1.3-11** **Αριστερά:** Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn_{17}O_8(N_3)_4(O_2CCH_3)_2(pd)_{10}(py)_{10}(CH_3CN)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3$ , **Δεξιά:** Ο οκταεδρικός δομικός πυρήνας της ένωσης. Όπου  $Mn^{III}$ : γαλάζιο,  $Mn^{II}$ : μωβ, O: κόκκινο, N: πράσινο, C: γκρίζο.<sup>[54]</sup> 21
- 1.3-12** **α)** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_7(\mu_4-O)_8(\mu_3-N_3)_8(HL)_{12}(CH_3CN)_6]Cl_2 \cdot 10CH_3OH \cdot CH_3CN$ . **(β)** Αναπαράσταση των τετραέδρων και οκταέδρων του δομικού πυρήνα, **(γ)** Ο δομικός πυρήνας της ένωσης  $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_7(\mu_4-O)_8(\mu_3-N_3)_8(HL)_{12}(CH_3CN)_6]Cl_2 \cdot 10CH_3OH \cdot CH_3CN$ . Όπου  $Mn^{III}$ : σκούρο μωβ,  $Mn^{II}$ : ανοικτό μωβ, O: κόκκινο, N: μπλε, C: γκρίζο.<sup>[55]</sup> 22
- 1.3-13** Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn_{84}O_{72}(OAc)_{78}(OMe)_{24}(OH)_6(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}]$ .<sup>[56]</sup> 22

- 1.3-14** **Αριστερά:** Η κρυσταλλογραφική δομή του  $[\text{Cu}_{17}\text{Mn}_{28}\text{O}_{40}(\text{tea})_{12}(\text{HCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ , **Δεξιά:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης.<sup>[62]</sup> 24
- 1.3-15** Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Ni}_{12}\text{Mn}_6(\text{bdoa})_6(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\mu_3\text{-OCH}_3)_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_{12}] \cdot 21\text{CH}_3\text{OH}$ .<sup>[60]</sup> 25
- 1.3-16** **α)** Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ni}^{\text{II}}_5(\text{OH})_4(\text{hmcH})_4(\text{pao})_8\text{Cl}_2] \cdot 5\text{DMF}$ , **β)** Ο δομικός πυρήνας  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ni}^{\text{II}}_5(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-hmcH})_4]^{4+}$  της ένωσης, **γ)** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3 G στις υποδεικνύμενες συχνότητες.<sup>[57]</sup> 26
- 1.3-17** **Αριστερά:** Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Mn}_4\text{Ni}_4(\text{OH})_8(\text{ppko})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4$ , **Δεξιά:** Γραφική παράσταση  $\chi_M T$  vs T για την ένωση μαζί με τα διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνύμενες συχνότητες. 26
- 1.3-18** **(α)** Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2\text{O}_2(\text{teaH}_2)_2(\text{teaH})_{0.82}(\text{dea})_{3.18}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2](\text{BF}_4)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 3.18\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **(β)** Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{teaH})_4(\text{OMe})_2(\text{acac})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{MeOH}$  όπου  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , πράσινο;  $\text{Mn}^{\text{II}}$ : κίτρινο,  $\text{Co}^{\text{III}}$ : μωβ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ : πορτοκαλί, O: κόκκινο, N: μπλε, C: γκρίζο(γ) Τα διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{teaH})_4(\text{OCH}_3)_2(\text{acac})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , στις υποδεικνύμενες συχνότητες.<sup>[61]</sup> 27
- 1.4-1** **Αριστερά:** Η κρυσταλλική δομή του  $\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3$  **Δεξιά:** Η κρυσταλλογραφική δομή του  $\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})$ . 31
- 1.4-2** Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Mn}_2\text{Ni}_3\text{Br}_2\text{L}_4(\text{LH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . 33

- 1.4-3** **Αριστερά:** Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης  $[\text{Mn}_3\text{Ni}(\text{hmp})_3\text{O}(\text{N}_3)_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3]$ . **Δεξιά:** Αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης. 34
- 1.4-4** Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Mn}_8\text{Fe}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . 35
- 1.4-5** Αναπαράσταση του καρβοξυλικού ανιόντος, με παρουσίαση των τεσσάρων ζευγών ηλεκτρονίων του σε syn- και anti-θέσεις. 37
- 1.4-6** Μερικοί τύποι γεφύρωσης διαφόρων μεταλλοϊόντων μέσω των RCOO- υποκαταστατών. 37
- 1.4-7** Σχηματική απεικόνιση των ( $\alpha$ )end-on και ( $\beta$ )end-to-end τρόπων ένταξης των αζιδίων. 39
- 1.4-8** Αναπαράσταση των τρόπων ένταξης των  $\text{N}^{3-}$  στα διάφορα μεταλλοϊόντα. 40
- 1.4-9** Αναπαράσταση των σημαντικότερων τρόπων ένταξης των ιόντων  $\text{dca}^-$  στα διάφορα μεταλλοϊόντα. 42
- 1.4-10** Οι συνηθέστεροι τρόποι ένταξης των τριολών, όπου Μέταλλο: κίτρινο, Ο: κόκκινο, C: γκριζο 44
- 1.4-11** Οι δομικοί πυρήνες των ενώσεων με τοπολογία ράβδου που απομονώθηκαν από την χρήση διαφορετικών τριποδικών υποκαταστατών 45
- 1.4-12** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_{12}(\text{thme})_4(\text{py})_2]$  45
- 1.4-13** Αναπαράσταση του δομικού πυρήνα των ενώσεων:  
**( $\alpha$ )**  $[\text{Mn}_{24}(\text{tmp})_{12}(\text{bpy})_{24}(\text{N}_3)_6(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6](\text{ClO}_4)_{12} \cdot 20\text{CH}_3\text{CN}$  και  
**( $\beta$ )**  $\{\text{Mn}(\text{bpy})_3\}_{1.5}[\text{Mn}_{32}(\text{thme})_{16}(\text{bpy})_{24}(\text{N}_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}](\text{ClO}_4)_{11}$  46

- 1.4-14** (α) Το μόριο της διαιθανολαίνης (β) Μερικώς αποπρωτονιωμένο μόριο της διαιθανολαμίνης (γ) Πλήρως αποπρωτονιωμένο μόριο διαιθανολαμίνης  
Όπου R=H (H<sub>2</sub>dea), R=Me (H<sub>2</sub>mdea), R=Et (H<sub>2</sub>edea), R=H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>- (H<sub>2</sub>adea), R=nBu (H<sub>2</sub>bdea), R=Ph (H<sub>2</sub>phdea), R=CH<sub>2</sub>Ph (H<sub>2</sub>bzea), R=CH<sub>2</sub>Ph(2-Cl) (H<sub>2</sub>cbzdea), R=CH<sub>2</sub>Ph(2,5-diMe) (H<sub>2</sub>dmbzdea), R=CH<sub>2</sub>Ph(3,5-ditBu) (H<sub>2</sub>bbzdea), R=CH<sub>2</sub>(2-py) (H<sub>2</sub>pymdea), R=CH<sub>2</sub>Ph(2-OH-5-NO<sub>2</sub>) (H<sub>2</sub>hnbzdea) 47
- 1.4-15** Τρόποι ένταξης της διαιθανολαμίνης στα μεταλλοϊόντα ανάλογα με την σκληρότητα τους Όπου M= 3d μεταλλοϊόντα, Ln= 4f μεταλλοϊόντα 47
- 1.4-16** Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων ένταξης της διαιθανολαμίνης και των παραγώγων της 48
- 1.4-17** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης [PPh<sub>4</sub>]{Fe<sup>III</sup>[Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>(phdea)<sub>6</sub>]}. R=φαινυλομάδα. Fe<sup>III</sup>: κίτρινο, Mn<sup>II</sup>: πράσινο. O: κόκκινο, N: μπλε, Cl: γκριζο. 49
- 1.4-18** (α) Η κρυσταλλική δομή της ένωσης [Mn<sup>IV</sup>Mn<sup>III</sup><sub>4</sub>Dy<sup>III</sup><sub>4</sub>O<sub>6</sub>(mdea)<sub>2</sub>(mdeaH)<sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN,  
(β) Η κρυσταλλική δομή του [Mn<sup>III</sup><sub>5</sub>Pr<sup>III</sup><sub>8</sub>(μ-OH)<sub>12</sub>(Dea)<sub>4</sub>(piv)<sub>12</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>  
Mn<sup>IV</sup>: σκούρο μωβ, Mn<sup>III</sup>: μωβ, Dy<sup>III</sup>: πράσινο, O: κόκκινο, N: μπλε, C: γκριζο. 49
- 1.4-19** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης [Mn<sub>12</sub>(Adea)<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>14</sub>] 50
- 1.4-20** Ο μοριακός τύπος της 2,6-δισ-υδροξυμέθυλο-πυριδίνης (H<sub>2</sub>pdm) 51
- 1.4-21** Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων ένταξης του υποκαταστάτη 2,6-δισ-υδροξυμέθυλο-πυριδίνη 51

- 1.4-22** Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Mn}_{25}\text{O}_{18}(\text{OH})(\text{OCH}_3)(\text{hmp})_6(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6](\text{N}_3)_2$  και οι μεταλλικοί σκελετοί των τριών στρωμάτων που αποτελούν την ένωση.  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ : πράσινο,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ : μπλε,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ : κίτρινο, O: κόκκινο, N: πράσινο, C: γκρίζο) 53
- 1.4-23** Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων ένταξης της διολικής μορφής της 2,2-πυρίδιλο-κετόνης 54
- 1.4-24** Η κρυσταλλική δομή (**α**) της ένωσης  $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_{22}\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_{12}((\text{py})_2\text{CO}_2)_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{OH})_6$  (**Γ**), (**β**) της κεντρικής  $\text{Mn}_{16}$  υπομονάδας και (**γ**) της εξωτερικής  $\text{Mn}_{10}$  υπομονάδας που αποτελούν την ένωση. ( $\text{Mn}^{\text{III}}$ : μπλε,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ : κίτρινο, O: κόκκινο, N: πράσινο, C: γκρίζο) 56
- 1.4-25** Οι μοριακοί τύποι της 1,3-προαπανοδιόλης (**H<sub>2</sub>pd**) και των παραγώγων της. Όπου ,R=H, R'=Me (**H<sub>2</sub>mpd**), R=R'=Me (**H<sub>2</sub>dmpd**), R=Me, R'=NH<sub>2</sub>(**H<sub>2</sub>amp**), R=Et, R'=NH<sub>2</sub> (**H<sub>2</sub>aep**), R=Me, R'=NO<sub>2</sub> (**H<sub>2</sub>nmpd**) 56
- 1.4-26** Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων ένταξης της 1,3-προαπανοδιόλης και των παραγώγων της στα διάφορα μεταλλοϊόντα 57
- 1.4-27** **Αριστερά:** Ημοριακή δομή του  $[\text{Mn}_{19}\text{Na}(\mu_4\text{-O})_9(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_9(\text{pd})_9(\text{H}_2\text{O})_3]$  όπου Mn: μπλε, Na: μωβ, O: κόκκινο, C: γκρίζο, **Δεξιά:** Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Mn}_6(\text{acac})_4(\text{OAc})_2(\text{Htmp})_2(\text{H}_2\text{N-ep})_2]$  όπου Mn: κόκκινο, O: μπλε, N: πράσινο, C: γκρίζο 59
- 1.4-28** **Αριστερά:** Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Mn}_{10}\text{O}_4\text{Br}_4(\text{amp})_6(\text{ampH}_2)_4]\text{Br}_3 \cdot 8\text{hex}$ , **Δεξιά:** Ο δομικός πυρήνας της ένωσης. (Mn: μωβ, O: κόκκινο, N: μπλε, Br: καφέ, C: γκρίζος) 59



- 1.4-29** **Πάνω δεξιά:** Η κρυσταλλική δομή του δεκαπυρηνικού δακτυλίου  $[\text{Mn}_8^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{13}(\text{pd})_6(\text{py})_2]$  των δύο ενώσεων ( $\text{Mn}^{\text{III}}$ : γαλάζιο,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ : μωβ, O: κόκκινο, N: πράσινο, C: γκριζο) **Κάτω:** Συνοπτικά οι γραφικές παραστάσεις της μαγνήτισης  $M/M_S$  συναρτήσει του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου  $\mu_0H$ , σε διάφορες θερμοκρασίες, υπό σταθερό ρυθμό σάρωσης μαγνητικού πεδίου για μονοκρυσταλλούς του  $\text{Mn}_{40}\text{Na}_4$  και  $\text{Mn}_{44}$ . 60
- 1.4-30** Απεικόνιση μέρους της πολυεδρικής δομής των **(α)**  $[\text{Mn}_{17}\text{O}_8(\text{N}_3)_5(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pd})_{10}(\text{py})_6]_{\infty}$  **[B]** και **(β)**  $[\text{Mn}_{17}\text{O}_8(\text{OCN})_7(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pd})_{10}(\text{py})_4]_{\infty}$  **[Γ]** στις οποίες φαίνεται ο τρόπος σύνδεσης των  $\text{Mn}_{17}$  επαναλαμβανόμενων μονάδων 61
- 3.1-1** Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εργασία αυτή 104
- 3.2-1** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της αρνητικά φορτισμένης ένωσης  $[1]^{2-}$  126
- 3.2-2** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης **[3]** 127
- 3.2-3** Η κρυσταλλική δομή του  **$[\text{Mn}_8\text{Ni}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{pd})_6(\text{py})_2]$**  δακτυλίου του ανιόντος **[1]** 129
- 3.2-4** Σχηματική αναπαράσταση της σύνδεσης κάθε  $[\text{Mn}_8\text{Ni}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{pd})_6(\text{py})_2]$  δακτυλίου με την  $[\text{Mn}_{10}(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{pd})_6]^{1-}$  υπερτετραεδρική υπομονάδα, μέσω τριών  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  υποκαταστατών 130
- 3.2-5** Σχηματική αναπαράσταση **(α)** της κρυσταλλικής δομής και **(β)** του δομικού πυρήνα της  **$[\text{Mn}_{10}(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{pd})_6]^-$**  υπερτετραεδρικής υπομονάδας. Οι κίτρινες γραμμές χρησιμοποιούνται για να δοθεί έμφαση στην υπερτετραεδρική τοπολογία της ένωσης, ενώ τα επίπεδα με κίτρινο χρώμα δίνουν έμφαση στο σχηματισμό των δύο τριγώνων του υπερτετραέδρου. 131
- 3.2-6** Τρόποι ένταξης **(α)** των  $\text{pd}^{2-}$ , **(β)** των  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  και **(γ)** των  $\text{Cl}^-$  υποκαταστατών στην ένωση **[1]**. 132

<b>3.2-7</b>	Η κρυσταλλική δομή του κατιόντος [2]. Οι μωβ γραμμές χρησιμοποιούνται για να δοθεί έμφαση στην τοπολογία του δομικού πυρήνα	133
<b>3.2-8</b>	Απεικόνιση του τρόπου με τον οποίο διευθετούνται οι ενώσεις [1] και [2] στον κρύσταλλο ως προς ως προς τον άξονα b	134
<b>3.2-9</b>	Απεικόνιση του τρόπου με τον οποίο διευθετούνται οι ενώσεις [2] και [3] στον κρύσταλλο ως προς ως προς τον άξονα c	135
<b>3.2-10</b>	Φάσματα υπερύθρου για τους υποκαταστάτες H <sub>2</sub> pd και H <sub>2</sub> mpd	138
<b>3.2-11</b>	Φάσμα υπερύθρου για τις ενώσεις [1][2]	139
<b>3.2-12</b>	Η γραφική παράσταση του γινομένου χ <sub>M</sub> T συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις [1] και [2], υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T	140
<b>3.2-13</b>	Η κρυσταλλική δομή (α) της ένωσης [4], (β) του δακτυλίου [Mn <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -O) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> (pd) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> ] και (γ) της υπερτετραεδρικής υπομονάδας [Mn <sub>10</sub> (μ <sub>4</sub> -O) <sub>4</sub> (μ <sub>3</sub> -Cl) <sub>4</sub> Cl(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> )(pd) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O)]	141
<b>3.2-14</b>	α) Η παράλληλη διευθέτηση της ένωσης [4]·2CH <sub>3</sub> CN·12.30H <sub>2</sub> O ως προς τον άξονα b, (β) Ο σχηματισμός ζικ-ζακ αλυσίδων μεταξύ των μορίων δύο διαφορετικών επιπέδων ως προς τον άξονα c.	142
<b>3.2-15</b>	Φάσμα υπερύθρου για την ένωση [4]·2CH <sub>3</sub> CN·12.30H <sub>2</sub> O	146
<b>3.2-16</b>	Η γραφική παράσταση του γινομένου χ <sub>M</sub> T συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση [4]·10H <sub>2</sub> O, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T	147
<b>3.2-17</b>	Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης M/NμB συναρτήσει του πηλίκου H/T στα υποδεικνυόμενα μαγνητικά πεδία. Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) για S <sub>T</sub> =26 προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 3.2-1.	148

- 3.2-18** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[4] \cdot 10H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 149
- 3.2-19** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[4] \cdot 10H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 150
- 3.2-20** Η γραφική παράσταση της μαγνήτισης  $M/M_s$  συναρτήσει του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου  $\mu_0 H$ , σε διάφορες θερμοκρασίες, υπό σταθερό ρυθμό σάρωσης μαγνητικού πεδίου ( $\alpha$ ) 0.035 T/s και ( $\beta$ ) 0.008 T/s για μονοκρύσταλλο της ένωσης  $[4] \cdot 10H_2O$  151
- 3.2-21** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [5] (Με τις ροζ χρώματος συνεχείς γραμμές δίνεται έμφαση στο σχηματισμό του δομικού πυρήνα δικυβανίου της) 152
- 3.2-22** Απεικόνιση της παράλληλης διευθέτησης των μορίων της [5] ως προς τον άξονα b 153
- 3.2-23** Σχηματική αναπαράσταση (α) του υποκαταστάτη, της κρυσταλλικής δομής και (β) του δομικού πυρήνα της ένωσης  $[Mn_8O_2(py)_4(O_2CCH_2CH_3)_8(L)_2](ClO_4)_2$  154
- 3.2-24** Φάσμα υπέρυθρου για την ένωση [5] 156
- 3.2-25** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση [5], υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T 157
- 3.2-26** **Αριστερά:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [6A], **Δεξιά:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [6B] 158
- 3.2-27** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου με τον οποίο διευθετούνται τα μόρια [6A] και [6B] στον κρύσταλλο ως προς τον άξονα b 160
- 3.2-28** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [7]. 161

<b>3.2-29</b>	Φάσμα υπερύθρου για τις ενώσεις <b>[6A]·[6B]</b>	163
<b>3.2-30</b>	Η κρυσταλλική δομή <b>(α)</b> της ένωσης <b>[8]</b> , <b>(β)</b> του δακτυλίου $[\text{Mn}_8\text{Co}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{pd})_6(\text{py})_2]$ και <b>(γ)</b> της υπερτετραεδρικής υπομονάδας $[\text{Mn}_8\text{Co}_2(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}(\mu_2\text{-OCH}_2\text{CH}_3)(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pd})_5(\text{py})]$	164
<b>3.2-31</b>	Απεικόνιση του τρόπου με τον οποίο διευθετείται η ένωση <b>[8]·6H<sub>2</sub>O</b> στον κρύσταλλο ως προς τον άξονα <i>a</i> .	165
<b>3.2-32</b>	Φάσμα υπερύθρου για την ένωση <b>[8]·6H<sub>2</sub>O</b>	169
<b>3.2-33</b>	Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας <i>T</i> για την ένωση <b>[8]·20H<sub>2</sub>O</b> , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης 0.1 T.	170
<b>3.2-34</b>	Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M' T$ ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης <b>[8]·20H<sub>2</sub>O</b> σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες	172
<b>3.2-35</b>	Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας <i>T</i> για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης <b>[8]·20H<sub>2</sub>O</b> σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες	172
<b>3.3-1</b>	Ο δομικός πυρήνας των ενώσεων <b>[9]-[13]</b> με έμφαση <b>(α)</b> στην οκταεδρική τοπολογία των ιόντων Mn και το σχηματισμό των επιπέδων Mn <sub>4</sub> και Mn <sub>7</sub> και <b>(β)</b> στο σχηματισμό των δύο υπερτετραεδρικών Mn <sup>III</sup> <sub>6</sub> Mn <sup>II</sup> <sub>4</sub> υπομονάδων.	174
<b>3.3-2</b>	Η οκταεδρική διαμόρφωση του δομικού πυρήνα <b>(α)</b> της ένωσης <b>[9]</b> , <b>(β)</b> των ενώσεων <b>[10]·1.4CH<sub>3</sub>CN·3H<sub>2</sub>O</b> και <b>[11]<sub>∞</sub></b> , <b>(γ)</b> της ένωσης <b>{[12]·2py}<sub>∞</sub></b> και <b>(δ)</b> της ένωσης <b>[13]</b> (οι κίτρινου χρώματος γραμμές δίνουν έμφαση στην οκταεδρική τοπολογία του δομικού πυρήνα)	175
<b>3.3-3</b>	Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης <b>[9]</b>	176
<b>3.3-4</b>	Σχηματική αναπαράσταση της παράλληλης διευθέτησης της ένωσης <b>[9]</b> στο χώρο, ως προς τον άξονα <i>b</i> .	178

<b>3.3-5</b>	Φάσμα υπερύθρου για την ένωση [9]	179
<b>3.3-6</b>	Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση [9]·3py·3H <sub>2</sub> O, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασεως 0.1 T.	181
<b>3.3-7</b>	Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης M/N $\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T στα υποδεικνύόμενα μαγνητικά πεδία. Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) για <b>S<sub>T</sub>=35</b> προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 3.2-1.	181
<b>3.3-8</b>	Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M' T$ ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [9]·3py·3H <sub>2</sub> O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνύόμενες συχνότητες	182
<b>3.3-9</b>	Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [9]·3py·3H <sub>2</sub> O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνύόμενες συχνότητες	183
<b>3.3-10</b>	Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [10]·1.4CH <sub>3</sub> CN·3H <sub>2</sub> O	184
<b>3.3-11</b>	Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς [11] <sub>∞</sub>	184
<b>3.3-12</b>	Σχηματική αναπαράσταση της παράλληλης διευθέτησης στο χώρο των Mn <sub>17</sub> πλειάδων της ένωσης [10]·1.4CH <sub>3</sub> CN·3H <sub>2</sub> O, ως προς τον άξονα a.	187
<b>3.3-13</b>	Σχηματική αναπαράσταση ενός μέρους της δομής του πολυμερούς [11] <sub>∞</sub> στο οποίο τονίζεται ο τρόπος σύνδεσης των Mn <sub>17</sub> πλειάδων	187
<b>3.3-14</b>	Απεικόνιση ενός τμήματος του πολυμερούς [11] <sub>∞</sub> ως προς τον c άξονα	188
<b>3.3-15</b>	Φάσματα υπερύθρου για τις ενώσεις [10]·1.4CH <sub>3</sub> CN·3H <sub>2</sub> O και [11] <sub>∞</sub>	190

- 3.3-16** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $[\mathbf{10}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασεως  $0.1 \text{ T}$ . 192
- 3.3-17** Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N\mu_B$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$  στα υποδεικνυόμενα μαγνητικά πεδία. Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) για  $S=28$  προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 3.2-1. 193
- 3.3-18** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[\mathbf{10}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης  $3.5 \text{ G}$  στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 194
- 3.3-19** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[\mathbf{10}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης  $3.5 \text{ G}$  στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 194
- 3.3-20** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $\{[\mathbf{11}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασεως  $0.1 \text{ T}$ . 196
- 3.3-21** Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N\mu_B$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$  στα υποδεικνυόμενα μαγνητικά πεδία. Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) για  $S_T=35$  προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 3.2-1. 197
- 3.3-22** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $\{[\mathbf{11}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ , σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης  $3.5 \text{ G}$  στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 198

<b>3.3-23</b>	Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας $T$ για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $\{[11] \cdot 20H_2O\}_\infty$ , σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες	198
<b>3.3-24</b>	Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς $\{[12] \cdot 2py\}_\infty$	200
<b>3.3-25</b>	Σχηματική αναπαράσταση τμημάτων γειτονικών αλυσίδων του πολυμερούς $\{[12] \cdot 2py\}_\infty$ από οπτική γωνία κάθετη ως προς τον άξονα $a$ .	201
<b>3.3-26</b>	Φάσμα υπερύθρου για την ένωση $\{[12] \cdot 2py\}_\infty$	203
<b>3.3-27</b>	Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [13]	205
<b>3.3-28</b>	Τρόποι ένταξης των (α) $pd^{2-}$ , (β) $\mu_3-N_3^-$ , (γ) $\mu_4-O^{2-}$ και (δ) $CH_3CO_2^-$ υποκαταστατών για την ένωση [13].	205
<b>3.3-29</b>	Σχηματική αναπαράσταση της παράλληλης διευθέτησης της ένωσης [13] στο χώρο από οπτική γωνία κάθετη ως προς τον άξονα $c$ .	207
<b>3.3-30</b>	Φάσμα υπερύθρου για την ένωση [13]	209
<b>3.3-31</b>	Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας $T$ για την ένωση $[13] \cdot 3CH_3CN$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.	210
<b>3.3-32</b>	Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M' T$ ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[13] \cdot 3CH_3CN$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες	212
<b>3.3-33</b>	Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας $T$ για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[13] \cdot 3CH_3CN$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες	212
<b>3.4-1</b>	Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής των ενώσεων (α) [14] και (β) [15]	213

- 3.4-2** Η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων  $Mn^{III}$  κάθε ασύμμετρης μονάδας των ενώσεων [14] και [15].(Οι Jahn- Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια) 214
- 3.4-3** Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης [14]. (Με ροζ χρώμα παρουσιάζεται ο σχηματισμός του  $[Mn^{IV}_4O_6]^{4+}$  δικυβανίου) 215
- 3.4-4** Σχηματική αναπαράσταση του εξωτερικού δακτυλίου της ένωσης [14]. 216
- 3.4-5** Απεικόνιση της παράλληλης διευθέτησης της πλειάδας [14] ως προς τον άξονα *a* 217
- 3.4-6** Απεικόνιση της παράλληλης διευθέτησης της πλειάδας [15] ως προς τον άξονα *a* 217
- 3.4-7** Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης (α)  $Mn_{12}$ , όπου  $Mn^{IV}$ : γαλάζιο,  $Mn^{III}$ : μπλε, O: κόκκινο, C: γκρίζο (β)  $Mn_{16}$ , όπου  $Mn^{IV}$ : ροζ,  $Mn^{III}$ : πράσινο, O: κόκκινο, C: γκρίζο 219
- 3.4-8** Φάσμα υπερύθρου για την ένωση [14] 220
- 3.4-9** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση [14]·2H<sub>2</sub>O, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T 221
- 3.4-10** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [14]·2H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 222
- 3.4-11** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M T$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [14]·2H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 223
- 3.4-12** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση [15]·3H<sub>2</sub>O, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T. 224



- 3.4-13** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M'$  T ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [15]·3H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 225
- 3.4-14** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [15]·3H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες. 226
- 3.5-1** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής α) της ένωσης [16] και β) της ένωσης [17]. 228
- 3.5-2** Η διεύθετηση των Jahn-Teller αξόνων της ένωσης [16].  
(Οι Jahn-Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια). 229
- 3.5-3** Σχηματική αναπαράσταση της διπυρηνικής υπομονάδας της ένωσης [16]. 229
- 3.5-4** Τύποι ένταξης των α)  $pd^{2-}$  υποκαταστατών και β)  $CH_3CO_2^-$  υποκαταστατών στην ένωση [16]. 230
- 3.5-5** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος της ένωσης [16] στον κρύσταλλο ως προς τους άξονες c (α) και b (β). 231
- 3.5-6** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος της ένωσης [16β] στον κρύσταλλο από οπτική γωνία κάθετη ως προς τον άξονα a. 231
- 3.5-7** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [18]. 232
- 3.5-8** Η διεύθετηση των Jahn-Teller αξόνων της ένωσης [18].  
(Οι Jahn-Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα, ενώ οι Jahn-Teller άξονες που εμφανίζουν ισομερισμό παρουσιάζονται με πράσινο χρώμα) 233
- 3.5-9** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος της ένωσης [18] στον κρύσταλλο από οπτικές γωνίες κάθετες ως προς τους άξονες a (α) και (β) b. 234

- 3.5-10** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής **α)** της ένωσης  $[\text{Fe}_{12}(\text{pd})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{12}]$ , και **β)** της ένωσης  $[\text{M}(\text{OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}]$  235
- 3.5-11** Φάσμα υπερύθρου για την ένωση **[16]** 237
- 3.5-12** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση **[16]**·4H<sub>2</sub>O, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασεως 0.1 T. 238
- 3.5-13** Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N_{\mu_B}$  συναρτήσει του πηλίκου H/T σε μαγνητικά πεδία 0.1T- 4T, για την ένωση **[16]**·4H<sub>2</sub>O.  
Οι συνεχείς γραμμές είναι αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 239
- 3.5-14** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **[16]**·4H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 240
- 3.5-15** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **[16]**·4H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 240
- 3.5-16** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση **[18]**·8H<sub>2</sub>O, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασεως 0.1 T. 241
- 3.5-17** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **[18]**·8H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 242
- 3.5-18** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **[18]**·8H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες. 243

- 3.5-19** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [19], σε διευθέτηση παράλληλη ως προς (α) τον άξονα c και (β) τον άξονα b 244
- 3.5-20** Η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων  $Mn^{3+}$  της ασύμμετρης μονάδας της ένωσης [19].  
(Οι Jahn- Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα) 245
- 3.5-21** Σχηματική αναπαράσταση της ασύμμετρης μονάδας της ένωσης [19] 245
- 3.5-22** Τρόποι ένταξης των (α)  $CH_3CO_2^-$  υποκαταστατών και (β)  $mpd^{2-}$  υποκαταστατών για την ένωση [19]. 246
- 3.5-23** Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος της πλειάδας [19] ως προς (α) τον άξονα a και (β) τον άξονα c 247
- 3.5-24** **Αριστερά:** Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης  $[Mn_{16}(O_2CCH(CH_3)_2)_{16}(teaH)_{12}] \cdot 4CHCl_3$ . **Δεξιά:** Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης από πλάγια όψη. (Με σκούρο χρώμα εμφανίζονται οι Jahn-Teller άξονες της ένωσης) 248
- 3.5-25** Φάσμα υπερύθρου για την ένωση [19]. 249
- 3.5-26** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση [19], υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T. 250
- 3.5-27** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [19] σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 252
- 3.5-28** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [19] σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 252
- 3.5-29** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [20], σε διευθέτηση παράλληλη ως προς (α) τον άξονα b και (β) τον άξονα a  
(Οι Jahn- Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια) 253

- 3.5-30** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [21]·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, σε διευθέτηση παράλληλη ως προς (α) τον άξονα a και (β) τον άξονα b 254
- 3.5-31** Τρόποι ένταξης των N<sub>3</sub><sup>-</sup>, των CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> και των rd<sup>2-</sup> υποκαταστατών για την ένωση [20]. 255
- 3.5-32** Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος της ένωσης [20] στο χώρο ως προς (α) τον άξονα b και (β) τον άξονα a 256
- 3.5-33** Φάσμα υπερύθρου για την ένωση [20] 258
- 3.5-34** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [22] (Οι Jahn- Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια) 259
- 3.5-35** Απεικόνιση της παράλληλης διευθέτησης της ένωσης [22] στον κρύσταλλο ως προς (α) τον άξονα a και (β) τον άξονα b 260
- 3.5-36** Φάσμα υπερύθρου για την ένωση [22] 262
- 3.6-1** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [23] 264
- 3.6-2** Η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των Mn<sup>III</sup> ιόντων της ένωσης [23] (Οι Jahn- Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια) 264
- 3.6-3** Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης [23] με (α) έμφαση στον σχηματισμό των τετραέδρων και τριγώνων της ένωσης (Με διακεκομμένες μαύρες γραμμές σχηματίζονται τα [Mn<sup>III</sup><sub>4</sub>O]<sup>10+</sup> τετράεδρα και τα [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Ni<sup>II</sup>OH]<sup>7+</sup> τρίγωνα ενώ με συνεχόμενες μαύρες γραμμές τα [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>Mn<sup>II</sup>O]<sup>9+</sup> τετράεδρα. Με κίτρινη γραμμή τονίζεται η κοινή πλευρά. Επίσης με ροζ χρώμα δίνεται έμφαση στο σχηματισμό των τετραέδρων και των τριγώνων της ένωσης) και (β) έμφαση στην τοποθέτηση των μεταλλοϊόντων σε δύο επίπεδα (Με γαλάζιο χρώμα παρουσιάζονται τα δύο επίπεδα της ένωσης. 265

<b>3.6-4</b>	Τρόποι ένταξης των $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ και των $\text{pd}^{2-}$ υποκαταστατών για την ένωση [23].	266
<b>3.6-5</b>	Απεικόνιση της παράλληλης διευθέτησης της ένωσης [23] στον κρύσταλλο ως προς τον άξονα $\alpha$ και τον άξονα $\beta$	266
<b>3.6-6</b>	Φάσμα υπερύθρου για την ένωση [23].	268
<b>3.6-7</b>	Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας $T$ για την ένωση [23], υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.	269
<b>3.6-8</b>	Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M T$ ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [24] σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.	270
<b>3.6-9</b>	Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [24].	271
<b>3.6-10</b>	Η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των $\text{Mn}^{\text{III}}$ ιόντων της ένωσης [24] (Οι Jahn-Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια).	272
<b>3.6-11</b>	Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης [24] ( $\alpha$ ) με έμφαση στο σχηματισμό των τριγώνων της ένωσης και ( $\beta$ ) από πλάγια όψη (Με ροζ χρώμα παρουσιάζεται ο σχηματισμός των τριγώνων της ένωσης).	273
<b>3.6-12</b>	Απεικόνιση της παράλληλης διευθέτησης της ένωσης [24] στον κρύσταλλο ως προς τον άξονα $\alpha$ .	274
<b>3.6-13</b>	Σχηματική αναπαράσταση του προσανατολισμού των σπιν κάθε ιόντος Mn στην ένωση $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{tmp})_2(\text{Htmp})_4\text{Br}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .	274
<b>3.6-14</b>	Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής και του δομικού πυρήνα της ένωσης $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10}(\text{thme})_2(\text{py})_2]$ .	275
<b>3.6-15</b>	Φάσμα υπερύθρου για την ένωση [24]	276

<b>3.6-16</b>	Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας $T$ για την ένωση [24]·3H <sub>2</sub> O, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασεως 0.1 T.	277
<b>3.6-17</b>	Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M' T$ ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [24]·3H <sub>2</sub> O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες	278
<b>3.6-18</b>	Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας $T$ για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [24]·3H <sub>2</sub> O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες	279
<b>3.7-1</b>	Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [25]	281
<b>3.7-2</b>	Η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων Mn <sup>III</sup> (Mn <sub>2</sub> - Mn) <sub>6</sub> κάθε [Mn <sup>III</sup> <sub>6</sub> Ni] υπομονάδας της ένωσης [25]. (Οι Jahn- Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια)	281
<b>3.7-3</b>	Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης [25]. (Με τις ροζ χρώματος γραμμές δίνεται έμφαση στο σχηματισμό των 12 τριγώνων [Mn <sup>IV</sup> <sub>3</sub> O] <sup>4+</sup> της κεντρικής υπομονάδας που εμφανίζει τοπολογία 4x3 επίπεδου πλέγματος)	283
<b>3.7-4</b>	Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [25] με έμφαση στο σχηματισμό ανακλίντρου	284
<b>3.7-5</b>	Απεικόνιση της παράλληλης διευθέτησης της πλειάδας [25] ως προς (α) τον άξονα $a$ και ως προς (β) τον άξονα $b$	284
<b>3.7-6</b>	Φάσματα υπέρυθρου για την ένωση [25]	287
<b>3.7-7</b>	Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας $T$ για την ένωση [25]·14H <sub>2</sub> O, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασεως 0.1 T.	288

- 3.7-8** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[25] \cdot 14H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 290
- 3.7-9** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[25] \cdot 14H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 290
- 3.7-10** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης **[26]** 291
- 3.7-11** Η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων Mn<sup>2+</sup>- Mn<sup>6+</sup> της ένωσης **[26]**.  
(Οι Jahn- Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια) 292
- 3.7-12** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης **[26]** από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα a, όπου δίνεται έμφαση στη μη επίπεδη δομή του μορίου.  
Με γαλάζιο χρώμα σχηματίζεται το επίπεδο πάνω στο οποίο βρίσκεται η Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>O<sub>4</sub> υπομονάδα, ενώ οι δεσμοί με ρόζ χρώμα δίνουν έμφαση στον σχηματισμό των δύο κυβανίων στο μόριο. 293
- 3.7-13** Απεικόνιση της παράλληλης διευθέτησης της πλειάδας **[26]** ως προς τον άξονα c. 294
- 3.7-14** Φάσματα υπερύθρου για την ένωσης **[26]** 296
- 3.7-15** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση **[26]**·2H<sub>2</sub>O, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T. 297
- 3.7-16** Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N_{\mu B}$  συναρτήσει του πηλίκου H/T σε μαγνητικά πεδία 0.1T- 4T, για την ένωση **[26]**·2H<sub>2</sub>O.  
Οι συνεχείς γραμμές είναι αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης. 298

- 3.7-17** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M'$ T ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [26]·2H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 298
- 3.7-18** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [26]·2H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 299
- 3.7-19** Διάγραμμα Arrhenius ( $\ln(1/\tau)$  ως προς  $T^{-1}$ ) για την ένωση [26]·2H<sub>2</sub>O. (Η συνεχής γραμμή είναι αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) στο θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης) 300
- 3.7-20** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [27] 301
- 3.7-21** Η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων Mn<sup>III</sup> της ένωσης [27]. (Οι Jahn-Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια) 303
- 3.7-22** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [27] από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα a, όπου δίνεται έμφαση στην σχεδόν επίπεδη δομή του μορίου.  
Με γαλάζιο χρώμα σχηματίζεται το επίπεδο πάνω στο οποίο βρίσκεται η Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>O<sub>4</sub> υπομονάδα. 304
- 3.7-23** Απεικόνιση της παράλληλης διευθέτησης της πλειάδας [27] ως προς τον άξονα a 304
- 3.7-24** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης [Mn<sub>11</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>11</sub>(bpy)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8CH<sub>3</sub>CN 306
- 3.7-25** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [Mn<sub>11</sub>O<sub>10</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>11</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> σε εναλλασσόμενο μαγνητικό στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 306
- 3.7-26** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης [28]·1.5CH<sub>3</sub>OH 309



- 3.7-27** Η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων  $Mn^{3+}$  της ένωσης  $[28] \cdot 1.5CH_3OH$ .  
(Οι Jahn- Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια) 310
- 3.7-28** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[28] \cdot 1.5CH_3OH$ , με τα ροζ χρώματος πολυέδρα να δίνουν έμφαση στο σχηματισμό των τεσσάρων τριγώνων της ένωσης.  
**Πάνω δεξιά:** Η κρυσταλλική δομή της τριγωνικής υπομονάδας  $[Mn^{III}_2Ni^{II}(\mu_3-OCH_3)]^{7+}$  310
- 3.7-29** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των μορίων  $[28] \cdot 1.5CH_3OH$  στον κρύσταλλο ως προς τον άξονα  $a$  311
- 3.7-30** Φάσμα υπερύθρου για την ένωσης  $[28] \cdot 1.5CH_3OH$  313
- 3.7-31** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $[28] \cdot 2H_2O$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης  $0.1T$  314
- 3.7-32** Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N_{\mu_B}$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$  στις υποδεικνυόμενες τιμές μαγνητικού πεδίου, για την ένωση  $[28] \cdot 2H_2O$ , για προσομοίωση με **(α)**  $D < 0$  και **(β)**  $D > 0$   
Οι συνεχείς γραμμές είναι αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης. 315
- 3.7-33** Δισδιάστατο διάγραμμα με ισοϋψείς γραμμές του σφάλματος προσομοίωσης επιφάνειας  $M/N_{\mu_B}$  ως προς  $T$  ( $R_M$ ) συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας της μέσης τιμής των τετραγώνων της μαγνητοανισοτροπίας  $D$  και του  $g$ , για την ένωση  $[28] \cdot 2H_2O$ . 316
- 3.7-34** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[28] \cdot 4H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης  $3.5 G$  στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 317

- 3.7-35** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **[28]**·2H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες. 317
- 3.7-36** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης **[29]** (Με τους ροζ χρώματος δεσμούς δίνεται έμφαση στο σχηματισμό του δομικού πυρήνα δικυβανίου της ένωσης). 318
- 3.7-37** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης **[30]** (Με ροζ χρώματος γραμμές δίνεται έμφαση στο σχηματισμό του δομικού πυρήνα δικυβανίου της ένωσης). 320
- 3.7-38** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης **[31]**·3CH<sub>3</sub>CN. (Με τις γαλάζιου χρώματος γραμμές δίνεται έμφαση στο σχηματισμό του δομικού πυρήνα δικυβανίου της ένωσης). 321
- 3.7-39** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των μορίων **[31]**·3CH<sub>3</sub>CN στον κρύσταλλο ως προς τον άξονα  $a$ . 322
- 3.7-40** Φάσμα υπερέθρου για την ένωση **[31]**·3CH<sub>3</sub>CN. 324
- 3.7-41** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση **[31]**, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T. 325
- 3.7-42** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **[31]**·4H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες 326
- 3.7-43** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης **[32]** 328
- 3.7-44** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των μορίων **[32]** στον κρύσταλλο ως προς τον άξονα  $b$  328
- 3.7-45** Φάσμα υπερέθρου για την ένωση **[32]** 329
- 4.1** Τρόποι ένταξης των 1,3-διολών που παρατηρήθηκαν στις είκοσι δύο ενώσεις Mn-διόλης. 339

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας		Σελ.
1.1-1	Συνοπτικός πίνακας με τα κυριότερα χαρακτηριστικά των τριών 3d μεταλλοϊόντων που μελετήθηκαν	4
1.4-1	Μερικά παραδείγματα ενώσεων που απομονώθηκαν από την χρήση καρβοξυλικών υποκαταστατών	38
2.4.1	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [1][2] και [2][3]·6H <sub>2</sub> O	87
2.4-2	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [4]·2CH <sub>3</sub> CN·12.30H <sub>2</sub> O και [5]	88
2.4-3	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [6A][6B] και [8]·6H <sub>2</sub> O	89
2.4-4	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [9] και [10]·1.4CH <sub>3</sub> CN·3H <sub>2</sub> O	90
2.4-5	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [11] <sub>∞</sub> και {[12]·2py} <sub>∞</sub>	91
2.4-6	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [13] και [14]	92
2.4-7	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [15]	93
2.4-8	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [16] και [16]β	94
2.4-9	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [17] και [18]	95
2.4-10	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [19] και [20]	96
2.4-11	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [21]·4CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O και [22]	97
2.4-12	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [23] και [24]	98
2.4-13	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [25] και [26]	99
2.4-14	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [27] και [28]·1.5CH <sub>3</sub> OH	100
2.4-15	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [29] και [30]	101
2.4-16	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [31]·3CH <sub>3</sub> CN και [32]	102
3.2-1	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn και Ni της ένωσης [1][2]	127
3.2-2	Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn και Ni της ένωσης [3][2]·6H <sub>2</sub> O	128
3.2-3	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [1][2]	135
3.2-4	Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [4]·2CH <sub>3</sub> CN·12.30H <sub>2</sub> O	143
3.2-5	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [4]·2CH <sub>3</sub> CN·12.30H <sub>2</sub> O	144
3.2-6	Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [5]	152

3.2-7	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [5]	153
3.2-8	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [5]	155
3.2-9	Αποτελέσματα BVS Mn για τις ενώσεις [6A]·[6B]	158
3.2-10	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O των ενώσεων [6A]·[6B]	159
3.2-11	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για τις ενώσεις [6A][6B]	161
3.2-12	Αποτελέσματα BVS Mn και Co για την ένωση [8]·6H <sub>2</sub> O	165
3.2-13	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [8]·6H <sub>2</sub> O	167
3.2-14	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [8]·6H <sub>2</sub> O	167
3.3-1	Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [9]	177
3.3-2	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [9]	178
3.3-3	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [9]	178
3.3-4	Αποτελέσματα BVS Mn για τις ενώσεις [10]·1.4CH <sub>3</sub> CN·3H <sub>2</sub> O και [11] <sub>∞</sub>	185
3.3-5	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [10]·1.4CH <sub>3</sub> CN·3H <sub>2</sub> O και [11] <sub>∞</sub>	186
3.3-6	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [10]·1.4CH <sub>3</sub> CN·3H <sub>2</sub> O	188
3.3-7	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [11] <sub>∞</sub>	189
3.3-8	Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση {[12]·2py} <sub>∞</sub>	202
3.3-9	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης {[12]·2py} <sub>∞</sub>	202
3.3-10	Επιλεγμένα μήκη δεσμών για την ένωση {[12]·2py} <sub>∞</sub>	202
3.3-11	Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [13]	206
3.3-12	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [13]	206
3.3-13	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [13]	208
3.4-1	Αποτελέσματα BVS Mn για τις ενώσεις [14] και [15]	214
3.4-2	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [14]	218
3.4-3	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [14]	219
3.5-1	Αποτελέσματα BVS Mn για τις ενώσεις [16] και [17]	228
3.5-2	Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [16β]	228
3.5-3	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [16]	230
3.5-4	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [16]	232

<b>3.5-5</b>	Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [18]	233
<b>3.5-6</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωση [18]	233
<b>3.5-7</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [18]	235
<b>3.5-8</b>	Αποτελέσματα BVS Mn/Ni για την ένωση [19]	244
<b>3.5-9</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωση [19]	247
<b>3.5-10</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [19]	247
<b>3.5-11</b>	Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για τις ενώσεις [20] και [21]·4CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	254
<b>3.5-12</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O των ενώσεων [20]	256
<b>3.5-13</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [20]	257
<b>3.5-14</b>	Αποτελέσματα BVS Mn/Ni για την ένωση [22]	259
<b>3.5-15</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωση [22]	260
<b>3.5-16</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [22]	261
<b>3.6-1</b>	Αποτελέσματα BVS Mn/Ni για την ένωση [23]	263
<b>3.6-2</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωση [23]	267
<b>3.6-3</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [23]	267
<b>3.6-4</b>	Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [24]	272
<b>3.6-5</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωση [24]	273
<b>3.6-6</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [24]	275
<b>3.7-1</b>	Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [25]	282
<b>3.7-2</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [25]	282
<b>3.7-3</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [25]	285
<b>3.7-4</b>	Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [26]	292
<b>3.7-5</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [26]	292
<b>3.7-6</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [26]	295
<b>3.7-7</b>	Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [27]	302
<b>3.7-8</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [27]	302
<b>3.7-9</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [27]	307
<b>3.7-10</b>	Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [28]·1.5CH <sub>3</sub> OH	308

<b>3.7-11</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [28]·1.5CH <sub>3</sub> OH	309
<b>3.7-12</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [28]·1.5CH <sub>3</sub> OH	312
<b>3.7-13</b>	Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [29]	318
<b>3.7-14</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [29]	319
<b>3.7-15</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [29]	319
<b>3.7-16</b>	Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [30]	320
<b>3.7-17</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [30]	320
<b>3.7-18</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [30]	320
<b>3.7-19</b>	Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [31]·3CH <sub>3</sub> CN	322
<b>3.7-20</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [31]·3CH <sub>3</sub> CN	323
<b>3.7-21</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [31]·3CH <sub>3</sub> CN	323
<b>3.7-22</b>	Αποτελέσματα BVS Mn και Co για την ένωση [32]	327
<b>3.7-23</b>	Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [32]	327
<b>3.7-24</b>	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [32]	329
<b>4.1</b>	Οι χημικοί τύποι των ενώσεων που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικώς στην παρούσα εργασία.	332

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

<b>MMM</b>	Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου
<b>PSII</b>	Φωτοσύστημα II
<b>ATP</b>	Τριφωσφορική αδενοσίνη
<b>T<sub>k</sub></b>	Κρίσιμη θερμοκρασία
<b>S<sub>T</sub></b>	Θεμελιώδης κατάσταση σπιν
<b>D</b>	Σταθερά σχάσης μηδενικού πεδίου
<b>m<sub>s</sub></b>	Κβαντικός αριθμός σπιν
<b>ZFS</b>	Σχάση μηδενικού πεδίου
<b>U</b>	Ενεργειακό φράγμα για τη χαλάρωση της μαγνήτισης
<b>U<sub>eff</sub></b>	Πραγματικό (δραστικό) ενεργειακό φράγμα για τη χαλάρωση της μαγνήτισης
<b>τ</b>	Χρόνος χαλάρωσης
<b>τ<sub>0</sub></b>	Προεκθετικός παράγοντας
<b>k</b>	Σταθερά Boltzmann
<b>QTM</b>	Φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης
<b>Mn<sub>12</sub>OAc</b>	[Mn <sup>IV</sup> <sub>4</sub> Mn <sup>III</sup> <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H·4H <sub>2</sub> O
<b>Mn<sub>12</sub>OAcBr</b>	[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> Br) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]
<b>Mn<sub>17</sub>pd</b>	[Mn <sup>III</sup> <sub>11</sub> Mn <sup>II</sup> <sub>6</sub> O <sub>8</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (pd) <sub>10</sub> (py) <sub>10</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
<b>Mn<sub>84</sub></b>	[Mn <sup>III</sup> <sub>84</sub> O <sub>72</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>78</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>24</sub> (OH) <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>42</sub> ]
<b>Mn<sub>19</sub></b>	[Mn <sup>III</sup> <sub>12</sub> Mn <sup>II</sup> <sub>7</sub> (μ <sub>4</sub> -O) <sub>8</sub> (μ <sub>3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (HL) <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·10CH <sub>3</sub> OH·CH <sub>3</sub> CN
<b>Mn<sub>44</sub>pd</b>	[Mn <sub>44</sub> (μ <sub>3</sub> -O) <sub>8</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>52</sub> (pd) <sub>24</sub> (py) <sub>8</sub> ](ClO <sub>4</sub> )(OH) <sub>3</sub>
<b>Mn<sub>40</sub>Na<sub>4</sub>pd</b>	[Mn <sub>10</sub> Na(μ <sub>3</sub> -O) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>13</sub> (pd) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>
<b>H<sub>2</sub>sao</b>	Σαλικυλική αλδοξίμη
<b>H<sub>3</sub>tea</b>	Τριαιθανολαμίνη
<b>H<sub>2</sub>dea</b>	Διαιθανολαμίνη
<b>Hhmp</b>	Υδροξυμεθυλο-πυριδίνη
<b>H<sub>3</sub>thme</b>	1,1,1- τρις-υδροξυμεθυλο-αιθάνιο
<b>H<sub>3</sub>tpp</b>	1,1,1-τρις-υδροξυμεθυλο-προπάνιο
<b>H<sub>2</sub>pd</b>	1,3-προπαδοδιόλη
<b>H<sub>2</sub>mpd</b>	2-μεθυλο-1,3-προπανοδιόλη
<b>H<sub>2</sub>amp</b>	2-αμινο-2-μεθυλο-1,3-προπανοδιόλη
<b>H<sub>2</sub>aep</b>	2-άμινο-2-αιθυλο-1,3-προπανοδιόλη
<b>H<sub>2</sub>pdm</b>	2,6-δισ-υδροξυμεθυλο-πυριδίνη
<b>py</b>	Πυριδίνη
<b>bpy</b>	Διπυριδίνη

<b>dca</b>	Ιον δικυαναμιδίου
<b>Hex</b>	Εξάνιο
<b>BVS</b>	Υπολογισμοί δεσμού – σθένους (BondValenceSum)
<b>FTIR</b>	Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier
<b>B</b>	Μαγνητική επαγωγή
<b>H</b>	Μαγνητικό πεδίο
<b>M</b>	Μαγνήτιση
$\chi_M$	Γραμμομοριακοί μαγνητική επιδεκτικότητα
$\chi_M T$	Γινόμενο μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία
$\mu_{\text{eff}}$	Δραστική μαγνητική ροπή
<b>n</b>	Αριθμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων
<b>S</b>	Σπιν
<b>J</b>	Παράμετρος σύζευξης
<b>dc μελέτες</b>	Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία σταθερής κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου (direct current magnetic susceptibility studies)
<b>g</b>	Γυρομαγνητικός λόγος
<b><math>M/N\mu_B</math></b>	Ανηγμένη μαγνήτιση
<b>ac μελέτες</b>	Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μεταβαλλόμενης κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου (alternating current magnetic susceptibility studies)
<b>[1]</b>	$[\text{Mn}_{36}\text{Ni}_4(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{26}(\text{pd})_{24}(\text{py})_4]^{2-}$
<b>[2]</b>	$[\text{Mn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-Cl})_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_8]^{2+}$
<b>[3]</b>	$[\text{Mn}_{36}\text{Ni}_4(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{26}(\text{mpd})_{24}(\text{py})_4][\text{Mn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-Cl})_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_8]$
<b>[4]</b>	$[\text{Mn}_{36}\text{Ni}_4(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{26}(\text{pd})_{24}(\text{py})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
<b>[5]</b>	$[\text{Mn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_8](\text{ClO}_4)_2$
<b>[6A]</b>	$[\text{Mn}_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{pd})_6(\text{DMF})_4(\text{py})_2]$
<b>[6B]</b>	$[\text{Mn}_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{pd})_6(\text{DMF})_6]$
<b>[7]</b>	$[\text{Mn}_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{pd})_6(\text{py})_6]$
<b>[8]</b>	$[\text{Mn}_{32}\text{Co}_8(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_2(\mu_2\text{-OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{28}(\text{pd})_{22}(\text{py})_6]$
<b>[9]</b>	$[\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_2\text{-OH})_2(\mu_3\text{-Br})_4(\text{Br})_5(\text{pd})_{10}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$
<b>[10]</b>	$[\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pd})_{10}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$
<b>[11]<math>\infty</math></b>	$[\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_4\text{-Cl})_4(\text{N}(\text{CN})_2)_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pd})_{10}(\text{py})_8]_{\infty}$
<b>[12]<math>\infty</math></b>	$[\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OCN})_2(\text{OCN})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{mpd})_{10}(\text{py})_6]_{\infty}$
<b>[13]</b>	$[\text{Bu}^n_4\text{N}][\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-N}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{pd})_{10}(\text{py})_6]$



- [14]  $[\text{Mn}_{14}(\mu_3\text{-O})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{12}(\text{pd})_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$
- [15]  $[\text{Mn}_{14}(\mu_3\text{-O})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{12}(\text{mpd})_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$
- [16]  $[\text{Mn}_{12}(\mu_2\text{-OCH}_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{12}(\text{pd})_6]$
- [17]  $[\text{Mn}_{12}(\mu_2\text{-OCH}_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{12}(\text{mpd})_6]$
- [18]  $[\text{Mn}_{12}(\mu_2\text{-OCH}_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{pd})_6]$
- [19]  $[\text{Mn}_{12}\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{20}(\text{mpd})_{12}(\text{py})_4]$
- [20]  $[\text{Mn}_4\text{Ni}_4(\mu_2\text{-N}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{10}(\text{pd})_4(\text{py})_4]$
- [21]  $[\text{Mn}_4\text{Ni}_4(\mu_2\text{-N}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{10}(\text{mpd})_4(\text{py})_4]$
- [22]  $[\text{Mn}_6\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{10}(\text{pd})_4(\text{pdH})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$
- [23]  $[\text{Mn}_{10}\text{Ni}_2(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OCH}_3)_4\text{Br}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8(\text{pd})_4(\text{py})_4]$
- [24]  $[\text{Mn}_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_8(\text{pd})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$
- [25]  $[\text{Mn}_{24}\text{Ni}_2(\mu_3\text{-O})_{26}(\mu_2\text{-O})_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_{10}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{16}(\text{CH}_3\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]$
- [26]  $[\text{Mn}_9\text{Ni}_2(\mu_3\text{-O})_{10}(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{11}(\text{py})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$
- [27]  $[\text{Mn}_{11}(\mu_3\text{-O})_{10}(\mu_3\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{10}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_5](\text{ClO}_4)_5$
- [28]  $[\text{Mn}_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OCH}_3)_3(\mu_2\text{-OCH}_3)_3(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{py})_6][\text{ClO}_4]$
- [29]  $[\text{Mn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{py})_8](\text{ClO}_4)_2$
- [30]  $[\text{Mn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-Br})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{py})_8](\text{ClO}_4)_2$
- [31]  $[\text{Mn}_4\text{Ni}_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_6]$
- [32]  $[\text{Mn}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{py})_8](\text{ClO}_4)_2$

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή**

### **Στόχος-Βιβλιογραφική Ανασκόπηση**

#### **1.1. Στόχος / Πρωτοτυπία της εργασίας – Οργάνωση της Εισαγωγής**

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων ομομεταλλικών και ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn και Mn/M (M = Co, Ni) από τη χρήση της 1,3 – προπανοδιόλης (H<sub>2</sub>pd) και παραγώγων της. Τέτοιες ενώσεις παρουσιάζουν ενδιαφέρον, τόσο λόγω των δομικών χαρακτηριστικών τους (αισθητικά όμορφες κρυσταλλικές δομές, πρωτότυπες δομικές τοπολογίες κλπ), όσο και λόγω των φυσικών τους ιδιοτήτων. Για παράδειγμα αυτές οι ενώσεις είναι πιθανό να εμφανίζουν υψηλές ή και εξαιρετικά υψηλές τιμές σπιν στη βασική κατάστασή τους και συμπεριφορά μαγνητισμού μοναδικού μορίου (MMM).

Η χρήση της 1,3 – προπανοδιόλης και των παραγώγων της στη χημεία του Mn έχει αρχίσει μόλις τα τελευταία χρόνια από την ερευνητική ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου. Τα εξαιρετικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τις συγκεκριμένες μελέτες μας ώθησαν να συνεχίσουμε τη μελέτη αντιδράσεων Mn/pd/RCOO<sup>-</sup> καθώς εκτιμήθηκε ότι το συγκεκριμένο σύστημα αντιδράσεων δεν είχε μελετηθεί πλήρως και θα μπορούσε να οδηγήσει σε πληθώρα πρωτότυπων ενώσεων με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

Παράλληλα ασχοληθήκαμε και με την απομόνωση ετερομεταλλικών πλειάδων Mn/M (M = Co, Ni). Το ενδιαφέρον γύρω από τις ετερομεταλλικές Mn/3d πλειάδες προκύπτει από τα γεγονότα ότι ο συνδυασμός Mn/Co και Mn/Ni θα μπορούσε να οδηγήσει σε πλειάδες με νέες δομικές τοπολογίες και ενώσεις με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, όπως έχει διαπιστωθεί από τη χρήση του Co και Ni για τη σύνθεση ετερομεταλλικών ενώσεων με ιόντα λανθανιδίων<sup>[4-9]</sup> και ότι τα παραδείγματα τέτοιων 3d/3d ετερομεταλλικών πλειάδων είναι σχετικά περιορισμένα.

Συνοψίζοντας, οι γενικότεροι στόχοι της εργασίας είναι i) η ανακάλυψη και λεπτομερής μελέτη νέων συνθετικών μεθόδων για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων και μοριακών μαγνητών, ii) η απομόνωση ενώσεων με υψηλές πυρηνικότητες και πρωτότυπες δομικές τοπολογίες, iii) η λεπτομερής μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων αυτών και η διαπίστωση ότι κάποιες από αυτές τις ενώσεις παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον iv) η εύρεση μεθόδων προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι μαγνητικές ιδιότητες επιλεγμένων

πλειάδων μέσω στοχευμένων δομικών τροποποιήσεων. Φυσικά, στα πλαίσια της μελέτης προέκυψαν και κάποιοι περισσότερο ειδικοί στόχοι οι οποίοι δεν είναι δυνατόν να αναλυθούν στη συγκεκριμένη παράγραφο αλλά συζητούνται με λεπτομέρεια στη συνέχεια της διατριβής.

Από την παρούσα εργασία έγινε κατορθωτή η απομόνωση 32 (τριαντα δύο) νέων ενώσεων. Η πλειοψηφία των ενώσεων που απομονώθηκαν παρουσιάζουν πρωτότυπες δομικές τοπολογίες, αλλά και μεγάλες πυρηνικότητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι έγινε κατορθωτή η απομόνωση τόσο ομομεταλλικών και ετερομεταλλικών ενώσεων με εξ ολοκλήρου νέους δομικούς πυρήνες, όσο και ετερομεταλλικών ενώσεων με δομικούς πυρήνες οι οποίοι εμφανίστηκαν στο παρελθόν σε ομομεταλλικές πλειάδες. Επίσης, από την συγκεκριμένη εργασία, έγινε κατορθωτή η απομόνωση των πρώτων ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn από την χρήση της 1,3-προπανοδιόλης. Ανάμεσα σε αυτές τις ενώσεις βρίσκονται και οι μεγαλύτερες σε πυρηνικότητα ετερομεταλλικές πλειάδες Mn/Ni και Mn/Co.

Σημαντικός αριθμός των ενώσεων που απομονώθηκαν παρουσιάζουν επίσης ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Μάλιστα, μερικές από αυτές τις ενώσεις παρουσιάζουν υψηλές ή γιγαντιαίες τιμές του σπιν στην βασική κατάστασή ενώ αρκετές από αυτές παρουσιάζουν «εκτός φάσης» σήματα στα διαγράμματα της  $\chi_M'$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T), σε χαμηλές θερμοκρασίες φανερώνοντας ότι οι ενώσεις αυτές πιθανόν να είναι νέοι MMM. Συγκεκριμένα, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής έγινε κατορθωτή η απομόνωση πέντε ενώσεων που πιθανόν να παρουσιάζουν ιδιότητες MMM, ομομεταλλικών πλειάδων του Mn με τιμή σπιν στη βασική κατάσταση  $S_T = 37$ , τιμή που είναι ίση με τη δεύτερη υψηλότερη τιμή σπιν που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία, και ετερομεταλλικής πλειάδας Mn/Ni που εμφανίζει την υψηλότερη τιμή σπιν στη βασική κατάσταση που έχει αναφερθεί σε ετερομεταλλικές πλειάδες,  $S_T = 26 \pm 1$ .

Στη συνέχεια ακολουθεί το εισαγωγικό μέρος της παρούσας διατριβής το οποίο χωρίζεται σε τέσσερα υποκεφάλαια. Στο πρώτο υποκεφάλαιο γίνεται αναφορά στα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας ενώ στο επόμενο υποκεφάλαιο γίνεται συζήτηση σχετικά με τις ενδιαφέρουσες πτυχές του στοιχείου Mn, οι οποίες επικεντρώνονται τόσο γύρω από την βιολογική σημασία του Mn, όσο και γύρω από μεταλλικές πλειάδες του Mn με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και εφαρμογές. Στο υποκεφάλαιο αυτό δίνεται έμφαση στην δυνατότητα ενώσεων του Mn να παρουσιάζουν ιδιότητες MMM ή ιδιότητες μαγνητικής ψύξης, και γίνεται αναφορά στα κυριότερα

χαρακτηριστικά που εμφανίζουν τέτοιες ενώσεις. Τέλος, περιγράφονται χαρακτηριστικά παραδείγματα ομομεταλλικών και ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn με ενδιαφέρουσες δομές ή/και μαγνητικές ιδιότητες. Στο τρίτο υποκεφάλαιο, γίνεται αναφορά στις βασικές συνθετικές στρατηγικές για την απομόνωση μεταλλικών πλειάδων του Mn, ενώ παράλληλα περιγράφονται και οι βοηθητικοί/εύκαμπτοι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Συγκεκριμένα, γίνεται εκτενής αναφορά στα κυριότερα χαρακτηριστικά τους και στους τρόπους ένταξης των υποκαταστατών αυτών στα μεταλλοϊόντα. Έπειτα, γίνεται συζήτηση για τα κυριότερα χαρακτηριστικά και τους τρόπους ένταξης των πολυολών που χρησιμοποιήθηκαν σαν υποκαταστάτες, και κυρίως διαφόρων διολών, όπως είναι η 1,3-προπανοδιόλη ( $H_2pd$ ). Τέλος παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικότερα παραδείγματα ενώσεων που απομονώθηκαν από την χρήση των συγκεκριμένων πολυολών. Στο τέταρτο και τελευταίο υποκεφάλαιο της εισαγωγής γίνεται συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων που θα παρουσιαστούν στα επόμενα κεφάλαια της διατριβής, γίνεται δηλαδή μια περιγραφή της οργάνωσης του κειμένου της διατριβής.

## 1.2. Γενικά για τα Μέταλλα που Χρησιμοποιήθηκαν στην Παρούσα Μελέτη: Mn, Ni και Co

Η παρούσα εργασία ασχολείται με τη σύνθεση νέων μεταλλικών πλειάδων βασισμένων σε τρία στοιχεία της 4<sup>ης</sup> περιόδου του περιοδικού πίνακα (1<sup>η</sup> μεταπτώτικη σειρά), το Μαγγάνιο (Mn), το Κοβάλτιο (Co) και το Νικέλιο (Ni). Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των στοιχείων αυτών συνοψίζονται στον πίνακα 1.1.-1.

The image shows a standard periodic table of elements. A pink rectangular box highlights the transition metal elements in the 4th period, specifically from Scandium (Sc) to Zinc (Zn). Within this box, the elements Manganese (Mn), Cobalt (Co), and Nickel (Ni) are further highlighted with a dashed yellow border. The elements shown in the box are: Sc (21), Ti (22), V (23), Cr (24), Mn (25), Fe (26), Co (27), Ni (28), Cu (29), Zn (30) in the first row; Y (39), Zr (40), Nb (41), Mo (42), Tc (43), Ru (44), Rh (45), Pd (46), Ag (47), Cd (48) in the second row; and Hf (72), Ta (73), W (74), Re (75), Os (76), Ir (77), Pt (78), Au (79), Hg (80) in the third row.

**Σχήμα 1.2- 1:** Η θέση των μετάλλων μετάπτωσης, που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων

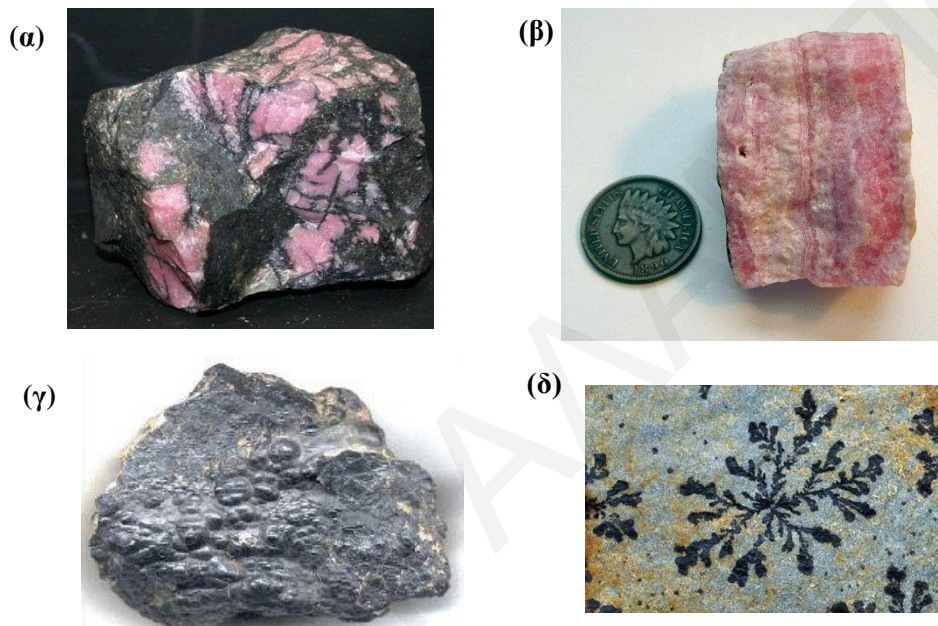
**Πίνακας 1.2.- 1:** Συνοπτικός πίνακας με τα κυριότερα χαρακτηριστικά των τριών 3d μεταλλοϊόντων που μελετήθηκαν

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Ηλεκτρονιακή δομή	Ατομική μάζα (g/mol)	Συνηθέστεροι αριθμοί οξειδωσης
Μαγγάνιο (Mn)	25	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	54,94	+2, +3, +4, +7
Κοβάλτιο (Co)	27	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	58.93	+2, +3
Νικέλιο (Ni)	28	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	58.69	+2

Το μαγγάνιο είναι ασπρογκρί, πολύ σκληρό και εύθραυστο μεταλλικό στερεό (σχήμα 1.1.-3γ). Το ονομά του προέρχεται από την λατινική λέξη *magnes* (μαγνήτης), αφού τόσο το μεταλλικό μαγγάνιο όσο και τα συνηθέστερα ιόντα του είναι παραμαγνητικά. Το μαγγάνιο οξειδώνεται έντονα κατά την εκθεσή του στον ατμοσφαιρικό αέρα, δίνοντας διοξείδιο του μαγγανίου (MnO<sub>2</sub>). Το διοξείδιο του μαγγανίου ή πυρολουσίτης είναι ένα από τα κυριότερα ορυκτά του Mn, από το οποίο έγινε κατορθωτή και η ανακάλυψη του στοιχείου Mn. Αυτό έγινε εφικτό το 1774 από τον σουηδό Johan Gottlieb Gahn, μετά από θέρμανση του πυρολουσίτη με καθαρό άνθρακα.

Άλλα παραδείγματα ορυκτών του Μαγγάνιου είναι ο ψιλομέλας  $[\text{BaMn}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_{16}(\text{OH})_4]$ , ο βραουνίτης  $[(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6)(\text{SiO}_{12})]$ , ο ροδοχρυσίτης  $(\text{MnCO}_3)$  και ο ροδονίτης  $[(\text{Mn,Fe,Mg,Ca})\text{SiO}_3]$  (σχήμα 1.1.-2).

Το Μαγγάνιο παρουσιάζει στα σύμπλοκά του αριθμούς οξειδωσης του κυμαίνονται από το +2 έως +7 με συνηθέστερους τους +2, +3, +4 και +7 και πιο σταθερό τον +2. Το Μαγγάνιο μπορεί να σχηματίσει αρκετά σύμπλοκα στα οποία παρουσιάζει συνήθως αριθμό ένταξης 6 και οκταεδρική γεωμετρία.



**Σχήμα 1.2-2:** (α) Ροδονίτης, (β) Ροδοχρυσίτης, (γ) ψιλομέλας, (δ) πυρολουσίτης (τα μαύρα στίγματα πάνω στο ορυκτό)

Το μεταλλικό Νικέλιο έχει χρώμα αργυρόλευκο και είναι σκληρό, ελατό και όλκιμο. (σχήμα 1.1-3β). Στη φύση βρίσκεται ενωμένο με αρσενικό, αντιμόνιο ή θείο με το πιο γνωστό του ορυκτό να είναι ο γαρνιερίτης,  $\text{NiS}$ . Επίσης, το Νικέλιο βρέθηκε σε κάποιους μετεωρίτες. Στα συμπλοκά του, το Νικέλιο εμφανίζεται κυρίως στην οξειδωτική κατάσταση +2. Οι αριθμοί ένταξης που παρουσιάζει είναι 4, 5 και 6 με διαμορφώσεις επίπεδη τετραγωνική ή τετραεδρική (πιο σπάνια), τριγωνική διπυραμιδική ή τετραγωνική πυραμιδική (πιο σπάνια) και οκταεδρική, αντίστοιχα.

Το Κοβάλτιο έχει ελαφρώς ρόδινο χρώμα και είναι αρκετά σκληρό (σχήμα 1.1.-2α). Τα σπουδαιότερα παραδείγματα ορυκτών του είναι ο κοβαλτίτης,  $\text{CoAsS}$  και ο σμαλτίτης,  $\text{CoAs}_2$ . Τόσο το Κοβάλτιο όσο και το Νικέλιο είναι πολύ σταθερά στον ατμοσφαιρικό αέρα και δεν προσβάλλονται εύκολα από το νερό.

Το Κοβάλτιο στις ενώσεις του εμφανίζεται κυρίως στις οξειδωτικές βαθμίδες +2 και +3, με την +2 κατάσταση να είναι θερμοδυναμικά η πιο σταθερή. Τα σύμπλοκα του  $\text{Co}^{\text{II}}$  παρουσιάζουν αριθμούς ένταξης 4 ή 6 και μπορούν να παρουσιάζουν τετραεδρική ή οκταεδρική γεωμετρία ένταξης, αντίστοιχα.<sup>[1-3]</sup>



**Σχήμα 1.2-3:** (α) Μεταλλική μορφή του Κοβαλτίου, (β) Μεταλλική μορφή του Νικελίου, (γ) Μεταλλική μορφή του Μαγγανίου.

### 1.3. Ενδιαφέρουσες πτυχές της χημείας του Μαγγανίου

Σε αυτή την παράγραφο συζητάμε για το ενδιαφέρον που παρουσιάζει η χημεία του Mn δεδομένου ότι αυτό ήταν το βασικό μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας. Τα τελευταία 20 περίπου χρόνια η χημεία του μαγγανίου έχει προσελκύσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς σύμπλοκες ενώσεις του Μαγγανίου παρουσιάζουν συχνά ασυνήθιστες κρυσταλλικές δομές (π.χ. πλειάδες μεγάλης πυρηνικότητας, διαφορετικών συμμετριών και αισθητικά όμορφες) ενώ παράλληλα πολλές φορές παρουσιάζουν και ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες (π.χ. μαγνητικές ιδιότητες). Σύμπλοκες ενώσεις του Μαγγανίου βρέθηκε ότι παρουσιάζουν συχνά υψηλές τιμές του σπιν στην βασική κατάσταση και ιδιότητες Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου (MMM).

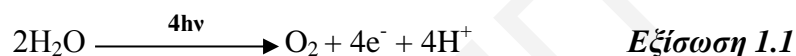
Το ενδιαφέρον γύρω από τις ενώσεις του Μαγγανίου ξεκίνησε μετά την παρατήρηση ότι συμπλοκές ενώσεις του Μαγγανίου βρίσκονται στα ενεργά κέντρα σημαντικών για τη ζωή μεταλλοενζύμων. Η έρευνα στον τομέα της βιοανόργανης χημείας επικεντρώνεται σε δύο τομείς. Ο πρώτος περιλαμβάνει την μελέτη των συμπλόκων του Mn στα ενεργά κέντρα διαφόρων μεταλλοενζύμων, με την ερευνητική κοινότητα να ασχολείται κυρίως με την εύρεση της κρυσταλλικής δομής των συμπλόκων αυτών, αλλά και με την κατανόηση του μηχανισμού που λαμβάνει χώρα σε αυτά. Ο δεύτερος τομέας περιλαμβάνει τις προσπάθειες που γίνονται για σύνθεση νέων βιομιμητικών μορίων που θα μιμούνται την λειτουργία των διαφόρων οξειδοαναγωγικών συστημάτων του μαγγανίου.

#### 1.3.1. Η Βιολογική Σημασία του Μαγγανίου

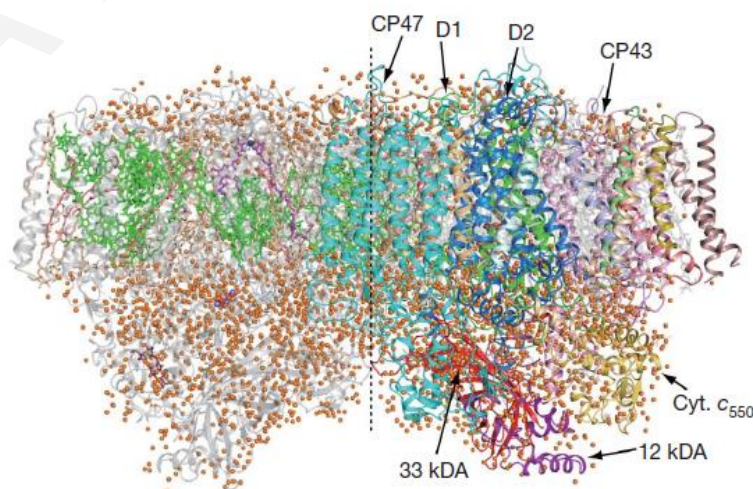
Το Μαγγάνιο διαδραματίζει σημαντικούς βιολογικούς ρόλους, αφού αρκετά μεταλλοένζυμα σημαντικά για την διατήρηση της ζωής περιέχουν στο ενεργό τους κέντρο το μέταλλο αυτό. Τα μεταλλοένζυμα που περιέχουν Mn στα ενεργά τους κέντρα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο ομάδες, ανάλογα με το είδος των αντιδράσεων που καταλύουν. Η πρώτη ομάδα μεταλλοενζύμων μπορεί να καταλύει μη οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και σε αυτή ανήκουν κυρίως υδρολάσες, οι οποίες καταλύουν την υδρόλυση των δεσμών πεπτιδίων, εστέρων, κτλ (π.χ. αργινάση). Η δεύτερη ομάδα μεταλλοενζύμων βοηθά στην κατάλυση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και περιλαμβάνει την υπεροξειδική δισμουτάση, τις καταλάσες και το ένζυμο που καταλύει την οξείδωση του νερού σε μοριακό οξυγόνο (ενεργό κέντρο Φωτοσυστήματος II-PSII).<sup>[10-11]</sup> Στην συνέχεια ακολουθεί μια συνοπτική συζήτηση για τη  $Mn_4CaO_5$  πλειάδα που βρίσκεται στο ενεργό κέντρο του φωτοσυστήματος II (PSII).



Η  $Mn_4CaO_5$  πλειάδα που βρίσκεται στο ενεργό κέντρο του φωτοσυστήματος II καταλύει μια μοναδική και ζωτικής σημασίας αντίδραση (εξίσωση 1.1), κατά την οποία δυο μόρια νερού οξειδώνονται σε μοριακό οξυγόνο και ταυτόχρονα απελευθερώνονται πρωτόνια (τα οποία και χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την παραγωγή χημικής ενέργειας - ATP). Γίνεται, λοιπόν αντιληπτό ότι η ζωή στη Γη βασίζεται σε ένα τεράστιο βαθμό, στην αντίδραση που καταλύεται από το ενεργό κέντρο του PSII. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται στη Γη για τουλάχιστον δύο δισεκατομμύρια χρόνια και τα ενεργά κέντρα όλων των μεταλλοενζύμων που έχουν μελετηθεί (κυρίως κυανοβακτηρίων) έχουν την ίδια δομή.<sup>[12-13]</sup>

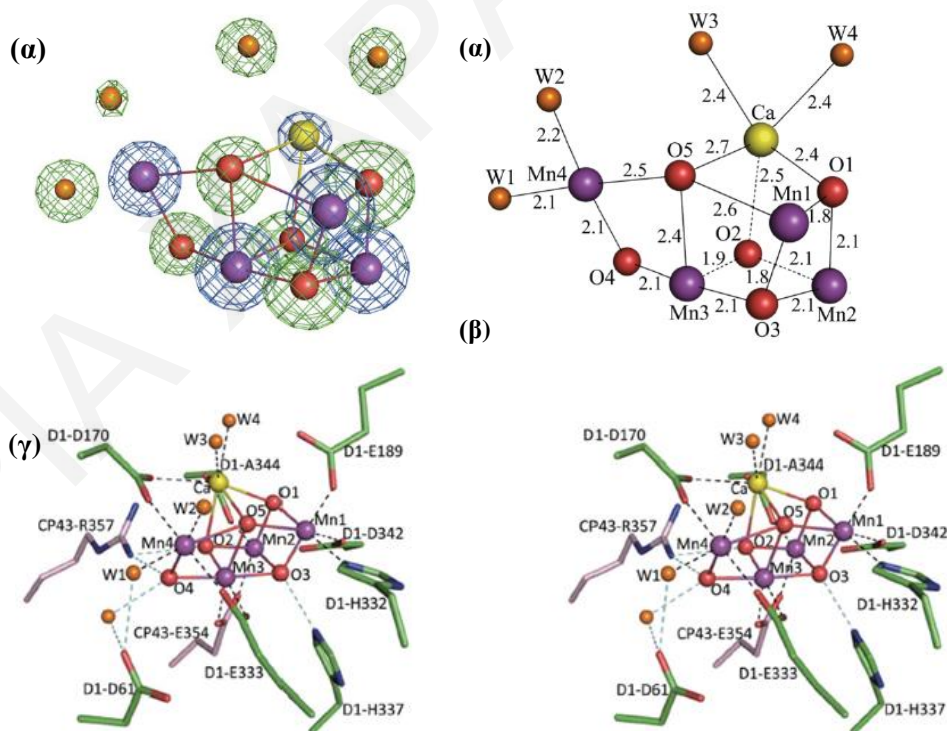


Μέχρι σήμερα, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την επίλυση της κρυσταλλικής δομής του PSII, με τις λεπτομερέστερες δομές να προέρχονται από τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό των θερμόφιλων κυανοβακτηρίων *Synechococcus elongatus* και *Synechococcus vulcanus* με διακριτικές ικανότητες ίσες με  $2.9 \text{ \AA}$ <sup>[14]</sup> και  $1.9 \text{ \AA}$ <sup>[15]</sup>, αντίστοιχα.<sup>[14-17]</sup> Σύμφωνα με τη καλύτερης διακριτικής ικανότητας κρυσταλλική δομή,<sup>[15]</sup> κάθε μονομερές του PSII αποτελείται από δεκαεννιά πρωτεϊνικές υπομονάδες, τριανταπέντε μόρια χλωροφύλλης, δύο μόρια πλαστοκινόνης, έντεκα μόρια β-καροτενίου, περισσότερα από είκοσι λιπίδια, δύο μόρια φαιοφυτίνης, δύο αιμικά ιόντα σιδήρου, δύο μη αιμικά ιόντα σιδήρου, τέσσερα άτομα μαγγανίου, τρία ή τέσσερα άτομα ασβεστίου (ένα από τα οποία ανήκει στο σύμπλοκο  $Mn_4CaO_5$ ), τρία ιόντα χλωρίου (δύο από τα οποία βρίσκονται κοντά στο σύμπλοκο  $Mn_4CaO_5$ ), ένα αθρακικό ανιόν και χίλια τρακόσια μόρια νερού. Η κρυσταλλική δομή του PSII με διακριτική ικανότητα  $1.9 \text{ \AA}$ , παρουσιάζεται στο σχήμα 1.3-1.

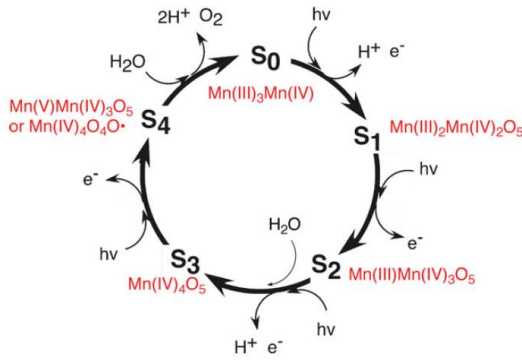


**Σχήμα 1.3-1:** Η κρυσταλλική δομή του PSII με διακριτική ικανότητα  $1.9 \text{ \AA}$ <sup>[15]</sup>

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου  $Mn_4CaO_5$ , φανέρωσε ότι ο δομικός του πυρήνας αποτελείται από ένα παραμορφωμένο, μη συμμετρικό κυβάνιο  $[Mn_3CaO_4]$ , στο οποίο τα μεταλλοϊόντα συνδέονται μεταξύ τους μέσω τριών  $\mu_3-O^{2-}$  γεφυρών και μιας  $\mu_4-O^{2-}$  γέφυρας. Η  $\mu_4-O^{2-}$  γέφυρα, καθώς επίσης και μια εξωτερική  $\mu_2-O^{2-}$  γέφυρα, ενώνουν το κυβάνιο με το εξωτερικό ιόν Mn του συμπλόκου. Η δομή αυτή περιγράφεται από τον Nobuo Kamiya και τους συνεργάτες του,<sup>[15]</sup> σαν μια παραμορφωμένη καρέκλα, με το παραμορφωμένο κυβάνιο να αποτελεί τη βάση της και τα εξωτερικά άτομα Mn και O να περιγράφουν το πίσω μέρος της καρέκλας (σχήμα 1.3-2). Τα τέσσερα ιόντα Mn του συμπλόκου είναι εξαενταγμένα ενώ το κατιόν ασβεστίου είναι επταενταγμένο. Η περιφερειακή υποκατάσταση των μετάλλων συμπληρώνεται από άτομα δότες που προέρχονται από διάφορα αμινοξέα. Επίσης, η καλύτερης διακριτικής ικανότητας επίλυση της κρυσταλλικής δομής του PSII, φανέρωσε την ένταξη τεσσάρων μορίων νερού (W1-W4 στο σχήμα 1.3-2β) στο σύμπλοκο  $Mn_4CaO_5$ . Δύο μόρια νερού εντάσσονται στο εξωτερικό ιόν Mn ενώ τα άλλα δύο βρίσκονται συνδεδεμένα με το ιόν Ca, φανερώνοντας έτσι και το υπόστρωμα οξείδωσης του νερού. Με βάση αυτή την παρατήρηση προτάθηκε και ο μηχανισμός οξείδωσης του νερού που φαίνεται στο σχήμα 1.3-4.<sup>[13-15]</sup>



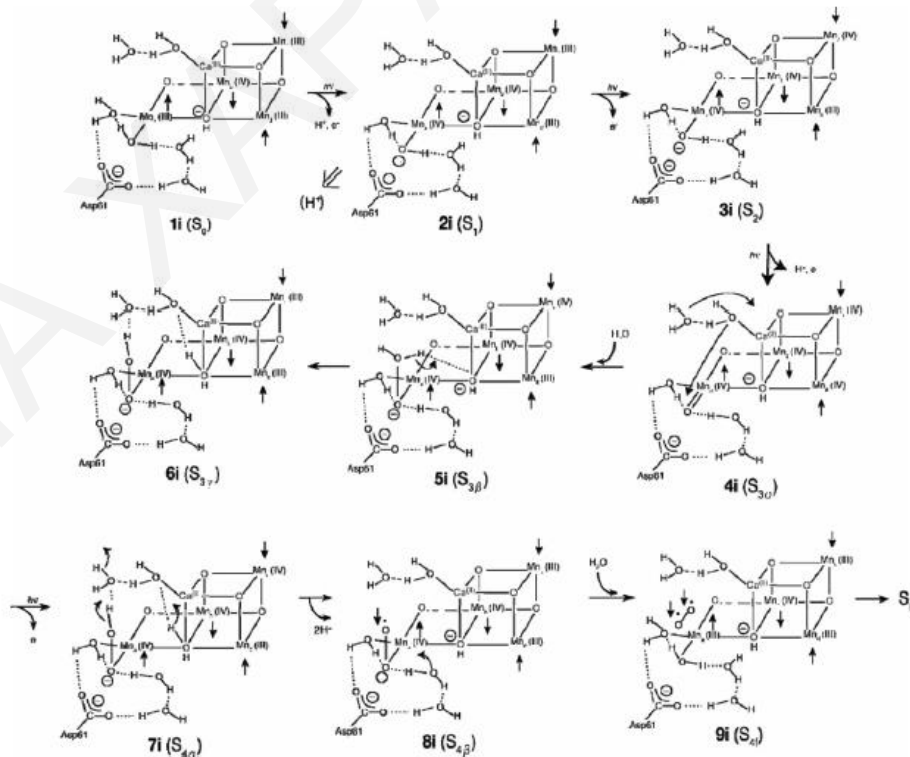
**Σχήμα 1.3-2:** Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου  $Mn_4CaO_5$  με διακριτική ικανότητα 1.9 Å. (α) Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του συμπλόκου, (β) αποστάσεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των όξομάδων, (γ) Αναπαράσταση του συμπλοκου και του περιβάλλοντος ένταξης των μεταλλοϊόντων. <sup>[15]</sup>



**Σχήμα 1.3-3:** Ο κύκλος του Kok κατά τον οποίο γίνεται οξείδωση του νερού σε μοριακό οξυγόνο. Σε κάθε ένα από τα πέντε στάδια ( $S_0$ - $S_4$ ) της αντίδρασης παρουσιάζονται οι οξειδωτικές καταστάσεις των ιόντων Mn.<sup>[19]</sup>

Η οξείδωση του νερού σε μοριακό οξυγόνο πραγματοποιείται μέσω μιας κυκλικής διαδικασίας, πέντε σταδίων ( $S_0$ - $S_4$ ) που είναι γνωστή και ως κύκλος του Kok (σχήμα 1.3.-3).

<sup>[18]</sup> Η αντίδραση ενεργοποιείται από ένα φωτόνιο το οποίο οξειδώνει ένα μόριο χλωροφύλλης, της P680. Η ρίζα της P680<sup>+</sup> είναι ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, ικανός να οξειδώσει ένα μόριο τυροσίνης, το οποίο με τη σειρά του οξειδώνει το ενεργό κέντρο του PSII. Στο σχήμα 1.3-4 παρουσιάζεται ένας πιθανός μηχανισμός της οξείδωσης του νερού σε μοριακό οξυγόνο όπως προτάθηκε από τον Yoshioka Y. και τους συνεργάτες του.<sup>[19]</sup>



**Σχήμα 1.3-4:** Πιθανός μηχανισμός της οξείδωσης του νερού σε μοριακό οξυγόνο.<sup>[19]</sup>

Η μελέτη των βιολογικών συστημάτων που περιέχουν Mn στο ενεργό τους κέντρο και η κατανόηση των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα σε αυτά, κέντρισε το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας. Οι ανακαλύψεις που έγιναν γύρω από τη βιολογική σημασία του Mn, έδωσαν το έναυσμα στους συνθετικούς χημικούς για προσπάθεια απομόνωσης βιομιμητικών μορίων των μεταλλοενζύμων αυτών. Το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε κυρίως στη σύνθεση συμπλόκων με δομικό πυρήνα κυβανίου, που θα μιμείται τη λειτουργία του ενεργού κέντρου του Φωτοσυστήματος II.<sup>[12,20-23]</sup> Οι προσπάθειες αυτές είχαν σαν αποτέλεσμα την απομόνωση σημαντικού αριθμού νέων πλειάδων του Mn, δίνοντας παράλληλα στους συνθετικούς χημικούς τα κατάλληλα εφόδια για τη σύνθεση νέων μεταλλικών πλειάδων στις οποίες τα μεταλλοϊόντα θα γεφυρώνονται μέσω όξο/υδροξο ομάδων και καρβοξυλικών υποκαταστατών.

Το 1980, μία από τις προσπάθειες σύνθεσης νέων συμπλόκων του Mn, οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [**Mn<sub>12</sub>OAc**]<sup>[24]</sup>, που φαίνεται στο σχήμα 1.3-5. Λίγα χρόνια αργότερα, το 1993<sup>[25-26]</sup>, μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο σύμπλοκο αυτό φανέρωσαν τις πιο συναρπαστικές ιδιότητες των μεταλλικών πλειάδων του Mn, οι οποίες προέρχονται από το πεδίο του μαγνητισμού. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι το σύμπλοκο αυτό παρουσιάζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία ( $T_c$ ). Κάτω από την  $T_c$ , το σύμπλοκο του Mn<sub>12</sub>OAc εμφανίζει βρόγχους υστέρησης στα διαγράμματα της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, φανερώνοντας ότι το μόριο αυτό κάτω από μια θερμοκρασία συμπεριφέρεται όπως τους κλασσικούς μαγνήτες. Το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε «Μαγνητισμός Μοναδικού Μορίου» (Single – Molecule Magnetism). Στην συνέχεια περιγράφονται τα κύρια χαρακτηριστικά των Μαγνητών Μοναδικού Μορίου.

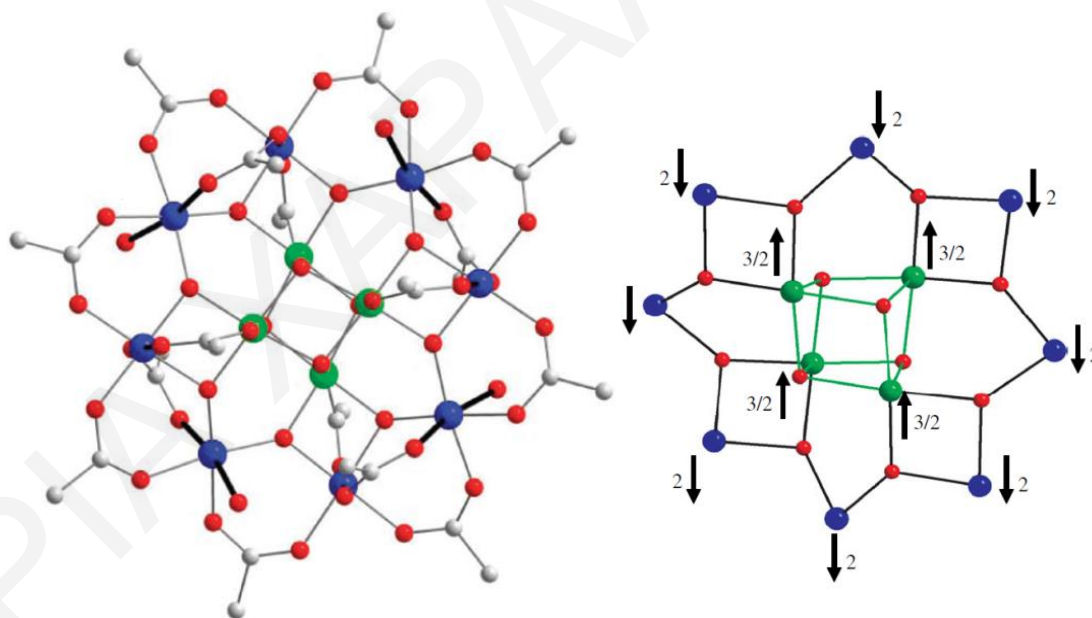
### 1.3.2. Μεταλλικές Πλειάδες με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και εφαρμογές

#### 1.3.2.1 Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου

Οι Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (MMM) είναι σύμπλοκα, τα οποία αποτελούνται κυρίως από παραμαγνητικά 3d ή/και 4f μεταλλοϊόντα, τα οποία γεφυρώνονται μέσω οργανικών ή/και ανόργανων υποκατάστατων. Τα μόρια αυτά παρουσιάζουν αργή χαλάρωση της μαγνήτισης κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία ( $T_c$ ). Κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία, η χαλάρωση της μαγνήτισης είναι τόσο αργή ώστε κάθε ανεξάρτητο μόριο να συμπεριφέρεται σαν νανομαγνήτης, παρουσιάζοντας βρόγχους υστέρησης στα διαγράμματα της μαγνήτισης, όπως

δηλαδή και οι κλασσικοί μαγνήτες. Αξίζει να τονιστεί ότι η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης που παρατηρείται στους MMM οφείλεται σε κάθε ανεξάρτητο μόριο λόγω των σιδηρομαγνητικών ή σιδηριμαγνητικών αλληλεπιδράσεων των μεταλλικών κέντρων και όχι σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μορίων και φαινόμενα τάξης μακράς εμβέλειας, όπως συμβαίνει στους κλασσικούς μαγνήτες.<sup>[27-30]</sup>

Οι ιδιότητες του Μαγνητισμού Μοναδικού Μορίου προκύπτουν από συνδυασμό υψηλής τιμής της βασικής κατάστασης του σπιν ( $S_T$ ) και μεγάλης και αρνητικής τιμής της μαγνητοανισοτροπίας ( $D$  - zero-field splitting parameter). Αυτός ο συνδυασμός οδηγεί σε σημαντικές τιμές του ενεργειακού φράγματος ( $U$ ) για την αναστροφή της μαγνήτισης, η μέγιστη τιμή του οποίου δίνεται από τις σχέσεις  $S_T^2|D|$  ή  $(S_T^2-1/4)|D|$  για ακέραια και μη ακέραια τιμή του  $S_T$ , αντίστοιχα. Μάλιστα, η αρνητική τιμή της μαγνητοανισοτροπίας οδηγεί στο σχηματισμό θετικής ενέργειας φράγματος για την αναστροφή της μαγνήτισης από  $+z$  σε  $-z$ . Αν η τιμή του ενεργειακού φράγματος για ένα MMM είναι σημαντική τότε σε χαμηλές θερμοκρασίες, το σπιν του εγκλωβίζεται σε μια από τις καταστάσεις «spin up» ή «spin down».<sup>[24-28,31]</sup>

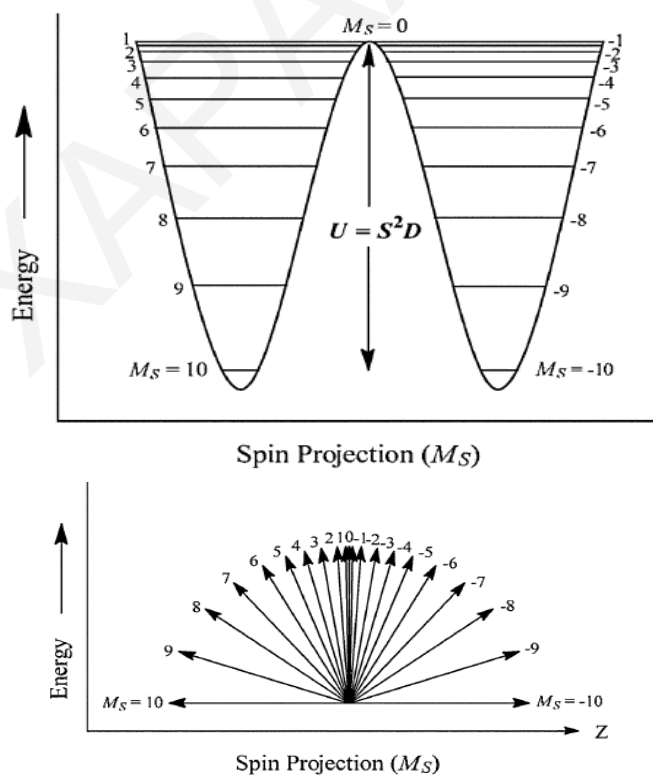


**Σχήμα 1.3-5:** Αριστερά: Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4]^{[29]}$ , Δεξιά: Ο δομικός πυρήνας του  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4]^{[28]}$  και η εκλογίκευση της  $S_T = 10$  τιμής σπιν στη βασική κατάσταση με χρήση βελών που συμβολίζουν τις «spin up» και «spin-down» καταστάσεις. Χρωματικοί συμβολισμοί:  $Mn^{IV}$ : Πράσινο,  $Mn^{III}$ : Μπλε, O: Κόκκινο, C: Γκριζο.

Για καλύτερη κατανόηση των χαρακτηριστικών των MMM χρησιμοποιείται σαν παράδειγμα το σύμπλοκο του  $[Mn_{12}OAc]$ . Ο δομικός πυρήνας της ένωσης αυτής αποτελείται από ένα

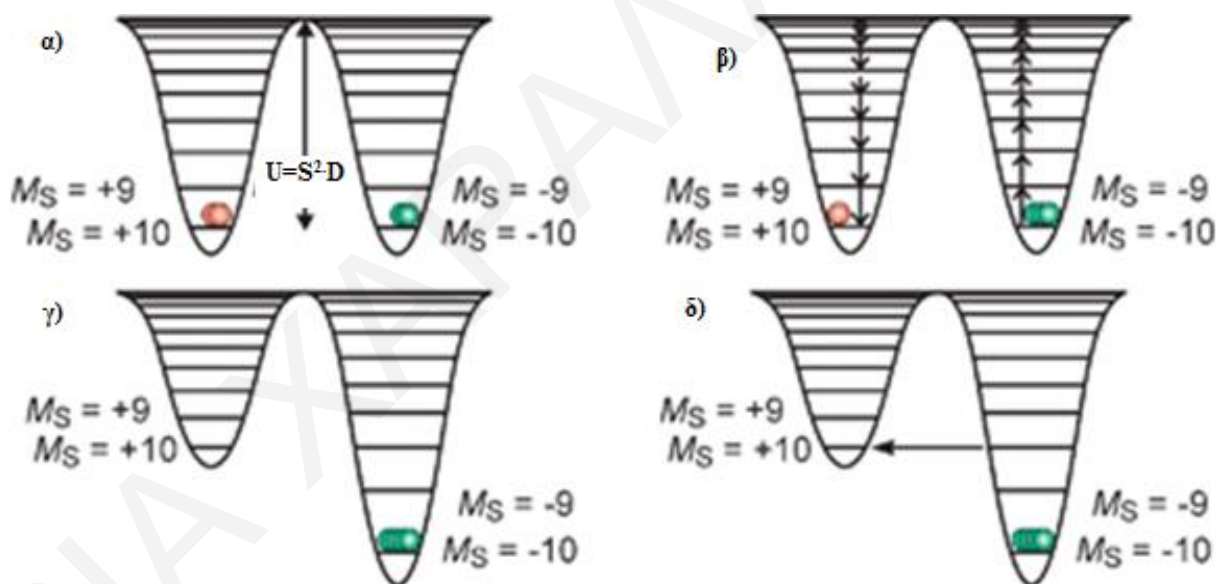
εσωτερικό κυβάνιο  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_4]^{8+}$ , το οποίο περιβάλλεται από έναν οκταμελή δακτύλιο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_8]^{8+}$  (Σχήμα 1.3-5).<sup>[24]</sup> Οι μαγνητικές μελέτες του  $\text{Mn}_{12}\text{OAc}$  φανέρωσαν ότι η ένωση παρουσιάζει τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν ίση με  $S_T= 10$  και τιμή της μαγνητοανισοτροπίας  $D= -0.46 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[25-26]</sup> Η τιμή  $S_T= 10$  προκύπτει από τις αντισιδερομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τεσσάρων ιόντων  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  ( $S=3/2$ ) του κυβανίου και των οκτώ ιόντων  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $S=2$ ) του δακτυλίου (σχήμα 1.3-5β), ενώ η σημαντική τιμή της μαγνητοανισοτροπίας που εμφανίζει το σύμπλοκο προκύπτει από τον παράλληλο προσανατολισμό των Jahn Teller αξόνων των ιόντων του  $\text{Mn}^{\text{III}}$ .<sup>[26,29,32]</sup>

Στο  $\text{Mn}_{12}\text{OAc}$ , λόγω του φαινομένου σχάσης μηδενικού πεδίου (ZFS) (σχήμα 1.3-7α), ακόμη και απουσία μαγνητικού πεδίου οι 21  $m_s$  ( $m_s= 2S+1$ ) καταστάσεις του δεν είναι εκφυλισμένες. Αυτή η άρση του εκφυλισμού των  $m_s$  καταστάσεων έχει σαν αποτέλεσμα κάθε  $m_s$  κατάσταση να αποκτά ενέργεια ίση με  $E(m_s) = m_s^2 D$  ( $D < 0$ ), οδηγώντας στο σχηματισμό θετικής ενέργειας φράγματος δυναμικού μεταξύ των μικροκαταστάσεων  $m_s= +10$  (spin up) και  $m_s= -10$  (spin down). Σημειώνεται ότι οι μικροκαταστάσεις  $m_s$  αντιστοιχούν στις διάφορες κατευθύνσεις του σπιν του μορίου ως προς τον άξονα z, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3-6.<sup>[26-27, 29-30, 33]</sup>



**Σχήμα 1.3-6:** Πάνω: Αναπαράσταση του ενεργειακού πηγαδιού για την αναστροφή της μαγνήτισης. Κάτω: Αναπαράσταση του προσανατολισμού των επιτρεπτών, κβαντικών  $m_s$  καταστάσεων για το μόριο του  $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$ <sup>[29]</sup>

Όταν το  $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$  εκτεθεί σε ισχυρό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, η κατάσταση  $m_s=-10$  σταθεροποιείται σε ενέργεια σε σχέση με τη μικροκατάσταση  $m_s=+10$  (Φαινόμενο Zeeman), όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3-7γ. Λόγω της σημαντικής τιμής του ενεργειακού φράγματος της ένωσης, σε χαμηλές θερμοκρασίες όλα τα μόρια βρίσκονται στη μικροκατάσταση  $m_s=-10$ . Δηλαδή, κάθε μόριο του  $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$  είναι πλήρως προσανατολισμένο ως προς το εξωτερικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο με αποτέλεσμα το υλικό είναι μαγνητισμένο. Αν σε κάποια στιγμή η ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου μηδενιστεί, η μαγνήτιση παγώνει στη μικροκατάσταση  $m_s=-10$ , λόγω της ύπαρξης του ενεργειακού φράγματος. Αν στη συνέχεια εφαρμοστεί αρνητικό μαγνητικό πεδίο, τότε το ύψος του ενεργειακού φράγματος χαμηλώνει με αποτέλεσμα η αναστροφή της μαγνήτισης να μπορεί να γίνεται γρήγορα, διαμέσου όλων των μικροκαταστάσεων  $m_s= \pm 10, \pm 9, \pm 8, \dots, 0$  (θερμική ενεργοποίηση). Τα φαινόμενο αυτό ευθύνεται για το σχηματισμό βρόχου υστέρησης στα διαγράμματα της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. [26, 27, 29, 31,33, 34]



**Σχήμα 1.3-7:** Αναπαράσταση του ενεργειακού φράγματος ενός MMM με  $S=10$ :

- (α) υπό την επίδραση του φαινομένου σχάσης μηδενικού πεδίου,  
 (β) Κατά την μαγνήτιση του συμπλόκου υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου- Φαινόμενο Zeemann,  
 (γ) Εγκλωβισμός των μοριακών σπιν στην μικροκατάσταση  $m_s=-10$ , μετά τον μηδενισμό του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου  
 (δ) Φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης, όπου η αναστροφή της μαγνήτισης γίνεται μεταξύ δύο  $m_s$  καταστάσεων ίδιας ενέργειας.<sup>[35]</sup>

Η αναστροφή της μαγνήτισης στους MMM, μέσω θερμικής ενεργοποίησης μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Arrhenius (εξίσωση 1.2), καθώς ο μηχανισμός αυτός είναι ανάλογος της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης που εξαρτάται από την θερμοκρασία (T).

$$\tau = \tau_0 \exp(U_{\text{eff}}/kT) \quad \text{Εξίσωση 1.2}$$

όπου,

$\tau$ : ο χρόνος χαλάρωσης.

$U_{\text{eff}}$ : πραγματικό (δραστικό) ενεργειακό φράγμα για τη χαλάρωση της μαγνήτισης,

$\tau_0$ : προεκθετικός παράγοντας και

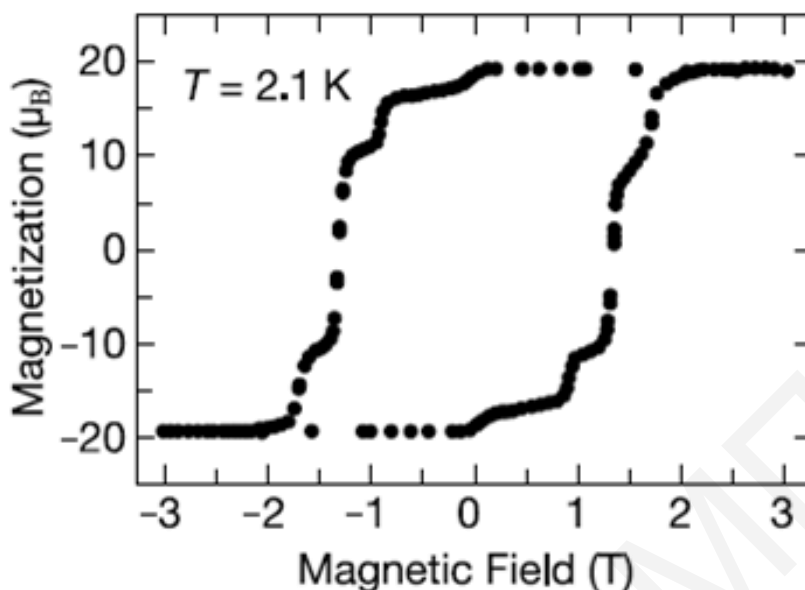
$k$ : σταθερά Boltzmann

Από την εξίσωση 1.2 και με τη βοήθεια διαγράμματος του χρόνου χαλάρωσης της μαγνήτισης ( $\tau$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), μπορεί να προσδιοριστεί η πραγματική ενέργεια που πρέπει να δαπανηθεί για την υπερπήδηση του ενεργειακού φράγματος ( $U_{\text{eff}}$ ).<sup>[29,33-34,36]</sup>

Στην περίπτωση του **[Mn<sub>12</sub>OAc]**, η τιμή του πραγματικού ενεργειακού φράγματος  $U_{\text{eff}}$  (=64 K) βρέθηκε να είναι αρκετά χαμηλότερη από τη θεωρητική τιμή  $U = S_T^2 |D| = 72$  K. Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης (quantum tunneling of magnetization- QTM). Το φαινόμενο QTM είναι μια κατ' εξοχήν κβαντική διαδικασία, η οποία επιτρέπει να λάβει χώρα αναστροφή της φοράς της μαγνήτισης μέσω μετάβασης από μια  $+m_s$  κατάσταση σε μια  $-m_s$  κατάσταση διαμέσου του ενεργειακού φράγματος, δηλαδή χωρίς το σύστημα να διέρχεται από όλες τις ενεργειακές μικροκαταστάσεις και παρακάμπτοντας την κορυφή ( $m_s=0$ ). Σημειώνεται ότι για να είναι επιτρεπτή η αναστροφή της μαγνήτισης διαμέσου του ενεργειακού φράγματος απαιτείται τα δύο απέναντι ενεργειακά επίπεδα να έχουν ίσες τιμές ενέργειας (σχήμα 1.3.-7δ).<sup>[26-27,29,31,33-34]</sup>

Στο σχήμα 1.3-8, παρουσιάζεται ο βρόχος υστέρησης της μαγνήτισης για το **[Mn<sub>12</sub>OAc]**. Μια προσεκτική μελέτη του διαγράμματος φανερώνει την ύπαρξη βημάτων στο βρόχο, τα οποία οφείλονται στο φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης. Τα βήματα αυτά εμφανίζονται λόγω της απότομης αύξησης του ρυθμού αναστροφής των spin σε συγκεκριμένες τιμές εξωτερικού πεδίου κατά τις οποίες η μετάβαση από μια  $+m_s$  κατάσταση σε μια  $-m_s$  κατάσταση γίνεται διαμέσου του ενεργειακού φράγματος. Η εμφάνιση βημάτων στους βρόχους υστέρησης της μαγνήτισης είναι χαρακτηριστικό των MMM και το QTM είναι αυτό που ουσιαστικά διαφοροποιεί τους MMM από τους κλασσικούς μαγνήτες.<sup>[27,29,33,37]</sup>





**Σχήμα 1.3-8:** Βρόχος υστέρησης στο διάγραμμα της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για το  $Mn_{12}OAc$ <sup>[29]</sup>

Οι MMM εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους συμβατικούς νανομαγνήτες, αφού: 1) Μπορούν να απομονωθούν σε κρυσταλλική μορφή και να έχουν ομογενή και πολύ καλά καθορισμένα σχήματα και μεγέθη. 2) Οι χημικές δομές και οι τοπολογίες τους μπορούν να τροποποιηθούν προς την επιθυμητή κατεύθυνση με τον κατάλληλο σχεδιασμό της χημικής αντίδρασης. 3) Είναι ευδιάλυτοι σε κοινούς διαλύτες και έτσι μπορούν να υποστούν κατεργασία εύκολα με σκοπό τη χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές (π.χ. εναπόθεσή τους σε υμένα (films)), 4) Το πολύ μικρό τους μέγεθος και το γεγονός ότι η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης είναι χαρακτηριστικό κάθε ανεξάρτητου μορίου, κάνει εφικτή τη χρήση τους σε συσκευές υψηλής πυκνότητας αποθήκευσης μνήμης, 5) Η κατανόηση των μαγνητικών τους ιδιοτήτων μπορεί να δώσει τα εφόδια για τη γεφύρωση του κενού που υπάρχει μεταξύ του κλασσικού και κβαντικού μαγνητισμού.<sup>[34,38]</sup>

Οι MMM συνδυάζοντας χαρακτηριστικά που προκύπτουν από τον κλασσικό κόσμο των μαγνητών και από τον κβαντικό κόσμο των μορίων, κάνουν εφικτή τη χρήση τους σε διάφορα συστήματα. Η ιδιότητα κάθε ανεξάρτητου μορίου να συμπεριφέρεται σαν μαγνήτης κάνει εφικτή τη χρήση των MMM σε συσκευές αποθήκευσης πληροφοριών υψηλής πυκνότητας, όπου οι καταστάσεις 0 και 1 του δυαδικού συστήματος θα αναπαρίστανται από τη διαφορετική φορά του σπιν κάθε ανεξάρτητου μορίου. Έτσι κάθε μόριο θα μπορεί να αποθηκεύσει ένα bit ψηφιακής πληροφορίας. Αν αυτό γίνει εφικτό σημαίνει πως οι συσκευές

αποθήκευσης θα μπορούν να έχουν μέχρι και 10000 φορές μεγαλύτερη χωρητικότητα αποθήκευσης από τις σημερινές.

Άλλη εφαρμογή που μπορούν να έχουν οι MMM, είναι σαν κβαντικά bits (qubits) σε κβαντικούς υπολογιστές. Οι κβαντικοί υπολογιστές χρησιμοποιούν qubits αντί κλασσικά bits για την εκτέλεση μιας λογικής εφαρμογής-λειτουργίας. Τα qubits για την εκτέλεση μιας λογικής εφαρμογής χρησιμοποιούν τις καταστάσεις 0, 1 και το γραμμικό συνδυασμό τους σε αντίθεση με τα κλασσικά bits που χρησιμοποιούν μόνο τις καταστάσεις 0 και 1. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, οι κβαντικοί υπολογιστές να εμφανίζουν μεγαλύτερη ταχύτητα αλλά και υψηλότερη ασφάλεια σε σχέση με τους κλασσικούς υπολογιστές. [36,39-40]

### 1.3.2.2. Χρήση Μεταλλικών Πλειάδων στη Μαγνητική Ψύξη

Τα τελευταία χρόνια βρέθηκε μια άλλη ενδιαφέρουσα ιδιότητα των μεταλλικών πλειάδων, η οποία εμφανίζεται κυρίως σε ενώσεις που παρουσιάζουν υψηλές τιμές του σπιν στη βασική κατάσταση, αλλά μηδενική τιμή της μαγνητοανισοτροπίας. Αυτές οι ενώσεις παρουσιάζουν την ιδιότητα της μαγνητικής ψύξης, η οποία έχει άμεση σχέση με το μαγνητοθερμικό φαινόμενο (Magnetocaloric effect (MCE)). Το φαινόμενο αυτό μπορεί να περιγραφεί από την εντροπία του συστήματος ( $\Delta S_{\text{συστήματος}} = S_{\text{πλέγματος}} + S_{\text{μαγνητική}}$ ) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όταν σε ένα παραμαγνητικό υλικό εφαρμοστεί μαγνητικό πεδίο, τότε η εντροπία του ελαττώνεται, λόγω της τάξης που προκύπτει από τον προσανατολισμό των σπιν ως προς το πεδίο. Αν το πεδίο μηδενιστεί, κάτω από αδιαβατικές συνθήκες (δηλαδή όταν η συνολική εντροπία του συστήματος παραμένει σταθερή καθώς μεταβάλλεται το μαγνητικό πεδίο), τότε η αύξηση στη μαγνητική εντροπία ισοσταθμίζεται από αντίθετου πρόσημου αλλαγή στην εντροπία του πλέγματος, οδηγώντας έτσι σε μείωση της θερμοκρασίας του υλικού. Γίνεται αντιληπτό, ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του σπιν, τόσο εντονότερο είναι το φαινόμενο. [41-44]

Η χρήση τέτοιων ενώσεων ως ψυκτικά μέσα είναι ενεργειακά αποδοτική και φιλική στο περιβάλλον. Τέτοια υλικά είναι πολύ υποσχόμενα για χρήση ως ψυκτικά μέσα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και ενδεχομένως στο μέλλον θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν το  $^3\text{He}$ , το οποίο άρχισε να γίνεται πολύ σπάνιο και κατ' επέκταση πολύ ακριβό. Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι το φαινόμενο MCE στους μοριακούς νανομαγνήτες, μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με διάφορα κράματα όπως και μαγνητικά νανοσωματίδια, τα οποία

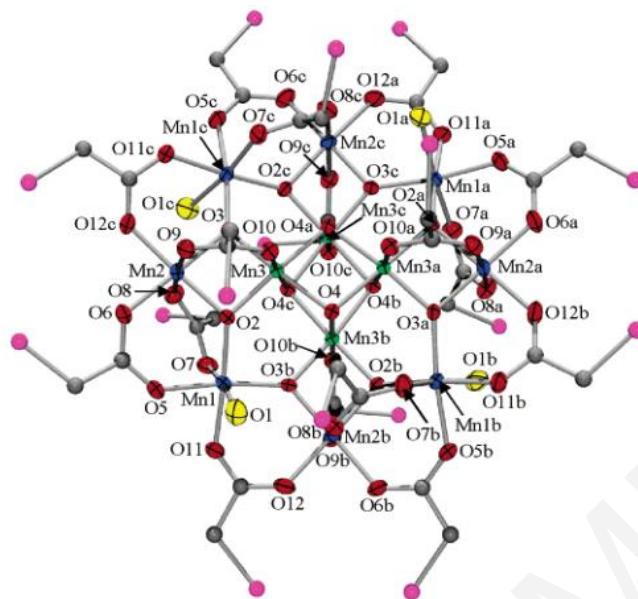
μελετήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν, για ψύξη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό κάνει τις πολυμεταλλικές πλειάδες του Mn ακόμα πιο σημαντικές στους τομείς της νανοεπιστήμης και νανοτεχνολογίας. Το βασικό μειονέκτημα τέτοιων ενώσεων είναι η χαμηλή πυκνότητα με αποτέλεσμα τον μεγαλύτερο όγκο που θα καταλαμβάνουν ψυκτικές συσκευές. Αυτό όμως δεν εμποδίζει την εφαρμογή τους καθότι τα ενεργειακά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα υπερνικούν τη συγκεκριμένη αδυναμία.<sup>[44]</sup>

Μετά τη διαπίστωση ότι οι μεταλλικές πλειάδες του Mn παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, ξεκίνησαν να πραγματοποιούνται πολλές συνθετικές προσπάθειες για την απομόνωση τέτοιων ενώσεων. Η επιλογή της χρήσης του Mn για την απομόνωση πλειάδων με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, προκύπτει από το γεγονός ότι α) το Mn εμφανίζει πολλές οξειδωτικές βαθμίδες και έτσι πιθανό να οδηγήσει σε απομόνωση πλειάδων με υψηλή τιμή της θεμελιώδους κατάστασης σπιν  $S_T$  και β) η Jahn-Teller παραμόρφωση των ιόντων  $Mn^{III}$ , μπορεί να οδηγήσει σε ενώσεις με μεγάλες αρνητικές τιμές της μαγνητικής ανισοτροπίας (D).

Στη συνέχεια περιγράφονται μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα ομομεταλλικών και ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn, οι οποίες παρουσιάζουν ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά και μαγνητικές ιδιότητες.

### 1.3.2.3. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ομομεταλλικών πλειάδων του Mn με ενδιαφέρουσες δομές ή/και μαγνητικές ιδιότητες

Για περισσότερο από 10 χρόνια η δωδεκαμεταλλική πλειάδα  $Mn_{12}OAc$  κατείχε την πρωτιά ως ο MMM με την υψηλότερη τιμή του δραστικού ενεργειακού φράγματος. Μέχρι σήμερα έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την απομόνωση ενώσεων με την ίδια τοπολογία, οι οποίες ενδεχομένως να παρουσίαζαν βελτιωμένες μαγνητικές ιδιότητες.<sup>[25,29,45-48]</sup> Από τις προσπάθειες αυτές, έγινε κατορθωτή η απομόνωση μιας μεγάλης οικογένειας ενώσεων  $Mn_{12}$ , από την οποία, τις καλύτερες μαγνητικές ιδιότητες παρουσιάζει η ένωση  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_2Br)_{16}(H_2O)_4]$  (σχήμα 1.3-9) με τιμή  $U_{eff} = 74.4$  K.<sup>[48]</sup>

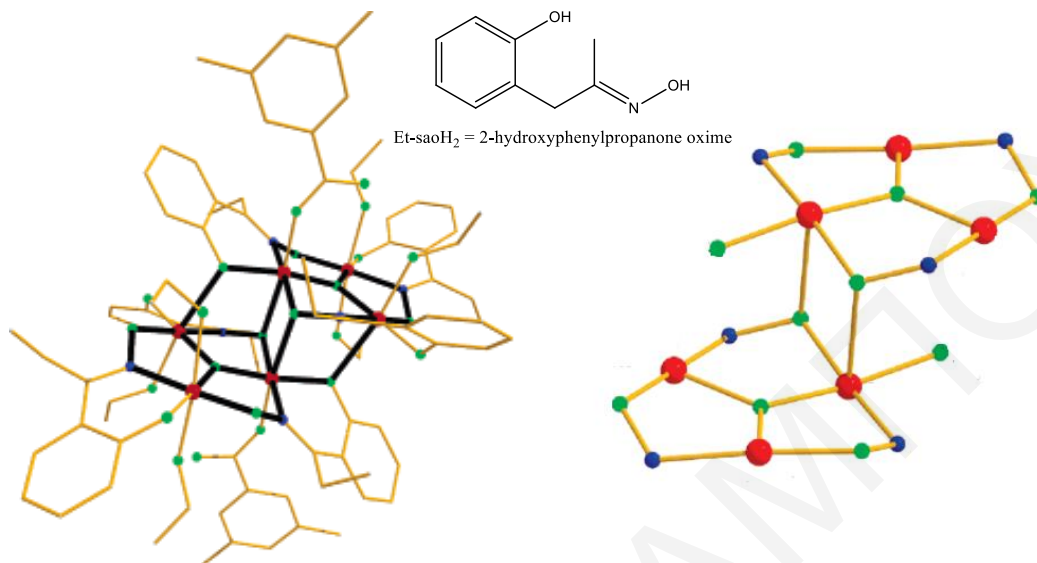


**Σχήμα 1.3-9:** Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_2Br)_{16}(H_2O)_4]$ , όπου  $Mn^{IV}$ : πράσινο,  $Mn^{III}$ : μπλε, O: κόκκινο,  $H_2O$ : κίτρινο, Br: ροζ, C: γκριζο<sup>[48]</sup>

Πρόσφατα έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία η ένωση  $[Mn^III_6O_2(Et-sao)_6(O_2CC_6H_5(CH_3)_2)_2(CH_3CH_2OH)_6]$  (όπου  $saoH_2 =$  σαλικυλική αλδοξίμη και  $C_6H_5(CH_3)_2CO_2H =$  3,5-διμεθυλο-βενζοϊκό οξύ) η οποία παρουσιάζει τιμή  $U_{eff}$  ίση με 86.4 K, δηλαδή 12 K υψηλότερη από αυτή του  $[Mn_{12}OAcBr]$ .<sup>[49]</sup> Ο δομικός πυρήνας της εξαπυρηνικής ένωσης περιγράφεται από δύο τρίγωνα  $[Mn^III_3O]^{7+}$  τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω δύο οξιμάτο και δύο φαινολικών οξυγόνων που προέρχονται από τέσσερις  $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\mu_3-Et-sao^{2-}$  υποκαταστάτες. Οι άλλοι δύο οξιμικοί υποκαταστάτες γεφυρώνουν δύο ιόντα  $Mn^{III}$  σε μια πλευρά κάθε τριγώνου. Η περιφερειακή υποκατάσταση των ιόντων  $Mn^{III}$  συμπληρώνεται από καρβοξυλικούς υποκαταστάτες ( $O_2CC_6H_5(CH_3)_2$ ) και τερματικά μέρη αιθανόλης, με τα τέσσερα κεντρικά ιόντα  $Mn^{III}$  να υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία, ενώ τα δύο εξωτερικά  $Mn^{III}$  έχουν τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία.<sup>[49-51]</sup>

Μέχρι σήμερα έχει απομονωθεί σημαντικός αριθμός ενώσεων με ίδιο δομικό πυρήνα, χρησιμοποιώντας οξίμες με διαφορετική πλευρική υποκατάσταση. Για τις  $Mn_6$  ενώσεις που έχουν απομονωθεί, μελετήθηκε κυρίως το πως η έκταση των στερικών παρεμποδίσεων όπως προκύπτουν από τις διαφορετικές οξίμες μπορούν να επηρεάσουν τις γωνίες Mn-N-O-Mn και κατ' επέκταση τις μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων. Από τις μελέτες αυτές βρέθηκε ότι οι ισχυρότερες συζεύξεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων εμφανίζονται στο σύμπλοκο  $[Mn^III_6O_2(Et-sao)_6(O_2CC_6H_5(CH_3)_2)_2(CH_3CH_2OH)_6]$ , του οποίου οι μαγνητικές μελέτες

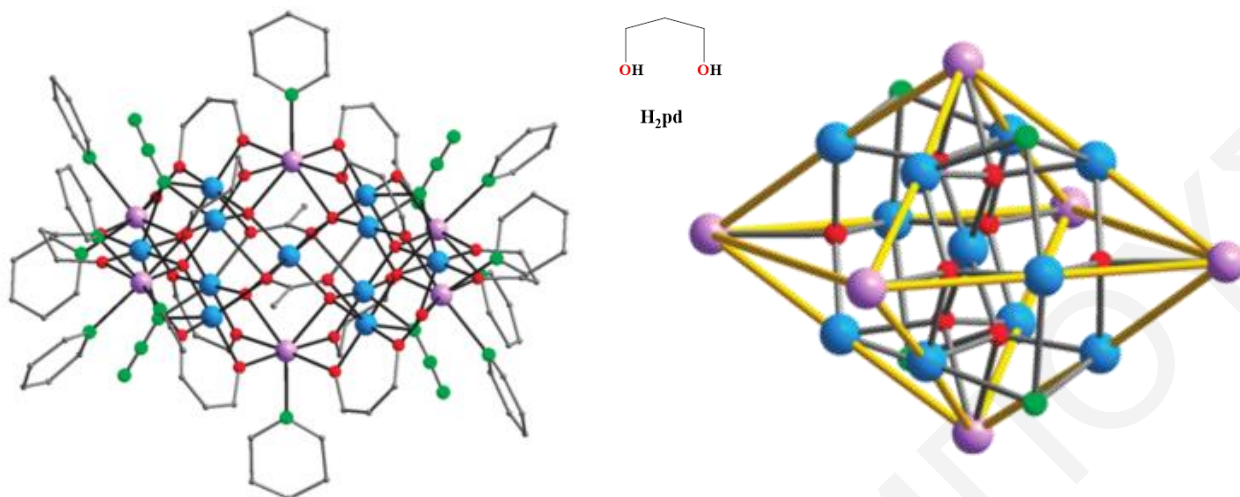
φάνέρωσαν τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση ίση με  $S_T=12$ ,  $D= -0.43\text{cm}^{-1}$  και  $U_{\text{eff}}= 86.4\text{K}$ .<sup>[49-53]</sup>



**Σχήμα 1.3-10:** Αριστερά: Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_6]$ <sup>[49]</sup>, Δεξιά: Ο δομικός πυρήνας του  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_6]$ <sup>[52]</sup>, όπου  $\text{Mn}^{\text{III}}$ : Κόκκινο,  $\text{O}$ : Πράσινο,  $\text{N}$ : μπλε.

Άλλη πολυμεταλλική πλειάδα του Mn που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η ένωση  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{O}_8(\text{N}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pd})_{10}(\text{py})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ , όπου  $\text{H}_2\text{pd} = 1,3$ -προπανοδιόλη. Η ένωση αυτή συνδυάζει μια ιδιαίτερα όμορφη κρυσταλλική δομή και παράλληλα ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Το  $\text{Mn}_{17}\text{pd}$  αποτελείται από έναν οκταεδρικό δομικό πυρήνα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}_6(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-N}_3)_4]$ <sup>25+</sup>, ο οποίος περιγράφεται από πέντε επίπεδα τύπου Mn/Mn<sub>4</sub>/Mn<sub>7</sub>/Mn<sub>4</sub>/Mn (σχήμα 1.3-11). Τα μεταλλοϊόντα συγκρατούνται μεταξύ τους στην οκταεδρική μονάδα μέσω οκτώ  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  και τεσσάρων  $\mu_3\text{-1,1,1-N}_3^-$  γεφυρωτικών υποκαταστατών. Η περιφερειακή υποκατάσταση της ένωσης συμπληρώνεται από δέκα προπανοδιολικούς και δύο καρβοξυλικούς υποκαταστάτες, δέκα ενταγμένα μόρια πυριδίνης, δύο τερματικά μόρια νερού και δύο ενταγμένα μόρια διαλύτη, ακετονιτριλίου.

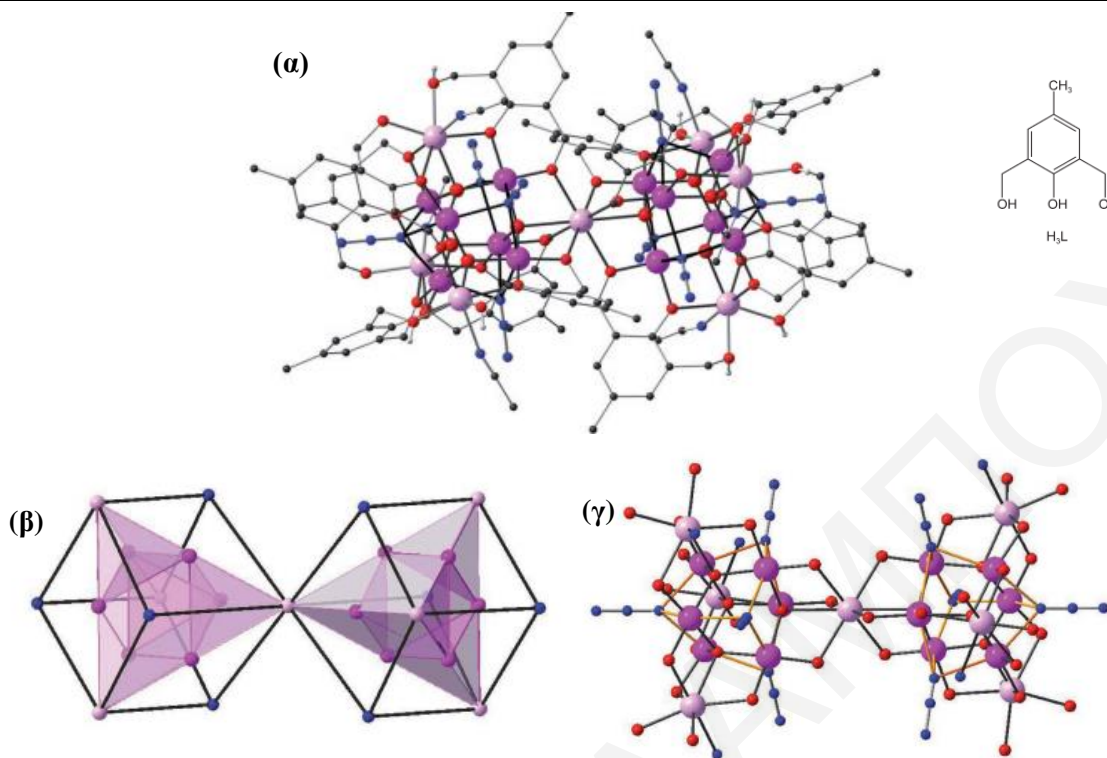
Μαγνητικές μελέτες της ένωσης φάνέρωσαν ότι η ένωση είναι ένας νέος MMM και μάλιστα παρουσιάζει υψηλή τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν ίση  $S_T=37$ . Η τιμή αυτή αποτελεί την υψηλότερη τιμή της θεμελιώδους κατάστασης του σπιν που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα για MMM και τη δεύτερη πιο μεγάλη τιμή του σπιν που έχει βρεθεί μέχρι σήμερα σε πολυμεταλλικές πλειάδες του Mn.<sup>[54]</sup>



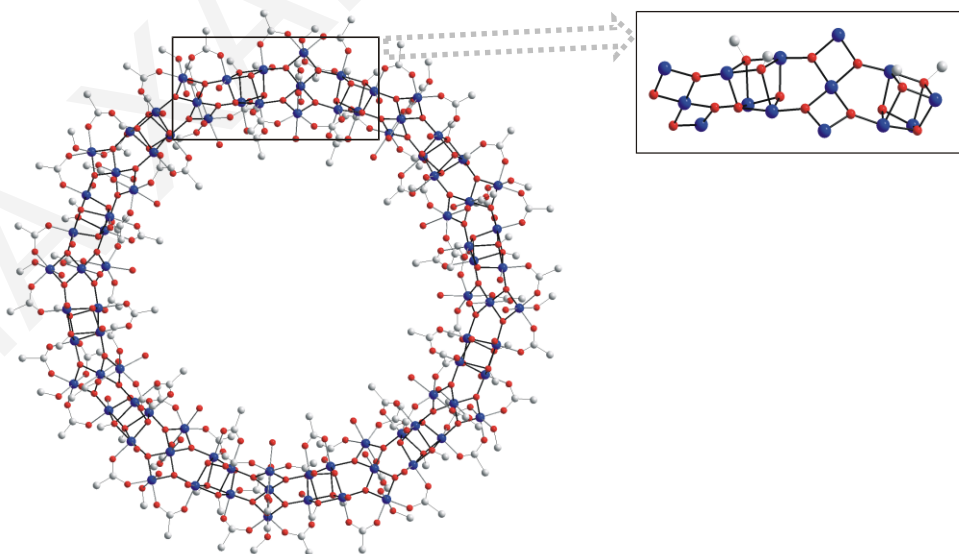
**Σχήμα 1.3-11:** Αριστερά: Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn_{17}O_8(N_3)_4(O_2CCH_3)_2(pd)_{10}(py)_{10}(CH_3CN)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3$ , Δεξιά: Ο οκταεδρικός δομικός πυρήνας της ένωσης. Όπου  $Mn^{III}$ : γαλάζιο,  $Mn^{II}$ : μωβ, O: κόκκινο, N: πράσινο, C: γκριζο<sup>[54]</sup>

Την υψηλότερη τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν για πολυμεταλλικές πλειάδες, ίση με 83/2, εμφανίζει η ένωση του  $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_7(\mu_4-O)_8(\mu_3-N_3)_8(HL)_{12}(CH_3CN)_6]Cl_2 \cdot 10CH_3OH \cdot CH_3CN$ , όπου  $H_3L=2,6$ -δισ(υδροξυμεθυλο)-4-μεθυλοφαινόλη. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, με το δομικό της πυρήνα να περιγράφεται από δύο δεκαπυρηνικές υπομονάδες που συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός κεντρικού  $Mn^{II}$  (Σχήμα 1.3-12γ). Τα ιόντα  $Mn^{II}$  σε κάθε δεκαπυρηνική υπομονάδα, βρίσκονται στις κορυφές ενός υπερτετραέδρου, ενώ τα ιόντα  $Mn^{III}$  βρίσκονται στις κορυφές ενός οκταέδρου (σχήμα 1.3.-12β) Τα μεταλλοϊόντα συγκρατούνται μεταξύ τους στο δομικό πυρήνα μέσω  $\mu_3-N_3$  και  $\mu_4-O$  γεφυρών, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.3-12γ.<sup>[55]</sup>

Ανάμεσα στα επιτεύγματα που έχουν προκύψει τα τελευταία χρόνια γύρω από τη σύνθεση νέων MMM, εξέχουσα θέση κατέχει η απομόνωση ενός ογδοντατετραπυρηνικού δακτυλίου. Η ένωση του  $[Mn^{III}_{84}O_{72}(O_2CCH_3)_{78}(OCH_3)_{24}(OH)_6(CH_3OH)_{12}(H_2O)_{42}]$ , αποτελεί τον υψηλότερης πυρηνικότητας MMM και πολυμεταλλική πλειάδα του Mn. Η ένωση αυτή αποτελείται από  $Mn_4$  κυβάνια και  $Mn^{III}_3O$  τριπυρηνικές υπομονάδες που ενώνονται μεταξύ τους μέσω  $\mu_3-O_2^-$  και οξικών υποκαταστατών οδηγώντας στο σχηματισμό του γιγάντιου μοριακού δακτυλίου (σχήμα 1.3-13). Ο δακτύλιος αυτός παρουσιάζει ιδιότητες MMM με τιμή της θεμελιώδους κατάστασης του σπιν ίση με  $S_T=6$ . Το  $Mn_{84}$  έχει διάμετρο ίση με περίπου 4.2 nm, με το μέγεθός του είναι συγκρίσιμο με αυτό των μικρότερων κλασσικών μαγνητικών νανοσωματιδίων. Έτσι, η ένωση αυτή χαρακτηρίστηκε ως η γέφυρα μεταξύ του κβαντικού και κλασσικού κόσμου.<sup>[56]</sup>



**Σχήμα 1.3-12:** (α) Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_7(\mu_4-O)_8(\mu_3-N_3)_8(HL)_{12}(CH_3CN)_6]Cl_2 \cdot 10 CH_3OH \cdot CH_3CN$ . (β) Αναπαράσταση των τετραέδρων και οκταέδρων του δομικού πυρήνα, (γ) Ο δομικός πυρήνας της ένωσης  $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_7(\mu_4-O)_8(\mu_3-N_3)_8(HL)_{12}(CH_3CN)_6]Cl_2 \cdot 10CH_3OH \cdot CH_3CN$ . Όπου  $Mn^{III}$ : σκούρο μωβ,  $Mn^{II}$ : ανοικτό μωβ, O: κόκκινο, N: μπλε, C: γκριζο.<sup>[55]</sup>



**Σχήμα 1.3-13:** Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn_{84}O_{72}(O_2CCH_3)_{78}(OCH_3)_{24}(OH)_6(CH_3OH)_{12}(H_2O)_{42}]$ .<sup>[56]</sup>

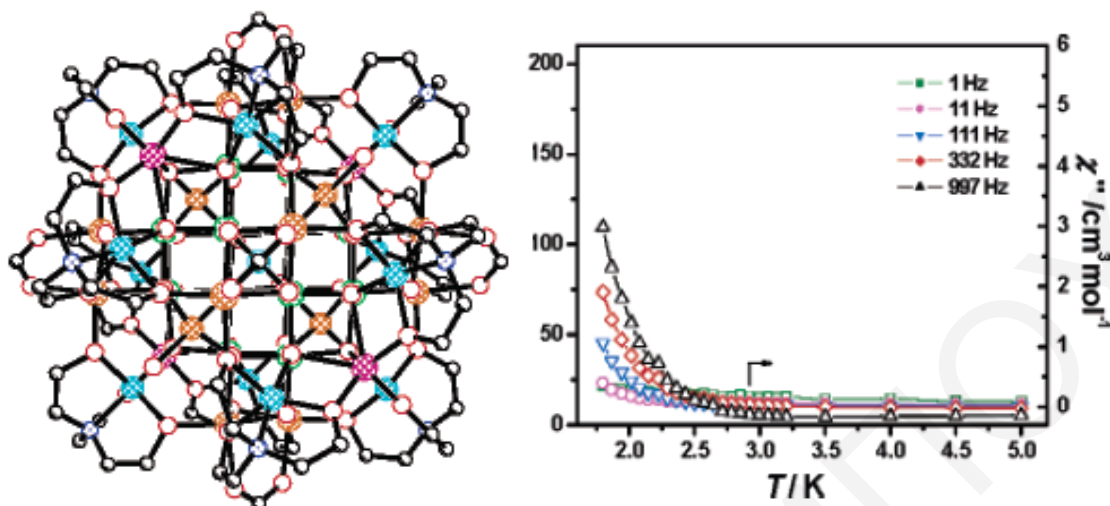
1.3.2.4. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn με ενδιαφέρουσες δομές ή/και μαγνητικές ιδιότητες

Μέχρι σήμερα έχει απομονωθεί σημαντικός αριθμός πολυμεταλλικών πλειάδων του Μαγγανίου από τη χρήση πληθώρας ανόργανων ή/και οργανικών υποκαταστατών. Οι προσπάθειες αυτές έχουν επικεντρωθεί κυρίως στην απομόνωση ομομεταλλικών πλειάδων του Μαγγανίου. Αντίθετα, η μελέτη ετερομεταλλικών πλειάδων που περιέχουν Mn είναι σχετικά περιορισμένη με αποτέλεσμα η σύνθεση τέτοιων ενώσεων να αποτελεί έναν τομέα που απαιτεί περαιτέρω μελέτη.

Το ενδιαφέρον γύρω από τις ετερομεταλλικές πλειάδες προκύπτει από το γεγονός ότι συνδυασμός διαφορετικών μεταλλοϊόντων πιθανόν να οδηγούσε σε απομόνωση συμπλόκων με υψηλότερες τιμές της βασικής κατάστασης του σπιν και της μαγνητοανισοτροπίας, ως αποτέλεσμα της διαφορετικής φύσεως και ισχύος μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ετερομεταλλικών κέντρων. Επίσης, τέτοιες ενώσεις μπορούν να εμφανίσουν όμορφες κρυσταλλικές δομές με νέες τοπολογίες. Αν και ο αριθμός παραδειγμάτων ετερομεταλλικών πλειάδων Mn/4f μεταλλοϊόντων αυξάνεται με γοργούς ρυθμούς, τα παραδείγματα ετερομεταλλικών Mn/3d συμπλόκων περιορίζονται σε χαμηλής πυρηνικότητας και χαμηλών τιμών του σπιν στην βασική κατάσταση, μεταλλικές πλειάδες.<sup>[57-68]</sup>

Η μεγαλύτερης πυρηνικότητας ετερομεταλλική πλειάδα Mn/M (M=3d μεταλλοϊόν) που βρέθηκε στη βιβλιογραφία, είναι το σύμπλοκο  $[\text{Cu}_{17}\text{Mn}_{28}\text{O}_{40}(\text{tea})_{12}(\text{HCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ , (όπου  $\text{H}_3\text{tea}$ = τριαιθανολαμίνη) το οποίο αναπαρίσταται στο σχήμα 1.3-14. Η ένωση αυτή εμφανίζει τετραεδρικό δομικό πυρήνα στον οποίο τα 4 ιόντα  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , τα 13 ιόντα  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , τα 4 ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , τα 12 ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και τα 12 ιόντα  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω 28  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  και 12  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γεφυρών. Η περιφερειακή υποκατάσταση του μορίου συμπληρώνεται από 12  $\text{tea}^{3-}$  και 6  $\text{HCO}_2^-$  υποκαστάτες, καθώς επίσης και από τέσσερα τερματικά μόρια νερού. Η ένωση αυτή παρουσιάζει τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση ίση με 51/2 που προκύπτει από  $S_T = 12S_{\text{Mn(IV)}} + 12S_{\text{Mn(III)}} - 4S_{\text{Mn(II)}} - 13S_{\text{Cu(II)}} = 51/2$ . Επίσης, η ένωση παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M'$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T), φανερώνοντας ότι είναι πιθανό να παρουσιάζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης (Σχήμα 1.3-14).<sup>[62]</sup>



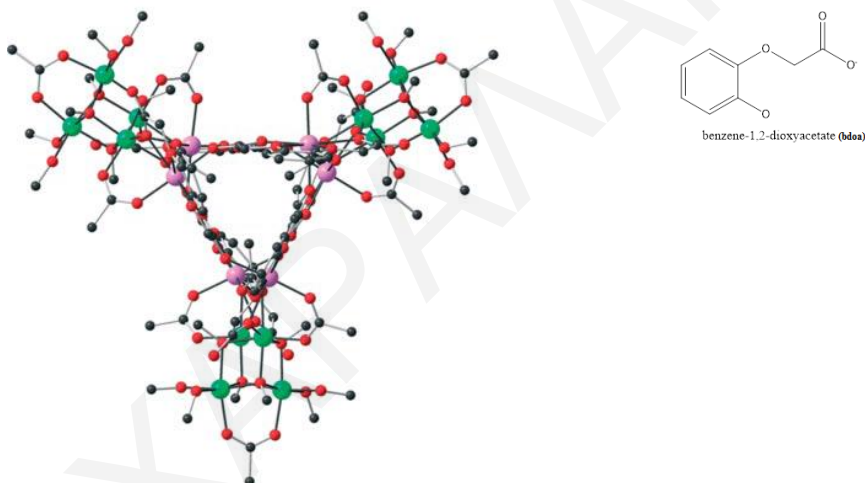


**Σχήμα 1.3-14:** *Αριστερά:* Η κρυσταλική δομή της ένωσης  $[Cu_{17}Mn_{28}O_{40}(tea)_{12}(HCO_2)_6(H_2O)_4] \cdot 36H_2O$ , *Δεξιά:* Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης<sup>[62]</sup>

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, για την απομόνωση ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn έγινε χρήση κυρίως των μεταλλοϊόντων Co και Ni, αφού μια ανασκόπηση στην βιβλιογραφία φανέρωσε την ύπαρξη μικρού αριθμού ετερομεταλλικών πλειάδων Mn/ Ni και Mn/ Co.<sup>[57-61, 63-64]</sup> Οι κυριότεροι λόγοι για τους οποίους χρησιμοποιήθηκαν τα δύο μεταλλοϊόντα περιγράφονται πιο κάτω. Το Ni μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες αφού σύμπλοκα του  $Ni^{II}$  βρέθηκε ότι παρουσιάζουν υψηλές τιμές ανισοτροπίας. Μάλιστα, βρέθηκε ότι μονοπυρηνικό οκταεδρικό σύμπλοκο του  $Ni^{II}$  ( $S=1$ ) εμφανίζει ιδιότητες MMM, με πολύ υψηλή τιμή της μαγνητοανισοτροπίας (τύπου Ising) ίση με  $D = \sim -10 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[67]</sup> Επίσης, βρέθηκε ότι η σύζευξη  $Ni^{II} - Mn^{III}$  είναι ισχυρότερη από αυτήν του  $Mn^{II} - Mn^{III}$ , γεγονός που κάνει ευκολότερη την ανάλυση των δεδομένων της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες, αφού η ανάμιξη της βασικής κατάστασης με τις διεγερμένες είναι μικρότερη.<sup>[59]</sup> Αντίθετα, η μαγνητική ανάλυση για μόρια που περιέχουν  $Co^{II}$  είναι δύσκολη, λόγω της ύπαρξης ισχυρής σύζευξης σπιν-τροχιακής στροφορμής των  $d^7$  συστημάτων (H.S.). Όμως, η ύπαρξη τροχιακής στροφορμής στο ιόν  $Co^{II}$ , μπορεί παράλληλα να συντείνει σε υψηλότερες τιμές της ανισοτροπίας του μορίου.<sup>[68-69]</sup> Επίσης, από συνθετική άποψη έχει παρατηρηθεί ότι ομομεταλλικές ενώσεις του Co και του Ni δεν εμφανίζουν εξαιρετικά υψηλές πυρηνικότητες. Παρόλα αυτά, όταν αυτά τα μέταλλα συνδυαστούν με λανθανίδια οδηγούν σε ενώσεις με εξαιρετικά υψηλές πυρηνικότητες όπως  $Co_{16}Ln_{24}$  ( $Ln = Dy^{III}$  ή  $Gd^{III}$ )<sup>[4]</sup>,  $Ni_{12}Gd_{36}$ <sup>[5]</sup>,  $Ni_{30}La_{20}$ <sup>[6]</sup>,  $Ni_{54}Gd_{54}$ <sup>[7]</sup>,  $Ni_{76}La_{60}$ <sup>[8]</sup>,  $Ln_{42}M_{10}$  ( $Ln = Gd^{III}, Dy^{III}$ ,  $M = Co^{II/III}, Ni^{II}$ )<sup>[9]</sup> Για όλους

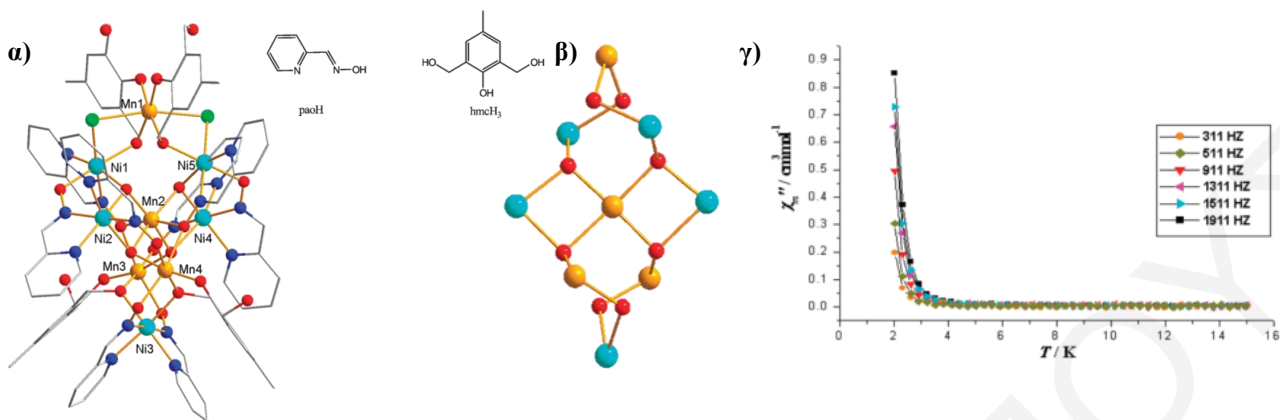
αυτούς τους λόγους θεωρήθηκε ότι η πραγματοποίηση αντιδράσεων στις οποίες εμπλέκονται ιόντα  $Mn^{n+}$  και  $Ni^{II}$  ή  $Co^{II}$  ήταν πιθανό να οδηγήσει σε ενώσεις με ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες κρυσταλλικές δομές και πρωτότυπες μαγνητικές ιδιότητες. Στην συνέχεια περιγράφονται μερικά παραδείγματα ετερομεταλλικών πλειάδων Mn/ Ni και Mn/ Co που βρέθηκαν στην βιβλιογραφία.

Η υψηλότερης πυρηνικότητας πλειάδα Mn/Ni που βρέθηκε στη βιβλιογραφία είναι το δεκαοκταπυρηνικό σύμπλοκο  $[Ni_{12}Mn_6(bdoa)_6(O_2CCH_3)_{12}(\mu_3-OCH_3)_{12}(CH_3OH)_{12}] \cdot 21 CH_3OH$  (bdoa= benzene-1,2-dioxyacetate). Η ένωση αυτή αποτελείται από ένα τριγωνικό δομικό πυρήνα  $\{Mn^II_6(bdoa)_6(\mu-O_2CCH_3)_3\}$ , κάθε γωνιά του οποίου ενώνεται με ένα κυβάνιο  $\{Ni_4(\mu_3-OCH_3)_4\}$  μέσω τριών οξικών υποκαταστατών (σχήμα 1.3-15). Μαγνητικές μελέτες της ένωσης φανέρωσαν ότι η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση για την ένωση είναι ίση με 9, χωρίς όμως το μόριο να παρουσιάζει σημαντική τιμή μαγνητοανισοτροπίας.<sup>[60]</sup>



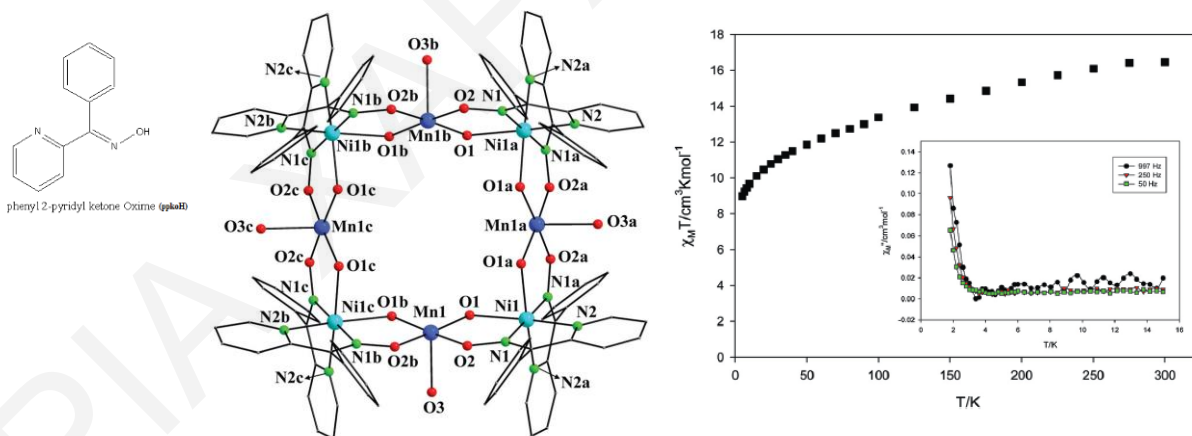
**Σχήμα 1.3-15:** Η κρυσταλλική δομή του  $[Ni_{12}Mn_6(bdoa)_6(O_2CCH_3)_{12}(\mu_3-OCH_3)_{12}(CH_3OH)_{12}] \cdot 21CH_3OH$ <sup>[60]</sup>

Μια άλλη ετερομεταλλική πλειάδα Mn/Ni, με ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα κρυσταλλική δομή είναι η  $[Mn^{III}_4Ni^{II}_5(OH)_4(hmcH)_4(pao)_8Cl_2] \cdot 5DMF$  (hmcH= 2,6-Bis(hydroxymethyl)-p-cresol, pao= pyridine-2-aldoxime). Ο δομικός πυρήνας της ένωσης  $[Mn^{III}_4Ni^{II}_5(\mu_3-OH)_4(\mu_2-hmcH)_4]^{4+}$  αποτελείται από δύο υπομονάδες  $[Mn_2Ni_2O_2]$  με δομή πεταλούδας που μοιράζονται μία γωνιά (Mn2- Mn4- Ni2- Ni1 και Mn2- Mn3- Ni4- Ni5). Πάνω και κάτω από τις δύο υπομονάδες, βρίσκονται ένα κατιόν  $Mn^{III}$  και ένα κατιόν  $Ni^{II}$ , αντίστοιχα. Οι μαγνητικές μελέτες φανέρωσαν την ύπαρξη κυρίως αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο μόριο, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει σπιν στη βασική της κατάσταση  $S_T = 3$ . Επίσης το γεγονός ότι το μόριο παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M'$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T), φανερώνει την πιθανή συμπεριφορά του ως MMM (σχήμα 1.3-16γ).<sup>[57]</sup>



**Σχήμα 1.3-16:** α) Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[Mn^{III}_4Ni^{II}_5(OH)_4(hmcH)_4(pao)_8Cl_2] \cdot 5DMF$ , β) ο  $[Mn^{III}_4Ni^{II}_5(\mu_3-OH)_4(\mu_2-hmcH)_4]^{4+}$  δομικός πυρήνας της και γ) Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.<sup>[57]</sup>

Ένα άλλο παράδειγμα ετερομεταλλικής πλειάδας Mn/Ni που πιθανό να παρουσιάζει ιδιότητες MMM, είναι η ένωση  $[Mn_4Ni_4(OH)_8(ppko)_8(H_2O)_4](ClO_4)_4$  (ppko= phenyl 2-pyridyl ketone oxime). Ο δομικός πυρήνας της ένωσης μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από ένα τετράγωνο στο οποίο τα ιόντα  $Mn^{III}$  βρίσκονται στα κέντρα των πλευρών του, ενώ τα ιόντα  $Ni^{II}$  στις γωνιές του (σχήμα 1.3.-17). Οι μαγνητικές μελέτες της ένωσης φανέρωσαν ότι η ένωση παρουσιάζει  $S_T=4$ ,  $g=1.90$  και  $D=-0.69cm^{-1}$ .<sup>[59]</sup>



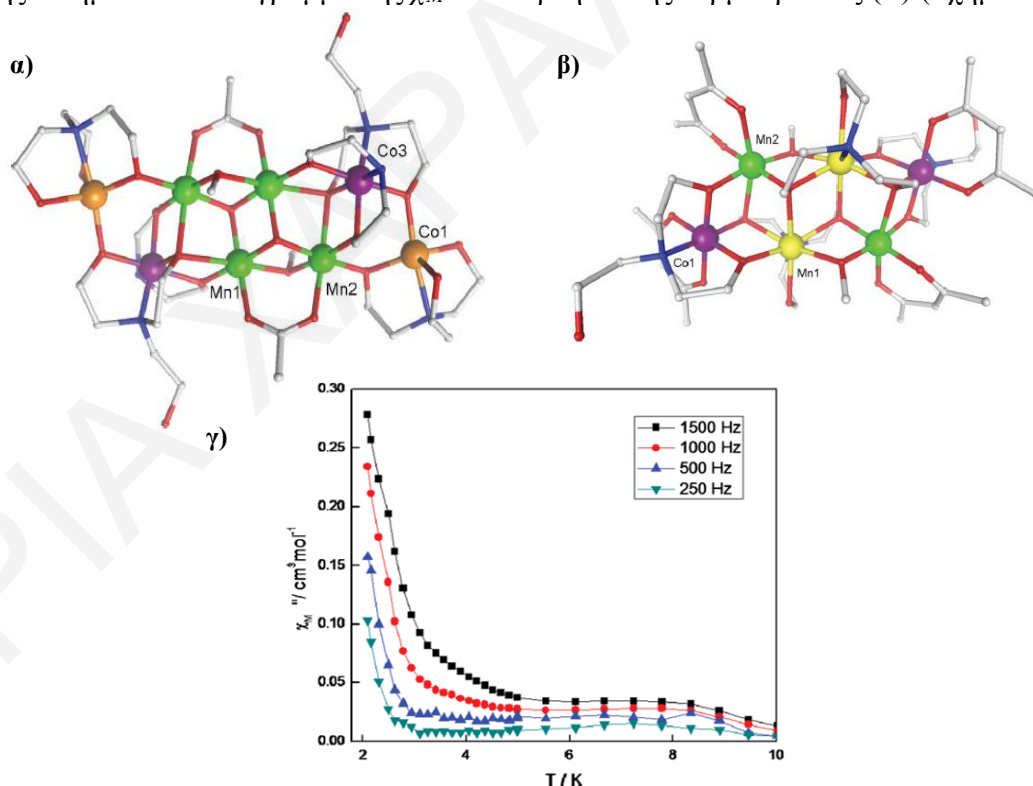
**Σχήμα 1.3-17:** Αριστερά: Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn_4Ni_4(OH)_8(ppko)_8(H_2O)_4](ClO_4)_4$ , Δεξιά: Γραφική παράσταση  $\chi_M T$  vs  $T$  για την ένωση μαζί με τα διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.<sup>[59]</sup>

Τα παραδείγματα ετερομεταλλικών πλειάδων Mn/Co είναι ακόμη πιο περιορισμένα.<sup>[61,63,65]</sup>

Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα ετερομεταλλικής πλειάδας Mn/Co αποτελεί η ένωση  $[Mn^{III}_4Co^{III}_2Co^{II}_2O_2(teaH_2)_2(teaH)_{0.8}(dea)_{3.2}(O_2CCH_3)_2(OCH_3)_2](BF_4)_2(O_2CCH_3)_2 \cdot 3.2CH_3OH \cdot H_2O$

όπου  $teaH_3$ =τριαιθανολαμίνη και  $deaH_2$ =διαιθανολαμίνη, σχήμα 1.3-18α. Η οκταπυρηνική ένωση με δομή ράβδου, μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από τέσσερα τρίγωνα που μοιράζονται πλευρές μεταξύ τους, ενώ δεξιά και αριστερά τους βρίσκονται δύο ιόντα  $Co^{II}$ . Τα μεταλλοϊόντα στο κέντρο της ράβδου ενώνονται μεταξύ τους μέσω όξο- και μέθοξο- ομάδων και μέσω γεφυρωτικών καρβοξυλικών υποκαταστατών, ενώ τα μεταλλοϊόντα στις άκρες της ράβδου συνδέονται μέσω τεσσάρων τριαιθανολαμινών. Οι μαγνητικές μελέτες της ένωσης φανέρωσαν ότι στο μόριο αναπτύσσονται αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει διαμαγνητική βασική κατάσταση  $S_T = 0$ .<sup>[61]</sup>

Ο K.S. Murray και οι συνεργάτες του περιγράφουν στην ίδια εργασία,<sup>[61]</sup> μια εξαπυρηνική ετερομεταλλική πλειάδα του Mn που πιθανό να παρουσιάζει ιδιότητες MMM. Η ένωση  $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2Co^{III}_2(teaH)_4(OCH_3)_2(acac)_4](NO_3)_2 \cdot 2CH_3OH$ , παρουσιάζει επίσης διαμόρφωση ράβδου (σχήμα 1.3-18β). Ο δομικός πυρήνας της ένωσης μπορεί να περιγραφεί από τέσσερα τρίγωνα που μοιράζονται πλευρές, όπως και στην ένωση  $[Mn^{III}_4Co^{III}_2Co^{II}_2]$ . Η ένωση αυτή παρουσιάζει τιμή του σπιν στην βασική κατάσταση ίση με 7 καθώς επίσης και «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) (σχήμα 1.3-18γ).



**Σχήμα 1.3-18:** (α) Η κρυσταλλική δομή του

$[Mn^{III}_4Co^{III}_2Co^{II}_2O_2(teaH)_2(teaH)_{0.8}(dea)_{3.2}(O_2CCH_3)_2(OCH_3)_2](BF_4)_2(O_2CCH_3)_2 \cdot 3.2CH_3OH \cdot H_2O$ , (β) Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2Co^{III}_2(teaH)_4(OMe)_2(acac)_4](NO_3)_2 \cdot 2MeOH$  όπου  $Mn^{III}$ : πράσινο;  $Mn^{II}$ : κίτρινο,  $Co^{III}$ : μωβ,  $Co^{II}$ : πορτοκαλί, O: κόκκινο, N: μπλε, C: γκριζο (γ) Τα διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση  $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2Co^{III}_2(teaH)_4(OCH_3)_2(acac)_4](NO_3)_2 \cdot 2CH_3OH$ , στις υποδεικνυόμενες συχνότητες<sup>[61]</sup>

#### **1.4. Βασικές συνθετικές στρατηγικές για την απομόνωση ομομεταλλικών $Mn_x$ και ετερομεταλλικών $Mn_xM_y$ ( $M = \text{ένα } 3d \text{ μεταλλοϊόν μετάπτωσης})$ πλειάδων**

Για την απομόνωση νέων ομομεταλλικών και ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn χρησιμοποιούνται οι δύο βασικές συνθετικές στρατηγικές που χρησιμοποιούνται γενικότερα για την απομόνωση μεταλλικών πλειάδων, η «σχεδιασμένη συναρμολόγηση» (Rational Molecular Design) και η «τυχαία συναρμολόγηση» (Serendipitous Self Assembly). Οι δύο αυτές μέθοδοι χρησιμοποιούνται ευρέως στη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων και έχουν οδηγήσει σε σημαντικό αριθμό νέων πολυμεταλλικών πλειάδων του Mn. Αν και στην μέθοδο της «τυχαίας συναρμολόγησης» ο έλεγχος των δομικών χαρακτηριστικών ενός συμπλόκου είναι δύσκολος έως και αδύνατος, τα τελευταία χρόνια έχουν αναφερθεί αρκετές συνθετικές στρατηγικές οι οποίες οδηγούν στη στοχευμένη τροποποίηση των δομικών χαρακτηριστικών ενώσεων που έχουν συντεθεί με τη μέθοδο της «τυχαίας συναρμολόγησης» με στόχο τη βελτιστοποίηση των μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την εισαγωγή στη συγκεκριμένη μέθοδο αρκετών στοιχείων σχεδιασμού της συνθετικής μεθοδολογίας που οδηγούν στη στοχευμένη σύνθεση ενώσεων με συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά κυρίως στη μέθοδο της «τυχαίας συναρμολόγησης», αφού είναι η μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία. Παράλληλα, γίνεται αναφορά σε συγκεκριμένα παραδείγματα ενώσεων που συντέθηκαν με την μέθοδο αυτή με ιδιαίτερη έμφαση να δίνεται στην στοχευμένη τροποποίηση των δομών γνωστών ενώσεων με στόχο τη βελτιστοποίηση των μαγνητικών τους ιδιοτήτων.

##### **A. Σχεδιασμένη Συναρμολόγηση (Rational Molecular Design)**

Η μέθοδος της «σχεδιασμένης συναρμολόγησης» μπορεί να οδηγήσει σε ενώσεις με συγκεκριμένη τοπολογία καθώς και με ιδιότητες που μπορούν εν μέρει να προβλεφθούν. Η επιτυχία αυτής της μεθόδου έγκειται:

(α) στην χρήση άκαμπτων ή με μικρότερη ευκαμψία υποκαταστάτων, των οποίων ο τρόπος ένταξης στα μεταλλοϊόντα είναι προβλεπόμενος και ελεγχόμενος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων υποκαταστατών είναι τα γραμμικά ανιόντα κυανιδίου, καθώς επίσης και κάποιοι πολυδοντικοί υποκαταστάτες που επιτρέπουν το σχηματισμό δεσμών με καθορισμένο αριθμό μεταλλικών κέντρων.

(β) στην χρήση μεταλλοϊόντων που εμφανίζουν καθορισμένες γεωμετρικές ένταξης στις μεταλλικές πλειάδες. <sup>[27,70-75]</sup>

Η πλειοψηφία των ενώσεων που απομονώθηκαν από την συγκεκριμένη μέθοδο προέρχεται από την χρήση υποκαταστατών κυανιδίου. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση των υποκαταστατών αυτών είναι: (α) το γεγονός ότι η γραμμική γεφύρωση μεταλλοϊόντων μέσω ιόντων κυανιδίου (M-CN-M') οδηγεί σε ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις (συχνά σιδηρομαγνητικές) μεταξύ των δύο μεταλλικών κέντρων, (β) μεγαλύτερης πυρηνικότητας σύμπλοκα μπορούν να απομονωθούν εύκολα από σωστό συνδυασμό μικρότερης πυρηνικότητας δομικών μονάδων που περιέχουν ιόντα κυανιδίου και (γ) μπορούν να σχηματίζουν δεσμούς με ένα φάσμα διαφορετικών μεταλλοϊόντων.<sup>[71,73,76]</sup>

Όπως γίνεται αντιληπτό από την πιο πάνω περιγραφή, η απομόνωση νέων μεταλλικών πλειάδων μέσω αυτής της τεχνικής, θέτει αρκετούς περιορισμούς. Οι κυριότεροι λόγοι για τους οποίους αρκετοί ερευνητές αποφεύγουν την συγκεκριμένη τεχνική για την σύνθεση νέων μεταλλικών πλειάδων είναι ότι (α) αρκετές φορές οι προσπάθειες για την απομόνωση μιας ένωσης, μπορεί να μην οδηγήσουν στο προβλεπόμενο μόριο και (β) η τεχνική αυτή μικραίνει τους ορίζοντες των χημικών, αφού η χρήση υποκαταστατών των οποίων η συμπεριφορά είναι γνωστή, μπορεί να οδηγήσει μόνο σε συγκεκριμένο αριθμό ενώσεων. Αντίθετα, η τυχαία συναρμολόγηση πλειάδων, είναι μια τεχνική που μπορεί να κρύβει πολλές εκπλήξεις. Με αυτή τη μέθοδο απομονώθηκαν πληθώρα πολυμεταλλικών πλειάδων με ενδιαφέρουσες κρυσταλλικές δομές και μαγνητικές ιδιότητες.<sup>[77,78]</sup> Η τεχνική αυτή περιγράφεται στη συνέχεια.

### B. Τυχαία Συναρμολόγηση (Serendipitous Self Assembly)

Στην «τυχαία συναρμολόγηση», ο σχεδιασμός της σύνθεσης ενός συμπλόκου είναι δύσκολος έως και αδύνατος. Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται υποκαταστάτες, οι οποίοι χαρακτηρίζονται ως εύκαμπτοι. Οι υποκαταστάτες αυτοί έχουν την ικανότητα να εντάσσονται στα μεταλλικά ιόντα με μια ποικιλία τρόπων. Έτσι, η χρήση των προαναφερθέντων υποκαταστατών καθώς επίσης και μεταλλικών κέντρων που μπορούν να συμπλοκοποιούνται με πολλές γεωμετρίες ένταξης, οδηγούν σε απουσία αυστηρού ελέγχου σχεδιασμού, που είναι άλλωστε και η βασική αρχή αυτής της μεθόδου.

Έτσι, ο συνδυασμός εύκαμπτων υποκαταστατών με μεταλλοϊόντα που εμφανίζουν ποικιλία διαφορετικών γεωμετριών ένταξης, αναμένεται να οδηγήσει σε προϊόντα των οποίων τα δομικά χαρακτηριστικά όπως η πυρηνικότητα, η γεωμετρία, κλπ είναι απίθανο να

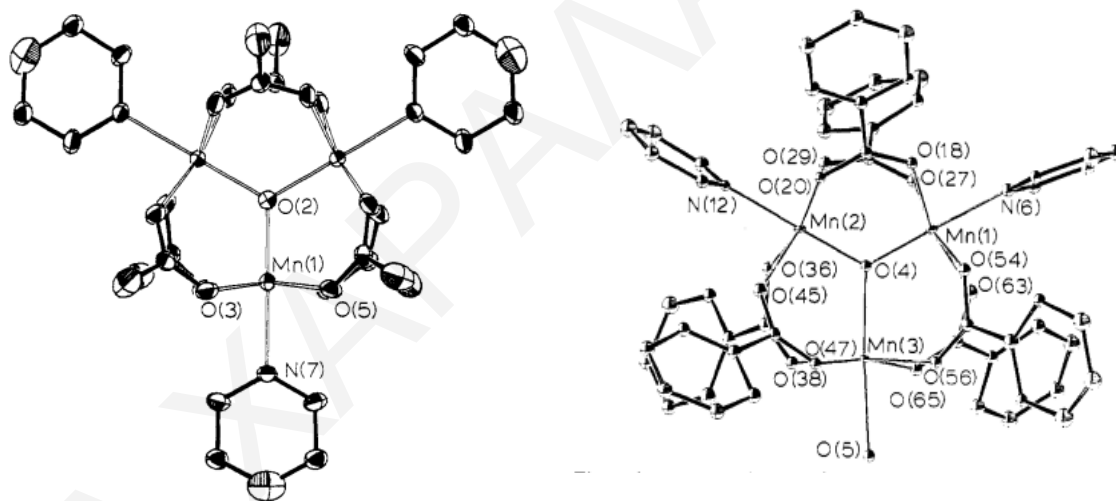
προβλεφθούν. Η απομόνωση πρωτότυπων ενώσεων δίνει την δυνατότητα πραγματοποίησης νέων προσχεδιασμένων χημικών αντιδράσεων ακολουθώντας λογικές μεθόδους οι οποίες βασίζονται στις παρατηρήσεις που προέκυψαν για το υπό μελέτη σύστημα από την ταυτοποίηση των πρώτων προϊόντων που απομονώθηκαν. Έτσι, γίνεται έλεγχος των παραμέτρων του χημικού συστήματος μεταβάλλοντας διαδοχικά όλους τους παράγοντες του. Οι παράγοντες που μεταβάλλονται είναι: (α) ο υποκαταστάτης, (β) η πηγή των μεταλλοϊόντων, και (γ) οι συνθήκες της αντίδρασης (π.χ. αναλογίες των αντιδραστηρίων, διαλύτης, χρήση αντισταθμιστικών ιόντων, οξειδωτικών παραγόντων, θερμοκρασία). Αυτή η διαδοχική αλλαγή των παραγόντων του χημικού συστήματος δίνει την δυνατότητα κατανόησης της επίδρασης του κάθε παράγοντα στο τελικό προϊόν και επίσης δίνει πληροφορίες σχετικά με το πώς επηρεάζει την απομόνωση του προϊόντος η κάθε τροποποίηση (αν π.χ. επηρεάζει το είδος της προκύπτουσας ένωσης, την ποιότητα των κρυστάλλων του προϊόντος, κλπ).

Η πλειοψηφία των μεταλλικών πλειάδων και MMM του Mn προέρχονται από τη χρήση αυτής της συνθετικής στρατηγικής. Στις ενώσεις που απομονώθηκαν με «τυχαία συναρμολόγηση», τα μεταλλοϊόντα γεφυρώνονται μέσω μικρών γεφυρωτικών υποκαταστατών όπως  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $OCH_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $N^{3-}$  ενώ η ανάπτυξη των πλειάδων σταματά από τους χηλικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι συμπληρώνουν την περιφερειακή υποκατάσταση του μορίου. Συνήθως, για την απομόνωση ενός μορίου χρησιμοποιούνται περισσότεροι από ένα γεφυρωτικοί υποκαταστάτες, οι οποίοι μπορούν να εντάσσονται στο μόριο με διαφορετικούς τρόπους οδηγώντας σε σύμπλοκα με διαφορετικές τοπολογίες.<sup>[70,72,75,77,79,80]</sup>

Η απομόνωση ενώσεων του Mn με τη μέθοδο της «τυχαίας συναρμολόγησης» μπορεί να γίνει μέσω, κυρίως, τριών μεθόδων. Η πρώτη περιλαμβάνει «συσσωμάτωση» ολιγοπυρηνικών ενώσεων. Κατά την μέθοδο αυτή πραγματοποιούνται αντιδράσεις προσχηματισμένων ολιγοπυρηνικών πλειάδων του Mn, οι οποίες χρησιμοποιούνται σαν πηγές Mn, μαζί με κάποιο χηλικό υποκαταστάτη, ο οποίος περιλαμβάνει άτομα δότες τα οποία ευνοούν την γεφύρωση σημαντικού αριθμού μεταλλικών κέντρων γεγονός που μπορεί να οδηγήσει στην απομόνωση συμπλόκων μεγαλύτερης πυρηνικότητας. Παραδείγματα προσχηματισμένων πλειάδων του Mn που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν αρχικά υλικά αποτελεί η οικογένεια των τριπυρηνικών πλειάδων του Mn με μοριακό τύπο  $[Mn_3O(O_2CR)_6(py)_3]^{0/+}$  <sup>[81-85]</sup>. Ο δομικός πυρήνας των τριπυρηνικών ενώσεων περιγράφεται από ένα τρίγωνο στο οποίο τα ιόντα Mn μπορούν να βρίσκονται στις οξειδωτικές καταστάσεις +2 ή +3 (συνήθως  $Mn^{III}_3$  ή  $Mn^{III}_2Mn^{II}$ ),

και συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω ενός  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  ιόντος. Τα ιόντα Mn γεφυρώνονται μέσω καρβοξυλικών υποκαταστατών και η περιφερειακή τους υποκατάσταση συμπληρώνεται από μόρια πυριδίνης ή μόρια νερού. Στο σχήμα 1.4.-1 παρουσιάζονται δύο παραδείγματα τέτοιων ενώσεων.<sup>[12, 72, 86]</sup>

Τα πλεονεκτήματα χρήσης των προαναφερθέντων τριπυρηνικών προσχηματισμένων πλειάδων του Mn είναι: α) Αποτελούνται από τρία ιόντα Mn και αποτελούν πηγή ιόντων  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , β) Συνθέτονται εύκολα με την απόδοση της αντίδρασης σύνθεσης τους να είναι συνήθως αρκετά υψηλή, γ) Διαλύονται εύκολα σε κοινούς διαλύτες, δ) Περιέχουν γέφυρες  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  και είναι πηγή καρβοξυλικών υποκαταστατών, ε) Είναι πιθανό να παρουσιάζουν υψηλές τιμές του σπιν, ζ) Είναι πιθανό να παρουσιάζουν υψηλές τιμές μαγνητοανισοτροπίας και στ) Είναι πιθανό να παρουσιάζουν ιδιότητες MMM. Οι ενώσεις αυτές οδηγούν συχνά σε πολυμεταλλικές πλειάδες με όμορφες κρυσταλλικές δομές και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.<sup>[12, 72, 86-88]</sup>



**Σχήμα 1.4.-1:** Αριστερά: Η κρυσταλλική δομή του  $\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3$  Δεξιά: Η κρυσταλλογραφική δομή του  $\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})$ <sup>[84]</sup>

Μία δεύτερη μέθοδος που χρησιμοποιείται για απομόνωση ενώσεων μέσω «τυχαίας συναρμολόγησης» περιλαμβάνει αντιδράσεις οξειδωσης αλάτων του  $\text{Mn}^{\text{II}}$  με χρήση διαφόρων οξειδωτικών μέσων (π.χ. ιόντα  $\text{MnO}_4^-$  και  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ). Οι αντιδράσεις αυτές αν και δεν ακολουθούν ποτέ την «ιδανική» στοιχειομετρική οξειδοαναγωγική αντίδραση, αποτελούν την μέθοδο από την οποία προέρχεται η πλειοψηφία των πολυπυρηνικών πλειάδων του Mn σε ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις.

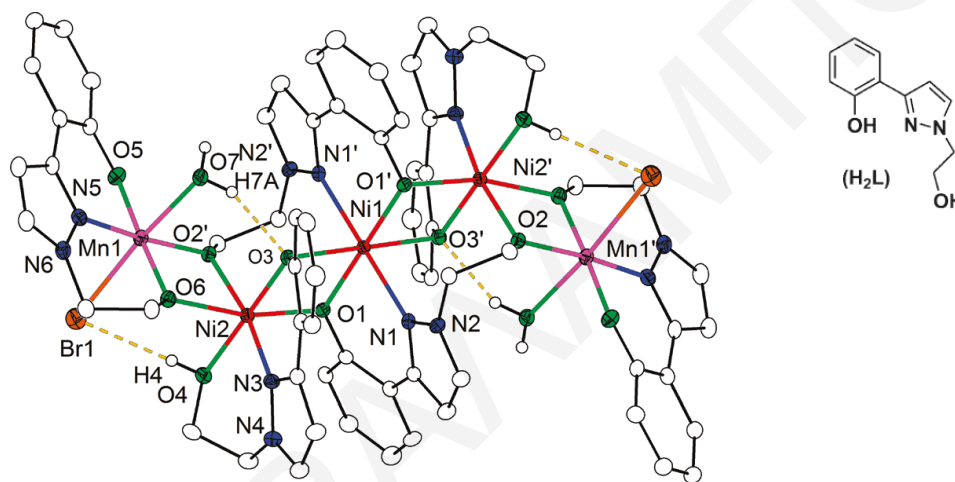


Μία τρίτη μέθοδος που επίσης χρησιμοποιείται ευρέως για την απομόνωση νέων πλειάδων περιλαμβάνει τη χρήση μη συμβατικών τεχνικών σύνθεσης. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί πως η σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων μπορεί να γίνει και από αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε πιο έντονες συνθήκες όπως είναι η υψηλή πίεση και η υψηλή θερμοκρασία («διαλυτοθερμική σύνθεση») και με θέρμανση με τη χρήση μικροκυμάτων («μέθοδος μικροκυμάτων»). Κατά τις αντιδράσεις αυτές δίδονται στο σύστημα της αντίδρασης μεγάλα ποσά ενέργειας με αποτέλεσμα είτε την απομόνωση προϊόντων που ήταν αδύνατον να σχηματιστούν υπό συμβατικές συνθήκες, είτε να παρατηρείται μείωση του χρόνου της αντίδρασης και αύξηση της αποδοσής τους.<sup>[89-92]</sup>

Η μέθοδος της «τυχαίας συναρμολότητας» ωρίμασε αρκετά τα τελευταία χρόνια με αποτέλεσμα να αναπτυχθούν αρκετές νέες συνθετικές μέθοδοι, οι οποίες στοχεύουν την σύνθεση νέων ενώσεων με ενδιαφέρουσες τοπολογίες και μαγνητικές ιδιότητες. Μια από τις μεθόδους αποτελεί η προσπάθεια εισαγωγής ετερομετάλλων στις ενώσεις. Τέτοια παραδείγματα αποτελούν διάφορα 3d μεταλλοϊόντα, αφού ο συνδυασμός διαφορετικών μεταλλοϊόντων πιθανόν να οδηγήσει σε απομόνωση συμπλόκων με υψηλότερες τιμές σπιν στη βασική τους κατάσταση και της μαγνητοανισοτροπίας, ως αποτέλεσμα της διαφορετικής φύσεως και ισχύος μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ετερομεταλλικών κέντρων, όπως συζητήθηκε και προηγουμένως. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων μεταλλοϊόντων αποτελούν τα ιόντα  $Ni^{II}$  και  $Co^{II}$  τα οποία χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία για τους λόγους που συζητήθηκαν προηγουμένως.

Μια επιτυχημένη στρατηγική σύνθεσης ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn, αποτελεί η ταυτόχρονη προσθήκη στην αντίδραση, αλάτων ή προσχηματισμένων πλειάδων Mn και άλλων 3d μεταλλοϊόντων παρουσία υποκαταστάτη ή μείγμα υποκαταστατών, οι οποίοι περιέχουν ομάδες διαφορετικής σκληρότητας. Ενδιαφέροντα παραδείγματα MMM που απομονώθηκαν από την χρήση υποκαταστάτη με άτομα δότες διαφορετικής σκληρότητας σε μείγμα αλάτων διαφορετικών 3d μεταλλοϊόντων αποτελούν οι ενώσεις  $[Mn_2Ni_3X_2L_4(LH)_2(H_2O)_2]$  (όπου X = Cl ή Br). Οι ενώσεις αυτές προέκυψαν από την αντίδραση του υποκαταστάτη  $H_2L$  (1-(2-υδροξυφαινυλο)-3-διμεθυλαμινο-2-προπανόνη) μαζί με  $MnX_2 \cdot H_2O$  (X = Cl, Br) και  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  παρουσία  $NEt_3$  σε διαλύτη ακετονιτρίλιο. Η επιτυχία της απομόνωσης των δύο ετερομεταλλικών πλειάδων έγκειται στην ύπαρξη διαφορετικής σκληρότητας ομάδων δοτών στον υποκαταστάτη που έχει σαν αποτέλεσμα την στοχευόμενη ένταξη των ετερομεταλλικών κέντρων σ' αυτόν. Οι ενώσεις

$[\text{Mn}_2\text{Ni}_3\text{X}_2\text{L}_4(\text{LH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (όπου  $\text{X} = \text{Cl}$  ή  $\text{Br}$ ) είναι κεντροσυμμετρικές και αποτελούνται από αλυσίδες  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III}}$  (σχήμα 1.4-2). Οι μαγνητικές μελέτες των ενώσεων φανέρωσαν ότι μεταξύ των μεταλλικών κέντρων αναπτύσσονται σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις με αποτέλεσμα η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση τους να είναι ίσες με  $S_T=7$ . Μάλιστα οι δύο ενώσεις βρέθηκε ότι παρουσιάζουν υψηλές τιμές της μαγνητοανισοτροπίας ( $D=-0.55$  K και  $D=-0.45$  K) και ιδιότητες MMM με τιμές  $U_{\text{eff}}$  ίσες με 27 K και 22 K, αντίστοιχα.<sup>[93]</sup>

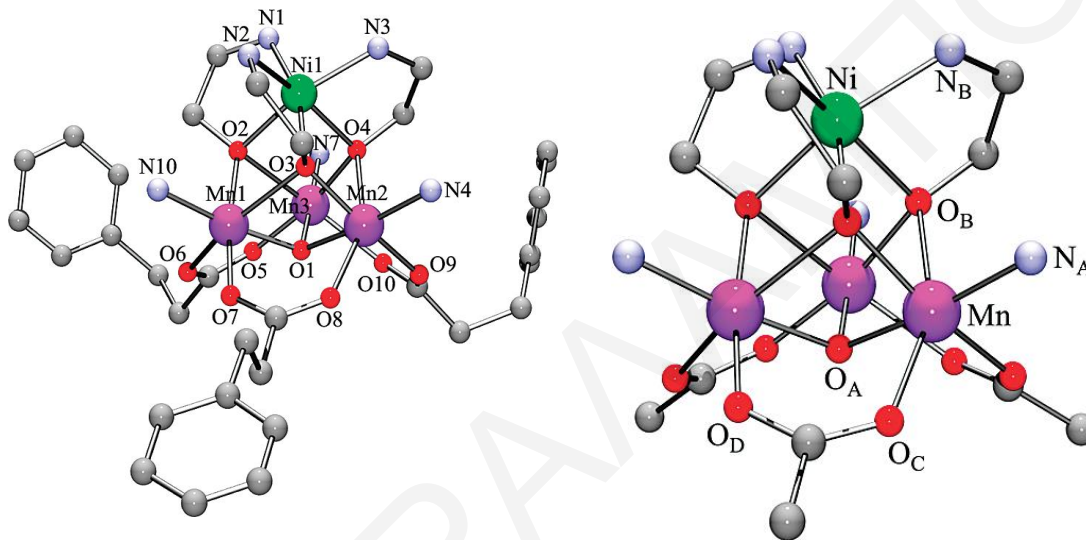


**Σχήμα 1.4.-2:** Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Mn}_2\text{Ni}_3\text{Br}_2\text{L}_4(\text{LH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .<sup>[93]</sup>

Ένα άλλο παράδειγμα Mn-3d μεταλλικής πλειάδας με ιδιότητες MMM που απομονώθηκε είναι η ένωση του  $[\text{Mn}_3\text{Ni}(\text{hmp})_3\text{O}(\text{N}_3)_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3]$  (όπου  $\text{hmpH}=\text{υδροξυμεθυλο-πυριδίνη}$  και  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2=3\text{-φαινυλο-προπιονικό ανιόν}$ ). Η ένωση αυτή απομονώθηκε από την προσθήκη  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{hmpH}$  και  $\text{NBu}_4\text{MnO}_4$  στο μείγμα αντίδρασης  $\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  μαζί με  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε  $\text{CHCl}_3$ . Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.4-3 η ένωση αυτή αποτελείται από ένα κυβάνιο, στο οποίο τα τρία ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  σχηματίζουν ένα τρίγωνο, πάνω από το οποίο βρίσκεται το ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$  συγκρατούνται στον δομικό πυρήνα μέσω  $\mu_3\text{-αλκόξο ομάδων}$  ενώ τα τρία ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  μέσω μιας  $\mu_3\text{-όξο ομάδας}$ . Η περιφεριακή υποκατάσταση της ένωσης συμπληρώνεται από 3  $\text{hmp}^-$ , 3  $\text{N}_3^-$  και τρεις καρβοξυλικούς υποκαταστάτες.

Μαγνητικές μελέτες της ένωσης  $[\text{Mn}_3\text{Ni}(\text{hmp})_3\text{O}(\text{N}_3)_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3]$  φανέρωσαν ότι μεταξύ των ιόντων  $\text{Mn}^{\text{III}}$  αναπτύσσονται σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ενώ μεταξύ των ιόντων  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και του ιόντος  $\text{Ni}^{\text{II}}$  αναπτύσσονται αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, με αποτέλεσμα η ένωση να παρουσιάζει τιμή του σπιν στην βασική κατάσταση ίση με  $S_T=5$ . Επίσης, η ένωση

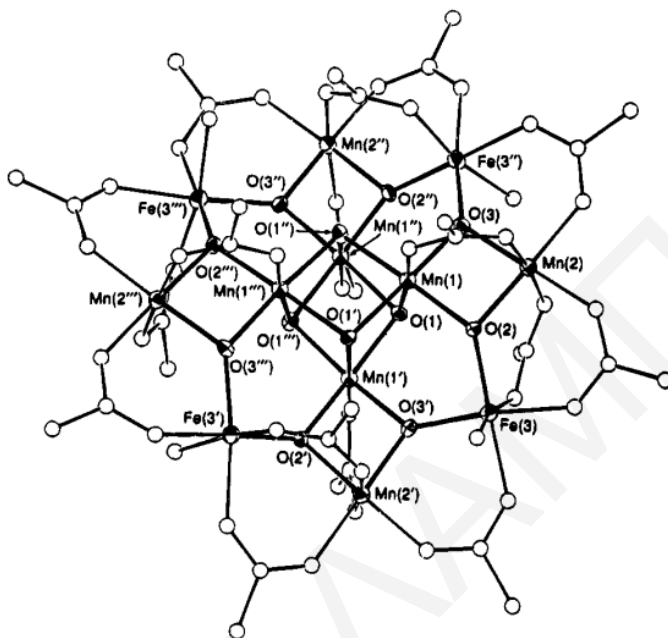
βρέθηκε να έχει  $D = -0.23 \text{ cm}^{-1}$  και ιδιότητες MMM. Αξίζει να σημειωθεί ότι προσθήκη ιόντων Zn στην αντίδραση απομόνωσης της ένωσης  $[\text{Mn}_3\text{Ni}(\text{hmp})_3\text{O}(\text{N}_3)_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3]$  αντί ιόντων Ni οδήγησε στην απομόνωση της ομόλογης ένωσης με ιόντα Zn. Η ένωση αυτή είναι επίσης ένας νέος MMM με  $S=6$  και  $D = -0.14 \text{ cm}^{-1}$ . Τέλος, η χρήση διαφορετικών πηγών καρβοξυλικών οξέων στην αντίδραση οδήγησε στην απομόνωση μιας οικογένειας MMM με γενικό μοριακό τύπο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Ni}^{\text{II}}(\text{hmp})_3\text{O}(\text{N}_3)_3(\text{O}^2\text{CR})_3]$ , όπου  $\text{O}_2\text{CR}^-$  είναι 3-φαινυλοπροπιονικό ανιόν, βενζοϊκό ανιόν ή οξικό ανιόν.<sup>[64, 94]</sup>



**Σχήμα 1.4.-3:** *Αριστερά:* Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης  $[\text{Mn}_3\text{Ni}(\text{hmp})_3\text{O}(\text{N}_3)_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3]$ . *Δεξιά:* Αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης.<sup>[64]</sup>

Ένας δεύτερος τρόπος απομόνωσης ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn μέσω «τυχαίας συναρμολόγησης» περιλαμβάνει την αντικατάσταση μιας πηγής Mn από μια πηγή άλλου 3d μεταλλοϊόντος, στην αντίδραση από την οποία απομονώθηκε μια γνωστή ομομεταλλική πλειάδα του Mn. Η απομόνωση τέτοιων πλειάδων μπορεί να βοηθήσει στην κατανόηση των μαγνητικών ιδιοτήτων μιας ετερομεταλλικής πλειάδας. Δηλαδή, μπορεί να φανερώσει πως ένα ετερομεταλλικό κέντρο επηρεάζει τη μαγνητική ανισοτροπία και την τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση στο μόριο, αφού μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων μέσα στο μόριο.<sup>[61, 95]</sup> Παράδειγμα τέτοιας προσπάθειας περιλαμβάνει την προσθήκη  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  στην αντίδραση από την οποία απομονώθηκε το  $\text{Mn}_{12}\text{OAc}$ . Η αντίδραση οδήγησε στην απομόνωση της ετερομεταλλικής πλειάδας  $[\text{Mn}_8\text{Fe}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Σχήμα 1.3-4). Η ένωση αυτή βρέθηκε ότι παρουσιάζει τιμή στη βασική κατάσταση ίση με 2, που προκύπτει κυρίως από

φαινόμενα spin frustration.<sup>[96]</sup> Το φαινόμενο spin frustration, εμφανίζεται σε συγκεκριμένες  $M_x$  τοπολογίες, στις οποίες οι ανταγωνιζόμενες αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής συγκρίσιμου μέτρου, αποτρέπουν τον προσανατολισμό του σπιν προς την κατεύθυνση που αυτό θα προτιμούσε.<sup>[97]</sup>



**Σχήμα 1.4.-4:** Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn_8Fe_4O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2CH_3CO_2H \cdot 4H_2O$ .<sup>[96]</sup>

Οι αλλαγές των μεταλλικών κέντρων ενός γνωστού συμπλόκου από άλλα 3d μεταλλοϊόντα, δεν είναι φυσικά οι μοναδικές τροποποιήσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν στη χημεία γνωστών ενώσεων. Τα τελευταία χρόνια οι συνθετικοί χημικοί ασχολούνται με την πραγματοποίηση διαφόρων μετατροπών στις κρυσταλλικές δομές γνωστών μορίων, προκειμένου να βελτιστοποιήσουν τις μαγνητικές τους ιδιότητες. Η μελέτη τέτοιου είδους μετατροπών πραγματοποιήθηκε κυρίως στο σύμπλοκο  $Mn_{12}OAc$ . Οι προσπάθειες αυτές επικεντρώθηκαν:

(α) Στην μεταβολή των οξειδωτικών βαθμίδων των μεταλλοϊόντων των μορίων, χρησιμοποιώντας διάφορους οξειδοαναγωγικούς παράγοντες (π.χ. Γ). Αυτό κάνει εφικτή την αλλαγή του αριθμού των ασύζευκτων ηλεκτρονίων στο σύμπλοκο, που είναι άλλωστε και οι φορείς του σπιν στο μόριο.

(β) Στην αλλαγή των περιφερειακών υποκαταστατών από άλλους οργανικούς ή/και ανόργανους υποκαταστάτες. Τέτοιου είδους τροποποιήσεις είναι δυνατό να οδηγήσουν σε μεταβολές στη διαλυτότητα, στις οξειδωτικές βαθμίδες των μετάλλων, στις μαγνητικές ιδιότητες των μορίων, καθώς επίσης και να κάνουν εφικτή την εναπόθεση των ενώσεων σε

λεπτά υμένα. Ένα παράδειγμα μορίου που προέκυψε από την αντικατάσταση των οξικών υποκαταστατών του  $\text{Mn}_{12}\text{OAc}$  από βενζοϊκούς υποκαταστάτες, είναι το σύμπλοκο  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Η απομόνωση της ένωσης αυτής έγινε κατορθωτή από την αντίδραση  $\text{Mn}_{12}\text{OAc}$  παρουσία περίσσειας βενζοϊκού οξέως σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ενώ η ανταλλαγή έγινε εφικτή λόγω των διαφορετικών  $\text{pK}_a$  των καρβοξυλικών υποκαταστατών.

(γ) Στην αλλαγή του διαλύτη στον οποίο απομονώνεται το μόριο. Η αλλαγή αυτή μπορεί να μεταβάλει την ομάδα χώρου στην οποία κρυσταλλώνει το μόριο, καθώς επίσης και να μεταβάλει το περιβάλλον γύρω από τα μόρια στον κρύσταλλο.<sup>[25, 27, 29, 37, 46-47, 73]</sup>

#### 1.4.2. Χημεία ένταξης εύκαμπτων υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται για την απομόνωση πολυμεταλλικών πλειάδων του Mn

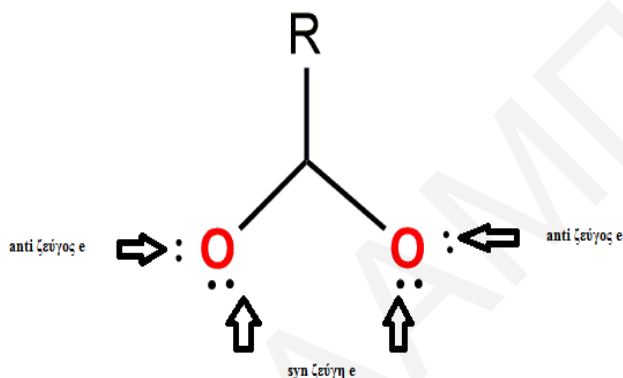
Αρχικά, οι πρώτες μεταλλικές πλειάδες του Mn που απομονώθηκαν, γεφυρώνονταν μέσω  $\text{O}^2$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OR}^-$  ή/και  $\text{RCO}^{2-}$  ομάδων, λόγω της εξοικείωσης των συνθετικών χημικών με αυτά τα συστήματα κατά την προσπάθεια απομόνωσης βιομιμητικών μορίων.<sup>[27]</sup> Με την πάροδο του χρόνου και την αυξημένη μελέτη αυτών των συστημάτων, δημιουργήθηκε η ανάγκη για χρήση και διαφορετικών υποκαταστατών, ή συνδυασμού υποκαταστατών για την απομόνωση νέων μεταλλικών πλειάδων. Η χημεία ένταξης και χαρακτηριστικά παραδείγματα ενώσεων με αυτούς τους υποκαταστάτες καθώς και η πιθανή επίδρασή τους στις φυσικές ιδιότητες των ενώσεων στις οποίες απαντώνται συζητούνται στη συνέχεια.

##### 1.4.2.1. Καρβοξυλικοί υποκαταστάτες

Η χρήση καρβοξυλικών υποκαταστατών ξεκίνησε από την ανάγκη απομόνωσης βιομιμητικών μορίων, αφού από μελέτες που έγιναν σε αρκετά μεταλλοένζυμα βρέθηκε ότι καρβοξυλομάδες που προέρχονται από διάφορα αμινοξέα, γεφυρώνουν περιφερειακά τα μεταλλοϊόντα των ενεργών κέντρων. Με την πάροδο των χρόνων βρέθηκε ότι οι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την απομόνωση μεταλλικών πλειάδων, λόγω της δυνατότητας ένταξής τους στο μεταλλοϊόν με διαφορετικούς τρόπους (τερματικά, χηλικά, γεφυρωτικά) και της ικανότητάς τους να μπορούν να γεφυρώνουν σημαντικό αριθμό μεταλλοϊόντων οδηγώντας σε υψηλής πυρηνικότητας μεταλλικές πλειάδες.

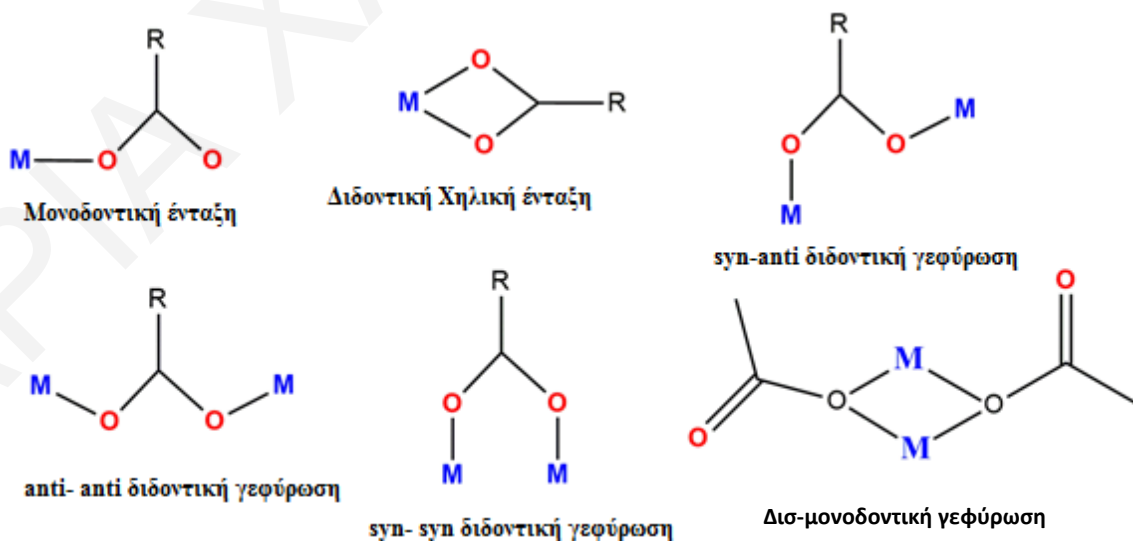
Τα καρβοξυλικά ανιόντα ( $\text{RCOO}^-$ , όπου  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$  κτλ) έχουν το αρνητικό τους φορτίο απεντοπισμένο μεταξύ των δύο ατόμων οξυγόνου τους. Κάθε άτομο οξυγόνου διαθέτει δύο ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων, ένα στο ίδιο επίπεδο (syn-ζεύγος) και το

άλλο σε επίπεδο  $120^\circ$  (anti-ζεύγος) ως προς το δεσμό C-O (σχήμα 1.4-5). Αυτός ο προσανατολισμός των τεσσάρων ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων, ευθύνεται για τη μεγάλη ευκαμψία των καρβοξυλικών ανιόντων. Επίσης, τα τέσσερα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων δίνουν τη δυνατότητα σε κάθε καρβοξυλικό υποκαταστάτη να μπορεί να δεσμεύει σημαντικό αριθμό μεταλλοϊόντων, με αποτέλεσμα οι υποκαταστάτες αυτοί να έχουν σημαντική γεφυρωτική ικανότητα. Επίσης, βρέθηκε ότι οι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες μπορούν να ενώνονται χηλικά με ένα μεταλλοϊόν, δημιουργώντας τετραμελείς δακτυλίους.



**Σχήμα 1.4-5:** Αναπαράσταση του καρβοξυλικού ανιόντος, με παρουσίαση των τεσσάρων ζευγών ηλεκτρονίων του σε syn- και anti-θέσεις.

Μερικοί από τους τρόπους ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών φαίνονται στο σχήμα 1.4-6. Να σημειωθεί ότι οι συνηθέστεροι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών αυτών είναι ο μονοδοντικός, ο χηλικός και ο syn-syn γεφυρωτικός.<sup>[3, 98-101]</sup>



**Σχήμα 1.4-6:** Μερικοί τύποι γεφύρωσης διαφόρων μεταλλοϊόντων μέσω των RCOO- υποκαταστατών.

Ο τρόπος ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών σε ένα μέταλλο μπορεί να ταυτοποιηθεί μέσω της κρυσταλλογραφίας ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο, αλλά και μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου. Στα φάσματα υπερύθρου, οι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες παρουσιάζουν δύο κορυφές. Μια στους  $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$  και μια στους  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ , που αντιστοιχούν στη συμμετρική και την αντισυμμετρική δόνηση έκτασης του δεσμού C-O. Ανάλογα με τον τρόπο ένταξης του υποκαταστάτη, οι κορυφές αυτές μπορούν να εμφανίζονται σε διαφορετικούς κυματαριθμούς, προσφέροντας έτσι πολύτιμες πληροφορίες για τον τρόπο ένταξης τους στα μεταλλοϊόντα.<sup>[3, 100]</sup>

Η χρήση καρβοξυλικών υποκαταστατών έχει οδηγήσει στην απομόνωση σημαντικού αριθμού νέων συμπλόκων, με διαφορετικές πυρηνικότητες ( $\text{Mn}_2 - \text{Mn}_{84}$ ). Οι ενώσεις αυτές απομονώθηκαν είτε ακολουθώντας τη συνθετική μέθοδο της τυχαίας συναρμολόγησης (συνήθως σαν βοηθητικοί υποκαταστάτες σε συνδυασμό με άλλο υποκαταστάτη), είτε από πραγματοποίηση στοχευμένων τροποποιήσεων στις κρυσταλλικές δομές γνωστών ενώσεων. Γενικά, η ευκαμψία των καρβοξυλικών υποκαταστατών κάνει τη σχεδιασμένη συναρμολόγηση νέων δομών Mn αδύνατη, λόγω του μεγάλου αριθμού πιθανών διαμορφώσεων που μπορούν να προκύψουν.<sup>[37, 88, 102]</sup> Μερικές ενώσεις που απομονώθηκαν από τη χρήση καρβοξυλικών υποκαταστατών, είτε ως οι μοναδικοί υποκαταστάτες στην ένωση είτε ως βοηθητικοί υποκαταστάτες, συνοψίζονται στον πίνακα 1.4-1.

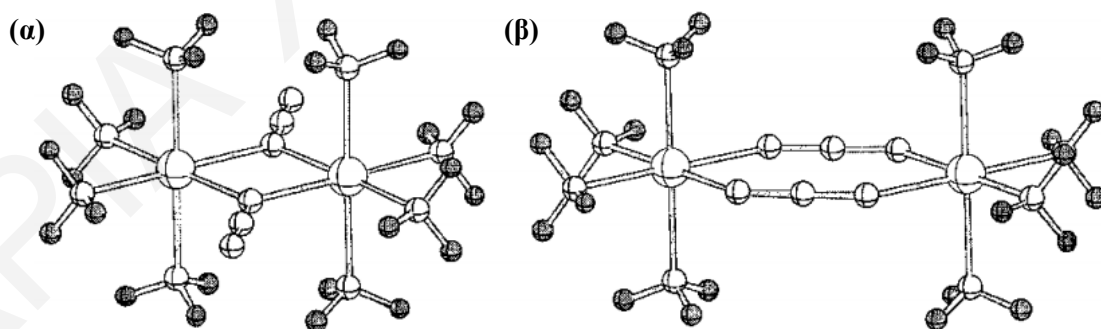
**Πίνακας 1.4-1:** Μερικά παραδείγματα ενώσεων που απομονώθηκαν από την χρήση καρβοξυλικών υποκαταστατών

Μοριακός Τύπος	Οξειδ. βαθμίδες	S
$[\text{Mn}_2\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{bpy})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ <sup>[103]</sup>	$\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}$	9/2
$\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_3(\text{py})_3$ <sup>[104]</sup>	$\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}$	9/2
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ <sup>[24]</sup>	$\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8$	10
$[\text{Mn}_{16}\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_6(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_{16}(\text{CH}_3\text{OH})_6]$ <sup>[105]</sup>	$\text{Mn}^{\text{IV}}_6\text{Mn}^{\text{III}}_{10}$	2
$[\text{Mn}_{18}\text{O}_{14}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{18}(\text{hep})_4(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>[106]</sup>	$\text{Mn}^{\text{III}}_{16}\text{Mn}^{\text{II}}_2$	13
$[\text{Mn}_{21}\text{O}_{24}(\text{OCH}_3)_8(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ <sup>[107]</sup>	$\text{Mn}^{\text{IV}}_9\text{Mn}^{\text{III}}_{12}$	13/2
$[\text{Mn}_{30}\text{O}_{24}(\text{OH})_8(\text{O}_2\text{CCH}_2(\text{CH}_3)_3)_{32}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{NO}_2)_4]$ <sup>[108]</sup>	$\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_{26}\text{Mn}^{\text{II}}_3$	5
$[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{78}(\text{OCH}_3)_{24}(\text{OH})_6(\text{CH}_3\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}]$ <sup>[56]</sup>	$\text{Mn}^{\text{III}}_{84}$	6

Η ύπαρξη γεφυρωτικών καρβοξυλικών υποκαταστατών σε ενώσεις των οποίων ο μεταλλικός δομικός πυρήνας συγκρατείται μέσω  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $OR^-$  ομάδων, βρέθηκε ότι οδηγεί συχνά σε αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Το γεγονός ότι οι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες προάγουν κυρίως αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων, γίνεται αντιληπτό κι από μια προσεκτική μελέτη των τιμών του σπιν στην βασική κατάσταση των ενώσεων του πίνακα 1.3-1. Η αντισιδηρομαγνητική σύζευξη των μεταλλικών κέντρων, προκύπτει κυρίως από το γεγονός ότι όταν ένας καρβοξυλικός υποκαταστάτης γεφυρώνει δύο μέταλλα, “αναγκάζει” την γωνία M-L-M να έχει αρκετά μεγάλη τιμή, απαγορεύοντας την ορθογωνικότητα των τροχιακών των μετάλλοϊόντων.<sup>[109]</sup>

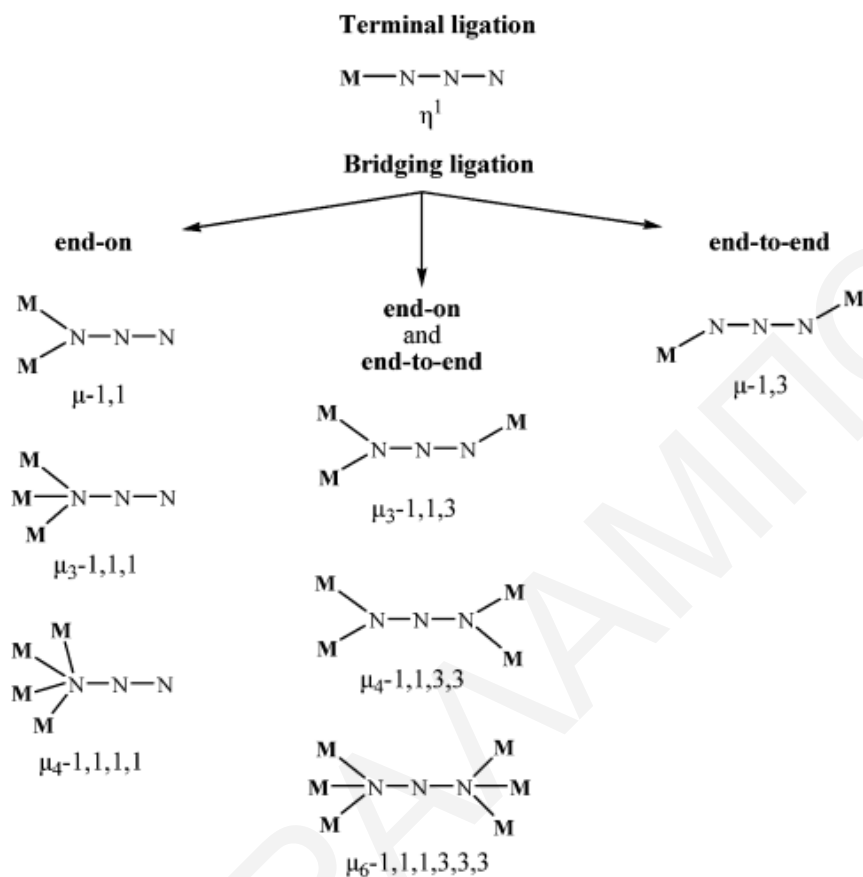
#### 1.4.2.2. Αζίδο υποκαταστάτες

Η ανάγκη των ερευνητών για απομόνωση ενώσεων με μεγαλύτερες τιμές S στη βασική τους κατάσταση οδήγησε σε αναζήτηση υποκαταστατών που μπορούν να προάγουν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων. Ένα παράδειγμα τέτοιου υποκαταστάτη είναι τα γραμμικά ιόντα  $N_3^-$ . Όταν ένα ιόν αζιδίου γεφυρώνει δύο μεταλλοϊόντα μέσω end-on ένταξης (σχήμα 1.4-7α), τότε τα σύμπλοκα παρουσιάζουν συνήθως σιδηρομαγνητική συμπεριφορά για ένα εύρος γωνιών M-N-M. Αντίθετα, όταν τα ιόντα αζιδίου γεφυρώνουν με end-to-end τρόπο (σχήμα 1.4-7β), οι αλληλεπιδράσεις είναι συνήθως αντισιδηρομαγνητικές. Οι δύο πιθανοί τρόποι ένταξης των  $N_3^-$  υποκαταστατών (end-on και end-to-end) παρουσιάζονται στο σχήμα 1.4-8.<sup>[80, 110, 111]</sup>



**Σχήμα 1.4-7:** Σχηματική απεικόνιση των (α) end-on και (β) end-to-end τρόπων ένταξης των αζιδίων.<sup>[110]</sup>





**Σχήμα1.4-8:** Αναπαράσταση των τρόπων ένταξης των  $N_3^-$  στα διάφορα μεταλλοϊόντα.<sup>[111]</sup>

Τα αζίδια βρίσκονται συνήθως ενταγμένα στο δομικό πυρήνα μιας ένωσης και η ανάπτυξη σιδηρομαγνητικών ή αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων εξαρτάται έντονα από τη γωνία M-N-M, αλλά και από το είδος του μεταλλοϊόντος. Επίσης, γίνεται αντιληπτό ότι είναι πολύ δύσκολο να προβλεφθεί ο τρόπος ένταξης των αζιδίων σε έναν μεταλλοϊόν, λόγω της ποικιλομορφίας με την οποία εντάσσονται στο μόριο. Τέλος, να σημειωθεί ότι η γεφύρωση των μεταλλοϊόντων μέσω end-to-end- $N_3^-$  υποκαταστατών οδηγεί συχνά και σε πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης.<sup>[80, 109, 112]</sup>

Άρα, τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση αζιδίων μπορούν να συνοψιστούν ως εξής: α) Μπορούν να γεφυρώνουν τα μεταλλοϊόντα μέσω διαφορετικών τρόπων ένταξης (γεφυρωτικά ή τερματικά), οδηγώντας σε μεγάλης πυρηνικότητας σύμπλοκα με νέες κρυσταλλικές δομές και ενδιαφέρουσες τοπολογίες και β) όταν τα μεταλλοϊόντα ενός μορίου

γεφυρώνονται μέσω  $\text{end-on-N}_3^-$ , συνήθως εμφανίζουν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μεταλλικές πλειάδες με υψηλές τιμές σπιν στη βασική τους κατάσταση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι ενώσεις  $\text{Mn}_{17}\text{pd}$  και  $\text{Mn}_{19}$  που περιγράφηκαν στο υποκεφάλαιο 1.3.2.3, οι οποίες παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές  $S_T$  που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα για πολυμεταλλικές πλειάδες του Mn.<sup>[54-55]</sup>

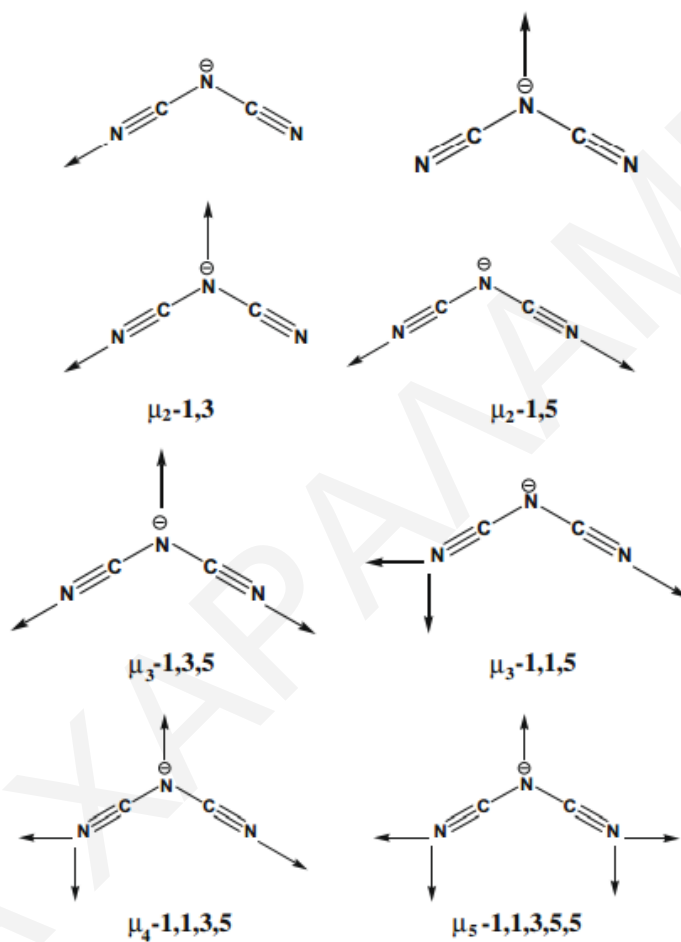
#### 1.4.2.3. Δικυαναμίδια (dca)

Τα ιόντα δικυαναμιδίου ( $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ) παρουσιάζουν παρόμοια δομή με αυτήν των ιόντων αζιδίου και αποτελούν τη μεγαλύτερη ένωση από την κατηγορία των «ψευδαλογόνων» (ανάμεσα στα  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ ) που χρησιμοποιείται για την απομόνωση μεταλλικών πλειάδων.<sup>[113-115]</sup> Τα ιόντα δικυαναμιδίου χρησιμοποιούνται ευρέως για την απομόνωση μεταλλικών πλειάδων με όμορφες κρυσταλλικές δομές αλλά και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, λόγω της σταθερότητάς τους αλλά και των διαφορετικών τρόπων ένταξής τους με τα μεταλλοϊόντα.<sup>[115-116]</sup> Ο σημαντικός αριθμός διαφορετικών τρόπων με τους οποίους μπορούν να γεφυρώσουν ένα μεταλλοϊόν προκύπτει από την ικανότητά τους να μπορούν να δημιουργούν δεσμούς μέσω των τριών ατόμων αζώτου που διαθέτουν (δύο κυανιούχα κι ένα άμιδο). Οι σημαντικότεροι τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη dca, φαίνονται στο σχήμα 1.4-9.<sup>[115-117]</sup>

Τα ιόντα δικυαναμιδίου μπορούν να εντάσσονται στο μόριο ως τερματικοί υποκαταστάτες συμπληρώνοντας την περιφερειακή υποκατάσταση των μετάλλων ή σαν γεφυρωτικοί υποκαταστάτες συνδέοντας 1 έως 5 μεταλλοϊόντα.<sup>[114,117]</sup> Οι πολυδοντικοί αυτοί υποκαταστάτες μπορούν ταυτόχρονα να γεφυρώνουν τα μεταλλοϊόντα ενός μορίου αλλά και να βοηθούν στον πολυμερισμό του. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετά πολυδιάστατα 1D, 2D και 3D πολυμερή ένταξης που απομονώθηκαν από τη χρήση ιόντων δικυαναμιδίου.<sup>[114,116,118]</sup> Να σημειωθεί πάντως ότι αν και ο αριθμός των 1D-πολυμερών ένταξης που περιέχουν γεφυρωτικά ιόντα δικυαναμιδίου είναι αρκετά μεγάλος, τα αντίστοιχα παραδείγματα 2D και 3D πολυμερών είναι αρκετά περιορισμένα.<sup>[116, 119]</sup>

Η χρήση του δικυαναμίδιο-υποκαταστάτη μπορεί, επίσης, να οδηγήσει στην απομόνωση πλειάδων με διαφορετικές μαγνητικές ιδιότητες, αφού μπορεί να προάγει είτε σιδηρομαγνητικές είτε αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων ή ακόμη να συμβάλλει στην εμφάνιση μακράς εμβέλειας μαγνητικής τάξης στις διπυρηνικές ενώσεις  $[\text{M}(\text{dca})_2]$ .<sup>[116, 117, 120]</sup> Η φύση των αλληλεπιδράσεων εξαρτάται από τον

τρόπο ένταξης των ιόντων δικυαναμιδίου στα μέταλλα. Για παράδειγμα, η end-to-end  $\mu_2$ -1,5 γεφύρωση οδηγεί συχνά σε ασθενείς αντισιδηρομαγνητικές συζεύξεις, ενώ η  $\mu_3$ -1,3,5 γεφύρωση βρέθηκε ότι οδηγεί συχνά σε ασθενείς ή ισχυρές σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις.<sup>[114-115]</sup> Τέλος, σημαντικό ρόλο για τη φύση των αλληλεπιδράσεων διαδραματίζουν (α) η ύπαρξη βοηθητικού υποκαταστάτη και (β) η φύση του μεταλλοϊόντος που γεφυρώνει ο δικυανάμιδο υποκαταστάτης.<sup>[114, 119, 121]</sup>



**Σχήμα 1.4-9:** Αναπαράσταση των σημαντικότερων τρόπων ένταξης των ιόντων  $dca^-$  στα διάφορα μεταλλοϊόντα.<sup>[115]</sup>

#### 1.4.2.4. Πολυόλες

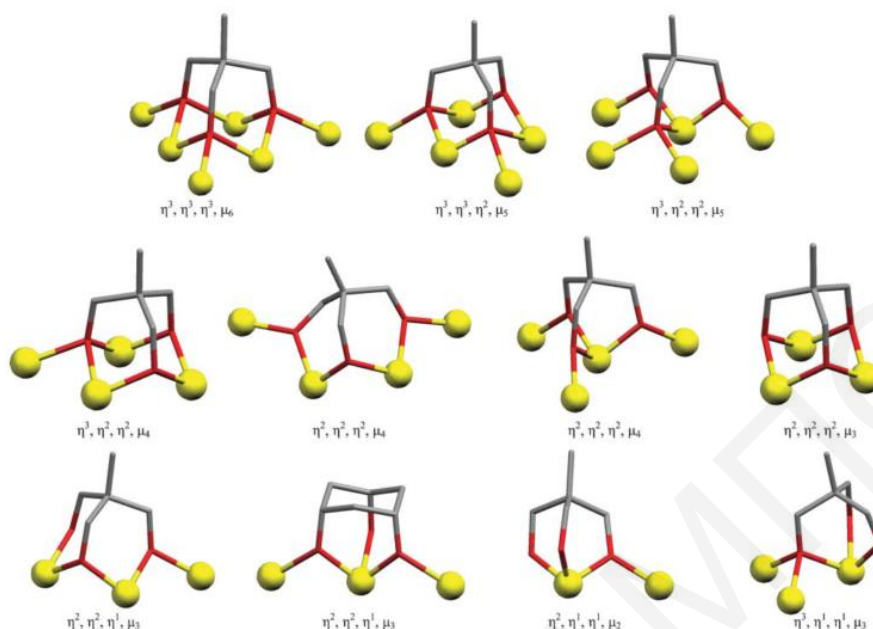
Ως πολυόλες χαρακτηρίζονται τα οργανικά μόρια τα οποία διαθέτουν δύο ή περισσότερες υδρόξυ- ομάδες σε διαφορετικά άτομα άνθρακα. Οι αλκοξυ υποκαταστάτες χρησιμοποιούνται ευρέως τα τελευταία χρόνια για τη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων αφού μπορούν να συνδέονται με τα μεταλλοϊόντα χηλικά ή γεφυρωτικά, οδηγώντας συχνά σε μεγάλης

πυρηνικότητας μεταλλικές πλειάδες. Ανάμεσα σε αυτούς τους υποκαταστάτες ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι τρίποδες και δίποδες πολυ - άλκοξυ υποκαταστάτες. Στη συνέχεια περιγράφονται οι υποκαταστάτες αυτοί και γίνεται αναφορά στα χαρακτηριστικότερα παραδείγματα ενώσεων που απομονώθηκαν από τη χρήση αυτών των πολυολών.

#### 1.4.2.4.1. Τριόλες

Οι τριόλες είναι εύκαμπτοι υποκαταστάτες που μπορούν μέσω των τριών άλκοξυ ομάδων τους να γεφυρώνουν 2 έως 6 μεταλλικά κέντρα. Οι υποκαταστάτες αυτοί μπορούν να παρουσιάζουν διαφορετικούς τρόπους ένταξης, οι σημαντικότεροι από τους οποίους φαίνονται στο σχήμα 1.4-10. Οι συνηθέστερες τοπολογίες που εμφανίζουν οι ενώσεις που περιέχουν ενταγμένες τριόλες είναι τα τρίγωνα  $Mn_3$  και  $Mn_4$ . Στις ενώσεις που περιέχουν  $Mn_3$  υπομονάδες, κάθε τριποδικός υποκαταστάτης γεφυρώνει τα τρία μεταλλοϊόντα που βρίσκονται στις γωνιές του τριγώνου. Οι  $Mn_4$  πλειάδες που σχηματίζονται από τη χρήση τριολών αποτελούνται από τρία ιόντα Mn που σχηματίζουν τρίγωνο γύρω από ένα κεντρικό ιόν Mn. Τα ιόντα Mn του τριγώνου συνδέονται μόνο με το κεντρικό μεταλλοϊόν και όχι μεταξύ τους. Στις ενώσεις αυτές, η εμφάνιση ισχυρών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων (σιδηρομαγνητικές ή αντισιδηρομαγνητικές) ή η εμφάνιση spin frustration μεταξύ των μεταλλικών κέντρων οδηγούν συχνά σε τιμές της βασικής κατάστασης του σπιν,  $S_T$  διάφορες του μηδενός. Η παρατήρηση αυτή σε συνδυασμό με το μεγάλο αριθμό διαφορετικών τρόπων ένταξης των τριολών κάνει τους υποκαταστάτες αυτούς πολύ υποσχόμενους ως προς την απομόνωση πολυπυρηνικών πλειάδων με υψηλές τιμές σπιν στη βασική κατάσταση και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες γενικότερα.<sup>[122-124]</sup>

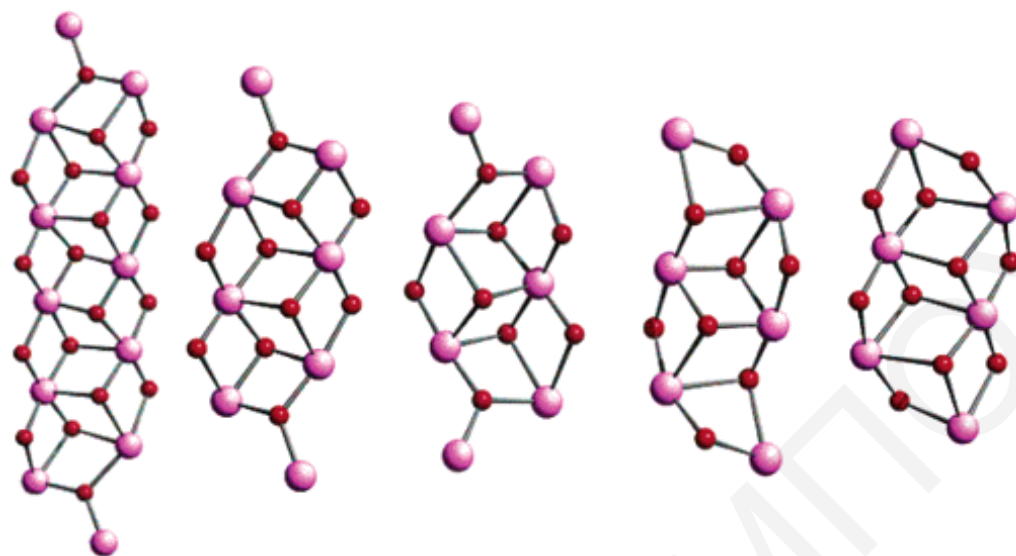
Η απομόνωση συμπλόκων με αυτού του είδους τους υποκαταστάτες εξαρτάται από (α) το είδος της τριόλης, (β) το βαθμό πρωτονίωσης του υποκαταστάτη, (γ) την παρουσία βοηθητικών υποκαταστάτων, (δ) το είδος των βοηθητικών υποκαταστατών και (ε) την παρουσία βάσης στην αντίδραση. Όταν οι τριποδικοί άλκοξυ- υποκαταστάτες συνδυάζονται με άλλους εύκαμπτους υποκαταστάτες μπορούν να οδηγήσουν σε απομόνωση ενώσεων με διαφορετικές τοπολογίες και πυρηνικότητες. Επίσης, αλλαγές των λειτουργικών ομάδων του υποκαταστάτη, όπως αλλαγή των άλκοξυ ομάδων από άμινο ομάδες, μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικά προϊόντα.<sup>[87,122-123]</sup>



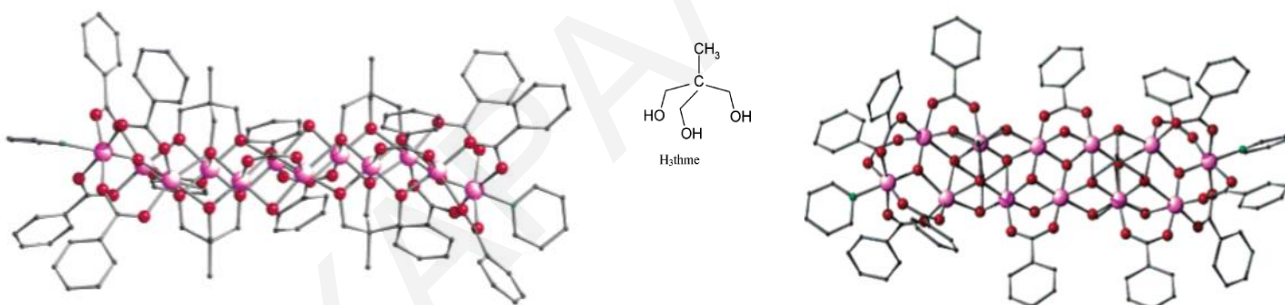
**Σχήμα 1.4-10:** Οι συνηθέστεροι τρόποι ένταξης των τριολών, όπου Μέταλλο: κίτρινο, O: κόκκινο, C: γκριζο.<sup>[123]</sup>

Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα που φανερώνει ότι οι διάφοροι παράγοντες που αναφέρθηκαν προηγουμένως, μπορούν να επηρεάσουν το προϊόν της αντίδρασης αποτελεί η οικογένεια των πολυμεταλλικών ράβδων που δημοσιεύτηκε από τον E.K. Brechin και τους συνεργάτες του. Οι ράβδοι αυτοί παρουσιάζουν πυρηνικότητες από 6 έως 12 ενώ οι δομικοί τους πυρήνες αποτελούνται από τρίγωνα, τα οποία μοιράζονται μεταξύ τους μια πλευρά (σχήμα 1.4-11). Στις ενώσεις αυτές βρέθηκε ότι η χρήση διαφορετικών τριολών, διαφορετικών καρβοξυλικών υποκαταστατών αλλά και η παρουσία ή μη βάσης στην αντίδραση, μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικής πυρηνικότητας προϊόντα ή/και να επηρεάσει το είδος της σύζευξης μεταξύ των μεταλλοϊόντων, οδηγώντας έτσι σε διαφορετικές μαγνητικές ιδιότητες.<sup>[122]</sup>

Ανάμεσα στις πλειάδες αυτές, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ένωση του  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_{12}(\text{thme})_4(\text{py})_2]$ , όπου  $\text{thmeH}_3 = 1,1,1$ -τρις-(υδροξυμεθυλο) αιθάνιο (σχήμα 1.4-12). Ο δομικός πυρήνας  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{10}\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]^{24+}$  της ένωσης περιγράφεται από δέκα  $\text{Mn}_3\text{O}$  τρίγωνα, τα οποία μοιράζονται μεταξύ τους μία πλευρά. Τέσσερις πλήρως αποπρωτονιωμένοι  $\text{thme}^{3-}$  υποκαταστάτες εντάσσονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του δομικού πυρήνα συνδέοντας τα μεταλλοϊόντα μέσω  $\mu_2$ -O και  $\mu_3$ -O γεφυρών. Η περιφερειακή υποκατάσταση της ένωσης συμπληρώνεται από  $\mu_2$ -O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> υποκαταστάτες και δύο μόρια πυριδίνης. Οι μαγνητικές μελέτες φανέρωσαν ότι η ένωση είναι ένα νέος MMM με τιμές  $S_T=7$ ,  $g=1.98$  και  $D=-0.13$  K.<sup>[122]</sup>

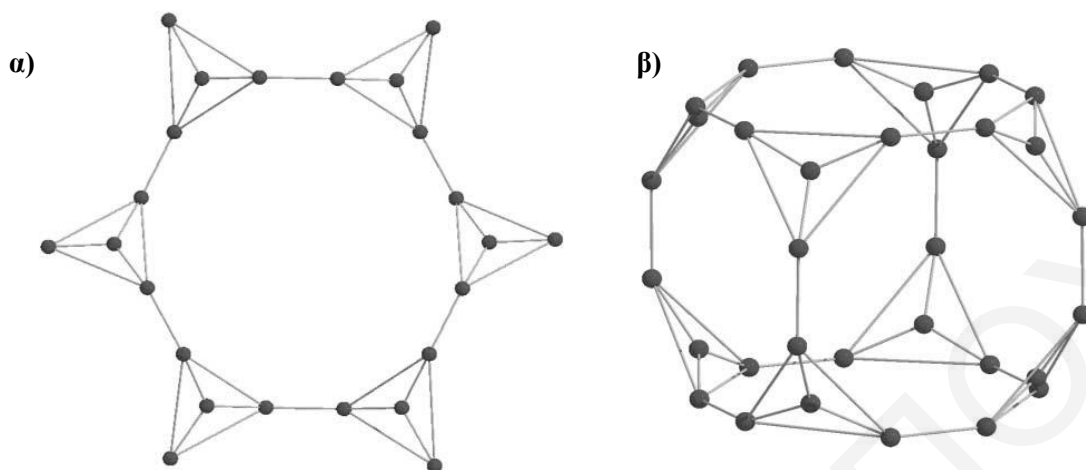


**Σχήμα 1.4-11:** Οι δομικοί πυρήνες των ενώσεων με τοπολογία ράβδου που απομονώθηκαν από την χρήση διαφορετικών τριποδικών υποκαταστατών.<sup>[122]</sup>



**Σχήμα 1.4-12:** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[Mn_{12}O_4(OH)_2(C_6H_5CO_2)_{12}(thme)_4(py)_2]$ .<sup>[122]</sup>

Άλλες ενδιαφέρουσες ενώσεις που απομονώθηκαν από τη χρήση τριποδικών πολυ-αλκοξυ-υποκαταστατών, είναι ο δακτύλιος  $[Mn_{24}(tmp)_{12}(bpy)_{24}(N_3)_6(O_2CCH_3)_6](ClO_4)_{12} \cdot 20CH_3CN$  [A] (όπου  $H_3tmp = 1,1,1$ -τρις-υδροξυμέθυλο προπάνιο και  $bpy =$  διπυριδίνη) και ο κύβος  $\{Mn(bpy)_3\}_{1.5}[Mn_{32}(thme)_{16}(bpy)_{24}(N_3)_{12}(OAc)_{12}](ClO_4)_{11}$  [B]. Οι δύο ενώσεις αποτελούνται από έξι ή οκτώ τριγωνικές  $[Mn^{IV}Mn^{II}_3L_2]^{4+}$  υπομονάδες, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας δομικούς πυρήνες που περιγράφονται από ένα εξαγωνικό δακτύλιο ή κύβο, αντίστοιχα (σχήμα 1.4-13). Σε κάθε  $[Mn^{IV}Mn^{II}_3L_2]^{4+}$  υπομονάδα, καθένα από τα ιόντα  $Mn^{II}$  συνδέεται με το κεντρικό  $Mn^{IV}$ , μέσω  $\mu-O^{2-}$  ατόμων, δύο πλήρως αποπρωτονιωμένων τριολών. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν  $S_T=6$  (A) και  $S_T=9$  (B).<sup>[124-125]</sup>



**Σχήμα 1.4-13:** Αναπαράσταση του δομικού πυρήνα των ενώσεων:  
**(α)**  $[Mn_{24}(tmp)_{12}(bpy)_{24}(N_3)_6(O_2CCH_3)_6](ClO_4)_{12} \cdot 20CH_3CN$  και  
**(β)**  $\{Mn(bpy)_3\}_{1.5}[Mn_{32}(thme)_{16}(bpy)_{24}(N_3)_{12}(O_2CCH_3)_{12}](ClO_4)_{11}$ .

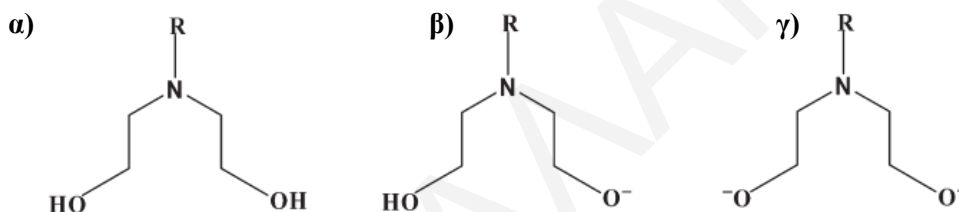
#### 1.4.2.4.2. Διόλες

Τα τελευταία χρόνια, σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον έχει προσελκύσει η χρήση διολών για τη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων και MMM του Mn. Οι πιο διαδεδομένες διόλες που χρησιμοποιούνται σαν υποκαταστάτες στη χημεία του μαγγανίου είναι η 1,3-προπανοδιόλη (**H<sub>2</sub>pd**) και τα παράγωγά της, η διαιθανολαμίνη (**H<sub>2</sub>dea**) και τα παράγωγά της, η 2,6-δισ-(υδροξυμεθυλο)-πυριδίνη (**pdmH<sub>2</sub>**) και η διολική μορφή της 2,2'-πυριδυλο-κετόνης ((**py**)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>). Αυτές οι διόλες όταν αποπρωτονιωθούν, μπορούν να εντάσσονται χηλικά ή γεφυρωτικά στα μεταλλοϊόντα μέσω των άλκοξυ ομάδων τους, οδηγώντας συχνά σε μεγάλης πυρηνικότητας ενώσεις.

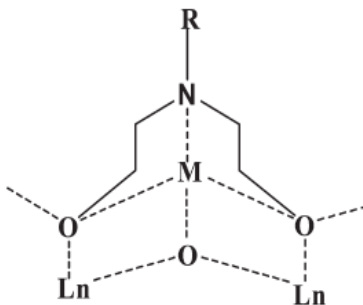
Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση των διολών είναι: (α) η ικανότητά τους να οδηγούν στην απομόνωση μεγάλης πυρηνικότητας ενώσεων, αφού κάθε άλκοξυ- ομάδα μπορεί να γεφυρώνει σημαντικό αριθμό μεταλλοϊόντων, (β) μπορεί να οδηγήσουν σε σύνθεση ενώσεων με υψηλή τιμή της μαγνητικής ανισοτροπίας, D, αφού οι άλκοξυομάδες, RO<sup>-</sup>, μπορούν να σταθεροποιούν το σκληρό ιόν Mn<sup>III</sup> που είναι ανισοτροπικό. Μέχρι σήμερα, έχει απομονωθεί σημαντικός αριθμός ενώσεων από τη χρήση διολών στη χημεία του Mn με πυρηνικότητες που κυμαίνονται από 2 μέχρι 44. Στη συνέχεια περιγράφονται τα κυριότερα χημικά χαρακτηριστικά των τεσσάρων διολών που αναφέρθηκαν παραπάνω, καθώς επίσης και μερικά ενδιαφέροντα παραδείγματα ενώσεων που απομονώθηκαν από τη χρήση τους.

1.4.2.4.2.1. Διαιθανολαμίνη ( $H_2dea$ )

Η διαιθανολαμίνη αποτελείται από τρία άτομα δότες (N, O, O) μέσω των οποίων μπορεί να γεφυρώνει 2 έως 5 μεταλλοϊόντα, ανάλογα με το βαθμό πρωτονίωσης της (σχήμα 1.4-14). Ο υποκαταστατής αυτός εμφανίζει διαφορετικούς τρόπους ένταξης. Η διαιθανολαμίνη παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφού η ύπαρξη ατόμων δοτών με διαφορετική σκληρότητα στο μόριο (N,O,O), της δίνουν τη δυνατότητα να εντάσσεται επιλεκτικά με διαφορετικής σκληρότητας μεταλλικά ιόντα. Έτσι, το λιγότερο σκληρό άτομο N μπορεί να εντάσσεται με λιγότερο σκληρά μεταλλοϊόντα, ενώ οι σκληροί δότες O εντάσσονται με πιο σκληρά μεταλλοϊόντα, όπως είναι για παράδειγμα τα Λανθανίδια (σχήμα 1.4-15). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η διαιθανολαμίνη να αποτελεί έναν ιδιαίτερα χρήσιμο υποκαταστάτη για την απομόνωση ετερομεταλλικών πλειάδων.



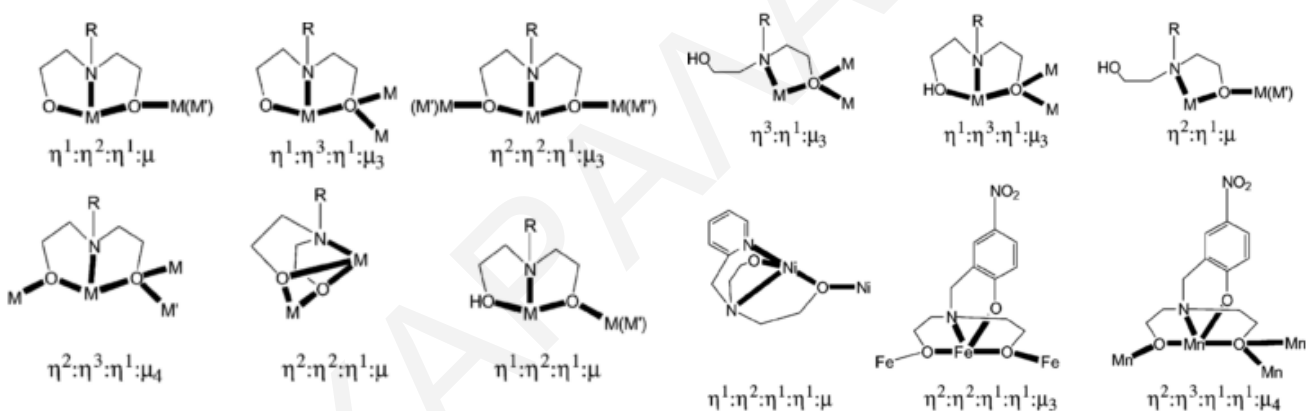
**Σχήμα 1.4-14:** (α) Το μόριο της διαιθανολαμίνης (β) Μερικώς αποπρωτονιωμένο μόριο της διαιθανολαμίνης (γ) Πλήρως αποπρωτονιωμένο μόριο διαιθανολαμίνης  
Όπου  $R=H$  ( $H_2dea$ ),  $R=Me$  ( $H_2mdea$ ),  $R=Et$  ( $H_2edea$ ),  $R=H_2C=CHCH_2-$  ( $H_2adea$ ),  $R=nBu$  ( $H_2bdea$ ),  $R=Ph$  ( $H_2phdea$ ),  $R=CH_2Ph$  ( $H_2bzdea$ ),  $R=CH_2Ph(2-Cl)$  ( $H_2cbzdea$ ),  $R=CH_2Ph(2,5-diMe)$  ( $H_2dmbzdea$ ),  $R=CH_2Ph(3,5-ditBu)$  ( $H_2bbzdea$ ),  $R=CH_2(2-py)$  ( $H_2pymdea$ ),  $R=CH_2Ph(2-OH-5-NO_2)$  ( $H_2hmbzdea$ ).<sup>[66, 70]</sup>



**Σχήμα 1.4-15:** Τρόποι ένταξης της διαιθανολαμίνης στα μεταλλοϊόντα ανάλογα με την σκληρότητα τους.  
Όπου  $M= 3d$  μεταλλοϊόντα,  $Ln= 4f$  μεταλλοϊόντα.<sup>[66]</sup>

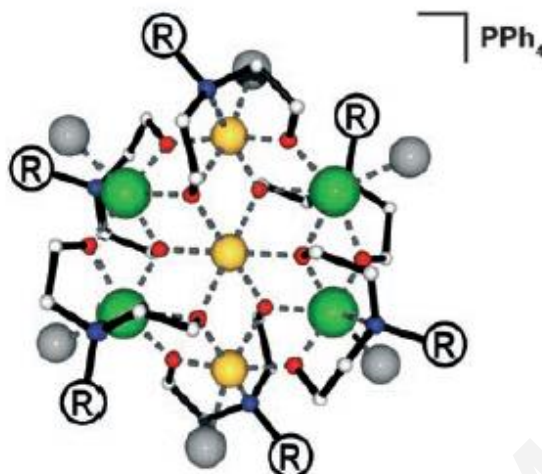


Ο τρόπος γεφύρωσης των μεταλλοϊόντων μέσω της διαιθανολαμίνης (deaH<sub>2</sub>) (σχήμα 1.4-16) εξαρτάται από το βαθμό πρωτονίωσης της, ο οποίος επηρεάζεται άμεσα από τις συνθήκες της αντίδρασης. Όταν η διαιθανολαμίνη είναι πρωτονιωμένη συνήθως οδηγεί σε μονοπυρηνικά σύμπλοκα, ενώ όταν είναι αποπρωτονιωμένη οδηγεί σε μεγαλύτερης πυρηνικότητας μεταλλικές πλειάδες. Επίσης, το είδος της R- (αρυλο) ομάδας της διαιθανολαμίνης μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων. Οι ογκώδεις R υποκαταστάτες βρέθηκε ότι συχνά εμποδίζουν την ανάπτυξη υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων. Τέλος, να σημειωθεί ότι η παρουσία βοηθητικών υποκαταστατών (π.χ. καρβοξυλικοί) στο σύστημα της αντίδρασης μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές αφού και οι βοηθητικοί υποκαταστάτες έχουν την ικανότητα να γεφυρώνουν και αυτοί σημαντικό αριθμό μεταλλοϊόντων οδηγώντας έτσι σε υψηλής πυρηνικότητας ενώσεις.<sup>[66, 126-127]</sup>



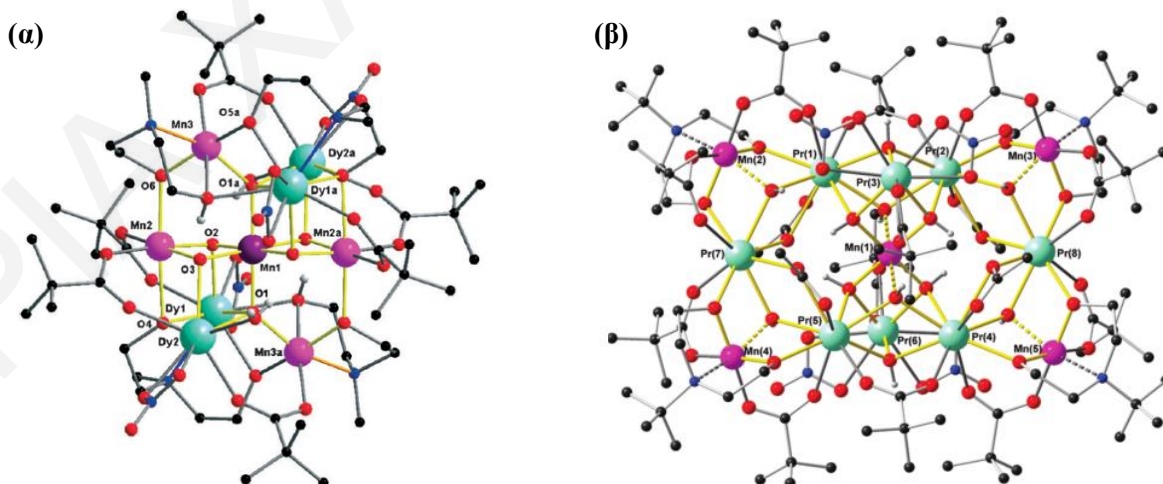
**Σχήμα 1.4-16:** Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων ένταξης της διαιθανολαμίνης και των παραγώγων της.<sup>[70]</sup>

Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα ετερομεταλλικής πλειάδας Mn/3d μεταλλοϊόντος που απομονώθηκε από τη χρήση διαιθανολαμίνης, αποτελεί ο δακτύλιος [PPh<sub>4</sub>]{Fe<sup>III</sup>[Fe<sup>III</sup>Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>(phdea)<sub>6</sub>]}. Η ένωση αυτή αποτελείται από ένα κεντρικό ιόν Fe<sup>III</sup> που περιβάλλεται από ένα εξάγωνο, οι γωνίες του οποίου αποτελούνται από δύο ιόντα Fe<sup>III</sup> και τέσσερα ιόντα Mn<sup>II</sup> (σχήμα 1.4-17). Ο υποκαταστάτης φαινυλο-διαιθανολαμίνη (H<sub>2</sub>phdea) είναι πλήρως αποπρωτονιωμένος και συνδέει μέσω η<sup>3</sup>:η<sup>2</sup>:η<sup>1</sup>-μ<sub>3</sub> γεφύρωσης ένα ιόν Fe με δύο ιόντα Mn. Όλα τα μεταλλικά κέντρα της ένωσης παρουσιάζουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ένωση αυτή αποτελεί τον πρώτο ετερομεταλλικό δακτύλιο που απομονώθηκε από τη χρήση υποκαταστατών διάφορων των καρβοξυλικών.<sup>[126]</sup>



**Σχήμα 1.4-17:** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[PPh_4]\{Fe^{III}[Fe^{III}_2Mn^{II}_4Cl_6(rhdea)_6]\}$ . R=φαινυλομάδα.  $Fe^{III}$ : κίτρινο,  $Mn^{II}$ : πράσινο, O: κόκκινο, N: μπλε, Cl: γκριζο. <sup>[126]</sup>

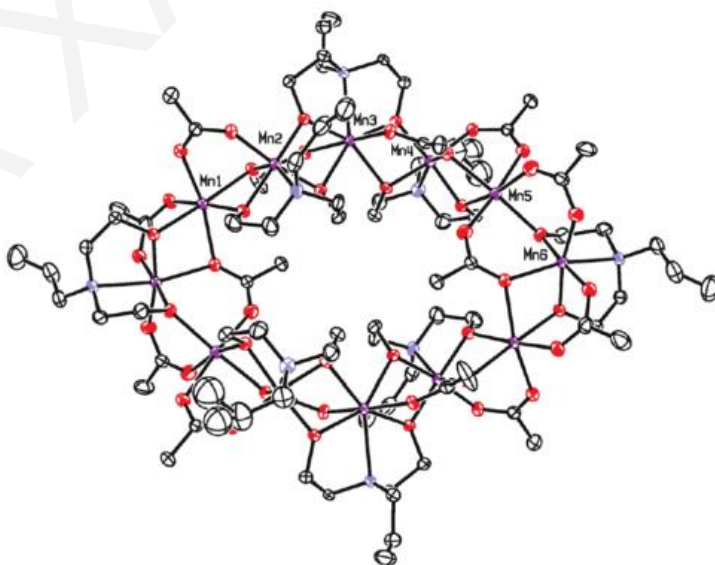
Όπως, αναφέρθηκε και προηγουμένως η διαθανολαμίνη και τα παράγωγά της μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία και για την απομόνωση 3d-4f ετερομεταλλικών πλειάδων.<sup>[66,128]</sup> Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας ένωσης αποτελεί το σύμπλοκο  $[Mn^{IV}Mn^{III}_4Dy^{III}_4O_6(mdea)_2(mdeaH)_2(piv)_6(NO_3)_4(H_2O)_2] \cdot 2CH_3CN$  (σχήμα 1.4-18α), όπου  $pivH = \text{πιβαλικό οξύ}$ . Ο υποκαταστάτης μεθυλο-διαθανολαμίνη εντάσσεται στην ένωση μερικώς και πλήρως αποπρωτονιωμένος, συνδέοντας τα μεταλλοϊόντα μέσω  $\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_3$ - και  $\eta^3:\eta^2:\eta^1:\mu_4$ - γεφύρωσης, αντίστοιχα. Μάλιστα, η ένωση αυτή παρουσιάζει ιδιότητες MMM με τιμή της  $U_{\text{eff}} = 38.6K$ .<sup>[128]</sup>



**Σχήμα 1.4-18:** (α) Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[Mn^{IV}Mn^{III}_4Dy^{III}_4O_6(mdea)_2(mdeaH)_2(piv)_6(NO_3)_4(H_2O)_2] \cdot 2CH_3CN$ , (β) Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn^{III}_5Pr^{III}_8(\mu-OH)_{12}(Dea)_4(piv)_{12}(NO_3)_4(O_2CCH_3)_4]$   $Mn^{IV}$ : σκούρο μωβ,  $Mn^{III}$ : μωβ,  $Dy^{III}$ : πράσινο, O: κόκκινο, N: μπλε, C: γκριζο. <sup>[128]</sup>

Από τη χρήση του υποκαταστάτη βούτυλο-διαιθανολαμίνη απομονώθηκε μια νέα οικογένεια ετερομεταλλικών πλειάδων 3d/4f μεταλλοϊόντων με ιδιαίτερα όμορφη κρυσταλλική δομή. Οι ενώσεις αυτές έχουν γενικό μοριακό τύπο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_5\text{Ln}^{\text{III}}_8(\mu\text{-OH})_{12}(\text{bdea})_4(\text{pin})_{12}(\text{NO}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4][\text{H}_3\text{bdea}]^+$ , όπου Ln= Pr, Nd, Sm, Gd, Tb (σχήμα 1.4-18β). Ο δομικός πυρήνας των ενώσεων περιέχει ένα επίπεδο εξάγωνο που αποτελείται από ιόντα  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , ενώ τα άλλα δύο ιόντα  $\text{Ln}^{\text{III}}$  βρίσκονται πάνω και κάτω από το εξάγωνο αυτό. Τα τέσσερα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  της ένωσης σχηματίζουν ένα τετράγωνο, με το πέμπτο ιόν  $\text{Mn}^{\text{III}}$  να βρίσκεται στο κέντρο του. Ο διαιθανολαμινάτο υποκαταστάτης εντάσσεται στο μόριο πλήρως αποπρωτονιωμένος γεφυρώνοντας με τρόπο  $\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_3^-$ . Αν και η ένωση αυτή παρουσιάζει μια ιδιαίτερα όμορφη κρυσταλλική δομή, δεν παρουσιάζει ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε ασθενείς ή μηδενικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και  $\text{Ln}^{\text{III}}$ .<sup>[66]</sup>

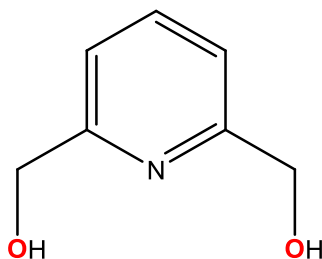
Επίσης, από τη χρήση της διαιθανολαμίνης και των παραγώγων της απομονώθηκε σημαντικός αριθμός ομομεταλλικών πλειάδων του Mn με αισθητικά όμορφες κρυσταλλικές δομές. Ανάμεσα σε αυτές βρίσκονται: (α)  $\text{Mn}_4$  δικυβάνια<sup>[127]</sup> (β)  $\text{Mn}_7$  πλειάδες με τοπολογία αστεριού<sup>[129-131]</sup> και (γ)  $\text{Mn}_{12}$  δακτύλιοι<sup>[132-134]</sup>. Μεταξύ αυτών των ενώσεων ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η οικογένεια των δακτυλίων με γενικό μοριακό τύπο  $[\text{Mn}_{12}\text{L}_8(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{14}]$  όπου L=  $\text{mdea}^{2-}$ ,  $\text{adea}^{2-}$ ,  $\text{bdea}^{2-}$ ,  $\text{edea}^{2-}$ . Οι δακτύλιοι αυτοί είναι μεικτού σθένους και σε αυτούς βρίσκονται εναλλάξ έξι ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$  και έξι ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Οι διαιθανολαμινάτο υποκαταστάτες γεφυρώνουν τα μεταλλοϊόντα με τρόπο ένταξης  $\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_3^-$ .



**Σχήμα 1.4-19:** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[\text{Mn}_{12}(\text{Adea})_8(\text{CH}_3\text{COO})_{14}]$ .

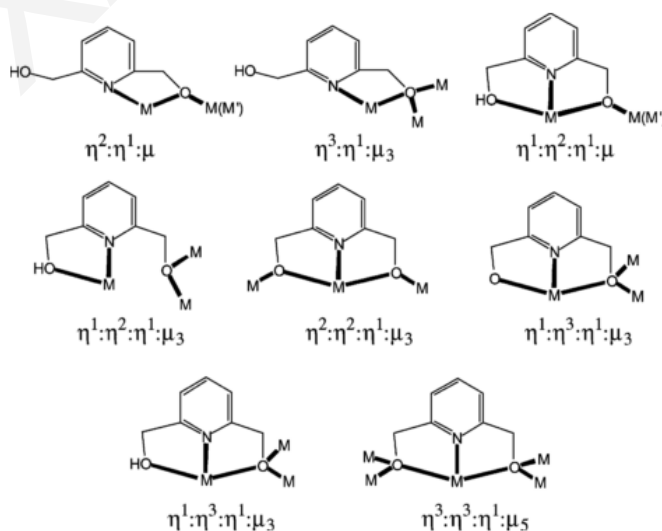
Μαγνητικές μελέτες έδειξαν ότι οι δακτύλιοι αυτοί είναι νέοι MMM, με  $S_T = 7$ . Η τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν των μορίων προκύπτει από ασθενείς σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο μισών συμμετρικώς σχετιζόμενων υπομονάδων του δακτυλίου με  $S = 7/2$ , που συνδέονται μέσω των ιόντων  $Mn^{5+}$  και  $Mn^{6+}$ .<sup>[134]</sup>

#### 1.4.2.4.2.2. 2,6-δισ-(υδροξυμεθυλο)-πυριδίνη (pdmH<sub>2</sub>)



**Σχήμα 1.4-20:** Ο υποκαταστάτης 2,6-δισ-(υδροξυμεθυλο)-πυριδίνη ( $H_2pdm$ ).

Η 2,6-δισ-(υδροξυμεθυλο)-πυριδίνη ( $pdmH_2$ ) αποτελεί το «αρωματικό» ανάλογο της διαιθανολαμίνης. Όπως η  $deaH_2$ , έτσι και η  $pdmH_2$  είναι σχετικά εύκαμπτος υποκαταστάτης και μπορεί να ενώνεται στα μεταλλικά κέντρα μέσω διαφορετικών τρόπων ένταξης (σχήμα 1.4.-21), σχηματίζοντας χηλικούς δεσμούς μέσω του αζώτου και των οξυγόνων του αλλά και δρώντας σαν γεφυρωτικός υποκαταστάτης μέσω των αλκοξυ-ομάδων του. Όμοια με τις άλλες διόλες, οι τρόποι ένταξης του  $pdmH_2$  εξαρτώνται από το βαθμό αποπρωτονίωσής του. Έτσι, η πλήρης ( $pdm^{2-}$ ) ή μερική ( $pdmH^-$ ) αποπρωτονίωσή του, μπορούν να οδηγήσουν στη γεφύρωση σημαντικού αριθμού μεταλλοϊόντων.<sup>[70, 135]</sup>



**Σχήμα 1.4-21:** Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων ένταξης του υποκαταστάτη 2,6-δισ-(υδροξυμεθυλο)-πυριδίνη.<sup>[70]</sup>

Μέχρι σήμερα έχει απομονωθεί μικρός αριθμός ενώσεων του Mn που περιέχουν ενταγμένο τον υποκαταστάτη 2,6-δισ-(υδροξυμεθυλο)-πυριδίνη. Ανάμεσα σε αυτές βρίσκονται:

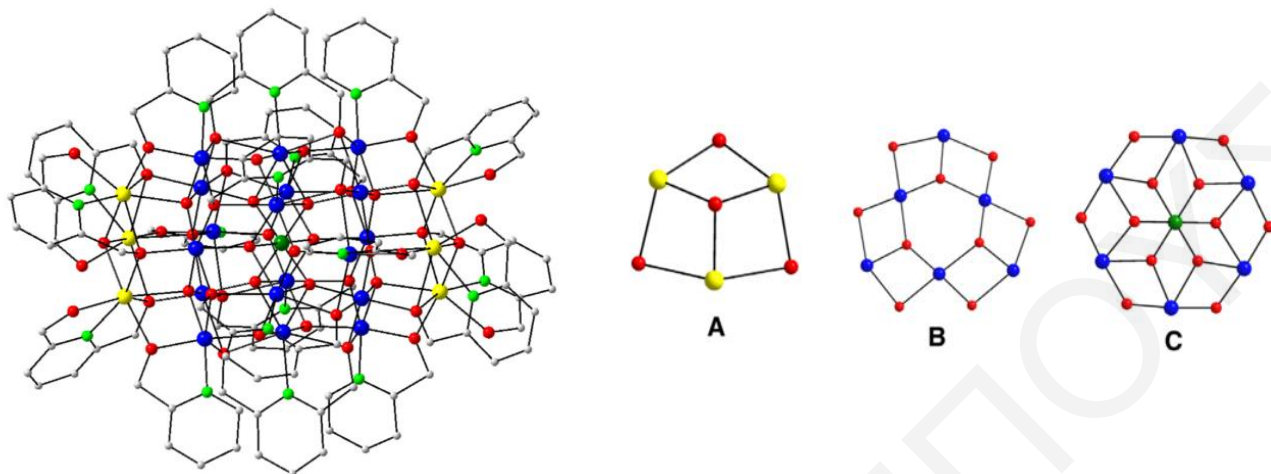
(α) μια ανεξάρτητη πλειάδα και ένα πολυμερές ένταξης με  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2]$  ρομβικό δομικό πυρήνα, με την ανεξάρτητη πλειάδα να παρουσιάζει  $S_T=8$  και ιδιότητες MMM με  $U_{\text{eff}}=22.4$  K. <sup>[138-139]</sup>

(β) Μια εννεαπυρηνική ένωση με δομικό πυρήνα που περιλαμβάνει δύο κυβάνια  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}_3]$  τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός κεντρικού  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . Η ένωση αυτή παρουσιάζει  $S_T=11/2$ ,  $D=-0.11 \text{ cm}^{-1}$  και ιδιότητες MMM με  $U_{\text{eff}}=4.5$  K. <sup>[135]</sup>

(γ) Δύο ενώσεις  $\text{Mn}_{25}$  με δομή βαρελιού. <sup>[139-142]</sup>

Τα δύο σύμπλοκα με δομή βαρελιού παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφού εμφανίζουν γιγαντιαίες τιμές του σπιν στη βασική κατάσταση. Αρχικά, απομονώθηκε και μελετήθηκε η ένωση  $[\text{Mn}_{25}\text{O}_{18}(\text{OH})_2(\text{N}_3)_{12}(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6](\text{Cl})_2$ , η οποία βρέθηκε ότι αποτελεί ένα νέο MMM με  $S_T=51/2$ . Η ένωση αυτή έχει μεταλλικό πυρήνα με δομή βαρελιού στον οποίο τα μεταλλοϊόντα (6  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , 18  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και 1  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ ) συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δώδεκα  $\mu_4\text{-O}^{2-}$ , έξι  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  και τριών  $\mu_3\text{-OH}^-$  ομάδων. Η περιφερειακή υποκατάσταση του μεταλλικού πυρήνα συμπληρώνεται από χηλικούς  $\text{pdm}^{2-}$  και γεφυρωτικούς  $\text{pdmH}^-$  υποκαταστάτες, καθώς επίσης και από τερματικές και γεφυρωτικές  $\text{N}_3^-$  ομάδες. Ο μεταλλικός πυρήνας μπορεί να περιγραφεί από πέντε επίπεδα, τύπου ABCBA, όπου (α) το πρώτο επίπεδο (A) αποτελείται από ένα τρίγωνο  $\text{Mn}^{\text{II}}_3$ , (β) το δεύτερο επίπεδο (B) περιγράφεται σαν ένα εξαπυρηνικό τρίγωνο ( $\text{Mn}^{\text{III}}_6$ ), το οποίο αποτελείται από τρία τρίγωνα που μοιράζονται μεταξύ τους δύο γωνιές και (γ) το τρίτο επίπεδο (C) το οποίο αποτελεί ένα εξάγωνο  $\text{Mn}^{\text{III}}_6$  που στο κέντρο περιέχει ένα ιόν  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . Κάθε στρώμα ενώνεται με το διπλανό του μέσω όξο-, άλκοξυ- και άζιδο γεφυρών, σχηματίζοντας την κεντροσυμμετρική πλειάδα με δομή βαρελιού. <sup>[139-141]</sup>

Αντίδραση της ένωσης  $[\text{Mn}_{25}\text{O}_{18}(\text{OH})_2(\text{N}_3)_{12}(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6](\text{Cl})_2$  με  $\text{Na}(\text{hmp})$  και  $\text{NaClO}_4$  σε αναλογία (1:6:6) σε μίγμα  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}$ , έκανε κατορθωτή την απομόνωση της πλειάδας  $[\text{Mn}_{25}\text{O}_{18}(\text{OH})(\text{OCH}_3)(\text{hmp})_6(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6](\text{N}_3)_2$  (σχήμα 1.4-22). Η βασικότερη διαφορά μεταξύ των δύο πλειάδων εντοπίζεται στην ύπαρξη έξι  $\eta^1:\eta^2:\mu_2\text{-hmp}^-$  υποκαταστατών στη θέση δώδεκα  $\text{N}_3^-$  γεφυρών. Η αλλαγή αυτή στην περιφερειακή υποκατάσταση του μορίου, βρέθηκε να επηρεάζει τις συζεύξεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων, με αποτέλεσμα η τιμή του  $S_T$  του νέου MMM να είναι ίση με 61/2. <sup>[142]</sup>

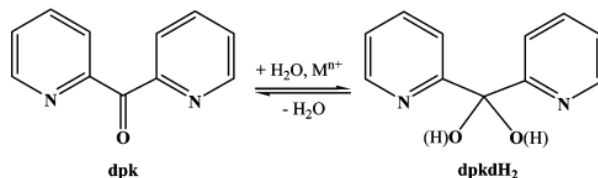


**Σχήμα 1.4-22:** Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn_{25}O_{18}(OH)(OCH_3)(hmp)_6(pdm)_6(pdmH)_6](N_3)_2$  και οι μεταλλικοί σκελετοί των τριών στρωμάτων που αποτελούν την ένωση.  $Mn^{IV}$ : πράσινο,  $Mn^{III}$ : μπλε,  $Mn^{II}$ : κίτρινο, O: κόκκινο, N: πράσινο, C: γκρίζο.<sup>[142]</sup>

#### 1.4.2.4.2.3. Διολική μορφή της 2,2'-πυριδυλο-κετόνης

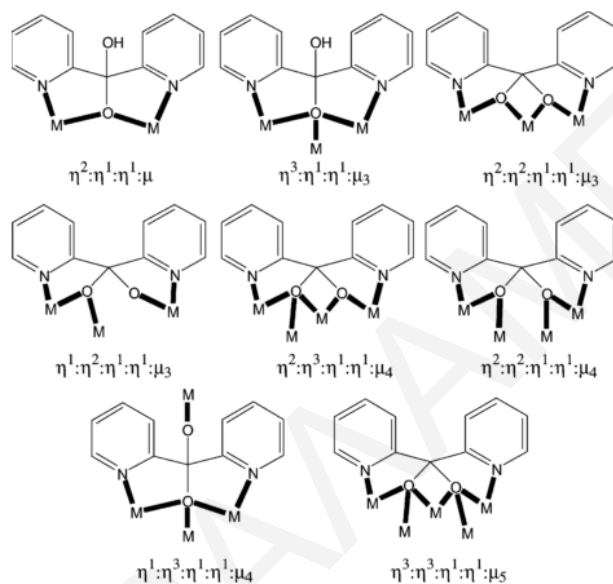
Η 2,2'-πυριδυλο-κετόνη διαθέτει τρία ομάδες δότες (N,N,O), μέσω των οποίων μπορεί να εντάσσεται στα μέταλλα ως μονοδοντικός, χηλικός ή γεφυρωτικός υποκαταστάτης. Συνήθως, ο υποκαταστάτης αυτός εντάσσεται τριδοντικά στα μεταλλικά κέντρα, με το δεσμό M-O να είναι πολύ ασθενής. Οι μεταλλικές πλειάδες που περιέχουν ενταγμένο αυτό τον υποκαταστάτη περιορίζονται σε μικρής πυρηνικότητας σύμπλοκα ( $M_1-M_3$ ) ή πολυμερή ένταξης, τα οποία όμως δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.<sup>[38, 70]</sup>

Αντίθετα, η διολική μορφή του υποκαταστάτη βρέθηκε ότι μπορεί να οδηγήσει σε ενδιαφέρουσες πολυμεταλλικές πλειάδες. Η διολική μορφή της 2,2'-πυριδυλο-κετόνης προκύπτει από την πυρηνόφιλη προσθήκη μιας υδροξυλομάδας (που προέρχεται συνήθως από ένα μόριο νερού ή αλκοόλης) στον άνθρακα της καρβονυλομάδας. (εξίσωση 1.3).



**Εξίσωση 1.3**

Η διολική μορφή της 2,2'-πυριδυλο-κετόνης παρουσιάζει μεγάλη ευλυγισία, με κάθε αποπρωτονιωμένη αλκοξυομάδα να μπορεί να γεφυρώνει μέχρι και τρία μεταλλοϊόντα. Συγκεκριμένα, το μερικώς αποπρωτονιωμένο μόριο ((py)<sub>2</sub>C(OH)O<sup>-</sup>) μπορεί να γεφυρώσει μέχρι και τρία μεταλλοϊόντα (μ<sub>3</sub>), ενώ το πλήρως αποπρωτονιωμένο ((py)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>2-</sup>) μόριο γεφυρώνει μέχρι και πέντε μεταλλοϊόντα όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4-23.<sup>[38, 70, 143]</sup>



**Σχήμα 1.4-23:** Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων ένταξης της διολικής μορφής της 2, 2'-πυριδυλο-κετόνης.<sup>[70]</sup>

Η 2,2'-πυριδυλο-κετόνη χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια για την απομόνωση μεταλλικών πλειάδων του Mn. Μια ανασκόπηση στην βιβλιογραφία φανέρωσε αρκετές ενώσεις οι οποίες απομονώθηκαν με αυτό τον υποκαταστάτη. Μερικές από τις ενώσεις που βρέθηκαν περιγράφονται συνοπτικά πιο κάτω. Οι ενώσεις αυτές ομαδοποιούνται με βάση την πυρηνικότητα και την τοπολογία τους σε:

(α) γραμμικές Mn<sup>II</sup><sub>3</sub> πλειάδες με S<sub>T</sub>=0 (Βαθμός πρωτονίωσης υποκαταστάτη: (py)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>2-</sup>)<sup>[143-144]</sup>

(β) κυβικές Mn<sup>II</sup><sub>4</sub> πλειάδες με S<sub>T</sub>=0 (Βαθμός πρωτονίωσης υποκαταστάτη: (py)<sub>2</sub>C(OH)O<sup>-</sup>)<sup>[143-146]</sup>

(γ) ζιγκ-ζαγκ Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Mn<sup>II</sup><sub>2</sub> αλυσίδες με S<sub>T</sub>=0 (Βαθμός πρωτονίωσης υποκαταστάτη: (py)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>2-</sup>)<sup>[147]</sup>

(δ) Mn<sub>6</sub> πλειάδα που αποτελείται από μια Mn<sup>III</sup>Mn<sup>II</sup><sub>2</sub> και μια Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Mn<sup>II</sup> υπομονάδες, οι οποίες περιγράφονται ως κυβάνια από τα οποία απουσιάζει μια γωνία. Η ένωση αυτή παρουσιάζει

τιμή σπιν στη βασική κατάσταση  $S_T=3/2$  (Βαθμός πρωτονίωσης υποκαταστάτη:  $(py)_2CO_2^{2-}$  και  $((py)_2C(OH)O^-)^{[148]}$

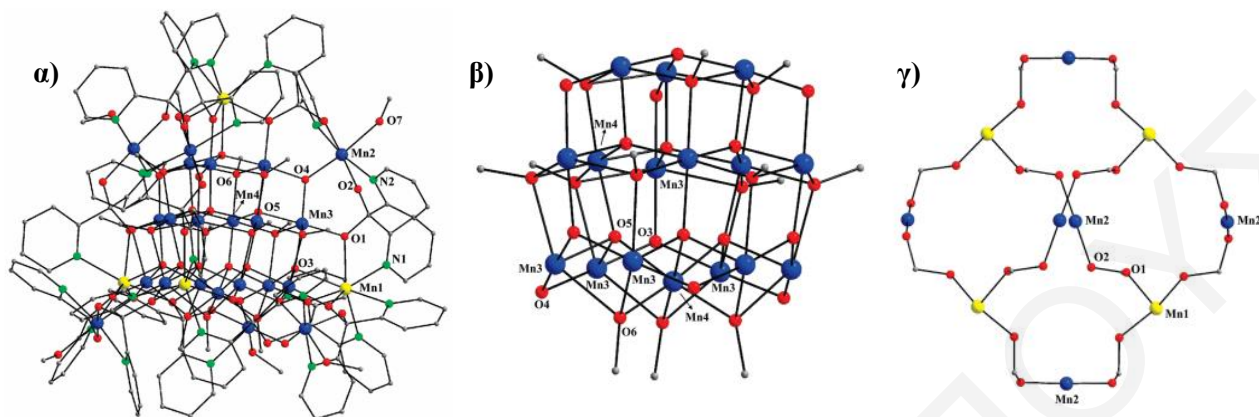
(ε)  $Mn_{14}$  πλειάδα που αποτελείται από δύο κυβανια  $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2]$  τα οποία συνδέονται μέσω δύο τριγωνικών  $Mn^{II}_3$  υπομονάδων. Η ένωση αυτή έχει τιμή σπιν στη βασική κατάσταση  $S_T=3/2$ . (Βαθμός πρωτονίωσης υποκαταστάτη:  $(py)_2C(OH)O^-$ ).<sup>[145]</sup>

Μια προσεκτική παρατήρηση των δομών που συνοψίζονται πιο πάνω, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μερικώς αποπρωτονιωμένη διολική μορφή της 2,2'-πυριδυλο-κετόνης οδηγεί συχνά στην απομόνωση κυβικών μεταλλικών πυρήνων, ενώ η πλήρως αποπρωτονιωμένη μορφή οδηγεί σε γραμμικές πλειάδες. Ο συνδυασμός των δύο αποπρωτονιωμένων μορφών του υποκαταστάτη<sup>[148]</sup> ή συνδυασμός του υποκαταστάτη  $(py)_2C(OH)O^-$  με καρβοξυλικούς υποκαταστάτες<sup>[145]</sup> μπορεί να οδηγήσει σε σύμπλοκα τα οποία περιέχουν κυβικές υπομονάδες που συνδέονται γραμμικά.

Οι μεγαλύτερες σε πυρηνικότητα πλειάδες του Mn που απομονώθηκαν από τη χρήση της διολικής μορφής της 2,2'-πυριδυλο-κετόνης, προέρχονται από την οικογένεια των  $Mn_{26}$  ενώσεων που αποτελείται από τις:  $[Mn^{II}_4Mn^{III}_{22}O_{16}((py)_2CO_2)_{12}(OCH_3)_{12}(N_3)_6]$  (**A**),  $[Mn^{II}_4Mn^{III}_{22}O_{16}((py)_2CO_2)_{12}(OCH_3)_{12}(OH)_2(H_2O)(OCH_3)_3] \cdot ClO_4$  (**B**) και  $[Mn^{II}_4Mn^{III}_{22}O_{16}(OCH_3)_{12}((py)_2CO_2)_{12}(CH_3OH)_6](OH)_6$  (**Γ**). Οι ενώσεις αυτές περιέχουν δύο υπομονάδες, μια εξωτερική δεκαπυρηνική υπομονάδα που περικλείει την κεντρική δεκαεξαπυρηνική υπομονάδα. Η εσωτερική υπομονάδα αποτελείται από 16 ιόντα  $Mn^{III}$ , τα οποία βρίσκονται σε τρία επίπεδα που περιέχουν 3, 6 και 7 ιόντα  $Mn^{III}$ , αντίστοιχα, τα οποία συνδέονται μέσω  $\mu_4-O^{2-}$ ,  $\mu_3-OCH_3^-$  και  $\mu_3-O^{2-}$  γεφυρών. Η εξωτερική υπομονάδα αποτελείται από 4 ιόντα  $Mn^{II}$  και 6 ιόντα  $Mn^{III}$ , τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω των άλκοξυομάδων των  $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3-(py)_2CO_2^{2-}$  υποκαταστατών. Η βασική διαφορά στις κρυσταλλικές δομές των τριών ενώσεων βρίσκεται στην περιφερειακή τους υποκατάσταση.

Μαγνητικές μελέτες φανέρωσαν ότι οι ενώσεις παρουσιάζουν συμπεριφορά MMM και ότι οι διαφορές στην περιφερειακή υποκατάσταση των ενώσεων είναι ικανές να οδηγήσουν σε σημαντικές διαφοροποιήσεις στις μαγνητικές ιδιότητες των μορίων. Έτσι, οι τιμές της βασικής κατάστασης του σπιν για τις τρεις ενώσεις είναι ίσες με 4 ή 5(**A**), 7(**B**) και 6 (**Γ**), ενώ οι τιμές της  $U_{eff}$  που προσδιορίστηκαν είναι ίσες με 16.5K (**A**), 36.2K (**B**) και 30K (**Γ**).<sup>[149-151]</sup>

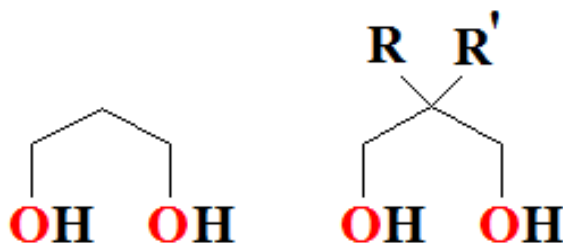




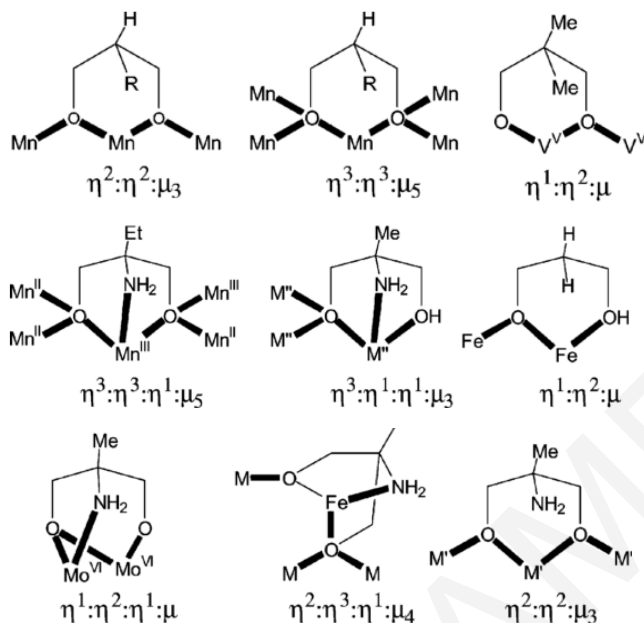
**Σχήμα 1.4-24:** Η κρυσταλλική δομή (α) της ένωσης  $[Mn^{II}_4Mn^{III}_{22}O_{16}(OCH_3)_{12}((py)_2CO_2)_{12}(CH_3OH)_6](OH)_6$  (Γ), (β) της κεντρικής  $Mn_{16}$  υπομονάδας και (γ) της εξωτερικής  $Mn_{10}$  υπομονάδας που αποτελούν την ένωση. ( $Mn^{III}$ : μπλε,  $Mn^{II}$ : κίτρινο, O: κόκκινο, N: πράσινο, C: γκριζο)<sup>[151]</sup>

#### 1.4.2.4.2.4. 1-3-προπανοδιόλη( $H_2pd$ ) και τα παράγωγά της

Η 1,3-προπανοδιόλη μπορεί να γεφυρώνει 2-5 μεταλλοϊόντα, μέσω των δύο αλκοξυ-ομάδων της. Ο υποκαταστάτης αυτός παρουσιάζει μεγάλη ευκαμψία και μπορεί να εντάσσεται στα μεταλλοϊόντα μέσω των διαφορετικών τρόπων γεφύρωσης που φαίνονται στο σχήμα 1.4-26.<sup>[70]</sup> Τα παράγωγα της 1,3-προπανοδιόλης μπορούν να έχουν διαφορετικές λειτουργικές ομάδες στον κεντρικό τους άνθρακα, (α) οι οποίοι μπορεί να είναι δότες (να έχουν +I επαγωγικό φαινόμενο) ή δέκτες (-I επαγωγικό φαινόμενο) ηλεκτρονίων, αλλάζοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των αλκοξυ-ομάδων και τελικά τη συνολική συμπεριφορά των υποκαταστατών, ή (β) μπορεί να είναι ογκώδεις υποκαταστάτες, οι οποίοι μπορούν να βοηθήσουν στην απομονωση διαφορετικών πλειάδων λόγω στερικών παρεμποδίσεων ή να βοηθούν στη μείωση των υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων.



**Σχήμα 1.4-25:** Η 1,3-προπανοδιόλη ( $H_2pd$ ) και τα παράγωγά της. Όπου,  $R=H$ ,  $R'=Me$  ( $H_2mpd$ ),  $R=R'=Me$  ( $H_2dmpd$ ),  $R=Me$ ,  $R'=NH_2$  ( $H_2amp$ ),  $R=Et$ ,  $R'=NH_2$  ( $H_2aep$ ),  $R=Me$ ,  $R'=NO_2$  ( $H_2nmpd$ ).



**Σχήμα 1.4-26:** Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων ένταξης της 1,3-προπανοδιόλης και των παραγώγων της στα διάφορα μεταλλοϊόντα.<sup>[70]</sup>

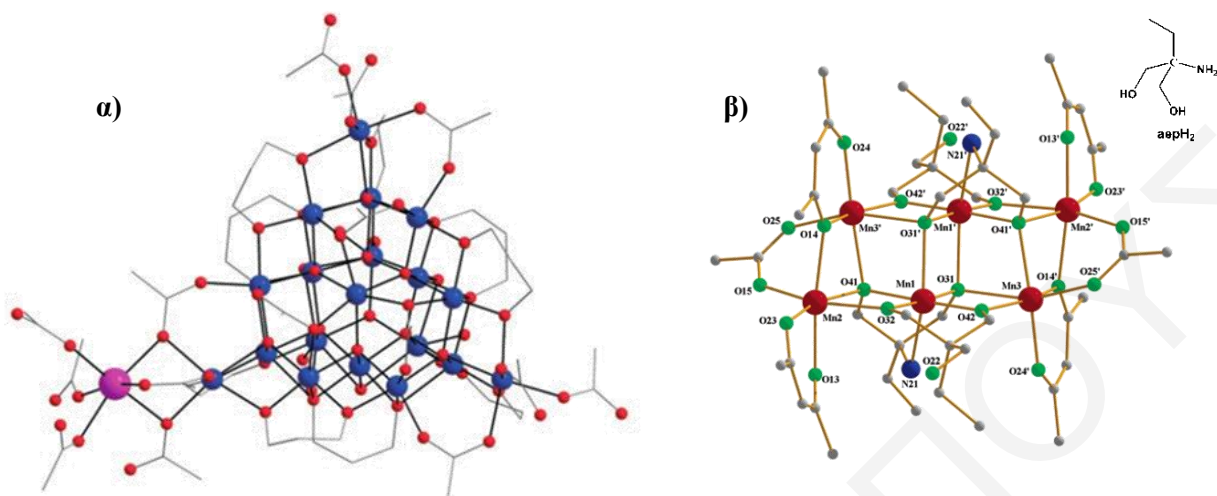
Η συστηματική χρήση της 1,3-προπανοδιόλης σαν ο βασικός υποκαταστάτης στις αντιδράσεις για απομόνωση μεταλλικών πλειάδων του μαγγανίου, ξεκίνησε πολύ πρόσφατα. Μόλις το 2006 δημοσιεύτηκαν οι πρώτες ενώσεις του μαγγανίου που απομονώθηκαν από αυτή την κατηγορία υποκαταστατών. Μέχρι σήμερα έχει απομονωθεί σημαντικός αριθμός τέτοιων ενώσεων, όπως η ένωση  $Mn_6aer$  με δομικό πυρήνα ράβδου,<sup>[152]</sup> η  $Mn_8pd$  με δομικό πυρήνα ράβδου,<sup>[153]</sup> τα  $Mn_{10}(amp/aer)$  με υπερτετραεδρικό δομικό πυρήνα,<sup>[41, 154]</sup> η  $Mn_{11}nmpd$ ,<sup>[140]</sup> η  $Mn_{14}amp$  με δομικό πυρήνα επίπεδου τετραγωνικού δίσκου,<sup>[41]</sup> οι  $Mn_{15}(pd/mpd)$  με δομή δακτυλίου με εγκλωπωμένη πυραμίδα,<sup>[155]</sup> οι  $Mn_{17}(pd/mpd)$  με οκταεδρικό δομικό πυρήνα,<sup>[54,156]</sup> οι  $\{Mn_{19}(pd/mpd)\}_n$  με δομή κόλουρης πυραμίδας<sup>[157]</sup> και οι ενώσεις  $Mn_{40}Na_4pd$  και  $Mn_{44}pd$  με δομή δακτυλίου δακτυλίων.<sup>[158-159]</sup>

Η πρώτη οικογένεια ενώσεων Mn που απομονώθηκε από τη χρήση της 1,3-προπανοδιόλης, αποτελείται από δύο 3D πολυμερή ένταξης με δεκαεννεαπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες. Η  $[Mn_{19}Na(\mu_4-O)_9(\mu_3-O)(\mu_3-OH)_3(O_2CCH_3)_9(pd)_9(H_2O)_3]$  και  $[Mn_{19}Na(\mu_4-O)_9(\mu_3-O)(\mu_3-OH)_3(O_2CCH_3)_9(mpdp)_9(H_2O)_3]$  μονάδες αποτελούν τις δεύτερες μεγαλύτερες σε πυρηνικότητα επαναλαμβανόμενες μονάδες που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα για 3-D πολυμερή ένταξης<sup>[160]</sup> και μία από τις μεγαλύτερες πυρηνικότητες που απαντώνται σε

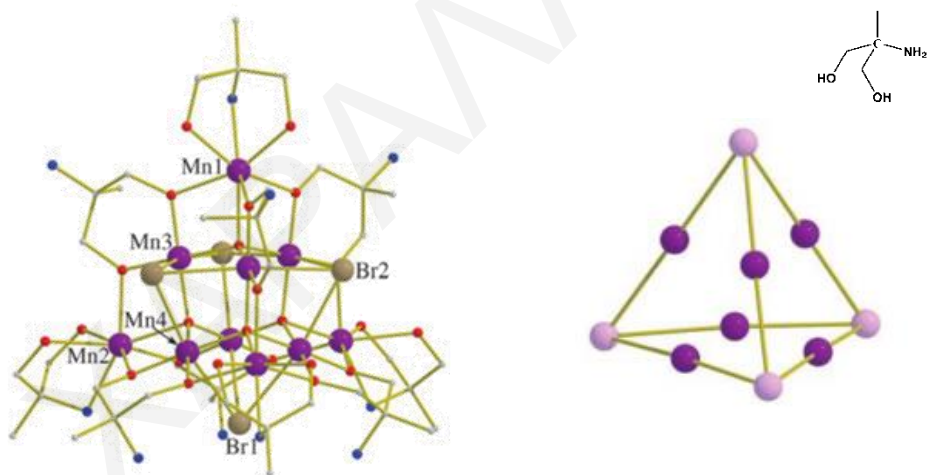
επαναλαμβανόμενες μονάδες πολυμερών ένταξης του Mn γενικότερα.<sup>[160-161]</sup> Ο δομικός πυρήνας των επαναλαμβανόμενων μονάδων έχει τοπολογία κόλουρης πυραμίδας (σχήμα 1.4-27α). Κάθε δεκαεννεαπυρηνική υπομονάδα ενώνεται μέσω καρβοξυλικών υποκαταστατών με ένα κατιόν νατρίου, το οποίο συνδέει τρεις δεκαεννεαπυρηνικές πλειάδες, οδηγώντας στο σχηματισμό του τρισδιάστατου πολυμερούς ένταξης. Σε αυτές τις ενώσεις, οι υποκαταστάτες  $H_2pd$  και  $H_2mpd$  γεφυρώνουν τρία μεταλλοϊόντα με  $\eta^2:\eta^2:\mu_3$  τρόπο ένταξης. Μαγνητικές μελέτες έδειξαν ότι και οι δύο  $Mn_{19}$  ενώσεις παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, καθώς εμφανίζουν μια σχετικά υψηλή τιμή σπιν στη βασική τους κατάσταση  $S_T = 23/2$  και συμπεριφορά MMM.<sup>[157]</sup>

Την ίδια χρονιά απομονώθηκε και η ένωση  $[Mn^{III}_2Mn^{II}_4(acac)_4(O_2CCH_3)_2(Htmp)_2(aep)_2]$  (όπου  $H_3tmp$ , 1,1,1-τρिस-(υδροξυμεθυλο)-προπάνιο και  $H_2aep$ , 2-αμινο-2-αιθυλο-1,3-προπανοδιόλη) με δομικό πυρήνα ράβδου (σχήμα 1.4-27β). Η ένωση αυτή εμφανίζει μηδενική τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν.<sup>[152]</sup> Ένα χρόνο αργότερα, έγινε κατορθωτή η απομόνωση μιας δεκαπυρηνικής ένωσης με το μέθυλο- ανάλογο του  $H_2aep$ , τον υποκαταστάτη 2-αμινο-2-μεθυλο-1,3-προπανοδιόλη ( $H_2amp$ ). Η ένωση του  $[Mn^{III}_6Mn^{II}_4O_4Br_4(amp)_6(ampH_2)_4]Br_3 \cdot 8hex$  έχει υπερτετραεδρικό  $[Mn^{III}_6Mn^{II}_4O_4]^{18+}$  δομικό πυρήνα με τα τέσσερα ιόντα  $Mn^{II}$  να βρίσκονται στις κορυφές του υπερτετραέδρου και τα ιόντα  $Mn^{III}$  στα μέσα των πλευρών του (σχήμα 1.4-28). Αξίζει να αναφερθεί ότι στο μόριο, ο υποκαταστάτης  $H_2amp$  βρίσκεται τόσο πλήρως αποπρωτονιωμένος ( $amp^{2-}$ ), γεφυρώνοντας με  $\eta^2:\eta^2:\mu_3$  τρόπο ένταξης τα ιόντα Mn που βρίσκονται στις πλευρές του υπερτετραέδρου, όσο και πρωτονιωμένος ( $ampH_2$ ), ενταγμένος στα ιόντα  $Mn^{II}$  σαν χηλικός υποκαταστάτης.

Μαγνητικές μελέτες της ένωσης έδειξαν ότι η ένωση αυτή έχει υψηλή τιμή της θεμελιώδους κατάστασης του σπιν ίση με  $S_T = 22$  και τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας (D) ίση με μηδέν. Έτσι η ένωση δε συμπεριφέρεται σαν MMM. Όμως, η μηδενική τιμή της μαγνητικής ανισοτροπίας και η μεγάλη τιμή του σπιν αποτελούν ένδειξη ότι η ένωση ενδεχομένως να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές σχετικές με τη μαγνητική ψύξη. Μελέτες της μεταβολής της μαγνητικής εντροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διαφορετικά πεδία, επιβεβαίωσαν ότι η ένωση  $Mn_{10}$  εμφανίζει ισχυρό μαγνητοθερμικό φαινόμενο και αποτελεί υποσχόμενο υλικό για χρήση στη μαγνητική ψύξη.<sup>[41,154]</sup>

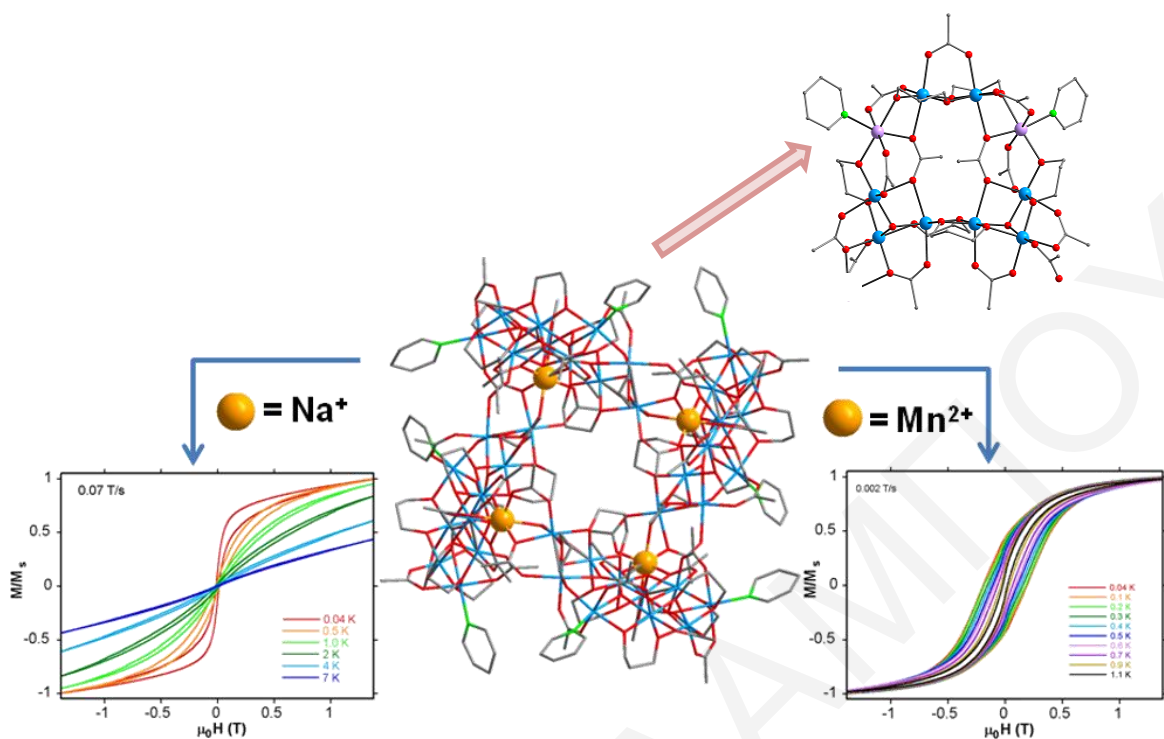


**Σχήμα 1.4-27:** Αριστερά: Η μοριακή δομή του  $[Mn_{19}Na(\mu_4-O)_9(\mu_3-O)(\mu_3-OH)_3(O_2CCH_3)_9(pd)_9(H_2O)_3]$  όπου Mn: μπλε, Na: μωβ, O: κόκκινο, C: γκριζο, <sup>[157]</sup> Δεξιά: Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn_6(acac)_4(OAc)_2(Htmp)_2(H_2N-ep)_2]$  όπου Mn: κόκκινο, O: μπλε, N: πράσινο, C: γκριζο. <sup>[152]</sup>



**Σχήμα 1.4-28:** Αριστερά: Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn_{10}O_4Br_4(amp)_6(ampH_2)_4]Br_3 \cdot 8hex$ , Δεξιά: Ο δομικός πυρήνας της ένωσης. (Mn: μωβ, O: κόκκινο, N: μπλε, Br: καφέ, C: γκριζο). <sup>[41]</sup>

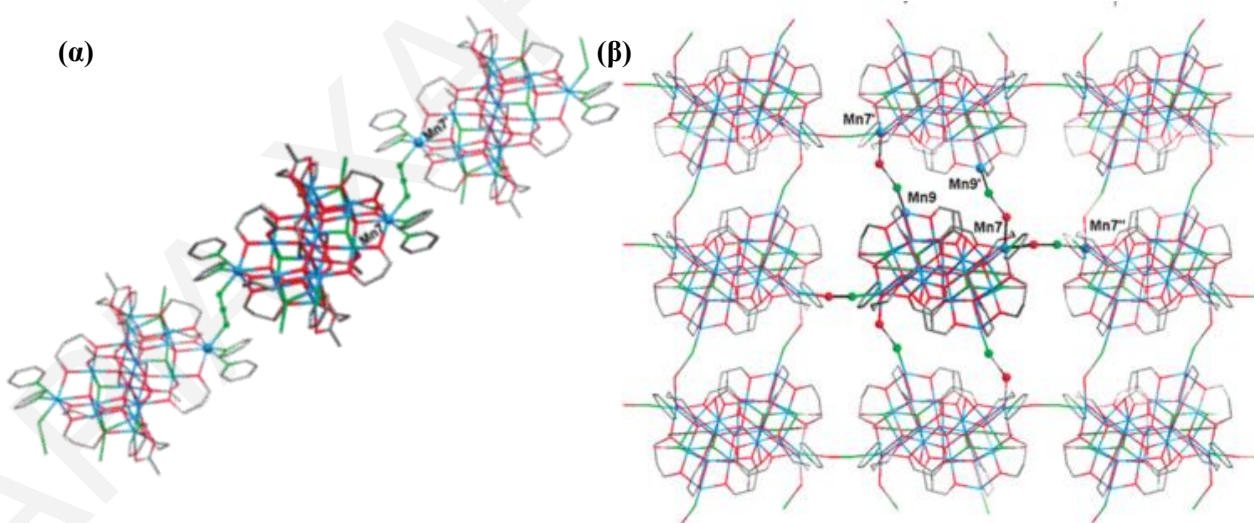
Άλλη ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα πλειάδα που απομονώθηκε την ίδια χρονιά είναι η πρώτη ένωση της οικογένειας των  $Mn_{40}M_4pd$  με τοπολογία δακτυλίου δακτυλίων. Η ένωση αυτή είναι η  $[Mn_{10}Na(\mu_3-O)_2(O_2CCH_3)_{13}(pd)_6(py)_2]_4$  που αποτελείται από τέσσερις δεκαπυρηνικούς δακτυλίους  $[Mn_8^{III}Mn_2^{II}(\mu_3-O)_2(O_2CCH_3)_{13}(pd)_6(py)_2]$  ( $Mn_{10}$ ), οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους μέσω τεσσάρων διαμαγνητικών ιόντων  $Na^+$ . Η ένωση αυτή δεν εμφανίζει συμπεριφορά MMM λόγω της ύπαρξης ασθενών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής των τεσσάρων  $Mn_{10}$  πλειάδων.



**Σχήμα 1.4-29:** Πάνω δεξιά: Η κρυσταλλική δομή του δεκακυρηνικού δακτυλίου  $[Mn_8^{III}Mn_2^{II}(\mu_3-O)_2(O_2CCH_3)_{13}(pd)_6(py)_2]$  των δύο ενώσεων ( $Mn^{III}$ : γαλάζιο,  $Mn^{II}$ : μωβ, O: κόκκινο, N: πράσινο, C: γκριζο) Κάτω: Συνοπτικά οι γραφικές παραστάσεις της μαγνήτισης  $M/M_S$  συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου  $\mu_0 H$ , σε διάφορες θερμοκρασίες, υπό σταθερό ρυθμό σάρωσης μαγνητικού πεδίου για μονοκρυσταλλούς του  $Mn_{40}Na_4$  και  $Mn_{44}$ .<sup>[159]</sup>

Το 2010, με στόχο τη βελτίωση των μαγνητικών ιδιοτήτων του συγκεκριμένου είδους πλειάδων, έγινε κατορθωτή η απομόνωση της ένωσης  $[Mn_{44}(\mu_3-O)_8(O_2CMe)_{52}(pd)_{24}(py)_8](ClO_4)(OH)_3$  (**Mn<sub>44</sub>pd**). Η ένωση αυτή αποτελείται από τέσσερις **Mn<sub>10</sub>** δακτυλίους που ενώνονται μεταξύ τους μέσω τεσσάρων ιόντων  $Mn^{II}$ . Η ένωση **Mn<sub>44</sub>pd** εμφανίζει ιδιότητες MMM και μάλιστα αποτελεί το δεύτερο μεγαλύτερο σε πυρηνικότητα MMM που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι η τοπολογία δακτυλίου δακτυλίων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η δημιουργία πλειάδων αποτελούμενες από άλλες μικρότερες πλειάδες είναι μια ενδιαφέρουσα στρατηγική για τη σύνθεση υψηλής πυρηνικότητας και υψηλού σπιν μεταλλικών πλειάδων. Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον συγκεντρώνει το γεγονός ότι η ένωση **Mn<sub>44</sub>pd** απομονώθηκε από στοχευμένη προσπάθεια αντικατάστασης των ιόντων  $Na^+$  από ιόντα Mn, πραγματοποιώντας στοχευμένες τροποποιήσεις στην αντίδραση από την οποία απομονώθηκε η ένωση **Mn<sub>40</sub>Na<sub>4</sub>pd**.<sup>[158-159]</sup>

Μια άλλη οικογένεια ενώσεων που απομονώθηκε από τη χρήση της 1,3-προπανοδιόλης είναι αυτή των  $Mn_{17}$  πλειάδων. Οι τελευταίες εμφανίζουν ιδιαίτερα όμορφες κρυσταλλικές δομές αλλά και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Μάλιστα αυτές οι πλειάδες απαντώνται τόσο ως ξεχωριστές ενώσεις (0-D)  $[Mn_{17}O_8(N_3)_4(O_2CCH_3)_2(pd)_{10}(py)_{10}(MeCN)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3$  [A], όσο και ως δομικές μονάδες 1D  $[Mn_{17}O_8(N_3)_5(O_2CCH_3)_2(pd)_{10}(py)_6]_{\infty}$  [B] και 2D  $[Mn_{17}O_8(OCN)_7(O_2CCH_3)_2(pd)_{10}(py)_4]_{\infty}$  [Γ] πολυμερών ένταξης. Οι  $Mn_{17}$  πλειάδες περιέχουν ένα  $[Mn_{11}^{III}Mn_6^{II}(\mu_4-O)_8(\mu_3-L)_4]^{25+}$  ( $L=OCN^-$  ή  $N_3^-$ ) οκταεδρικό δομικό πυρήνα στον οποίο τα έξι ιόντα  $Mn^{II}$  τοποθετούνται στις κορυφές του, δέκα ιόντα  $Mn^{III}$  στα κέντρα των πλευρών του, ενώ ένα ιόν  $Mn^{III}$  βρίσκεται στο κέντρο του (σχήμα 1.3-11). Μαγνητικές μελέτες της ένωσης [A] φανέρωσαν ότι η ένωση αυτή είναι ένας νέος MMM. Όπως αναφέρθηκε και στο υποκεφάλαιο 1.3.2.3, η ένωση [A] παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή σπιν στη βασική κατάσταση ( $S_T=37$ ) που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα για MMM και τη δεύτερη μεγαλύτερη τιμή σπιν στη βασική κατάσταση που έχει αναφερθεί για πολυμεταλλικές πλειάδες γενικότερα. Στις ενώσεις [B] και [Γ], η παρουσία ενός end-to-end  $N_3^-$  ή τριών end-to-end  $OCN^-$  υποκαταστατών στην περιφερειακή τους υποκατάσταση αντίστοιχα οδήγησαν στον σχηματισμό ενός 1D και ενός 2D πολυμερών ένταξης, αντίστοιχα (σχήμα 1.4-30).<sup>[54, 156]</sup>



**Σχήμα 1.4-30:** Απεικόνιση μέρους της πολυεδρικής δομής των (α)  $[Mn_{17}O_8(N_3)_5(O_2CCH_3)_2(pd)_{10}(py)_6]_{\infty}$  [B] και (β)  $[Mn_{17}O_8(OCN)_7(O_2CCH_3)_2(pd)_{10}(py)_4]_{\infty}$  [Γ] στις οποίες φαίνεται ο τρόπος σύνδεσης των  $Mn_{17}$  επαναλαμβανόμενων μονάδων.<sup>[156]</sup>

Έτσι, από τις μέχρι σήμερα προσπάθειες που έγιναν για την απομόνωση πολυπυρηνικών πλειάδων του Mn με τον υποκαταστάτη 1,3-προπανοδιόλη, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι ο υποκαταστάτης αυτός είναι πολύ υποσχόμενος για τη σύνθεση ενώσεων με μεγάλη πυρηνικότητα, όμορφες κρυσταλλικές δομές αλλά και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Γι' αυτό το λόγο η 1,3-προπανοδιόλη επιλέχθηκε ανάμεσα στις άλλες πολυόλες για να χρησιμοποιηθεί στην παρούσα διδακτορική διατριβή, αφού αν και μέχρι σήμερα έχει απομονωθεί σημαντικός αριθμός ενώσεων, οι περισσότερες από την ερευνητική ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου, θεωρήθηκε ότι η χημεία Mn-pd δεν έχει μελετηθεί εκτενώς και ότι περαιτέρω μελέτες είναι πιθανό να οδηγήσουν σε πληθώρα νέων ενώσεων με αισθητικώς όμορφες κρυσταλλικές δομές και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

### 1.5. Συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων – Οργάνωση του κειμένου της διατριβής

Με βάση τη συζήτηση που έχει προηγηθεί καθίσταται φανερή η ύπαρξη έντονου ενδιαφέροντος για τη σύνθεση νέων πολυμεταλλικών πλειάδων του Μαγγανίου. Το ενδιαφέρον αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι σύμπλοκες ενώσεις του Mn παρουσιάζουν συχνά αισθητικά όμορφες και πρωτότυπες κρυσταλλικές δομές και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, πολυμεταλλικές πλειάδες του Mn βρέθηκε ότι παρουσιάζουν συχνά υψηλές τιμές του σπιν στη βασική κατάσταση και ιδιότητες MMM. Αν και μέχρι πρόσφατα, τα ιόντα Mn στις ενώσεις αυτές γεφυρώνονταν κυρίως μέσω καρβοξυλικών υποκαταστατών, τα τελευταία χρόνια βρέθηκε ότι ο συνδυασμός των υποκαταστατών αυτών με άλλους εύκαμπτους υποκαταστάτες μπορεί να οδηγήσει στην απομόνωση πολυμεταλλικών πλειάδων του Mn με νέες τοπολογίες. Ανάμεσα στους εύκαμπτους υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στην χημεία του Mn, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι πολυόλες.

Η ερευνητική ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου ήταν η πρώτη που χρησιμοποίησε τον υποκαταστάτη 1,3-προπανοδιόλη ( $H_2pd$ ) για τη σύνθεση ενώσεων του Mn με μεγάλη πυρηνικότητα, όμορφες κρυσταλλικές δομές αλλά και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων ενώσεων αναφέρονται στο υποκεφάλαιο 1.4.2.4.2.4. Η παρούσα εργασία αποτελεί επέκταση των μελετών αυτών και περιλαμβάνει την προσπάθεια σύνθεσης, για πρώτη φορά, ενώσεων μεικτού μετάλλου  $Mn_xM_y-pd$  ( $M = 3d$  μεταλλοϊόν) καθώς και νέων ενώσεων του Mn με τον υποκαταστάτη  $pdH_2$  και τα παράγωγά του.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής έγινε κατορθωτή η σύνθεση και μελέτη 32 (τριανταδύο) νέων ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές έχουν κατηγοριοποιηθεί σε έξι ομάδες με βάση τα χαρακτηριστικά των δομών τους (τους δομικούς πυρήνες τους), ώστε να συζητηθούν με έναν κατά το δυνατό ξεκάθαρο και κατανοητό τρόπο. Οι κατηγορίες αυτές είναι:

1. Ετερομεταλλικές πλειάδες με τοπολογία δακτυλίου που αποτελείται από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα.
2.  $Mn_{17}$  πλειάδες με οκταεδρικό δομικό πυρήνα.
3.  $Mn_{14}$  πλειάδες με τοπολογία δικυβανίου εγκολλημένου σε παραμορφωμένο δακτύλιο.
4.  $Mn_x$  και  $Mn_xM_y$  ( $M = Ni$ ) μοριακοί δακτύλιοι.
5. Πολυμεταλλικές πλειάδες Mn και Mn/Ni με επαναλαμβανόμενες τριγωνικές υπομονάδες.
6. Ομομεταλλικές  $Mn_x$  και ετερομεταλλικές  $Mn_xM_y$  ( $M = Co, Ni$ ) καρβοξυλάτο πλειάδες



Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ενώσεις των κατηγοριών 1-5 περιλαμβάνουν ενταγμένες διόλες (1,3-προπανοδιόλη και παράγωγά της) ενώ στις ενώσεις της κατηγορίας 6 βρίσκονται ενταγμένοι μόνο καρβοξυλικοί υποκαστάτες.

Η πρώτη κατηγορία ενώσεων περιλαμβάνει τρεις νέες ετερομεταλλικές  $Mn_{36}Ni_4$  και μια  $Mn_{32}Co_8$  ενώσεις με τοπολογία δακτυλίου αποτελούμενου από δύο δακτύλιους και δύο υπερτετράεδρα, ένα νέο ετερομεταλλικό οκταπυρηνικό κατιόν το οποίο δεν περιέχει ενταγμένη κάποια διόλη αλλά βρέθηκε να συγκρυσταλλώνει με τις δυο  $Mn_{36}Ni_4$  πλειάδες και δύο  $Mn_{10}$  πλειάδες που παρουσιάζουν ίδιο δομικό πυρήνα με αυτό των υπερτετραεδρικών  $Mn_{10}$  υπομονάδων των ετερομεταλλικών  $Mn_{36}Ni_4$  ενώσεων. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τρεις νέες ανεξάρτητες  $Mn_{17}$  πλειάδες, καθώς επίσης και ένα μονοδιάστατο και ένα τρισδιάστατο πολυμερή ένταξης που αποτελούνται από  $Mn_{17}$  επαναλαμβανόμενες μονάδες. Οι ενώσεις αυτές βασίζονται σε ένα  $[Mn_{11}^{III}Mn_6^{II}(\mu_4-O)_8(\mu_3-L)_4]^{25+}$  ( $L = Br, Cl, OCN, N_3$ ) οκταεδρικό δομικό πυρήνα. Η τρίτη κατηγορία ενώσεων περιλαμβάνει δύο  $Mn_{14}$  πλειάδες με τοπολογία δικυβανίου εγκολπωμένου σε παραμορφωμένο δακτύλιο. Στην τέταρτη κατηγορία ενώσεων περιλαμβάνονται τέσσερις νέοι  $Mn_{12}^{III}$  δακτύλιοι, ένας ετερομεταλλικός  $Mn_{12}Ni_4$  δακτύλιος και τρεις οκταπυρηνικοί ετερομεταλλικοί Mn/Ni δακτύλιοι. Η πέμπτη οικογένεια ενώσεων περιλαμβάνει μια νέα  $Mn_8$  και μια  $Mn_{12}Ni_4$  πλειάδες, ο δομικός πυρήνας των οποίων αποτελείται από τριγωνικές ή/και υπερτετραεδρικές υπομονάδες, που μοιράζονται μεταξύ τους πλευρές. Η τελευταία κατηγορία ενώσεων περιλαμβάνει έξι ετερομεταλλικές πλειάδες Mn/Ni, μια Mn/Co και μια ομομεταλλική πλειάδα Mn, οι οποίες περιέχουν ενταγμένους μόνο καρβοξυλικούς υποκαταστάτες.

Στα επόμενα κεφάλαια ακολουθεί περιγραφή των πειραματικών πορειών και μεθόδων που ακολουθήθηκαν για τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό τους. Επίσης, συζητούνται αναλυτικά οι αντιδράσεις και μέθοδοι που οδήγησαν στη σύνθεσή τους, οι κρυσταλλικές δομές, τα φάσματα υπέρυθρου και οι μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **2.1 Αντιδραστήρια**

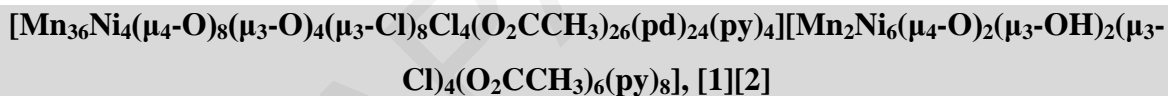
Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν υπό αερόβιες συνθήκες. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την απομόνωση νέων ενώσεων στην πλειοψηφία τους αγοράστηκαν από το εμπόριο (Aldrich, Merck, Alfa Aesar), και αυτά ήταν: Οξικό μαγγάνιο (II) ( $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), οξικό μαγγάνιο (III) ( $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), υπερμαγγανικό κάλιο ( $\text{KMnO}_4$ ), βρωμιούχο μαγγάνιο (II) ( $[\text{MnBr}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), χλωριούχο μαγγάνιο (II) (ένυδρο και μη) ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{MnCl}_2$ ), νιτρικό μαγγάνιο (II) ( $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), υπερχλωρικό μαγγάνιο (II) ( $[\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ιωδιούχο μαγγάνιο (II) ( $[\text{MnI}_2]$ ), χλωριούχο νικέλιο (II) ( $[\text{NiCl}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), υπερχλωρικό νικέλιο (II) ( $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), οξικό νικέλιο (II) ( $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), βρωμιούχο νικέλιο (II) ( $[\text{NiBr}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), νιτρικό νικέλιο (II) ( $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), χλωριούχο κοβάλτιο (II) ( $[\text{CoCl}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), υπερχλωρικό κοβάλτιο (II) ( $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), οξικό κοβάλτιο (II) ( $[\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), κυανιούχο κοβάλτιο (II) ( $[\text{Co}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), θειικός σίδηρος (II) ( $[\text{FeSO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), νιτρικός σίδηρος (III) ( $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), χλωριούχος σίδηρος (II) ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), χλωριούχος χαλκός (II) ( $\text{CuCl}_2$ ), υπερχλωρικός χαλκός (II) ( $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), οξικός χαλκός (II) ( $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), χλωριούχος ψευδάργυρος (II) ( $\text{ZnCl}_2$ ), οξικός ψευδάργυρος (II) ( $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), αζίδιο του καισίου (I) ( $\text{CsN}_3$ ), υπερχλωρικό καισίο (I) ( $\text{CsClO}_4$ ), χλωριούχο μαγνήσιο (II) ( $\text{MgCl}_2$ ), υπερχλωρικό ασβέστιο (II) ( $[\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και  $[\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), χλωριούχο στρόντιο (II) ( $[\text{SrCl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και  $[\text{SrCl}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), νιτρικό στρόντιο (II) ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), υπερχλωρικό βάριο (II) ( $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ), νιτρικό αμμωνιακό δημήτριο (IV) ( $[\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ ), άλατα νατρίου ( $[\text{Na}^+$  - υπερχλωρικό ( $\text{ClO}_4^-$ ), αζίδιο ( $\text{N}_3^-$ ), κυανιούχο ( $\text{CN}^-$ ), κυανικό ( $\text{OCN}^-$ ), δικυαναμίδιο ( $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ ), οξικό ( $\text{O}_2\text{CCH}_3^-$ ), θειοκυανιούχο ( $\text{SCN}^-$ ), μεθοξείδιο ( $\text{OCH}_3^-$ )], άλατα καλίου ( $[\text{K}^+$  - υπερχλωρικό ( $\text{ClO}_4^-$ ), κυανιούχο ( $\text{CN}^-$ ), κυανικό ( $\text{OCN}^-$ ), διχρωμικό ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ )], άλατα τετραβουτυλο-αμμωνίου ( $[\text{Bu}^n_4\text{N}]^+$  - βρωμιούχο ( $\text{Br}^-$ ), αζίδιο ( $\text{N}_3^-$ ), κυανιούχο ( $\text{CN}^-$ ), κυανικό ( $\text{OCN}^-$ ), ιωδιούχο (I), μεθοξείδιο ( $\text{OCH}_3^-$ ), υδροξείδιο ( $\text{OH}^-$ )], χλωριούχο τετρααιθυλο-αμμώνιο ( $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), βρωμιούχο τετρααιθυλο-αμμώνιο ( $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), τριαιθυλαμίνη ( $\text{Et}_3\text{N}$ ), πυριδίνη (py), 2,2'-διπυριδίνη (2,2'-bpy), 4,4'-διπυριδίνη (4,4'-bpy), ιμιδαζόλιο (HIm), οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), προπιονικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ), βενζοϊκό οξύ ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ), τερεφθαλικό οξύ ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ), 1,3-προπανοδιόλη ( $\text{H}_2\text{pd}$ ), 2-μεθυλο-1,3-

προπανοδιόλη ( $H_2mpd$ ), 2-βρωμο-2-νιτρο-1,3-προπανοδιόλη ( $H_2bnpd$ ), 1,3-βουτανοδιόλη ( $H_2bd$ ), 2,4-πεντανοδιόλη ( $H_2pent$ ) και 2,4-διμεθυλο-πεντανοδιόλη ( $H_2dmpent$ ). Οι ενώσεις  $(Bu^n_4N)MnO_4$ ,  $[Mn_3O(O_2CCH_3)_6(py)_3] \cdot py$ ,  $[Mn_3O(O_2CCH_2CH_3)_6(py)_3] \cdot ClO_4$ ,  $[Mn_3O(O_2CC_5H_6)_6(py)_2(H_2O)] \cdot 0.5CH_3CN$ ,  $[Mn_3O(O_2CC(CH_3)_3)_6(py)_3]$ , παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.<sup>[82]-[85]</sup>

Το  $H_2O$  που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο. Οι περισσότεροι οργανικοί διαλύτες [ακετονιτρίλιο ( $CH_3CN$ ), διχλωρομεθάνιο ( $CH_2Cl_2$ ), ακετόνη ( $CH_3COCH_3$ ), μεθανόλη ( $CH_3OH$ ), αιθανόλη ( $CH_3CH_2OH$ ), ισοπροπανόλη ( $CH_3CH(OH)CH_3$ ), προπανόλη ( $CH_3CH_2CH_2OH$ ), νιτρομεθάνιο ( $CH_3NO_2$ ), διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), αιθέρας ( $Et_2O$ ), και εξάνιο] ήταν καθαρότητας pro analysis, ελήφθησαν από την εταιρεία Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

## 2.2 Αντιδράσεις που Οδήγησαν στη Σύνθεση Νέων Ενώσεων

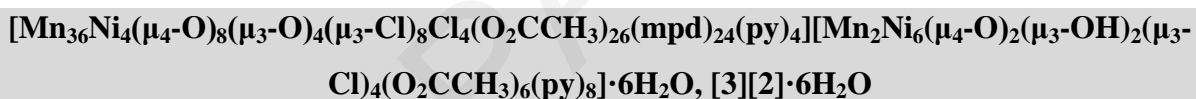
### 2.2.1 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών πλειάδων με τοπολογία δακτυλίου που αποτελείται από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα



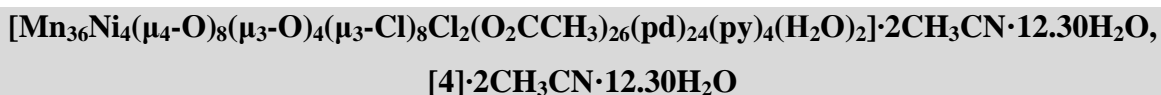
Μέθοδος Α: Σε 15 mL  $CH_3CN$  διαλύθηκε  $[Mn_3O(O_2CCH_3)_6(py)_3] \cdot py$  (0.12 g, 0.138 mmol) και προστέθηκε  $H_2pd$  (100  $\mu$ l, 1.38 mmol) και  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (0.03 g, 0.138 mmol). Το σκούρο καφέ διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για 10 λεπτά οπότε σχηματίστηκε πολύ μικρή ποσότητα ιζήματος. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από δύο περίπου εβδομάδες παρατηρήθηκε ο σχηματισμός καφέ χρώματος κρυσταλλών, κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Το διάλυμα των κρυστάλλων διηθήθηκε, οι κρυστάλλοι εκπλύθηκαν με  $CH_3CN$  και ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρυστάλλοι. Η απόδοση ήταν 36% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση:*  $C_{204}H_{314}N_{16}O_{128}Cl_{16}Mn_{38}Ni_{10}$  ( $[1][2] \cdot 4CH_3CN$ ): Υπολογίστηκε: C 29.59, H 3.82, N 2.71. Βρέθηκε: C 29.27, H 3.72, N 2.95. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):*  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ )=3420(s, br), 2931 (m), 2854 (m), 1560 (s, br), 1419 (s, br), 1341 (w), 1087(s), 951 (m), 835 (w), 637 (s, br).

Μέθοδος Β: Στη μέθοδο αυτή επαναλαμβάνεται η πειραματική διαδικασία της μεθόδου Α με αναλογίες αντιδραστηρίων 1:5:1 αντί 1:10:1, δηλαδή  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$  (0.23 g, 0.276 mmol),  $\text{H}_2\text{pd}$  (100  $\mu\text{l}$ , 1.38 mmol) και  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.07 g, 0.276 mmol). Επίσης, ο χρόνος ανάδευσης της αντίδρασης ήταν 1 ώρα. Η απόδοση ήταν ~32% ως προς το Mn. Το προϊόν της αντίδρασης ταυτοποιήθηκε με σύγκριση των φασμάτων υπερύθρου και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.

Μέθοδος Γ: Σε μείγμα  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (7 ml/7 ml) προστέθηκε  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$  (0.23 g, 0.276 mmol) και στο σκούρο καφέ διάλυμα που σχηματίστηκε, προστέθηκαν  $\text{H}_2\text{pd}$  (100  $\mu\text{l}$ , 1.38 mmol) και  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.07 g, 0.276 mmol). Το προκύπτον κοκκινωπό μείγμα αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 60 λεπτά. Έπειτα, το σκούρο κοκκινοκαφέ διάλυμα που σχηματίστηκε, διηθήθηκε με πτυχωτό ηθμό και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου όπου μετά από μια περίπου εβδομάδα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός σκούρου καφέ χρώματος κρυσταλλών κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Η απόδοση ήταν 28% ως προς το Mn. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση των φασμάτων υπερύθρου και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.



Σε σκούρο καφέ διάλυμα του  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$  (0.19 g, 0.225 mmol) σε 15 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$ , προστέθηκαν υπό ανάδευση  $\text{H}_2\text{mpd}$  (100  $\mu\text{l}$ , 1.13 mmol) και  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.06 g, 0.225 mmol) οπότε προέκυψε ένα σκούρο κοκκινοκαφέ διάλυμα. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 50 λεπτά, διηθήθηκε με πτυχωτό ηθμό (προκειμένου να απομακρυνθεί μικρή ποσότητα άσπρου ιζήματος) και το καφέ χρώματος διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μια περίπου εβδομάδα σχηματίστηκαν καφέ χρώματος κρυσταλλοί κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων οι οποίοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{CH}_3\text{CN}$  και ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρυσταλλοί. Η απόδοση ήταν 14% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση:*  $\text{C}_{220}\text{H}_{354}\text{N}_{12}\text{O}_{130}\text{Cl}_{16}\text{Mn}_{38}\text{Ni}_{10}$  ( $[3][2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): Υπολογίστηκε: C 31.13, H 4.20, N 1.98. Βρέθηκε: C 31.40, H 4.23, N 1.83. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):*  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )= 3454 (s, br), 2931 (w) and 2864 (w), 1539 (m), 1411 (m) and 1101 (w), 1049 (w), 646 (m).



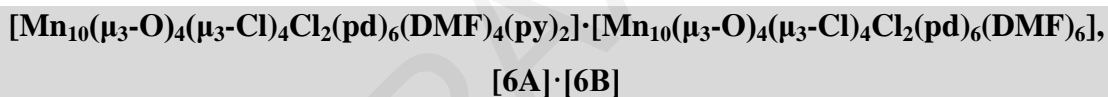
Σε 15 mL CH<sub>3</sub>CN διαλύθηκε [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py (0.23 g, 0.276 mmol) και ακολούθως προστέθηκε H<sub>2</sub>pd (300 μl, 4.14 mmol), οπότε παρατηρήθηκε ο σχηματισμός καφέ διαλύματος καθώς και μικρής ποσότητας ίδιου χρώματος ιζήματος. Σε αυτό το καφέ μείγμα προστέθηκε NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.07 g, 0.276 mmol) και το μείγμα αναδεύτηκε για μία ώρα οπότε παρατηρήθηκαν διαδοχικά διάλυση του καφέ ιζήματος, σχηματισμός ενός σκούρου κοκκινοκαφέ διαλύματος και καταβύθιση μικρής ποσότητας καφέ ιζήματος. Το μείγμα αφέθηκε σε ηρεμία για 3 ώρες, διηθήθηκε με πτυχωτό ηθμό και το καφέ χρώματος διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου, όπου μετά από μία περίπου εβδομάδα σχηματίστηκαν κρύσταλλοι κοκκινοκαφέ χρώματος, κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>CN και ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν 35% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>144</sub>H<sub>250</sub>N<sub>4</sub>O<sub>116</sub>Cl<sub>10</sub>Mn<sub>36</sub>Ni<sub>4</sub> ([4]·10H<sub>2</sub>O): Υπολογίστηκε: C 29.19, H 4.06, N 0.85· Βρέθηκε: C 26.32, H 4.09, N 0.94. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3426(s, br), 2934(m), 2849(m), 1593(s, br), 1553(w), 1404(m), 1085(s), 945(w), 629(s, br).



*Μέθοδος Α*: Σε διάλυμα Mn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.12 g, 0.612 mmol) σε CH<sub>3</sub>CN/py (10:2 ml) προστέθηκαν NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.05 g, 0.204 mmol) και Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.07 g, 0.204 mmol), οπότε παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός πρασινοπού διαλύματος. Το διάλυμα αυτό αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου μια ώρα, οπότε παρατηρήθηκε ότι το χρώμα το διαλύματος έγινε πρασινοκαφέ ενώ καταβυθίστηκε και μικρή ποσότητα ιζήματος. Ακολούθησε απομάκρυνση του ιζήματος με διήθηση και στο πρασινοκαφέ χρώματος διήθημα πραγματοποιήθηκε αργή διάχυση με Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v). Μετά από περίπου τρεις εβδομάδες διαπιστώθηκε ο σχηματισμός καφέ κρυστάλλων οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>CN και ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν 21% ως προς το Mn.

*Στοιχειακή Ανάλυση:*  $C_{62}H_{72}N_{10}O_{26}Cl_4Mn_2Ni_6$  ([5]·2py): Υπολογίστηκε: C 37.67, H 3.67, N 7.09· Βρέθηκε: C 37.74, H 3.55, N 6.94. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):*  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ )=3549 (w, br), 3078 (w, br), 1584 (s), 1443 (s), 1413 (s), 1223 (m), 1105 (s), 698 (s), 627 (m).

*Μέθοδος Β:* Στο καφέ διάλυμα του  $[Mn_3O(O_2CCH_3)_6(py)_3] \cdot py$  (0.20 g, 0.235 mmol) σε 15 ml  $CH_3CH_2OH$ , προστέθηκαν  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (0.06 g, 0.235 mmol) και  $NaClO_4$  (0.03 g, 0.235 mmol), οπότε και παρατηρήθηκε σχηματισμός καφέ ιζήματος. Το καφέ μείγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για δύο ώρες και έπειτα διηθήθηκε με τη βοήθεια πτυχωτού ηθμού. Στο σκούρο καφέ χρώματος διήθημα πραγματοποιήθηκε αργή διάχυση με  $Et_2O$  (3:1 v/v). Μετά από περίπου μία εβδομάδα διαπιστώθηκε ο σχηματισμός κιτρινωπών κρυστάλλων οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Το διάλυμα των κρυστάλλων διηθήθηκε, οι κρύσταλλοι εκπλύθηκαν με  $CH_3CH_2OH$  και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση ήταν 18% ως προς το Mn. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου του με αυτό της ένωσης και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας.



Στο καφέ διάλυμα του  $[Mn_3O(O_2CCH_3)_6(py)_3] \cdot py$  (0.23 g, 0.276 mmol) σε 12 ml DMF, προστέθηκαν  $H_2pd$  (400  $\mu$ L, 5.52 mmol) και  $CoCl_2 \cdot 4H_2O$  (0.07 g, 0.276 mmol), οπότε και παρατηρήθηκε ότι το χρώμα του διαλύματος σκούρυνε. Το σκούρο καφέ διάλυμα αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για δύο ώρες, διηθήθηκε με πτυχωτό ηθμό και στο διήθημα διαχύθηκε αργά  $Et_2O$  (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό). Μετά από τρεις περίπου εβδομάδες διαπιστώθηκε ο σχηματισμός καφέ κρυστάλλων κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMF και ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν 26% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση:*  $C_{76}H_{152}N_{12}O_{42}Cl_{12}Mn_{20}$  ([6]): Υπολογίστηκε: C 25.61, H 4.47, N 4.90· Βρέθηκε: C 26.73, H 4.62, N 4.78. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):*  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ )= 3418 (m, br), 2926 (m,br), 2838(m), 1643 (s), 1413 (w, br), 1387 (m), 1086 (s), 951 (m), 648 (s).

**[Mn<sub>10</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(pd)<sub>6</sub>(py)<sub>6</sub>], [7]**

Σε άχρωμο αιώρημα MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.03 g, 0.276 mmol) σε CH<sub>3</sub>CN/py (10:2 ml), προστέθηκαν υπό μαγνητική ανάδευση H<sub>2</sub>pd (400 μL, 5.52 mmol) και NaClO<sub>4</sub> (0.04 g, 0.276 mmol). Στο άχρωμο μείγμα που προέκυψε, προστέθηκε (Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N)MnO<sub>4</sub> (0.01 g, 0.0276 mmol) με αποτέλεσμα το σχηματισμό σκούρου καφέ διαλύματος. Το διάλυμα αναδεύτηκε για περίπου μία ώρα κατά την οποία παρατηρήθηκε σχηματισμός μικρής ποσότητας καφέ ιζήματος. Το ίζημα απομακρύνθηκε με διήθηση με πτυχωτό ηθμό και στο καφέ χρώματος διήθημα διαχύθηκε αργά Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό). Μετά από μία περίπου εβδομάδα, διαπιστώθηκε ο σχηματισμός κοκκινωπών κρυσταλλών κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Η απόδοση ήταν ~11% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>48</sub>H<sub>68</sub>N<sub>6</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>6</sub>Mn<sub>10</sub> ([7]·H<sub>2</sub>O): Υπολογίστηκε: C 32.70, H 3.89, N 4.77. Βρέθηκε C 32.92, H 4.01, N 4.58. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3420 (m, br), 2899 (m,br), 2830 (m), 1387 (m), 1082 (s), 945 (m), 623 (s).

**[Mn<sub>32</sub>Co<sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>28</sub>(pd)<sub>22</sub>(py)<sub>6</sub>]·6H<sub>2</sub>O,  
[8]·6H<sub>2</sub>O**

Στερεό CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.07 g, 0.276 mmol) και H<sub>2</sub>pd (300 μL, 4.14 mmol) προστέθηκαν υπό μαγνητική ανάδευση στο καφέ χρώματος διάλυμα του [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py (0.23 g, 0.276 mmol) σε 12ml CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH. Το καφέ διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου δύο ώρες, κατά τις οποίες παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μικρής ποσότητας καφέ ιζήματος. Ακολούθησε διήθηση. Στο καφέ χρώματος διήθημα πραγματοποιήθηκε αργή διάχυση με Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό). Μετά από δύο εβδομάδες διαπιστώθηκε η εμφάνιση σκούρου καφέ χρώματος κρυστάλλων οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρυστάλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH και ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρυστάλλοι. Η απόδοση ήταν 29% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>156</sub>H<sub>292</sub>N<sub>6</sub>O<sub>132</sub>Mn<sub>32</sub>Co<sub>8</sub> ([8]·20H<sub>2</sub>O): Υπολογίστηκε: C 26.83, H 4.27, N 1.20. Βρέθηκε: C 26.55, H, 4.01, N 0.97. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3414 (s, br), 3110 (s, br), 2843 (w), 2770 (w), 1610 cm<sup>-1</sup> (m), 1556 (w), 1396 (s), 1078 (m), 621(m).

### 2.2.2 Αντιδράσεις που οδήγησαν στην απομόνωση Mn<sub>17</sub> πλειάδων με οκταεδρικό δομικό πυρήνα

#### [Mn<sub>17</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>2</sub>-OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-Br)<sub>4</sub>(Br)<sub>5</sub>(pd)<sub>10</sub>(py)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)], [9]

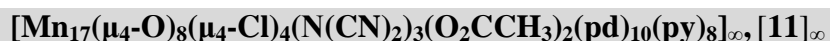
Στο διάλυμα [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py (0.12 g, 0.138 mmol) σε 15 mL CH<sub>3</sub>CN προστέθηκαν H<sub>2</sub>pd (100 μl, 1.38 mmol) και MnBr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.04 g, 1.38 mmol). Το κιτρινωπό διάλυμα που προέκυψε, αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 40 λεπτά, οπότε καταβυθίστηκε μικρή ποσότητα ίζηματος. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό προκειμένου να απομακρυνθεί το ίζημα, και στο κιτρινοκαφέ χρώματος διήθημα διαχύθηκε αργά Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό). Μετά από μια εβδομάδα διαπιστώθηκε ο σχηματισμός κοκκινο-καφέ κρυστάλλων οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>CN και ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν 28% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>55</sub>H<sub>81</sub>N<sub>5</sub>O<sub>31</sub>Br<sub>9</sub>Mn<sub>17</sub> ([9]·3py·3H<sub>2</sub>O): Υπολογίστηκε: C 21.83, H 3.23, N 2.31· Βρέθηκε: C 21.59, H 2.98, N 2.21. *Επιλεγμένα IR δεδ.(KBr)*:  $\tilde{\nu}$  = 3441 (s, br), 2930 (w), 2924 (m), 2843 (w), 1558 (m), 1443 (m), 1375 (m), 1084 (s), 948 (m), 629 (s,br).

#### [Mn<sub>17</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(pd)<sub>10</sub>(py)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]·1.4CH<sub>3</sub>CN·3H<sub>2</sub>O, [10]·1.4CH<sub>3</sub>CN·3H<sub>2</sub>O

Σε καφέ χρώματος διάλυμα [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py (0.12 g, 0.138 mmol) σε 20 mL CH<sub>3</sub>CN προστέθηκαν H<sub>2</sub>pd (200 μl, 2.76 mmol) και MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.03 g, 0.138 mmol) και αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου τέσσερις ώρες οπότε προέκυψε κιτρινοκαφέ διάλυμα το οποίο περιείχε και πορτοκαλοκίτρινου χρώματος ίζημα. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό προκειμένου να απομακρυνθεί το ίζημα και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά από 4-5 μέρες, διαπιστώθηκε η ύπαρξη κοκκινωπών κρυστάλλων οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>CN και ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν 27% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>46</sub>H<sub>107</sub>N<sub>3</sub>O<sub>46</sub>Cl<sub>7</sub>Mn<sub>17</sub> ([10]·12H<sub>2</sub>O): Υπολογίστηκε: C 21.08, H 4.12, N 1.60· Βρέθηκε: C



20.74, H 3.86, N 1.37. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):*  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3458 (s, br), 2926 (m), 2843 (m), 1558 (w), 1381 (w), 1083 (s), 953 (w), 633 (s).



Σε 10 ml (4:1) μείγματος CH<sub>3</sub>CN/py διαλύθηκε Mn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.03g/0.138 mmol) και στο πορτοκαλί διάλυμα που σχηματίστηκε προστέθηκαν H<sub>2</sub>pd (100μL/ 1.38 mmol), MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.03 g/0.138 mmol) και NaN(CN)<sub>2</sub> (0.02g/0.276 mmol). Το κίτρινο μείγμα που προέκυψε (το NaN(CN)<sub>2</sub> δε διαλύθηκε αρχικά, αλλά διαλύθηκε σταδιακά καθώς προχωρούσε η αντίδραση) αναδεύτηκε για περίπου 20 ώρες, κατά τη διάρκεια των οποίων παρατηρήθηκε ο σχηματισμός λευκού ίζηματος και αλλαγή στο χρώμα του διαλύματος σε ελαφρύ πορτοκαλί. Ακολούθησε διήθηση με ηθμό προκειμένου να απομακρυνθεί το ίζημα και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μια περίπου εβδομάδα διαπιστώθηκε η ύπαρξη καφέ κρυστάλλων, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>CN και ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν 26% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση:* C<sub>80</sub>H<sub>146</sub>N<sub>11</sub>O<sub>52</sub>Cl<sub>4</sub>Mn<sub>17</sub> ([**11**·20H<sub>2</sub>O]): Υπολογίστηκε: C 29.53, H 4.52, N 7.53· Βρέθηκε: C 29.81, H 4.37, N 7.34. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):*  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3435(m, br), 2926 (w), 2849 (w), 2363 (s), 2169 (s), 1567 (w), 1381 (w), 1091 (m), 661(m, br)



Σε μείγμα διαλυτών CH<sub>3</sub>CN/py 10:2 mL (συνολικά 12 mL) διαλύθηκε Mn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.11 g, 0.449 mmol) και στο ελαφρά κίτρινοπορτοκαλί διάλυμα που σχηματίστηκε προστέθηκε H<sub>2</sub>mpd (200 μl, 2.52mmol), KOCN (0.04 g, 0.449mmol) και MnCl<sub>2</sub> (0.06 g, 0.449mmol). Το κίτρινο μείγμα των αντιδρώντων αναδεύτηκε για περίπου 4 ώρες, οπότε προέκυψε ένα διάλυμα που είχε ελαφρύ καφέ χρώμα και επίσης σχηματίστηκε σκούρο καφέ ίζημα. Ακολούθησε διήθηση προκειμένου να απομακρυνθεί το ίζημα και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία ενώ σε 2 mL αυτού πραγματοποιήθηκε αργή διάχυση με Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό) σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από αρκετές εβδομάδες, στο διάλυμα που προέκυψε από το πείραμα της αργής διάχυσης, διαπιστώθηκε η ύπαρξη καφέ κρυστάλλων οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Το διάλυμα των κρυστάλλων διηθήθηκε, οι κρύσταλλοι εκπλύθηκαν με

CH<sub>3</sub>CN/py και ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν 29% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>77</sub>H<sub>116</sub>N<sub>9</sub>O<sub>35</sub>Cl<sub>4</sub>Mn<sub>17</sub> {[12]·2py}<sub>∞</sub> Υπολογίστηκε: C 35.28, H 4.29, N 5.20<sup>1</sup> Βρέθηκε: C 35.57, H 4.17, N 5.01. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3453 (m, br), 2881 (m), 2831 (m), 2064 (s), 1564 (m), 1443 (w), 1385 (m), 1051 (s), 669 (s), 624 (s).

**[Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N][Mn<sub>17</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(pd)<sub>10</sub>(py)<sub>6</sub>], [13]**

*Μέθοδος A*: Σε μείγμα CH<sub>3</sub>CN/py (10:2 ml) διαλύθηκε Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.15 g, 0.828 mmol) και στο άχρωμο διάλυμα που σχηματίστηκε, προστέθηκαν H<sub>2</sub>pd (100 μL, 1.38 mmol), Ni(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.07 g, 0.276 mmol) και [(Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N)]N<sub>3</sub> (0.09 g, 0.276 mmol). Στο πρασινογαλάζιου χρώματος διάλυμα που προέκυψε, προστέθηκε (Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N)MnO<sub>4</sub> (0.01 g, 0.0277 mmol) και το μείγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για τέσσερις ώρες, οπότε προέκυψε διάλυμα πρασινοκαφέ χρώματος ενώ καταβυθίστηκε και λευκό ίζημα. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό προκειμένου να απομακρυνθεί το ίζημα και στο διήθημα πραγματοποιήθηκε αργή διάχυση με Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό). Μετά από μια εβδομάδα διαπιστώθηκε η ύπαρξη καφέ κρυστάλλων οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>CN και ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν 32% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>82</sub>H<sub>126</sub>N<sub>22</sub>O<sub>40</sub>Cl<sub>6</sub>Mn<sub>17</sub> [13]·3CH<sub>3</sub>CN: Υπολογίστηκε: C 30.71, H 3.96, N 9.61<sup>1</sup> Βρέθηκε: C 30.39, H 4.24, N 9.89. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3460 (m, br), 2912 (w), 2835 (w), 2070 (s), 1598 (w), 1570 (w), 1384 (m), 1094 (s), 631 (s).

*Μέθοδος B*: Στη μέθοδο αυτή επαναλήφθηκε η πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω (μέθοδος A), αλλά με χρήση Mn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.07g, 0.0276 mmol) αντί Ni(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.07g, 0.0276 mmol). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν ~29%. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπέρυθρου του με αυτό των μονοκρυστάλλων της ένωσης που προέκυψαν από τη μέθοδο A και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας των μονοκρυστάλλων που προέκυψαν από αυτή τη συνθετική πορεία.

### 2.2.3 Αντιδράσεις που οδήγησαν στην απομόνωση $Mn_{14}$ πλειάδων με τοπολογία δικυβανίου εγκλωπωμένου σε παραμορφωμένο δακτύλιο

#### $[Mn_{14}(\mu_3-O)_{12}(O_2CCH_2CH_3)_{12}(pd)_4(CH_3CH_2OH)_4(py)_4](ClO_4)_2$ , [14]

Σε 12 mL  $CH_3CH_2OH$  διαλύθηκε  $[Mn_3O(O_2CCH_2CH_3)_6(py)_3](ClO_4)$  (0.26 g, 0.276 mmol) και στο καφέ διάλυμα που σχηματίστηκε προστέθηκε  $H_2pd$  (200  $\mu L$ , 2.76 mmol) και  $KMnO_4$  (0.02 g, 0.276 mmol). Το σκούρο καφέ διάλυμα αναδεύτηκε για περίπου 1 ώρα κατά τη διάρκεια της οποίας σχηματίστηκε μικρή ποσότητα κοκκινωπού ιζήματος. Ακολούθησε διήθηση. Στο διήθημα διαχύθηκε αργά  $Et_2O$  (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό) και μετά από μια εβδομάδα παρατηρήθηκε η ύπαρξη καφέ κρυστάλλων οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $CH_3CH_2OH$  και ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν 11%. *Στοιχειακή Ανάλυση για  $[Mn_{14}(\mu_3-O)_{12}(O_2CCH_2CH_3)_{12}(pd)_4(H_2O)_4(py)_4](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ([14a]·2H<sub>2</sub>O):*  $C_{68}H_{116}N_4O_{58}Cl_2Mn_{14}$  ([14a]·2H<sub>2</sub>O): Υπολογίστηκε: C 29.62, H 4.24, N 2.03· Βρέθηκε: C 29.27, H 3.85, N 1.63. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):*  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ )= 3123 (s, br), 2773 (w), 1697 (m), 1576 (m), 1394 (s), 1064 (m) 613(m, br).

#### $[Mn_{14}(\mu_3-O)_{12}(O_2CCH_2CH_3)_{12}(mpd)_4(CH_3CH_2OH)_2(H_2O)_2(py)_4](ClO_4)_2$ , [15]

Σε 8 mL  $CH_3CH_2OH$  διαλύθηκε  $[Mn_3O(O_2CCH_2CH_3)_6(py)_3](ClO_4)$  (0.22 g, 0.225 mmol) και στο καφέ διάλυμα που σχηματίστηκε προστέθηκε  $H_2mpd$  (200  $\mu L$ , 2.25 mmol). Το σκούρο καφέ διάλυμα αναδεύτηκε για περίπου 2.5 ώρες κατά τη διάρκεια των οποίων σχηματίστηκε μικρή ποσότητα κοκκινωπού ιζήματος. Ακολούθησε διήθηση. Στο διήθημα πραγματοποιήθηκε αργή διάχυση με  $Et_2O$  (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό) που οδήγησε μετά από δύο εβδομάδες σε σκούρο καφέ χρώματος κρυστάλλους οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $CH_3CH_2OH$  και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 15%. *Στοιχειακή Ανάλυση:*  $C_{76}H_{134}N_4O_{59}Cl_2Mn_{14}$  [15]·3H<sub>2</sub>O: Υπολογίστηκε: C 31.61, H 4.68, N 1.94· Βρέθηκε: C 31.41, H 4.42, N 1.86. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):*  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ )= 3445( s, br), 2978 (w), 2940 (w), 1584 (m), 1544 (w), 1385 (m), 1091 (m), 625 (m,br).

### 2.2.4 Αντιδράσεις που οδήγησαν στην απομόνωση $Mn_x$ και $Mn_xM_y$ ( $M= Ni$ ) μοριακών δακτυλίων

#### [ $Mn_{12}(\mu_2-OCH_3)_{12}(O_2CCH_2CH_3)_{12}(pd)_6$ ], [16]

Μέθοδος A [16]: Σε 8 mL  $CH_3OH$  προστέθηκε [ $Mn_3O(O_2CCH_2CH_3)_6(py)_3$ ]( $ClO_4$ ) (0.26 g, 0.277 mmol) και στο καφέ μείγμα που προέκυψε προστέθηκε  $H_2pd$  (400  $\mu L$ , 5.52 mmol). Το σκούρο καφέ διάλυμα που σχηματίστηκε αναδεύτηκε για περίπου μια ώρα κατά τη διάρκεια της οποίας καταβυθίστηκε μικρή ποσότητα καφέ ιζήματος. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό προκειμένου να απομακρυνθεί το ίζημα και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μια περίπου εβδομάδα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός σκούρου καφέ χρώματος κρυστάλλων, κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $CH_3OH$  και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 39% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*:  $C_{66}H_{140}O_{52}Mn_{12}$  ([16]·4 $H_2O$ ): Υπολογίστηκε: C 35.69, H 5.82. Βρέθηκε: C 35.38, H 5.56. *Επιλεγμένα IR δεδ.* (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ )= 3412(s, br), 3167 (s, br), 2937(w), 2985 (w), 1616 (w), 1547 (m), 1402(s, br), 1292(m), 1082 (m), 1035(s), 937(w), 827(w), 667 (w), 542(s, br).

Μέθοδος B [16]β: Σε καφέ αιώρημα [ $Mn_3O(O_2CCH_2CH_3)_6(py)_3$ ]( $ClO_4$ ) (0.26 g, 0.277 mmol) σε 12 mL  $CH_3OH$  προστέθηκαν  $H_2pd$  (600  $\mu L$ , 8.28 mmol) και  $Ni(O_2CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$  (0.07 g, 0.276 mmol). Το σκούρο καφέ διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για περίπου δύο ώρες κατά τη διάρκεια των οποίων σχηματίστηκε καφέ ίζημα. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από τρεις περίπου εβδομάδες παρατηρήθηκε ο σχηματισμός καφέ κρυστάλλων, κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $CH_3OH$  και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 27% ως προς το Mn. Σημειώνεται, ότι η ένωση [16]β παρότι έχει τον ίδιο ακριβώς μοριακό τύπο και είναι ισοδομική με την [16], παρουσιάζει διαφορετικό τρόπο πακεταρίσματος και έχει διαφορετική μοναδιαία κυψελίδα (είναι πολύμορφα).

**[Mn<sub>12</sub>(μ<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(mpd)<sub>6</sub>], [17]**

Σε 8 mL CH<sub>3</sub>OH προστέθηκε [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) (0.22 g, 0.225 mmol), οπότε προέκυψε ένα καφέ μείγμα, και στη συνέχεια H<sub>2</sub>mpd (600 μL, 6.76 mmol). Το σκούρο καφέ διάλυμα που σχηματίστηκε αναδεύτηκε για περίπου μια ώρα, ενώ σχηματίστηκε και μικρή ποσότητα ιζήματος. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό προκειμένου να απομακρυνθεί το ίζημα και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μια περίπου εβδομάδα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός καφέ κρυστάλλων, κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>OH και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 7% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>72</sub>H<sub>156</sub>O<sub>48</sub>Mn<sub>12</sub> [17]: Υπολογίστηκε: C 35.31, H 6.42· Βρέθηκε C 35.62, H 6.31. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3406 (s, br), 2980 (w), 2930 (w), 1551 (s), 1410 (s), 1290 (m), 1084 (m), 1041 (m), 563 (s, br).

**[Mn<sub>12</sub>(μ<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(pd)<sub>6</sub>], [18]**

Σε καφέ μείγμα [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py (0.23 g, 0.277 mmol) σε 8 mL CH<sub>3</sub>OH προστέθηκε H<sub>2</sub>pd (600 μL, 8.28 mmol). Το σκούρο καφέ μείγμα αναδεύτηκε για περίπου μια ώρα κατά τη διάρκεια της οποίας δεν διαλύθηκε πλήρως το καφέ ίζημα. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μια περίπου εβδομάδα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός σκούρου καφέ χρώματος κρυστάλλων, κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>OH και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 28% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>54</sub>H<sub>128</sub>O<sub>56</sub>Mn<sub>12</sub> ([18]·8H<sub>2</sub>O): Υπολογίστηκε: C 27.85, H 5.37· Βρέθηκε: C 27.55, H 5.14. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3150 (s, br), 2868 (w), 1602 (s, br), 1406 (s, br), 1336(m), 1060 (m), 943(w), 611 (m).

**[Mn<sub>12</sub>Ni<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>20</sub>(mpd)<sub>12</sub>(py)<sub>4</sub>], [19]**

Σε 12 mL CH<sub>3</sub>CN διαλύθηκε [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py (0.19 g, 0.225 mmol) και στο καφέ διάλυμα που σχηματίστηκε προστέθηκε H<sub>2</sub>mpd (400 μL, 4.51 mmol), οπότε παρατηρήθηκε καταβύθιση καφέ ιζήματος. Στο καφέ μείγμα προστέθηκε Ni(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.06 g, 0.225

mmol) και το σκούρο καφέ μείγμα των αντιδρώντων αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για περίπου δύο ώρες. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από δύο περίπου εβδομάδες παρατηρήθηκε ο σχηματισμός σκούρου καφέ χρώματος κρυστάλλων, κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>CN και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 37% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>108</sub>H<sub>176</sub>N<sub>4</sub>O<sub>64</sub>Mn<sub>12</sub>Ni<sub>4</sub> [19]: Υπολογίστηκε: C 37.62, H 5.14, N 1.63. Βρέθηκε: C 37.48, H 5.16, N 1.53. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3433 (m, br), 2920 (w), 2872 (w), 1608 (s), 1560 (s), 1411 (s, br), 1338 (m), 1041 (m, br), 665 (m).

**[Mn<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(pd)<sub>4</sub>(py)<sub>4</sub>], [20]**

*Μέθοδος A*: Σε 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> διαλύθηκε [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py (0.12 g, 0.138 mmol). Στο σκούρο καφέ διάλυμα που σχηματίστηκε, προστέθηκε H<sub>2</sub>pd (100 μL, 1.384 mmol), [(Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N)]N<sub>3</sub> (0.04 g, 0.138 mmol) και NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.03 g, 0.138 mmol). Το σκούρο καφέ μείγμα (το NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O δεν διαλύθηκε πλήρως από την πρώτη στιγμή) αναδεύτηκε για περίπου 1 ώρα, σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό. Στο διήθημα διαχύθηκε αργά Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό) και μετά από μια εβδομάδα διαπιστώθηκε η εμφάνιση καφέ κρυστάλλων οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 6% ως προς το Ni. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>42</sub>H<sub>64</sub>N<sub>8</sub>O<sub>34</sub>Mn<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub> [20]: Υπολογίστηκε: C 30.03, H 3.84, N 6.67. Βρέθηκε C 30.27, 3.92, N 6.45. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3429 (m, br), 2926 (w), 2875 (w), 2081 (s), 1609 (s), 1553 (s), 1419 (m), 1398 (m), 1059 (m), 667 (s).

*Μέθοδος B*: Στη μέθοδο αυτή επαναλαμβάνεται η πειραματική διαδικασία της μεθόδου A, αλλά με χρήση Ni(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.03g/0.138 mmol) αντί NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.03 g, 0.138 mmol). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν ~16% ως προς το Ni. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας

μονοκρυστάλλων που λήφθηκαν από τη συγκεκριμένη πειραματική πορεία με αυτά μονοκρυστάλλων της ένωσης [20].

**[Mn<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(mpd)<sub>4</sub>(py)<sub>4</sub>]·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, [21]·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O**

Σε διάλυμα [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py (0.13 g, 0.15 mmol) σε 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> προστέθηκε H<sub>2</sub>mpd (200 μl, 2.25 mmol), Ni(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.04g/0.15 mmol) και [(Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N)]N<sub>3</sub> (0.04g/0.15 mmol). Το καφέ μείγμα αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για περίπου δύο ώρες. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και στο καφέ χρώματος διήθημα διαχύθηκε αργά Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό), οπότε μετά από περίπου μια εβδομάδα παρατηρήθηκαν καφέ κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν 19% ως προς το Ni. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>N<sub>8</sub>O<sub>34</sub>Mn<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub> [21]·4H<sub>2</sub>O Υπολογίστηκε: C 30.43, H 4.88, N 6.17· Βρέθηκε C 30.67, H 4.78, N 6.32. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3431(w, br), 2956(w), 2872 (w), 2077 (s), 1610 (s), 1560 (s), 1398 (s), 1043 (m), 642(s).

**[Mn<sub>6</sub>Ni<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(pd)<sub>4</sub>(pdH)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [22]**

Σε 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> διαλύθηκε [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) (0.26 g, 0.276 mmol). Στο σκούρο καφέ διάλυμα που σχηματίστηκε, προστέθηκε H<sub>2</sub>pd (100 μL, 1.384 mmol) και Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.10 g, 0.276 mmol) και το σκούρο καφέ διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για περίπου 50 λεπτά κατά τη διάρκεια των οποίων καταβυθίστηκε μικρή ποσότητα καφέ ιζήματος. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό για την απομάκρυνση του ιζήματος. Στο διήθημα διαχύθηκε αργά Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v) οπότε μετά από μια εβδομάδα διαπιστώθηκε η ύπαρξη καφέ χρώματος κρυστάλλων οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 4% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>48</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>O<sub>32</sub>Mn<sub>6</sub>Ni<sub>2</sub> [22]: Υπολογίστηκε: C 34.62, H 5.19, N 1.22· Βρέθηκε C 34.86, H 5.01, N 1.02. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3422 (w, br), 2978 (w), 2941 (m), 1595 (s), 1533 (s), 1418 (s), 1045 (m, br), 621 (m, br).

2.2.5. Αντιδράσεις που οδήγησαν στην απομόνωση πολυμεταλλικών πλειάδων Mn και Mn/Ni με επαναλαμβανόμενες τριγωνικές υπομονάδες.

**[Mn<sub>10</sub>Ni<sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(pd)<sub>4</sub>(py)<sub>4</sub>], [23]**

Σε 12 mL CH<sub>3</sub>OH προστέθηκε [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py (0.23 g, 0.277 mmol) και στο καφέ μείγμα που σχηματίστηκε (το [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py δεν διαλύθηκε πλήρως), προστέθηκε H<sub>2</sub>pd (400 μL, 5.52 mmol) και NiBr<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.06 g, 0.277 mmol). Το κοκκινοκαφέ μείγμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για περίπου τρεις ώρες, κατά τη διάρκεια των οποίων σχηματίστηκε μεγάλη ποσότητα καφέ ιζήματος. Ακολούθησε διήθηση και στο διήθημα διαχύθηκε αργά Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό). Μετά από μερικές ημέρες σχηματίστηκαν καφέ κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>OH και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 22% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>52</sub>H<sub>82</sub>N<sub>4</sub>O<sub>34</sub>Br<sub>2</sub>Mn<sub>10</sub>Ni<sub>2</sub> [23]: Υπολογίστηκε: C 29.27, H 3.87, N 2.63· Βρέθηκε: C 29.02, H 4.03, N 2.39. *Επιλεγμένα IR δεδ.* (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3404(s, br), 3157 (s, br), 2845(w), 2779(w), 1673(s, br), 1616 (s, br), 1400 (s), 1085(m), 667 (s, br).

**[Mn<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(pd)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [24]**

Σε 12 mL CH<sub>3</sub>OH διαλύθηκε [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) (0.26 g, 0.276 mmol) και στο καφέ διάλυμα που σχηματίστηκε προστέθηκε H<sub>2</sub>pd (200 μL, 2.76 mmol) και 2,2'-διπυριδίνη (2,2'-bpy) (0.04 g, 0.276 mmol). Το σκούρο καφέ διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για περίπου μια ώρα κατά τη διάρκεια της οποίας σχηματίστηκε μικρή ποσότητα καφέ ιζήματος. Ακολούθησε διήθηση με ηθμό και στο διήθημα πραγματοποιήθηκε αργή διάχυση Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό). Μετά από μια περίπου εβδομάδα διαπιστώθηκε ο σχηματισμός κοκκινωπών κρυστάλλων οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>OH και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 35% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>54</sub>H<sub>88</sub>N<sub>4</sub>O<sub>39</sub>Mn<sub>8</sub> ([24]·3H<sub>2</sub>O): Υπολογίστηκε: C 33.65, H 4.60, N 2.91· Βρέθηκε: C 33.33, H 4.29, N 2.72. *Επιλεγμένα IR*



δεδ. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3408(s, br), 2930 (m), 2845 (m), 1587 (s, br), 1411 (s, br), 1286 (m), 1074 (s, br), 592(s, br).

### 2.2.6 Αντιδράσεις που οδήγησαν στην απομόνωση ομομεταλλικών $Mn_x$ και ετερομεταλλικών $Mn_xM_y$ ( $M= Co, Ni$ ) καρβοξυλάτο πλειάδων

**[Mn<sub>24</sub>Ni<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>26</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], [25]**

Μέθοδος Α: Σε 15 mL CH<sub>3</sub>OH διαλύθηκε [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) (0.20 g, 0.209 mmol) και στο καφέ διάλυμα που σχηματίστηκε προστέθηκε NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.15 g, 0.627mmol) και (Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N)MnO<sub>4</sub> (0.01 g, 0.0209 mmol), οπότε παρατηρήθηκε σχηματισμός μικρής ποσότητας καφέ ιζήματος. Το σκούρο κοκκινοκαφέ μείγμα αναδεύτηκε για τρεις ώρες κατά τη διάρκεια των οποίων διαλύθηκε η μεγαλύτερη ποσότητα του ιζήματος. Ακολούθησε διήθηση. Το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από δύο εβδομάδες διαπιστώθηκε ο σχηματισμός καφέ κρυστάλλων, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>OH και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση είναι 37% ως προς το Mn. Στοιχειακή Ανάλυση: C<sub>68</sub>H<sub>180</sub>O<sub>98</sub>Mn<sub>24</sub>Ni<sub>2</sub> ([25]·5H<sub>2</sub>O): Υπολογίστηκε: C 21.27, H 4.25· Βρέθηκε: C 21.57, H 4.46. Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3435(s, br), 2976(w), 2927(w), 1578(m, br), 1423(m, br), 1190 (w), 1026(w, br), 606 (s, br).

Μέθοδος Β: Σε 15 mL CH<sub>3</sub>OH διαλύθηκε [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) (0.26 g, 0.276 mmol) και στο καφέ διάλυμα, που σχηματίστηκε προστέθηκε H<sub>2</sub>pd (100 μL, 1.38 mmol) και NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.07 g, 0.276 mmol). Το σκούρο κοκκινοκαφέ μείγμα αναδεύτηκε για περίπου 50 λεπτά κατά τη διάρκεια των οποίων διαλύθηκε το ίζημα. Ακολούθησε διήθηση. Το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από δύο εβδομάδες σχηματίστηκαν καφέ κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Η απόδοση ήταν ~30%. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπέρυθρου και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας μονοκρυστάλλων που λήφθηκαν από τη συγκεκριμένη πειραματική πορεία με αυτά μονοκρυστάλλων της ένωσης [25].

Μέθοδος Γ: Η μέθοδος αυτή είναι παρόμοια με τη μέθοδο Α που περιγράφηκε παραπάνω όμως δεν περιλαμβάνει χρήση του  $(\text{Bu}^n_4\text{N})\text{MnO}_4$  (0.01 g, 0.0276 mmol). Η απόδοση ήταν ~29%. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας μονοκρυστάλλων που λήφθηκαν από τη συγκεκριμένη πειραματική πορεία με αυτά μονοκρυστάλλων της ένωσης [25].

**$[\text{Mn}_9\text{Ni}_2(\mu_3\text{-O})_{10}(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{11}(\text{py})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ , [26]**

Μέθοδος Α: Σε 15 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  διαλύθηκε  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$  (0.14 g, 0.167 mmol) και στο σκούρο καφέ διάλυμα που σχηματίστηκε προστέθηκαν  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.12 g, 0.501 mmol) και  $(\text{Bu}^n_4\text{N})\text{N}_3$  (0.04 g, 0.167 mmol). Το σκούρο κοκκινοκαφέ διάλυμα που προέκυψε, αναδεύτηκε για περίπου 90 λεπτά κατά τη διάρκεια των οποίων σχηματίστηκε καφέ ίζημα. Το καφέ μείγμα διηθήθηκε με πτυχωτό ηθμό και αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από περίπου πέντε μέρες σχηματίστηκαν σκούροι καφέ κρύσταλλοι οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{CH}_3\text{CN}$  και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση είναι 28% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση:*  $\text{C}_{42}\text{H}_{65}\text{N}_4\text{O}_{38}\text{Cl}_2\text{Mn}_9\text{Ni}_2$  ( $[\text{26}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): Υπολογίστηκε: C 26.32, H 3.42, N 2.92. Βρέθηκε: C 26.52, H 3.17, N 3.21. *Επιλεγμένα IR δεδ.* (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )= 3429(m, br), 1529(s, br), 1413(s, br), 1045(w), 640 (s, br)

Μέθοδος Β: Στη μέθοδο αυτή επαναλαμβάνεται η πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω (μέθοδος Α), αλλά με χρήση  $(\text{Bu}^n_4\text{N})\text{MnO}_4$  (0.006 g, 0.0167 mmol) αντί  $(\text{Bu}^n_4\text{N})\text{N}_3$  (0.04 g, 0.167 mmol). Η απόδοση ήταν ~29%. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας μονοκρυστάλλων που λήφθηκαν από τη συγκεκριμένη πειραματική πορεία με αυτά μονοκρυστάλλων της ένωσης [26].

Μέθοδος Γ: Στη μέθοδο αυτή επαναλαμβάνεται η πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω (μέθοδος Α), αλλά με χρήση  $\text{H}_2\text{pdBrNO}_2$  (0.10 g, 0.501 mmol) αντί  $(\text{Bu}^n_4\text{N})\text{N}_3$  (0.04 g, 0.167 mmol). Η απόδοση ήταν ~26%. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας μονοκρυστάλλων που λήφθηκαν από τη συγκεκριμένη πειραματική πορεία με αυτά μονοκρυστάλλων της ένωσης [26].

**[Mn<sub>11</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>10</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(py)<sub>5</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>5</sub> [27]**

Σε 15 mL CH<sub>3</sub>OH προστέθηκε [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) (0.20 g, 0.209 mmol) και στο σκούρο καφέ μείγμα που σχηματίστηκε προστέθηκαν CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.05 g, 0.209 mmol) και (Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N)MnO<sub>4</sub> (0.01 g, 0.021 mmol). Το σκούρο καφέ διάλυμα που προέκυψε, αναδεύτηκε για περίπου 2 ώρες. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό προκειμένου να απομακρυνθεί η μικρή ποσότητα ιζήματος που είχε σχηματιστεί και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από περίπου δύο εβδομάδες σχηματίστηκαν καφέ κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>OH και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 2% ως προς το Mn.

**[Mn<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(μ<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>6</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>1</sub>·1.5CH<sub>3</sub>OH, [28]·1.5CH<sub>3</sub>OH**

Σε 10mL CH<sub>3</sub>OH προστέθηκε [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) (0.26 g, 0.277 mmol) και στο καφέ μείγμα που σχηματίστηκε προστέθηκε NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.07 g, 0.277 mmol). Το προκύπτον σκούρο καφέ διάλυμα αναδεύτηκε για περίπου μια ώρα, κατά τη διάρκεια της οποίας σχηματίστηκε καφέ ίζημα. Ακολούθησε διήθηση και στο διήθημα πραγματοποιήθηκε αργή διάχυση Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό). Το μείγμα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου για μια περίπου εβδομάδα οπότε παρατηρήθηκαν πρασινωποί κρύσταλλοι ραβδοειδούς σχήματος, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>OH και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 25% ως προς το Ni. Ο μοριακός τύπος της ένωσης που προσδιορίστηκε από την προσομοίωση της στοιχειακής ανάλυσης είναι C<sub>45</sub>H<sub>68</sub>N<sub>6</sub>O<sub>19</sub>Cl<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub> ([28]·2H<sub>2</sub>O): Υπολογίστηκε: C 36.55, H 4.57, N 5.68· Βρέθηκε: C 36.68, H 4.26, N 5.57. Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3404 (s, br), 3136 (s, br), 1616(m, br), 1400(s), 1080(m), 615(m).

**[Mn<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>8</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [29]**

Σε 8 mL CH<sub>3</sub>OH προστέθηκε [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) (0.26 g, 0.277 mmol) και στο καφέ μείγμα που σχηματίστηκε προστέθηκαν NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.07 g, 0.277 mmol) και

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.01 g, 0.028 mmol). Το σκούρο καφέ διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για περίπου δύο ώρες κατά τη διάρκεια των οποίων σχηματίστηκε μικρή ποσότητα καφέ ιζήματος. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό για να απομακρυνθεί το ίζημα και στο διήθημα πραγματοποιήθηκε αργή διάχυση  $\text{Et}_2\text{O}$  (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό). Το μείγμα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου για μία περίπου εβδομάδα οπότε παρατηρήθηκαν πρασινωποί κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{CH}_3\text{OH}$  και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 19% ως προς το Ni. *Στοιχειακή Ανάλυση*:  $\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{N}_8\text{O}_{26}\text{Cl}_4\text{Mn}_2\text{Ni}_6$  [29]: Υπολογίστηκε: C 37.32, H 4.07, N 5.08. Βρέθηκε C 37.48, H 4.29, N 4.97. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3395 (s, br), 1566(m, br), 1425(m, br), 1300(m), 1016 (w, br), 597(s, br).

**$[\text{Mn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-Br})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{py})_8](\text{ClO}_4)_2$ , [30]**

Σε 12 mL  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  διαλύθηκε  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$  (0.26 g, 0.277 mmol) και στο καφέ διάλυμα που σχηματίστηκε προστέθηκε  $\text{H}_2\text{pd}$  (100  $\mu\text{L}$ , 1.38 mmol) και  $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.06 g, 0.277 mmol). Το σκούρο καφέ διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για περίπου τέσσερις ώρες. Ακολούθησε διήθηση και στο διήθημα πραγματοποιήθηκε αργή διάχυση με  $\text{Et}_2\text{O}$  (3:1 v/v) όπου μετά από μια περίπου εβδομάδα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός πρασινωπών κρυστάλλων, κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 17% ως προς το Ni. *Στοιχειακή Ανάλυση για  $\text{C}_{58}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{O}_{26}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{Ni}_6$* [30]: Υπολογίστηκε: C 34.97, H 3.74, N 5.63. Βρέθηκε C 35.18, H 4.04, N 5.37. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3424 (m, br), 1572 (s, br), 1421 (s, br), 1221 (m), 1041 (m, br), 649 (s, br).

**$[\text{Mn}_4\text{Ni}_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_6] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ , [31]·3 $\text{CH}_3\text{CN}$**

*Μέθοδος A*: Σε μείγμα  $\text{CH}_3\text{CN/py}$  (10:2 ml) προστέθηκε  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.05 g, 0.253 mmol), το οποίο αρχικά δε διαλύθηκε πλήρως. Έπειτα, προστέθηκε  $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.19 g, 0.759 mmol) και το σκούρο γαλαζοπράσινο διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για περίπου

μια ώρα κατά την οποία σχηματίστηκε καφέ ίζημα. Ακολούθησε διήθηση προκειμένου να απομακρυνθεί το ίζημα και στο διήθημα πραγματοποιήθηκε αργή διάχυση Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό). Το μείγμα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου μια εβδομάδα οπότε παρατηρήθηκαν καφέ κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ μονοκρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CH<sub>3</sub>CN και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 21% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση* για C<sub>42</sub>H<sub>60</sub>N<sub>6</sub>O<sub>22</sub>Cl<sub>4</sub>Mn<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub> ([31]·4H<sub>2</sub>O): Υπολογίστηκε: C 31.58, H 3.79, N 5.26. Βρέθηκε: C 31.92, H 3.48, N 5.03. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):*  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 3400 (m, br), 3040 (m, br), 1575 (s, br), 1485 (m), 1400(s, br), 1217 (m), 1039 (m, br), 665 (s, br).

*Μέθοδος B:* Στη μέθοδο αυτή επαναλαμβάνεται η πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω (μέθοδος A), με τη διαφορά ότι στην αντίδραση προστέθηκε και (Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N)MnO<sub>4</sub> (0.01 g, 0.0253 mmol). Η απόδοση ήταν ~29%. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος υπερύθρου και προσδιορισμό της μοναδιαίας κυψελίδας μονοκρυστάλλων που λήφθηκαν από τη συγκεκριμένη πειραματική πορεία με αυτά μονοκρυστάλλων της ένωσης [31].

#### [Mn<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(py)<sub>8</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [32]

Σε διάλυμα [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) (0.20 g, 0.209 mmol) σε πυριδίνη, προστέθηκαν CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.05 g, 0.209 mmol) και (Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N)MnO<sub>4</sub> (0.01 g, 0.0209 mmol). Το σκούρο καφέ διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 45 λεπτά και έπειτα διηθήθηκε με πτυχωτό ηθμό προκειμένου να απομακρυνθεί μία μικρή ποσότητα ιζήματος. Στο διήθημα πραγματοποιήθηκε αργή διάχυση Et<sub>2</sub>O (3:1 v/v) (διάχυση υγρού σε υγρό), και μετά από μερικές ημέρες σχηματίστηκαν καφέ κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με πυριδίνη και ξηράθηκαν υπό κενό. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας των διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν ~4% ως προς το Co. *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):*  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>)= 3410(s, br), 2922 (w), 1606 (m, br), 1465 (w), 1083 (w, br), 686 (m).

### 2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία και Λογισμικά που χρησιμοποιήθηκαν

Φασματοσκοπία Υπερύθρου: Τα φάσματα υπερύθρου (FTIR – Fourier Transform Infra-Red) των στερεών δισκίων KBr όλων των ενώσεων στην περιοχή  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  καταγράφηκαν με φασματοφωτόμετρο τύπου Shimadzu Prestige – 21 (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου).

Κρυσταλλογραφία Ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους: Τα δεδομένα για όλες τις ενώσεις συλλέχθηκαν σε ένα SuperNova A – Oxford Diffraction (dual source) περιθλασίμετρο ακτίνων X μονοκρυστάλλων σε θερμοκρασία 100 K (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου). Το περιθλασίμετρο SuperNova A είναι εφοδιασμένο με ανιχνευτή CCD και ένα μονοχρωμάτορα γραφίτη, ο οποίος χρησιμοποιεί ακτινοβολία MoK $\alpha$  ( $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$ ) ή CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ). Οι μονοκρύσταλλοι αφαιρέθηκαν από το μητρικό διάλυμα με την βοήθεια paratone-N oil και έπειτα χρησιμοποιώντας υάλινες ίνες, μεταφέρθηκαν στο γωνιόμετρο για τη συλλογή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων. Στη συνέχεια με τη βοήθεια του λογισμικού CrysAlis<sup>Pro</sup> της Oxford Diffraction,<sup>[162]</sup> αρχικά, διαπιστώθηκε η ποιότητα των κρυστάλλων, υπολογίστηκε η μοναδιαία κυψελίδα και προσδιορίστηκε η κατάλληλη στρατηγική και ο χρόνος συλλογής των κρυσταλλογραφικών δεδομένων. Ακολούθησε η συλλογή των πλήρων κρυσταλλογραφικών δεδομένων, η βελτιστοποίηση της κυψελίδας και η αναγωγή των δεδομένων. Η αναγωγή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων (data reduction) έγινε χρησιμοποιώντας λογισμικό Crys Alis RED της Oxford Diffraction.<sup>[162]</sup> Οι κρυσταλλικές δομές επιλύθηκαν χρησιμοποιώντας τα προγράμματα SIR-92<sup>[163]</sup> και SHELXS-97<sup>[164]</sup>, ενώ η βελτιστοποίηση (refinement) των δομών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXL-97.<sup>[164]</sup> Σημειώνεται ότι τόσο η επίλυση όσο και η βελτιστοποίηση των δομών πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού πακέτου WINGX.<sup>[165]</sup> Οι αναπαραστάσεις των δομών πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση των προγραμμάτων Diamond<sup>[166]</sup> και Mercury.<sup>[167]</sup>

Μαγνητικές μετρήσεις: Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS-XL SQUID στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8-300 K, από την ομάδα του Καθηγητή George Christou (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο της Φλόριδα στην Αμερική). Η προσομοίωση της εξάρτησης της μαγνήτισης από το μαγνητικό πεδίο και τη θερμοκρασία έγινε με το

υπολογιστικό πακέτο MAGNET.<sup>[168]</sup> Οι πειραματικές τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας διορθώθηκαν, όσον αφορά τις διαμαγνητικές συνεισφορές στον παραμαγνητισμό των ενώσεων, χρησιμοποιώντας τις σταθερές Pascal. Οι μαγνητικές μελέτες σε δείγματα μονοκρυστάλλων των ενώσεων σε θερμοκρασίες < 1.8 K πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ειδικής διάταξης μικρο-μαγνητομέτρων τύπου SQUID (micro-SQUID array)<sup>[169]</sup> από τον Dr. Wolfgang Wernsdorfer στο Institut Louis Néel-CNRS στην Grenoble.

Άλλες μετρήσεις: Οι στοιχειακές αναλύσεις C, H και N πραγματοποιήθηκαν στο στοιχειακό αναλυτή Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyser στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου της Φλόριδα. Οι οξειδωτικές καταστάσεις των μεταλλοίωντων Mn, Co, Ni καθώς και των οξυγόνων των διαφόρων υποκαταστατών επιβεβαιώθηκαν με υπολογισμούς δεσμού σθένους (BVS-Bond Valence Sum Calculations).<sup>[170-175]</sup>

**2.4 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενώσεων**

Παρακάτω παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα των συνθηκών συλλογής κρυσταλλογραφικών δεδομένων για τις ενώσεις που απομονώθηκαν στην παρούσα διδακτορική εργασία.

**Πίνακας 2.4-1:** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [1][2] και [2][3]·6H<sub>2</sub>O

Παράμετρος	[1][2]	[3][2]·6H <sub>2</sub> O
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>38</sub> Ni <sub>10</sub> Cl <sub>14.98</sub> O <sub>129.04</sub> N <sub>12</sub> C <sub>196</sub> H <sub>300</sub>	Mn <sub>38</sub> Ni <sub>10</sub> Cl <sub>16</sub> O <sub>154</sub> N <sub>12</sub> C <sub>220</sub> H <sub>348</sub>
Μοριακό Βάρος	8094.80	8866.94
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 19.2325(3) Å, α = 85.877(2)° b = 21.5359(5) Å, β = 71.202(2)° c = 26.0165(6) Å, γ = 67.749(2)°	a = 19.958(5) Å, α = 83.254(5)° b = 21.923(5) Å, β = 68.817(5)° c = 26.630(5) Å, γ = 66.682(5)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	9425.9(3)	9973(4)
Z	1	1
ρ <sub>calcd</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.426	1.476
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.883	1.798
F(000)	4077.0	4486
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.17 x 0.12 x 0.08	0.12 x 0.09 x 0.08
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.06 εως 25.00	2.89 εως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-22<=h<=22, -25<=k<=25, -30<=l<=30	-23<=h<=19 -26<=k<=20 -31<=l<=27
Αριθμός ανακλάσεων	99002/33117	75911/35003
R <sub>int</sub>	0.0457	0.1135
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.6%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.0000 και 0.91835	1.0000 και 0.30274
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	33117 / 39 / 1803	35003 / 186 / 2026
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.054	0.977
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0588, wR <sub>obs</sub> = 0.1650	R <sub>obs</sub> = 0.1114, wR <sub>obs</sub> = 0.2780
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0919, wR <sub>all</sub> = 0.1764	R <sub>all</sub> = 0.2386, wR <sub>all</sub> = 0.3792
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης	1.709 και -1.099	1.996 και -1.306

<sup>a</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - F<sub>c</sub>|) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)] / Σ [w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3



Πίνακας 2.4-2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O και [5]

Παράμετρος	[4]·2CH <sub>3</sub> CN·12.30H <sub>2</sub> O	[5]
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>36</sub> Ni <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> O <sub>126.30</sub> N <sub>6</sub> C <sub>148</sub> H <sub>276.60</sub>	Mn <sub>2</sub> Ni <sub>6</sub> C <sub>52</sub> H <sub>58</sub> O <sub>22</sub> N <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub>
Μοριακό Βάρος	6728.33	1715.43
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)	100(2) Κ
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	I 2/a	C2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 47.4626(13) Å, α = 90.00° b = 14.0486(4) Å, β = 103.689(3)° c = 50.1602(11) Å, γ = 90.00°	a = 29.837(3) Å, α = 90.00° b = 16.2048(13) Å, β = 121.859(12)° c = 19.6744(17) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	32495.9(15)	8079.5(12)
Z	4	4
ρ <sub>calcd</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.375	1.410
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.722	1.832
F(000)	13596	3484
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.30 x 0.30 x 0.20	0.14 x 0.09 x 0.04
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.93 έως 25.00	3.20 to 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-56<=h<=54 0<=k<=16 0<=l<=59	-35<=h<=35 -19<=k<=19 -22<=l<=23
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	28529/28529	24898 / 7111
R <sub>int</sub>	0.0000	0.0374
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.6%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.4759	1.00 και 0.766
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	28529 / 243 / 1561	7111 / 119 / 444
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	0.933	1.134
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0725, wR <sub>obs</sub> = 0.1702	R <sub>obs</sub> = 0.0601, wR <sub>obs</sub> = 0.1948
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.1503, wR <sub>all</sub> = 0.1851	R <sub>all</sub> = 0.0778, wR <sub>all</sub> = 0.2065
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ <sup>-3</sup> )	1.577 και -0.487	1.314 and -1.509

<sup>a</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.4-3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [6A][6B] και [8]·6H<sub>2</sub>O

Παράμετρος	[6A][6B]	[8]·6H <sub>2</sub> O
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>20</sub> Cl <sub>12</sub> O <sub>42</sub> N <sub>12</sub> C <sub>78</sub> H <sub>130</sub>	Mn <sub>32</sub> Co <sub>8</sub> Cl <sub>10</sub> O <sub>123.84</sub> N <sub>6</sub> C <sub>163.68</sub> H <sub>275.20</sub>
Μοριακό Βάρος	3432.14	6892.73
Θερμοκρασία (K)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71069	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Ορθορομβικό	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P m c 2 <sub>1</sub>	P $\bar{1}$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 21.990(5) Å, α = 90.000(5)° b = 18.902(5) Å, β = 90.000(5)° c = 17.621(5) Å, γ = 90.000(5)°	a = 14.5627(6) Å, α = 100.083(3)° b = 21.3308(9) Å, β = 94.279(3)° c = 26.2945(10) Å, γ = 98.230(4)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	7324(3)	7917.3(6)
Z	2	1
ρ <sub>calcd</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.556	1.446
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.942	1.790
F(000)	3444	3476
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.17 x 0.05 x 0.04	0.15 x 0.08 x 0.05
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.96 to 25.00	3.19 έως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-26<=h<=26 -22<=k<=22 -20<=l<=20	-17<=h<=17 -25<=k<=24 0<=l<=30
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	40497/12193	27759/27759
R <sub>int</sub>	0.0450	0.0000
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.7%	99.4%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.694	1.000 και 0.640
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	12193 / 134 / 800	27759 / 100 / 1595
Goodness-of-fit on F <sup>2 a</sup>	1.070	1.031
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0491, wR <sub>obs</sub> = 0.1315	R <sub>obs</sub> = 0.0866, wR <sub>obs</sub> = 0.2208
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0596, wR <sub>all</sub> = 0.1396	R <sub>all</sub> = 0.1156, wR <sub>all</sub> = 0.2416
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ <sup>-3</sup> )	0.993 και -1.162	1.146 και -1.344

<sup>a</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.4-4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [9] και [10]·1.4CH<sub>3</sub>CN·3H<sub>2</sub>O

Παράμετρος	[9]	[10]·1.4CH <sub>3</sub> CN·3H <sub>2</sub> O
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>17</sub> Br <sub>7.60</sub> O <sub>30.40</sub> N <sub>2</sub> C <sub>40</sub> H <sub>66</sub>	Mn <sub>17</sub> C <sub>17</sub> O <sub>37</sub> N <sub>4.40</sub> C <sub>48.80</sub> H <sub>93.20</sub>
Μοριακό Βάρος	2602.57	2515.81
Θερμοκρασία (K)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P 2 <sub>1</sub> /n	P 1 2 <sub>1</sub> /n 1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 17.0939(4) Å, α = 90.00° b = 13.6353(3) Å, β = 93.877(2)° c = 21.5615(5) Å, γ = 90.00°	a = 16.9165(9) Å, α = 90.00° b = 13.4613(7) Å, β = 94.204(4)° c = 21.4551(10) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5014.1(2)	4872.6(4)
Z	2	2
ρ <sub>calcd</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.724	1.715
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	5.140	2.380
F(000)	2508.4	2514
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.07 x 0.04 x 0.02	0.21 x 0.12 x 0.09
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.92 έως 25.00	2.95 έως 27.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-20<=h<=20, -16<=k<=16, -25<=l<=25	-20<=h<=21, -15<=k<=17, -21<=l<=27
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	47064/8822	28070/10522
R <sub>int</sub>	0.0921	0.0874
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.9%	98.7%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.619	1.000 και 0.685
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	8822 / 68 / 448	10522 / 129 / 569
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.036	0.998
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0843, wR <sub>obs</sub> = 0.2493	R <sub>obs</sub> = 0.0727, wR <sub>obs</sub> = 0.1769
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.1333, wR <sub>all</sub> = 0.2668	R <sub>all</sub> = 0.1608, wR <sub>all</sub> = 0.1957
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ <sup>-3</sup> )	4.270 και -1.656	1.583 και -1.110

<sup>a</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.4-5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων  $[11]_{\infty}$  και  $\{[12] \cdot 2py\}_{\infty}$ 

Παράμετρος	$[11]_{\infty}$	$\{[12] \cdot 2py\}_{\infty}$
Εμπειρικός Τύπος	$Mn_{17}Cl_4O_{32}N_{17}C_{80}H_{106}$	$Mn_{17}Cl_4O_{36}N_{10}C_{87}H_{126}$
Μοριακό Βάρος	2893.60	2963.77
Θερμοκρασία (K)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	P $\bar{1}$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 30.8189(14) Å, α = 90.00° b = 22.0690(6) Å, β = 120.855(6)° c = 21.4033(9) Å, γ = 90.00°	a = 13.6444(4) Å, α = 106.440(2)° b = 14.8986(4) Å, β = 96.825(2)° c = 16.7049(4) Å, γ = 116.921(3)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	12497.0(8)	2780.28(13)
Z	4	1
$\rho_{\text{calcd}}$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.538	1.770
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.806	2.032
F(000)	5816	1499
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.13 x 0.07 x 0.04	0.13 x 0.06 x 0.05
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.96 έως 25.00	3.44 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-36 ≤ h ≤ 34, -26 ≤ k ≤ 23, -25 ≤ l ≤ 23	-16 ≤ h ≤ 16 -17 ≤ k ≤ 17 -19 ≤ l ≤ 19
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	26032/11010	37519/9757
$R_{\text{int}}$	0.0539	0.0284
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.7%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.578	1.000 και 0.961
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	10986 / 108 / 692	9757 / 54 / 697
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.131	1.128
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	$R_{\text{obs}} = 0.0822$ , $wR_{\text{obs}} = 0.2402$	$R_{\text{obs}} = 0.0581$ , $wR_{\text{obs}} = 0.1639$
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	$R_{\text{all}} = 0.1238$ , $wR_{\text{all}} = 0.2716$	$R_{\text{all}} = 0.0760$ , $wR_{\text{all}} = 0.1753$
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ <sup>-3</sup> )	1.669 και -0.920	1.549 και -1.095

<sup>a</sup> GOF =  $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$  όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 =  $100\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$ , <sup>δ</sup> wR2 =  $100[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$  όπου P =  $[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

Πίνακας 2.4-6: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [13] και [14]

Παράμετρος	[13]	[14]
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>17</sub> O <sub>40</sub> N <sub>19</sub> C <sub>88</sub> H <sub>108</sub>	Mn <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>56</sub> N <sub>4</sub> C <sub>76</sub> H <sub>124</sub>
Μοριακό Βάρος	3005.92	2829.86
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)	100(2) Κ
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 13.405 Å, α = 101.90° b = 15.289 Å, β = 93.94° c = 16.580 Å, γ = 101.91°	a = 11.1602(9) Å, α = 72.122(5)° b = 17.1181(10) Å, β = 81.587(6)° c = 17.6659(11) Å, γ = 79.044(6)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	3231.405	3139.4(4)
Z	1	1
$\rho_{calcd}$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.545	1.497
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.674	1.481
F(000)	1514	1440
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.13 x 0.06 x 0.04	0.06 x 0.03 x 0.02
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.88 έως 25.00°	2.96 έως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-15<=h<=15, -18<=k<=17, -19<=l<=19	-13<=h<=13 -20<=k<=19 -20<=l<=21
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	29716/11368	23137/11048
R <sub>int</sub>	0.0402	0.0542
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.933	1.000 και 0.786
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	11368 / 64 / 751	11048 / 45 / 712
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.182	0.967
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0667, wR <sub>obs</sub> = 0.2034	R <sub>obs</sub> = 0.0616, wR <sub>obs</sub> = 0.1491
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0801, wR <sub>all</sub> = 0.2167	R <sub>all</sub> = 0.1062, wR <sub>all</sub> = 0.1723
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ <sup>-3</sup> )	2.462 και -1.387	0.846 και -0.633

<sup>a</sup> GOF =  $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$  όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 =  $100\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$ , <sup>δ</sup> wR2 =  $100[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ , w =  $1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$  όπου P =  $[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

Πίνακας 2.4-7: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [15]

Παράμετρος	[15]
Εμπειρικός Τύπος	$Mn_{14}Cl_2O_{56}N_4C_{76}H_{122}$
Μοριακό Βάρος	2827.84
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	1.54184 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	$P\bar{1}$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	$a = 13.9489(10) \text{ \AA}$ , $\alpha = 84.375(7)^\circ$ $b = 14.4297(13) \text{ \AA}$ , $\beta = 71.028(7)^\circ$ $c = 15.0667(13) \text{ \AA}$ , $\gamma = 73.634(7)^\circ$
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	2751.6(4)
Z	1
$\rho_{\text{calcd}}$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.707
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	13.865
F(000)	1438
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.02 x 0.01
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.10 έως 67.00°
Περιοχή δεικτών Miller ( $h, k, l$ )	-16 ≤ h ≤ 11 -17 ≤ k ≤ 17 -17 ≤ l ≤ 17
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	19509/ 9790
$R_{\text{int}}$	0.0567
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.727
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	9790 / 45 / 712
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.000
Τελικές ενδείξεις R [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>β, γ</sup>	$R_{\text{obs}} = 0.0673$ , $wR_{\text{obs}} = 0.1796$
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	$R_{\text{all}} = 0.0910$ , $wR_{\text{all}} = 0.1983$
Μέγιστο/ ελάχιστο $\Delta\rho$ ανάκλασης (eÅ <sup>-3</sup> )	1.395 and -0.688

<sup>a</sup> GOF =  $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$  όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup>  $I > 2\sigma(I)$ , <sup>γ</sup>  $R1 = 100\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$ , <sup>δ</sup>  $wR2 = 100[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$  όπου  $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

Πίνακας 2.4-8: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [16] και [16]β

Παράμετρος	[16]	[16]β
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>12</sub> O <sub>48</sub> C <sub>66</sub> H <sub>132</sub>	Mn <sub>12</sub> O <sub>48</sub> C <sub>66</sub> H <sub>132</sub>
Μοριακό Βάρος	2353.00	2352.99
Θερμοκρασία (K)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	1.54184
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τριγωνικό	Κυβικό
Ομάδα Χώρου	R $\bar{3}$	P a $\bar{3}$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 28.1154(14) Å, α = 90.00° b = 28.1154(14) Å, β = 90.00° c = 11.4529(7) Å, γ = 120.00°	a = 27.2090(7) Å, α = 90.00° b = 27.2090(7) Å, β = 90.00° c = 27.2090(7) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	7840.3(7)	20143.6(9)
Z	3	8
ρ <sub>calc</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.495	1.552
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.479	12.542
F(000)	3636	9696
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.14 x 0.06 x 0.04	0.15 x 0.08 x 0.04
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.50 to 24.99	3.98 to 66.90
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-26 ≤ h ≤ 30, -22 ≤ k ≤ 33, -13 ≤ l ≤ 6	-25 ≤ h ≤ 22, -20 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 32
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	5593/3067	15906/5980
R <sub>int</sub>	0.0333	0.1175
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.7%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.876	1.000 και 0.420
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	3067 / 0 / 190	5980 / 50 / 380
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.054	0.911
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0517, wR <sub>obs</sub> = 0.1357	R <sub>obs</sub> = 0.1076, wR <sub>obs</sub> = 0.2678
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0630, wR <sub>all</sub> = 0.1419	R <sub>all</sub> = 0.2061, wR <sub>all</sub> = 0.3474
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e <sup>Å</sup> <sup>-3</sup> )	0.804 and -0.482	1.094 and -0.825

<sup>a</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.4-9: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [17] και [18]

Παράμετρος	[17]	[18]
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>12</sub> O <sub>48</sub> C <sub>72</sub> H <sub>144</sub>	Mn <sub>12</sub> O <sub>48</sub> C <sub>54</sub> H <sub>108</sub>
Μοριακό Βάρος	2437.15	2184.69
Θερμοκρασία (K)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τριγωνικό	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	R $\bar{3}$	P $\bar{1}$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 28.4311(11) Å, α = 90.00° b = 28.4311(11) Å, β = 90.00° c = 10.8671(5) Å, γ = 120.00°	a = 14.8545(12) Å, α = 84.295(6)° b = 15.7914(12) Å, β = 64.519(7)° c = 15.9126(11) Å, γ = 62.655(8)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	7607.3(5)	2970.5(4)
Z	3	1
ρ <sub>calcd</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.596	1.221
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.527	1.296
F(000)	3780	1116
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.13 x 0.08 x 0.06	0.09 x 0.06 x 0.03
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.87 έως 25.00	3.04 έως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-33<=h<=33 -33<=k<=32 -12<=l<=12	-16<=h<=17 -18<=k<=18 -16<=l<=18
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	13141/2973	19747/10244
R <sub>int</sub>	0.0423	0.0512
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.9%	98%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.639	1.000 και 0.495
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	1.094	1.039
Goodness-of-fit on F <sup>2 a</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0337, wR <sub>obs</sub> = 0.0882	R <sub>obs</sub> = 0.0556, wR <sub>obs</sub> = 0.1594
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0417, wR <sub>all</sub> = 0.0921	R <sub>all</sub> = 0.0721, wR <sub>all</sub> = 0.1706
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	2973 / 15 / 208	10244 / 0 / 514
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ <sup>-3</sup> )	0.537 και -0.489	0.733 και -0.743

<sup>a</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3



Πίνακας 2.4-10: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [19] και [20]

Παράμετρος	[19]	[20]
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>12</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>64</sub> N <sub>4</sub> C <sub>108</sub> H <sub>176</sub>	Mn <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>28</sub> N <sub>10</sub> C <sub>52</sub> H <sub>74</sub>
Μοριακό Βάρος	3448.57	1741.81
Θερμοκρασία (K)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τετραγωνικό	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 21.526(5) Å, α = 90.000° b = 21.526(5) Å, β = 90.000° c = 17.357(5) Å, γ = 90.000°	a = 29.1948(8) Å, α = 90.00° b = 8.9111(3) Å, β = 97.056(2)° c = 31.5397(10) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	8043(4)	8143.2(4)
Z	2	4
ρ <sub>calcd</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.424	1.421
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.443	1.577
F(000)	3552	3568
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.10 x 0.09 x 0.07	0.09 x 0.06 x 0.04
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.16 to 25.00	3.03 εως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-25<=h<=25 -25<=k<=23 -20<=l<=17	-34<=h<=34 -10<=k<=10 -37<=l<=33
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	36549/7079	26663/7175
R <sub>int</sub>	0.0448	0.0550
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.7%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.858	1.000 και 0.733
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	7079 / 7 / 433	7188 / 24 / 460
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.047	0.960
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0388, wR <sub>obs</sub> = 0.0999	R <sub>obs</sub> = 0.0444, wR <sub>obs</sub> = 0.1198
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0452, wR <sub>all</sub> = 0.1038	R <sub>all</sub> = 0.0647, wR <sub>all</sub> = 0.1262
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ <sup>-3</sup> )	0.472 και -0.303	0.632 και -0.410

<sup>a</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub>|-|F<sub>c</sub>|)/Σ|F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>/Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.4-11: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [21]·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O και [22]

Παράμετρος	[21]·4CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	[22]
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>34</sub> N <sub>10</sub> C <sub>60</sub> H <sub>90</sub>	Mn <sub>6</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>40</sub> N <sub>2</sub> C <sub>58</sub> H <sub>96</sub> Cl <sub>2</sub>
Μοριακό Βάρος	2233.54	1979.29
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P 2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 13.1396(5) Å, α = 90.00° b = 14.9728(5) Å, β = 102.160(4)° c = 24.5130(10) Å, γ = 90.00°	a = 12.1047(6) Å, α = 87.307(3)° b = 13.8115(6) Å, β = 79.735(3)° c = 14.3189(5) Å, γ = 68.946(4)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	4714.4(3)	2197.94(18)
Z	2	1
ρ <sub>calcd</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.573	1.495
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.605	1.396
F(000)	2280.0	1018
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.23 x 0.18 x 0.07	0.11 x 0.09 x 0.05
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.03 έως 25.00	3.00 έως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-14<=h<=15, -17<=k<=17, -29<=l<=29	-14<=h<=14 -16<=k<=16 -17<=l<=17
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	24573/8270	24840/7735
R <sub>int</sub>	0.0431	0.0352
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.691	1.000 και 0.822
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	8270 / 12 / 544	7735 / 59 / 541
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.119	1.131
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0576, wR <sub>obs</sub> = 0.1760	R <sub>obs</sub> = 0.0455, wR <sub>obs</sub> = 0.1387
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0737, wR <sub>all</sub> = 0.2067	R <sub>all</sub> = 0.0586, wR <sub>all</sub> = 0.1462
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ <sup>-3</sup> )	2.292 και -1.385	0.932 και -0.959

<sup>a</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||)/Σ |F<sub>o</sub> |, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.4-12: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [23] και [24]

Παράμετρος	[23]	[24]
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>10</sub> Ni <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>34</sub> N <sub>4</sub> C <sub>52</sub> H <sub>80</sub>	Mn <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>36</sub> N <sub>4</sub> C <sub>54</sub> H <sub>80</sub>
Μοριακό Βάρος	2131.79	1871.64
Θερμοκρασία (K)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P 2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 13.0580(5) Å, α = 90.00° b = 14.9874(6) Å, β = 90.629(4)° c = 18.7186(7) Å, γ = 90.00°	a = 10.7310(6) Å, α = 103.171(6)° b = 12.0021(8) Å, β = 92.551(5)° c = 18.2176(12) Å, γ = 115.549(6)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	3663.1(2)	2033.8(2)
Z	2	1
ρ <sub>calcd</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.933	1.528
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	3.340	1.349
F(000)	2136	954
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.04 x 0.03	0.08 x 0.06 x 0.02
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.93 to 25.00	2.89 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-15<=h<=15 -17<=k<=11 -22<=l<=21	-12<=h<=12 -14<=k<=14 -21<=l<=13
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	17231/6443	13458/7169
R <sub>int</sub>	0.0422	0.0423
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.867	1.000 και 0.918
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	6443 / 2 / 469	7169 / 0 / 469
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.063	1.039
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0428, wR <sub>obs</sub> = 0.1064	R <sub>obs</sub> = 0.0495, wR <sub>obs</sub> = 0.1259
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0573, wR <sub>all</sub> = 0.1142	R <sub>all</sub> = 0.0690, wR <sub>all</sub> = 0.1395
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ <sup>-3</sup> )	1.211 και -0.707	0.707 και -0.630

<sup>a</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - F<sub>c</sub>|) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.4-13: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [25] και [26]

Παράμετρος	[25]	[26]
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>24</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>84</sub> C <sub>68</sub> H <sub>140</sub>	Mn <sub>9</sub> Ni <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>36</sub> N <sub>4</sub> C <sub>42</sub> H <sub>53</sub>
Μοριακό Βάρος	3737.75	1872.62
Θερμοκρασία (K)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	1.54184
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Ορθορομβικό
Ομάδα Χώρου	P $\bar{1}$	P nma
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 11.5790(6) Å, α = 104.530(3)° b = 16.5380(5) Å, β = 105.960(4)° c = 20.8160(8) Å, γ = 102.440(2)°	a = 23.9016(6) Å, α = 90.00° b = 29.4413(5) Å, β = 90.00° c = 10.3393(2) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	3532.5(3)	7275.7(3)
Z	1	4
ρ <sub>calcd</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.757	1.710
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.41	14.231
F(000)	1876	3744.0
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.09 x 0.08 x 0.03	0.04 x 0.03 x 0.03
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.05 έως 25.00	3.70 έως 61.63
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-13 ≤ h ≤ 13 -19 ≤ k ≤ 19 -24 ≤ l ≤ 23	-24 ≤ h ≤ 27 -29 ≤ k ≤ 33 -11 ≤ l ≤ 11
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	25598 / 12422	39829 / 5757
R <sub>int</sub>	0.0486	0.0504
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.5%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.818	1.000 και 0.754
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	12422 / 3 / 803	5757 / 0 / 445
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.087	1.013
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0555, wR <sub>obs</sub> = 0.1607	R <sub>obs</sub> = 0.0414, wR <sub>obs</sub> = 0.1136
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0695, wR <sub>all</sub> = 0.1746	R <sub>all</sub> = 0.0535, wR <sub>all</sub> = 0.1176
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ <sup>-3</sup> )	1.454 και -0.953	1.003 και -0.741

<sup>a</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.4-14: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [27] και [28]·1.5CH<sub>3</sub>OH

Παράμετρος	[27]	[28]·1.5CH <sub>3</sub> OH
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>44</sub> N <sub>5</sub> C <sub>61</sub> H <sub>90</sub>	Mn <sub>6</sub> Ni <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>37</sub> N <sub>12</sub> C <sub>93</sub> H <sub>132</sub>
Μοριακό Βάρος	2308.08	2975.61
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P 2 <sub>1</sub> /c	C 2
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 13.4905(3) Å, α = 90.00° b = 24.9288(7) Å, β = 114.967(2)° c = 28.9299(8) Å, γ = 90.00°	a = 37.421(2) Å, α = 90.00° b = 8.3458(6) Å, β = 99.691(6)° c = 19.6746(14) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	8820.0(4)	6056.8(7)
Z	4	2
ρ <sub>calcd</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.738	1.632
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.702	1.768
F(000)	4676	3048
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.24 x 0.08 x 0.05	0.09 x 0.06 x 0.04
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.11 έως 25.00	2.95 to 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-15<=h<=16 -18<=k<=29 -34<=l<=28	-42<=h<=44, -9<=k<=9, -23<=l<=17
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	39868/15496	12962/ 8811
R <sub>int</sub>	0.0385	0.0437
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.7%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.633	1.000 και 0.888
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	15496 / 135 / 1180	8811 / 53 / 721
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.043	1.067
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0512, wR <sub>obs</sub> = 0.1351	R <sub>obs</sub> = 0.0458, wR <sub>obs</sub> = 0.1069
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0611, wR <sub>all</sub> = 0.1413	R <sub>all</sub> = 0.0544, wR <sub>all</sub> = 0.1115
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e <sup>Å</sup> <sup>-3</sup> )	1.185 και -1.690	0.702 και -0.784

<sup>a</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.4-15: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [29] και [30]

Παράμετρος	[29]	[30]
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>2</sub> Ni <sub>6</sub> C <sub>60</sub> H <sub>76</sub> O <sub>26.2</sub> N <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub>	Mn <sub>2</sub> Ni <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>26</sub> C <sub>58.20</sub> H <sub>70.60</sub>
Μοριακό Βάρος	1932.31	1990.95
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 13.8821(3) Å, α = 90.00° b = 16.7436(5) Å, β = 105.780(2)° c = 19.3884(5) Å, γ = 90.00°	a = 14.2107(7) Å, α = 90.00° b = 23.6514(8) Å, β = 109.129(5)° c = 14.8181(7) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	4336.7(2)	4705.4(4)
Z	2	2
ρ <sub>calcd</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.480	1.405
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.749	2.403
F(000)	1975.2	2011.6
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.08 x 0.07 x 0.05	0.16 x 0.08 x 0.07
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.87 to 25.00	2.94 to 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-16<=h<=15 -19<=k<=18 -23<=l<=23	-16<=h<=16 -26<=k<=28 -17<=l<=17
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	31339/ 7624	27071/8259
R <sub>int</sub>	0.0489	0.0416
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.9%	99.9%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.819	1.000 και 0.773
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	7624 / 145 / 487	8259 / 62 / 505
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.005	1.093
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0618, wR <sub>obs</sub> = 0.1984	R <sub>obs</sub> = 0.0382, wR <sub>obs</sub> = 0.1078
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0810, wR <sub>all</sub> = 0.2086	R <sub>all</sub> = 0.0484, wR <sub>all</sub> = 0.1124
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ <sup>-3</sup> )	1.268 and -2.122	0.745 and -0.375

<sup>a</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.4-16: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [31]·3CH<sub>3</sub>CN και [32]

Παράμετρος	[31]·3CH <sub>3</sub> CN	[32]
Εμπειρικός Τύπος	Mn <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>18</sub> N <sub>9</sub> C <sub>48</sub> H <sub>57</sub>	Mn <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>17.98</sub> N <sub>8</sub> C <sub>52</sub> H <sub>60</sub>
Μοριακό Βάρος	1644.35	1383.40
Θερμοκρασία (Κ)	100(2)	100(2)
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	P $\bar{1}$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 16.5375(6) Å, α = 90.00° b = 26.0113(9) Å, β = 90.163(4)° c = 14.7692(6) Å, γ = 90.00°	a = 10.2623(7) Å, α = 63.961(7)° b = 12.8190(7) Å, β = 69.830(7)° c = 13.0388(10) Å, γ = 87.345(6)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	6353.1(4)	1435.4(2)
Z	4	1
$\rho_{\text{calc}}$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.719	1.600
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.167	1.170
F(000)	3328.0	709.8
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.14 x 0.06 x 0.04	0.08 x 0.07 x 0.06
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.92 έως 25.99	2.94 έως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-20<=h<=20, -32<=k<=32, -18<=l<=18	-10<=h<=12 -15<=k<=15 -15<=l<=15
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	38264/6239	9603/5034
R <sub>int</sub>	0.0506	0.1023
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	99.9%	99.7%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 και 0.825	1.000 και 0.872
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	6239 / 0 / 396	5034 / 36 / 397
Goodness-of-fit on F <sup>2 a</sup>	1.124	1.081
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0398, wR <sub>obs</sub> = 0.1124	R <sub>obs</sub> = 0.0868, wR <sub>obs</sub> = 0.2294
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0564, wR <sub>all</sub> = 0.1172	R <sub>all</sub> = 0.1125, wR <sub>all</sub> = 0.2549
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ <sup>-3</sup> )	1.270 and -1.070	1.601 και -1.064

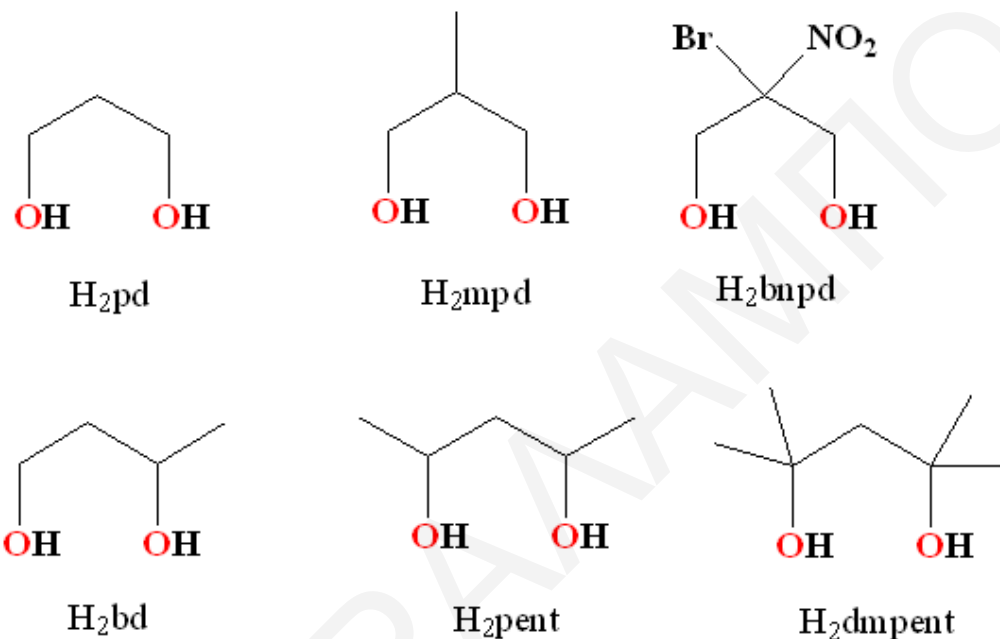
<sup>a</sup> GOF =  $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$  όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 =  $100\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$ , <sup>δ</sup> wR2 =  $100[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ , w =  $1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$  όπου P =  $[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και συζήτηση****3.1. Σύνθεση****3.1.1. Γενικά**

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η συνθετική εργασία που υλοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής στόχευε στην απομόνωση νέων ομομεταλλικών και ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn και Mn/M (M = 3d μεταλλοϊόν) με τη χρήση 1,3-προπανοδιόλης ( $H_2pd$ ) και των παραγώγων της καθώς και στην απομόνωση ετερομεταλλικών Mn/Ni και Mn/Co πλειάδων από τη χρήση διαφόρων καρβοξυλικών υποκαταστατών (ενώσεις οι οποίες δεν περιέχουν διόλες). Η χρήση του υποκαταστάτη  $H_2pd$  και των παραγώγων του στη χημεία του Mn έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια στην απομόνωση αισθητικά όμορφων ενώσεων με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Η συστηματική χρήση του υποκαταστάτη αυτού για την απομόνωση ομομεταλλικών πλειάδων του Mn ξεκίνησε σχετικά πρόσφατα από την ομάδα του Δρ. Αναστάσιου Τασιόπουλου. Οι προσπάθειες αυτές επικεντρώθηκαν κυρίως στην απομόνωση νέων ομομεταλλικών πλειάδων του Mn από τις αντιδράσεις διάφορων πηγών Mn παρουσία περίσσειας  $H_2pd$  μαζί με διάφορες πηγές αντισταθμιστικών ιόντων ή/και βάσεων σε διαλύτες κυρίως  $CH_3CN$  και  $CH_2Cl_2$ . Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας ενδιαφερόμαστε, πέρα από την απομόνωση και τη μελέτη ενώσεων με εντυπωσιακές κρυσταλλικές δομές και ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες, και για την κατά το δυνατό πληρέστερη μελέτη της χημείας ένταξης της  $H_2pd$  με το Mn. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι μέχρι σήμερα δεν είχαν γίνει ιδιαίτερες προσπάθειες απομόνωσης ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn με την  $H_2pd$ , και επίσης δεν είχαν γίνει συστηματικές μελέτες της χημείας Mn- $H_2pd$  σε αλκοόλες. Επιπλέον, κάποιες από τις ενώσεις Mn- $H_2pd$  που είχαν απομονωθεί στο παρελθόν είχαν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες με αποτέλεσμα να παρουσιάζε ενδιαφέρον η απομόνωση αναλόγων τους που ενδεχομένως να είχαν καλύτερες ιδιότητες από τις ήδη γνωστές ενώσεις. Για τους λόγους αυτούς η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε (α) στην προσπάθεια απομόνωσης ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn από τη χρήση  $H_2pd$  και των παραγώγων της, (β) στη συστηματική μελέτη της χημείας Mn- $H_2pd$  (και των παραγώγων της) στους διαλύτες  $CH_3OH$  και  $CH_3CH_2OH$ , αλλά και (γ) στην προσπάθεια τροποποίησης των δομών γνωστών ενώσεων του Mn με την  $H_2pd$ , που έχουν αναφερθεί από την ομάδα του Δρ.



Τασιόπουλου στο παρελθόν (π.χ.  $Mn_{17}pd$ ). Επίσης, στοχεύσαμε στην απομόνωση ετερομεταλλικών  $Mn/Ni$  και  $Mn/Co$  πλειάδων από τη χρήση διαφόρων καρβοξυλικών υποκαταστατών (απουσία διολών ή άλλων χηλικών υποκαταστατών) μιας και μία ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανέρωσε ότι δεν υπάρχει σημαντικός αριθμός τέτοιων ετερομεταλλικών ενώσεων.



**Σχήμα 3.1-1:** Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εργασία αυτή

Οι περισσότερες ενώσεις που συντέθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης συντέθηκαν με τη μέθοδο της τυχαίας συναρμολόγησης (που περιγράφηκε αναλυτικά στην εισαγωγή). Έτσι πραγματοποιήθηκαν πληθώρα αντιδράσεων κατά τις οποίες μελετήθηκε η αναλογία  $Mn$ /διόλης, η επίδραση μίας σειράς πειραματικών παραμέτρων όπως η πηγή των μεταλλοϊόντων, ο διαλύτης (ή το σύστημα διαλυτών) όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση, καθώς και η χρήση βάσεων, διαφόρων αλάτων (ως αντισταθμιστικά ιόντα ή και πηγές ετερομεταλλικών ιόντων) κι εύκαμπτων υποκαταστατών (π.χ. διάφοροι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες,  $N_3^-$ , κλπ). Οι διόλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η 1,3-προπανοδιόλη ( $H_2pd$ ) και η 2-μεθυλο-1,3-προπανοδιόλη ( $H_2mpd$ ), ενώ χρησιμοποιήθηκαν και σε μικρότερο βαθμό η 2-βρωμο-2-νιτρο-1,3-προπανοδιόλη ( $H_2bnpd$ ), η 1,3-βουτανοδιόλη ( $H_2bd$ ), η 2,4-πεντανοδιόλη ( $H_2pent$ ) και η 2,4-διμεθυλο-πεντανοδιόλη ( $H_2dmpent$ ). Οι πηγές μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν άλατα  $3d$  μεταλλοϊόντων ή/και διάφορες προσχηματισμένες πλειάδες του  $Mn$ , όπως είναι οι  $[Mn_3O(O_2CCH_3)_6(py)_3] \cdot py$ ,  $[Mn_3O(O_2CCH_2CH_3)_6(py)_3] \cdot ClO_4$ ,

[Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CC<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·0.5CH<sub>3</sub>CN και [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]. Η παρουσία του μεικτού συστήματος υποκαταστατών (RCO<sub>2</sub><sup>-</sup> και pd<sup>2-</sup>) στη χημεία του Mn ή Mn/M (όπου M = Ni, Co) οδήγησε στο σχηματισμό σημαντικού αριθμού νέων ενώσεων που περιγράφονται στην παρούσα εργασία.

Όπως αναφέρεται και προηγουμένως, έγινε προσπάθεια στοχευμένης τροποποίησης γνωστών ενώσεων του Mn με την 1,3-προπανοδιόλη (κυρίως των Mn<sub>17</sub>pd και Mn<sub>40</sub>M<sub>4</sub>pd (M=Na, Mn)), οι οποίες παρουσιάζουν ιδιαίτερα ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά ή/και ιδιότητες. Οι προσπάθειες αυτές συνήθως περιλάμβαναν πραγματοποίηση αντιδράσεων παρόμοιων με αυτές από τις οποίες απομονώθηκαν οι γνωστές ενώσεις. Στις αντιδράσεις αυτές μεταβαλλόταν ένας παράγοντας κάθε φορά, με τις κυριότερες τροποποιήσεις να γίνονται στις πηγές των αντισταθμιστικών ανιόντων αλλά και στην παρουσία πηγών άλλων 3d μεταλλοϊόντων. Από αυτή την συνθετική μέθοδο απομονώθηκαν τέσσερις νέες ετερομεταλλικές ενώσεις του Mn με τοπολογία δακτυλίου αποτελούμενου από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα, καθώς επίσης και τρεις νέες Mn<sub>17</sub> ανεξάρτητες πλειάδες και δύο πολυμερή ένταξης με Mn<sub>17</sub> επαναλαμβανόμενο δομικό πυρήνα.

Εκτός από τις Mn/M/H<sub>2</sub>pd/RCO<sub>2</sub>H πλειάδες (M = Ni και Co), στοχέυσαμε και στην απομόνωση Mn/M/RCO<sub>2</sub>H συμπλόκων. Η συγκεκριμένη κατεύθυνση της ερευνητικής εργασίας προέκυψε κατά τη διάρκεια της υλοποίησης της εργασίας από τα αποτελέσματα της μελέτης του συστήματος Mn/M/H<sub>2</sub>pd/RCO<sub>2</sub>H. Συγκεκριμένα, στα πλαίσια αυτών των μελετών διαπιστώθηκε ότι πολλές φορές οι πλειάδες Mn/M/H<sub>2</sub>pd/RCO<sub>2</sub>H συγκρυστάλλωναν με ενώσεις (αντισταθμιστικά ιόντα) Mn/M/RCO<sub>2</sub>H. Επίσης, σε κάποιες περιπτώσεις ο προπανοδιολικός υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε δεν εντασσόταν, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται Mn/M/RCO<sub>2</sub>H πλειάδες με ενδιαφέρουσες δομές. Έτσι, το γεγονός ότι πρέκυψαν ενδιαφέροντα αποτελέσματα μας ώθησε να ερευνήσουμε τη βιβλιογραφία προκειμένου να διαπιστώσουμε αν υπάρχουν άλλες Mn/M/RCO<sub>2</sub>H πλειάδες και αν ναι, αν η συγκεκριμένη χημεία έχει μελετηθεί εξαντλητικά ή απλά επιδερμικά. Η βιβλιογραφική αυτή ανασκόπηση φανέρωσε ότι η μελέτη ετερομεταλλικών Mn/3d μεταλλικών πλειάδων είναι αρκετά περιορισμένη. Όπως αναφέρεται και στην εισαγωγή οι ετερομεταλλικές πλειάδες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αφού ο συνδυασμός δύο διαφορετικών μεταλλοϊόντων συχνά οδηγεί σε υψηλής πυρηνικότητας ενώσεις και πλειάδες με νέες τοπολογίες και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.<sup>[57-66,93]</sup> Παράλληλα, για τις περιπτώσεις όπου

παρατηρήθηκε συγκρυστάλλωση Mn/3d/H<sub>2</sub>pd/RCO<sub>2</sub>H και Mn/M/RCO<sub>2</sub>H πλειάδων (σχεδόν πάντα ιοντικών), πιθανά να γινόταν εφικτή η κατανόηση των μαγνητικών ιδιοτήτων της κάθε πλειάδας του συγκρυσταλλωμένου συστήματος, εάν η μία από τις δύο πλειάδες μπορούσε να απομονωθεί ως ανεξάρτητη ένωση. Από αυτές τις παρατηρήσεις, θεωρήθηκε ενδιαφέρον να μελετηθεί παράλληλα και η σύνθεση ετερομεταλλικών πλειάδων Mn/M (M= Ni και Co) από τη χρήση μόνο καρβοξυλικών υποκαταστατών (δηλαδή από αντιδράσεις που δεν περιλαμβάνουν διόλες ή άλλους χηλικούς υποκαταστάτες). Έτσι, μελετήθηκε κυρίως συνδυασμός πηγών Mn με πηγές Ni ή Co, παρουσία διάφορων καρβοξυλικών υποκαταστατών και αντισταθμιστικών ιόντων ή/και βάσεων.

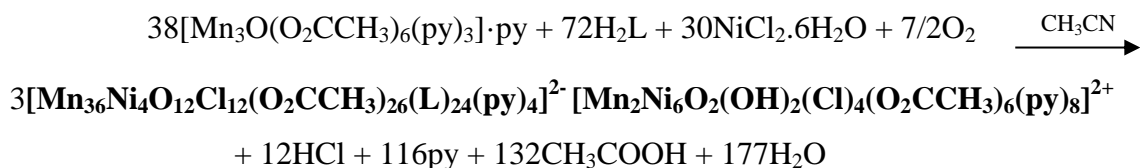
### 3.1.2. Σύνθεση νέων ετερομεταλλικών πλειάδων με τοπολογία δακτυλίου που αποτελείται από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μια συνθετική στρατηγική που χρησιμοποιείται για την απομόνωση νέων ετερομεταλλικών πλειάδων Mn<sub>x</sub>M<sub>y</sub>, περιλαμβάνει τη χρήση πηγών άλλων 3d μεταλλοϊόντων (εκτός του Mn) στις αντιδράσεις από τις οποίες απομονώθηκαν γνωστές πλειάδες του Mn. Η συγκεκριμένη συνθετική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για την απομόνωση αναλόγων των ενώσεων της οικογένειας Mn<sub>40</sub>M<sub>4</sub> (M= Na, Mn) με τοπολογία δακτυλίου δακτυλίων, που περιγράφηκαν στην εισαγωγή (υποκεφάλαιο 1.4.2.4.2.4.). Το πρώτο μέλος της οικογένειας αυτής που απομονώθηκε χρονικά ήταν η [Mn<sub>10</sub>Na(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>13</sub>(pd)<sub>6</sub>(py)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> η οποία προέκυψε από την αντίδραση της τριπυρηνικής πλειάδας [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py με H<sub>2</sub>pd και NaN<sub>3</sub> σε αναλογία 1:4:1 και διαλύτη CH<sub>3</sub>CN. Οι μαγνητικές μελέτες της ένωσης αυτής φανέρωσαν ότι το Mn<sub>40</sub>Na<sub>4</sub> δεν παρουσιάζει συμπεριφορά MMM, λόγω ύπαρξης ασθενών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής μεταξύ των τεσσάρων Mn<sub>10</sub> πλειάδων, λόγω της γεφύρωσής τους μέσω των διαμαγνητικών ιόντων Na. Έτσι, προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι μαγνητικές ιδιότητες της ένωσης, αποφασίστηκε η προσπάθεια αντικατάστασης των ιόντων Na από 3d μεταλλοϊόντα. Μια από αυτές τις προσπάθειες, περιλάμβανε την αντίδραση του [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py με H<sub>2</sub>pd και Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (αντί NaN<sub>3</sub>) σε αναλογία 1:5:1 και διαλύτη CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Η αντίδραση αυτή οδήγησε στην απομόνωση ενός νέου MMM, της ένωσης [Mn<sub>44</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>8</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>52</sub>(pd)<sub>24</sub>(py)<sub>8</sub>](ClO<sub>4</sub>)(OH)<sub>3</sub>.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έχει γίνει σε βάθος μελέτη της αντίδρασης σύνθεσης των ενώσεων με τοπολογία δακτυλίου δακτυλίων. Οι προσπάθειες αυτές περιλάμβαναν κυρίως

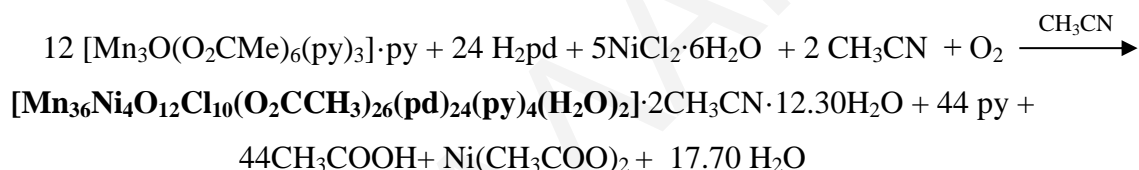
χρήση πηγών άλλων 3d μεταλλοϊόντων (κυρίως Co και Ni) στις αντιδράσεις από τις οποίες απομονώθηκαν οι ενώσεις της οικογένειας των  $Mn_{40}M_4$  ( $M = Na, Mn$ ). Από αυτές τις μελέτες επιτεύχθηκε η απομόνωση τεσσάρων νέων ενώσεων με τοπολογία δακτυλίου αποτελούμενου από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα. Αρχικά, από την αντίδραση του  $[Mn_3O(O_2CCH_3)_6(py)_3] \cdot py$  με  $H_2pd$  και  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (αντί  $NaN_3$  που είχε χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση σύνθεσης του  $Mn_{40}Na_4$ ) σε αναλογία 1:10:1 και διαλύτη  $CH_3CN$  έγινε κατορθωτή η απομόνωση δύο ενώσεων **[1][2]** οι οποίες συγκρυσταλλώνουν. Οι ενώσεις αυτές είναι οι  $[Mn_{36}Ni_4(\mu_4-O)_8(\mu_3-O)_4(\mu_3-Cl)_8Cl_4(O_2CCH_3)_{26}(pd)_{24}(py)_4]^{2-}$  **[1]** και  $[Mn_2Ni_6(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2(\mu_3-Cl)_4(O_2CCH_3)_6(py)_8]^{2+}$  **[2]**. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 36% ως προς το Mn. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ενώσεις **[1][2]** απομονώθηκαν και από την αντίδραση του  $[Mn_3O(O_2CCH_3)_6(py)_3] \cdot py$  με  $H_2pd$  και  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  σε αναλογία 1:5:1 και μείγμα διαλυτών  $CH_3CN/CH_3COCH_3$ , με απόδοση 32%.

Παρόμοια ένωση με την **[1]**, απομονώθηκε και από την αντίδραση του  $[Mn_3O(O_2CCH_3)_6(py)_3] \cdot py$  με  $H_2mpd$  και  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  σε αναλογία 1:5:1 και διαλύτη  $CH_3CN$ . Η ένωση  $[Mn_{36}Ni_4(\mu_4-O)_8(\mu_3-O)_4(\mu_3-Cl)_8Cl_4(O_2CCH_3)_{26}(mpd)_{24}(py)_4]^{2-}$  **[3]** κρυσταλλώνει επίσης παρουσία της ένωσης **[2]**, ενώ η απόδοση της αντίδρασης ήταν ίση με 14%. Η σύνθεση των ενώσεων **[1][2]**·4 $CH_3CN$  και **[3][2]** περιγράφονται από τη στοιχειομετρική *εξίσωση 3.1* όπου  $L = pd^{2-}$  **[1]**,  $mpd^{2-}$  **[3]**. Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι όλες οι χημικές αντιδράσεις που αναγράφονται σε αυτό το κεφάλαιο είναι στοιχειομετρικές εξισώσεις των αντιδράσεων σύνθεσης και δε σχετίζονται με τα προϊόντα που παράγονται στην πραγματικότητα από τις διάφορες αντιδράσεις. Αυτό είναι λογικό δεδομένου ότι οι αντιδράσεις αυτές είναι πολύπλοκες και συνήθως οδηγούν στο σχηματισμό αρκετών προϊόντων τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία. Το ποια ακριβώς ένωση θα καταβυθιστεί και απομονωθεί τελικά εξαρτάται από σειρά παραγόντων που σχετίζονται με τις σχετικές διαλυτότητες των διαφόρων προϊόντων, κινητικές κρυστάλλωσης, κλπ. Σε κάθε περίπτωση τονίζεται ότι τα χημικά είδη που αναγράφονται στα προϊόντα των αντιδράσεων είναι ενδεικτικά και δεν υπονοούν γνώση του μηχανισμού της αντίδρασης, ή των προϊόντων που σχηματίζονται από αυτή.



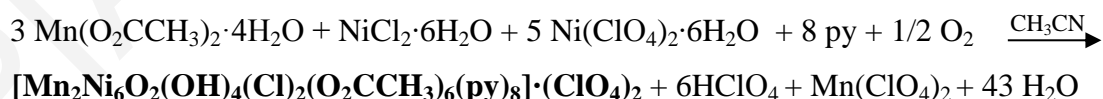
*Εξίσωση 3.1*

Η απομόνωση των πιο πάνω ενώσεων μαζί, έκανε αδύνατη την εξαγωγή συμπερασμάτων για τις μαγνητικές ιδιότητες των δύο ενώσεων, αφού και οι δύο αποτελούνται από παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα. Για το λόγο αυτό στοχεύσαμε τη σύνθεση της ένωσης [1]. Από μια προσεκτική εξέταση του μοριακού τύπου του  $Mn_2Ni_6^{2+}$  [2] κατιόντος διαπιστώθηκε ότι δεν περιέχει ενταγμένο τον υποκαταστάτη 1,3-προπανοδιόλη. Θεωρήθηκε λοιπόν ότι η χρήση περισσότερων ισοδυνάμων 1,3-προπανοδιόλης στην αντίδραση σχηματισμού των ενώσεων [1][2] δε θα ευνοούσε το σχηματισμό του κατιόντος [2]. Πράγματι η αντίδραση με μεγαλύτερη αναλογία της 1,3-προπανοδιόλης (1:15:1) οδήγησε στην απομόνωση του ουδέτερου αναλόγου της ένωσης [1], το  $[Mn_{36}Ni_4(\mu_4-O)_8(\mu_3-O)_4(\mu_3-Cl)_8Cl_2(O_2CCH_3)_{26}(pd)_{24}(py)_4(H_2O)_2] \cdot 2CH_3CN \cdot 12.30H_2O$ , [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O με απόδοση 35% ως προς το Mn. Η συνολική αντίδραση περιγράφεται συνοπτικά από τη στοιχειομετρική *εξίσωση 3.2*:



### *Εξίσωση 3.2*

Επίσης, παρατηρώντας το μοριακό τύπο του κατιόντος  $Mn_2Ni_6^{2+}$  [2], έγινε κατορθωτή η απομόνωση της ένωσης  $[Mn_2Ni_6(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_4(\mu_3-Cl)_2(O_2CCH_3)_6(py)_8] \cdot (ClO_4)_2$  [5], από την αντίδραση  $Mn(O_2CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$  με  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  και  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , σε αναλογία 3:1:1 σε μείγμα  $CH_3CN/py$  (10:2 ml). Η ένωση αυτή παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με την ένωση [2], που συγκρυσταλλώνει με την ένωση [1] (η [1] είναι ανιονική και η [2] το αντισταθμιστικό κατιόν της). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 21% ως προς το Mn, ενώ η σύνθεση της ένωσης [5] περιγράφεται από τη στοιχειομετρική *εξίσωση 3.3*:

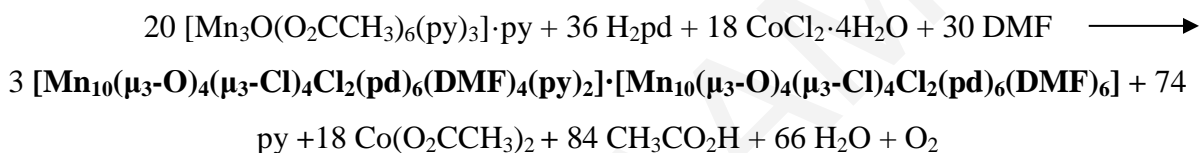


### *Εξίσωση 3.3*

Σημειώνεται ότι η σύνθεση της ένωσης [5] έγινε κατορθωτή και από την αντίδραση  $[Mn_3O(O_2CCH_3)_6(py)_3] \cdot py$  με  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  και  $NaClO_4$  σε αναλογία 1:1:1 και διαλύτη  $CH_3CH_2OH$ . Η απόδοση της αντίδρασης αυτής ήταν 18% ως προς το Mn.

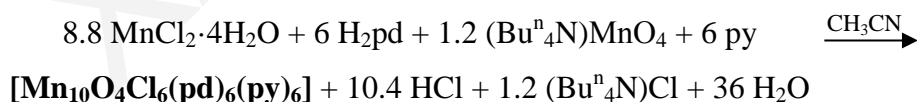
Η μελέτη και οι τροποποιήσεις στις αντιδράσεις σύνθεσης των ενώσεων  $Mn_{36}Ni_4pd$  (1 και 4) συνεχίστηκε με στόχο την απομόνωση και άλλων αναλόγων αυτών των ενώσεων. Μερικές

από τις αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν προς αυτή την κατεύθυνση περιλάμβαναν την αντίδραση διαφόρων πηγών Mn παρουσία περίσσειας H<sub>2</sub>pd μαζί με πηγή αντισταθμιστικών ιόντων (κυρίως Cl<sup>-</sup>) και βάση. Έτσι, έγινε εφικτή η απομόνωση και ενώσεων οι οποίες περιέχουν τον υπερτετραεδρικό δομικό πυρήνα ο οποίος απαντάται στις ενώσεις [1] και [4]. Η πρώτη αντίδραση που οδήγησε στην απομόνωση δύο ενώσεων που κρυσταλλώνουν μαζί και οι οποίες παρουσιάζουν δομικό πυρήνα υπερτετραέδρου περιγράφεται στην *εξίσωση 3.4*. Οι ενώσεις [Mn<sub>10</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(pd)<sub>6</sub>(DMF)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>]·[Mn<sub>10</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(pd)<sub>6</sub>(DMF)<sub>6</sub>], [6A]·[6B] απομονώθηκαν από την αντίδραση του [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py με H<sub>2</sub>pd και CoCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O σε αναλογία 1:20:1 και διαλυτή DMF. Η απόδοση της αντίδρασης αυτής ήταν 26% ως προς το Mn.



#### *Εξίσωση 3.4*

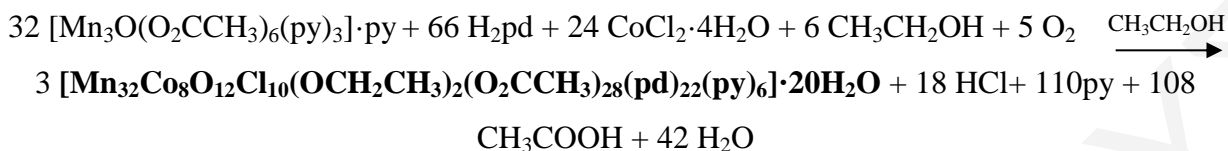
Στη συνέχεια έγινε κατορθωτή η απομόνωση μιας ανεξάρτητης πλειάδας με υπερτετραεδρικό δομικό πυρήνα. Η ένωση [Mn<sub>10</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(pd)<sub>6</sub>(py)<sub>6</sub>], [7] απομονώθηκε από την αντίδραση MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O με H<sub>2</sub>pd, NaClO<sub>4</sub> και (Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N)MnO<sub>4</sub> σε μίγμα CH<sub>3</sub>CN/py (10:2 ml) και αναλογία 1:20:1:0.1. Η απόδοση της αντίδρασης αυτής ήταν 11 % ως προς το Mn και η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης που οδήγησε στο σχηματισμό της ένωσης περιγράφεται από την *εξίσωση 3.5*.



#### *Εξίσωση 3.5*

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν και άλλες αντιδράσεις που στόχευαν στην απομόνωση ετερομεταλλικών ενώσεων με τοπολογία δακτυλίου αποτελούμενου από δακτυλίους και υπερτετράεδρα, που να περιέχουν Co ως ετερομέταλλο. Αυτές οι αντιδράσεις περιλάμβαναν χρήση της προσχηματισμένης ένωσης [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py, μαζί με περίσσεια H<sub>2</sub>pd και CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O σε διαφόρους διαλύτες και αναλογίες. Από αυτές τις προσπάθειες έγινε κατορθωτή η απομόνωση της ένωσης του [Mn<sub>32</sub>Co<sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>28</sub>(pd)<sub>22</sub>(py)<sub>6</sub>]·20H<sub>2</sub>O, [8]·20H<sub>2</sub>O. Η ένωση αυτή σχηματίστηκε από αντίδραση του [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py με H<sub>2</sub>pd και CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O σε διαλύτη CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

και αναλογία 1:20:1. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 29% ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης δίνεται πιο κάτω:

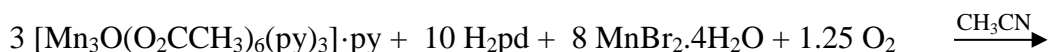


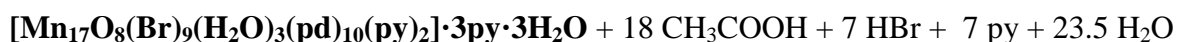
### Εξίσωση 3.6

#### 3.1.3. Σύνθεση $\text{Mn}_{17}$ πλειάδων με οκταεδρικό δομικό πυρήνα

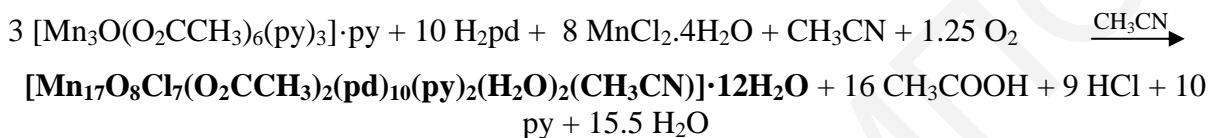
Η δεύτερη κατηγορία ενώσεων Mn-H<sub>2</sub>pd για τις οποίες έγινε προσπάθεια στοχευμένης τροποποίησης των δομών τους ήταν οι Mn<sub>17</sub> ενώσεις που όπως είναι γνωστό εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές σπιν στη βασική κατάστασή τους και συζητήθηκαν στην εισαγωγή της διατριβής (στο υποκεφάλαιο 1.4.2.4.2.4). Έτσι, πραγματοποιήθηκε μια σειρά αντιδράσεων οι οποίες περιλάμβαναν μικρές διαφοροποιήσεις σε σχέση με αυτές που είχαν οδηγήσει στη σύνθεση των γνωστών ενώσεων. Οι γνωστές Mn<sub>17</sub> ενώσεις απομονώθηκαν από την αντίδραση [Mn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O παρουσία H<sub>2</sub>pd και NaN<sub>3</sub> ή NaOCN ή NaN<sub>3</sub>/Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Όπως είναι γνωστό, τα ιόντα N<sub>3</sub><sup>-</sup> και OCN<sup>-</sup> παρουσιάζουν όμοιες χημικές ιδιότητες και συμπεριφορά με τα αλογόνα, γι' αυτό και ονομάζονται και ψευδοαλογόνα. Έτσι, στοχεύσαμε την απομόνωση Mn<sub>17</sub> ενώσεων από τη χρήση αλογόνων, με απώτερο σκοπό να μελετηθεί η μεταβολή των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων των μεταλλοϊόντων στις ενώσεις, λόγω γεφύρωσης τους μέσω αλογόνων. Επίσης, έγινε προσπάθεια αντικατάστασης των τερματικών υποκαταστατών των Mn<sub>17</sub> ενώσεων με στόχο την απομόνωση νέων πολυμερών ένταξης με Mn<sub>17</sub> επαναλαμβανόμενη μονάδα, με απώτερο σκοπό την απομόνωση 3D πολυμερών ένταξης. Οι προσπάθειες αυτές οδήγησαν στην απομόνωση τριών ανεξάρτητων Mn<sub>17</sub> πλειάδων και δύο πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης που περιέχουν Mn<sub>17</sub> επαναλαμβανόμενη μονάδα.

Η πρώτη ένωση που απομονώθηκε είναι η [Mn<sub>17</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-Br)<sub>4</sub>(Br)<sub>5</sub>(pd)<sub>10</sub>(py)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·3py·3H<sub>2</sub>O, [9]·3py·3H<sub>2</sub>O που προέκυψε από την αντίδραση [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·py με H<sub>2</sub>pd και MnBr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O σε CH<sub>3</sub>CN και αναλογία 1:10:1. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 28% ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική εξίσωση 3.7 περιγράφει τη σύνθεση της ένωσης [9]·3py·3H<sub>2</sub>O.



**Εξίσωση 3.7**

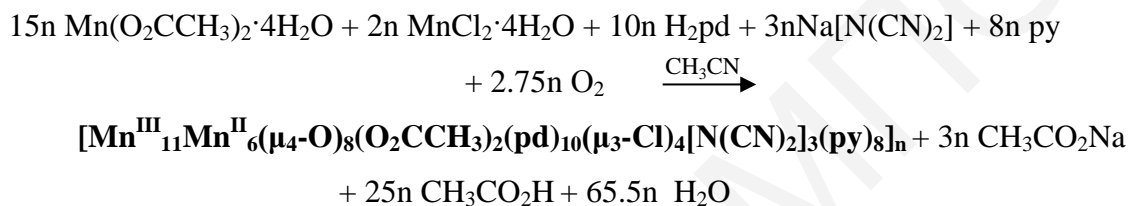
Αντικατάσταση του  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  της πιο πάνω αντίδρασης από  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και σε αναλογία αντιδρώντων 1:20:1, οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης  $[\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pd})_{10}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , **[10]**·12H<sub>2</sub>O με απόδοση 27% ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης που οδήγησε στη σύνθεση της ένωσης αναγράφεται στην **εξίσωση 3.8**.

**Εξίσωση 3.8**

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια αντικατάστασης των τερματικών ομάδων των ενώσεων **[9]** και **[10]** από διάφορους πολυτοπικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, με στόχο την απομόνωση πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης με  $\text{Mn}_{17}$  επαναλαμβανόμενες μονάδες. Απώτερος σκοπός ήταν η απομόνωση πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης και μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (Metal – Organic Frameworks – MOFs) βασισμένων σε  $\text{Mn}_{17}$  δευτεροταγείς δομικές μονάδες. Θα ήταν ιδιαίτερα ενδιαφέρον αν μπορούσε να απομονωθεί ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης με τη συγκεκριμένη δομική μονάδα, καθώς θα μπορούσε να συνδυάζει μεγάλη επιφάνεια με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Σημειώνεται ότι από την προηγούμενη εργασία στην ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου είχαν συντεθεί και δημοσιευτεί μόλις τρία πολυμερή ένταξης με  $\text{Mn}_{17}$  επαναλαμβανόμενες μονάδες δύο μονοδιάστατα κι ένα δισδιάστατο, τα οποία όλα έχουν διαμαγνητική θεμελιώδη κατάσταση του σπιν,  $S=0$ .<sup>[54, 156]</sup> Για το σκοπό αυτό θεωρήθηκε ότι η χρήση διαφόρων πολυτοπικών ψευδοαλογόνων που μπορούν να εντάσσονται στα μεταλλοϊόντα τερματικά ή/και γεφυρωτικά, θα ευνοούσε την αντικατάσταση των τερματικών αλογόνων, αφού παρουσιάζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες. Ένα παράδειγμα τέτοιου υποκαταστάτη είναι το ιόν δικυαναμιδίου,  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για τη σύνδεση μεταλλικών πλειάδων και την απομόνωση πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης καθώς είναι ένας ιδιαίτερα αποτελεσματικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης που μπορεί να οδηγήσει σε ενώσεις με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, όπως συζητήθηκε και στην εισαγωγή της διατριβής.<sup>[114-116]</sup> Έτσι, στις αντιδράσεις για απομόνωση νέων  $\text{Mn}_{17}$  πλειάδων χρησιμοποιήθηκαν εκτός από πηγές αλογόνων και ιόντα δικυαναμιδίου. Μια από αυτές τις

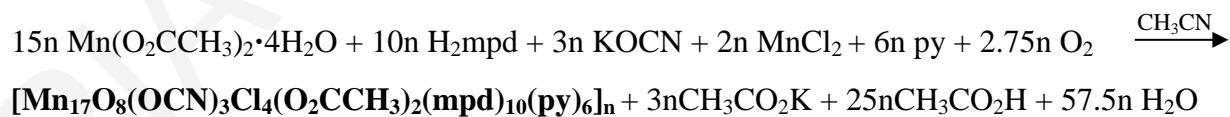


προσπάθειες οδήγησε στο επιθυμητό αποτέλεσμα και συγκεκριμένα στην απομόνωση του νέου τρισδιάστατου πολυμερούς ένταξης με  $[\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_4\text{-Cl})_4(\text{N}(\text{CN})_2)_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pd})_{10}(\text{py})_8]$  επαναλαμβανόμενες μονάδες. Το πολυμερές  $[\mathbf{11}]_\infty$  απομονώθηκε από την αντίδραση του  $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  με  $\text{H}_2\text{pd}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{NaN}(\text{CN})_2$  σε αναλογία 1:10:1:2 και σε μίγμα  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{py}$ . Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 26% ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική *εξίσωση 3.9* περιγράφει τη σύνθεση της ένωσης  $[\mathbf{11} \cdot 20\text{H}_2\text{O}]_\infty$ .



### *Εξίσωση 3.9*

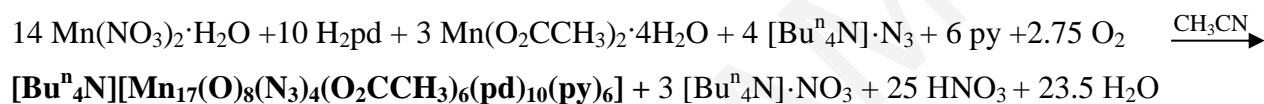
Ένα δεύτερο ψευδοαλογόνο που χρησιμοποιήθηκε για τον ίδιο σκοπό είναι το OCN<sup>-</sup>. Το συγκεκριμένο ανιόν έχει χρησιμοποιηθεί και στο παρελθόν για τη σύνδεση  $\text{Mn}_{17}$  αναλόγων, και οδήγησε μάλιστα σε ένα 2D πολυμερές ένταξης. Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια μελέτης του συνδυασμού του συγκεκριμένου ανιόντος παρουσία αλογόνου. Από αυτή την προσπάθεια έγινε κατορθωτή η απομόνωση ενός μονοδιάστατου πολυμερές ένταξης με  $\text{Mn}_{17}$  επαναλαμβανόμενη μονάδα. Η ένωση αυτή είναι το  $[\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OCN})_2(\text{OCN})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{mpd})_{10}(\text{py})_6]_\infty$   $[\mathbf{12}]_\infty$  που απομονώθηκε από την αντίδραση  $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  με  $\text{H}_2\text{mpd}$ ,  $\text{KOCN}$  και  $\text{MnCl}_2$  σε αναλογία 1:5:1:1 και σε μίγμα  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{py}$ . Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 29% ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση σύνθεσης της ένωσης αυτής φαίνεται πιο κάτω:



### *Εξίσωση 3.10*

Όπως αναφέρεται και στην αρχή αυτού του υποκεφαλαίου, στην παρούσα εργασία ενδιαφερθήκαμε και για την απομόνωση νέων ανεξάρτητων  $\text{Mn}_{17}$  πλειάδων προκειμένου να διαπιστώσουμε πως η αλλαγή των γεφυρωτικών υποκαταστατών μπορεί να επηρεάσει τις μαγνητικές ιδιότητες του κάθε αναλόγου και αν θα μπορούσαμε ενδεχομένως να συνθέσουμε ανάλογα με ενδεχόμενα χαμηλότερο σπιν και μεγαλύτερη μαγνητοανισοτροπία. Μάλιστα από την παρελθούσα εργασία είχε καταστή δυνατή η απομόνωση μόλις μίας ανεξάρτητης  $\text{Mn}_{17}$

πλειάδας.<sup>[54]</sup> Η προσπάθεια για απομόνωση ανεξάρτητων Mn<sub>17</sub> πλειάδων κατευθύνθηκε και προς τη χρήση διαφόρων κατιόντων όπως Cs<sup>+</sup>, [Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N]<sup>+</sup> προκειμένου να συνθέσουμε μία αρνητικά φορτισμένη Mn<sub>17</sub> πλειάδα (η γνωστή είναι κατιονική). Από αυτές τις προσπάθειες έγινε κατορθωτή η απομόνωση μίας νέας αρνητικά φορτισμένης Mn<sub>17</sub> ανεξάρτητης πλειάδας από τη χρήση [Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N]N<sub>3</sub> στη χημεία Mn-(m)pd. Συγκεκριμένα, η ένωση [Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N][Mn<sub>17</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(pd)<sub>10</sub>(py)<sub>6</sub>], **[13]** απομονώθηκε από την αντίδραση Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O με H<sub>2</sub>pd, M(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (όπου M= Mn ή Ni) και [Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N]N<sub>3</sub> σε μείγμα CH<sub>3</sub>CN/py και αναλογίες 3:5:1:1. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 29% (για M= Mn) και 32% (για M= Ni) ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική εξίσωση που οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης αυτής φαίνεται πιο κάτω (**Εξίσωση 3.11**):



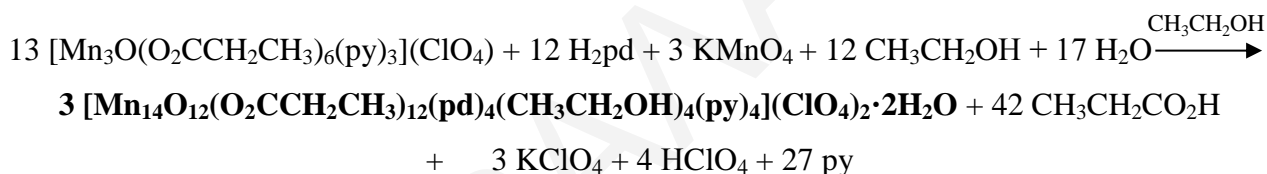
### **Εξίσωση 3.11**

Από τις πιο πάνω αντιδράσεις γίνεται φανερό ότι ο οκταεδρικός δομικός πυρήνας των Mn<sub>17</sub> πλειάδων είναι πολύ σταθερός, καθότι η χρήση διάφορων υποκαταστατών όπως N<sub>3</sub><sup>-</sup>/OCN<sup>-</sup>/dca<sup>-</sup> και αλογόνων (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) στη χημεία του Mn<sub>17</sub>-(m)pdH<sub>2</sub> έχει οδηγήσει στην απομόνωση ενός αξιοπρόσεκτου αριθμού νέων ανεξάρτητων πλειάδων αλλά και πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης που περιέχουν το συγκεκριμένο δομικό πυρήνα. Γίνεται αντιληπτό λοιπόν ότι ο Mn<sub>17</sub> πυρήνας μπορεί να σταθεροποιηθεί από διάφορους γεφυρωτικούς υποκαταστάτες (N<sub>3</sub><sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, κτλ). Παράλληλα, οι τερματικοί υποκαταστάτες των Mn<sub>17</sub> δομικών μονάδων μπορούν να αντικατασταθούν από διαφορετικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες (π.χ. dca<sup>-</sup>), οδηγώντας έτσι στην απομόνωση διαφορετικής διάστασης πολυμερών ένταξης, τα οποία θα μπορούσαν να έχουν διαφορετικές ιδιότητες. Όλα αυτά, σε συνδυασμό με τις ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες αυτού του δομικού πυρήνα, τον καθιστούν ως ένα πολύ ενδιαφέρον δομικό λίθο για την ανάπτυξη νέων υλικών με ενδιαφέρουσες και πρωτότυπες ιδιότητες.

#### **3.1.4. Σύνθεση Mn<sub>14</sub> πλειάδων με τοπολογία δικυβανίου εγκλωπωμένου σε παραμορφωμένο δακτύλιο**

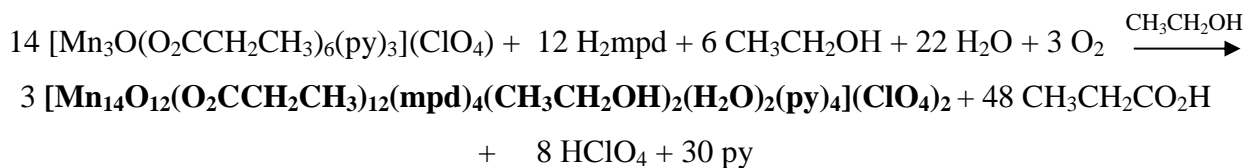
Μετά την επιτυχή απομόνωση της ένωσης **[8]**·20H<sub>2</sub>O από την αντίδραση [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]·py με H<sub>2</sub>pd και CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O σε διαλύτη CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, αποφασίστηκε

η περαιτέρω μελέτη της αντίδρασης τριπυρηνικών προσχηματισμένων πλειάδων του Mn με διόλες, παρουσία οξειδωτικού παράγοντα σε διαλύτη CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH. Ο οξειδωτικός παράγοντας προστέθηκε γιατί σε πολλές αντιδράσεις αρχικά λήφθησαν τα προϊόντα σε πολύ χαμηλή απόδοση, ενώ παρουσία αυτού η απόδοση ήταν πολύ μεγαλύτερη. Επίσης, η χρήση του οξειδωτικού είναι απαραίτητη σε αντιδράσεις που στοχεύονται ενώσεις με υψηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες των μεταλλοϊόντων, από αυτές που έχουν τα μεταλλοϊόντα στα αρχικά υλικά. Οι προσπάθειες αυτές οδήγησαν στην απομόνωση δύο νέων Mn<sub>14</sub> πλειάδων με τοπολογία δικυβανίου εγκολλημένου σε ένα παραμορφωμένο δεκαπυρηνικό δακτύλιο. Η πρώτη ένωση αυτής της οικογένειας απομονώθηκε από την αντίδραση [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) με H<sub>2</sub>pd και KMnO<sub>4</sub> σε αναλογία 1:10:1 και διαλύτη CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH. Η απόδοση της αντίδρασης σύνθεσης της ένωσης **[Mn<sub>14</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(pd)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>(py)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, [14]·2H<sub>2</sub>O** είναι περίπου 11% ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης είναι:



### *Εξίσωση 3.12*

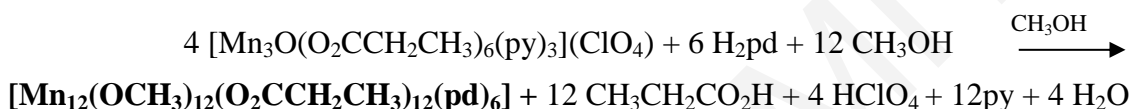
Από παρόμοια αντίδραση αλλά με τη χρήση του υποκαταστάτη 2-μεθυλο-1,3-προπανοδιόλης (H<sub>2</sub>mpd), έγινε κατορθωτή η απομόνωση αναλόγου της ένωσης [14]. Στη συγκεκριμένη αντίδραση δεν χρειάστηκε να προστεθεί κάποιο οξειδωτικό και η οξείδωση των ιόντων Mn από μέση οξειδωτική βαθμίδα +3 στα αντιδρώντα σε +3.29 στα αντιδρώντα έγινε από το O<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας. Ο μοριακός τύπος της ένωσης που προέκυψε είναι **[Mn<sub>14</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(mpd)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [15]** και απομονώθηκε από την αντίδραση [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) με H<sub>2</sub>mpd σε CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH και αναλογία 1:10. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 15% ως προς το Mn ενώ η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης που οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης αυτής φαίνεται πιο κάτω (*Εξίσωση 3.13*):



### *Εξίσωση 3.13*

### 3.1.5. Σύνθεση $Mn_x$ και $Mn_xM_y$ ( $M= Ni$ ) μοριακών δακτυλίων

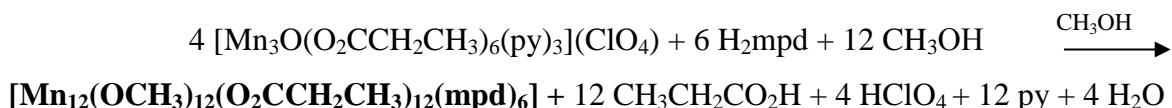
Μετά τη συστηματική μελέτη της αντίδρασης προσχηματισμένων  $Mn_3$  πλειάδων με διόλες σε αιθανόλη, αποφασίστηκε η μελέτη αντίστοιχων αντιδράσεων και σε μεθανόλη. Από τις προσπάθειες αυτές έγινε κατορθωτή η απομόνωση τεσσάρων ομομεταλλικών δακτυλίων που αποτελούνται από δώδεκα ιόντα  $Mn^{III}$ . Η πρώτη ένωση απομονώθηκε από την αντίδραση του  $[Mn_3O(O_2CCH_2CH_3)_6(py)_3](ClO_4)$  με  $H_2pd$  σε αναλογία 1:20 και διαλύτη  $CH_3OH$ . Η απόδοση της αντίδρασης σύνθεσης της ένωσης  $[Mn_{12}(\mu_2-OCH_3)_{12}(O_2CCH_2CH_3)_{12}(pd)_6]$  **{[16]α}** είναι περίπου 39% ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική *εξίσωση 3.14* περιγράφει τη σύνθεση της ένωσης **[16]α**.



#### *Εξίσωση 3.14*

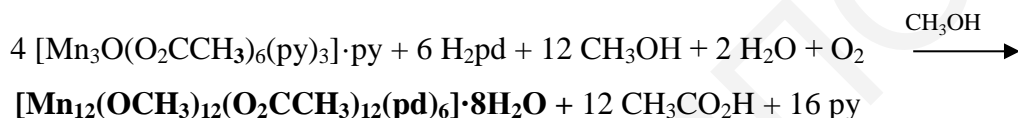
Προσθήκη  $Ni(O_2CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$  στην παραπάνω αντίδραση, σε αναλογία 1:30:1 είχε επίσης ως αποτέλεσμα την απομόνωση της ένωσης **[16]**. Το μόριο που προκύπτει όμως από αυτή την αντίδραση, **[16]β**, κρυσταλλώνει σε διαφορετική ομάδα χώρου από το **[16]α**, ενώ παράλληλα τα μόρια πακετάρονται διαφορετικά στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Η στοιχειομετρική εξίσωση της ένωσης **[16]β** περιγράφεται από την *εξίσωση 3.14*, αφού η προσθήκη  $Ni(O_2CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$  δεν διαφοροποιεί τον μοριακό τύπο της ένωσης και απλά παίζει κάποιο ρόλο στο να κρυσταλλώσει η ένωση σε διαφορετική ομάδα χώρου με τα μόριά της να έχουν διαφορετική διευθέτηση στο χώρο σε σχέση με αυτά της ένωσης που καταβυθίζεται χωρίς προσθήκη  $Ni(O_2CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ .

Ανάλογη ένωση της **[16]**, απομονώθηκε από τη χρήση του υποκαταστάτη  $H_2mpd$ . Η ένωση  $[Mn_{12}(\mu_2-OCH_3)_{12}(O_2CCH_2CH_3)_{12}(mpd)_6]$ , **[17]**, απομονώθηκε από την αντίδραση του  $[Mn_3O(O_2CCH_2CH_3)_6(py)_3](ClO_4)$  με  $H_2mpd$  σε αναλογία 1:30 και διαλύτη  $CH_3OH$ . Η απόδοση της αντίδρασης ήταν περίπου 7% ως προς το Mn. Δυστυχώς, παρ' όλες τις προσπάθειες που έγιναν για την απομόνωση της ένωσης σε μεγαλύτερη απόδοση, αυτό δεν έγινε κατορθωτό. Αποτέλεσμα της χαμηλής απόδοσης ήταν η αδυναμία πραγματοποίησης μαγνητικών μελετών για την ένωση. Η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης που οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης αυτής φαίνεται πιο κάτω (*Εξίσωση 3.15*):



#### *Εξίσωση 3.15*

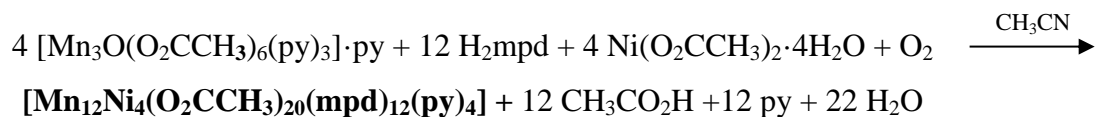
Τέλος, έγινε προσπάθεια σύνθεσης αναλόγων της ένωσης [16] που να περιέχουν διαφορετικούς καρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Μια από αυτές τις προσπάθειες οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης  $[\text{Mn}_{12}(\mu_2\text{-OCH}_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{pd})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [18]·8H<sub>2</sub>O που είναι ανάλογο της [16] και περιέχει οξικούς αντί για προπιονικούς υποκαταστάτες. Η ένωση αυτή απομονώθηκε από την αντίδραση  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$  με H<sub>2</sub>pd σε αναλογία 1:30 και διαλύτη CH<sub>3</sub>OH. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν περίπου 28% ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης σύνθεσης της [18] είναι:



### Εξίσωση 3.16

Μια προσεκτική μελέτη των δακτυλίων [16] α και β, [17] και [18], φανερώνει ότι στους δακτυλίους αυτούς η χρήση διαφορετικών προπανοδιολικών αλλά και καρβοξυλικών υποκαταστατών μπορεί να οδηγήσει στην απομόνωση πλειάδων με τον ίδιο δωδεκαπυρηνικό δομικό πυρήνα. Αξίζει να αναφερθεί ότι έχει γίνει προσπάθεια απομόνωσης δωδεκαπυρηνικών δακτυλίων και από τη χρήση πιο ογκωδών διολών αλλά και Mn<sub>3</sub> πλειάδων με πιβαλικούς ή βενζοϊκούς υποκαταστάτες. Οι προσπάθειες αυτές δεν οδήγησαν στην απομόνωση κάποιας ένωσης.

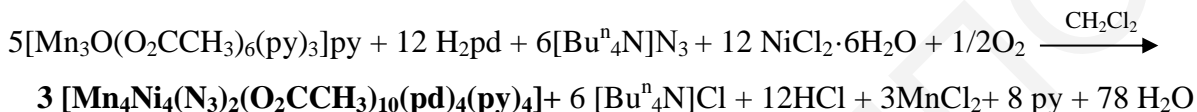
Στην παρούσα εργασία έγινε επίσης κατορθωτή η απομόνωση ετερομεταλλικών Mn/Ni δακτυλίων. Η πρώτη ένωση απομονώθηκε από τροποποίηση της αντίδρασης από την οποία απομονώθηκε η ένωση του  $[\text{Mn}_{36}\text{Ni}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{26}(\text{mpd})_{24}(\text{py})_4]^{2-}$  [3]. Συγκεκριμένα, όταν στην αντίδραση σύνθεσης της ένωσης [3] χρησιμοποιήθηκε Ni(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O αντί NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O έγινε κατορθωτή η απομόνωση της ένωσης  $[\text{Mn}_{12}\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{20}(\text{mpd})_{12}(\text{py})_4]$  [19]. Δηλαδή, η ένωση [19] απομονώθηκε από την αντίδραση  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$  με H<sub>2</sub>mpd και Ni(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O σε αναλογία 1:20:1 και διαλύτη CH<sub>3</sub>CN. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν περίπου 26% ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική εξίσωση 3.17 περιγράφει τη σύνθεση της ένωσης [19].



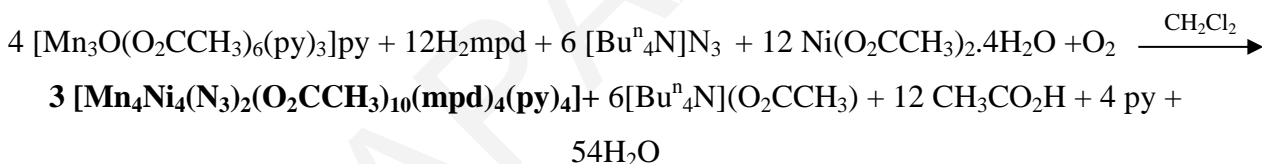
### Εξίσωση 3.17

Η συστηματική μελέτη της αντίδρασης προσχηματισμένων Mn<sub>3</sub> πλειάδων με την H<sub>2</sub>pd και διάφορες πηγές Ni και αντισταθμιστικών ιόντων σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, οδήγησε στην απομόνωση τριών

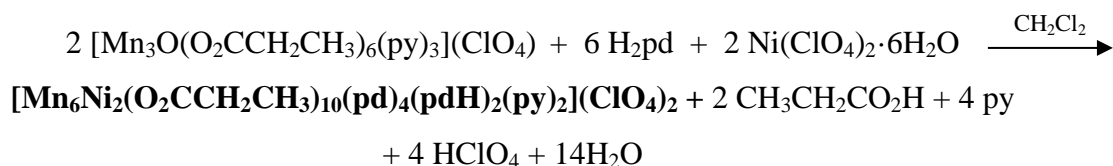
ακόμη ετερομεταλλικών δακτυλίων Mn/Ni. Η πρώτη ένωση που απομονώθηκε από αυτήν την προσπάθεια, ήταν η  $[\text{Mn}_4\text{Ni}_4(\mu_2\text{-N}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{10}(\text{pd})_4(\text{py})_4]$ , [20]. Η απομόνωση του οκταπυρηνικού δακτυλίου, ήταν αποτέλεσμα της αντίδρασης  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$  με  $\text{H}_2\text{pd}$ ,  $[\text{Bu}^n_4\text{N}]\text{N}_3$  και  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , σε αναλογία 1:10:1:1 και διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Η απόδοση της αντίδρασης ήταν περίπου 6% ως προς το Ni, γεγονός που δεν επέτρεψε την μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων της ένωσης. Η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης σύνθεσης της ένωσης [20] είναι:

**Εξίσωση 3.18**

Η απομόνωση του mpd-αναλόγου της ένωσης [20] έγινε κατορθωτή από την αντίδραση  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$  με  $\text{H}_2\text{mpd}$ ,  $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και  $[\text{Bu}^n_4\text{N}]\text{N}_3$  σε αναλογία 1:15:1:1 σε διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Η απόδοση της αντίδρασης σύνθεσης της ένωσης  $[\text{Mn}_4\text{Ni}_4(\text{N}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{10}(\text{mpd})_4(\text{py})_2]$ , [21] ήταν περίπου 19% ως προς το Ni. Η στοιχειομετρική εξίσωση για τη σύνθεση της ένωσης [21]·4 $\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  είναι:

**Εξίσωση 3.19**

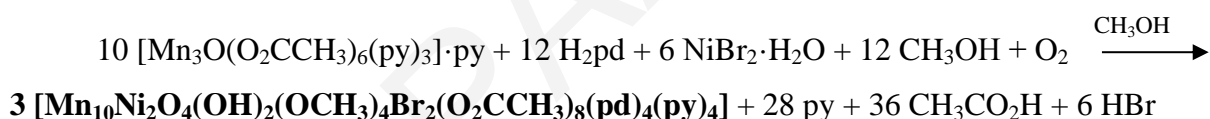
Τέλος, απομονώθηκε και η ένωση  $[\text{Mn}_6\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{10}(\text{pd})_4(\text{pdH})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$  [22], από την αντίδραση  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$  με  $\text{H}_2\text{pd}$  και  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , σε αναλογία 1:5:1 σε διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Η απόδοση της αντίδρασης ήταν περίπου 4% ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης που οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης αυτής φαίνεται πιο κάτω (**Εξίσωση 3.20**):

**Εξίσωση 3.20**

### 3.1.6. Σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων Mn και Mn/Ni με επαναλαμβανόμενες τριγωνικές υπομονάδες

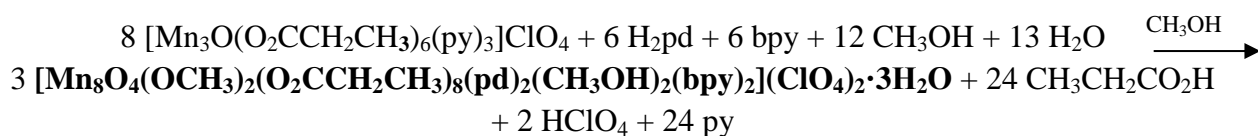
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στην παρούσα εργασία έγινε συστηματική μελέτη αντιδράσεων διάφορων προσχηματισμένων  $Mn_3$  πλειάδων μαζί με διόλες σε διαλύτη μεθανόλη. Η επέκταση της συγκεκριμένης μελέτης περιλάμβανε προσθήκη στο μίγμα αντίδρασης διαφόρων πηγών Ni ή/και διαφορετικών αντισταθμιστικών ιόντων ή/και βάσεων. Από αυτές τις προσπάθειες έγινε κατορθωτή η απομόνωση δύο νέων ενώσεων, ο δομικός πυρήνας των οποίων αποτελείται από τριγωνικές ή/και υπερτετραεδρικές υπομονάδες που μοιράζονται πλευρές.

Η πρώτη ένωση που απομονώθηκε ήταν η  $[Mn_{10}Ni_2(\mu_4-O)_4(\mu_3-OH)_2(\mu_3-OCH_3)_4Br_2(O_2CCH_3)_8(pd)_4(py)_4]$  [23]. Η ένωση [23] απομονώθηκε από την αντίδραση του  $[Mn_3O(O_2CCH_3)_6(py)_3] \cdot py$  με  $H_2pd$  και  $NiBr_2 \cdot H_2O$  σε διαλύτη  $CH_3OH$  και αναλογία 1:20:1. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν περίπου 22% ως προς το Mn και η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης που οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης αυτής φαίνεται πιο κάτω (Εξίσωση 3.21.):



#### Εξίσωση 3.21

Η δεύτερη ένωση που απομονώθηκε από τη χρήση αυτής της συνθετικής στρατηγικής ήταν η  $[Mn_8(\mu_3-O)_4(\mu_3-OCH_3)_2(O_2CCH_2CH_3)_8(pd)_2(CH_3OH)_2(bpy)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$  [24]  $\cdot 3H_2O$ . Η ένωση αυτή προέκυψε από αντίδραση του  $[Mn_3O(O_2CCH_2CH_3)_6(py)_3](ClO_4)$  με  $H_2pd$  και 2,2'-bpy σε διαλύτη  $CH_3OH$  και αναλογίες 1:10:1. Η 2,2'-bpy προστέθηκε στην αντίδραση αφού είναι γνωστό πως ο υποκαταστάτης αυτός μπορεί να ενταχθεί χηλικά στα μεταλλοϊόντα, σταθεροποιώντας τις ενώσεις, αλλά και βοηθώντας στην καταβύθισή τους. Έτσι θεωρήθηκε χρήσιμο να χρησιμοποιηθεί στην περαιτέρω μελέτη του συστήματος Mn/ $H_2pd$  σε  $CH_3OH$ . Πράγματι, η χρήση αυτού του υποκατάστατη οδήγησε στην απομόνωση του νέου οκταπυρηνικού συμπλόκου. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν περίπου 35% ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης σύνθεσης της [24] είναι:

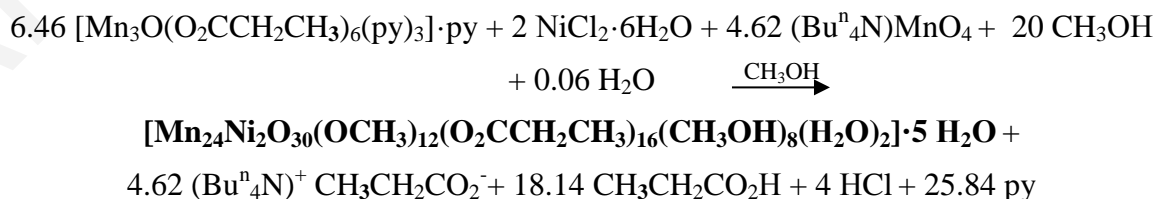


#### Εξίσωση 3.22

### 3.1.7. Σύνθεση ομομεταλλικών $Mn_x$ και ετερομεταλλικών $Mn_xM_y$ ( $M= Co, Ni$ ) καρβοξυλάτο πλειάδων

Στην προσπάθεια απομόνωσης νέων ετερομεταλλικών πλειάδων του Mn με την 1,3-προπανοδιόλη και τα παράγωγά της, παρατηρήθηκε ότι σε πολλές περιπτώσεις λαμβάνονταν νέες ενδιαφέρουσες ενώσεις, οι οποίες δεν περιείχαν ενταγμένη 1,3-προπανοδιόλη (ή παράγωγα της). Έτσι, αποφασίστηκε όπως μελετηθούν και αντιδράσεις ενώσεων πηγών Mn με ενώσεις Ni (κυρίως) και άλλων παραμαγνητικών 3d μεταλλοϊόντων, στις οποίες δεν περιλαμβάνεται χρήση διόλης ή άλλων χηλικών υποκαταστατών. Πραγματοποιήθηκαν λοιπόν μια σειρά αντιδράσεων όπου η πηγή Mn αντιδρούσε με μια πηγή άλλου 3d μεταλλοϊόντος, παρουσία διάφορων αντισταθμιστικών ιόντων ή/και οξειδωτικών παραγόντων.

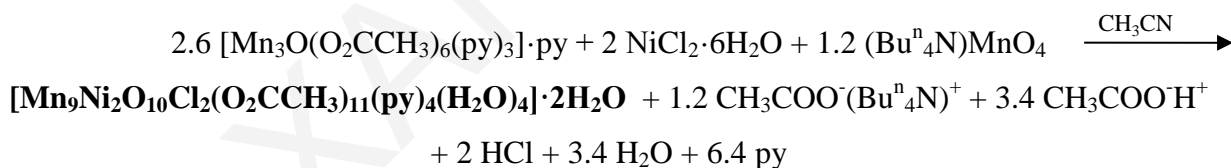
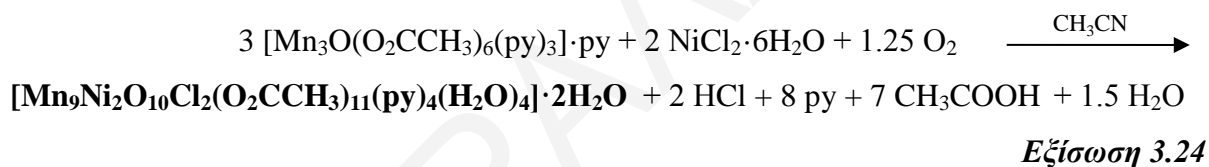
Η πρώτη ένωση που απομονώθηκε από αυτές τις προσπάθειες είναι η  $[Mn_{24}Ni_2(\mu_3-O)_{26}(\mu_2-O)_4(\mu_3-OCH_3)_2(\mu_2-OCH_3)_{10}(O_2CCH_2CH_3)_{16}(CH_3OH)_8(H_2O)_2] \cdot 5H_2O$ , [25]·5H<sub>2</sub>O. Η ένωση [25]·14H<sub>2</sub>O αρχικά προέκυψε από την αντίδραση  $[Mn_3O(O_2CCH_2CH_3)_6(py)_3](ClO_4)$  με H<sub>2</sub>pd και NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O σε αναλογία 1:5:1 και διαλύτη CH<sub>3</sub>OH. Μια προσεκτική μελέτη της μοριακής δομής της ένωσης φανέρωσε ότι η προπανοδιόλη δεν είχε ενταχθεί στη δομή. Έτσι, αποφασίστηκε η επανάληψη της αντίδρασης απουσία του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>pd προκειμένου να διαπιστωθεί ο ρόλος της διόλης στο σχηματισμό της ένωσης. Συγκεκριμένα, η αντίδραση  $[Mn_3O(O_2CCH_2CH_3)_6(py)_3](ClO_4)$  με NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O σε αναλογία 1:3 και διαλύτη CH<sub>3</sub>OH, οδήγησε εκ νέου στην απομόνωση της ένωσης [25] με απόδοση περίπου 29% ως προς το Mn. Τέλος το γεγονός ότι η ένωση αποτελείται από 12 ιόντα Mn<sup>IV</sup> και 12 ιόντα Mn<sup>III</sup>, μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η πιθανή χρήση κάποιου οξειδωτικού παράγοντα στην αντίδραση, ίσως να οδηγούσε στην απομόνωση της με μεγαλύτερη απόδοση. Πράγματι, η απόδοση της αντίδρασης του  $[Mn_3O(O_2CCH_2CH_3)_6(py)_3](ClO_4)$  με NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O και (Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N)MnO<sub>4</sub> σε αναλογία 1:3:0.1, ήταν σημαντικά μεγαλύτερη, ~37% ως προς το Mn. Η σύνθεση της ένωσης [25] περιγράφεται από τη στοιχειομετρική εξίσωση 3.23:



*Εξίσωση 3.23*

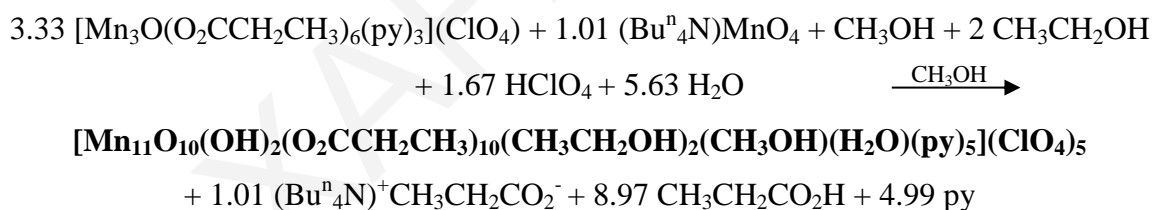


Η δεύτερη ένωση που απομονώθηκε από αντίστοιχες αντιδράσεις, είναι η  $[\text{Mn}_9\text{Ni}_2(\mu_3\text{-O})_{10}(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{11}(\text{py})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **[26]**·2H<sub>2</sub>O. Η ένωση αυτή απομονώθηκε αρχικά από την αντίδραση του  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$  με  $\text{H}_2\text{pdBrNO}_2$  και  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε αναλογία 1:3:1 και διαλύτη  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Μια προσεκτική μελέτη της κρυσταλλικής δομής της ένωσης φανέρωσε ότι η διολη δεν υπήρχε στη δομή της ένωσης. Έτσι, έγιναν διάφορες προσπάθειες για απομόνωση της ένωσης χωρίς την χρήση κάποιας διόλης στην αντίδραση. Αυτό έγινε κατορθωτό από την χρήση  $(\text{Bu}^n_4\text{N})\text{N}_3$  ή  $(\text{Bu}^n_4\text{N})\text{MnO}_4$  στη θέση του  $\text{H}_2\text{pdBrNO}_2$  στην αντίδραση από την οποία απομονώθηκε η ένωση **[26]**·2H<sub>2</sub>O. Οι αντιδράσεις  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$  με  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $(\text{Bu}^n_4\text{N})\text{N}_3$  σε αναλογία 1:3:1 και  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$  με  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $(\text{Bu}^n_4\text{N})\text{MnO}_4$  σε αναλογία 1:3:0.1, σε διαλύτη  $\text{CH}_3\text{CN}$  οδήγησαν στην απομόνωση της ένωσης **[26]**·2H<sub>2</sub>O σε αποδόσεις περίπου 28% και 29% ως προς το Mn, αντίστοιχα. Οι στοιχειομετρικές εξισώσεις των αντιδράσεων που οδήγησαν στην απομόνωση της ένωσης **[26]**·2H<sub>2</sub>O φαίνονται πιο κάτω (*Εξισώσεις 3.24 και 3.25*):



Μετά από την επιτυχημένη προσπάθεια απομόνωσης νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Mn/Ni, με σχετικά μεγάλη πυρηνικότητα αλλά και αισθητικά όμορφες κρυσταλλικές δομές, αποφασίστηκε όπως μελετηθούν αντιδράσεις ενώσεων πηγών  $\text{Mn}^{n+}$  με ενώσεις άλλων 3d μεταλλοϊόντων όπως  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{n+}$  ( $n=2, 3$ ) κλπ. Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η απομόνωση και άλλων ετερομεταλλικών πλειάδων με ενδιαφέρουσες και αισθητικά όμορφες κρυσταλλικές δομές. Αν και πραγματοποιήθηκε μία πληθώρα αντιδράσεων, καταφέραμε να απομονώσουμε μόνο δύο ενώσεις από τη χρήση πηγών  $\text{Co}^{2+}$ , ενώ η πλειοψηφία των ετερομεταλλικών ενώσεων που λήφθησαν ήταν από το σύστημα  $\text{Mn}^{n+}/\text{Ni}^{2+}$ . Συγκεκριμένα, οι προσπάθειες απομόνωσης ανάλογων ενώσεων της ένωσης **[26]**, από τη χρήση ιόντων  $\text{Co}^{2+}$  στην αντίδραση σύνθεσης της **[26]**·2H<sub>2</sub>O αντί ιόντων  $\text{Ni}^{2+}$ , οδήγησαν στην απομόνωση του

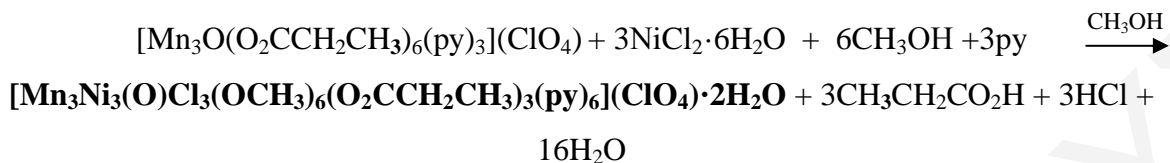
ομομεταλλικού συμπλόκου  $[\text{Mn}_{11}(\mu_3\text{-O})_{10}(\mu_3\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{10}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_5](\text{ClO}_4)_5$  [27]. Η ένωση αυτή απομονώθηκε από την αντίδραση  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$  με  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $(\text{Bu}^n_4\text{N})\text{MnO}_4$  σε διαλύτη  $\text{CH}_3\text{OH}$  και αναλογία 1:1:0.1. Μια προσεκτική μελέτη της κρυσταλλικής δομής της ένωσης φανερώνει την ένταξη μορίων  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , τα οποία πιθανόν να προέρχονται από μη πλήρη απομάκρυνση όλων των μορίων  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (λόγω όχι καλής ξήρανσης) του  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$  (η παρασκευή της  $\text{Mn}_3$  πλειάδας γίνεται σε διαλύτη  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ). Επίσης, παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκαν ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$  στο μείγμα της αντίδρασης, το τελικό προϊόν δεν περιέχει ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$ , όπως βρέθηκε με βάση την κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Σημειώνεται ότι η αντίδραση σύνθεσης της ένωσης επαναλήφθηκε απουσία του  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ή με αντικατάστασή του από  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , χωρίς όμως να γίνει κατορθωτή η απομόνωση κάποιου προϊόντος. Έτσι, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι τα ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$  αν και δεν εντάσσονται στο μόριο, παίζουν σημαντικό ρόλο για την απομόνωσή του. Η σύνθεση της ένωσης [27] περιγράφεται από τη στοιχειομετρική εξίσωση 3.26. Να σημειωθεί επίσης ότι η πολύ μικρή απόδοση της αντίδρασης (2%), έκανε την περαιτέρω μελέτη του συμπλόκου αδύνατη. Έτσι για την ένωση αυτή δεν έχουν πραγματοποιηθεί μαγνητικές μελέτες.



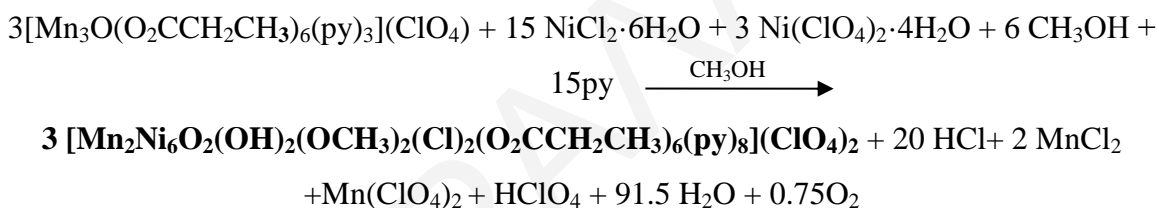
### Εξίσωση 3.26

Αφού παρατηρήθηκε ότι η απομόνωση ετερομεταλλικών πλειάδων ευνοείται ιδιαίτερα παρουσία  $\text{CH}_3\text{OH}$  ως διαλύτη, αποφασίστηκε η περαιτέρω μελέτη του συστήματος  $\text{Mn}/\text{M}/\text{RCOOH}$  (όπου  $\text{M} = \text{Ni}$  ή  $\text{Co}$ ) σε  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Έτσι, αρχικά μελετήθηκαν αντιδράσεις ενώσεων πηγών  $\text{Mn}$  με ενώσεις πηγών  $\text{Ni}$ . Μια από αυτές τις αντιδράσεις οδήγησε και στην απομόνωση της ένωσης  $[\text{Mn}_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OCH}_3)_3(\mu_2\text{-OCH}_3)_3(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{py})_6][\text{ClO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , [28]· $2\text{H}_2\text{O}$ . Συγκεκριμένα η ένωση αυτή απομονώθηκε από την αντίδραση του  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$  με  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε αναλογία 1:1 και διαλύτη  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Η απόδοση της αντίδρασης ήταν περίπου 25% ως προς το

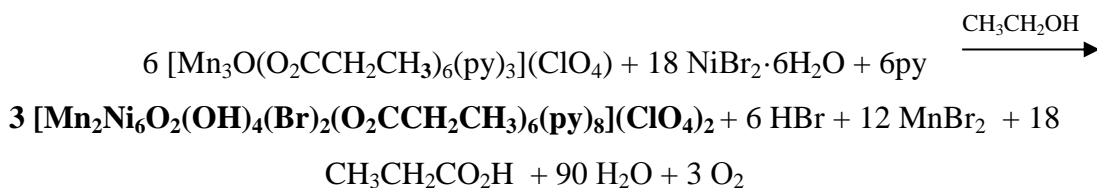
Ni και η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης σύνθεσης της ένωσης [28]·2H<sub>2</sub>O δίδεται από την *εξίσωση 3.27*.

*Εξίσωση 3.27*

Επανάληψη της αντίδρασης από την οποία απομονώθηκε η ένωση [28]·2H<sub>2</sub>O, με επιπλέον προσθήκη Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O σε αναλογία 1:1:0.1, οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης [Mn<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>8</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [29]. Η ένωση [29] παρουσιάζει δομικό πυρήνα δικυβανίου όμοιο με αυτόν της ένωσης [5]. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 19% ως προς το Ni και η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης σύνθεσης της ένωσης [29] αναγράφεται παρακάτω (*εξίσωση 3.28*).

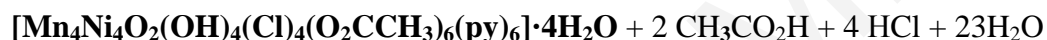
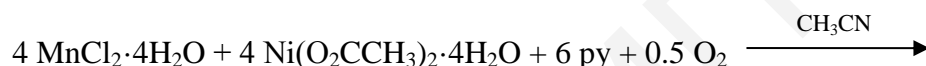
*Εξίσωση 3.28*

Επίσης, ένωση με δομικό πυρήνα δικυβανίου απομονώθηκε και από την αντίδραση του [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) με H<sub>2</sub>pd και NiBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O σε CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH και αναλογία 1:5:1. Μελέτη της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [Mn<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-Br)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>8</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [30], φανερώνει ότι στην ένωση αυτή δεν εντάσσεται η διόλη. Όμως φαίνεται πως η ύπαρξή της διόλης στην αντίδραση είναι σημαντική για την απομόνωση του τελικού προϊόντος, αφού δεν έχει γίνει κατορθωτή η απομόνωση της ένωσης από άλλες συνθετικές προσπάθειες στις οποίες δεν χρησιμοποιείται κάποια διόλη. Η ένωση [30] απομονώθηκε σε απόδοση περίπου 17% ως προς το Ni και η σύνθεση της περιγράφεται από την στοιχειομετρική *εξίσωση 3.29*.

*Εξίσωση 3.29*

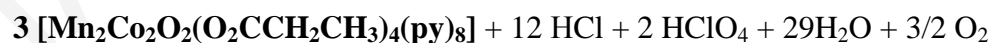
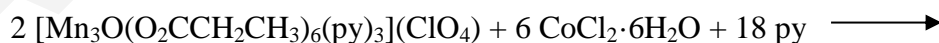
Η μοναδική ουδέτερη ένωση με δομικό πυρήνα δικυβανίου που απομονώθηκε από την παρούσα διδακτορική διατριβή είναι η ένωση  $[\text{Mn}_4\text{Ni}_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , **[31]**·4H<sub>2</sub>O. Η ένωση αυτή απομονώθηκε από την αντίδραση  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  με  $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  σε μίγμα  $\text{CH}_3\text{CN/py}$  και αναλογία 1:3. Η απόδοση της αντίδρασης που οδήγησε στη συγκεκριμένη ένωση ήταν 21% ως προς το Mn και η στοιχειομετρική εξίσωση της σύνθεσης της ένωσης **[31]** δίδεται από την *εξίσωση 3.30*.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία μικρής ποσότητας  $(\text{Bu}^n_4\text{N})\text{MnO}_4$ , μπορεί να οδηγήσει στην απομόνωση της ένωσης **[31]** σε σημαντικά υψηλότερη απόδοση (~29%).



### *Εξίσωση 3.30*

Η τελευταία ετερομεταλλική ένωση που περιγράφεται στην παρούσα εργασία είναι η  $[\text{Mn}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{py})_8](\text{ClO}_4)_2$  **[32]**. Η ένωση αυτή απομονώθηκε από την αντίδραση του  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$  με  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $(\text{Bu}^n_4\text{N})\text{MnO}_4$  σε πυριδίνη και αναλογίες 1:1:0.1. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 4% ως προς το Co. Η σύνθεση της ένωσης περιγράφεται από τη στοιχειομετρική *εξίσωση 3.31*. Σημειώνεται, ότι από την αντίδραση παρατηρήθηκε ότι η οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων Mn στο προϊόν είναι η ίδια με αυτή των ιόντων Mn στην ένωση που χρησιμοποιείται σαν πηγή Mn, δηλαδή της προσχηματισμένης πλειάδας  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$ . Έτσι η πολύ μικρή ποσότητα του  $(\text{Bu}^n_4\text{N})\text{MnO}_4$  που χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση δεν είχε κάποιο εμφανή ρόλο στην συγκεκριμένη αντίδραση.













### *Εξίσωση 3.31*

Στα επόμενα υποκεφάλαια συζητείται εκτενώς ο κρυσταλλογραφικός και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των ενώσεων **[1][2]-[32]**. Επίσης, περιγράφονται και ερμηνεύονται οι μαγνητικές ιδιότητες των περισσοτέρων από αυτές τις ενώσεις. Τα υποκεφάλαια έχουν διαχωριστεί με βάση την προαναφερθείσα κατηγοριοποίηση των ενώσεων που έχουν απομονωθεί στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας. Σε κάθε υποκεφάλαιο περιγράφεται

αρχικά η κρυσταλλική δομή της κάθε ένωσης ή μιας ομάδας ενώσεων και έπειτα ακολουθεί η συζήτηση των φασμάτων υπερύθρου αυτής/αυτών ενώ τέλος ακολουθεί η περιγραφή/ερμηνεία των μαγνητικών τους ιδιοτήτων.

Σε αυτό το σημείο θεωρείται σκόπιμο να αναφερθεί ότι στα σχήματα των κρυσταλλικών δομών όλων των ενώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί οι εξής χρωματισμοί:

Όνομα	Σύμβολο	Χρώμα	
Μαγγάνιο (II)	Mn(II)	Ροζ	
Μαγγάνιο (III)	Mn(III)	Γαλάζιο	
Μαγγάνιο (IV)	Mn(IV)	Σκούρο μπλε	
Νικέλιο (II)	Ni(II)	Κίτρινο	
Κοβάλτιο (II)	Co(II)	Πορτοκαλί	
Οξυγόνο	O	Κόκκινο	
Άζωτο	N	Πράσινο	
Άνθρακας	C	Γκρίζο	
Βρώμιο	Br	Σκούρο κίτρινο	
Χλώριο	Cl	Σκούρο πράσινο	

Τέλος, σημειώνεται ότι σε όλες τις εικόνες έχουν αφαιρεθεί τα υδρογόνα και οι διαλύτες πλέγματος για περισσότερη σαφήνεια.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.2:** *Ετερομεταλλικές πλειάδες με τοπολογία δακτυλίου που αποτελείται από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα*

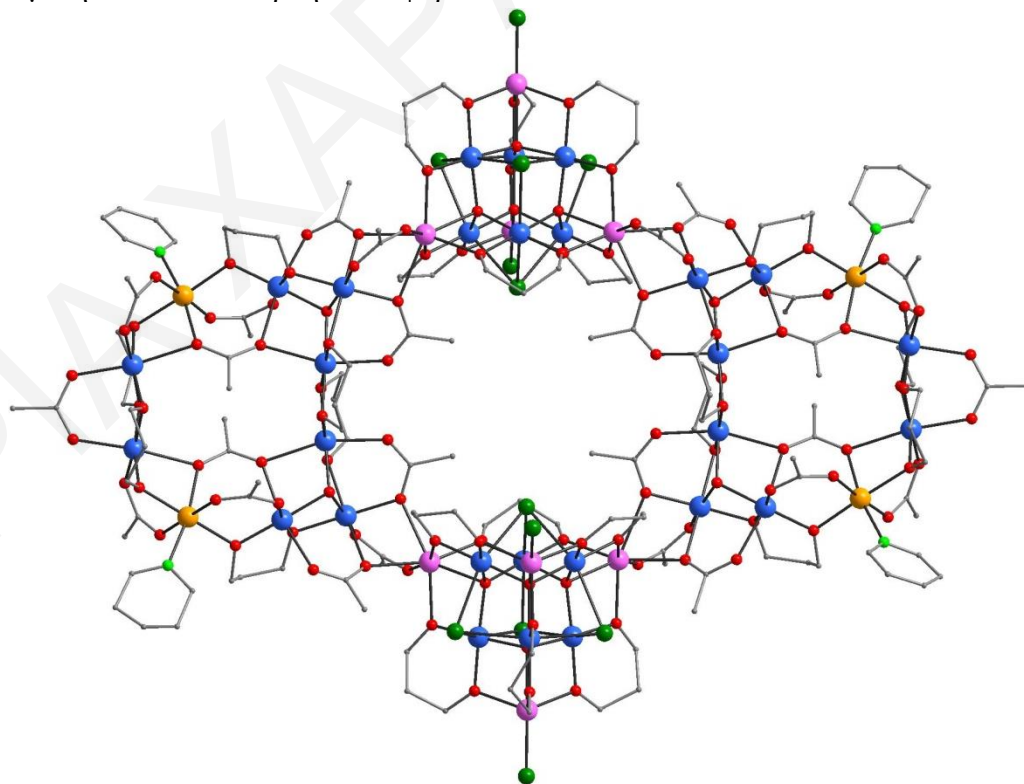
Στο παρόν κεφάλαιο συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη σαρανταπυρηνικών πλειάδων με τοπολογία δακτυλίου που αποτελείται από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα. Αρχικά, έγινε κατορθωτή η απομόνωση δύο αρνητικά φορτισμένων  $Mn_{36}Ni_4(m)pd$  ενώσεων ([1] και [3]), οι οποίες συγκρυσταλλώνουν με μία οκταπυρηνική ετερομεταλλική πλειάδα ([2]), η οποία αποτελείται από δύο  $[Mn^{III}Ni^{II}_3O(OH)Cl_2]^{4+}$  κυβάνια. Μετά από πολλές συνθετικές προσπάθειες, όπου στόχος ήταν η καταβύθιση των δύο ιόντων ως ανεξάρτητες οντότητες, έγινε κατορθωτή η απομόνωση της ουδέτερης  $Mn_{36}Ni_4pd$  πλειάδας ([4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O), όπως και του θετικά φορτισμένου  $Mn_2Ni_6$  δικυβανίου ([5]). Παράλληλα, έγινε κατορθωτή η απομόνωση ακόμα μιας ετερομεταλλικής ουδέτερης  $Mn_{32}Co_8pd$  πλειάδας ([8]·6H<sub>2</sub>O) με τοπολογία δακτυλίου αποτελούμενου από δακτυλίους και υπερτετράεδρα. Επίσης, έγινε κατορθωτή και η σύνθεση τριών  $Mn_{10}pd$  πλειάδων ([6A]·[6B] και [7]) με τοπολογία υπερτετραέδρου, δηλαδή με την μία από τις δύο τοπολογίες που απαντώνται ως δομικοί λίθοι στις σαρανταπυρηνικές ενώσεις. Στη συνέχεια συζητούνται οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων αυτών και ο χαρακτηρισμός τους με φασματοσκοπία υπερύθρου. Επίσης περιγράφονται οι μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων [1][2], [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O, [5] και [8]·6H<sub>2</sub>O.

### 3.2.1. Χαρακτηρισμός των ενώσεων [1][2] και [3][2]·6H<sub>2</sub>O

#### 3.2.1.1. Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [1][2] και [3][2]·6H<sub>2</sub>O

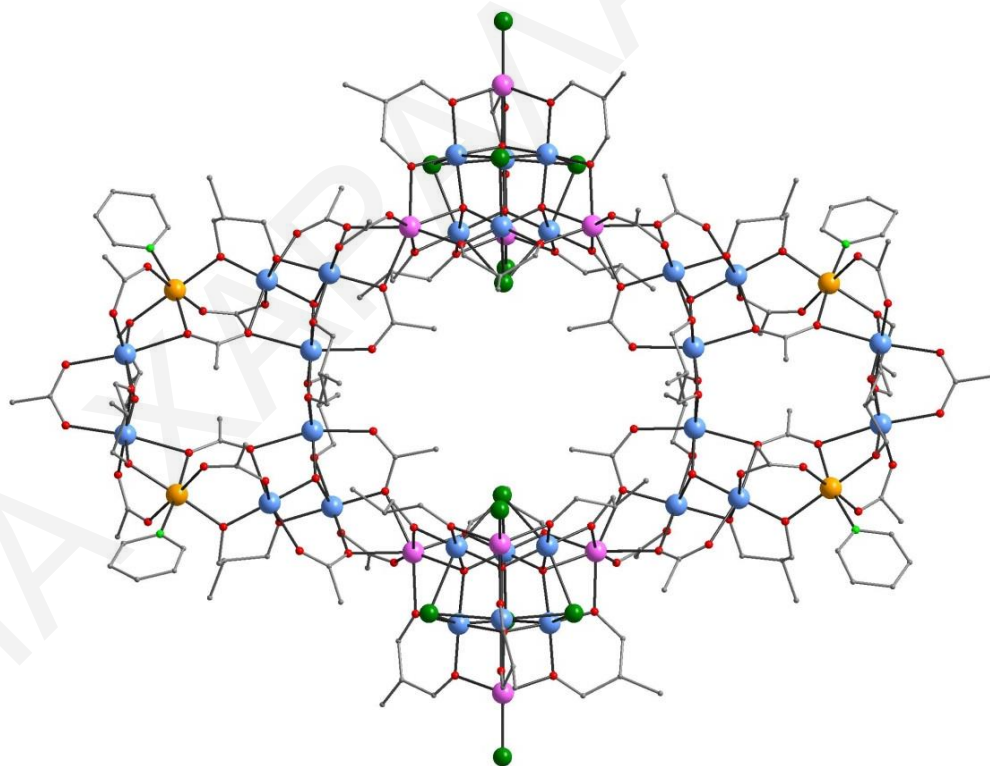
Η επίλυση των κρυσταλλικών δομών των ιόντων [1][2] και [3][2]·6H<sub>2</sub>O αποκαλύπτει ότι οι ενώσεις [1] και [2] ή [3] και [2] συγκρυσταλλώνουν στην τρικλινή ομάδα χώρου  $P\bar{1}$ . Οι αρνητικά φορτισμένες ενώσεις [1] και [3] είναι δύο νέες σαρανταπυρηνικές ετερομεταλλικές πλειάδες με ενταγμένους τους υποκαταστάτες H<sub>2</sub>pd και H<sub>2</sub>mpd, αντίστοιχα, ενώ η αντισταθμιστική τους ένωση [2] (αντισταθμιστικό κατιόν) είναι ένα οκταπυρηνικό σύμπλοκο που δεν περιέχει ενταγμένη διόλη. Οι ενώσεις [1] και [3] αποτελούνται από εικοσιοκτώ ιόντα Mn<sup>III</sup>, οκτώ ιόντα Mn<sup>II</sup> και τέσσερα ιόντα Ni<sup>II</sup>, ενώ η θετικά φορτισμένη πλειάδα [2] περιέχει έξι ιόντα Ni<sup>II</sup> και δύο ιόντα Mn<sup>III</sup>.

Ο προσδιορισμός των ιόντων Mn και Ni της ένωσης έγινε με βάση τις θερμικές παραμέτρους των ατόμων, τον καλύτερο δείκτη βελτιστοποίησης της δομής (R values) που λήφθηκε από τη χρήση ιόντων Mn ή Ni στις συγκεκριμένες (υπό αμφιβολία) θέσεις αλλά και από τους υπολογισμούς δεσμού-σθένους (BVS). Η θέση των ιόντων Mn<sup>III</sup> στην ένωση προσδιορίστηκε με σχετική ευκολία, λόγω της ύπαρξης Jahn Teller αξόνων στις θέσεις αυτές, υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης (Για τις ενώσεις [1][2]: O57-Mn1-O36, O37-Mn2-O38, O39-Mn3-O12, O37-Mn4-O40, O44-Mn5-O52, O15-Mn6-O48, O49-Mn7-O52, O53-Mn8-O56, Cl2-Mn10-Cl4, Cl3-Mn12-Cl4, Cl1-Mn14-Cl4, Cl1-Mn15-Cl2, Cl1-Mn16-Cl3, Cl2-Mn18-Cl3, Cl7-Mn19-O61 (πίνακας 3.2-3). Για τις ενώσεις [3][2]·6H<sub>2</sub>O: O50-Mn1-O33, O37-Mn2-O34, O38-Mn3-O41, O13-Mn4-O42, O38-Mn5-O46, O47-Mn6-O49, O49-Mn7-O53, O16-Mn8-O54, Cl3-Mn10-Cl11, Cl3-Mn12-Cl4, Cl3-Mn14-Cl2, Cl1-Mn15-Cl2, Cl1-Mn16-Cl2, Cl2-Mn17-Cl4, Cl8-Mn19-O60 (πίνακας Π1-4 στο παράρτημα I) και φυσικά λόγω του γεγονότος ότι το Ni δεν απαντάται στην οξειδωτική βαθμίδα 3+. Η πλήρης επιβεβαίωση της οξειδωτικής βαθμίδας των ιόντων Mn<sup>III</sup>, αλλά και των ιόντων Mn<sup>II</sup> ή Ni<sup>II</sup> στα τρία ιόντα προέκυψε από υπολογισμούς BVS<sup>[170,174,175]</sup> (πίνακας 3.2-1 για τις ενώσεις [1][2] και πίνακας 3.2-2 για τις ενώσεις [3][2]·6H<sub>2</sub>O), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.2-3 για τις ενώσεις [1][2]) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων των ιόντων.



**Σχήμα 3.2-1:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της αρνητικά φορτισμένης ένωσης [1]<sup>2-</sup>.

Οι αρνητικά φορτισμένες ενώσεις  $[\text{Mn}_{36}\text{Ni}_4(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{26}(\text{L})_{24}(\text{py})_4]^{2-}$ , όπου  $\text{L}=\text{pd}^{2-}$  [1] και  $\text{mpd}^{2-}$  [3], αποτελούνται από δύο δακτυλίους  $[\text{Mn}_8\text{Ni}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{L})_6(\text{py})_2]$  και δύο υπερτετράεδρα  $[\text{Mn}_{10}(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{L})_6]^{1-}$ . Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων [1] και [3] φαίνονται στα σχήματα 3.2-1 και 3.2-2, αντίστοιχα. Τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και  $\text{Ni}^{\text{II}}$  των δύο ενώσεων υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, τέσσερα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$  παρουσιάζουν γεωμετρία παραμορφωμένης τριγωνικής διπυραμίδας (Mn11, Mn17 και τα συμμετρικά τους), δύο  $\text{Mn}^{\text{II}}$  έχουν διευθέτηση υποκατεστημένου οκταεδρέδρου (Mn 9 και το συμμετρικό του) ενώ τα άλλα δύο  $\text{Mn}^{\text{II}}$  έχουν γεωμετρία υποκατεστημένου τριγωνικού πρίσματος (Mn13 και το συμμετρικό του). Σημειώνεται ότι οι δύο ενώσεις παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα, με τη μοναδική διαφορά να εντοπίζεται στην ένταξη  $\text{pd}^{2-}$  υποκαταστατών στην ένωση [1] όπου στην ένωση [3] εντάσσονται  $\text{mpd}^{2-}$  υποκαταστάτες. Λόγω της μεγάλης ομοιότητας των δύο ενώσεων, στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά μόνο η κρυσταλλική δομή της ένωσης [1].



**Σχήμα 3.2-2:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [3].

**Πίνακας 3.2-1:** Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn και Ni της ένωσης [1][2]

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
<b>Mn1</b>	3.182	<u>2.911</u>	3.056	2.433
<b>Mn2</b>	2.935	<u>2.685</u>	2.819	2.465
<b>Mn3</b>	2.857	<u>2.613</u>	2.743	2.422



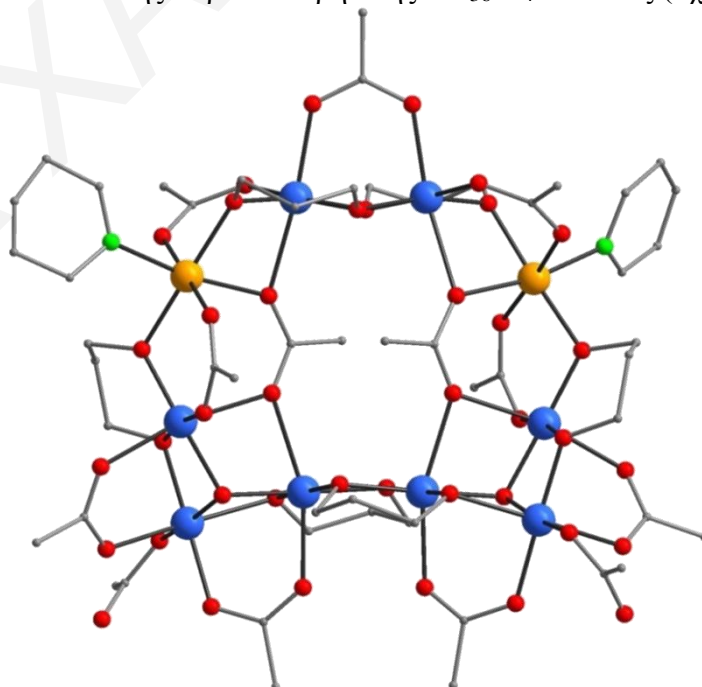
<b>Mn4</b>	2.977	<u>2.723</u>	2.859	2.429
<b>Mn5</b>	2.944	<u>2.693</u>	2.827	2.407
<b>Mn6</b>	2.864	<u>2.620</u>	2.750	2.427
<b>Mn7</b>	2.919	<u>2.670</u>	2.803	2.455
<b>Mn8</b>	3.015	<u>2.758</u>	2.896	2.452
<b>Mn9</b>	<u>1.773</u>	1.621	1.702	1.358
<b>Mn10</b>	3.228	<u>3.001</u>	3.115	2.450
<b>Mn11</b>	<u>2.015</u>	1.905	1.954	1.521
<b>Mn12</b>	3.232	<u>3.001</u>	3.117	2.454
<b>Mn13</b>	<u>1.800</u>	1.646	1.728	1.379
<b>Mn14</b>	3.175	<u>2.947</u>	3.062	2.413
<b>Mn15</b>	3.216	<u>2.986</u>	3.102	2.441
<b>Mn16</b>	3.175	<u>2.953</u>	3.063	2.411
<b>Mn17</b>	<u>1.949</u>	1.842	1.890	1.472
<b>Mn18</b>	3.256	<u>3.031</u>	3.142	2.469
<b>Mn19</b>	3.197	<u>2.943</u>	3.076	2.466
<b>Ni1</b>	2.789	2.580	2.662	<u>2.054</u>
<b>Ni2</b>	2.782	2.573	2.656	<u>2.050</u>
<b>Ni3</b>	2.941	2.840	2.819	<u>2.033</u>
<b>Ni4</b>	2.979	2.820	2.863	<u>2.172</u>
<b>Ni5</b>	2.946	2.840	2.847	<u>2.158</u>

Πίνακας 3.2-2: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn και Ni της ένωσης [3][2]·6H<sub>2</sub>O

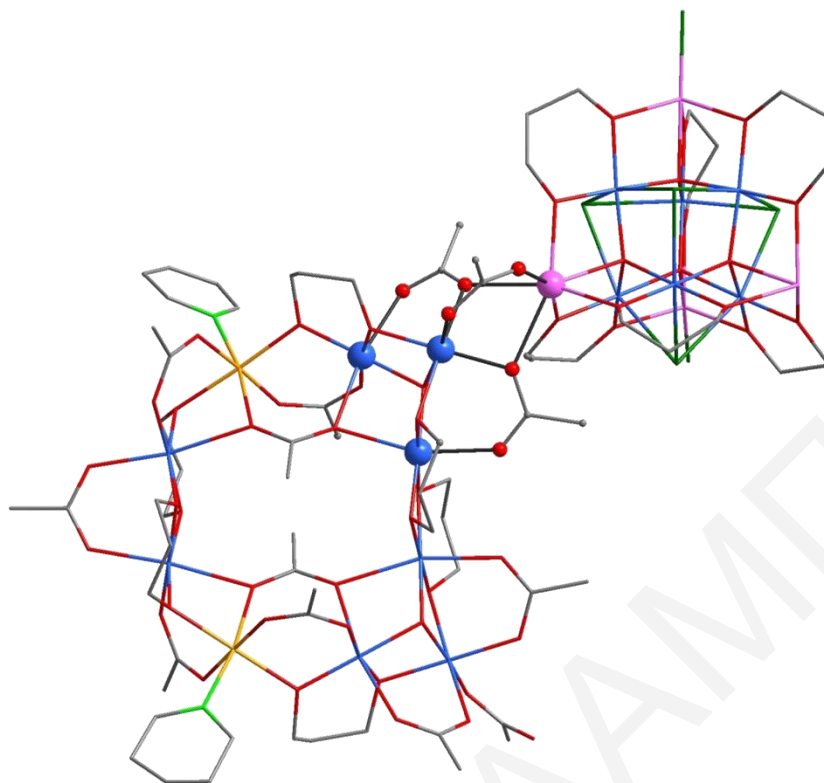
	<b>Mn(II)</b>	<b>Mn(III)</b>	<b>Mn(IV)</b>	<b>Ni(II)</b>
<b>Mn1</b>	3.318	<u>3.035</u>	3.186	2.566
<b>Mn2</b>	3.208	<u>2.934</u>	3.080	2.481
<b>Mn3</b>	3.196	<u>2.923</u>	3.069	2.472
<b>Mn4</b>	3.028	<u>2.770</u>	2.908	2.343
<b>Mn5</b>	3.117	<u>2.851</u>	2.993	2.411
<b>Mn6</b>	3.098	<u>2.834</u>	2.975	2.396
<b>Mn7</b>	3.274	<u>2.995</u>	3.144	2.533
<b>Mn8</b>	3.230	<u>2.954</u>	3.102	2.499
<b>Mn9</b>	<u>1.826</u>	1.670	1.753	1.412
<b>Mn10</b>	3.272	<u>3.040</u>	3.156	2.515
<b>Mn11</b>	<u>1.960</u>	1.855	1.901	1.495
<b>Mn12</b>	3.349	<u>3.117</u>	3.233	2.572
<b>Mn13</b>	<u>1.998</u>	1.889	1.937	1.524
<b>Mn14</b>	3.114	<u>2.896</u>	2.811	2.393
<b>Mn15</b>	3.263	<u>3.029</u>	3.147	2.508
<b>Mn16</b>	3.214	<u>2.989</u>	3.101	2.470
<b>Mn17</b>	3.329	<u>3.094</u>	3.211	2.558
<b>Mn18</b>	<u>1.789</u>	1.636	1.718	1.384
<b>Mn19</b>	3.049	<u>2.789</u>	2.928	2.359
<b>Ni1</b>	2.789	2.578	2.663	<u>2.059</u>

<b>Ni2</b>	2.724	2.519	2.600	<u>2.006</u>
<b>Ni3</b>	2.861	2.767	2.745	<u>1.978</u>
<b>Ni4</b>	2.956	2.850	2.855	<u>2.131</u>
<b>Ni5</b>	2.998	2.838	2.880	<u>2.183</u>

Κάθε  $[\text{Mn}_8\text{Ni}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{pd})_6(\text{py})_2]$  δακτύλιος αποτελείται από δύο τριγωνικές  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}]^{7+}$  και δύο διπυρηνικές υπομονάδες  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$  (σχήμα 3.2-3). Τα δύο τρίγωνα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}]^{7+}$  κάθε δακτυλίου συνδέονται μεταξύ τους μέσω δύο  $\mu_2\text{-O}$  ατόμων δύο διαφορετικών  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}^{2-}$  υποκαταστατών, ενώ οι δύο διπυρηνικές υπομονάδες  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$  συνδέονται μέσω δύο  $\mu_2\text{-O}$  ατόμων δύο διαφορετικών  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}^{2-}$  υποκαταστατών αλλά και μέσω ενός γεφυρωτικού  $\eta^1:\eta^1:\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$ . Κάθε διπυρηνική υπομονάδα  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$  συνδέεται με ένα τρίγωνο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}]^{7+}$  μέσω ενός  $\mu_2\text{-O}$  ατόμου ενός  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}^{2-}$  υποκαταστάτη και μέσω ενός γεφυρωτικού  $\eta^1:\eta^1:\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  και ενός  $\eta^2:\eta^2:\mu_4\text{-O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστατών. Η περιφερειακή υποκατάσταση κάθε διπυρηνικής υπομονάδας  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$  συμπληρώνεται από δύο  $\mu_2\text{-O}$  άτομα που προέρχονται από ένα  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}^{2-}$  και ένα  $\eta^2:\eta^2:\mu_4\text{-O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστάτες, από μια  $\eta^1:\eta^1:\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  γέφυρα και ένα μόριο πυριδίνης, που εντάσσεται στο ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Η περιφερειακή υποκατάσταση κάθε τριγώνου  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}]^{7+}$  συμπληρώνεται από μια  $\mu_2\text{-O}$  γέφυρα ενός προπανοδιολικού υποκαταστάτη καθώς επίσης και από δύο γεφυρωτικούς  $\eta^2:\eta^1:\mu_3\text{-O}_2\text{CCH}_3$  και ένα  $\eta^1:\eta^1:\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστάτες. Οι τρεις οξικοί υποκαταστάτες συνδέουν τον δακτύλιο με ένα ιόν  $\text{Mn}^{\text{II}}$  κάθε υπερτετραεδρικής υπομονάδας, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό της σχεδόν επίπεδης σαρανταπυρηνικής  $\text{Mn}_{36}\text{Ni}_4$  πλειάδας (σχήμα 3.2-4).



**Σχήμα 3.2-3:** Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Mn}_8\text{Ni}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{pd})_6(\text{py})_2]$  δακτυλίου του ανιόντος [I].



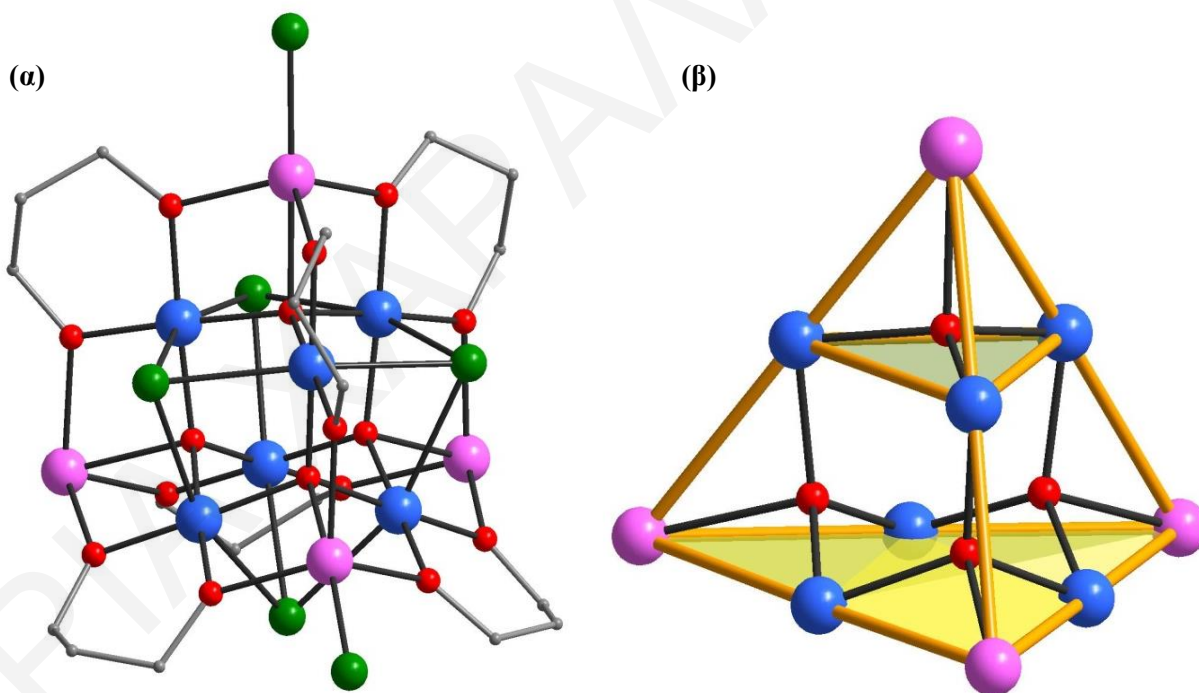
**Σχήμα 3.2-4:** Σχηματική αναπαράσταση της σύνδεσης κάθε  $[Mn_8Ni_2(\mu_3-O)_2(O_2CCH_3)_{12}(pd)_6(py)_2]$  δακτυλίου με την  $[Mn_{10}(\mu_4-O)_4(\mu_3-Cl)_4Cl_2(O_2CCH_3)(pd)_6]^{1-}$  υπερτετραεδρική υπομονάδα, μέσω τριών  $CH_3CO_2^-$  υποκαταστατών

Ο δεκαπυρηνικός δακτύλιος  $[Mn_8Ni_2(\mu_3-O)_2(O_2CCH_3)_{12}(pd)_6(py)_2]$  της ένωσης **[1]** παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με τον δεκαπυρηνικό δακτύλιο  $[Mn^{III}_8Mn^{II}_2(\mu_3-O)_2(O_2CMe)_{13}(pd)_6(py)_2]$  των ενώσεων της οικογένειας του  $Mn_{40}M_4$  ( $M=Na^+$ ,  $Mn^{II}$ ) που περιγράφονται στην εισαγωγή. Η μοναδική διαφορά μεταξύ των δύο δακτυλίων, εντοπίζεται στην ύπαρξη δύο ιόντων  $Ni^{II}$  στο δακτύλιο της ένωσης **[1]** στη θέση δύο ιόντων  $Mn^{II}$  στο δακτύλιο των  $Mn_{40}M_4$  πλειάδων. <sup>[158-159]</sup>

Οι άλλες δύο δεκαπυρηνικές υπομονάδες της ένωσης αποτελούνται από ένα  $[Mn^{III}_6Mn^{II}_4(\mu_4-O)_4]^{18+}$  δομικό πυρήνα που εμφανίζει δομή υπερτετραέδρου (σχήμα 3.2-5). Κάθε ιόν  $Mn^{II}$  βρίσκεται στις κορυφές του υπερτετραέδρου ενώ τα ιόντα  $Mn^{III}$  βρίσκονται στο κέντρο των πλευρών του. Ο υπερτετραεδρικός δομικός πυρήνας μπορεί να περιγραφεί από εννέα ιόντα Mn τα οποία σχηματίζουν δύο ισοσκελή τρίγωνα και από ένα ιόν  $Mn^{II}$  που βρίσκεται πάνω από αυτά. Η βάση του υπερτετραέδρου αποτελείται από τρία ιόντα  $Mn^{II}$  και τρία ιόντα  $Mn^{III}$ , που βρίσκονται στις κορυφές και τα μέσα των πλευρών ενός ισοσκελούς τριγώνου, αντίστοιχα (σχήμα 3.2-5β). Τα ιόντα Mn συγκρατούνται στο δομικό πυρήνα μέσω τεσσάρων  $\mu_4-O^{2-}$  γεφυρών. Η περιφερειακή υποκατάσταση της υπομονάδας αυτής συμπληρώνεται από ένα

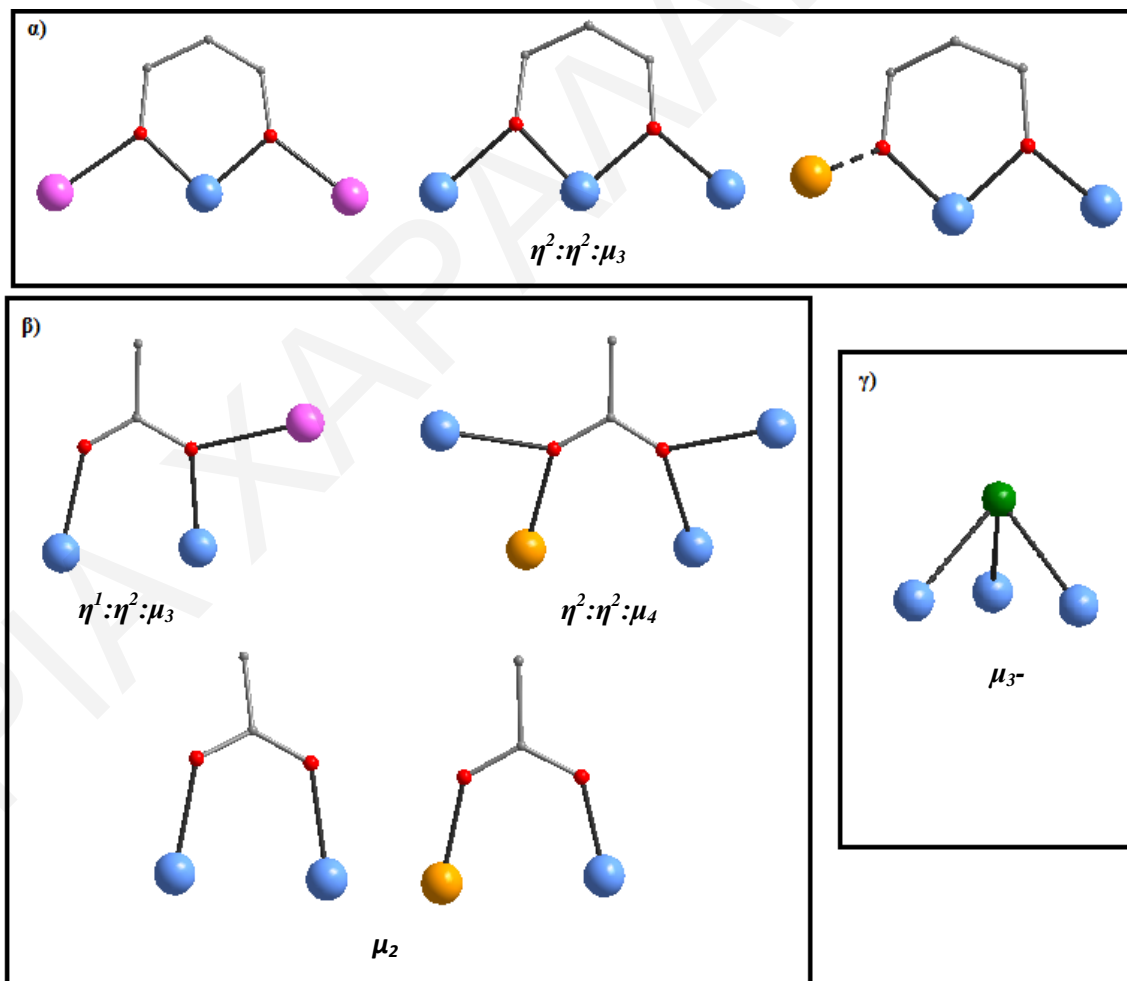
$\eta^1:\eta^1:\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  και έξι  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}^{2-}$  υποκαταστάτες, καθώς επίσης και από τέσσερις  $\mu_3\text{-Cl}$  γέφυρες και δύο τερματικά ιόντα  $\text{Cl}^-$ .

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο δομικός πυρήνας με τοπολογία υπερτετραέδρου της υπομονάδας  $[\text{Mn}_{10}(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{pd})_6]^{1-}$  της ένωσης **[1]** έχει εμφανιστεί στο παρελθόν τόσο σε ανεξάρτητες  $\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_4$  πλειάδες,<sup>[41, 154, 176-177]</sup> όσο και σε δομικός λίθος σε  $\text{Mn}_{17}$ <sup>[54, 178]</sup> και  $\text{Mn}_{19}$ <sup>[55]</sup> πλειάδες. Παραδείγματα αυτών των ενώσεων περιγράφονται στην εισαγωγή. Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των γνωστών από τη βιβλιογραφία ενώσεων φανέρωσε ότι η διευθέτηση των μεταλλοϊόντων σε υπερτετραεδρικό δομικό πυρήνα οδηγεί σε σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Mn των ενώσεων, με αποτέλεσμα οι ενώσεις αυτές να παρουσιάζουν υψηλή τιμή του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση. Έτσι η παρουσία του  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_4(\mu_4\text{-O})_4]^{18+}$  δομικού πυρήνα στην ένωση **[1]** έδωσε ενθαρρυντικά μηνύματα για την πιθανή εμφάνιση υψηλής τιμής του σπιν στη βασική κατάσταση της ένωσης.



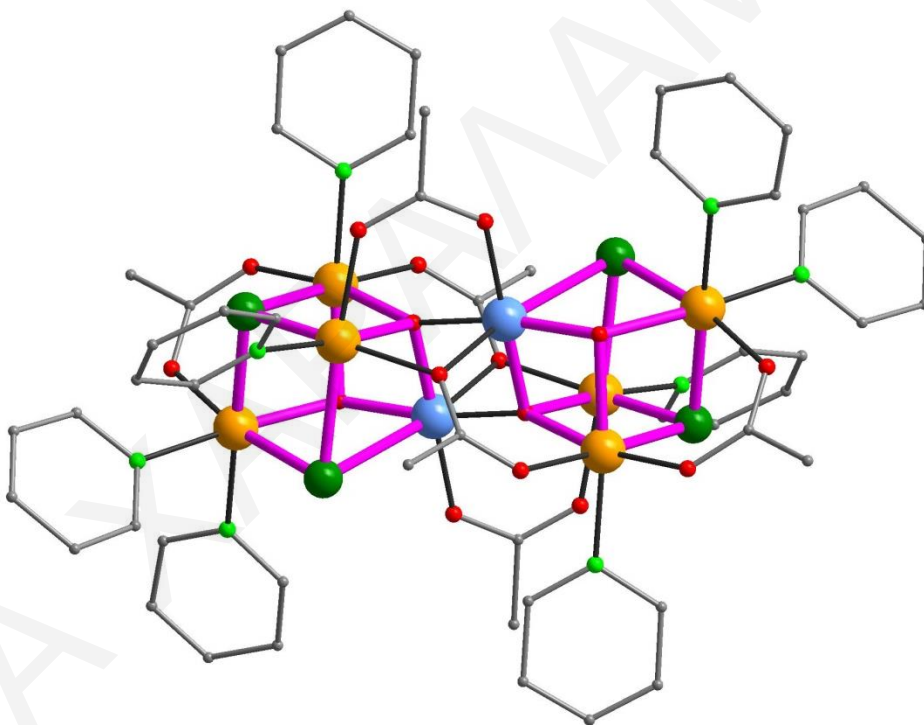
**Σχήμα 3.2-5:** Σχηματική αναπαράσταση (α) της κρυσταλλικής δομής και (β) του δομικού πυρήνα της  $[\text{Mn}_{10}(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{pd})_6]^{1-}$  υπερτετραεδρικής υπομονάδας. Οι κίτρινες γραμμές χρησιμοποιούνται για να δοθεί έμφαση στην υπερτετραεδρική τοπολογία της ένωσης, ενώ τα επίπεδα με κίτρινο χρώμα δίνουν έμφαση στο σχηματισμό των δύο τριγώνων του υπερτετραέδρου.

Σημειώνεται ότι οι έξι  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}^{2-}$  υποκαταστάτες κάθε  $\text{Mn}_{10}$  υπερτετραεδρικής υπομονάδας γεφυρώνουν ένα ιόν  $\text{Mn}^{\text{III}}$  με δύο γειτονικά ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , τα οποία (και τα τρία) βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Οι προπανοδιολικοί υποκαταστάτες κάθε  $\text{Mn}_8\text{Ni}_2$  δακτυλίου εντάσσονται στα μεταλλοϊόντα με δύο διαφορετικούς τρόπους ένταξης. Δύο  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}^{2-}$  υποκαταστάτες γεφυρώνουν τρία ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , τα οποία βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, ενώ τέσσερις  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}^{2-}$  υποκαταστάτες γεφυρώνουν δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  κι ένα ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , με το ιόν  $\text{Ni}$  να βρίσκεται πάνω από το επίπεδο των δύο  $\text{Mn}^{\text{III}}$  (σχήμα 3.2-6α). Οι  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  υποκαταστάτες γεφυρώνουν τα μεταλλοϊόντα με τρεις διαφορετικούς τρόπους: α) *syn-syn*,  $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  γέφυρες συνδέουν περιφερειακά δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{III}}$  ή  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{II}}$  ή  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ , β) οκτώ  $\mu_3\text{-O}_2\text{CCH}_3$  γέφυρες συνδέουν δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  του δακτυλίου με ένα ιόν  $\text{Mn}^{\text{II}}$  του υπερτετραέδρου και γ) τέσσερις  $\mu_4\text{-}$  γέφυρες συνδέουν τρία ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και ένα ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$  του δακτυλίου. Τέλος, οι  $\mu_3\text{-Cl}$  υποκαταστάτες γεφυρώνουν τρία ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  της υπερτετραεδρικής υπομονάδας.



**Σχήμα 3.2-6:** Τρόποι ένταξης (α) των  $\text{pd}^{2-}$ , (β) των  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  και (γ) των  $\text{Cl}^-$  υποκαταστατών στην ένωση [1].

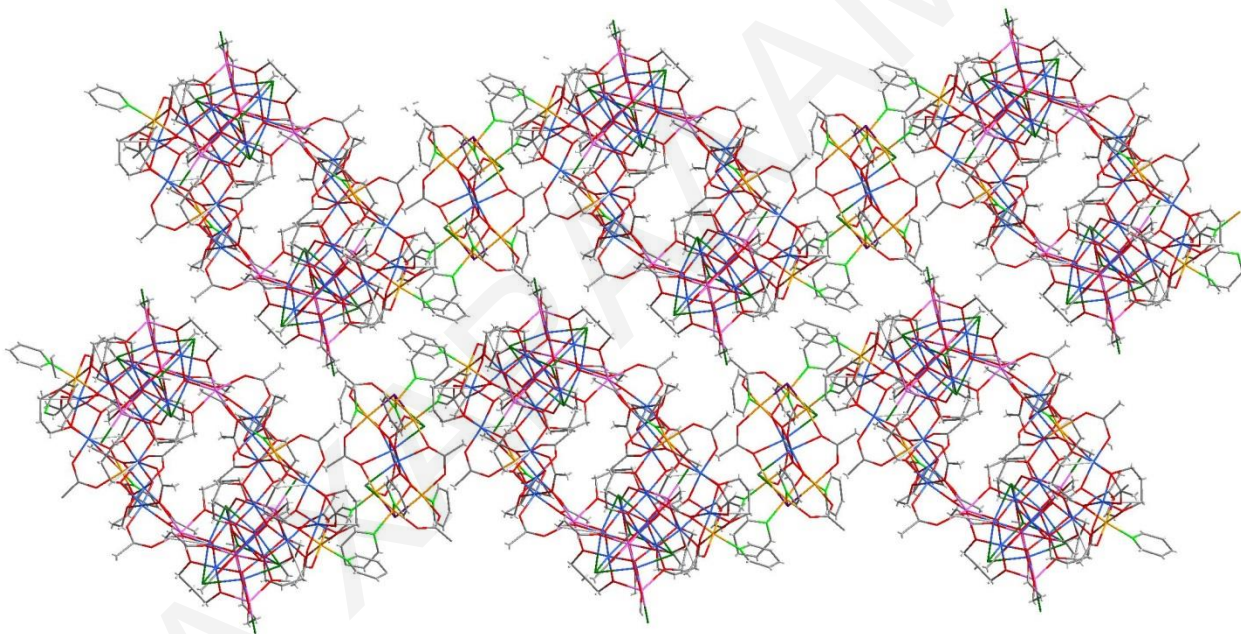
Το οκταπυρηνικό κατιόν  $[\text{Mn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-Cl})_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_8]^{2+}$  που συγκρυσταλλώνει με τις ενώσεις **[1]** ή **[3]** αποτελείται από δύο υπομονάδες  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}_3(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Cl})_2]^{4+}$ , που μπορούν να περιγραφούν σαν παραμορφωμένα κυβάνια. Σε κάθε κυβάνιο, τα μεταλλοϊόντα συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  γέφυρας, μιας  $\mu_3\text{-OH}^-$  ομάδας και δύο  $\mu_3\text{-Cl}^-$  ιόντων. Η περιφερειακή υποκατάσταση κάθε κυβανίου συμπληρώνεται από δύο *syn-syn*- $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  κι ένα  $\eta^2:\eta^1:\mu^3\text{-O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστάτες, καθώς επίσης και τέσσερα μόρια πυριδίνης (που εντάσσονται στα ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ). Μεταξύ των δύο κυβανίων σχηματίζεται μια  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2]^{2+}$  υπομονάδα, η οποία προκύπτει από τη γεφύρωση των δύο κυβανίων μέσω των  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}$  πλευρών τους. Περιφερειακά τα δύο κυβάνια συνδέονται μέσω δύο *syn-syn*- $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  και δύο  $\eta^2:\eta^1:\mu^3\text{-O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστατών.



**Σχήμα 3.2-7:** Η κρυσταλλική δομή του κατιόντος **[2]**. Οι μωβ γραμμές χρησιμοποιούνται για να δοθεί έμφαση στην τοπολογία του δομικού πυρήνα.

Ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών των ενώσεων **[1]**, **[2]** και **[3]** και ιδιαίτερα η πλήρης αποπρωτονίωση των  $\text{pd}^{2-}/\text{mpd}^{2-}$  και  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  υποκαταστατών βρέθηκε από (α) τα μήκη δεσμών (Mn-O και C-O), (β) υπολογισμούς BVS των ατόμων οξυγόνου των υποκαταστατών (Πίνακες Π1-1 και Π1-2 στο Παραρτημα Ι) και (γ) ισοστάθμιση φορτίων των ενώσεων.

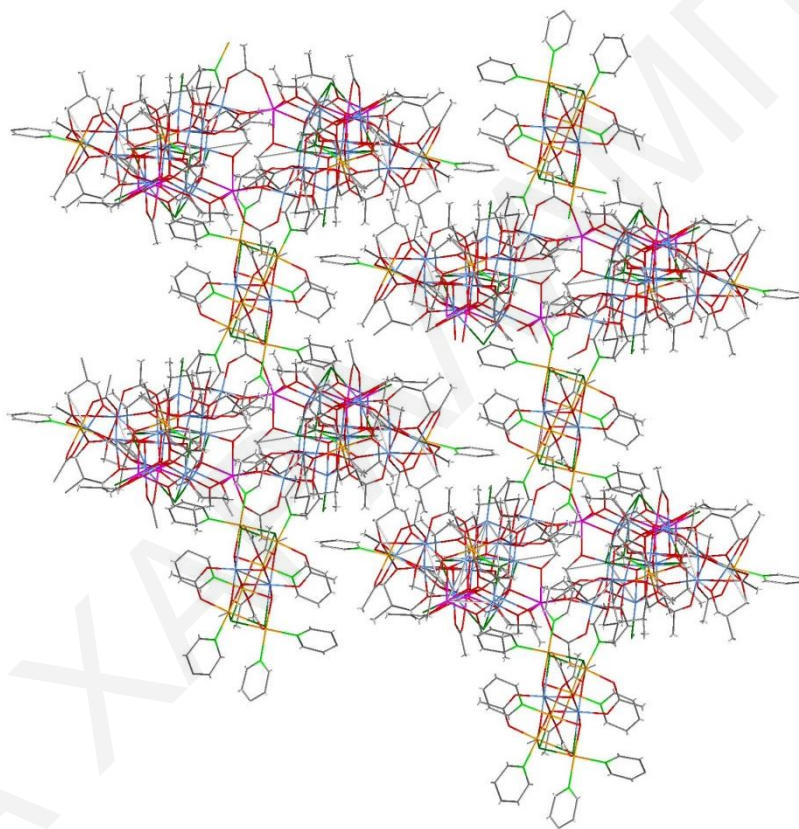
Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο διευθετούνται τα μόρια του ανιόντος [1] στον κρύσταλλο φανερώνει ότι αυτά είναι παράλληλα μεταξύ τους. Μεταξύ των ανιόντων αυτών βρίσκονται τα μόρια του κατιόντος [2] τα οποία επίσης διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους (σχήμα 3.2-8). Μία εξέταση των αποστάσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων της κάθε μονάδας φανέρωσε ότι: α) Η μικρότερη απόσταση δύο μεταλλοϊόντων δύο διαφορετικών ανιόντων είναι 6.373 Å και εντοπίζεται μεταξύ δύο ιόντων Mn που προέρχονται από το δακτύλιο του ενός και το υπερτετράεδρο του άλλου (Mn1...Mn17), β) Η μικρότερη απόσταση δύο μεταλλοϊόντων δύο διαφορετικών κατιόντων είναι 11.353 Å και εντοπίζεται μεταξύ δύο ιόντων Ni (Ni3...Ni3) και γ) Η μικρότερη απόσταση δύο μεταλλοϊόντων μεταξύ ενός ανιόντος και ενός κατιόντος είναι 7.233 Å και εντοπίζεται μεταξύ ενός ιόντος Mn προερχόμενο από το υπερτετράεδρο του ανιόντος και ενός ιόντος Ni του κατιόντος (Mn17...Ni5).



**Σχήμα 3.2-8:** Απεικόνιση του τρόπου με τον οποίο διευθετούνται οι ενώσεις [1] και [2] στον κρύσταλλο ως προς ως προς τον άξονα *b*.

Ο τρόπος με τον οποίο συγκρυσταλλώνουν τα μόρια [3] και [2] στον κρύσταλλο παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2-9. Όπως παρατηρείται, τα ανιόντα [3] διευθετούνται σε δύο επίπεδα τύπου ABAB. Το ανιόντα του επιπέδου A τοποθετούνται πάνω και κάτω από τα κενά που σχηματίζονται από τα ανιόντα του επιπέδου B. Τα ανιόντα κάθε επιπέδου τοποθετούνται το ένα κάτω από το άλλο, έχοντας τον ίδιο προσανατολισμό. Κάθε κενό που σχηματίζεται σε κάθε επίπεδο «γεμίζει» από ένα κατιόν [2]. Τα κατιόντα [2] διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους στον κρύσταλλο. Μία εξέταση των αποστάσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων της κάθε

μονάδας φανέρωσε ότι: α) Η μικρότερη απόσταση δύο μεταλλοϊόντων δύο διαφορετικών ανιόντων είναι 6.88 Å και εντοπίζεται μεταξύ δύο ιόντων Mn που προέρχονται από το δακτύλιο του ενός και το υπερτετράεδρο του άλλου (Mn2···Mn13), β) Η μικρότερη απόσταση δύο μεταλλοϊόντων δύο διαφορετικών κατιόντων είναι 12.131 Å και εντοπίζεται μεταξύ δύο ιόντων Ni (Ni3···Ni3) και γ) Η μικρότερη απόσταση δύο μεταλλοϊόντων μεταξύ ενός ανιόντος κι ενός κατιόντος είναι 7.057 Å και εντοπίζεται μεταξύ ενός ιόντος Mn προερχόμενο από το υπερτετράεδρο του ανιόντος και ενός ιόντος Ni του κατιόντος (Mn13···Ni4).



**Σχήμα 3.2-9:** Απεικόνιση του τρόπου με τον οποίο διευθετούνται οι ενώσεις [2] και [3] στον κρύσταλλο ως προς ως προς τον άξονα c.

**Πίνακας 3.2-3:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [1][2]

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(8)	2.933(2)	Mn(3)-O(12)	2.192(4)
Mn(1)-Ni(1)	3.119(2)	Mn(3)-O(39)	2.204(4)
Mn(2)-Mn(3)	2.887(2)	Mn(4)-O(12)	1.882(4)
Mn(3)-Mn(4)	2.884(2)	Mn(4)-O(1)	1.905(4)
Mn(4)-Mn(5)	2.971(2)	Mn(4)-O(13)	1.929(4)
Mn(5)-Mn(6)	2.902(2)	Mn(4)-O(14)	1.958(4)
Mn(5)-Mn(7)	3.233(2)	Mn(4)-O(40)	2.177(4)



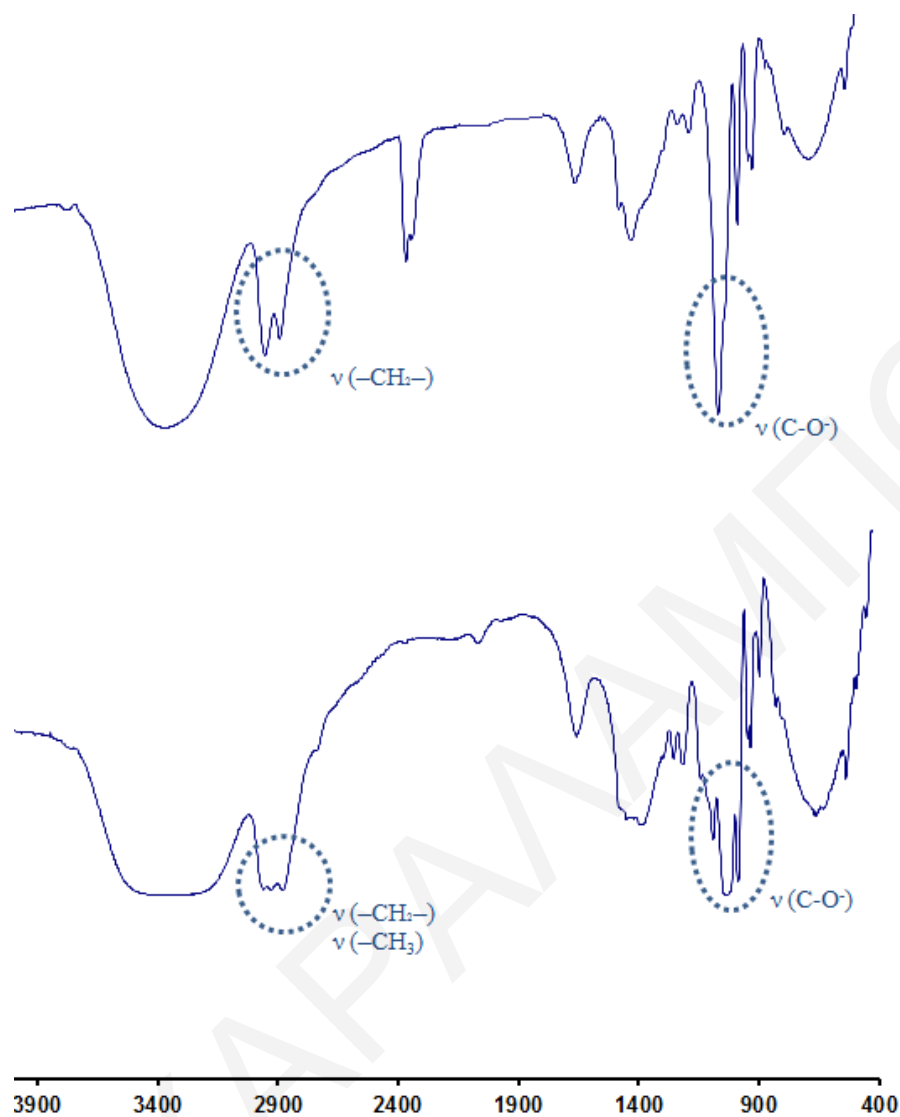
Mn(6)-Mn(7)	2.887(2)	Mn(4)-O(37)	2.363(4)
Mn(10)-Mn(11)	3.173(2)	Mn(5)-O(15)	1.893(4)
Mn(11)-Mn(12)	3.158(2)	Mn(5)-O(2)	1.906(4)
Mn(11)-Mn(18)	3.170(2)	Mn(5)-O(14)	1.922(4)
Mn(15)-Mn(17)	3.170(2)	Mn(5)-O(13)	1.972(4)
Mn(16)-Mn(17)	3.158(2)	Mn(5)-O(44)	2.182(4)
Mn(17)-Mn(18)	3.184(2)	Mn(5)-O(52)	2.358(3)
Mn(19)-Mn(19)'	2.813(2)	Mn(6)-O(2)	1.878(4)
Mn(19)-Ni(4)	2.953(2)	Mn(6)-O(46)	1.926(4)
Mn(19)-Ni(5)	2.977(2)	Mn(6)-O(16)	1.953(4)
Mn(1)-O(8)	1.862(4)	Mn(6)-O(45)	1.980(4)
Mn(1)-O(9)	1.926(4)	Mn(6)-O(15)	2.187(4)
Mn(1)-O(19)	1.946(4)	Mn(6)-O(48)	2.202(4)
Mn(1)-O(32)	1.949(4)	Mn(7)-O(17)	1.867(3)
Mn(1)-O(57)	2.175(4)	Mn(7)-O(2)	1.913(3)
Mn(1)-O(36)	2.335(4)	Mn(7)-O(16)	1.951(4)
Mn(2)-O(10)	1.864(4)	Mn(7)-O(50)	1.981(4)
Mn(2)-O(1)	1.925(4)	Mn(7)-O(49)	2.177(4)
Mn(2)-O(11)	1.961(4)	Mn(7)-O(52)	2.226(4)
Mn(2)-O(35)	1.970(5)	Mn(8)-O(18)	1.866(4)
Mn(2)-O(38)	2.146(4)	Mn(8)-O(9)	1.933(4)
Mn(2)-O(37)	2.228(4)	Mn(8)-O(19)	1.934(4)
Mn(3)-O(1)	1.875(4)	Mn(8)-O(55)	1.937(4)
Mn(3)-O(42)	1.914(4)	Mn(8)-O(56)	2.147(4)
Mn(3)-O(11)	1.948(4)	Mn(8)-O(53)	2.376(4)
Mn(3)-O(41)	2.004(4)	Mn(9)-O(47)	2.163(5)
Mn(9)-O(21)	2.198(4)	Mn(15)-O(20)	1.892(4)
Mn(9)-O(30)	2.222(4)	Mn(15)-O(3)	1.907(4)
Mn(9)-O(22)	2.231(4)	Mn(15)-O(6)	1.918(4)
Mn(9)-O(3)	2.299(4)	Mn(15)-Cl(1)	2.648(2)
Mn(9)-O(48)	2.371(3)	Mn(15)-Cl(2)	2.766(2)
Mn(10)-O(22)	1.872(4)	Mn(16)-O(26)	1.880(3)
Mn(10)-O(23)	1.901(4)	Mn(16)-O(27)	1.887(4)
Mn(10)-O(3)	1.907(3)	Mn(16)-O(5)	1.924(4)
Mn(10)-O(4)	1.932(4)	Mn(16)-O(6)	1.952(3)
Mn(10)-Cl(2)	2.671(2)	Mn(16)-Cl(1)	2.643(2)
Mn(10)-Cl(4)	2.673(2)	Mn(16)-Cl(3)	2.699(2)
Mn(11)-O(24)	2.131(4)	Mn(17)-O(27)	2.133(4)
Mn(11)-O(23)	2.137(4)	Mn(17)-O(20)	2.138(4)
Mn(11)-O(28)	2.150(4)	Mn(17)-O(29)	2.178(4)
Mn(11)-O(4)	2.179(4)	Mn(17)-O(6)	2.182(4)
Mn(11)-Cl(5)	2.324(2)	Mn(17)-Cl(6)	2.345(2)
Mn(12)-O(25)	1.864(4)	Mn(18)-O(28)	1.891(4)
Mn(12)-O(24)	1.890(4)	Mn(18)-O(29)	1.903(4)
Mn(12)-O(5)	1.911(3)	Mn(18)-O(6)	1.907(3)
Mn(12)-O(4)	1.926(3)	Mn(18)-O(4)	1.913(4)

Mn(12)-Cl(4)	2.692(2)	Mn(18)-Cl(3)	2.610(2)
Mn(12)-Cl(3)	2.706(2)	Mn(18)-Cl(2)	2.677(2)
Mn(13)-O(43)	2.201(4)	Mn(19)-O(71) <sup>*</sup>	1.878(4)
Mn(13)-O(25)	2.207(4)	Mn(19)-O(71)	1.883(4)
Mn(13)-O(26)	2.228(4)	Mn(19)-O(62)	1.930(4)
Mn(13)-O(31)	2.237(4)	Mn(19)-O(7)	1.944(4)
Mn(13)-O(5)	2.291(3)	Mn(19)-O(61)	2.211(4)
Mn(13)-O(39)	2.306(4)	Mn(19)-Cl(7)	2.768(2)
Mn(13)-O(41)	2.463(3)	Ni(1)-O(34)	2.021(5)
Mn(14)-O(31)	1.863(4)	Ni(1)-O(10)	2.040(4)
Mn(14)-O(30)	1.879(4)	Ni(1)-O(33)	2.051(4)
Mn(14)-O(5)	1.925(4)	Ni(1)-O(8)	2.062(4)
Mn(14)-O(3)	1.941(3)	Ni(1)-N(1)	2.083(6)
Mn(14)-Cl(4)	2.701(2)	Ni(1)-O(36)	2.131(4)
Mn(14)-Cl(1)	2.752(2)	Ni(2)-O(51)	2.029(4)
Mn(15)-O(21)	1.880(4)	Ni(2)-O(17)	2.038(4)
Ni(2)-O(54)	2.067(4)	Ni(4)-N(5)	2.061(5)
Ni(2)-O(18)	2.071(4)	Ni(4)-O(7)	2.075(4)
Ni(2)-N(2)	2.087(4)	Ni(4)-O(71)	2.125(4)
Ni(2)-O(53)	2.096(4)	Ni(4)-Cl(8)	2.313(4)
Ni(3)-O(7)	2.026(4)	Ni(5)-N(6)	2.035(5)
Ni(3)-O(58)	2.032(4)	Ni(5)-O(71)	2.056(4)
Ni(3)-N(4)	2.062(5)	Ni(5)-O(63)	2.066(4)
Ni(3)-N(3)	2.093(5)	Ni(5)-O(61)	2.114(4)
Ni(3)-Cl(8)	2.348(4)	Ni(5)-O(65)	2.245(4)
Ni(3)-Cl(7)	2.553(2)	Ni(5)-Cl(8)	2.245(4)
Ni(4)-O(59)	2.012(4)	Ni(5)-Cl(7)	2.509(2)
Ni(4)-O(60)	2.040(4)		

<sup>\*\*</sup>Οι γωνίες για τα ιόντα [1][2], όπως και τα μήκη δεσμών και οι γωνίες για τα ιόντα [3][2] παρατίθενται στους πίνακες Π1-3 και Π1-4 του παραρτήματος I, αντίστοιχα.

### 3.2.1.2. Χαρακτηρισμός των ενώσεων [1][2] και [3][2]·6H<sub>2</sub>O με φασματοσκοπία υπερέθρου

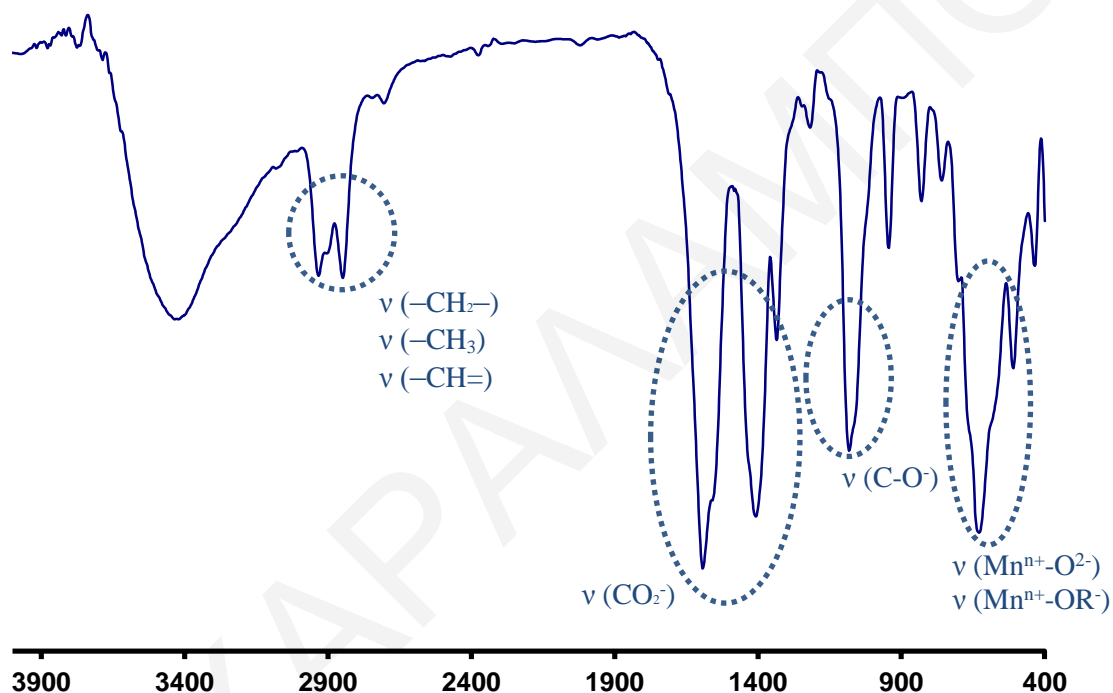
Πριν να περιγραφούν τα φάσματα υπερέθρου των ενώσεων κρίνεται απαραίτητο να γίνει αναφορά στα φάσματα υπερέθρου για τους υποκαταστάτες H<sub>2</sub>pd και H<sub>2</sub>mpd. Τα φάσματα υπερέθρου των δύο υποκαταστατών παρουσιάζουν μια ευρεία απορρόφηση περίπου στους 3340 cm<sup>-1</sup> που είναι χαρακτηριστική της δόνησης του δεσμού O-H. Στην περιοχή 2890-2950 cm<sup>-1</sup> εμφανίζονται δύο κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης των ομάδων -CH<sub>2</sub>- (και -CH<sub>3</sub> για τον H<sub>2</sub>mpd) των διολών. Τέλος, στους ~1050 cm<sup>-1</sup> υπάρχει μια ισχυρή ταινία απορρόφησης η οποία αποδίδεται στις δονήσεις των δεσμών C-OH (σχήμα 3.2-10).



**Σχήμα 3.2-10:** Φάσματα υπέρυθρου για τους υποκαταστάτες  $H_2pd$  και  $H_2mpd$ .

Λόγω της μεγάλης ομοιότητας των ενώσεων **[1][2]** και **[3][2]·6H<sub>2</sub>O** περιγράφεται στη συνέχεια μόνο το φάσμα υπέρυθρου της ένωσης **[1][2]**. Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.2.11, το φάσμα υπέρυθρου της ένωσης εμφανίζει στους 1560 και 1419  $cm^{-1}$  δύο κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της  $COO^-$  ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης) των οξικών υποκαταστατών. Επίσης, στους 2931 και 2854  $cm^{-1}$  εμφανίζονται δύο κορυφές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων τάσης των δεσμών C-H που υπάρχουν στις  $-CH_2-$  ομάδες της 1,3-προπανοδιόλης, στις  $-CH_3$  ομάδες των οξικών υποκαταστατών και στους δεσμούς  $-CH=$  των μορίων πυριδίνης. Η επιβεβαίωση της ένταξης της  $H_2pd$  στο μόριο προήλθε από την εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής του δεσμού C-O, στους 1087  $cm^{-1}$ . Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 530-

$718\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις των δεσμών  $\text{Mn}^{n+}\text{-O}^{2-}$  και  $\text{Mn}^{n+}\text{-OR}^-$  (της προπανοδιόλης). Έτσι, η απόδοση των χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος υπερόθρου οδήγησε στα συμπεράσματα ότι η ένωση αυτή περιέχει τον υποκαστάτη 1,3-προπανοδιόλη και πιθανόν να είναι ένα καινούργιο μόριο. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε από τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής της ένωσης με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων.

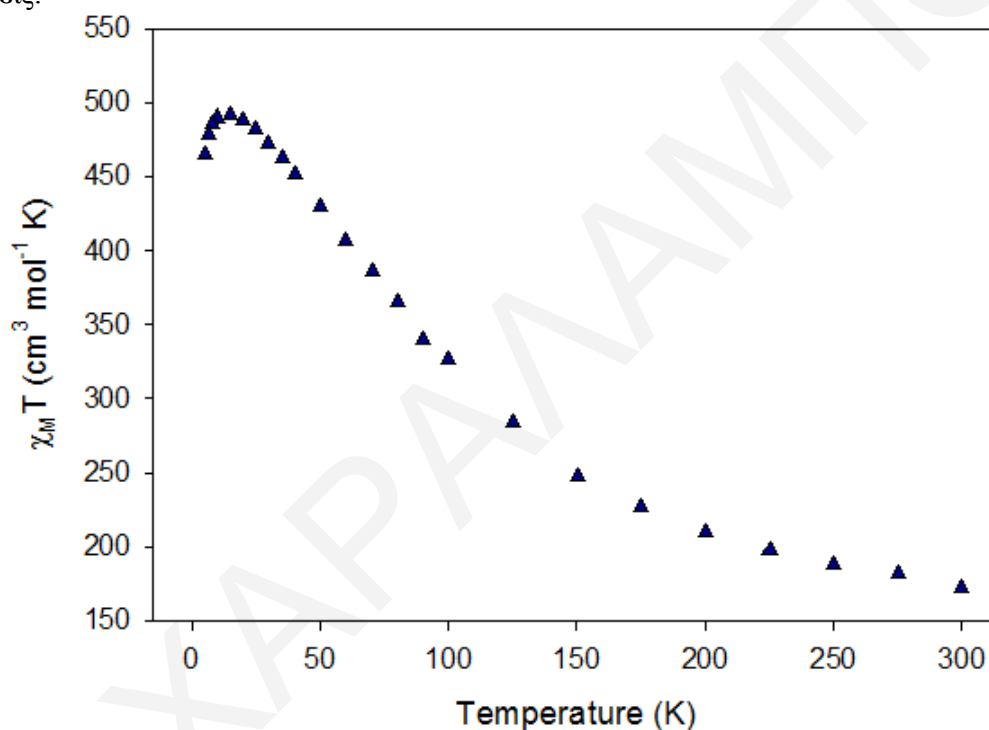


**Σχήμα 3.2-11:** Φάσμα υπερόθρου για τις ενώσεις [1][2].

### 3.2.1.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [1][2]·4CH<sub>3</sub>CN

Για το μίγμα ενώσεων [1][2]·4CH<sub>3</sub>CN πραγματοποιήθηκαν dc μελέτες, παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1T σε περιοχή θερμοκρασιών 5-300 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα  $\chi_M T$  vs  $T$  που φαίνεται στο σχήμα 3.2-12. Όπως φαίνεται στο σχήμα, η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  για την ένωση αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας, από την τιμή  $172.14\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$  στους 300 K μέχρι τη τιμή  $492.00\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$  στους 15 K και έπειτα μειώνεται απότομα μέχρι την τιμή  $465.12\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$  στους 5 K. Η τιμή του

γινόμενου  $\chi_M T$  που υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο μοναδικού σπιν, για τριάντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , οκτώ  $\text{Mn}^{\text{II}}$  και δέκα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  μη αλληλεπιδρώντα ιόντα, βρέθηκε ίση με  $135 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Το γεγονός ότι η τιμή του  $\chi_M T$  που υπολογίστηκε είναι μικρότερη από την τιμή που βρέθηκε από τις μετρήσεις, σε συνδυασμό με το συνολικό σχήμα του διαγράμματος  $\chi_M T$  συναρτήσει της  $T$  φανερώνει ότι μεταξύ των μεταλλοϊόντων αναπτύσσονται κυρίως σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Μάλιστα, η εμφάνιση μέγιστου με τόσο υψηλή τιμή, αποτελεί ισχυρή ένδειξη για υψηλή τιμή σπιν στη βασική κατάσταση για μια από τις δύο ενώσεις ή και για τις δύο ενώσεις.



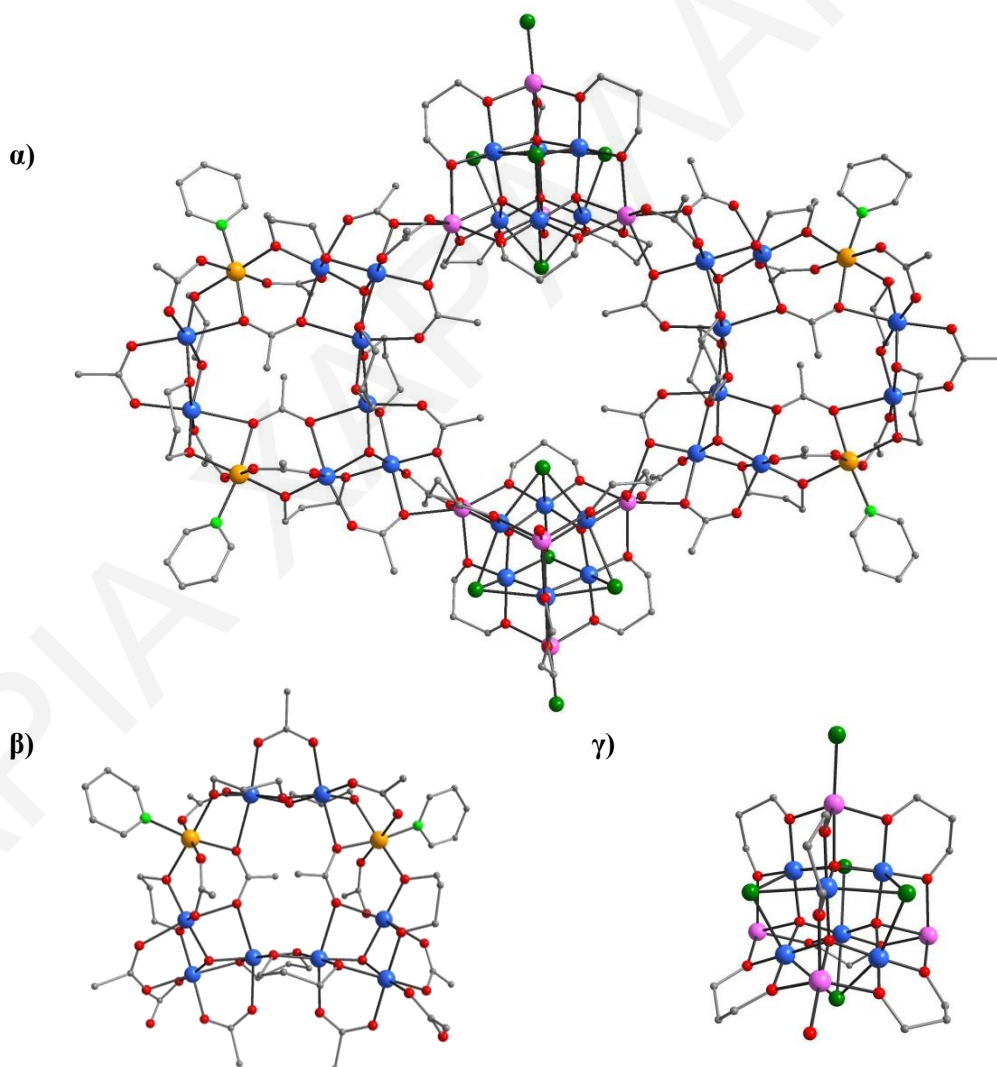
**Σχήμα 3.2-12:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για τις ενώσεις [1] και [2], υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως  $0.1 \text{ T}$ .

Δυστυχώς, το γεγονός ότι οι ενώσεις [1] και [2] κρυσταλλώνουν μαζί και αποτελούνται από παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα τα οποία μπορούν να συνεισφέρουν στη συνολική τιμή του σπιν, κάνει δύσκολη την εξαγωγή συμπερασμάτων για τη βασική κατάσταση του σπιν καθεμίας από τις ενώσεις ξεχωριστά.

Έτσι αποφασίστηκε η προσπάθεια απομόνωσης των δύο ενώσεων ως ξεχωριστές πλειάδες με σκοπό τη μελέτη των μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Αυτό έγινε κατορθωτό καθώς απομονώθηκαν οι ενώσεις [4]  $\cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 12 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  και [5] που έχουν παρόμοιες δομές με τις [1] και [2] αντίστοιχα. Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων αυτών συζητείται στις επόμενες παραγράφους.

3.2.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O3.2.2.1. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O

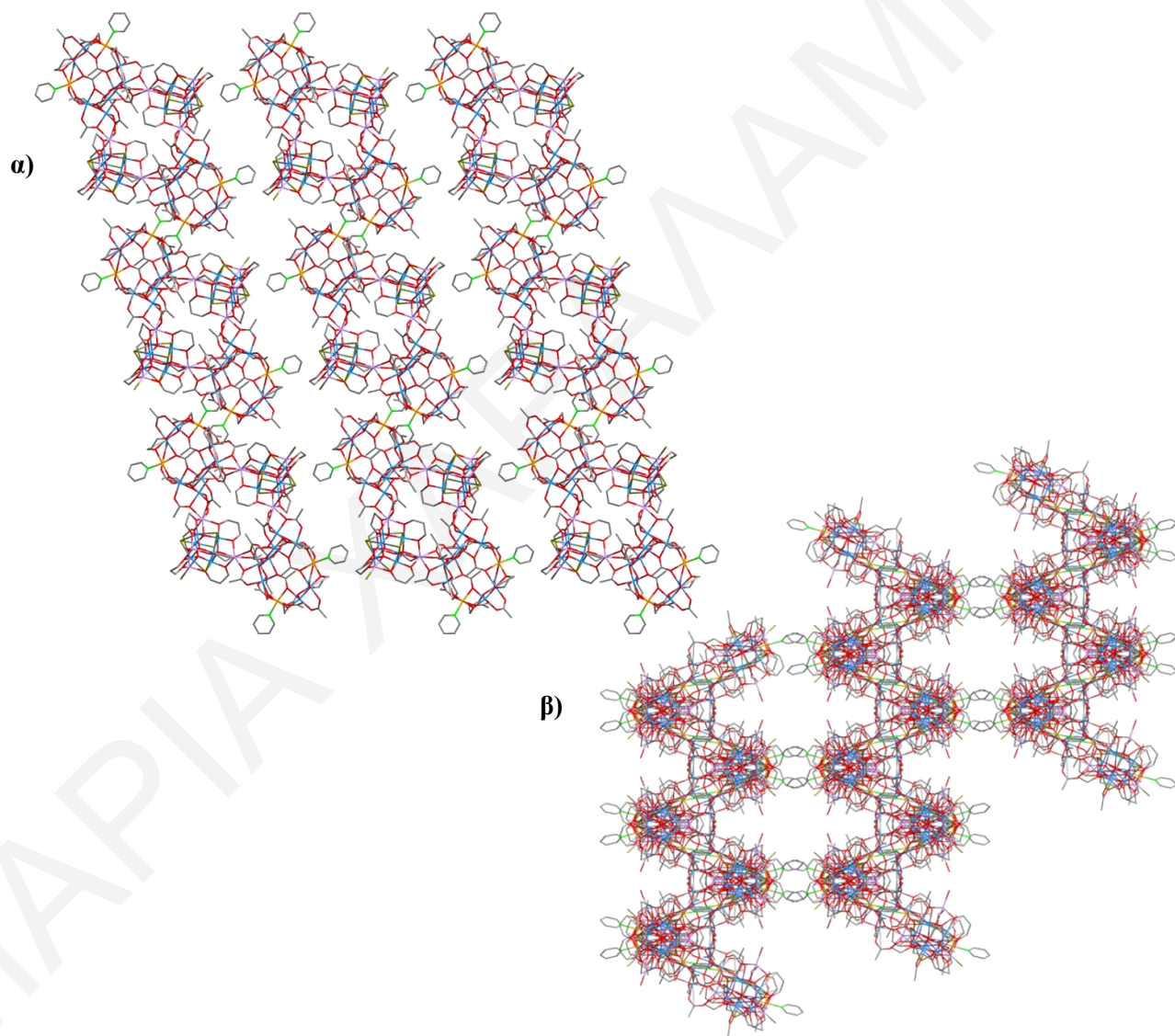
Μετά από πολλές συνθετικές προσπάθειες έγινε κατορθωτή η απομόνωση της ανεξάρτητης πλειάδας του Mn<sub>36</sub>Ni<sub>4</sub>pd που φαίνεται στο σχήμα 3.2-13. Η ουδέτερα φορτισμένη ένωση [Mn<sub>36</sub>Ni<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>26</sub>(pd)<sub>24</sub>(py)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου I2/a. Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης φανέρωσε ότι πρόκειται για μια νέα πλειάδα με τοπολογία δακτυλίου αποτελούμενου από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα. Όπως και η ένωση [1], η ένωση [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O αποτελείται από 28 ιόντα Mn<sup>III</sup>, 8 ιόντα Mn<sup>II</sup> και 4 ιόντα Ni<sup>II</sup>, όπως βρέθηκε από υπολογισμούς BVS<sup>[170,174,175]</sup> (πίνακας 3.2-4), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.2-5) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης.



**Σχήμα 3.2-13:** Η κρυσταλλική δομή (α) της ένωσης [4], (β) του δακτυλίου [Mn<sub>8</sub>Ni<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(pd)<sub>6</sub>(py)<sub>2</sub>] και (γ) της υπερτετραπεδρικής υπομονάδας [Mn<sub>10</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>4</sub>Cl(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)(pd)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)].

Η ένωση, παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με την αρνητικά φορτισμένη ένωση [1]. Για το λόγο αυτό δεν θα γίνει λεπτομερής περιγραφή της κρυσταλλικής δομής της. Η μοναδική διαφορά μεταξύ των δύο ενώσεων εντοπίζεται στην περιφερειακή υποκατάσταση της δεκαπυρηνικής υπομονάδας με τοπολογία υπερτετραέδρου, όπου στην ένωση [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O εντάσσεται ένα μόριο H<sub>2</sub>O στη θέση ενός τερματικού ιόντος Cl<sup>-</sup> του ανιόντος [1]. Στη διαφορά αυτή οφείλεται και το διαφορετικό φορτίο μεταξύ των δύο ενώσεων.

Σημειώνεται ότι η ένωση [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O αποτελεί τη δεύτερη μεγαλύτερη σε πυρηνικότητα ετερομεταλλική πλειάδα του Mn και τη μεγαλύτερη ετερομεταλλική πλειάδα Mn/Ni που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα.<sup>[60, 62]</sup>



**Σχήμα 3.2-14:** (α) Η παράλληλη διεύθυνση της ένωσης [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O ως προς τον άξονα b, (β) Ο σχηματισμός ζικ-ζακ αλυσίδων μεταξύ των μορίων δύο διαφορετικών επιπέδων ως προς τον άξονα c.

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο διευθετείται η ένωση [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O στον κρύσταλλο, φανερώνει ότι τα μόρια διευθετούνται σε δύο επίπεδα τύπου ABAB. Σε κάθε επίπεδο τα μόρια έχουν τον ίδιο προσανατολισμό, όμως τα μόρια δύο διαφορετικών επιπέδων διευθετούνται αντιπαράλληλα μεταξύ τους, σχηματίζοντας ζικ ζακ αλυσίδες, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2-14β. Σημειώνεται ότι η μικρότερη απόσταση μεταξύ των μεταλλοϊόντων δύο γειτονικών Mn<sub>36</sub>Ni<sub>4</sub> πλειάδων είναι ίση με 7.185 Å και εντοπίζεται μεταξύ δύο ιόντων Mn που προέρχονται από το δακτύλιο της μίας και το υπερτετράεδρο της άλλης (Mn13···Mn17) πλειάδας. Παρά το γεγονός ότι τα γειτονικά Mn<sub>36</sub>Ni<sub>4</sub> μόρια βρίσκονται αρκετά κοντά μεταξύ τους δε φαίνεται να υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου που να συνδέουν άμεσα δύο γειτονικές πλειάδες. Παρόλα αυτά, αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ ατόμων των πλειάδων με μόρια νερού του κρυσταλλικού πλέγματος. Συγκεκριμένα, δύο τερματικά ιόντα Cl<sup>-</sup> και δύο άτομα O δύο διαφορετικών μ<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> υποκαταστατών, αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου με μόρια νερού που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης.

**Πίνακας 3.2-4:** Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O.

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
<b>Mn1</b>	<u>1.872</u>	1.713	1.798	1.448
<b>Mn2</b>	3.208	<u>2.934</u>	3.080	2.481
<b>Mn3</b>	3.221	<u>2.946</u>	3.093	2.492
<b>Mn4</b>	3.238	<u>2.962</u>	3.110	2.505
<b>Mn5</b>	3.313	<u>3.030</u>	3.181	2.562
<b>Mn6</b>	<u>1.814</u>	1.659	1.742	1.403
<b>Mn7</b>	3.190	<u>2.963</u>	3.077	2.350
<b>Mn8</b>	<u>1.632</u>	1.493	1.567	1.262
<b>Mn9</b>	3.433	<u>3.190</u>	3.312	2.638
<b>Mn10</b>	3.271	<u>3.042</u>	3.156	2.513
<b>Mn11</b>	3.327	<u>3.095</u>	3.210	2.555
<b>Mn12</b>	3.270	<u>3.038</u>	3.154	2.513
<b>Mn13</b>	3.244	<u>3.012</u>	3.129	2.494
<b>Mn14</b>	<u>2.015</u>	1.903	1.953	1.538
<b>Mn15</b>	3.234	<u>2.958</u>	3.105	2.502
<b>Mn16</b>	3.279	<u>2.999</u>	3.149	2.536
<b>Mn17</b>	3.252	<u>2.974</u>	3.122	2.515
<b>Mn18</b>	3.318	<u>3.035</u>	3.186	2.567
<b>Ni1</b>	2.856	2.643	2.725	<u>2.098</u>
<b>Ni2</b>	2.789	2.578	2.662	<u>2.057</u>



Πίνακας 3.2-5: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O

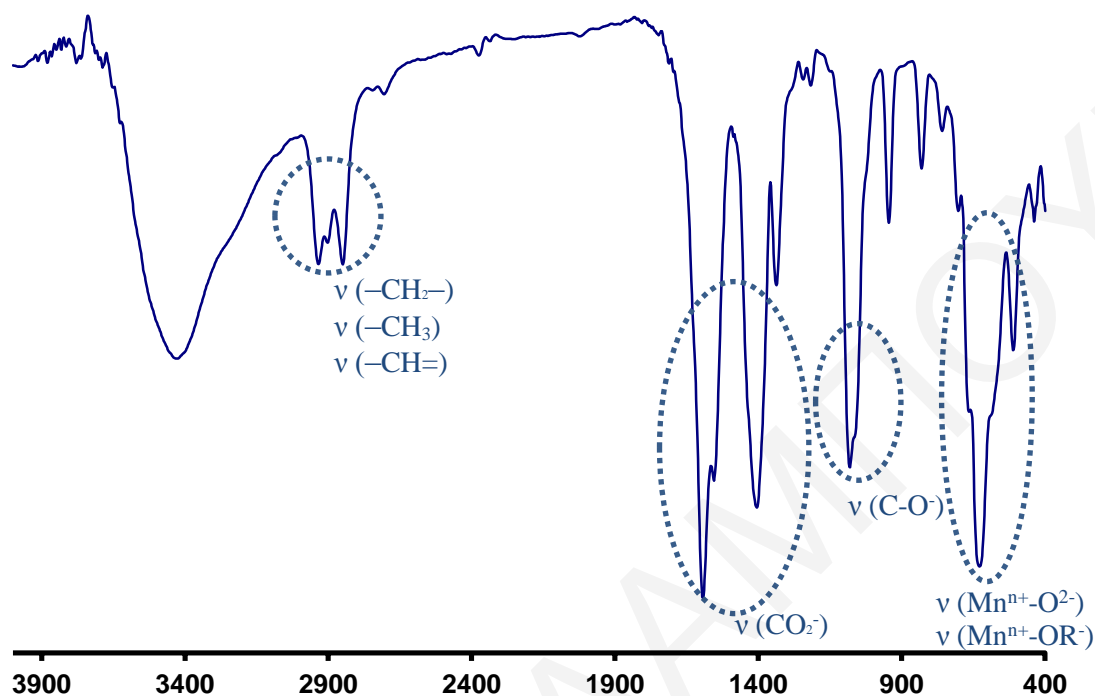
Μήκη Δεσμών			
Mn(2)-Mn(15)	2.885(2)	O(12)-Ni(1)	2.022(7)
Mn(2)-Mn(3)	2.905(2)	O(13)-Mn(15)	2.237(5)
Mn(3)-Mn(4)	2.955(2)	O(13)-Mn(3)	2.367(5)
Mn(4)-Mn(5)	2.884(2)	O(14)-Ni(1)	2.099(5)
Mn(4)-Mn(18)	3.235(2)	O(14)-Mn(16)	2.419(5)
Mn(5)-Mn(18)	2.869(2)	O(15)-Ni(1)	2.036(7)
Mn(7)-Mn(12)	3.228(2)	O(16)-Mn(16)	1.907(7)
Mn(8)-Mn(11)	3.159(2)	O(17)-Mn(16)	1.866(6)
Mn(8)-Mn(10)	3.169(2)	O(17)-Ni(1)	2.090(6)
Mn(8)-Mn(9)	3.172(2)	O(18)-Mn(16)	1.904(6)
Mn(11)-Mn(14)	3.153(2)	O(18)-Mn(17)	1.950(5)
Mn(13)-Mn(14)	3.145(2)	O(19)-Mn(16)	2.169(5)
Mn(16)-Mn(17)	2.940(2)	O(20)-Mn(17)	2.167(6)
N(1)-Ni(1)	2.056(7)	O(21)-Mn(17)	1.913(6)
N(2)-Ni(2)	2.093(6)	O(21)-Mn(16)	1.928(5)
O(1)-Mn(12)	1.852(5)	O(22)-Mn(17)	1.852(5)
O(1)-Mn(1)	2.217(5)	O(22)-Ni(2)	2.061(5)
O(2)-Mn(12)	1.893(5)	O(23)-Mn(17)	1.931(6)
O(2)-Mn(14)	2.144(5)	O(24)-Ni(2)	2.074(6)
O(3)-Mn(10)	1.872(5)	O(25)-Ni(2)	2.106(5)
O(3)-Mn(1)	2.200(7)	O(25)-Mn(17)	2.347(5)
O(4)-Mn(10)	1.882(7)	O(26)-Mn(18)	2.225(5)
O(4)-Mn(8)	2.129(6)	O(26)-Mn(4)	2.383(5)
O(5)-Mn(1)	2.165(7)	O(27)-Ni(2)	2.028(5)
O(6)-Mn(2)	1.896(7)	O(28)-Mn(18)	1.932(6)
O(7)-Mn(2)	2.191(5)	O(29)-Mn(18)	1.862(5)
O(7)-Mn(1)	2.330(6)	O(29)-Ni(2)	2.021(5)
O(8)-Mn(15)	2.194(5)	O(30)-Mn(18)	1.925(6)
O(9)-Mn(15)	1.952(6)	O(30)-Mn(5)	1.947(5)
O(9)-Mn(2)	1.956(5)	O(31)-Mn(18)	2.181(5)
O(10)-Mn(15)	1.860(6)	O(32)-Mn(5)	2.202(5)
O(10)-Ni(1)	2.036(5)	O(32)-Mn(6)	2.265(5)
O(11)-Mn(15)	1.937(7)	O(33)-Mn(5)	1.981(6)
O(33)-Mn(6)	2.497(6)	O(52)-Mn(18)	1.922(5)
O(34)-Mn(4)	2.209(6)	O(53)-Mn(9)	1.893(6)
O(35)-Mn(4)	1.848(6)	O(53)-Mn(13)	1.906(5)
O(35)-Mn(5)	2.179(5)	O(53)-Mn(7)	1.934(5)
O(36)-Mn(4)	1.916(5)	O(53)-Mn(6)	2.303(5)
O(36)-Mn(3)	1.949(6)	O(54)-Mn(10)	1.898(6)
O(37)-Mn(3)	1.915(5)	O(54)-Mn(12)	1.913(5)
O(37)-Mn(4)	1.943(6)	O(54)-Mn(7)	1.930(6)
O(38)-Mn(3)	1.877(7)	O(54)-Mn(1)	2.278(5)
O(38)-Mn(2)	2.188(5)	O(55)-Mn(11)	1.911(6)
O(39)-Mn(3)	2.177(6)	O(55)-Mn(9)	1.924(6)

O(40)-Mn(2)	1.991(6)	O(55)-Mn(10)	1.943(5)
O(40)-Mn(1)	2.446(5)	O(55)-Mn(8)	2.151(6)
O(41)-Mn(5)	1.885(7)	O(56)-Mn(11)	1.905(6)
O(42)-Mn(6)	2.210(8)	O(56)-Mn(13)	1.924(5)
O(43)-Mn(13)	1.885(5)	O(56)-Mn(12)	1.925(5)
O(43)-Mn(14)	2.125(5)	O(56)-Mn(14)	2.171(5)
O(44)-Mn(13)	1.865(5)	O(57)-Mn(8)	2.312(5)
O(44)-Mn(6)	2.204(5)	Mn(6)-O(47)	2.213(5)
O(45)-Mn(9)	1.864(6)	Mn(6)-O(53)	2.303(5)
O(45)-Mn(6)	2.236(7)	Mn(7)-Cl(2)	2.685(3)
O(46)-Mn(9)	1.833(7)	Mn(7)-Cl(4)	2.713(3)
O(46)-Mn(8)	2.172(7)	Mn(9)-O(45)	1.865(6)
O(47)-Mn(7)	1.874(6)	Mn(9)-Cl(4)	2.603(2)
O(47)-Mn(6)	2.213(5)	Mn(9)-Cl(1)	2.732(2)
O(48)-Mn(7)	1.877(5)	Mn(10)-Cl(3)	2.642(3)
O(48)-Mn(1)	2.205(6)	Mn(10)-Cl(4)	2.683(3)
O(49)-Mn(11)	1.863(7)	Mn(11)-Cl(1)	2.621(3)
O(49)-Mn(8)	2.157(8)	Mn(11)-Cl(3)	2.681(3)
O(50)-Mn(11)	1.893(6)	Mn(12)-Cl(2)	2.656(3)
O(50)-Mn(14)	2.132(7)	Mn(12)-Cl(3)	2.713(3)
O(51)-Mn(2)	1.882(7)	Mn(12)-Mn(14)	3.169(2)
O(51)-Mn(3)	1.906(5)	Mn(13)-O(44)	1.865(5)
O(51)-Mn(15)	1.933(6)	Mn(13)-Cl(2)	2.698(3)
O(52)-Mn(5)	1.854(6)	Mn(13)-Cl(1)	2.718(3)
O(52)-Mn(4)	1.914(5)	Mn(14)-Cl(5)	2.338(3)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O παρατίθενται στον πίνακα Π1-6 του παραρτήματος Ι.

### 3.2.2.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O με φασματοσκοπία υπερέθρου

Το φάσμα υπερέθρου της ένωσης [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2-15. Από το διάγραμμα αυτό γίνεται αντιληπτή η ένταξη του υποκαταστάτη 1,3-προπανοδιόλη στην ένωση, αφού παρατηρούνται στους 2934 και 2849 cm<sup>-1</sup> οι χαρακτηριστικές κορυφές της δόνησης τάσης των ομάδων -CH<sub>2</sub>- της διόλης όπως επίσης και η χαρακτηριστική κορυφή του δεσμού C-O<sup>-</sup> στους 1085 cm<sup>-1</sup>. Σημειώνεται επίσης ότι οι κορυφές στους 2934 και 2849 cm<sup>-1</sup> εμφανίζονται και λόγω των δονήσεων τάσης των -CH<sub>3</sub> και -CH= ομάδων των οξικών υποκαταστατών και των μορίων πυριδίνης, αντίστοιχα. Παράλληλα στους 1593 και 1404 cm<sup>-1</sup> παρατηρούνται δύο κορυφές, οι οποίες οφείλονται στη αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης της COO<sup>-</sup> ομάδα, των οξικών υποκαταστατών. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 530 -714 cm<sup>-1</sup>, οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των δεσμών Mn<sup>n+</sup>-O<sup>2-</sup> και Mn<sup>n+</sup>-OR<sup>-</sup> (της H<sub>2</sub>pd).



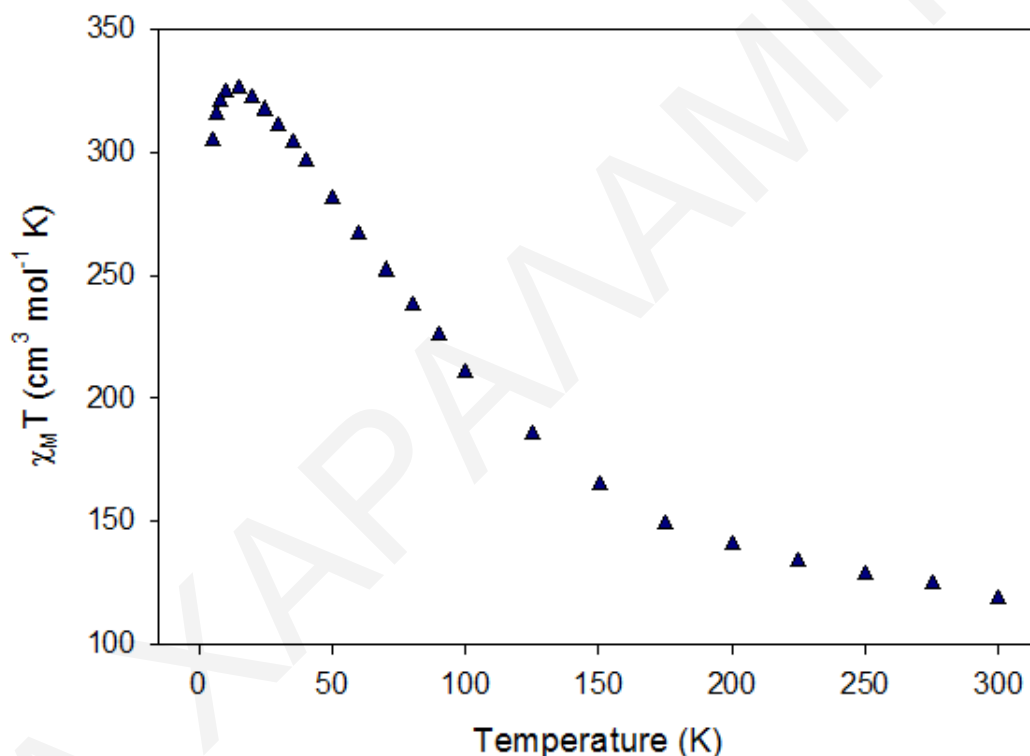
**Σχήμα 3.2-15:** Φάσμα υπερόθρου για την ένωση  $[4] \cdot 2CH_3CN \cdot 12.30H_2O$ .

### 3.2.2.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση $[4] \cdot 10H_2O$

Σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[4] \cdot 10H_2O$  πραγματοποιήθηκαν dc μελέτες, παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1 T σε περιοχή θερμοκρασιών 5 - 300 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα  $\chi_M T$  ως προς  $T$  που φαίνεται στο σχήμα 3.2-16. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει της  $T$ , η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  για την ένωση αυξάνεται από την τιμή  $118.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 300 K μέχρι την τιμή  $325.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 15 K και έπειτα μειώνεται απότομα μέχρι την τιμή  $304.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 5 K. Η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300 K, που υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο μοναδικού spin ( $g=2$ ), βρέθηκε ίση με  $123 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , για 28  $Mn^{III}$ , 8  $Mn^{II}$  και 4  $Ni^{II}$  μη αλληλεπιδρώντα ιόντα, τιμή που είναι λίγο μεγαλύτερη αυτής που βρέθηκε πειραματικά στους 300 K.

Η αύξηση της τιμής του  $\chi_M T$  με ελάττωση της θερμοκρασίας καθώς και γενικότερα το σχήμα της καμπύλης  $\chi_M T$  συναρτήσει της  $T$  φανερώνει την ύπαρξη κυρίως σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο μόριο. Μάλιστα, η ύπαρξη μεγίστου στους 15 K με τόσο μεγάλη τιμή,

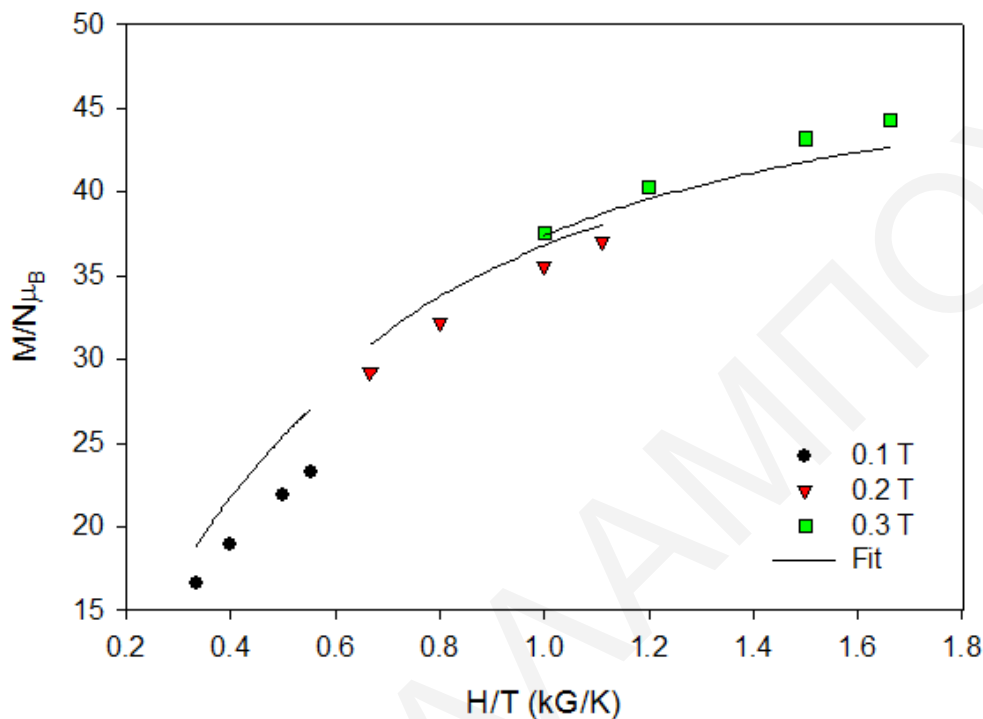
είναι ενδεικτική υψηλής τιμής σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση για την ένωση  $[4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 12.30\text{H}_2\text{O}$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε τιμές του  $S_T$  που κυμαίνονται μεταξύ 25 και 27, ανάλογα με την τιμή του  $g$  (η  $\chi_M T$  για  $S_T=25$  είναι  $325 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  για  $g=2$ , για  $S_T=26$  είναι  $326.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  για  $g=1.93$  και για  $S_T=27$  είναι  $326.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  για  $g=1.86$ ). Η απότομη μείωση της καμπύλης  $\chi_M T$  ως προς  $T$  σε θερμοκρασίες μικρότερες των 15 K, οφείλεται πιθανόν σε φαινόμενα σχάσης μηδενικού πεδίου (Zero Field Splitting, ZFS), σε φαινόμενα Zeeman ή/και σε ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που εκδηλώνονται στην παρουσία του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.



**Σχήμα 3.2-16:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $[4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει του πεδίου ( $H$ ) και της θερμοκρασία ( $T$ ) σε περιοχή θερμοκρασιών 1.8-10.0 K και περιοχή μαγνητικού πεδίου 1.0-70.00 kG. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο σχήμα 3.6-17, υπό τη μορφή γραφικής παράστασης της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N\mu_B$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$ , όπου  $M$ , η μαγνήτιση·  $N$ , η σταθερά Avogadro·  $\mu_B$ , η μαγνητόνη του Bohr και  $H$ , το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Για το διάγραμμα ανηγμένης μαγνήτισης της ένωσης αυτής χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα σε χαμηλά

πεδία ( $\leq 1.0$  T), για να αποφευχθούν προβλήματα λόγω της εμφάνισης χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων, παραπλήσιας ενέργειας με τη βασική κατάσταση.



**Σχήμα 3.2-17:** Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N\mu_B$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$  στα υποδεικνυόμενα μαγνητικά πεδία. Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) για  $S_T=26$  προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 3.2-1.

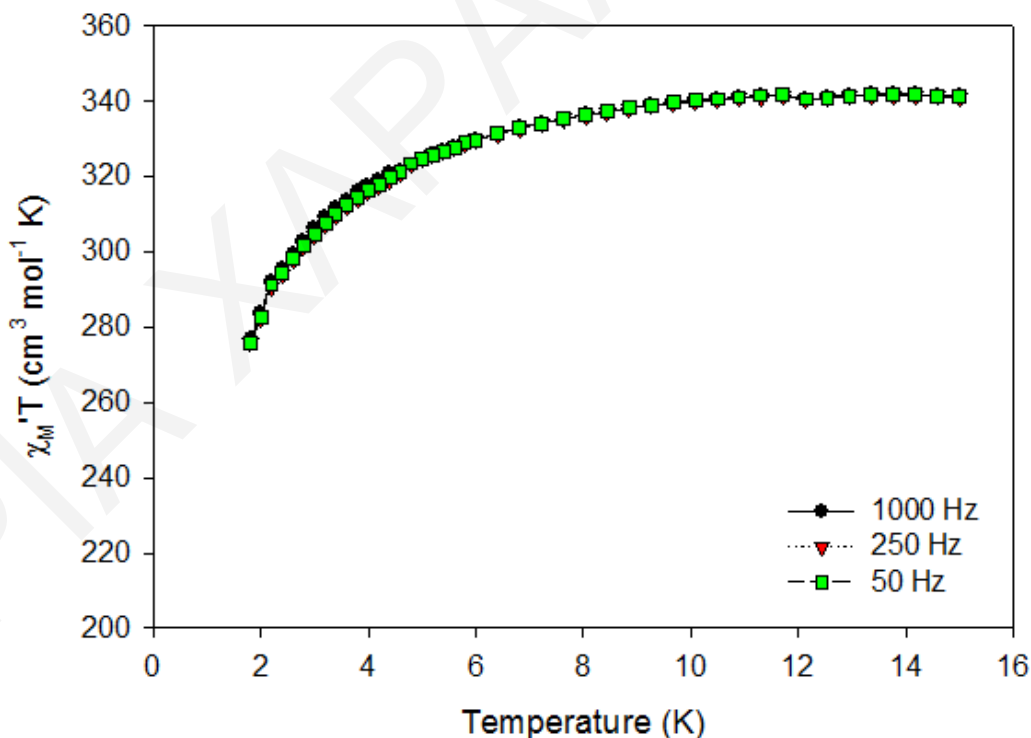
Για τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με τη χρήση του λογισμικού MAGNET. Το λογισμικό αυτό βασίζεται σε ένα θεωρητικό μοντέλο το οποίο υποθέτει ότι στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες και μαγνητικά πεδία κατοικείται μόνο η βασική κατάσταση. Το μοντέλο αυτό λαμβάνει υπόψη τη σχάση μαγνητικού πεδίου ( $D\hat{S}_z^2$ ) και τα φαινόμενα Zeeman. Η σχετική χαμιλτονιανή του σπιν περιγράφεται από την εξίσωση:

$$H = D\hat{S}_z^2 + g\mu_B\hat{S} \cdot H \quad \text{Εξίσωση 3.2-1}$$

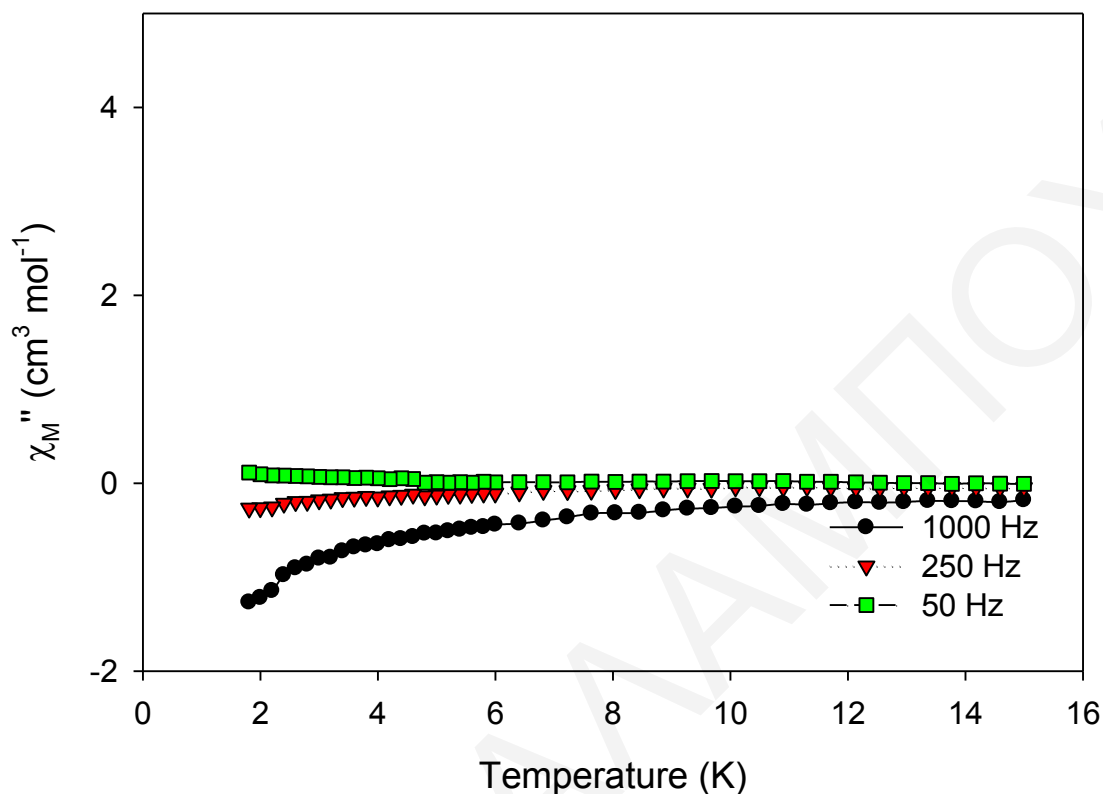
όπου  $D$ , η παράμετρος ZFS  $\hat{S}_z$ , ο τελεστής του σπιν  $\mu_0$ , η διαπερατότητα του κενού και  $H$ , η ένταση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Ικανοποιητικές προσομοιώσεις των πειραματικών δεδομένων για την ένωση  $[4]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  προέκυψαν από τις τιμές  $S_T = 25$ ,  $g = 2.03$ ,  $D = -0.007 \text{ cm}^{-1}$  ή  $S_T = 26$ ,  $g = 1.96$ ,  $D = -0.004 \text{ cm}^{-1}$  ή  $S_T = 27$ ,  $g = 1.91$ ,  $D = -0.004 \text{ cm}^{-1}$ . Συνοψίζοντας, οι μετρήσεις ανηγμένης μαγνήτισης φανέρωσαν ότι η ένωση  $[4]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

παρουσιάζει τιμή του σπιν στη βασική κατάστασή ίση με  $S = 26 \pm 1$  και πολύ μικρή τιμή της μαγνητοανισοτροπίας (D).

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από τις ac μελέτες μπορεί να επιβεβαιωθεί η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση που έχει προσδιοριστεί από dc μελέτες αλλά και να διαπιστωθεί η εμφάνιση αργής χαλάρωσης μαγνήτισης. Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.2-18), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M' T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρείται ότι το γινόμενο  $\chi_M' T$  ελαττώνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Με προέκταση του πλατό από τη θερμοκρασία  $T \sim 8$  K στους 0 K, λαμβάνεται μια τιμή ίση περίπου με  $\sim 340 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , η οποία αντιστοιχεί σε τιμές (α)  $S_T = 25$  και  $g = 2.05$ , (β)  $S_T = 26$  και  $g = 1.97$  και (γ)  $S_T = 27$  και  $1.90$ , επιβεβαιώνοντας την τιμή  $S_T = 26 \pm 1$  που προσδιορίστηκε από τις dc μελέτες. Τέλος, η ένωση αυτή δεν παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του 1.8 K (σχήμα 3.2-19).



**Σχήμα 3.2-18:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες

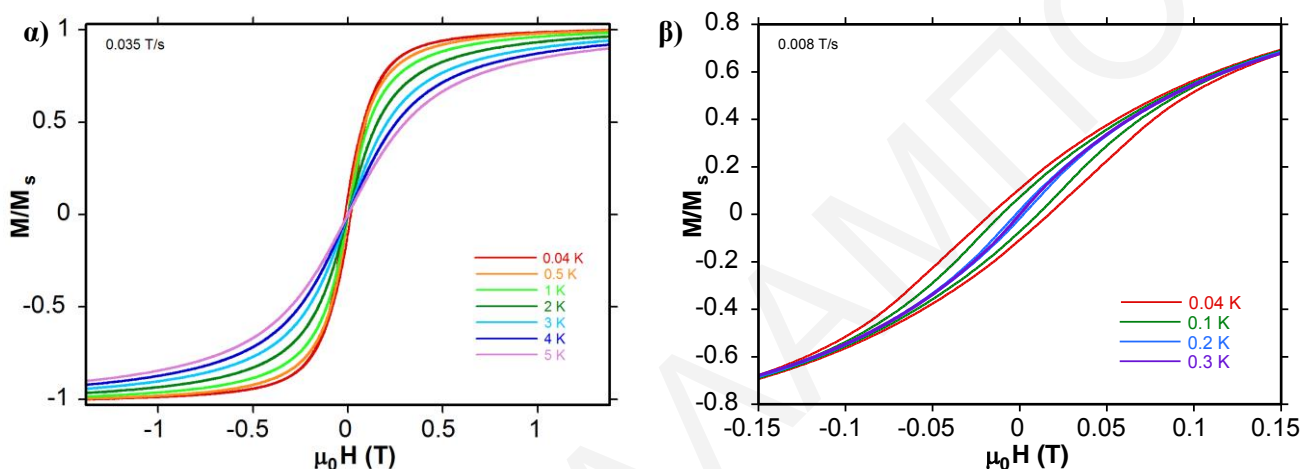


**Σχήμα 3.2-19:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[4] \cdot 10H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης  $3.5 \text{ G}$  στις υποδεικνυόμενες συχνότητες

Η μεγάλη τιμή του σπιν του μορίου οδήγησε σε ανάγκη περαιτέρω διερεύνησης της πιθανότητας να αποτελεί η  $[4] \cdot 2CH_3CN \cdot 12.30H_2O$  ένα νέο MMM, παρά το γεγονός ότι η ένωση δεν εμφανίζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας ( $T$ ). Έτσι πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνήτισης  $M$ , σε μονοκρυστάλλους της ένωσης, παρουσία σταθερής κατεύθυνσης του μαγνητικού πεδίου συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου. Αυτές οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό σταθερούς ρυθμούς σάρωσης  $0.035 \text{ T/s}$  (σχήμα 3.6-20α) και  $0.008 \text{ T/s}$  (σχήμα 3.6-20β) του μαγνητικού πεδίου. Από αυτές τις μετρήσεις βρέθηκε ότι η ένωση παρουσιάζει βρόχους υστέρησης σε θερμοκρασίες μικρότερες των  $0.3 \text{ K}$ , οι οποίοι παρουσιάζουν πολύ μικρό πλάτος (coercivity), συμπεριφορά η οποία δεν είναι χαρακτηριστική για MMM.

Έτσι, ανακεφαλαιώνοντας, η ένωση  $[4] \cdot 2CH_3CN \cdot 12.30H_2O$ , αν και παρουσιάζει υψηλή τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση, δεν εμφανίζει συμπεριφορά MMM. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην πολύ μικρή τιμή του  $D$  για την ένωση, όπως βρέθηκε από τα διαγράμματα της

αηγημένης μαγνήτισης. Η μικρή τιμή του D δεν αποτελεί έκπληξη για τη συγκεκριμένη ένωση αφού μελέτες σε ανάλογες ανεξάρτητες πλειάδες των  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}_4$  υπερτετραεδρικών υπομονάδων της ένωσης, έδειξαν ότι αυτοί οι δομικοί πυρήνες παρουσιάζουν  $D \sim 0 \text{ cm}^{-1}$  και δεν εμφανίζουν ιδιότητες MMM. Αξίζει τέλος να σημειωθεί ότι η τιμή  $S = 26 \pm 1$  για την ένωση  $[\mathbf{4}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 12.30\text{H}_2\text{O}$ , είναι η υψηλότερη που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα για ετερομεταλλικές πλειάδες.



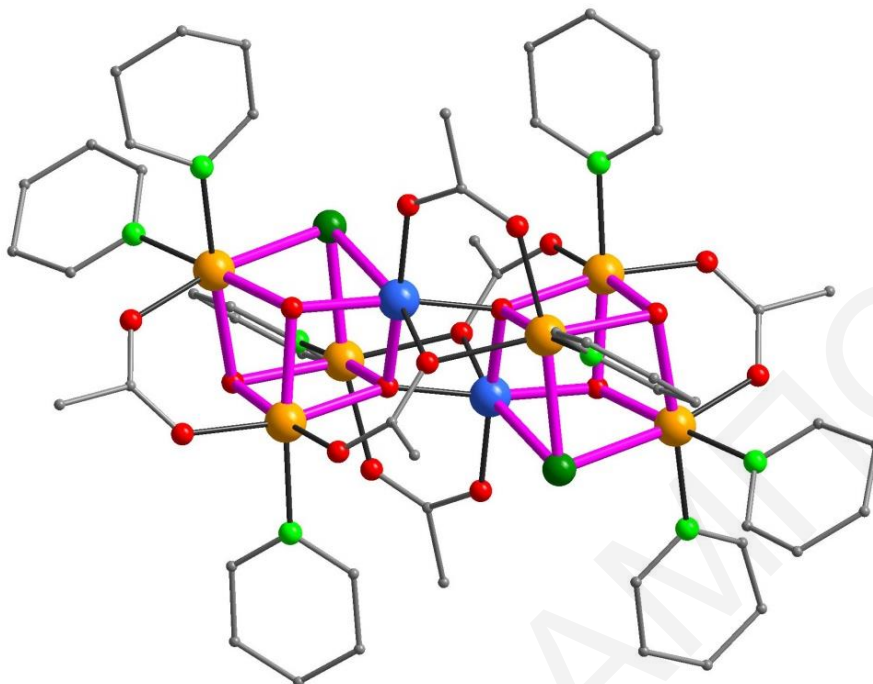
**Σχήμα 3.2- 20:** Η γραφική παράσταση της μαγνήτισης  $M/M_s$  συναρτήσει του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου  $\mu_0 H$ , σε διάφορες θερμοκρασίες, υπό σταθερό ρυθμό σάρωσης μαγνητικού πεδίου (**α**)  $0.035 \text{ T/s}$  και (**β**)  $0.008 \text{ T/s}$  για μονοκρυστάλλο της ένωσης  $[\mathbf{4}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 12.30\text{H}_2\text{O}$

### 3.2.3. Χαρακτηρισμός της ένωσης [5]

#### 3.2.3.1. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [5]

Μετά την επιτυχή απομόνωση της ανεξάρτητης πλειάδας  $\text{Mn}_{36}\text{Ni}_4$ , έγιναν και προσπάθειες σύνθεσης του αντισταθμιστικού κατιόντος της ένωσης [1]. Από τις προσπάθειες αυτές έγινε κατορθωτή η απομόνωση της ένωσης [5], η οποία κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου  $C2/c$ . Η ένωση αυτή έχει μοριακό τύπο  $[\text{Mn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_8](\text{ClO}_4)_2$  και η κρυσταλλική της δομή παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2-21. Η ένωση [5] περιέχει δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και 6 ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , όπως υπολογίστηκε από τους υπολογισμούς BVS<sup>[170,174,175]</sup> (πίνακας 3.2-6), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.2-8) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Όλα τα ιόντα Mn και Ni υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Τα δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης (Cl(1)-Mn1-O7), με τους Jahn-Teller άξονες των δύο ιόντων  $\text{Mn}^{\text{III}}$  της ένωσης να είναι παράλληλοι μεταξύ τους.





**Σχήμα 3.2-21:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [5] (Με τις ροζ χρώματος συνεχείς γραμμές δίνεται έμφαση στο σχηματισμό του δομικού πυρήνα δικυβανίου της)

**Πίνακας 3.2-6:** Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [5].

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
<b>Mn1</b>	3.192	<u>2.936</u>	3.070	2.431
<b>Ni1</b>	2.567	2.431	2.449	<u>1.794</u>
<b>Ni2</b>	3.270	3.149	3.113	<u>1.917</u>
<b>Ni3</b>	2.339	2.204	2.242	<u>1.697</u>

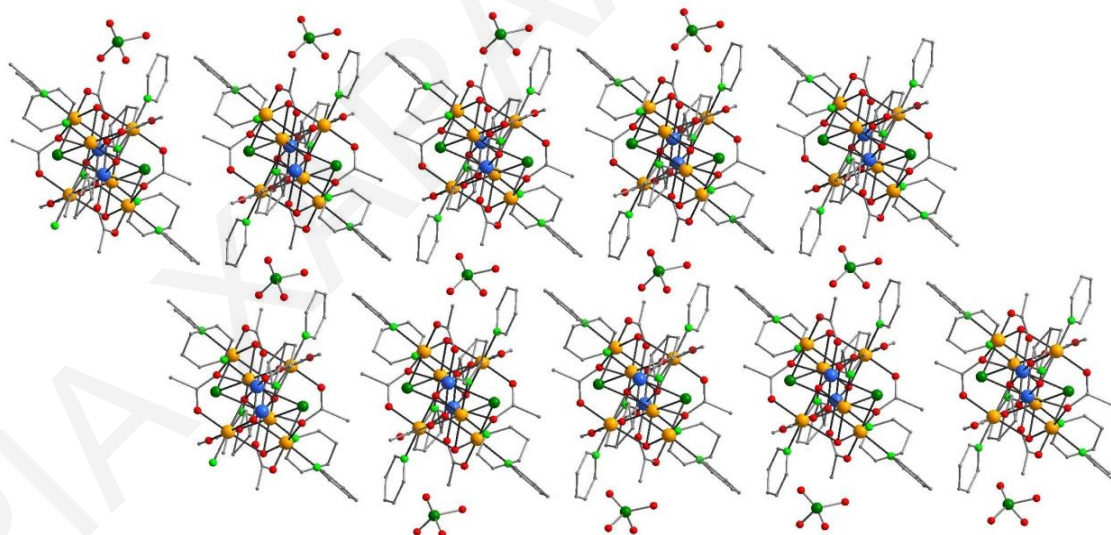
Η ένωση [5] παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με την αντισταθμιστική ένωση [2] των ενώσεων [1] και [3] και για το λόγο αυτό δε θα γίνει αναλυτική περιγραφή της κρυσταλλικής δομής της ένωσης. Η βασικότερη διαφορά των δύο ενώσεων εντοπίζεται στη γεφύρωση των τριών ιόντων Ni κάθε κυβανίου, όπου στην ένωση [5] ενώνονται μέσω μίας  $\mu_3$ -OH ομάδας, αντί μέσω ενός  $\mu_3$ -Cl<sup>-</sup> ιόντος, όπως συμβαίνει στο κατιόν [2]. Επίσης στην ένωση [5], το θετικό φορτίο (+2) αντισταθμίζεται από δύο ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ανιόντα.

Ο βαθμός πρωτονίωσης των οξικών υποκαταστατών και η ένταξη όξο ή υρδόξυ γεφυρών στην ένωση προσδιορίστηκε από τα μήκη δεσμών (Mn-O και C-O), υπολογισμούς BVS (πίνακα 3.2-7) και την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση.

Πίνακας 3.2-7: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [5]

	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
	<b>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>			<b>μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup></b>	
<b>O4</b>	1.971	O <sup>2-</sup>	<b>O3</b>	2.035	O <sup>2-</sup>
<b>O5</b>	1.971	O <sup>2-</sup>		<b>μ<sub>3</sub>-OH</b>	
<b>O6</b>	1.971	O <sup>2-</sup>	<b>O1</b>	0.625	OH
<b>O7</b>	1.936	O <sup>2-</sup>	<b>O2</b>	1.273	OH
<b>O8</b>	1.877	O <sup>2-</sup>			
<b>O9</b>	1.959	O <sup>2-</sup>			

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου που πακετάρεται η πλειάδα [5], υποδεικνύει την παράλληλη διεύθυνση των μορίων στο χώρο (σχήμα 3.2-22). Σημειώνεται ότι αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ γειτονικών μορίων της [5] οι οποίοι εμπλέκουν την μ<sub>3</sub>-OH γέφυρας που συνδέει τα τρία ιόντα Ni, και τα οξυγόνα των ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ομάδων. Παρά την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου που ενώνουν γειτονικά μόρια, οι οκταπυρηνικές πλειάδες είναι σχετικά απομακρυσμένες μεταξύ τους όπως φανερώνει το γεγονός ότι η μικρότερη απόσταση Ni...Ni δύο γειτονικών πλειάδων είναι ~7.94 Å (Ni1...Ni2).

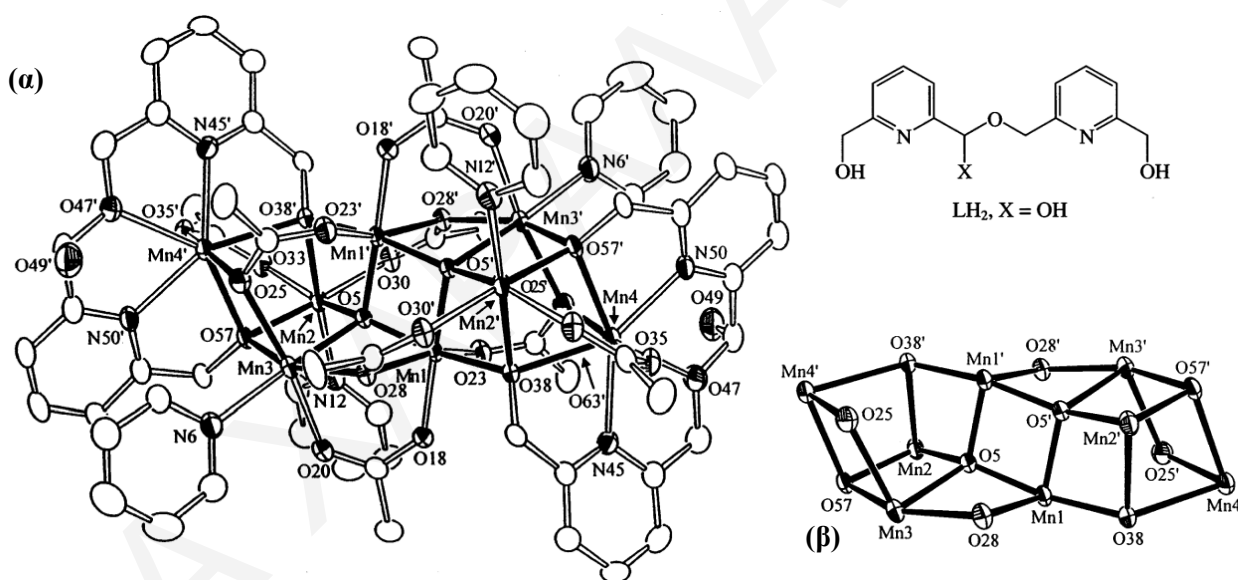


**Σχήμα 3.2-22:** Απεικόνιση της παράλληλης διεύθυνσης των μορίων της [5] ως προς τον άξονα b

Μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανέρωσε την ύπαρξη ένωσης με παρόμοιο δομικό πυρήνα στη χημεία του Mn. Αυτή η ένωση είναι η πλειάδα [Mn<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(L)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, όπου L, το διανιόν του υποκαταστάτη που φαίνεται στο σχήμα 3.2-23, το οποίο προκύπτει από την αντίδραση δυο υποκαταστατών 2,6-δισ-(υδροξυμεθυλο)-πυριδίνης (pdmH<sub>2</sub>). Η ένωση αποτελείται από ένα [Mn<sup>II</sup><sub>6</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-

$O)_4(\mu_2-O)_4]^{2+}$  δομικό πυρήνα (σχήμα 3.2-23β), στον οποίο οι  $\mu_4-O^{2-}$  και οι  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρες προέρχονται από τους  $L^{2-}$  υποκαταστάτες, ενώ τα  $\mu_2-O$  άτομα προέρχονται από τους γεφυρωτικούς προπιονικούς υποκαταστάτες.<sup>[179]</sup> Όμοια με τους δομικούς πυρήνες των ενώσεων [2] και [5], ο δομικός πυρήνας της ένωσης  $[Mn_8O_2(py)_4(O_2CCH_2CH_3)_8(L)_2](ClO_4)_2$ , αποτελείται από δύο παραμορφωμένα κυβάνια τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω των πλευρών Mn1-O5' και Mn1'-O5 (σχήμα 3.2-23β). Η περιφερειακή υποκατάσταση του μορίου συμπληρώνεται από 8 προπιονικούς και 2  $L^{2-}$  υποκαταστάτες, καθώς επίσης και από δύο μόρια πυριδίνης.

Οι μαγνητικές μελέτες της ένωσης φανέρωσαν ότι η ένωση παρουσιάζει μηδενική τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν, η οποία προκύπτει από την ισχυρή αντισιδηρομαγνητική σύζευξη των δύο κυβανίων μέσω της κεντρικής  $Mn^{III}_2O_2$  υπομονάδας.<sup>[179]</sup>



**Σχήμα 3.2- 23:** Σχηματική αναπαράσταση (α) του υποκαταστάτη, της κρυσταλλικής δομής και (β) του δομικού πυρήνα της ένωσης  $[Mn_8O_2(py)_4(O_2CCH_2CH_3)_8(L)_2](ClO_4)_2$ .<sup>[179]</sup>

Μια προσεκτική μελέτη των δομικών πυρήνων των ενώσεων [5] και  $[Mn_8O_2(py)_4(O_2CCH_2CH_3)_8(L)_2](ClO_4)_2$  φανερώνει ότι οι κυριότερες διαφορές τους εντοπίζονται (α) στην ύπαρξη έξι ιόντων  $Ni^{II}$  (για την ένωση [5]) στη θέση έξι ιόντων  $Mn^{II}$  της ένωσης που βρέθηκε στη βιβλιογραφία, (β) στην ένταξη δύο  $\mu_3-OH$  γεφυρών σε κάθε κυβάνιο της ένωσης [5] στη θέση δύο  $\mu_3-O$  ατόμων της ένωσης  $[Mn_8O_2(py)_4(O_2CCH_2CH_3)_8(L)_2](ClO_4)_2$  και (γ) στην ύπαρξη μιας  $\mu_3-Cl$  γέφυρας στα κυβάνια

της ένωσης [5] στη θέση μίας  $\mu_2$ -O γέφυρας που προέρχεται από έναν προπιονικό υποκαταστάτη του κυβανίου της ένωσης που βρέθηκε στη βιβλιογραφία. Οι ομοιότητες που παρουσιάζουν οι δύο ενώσεις προκάλεσαν ενδιαφέρον ως προς τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων της ένωσης [5], προκειμένου να διαπιστωθεί κατά πόσο η ένταξη των ιόντων  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο δομικό πυρήνα της ένωσης μπορούσαν να επηρεάσουν τις μαγνητικές τους ιδιότητες. Οι μαγνητικές ιδιότητες της ένωσης περιγράφονται στη συνέχεια.

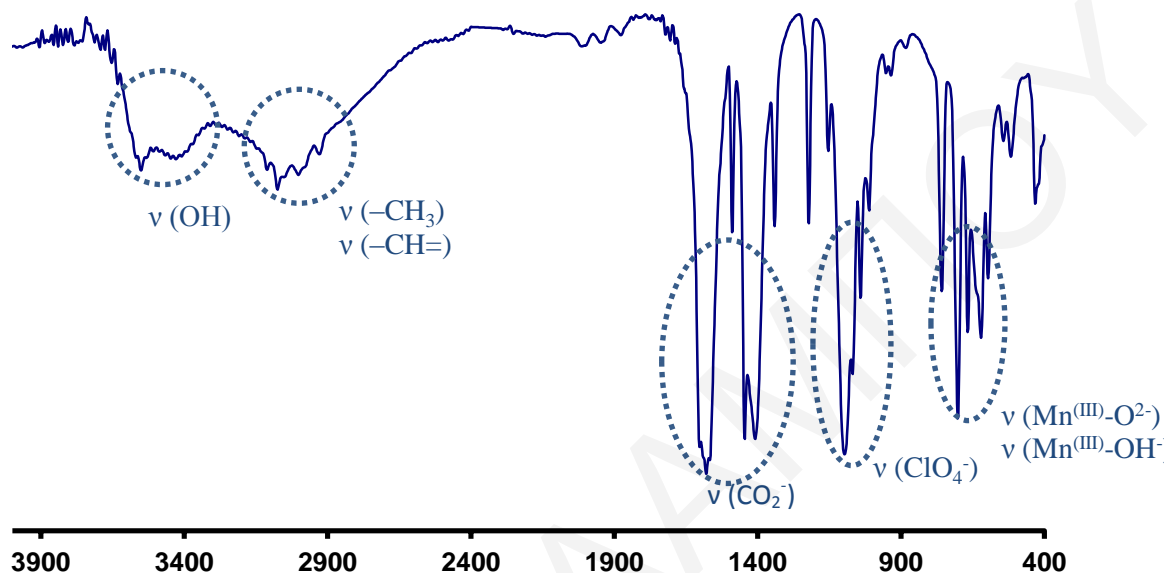
**Πίνακας 3.2-8:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες ( $^\circ$ ) για την ένωση [5]

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(1)	2.789(2)	Ni(3)-Cl(1)	2.510(2)
Mn(1)-Ni(2)	2.940(2)	Ni(1)-O(4)	2.028(4)
Mn(1)-Ni(3)	3.047(2)	Ni(1)-O(2)	2.039(4)
Mn(1)-O(3)	1.868(4)	Ni(1)-N(2)	2.068(6)
Mn(1)-O(3)	1.889(3)	Ni(1)-N(1)	2.102(6)
Mn(1)-O(2)	1.931(4)	Ni(1)-O(1)	2.319(4)
Mn(1)-O(8)	1.937(4)	Ni(1)-Cl(1)	2.524(2)
Mn(1)-O(7)	2.207(4)	Ni(2)-O(5)	2.005(4)
Mn(1)-Cl(1)	2.830(2)	Ni(2)-O(6)	2.046(4)
Ni(3)-O(9)	2.085(5)	Ni(2)-N(3)	2.060(5)
Ni(3)-N(4)	2.101(6)	Ni(2)-O(2)	2.091(4)
Ni(3)-O(3)	2.121(4)	Ni(2)-O(3)	2.111(4)
Ni(3)-O(7)	2.162(4)	Ni(2)-O(1)	2.266(4)
Ni(3)-O(1)	2.180(4)		

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [5] παρατίθενται στον πίνακα ΠΙ-7 του παραρτήματος Ι.

### 3.2.3.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [5] με φασματοσκοπία υπερέθρου

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.2-24, το φάσμα υπερέθρου της ένωσης παρουσιάζει κορυφές στην περιοχή  $2875\text{-}3057\text{ cm}^{-1}$  οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των αρωματικών ομάδων  $\text{CH=}$  της πυριδίνης, καθώς και της  $\text{-CH}_3$  ομάδας των οξικών υποκαταστατών. Η ένωση εμφανίζει στους  $1584$  και  $1443\text{ cm}^{-1}$  δύο κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της  $\text{COO}^-$  ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης). Η ισχυρή κορυφή που εμφανίζεται στους  $1105\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στα αντισταθμιστικά υπερχλωρικά ανιόντα της ένωσης. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $574 - 690\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις των δεσμών  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O}^{2-}$  και  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}^-$ . Έτσι, η μελέτη των χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος υπερέθρου οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η ένωση αυτή πιθανόν να είναι ένα καινούργιο μόριο. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε από την κρυσταλλογραφική μελέτη.



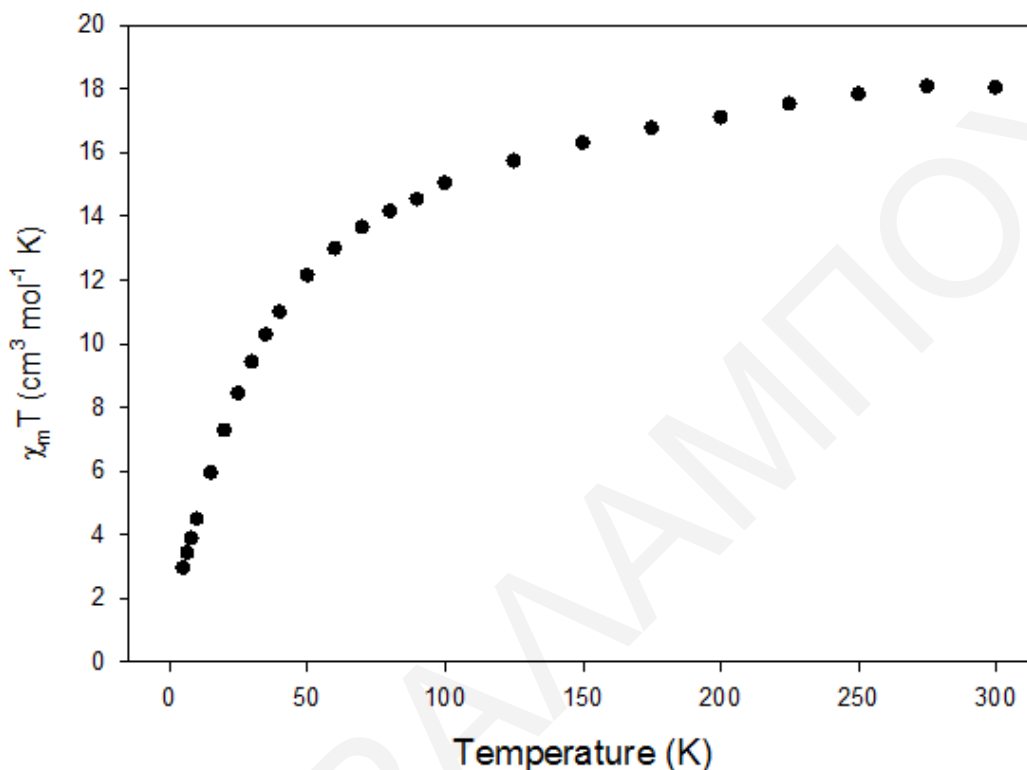
**Σχήμα 3.2-24:** Φάσμα υπερώθρου για την ένωση [5].

### 3.2.3.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [5]·2py

Για την ένωση [5]·2py πραγματοποιήθηκαν dc μελέτες, παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1 T σε περιοχή θερμοκρασιών 5-300 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει της  $T$  που φαίνεται στο σχήμα 3.2-25. Όπως φαίνεται στο σχήμα, η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  για την ένωση μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας, από την τιμή  $18.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 300 K μέχρι τη τιμή  $2.94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 5 K. Η συμπεριφορά αυτή φανερώνει την ύπαρξη κυρίως αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων της ένωσης. Επίσης, η τιμή του  $\chi_M T$  στους 5 K για την ένωση φανερώνει ότι η ένωση αυτή παρουσιάζει πολύ μικρή, αν όχι μηδενική, τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση. Για το λόγο αυτό δεν θεωρήθηκε απαραίτητη η περαιτέρω μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων της ένωσης.

Σημειώνεται ότι και η ομομεταλλική πλειάδα του  $\text{Mn}_8$  που περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο 3.2.4.1, παρουσιάζει επίσης μηδενική τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι στις ενώσεις αυτές η ισχυρή αντισιδηρομαγνητική σύζευξη των δύο κυβανίων μέσω της κεντρικής  $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2$  υπομονάδας, επηρεάζει άμεσα τις μαγνητικές τους

ιδιότητες με αποτέλεσμα οποιαδήποτε άλλη αλλαγή στον δομικό πυρήνα της ένωσης να μην έχει κάποιο σημαντικό αποτέλεσμα.



**Σχήμα 3.2-25:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_m T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση [5], υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

### 3.2.4. Χαρακτηρισμός των ενώσεων [6A]·[6B] και [7]

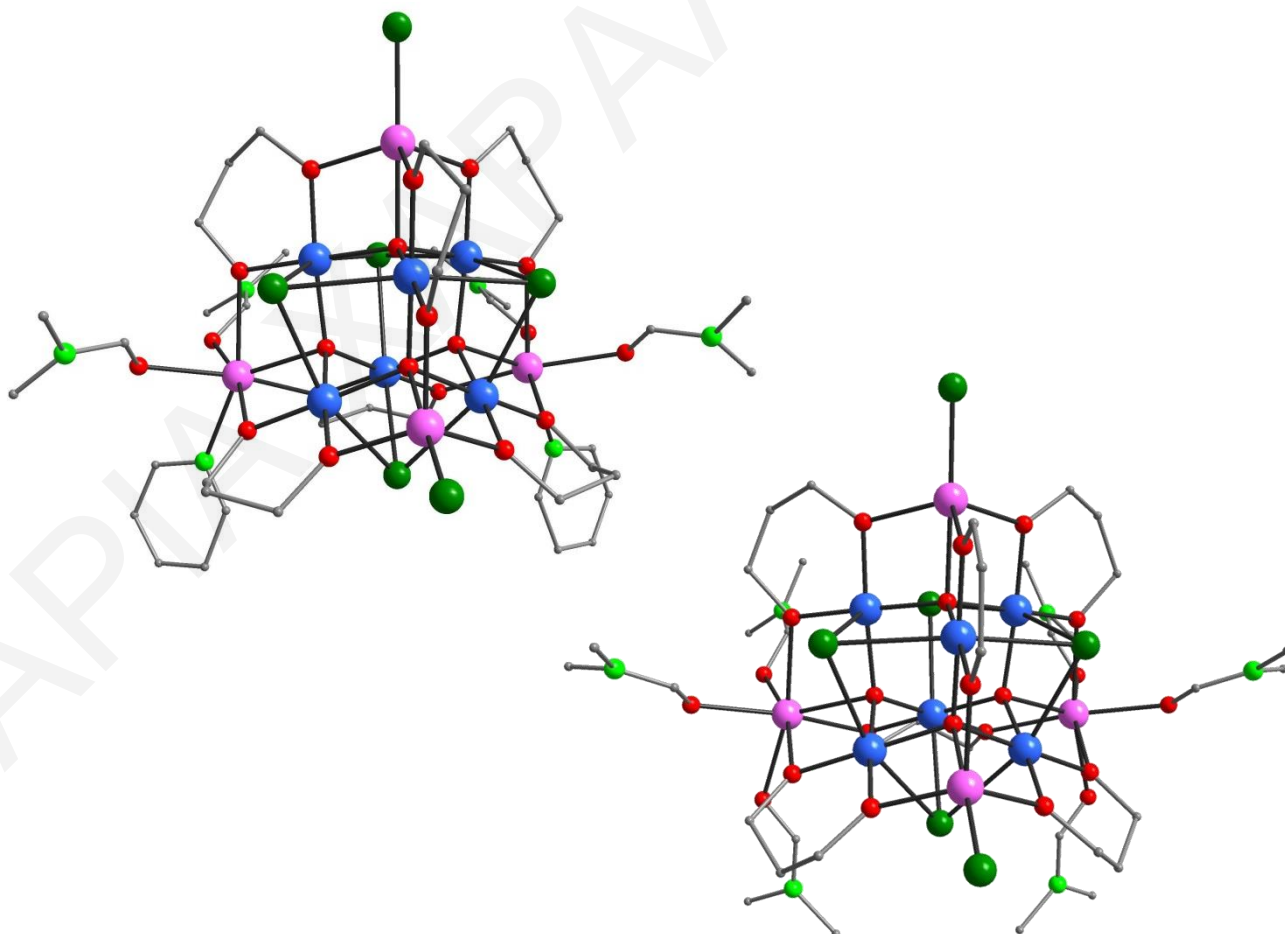
#### 3.2.4.1. Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [6A]·[6B] και [7]

Οι ενώσεις [6A] και [6B] κρυσταλλώνουν μαζί στην ορθορομβική ομάδα χώρου Pmc2<sub>1</sub>. Οι ενώσεις  $[\text{Mn}_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{pd})_6(\text{DMF})_4(\text{py})_2]$ , [6A] και  $[\text{Mn}_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{pd})_6(\text{DMF})_6]$ , [6B] αποτελούνται από τον υπερτετραεδρικό  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_4(\mu_4\text{-O})_4]^{18+}$  δομικό πυρήνα, ο οποίος είναι όμοιος με αυτόν της υπερτετραεδρικής δομικής υπομονάδας των ενώσεων [1], [3] και [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O. Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων φαίνονται στο σχήμα 3.2-26. Κάθε μια από τις δύο ενώσεις αποτελείται από έξι ιόντα Mn<sup>III</sup> και τέσσερα ιόντα Mn<sup>II</sup>, όπως υπολογίστηκε από τους υπολογισμούς BVS<sup>[170]</sup> (πίνακας 3.2-9), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.2-11) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Όλα τα ιόντα Mn<sup>III</sup> των δύο ενώσεων παρουσιάζουν παραμορφωμένη οκταεδρική

γεωμετρία, ενώ τα δύο ιόντα  $Mn^{II}$  κάθε ένωσης υιοθετούν διαμόρφωση παραμορφωμένης τριγωνικής διπυραμίδας και τα άλλα δύο παρουσιάζουν υποκατεστημένη οκταεδρική γεωμετρία.

**Πίνακας 3.2-9:** Αποτελέσματα BVS Mn για τις ενώσεις [6A]·[6B]

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	<u>2.234</u>	2.114	2.167
Mn2	3.267	<u>3.036</u>	3.152
Mn3	<u>1.823</u>	1.668	1.751
Mn4	3.300	<u>3.066</u>	3.183
Mn5	3.256	<u>3.024</u>	3.141
Mn6	3.284	<u>3.050</u>	3.168
Mn7	<u>1.993</u>	1.883	1.932
Mn8	<u>2.296</u>	2.170	2.226
Mn9	3.356	<u>3.115</u>	3.236
Mn10	<u>2.380</u>	2.246	2.306
Mn11	3.274	<u>3.041</u>	3.158
Mn12	3.289	<u>3.057</u>	3.173
Mn13	3.272	<u>3.038</u>	3.156
Mn14	<u>1.895</u>	1.751	1.810



**Σχήμα 3.2-26:** Αριστερά: Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [6A], Δεξιά: Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [6B]

Οι δύο ενώσεις περιέχουν τον υπερτετραεδρικό  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_4(\mu_4\text{-O})_4]^{18+}$  δομικό πυρήνα, ο οποίος περιγράφηκε προηγουμένως για τις ενώσεις **[1]**, **[3]** και **[4]**·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O (αποτελεί υπομονάδα των Mn<sub>36</sub>Ni<sub>4</sub> ενώσεων). Η περιφερειακή υποκατάσταση της ένωσης **[6A]** συμπληρώνεται από έξι  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}^{2-}$  υποκαταστάτες, τέσσερις  $\mu_3\text{-Cl}$  γέφυρες, δύο τερματικά ιόντα Cl<sup>-</sup>, δύο μόρια πυριδίνης και τέσσερα ενταγμένα μόρια διαλύτη DMF. Παρόμοια, η περιφερειακή υποκατάσταση της ένωσης **[6B]** συμπληρώνεται από έξι  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}^{2-}$  υποκαταστάτες, τέσσερις  $\mu_3\text{-Cl}$  γέφυρες, δύο τερματικά ιόντα Cl<sup>-</sup> και έξι ενταγμένα μόρια διαλύτη DMF. Σημειώνεται ότι τα μόρια DMF ή/και πυριδίνης εντάσσονται στα δύο επταενταγμένα ιόντα Mn<sup>II</sup>, κάθε ένωσης. Γίνεται αντιληπτό ότι η κυριότερη διαφορά μεταξύ των ενώσεων **[6A]** και **[6B]** βρίσκεται στην ένταξη δύο μορίων DMF στη θέση δύο μορίων πυριδίνης. Επίσης, η κυριότερη διαφορά μεταξύ των ενώσεων **[6A]** και **[6B]** με την υπερτετραεδρική υπομονάδα των ενώσεων **[1]**, και **[4]**·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O, εντοπίζεται στην ένταξη έξι μορίων DMF ή τεσσάρων μορίων DMF και δύο μορίων πυριδίνης, στη θέση των έξι οξικών υποκαταστατών που συνδέουν την υπερτετραεδρική υπομονάδα με τους δακτυλίους των ενώσεων **[1]**, και **[4]**·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O.

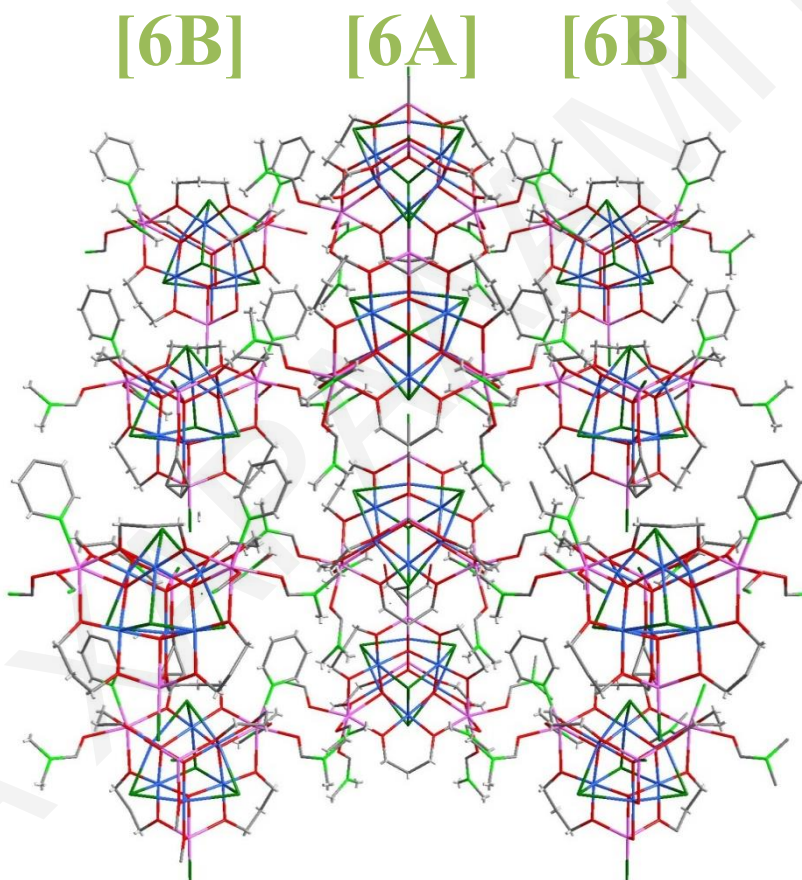
Ο βαθμός πρωτονίωσης των οξικών υποκαταστατών και των ατόμων O (H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup> και O<sup>2-</sup>) προσδιορίστηκε από τα μήκη δεσμών (Mn-O και C-O), υπολογισμούς BVS (πίνακα 3.2-10) και την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση.

**Πίνακας 3.2-10:** Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O των ενώσεων **[6A]**-**[6B]**.

	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
		<b>pd<sup>2-</sup></b>			<b>μ<sub>4</sub>-O<sup>2-</sup></b>
<b>O7</b>	2.061	O <sup>2-</sup>	<b>O1</b>	2.193	O <sup>2-</sup>
<b>O8</b>	1.859	O <sup>2-</sup>	<b>O2</b>	2.029	O <sup>2-</sup>
<b>O9</b>	1.838	O <sup>2-</sup>	<b>O3</b>	2.236	O <sup>2-</sup>
<b>O10</b>	2.031	O <sup>2-</sup>	<b>O4</b>	2.214	O <sup>2-</sup>
<b>O11</b>	2.094	O <sup>2-</sup>	<b>O5</b>	2.252	O <sup>2-</sup>
<b>O12</b>	2.041	O <sup>2-</sup>	<b>O6</b>	2.025	O <sup>2-</sup>
<b>O13</b>	1.908	O <sup>2-</sup>		<b>DMF</b>	
<b>O14</b>	1.993	O <sup>2-</sup>	<b>O21</b>	1.778	O <sup>2-</sup>
<b>O15</b>	2.000	O <sup>2-</sup>	<b>O22</b>	1.805	O <sup>2-</sup>
<b>O16</b>	2.027	O <sup>2-</sup>	<b>O23</b>	1.766	O <sup>2-</sup>
<b>O17</b>	1.858	O <sup>2-</sup>	<b>O24</b>	1.773	O <sup>2-</sup>
<b>O18</b>	1.908	O <sup>2-</sup>	<b>O25</b>	1.793	O <sup>2-</sup>
<b>O19</b>	1.972	O <sup>2-</sup>			
<b>O20</b>	1.918	O <sup>2-</sup>			



Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο διευθετούνται τα μόρια **[6A]** και **[6B]** στο χώρο φανερώνει ότι τα μόρια τοποθετούνται εναλλάξ σε δύο επίπεδα. Τα μόρια **[6A]** διευθετούνται παράλληλα το ένα προς το άλλο σε ένα επίπεδο. Πάνω και κάτω από αυτό το επίπεδο βρίσκονται δύο άλλα επίπεδα στα οποία βρίσκονται προσανατολισμένα παράλληλα τα μόρια της ένωσης **[6B]**. Τα μόρια **[6A]** και **[6B]** έχουν αντίθετο προσανατολισμό μεταξύ τους, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2-27. Οι ενώσεις **[6A]** και **[6B]** βρίσκονται σχετικά σε μικρή απόσταση μεταξύ τους στον κρύσταλλο, μιας και η μικρότερη απόσταση Mn···Mn των δύο ενώσεων είναι 7.92 Å.

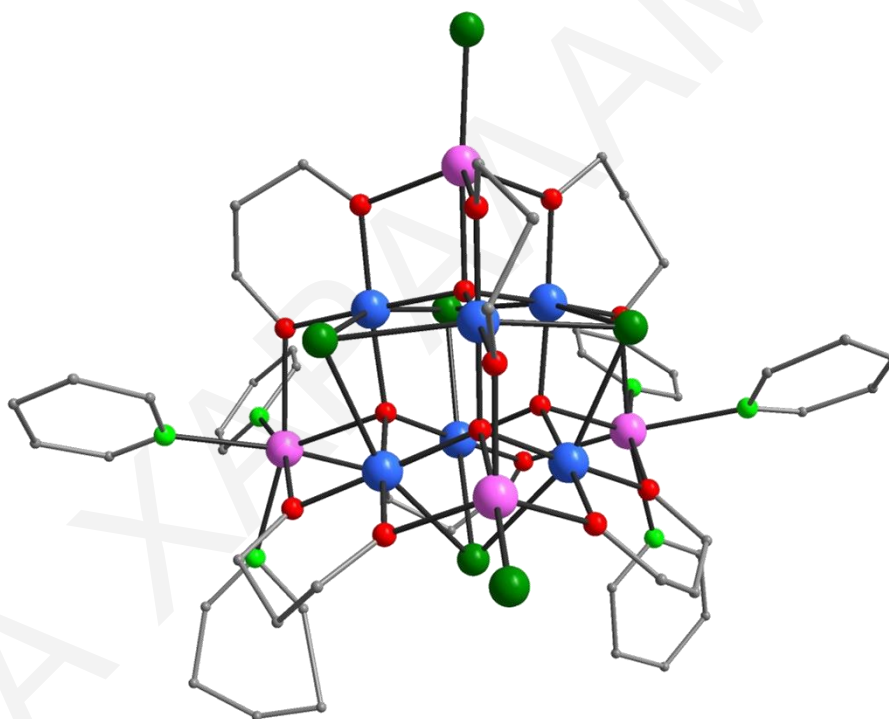


**Σχήμα 3.2-27:** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου με τον οποίο διευθετούνται τα μόρια **[6A]** και **[6B]** στον κρύσταλλο ως προς τον άξονα *b*.

Μετά από πολλές συνθετικές προσπάθειες έγινε κατορθωτή η απομόνωση μίας ανάλογης δεκαπυρηνικής πλειάδας της  $[\text{Mn}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_6(\text{pd})_6(\text{py})_6]$ , **[7]**, η οποία κρυσταλλώνει μόνη της, στην ορθορομβική ομάδα χώρου *Pbca*. Για την ένωση αυτή δεν έγινε κατορθωτή η συλλογή καλής ποιότητας κρυσταλλογραφικών δεδομένων λόγω της μέτριας ποιότητας των μονοκρυστάλλων που απομονώθηκαν. Πάντως από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα έγινε κατορθωτή η επίλυση της δομής από την οποία προκύπτει με βεβαιότητα η δομή της ένωσης

(δομικός πυρήνας, τρόπος σύνδεσης μετάλλων με τους υποκαταστάτες) αν και δεν έχει νόημα να σχολιαστούν τα μήκη και οι γωνίες δεσμών καθώς δεν προέκυψαν με σημαντική ακρίβεια. Η αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης φαίνεται στο σχήμα 3.2-28. (τα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [7] παρατίθενται στον πίνακα Π1-9 στο παράρτημα Ι).

Η ένωση αυτή παρουσιάζει παρόμοια κρυσταλλική δομή με τις ενώσεις [6A] και [6B], με τη βασικότερη διαφορά να εντοπίζεται στην περιφερειακή υποκατάσταση δύο ιόντων Mn<sup>II</sup> των ενώσεων, όπου στην ένωση [7] εντάσσονται τρία μόρια πυριδίνης σε κάθε ιόν Mn<sup>II</sup> όπου στις ενώσεις [6A] και [6B] εντάσσονται δύο μόρια DMF και ένα μόριο πυριδίνης ή τρία μόρια DMF, αντίστοιχα. Λόγω της ομοιότητας της [7] με άλλες που περιγράφηκαν αναλυτικά προηγούμενα, η κρυσταλλική δομή της δεν θα περιγραφεί περαιτέρω.



**Σχήμα 3.2-28:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [7].

**Πίνακας 3.2-11:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για τις ενώσεις [6A][6B].

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(6)	3.121(2)	Mn(4)-Cl(2)	2.626(3)
Mn(1)-Mn(2)	3.134(2)	Mn(4)-Cl(3)	2.749(3)
Mn(2)-Mn(5)	3.215(2)	Mn(5)-O(9)	1.865(5)
Mn(2)-Mn(6)	3.238(2)	Mn(5)-O(10)	1.900(5)
Mn(5)-Mn(7)	3.112(2)	Mn(5)-O(2)	1.906(5)
Mn(5)-Mn(6)	3.233(2)	Mn(5)-O(3)	1.909(3)
Mn(6)-Mn(7)	3.088(2)	Mn(5)-Cl(1)	2.677(2)

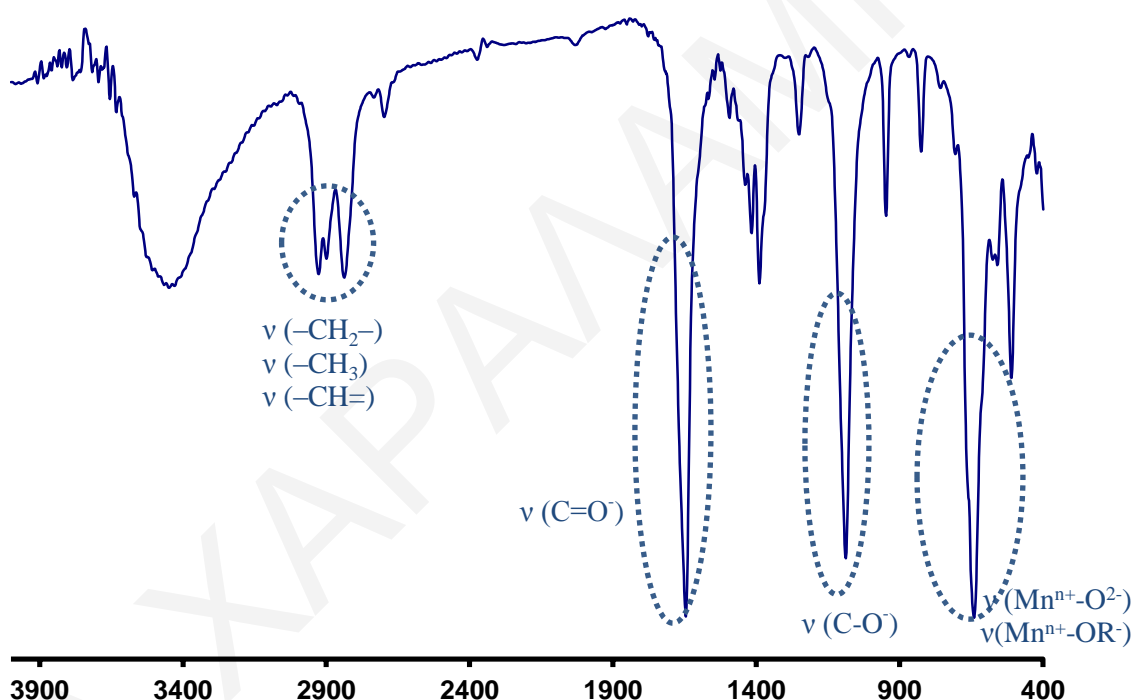
Mn(8)-Mn(9)	3.099(2)	Mn(5)-Cl(3)	2.714(2)
Mn(8)-Mn(12)	3.130(2)	Mn(6)-O(12)	1.866(7)
Mn(9)-Mn(10)	3.085(2)	Mn(6)-O(11)	1.894(6)
Mn(9)-Mn(11)	3.234(2)	Mn(6)-O(1)	1.899(6)
Mn(10)-Mn(11)	3.117(2)	Mn(6)-O(3)	1.906(6)
Mn(11)-Mn(12)	3.236(2)	Mn(6)-Cl(1)	2.694(2)
Mn(12)-Mn(13)	3.232(2)	Mn(7)-O(10)	2.061(5)
Mn(1)-O(7)	2.090(5)	Mn(7)-O(11)	2.065(6)
Mn(1)-O(12)	2.124(7)	Mn(7)-O(3)	2.131(6)
Mn(1)-O(1)	2.153(6)	Mn(7)-Cl(4)	2.284(3)
Mn(1)-Cl(5)	2.279(4)	Mn(8)-O(19)	2.070(5)
Mn(2)-O(8)	1.848(5)	Mn(8)-O(14)	2.101(7)
Mn(2)-O(7)	1.886(5)	Mn(8)-O(4)	2.156(7)
Mn(2)-O(1)	1.919(3)	Mn(8)-Cl(10)	2.282(3)
Mn(2)-O(2)	1.933(4)	Mn(9)-O(14)	1.876(7)
Mn(2)-Cl(1)	2.671(2)	Mn(9)-O(15)	1.877(7)
Mn(2)-Cl(2)	2.693(2)	Mn(9)-O(5)	1.885(6)
Mn(3)-O(21)	2.200(5)	Mn(9)-O(4)	1.887(7)
Mn(3)-O(22)	2.235(6)	Mn(9)-Cl(6)	2.697(2)
Mn(3)-O(13)	2.242(5)	Mn(10)-O(16)	2.044(5)
Mn(3)-O(23)	2.249(5)	Mn(10)-O(15)	2.091(7)
Mn(3)-O(8)	2.282(5)	Mn(10)-O(5)	2.139(7)
Mn(3)-O(2)	2.310(5)	Mn(10)-Cl(9)	2.287(3)
Mn(3)-O(9)	2.340(5)	Mn(11)-O(17)	1.852(5)
Mn(4)-O(13)	1.859(5)	Mn(11)-O(16)	1.890(5)
Mn(4)-O(2)	1.925(4)	Mn(11)-O(5)	1.913(3)
Mn(11)-O(6)	1.923(5)	Mn(13)-O(6)	1.931(5)
Mn(11)-Cl(6)	2.682(2)	Mn(13)-Cl(7)	2.648(4)
Mn(11)-Cl(8)	2.695(2)	Mn(13)-Cl(8)	2.764(3)
Mn(12)-O(18)	1.846(5)	Mn(14)-O(25)	2.214(6)
Mn(12)-O(19)	1.895(5)	Mn(14)-O(20)	2.235(5)
Mn(12)-O(4)	1.918(4)	Mn(14)-O(24)	2.240(5)
Mn(12)-O(6)	1.920(5)	Mn(14)-O(18)	2.258(5)
Mn(12)-Cl(7)	2.649(3)	Mn(14)-N(1)	2.259(7)
Mn(12)-Cl(6)	2.701(2)	Mn(14)-O(6)	2.287(5)
Mn(13)-O(20)	1.857(5)	Mn(14)-O(17)	2.354(5)

*\*\*Οι γωνίες για τις ενώσεις [6A]·[6B] παρατίθενται στον πίνακα ΠΙ-8 του παραρτήματος Ι.*

#### **3.2.4.2. Χαρακτηρισμός των ενώσεων [6A]·[6B] και [7] με φασματοσκοπία υπερύθρου**

Λόγω της μεγάλης ομοιότητας που παρουσιάζουν οι ενώσεις [6A]·[6B] και [7], στη συνέχεια περιγράφεται μόνο το φάσμα υπερύθρου για τις ενώσεις [6A]·[6B], το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2-29. Από το διάγραμμα αυτό γίνεται αντιληπτή η ένταξη του υποκαταστάτη 1,3-προπανοδιόλη στην ένωση, αφού παρατηρούνται στους 2926 και 2838  $\text{cm}^{-1}$  οι

χαρακτηριστικές κορυφές της δόνησης τάσης των ομάδων  $-\text{CH}_2-$  της διόλης (στη συγκεκριμένη περιοχή βέβαια αναμένονται και οι δονήσεις τάσης που προέρχονται από άλλα μόρια που περιέχουν δεσμούς C-H, πχ των ομάδων  $-\text{CH}_3$  του DMF, αρωματικών  $-\text{CH}=\text{}$  της πυριδίνης, κλπ), όπως επίσης και η χαρακτηριστική κορυφή της δόνησης τάσης του δέσμου C-O στους  $1086\text{ cm}^{-1}$ . Η κορυφή που εμφανίζεται στους  $1643\text{ cm}^{-1}$  φανερώνει την ύπαρξη μορίων DMF στις ενώσεις καθώς οφείλεται στην δόνηση τάσης του καρβonyλίου (C=O) του DMF. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $538-687\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών  $\text{Mn}^{n+}-\text{O}^{2-}$  και  $\text{Mn}^{n+}-\text{OR}^-$  (της  $\text{H}_2\text{pd}$ ).



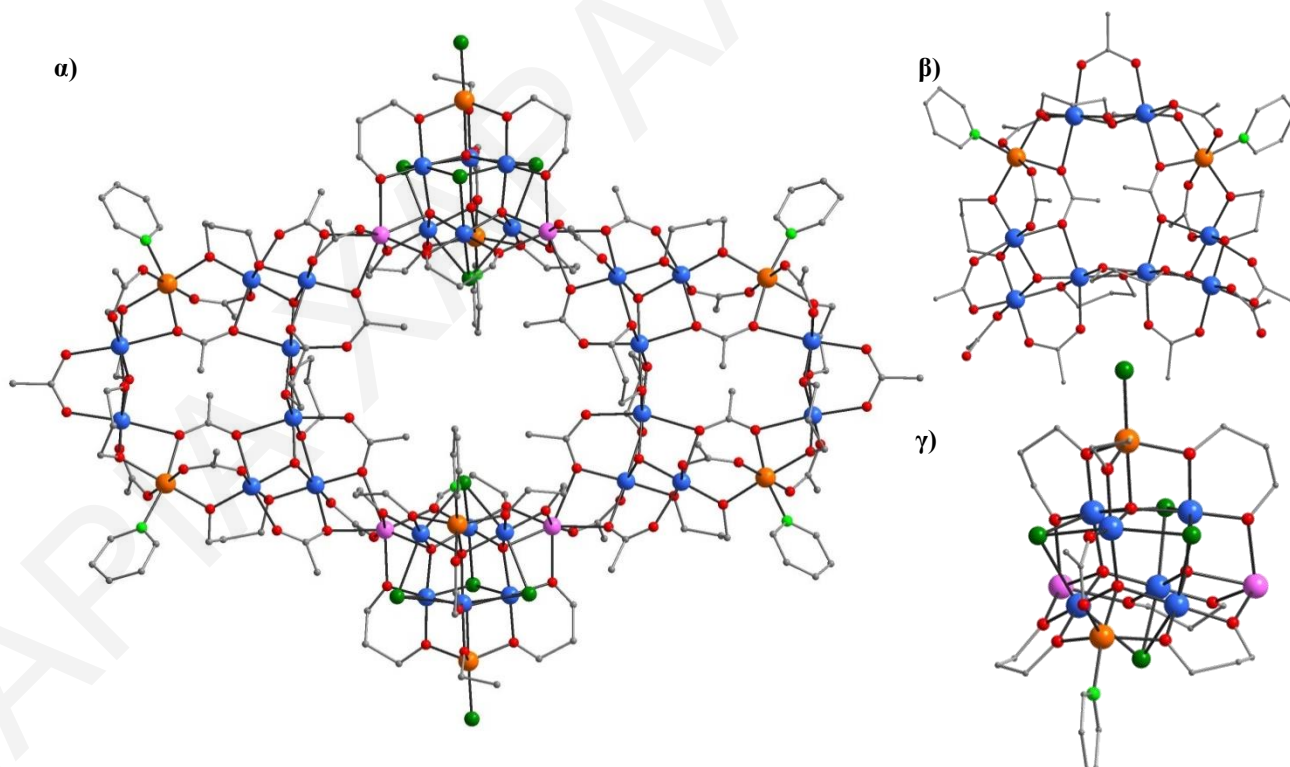
**Σχήμα 3.2-29:** Φάσμα υπέρυθρου για τις ενώσεις [6A]-[6B].

### 3.2.5. Χαρακτηρισμός της ένωσης [8]·6H<sub>2</sub>O

#### 3.2.5.1. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [8]·6H<sub>2</sub>O

Οι προσπάθειες απομόνωσης κι άλλων ετερομεταλλικών πλειάδων με τοπολογία δακτυλίου αποτελούμενου από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετραέδρα, από τη χρήση άλλων 3d μεταλλοϊόντων, οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης [8]·6H<sub>2</sub>O. Η ένωση αυτή κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου  $P\bar{1}$  και έχει μοριακό τύπο  $[\text{Mn}_{32}\text{Co}_8(\mu_4-\text{O})_8(\mu_3-$

$\text{O})_4(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_2(\mu_2\text{-OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{28}(\text{pd})_{22}(\text{py})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (σχήμα 3.2-30). Η ετερομεταλλική πλειάδα  $[\mathbf{8}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , αποτελείται από 28 ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , 4 ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$  και 8 ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Η πλειοψηφία των μεταλλοϊόντων της ένωσης υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, με εξαίρεση τα δύο ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$  και δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$  κάθε υπερτετραέδρου που παρουσιάζουν γεωμετρία παραμορφωμένης τριγωνικής διπυραμίδας και υποκατεστημένου οκταέδρου, αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι οι οξειδωτικές βαθμίδες των μεταλλοϊόντων και ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών υπολογίστηκε από τους υπολογισμούς BVS<sup>[170,172,175]</sup> (πίνακας 3.2-12 για μεταλλοϊόντα και πίνακας 3.2-13 για τα O της ένωσης), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.2-14) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Επίσης, οι θέσεις ένταξης των ιόντων Co στο μόριο βρέθηκαν στα πλαίσια της βελτιστοποίησης της δομής (ελέγχθηκαν όλες οι πιθανότητες και διαπιστώθηκε σε ποια περίπτωση λαμβανόνταν οι καλύτερες παράμετροι βελτιστοποίησης (R values) και θερμικές παράμετροι), ενώ σημαντική βοήθεια προκειμένου να εντοπιστούν τα ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$  πρόσφεραν και οι υπολογισμοί δεσμού-σθένους (BVS).

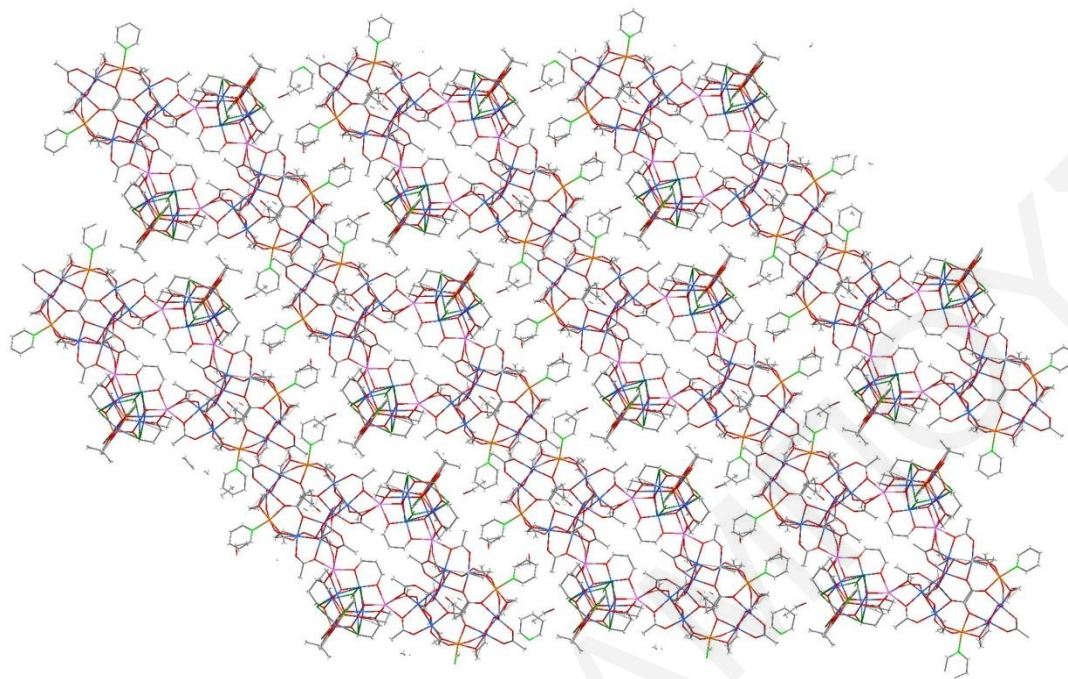


**Σχήμα 3.2-30:** Η κρυσταλλική δομή (α) της ένωσης  $[\mathbf{8}]$ , (β) του δακτυλίου  $[\text{Mn}_8\text{Co}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{pd})_6(\text{py})_2]$  και (γ) της υπερτετραεδρικής υπομονάδας  $[\text{Mn}_8\text{Co}_2(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}(\mu_2\text{-OCH}_2\text{CH}_3)(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pd})_5(\text{py})]$ .

Η ένωση **[8]**·6H<sub>2</sub>O παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με την ένωση **[4]**·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O, για το λόγο αυτό στη συνέχεια περιγράφονται μόνο οι βασικότερες διαφορές μεταξύ των δύο ενώσεων. Η μοναδική διαφορά μεταξύ του δακτυλίου της ένωσης **[8]**·6H<sub>2</sub>O και αυτού της ένωσης **[4]**·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O εντοπίζεται στην ύπαρξη δύο ιόντων Co<sup>II</sup> στη θέση των δύο ιόντων Ni<sup>II</sup> του δακτυλίου της ένωσης **[4]**·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O. Οι βασικότερες διαφορές μεταξύ των δύο δεκαπυρηνικών υπομονάδων με τοπολογία υπερτετραέδρου των δύο ενώσεων εντοπίζονται α) στην ύπαρξη δύο ιόντων Co<sup>II</sup> σε κάθε υπερτετραεδρική υπομονάδα της ένωσης **[8]**·6H<sub>2</sub>O, (στην ένωση **[4]**·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O στις υπερτετραεδρικές υπομονάδες υπάρχουν μόνο ιόντα Mn), β) στην ένταξη μιας μ<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> και μιας μ<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> γεφυρών στη θέση ενός η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>:μ<sub>3</sub>-pd υποκαταστάτη στην ένωση **[4]**·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O και γ) στην ένταξη ενός μορίου πυριδίνης στην ένωση **[8]**·6H<sub>2</sub>O στη θέση ενός μορίου H<sub>2</sub>O που υπάρχει στην ένωση **[4]**·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως σε αυτό το κεφάλαιο, στη βιβλιογραφία έχει βρεθεί σημαντικός αριθμός ανεξάρτητων Mn<sub>10</sub> πλειάδων ή ενώσεων με Mn<sub>10</sub> δομικούς λίθους, οι οποίοι παρουσιάζουν δομή υπερτετραέδρου. Παρόλα αυτά, δεν έχει εμφανιστεί στο παρελθόν, αυτός ο δομικός πυρήνας είτε σε ξεχωριστή Mn<sub>x</sub>M<sub>y</sub> υπερτετραεδρική ετερομεταλλική πλειάδα ή ως δομικός λίθος κάποιας μεγαλύτερης ετερομεταλλικής πλειάδας. Έτσι, ο ετερομεταλλικός [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Co<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sup>18+</sup> δομικός πυρήνας της ένωσης **[8]**·6H<sub>2</sub>O παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθότι εμφανίζεται πρώτη φορά στη χημεία του Mn. Επίσης η ένωση **[8]**·6H<sub>2</sub>O είναι παρόμοια με την ένωση **[4]**·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O και αποτελεί (μαζί με την **[4]**) τη δεύτερη μεγαλύτερη σε πυρηνικότητα ετερομεταλλική πλειάδα του Mn και τη μεγαλύτερη ετερομεταλλική ένωση Mn/Co που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα.

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο διευθετείται η ένωση **[8]**·6H<sub>2</sub>O στον κρύσταλλο, φανερώνει ότι τα μόρια πακετάρονται παράλληλα μεταξύ τους, έχοντας τον ίδιο προσανατολισμό (σχήμα 3.2.-31). Επίσης, τα γειτονικά μόρια της **[8]** είναι σχετικά καλά διαχωρισμένα μεταξύ τους όπως φαίνεται από το γεγονός ότι η μικρότερη απόσταση μεταξύ μεταλλοϊόντων δύο γειτονικών μορίων είναι ίση με 8.225 Å (εντοπίζεται μεταξύ δύο ιόντων Co (Co<sup>2+</sup>...Co<sup>2+</sup>) τα οποία προέρχονται από τα δύο δεκαπυρηνικούς δακτυλίου).



**Σχήμα 3.2-31:** Απεικόνιση του τρόπου με τον οποίο διευθετείται η ένωση  $[8]-6H_2O$  στον κρύσταλλο ως προς ως προς τον άξονα α.

**Πίνακας 3.2-12:** Αποτελέσματα BVS Mn και Co για την ένωση  $[8]-6H_2O$ .

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Co(II)	Co(III)
<b>Mn1</b>	3.238	<u>2.961</u>	3.109	2.573	2.573
<b>Mn2</b>	3.211	<u>2.937</u>	3.083	2.552	2.552
<b>Mn3</b>	3.278	<u>2.999</u>	3.148	2.606	2.606
<b>Mn4</b>	3.211	<u>2.937</u>	3.083	2.552	2.552
<b>Mn5</b>	3.183	<u>2.911</u>	3.057	2.530	2.530
<b>Mn6</b>	3.228	<u>2.953</u>	3.100	2.565	2.565
<b>Mn7</b>	3.302	<u>3.021</u>	3.171	2.625	2.625
<b>Mn8</b>	3.155	<u>2.886</u>	3.029	2.507	2.507
<b>Mn9</b>	<u>1.842</u>	1.685	1.769	1.464	1.464
<b>Mn10</b>	3.296	<u>3.059</u>	3.179	2.587	2.622
<b>Mn11</b>	3.197	<u>2.974</u>	3.085	2.503	2.543
<b>Mn12</b>	3.195	<u>2.979</u>	3.085	2.497	2.541
<b>Mn13</b>	3.223	<u>3.000</u>	3.111	2.523	2.563
<b>Mn14</b>	3.306	<u>3.068</u>	3.188	2.594	2.629
<b>Mn15</b>	3.230	<u>3.001</u>	3.116	2.533	2.569
<b>Mn16</b>	<u>1.865</u>	1.706	1.791	1.482	1.482
<b>Co1</b>	2.619	2.421	2.494	<u>2.109</u>	2.109
<b>Co2</b>	2.568	2.374	2.376	<u>2.068</u>	2.068
<b>Co3</b>	2.537	2.349	2.334	<u>2.047</u>	2.047
<b>Co4</b>	2.451	2.312	2.375	<u>1.897</u>	1.951

Πίνακας 3.2-13: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [8]·6H<sub>2</sub>O.

	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
	<b>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>			<b>pd<sup>2-</sup></b>	
<b>O07</b>	1.693	O <sup>2-</sup>	<b>O035</b>	1.935	O <sup>2-</sup>
<b>O08</b>	1.815	O <sup>2-</sup>	<b>O036</b>	2.029	O <sup>2-</sup>
<b>O09</b>	1.901	O <sup>2-</sup>	<b>O037</b>	2.065	O <sup>2-</sup>
<b>O10</b>	1.793	O <sup>2-</sup>	<b>O038</b>	1.995	O <sup>2-</sup>
<b>O11</b>	1.714	O <sup>2-</sup>	<b>O039</b>	1.914	O <sup>2-</sup>
<b>O12</b>	2.002	O <sup>2-</sup>	<b>O040</b>	1.986	O <sup>2-</sup>
<b>O13</b>	1.904	O <sup>2-</sup>	<b>O041</b>	1.847	O <sup>2-</sup>
<b>O14</b>	1.910	O <sup>2-</sup>	<b>O042</b>	2.035	O <sup>2-</sup>
<b>O15</b>	1.943	O <sup>2-</sup>	<b>O043</b>	1.982	O <sup>2-</sup>
<b>O16</b>	1.817	O <sup>2-</sup>	<b>O044</b>	1.905	O <sup>2-</sup>
<b>O17</b>	1.945	O <sup>2-</sup>	<b>O045</b>	1.940	O <sup>2-</sup>
<b>O18</b>	1.982	O <sup>2-</sup>	<b>O046</b>	1.910	O <sup>2-</sup>
<b>O19</b>	1.918	O <sup>2-</sup>	<b>O047</b>	1.948	O <sup>2-</sup>
<b>O20</b>	1.798	O <sup>2-</sup>	<b>O048</b>	1.937	O <sup>2-</sup>
<b>O21</b>	1.868	O <sup>2-</sup>	<b>O049</b>	1.971	O <sup>2-</sup>
<b>O22</b>	1.954	O <sup>2-</sup>	<b>O050</b>	1.951	O <sup>2-</sup>
<b>O23</b>	1.895	O <sup>2-</sup>	<b>O051</b>	1.916	O <sup>2-</sup>
<b>O24</b>	1.993	O <sup>2-</sup>	<b>O052</b>	2.025	O <sup>2-</sup>
<b>O25</b>	1.801	O <sup>2-</sup>	<b>O053</b>	1.969	O <sup>2-</sup>
<b>O26</b>	1.873	O <sup>2-</sup>	<b>O054</b>	1.877	O <sup>2-</sup>
<b>O27</b>	1.953	O <sup>2-</sup>	<b>O055</b>	1.909	O <sup>2-</sup>
<b>O28</b>	1.933	O <sup>2-</sup>	<b>O056</b>	1.891	O <sup>2-</sup>
<b>O29</b>	1.826	O <sup>2-</sup>		<b>μ<sub>4</sub>-O<sup>2-</sup></b>	
<b>O30</b>	1.998	O <sup>2-</sup>	<b>O053</b>	2.140	O <sup>2-</sup>
<b>O31</b>	2.018	O <sup>2-</sup>	<b>O054</b>	2.088	O <sup>2-</sup>
<b>O32</b>	1.755	O <sup>2-</sup>	<b>O055</b>	1.913	O <sup>2-</sup>
<b>O33</b>	2.134	O <sup>2-</sup>	<b>O056</b>	2.098	O <sup>2-</sup>
<b>O34</b>	2.017	O <sup>2-</sup>		<b>μ<sub>3</sub>-O</b>	
	<b>μ<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>		<b>O01</b>	1.934	O <sup>2-</sup>
<b>O057</b>	2.003	O <sup>2-</sup>	<b>O02</b>	1.927	O <sup>2-</sup>

Πίνακας 3.2-14: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [8]·6H<sub>2</sub>O.

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(2)	2.946(2)	Mn(3)-O(14)	2.228(5)
Mn(3)-Mn(4)	2.871(2)	Mn(4)-O(1)	1.871(5)
Mn(3)-Mn(5)	3.215(2)	Mn(4)-O(17)	1.926(5)
Mn(4)-Mn(5)	2.899(2)	Mn(4)-O(40)	1.939(5)
Mn(5)-Mn(6)	2.965(2)	Mn(4)-O(19)	1.967(5)
Mn(6)-Mn(8)	2.887(2)	Mn(4)-O(41)	2.206(5)
Mn(6)-Mn(7)	3.231(2)	Mn(4)-O(16)	2.207(5)
Mn(7)-Mn(8)	2.867(2)	Mn(5)-O(41)	1.885(5)

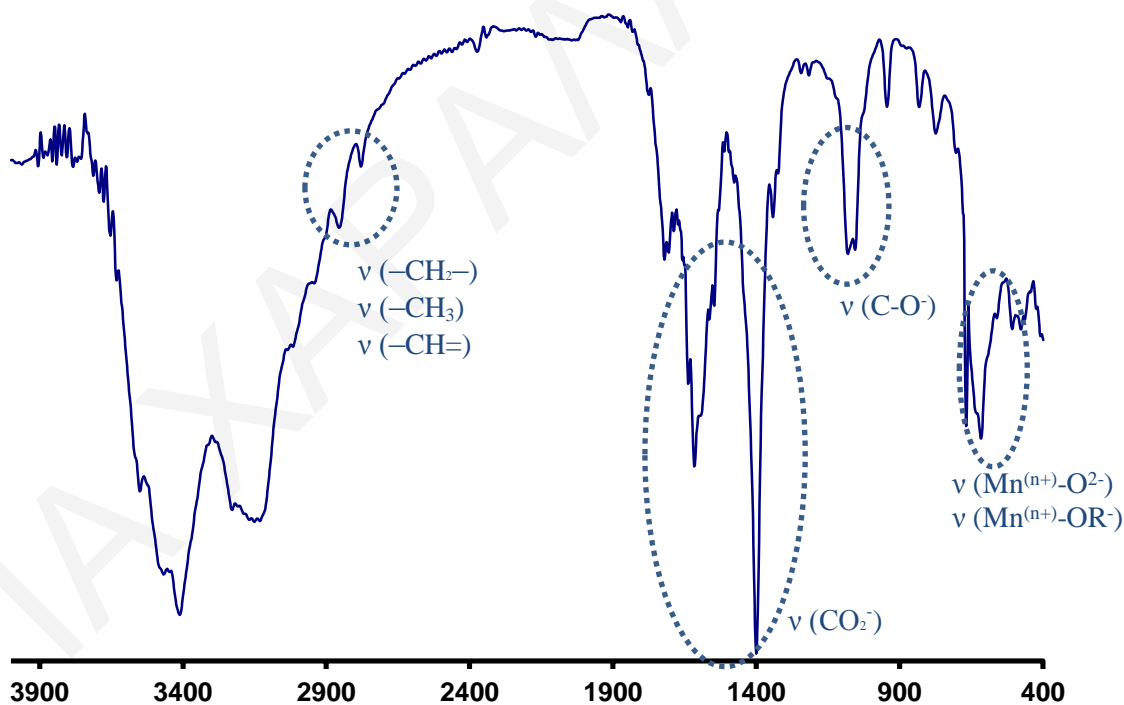


Mn(10)-Co(4)	3.087(2)	Mn(5)-O(1)	1.897(5)
Mn(10)-Mn(11)	3.219(2)	Mn(5)-O(42)	1.929(5)
Mn(10)-Mn(9)	3.231(2)	Mn(5)-O(43)	1.960(5)
Mn(11)-Co(3)	3.018(2)	Mn(5)-O(20)	2.201(5)
Mn(13)-Mn(14)	3.237(2)	Mn(5)-O(14)	2.322(5)
Mn(14)-Co(4)	3.091(2)	Mn(6)-O(44)	1.880(5)
Mn(14)-Mn(15)	3.225(2)	Mn(6)-O(2)	1.901(5)
Mn(14)-Mn(16)	3.230(2)	Mn(6)-O(43)	1.924(4)
Mn(1)-O(35)	1.851(6)	Mn(6)-O(42)	1.941(5)
Mn(1)-O(37)	1.923(6)	Mn(6)-O(21)	2.183(5)
Mn(1)-O(36)	1.949(7)	Mn(6)-O(27)	2.355(5)
Mn(1)-O(32)	1.951(8)	Mn(7)-O(46)	1.861(5)
Mn(1)-O(7)	2.138(6)	Mn(7)-O(2)	1.907(5)
Mn(1)-O(28)	2.338(5)	Mn(7)-O(29)	1.944(6)
Mn(2)-O(38)	1.839(6)	Mn(7)-O(45)	1.952(5)
Mn(2)-O(36)	1.928(6)	Mn(7)-O(26)	2.161(5)
Mn(2)-O(37)	1.948(7)	Mn(7)-O(27)	2.225(5)
Mn(2)-O(9)	1.966(8)	Mn(8)-O(2)	1.880(5)
Mn(2)-O(8)	2.153(6)	Mn(8)-O(23)	1.925(5)
Mn(2)-O(13)	2.342(5)	Mn(8)-O(45)	1.952(5)
Mn(3)-O(39)	1.857(5)	Mn(8)-O(22)	1.992(5)
Mn(3)-O(1)	1.916(5)	Mn(8)-O(44)	2.181(5)
Mn(3)-O(40)	1.951(6)	Mn(8)-O(25)	2.204(5)
Mn(3)-O(12)	1.951(6)	Mn(9)-O(18)	2.183(6)
Mn(3)-O(15)	2.167(6)	Mn(9)-O(47)	2.209(5)
Mn(9)-O(54)	2.213(5)	Mn(14)-Cl(2)	2.670(2)
Mn(9)-O(55)	2.228(5)	Mn(14)-Cl(4)	2.748(2)
Mn(9)-O(16)	2.267(5)	Mn(15)-O(56)	1.868(5)
Mn(9)-O(4)	2.294(5)	Mn(15)-O(55)	1.873(5)
Mn(9)-O(19)	2.502(5)	Mn(15)-O(4)	1.927(5)
Mn(10)-O(47)	1.847(5)	Mn(15)-O(6)	1.931(5)
Mn(10)-O(48)	1.886(4)	Mn(15)-Cl(2)	2.616(2)
Mn(10)-O(3)	1.905(5)	Mn(15)-Cl(1)	2.785(2)
Mn(10)-O(4)	1.914(4)	Mn(16)-O(24)	2.185(6)
Mn(10)-Cl(3)	2.701(2)	Mn(16)-O(50)	2.201(5)
Mn(10)-Cl(2)	2.725(2)	Mn(16)-O(56)	2.205(5)
Mn(11)-O(54)	1.888(5)	Mn(16)-O(51)	2.232(5)
Mn(11)-O(53)	1.895(5)	Mn(16)-O(25)	2.251(5)
Mn(11)-O(4)	1.893(5)	Mn(16)-O(6)	2.289(5)
Mn(11)-O(5)	1.962(5)	Mn(16)-O(22)	2.500(5)
Mn(11)-Cl(1)	2.653(2)	Cl(5)-Co(4)	2.284(2)
Mn(11)-Cl(3)	2.668(2)	O(3)-Co(4)	2.174(4)
Mn(12)-O(3)	1.904(5)	O(5)-Co(3)	2.153(5)
Mn(12)-O(57)	1.908(5)	O(10)-Co(1)	2.091(8)
Mn(12)-O(33)	1.918(6)	O(11)-Co(1)	2.039(8)
Mn(12)-O(5)	1.942(5)	O(13)-Co(1)	2.164(5)

Mn(12)-Cl(3)	2.608(2)	O(28)-Co(2)	2.168(5)
Mn(12)-Cl(4)	2.619(2)	O(30)-Co(2)	2.059(6)
Mn(13)-O(51)	1.887(5)	O(31)-Co(2)	2.077(6)
Mn(13)-O(52)	1.889(5)	O(34)-Co(3)	1.966(6)
Mn(13)-O(6)	1.888(5)	O(35)-Co(2)	2.077(6)
Mn(13)-O(5)	1.967(5)	O(38)-Co(1)	2.077(6)
Mn(13)-Cl(1)	2.627(2)	O(39)-Co(1)	2.028(5)
Mn(13)-Cl(4)	2.672(2)	O(46)-Co(2)	2.054(5)
Mn(13)-Co(3)	3.024(2)	O(48)-Co(4)	2.031(5)
Mn(14)-O(50)	1.854(5)	O(49)-Co(4)	2.051(5)
Mn(14)-O(49)	1.877(5)	O(52)-Co(3)	2.003(5)
Mn(14)-O(3)	1.907(5)	O(57)-Co(4)	2.017(6)
Mn(14)-O(6)	1.911(5)		

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [8]-6H<sub>2</sub>O παρατίθενται στον πίνακα Π1-10 του παραρτήματος I.

### 3.2.5.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [8]-6H<sub>2</sub>O με φασματοσκοπία υπερόθρου



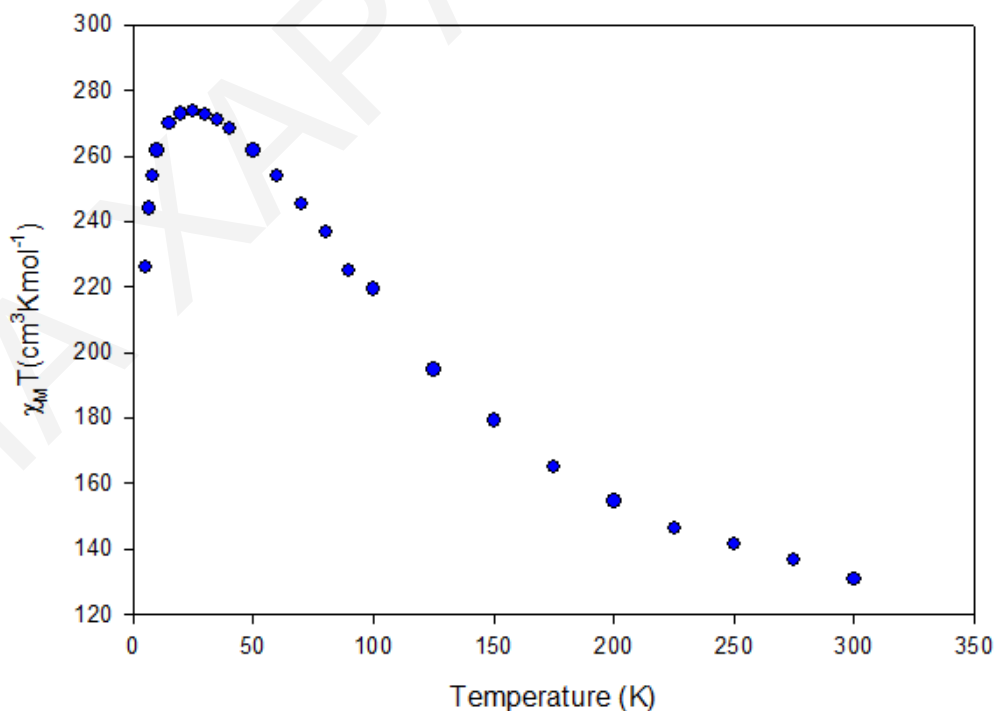
**Σχήμα 3.2-32:** Φάσμα υπερόθρου για την ένωση [8]-6H<sub>2</sub>O.

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.2-32, η ένωση εμφανίζει στους 1556 και 1396 cm<sup>-1</sup> δύο κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της COO<sup>-</sup> ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική) των οξικών υποκαταστατών. Μάλιστα η σχάση των κορυφών φανερώνει την ύπαρξη διαφορετικών τρόπων ένταξης των οξικών υποκαταστατών

στο μόριο. Παράλληλα παρατηρούνται στους 2843 και 2770  $\text{cm}^{-1}$  δύο κορυφές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης των  $-\text{CH}_2-$  και  $-\text{CH}_3$  ομάδων των προπανοδιολικών,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$  και των οξικών υποκαταστατών, καθώς επίσης και της δόνησης τάσης του δεσμού  $-\text{CH}=\text{}$  των μορίων πυριδίνης. Η ύπαρξη μορίων προπανοδιόλης στην ένωση επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής της δόνησης τάσης του δεσμού C-O στους 1078  $\text{cm}^{-1}$ . Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 548-690  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των δεσμών  $\text{Mn}^{n+}-\text{O}^{2-}$  και  $\text{Mn}^{n+}-\text{OR}^-$  (που προέρχεται από την προπανοδιόλη).

### 3.2.5.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [8]·20H<sub>2</sub>O

Για την ένωση [8]·20H<sub>2</sub>O, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0-300.0 K. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (σχήμα 3.2-33), η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας από την τιμή 130.51  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 300 K, στην τιμή 273.66  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 25 K και έπειτα μειώνεται απότομα μέχρι την τιμή 226.13  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 5 K.

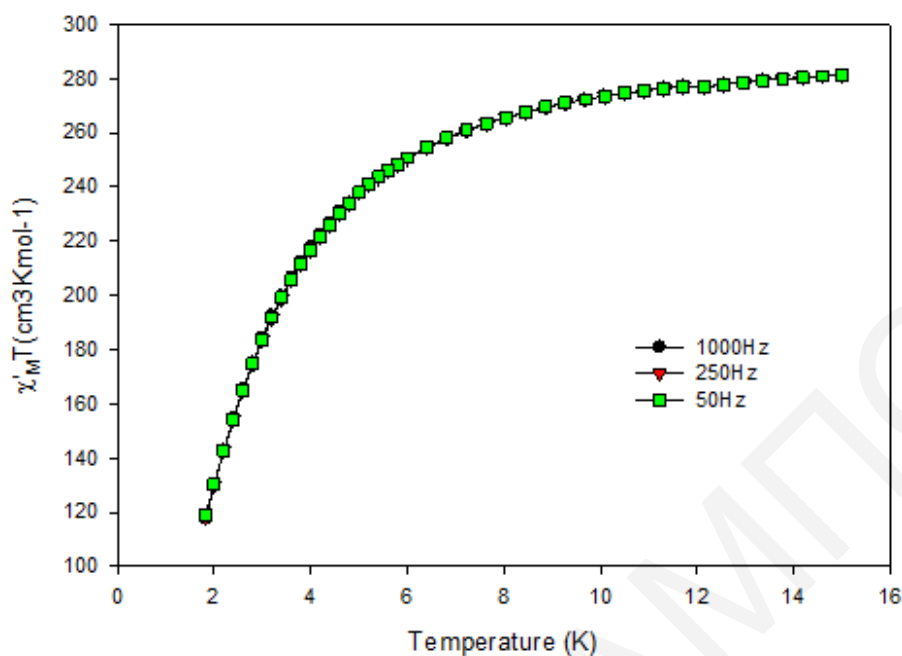


**Σχήμα 3.2- 33:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση [8]·20H<sub>2</sub>O, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης 0.1 T.

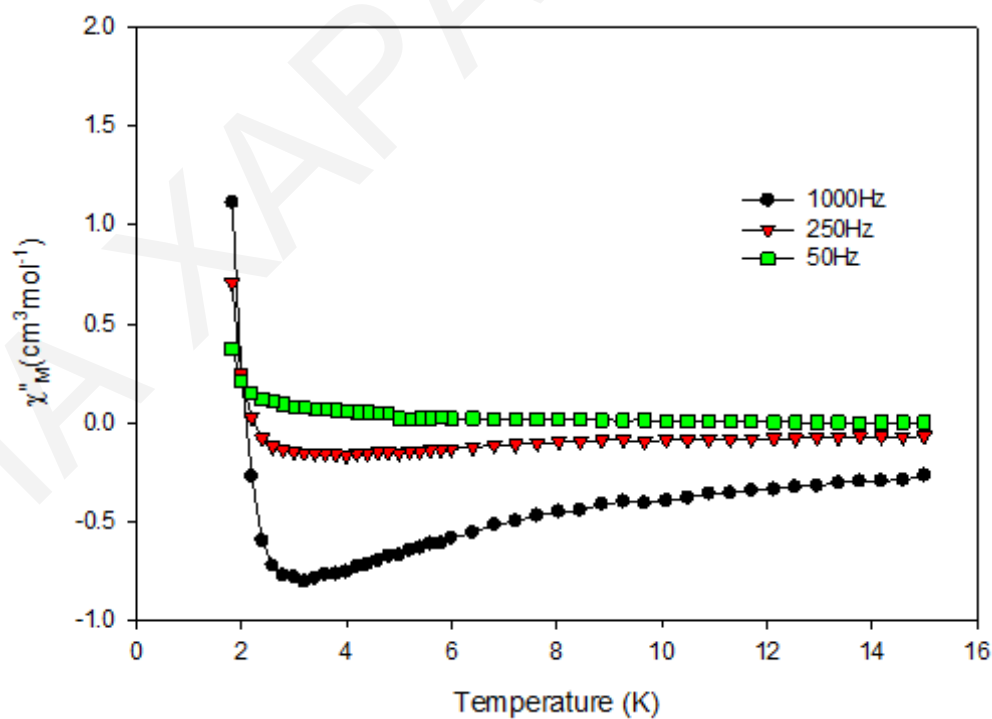
Οι τιμές του  $\chi_M T$  στους 25.0 K και στους 5.0 K, αντιστοιχούν σε τιμές του σπιν στη βασική κατάσταση για την ένωση [8]·20H<sub>2</sub>O, ίσες με  $S_T=21, 22$  ή  $23$ . Η μείωση που παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες πιθανόν να οφείλεται στο φαινόμενο zero-field splitting (ZFS), σε φαινόμενα Zeeman που προκύπτουν από το εφαρμοζόμενο πεδίο, ή/και σε ασθενείς διαμοριακές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των Mn<sub>32</sub>Co<sub>8</sub> πλειάδων.

Για την ένωση [8]·20H<sub>2</sub>O ήταν αδύνατη η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για τις τιμές του  $S$  και  $D$  από τις μελέτες ανηγμένης μαγνήτισης, λόγω της ισχυρής σύζευξης spin-τροχιακής στροφορμής των ιόντων Co<sup>II</sup>, αλλά και της ύπαρξης χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων, παρόμοιας ενέργειας με τη βασική. Έτσι, επιπλέον πληροφορίες για την τιμή του  $S_T$ , προήλθαν από μελέτες της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ac μελέτες). Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.2-34), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρείται ότι το  $\chi_M T$  ελαττώνεται με σταθερό ρυθμό με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Με προέκταση των δεδομένων  $\chi_M T$  από τη θερμοκρασία  $T \sim 7$  K στους 0 K, λαμβάνεται μια τιμή ίση περίπου με  $255 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Η τιμή αυτή επιβεβαιώνει τις τιμές της θεμελιώδους κατάστασης σπιν  $S=22 \pm 1$  ( $S_T=21$  για  $g=2.10$  ή  $S_T=22$  για  $g=2$  ή  $S_T=23$  για  $g=1.92$ ), όπως προτάθηκε και από τις dc μελέτες. Τέλος, η ένωση αυτή παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), κάτω από τους  $\sim 3.0$  K, (σχήμα 3.2-35), φανερώνοντας ότι η ένωση πιθανόν να παρουσιάζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης.

Οι μαγνητικές μελέτες της ένωσης [8] φανέρωσαν πως η αντικατάσταση των ιόντων Ni<sup>II</sup> και Mn<sup>II</sup> της ένωσης [4] από τα ανισοτροπικά ιόντα Co<sup>II</sup> μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές αλλαγές του σπιν του μορίου στη βασική κατάσταση, όπως επίσης και στην αύξηση της τιμής του  $D$  για το μόριο. Η μείωση του σπιν στη βασική κατάσταση για την ένωση [8] πιθανόν να οφείλεται στην αντικατάσταση των δυο ιόντων Mn<sup>II</sup> ( $S=5/2$ ) σε κάθε υπερτετράεδρο της ένωσης [4], από δύο ιόντα Co<sup>II</sup> ( $S=3/2$ ). Επίσης, η ένταξη δύο ανισοτροπικών ιόντων Co<sup>II</sup> σε κάθε υπερτετραεδρική υπομονάδα της ένωσης φαίνεται πως μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της τιμής της μαγνητοανισοτροπίας της ένωσης, με αποτέλεσμα η ένωση αυτή να παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι η ένωση συμπεριφέρεται ως MMM.



**Σχήμα 3.2-34:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi'_M T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[8] \cdot 20H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνύόμενες συχνότητες.



**Σχήμα 3.2-35:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi''_M$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[8] \cdot 20H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνύόμενες συχνότητες.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.3:** *Mn<sub>17</sub> πλειάδες με οκταεδρικό δομικό πυρήνα*

Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο περιγράφονται τρεις ανεξάρτητες Mn<sub>17</sub> πλειάδες και δύο πολυμερή ένταξης βασισμένα σε Mn<sub>17</sub> επαναλαμβανόμενη μονάδα. Ο συνδετικός κρίκος μεταξύ αυτών των Mn<sub>17</sub> πλειάδων είναι ότι έχουν την ίδια τοπολογία καθώς όλες περιέχουν τον [Mn<sup>III</sup><sub>11</sub>Mn<sup>II</sup><sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-L)<sub>4</sub>]<sup>25+</sup> (L= Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>) οκταεδρικό δομικό πυρήνα. Στη συνέχεια περιγράφεται ο οκταεδρικός δομικός πυρήνας των πέντε ενώσεων και ακολούθως συζητούνται οι κρυσταλλικές δομές και τα φάσματα υπερύθρου των πέντε ενώσεων. Τέλος, περιγράφονται οι μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων [9], [10]·1.4CH<sub>3</sub>CN·3H<sub>2</sub>O, [11]<sub>∞</sub> και [13].

### 3.3.1. Περιγραφή του [Mn<sup>III</sup><sub>11</sub>Mn<sup>II</sup><sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-L)<sub>4</sub>]<sup>25+</sup> (L= Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>) Δομικού Πυρήνα

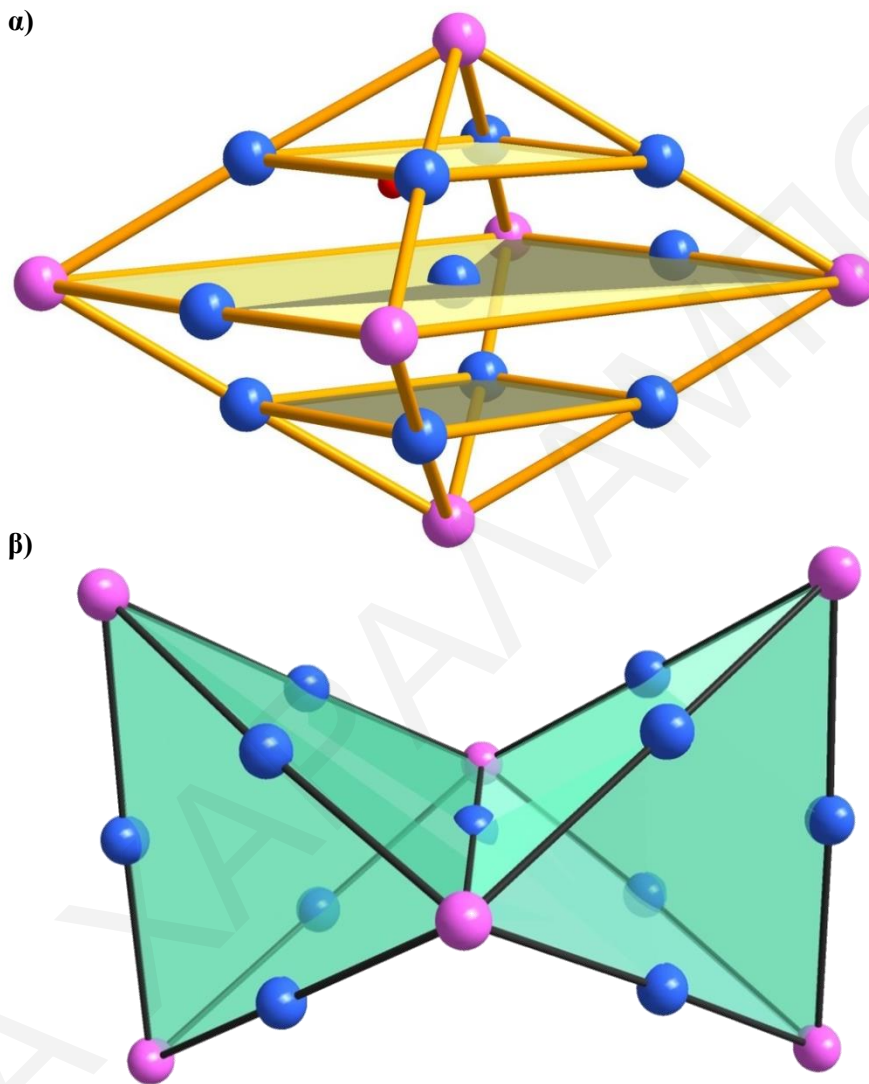
Οι ενώσεις [9]-[13] περιέχουν τον [Mn<sup>III</sup><sub>11</sub>Mn<sup>II</sup><sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-L)<sub>4</sub>]<sup>25+</sup> (L= Br, Cl, OCN, N<sub>3</sub>) οκταεδρικό δομικό πυρήνα, ο οποίος εμφανίστηκε πρόσφατα σε άλλες Mn<sub>17</sub> πλειάδες που δημοσιεύτηκαν από την ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου και περιγράφονται στην εισαγωγή.<sup>[54,156]</sup>

Τα δεκαεπτά ιόντα Mn του δομικού πυρήνα των ενώσεων έχουν συνολική τοπολογία οκταέδρου, με έξι ιόντα Mn<sup>II</sup> να βρίσκονται στις κορυφές του, δέκα ιόντα Mn<sup>III</sup> να τοποθετούνται στα μέσα των πλευρών του και ένα κατιόν Mn<sup>III</sup> στο κέντρο του.

Από το σχήμα 3.3-1α φαίνεται ότι στο δεκαεπταπυρηνικό δομικό πυρήνα της ένωσης, τα δεκαπέντε ιόντα μαγγανίου τοποθετούνται σε τρία Mn<sub>4</sub>/Mn<sub>7</sub>/Mn<sub>4</sub> επίπεδα. Το κεντρικό Mn<sub>7</sub> επίπεδο αποτελεί ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο στο οποίο τέσσερα ιόντα Mn<sup>II</sup> καταλαμβάνουν τις κορυφές του, δύο ιόντα Mn<sup>III</sup> βρίσκονται στις δύο πλευρές του ενώ ένα τρίτο ιόν Mn<sup>III</sup> βρίσκεται κοντά στο κέντρο του. Πάνω και κάτω από το Mn<sub>7</sub> επίπεδο, βρίσκονται δύο Mn<sub>4</sub> επίπεδα, που αποτελούνται από τέσσερα ιόντα Mn<sup>III</sup> τοποθετημένα στις κορυφές ενός ορθογωνίου. Τα άλλα δύο ιόντα Mn<sup>II</sup> του δομικού πυρήνα καταλαμβάνουν τις δύο κορυφές του οκταέδρου.

Εναλλακτικά, ο [Mn<sup>III</sup><sub>11</sub>Mn<sup>II</sup><sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-L)<sub>4</sub>]<sup>25+</sup> πυρήνας μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>Mn<sup>II</sup><sub>4</sub> υπερτετραέδρα, τα οποία μοιράζονται μεταξύ τους μια πλευρά (σχήμα 3.3-1β). Τα τέσσερα ιόντα Mn<sup>II</sup> βρίσκονται στις κορυφές του κάθε υπερτετραέδρου, ενώ τα έξι ιόντα Mn<sup>III</sup> βρίσκονται στα κέντρα των πλευρών του. Σημειώνεται ότι τα Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>

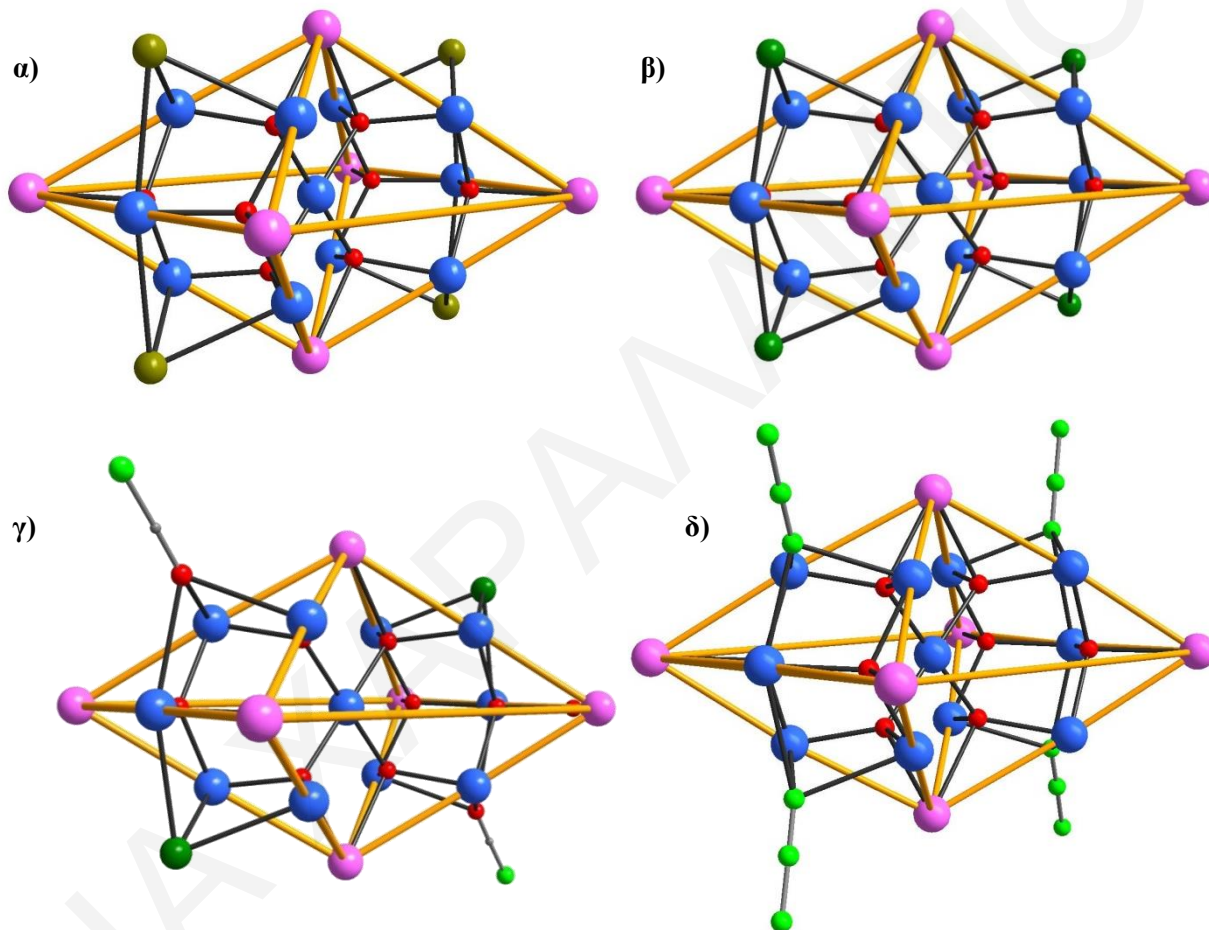
υπερτετράεδρα παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα με τις  $Mn_{10}$  υπερτετραεδρικές υπομονάδες των  $Mn_{36}Ni_4$  που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 3.2.



**Σχήμα 3.3.-1:** Ο δομικός πυρήνας των ενώσεων [9]-[13] με έμφαση (α) στην οκταεδρική τοπολογία των ιόντων Mn και το σχηματισμό των επιπέδων  $Mn_4$  και  $Mn_7$  και (β) στο σχηματισμό των δύο υπερτετραεδρικών  $Mn^{III}_6Mn^{II}_4$  υπομονάδων.

Τα ιόντα μαγγανίου συγκροτούνται στο δομικό πυρήνα των ενώσεων [9]-[13] με οκτώ  $\mu_4-O^{2-}$  και τέσσερις  $\mu_3-L^-$  ( $L = Br, Cl, OCN, N_3$ ) υποκαταστάτες. Όπως γίνεται αντιληπτό, η μοναδική διαφορά μεταξύ των οκταεδρικών δομικών πυρήνων των ενώσεων εντοπίζεται στη γεφύρωση των ιόντων  $Mn^{III}$  μέσω των  $\mu_3-L^-$  γεφυρών. Στην ένωση [9], ο L υποκαταστάτης είναι ένα ιόν  $Br^-$  με το δομικό πυρήνα  $[Mn^{III}_{11}Mn^{II}_6(\mu_4-O)_8(\mu_3-Br)_4]^{25+}$  να παρουσιάζεται στο σχήμα 3.3-2α.

Στις ενώσεις  $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  και  $[11]_\infty$ , τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  γεφυρώνονται από τέσσερις  $\mu_3$ -Cl γέφυρες, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3-2β ( $[\text{Mn}^{\text{III}}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}_6(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-Cl})_4]^{25+}$ ). Στην ένωση  $\{[12] \cdot 2\text{py}\}_\infty$  παρατηρείται συνδυασμός δύο  $\mu_3$ -Cl και δύο end-on  $\mu_3$ -OCN υποκαταστατών στο δομικό πυρήνα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}_6(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-OCN})_2]^{25+}$  (σχήμα 3.3-2γ). Τέλος, στην ένωση  $[13]$ , ο υποκαταστάτης L αντιστοιχεί σε end-on  $\text{N}_3^-$  ανιόντα, με το δομικό πυρήνα ( $[\text{Mn}^{\text{III}}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}_6(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-N}_3)_4]^{25+}$ ) να φαίνεται στο σχήμα 3.3-2δ.



**Σχήμα 3.3-2:** Η οκταεδρική διαμόρφωση του δομικού πυρήνα **α)** της ένωσης  $[9]$ , **β)** των ενώσεων  $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  και  $[11]_\infty$ , **γ)** της ένωσης  $\{[12] \cdot 2\text{py}\}_\infty$  και **δ)** της ένωσης  $[13]$  (οι κίτρινου χρώματος γραμμές δίνουν έμφαση στην οκταεδρική τοπολογία του δομικού πυρήνα).

Η κυριότερη διαφορά μεταξύ των οκταεδρικών δομικών πυρήνων των πέντε νέων  $\text{Mn}_{17}$  πλειάδων με τις ενώσεις της οικογένειας των γνωστών  $\text{Mn}_{17}$  εντοπίζεται στη γεφύρωση των μορίων μέσω διαφορετικών  $\mu_3$ -L υποκαταστατών. Η γεφύρωση του δομικού πυρήνα στις πέντε νέες  $\text{Mn}_{17}$  ενώσεις γίνεται μέσω  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , end-on-OCN ή end-on- $\text{N}_3^-$  γεφυρών, ενώ στα γνωστά  $\text{Mn}_{17}$  γίνεται μέσω 4 end-on  $\text{N}_3^-$  ή 4 end-on OCN<sup>-</sup> ομάδων. Όπως γίνεται αντιληπτό

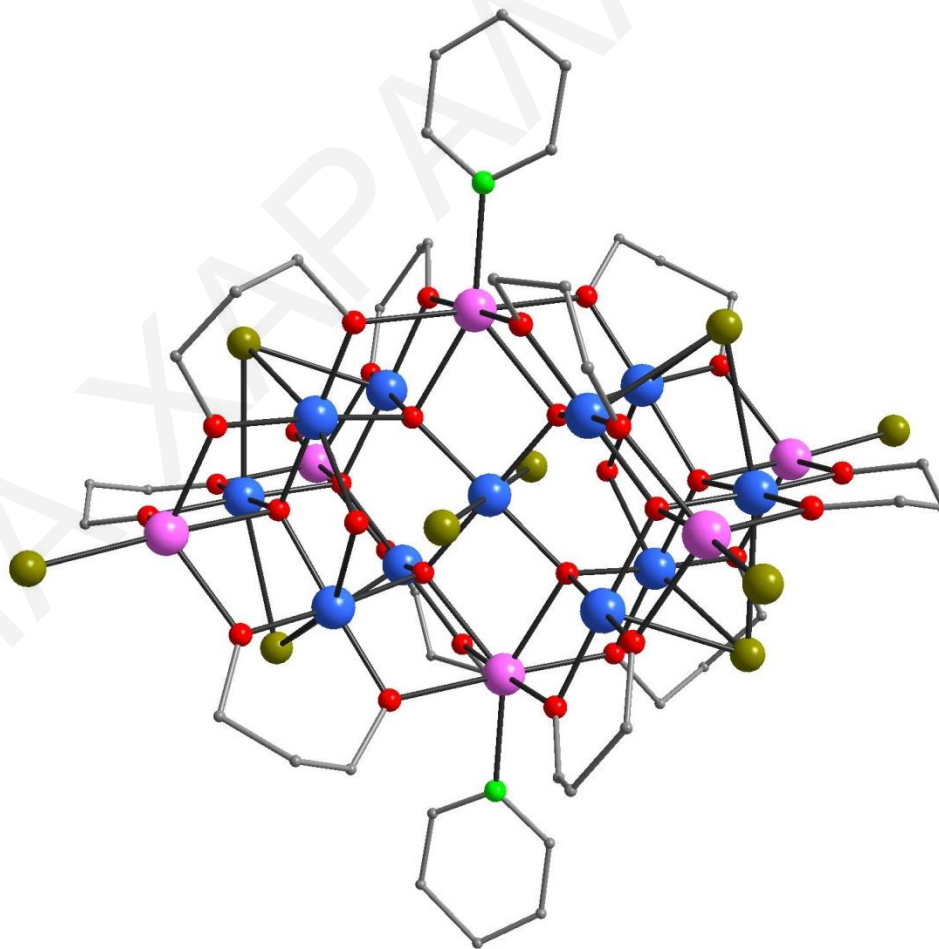


από την παρούσα εργασία, αποδεικνύεται ότι ο συγκεκριμένος οκταεδρικός δομικός πυρήνας μπορεί να σταθεροποιείται τόσο από αλογόνα (Br, Cl), όσο και από υποκαταστάτες οι οποίοι χαρακτηρίζονται σαν ψευτοαλογόνα ( $\text{OCN}^-$  ή  $\text{N}_3^-$ ), αλλά και από συνδυασμό των δύο.

### 3.3.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [9]

#### 3.3.2.1. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [9]

Η ένωση  $[\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_2\text{-OH}_2)_2(\mu_3\text{-Br})_4(\text{Br})_5(\text{pd})_{10}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$  [9] κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου  $P 2_1/n$ . Η κρυσταλλική δομή της ένωσης παρουσιάζεται στο σχήμα 3.3-3. Η ένωση αυτή αποτελείται από έντεκα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και έξι ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , όπως βρέθηκε από υπολογισμούς BVS<sup>[170,175]</sup> (πίνακας 3.3-1), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.3-3) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Η ένωση [9] περιέχει τον  $[\text{Mn}_{11}^{\text{III}}\text{Mn}_6^{\text{II}}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-Br})_4]^{25+}$  οκταεδρικό πυρήνα που περιγράφηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο.



**Σχήμα 3.3-3:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [9]

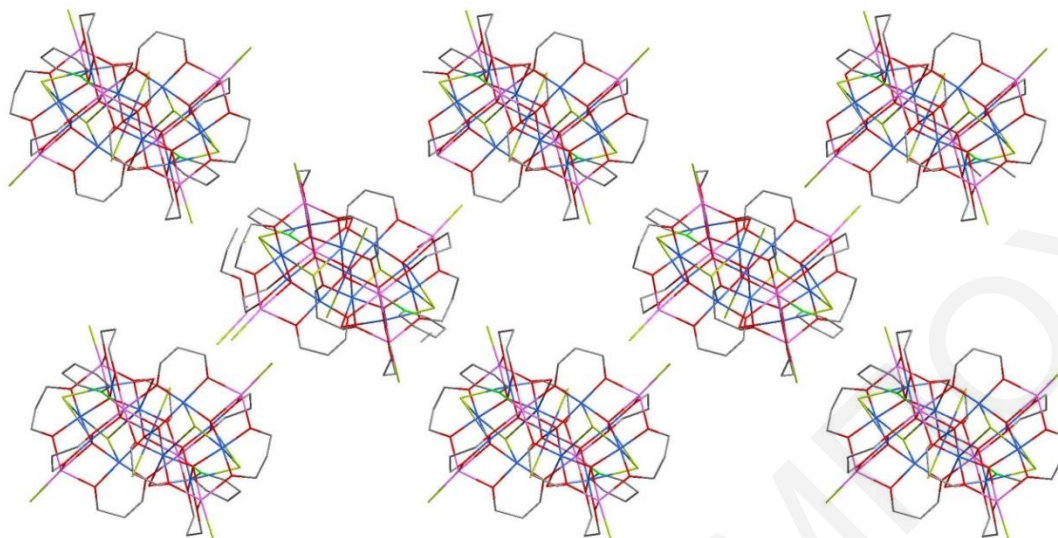
Η περιφερειακή υποκατάσταση του δομικού πυρήνα συμπληρώνεται από δέκα  $\eta^2:\eta^2-\mu_3$ -pd υποκαταστάτες που ενώνουν κάθε ιόν  $\text{Mn}^{\text{III}}$  με τα δύο γειτονικά του ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , δύο  $\mu_2\text{-OH}_2$  γεφυρωτικούς υποκαταστάτες καθένας από τους οποίους γεφυρώνει δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , πέντε τερματικά ιόντα  $\text{Br}^-$ , ένα μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  και δύο μόρια  $\text{py}$ . Η πλειοψηφία των ιόντων  $\text{Mn}^{\text{III}}$  υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, με εξαίρεση τα Mn5 και Mn7 (και τα συμμετρικά τους) που έχουν διαμόρφωση παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας. Τέσσερα από τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (Mn1, Mn3 και τα συμμετρικά τους) έχουν γεωμετρία παραμορφωμένης τριγωνικής διπυραμίδας ενώ τα άλλα δύο έχουν υποκατεστημένη οκταεδρική γεωμετρία. Σημειώνεται ότι η περιφερειακή υποκατάσταση κάθε ιόντος Mn3 βρέθηκε ότι συμπληρώνεται εκτός από τρεις  $\mu_2\text{-OR}$  ομάδες τριών προπανοδιολικών υποκαταστατών και από ένα ιόν  $\text{Br}^-$  το μισό χρόνο ενώ τον άλλο μισό χρόνο συμπληρώνεται από ένα μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  (disordered molecules).

Ο βαθμός πρωτονίωσης των προπανοδιολικών υποκαταστατών αλλά και των  $\mu_2\text{-OH}_2$  και  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  γεφυρών προσδιορίστηκε από (α) τα μήκη δεσμών (Mn-O και C-O), (β) υπολογισμούς BVS των ατόμων οξυγόνου των υποκαταστατών (πίνακας 3.3-2) και (γ) ισοστάθμιση φορτίων της ένωσης.

**Πίνακας 3.3-1:** Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [9].

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
<b>Mn1</b>	<u>2.016</u>	1.891	1.958
<b>Mn2</b>	3.362	<u>3.113</u>	3.246
<b>Mn3</b>	<u>1.988</u>	1.879	1.938
<b>Mn4</b>	3.145	<u>2.896</u>	3.029
<b>Mn5</b>	2.918	<u>2.689</u>	2.812
<b>Mn6</b>	3.130	<u>2.914</u>	2.976
<b>Mn7</b>	3.073	<u>2.831</u>	2.960
<b>Mn8</b>	<u>1.923</u>	1.781	1.834
<b>Mn9</b>	3.306	<u>3.081</u>	3.201

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο διευθετείται η ένωση [9] στο χώρο φανερώνει ότι τα μόρια πακετάρονται παράλληλα μεταξύ τους (σχήμα 3.3-4). Τα μόρια στον κρύσταλλο απέχουν σημαντικά μεταξύ τους με τη μικρότερη απόσταση Mn $\cdots$ Mn δύο γειτονικών Mn<sub>17</sub> πλειάδων, να είναι της τάξης των 8.126 Å (απόσταση μεταξύ των Mn1 $\cdots$ Mn6). Αξίζει τέλος να σημειωθεί ότι αν και μεταξύ των μορίων δεν αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου ενδομοριακά, μεταξύ του γεφυρωτικού  $\mu_2\text{-OH}_2$  και του O13 μιας ενταγμένης προπανοδιόλης.



**Σχήμα 3.3-4:** Σχηματική αναπαράσταση της παράλληλης διευθέτησης της ένωσης [9] στο χώρο, ως προς τον άξονα *b*.

**Πίνακας 3.3-2:** Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [9].

	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
<b>pd<sup>2-</sup></b>					
<b>O5</b>	1.973	<b>O<sup>2-</sup></b>	<b>O10</b>	1.934	<b>O<sup>2-</sup></b>
<b>O6</b>	1.974	<b>O<sup>2-</sup></b>	<b>O11</b>	1.887	<b>O<sup>2-</sup></b>
<b>O7</b>	1.912	<b>O<sup>2-</sup></b>	<b>O12</b>	2.018	<b>O<sup>2-</sup></b>
<b>O8</b>	1.800	<b>O<sup>2-</sup></b>	<b>O13</b>	1.887	<b>O<sup>2-</sup></b>
<b>O9</b>	1.836	<b>O<sup>2-</sup></b>	<b>O14</b>	1.769	<b>O<sup>2-</sup></b>
<b>μ<sub>4</sub>-O</b>			<b>μ<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>H</b>		
<b>O1</b>	2.117	<b>O<sup>2-</sup></b>	<b>O17</b>	0.292	<b>H<sub>2</sub>O</b>
<b>O2</b>	2.105	<b>O<sup>2-</sup></b>			
<b>O3</b>	1.971	<b>O<sup>2-</sup></b>			
<b>O4</b>	1.990	<b>O<sup>2-</sup></b>			

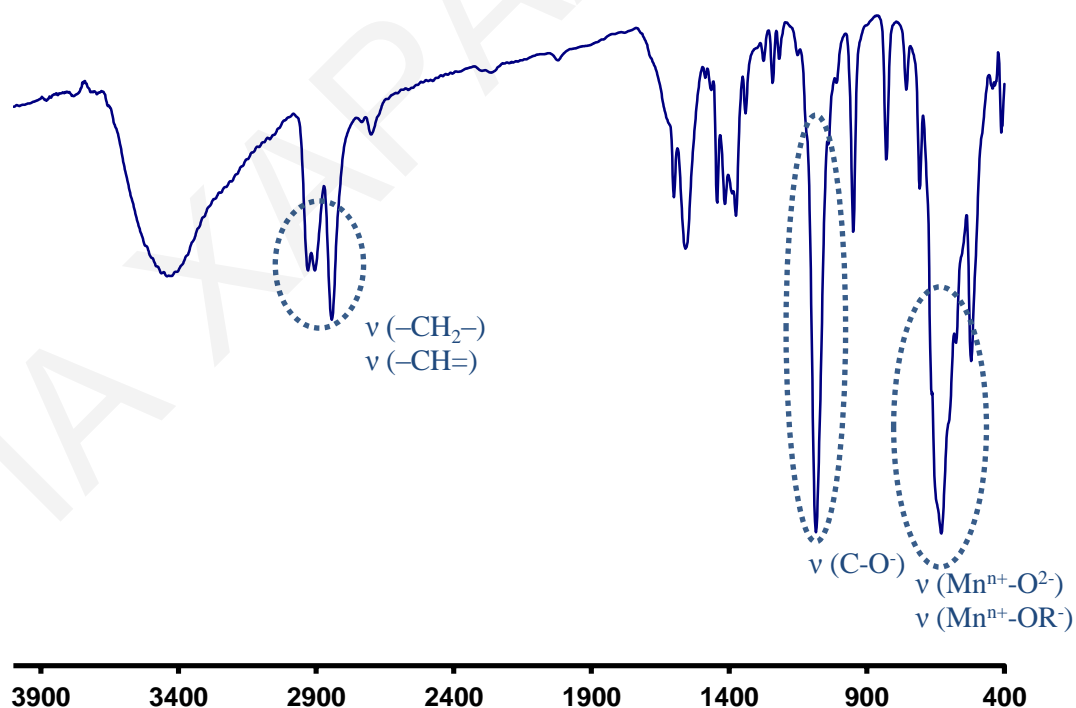
**Πίνακας 3.3-3:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [9].

<b>Μήκη Δεσμών</b>			
Mn(1)-Mn(2)	3.130(3)	Mn(5)-O(11)	1.88(2)
Mn(1)-Mn(6)	3.171(3)	Mn(5)-O(12)	1.884(9)
Mn(1)-Mn(4)	3.179(3)	Mn(5)-O(2)	1.943(9)
Mn(2)-Mn(3)	3.177(3)	Mn(5)-O(3)	1.956(9)
Mn(3)-Mn(5)	3.213(3)	Mn(5)-Br(1)	2.792(3)
Mn(3)-Mn(7)	3.219(3)	Mn(6)-O(13)	1.87(2)
Mn(4)-Mn(5)	3.175(3)	Mn(6)-O(14)	1.87(2)
Mn(6)-Mn(7)	3.215(3)	Mn(6)-O(4)	1.937(9)
Mn(1)-O(13)	2.12(2)	Mn(6)-O(1)	1.955(8)
Mn(1)-O(7)	2.130(9)	Mn(6)-Br(2)	2.772(2)
Mn(1)-O(5)	2.13(2)	Mn(7)-O(10)	1.848(9)
Mn(1)-O(1)	2.170(8)	Mn(7)-O(9)	1.886(9)

Mn(1)-Br(3)	2.481(3)	Mn(7)-O(2)	1.905(8)
Mn(2)-O(5)	1.851(9)	Mn(7)-O(4)	1.935(9)
Mn(2)-O(6)	1.875(9)	Mn(7)-Br(2)	2.794(2)
Mn(2)-O(2)	1.893(9)	Mn(7)-Br(5)'	3.003(5)
Mn(2)-O(1)	1.906(8)	Mn(8)-N(1)	2.18(2)
Mn(2)-Br(1)	2.815(2)	Mn(8)-O(10)'	2.227(9)
Mn(2)-Br(2)	2.830(2)	Mn(8)-O(3)	2.239(8)
Mn(3)-O(9)	2.16(2)	Mn(8)-O(12)	2.24(2)
Mn(3)-O(11)	2.16 (2)	Mn(8)-O(8)	2.299(9)
Mn(3)-O(6)	2.183(9)	Mn(8)-O(4)'	2.299(8)
Mn(3)-O(2)	2.253(9)	Mn(8)-O(14)'	2.36(2)
Mn(3)-Br(4)	2.386(4)	Mn(9)-O(3)	1.918(8)
Mn(4)-O(8)	1.843(8)	Mn(9)-O(3)'	1.918(8)
Mn(4)-O(1)	1.915(8)	Mn(9)-O(4)'	1.920(8)
Mn(4)-O(7)	1.92(2)	Mn(9)-O(4)	1.920(8)
Mn(4)-O(3)	1.958(9)	Mn(9)-Br(5)'	2.666(4)
Mn(4)-O(17)	2.37 (2)	Mn(9)-Br(5)	2.667(4)
Mn(4)-Br(1)	2.820(2)		

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [9] παρατίθενται στον πίνακα Π2-1 του παραρτήματος I.

### 3.3.2.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [9] με φασματοσκοπία υπερόθρου



**Σχήμα 3.3-5:** Φάσμα υπερόθρου για την ένωση [9].

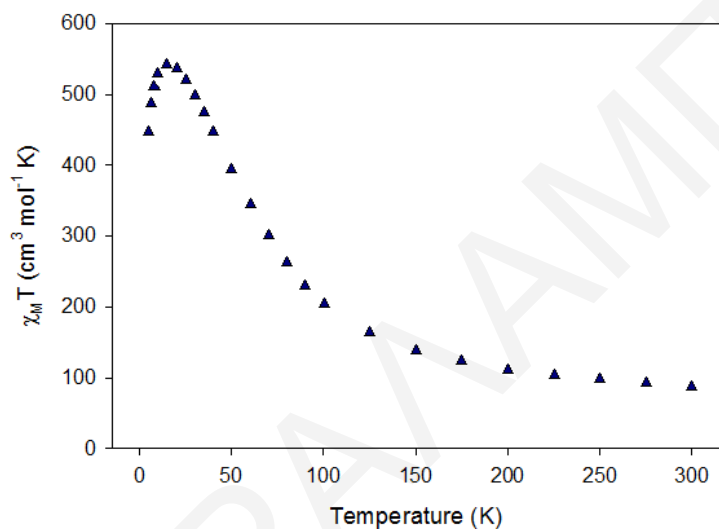
Το φάσμα υπερύθρου της ένωσης παρουσιάζεται στο σχήμα 3.3-4. Η ένωση [9] εμφανίζει δύο κορυφές στους 2924 και 2843  $\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης των  $\text{CH}_2$ - ομάδων της 1,3-προπανοδιόλης και των αρωματικών  $\text{CH=}$  ομάδων των μορίων πυριδίνης. Η επιβεβαίωση της ένταξης της  $\text{H}_2\text{pd}$  στο μόριο γίνεται με την εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής του δεσμού  $\text{C-O}^-$ , στους 1084  $\text{cm}^{-1}$ . Η ευρεία κορυφή που εμφανίζεται στους 3441  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού  $\text{O-H}$  των μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  που εντάσσονται στην ένωση και που υπάρχουν ως διαλύτες στο πλέγμα. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 561-716  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις των δεσμών  $\text{Mn}^{n+}\text{-O}^{2-}$  και  $\text{Mn}^{n+}\text{-OR}^-$  (της  $\text{H}_2\text{pd}$ ).

### 3.3.2.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [9]·3py·3H<sub>2</sub>O

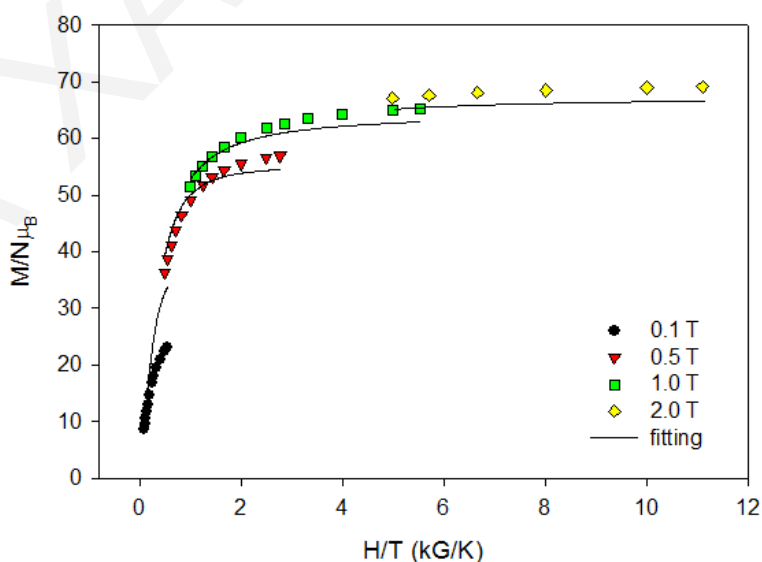
Σε κωνιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [9]·3py·3H<sub>2</sub>O, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας,  $T$ , παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0-300.0 K. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (σχήμα 3.3-6), η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας από την τιμή 86.86  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 300 K, στην τιμή 542.45  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 15 K και έπειτα μειώνεται απότομα μέχρι την τιμή 446.10  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 5 K. Η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300 K, που υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο μοναδικού spin ίση με 59.25  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , για έντεκα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $S=2$ ,  $g=2$ ), και έξι  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $S=5/2$ ,  $g=2$ ) μη αλληλεπιδρώντα ιόντα. Το σχήμα της καμπύλης  $\chi_M T$  ως προς  $T$  σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η θεωρητική τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300 K είναι μικρότερη από την πειραματική τιμή, φανερώνει ότι στο μόριο αναπτύσσονται κυρίως σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Mn. Μάλιστα, η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στο μέγιστο αντιστοιχεί σε μία πολύ υψηλή τιμή του spin στη θεμελιώδη κατάσταση της ένωσης,  $S_T = \sim 35$  ( $g < 2$ ). Η μείωση που παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (< 15 K) πιθανό να οφείλεται στο φαινόμενο σχάσης απουσία μαγνητικού πεδίου (ZFS), σε φαινόμενα Zeeman που προκύπτουν από το εφαρμοζόμενο πεδίο, ή/και σε ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των  $\text{Mn}_{17}$  πλειάδων.

Προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα για την τιμή του spin στη βασική κατάσταση, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης (M) συναρτήσεως του πεδίου (H) και της θερμοκρασίας (T) σε περιοχή θερμοκρασιών 1.8-1.0 K και περιοχή μαγνητικού πεδίου 1.0-70.00 kG. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο σχήμα 3.3-7, υπό τη μορφή γραφικής

παράστασης της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N\mu_B$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$ , όπου  $M$ , η μαγνήτιση·  $N$ , η σταθερά Avogadro·  $\mu_B$ , η μαγνητόνη του Bohr και  $H$ , το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Η καλύτερη προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων της ένωσης έγινε για τιμές  $S_T = 35$ ,  $g = 1.93$ , and  $D = -0.010 \text{ cm}^{-1}$ . Ικανοποιητικές προσομοιώσεις έγιναν επίσης και για τις τιμές  $S_T = 36$ ,  $g = 1.85$ ,  $D = -0.009 \text{ cm}^{-1}$  και  $S_T = 37$ ,  $g = 1.82$ ,  $D = -0.008 \text{ cm}^{-1}$ . Συνοπτικά, η τιμή του spin στη βασική κατάσταση για την ένωση  $[9]\cdot 3\text{py}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  είναι  $S_T = 36 \pm 1$ , ενώ η τιμή του  $D$  είναι αρκετά χαμηλή.

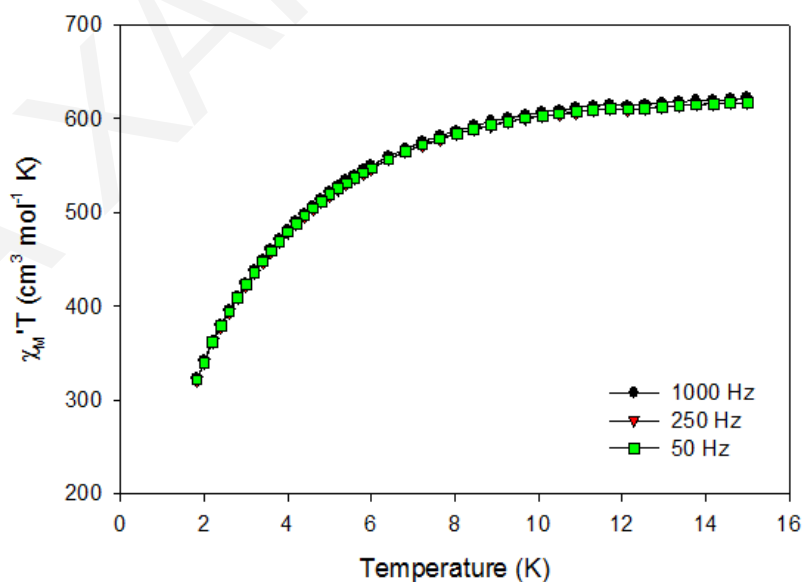


**Σχήμα 3.3-6:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $[9]\cdot 3\text{py}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως  $0.1 \text{ T}$ .

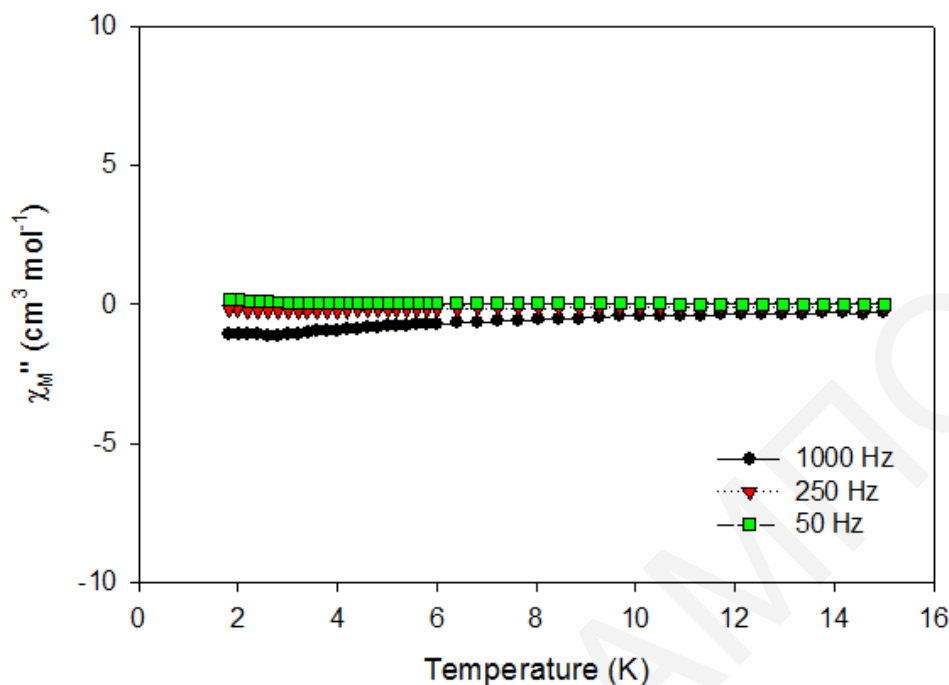


**Σχήμα 3.3-7:** Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N\mu_B$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$  στα υποδεικνύόμενα μαγνητικά πεδία. Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) για  $S_T=35$  προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 3.2-1.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μελέτες της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ac μελέτες). Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.3-8), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρείται ότι το  $\chi_M T$  μειώνεται με την ελάττωση της θερμοκρασία. Με προέκταση των  $\chi_M T$  δεδομένων από τη θερμοκρασία  $T \sim 10$  K στους 0 K, λαμβάνεται μια τιμή ίση περίπου με  $600 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε τιμή της θεμελιώδους κατάστασης του σπιν  $S_T = 37$  ( $g = 1.85$ ) ή  $S_T = 36$  ( $g = 1.90$ ) ή  $S_T = 35$  ( $g = 1.95$ ), επιβεβαιώνοντας τις τιμές που βρέθηκαν από τις dc μελέτες. Πάντως, δεδομένου ότι στην γνωστή από τη βιβλιογραφία ανεξάρτητη  $\text{Mn}_{17}$  ( $\text{Mn}_{17}\text{pd}$ ) ένωση είχε εμφανιστεί πλήρως σιδηρομαγνητική συμπεριφορά και η μέγιστη πιθανή τιμή σπιν για το συγκεκριμένο σύστημα είναι  $S=37$ , θεωρούμε ότι και σε αυτή την περίπτωση η πιθανότερη τιμή σπιν στη βασική κατάσταση της ένωσης είναι η  $S_T=37$ . Τέλος, η ένωση  $[\mathbf{9}] \cdot 3\text{py} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  δεν παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1.8 K (σχήμα 3.3-9). Συνεπώς συμπεραίνεται ότι η ένωση δεν εμφανίζει συμπεριφορά MMM σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1.8 K όπως είχε παρατηρηθεί και για την ένωση  $\text{Mn}_{17}\text{pd}$  πλειάδα που είχε αναφερθεί η οποία εμφάνιζε συμπεριφορά MMM σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όπως είχε αποδειχτεί με μελέτες υστέρησης της μαγνήτισης σε μονοκρυστάλλους της ένωσης.



**Σχήμα 3.3-8:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[\mathbf{9}] \cdot 3\text{py} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.



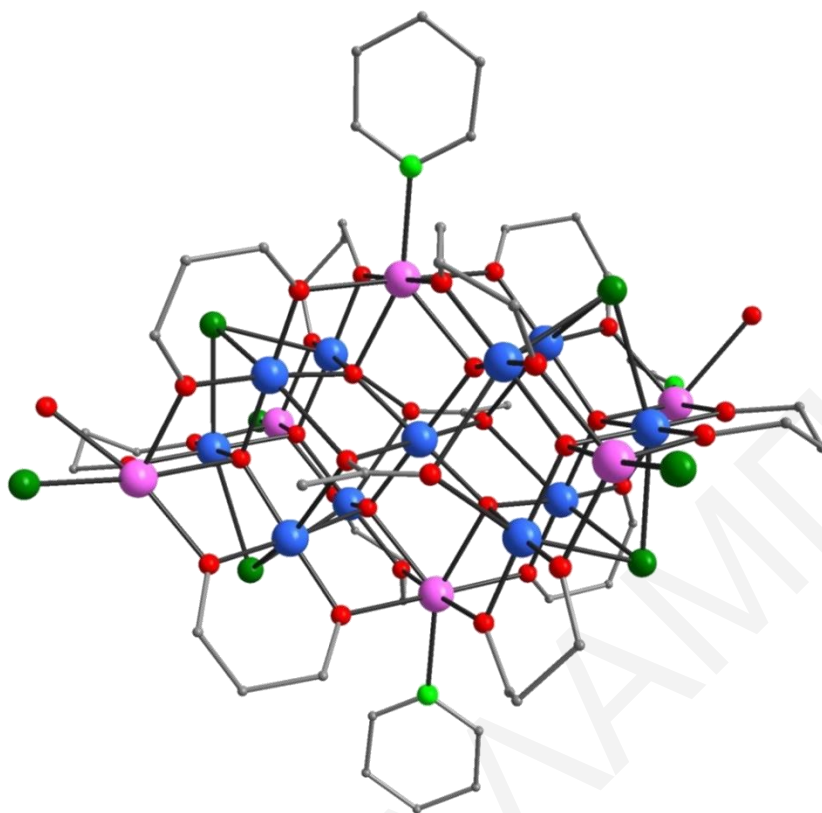
**Σχήμα 3.3-9:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[9] \cdot 3py \cdot 3H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης  $3.5 G$  στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

### 3.3.3. Χαρακτηρισμός των ενώσεων $[10] \cdot 1.4CH_3CN \cdot 3H_2O$ και $[11]_\infty$

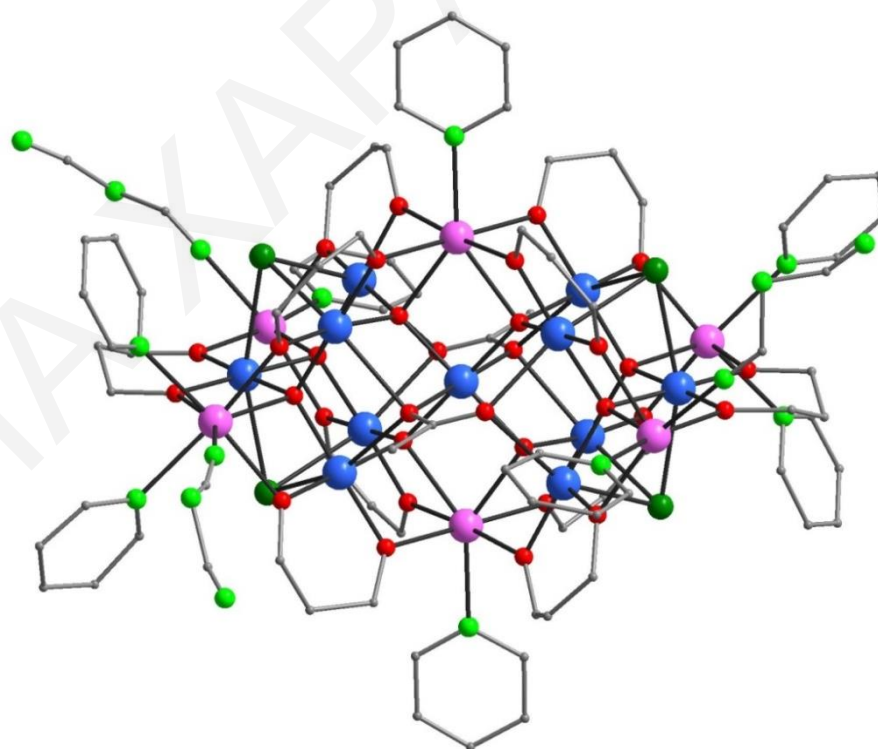
#### 3.3.3.1. Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων $[10] \cdot 1.4CH_3CN \cdot 3H_2O$ και $[11]_\infty$

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης  $[10] \cdot 1.4CH_3CN \cdot 3H_2O$  φανέρωσε ότι πρόκειται για μια ανεξάρτητη  $Mn_{17}$  πλειάδα που κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου  $P 2_1/n$ , ενώ η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης  $[11]_\infty$  φανέρωσε ότι πρόκειται για ένα τριδιάστατο πολυμερές ένταξης με  $Mn_{17}$  επαναλαμβανόμενη μονάδα που κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου  $C2/c$ . Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[Mn_{17}(\mu_4-O)_8(\mu_3-Cl)_4Cl_3(O_2CCH_3)_2(pd)_{10}(py)_2(H_2O)_2(CH_3CN)] \cdot 1.4CH_3CN \cdot 3H_2O$ ,  $[10] \cdot 1.4CH_3CN \cdot 3H_2O$  και η επαναλαμβανόμενη μονάδα  $[Mn_{17}(\mu_4-O)_8(\mu_4-Cl)_4(N(CN)_2)_3(O_2CCH_3)_2(pd)_{10}(py)_8]$  του πολυμερούς  $[11]_\infty$ , παρουσιάζονται στα σχήματα 3.3-10 και 3.3-11 αντίστοιχα. Οι δύο ενώσεις περιέχουν τον δομικό πυρήνα  $[Mn^{III}_{11}Mn^{II}_6(\mu_4-O)_8(\mu_3-Cl)_4]^{25+}$  που περιγράφηκε προηγουμένως (σχήμα 3.3-2β).





**Σχήμα 3.3-10:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης  $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



**Σχήμα 3.3-11:** Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς  $[11]_\infty$ .

Η περιφερειακή υποκατάσταση της ένωσης  $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  συμπληρώνεται από δέκα  $\eta^2:\eta^2-\mu_3$  pd υποκαταστάτες που ενώνουν κάθε ιόν  $\text{Mn}^{\text{III}}$  με τα δύο γειτονικά του ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , δύο  $\eta^2:\eta^3:\mu_5-\text{O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστάτες, καθένας από τους οποίους συνδέει πέντε ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , τρία τερματικά ιόντα  $\text{Cl}^-$ , δύο μόρια  $\text{H}_2\text{O}$ , δύο μόρια py και ένα μόριο  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Τα δύο μόρια νερού, το μόριο  $\text{CH}_3\text{CN}$  και ένα τερματικό ιόν  $\text{Cl}^-$  βρίσκονται ανά δύο, μισό χρόνο σε καθένα από τα δύο ιόντα Mn9 (disordered molecules). Όμοια με την ένωση  $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , η περιφερειακή υποκατάσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς  $[11]_\infty$  συμπληρώνεται από δέκα  $\eta^2:\eta^2-\mu_3$  pd, δύο  $\eta^2:\eta^3:\mu_5-\text{O}_2\text{CCH}_3$  και τρεις end-to-end  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  γεφυρωτικούς υποκαταστάτες και οκτώ τερματικά μόρια πυριδίνης.

Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ των δύο  $\text{Mn}_{17}$  πλειάδων της ένωσης  $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  και του πολυμερούς  $[11]_\infty$ , εντοπίζονται στην περιφερειακή υποκατάσταση, τον αριθμό και τη γεωμετρία ένταξης των τεσσάρων ιόντων  $\text{Mn}^{\text{II}}$  που βρίσκονται στις γωνίες του κεντρικού  $\text{Mn}_7$  ορθογωνίου παραλληλογράμμου του δομικού πυρήνα. Έτσι, για την ένωση  $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , τα δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $\text{Mn}_8$ ) είναι πενταενταγμένα και η περιφερειακή τους υποκατάσταση συμπληρώνεται από τρία  $\mu_2-\text{O}$  τριών διαφορετικών  $\eta^2:\eta^2:\mu_3$ -pd υποκαταστατών και ένα τερματικό ιόν  $\text{Cl}^-$ . Τα άλλα δύο  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $\text{Mn}_9$ ) είναι εξαενταγμένα και η περιφερειακή τους υποκατάσταση συμπληρώνεται από τρία  $\mu_2-\text{O}$  τριών διαφορετικών  $\eta^2:\eta^2:\mu_3$ -pd υποκαταστατών και κάθε μισό χρόνο από δύο από τα: ένα ιόν  $\text{Cl}^-$ , δύο μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  και ένα μόριο  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Από την άλλη πλευρά, στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς  $[11]_\infty$ , τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$  είναι επταενταγμένα, με την περιφερειακή τους υποκατάσταση να συμπληρώνεται εκτός από τα τρία  $\mu_2-\text{O}$  τριών διαφορετικών  $\eta^2:\eta^2:\mu_3$ -pd υποκαταστατών, από δύο μόρια πυριδίνης κι ένα end-to-end  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  ή από ένα μόριο πυριδίνης και δύο end-to-end  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ .

Οι αριθμοί οξείδωσης των ιόντων Mn των δύο ενώσεων αλλά και ο βαθμός πρωτονίωσης των περιφερειακών υποκαταστατών προσδιορίστηκε από τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.3-6 για  $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  και 3.3-7 για  $[11]_\infty$ ), υπολογισμούς BVS (πίνακας 3.3-4 για Mn και πίνακας 3.3-5 για O) και ισοστάθμιση των φορτίων των ενώσεων.

**Πίνακας 3.3-4:** Αποτελέσματα BVS Mn για τις ενώσεις  $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  και  $[11]_\infty$ .

	$[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			$[11]_\infty$		
	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
<b>Mn1</b>	3.093	<u>2.829</u>	2.97	<b>Mn1</b>	<u>1.875</u>	1.758
<b>Mn2</b>	<u>1.891</u>	1.75	1.804	<b>Mn2</b>	3.186	<u>2.944</u>

<b>Mn3</b>	3.265	<u>3.012</u>	3.143	<b>Mn3</b>	3.163	<u>2.924</u>	3.047
<b>Mn4</b>	3.21	<u>2.961</u>	3.09	<b>Mn4</b>	<u>1.886</u>	1.743	1.801
<b>Mn5</b>	3.19	<u>2.944</u>	3.071	<b>Mn5</b>	3.161	<u>2.918</u>	3.043
<b>Mn6</b>	3.202	<u>2.957</u>	3.083	<b>Mn6</b>	3.278	<u>3.026</u>	3.156
<b>Mn7</b>	3.251	<u>3.02</u>	3.136	<b>Mn7</b>	3.271	<u>3.041</u>	3.156
<b>Mn8</b>	<u>2.028</u>	1.917	1.966	<b>Mn8</b>	<u>1.896</u>	1.780	1.794
<b>Mn9</b>	<u>2.013</u>	1.883	1.941	<b>Mn9</b>	3.076	<u>2.813</u>	2.954

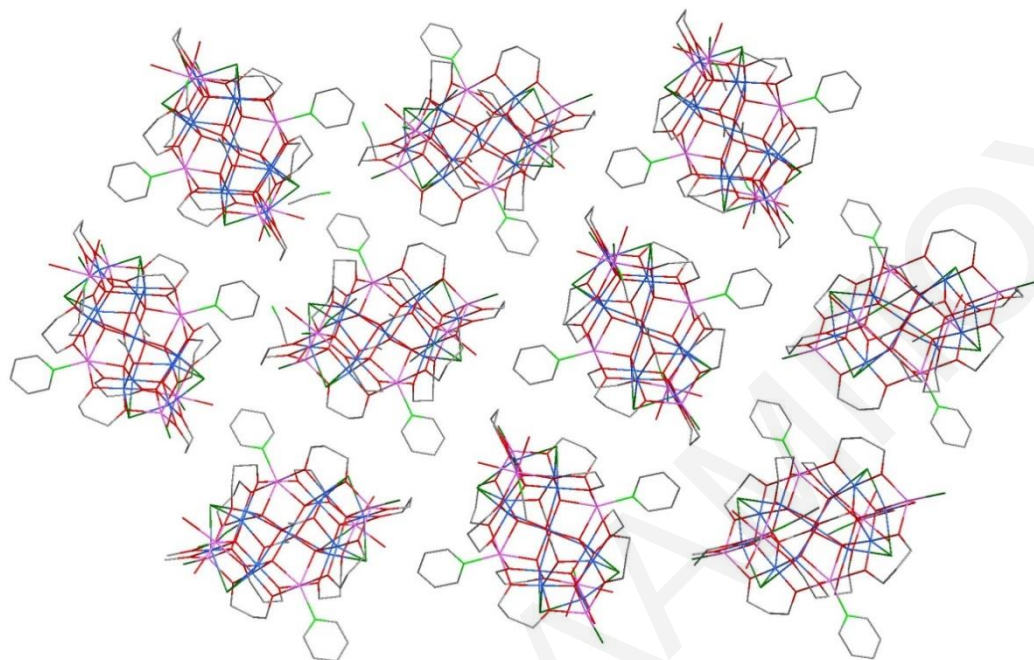
Πίνακας 3.3-5: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης  $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  και  $[11]_{\infty}$ .

$[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$						$[11]_{\infty}$					
BVS		Βαθ	BVS		Βαθ	BVS		Βαθμ	BVS		Βαθ
pd <sup>2-</sup>		πρωτ	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		πρωτ	pd <sup>2-</sup>		πρωτ	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		πρωτ
<b>O3</b>	1.911	O <sup>2-</sup>	<b>O1</b>	1.834	O <sup>2-</sup>	<b>O1</b>	1.832	O <sup>2-</sup>	<b>O11</b>	2.237	O <sup>2-</sup>
<b>O4</b>	1.898	O <sup>2-</sup>	<b>O2</b>	2.037	O <sup>2-</sup>	<b>O2</b>	1.975	O <sup>2-</sup>	<b>O12</b>	2.056	O <sup>2-</sup>
<b>O5</b>	1.855	O <sup>2-</sup>	<b>μ<sub>4</sub>-O</b>			<b>O3</b>	1.920	O <sup>2-</sup>	<b>μ<sub>4</sub>-O</b>		
<b>O6</b>	1.983	O <sup>2-</sup>	<b>O15</b>	2.002	O <sup>2-</sup>	<b>O4</b>	1.943	O <sup>2-</sup>	<b>O13</b>	1.982	O <sup>2-</sup>
<b>O7</b>	2.011	O <sup>2-</sup>	<b>O16</b>	2.001	O <sup>2-</sup>	<b>O5</b>	1.942	O <sup>2-</sup>	<b>O14</b>	1.969	O <sup>2-</sup>
<b>O8</b>	1.987	O <sup>2-</sup>	<b>O17</b>	2.107	O <sup>2-</sup>	<b>O6</b>	1.940	O <sup>2-</sup>	<b>O15</b>	2.024	O <sup>2-</sup>
<b>O9</b>	1.805	O <sup>2-</sup>	<b>O18</b>	2.142	O <sup>2-</sup>	<b>O7</b>	1.902	O <sup>2-</sup>	<b>O16</b>	2.061	O <sup>2-</sup>
<b>O10</b>	1.923	O <sup>2-</sup>	<b>H<sub>2</sub>O</b>			<b>O8</b>	1.862	O <sup>2-</sup>			
<b>O11</b>	1.945	O <sup>2-</sup>	<b>O13</b>	0.165	H <sub>2</sub> O	<b>O9</b>	1.932	O <sup>2-</sup>			
<b>O12</b>	1.887	O <sup>2-</sup>	<b>O14</b>	0.281	H <sub>2</sub> O	<b>O10</b>	1.894	O <sup>2-</sup>			

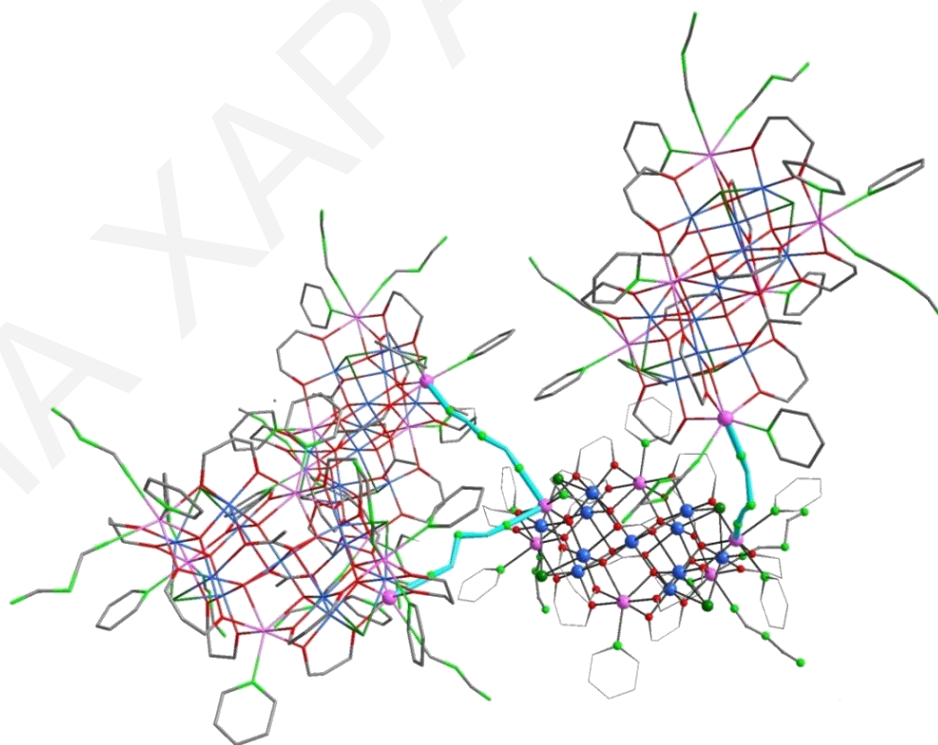
Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο κρυσταλλώνει η ένωση  $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  στο χώρο φανερώνει ότι τα μόρια διευθετούνται σε δύο επίπεδα τύπου ABAB. Τα μόρια των δύο διαφορετικών επιπέδων διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους έχοντας όμως διαφορετικό προσανατολισμό (σχήμα 3.3-12). Παρά το γεγονός ότι οι γειτονικές Mn<sub>17</sub> πλειάδες βρίσκονται σχετικά κοντά μεταξύ τους όπως φανερώνει η μικρότερη απόσταση Mn···Mn δύο γειτονικών πλειάδων που είναι ίση με ~7.802 Å (Mn3···Mn9), δε φαίνεται να αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου που να συνδέουν απευθείας γειτονικές πλειάδες. Παρόλα αυτά, εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου που συνδέουν τις Mn<sub>17</sub> πλειάδες με πλεγματικά μόρια H<sub>2</sub>O.

Κάθε δεκαεπταπυρηνική επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς  $[11]_{\infty}$  συνδέεται με τρεις γειτονικές Mn<sub>17</sub> μονάδες μέσω των τριών end-to-end ανιόντων  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ , που συνδέουν δύο ιόντα Mn<sup>II</sup> κάθε Mn<sub>17</sub> μονάδας με τα αντίστοιχά τους στις γειτονικές Mn<sub>17</sub> μονάδες, σχηματίζοντας έτσι ένα 3D πολυμερές ένταξης (σχήμα 3.3-13 & σχήμα 3.3-14). Σημειώνεται ότι η μικρότερη απόσταση Mn···Mn μεταξύ δύο διαφορετικών Mn<sub>17</sub> επαναλαμβανόμενων μονάδων είναι περίπου 8.668 Å (Mn1···Mn8). Αξίζει τέλος να αναφερθεί ότι το πολυμερές

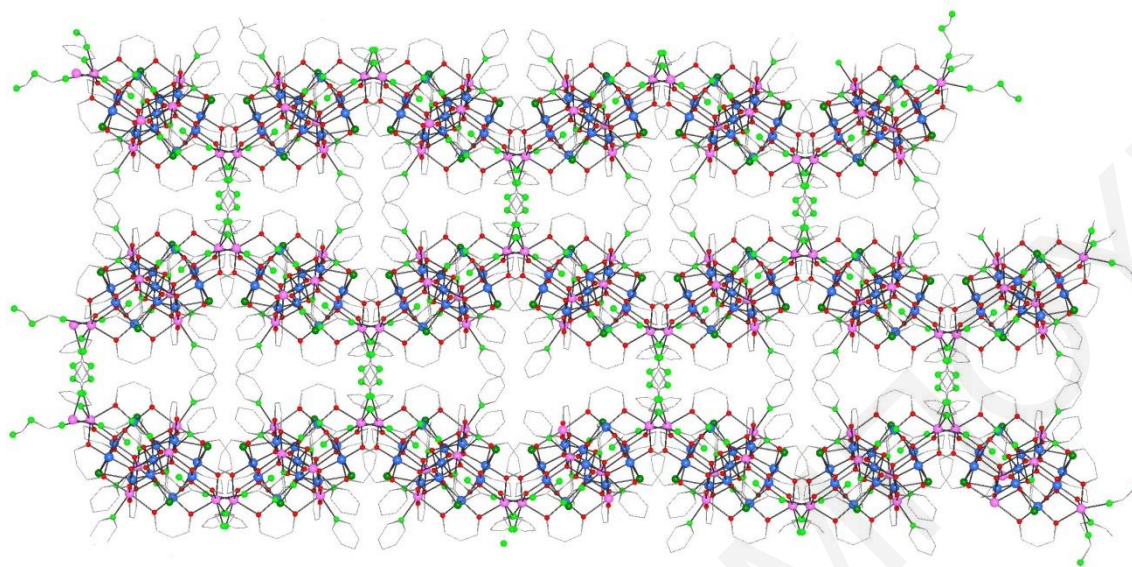
[11]<sub>∞</sub>, αποτελεί το μοναδικό τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης που απομονώθηκε με Mn<sub>17</sub> επαναλαμβανόμενη μονάδα.



**Σχήμα 3.3-12:** Σχηματική αναπαράσταση της παράλληλης διεύθετησης στο χώρο των Mn<sub>17</sub> πλειάδων της ένωσης [10]·1.4CH<sub>3</sub>CN·3H<sub>2</sub>O, ως προς τον άξονα a.



**Σχήμα 3.3-13:** Σχηματική αναπαράσταση ενός μέρους της δομής του πολυμερούς [11]<sub>∞</sub> στο οποίο τονίζεται ο τρόπος σύνδεσης των Mn<sub>17</sub> πλειάδων.



**Σχήμα 3.3-14:** Απεικόνιση ενός τμήματος του πολυμερούς  $[11]_{\infty}$  ως προς τον  $c$  άξονα.

**Πίνακας 3.3-6:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση  $[10] \cdot 1.4CH_3CN \cdot 3H_2O$ .

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(2)	3.226(2)	Mn(4)-O(2)	2.342(9)
Mn(3)-Mn(6)	3.208(2)	Mn(4)-Cl(1)	2.662(3)
Mn(3)-Mn(9)	3.224(2)	Mn(5)-O(7)	1.846(6)
Mn(4)-Mn(5)	3.157(2)	Mn(5)-O(8)	1.878(6)
Mn(4)-Mn(8)	3.172(2)	Mn(5)-O(17)	1.930(6)
Mn(5)-Mn(9)	3.222(2)	Mn(5)-O(16)	1.950(6)
Mn(6)-Mn(8)	3.165(2)	Mn(5)-O(1)	2.461(8)
Mn(6)-Mn(7)	3.237(2)	Mn(5)-Cl(1)	2.639(3)
Mn(7)-Mn(8)	3.131(2)	Mn(6)-O(9)	1.851(6)
Mn(7)-Mn(9)	3.191(2)	Mn(6)-O(10)	1.896(7)
Mn(1)-O(15)	1.920(5)	Mn(6)-O(18)	1.920(5)
Mn(1)-O(15)'	1.920(5)	Mn(6)-O(15)	1.931(6)
Mn(1)-O(16)	1.926(5)	Mn(6)-O(2)	2.51(2)
Mn(1)-O(16)'	1.926(5)	Mn(6)-Cl(2)	2.609(3)
Mn(1)-O(1)	2.289(7)	Mn(7)-O(12)	1.880(6)
Mn(1)-O(1)'	2.289(7)	Mn(7)-O(11)	1.881(6)
Mn(2)-N(1)	2.205(7)	Mn(7)-O(18)	1.910(6)
Mn(2)-O(3)	2.240(6)	Mn(7)-O(17)	1.913(6)
Mn(2)-O(16)	2.242(5)	Mn(7)-Cl(1)	2.669(3)
Mn(2)-O(7)	2.258(7)	Mn(7)-Cl(2)	2.714(3)
Mn(2)-O(15)	2.273(5)	Mn(8)-O(10)	2.126(6)
Mn(2)-O(5)	2.294(6)	Mn(8)-O(11)	2.132(6)
Mn(2)-O(9)	2.363(6)	Mn(8)-O(6)	2.148(6)
Mn(3)-O(3)	1.841(5)	Mn(8)-O(18)	2.167(6)
Mn(3)-O(4)	1.882(6)	Mn(8)-Cl(3)	2.329(3)
Mn(3)-O(17)	1.907(5)	Mn(9)-O(8)	2.145(6)

Mn(3)-O(15)	1.944(6)	Mn(9)-O(4)	2.152(6)
Mn(3)-O(1)	2.421(8)	Mn(9)-O(12)	2.169(6)
Mn(3)-Cl(2)	2.645(3)	Mn(9)-O(17)	2.227(6)
Mn(4)-O(5)	1.851(6)	Mn(9)-O(14)	2.24(2)
Mn(4)-O(6)	1.900(6)	Mn(9)-Cl(4)	2.274(5)
Mn(4)-O(18)	1.931(5)	Mn(9)-N(2)	2.39(2)
Mn(4)-O(16)	1.934(6)	Mn(9)-O(13)	2.43(2)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [10]-1.4CH<sub>3</sub>CN·3H<sub>2</sub>O παρατίθενται στον πίνακα Π2-2 του παραρτήματος Ι.

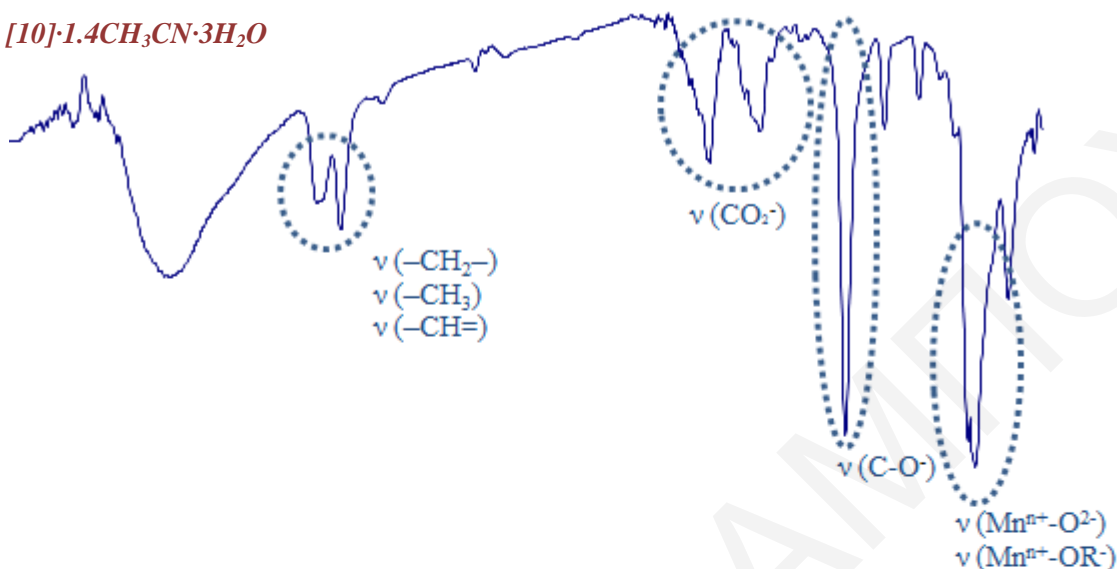
**Πίνακας 3.3-7:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [11]<sub>c</sub>.

Μήκη Δεσμών			
Mn(2)-Mn(3)	3.158(2)	Mn(4)-O(10)	2.384(6)
Mn(2)-Mn(4)	3.239(2)	Mn(5)-O(6)	1.877(5)
Mn(3)-Mn(7)	3.213(2)	Mn(5)-O(5)	1.886(5)
Mn(4)-Mn(9)	3.216(2)	Mn(5)-O(16)	1.905(5)
Mn(4)-Mn(5)	3.236(2)	Mn(5)-O(14)	1.965(5)
Mn(5)-Mn(6)	3.170(2)	Mn(5)-O(12)	2.410(5)
Mn(5)-Mn(7)	3.225(2)	Mn(5)-Cl(2)	2.629(5)
Mn(6)-Mn(7)	3.213(2)	Mn(6)-O(10)	1.856(5)
Mn(1)-O(1)	2.213(5)	Mn(6)-O(9)	1.878(6)
Mn(1)-O(8)	2.227(5)	Mn(6)-O(15)	1.919(5)
Mn(1)-O(5)	2.228(5)	Mn(6)-O(14)	1.931(5)
Mn(1)-N(8)	2.250(8)	Mn(6)-O(11)	2.367(9)
Mn(1)-O(16)	2.355(5)	Mn(6)-Cl(2)	2.620(4)
Mn(1)-N(2)	2.366(8)	Mn(7)-O(7)	1.871(5)
Mn(1)-N(1)	2.417(7)	Mn(7)-O(8)	1.882(5)
Mn(2)-O(2)	1.862(5)	Mn(7)-O(16)	1.908(5)
Mn(2)-O(1)	1.889(5)	Mn(7)-O(15)	1.925(5)
Mn(2)-O(16)	1.915(5)	Mn(7)-Cl(2)	2.638(4)
Mn(2)-O(13)	1.955(5)	Mn(7)-Cl(1)	2.709(4)
Mn(2)-O(12)	2.457(5)	Mn(8)-O(7)	2.227(5)
Mn(2)-Cl(1)	2.598(3)	Mn(8)-N(7)	2.242(9)
Mn(3)-O(3)	1.869(5)	Mn(8)-O(9)	2.245(6)
Mn(3)-O(4)	1.873(5)	Mn(8)-O(4)	2.259(6)
Mn(3)-O(15)	1.914(5)	Mn(8)-O(15)	2.332(5)
Mn(3)-O(13)	1.929(5)	Mn(8)-N(4)	2.338(7)
Mn(3)-Cl(1)	2.587(3)	Mn(8)-N(5)	2.373(9)
Mn(4)-O(6)	2.183(5)	Mn(9)-O(13)	1.926(5)
Mn(4)-O(2)	2.195(5)	Mn(9)-O(13)	1.926(5)
Mn(4)-O(14)	2.252(5)	Mn(9)-O(14)	1.931(5)
Mn(4)-N(3)	2.256(7)	Mn(9)-O(14)	1.931(5)
Mn(4)-O(13)	2.268(5)	Mn(9)-O(12)	2.278(5)
Mn(4)-O(3)	2.355(5)	Mn(9)-O(12)	2.278(5)

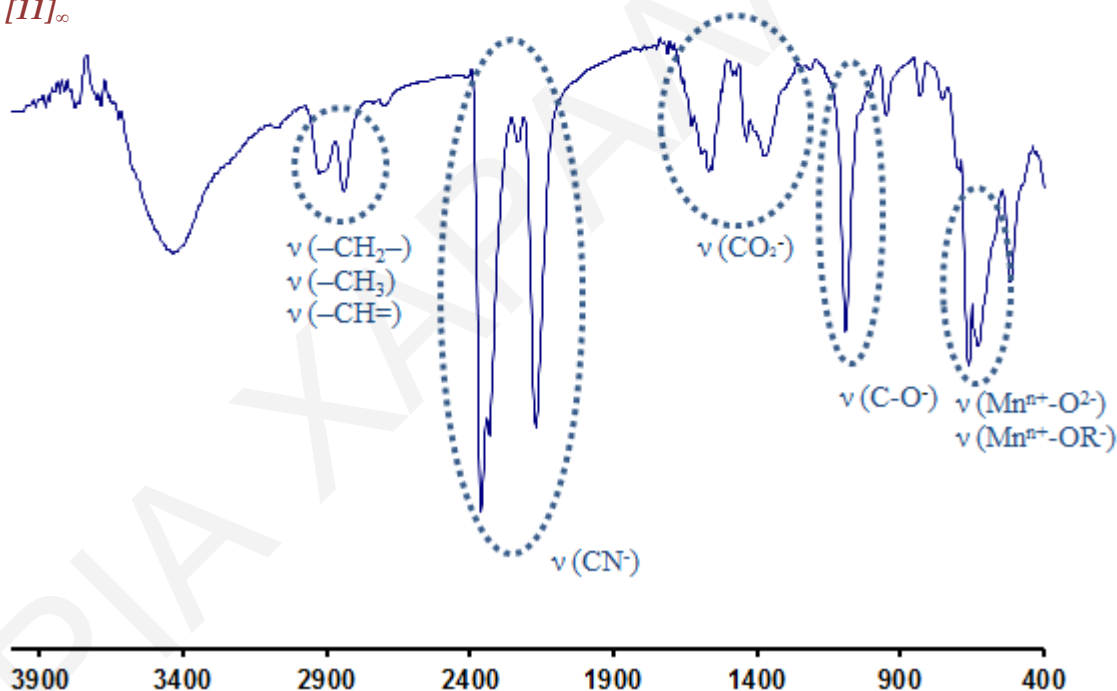
\*\*Οι γωνίες για την ένωση [11] παρατίθενται στον πίνακα Π2-3 του παραρτήματος Ι.

### 3.3.3.2. Χαρακτηρισμός των ενώσεων $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $[11]_{\infty}$ με φασματοσκοπία υπερέθρον

#### $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



#### $[11]_{\infty}$



**Σχήμα 3.3-15:** Φάσματα υπερέθρον για τις ενώσεις  $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  και  $[11]_{\infty}$ .

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3-15, τα φάσματα υπερέθρον των δύο ενώσεων, παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα. Η κυριότερη διαφορά παρατηρείται στην ύπαρξη δύο κορυφών στους 2363 και 2169  $\text{cm}^{-1}$  στο φάσμα της ένωσης  $[11]_{\infty}$  που οφείλεται στην ένταξη των ιόντων δικυαναμιδίου στην ένωση.

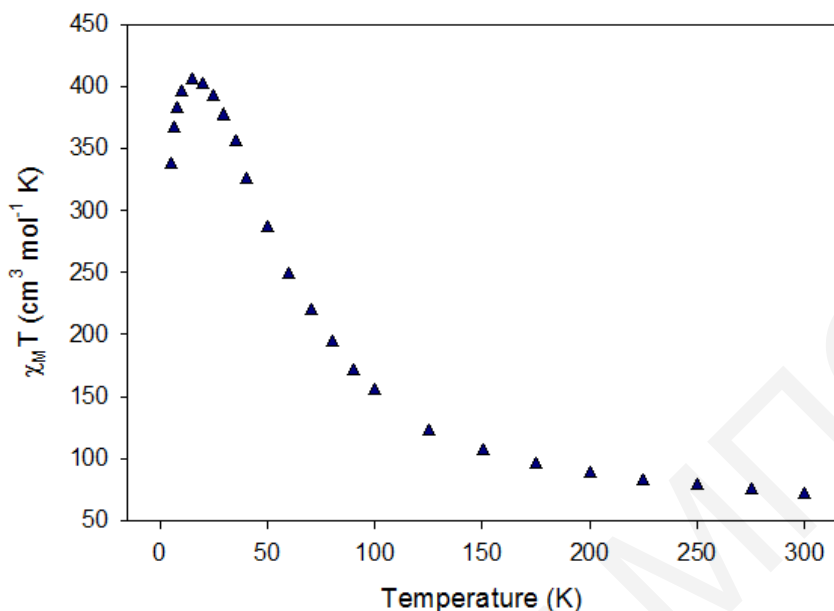
Λόγω της μεγάλης ομοιότητας των δύο ενώσεων περιγράφεται στη συνέχεια μόνο το φάσμα υπερύθρου της ένωσης  $[10] \cdot 1.4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Το φάσμα υπερύθρου της ένωσης εμφανίζει στους  $1558$  και  $1381 \text{ cm}^{-1}$  δύο κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων τάσης της  $\text{COO}^-$  ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική) των οξικών υποκαταστατών. Παράλληλα, στους  $2926$  και  $2843 \text{ cm}^{-1}$  εμφανίζονται δύο κορυφές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης των  $-\text{CH}_2-$  ομάδων της 1,3-προπανοδιόλης και των δονήσεων τάσης των  $-\text{CH}_3$  ομάδων των οξικών υποκαταστατών και των ενταγμένων  $\text{CH}_3\text{CN}$  μόριων και των  $-\text{CH}=\text{O}$  ομάδων των μορίων πυριδίνης. Η επιβεβαίωση της ένταξης της  $\text{H}_2\text{pd}$  στο μόριο γίνεται από την εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής του δεσμού C-O, στους  $1083 \text{ cm}^{-1}$ . Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $540$  έως  $685 \text{ cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις των δεσμών  $\text{Mn}^{n+}-\text{O}^{2-}$  και  $\text{Mn}^{n+}-\text{OR}^-$  (της  $\text{H}_2\text{pd}$ ). Τέλος, η ευρεία κορυφή που εμφανίζεται στους  $3450 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού O-H των μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  που εντάσσονται στην ένωση και που υπάρχουν ως διαλύτες στο πλέγμα.

### 3.3.3.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση $[10] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[10] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  πραγματοποιήθηκαν dc μαγνητικές μελέτες παρουσία μαγνητικού πεδίου  $1 \text{ kG}$  ( $0.1 \text{ T}$ ) σε περιοχή θερμοκρασιών  $5-300 \text{ K}$ . Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσεως της  $T$  που φαίνεται στο σχήμα 3.3-16. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, το γινόμενο  $\chi_M T$  για την ένωση έχει τιμή  $70.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους  $300 \text{ K}$ , η οποία αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι την τιμή  $405.48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους  $20 \text{ K}$ , και έπειτα μειώνεται απότομα μέχρι την τιμή  $337.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους  $5.0 \text{ K}$ . Η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους  $300 \text{ K}$  είναι μεγαλύτερη από την τιμή που υπολογίστηκε από τον τύπο μοναδικού σπιν ( $59.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) για έξι  $\text{Mn}^{II}$  ( $S=5/2$ ,  $g=2$ ) και έντεκα  $\text{Mn}^{III}$  ( $S=2$ ,  $g=2$ ) μη αλληλεπιδρώντα ιόντα.

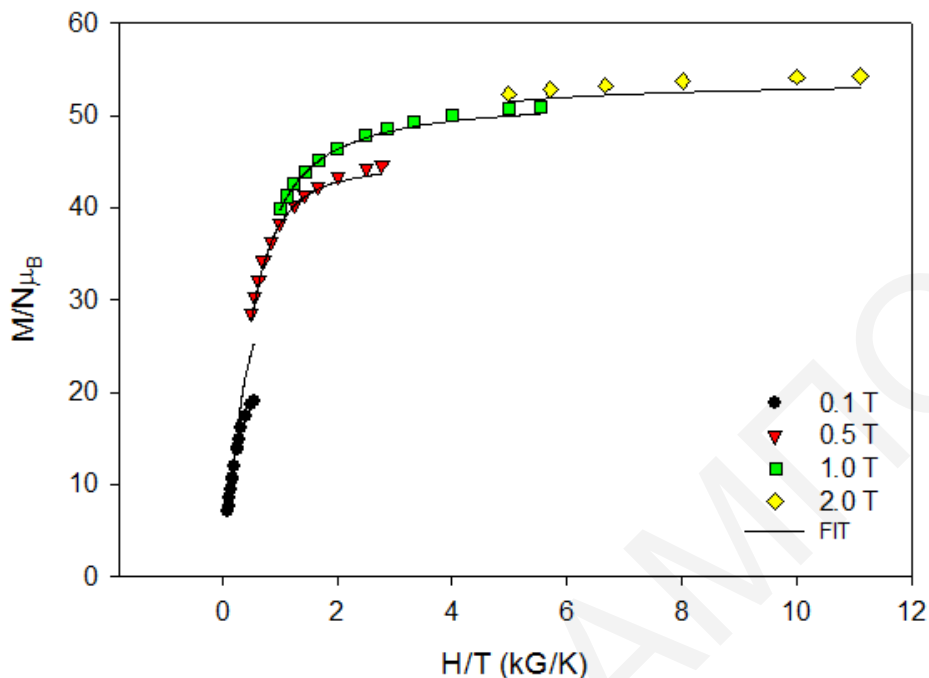
Η μαγνητική συμπεριφορά της ένωσης  $[10] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  φανερώνει ότι στο μόριο επικρατούν κυρίως σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Mn. Μάλιστα η εμφάνιση μεγίστου με τόσο υψηλή τιμή φανερώνει την ύπαρξη υψηλής τιμής του σπιν στη βασική κατάσταση για το μόριο. Η τιμή του  $\chi_M T$  ( $405.48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) του μεγίστου αντιστοιχεί σε θεμελιώδη κατάσταση του σπιν  $S_T = \sim 28$ . Σημειώνεται ότι η απότομη μείωση του  $\chi_M T$  που παρατηρείται σε χαμηλές  $T$ , οφείλεται πιθανά σε φαινόμενα σχάσης μηδενικού πεδίου (zero-field splitting, ZFS), σε φαινόμενα Zeeman ή/και σε ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που εκδηλώνονται στο μόριο παρουσία του εξωτερικού πεδίου.





**Σχήμα 3.3-16:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $[10] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως  $0.1 \text{ T}$ .

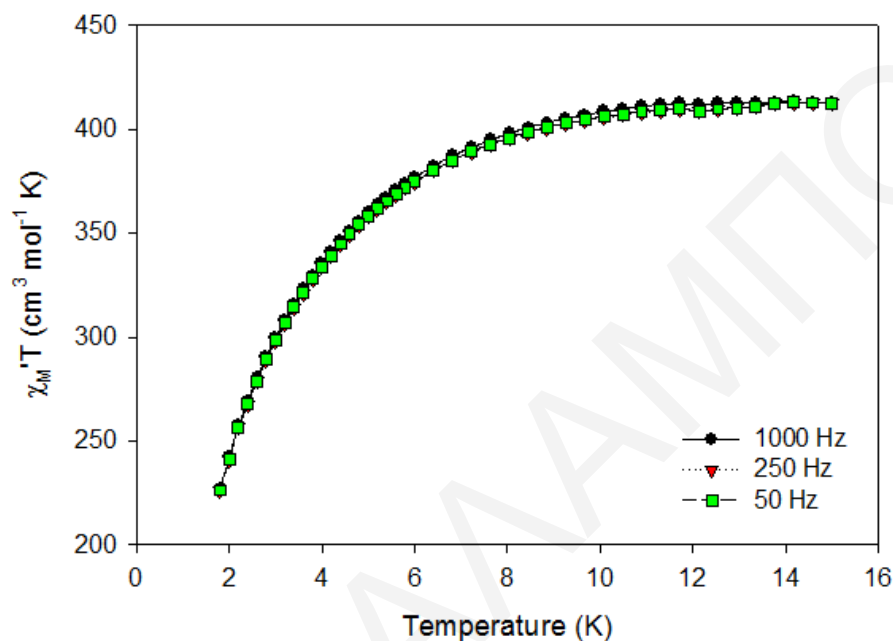
Προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα για την τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου ( $H$ ) και της θερμοκρασίας ( $T$ ) σε περιοχή θερμοκρασιών  $1.8\text{-}1.0 \text{ K}$  και περιοχή μαγνητικού πεδίου  $1.0\text{-}70.00 \text{ kG}$ . Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο σχήμα 3.3-17, υπό τη μορφή γραφικής παράστασης της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N\mu_B$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$ , όπου  $M$ , η μαγνήτιση·  $N$ , η σταθερά Avogadro·  $\mu_B$ , η μαγνητόνη του Bohr και  $H$ , το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Η καλύτερη προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων της ένωσης έγινε για τιμές  $S_T = 28$ ,  $g = 1.93$ , and  $D = -0.013 \text{ cm}^{-1}$ . Ικανοποιητικές προσομοιώσεις έγιναν επίσης και για τις τιμές  $S_T = 29$ ,  $g = 1.84$ ,  $D = -0.012 \text{ cm}^{-1}$ ·  $S_T = 30$ ,  $g = 1.81$ ,  $D = -0.011 \text{ cm}^{-1}$  και  $S_T = 27$ ,  $g = 2.00$ ,  $D = -0.014 \text{ cm}^{-1}$ . Η δυνατότητα ικανοποιητικής προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με διαφορετικές τιμές  $S$  και  $D$  πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη σημαντικού αριθμού χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων, παρόμοιας ενέργειας με τη βασική κατάσταση. Αυτό δεν αποτελεί έκπληξη για τη συγκεκριμένη ένωση αφού συναντάται συχνά σε υψηλής πυρηνικότητας πλειάδων του Mn με υψηλές τιμές του  $S$  και περιέχουν σημαντικό αριθμό ιόντων Mn στην οξειδωτική βαθμίδα  $2+$ .



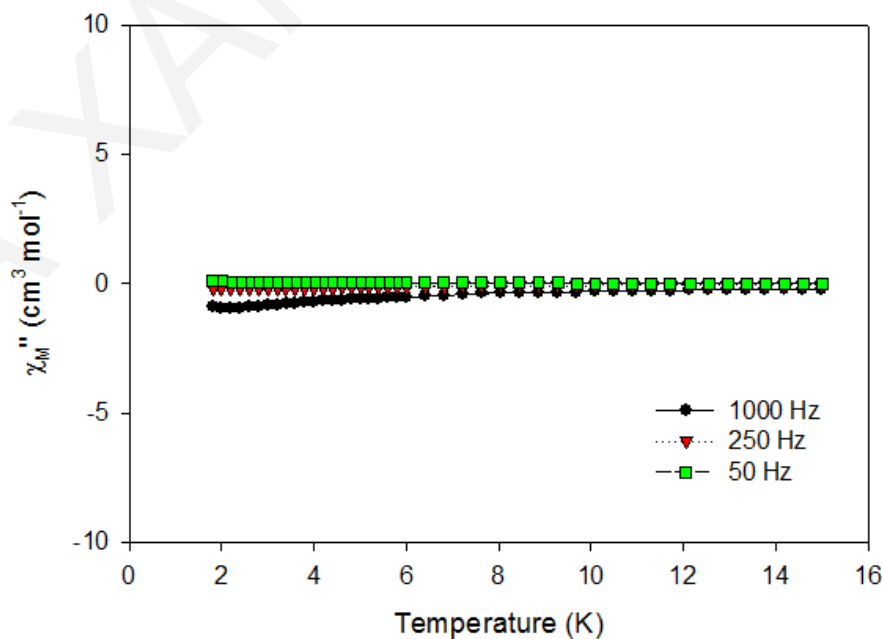
**Σχήμα 3.3-17:** Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N\mu_B$  συναρτήσει του ηλίικου  $H/T$  στα υποδεικνόμενα μαγνητικά πεδία. Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) για  $S=28$  προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 3.2-1.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μελέτες της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ac μελέτες). Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.3-18), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρείται ότι το  $\chi_M T$  ελαττώνεται με σταθερό ρυθμό με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Με προέκταση του πλατό που υπάρχει στο διάγραμμα  $\chi_M T$  ως προς  $T$  σε θερμοκρασίες  $> 9$  K, στους 0 K, λαμβάνεται μια τιμή ίση περίπου με  $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε τιμή της θεμελιώδους κατάστασης σπιν  $S_T = 28$  ( $g = 1.98$ ) ή  $S_T = 29$  ( $g = 1.92$ ) ή  $S_T = 30$  ( $g = 1.85$ ). Αν θελήσει κάποιος να εκλογικεύσει τις τιμές σπιν που προέκυψαν διαπιστώνει ότι πιθανότερη τιμή σπιν από αυτές που προτάθηκαν είναι η  $S_T = 29$  η οποία προκύπτει αν θεωρηθεί ότι έχει αναστραφεί η φορά του σπιν δύο ιόντων  $\text{Mn}^{\text{III}}$  (τα σπιν όλων των ιόντων Mn έχουν την ίδια φορά εκτός από δύο  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ). Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί μία ανεξάρτητη  $\text{Mn}_{17}$  ένωση η οποία προέκυψε από την χρήση του υποκαταστάτη 2,2-διμεθυλο-1,3-προπανοδιόλη ( $\text{DPDH}_2$ ). Η ένωση  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}_6(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-Cl})_4(\mu_3\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-DPD})_{10}\text{Cl}_{2.34}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{0.66}(\text{py})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 7\text{CH}_3\text{CN}$  έχει ίδιο δομικό πυρήνα με την ένωση [10]. Μάλιστα για την ένωση αυτή βρέθηκε ότι δεν

είχε πλήρως σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και εμφανίζει σπιν στη βασική κατάσταση  $S_T = 28 \pm 1$ .<sup>[178]</sup> Τέλος, η ένωση  $[10] \cdot 12H_2O$  δεν παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T), σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1.8K (σχήμα 3.3-19).



**Σχήμα 3.3-18:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[10] \cdot 12H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.



**Σχήμα 3.3-19:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσεως της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[10] \cdot 12H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

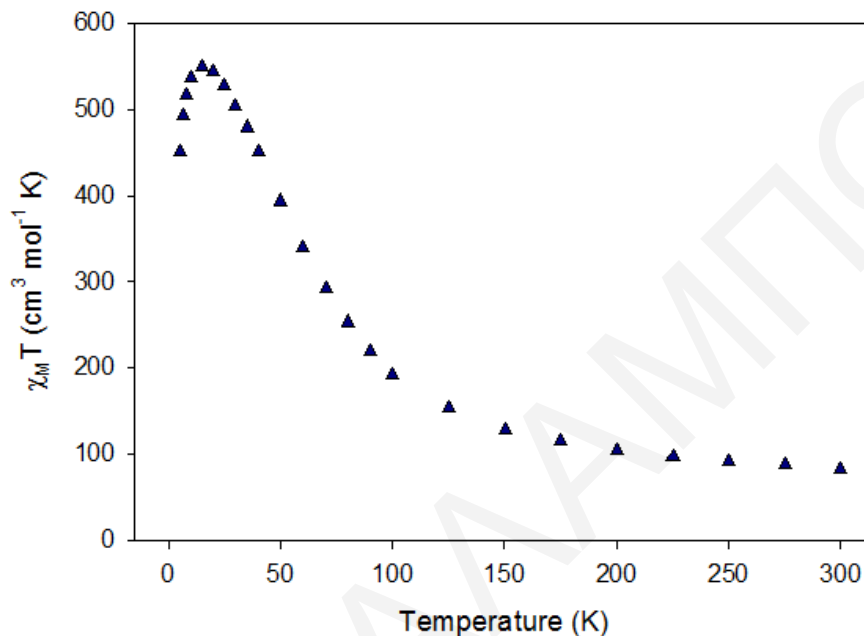
Όπως γίνεται αντιληπτό η μαγνητική συμπεριφορά της ένωσης [10] παρουσιάζει σημαντικές διαφορές με αυτή της ένωσης [9]. Η σημαντικότερη από αυτές είναι το γεγονός ότι στην ένωση [9] η τιμή της βασικής κατάστασης σπιν είναι  $S_T=36\pm 1$  (με πιθανότερη τιμή την  $S_T=37$ ) ενώ αυτή για την ένωση [10] είναι  $29 \pm 1$  (με πιθανότερη τιμή την  $S_T=28$ ). Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι οι δυο ενώσεις εμφανίζουν σημαντικές δομικές διαφορές. Η σημαντικότερη από αυτές τις διαφορές είναι η ύπαρξη των τεσσάρων  $\mu_3\text{-Br}^-$  υποκαταστατών στην [9] στη θέση των  $\mu_3\text{-Cl}^-$  υποκαταστατών της ένωσης [10]. Η γεφύρωση των μεταλλοϊόντων του δομικού πυρήνα των δύο ενώσεων μέσω διαφορετικών  $\mu_3\text{-L}$  υποκαταστατών αλλά και η διαφορετική περιφερειακή υποκατάσταση των δύο  $\text{Mn}_{17}$  πλειάδων, έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφορετικών γεωμετρικών χαρακτηριστικών για τις δύο ενώσεις (μήκη δεσμών, γωνίες δεσμών, κλπ). Όλες αυτές οι διαφορές είναι δυνατό να οδηγήσουν σε διαφορετικές τιμές για τις διάφορες αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και τελικά σε διαφορετικές τιμές σπιν στη βασική κατάσταση. Πάντως αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι και στις δύο περιπτώσεις η διευθέτηση των μεταλλοϊόντων στον οκταεδρικό δομικό πυρήνα, έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλών τιμών σπιν στη βασική κατάσταση για τις δύο ενώσεις.

#### 3.3.3.4. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση $\{[11]\cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_\infty$

Dc μαγνητικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $\{[11]\cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  παρουσία μαγνητικού πεδίου 1 kG (0.1 T) σε περιοχή θερμοκρασιών 5-300 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα  $\chi_M T$  ως προς  $T$  που φαίνεται στο σχήμα 3.3-20. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, το γινόμενο  $\chi_M T$  για την ένωση έχει τιμή  $82.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 300 K, η οποία αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι την τιμή  $549.84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 15 K, ενώ στη συνέχεια μειώνεται απότομα μέχρι την τιμή  $451.19 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 5.0 K. Η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300 K είναι μεγαλύτερη από την τιμή που υπολογίστηκε από τον τύπο μοναδικού σπιν ( $59.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) για έξι  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $S=5/2$ ,  $g=2$ ) και έντεκα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $S=2$ ,  $g=2$ ) μη αλληλεπιδρώντα ιόντα.

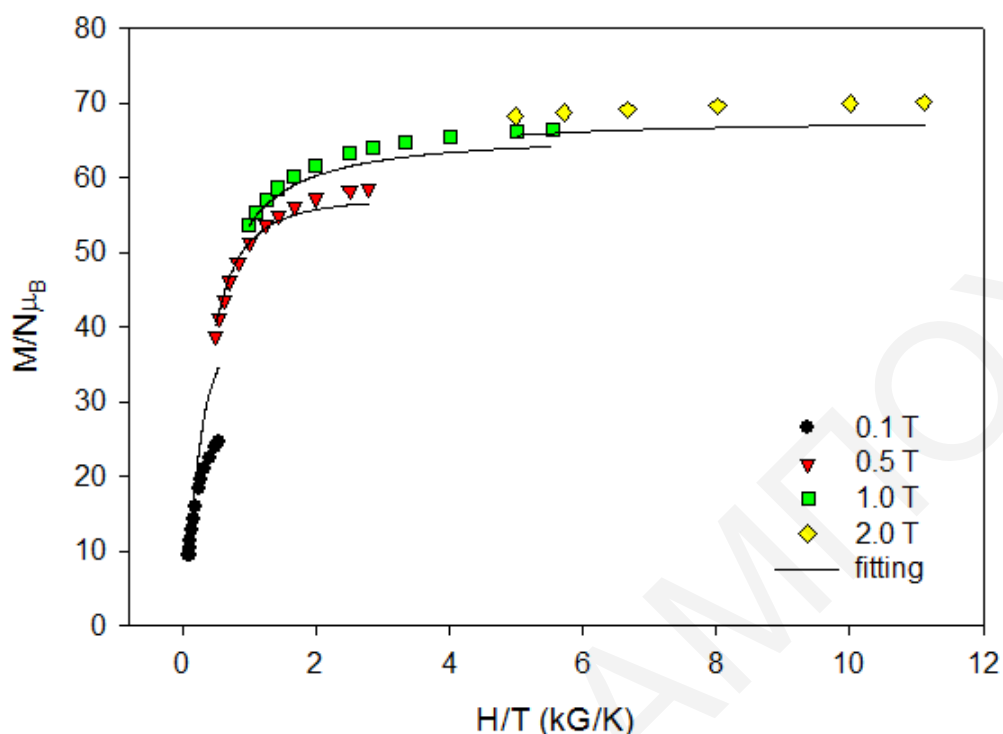
Τα πειραματικά δεδομένα για την ένωση φανερώνουν την ύπαρξη κυρίως σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων Mn της  $\text{Mn}_{17}$  επαναλαμβανόμενης μονάδας του  $\{[11]\cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ . Επίσης, η ύπαρξη μεγίστου με τόσο υψηλή τιμή αποτελεί ένδειξη ότι η ένωση έχει υψηλή τιμή του σπιν στη θεμελιώδη της κατάσταση. Η μείωση του γινομένου  $\chi_M T$

που παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες πιθανό να οφείλεται σε διαμοριακές αντισηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των  $Mn_{17}$  επαναλαμβανόμενων μονάδων λόγω της γεφύρωσής τους μέσω των ιόντων δικουαναμιδίου, σε φαινόμενα σχάσης μηδενικού πεδίου (zero-field splitting, ZFS) ή/και σε φαινόμενα Zeeman.



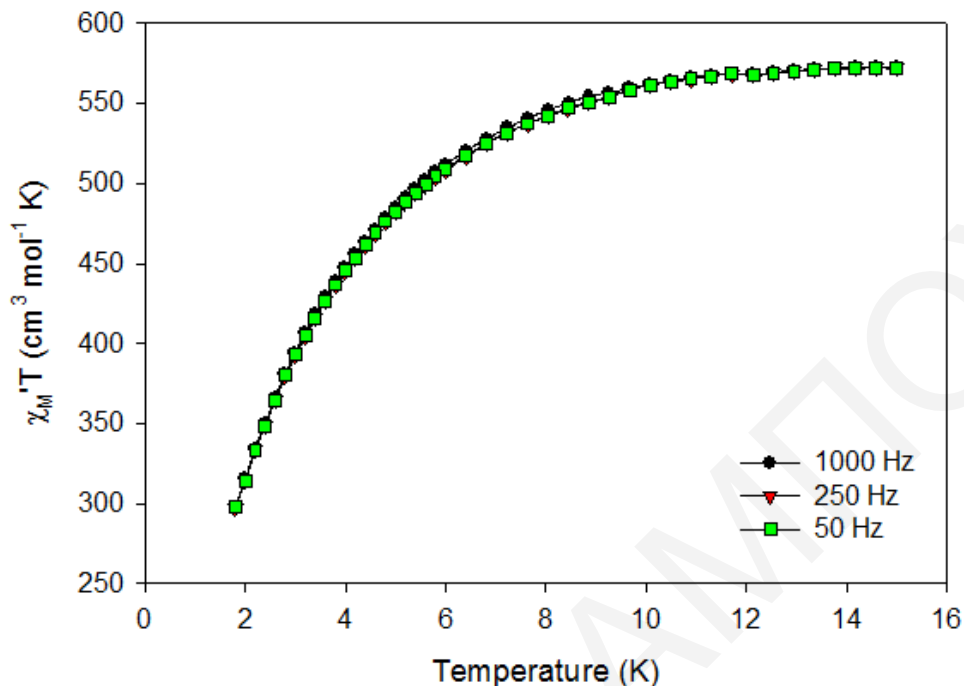
**Σχήμα 3.3-20:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $\{[11] \cdot 20H_2O\}_\infty$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

Προκειμένου να βρεθεί η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση για την επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης (M) συναρτήσει του πεδίου (H) και της θερμοκρασίας (T) σε περιοχή θερμοκρασιών 1.8-10 K και περιοχή μαγνητικού πεδίου 1.0-70.00 kG. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο σχήμα 3.3-21, υπό τη μορφή γραφικής παράστασης της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N\mu_B$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$ , όπου M, η μαγνήτιση· N, η σταθερά Avogadro·  $\mu_B$ , η μαγνητόνη του Bohr και H, το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Η καλύτερη προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων της ένωσης έγινε για τιμές  $S_T = 35$ ,  $g = 1.95$ , and  $D = -0.0093 cm^{-1}$ . Ικανοποιητικές προσομοιώσεις έγιναν επίσης και για τις τιμές  $S_T = 36$ ,  $g = 1.90$ ,  $D = -0.0088 cm^{-1}$ ·  $S_T = 37$ ,  $g = 1.85$ ,  $D = -0.0083 cm^{-1}$ ·  $S_T = 34$ ,  $g = 1.97$ ,  $D = -0.0088 cm^{-1}$  και  $S_T = 33$ ,  $g = 2.02$ ,  $D = -0.0094 cm^{-1}$ . Η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από διαφορετικές τιμές S και D πιθανόν να οφείλεται στη ύπαρξη σημαντικού αριθμού χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων, όπως παρατηρείται συχνά σε υψηλής πυρηνικότητας πλειάδες του Mn που εμφανίζουν υψηλές τιμές του S.

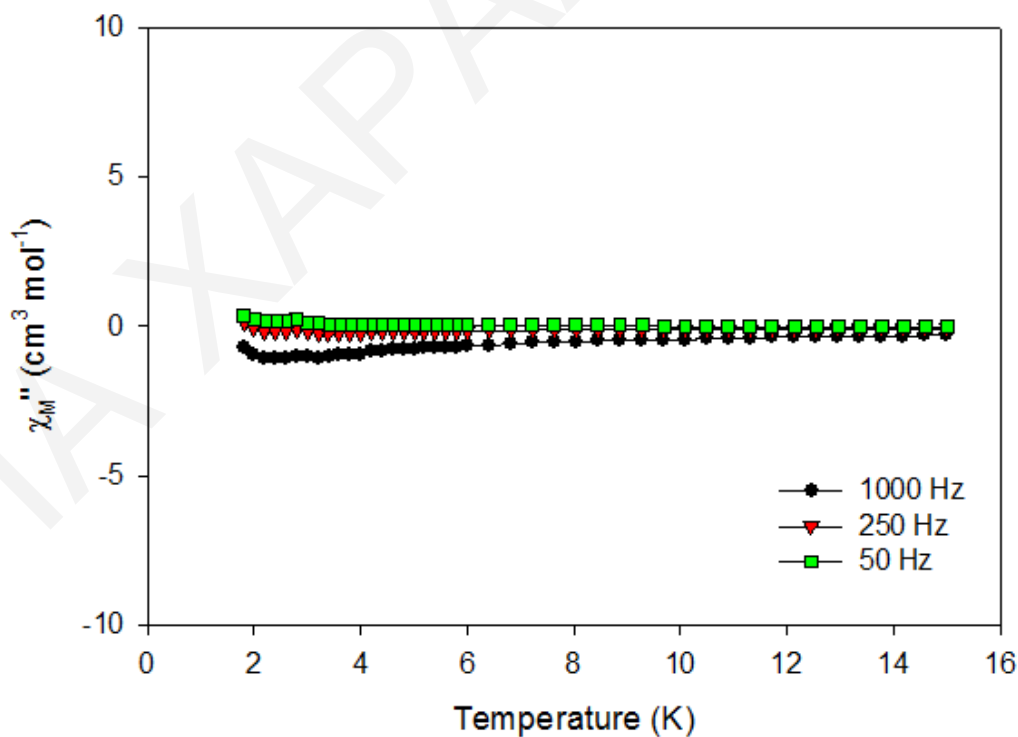


**Σχήμα 3.3-21:** Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N\mu_B$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$  στα υποδεικνυόμενα μαγνητικά πεδία. Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) για  $S_T=35$  προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 3.2-1.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μελέτες της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ac μελέτες). Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.3-22), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M' T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρείται ότι το  $\chi_M' T$  ελαττώνεται με σταθερό ρυθμό με την ελάττωση της θερμοκρασίας, από τη θερμοκρασία 15 K μέχρι τους 8 K, ενώ στη συνέχεια μειώνεται απότομα μέχρι τους 1.8 K. Με προέκταση της καμπύλης  $\chi_M' T$  ως προς  $T$  από θερμοκρασίες  $T > \sim 10$  K στους 0 K, λαμβάνεται μια τιμή  $\chi_M' T$  περίπου  $550 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε τιμή της θεμελιώδους κατάστασης σπιν  $S_T = 36$  ( $g = 1.82$ ) ή  $S_T = 35$  ( $g = 1.87$ ) ή  $S_T = 34$  ( $g = 1.92$ ) ή  $S_T = 33$  ( $g = 1.98$ ), επιβεβαιώνοντας τις τιμές που βρέθηκαν από τις dc μελέτες. Τέλος, η ένωση  $\{[\mathbf{11}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ , δεν παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1.8 K (σχήμα 3.3-23).



**Σχήμα 3.3-22:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $\{[11] \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ , σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.



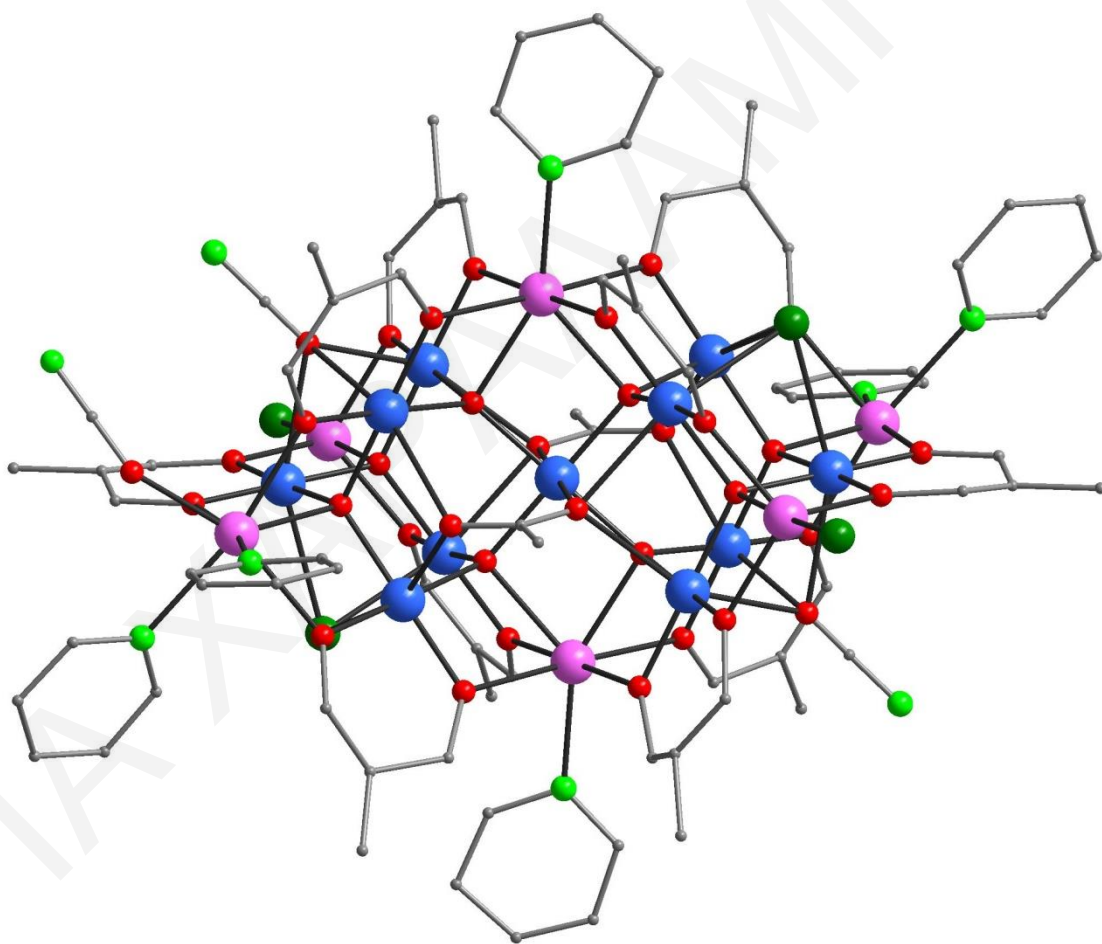
**Σχήμα 3.3-23:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $\{[11] \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ , σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι το πολυμερές  $[11]_{\infty}$  είναι το πρώτο πολυμερές με  $Mn_{17}$  επαναλαμβανόμενες μονάδες, το οποίο δεν έχει μηδενική τιμή σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση. Σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις πολυμερών ένταξης βασισμένων σε  $Mn_{17}$  πλειάδες παρά το γεγονός ότι οι επαναλαμβανόμενες μονάδες εμφάνιζαν υψηλές τιμές σπιν, η μεταξύ τους αλληλεπίδραση ήταν σχετικά ισχυρή και αντισιδηρομαγνητική και οδηγούσε σε διαμαγνητική βασική κατάσταση για την ένωση. Στη συγκεκριμένη ένωση οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ γειτονικών  $Mn_{17}$  πλειάδων που μεταφέρονται μέσω των ιόντων δικυαναμιδίου φαίνεται να είναι ιδιαίτερα ασθενείς. Αυτό πιθανά και να ήταν αναμενόμενο από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, καθώς δείχνουν ότι οι γειτονικές πλειάδες είναι σχετικά καλά διαχωρισμένες (παρότι συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς) κάτι που φαίνεται από τη μεγάλη ελάχιστη απόσταση  $Mn \cdots Mn$  μεταξύ των ιόντων  $Mn$  δύο γειτονικών επαναλαμβανόμενων  $Mn_{17}$  μονάδων στην ένωση [8.668 Å]. Αυτή η απόσταση είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτές που παρατηρήθηκαν στα γνωστά 1D και 2D  $Mn_{17}$  πολυμερή ένταξης [6.24 – 6.42 Å] κάτι που θα μπορούσε να ερμηνεύσει τη μη εξουδετέρωση των σπιν των γειτονικών  $Mn_{17}$  πλειάδων. Επίσης, το γεγονός ότι οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής δεν ήταν σημαντικές στην  $[11]_{\infty}$  φαίνεται από το γεγονός ότι έγινε δυνατή η προσομοίωση των δεδομένων ανηγμένης μαγνήτισης και η εξαγωγή συμπερασμάτων για την τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση της ένωσης. Η χαμιλτονιανή που χρησιμοποιείται για τις συγκεκριμένες προσομοιώσεις δεν λαμβάνει υπόψη πιθανές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις κι έτσι σε ενώσεις που υπάρχουν ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής είναι αδύνατο να προκύψουν προσομοιώσεις που να οδηγούν σε λογικά αποτελέσματα. Αυτό άλλωστε συνέβη σε όλες τις άλλες πολυμερείς ενώσεις που αποτελούνται από  $Mn_{17}$  επαναλαμβανόμενες μονάδες, όπου σε καμία περίπτωση δεν έγινε εφικτή η προσομοίωση των δεδομένων ανηγμένης μαγνήτισης. Όλα αυτά εξηγούν σε κάποιο βαθμό το γεγονός ότι η ένωση  $[11]_{\infty}$  δεν έχει  $S_T=0$ , αλλά αντίθετα επικρατεί η μαγνητική συμπεριφορά των ξεχωριστών  $Mn_{17}$  μονάδων (η ένωση δηλαδή συμπεριφέρεται σαν πλειάδα και όχι σαν πολυμερές ένταξης).



3.3.4. Χαρακτηρισμός της ένωσης  $\{[12] \cdot 2py\}_\infty$ 3.3.4.1. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης  $\{[12] \cdot 2py\}_\infty$ 

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης  $\{[12] \cdot 2py\}_\infty$  φανέρωσε ότι πρόκειται για ένα μονοδιάστατο πολυμερές ένταξης με  $Mn_{17}$  επαναλαμβανόμενη μονάδα. Η ένωση  $[Mn_{17}(\mu_4-O)_8(\mu_3-Cl)_2Cl_2(\mu_3-OCN)_2(OCN)(O_2CCH_3)_2(mpdp)_{10}(py)_6]_\infty$  κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου  $P\bar{1}$ . Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς (σχήμα 3.3-24), περιέχει το δομικό πυρήνα  $[Mn^{III}_{11}Mn^{II}_6(\mu_4-O)_8(\mu_3-Cl)_2(\mu_3-OCN)_2]^{25+}$ , ο οποίος περιγράφηκε στην αρχή αυτού του κεφαλαίου (σχήμα 3.3-2γ).

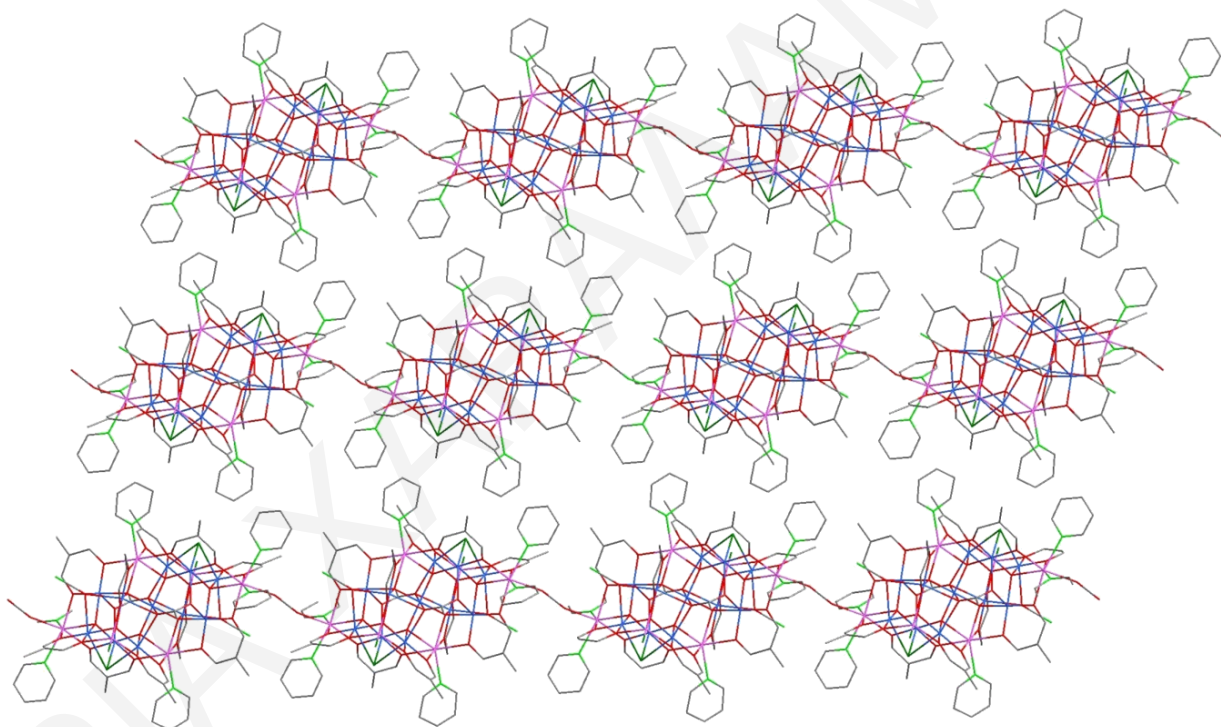


**Σχήμα 3.3-24:** Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς  $\{[12] \cdot 2py\}_\infty$

Η περιφερειακή υποκατάσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς  $\{[12] \cdot 2py\}_\infty$  συμπληρώνεται από δέκα  $\eta^2:\eta^2-\mu_3$  rd υποκαταστάτες που ενώνουν κάθε  $Mn^{III}$  με τα δύο γειτονικά του  $Mn^{II}$ , δύο  $\eta^2:\eta^3:\mu_5-O_2CCH_3$  υποκαταστάτες, καθένας από τους οποίους συνδέει πέντε  $Mn^{III}$ , δύο τερματικά  $Cl^-$ , ένα end-to-end  $OCN^-$

υποκατάστατη κι έξι μόρια py. Όλα τα ιόντα  $Mn^{III}$  της ένωσης υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ενώ τα ιόντα  $Mn^{II}$  υιοθετούν διευθέτηση υποκατεστημένου τριγωνικού πρίσματος ( $Mn1$  και συμμετρικό του), υποκατεστημένου οκταέδρου ( $Mn8$  και συμμετρικό του) και τριγωνικής διπυραμίδας ( $Mn3$  και συμμετρικό του).

Ο end-to-end  $OCN^-$  υποκατάστατης συνδέει ένα ιόν  $Mn^{II}$  κάθε  $Mn_{17}$  επαναλαμβανόμενης μονάδας, με το αντίστοιχο ιόν  $Mn^{II}$  μιας γειτονικής  $Mn_{17}$  πλειάδας οδηγώντας στο μονοδιάστατο πολυμερισμό της ένωσης (σχήμα 3.3-25). Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο πακετάρονται οι αλυσίδες στο χώρο υποδεικνύει την παράλληλη διευθέτησή τους. Σημειώνεται ότι η μικρότερη απόσταση  $Mn \cdots Mn$  μεταξύ δύο γειτονικών  $Mn_{17}$  επαναλαμβανόμενων μονάδων είναι περίπου 6.37 Å.



**Σχήμα 3.3-25:** Σχηματική αναπαράσταση τμημάτων γειτονικών αλυσίδων του πολυμερούς  $\{[12] \cdot 2py\}_\infty$  από οπτική γωνία κάθετη ως προς τον άξονα *a*.

Οι αριθμοί οξείδωσης των ιόντων Mn της ένωσης αλλά και ο βαθμός πρωτονίωσης των περιφερειακών υποκαταστατών προσδιορίστηκε από τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.3-10), υπολογισμούς BVS (πίνακας 3.3-8 για Mn και πίνακας 3.3-9 για O) και ισοστάθμιση των φορτίων της ένωσης.

Πίνακας 3.3-8: Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση {[12]·2py}<sub>∞</sub>.

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	<u>1.794</u>	1.667	1.707
Mn2	3.225	<u>2.974</u>	3.105
Mn3	<u>2.048</u>	1.938	1.986
Mn4	3.068	<u>2.806</u>	2.946
Mn5	3.146	<u>2.877</u>	3.021
Mn6	3.304	<u>3.053</u>	3.182
Mn7	3.211	<u>2.962</u>	3.091
Mn8	<u>1.897</u>	1.755	1.810
Mn9	3.117	<u>2.851</u>	2.994

Πίνακας 3.3-9: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης {[12]·2py}<sub>∞</sub>.

	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
	mpd <sup>2-</sup>			CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
O5	1.948	O <sup>2-</sup>	O15	1.998	O <sup>2-</sup>
O6	1.989	O <sup>2-</sup>	O16	1.896	O <sup>2-</sup>
O7	1.926	O <sup>2-</sup>		μ <sub>4</sub> -O	
O8	1.966	O <sup>2-</sup>	O1	2.043	O <sup>2-</sup>
O9	1.999	O <sup>2-</sup>	O2	2.182	O <sup>2-</sup>
O10	1.972	O <sup>2-</sup>	O3	1.987	O <sup>2-</sup>
O11	1.956	O <sup>2-</sup>	O4	1.999	O <sup>2-</sup>
O12	2.022	O <sup>2-</sup>		OCN	
O13	1.849	O <sup>2-</sup>	O17	3.927	O <sup>2-</sup>
O14	1.870	O <sup>2-</sup>	O18	2.301	O <sup>2-</sup>

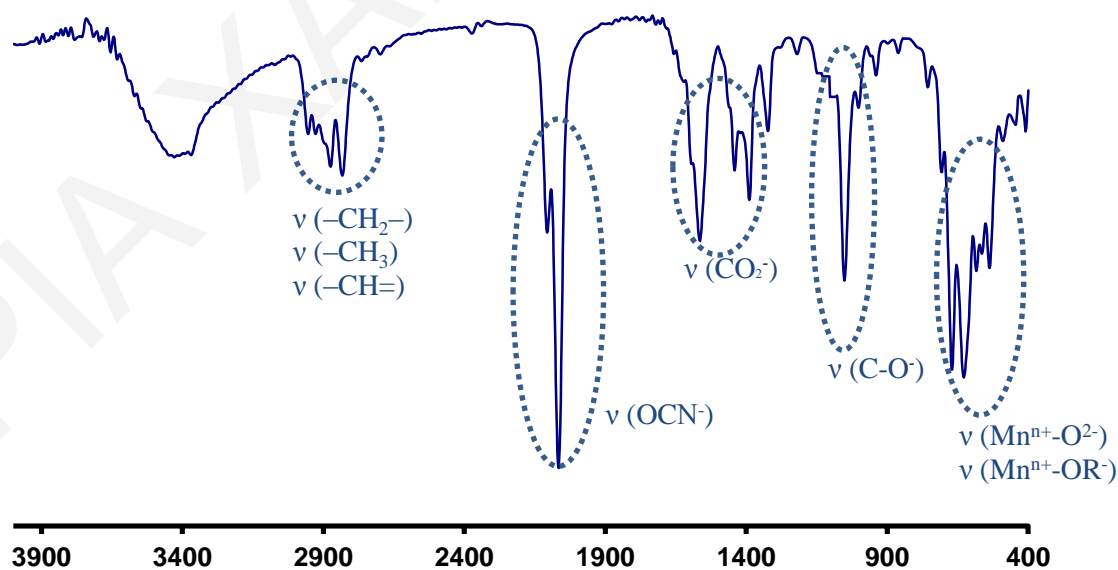
Πίνακας 3.3-10: Επιλεγμένα μήκη δεσμών για την ένωση {[12]·2py}<sub>∞</sub>.

Μήκη Δεσμών			
Mn(2)-Mn(3)	3.167(2)	Mn(4)-O(17)	2.458(4)
Mn(2)-Mn(4)	3.190(2)	Mn(4)-O(16)	2.504(5)
Mn(2)-Mn(5)	3.193(2)	Mn(5)-O(8)	1.863(4)
Mn(3)-Mn(6)	3.174(2)	Mn(5)-O(7)	1.896(4)
Mn(3)-Mn(5)	3.179(2)	Mn(5)-O(2)	1.898(3)
Mn(4)-Mn(5)	3.117(2)	Mn(5)-O(4)	1.936(3)
Mn(5)-Mn(8)	3.204(2)	Mn(5)-O(17)	2.374(5)
Mn(6)-Mn(7)	3.188(2)	Mn(5)-O(15)	2.449(4)
Mn(6)-Mn(9)	3.2267(7)	Mn(6)-O(12)	1.852(4)
Mn(6)-Mn(8)	3.227(2)	Mn(6)-O(11)	1.890(4)
Mn(8)-Mn(9)	3.2125(8)	Mn(6)-O(2)	1.902(3)
Mn(1)-O(18)	2.182(5)	Mn(6)-O(3)	1.941(3)
Mn(1)-O(5)	2.265(4)	Mn(6)-O(15)	2.381(4)
Mn(1)-O(14)	2.269(4)	Mn(6)-Cl(1)	2.582(2)
Mn(1)-O(10)	2.275(4)	Mn(7)-O(13)	1.861(4)
Mn(1)-O(1)	2.337(3)	Mn(7)-O(14)	1.876(4)

Mn(1)-N(1)	2.340(5)	Mn(7)-O(1)	1.913(3)
Mn(1)-N(2)	2.402(5)	Mn(7)-O(3)	1.945(3)
Mn(2)-O(5)	1.847(4)	Mn(7)-O(16)	2.399(5)
Mn(2)-O(6)	1.898(4)	Mn(7)-Cl(1)	2.670(2)
Mn(2)-O(1)	1.903(3)	Mn(8)-O(8)	2.195(4)
Mn(2)-O(2)	1.913(3)	Mn(8)-O(12)	2.199(4)
Mn(2)-O(17)	2.497(5)	Mn(8)-N(3)	2.216(5)
Mn(2)-Cl(1)	2.676(2)	Mn(8)-O(4)	2.254(3)
Mn(3)-O(6)	2.115(4)	Mn(8)-O(3)	2.281(3)
Mn(3)-O(11)	2.127(4)	Mn(8)-O(9)	2.334(4)
Mn(3)-O(7)	2.129(4)	Mn(8)-O(13)	2.410(4)
Mn(3)-O(2)	2.212(3)	Mn(9)-O(3)	1.916(3)
Mn(3)-Cl(2)	2.315(2)	Mn(9)-O(3)'	1.916(3)
Mn(4)-O(10)	1.861(4)	Mn(9)-O(4)'	1.925(3)
Mn(4)-O(9)	1.871(4)	Mn(9)-O(4)	1.925(3)
Mn(4)-O(1)	1.929(3)	Mn(9)-O(15)'	2.287(3)
Mn(4)-O(4)	1.945(3)	Mn(9)-O(15)	2.287(3)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση  $\{[12] \cdot 2py\}_\infty$  παρατίθενται στον πίνακα Π2-4 του παραρτήματος Ι.

### 3.3.4.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης $\{[12] \cdot 2py\}_\infty$ με φασματοσκοπία υπερόθρου



**Σχήμα 3.3-26:** Φάσμα υπερόθρου για την ένωση  $\{[12] \cdot 2py\}_\infty$ .

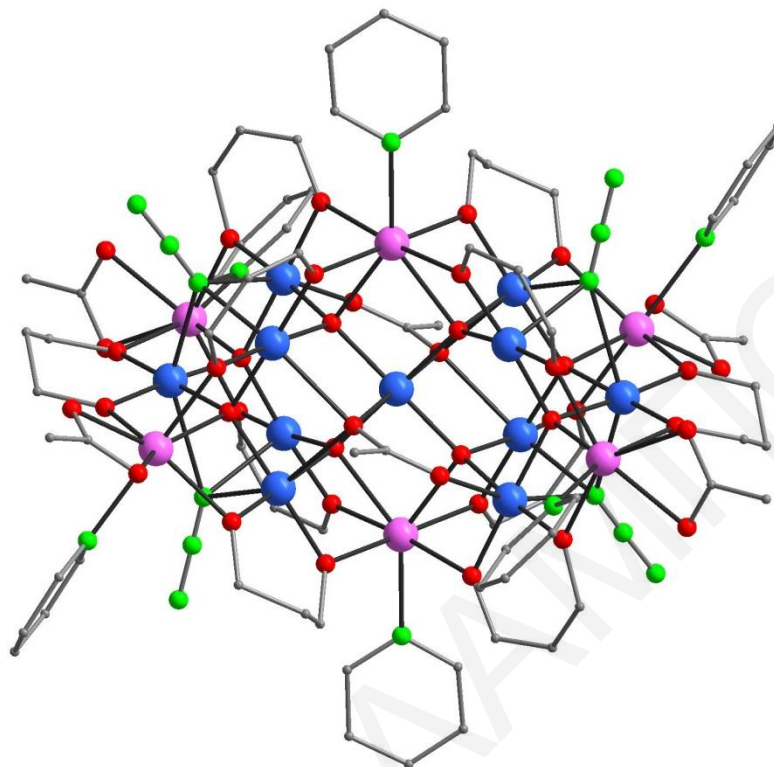
Το φάσμα υπερύθρου της ένωσης παρουσιάζεται στο σχήμα 3.3-26. Η ένωση εμφανίζει δύο κορυφές στους 1564 και 1385  $\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της  $\text{COO}^-$  ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική) των οξικών υποκαταστατών. Παράλληλα, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 2801 έως 2976  $\text{cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης των  $-\text{CH}_2-$  ομάδων του υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{mpd}$ , των  $-\text{CH}_3$  ομάδων των οξικών και  $\text{H}_2\text{mpd}$  υποκαταστατών και των  $-\text{CH}=\text{C}$  ομάδων των μορίων πυριδίνης. Η εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής του δεσμού C-O στους 1051  $\text{cm}^{-1}$  επιβεβαιώνει την ένταξη της  $\text{H}_2\text{mpd}$  στο μόριο. Επίσης, στους 2064  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται μια διπλή κορυφή η οποία υποδηλώνει την ένταξη του  $\text{OCN}^-$  ανιόντος στην ένωση. Η σχάση της κορυφής φανερώνει την ένταξη του υποκαταστάτη με δύο διαφορετικούς τρόπους. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 524 έως 690  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις των δεσμών  $\text{Mn}^{n+}-\text{O}^{2-}$  και  $\text{Mn}^{n+}-\text{OR}^-$  (της  $\text{H}_2\text{mpd}$ ).

### 3.3.5. Χαρακτηρισμός της ένωσης [13]

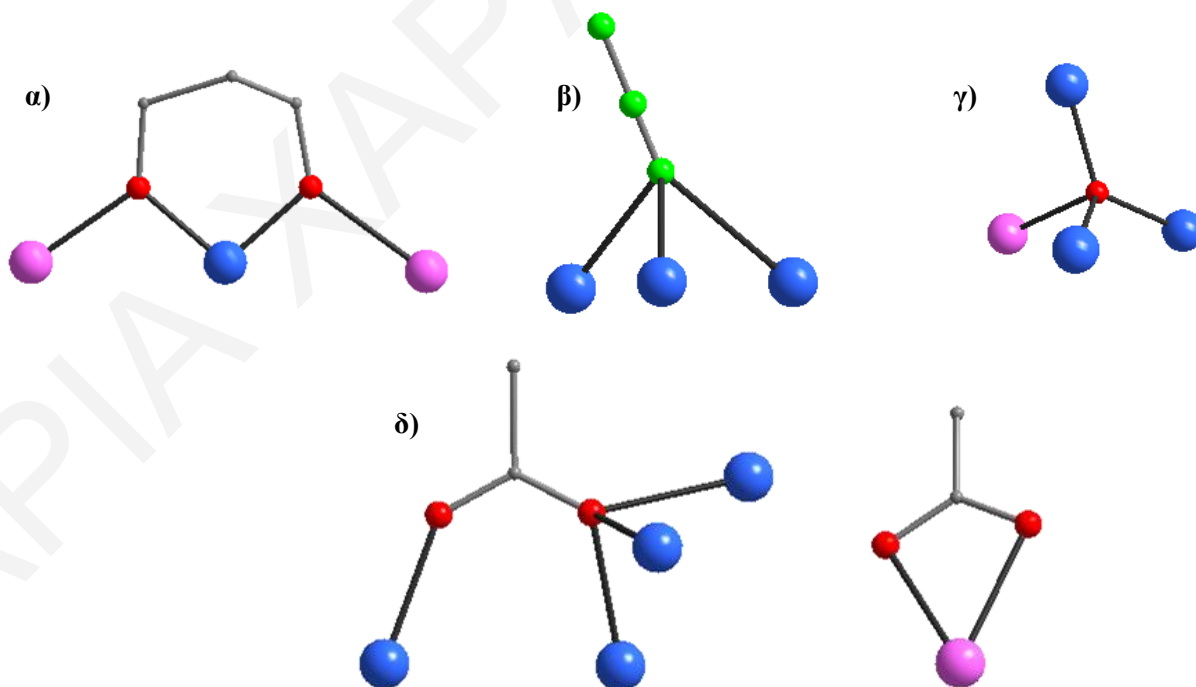
#### 3.3.5.1. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [13]

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [13] φανέρωσε ότι πρόκειται για μια νέα ανεξάρτητη  $\text{Mn}_{17}$  πλειάδα που κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου  $\text{P}\bar{1}$ . Η ένωση  $[\text{Bu}^n_4\text{N}][\text{Mn}_{17}(\mu_4-\text{O})_8(\mu_3-\text{N}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{pd})_{10}(\text{py})_6]$  περιέχει το δομικό πυρήνα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}_6(\mu_4-\text{O})_8(\mu_3-\text{N}_3)_4]^{25+}$  που περιγράφηκε στην αρχή αυτού του κεφαλαίου (σχήμα 3.3-2δ). Η κρυσταλλική δομή της ένωσης φαίνεται στο σχήμα 3.3.-27.

Η περιφερειακή υποκατάσταση του οκταεδρικού δομικού πυρήνα συμπληρώνεται από δέκα  $\eta^2:\eta^2-\mu_3-\text{pd}$  υποκαταστάτες που ενώνουν κάθε ιόν  $\text{Mn}^{\text{III}}$  με τα δύο γειτονικά του ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , δύο  $\eta^3:\eta^1:\mu_4-\text{O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστάτες, καθένας από τους οποίους συνδέει τέσσερα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , τέσσερις χηλικούς  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  υποκαταστάτες που εντάσσονται σε τέσσερα διαφορετικά ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$  και έξι μόρια  $\text{py}$ , τα οποία εντάσσονται τερματικά στα έξι ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . Όλα τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$  έχουν υποκατεστημένη οκταεδρική διευθέτηση. Σημειώνεται ότι οι αριθμοί οξειδωσης των ιόντων Mn της ένωσης αλλά και ο βαθμός πρωτονίωσης των περιφερειακών υποκαταστατών προσδιορίστηκε από τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.3-13), υπολογισμούς BVS (πίνακας 3.3-11 για Mn και πίνακας 3.3-12 για O) και ισοστάθμιση των φορτίων της ένωσης



**Σχήμα 3.3-27:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [13]



**Σχήμα 3.3-28:** Τρόποι ένταξης των (α)  $pd^2$ , (β)  $\mu_3-N_3$ , (γ)  $\mu_4-O^2$  και (δ)  $CH_3CO_2^-$  υποκαταστατών για την ένωση [13].

Πίνακας 3.3-11: Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [13].

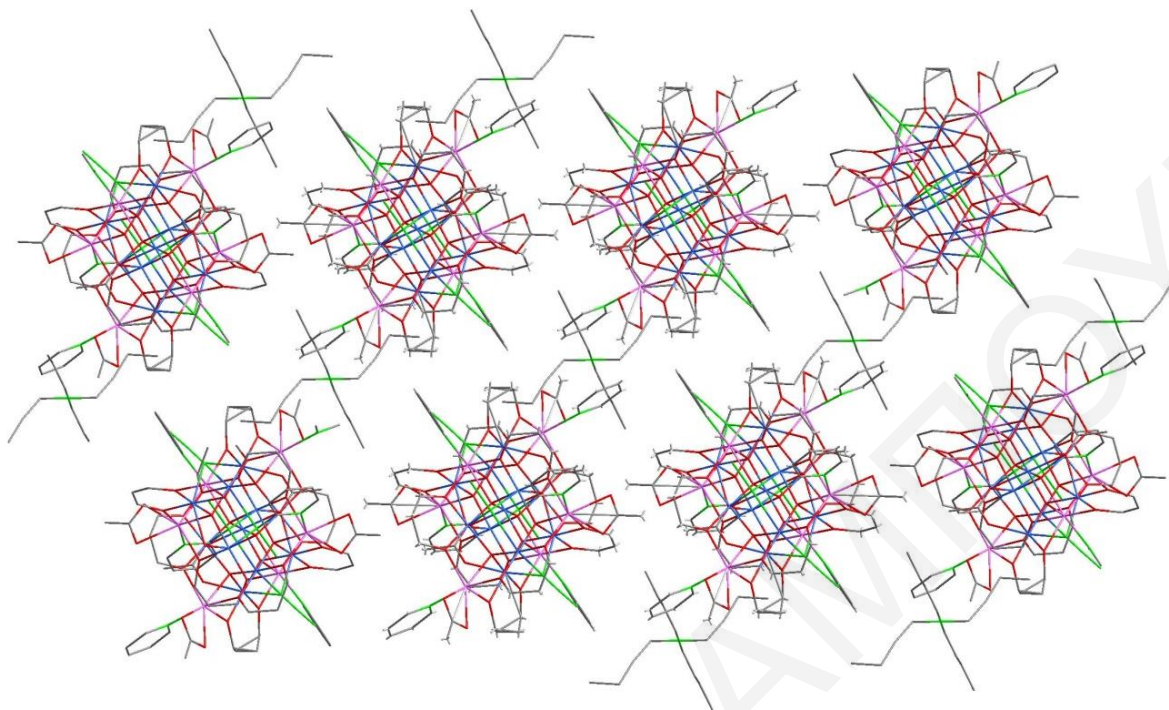
	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	<u>1.866</u>	1.720	1.784
Mn2	3.192	<u>2.941</u>	3.053
Mn3	<u>1.887</u>	1.739	1.804
Mn4	3.239	<u>2.975</u>	3.102
Mn5	3.186	<u>2.929</u>	3.051
Mn6	3.078	<u>2.830</u>	2.948
Mn7	3.178	<u>2.919</u>	3.045
Mn8	<u>1.883</u>	1.741	1.798
Mn9	3.166	<u>2.895</u>	3.040

Πίνακας 3.3-12: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [13].

	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
	pd <sup>2-</sup>			CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
O5	1.835	O <sup>2-</sup>	O15	1.861	O <sup>2-</sup>
O6	1.899	O <sup>2-</sup>	O16	1.825	O <sup>2-</sup>
O7	1.913	O <sup>2-</sup>	O17	1.872	O <sup>2-</sup>
O8	1.895	O <sup>2-</sup>	O18	1.780	O <sup>2-</sup>
O9	1.935	O <sup>2-</sup>	O19	2.112	O <sup>2-</sup>
O10	2.010	O <sup>2-</sup>	O20	1.840	O <sup>2-</sup>
O11	1.911	O <sup>2-</sup>	μ <sub>4</sub> -O		
O12	1.817	O <sup>2-</sup>	O1	2.056	O <sup>2-</sup>
O13	1.943	O <sup>2-</sup>	O2	2.096	O <sup>2-</sup>
O14	1.883	O <sup>2-</sup>	O3	2.028	O <sup>2-</sup>
			O4	1.988	O <sup>2-</sup>

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο πακετάρεται η ένωση στον κρύσταλλο φανέρωσε ότι τα μόρια διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3-29. Τα μόρια στον κρύσταλλο είναι καλά διαχωρισμένα μεταξύ τους με την μικρότερη απόσταση Mn···Mn δύο γειτονικών μορίων να είναι ίση με 9.43 Å. Μαζί με την ένωση κρυσταλλώνουν και μόρια [Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N]<sup>+</sup> τα οποία ισοσταθμίζουν το αρνητικό φορτίο της ένωσης.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ένωση [13] περιέχει όμοιο δομικό πυρήνα με αυτό της ένωσης [Mn<sup>III</sup><sub>11</sub>Mn<sup>II</sup><sub>6</sub>(O<sub>8</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(pd)<sub>10</sub>(py)<sub>10</sub>(MeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> η οποία δημοσιεύτηκε πρόσφατα από την ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου (Mn<sub>17</sub>pd).<sup>[54]</sup> Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ της δημοσιευμένης Mn<sub>17</sub> πλειάδας και της ένωσης [13] εντοπίζονται στην περιφερειακή υποκατάσταση των ιόντων Mn<sup>II</sup> των δύο ενώσεων. Οι διαφορές αυτές οδηγούν και στο διαφορετικό φορτίο των δύο ενώσεων.



**Σχήμα 3.3-29:** Σχηματική αναπαράσταση της παράλληλης διεύθεσης της ένωσης [13] στο χώρο από οπτική γωνία κάθετη ως προς τον άξονα *c*.

Μετά τη μελέτη των κρυσταλλικών δομών των πέντε νέων  $Mn_{17}$  πλειάδων διαπιστώθηκε ότι η χρήση διάφορων ψευδαλογόνων όπως  $N_3^-/OCN^-/dca^-$  και αλογόνων ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) στη χημεία του  $Mn_{17}-(m)pdH_2$  μπορεί να οδηγήσει στην απομόνωση νέων πλειάδων αλλά και πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης που περιέχουν τον  $Mn_{17}$  οκταεδρικό πυρήνα. Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου ο  $Mn_{17}$  πυρήνας είναι αρκετά σταθερός και έτσι είναι δυνατή η απομόνωση ενώσεων με αυτό το δομικό πυρήνα από τη χρήση ποικιλίας γεφυρωτικών υποκαταστατών ( $N_3^-$ ,  $OCN^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , κτλ). Επίσης, γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχει επίσης η δυνατότητα αντικατάστασης των τερματικών υποκαταστατών που εντάσσονται στα τέσσερα  $Mn^{II}$  που βρίσκονται στις γωνίες του  $Mn_7$  επιπέδου των  $Mn_{17}$  πλειάδων, από διαφορετικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες (π.χ.  $dca^-$ ), οδηγώντας έτσι στον πολυμερισμό των ενώσεων. Τα γεγονότα αυτά σε συνδυασμό με τις εξαιρετικά ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες του συγκεκριμένου δομικού πυρήνα τον καθιστούν ένα ιδιαίτερα πολύτιμο δομικό λίθο για την ανάπτυξη νέων υλικών με ενδιαφέρουσες ιδιότητες.



**Πίνακας 3.3-13:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [13].

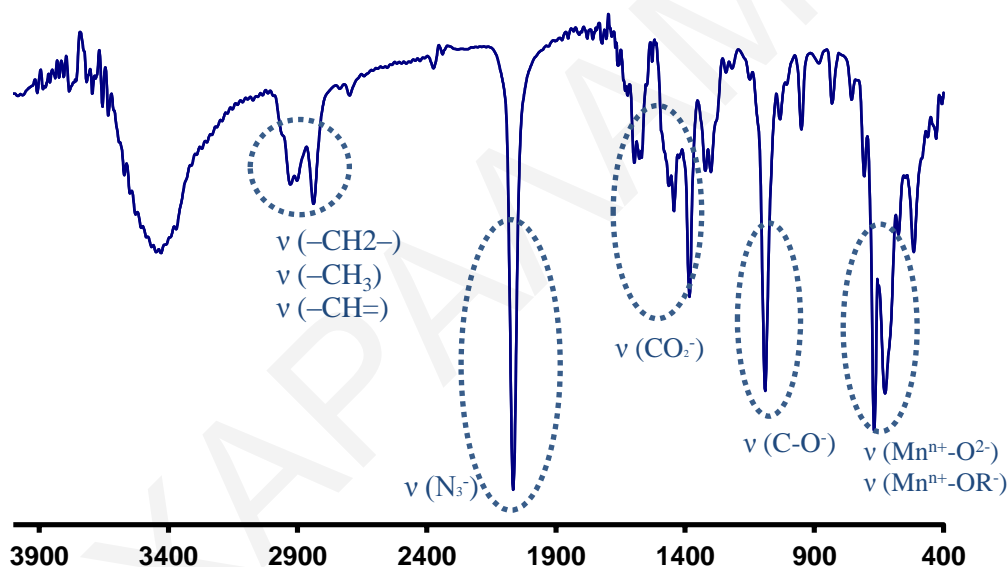
Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(4)	3.211(2)	Mn(4)-O(1)	1.937(4)
Mn(1)-Mn(6)	3.231(2)	Mn(4)-O(20)	2.273(5)
Mn(2)-Mn(4)	3.164(2)	Mn(4)-N(4)	2.367(5)
Mn(2)-Mn(6)	3.175(2)	Mn(5)-O(10)	1.874(4)
Mn(2)-Mn(5)	3.202(2)	Mn(5)-O(9)	1.882(4)
Mn(2)-Mn(3)	3.235(2)	Mn(5)-O(2)	1.920(4)
Mn(3)-Mn(7)	3.234(2)	Mn(5)-O(4)	1.962(4)
Mn(4)-Mn(5)	3.154(2)	Mn(5)-N(4)	2.328(5)
Mn(5)-Mn(8)	3.232(2)	Mn(5)-O(19)	2.372(4)
Mn(6)-Mn(7)	3.115(2)	Mn(6)-O(14)	1.874(4)
Mn(7)-Mn(9)	3.2095(8)	Mn(6)-O(13)	1.881(4)
Mn(1)-O(11)	2.164(4)	Mn(6)-O(1)	1.912(4)
Mn(1)-O(13)	2.181(4)	Mn(6)-O(3)	1.916(3)
Mn(1)-O(1)	2.253(3)	Mn(6)-N(1)	2.341(4)
Mn(1)-O(5)	2.274(4)	Mn(7)-O(8)	1.862(4)
Mn(1)-O(15)	2.321(4)	Mn(7)-O(7)	1.891(4)
Mn(1)-N(8)	2.350(5)	Mn(7)-O(2)	1.896(4)
Mn(1)-O(16)	2.360(4)	Mn(7)-O(3)	1.942(4)
Mn(2)-O(5)	1.873(4)	Mn(7)-N(1)	2.412(4)
Mn(2)-O(6)	1.877(4)	Mn(7)-O(19)	2.456(4)
Mn(2)-O(1)	1.921(4)	Mn(8)-O(8)	2.199(4)
Mn(2)-O(2)	1.922(3)	Mn(8)-O(10)	2.207(4)
Mn(2)-N(4)	2.334(5)	Mn(8)-N(7)	2.236(5)
Mn(3)-O(6)	2.173(4)	Mn(8)-O(4)	2.268(4)
Mn(3)-O(7)	2.190(4)	Mn(8)-O(3)	2.301(4)
Mn(3)-O(9)	2.225(4)	Mn(8)-O(14)	2.313(4)
Mn(3)-O(2)	2.273(4)	Mn(8)-O(12)	2.357(4)
Mn(3)-O(17)	2.279(4)	Mn(9)-O(3)	1.911(4)
Mn(3)-N(9)	2.364(5)	Mn(9)-O(3)'	1.911(4)
Mn(3)-O(18)	2.366(4)	Mn(9)-O(4)'	1.921(4)
Mn(4)-O(12)	1.877(4)	Mn(9)-O(4)	1.921(4)
Mn(4)-O(11)	1.886(4)	Mn(9)-O(19)	2.274(4)
Mn(4)-O(4)	1.925(3)	Mn(9)-O(19)'	2.274(4)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [13] παρατίθενται στον πίνακα Π2-5 του παραρτήματος I.

### 3.3.5.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [13] με φασματοσκοπία υπερύθρου

Το φάσμα υπερύθρου της ένωσης παρουσιάζεται στο σχήμα 3.3-30. Η ένωση εμφανίζει δύο κορυφές στους 1598 και 1384  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της  $\text{COO}^-$  ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική) των οξικών υποκαταστατών. Η πολλαπλότητα των κορυφών αυτών φανερώνει τους πιθανούς διαφορετικούς τρόπους ένταξης των οξικών υποκαταστατών. Επίσης στους 2912 και 2835  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζονται δύο κορυφές, οι

οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης των  $-\text{CH}_2-$  ομάδων της 1,3-προπανοδιόλης και του αντισταθμιστικού κατιόντος  $\text{Bu}^n_4\text{N}^+$  καθώς και των  $-\text{CH}_3$  ομάδων των οξικών υποκαταστατών και του αντισταθμιστικού κατιόντος  $\text{Bu}^n_4\text{N}^+$  και  $-\text{CH}=\text{}$  ομάδων και των μορίων πυριδίνης, αντίστοιχα. Επιβεβαίωση της ένταξης της  $\text{H}_2\text{pd}$  στο μόριο της γίνεται με την εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής του δεσμού C-O, στους  $1094\text{ cm}^{-1}$ . Παράλληλα παρατηρείται μία κορυφή στους  $2070\text{ cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στην ένταξη του ανιόντος  $\text{N}_3^-$  στην ένωση. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $536 - 687\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις των δεσμών  $\text{Mn}^{n+}-\text{O}^{2-}$  και  $\text{Mn}^{n+}-\text{OR}^-$  (της  $\text{H}_2\text{pd}$ ).

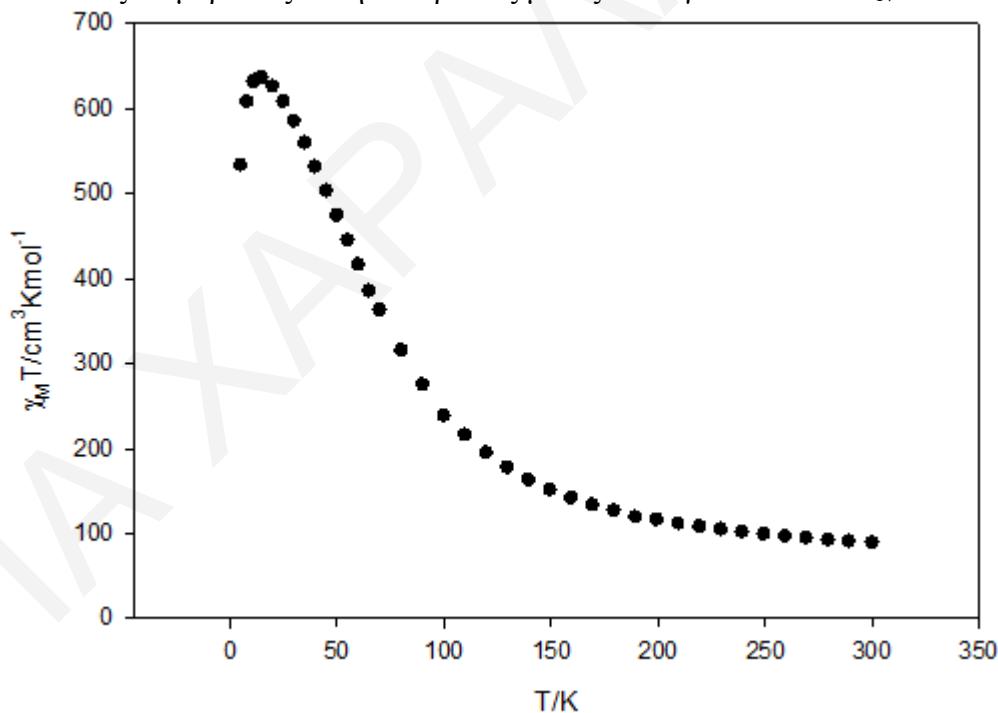


**Σχήμα 3.3-30:** Φάσμα υπερόθρου για την ένωση [13].

### 3.3.5.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [13]·3CH<sub>3</sub>CN

Σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [13]·3CH<sub>3</sub>CN πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , παρουσία μαγνητικού πεδίου ένταξης 0.1 T στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0-300.0 K. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (σχήμα 3.3-31), η τιμή του  $\chi_M T$  αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας από την τιμή  $86.81\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 300 K, στην τιμή  $635.93\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 15 K και έπειτα μειώνεται απότομα μέχρι την τιμή  $533.11\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 5 K. Η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300 K, που υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο μοναδικού spin βρέθηκε ίση με  $59.25\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , για έντεκα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $S=2$ ,  $g=2$ ), και έξι  $\text{Mn}^{\text{II}}$

( $S=5/2$ ,  $g=2$ ) μη αλληλεπιδρώντα ιόντα. Το σχήμα της καμπύλης  $\chi_M T$  ως προς  $T$  σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η θεωρητική τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300 K είναι μικρότερη από την πειραματική τιμή, φανερώνει ότι στο μόριο αναπτύσσονται κυρίως σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Mn. Μάλιστα, η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στο μέγιστο της καμπύλης (στους  $T = 15$  K) αντιστοιχεί σε μία υψηλή τιμή του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση της ένωσης,  $S_T = 37$  ( $g=1.90$ ). Μάλιστα, το μέγιστο που εμφανίζεται στους 15 K ( $635.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ) είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από το μέγιστο ( $\chi_M T = 597.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 15 K) που είχε εμφανιστεί στην ένωση **Mn<sub>17</sub>pd** που ήταν η πρώτη ανεξάρτητη Mn<sub>17</sub> που είχε συντεθεί και είχε βρεθεί να έχει σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και  $S = 37$ .<sup>[54]</sup> Με βάση αυτή την παρατήρηση θα αναμενόταν η ένωση **[13]** να εμφανίζει τη μέγιστη δυνατή τιμή σπιν για μία Mn<sup>III</sup><sub>11</sub>Mn<sup>II</sup><sub>6</sub> πλειάδα, δηλαδή  $S_T = 37$ . Η μείωση που παρατηρήθηκε σε χαμηλές θερμοκρασίες πιθανά οφείλεται στο φαινόμενο zero-field splitting (ZFS), σε φαινόμενα Zeeman που προκύπτουν από το εφαρμοζόμενο πεδίο, ή/και σε ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών Mn<sub>17</sub> πλειάδων.

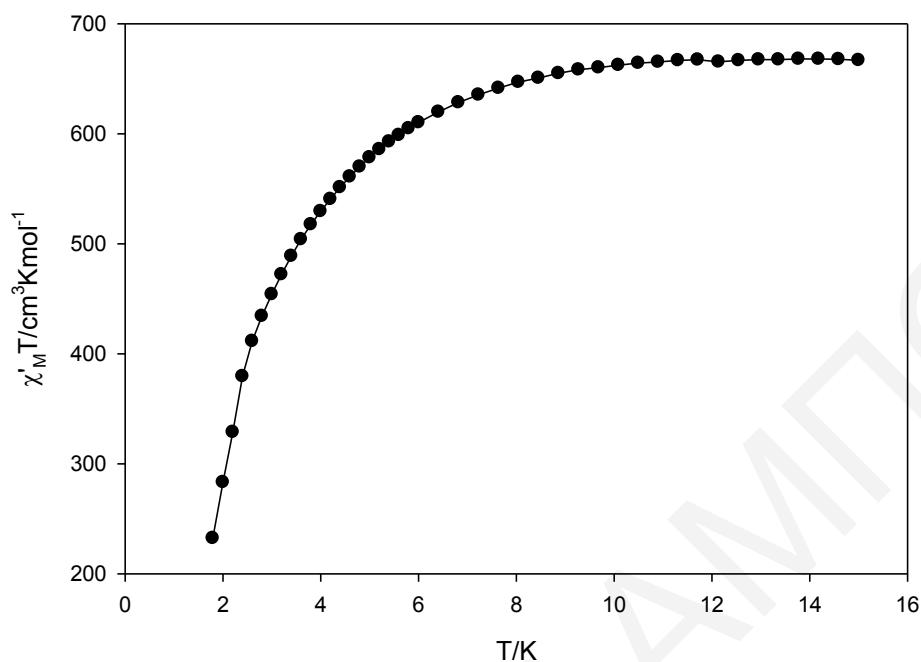


**Σχήμα 3.3-31:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση **[13]**·3CH<sub>3</sub>CN, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

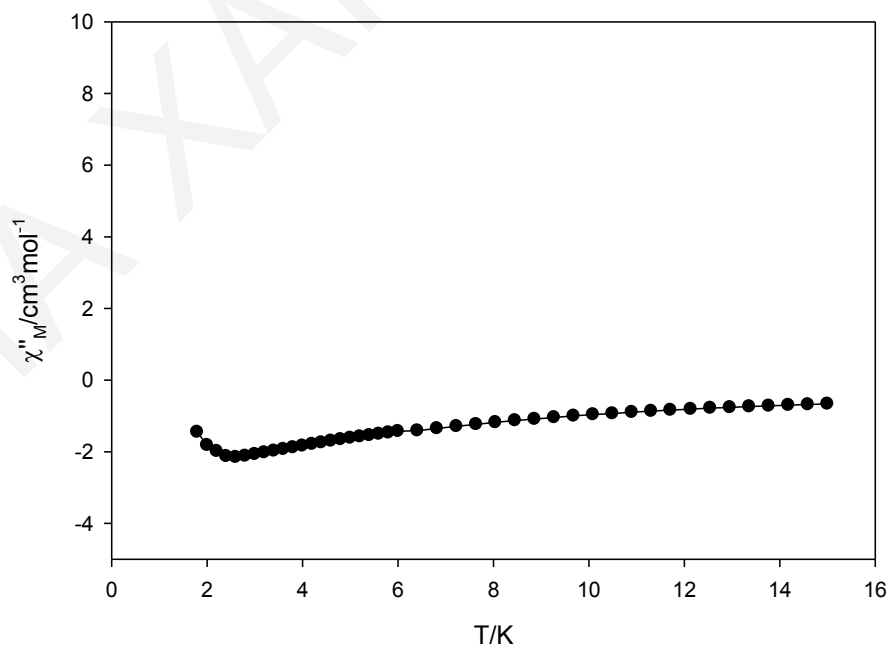
Προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα για την τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει του πεδίου ( $H$ ) και της

θερμοκρασίας ( $T$ ), σε περιοχή μαγνητικού πεδίου 0.1 – 7.0 T και θερμοκρασιών 1.8 – 10 K. Έγιναν προσπάθειες προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση του λογισμικού *MAGNET* (περιγράφηκαν συνοπτικά προηγουμένως κάποιες παραδοχές που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα). Παρόλα αυτά η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων δεν έγινε εφικτή. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται i) στην ύπαρξη κατοικημένων διεγερμένων καταστάσεων ακόμα και σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες, κάτι που είναι αναμενόμενο για μεγάλες πολυμεταλλικές πλειάδες, ii) στην ύπαρξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων οι οποίες δεν συμπεριλαμβάνονται στο μοντέλο προσομοίωσης.<sup>[56,180-181]</sup>

Έτσι προκειμένου να επιβεβαιωθεί η τιμή του σπιν στην βασική κατάσταση, πραγματοποιήθηκαν μελέτες της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ac μελέτες). Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.3-32), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρείται ότι το  $\chi_M T$  μειώνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Με προέκταση του πλάτος της καμπύλης  $\chi_M T$  ως προς  $T$  από θερμοκρασίες  $T > 8$  K στους 0 K, λαμβάνεται μια τιμή ίση περίπου με  $658 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Η τιμή αυτή επιβεβαιώνει την αρχική μας υπόθεση που προέκυψε με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν με βάση τις dc μαγνητικές μελέτες ότι η ένωση εμφανίζει σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και τιμή σπιν στη βασική κατάσταση  $S_T = 37$  ( $g=1.93$ ), δηλαδή τη μέγιστη τιμή σπιν που μπορεί να εμφανίσει μία ένωση η οποία αποτελείται από 11  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και 6 ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , επιβεβαιώνοντας τις τιμές που βρέθηκαν από τις dc μελέτες. Τέλος, η ένωση  $[\mathbf{13}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  παρουσιάζει ένα πολύ ασθενές «εκτός φάσης» σήμα στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας ( $T$ ), σε θερμοκρασίες μικρότερες των 2.4 K (σχήμα 3.3-33). Αυτό θα μπορούσε να αποτελεί ένδειξη συμπεριφοράς MMM όμως η μικρή του ένταση (πολύ μικρή ως προς  $\chi_M T$ ) δημιουργεί κάποιο δισταγμό όσον αφορά την απόδοση αυτού του σήματος. Για παράδειγμα, μία πιθανότητα είναι ότι αυτό το σήμα θα μπορούσε να οφείλεται σε φαινόμενα αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης των χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων της ένωσης. Σε κάθε περίπτωση, η μαγνητική συμπεριφορά της συγκεκριμένης ένωσης παρουσιάζει σημαντική ομοιότητα με αυτή της  $\text{Mn}_{17}\text{pd}$  πλειάδας που είχε συντεθεί και αναφερθεί πρώτη<sup>[54]</sup> καθώς και οι δύο ενώσεις εμφανίζουν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και  $S_T = 37$ , δηλαδή τη μέγιστη τιμή σπιν για μία  $\text{Mn}_{11}^{\text{III}}\text{Mn}_6^{\text{II}}$  ένωση.



**Σχήμα 3.3-32:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi'_M T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[13]\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.



**Σχήμα 3.3-33:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi''_M$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[13]\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.4:**  $Mn_{14}$  πλειάδες με τοπολογία δικυβανίου εγκολπωμένου σε έναν παραμορφωμένο δακτύλιο

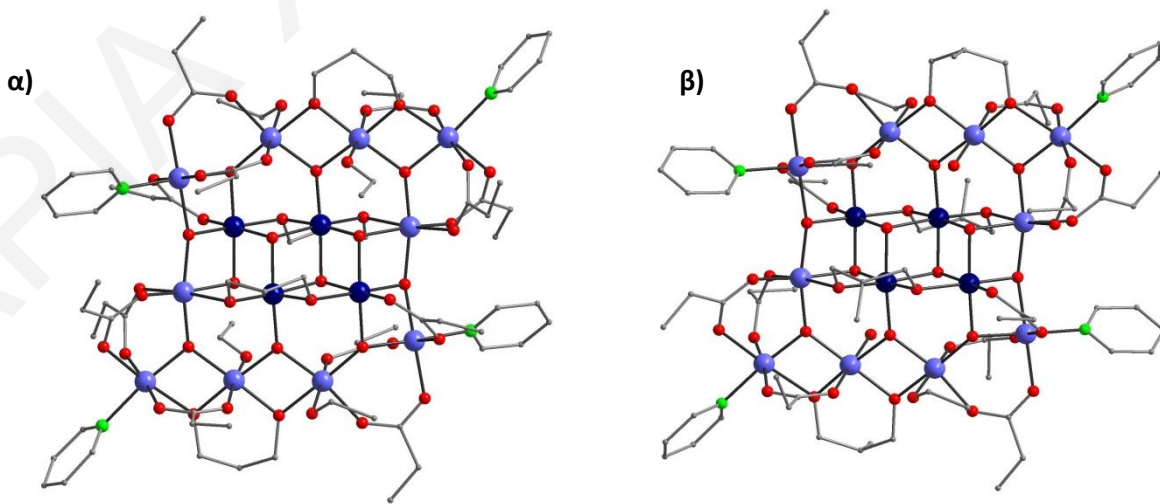
Μια ενδιαφέρουσα οικογένεια ενώσεων που συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελούν οι δεκατετραπυρηνικές πλειάδες του Mn με τοπολογία δικυβανίου που περιβάλλεται από ένα δεκαπυρηνικό δακτύλιο. Η οικογένεια αυτή περιλαμβάνει τις ενώσεις  $[Mn_{14}(\mu_3-O)_{12}(O_2CCH_2CH_3)_{12}(pd)_4(CH_3CH_2OH)_4py_4](ClO_4)_2$ , [14] και  $[Mn_{14}(\mu_3-O)_{12}(O_2CCH_2CH_3)_{12}(mpd)_4(CH_3CH_2OH)_2(H_2O)_2py_4](ClO_4)_2$ , [15].

Στη συνέχεια συζητούνται ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός, η ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου, καθώς επίσης και οι μαγνητικές ιδιότητες των δύο ενώσεων.

### 3.4.1. Χαρακτηρισμός των ενώσεων [14] και [15]

#### 3.4.4.1. Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [14] και [15]

Οι ενώσεις [14] και [15] κρυσταλλώνουν στην τρικλινή ομάδα χώρου  $P\bar{1}$ . Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής των δύο ενώσεων φανέρωσε ότι πρόκειται για δύο νέες δεκατετραπυρηνικές πλειάδες του Mn με μοριακό τύπο  $[Mn_{14}(\mu_3-O)_{12}(O_2CCH_2CH_3)_{12}(L)_4(CH_3CH_2OH)_2(soln)_2py_4](ClO_4)_2$ , όπου  $L = pd^{2-}$  ([14]);  $mpd^{2-}$  ([15]) και  $soln = CH_3CH_2OH$  ([14]);  $H_2O$  ([15]). Οι κρυσταλλικές δομές των δύο ενώσεων φαίνονται στο σχήμα 3.4-1. Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται από ένα δικυβάνιο  $[Mn^{IV}_4O_6]^{4+}$  που εγκολπώνεται σε ένα παραμορφωμένο  $Mn^{III}_{10}$  δακτύλιο, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4-3. Οι δύο ενώσεις έχουν θετικό φορτίο (+2), το οποίο αντισταθμίζεται από δύο  $ClO_4^-$  ιόντα.

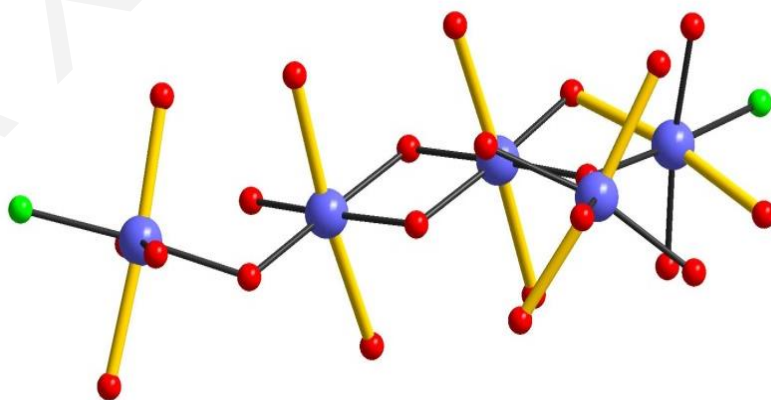


**Σχήμα 3.4-2:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής των ενώσεων (α) [14] και (β) [15].

Πίνακας 3.4-1: Αποτελέσματα BVS Mn για τις ενώσεις [14] και [15].

	[14]			[15]			
	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	
<b>Mn1</b>	3.249	<u>3.004</u>	3.101	<b>Mn1</b>	3.210	<u>2.936</u>	3.082
<b>Mn2</b>	4.255	3.892	<u>4.086</u>	<b>Mn2</b>	3.269	<u>2.990</u>	3.139
<b>Mn3</b>	3.212	<u>2.938</u>	3.084	<b>Mn3</b>	3.229	<u>2.984</u>	3.083
<b>Mn4</b>	4.256	3.893	<u>4.087</u>	<b>Mn4</b>	4.160	3.805	<u>3.994</u>
<b>Mn5</b>	3.267	<u>2.988</u>	3.137	<b>Mn5</b>	3.216	<u>2.942</u>	3.089
<b>Mn6</b>	3.272	<u>2.993</u>	3.142	<b>Mn6</b>	4.174	3.818	<u>4.009</u>
<b>Mn7</b>	3.232	<u>2.985</u>	3.087	<b>Mn7</b>	3.217	<u>2.974</u>	3.070

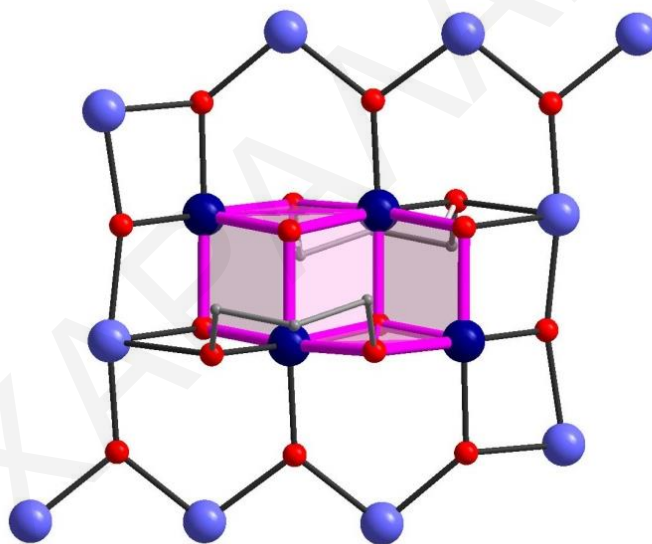
Οι οξειδωτικές βαθμίδες των ιόντων Mn των δύο ενώσεων, προσδιορίστηκαν από υπολογισμούς BVS<sup>[170]</sup> (πίνακας 3.4-1), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.4-3 για την ένωση [14] και Πίνακας Π3-2 στο Παράρτημα I για την ένωση [15]) και την ισοστάθμιση φορτίων στην ένωση. Όλα τα ιόντα Mn των δύο ενώσεων υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Τα ιόντα Mn<sup>III</sup> των δύο ενώσεων παρουσιάζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης ([14]: O11-Mn1-O7, O8-Mn3-O23, O24-Mn5-O13, O20-Mn6-O18 και O2-Mn7-O16; [15]: O18-Mn1-O23, O7-Mn2-O24, O9-Mn3-O20, O12-Mn5-O21 και O17-Mn7-O14) που αποτελεί χαρακτηριστικό δομικό στοιχείο για υψηλού σπιν d<sup>4</sup> μεταλλοϊόντα σε οκταεδρική γεωμετρία. Οι τρεις Jahn-Teller άξονες της ασύμμετρης μονάδας κάθε ένωσης είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους, με τον τέταρτο άξονα να είναι κάθετος ως προς τους άλλους τρεις και τον πέμπτο να σχηματίζει μια γωνία ίση περίπου με 60° ([14]) ή 80° ([15]) ως προς τους παράλληλους άξονες όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4-2.



**Σχήμα 3.4-2:** Η διεύθυνση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων Mn<sup>III</sup> κάθε ασύμμετρης μονάδας των ενώσεων [14] και [15].

(Οι Jahn-Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια)

Λόγω της μεγάλης ομοιότητας των δύο ενώσεων στη συνέχεια περιγράφεται μόνο η κρυσταλλική δομή της ένωσης [14]. Το εσωτερικό του δομικού πυρήνα της ένωσης αποτελείται από μια τετραπυρηνική  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_6]^{4+}$  υπομονάδα, η οποία παρουσιάζει δομή παραμορφωμένου δικυβανίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4-3. Το δικυβάνιο αποτελείται από δύο κύβους  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{O}_4]$ , από τους οποίους απουσιάζει μια γωνία και οι οποίοι μοιράζονται μεταξύ τους μια πλευρά. Τα ιόντα Mn σε κάθε κυβάνιο συνδέονται μεταξύ του μέσω τριών  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  ομάδων καθώς επίσης και μέσω ενός  $\mu_2\text{-O}$  ατόμου που προέρχεται από μια αλκόξυ ( $\text{RO}^-$ ) ομάδα ενός  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}$  υποκαταστάτη. Το άλλο  $\mu_2\text{-O}$  άτομο κάθε προπανοδιολικού υποκαταστάτη που εντάσσεται σε καθένα από τα δύο κυβάνια, μαζί με έξι  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  ομάδες και δύο  $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$  γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, γεφυρώνουν την εσωτερική υπομονάδα με τον εξωτερικό δακτύλιο.



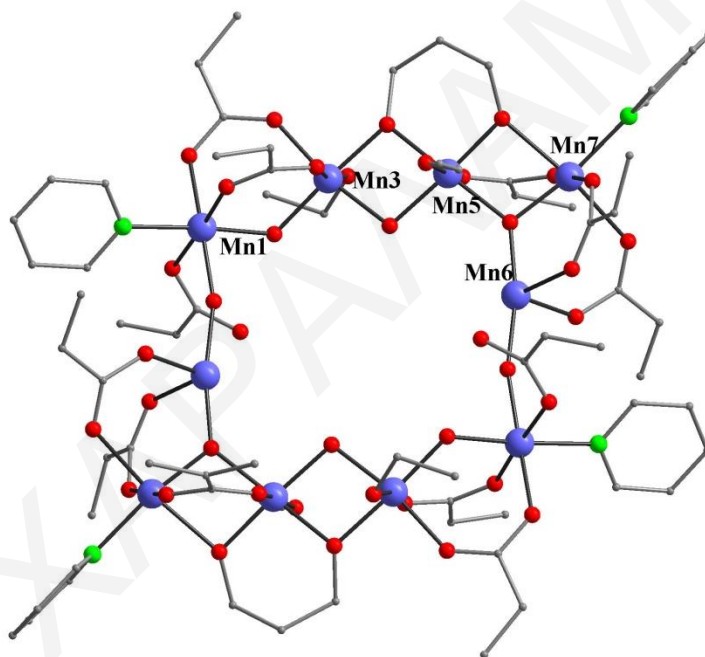
**Σχήμα 3.4-3:** Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης [14] (Με ροζ χρώμα παρουσιάζεται ο σχηματισμός του  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_6]^{4+}$  δικυβανίου).

Ο εξωτερικός παραμορφωμένος δακτύλιος αποτελείται από δέκα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω οκτώ  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γεφυρών. Οι έξι από τις οκτώ  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γέφυρες συνδέουν και το δακτύλιο με το κεντρικό δικυβάνιο, σχηματίζοντας έξι τρίγωνα  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}]$ , ενώ οι άλλες δύο  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  ομάδες σχηματίζουν δύο τρίγωνα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}]$ . Ο εξωτερικός δακτύλιος μπορεί να περιγραφεί σαν διμερές το οποίο αποτελείται από δύο  $\text{Mn}_5$  υπομονάδες. Οι δύο υπομονάδες συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γέφυρας (σχήμα 3.4-4). Σε κάθε υπομονάδα, τα πέντε ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  γεφυρώνονται περιφερειακά ανά ζεύγη ως



εξής: τα Mn1-Mn3 και Mn6-Mn7 μέσω δύο  $\mu_2$ -O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> υποκαταστατών, τα Mn3-Mn5 μέσω ενός  $\mu_2$ -O ατόμου ενός  $\eta^2:\eta^2:\mu_3$ -pd υποκαταστάτη και τα Mn5-Mn7 μέσω ενός  $\mu_2$ -O ατόμου ενός  $\eta^2:\eta^2:\mu_3$ -pd υποκαταστάτη και ενός  $\mu_2$ -O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> γεφυρωτικού υποκαταστάτη. Η περιφερειακή υποκατάσταση κάθε υπομονάδας συμπληρώνεται από 2 ενταγμένα μόρια διαλύτη CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (στα Mn3 και Mn5) και από δύο μόρια πυριδίνης ( στα Mn1 και Mn7).

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι οι βασικές διαφορές μεταξύ των ενώσεων [14] και [15] εντοπίζονται (α) στην ένταξη  $\text{mpd}^{2-}$  υποκαταστατών στην ένωση [15] στη θέση  $\text{pd}^{2-}$  υποκαταστατών στην ένωση [14] και (β) στην ένταξη δύο μορίων H<sub>2</sub>O [15] στη θέση δύο μορίων CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, στο Mn5 της ένωσης [14].

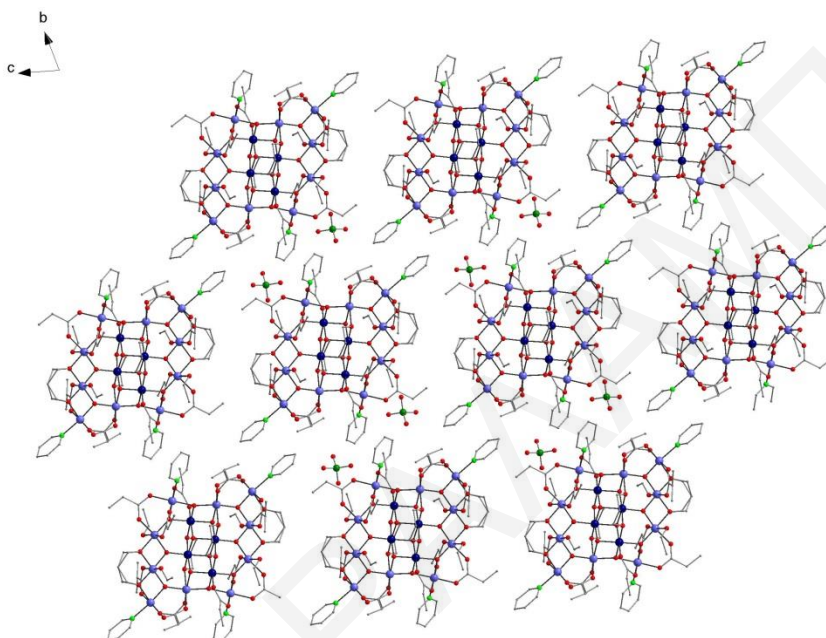


**Σχήμα 3.4-4:** Σχηματική αναπαράσταση του εξωτερικού δακτυλίου της ένωσης [14].

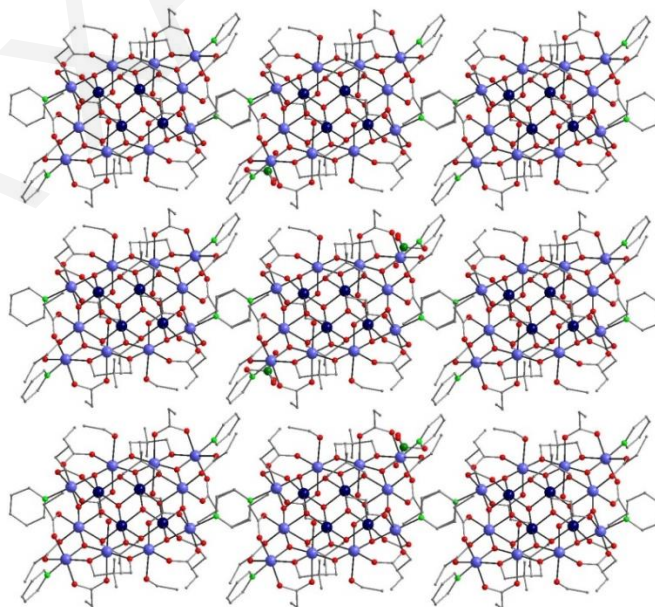
Ο βαθμός πρωτονίωσης των περιφερειακών υποκαταστατών και ειδικότερα η πλήρης αποπρωτονίωση των CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> και  $\text{pd}^{2-}/\text{mpd}^{2-}$  ομάδων, προσδιορίστηκε από (α) τα μήκη δεσμών (Mn-O και C-O), (β) υπολογισμούς BVS των ατόμων οξυγόνου των υποκαταστατών (πίνακας 3.4-2) και (γ) ισοστάθμιση φορτίων της ένωσης. Τέλος να σημειωθεί ότι οι δώδεκα  $\mu_2$ -O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> υποκαταστάτες κάθε μορίου εντάσσονται με syn-syn τρόπο ένταξης.

Μια προσεκτική εξέταση του τρόπου με τον οποίο πακετάρονται οι ενώσεις [14] και [15] στο χώρο φανερώνει ότι τα μόρια διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους στον κρύσταλλο (σχήμα 3.4-5 για [14] και σχήμα 3.4-6 για [15]). Για την ένωση [14], η μικρότερη απόσταση Mn...Mn

δύο γειτονικών πλειάδων είναι ίση με 7.96 Å, ενώ για την ένωση [15] η απόσταση αυτή είναι ελαφρώς μικρότερη, της τάξεως των 7.21 Å. Παρά τη σχετικά μικρή ελάχιστη απόσταση  $Mn \cdots Mn$  δύο γειτονικών πλειάδων στην ένωση [15] δε διαπιστώθηκε η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου που να συνδέουν άμεσα γειτονικές πλειάδες. Παρόλα αυτά, σε κάθε μόριο της ένωσης [15] αναπτύσσονται ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου, μεταξύ των δύο ενταγμένων μορίων  $H_2O$  και των δύο  $\mu_3-O^{2-}$  ομάδων που συνδέουν κάθε  $Mn_6$  υπομονάδα του εξωτερικού δακτυλίου.



**Σχήμα 3.4-5:** Απεικόνιση της παράλληλης διεύθυνσης της πλειάδας [14] ως προς τον άξονα *a*.



**Σχήμα 3.4-6:** Απεικόνιση της παράλληλης διεύθυνσης της πλειάδας [15] ως προς τον άξονα *a*.

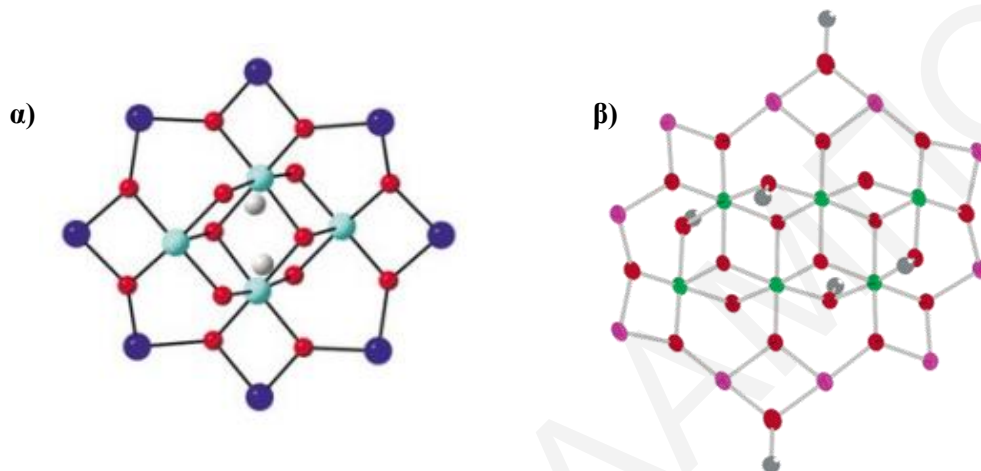
Πίνακας 3.4-2: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [14]

	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>			<b>pd<sup>2-</sup></b>		
<b>O7</b>	1.828	O <sup>2-</sup>	<b>O19</b>	2.086	O <sup>2-</sup>
<b>O8</b>	1.789	O <sup>2-</sup>	<b>O20</b>	2.007	O <sup>2-</sup>
<b>O9</b>	2.012	O <sup>2-</sup>	<b>O21</b>	2.160	O <sup>2-</sup>
<b>O10</b>	2.052	O <sup>2-</sup>	<b>O22</b>	1.991	O <sup>2-</sup>
<b>O11</b>	1.737	O <sup>2-</sup>	<b>μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup></b>		
<b>O12</b>	2.033	O <sup>2-</sup>	<b>O1</b>	1.985	O <sup>2-</sup>
<b>O13</b>	1.779	O <sup>2-</sup>	<b>O2</b>	1.997	O <sup>2-</sup>
<b>O14</b>	1.875	O <sup>2-</sup>	<b>O3</b>	2.056	O <sup>2-</sup>
<b>O15</b>	1.930	O <sup>2-</sup>	<b>O4</b>	1.891	O <sup>2-</sup>
<b>O16</b>	1.914	O <sup>2-</sup>	<b>O5</b>	1.959	O <sup>2-</sup>
<b>O17</b>	1.914	O <sup>2-</sup>	<b>O6</b>	1.993	O <sup>2-</sup>
<b>O18</b>	1.863	O <sup>2-</sup>			
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>					
<b>O23</b>	1.094	OH			
<b>O24</b>	1.215	OH			

Μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανέρωσε ότι ο δομικός πυρήνας της ένωσης αυτής εμφανίζεται πρώτη φορά στη χημεία 3d μεταλλοϊόντων. Παρόλα αυτά, παρόμοιοι δομικοί πυρήνες έχουν εμφανιστεί σε διαφορετικής πυρηνικότητας ενώσεις. Η χαρακτηριστικότερη οικογένεια ενώσεων με την οποία παρουσιάζουν ομοιότητα οι Mn<sub>14</sub> ενώσεις είναι αυτή των Mn<sub>12</sub> ενώσεων που εμφανίζουν συμπεριφορά MMM, μέλος της οποίας είναι και ο πρώτος MMM που έχει αναφερθεί, το Mn<sub>12</sub>OAc.<sup>[25-26,182]</sup> Μία δεύτερη κατηγορία ενώσεων με την οποία οι Mn<sub>14</sub> ενώσεις παρουσιάζουν ομοιότητα είναι η οικογένεια των Mn<sub>16</sub> πλειάδων.<sup>[183-185]</sup> Η πλειάδα εκείνη που μοιάζει περισσότερο στις Mn<sub>14</sub> ενώσεις είναι η τροποποιημένη Mn<sub>12</sub> πλειάδα [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> που αποτελείται από μια εσωτερική [Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>6+</sup> υπομονάδα που περιγράφεται από ένα δικυβάνιο από το οποίο απουσιάζουν δύο πλευρές και η οποία βρίσκεται εγκλωπωμένη μέσα σε ένα δακτύλιο που αποτελείται από οκτώ ιόντα Mn<sup>III</sup> (σχήμα 3.4-7α). Η ένωση αυτή παρουσιάζει ιδιότητες MMM με τιμή U<sub>eff</sub>=50.1 K.<sup>[182]</sup> Οι Mn<sub>16</sub> πλειάδες αποτελούνται από μια κεντρική [Mn<sup>IV</sup><sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>8+</sup> υπομονάδα, η οποία περιβάλλεται από έναν δακτύλιο που αποτελείται από 10 ιόντα Mn<sup>III</sup> (σχήμα 3.4-7β). Οι Mn<sub>16</sub> ενώσεις παρουσιάζουν τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν ίση με 2 και τιμή του D ίση με - 0.72 K. Η μεγάλη τιμή της μαγνητοανισοτροπίας προκύπτει από την παράλληλη διεύθετηση των Jahn-Teller αξόνων των

ιόντων  $Mn^{III}$  της ένωσης κι έχει σαν αποτέλεσμα τη συμπεριφορά των ενώσεων αυτών σαν MMM, παρά τη μικρή τιμή του  $S$ .<sup>[183-185]</sup>

Η συμπεριφορά των ενώσεων αυτών ως MMM έδωσε ενθαρρυντικά μηνύματα για την πιθανή συμπεριφορά των νέων  $Mn_{14}$  ενώσεων ως MMM. Έτσι, για τις δύο νέες  $Mn_{14}$  ενώσεις πραγματοποιήθηκαν μαγνητικές μελέτες οι οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια.



**Σχήμα 3.4-7:** Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης (α)  $Mn_{12}$ , όπου  $Mn^{IV}$ : γαλάζιο,  $Mn^{III}$ : μπλε, O: κόκκινο, C: γκριζο (β)  $Mn_{16}$ , όπου  $Mn^{IV}$ : ροζ,  $Mn^{III}$ : πράσινο, O, κόκκινο: C: γκριζο.

**Πίνακας 3.4-3:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [14]

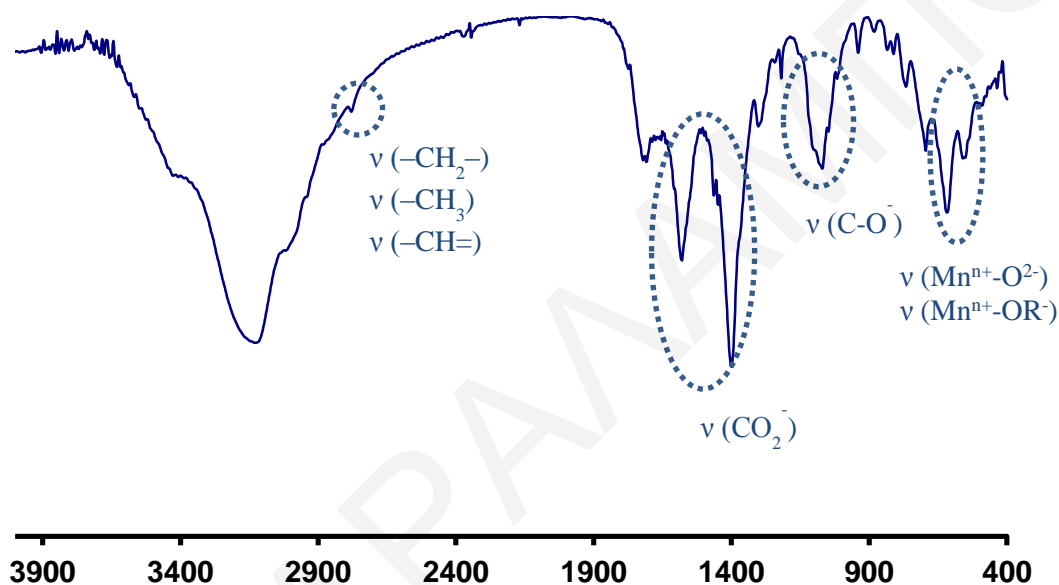
Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(2)	2.741(2)	Mn(3)-O(23)	2.288(4)
Mn(2)-Mn(4)	2.845(2)	Mn(4)-O(20)	1.858(4)
Mn(2)-Mn(6)	2.857(2)	Mn(4)-O(2)	1.862(4)
Mn(2)-Mn(4)	2.889(2)	Mn(4)-O(5)	1.882(4)
Mn(3)-Mn(5)	2.941(2)	Mn(4)-O(4)	1.907(4)
Mn(4)-Mn(4)	2.902(2)	Mn(4)-O(19)	1.917(4)
Mn(4)-Mn(6)	2.984(2)	Mn(4)-O(5)	1.933(3)
Mn(5)-Mn(7)	2.951(2)	Mn(5)-O(22)	1.880(4)
Mn(1)-O(1)	1.892(3)	Mn(5)-O(2)	1.907(3)
Mn(1)-O(6)	1.919(4)	Mn(5)-O(21)	1.918(4)
Mn(1)-O(9)	1.950(4)	Mn(5)-O(3)	1.927(4)
Mn(1)-N(1)	2.038(4)	Mn(5)-O(13)	2.225(4)
Mn(1)-O(7)	2.115(4)	Mn(5)-O(24)	2.264(4)
Mn(1)-O(11)	2.226(4)	Mn(6)-O(3)	1.855(4)
Mn(2)-O(6)	1.834(3)	Mn(6)-O(6)	1.926(4)
Mn(2)-O(4)	1.877(4)	Mn(6)-O(15)	1.948(4)
Mn(2)-O(1)	1.892(4)	Mn(6)-O(4)	1.970(3)
Mn(2)-O(5)	1.910(3)	Mn(6)-O(18)	2.157(4)
Mn(2)-O(12)	1.912(4)	Mn(6)-O(20)	2.201(4)
Mn(2)-O(19)	1.937(4)	Mn(7)-O(3)	1.840(3)

Mn(3)-O(1)	1.889(4)	Mn(7)-O(17)	1.944(4)
Mn(3)-O(2)	1.900(4)	Mn(7)-O(14)	1.959(4)
Mn(3)-O(21)	1.939(4)	Mn(7)-N(2)	2.077(4)
Mn(3)-O(10)	1.957(4)	Mn(7)-O(16)	2.165(4)
Mn(3)-O(8)	2.169(4)	Mn(7)-O(22)	2.178(4)

\* Οι γωνίες για την ένωση [14] παρατίθενται στον πίνακα Π3-1 του παραρτήματος I.

\*\* Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών της ένωσης [15] παρατίθενται στο παράρτημα II στο αρχείο cif.

### 3.4.4.2. Χαρακτηρισμός των ενώσεων [14] και [15] με φασματοσκοπία υπερόθρου



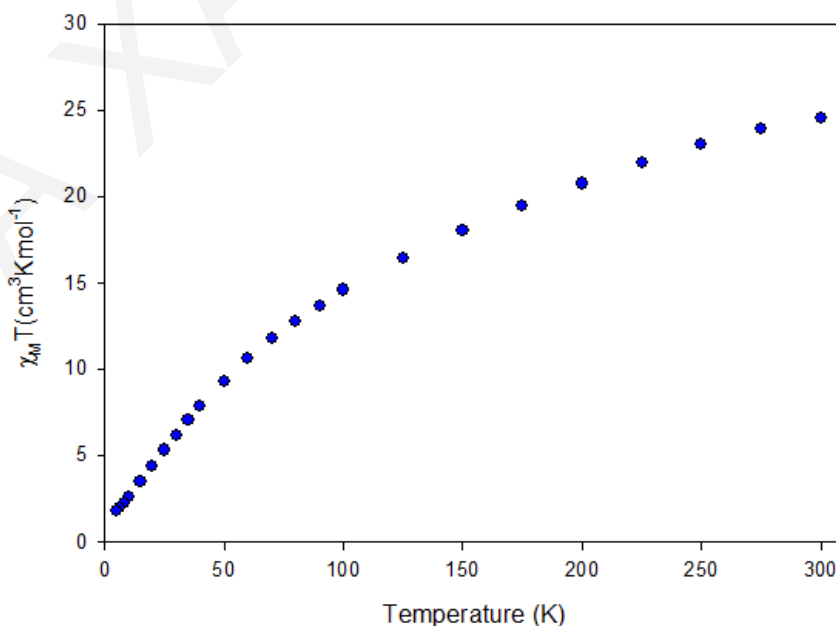
**Σχήμα 3.4-8:** Φάσμα υπερόθρου για την ένωση [14].

Λόγω της μεγάλης ομοιότητας των ενώσεων [14] και [15] περιγράφεται μόνο το φάσμα υπερόθρου της ένωσης [14]. Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.4-8, η ένωση [14] εμφανίζει στους  $3123\text{ cm}^{-1}$  μια ισχυρή ευρεία κορυφή, η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O-H των μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  που βρίσκονται στο πλέγμα της ένωσης και των O-H ομάδων των μορίων  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  που εντάσσονται στο μόριο. Επίσης, εμφανίζονται δύο κορυφές στους  $1576$  και  $1394\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της συμμετρικής και αντισυμμετρικής δόνησης τάσης της  $\text{COO}^-$  ομάδας, των προπιονικών υποκαταστατών. Παράλληλα παρατηρείται στους  $2977\text{ cm}^{-1}$  μια ασθενής κορυφή η οποία οφείλεται στις δονήσεις τάσης των  $-\text{CH}_2-$  ομάδων της διόλης και των προπιονικών υποκαταστατών, των  $-\text{CH}_3$  ομάδων των προπιονικών υποκαταστατών και των αρωματικών  $-\text{CH}=\text{}$  ομάδων των μορίων πυριδίνης. Η ένταξη μορίων προπανοδιόλης στην ένωση επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής του δεσμού C-O στους  $1064\text{ cm}^{-1}$ . Τέλος, οι κορυφές που

εμφανίζονται στην περιοχή 522 έως 688  $\text{cm}^{-1}$ , οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των δεσμών  $\text{Mn}^{\text{n+}}-\text{O}^{2-}$  και  $\text{Mn}^{\text{n+}}-\text{OR}^-$  (της  $\text{H}_2\text{pd}$ ).

### 3.4.4.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση $[\mathbf{14}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

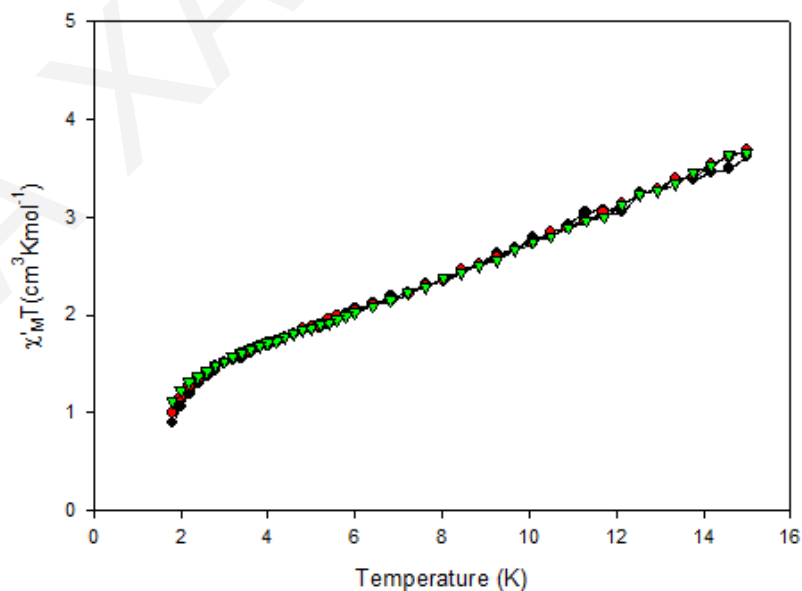
Σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[\mathbf{14}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  πραγματοποιήθηκαν dc μελέτες, παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1T σε περιοχή θερμοκρασιών 5-300K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα  $\chi_{\text{M}}T$  vs  $T$  που φαίνεται στο σχήμα 3.4-9. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4-9, η τιμή του γινομένου  $\chi_{\text{M}}T$  για την ένωση μειώνεται σταθερά με τη μείωση της θερμοκρασίας, από την τιμή 24.54  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  στους 300 K στην τιμή 1.75  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  στους 5K. Η πειραματική τιμή του γινομένου  $\chi_{\text{M}}T$  που βρέθηκε στους 300 K είναι πολύ μικρότερη από την τιμή του  $\chi_{\text{M}}T$  που υπολογίστηκε (37.50  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ) για 10  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $S=2$ ,  $g=2$ ) και 4  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  ( $S=3/2$ ,  $g=2$ ) μη αλληλεπιδρώντα ιόντα. Η παρατήρηση αυτή σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η τιμή του γινομένου  $\chi_{\text{M}}T$  μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας, φανερώνει την ύπαρξη κυρίως αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων της ένωσης. Η τιμή του  $\chi_{\text{M}}T$  στους 5 K είναι ίση με  $\sim 1.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , η οποία αντιστοιχεί σε τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση  $S_{\text{T}} = 1$  ( $\chi_{\text{M}}T$  που υπολογίζεται με βάση τον τύπο μοναδικού σπιν ( $g=2$ ) για  $S = 1$  είναι  $1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) ή λιγότερο πιθανά  $S_{\text{T}} = 2$  ( $\chi_{\text{M}}T$  που υπολογίζεται με βάση τον τύπο μοναδικού σπιν ( $g=2$ ) για  $S = 2$  είναι  $3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ).



**Σχήμα 3.4-9:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_{\text{M}}T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $[\mathbf{14}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

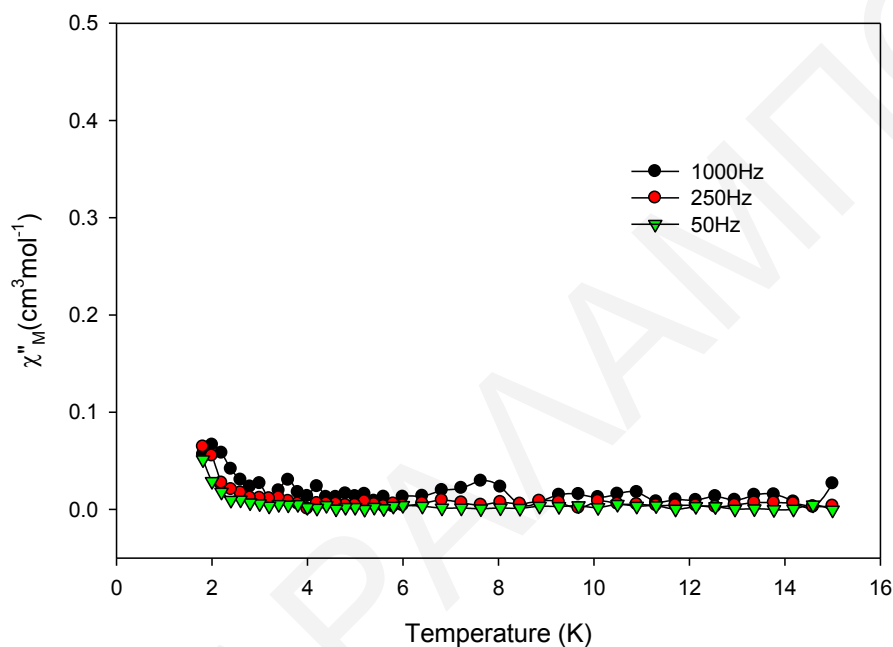
Προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα για την τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει του πεδίου ( $H$ ) και της θερμοκρασίας ( $T$ ), σε περιοχή μαγνητικού πεδίου 0.1 – 7.0 T και θερμοκρασιών 1.8 – 10 K. Έγιναν προσπάθειες προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση του λογισμικού *MAGNET* (περιγράφηκαν συνοπτικά προηγουμένως κάποιες παραδοχές που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα). Παρόλα αυτά, η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων δεν έγινε εφικτή. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται i) στην ύπαρξη κατοικημένων διεγερμένων καταστάσεων ακόμα και σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες, κάτι που είναι αναμενόμενο για μεγάλες πολυμεταλλικές πλειάδες, ii) στην ύπαρξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων οι οποίες δεν συμπεριλαμβάνονται στο μοντέλο προσομοίωσης.<sup>[56,180-181]</sup>

Για την εξακρίβωση της θεμελιώδους κατάστασης σπιν πραγματοποιήθηκαν ac μελέτες παρουσία εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου έντασης 3.5 G. Τα «εντός φάσης» διαγράμματα για την ένωση στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, εμφανίζουν μείωση της τιμής του  $\chi_M T$  με μείωση της θερμοκρασίας. Σε θερμοκρασίες μικρότερες των 4 K, οι μειώσεις αυτές εξαρτώνται από τη συχνότητα μεταβολής του πεδίου (σχήμα 3.4-10). Με προέκταση των πειραματικών δεδομένων του  $\chi_M T$  στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας ( $T$ ), από  $T > 7\text{K}$  στους 0K λαμβάνεται τιμή ίση με  $\sim 1.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , επιβεβαιώνοντας ότι η ένωση παρουσιάζει τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση ίση με  $S=1$ .



**Σχήμα 3.4-10:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [14]·2H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

Τέλος, η ένωση  $[14] \cdot 2H_2O$  παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T), σε θερμοκρασίες κάτω από τους 2.4 K (σχήμα 3.4-11). Σημειώνεται ότι τα διαγράμματα της ένωσης δεν εμφανίζουν κάποιο μέγιστο μέχρι τη θερμοκρασία 1.8 K, που είναι η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να μετρήσει το μαγνητόμετρο SQUID που χρησιμοποιήθηκε.



**Σχήμα 3.4-11:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσεως της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[14] \cdot 2H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

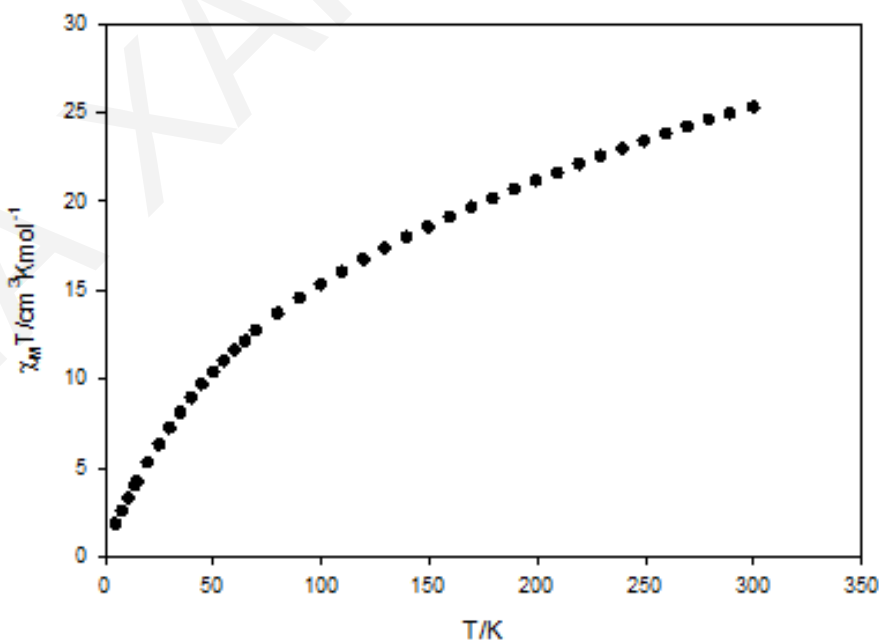
Αξίζει να αναφερθεί ότι η οικογένεια των  $Mn_{16}$  που περιγράφηκε προηγουμένως παρουσιάζει παρόμοιες μαγνητικές ιδιότητες με την ένωση  $[14]$ . Οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση ίση με 2, ενώ εμφανίζουν και «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T), κάτω από τους 3 K. Μελέτες υστέρησης για τις ενώσεις αυτές, φανέρωσαν ότι πρόκειται για νέους MMM. Οι μελέτες αυτές φανέρωσαν ότι παρά το γεγονός ότι οι ενώσεις παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή τιμή του  $S_T$ , η εμφάνιση σημαντικής τιμής της D, οδηγεί σε σημαντική τιμή του ενεργειακού φράγματος, U, ώστε η ένωση να είναι ένας νέος MMM.<sup>[183]</sup> Η παρατήρηση αυτή, σε συνδυασμό με την εμφάνιση «εκτός φάσης» σημάτων στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσεως της



θερμοκρασίας ( $T$ ) για την ένωση  $[14] \cdot 2H_2O$ , δίνουν ενθαρρυντικά μηνύματα για την συμπεριφορά της ένωσης αυτής σαν MMM.

#### 3.4.4.4. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση $[15] \cdot 3H_2O$

Για την ένωση  $[15] \cdot 3H_2O$ , πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0-300.0 K. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (σχήμα 3.4-15), η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300 K είναι  $25.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  και μειώνεται σταδιακά με μείωση της θερμοκρασίας μέχρι να φτάσει στους  $1.86 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 5 K. Η πειραματική τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  που βρέθηκε στους 300 K είναι πολύ μικρότερη από την τιμή του  $\chi_M T$  που υπολογίστηκε ( $37.50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) για 10  $Mn^{III}$  ( $S=2, g=2$ ) και 4  $Mn^{IV}$  ( $S=3/2, g=2$ ) μη αλληλεπιδρώντα ιόντα. Το γεγονός ότι η θεωρητική τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300K είναι μεγαλύτερη από την πειραματική σε συνδυασμό με το σχήμα της καμπύλης  $\chi_M T$  ως προς  $T$ , φανερώνουν ότι στο μόριο επικρατούν κυρίως αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Επίσης, η τιμή του  $\chi_M T$  σε χαμηλές θερμοκρασίες, αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή της θεμελιώδους κατάστασης του σπιν για την ένωση. Η τιμή του  $\chi_M T$  στους 5 K είναι ίση με  $\sim 1.86 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , η οποία αντιστοιχεί σε τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση ίση με  $S_T=1$  ή 2.

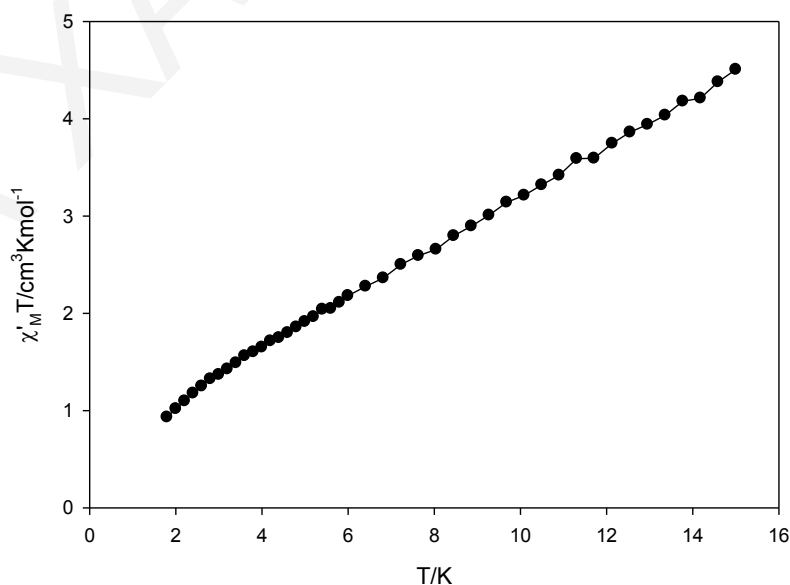


**Σχήμα 3.4-12:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $[15] \cdot 3H_2O$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

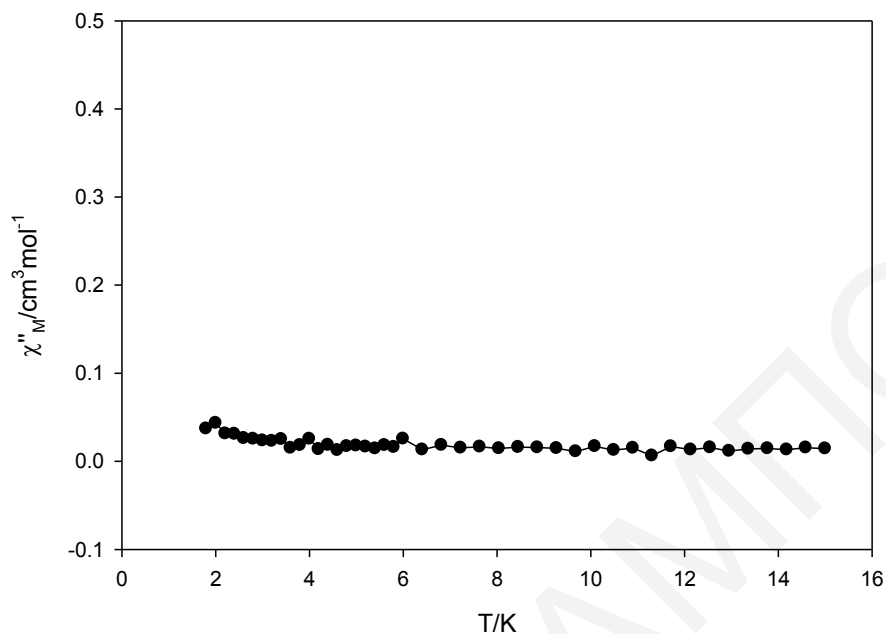
Προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα για την τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει του πεδίου ( $H$ ) και της θερμοκρασίας ( $T$ ), σε περιοχή μαγνητικού πεδίου 0.1 – 7.0 T και θερμοκρασιών 1.8 – 10 K. Έγιναν προσπάθειες προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση του λογισμικού *MAGNET* (περιγράφηκαν συνοπτικά προηγουμένως κάποιες παραδοχές που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα). Παρόλα αυτά η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων δεν έγινε εφικτή, για τους πιθανούς λόγους που αναφέρονται προηγουμένως.

Έτσι, για να εξακριβωθεί η ακριβής τιμή του σπιν για την ένωση, πραγματοποιήθηκαν μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ac μελέτες). Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.4-16), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M' T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας παρατηρείται ότι το γινόμενο  $\chi_M' T$  ελαττώνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Με προέκταση του διαγράμματος  $\chi_M' T$  από θερμοκρασία  $\sim 7$  K στους 0 K, λαμβάνεται μία τιμή  $\sim 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  ή ελαφρά μικρότερη. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε τιμή του  $S_T=1$ , επιβεβαιώνοντας την τιμή που βρέθηκε από τις dc μελέτες.

Τέλος, να σημειωθεί ότι η ένωση αυτή δεν παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας ( $T$ ) σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1.8K, σε αντίθεση με το *pd*-ανάλογο.



**Σχήμα 3.4-13:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[15] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.



**Σχήμα 3.4-14:** Διαγραμμα των «εκτος φασεως» σημάτων  $\chi''_M$ , συναρτησει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[15] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.5:  $Mn_x$  και  $Mn_xM_y$  ( $M= Ni$ ) μοριακοί δακτύλιοι**

Οι μοριακοί δακτύλιοι παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον τόσο λόγω της αισθητικής ομορφιάς τους όσο και για το λόγο ότι μπορεί ο συγκεκριμένος τρόπος διευθέτησης των μεταλλοϊόντων να έχει ιδιαίτερη χρησιμότητα στη μελέτη και κατανόηση διαφόρων φαινομένων στην περιοχή του μοριακού μαγνητισμού. Στο υποκεφάλαιο αυτό περιγράφονται τρεις νέοι ομομεταλλικοί δακτύλιοι του Mn, καθώς επίσης και τέσσερις ετερομεταλλικοί δακτύλιοι Mn/Ni που απομονώθηκαν από τη χρήση των υποκαταστατών 1,3-προπανοδιόλη και 2-μέθυλο-1,3-προπανοδιόλη. Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός, η ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου όλων των ενώσεων καθώς επίσης και οι μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων [16], [18] και [19] συζητούνται στη συνέχεια.

### 3.5.1. Χαρακτηρισμός των ενώσεων [16], [16β],[17] και [18]

#### 3.5.1.1. Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [16], [16β] και [17]

Η επίλυση των κρυσταλλικών δομών των ενώσεων [16], [16β] και [17] αποκαλύπτει ότι πρόκειται για τρία νέα δωδεκαπυρηνικά σύμπλοκα του Mn με τοπολογία δακτυλίου. Οι ενώσεις [16] και [17] κρυσταλλώνουν στην τριγωνική ομάδα χώρου  $R\bar{3}$ , ενώ η ένωση [16β] κρυσταλλώνει στην κυβική ομάδα χώρου  $Pa\bar{3}$ . Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων [16], και [17] φαίνονται στο σχήμα 3.5-1. Σημειώνεται ότι οι ενώσεις [16] και [16β] έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή αλλά διαφέρουν ως προς τον τρόπο με τον οποίο διευθετούνται οι δύο ενώσεις στο χώρο.

Οι ενώσεις  $[Mn_{12}(\mu_2-OCH_3)_{12}(O_2CCH_2CH_3)_{12}(pd)_6]$ , [16] και  $[Mn_{12}(\mu_2-OCH_3)_{12}(O_2CCH_2CH_3)_{12}(mpd)_6]$ , [17] αποτελούνται από δώδεκα ιόντα  $Mn^{III}$ , τα οποία εμφανίζουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Η οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων Mn προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS <sup>[170]</sup> (πίνακας 3.5-1 και 3.5-2), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.5-4 για την ένωση [16]) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Όλα τα ιόντα  $Mn^{III}$ , εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης (για την ένωση [16]: O8-Mn1-O4, O1-Mn2-O6, για την ένωση [16β]: O1-Mn1-O12, O6-Mn2-O14, O3-Mn3-O8, O10-Mn4-O16 και για την ένωση [17]: O8-Mn1-O4, O3-Mn2-O6). Οι J-T άξονες των δύο ιόντων  $Mn^{III}$  κάθε  $[Mn^{III}_2(OCH_3)_2(O_2CCH_2CH_3)_2(L)]$  (L=

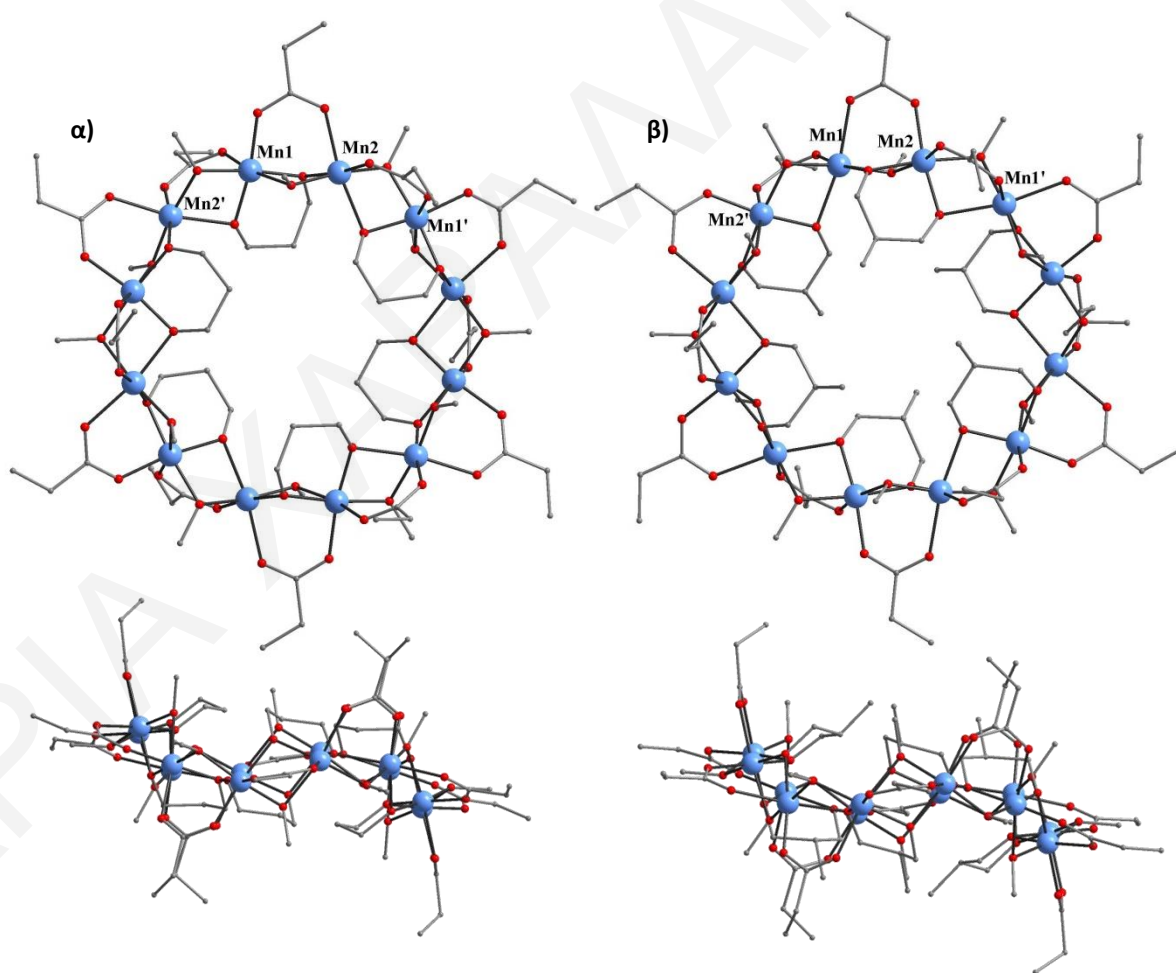
pd [16]; mpd [17]) ασύμμετρης μονάδας των ενώσεων, είναι σχεδόν κάθετοι μεταξύ τους, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.5-2 για την ένωση [16].

*Πίνακας 3.5-1: Αποτελέσματα BVS Mn για τις ενώσεις [16] και [17].*

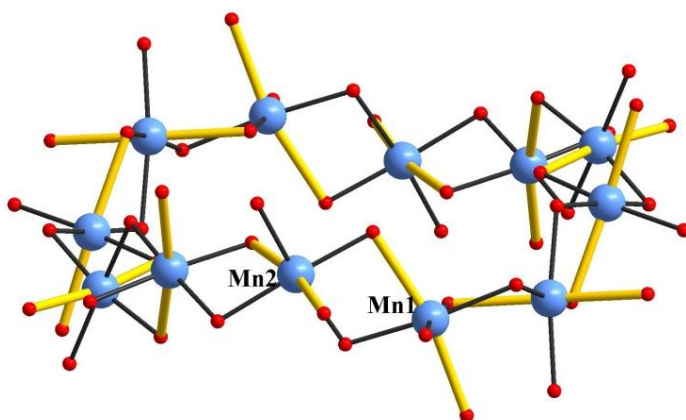
	[16]			[17]			
	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	
<b>Mn1</b>	3.287	<u>3.006</u>	3.156	<b>Mn1</b>	3.219	<u>2.945</u>	3.091
<b>Mn2</b>	3.276	<u>2.997</u>	3.146	<b>Mn2</b>	3.244	<u>2.967</u>	3.115

*Πίνακας 3.5-2: Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [16β].*

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
<b>Mn1</b>	3.202	<u>2.929</u>	3.075
<b>Mn2</b>	3.333	<u>3.049</u>	3.201
<b>Mn3</b>	3.202	<u>2.929</u>	3.075
<b>Mn4</b>	3.291	<u>3.010</u>	3.160



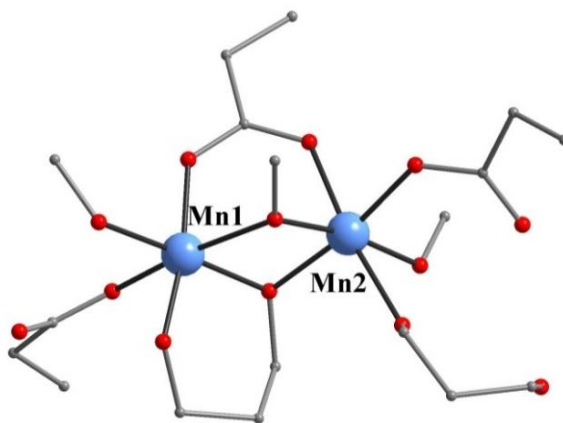
*Σχήμα 3.5-3: Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής α) της ένωσης [16] και β) της ένωσης [17].*



**Σχήμα 3.5-2:** Η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων της ένωσης [16]  
(Οι Jahn-Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια).

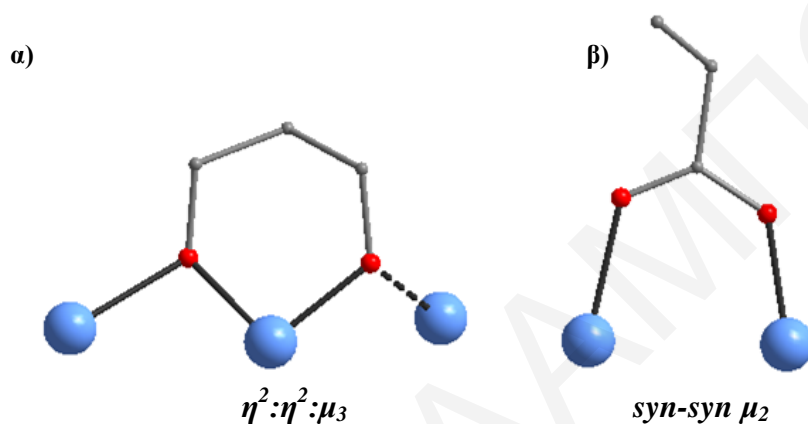
Μια προσεκτική μελέτη των κρυσταλλικών δομών των ενώσεων [16] και [17], φανέρωσε πως η κυριότερη διαφορά μεταξύ των δύο ενώσεων βρίσκεται στην ένταξη έξι  $pd^{2-}$  υποκαταστατών στην ένωση [16], στη θέση έξι  $mpd^{2-}$  υποκαταστατών της ένωσης [17]. Για το λόγο αυτό στη συνέχεια περιγράφεται μόνο η κρυσταλλική δομή της ένωσης [16].

Κάθε δωδεκαπυρηνικός δακτύλιος αποτελείται από έξι διπυρηνικές υπομονάδες. Σε κάθε διπυρηνική υπομονάδα, που αποτελεί την ασύμμετρη μονάδα της ένωσης (σχήμα 3.5-3), τα δύο ιόντα  $Mn^{III}$  (Mn1-Mn2) ενώνονται μεταξύ τους μέσω ενός *syn-syn*  $\mu_2-O_2CCH_2CH_3$  υποκαταστάτη, μιας  $\mu_2-OR$  γέφυρας ενός άλκοξυ «μπράτσου» ενός  $\eta^2:\eta^2-\mu_3-pd$  υποκαταστάτη και μιας  $\mu_2^-OCH_3$  ομάδας. Κάθε διπυρηνική υπομονάδα ενώνεται με τις δύο γειτονικές της μέσω δύο γεφυρωτικών *syn-syn*  $\mu_2-O_2CCH_2CH_3$  υποκαταστατών, δύο  $\mu_2-O$  ατόμων που προέρχονται από δύο διαφορετικούς  $\eta^2:\eta^2-\mu_3-pd^{2-}$  υποκαταστάτες και δύο  $\mu_2^-OCH_3$  ομάδων σχηματίζοντας έτσι το δωδεκαπυρηνικό δακτύλιο. Σημειώνεται, ότι ο δακτύλιος που σχηματίζεται δεν είναι επίπεδος, αλλά εμφανίζει δομή ανακλίντρου όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5-1.



**Σχήμα 3.5-3:** Σχηματική αναπαράσταση της διπυρηνικής υπομονάδας της ένωσης [16].

Κάθε προπανοδιολικός υποκαταστάτης γεφυρώνει τρία ιόντα  $Mn^{III}$  μέσω  $\eta^2:\eta^2:\mu_3$ -γεφύρωσης (σχήμα 3.5-4α). Επίσης, κάθε προπιονικός υποκαταστάτης συνδέει δύο ιόντα  $Mn^{III}$  και εντάσσεται με το συνηθισμένο για καρβοξυλικές ενώσεις *syn-syn* τρόπο (σχήμα 3.5-4β). Ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών, βρέθηκε από (α) τα μήκη δεσμών (Mn-O και C-O), (β) υπολογισμούς BVS των ατόμων οξυγόνου των υποκαταστατών (πίνακας 3.5-3) και (γ) ισοστάμιση φορτίων των ενώσεων.



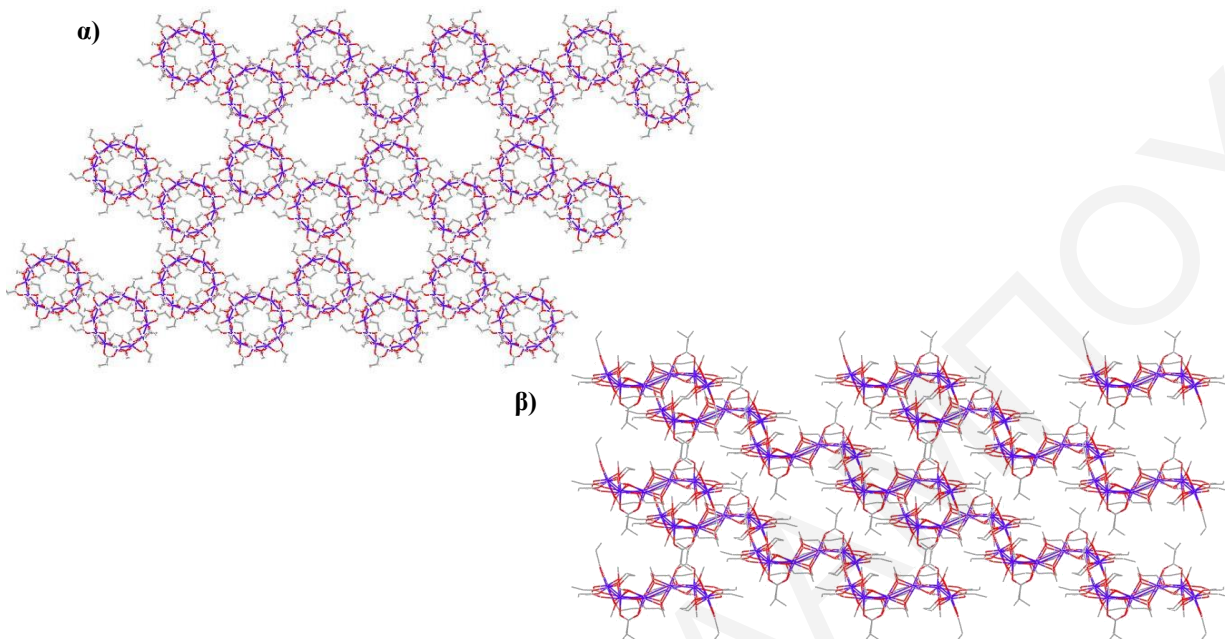
**Σχήμα 3.5-4:** Τύποι ένταξης των α)  $pd^{2-}$  υποκαταστατών και β)  $CH_3CO_2^-$  υποκαταστατών στην ένωση [16].

**Πίνακας 3.5-3:** Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [16].

	BVS	Βαθμός πρωτον.		BVS	Βαθμός πρωτον.
	$CH_3CH_2CO_2^-$			$pd^{2-}$	
<b>O3</b>	1.944	$O^{2-}$	<b>O1</b>	1.795	$O^{2-}$
<b>O4</b>	1.921	$O^{2-}$	<b>O2</b>	1.772	$O^{2-}$
<b>O5</b>	1.982				
<b>O6</b>	1.888				
				$\mu_2-OCH_3$	
			<b>O7</b>	1.736	
			<b>O8</b>	1.777	$O^{2-}$

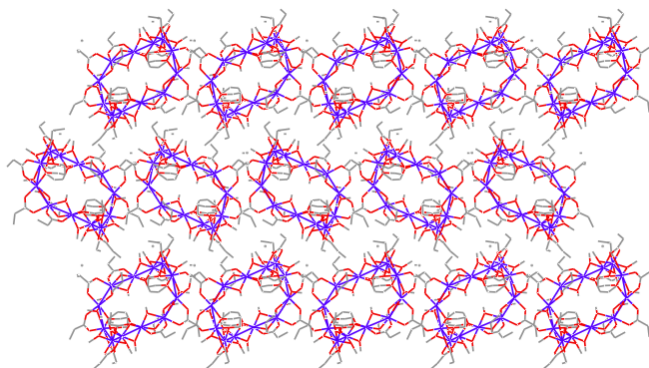
Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου κρυστάλλωσης των μορίων [16] και [17] στο χώρο από οπτική γωνία κάθετη ως προς τον άξονα c φανερώνει ότι τα μόρια σχηματίζουν εξάγωνα με κοινές πλευρές (σχήμα 3.5.-5α). Τα μόρια αυτά όμως δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο αλλά πακετάρονται σε τρία επίπεδα τύπου ABΓABΓ. Τα μόρια κάθε επιπέδου έχουν τον ίδιο προσανατολισμό, αλλά δεν διευθετούνται παράλληλα σχηματίζοντας zig-zag αλυσίδες ως προς τον άξονα b (σχήμα 3.5-5β). Η μικρότερη απόσταση Mn...Mn μεταξύ δύο γειτονικών δακτυλίων της ένωσης [16] ή [17] είναι ίση με 7.08 και 7.26 Å, αντίστοιχα. Παρά το γεγονός

ότι αυτές οι αποστάσεις είναι αρκετά μικρές, δε διαπιστώθηκε η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου που να συνδέουν απευθείας γειτονικές  $Mn_{12}$  πλειάδες.



**Σχήμα 3.5-5:** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος της ένωσης [16] στον κρύσταλλο ως προς τους άξονες  $c$  ( $\alpha$ ) και  $b$  ( $\beta$ ).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η ένωση [16 $\beta$ ] αν και παρουσιάζει όμοια κρυσταλλική δομή με την ένωση [16], τα μόρια της στο χώρο πακετάρονται με διαφορετικό τρόπο. Για την ένωση [16 $\beta$ ] μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο διευθετούνται τα μόρια στο χώρο φανέρωσε ότι τοποθετούνται σε δύο επίπεδα τύπου ABAB. Τα μόρια σε κάθε επίπεδο έχουν τον ίδιο προσανατολισμό και διευθετούνται παράλληλα, ενώ τα μόρια των δύο διαφορετικών επιπέδων διευθετούνται αντιπαράλληλα μεταξύ τους, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5-6. Σημειώνεται ότι η μικρότερη απόσταση  $Mn \cdots Mn$  δύο διαφορετικών  $Mn_{12}$  δακτυλίων είναι ίση με 7.18 Å, ενώ μεταξύ των μορίων δεν αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου.



**Σχήμα 3.5-6:** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος της ένωσης [16 $\beta$ ] στον κρύσταλλο από οπτική γωνία κάθετη ως προς τον άξονα  $a$ .



Πίνακας 3.5.4: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [16]

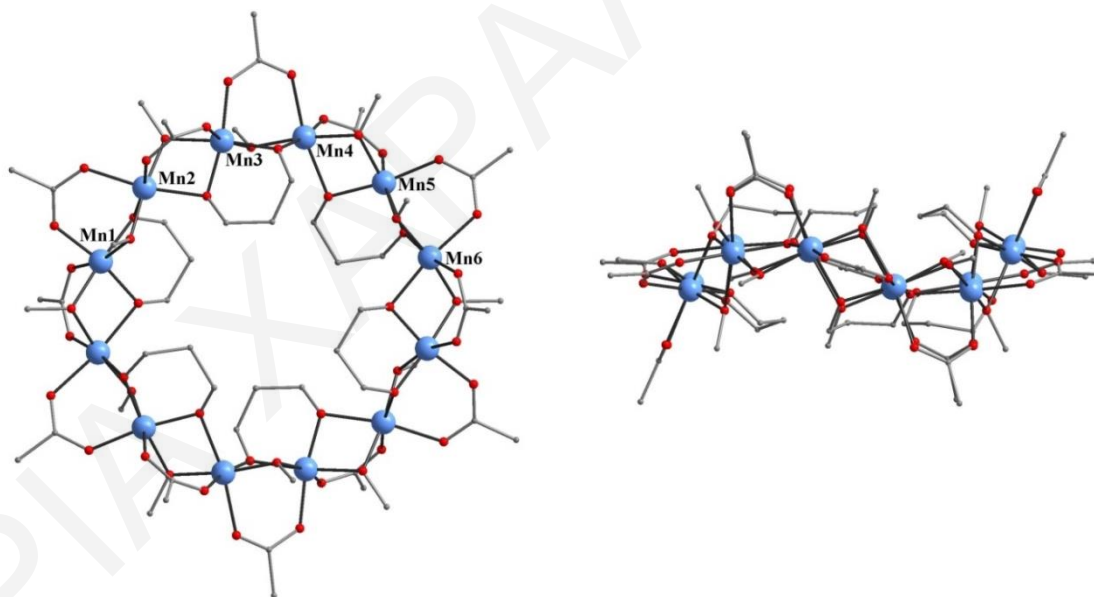
Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(2)	3.003(2)	Mn(1)-O(8)	2.221(3)
Mn(2)-Mn(1)	3.033(2)	Mn(2)-O(8)	1.858(3)
Mn(1)-O(1)	1.871(3)	Mn(2)-O(7)	1.927(3)
Mn(1)-O(2)	1.902(3)	Mn(2)-O(3)	1.962(3)
Mn(1)-O(5)	1.941(3)	Mn(2)-O(2)	1.982(3)
Mn(1)-O(7)	1.953(3)	Mn(2)-O(1)	2.143(3)
Mn(1)-O(4)	2.176(4)	Mn(2)-O(6)	2.153(3)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [16] παρατίθενται στον πίνακα Π4-1 του παραρτήματος I.

\*\*Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών των ενώσεων [16β] και [17] παρατίθενται στο παράρτημα II στο αρχείο cif.

### 3.5.1.2. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [18]

Η ένωση  $[\text{Mn}_{12}(\mu_2\text{-OCH}_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{pd})_6]$ , [18] κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου  $P\bar{1}$ . Η κρυσταλλική δομή της ένωσης παρουσιάζεται στο σχήμα 3.5-7. Η ένωση αυτή παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με την ένωση [16] με τη βασικότερη διαφορά τους να εντοπίζεται στην ένταξη δώδεκα  $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστατών στη θέση δώδεκα  $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$  υποκαταστατών της ένωσης [16].



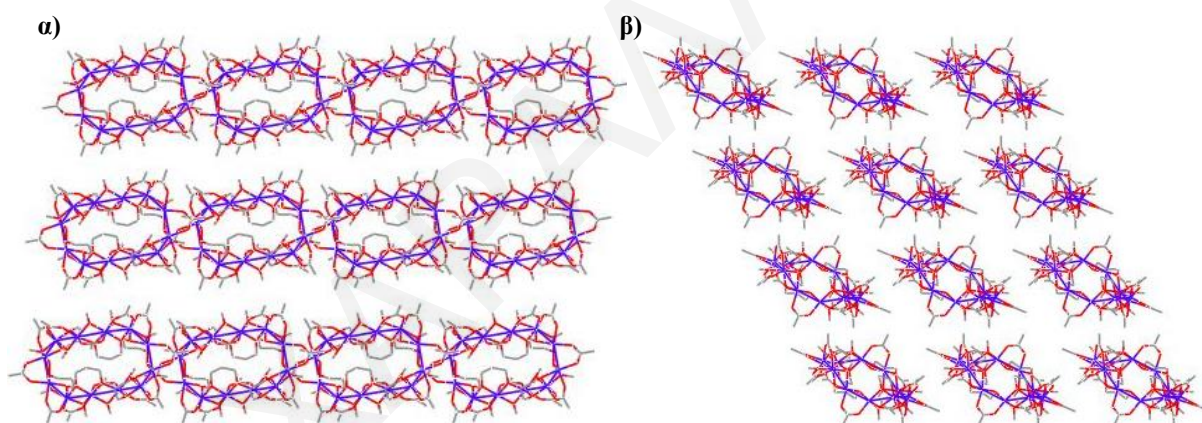
Σχήμα 3.5-7: Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [18].

Όπως και η [16], η ένωση [18] αποτελείται από δώδεκα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  τα οποία υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Η οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων Mn, όπως και ο βαθμός πρωτονίωσης των ατόμων O των υποκαταστατών της ένωσης βρέθηκε από υπολογισμούς BVS<sup>[170]</sup> (πίνακες 3.5-5 και 3.5-6), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.5-7) και την



<b>O15</b>	1.916	O <sup>2-</sup>	<b>O20</b>	1.890	O <sup>2-</sup>
<b>O16</b>	1.893	O <sup>2-</sup>	<b>O21</b>	2.107	O <sup>2-</sup>
<b>O17</b>	1.982	O <sup>2-</sup>	<b>O22</b>	1.923	O <sup>2-</sup>
<b>O18</b>	1.912	O <sup>2-</sup>	<b>O23</b>	2.052	O <sup>2-</sup>
			<b>O24</b>	1.910	O <sup>2-</sup>

Λόγω της μεγάλης ομοιότητας της ένωσης [18] με την ένωση [16] δε θα γίνει λεπτομερής περιγραφή της κρυσταλλικής δομής της πρώτης. Αξίζει όμως να αναφερθεί ακόμη μια σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο ενώσεων, η οποία εντοπίζεται στον τρόπο με τον οποίο πακετάρονται οι δύο ενώσεις στον κρύσταλλο, αφού για την ένωση [18], τα μόρια διευθετούνται παράλληλα στο χώρο. Η μικρότερη απόσταση Mn···Mn δύο γειτονικών μορίων είναι ίση με 7.08 Å, όμως δε διαπιστώθηκε η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ γειτονικών Mn<sub>12</sub> δακτυλίων. Ο τρόπος με τον οποίο πακετάρονται τα μόρια στον κρύσταλλο αναπαρίσταται στο σχήμα 3.5-9.

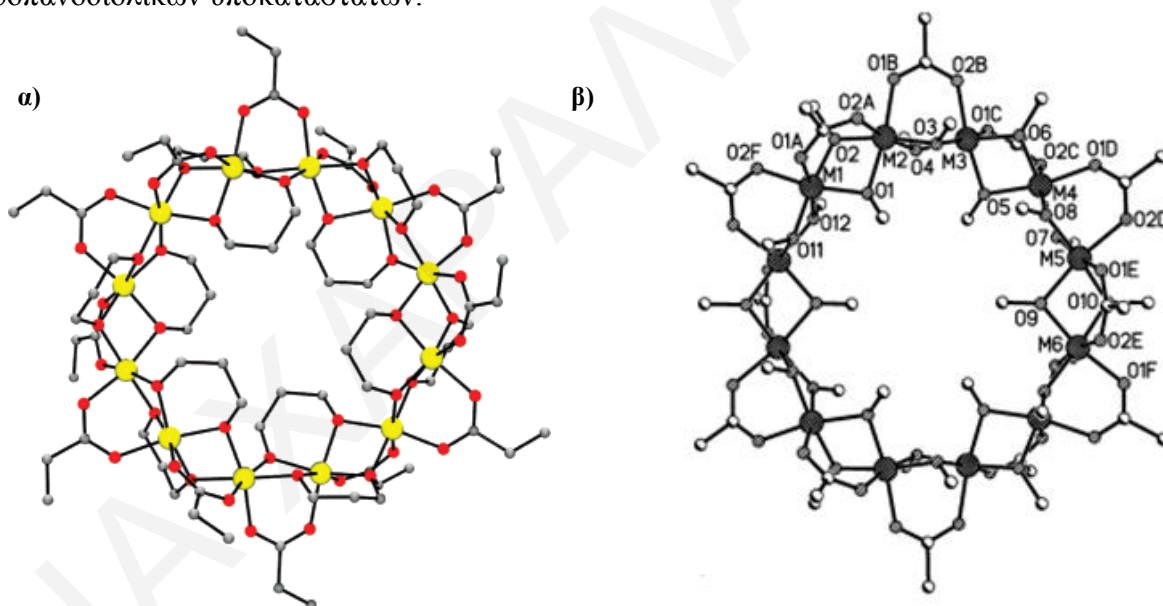


**Σχήμα 3.5-9:** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος της ένωσης [18] στον κρύσταλλο από οπτικές γωνίες κάθετες ως προς τους άξονες *a* (**α**) και *b* (**β**).

Μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανέρωσε πως στη χημεία του Mn/διολών έχουν εμφανιστεί ξανά δωδεκαπυρηνικοί δακτύλιοι, οι οποίοι και περιγράφονται στο υποκεφάλαιο 1.4.2.4.2.1<sup>[132-134]</sup> Οι δακτύλιοι αυτοί είναι μεικτού σθένους και αποτελούνται από έξι ιόντα Mn<sup>III</sup> και έξι ιόντα Mn<sup>II</sup>. Αντίθετα, οι ενώσεις [16]-[18] αποτελούνται μόνο από ιόντα Mn στην οξειδωτική βαθμίδα 3+. Μάλιστα, οι ενώσεις αυτές αποτελούν τους μοναδικούς Mn<sup>III</sup><sub>12</sub> δακτυλίους που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα στη χημεία Mn/πολυολών. Σημειώνεται, ότι στη χημεία του Mn έχει αναφερθεί ακόμη ένας δωδεκαπυρηνικός δακτύλιος που αποτελείται μόνο από ιόντα Mn<sup>III</sup>. Η ένωση [Mn<sub>12</sub>(trpeshz)<sub>12</sub>(dmf)<sub>12</sub>] απομονώθηκε από τη χρήση του

υποκαταστάτη N-trans-2-pentenoylsalicylhydrazide (H<sub>3</sub>trpeshz) όμως για την ένωση αυτή δεν έχουν πραγματοποιηθεί μαγνητικές μελέτες.<sup>[188]</sup>

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι στη βιβλιογραφία βρέθηκαν επιπλέον δύο ενώσεις με παρόμοιο δομικό πυρήνα. Η πρώτη εμφανίζεται στη χημεία του σιδήρου και είναι η ένωση [Fe<sub>12</sub>(pd)<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>], η οποία περιέχει ενταγμένο τον υποκαταστάτη 1,3-προπανοδιόλη.<sup>[189]</sup> Η βασικότερη διάφορα της ένωσης του Fe με την ένωση του Mn ([16]), εντοπίζεται στην ένταξη των έξι προπανοδιολικών υποκαταστατών στη θέση δώδεκα μ<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub> γεφυρών. Η δεύτερη ένωση που βρέθηκε στη βιβλιογραφία είναι μία ετερομεταλλική πλειάδα Mn/Cr, με μοριακό τύπο [M(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>], όπου M= Mn<sup>III</sup> ή Cr<sup>III</sup> αφού δεν έγινε κατορθωτή η ταυτοποίηση των μεταλλοϊόντων με τη βοήθεια των κρυσταλλογραφικών δεδομένων που συλλέχθηκαν.<sup>[190]</sup> Η βασικότερη διαφορά μεταξύ της ετερομεταλλικής ένωσης και της ένωσης [18] εντοπίζεται στην ένταξη δώδεκα μ<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub> γεφυρών στη θέση έξι προπανοδιολικών υποκαταστατών.



**Σχήμα 3.5-10:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής **α)** της ένωσης [Fe<sub>12</sub>(pd)<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>],<sup>[189]</sup> και **β)** της ένωσης [M(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>].<sup>[190]</sup>

**Πίνακας 3.5-7:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [18].

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(6)	2.982(2)	Mn(3)-O(13)	1.949(3)
Mn(1)-Mn(2)	3.048(2)	Mn(3)-O(12)	2.191(3)
Mn(2)-Mn(3)	2.968(2)	Mn(3)-O(22)	2.202(3)
Mn(3)-Mn(4)	3.0343(9)	Mn(4)-O(22)	1.861(3)
Mn(4)-Mn(5)	2.983(2)	Mn(4)-O(23)	1.913(3)
Mn(5)-Mn(6)	3.048(2)	Mn(4)-O(15)	2.001(3)

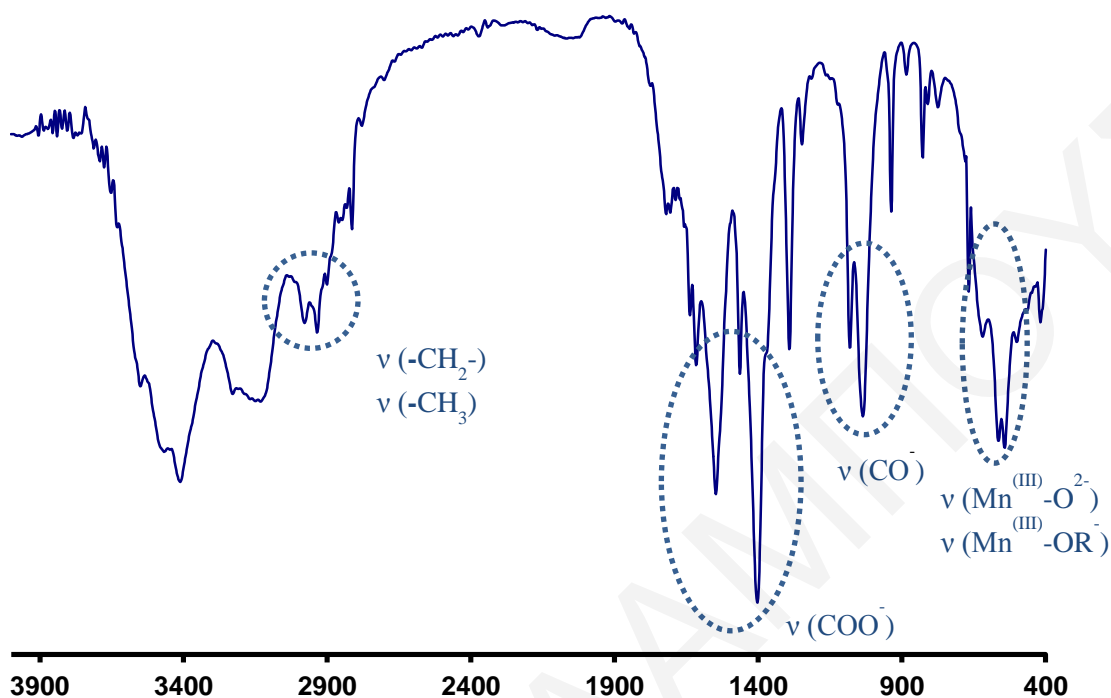
Mn(1)-O(1)	1.878(3)	Mn(4)-O(4)	2.036(3)
Mn(1)-O(2)	1.880(3)	Mn(4)-O(5)	2.101(3)
Mn(1)-O(19)	1.938(3)	Mn(4)-O(14)	2.121(3)
Mn(1)-O(9)	1.957(3)	Mn(5)-O(6)	1.876(3)
Mn(1)-O(8)	2.194(3)	Mn(5)-O(5)	1.886(3)
Mn(1)-O(20)	2.226(3)	Mn(5)-O(23)	1.944(3)
Mn(2)-O(20)	1.850(3)	Mn(5)-O(17)	1.952(3)
Mn(2)-O(21)	1.918(3)	Mn(5)-O(16)	2.162(3)
Mn(2)-O(3)	2.052(3)	Mn(5)-O(24)	2.225(3)
Mn(2)-O(11)	2.060(3)	Mn(6)-O(24)	1.854(3)
Mn(2)-O(10)	2.066(3)	Mn(6)-O(19)	1.933(3)
Mn(2)-O(2)	2.082(3)	Mn(6)-O(7)	2.038(4)
Mn(3)-O(4)	1.882(3)	Mn(6)-O(6)	2.055(3)
Mn(3)-O(3)	1.888(3)	Mn(6)-O(1)	2.078(3)
Mn(3)-O(21)	1.942(3)	Mn(6)-O(18)	2.101(3)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [18] παρατίθενται στον πίνακα Π4-2 του παραρτήματος I.

### 3.5.1.3. Χαρακτηρισμός των ενώσεων [16], [16β], [17] και [18] με φασματοσκοπία υπερύθρου

Λόγω της μεγάλης ομοιότητας που παρουσιάζουν οι ενώσεις [16], [16β], [17] και [18], στη συνέχεια περιγράφεται μόνο το φάσμα υπερύθρου της ένωσης [16].

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.5-11, η ένωση [16] εμφανίζει στους 2937 και 2985  $\text{cm}^{-1}$  δύο κορυφές οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις τάσης των C-H δεσμών των ομάδων  $-\text{CH}_2-$  και  $-\text{CH}_3$  των διολών, των προπιονικών και των μέθοξυ υποκαταστατών. Μία ακόμη ένδειξη για την ύπαρξη των προπανοδιολικών υποκαταστατών στην ένωση προήλθε από την εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του δεσμού C-O<sup>-</sup> στην περιοχή 1030 - 1090  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες εν μέρει οφείλονται και στους  $\mu_2$ -OCH<sub>3</sub> υποκαταστάτες της ένωσης. Η ένταξη των προπιονικών υποκαταστατών γίνεται αντιληπτή και από την παρατήρηση διπλής κορυφής στους 1547 και 1402  $\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της αντισυμμετρικής και συμμετρικής δόνησης τάσης της COO<sup>-</sup> ομάδας. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 488 έως 682  $\text{cm}^{-1}$ , αποδίδονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των δεσμών Mn<sup>III</sup>-O<sup>2-</sup>, Mn<sup>III</sup>-OR<sup>-</sup> (της H<sub>2</sub>pd και των  $\mu_2$ -OCH<sub>3</sub> ομάδων).

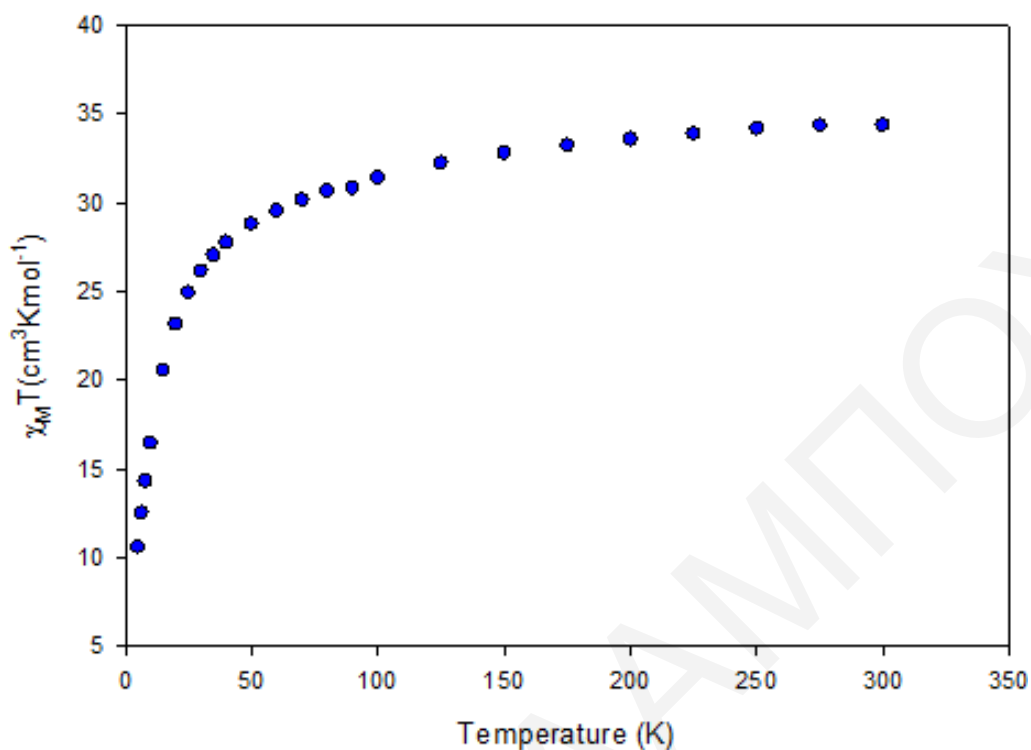


**Σχήμα 3.5-11:** Φάσμα υπερόθρου για την ένωση [16].

#### 3.5.1.4. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [16]·4H<sub>2</sub>O

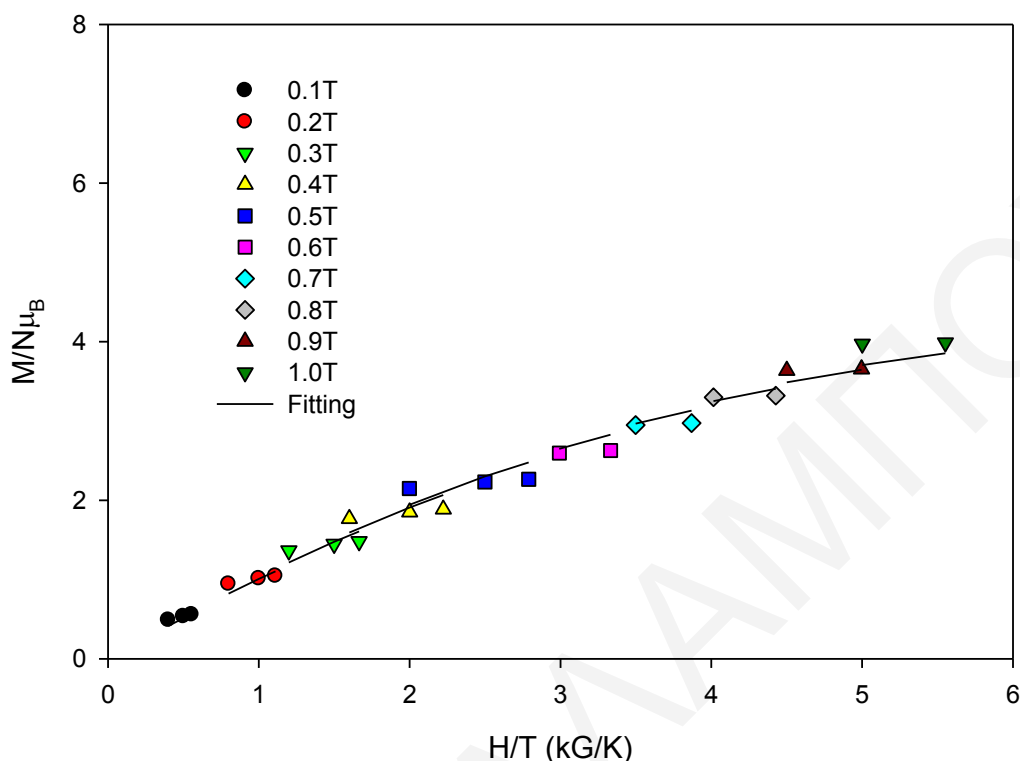
Σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [16]·4H<sub>2</sub>O πραγματοποιήθηκαν Dc μελέτες παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1T σε περιοχή θερμοκρασιών 5-300K. Η επεξεργασία των δεδομένων οδήγησε στο διάγραμμα  $\chi_M T$  vs  $T$  που φαίνεται στο σχήμα 3.5-12. Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.5-12, η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  για την ένωση μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας, αρχικά με σχετικά αργό ρυθμό από την τιμή 34.35 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K στους 300 K στην τιμή 28.78 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K στους 50 K και στη συνέχεια απότομα στους 10.59 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K στους 5K.

Η πειραματική τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  που βρέθηκε στους 300 K είναι ελαφρώς μικρότερη από την τιμή του  $\chi_M T$  που υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο μοναδικού σπιν (36.0 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K) για δώδεκα μη αλληλεπιδρώντα ιόντα Mn<sup>III</sup> (S=2, g=2). Η παρατήρηση αυτή σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας, φανερώνει την ύπαρξη κυρίως αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδρασεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων της ένωσης. Η τιμή του  $\chi_M T$  στους 5K για την ένωση, αντιστοιχεί σε τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση ίση με S<sub>T</sub>=3 ή 4.



**Σχήμα 3.5-12:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $[16] \cdot 4H_2O$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως  $0.1 T$ .

Προκειμένου να προσδιοριστεί η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει του πεδίου ( $H$ ) και της θερμοκρασία ( $T$ ) σε περιοχή θερμοκρασιών  $1.8-10.0 K$  και περιοχή μαγνητικού πεδίου  $1.0-70.00 kG$ . Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο σχήμα 3.5-13, υπό τη μορφή γραφικής παράστασης της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N_{\mu_B}$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$ , όπου  $M$ , η μαγνήτιση;  $N$ , η σταθερά Avogadro;  $\mu_B$ , η μαγνητόνη του Bohr και  $H$ , το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Για το διάγραμμα ανηγμένης μαγνήτισης της ένωσης αυτής χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ( $\leq 2.5 K$ ) και χαμηλά πεδία ( $\leq 1.0 T$ ), λόγω της εμφάνισης χαμηλής ενέργειας κατοικημένων διεγερμένων καταστάσεων στην ένωση. Οι προσομοιώσεις των πειραματικών δεδομένων που συλλέχθηκαν, πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του λογισμικού MAGNET. Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων έδωσε τις τιμές  $S_T = 3$ ,  $g = 1.99(4)$  και  $D = -0.40(10) cm^{-1}$ .



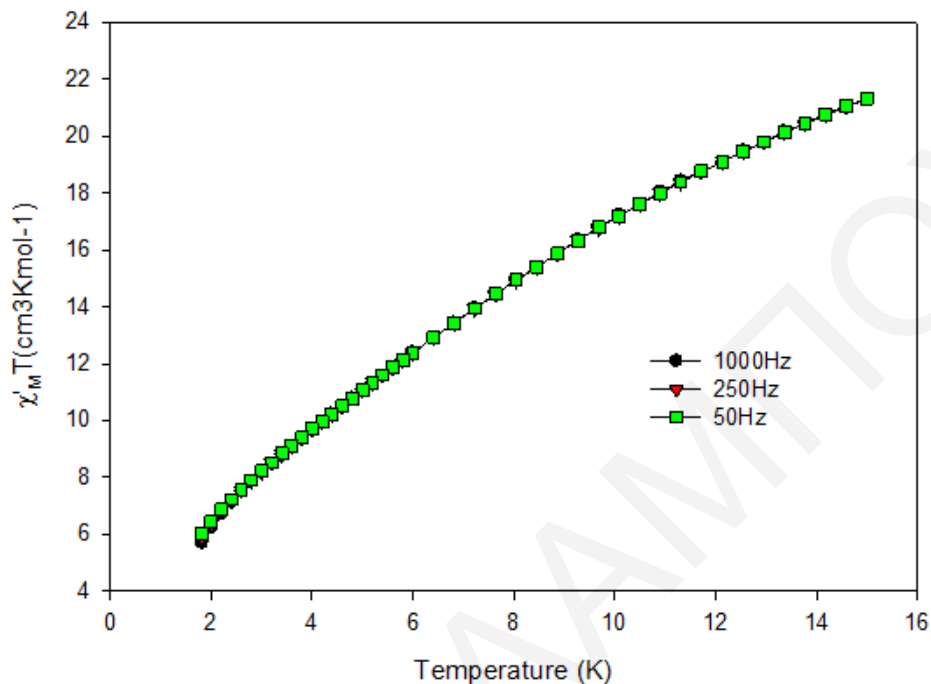
**Σχήμα 3.5-13:** Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N_{\mu_B}$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$  σε μαγνητικά πεδία 0.1T- 4T, για την ένωση [16]·4H<sub>2</sub>O.

Οι συνεχείς γραμμές είναι αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης.

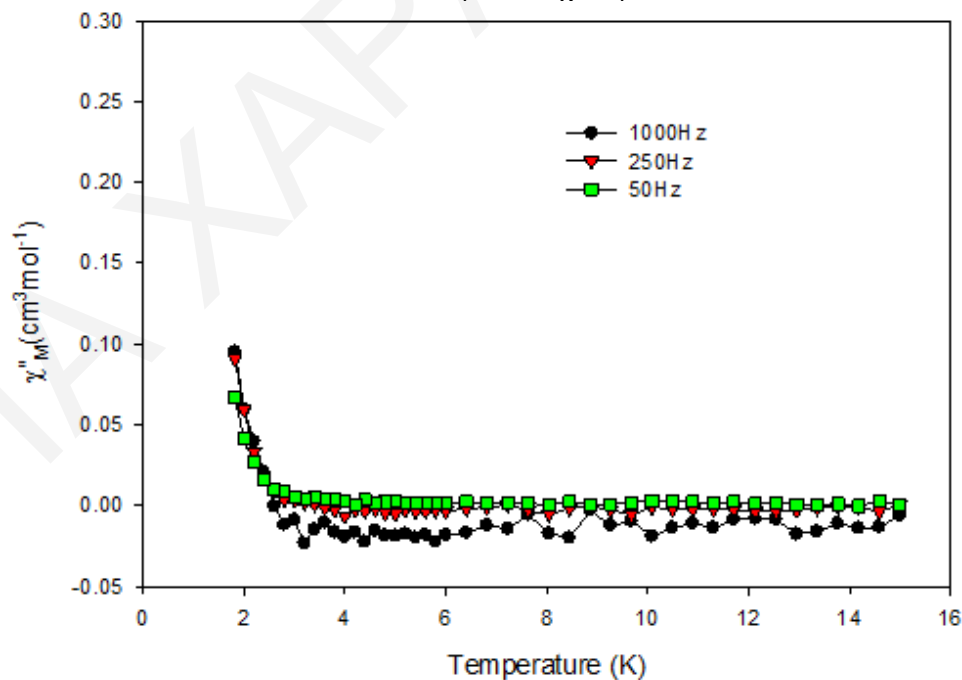
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας για να διαπιστωθεί η εμφάνιση αργής χαλάρωσης μαγνήτισης και να επιβεβαιωθεί με μία ακόμη μέθοδο η τιμή σπιν στη βασική κατάσταση που προσδιορίστηκε. Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.5-14), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρείται ότι το  $\chi_M T$  ελαττώνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Με προέκταση των πειραματικών δεδομένων για το  $\chi_M T$  από τη θερμοκρασία  $T=7$  K στους 0 K, λαμβάνεται μια τιμή ίση περίπου με  $\sim 6.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Η τιμή αυτή επιβεβαιώνει την τιμή της θεμελιώδους κατάστασης σπιν  $S_T = 3$  (με βάση τον τύπο μοναδικού σπιν ( $g=2$ ) η αναμενόμενη τιμή  $\chi_M T$  για μία ένωση με  $S_T = 3$  είναι  $6.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) που προτάθηκε από τις dc μελέτες. Τέλος, η ένωση αυτή παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), κάτω από τους 3 K, (σχήμα 3.5-



15), φανερώνοντας ότι η ένωση πιθανόν να παρουσιάζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης και άρα να είναι ένας νέος MMM.



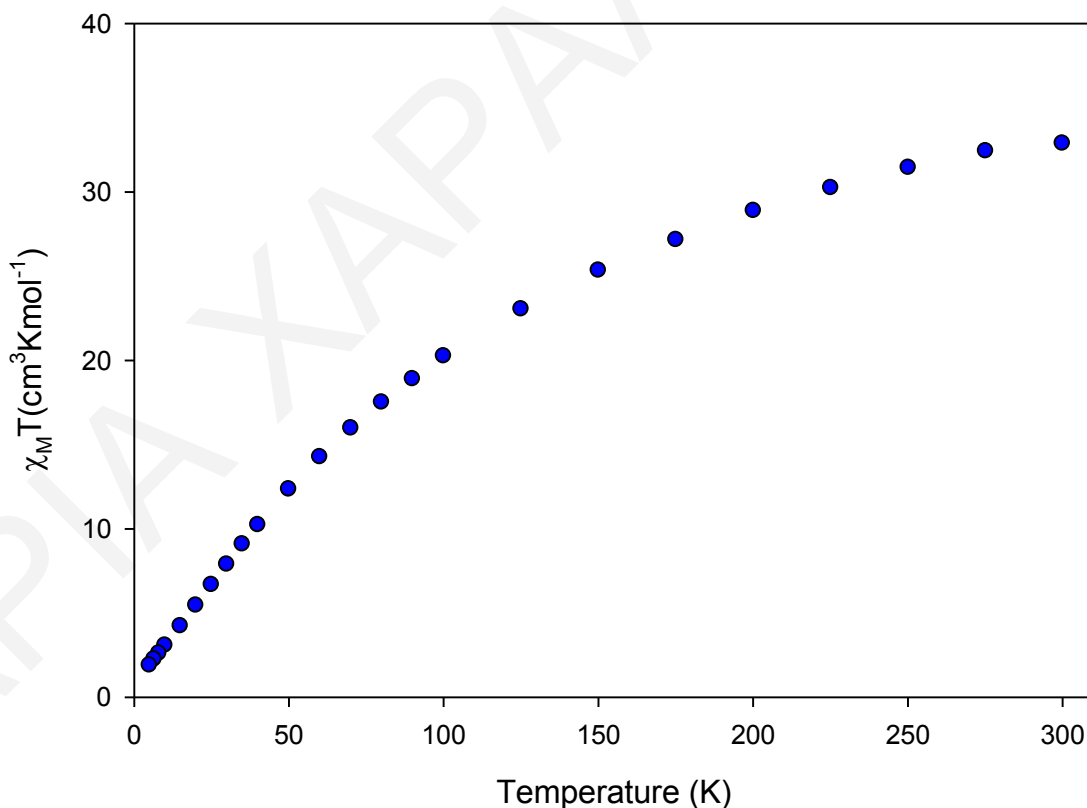
**Σχήμα 3.5-14:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi'_M T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[16] \cdot 4H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.



**Σχήμα 3.5-15:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi''_M$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[16] \cdot 4H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

### 3.5.1.5. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [18]·8H<sub>2</sub>O

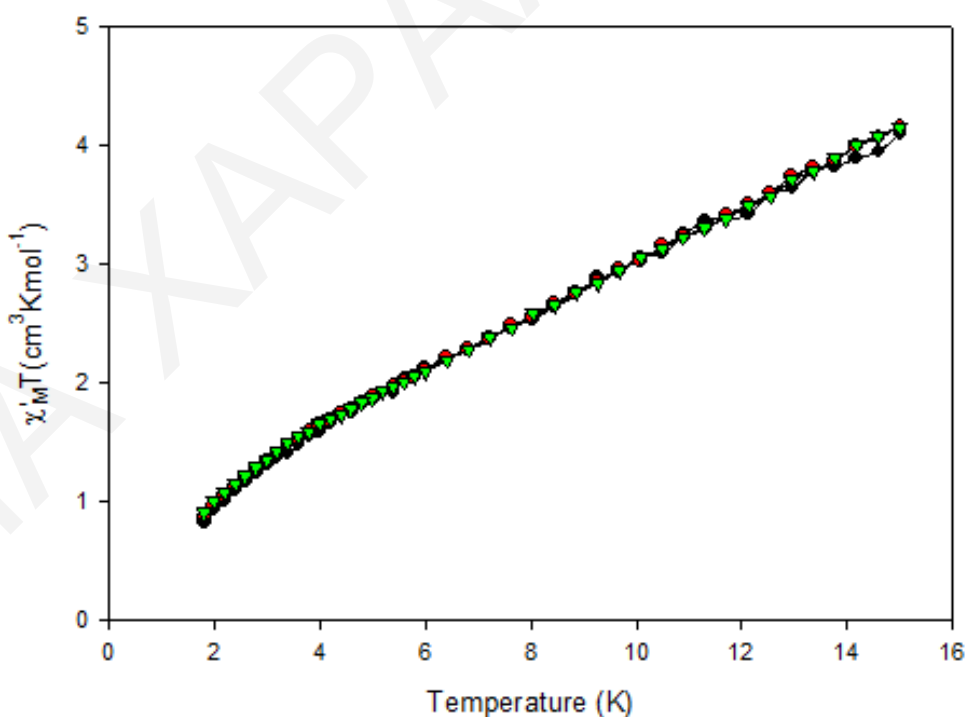
Για την ένωση [18]·8H<sub>2</sub>O, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0-300.0 K. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (σχήμα 3.5-16), η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300 K είναι 32.87 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·K και μειώνεται σταδιακά με μείωση της θερμοκρασίας μέχρι να φτάσει στους 1.90 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·K στους 5 K. Η θεωρητική τιμή του  $\chi_M T$  σε θερμοκρασία δωματίου, που δίνεται σύμφωνα με τον τύπο μοναδικού σπιν για τα δώδεκα μη αλληλεπιδρώντα ιόντα Mn<sup>III</sup> (S=2, g=2) είναι ίση με 36.00 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K. Το γεγονός ότι η αναμενόμενη τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300K είναι μεγαλύτερη από την πειραματική σε συνδυασμό με το σχήμα της καμπύλης  $\chi_M T$  ως προς  $T$ , φανερώνουν ότι στο μόριο επικρατούν κυρίως αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Επίσης, η τιμή του  $\chi_M T$  σε χαμηλές θερμοκρασίες, αντιστοιχεί σε πολύ μικρή ή και μηδενική τιμή της θεμελιώδους κατάστασης του σπιν για την ένωση.



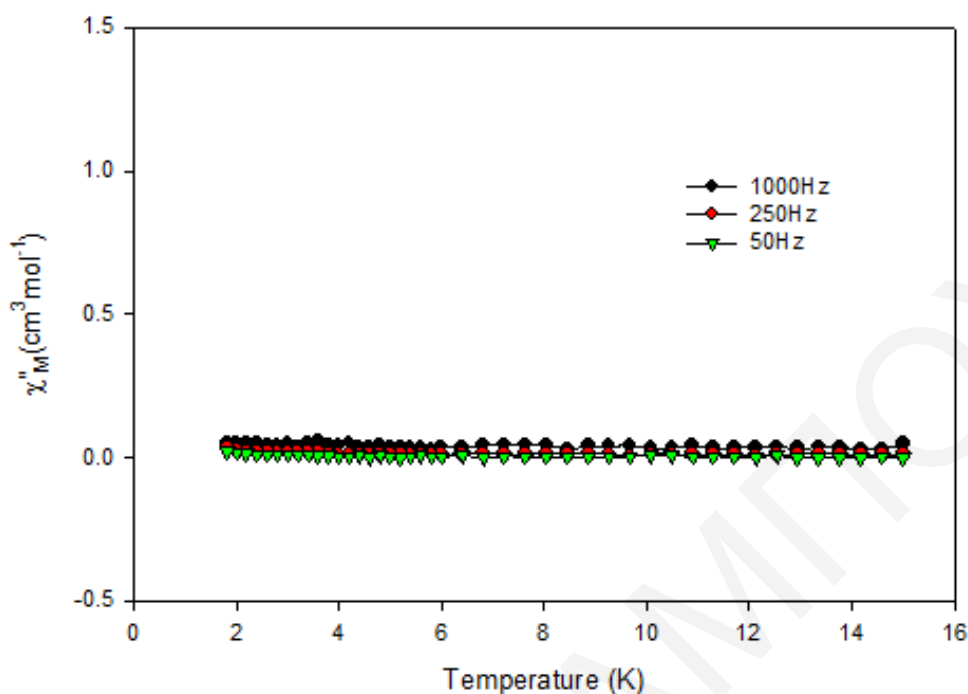
**Σχήμα 3.5-16:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση [18]·8H<sub>2</sub>O, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

Προκειμένου να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη βεβαιότητα η τιμή του σπιν για την ένωση, πραγματοποιήθηκαν μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ac μελέτες). Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.5-17), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας παρατηρείται ότι το γινόμενο  $\chi_M T$  ελαττώνεται με ελάττωση της θερμοκρασίας. Με προέκταση του διαγράμματος  $\chi_M T$  από θερμοκρασία  $\sim 7$  K στους 0 K, λαμβάνεται η τιμή  $0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Αυτή η χαμηλή τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 0 K είναι ενδεικτική μηδενικής τιμής σπιν στη βασική κατάσταση για την ένωση κάτι που επιβεβαιώνει τα συμπεράσματα από τη dc μελέτη. Η μη μηδενική τιμή του γινομένου  $\chi_M T$ , στους 0 K, πιθανά να οφείλεται στην ύπαρξη χαμηλής ενέργειας κατοικημένων διεγερμένων καταστάσεων ( $S=1, 2, \dots$ ).

Τέλος, όπως είναι αναμενόμενο, η ένωση αυτή δεν παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1.8K.



**Σχήμα 3.5-17:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[\mathbf{18}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.



**Σχήμα 3.5-18:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi''_M$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[18] \cdot 8H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

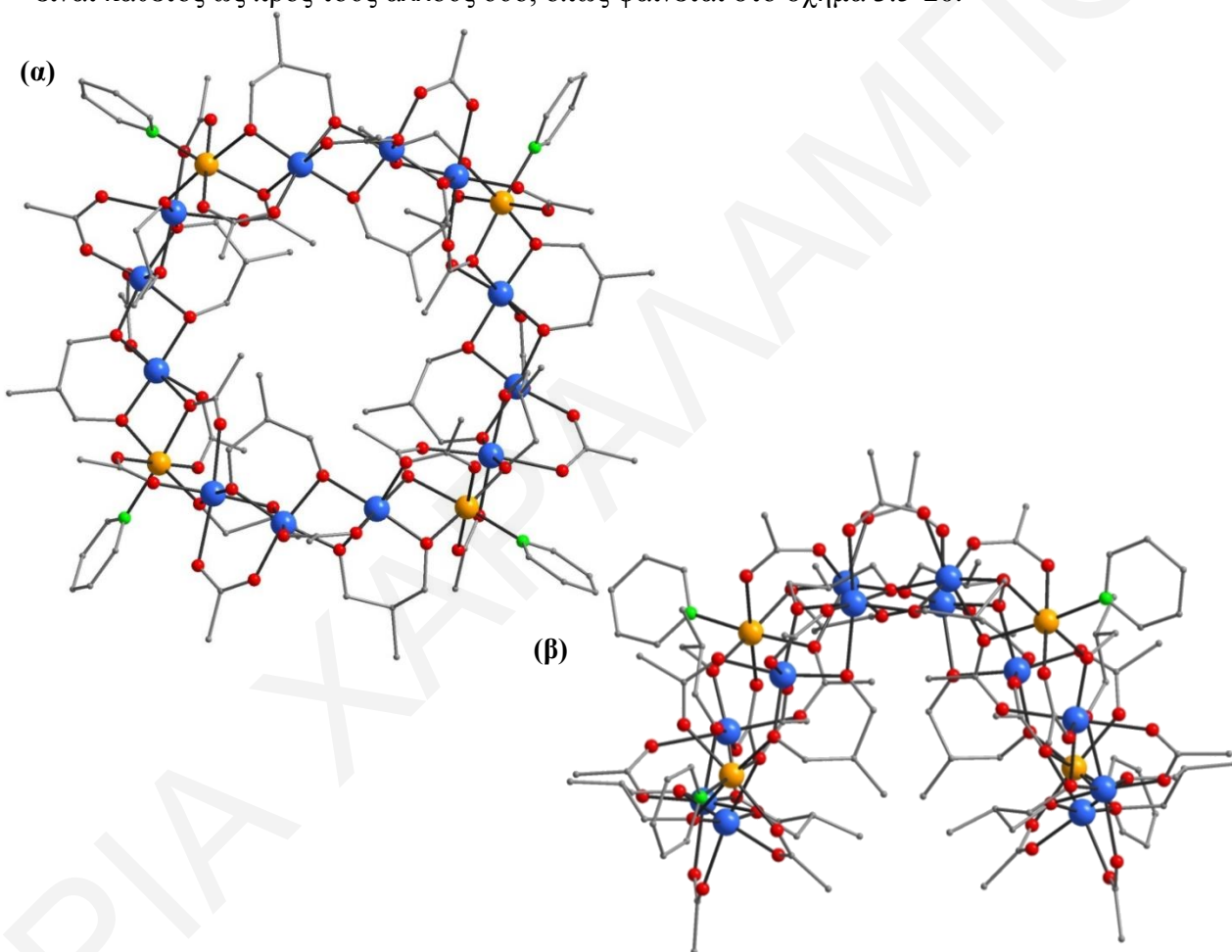
Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων  $[16] \cdot 4H_2O$  και  $[18] \cdot 8H_2O$  οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μικρές αλλαγές στο δομικό πυρήνα του δωδεκαπυρηνικού δακτυλίου, όπως είναι η αλλαγή των προπιονικών υποκαταστατών από οξικούς, αλλά και στο πακετάρισμα των μορίων στο χώρο, μπορούν να οδηγήσουν στην αλλαγή των μαγνητικών ιδιοτήτων της ένωσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ένωση  $[16] \cdot 4H_2O$  αν και παρουσιάζει μεγάλη συμμετρία, εμφανίζει τιμή του σπιν διαφορετική του μηδενός, με αποτέλεσμα να αποτελεί σπάνιο παράδειγμα δακτυλίου στον οποίο η μεγάλη συμμετρία του μορίου οδηγεί σε ενδιάμεση τιμή του σπιν μεταξύ της μηδενικής και της μέγιστης τιμής για την ένωση. Επίσης, η ένωση  $[18] \cdot 8H_2O$  αν και παρουσιάζει μηδενική τιμή του σπιν, έχει ενδιαφέρον για την περιοχή της μαγνητοχημείας καθώς αποτελεί ένα νέο παράδειγμα αντισιδηρομαγνητικού μοριακού δακτυλίου.

### 3.5.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [19]

#### 3.5.2.1. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [19]

Η ένωση  $[Mn_{12}Ni_4(O_2CCH_3)_{20}(mpd)_{12}(py)_4]$ , [19] κρυσταλλώνει στην τετραγωνική ομάδα χώρου  $P \bar{4} 2_1 c$ . Η ένωση αυτή περιγράφεται από ένα δακτύλιο ο οποίος αποτελείται από δώδεκα ιόντα  $Mn^{III}$  και τέσσερα ιόντα  $Ni^{II}$ , όπως βρέθηκε από υπολογισμούς BVS<sup>[170, 174, 175]</sup>

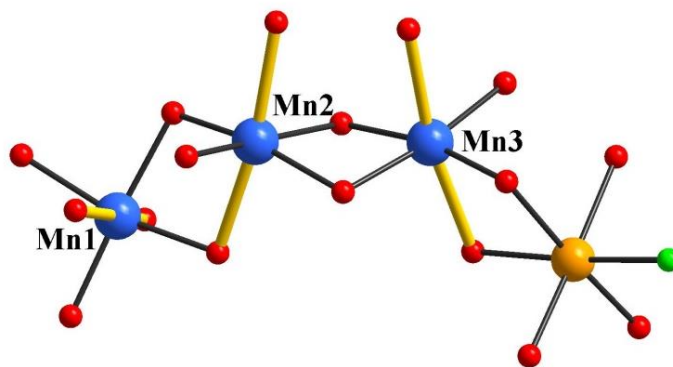
(πίνακας 3.5-8), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.5-10) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης [19] παρουσιάζεται στο σχήμα 3.5-19. Τα μεταλλοϊόντα της ένωσης είναι εξαενταγμένα και παρουσιάζουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Όλα τα ιόντα  $Mn^{III}$  της ένωσης παρουσιάζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης (O3-Mn1-O11, O10-Mn2-O15, O4-Mn3-O16). Κάθε ασύμμετρη μονάδα  $[Mn_3Ni(O_2CCH_3)_5(mpdp)_3(py)]$  διαθέτει τρεις άξονες Jahn-Teller, δύο εκ των οποίων είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους, ενώ ο τρίτος είναι κάθετος ως προς τους άλλους δύο, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5-20.



**Σχήμα 3.5-19:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [19], σε διευθέτηση παράλληλη ως προς (α) τον άξονα c και (β) τον άξονα b.

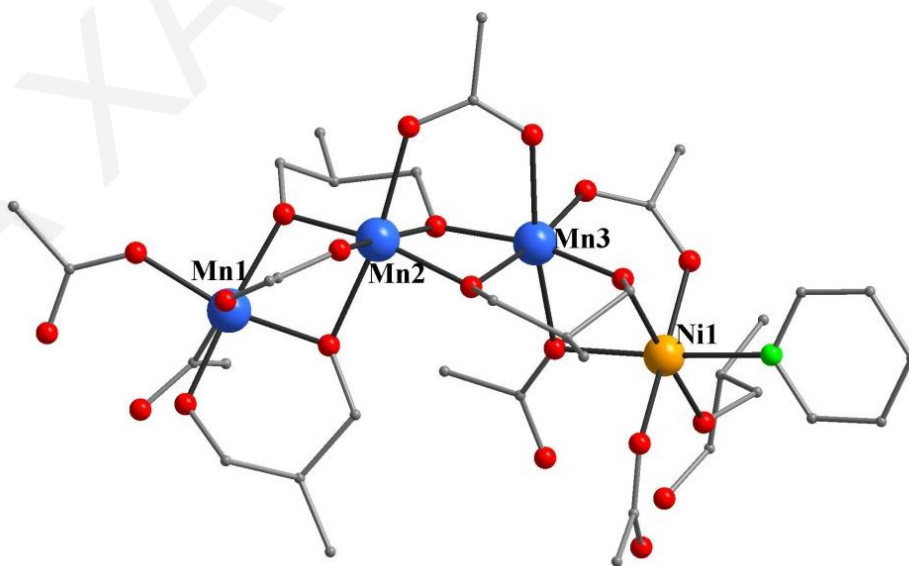
**Πίνακας 3.5-8:** Αποτελέσματα BVS Mn/Ni για την ένωση [19]

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
<b>Mn1</b>	3.228	2.952	3.099	2.497
<b>Mn2</b>	3.266	2.987	3.136	2.526
<b>Mn3</b>	3.202	2.928	3.074	2.477
<b>Ni1</b>	2.841	2.628	2.711	2.089



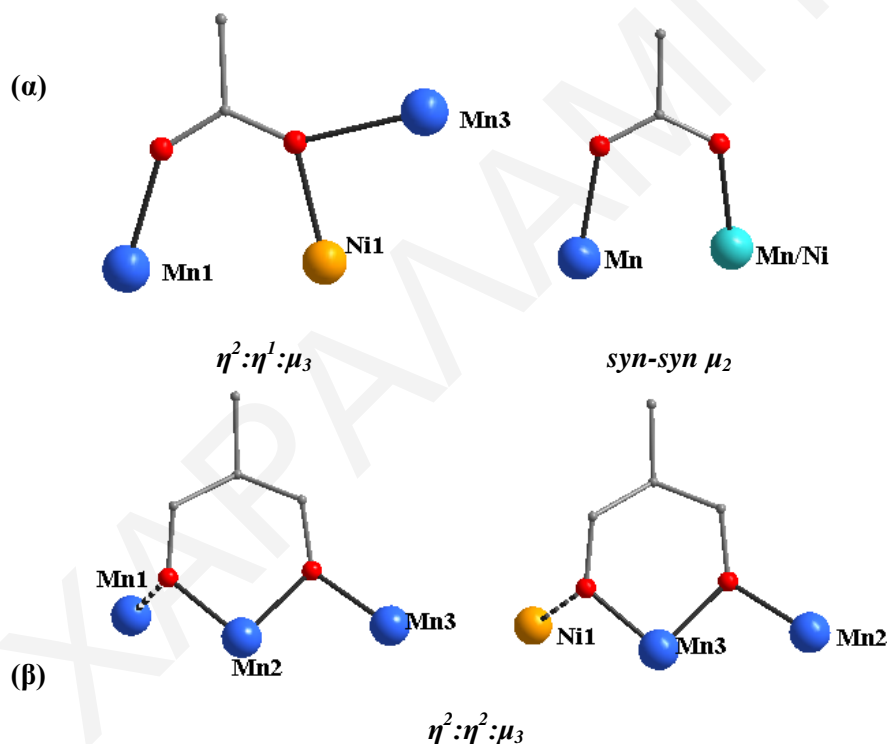
**Σχήμα 3.5-20:** Η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων  $Mn^{3+}$  της ασύμμετρης μονάδας της ένωσης [19].  
(Οι Jahn-Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα.)

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης [19] περιλαμβάνει ένα ετερομεταλλικό  $Mn_{12}Ni_4$  δακτύλιο, ο οποίος δεν είναι επίπεδος αλλά έχει δομή σαμαριού. Όλα τα ιόντα  $Mn^{III}$  της ένωσης, συνδέονται μεταξύ τους μέσω δύο  $\mu_2-O$  ατόμων δύο διαφορετικών  $\eta^2:\eta^2:\mu_3-mpd^{2-}$  υποκαταστατών και μίας γεφυρωτικής  $\mu_2-O_2CCH_3$  ομάδας. Τα ιόντα Mn1 και Mn3 κάθε ασύμμετρης μονάδας συνδέονται με ένα ιόν  $Ni^{II}$  μέσω δύο  $\mu_2-O$  ατόμων που προέρχονται από ένα  $\eta^2:\eta^1:\mu_3-O_2CCH_3$  και ένα  $\eta^2:\eta^2:\mu_3-mpd^{2-}$  υποκαταστάτες και μίας  $\mu_2-O_2CCH_3$  γέφυρας (σχήμα 3.5-21). Η περιφερειακή υποκατάσταση του δακτυλίου συμπληρώνεται από τέσσερα μόρια πυριδίνης, τα οποία εντάσσονται τερματικά στα τέσσερα ιόντα  $Ni^{II}$ .



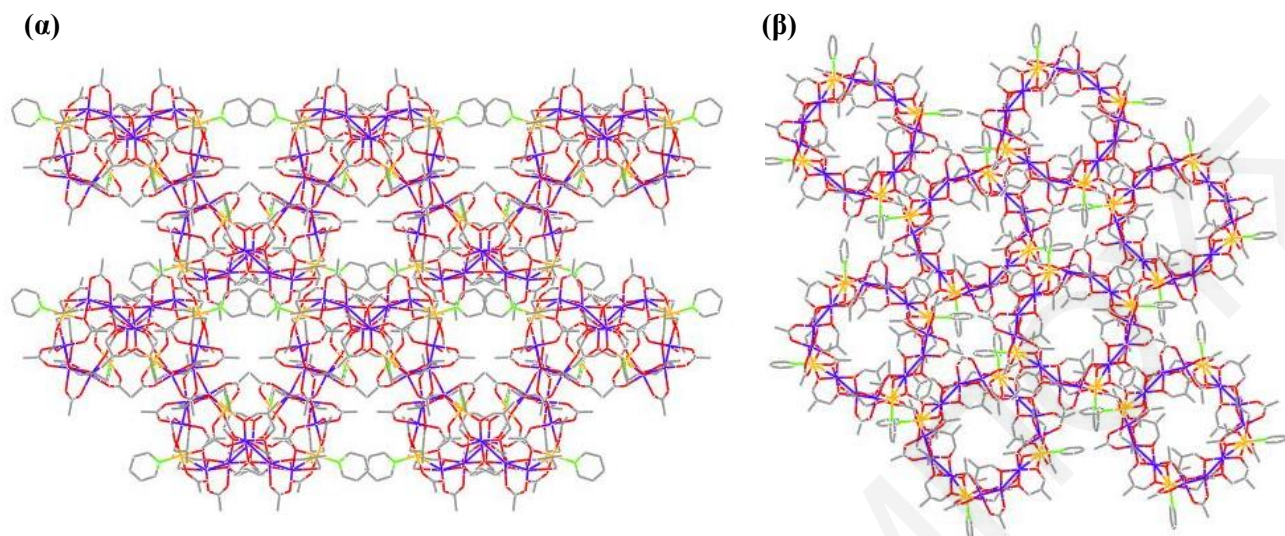
**Σχήμα 3.5-21:** Σχηματική αναπαράσταση της ασύμμετρης μονάδας της ένωσης [19]

Κάθε  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-mpd}^{2-}$  υποκαταστάτης συνδέει τρία μεταλλοϊόντα (3  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ή 2  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και 1  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ). Οι οξικοί υποκαταστάτες εντάσσονται στα μεταλλοϊόντα με δύο τρόπους: (α) κάθε ζεύγος Mn-Mn ή Mn-Ni γεφυρώνεται μέσω *syn-syn*  $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστατών ενώ (β) τέσσερις  $\eta^2:\eta^1:\mu_3\text{-O}_2\text{CCH}_3$  γέφυρες συνδέουν δύο ιόντα Mn, δύο διαφορετικών ασύμμετρων μονάδων και ένα ιόν  $\text{Ni}^{2+}$  μέσω *syn-syn-anti*- $\mu_3$  τρόπου ένταξης (σχήμα 3.5-22). Ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών της ένωσης [19] βρέθηκε από (α) τα μήκη δεσμών (Mn-O και C-O), (β) υπολογισμούς BVS των ατόμων οξυγόνου των υποκαταστατών (πίνακας 3.5-9) και (γ) ισοστάθμιση φορτίων των ενώσεων.



**Σχήμα 3.5-22:** Τρόποι ένταξης των (α)  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  υποκαταστατών και (β)  $\text{mpd}^{2-}$  υποκαταστατών για την ένωση [19].

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο πακετάρονται τα μόρια στο χώρο, φανέρωσε ότι διευθετούνται σε δύο επίπεδα τύπου ABAB. Τα μόρια σε κάθε επίπεδο τοποθετούνται το ένα κάτω από το άλλο, ενώ τα δύο επίπεδα μεταξύ τους σχηματίζουν zig-zag αλυσίδες (σχήμα 3.5-23). Επίσης, να σημειωθεί ότι οι δακτύλιοι των δύο διαφορετικών επιπέδων δεν έχουν τον ίδιο προσανατολισμό αλλά πακετάρονται αντιπαράλληλα ο ένας προς τον άλλο. Η μικρότερη απόσταση μεταξύ των μεταλλοϊόντων δύο γειτονικών  $\text{Mn}_{12}\text{Ni}_4$  πλειάδων είναι ίση με 7.59 Å.



**Σχήμα 3.5-23:** Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος της πλειάδας [19] ως προς (α) τον άξονα *a* και (β) τον άξονα *c*.

**Πίνακας 3.5-9:** Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωση [19].

	BVS	Βαθμός αποπρωτ.		BVS	Βαθμός αποπρωτ.
	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			mpd <sup>2-</sup>	
<b>O3</b>	1.794	O <sup>2-</sup>	<b>O1</b>	2.021	O <sup>2-</sup>
<b>O4</b>	1.866	O <sup>2-</sup>	<b>O2</b>	2.001	O <sup>2-</sup>
<b>O5</b>	1.794	O <sup>2-</sup>	<b>O9</b>	2.016	O <sup>2-</sup>
<b>O6</b>	1.794	O <sup>2-</sup>	<b>O10</b>	1.948	O <sup>2-</sup>
<b>O7</b>	1.794	O <sup>2-</sup>	<b>O13</b>	2.052	O <sup>2-</sup>
<b>O8</b>	1.794	O <sup>2-</sup>	<b>O14</b>	1.963	O <sup>2-</sup>
<b>O11</b>	1.794	O <sup>2-</sup>			
<b>O12</b>	1.885	O <sup>2-</sup>			
<b>O15</b>	1.794	O <sup>2-</sup>			
<b>O16</b>	1.794	O <sup>2-</sup>			

**Πίνακας 3.5-10:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [19].

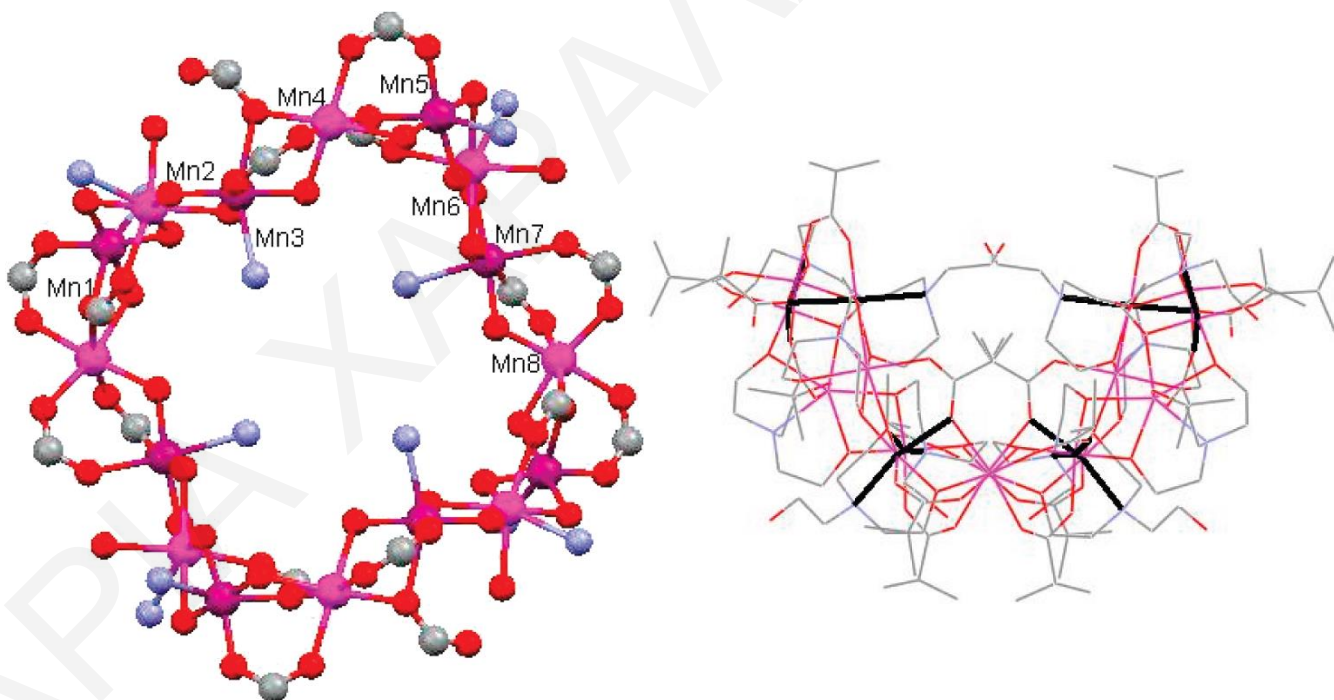
Μήκη Δεσμών			
Ni(1)-Mn(3)	3.111(2)	Mn(1)-O(11)	2.276(3)
Mn(1)-Mn(2)	3.022(2)	Mn(2)-O(2)	1.904(3)
Mn(2)-Mn(3)	2.939(2)	Mn(2)-O(13)	1.929(3)
Ni(1)-O(9)	2.018(3)	Mn(2)-O(1)	1.930(3)
Ni(1)-O(7)	2.032(3)	Mn(2)-O(12)	1.944(3)
Ni(1)-N(1)	2.067(4)	Mn(2)-O(15)	2.159(3)
Ni(1)-O(4)	2.068(3)	Mn(2)-O(10)	2.168(3)
Ni(1)-O(6)	2.077(3)	Mn(3)-O(14)	1.861(3)
Ni(1)-O(14)	2.082(3)	Mn(3)-O(13)	1.929(3)
Mn(1)-O(9)	1.861(3)	Mn(3)-O(1)	1.946(3)
Mn(1)-O(10)	1.889(3)	Mn(3)-O(5)	1.951(3)



Mn(1)-O(8)	1.956(3)	Mn(3)-O(16)	2.171(3)
Mn(1)-O(2)	1.985(3)	Mn(3)-O(4)	2.299(3)
Mn(1)-O(3)	2.163(3)		

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [19] παρατίθενται στον πίνακα Π4-3του παραρτήματος I.

Μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανέρωσε την ύπαρξη μιας οικογένειας  $Mn_{16}$  δακτυλίων. Οι ενώσεις αυτές απομονώθηκαν από το συνδυασμό της τριαιθανολαμίνης με καρβοξυλικούς υποκαταστάτες και έχουν γενικό τύπο  $[Mn_{16}(O_2CR)_{16}(teaH)_{12}]$ , όπου  $R = CH_3$  ή  $CH_2CH_2CH_3$  ή  $CH(CH_3)_2$ . Οι τρεις αυτές ενώσεις αποτελούνται από 8 ιόντα  $Mn^{III}$  και 8 ιόντα  $Mn^{II}$ , τα οποία γεφυρώνονται μέσω δεκαέξι καρβοξυλικών υποκαταστατών και δώδεκα μορίων τριαιθανολαμίνης. Οι μαγνητικές μελέτες φανέρωσαν πως οι ενώσεις  $[Mn_{16}(O_2CCH_3)_8(O_2CCH_2CH_2CH_3)_8(teaH)_{12}] \cdot 10MeCN$ ,  $[Mn_{16}(O_2CCH(CH_3)_2)_{16}(teaH)_{12}] \cdot 4CHCl_3$  και  $[Mn_{16}(O_2CCH_3)_{16}(teaH)_{12}] \cdot 16MeCN$  παρουσιάζουν τιμές του σπιν στη βασική κατάσταση ίση με 12, 11 και 10, αντίστοιχα. Μάλιστα οι δύο τελευταίες ενώσεις παρουσιάζουν ιδιότητες MMM. <sup>[180,191]</sup>



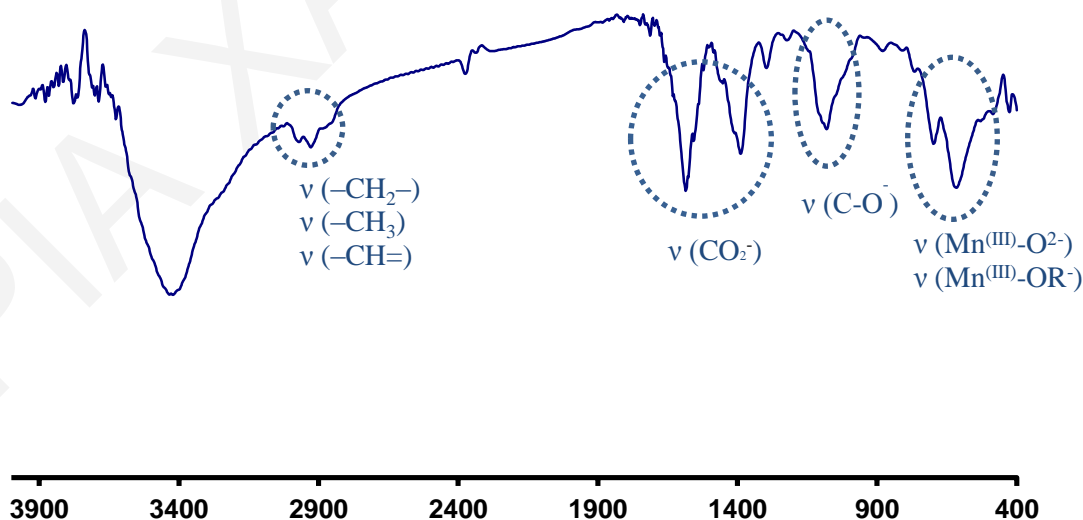
**Σχήμα 3.5-24:** Αριστερά: Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης  $[Mn_{16}(O_2CCH(CH_3)_2)_{16}(teaH)_{12}] \cdot 4CHCl_3$ . Δεξιά: Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης από πλάγια όψη. (Με σκούρο χρώμα εμφανίζονται οι Jahn-Teller άξονες της ένωσης.)

Βέβαια η ένωση [19] έχει πολύ σημαντικές διαφορές από τις γνωστές από τη βιβλιογραφία ενώσεις, όχι μόνο στους υποκαταστάτες που περιέχει και στην ύπαρξη ετερομετάλλου, αλλά και στις οξειδωτικές βαθμίδες των υπόλοιπων ιόντων Mn όπου στους γνωστούς δακτυλίους υπάρχουν οκτώ  $Mn^{III}$ , ενώ στη [19] υπάρχουν δώδεκα ιόντα  $Mn^{III}$ .

Έτσι η ένωση [19] αποτελεί το μοναδικό ετερομεταλλικό δεκαεξαπυρηνικό δακτύλιο που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα. Οι μαγνητικές μελέτες της ένωσης περιγράφονται στη συνέχεια.

### 3.5.2.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [19] με φασματοσκοπία υπερόθρου

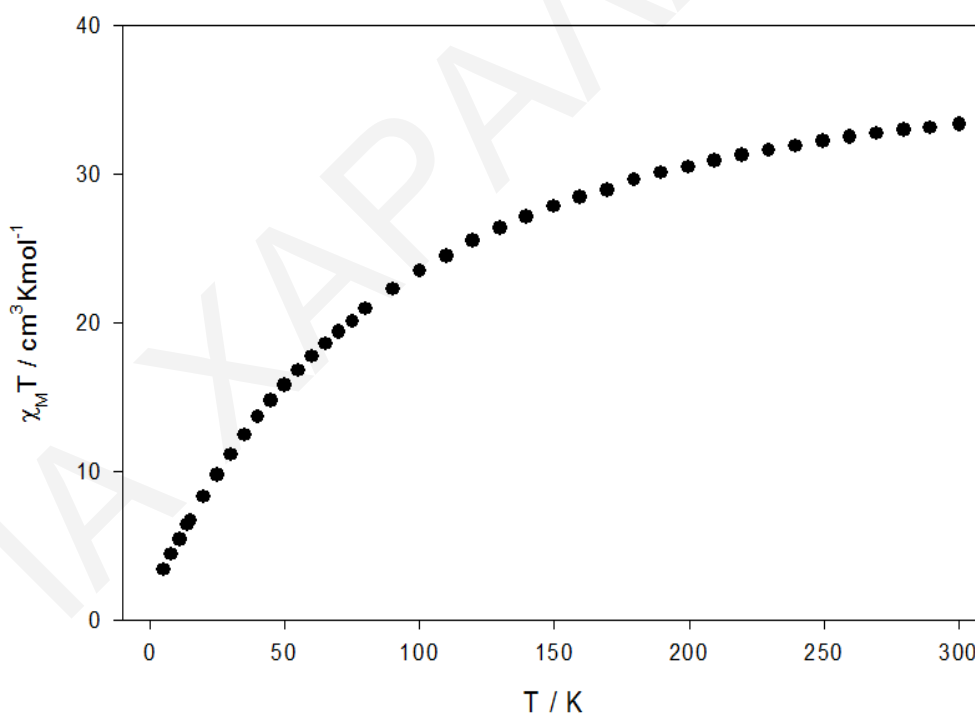
Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.5-25, στους  $2920$  και  $2872\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζονται δύο κορυφές οι οποίες οφείλονται οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C–H των ομάδων  $-CH_2-$  και  $-CH_3$  της 2-μεθυλό-1,3-προπανοδιόλης,  $-CH_3$  των οξικών υποκαταστατών και των  $-CH=$  του αρωματικού δακτυλίου των μορίων πυριδίνης. Η επιβεβαίωση για την ένταξη των προπανοδιολικών υποκαταστατών προήλθε από την εμφάνιση μίας ευρείας κορυφής στους  $1041\text{ cm}^{-1}$  χαρακτηριστικής του δεσμού C–O. Παράλληλα, η ένταξη των οξικών υποκαταστατών γίνεται αντιληπτή από την παρατήρηση διπλής κορυφής στους  $1560$  και  $1411\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αποδίδονται της αντισυμμετρικής και συμμετρικής δόνησης τάσης της  $COO^-$  ομάδας. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στους  $513$  έως  $746\text{ cm}^{-1}$ , οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των δεσμών  $Mn^{III}-O^{2-}$  και  $Mn^{III}-OR^-$  (της  $H_2pd$ ).



**Σχήμα 3.5-25:** Φάσμα υπερόθρου για την ένωση [19].

### 3.5.2.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [19]

Για την ένωση [19], πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0-300.0 K. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (σχήμα 3.5-26), η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300 K είναι  $33.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  και μειώνεται σταδιακά μέχρι την τιμή  $3.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 5K. Η αναμενόμενη τιμή του  $\chi_M T$  σε θερμοκρασία δωματίου, για δώδεκα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και τέσσερα ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , που δεν αλληλεπιδρούν μαγνητικώς μεταξύ τους είναι ίση με  $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ . Το γεγονός ότι η αναμενόμενη τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  για μη αλληλεπιδρώντα ιόντα στους 300K είναι μεγαλύτερη από την πειραματική τιμή, σε συνδυασμό με το σχήμα της καμπύλης  $\chi_M T$  ως προς  $T$ , φανερώνουν ότι στο μόριο επικρατούν κυρίως αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Επίσης, η τιμή του  $\chi_M T$  στους 5K, αντιστοιχεί σε πολύ χαμηλή τιμή της θεμελιώδους κατάστασης του σπιν.

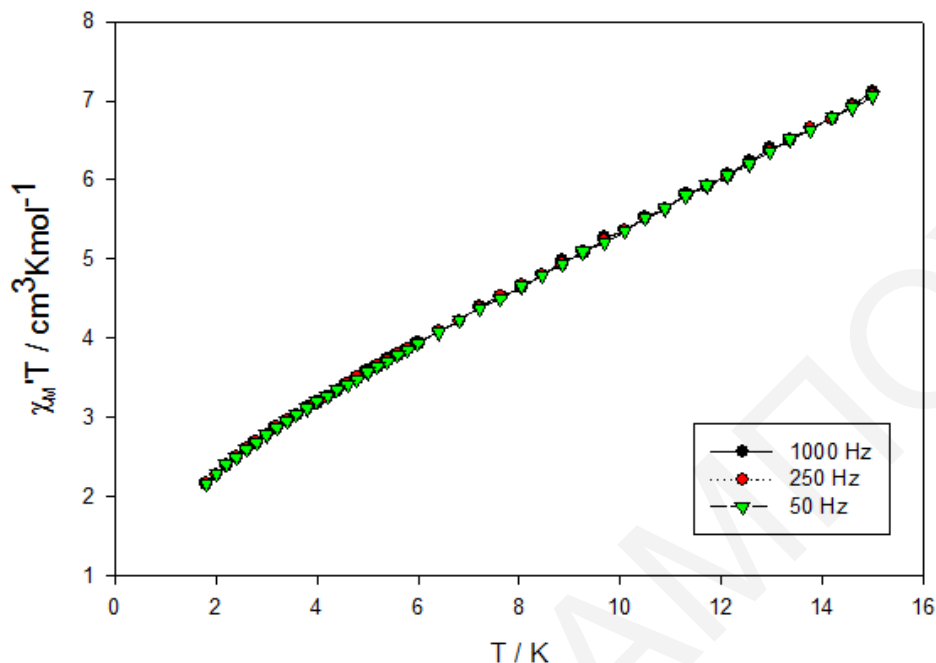


**Σχήμα 3.5-26:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση [19], υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασεως 0.1 T.

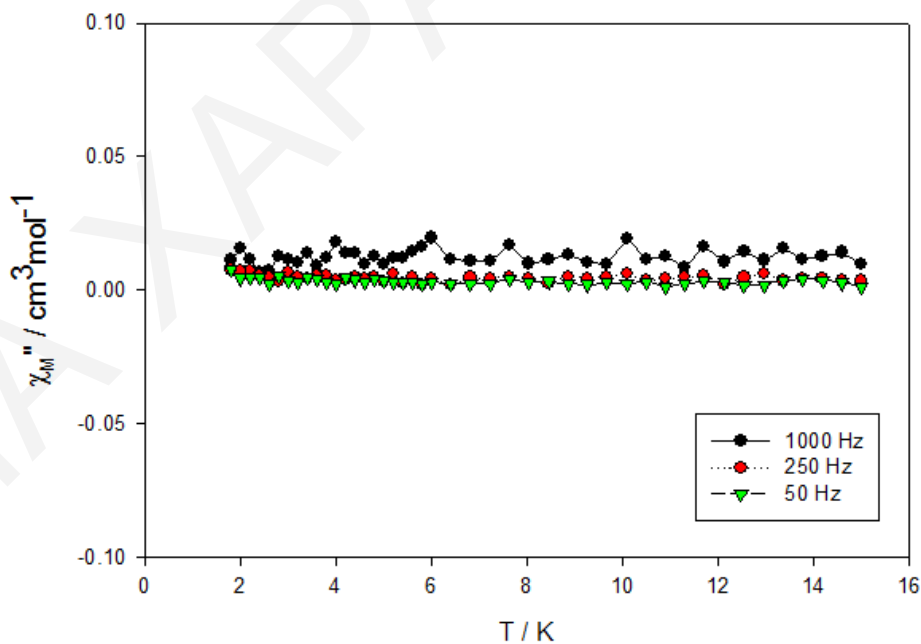
Προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για την τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει του πεδίου ( $H$ ) και της θερμοκρασίας ( $T$ ), σε περιοχή μαγνητικού πεδίου 0.1 – 7.0 T και θερμοκρασιών 1.8 – 10 K. Έγιναν προσπάθειες προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση του λογισμικού *MAGNET* (περιγράφηκαν συνοπτικά προηγουμένως κάποιες παραδοχές που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα). Παρόλα αυτά η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων δεν έγινε εφικτή. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται i) στην ύπαρξη κατοικημένων διεγερμένων καταστάσεων ακόμα και σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες, κάτι που είναι αναμενόμενο για μεγάλες πολυμεταλλικές πλειάδες, ii) στην ύπαρξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων οι οποίες δεν συμπεριλαμβάνονται στο μοντέλο προσομοίωσης.<sup>[56,180-181]</sup>

Για την εξακρίβωση της θεμελιώδους κατάστασης σπιν της ένωσης και την εξαγωγή συμπερασμάτων για την πιθανότητα η ένωση να συμπεριφέρεται ως MMM πραγματοποιήθηκαν μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ac μελέτες). Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.5-27), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για περιοχή θερμοκρασιών 15-2K, παρατηρείται ότι το γινόμενο  $\chi_M T$  ελαττώνεται με σταθερό ρυθμό με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Με προέκταση του διαγράμματος  $\chi_M T$  στους 0 K, λαμβάνεται η τιμή 1.42 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση ίση με 1 (g>2). Φυσικά δε μπορεί να αποκλείσει κανείς την πιθανότητα η ένωση να έχει τιμή σπιν στη βασική κατάσταση  $S_T=0$  και ο παραμαγνητισμός σε χαμηλές θερμοκρασίες να οφείλεται στην ύπαρξη κατοικημένων διεγερμένων καταστάσεων με  $S>0$ , ακόμη και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ή/και στην ύπαρξη κάποιας ποσότητας παραμαγνητικών ακαθαρσιών στο δείγμα. Κάτι τέτοιο άλλωστε έχει ξαναπαρατηρηθεί και σε άλλους πολυμεταλλικούς δακτυλίους οι οποίοι παρότι είχαν διαμαγνητική βασική κατάσταση, εμφάνιζαν παραμαγνητισμό ακόμη και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.<sup>[192-194]</sup>

Να σημειωθεί τέλος, ότι η ένωση αυτή, όπως αναμένεται, λόγω της χαμηλής ή μηδενικής τιμής σπιν στη βασική κατάσταση, δεν παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας ( $T$ ), σε  $T > 1.8$  K (σχήμα 3.5-28).



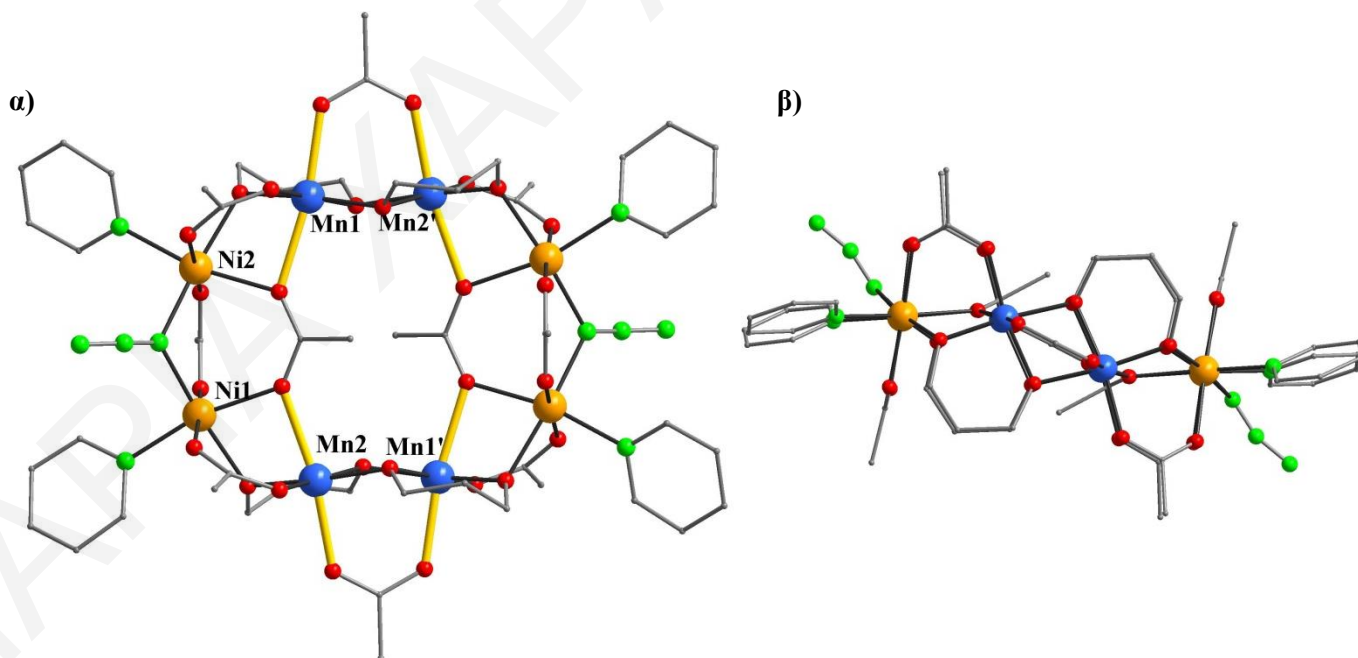
**Σχήμα 3.5-27:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [19] σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.



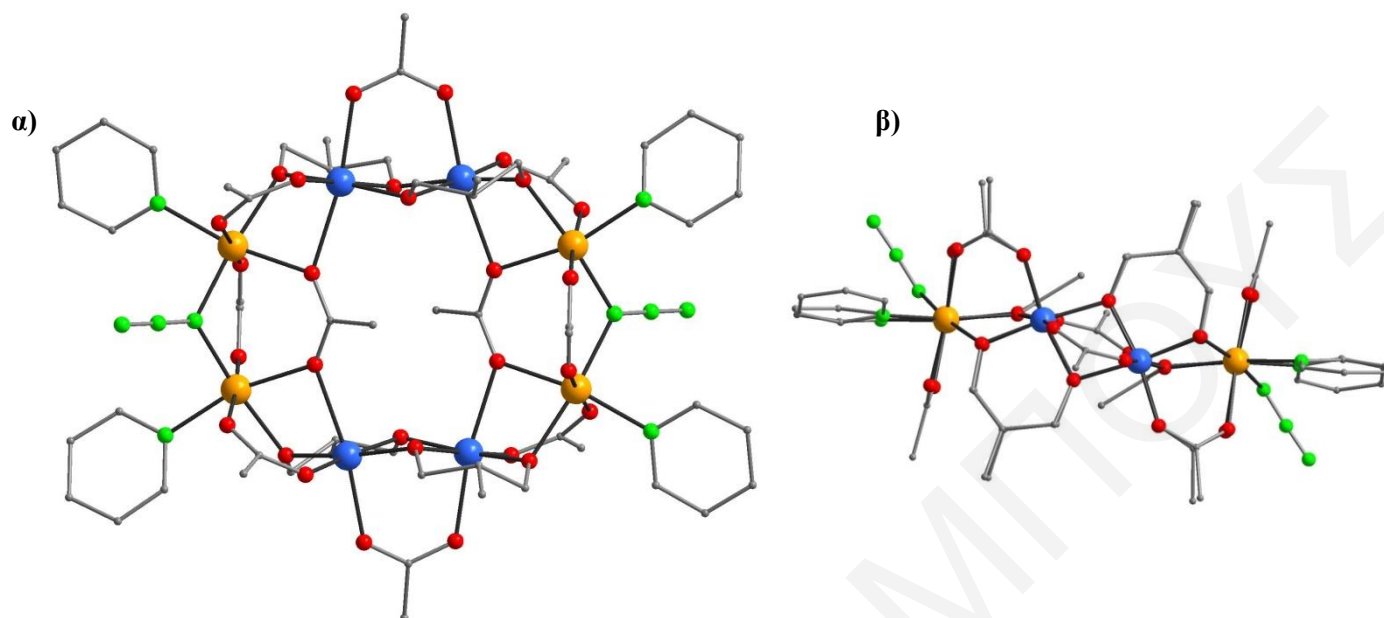
**Σχήμα 3.5-28:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [19] σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

3.5.3. Χαρακτηρισμός των ενώσεων [20] και [21]·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O3.5.3.1. Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [20] και [21]·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

Η επίλυση των κρυσταλλικών δομών των ενώσεων [20] και [21]·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, φανέρωσε ότι πρόκειται για δύο νέους ετερομεταλλικούς δακτυλίους Mn/Ni που κρυσταλλώνουν στις μονοκλινείς ομάδες χώρου C2/c και P 2<sub>1</sub>/c, αντίστοιχα. Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων [Mn<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(pd)<sub>4</sub>(py)<sub>4</sub>] [20] και [Mn<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(mpd)<sub>4</sub>(py)<sub>4</sub>] [21]·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, παρουσιάζονται στα σχήματα 3.5-29 και 3.5-30. Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται από τέσσερα ιόντα Mn<sup>III</sup> και τέσσερα ιόντα Ni<sup>II</sup>, τα οποία εμφανίζουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Η οξειδωτική βαθμίδα των μεταλλοϊόντων βρέθηκε από υπολογισμούς BVS<sup>[170,174,175]</sup> (πίνακας 3.5-11), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.5-13 για [20]) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Όλα τα ιόντα Mn<sup>III</sup>, εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης (O1-Mn1-O8, O2-Mn2-O7 για την ένωση [20] και O8-Mn2-O11, O7-Mn2-O12 για [21]·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Οι J-T άξονες των δύο ιόντων Mn<sup>III</sup> κάθε [Mn<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>)(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(L)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (L=pd [20]; mpd[21]) ασύμμετρης μονάδας των δύο ενώσεων είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5-29α για την ένωση [20].



**Σχήμα 3.5-29:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [20], σε διευθέτηση παράλληλη ως προς (α) τον άξονα b και (β) τον άξονα a (Οι Jahn-Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια)



**Σχήμα 3.5-30:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης  $[21] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , σε διευθέτηση παράλληλη ως προς (α) τον άξονα *a* και (β) τον άξονα *b*.

**Πίνακας 3.5-11:** Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για τις ενώσεις [20] και  $[21] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

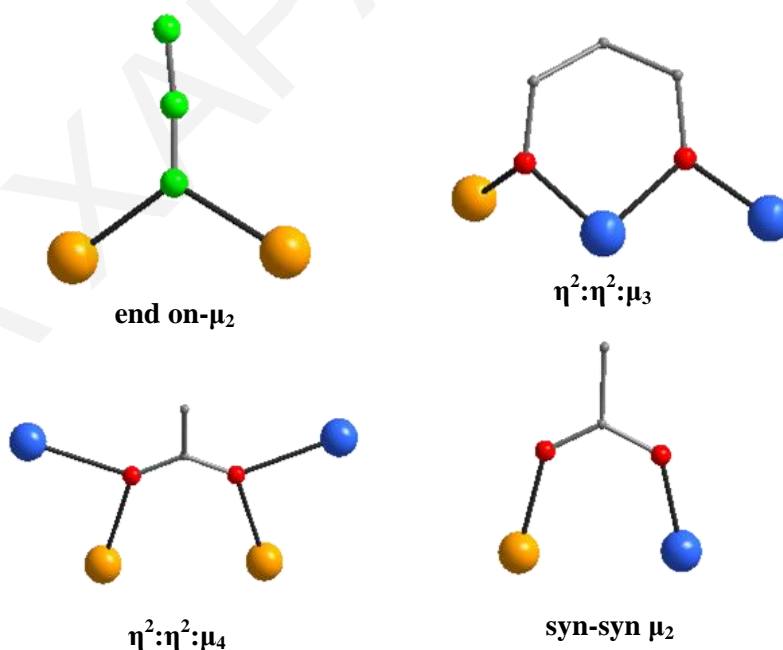
[20]				
	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
Mn1	3.160	<u>2.890</u>	3.034	2.444
Mn2	3.191	<u>2.919</u>	3.065	2.469
Ni1	2.852	2.668	2.705	<u>1.990</u>
Ni2	2.819	2.638	2.673	<u>1.963</u>
[21]·4CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O				
	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
Mn1	3.205	2.932	3.078	<u>2.479</u>
Mn2	3.206	2.933	3.079	<u>2.480</u>
Ni1	2.778	2.597	2.635	<u>1.943</u>
Ni2	2.715	2.538	2.576	<u>1.900</u>

Μια προσεκτική μελέτη των κρυσταλλικών δομών των δύο ενώσεων φανέρωσε ότι οι δύο ενώσεις παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα με την κυριότερη διαφορά τους να εντοπίζεται στην ένταξη του υποκαταστάτη 2-μέθυλο-1,3-προπανοδιόλης στην ένωση  $[21] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  στις θέσεις όπου για την ένωση [20] εντάσσεται ο υποκαταστάτης 1,3-προπανοδιόλη. Έτσι στη συνέχεια περιγράφεται μόνο η κρυσταλλική δομή της ένωσης [20].

Η ένωση [20] μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα διμερές, το οποίο αποτελείται από δύο υπομονάδες  $\text{Mn}_2\text{Ni}_2$  που συνδέονται μεταξύ τους μέσω των Mn1-Mn2' και Mn2-Mn1' με δύο  $\mu_2$ -O άτομα δύο διαφορετικών  $\eta^2:\eta^2:\mu_3$ -pd υποκαταστατών και μιας *syn-syn*  $\mu_2$ -O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> γέφυρας. Σε κάθε

υπομονάδα, κάθε ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$  συνδέεται με ένα ιόν  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , μέσω δύο  $\mu_2\text{-O}$  ατόμων που προέρχονται από ένα  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}$  κι ένα  $\eta^2:\eta^2:\mu_4\text{-O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστάτες καθώς επίσης και μέσω μιας *syn-syn*  $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  γέφυρας. Τα δύο ιόντα Ni συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός γεφυρωτικού  $\eta^2:\eta^2:\mu_4\text{-O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστάτη, ενός *syn-syn*  $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστάτη και μιας *end-on*  $\mu_2\text{-N}_3^-$  ομάδας. Η περιφερειακή υποκατάσταση της ένωσης συμπληρώνεται από τέσσερα μόρια πυριδίνης τα οποία εντάσσονται τερματικά στα τέσσερα ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  της ένωσης. Τέλος, να σημειωθεί ότι, ο δακτύλιος που σχηματίζεται δεν είναι επίπεδος αλλά εμφανίζει δομή ανακλίντρου.

Κάθε  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}^{2-}$  υποκαταστάτης συνδέει δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  με ένα ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Οι οξικοί υποκαταστάτες εντάσσονται στα μεταλλοϊόντα με δύο τρόπους. Κάθε ζεύγος Mn-Mn ή Mn-Ni ή Ni-Ni γεφυρώνεται μέσω *syn-syn*  $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστατών, ενώ δύο  $\eta^2:\eta^2:\mu_4\text{-O}_2\text{CCH}_3$  γέφυρες συνδέουν τα τέσσερα μεταλλοϊόντα κάθε διμερούς (σχήμα 3.5-31). Ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών της ένωσης [20] προσδιορίστηκε από (α) τα μήκη δεσμών (Mn-O και C-O), (β) υπολογισμούς BVS των ατόμων οξυγόνου των υποκαταστατών (πίνακας 3.5-12) και (γ) ισοστάθμιση φορτίων των ενώσεων.



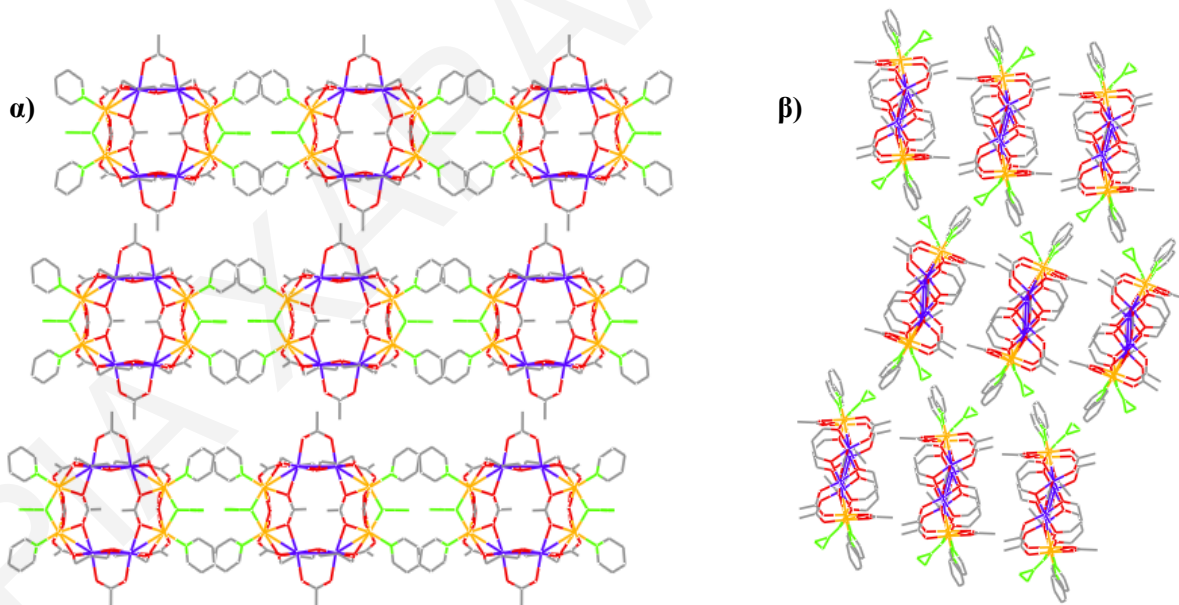
**Σχήμα 3.5-31:** Τρόποι ένταξης των  $\text{N}_3^-$ , των  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  και των  $\text{pd}^{2-}$  υποκαταστατών για την ένωση [20].



Πίνακας 3.5-12: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O των ενώσεων [20]

	BVS	Βαθμός πρωτ		BVS	Βαθμός πρωτ
<b>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>					
<b>O1</b>	1.828	O <sup>2-</sup>	<b>O6</b>	1.854	O <sup>2-</sup>
<b>O2</b>	1.751	O <sup>2-</sup>	<b>O7</b>	1.955	O <sup>2-</sup>
<b>O3</b>	1.91	O <sup>2-</sup>	<b>O8</b>	1.949	O <sup>2-</sup>
<b>O4</b>	1.957	O <sup>2-</sup>	<b>O9</b>	1.939	O <sup>2-</sup>
<b>O5</b>	1.835	O <sup>2-</sup>	<b>O10</b>	1.934	O <sup>2-</sup>
<b>pd<sup>2-</sup></b>					
<b>O11</b>	1.988	O <sup>2-</sup>	<b>O13</b>	1.923	O <sup>2-</sup>
<b>O12</b>	1.925	O <sup>2-</sup>	<b>O14</b>	2.008	O <sup>2-</sup>

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο πακετάρεται η ένωση [20] στο χώρο φανερώνει ότι τα μόρια διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους ως προς τον άξονα b. Μία εξέταση όμως της διευθέτησης των μορίων από οπτική γωνία κάθετη ως προς τον άξονα a δείχνει την ύπαρξη δύο διαφορετικών επιπέδων με διαφορετικό προσανατολισμό με αποτέλεσμα το σχηματισμό zig-zag αλυσίδων, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5-32. Τα μόρια στον κρύσταλλο είναι καλά διαχωρισμένα μεταξύ τους, με τη μικρότερη απόσταση μεταξύ των μεταλλοϊόντων γειτονικών πλειάδων να είναι ~8.9Å (Ni...Ni).



**Σχήμα 3.5-32:** Απεικόνιση του τρόπου πακεταρίσματος της ένωσης [20] στο χώρο ως προς ως προς (α) τον άξονα b και (β) τον άξονα a.

Ο τρόπος με τον οποίο διευθετείται η ένωση [21]·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O στο χώρο, διαφέρει από αυτόν της ένωσης [20] όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5-33. Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο πακετάρονται τα μόρια στον κρύσταλλο φανερώνει ότι τα μόρια διευθετούνται

σε δύο επίπεδα τύπου ABAB. Τα κενά που δημιουργούνται σε κάθε επίπεδο συμπληρώνονται μερικώς από ομάδες ατόμων της ένωσης [21] του άλλου επιπέδου, καθώς επίσης και από μόρια διαλύτη ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) και  $\text{H}_2\text{O}$ . Τα μόρια κάθε επιπέδου έχουν τον ίδιο προσανατολισμό και διευθετούνται παράλληλα, ενώ τα μόρια δύο διαφορετικών επιπέδων αν και διευθετούνται παράλληλα (σχήμα 3.5-33β), διαφέρουν ελαφρώς ως προς τον προσανατολισμό τους (σχήμα 3.5-33α). Όμοια με την ένωση [20], τα μόρια στον κρύσταλλο είναι καλά διαχωρισμένα μεταξύ τους, με τη μικρότερη απόσταση μεταξύ των μεταλλοϊόντων είναι ίση με  $\sim 9.0 \text{ \AA}$ .

**Πίνακας 3.5-13:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών ( $\text{Å}$ ) για την ένωση [20].

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(2)	2.9703(9)	Ni(1)-O(5)	2.036(3)
Mn(1)-O(13)	1.861(3)	Ni(1)-N(1)	2.042(4)
Mn(1)-O(14)	1.941(3)	Ni(1)-O(4)	2.061(3)
Mn(1)-O(11)	1.942(3)	Ni(1)-O(12)	2.076(3)
Mn(1)-O(10)	1.952(3)	Ni(1)-N(4)	2.092(4)
Mn(1)-O(1)	2.175(3)	Ni(1)-O(7)	2.124(3)
Mn(1)-O(8)	2.335(3)	Ni(2)-N(1)	2.040(4)
Mn(2)-O(12)	1.854(3)	Ni(2)-O(6A)	2.050(3)
Mn(2)-O(3)	1.937(3)	Ni(2)-O(13)	2.081(3)
Mn(2)-O(14)	1.942(3)	Ni(2)-O(9)	2.084(3)
Mn(2)-O(11)	1.944(3)	Ni(2)-N(5)	2.088(4)
Mn(2)-O(2)	2.177(3)	Ni(2)-O(8)	2.115(3)
Mn(2)-O(7)	2.336(3)	Ni(2)-O(6B)	2.28 (2)
Mn(1)-Mn(2)	2.9703(9)	Ni(1)-O(5)	2.036(3)

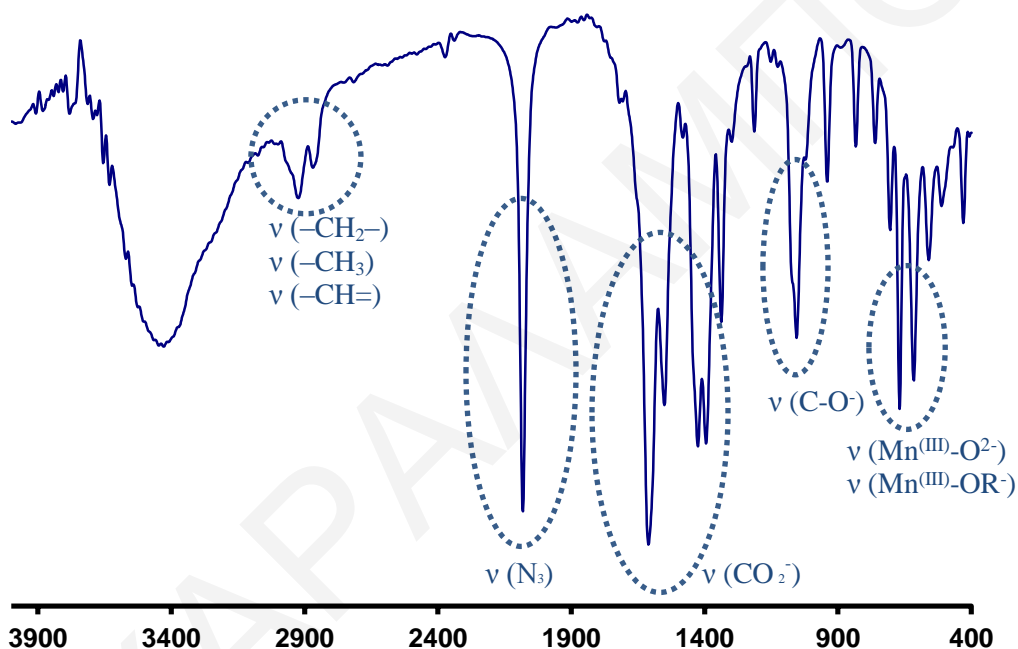
\*\*Οι γωνίες για την ένωση [20] παρατίθενται στον πίνακα Π4-4 του παραρτήματος Ι.

\*\*Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών της ένωσης [21]· $4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ · $6\text{H}_2\text{O}$  παρατίθενται στο παράρτημα ΙΙ στο αρχείο cif.

### 3.5.3.2. Χαρακτηρισμός των ενώσεων [20] και [21]· $4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ · $6\text{H}_2\text{O}$ με φασματοσκοπία υπερύθρου

Λόγω της μεγάλης ομοιότητας των δύο ενώσεων, στη συνέχεια περιγράφεται μόνο το φάσμα υπερύθρου της ένωσης [20]. Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.5-33, η ένωση [20] εμφανίζει στους  $1609$  και  $1419 \text{ cm}^{-1}$  δύο κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της  $\text{COO}^-$  ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης). Παράλληλα παρατηρούνται στους  $2926$  και  $2875 \text{ cm}^{-1}$  δύο κορυφές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης των δεσμών C–H που στη συγκεκριμένη ένωση απαντώνται στις ομάδες – $\text{CH}_2$ – των μορίων προπανοδιόλης, – $\text{CH}_3$  των οξικών ομάδων και – $\text{CH}=\text{}$  των αρωματικών δακτυλίων των μορίων πυριδίνης. Η ένταξη μορίων προπανοδιόλης στην ένωση

επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής της δόνησης τάσης του δεσμού C-O<sup>-</sup> στους 1059 cm<sup>-1</sup>. Στους 2081 cm<sup>-1</sup> εμφανίζεται μια ισχυρή κορυφή η οποία είναι χαρακτηριστική της ύπαρξης των γεφυρωτικών N<sub>3</sub><sup>-</sup> στο μόριο. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 574-715 cm<sup>-1</sup>, οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των δεσμών Mn<sup>III</sup>-O<sup>2-</sup> και Mn<sup>III</sup>-OR<sup>-</sup> (της H<sub>2</sub>pd).



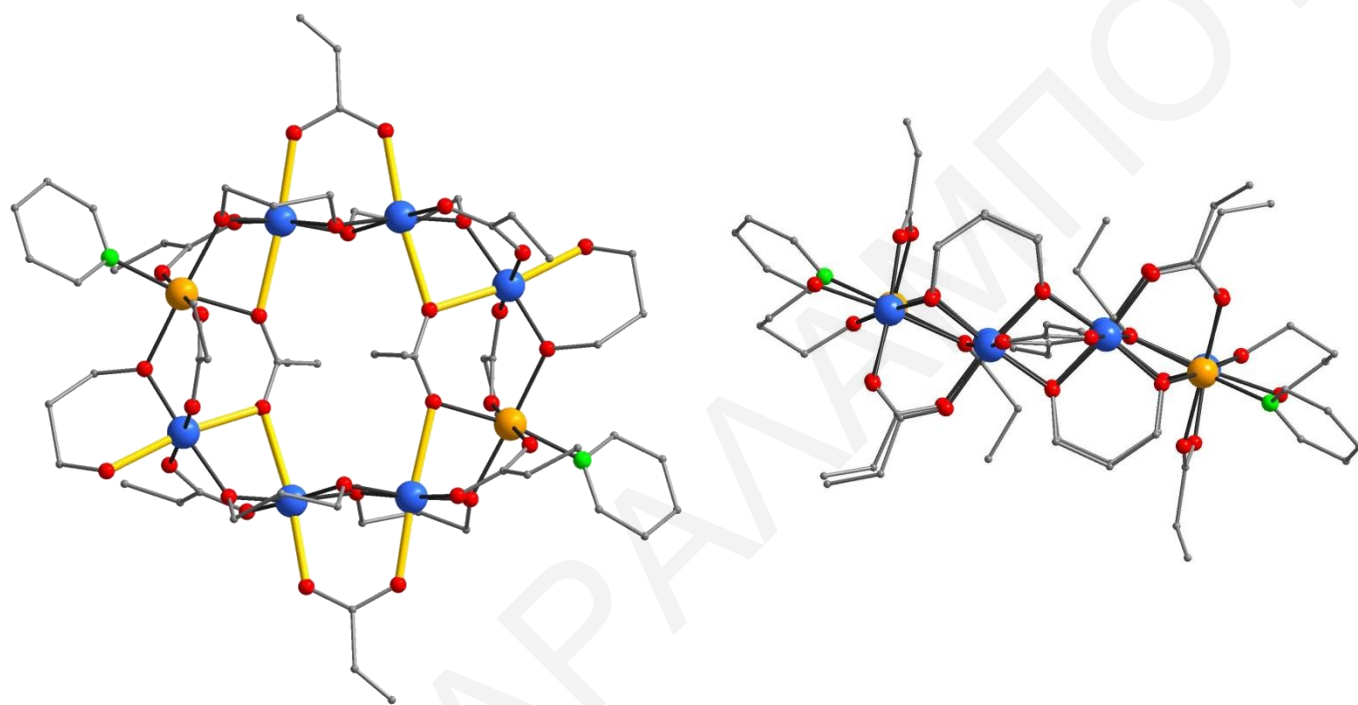
**Σχήμα 3.5-33:** Φάσμα υπερόθρου για την ένωση [20].

### 3.5.4. Χαρακτηρισμός της ένωσης [22]

#### 3.5.4.1. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [22]

Η ένωση [Mn<sub>6</sub>Ni<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(pd)<sub>4</sub>(pdH)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [22], κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου P  $\bar{1}$ . Η κρυσταλλική δομή της αποτελείται από το κατιόν [Mn<sub>6</sub>Ni<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(pd)<sub>4</sub>(pdH)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> και δύο ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ανιόντα που αντισταθμίζουν το θετικό φορτίο της ένωσης. Το κατιόν της [22] αποτελείται από ένα δακτύλιο που περιέχει έξι ιόντα Mn<sup>III</sup> και δύο ιόντα Ni<sup>II</sup> τα οποία υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Η οξειδωτική βαθμίδα των μεταλλοϊόντων προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS<sup>[170,174,179]</sup>

(πίνακας 3.5-14), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.5-16) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Όλα τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης (O7-Mn1-O12, O8-Mn2-O11 και O6-Mn3-O12). Οι J-T άξονες των δύο ιόντων  $\text{Mn}^{\text{III}}$  κάθε  $[\text{Mn}_3\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_5(\text{pd})_2(\text{pdH})(\text{py})]^+$  ασύμμετρης μονάδας της ένωσης είναι σχεδόν παράλληλοι ενώ ο τρίτος είναι σχεδόν κάθετος σε αυτούς, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5-34.



**Σχήμα 3.5-34:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [22] (Οι Jahn- Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια).

Σημειώνεται επίσης ότι ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών της ένωσης [22] προσδιορίστηκε από (α) τα μήκη δεσμών (Mn-O και C-O), (β) υπολογισμούς BVS των ατόμων οξυγόνου των υποκαταστατών (πίνακας 3.5-15) και (γ) ισοστάθμιση φορτίων των ενώσεων.

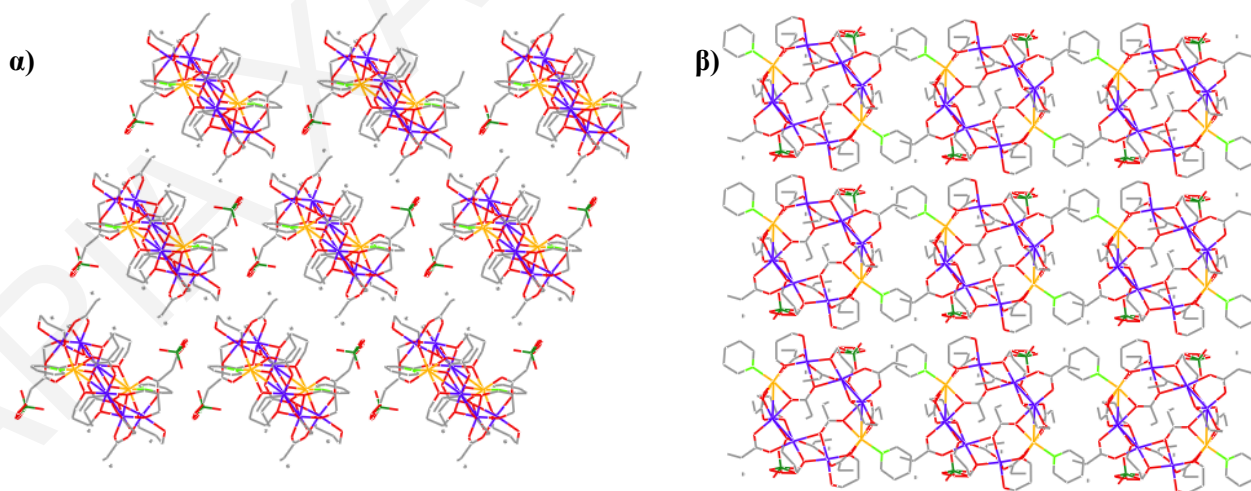
**Πίνακας 3.5-14:** Αποτελέσματα BVS Mn/Ni για την ένωση [22]

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
<b>Mn1</b>	3.227	<u>2.952</u>	3.099	2.496
<b>Mn2</b>	3.185	<u>2.913</u>	3.058	2.464
<b>Mn3</b>	3.176	<u>2.905</u>	3.050	2.457
<b>Ni2</b>	2.857	2.643	2.726	<u>2.099</u>

Πίνακας 3.5-15: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωση [22].

	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
<b>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>					
<b>O7</b>	1.809	O <sup>2-</sup>	<b>O12</b>	1.897	O <sup>2-</sup>
<b>O8</b>	1.797	O <sup>2-</sup>	<b>O13</b>	1.948	O <sup>2-</sup>
<b>O9</b>	1.960	O <sup>2-</sup>	<b>O14</b>	2.008	O <sup>2-</sup>
<b>O10</b>	1.942	O <sup>2-</sup>	<b>O15</b>	1.955	O <sup>2-</sup>
<b>O11</b>	1.979	O <sup>2-</sup>	<b>O16</b>	1.989	O <sup>2-</sup>
<b>pd<sup>2-</sup></b>					
<b>O1</b>	2.006	O <sup>2-</sup>	<b>O4</b>	1.960	O <sup>2-</sup>
<b>O2</b>	1.991	O <sup>2-</sup>	<b>O5</b>	1.898	O <sup>2-</sup>
<b>O3</b>	2.007	O <sup>2-</sup>	<b>O6</b>	1.123	OH

Μια προσεκτική μελέτη της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [22] φανέρωσε ότι η ένωση αυτή παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με την ένωση [20]. Για το λόγο αυτό δεν περιγράφεται αναλυτικά η κρυσταλλική δομή της ένωσης [22], αλλά στη συνέχεια παρατίθενται οι βασικότερες διαφορές μεταξύ των δύο ενώσεων, οι οποίες είναι οι εξής: (α) στην ένωση [22] υπάρχουν δύο ιόντα Mn<sup>III</sup> στη θέση δύο ιόντων Ni<sup>II</sup>, (β) στην ένωση [22] την εντάσσονται δέκα προπιονικοί υποκαταστάτες, αντί δέκα οξικών υποκαταστατών της ένωσης [20] και (γ) στην ένωση [22] εντάσσονται δύο μερικώς αποπρωτονιωμένοι προπανοδιολικοί υποκαταστάτες ( $\eta^2:\eta^1:\mu_2$ -pdH) στη θέση δύο άζιδο υποκαταστατών και δύο μορίων πυριδίνης της ένωσης [20].



**Σχήμα 3.5-35:** Απεικόνιση της παράλληλης διευθέτησης της ένωσης [22] στον κρύσταλλο ως προς (α) τον άξονα *a* και (β) τον άξονα *b*.

Επίσης, οι ενώσεις [20] και [22] παρουσιάζουν διαφορά ως προς τον τρόπο που πακετάρονται τα μόρια στο χώρο. Για την ένωση [22] βρέθηκε ότι τα μόρια διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους, έχοντας τον ίδιο προσανατολισμό, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5-36. Η μικρότερη απόσταση των μεταλλοϊόντων δύο γειτονικών μορίων είναι ίση με 7.33Å. Να σημειωθεί επίσης ότι μεταξύ των οξυγόνων του ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ανιόντος και ενός ατόμου O καθενός από τα μερικώς αποπροτωνιομένα μόρια προπανοδιόλης, αναπτύσσονται ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου.

Αξίζει να αναφερθεί ότι μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανέρωσε ότι οι οκταπυρηνικοί δακτύλιοι είναι σχετικά σπάνιοι στη χημεία του Mn<sup>[195-197]</sup> Μάλιστα, οι ενώσεις [20], [21] και [22] αποτελούν τους μοναδικούς ετερομεταλλικούς Mn/Ni οκταπυρηνικούς δακτυλίους που έχουν απομονωθεί μέχρι σήμερα.

**Πίνακας 3.5-16:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [22].

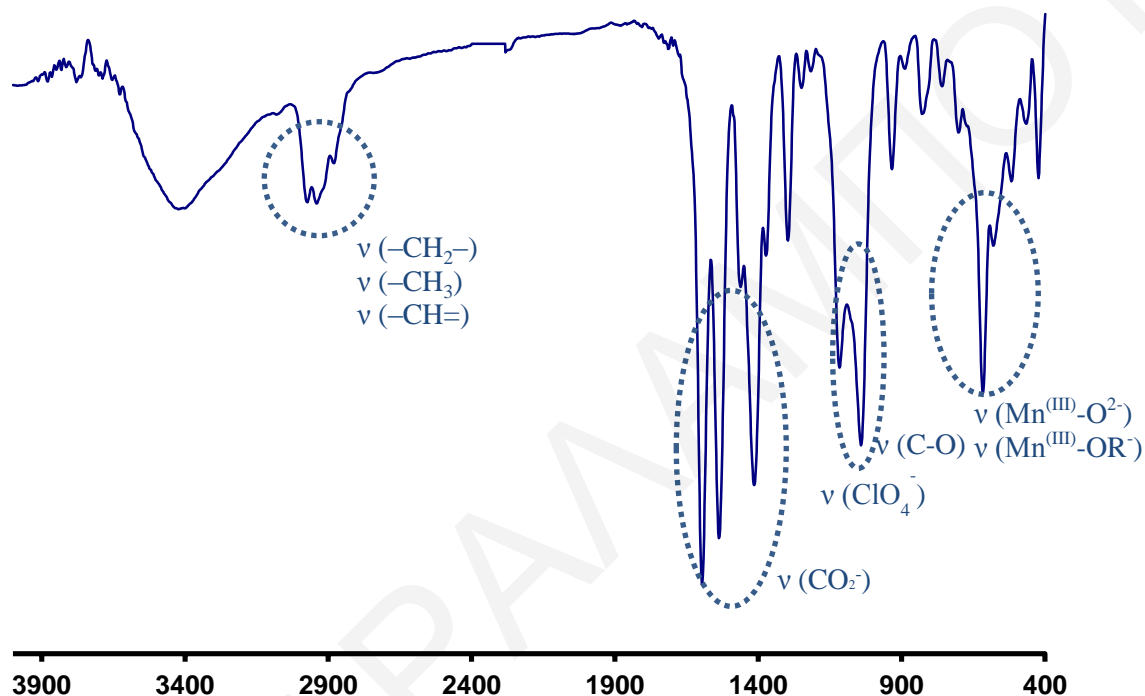
Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(2)	2.9294(9)	Mn(2)-O(11)	2.368(2)
Mn(1)-Mn(3)	3.1795(9)	Mn(3)-O(5)	1.864(3)
Mn(1)-O(1)	1.908(3)	Mn(3)-O(14)	1.932(3)
Mn(1)-O(2)	1.915(3)	Mn(3)-O(1)	1.954(3)
Mn(1)-O(3)	1.923(3)	Mn(3)-O(15)	1.995(3)
Mn(1)-O(16)	1.925(3)	Mn(3)-O(12)	2.184(3)
Mn(1)-O(7)	2.127(3)	Mn(3)-O(6)	2.194(3)
Mn(1)-O(12)	2.360(2)	Ni(1)-O(13)	2.026(3)
Mn(2)-O(4)	1.850(3)	Ni(1)-O(10)	2.034(3)
Mn(2)-O(9)	1.941(3)	Ni(1)-O(5)	2.049(3)
Mn(2)-O(3)	1.942(3)	Ni(1)-N(1)	2.057(3)
Mn(2)-O(2)	1.960(3)	Ni(1)-O(4)	2.062(3)
Mn(2)-O(8)	2.140(3)	Ni(1)-O(11)	2.106(3)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [22] παρατίθενται στον πίνακα Π4-5 του παραρτήματος I.

#### 3.5.4.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [22] με φασματοσκοπία υπερόθρου

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.5-36, η ένωση εμφανίζει στους 1595 και 1418 cm<sup>-1</sup> κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της COO<sup>-</sup> ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης). Παράλληλα παρατηρούνται στους 2978 και 2941 cm<sup>-1</sup> δύο κορυφές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης των δεσμών C-H που απαντώνται στις ομάδες -CH<sub>2</sub>- και -CH<sub>3</sub> των προπανοδιολικών και των προπιονικών υποκαταστατών και στις -CH= των αρωματικών δακτυλίων των μορίων πυριδίνης. Η ύπαρξη μορίων προπανοδιόλης στην ένωση επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση της χαρακτηριστικής

κορυφής της δόνησης τάσης του δεσμού C-O στους  $1045\text{ cm}^{-1}$ . Η κορυφή που εμφανίζεται στους  $1111\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στα αντισταθμιστικά υπερχλωρικά ανιόντα της ένωσης. Τέλος, η οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $522\text{ έως }684\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των δεσμών  $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}^{2-}$  και  $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OR}^-$  (της  $\text{pd}^{2-}$  και  $\text{pdH}$ )



Σχήμα 3.5-36: Φάσμα υπερόθρου για την ένωση [22].

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.6:** Πολυμεταλλικές πλειάδες Mn και Mn/Ni με επαναλαμβανόμενες τριγωνικές υπομονάδες

Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο συζητούνται δύο μεταλλικές πλειάδες, ο δομικός πυρήνας των οποίων περιέχει τριγωνικές ή/και τετράεδρικές υπομονάδες. Οι ενώσεις αυτές απομονώθηκαν από τη χρήση της 1,3-προπανοδιόλης στη χημεία του Mn ή σε αντιδράσεις παρουσία ιόντων  $Mn^{n+}$  και  $Ni^{II}$ . Ακολουθεί συζήτηση της κρυσταλλικής δομής, φασμάτων υπερύθρου και των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων [23] και [24].

### 3.6.1. Χαρακτηρισμός της ένωσης [23]

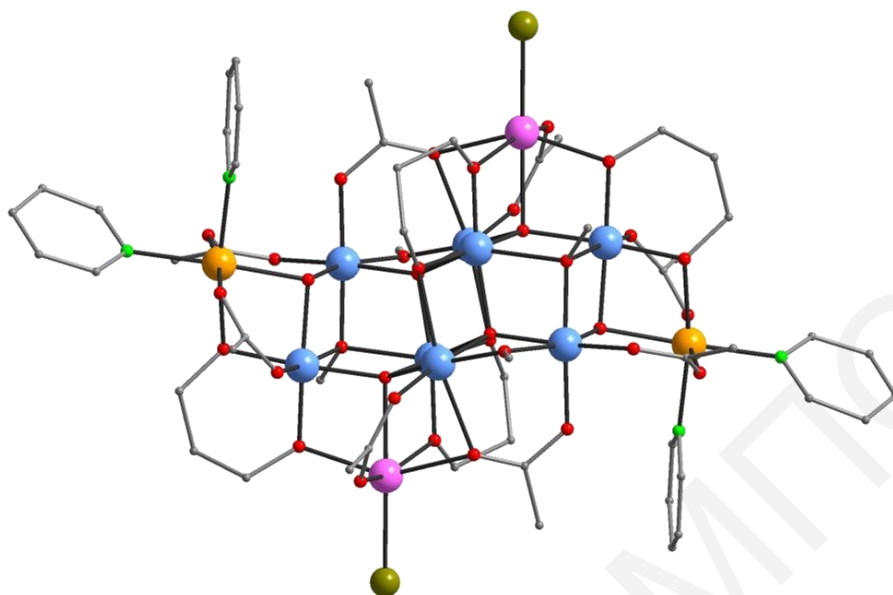
#### 3.6.1.1. Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [23]

Η ένωση  $[Mn_{10}Ni_2(\mu_4-O)_4(\mu_3-OH)_2(\mu_3-OCH_3)_4Br_2(O_2CCH_3)_8(pd)_4(py)_4]$ , [23] κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου  $P2_1/n$ . Αναπαράσταση της μοριακής δομής της ένωσης [23] φαίνεται στο σχήμα 3.6-1. Η ετερομεταλλική αυτή πλειάδα αποτελείται από οκτώ ιόντα  $Mn^{III}$ , δύο ιόντα  $Mn^{II}$  και δύο ιόντα  $Ni^{II}$ , όπως βρέθηκε από υπολογισμούς BVS<sup>[170,174,175]</sup> (πίνακας 3.6-1), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.6-3) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Ο προσδιορισμός των ιόντων Mn και Ni της ένωσης έγινε με βάση τις παραμέτρους βελτιστοποίησης (παράμετροι R, θερμικές παράμετροι) που προέκυψαν όταν στις θέσεις για τις οποίες υπήρχε ερωτηματικό (αυτές στις οποίες βρίσκονταν κατιόντα με φορτίο 2+) θεωρήθηκε ότι τις κατέχουν ιόντα Mn ή Ni (ελέγχθηκαν όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί) αλλά και από τους υπολογισμούς δεσμού-σθένους (BVS). Όλα τα μεταλλοϊόντα της ένωσης εμφανίζουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία με όλα τα ιόντα  $Mn^{III}$  να εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης (O11-Mn2-O12, O15-Mn3-O17, O3-Mn4-O11, O7-Mn5-O10). Οι Jahn-Teller άξονες της ένωσης είναι σχεδόν κάθετοι μεταξύ τους ανά ζεύγη, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6-2.

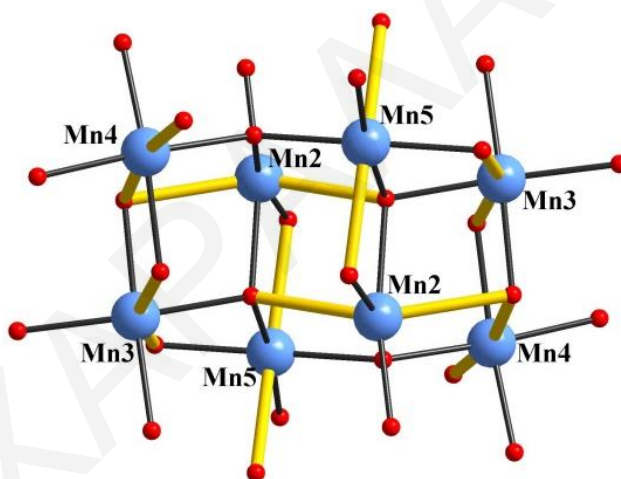
Πίνακας 3.6-1: Αποτελέσματα BVS Mn/Ni για την ένωση [23].

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
Mn1	<b>1.999</b>	1.820	1.890	1.427
Mn2	3.184	<b>2.913</b>	3.058	2.463
Mn3	3.201	<b>2.927</b>	3.073	2.476
Mn4	3.189	<b>2.917</b>	3.062	2.467
Mn5	3.202	<b>2.929</b>	3.075	2.477
Ni1	2.723	2.543	2.585	<b>1.915</b>



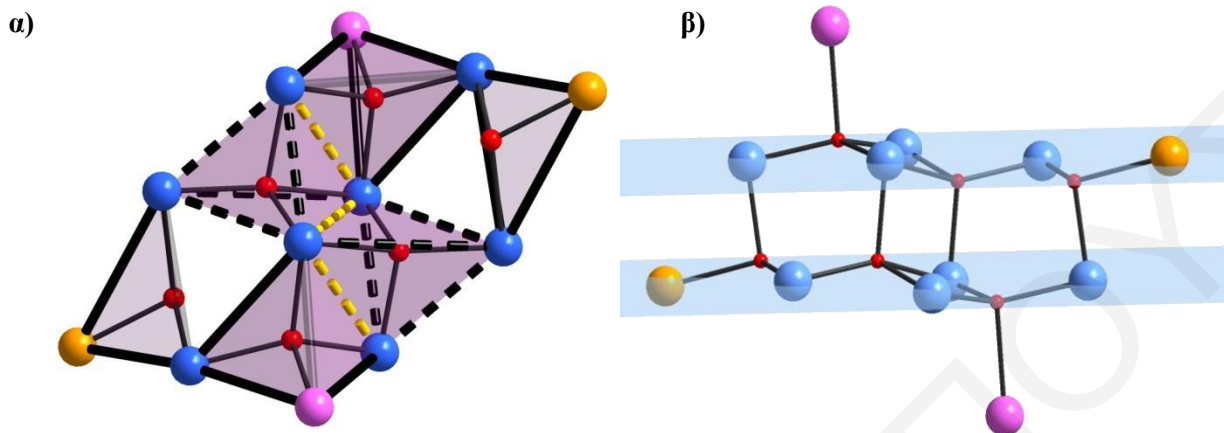


**Σχήμα 3.6-4:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [23].



**Σχήμα 3.6-2:** Η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των  $Mn^{III}$  ιόντων της ένωσης [23] (Οι Jahn-Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια).

Ο δομικός πυρήνας της ένωσης [23] περιέχει τέσσερα τετράεδρα: δύο  $[Mn^{III}_4O]^{10+}$  και δύο  $[Mn^{III}_3Mn^{II}O]^{9+}$ , τα οποία ανά δύο μοιράζονται μεταξύ τους μια πλευρά. Δεξιά και αριστερά των τεσσάρων τετράεδρων βρίσκονται δύο τρίγωνα  $[Mn^{III}_2Ni^{II}OH]^{7+}$ , τα οποία μοιράζονται δύο γωνίες με ένα  $[Mn^{III}_4O]^{10+}$  κι ένα  $[Mn^{III}_3Mn^{II}O]^{9+}$  τετράεδρα, αντίστοιχα (σχήμα 3.4-3α). Τα ιόντα Mn συγκρατούνται μεταξύ τους σε κάθε τετράεδρο μέσω μιας  $\mu_4-O^{2-}$  γέφυρας, ενώ τα μεταλλοϊόντα κάθε τριγώνου συνδέονται μέσω μιας  $\mu_3-OH^-$  ομάδας. Σημειώνεται ότι τα οκτώ ιόντα  $Mn^{III}$  και τα δύο ιόντα  $Ni^{II}$  τοποθετούνται σε δύο επίπεδα, ενώ πάνω και κάτω από αυτά τα επίπεδα βρίσκονται τα δύο ιόντα  $Mn^{II}$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4-3β.

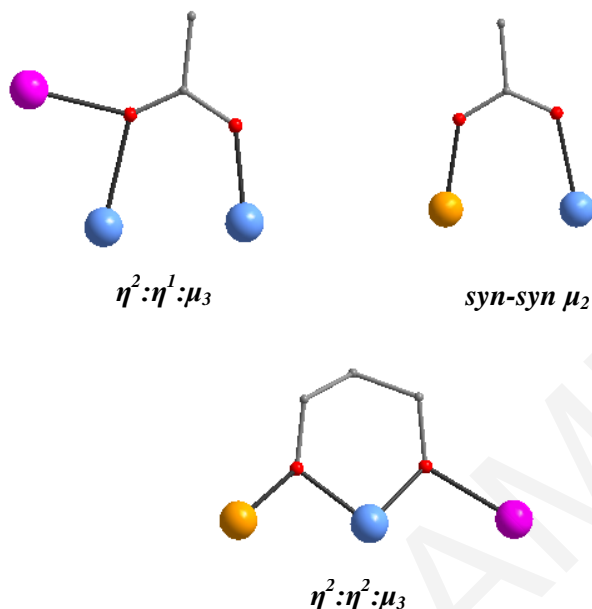


**Σχήμα 3.6-3:** Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης [23] με (α) έμφαση στον σχηματισμό των τετραέδρων και τριγώνων της ένωσης (Με διακεκομμένες μαύρες γραμμές σχηματίζονται τα  $[Mn^{III}_4O]^{10+}$  τετράεδρα και τα  $[Mn^{III}_2Ni^{II}OH]^{7+}$  τρίγωνα ενώ με συνεχόμενες μαύρες γραμμές τα  $[Mn^{III}_3Mn^{II}O]^{9+}$  τετράεδρα. Με κίτρινη γραμμή τονίζεται η κοινή πλευρά. Επίσης με ροζ χρώμα δίνεται έμφαση στο σχηματισμό των τετραέδρων και των τριγώνων της ένωσης) και (β) έμφαση στην τοποθέτηση των μεταλλοϊόντων σε δύο επίπεδα (Με γαλάζιο χρώμα παρουσιάζονται τα δύο επίπεδα της ένωσης).

Η περιφερειακή υποκατάσταση κάθε ιόντος  $Ni^{II}$  συμπληρώνεται από δύο  $\mu_2^-O_2CCH_3$  υποκαταστάτες και μια άλκοξυ ομάδα ενός  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}$  υποκαταστάτη που το συνδέουν με τα δυο γειτονικά ιόντα  $Mn^{III}$ , καθώς επίσης και από δύο τερματικά μόρια πυριδίνης. Η οκταεδρική γεωμετρία κάθε ιόντας  $Mn^{II}$  συμπληρώνεται από ένα  $\eta^2:\eta^2:\mu_3^-O_2CCH_3$  κι ένα *syn-syn*  $\mu_2^-O_2CCH_3$  υποκαταστάτες, δύο  $\mu_2-O$  άτομα δύο διαφορετικών  $\eta^2:\eta^2-\mu_3\text{-pd}$  υποκαταστατών και ένα ιόν  $Br^-$ . Τέλος, η περιφερειακή υποκατάσταση του δομικού πυρήνα συμπληρώνεται από δύο  $\mu_3^-OCH_3$  και δύο  $\mu_2^-OCH_3$ , που γεφυρώνουν τρία ή δύο ιόντα  $Mn^{III}$ , αντίστοιχα. Μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανέρωσε πως ο δομικός πυρήνας της ένωσης [23] εμφανίζεται πρώτη φορά στη χημεία του Mn ή του Ni.

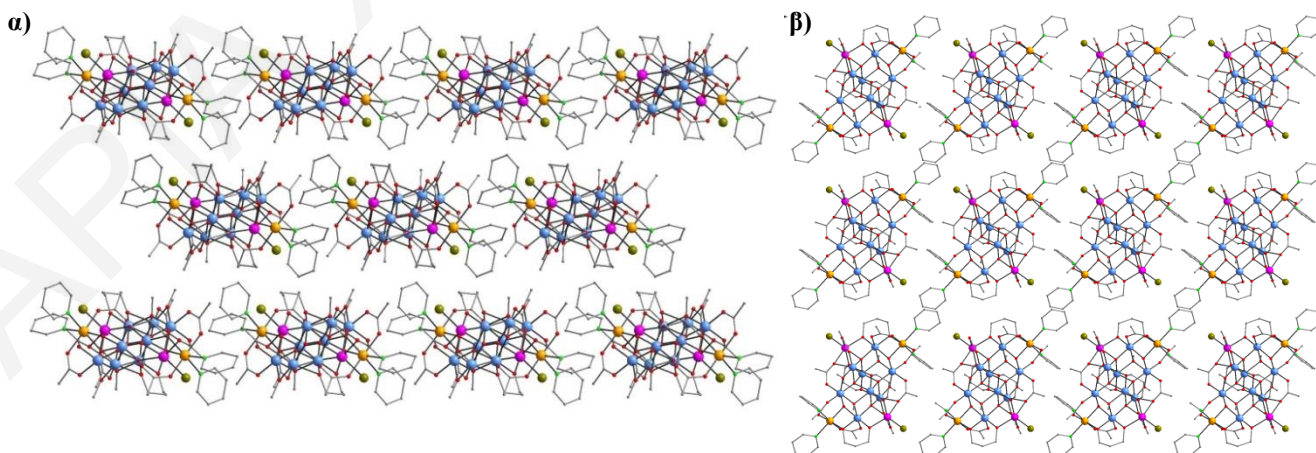
Οι τέσσερις  $\eta^2:\eta^2:\mu_3\text{-pd}$  υποκαταστάτες γεφυρώνουν τα μεταλλοϊόντα ως εξής: δύο από αυτούς γεφυρώνουν ένα ιόν  $Mn^{III}$  με ένα ιόν  $Mn^{II}$  και ένα ιόν  $Ni^{II}$ , ενώ οι άλλοι δύο εντάσσονται με δύο ιόντα  $Mn^{III}$  και ένα ιόν  $Mn^{II}$ . Οι οκτώ οξικοί υποκαταστάτες εντάσσονται στο μόριο μέσω δύο διαφορετικών τρόπων: (α) έξι από αυτούς γεφυρώνουν ένα ιόν  $Mn^{III}$  με ένα ιόν  $Ni^{II}$  ή δύο ιόντα  $Mn^{III}$  με το συνηθισμένο *syn-syn*- $\mu_2$  τρόπο ένταξης, (β) οι υπόλοιποι δύο γεφυρώνουν κάθε ιόν  $Mn^{II}$  με δύο ιόντα  $Mn^{III}$  με  $\eta^2:\eta^1:\mu_3-O_2CCH_3$  τρόπο ένταξης. Ο βαθμός πρωτονίωσης των περιφερειακών υποκαταστατών και ειδικότερα η πλήρης απόπρωτονίωση των  $CH_3CO_2^-$  και  $pd^{2-}$  υποκαταστατών, προσδιορίστηκε από (α) τα μήκη

δεσμών (Mn-O και C-O), (β) υπολογισμούς BVS των ατόμων οξυγόνου των υποκαταστατών (πίνακας 3.6-2) και (γ) την ισοστάθμιση φορτίων των ενώσεων.



**Σχήμα 3.6-4:** Τρόποι ένταξης των  $CH_3CO_2^-$  και των  $pd^2$  υποκαταστατών για την ένωση [23].

Μια προσεκτική εξέταση του τρόπου που διευθετείται η ένωση στο χώρο φανερώνει ότι τα μόρια διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους (σχήμα 3.6-5). Παρά το γεγονός ότι τα μόρια στον κρύσταλλο βρίσκονται πολύ κοντά το ένα με το άλλο, με τη μικρότερη απόσταση μεταξύ των μεταλλοϊόντων δύο γειτονικών μορίων να είναι ίση με 7.55 Å δε διαπιστώθηκε η ύπαρξη διαμοριακών δεσμών υδρογόνου που να συνδέουν γειτονικές πλειάδες της [23].



**Σχήμα 3.6-5:** Απεικόνιση της παράλληλης διευθέτησης της ένωσης [23] στον κρύσταλλο ως προς ως προς (α) τον άξονα b και (β) τον άξονα c.

Πίνακας 3.6-2: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [23].

BVS			BVS		
Baθμός πρωτ.			Baθμός πρωτ.		
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			pd <sup>2-</sup>		
O2	1.907	O <sup>2-</sup>	O1	1.877	O <sup>2-</sup>
O3	1.873	O <sup>2-</sup>	O5	1.916	O <sup>2-</sup>
O4	2.044	O <sup>2-</sup>	O9	1.908	O <sup>2-</sup>
O6	1.914	O <sup>2-</sup>	O10	1.802	O <sup>2-</sup>
O7	2.069	O <sup>2-</sup>	<b>μ<sub>4</sub>-O</b>		
O13	1.964	O <sup>2-</sup>	O8	1.985	O <sup>2-</sup>
O14	1.896	O <sup>2-</sup>	O12	1.986	O <sup>2-</sup>
O16	1.932	O <sup>2-</sup>	<b>μ<sub>3</sub>-OH</b>		
<b>μ<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub></b>			O15	1.244	OH
O11	1.945	O <sup>2-</sup>			
O17	1.952	O <sup>2-</sup>			

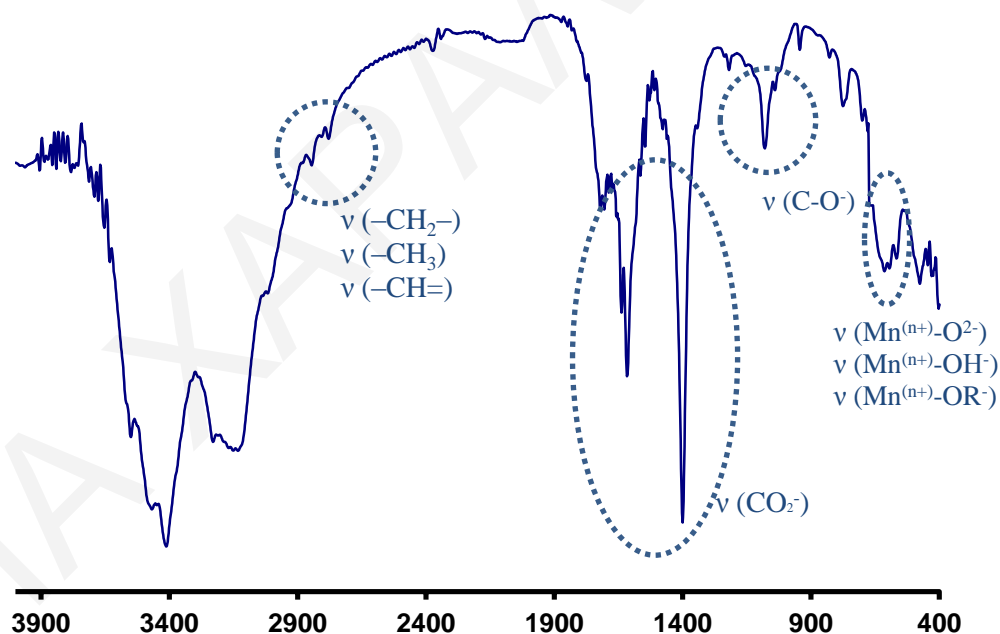
Πίνακας 3.6-3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [23].

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(4)	3.159(2)	Mn(3)-O(11)	1.909(3)
Mn(1)-Mn(2)	3.1908(9)	Mn(3)-O(12)	1.915(3)
Mn(2)-Mn(5)	3.0509(9)	Mn(3)-O(13)	1.928(3)
Mn(2)-Mn(5)	3.0559(9)	Mn(3)-O(14)	1.957(3)
Mn(2)-Mn(3)	3.083(2)	Mn(3)-O(17)	2.165(3)
Mn(2)-Mn(2)	3.210(2)	Mn(3)-O(15)	2.244(3)
Mn(2)-Mn(4)	3.227(2)	Mn(4)-O(5)	1.882(3)
Mn(3)-Mn(5)	2.979(2)	Mn(4)-O(1)	1.893(3)
Mn(4)-Ni(1)	3.013(2)	Mn(4)-O(8)	1.939(3)
Mn(5)-Mn(3)	2.979(2)	Mn(4)-O(15)	1.964(3)
Ni(1)-N(1)	2.122(5)	Mn(4)-O(3)	2.173(3)
Mn(1)-O(5)	2.150(3)	Mn(4)-O(11)	2.348(3)
Mn(1)-O(6)	2.156(3)	Mn(5)-O(17)	1.888(3)
Mn(1)-O(9)	2.184(3)	Mn(5)-O(8)	1.913(3)
Mn(1)-O(8)	2.249(3)	Mn(5)-O(16)	1.917(3)
Mn(1)-O(7)	2.309(3)	Mn(5)-O(12)	1.935(3)
Mn(1)-Br(1)	2.5336(9)	Mn(5)-O(10)	2.220(3)
Mn(2)-O(9)	1.870(3)	Mn(5)-O(7)	2.315(4)
Mn(2)-O(10)	1.892(3)	Ni(1)-O(2)	2.034(3)
Mn(2)-O(8)	1.967(3)	Ni(1)-O(4)	2.080(3)
Mn(2)-O(12)	1.972(3)	Ni(1)-O(15)	2.084(3)
Mn(2)-O(12)	2.210(3)	Ni(1)-O(1)	2.098(3)
Mn(2)-O(11)	2.246(3)	Ni(1)-N(2)	2.106(4)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [23] παρατίθενται στον πίνακα Π5-1 του παραρτήματος Ι.

### 3.6.1.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [23] με φασματοσκοπία υπερόθρου

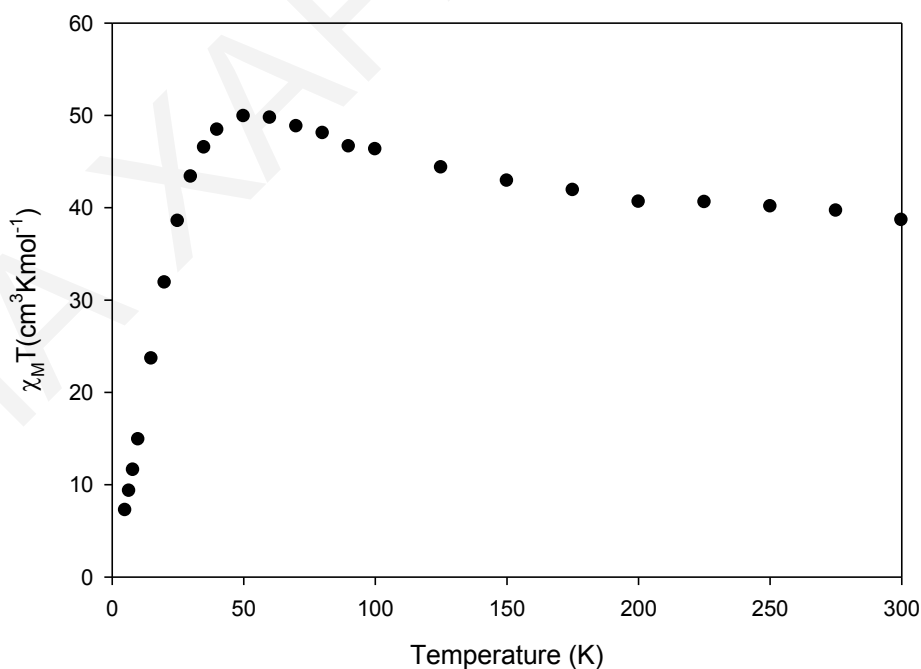
Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.6-6, η ένωση εμφανίζει στους 1616 και 1400  $\text{cm}^{-1}$  δύο κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της  $\text{COO}^-$  ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης) των οξικών υποκαταστατών. Παράλληλα παρατηρούνται στους 2845 και 2779  $\text{cm}^{-1}$  δύο κορυφές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης των δεσμών  $\text{C-H}$  των ομάδων  $-\text{CH}_2-$  των προπανοδιολικών υποκαταστατών,  $-\text{CH}_3$  των  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  και  $\text{CH}_3\text{O}^-$  υποκαταστατών και  $-\text{CH}=\text{}$  των αρωματικών δακτυλίων των μορίων πυριδίνης. Επίσης, η κορυφή στους 1085  $\text{cm}^{-1}$  η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού  $\text{C-O}$  αποτελεί μια ένδειξη της ύπαρξης μορίων προπανοδιόλης στην ένωση αν και η συγκεκριμένη κορυφή οφείλεται επίσης και στις μέθοξυ ομάδες που υπάρχουν στην ένωση. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 524-675  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των δεσμών  $\text{Mn}^{n+}-\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Mn}^{n+}-\text{OH}^-$  και  $\text{Mn}^{n+}-\text{OR}^-$  (των  $\text{H}_2\text{pd}$  και  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ).



**Σχήμα 3.6-6:** Φάσμα υπερόθρου για την ένωση [23].

### 3.6.1.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [23]

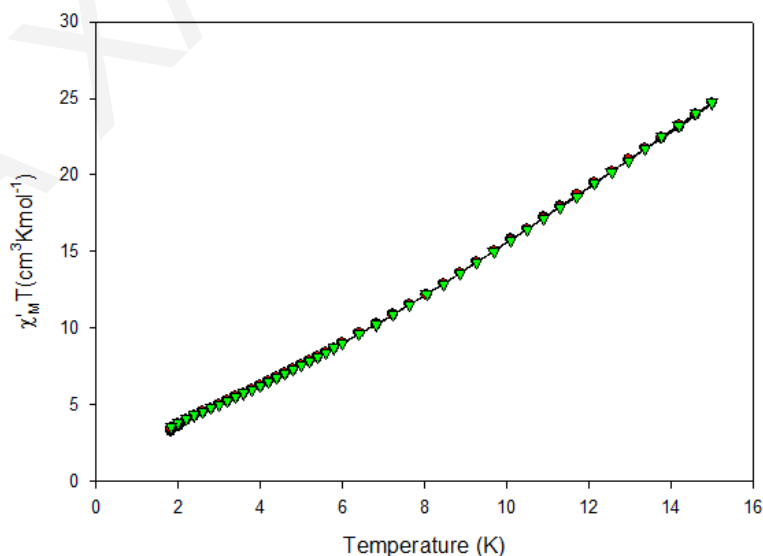
Σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [23] πραγματοποιήθηκαν dc μελέτες, παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1T σε περιοχή θερμοκρασιών 5 - 300 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει της  $T$  που φαίνεται στο σχήμα 3.6-7. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  για την ένωση αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας, από την τιμή  $38.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 300 K στην τιμή  $48.98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 50K και έπειτα μειώνεται απότομα μέχρι τη τιμή  $7.22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 5 K. Να σημειωθεί ότι η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  που υπολογίστηκε για  $8 \text{ Mn}^{\text{III}}$  ( $S=2, g=2$ ),  $2 \text{ Mn}^{\text{II}}$  ( $S=5/2, g=2$ ) και  $2 \text{ Ni}^{\text{II}}$  ( $S=1, g=2.2$ ) μη αλληλεπιδρώντα ιόντα, βρέθηκε ίση με  $35.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Το σχήμα της καμπύλης  $\chi_M T$  ως προς  $T$  φανερώνει την ύπαρξη ανταγωνιστικών αντισιδηρομαγνητικών και σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο μόριο, αφού από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι το  $\chi_M T$  αρχικά αυξάνεται ελαφρώς (300K - 50K) με μείωση της θερμοκρασίας ενώ στη συνέχεια μειώνεται απότομα σε θερμοκρασίες μικρότερες από τους 50K. Η τιμή του  $\chi_M T$  σε χαμηλές θερμοκρασίες κατευθύνεται προς την τιμή  $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , γεγονός που φανερώνει ότι η τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση είναι πολύ μικρή ή ενδεχομένως και μηδενική.



**Σχήμα 3.6-7:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση [23], υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

Προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα για την τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει του πεδίου ( $H$ ) και της θερμοκρασίας ( $T$ ), σε περιοχή μαγνητικού πεδίου 0.1 – 7.0 T και θερμοκρασιών 1.8 – 10 K. Έγιναν προσπάθειες προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση του λογισμικού *MAGNET* (περιγράφηκαν συνοπτικά προηγουμένως κάποιες παραδοχές που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα). Παρόλα αυτά η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων δεν έγινε εφικτή. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται i) στην ύπαρξη κατοικημένων διεγερμένων καταστάσεων ακόμα και σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες, κάτι που είναι αναμενόμενο για μεγάλες πολυμεταλλικές πλειάδες, ii) στην ύπαρξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων οι οποίες δεν συμπεριλαμβάνονται στο μοντέλο προσομοίωσης.<sup>[56,180-181]</sup>

Έτσι, για να προσδιοριστεί η τιμή του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση για την ένωση πραγματοποιήθηκαν ac μελέτες παρουσία εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου έντασης 3.5 G. Τα «εντός φάσης» διαγράμματα για την ένωση στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (σχήμα 3.6-8), εμφανίζουν μείωση της τιμής του  $\chi_M T$  με μείωση της θερμοκρασίας. Η προέκταση των δεδομένων  $\chi_M T$  από τη θερμοκρασία ~7.0 K στους 0 K, δίνει μία πολύ κοντά στο 0  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ , γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η ένωση έχει πολύ μικρή τιμή σπιν στη βασική της κατάσταση  $S_T = 0$  ή  $S_T = 1$ . Τέλος να αναφερθεί ότι η ένωση [23] δεν εμφανίζει εκτός φάσης σήματα στα διαγράμματα της  $\chi_M''$  συναρτήσει της  $T$ , σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1.8 K.



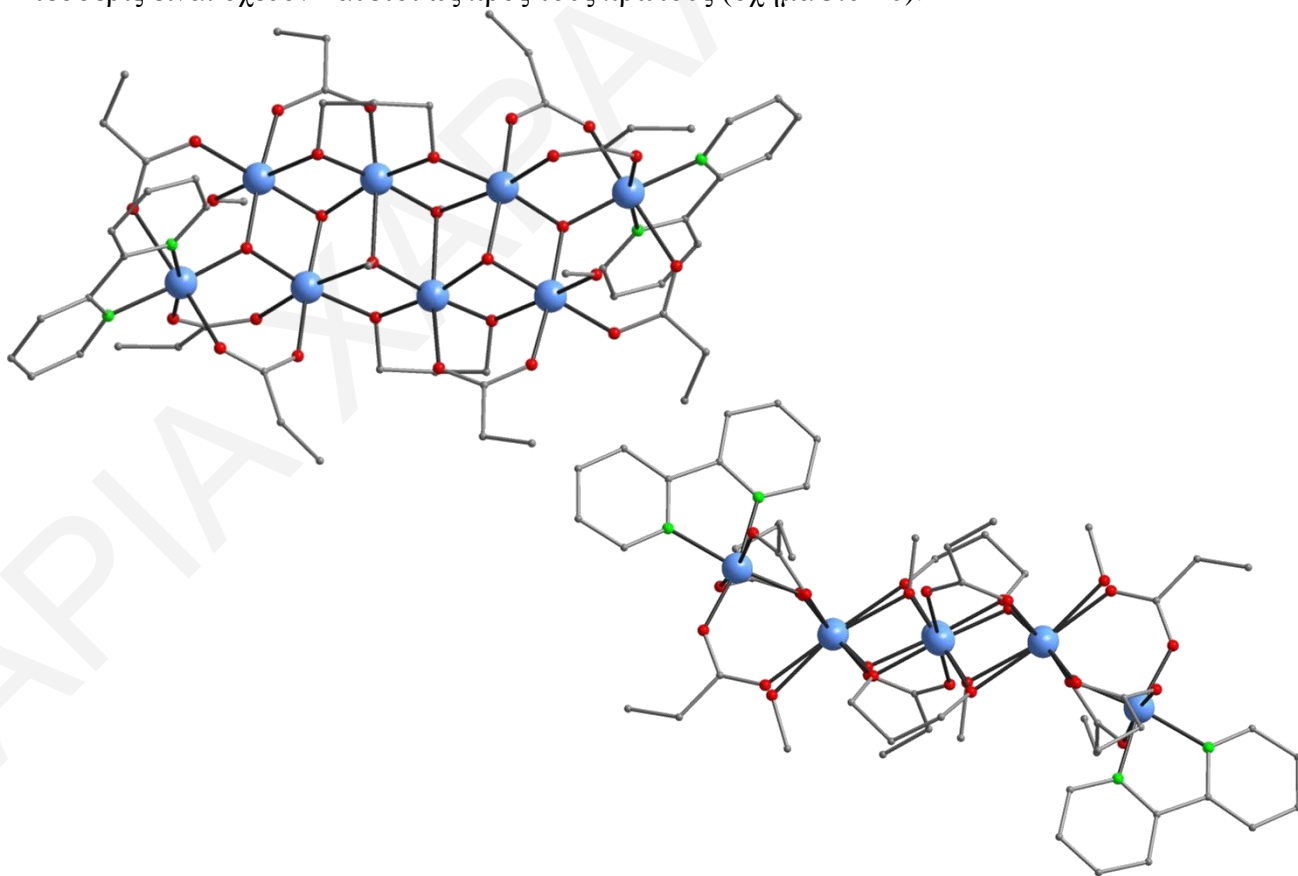
**Σχήμα 3.6-8:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [24] σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνύόμενες συχνότητες.

### 3.6.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [24]

#### 3.6.2.1. Κρυσταλλική Δομή των ενώσεων [24]

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [24] φανέρωσε ότι πρόκειται για μια οκταπυρηνική πλειάδα του Mn που κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου  $P\bar{1}$ . Η ένωση  $[\text{Mn}_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_8(\text{pd})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  έχει δομικό πυρήνα με τοπολογία ράβδου όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6-9. Η οκταπυρηνική πλειάδα είναι θετικά φορτισμένη (+2) με το φορτίο της να αντισταθμίζεται από δύο  $\text{ClO}_4^-$  ανιόντα.

Η ένωση [24] αποτελείται από οκτώ ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , τα οποία εμφανίζουν οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Η οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων Mn προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS<sup>[170]</sup> (πίνακας 3.6-4), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.6-6) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης (O7-Mn1-O14, O1-Mn2-O10, O3-Mn3-O6, O3-Mn4-O9). Τέσσερις από αυτούς τους Jahn-Teller άξονες είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους, ενώ οι άλλοι τέσσερις είναι σχεδόν κάθετοι ως προς τους πρώτους (σχήμα 3.6-10).

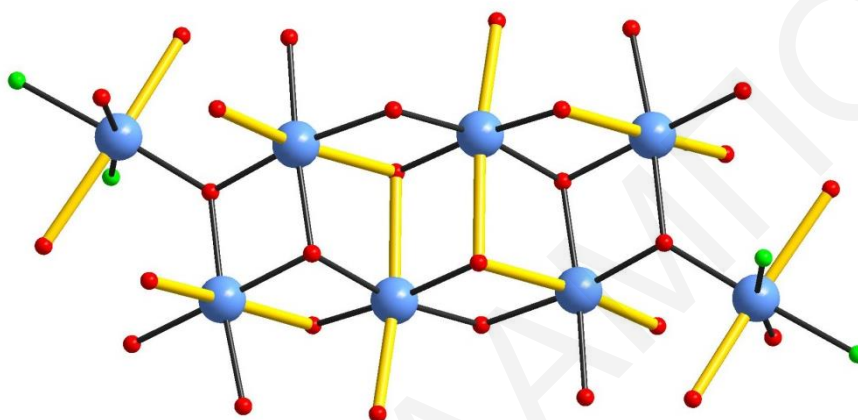


**Σχήμα 3.6-9:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [24].



Πίνακας 3.6-4: Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [24].

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	3.301	<u>3.081</u>	3.135
Mn2	3.175	<u>2.904</u>	3.049
Mn3	3.206	<u>2.933</u>	3.079
Mn4	3.226	<u>2.950</u>	3.097

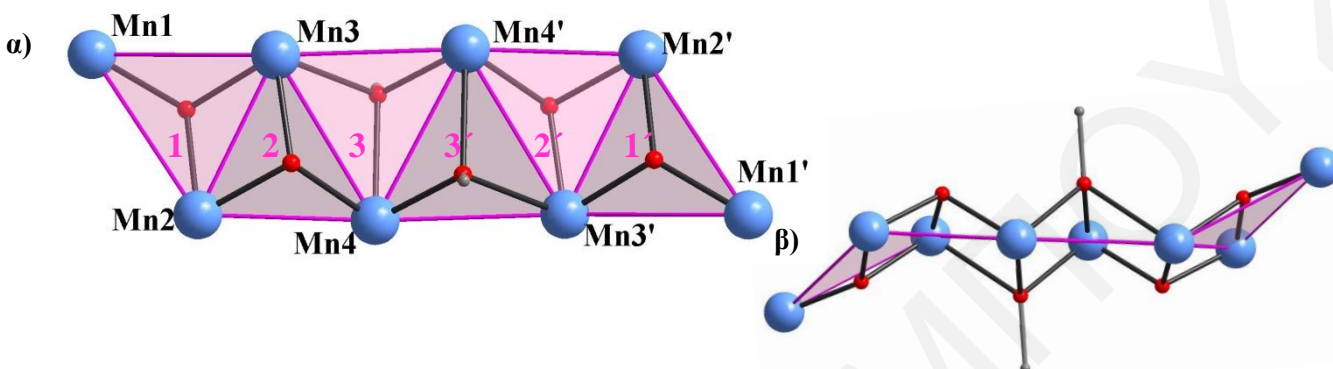


**Σχήμα 3.6-10:** Η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των  $Mn^{III}$  ιόντων της ένωσης [24] (Οι Jahn-Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια).

Ο δομικός πυρήνας της ένωσης [24] αποτελείται από έξι τρίγωνα με κοινές πλευρές, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6-11. Τα τρίγωνα [2] και [3] βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο ενώ τα δύο τρίγωνα [1], βρίσκονται ελαφρώς πάνω και κάτω από το επίπεδο αυτό, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6-11. Στα τρίγωνα [1] και [2], τα τρία ιόντα  $Mn^{III}$  συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας, ενώ στο [3] τα ιόντα  $Mn^{III}$  συνδέονται μέσω μιας  $\mu_3-OCH_3$  ομάδας. Η περιφερειακή υποκατάσταση κάθε τριγώνου [1] ( $[Mn^{III}_3O]^{7+}$ ) συμπληρώνεται από τρεις γεφυρωτικούς  $\mu_2-O_2CH_2CH_3$  υποκαταστάτες, ένα μόριο διπυριδίνης που εντάσσεται χηλικά στο Mn1 και ένα τερματικό μόριο μεθανόλης που εντάσσεται στο Mn2. Η περιφερειακή υποκατάσταση του τριγώνου [2] συμπληρώνεται από ένα γεφυρωτικό  $\mu_2-O_2CH_2CH_3$  υποκαταστάτη και μια  $\mu_2-O$  γέφυρα ενός  $\eta^2:\eta^2:\mu_3-pd$  υποκαταστάτη. Η άλλη άλκοξυ ομάδα του  $\eta^2:\eta^2:\mu_3-pd$  υποκαταστάτη γεφυρώνει δύο ιόντα  $Mn^{III}$  του τριγώνου [3], συνδέοντας έτσι και τα τρίγωνα [2] και [3] μεταξύ τους. Οι δύο προπανοδιολικοί υποκαταστάτες τοποθετούνται πάνω και κάτω από τα τρίγωνα [2] και [3] της ένωσης.

Ο βαθμός πρωτονίωσης των περιφερειακών υποκαταστατών και ειδικότερα η πλήρης αποπρωτονίωση των  $CH_3CH_2CO_2^-$  και των  $pd^{2-}$  ομάδων προσδιορίστηκε από (α) τα μήκη δεσμών (Mn-O και C-O), (β) υπολογισμούς BVS των ατόμων οξυγόνου των υποκαταστατών

(πίνακας 3.6-5) και (γ) ισοστάθμιση φορτίων των ενώσεων. Σημειώνεται ότι οι έξι  $\mu_2$ - $O_2CH_2CH_3$  υποκαταστάτες εντάσσονται με το συνηθισμένο *syn-syn* τρόπο, ενώ οι άλλοι δύο με *skew-syn* τρόπο ένταξης.

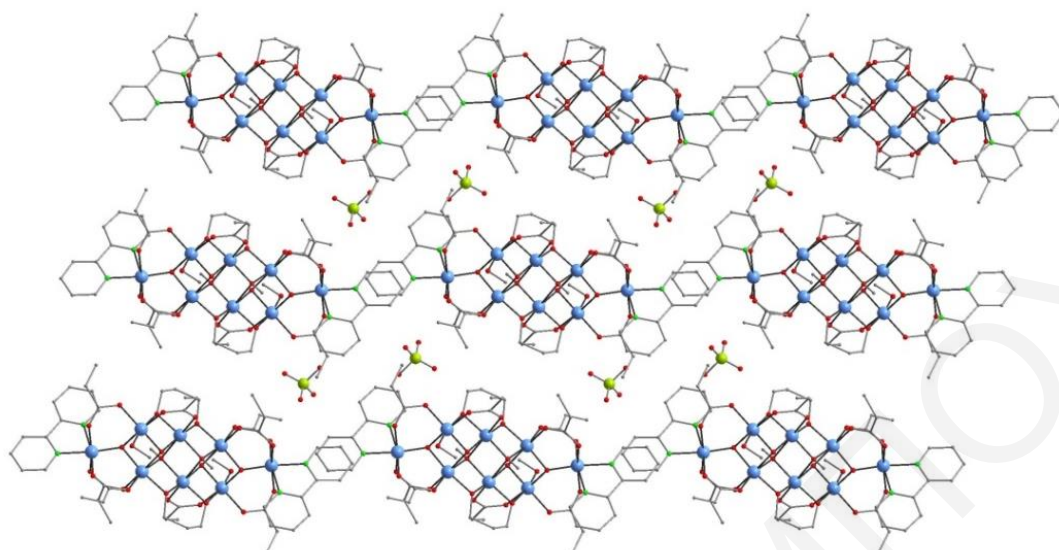


**Σχήμα 3.6-11:** Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης [24] (α) με έμφαση στο σχηματισμό των τριγώνων της ένωσης και (β) από πλάγια όψη (Με ροζ χρώμα παρουσιάζεται ο σχηματισμός των τριγώνων της ένωσης).

**Πίνακας 3.6-5:** Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωση [24]

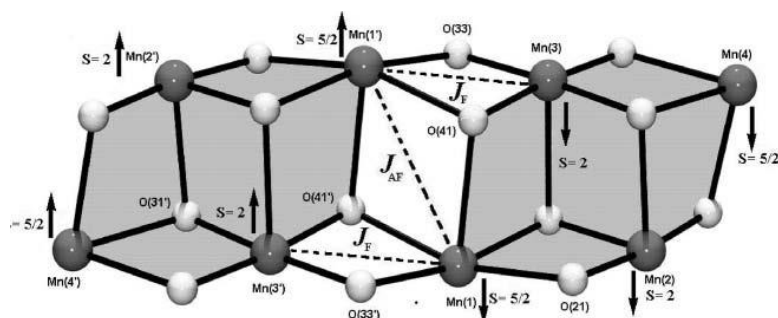
	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
	$CH_3CO_2^-$			$pd^{2-}$	
O5	1.974	$O^{2-}$	O11	1.980	$O^{2-}$
O6	2.053	$O^{2-}$	O12	1.802	$O^{2-}$
O7	1.974	$O^{2-}$	$\mu_4-O$		
O8	2.121	$O^{2-}$	O1	1.994	$O^{2-}$
O9	1.911	$O^{2-}$	O2	1.862	$O^{2-}$
O10	2.145	$O^{2-}$	$\mu_3-OCH_3$		
O13	2.121	$O^{2-}$	O3	1.994	$O^{2-}$
O14	2.029	$O^{2-}$	$CH_3OH$		
			O4	1.120	OH

Μια προσεκτική μελέτη στον τρόπο με τον οποίο πακετάρονται τα μόρια στο χώρο φανερώνει ότι τα μόρια διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους στον κρύσταλλο (σχήμα 3.6-12). Σημειώνεται ότι οι οκταπυρηνικές πλειάδες είναι σχετικά απομακρυσμένες μεταξύ τους, καθώς η μικρότερη απόσταση μεταξύ  $Mn \cdots Mn$  δύο διαφορετικών ενώσεων είναι ίση περίπου με  $8.46\text{\AA}$  και δεν εμφανίζονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου που να συνδέουν γειτονικές  $Mn_8$  πλειάδες.



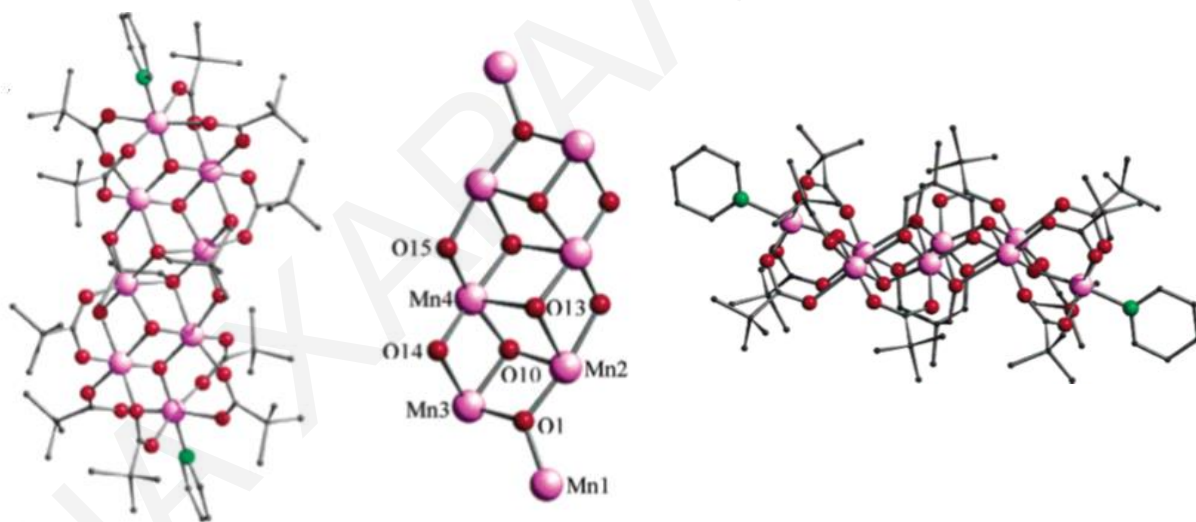
**Σχήμα 3.6-12:** Απεικόνιση της παράλληλης διεύθετης της ένωσης [24] στον κρύσταλλο ως προς τον άξονα *a*.

Μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανέρωσε την ύπαρξη σημαντικού αριθμού οκταπυρηνικών πλειάδων του Mn που παρουσιάζουν διαμόρφωση ράβδου.<sup>[122, 153,198-200]</sup> Η πλειοψηφία των ενώσεων αυτών προέρχονται από τη χρήση τριολών,<sup>[122, 198-200]</sup> ενώ πρόσφατα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία από την ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου και τρεις οκταπυρηνικοί ράβδοι από τη χρήση της 1,3-προπανοδιόλης.<sup>[153]</sup> Οι οξειδωτικές βαθμίδες των ιόντων Mn στις ενώσεις αυτές διαφέρουν, αφού αυτές είναι ενώσεις μικτού σθένους  $Mn^{III}_4Mn^{II}_4$ <sup>[199-200]</sup> ή  $Mn^{III}_6Mn^{II}_2$ <sup>[153]</sup>, ενώ υπάρχει και μια ένωση που αποτελείται από οκτώ ιόντα  $Mn^{III}$ .<sup>[122,198]</sup> Οι ενώσεις μικτού σθένους γενικά έχουν μηδενική τιμή σπιν στη βασική κατάσταση που πιθανόν να προέρχεται από αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο συμμετρικά σχετιζόμενων υπομονάδων της ένωσης,<sup>[153,199-200]</sup> όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6-13 για την ένωση  $[Mn^{III}_4Mn^{II}_4(O_2CC(CH_3)_3)_2(tmp)_2(Htmp)_4Br_4(H_2O)_2] \cdot CH_3CN$  (όπου tmp= 1,1,1- τρις-υδροξυμέθυλ-προπάνιο).<sup>[200]</sup>



**Σχήμα 3.6-13:** Σχηματική αναπαράσταση του προσανατολισμού των σπιν κάθε ιόντος Mn στην ένωση  $[Mn^{III}_4Mn^{II}_4(O_2CC(CH_3)_3)_2(tmp)_2(Htmp)_4Br_4(H_2O)_2] \cdot CH_3CN$ .<sup>[200]</sup>

Η ένωση  $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10}(\text{thme})_2(\text{py})_2]$  ( $\text{thme}^{3-}=1,1,1$ - τρις- υδροξυμέθυλο αιθάνιο) ανήκει στην οικογένεια των ράβδων που περιγράφονται στο υποκεφάλαιο 1.4.2.4.1. Η ένωση αυτή παρουσιάζει όμοιο δομικό πυρήνα με την ένωση [24], με τις βασικότερες διαφορές μεταξύ των δύο ενώσεων να εντοπίζονται (α) στην περιφερειακή υποκατάσταση των τριγώνων που βρίσκονται στις δύο άκρες της ράβδου, όπου στη γνωστή ένωση  $\text{Mn}^{\text{III}}_8$  συμπληρώνεται από τέσσερις  $\mu_2$ - $\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$  υποκαταστάτες και ένα μόριο πυριδίνης σε αντίθεση με την ένωση [24], όπου συμπληρώνεται από τρεις  $\mu_2$ - $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$  υποκαταστάτες και ένα μόριο διπυριδίνης, (β) στην ένταξη δύο  $\eta^2:\eta^2:\eta^3:\mu_4$ - $\text{thme}^{3-}$  γεφυρών στη θέση δύο  $\eta^2:\eta^2:\mu_3$ - $\text{pd}^{2-}$  υποκαταστατών και δύο  $\mu_3$ - $\text{OCH}_3$  γεφυρών της ένωσης [24] και (γ) στην ένταξη  $\mu_2$ - $\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$  υποκαταστατών στη θέση  $\mu_2$ - $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$  γεφυρών στην περιφερειακή υποκατάσταση των κεντρικών τριγώνων. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10}(\text{thme})_2(\text{py})_2]$  παρουσιάζεται στο σχήμα 3.6-14. Αξίζει τέλος να αναφερθεί, ότι η ένωση αυτή παρουσιάζει τιμή του σπίν στη βασική κατάσταση ίση με  $S=6$ ,  $g=1.81$  και  $D=-0.36\text{K}$ . Οι μαγνητικές μελέτες της ένωσης [24] περιγράφονται στη συνέχεια.



**Σχήμα 3.6-14:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής και του δομικού πυρήνα της ένωσης  $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{10}(\text{thme})_2(\text{py})_2]$ .<sup>[122]</sup>

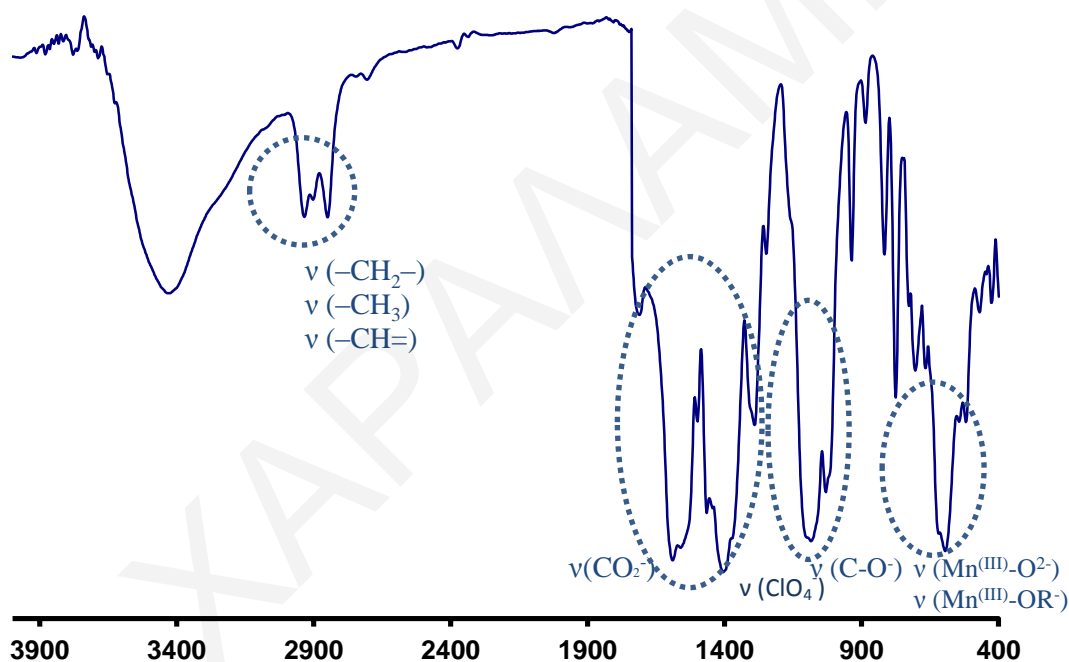
**Πίνακας 3.6-6:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [24]

Μήκη Δεσμών			
Mn(2)-Mn(3)	2.8849(9)	Mn(2)-O(4)	2.232(3)
Mn(2)-Mn(4)	2.9090(8)	Mn(2)-O(12)	2.234(3)
Mn(4)-Mn(3)	3.1032(8)	Mn(3)-O(1)	1.901(2)
Mn(4)-Mn(4)	3.148(2)	Mn(3)-O(2)	1.910(3)
Mn(1)-O(1)	1.828(3)	Mn(3)-O(8)	1.942(3)

Mn(1)-O(5)	1.912(3)	Mn(3)-O(11)	1.962(2)
Mn(1)-N(1)	2.046(3)	Mn(3)-O(6)	2.156(3)
Mn(1)-N(2)	2.059(3)	Mn(3)-O(3)	2.233(3)
Mn(1)-O(7)	2.145(3)	Mn(4)-O(12)	1.880(2)
Mn(1)-O(14)	2.244(3)	Mn(4)-O(3)	1.910(2)
Mn(2)-O(2)	1.863(2)	Mn(4)-O(11)	1.935(3)
Mn(2)-O(1)	1.928(3)	Mn(4)-O(2)	1.959(3)
Mn(2)-O(13)	1.943(3)	Mn(4)-O(9)	2.162(3)
Mn(2)-O(10)	1.966(3)	Mn(4)-O(3)	2.274(3)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [24] παρατίθενται στον πίνακα Π5-2του παραρτήματος I.

### 3.6.2.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [24] με φασματοσκοπία υπερέθρου



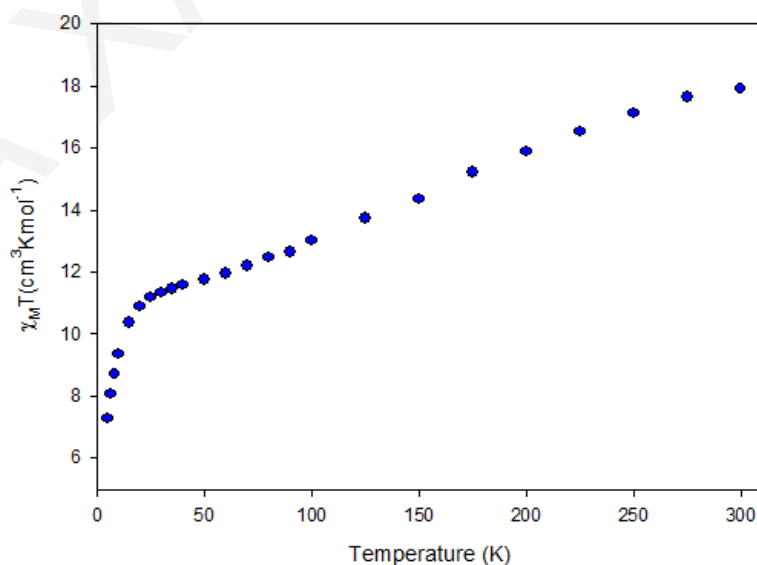
**Σχήμα 3.6-15:** Φάσμα υπερέθρου για την ένωση [24].

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.6-15, η ένωση εμφανίζει στους 1587 και 1411  $\text{cm}^{-1}$  δύο κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της  $\text{COO}^-$  ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης) των προπιονικών υποκαταστατών. Επίσης, παρατηρούνται στους 2930 και 2845  $\text{cm}^{-1}$  δύο κορυφές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης των δεσμών C-H των ομάδων  $-\text{CH}_2-$  και  $-\text{CH}_3$  των προπανοδιολικών και των προπιονικών υποκαταστατών,  $-\text{CH}_3$  των  $\text{m}_3^- \text{OCH}_3$  γεφυρών και των μορίων μεθανόλης και  $-\text{CH}=\text{}$  των αρωματικών δακτυλίων των μορίων διπυριδίνης. Η κορυφή στην περιοχή  $\sim 1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O που απαντάται στα μόρια  $\text{pd}^{2-}$ ,

$\text{OCH}_3$  και  $\text{CH}_3\text{OH}$  στην ένωση. Στην ίδια περίπου περιοχή εμφανίζεται και η κορυφή που οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών  $\text{Cl-O}$  των  $\text{ClO}_4^-$  ανιόντων. Οι δύο αυτές κορυφές επικαλύπτονται μεταξύ τους με αποτέλεσμα να προκύπτει μία ισχυρής έντασης ευρεία κορυφή. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στους  $510\text{-}690\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των δεσμών  $\text{Mn}^{n+}\text{-O}^{2-}$  και  $\text{Mn}^{n+}\text{-OR}^-$  (των  $\text{H}_2\text{pd}$  και  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ).

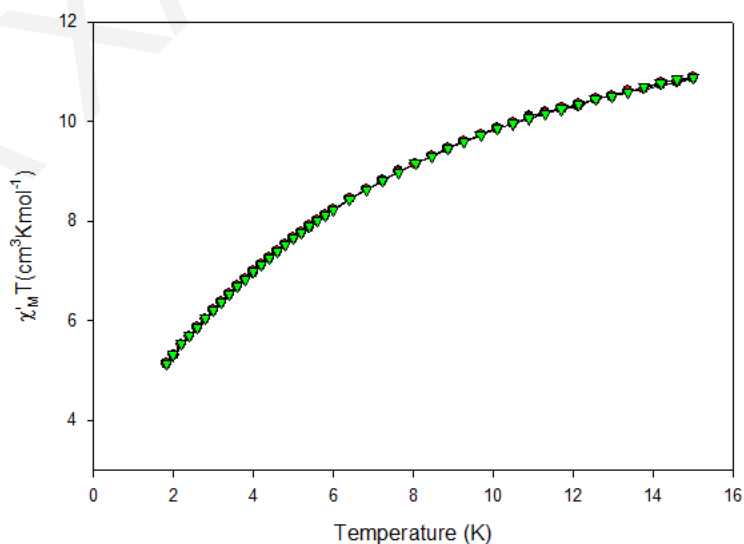
### 3.6.2.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση $[\mathbf{24}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[\mathbf{24}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  πραγματοποιήθηκαν dc μαγνητικές μελέτες παρουσία μαγνητικού πεδίου  $1\text{ kG}$  ( $0.1\text{ T}$ ) σε περιοχή θερμοκρασιών  $5\text{-}300\text{ K}$ . Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα  $\chi_M T$  ως προς  $T$  που φαίνεται στο σχήμα 3.6.-16. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, το γινόμενο  $\chi_M T$  για την ένωση  $[\mathbf{24}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  μειώνεται σταθερά με μείωση της θερμοκρασίας από την τιμή  $17.90\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$  στους  $300\text{ K}$  στην τιμή  $7.27\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$  στους  $5\text{ K}$ . Η τιμή του  $\chi_M T$  που υπολογίστηκε για οκτώ μη αλληλεπιδρώντα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $S=2$ ,  $g=2$ ), είναι ίση με  $24.00\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$ . Η παρατήρηση ότι η αναμενόμενη τιμή του  $\chi_M T$  για οκτώ μη αλληλεπιδρώντα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  είναι μεγαλύτερη από την πειραματική του τιμή, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το γινόμενο  $\chi_M T$  μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας φανερώνει την ύπαρξη κυρίως αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων της ένωσης. Επίσης, η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους  $5\text{ K}$  φανερώνει ότι η ένωση παρουσιάζει τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση ίση με  $S_T \sim 4$ .

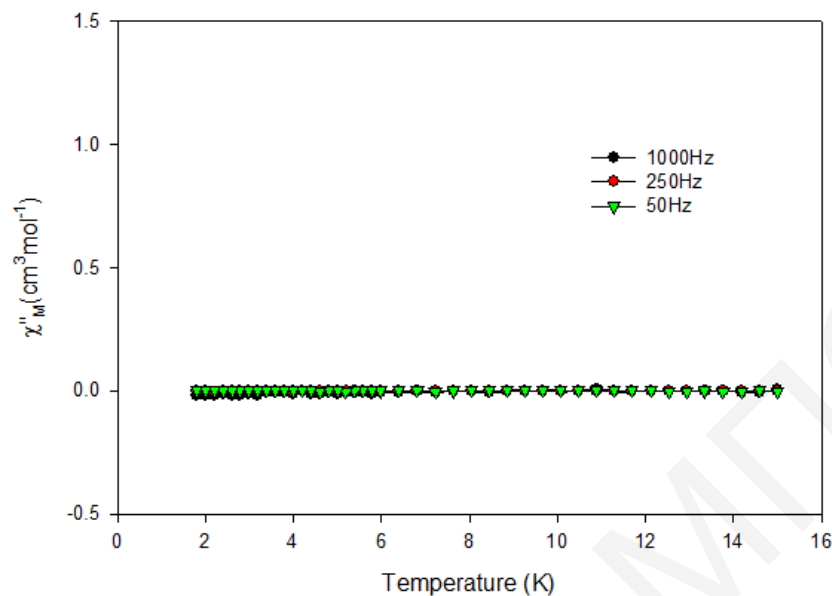


**Σχήμα 3.6-16:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $[\mathbf{24}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης  $0.1\text{ T}$ .

Προκειμένου να προσδιοριστεί η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της μαγνήτισης σε διάφορα μαγνητικά πεδία (0.1-70.00kG) και θερμοκρασίες (1.8-4.0 K). Δυστυχώς δεν έγινε δυνατή η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων πιθανά λόγω ύπαρξης χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων ή/και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ γειτονικών μορίων της [24]. Έτσι, ο προσδιορισμός της τιμής του σπιν στη βασική κατάσταση για την ένωση έγινε με μελέτες της μαγνητικής επιδεικτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ac μελέτες). Κι αυτό γιατί οι ac μελέτες μπορούν να δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα για την τιμή του σπιν του μορίου στη βασική κατάσταση,  $S_T$ , αφού η παρουσία χαμηλής έντασης εναλλασσόμενου πεδίου μπορεί να βοηθήσει στην αποφυγή δυσκολιών που παρουσιάζονται στις dc μελέτες από την παρουσία μαγνητικού πεδίου σχετικά μεγάλης έντασης. Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.6-17), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M' T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρείται ότι το  $\chi_M' T$  ελαττώνεται με σταθερό ρυθμό με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Με προέκταση του πλάτος από τη θερμοκρασία  $T \sim 7$  K στους 0 K, λαμβάνεται μια τιμή ίση περίπου με  $\sim 8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε τιμή της θεμελιώδους κατάστασης σπιν  $S \sim 4$  όπως προτάθηκε και από τις dc μελέτες, αν και είναι αρκετά δύσκολο στη συγκεκριμένη περίπτωση να προσδιοριστεί με βεβαιότητα η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση. Τέλος, να αναφερθεί ότι η ένωση [24]·3H<sub>2</sub>O, δεν παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M'$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), για θερμοκρασίες μεγαλύτερες του 1.8 K (σχήμα 3.6-18).



**Σχήμα 3.6-17:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [24]·3H<sub>2</sub>O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.



**Σχήμα 3.6-18:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi''_M$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[24] \cdot 3H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης  $3.5\text{ G}$  στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

Όπως γίνεται αντιληπτό η μαγνητική συμπεριφορά της ένωσης  $[24]$  παρουσιάζει σημαντικές διαφορές με την ένωση  $[Mn^{III}_8O_4(O_2CC(CH_3)_3)_{10}(thme)_2(py)_2]$ . Η σημαντικότερη από αυτές είναι το γεγονός ότι στην  $[Mn^{III}_8O_4(O_2CC(CH_3)_3)_{10}(thme)_2(py)_2]$  η τιμή της βασικής κατάστασης spin είναι  $S_T=6$  ενώ αυτή για την  $[24]$  είναι  $\sim 4$ . Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι οι δυο ενώσεις έχουν σημαντικές δομικές διαφορές. Η σημαντικότερη από αυτές τις διαφορές είναι η ύπαρξη των  $O_2CC(CH_3)_3$  και  $thme^{3-}$  υποκαταστατών στην  $[Mn^{III}_8O_4(O_2CC(CH_3)_3)_{10}(thme)_2(py)_2]$  αντί των  $O_2CCH_2CH_3$  και  $pd^{2-}$  υποκαταστατών στην  $[24]$ , ενώ παράλληλα οι δύο ενώσεις έχουν και διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά (μήκη δεσμών, γωνίες δεσμών κλπ). Όλες αυτές οι διαφορές οδηγούν σε διαφορετικές τιμές για τις διάφορες αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής με αποτέλεσμα οι δύο ενώσεις να παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές spin στη βασική κατάσταση. Τέλος, η ένωση  $[24]$  δεν παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα, ενώ η γνωστή  $Mn^{III}$  πλειάδα είναι MMM.



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.7:** Ομομεταλλικές  $Mn_x$  και ετερομεταλλικές  $Mn_xM_y$  ( $M= Co, Ni$ ) καρβοξυλάτο πλειάδες

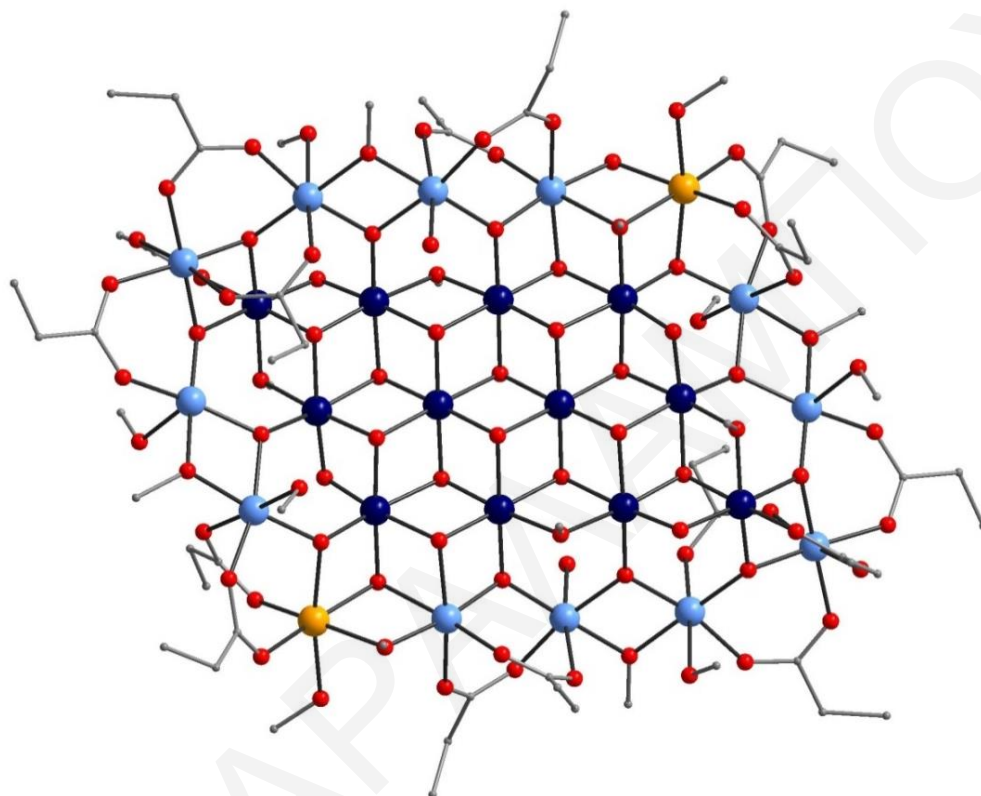
Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο περιγράφεται μια νέα ομομεταλλική  $Mn_x$  και εφτά ετερομεταλλικές πλειάδες  $Mn_xM_y$  ( $M = Co$  ή  $Ni$ ) στις οποίες δεν εντάσσεται κάποιος διολικός ή άλλος χηλικός υποκαταστάτης. Στη συνέχεια συζητούνται οι κρυσταλλικές δομές και τα φάσματα υπερύθρου των οκτώ ενώσεων καθώς και οι μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων [25], [26], [27] και [31]·3CH<sub>3</sub>CN .

### 3.7.1. Χαρακτηρισμός της ένωσης [25]

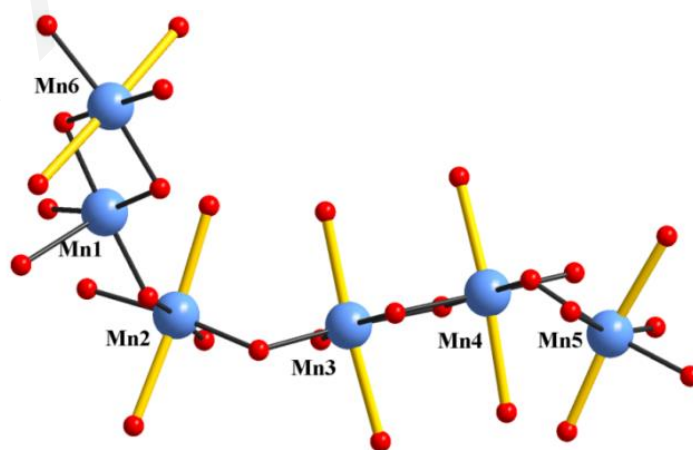
#### 3.7.1.1. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [25]

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [25] που κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου  $P\bar{1}$  αποκαλύπτει ότι είναι μια νέα ετερομεταλλική πλειάδα Μαγγανίου-Νικελίου. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[Mn_{24}Ni_2(\mu_3-O)_{26}(\mu_2-O)_4(\mu_3-OCH_3)_2(\mu_2-OCH_3)_{10}(O_2CCH_2CH_3)_{16}(CH_3OH)_8(H_2O)_2]$ , [25] παρουσιάζεται στο σχήμα 3.7-1. Η ένωση αυτή αποτελείται από δώδεκα ιόντα  $Mn^{IV}$ , δώδεκα ιόντα  $Mn^{III}$  και δύο ιόντα  $Ni^{II}$  όπως υπολογίστηκε από υπολογισμούς BVS<sup>[170,174,175]</sup> (πίνακας 3.7-1), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.7-3) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Ο προσδιορισμός των ιόντων Mn και Ni της ένωσης έγινε με βάση τις παραμέτρους βελτιστοποίησης (παράμετροι R, θερμικές παράμετροι) που προέκυψαν όταν τις θέσεις για τις οποίες υπήρχε ερωτηματικό (αυτές στις οποίες βρίσκονταν κατιόντα με φορτίο 2+) θεωρήθηκε ότι τις κατέχουν ιόντα Mn ή Ni (ελέγχθηκαν όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί) αλλά και από τους υπολογισμούς δεσμού-σθένους (BVS). Η γεωμετρία ένταξης γύρω από όλα τα ιόντα Mn και Ni είναι παραμορφωμένη οκταεδρική, με εξαίρεση το Mn1 που παρουσιάζει γεωμετρία παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας. Όλα τα ιόντα  $Mn^{III}$  με οκταεδρική γεωμετρία, εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης (O33-Mn2-O29, O34-Mn3-O18, O35-Mn4-O43, O36-Mn5-O25 και O42-Mn6-O22) με τους άξονες J-T των Mn2, Mn3, Mn4, Mn5 και Mn6 είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.7-2.

Να σημειωθεί, επίσης, ότι με τη βοήθεια των υπολογισμών BVS για τα άτομα O, υπολογίστηκε ο βαθμός πρωτονίωσης των γεφυρωτικών ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ ,  $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ,  $\mu_2\text{-O}^{2-}$ ,  $\mu_3\text{-OCH}_3^-$  και  $\mu_3\text{-OCH}_2^-$ ) και τερματικών υποκαταστατών ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών φαίνονται στον πίνακα 3.7-2.



**Σχήμα 3.7-5:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [25].



**Σχήμα 3.7-2:** Η διεύθυνση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων  $\text{Mn}^{\text{III}}$  (Mn2- Mn)6 κάθε  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ni}]$  υπομονάδας της ένωσης [25]. (Οι Jahn- Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια).

Πίνακας 3.7-1: Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [25].

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
Mn1	3.10	<u>2.84</u>	2.98	2.40
Mn2	3.28	<u>3.00</u>	3.15	2.54
Mn3	3.26	<u>2.98</u>	3.13	2.52
Mn4	3.24	<u>2.97</u>	3.12	2.51
Mn5	3.23	<u>2.96</u>	3.11	2.50
Mn6	3.16	<u>2.89</u>	3.03	2.44
Mn7	4.13	3.77	<u>3.96</u>	3.19
Mn8	4.24	3.88	<u>4.07</u>	3.28
Mn9	4.18	3.83	<u>4.02</u>	3.24
Mn10	4.15	3.80	<u>3.99</u>	3.21
Mn11	4.08	3.73	<u>3.92</u>	3.16
Mn12	4.15	3.80	<u>3.99</u>	3.21
Ni1	2.78	2.55	2.67	<u>2.15</u>

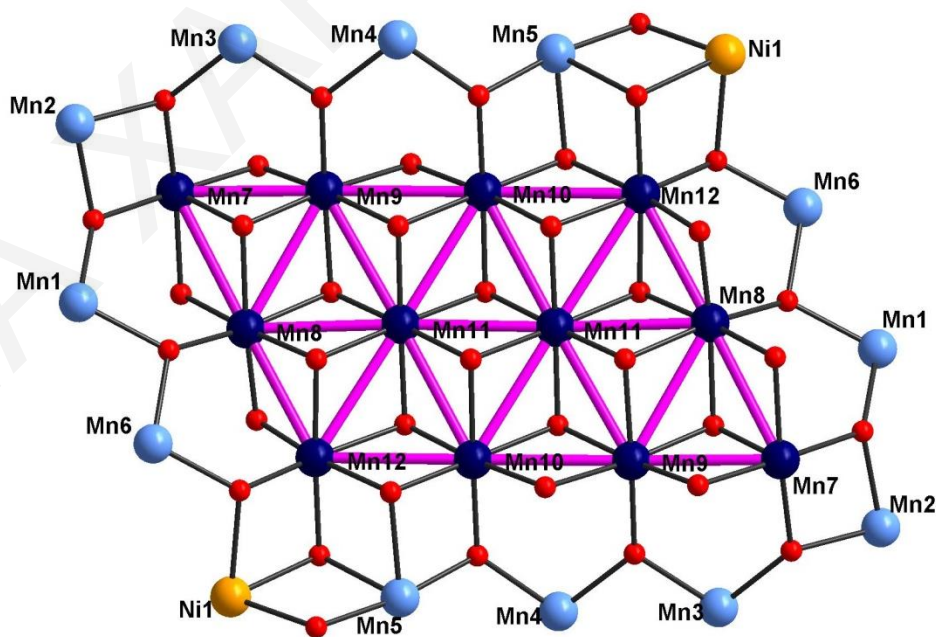
Πίνακας 3.7-2: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [25].

CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			μ <sub>3</sub> -O <sup>2-</sup>			μ <sub>3</sub> -OCH <sub>3</sub>		
BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.	
<b>O27</b>	1.939	O <sup>2-</sup>	<b>O1</b>	1.947	O <sup>2-</sup>	<b>O25</b>	2.087	O <sup>2-</sup>
<b>O28</b>	2.024	O <sup>2-</sup>	<b>O2</b>	1.983	O <sup>2-</sup>	<b>μ<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub></b>		
<b>O29</b>	1.722	O <sup>2-</sup>	<b>O3</b>	2.017	O <sup>2-</sup>	<b>O16</b>	2.032	O <sup>2-</sup>
<b>O30</b>	1.954	O <sup>2-</sup>	<b>O4</b>	1.972	O <sup>2-</sup>	<b>O19</b>	2.229	O <sup>2-</sup>
<b>O31</b>	1.986	O <sup>2-</sup>	<b>O6</b>	1.897	O <sup>2-</sup>	<b>O20</b>	1.990	O <sup>2-</sup>
<b>O32</b>	2.008	O <sup>2-</sup>	<b>O7</b>	1.981	O <sup>2-</sup>	<b>O23</b>	2.063	O <sup>2-</sup>
<b>O33</b>	1.729	O <sup>2-</sup>	<b>O8</b>	1.898	O <sup>2-</sup>	<b>O24</b>	2.081	O <sup>2-</sup>
<b>O34</b>	1.712	O <sup>2-</sup>	<b>O9</b>	1.903	O <sup>2-</sup>	<b>MeOH</b>		
<b>O35</b>	1.613	O <sup>2-</sup>	<b>O10</b>	2.019	O <sup>2-</sup>	<b>O17</b>	1.179	OH
<b>O36</b>	1.883	O <sup>2-</sup>	<b>O11</b>	1.855	O <sup>2-</sup>	<b>O18</b>	1.109	OH
<b>O37</b>	1.902	O <sup>2-</sup>	<b>O12</b>	1.720	O <sup>2-</sup>	<b>O21</b>	1.267	OH
<b>O38</b>	1.823	O <sup>2-</sup>	<b>O13</b>	1.955	O <sup>2-</sup>	<b>O22</b>	1.118	OH
<b>O39</b>	1.764	O <sup>2-</sup>	<b>O15</b>	1.893	O <sup>2-</sup>	<b>H<sub>2</sub>O</b>		
<b>O40</b>	1.874	O <sup>2-</sup>	<b>μ<sub>2</sub>-O<sup>2-</sup></b>			<b>O43</b>	0.247	H <sub>2</sub> O
<b>O41</b>	1.725	O <sup>2-</sup>	<b>O14</b>	1.713	O <sup>2-</sup>			
<b>O42</b>	1.612	O <sup>2-</sup>	<b>O5</b>	1.624	O <sup>2-</sup>			

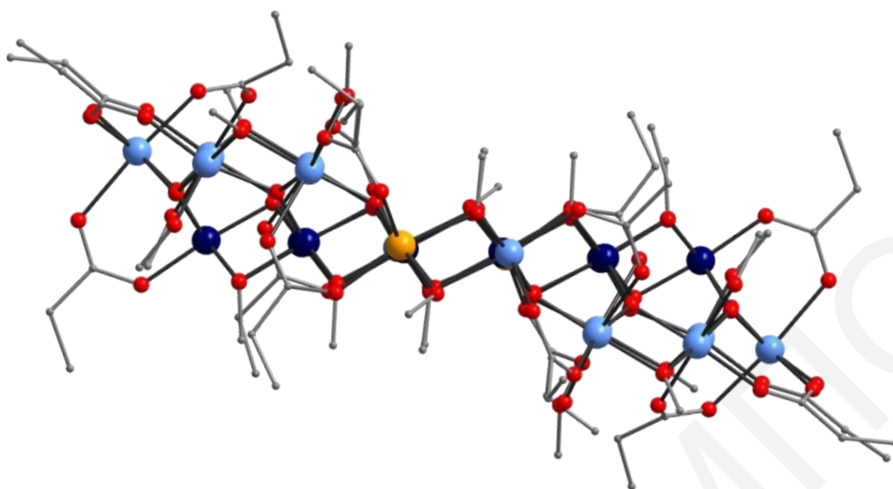
Ο δομικός πυρήνας της ένωσης αποτελείται από ένα [Mn<sup>III</sup><sub>12</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>12</sub>]<sup>16+</sup> δακτύλιο, στον οποίο βρίσκεται εγκλωπωμένο ένα επίπεδο παραλληλόγραμμο [Mn<sup>IV</sup><sub>12</sub>O<sub>12</sub>]<sup>24+</sup> (σχήμα 3.7.-3). Ο εξωτερικός δακτύλιος περιλαμβάνει δύο υπομονάδες τύπου [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>Ni<sup>II</sup>], οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω των Ni1 και Mn5 με μια μ<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub> και μια μ<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub> γέφυρες. Τα μεταλλοίοντα σε κάθε υπομονάδα συνδέονται μεταξύ τους ανά ζεύγη ως εξής: τα ζεύγη Ni1-Mn6, Mn2-Mn3, Mn4-Mn5 συνδέονται μέσω δύο μ<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> υποκαταστατών και μιας μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup> γέφυρας, τα ζεύγη Mn6-Mn1, Mn3-Mn4 γεφυρώνονται μέσω μιας μ<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub> και μιας

$\mu_3\text{-O}^{2-}$  ομάδας ενώ το ζεύγος Mn1-Mn2 συνδέεται μέσω ενός  $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$  και μίας  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  ομάδων. Η περιφερειακή υποκατάσταση κάθε υπομονάδας συμπληρώνεται από τερματικώς ενταγμένα μόρια διαλύτη και συγκεκριμένα τέσσερα μόρια  $\text{CH}_3\text{OH}$  (εντάσσονται στα Ni1, Mn1, Mn3 και Mn6) κι ένα  $\text{H}_2\text{O}$  (εντάσσεται στο Mn4). Ο εξωτερικός δακτύλιος είναι ελλειψοειδής ενώ τα μεταλλοϊόντα δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο αλλά τοποθετούνται σε τρία επίπεδα όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7-4.

Στο εσωτερικό του δεκατετραπυρηνικού δακτυλίου εγκολλώνεται μία επίπεδη  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_{12}\text{O}_{12}]^{24+}$  υπομονάδα, η οποία εμφανίζει δομή πλέγματος (grid)  $4 \times 3$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7-3. Τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  στο πλέγμα συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δώδεκα  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  ατόμων, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό δώδεκα τριγώνων  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{O}]^{10+}$  τα οποία μοιράζονται γωνιές μεταξύ τους. Τα τρίγωνα Mn8-Mn9-Mn11, Mn8-Mn11-Mn12, Mn9-Mn10-Mn11, Mn11-Mn10-Mn11, Mn12-Mn11-Mn10 και τα συμμετρικά τους μοιράζονται μεταξύ τους δύο πλευρές ενώ τα δύο τρίγωνα Mn7-Mn8-Mn9 μοιράζονται μια πλευρά με τα γειτονικά τους τρίγωνα. Περιφερειακά τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  της εσωτερικής υπομονάδας συνδέονται μέσω δύο  $\mu_2\text{-O}_2^-$  και τεσσάρων  $\mu_2\text{-OCH}_3$  γεφυρών, καθώς επίσης και μέσω δεκατεσσάρων  $\mu_3\text{-O}^{2-}$ , δύο  $\mu_3\text{-OCH}_3$  και δύο  $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$  υποκαταστατών, οι οποίοι συνδέουν και το εσωτερικό πλέγμα με τον εξωτερικό δακτύλιο.

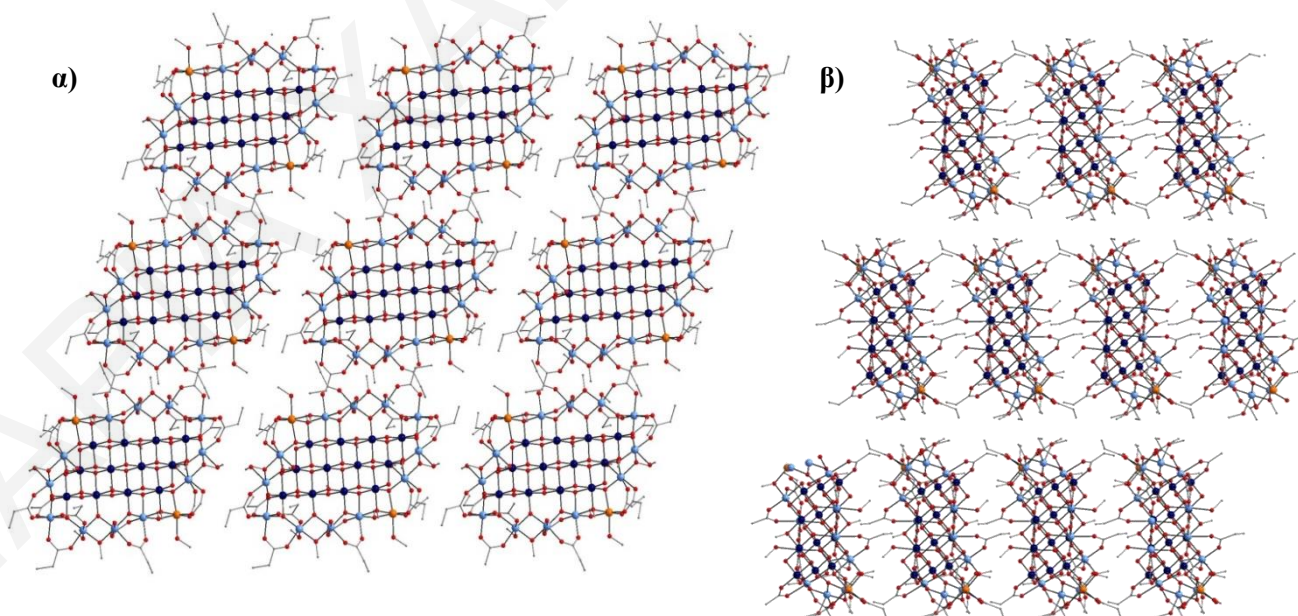


**Σχήμα 3.7- 3:** Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης [25]. (Με τις ροζ χρώματος γραμμές δίνεται έμφαση στο σχηματισμό των 12 τριγώνων  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{O}]^{4+}$  της κεντρικής υπομονάδας που εμφανίζει τοπολογία  $4 \times 3$  επίπεδου πλέγματος).



**Σχήμα 3.7-4:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [25] με έμφαση στο σχηματισμό ανακλίντρου.

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου κρυστάλλωσης του μορίου [25] στο χώρο φανερώνει ότι τα μόρια πακετάρονται παράλληλα μεταξύ τους. Σημειώνεται ότι μεταξύ των μορίων δεν αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου ή άλλες υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις, παρά το γεγονός ότι οι γειτονικές πλειάδες βρίσκονται σχετικά κοντά μεταξύ τους όπως φαίνεται από τη μικρότερη απόσταση  $Mn \cdots Mn$  μεταξύ δύο γειτονικών ομάδων που είναι αρκετά μικρή, περίπου 7.30 Å.



**Σχήμα 3.7-5:** Απεικόνιση της παράλληλης διεύθετης της πλειάδας [25] ως προς (α) τον άξονα  $a$  και ως προς (β) τον άξονα  $b$ .

Μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανέρωσε ότι η ένωση αυτή αποτελεί την τρίτη μεγαλύτερη σε πυρηνικότητα ετερομεταλλική πλειάδα Mn/M, όπου M= 3d μεταλλοϊόν και τη δεύτερη μεγαλύτερη ένωση Mn/Ni.<sup>[62,201]</sup> Να σημειωθεί επίσης ότι ο δομικός πυρήνας της ένωσης [25], που αποτελείται από ένα Mn<sub>12</sub> πλέγμα εγκολλημένο σε ένα Mn<sub>12</sub>Ni<sub>2</sub> δακτύλιο εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία του Mn. Μάλιστα, ο δομικός πυρήνας της εσωτερικής υπομονάδας [Mn<sup>IV</sup><sub>12</sub>O<sub>12</sub>]<sup>24+</sup> της ένωσης, με τοπολογία πλέγματος 3x4 (που αποτελείται μόνο από ιόντα Mn<sup>IV</sup>) εμφανίζεται πρώτη φορά στη χημεία πολυμεταλλικών πλειάδων. Έτσι, η ένωση αυτή εκτός από την πυρηνικότητα της και την αισθητική της ομορφιά εμφανίζει ενδιαφέρον και ως προς την πρωτοτυπία του δομικού της πυρήνα. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο ότι η ένωση αυτή περιλαμβάνει δύο υπομονάδες με τοπολογίες που έχουν προσελκύσει σημαντικότερο ερευνητικό ενδιαφέρον από φυσικούς, χημικούς και ερευνητές που δραστηριοποιούνται στην περιοχή της επιστήμης υλικών, έναν μοριακό δακτύλιο και ένα μοριακό πλέγμα. Τέλος, δεδομένου ότι η μέση οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων Mn που περιέχει είναι αρκετά υψηλή (3.5), και ότι η ένωση δεν περιέχει χηλικούς υποκαταστάτες θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ιόντων Mn υψηλής οξειδωτικής βαθμίδας σε διάφορες αντιδράσεις. Μάλιστα δεδομένης της σπανιότητας ενώσεων πηγών Mn υψηλής οξειδωτικής βαθμίδας, η ένωση αυτή θα μπορούσε να αποτελέσει μια ιδιαίτερα ελκυστική ένωση για χρήση στη σύνθεση νέων ομομεταλλικών και ετερομεταλλικών πλειάδων.

**Πίνακας 3.7-3:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [25].

Μήκη Δεσμών			
Ni(1)-Mn(12)	2.9884(9)	Mn(3)-O(32)	1.965(3)
Mn(1)-Mn(6)	2.9769(9)	Mn(3)-O(34)	2.174(4)
Mn(2)-Mn(7)	2.799(2)	Mn(3)-O(18)	2.260(4)
Mn(3)-Mn(4)	2.9436(9)	Mn(4)-O(10)	1.881(3)
Mn(5)-Mn(10)	2.860(2)	Mn(4)-O(7)	1.898(3)
Mn(5)-Mn(12)	3.0655(9)	Mn(4)-O(19)	1.916(3)
Mn(7)-Mn(9)	2.7540(9)	Mn(4)-O(37)	1.940(3)
Mn(7)-Mn(8)	2.8955(9)	Mn(4)-O(43)	2.249(4)
Mn(8)-Mn(12)	2.7302(9)	Mn(4)-O(35)	2.267(4)
Mn(8)-Mn(11)	2.8533(8)	Mn(5)-O(20)	1.863(3)
Mn(8)-Mn(9)	2.9121(9)	Mn(5)-O(10)	1.899(3)
Mn(9)-Mn(11)	2.8783(9)	Mn(5)-O(12)	2.013(3)
Mn(9)-Mn(10)	2.9232(9)	Mn(5)-O(36)	2.028(3)
Mn(10)-Mn(11)	2.8610(9)	Mn(5)-O(38)	2.058(4)
Mn(10)-Mn(11)	2.8703(9)	Mn(5)-O(25)	2.192(3)
Mn(10)-Mn(12)	2.9170(9)	Mn(6)-O(15)	1.843(3)
Mn(10)-Mn(9)	2.9232(9)	Mn(6)-O(1)	1.944(3)

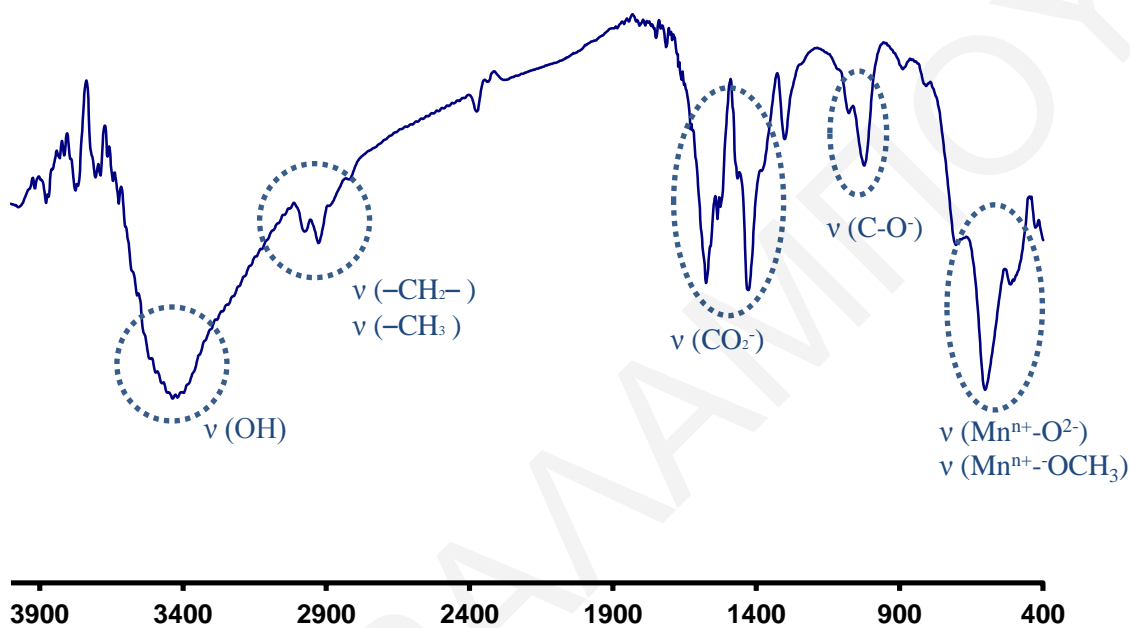
Mn(11)-Mn(11)	2.854(2)	Mn(6)-O(16)	1.956(3)
Mn(11)-Mn(12)	2.8980(9)	Mn(6)-O(40)	1.967(4)
Mn(1)-O(2)	1.864(3)	Mn(6)-O(42)	2.238(3)
Mn(1)-O(1)	1.886(3)	Mn(6)-O(22)	2.242(3)
Mn(1)-O(16)	1.922(3)	Mn(7)-O(5)	1.825(3)
Mn(1)-O(27)	1.939(3)	Mn(7)-O(3)	1.883(3)
Mn(1)-O(17)	2.170(3)	Mn(7)-O(4)	1.893(3)
Mn(2)-O(3)	1.883(3)	Mn(7)-O(2)	1.926(3)
Mn(2)-O(2)	1.885(3)	Mn(7)-O(30)	1.950(3)
Mn(2)-O(31)	1.950(3)	Mn(7)-O(23)	1.963(3)
Mn(2)-O(28)	1.957(3)	Mn(8)-O(14)	1.799(3)
Mn(2)-O(33)	2.143(4)	Mn(8)-O(1)	1.869(3)
Mn(2)-O(29)	2.250(3)	Mn(8)-O(13)	1.900(3)
Mn(3)-O(3)	1.889(3)	Mn(8)-O(23)	1.922(3)
Mn(3)-O(19)	1.905(3)	Mn(8)-O(6)	1.939(3)
Mn(3)-O(7)	1.907(3)	Mn(8)-O(4)	1.953(3)
Mn(9)-O(5)	1.829(3)	Mn(11)-O(11)	1.921(3)
Mn(9)-O(4)	1.875(3)	Mn(11)-O(9)	1.922(3)
Mn(9)-O(24)	1.933(3)	Mn(11)-O(13)	1.926(3)
Mn(9)-O(6)	1.935(3)	Mn(12)-O(14)	1.815(3)
Mn(9)-O(8)	1.963(3)	Mn(12)-O(15)	1.836(3)
Mn(9)-O(7)	1.872(3)	Mn(12)-O(13)	1.901(3)
Mn(10)-O(12)	1.863(3)	Mn(12)-O(25)	1.921(3)
Mn(10)-O(10)	1.875(3)	Mn(12)-O(11)	1.972(3)
Mn(10)-O(11)	1.894(3)	Mn(12)-O(12)	1.994(3)
Mn(10)-O(9)	1.916(3)	Ni(1)-O(41)	2.001(3)
Mn(10)-O(8)	1.923(3)	Ni(1)-O(39)	2.010(4)
Mn(10)-O(24)	1.942(3)	Ni(1)-O(15)	2.047(3)
Mn(11)-O(8)	1.877(3)	Ni(1)-O(20)	2.059(3)
Mn(11)-O(6)	1.886(3)	Ni(1)-O(21)	2.083(3)
Mn(11)-O(9)	1.917(3)	Ni(1)-O(25)	2.104(3)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [25] παρατίθενται στον πίνακα Π6-1 του παραρτήματος I.

### 3.7.1.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [25] με φασματοσκοπία υπεράθρου

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.7-6, η ένωση εμφανίζει στους 1577 και 1453  $\text{cm}^{-1}$  δύο κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της  $\text{COO}^-$  ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης). Παράλληλα παρατηρούνται στους 2976 και 2914  $\text{cm}^{-1}$  δύο κορυφές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης των δεσμών C-H που απαντώνται στις ομάδες  $-\text{CH}_2-$  και  $-\text{CH}_3$  των προπιονικών υποκαταστατών,  $-\text{CH}_3$  των  $\mu_2\text{-OCH}_3$ ,  $\mu_3\text{-OCH}_3$  και των ενταγμένων μορίων  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Η ύπαρξη μορίων μεθανόλης και των γεφυρωτικών μεθοξυ ομάδων στην ένωση επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής που αποδίδεται στη δόνησης τάσης του δεσμού C-O στους 1022

$\text{cm}^{-1}$ . Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $\sim 532\text{-}680 \text{ cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των δεσμών  $\text{Mn}^{\text{n}+}\text{-O}^{2-}$ , και  $\text{Mn}^{\text{n}+}\text{-OCH}_3$ .



**Σχήμα 3.7-6:** Φάσματα υπέρυθρου για την ένωση [25].

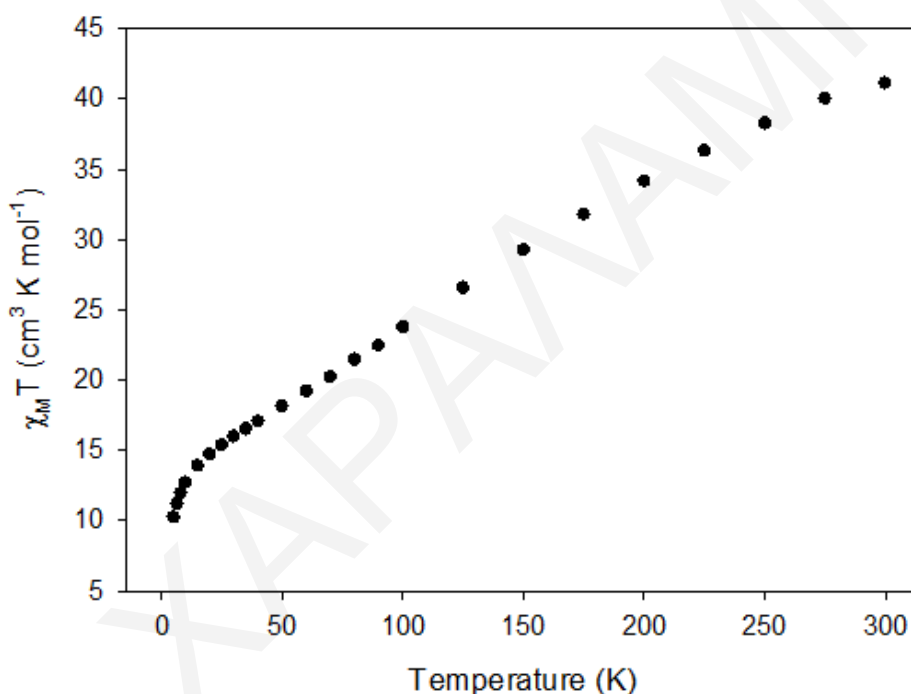
### 3.7.1.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [25]·5H<sub>2</sub>O

Σε κρυσταλλοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [25]·5H<sub>2</sub>O πραγματοποιήθηκαν dc μαγνητικές μελέτες παρουσία μαγνητικού πεδίου 1 kG (0.1 T) σε περιοχή θερμοκρασιών 5-300 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει της  $T$  που φαίνεται στο σχήμα 3.7.-7. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, το γινόμενο  $\chi_M T$  για την ένωση [25]·14H<sub>2</sub>O μειώνεται σταθερά με μείωση της θερμοκρασίας από την τιμή  $41.12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 300 K μέχρι να φτάσει στην τιμή  $14.71 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  στους 20 K και έπειτα μειώνεται πιο απότομα μέχρι την τιμή  $10.23 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  στους 5 K. Η συμπεριφορά αυτή φανερώνει την ύπαρξη κυρίως αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων της ένωσης. Η θεωρητική τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300K, που υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο μοναδικού σπιν για 12 Mn<sup>IV</sup>, 12 Mn<sup>III</sup> και 2 Ni<sup>II</sup> μη αλληλεπιδρώντα ιόντα,  $58.22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  (για Mn<sup>IV</sup> S=3/2, g=2, για Mn<sup>III</sup> S=2, g=2, για Ni<sup>II</sup> S=1, g=2.2). Η τιμή αυτή είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την πειραματική τιμή που



βρέθηκε για το μόριο. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί μια δεύτερη ένδειξη ύπαρξης κυρίως αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο μόριο.

Η τιμή του  $\chi_M T$  στους 5 K, αντιστοιχεί σε τιμή του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση ίση με 4. Η τιμή αυτή υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση που δίνει τη μαγνητική επιδεκτικότητα (τύπος μοναδικού σπιν)  $\chi_M T = [g^2 \cdot S(S+1)]/8$  για  $g=2.0$ . Τέλος, η απότομη μείωση του  $\chi_M T$  που παρατηρείται σε χαμηλές T, οφείλεται σε πιθανά φαινόμενα σχάσης μηδενικού πεδίου (zero-field splitting, ZFS), σε φαινόμενα Zeeman ή/και σε ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις αντισιδηρομαγνητικής φύσεως που εκδηλώνονται στο μόριο, παρουσία του εξωτερικού πεδίου.

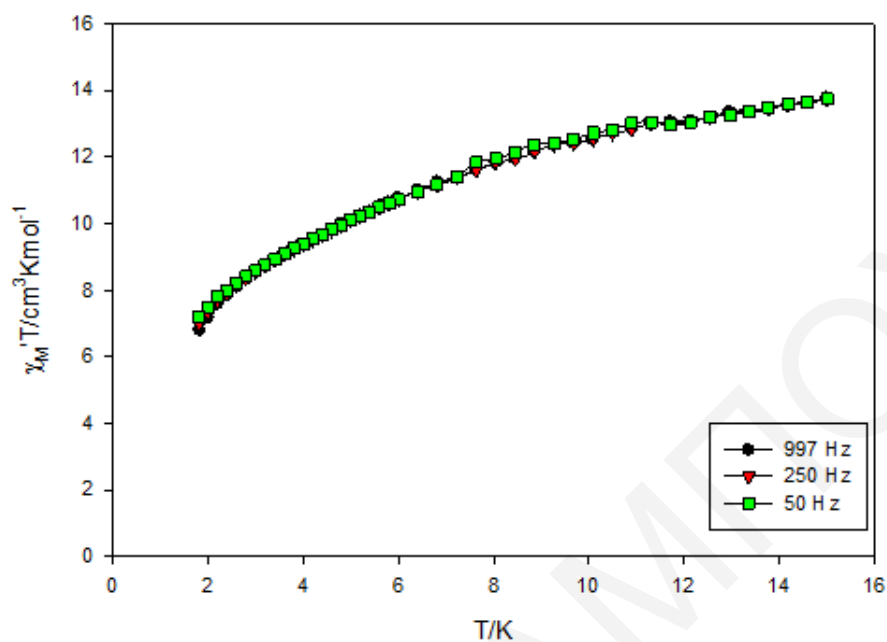


**Σχήμα 3.7-7:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση  $[25] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

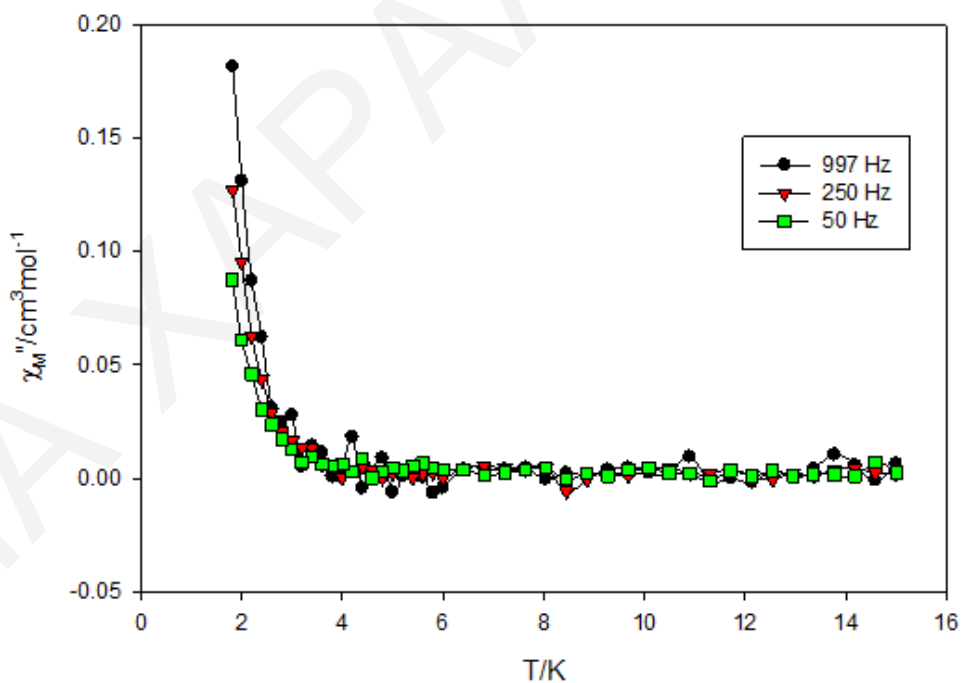
Προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα για την τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης (M) συναρτήσει του πεδίου (H) και της θερμοκρασία (T) σε περιοχή θερμοκρασιών 1.8-4.0 K και περιοχή μαγνητικού πεδίου 1.0-10.00kG. Τα δεδομένα για την ένωση  $[25] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  συλλέχτηκαν παρουσία μόνο χαμηλής έντασης πεδίων και σε χαμηλές θερμοκρασίες προκειμένου να αποφευχθούν προβλήματα που μπορούσαν να προκύψουν από πιθανή ύπαρξη κατοικημένων χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων ή/και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Παρόλα αυτά για την ένωση αυτή ήταν αδύνατη η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μελέτες της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ac μελέτες). Σημειώνεται ότι οι ac μελέτες μπορούν να δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα για την τιμή του σπιν του μορίου στη βασική κατάσταση,  $S_T$ , αφού η παρουσία χαμηλής έντασης εναλλασσόμενου πεδίου μπορεί να βοηθήσει στην αποφυγή των δυσκολιών που παρουσιάζονται για την εύρεση της βασικής κατάστασης του σπιν από τις dc μελέτες λόγω της χρήσης μαγνητικού πεδίου σχετικά μεγάλης έντασης. Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.7-8), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρείται ότι το  $\chi_M T$  ελαττώνεται με σταθερό ρυθμό με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Με προέκταση του πλατό από τη θερμοκρασία  $T \approx 8$  K στους 0 K, λαμβάνεται μια τιμή ίση περίπου με  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε τιμή της θεμελιώδους κατάστασης σπιν ίση με  $S_T=4$  και  $g=2$ , όπως προτάθηκε και από τις dc μελέτες. Επίσης, σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $T < 3$  K) παρατηρήθηκε μία μείωση στην τιμή του  $\chi_M T$  εξαρτώμενη από τη συχνότητα ενδεικτική συμπεριφοράς MMM.

Πράγματι, αυτή η εξαρτώμενη από τη συχνότητα μείωση στις τιμές του  $\chi_M T$  συνοδεύτηκε από μία ταυτόχρονη αύξηση του  $\chi_M''$  στις αντίστοιχες θερμοκρασίες ( $T < 3$  K). Η ύπαρξη τέτοιων σημάτων (σχήμα 3.7-9) στα διαγράμματα  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), είναι ενδεικτική συμπεριφοράς MMM. Βέβαια τα διαγράμματα της ένωσης δεν εμφανίζουν κάποιο μέγιστο μέχρι τη θερμοκρασία 1.8 K, που είναι η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να μετρήσει το μαγνητόμετρο SQUID που χρησιμοποιήθηκε. Το γεγονός αυτό φανερώνει ότι η ένωση  $[25] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  πιθανόν να είναι ένας νέος MMM με χαμηλή όμως τιμή του ενεργειακού φράγματος. Πλήρης επιβεβαίωση της συμπεριφοράς της ένωσης σαν MMM, μπορεί να προέλθει από μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, σε μονοκρυστάλλους της ένωσης σε θερμοκρασίες μέχρι και 0.04 K. Οι μετρήσεις αυτές δεν θεωρήθηκαν σκόπιμες, λόγω του μεγάλου αριθμού νέων MMM με μικρή τιμή  $U_{\text{eff}}$  που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία.



**Σχήμα 3.7-8:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M'$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[25] \cdot 5H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

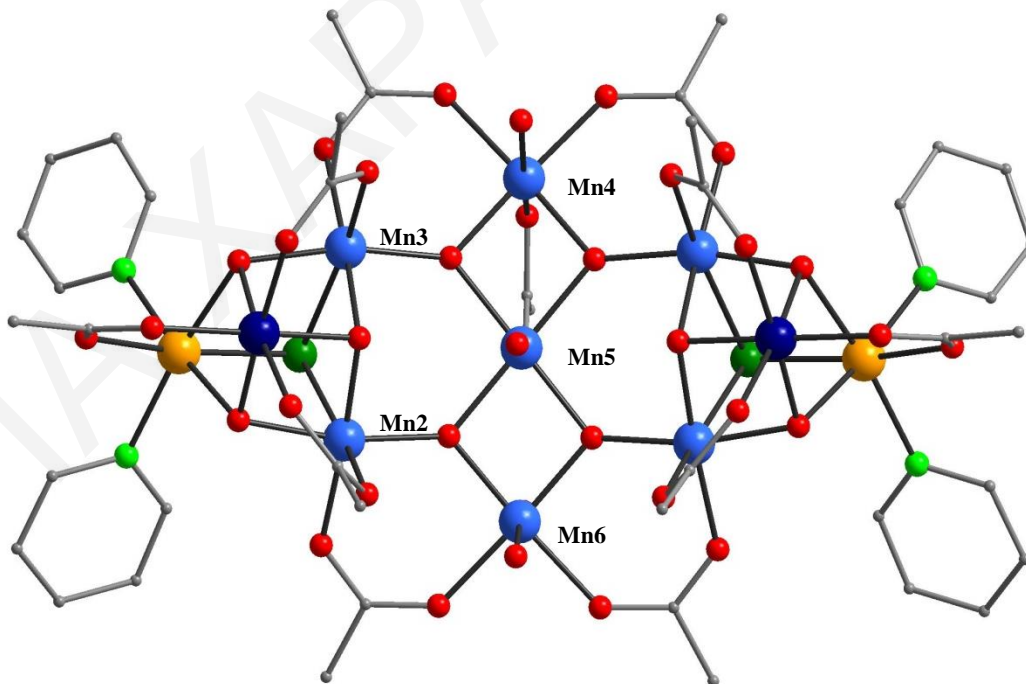


**Σχήμα 3.7-9:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[25] \cdot 5H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

### 3.7.2. Χαρακτηρισμός των ενώσεων [26] και [27].

#### 3.7.2.1. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [26]

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης [26] αποκαλύπτει ότι πρόκειται για μία νέα ετερομεταλλική πλειάδα Mn/ Ni η οποία κρυσταλλώνει στην ορθορομβική ομάδα χώρου Pnma. Η ένωση  $[\text{Mn}_9\text{Ni}_2(\mu_3\text{-O})_{10}(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{11}(\text{py})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  (σχήμα 3.7-10) αποτελείται από δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ , επτά ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  όπως βρέθηκε από τους υπολογισμούς BVS<sup>[170,174,175]</sup> (πίνακας 3.7-4), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.7-6) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Και σε αυτήν την ένωση, ο προσδιορισμός των ιόντων Mn και Ni έγινε με βάση τις παραμέτρους που προέκυψαν κατά τη βελτιστοποίηση της κρυσταλλικής δομής (θερμικές παράμετροι των ατόμων, χαμηλότερες παράμετροι R) αλλά και από τους υπολογισμούς δεσμού-σθένους (BVS). Επίσης, οι υπολογισμοί BVS για τα άτομα O της ένωσης, οδήγησαν σε συμπεράσματα για το βαθμό πρωτονίωσης των οξυγόνων των  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  και των  $\mu_3\text{-O}_2\text{CCH}_3$  γεφυρωτικών υποκαταστατών καθώς και των ενταγμένων μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  της ένωσης. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών φαίνονται στον πίνακα 3.7-5.



**Σχήμα 3.7-10:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [26].

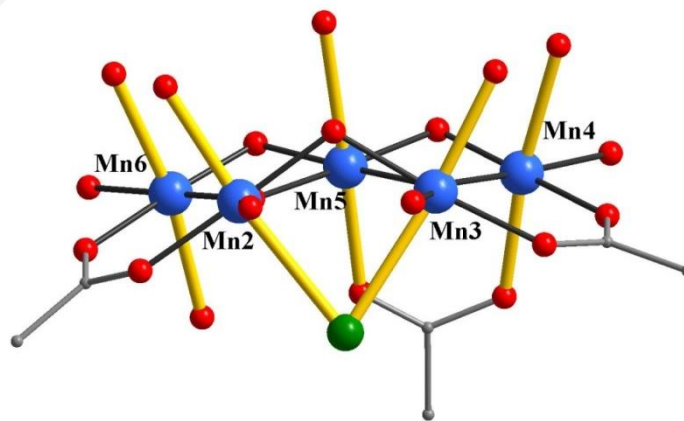
Πίνακας 3.7-4: Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [26].

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
Mn1	4.062	3.715	<u>3.901</u>	3.142
Mn2	3.251	<u>2.995</u>	3.129	2.515
Mn3	3.286	<u>3.029</u>	3.163	2.534
Mn4	3.270	<u>2.991</u>	3.140	2.529
Mn5	3.160	<u>2.891</u>	3.035	2.445
Mn6	3.282	<u>3.002</u>	3.151	2.539
Ni1	2.812	2.674	2.682	<u>1.956</u>

Πίνακας 3.7-5: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [26].

	BVS	Βαθμός πρωτ.	BVS	Βαθμός πρωτ.
	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		μ <sub>3</sub> -O <sup>2-</sup>	
O10	1.813	O <sup>2-</sup>	O1	1.784 O <sup>2-</sup>
O11	1.895	O <sup>2-</sup>	O2	1.698 O <sup>2-</sup>
O12	1.871	O <sup>2-</sup>	O3	2.018 O <sup>2-</sup>
O13	1.695	O <sup>2-</sup>	O4	2.000 O <sup>2-</sup>
O14	1.927	O <sup>2-</sup>	O5	2.018 O <sup>2-</sup>
O15	1.688	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O	
O16	1.932	O <sup>2-</sup>	O6	0.285 H <sub>2</sub> O
O17	1.939	O <sup>2-</sup>	O7	0.244 H <sub>2</sub> O
O18	1.842	O <sup>2-</sup>	O8	0.121 H <sub>2</sub> O
O19	1.424	O <sup>2-</sup>	O9	0.223 H <sub>2</sub> O
O20	1.996	O <sup>2-</sup>		
O21	1.921	O <sup>2-</sup>		

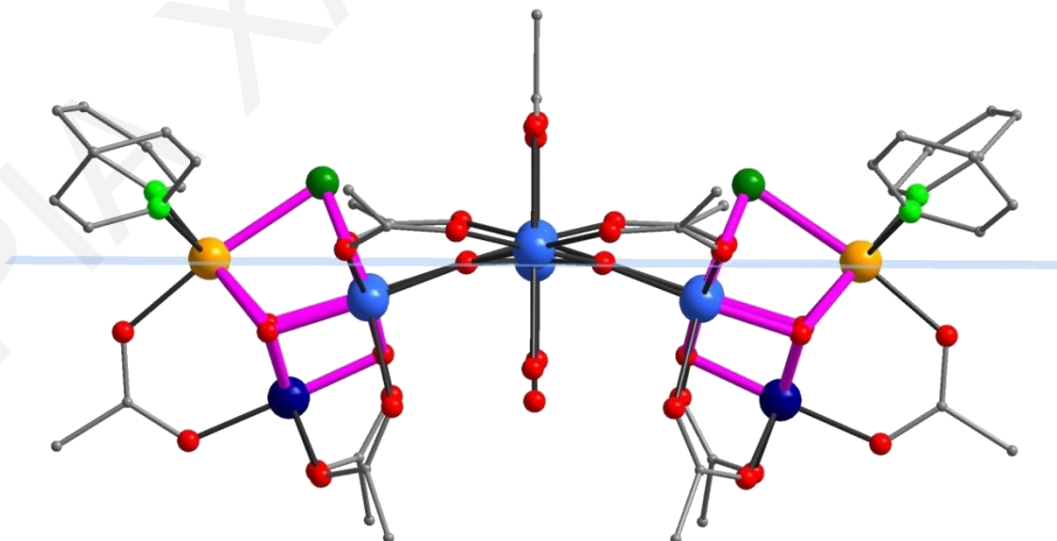
Όλα τα μεταλλοϊόντα (Mn και Ni) υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, με τα ιόντα Mn<sup>III</sup> να εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό τη μορφή επιμήκυνσης (O13-Mn2-Cl(1), O15-Mn3-Cl(1), O9-Mn4-O19, O8-Mn5-O18 και O7-Mn6-O6). Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7-11, οι άξονες J-T των Mn4, Mn5 και Mn6 είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους, ενώ οι J-T άξονες των Mn2 και Mn3 σχηματίζουν γωνία μεταξύ τους ίση περίπου με 66°.



**Σχήμα 3.7-11:** Η διεύθυνση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων Mn2- Mn6 της ένωσης [26]. (Οι Jahn-Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια).

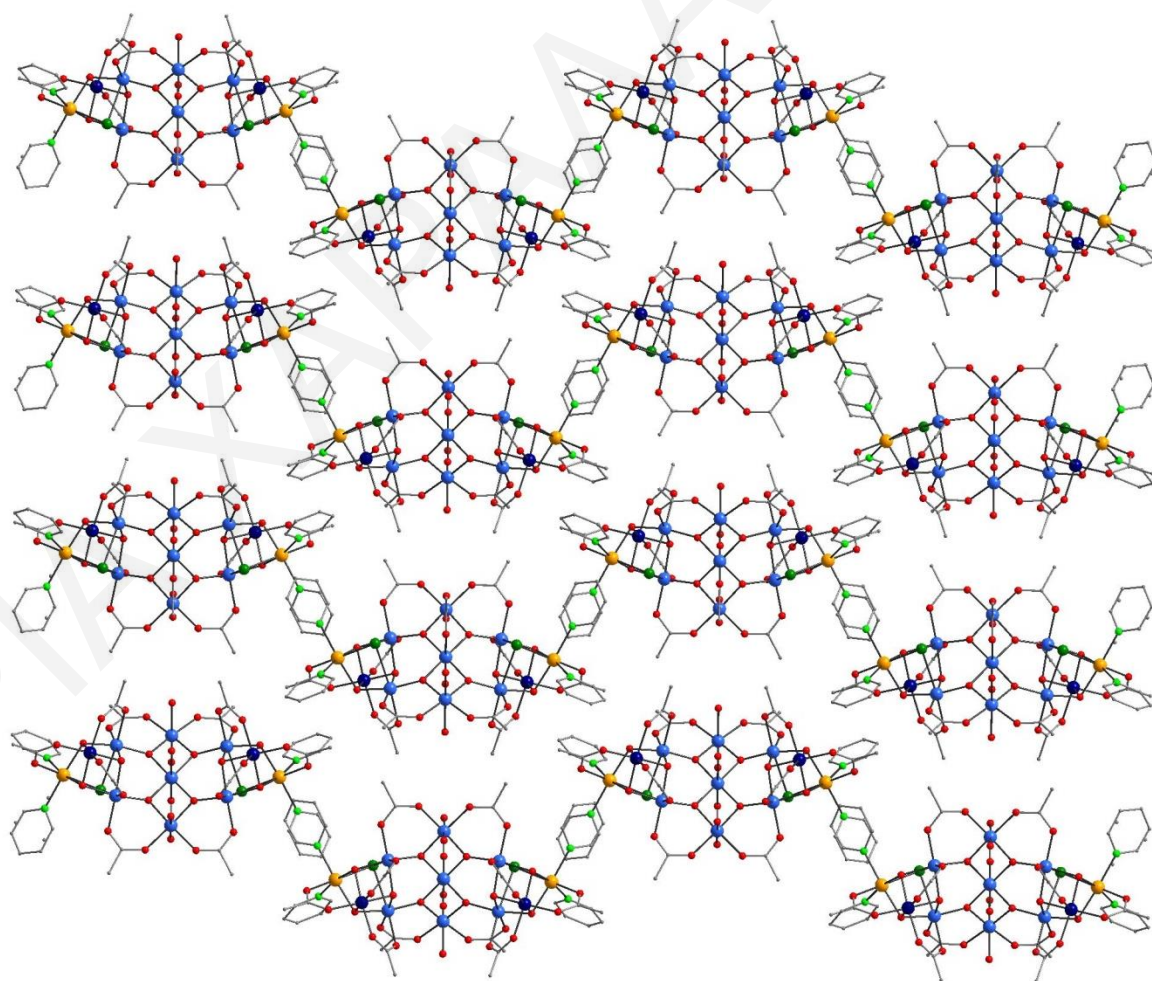
Η ένωση [26] αποτελείται από δύο κυβάνια  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_3\text{Cl}]^{5+}$  τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας κεντρικής  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_4$  υπομονάδας. Σε κάθε κυβάνιο, το ιόν  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  συνδέεται μέσω τριών  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γεφυρών με τα άλλα τρία μεταλλοϊόντα, ενώ το ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$  και τα δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  συνδέονται με τα γειτονικά τους μεταλλοϊόντα μέσω δύο  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γεφυρών και ενός  $\mu_3\text{-Cl}^-$  ατόμου. Τα τέσσερα μεταλλοϊόντα, τα τρία άτομα  $\text{O}^{2-}$  και το ιόν  $\text{Cl}^-$  καταλαμβάνουν τις οκτώ κορυφές του κυβανίου όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.7-12. Η περιφερειακή υποκατάσταση των μεταλλοϊόντων του κάθε κυβανίου συμπληρώνεται από δύο τερματικώς ενταγμένα μόρια πυριδίνης, τρεις  $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστάτες που γεφυρώνουν το ιόν  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  με τα άλλα τρία μεταλλοϊόντα του κυβανίου, καθώς επίσης και από δύο  $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  υποκαταστάτες και δύο  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  ομάδες που συνδέουν κάθε κυβάνιο με την κεντρική  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_4$  υπομονάδα.

Η κεντρική  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_4$  υπομονάδα είναι σχεδόν επίπεδη με τα τρία ιόντα Mn που την απαρτίζουν να έχουν μία σχεδόν γραμμική διευθέτηση, όπως προκύπτει από το γεγονός ότι η γωνία Mn4-Mn5-Mn6 είναι  $\sim 168.57^\circ$ . Η περιφερειακή υποκατάσταση των τριών μεταλλοϊόντων της υπομονάδας αυτής συμπληρώνεται από μια γέφυρα  $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3$  και τέσσερα μόρια νερού. Να σημειωθεί ότι τα δύο κυβάνια δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με την τριπυρηνική υπομονάδα αλλά βρίσκονται ελαφρώς κάτω από αυτή. Συγκεκριμένα το ιόν Ni κάθε κυβανίου βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με τη  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_4$  υπομονάδα, ενώ τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  βρίσκονται σε απόσταση περίπου 0.6 Å κάτω από το επίπεδο και το ιόν  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  βρίσκεται σε απόσταση  $\sim 2.4$  Å κάτω από αυτό, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7-12.



**Σχήμα 3.7- 12:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [26] από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα α, όπου δίνεται έμφαση στη μη επίπεδη δομή του μορίου. Με γαλάζιο χρώμα σχηματίζεται το επίπεδο πάνω στο οποίο βρίσκεται η  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_4$  υπομονάδα, ενώ οι δεσμοί με ρόζ χρώμα δίνουν έμφαση στον σχηματισμό των δύο κυβανίων στο μόριο.

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου κρυστάλλωσης των μορίων στο χώρο φανερώνει ότι τα μόρια πακετάρονται σε δύο επίπεδα ABAB. Τα μόρια σε κάθε επίπεδο τοποθετούνται το ένα κάτω από το άλλο, ενώ τα δύο επίπεδα μεταξύ τους σχηματίζουν zig-zag αλυσίδες (σχήμα 3.7-13). Σε κάθε επίπεδο ο προσανατολισμός των μορίων είναι αντίθετος. Η μικρότερη απόσταση μεταξύ των μεταλλοϊόντων δύο γειτονικών  $Mn_9Ni_2$  πλειάδων είναι ίση με 7.39 Å. Παρά την κοντινή απόσταση των γειτονικών υπομονάδων δεν διαπιστώθηκε η ύπαρξη διαμοριακών δεσμών υδρογόνου που να τις συνδέουν απευθείας. Πάντως στην ένωση [26] αναπτύσσονται ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου, μεταξύ των οξυγόνων δύο οξικών υποκαταστατών κάθε κυβανίου και των ατόμων οξυγόνου των μορίων νερού της κεντρικής τριπυρηνικής υπομονάδας. Εκτενής συζήτηση για τα στοιχεία πρωτοτυπίας της ένωσης αυτής θα γίνει σε επόμενη παράγραφο μαζί με τη συζήτηση για τη δομή της ένωσης [27] η οποία παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με την [26].



**Σχήμα 3.7-13:** Απεικόνιση της παράλληλης διεύθετησης της πλειάδας [26] ως προς τον άξονα *c*.

**Πίνακας 3.7-6:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [26].

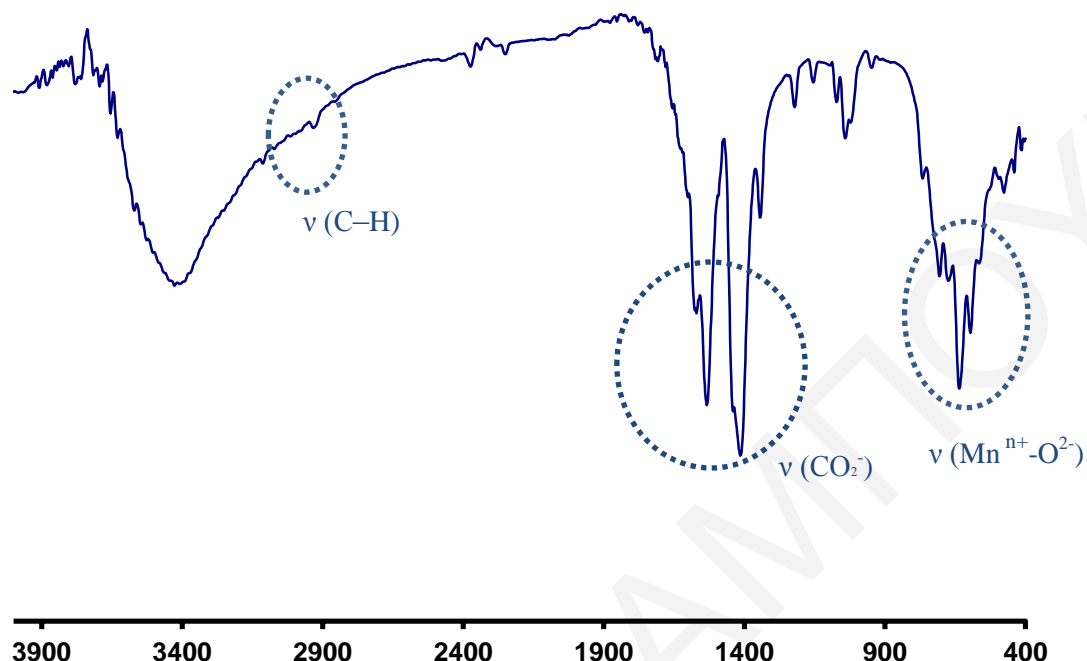
Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(2)	2.778(2)	Mn(3)-O(16)	1.953(3)
Mn(1)-Mn(3)	2.786(2)	Mn(3)-O(15)	2.182(3)
Mn(1)-Ni(1)	2.862(2)	Mn(3)-Cl(1)	2.697(2)
Mn(2)-Mn(3)	3.166(2)	Mn(4)-O(5)	1.860(3)
Mn(4)-Mn(5)	2.839(2)	Mn(4)-O(17)	1.973(3)
Mn(5)-Mn(6)	2.854(2)	Mn(4)-O(19)	2.164(6)
Mn(1)-O(1)	1.834(3)	Mn(4)-O(9)	2.287(5)
Mn(1)-O(3)	1.855(3)	Mn(5)-O(4)	1.908(3)
Mn(1)-O(2)	1.855(3)	Mn(5)-O(5)	1.911(3)
Mn(1)-O(11)	1.954(3)	Mn(5)-O(18)	2.194(5)
Mn(1)-O(12)	1.997(3)	Mn(5)-O(8)	2.514(2)
Mn(1)-O(14)	1.999(3)	Mn(6)-O(4)	1.857(3)
Mn(2)-O(4)	1.883(3)	Mn(6)-O(20)	1.972(3)
Mn(2)-O(1)	1.895(3)	Mn(6)-O(6)	2.196(6)
Mn(2)-O(3)	1.897(3)	Mn(6)-O(7)	2.254(5)
Mn(2)-O(21)	1.950(3)	Ni(1)-O(10)	2.032(3)
Mn(2)-O(13)	2.202(3)	Ni(1)-O(1)	2.066(3)
Mn(2)-Cl(1)	2.719(2)	Ni(1)-N(2)	2.086(4)
Mn(3)-O(5)	1.867(3)	Ni(1)-N(1)	2.096(4)
Mn(3)-O(2)	1.897(3)	Ni(1)-O(2)	2.110(3)
Mn(3)-O(3)	1.906(3)	Ni(1)-Cl(1)	2.430(2)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [26] παρατίθενται στον πίνακα Π6-2 του παραρτήματος Ι.

### 3.7.2.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [26] με φασματοσκοπία υπερύθρου

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.7-14, η ένωση εμφανίζει στους 1529 και 1413  $\text{cm}^{-1}$  δύο κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της  $\text{COO}^-$  ομάδας των οξικών υποκαταστατών (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης). Παράλληλα, οι χαμηλής έντασης κορυφές που παρατηρούνται στην περιοχή 2853 έως 2942  $\text{cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης των δεσμών C-H που στη συγκεκριμένη ένωση απαντώνται στις ομάδες - $\text{CH}_3$  των οξικών υποκαταστατών και - $\text{CH}=\text{}$  των αρωματικών δακτυλίων των μορίων πυριδίνης. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 557 έως 680  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των δεσμών  $\text{Mn}^{n+}-\text{O}^{2-}$ . Έτσι, η μελέτη των χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος υπερύθρου οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η ένωση αυτή πιθανόν να είναι ένα καινούργιο μόριο. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε με την κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων.

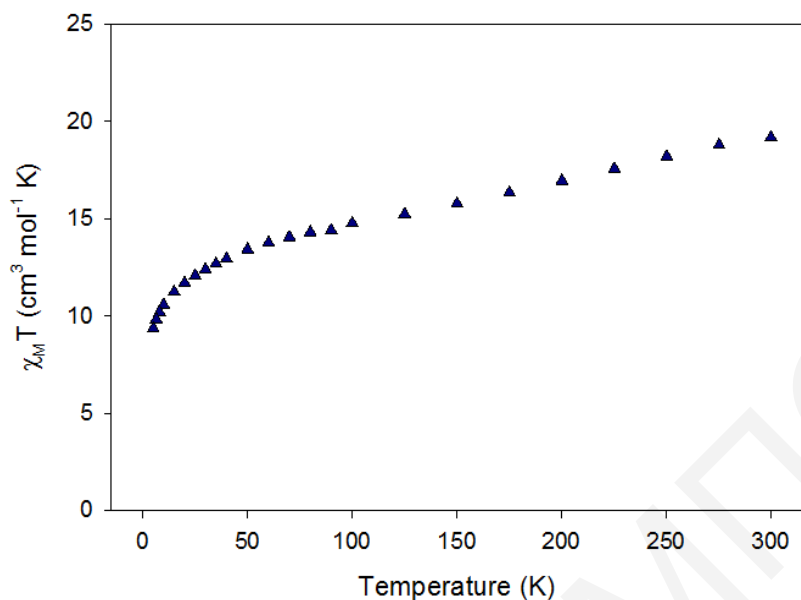




**Σχήμα 3.7-14:** Φάσματα υπέρυθρου για την ένωση [26].

### 3.7.2.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [26]·2H<sub>2</sub>O

Για την ένωση [26]·2H<sub>2</sub>O, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0-300.0 K. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (σχήμα 3.7-15), η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300 K είναι  $19.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  και μειώνεται σταδιακά με μείωση της θερμοκρασίας μέχρι να φτάσει την τιμή  $13.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 50 K, ενώ στη συνέχεια μειώνεται απότομα μέχρι τους  $9.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 5 K. Η αναμενόμενη τιμή του  $\chi_M T$  σε θερμοκρασία δωματίου, για 2 ιόντα Mn<sup>IV</sup>, 7 ιόντα Mn<sup>III</sup> και 2 ιόντα Ni<sup>II</sup>, μη αλληλεπιδρώντα είναι ίση με  $27.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  (για Mn<sup>IV</sup>  $S=3/2$ ,  $g=2$ , για Mn<sup>III</sup>  $S=2$ ,  $g=2$ , για Ni<sup>II</sup>  $S=1$ ,  $g=2.2$ ). Όπως γίνεται αντιληπτό η αναμενόμενη τιμή του  $\chi_M T$  για μη αλληλεπιδρώντα μεταλλοϊόντα στους 300K είναι μεγαλύτερη από την πειραματικώς προσδιορισμένη, φανερώνοντας ότι στο μόριο [26]·2H<sub>2</sub>O επικρατούν κυρίως αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Επίσης, η τιμή του  $\chi_M T$  στους 5K, αντιστοιχεί σε τιμή της θεμελιώδους κατάστασης του σπιν  $S_T=4$  (για  $g=2$ ), η οποία υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση που δίνει την μαγνητική επιδεκτικότητα  $\chi_M T = [g^2 \cdot S(S+1)]/8$ .

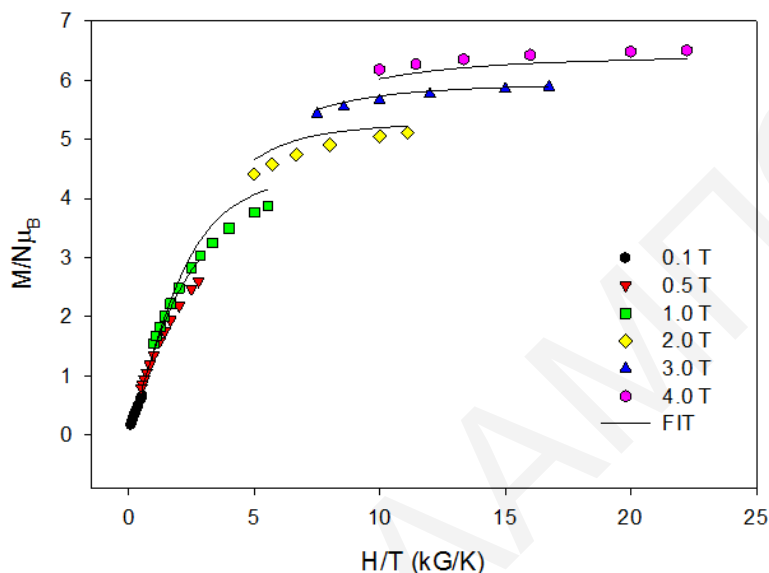


**Σχήμα 3.7-15:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $[26] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως  $0.1 \text{ T}$ .

Προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα για την τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει του πεδίου ( $H$ ) και της θερμοκρασία ( $T$ ) σε περιοχή θερμοκρασιών  $1.8\text{-}10.0 \text{ K}$  και περιοχή μαγνητικού πεδίου  $1.0\text{-}70.00\text{kG}$ . Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο σχήμα 3.7-16, υπό τη μορφή της γραφικής παράστασης της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N_{\mu_B}$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$ . Για τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με την χρήση του λογισμικού MAGNET. Ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προήλθε από τις τιμές  $S_T=4$ ,  $g=1.83$  και  $D=-0.567 \text{ cm}^{-1}$ .

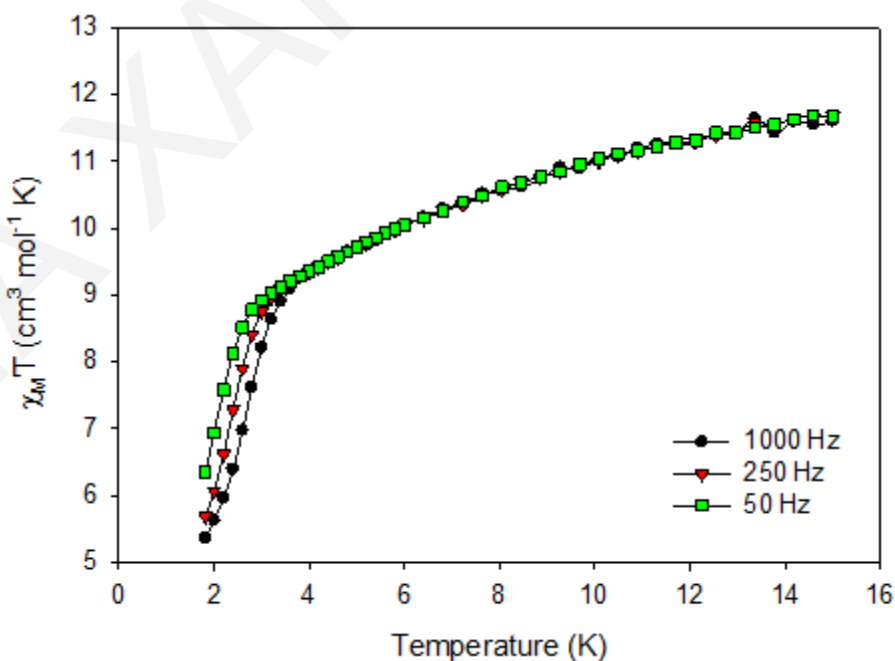
Έπειτα πραγματοποιήθηκαν μελέτες της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ac μελέτες). Σημειώνεται, πως οι ac μελέτες μπορούν να δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα για την τιμή του σπιν του μορίου στη βασική κατάσταση,  $S_T$ , καθώς και μια πρώτη ένδειξη για τη συμπεριφορά του μορίου ως MMM. Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.7-17), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρείται ότι το  $\chi_M T$  ελαττώνεται με σταθερό ρυθμό με την ελάττωση της θερμοκρασίας μέχρι τους  $4\text{K}$ , ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μία απότομη μείωση, η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα. Με προέκταση του διαγράμματος από θερμοκρασίες  $T>6 \text{ K}$  στους  $0 \text{ K}$ , λαμβάνεται μια τιμή ίση περίπου με  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Η τιμή αυτή επιβεβαιώνει την τιμή της θεμελιώδους κατάστασης του σπιν  $S_T=4$  που προτάθηκε από τις dc μελέτες (με  $g = 2.0$ ).

Τέλος, η ένωση αυτή παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), κάτω από τους 4 K, (σχήμα 3.7-18), φανερώνοντας ότι η ένωση πιθανά να παρουσιάζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης. Συνεπώς η συγκεκριμένη ένωση πιθανότατα αποτελεί ένα νέο MMM.

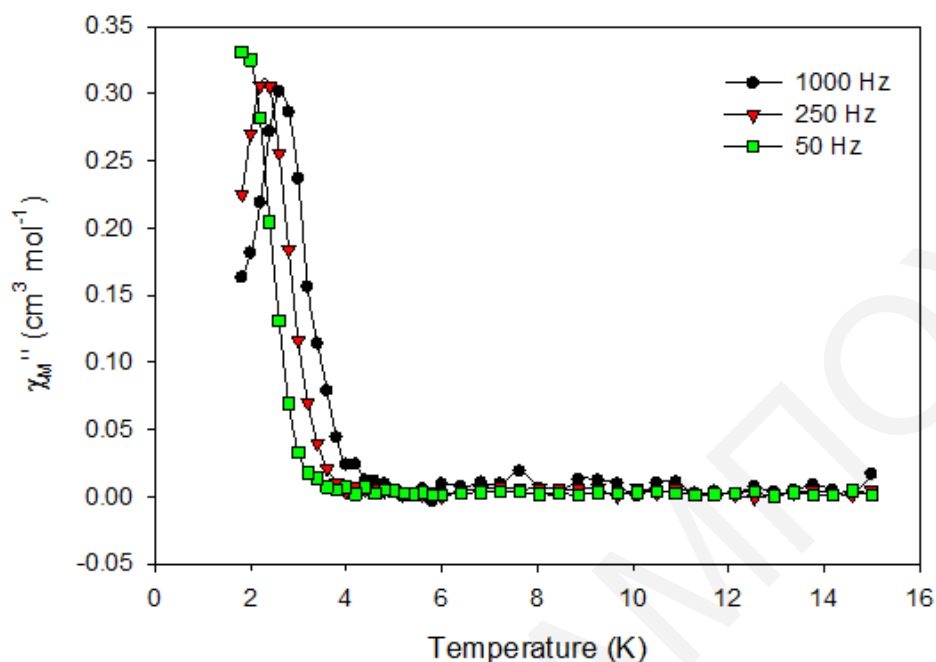


**Σχήμα 3.7-16:** Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N_{\mu_B}$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$  σε μαγνητικά πεδία 0.1T- 4T, για την ένωση  $[26] \cdot 2H_2O$ .

Οι συνεχείς γραμμές είναι αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης.



**Σχήμα 3.7-17:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[26] \cdot 2H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.



**Σχήμα 3.7-18:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M''$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[26] \cdot 2H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

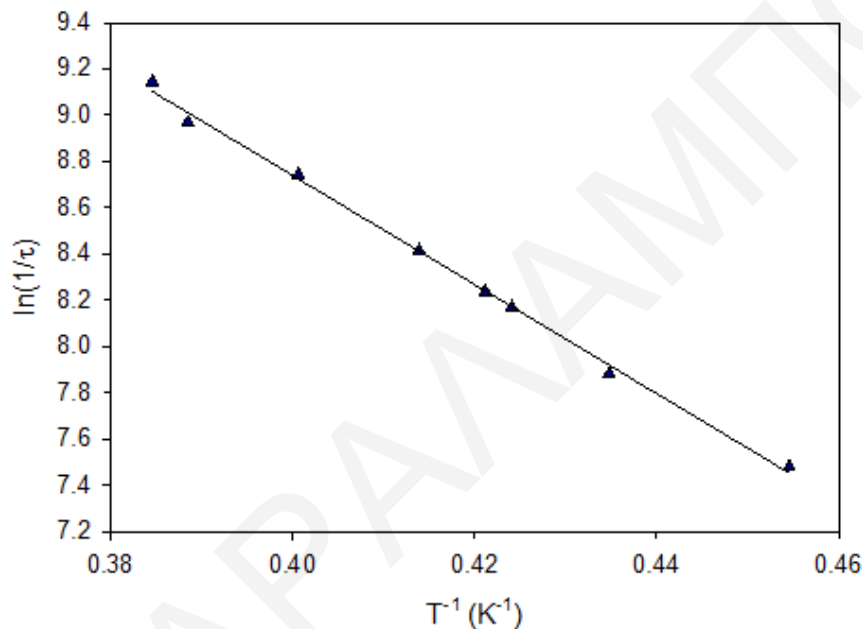
Τα δεδομένα του διαγράμματος  $\chi_M''$  συναρτήσει της  $T$  χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να προσδιοριστεί η τιμή της  $U_{\text{eff}}$  για τη χαλάρωση της μαγνήτισης<sup>[202-203]</sup> Για τις καθορισμένες συχνότητες εναλλασσόμενου ρεύματος, η τιμή της θερμοκρασίας στην οποία εμφανίζεται μέγιστη κορυφή κάθε  $\chi_M''$  καμπύλης, αντιστοιχεί στην θερμοκρασία στην οποία η γωνιακή συχνότητα ( $\omega = 2\pi\nu$ ) του εναλλασσόμενου ρεύματος είναι ίση με τον ρυθμό αναστροφής ( $1/\tau$ , όπου  $\tau$  ο χρόνος χαλάρωσης) της φοράς της μαγνήτισης. Έτσι, οι ρυθμοί αναστροφής της φοράς της μαγνήτισης σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες, δίδονται από την σχέση  $\omega=1/\tau$  για κάθε μέγιστο της καμπύλης  $\chi_M''$ . Η θερμοκρασία που παρουσιάζεται σε κάθε μέγιστη τιμή προσδιορίστηκε με ακρίβεια με προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στη συνάρτηση Lorentzian. Τα δεδομένα του ρυθμού αναστροφής ( $1/\tau$ ) συναρτήσει της  $T$  χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του διαγράμματος Arrhenius ( $\ln(1/\tau)$  vs.  $T^{-1}$ ) που φαίνεται στο σχήμα 3.7-19, χρησιμοποιώντας την μορφή της εξίσωσης Arrhenius, που δίνεται πιο κάτω:

$$1/\tau = (1/\tau_0)\exp(-U_{\text{eff}}/kT) \quad \text{Εξίσωση 3.7-1}$$

Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων έδωσε τις εξής παραμέτρους:

$$\tau_0 = 1.3 \times 10^{-10} \text{ και } U_{\text{eff}} = 15 \text{ cm}^{-1}$$

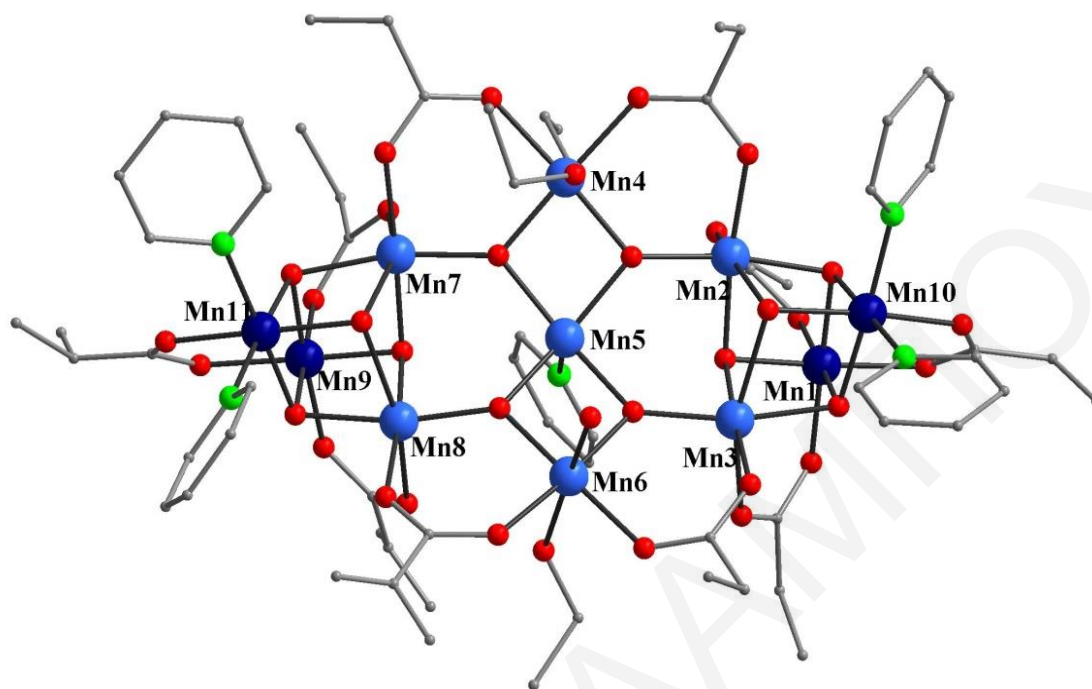
Η τιμή του  $\tau_0$  είναι ελαφρώς μικρότερη από ότι είναι συνήθως σε ενώσεις με συμπεριφορά MMM. Αυτό το φαινόμενο είναι συνηθισμένο για υψηλής πυρηνικότητας ενώσεις.<sup>[151,177]</sup> Πλήρης επιβεβαίωση της συμπεριφοράς της ένωσης σαν MMM, μπορεί να προέλθει από μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, σε μονοκρυστάλλους της ένωσης σε θερμοκρασίες μέχρι και 0.04 K.<sup>[169]</sup> Οι μετρήσεις αυτές δεν θεωρήθηκαν σκόπιμες, λόγω του μεγάλου αριθμού νέων MMM με μικρή τιμή  $U_{\text{eff}}$  που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία.



**Σχήμα 3.7-19:** Διάγραμμα Arrhenius ( $\ln(1/\tau)$  ως προς  $T^{-1}$ ) για την ένωση [26]·2H<sub>2</sub>O. (Η συνεχής γραμμή είναι αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) στο θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης).

#### 3.7.2.4. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [27]

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [27] έδειξε ότι αυτή αποτελεί μια νέα πλειάδα του Mn, με μοριακό τύπο  $[\text{Mn}_{11}(\mu_3\text{-O})_{10}(\mu_3\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{10}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_5](\text{ClO}_4)_5$ , η οποία κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου  $P2_1/c$ . Μια προσεκτική μελέτη της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [27] (σχήμα 3.7-20), φανέρωσε ότι η ένωση αυτή αποτελεί το ομομεταλλικό ανάλογο της ένωσης [26], με δομικό πυρήνα που αποτελείται από δύο κυβάνια τα οποία συνδέονται μέσω μιας τριπυρηνικής υπομονάδας. Η ένωση [27] είναι θετικά φορτισμένη και αντισταθμίζεται από πέντε  $\text{ClO}_4^-$  ανιόντα.



**Σχήμα 3.7- 20:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [27].

Η ένωση [27] αποτελείται από 4 ιόντα  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  και 7 ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , όπως υπολογίστηκε από τους υπολογισμούς BVS<sup>[169, 170, 172, 173]</sup> (πίνακας 3.7-7), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.7-9) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Να σημειωθεί ότι η απουσία ιόντων  $\text{Co}^{\text{II}}$  από την κρυσταλλική δομή (αν και χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση σύνθεσης της ένωσης) επιβεβαιώθηκε τόσο από τις θερμικές παραμέτρους των ατόμων, όσο και από τις παραμέτρους βελτιστοποίησης της δομής (R values), καθώς όταν όλα τα άτομα θεωρούνταν ως Mn, η επίλυση της κρυσταλλικής δομής γινόταν με καλύτερες παραμέτρους βελτιστοποίησης ενώ και οι θερμικές παράμετροι των ατόμων ήταν καλύτερες. Επίσης, ιδιαίτερη βοήθεια στο να αντιληφθούμε ότι στην ένωση δεν υπήρχαν ιόντα Co προήλθε και από τους υπολογισμούς δεσμού-σθένους (BVS calculations). Τέλος, ο βαθμός πρωτονίωσης όλων των υποκαταστατών που εντάσσονται στο μόριο βρέθηκε με τη βοήθεια υπολογισμών BVS για τα άτομα του οξυγόνου (πίνακα 3.7-8).

Η γεωμετρία ένταξης γύρω όλων των ιόντων Mn είναι παραμορφωμένη οκταεδρική, με εξαίρεση το Mn5 που παρουσιάζει γεωμετρία παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας. Όλα τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  που εμφανίζουν οκταεδρική γεωμετρία, παρουσιάζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης (O4-Mn2-O15, O4-Mn3-O17, O34-Mn4-

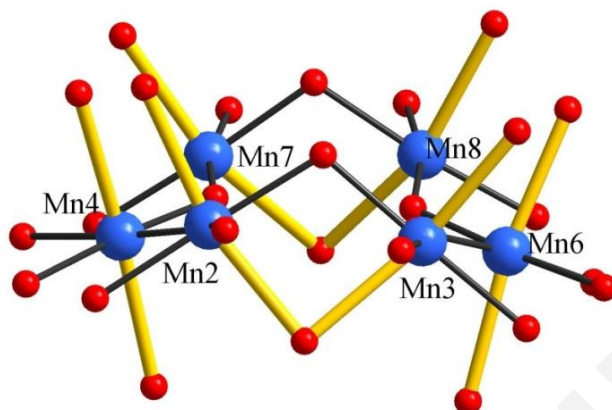
O35, O33-Mn6-O36, O11-Mn7-O27 και O11-Mn8-O32). Οι άξονες J-T των Mn4 και Mn6 είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους, ενώ οι J-T άξονες των δύο Mn<sup>III</sup> των κυβανίων, σχηματίζουν γωνία μεταξύ τους ίση περίπου με περίπου 75°, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.7-21.

Πίνακας 3.7-7: Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [27].

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Co(II)	Co(III)
Mn1	4.244	3.882	<u>4.076</u>	3.373	3.373
Mn2	3.302	<u>3.020</u>	3.171	2.624	2.624
Mn3	3.252	<u>2.975</u>	3.123	2.585	2.585
Mn4	3.263	<u>2.984</u>	3.133	2.593	2.593
Mn5	3.049	<u>2.789</u>	2.928	2.504	2.429
Mn6	3.247	<u>2.970</u>	3.118	2.581	2.581
Mn7	3.278	<u>2.999</u>	3.148	2.605	2.605
Mn8	3.278	<u>2.999</u>	3.148	2.606	2.606
Mn9	4.251	3.888	<u>4.082</u>	3.378	3.378
Mn10	4.279	3.995	<u>4.062</u>	3.488	3.488
Mn11	4.212	3.934	<u>3.998</u>	3.435	3.435

Πίνακας 3.7-8: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [27].

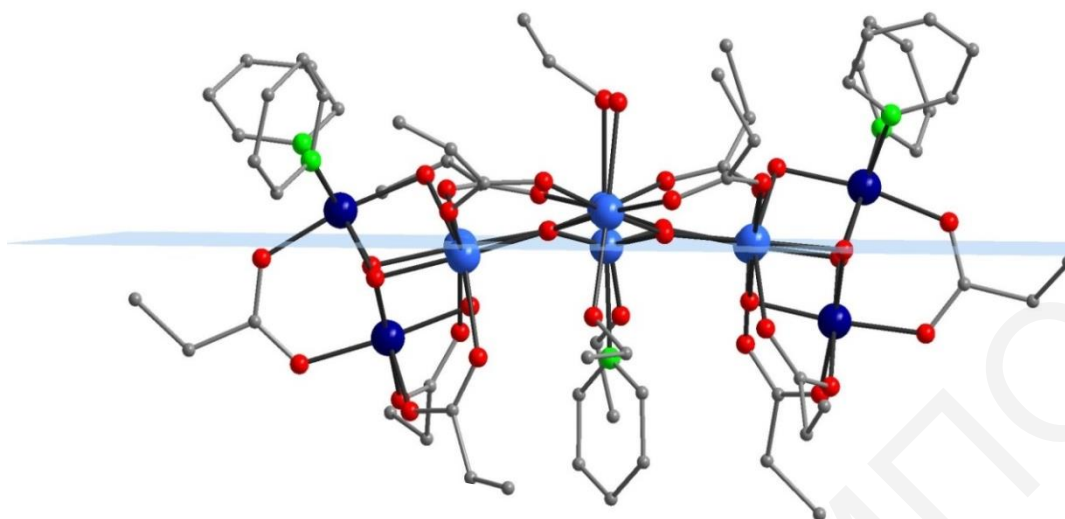
	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			μ <sub>3</sub> -O <sup>2-</sup>	
O10	2.011	O <sup>2-</sup>	O1	2.009	O <sup>2-</sup>
O13	2.090	O <sup>2-</sup>	O2	2.059	O <sup>2-</sup>
O14	1.723	O <sup>2-</sup>	O3	2.059	O <sup>2-</sup>
O15	2.033	O <sup>2-</sup>	O5	1.992	O <sup>2-</sup>
O16	1.825	O <sup>2-</sup>	O6	2.006	O <sup>2-</sup>
O17	1.979	O <sup>2-</sup>	O7	2.002	O <sup>2-</sup>
O18	2.050	O <sup>2-</sup>	O8	1.990	O <sup>2-</sup>
O19	1.963	O <sup>2-</sup>	O9	2.056	O <sup>2-</sup>
O20	2.082	O <sup>2-</sup>	O10	1.982	O <sup>2-</sup>
O21	2.009	O <sup>2-</sup>	O12	2.014	O <sup>2-</sup>
O22	2.020	O <sup>2-</sup>			
O23	2.046	O <sup>2-</sup>		μ <sub>3</sub> -OH	
O24	2.094	O <sup>2-</sup>	O4	1.236	OH
O25	1.979	O <sup>2-</sup>	O11	1.072	OH
O26	1.814	O <sup>2-</sup>		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	
O27	1.970	O <sup>2-</sup>	O33	1.156	OH
O28	2.039	O <sup>2-</sup>	O34	1.165	OH
O29	2.098	O <sup>2-</sup>	O35	1.099	OH
O30	2.019	O <sup>2-</sup>		H <sub>2</sub> O	
O31	1.765	O <sup>2-</sup>	O36	0.258	H <sub>2</sub> O



**Σχήμα 3.7-21:** Η διεύθετη των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων  $Mn^{III}$  της ένωσης [27].  
(Οι Jahn-Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια).

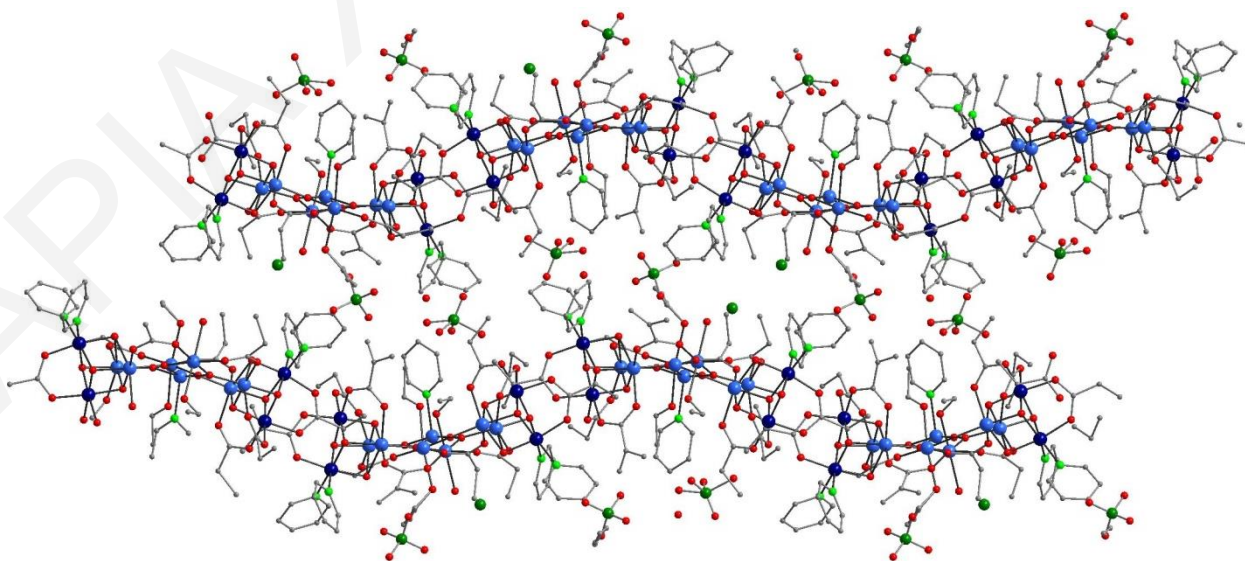
Κάθε κυβάνιο της ένωσης [27] αποτελείται από δύο ιόντα  $Mn^{IV}$  και δύο ιόντα  $Mn^{III}$  τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας  $\mu_3-OH$  και τριών  $\mu_3-O^{2-}$  γεφυρών. Η περιφερειακή υποκατάσταση κάθε κυβανίου συμπληρώνεται από δύο μόρια πυριδίνης, τρεις  $\mu_2^- O_2CCH_2CH_3$ , καθώς επίσης και από δύο  $\mu_2^- O_2CCH_2CH_3$  υποκαταστάτες και δύο  $\mu_3-O^{2-}$  ομάδες που συνδέουν κάθε κυβάνιο με την κεντρική  $Mn^{III}_3O_4$  υπομονάδα. Η  $Mn^{III}_3O_4$  υπομονάδα είναι σχεδόν επίπεδη με τα τρία ιόντα Mn να είναι σχεδόν γραμμικά μεταξύ τους (γωνία Mn4-Mn5-Mn6 ίση με  $151.9^\circ$ ) και η περιφερειακή υποκατάσταση της συμπληρώνεται από τρία μόρια αιθανόλης, ένα μόριο νερού και μια πυριδίνη, όλα τερματικώς ενταγμένα. Γίνεται αντιληπτό ότι οι βασικότερες διαφορές μεταξύ της ένωσης [27] και της ένωσης [26] εντοπίζονται: (α) στην ύπαρξη ενός ιόντος  $Mn^{IV}$  στη θέση ενός ιόντος  $Ni^{II}$  σε κάθε κυβάνιο, (β) στην αντικατάσταση μίας  $\mu_3-Cl$  γέφυρας από μία  $\mu_3-OH$  ομάδα σε κάθε κυβάνιο, (γ) στη γεφύρωση των μεταλλοϊόντων μέσω  $\mu_2^- O_2CH_2CH_3$  υποκαταστατών αντί μέσω  $\mu_2^- O_2CCH_3$  γεφυρών και (δ) στην περιφερειακή υποκατάσταση της κεντρικής  $Mn^{III}_3O_4$  υπομονάδας. Τέλος, να σημειωθεί ότι η  $Mn_{11}$  ένωση είναι πιο επίπεδη από την  $Mn_9Ni_2$ , με το κέντρο των δύο κυβανίων να βρίσκεται σχεδόν στο ίδιο επίπεδο με την κεντρική υπομονάδα, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7-22. Αυτό πιθανό να οφείλεται στην υποκατάσταση της κεντρικής  $Mn^{III}_3O_4$  υπομονάδας του  $Mn_{11}$  από ογκώδη ομάδες.





**Σχήμα 3.7-22:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [27] από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα *a*, όπου δίνεται έμφαση στην σχεδόν επίπεδη δομή του μορίου. Με γαλάζιο χρώμα σχηματίζεται το επίπεδο πάνω στο οποίο βρίσκεται η  $Mn^{III}_3O_4$  υπομονάδα.

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου πακεταρίσματος των μορίων στο χώρο, φανερώνει τα μόρια αν και διευθετούνται παράλληλα δεν έχουν ίδιο προσανατολισμό στον κρύσταλλο αλλά σχηματίζουν zig-zag αλυσίδες. Η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών  $Mn_{11}$  πλειάδων σε κάθε αλυσίδα είναι αρκετά μικρή, με τη μικρότερη απόσταση  $Mn \cdots Mn$  να είναι ίση με 6.28 Å, παρόλα αυτά δε διαπιστώθηκε η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου που να συνδέουν απευθείας γειτονικές  $Mn_{11}$  πλειάδες. Παρόλα αυτά αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου στην ένωση που εμπλέκουν τα άτομα O των  $ClO_4^-$  ιόντων που αντισταθμίζουν το φορτίο της ένωσης, και των ατόμων O του  $H_2O$  της κεντρικής υπομονάδας και της  $\mu_3-OH^-$  γέφυρας του κυβανίου.



**Σχήμα 3.7-23:** Απεικόνιση της παράλληλης διευθέτησης της πλειάδας [27] ως προς τον άξονα *a*.

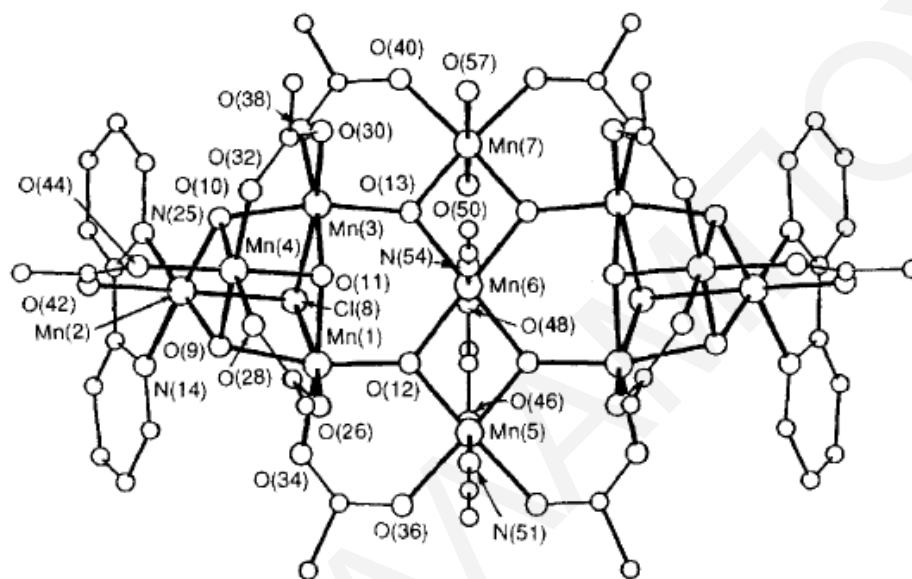
Δυστυχώς, η ένωση αυτή απομονώθηκε σε εξαιρετικά χαμηλή απόδοση, γεγονός που έκανε αδύνατη τη μελέτη των φασμάτων υπερύθρου της ένωσης, καθώς επίσης και των μαγνητικών της ιδιοτήτων.

Μια προσεκτική εξέταση της βιβλιογραφίας έδειξε ότι ο δομικός πυρήνας των ενώσεων [26] και [27], έχει παρατηρηθεί και στο παρελθόν σε τρεις ομομεταλλικές ανεξαρτητες πλειάδες του Mn καθώς επίσης και σαν δομικός λίθος σε μεγαλύτερες πλειάδες. Συγκεκριμένα, ο δομικός αυτός πυρήνας, σχετίζεται με το δομικό λίθο του γιγάντιου μορίου  $Mn_{84}^{[56]}$  που περιγράφεται στην εισαγωγή (υποκεφάλαιο 1.3.2.3). Η ένωση αυτή αποτελείται από κυβικές  $[Mn^{III}_4O_2(OCH_3)_2]$  υπομονάδες, οι οποίες συνδέονται μέσω  $\mu_3-O_2^-$  και οξικών υποκαταστατών με τις  $[Mn^{III}_3O_4]$  σχεδόν γραμμικές υπομονάδες της ένωσης, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό του γιγαντιαίου δακτυλίου, που αποτελεί μάλιστα τον υψηλότερης πυρηνικότητας MMM και πολυμεταλλική πλειάδα του Mn. Οι βασικότερες διαφορές κάθε κυβανίου της ένωσης  $Mn_{84}$  με τα κυβάνια των ενώσεων [26] και [27] εντοπίζονται (α) στην ύπαρξη δύο ιόντων  $Mn^{III}$  στη θέση ενός ιόντος  $Ni^{II}$  και ενός ιόντος  $Mn^{IV}$  της ένωσης [26] και στη θέση δύο ιόντων  $Mn^{IV}$  της ένωσης [27] (β) στην ένταξη δύο διαφορετικών  $\mu_3-X$  γέφυρες σε κάθε κυβάνιο των τριών ενώσεων και (γ) στην διαφορετική περιφερειακή υποκατάσταση των κυβανίων των τριών ενώσεων, που στην περίπτωση του  $Mn_{84}$  οδηγεί μάλιστα και στην σύνδεση κάθε κυβανίου με δύο  $[Mn^{III}_3O_4]$  υπομονάδες.

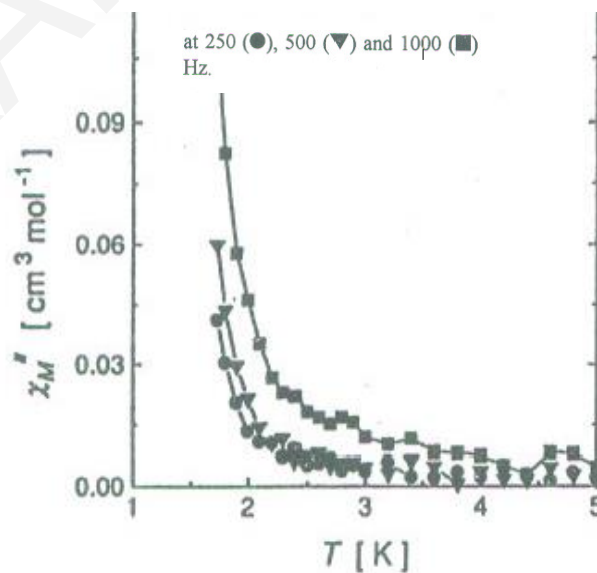
Οι ανεξάρτητες πλειάδες στις οποίες εμφανίζεται ο συγκεκριμένος δομικός πυρήνας είναι οι  $[Mn_{11}O_{10}(N_3)_6(O_2CC_6H_5)_{11}(H_2O)_4]^{2-}$ ,  $[Mn_{11}O_{10}(OCN)_6(O_2CC_6H_5)_{11}(H_2O)_4]^{2-}$  και  $[Mn_{11}O_{10}Cl_2(O_2CCH_3)_{11}(bpy)_2(CH_3CN)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 8CH_3CN$ .<sup>[204-206]</sup> Ο δομικός πυρήνας  $[Mn_{11}O_{10}X_2(O_2CR)_{11}(solv)_4]^{13+}$  των ενώσεων αποτελείται από δύο κυβάνια  $[Mn^{IV}Mn^{III}_3O_3X]^{6+}$  ( $X = N^3- \acute{\eta} OCN \acute{\eta} Cl$ ) που συνδέονται μέσω μιας κεντρικής  $[Mn_3O_4]^+$ . Παρατηρούμε δηλαδή ότι οι βασικότερες διαφορές μεταξύ των μορίων που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία και των ενώσεων [26] και [27], εντοπίζονται (α) στην ύπαρξη ενός ιόντος  $Mn^{III}$  στη θέση ενός ιόντος  $Ni^{II}$  της ένωσης [26] και ενός  $Mn^{IV}$  της ένωσης [27] και (β) στην ένταξη μιας διαφορετικής  $\mu_3-X$  γέφυρας σε κάθε κυβάνιο των πέντε ενώσεων.

Οι μαγνητικές μελέτες για την ένωση  $[Mn_{11}O_{10}(N_3)_6(O_2CC_6H_5)_{11}(H_2O)_4]^{2-}$ , φανέρωσαν ότι παρουσιάζει τιμή σπιν στη βασική κατάσταση ίση με 5. Επίσης, η ένωση παρουσιάζει εκτός φάσης σήματα στα διαγράμματα της  $\chi_M''$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T), κάτω από τους 4 K, χωρίς όμως να παρουσιάζει κάποια κορυφή σε  $T > 1.8$  K (σχήμα 3.7-25).<sup>[204]</sup> Συγκρίνοντας

τα εκτός φάσης διαγράμματα της ένωσης  $[\text{Mn}_{11}\text{O}_{10}(\text{N}_3)_6(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_{11}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$  με αυτά της ένωσης [26], οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η [26] φαίνεται να εμφανίζει βελτιωμένες μαγνητικές ιδιότητες καθώς εμφανίζεται όλο το εκτός φάσης σήμα και όχι μόνο η αρχή του σήματος όπως συμβαίνει στη γνωστή από τη βιβλιογραφία ένωση.



**Σχήμα 3.7-24:** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[\text{Mn}_{11}\text{O}_{10}\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{11}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{CH}_3\text{CN}$ .<sup>[206]</sup>



**Σχήμα 3.7-25:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M'$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[\text{Mn}_{11}\text{O}_{10}(\text{N}_3)_6(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_{11}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.<sup>[204]</sup>

Συνοψίζοντας, η ένωση [26] αποτελεί το μοναδικό ετερομεταλλικό ανάλογο εντεκαπυρηνικής ένωσης με δομή που αποτελείται από δύο κυβάνια που συνδέονται μέσω μιας τριπυρηνικής υπομονάδας. Επίσης, η ένταξη ετερομεταλλικού κέντρου στις  $Mn_{11}$  πλειάδες φαίνεται ότι οδηγεί στη βελτίωση των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων, ενδεχομένως λόγω αύξησης της μαγνητικής ανισοτροπίας της ένωσης που οφείλεται στην ύπαρξη του ετερομετάλλου. Τέλος, η ομομεταλλική ένωση [27] αποτελεί την πρώτη εντεκαπυρηνική πλειάδα στην οποία εντάσσονται προπιονικοί υποκαταστάτες και τη μοναδική ένωση που αποτελείται από τέσσερα ιόντα  $Mn^{IV}$  και επτά ιόντα  $Mn^{III}$ , καθώς οι ενώσεις που αναφέρονται στη βιβλιογραφία αποτελούνται από δύο ιόντα  $Mn^{IV}$  και εννέα ιόντα  $Mn^{III}$ .

**Πίνακας 3.7-9:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [27].

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(10)	2.7314(9)	Mn(4)-O(6)	1.868(3)
Mn(1)-Mn(3)	2.7837(9)	Mn(4)-O(22)	1.956(3)
Mn(1)-Mn(2)	2.7943(9)	Mn(4)-O(23)	1.962(3)
Mn(2)-Mn(10)	3.0022(9)	Mn(4)-O(34)	2.249(4)
Mn(2)-Mn(3)	3.0718(9)	Mn(4)-O(35)	2.246(3)
Mn(3)-Mn(10)	3.1018(8)	Mn(5)-O(5)	1.892(3)
Mn(4)-Mn(5)	2.8704(9)	Mn(5)-O(8)	1.904(3)
Mn(5)-Mn(6)	2.8602(9)	Mn(5)-O(6)	1.904(3)
Mn(7)-Mn(9)	2.7761(9)	Mn(5)-O(7)	1.911(3)
Mn(7)-Mn(8)	3.0703(9)	Mn(5)-N(3)	2.218(4)
Mn(7)-Mn(11)	3.1440(9)	Mn(6)-O(5)	1.870(3)
Mn(8)-Mn(9)	2.795(2)	Mn(6)-O(8)	1.871(3)
Mn(8)-Mn(11)	3.062(2)	Mn(6)-O(19)	1.954(3)
Mn(9)-Mn(11)	2.724(2)	Mn(6)-O(26)	1.974(3)
Mn(1)-O(1)	1.841(3)	Mn(6)-O(33)	2.222(3)
Mn(1)-O(2)	1.849(3)	Mn(6)-O(36)	2.233(3)
Mn(1)-O(3)	1.852(3)	Mn(7)-O(7)	1.878(3)
Mn(1)-O(18)	1.935(3)	Mn(7)-O(9)	1.887(3)
Mn(1)-O(13)	1.947(3)	Mn(7)-O(24)	1.936(3)
Mn(1)-O(16)	1.955(3)	Mn(7)-O(10)	1.944(3)
Mn(2)-O(6)	1.872(3)	Mn(7)-O(27)	2.146(3)
Mn(2)-O(2)	1.913(3)	Mn(7)-O(11)	2.330(3)
Mn(2)-O(1)	1.927(3)	Mn(8)-O(8)	1.877(3)
Mn(2)-O(21)	1.950(3)	Mn(8)-O(9)	1.901(3)
Mn(2)-O(4)	2.181(3)	Mn(8)-O(25)	1.922(3)
Mn(2)-O(15)	2.200(3)	Mn(8)-O(12)	1.929(3)
Mn(3)-O(5)	1.889(3)	Mn(8)-O(32)	2.234(4)
Mn(3)-O(1)	1.898(3)	Mn(8)-O(11)	2.248(3)
Mn(3)-O(3)	1.951(3)	Mn(9)-O(9)	1.849(3)

Mn(3)-O(20)	1.953(3)	Mn(9)-O(10)	1.853(3)
Mn(3)-O(17)	2.151(3)	Mn(9)-O(12)	1.854(3)
Mn(3)-O(4)	2.239(3)	Mn(9)-O(28)	1.929(4)
Mn(4)-O(7)	1.857(3)	Mn(9)-O(31)	1.943(4)
Mn(9)-O(29)	1.943(3)	Mn(10)-N(1)	1.969(4)
Mn(10)-O(4)	1.890(3)	Mn(11)-O(12)	1.897(3)
Mn(10)-O(2)	1.892(3)	Mn(11)-O(10)	1.903(3)
Mn(10)-O(3)	1.903(3)	Mn(11)-O(30)	1.922(3)
Mn(10)-O(14)	1.922(3)	Mn(11)-O(11)	1.924(3)
Mn(10)-N(2)	1.934(4)	Mn(11)-N(4)	1.937(4)
		Mn(11)-N(5)	1.966(4)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [27] παρατίθενται στον πίνακα Π6-3 του παραρτήματος Ι.

### 3.7.3. Χαρακτηρισμός της ένωσης [28]·1.5CH<sub>3</sub>OH

#### 3.7.3.1. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [28]·1.5CH<sub>3</sub>OH

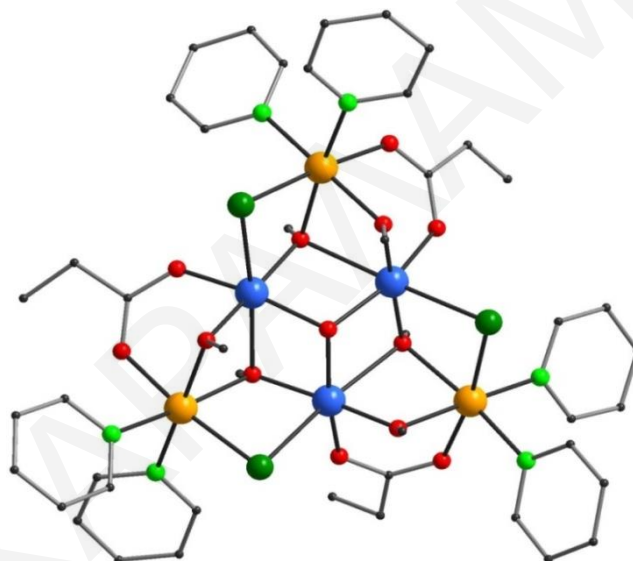
Η κρυσταλλική δομή της ένωσης [28]·1.5CH<sub>3</sub>OH αποκαλύπτει ότι πρόκειται για μία νέα ετερομεταλλική πλειάδα Mn / Ni, η οποία κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου C2. Η ένωση  $[\text{Mn}_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OCH}_3)_3(\mu_2\text{-OCH}_3)_3(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_3\text{py}_6][\text{ClO}_4] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{OH}$  (σχήμα 3.7-26) αποτελείται από 3 ιόντα Mn<sup>III</sup> και 3 ιόντα Ni<sup>II</sup> όπως υπολογίστηκε από του υπολογισμούς BVS<sup>[170,174,175]</sup> (πίνακας 3.7-10), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.7-12) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Ο προσδιορισμός των ιόντων Mn και Ni έγινε με βάση τις παραμέτρους βελτιστοποίησης της δομής (θερμικές παράμετροι των ατόμων, καλύτερες τιμές των R παραμέτρων) καθώς και από τους υπολογισμούς δεσμού-σθένους (BVS). Επίσης, ο βαθμός πρωτονίωσης των προπιονικών υποκαταστατών της ένωσης καθώς επίσης και η ένταξη  $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ,  $\mu_3\text{-OH}^-$  και  $\mu_2\text{-OH}^-$  ομάδων στην ένωση επιβεβαιώθηκαν με τη βοήθεια υπολογισμών BVS για τα άτομα του O (πίνακας 3.7.11).

**Πίνακας 3.7-10:** Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [28]·1.5CH<sub>3</sub>OH.

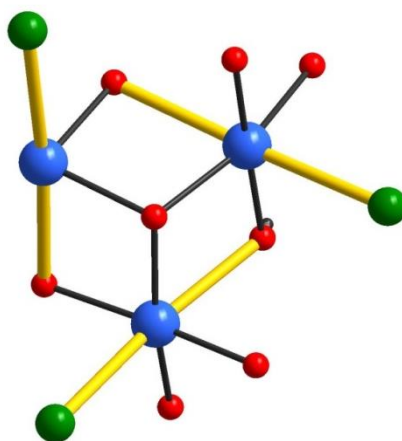
	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
<b>Mn1</b>	3.150	<u>2.911</u>	3.034	2.426
<b>Mn2</b>	3.141	<u>2.908</u>	3.027	2.417
<b>Mn3</b>	3.201	<u>2.960</u>	3.084	2.465
<b>Ni1</b>	2.841	2.707	2.712	<u>1.973</u>
<b>Ni2</b>	2.857	2.720	2.724	<u>1.979</u>
<b>Ni3</b>	2.859	2.723	2.726	<u>1.979</u>

Πίνακας 3.7-11: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [28]·1.5CH<sub>3</sub>OH.

	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			μ <sub>3</sub> -O <sup>2-</sup>	
<b>O8</b>	1.905	O <sup>2-</sup>	<b>O1</b>	1.790	O <sup>2-</sup>
<b>O9</b>	1.953	O <sup>2-</sup>		μ <sub>3</sub> -OCH <sub>3</sub>	
<b>O10</b>	1.957	O <sup>2-</sup>	<b>O2</b>	1.939	O <sup>2-</sup>
<b>O11</b>	1.982	O <sup>2-</sup>	<b>O3</b>	1.971	O <sup>2-</sup>
<b>O12</b>	1.873	O <sup>2-</sup>	<b>O4</b>	1.945	O <sup>2-</sup>
<b>O13</b>	1.936	O <sup>2-</sup>		μ <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	
			<b>O5</b>	2.011	O <sup>2-</sup>
			<b>O34</b>	1.984	O <sup>2-</sup>
			<b>O35</b>	1.981	O <sup>2-</sup>
			<b>O36</b>	1.905	O <sup>2-</sup>

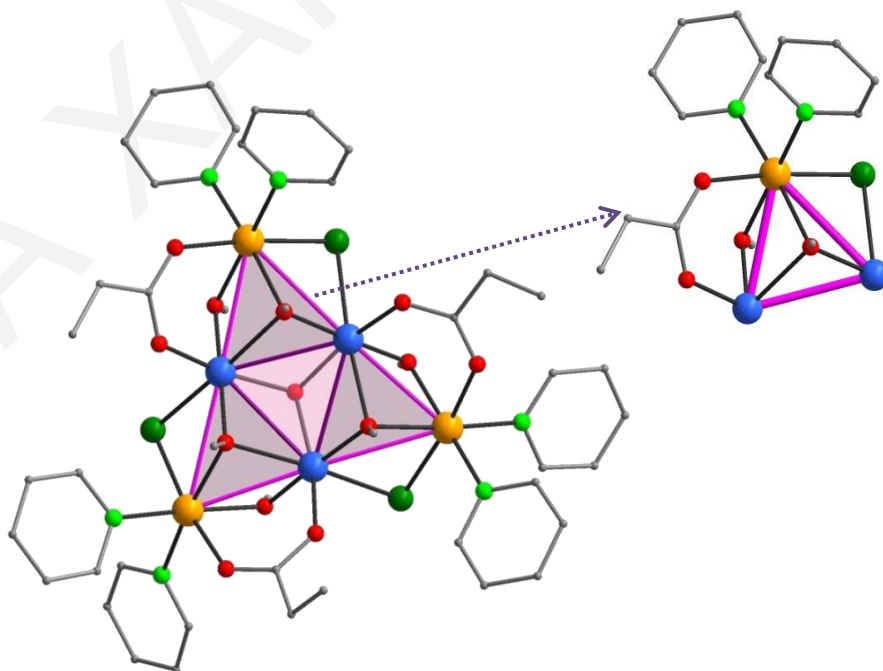
Σχήμα 3.7-26: Η κρυσταλλική δομή της ένωσης [28]·1.5CH<sub>3</sub>OH.

Ο δομικός πυρήνας της ένωσης μπορεί να περιγραφεί σαν ένα ισόπλευρο τρίγωνο στο οποίο τα τρία ιόντα Ni<sup>II</sup> τοποθετούνται στις γωνίες του ενώ τα ιόντα Mn<sup>III</sup> στα κέντρα των πλευρών του. Όλα τα μεταλλοϊόντα βρίσκονται τοποθετημένα στο ίδιο επίπεδο και εμφανίζουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Τα τρία ιόντα Mn<sup>III</sup> της ένωσης εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης (O2-Mn1-Cl(1), O3-Mn2-Cl(3), O4-Mn3-Cl(1)). Οι άξονες J-T των Mn<sup>III</sup> είναι κάθετοι μεταξύ τους, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.7-27.



**Σχήμα 3.7-27:** Η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων  $Mn^{3+}$  της ένωσης  $[28] \cdot 1.5CH_3OH$ .  
(Οι Jahn-Teller άξονες παρουσιάζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια).

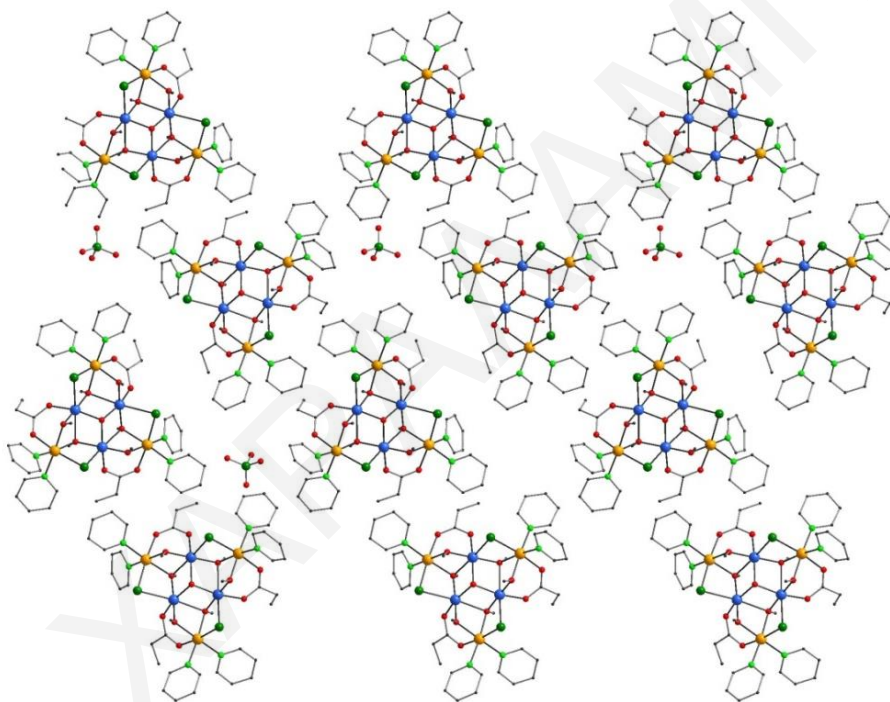
Εναλλακτικά, η ένωση  $[28] \cdot 1.5CH_3OH$  μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από τρεις τριγωνικές υπομονάδες  $[Mn^{III}_2Ni^{II}(\mu_3-OCH_3)]^{7+}$  οι οποίες μοιράζονται μια πλευρά με μια κεντρική  $[Mn^{III}_3(\mu_3-O)]^{7+}$  τριγωνική υπομονάδα (σχήμα 3.7-28). Η περιφερειακή υποκατάσταση κάθε τριγωνικής υπομονάδας  $[Mn^{III}_2Ni^{II}(\mu_3-OCH_3)]^{7+}$  συμπληρώνεται από μια γέφυρα *syn-syn*- $\mu_2-O_2CCH_2CH_3$ , ένα γεφυρωτικό  $\mu_2-Cl^-$  ανιόν, μια  $\mu_2-OCH_3^-$  ομάδα και δύο τερματικά μόρια πυριδίνης. Η ένωση  $[28] \cdot 1.5CH_3OH$  είναι θετικά φορτισμένη (+1) και κρυσταλλώνει παρουσία ενός  $ClO_4^-$  ανιόντος.



**Σχήμα 3.7-28:** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[28] \cdot 1.5CH_3OH$ , με τα ροζ χρώματος πολύεδρα να δίνουν έμφαση στο σχηματισμό των τεσσάρων τριγώνων της ένωσης.

Πάνω δεξιά: Η κρυσταλλική δομή της τριγωνικής υπομονάδας  $[Mn^{III}_2Ni^{II}(\mu_3-OCH_3)]^{7+}$ .

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου κρυστάλλωσης των μορίων στο χώρο φανερώνει ότι τα μόρια πακετάρονται αντιπαράλληλα μεταξύ τους (σχήμα 3.7-29). Σημειώνεται ότι οι εξαπυρηνικές πλειάδες βρίσκονται σχετικά κοντά μεταξύ τους καθώς η μικρότερη απόσταση μεταξύ των μεταλλοϊόντων δυο γειτονικών  $Mn_3Ni_3$  ενώσεων είναι ίση με  $7.65\text{\AA}$ . Παρόλα αυτά, δεν αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου που να συνδέουν απευθείας γειτονικές πλειάδες. Βέβαια αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου στην ένωση οι οποίοι όμως εμπλέκουν μόρια του κρυσταλλικού πλέγματος της ένωσης (άτομα O των αντισταθμιστικών ιόντων  $ClO_4^-$  και ομάδες OH των μορίων  $CH_3OH$ ).



**Σχήμα 3.7- 29:** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των μορίων  $[28] \cdot 1.5CH_3OH$  στον κρύσταλλο ως προς τον άξονα *a*.

Αξίζει να σημειωθεί ότι αν και αυτός ο δομικός πυρήνας έχει παρουσιαστεί στην βιβλιογραφία σε ομομεταλλικές πλειάδες του Ni και του Cu από τη χρήση καρβοξυλικών υποκαταστατών σε συνδυασμό με διαμίνες (αιθυλενοδιαμίνη και 1,2-διαμινοπροπανιο), δεν έχει παρουσιαστεί ποτέ στη χημεία του μαγγανίου.<sup>[207-209]</sup> Μάλιστα, η ένωση  $[28] \cdot 1.5CH_3OH$  είναι η πρώτη ετερομεταλλική πλειάδα στην οποία εμφανίζεται ο συγκεκριμένος δομικός πυρήνας.



**Πίνακας 3.7-12:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [28]·1.5CH<sub>3</sub>OH.

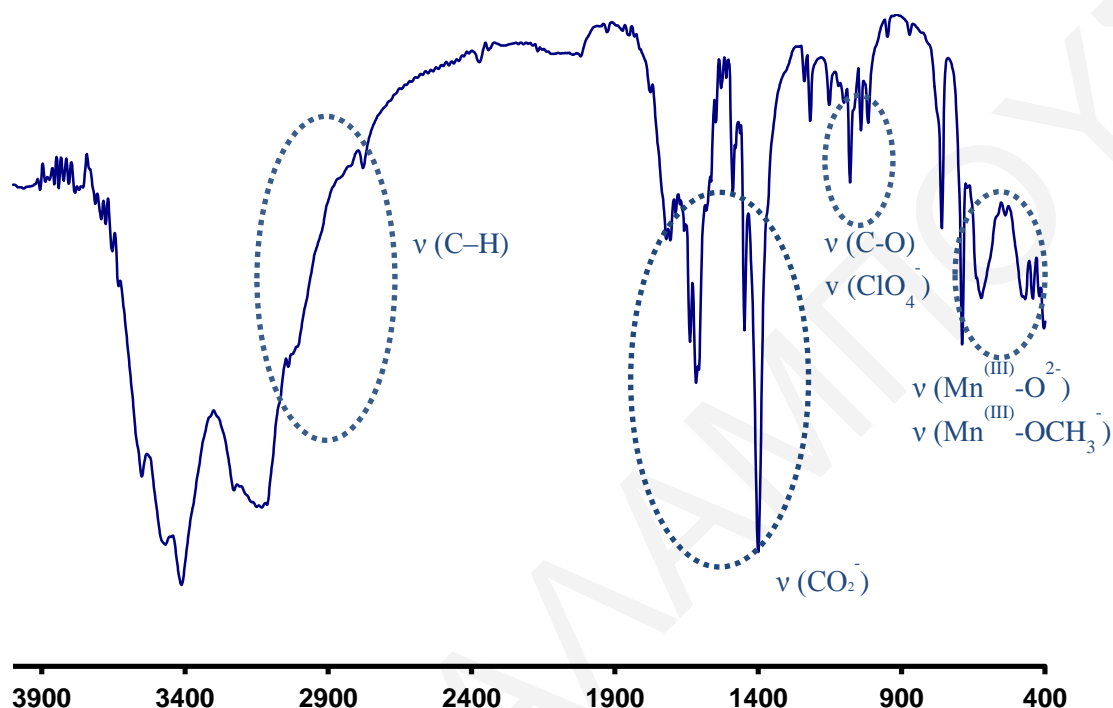
Μήκη Δεσμών			
Ni(1)-Mn(1)	3.083(2)	Ni(3)-N(6)	2.069(6)
Ni(2)-Mn(2)	3.091(2)	Ni(3)-O(4)	2.146(5)
Ni(3)-Mn(3)	3.097(2)	Ni(3)-Cl(3)	2.419(2)
Mn(1)-Mn(3)	3.053(2)	Mn(1)-O(5)	1.865(4)
Mn(1)-Mn(2)	3.082(2)	Mn(1)-O(1)	1.919(4)
Mn(2)-Mn(3)	3.075(2)	Mn(1)-O(3)	1.947(4)
Ni(1)-O(8)	2.048(5)	Mn(1)-O(9)	1.953(5)
Ni(1)-O(5)	2.054(4)	Mn(1)-O(2)	2.303(4)
Ni(1)-N(1)	2.079(5)	Mn(1)-Cl(2)	2.603(2)
Ni(1)-N(2)	2.086(5)	Mn(2)-O(6)	1.869(4)
Ni(1)-O(2)	2.144(4)	Mn(2)-O(1)	1.930(4)
Ni(1)-Cl(1)	2.393(2)	Mn(2)-O(4)	1.941(4)
Ni(2)-O(6)	2.044(4)	Mn(2)-O(11)	1.967(4)
Ni(2)-O(10)	2.056(4)	Mn(2)-O(3)	2.347(4)
Ni(2)-N(4)	2.065(5)	Mn(2)-Cl(3)	2.534(2)
Ni(2)-N(3)	2.076(6)	Mn(3)-O(7)	1.844(4)
Ni(2)-O(3)	2.139(4)	Mn(3)-O(1)	1.920(4)
Ni(2)-Cl(2)	2.414(2)	Mn(3)-O(2)	1.939(4)
Ni(3)-O(7)	2.039(4)	Mn(3)-O(13)	1.955(4)
Ni(3)-O(12)	2.060(4)	Mn(3)-O(4)	2.341(4)
Ni(3)-N(5)	2.064(5)	Mn(3)-Cl(1)	2.574(2)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [28]·1.5CH<sub>3</sub>OH παρατίθενται στον πίνακα Π6-4 του παραρτήματος I.

### 3.7.3.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [28]·1.5CH<sub>3</sub>OH με φασματοσκοπία υπερόθρου

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7-30, η ένωση εμφανίζει στους 1616 και 1400 cm<sup>-1</sup> δύο κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της COO<sup>-</sup> ομάδας των προπιονικών υποκαταστατών (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης). Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή ~1000 έως 1120 cm<sup>-1</sup> οφείλονται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O που στη συγκεκριμένη ένωση απαντάται στις γεφυρωτικές μέθοξο ομάδες και στα μόρια μεθανόλης που πιθανά να βρίσκονται στο πλέγμα της ένωσης. Στην ίδια περίπου περιοχή αναμένεται και η δόνηση τάσης των δεσμών Cl-O των αντισταθμιστικών ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ανιόντων της ένωσης. Παράλληλα, εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή στους 3404 cm<sup>-1</sup> που οφείλεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού O-H των μορίων CH<sub>3</sub>OH και H<sub>2</sub>O που βρίσκονται στο πλέγμα της ένωσης. Στην περιοχή 2758 έως 3050 cm<sup>-1</sup> εμφανίζονται μικρής έντασης κορυφές που οφείλονται στη δόνηση τάσης των δεσμών C-H των ομάδων -CH= του αρωματικού δακτυλίου των μορίων πυριδίνης, -CH<sub>2</sub>- και -CH<sub>3</sub> των προπιονικών υποκαταστατών και -CH<sub>3</sub> των μέθοξο γεφυρών και μορίων μεθανόλης. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην

περιοχή  $\sim 520\text{-}680\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις των δεσμών  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O}^{2-}$  και  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OCH}_3$ .

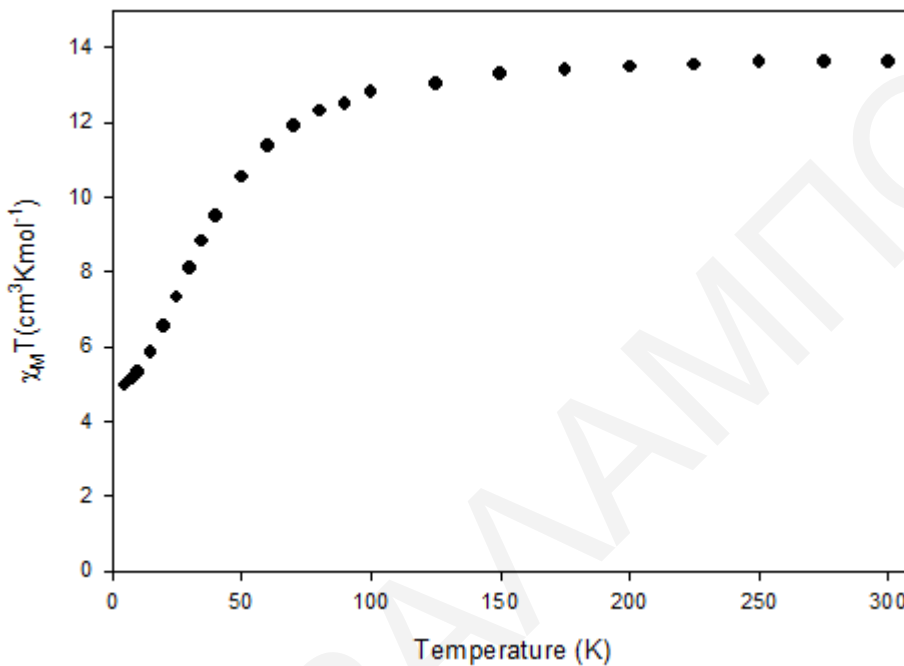


**Σχήμα 3.7-30:** Φάσμα υπέρυθρου για την ένωση [28]·1.5CH<sub>3</sub>OH.

### 3.7.3.3. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση [28]·2H<sub>2</sub>O

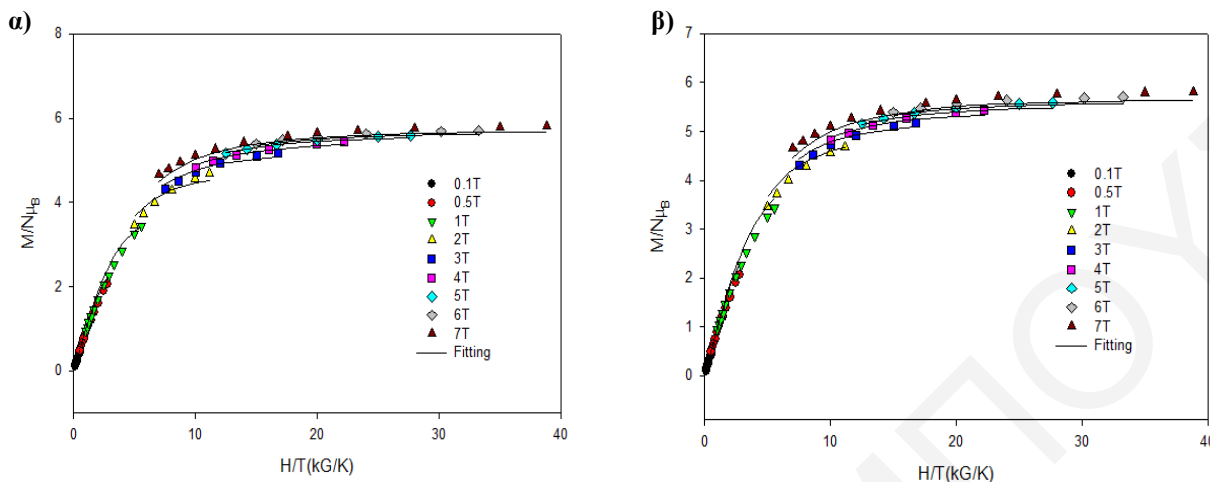
Σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [28]·2H<sub>2</sub>O πραγματοποιήθηκαν Dc μελέτες παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1 T στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0-300 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας που φαίνεται στο σχήμα 3.7.-31. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  ως προς  $T$ , η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300 K είναι  $13.62\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ , παραμένει σχεδόν σταθερή ως τους 125 K ( $\chi_M T = 13.03\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ ), ενώ στη συνέχεια ελαττώνεται απότομα σε  $\chi_M T = 5.3\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$  στους 10 K και στο τέλος πιο ομαλά μέχρι την τιμή  $4.93\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$  στους 5 K. Να σημειωθεί ότι η θεωρητικώς αναμενόμενη τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  που υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο μοναδικού σπιν σε θερμοκρασία δωματίου (300 K), για 3 ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $S=2$ ,  $g=2$ ) και τα 3 ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $S=1$ ,  $g=2.2$ ) τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, είναι  $12.63\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ . Η μείωση της τιμής του γινομένου  $\chi_M T$  καθώς ελαττώνεται η  $T$ ,

φανερώνει την ύπαρξη κυρίως αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων του μορίου. Επίσης, η τιμή της  $\chi_M T$  στους 5K αντιστοιχεί σε τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση  $S_T \sim 3$  ( $g < 2$ ).



**Σχήμα 3.7- 31:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $[28] \cdot 2H_2O$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως  $0.1 T$ .

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η τιμή του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση,  $S_T$ , για την ένωση  $[28] \cdot 2H_2O$ , πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει του πεδίου ( $H$ ) και της θερμοκρασία ( $T$ ) σε περιοχή θερμοκρασιών 1.8-10.0 K και περιοχή μαγνητικού πεδίου 1.0-70.00kG. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο σχήμα 3.7-32, υπό τη μορφή της γραφικής παράστασης της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N\mu_B$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$ . Για τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με τη χρήση του λογισμικού *MAGNET*. Ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προήλθε από τις τιμές  $S_T = 3$ ,  $g = 1.93$   $D = -0.59 \text{ cm}^{-1}$  (σχήμα 3.7-32α) και  $S_T = 3$ ,  $g=1.93$  και  $D= 0.73 \text{ cm}^{-1}$  (σχήμα 3.7-32β). Η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από τις δύο αυτές τιμές του  $D$  οδήγησε στην ανάγκη περαιτέρω μελέτης του συστήματος προκειμένου να εξακριβωθεί αν η ένωση παρουσιάζει θετική ή αρνητική τιμή της μαγνητοανισοτροπίας.



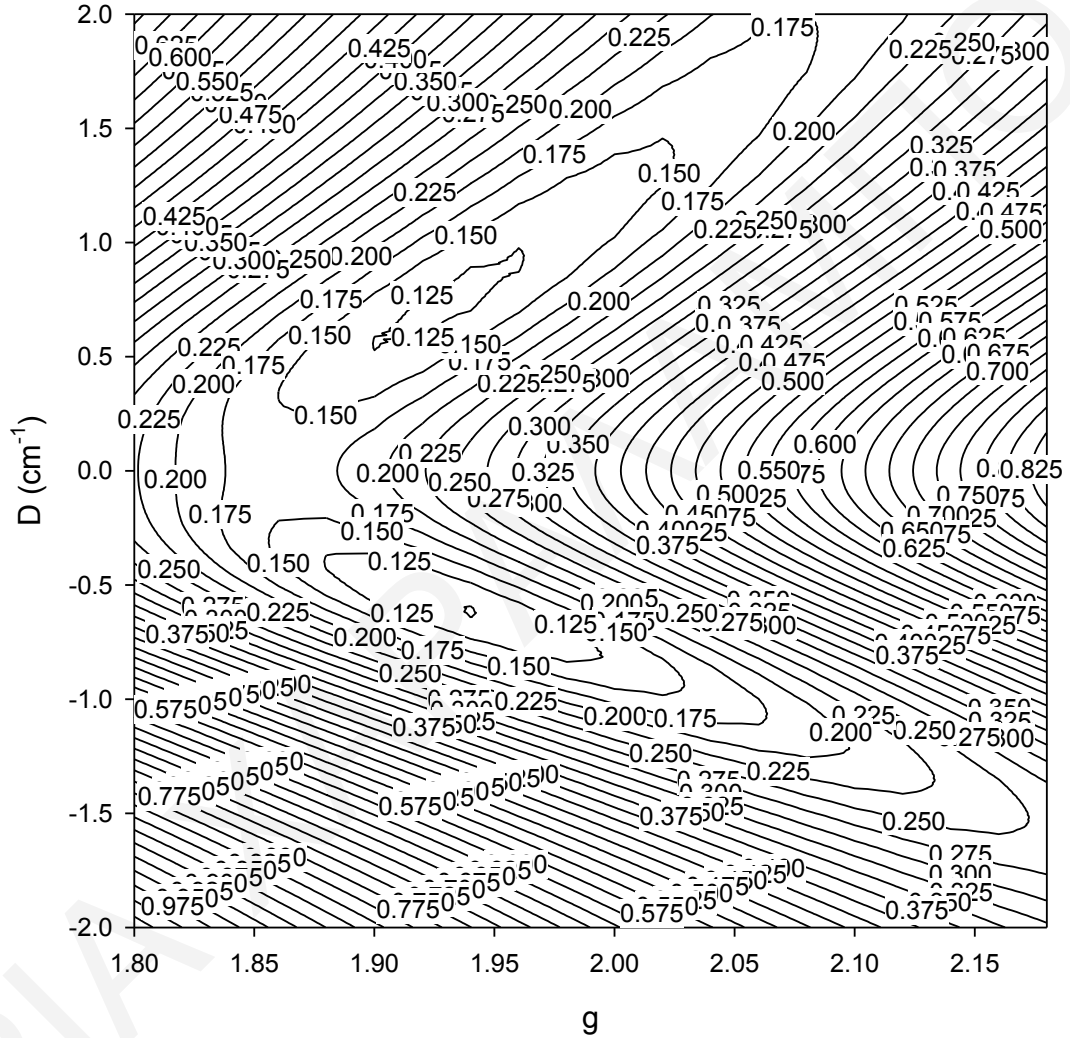
**Σχήμα 3.7-32:** Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης  $M/N_{\mu_B}$  συναρτήσει του πηλίκου  $H/T$  στις υποδεικνυόμενες τιμές μαγνητικού πεδίου, για την ένωση  $[28] \cdot 2H_2O$ , για προσομοίωση με (α)  $D < 0$  και (β)  $D > 0$

Οι συνεχείς γραμμές είναι αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης.

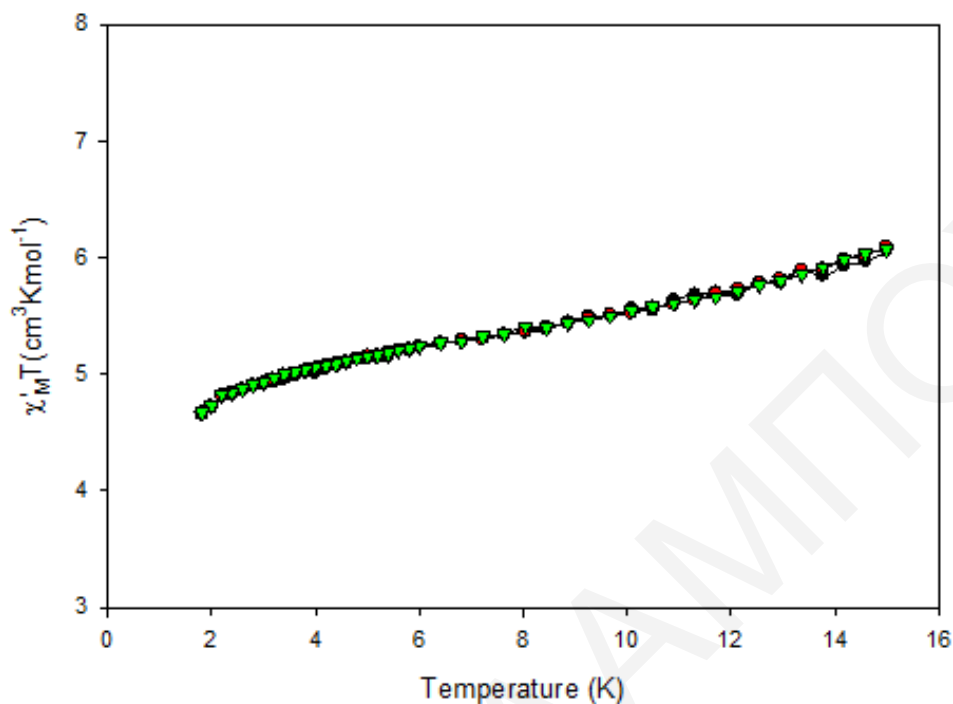
Έτσι, για να οδηγηθούμε σε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα, δημιουργήθηκε το διδιάστατο διάγραμμα με ισοϋψείς γραμμές του σφάλματος προσομοίωσης επιφάνειας  $M/N_{\mu_B}$  vs  $T$  ( $R_M$ ) συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας της μέσης τιμής των τετραγώνων της μαγνητοανιστροπίας  $D$  και του  $g$ , που φαίνεται στο σχήμα 3.7-33. Το διάγραμμα αυτό ουσιαστικά φανερώνει τις διαφορές μεταξύ των πειραματικών τιμών του πηλίκου  $M/N_{\mu_B}$  και αυτών που υπολογίστηκαν από τους συνδυασμούς των διαφόρων τιμών  $D$  και  $g$ . Όπως φαίνεται και στο σχήμα, παρατηρούνται δύο μέγιστα που αντιστοιχούν σε συγκρίσιμη ποιότητας προσομοιώσεις των πειραματικών δεδομένων για τις δύο τιμές του  $D$ . Κατά συνέπεια, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την τιμή της μαγνητοανιστροπίας.

Στη συνέχεια, έγιναν μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ac μελέτες) για να διαπιστωθεί η ύπαρξη αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης αλλά και να επιβεβαιωθεί πλήρως η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση. Από τα «εντός φάσεως» διαγράμματα στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  (σχήμα 2.7-34), παρατηρείται μείωση του γινομένου  $\chi_M T$  με μείωση της θερμοκρασίας. Η προέκταση των δεδομένων του διαγράμματος  $\chi_M T$  συναρτήσει της  $T$ , από θερμοκρασίες  $>4.0$  K στους 0 K δίνει τιμή του  $\chi_M T$  ίση περίπου με  $\sim 5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε

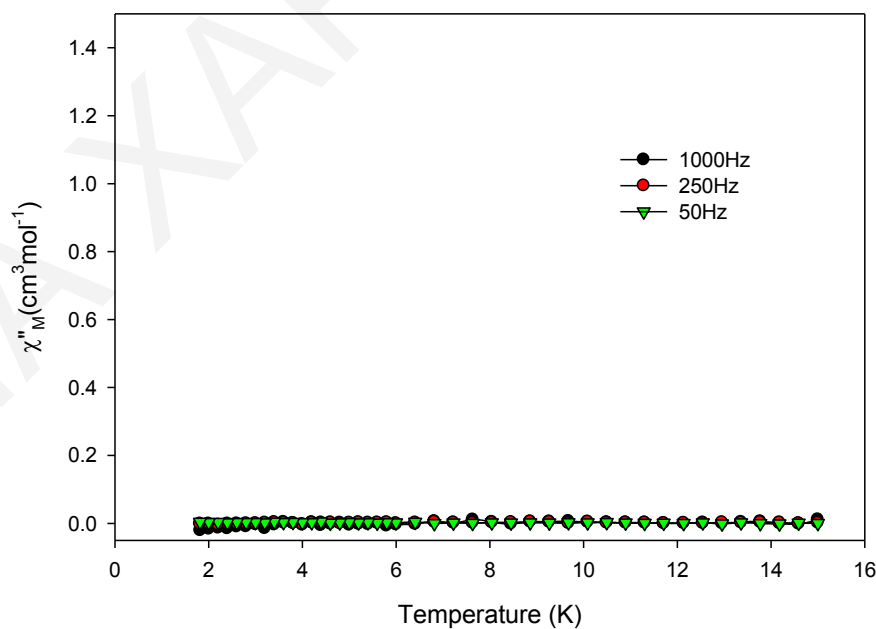
$S_T \sim 3$  (για  $g < 2$ ), επιβεβαιώνοντας την τιμή που προέκυψε από τις dc μελέτες. Τέλος, η ένωση αυτή δεν παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T), σε  $T > 1.8$  K (σχήμα 3.7-35).



**Σχήμα 3.7-33:** Δισδιάστατο διάγραμμα με ισοϋψείς γραμμές του σφάλματος προσομοίωσης επιφάνειας  $M/N\mu_B$  ως προς  $T (R_M)$  συναρτήσεως της τετραγωνικής ρίζας της μέσης τιμής των τετραγώνων της μαγνητοανισοτροπίας  $D$  και του  $g$ , για την ένωση [28]·2H<sub>2</sub>O.



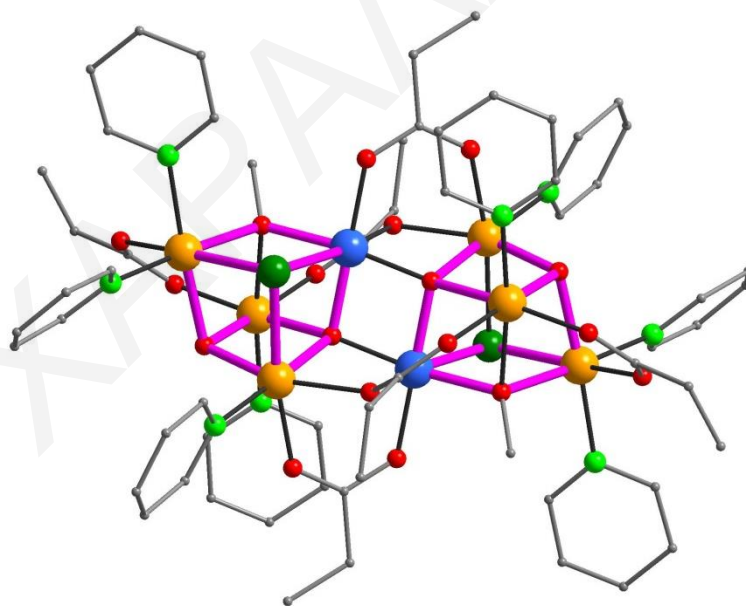
**Σχήμα 3.7- 34:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M'' T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[28] \cdot 4H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.



**Σχήμα 3.7- 35:** Διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων  $\chi_M'$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[28] \cdot 2H_2O$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

3.7.4. Χαρακτηρισμός των ενώσεων [29], [30], [31]-3CH<sub>3</sub>CN3.7.4.1. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [29]

Η ένωση [Mn<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>8</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [29], κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου P2<sub>1</sub>/n. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης παρουσιάζεται στο σχήμα 3.7-36, ενώ οι υπολογισμοί BVS για τα μεταλλοϊόντα και τα O της ένωσης, καθώς επίσης και επιλεγμένα μήκη δεσμών της ένωσης παρουσιάζονται στους πίνακες 3.7.13, 3.7.14 και 3.7.15, αντίστοιχα. Μια προσεκτική μελέτη της δομής της ένωσης φανέρωσε τη μεγάλη ομοιότητα που παρουσιάζει η ένωση [29] με την ένωση [5]. Για το λόγο αυτό δε θα γίνει αναλυτική περιγραφή της δομής της. Οι δύο κυριότερες διαφορές μεταξύ των ενώσεων [5] και [29], εντοπίζονται: (α) στην ένταξη έξι προπιονικών υποκαταστατών στην ένωση [29], στη θέση έξι οξικών υποκαταστατών της ένωσης [5] και (β) στη γεφύρωση δύο ιόντων Ni και του ιόντος Mn κάθε κυβανίου της ένωσης [29] μέσω μιας μ<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub> γέφυρας, αντί μέσω μιας μ<sub>3</sub>-OH ομάδας σε κάθε κυβάνιο της ένωσης [5].



**Σχήμα 3.7-36:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [29] (Με τους ροζ χρώματος δεσμούς δίνεται έμφαση στο σχηματισμό του δομικού πυρήνα δικυβανίου της ένωσης).

**Πίνακας 3.7-13:** Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [29].

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
Mn1	3.185	<u>2.934</u>	3.065	2.456
Ni1	2.787	2.643	2.655	<u>1.936</u>
Ni2	2.693	2.532	2.581	<u>1.963</u>
Ni3	2.772	2.566	2.644	<u>2.034</u>

Πίνακας 3.7-14: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [29].

	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$			$\mu_3\text{-O}^{2-}$	
<b>O4</b>	1.787	$\text{O}^{2-}$	<b>O1</b>	1.981	$\text{O}^{2-}$
<b>O5</b>	1.861	$\text{O}^{2-}$		$\mu_3\text{-OH}$	
<b>O6</b>	1.881	$\text{O}^{2-}$	<b>O2</b>	1.073	OH
<b>O7</b>	1.817	$\text{O}^{2-}$		$\mu_3\text{-OCH}_3$	
<b>O8</b>	1.875	$\text{O}^{2-}$	<b>O3</b>	1.965	$\text{O}^{2-}$
<b>O9</b>	1.844	$\text{O}^{2-}$			

Πίνακας 3.7-15: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [29].

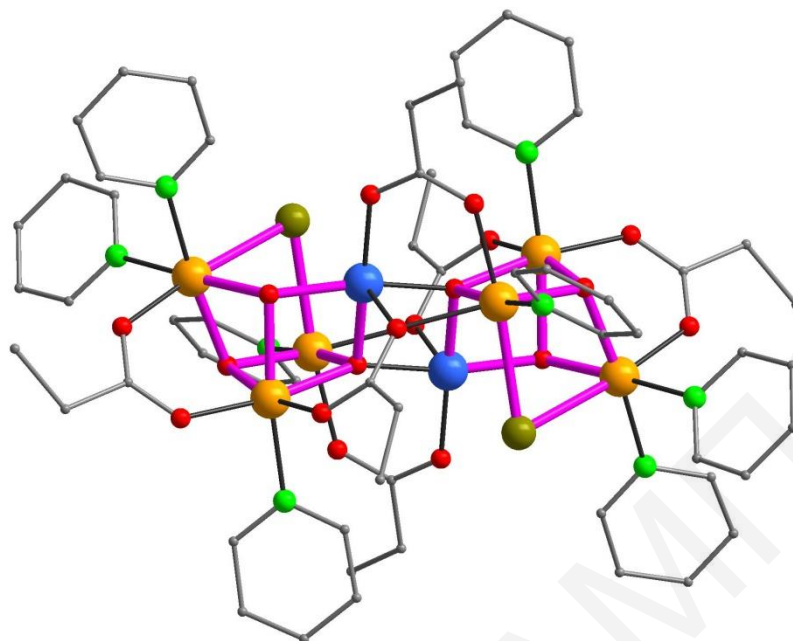
Μήκη Δεσμών			
Ni(2)-Mn(1)	3.017(2)	Ni(2)-O(7)	2.131(4)
Ni(3)-Mn(1)	2.936(2)	Ni(2)-Cl(1)	2.487(2)
Mn(1)-Mn(1)	2.816(2)	Ni(3)-O(5)	2.013(4)
Mn(1)-Ni(2)	3.017(2)	Ni(3)-O(6)	2.053(4)
Ni(1)-O(4)	2.012(5)	Ni(3)-N(2)	2.056(5)
Ni(1)-N(3)	2.065(5)	Ni(3)-O(2)	2.060(4)
Ni(1)-O(2)	2.071(4)	Ni(3)-O(1)	2.099(4)
Ni(1)-O(3)	2.089(4)	Ni(3)-O(3)	2.127(4)
Ni(1)-N(4)	2.098(6)	Mn(1)-O(1)	1.873(4)
Ni(1)-Cl(1)	2.518(2)	Mn(1)-O(1)	1.884(4)
Ni(2)-O(2)	2.022(4)	Mn(1)-O(8)	1.939(4)
Ni(2)-O(9)	2.039(4)	Mn(1)-O(3)	1.968(4)
Ni(2)-N(1)	2.072(5)	Mn(1)-O(7)	2.200(4)
Ni(2)-O(1)	2.091(4)	Mn(1)-Cl(1)	2.728(2)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [29] παρατίθενται στον πίνακα Π6-5 του παραρτήματος I.

#### 3.7.4.2. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [30]

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [30] αποκαλύπτει ότι η ένωση είναι μια νέα ετερομεταλλική πλειάδα Mn/Ni η οποία κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου  $P2_1/n$ . Η ένωση  $[\text{Mn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-Br})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{py})_8](\text{ClO}_4)_2$  [30], είναι παρόμοια με την ένωση [29] και με την [5]. Οι βασικότερες διαφορές μεταξύ των ενώσεων [30] και [5] εντοπίζονται **α)** στην ένταξη έξι προπιονικών υποκαταστατών στην ένωση [30], στη θέση έξι οξικών υποκαταστατών της ένωσης [5] και **β)** στην αντικατάσταση της  $\mu_3\text{-Cl}$  γέφυρας κάθε κυβανίου της ένωσης [5], από μια  $\mu_2\text{-Br}^-$  γέφυρα σε κάθε κυβάνιο της ένωσης [30]. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης [30] παρουσιάζεται στο σχήμα 3.7-37, ενώ οι υπολογισμοί BVS για τα μεταλλοϊόντα και τα O της ένωσης, καθώς επίσης και επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες της ένωσης παρουσιάζονται στους πίνακες 3.7-16, 3.7-17 και 3.7-18, αντίστοιχα.





**Σχήμα 3.7-37:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [30]. (Με ροζ χρώματος γραμμές δίνεται έμφαση στο σχηματισμό του δομικού πυρήνα δικυβανίου της ένωσης).

**Πίνακας 3.7-16:** Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση [30].

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
Mn1	3.067	<u>2.805</u>	2.945	2.342
Ni1	2.765	2.581	2.599	<u>1.857</u>
Ni2	2.637	2.435	2.491	<u>1.847</u>
Ni3	2.755	2.549	2.626	<u>2.024</u>

**Πίνακας 3.7-17:** Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [30].

	BVS	Βαθμός πρωτ.	BVS	Βαθμός πρωτ.
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		μ <sub>3</sub> -O <sup>2-</sup>	
O4	1.865	O <sup>2-</sup>	O2	2.002 O <sup>2-</sup>
O5	1.880	O <sup>2-</sup>	μ <sub>3</sub> -OH	
O6	1.909	O <sup>2-</sup>	O1	1.045 OH
O7	1.807	O <sup>2-</sup>	O3	1.266 OH
O8	1.847	O <sup>2-</sup>		
O9	1.840	O <sup>2-</sup>		

**Πίνακας 3.7-18:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [30].

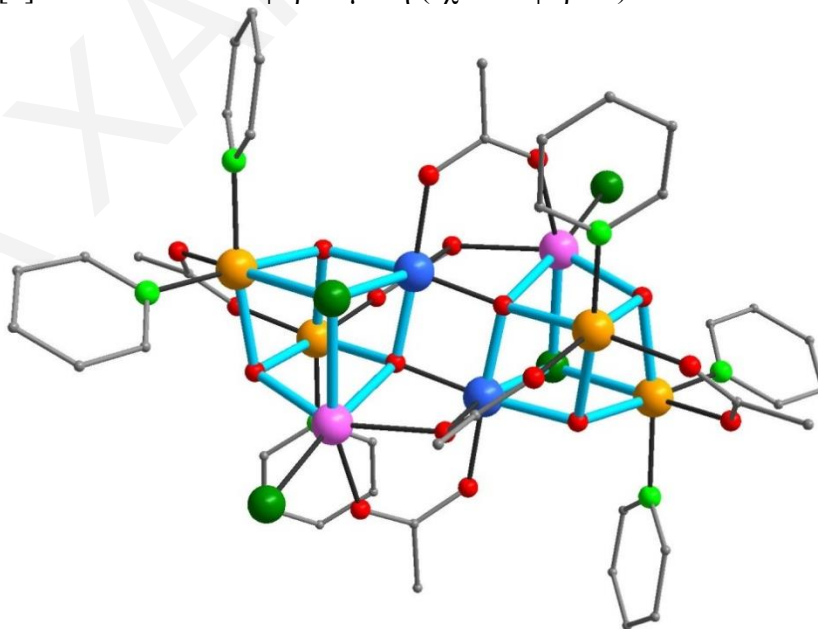
Μήκη Δεσμών			
Ni(2)-Mn(1)	3.0222(8)	Ni(2)-O(6)	2.145(3)
Ni(3)-Mn(1)	2.9280(8)	Ni(3)-O(9)	1.999(3)
Mn(1)-Mn(1)	2.8158(12)	Ni(3)-N(2)	2.071(4)
Ni(1)-O(8)	2.022(3)	Ni(3)-O(1)	2.081(3)
Ni(1)-O(3)	2.047(3)	Ni(3)-O(7)	2.085(3)
Ni(1)-O(1)	2.075(3)	Ni(3)-O(2)	2.091(3)
Ni(1)-N(3)	2.077(4)	Ni(3)-O(3)	2.092(3)

Ni(1)-N(4)	2.090(4)	Mn(1)-O(2)	1.871(3)
Ni(1)-Br(1)	2.6984(7)	Mn(1)-O(2)	1.880(3)
Ni(2)-O(1)	2.027(3)	Mn(1)-O(3)	1.931(3)
Ni(2)-O(4)	2.041(3)	Mn(1)-O(5)	1.936(3)
Ni(2)-N(1)	2.072(4)	Mn(1)-O(6)	2.182(3)
Ni(2)-O(2)	2.084(3)	Mn(1)-Br(1)	2.9823(7)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [30] παρατίθενται στον πίνακα Π6-6 του παραρτήματος I.

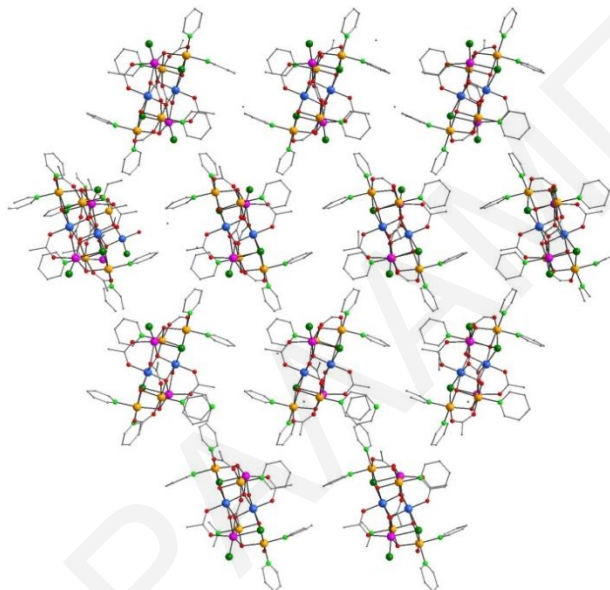
### 3.7.4.3. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [31]·3CH<sub>3</sub>CN

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [31]·3CH<sub>3</sub>CN φανέρωσε ότι πρόκειται για μια νέα οκταπυρηνική πλειάδα με δομή δικυβανίου, η οποία κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου C2/c. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης [Mn<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>6</sub>].3CH<sub>3</sub>CN, παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτή της ένωσης [5] (σχήμα 3.7-38). Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ της ένωσης [31]·3CH<sub>3</sub>CN και της ένωσης [5], εντοπίζονται (α) στην ύπαρξη ενός ιόντος Mn<sup>II</sup> σε κάθε κυβάνιο της ένωσης [31]·3CH<sub>3</sub>CN στη θέση ενός ιόντος Ni<sup>II</sup> στα κυβάνια της ένωσης [5], και (β) στην παρουσία ενός τερματικού ιόντος Cl<sup>-</sup> στην περιφερειακή υποκατάσταση κάθε κυβανίου της ένωσης [31]·3CH<sub>3</sub>CN στη θέση ενός μορίου πυριδίνης για την ένωση [5]. Τα δύο τερματικά ιόντα χλωρίου που εντάσσονται στα δύο ιόντα Mn<sup>II</sup> της ένωσης [31]·3CH<sub>3</sub>CN στη θέση δύο αφόρτιστων ιόντων διαλύτη στην [5] έχουν ως αποτέλεσμα η ένωση να είναι ουδέτερη, σε αντίθεση με την [5] που είναι θετικά φορτισμένη (έχει 2+ φορτίο).



**Σχήμα 3.7-38:** Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [31]·3CH<sub>3</sub>CN (Με τις γαλάζιου χρώματος γραμμές δίνεται έμφαση στο σχηματισμό του δομικού πυρήνα δικυβανίου της ένωσης).

Άλλη σημαντική διαφορά που παρουσιάζει η ένωση  $[31] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  από την ένωση  $[5]$  σχετίζεται με τον τρόπο με τον οποίο διευθετούνται τα μόρια στον κρύσταλλο. Μια προσεκτική μελέτη στο πακετάρισμα της ένωσης  $[31] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ , φανέρωσε ότι τα μόρια διευθετούνται σε δύο επίπεδα ABAB (σχήμα 3.7-39). Τα μόρια σε κάθε επίπεδο A διευθετούνται αντιπαράλληλα ως προς τα μόρια του επιπέδου B. Η μικρότερη απόσταση μεταξύ των μεταλλοϊόντων δύο γειτονικών μορίων βρέθηκε ίση με 7.95 Å. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι μεταξύ των μορίων δεν αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου.



**Σχήμα 3.7-39:** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των μορίων  $[31] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  στον κρύσταλλο ως προς τον άξονα α.

Ο προσδιορισμός των οξειδωτικών βαθμίδων των μεταλλοϊόντων στο μόριο, όπως και η πλήρης επιβεβαίωση για τη θέση των ιόντων Ni στην ένωση, έγιναν με βάση τις παραμέτρους βελτιστοποίησης της κρυσταλλικής δομής (θερμικές παράμετροι των ατόμων, χαμηλότερες R παράμετροι) και με τη βοήθεια των υπολογισμών BVS για τα ιόντα Mn και Ni (πίνακας 3.7-19). Επίσης, οι υπολογισμοί BVS για τα άτομα οξυγόνου της ένωσης, έγιναν προκειμένου να βρεθεί ο βαθμός πρωτονίωσης των γεφυρωτικών και περιφερειακών υποκαταστατών (πίνακας 3.7-20). Τέλος, στον πίνακα 3.7-21 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών της ένωσης.

**Πίνακας 3.7-19:** Αποτελέσματα BVS Mn και Ni για την ένωση  $[31] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ .

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Ni(II)
<b>Mn1</b>	3.164	<u>2.915</u>	3.045	2.440
<b>Mn2</b>	<u>1.960</u>	1.869	1.905	1.489
<b>Ni1</b>	2.684	2.546	2.557	<u>1.861</u>
<b>Ni2</b>	2.706	2.505	2.581	<u>1.983</u>

Πίνακας 3.7-20: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [31]·3CH<sub>3</sub>CN.

CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			μ <sub>3</sub> -O <sup>2-</sup>		
	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
<b>O4</b>	1.786	O <sup>2-</sup>	<b>O3</b>	1.923	O <sup>2-</sup>
<b>O5</b>	1.751	O <sup>2-</sup>	<b>μ<sub>3</sub>-OH</b>		
<b>O6</b>	1.844	O <sup>2-</sup>	<b>O1</b>	0.974	OH
<b>O7</b>	1.800	O <sup>2-</sup>	<b>O2</b>	1.276	OH
<b>O8</b>	1.877	O <sup>2-</sup>			
<b>O9</b>	1.851	O <sup>2-</sup>			

Πίνακας 3.7-21: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [31]·3CH<sub>3</sub>CN.

Μήκη Δεσμών			
Ni(2)-Mn(1)	2.9649(7)	Ni(2)-O(1)	2.109(3)
Mn(1)-Mn(1)	2.789(2)	Mn(1)-O(3)	1.873(2)
Mn(1)-Mn(2)	3.1740(8)	Mn(1)-O(3)	1.883(2)
Ni(1)-O(2)	2.050(3)	Mn(1)-O(8)	1.949(3)
Ni(1)-O(5)	2.059(3)	Mn(1)-O(2)	1.955(3)
Ni(1)-N(2)	2.063(3)	Mn(1)-O(6)	2.234(3)
Ni(1)-O(1)	2.102(3)	Mn(1)-Cl(1)	2.726(2)
Ni(1)-N(1)	2.105(3)	Mn(2)-O(1)	2.145(2)
Ni(1)-Cl(1)	2.567(2)	Mn(2)-O(9)	2.154(3)
Ni(2)-O(4)	2.026(3)	Mn(2)-O(3)	2.256(2)
Ni(2)-N(3)	2.059(3)	Mn(2)-O(6)	2.267(3)
Ni(2)-O(7)	2.071(3)	Mn(2)-Cl(2)	2.415(2)
Ni(2)-O(2)	2.092(2)	Mn(2)-Cl(1)	2.627(2)
Ni(2)-O(3)	2.104(2)		

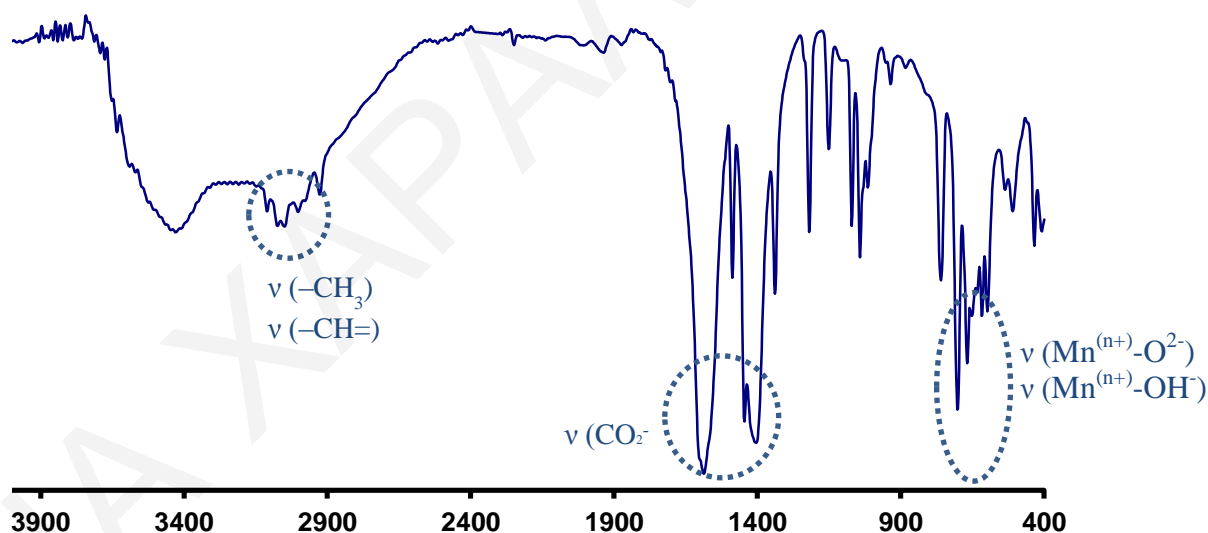
\*\*Οι γωνίες για την ένωση [31] παρατίθενται στον πίνακα Π6-7 του παραρτήματος I.

Γίνεται αντιληπτό ότι ο οκταπυρηνικός δομικός πυρήνας των ενώσεων [5], [29], [30] και [31]·3CH<sub>3</sub>CN είναι θερμοδυναμικά σταθερός και σχηματίζεται υπό ποικιλία πειραματικών συνθηκών. Αποτέλεσμα του γεγονότος αυτού είναι ότι ο δομικός πυρήνας των ενώσεων μπορεί να σταθεροποιηθεί από διαφορετικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες όπως Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> και OCH<sub>3</sub><sup>-</sup> ενώ και η περιφερειακή υποκατάσταση των μορίων μπορεί να τροποποιείται από τη χρήση διαφορετικών πηγών καρβοξυλικών υποκαταστατών. Ο γενικός μοριακός τύπος των φορτισμένων ενώσεων είναι [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Ni<sup>II</sup><sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OR<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-X)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>8</sub>·(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> όπου R<sub>1</sub>= H ([5],[30]) ή CH<sub>3</sub> ([29]), X=Cl ([5], [29]) ή Br ([30]) και R<sub>2</sub>= CH<sub>3</sub> ([5]) ή CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ([30],[31]). Ο μοριακός τύπος της μοναδικής ουδέτερης ένωσης που απομονώθηκε είναι [Mn<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>(Cl)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>6</sub>·3CH<sub>3</sub>CN, [31]·3CH<sub>3</sub>CN. Λόγω της μεγάλης ομοιότητας των ενώσεων, θεωρήθηκε σκόπιμο να συζητηθεί το φάσμα υπερύθρου και να μελετηθούν οι μαγνητικές ιδιότητες μόνο μίας εκ των φορτισμένων

ενώσεων και της ουδέτερης ένωσης. Για το λόγο αυτό θα συζητηθεί στη συνέχεια ο χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία υπερύθρου και οι μαγνητικές ιδιότητες μόνο της πλειάδας  $[31] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ , αφού η ένωση  $[5]$  έχει ήδη συζητηθεί λεπτομερώς.

#### 3.7.4.4. Χαρακτηρισμός της ένωσης $[31] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ με φασματοσκοπία υπερύθρου

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 3.7.40, το φάσμα υπερύθρου της ένωσης παρουσιάζει κορυφές στους  $2891\text{-}3088\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες οφείλονται στη δόνηση τάσης των δεσμών C–H που στη συγκεκριμένη ένωση απαντώνται στις ομάδες –CH= των αρωματικών δακτυλίων των μορίων πυριδίνης, και –CH<sub>3</sub> των οξικών υποκαταστατών και των μορίων CH<sub>3</sub>CN που βρίσκονται στο πλέγμα. Η ένωση εμφανίζει στους  $1575$  και  $1400\text{ cm}^{-1}$  δύο κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της COO<sup>-</sup> ομάδας των οξικών υποκαταστατών (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης). Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $\sim 580$  έως  $690\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται κυρίως στις δονήσεις των δεσμών Mn<sup>(n+)</sup>-O<sup>2-</sup> και Mn<sup>(n+)</sup>-OH.

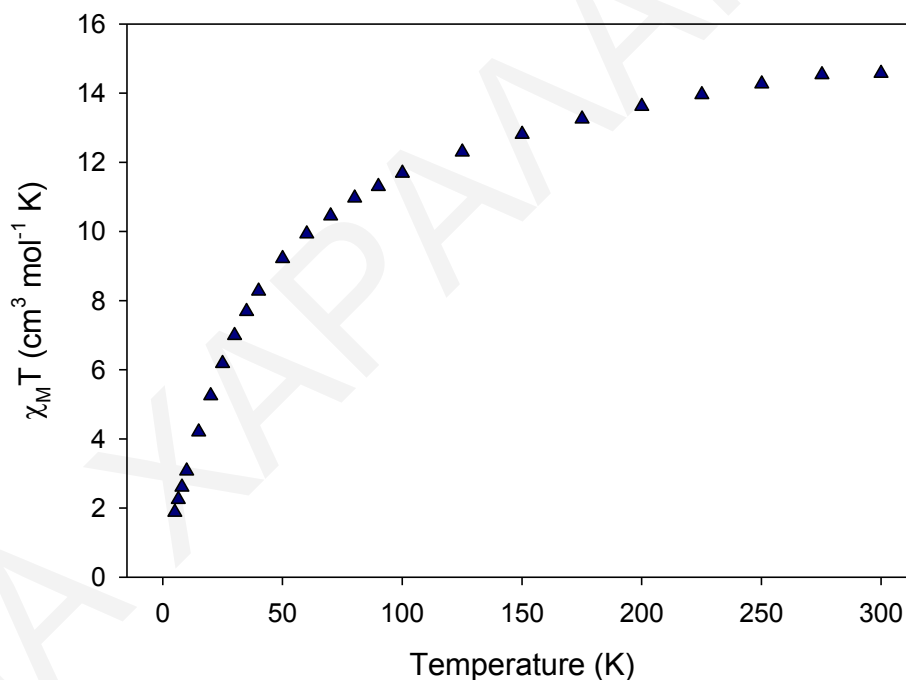


**Σχήμα 3.7-40:** Φάσμα υπερύθρου για την ένωση  $[31] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ .

#### 3.7.4.5. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση $[31] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Για την ένωση  $[31] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης  $0.1\text{ T}$  στην περιοχή θερμοκρασιών  $5.0\text{-}300.0\text{ K}$ . Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (σχήμα 3.7-41), η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους  $300\text{ K}$  είναι  $14.57\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  και μειώνεται

σταδιακά με μείωση της θερμοκρασίας μέχρι να φτάσει στους  $11.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 100 K, ενώ στη συνέχεια μειώνεται περαιτέρω μέχρι τους  $1.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 5 K. Η θεωρητικώς αναμενόμενη τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  σε θερμοκρασία δωματίου, που προκύπτει από τον τύπο μοναδικού σπιν για 2 ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $S=2$ ,  $g=2$ ), 2 ιόντα  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $S=5/2$ ,  $g=2$ ), και 4 ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $S=1$ ,  $g=2.2$ ), μη αλληλεπιδρώντα, είναι  $19.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ . Το γεγονός ότι η αναμενόμενη τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στους 300K (θεωρώντας ότι τα μεταλλοϊόντα δεν αλληλεπιδρούν μαγνητικώς) είναι μεγαλύτερη από την πειραματική, σε συνδυασμό με το σχήμα της καμπύλης  $\chi_M T$  ως προς  $T$ , φανερώνουν ότι στο μόριο επικρατούν κυρίως αντισιδερομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Επίσης, η τιμή του  $\chi_M T$  στους 5 K, αντιστοιχεί σε πολύ χαμηλή τιμή της θεμελιώδους κατάστασης του σπιν ή σε διαμαγνητική βασική κατάσταση.

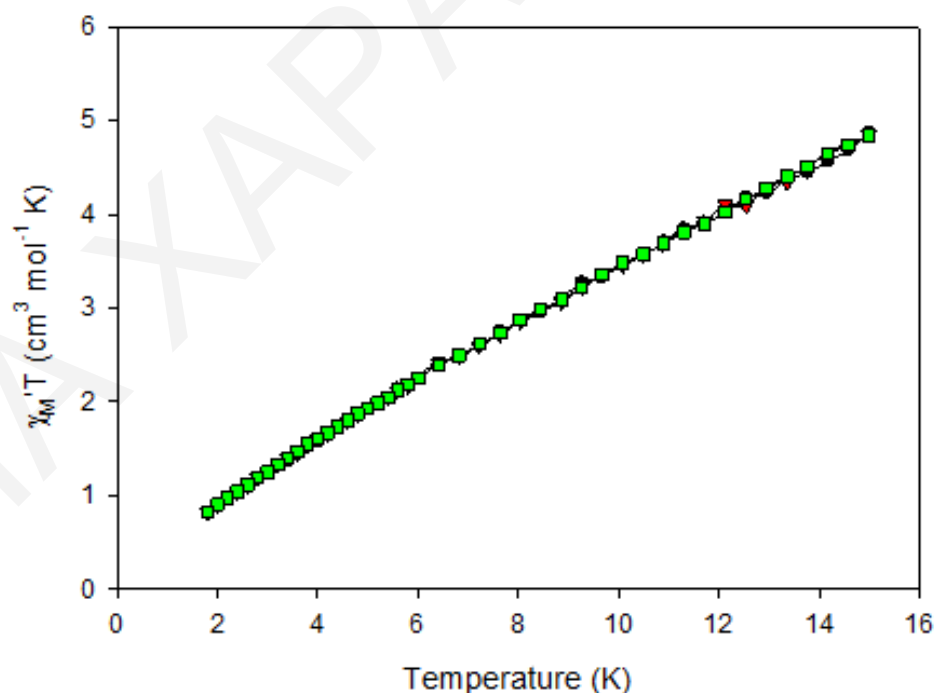


**Σχήμα 3.7-41:** Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για την ένωση  $[\mathbf{31}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει του πεδίου ( $H$ ) και της θερμοκρασία ( $T$ ) σε περιοχή θερμοκρασιών 1.8-10.0 K και εύρος μαγνητικών πεδίων 1.0-70.00 kG. Για τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν, έγιναν προσπάθειες να πραγματοποιηθούν προσομοιώσεις με την χρήση του λογισμικού *MAGNET*. Για την ένωση  $[\mathbf{31}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  η προσομοίωση των

πειραματικών δεδομένων ήταν αδύνατη, ακόμη και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (<5 K) και χαμηλά πεδία (<1 T). Αυτό πιθανά να οφείλεται α) στην ύπαρξη μεγάλου αριθμού διεγερμένων καταστάσεων, οι οποίες μπορούν να κατοικούνται ακόμη και σε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες και/ή β) στην πολύ μικρή η μηδενική τιμή σπιν στη βασική κατάσταση για την ένωση.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μελέτες της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ac μελέτες). Από τα «εντός φάσης» διαγράμματα (σχήμα 3.7-42), στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για περιοχή θερμοκρασιών 15-2K, παρατηρείται ότι το γινόμενο  $\chi_M T$  ελαττώνεται με σταθερό ρυθμό με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Με προέκταση του διαγράμματος  $\chi_M T$  στους 0 K, προκύπτει μία τιμή πολύ κοντά στο 0  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ . Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει το συμπέρασμα που είχε προκύψει από τις dc μελέτες ότι η ένωση έχει διαμαγνητική βασική κατάσταση. Όπως αναμένεται, για μια ένωση με διαμαγνητική βασική κατάσταση, δεν υπάρχουν εκτός φάσης σήματα στο διάγραμμα  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (T).



**Σχήμα 3.7-42:** Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων  $\chi_M T$  ως προς τη θερμοκρασία, για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης  $[31] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνύμενες συχνότητες.

## 3.7.5. Χαρακτηρισμός της ένωσης [32]

3.7.5.1. Κρυσταλλική Δομή της ένωσης [32]

Η ένωση  $[\text{Mn}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{py})_8](\text{ClO}_4)_2$  κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου  $P\bar{1}$ . Η ένωση αυτή αποτελείται από δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και δύο ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$ , τα οποία διευθετούνται σε τοπολογία πεταλούδας. Τα δύο ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$  υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  είναι πενταενταγμένα και παρουσιάζουν γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας. Οι οξειδωτικές βαθμίδες των μεταλλοϊόντων αλλά και ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών της ένωσης προσδιορίστηκαν από υπολογισμούς BVS<sup>[170,172,173,175]</sup> (πίνακας 3.7-22 για τα μεταλλοϊόντα και πίνακας 3.7-23 για τα άτομα O), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.7-24) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Ο προσδιορισμός των ιόντων Mn και Co έγινε με βάση τις παραμέτρους βελτιστοποίησης της κρυσταλλικής δομής (θερμικές παράμετροι, παράμετροι R) καθώς και από τους υπολογισμούς δεσμού-σθένους (BVS).

Πίνακας 3.7-22: Αποτελέσματα BVS Mn και Co για την ένωση [32].

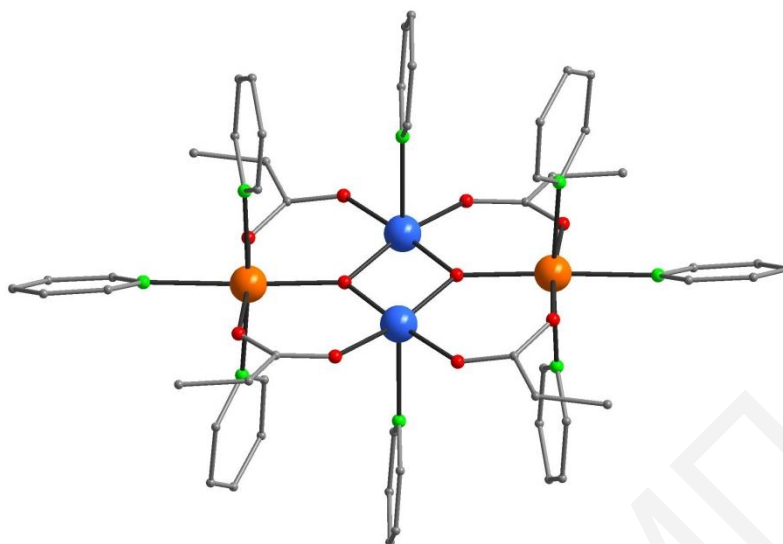
	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Co(II)	Co(III)
Co1	2.231	2.094	2.112	<u>1.926</u>	1.905
Mn1	2.996	<u>2.757</u>	2.867	2.445	2.435

Πίνακας 3.7-23: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [32].

	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$			$\mu_3\text{-O}^{2-}$	
O2	1.836	$\text{O}^{2-}$	O1	1.803	$\text{O}^{2-}$
O3	1.948	$\text{O}^{2-}$			
O4	2.009	$\text{O}^{2-}$			
O5	1.872	$\text{O}^{2-}$			

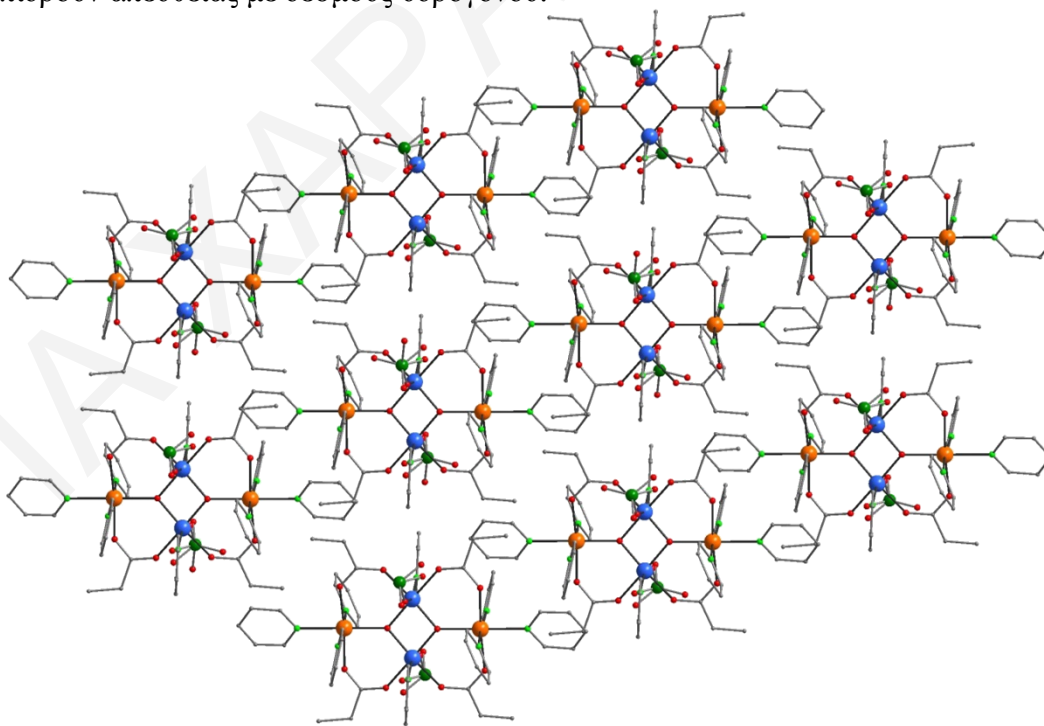
Τα τέσσερα μεταλλοϊόντα της ένωσης βρίσκονται στις κορυφές ενός ρόμβου και συγκρατούνται μεταξύ τους στο δομικό πυρήνα μέσω δύο  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  ιόντων, έχοντας τοπολογία πεταλούδας, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7-43. Κάθε ιόν  $\text{Mn}^{\text{III}}$  γεφυρώνεται περιφερειακά με ένα ιόν  $\text{Co}^{\text{II}}$  μέσω ενός *syn-syn*- $\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$  υποκαταστάτη. Η περιφερειακή υποκατάσταση κάθε ιόντος  $\text{Mn}^{\text{III}}$  συμπληρώνεται από ένα μόριο πυριδίνης, ενώ η περιφερειακή υποκατάσταση κάθε ιόντος  $\text{Co}^{\text{II}}$  συμπληρώνεται από τρία μόρια πυριδίνης, όλα τερματικά ενταγμένα. Σημειώνεται ότι η ένωση [32] είναι θετικά φορτισμένη, και το θετικό αυτό φορτίο αντισταθμίζεται από δύο  $\text{ClO}_4^-$  ιόντα.





**Σχήμα 3.7-43:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [32].

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο διευθετούνται τα μόρια στο χώρο, φανέρωσε ότι πακετάρονται παράλληλα μεταξύ τους, με τη μικρότερη απόσταση μεταξύ των μεταλλοϊόντων δύο γειτονικών μορίων να είναι της τάξης των 7.52 Å. Παρά το γεγονός ότι οι γειτονικές πλειάδες βρίσκονται σε σχετικά κοντινή απόσταση, αυτές δε φαίνεται να αλληλεπιδρούν απευθείας με δεσμούς υδρογόνου.



**Σχήμα 3.7-44:** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των μορίων [32] στον κρύσταλλο ως προς τον άξονα *b*.

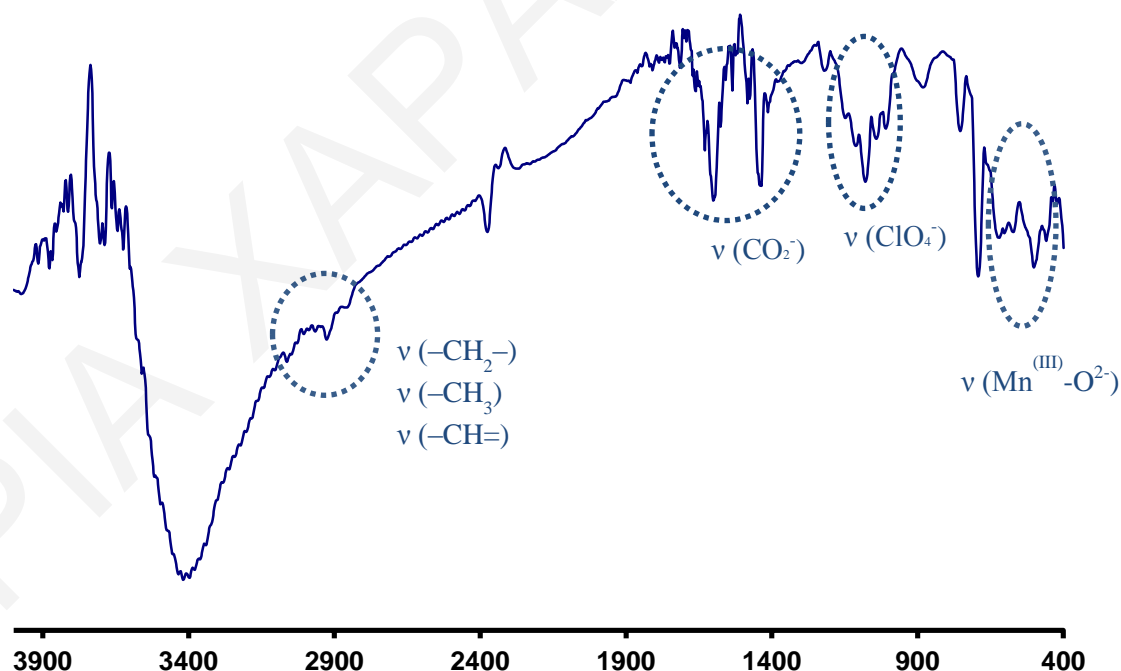
Αξίζει να αναφερθεί ότι ο δομικός πυρήνας με τοπολογία πεταλούδας, όπως αυτό που εμφανίζεται στη συγκεκριμένη ένωση, είναι αρκετά συνηθισμένος στη χημεία των 3d μεταλλοϊόντων, με τη διαμόρφωση αυτή να οδηγεί συχνά σε σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων.<sup>[211-214]</sup> Παρόλα αυτά, η ένωση [32] αποτελεί σπάνιο παράδειγμα ετερομεταλλικής πλειάδας Mn/Co με τοπολογία πεταλούδας που απομονώθηκε μέχρι σήμερα.

**Πίνακας 3.7-24:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [32].

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(1)	2.8107(19)	Co(1)-O(1)	2.059(4)
Mn(1)-O(1)	1.848(4)	Co(1)-O(2)	2.103(4)
Mn(1)-O(1)	1.857(4)	Co(1)-O(5)	2.113(4)
Mn(1)-O(3)	1.980(4)	Co(1)-N(2)	2.246(5)
Mn(1)-O(4)	1.989(4)	Co(1)-N(3)	2.257(5)
Mn(1)-N(4)	2.280(6)	Co(1)-N(1)	2.278(5)

\*\*Οι γωνίες για την ένωση [32] παρατίθενται στον πίνακα Π6-8 του παραρτήματος I.

### 3.7.5.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [32] με φασματοσκοπία υπερόθρου



**Σχήμα 3.7-45:** Φάσμα υπερόθρου για την ένωση [32].

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7-45, η ένωση εμφανίζει στους 1606 και 1465  $\text{cm}^{-1}$  δύο κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της δόνησης τάσης της  $\text{COO}^-$  ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης) των προπιονικών υποκαταστατών. Παράλληλα, στην περιοχή

2883 έως 3031  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζονται μικρής έντασης κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C–H των ομάδων –CH= του αρωματικού δακτυλίου των μορίων πυριδίνης και –CH<sub>2</sub>– και –CH<sub>3</sub> των προπιονικών υποκαταστατών. Επίσης, η ευρεία κορυφή που εμφανίζεται στους 1076  $\text{cm}^{-1}$ , οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών Cl–O των αντισταθμιστικών ClO<sub>4</sub><sup>–</sup> ανιόντων της ένωσης. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή ~ 540 έως 690  $\text{cm}^{-1}$ , οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης του δεσμού Mn<sup>III</sup>–O<sup>2–</sup>.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:** Ανακεφαλαίωση και Συμπεράσματα-Μελλοντική Εργασία

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νέων ομομεταλλικών  $Mn_x$  και ετερομεταλλικών  $Mn_xM_y$  ( $M = Co, Ni$ ) πλειάδων από τη χρήση των υποκαταστατών 1,3-προπανοδιόλης ( $H_2pd$ ) και 2-μέθυλο-1,3-προπανοδιόλης ( $H_2mpd$ ). Παράλληλα, συντέθηκαν ετερομεταλλικές  $Mn_xM_y$  ( $M = Co, Ni$ ) πλειάδες από τη χρήση διάφορων καρβοξυλικών υποκαταστατών (απουσία διολών ή άλλων χηλικών υποκαταστατών). Συγκεκριμένα, απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν 32 (τριάντα δύο) νέες πολυμεταλλικές πλειάδες η πλειοψηφία των οποίων εμφανίζουν πρωτότυπες δομικές τοπολογίες και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Οι μοριακοί τύποι των ενώσεων αυτών αναγράφονται στον πίνακα 4-1. Οι ενώσεις αυτές μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου, στοιχειακή μικροανάλυση και κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων, ενώ για τις περισσότερες από αυτές μελετήθηκαν λεπτομερώς οι μαγνητικές τους ιδιότητες. Από τις μελέτες αυτές βρέθηκε ότι η ερευνητική εργασία που παρουσιάζεται περιέχει σημαντικά στοιχεία πρωτοτυπίας που αφορούν τόσο το συνθετικό μέρος, όσο και τις κρυσταλλικές δομές των ενώσεων και τις μαγνητικές τους ιδιότητες.

Ένας από τους σημαντικότερους στόχους της διατριβής ήταν η στο βαθμό του δυνατού πληρέστερη μελέτη της χημείας ένταξης της  $H_2pd$  με το Mn. Προς αυτή την κατεύθυνση έγιναν προσπάθειες απομόνωσης ομομεταλλικών  $Mn_x$  και ετερομεταλλικών  $Mn_xM_y$  ( $M=Ni, Co$ ) πλειάδων του Mn με την 1,3-προπανοδιόλη ή παραγώγων της από την πραγματοποίηση νέων αντιδράσεων, όπως για παράδειγμα η πραγματοποίηση αντιδράσεων σε αλκοόλες (αφού τέτοιες αντιδράσεις δεν είχαν μελετηθεί στο παρελθόν). Σημειώνεται, επίσης, ότι η χρήση ετερομεταλλικών ιόντων (Ni, Co) στη χημεία Mn- $H_2pd$  μελετείται για πρώτη φορά. Τα μεταλλοϊόντα αυτά χρησιμοποιήθηκαν αφού μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανέρωσε ότι μπορούν να οδηγήσουν σε ενώσεις με νέες τοπολογίες αλλά και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, αφού: (α) τα ιόντα  $Ni^{II}$  παρουσιάζουν ισχυρότερη μαγνητική σύζευξη με τα ιόντα  $Mn^{III}$ , από ότι τα ιόντα  $Mn^{II}$  και (β) τα ιόντα  $Co^{II}$  μπορούν να συντείνουν σε υψηλότερες τιμές της μαγνητοανισοτροπίας σε μία ένωση. Επιπλέον, σε κάποιες περιπτώσεις στοχεύθηκε η ελεγχόμενη τροποποίηση των δομών επιλεγμένων Mn- $H_2pd$  πλειάδων που είχαν απομονωθεί στο παρελθόν και παρουσίαζαν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες (π.χ.  $Mn_{17}pd$ ,  $Mn_{44}pd$ ), με στόχο τη βελτιστοποίηση των μαγνητικών τους ιδιοτήτων.

Στα πλαίσια της μελέτης των πιο πάνω συστημάτων και πιο συγκεκριμένα στα πλαίσια της προσπάθειας απομόνωσης ετερομεταλλικών πλειάδων Mn/M/H<sub>2</sub>pd/RCO<sub>2</sub>H (M = Co, Ni), προέκυψε ανάγκη σύνθεσης ετερομεταλλικών πλειάδων Mn/M/RCO<sub>2</sub>H (δηλαδή από τη χρήση μόνο καρβοξυλικών υποκαταστατών). Αυτός ο ερευνητικός στόχος, προέκυψε κατά τη διάρκεια υλοποίησης της διατριβής καθώς σε μερικές περιπτώσεις παρατηρήθηκε συγκρυστάλλωση Mn/M/H<sub>2</sub>pd/RCO<sub>2</sub>H και Mn/M/RCO<sub>2</sub>H πλειάδων γεγονός που έκανε αδύνατη την κατανόηση των μαγνητικών ιδιοτήτων της κάθε πλειάδας του συγκρυσταλλωμένου συστήματος, ενώ σε άλλες περιπτώσεις παρατηρήθηκε ότι αν και είχε χρησιμοποιηθεί ο υποκαταστάτης 1,3-προπανοδιόλη, αυτός δεν εντασσόταν, με αποτέλεσμα την απομόνωση ετερομεταλλικών πλειάδων Mn/M (M= Ni και Co) στις οποίες τα μεταλλοϊόντα γεφυρώνονταν μόνο από καρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Έτσι, αφού και μια ανασκόπηση στην βιβλιογραφία φανέρωσε ότι υπάρχουν μόνο λίγες γνωστές ετερομεταλλικές Mn/Co και Mn/Ni καρβοξυλικές ενώσεις (που δεν περιέχουν κάποιο χηλικό υποκαταστάτη) αποφασίστηκε η μελέτη αντιδράσεων ενώσεων πηγών Mn με πηγές Ni ή Co, παρουσία διαφόρων καρβοξυλικών υποκαταστατών και αντισταθμιστικών ιόντων ή/και βάσεων.

Οι ενώσεις που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής ταξινομήθηκαν σε έξι ομάδες με βάση τα χαρακτηριστικά των δομών τους (τους δομικούς πυρήνες τους). Οι κατηγορίες αυτές είναι:

1. Ετερομεταλλικές πλειάδες με τοπολογία δακτυλίου που αποτελείται από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα.
2. Mn<sub>17</sub> πλειάδες με οκταεδρικό δομικό πυρήνα.
3. Mn<sub>14</sub> πλειάδες με τοπολογία δικυβανίου εγκολπωμένου σε παραμορφωμένο δακτύλιο.
4. Mn<sub>x</sub> και Mn<sub>x</sub>M<sub>y</sub> (M= Ni) μοριακοί δακτύλιοι.
5. Πολυμεταλλικές πλειάδες Mn και Mn/Ni με επαναλαμβανόμενες τριγωνικές υπομονάδες.
6. Ομομεταλλικές Mn<sub>x</sub> και ετερομεταλλικές Mn<sub>x</sub>M<sub>y</sub> (M= Co, Ni) καρβοξυλάτο πλειάδες.

**Πίνακας 4-1:** Οι χημικοί τύποι των ενώσεων που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικά στην παρούσα εργασία.

Τύπος Ένωσης	A/A
[Mn <sub>36</sub> Ni <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O) <sub>8</sub> (μ <sub>3</sub> -O) <sub>4</sub> (μ <sub>3</sub> -Cl) <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>26</sub> (pd) <sub>24</sub> (py) <sub>4</sub> ][Mn <sub>2</sub> Ni <sub>6</sub> (μ <sub>4</sub> -O) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -OH) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -Cl) <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>8</sub> ]	[1][2]
[Mn <sub>36</sub> Ni <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O) <sub>8</sub> (μ <sub>3</sub> -O) <sub>4</sub> (μ <sub>3</sub> -Cl) <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>26</sub> (mpd) <sub>24</sub> (py) <sub>4</sub> ][Mn <sub>2</sub> Ni <sub>6</sub> (μ <sub>4</sub> -O) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -	[3][2]

$\text{OH})_2(\mu_3\text{-Cl})_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_8]$	
$[\text{Mn}_{36}\text{Ni}_4(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{26}(\text{pd})_{24}(\text{py})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	[4]
$[\text{Mn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_8](\text{ClO}_4)_2$	[5]
$[\text{Mn}_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{pd})_6(\text{DMF})_4(\text{py})_2] \cdot [\text{Mn}_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{pd})_6(\text{DMF})_6]$	[6A][6B]
$[\text{Mn}_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{pd})_6(\text{py})_6]$ ,	[7]
$[\text{Mn}_{32}\text{Co}_8(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Cl}_2(\mu_2\text{-OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{28}(\text{pd})_{22}(\text{py})_6]$	[8]
$[\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_2\text{-OH}_2)_2(\mu_3\text{-Br})_4(\text{Br})_5(\text{pd})_{10}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$	[9]
$[\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-Cl})_4\text{Cl}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pd})_{10}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$	[10]
$[\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_4\text{-Cl})_4(\text{N}(\text{CN})_2)_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pd})_{10}(\text{py})_8]_\infty$	[11] <sub>∞</sub>
$[\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OCN})_2(\text{OCN})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{mpd})_{10}(\text{py})_6]_\infty$	[12] <sub>∞</sub>
$[\text{Bu}^n_4\text{N}][\text{Mn}_{17}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-N}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{pd})_{10}(\text{py})_6]$	[13]
$[\text{Mn}_{14}(\mu_3\text{-O})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{12}(\text{pd})_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$	[14]
$[\text{Mn}_{14}(\mu_3\text{-O})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{12}(\text{mpd})_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$	[15]
$[\text{Mn}_{12}(\mu_2\text{-OCH}_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{12}(\text{pd})_6]$	[16]
$[\text{Mn}_{12}(\mu_2\text{-OCH}_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{12}(\text{mpd})_6]$	[17]
$[\text{Mn}_{12}(\mu_2\text{-OCH}_3)_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{12}(\text{pd})_6]$	[18]
$[\text{Mn}_{12}\text{Ni}_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{20}(\text{mpd})_{12}(\text{py})_4]$	[19]
$[\text{Mn}_4\text{Ni}_4(\mu_2\text{-N}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{10}(\text{pd})_4(\text{py})_4]$	[20]
$[\text{Mn}_4\text{Ni}_4(\mu_2\text{-N}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{10}(\text{mpd})_4(\text{py})_4]$	[21]
$[\text{Mn}_6\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{10}(\text{pd})_4(\text{pdH})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$	[22]
$[\text{Mn}_{10}\text{Ni}_2(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OCH}_3)_4\text{Br}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8(\text{pd})_4(\text{py})_4]$	[23]
$[\text{Mn}_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_8(\text{pd})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$	[24]
$[\text{Mn}_{24}\text{Ni}_2(\mu_3\text{-O})_{26}(\mu_2\text{-O})_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_{10}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{16}(\text{CH}_3\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]$	[25]
$[\text{Mn}_9\text{Ni}_2(\mu_3\text{-O})_{10}(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{11}(\text{py})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	[26]
$[\text{Mn}_{11}(\mu_3\text{-O})_{10}(\mu_3\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_{10}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_5](\text{ClO}_4)_5$	[27]
$[\text{Mn}_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OCH}_3)_3(\mu_2\text{-OCH}_3)_3(\mu_2\text{-Cl})_3(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{py})_6][\text{ClO}_4]$	[28]
$[\text{Mn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{py})_8](\text{ClO}_4)_2$	[29]
$[\text{Mn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-Br})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{py})_8](\text{ClO}_4)_2$	[30]
$[\text{Mn}_4\text{Ni}_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_6]$	[31]
$[\text{Mn}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{py})_8](\text{ClO}_4)_2$	[33]

Οι ενώσεις της πρώτης ομάδας προέκυψαν μετά από τροποποιήσεις που έγιναν στην αντίδραση σύνθεσης της οικογένειας των γνωστών  $Mn_{40}M_4pd$  ( $M= Na, Mn$ ) με τοπολογία δακτυλίου δακτυλίων, που αναφέρθηκε στο παρελθόν από την ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου. Οι τροποποιήσεις αυτές περιλάμβαναν τη χρήση πηγών άλλων 3d μεταλλοϊόντων (εκτός του Mn) με στόχο την απομόνωση γιγάντιων ετερομεταλλικών ενώσεων. Αρχικά, έγινε κατορθωτή η απομόνωση δύο αρνητικά φορτισμένων  $Mn_{36}Ni_4(m)pd$  ενώσεων ([**1**] και [**3**]) με τοπολογία δακτυλίου που αποτελείται από δύο  $Mn^{III}_8Ni^{II}_2$  δακτυλίους (ανάλογων των  $Mn_{10}$  δακτυλίων των  $Mn_{40}M_4pd$  ( $M= Na, Mn$ )) και δύο  $Mn^{III}_6Mn^{II}_4$  υπερτετράεδρα. Οι αρνητικά φορτισμένες ενώσεις [**1**] και [**3**] συγκρυστάλλωναν με μία κατιοντική οκταπυρηνική ετερομεταλλική πλειάδα ([**2**]), η οποία αποτελείται από δύο  $[Mn^{III}Ni^{II}_3O(OH)Cl_2]^{4+}$  κυβάνια. Η συγκρυστάλλωση των δύο ιοντικών ενώσεων έκανε δύσκολη την εξαγωγή συμπερασμάτων για τις μαγνητικές ιδιότητες κάθε μιας από τις πλειάδες του συγκρυσταλλωμένου συστήματος, αφού και οι δύο αποτελούνται από παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα. Έτσι, έγιναν προσπάθειες για καταβύθιση των δύο ιόντων ως ανεξάρτητες οντότητες. Μια προσεκτική μελέτη των κρυσταλλικών δομών των ενώσεων [**1**] και [**2**] φανέρωσε ότι στην ανιοντική ένωση [**1**] εντασσόταν ο υποκαταστάτης 1,3-προπανοδιόλη, αντίθετα με την κατιοντική ένωση [**2**] στην οποία δεν εντασσόταν ο υποκαταστάτης αυτός. Για τον λόγο αυτό, θεωρήθηκε ότι η προσθήκη περισσότερων αναλόγων  $H_2pd$  στην αντίδραση από την οποία απομονώθηκαν οι ενώσεις [**1**][**2**] πιθανά να μην ευνοούσε το σχηματισμό του κατιόντος [**2**] κι έτσι η ισορροπία της αντίδρασης να κατευθυνόταν προς την καταβύθιση του επιθυμητού ουδέτερου αναλόγου της [**1**]. Αυτή μας η υπόθεση αποδείχτηκε ορθή κι έτσι έγινε εφικτή απομόνωση της ουδέτερης  $Mn_{36}Ni_4pd$  πλειάδας ([**4**] $\cdot 2CH_3CN \cdot 12.30H_2O$ ). Η ένωση αυτή αποτελεί ένα σπάνιο παράδειγμα μεγάλης πυρηνικότητας πολυμεταλλικής πλειάδας που αποτελείται από μικρότερης πυρηνικότητας πολυμεταλλικές  $Mn_x$  ( $x > 6$ ) πλειάδες. Μάλιστα, η παρουσία της υψηλού σπιν  $Mn_{10}$  υπερτετραεδρικής υπομονάδας επηρεάζει τις μαγνητικές ιδιότητες της ένωσης, αφού μαγνητικές μελέτες φανέρωσαν ότι η ένωση παρουσιάζει υψηλή τιμή σπιν στην θεμελιώδη κατάσταση, ίση με  $S_T=26\pm 1$ , η οποία αποτελεί και την υψηλότερη τιμή σπιν που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα για ετερομεταλλικές πλειάδες. Μελέτες υστέρησης της μαγνήτισης σε μονοκρυστάλλους της [**4**] $\cdot 2CH_3CN \cdot 12.30H_2O$  απέδειξαν ότι η ένωση δεν παρουσιάζει ιδιότητες MMM, γεγονός που οφείλεται στην σχεδόν μηδενική τιμή της μαγνητοανισοτροπίας (D). Επίσης, έγινε κατορθωτή και η απομόνωση ακόμα μιας ετερομεταλλικής σαρανταπυρηνικής  $Mn_{32}Co_8pd$  πλειάδας ([**8**] $\cdot 6H_2O$ ) με τοπολογία

δακτυλίου αποτελούμενου από δύο  $\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Co}^{\text{II}}_2$  δακτυλίους και δύο  $\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2$  υπερτετραέδρα. Η ένωση αυτή παρουσιάζει υψηλή τιμή σπιν στην βασική κατάσταση ίση με  $22 \pm 1$  και εμφανίζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα  $\chi_M''$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T), κάτω από τους  $\sim 3.0$  K, γεγονός που πιθανά να σημαίνει ότι η ένωση παρουσιάζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης. Αυτή η συμπεριφορά, ενδεχομένως, οφείλεται στην αύξηση της μαγνητοανισοτροπίας του μορίου, σε σχέση με αυτή της  $\text{Mn}_{36}\text{Ni}_4$ , λόγω της ένταξης των ανισοτροπικών ιόντων  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Επίσης, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας στοχεύθηκε και επιτεύχθηκε η απομόνωση του θετικά φορτισμένου  $\text{Mn}_2\text{Ni}_6$  δικυβανίου [2] ως ξεχωριστή πλειάδα (είναι η ένωση [5]). Η τοπολογία των ενώσεων [2] και [5] αν και έχει εμφανιστεί στο παρελθόν σε μια ομομεταλλική πλειάδα του Mn, εμφανίζεται πρώτη φορά σε ετερομεταλλική πλειάδα βασισμένη σε Mn. Μαγνητικές μελέτες της ένωσης [5] φανέρωσαν ότι η ένωση αυτή παρουσιάζει μηδενική τιμή του σπιν στην βασική κατάσταση, όπως άλλωστε και το ομομεταλλικό ανάλογό της. Τέλος, η μελέτη και οι τροποποιήσεις στις αντιδράσεις σύνθεσης των ενώσεων  $\text{Mn}_{36}\text{Ni}_4\text{pd}$  (1 και 4) συνεχίστηκε με στόχο την απομόνωση και άλλων αναλόγων αυτών των ενώσεων. Από αυτές τις προσπάθειες έγινε κατορθωτή και η σύνθεση δύο  $\text{Mn}_{10}\text{pd}$  πλειάδων ([6A]·[6B] και [7]) με τοπολογία υπερτετραέδρου, δηλαδή με την ίδια τοπολογία που έχει η μία από τις δύο υπομονάδες των σαρανταπυρηνικών ενώσεων.

Κλείνοντας τη συζήτηση για τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου υποκεφαλαίου, σημειώνεται ότι η τοπολογία των ενώσεων [1],[3],[4] και [8], δηλαδή η τοπολογία δακτυλίου αποτελούμενου από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετραέδρα, εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία μεταλλικών πλειάδων. Επίσης, οι ενώσεις αυτές αποτελούν τις δεύτερες μεγαλύτερες σε πυρηνικότητα ετερομεταλλικές πλειάδες του Mn και τις μεγαλύτερες σε πυρηνικότητα ετερομεταλλικές πλειάδες Mn/Ni και Mn/Co, αντίστοιχα. Επίσης, η τιμή σπιν  $S_T = 26 \pm 1$  είναι η μεγαλύτερη που έχει αναφερθεί σε ετερομεταλλικές πλειάδες. Η παρούσα εργασία δείχνει ότι σχετικά σταθερές ενώσεις, όπως αυτές που περιέχουν τον υπερτετραεδρικό δομικό πυρήνα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_4(\mu_4\text{-O})_4]^{18+}$ , μπορούν να αποτελέσουν δομικούς λίθους για την παρασκευή υψηλής πυρηνικότητας ενώσεων. Μάλιστα, η ύπαρξη δομικών λίθων με ενδιαφέρουσες ιδιότητες θεωρητικά θα οδηγούσε στο «μπολιασμό» της νέας ένωσης με τις ιδιότητες των δομικών λίθων. Όλα αυτά αποδείχτηκαν και στην πράξη με τη σύνθεση των ενώσεων [1],[3],[4] και [8] της συγκεκριμένης οικογένειας, οι οποίες πέρα από καλαίσθητες δομές περιέχουν τον  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_4(\mu_4\text{-O})_4]^{18+}$  υπερτετραεδρικό δομικό πυρήνα και όπως θα αναμενόταν εμφανίζουν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και υψηλή τιμή σπιν στη βασική κατάσταση. Επίσης, από



την εργασία στο υποκεφάλαιο αυτό και συγκεκριμένα από την απομόνωση των ενώσεων [4] και [5] προέκυψαν απτά παραδείγματα που επιβεβαιώνουν την αρχή ότι ακολουθώντας βασικές συνθετικές αρχές βασισμένες στις στοιχειομετρικές αντιδράσεις σύνθεσης και στο μοριακό τύπο των ενώσεων μπορεί κανείς να κατευθύνει συνθετικές πορείες τυχαίας συναρμολόγησης στην σύνθεση των επιθυμητών ενώσεων.

Η δεύτερη κατηγορία ενώσεων περιλαμβάνει τρεις ανεξάρτητες πλειάδες ([9], [10]·1.4CH<sub>3</sub>CN·3H<sub>2</sub>O και [13]) και δύο πολυμερή ένταξης ([11]<sub>∞</sub> και {[12]·2py}<sub>∞</sub> που βασίζονται στη [Mn<sup>III</sup><sub>11</sub>Mn<sup>II</sup><sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>]<sup>29+</sup> δομική μονάδα. Οι ενώσεις αυτές απομονώθηκαν μετά από τροποποιήσεις που έγιναν στις γνωστές Mn<sub>17</sub> πλειάδες, οι οποίες αναφέρθηκαν πρόσφατα από την ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου. Η απομόνωση των ενώσεων αυτών φανερώνει ότι ο [Mn<sup>III</sup><sub>11</sub>Mn<sup>II</sup><sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-L)<sub>4</sub>]<sup>25+</sup> (L= Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>) οκταεδρικός δομικός πυρήνας τους μπορεί να σταθεροποιηθεί από διάφορους γεφυρωτικούς υποκαταστάτες όπως διάφορα ψευδοαλογόνα και αλογόνα (N<sub>3</sub><sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, κτλ). Επίσης, διαπιστώθηκε ότι οι τερματικοί υποκαταστάτες των Mn<sub>17</sub> δομικών μονάδων μπορούν να αντικατασταθούν από διάφορους γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, οδηγώντας έτσι στην απομόνωση διαφορετικής διάστασης πολυμερών ένταξης. Συνεπώς η Mn<sub>17</sub> πλειάδα αποτελεί έναν εξαιρετικό δομικό λίθο για τη σύνθεση νέων πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης με ενδιαφέρουσες δομικές τοπολογίες και ιδιότητες.

Η τρίτη κατηγορία ενώσεων που συζητήθηκαν στην παρούσα διατριβή περιλαμβάνει δύο Mn<sub>14</sub>(m)pd πλειάδες με τοπολογία δικυβανίου που περιβάλλεται από έναν παραμορφωμένο δεκαπυρηνικό δακτύλιο. Η συγκεκριμένη τοπολογία εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία μεταλλικών πλειάδων. Μαγνητικές μελέτες φανέρωσαν ότι, παρότι οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν χαμηλή τιμή σπιν στη βασική κατάσταση (S<sub>T</sub>=1), είναι πιθανό το Mn<sub>14</sub>pd ανάλογο να παρουσιάζει ιδιότητες MMM, καθώς υπάρχουν «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της χ<sub>M</sub>'' συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T), σε T < 2.4 K. Το ενδιαφέρον χαρακτηριστικό αυτών των ενώσεων είναι η σημαντική ομοιότητά τους με μέλη της γνωστής οικογένειας των Mn<sub>12</sub> ενώσεων καθώς η δομή τους είναι σαν αυτή κάποιων Mn<sub>12</sub> αναλόγων (αυτών που στο εσωτερικό μέρος περιέχουν ένα Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub> δικυβάνιο) με τη διαφορά ότι ο εξωτερικός τους δακτύλιος περιέχει δύο επιπλέον ιόντα Mn<sup>III</sup>.

Η τέταρτη κατηγορία ενώσεων περιλαμβάνει τρεις νέους ομομεταλλικούς Mn<sup>III</sup><sub>12</sub> ([16], [17] και [18]) και τέσσερις νέους ετερομεταλλικούς Mn/Ni δακτύλιους που απομονώθηκαν από τη

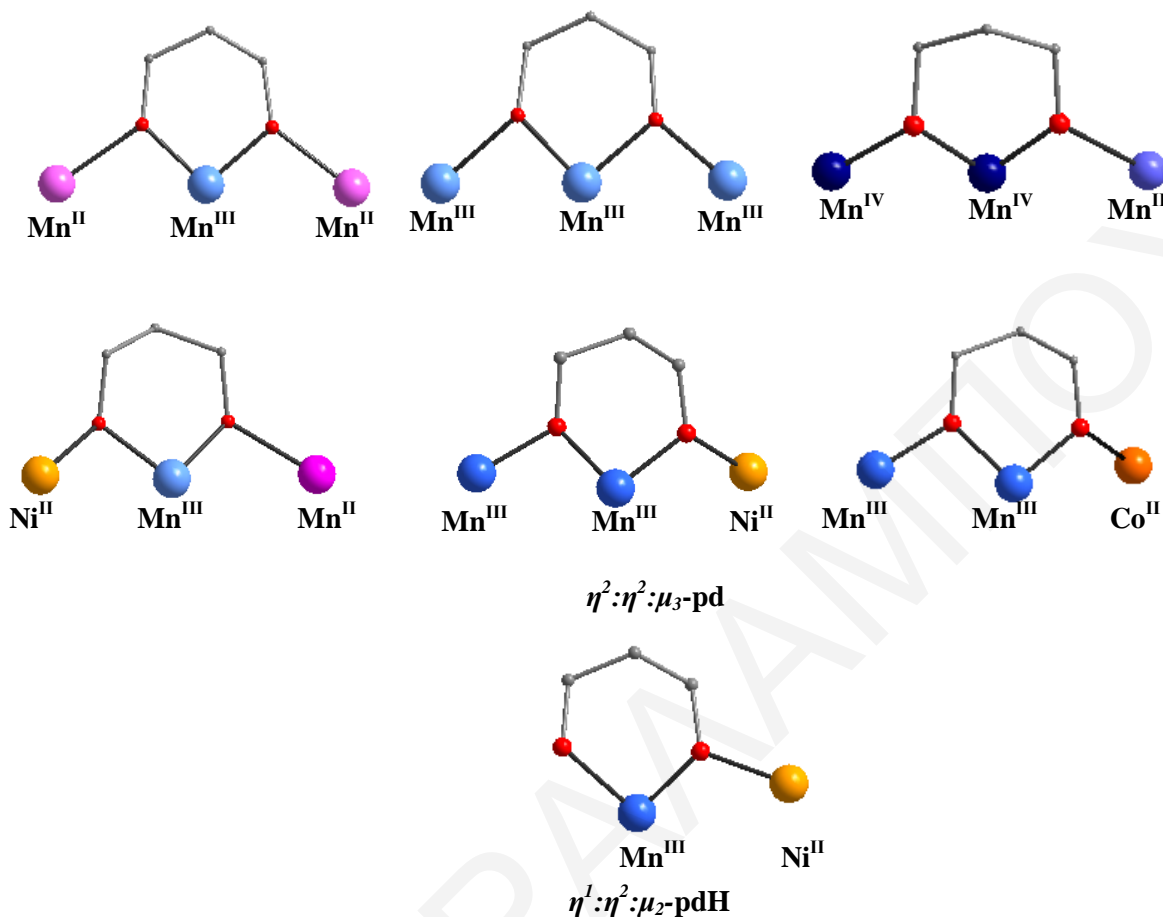
χρήση των υποκαταστατών 1,3-προπανοδιόλη και 2-μεθυλο-1,3-προπανοδιόλη. Οι τρεις νέοι  $Mn^{III}_{12}$  δακτύλιοι αποτελούν σπάνια παραδείγματα δωδεκαπυρηνικών δακτυλίων που αποτελούνται από δώδεκα ιόντα Mn στην οξειδωτική βαθμίδα +3. Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των [16] και [18] φανέρωσε ότι οι ενώσεις, παρότι έχουν αρκετά παρόμοιες δομές, εμφανίζουν διαφορετικές τιμές σπιν στη βασική τους κατάσταση  $S_T=3$  και  $S_T=0$ , αντίστοιχα, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι μικρές αλλαγές στο δομικό πυρήνα του δωδεκαπυρηνικού δακτυλίου μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές αλλαγές στις μαγνητικές ιδιότητες της ένωσης. Επίσης η ένωση [16] εμφανίζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), κάτω από τους 3 K, που ενδεχομένως να οφείλεται στο φαινόμενο αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης. Η ένωση [19] απομονώθηκε από την χρήση του υποκαταστάτη  $H_2mpd$  και αποτελείται από δώδεκα ιόντα  $Mn^{III}$  και τέσσερα ιόντα  $Ni^{II}$ . Αν και στο παρελθόν έχουν αναφερθεί δεκαεξαπυρηνικοί δακτύλιοι στη χημεία του Mn, η ένωση [19] έχει διαφορετική δομική τοπολογία από τους γνωστούς  $Mn_{16}$  δακτυλίους και αποτελεί το μοναδικό ετερομεταλλικό δεκαεξαπυρηνικό δακτύλιο που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα. Η ένωση αυτή παρουσιάζει διαμαγνητική θεμελειώδη κατάσταση  $S_T=0$ . Τέλος απομονώθηκαν τρεις νέοι ετερομεταλλικοί δακτύλιοι ([20], [21]· $4CH_2Cl_2$ · $6H_2O$  και [22]) που αποτελούν τους μοναδικούς οκταπυρηνικούς ετερομεταλλικούς δακτυλίους βασισμένους στο Mn που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα. Τα αποτελέσματα που συζητήθηκαν στο συγκεκριμένο υπόκεφάλαιο επίσης παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον καθώς οι δακτύλιοι αποτελούν μια κατηγορία ενώσεων που είναι ιδιαίτερα ελκυστικές καθώς μπορεί να φανούν χρήσιμες για την καλύτερη μελέτη ήδη γνωστών, καθώς και την ανακάλυψη νέων, φυσικών φαινομένων.

Στην πέμπτη κατηγορία ενώσεων περιλαμβάνονται μια ετερομεταλλική Mn/Ni και μια ομομεταλλική πλειάδα του Mn που απομονώθηκαν από την χρήση της  $H_2pd$  και έχουν δομικούς πυρήνες που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες τριγωνικές ή/και τετραεδρικές υπομονάδες. Συγκεκριμένα, ο δομικός πυρήνας της [23] αποτελείται από τέσσερις τετραεδρικές και δύο τριγωνικές υπομονάδες και εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία του Mn ή του Ni. Αντίστοιχα, η ένωση [24] έχει δομικό πυρήνα με τοπολογία ράβδου, ο οποίος αποτελείται από έξι τριγωνικές υπομονάδες και παρουσιάζει τιμή  $S_T$  ίση με 4.

Η τελευταία κατηγορία ενώσεων που περιγράφονται στην παρούσα εργασία περιλαμβάνει ομομεταλλικές  $Mn_x$  και ετερομεταλλικές  $Mn_xM_y$  (M= Co, Ni) πολυμεταλλικές πλειάδες στις οποίες δεν εντάσσεται διόλη ή άλλος χηλικός υποκαταστάτης. Η πρώτη ένωση αυτής της

κατηγορίας, [25], έχει μια σπάνιας ομορφιάς κρυσταλλική δομή έχοντας δομικό πυρήνα που αποτελείται από ένα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Ni}_2\text{O}_{12}]^{16+}$  δακτύλιο, στον οποίο βρίσκεται εγκολλημένο ένα επίπεδο παραλληλόγραμμο  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_{12}\text{O}_{12}]^{24+}$ . Ο συγκεκριμένος δομικός πυρήνας, δηλαδή δακτύλιος στον οποίο εγκολλώνεται ένα επίπεδο πλέγμα, εμφανίζεται πρώτη φορά στη χημεία μεταλλικών πλειάδων. Η ένωση αυτή παρουσιάζει  $S_T=4$  και το γεγονός ότι εμφανίζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T) κάτω από τους 2.5 K, φανερώνει ότι πιθανά να είναι ένας νέος MMM. Η δεύτερη ένωση αυτής της κατηγορίας ([26]) αποτελείται από δύο κυβάνια  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_3\text{Cl}]^{5+}$  τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας κεντρικής  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_4$  υπομονάδας. Ο δομικός πυρήνας της ένωσης αυτής αν και παρουσιάστηκε στο παρελθόν στη χημεία του Mn, εμφανίζεται για πρώτη φορά σε ετερομεταλλική πλειάδα βασισμένη στο Mn. Η τιμή της θεμελιώδους κατάστασης του σπιν για την ένωση βρέθηκε ίση με  $S_T=4$  και το γεγονός ότι αυτή παρουσιάζει «εκτός φάσης» σήματα στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T), κάτω από τους 4 K, φανερώνει ότι η ένωση πιθανά να είναι ένας νέος MMM. Μετά από πολλές συνθετικές προσπάθειες έγινε κατορθωτή και η απομόνωση του ομομεταλλικού αναλόγου της ένωσης αυτής. Η πρωτοτυπία αυτής της  $\text{Mn}_{11}$  [27] ένωσης σε σχέση με τις άλλες ομομεταλλικές πλειάδες του Mn που έχουν αναφερθεί ότι εμφανίζουν τον συγκεκριμένο δομικό πυρήνα, βρίσκεται στο γεγονός ότι κάθε κυβάνιο της ένωσης [27] αποτελείται από δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  και δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , σε αντίθεση με τις γνωστές ενώσεις που αποτελούνται από ένα ιόν  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  και τρία ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Επίσης, έγινε κατορθωτή η απομόνωση της εξαπυρηνικής ένωσης  $\text{Mn}/\text{Ni}$ , [28]·1.5 $\text{CH}_3\text{OH}$ , που εμφανίζει δομικό πυρήνα τριγώνου που αποτελείται από τρίγωνα. Ο δομικός πυρήνας της ένωσης εμφανίζεται πρώτη φορά στη χημεία του Mn, αν και έχει αναφερθεί προηγουμένως στην χημεία του Ni. Η ένωση αυτή παρουσιάζει  $S_T=3$ . Ακόμα απομονώθηκαν και τρία ακόμη ανάλογα της κατιοντικής ένωσης [2] με δομή δικυβανίου, καθώς και μια ετερομεταλλική πλειάδα  $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2$  με δομή πεταλούδας.

Από την επίλυση των κρυσταλλικών δομών των ενώσεων διαπιστώνεται ότι οι υποκαταστάτες  $\text{H}_2\text{prd}$  και  $\text{H}_2\text{mpd}$  είναι εξαιρετικοί υποκαταστάτες για τη χημεία πολυμεταλλικών πλειάδων του Mn αλλά και άλλων μεταλλοϊόντων μετάπτωσης. Στην παρούσα εργασία, οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες εντάσσονται γεφυρωτικά συνδέοντας 2 ή 3  $\text{M}^{\text{n}+}$  (M= Mn, Ni, Co) οδηγώντας σε ποικιλία νέων ενώσεων με διάφορες πυρηνικότητες και τοπολογίες.



**Σχήμα 4-1:** Τρόποι ένταξης των 1,3-διολών που παρατηρήθηκαν στις είκοσι δύο νέες ενώσεις Mn-διόλης.

Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης διατριβής θα μπορούσαν να αποτελέσουν το έναυσμα για την πραγματοποίηση μελλοντικών ερευνητικών εργασιών. Συγκεκριμένα, ορισμένα πεδία μελλοντικής ερευνητικής μελέτης βασισμένα στη συγκεκριμένη εργασία θα μπορούσαν να είναι:

1. Σύνθεση και μελέτη και άλλων πολυμεταλλικών πλειάδων που να αποτελούνται από μικρότερης πυρηνικότητας  $M_x$  ( $x > 3$ ) γνωστές από τη βιβλιογραφία δομικές μονάδες που παρουσιάζουν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η απομόνωση μεγαλύτερων πλειάδων που να αποτελούνται από  $Mn_{10}$  πλειάδες που περιέχουν το  $[Mn^III_6Mn^II_4(\mu_4-O)_4]^{18+}$  δομικό πυρήνα. Τέτοιες ενώσεις αναμένεται να εμφανίζουν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και γιγάντιες τιμές σπιν στη βασική τους κατάσταση. Έτσι, αν γινόταν δυνατή η απομόνωση ενός δακτυλίου που να αποτελείται από τέσσερα υπερτετράεδρα (αντί για δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα που έχουν οι ενώσεις [1],[3],[4] και [8] που απομονώθηκαν

στα πλαίσια της παρούσας εργασίας) τότε είναι πολύ πιθανό ότι αυτή η ένωση θα είχε τιμή σπιν στη βασική κατάσταση μεγαλύτερο από 83/2 που είναι η υψηλότερη τιμή που έχει εμφανιστεί στη βιβλιογραφία.

2. Συστηματική χρήση των  $Mn_{17}$  ενώσεων για την απομόνωση πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης. Από τις γνώσεις που έχουν προκύψει από τη συγκεκριμένη διατριβή θεωρούμε ότι είναι δυνατή και σχετικά εύκολη η σύνθεση διάφορων 1-, 2- και 3-D πολυμερών ένταξης βασισμένων στη  $[Mn^{III}_{11}Mn^{II}_6(\mu_4-O)_8]^{29+}$  δομική μονάδα. Τέτοιες ενώσεις θα μπορούσαν να έχουν εξαιρετικό ενδιαφέρον. Η σύνθεση για παράδειγμα τρισδιάστατων μεταλλοργανικών πλεγμάτων (MOFs), αποτελούμενων από  $Mn_{17}$  δευτεροταγείς δομικές μονάδες, με τη χρήση εκτεταμένων πολυτοπικών υποκαταστατών θα οδηγούσε σε ενώσεις με ξεχωριστή αισθητική ομορφιά που να συνδυάζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες με ικανότητα προσρόφησης αερίων.
3. Περαιτέρω εξερεύνηση της χημείας του Mn με την  $H_2pd$  και τα παράγωγα της χρησιμοποιώντας διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες όπως αποδείχτηκε από τη συζήτηση που προηγήθηκε είναι εξαιρετικοί για τη σύνθεση υψηλής πυρηνικότητας ενώσεων και η περαιτέρω χρήση τους στη χημεία του Mn είναι βέβαιο ότι θα οδηγήσει σε ιδιαίτερα ενδιαφέροντα αποτελέσματα.
4. Σύνθεση  $Mn/4d$ ,  $Mn/5d$  και  $Mn/4f$  ετερομεταλλικών ενώσεων με την 1,3-προπανοδιόλη και παράγωγά της.
5. Περαιτέρω εξερεύνηση της χημείας ετερομεταλλικών συστημάτων  $Mn/M$  ( $M=3d$  μεταλλοϊόν) με καρβοξυλικούς υποκαταστάτες.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Βιβλιογραφία**

- [1] D. D. Ebbing και S. D. Gammon , *Γενική Χημεία, 6η έκδοση*, μετάφραση Ν. Κλούρα, Εκδόσεις Π. Τραυλός, Αθήνα, **2002**.
- [2] Γ. Ε. Μανουσάκης, *Γενική και Ανόργανη Χημεία, 2<sup>η</sup> έκδοση*, Εκδόσεις Αδελφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη, **1987**.
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry, Sixth Edition*, Wiley-Interscience Publication, New York, **1999**.
- [4] Z.- M. Zhang, L.-Y. Pan, W.-Q. Lin, J.-D. Leng, F.-S. Guo, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, M.-L. Tong *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8081.
- [5] J.- B. Peng, Q.- C. Zhang, X.- J. Kong, Y.- P. Ren, L.- S. Long, R.- B. Huang, L.- S. Zheng, *Z. Zheng Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10649.
- [6] X.- J.Kong, Y.- P. Ren, L.- S. Long, Z. Zheng, R.- B. Huang, L.- S. Zheng *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7016.
- [7] X.- J. Kong, Y.- P. Ren, W.- X. Chen, L.- S. Long, Z. Zheng, R.- B. Huang, L.- S. Zheng *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2398.
- [8] X.- J. Kong, L.- S. Long, R.- B. Huang, L.- S. Zheng, T. D. Harris, Z. Zheng *Chem. Commun.*, **2009**, 4354.
- [9] J.- B. Peng, Q.- C. Zhang, X.- J. Kong, Y.- Z. Zheng, Y.- P. Ren, L.- S. Long, R.- B. Huang, L.- S. Zheng, *Z. Zheng J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3314.
- [10] R. J. Pace, R. Stranger, S. Petrie *Dalton Trans.* **2012**, 41, 7179.
- [11] C. F. Yocum, V. L. Pecoraro, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, 3, 182.
- [12] G. Christou, *Acc. Chem. Rev.* **1989**, 22, 32.
- [13] I. Rivalta, G. W. Brudvig, V. S. Batista, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2012**, 16, 11.
- [14] A. Guskov, J. Kern, A. Gabdulkhakov, M. Broser, A. Zouni, W. Saenger, *Nature Struct. Mol. Biol.* **2009**, 16, 334.
- [15] Y. Umena, K. Kawakami, J.- R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, 473,55.

- [16] N. Kamiya, J.-R. Shen, *PNAS* **2003**, *100*, 98.
- [17] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831.
- [18] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin *Photochemistry and Photobiology* **1970**, *11*, 457.
- [19] K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, T. Saito, K. Kanda, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, M. Shoji, and Y. Yoshioka, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 453.
- [20] J. B. Vincent, G. Christou, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 197.
- [21] E. Libby, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3486.
- [22] S. Wang, J. C. Huffman, K. Folting, W. E. Streib, E. B. Lobkovsky, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1672.
- [23] D. N. Hendrickson, G. Christou, E. A. Schmitt, E. Libby, J. S. Bashkin, S. Wang, H.-L. Tsai, J. B. Vincent, P. D.W. Boyd, J. C. Huffman, K. Folting, Q. Li, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2455.
- [24] T. Lis, *Acta Cryst. B.* **1980**, *36*, 2042.
- [25] R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804.
- [26] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [27] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli *MRS Bull.* **2000**, *66*.
- [28] T. C. Stamatatos, G. Christou *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2008**, *366*, 113.
- [29] R. Bagai, G. Christou *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1011.
- [30] F. Luis, R. Lopez-Ruiz, A. Millan, J. L. Garcia-Palacios *C. R. Chimie* **2008**, *11*, 1213.
- [31] D. Ruiz-Molina, G. Christou, D. N. Hendrickson *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.* **2000**, *343*, 17.
- [32] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873.
- [33] D. Gatteschi, R. Sessoli *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268.

- [34] T. Glaser *Chem. Commun.* **2011**, 47, 116.
- [35] D. N. Hendrickson, G. Christou, H. Ishimoto, J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, E. M. Rumberger, S. M. J. Aubin, Z. Sun, G. Aromi *Polyhedron* **2001**, 20, 1479.
- [36] Y. Song, D. Zhu *High Density Data Storage- Principle, Technology and Material*, World Scientific Publ., USA, **2009**.
- [37] G. Christou, *Polyhedron* **2005**, 24, 2065.
- [38] G. S. Papaefstathiou, S. P. Perlepes *Comm. Inorg. Chem.* **2002**, 23, 249.
- [39] M.N. Leuenberger, D. Loss *Nature* **2001**, 410, 789.
- [40] L. Bogani, W. Wernsdorfer *Nature Materials* **2008**, 7, 179.
- [41] M. Manoli, A. Collins, S. Parsons, A. Candini, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11129.
- [42] R. Sessoli *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2.
- [43] S. Nayak, M. Evangelisti, A. K. Powell, J. Reedijk *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12865.
- [44] M. Evangelisti, E. K. Brechin *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4672.
- [45] M. Soler, P. Artus, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem* **2001**, 40, 4902.
- [46] A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou *Polyhedron* **2005**, 24, 2505.
- [47] A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6498.
- [48] N. E. Chakov, S.-C. Lee, A. G. Harter, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, S. O. Hill, N. S. Dalal, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6975.
- [49] C.J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S.P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2754.
- [50] C. J. Milios, A. Vinslava, P. A. Wood, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8.



- [51] C. J. Milios, R. Inglis, R. Bagai, W. Wernsdorfer, A. Collins, S. Moggach, S. Parsons, S.P. Perlepes, G. Christou, E.K. Brechin *Chem. Commun.*, **2007**, 3476.
- [52] C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S.P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12505.
- [53] R. Inglis, L. F. Jones, C. J. Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S.P. Perlepes, S. Piligkos, E. K. Brechin *Dalton Trans.* **2009**, 3403.
- [54] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5049.
- [55] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clerac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926.
- [56] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117.
- [57] H. Chen, C.- B. Ma, D.-Q. Yuan, M.- Q. Hu, H.- M. Wen, Q.- T. Liu, C.- N. Chen, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10342.
- [58] H. Miyasaka, T. Nezu, F. Iwahori, S. Furukawa, K. Sugimoto, R. Clérac, K. Sugiura, M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4501.
- [59] D. I. Alexandropoulos, M. J. Manos, C. Papatriantafyllopoulou, S. Mukherjee, A. J. Tasiopoulos, S. P. Perlepes, G. Christou, T. C. Stamatatos *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4744.
- [60] G. Wu, R. Clérac, W. Wernsdorfer, S. Qiu, C. E. Anson, I. J. Hewitt, A. K. Powell *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1927.
- [61] S. K. Langley, N. F. Chilton, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1033.
- [62] W.-G. Wang, A.- J. Zhou, W.- X. Zhang, M.- L. Tong, X.- M. Chen, M. Nakano, C. C. Beedle, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1014.
- [63] K. S. Gavrilenko, S. V. Punin, O. Cador, S. Golhen, L. Ouahab, V. V. Pavlishchuk, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5903.

- [64] P. L. Feng, C.C. Beedle, C. Koo, W. Wernsdorfer, M. Nakano, S. Hill and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3188.
- [65] I. L. Malaestean, M. Speldrich, A. Ellern, S. G. Baca, P. Kogerler, *Polyedron* **2010**, *29*, 1990.
- [66] A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clerac, I. J. Hewitt, Y. Lan, G. Buth, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6713.
- [67] G. Rogez, J.- N. Rebilly, A.- L. Barra, L. Sorace, G. ve Blondin, N. Kirchner, M. Duran, J. van Slageren, S. Parsons, L. Ricard, A. Marvilliers, T. Mallah *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1876.
- [68] F. Klöwer, Y. Lan, J. Nehr Korn, O. Waldmann, C. E. Anson, A. K. Powell *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7413.
- [69] Y. Peng, C.- B. Tian, H.- B. Zhang, Z.- H. Li, P. Lin, S.- W. Du *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4740.
- [70] A. J. Tasiopoulos, S. P. Perlepes *Dalton Trans.* **2008**, 5537.
- [71] J.- N. Rebilly, T. Mallah *Struct. Bond.* **2006**, *122*, 103.
- [72] G. Aromi, E. K. Brechin *Struct. Bond.* **2006**, *122*, 1.
- [73] T. Mallah, C. Auberger, M. Verdaguer, P. Veillet *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 61.
- [74] T. N. Nguyen, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20688.
- [75] R. E. P. Winpenny, *Advances in Inorganic Chemistry, Vol, 52, High-Nuclearity Paramagnetic 3d-metal Complexes with Oxygen- and Nitrogen- Donor Ligands*, Academic Press, **2001**.
- [76] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science* **1995**, *268*, 397.
- [77] R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1.
- [78] S. Toyota, C. R. Woods, M. Benaglia, R. Haldimann, K. Wärnmark, K. Hardcastle, J. S. Siegel *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 751.

- [79] R. Inglis, C. J. Milios, L. F. Jones, S. Piligkos, E. K. Brechin *Chem. Commun.* **2012**, 48, 181.
- [80] A. Escuer, G. Aromí *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4721.
- [81] J. Ribas, B. Albela, H. Stoeckli-Evans, G. Christou *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2352.
- [82] R. Wu, M. Poyraz, F. E. Sowrey, C. E. Anson, S. Wocadlo, A. K. Powell, U.A. Jayasooriya, R. D. Cannon, T. Nakamoto, M. Katada, H. Sano *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1913.
- [83] J. Li, S. Yang, F. Zhang, Z. Tang, S. Ma, Q. Shi, Q. Wu, Z. Huang, *Inorg. Chim. Acta* 1999, 294, 109.
- [84] J. B. Vincent, H.-R. Chang, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5703.
- [85] S. G. Baca, H. Stoeckli-Evans, C. Ambrus, S. T. Malinovskii, I. Malaestean, N. Gerbeleu, S. Decurtins *Polyhedron* **2006**, 25, 3617.
- [86] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villia, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, New York, **2006**.
- [87] S. Piligkos, G. Rajaraman, M. Soler, N. Kirchner, J. van Slageren, R. Bircher, S. Parsons, H.-U. Guedel, J. Kortus, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5572.
- [88] G. Aromi, S. M. J. Aubin, M. A. Bolcar, G. Christou, H. J. Eppley, K. Folting, D. N. Hendrickson, J. C. Huffman, R. C. Squire, H.-L. Tsai, S. Wang, M. W. Wemple *Polyhedron* **1998**, 17, 3005.
- [89] Y.-Z. Tang, X.-S. Wang, T. Zhou, R.-G. Xiong, *Crystal Growth & Design* **2006**, 6, 11.
- [90] C. J. Milios, A. G. Whittaker, E. K. Brechin *Polyhedron* **2007**, 26, 1927.
- [91] C. J. Milios, A. Vinslava, A. G. Whittaker, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5272.
- [92] R. H. Laye, E. J. L. McInnes *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2811.

- [93] A. Das, K. Gieb, Y. Krupskaya, S. Demeshko, S. Dechert, R. Klingeler, V. Kataev, B. Buchner, P. Muller, F. Meyer *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3433.
- [94] P. L. Feng, C. C. Beedle, C. Koo, W. Wernsdorfer, M. Nakano, S. Hill, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2008**, *46*, 8126.
- [95] K. S. Gavrilenko, S.V. Punin, O. Cador, S. Golhen, L. Ouahab, V. V. Pavlishchuk, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5903.
- [96] A. R. Schake, H.-L. Tsai, R. J. Webb, K. Felting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg Chem.* **1994**, *33*, 6020.
- [97] Α.Τασιόπουλος, *Σημειώσεις μαθήματος: Φυσικές Μέθοδοι Ανοργάνου Χημείας II*, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία, **2007**.
- [98] S. Durot, C. Policar, G. Pelosi, F. Bisceglie, T. Mallah, J.-P. Mahy *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8072.
- [99] C. J. Carrell, H. L. Carrell, J. Erlebacher, J. P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8651.
- [100] G. B. Deacon, R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227.
- [101] Y.-Q. Wang, X.-M. Zhang, X.-B. Li, B.-W. Wang, E.-Q. Gao *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6314.
- [102] H. Iikura, T. Nagata *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4702.
- [103] J. S. Bashkin, A. R. Schake, J. B. Vincent, H.-R. Chang, Q. Li, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 700.
- [104] M. W. Wemple, H.-L. Tsai, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2025.
- [105] P. King, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7315.
- [106] E. K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, E. C. Sanudo, T. R. Concolino, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson, G. Christou *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9710.
- [107] J. T. Brockman, J. C. Huffman, G. Christou *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2506.

- [108] M. Soler, W. Wernsdorfer, K. Folting, M. Pink, G. Christou *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2156.
- [109] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers Inc., New York, **1993**.
- [110] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122.
- [111] T. C. Stamatatos, G. Christou *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3308.
- [112] T. K. Karmakar, B. K. Ghosh, A. Usman, H.- K. Fun, E. Riviere, T. Mallah, G. Aromi, S. K. Chandra *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2391.
- [113] J.- Y. Miao, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **2013**, *43*, 1361.
- [114] R. Karmakar, C. R. Choudhury, D. L. Hughes, G. P.A. Yap, M. Salah El Fallah, C. Desplanches, J.- P. Sutter, S. Mitra *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1184.
- [115] A. Ray, G. Pilet, C. J. Gómez-García, S. Mitra *Polyhedron* **2009**, *28*, 511.
- [116] J. L. Manson, C. M. Brown, Q. Huang, J. A. Schlueter, T. Lancaster, S. J. Blundell, J. Singleton, J. W. Lynn, F. L. Pratt, *Polyhedron* **2013**, *52*, 679.
- [117] G. S. Papaefstathiou, A. Escuer, F. A. Mautner, C. Raptopoulou, A. Terzis, S. P. Perlepes, R. Vicente *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 879.
- [118] L. F. Jones, L. O’Dea, D. A. Offermann, P. Jensen, B. Moubaraki, K. S. Murray *Polyhedron* **2006**, *25*, 360.
- [119] D. Armentano, G. De Munno, F. Guerra, M. Julve, F. Lloret *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4626.
- [120] D. Sadhukhan, A. Ray, R. J. Butcher, C. J. Gomez-Garcia, B. Dede, S. Mitra *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *376*, 254.
- [121] T. Ghosh, T. Chattopadhyay, S. Das, S. Mondal, E. Suresh, E. Zangrando, D. Das *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 3198.
- [122] G. Rajaraman, M. Murugesu, E. C. Sanudo, M. Soler, W. Wernsdorfer, M. Helliwell, C. Muryn, J. Raftery, S. J. Teat, G. Christou, E. K. Brechin *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15445.
- [123] E. K. Brechin *Chem. Commun.* **2005**, 5141.

- [124] R. T. W. Scott, C.J. Milios, A. Vinslava, D. Lifford, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin *Dalton Trans.* **2006**, 3161.
- [125] R. T. W. Scott, S. Parsons, M. Murugesu, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6540.
- [126] R. W. Saalfrank, R. Prakash, H. Maid, F. Hampel, F. W. Heinemann, A. X. Trautwein, L. H. Böttger *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2428.
- [127] K. J. Heroux, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3541.
- [128] V. Mereacre, A. M. Ako, R. Clerac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3577.
- [129] T. Liu, B.- W. Wang, Y.- H. Chen, Z.- M. Wang, S. Gao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 778.
- [130] R. W. Saalfrank, T. Nakajima, N. Mooren, A. Scheurer, H. Maid, F. Hampel, C. Trieflinger, J. Daub *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1149.
- [131] R. W. Saalfrank, A. Scheurer, R. Prakash, F. W. Heinemann, T. Nakajima, F. Hampel, R. Leppin, B. Pilawa, H. Rupp, P. Muller *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1591
- [132] E. M. Rumberger, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. N. Hedrickson *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6531.
- [133] E. M. Rumberger, S. J. Shan, C. M. Ramsey, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. Hendricson *Inorg. Chem.* **2004**, *44*, 2742.
- [134] S. J. Shah, C. M. Ramsey, K. J. Heroux, A. G. DiPasquale, N. S. Dalal, A. L. Rheingold, E. del Barco, D. N. Hendrickson *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9569.
- [135] C. Boskovic, W. Wernsdorfer, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5107.
- [136] E. K. Brechin, J. Yoo, M. Nakano, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou *Chem. Commun.* **1999**, 783.
- [137] J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. C. Huffman, A. L. Maniero, L.- C. Brunel, K. Awaga, H. Ishimoto, G. Christou, D. N. Hendrickson *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3615.

- [138] H. Miyasaka, K. Nakata, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K. Sugiuta, M. Yamashita, R. Clerac *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3770.
- [139] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766.
- [140] M. Murugesu, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou *Polyhedron* **2005**, *24*, 2894.
- [141] M. Murugesu, S. Takahashi, A. Wilson, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, S. Hill, G. Christou *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9459.
- [142] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 884.
- [143] C. C. Stoumpos, N. Lalioti, I. A. Gass, K. Gkotsis, A. A. Kitos, H. Sartzi, C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. K. Brechin, S. Perlepes *Polyhedron* **2009**, *28*, 2017.
- [144] C. C. Stoumpos, I. A. Gass, C. J. Milios, E. Kefalloniti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, N. Lalioti, E. K. Brechin, S. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 196.
- [145] C. C. Stoumpos, I. A. Gass, C. J. Milios, N. Lalioti, A. Terzis, G. Aromi, S. J. Teat, E. K. Brechin, S. Perlepes, *Dalton Trans.* **2009**, 307.
- [146] G. S. Papaefstathiou, A. Escuer, F. A. Mautner, C. Raptopoulou, A. Terzis, S. P. Perlepes, R. Vicente *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 879.
- [147] C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Vicente, A. Escuer, S. P. Perlepes *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1056.
- [148] A. Dimitrakopoulou, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, D. P. Kessissoglou *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7608.
- [149] C. Dendrinou-Samara, M. Alexiou, C. M. Zaleski, J. W. Kampf, M. L. Kirk, D. P. Kessissoglou, V. L. Pecoraro *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3763.
- [150] C. M. Zaleski, E. C. Depperman, C. Dendrinou-Samara, M. Alexiou, J. W. Kampf, D. P. Kessissoglou, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12862.

- [151] T. C. Stamatatos, V. Nastopoulos, A. J. Tasiopoulos, E. E. Moushi, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10081.
- [152] C. J. Milios, M. Manoli, G. Rajaraman, A. Mishra, L. E. Budd, F. White, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6782.
- [153] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos *Polyhedron* **2009**, *28*, 3203.
- [154] M. Manoli, R. D. L. Johnstone, S. Parsons, M. Murrie, M. Affronte, M. Evangelisti, E. K. Brechin *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4456.
- [155] E. E. Moushi, A. Masello, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos *Dalton Transactions*, **2010**, *39*, 4978.
- [156] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos *Polyhedron* **2009**, *28*, 1814.
- [157] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7722.
- [158] E. E. Moushi, C. Lampropoulos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3795.
- [159] E. E. Moushi, C. Lampropoulos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou and A. J. Tasiopoulos *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 16146.
- [160] S. Nayak, Y. Lan, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell *Chem. Commun.*, **2008**, 5698.
- [161] M. Manoli, R. Inglis, M. J. Manos, G. S. Papaefstathiou, E. K. Brechin, A. J. Tasiopoulos *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1061.
- [162] Oxford Diffraction, *Crysalis CCD and Crysalis RED*, version 1.171.32.15, Oxford Diffraction Ltd, Abington, Oxford, England **2008**.
- [163] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacconazzo, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli *Sir92, J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [164] G. M. Sheldrich, “*SHELXS-97: Program for the Refinement of Crystal Structure*”, University of Gottingen, Germany, **1997**.



- [165] L. J. Farrugia *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849.
- [166] K. Brandenburg, “*Diamond, Version 3.1d. Crystal impact GbR*”, Bonn, Germany, **2006**.
- [167] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. Van de Streek *J. Appl. Crystallogr.*, **2006**, *39*,453.
- [168] E. R. Davidson, *Magnet*, Indiana University, Bloomington, IN, **1999**.
- [169] W. Wernsdorfer *Adv. Chem. Phys.* **2001**, *118*, 99.
- [170] W. Liu, H. H. Thorp *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4102.
- [171] G. J. Palenik *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4888.
- [172] R.M. Wood, G. J. Palenik *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4149.
- [173] G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 122.
- [174] I. D. Brown , D. Altermatt, *Acta Cryst.* **1985**, *B41*, 244.
- [175] N. E. Brese, M. O'Keeffe *Acta Cryst.* **1991**, *B47*, 192.
- [176] G. Wu, J. Huang, L. Sun, J. Bai, G. Li, E. Cremades, E. Ruiz, R. Clerac, S. Qiu *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 8580.
- [177] T.C. Stamatatos, K.A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4134.
- [178] S. Nayak, L.M.C. Beltran, Y. Lan, R. Clerac, N.G.R. Hearn, W. Wernsdorfer, C.E. Anson, A.K. Powell *Dalton Trans.* **2009**, 1901.
- [179] C. Boskovic, W. Wernsdorfer, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5107.
- [180] M. Murugesu, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 892.
- [181] N. E. Chakov, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5919
- [182] A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6338.

- [183] P. King, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7315.
- [184] D. J. Price, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray *Chem. Comm.* **2002**, 762.
- [185] D. J. Price, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray *Polyhedron* **2007**, *26*, 305.
- [186] Z. Sun, D. Ruiz, N. R. Dilley, M. Soler, J. Ribas, K. Folting, M. B. Maple, G. Christou, D.N. Hendrickson *Chem. Commun.* **1999**, 1973.
- [187] S. M. J. Aubin, Z. Sun, H. J. Eppley, E. M. Rumberger, I. A. Guzei, K. Folting, P.K. Gantzel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2127.
- [188] R. P. John, K. Lee, M. S. Lah *Chem. Commun.* **2004**, 2660
- [189] M. Helliwell, A. A. Smith, S. J. Teat, R. E. P. Winpenny, *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *354*, 49.
- [190] T. C. Stamatatos, C. M. Jones, B. J. O'Callaghan, K. A. Abboud, T. A. O'Brien, G. Christou *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9840.
- [191] S. J. Shah, C. M. Ramsey, K. J. Heroux, J. R. O'Brien, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, E. del Barco, D. N. Hendrickson *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6245.
- [192] S. Zartilas, C. Papatriantafyllopoulou, T. C. Stamatatos, V. Nastopoulos, E. Cremades, E. Ruiz, G. Christou, C. Lampropoulos, A. J. Tasiopoulos *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12070.
- [193] J. Ummethum, J. Nehr Korn, S. Mukherjee, N. B. Ivanov, S. Stuibler, Th. Strassle, P. L. W. Tregenna-Piggott, H. Mutka, G. Christou, O. Waldmann, J. Schnack *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 104403.
- [194] C. Lampropoulos, T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, G. Christou *Polyhedron* **2009**, *28*, 1958
- [195] X. Shi, D. Li, S. Wang, S. Zeng, D. Wang, J. Dou, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 2144.
- [196] W. Luo, X.T. Wang, X.G. Meng, G.Z. Cheng, Z.P. Ji, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 300
- [197] Z. Chen *Inorg. Chem. Comm.*, **2009**, *12*, 536.

- [198] E. K. Brechin, M. Soler, G. Christou, M. Helliwell, S. J. Teat, W. Wernsdorfer *Chem Comm.*, **2003**, 1276.
- [199] M. Manoli, C. J. Milios, A. Mirsha, G. Christou, E. K. Brechin *Polyhedron*, **2007**, 26, 1923.
- [200] C. J. Milios, F. P. A. Fabbiani, S. Parsons, M. Murugesu, G. Christou, E. K. Brechin *Dalton Trans*, **2006**, 351.
- [201] M. Charalambous, E. E. Moushi, C. Papatriantafyllopoulou, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos *Chem. Comm.* **2012**, 48, 5410.
- [202] M. A. Novak, R. Sessoli, *In Quantum Tunneling of Magnetization - QTM '94*
- [203] L. Gunther, B. Barbara, Eds. Kluwer: Amsterdam, **1995**, pp 171-188.
- [204] G. Christou, *Magnetism: A Supramolecular Function*: O. Kahn, Ed.; NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1996**, p 383-410.
- [205] H. J. Eppley, S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H. L. Tsai, S. L. Castro, Z. Sun, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson and G. Christou *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 305, 167.
- [206] S. P. Perlepes, J. C. Huffman, G. Christou *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 23, 1657.
- [207] X.-X. Li, S.-T. Zheng, W.-H. Fang, C.-Y. Yang *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, 14, 1541.
- [208] S.T. Zheng, J. Zhang, G.Y. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3909.
- [209] J.W. Zhao, H.P. Jia, S.T. Zheng, J. Zhang, G.Y. Yang, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 10030.
- [210] H. Miyasaka, K. Nakata, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3770.
- [211] P. Werndrup, V. G. Kessler *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 574.
- [212] J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamagushi, M. Nakano, J. C. Huffman, A. L. Maneiro, L.- C. Brunel, K. Awaga, H. Ishimoto, G. Christou, D. N. Hedrickson *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3615.

- [213] E. K. Brechin, J. Yoo, M. Nakano, J. C. Huffman, D. N. Hedrickson, G. Christou  
*Chem. Commun.* **1999**, 783.
- [214] L. M. Wittick, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. R. Batten, L. Spiccia, K. J. Berry  
*Dalton Trans.* **2004**, 1003.

**Παράρτημα Ι: Μήκη/Γωνίες δεσμών και BVS οξυγόνων των ενώσεων**

**1. Ετερομεταλλικές πλειάδες με τοπολογία δακτυλίου που αποτελείται από δύο δακτυλίους και δύο υπερτετράεδρα**

Πίνακας ΠΙ-1: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα Ο της ένωσης [1][2]

	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
	<b>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>			<b>pd<sup>2-</sup></b>	
<b>O32</b>	1.930	O <sup>2-</sup>	<b>O8</b>	1.913	O <sup>2-</sup>
<b>O33</b>	1.954	O <sup>2-</sup>	<b>O9</b>	2.136	O <sup>2-</sup>
<b>O34</b>	1.944	O <sup>2-</sup>	<b>O10</b>	1.968	O <sup>2-</sup>
<b>O35</b>	1.894	O <sup>2-</sup>	<b>O11</b>	1.976	O <sup>2-</sup>
<b>O36</b>	1.915	O <sup>2-</sup>	<b>O12</b>	1.842	O <sup>2-</sup>
<b>O37</b>	2.000	O <sup>2-</sup>	<b>O13</b>	1.967	O <sup>2-</sup>
<b>O38</b>	1.968	O <sup>2-</sup>	<b>O14</b>	2.035	O <sup>2-</sup>
<b>O39</b>	1.829	O <sup>2-</sup>	<b>O15</b>	1.806	O <sup>2-</sup>
<b>O40</b>	1.896	O <sup>2-</sup>	<b>O16</b>	1.978	O <sup>2-</sup>
<b>O41</b>	1.941	O <sup>2-</sup>	<b>O17</b>	1.950	O <sup>2-</sup>
<b>O42</b>	1.962	O <sup>2-</sup>	<b>O18</b>	2.008	O <sup>2-</sup>
<b>O43</b>	1.992	O <sup>2-</sup>	<b>O19</b>	2.053	O <sup>2-</sup>
<b>O44</b>	1.952	O <sup>2-</sup>	<b>O20</b>	1.944	O <sup>2-</sup>
<b>O45</b>	1.922	O <sup>2-</sup>	<b>O21</b>	1.894	O <sup>2-</sup>
<b>O46</b>	1.922	O <sup>2-</sup>	<b>O22</b>	1.912	O <sup>2-</sup>
<b>O47</b>	1.998	O <sup>2-</sup>	<b>O23</b>	1.935	O <sup>2-</sup>
<b>O48</b>	1.962	O <sup>2-</sup>	<b>O24</b>	1.942	O <sup>2-</sup>
<b>O49</b>	1.748	O <sup>2-</sup>	<b>O25</b>	1.892	O <sup>2-</sup>
<b>O50</b>	1.875	O <sup>2-</sup>	<b>O26</b>	1.846	O <sup>2-</sup>
<b>O51</b>	1.899	O <sup>2-</sup>	<b>O27</b>	1.940	O <sup>2-</sup>
<b>O52</b>	1.991	O <sup>2-</sup>	<b>O28</b>	1.838	O <sup>2-</sup>
<b>O53</b>	1.907	O <sup>2-</sup>	<b>O29</b>	1.809	O <sup>2-</sup>
<b>O54</b>	1.925	O <sup>2-</sup>	<b>O30</b>	1.947	O <sup>2-</sup>
<b>O55</b>	1.878	O <sup>2-</sup>	<b>O31</b>	1.925	O <sup>2-</sup>
<b>O56</b>	1.839	O <sup>2-</sup>			
<b>O57</b>	1.826	O <sup>2-</sup>		<b>μ<sub>4</sub>-O<sup>2-</sup></b>	
<b>O58</b>	1.729	O <sup>2-</sup>	<b>O1</b>	1.899	O <sup>2-</sup>
<b>O59</b>	2.000	O <sup>2-</sup>	<b>O2</b>	1.912	O <sup>2-</sup>
<b>O60</b>	1.921	O <sup>2-</sup>	<b>O3</b>	2.051	O <sup>2-</sup>
<b>O61</b>	1.956	O <sup>2-</sup>	<b>O4</b>	2.113	O <sup>2-</sup>
<b>O62</b>	1.996	O <sup>2-</sup>	<b>O5</b>	2.047	O <sup>2-</sup>
<b>O63</b>	2.043	O <sup>2-</sup>	<b>O6</b>	2.104	O <sup>2-</sup>
	<b>μ<sub>3</sub>-OH</b>		<b>O71</b>	2.106	O <sup>2-</sup>
<b>O7</b>	1.281	<b>OH</b>			

Πίνακας ΠΙ-3: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα Ο της ένωσης [3][2]·6H<sub>2</sub>O

BVS			BVS		
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			mpd <sup>2-</sup>		
	BVS	Βαθμός πρωτ.		BVS	Βαθμός πρωτ.
O31	1.983	O <sup>2-</sup>	O7	2.113	O <sup>2-</sup>
O32	1.984	O <sup>2-</sup>	O8	2.207	O <sup>2-</sup>
O33	1.734	O <sup>2-</sup>	O9	2.078	O <sup>2-</sup>
O34	1.749	O <sup>2-</sup>	O10	1.944	O <sup>2-</sup>
O35	2.039	O <sup>2-</sup>	O11	1.913	O <sup>2-</sup>
O36	2.089	O <sup>2-</sup>	O12	1.909	O <sup>2-</sup>
O37	1.791	O <sup>2-</sup>	O13	1.831	O <sup>2-</sup>
O38	1.939	O <sup>2-</sup>	O14	2.033	O <sup>2-</sup>
O39	1.888	O <sup>2-</sup>	O15	1.944	O <sup>2-</sup>
O40	1.926	O <sup>2-</sup>	O16	1.839	O <sup>2-</sup>
O41	1.945	O <sup>2-</sup>	O17	2.029	O <sup>2-</sup>
O42	1.771	O <sup>2-</sup>	O18	1.869	O <sup>2-</sup>
O43	1.824	O <sup>2-</sup>	O19	1.863	O <sup>2-</sup>
O44	2.270	O <sup>2-</sup>	O20	1.982	O <sup>2-</sup>
O45	1.662	O <sup>2-</sup>	O21	1.867	O <sup>2-</sup>
O46	1.934	O <sup>2-</sup>	O22	2.065	O <sup>2-</sup>
O47	1.926	O <sup>2-</sup>	O23	2.210	O <sup>2-</sup>
O48	1.702	O <sup>2-</sup>	O24	1.946	O <sup>2-</sup>
O49	1.884	O <sup>2-</sup>	O25	2.032	O <sup>2-</sup>
O50	1.824	O <sup>2-</sup>	O26	1.993	O <sup>2-</sup>
O51	1.917	O <sup>2-</sup>	O27	1.881	O <sup>2-</sup>
O52	1.901	O <sup>2-</sup>	O28	1.962	O <sup>2-</sup>
O53	1.633	O <sup>2-</sup>	O29	1.862	O <sup>2-</sup>
O54	2.160	O <sup>2-</sup>	O30	1.935	O <sup>2-</sup>
O55	1.808	O <sup>2-</sup>			
O56	2.247	O <sup>2-</sup>		μ <sub>3</sub> -O <sup>2-</sup>	
O60	2.186	O <sup>2-</sup>	O1	1.860	O <sup>2-</sup>
O61	1.973	O <sup>2-</sup>	O2	1.851	O <sup>2-</sup>
O62	1.952	O <sup>2-</sup>		μ <sub>4</sub> -O <sup>2-</sup>	
O63	1.959	O <sup>2-</sup>	O3	2.049	O <sup>2-</sup>
O64	1.776	O <sup>2-</sup>	O4	2.131	O <sup>2-</sup>
O65	1.834	O <sup>2-</sup>	O5	2.141	O <sup>2-</sup>
	μ <sub>3</sub> -OH		O6	2.065	O <sup>2-</sup>
O59	1.230	OH	O58	1.950	O <sup>2-</sup>

Πίνακας ΠΙ-3: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [1][2]

Γωνίες Δεσμών			
O(8)-Mn(1)-O(9)	94.3(2)	O(1)-Mn(3)-O(41)	94.7(2)
O(8)-Mn(1)-O(19)	168.1(2)	O(42)-Mn(3)-O(41)	91.9(2)
O(9)-Mn(1)-O(19)	79.0(2)	O(11)-Mn(3)-O(41)	175.5(2)

O(8)-Mn(1)-O(32)	95.3(2)	O(1)-Mn(3)-O(12)	79.8(2)
O(9)-Mn(1)-O(32)	170.4(2)	O(42)-Mn(3)-O(12)	91.9(2)
O(19)-Mn(1)-O(32)	91.5(2)	O(11)-Mn(3)-O(12)	88.7(2)
O(8)-Mn(1)-O(57)	98.1(2)	O(41)-Mn(3)-O(12)	93.4(2)
O(9)-Mn(1)-O(57)	89.0(2)	O(1)-Mn(3)-O(39)	91.0(2)
O(19)-Mn(1)-O(57)	91.6(2)	O(42)-Mn(3)-O(39)	97.7(2)
O(32)-Mn(1)-O(57)	89.5(2)	O(11)-Mn(3)-O(39)	93.7(2)
O(8)-Mn(1)-O(36)	80.3(2)	O(41)-Mn(3)-O(39)	83.6(2)
O(9)-Mn(1)-O(36)	97.5(2)	O(12)-Mn(3)-O(39)	170.1(2)
O(19)-Mn(1)-O(36)	90.8(2)	O(12)-Mn(4)-O(1)	87.5(2)
O(32)-Mn(1)-O(36)	84.2(2)	O(12)-Mn(4)-O(13)	94.9(2)
O(57)-Mn(1)-O(36)	173.4(2)	O(1)-Mn(4)-O(13)	177.5(2)
O(10)-Mn(2)-O(1)	172.7(2)	O(12)-Mn(4)-O(14)	174.8(2)
O(10)-Mn(2)-O(11)	93.4(2)	O(1)-Mn(4)-O(14)	97.6(2)
O(1)-Mn(2)-O(11)	80.1(2)	O(13)-Mn(4)-O(14)	79.9(2)
O(10)-Mn(2)-O(35)	94.9(2)	O(12)-Mn(4)-O(40)	88.2(2)
O(1)-Mn(2)-O(35)	91.7(2)	O(1)-Mn(4)-O(40)	86.8(2)
O(11)-Mn(2)-O(35)	171.7(2)	O(13)-Mn(4)-O(40)	93.8(2)
O(10)-Mn(2)-O(38)	92.8(2)	O(14)-Mn(4)-O(40)	92.9(2)
O(1)-Mn(2)-O(38)	90.5(2)	O(12)-Mn(4)-O(37)	90.6(2)
O(11)-Mn(2)-O(38)	88.9(2)	O(1)-Mn(4)-O(37)	74.7(2)
O(35)-Mn(2)-O(38)	90.4(2)	O(13)-Mn(4)-O(37)	104.8(2)
O(10)-Mn(2)-O(37)	99.1(2)	O(14)-Mn(4)-O(37)	89.9(2)
O(1)-Mn(2)-O(37)	77.7(2)	O(40)-Mn(4)-O(37)	161.5(2)
O(11)-Mn(2)-O(37)	89.7(2)	O(15)-Mn(5)-O(2)	86.8(2)
O(35)-Mn(2)-O(37)	89.3(2)	O(15)-Mn(5)-O(14)	95.0(2)
O(38)-Mn(2)-O(37)	168.1(2)	O(2)-Mn(5)-O(14)	177.5(2)
O(1)-Mn(3)-O(42)	169.7(2)	O(15)-Mn(5)-O(13)	174.7(2)
O(1)-Mn(3)-O(11)	81.7(2)	O(2)-Mn(5)-O(13)	98.4(2)
O(42)-Mn(3)-O(11)	92.1(2)	O(14)-Mn(5)-O(13)	79.8(2)
O(15)-Mn(5)-O(44)	87.4(2)	O(16)-Mn(7)-O(52)	91.0(2)
O(2)-Mn(5)-O(44)	85.5(2)	O(50)-Mn(7)-O(52)	88.3(2)
O(14)-Mn(5)-O(44)	96.3(2)	O(49)-Mn(7)-O(52)	168.5(2)
O(13)-Mn(5)-O(44)	93.9(2)	O(18)-Mn(8)-O(9)	166.2(2)
O(15)-Mn(5)-O(52)	90.5(2)	O(18)-Mn(8)-O(19)	93.4(2)
O(2)-Mn(5)-O(52)	75.8(2)	O(9)-Mn(8)-O(19)	79.2(2)
O(14)-Mn(5)-O(52)	102.5(2)	O(18)-Mn(8)-O(55)	94.5(2)
O(13)-Mn(5)-O(52)	89.9(2)	O(9)-Mn(8)-O(55)	93.3(2)
O(44)-Mn(5)-O(52)	161.2(2)	O(19)-Mn(8)-O(55)	172.1(2)
O(2)-Mn(6)-O(46)	171.2(2)	O(18)-Mn(8)-O(56)	98.5(2)
O(2)-Mn(6)-O(16)	81.5(2)	O(9)-Mn(8)-O(56)	93.1(2)
O(46)-Mn(6)-O(16)	92.2(2)	O(19)-Mn(8)-O(56)	90.2(2)
O(2)-Mn(6)-O(45)	94.2(2)	O(55)-Mn(8)-O(56)	88.1(2)
O(46)-Mn(6)-O(45)	92.6(2)	O(18)-Mn(8)-O(53)	80.4(2)
O(16)-Mn(6)-O(45)	174.2(2)	O(9)-Mn(8)-O(53)	89.6(2)

O(2)-Mn(6)-O(15)	79.5(2)	O(19)-Mn(8)-O(53)	100.2(2)
O(46)-Mn(6)-O(15)	94.5(2)	O(55)-Mn(8)-O(53)	81.8(2)
O(16)-Mn(6)-O(15)	89.6(2)	O(56)-Mn(8)-O(53)	169.7(2)
O(45)-Mn(6)-O(15)	93.4(2)	O(47)-Mn(9)-O(21)	156.9(2)
O(2)-Mn(6)-O(48)	92.9(2)	O(47)-Mn(9)-O(30)	85.1(2)
O(46)-Mn(6)-O(48)	93.3(2)	O(21)-Mn(9)-O(30)	106.7(2)
O(16)-Mn(6)-O(48)	91.2(2)	O(47)-Mn(9)-O(22)	86.0(2)
O(45)-Mn(6)-O(48)	85.2(2)	O(21)-Mn(9)-O(22)	108.6(2)
O(15)-Mn(6)-O(48)	172.2(2)	O(30)-Mn(9)-O(22)	106.5(2)
O(17)-Mn(7)-O(2)	174.0(2)	O(47)-Mn(9)-O(3)	134.2(2)
O(17)-Mn(7)-O(16)	94.1(2)	O(21)-Mn(9)-O(3)	68.8(2)
O(2)-Mn(7)-O(16)	80.6(2)	O(30)-Mn(9)-O(3)	68.2(2)
O(17)-Mn(7)-O(50)	93.5(2)	O(22)-Mn(9)-O(3)	68.1(2)
O(2)-Mn(7)-O(50)	91.8(2)	O(47)-Mn(9)-O(48)	80.5(2)
O(16)-Mn(7)-O(50)	172.4(2)	O(21)-Mn(9)-O(48)	81.4(2)
O(17)-Mn(7)-O(49)	93.0(2)	O(30)-Mn(9)-O(48)	156.2(2)
O(2)-Mn(7)-O(49)	89.6(2)	O(22)-Mn(9)-O(48)	91.4(2)
O(16)-Mn(7)-O(49)	88.0(2)	O(3)-Mn(9)-O(48)	134.6(2)
O(50)-Mn(7)-O(49)	91.3(2)	O(22)-Mn(10)-O(23)	99.4(2)
O(17)-Mn(7)-O(52)	98.5(2)	O(22)-Mn(10)-O(3)	84.4(2)
O(2)-Mn(7)-O(52)	78.9(2)	O(23)-Mn(10)-O(3)	176.2(2)
O(22)-Mn(10)-O(4)	177.0(2)	Cl(4)-Mn(12)-Cl(3)	160.8(2)
O(23)-Mn(10)-O(4)	83.3(2)	O(43)-Mn(13)-O(25)	84.5(2)
O(3)-Mn(10)-O(4)	92.9(2)	O(43)-Mn(13)-O(26)	161.1(2)
O(22)-Mn(10)-Cl(2)	96.3(2)	O(25)-Mn(13)-O(26)	107.7(2)
O(23)-Mn(10)-Cl(2)	94.2(2)	O(43)-Mn(13)-O(31)	83.5(2)
O(3)-Mn(10)-Cl(2)	85.0(2)	O(25)-Mn(13)-O(31)	108.3(2)
O(4)-Mn(10)-Cl(2)	82.3(2)	O(26)-Mn(13)-O(31)	105.5(2)
O(22)-Mn(10)-Cl(4)	97.4(2)	O(43)-Mn(13)-O(5)	130.1(2)
O(23)-Mn(10)-Cl(4)	94.4(2)	O(25)-Mn(13)-O(5)	68.7(2)
O(3)-Mn(10)-Cl(4)	85.5(2)	O(26)-Mn(13)-O(5)	68.7(2)
O(4)-Mn(10)-Cl(4)	83.5(2)	O(31)-Mn(13)-O(5)	67.5(2)
Cl(2)-Mn(10)-Cl(4)	162.3(2)	O(43)-Mn(13)-O(39)	81.9(2)
O(24)-Mn(11)-O(23)	112.3(2)	O(25)-Mn(13)-O(39)	88.1(2)
O(24)-Mn(11)-O(28)	109.2(2)	O(26)-Mn(13)-O(39)	84.0(2)
O(23)-Mn(11)-O(28)	111.7(2)	O(31)-Mn(13)-O(39)	156.9(2)
O(24)-Mn(11)-O(4)	72.5(2)	O(5)-Mn(13)-O(39)	135.2(2)
O(23)-Mn(11)-O(4)	72.4(2)	O(43)-Mn(13)-O(41)	79.8(2)
O(28)-Mn(11)-O(4)	71.8(2)	O(25)-Mn(13)-O(41)	156.0(2)
O(24)-Mn(11)-Cl(5)	105.8(2)	O(26)-Mn(13)-O(41)	83.9(2)
O(23)-Mn(11)-Cl(5)	106.4(2)	O(31)-Mn(13)-O(41)	87.8(2)
O(28)-Mn(11)-Cl(5)	111.1(2)	O(5)-Mn(13)-O(41)	135.1(2)
O(4)-Mn(11)-Cl(5)	177.1(2)	O(39)-Mn(13)-O(41)	72.0(2)
O(25)-Mn(12)-O(24)	98.4(2)	O(31)-Mn(14)-O(30)	99.4(2)
O(25)-Mn(12)-O(5)	84.6(2)	O(31)-Mn(14)-O(5)	83.2(2)



O(24)-Mn(12)-O(5)	177.1(2)	O(30)-Mn(14)-O(5)	177.2(2)
O(25)-Mn(12)-O(4)	177.8(2)	O(31)-Mn(14)-O(3)	177.3(2)
O(24)-Mn(12)-O(4)	83.8(2)	O(30)-Mn(14)-O(3)	83.2(2)
O(5)-Mn(12)-O(4)	93.3(2)	O(5)-Mn(14)-O(3)	94.1(2)
O(25)-Mn(12)-Cl(4)	97.2(2)	O(31)-Mn(14)-Cl(4)	96.4(2)
O(24)-Mn(12)-Cl(4)	95.9(2)	O(30)-Mn(14)-Cl(4)	97.2(2)
O(5)-Mn(12)-Cl(4)	84.0(2)	O(5)-Mn(14)-Cl(4)	83.5(2)
O(4)-Mn(12)-Cl(4)	83.0(2)	O(3)-Mn(14)-Cl(4)	84.0(2)
O(25)-Mn(12)-Cl(3)	97.1(2)	O(31)-Mn(14)-Cl(1)	96.6(2)
O(24)-Mn(12)-Cl(3)	94.7(2)	O(30)-Mn(14)-Cl(1)	96.0(2)
O(5)-Mn(12)-Cl(3)	84.6(2)	O(5)-Mn(14)-Cl(1)	82.6(2)
O(4)-Mn(12)-Cl(3)	82.2(2)	O(3)-Mn(14)-Cl(1)	82.3(2)
Cl(4)-Mn(14)-Cl(1)	159.7(2)	O(29)-Mn(17)-O(6)	71.6(2)
O(21)-Mn(15)-O(20)	99.0(2)	O(27)-Mn(17)-Cl(6)	100.9(2)
O(21)-Mn(15)-O(3)	84.4(2)	O(20)-Mn(17)-Cl(6)	103.0(2)
O(20)-Mn(15)-O(3)	175.9(2)	O(29)-Mn(17)-Cl(6)	119.5(2)
O(21)-Mn(15)-O(6)	177.6(2)	O(6)-Mn(17)-Cl(6)	169.0(2)
O(20)-Mn(15)-O(6)	83.4(2)	O(28)-Mn(18)-O(29)	100.3(2)
O(3)-Mn(15)-O(6)	93.2(2)	O(28)-Mn(18)-O(6)	175.7(2)
O(21)-Mn(15)-Cl(1)	96.3(2)	O(29)-Mn(18)-O(6)	84.0(2)
O(20)-Mn(15)-Cl(1)	96.0(2)	O(28)-Mn(18)-O(4)	83.7(2)
O(3)-Mn(15)-Cl(1)	85.9(2)	O(29)-Mn(18)-O(4)	175.8(2)
O(6)-Mn(15)-Cl(1)	83.4(2)	O(6)-Mn(18)-O(4)	92.0(2)
O(21)-Mn(15)-Cl(2)	97.7(2)	O(28)-Mn(18)-Cl(3)	95.5(2)
O(20)-Mn(15)-Cl(2)	95.0(2)	O(29)-Mn(18)-Cl(3)	95.7(2)
O(3)-Mn(15)-Cl(2)	82.3(2)	O(6)-Mn(18)-Cl(3)	84.5(2)
O(6)-Mn(15)-Cl(2)	82.1(2)	O(4)-Mn(18)-Cl(3)	85.1(2)
Cl(1)-Mn(15)-Cl(2)	160.6(2)	O(28)-Mn(18)-Cl(2)	94.3(2)
O(26)-Mn(16)-O(27)	99.0(2)	O(29)-Mn(18)-Cl(2)	96.0(2)
O(26)-Mn(16)-O(5)	84.1(2)	O(6)-Mn(18)-Cl(2)	84.7(2)
O(27)-Mn(16)-O(5)	176.9(2)	O(4)-Mn(18)-Cl(2)	82.4(2)
O(26)-Mn(16)-O(6)	177.0(2)	Cl(3)-Mn(18)-Cl(2)	163.2(2)
O(27)-Mn(16)-O(6)	84.1(2)	O(71)-Mn(19)-O(71)	83.2(2)
O(5)-Mn(16)-O(6)	92.8(2)	O(71)-Mn(19)-O(62)	94.8(2)
O(26)-Mn(16)-Cl(1)	96.7(2)	O(71)-Mn(19)-O(62)	175.3(2)
O(27)-Mn(16)-Cl(1)	93.9(2)	O(71)-Mn(19)-O(7)	169.1(2)
O(5)-Mn(16)-Cl(1)	85.7(2)	O(71)-Mn(19)-O(7)	87.2(2)
O(6)-Mn(16)-Cl(1)	82.9(2)	O(62)-Mn(19)-O(7)	95.2(2)
O(26)-Mn(16)-Cl(3)	98.6(2)	O(71)-Mn(19)-O(61)	85.6(2)
O(27)-Mn(16)-Cl(3)	95.1(2)	O(71)-Mn(19)-O(61)	93.0(2)
O(5)-Mn(16)-Cl(3)	84.5(2)	O(62)-Mn(19)-O(61)	91.1(2)
O(6)-Mn(16)-Cl(3)	81.3(2)	O(7)-Mn(19)-O(61)	89.8(2)
Cl(1)-Mn(16)-Cl(3)	160.9(2)	O(71)-Mn(19)-Cl(7)	106.7(2)
O(27)-Mn(17)-O(20)	112.9(2)	O(71)-Mn(19)-Cl(7)	85.3(2)
O(27)-Mn(17)-O(29)	112.1(2)	O(62)-Mn(19)-Cl(7)	91.2(2)

O(20)-Mn(17)-O(29)	108.2(2)	O(7)-Mn(19)-Cl(7)	77.6(2)
O(27)-Mn(17)-O(6)	73.1(2)	O(61)-Mn(19)-Cl(7)	167.3(2)
O(20)-Mn(17)-O(6)	71.8(2)	O(34)-Ni(1)-O(10)	90.7(2)
O(34)-Ni(1)-O(33)	179.5(2)	O(58)-Ni(3)-Cl(8)	86.8(2)
O(10)-Ni(1)-O(33)	88.8(2)	N(4)-Ni(3)-Cl(8)	90.1(2)
O(34)-Ni(1)-O(8)	91.8(2)	N(3)-Ni(3)-Cl(8)	176.7(2)
O(10)-Ni(1)-O(8)	176.9(2)	O(7)-Ni(3)-Cl(7)	81.7(2)
O(33)-Ni(1)-O(8)	88.7(2)	O(58)-Ni(3)-Cl(7)	169.8(2)
O(34)-Ni(1)-N(1)	90.3(2)	N(4)-Ni(3)-Cl(7)	93.6(2)
O(10)-Ni(1)-N(1)	91.6(2)	N(3)-Ni(3)-Cl(7)	97.6(2)
O(33)-Ni(1)-N(1)	89.4(2)	Cl(8)-Ni(3)-Cl(7)	84.3(2)
O(8)-Ni(1)-N(1)	90.3(2)	O(59)-Ni(4)-O(60)	90.7(2)
O(34)-Ni(1)-O(36)	94.6(2)	O(59)-Ni(4)-N(5)	91.4(2)
O(10)-Ni(1)-O(36)	96.7(2)	O(60)-Ni(4)-N(5)	87.4(2)
O(33)-Ni(1)-O(36)	85.7(2)	O(59)-Ni(4)-O(7)	92.8(2)
O(8)-Ni(1)-O(36)	81.1(2)	O(60)-Ni(4)-O(7)	90.2(2)
N(1)-Ni(1)-O(36)	170.2(2)	N(5)-Ni(4)-O(7)	175.2(2)
O(51)-Ni(2)-O(17)	90.8(2)	O(59)-Ni(4)-O(71)	169.6(2)
O(51)-Ni(2)-O(54)	176.0(2)	O(60)-Ni(4)-O(71)	94.0(2)
O(17)-Ni(2)-O(54)	90.8(2)	N(5)-Ni(4)-O(71)	98.2(2)
O(51)-Ni(2)-O(18)	91.5(2)	O(7)-Ni(4)-O(71)	77.9(2)
O(17)-Ni(2)-O(18)	177.3(2)	O(59)-Ni(4)-Cl(8)	91.5(2)
O(54)-Ni(2)-O(18)	87.0(2)	O(60)-Ni(4)-Cl(8)	177.0(2)
O(51)-Ni(2)-N(2)	91.2(2)	N(5)-Ni(4)-Cl(8)	94.6(2)
O(17)-Ni(2)-N(2)	91.9(2)	O(7)-Ni(4)-Cl(8)	87.7(2)
O(54)-Ni(2)-N(2)	92.4(2)	O(71)-Ni(4)-Cl(8)	83.6(2)
O(18)-Ni(2)-N(2)	86.5(2)	N(6)-Ni(5)-O(71)	174.3(2)
O(51)-Ni(2)-O(53)	90.9(2)	N(6)-Ni(5)-O(63)	86.9(2)
O(17)-Ni(2)-O(53)	98.4(2)	O(71)-Ni(5)-O(63)	87.6(2)
O(54)-Ni(2)-O(53)	85.3(2)	N(6)-Ni(5)-O(61)	95.0(2)
O(18)-Ni(2)-O(53)	83.1(2)	O(71)#2-Ni(5)-O(61)	83.94(2)
N(2)-Ni(2)-O(53)	169.5(2)	O(63)-Ni(5)-O(61)	90.3(2)
O(7)-Ni(3)-O(58)	93.0(2)	N(6)-Ni(5)-O(65)	94.5(2)
O(7)-Ni(3)-N(4)	175.1(2)	O(71)-Ni(5)-O(65)	86.9(2)
O(58)-Ni(3)-N(4)	91.4(2)	O(63)-Ni(5)-O(65)	93.4(2)
O(7)-Ni(3)-N(3)	89.7(2)	O(61)-Ni(5)-O(65)	170.0(2)
O(58)-Ni(3)-N(3)	91.0(2)	N(6)-Ni(5)-Cl(8)	94.5(2)
N(4)-Ni(3)-N(3)	92.6(2)	O(71)-Ni(5)-Cl(8)	86.9(2)
O(7)-Ni(3)-Cl(8)	87.9(2)	O(63)-Ni(5)-Cl(8)	93.4(2)
O(61)-Ni(5)-Cl(8)	170.0(2)	O(65)-Ni(5)-Cl(8)	0.0(2)

**Πίνακας III-4:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [3][2]·6H<sub>2</sub>O

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(2)	2.941(3)	Mn(3)-O(41)	2.192(10)
Mn(3)-Mn(4)	2.877(3)	Mn(3)-O(38)	2.266(8)

Mn(4)-Mn(5)	2.889(2)	Mn(4)-O(2)	1.892(8)
Mn(5)-Mn(6)	2.968(2)	Mn(4)-O(44)	1.945(9)
Mn(6)-Mn(8)	2.884(2)	Mn(4)-O(12)	1.969(9)
Mn(7)-Mn(8)	2.875(3)	Mn(4)-O(45)	2.008(8)
Mn(10)-Mn(11)	3.181(3)	Mn(4)-O(13)	2.177(9)
Mn(10)-Mn(12)	3.232(3)	Mn(4)-O(42)	2.231(10)
Mn(11)-Mn(12)	3.166(3)	Mn(5)-O(13)	1.881(9)
Mn(11)-Mn(16)	3.170(3)	Mn(5)-O(2)	1.922(8)
Mn(12)-Mn(13)	3.149(3)	Mn(5)-O(14)	1.947(8)
Mn(13)-Mn(14)	3.149(3)	Mn(5)-O(15)	1.951(9)
Mn(13)-Mn(17)	3.163(3)	Mn(5)-O(46)	2.190(9)
Mn(15)-Mn(16)	3.237(3)	Mn(5)-O(38)	2.360(8)
Mn(19)-Mn(19)	2.809(4)	Mn(6)-O(1)	1.940(8)
Mn(19)-Ni(5)	2.930(3)	Mn(6)-O(15)	1.942(8)
Mn(19)-Ni(4)	2.999(3)	Mn(6)-O(14)	1.958(8)
Mn(1)-O(7)	1.845(11)	Mn(6)-O(47)	2.188(10)
Mn(1)-O(32)	1.887(10)	Mn(6)-O(49)	2.358(9)
Mn(1)-O(8)	1.919(9)	Mn(7)-O(18)	1.877(9)
Mn(1)-O(9)	1.948(9)	Mn(7)-O(1)	1.908(8)
Mn(1)-O(33)	2.173(10)	Mn(7)-O(17)	1.923(9)
Mn(1)-O(50)	2.375(9)	Mn(7)-O(51)	1.956(8)
Mn(2)-O(10)	1.872(10)	Mn(7)-O(53)	2.178(8)
Mn(2)-O(9)	1.917(10)	Mn(7)-O(49)	2.243(8)
Mn(2)-O(8)	1.932(9)	Mn(8)-O(1)	1.881(8)
Mn(2)-O(35)	1.933(10)	Mn(8)-O(55)	1.906(8)
Mn(2)-O(34)	2.177(10)	Mn(8)-O(17)	1.969(8)
Mn(2)-O(37)	2.367(9)	Mn(8)-O(48)	1.994(9)
Mn(3)-O(11)	1.872(9)	Mn(8)-O(16)	2.151(8)
Mn(3)-O(2)	1.918(8)	Mn(8)-O(54)	2.153(8)
Mn(3)-O(12)	1.944(10)	Mn(9)-O(19)	2.189(9)
Mn(3)-O(40)	1.956(10)	Mn(9)-O(21)	2.197(9)
Mn(9)-O(43)	2.214(12)	Mn(15)-O(6)	1.937(8)
Mn(9)-O(27)	2.236(9)	Mn(15)-Cl(1)	2.667(3)
Mn(9)-O(3)	2.270(9)	Mn(15)-Cl(2)	2.751(3)
Mn(9)-O(42)	2.324(10)	Mn(16)-O(30)	1.871(8)
Mn(9)-O(45)	2.483(8)	Mn(16)-O(29)	1.878(9)
Mn(10)-O(21)	1.846(10)	Mn(16)-O(6)	1.926(7)
Mn(10)-O(5)	1.904(10)	Mn(16)-O(5)	1.945(9)
Mn(10)-O(22)	1.907(8)	Mn(16)-Cl(1)	2.652(5)
Mn(10)-O(3)	1.922(7)	Mn(16)-Cl(4)	2.697(5)
Mn(10)-Cl(3)	2.664(4)	Mn(17)-O(25)	1.869(9)
Mn(10)-Cl(1)	2.709(4)	Mn(17)-O(26)	1.870(7)
Mn(11)-O(22)	2.138(11)	Mn(17)-O(6)	1.896(8)
Mn(11)-O(23)	2.153(11)	Mn(17)-O(4)	1.926(8)
Mn(11)-O(30)	2.154(10)	Mn(17)-Cl(2)	2.649(4)

Mn(11)-O(5)	2.205(7)	Mn(17)-Cl(4)	2.686(4)
Mn(11)-Cl(6)	2.328(4)	Mn(18)-O(56)	2.167(9)
Mn(12)-O(24)	1.878(10)	Mn(18)-O(28)	2.221(8)
Mn(12)-O(23)	1.884(8)	Mn(18)-O(29)	2.228(8)
Mn(12)-O(5)	1.894(9)	Mn(18)-O(26)	2.232(8)
Mn(12)-O(4)	1.914(7)	Mn(18)-O(6)	2.268(7)
Mn(12)-Cl(3)	2.616(4)	Mn(18)-O(54)	2.377(8)
Mn(12)-Cl(4)	2.658(4)	Mn(18)-O(48)	2.482(7)
Mn(13)-O(20)	2.123(8)	Mn(19)-O(58)	1.883(9)
Mn(13)-O(25)	2.140(8)	Mn(19)-O(63)	1.902(9)
Mn(13)-O(4)	2.162(9)	Mn(19)-O(59)	1.954(9)
Mn(13)-O(24)	2.178(8)	Mn(19)-O(60)	2.204(10)
Mn(13)-Cl(5)	2.331(5)	Mn(19)-Cl(8)	2.804(5)
Mn(14)-O(19)	1.888(9)	Ni(1)-O(39)	2.015(11)
Mn(14)-O(20)	1.907(8)	Ni(1)-O(36)	2.030(10)
Mn(14)-O(4)	1.931(9)	Ni(1)-O(10)	2.040(10)
Mn(14)-O(3)	1.937(9)	Ni(1)-O(11)	2.061(9)
Mn(14)-Cl(2)	2.639(3)	Ni(1)-N(1)	2.100(13)
Mn(14)-Cl(3)	2.737(4)	Ni(1)-O(37)	2.141(9)
Mn(15)-O(28)	1.861(8)	Ni(2)-O(52)	2.036(8)
Mn(15)-O(27)	1.868(9)	Ni(2)-O(31)	2.046(10)
Mn(15)-O(3)	1.908(9)	Ni(2)-O(18)	2.064(9)
Ni(2)-O(7)	2.086(10)	Ni(4)-O(58)	2.098(9)
Ni(2)-N(2)	2.092(11)	Ni(4)-O(60)	2.115(10)
Ni(2)-O(50)	2.114(9)	Ni(4)-Cl(7)	2.231(7)
Ni(3)-O(64)	2.043(11)	Ni(4)-Cl(8)	2.532(4)
Ni(3)-O(59)	2.065(10)	Ni(5)-O(65)	2.032(9)
Ni(3)-N(4)	2.087(11)	Ni(5)-O(61)	2.041(10)
Ni(3)-N(3)	2.097(12)	Ni(5)-N(6)	2.049(12)
Ni(3)-Cl(7)	2.334(7)	Ni(5)-O(59)	2.075(9)
Ni(3)-Cl(8)	2.546(4)	Ni(5)-O(58)	2.104(9)
Ni(4)-N(5)	2.044(13)	Ni(5)-Cl(7)	2.309(7)
Ni(4)-O(62)	2.047(9)		

**Γωνίες Δεσμών**

O(7)-Mn(1)-O(32)	95.4(5)	O(11)-Mn(3)-O(40)	95.0(4)
O(7)-Mn(1)-O(8)	93.2(5)	O(2)-Mn(3)-O(40)	90.0(4)
O(32)-Mn(1)-O(8)	171.3(4)	O(12)-Mn(3)-O(40)	171.4(4)
O(7)-Mn(1)-O(9)	164.9(4)	O(11)-Mn(3)-O(41)	93.5(4)
O(32)-Mn(1)-O(9)	93.7(5)	O(2)-Mn(3)-O(41)	89.3(3)
O(8)-Mn(1)-O(9)	78.1(4)	O(12)-Mn(3)-O(41)	89.0(4)
O(7)-Mn(1)-O(33)	101.0(5)	O(40)-Mn(3)-O(41)	89.3(4)
O(32)-Mn(1)-O(33)	86.9(5)	O(11)-Mn(3)-O(38)	98.8(4)
O(8)-Mn(1)-O(33)	90.2(4)	O(2)-Mn(3)-O(38)	78.4(3)
O(9)-Mn(1)-O(33)	91.5(4)	O(12)-Mn(3)-O(38)	89.1(4)
O(7)-Mn(1)-O(50)	80.2(4)	O(40)-Mn(3)-O(38)	90.8(4)

O(32)-Mn(1)-O(50)	83.7(4)	O(41)-Mn(3)-O(38)	167.7(3)
O(8)-Mn(1)-O(50)	99.0(3)	O(2)-Mn(4)-O(44)	169.0(4)
O(9)-Mn(1)-O(50)	88.9(3)	O(2)-Mn(4)-O(12)	81.6(4)
O(33)-Mn(1)-O(50)	170.6(4)	O(44)-Mn(4)-O(12)	93.3(4)
O(10)-Mn(2)-O(9)	95.0(4)	O(2)-Mn(4)-O(45)	93.5(3)
O(10)-Mn(2)-O(8)	167.5(5)	O(44)-Mn(4)-O(45)	92.3(3)
O(9)-Mn(2)-O(8)	78.5(4)	O(12)-Mn(4)-O(45)	173.6(4)
O(10)-Mn(2)-O(35)	93.2(4)	O(2)-Mn(4)-O(13)	80.3(4)
O(9)-Mn(2)-O(35)	171.7(4)	O(44)-Mn(4)-O(13)	89.9(4)
O(8)-Mn(2)-O(35)	93.8(4)	O(12)-Mn(4)-O(13)	88.2(4)
O(10)-Mn(2)-O(34)	97.1(4)	O(45)-Mn(4)-O(13)	95.0(4)
O(9)-Mn(2)-O(34)	88.8(4)	O(2)-Mn(4)-O(42)	93.4(4)
O(8)-Mn(2)-O(34)	93.4(4)	O(44)-Mn(4)-O(42)	96.6(4)
O(35)-Mn(2)-O(34)	88.5(4)	O(12)-Mn(4)-O(42)	93.8(4)
O(10)-Mn(2)-O(37)	78.4(4)	O(45)-Mn(4)-O(42)	82.3(4)
O(9)-Mn(2)-O(37)	97.6(3)	O(13)-Mn(4)-O(42)	173.1(3)
O(8)-Mn(2)-O(37)	91.7(4)	O(13)-Mn(5)-O(2)	87.6(4)
O(35)-Mn(2)-O(37)	85.7(4)	O(13)-Mn(5)-O(14)	93.7(4)
O(34)-Mn(2)-O(37)	172.5(3)	O(2)-Mn(5)-O(14)	178.7(4)
O(11)-Mn(3)-O(2)	174.3(4)	O(13)-Mn(5)-O(15)	174.1(4)
O(11)-Mn(3)-O(12)	93.5(4)	O(2)-Mn(5)-O(15)	98.3(4)
O(2)-Mn(3)-O(12)	81.5(4)	O(14)-Mn(5)-O(15)	80.4(3)
O(13)-Mn(5)-O(46)	88.4(4)	O(17)-Mn(7)-O(49)	90.8(3)
O(2)-Mn(5)-O(46)	85.5(3)	O(51)-Mn(7)-O(49)	88.8(3)
O(14)-Mn(5)-O(46)	94.6(3)	O(53)-Mn(7)-O(49)	168.6(4)
O(15)-Mn(5)-O(46)	92.7(4)	O(1)-Mn(8)-O(55)	170.5(4)
O(13)-Mn(5)-O(38)	90.7(4)	O(1)-Mn(8)-O(17)	80.9(3)
O(2)-Mn(5)-O(38)	76.0(3)	O(55)-Mn(8)-O(17)	92.1(4)
O(14)-Mn(5)-O(38)	103.9(3)	O(1)-Mn(8)-O(48)	94.2(4)
O(15)-Mn(5)-O(38)	90.1(3)	O(55)-Mn(8)-O(48)	93.3(4)
O(46)-Mn(5)-O(38)	161.5(3)	O(17)-Mn(8)-O(48)	173.5(4)
O(16)-Mn(6)-O(1)	86.5(3)	O(1)-Mn(8)-O(16)	80.5(3)
O(16)-Mn(6)-O(15)	92.9(4)	O(55)-Mn(8)-O(16)	92.8(4)
O(1)-Mn(6)-O(15)	178.6(4)	O(17)-Mn(8)-O(16)	87.4(4)
O(16)-Mn(6)-O(14)	173.0(3)	O(48)-Mn(8)-O(16)	96.0(3)
O(1)-Mn(6)-O(14)	100.2(3)	O(1)-Mn(8)-O(54)	94.1(3)
O(15)-Mn(6)-O(14)	80.3(4)	O(55)-Mn(8)-O(54)	92.5(3)
O(16)-Mn(6)-O(47)	89.5(4)	O(17)-Mn(8)-O(54)	91.6(3)
O(1)-Mn(6)-O(47)	85.1(3)	O(48)-Mn(8)-O(54)	84.4(3)
O(15)-Mn(6)-O(47)	96.2(4)	O(16)-Mn(8)-O(54)	174.6(4)
O(14)-Mn(6)-O(47)	92.9(3)	O(19)-Mn(9)-O(21)	107.3(4)
O(16)-Mn(6)-O(49)	91.1(4)	O(19)-Mn(9)-O(43)	160.5(4)
O(1)-Mn(6)-O(49)	75.1(3)	O(21)-Mn(9)-O(43)	86.2(4)
O(15)-Mn(6)-O(49)	103.6(3)	O(19)-Mn(9)-O(27)	105.3(3)
O(14)-Mn(6)-O(49)	88.9(3)	O(21)-Mn(9)-O(27)	108.9(3)

O(47)-Mn(6)-O(49)	160.0(3)	O(43)-Mn(9)-O(27)	82.8(4)
O(18)-Mn(7)-O(1)	173.3(4)	O(19)-Mn(9)-O(3)	69.7(3)
O(18)-Mn(7)-O(17)	92.9(4)	O(21)-Mn(9)-O(3)	68.0(3)
O(1)-Mn(7)-O(17)	81.4(3)	O(43)-Mn(9)-O(3)	129.5(4)
O(18)-Mn(7)-O(51)	93.6(4)	O(27)-Mn(9)-O(3)	67.2(3)
O(1)-Mn(7)-O(51)	92.2(3)	O(19)-Mn(9)-O(42)	82.4(3)
O(17)-Mn(7)-O(51)	173.5(3)	O(21)-Mn(9)-O(42)	90.0(3)
O(18)-Mn(7)-O(53)	93.0(4)	O(43)-Mn(9)-O(42)	83.5(4)
O(1)-Mn(7)-O(53)	90.1(3)	O(27)-Mn(9)-O(42)	155.7(3)
O(17)-Mn(7)-O(53)	86.9(3)	O(3)-Mn(9)-O(42)	136.0(4)
O(51)-Mn(7)-O(53)	92.1(3)	O(19)-Mn(9)-O(45)	84.2(3)
O(18)-Mn(7)-O(49)	98.3(3)	O(21)-Mn(9)-O(45)	156.7(3)
O(1)-Mn(7)-O(49)	78.5(3)	O(43)-Mn(9)-O(45)	78.4(3)
O(27)-Mn(9)-O(45)	86.6(3)	O(5)-Mn(12)-Cl(3)	83.9(3)
O(3)-Mn(9)-O(45)	135.2(3)	O(4)-Mn(12)-Cl(3)	84.5(3)
O(42)-Mn(9)-O(45)	71.0(3)	O(24)-Mn(12)-Cl(4)	96.4(3)
O(21)-Mn(10)-O(5)	176.0(4)	O(23)-Mn(12)-Cl(4)	95.2(4)
O(21)-Mn(10)-O(22)	99.7(4)	O(5)-Mn(12)-Cl(4)	83.8(3)
O(5)-Mn(10)-O(22)	83.6(4)	O(4)-Mn(12)-Cl(4)	83.4(3)
O(21)-Mn(10)-O(3)	83.1(4)	Cl(3)-Mn(12)-Cl(4)	162.46(15)
O(5)-Mn(10)-O(3)	93.6(4)	O(20)-Mn(13)-O(25)	112.6(3)
O(22)-Mn(10)-O(3)	176.8(4)	O(20)-Mn(13)-O(4)	73.3(3)
O(21)-Mn(10)-Cl(3)	95.1(3)	O(25)-Mn(13)-O(4)	71.6(3)
O(5)-Mn(10)-Cl(3)	82.4(3)	O(20)-Mn(13)-O(24)	111.5(4)
O(22)-Mn(10)-Cl(3)	95.0(3)	O(25)-Mn(13)-O(24)	109.8(3)
O(3)-Mn(10)-Cl(3)	86.3(3)	O(4)-Mn(13)-O(24)	72.4(3)
O(21)-Mn(10)-Cl(1)	98.5(4)	O(20)-Mn(13)-Cl(5)	101.3(2)
O(5)-Mn(10)-Cl(1)	83.2(3)	O(25)-Mn(13)-Cl(5)	105.1(3)
O(22)-Mn(10)-Cl(1)	95.6(3)	O(4)-Mn(13)-Cl(5)	171.3(3)
O(3)-Mn(10)-Cl(1)	82.4(3)	O(24)-Mn(13)-Cl(5)	116.2(3)
Cl(3)-Mn(10)-Cl(1)	161.13(14)	O(19)-Mn(14)-O(20)	99.8(3)
O(22)-Mn(11)-O(23)	109.8(4)	O(19)-Mn(14)-O(4)	176.6(4)
O(22)-Mn(11)-O(30)	110.9(4)	O(20)-Mn(14)-O(4)	83.6(4)
O(23)-Mn(11)-O(30)	111.3(4)	O(19)-Mn(14)-O(3)	83.5(4)
O(22)-Mn(11)-O(5)	71.6(3)	O(20)-Mn(14)-O(3)	176.5(3)
O(23)-Mn(11)-O(5)	71.4(3)	O(4)-Mn(14)-O(3)	93.1(4)
O(30)-Mn(11)-O(5)	72.2(3)	O(19)-Mn(14)-Cl(2)	95.7(2)
O(22)-Mn(11)-Cl(6)	109.9(3)	O(20)-Mn(14)-Cl(2)	95.4(2)
O(23)-Mn(11)-Cl(6)	105.1(3)	O(4)-Mn(14)-Cl(2)	83.5(2)
O(30)-Mn(11)-Cl(6)	109.7(3)	O(3)-Mn(14)-Cl(2)	85.4(2)
O(5)-Mn(11)-Cl(6)	176.5(3)	O(19)-Mn(14)-Cl(3)	99.2(2)
O(24)-Mn(12)-O(23)	98.6(4)	O(20)-Mn(14)-Cl(3)	94.2(2)
O(24)-Mn(12)-O(5)	176.7(4)	O(4)-Mn(14)-Cl(3)	80.9(2)
O(23)-Mn(12)-O(5)	84.7(4)	O(3)-Mn(14)-Cl(3)	84.0(2)
O(24)-Mn(12)-O(4)	85.0(4)	Cl(2)-Mn(14)-Cl(3)	160.56(13)

O(23)-Mn(12)-O(4)	176.2(4)	O(28)-Mn(15)-O(27)	99.2(4)
O(5)-Mn(12)-O(4)	91.7(4)	O(28)-Mn(15)-O(3)	178.0(4)
O(24)-Mn(12)-Cl(3)	95.1(3)	O(27)-Mn(15)-O(3)	82.7(4)
O(23)-Mn(12)-Cl(3)	96.0(4)	O(28)-Mn(15)-O(6)	83.3(3)
O(27)-Mn(15)-O(6)	177.1(4)	O(25)-Mn(17)-Cl(4)	94.0(3)
O(3)-Mn(15)-O(6)	94.8(4)	O(26)-Mn(17)-Cl(4)	98.4(2)
O(28)-Mn(15)-Cl(1)	96.7(2)	O(6)-Mn(17)-Cl(4)	83.5(2)
O(27)-Mn(15)-Cl(1)	96.7(3)	O(4)-Mn(17)-Cl(4)	82.5(3)
O(3)-Mn(15)-Cl(1)	83.9(2)	Cl(2)-Mn(17)-Cl(4)	161.55(13)
O(6)-Mn(15)-Cl(1)	84.5(2)	O(56)-Mn(18)-O(28)	85.0(3)
O(28)-Mn(15)-Cl(2)	96.1(2)	O(56)-Mn(18)-O(29)	83.6(3)
O(27)-Mn(15)-Cl(2)	96.2(2)	O(28)-Mn(18)-O(29)	106.5(3)
O(3)-Mn(15)-Cl(2)	82.8(2)	O(56)-Mn(18)-O(26)	158.0(3)
O(6)-Mn(15)-Cl(2)	82.0(2)	O(28)-Mn(18)-O(26)	106.1(3)
Cl(1)-Mn(15)-Cl(2)	160.11(14)	O(29)-Mn(18)-O(26)	110.4(3)
O(30)-Mn(16)-O(29)	98.0(4)	O(56)-Mn(18)-O(6)	133.5(3)
O(30)-Mn(16)-O(6)	177.1(4)	O(28)-Mn(18)-O(6)	68.4(3)
O(29)-Mn(16)-O(6)	84.6(3)	O(29)-Mn(18)-O(6)	69.4(3)
O(30)-Mn(16)-O(5)	84.7(4)	O(26)-Mn(18)-O(6)	68.5(3)
O(29)-Mn(16)-O(5)	177.3(3)	O(56)-Mn(18)-O(54)	81.5(3)
O(6)-Mn(16)-O(5)	92.7(3)	O(28)-Mn(18)-O(54)	156.9(3)
O(30)-Mn(16)-Cl(1)	95.8(4)	O(29)-Mn(18)-O(54)	90.6(3)
O(29)-Mn(16)-Cl(1)	96.0(3)	O(26)-Mn(18)-O(54)	81.4(3)
O(6)-Mn(16)-Cl(1)	85.1(3)	O(6)-Mn(18)-O(54)	133.6(3)
O(5)-Mn(16)-Cl(1)	84.1(3)	O(56)-Mn(18)-O(48)	78.6(3)
O(30)-Mn(16)-Cl(4)	95.7(4)	O(28)-Mn(18)-O(48)	89.0(3)
O(29)-Mn(16)-Cl(4)	97.5(3)	O(29)-Mn(18)-O(48)	155.3(3)
O(6)-Mn(16)-Cl(4)	82.7(3)	O(26)-Mn(18)-O(48)	82.5(3)
O(5)-Mn(16)-Cl(4)	81.8(3)	O(6)-Mn(18)-O(48)	135.2(3)
Cl(1)-Mn(16)-Cl(4)	160.79(14)	O(54)-Mn(18)-O(48)	70.0(3)
O(25)-Mn(17)-O(26)	98.8(3)	O(58)-Mn(19)-O(58)	83.6(3)
O(25)-Mn(17)-O(6)	176.2(3)	O(58)-Mn(19)-O(63)	176.2(5)
O(26)-Mn(17)-O(6)	84.5(3)	O(58)-Mn(19)-O(63)	95.2(4)
O(25)-Mn(17)-O(4)	83.1(4)	O(58)-Mn(19)-O(59)	87.6(4)
O(26)-Mn(17)-O(4)	177.8(4)	O(58)-Mn(19)-O(59)	170.2(4)
O(6)-Mn(17)-O(4)	93.6(3)	O(63)-Mn(19)-O(59)	93.8(4)
O(25)-Mn(17)-Cl(2)	95.9(3)	O(58)-Mn(19)-O(60)	93.2(4)
O(26)-Mn(17)-Cl(2)	95.4(2)	O(58)-Mn(19)-O(60)	86.0(4)
O(6)-Mn(17)-Cl(2)	85.7(2)	O(63)-Mn(19)-O(60)	90.3(4)
O(4)-Mn(17)-Cl(2)	83.4(3)	O(59)-Mn(19)-O(60)	90.1(4)
O(58)-Mn(19)-Cl(8)	85.4(3)	O(64)-Ni(3)-N(4)	91.0(4)
O(58)-Mn(19)-Cl(8)	105.9(3)	O(59)-Ni(3)-N(4)	174.5(4)
O(63)-Mn(19)-Cl(8)	91.5(3)	O(64)-Ni(3)-N(3)	92.0(5)
O(59)-Mn(19)-Cl(8)	77.7(3)	O(59)-Ni(3)-N(3)	91.4(4)
O(60)-Mn(19)-Cl(8)	167.7(3)	N(4)-Ni(3)-N(3)	88.1(5)

O(39)-Ni(1)-O(36)	177.7(4)	O(64)-Ni(3)-Cl(7)	85.9(4)
O(39)-Ni(1)-O(10)	92.8(4)	O(59)-Ni(3)-Cl(7)	87.4(3)
O(36)-Ni(1)-O(10)	88.7(4)	N(4)-Ni(3)-Cl(7)	93.2(4)
O(39)-Ni(1)-O(11)	87.9(4)	N(3)-Ni(3)-Cl(7)	177.6(4)
O(36)-Ni(1)-O(11)	90.6(4)	O(64)-Ni(3)-Cl(8)	170.1(3)
O(10)-Ni(1)-O(11)	179.0(4)	O(59)-Ni(3)-Cl(8)	82.3(3)
O(39)-Ni(1)-N(1)	92.7(5)	N(4)-Ni(3)-Cl(8)	92.3(4)
O(36)-Ni(1)-N(1)	85.7(5)	N(3)-Ni(3)-Cl(8)	97.3(4)
O(10)-Ni(1)-N(1)	89.6(5)	Cl(7)-Ni(3)-Cl(8)	84.6(2)
O(11)-Ni(1)-N(1)	91.1(5)	N(5)-Ni(4)-O(62)	90.2(4)
O(39)-Ni(1)-O(37)	96.6(4)	N(5)-Ni(4)-O(58)	174.0(5)
O(36)-Ni(1)-O(37)	85.3(4)	O(62)-Ni(4)-O(58)	87.4(4)
O(10)-Ni(1)-O(37)	80.7(3)	N(5)-Ni(4)-O(60)	102.2(5)
O(11)-Ni(1)-O(37)	98.5(3)	O(62)-Ni(4)-O(60)	89.5(4)
N(1)-Ni(1)-O(37)	166.8(5)	O(58)-Ni(4)-O(60)	83.2(4)
O(52)-Ni(2)-O(31)	178.0(4)	N(5)-Ni(4)-Cl(7)	89.2(4)
O(52)-Ni(2)-O(18)	91.1(3)	O(62)-Ni(4)-Cl(7)	94.8(3)
O(31)-Ni(2)-O(18)	90.9(4)	O(58)-Ni(4)-Cl(7)	85.5(3)
O(52)-Ni(2)-O(7)	93.0(4)	O(60)-Ni(4)-Cl(7)	167.8(3)
O(31)-Ni(2)-O(7)	85.0(4)	N(5)-Ni(4)-Cl(8)	93.9(4)
O(18)-Ni(2)-O(7)	175.7(4)	O(62)-Ni(4)-Cl(8)	175.5(3)
O(52)-Ni(2)-N(2)	89.2(4)	O(58)-Ni(4)-Cl(8)	88.7(3)
O(31)-Ni(2)-N(2)	91.1(4)	O(60)-Ni(4)-Cl(8)	87.9(3)
O(18)-Ni(2)-N(2)	88.5(4)	Cl(7)-Ni(4)-Cl(8)	87.1(2)
O(7)-Ni(2)-N(2)	92.9(4)	O(65)-Ni(5)-O(61)	91.5(4)
O(52)-Ni(2)-O(50)	91.6(3)	O(65)-Ni(5)-N(6)	93.8(4)
O(31)-Ni(2)-O(50)	88.0(4)	O(61)-Ni(5)-N(6)	87.6(4)
O(18)-Ni(2)-O(50)	96.9(4)	O(65)-Ni(5)-O(59)	92.1(4)
O(7)-Ni(2)-O(50)	81.8(4)	O(61)-Ni(5)-O(59)	90.2(4)
N(2)-Ni(2)-O(50)	174.6(4)	N(6)-Ni(5)-O(59)	173.8(4)
O(64)-Ni(3)-O(59)	94.4(4)	O(65)-Ni(5)-O(58)	169.3(4)
O(61)-Ni(5)-O(58)	94.3(4)	O(61)-Ni(5)-Cl(7)	177.3(3)
N(6)-Ni(5)-O(58)	95.4(4)	N(6)-Ni(5)-Cl(7)	94.1(4)
O(59)-Ni(5)-O(58)	79.0(3)	O(59)-Ni(5)-Cl(7)	87.8(3)
O(65)-Ni(5)-Cl(7)	90.4(3)	O(58)-Ni(5)-Cl(7)	83.5(3)

Πίνακας ΠΙ-5: Αποτελέσματα BVS για τα άτομα O της ένωσης [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O

BVS			BVS		
	Βαθμός	πρωτ.		Βαθμός	πρωτ.
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			pd <sup>2+</sup>		
<b>O5</b>	1.759	O <sup>2-</sup>	<b>O1</b>	1.911	O <sup>2-</sup>
<b>O6</b>	1.954	O <sup>2-</sup>	<b>O2</b>	1.862	O <sup>2-</sup>
<b>O7</b>	1.922	O <sup>2-</sup>	<b>O3</b>	1.890	O <sup>2-</sup>
<b>O8</b>	1.707	O <sup>2-</sup>	<b>O4</b>	1.413	O <sup>2-</sup>
<b>O11</b>	1.908	O <sup>2-</sup>	<b>O9</b>	1.995	O <sup>2-</sup>



<b>O12</b>	1.762	O <sup>2-</sup>	<b>O10</b>	2.019	O <sup>2-</sup>
<b>O13</b>	1.855	O <sup>2-</sup>	<b>O17</b>	1.985	O <sup>2-</sup>
<b>O14</b>	1.756	O <sup>2-</sup>	<b>O18</b>	2.032	O <sup>2-</sup>
<b>O15</b>	1.741	O <sup>2-</sup>	<b>O21</b>	2.089	O <sup>2-</sup>
<b>O16</b>	1.867	O <sup>2-</sup>	<b>O22</b>	1.961	O <sup>2-</sup>
<b>O19</b>	1.654	O <sup>2-</sup>	<b>O29</b>	2.027	O <sup>2-</sup>
<b>O20</b>	1.819	O <sup>2-</sup>	<b>O30</b>	2.035	O <sup>2-</sup>
<b>O23</b>	1.964	O <sup>2-</sup>	<b>O35</b>	1.836	O <sup>2-</sup>
<b>O24</b>	1.764	O <sup>2-</sup>	<b>O36</b>	2.032	O <sup>2-</sup>
<b>O25</b>	1.804	O <sup>2-</sup>	<b>O37</b>	2.002	O <sup>2-</sup>
<b>O26</b>	1.981	O <sup>2-</sup>	<b>O38</b>	1.899	O <sup>2-</sup>
<b>O27</b>	1.715	O <sup>2-</sup>	<b>O43</b>	1.996	O <sup>2-</sup>
<b>O28</b>	1.999	O <sup>2-</sup>	<b>O44</b>	1.959	O <sup>2-</sup>
<b>O31</b>	1.858	O <sup>2-</sup>	<b>O45</b>	1.952	O <sup>2-</sup>
<b>O32</b>	1.816	O <sup>2-</sup>	<b>O46</b>	2.033	O <sup>2-</sup>
<b>O33</b>	1.798	O <sup>2-</sup>	<b>O49</b>	2.017	O <sup>2-</sup>
<b>O34</b>	1.946	O <sup>2-</sup>	<b>O50</b>	2.007	O <sup>2-</sup>
<b>O39</b>	1.818	O <sup>2-</sup>		<b>μ<sub>4</sub>-O<sup>2-</sup></b>	
<b>O40</b>	2.015	O <sup>2-</sup>	<b>O53</b>	2.084	O <sup>2-</sup>
<b>O41</b>	2.123	O <sup>2-</sup>	<b>O54</b>	2.087	O <sup>2-</sup>
<b>O42</b>	1.664	O <sup>2-</sup>	<b>O55</b>	2.130	O <sup>2-</sup>
			<b>O56</b>	2.149	O <sup>2-</sup>
	<b>H<sub>2</sub>O</b>			<b>μ<sub>3</sub>-O</b>	
<b>O57</b>	0.208	H <sub>2</sub> O	<b>O51</b>	1.872	O <sup>2-</sup>
			<b>O52</b>	1.927	O <sup>2-</sup>

Πίνακας ΠΙ-6: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [4]·2CH<sub>3</sub>CN·12.30H<sub>2</sub>O

Γωνίες Δεσμών			
O(5)-Mn(1)-O(3)	160.7(2)	O(9)-Mn(2)-O(7)	93.2(2)
O(5)-Mn(1)-O(48)	83.3(2)	O(40)-Mn(2)-O(7)	83.5(2)
O(3)-Mn(1)-O(48)	106.4(2)	O(38)-Mn(2)-O(7)	170.6(3)
O(5)-Mn(1)-O(1)	84.1(2)	O(35)-Mn(4)-O(52)	86.5(2)
O(3)-Mn(1)-O(1)	108.1(2)	O(35)-Mn(4)-O(36)	96.5(3)
O(48)-Mn(1)-O(1)	107.0(2)	O(52)-Mn(4)-O(36)	176.3(2)
O(5)-Mn(1)-O(54)	131.3(2)	O(35)-Mn(4)-O(37)	175.7(2)
O(3)-Mn(1)-O(54)	67.9(2)	O(52)-Mn(4)-O(37)	97.6(2)
O(48)-Mn(1)-O(54)	68.3(2)	O(36)-Mn(4)-O(37)	79.3(3)
O(1)-Mn(1)-O(54)	68.8(2)	O(35)-Mn(4)-O(34)	87.2(2)
O(5)-Mn(1)-O(7)	79.2(2)	O(52)-Mn(4)-O(34)	85.3(2)
O(3)-Mn(1)-O(7)	85.7(2)	O(36)-Mn(4)-O(34)	96.9(2)
O(48)-Mn(1)-O(7)	154.1(2)	O(37)-Mn(4)-O(34)	92.4(2)
O(1)-Mn(1)-O(7)	90.1(2)	O(35)-Mn(4)-O(26)	90.3(2)
O(54)-Mn(1)-O(7)	137.3(2)	O(52)-Mn(4)-O(26)	76.0(2)
O(5)-Mn(1)-O(40)	81.1(2)	O(36)-Mn(4)-O(26)	101.9(2)

O(3)-Mn(1)-O(40)	82.7(2)	O(37)-Mn(4)-O(26)	91.5(2)
O(48)-Mn(1)-O(40)	87.2(2)	O(34)-Mn(4)-O(26)	161.2(2)
O(1)-Mn(1)-O(40)	158.1(2)	O(52)-Mn(5)-O(41)	169.2(3)
O(54)-Mn(1)-O(40)	133.0(2)	O(52)-Mn(5)-O(30)	81.7(2)
O(7)-Mn(1)-O(40)	71.4(2)	O(41)-Mn(5)-O(30)	91.6(3)
O(51)-Mn(2)-O(6)	171.7(2)	O(52)-Mn(5)-O(33)	95.4(2)
O(51)-Mn(2)-O(9)	82.1(3)	O(41)-Mn(5)-O(33)	91.8(3)
O(6)-Mn(2)-O(9)	91.2(3)	O(30)-Mn(5)-O(33)	174.9(3)
O(51)-Mn(2)-O(40)	93.6(3)	O(52)-Mn(5)-O(35)	79.1(2)
O(6)-Mn(2)-O(40)	93.4(3)	O(41)-Mn(5)-O(35)	92.3(3)
O(9)-Mn(2)-O(40)	174.4(3)	O(30)-Mn(5)-O(35)	88.5(2)
O(51)-Mn(2)-O(38)	79.5(2)	O(33)-Mn(5)-O(35)	95.1(2)
O(6)-Mn(2)-O(38)	95.8(2)	O(52)-Mn(5)-O(32)	90.1(2)
O(9)-Mn(2)-O(38)	90.6(2)	O(41)-Mn(5)-O(32)	98.9(3)
O(40)-Mn(2)-O(38)	92.0(2)	O(30)-Mn(5)-O(32)	93.1(2)
O(51)-Mn(2)-O(7)	92.5(2)	O(33)-Mn(5)-O(32)	82.6(2)
O(6)-Mn(2)-O(7)	92.7(2)	O(35)-Mn(5)-O(32)	168.7(2)
O(44)-Mn(6)-O(42)	85.4(2)	O(4)-Mn(8)-O(55)	72.1(2)
O(44)-Mn(6)-O(47)	108.3(2)	O(4)-Mn(8)-O(49)	110.4(3)
O(42)-Mn(6)-O(47)	82.8(2)	O(55)-Mn(8)-O(49)	71.3(3)
O(44)-Mn(6)-O(45)	107.7(2)	O(4)-Mn(8)-O(46)	110.7(3)
O(42)-Mn(6)-O(45)	160.9(2)	O(55)-Mn(8)-O(46)	70.4(2)
O(47)-Mn(6)-O(45)	105.2(2)	O(49)-Mn(8)-O(46)	109.5(3)
O(44)-Mn(6)-O(32)	89.4(2)	O(4)-Mn(8)-O(57)	107.3(2)
O(42)-Mn(6)-O(32)	80.7(2)	O(55)-Mn(8)-O(57)	177.5(2)
O(47)-Mn(6)-O(32)	154.7(2)	O(49)-Mn(8)-O(57)	111.1(3)
O(45)-Mn(6)-O(32)	85.5(2)	O(46)-Mn(8)-O(57)	107.8(2)
O(44)-Mn(6)-O(53)	68.7(2)	O(46)-Mn(9)-O(45)	99.1(3)
O(42)-Mn(6)-O(53)	131.5(2)	O(46)-Mn(9)-O(53)	176.5(3)
O(47)-Mn(6)-O(53)	68.7(2)	O(45)-Mn(9)-O(53)	84.1(3)
O(45)-Mn(6)-O(53)	67.4(2)	O(46)-Mn(9)-O(55)	83.1(3)
O(32)-Mn(6)-O(53)	136.2(2)	O(45)-Mn(9)-O(55)	177.8(3)
O(44)-Mn(6)-O(33)	156.1(2)	O(53)-Mn(9)-O(55)	93.7(2)
O(42)-Mn(6)-O(33)	78.4(2)	O(46)-Mn(9)-Cl(4)	95.4(2)
O(47)-Mn(6)-O(33)	87.1(2)	O(45)-Mn(9)-Cl(4)	96.1(2)
O(45)-Mn(6)-O(33)	84.7(2)	O(53)-Mn(9)-Cl(4)	85.6(2)
O(32)-Mn(6)-O(33)	70.9(2)	O(55)-Mn(9)-Cl(4)	84.1(2)
O(53)-Mn(6)-O(33)	135.1(2)	O(46)-Mn(9)-Cl(1)	94.1(2)
O(47)-Mn(7)-O(48)	99.0(3)	O(45)-Mn(9)-Cl(1)	98.3(2)
O(47)-Mn(7)-O(54)	177.9(3)	O(53)-Mn(9)-Cl(1)	83.9(2)
O(48)-Mn(7)-O(54)	82.7(2)	O(55)-Mn(9)-Cl(1)	81.1(2)
O(47)-Mn(7)-O(53)	84.0(2)	Cl(4)-Mn(9)-Cl(1)	161.3(9)
O(48)-Mn(7)-O(53)	176.9(3)	O(3)-Mn(10)-O(4)	100.2(3)
O(54)-Mn(7)-O(53)	94.3(2)	O(3)-Mn(10)-O(54)	83.2(2)
O(47)-Mn(7)-Cl(2)	96.8(2)	O(4)-Mn(10)-O(54)	176.6(2)

O(48)-Mn(7)-Cl(2)	95.9(2)	O(3)-Mn(10)-O(55)	177.3(3)
O(54)-Mn(7)-Cl(2)	84.2(2)	O(4)-Mn(10)-O(55)	82.4(2)
O(53)-Mn(7)-Cl(2)	84.4(2)	O(54)-Mn(10)-O(55)	94.2(2)
O(47)-Mn(7)-Cl(4)	95.3(2)	O(3)-Mn(10)-Cl(3)	96.4(2)
O(48)-Mn(7)-Cl(4)	97.1(2)	O(4)-Mn(10)-Cl(3)	95.3(2)
O(54)-Mn(7)-Cl(4)	83.2(2)	O(54)-Mn(10)-Cl(3)	84.4(2)
O(53)-Mn(7)-Cl(4)	81.8(2)	O(55)-Mn(10)-Cl(3)	84.0(2)
Cl(2)-Mn(7)-Cl(4)	160.6(2)	O(3)-Mn(10)-Cl(4)	97.5(2)
O(4)-Mn(10)-Cl(4)	94.7(2)	O(43)-Mn(13)-O(53)	176.7(2)
O(54)-Mn(10)-Cl(4)	84.6(2)	O(44)-Mn(13)-O(56)	177.5(2)
O(55)-Mn(10)-Cl(4)	81.6(2)	O(43)-Mn(13)-O(56)	84.0(2)
Cl(3)-Mn(10)-Cl(4)	161.18(9)	O(53)-Mn(13)-O(56)	92.7(2)
O(49)-Mn(11)-O(50)	99.9(3)	O(44)-Mn(13)-Cl(2)	96.0(2)
O(49)-Mn(11)-O(56)	176.4(3)	O(43)-Mn(13)-Cl(2)	95.1(2)
O(50)-Mn(11)-O(56)	83.7(3)	O(53)-Mn(13)-Cl(2)	84.6(2)
O(49)-Mn(11)-O(55)	83.4(3)	O(56)-Mn(13)-Cl(2)	83.3(2)
O(50)-Mn(11)-O(55)	176.7(3)	O(44)-Mn(13)-Cl(1)	98.4(2)
O(56)-Mn(11)-O(55)	93.0(3)	O(43)-Mn(13)-Cl(1)	95.4(2)
O(49)-Mn(11)-Cl(1)	94.5(2)	O(53)-Mn(13)-Cl(1)	84.1(2)
O(50)-Mn(11)-Cl(1)	95.4(2)	O(56)-Mn(13)-Cl(1)	81.8(2)
O(56)-Mn(11)-Cl(1)	84.8(2)	Cl(2)-Mn(13)-Cl(1)	160.75(8)
O(55)-Mn(11)-Cl(1)	84.4(2)	O(43)-Mn(14)-O(50)	112.4(2)
O(49)-Mn(11)-Cl(3)	96.0(2)	O(43)-Mn(14)-O(2)	110.4(2)
O(50)-Mn(11)-Cl(3)	96.0(2)	O(50)-Mn(14)-O(2)	110.9(2)
O(56)-Mn(11)-Cl(3)	83.9(2)	O(43)-Mn(14)-O(56)	72.7(2)
O(55)-Mn(11)-Cl(3)	83.5(2)	O(50)-Mn(14)-O(56)	72.2(2)
Cl(1)-Mn(11)-Cl(3)	163.0(2)	O(2)-Mn(14)-O(56)	72.1(2)
O(1)-Mn(12)-O(2)	98.6(2)	O(43)-Mn(14)-Cl(5)	105.6(2)
O(1)-Mn(12)-O(54)	84.8(2)	O(50)-Mn(14)-Cl(5)	106.5(2)
O(2)-Mn(12)-O(54)	176.6(2)	O(2)-Mn(14)-Cl(5)	110.9(2)
O(1)-Mn(12)-O(56)	177.8(3)	O(56)-Mn(14)-Cl(5)	177.0(2)
O(2)-Mn(12)-O(56)	83.4(2)	O(10)-Mn(15)-O(11)	95.9(3)
O(54)-Mn(12)-O(56)	93.2(2)	O(10)-Mn(15)-O(51)	172.8(3)
O(1)-Mn(12)-Cl(2)	96.3(2)	O(11)-Mn(15)-O(51)	89.9(3)
O(2)-Mn(12)-Cl(2)	95.0(2)	O(10)-Mn(15)-O(9)	93.5(3)
O(54)-Mn(12)-Cl(2)	85.3(2)	O(11)-Mn(15)-O(9)	170.4(2)
O(56)-Mn(12)-Cl(2)	84.4(2)	O(51)-Mn(15)-O(9)	80.9(3)
O(1)-Mn(12)-Cl(3)	96.2(2)	O(10)-Mn(15)-O(8)	94.2(2)
O(2)-Mn(12)-Cl(3)	96.6(2)	O(11)-Mn(15)-O(8)	89.5(2)
O(54)-Mn(12)-Cl(3)	82.2(2)	O(51)-Mn(15)-O(8)	90.1(2)
O(56)-Mn(12)-Cl(3)	82.7(2)	O(9)-Mn(15)-O(8)	87.8(2)
Cl(2)-Mn(12)-Cl(3)	161.45(9)	O(10)-Mn(15)-O(13)	96.9(2)
O(44)-Mn(13)-O(43)	98.5(2)	O(11)-Mn(15)-O(13)	88.6(2)
O(44)-Mn(13)-O(53)	84.8(2)	O(51)-Mn(15)-O(13)	79.0(2)
O(9)-Mn(15)-O(13)	92.3(2)	O(52)-Mn(18)-O(28)	91.5(2)

O(8)-Mn(15)-O(13)	168.9(2)	O(30)-Mn(18)-O(28)	171.7(2)
O(17)-Mn(16)-O(18)	94.3(3)	O(29)-Mn(18)-O(31)	94.1(2)
O(17)-Mn(16)-O(16)	94.2(3)	O(52)-Mn(18)-O(31)	89.5(2)
O(18)-Mn(16)-O(16)	171.6(2)	O(30)-Mn(18)-O(31)	89.3(2)
O(17)-Mn(16)-O(21)	168.0(2)	O(28)-Mn(18)-O(31)	88.3(2)
O(18)-Mn(16)-O(21)	78.7(2)	O(29)-Mn(18)-O(26)	96.8(2)
O(16)-Mn(16)-O(21)	93.0(2)	O(52)-Mn(18)-O(26)	79.8(2)
O(17)-Mn(16)-O(19)	97.3(2)	O(30)-Mn(18)-O(26)	91.8(2)
O(18)-Mn(16)-O(19)	90.0(2)	O(28)-Mn(18)-O(26)	89.1(2)
O(16)-Mn(16)-O(19)	89.2(2)	O(31)-Mn(18)-O(26)	169.0(2)
O(21)-Mn(16)-O(19)	92.5(2)	O(12)-Ni(1)-O(15)	177.7(2)
O(17)-Mn(16)-O(14)	79.8(2)	O(12)-Ni(1)-O(10)	91.2(2)
O(18)-Mn(16)-O(14)	97.2(2)	O(15)-Ni(1)-O(10)	89.9(3)
O(16)-Mn(16)-O(14)	84.1(2)	O(12)-Ni(1)-N(1)	92.0(3)
O(21)-Mn(16)-O(14)	91.3(2)	O(15)-Ni(1)-N(1)	90.0(3)
O(19)-Mn(16)-O(14)	172.5(2)	O(10)-Ni(1)-N(1)	90.1(3)
O(22)-Mn(17)-O(21)	93.8(2)	O(12)-Ni(1)-O(17)	90.3(2)
O(22)-Mn(17)-O(23)	94.2(2)	O(15)-Ni(1)-O(17)	88.5(2)
O(21)-Mn(17)-O(23)	172.0(2)	O(10)-Ni(1)-O(17)	177.8(3)
O(22)-Mn(17)-O(18)	166.9(2)	N(1)-Ni(1)-O(17)	88.3(3)
O(21)-Mn(17)-O(18)	77.9(2)	O(12)-Ni(1)-O(14)	92.0(2)
O(23)-Mn(17)-O(18)	94.3(2)	O(15)-Ni(1)-O(14)	86.0(2)
O(22)-Mn(17)-O(20)	99.8(2)	O(10)-Ni(1)-O(14)	98.2(2)
O(21)-Mn(17)-O(20)	89.8(2)	N(1)-Ni(1)-O(14)	170.7(2)
O(23)-Mn(17)-O(20)	88.5(2)	O(17)-Ni(1)-O(14)	83.2(2)
O(18)-Mn(17)-O(20)	90.3(2)	O(29)-Ni(2)-O(27)	91.7(2)
O(22)-Mn(17)-O(25)	79.9(2)	O(29)-Ni(2)-O(22)	176.4(2)
O(21)-Mn(17)-O(25)	97.6(2)	O(27)-Ni(2)-O(22)	91.9(2)
O(23)-Mn(17)-O(25)	84.2(2)	O(29)-Ni(2)-O(24)	89.9(2)
O(18)-Mn(17)-O(25)	91.1(2)	O(27)-Ni(2)-O(24)	178.1(2)
O(20)-Mn(17)-O(25)	172.7(2)	O(22)-Ni(2)-O(24)	86.5(2)
O(29)-Mn(18)-O(52)	172.4(3)	O(29)-Ni(2)-N(2)	88.2(2)
O(29)-Mn(18)-O(30)	92.8(2)	O(27)-Ni(2)-N(2)	91.1(2)
O(52)-Mn(18)-O(30)	80.6(2)	O(22)-Ni(2)-N(2)	92.2(2)
O(29)-Mn(18)-O(28)	95.2(2)	O(24)-Ni(2)-N(2)	90.0(2)
O(29)-Ni(2)-O(25)	97.8(2)	O(24)-Ni(2)-O(25)	85.9(2)
O(27)-Ni(2)-O(25)	92.8(2)	N(2)-Ni(2)-O(25)	172.8(2)
O(22)-Ni(2)-O(25)	81.6(2)		

Πίνακας ΠΙ-7: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [5]

Γωνίες Δεσμών			
O(3)-Mn(1)-O(3)	84.1(2)	O(4)-Ni(1)-O(2)	89.0(2)
O(3)-Mn(1)-O(2)	170.3(2)	O(4)-Ni(1)-N(2)	90.1(2)
O(3)-Mn(1)-O(2)	87.6(2)	O(2)-Ni(1)-N(2)	178.7(2)
O(3)-Mn(1)-O(8)	96.3(2)	O(4)-Ni(1)-N(1)	92.5(2)

O(3)-Mn(1)-O(8)	174.9(2)	O(2)-Ni(1)-N(1)	91.7(2)
O(2)-Mn(1)-O(8)	92.4(2)	N(2)-Ni(1)-N(1)	89.2(2)
O(3)-Mn(1)-O(7)	85.7(2)	O(4)-Ni(1)-O(1)	89.9(2)
O(3)-Mn(1)-O(7)	95.1(2)	O(2)-Ni(1)-O(1)	87.5(2)
O(2)-Mn(1)-O(7)	90.0(2)	N(2)-Ni(1)-O(1)	91.7(2)
O(8)-Mn(1)-O(7)	90.0(2)	N(1)-Ni(1)-O(1)	177.4(2)
O(3)-Mn(1)-Cl(1)	83.1(2)	O(4)-Ni(1)-Cl(1)	170.7(2)
O(2)-Mn(1)-Cl(1)	77.9(2)	O(2)-Ni(1)-Cl(1)	83.9(2)
O(8)-Mn(1)-Cl(1)	91.9(2)	N(2)-Ni(1)-Cl(1)	96.9(2)
O(7)-Mn(1)-Cl(1)	167.8(2)	N(1)-Ni(1)-Cl(1)	93.7(2)
O(9)-Ni(3)-N(4)	87.9(2)	O(1)-Ni(1)-Cl(1)	83.8(2)
O(9)-Ni(3)-O(3)	89.4(2)	O(5)-Ni(2)-O(6)	91.6(2)
N(4)-Ni(3)-O(3)	176.6(2)	O(5)-Ni(2)-N(3)	93.2(2)
O(9)-Ni(3)-O(7)	85.9(2)	O(6)-Ni(2)-N(3)	89.3(2)
N(4)-Ni(3)-O(7)	100.8(2)	O(5)-Ni(2)-O(2)	92.3(2)
O(3)-Ni(3)-O(7)	81.0(2)	O(6)-Ni(2)-O(2)	89.5(2)
O(9)-Ni(3)-O(1)	100.3(2)	N(3)-Ni(2)-O(2)	174.5(2)
N(4)-Ni(3)-O(1)	93.7(2)	O(5)-Ni(2)-O(3)	168.7(2)
O(3)-Ni(3)-O(1)	84.8(2)	O(6)-Ni(2)-O(3)	94.1(2)
O(7)-Ni(3)-O(1)	164.4(2)	N(3)-Ni(2)-O(3)	96.7(2)
O(9)-Ni(3)-Cl(1)	171.7(2)	O(2)-Ni(2)-O(3)	78.0(2)
N(4)-Ni(3)-Cl(1)	95.6(2)	O(5)-Ni(2)-O(1)	91.0(2)
O(3)-Ni(3)-Cl(1)	87.3(2)	O(6)-Ni(2)-O(1)	176.2(2)
O(7)-Ni(3)-Cl(1)	86.0(2)	N(3)-Ni(2)-O(1)	93.3(2)
O(1)-Ni(3)-Cl(1)	87.0(2)	O(2)-Ni(2)-O(1)	87.7(2)
		O(3)-Ni(2)-O(1)	82.9(2)

Πίνακας ΠΙ-8: Επιλεγμένες γωνίες (°) για τις ενώσεις [6A][6B]

Γωνίες Δεσμών			
O(7) <sup>2</sup> -Mn(1)-O(7)	112.8(3)	O(13)-Mn(3)-O(8)	107.8(2)
O(7) <sup>2</sup> -Mn(1)-O(12)	110.8(2)	O(23)-Mn(3)-O(8)	167.00(2)
O(7)-Mn(1)-O(12)	110.8(2)	O(21)-Mn(3)-O(2)	130.0(2)
O(7) <sup>2</sup> -Mn(1)-O(1)	72.8(2)	O(22)-Mn(3)-O(2)	126.9(2)
O(7)-Mn(1)-O(1)	72.8(2)	O(13)-Mn(3)-O(2)	66.8(2)
O(12)-Mn(1)-O(1)	72.4(2)	O(23)-Mn(3)-O(2)	125.0(2)
O(7) <sup>2</sup> -Mn(1)-Cl(5)	103.4(2)	O(8)-Mn(3)-O(2)	67.89(2)
O(7)-Mn(1)-Cl(5)	103.4(2)	O(21)-Mn(3)-O(9)	83.6(2)
O(12)-Mn(1)-Cl(5)	115.2(2)	O(22)-Mn(3)-O(9)	166.3(2)
O(1)-Mn(1)-Cl(5)	172.4(2)	O(13)-Mn(3)-O(9)	106.0(2)
O(8)-Mn(2)-O(7)	98.4(2)	O(23)-Mn(3)-O(9)	81.7(2)
O(8)-Mn(2)-O(1)	178.7(2)	O(8)-Mn(3)-O(9)	103.9(2)
O(7)-Mn(2)-O(1)	82.8(2)	O(2)-Mn(3)-O(9)	66.8(2)
O(8)-Mn(2)-O(2)	85.4(2)	O(13)-Mn(4)-O(13)'	98.2(3)
O(7)-Mn(2)-O(2)	176.2(2)	O(13)-Mn(4)-O(2)	82.9(2)
O(1)-Mn(2)-O(2)	93.4(2)	O(13)-Mn(4)-O(2)'	178.6(2)

O(8)-Mn(2)-Cl(1)	95.5(2)	O(2)-Mn(4)-O(2)'	96.1(3)
O(7)-Mn(2)-Cl(1)	95.3(2)	O(13)-Mn(4)-Cl(2)	96.4(2)
O(1)-Mn(2)-Cl(1)	84.3(2)	O(2)-Mn(4)-Cl(2)	84.4(2)
O(2)-Mn(2)-Cl(1)	85.0(2)	O(13)-Mn(4)-Cl(3)	95.9(2)
O(8)-Mn(2)-Cl(2)	97.5(2)	O(2)-Mn(4)-Cl(3)	83.0(2)
O(7)-Mn(2)-Cl(2)	96.4(2)	Cl(2)-Mn(4)-Cl(3)	161.1(2)
O(1)-Mn(2)-Cl(2)	82.5(2)	O(9)-Mn(5)-O(10)	98.5(2)
O(2)-Mn(2)-Cl(2)	82.4(2)	O(9)-Mn(5)-O(2)	85.5(2)
Cl(1)-Mn(2)-Cl(2)	161.1(2)	O(10)-Mn(5)-O(2)	175.9(2)
O(21)-Mn(3)-O(22)	86.0(2)	O(9)-Mn(5)-O(3)	179.0(2)
O(21)-Mn(3)-O(13)	163.2(2)	O(10)-Mn(5)-O(3)	82.4(2)
O(22)-Mn(3)-O(13)	82.2(2)	O(2)-Mn(5)-O(3)	93.6(2)
O(21)-Mn(3)-O(23)	86.5(2)	O(9)-Mn(5)-Cl(1)	95.8(2)
O(22)-Mn(3)-O(23)	88.8(2)	O(10)-Mn(5)-Cl(1)	94.4(2)
O(13)-Mn(3)-O(23)	81.4(2)	O(2)-Mn(5)-Cl(1)	85.3(2)
O(21)-Mn(3)-O(8)	82.5(2)	O(3)-Mn(5)-Cl(1)	84.6(2)
O(22)-Mn(3)-O(8)	83.5(2)	O(9)-Mn(5)-Cl(3)	97.0(2)
O(10)-Mn(5)-Cl(3)	95.0(2)	O(5)-Mn(9)-Cl(6)	84.03(5)
O(2)-Mn(5)-Cl(3)	84.3(2)	O(4)-Mn(9)-Cl(6)	83.83(5)
O(3)-Mn(5)-Cl(3)	82.4(2)	Cl(6)' <sup>2</sup> -Mn(9)-Cl(6)	162.6(2)
Cl(1)-Mn(5)-Cl(3)	162.8	O(16)-Mn(10)-O(16)'	112.4(3)
O(12)-Mn(6)-O(11)	100.7(3)	O(16)-Mn(10)-O(15)	111.8(2)
O(12)-Mn(6)-O(1)	84.3(3)	O(16)-Mn(10)-O(5)	73.0(2)
O(11)-Mn(6)-O(1)	175.1(3)	O(15)-Mn(10)-O(5)	73.6(3)
O(12)-Mn(6)-O(3)	175.7(3)	O(16)-Mn(10)-Cl(9)	105.1(2)
O(11)-Mn(6)-O(3)	83.7(3)	O(15)-Mn(10)-Cl(9)	110.1(2)
O(1)-Mn(6)-O(3)	91.4(3)	O(5)-Mn(10)-Cl(9)	176.3(2)
O(12)-Mn(6)-Cl(1)	95.33(5)	O(17)-Mn(11)-O(16)	98.7(2)
O(11)-Mn(6)-Cl(1)	95.44(5)	O(17)-Mn(11)-O(5)	179.5(3)
O(1)-Mn(6)-Cl(1)	84.02(5)	O(16)-Mn(11)-O(5)	81.8(2)
O(3)-Mn(6)-Cl(1)	84.19(5)	O(17)-Mn(11)-O(6)	85.9(2)
O(10)' <sup>2</sup> -Mn(7)-O(10)	114.8(3)	O(16)-Mn(11)-O(6)	175.4(2)
O(10)-Mn(7)-O(11)	111.3(2)	O(5)-Mn(11)-O(6)	93.6(2)
O(10)-Mn(7)-O(3)	73.5(2)	O(17)-Mn(11)-Cl(6)	96.0(2)
O(11)-Mn(7)-O(3)	74.3(2)	O(16)-Mn(11)-Cl(6)	94.9(2)
O(10)-Mn(7)-Cl(4)	105.2(2)	O(5)-Mn(11)-Cl(6)	84.0(2)
O(11)-Mn(7)-Cl(4)	108.4(2)	O(6)-Mn(11)-Cl(6)	84.8(2)
O(3)-Mn(7)-Cl(4)	177.3(2)	O(17)-Mn(11)-Cl(8)	96.6(2)
O(19)-Mn(8)-O(19)'	111.3(3)	O(16)-Mn(11)-Cl(8)	95.1(2)
O(19)-Mn(8)-O(14)	112.2(2)	O(5)-Mn(11)-Cl(8)	83.4(2)
O(19)-Mn(8)-O(4)	73.1(2)	O(6)-Mn(11)-Cl(8)	84.1(2)
O(14)-Mn(8)-O(4)	73.1(2)	Cl(6)-Mn(11)-Cl(8)	162.58(7)
O(19)-Mn(8)-Cl(10)	108.5(2)	O(18)-Mn(12)-O(19)	99.6(2)
O(14)-Mn(8)-Cl(10)	103.9(2)	O(18)-Mn(12)-O(4)	177.8(3)
O(4)-Mn(8)-Cl(10)	177.0(2)	O(19)-Mn(12)-O(4)	82.6(2)

O(14)-Mn(9)-O(15)	99.6(3)	O(18)-Mn(12)-O(6)	84.6(2)
O(14)-Mn(9)-O(5)	175.8(3)	O(19)-Mn(12)-O(6)	175.8(2)
O(15)-Mn(9)-O(5)	84.6(3)	O(4)-Mn(12)-O(6)	93.2(2)
O(14)-Mn(9)-O(4)	84.8(3)	O(18)-Mn(12)-Cl(7)	96.2(2)
O(15)-Mn(9)-O(4)	175.6(3)	O(19)-Mn(12)-Cl(7)	95.4(2)
O(5)-Mn(9)-O(4)	91.0(3)	O(4)-Mn(12)-Cl(7)	83.5(2)
O(14)-Mn(9)-Cl(6)	95.49(6)	O(6)-Mn(12)-Cl(7)	84.5(2)
OO(15)-Mn(9)-Cl(6)	95.69(6)	O(18)-Mn(12)-Cl(6)	96.7(2)
O(19)-Mn(12)-Cl(6)	94.7(2)	O(20)-Mn(14)-O(18)	105.0(2)
O(4)-Mn(12)-Cl(6)	83.2(2)	O(24)-Mn(14)-O(18)	82.8(2)
O(6)-Mn(12)-Cl(6)	84.3(2)	O(25)-Mn(14)-N(1)	84.1(3)
Cl(7)-Mn(12)-Cl(6)	162.1(2)	O(20)-Mn(14)-N(1)	85.3(2)
O(20)-Mn(13)-O(20)'	98.4(3)	O(24)-Mn(14)-N(1)	82.6(2)
O(20)-Mn(13)-O(6)	83.1(2)	O(18)-Mn(14)-N(1)	85.6(2)
O(20)'-Mn(13)-O(6)	178.4(2)	O(25)-Mn(14)-O(6)	125.2(2)
O(6)''-Mn(13)-O(6)	95.4(3)	O(20)-Mn(14)-O(6)	67.5(2)
O(20)-Mn(13)-Cl(7)	96.0(2)	O(24)-Mn(14)-O(6)	127.4(2)
O(6)-Mn(13)-Cl(7)	84.3(2)	O(18)-Mn(14)-O(6)	67.8(2)
O(20)-Mn(13)-Cl(8)	97.2(2)	N(1)-Mn(14)-O(6)	133.9(2)
O(6)-Mn(13)-Cl(8)	82.1(2)	O(25)-Mn(14)-O(17)	81.4(2)
Cl(7)-Mn(13)-Cl(8)	159.7(2)	O(20)-Mn(14)-O(17)	107.8(2)
O(25)-Mn(14)-O(20)	82.1(2)	O(24)-Mn(14)-O(17)	81.4(2)
O(25)-Mn(14)-O(24)	87.9(2)	O(18)-Mn(14)-O(17)	106.2(2)
O(20)-Mn(14)-O(24)	165.1(2)	N(1)-Mn(14)-O(17)	158.8(2)
O(25)-Mn(14)-O(18)	166.9(2)	O(6)-Mn(14)-O(17)	67.3(2)

Πίνακας ΠΙ-9: Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [7]

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	3.209	<u>2.984</u>	3.096
Mn2	3.225	<u>2.997</u>	3.111
Mn3	3.244	<u>3.014</u>	3.129
Mn4	3.208	<u>2.982</u>	3.095
Mn5	3.244	<u>3.017</u>	3.130
Mn6	3.222	<u>2.993</u>	3.108
Mn7	<u>1.993</u>	1.883	1.932
Mn8	<u>1.783</u>	1.674	1.688
Mn9	<u>1.956</u>	1.846	1.895
Mn10	<u>1.875</u>	1.762	1.773

Πίνακας ΠΙ-10: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [8]·6H<sub>2</sub>O

Γωνίες Δεσμών			
O(35)-Mn(1)-O(37)	169.5(3)	O(39)-Mn(3)-O(12)	95.2(3)
O(35)-Mn(1)-O(36)	92.9(3)	O(1)-Mn(3)-O(12)	91.1(2)
O(37)-Mn(1)-O(36)	79.3(3)	O(40)-Mn(3)-O(12)	171.5(2)
O(35)-Mn(1)-O(32)	94.3(3)	O(39)-Mn(3)-O(15)	94.0(2)
O(37)-Mn(1)-O(32)	93.4(3)	O(1)-Mn(3)-O(15)	88.8(2)
O(36)-Mn(1)-O(32)	172.6(3)	O(40)-Mn(3)-O(15)	89.6(2)
O(35)-Mn(1)-O(7)	96.7(3)	O(12)-Mn(3)-O(15)	88.2(2)
O(37)-Mn(1)-O(7)	90.3(3)	O(39)-Mn(3)-O(14)	99.0(2)
O(36)-Mn(1)-O(7)	90.1(3)	O(1)-Mn(3)-O(14)	78.6(2)
O(32)-Mn(1)-O(7)	91.2(3)	O(40)-Mn(3)-O(14)	91.9(2)
O(35)-Mn(1)-O(28)	81.5(2)	O(12)-Mn(3)-O(14)	88.4(2)
O(37)-Mn(1)-O(28)	92.3(2)	O(15)-Mn(3)-O(14)	166.8(2)
O(36)-Mn(1)-O(28)	95.4(2)	O(1)-Mn(4)-O(17)	169.2(2)
O(32)-Mn(1)-O(28)	83.5(3)	O(1)-Mn(4)-O(40)	82.1(2)
O(7)-Mn(1)-O(28)	174.3(3)	O(17)-Mn(4)-O(40)	92.1(2)
O(38)-Mn(2)-O(36)	170.9(3)	O(1)-Mn(4)-O(19)	93.7(2)
O(38)-Mn(2)-O(37)	94.6(3)	O(17)-Mn(4)-O(19)	92.8(2)
O(36)-Mn(2)-O(37)	79.2(3)	O(40)-Mn(4)-O(19)	173.5(2)
O(38)-Mn(2)-O(9)	93.8(3)	O(1)-Mn(4)-O(41)	78.9(2)
O(36)-Mn(2)-O(9)	92.3(3)	O(17)-Mn(4)-O(41)	91.9(2)
O(37)-Mn(2)-O(9)	171.5(3)	O(40)-Mn(4)-O(41)	87.5(2)
O(38)-Mn(2)-O(8)	96.1(3)	O(19)-Mn(4)-O(41)	96.6(2)
O(36)-Mn(2)-O(8)	90.4(3)	O(1)-Mn(4)-O(16)	92.2(2)
O(37)-Mn(2)-O(8)	89.1(3)	O(17)-Mn(4)-O(16)	97.2(2)
O(9)-Mn(2)-O(8)	91.6(3)	O(40)-Mn(4)-O(16)	92.3(2)
O(38)-Mn(2)-O(13)	80.4(2)	O(19)-Mn(4)-O(16)	82.9(2)
O(36)-Mn(2)-O(13)	93.5(2)	O(41)-Mn(4)-O(16)	171.0(2)
O(37)-Mn(2)-O(13)	95.3(2)	O(41)-Mn(5)-O(1)	86.9(2)
O(9)-Mn(2)-O(13)	84.6(2)	O(41)-Mn(5)-O(42)	95.8(2)
O(8)-Mn(2)-O(13)	174.6(2)	O(1)-Mn(5)-O(42)	177.3(2)
O(39)-Mn(3)-O(1)	173.2(3)	O(41)-Mn(5)-O(43)	175.0(2)
O(39)-Mn(3)-O(40)	93.1(3)	O(1)-Mn(5)-O(43)	98.0(2)
O(1)-Mn(3)-O(40)	80.7(2)	O(42)-Mn(5)-O(43)	79.4(2)
O(41)-Mn(5)-O(20)	88.0(2)	O(29)-Mn(7)-O(27)	88.1(2)
O(1)-Mn(5)-O(20)	85.4(2)	O(45)-Mn(7)-O(27)	91.4(2)
O(42)-Mn(5)-O(20)	94.9(2)	O(26)-Mn(7)-O(27)	168.2(2)
O(43)-Mn(5)-O(20)	91.5(2)	O(2)-Mn(8)-O(23)	169.6(2)
O(41)-Mn(5)-O(14)	89.8(2)	O(2)-Mn(8)-O(45)	82.3(2)
O(1)-Mn(5)-O(14)	76.6(2)	O(23)-Mn(8)-O(45)	90.6(2)
O(42)-Mn(5)-O(14)	103.2(2)	O(2)-Mn(8)-O(22)	93.7(2)
O(43)-Mn(5)-O(14)	92.2(2)	O(23)-Mn(8)-O(22)	94.1(2)
O(20)-Mn(5)-O(14)	161.9(2)	O(45)-Mn(8)-O(22)	173.3(2)
O(44)-Mn(6)-O(2)	87.3(2)	O(2)-Mn(8)-O(44)	79.6(2)
O(44)-Mn(6)-O(43)	95.6(2)	O(23)-Mn(8)-O(44)	92.9(2)



O(2)-Mn(6)-O(43)	176.4(2)	O(45)-Mn(8)-O(44)	89.9(2)
O(44)-Mn(6)-O(42)	175.4(2)	O(22)-Mn(8)-O(44)	94.7(2)
O(2)-Mn(6)-O(42)	97.3(2)	O(2)-Mn(8)-O(25)	92.7(2)
O(43)-Mn(6)-O(42)	79.9(2)	O(23)-Mn(8)-O(25)	95.2(2)
O(44)-Mn(6)-O(21)	87.6(2)	O(45)-Mn(8)-O(25)	92.4(2)
O(2)-Mn(6)-O(21)	85.7(2)	O(22)-Mn(8)-O(25)	82.3(2)
O(43)-Mn(6)-O(21)	96.6(2)	O(44)-Mn(8)-O(25)	171.6(2)
O(42)-Mn(6)-O(21)	92.0(2)	O(18)-Mn(9)-O(47)	83.1(2)
O(44)-Mn(6)-O(27)	90.1(2)	O(18)-Mn(9)-O(54)	163.1(2)
O(2)-Mn(6)-O(27)	75.5(2)	O(47)-Mn(9)-O(54)	106.9(2)
O(43)-Mn(6)-O(27)	102.2(2)	O(18)-Mn(9)-O(55)	83.3(2)
O(42)-Mn(6)-O(27)	91.8(2)	O(47)-Mn(9)-O(55)	110.2(2)
O(21)-Mn(6)-O(27)	161.2(2)	O(54)-Mn(9)-O(55)	105.1(2)
O(46)-Mn(7)-O(2)	175.4(2)	O(18)-Mn(9)-O(16)	81.3(2)
O(46)-Mn(7)-O(29)	93.7(2)	O(47)-Mn(9)-O(16)	91.1(2)
O(2)-Mn(7)-O(29)	90.7(2)	O(54)-Mn(9)-O(16)	84.9(2)
O(46)-Mn(7)-O(45)	94.0(2)	O(55)-Mn(9)-O(16)	151.9(2)
O(2)-Mn(7)-O(45)	81.6(2)	O(18)-Mn(9)-O(4)	129.2(2)
O(29)-Mn(7)-O(45)	172.3(2)	O(47)-Mn(9)-O(4)	69.1(2)
O(46)-Mn(7)-O(26)	91.5(2)	O(54)-Mn(9)-O(4)	67.7(2)
O(2)-Mn(7)-O(26)	89.5(2)	O(55)-Mn(9)-O(4)	68.8(2)
O(29)-Mn(7)-O(26)	91.7(2)	O(16)-Mn(9)-O(4)	138.1(2)
O(45)-Mn(7)-O(26)	87.2(2)	O(18)-Mn(9)-O(19)	80.3(2)
O(46)-Mn(7)-O(27)	100.3(2)	O(47)-Mn(9)-O(19)	157.0(2)
O(2)-Mn(7)-O(27)	78.7(2)	O(54)-Mn(9)-O(19)	86.1(2)
O(55)-Mn(9)-O(19)	83.6(2)	O(3)-Mn(12)-O(5)	91.6(2)
O(16)-Mn(9)-O(19)	70.8(2)	O(57)-Mn(12)-O(5)	172.8(2)
O(4)-Mn(9)-O(19)	133.9(2)	O(33)-Mn(12)-O(5)	98.9(2)
O(47)-Mn(10)-O(48)	99.2(2)	O(3)-Mn(12)-Cl(3)	85.0(2)
O(47)-Mn(10)-O(3)	176.8(2)	O(57)-Mn(12)-Cl(3)	96.8(2)
O(48)-Mn(10)-O(3)	83.9(2)	O(33)-Mn(12)-Cl(3)	96.0(2)
O(47)-Mn(10)-O(4)	85.5(2)	O(5)-Mn(12)-Cl(3)	83.0(2)
O(48)-Mn(10)-O(4)	175.1(2)	O(3)-Mn(12)-Cl(4)	84.7(2)
O(3)-Mn(10)-O(4)	91.4(2)	O(57)-Mn(12)-Cl(4)	95.8(2)
O(47)-Mn(10)-Cl(3)	96.2(2)	O(33)-Mn(12)-Cl(4)	96.8(2)
O(48)-Mn(10)-Cl(3)	96.6(2)	O(5)-Mn(12)-Cl(4)	83.0(2)
O(3)-Mn(10)-Cl(3)	82.4(2)	Cl(3)-Mn(12)-Cl(4)	162.2(2)
O(4)-Mn(10)-Cl(3)	84.2(2)	O(51)-Mn(13)-O(52)	97.0(2)
O(47)-Mn(10)-Cl(2)	98.0(2)	O(51)-Mn(13)-O(6)	83.5(2)
O(48)-Mn(10)-Cl(2)	95.3(2)	O(52)-Mn(13)-O(6)	177.7(2)
O(3)-Mn(10)-Cl(2)	82.7(2)	O(51)-Mn(13)-O(5)	178.5(2)
O(4)-Mn(10)-Cl(2)	82.6(2)	O(52)-Mn(13)-O(5)	84.1(2)
Cl(3)-Mn(10)-Cl(2)	159.8(2)	O(6)-Mn(13)-O(5)	95.4(2)
O(54)-Mn(11)-O(53)	97.7(2)	O(51)-Mn(13)-Cl(1)	95.7(2)

O(54)-Mn(11)-O(4)	83.2(2)	O(52)-Mn(13)-Cl(1)	91.7(2)
O(53)-Mn(11)-O(4)	176.3(2)	O(6)-Mn(13)-Cl(1)	86.0(2)
O(54)-Mn(11)-O(5)	177.4(2)	O(5)-Mn(13)-Cl(1)	83.2(2)
O(53)-Mn(11)-O(5)	84.0(2)	O(51)-Mn(13)-Cl(4)	99.8(2)
O(4)-Mn(11)-O(5)	95.0(2)	O(52)-Mn(13)-Cl(4)	96.6(2)
O(54)-Mn(11)-Cl(1)	95.3(2)	O(6)-Mn(13)-Cl(4)	85.6(2)
O(53)-Mn(11)-Cl(1)	90.7(2)	O(5)-Mn(13)-Cl(4)	81.1(2)
O(4)-Mn(11)-Cl(1)	85.6(2)	Cl(1)-Mn(13)-Cl(4)	161.5(2)
O(5)-Mn(11)-Cl(1)	82.7(2)	O(50)-Mn(14)-O(49)	99.0(2)
O(54)-Mn(11)-Cl(3)	100.7(2)	O(50)-Mn(14)-O(3)	176.0(2)
O(53)-Mn(11)-Cl(3)	97.8(2)	O(49)-Mn(14)-O(3)	84.3(2)
O(4)-Mn(11)-Cl(3)	85.6(2)	O(50)-Mn(14)-O(6)	85.2(2)
O(5)-Mn(11)-Cl(3)	81.0(2)	O(49)-Mn(14)-O(6)	175.8(2)
Cl(1)-Mn(11)-Cl(3)	160.6(2)	O(3)-Mn(14)-O(6)	91.5(2)
O(3)-Mn(12)-O(57)	81.2(2)	O(50)-Mn(14)-Cl(2)	97.7(2)
O(3)-Mn(12)-O(33)	169.5(2)	O(49)-Mn(14)-Cl(2)	95.1(2)
O(57)-Mn(12)-O(33)	88.3(2)	O(3)-Mn(14)-Cl(2)	84.2(2)
O(6)-Mn(14)-Cl(2)	83.9(2)	O(24)-Mn(16)-O(50)	83.1(2)
O(50)-Mn(14)-Cl(4)	96.3(2)	O(24)-Mn(16)-O(56)	84.0(2)
O(49)-Mn(14)-Cl(4)	96.8(2)	O(50)-Mn(16)-O(56)	109.7(2)
O(3)-Mn(14)-Cl(4)	81.0(2)	O(24)-Mn(16)-O(51)	162.2(2)
O(6)-Mn(14)-Cl(4)	83.0(2)	O(50)-Mn(16)-O(51)	106.9(2)
Cl(2)-Mn(14)-Cl(4)	159.9(2)	O(56)-Mn(16)-O(51)	105.7(2)
O(56)-Mn(15)-O(55)	97.9(2)	O(24)-Mn(16)-O(25)	81.0(2)
O(56)-Mn(15)-O(4)	177.2(2)	O(50)-Mn(16)-O(25)	89.3(2)
O(55)-Mn(15)-O(4)	84.6(2)	O(56)-Mn(16)-O(25)	154.1(2)
O(56)-Mn(15)-O(6)	84.0(2)	O(51)-Mn(16)-O(25)	84.4(2)
O(55)-Mn(15)-O(6)	177.9(2)	O(24)-Mn(16)-O(6)	130.3(2)
O(4)-Mn(15)-O(6)	93.5(2)	O(50)-Mn(16)-O(6)	69.2(2)
O(56)-Mn(15)-Cl(2)	95.6(2)	O(56)-Mn(16)-O(6)	68.9(2)
O(55)-Mn(15)-Cl(2)	95.7(2)	O(51)-Mn(16)-O(6)	67.5(2)
O(4)-Mn(15)-Cl(2)	85.4(2)	O(25)-Mn(16)-O(6)	136.3(2)
O(6)-Mn(15)-Cl(2)	85.1(2)	O(24)-Mn(16)-O(22)	78.6(2)
O(56)-Mn(15)-Cl(1)	97.1(2)	O(50)-Mn(16)-O(22)	154.9(2)
O(55)-Mn(15)-Cl(1)	98.0(2)	O(56)-Mn(16)-O(22)	85.5(2)
O(4)-Mn(15)-Cl(1)	81.4(2)	O(51)-Mn(16)-O(22)	87.1(2)
O(6)-Mn(15)-Cl(1)	80.9(2)	O(25)-Mn(16)-O(22)	71.0(2)
Cl(2)-Mn(15)-Cl(1)	160.0(2)	O(6)-Mn(16)-O(22)	135.9(2)

## 2. Mn<sub>17</sub> πλειάδες με οκταεδρικό δομικό πυρήνα

Πίνακας Π2-1: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [9]

Γωνίες Δεσμών			
O(13)-Mn(1)-O(7)	113.4(4)	O(6)-Mn(3)-Br(4)	110.2(3)
O(13)-Mn(1)-O(5)	108.8(4)	O(2)-Mn(3)-Br(4)	173.5(3)

O(7)-Mn(1)-O(5)	110.2(4)	O(8)-Mn(4)-O(1)	175.8(4)
O(13)-Mn(1)-O(1)	71.9(3)	O(8)-Mn(4)-O(7)	100.1(4)
O(7)-Mn(1)-O(1)	72.0(3)	O(1)-Mn(4)-O(7)	82.5(4)
O(5)-Mn(1)-O(1)	71.9(3)	O(8)-Mn(4)-O(3)	83.6(4)
O(13)-Mn(1)-Br(3)	106.9(3)	O(1)-Mn(4)-O(3)	93.9(4)
O(7)-Mn(1)-Br(3)	111.7(3)	O(7)-Mn(4)-O(3)	176.0(4)
O(5)-Mn(1)-Br(3)	105.3(3)	O(8)-Mn(4)-O(17)	106.9(5)
O(1)-Mn(1)-Br(3)	176.2(2)	O(1)-Mn(4)-O(17)	76.7(4)
O(5)-Mn(2)-O(6)	98.5(4)	O(7)-Mn(4)-O(17)	82.3(5)
O(5)-Mn(2)-O(2)	174.8(4)	O(3)-Mn(4)-O(17)	95.1(5)
O(6)-Mn(2)-O(2)	86.4(4)	O(8)-Mn(4)-Br(1)	91.8(3)
O(5)-Mn(2)-O(1)	84.5(4)	O(1)-Mn(4)-Br(1)	84.8(3)
O(6)-Mn(2)-O(1)	176.9(4)	O(7)-Mn(4)-Br(1)	91.5(3)
O(2)-Mn(2)-O(1)	90.6(4)	O(3)-Mn(4)-Br(1)	89.9(3)
O(5)-Mn(2)-Br(1)	95.7(3)	O(17)-Mn(4)-Br(1)	161.1(4)
O(6)-Mn(2)-Br(1)	93.8(3)	O(11)-Mn(5)-O(12)	97.9(4)
O(2)-Mn(2)-Br(1)	85.8(3)	O(11)-Mn(5)-O(2)	84.3(4)
O(1)-Mn(2)-Br(1)	85.1(2)	O(12)-Mn(5)-O(2)	176.7(4)
O(5)-Mn(2)-Br(2)	93.3(3)	O(11)-Mn(5)-O(3)	174.2(4)
O(6)-Mn(2)-Br(2)	94.6(3)	O(12)-Mn(5)-O(3)	84.2(4)
O(2)-Mn(2)-Br(2)	84.4(3)	O(2)-Mn(5)-O(3)	93.8(4)
O(1)-Mn(2)-Br(2)	86.0(2)	O(11)-Mn(5)-Br(1)	94.5(3)
Br(1)-Mn(2)-Br(2)	166.65(8)	O(12)-Mn(5)-Br(1)	91.9(3)
O(9)-Mn(3)-O(11)	106.5(4)	O(2)-Mn(5)-Br(1)	85.5(3)
O(9)-Mn(3)-O(6)	110.3(4)	O(3)-Mn(5)-Br(1)	90.8(3)
O(11)-Mn(3)-O(6)	111.9(4)	O(13)-Mn(6)-O(14)	99.6(4)
O(9)-Mn(3)-O(2)	69.9(3)	O(13)-Mn(6)-O(4)	175.8(4)
O(11)-Mn(3)-O(2)	70.9(3)	O(14)-Mn(6)-O(4)	84.2(4)
O(6)-Mn(3)-O(2)	71.1(3)	O(13)-Mn(6)-O(1)	82.4(4)
O(9)-Mn(3)-Br(4)	114.7(3)	O(14)-Mn(6)-O(1)	178.0(4)
O(11)-Mn(3)-Br(4)	103.0(3)	O(4)-Mn(6)-O(1)	93.8(4)
O(13)-Mn(6)-Br(2)	94.0(3)	N(1)-Mn(8)-O(4)'	135.9(4)
O(14)-Mn(6)-Br(2)	93.3(3)	O(10)'-Mn(8)-O(4)'	68.7(3)
O(4)-Mn(6)-Br(2)	87.5(3)	O(3)-Mn(8)-O(4)'	71.0(3)
O(1)-Mn(6)-Br(2)	86.7(2)	O(12)-Mn(8)-O(4)'	112.4(3)
O(10)-Mn(7)-O(9)	98.3(4)	O(8)-Mn(8)-O(4)'	115.9(3)
O(10)-Mn(7)-O(2)	178.1(4)	N(1)-Mn(8)-O(14)'	85.1(4)
O(9)-Mn(7)-O(2)	83.6(4)	O(10)'-Mn(8)-O(14)'	103.5(3)
O(10)-Mn(7)-O(4)	84.9(4)	O(3)-Mn(8)-O(14)'	110.6(3)
O(9)-Mn(7)-O(4)	175.2(4)	O(12)-Mn(8)-O(14)'	78.8(4)
O(2)-Mn(7)-O(4)	93.2(4)	O(8)-Mn(8)-O(14)'	175.8(3)
O(10)-Mn(7)-Br(2)	94.3(3)	O(4)'-Mn(8)-O(14)'	66.5(3)
O(9)-Mn(7)-Br(2)	96.3(3)	O(3)-Mn(9)-O(3)'	180.0(5)
O(2)-Mn(7)-Br(2)	85.2(3)	O(3)-Mn(9)-O(4)'	86.7(3)
O(4)-Mn(7)-Br(2)	86.9(2)	O(3)'-Mn(9)-O(4)'	93.3(3)

O(10)-Mn(7)-Br(5)'	90.8(3)	O(3)-Mn(9)-O(4)	93.3(3)
O(9)-Mn(7)-Br(5)'	95.8(3)	O(3)'-Mn(9)-O(4)	86.7(3)
O(2)-Mn(7)-Br(5)'	89.2(3)	O(4)'-Mn(9)-O(4)	180.0(5)
O(4)-Mn(7)-Br(5)'	80.6(3)	O(3)-Mn(9)-Br(5)'	90.6(3)
Br(2)-Mn(7)-Br(5)'	166.1(2)	O(3)'-Mn(9)-Br(5)'	89.4(3)
N(1)-Mn(8)-O(10)'	87.4(4)	O(4)'-Mn(9)-Br(5)'	89.6(3)
N(1)-Mn(8)-O(3)	153.1(4)	O(4)-Mn(9)-Br(5)'	90.4(3)
O(10)''-Mn(8)-O(3)	108.7(3)	O(3)-Mn(9)-Br(5)	89.4(3)
N(1)-Mn(8)-O(12)	92.9(4)	O(3)''-Mn(9)-Br(5)	90.6(3)
O(10)''-Mn(8)-O(12)	177.7(4)	O(4)''-Mn(9)-Br(5)	90.4(3)
O(3)-Mn(8)-O(12)	70.1(3)	O(4)-Mn(9)-Br(5)	89.6(3)
N(1)-Mn(8)-O(8)	94.8(4)	Br(5)''-Mn(9)-Br(5)	180.0
O(10)''-Mn(8)-O(8)	80.7(3)		
O(3)-Mn(8)-O(8)	67.9(3)		
O(12)-Mn(8)-O(8)	97.0(3)		

Πίνακας Π2-2: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [10]·1.4CH<sub>3</sub>CN·3H<sub>2</sub>O

Γωνίες Δεσμών			
O(15)''-Mn(1)-O(15)	179.999(1)	O(17)-Mn(3)-O(15)	95.1(2)
O(16)''-Mn(1)-O(16)	179.997(1)	O(3)-Mn(3)-O(1)	98.5(3)
O(16)''-Mn(1)-O(1)'	79.7(2)	O(4)-Mn(3)-O(1)	100.2(3)
O(16)-Mn(1)-O(1)'	100.3(3)	O(17)-Mn(3)-O(1)	79.9(2)
O(16)''-Mn(1)-O(1)	100.3(3)	O(15)-Mn(3)-O(1)	76.6(2)
O(16)-Mn(1)-O(1)	79.7(2)	O(3)-Mn(3)-Cl(2)	96.5(2)
O(1)''-Mn(1)-O(1)	179.999(1)	O(4)-Mn(3)-Cl(2)	97.8(2)
N(1)-Mn(2)-O(3)	85.8(3)	O(17)-Mn(3)-Cl(2)	84.9(2)
N(1)-Mn(2)-O(16)'	155.5(2)	O(15)-Mn(3)-Cl(2)	84.6(2)
O(3)-Mn(2)-O(16)'	107.8(2)	O(1)-Mn(3)-Cl(2)	154.5(2)
N(1)-Mn(2)-O(7)'	96.0(3)	O(5)-Mn(4)-O(6)	99.0(3)
O(3)-Mn(2)-O(7)'	176.6(2)	O(5)-Mn(4)-O(18)	176.6(3)
O(16)''-Mn(2)-O(7)'	69.5(2)	O(6)-Mn(4)-O(18)	83.3(2)
N(1)-Mn(2)-O(15)	132.7(2)	O(5)-Mn(4)-O(16)	84.0(3)
O(3)-Mn(2)-O(15)	68.5(2)	O(6)-Mn(4)-O(16)	176.7(2)
O(16)''-Mn(2)-O(15)	71.7(2)	O(18)-Mn(4)-O(16)	93.8(2)
O(7)''-Mn(2)-O(15)	111.9(2)	O(5)-Mn(4)-O(2)	107.1(3)
N(1)-Mn(2)-O(5)'	95.6(3)	O(6)-Mn(4)-O(2)	84.5(3)
O(3)-Mn(2)-O(5)'	80.1(2)	O(18)-Mn(4)-O(2)	75.5(3)
O(16)''-Mn(2)-O(5)'	67.9(2)	O(16)-Mn(4)-O(2)	93.3(3)
O(7)''-Mn(2)-O(5)'	96.9(2)	O(5)-Mn(4)-Cl(1)	93.3(2)
O(15)-Mn(2)-O(5)'	116.7(2)	O(6)-Mn(4)-Cl(1)	93.0(2)
N(1)-Mn(2)-O(9)	83.8(3)	O(18)-Mn(4)-Cl(1)	84.1 (2)
O(3)-Mn(2)-O(9)	104.3(2)	O(16)-Mn(4)-Cl(1)	88.3(2)
O(16)''-Mn(2)-O(9)	111.2(2)	O(2)-Mn(4)-Cl(1)	159.6(2)
O(7)''-Mn(2)-O(9)	78.8(2)	O(7)-Mn(5)-O(8)	98.4(3)
O(15)-Mn(2)-O(9)	66.4(2)	O(7)-Mn(5)-O(17)	178.6(3)

O(5)-Mn(2)-O(9)	175.5(2)	O(8)-Mn(5)-O(17)	82.4(3)
O(3)-Mn(3)-O(4)	98.3(3)	O(7)-Mn(5)-O(16)	85.0(3)
O(3)-Mn(3)-O(17)	178.4(3)	O(8)-Mn(5)-O(16)	174.0(3)
O(4)-Mn(3)-O(17)	82.4(2)	O(17)-Mn(5)-O(16)	94.4(2)
O(3)-Mn(3)-O(15)	84.2(2)	O(7)-Mn(5)-O(1)	102.5(3)
O(4)-Mn(3)-O(15)	176.3(3)	O(8)-Mn(5)-O(1)	99.3(3)
O(17)-Mn(5)-O(1)	78.5(2)	Cl(1)-Mn(7)-Cl(2)	160.79(8)
O(16)-Mn(5)-O(1)	75.0(2)	O(10)-Mn(8)-O(11)	109.4(2)
O(7)-Mn(5)-Cl(1)	94.9(2)	O(10)-Mn(8)-O(6)	114.4(2)
O(8)-Mn(5)-Cl(1)	96.1(2)	O(11)-Mn(8)-O(6)	110.0(2)
O(17)-Mn(5)-Cl(1)	83.9(2)	O(10)-Mn(8)-O(18)	72.1(2)
O(16)-Mn(5)-Cl(1)	88.6(2)	O(11)-Mn(8)-O(18)	72.8(2)
O(1)-Mn(5)-Cl(1)	154.7(2)	O(6)-Mn(8)-O(18)	72.3(2)
O(9)-Mn(6)-O(10)	98.4(3)	O(10)-Mn(8)-Cl(3)	104.5(2)
O(9)-Mn(6)-O(18)	178.4(3)	O(11)-Mn(8)-Cl(3)	105.6(2)
O(10)-Mn(6)-O(18)	82.9(2)	O(6)-Mn(8)-Cl(3)	112.5(2)
O(9)-Mn(6)-O(15)	84.3(3)	O(18)-Mn(8)-Cl(3)	175.1(2)
O(10)-Mn(6)-O(15)	175.9(3)	O(8)-Mn(9)-O(4)	106.4(2)
O(18)-Mn(6)-O(15)	94.4(2)	O(8)-Mn(9)-O(12)	111.1(2)
O(9)-Mn(6)-O(2)	107.4(3)	O(4)-Mn(9)-O(12)	109.7(2)
O(10)-Mn(6)-O(2)	82.4(3)	O(8)-Mn(9)-O(17)	70.0(2)
O(18)-Mn(6)-O(2)	71.8(3)	O(4)-Mn(9)-O(17)	69.4(2)
O(15)-Mn(6)-O(2)	93.8(3)	O(12)-Mn(9)-O(17)	71.0(2)
O(9)-Mn(6)-Cl(2)	95.1(2)	O(8)-Mn(9)-O(14)	82.8(7)
O(10)-Mn(6)-Cl(2)	97.0(2)	O(4)-Mn(9)-O(14)	167.3(8)
O(18)-Mn(6)-Cl(2)	85.6(2)	O(12)-Mn(9)-O(14)	73.8(7)
O(15)-Mn(6)-Cl(2)	85.8(2)	O(17)-Mn(9)-O(14)	122.6(8)
O(2)-Mn(6)-Cl(2)	157.3(2)	O(8)-Mn(9)-Cl(4)	102.1(2)
O(12)-Mn(7)-O(11)	99.0(3)	O(4)-Mn(9)-Cl(4)	115.7(2)
O(12)-Mn(7)-O(18)	176.5(3)	O(12)-Mn(9)-Cl(4)	111.4(2)
O(11)-Mn(7)-O(18)	84.6(3)	O(17)-Mn(9)-Cl(4)	171.9(2)
O(12)-Mn(7)-O(17)	84.6(3)	O(14)-Mn(9)-Cl(4)	52.8(8)
O(11)-Mn(7)-O(17)	176.1(3)	O(8)-Mn(9)-N(2)	85.9(5)
O(18)-Mn(7)-O(17)	91.8(2)	O(4)-Mn(9)-N(2)	82.4(5)
O(12)-Mn(7)-Cl(1)	95.2(2)	O(12)-Mn(9)-N(2)	154.0(4)
O(11)-Mn(7)-Cl(1)	97.8(2)	O(17)-Mn(9)-N(2)	134.8(4)
O(18)-Mn(7)-Cl(1)	84.3(2)	O(14)-Mn(9)-N(2)	89.8(8)
O(17)-Mn(7)-Cl(1)	83.4(2)	Cl(4)-Mn(9)-N(2)	43.7(4)
O(12)-Mn(7)-Cl(2)	96.7(2)	O(8)-Mn(9)-O(13)	161.9(5)
O(11)-Mn(7)-Cl(2)	95.2(2)	O(4)-Mn(9)-O(13)	81.3(5)
O(18)-Mn(7)-Cl(2)	82.9(2)	O(12)-Mn(9)-O(13)	80.4(4)
O(17)-Mn(7)-Cl(2)	82.8(2)	O(17)-Mn(9)-O(13)	128.0(5)

Πίνακας Π2-3: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [II]<sub>∞</sub>

## Γωνίες Δεσμών

O(1)-Mn(1)-O(8)	108.9(2)	O(16)-Mn(2)-Cl(1)	84.9(2)
O(1)-Mn(1)-O(5)	102.3(2)	O(13)-Mn(2)-Cl(1)	86.6(2)
O(8)-Mn(1)-O(5)	106.8(2)	O(12)-Mn(2)-Cl(1)	155.4(4)
O(1)-Mn(1)-N(8)	86.0(3)	O(3)-Mn(3)-O(4)	98.2(2)
O(8)-Mn(1)-N(8)	157.2(2)	O(3)-Mn(3)-O(15)	177.1(2)
O(5)-Mn(1)-N(8)	85.8(2)	O(4)-Mn(3)-O(15)	83.9(2)
O(1)-Mn(1)-O(16)	67.3(2)	O(3)-Mn(3)-O(13)	83.0(2)
O(8)-Mn(1)-O(16)	67.3(2)	O(4)-Mn(3)-O(13)	175.6(2)
O(5)-Mn(1)-O(16)	67.3(2)	O(15)-Mn(3)-O(13)	95.0(2)
N(8)-Mn(1)-O(16)	135.5(2)	O(3)-Mn(3)-Cl(1)	90.9(2)
O(1)-Mn(1)-N(2)	166.3(2)	O(4)-Mn(3)-Cl(1)	96.7(2)
O(8)-Mn(1)-N(2)	79.9(2)	O(15)-Mn(3)-Cl(1)	87.0(2)
O(5)-Mn(1)-N(2)	84.4(2)	O(13)-Mn(3)-Cl(1)	87.5(2)
N(8)-Mn(1)-N(2)	82.6(3)	O(6)-Mn(4)-O(2)	179.7(2)
O(16)-Mn(1)-N(2)	126.4(2)	O(6)-Mn(4)-O(14)	70.6(2)
O(1)-Mn(1)-N(1)	79.8(2)	O(2)-Mn(4)-O(14)	109.3(2)
O(8)-Mn(1)-N(1)	83.0(2)	O(6)-Mn(4)-N(3)	89.7(2)
O(5)-Mn(1)-N(1)	168.4(2)	O(2)-Mn(4)-N(3)	90.5(2)
N(8)-Mn(1)-N(1)	82.9(3)	O(14)-Mn(4)-N(3)	143.6(2)
O(16)-Mn(1)-N(1)	123.3(2)	O(6)-Mn(4)-O(13)	109.6(2)
N(2)-Mn(1)-N(1)	91.3(3)	O(2)-Mn(4)-O(13)	70.1(2)
O(2)-Mn(2)-O(1)	97.5(2)	O(14)-Mn(4)-O(13)	72.4(2)
O(2)-Mn(2)-O(16)	179.0(2)	N(3)-Mn(4)-O(13)	144.0(2)
O(1)-Mn(2)-O(16)	83.5(2)	O(6)-Mn(4)-O(3)	82.5(2)
O(2)-Mn(2)-O(13)	84.3(2)	O(2)-Mn(4)-O(3)	97.4(2)
O(1)-Mn(2)-O(13)	172.7(2)	O(14)-Mn(4)-O(3)	118.1(2)
O(16)-Mn(2)-O(13)	94.7(2)	N(3)-Mn(4)-O(3)	87.9(2)
O(2)-Mn(2)-O(12)	101.1(2)	O(13)-Mn(4)-O(3)	66.0(2)
O(1)-Mn(2)-O(12)	95.8(2)	O(6)-Mn(4)-O(10)	97.8(2)
O(16)-Mn(2)-O(12)	78.5(2)	O(2)-Mn(4)-O(10)	82.4(2)
O(13)-Mn(2)-O(12)	76.9(2)	O(14)-Mn(4)-O(10)	66.0(2)
O(2)-Mn(2)-Cl(1)	95.2(2)	N(3)-Mn(4)-O(10)	87.7(2)
O(1)-Mn(2)-Cl(1)	100.3(2)	O(13)-Mn(4)-O(10)	117.9(2)
O(3)-Mn(4)-O(10)	175.6(2)	O(16)-Mn(7)-O(15)	92.7(2)
O(6)-Mn(5)-O(5)	96.9(2)	O(7)-Mn(7)-Cl(2)	97.2(2)
O(6)-Mn(5)-O(16)	178.8(2)	O(8)-Mn(7)-Cl(2)	95.7(2)
O(5)-Mn(5)-O(16)	84.3(2)	O(16)-Mn(7)-Cl(2)	83.4(2)
O(6)-Mn(5)-O(14)	83.7(2)	O(15)-Mn(7)-Cl(2)	84.6(2)
O(5)-Mn(5)-O(14)	175.8(2)	O(7)-Mn(7)-Cl(1)	97.1(2)
O(16)-Mn(5)-O(14)	95.1(2)	O(8)-Mn(7)-Cl(1)	95.5(2)
O(6)-Mn(5)-O(12) <sup>?</sup>	99.6(2)	O(16)-Mn(7)-Cl(1)	81.9(2)
O(5)-Mn(5)-O(12) <sup>?</sup>	99.0(2)	O(15)-Mn(7)-Cl(1)	83.3(2)
O(16)-Mn(5)-O(12) <sup>?</sup>	79.9(2)	Cl(2)-Mn(7)-Cl(1)	160.5(2)
O(14)-Mn(5)-O(12) <sup>?</sup>	76.8(2)	O(7)-Mn(8)-N(7)	83.8(3)
O(6)-Mn(5)-Cl(2)	96.4(2)	O(7)-Mn(8)-O(9)	101.2(2)

O(5)-Mn(5)-Cl(2)	97.0(2)	N(7)-Mn(8)-O(9)	160.8(3)
O(16)-Mn(5)-Cl(2)	83.7(2)	O(7)-Mn(8)-O(4)	104.8(2)
O(14)-Mn(5)-Cl(2)	87.1(2)	N(7)-Mn(8)-O(4)	83.6(3)
O(12)-Mn(5)-Cl(2)	155.8(2)	O(9)-Mn(8)-O(4)	112.4(2)
O(10)-Mn(6)-O(9)	98.0(2)	O(7)-Mn(8)-O(15)	68.8(2)
O(10)-Mn(6)-O(15)	176.9(2)	N(7)-Mn(8)-O(15)	131.5(3)
O(9)-Mn(6)-O(15)	83.2(2)	O(9)-Mn(8)-O(15)	66.8(2)
O(10)-Mn(6)-O(14)	83.7(2)	O(4)-Mn(8)-O(15)	66.9(2)
O(9)-Mn(6)-O(14)	177.7(2)	O(7)-Mn(8)-N(4)	166.2(2)
O(15)-Mn(6)-O(14)	95.0(2)	N(7)-Mn(8)-N(4)	86.3(3)
O(10)-Mn(6)-O(11)	101.5(3)	O(9)-Mn(8)-N(4)	85.3(2)
O(9)-Mn(6)-O(11)	87.1(3)	O(4)-Mn(8)-N(4)	83.6(2)
O(15)-Mn(6)-O(11)	81.4(3)	O(15)-Mn(8)-N(4)	125.1(2)
O(14)-Mn(6)-O(11)	94.0(2)	O(7)-Mn(8)-N(5)	82.1(3)
O(10)-Mn(6)-Cl(2)	92.0(2)	N(7)-Mn(8)-N(5)	80.7(3)
O(9)-Mn(6)-Cl(2)	90.5(2)	O(9)-Mn(8)-N(5)	81.7(3)
O(15)-Mn(6)-Cl(2)	85.2(2)	O(4)-Mn(8)-N(5)	162.1(3)
O(14)-Mn(6)-Cl(2)	88.0(2)	O(15)-Mn(8)-N(5)	130.6(3)
O(11)-Mn(6)-Cl(2)	166.5(3)	N(4)-Mn(8)-N(5)	86.8(3)
O(7)-Mn(7)-O(8)	97.7(2)	O(13)-Mn(9)-O(13)	179.998(1)
O(7)-Mn(7)-O(16)	178.0(2)	O(13)-Mn(9)-O(14)	87.6(2)
O(8)-Mn(7)-O(16)	84.1(2)	O(13)-Mn(9)-O(14)	92.4(2)
O(7)-Mn(7)-O(15)	85.4(2)	O(13)-Mn(9)-O(14)	92.4(2)
O(8)-Mn(7)-O(15)	176.8(2)	O(13)-Mn(9)-O(14)	87.6(2)
O(14)-Mn(9)-O(14)	179.998(1)	O(13)-Mn(9)-O(12)	82.0(2)
O(13)-Mn(9)-O(12)	98.0(2)	O(13)-Mn(9)-O(12)	98.0(2)
O(13)-Mn(9)-O(12)	82.0(2)	O(14)-Mn(9)-O(12)	99.2(2)
O(14)-Mn(9)-O(12)	80.8(2)	O(14)-Mn(9)-O(12)	80.8(2)
O(14)-Mn(9)-O(12)	99.2(2)	O(12)-Mn(9)-O(12)	179.999(1)

Πίνακας Π2-4: Επιλεγμένες γωνίες ( $^{\circ}$ ) για την ένωση  $\{[12] \cdot 2py\}_{\infty}$ .

Γωνίες Δεσμών			
O(18)-Mn(1)-O(5)	86.4(2)	O(1)-Mn(2)-Cl(1)	83.3(2)
O(18)-Mn(1)-O(14)	157.4(2)	O(2)-Mn(2)-Cl(1)	81.1(2)
O(5)-Mn(1)-O(14)	105.2(2)	O(17)-Mn(2)-Cl(1)	156.1(2)
O(18)-Mn(1)-O(10)	86.0(2)	O(6)-Mn(3)-O(11)	113.7(2)
O(5)-Mn(1)-O(10)	101.6(2)	O(6)-Mn(3)-O(7)	108.2(2)
O(14)-Mn(1)-O(10)	109.9(2)	O(11)-Mn(3)-O(7)	109.4(2)
O(18)-Mn(1)-O(1)	136.2(2)	O(6)-Mn(3)-O(2)	72.1(2)
O(5)-Mn(1)-O(1)	67.8(2)	O(11)-Mn(3)-O(2)	71.3(2)
O(14)-Mn(1)-O(1)	66.4(2)	O(7)-Mn(3)-O(2)	71.2(2)
O(10)-Mn(1)-O(1)	66.6(2)	O(6)-Mn(3)-Cl(2)	108.0(2)
O(18)-Mn(1)-N(1)	81.4(2)	O(11)-Mn(3)-Cl(2)	106.0(2)
O(5)-Mn(1)-N(1)	166.4(2)	O(7)-Mn(3)-Cl(2)	111.6(2)
O(14)-Mn(1)-N(1)	84.4(2)	O(2)-Mn(3)-Cl(2)	176.8(2)

O(10)-Mn(1)-N(1)	83.6(2)	O(10)-Mn(4)-O(9)	98.4(2)
O(1)-Mn(1)-N(1)	125.6(2)	O(10)-Mn(4)-O(1)	83.9(2)
O(18)-Mn(1)-N(2)	81.6(2)	O(9)-Mn(4)-O(1)	177.3(2)
O(5)-Mn(1)-N(2)	79.9(2)	O(10)-Mn(4)-O(4)	178.2(2)
O(14)-Mn(1)-N(2)	81.4(2)	O(9)-Mn(4)-O(4)	82.6(2)
O(10)-Mn(1)-N(2)	167.4(2)	O(1)-Mn(4)-O(4)	95.1(2)
O(1)-Mn(1)-N(2)	124.7(2)	O(10)-Mn(4)-O(17)	96.8(2)
N(1)-Mn(1)-N(2)	92.3(2)	O(9)-Mn(4)-O(17)	94.8(2)
O(5)-Mn(2)-O(6)	97.8(2)	O(1)-Mn(4)-O(17)	83.5(2)
O(5)-Mn(2)-O(1)	86.4(2)	O(4)-Mn(4)-O(17)	84.6(2)
O(6)-Mn(2)-O(1)	175.8 (2)	O(10)-Mn(4)-O(16)	86.6(2)
O(5)-Mn(2)-O(2)	178.4(2)	O(9)-Mn(4)-O(16)	107.8(2)
O(6)-Mn(2)-O(2)	83.9(2)	O(1)-Mn(4)-O(16)	73.7(2)
O(1)-Mn(2)-O(2)	92.0(2)	O(4)-Mn(4)-O(16)	91.6(2)
O(5)-Mn(2)-O(17)	100.0(2)	O(17)-Mn(4)-O(16)	156.4(2)
O(6)-Mn(2)-O(17)	96.1(2)	O(8)-Mn(5)-O(7)	97.1(2)
O(1)-Mn(2)-O(17)	82.9(2)	O(8)-Mn(5)-O(2)	179.1(2)
O(2)-Mn(2)-O(17)	80.0(2)	O(7)-Mn(5)-O(2)	83.6(2)
O(5)-Mn(2)-Cl(1)	98.9(2)	O(8)-Mn(5)-O(4)	85.5(2)
O(6)-Mn(2)-Cl(1)	96.3(2)	O(7)-Mn(5)-O(4)	173.3(2)
O(2)-Mn(5)-O(4)	93.8(2)	O(14)-Mn(7)-Cl(1)	94.2(2)
O(8)-Mn(5)-O(17)	96.2(2)	O(1)-Mn(7)-Cl(1)	83.6(2)
O(7)-Mn(5)-O(17)	98.6(2)	O(3)-Mn(7)-Cl(1)	85.7(2)
O(2)-Mn(5)-O(17)	83.5(2)	O(16)-Mn(7)-Cl(1)	159.5(2)
O(4)-Mn(5)-O(17)	87.2(2)	O(8)-Mn(8)-O(12)	178.5(2)
O(8)-Mn(5)-O(15)	103.0(2)	O(8)-Mn(8)-N(3)	94.0(2)
O(7)-Mn(5)-O(15)	97.2(2)	O(12)-Mn(8)-N(3)	85.0(2)
O(2)-Mn(5)-O(15)	76.4(2)	O(8)-Mn(8)-O(4)	70.8(2)
O(4)-Mn(5)-O(15)	76.2(2)	O(12)-Mn(8)-O(4)	109.7(2)
O(17)-Mn(5)-O(15)	152.7(2)	N(3)-Mn(8)-O(4)	152.8(2)
O(12)-Mn(6)-O(11)	96.9(2)	O(8)-Mn(8)-O(3)	111.6(2)
O(12)-Mn(6)-O(2)	179.4(2)	O(12)-Mn(8)-O(3)	69.9(2)
O(11)-Mn(6)-O(2)	83.7(2)	N(3)-Mn(8)-O(3)	135.1(2)
O(12)-Mn(6)-O(3)	85.2(2)	O(4)-Mn(8)-O(3)	72.2(2)
O(11)-Mn(6)-O(3)	174.6(2)	O(8)-Mn(8)-O(9)	96.5(2)
O(2)-Mn(6)-O(3)	94.2(2)	O(12)-Mn(8)-O(9)	82.5(2)
O(12)-Mn(6)-O(15)	101.9(2)	N(3)-Mn(8)-O(9)	94.0(2)
O(11)-Mn(6)-O(15)	96.8(2)	O(4)-Mn(8)-O(9)	66.6(2)
O(2)-Mn(6)-O(15)	78.0(2)	O(3)-Mn(8)-O(9)	117.8(2)
O(3)-Mn(6)-O(15)	77.9(2)	O(8)-Mn(8)-O(13)	80.9(2)
O(12)-Mn(6)-Cl(1)	96.0(2)	O(12)-Mn(8)-O(13)	100.0(2)
O(11)-Mn(6)-Cl(1)	96.9(2)	N(3)-Mn(8)-O(13)	84.6(2)
O(2)-Mn(6)-Cl(1)	83.9(2)	O(4)-Mn(8)-O(13)	113.8(2)
O(3)-Mn(6)-Cl(1)	87.8(2)	O(3)-Mn(8)-O(13)	64.9(2)
O(15)-Mn(6)-Cl(1)	155.9(2)	O(9)-Mn(8)-O(13)	177.0(2)



O(13)-Mn(7)-O(14)	98.0(2)	O(3)-Mn(9)-O(4)	91.9(2)
O(13)-Mn(7)-O(1)	177.8(2)	O(3)-Mn(9)-O(4)	91.9(2)
O(14)-Mn(7)-O(1)	83.5(2)	O(3)-Mn(9)-O(4)	88.1(2)
O(13)-Mn(7)-O(3)	82.9(2)	O(4)-Mn(9)-O(4)	180.0(2)
O(14)-Mn(7)-O(3)	179.0(2)	O(3)-Mn(9)-O(15)	99.2(2)
O(1)-Mn(7)-O(3)	95.6(2)	O(3)-Mn(9)-O(15)	80.8(2)
O(13)-Mn(7)-O(16)	105.2(2)	O(4)-Mn(9)-O(15)	80.5(2)
O(14)-Mn(7)-O(16)	86.4(2)	O(4)-Mn(9)-O(15)	99.6(2)
O(1)-Mn(7)-O(16)	76.5 (2)	O(3)-Mn(9)-O(15)	80.8(2)
O(3)-Mn(7)-O(16)	93.8(2)	O(3)-Mn(9)-O(15)	99.2(2)
O(13)-Mn(7)-Cl(1)	95.0(2)	O(4)-Mn(9)-O(15)	99.6(2)
O(4)-Mn(9)-O(15)	80.5(2)	O(15)-Mn(9)-O(15)	179.998(1)

Πίνακας Π2-5: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [13]

Γωνίες Δεσμών			
O(11)-Mn(1)-O(13)	126.4(2)	O(7)-Mn(3)-O(9)	100.4(2)
O(11)-Mn(1)-O(1)	70.4(2)	O(6)-Mn(3)-O(2)	69.7(2)
O(13)-Mn(1)-O(1)	69.5(2)	O(7)-Mn(3)-O(2)	68.9(2)
O(11)-Mn(1)-O(5)	96.3(2)	O(9)-Mn(3)-O(2)	68.7(2)
O(13)-Mn(1)-O(5)	101.1(2)	O(6)-Mn(3)-O(17)	85.9(2)
O(1)-Mn(1)-O(5)	69.0(2)	O(7)-Mn(3)-O(17)	151.3(2)
O(11)-Mn(1)-O(15)	88.5(2)	O(9)-Mn(3)-O(17)	87.4(2)
O(13)-Mn(1)-O(15)	143.1(2)	O(2)-Mn(3)-O(17)	138.6(2)
O(1)-Mn(1)-O(15)	143.1(2)	O(6)-Mn(3)-N(9)	86.1(2)
O(5)-Mn(1)-O(15)	84.3(2)	O(7)-Mn(3)-N(9)	81.6(2)
O(11)-Mn(1)-N(8)	86.5(2)	O(9)-Mn(3)-N(9)	165.6(2)
O(13)-Mn(1)-N(8)	89.5(2)	O(2)-Mn(3)-N(9)	124.7(2)
O(1)-Mn(1)-N(8)	126.1(2)	O(17)-Mn(3)-N(9)	84.5(2)
O(5)-Mn(1)-N(8)	164.4(2)	O(6)-Mn(3)-O(18)	140.0(2)
O(15)-Mn(1)-N(8)	80.4(2)	O(7)-Mn(3)-O(18)	97.7(2)
O(11)-Mn(1)-O(16)	143.3(2)	O(9)-Mn(3)-O(18)	84.1(2)
O(13)-Mn(1)-O(16)	89.1(2)	O(2)-Mn(3)-O(18)	145.9(2)
O(1)-Mn(1)-O(16)	140.6(2)	O(17)-Mn(3)-O(18)	55.2(2)
O(5)-Mn(1)-O(16)	84.1(2)	N(9)-Mn(3)-O(18)	81.5(2)
O(15)-Mn(1)-O(16)	54.9(2)	O(12)-Mn(4)-O(11)	97.9(2)
N(8)-Mn(1)-O(16)	84.5(2)	O(12)-Mn(4)-O(4)	85.4(2)
O(5)-Mn(2)-O(6)	98.8(2)	O(11)-Mn(4)-O(4)	175.7(2)
O(5)-Mn(2)-O(1)	85.0(2)	O(12)-Mn(4)-O(1)	176.6(2)
O(6)-Mn(2)-O(1)	175.7(2)	O(11)-Mn(4)-O(1)	83.6(2)
O(5)-Mn(2)-O(2)	176.5(2)	O(4)-Mn(4)-O(1)	93.0(2)
O(6)-Mn(2)-O(2)	84.0(2)	O(12)-Mn(4)-O(20)	101.1(2)
O(1)-Mn(2)-O(2)	92.2(2)	O(11)-Mn(4)-O(20)	86.4(2)
O(5)-Mn(2)-N(4)	102.1(2)	O(4)-Mn(4)-O(20)	95.9(2)

O(6)-Mn(2)-N(4)	97.9(2)	O(1)-Mn(4)-O(20)	82.0(2)
O(1)-Mn(2)-N(4)	83.2(2)	O(12)-Mn(4)-N(4)	94.9(2)
O(2)-Mn(2)-N(4)	79.6(2)	O(11)-Mn(4)-N(4)	93.6(2)
O(6)-Mn(3)-O(7)	117.8(2)	O(4)-Mn(4)-N(4)	83.2(2)
O(6)-Mn(3)-O(9)	105.3(2)	O(1)-Mn(4)-N(4)	82.0(2)
O(20)-Mn(4)-N(4)	163.9(2)	O(8)-Mn(7)-O(19)	103.4(2)
O(10)-Mn(5)-O(9)	97.3(2)	O(7)-Mn(7)-O(19)	93.0(2)
O(10)-Mn(5)-O(2)	178.2(2)	O(2)-Mn(7)-O(19)	78.6(2)
O(9)-Mn(5)-O(2)	83.7(2)	O(3)-Mn(7)-O(19)	78.1(2)
O(10)-Mn(5)-O(4)	85.1(2)	N(1)-Mn(7)-O(19)	151.5(2)
O(9)-Mn(5)-O(4)	176.7(2)	O(8)-Mn(8)-O(10)'	177.7(2)
O(2)-Mn(5)-O(4)	94.1(2)	O(8)-Mn(8)-N(7)	90.3(2)
O(10)-Mn(5)-N(4)	98.6(2)	O(10)'-Mn(8)-N(7)	91.1(2)
O(9)-Mn(5)-N(4)	98.5(2)	O(8)-Mn(8)-O(4)	107.0(2)
O(2)-Mn(5)-N(4)	79.8(2)	O(10)'-Mn(8)-O(4)	70.9(2)
O(4)-Mn(5)-N(4)	83.5(5)	N(7)-Mn(8)-O(4)	145.6(2)
O(10)-Mn(5)-O(19)	101.0(2)	O(8)-Mn(8)-O(3)	69.2(2)
O(9)-Mn(5)-O(19)	101.0(2)	O(10)'-Mn(8)-O(3)	110.5(2)
O(2)-Mn(5)-O(19)	80.3(2)	N(7)-Mn(8)-O(3)	144.0(2)
O(4)-Mn(5)-O(19)	76.2(2)	O(4)-Mn(8)-O(3)	70.4(2)
N(4)-Mn(5)-O(19)	150.4(2)	O(8)-Mn(8)-O(14)	97.9(2)
O(14)-Mn(6)-O(13)	98.5(2)	O(10)'-Mn(8)-O(14)	84.0(2)
O(14)-Mn(6)-O(1)	175.3(2)	N(7)-Mn(8)-O(14)	88.4(2)
O(13)-Mn(6)-O(1)	83.6(2)	O(4)-Mn(8)-O(14)	117.3(2)
O(14)-Mn(6)-O(3)	83.8(2)	O(3)-Mn(8)-O(14)	66.6(2)
O(13)-Mn(6)-O(3)	174.2(2)	O(8)-Mn(8)-O(12)	82.7(2)
O(1)-Mn(6)-O(3)	93.7(2)	O(10)'-Mn(8)-O(12)	95.6(2)
O(14)-Mn(6)-N(1)	95.6(2)	N(7)-Mn(8)-O(12)	85.9(2)
O(13)-Mn(6)-N(1)	99.2(2)	O(4)-Mn(8)-O(12)	67.7(2)
O(1)-Mn(6)-N(1)	88.2(2)	O(3)-Mn(8)-O(12)	118.7(2)
O(3)-Mn(6)-N(1)	85.9(2)	O(14)-Mn(8)-O(12)	174.3(2)
O(8)-Mn(7)-O(7)	97.6(2)	O(3)-Mn(9)-O(3)'	180.0
O(8)-Mn(7)-O(2)	177.5(2)	O(3)-Mn(9)-O(4)'	93.2(2)
O(7)-Mn(7)-O(2)	83.7(2)	O(3)-Mn(9)-O(4)	86.8(2)
O(8)-Mn(7)-O(3)	84.5(2)	O(3)-Mn(9)-O(19)	83.5(2)
O(7)-Mn(7)-O(3)	171.1(2)	O(3)'-Mn(9)-O(19)	96.5(2)
O(2)-Mn(7)-O(3)	94.5(2)	O(4)'-Mn(9)-O(19)	79.5(2)
O(8)-Mn(7)-N(1)	96.1(2)	O(4)-Mn(9)-O(19)	100.5(2)
O(7)-Mn(7)-N(1)	104.9(2)	O(3)-Mn(9)-O(19)'	96.5(2)
O(2)-Mn(7)-N(1)	81.5(2)	O(4)'-Mn(9)-O(19)'	100.6(2)
O(3)-Mn(7)-N(1)	83.4(2)	O(4)-Mn(9)-O(19)'	79.5(2)

**3. Mn<sub>14</sub> πλειάδες με τοπολογία δικυβανίου εγκολπωμένου σε έναν παραμορφωμένο δακτύλιο**

Πίνακας Π3-1: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [14]

Γωνίες Δεσμών			
O(1)-Mn(1)-O(6)	84.6(2)	O(1)-Mn(3)-O(10)	92.2(2)
O(1)-Mn(1)-O(9)	93.9(2)	O(2)-Mn(3)-O(10)	169.7(2)
O(6)-Mn(1)-O(9)	174.8(2)	O(21)-Mn(3)-O(10)	90.7(2)
O(1)-Mn(1)-N(1)	175.8(2)	O(1)-Mn(3)-O(8)	96.5(2)
O(6)-Mn(1)-N(1)	92.2(2)	O(2)-Mn(3)-O(8)	93.0(2)
O(9)-Mn(1)-N(1)	89.0(2)	O(21)-Mn(3)-O(8)	87.2(2)
O(1)-Mn(1)-O(7)	94.6(2)	O(10)-Mn(3)-O(8)	89.6(2)
O(6)-Mn(1)-O(7)	96.3(2)	O(1)-Mn(3)-O(23)	93.0(2)
O(9)-Mn(1)-O(7)	88.8(2)	O(2)-Mn(3)-O(23)	88.5(2)
N(1)-Mn(1)-O(7)	88.5(2)	O(21)-Mn(3)-O(23)	83.4(2)
O(1)-Mn(1)-O(11)	87.5(2)	O(10)-Mn(3)-O(23)	87.2(2)
O(6)-Mn(1)-O(11)	85.3(2)	O(8)-Mn(3)-O(23)	170.1(2)
O(9)-Mn(1)-O(11)	89.7(2)	O(20)-Mn(4)-O(2)	94.7(2)
N(1)-Mn(1)-O(11)	89.5(2)	O(20)-Mn(4)-O(5)	93.9(2)
O(7)-Mn(1)-O(11)	177.5(2)	O(2)-Mn(4)-O(5)	170.3(2)
O(6)-Mn(2)-O(4)	84.9(2)	O(20)-Mn(4)-O(4)	87.7(2)
O(6)-Mn(2)-O(1)	87.0(2)	O(2)-Mn(4)-O(4)	93.2(2)
O(4)-Mn(2)-O(1)	169.5(2)	O(5)-Mn(4)-O(4)	82.6(2)
O(6)-Mn(2)-O(5)	96.4(2)	O(20)-Mn(4)-O(19)	91.3(2)
O(4)-Mn(2)-O(5)	82.7(2)	O(2)-Mn(4)-O(19)	92.3(2)
O(1)-Mn(2)-O(5)	91.6(2)	O(5)-Mn(4)-O(19)	92.1(2)
O(6)-Mn(2)-O(12)	93.5(2)	O(4)-Mn(4)-O(19)	174.5(2)
O(4)-Mn(2)-O(12)	93.2(2)	O(20)-Mn(4)-O(5)	171.7(2)
O(1)-Mn(2)-O(12)	94.0(2)	O(2)-Mn(4)-O(5)	91.0(2)
O(5)-Mn(2)-O(12)	169.0(2)	O(5)-Mn(4)-O(5)	81.0(2)
O(6)-Mn(2)-O(19)	178.8(2)	O(4)-Mn(4)-O(5)	98.0(2)
O(4)-Mn(2)-O(19)	94.5(2)	O(19)-Mn(4)-O(5)	82.5(2)
O(1)-Mn(2)-O(19)	93.5(2)	O(22)-Mn(5)-O(2)	176.7(2)
O(5)-Mn(2)-O(19)	82.5(2)	O(22)-Mn(5)-O(21)	96.9(2)
O(12)-Mn(2)-O(19)	87.6(2)	O(2)-Mn(5)-O(21)	79.9(2)
O(1)-Mn(3)-O(2)	97.4(2)	O(22)-Mn(5)-O(3)	82.9(2)
O(1)-Mn(3)-O(21)	175.3(2)	O(2)-Mn(5)-O(3)	100.4(2)
O(2)-Mn(3)-O(21)	79.5(2)	O(21)-Mn(5)-O(3)	175.8(2)
O(22)-Mn(5)-O(13)	90.8(2)	O(3)-Mn(6)-O(20)	85.3(2)
O(2)-Mn(5)-O(13)	89.3(2)	O(6)-Mn(6)-O(20)	90.4(2)
O(21)-Mn(5)-O(13)	88.6(2)	O(15)-Mn(6)-O(20)	89.5(2)
O(3)-Mn(5)-O(13)	87.2(2)	O(4)-Mn(6)-O(20)	77.2(2)
O(22)-Mn(5)-O(24)	89.2(2)	O(18)-Mn(6)-O(20)	173.9(2)
O(2)-Mn(5)-O(24)	90.3(2)	O(3)-Mn(7)-O(17)	92.0(2)
O(21)-Mn(5)-O(24)	85.2(2)	O(3)-Mn(7)-O(14)	91.7(2)
O(3)-Mn(5)-O(24)	99.0(2)	O(17)-Mn(7)-O(14)	173.2(2)
O(13)-Mn(5)-O(24)	173.8(2)	O(3)-Mn(7)-N(2)	171.9(2)

O(3)-Mn(6)-O(6)	169.1(2)	O(17)-Mn(7)-N(2)	88.4(2)
O(3)-Mn(6)-O(15)	97.7(2)	O(14)-Mn(7)-N(2)	88.7(2)
O(6)-Mn(6)-O(15)	92.2(2)	O(3)-Mn(7)-O(16)	96.6(2)
O(3)-Mn(6)-O(4)	89.3(2)	O(17)-Mn(7)-O(16)	88.7(2)
O(6)-Mn(6)-O(4)	80.0(2)	O(14)-Mn(7)-O(16)	85.2(2)
O(15)-Mn(6)-O(4)	164.5(2)	N(2)-Mn(7)-O(16)	91.5(2)
O(3)-Mn(6)-O(18)	88.8(2)	O(3)-Mn(7)-O(22)	77.3(2)
O(6)-Mn(6)-O(18)	95.2(2)	O(17)-Mn(7)-O(22)	96.7(2)
O(15)-Mn(6)-O(18)	92.9(2)	O(14)-Mn(7)-O(22)	89.7(2)
O(4)-Mn(6)-O(18)	101.2(2)	N(2)-Mn(7)-O(22)	94.7(2)
		O(16)-Mn(7)-O(22)	171.9(2)

#### 4. Μηx και ΜηxMy (M= Ni) μοριακοί δακτύλιοι

**Πίνακας Π4-1:** Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [16]

Γωνίες Δεσμών			
O(1)-Mn(1)-O(2)	94.3(2)	O(8)-Mn(2)-O(7)	170.4(2)
O(1)-Mn(1)-O(5)	171.4(2)	O(8)-Mn(2)-O(3)	93.0(2)
O(2)-Mn(1)-O(5)	94.0(2)	O(7)-Mn(2)-O(3)	93.8(2)
O(1)-Mn(1)-O(7)	80.6(2)	O(8)-Mn(2)-O(2)	81.7(2)
O(2)-Mn(1)-O(7)	172.9(2)	O(7)-Mn(2)-O(2)	92.3(2)
O(5)-Mn(1)-O(7)	91.3(2)	O(3)-Mn(2)-O(2)	171.7(2)
O(1)-Mn(1)-O(4)	89.4(2)	O(8)-Mn(2)-O(1)	98.5(2)
O(2)-Mn(1)-O(4)	93.2(2)	O(7)-Mn(2)-O(1)	74.7(2)
O(5)-Mn(1)-O(4)	88.0(2)	O(3)-Mn(2)-O(1)	90.6(2)
O(7)-Mn(1)-O(4)	91.7(2)	O(2)-Mn(2)-O(1)	96.4(2)
O(1)-Mn(1)-O(8)	95.6(2)	O(8)-Mn(2)-O(6)	91.7(2)
O(2)-Mn(1)-O(8)	74.7(2)	O(7)-Mn(2)-O(6)	95.4(2)
O(5)-Mn(1)-O(8)	88.7(2)	O(3)-Mn(2)-O(6)	87.8(2)
O(7)-Mn(1)-O(8)	100.8(2)	O(2)-Mn(2)-O(6)	86.0(2)
O(4)-Mn(1)-O(8)	167.1(2)	O(1)-Mn(2)-O(6)	169.8(2)

**Πίνακας Π4-2:** Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [18]

Γωνίες Δεσμών			
O(1)-Mn(1)-O(2)	96.2(2)	O(4)-Mn(3)-O(13)	93.9(2)
O(1)-Mn(1)-O(19)	80.0(2)	O(3)-Mn(3)-O(13)	170.3(2)
O(2)-Mn(1)-O(19)	174.6(2)	O(21)-Mn(3)-O(13)	92.0(2)
O(1)-Mn(1)-O(9)	169.7(2)	O(4)-Mn(3)-O(12)	93.2(2)
O(2)-Mn(1)-O(9)	93.5(2)	O(3)-Mn(3)-O(12)	90.7(2)

O(19)-Mn(1)-O(9)	90.5(2)	O(21)-Mn(3)-O(12)	93.0(2)
O(1)-Mn(1)-O(8)	90.5(2)	O(13)-Mn(3)-O(12)	85.3(2)
O(2)-Mn(1)-O(8)	93.0(2)	O(4)-Mn(3)-O(22)	76.1(2)
O(19)-Mn(1)-O(8)	90.9(2)	O(3)-Mn(3)-O(22)	97.9(2)
O(9)-Mn(1)-O(8)	85.6(2)	O(21)-Mn(3)-O(22)	98.4(2)
O(1)-Mn(1)-O(20)	98.3(2)	O(13)-Mn(3)-O(22)	87.7(2)
O(2)-Mn(1)-O(20)	76.3(2)	O(12)-Mn(3)-O(22)	166.8(2)
O(19)-Mn(1)-O(20)	100.3(2)	O(22)-Mn(4)-O(23)	170.7(2)
O(9)-Mn(1)-O(20)	87.3(2)	O(22)-Mn(4)-O(15)	93.9(2)
O(8)-Mn(1)-O(20)	166.7(2)	O(23)-Mn(4)-O(15)	93.2(2)
O(20)-Mn(2)-O(21)	171.1(2)	O(22)-Mn(4)-O(4)	80.8(2)
O(20)-Mn(2)-O(3)	97.4(2)	O(23)-Mn(4)-O(4)	92.9(2)
O(21)-Mn(2)-O(3)	76.0(2)	O(15)-Mn(4)-O(4)	171.1(2)
O(20)-Mn(2)-O(11)	94.7(2)	O(22)-Mn(4)-O(5)	98.3(2)
O(21)-Mn(2)-O(11)	91.7(2)	O(23)-Mn(4)-O(5)	75.4(2)
O(3)-Mn(2)-O(11)	92.1(2)	O(15)-Mn(4)-O(5)	92.3(2)
O(20)-Mn(2)-O(10)	92.9(2)	O(4)-Mn(4)-O(5)	95.6(2)
O(21)-Mn(2)-O(10)	93.8(2)	O(22)-Mn(4)-O(14)	92.2(2)
O(3)-Mn(2)-O(10)	169.5(2)	O(23)-Mn(4)-O(14)	94.3(2)
O(11)-Mn(2)-O(10)	85.5(2)	O(15)-Mn(4)-O(14)	86.8(2)
O(20)-Mn(2)-O(2)	80.7(2)	O(4)-Mn(4)-O(14)	86.2(2)
O(21)-Mn(2)-O(2)	93.8(2)	O(5)-Mn(4)-O(14)	169.5(2)
O(3)-Mn(2)-O(2)	95.4(2)	O(6)-Mn(5)-O(5)	95.1(2)
O(11)-Mn(2)-O(2)	171.6(2)	O(6)-Mn(5)-O(23)	172.0(2)
O(10)-Mn(2)-O(2)	87.7(2)	O(5)-Mn(5)-O(23)	79.8(2)
O(4)-Mn(3)-O(3)	95.2(2)	O(6)-Mn(5)-O(17)	93.1(2)
O(4)-Mn(3)-O(21)	171.8(2)	O(5)-Mn(5)-O(17)	171.6(2)
O(3)-Mn(3)-O(21)	79.4(2)	O(23)-Mn(5)-O(17)	92.3(2)
O(6)-Mn(5)-O(16)	94.6(2)	O(24)-Mn(6)-O(6)	81.2(2)
O(5)-Mn(5)-O(16)	89.8(2)	O(19)-Mn(6)-O(6)	93.5(2)
O(23)-Mn(5)-O(16)	91.6(2)	O(7)-Mn(6)-O(6)	171.8(2)
O(17)-Mn(5)-O(16)	87.6(2)	O(24)-Mn(6)-O(1)	97.4(2)
O(6)-Mn(5)-O(24)	76.3(2)	O(19)-Mn(6)-O(1)	75.3(2)
O(5)-Mn(5)-O(24)	97.4(2)	O(7)-Mn(6)-O(1)	91.7(2)
O(23)-Mn(5)-O(24)	98.2(2)	O(6)-Mn(6)-O(1)	95.6(2)
O(17)-Mn(5)-O(24)	86.4(2)	O(24)-Mn(6)-O(18)	91.7(2)
O(16)-Mn(5)-O(24)	168.8(2)	O(19)-Mn(6)-O(18)	95.7(2)
O(24)-Mn(6)-O(19)	170.6(2)	O(7)-Mn(6)-O(18)	87.3(2)
O(24)-Mn(6)-O(7)	94.2(2)	O(6)-Mn(6)-O(18)	86.0(2)
O(19)-Mn(6)-O(7)	91.9(2)	O(1)-Mn(6)-O(18)	171.0(2)

Πίνακας Π4-3: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [18]

Γωνίες Δεσμών			
O(9)-Ni(1)-O(7)	92.7(2)	O(2)-Mn(2)-O(13)	165.1(2)
O(9)-Ni(1)-N(1)	87.7(2)	O(2)-Mn(2)-O(1)	95.4(2)

O(7)-Ni(1)-N(1)	88.6(2)	O(13)-Mn(2)-O(1)	78.3(2)
O(9)-Ni(1)-O(4)	97.2(2)	O(2)-Mn(2)-O(12)	96.1(2)
O(7)-Ni(1)-O(4)	92.1(2)	O(13)-Mn(2)-O(12)	91.5(2)
N(1)-Ni(1)-O(4)	174.8(2)	O(1)-Mn(2)-O(12)	167.7(2)
O(9)-Ni(1)-O(6)	90.8(2)	O(2)-Mn(2)-O(15)	95.8(2)
O(7)-Ni(1)-O(6)	176.2(2)	O(13)-Mn(2)-O(15)	97.3(2)
N(1)-Ni(1)-O(6)	90.0(2)	O(1)-Mn(2)-O(15)	87.2(2)
O(4)-Ni(1)-O(6)	88.9(2)	O(12)-Mn(2)-O(15)	87.3(2)
O(9)-Ni(1)-O(14)	174.9(2)	O(2)-Mn(2)-O(10)	75.0(2)
O(7)-Ni(1)-O(14)	92.2(2)	O(13)-Mn(2)-O(10)	91.9(2)
N(1)-Ni(1)-O(14)	94.0(2)	O(1)-Mn(2)-O(10)	95.0(2)
O(4)-Ni(1)-O(14)	80.9(2)	O(12)-Mn(2)-O(10)	92.2(2)
O(6)-Ni(1)-O(14)	84.3(2)	O(15)-Mn(2)-O(10)	170.8(2)
O(9)-Mn(1)-O(10)	95.2(2)	O(14)-Mn(3)-O(13)	93.6(2)
O(9)-Mn(1)-O(8)	96.8(2)	O(14)-Mn(3)-O(1)	168.1(2)
O(10)-Mn(1)-O(8)	166.9(2)	O(13)-Mn(3)-O(1)	77.9(2)
O(9)-Mn(1)-O(2)	173.1(2)	O(14)-Mn(3)-O(5)	95.5(2)
O(10)-Mn(1)-O(2)	79.9(2)	O(13)-Mn(3)-O(5)	170.8(2)
O(8)-Mn(1)-O(2)	87.7(2)	O(1)-Mn(3)-O(5)	93.3(2)
O(9)-Mn(1)-O(3)	92.3(2)	O(14)-Mn(3)-O(16)	97.9(2)
O(10)-Mn(1)-O(3)	96.0(2)	O(13)-Mn(3)-O(16)	91.8(2)
O(8)-Mn(1)-O(3)	88.8(2)	O(1)-Mn(3)-O(16)	90.8(2)
O(2)-Mn(1)-O(3)	93.0(2)	O(5)-Mn(3)-O(16)	85.6(2)
O(9)-Mn(1)-O(11)	86.0(2)	O(14)-Mn(3)-O(4)	79.9(2)
O(10)-Mn(1)-O(11)	89.8(2)	O(13)-Mn(3)-O(4)	98.2(2)
O(8)-Mn(1)-O(11)	85.8(2)	O(1)-Mn(3)-O(4)	92.9(2)
O(2)-Mn(1)-O(11)	89.1(2)	O(5)-Mn(3)-O(4)	84.9(2)
O(3)-Mn(1)-O(11)	174.2(2)	O(16)-Mn(3)-O(4)	170.0(2)

**Πίνακας Π4-4:** Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [20]

Γωνίες Δεσμών			
O(13)-Mn(1)-O(14)	95.2(2)	O(5)-Ni(1)-O(12)	91.2(2)
O(13)-Mn(1)-O(11)	172.3(2)	N(1)-Ni(1)-O(12)	173.5(2)
O(14)-Mn(1)-O(11)	78.2(2)	O(4)-Ni(1)-O(12)	86.6(2)
O(13)-Mn(1)-O(10)	93.9(2)	O(5)-Ni(1)-N(4)	88.6(2)
O(14)-Mn(1)-O(10)	170.9(2)	N(1)-Ni(1)-N(4)	96.2(2)
O(11)-Mn(1)-O(10)	92.7(2)	O(4)-Ni(1)-N(4)	86.6(2)
O(13)-Mn(1)-O(1)	93.7(2)	O(12)-Ni(1)-N(4)	89.3(2)
O(14)-Mn(1)-O(1)	90.5(2)	O(5)-Ni(1)-O(7)	98.4(2)
O(11)-Mn(1)-O(1)	90.2(2)	N(1)-Ni(1)-O(7)	94.9(2)
O(10)-Mn(1)-O(1)	89.9(2)	O(4)-Ni(1)-O(7)	85.9(2)
O(13)-Mn(1)-O(8)	78.7(2)	O(12)-Ni(1)-O(7)	79.1(2)
O(14)-Mn(1)-O(8)	94.7(2)	N(4)-Ni(1)-O(7)	166.6(2)
O(11)-Mn(1)-O(8)	97.8(2)	N(1)-Ni(2)-O(6A)	93.0(2)
O(10)-Mn(1)-O(8)	86.3(2)	N(1)-Ni(2)-O(13)	173.7(2)

O(1)-Mn(1)-O(8)	171.2(2)	O(6A)-Ni(2)-O(13)	91.0(2)
O(12)-Mn(2)-O(3)	93.8(2)	N(1)-Ni(2)-O(9)	91.0(2)
O(12)-Mn(2)-O(14)	173.1(2)	O(6A)-Ni(2)-O(9)	174.2(2)
O(3)-Mn(2)-O(14)	92.3(2)	O(13)-Ni(2)-O(9)	85.5(2)
O(12)-Mn(2)-O(11)	95.7(2)	N(1)-Ni(2)-N(5)	95.5(2)
O(3)-Mn(2)-O(11)	170.4(2)	O(6A)-Ni(2)-N(5)	87.9(2)
O(14)-Mn(2)-O(11)	78.1(2)	O(13)-Ni(2)-N(5)	89.6(2)
O(12)-Mn(2)-O(2)	93.2(2)	O(9)-Ni(2)-N(5)	87.5(2)
O(3)-Mn(2)-O(2)	91.0(2)	N(1)-Ni(2)-O(8)	95.0(2)
O(14)-Mn(2)-O(2)	90.0(2)	O(6A)-Ni(2)-O(8)	97.8(2)
O(11)-Mn(2)-O(2)	90.1(2)	O(13)-Ni(2)-O(8)	79.6(2)
O(12)-Mn(2)-O(7)	78.4(2)	O(9)-Ni(2)-O(8)	86.1(2)
O(3)-Mn(2)-O(7)	86.0(2)	N(5)-Ni(2)-O(8)	167.8(2)
O(14)-Mn(2)-O(7)	98.8(2)	N(1)-Ni(2)-O(6B)	68.8(5)
O(11)-Mn(2)-O(7)	94.3(2)	O(6A)-Ni(2)-O(6B)	29.1(5)
O(2)-Mn(2)-O(7)	170.9(2)	O(13)-Ni(2)-O(6B)	113.5(5)
O(5)-Ni(1)-N(1)	92.3(2)	O(9)-Ni(2)-O(6B)	156.5(5)
O(5)-Ni(1)-O(4)	174.8(2)	N(5)-Ni(2)-O(6B)	105.7(5)
N(1)-Ni(1)-O(4)	90.4(2)	O(8)-Ni(2)-O(6B)	84.0(4)

Πίνακας Π4-5: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [22]

Γωνίες Δεσμών			
O(1)-Mn(1)-O(2)	95.1(2)	O(8)-Mn(2)-O(11)	175.5(2)
O(1)-Mn(1)-O(3)	170.5(2)	O(5)-Mn(3)-O(14)	92.2(2)
O(2)-Mn(1)-O(3)	80.4(2)	O(5)-Mn(3)-O(15)	90.2(2)
O(1)-Mn(1)-O(16)	93.00(2)	O(14)-Mn(3)-O(15)	174.0(2)
O(2)-Mn(1)-O(16)	170.8(2)	O(1)-Mn(3)-O(15)	88.8(2)
O(3)-Mn(1)-O(16)	90.9(2)	O(5)-Mn(3)-O(12)	96.8(2)
O(1)-Mn(1)-O(7)	95.9(2)	O(14)-Mn(3)-O(12)	100.7(2)
O(2)-Mn(1)-O(7)	89.3(2)	O(1)-Mn(3)-O(12)	79.1(2)
O(3)-Mn(1)-O(7)	92.4(2)	O(15)-Mn(3)-O(12)	84.4(2)
O(16)-Mn(1)-O(7)	94.4(2)	O(5)-Mn(3)-O(6)	90.1(2)
O(1)-Mn(1)-O(12)	75.6(2)	O(14)-Mn(3)-O(6)	86.5(2)
O(2)-Mn(1)-O(12)	92.6(2)	O(1)-Mn(3)-O(6)	94.0(2)
O(3)-Mn(1)-O(12)	96.2(2)	O(15)-Mn(3)-O(6)	88.0(2)
O(16)-Mn(1)-O(12)	85.0(2)	O(12)-Mn(3)-O(6)	169.8(2)
O(7)-Mn(1)-O(12)	171.4(2)	O(13)-Ni(1)-O(10)	179.6(2)
O(4)-Mn(2)-O(9)	94.2(122)	O(13)-Ni(1)-O(5)	91.0(2)
O(4)-Mn(2)-O(3)	93.9(2)	O(10)-Ni(1)-O(5)	88.8(2)
O(9)-Mn(2)-O(3)	170.8(2)	O(13)-Ni(1)-N(1)	89.6(2)
O(4)-Mn(2)-O(2)	169.9(2)	O(10)-Ni(1)-N(1)	90.0(2)
O(9)-Mn(2)-O(2)	92.6(2)	O(5)-Ni(1)-N(1)	92.9(2)

O(3)-Mn(2)-O(2)	78.8(2)	O(13)-Ni(1)-O(4)	91.8(2)
O(4)-Mn(2)-O(8)	97.3(2)	O(10)-Ni(1)-O(4)	88.4(2)
O(9)-Mn(2)-O(8)	93.4(2)	O(5)-Ni(1)-O(4)	176.0(2)
O(3)-Mn(2)-O(8)	89.7(2)	N(1)-Ni(1)-O(4)	89.9(2)
O(2)-Mn(2)-O(8)	89.8(2)	O(13)-Ni(1)-O(11)	95.8(2)
O(4)-Mn(2)-O(11)	78.5(2)	O(10)-Ni(1)-O(11)	84.6(2)
O(9)-Mn(2)-O(11)	85.4(2)	O(5)-Ni(1)-O(11)	96.2(2)
O(3)-Mn(2)-O(11)	92.1(2)	N(1)-Ni(1)-O(11)	169.3(2)
O(2)-Mn(2)-O(11)	94.6(2)	O(4)-Ni(1)-O(11)	80.7(2)

### 5. Πολυμεταλλικές πλειάδες Mn και Mn/Ni που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες τριγωνικές υπομονάδες

Πίνακας Π5-1: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [23]

Γωνίες Δεσμών			
O(5)-Mn(1)-O(6)	89.7(2)	O(11)-Mn(3)-O(14)	171.8(2)
O(5)-Mn(1)-O(9)	99.9(2)	O(12)-Mn(3)-O(14)	94.0(2)
O(6)-Mn(1)-O(9)	155.0(2)	O(13)-Mn(3)-O(14)	91.8(2)
O(5)-Mn(1)-O(8)	72.7(2)	O(11)-Mn(3)-O(17)	93.3(2)
O(6)-Mn(1)-O(8)	88.9(2)	O(12)-Mn(3)-O(17)	76.5(2)
O(9)-Mn(1)-O(8)	72.3(2)	O(13)-Mn(3)-O(17)	93.8(2)
O(5)-Mn(1)-O(7)	147.4(2)	O(14)-Mn(3)-O(17)	94.2(2)
O(6)-Mn(1)-O(7)	79.4(2)	O(11)-Mn(3)-O(15)	82.1(2)
O(9)-Mn(1)-O(7)	80.2(2)	O(12)-Mn(3)-O(15)	84.2(2)
O(8)-Mn(1)-O(7)	76.4(2)	O(13)-Mn(3)-O(15)	105.1(2)
O(5)-Mn(1)-Br(1)	102.94(8)	O(14)-Mn(3)-O(15)	89.8(2)
O(6)-Mn(1)-Br(1)	102.1(2)	O(17)-Mn(3)-O(15)	160.5(2)
O(9)-Mn(1)-Br(1)	98.11(8)	O(5)-Mn(4)-O(1)	96.3(2)
O(8)-Mn(1)-Br(1)	168.22(8)	O(5)-Mn(4)-O(8)	86.1(2)
O(7)-Mn(1)-Br(1)	109.40(9)	O(1)-Mn(4)-O(8)	173.9(2)
O(9)-Mn(2)-O(10)	96.1(2)	O(5)-Mn(4)-O(15)	168.8(2)
O(9)-Mn(2)-O(8)	86.0(2)	O(1)-Mn(4)-O(15)	82.4(2)
O(10)-Mn(2)-O(8)	168.0(2)	O(8)-Mn(4)-O(15)	94.2(2)
O(9)-Mn(2)-O(12)	169.8(2)	O(5)-Mn(4)-O(3)	96.0(2)
O(10)-Mn(2)-O(12)	84.3(2)	O(1)-Mn(4)-O(3)	90.3(2)
O(8)-Mn(2)-O(12)	95.8(2)	O(8)-Mn(4)-O(3)	95.0(2)
O(9)-Mn(2)-O(12)	110.3(2)	O(15)-Mn(4)-O(3)	95.1(2)
O(10)-Mn(2)-O(12)	91.8(2)	O(5)-Mn(4)-O(11)	90.9(2)
O(8)-Mn(2)-O(12)	76.5(2)	O(1)-Mn(4)-O(11)	95.8(2)



O(12)-Mn(2)-O(12)	79.9(2)	O(8)-Mn(4)-O(11)	78.6(2)
O(9)-Mn(2)-O(11)	95.6(2)	O(15)-Mn(4)-O(11)	78.3(2)
O(10)-Mn(2)-O(11)	110.9(2)	O(3)-Mn(4)-O(11)	170.3(2)
O(8)-Mn(2)-O(11)	80.6(2)	O(17)-Mn(5)-O(8)	166.2(2)
O(12)-Mn(2)-O(11)	74.9(2)	O(17)-Mn(5)-O(16)	92.5(2)
O(12)#1-Mn(2)-O(11)	143.7(2)	O(8)-Mn(5)-O(16)	99.1(2)
O(11)-Mn(3)-O(12)	84.5(2)	O(17)-Mn(5)-O(12)	83.0(2)
O(11)-Mn(3)-O(13)	91.0(2)	O(8)-Mn(5)-O(12)	84.7(2)
O(12)-Mn(3)-O(13)	169.0(2)	O(16)-Mn(5)-O(12)	173.2(2)
O(17)-Mn(5)-O(10)	92.2(2)	O(2)-Ni(1)-O(1)	92.2(2)
O(8)-Mn(5)-O(10)	91.0(2)	O(4)-Ni(1)-O(1)	87.1(2)
O(16)-Mn(5)-O(10)	108.5(2)	O(15)-Ni(1)-O(1)	74.8(2)
O(12)-Mn(5)-O(10)	76.9(2)	O(2)-Ni(1)-N(2)	90.6(2)
O(17)-Mn(5)-O(7)	89.7(2)	O(4)-Ni(1)-N(2)	91.0(2)
O(8)-Mn(5)-O(7)	83.0(2)	O(15)-Ni(1)-N(2)	95.9(2)
O(16)-Mn(5)-O(7)	89.8(2)	O(1)-Ni(1)-N(2)	170.4(2)
O(12)-Mn(5)-O(7)	85.1(2)	O(2)-Ni(1)-N(1)	89.3(2)
O(10)-Mn(5)-O(7)	161.5(2)	O(4)-Ni(1)-N(1)	85.0(2)
O(2)-Ni(1)-O(4)	174.0(2)	O(15)-Ni(1)-N(1)	174.6(2)
O(2)-Ni(1)-O(15)	93.7(2)	O(1)-Ni(1)-N(1)	100.5(2)
O(4)-Ni(1)-O(15)	92.0(2)	N(2)-Ni(1)-N(1)	88.6(2)

Πίνακας Π5-2: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [24]

Γωνίες Δεσμών			
O(1)-Mn(1)-O(5)	97.2(2)	O(1)-Mn(3)-O(2)	80.7 (2)
O(1)-Mn(1)-N(1)	172.1(2)	O(1)-Mn(3)-O(8)	98.3 (2)
O(5)-Mn(1)-N(1)	90.6(2)	O(1)-Mn(3)-O(11)	171.4(2)
O(1)-Mn(1)-N(2)	93.6(2)	O(2)-Mn(3)-O(11)	92.3(2)
O(5)-Mn(1)-N(2)	167.9(2)	O(8)-Mn(3)-O(11)	87.9(2)
N(1)-Mn(1)-N(2)	78.6(2)	O(1)-Mn(3)-O(6)	91.6(2)
O(1)-Mn(1)-O(7)	92.9(2)	O(2)-Mn(3)-O(6)	98.8(2)
O(5)-Mn(1)-O(7)	98.6(2)	O(8)-Mn(3)-O(6)	90.0(2)
N(1)-Mn(1)-O(7)	86.2(2)	O(11)-Mn(3)-O(6)	94.4(2)
N(2)-Mn(1)-O(7)	86.3(2)	O(1)-Mn(3)-O(3)	99.4(2)
O(1)-Mn(1)-O(14)	91.8(2)	O(2)-Mn(3)-O(3)	82.0(2)
O(5)-Mn(1)-O(14)	92.6(2)	O(8)-Mn(3)-O(3)	89.5(2)
N(1)-Mn(1)-O(14)	87.6(2)	O(11)-Mn(3)-O(3)	74.6(2)
N(2)-Mn(1)-O(14)	81.6(2)	O(6)-Mn(3)-O(3)	169.0(2)
O(7)-Mn(1)-O(14)	167.3(2)	O(12)-Mn(4)-O(3)	172.6(2)
O(2)-Mn(2)-O(1)	81.2(2)	O(12)-Mn(4)-O(11)	95.5(2)
O(2)-Mn(2)-O(13)	175.0(2)	O(3)-Mn(4)-O(11)	83.1(2)
O(1)-Mn(2)-O(13)	95.9(2)	O(12)-Mn(4)-O(2)	87.4(2)
O(2)-Mn(2)-O(10)	93.9(2)	O(3)-Mn(4)-O(2)	92.5(2)
O(1)-Mn(2)-O(10)	175.1(2)	O(11)-Mn(4)-O(2)	168.5(2)
O(13)-Mn(2)-O(10)	88.9(2)	O(12)-Mn(4)-O(9)	90.9(2)

O(2)-Mn(2)-O(4)	92.1(2)	O(3) -Mn(4)-O(9)	96.5(2)
O(1)-Mn(2)-O(4)	95.9(2)	O(11)-Mn(4)-O(9)	101.7(2)
O(13)-Mn(2)-O(4)	92.1(2)	O(2)-Mn(4)-O(9)	89.3(2)
O(10)-Mn(2)-O(4)	85.0(2)	O(12)-Mn(4)-O(3)	90.0(2)
O(2)-Mn(2)-O(12)	80.2(2)	O(3)-Mn(4)-O(3)	82.8(2)
O(1)-Mn(2)-O(12)	90.1(2)	O(11)-Mn(4)-O(3)	89.0(2)
O(13)-Mn(2)-O(12)	95.9(2)	O(2)-Mn(4)-O(3)	79.9(2)
O(10)-Mn(2)-O(12)	88.3(2)	O(9)-Mn(4)-O(3)	169.1(2)
O(4)-Mn(2)-O(12)	169.4(2)		

**6. Ομομεταλλικές  $Mnx$  και ετερομεταλλικές  $MnxMy$  ( $M= Co, Ni$ )  
πολυμεταλλικές πλειάδες χωρίς διολικό υποκαταστάτη**

**Πίνακας Π6-1:** Επιλεγμένες γωνίες ( $^\circ$ ) για την ένωση [25]

Γωνίες Δεσμών			
O(41)-Ni(1)-O(39)	98.0(2)	O(8)-Mn(11)-O(9)	97.0(2)
O(41)-Ni(1)-O(15)	96.7(2)	O(31)-Mn(2)-O(33)	97.8(2)
O(39)-Ni(1)-O(15)	98.8(2)	O(28)-Mn(2)-O(33)	90.6(2)
O(41)-Ni(1)-O(20)	166.8(2)	O(3)-Mn(2)-O(29)	85.6(2)
O(39)-Ni(1)-O(20)	92.1(2)	O(2)-Mn(2)-O(29)	85.7(2)
O(15)-Ni(1)-O(20)	90.0(2)	O(31)-Mn(2)-O(29)	90.7(2)
O(41)-Ni(1)-O(21)	87.2(2)	O(28)-Mn(2)-O(29)	88.6(2)
O(39)-Ni(1)-O(21)	89.6(2)	O(33)-Mn(2)-O(29)	171.4(2)
O(15)-Ni(1)-O(21)	170.1(2)	O(3)-Mn(3)-O(19)	175.8(2)
O(20)-Ni(1)-O(21)	84.4(2)	O(3)-Mn(3)-O(7)	99.3(2)
O(41)-Ni(1)-O(25)	90.8(2)	O(19)-Mn(3)-O(7)	79.0(2)
O(39)-Ni(1)-O(25)	170.6(2)	O(3)-Mn(3)-O(32)	92.1(2)
O(15)-Ni(1)-O(25)	76.9(2)	O(19)-Mn(3)-O(32)	89.4(2)
O(20)-Ni(1)-O(25)	79.6(2)	O(7)-Mn(3)-O(32)	168.0(2)
O(21)-Ni(1)-O(25)	94.0(2)	O(3)-Mn(3)-O(34)	93.5(2)
O(2)-Mn(1)-O(1)	99.3(2)	O(19)-Mn(3)-O(34)	90.4(2)
O(2)-Mn(1)-O(16)	177.4(2)	O(7)-Mn(3)-O(34)	89.6(2)
O(1)-Mn(1)-O(16)	79.3(2)	O(32)-Mn(3)-O(34)	93.4(2)
O(2)-Mn(1)-O(27)	93.3(2)	O(3)-Mn(3)-O(18)	90.7(2)
O(1)-Mn(1)-O(27)	164.4(2)	O(19)-Mn(3)-O(18)	85.5(2)
O(16)-Mn(1)-O(27)	87.7(2)	O(7)-Mn(3)-O(18)	89.9(2)
O(2)-Mn(1)-O(17)	94.0(2)	O(32)-Mn(3)-O(18)	86.2(2)
O(1)-Mn(1)-O(17)	97.3(2)	O(34)-Mn(3)-O(18)	175.8(2)
O(16)-Mn(1)-O(17)	88.2(2)	O(10)-Mn(4)-O(7)	99.6(2)
O(27)-Mn(1)-O(17)	91.0(2)	O(10)-Mn(4)-O(19)	178.5(2)
O(3)-Mn(2)-O(2)	84.6(2)	O(7)-Mn(4)-O(19)	78.9(2)

O(3)-Mn(2)-O(31)	94.5(2)	O(10)-Mn(4)-O(37)	91.8(2)
O(2)-Mn(2)-O(31)	176.3(2)	O(7)-Mn(4)-O(37)	168.5(2)
O(3)-Mn(2)-O(28)	174.1(2)	O(19)-Mn(4)-O(37)	89.7(2)
O(2)-Mn(2)-O(28)	95.7(2)	O(10)-Mn(4)-O(43)	94.5(2)
O(31)-Mn(2)-O(28)	84.8(2)	O(7)-Mn(4)-O(43)	89.9(2)
O(3)-Mn(2)-O(33)	95.3(2)	O(19)-Mn(4)-O(43)	85.6(2)
O(2)-Mn(2)-O(33)	85.9(2)	O(37)-Mn(4)-O(43)	88.1(2)
O(7)-Mn(4)-O(35)	87.5(2)	O(10)-Mn(4)-O(35)	93.9(2)
O(19)-Mn(4)-O(35)	85.9(2)	O(3)-Mn(7)-O(4)	92.0(2)
O(37)-Mn(4)-O(35)	92.8(2)	O(5)-Mn(7)-O(2)	175.6(2)
O(43)-Mn(4)-O(35)	171.5(2)	O(3)-Mn(7)-O(2)	83.5(2)
O(20)-Mn(5)-O(10)	171.5(2)	O(4)-Mn(7)-O(2)	92.0(2)
O(20)-Mn(5)-O(12)	93.5(2)	O(5)-Mn(7)-O(30)	93.0(2)
O(10)-Mn(5)-O(12)	80.7(2)	O(3)-Mn(7)-O(30)	92.6(2)
O(20)-Mn(5)-O(36)	90.8(2)	O(4)-Mn(7)-O(30)	174.6(2)
O(10)-Mn(5)-O(36)	96.3(2)	O(2)-Mn(7)-O(30)	91.3(2)
O(12)-Mn(5)-O(36)	100.4(2)	O(5)-Mn(7)-O(23)	92.3(2)
O(20)-Mn(5)-O(38)	90.9(2)	O(3)-Mn(7)-O(23)	170.2(2)
O(10)-Mn(5)-O(38)	93.2(2)	O(4)-Mn(7)-O(23)	83.2(2)
O(12)-Mn(5)-O(38)	164.4(2)	O(2)-Mn(7)-O(23)	88.1(2)
O(36)-Mn(5)-O(38)	94.5(2)	O(30)-Mn(7)-O(23)	92.7(2)
O(20)-Mn(5)-O(25)	81.8(2)	O(14)-Mn(8)-O(1)	96.9(2)
O(10)-Mn(5)-O(25)	91.0(2)	O(14)-Mn(8)-O(13)	84.9(2)
O(12)-Mn(5)-O(25)	78.4(2)	O(1)-Mn(8)-O(13)	92.1(2)
O(36)-Mn(5)-O(25)	172.4(2)	O(14)-Mn(8)-O(23)	95.8(2)
O(38)-Mn(5)-O(25)	87.5(2)	O(1)-Mn(8)-O(23)	92.3(2)
O(15)-Mn(6)-O(1)	100.1(2)	O(13)-Mn(8)-O(23)	175.5(2)
O(15)-Mn(6)-O(16)	174.2(2)	O(14)-Mn(8)-O(6)	92.6(2)
O(1)-Mn(6)-O(16)	77.1(2)	O(1)-Mn(8)-O(6)	169.0(2)
O(15)-Mn(6)-O(40)	94.5(2)	O(13)-Mn(8)-O(6)	83.2(2)
O(1)-Mn(6)-O(40)	165.4(2)	O(23)-Mn(8)-O(6)	92.3(2)
O(16)-Mn(6)-O(40)	88.3(2)	O(14)-Mn(8)-O(4)	173.0(2)
O(15)-Mn(6)-O(42)	95.3(2)	O(1)-Mn(8)-O(4)	90.0(2)
O(1)-Mn(6)-O(42)	86.6(2)	O(13)-Mn(8)-O(4)	96.1(2)
O(16)-Mn(6)-O(42)	89.6(2)	O(23)-Mn(8)-O(4)	82.7(2)
O(40)-Mn(6)-O(42)	93.0(2)	O(6)-Mn(8)-O(4)	80.7(2)
O(15)-Mn(6)-O(22)	88.0(2)	O(5)-Mn(9)-O(7)	93.7(2)
O(1)-Mn(6)-O(22)	93.8(2)	O(5)-Mn(9)-O(4)	84.1(2)
O(16)-Mn(6)-O(22)	87.2(2)	O(7)-Mn(9)-O(4)	94.0(2)
O(40)-Mn(6)-O(22)	85.8(2)	O(5)-Mn(9)-O(24)	96.8(2)
O(42)-Mn(6)-O(22)	176.6(2)	O(7)-Mn(9)-O(24)	91.3(2)
O(5)-Mn(7)-O(3)	95.7(2)	O(4)-Mn(9)-O(24)	174.5(2)
O(5)-Mn(7)-O(4)	83.7(2)	O(5)-Mn(9)-O(6)	93.5(2)
O(4)-Mn(9)-O(6)	82.8(2)	O(7)-Mn(9)-O(6)	171.8(2)
O(24)-Mn(9)-O(6)	91.8(2)	O(6)-Mn(11)-O(9)	178.6(2)

O(5)-Mn(9)-O(8)	174.1(2)	O(9)-Mn(11)-O(9)	84.0(2)
O(7)-Mn(9)-O(8)	92.1(2)	O(11)-Mn(11)-O(9)	82.4(2)
O(4)-Mn(9)-O(8)	96.9(2)	O(8)-Mn(11)-O(13)	97.9(2)
O(24)-Mn(9)-O(8)	81.7(2)	O(6)-Mn(11)-O(13)	83.9(2)
O(6)-Mn(9)-O(8)	80.8(2)	O(9)-Mn(11)-O(13)	178.6(2)
O(12)-Mn(10)-O(11)	84.6(2)	O(11)-Mn(11)-O(13)	82.9(2)
O(12)-Mn(10)-O(9)	97.3(2)	O(9)-Mn(11)-O(13)	95.4(2)
O(10)-Mn(10)-O(9)	176.9(2)	O(14)-Mn(12)-O(15)	94.9(2)
O(11)-Mn(10)-O(9)	83.2(2)	O(14)-Mn(12)-O(13)	84.4(2)
O(12)-Mn(10)-O(8)	179.6(2)	O(15)-Mn(12)-O(13)	96.7(2)
O(10)-Mn(10)-O(8)	95.0(2)	O(14)-Mn(12)-O(25)	95.9(2)
O(11)-Mn(10)-O(8)	95.3(2)	O(15)-Mn(12)-O(25)	86.8(2)
O(9)-Mn(10)-O(8)	82.3(2)	O(13)-Mn(12)-O(25)	176.4(2)
O(12)-Mn(10)-O(24)	97.6(2)	O(14)-Mn(12)-O(11)	93.0(2)
O(11)-Mn(10)-O(24)	175.4(2)	O(15)-Mn(12)-O(11)	171.9(2)
O(9)-Mn(10)-O(24)	92.4(2)	O(13)-Mn(12)-O(11)	82.2(2)
O(8)-Mn(10)-O(24)	82.5(2)	O(25)-Mn(12)-O(11)	94.2(2)
O(8)-Mn(11)-O(6)	84.4(2)	O(14)-Mn(12)-O(12)	172.2(2)
O(8)-Mn(11)-O(9)	83.5(2)	O(15)-Mn(12)-O(12)	92.8(2)
O(6)-Mn(11)-O(9)	96.7(2)	O(13)-Mn(12)-O(12)	93.6(2)
O(8)-Mn(11)-O(11)	179.0(2)	O(25)-Mn(12)-O(12)	85.6(2)
O(6)-Mn(11)-O(11)	96.3(2)	O(11)-Mn(12)-O(12)	79.2(2)
O(9)-Mn(11)-O(11)	95.7(2)		

Πίνακας Π6-2: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [26]

Γωνίες Δεσμών			
O(1)-Mn(1)-O(3)	84.6(2)	O(5)-Mn(3)-O(16)	95.2(2)
O(1)-Mn(1)-O(2)	90.6(2)	O(2)-Mn(3)-O(16)	94.1(2)
O(3)-Mn(1)-O(2)	84.3(2)	O(3)-Mn(3)-O(16)	173.5(2)
O(1)-Mn(1)-O(11)	94.5(2)	O(5)-Mn(3)-O(15)	96.7(2)
O(3)-Mn(1)-O(11)	178.5(2)	O(2)-Mn(3)-O(15)	90.8(2)
O(2)-Mn(1)-O(11)	94.6(2)	O(3)-Mn(3)-O(15)	85.8(2)
O(1)-Mn(1)-O(12)	91.7(2)	O(16)-Mn(3)-O(15)	89.1(2)
O(3)-Mn(1)-O(12)	91.2(2)	O(5)-Mn(3)-Cl(1)	91.1(2)
O(2)-Mn(1)-O(12)	174.8(2)	O(2)-Mn(3)-Cl(1)	80.6(2)
O(11)-Mn(1)-O(12)	89.9(2)	O(3)-Mn(3)-Cl(1)	87.9(2)
O(1)-Mn(1)-O(14)	176.8(2)	O(16)-Mn(3)-Cl(1)	96.5(2)
O(3)-Mn(1)-O(14)	93.2(2)	O(15)-Mn(3)-Cl(1)	169.98(9)
O(2)-Mn(1)-O(14)	91.5(2)	O(5)-Mn(4)-O(17)	94.8(2)
O(11)-Mn(1)-O(14)	87.8(2)	O(5)-Mn(4)-O(19)	92.1(2)
O(12)-Mn(1)-O(14)	86.0(2)	O(17)-Mn(4)-O(19)	89.7(2)
O(4)-Mn(2)-O(1)	167.9(2)	O(5)-Mn(4)-O(9)	93.6(2)
O(4)-Mn(2)-O(3)	89.9(2)	O(17)-Mn(4)-O(9)	84.9(2)
O(1)-Mn(2)-O(3)	81.8(2)	O(19)-Mn(4)-O(9)	172.4(2)
O(4)-Mn(2)-O(21)	94.6(2)	O(5)-Mn(4)-Mn(5)	41.84(9)

O(1)-Mn(2)-O(21)	94.0(2)	O(17)-Mn(4)-Mn(5)	135.6(2)
O(3)-Mn(2)-O(21)	175.3(2)	O(19)-Mn(4)-Mn(5)	84.2(2)
O(4)-Mn(2)-O(13)	98.3(2)	O(9)-Mn(4)-Mn(5)	103.4(2)
O(1)-Mn(2)-O(13)	89.9(2)	O(4)-Mn(5)-O(5)	100.5(2)
O(3)-Mn(2)-O(13)	85.8(2)	O(4)-Mn(5)-O(18)	92.3(2)
O(21)-Mn(2)-O(13)	92.3(2)	O(5)-Mn(5)-O(18)	90.0(2)
O(4)-Mn(2)-Cl(1)	88.7(2)	O(4)-Mn(5)-O(8)	86.7(2)
O(1)-Mn(2)-Cl(1)	82.2(2)	O(5)-Mn(5)-O(8)	91.0(2)
O(3)-Mn(2)-Cl(1)	87.5(2)	O(18)-Mn(5)-O(8)	178.7(2)
O(21)-Mn(2)-Cl(1)	93.9(2)	O(4)-Mn(5)-Mn(4)	140.07(9)
O(13)-Mn(2)-Cl(1)	170.27(9)	O(4)-Mn(6)-O(4)	81.9(2)
O(5)-Mn(3)-O(2)	168.1(2)	O(4)-Mn(6)-O(20)	94.9(2)
O(5)-Mn(3)-O(3)	89.5(2)	O(4)-Mn(6)-O(20)	176.5(2)
O(2)-Mn(3)-O(3)	81.8(2)	O(20)-Mn(6)-O(20)	88.3(2)
O(4)-Mn(6)-O(6)	92.2(2)	N(2)-Ni(1)-N(1)	95.2(2)
O(20)-Mn(6)-O(6)	86.4(2)	O(10)-Ni(1)-O(2)	88.2(2)
O(4)-Mn(6)-O(7)	95.8(2)	O(1)-Ni(1)-O(2)	77.8(2)
O(6)-Mn(6)-O(7)	169.4(2)	N(2)-Ni(1)-O(2)	95.4(2)
O(20)-Mn(6)-O(7)	86.0(2)	N(1)-Ni(1)-O(2)	169.3(2)
O(10)-Ni(1)-O(1)	91.0(2)	O(10)-Ni(1)-Cl(1)	171.7(2)
O(10)-Ni(1)-N(2)	88.0(2)	O(1)-Ni(1)-Cl(1)	86.65(9)
O(1)-Ni(1)-N(2)	173.2(2)	N(2)-Ni(1)-Cl(1)	93.4(2)
O(10)-Ni(1)-N(1)	90.3(2)	N(1)-Ni(1)-Cl(1)	97.8(2)
O(1)-Ni(1)-N(1)	91.6(2)	O(2)-Ni(1)-Cl(1)	83.49(9)

Πίνακας Π6-3: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [27]

Γωνίες Δεσμών			
O(1)-Mn(1)-O(2)	85.6(2)	O(5)-Mn(3)-O(20)	94.1(2)
O(1)-Mn(1)-O(3)	85.8(3)	O(1)-Mn(3)-O(20)	176.6(2)
O(2)-Mn(1)-O(3)	86.9(2)	O(3)-Mn(3)-O(20)	95.5(2)
O(1)-Mn(1)-O(18)	94.7(2)	O(5)-Mn(3)-O(17)	101.7(2)
O(2)-Mn(1)-O(18)	179.0(2)	O(1)-Mn(3)-O(17)	88.7(2)
O(3)-Mn(1)-O(18)	92.2(2)	O(3)-Mn(3)-O(17)	85.5(2)
O(1)-Mn(1)-O(13)	174.7(2)	O(20)-Mn(3)-O(17)	89.6(2)
O(2)-Mn(1)-O(13)	89.9(2)	O(5)-Mn(3)-O(4)	98.3(2)
O(3)-Mn(1)-O(13)	91.1(2)	O(1)-Mn(3)-O(4)	81.0(2)
O(18)-Mn(1)-O(13)	89.7(2)	O(3)-Mn(3)-O(4)	73.1(2)
O(1)-Mn(1)-O(16)	91.2(2)	O(20)-Mn(3)-O(4)	99.9(2)
O(2)-Mn(1)-O(16)	91.4(2)	O(17)-Mn(3)-O(4)	157.2(2)
O(3)-Mn(1)-O(16)	176.7(2)	O(7)-Mn(4)-O(6)	81.9(2)
O(18)-Mn(1)-O(16)	89.5(2)	O(7)-Mn(4)-O(22)	176.0(2)
O(13)-Mn(1)-O(16)	91.8(2)	O(6)-Mn(4)-O(22)	96.4(2)
O(6)-Mn(2)-O(2)	169.3(2)	O(7)-Mn(4)-O(23)	95.2(2)
O(6)-Mn(2)-O(1)	91.8(2)	O(6)-Mn(4)-O(23)	176.1(2)
O(2)-Mn(2)-O(1)	81.6(2)	O(22)-Mn(4)-O(23)	86.7(2)

O(6)-Mn(2)-O(21)	94.7(2)	O(7)-Mn(4)-O(34)	96.6(2)
O(2)-Mn(2)-O(21)	91.8(2)	O(6)-Mn(4)-O(34)	86.0(2)
O(1)-Mn(2)-O(21)	173.3(2)	O(22)-Mn(4)-O(34)	86.8(2)
O(6)-Mn(2)-O(4)	94.4(2)	O(23)-Mn(4)-O(34)	91.7(2)
O(2)-Mn(2)-O(4)	76.4(2)	O(7)-Mn(4)-O(35)	91.6(2)
O(1)-Mn(2)-O(4)	81.9(2)	O(6)-Mn(4)-O(35)	90.6(2)
O(21)-Mn(2)-O(4)	95.9(2)	O(22)-Mn(4)-O(35)	84.8(2)
O(6)-Mn(2)-O(15)	98.9(2)	O(23)-Mn(4)-O(35)	92.2(2)
O(2)-Mn(2)-O(15)	88.7(2)	O(34)-Mn(4)-O(35)	170.5(2)
O(1)-Mn(2)-O(15)	83.1(2)	O(5)-Mn(5)-O(8)	80.4(2)
O(21)-Mn(2)-O(15)	97.6(2)	O(5)-Mn(5)-O(6)	97.8(2)
O(4)-Mn(2)-O(15)	160.2(2)	O(8)-Mn(5)-O(6)	160.5(2)
O(5)-Mn(3)-O(1)	89.0(2)	O(5)-Mn(5)-O(7)	163.8(2)
O(5)-Mn(3)-O(3)	168.1(2)	O(8)-Mn(5)-O(7)	96.7(2)
O(1)-Mn(3)-O(3)	81.6(2)	O(6)-Mn(5)-O(7)	79.6(2)
O(5)-Mn(5)-N(3)	95.6(2)	O(9)-Mn(8)-O(25)	173.2(2)
O(8)-Mn(5)-N(3)	100.0(2)	O(8)-Mn(8)-O(12)	169.2(2)
O(6)-Mn(5)-N(3)	99.5(2)	O(9)-Mn(8)-O(12)	81.8(2)
O(7)-Mn(5)-N(3)	100.7(2)	O(25)-Mn(8)-O(12)	92.5(2)
O(5)-Mn(6)-O(8)	81.8(2)	O(8)-Mn(8)-O(32)	97.8(2)
O(5)-Mn(6)-O(19)	95.4(2)	O(9)-Mn(8)-O(32)	82.5(2)
O(8)-Mn(6)-O(19)	175.6(2)	O(25)-Mn(8)-O(32)	93.7(2)
O(5)-Mn(6)-O(26)	173.6(2)	O(12)-Mn(8)-O(32)	88.6(2)
O(8)-Mn(6)-O(26)	94.7(2)	O(8)-Mn(8)-O(11)	96.5(2)
O(19)-Mn(6)-O(26)	88.3(2)	O(9)-Mn(8)-O(11)	83.5(2)
O(5)-Mn(6)-O(33)	97.5(2)	O(25)-Mn(8)-O(11)	98.7(2)
O(8)-Mn(6)-O(33)	89.1(2)	O(12)-Mn(8)-O(11)	75.3(2)
O(19)-Mn(6)-O(33)	87.8(2)	O(32)-Mn(8)-O(11)	159.9(2)
O(26)-Mn(6)-O(33)	87.9(2)	O(9)-Mn(9)-O(10)	85.4(2)
O(5)-Mn(6)-O(36)	90.6(2)	O(9)-Mn(9)-O(12)	85.3(2)
O(8)-Mn(6)-O(36)	96.1(2)	O(10)-Mn(9)-O(12)	87.0(2)
O(19)-Mn(6)-O(36)	87.3(2)	O(9)-Mn(9)-O(28)	95.0(2)
O(26)-Mn(6)-O(36)	84.3(2)	O(10)-Mn(9)-O(28)	92.4(2)
O(33)-Mn(6)-O(36)	170.9(2)	O(12)-Mn(9)-O(28)	179.4(2)
O(7)-Mn(7)-O(9)	87.9(2)	O(9)-Mn(9)-O(31)	91.3(2)
O(7)-Mn(7)-O(24)	94.8(2)	O(10)-Mn(9)-O(31)	176.7(2)
O(9)-Mn(7)-O(24)	176.2(2)	O(12)-Mn(9)-O(31)	92.3(2)
O(7)-Mn(7)-O(10)	168.3(2)	O(28)-Mn(9)-O(31)	88.3(2)
O(9)-Mn(7)-O(10)	81.9(2)	O(9)-Mn(9)-O(29)	175.9(2)
O(24)-Mn(7)-O(10)	95.7(2)	O(10)-Mn(9)-O(29)	91.6(2)
O(7)-Mn(7)-O(27)	99.0(2)	O(12)-Mn(9)-O(29)	91.7(2)
O(9)-Mn(7)-O(27)	88.9(2)	O(28)-Mn(9)-O(29)	88.0(2)
O(24)-Mn(7)-O(27)	88.1(2)	O(31)-Mn(9)-O(29)	91.7(2)
O(10)-Mn(7)-O(27)	86.6(2)	O(4)-Mn(10)-O(2)	84.4(2)
O(7)-Mn(7)-O(11)	100.6(2)	O(4)-Mn(10)-O(3)	82.7(2)

O(9)-Mn(7)-O(11)	81.5(2)	O(2)-Mn(10)-O(3)	84.2(2)
O(24)-Mn(7)-O(11)	100.6(2)	O(4)-Mn(10)-O(14)	170.2(2)
O(10)-Mn(7)-O(11)	72.3(2)	O(2)-Mn(10)-O(14)	89.2(2)
O(27)-Mn(7)-O(11)	157.8(2)	O(3)-Mn(10)-O(14)	89.2(2)
O(8)-Mn(8)-O(9)	90.4(2)	O(4)-Mn(10)-N(2)	96.0(2)
O(8)-Mn(8)-O(25)	95.8(2)	O(2)-Mn(10)-N(2)	91.2(2)
O(3)-Mn(10)-N(2)	175.3(2)	O(10)-Mn(11)-O(11)	83.2(2)
O(14)-Mn(10)-N(2)	91.6(2)	O(30)-Mn(11)-O(11)	171.4(2)
O(4)-Mn(10)-N(1)	96.1(2)	O(12)-Mn(11)-N(4)	90.5(2)
O(2)-Mn(10)-N(1)	178.8(2)	O(10)-Mn(11)-N(4)	174.8(2)
O(3)-Mn(10)-N(1)	94.8(2)	O(30)-Mn(11)-N(4)	89.6(2)
O(14)-Mn(10)-N(1)	90.2(2)	O(11)-Mn(11)-N(4)	97.3(2)
N(2)-Mn(10)-N(1)	89.9(2)	O(12)-Mn(11)-N(5)	177.2(2)
O(12)-Mn(11)-O(10)	84.4(2)	O(10)-Mn(11)-N(5)	93.7(2)
O(12)-Mn(11)-O(30)	90.4(2)	O(30)-Mn(11)-N(5)	87.5(2)
O(10)-Mn(11)-O(30)	89.5(2)	O(11)-Mn(11)-N(5)	97.5(2)
O(12)-Mn(11)-O(11)	84.3(2)	N(4)-Mn(11)-N(5)	91.5(2)

Πίνακας Π6-4: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [28]-1.5CH<sub>3</sub>OH

Γωνίες Δεσμών			
O(8)-Ni(1)-O(5)	86.5(2)	O(5)-Mn(1)-O(1)	93.3(2)
O(8)-Ni(1)-N(1)	90.2(2)	O(5)-Mn(1)-O(3)	176.1(2)
O(5)-Ni(1)-N(1)	175.2(2)	O(1)-Mn(1)-O(3)	86.3(2)
O(8)-Ni(1)-N(2)	90.1(2)	O(5)-Mn(1)-O(9)	90.5(2)
O(5)-Ni(1)-N(2)	92.7(2)	O(1)-Mn(1)-O(9)	163.5(2)
N(1)-Ni(1)-N(2)	90.8(2)	O(3)-Mn(1)-O(9)	91.0(2)
O(8)-Ni(1)-O(2)	88.3(2)	O(5)-Mn(1)-O(2)	82.4(2)
O(5)-Ni(1)-O(2)	82.4(2)	O(1)-Mn(1)-O(2)	76.7(2)
N(1)-Ni(1)-O(2)	94.0(2)	O(3)-Mn(1)-O(2)	101.2(2)
N(2)-Ni(1)-O(2)	174.9(2)	O(9)-Mn(1)-O(2)	87.9(2)
O(8)-Ni(1)-Cl(1)	172.9(2)	O(5)-Mn(1)-Cl(2)	91.9(2)
O(5)-Ni(1)-Cl(1)	90.1(2)	O(1)-Mn(1)-Cl(2)	105.9(2)
N(1)-Ni(1)-Cl(1)	92.7(2)	O(3)-Mn(1)-Cl(2)	84.5(2)
N(2)-Ni(1)-Cl(1)	96.3(2)	O(9)-Mn(1)-Cl(2)	90.0(2)
O(2)-Ni(1)-Cl(1)	85.0(2)	O(2)-Mn(1)-Cl(2)	173.9(2)
O(8)-Ni(1)-Mn(1)	76.8(2)	O(5)-Mn(1)-Mn(3)	85.3(2)
O(5)-Ni(1)-Mn(1)	36.0(2)	O(1)-Mn(1)-Mn(3)	37.4(2)
N(1)-Ni(1)-Mn(1)	139.7(2)	O(3)-Mn(1)-Mn(3)	96.6(2)
N(2)-Ni(1)-Mn(1)	126.6(2)	O(9)-Mn(1)-Mn(3)	127.3(2)
O(2)-Ni(1)-Mn(1)	48.3(2)	O(2)-Mn(1)-Mn(3)	39.4(2)
Cl(1)-Ni(1)-Mn(1)	96.84(5)	Cl(2)-Mn(1)-Mn(3)	142.58(6)
O(6)-Ni(2)-O(10)	86.5(2)	O(5)-Mn(1)-Mn(2)	129.5(2)
O(6)-Ni(2)-N(4)	92.0(2)	O(1)-Mn(1)-Mn(2)	36.9(2)
O(10)-Ni(2)-N(4)	89.7(2)	O(3)-Mn(1)-Mn(2)	49.6(2)
O(6)-Ni(2)-N(3)	173.2(2)	O(9)-Mn(1)-Mn(2)	139.2(2)

O(10)-Ni(2)-N(3)	88.3(2)	O(2)-Mn(1)-Mn(2)	90.2(2)
N(4)-Ni(2)-N(3)	92.5(2)	Cl(2)-Mn(1)-Mn(2)	95.14(5)
O(6)-Ni(2)-O(3)	83.0(2)	Mn(3)-Mn(1)-Mn(2)	60.17(3)
O(10)-Ni(2)-O(3)	89.2(2)	O(5)-Mn(1)-Ni(1)	40.3(2)
N(4)-Ni(2)-O(3)	174.9(2)	O(1)-Mn(1)-Ni(1)	93.4(2)
N(3)-Ni(2)-O(3)	92.5(2)	O(3)-Mn(1)-Ni(1)	143.6(2)
O(6)-Ni(2)-Cl(2)	91.3(2)	O(9)-Mn(1)-Ni(1)	79.2(2)
O(10)-Ni(2)-Cl(2)	174.5(2)	O(2)-Mn(1)-Ni(1)	44.0(2)
N(4)-Ni(2)-Cl(2)	95.4(2)	Cl(2)-Mn(1)-Ni(1)	129.92(5)
N(3)-Ni(2)-Cl(2)	93.4(2)	Mn(3)-Mn(1)-Ni(1)	64.34(3)
O(3)-Ni(2)-Cl(2)	85.6(2)	Mn(2)-Mn(1)-Ni(1)	124.46(4)
O(6)-Ni(2)-Mn(2)	35.9(2)	O(6)-Mn(2)-O(1)	93.1(2)
O(10)-Ni(2)-Mn(2)	76.3(2)	O(6)-Mn(2)-O(4)	177.7(2)
N(4)-Ni(2)-Mn(2)	125.6(2)	O(1)-Mn(2)-O(4)	86.3(2)
N(3)-Ni(2)-Mn(2)	138.1(2)	O(6)-Mn(2)-O(11)	91.5(2)
O(3)-Ni(2)-Mn(2)	49.3(12)	O(1)-Mn(2)-O(11)	162.2(2)
Cl(2)-Ni(2)-Mn(2)	99.0(5)	O(4)-Mn(2)-O(11)	89.8(2)
O(7)-Ni(3)-O(12)	86.3(2)	O(6)-Mn(2)-O(3)	81.3(2)
O(7)-Ni(3)-N(5)	174.9(2)	O(1)-Mn(2)-O(3)	75.7(2)
O(12)-Ni(3)-N(5)	88.8(2)	O(4)-Mn(2)-O(3)	100.7(2)
O(7)-Ni(3)-N(6)	89.8(2)	O(11)-Mn(2)-O(3)	88.1(2)
O(12)-Ni(3)-N(6)	92.7(2)	O(6)-Mn(2)-Cl(3)	93.3(2)
N(5)-Ni(3)-N(6)	91.6(2)	O(1)-Mn(2)-Cl(3)	103.2(2)
O(7)-Ni(3)-O(4)	82.2(2)	O(4)-Mn(2)-Cl(3)	84.7(2)
O(12)-Ni(3)-O(4)	87.3(2)	O(11)-Mn(2)-Cl(3)	93.7(2)
N(5)-Ni(3)-O(4)	96.4(2)	O(3)-Mn(2)-Cl(3)	174.3(2)
N(6)-Ni(3)-O(4)	172.0(2)	O(7)-Ni(3)-Mn(3)	35.0(2)
O(7)-Ni(3)-Cl(3)	90.4(2)	O(12)-Ni(3)-Mn(3)	76.2(2)
O(12)-Ni(3)-Cl(3)	170.6(2)	N(5)-Ni(3)-Mn(3)	142.1(2)
N(5)-Ni(3)-Cl(3)	94.4(2)	N(6)-Ni(3)-Mn(3)	123.2(2)
N(6)-Ni(3)-Cl(3)	96.1(2)	O(4)-Ni(3)-Mn(3)	49.0(2)
O(4)-Ni(3)-Cl(3)	83.5(2)	Cl(3)-Ni(3)-Mn(3)	96.02(5)

Πίνακας Π6-5: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [29]

Γωνίες Δεσμών			
O(4)-Ni(1)-N(3)	92.6(2)	O(5)-Ni(3)-O(6)	92.1(2)
O(4)-Ni(1)-O(2)	89.7(2)	O(5)-Ni(3)-N(2)	94.0(2)
N(3)-Ni(1)-O(2)	93.7(2)	O(6)-Ni(3)-N(2)	88.6(2)
O(4)-Ni(1)-O(3)	90.9(2)	O(5)-Ni(3)-O(2)	93.2(2)
N(3)-Ni(1)-O(3)	176.0(2)	O(6)-Ni(3)-O(2)	170.6(2)
O(2)-Ni(1)-O(3)	84.2(2)	N(2)-Ni(3)-O(2)	98.9(2)
O(4)-Ni(1)-N(4)	91.3(2)	O(5)-Ni(3)-O(1)	168.4(2)
N(3)-Ni(1)-N(4)	89.7(2)	O(6)-Ni(3)-O(1)	94.9(2)
O(2)-Ni(1)-N(4)	176.4(2)	N(2)-Ni(3)-O(1)	95.5(2)
O(3)-Ni(1)-N(4)	92.4(2)	O(2)-Ni(3)-O(1)	78.7(2)



O(4)-Ni(1)-Cl(1)	171.6(2)	O(5)-Ni(3)-O(3)	91.7(2)
N(3)-Ni(1)-Cl(1)	94.2(2)	O(6)-Ni(3)-O(3)	88.5(2)
O(2)-Ni(1)-Cl(1)	84.9(2)	N(2)-Ni(3)-O(3)	173.7(2)
O(3)-Ni(1)-Cl(1)	82.2(2)	O(2)-Ni(3)-O(3)	83.5(2)
N(4)-Ni(1)-Cl(1)	93.78(17)	O(1)-Ni(3)-O(3)	79.2(2)
O(2)-Ni(2)-O(9)	99.79(17)	O(1)-Mn(1)-O(1)	82.9(2)
O(2)-Ni(2)-N(1)	95.8(2)	O(1)-Mn(1)-O(8)	96.4(2)
O(9)-Ni(2)-N(1)	89.4(2)	O(1)-Mn(1)-O(8)	177.3(2)
O(2)-Ni(2)-O(1)	79.70(15)	O(1)-Mn(1)-O(3)	170.6(2)
O(9)-Ni(2)-O(1)	88.74(16)	O(1)-Mn(1)-O(3)	88.7(2)
N(1)-Ni(2)-O(1)	174.78(19)	O(8)-Mn(1)-O(3)	92.2(2)
O(2)-Ni(2)-O(7)	160.93(15)	O(1)-Mn(1)-O(7)	85.7(2)
O(9)-Ni(2)-O(7)	86.08(17)	O(1)-Mn(1)-O(7)	94.4(2)
N(1)-Ni(2)-O(7)	102.41(19)	O(8)-Mn(1)-O(7)	88.1(2)
O(1)-Ni(2)-O(7)	82.33(15)	O(3)-Mn(1)-O(7)	90.8(2)
O(2)-Ni(2)-Cl(1)	86.70(12)	O(1)-Mn(1)-Cl(1)	104.3(2)
O(9)-Ni(2)-Cl(1)	171.68(14)	O(1)-Mn(1)-Cl(1)	84.9(2)
N(1)-Ni(2)-Cl(1)	95.16(17)	O(8)-Mn(1)-Cl(1)	92.8(2)
O(1)-Ni(2)-Cl(1)	87.31(11)	O(3)-Mn(1)-Cl(1)	79.1(2)
O(7)-Ni(2)-Cl(1)	86.14(12)	O(7)-Mn(1)-Cl(1)	169.9(2)

Πίνακας Π6-6: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [30]

Γωνίες Δεσμών			
O(8)-Ni(1)-O(3)	93.89(12)	O(2)-Ni(2)-Br(1)	90.82(8)
O(8)-Ni(1)-O(1)	92.21(12)	O(6)-Ni(2)-Br(1)	86.83(8)
O(3)-Ni(1)-O(1)	82.68(11)	O(9)-Ni(3)-N(2)	90.03(14)
O(8)-Ni(1)-N(3)	89.82(14)	O(9)-Ni(3)-O(1)	93.31(11)
O(3)-Ni(1)-N(3)	91.29(13)	N(2)-Ni(3)-O(1)	102.47(13)
O(1)-Ni(1)-N(3)	173.75(13)	O(9)-Ni(3)-O(7)	92.25(11)
O(8)-Ni(1)-N(4)	89.02(13)	N(2)-Ni(3)-O(7)	86.87(13)
O(3)-Ni(1)-N(4)	177.10(13)	O(1)-Ni(3)-O(7)	169.12(12)
O(1)-Ni(1)-N(4)	97.17(13)	O(9)-Ni(3)-O(2)	170.95(12)
N(3)-Ni(1)-N(4)	88.76(15)	N(2)-Ni(3)-O(2)	97.00(13)
O(8)-Ni(1)-Br(1)	174.39(9)	O(1)-Ni(3)-O(2)	79.64(10)
O(3)-Ni(1)-Br(1)	82.73(8)	O(7)-Ni(3)-O(2)	93.82(11)
O(1)-Ni(1)-Br(1)	82.94(8)	O(9)-Ni(3)-O(3)	95.60(12)
N(3)-Ni(1)-Br(1)	94.71(11)	N(2)-Ni(3)-O(3)	172.98(13)
N(4)-Ni(1)-Br(1)	94.37(10)	O(1)-Ni(3)-O(3)	81.44(11)
O(1)-Ni(2)-O(4)	100.29(12)	O(7)-Ni(3)-O(3)	88.71(11)
O(1)-Ni(2)-N(1)	98.71(13)	O(2)-Ni(3)-O(3)	77.84(11)
O(4)-Ni(2)-N(1)	86.63(14)	O(2)-Mn(1)-O(2)	82.72(12)
O(1)-Ni(2)-O(2)	81.06(10)	O(2)-Mn(1)-O(3)	169.40(12)
O(4)-Ni(2)-O(2)	87.93(11)	O(2)-Mn(1)-O(3)	87.19(12)
N(1)-Ni(2)-O(2)	174.42(13)	O(2)-Mn(1)-O(5)	96.06(12)
O(1)-Ni(2)-O(6)	160.49(11)	O(2)-Mn(1)-O(5)	175.27(13)

O(4)-Ni(2)-O(6)	87.61(12)	O(3)-Mn(1)-O(5)	94.26(12)
N(1)-Ni(2)-O(6)	99.55(12)	O(2)-Mn(1)-O(6)	85.44(11)
O(2)-Ni(2)-O(6)	81.44(10)	O(2)-Mn(1)-O(6)	95.92(11)
O(1)-Ni(2)-Br(1)	84.88(9)	O(3)-Mn(1)-O(6)	92.41(11)
O(4)-Ni(2)-Br(1)	174.42(9)	O(5)-Mn(1)-O(6)	88.53(12)
N(1)-Ni(2)-Br(1)	94.71(11)	O(2)-Ni(2)-Br(1)	90.82(8)
O(8)-Ni(1)-O(3)	93.89(12)	O(6)-Ni(2)-Br(1)	86.83(8)
O(8)-Ni(1)-O(1)	92.21(12)		

Πίνακας Π6-7: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [31]·3CH<sub>3</sub>CN

Γωνίες Δεσμών			
O(2)-Ni(1)-O(5)	90.0(2)	O(3)-Mn(1)-O(3)	84.1(2)
O(2)-Ni(1)-N(2)	177.1(2)	O(3)-Mn(1)-O(8)	97.7(2)
O(5)-Ni(1)-N(2)	92.8(2)	O(3)-Mn(1)-O(8)	175.7(2)
O(2)-Ni(1)-O(1)	83.9(2)	O(3)-Mn(1)-O(2)	169.0(2)
O(5)-Ni(1)-O(1)	91.6(2)	O(3)-Mn(1)-O(2)	87.0(2)
N(2)-Ni(1)-O(1)	95.1(2)	O(8)-Mn(1)-O(2)	91.7(2)
O(2)-Ni(1)-N(1)	88.3(2)	O(3)-Mn(1)-O(6)	86.5(2)
O(5)-Ni(1)-N(1)	91.7(2)	O(3)-Mn(1)-O(6)	93.6(2)
N(2)-Ni(1)-N(1)	92.6(2)	O(8)-Mn(1)-O(6)	90.4(2)
O(1)-Ni(1)-N(1)	171.5(2)	O(2)-Mn(1)-O(6)	87.5(2)
O(2)-Ni(1)-Cl(1)	81.77(8)	O(3)-Mn(1)-Cl(1)	106.43(8)
O(5)-Ni(1)-Cl(1)	170.84(7)	O(3)-Mn(1)-Cl(1)	85.90(8)
N(2)-Ni(1)-Cl(1)	95.4(2)	O(8)-Mn(1)-Cl(1)	89.88(9)
O(1)-Ni(1)-Cl(1)	83.58(7)	O(2)-Mn(1)-Cl(1)	79.37(8)
N(1)-Ni(1)-Cl(1)	92.10(9)	O(6)-Mn(1)-Cl(1)	166.92(8)
O(4)-Ni(2)-N(3)	92.0(2)	O(1)-Mn(2)-O(9)	103.2(2)
O(4)-Ni(2)-O(7)	91.6(2)	O(1)-Mn(2)-O(3)	77.6(2)
N(3)-Ni(2)-O(7)	89.2(2)	O(9)-Mn(2)-O(3)	83.9(2)
O(4)-Ni(2)-O(2)	93.1(2)	O(1)-Mn(2)-O(6)	151.8(2)
N(3)-Ni(2)-O(2)	174.7(2)	O(9)-Mn(2)-O(6)	86.6(2)
O(7)-Ni(2)-O(2)	89.3(2)	O(3)-Mn(2)-O(6)	77.35(9)
O(4)-Ni(2)-O(3)	169.4(2)	O(1)-Mn(2)-Cl(2)	106.36(8)
N(3)-Ni(2)-O(3)	97.0(2)	O(9)-Mn(2)-Cl(2)	91.99(8)
O(7)-Ni(2)-O(3)	94.1(2)	O(3)-Mn(2)-Cl(2)	174.92(7)
O(2)-Ni(2)-O(3)	78.1(2)	O(6)-Mn(2)-Cl(2)	99.50(7)
O(4)-Ni(2)-O(1)	91.4(2)	O(1)-Mn(2)-Cl(1)	81.31(7)
N(3)-Ni(2)-O(1)	98.6(2)	O(9)-Mn(2)-Cl(1)	163.43(8)
O(7)-Ni(2)-O(1)	171.6(2)	O(3)-Mn(2)-Cl(1)	81.52(7)
O(2)-Ni(2)-O(1)	82.7(2)	O(6)-Mn(2)-Cl(1)	82.58(7)
O(3)-Ni(2)-O(1)	81.75(9)	Cl(2)-Mn(2)-Cl(1)	102.14(4)

Πίνακας Π6-8: Επιλεγμένες γωνίες (°) για την ένωση [32]

Γωνίες Δεσμών			
O(1)-Mn(1)-O(1)	81.3(2)	O(1)-Co(1)-N(2)	177.2(2)

---

O(1)-Mn(1)-O(3)	164.8(2)	O(2)-Co(1)-N(2)	86.8(2)
O(1)-Mn(1)-O(3)	97.7(2)	O(5)-Co(1)-N(2)	87.5(2)
O(1)-Mn(1)-O(4)	97.1(2)	O(1)-Co(1)-N(3)	96.5(2)
O(1)-Mn(1)-O(4)	175.1(2)	O(2)-Co(1)-N(3)	89.5(2)
O(3)-Mn(1)-O(4)	82.7(2)	O(5)-Co(1)-N(3)	87.7(2)
O(1)-Mn(1)-N(4)	108.0(2)	N(2)-Co(1)-N(3)	86.3(2)
O(1)-Mn(1)-N(4)	100.2(2)	O(1)-Co(1)-N(1)	89.0(2)
O(3)-Mn(1)-N(4)	87.2(2)	O(2)-Co(1)-N(1)	91.0(2)
O(4)-Mn(1)-N(4)	84.8(2)	O(5)-Co(1)-N(1)	91.3(2)
O(1)-Co(1)-O(2)	92.6(2)	N(2)-Co(1)-N(1)	88.2(2)
O(1)-Co(1)-O(5)	93.3(2)	N(3)-Co(1)-N(1)	174.5(2)
O(2)-Co(1)-O(5)	173.8(2)		

---